

Sonokemijska sinteza

Žeravica, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:645824>

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

Preddiplomski studij kemije

Ivana Žeravica

Sonokemijska sinteza

Sonochemical synthesis

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Osijek, 2017.

SAŽETAK

Istraživanja su pokazala da je sonokemijska sinteza (kao posljedica ultrazvučne kavitacije) iznimno učinkovita. Budući da su znanstvenici i industrija počeli tražiti širu primjenu ultrazvučne tehnologije, snaga ultrazvuka proširila se izvan kemijske sinteze. Zbog toga je danas potpuno razumljivo da je primjena ultrazvuka široko zastupljena (na primjer: u fizici, biologiji, kemiji, farmaciji, medicinskoj dijagnostici i kirurgiji, kao i u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji). U ovom radu istražene su reakcije hidrosikinolinske kiseline s kationima cinka i kobalta tako što su pripravljene serije otopina hidrosikinolinske kiseline i soli prijelaznih metala u vodi pri određenom pH. Sintetizirani spojevi su okarakterizirani infracrvenom spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom. Predložene su strukture spojeva na temelju dobivenih rezultata.

Ključne riječi: zvučni valovi, utrazvuk, sonokemijska sinteza, 4 – hidrosikinolin – 2 karboksilna kiselina, metalni kationi, infracrvena spektroskopija, termogravimetrijska analiza

ABSTRACT

Studies have shown that sonochemical synthesis (as effect of ultrasound cavitation) is extremely effective. The power of ultrasound has expanded outside of chemical synthesis since scientists and industry found wider applications for ultrasound technologies. Due to this reason, today it is completely understandable that application of ultrasound is widely represented (for example: in physics, biology, chemistry, pharmacy, medical diagnostics and surgery, as well in the food-processing industry and cosmetic industries). In this experimental work, hydroxyquinolinic acid reactions with zinc(II) and cobalt(II) cations have been explored and studied. Series of hydroxyquinolinic acid and transition metal salts water solutions were prepared within certain pH value in order to obtain metal complexes. Synthesized compounds were characterized by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. The structures of the compounds are suggested based on the obtained results.

Key words: sonic waves, ultrasound, sonochemical synthesis, 4 – hydroxyquinolin – 2 – carboxylic acid, metal cationes, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. LITERATURNI PREGLED – TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. Zvuk..... | 2 |
| 2.1.1. Pojmovno određenje | 2 |
| 2.1.2. Općenito o primjeni zvuka..... | 7 |
| 2.2. Interakcija zvuka i tvari – uvod u sonokemiju..... | 8 |
| 2.3. Sonokemijska - ultrazvučna sinteza | 15 |
| 2.3.1. Organske sinteze..... | 17 |
| 2.3.2. Anorganske sinteze..... | 18 |
| 2.4. Hidroksinolinska kiselina i kompleksni spojevi | 19 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 22 |
| 3.1. Cilj eksperimenta | 22 |
| 3.2. Primjenjena metodologija, reagensi, instrumenti i sinteza | 22 |
| 3.2.1. Metodologija | 22 |
| 3.2.2. Reagensi i instrumenti | 25 |
| 3.2.3. Sintaza kompleksnih spojeva..... | 26 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 29 |
| 4.1.1. Karakterizacija spojeva sa cinkom pri različitim pH vrijednostima. | 29 |
| 4.1.2. Karakterizacija spojeva sa kobaltom pri različitim pH vrijednostima. | 31 |
| 4.2. Rasprava | 36 |
| 5. ZAKLJUČAK | 37 |
| 6. LITERATURE | 38 |

1. UVOD

Cilj rada postavljen je tako da obuhvati pojmove poput zvuka i akustične pojave kako bi isto poslužilo kao osnova razumjevanja načina na koji se zvuk može koristiti, odnosno kako se zvuk koristi u sonokemijskoj sintezi. Da bi pobliže objasnili pojam sonokemijske sinteze korišteni su brojni referentni izvori; počevši od niza znanstvenih radova, preko specijaliziranih internetskih stranica, pa sve do tekstova i članaka objavljenih u stručnim časopisima. Ovaj rad obrađuje temu kroz četiri glavne cjeline:

- u drugoj cjelini utvrđuje se definicija zvuka, njegova osnovna fiziološka i fizikalna obilježja/svojstva i akustične pojave; uključujući i osvrt na opću primjenu zvuka koja možda nije poznata široj javnosti – ova cjelina predstavlja teorijski dio rada kojim se upućuje na osnove sonkemije i sonokemijske sinteze – proces koji će biti primjenjen u eksperimentalnom dijelu rada,
- u trećoj cjelini opisan je eksperimentalni dio rada u kojem je provedena sinteza spojeva hidroksikinolinske kiseline s kationima prijelaznih metala (cinka i kobalta),
- u četvrtoj cjelini prikazani su rezultati provedenih eksperimenata te rasprava o tim istima,
- u petoj cjelini donosi se zaključak i promišljanje o značaju i potencijalu primjene sonokemijske sinteze i zvuka općenito.

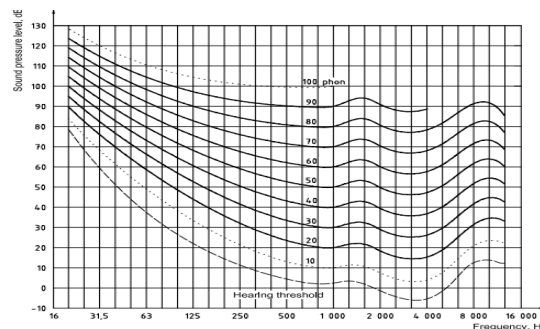
Za potrebe ovog rada posebno su izrađene grafike kojima se opisuju svojstva zvuka, a dio ostalih grafičkih rješenja je preuzet u izvornom obliku ili je prilagođen potrebama ovog rada. U ovom završnom radu pripravljena su tri kompleksna spoja s hidroksikinolinskom kiselinom i kationima Zn(II) i Co(II) pri različitim uvjetima (pH). Dobiveni spojevi okarakterizirani su uz pomoć IR-spetrofotometrije i TG analize.

2. LITERATURNI PREGLED – TEORIJSKI DIO

2.1. Zvuk

2.1.1. Pojmovno određenje

Iako se sa zvukom susrećemo od samog rođenja, većina ljudske populacije ne bi znala definirati pojam zvuka – najčešće objašnjenje bilo bi da je zvuk „ono što čujemo“; što je djelomično ne/točno jer ljudsko uho može čuti tek dio zvučnog frekventnog opsega. Prema definiciji Leksikografskog zavoda „Miroslav Krleža“ [1] zvuk nije ništa drugo do *mehanički val frekvencija koji nastaje titranjem njegova izvora uslijed čega dolazi do promjene tlaka medija koji ga prenosi i širi (načelno u obliku longitudinalnih valova)*. Prethodno pojmovno određenje važno je razumjeti, ne samo kako bi se mogla razmatrati praktična primjena zvuka, nego i njegova osnovna obilježja (svojstva); bilo kao fizikalne pojave – visina, jakost, dužina, trajanje, refleksija, brzina, lom ili pak kao fiziološko obilježje – glasnoća. U smislu glasnoće definiran je raspon normalnog zvučnog tlaka; odnosno prag normalne glasnoće koji se kreće od granice čujnosti pa do granice bola. Prema slici 1. razvidno je kako granica čujnosti i granica bola ovise o frekvenciji. Važno je razumjeti da jakost zvuka (fizikalno obilježje izraženo u dB) i jakost glasa – glasnoća (fiziološko obilježje izraženo u fonu) ipak nisu istoznačnice unatoč tome što je 1 fon = 1 dB. Tako je granica boli određena na 130 fona, a granica čujnosti odgovara vrijednostima od 0 do 20 fona kada zvuk postaje prepoznatljiv kao šapat.



Slika 1. – glasnoća zvuka kao fiziološko obilježje¹

¹ Izvorno preuzeto iz ISO 226:2003(E) – Acoustics equal-loudness-level-contours

Naravno, nikako ne treba gubiti iz vida činjenicu da je osnova za određivanje jakosti glasa – glasnoće (pa samim time i granica čujnosti i granica boli), prije svega uvjetovana mjerenjem prosječnog subjektivnog doživljaja ispitanika.

Prethodno navedeno fiziološko obilježje ili svojstvo zvuka značajno je u kontekstu zaštite sluha te akustike i korištenja građevinskih materijala. U tom smislu, Ž. Koška i M. Perak [4] fiziološkom svojstvu zvuka daju *subjektivno ili psihološko značenje*. Nadalje, uz glasnoću, pod ostalim fiziološkim svojstvima prepoznaju se i visina zvuka (ovisi od frekvencije i intenziteta) te boja zvuka (jasnoća/kvalitet). Određeno znanje o navedenim svojstvima zvuka postojalo je i u antičkoj grčkoj; uostalom to potvrđuje visoka akustičnost kazališta u Epidauru (slika 2.) koju su posebno istraživali znanstvenici s GeorgiaTech instituta – tom prigodom istraživači su ukazali na čimbenik koji amfiteatar čini akustičnim čudom (čimbenik nisu nagib i vjetar – tajna je u redovima vapnenačkih sjedala koja tvore akustički filter pomoću kojeg se šire niskofrekventni pozadinski zvukovi (poput mrmljanja), ali i odražavaju visokofrekventni zvukovi izvođača na pozornici sve do slušatelja [5]).



Slika 2. – antičko kazalište Epidaur²

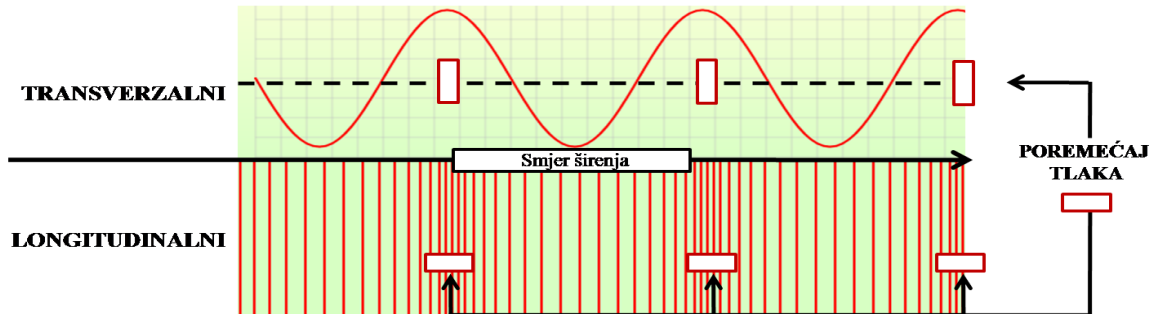
Uz ona fiziološka, a kako bi se bavili sonokemijskom sintezom, nužno je razumjeti i osnovna fizikalna obilježja ili svojstva zvuka – prije toga, nudi nam se zaključak analize ključnih riječi iz same definicije zvuka, kako slijedi: radi se

o mehaničkom valu što podrazumjeva postojanje medija preko kojeg se val širi; zbog toga (za razliku od elektromagnetskog vala koji to može) mehanički se val ne može širiti kroz vakuum – iz toga slijedi logički zaključak da gustoća medija utiče na brzinu prijenosa vala. Također, u

² Preuzeto sa web stranice UNESCO-a, <http://whc.unesco.org/en/list/491/gallery/>, 20.06.2017.

definiciji zvuka istaknuto je kako se načelno radi o longitudinalnim valovima te treba znati da razlikujemo dvije osnovne vrste zvučnih valova (slika 3.):

- longitudinalni – čestice koje prenose val titraju paralelno na smjer širenja i
- transverzalni – nastaje ako čestice titraju poprečno na smjer širenja vala.

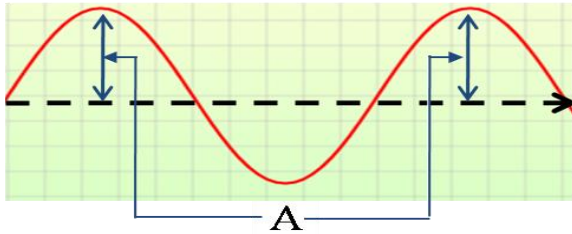


Slika 3. – vrste valova/usporedni prikaz

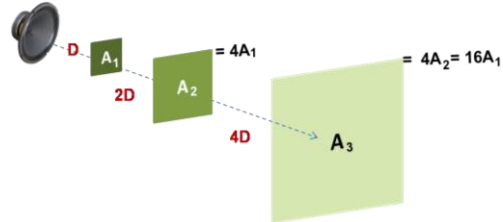
Kao što je vidljivo i na usporednom prikazu (slika 3.) valove tvore nizovi gušćih i rijedih čestica medija koji se kreću paralelno u slučaju longitudinalnih valova; pri tome „zgušnjati“ dio predstavlja mjesto gdje je tlak u mediju povećan; odnosno, poremećen u odnosu na normalni tlak medija (u usporedbi odgovara „brijegu“ transverznog vala), a „rijedi“ dio predstavlja mjesto manjeg tlaka (u usporedbi odgovara „dolu“ transverznog vala). Uz navedeno, ističe se i činjenica prema kojoj se zvuk širi u fluidnim medijima (plinovima i tekućinama) isključivo kao longitudinalni, a u čvrstim medijima i kao transverzalni. Kako bi se koristili sonokemijom nužno je prethodno razumjeti neka osnovna fizikalna svojstva zvuka i (s tim svojstvima) povezanim fizikalnim pojavama, kao što su [6]:

a) FREKVENCIJA ZVUKA (vala) – broj titraja u jedinici vremena; izražava se u hercima (Hz), tisućama Hz (kilohercima kHz) i GHz, a kako se titraj odvija oko točke ravnoteže čestice koja titra te da se titraj iz jednog položaja do drugog odvija u fazama (ciklusima) – frekvencija vala definira se kao broj ciklusa vala koji se ponavlja u jednoj sekundi. Kako se poveća broja ciklusa povećava se i frekvencija koju registriamo kao viši zvuk (frekvencijska podjela zvuka prikazana je slikom 4). Nadalje, kada nema otpora tada je riječ o *osnovnoj frekvenciji*, a u odnosu na otpor (gubitak mehaničke energije vala koji nastaje prolaskom kroz medij) razmatra se i frekvencija prigušenog titraja [6].

d) ZVUČNI TLAK, INTENZITET I JAKOST ZVUKA– dok se zvučni val širi on oscilira u odnosu na atmosferski tlak tako da u jednom trenutku poraste iznad, a u drugom se snizi ispod njegove vrijednosti (amplituda takve oscilacije prikazana je slikom 6.) Naravno, što se širenje nastavlja to je neminovan i gubitak mehaničke energije (izražava se u paskalima) koja se raspoređuje na tzv. fronti zvučnog vala čime mu zapravo pada amplituda – jakost (intenzitet) zvuka kao fizikalno svojstvo (slika 7.) te glasnoća zvuka kao fiziološko svojstvo [4].

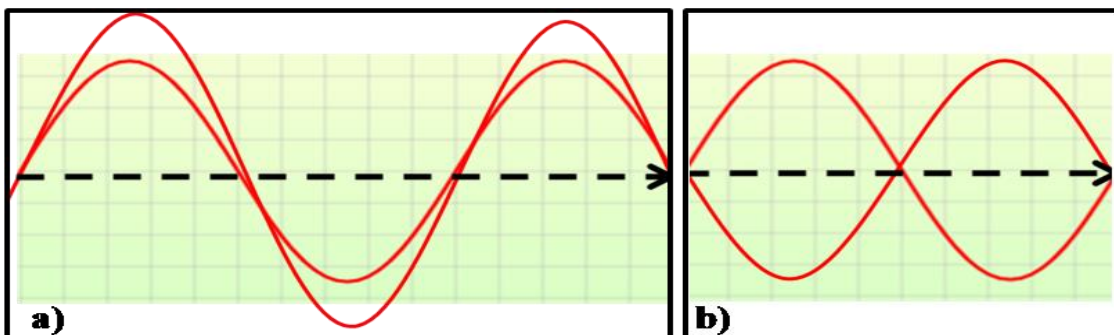


Slika 6. – amplituda



Slika 7. – smanjenje tlaka i glasnoće zvuka udaljavanjem od njegova izvora⁴

e) REFLEKSIJA, INTERFERENCIJA I SUPERPOZICIJA ZVUKA – kada zvučni val pada/nailazi na drugi medij ili sredstvo tada se dio energije apsorbira, a dio (lomi i odbija) zbog čega se takav val naziva reflektirani i transmitirani; pri tome je upadni kut jednak kutu pod kojim se val odbija. Prethodno opisani slučaj navodi nas na zaključak kako tada razmatramo dva zvučna vala – kada valovi međusobno interferiraju dolazi do interferencije, a kada dva ili više valova dolaze do iste točke tada titranje u toj točki dovodi do superpozicije – vektorskog zbroja titraja koji može rezultirati konstruktivnom ili destruktivnom interferencijom (slika 8.); drugim riječima: valovi iste frekvencije i brzine interferiraju kroz interakciju između njihovih amplituda [6].

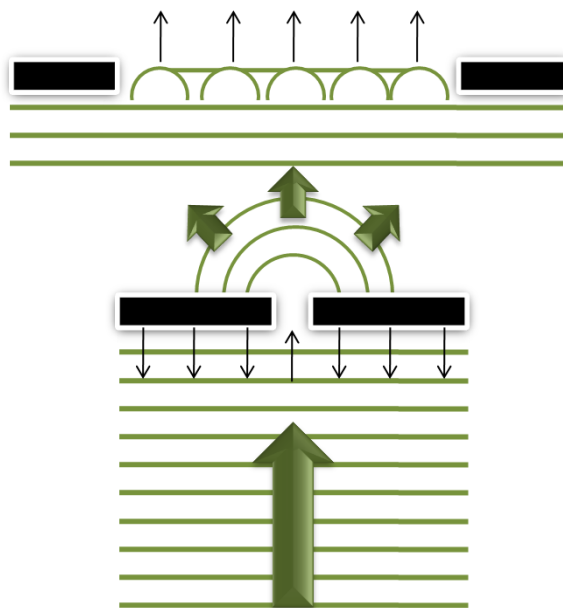


Slika 8. – a) konstruktivna i b) destruktivna interferencija

f) DIFRAKCIJA ZVUKA – pri nailsku na otvor (pukotinu koja predstavlja ogib) zvučni val će se nastaviti kretati kao tzv. „kuglasti val“, a ako je kojim slučajem pukotina šira od

⁴ Prilagođen grafički prikaz na osnovi danog u [4]

valne duljine tada će se pojaviti mnogo više valova (slika 9.) – ovaj opći princip koji važi za sve sve valove uočio je Christian Huygens te se isti naziva po njemu [6].



Slika 9. – difrakcija

2.1.2. Općenito o primjeni zvuka

Korištenje zvuka u svakodnevnoj komunikaciji i glazbi podrazumjevajuće je samo po sebi, kao što je i primjena ultrazvuka u medicinskoj dijagnostici nešto posve uobičajeno i stoga poznato široj javnosti. Međutim, iako nam se možda tako ne čini na prvi pogled – zapravo je iznenađujuće mnogo područja u kojima nalazimo primjenu zvuka; slijede tek poneki zanimljivi te više ili manje poznati primjeri u kojima nalazimo primjenu zvuka:

- a) KOZMETIČKA INDUSTRIJA/USLUGE – ultrazvuk se koristi u rješavanju estetskih problema kože; tako se isti koristi u tretmanu hiperpigmentacije, reduciranja bora, uklanjanja celulita, stimuliranju proizvodnje kolagena, liječenju akni [7].
- b) MEDICINA – primjena ultrazvuka najčešće u kardiologiji (dijagnostika krvnih žila i tijekom operacijskih zahvata - manji kirurški zahvati), ginekologiji i porodništvu, pregledu trbušnih organa, površinskih organa, mišićnokoštanog sustava, fizioterapiji, neurologiji (transkranijalni Doppler), pri izvođenju punkcija i kateterizacija i dr. [8].
- c) PREHRAMBENA INDUSTRIJA – ultrazvuk se poučava i primjenjuje u mliječnoj industriji (homogenizacija mlijeka i mliječnih proizvoda), inaktivacija nepoželjnih mikroorganizama, proizvodnji ulja, obradi mesa, obradi smjesa brašna i proteina prije ekstruzije; obradi voća i povrća (sušenje); pospješivanje smrzavanja prehrambenih

proizvoda, analizi hrane, ekstrakciji bioaktivnih spojeva ultrazvukom visokih intenziteta [9], proizvodnji vina [10].

- d) KRIMINALISTIČKO ISTRAŽIVANJE – primjena načelno u audioforenzici gdje se razmatra u cilju registracije i istraživanja zvuka kao traga [11].
- e) ZRAKOPLOVNA TEHNOLOGIJA – normativno se određuju zahtjevane kvalifikacije osoblja za primjenu postupaka „ispitivanja materijala bez razaranja“ među kojima je i korištenje ultrazvuka [12].

Dakle, korištenje zvuka je zapravo široko zastupljeno, počevši od različitih procesa u fizici, biologiji, kemiji, farmaciji, pa sve do medicine te prehrambene i kozmetičke industrije. Uz navedene postoje i drugi primjeri korištenja zvuka; npr. korištenje uređaja koji emitiraju zvuk u zaštiti od glodavaca ili pak sonari (posve uobičajeni i poznati široj javnosti) ili primjeri poznati tek zainteresiranoj i stručnoj javnosti, poput obrade balastnih brodskih voda kada se ultrazvukom lome stanice morskih organizama [13]. Zaista, unatoč brojnim primjerima u kojima se koristi – za samu ideju da se fizikalna svojstva zvuka koriste u djelovanju na tvari možemo reći da je relativno nova i time revolucionarna.

2.2. Interakcija zvuka i tvari – uvod u sonokemiju

Zašto bi ideja o korištenju zvuka kako bi se djelovalo na tvari bila revolucionarna?! – iz prostog razloga što nije proteklo mnogo vremena od trenutka kada je Sir Joseph John Thomson otkrio elektron kao subatomsku česticu (1897.) pa sve do potvrde kvantne mehanike i fizike kojima je značajno promjenjen odnos prema klasičnoj fizici. Čak i danas kvantna mehanika kao grana moderne fizike zbunjuje znanstvenike, a poglavito tzv. „dualnost čestica“ (koju je prvi otkrio Thomas Young; potom objasnio A. Einstein svojom hipotezom o kvantima svjetlosti i koju su kasnije matematički dokazali Werner Heisenberg i Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger). Valno-čestična svojstva dokazuju i rezultati jednog od najpopularnijih eksperimenata u kvantnoj fizici,⁵ koji je pokazao kako se ne samo čestice, nego i najveće molekule (npr. molekule koje sadrže 58 ili 114 atoma) također ponašaju poput valova – navedena zbunjenost znanstvenika ogleda se i u izjavi Markusa Arnda sa Sveučilišta u Beču (suvoditelj navedenog eksperimenta iz 2012.) koji je povodom objave rezultata istraživanja rekao: „*If you talk to the community, maybe 50 percent would say this is normal because it's quantum physics, and the other 50 percent would really scratch their heads because it's quantum*

⁵ Thomas Young ranih 1800-ih prvi je izveo tzv. „eksperiment dvostrukog proreza“ dokazujući kako se svjetlost ponaša poput vala; kasnije je (1961.) fizičar Claus Jönsson pokazao kako i elektroni pri prolasku stvaraju dualni obrazac ponašanja (čestični i valni), op.a.

physics.“ – „Ako popričate sa zajednicom, možda će 50% reći kako je to normalno jer je to kvantna fizika, a ostalih 50% će češkati si glavu jer je to kvantna fizika.“ [14]. Nadalje, iako su još Leonardo da Vinci i Galileo pravili bilješke na temu utjecaja zvuka, Ernst Florens Friedrich Chladni ⁶(1787.) bio je prvi koji eksperimentalno dokazivao utjecaj zvuka na tvari [15, 16], a danas su u tom kontekstu najpoznatiji umjetnički eksperimenti Aleksandera Lauterwassera u kojima koristi različite frekvencije zvuka i zvučni pretvarač (kako ne bi gubio energiju vibracija) radi stvaranja različitih uzoraka u pjesku i vodi; pri tome, uzorci su se ponavljali s malim modifikacijama [16]. Nadalje, prva komercijalna upotreba zvuka povezuje se s Paulom Langevinom izumiteljem tzv. „Echo soundera“ (sonara za detekciju podmornica). Od tada je tehnologija korištenja zvuka daleko odmakla – na takav zaključak upućuje nas i izraelski inovator Yoav Medana (2011. u svom predavanju održanom pod okriljem tzv. „TEDx razgovora/događanja“) ⁷ kada ističe braću Fry (Wiliama i Francisa) kao pionire korištenja ultrazvuka u medicini te funkcije magnetske rezonancije za neinvazivne operacije mozga i uklanjanje tumora [17].

U kontekstu razvoja sonokemije posebno je značajno postavljanje teorijske osnove tzv. „piezoelektričnog efekta“ (1893. iza kojeg stoji Sir William Thomson poznat i kao Lord Kelvin), kao i praktična primjena piezoelektričnih pretvornika u proizvodni sonara. Zbog svojih mogućnosti da stvaraju mehaničke titraje u širokom rasponu frekvencija – piezoelektrični pretvornici često se koriste u ultrazvučnim uređajima; ⁸ pri tome se koriste pretvornici izrađeni od prirodnih materijala (npr. kvarca) te od umjetnih materijala kao što su litijev niobat (LiNbO₃), barijev titanat (BaTiO₃) i dr. – poznati još pod nazivom „sintetički piezoelektrični pretvornici“ koji se češće koriste jer su čvršći, jeftiniji i jednostavniji za primjenu. Nadalje, kod piezoelektričnih pretvornika treba znati kako se dijele na senzorne (isključivo detekcija ultrazvučnog vala) i aktuatora (koji ga proizvode); odnosno na njihovu kombinaciju koji ultrazvučnom uređaju omogućuju stvaranje zvučnog snopa od 1° do 20° i to pri frekvencijama od nekoliko desetaka kHz [18]. Uz već spomenute (lorda Kelvina, Paula Langevina i braću Fry) treba istaknuti dr. Karla Dussika koji je prvi (1930-ih) iskoristio ultrazvučne valove u dijagnostici tumora mozga te dr. Georgea Luwiga koji je (krajem 1940-tih). prvi snimio i opisao razliku brzina prolaska zvuka kroz različita tkiva i organe u životinja. Zasluge za doprinos razvoju sonokemije svakako pripadaju i Timothy J. Masonu,

⁶ Fizičar i glazbenik koji je vibracijama stvarao različite strukture i uzorke

⁷ Neprofitna organizacija sa misijom širenja znanja, ideja i novih znanstvenih hipoteza

⁸ Uz uobičajene piezoelektrične pretvornike, rjeđe se koriste magnetnostriktivni pretvornici (veći su gubici energije, a koeficijent iskoristivosti je 40-50%)

jednom od pokretača i urednika časopisa Ultrasonics Sonochemistry, osnivaču i prvom predsjedniku Europske sonokemijske zajednice, direktoru prestižnog sveučilišnog središta po pitanjima sonokemije (Coventry, UK) te autoru brojnih znanstvenih radova u području sonokemije [19]. Ovaj retrospektivni pogled u povjest može se zaključiti pojmovnim određenjem u odnosu na sonokemiju prema kojem je to primjena ultrazvuka od 20 kHz do oko 1 MHz u kemijskim reakcijama i procesima; pri čemu se koriste niske frekvencije velike snage (20–100 kHz), visoke frekvencije srednje snage (100 kHz–1 MHz) te visoke frekvencije male snage (1–10 MHz), Frekvencije iznad 1 MHz koriste se kao tzv. „medicinski i dijagnostički ultrazvuk“ [20]. Bilo bi pogrešno sonokemiju vezati samo uz medicinu i prehrambenu industriju; jasno je kako ona nalazi širu primjenu – npr. tehnologiji materijala (ultrazvučno podupirana sinteza polimera i određivanje polimerske strukture), zaštiti okoliša (sonoliza organskih zagađivača u vodi), dezinfekciji itd. U sonokemiji koriste se razni ultrazvučni uređaji i sustavi, npr. oni u kombinaciji s uređajem za magnetnu rezonanciju u operativnim zahvatima (slika 10.) pa sve do onih za provedbu različitih kemijskih procesa (slika 11.); naravno, postoje i oni koji se koriste u dijagnostičke svrhe te za različite druge namjene (prikazani u Tablici 1).



Slika 10. – korištenje ultrazvučnih uređaja u operativnim zahvatima⁹

⁹ Izvor: <https://www.israel21c.org/surgery-without-scalpels-or-scars/>, 26.06.2017.






Slika 11. – ultrazvučni reaktor stanica protoka¹⁰

Tablica 1. – primjeri ultrazvučnih uređaja/sustava¹¹

| | | |
|----|---|--|
| 1. | Ultrazvučni sustav namjenjen za medicinsku dijagnostiku | A medical ultrasound system consisting of a control console with a keypad and a monitor, and a separate monitor mounted on a stand. The control console has a small screen and a large keypad. The main monitor displays a color ultrasound image. |
|----|---|--|

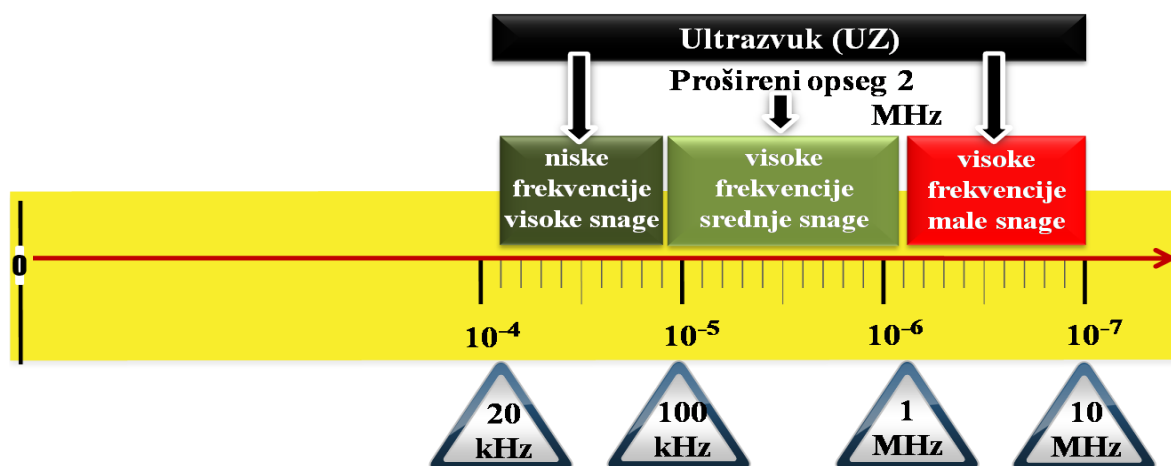
¹⁰ Izvor: <https://www.hielscher.com/hr/sonochemical-synthesis-of-latex.htm>, 26.06.2017.

¹¹ Izvori: 1. <http://www.ultrazvuk.hr/philips-ultrazvucni-uredaji/>; 2. <http://veterina.com.hr/?p=38610>; 3. <http://www.ru-ve.hr/proizvodi/bandelin-36>; 4. <http://www.tehno2000.hr/ptice-ultrazvucni.html>, 26.06.2017.

| | | |
|----|---|--|
| 2. | Ultrazvučni sustav namjenjen za veterinarsku dijagnostiku |  |
| 3. | Ultrazvučni uređaj namjenjen za čišćenje osjetljivih materijala |  |
| 4. | Ultrazvučni rastjerivač ptica |  |

Na tragu prethodno navedenog o fizikalnim svojstvima zvuka te nizu primjera u kojima se koristi zvuk može se istaknuti pozitivna strana njegove primjene. Međutim, svakako treba imati u vidu činjenicu da su uz brojne pozitivne učinke, zamjećeni i oni negativni učinci – tako primjerice prema Aneti Režek Jambrak i suradnicima [21] u području mljekarstva postoje slučajevi u kojima (uslijed povišene temperature tretirane tvari te greške u odabiru sonde i frekvencije te ultrazvuka visoke snage) uz povećanu koncentraciju komponenata netretiranog mlijeka, dolazi i do pojave nastanka OH slobodnih radikala koji (cjepanjem molekula vode) ne samo da mogu oštetiti proteine, aminokiseline i masti te negativno uticati na

aromu, okus i teksturu hrane, nego (pirolizom)¹² mogu dovesti do nastanka toksičnih produkata kao što su benzen, toluen, aceton, kloroform i dimetilsulfid. Također, prema istraživanju Dr. Paška Račića i sur. [22] postoje više nego utemeljeni razlozi i sumnja kako ultrazvuk može biti štetan za razvoj fetusa. Kada je riječ o sonokemiji, ista podrazumjeva primjenu ultrazvuka od 20 kHz do oko 1 MHz, kao i da se pri tome koriste tri grupe frekvencija: niske frekvencije velike snage (20–100 kHz), visoke frekvencije srednje snage (100 kHz–1 MHz) i visoke frekvencije male snage (1–10 MHz). Prema T. J. Masonu i P. Lorimeru [24], valovi male amplitude (od 2 do 10 MHz) uobičajeno se koriste u analitici (npr. informacije koje se koriste u medicinskoj dijagnostici i kemijskoj analizi), a područje visoke energije valova (niske frekvencije između 20 i 100 kHz) koristi se za postupke sterilizacije, plastično zavarivanje te u posljednje vrijeme u sonokemiji; pri čemu je frekventni raspon proširen na 2 MHz zahvaljujući razvoju opreme i sposobnosti stvaranja kavitacije te se po toj osnovi definira i podjela ultrazvuka (slika 12.).



Slika 12. – ultrazvučni spektar frekvencija u sonokemiji¹³

Kako je prethodno dan relativno opsežan opis fizioloških i fizikalnih svojstava zvuka te osvrtna njegovu primjenu kroz povijest različitih područja ljudske djelatnosti (uključujući i primjere pojedinih ultrazvučnih uređaja) – u kontekstu sonokemije (na to nas upućuju T. J. Mason i P. Lorimer) može biti iznenađujuće kako ona i nije osobito nova tema jer je bila aktivno istraživana u prvoj polovici 20. stoljeća¹⁴, a da je pri tome njezina renesansa započela tek od 1980-ih (nedvojbeno zbog razvoja i dostupnosti ultrazvučne opreme). U tom smislu, zanimanje većine kemičara za ultrazvuk proizlazi iz činjenice da se putem njega

¹² Kemijska razgradnja organskih tvari djelovanjem topline, bez prisutnosti kisika i vode, op.a.

¹³ Prilagođen prikaz kojim se objedinjuje podjela UZ iz dva izvora; onog danog od strane Europske sonokemijske zajednice i J. T. Masona

¹⁴ J. T. Mason - referirajući se na znanstvene rasprave iz 1940-ih glede primjene ultrazvuka u polimernim i kemijskim procesima te činjenicu da je knjiga koja se bavila sonokemijom prevedena sa ruskog i objavljena 1964. (Fizika ultrazvuka – kemijski i biološki učinci)

osigurava oblik energije za modifikaciju kemijske reaktivnosti koja je različita od onog što se uobičajeno koristilo (npr. toplina, svjetlost i tlak). Potvrđeno je kako snaga ultrazvuka proizvodi učinke putem kavitacijskih mjehurića pri čemu se tekuća struktura doslovno rastrga i formira sitne praznine koje propadaju u ciklusu kompresije. Nadalje, iako je izračunato da se pri kolabiranju kavitacijskih mjehurića stvaraju pritisci više stotina atmosfera i temperature više tisuća stupnjeva. cijeli predmet onoga što se zapravo dešava tijekom kolabiranja kavitacijskih mjehurića još uvijek je u aktivnoj raspravi i pruža osnovu za niz istraživačkih projekata za kemičare, inženjere, matematičare i fizičare [23]. Zato posebnu pažnju treba posvetiti razmjevanju efekta akustične (ultrazvučne) kavitacije u tekućinama, a jedan takav primjer uređaja kojim se provodi kavitacija dan je slikom 13.



Slika 13. – ultrazvučni uređaj i kavitacija¹⁵

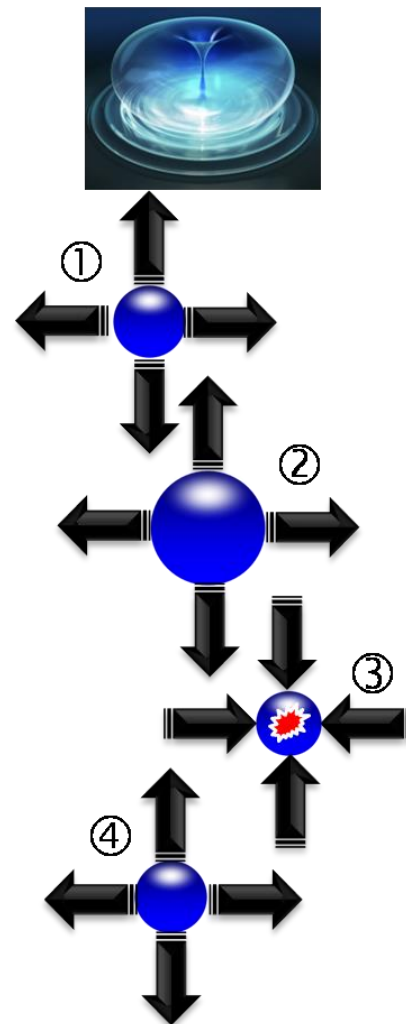
¹⁵ Prikazan je Heilscher ultrazvučni uređaj (model UIP1000) u procesu kavitacije, dostupno na: https://www.hielscher.com/hr/sonochem_01.htm, 02.07.2017. - u digitalnom zapisu ovog završnog rada moguće je pokrenuti gif prikaz, op.a.

2.3. Sonokemijska - ultrazvučna sinteza

Sinteza podrazumijeva proces pripreme složenih kemijskih spojeva u jednoj ili više pojedinačnih kemijskih reakcija. Ultrazvučna sinteza temelji se na korištenju fizikalnih svojstava ultrazvučnih valova (u rasponu od 20 do 100 kHz) pomoću kojih se izaziva kavitacija u tekućem mediju - odnosno proces formiranja, rasta kavitacijskog mjehurića i njegove implozije. Slikom 14 shematski je ilustrirano kako prvo nastaje kavitacijski mjehurić, potom kako se širi te (kada dostigne maksimum veličine) kako dolazi do njegovog kolapsa i implozije; nakon toga stvara se novi kavitacijski mjehurić. U suštini je riječ o tome da tekućine propuštaju ultrazvučne valove sve dok je njihova amplituda mala te da uslijed povećanja amplitude dolazi do pojave stvaranja negativnog tlaka koji uzrokuje lokalni poremećaj u tekućem mediju poznat kao kavitacija; odnosno stvaranja nukleusa ispunjenog zrakom. Tijekom razdoblja negativnog tlaka mjehurić će se širiti, a za vrijeme pozitivnog tlaka dolaziti će do kompresije – onog trenutka kada mjehurić dostigne rezonantnu veličinu apsorbirat će energiju ultrazvučnih valova i implodirati uz:

- širenje udarnog vala kroz tekućinu,
- intenzivno lokano zagrijavanje ($T \sim 5000^\circ\text{C}$)
- visok tlak ($p \sim 1000 \text{ atm}$)
- veliku brzinu hlađenja ($\Delta T \sim 10^{10} \text{ K/s}$) [25].

Implzijom se stimulira reaktivnost tvari i ubrzavaju reakcije između krutih i tekućih reaktanata, a dio procesa su također otapanje i stvaranje krutina, smanjenje veličine čestica reaktanata te njihova površinska aktivacija. Dokazano je kako ultrazvučna sinteza učinkovito pridonosi kemijskim procesima zbog čega se primjenjuje u medicini, kemiji, biologiji, prehrambenoj industriji i tehnologiji materijala – čak i kada se radi o nanostrukturama čija je barem jedna karakteristična dimenzija veličine od 1 do 100 nm [26]. Nadalje, nužno je istaći kako ultrazvučna sinteza može imati i negativne učinke; primjerice, materijali kao što su čelik i kvarc mogu erodirati uslijed postupka implozije kavitacijskih mjehurića [27].



Slika 14. – akustična kavitacija

Ultrazvučna sinteza primjenjuje se u anorganskoj i organskoj kemiji, a kako bi se te kemije razumjele možda je najbolje poslušati Nenada Raosa (autora publikacije o bioanorganskoj kemiji i toksikologiji metala, op.a) – slijedi izvod iz knjige „Metali života – metali smrti” objavljene 2008. u izdanju Školske knjige d.d.: „Prva bi, barem prema imenu, trebala biti kemija neživoga, a druga kemija živoga svijeta – ništa od toga! Organska se kemija bavi sintezom i analizom karbogenih spojeva. Kemijom živoga bavi se, pak, biokemija, a ta se kemija opet dijeli na dvije grane: bioorgansku kemiju (biokemiju organskih spojeva) i bioanorgansku kemiju (biokemiju anorganskih spojeva). Svoj toj zbrci s riječima kumovalo je neznanje kemičara! Sve što su kemičari početkom prošloga stoljeća mogli reći o vezi između minerala i života bila je analiza pepela. Tek su se prije pola stoljeća pojavile metode koje su kemičarima omogućile da u živim bićima prate sudbinu anorganskih iona i njihovih spojeva, kompleksa s biogenim, organskim molekulama. Što se zbiva u živoj stanici, može se razumjeti iz međudjelovanja molekula bjelančevina i nukleinskih kiselina (centralna dogma molekularne biologije). Vidjet ćemo točan put pretvorbe glukoze u vodu i ugljikov dioksid ili, ako malo skrenemo s tog puta, u aminokiseline ili masne kiseline. Vidjet ćemo i kako se (u jetrima) etilni alkohol pretvara u acetaldehid (etanal), a potom u octenu kiselinu. Svaku reakciju na putu pretvorbe katalizira jedan enzim, a taj je enzim sintetiziran prema svom genu, segmentu molekule DNA. Ništa se slično ne može napisati za ione metala. U živom svijetu postoji korespondencija jedan gen – jedan protein. Takva korespondencija ne postoji za metale. O okružju iona metala ovisi koje će se molekule za njega vezati, no često i kojom će brzinom na njih djelovati. Sve nam to pokazuje da metali nisu u živim bićima samo sporadično, slučajno, kako su mislili znanstvenici potkraj 19. stoljeća. Bez natrija, kalija, kalcija, magnezija, bakra i željeza nema života, kao što ga nema ni bez bjelančevina i nukleinskih kiselina. No, to nije kraj priče. Bez metala život ne samo da se ne može održati, bez metala život nije mogao ni nastati!¹⁶

Tablica 2. – razlikovna svojstva organskih i anorganskih spojeva¹⁷

| ORGANSKI | ANORGANSKI |
|--|--|
| Nisko talište i vrelište. | Visoko talište i vrelište. |
| Slabo topljivi u vodi. Dobro topljivi u nepolarnim otapalima. | Dobro topljivi u vodi. Slabo topljivi u nepolarnim otapalima. |
| Zapaljivi. | Nezapaljivi. |
| Otopine ne provode elektricitet. | Otopine provode elektricitet. |
| Kemijske reakcije su obično spore. | Kemijska reakcije su vrlo brze. |
| Zastupljena je kovalentna veza. | Zastupljenija je ionska veza. |

¹⁶ Članak Gorana Bukana na temu knjige Nenada Raosa „Metali života – metali smrti“ dostupan na: <https://www.skolskiportal.hr/clanak/3677-svestrana-kemija/>, 19.08.2017.

¹⁷ Izvor: https://www.vuka.hr/fileadmin/user_upload/lovstvo/korisni_sadrzaj/Organska_kemija_biokemija/1._struktura_i_podjela.pdf, 19.08.2017.

2.3.1. Organske sinteze

Sastav tvari organskog podrijetla (vaganjem proizvoda gorenja alkohola, šećera i octene kiseline) prvi je odredio francuski kemičar Antoine Laurent Lavoisier (1743.-1794.) u razdoblju od 1781. do 1787. godine kada je dokazao da tvari organskog podrijetla uvijek sadržavaju ugljik i vodik, a često i kisik, kao i da tvari životinjskog podrijetla često sadržavaju i dušik; čime je postavio temelje organske kemije kao kemije ugljikovih spojeva. Budući su do početka 19. stoljeća jedini poznati organski spojevi bili oni izdvojeni iz biljnog ili životinjskog organizma – nazivani su organskim spojevima. Tada se vjerovalo kako je za nastanak organskih spojeva potrebna posebna „životna sila” (*lat. vis vitalis*), kao i da organske spojeve nije moguće sintetizirati u laboratoriju – prijelomna je 1828. godina kada je njemački kemičar Friedrich Wöhler (1800.-1882.) uspio sintetizirati ureu kao tvar životinjskog podrijetla i time dokazao kako za sintezu organskih spojeva nije potrebna posebna životna sila; nakon toga uslijedila je sinteza drugih organskih spojeva poput sinteze octene kiseline iz elemenata, vodika, kisika i ugljika [28]. Kada je pak riječ o organskoj kemiji i sonokemijskoj sintezi treba istaći kako se ista uspješno koristi u sintezi manjih organskih molekula (npr. šećeri), kao i da sonokemija doprinosi povećanju brzine kemijskih reakcija (supstitucije, adicije i redukcije). Tako M. Jevtić (pozivajući se na istraživanja R. B. Valitova, A. K. Kurochkina, M. A. Margulisa, Y. V. Badikova i R. N. Galiakhmetova),¹⁸ kao jedan od primjera prednosti u odnosu na konvencionalne metode, posebno ističe sonokemijsku sintezu tiokarbamida, kada se nakon sinteze u kavitacijskom mjehuriću osigurava brza migracija produkata iz plinovite u tekuću fazu i kada se u suštini kavitacijom izbjegava razgradnja termički nestabilnih produkata. Kao još jedan primjer navodi se i reakcija otvaranja prstena nezasićenih α,β -dioksalana koja se konvencionalno događa isključivo uz primjenu tzv. Gringardovog reagensa;¹⁹ dok se u ultrazvučnom prostoru ova reakcija odvija bez tzv. Lewisove kiseline²⁰ koja inače ima funkciju katalizatora [25].

¹⁸ Rad skupine autora objavljen pod nazivom: „*Chemical and physicochemical process in the fields created by hydroacoustic transmitters*“, Russian Journal of Physical Chemistry No 60, 1986, 889-892.

¹⁹ Organomagnezijska tvar koja nastaje u reakciji organohalida i magnezija; pri čemu se magnezij koristi za udvostučenje ketona i alkilnih halida - reakcija korisna u organskoj sintezi, a najčešće se opisuje općom kemijskom formulom R-Mg-X

²⁰ Sve kemijske vrste koje mogu primiti elektronski par za stvaranje koordinativne veze

2.3.2. Anorganske sinteze

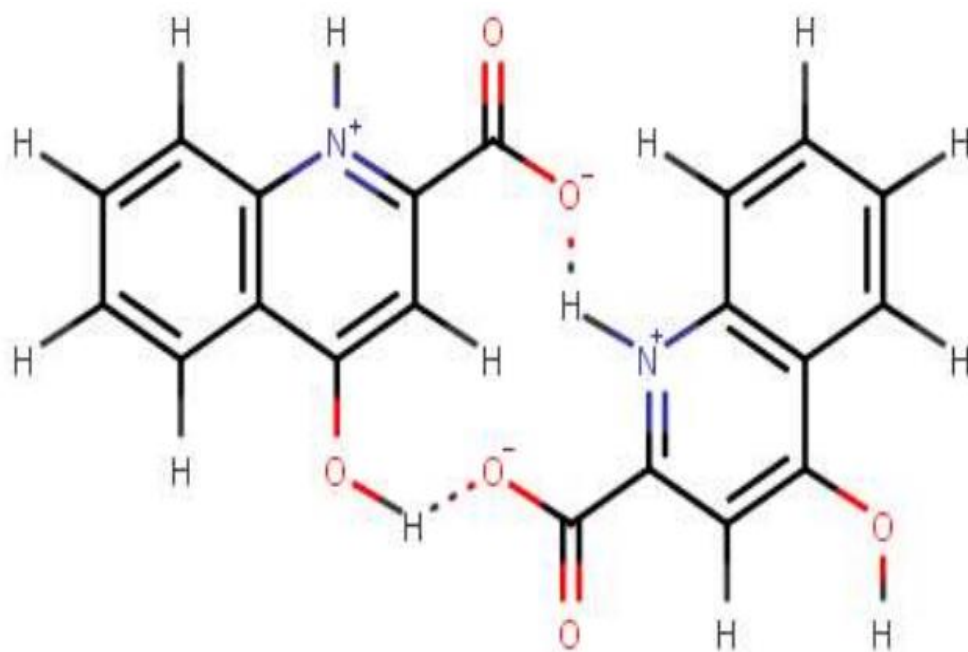
U fokusu anorganske kemije su svi kemijski elementi i njihovi spojevi, osim većine ugljikovih spojeva kojima se bavi organska kemija, a od spojeva koji sadrže ugljik, anorganskoj kemiji pripadaju: ugljikovi oksidi, metalni karbonili, karbonati, cijanidi i metalni kompleksi s organskim ligandima, dok su organometalni spojevi na samoj granici anorganske i organske kemije. Glavni predmet anorganske kemije je ovisnost svojstava tvari o njihovoj strukturi, a u praktičnom smislu njome se omogućuje sinteza novih spojeva i materijala. Iako je anorganska kemija najstarija kemijska disciplina, ona kao i cjelokupna kemija postaje egzaktna znanost tek potkraj 18. stoljeća, kada su kvantitativnim pokusima sa zrakom te otkrićem klora, vodika i kisika postavljeni temelji razumijevanja kemije na način da se ukupna masa tvari u kemijskoj reakciji ne mijenja, da je tvar neuništiva i da ne može ni iz čega nastati. Anorganska kemija doživljava procvat (krajem 19. i početkom 20. stoljeća) zaslugom švicarskog kemičara Alfreda Wenera (1866.-1919.) koji je utemeljio anorgansku stereokemiju.²¹ Primjenom spektralnih, magnetskih i elektrokemijskih metoda te rendgenske strukturne analize, anorganska kemija je postala znanstveno područje kakvo danas poznajemo.²² Sonokemijska sinteza primjenu nalazi u anorganskoj kemiji u području polimernih materijala, kao i u proizvodnji kompozitnih materijala. Tako primjerice efekti ultrazvuka mogu utjecati na strukturne i morfološke promjene polimera. Nadalje, iako kavitacija nije uvijek neophodna, korištenje fizikalnih svojstava ultrazvuka može dovesti do emulzifikacije i disperzije komponenti osnovnog polimera, inkapsilacije neorganskih čestica, kao i modifikacije veličine polimernih čestica. U kontekstu kemijskih reakcija zabilježena je pojava radikala koji nastaju sonolizom vode ili organskih rastvarača; uslijed čega se utiče na morfologiju skupine površinskih polimera i inkorporaciju manjih molekula te u konačnici na izgradnju novih polimernih materijala (naravno poboljšanih svojstava). Također, ultrazvukom se može utjecati na proces degradacije polimernih lanaca tako da je sonokemija našla intenzivnu primjenu u svim vrstama polimerizacije. Primjerice, polietilen ima izuzetno inertnu površinu zbog čega za aktivaciju treba znatno vrijeme, a korištenjem ultrazvuka; odnosno aktivacijom kemijske reakcije vodikovog peroksida (H_2O_2) to se vrijeme znatno skraćuje. Kada je riječ o proizvodnji kompozitnih materijala, dokazana je manja učinkovitost inkapsulacije kada se koristi ultrazvuk nižeg intenziteta [25].

²¹ Grana kemije koja proučava prostornu organizaciju molekula i trodimenzijske strukture

²² Izvor: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=66007>, 19.08.2017.

2.4. Hidroksinolinska kiselina i kompleksni spojevi

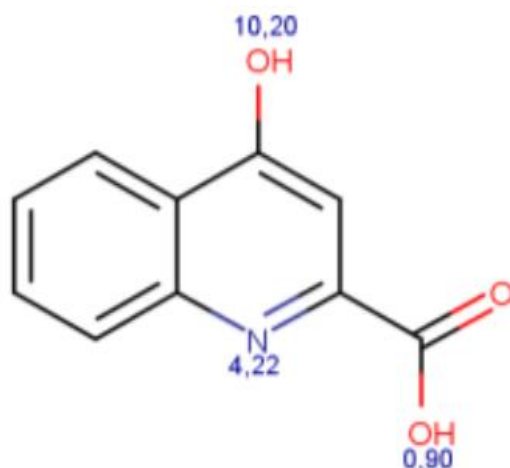
Prema švedskom kemičaru Svante Arrheniusu (1859.-1927.), kiseline su spojevi koji sadrže vodik i disocijacijom u vodi daju pozitivne vodikove ione pri čemu je rezultirajući pH manji od 7, a vjerovatno najopćenitiju definiciju kiselina dao je Gilbert Newton Lewis (1875.-1946.) američki je kemičar koji je teorijom elektronskih parova objasnio kovalentne veze i proširio pojam kiselina i baza; prema njemu sve kemijske vrste koje mogu primiti elektronski par nazivaju se kiselinama. Hidroksikinolinska (kinurenska) kiselina (slika 15 i 16) nastaje kao metabolit triptofana u organizmu i ima različite izomere koji služe kao odlični ligandi pri kompleksiranju s metalima; ovisno o pH otopini, hidroksikinolinska kiselina stvara komplekse sa kationima prijelaznih metala na različite načine te ima neuroaktivna svojstva (djeluje kao antiepileptik djelovanjem na pobuđivačke aminokiselinske receptore). Otkrivena je od strane njemačkog kemičara Justusa von Liebiga (1803.-1873.) u psećem urinu od čega i potječe njezin trivijalni naziv „4-hidroksikinolin-2-karboksilna kiselina“ [24].



Slika 15. – Hidroksikinolinska kiselina (4-hidroksikinolin-2-karboksilna) u obliku zwitteriona²³ s naglašenim intermolekulskim vodikovim vezama²⁴

²³ Naziv "zwitterion" dolazi iz njemačkog jezika (zwitter-hibrid)

²⁴ Izvor: preuzeto iz završnog rada J. Bijelić, *Kompleksni spojevi s hidroksikinolinskom kiselinom*, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2015. (str. 8).



Slika 16. – pK_a vrijednosti pojedinih skupina 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline ²⁵

Molekule kinurenske kiseline su u krutini u obliku zwitteriona (dipolni ili dvojni ion), solvatizirani molekulama vode. Ovdje je riječ o složenim kemijskim spojevima (kao što su npr. karbonili, klatrati ili najčešće kompleksne soli) – spojevi su u kojima se nalaze skupine atoma povezanih u više ili manje stabilne jedinice u čvrstom stanju i u otopini. Kompleksne soli su građene od kompleksnog iona okruženog ionima suprotnoga naboja; pri čemu kompleksni ion predstavlja stabilnu strukturu koju čini središnji atom povezan s više atoma, iona ili molekula (tzv. ligandi). Kao središnji atom obično stoji atom ili ion nekog prijelaznog metala (Cr, Ni, Co, Fe, Pd, Pt), dok su ligandi najčešće anioni (F^- , Cl^- , CN^- , OH^- , NO_2^-) i male molekule (NH_3 , CO , H_2O , NO), a rjeđe kationi. Veza između središnjeg atoma i liganada uglavnom je kovalentna, i to često takva u kojoj oba elektrona u veznom elektronskom paru potiču od liganada. Prije se nazivala koordinacijskom, pa se kompleksne soli nazivaju i koordinacijskim spojevima - takvom vezom metalni atom popunjava svoje orbitale do elektronske konfiguracije najbližega plemenitog plina. Broj liganada vezanih uza središnji atom iskazuje se koordinacijskim brojem (od 1 do 12), a najčešći su 2, 4 i 6. Koordinacijski brojevi 2 i 6 karakteristični su za linearnu, odnosno oktaedarsku strukturu, a broj 4 za tetraedarsku i kvadratnu. Pojednostavljeno, može se reći da su kompleksni spojevi oni koji se sastoje od središnjeg atoma ili iona metala na kojeg su vezani (koordinirani) ligandi → molekule ili ioni (najčešće anioni) koji imaju barem jedan nepodijeljeni elektronski par i koji doniraju (jedan ili više) nepodijeljeni elektronski par u slobodne orbitale središnjeg iona / atoma metala. U tom smislu ligandi mogu biti s obzirom na naboj: anionski, neutralni, kationski, a s obzirom na broj nep. elektronskih parova: monodentatni, didentatni, tridentatni, tetradentatni [29].

²⁵ Izvor: *Ibid.*

Tablica 3. – pregled nekih jednostavnih liganda

| LIGANDI | NAZIV MOLEKULE / IONA | NAZIV U KOMPLEKSU |
|---|---|---------------------------------|
| MONODENTATNI - NEUTRALNI H ₂ O NH ₃ CO | voda amonijak ugljični monoksid | -akva- -ammin- -karbonil- |
| MONODENTATNI - ANIONI Cl ⁻ I ⁻ S ²⁻ | kloridni ion jodidni ion sulfidni ion | -kloro- -jodo- -sulfido- |
| MONODENTATNI - KATIONSKI NO ⁺ | nitronijev ion | -nitronij- |
| DIDENTATNI H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ -OOC ⁻ COO ⁻ | etilendiamin oksalatni ion | -etilendiamin- -oksalato- |

Nomenklatura kompleksnih spojeva: u formuli kompleksne jedinice prvo se piše središnji metal nakon čega se nižu ligandi, prvo anionski a zatim neutralni pa kationski. Unutar svake klase, ligandi se nižu abecednim redom. Kompleksnu jedinku uobičajeno je omeđiti uglatim zagradama. Ako je kompleks ionski, formula kationa dolazi ispred formule aniona, neovisno o tome koji ion je kompleksan. Ligandi se imenuju prvi, središnji metal zadnji. Nazivi liganada redaju se abecednim redom prema prvom slovu njihova imena, a ako ima više istovrsnih, tada se ispred naziva dodaju umnožni prefiksi: di-, tri-, tetra-, penta-, heksa-.

Oksidacijski broj središnjeg metala može se označiti rimskim brojem u okrugloj zagradi nakon imena metala. Pozitivan predznak ispred oksidacijskog broja se izostavlja, a za oksidacijsko stanje nula, koristi se arapski broj (0). Naziv kompleksne jedinice piše se u jednoj riječi. Kod ionskih kompleksa naziv protuiona piše se s razmakom, ispred ili iza naziva kompleksa. Ako se imenuje samo kompleksni ion, iza kompleksa dodaje se riječ ion, s time da se na naziv anionskog kompleksa dodaje nastavak -ni. Slijede neki primjeri:

- [Ag(NH₃)₂]Cl.....diamminsrebrov(I) klorid
- [Cu(en)₂]SO₄.....bis(etilendiamin)bakrov(II) sulfat
- Na[AgCl₂].....natrijev dikloroargentat(I)
- [Pt(NH₃)₄] [PtCl₆].....tetraamminplatinin(II) heksakloroplatinat(IV)
- [CoCl(H₂O)(NH₃)₅]²⁺.....akvapentaamminklorokobaltov(III) ion
- [HgCl₄]²⁻.....tetrakloromerkuratni(II) ion

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Cilj eksperimenta

Budući da podešavanje pH vrijednosti doprinosi različitom vezanju liganada²⁶ na centralni metalni atom – cilj eksperimentalnog dijela rada je sintetizirati različite spojeve hidrosikinolinske kiseline s kationima prijelaznih metala (u ovom slučaju cinka i kobalta) pri različitim pH vrijednostima; nastale spojeve analizirati termogravimetrijskom analizom (TGA) i pomoću infracrvenog spektrofotometra (FT-IR); odnosno, kako bi u konačnici predvidjeli i utvrdili njihovu građu.

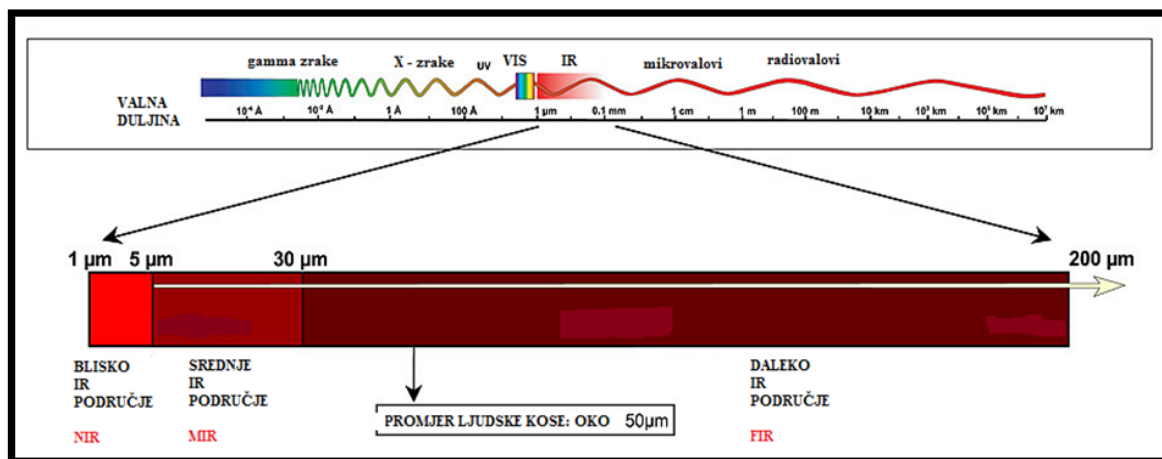
3.2. Primjenjena metodologija, reagensi, instrumenti i sinteza

3.2.1. Metodologija

Hidrosikinolinska kiselina je odličan ligand koji može stvarati različite komplekse sa metalima. Na tu seriju različith spojeva utječe pH vrijednost otopine u kojoj se nalazi jer upravo ona određuje kakav će se spoj formirati i zbog toga pri svakoj sintezi u ovome radu koristila drugačija pH vrijednost za dani metal. U smislu primjenjene metodologije za identifikaciju uzoraka ističe se TGA analiza i FT-IR spektroskopija. TGA je metoda pomoću koje se analiziraju promjene u fiziklanim i kemijskim svojstvima tvari; bilo kroz funkciju povećanja temperature, bilo kroz funkciju vremena izloženosti (pri konstantnoj temperaturi i/ili gubitku mase). Ova analiza daje podatke o fizikalnim pojavama (isparavanje, sublimacija, apsorpcija, adsorpcija i desorpcija), kao i podatke o kemijskim pojavama (kemisorpcija, desolvatacija, razgradnja i reakcije kruto-plinovito). TGA se koristi i kako bi se odredila svojstva tvari koja pokazuju gubitak mase tijekom razgradnje, oksidacije ili gubitka isparavajućih komponenti te je korisna kao metoda predviđanja strukture tvari ili samo kao metoda kemijske analize. Uz navedeno, TGA se može koristiti i za određivanje termičke stabilnosti materijala; pri tome neki instrumenti kod TGA bilježe i razliku u temperaturi između koraka u kojima se odvija promjena mase (tzv. razlikovna termička analiza / engl. *differential thermal analysis* – DTA ili tzv. razlikovna pretražna kalorimetrija / engl. *differential scanning calorimetry* – DSC) [24].

²⁶ Ligand je molekula koja donira par elektrona u vezu s kationom nekog prijelaznog metala i tako stvara koordinativne spojeve; dijele se na monodentatne koji doniraju samo jedan par elektrona u nepopunjenu ljusku metalnog kationa te na polidentatne koji mogu donirati više parova elektrona

Infracrvena (*engl. IR – infrared*) spektroskopija je analitička metoda kemijske analize, a temelji se na vibracijama molekula nastalih kao posljedica apsorpcije infracrvenog zračenja. Uobičajena primjena IR spektroskopije često je ograničena na analizu uzorka koji se sastoji od više različitih spojeva, a zbog nemogućnosti dobivanja analiza u IR spektru (npr. zbog niske koncentracije pojedinih spojeva koji se analiziraju) primjenjuje se transformacija IR spektroskopije; odnosno FT-IR koji predstavlja njezinu matematičku obradu brzim Fourier transformacijskim algoritmima za poboljšanje frekventnih spektara te je tako moguće dobiti spektre i onih materijala čiji se spektri ne mogu dobiti klasičnom IR- spektroskopijom. Infracrveno područje nalazi se između vidljivog i mikrovalnog područja (ima veću valnu duljinu od vidljivog zračenja, a manju od mikrovalnog). Apsorpcija infracrvenog zračenja općenito uzrokuje promjene u vibracijskim energijskim razinama. Kao što je razvidno iz slike 17 – u području bliskog infracrvenog zračenja se odvijaju elektronski prijelazi koji zahtijevaju nižu energiju i promjene u vibracijskim razinama molekula, dok se u području srednjeg infracrvenog zračenja odvija promjena vibracijskih razina većine molekula. U dalekom infracrvenom području, koje je bliže mikrovalnom zračenju, odvijaju se neke promjene u vibracijskim razinama te se opažaju čiste promjene u rotacijskim razinama molekule [24].



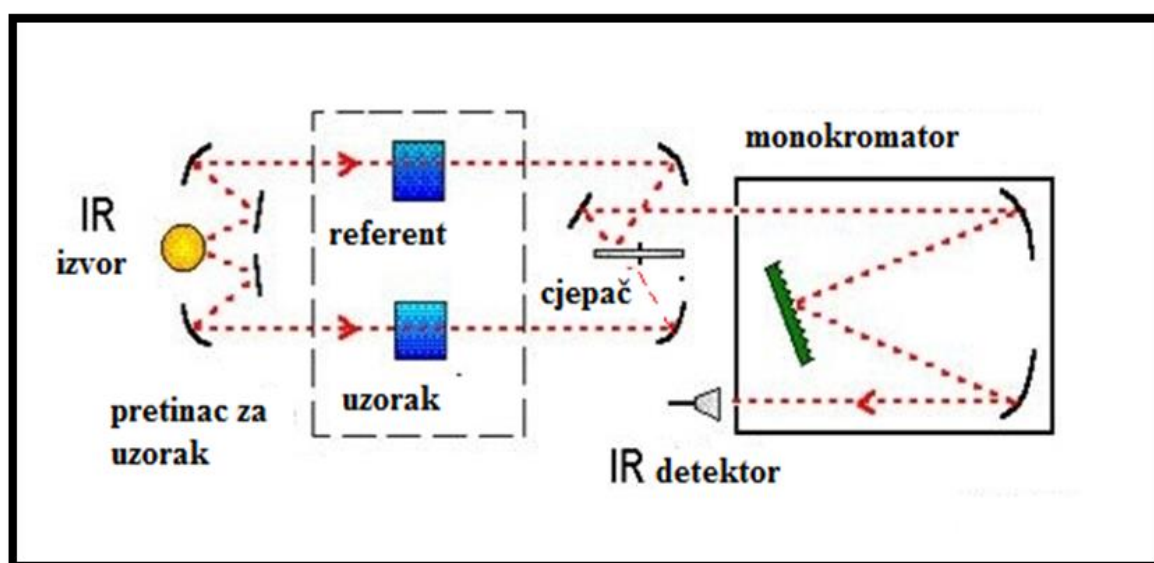
Slika 17. – Infracrvena područja u elektromagnetskom spektru²⁷

²⁷ Izvorno preuzeto iz završnog rada J. Bijelić, *Kompleksni spojevi s hidrosikinolinskom kiselinom*, Sveučilište u Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2015. (str. 12).

Tablica 4. – Područja infracrvenog zračenja²⁸

| | | |
|------------|---------------------------------------|---|
| 1. BLISKO | 0,7 μm – 2,8 μm | 1400 cm^{-1} – 3600 cm^{-1} |
| 2. SREDNJE | 2,8 μm – 50 μm | 3600 cm^{-1} – 200 cm^{-1} |
| 3. DALEKO | 50 μm – 500 μm | 200 cm^{-1} – 20 cm^{-1} |

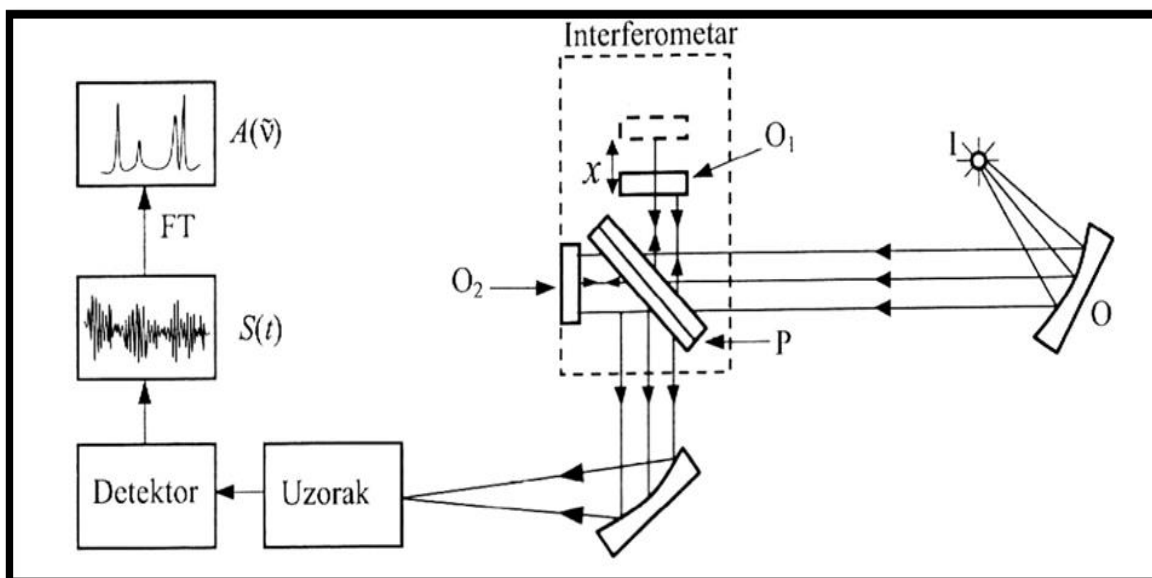
Postoje dvije vrste infracrvenih (IR) spektrofotometara (disperzivni IR spektrofotometri i prethodno navedeni FT-IR spektrofotometri), shematski prikazani slikama 18 i 19. Kako ističe i J. Bijelić [24]: „razlika između njih je što disperzivni spektrofotometri imaju monokromatski izvor infracrvenog zračenja i mjere apsorpcije tog izvora u vremenu dajući jedan spektar. FT-IR (infracrveni spektrofotometar koji koristi Fourier-ove transformacije) simultano mjeri apsorpcije polikromatskog izvora, unutar širokog ranga valnih duljina, pa tek zatim interferometrom (pomoću Fourier-ovih transformacija) signale prevodi u infracrveni spektar.“



Slika 18. – Shema disperzivnog IR spektrofotometra²⁹

²⁸ Izvorno preuzeto: *Ibid.*

²⁹ Izvorno preuzeto: *Ibid* (str. 16.)



Slika 19. – Shema FT-IR spektrofotometra³⁰

3.2.2. Reagens i instrumenti

Korištena je hidrosikinolinska kiselina $C_{10}H_9NO_4$, 1M otpina natrijeva hidroksida te prijelazni metali: cink(II) i kobalt(II), u obliku nitratne i kloridne soli a od instrumentarija u sonokemijskoj sintezi je korišten ultrazvučni uređaj BANDELIN SONOPULS (slika 20) – uređaj za homogenizaciju koji omogućuje regulaciju amplitude od 10 do 100% uz osiguranje konstantne amplitude neovisno o promjeni uvjeta. Područje primjene uređaja je:

- razlaganje bakterija, virusa, tkiva
- proizvodnja najfinijih emulzija
- homogeniziranje tvari
- degaziranje tekućina
- ubrzavanje kemijskih reakcija.

³⁰ Izvorno preuzeto: *Ibid* (str. 17.)



Slika 20. – ultrazvučni uređaj Bandelin sonopuls

Uz navedeni ultrazvučni uređaj korišten je i Mettler Toledo uređaj za termogravimetrijsku analizu (TGA) u struji kisika odnosno analiza se vrši u oksidativnoj atmosferi (zrak ili čisti kisik) s linearnim porastom temperature (raspon temperature od 30-600 °C). Spektroskopija je izvođena na Shimadzu FT-IR spektrofotometaru DRIFT tehnikom gdje se kao referentna tvar koristio KBr. Instrumentarij je korišten za otapanje 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline u 15 mL vode (otapanje kompleksa s kobaltom i cinkom u 5-10 mL vode i uz podešenje pH vrijednosti na približno 7 i 9 uz NaOH ($c = 1 \text{ mol/dm}^3$)). Slijedi detaljni opis postupaka u eksperimentalnom dijelu.

3.2.3. Sinteza kompleksnih spojeva

Kompleksi sa cinkom (ZnKIN pri pH 7)

Otopljeno je 0,1g Kin-a (0,48mmol) u 15 mL vode. U drugoj čaši je otopljeno 150 mg (0,5 mmola) $\text{ZnNO}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 297,5$) u 7 mL vode. Nakon miješanja tih dviju otopina nastala je zamućena otopina žute boje. Uz pomoć pH-metra i dodavanjem nekoliko kapi 1M otopine NaOH (prethodno pripremljene), dolazi do promjene pH vrijednosti otopine. Otopina se ponašala kao pufer i tako se opirala promjeni pH vrijednosti, a ista se razbistrila tek daljnim

dodavanjem i miješavanjem. pH vrijednost smo podesili na 6,97 što je približno zadanoj vrijednosti 7. Pripremljena otopina se postavlja na ultrazvučni aparat Badelin Sonopuls tako što je sonda uronjena u otopinu do dubine oko 2 cm. Postavljeno je ultrazvučno polje frekvencije 20 kHz, snage 50 W u periodu od 1 sat i 15 minuta sa 120 sekundi pulsa od 50 W i 60 sekundi bez pulsa. Nakon određenog vremena, bistro žuta otopina postala je emulzija svijetlo žute boje. Tijekom propušanja pulsa od 50 W došlo je otpušanja velike količine energije odnosno došlo je to porasta temperature reakcijske posude. Stajanjem na sobnoj temperaturi nekoliko dana, svijetlo žuti talog koji se stvorio na dnu čaše profiltriran je preko Buchnerovog lijevka te se sušio nekoliko dana nakon čega je okarakteriziran FT-IR spektroskopijom i TGA analizom.

Kompleksi sa cinkom (ZnKIN pri pH 9)

Otopljeno je 0,1g Kin-a (0,48mmol) u 15 mL vode. U drugoj čaši je otopljeno 150 mg (0,5 mmola) $\text{ZnNO}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 297,5$) u 7 mL vode. Nakon miješanja tih dviju pripremljenih otopina nastala je zamućena otopina žute boje. Uz pomoć pH – metra i uz dodavanjem nekoliko kapi 1M otopine NaOH koja je prethodno svježije pripremljena, došlo je do promjene pH vrijednosti što je popraćeno zamućenjem otopine. Nakon što je pH vrijednost podešena na 9, otopina se razbistrila u jasno žutu boju te je podešena na ultrazvučni aparat u polju frekvencije od 20 kHz, snage 50 W u periodu od 1 sat i 10 minuta uz 120 sekundi pulsa od 50 W i 60 sekundi bez pulsa. Nastala je emulzija koja je stajanjem na sobnoj temperaturi nekoliko dana istaložila na dnu čaše žute kristale. Kristali su filtrirani preko Buchnerovog lijevka te sušenjem nekoliko dana podvrgnuti su analizi preko FT-IR spektroskopije i TGA analizi.

Kompleksi sa kobaltom (CoKIN pri pH 7)

Otopljeno je 0,1g Kin-a (0,48mmol) u 15 mL vode. U drugoj čaši je otopljeno 150 mg (0,5 mmola) $\text{CoNO}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 291$) u 6 mL vode. Nakon miješanja tih dviju pripremljenih otopina nastala je zamućena otopina ružičaste boje. Dodavanjem nekoliko kapi 1M otopine NaOH došlo do povišenja pH vrijednosti te nakon mućkanja vrijednost se opet smanjila zbog toga što se otopina ponaša kao pufer što znači da se otopina opire promjeni pH vrijednosti. Daljnim dodavanjem otopine NaOH nastaje bistra crveno-ružičasta otopina čiji smo pH namjestili na 6,91 što iznosi približno ciljanoj vrijednosti od 7. Pripremljenu otopinu smo

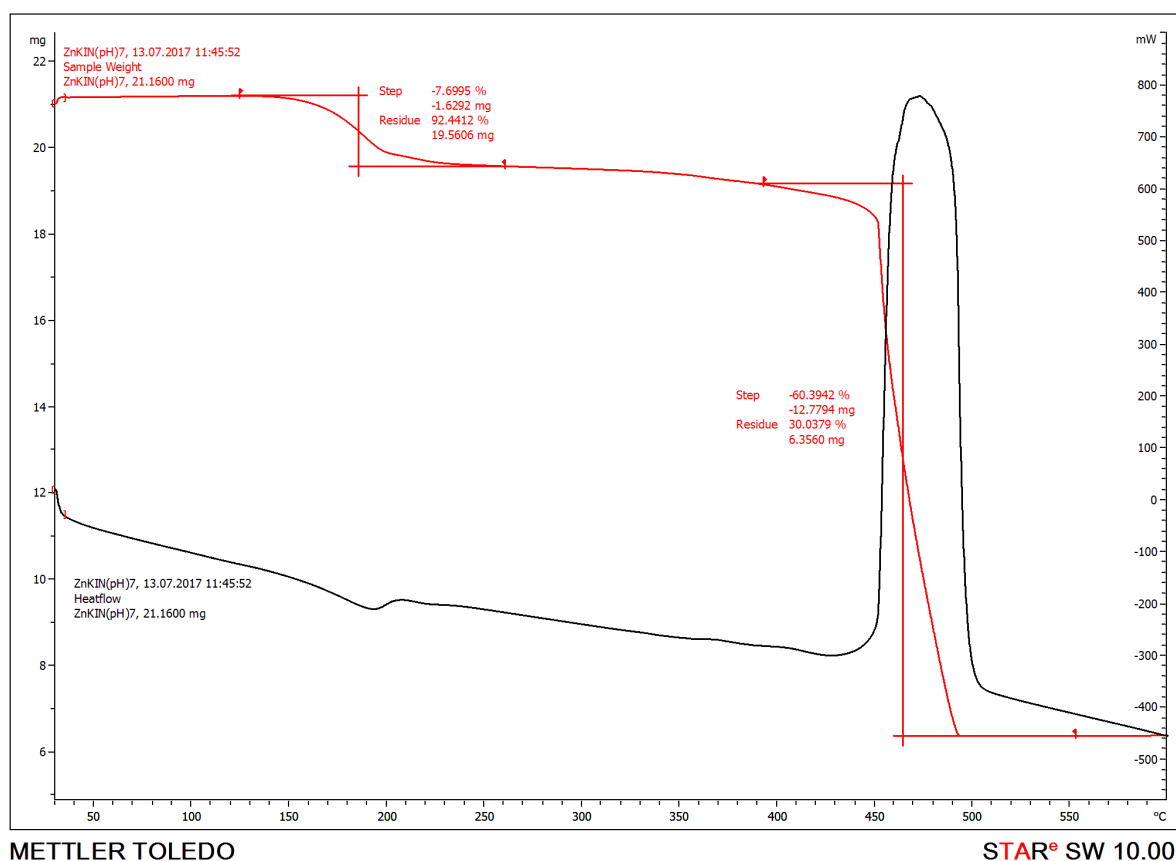
postavili na ultrazvučni aparat Badelin Sonopuls tako što je sonda uronjena u otopinu do dubine oko 2 cm uz napomenu da ne smije dodirivati stijenke čaše. Podešeno je ultrazvučno polje frekvencije 20 kHz, snage 50 W u periodu od 1 sat i 15 minuta sa 120 sekundi puls od 50 W i 60 sekundi bez pulsa. Nakon određenog vremena, bistro otopina postala je ružičasta emulzija. Dobivena emulzija nekoliko dana je stajala na sobnoj temperaturi gdje je došlo do taloženja na dnu čaše. Nastali talog prethodno profiltriran preko Buchnerovog lijevka se nakon sušenja od nekoliko dana okarakterizirao pomoću FT- IR spektroskopije i TGA analize.

Kompleksi sa kobaltom (CoKIN pri pH 9)

Otopljeno je 0,1g Kin-a (0,48mmol) u 15 mL vode. U drugoj čaši je otopljeno 150 mg (0.5 mmola) $\text{CoNO}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 291$) u 6 mL vode. Nakon miješanja tih dviju pripremljenih otopina nastala je zamućena otopina smeđe – zelene boje. Dodavanjem nekoliko kapi 1M otopine NaOH došlo do povišenja pH vrijednosti te nakon mućkanja vrijednost se opet smanjila zbog toga što se otopina ponaša kao pufer što znači da se otopina opire promjeni pH vrijednosti. Otopina pri pH vrijednosti od 8.98 bila je tamno zelene boje. Nakon podešene pH vrijednosti, otopina je bila spremna za ultrazvučni aparat. Postavljena u ultrazvučno polje frekvencije od 20 kHz, snage 50 W u periodu od 1 sat i 15 minuta sa 120 sekundi pulsa od 50 W i 60 sekundi bez pulsa. Nastala emulzija smeđe boje nakon nekoliko dana stajala istaložila se na dnu čaše. Talog prethodno profiltriran preko Buchnerova lijevka, okarakteriziran je FT-IR spektroskopijom i TGA analizom.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1.1. Karakterizacija spojeva sa cinkom pri različitim pH vrijednostima.

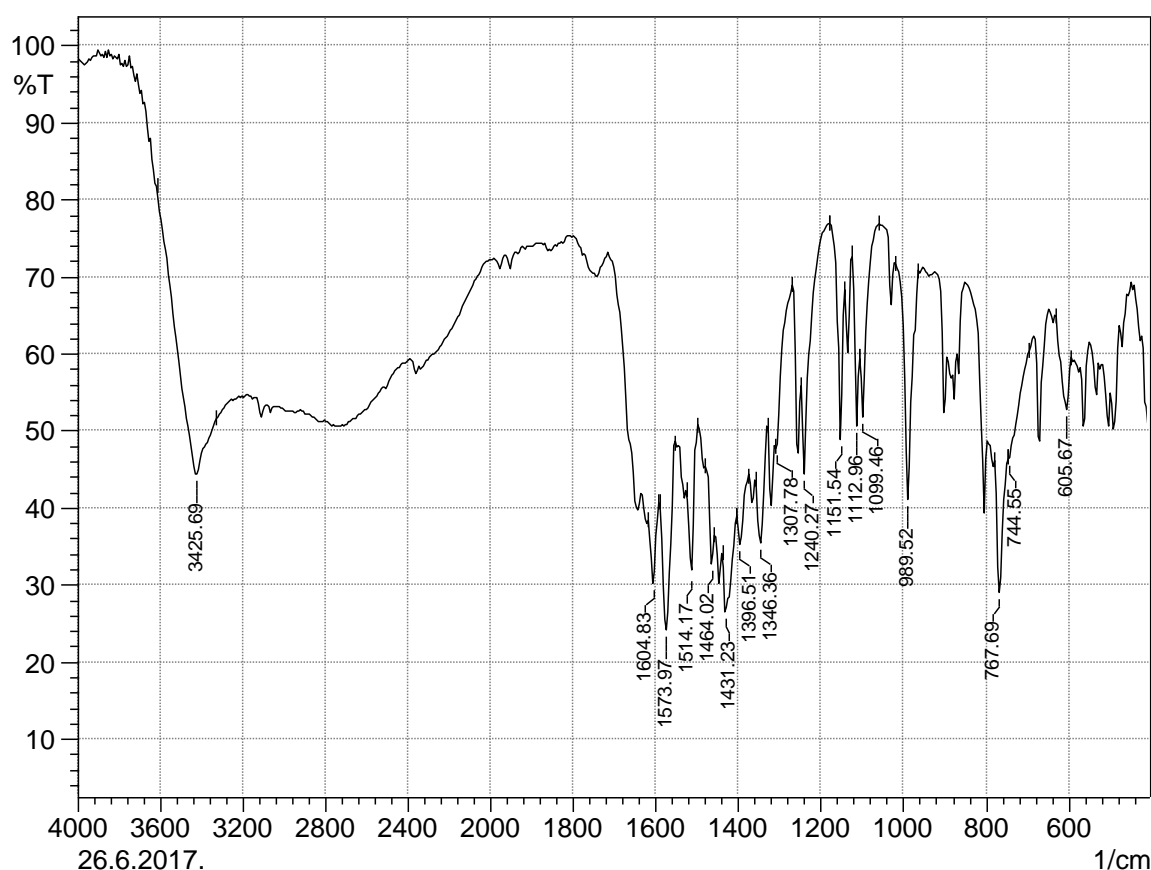


Slika 21. – Graf 1, rezultati TGA analize kompleksa 4–hidroksikinolin – 2–karboksilne kiseline s cinkom pri pH 7, ZnKIN7 (TG-crvena krivlja, DSC-crna krivulja)

Iz krivulje TG grafa (Slika 21.) možemo vidjeti gubitak mase na dva mjesta pri temperaturama od 190 °C te nagli gubitak mase pri temperaturi od 465 °C. Gubitak mase možemo pripisati termičkom raspadu organskog dijela kompleksa pri čemu zaostaje cinkov(II) oksid.

Tablica 5. – Rezultati TGA analize kompleksa 4 – hidroksikinolin – 2 – karboksilne kiseline s kobaltom

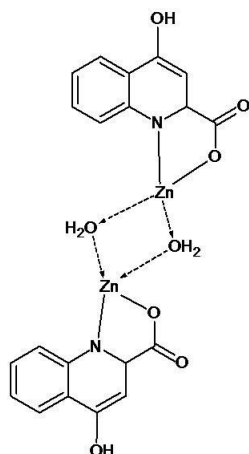
| | w (H ₂ O) / % | w (Zn) / % |
|--|--------------------------|------------|
| Teorijski računato za Zn ₂ (C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₈) ₂ x 2H ₂ O | 3,4 | 25 |
| Ekperimentalno nađeno | 6,6 | 25,02 |



Slika 22. – Graf 2, rezultati FT – IR spektroskopije kompleksa 4 – hidroksikinolin – 2 – karboksilne kiseline s cinkom pri pH 7, ZnKIN7

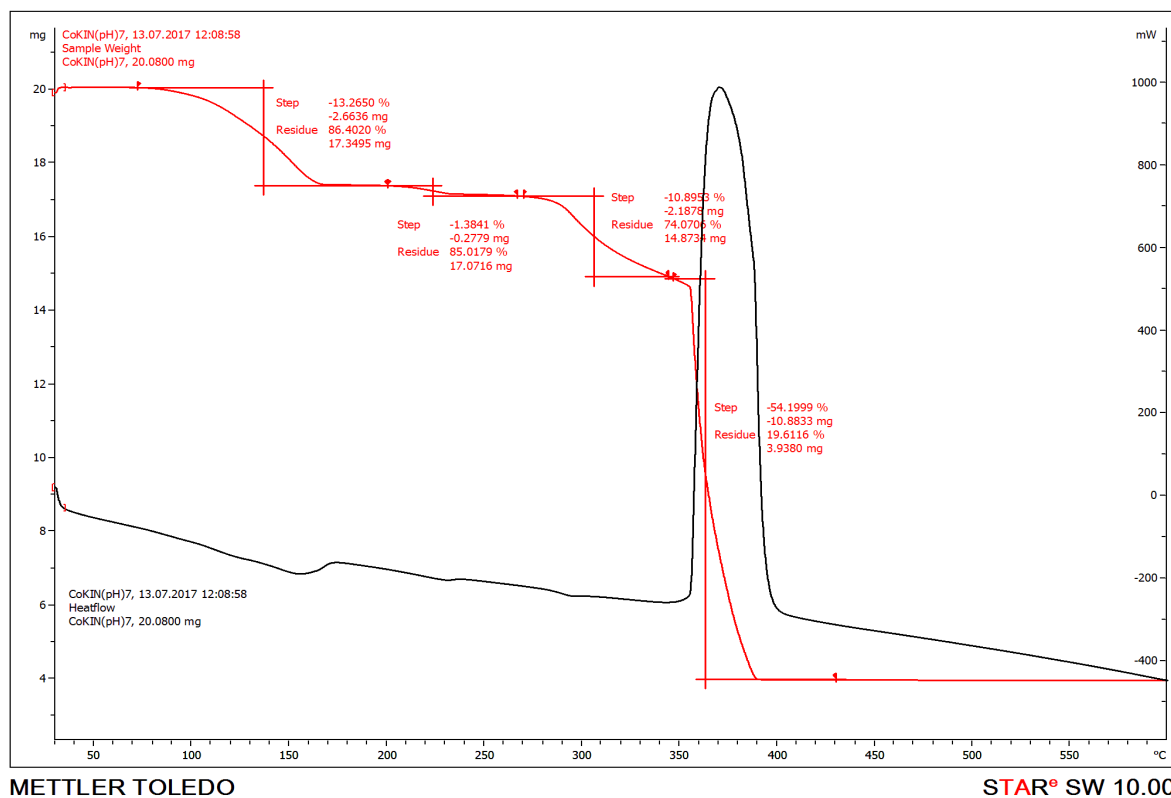
Na FT–IR grafu 22. vidljive su vibracije istezanja O – H skupine na oko 3426 cm^{-1} što upućuje na prisustvo vode ili fenolne skupine u spoju. Također pri 1604 cm^{-1} uočen je maksimum koji odgovara vibraciji piridinskog prstena. Razlika između simetričnog i antisimetričnog istezanja karboksilne kiseline iznosi $\Delta\nu = 173\text{ cm}^{-1}$ što upućuje na monodentatni način vezanja metala na karboksilnu skupinu. Vibracija piridinskog prstena se pomiče prema nižim valnim duljinama u odnosu na spektar liganda te se može pretpostaviti

da je metalni kation koordiniran na dušikov atom. Prema dobivenim rezultatima može se predložiti struktura spoja prikazana na slici 23.



Slika 23. – Predložena struktura [$Zn_2(C_{20}H_{18}N_2O_8)_2 \cdot 2H_2O$]

4.1.2. Karakterizacija spojeva sa kobaltom pri različitim pH vrijednostima.

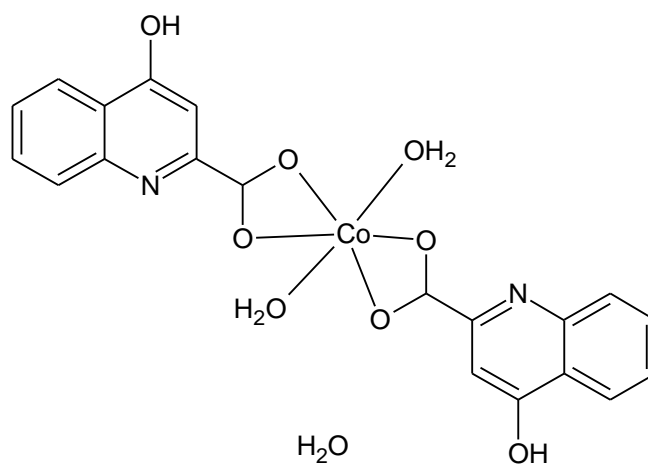


Slika 25. – Graf 4, rezultati analize kompleksa 4 – hidroksikinolin – 2 – karboksilne kiseline s kobaltom pri pH 7, CoKIN7

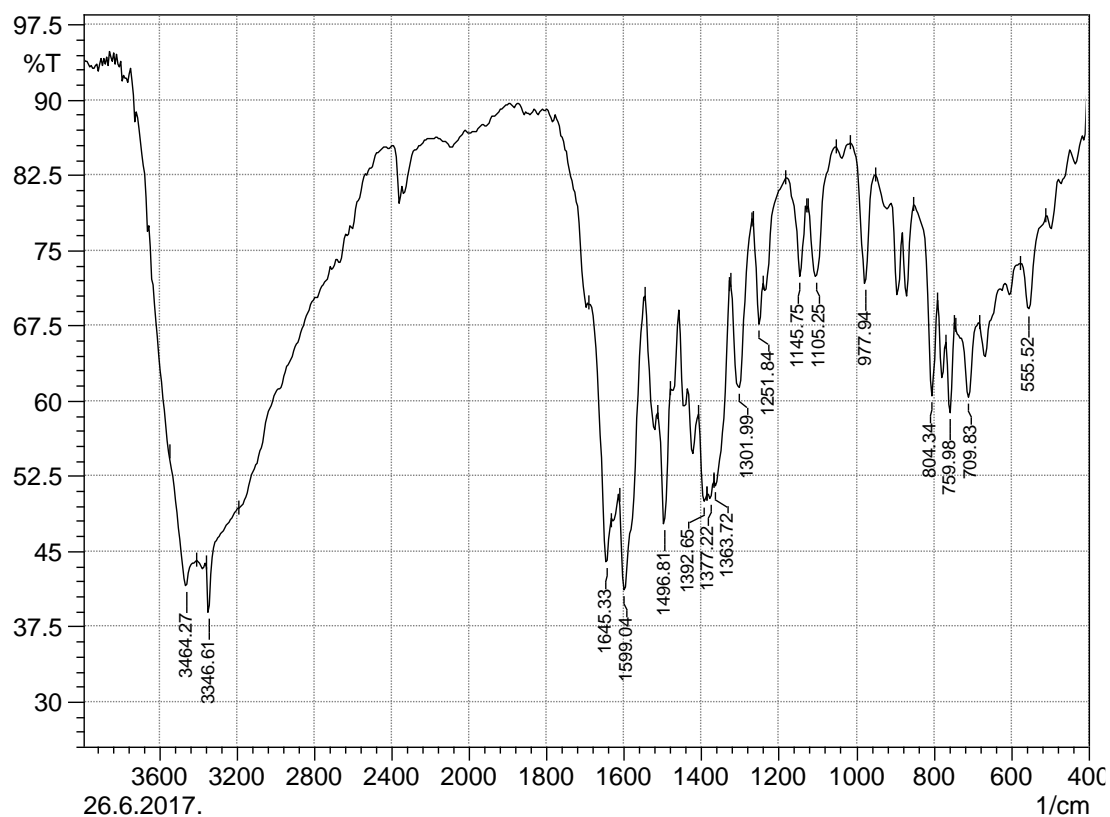
Tablica 7. – Rezultati TGA analize kompleksa 4 – hidroksikinolin – 2 – karboksilne kiseline s kobaltom pri pH 7

| | w (H ₂ O) / % | w (Co) / % |
|---|--------------------------|------------|
| Teorijski računato za [Co(C ₁₀ H ₇ NO ₃) ₂]·3H ₂ O | 11,036 | 12,04 |
| Eksperimentalno nađeno | 13,26 | 15,93 |

Iz TGA slike 25 vidljiva su četiri gubitka mase, od kojih su dva značajna koja se nalaze u rasponu od 145 – 320 °C što odgovara gubitku 3 molekule vode. Najveći gubitak mase pri otprilike 363 °C pri čemu zaostaje kobaltov (III) oksid (Co₂O₃).

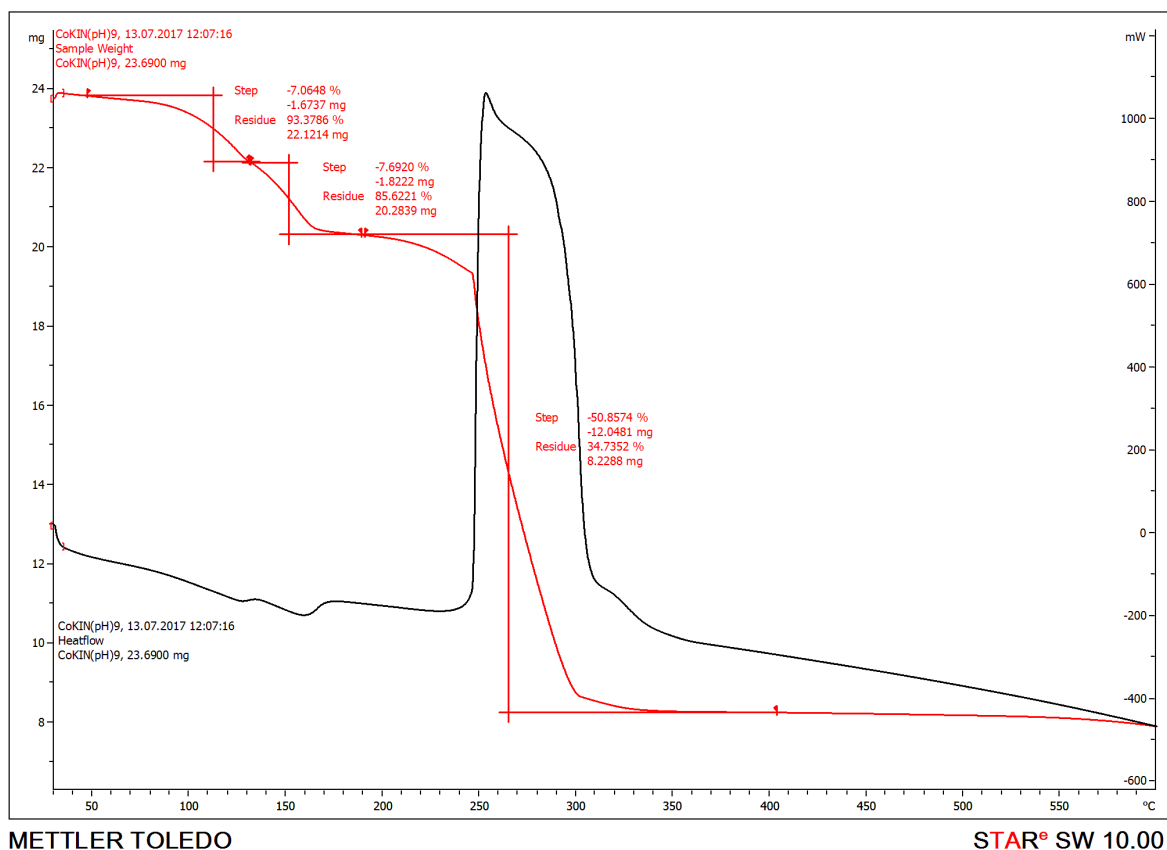


Slika 26. – Predložena struktura [Co(C₁₀H₇NO₃)₂(H₂O)₂] x H₂O]



Slika 27. – Graf 6, rezultati FT – IR spektroskopije kompleksa 4 – hidrosikinolin – 2 – karboksilne kiseline s kobaltom pri pH 7, CoKIN7

Na FT-IR grafu na slici 27 vidljiv je široki minimum pri oko 3460 cm^{-1} do 3346 cm^{-1} što upućuje na prisustvo kristalne vode ili fenolne skupine u spoju. Razlika između simetričnog i antisimetričnog istezanja iznosi $\Delta\nu = 46 \text{ cm}^{-1}$ što upućuje na kelatni način vezanja metala na karboksilnu skupinu. Vibracija piridinskog prstena pri 1645 cm^{-1} nije vidljivo pomaknuta prema nižim valnim duljinama što potvrđuje da se metal nije koordinirao na dušik u piridinskom prstenu.

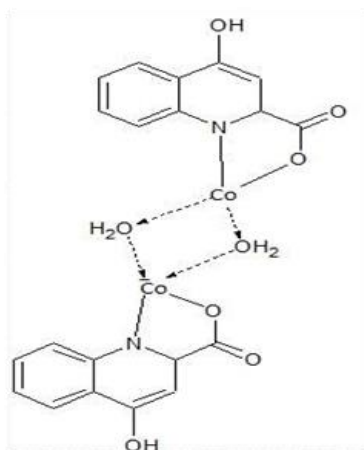


Slika 28. – Graf 5, rezultati TGA analize kompleksa 4 – hidroksikinolin – 2 – karboksilne kiseline s kobaltom pri pH 9, CoKIN9

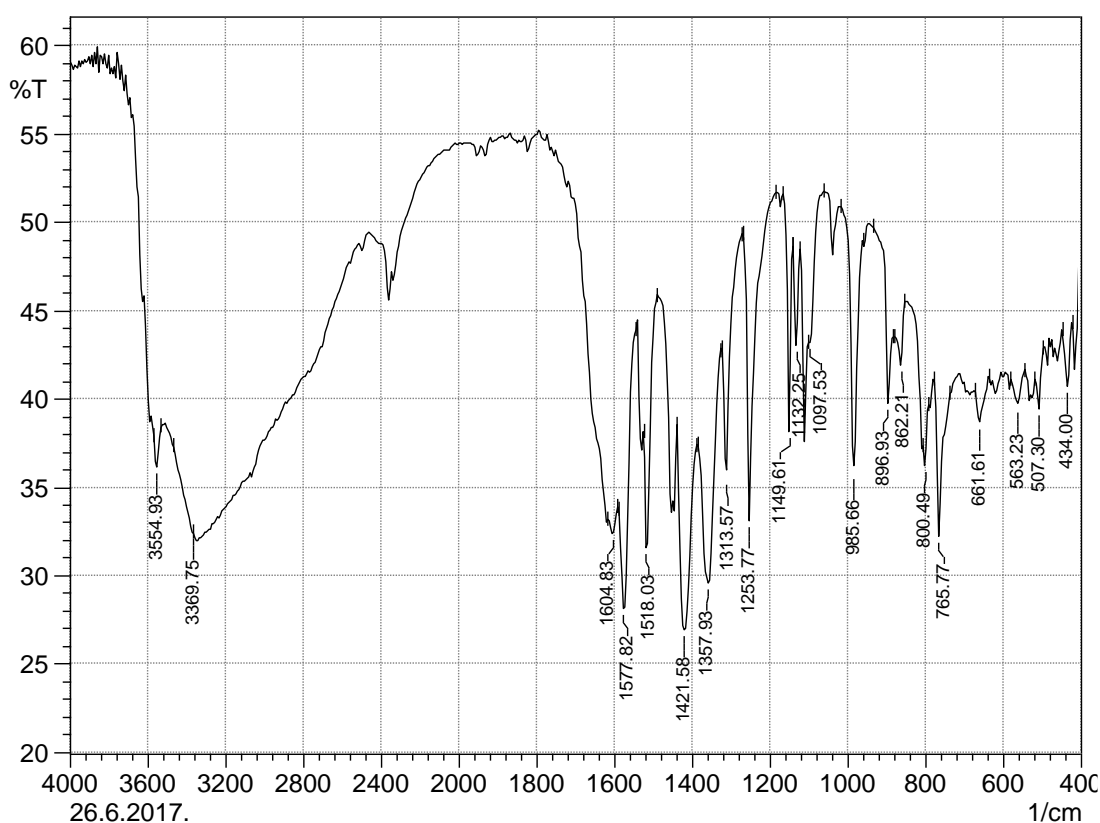
Tablica 8. – Rezultati TGA analize kompleksa 4 – hidroksikinolin – 2 – karboksilne kiseline s kobaltom pri pH 9

| | w (H ₂ O) / % | w (Co) / % |
|--|--------------------------|------------|
| Teorijski računato za [Co ₂ (C ₁₀ H ₇ NO ₃) ₂]·2H ₂ O] | 6,7 | 22,1 |
| Eksperimentalno nađeno | 7,07 | 27,04 |

Na TGA grafu 5. može se primjetiti da dolazi do gubitka mase u tri koraka. Prvi gubitak mase zabilježen je pri temperaturi od 120 °C , drugi pri približno 150 °C, što odgovara gubitku 2 molekule kristalno vezane vode dok je treći pri otprilike 265 °C koji je ujedno i najveći gubitak mase pri čemu zaostaje kobaltov(III) oksid (Co₂O₃).



Slika 29. – Predložena struktura $[Co_2(C_{10}H_7NO_3)_2] \cdot 2H_2O$]



Slika 30. – Graf 7, rezultati FT – IR spektroskopije kompleksa 4 – hidroksikinolin – 2 – karboksilne kiseline s kobaltom pri pH 9, CoKIN9

Na FT – IR grafu vidljivo je široko istezanje pri $3565 - 3370 \text{ cm}^{-1}$, te istezanje pri oko odgovara prisustvu vode ili fenolne skupine u spoju. Razlika između simetričnog i antisimetričnog vezanja iznosi $\Delta\nu = 183 \text{ cm}^{-1}$ što upućuje na monodentatni način vezanja metala na karboksilnu skupinu. Pri oko 1605 cm^{-1} nalazi se pik koji odgovara vibraciji

piridinskog prstena koja je pomaknuta prema nižim valnim duljinama te se stoga može pretpostaviti da je metalni kation koordiniran na dušikov atom u piridinskom prstenu.

4.2. Rasprava

Prema dobivenim rezultatima karakterizacije dobivenih kompleksa sa cinkom i kobaltom pri različitim pH vrijednostima možemo pretpostaviti različite strukture dobivenih spojeva. Kod cinka pri pH vrijednosti 7, može se vidjeti da je došlo do monodentatnog načina vezanja metala na karboksilnu skupinu, što nije slučaj kod cinka koji je podvrgnut sonokemijskoj sintezi pri pH 9. Taj pokus možemo smatrati neuspjelim zbog toga što nam eksperimentalna vrijednost prilično puno odstupa od teorijske te zbog toga nije predložena struktura ni karakterizacija dobivenog spoja. Pretpostavljamo da je u tom eksperimentu nastala velika količina cinkova(II) hidroksida zbog povišenog pH u odnosu na sintezu pri pH 7, što značajno utječe na termičku analizu dobivenog produkta. Što se tiče kobalta(II) koji je podvrgnut sintezi pri nižoj pH vrijednosti pretpostavljamo da je došlo do vezanja liganda na kelatni način, dok se pri pH vrijednosti 9, može pretpostaviti da je došlo do monodentatnog načina vezanja. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da male promjene u pH vrijednostima značajno utječu na način vezanja liganda na metalni centar, što je i očekivano s obzirom da ligand ima više funkcijskih skupina koje su podložne deprotoniranju na različitim pH vrijednostima. U odnosu na „klasične“ metode sinteze kompleksnih spojeva, sonokemijska metoda pokazala je određene prednosti, a posebno se to odnosi na trajanje reakcija koje je u ovim eksperimentima bilo oko 1 sata.

5. ZAKLJUČAK

Za samu ideju da se fizikalna svojstva zvuka koriste u djelovanju na tvari i spojeve možemo konstatirati da je relativno nova i time revolucionarna (počevši od 1930-ih kada je ultrazvuk po prvi puta korišten u dijagnostici tumora mozga), kao i da nema dvojbi kako je korištenje ultrazvuka danas široko zastupljeno – počevši od procesa u fizici, biologiji, kemiji, farmaciji, tehnologiji materijala, pa sve do medicine te prehrambene i kozmetičke industrije. U tom kontekstu, dokazano je kako sonokemijska (ultrazvučna) sinteza učinkovito pridonosi različitim kemijskim procesima, čak i kada se radi o nanostrukturnim tvarima. Uz pozitivne učinke ultrazvučne sinteze, nužno je istaći i kako postoje i negativni učinci; tako primjerice materijali poput čelika i kvarca mogu erodirati uslijed postupka implozije kavitacijskih mjehurića, kao i da posljedično vezano uz efekt pirolize može doći do nastanka različitih toksičnih produkata (benzen, toluen, aceton, kloroform i dimetilsulfid). Sonokemijska sinteza u mnogome dopridonosi u kompleksiranju spojeva. To podrazumjeva olakšanu kompleksaciju složenih kemijskih spojeva u jednoj ili više pojedinačnih kemijskih reakcija. Kompleksiranje možemo smatrati složenim procesom na koji utječu mnogi čimbenici. Na temelju dobivenih rezultata može se primjetiti kako se kationi metala mogu vezati na različite načine. Upravo na tu različitost u vezanju veliku ulogu igra pH sredina. Spojevi koji su sintetizirani pri različitim pH vrijednostima rezultirali su različitim načinom vezanja liganda za centralni metalni ion. Na temelju svega toga može se zaključiti da bilo kakva promjena u sustavu pa i ona minimalna može utjecati na kranju strukturu produkta.

6. LITERATURE

- [1] <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=67594> (18. 06. 2017.)
- [2] ISO 226:2003(E) – Acoustics equal-loudness-level-contours, International Standardization Organization, Geneva, Switzerland 2003, 5.
- [3] Parmanen J., *Some Reasons to Revise the International Standard ISO 226:2003*, (Open Journal of Acoustics, vol 2-4), Scientific Research Publishing Inc. USA, 2012, 143-149.
- [4] Ž. Koški, M. Perak, *Poboljšanje akustike prostorija apsorpcijskim materijalima i elementima*, (Elektronički časopis Građevinskog fakulteta Osijek, broj 1), Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Građevinski fakultet Osijek, 2010, 101-114.
- [5] N. Declercq, C. Dekeyser, *Ancient Greek Amphitheater: Why You Can Hear From Back Row* <https://www.sciencedaily.com/releases/2007/04/070404162237.htm>, (ScienceDaily, 2007), <https://www.sciencedaily.com/releases/2007/04/070404162237.htm>, 20.06.2017.
- [6] V. Henč-Bartolić, P. Kulišić, *Valovi i optika*, Školaska knjiga d.d., Zagreb, 2004.
- [7] <http://blog.poliklinikabagatin.hr/ultrazvuk-medicina/>, 23.06.2017.
- [8] <http://www.ultrazvuk.hr/klinicka-primjena-ultrazvuka/>, 23.06.2017.
- [9] http://webhosting-0.core.pbf.hr/zavodi/zavod_za_procesno_inzenjerstvo, 23.06.2017.
- [10] <https://www.hielscher.com/hr/sonication-of-wine-innovative-applications-of-ultrasound-in-wineries.htm>, 23.06.2017.
- [11] Ž. Radmilović, Z. Kovač, *O mogućnostima korištenja zvuka u kriminalističkom istraživanju*, (Policija i sigurnost broj 4.) Ministarstvo unutarnjih poslova RH, Policijska akademija, 2010, 403-416.
- [12] EN 4179:2009 – Aerospace series. Qualification and approval of personnel for non-destructive testing, European Committee for Standardization, Brussels, Kraljevina Belgija, 2009.
- [13] H. Juretić, *Napredni oksidacijski postupci u obradi brodskih balastnih voda*, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2007, 28,150.
- [14] <https://www.livescience.com/19268-quantum-double-slit-experiment-largest-molecules.html>, 23.06.2017.
- [15] H. J. Stockmann, *Chladni meets Napoleon*, (The European Physical Journal Special Topics 145), 2007, 15-23.
- [16] <https://www.youtube.com/watch?v=2wAkLBDahKA>, 24.06.2017.

- [17] https://www.ted.com/talks/yoav_medan_ultrasound_surgery_healing_without_cuts, 25.06.2017.
- [18] A. Halavanja, *Analiza piezoelektričnih pretvornika velikih energija emitiranog impulsa*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogranje, 2010, 4 – 5.
- [19] M. Ashokkumar., *In Honour of Professor Timothy J. Mason*, (Ultrasonics Sonochemistry: broj 37), Elsevier B.V, 2017, A1 – A3.
- [20] <http://www.europeansocietyofsonochemistry.eu/sonochemistry>, 25.06.2017.
- [21] A. Režek Jambrak i sur., *Prednosti i nedostaci primjene ultrazvuka visoke snage u mljekarskoj industriji*, (Mljekarstvo: broj 59/4), Hrvatska mljekarska udruga, 2009, 267 – 281.
- [22] E. S. B. C. Ang, Jr, V. Gluncic, A. Duque, M. E. Schafer, P. Rakić, *Prenatal exposure to ultrasound waves impacts neuronal migration in mice*, (Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol 103, No 34), 2006, 12903–12910.
- [23] T. J. Mason, J. P. Lorimer, *Applied Sonochemistry–The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VHC, Darmstadt, 2002.
- [24] J. Bijelić, *Kompleksni spojevi s hidrosikinolinskom kiselinom*, (završni rad), Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2015.
- [25] M. Jevtić, *Sonokemijska sinteza i karakterizacija hidroksiapatita i poli(d,l-laktid-ko-glikolid)/hidroksiapatid kompozita*, (magistarska teza) Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2008.
- [26] J. Petruša, *Sonokemijska sinteza nanostrukturiranog TiO₂ na bio-predložku membrane ljuske jaja*, (završni rad) Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [27] G. Mrak, *Učinak ultrazvuka visoke energije na tkivo intervertebralnog diska*, (doktorska disertacija), Sveučilište u Zagrebu, Medicinski fakultet e, Zagreb, 2010.
- [28] M. Sikirica, *Kemija–znanost za sva vremena 6*, (e-knjiga) http://knjige.aquilonis.hr/doku.php?id=kemija:organski_spojevi#fnt__1, 19.08.2017.
- [29] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=32653>, 19.08.2017.