

# Mehanokemijska sinteza metalnih kompleksa sa Schiffovim bazama

---

Szep, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

*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:182:444549>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-23**

*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJE

Ivana Szep

**MEHANOKEMIJSKA SINTEZA METALNIH KOMPLEKSA SA  
SCHIFFOVIM BAZAMA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, 2019.

## Zahvale

Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić na strpljenju, podršci, pomoći te na pruženoj prilici za diplomski rad. Ne bih mogla izabrati bolju mentoricu. Hvala Vam na vremenu koje ste uložili kako bi probali usavršiti uvjete metode te na posuđenoj kuti koja više nije toliko bijela nakon sinteza.

Hvala Jeleni Bijelić na velikoj pomoći pri pisanju diplomskog rada, pri odgovaranju na svako pitanje koje sam imala, pri pomoći oko sinteza i analiza. Osoba puna znanja i ambicioznosti, uvijek sa smiješkom na licu. Hvala!

Puno hvala mojoj obitelji koja je uvijek bila uz mene tijekom svih ispita i seminara. Uvijek su me podržavali i imali vjeru u mene da mogu završiti sve u roku i nikad me nisu požurivali niti tjerali na ispite.

Također, želim se zahvaliti doc. dr. sc. Martini Medvidović-Kosanović i doc. dr. sc. Tomislavu Baliću na svim savjetima koje su pružali tijekom pisanja diplomskog rada.

Hvala mojim prijateljima koji su bili tu kada sam bila nervozna oko ispita, smirivali me i podržavali kroz sve moje situacije.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Odjel za kemiju  
Diplomski studij kemije

Diplomski rad

**Znanstveno područje:** Prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** Kemija

### MEHANOKEMIJSKA SINTEZA METALNIH KOMPLEKSA SA SCHIFFOVIM BAZAMA

Ivana Szep

#### SAŽETAK RADA

Mehanokemijske sinteze se u današnje vrijeme sve više proučavaju i proširuju zbog toga što omogućavaju nekorištenje otapala (ili pak uporabu minimalne količine otapala), kraće vrijeme sinteze te veće iskorištenje. U ovom diplomskom radu sintetizirani su metalni kompleksi metalnih soli sa Schiffovim bazama metodom visokoenergetskog mljevenja unutar planetarnog kugličnog mlina te su uspoređeni s produktima dobivenim klasičnom sintezom. Dobiveni spojevi okarakterizirani su termogravimetrijskom analizom (TGA), infracrvenom spektroskopijom (FT-IR) i elementnom analizom (CHN). Uz to, mijenjani su promjenjivi parametri kao što su vrijeme sinteze te brzina okretaja kako bi se dobili što točniji uvjeti nastajanja željenih spojeva.

U radu je također opisana i priprava za metodički dio na temu „Eteri“ za 4. razred gimnazije koji sadrži pisanu pripravu za nastavni sat te radni listić i odgovore.

**Ključne riječi:** mehanokemijska sinteza, Schiffove baze, ligandi, metalni kompleksi

**Diplomski rad obuhvaća:** 65 stranica, 36 slika, 16 tablica i 24 literaturna navoda

**Jezik izvornika:** Hrvatski

**Mentor:** doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić

**Rad prihvaćen:** 30. 08. 2019

**Stručno povjerenstvo:** 1. doc. dr. sc. Tomislav Balić

2. doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić

3. doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović

Rad je pohranjen u knjižnici Odjela za kemiju, Ulica Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek  
Department of Chemistry  
Graduate University Study Programme in Chemistry

Graduation thesis

**Scientific field:** Natural Science

**Scientific discipline:** Chemistry

### MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF METAL COMPLEXES WITH SCHIFF'S BASES

Ivana Szep

#### ABSTRACT

Mechanochemical synthesis are being explored and expanded because they allow minimal usability of soluble reactants, or don't use any of it, shorter synthesis time and they are more effective. In this graduate thesis, metal complexes of metal salts with Schiff's bases are synthesized by the method of high-energy grinding within a planetary ball mill and are compared to products of classic synthesis. The obtained compounds are characterized by thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and elemental analyses (CHN). On the other hand, variable parameters like reaction time and rotation speed, are changed in order to obtain the most accurate conditions of the desired compounds.

Furthermore, preparation for methodical part for lesson „Ethers“ is described on high school level that contains printed preparation and working papers including answers.

**Key words:** mechanochemical synthesis, Schiff's bases, ligand, metal complexes

**Graduation thesis includes:** 65 pages, 36 pictures, 16 tables and 24 references

**Original language:** Croatian

**Supervisor:** Assist. Prof. Elvira Kovač-Andrić

**Thesis accepted:** 30. 08. 2019

**Reviewers:** 1. Assist. Prof. Tomislav Balić

2. Assist. Prof. Elvira Kovač-Andrić

3. Assist. Prof. Martina Medvidović-Kosanović

Thesis deposited in Department of Chemistry library, Ul. Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

# Sadržaj

1. UVOD.....	7
2. LITERATURNI PREGLED.....	8
2.1. Mehanokemija.....	8
2.1.1. Metode mehanokemijske sinteze.....	8
2.1.2. Teorije mehanizma mehanokemijske reakcije.....	9
2.1.3. Mehanokemija u sintezi organskih molekula i liganada.....	10
2.1.4. Povijest mehanokemije.....	10
2.1.5. Planetarni kuglični mlin.....	12
2.2. Schiffove baze.....	16
2.2.1. Mehanizam sinteze Schiffovih baza.....	17
2.2.2. Značaj i primjena Schiffovih baza.....	18
2.2.3. Metalni kompleksi sa Schiffovim bazama.....	19
3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA.....	20
3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	20
3.2. Infracrvena spektroskopija.....	22
3.3. CHN analiza.....	24
4. EKSPERIMENTALNI DIO.....	25
4.1. Klasična sinteza spojeva.....	25
4.2. Mehanokemijske sinteze s metalnim solima.....	25
4.3. Mehanokemijske sinteze s oksidima.....	26
4.4. Instrumentalne metode i uređaji.....	27
4.4.1. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	27
4.4.2. Infracrvena spektroskopija.....	28
4.4.3. CHN analiza.....	28
5. Rezultati i rasprava.....	29
5.1. Termogravimetrijska analiza spojeva.....	29
5.1.1. Analiza spoja s prekursorom $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ klasične sinteze.....	29
5.1.2. Analiza spoja s prekursorom $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{150\_1\text{h}}$ .....	30
5.1.3. Analiza spoja s prekursorom $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{150\_2\text{h}}$ .....	31
5.1.4. Analiza spoja s prekursorom $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ klasične sinteze.....	32
5.1.5. Analiza spoja s prekursorom $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{150\_1\text{h}}$ .....	33
5.1.6. Analiza spoja s prekursorom $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{150\_2\text{h}}$ .....	34
5.1.7. Analiza spoja s prekursorom $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{250\_1\text{h}}$ .....	35
5.1.8. Analiza spoja s prekursorom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ klasične sinteze.....	36
5.1.9. Analiza spoja s prekursorom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{150\_1\text{h}}$ .....	37

5.1.10.	Analiza spoja s prekursorom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{250\_1\text{h}}$ .....	38
5.1.11.	Analiza spoja s prekursorom $\text{CuO}$ .....	39
5.1.12.	Analiza spoja s prekursorom $\text{NiO}$ .....	40
5.2.	FT-IR analiza.....	41
5.2.1.	FT-IR analiza spojeva s prekursorom $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	41
5.2.2.	FT-IR analiza spoja s prekursorom $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	43
5.2.3.	FT-IR analiza spoja s prekursorom $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	45
5.2.4.	FT-IR analiza spoja s prekursorom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	46
5.2.5.	FT-IR analiza spoja s prekursorom $\text{NiO}$ .....	49
5.2.6.	FT-IR analiza spoja s prekursorom $\text{CuO}$ .....	50
5.3.	CHN analiza.....	51
5.3.1.	Elementna analiza spoja s prekursorom $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	51
5.3.2.	Elementna analiza spoja s prekursorom $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	52
5.3.3.	Elementna analiza spoja s prekursorom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	53
6.	METODIČKI DIO .....	54
6.1.	Priprema za ogledni nastavni sat iz kemije .....	54
6.2.	Primjer radnog listića- eteri.....	59
6.3.	Rješenja radnog listića.....	60
6.4.	Pokus „Eter kao otapalo“ .....	61
6.5.	Opažanja i zaključak .....	61
7.	ZAKLJUČAK.....	62
8.	LITERATURNI IZVORI.....	63
9.	ŽIVOTOPIS.....	65

## 1. UVOD

Uporaba organskih otapala u reakcijama postala je veliki problem za okoliš. Kako bi se pokušale pronaći nove metode koje bi pridonijele zaštiti okoliša, kemičari su posvetili istraživanja „zelenoj kemiji“. Pokušavajući razviti metode koje bi zamijenile uporabu organskih otapala s manje toksičnima ili u potpunosti izbjegle uporabu otapala, došlo je do razvoja mehanokemijskih reakcija. Mehanokemija postaje sve rasprostranjenija tehnika molekularne sinteze, dok se svaki dan otkriva sve više novih mehanokemijskih reakcija. Također, uz smanjenu uporabu toksičnih otapala, prednost mehanokemijskih reakcija je kraće vrijeme odvijanja reakcija jer nema nepotrebnog ispiranja otapala te postizanje većeg iskorištenja sinteza. Cilj ovog diplomskog rada je mehanokemijski sintetizirati metalne komplekse sa Schiffovim bazama te usporediti analize s gotovim sintezama metalnih kompleksa dobivenim klasičnim sintezama [24]. Uz to, cilj je odrediti uvjete (brzina i vrijeme reakcije) mehanokemijskih reakcija pri kojima će se dobiti željeni produkti [1].



## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Mehanokemija

Postoje četiri različite reakcije u čvrstom stanju kojima se mogu zamijeniti otopinske reakcije, a to su: visokotemperaturna sinteza u čvrstom stanju, fotokemijska sinteza, reakcije krutina s plinom te mehanokemijske reakcije [2].

Mehanokemijske reakcije su kemijske reakcije inducirane mehaničkom energijom. S druge strane, postoje razne rasprave o toj definiciji jer neki znanstvenici smatraju da bi se mehanokemija trebala odnositi samo na reakcije u kojima mehanička energija direktno uzrokuje pucanje veza u molekuli pri čemu bi nastali radikali. Međutim, prema IUPAC-u, sve kemijske reakcije inducirane direktnom apsorpcijom mehaničke energije mogu se nazvati mehanokemijskim.

Karakteristika mehanokemije je postizanje kemijskih reakcija mljevenjem i gnječenjem sastojaka reakcijske smjese, bez potrebe otapanja reaktanata. Kao rezultat usitnjavanja i mljevenja reaktanata povećava se dodirna površina, dolazi do trenja te se dobiva energija potrebna za kretanje molekula što rezultira međusobnim reakcijama između reaktanata uz nastajanje produkata [3]. Takve sinteze se razlikuju od klasičnih sinteza jer su miješalice i grijači zamijenjeni automatskim planetarnim kugličnim mlinom ili mogu biti ručne kao što je tarionik s tučkom. U današnje vrijeme mehanokemija se primjenjuje u svim područjima kemijske sinteze, kao što su sinteza kokristala, pretraga polimorfa koja je značajna u području farmaceutske industrije te kovalentnoj sintezi organskih spojeva.

#### 2.1.1. Metode mehanokemijske sinteze

Mehanokemijske sinteze podijeljene su na tri osnovne metode. Prva, najčešća metoda, je sinteza bez ikakve prisutnosti otapala ili NG (eng. *neat grinding*), gdje se kruti reaktanti melju u suhim uvjetima. Mljevenjem tvrda površina prolazi kroz početni materijal te ga usitnjava. NG metoda može se provesti rukom, u tarioniku s tučkom, ili automatski, pri čemu se obično koriste vibracijski ili kuglični mlin utjecajem kuglica različite veličine. Međutim, postoje dvije vrste bezotopinskih reakcija. U prvom slučaju krajnji produkt je

potpuno suh, bez ikakve prisutnosti tekućine, dok u drugom slučaju, pogotovo korištenjem hidratne soli postoji mogućnost da tijekom reakcije nastaju tekućine.

Također, uz bezotopinske reakcije, postoje i reakcije koje su potpomognute tekućinom ili LAG (eng. *liquid assisted grinding*). Mljevenje se provodi uz dodatak male količine tekućine krutim reaktantima kako bi se stvorio sloj otapala na površini čestica koji će nadalje olakšati spajanje čestica te difuziju molekula reaktanata. Pri dodatku tekućine također se stvara katalitički efekt koji će ovisiti o vrsti i svojstvima otapala. Međutim, dodatkom tekućine mogu nastati različiti produkti i tako značajno utjecati na mehanokemijske reakcije zbog ovisnosti o termodinamičkoj ili kinetičkoj stabilnosti.

Mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom ili ILAG (eng. *ion and liquid assisted grinding*) treći je tip mehanokemijske sinteze. Dodatkom jednostavnih soli, može se ubrzati proces sinteze te usmjeriti sintezu u poželjnom smjeru [4].

#### 2.1.2. Teorije mehanizma mehanokemijske reakcije

Usprkos tome što je mehanokemija slabo korištena zbog prevelikog broja različitih vrsta mogućih reakcija, reakcijskih uvjeta te reaktivnih spojeva, najviše su istraživani anorganski materijali kao što su metali i metalni oksidi te se na njima razradilo nekoliko teorija i modela mehanokemije. Najčešće teorije su teorija reakcijskog centra (eng. *hot spot theory*) te magma- plazma model (eng. *magma- plasma model*).

Hipotezu o mehaničkom pokretanju kemijskih reakcija i teorije reakcijskog centra razvili su Bowden, Tabor i Yoffe. Oni su otkrili kako se u vrlo kratkom roku trenjem mogu pojaviti temperature preko 1000 K i to na površinama od oko  $1 \mu\text{m}^2$ . Upravo zbog toga imaju važnu ulogu u pokretanju mehaničko uzrokovanih reakcija. Kasnije se ova teorija proširila i na druge procese, npr. oksidaciju metala, međutim, treba pripaziti o kojoj vrsti materijala je riječ te o tendenciji pucanja prilikom pritisaka. Kod lako lomljivih materijala, vruća mjesta javljaju se na vrhovima pukotina gdje temperatura može narasti čak i do tisuću stupnjeva Celzijusa u vrlo kratkom razdoblju.

Šezdesetih godina predložen je prvi model mehanokemije, magma-plazma model. Prema ovom modelu na mjestu kontakta čestica koje se međusobno sudaraju oslobađa se ogromna količina energije koja je odgovorna za stvaranje posebnog plazmatskog stanja. Temperature

na mjestima sudara mogu doći i  $10^4$  °C te je karakteristično izbacivanje visokoenergetskih čestica poput slobodnih elektrona i fotona u kratkom vremenu [5].

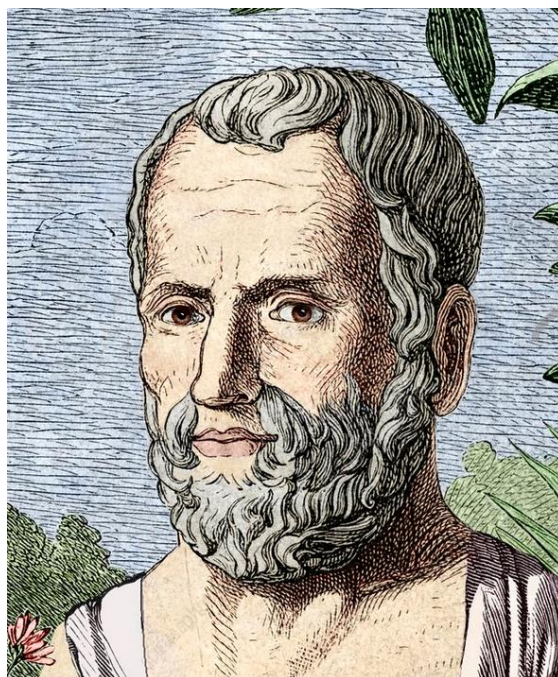
### 2.1.3. Mehanokemija u sintezi organskih molekula i liganada

Anorganski spojevi kao što su slitine i oksidi najviše su istraživani u području mehanokemije. Međutim, sve se više istražuju sinteze organskih spojeva mehanokemijskim putem. Donedavno su se organske sinteze isključivo provodile otapanjem u prikladnom otapalu, što ne samo da je smanjivalo iskorištenje reakcija, već je i produžavalo trajanje sinteza. Danas se uspješno izvode organske reakcije poput oksidacije, redukcije, nukleofulnih adicija, Michaelove adicije te Diels- Alderove reakcije. Ovisno o vrsti reakcije, većina ih je olakšana mehanokemijskim sintezama, dok neke ovise o otapalu zbog prijenosa protona [6].

### 2.1.4. Povijest mehanokemije

Koncept korištenja mehaničke energije kako bi došlo do reakcije postoji već tisućama godina. Ljudi su bili upoznati s mehanokemijom još od davnina, a da nisu ni sami bili svjesni toga, od samog paljenja vatre pomoću trenja drveta o drvo do udaranja željeza kremenom kako bi se dobilo oružje. S druge strane, ljudi su bili svjesni toga da se samljeveno grožđe fermentacijom pretvara u vino, dok suho grožđe stajanjem ne prolazi kroz jednake kemijske procese. Zbog takvih opažanja smatralo se kako se kemijski procesi mogu odvijati samo uz pomoć tekućine te je zbog toga poznata izreka filozofa Aristotela „No Coopora nisi Fluida“ što bi značilo „ni jedna se reakcija ne odvija bez prisutnosti otapala“ zbog čega je razvoj kemije otišao u drugačijem smjeru. Pojam se prvi puta pojavio u literaturi u četvrtom stoljeću pr. Kr., kada je grčki filozof, Aristotelov učenik, Teofrast (Slika 1) opisao mljevenje rumenice, minerala živina sulfida, s octenom kiselinom u brakrenoj posudi [7]. Iako je prema modernoj klasifikaciji ovaj proces mehanokemija, Grci nisu bili svjesni njenog prakticanja. Mljevenje rumenice prikazano je jednadžbom (1):





Slika 1. *Theophrastus, Aristotelov učenik [21].*

Velika primjerna mehanokemije bila je pri obradi trava, začina, farmaceutskih proizvoda te je korišten ručni proces mljevenja. Također, tarionik i tučak su se učestalo koristili kao standardni instrumenti u laboratoriju alkemičara i ranih kemičara.

U idućih 2000 godina nije bilo nikakve dokumentacije sve do M. Faradaya. U novinama objavljenim 1820. godine, opisao je redukciju srebrova klorida mljevenjem s cinkom, kositrom, željezom i bakrom u tarioniku s tučkom. Svoje reakcije nazivao je „suhim načinom“ dobivanja produkata te se često koristio tim nazivom zbog čega se pretpostavljalo da se tada svjesno znalo za mehanokemijske reakcije, unatoč malobrojnim zapisima u literaturi [8].

Johnston i Adam su objavili sličnu procjenu 1913. godine, gdje su spomenuli kako će mljevenje dvaju krutina dovesti do kemijske reakcije. Međutim, nisu naveli nikakve primjere ni reference što je upućivalo da je to samo opće znanje, slabo dokumentirano.

Nadalje, prva opsežna istraživanja potiču od W. Springa krajem 19. i početkom 20. stoljeća. Spring je istraživao reakcije pojedinih tvari prilikom prešanja. Opisao je razne primjere tvari koje je uspio dobiti mehanokemijski, a jedna od reakcija je reakcija barijeva sulfata s natrijevim karbonatom gdje se dobio barijev karbonat i natrijev sulfat.

Smatra se kako je za najveći doprinos mehanokemiji zaslužan F. W. Ostwald koji je sistematizirao kemijske discipline na osnovi vrste energije te je mehanokemiju uvrstio uz termokemiju, elektrokemiju te fotokemiju. Mehanokemija je i dalje bila slabo korištena metoda zbog toga što se tijekom reakcija topljivih reaktanata koristila sinteza potpomognuta otapalima, a mehanokemija se ograničila samo na reakcije netopljivih reaktanata.

Zanimljivo je spomenuti kako se napredak mehanokemije tijekom Drugog svjetskog rata značajno usporio, iako su se istraživale mehanokemijske metode u smislu mljevenja eksploziva.

Danas se istraživanja sve više proširuju kako eksperimentalno, tako i matematički. Uz to, računalno se pokušavaju proširiti teorijske zakonitosti mehanokemije. Sve je veći broj mehanokemijski dobivenih vrsta spojeva kako bi se na ekološki prihvatljiv način, uz veliku efektivnost, pokušalo dobiti željene produkte [5].

#### 2.1.5. Planetarni kuglični mlin

Zajedno uz mlin za trešenje, miješanje te vibracijski mlin, planetarni kuglični mlin (Slika 2) je primjer visokoenergijskog mlina. Visokoenergijsko mljevenje koristi se kod mehaničkog pravljenja legura, mehaničke aktivacije te mehanokemije i razlikuje se od niskoenergijskih konvencionalnih kugličnih mlinova i bubanj-mlinova. Kuglični mlinovi usitnjavaju krute materijale mljevenjem u čeličnoj ili keramičkoj posudi napunjenoj materijalom uz pomoć čeličnih ili keramičkih kuglica [9]. Zbog toga što uvjeti mljevenja jako utječu na svojstva mljevenog praha, trebaju se kontrolirati kuglice za mljevenje, posude za mljevenje, geometrija mlina te brzina rotacije kako bi se dobio produkt željenih karakteristika. Važno je razumjeti varijable procesa mljevenja i karakteristika konačnog produkta. Postoje razni matematički modeli koji pokušavaju odrediti uvjete reakcija, odnosno određivanje utjecaja brzine te gibanja kuglica na konačni produkt.

Planetarni kuglični mlin dobio je naziv zbog svoje kretnje. Posude za mljevenje okreću se oko svoje osi ( $X_2$ -rotacija) određenom rotacijskom brzinom  $W_v$  što je zapravo kutna brzina okretanja posude te se kao planetarni sustav okreće na disku koji se također okreće oko svoje osi ( $X_1$ -revolucija). Uz to, postoji još i kutna brzina okretanja diska  $W_p$  da bi se povećao učinak sudaranja kuglica u posudama (Slika 3). Kao rezultat toga, u sustavu osim gravitacijske sile postoje i centrifugalna te Coriolisova sila koja povećava kinetičku energiju i na do 100 puta veću vrijednost u odnosu na gravitacijsku.

Različitim uvjetima mijenjaju se i faze produkata; tako pri jednim uvjetima tvar može nastati u amorfnoj fazi, dok pri drugačijim uvjetima može nastati kristalna faza spoja. Upravo zbog toga potrebno je opisati brzinu, kinetičku energiju u posudi te frekvenciju sudara da bi se izračunao prijenos energije na prah tijekom reakcije mljevenja te konstruirala mapa mljevenja, tj. *eng.* = *milling map*.

Postoji više varijabli koje utječu na proces mljevenja, a to su:

- kuglice: gustoća, broj, promjer
- posuda za mljevenje: promjer, visina, masa praškastog uzorka
- geometrija mlina: udaljenost između rotacijskih osi  $R_p$  (na slici  $X_1$  i  $X_2$ )
- rotacijska kutna brzina  $W_v$  i revolucijska kutna brzina  $W_p$
- vrijeme mljevenja
- frekvencija mljevenja (ili intenzitet –  $f$ )
- atmosfera pri kojoj se mljevenje odvija
- dodatak agensa za kontrolu procesa mljevenja
- temperatura

Zbog svih različitih varijabli teško je dobiti točan matematički model koji će odrediti precizne uvjete mljevenja. Cilj uspostavljanja matematičkog modela je zapravo da bi se uspostavila veza između svih parametara koji utječu na mljevenje te energije mljevenja [10].

Konačan model prema kojem je moguće konstruirati mapu za mljevenje predstavili su Burgio i sur. [11] deriviranjem kinematičke jednadžbe, dok su Rojac i sur. [12] prema tom istom modelu konstruirali mapu za mehanokemijsku sintezu složenijih metalnih oksida.

Jednadžba za izračun energije sudara kuglica:

$$\Delta E_b = \frac{1}{2} \left( \rho_b \frac{\pi d_b^3}{6} \right) W_p^2 \left( \left( \frac{W_v}{W_p} \right)^2 \left( \frac{D_v - d_b}{2} \right)^2 \left( 1 - 2 \frac{W_v}{W_p} \right) - 2R_p \left( \frac{W_v}{W_p} \right) \left( \frac{D_v - d_b}{2} \right) - \left( \frac{W_v}{W_p} \right)^2 \left( \frac{D_v - d_b}{2} \right)^2 \right)$$

gdje je:

- $\pi = 3,14$
- $\rho_b \rightarrow$  gustoća kuglica (nehrđajuće čelične kuglice iz uputstva 7,7 g/cm<sup>3</sup>)
- $d_b \rightarrow$  promjer kuglica (naše su 5 mm)
- $W_v \rightarrow$  kutna brzina posuda (za to nam treba podatak iz manuala  $i_{\text{relative}} = 1:-2$  što je transmission ratio planetary disk/grinding bowl)

- $W_p \rightarrow$  kutna brzina diska (ono što namještamo u rpm =  $2\pi/60$  rad/s)
- $D_v \rightarrow$  promjer posude (potrebno naći promjer 20 mL posude)
- $R_p \rightarrow$  promjer rotirajućeg diska (iz manuala iznosi 140 mm)

Energija se izražava u J/sudaru stoga se vrijednosti uvrstavaju u kg i m.

Kako bi se izračunala frekvencija sudara koristi se jednačba:

$$v_t = N_b K (W_p - W_v)$$

gdje je  $K$  konstanta koja ovisi o promjeru kuglica.

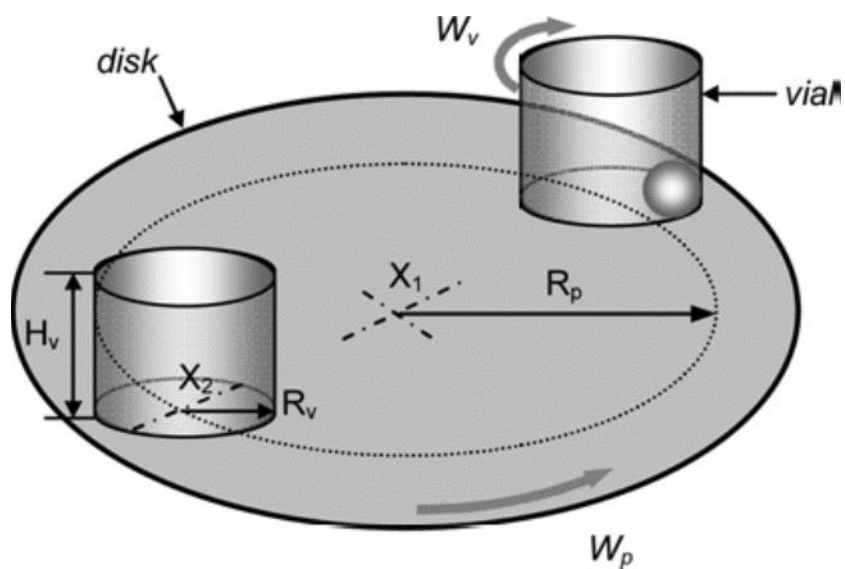
Konačno, za računanje ukupne energije ( $E_{cum}$ ) koja je oslobođena u sustavu koristi se jednačba:

$$E_{cum} = \frac{\Delta E_b^* v_t t}{m_p}$$

gdje se vrijeme mljevenja računa u sekundama, a masa praha u kg.



Slika 2. Planetarni kuglični mlin.

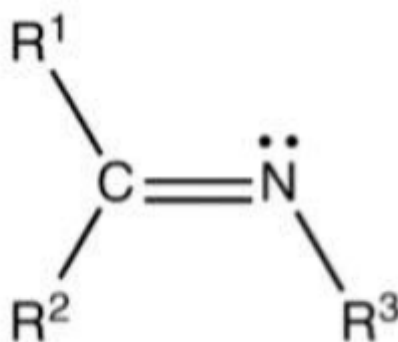


Slika 3. Shematski prikaz kretnje diska i posuda planetarnog kugličnog mlina [10].



## 2.2. Schiffove baze

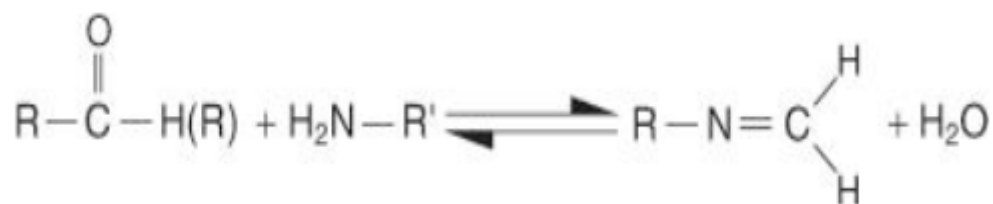
Schiffove baze (Slika 4) su spojevi, imini, koji nastaju kondenzacijskom reakcijom primarnih amina s aldehidima ili ketonima. U svojoj strukturi imaju dvostruku vezu C=N te im je opća formula  $RR'C=NR''$ , gdje R, R' i R'' mogu biti različito supstituirani alkili, cikloalkili, arili ili heterociklički spojevi. Godine 1864. njemački kemičar Hugo Schiff objavio je prvi rad o sintezi imina pa se u njegovu čast nazivaju i Schiffovim bazama. Ukoliko je aldehid polazni spoj za nastajanje Schiffovih baza, tada će R ili R' biti atom vodika [13].



Slika 4. Opća struktura Schiffove baze.

( $R^1 = H, \text{ alkil, aril}$ ,  $R^2$  i  $R^3 = \text{ alkil, aril}$ )

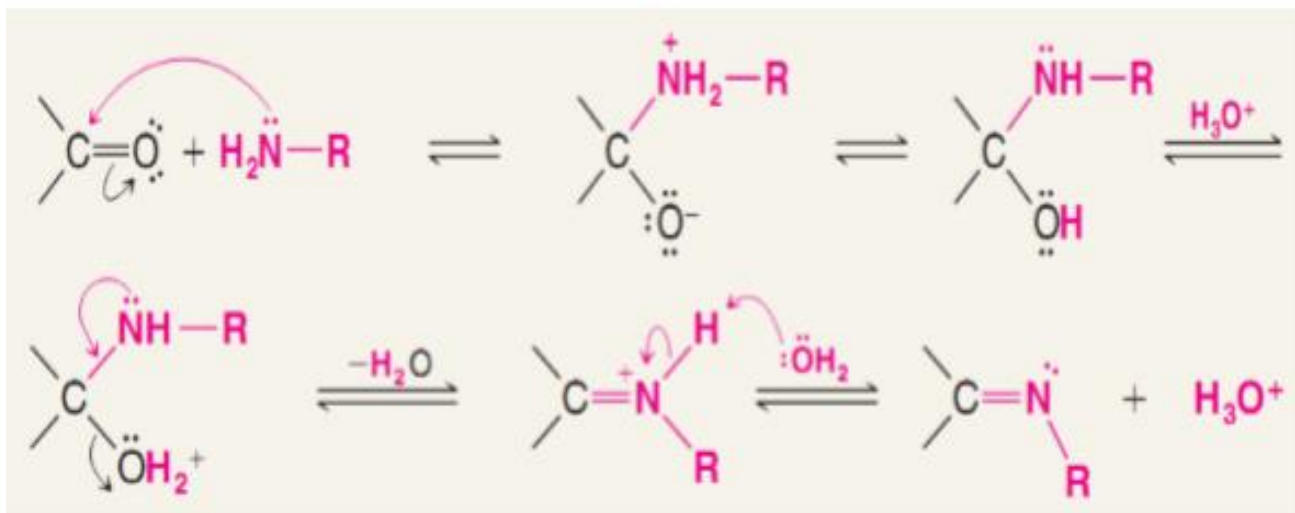
Uz to što su Schiffove baze jednostavne za pripremu (Slika 5), pogodne su i kao ligandi upravo zbog svojih sposobnosti kompleksiranja prijelaznih metala. Kao ligandi mogu biti monodentatni, bidentatni, tridentatni, pentadentatni, heksadentatni i heptadentatni ligandi, ovisno o broju doniranih elektronskih parova metalnom ionu. Nadalje, kao metalni atom najčešće se koriste nikal, bakar, kobalt, kadmij, mangan, cink i olovo. Schiffove baze su dobri ligandi jer je moguće mijenjati položaj donornih atoma. Ukoliko Schiffova baza, uz dušikov atom imino skupine, ima dodatnu donornu skupinu koja je prikladno smještena, nastaje stabilan kompleks.



Slika 5. Reakcija sinteze primarnog amina sa karbonilnim spojevima i nastajanje imina.

### 2.2.1. Mehanizam sinteze Schiffovih baza

Reakcija nastajanja Schiffovih baza je nukleofilna adicija na karbonilnu skupinu (Slika 6). Reakcija je katalizirana razrijeđenom kiselinom. Prvi korak mehanizma je nukleofilni napad dušika primarnog amina na karbonilni ugljik aldehida ili ketona. Nakon što nastane nestabilni dipolarni međuprodukt, alkoksidni ion, dolazi do prijenosa protona čime će nastati aminoalkohol. Brzina reakcije je najveća kada je područje pH između 3 i 5. U drugom koraku dolazi do protoniranja aminoalkohola te nastaje dvostruka C=N veza uz gubitak vode. Ovaj korak određuje brzinu reakcije jer je gubitak vode eliminacijska reakcija koja je katalizirana kiselinom stoga smanjuje kiselost i uz to brzinu dehidratacije. Naime, i u jako kiselom mediju, brzina reakcije će se svejedno smanjiti. Ukoliko se poveća kiselost, amino- skupina primarnog amina se protonira te gubi svoju nukleofilnost. Međutim, ako se smanji kiselost, hidroksilna skupina karbinolaminskog intermedijera ne može protonirati te neće doći do eliminacije vode. Nakon toga iminijev ion se deprotonira izlaznom skupinom pri čemu nastaje Schiffova baza [14].



Slika 6. Nukleofilna adicija na karbonilnu skupinu [22].

#### 2.2.2. Značaj i primjena Schiffovih baza

Primjena Schiffovih baza kao liganada značajna je u mnogim biološkim i kemijskim reakcijama. Zanimljiva je i uporaba Schiffovih baza u analitičkoj kemiji kako bi se detektirali i određivali amino i karbonilni spojevi u kojima se koriste reakcije gdje nastaju obojene, fluorescentne ili netopljive Schiffove baze. Nadalje, koriste se kao nosioci kationa u potenciometrijskim sensorima upravo zbog njihove selektivnosti, senzibiliteta te afiniteta za specifične metale.

Osim toga mogu služiti i kao efektivan inhibitor korozije jer imaju sposobnost spontano formirati sloj na površini koji štiti od korozije. Također, baze salicaldehida mogu djelovati kao regulatori rasta biljaka zbog utjecaja na hormon rasta. Imini imaju i antibakterijsko djelovanje na određene bakterije koje postaju manje aktivne nego uz prisutnost lijeka, stoga se mogu upotrebljavati i u medicinske svrhe [15].

### 2.2.3. Metalni kompleksi sa Schiffovim bazama

Schiffove baze kao ligandi u kompleksnim spojevima ovise o broju svojih atoma kojima su vezani na središnji atom te mogu biti monodentatni, bidentatni, tridentatni ili polidentatni (pentadentatni, heksadentatni ili heptadentatni). Monodentatne Schiffove baze ne mogu stvarati postojeće komplekse koordiniranjem imino dušikovog atoma na metalni ion jer veza C=N nije dovoljno jaka. Međutim, i dalje se sintetiziraju kako bi se uspoređivali s polidentatnim ligandima.

Bidentatni ligandi se najčešće koriste za sintezu metalnih kompleksa. Osim što imaju imino skupinu, posjeduju dodatnu funkcionalnu skupinu koja može sudjelovati u koordinaciji te stabilizirati kompleks. Postoje *N, N* - i *N, O* - donorni setovi atoma, ovisno o tome sadržava li ta funkcionalna skupina kisikov ili dušikov atom. Razlika je u tome što se Schiffove baze koje imaju dva dušikova atoma stabiliziraju nastajanjem metal- dušik veze pa stvaraju mono- i bis-kelatne komplekse. S druge strane, kod Schiffovih baza koje imaju *N, O* donorni set atoma, kisik se najčešće veže kao hidroksilna grupa te se ligandi ponašaju kao bidentatni, iako atom kisika iz hidroksilne grupe može povezati dva metalna atoma što rezultira nastajanjem binuklearnih kompleksa.

Tridentatne Schiffove baze priređuju se dodavanjem još jednog donornog atoma bidentatnom ligandu te su važni u mnogim biološkim reakcijama jer mogu poslužiti kao intermedijeri. Nadalje, tetradentatne Schiffove baze s metalnim atomom većinom su planarne koordinacije te su najviše proučavane one s *N, N, O, O* donornim setovima. Polidentatne Schiffove baze nazivaju se i multidentatnim te nisu karakterizirane u slobodnom, nevezanom stanju. Imaju više od 4 donorna atoma te mogu biti pentadentatni, heksadentatni ili heptadentatni [16][17].

### 3. EKSPERIMENTALNE METODE ISTRAŽIVANJA

#### 3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je tehnika kojom se masa nekog uzorka prati u odnosu na temperaturu i/ili vrijeme te se prati u kontroliranoj atmosferi jer tlak i sastav atmosfere mogu utjecati na točnost podataka. TGA ima široku primjenu te se može koristiti za karakterizaciju i identifikaciju uzorka, određivanje organskog otapala u uzorku, određivanje anorganskog udjela u uzorku, kinetiku razgradnje itd. Prilikom analize prvobitno treba odrediti temperaturu karakterističnu za uzorak.

Uređaj sadrži preciznu vagu koja mjeri masu od početka te je spojena sa posudicom za uzorak koja se nalazi unutar peći te omogućava precizno zagrijavanje/hlađenje uzorka. Vaga i peć su povezane s računalom i odgovarajućim programom za prikupljanje te analizu uzorka. Veličina uzorka trebala bi biti između 2 mg i 50 mg te treba pokrivati dno posudice. Važno je da se posudica ne prepuni uzorkom jer može doći do istjecanja uzorka tijekom analize. Izotermičkom gravimetrijom prati se promjena mase uzorka u vremenu pri konstantnoj temperaturi. Međutim, ako se prati promjena mase kod koje se uzorak zagrijava uz konstantnu brzinu promjene temperature, takav način nazivamo dinamičkom termogravimetrijom. Sama promjena mase prikazana je kao postotni udio od početne mase uzorka.

Vrsta posudice ovisi o vrsti uzorka. Bitno je da uzorak ne reagira s materijalom od kojeg je izrađena posudica te je potrebno paziti da ne dođe do onečišćenja posudice prilikom stavljanja uzorka. Ukoliko se zagrijavanje radi na visokim temperaturama, koristi se posudica drugačijeg materijala s obzirom na zagrijavanje pri nižim temperaturama.

Tablica 1. Vrste najčešće korištenih posudica za termičku analizu i maksimalne temperature ( $T_{\text{maks}}$ ).

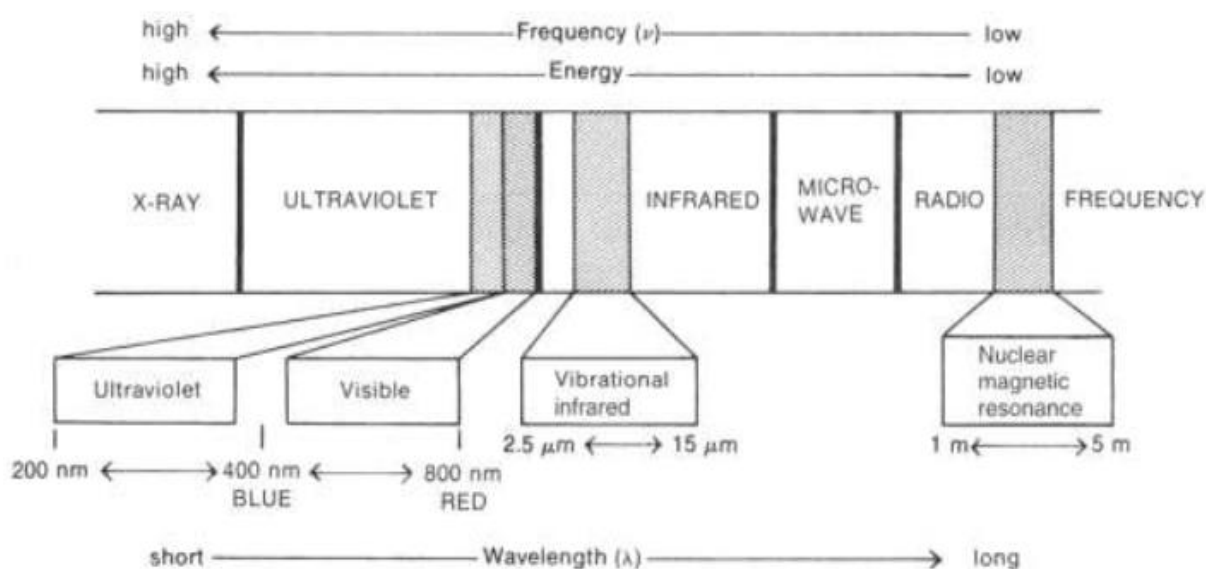
MATERIJAL POSUDICE	$T_{\text{maks}} / ^\circ\text{C}$
staklo	500
aluminij, Al	640
zlato, Au	750
platina, Pt	1600
aluminijev(III) oksid, $\text{Al}_2\text{O}_3$	2000
bakar, Cu	750

Također, plinovi koji se koriste tijekom analize ovise o vrsti uzorka. Mogu se koristiti inertni ili reaktivni plinovi. Kako bi se onemogućila reakcija ispitivane tvari s kisikom, koristi se inertni plin. Inertni plinovi koji se najčešće koriste su dušik i helij jer osiguravaju visoku stabilnost i nereaktivnost. Ukoliko se želi koristiti reaktivna atmosfera, propušta se kisik, zrak, vodik, ugljikov dioksid te amonijak.

Podatci se dobivaju u obliku termogravimetrijske krivulje (TG krivulja). Raspad uzorka se može dogoditi u jednom ili više stupnjeva. Analizom krivulje računa se promjena mase te masenog udjela uzorka na određenoj temperaturi [18].

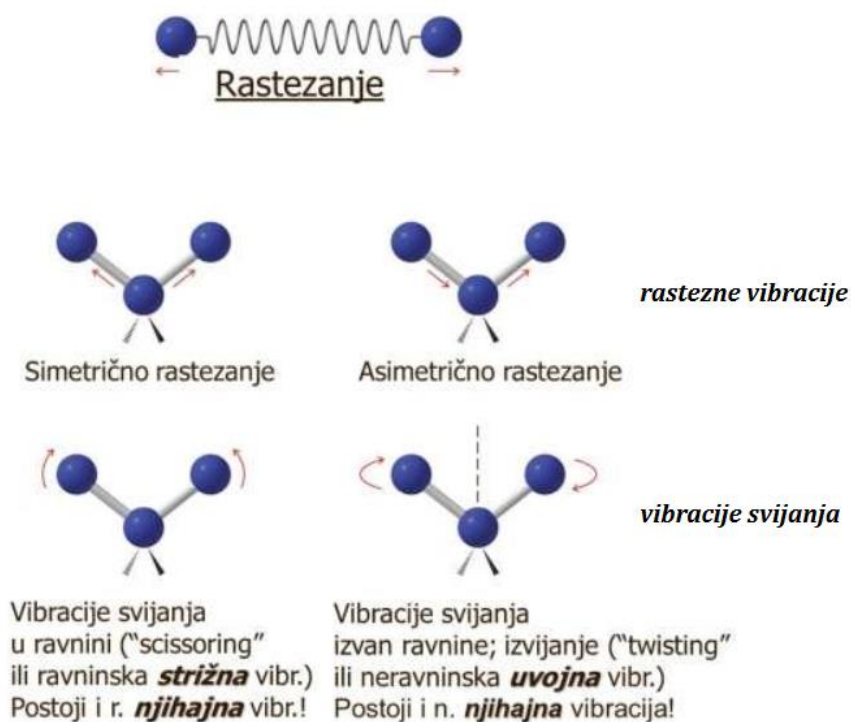
### 3.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija omogućuje detekciju, identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Danas je relativno lagano otkriti strukturu molekule zahvaljujući velikom razvoju metoda te instrumenata koji koriste zračenja različitih valnih duljina. Infracrveno zračenje je elektromagnetsko zračenje u rasponu valnih duljina od od 0,7  $\mu\text{m}$  do 500  $\mu\text{m}$  (Slika 7).



Slika 7. Spektar elektromagnetskog zračenja [23].

IR spektroskopija je jedna od najvažnijih metoda kojom se mogu identificirati čisti organski, čak i anorganski spojevi. Upravo zbog toga što sve molekule apsorbiraju IR zračenje osim  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  te  $\text{Cl}_2$ . IR spektar je zapravo snimka apsorbiranog svjetla kao funkcije valne duljine. Dolazi do apsorpcije svjetla čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli. Vibracija je gibanje pri kojem se svi atomi gibaju istovremenu te u fazi zbog čega dolazi do promjene relativnih položaja atoma u molekuli. Sve molekule vibriraju na različite načine, ali uvijek u jednakim kvantiziranim energetske razinama te njihov broj ovisi o geometriji molekule. Neki od faktora koji utječu na apsorpcijski položaj su jačina veze (jednostruke, dvostruke), masa atoma, vrste vibracije. Postoje dva različita načina vibracije (Slika 8) molekule, a to su istežanje veza te vibracije savijanja kutova veza. Razlika među njima je to što vibracije istežanja mogu biti simetrične i asimetrične, dok vibracije savijanja kutova u ravnini (strižna vibracija, njihanje) i izvan nje (mahanje, uvojna vibracija).



Slika 8. Vrste vibracija [19].

IR spektar prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u unaprijed definiranim područjima valnih duljina. Na apscisi se nalazi valni broj ( $\text{cm}^{-1}$ ), a na ordinati apsorbancija.

Najvažnije područje je zapravo od  $500\text{--}15000\text{ cm}^{-1}$  te ga nazivamo otiskom prsta (eng. *fingerprint region*). Pomoću njega se uspoređuju dvije molekule te sa sigurnošću može reći radi li se o identičnim molekulama.

Sama priprema uzorka ovisi o agregatnom stanju uzorka. Kod krutih se uzoraka spektar prvo snima pomoću KBr pastile gdje se dobiva pozadina. KBr pastila se dalje miješa s uzorkom te se analizira dobivena smjesa [19].



### 3.3. CHN analiza

Elementna analiza ugljika, vodika i dušika je naziv za skup metoda za kvantitativno određivanje kemijskog sastava, tj. za određivanje udjela pojedinih elemenata u organskom spoju. Analiza se koristi još od 1840. godine kada su ju otkrili znanstvenici J. von Liebig te J.-B. Dumas, a F. Pregl ju je prilagodio za vrlo male količine. CHN analiza započinje spaljivanjem uzorka te prevođenjem u jednostavnije, molekule, odnosno elemente. U CHN analizatoru (Slika 9) prvo se ispituju udjeli ugljika, vodika i dušika. Dolazi do izgaranja ugljika i vodika u cijevi, dok se plinoviti produkti kao što su ugljični dioksid i vodena para vežu za kalcijev klorid ili bezvodni magnezijev perklorat. Nadalje, vaganjem se određuje porast mase ugljika i vodika. Međutim, dušik se prevodi u amonijak te se tritracijski određuje kiselinom [20].



Slika 9. *Perkin Elmer, CHNS/O analizator 2400.*

## 4. EKSPERIMENTALNI DIO

### 4.1. Klasična sinteza spojeva

Spojevi sintetizirani klasičnim putem [24] korišteni su za usporedbu sa spojevima sintetiziranim mehanokemijskim putem.

U svim sintezama korišteni su jednaki organski spojevi te su se mijenjale metalne soli, u istim omjerima.

Metalna sol,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol) : 2-OH-1-naftaldehid (2 mmol) : o-fenilendiamin (1 mmol)

Korištene su još soli niklov(II) nitrat heksahidrat i niklov(II) sulfat heptahidrat te bakrov(II) klorid dihidrat.

U svim sintezama reaktanti su se otapali u apsolutnom etanolu, trietilaminu te su refluksirani nekoliko sati.

### 4.2. Mehanokemijske sinteze s metalnim solima

U Tablici 2. prikazane su sve sinteze s metalnim solima.

Tablica 2. Prikaz svih sinteza s metalnim solima.

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
150 okretaja, 1 h	150 okretaja, 1 h	150 okretaja, 1 h	150 okretaja, 1 h
150 okretaja, 2 h	150 okretaja, 2 h	-	-
-	-	250 okretaja, 1 h	250 okretaja, 1 h

Metalna sol (1mmol) : 2-OH-1-naftaldehidu (2 mmol) : o-fenilendiamina (1 mmol).

Ukupna masa sinteze s niklovim(II) kloridom heksahidratom iznosila je 0,798 g stoga je u posudu s uzorkom stavljeno 16 kuglica od nehrđajućeg čelika. Prva sinteza napravljena je pri 150 okretaja tijekom jednog sata. Nakon pola sata sinteze, napravila se pauza kako bi se ispustili mogući plinovi nastali tijekom reakcije. Druga sinteza, s istim reaktantima, napravljena je pri 250 okretaja tijekom 2 sata kako bi se vidjelo hoće li vrijeme reakcije bitno utjecati na produkt. Svakih pola sata napravljena je pauza zbog ispuštanja plinova.

Ukupna masa sinteze s niklovim(II) sulfatom heptahidratom iznosila je 0,841 g pa se u posudu dodalo 17 kuglica nehrđajućeg čelika. Sinteza se napravila pri 150 okretaja na 1 sat te se također

napravila pauza radi ispuštanja plinova. Druga sinteza napravljena je pri 250 okretaja tijekom 2 sata te je napravljena pauza svakih pola sata kako bi se ispustili mogući plinovi.

Ukupna masa sinteze s niklovim(II) nitratom heksahidratom iznosila je 0,851 g te je dodano 17 kuglica nehrđajućeg čelika. Prva sinteza napravljena je pri 150 okretaja na 1 sat te se napravila pauza nakon pola sata. Nakon sat vremena, zeleni kristalići soli su i dalje bili prisutni u reakcijskoj posudici stoga se sinteza napravila na 1 sat pri 250 okretaja kako bi se ispitaio utjecaj brzine rotacije na produkt. Uzeta je pauza nakon 60 minuta sinteze.

Ukupna masa sinteze s bakrovim(II) kloridom dihidratom iznosila je 0,623 g pa se dodalo 13 kuglica nehrđajućeg čelika. Prva sinteza napravljena je pri 150 okretaja na 1 sat, uz pauzu nakon 30 min, dok je druga sinteza napravljena pri 250 okretaja na 1 sat, uz pauzu nakon 60 min.

#### 4.3. Mehanokemijske sinteze s oksidima

Druge dvije sinteze napravljene su u istim omjerima, ali na drugačiji način. Mehanokemijskim putem, prvo se pokušao dobiti ligand. Pri 150 okretaja tijekom 20 minuta u posudicu stavljeni su 2-OH-1-naftaldehid (2 mmol) : o-fenilendiamin (1 mmol). Nakon 20 minuta reakcije dodani su metalni oksidi.

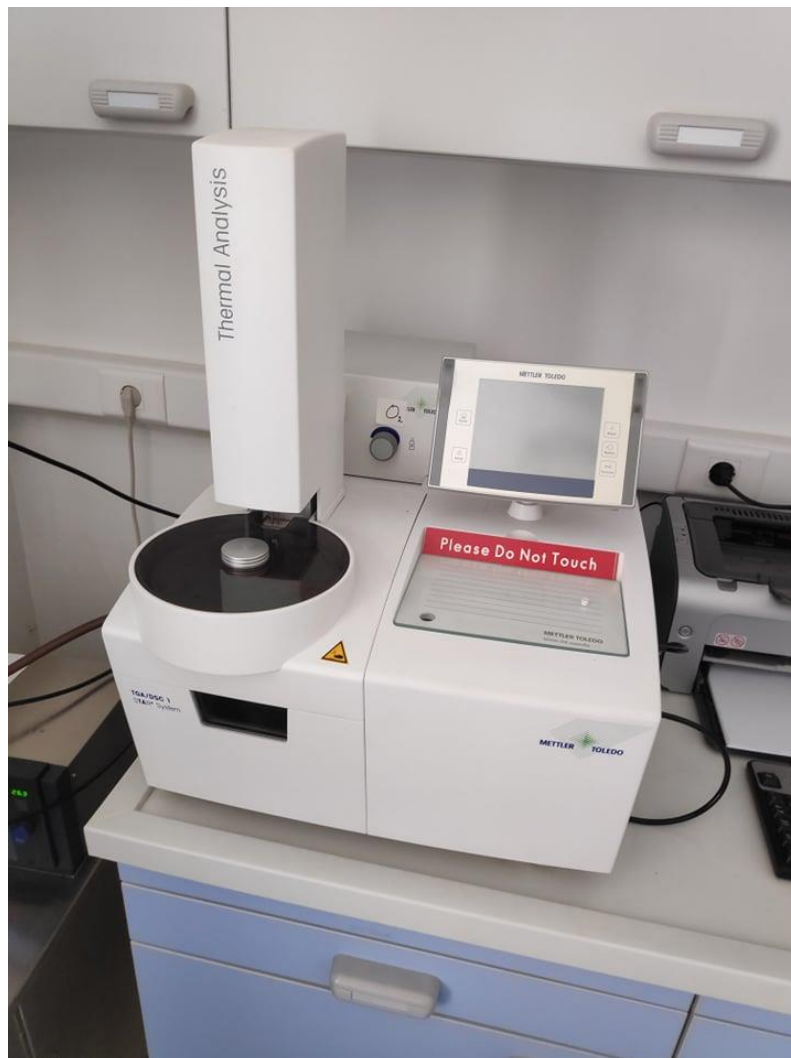
Prvi dodani metalni oksid, niklov(II) oksid, NiO, dodan je smjesi liganda. Ukupna masa sinteze iznosila 0,528 g pa se u posudu dodalo 11 kuglica. Sinteza se dalje nastavila pri 150 okretaja na 2 sata. Pauza je napravljena nakon sat vremena reakcije.

Drugi metalni oksid, bakrov(II) oksid, CuO, dodan je nakon 20 minuta smjesi liganda. Ukupna masa iznosila je 0,662 g pa je dodano 13 kuglica. Sinteza je napravljena pri 150 okretaja na 2 sata uz pauzu nakon sat vremena reakcije.

#### 4.4. Instrumentalne metode i uređaji

##### 4.4.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza svih spojeva (klasične i mehanokemijske sinteze) napravljena je na simultanom TGA-DSC uređaju, TGA/DSC 1 model, Mettler Toledo (Slika 10) na Odjelu za kemiju u Osijeku. Analize su napravljene od 30 °C do 550 °C u struji kisika s brzinom zagrijavanja uzorka od 10 °C/min. Posudice za analizu izrađene su od aluminijske. Dobiveni rezultati obrađeni su upotrebom računalnog programa STARe SW 9.30.



Slika 10. TGA/DSC 1, Mettler Toledo.

#### 4.4.2. Infracrvena spektroskopija

IR spektri dobivenih spojeva snimljeni su u na Odjelu za kemiju u Osijeku, pomoću Shimadzu FT-IR 8400S spektrometra (Slika 11) u valnom području od  $400\text{ cm}^{-1}$  do  $4000\text{ cm}^{-1}$ , DRIFT (eng. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) tehnikom. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je računalni program IR Solution 1.30.



Slika 11. *Shimadzu FT-IR 8400S spektrometar.*

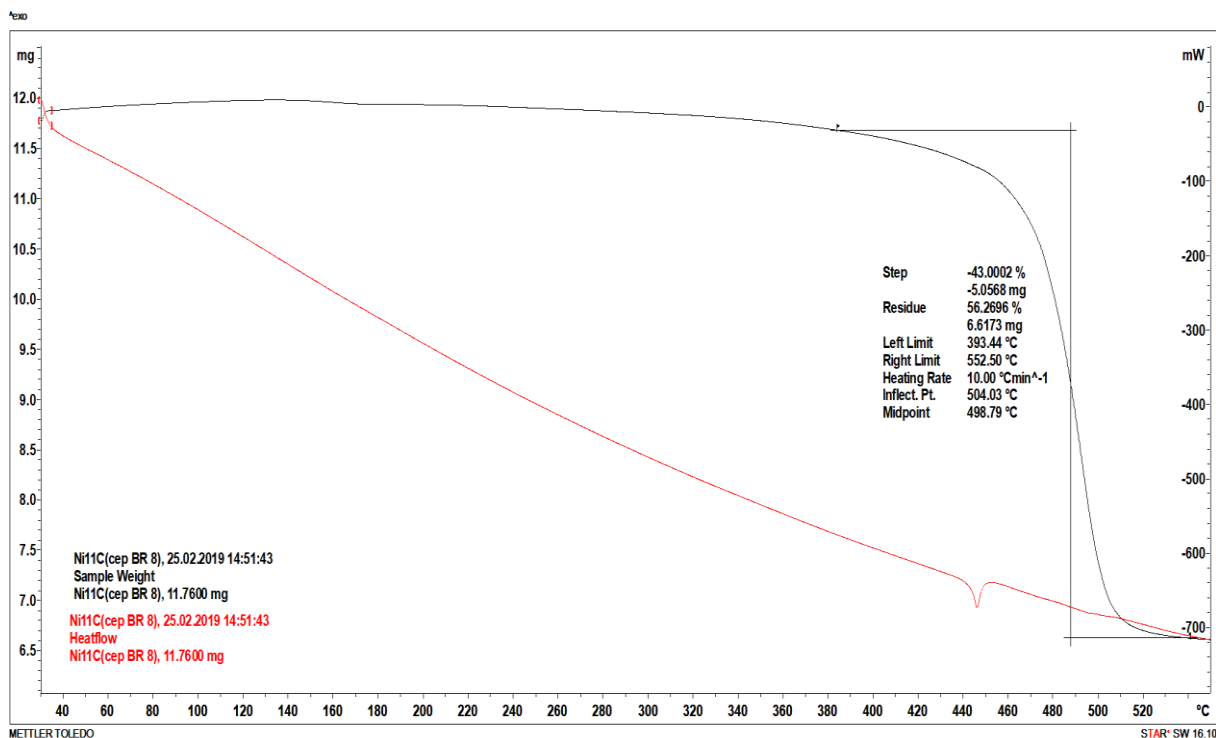
#### 4.4.3. CHN analiza

Elementna analiza spojeva napravljena je pomoću CHNS/O 2400 analizatora, model, Perkin Elmer na Fakultetu agrobiotehničkih znanosti u Osijeku. Analiza se temelji na klasičnoj PreglDumas metodi gdje uzorci izgaraju na čistom kisiku, pri čemu se dobiveni plinovi mjere na automatizirane načine. Sustav se sastoji od četiri glavne zone: zona izgaranja, zone kontrole plina, zona odvajanja i zona detekcije. Pristup izgaranju je statičan i dinamičan, dok kombinacija dva načina izgaranja osigurava potpuno sagorijevanje uzorka.

## 5. Rezultati i rasprava

### 5.1. Termogravimetrijska analiza spojeva

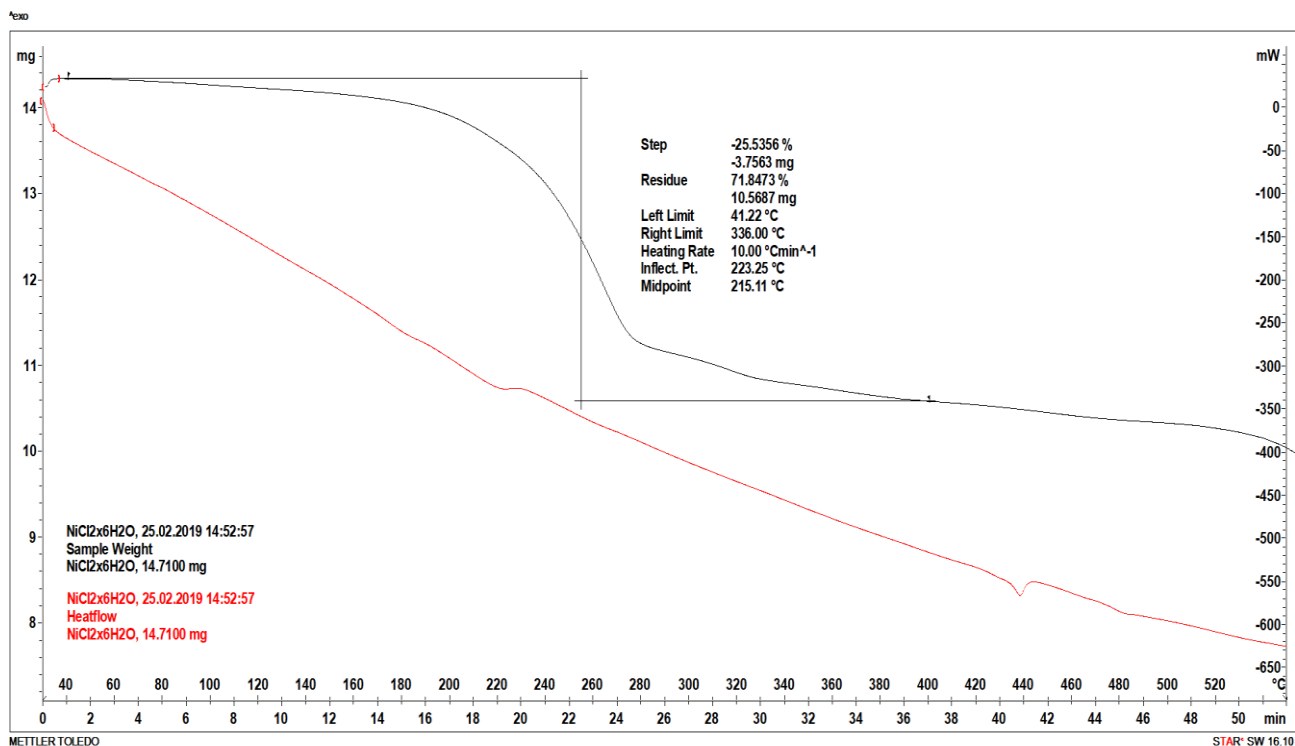
#### 5.1.1. Analiza spoja s prekursorom $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ klasične sinteze



Slika 12. Rezultati TGA analize spoja s prekursorom  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  klasične sinteze.

TGA krivulja (Slika 12) prikazuje termički raspad niklovog kompleksa u jednom koraku. Raspad započinje otprilike oko 390 °C sve do 530 °C kada postaje termički stabilan. U tom jednom koraku sveukupni gubitak masenog udjela iznosi 43 %. S obzirom da spoj sadrži organski ligand i metalni centar krajnji produkt najvjerojatnije odgovara nastanku metalnog oksida.

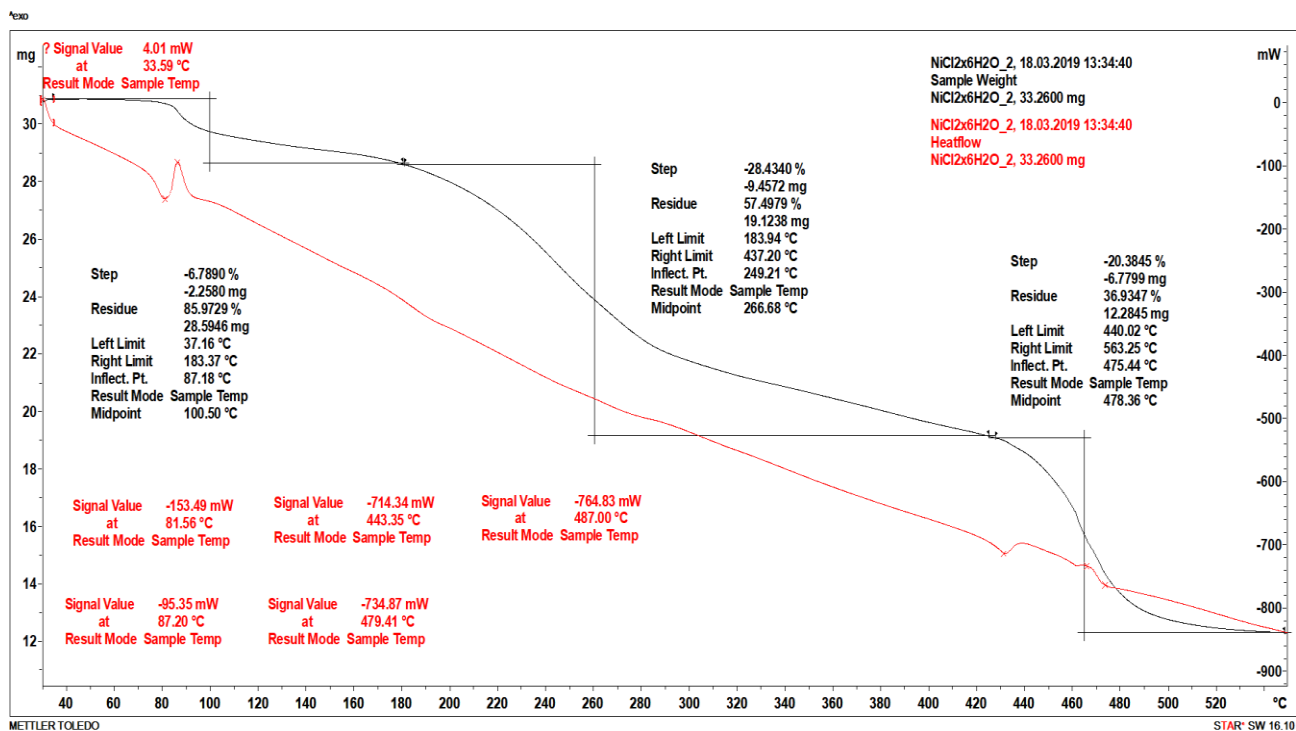
### 5.1.2. Analiza spoja s prekursorom $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{150\_1\text{h}}$



Slika 13. Rezultati TGA analize spoja s prekursorom  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{150\_1\text{h}}$ .

Iz TGA krivulje (Slika 13) može se uočiti kako se nastali spoj dobiven mehanokemijskim putem (pri brzini okretaja  $150 \text{ min}^{-1}$  tijekom jednog sata) termički raspada u jednom koraku. Za razliku od TGA krivulje (Slika 12) klasične sinteze, raspad započinje već pri  $90 \text{ °C}$  što može odgovarati gubitku vode koja se gubi oko  $100 \text{ °C}$ . Raspad završava te uzorak postaje termički stabilan na  $400 \text{ °C}$ , a sveukupni gubitak masenog udjela je  $25,54 \%$ .

### 5.1.3. Analiza spoja s prekursorom $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{150\_2\text{h}}$

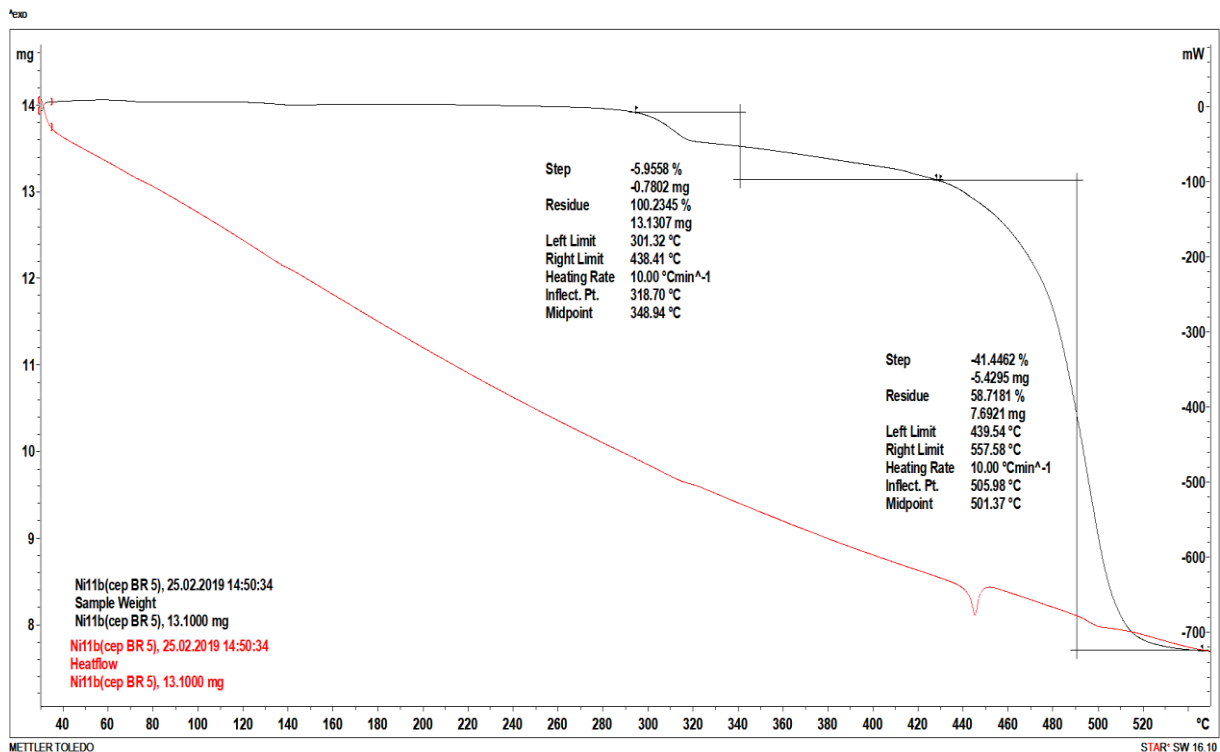


Slika 14. Rezultati TGA analize spoja s prekursorom  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{150\_2\text{h}}$ .

Iz TGA krivulje (Slika 14) može se vidjeti da se termički raspad spoja dobivenog mehanokemijskom sintezom (pri brzini okretaja  $150 \text{ min}^{-1}$  tijekom dva sata) odvija u 3 koraka. Prvi korak započinje pri  $90 \text{ °C}$ , najvjerojatnije gubitak vode te se gubi 6,79 % ukupnog udjela mase. Nakon toga slijedi blagi raspad od  $180 \text{ °C}$  koji se nastavlja sve do  $430 \text{ °C}$ . Gubitak mase iznosi čak 28,43 % , a zatim slijedi nagli raspad od  $420 \text{ °C}$  do  $520 \text{ °C}$  te se gubi 20,38 % te nakon toga spoj postaje termički stabilan te se opet može pretpostaviti da nastaje metalni oksid zbog organskih liganada i metalnog centra.



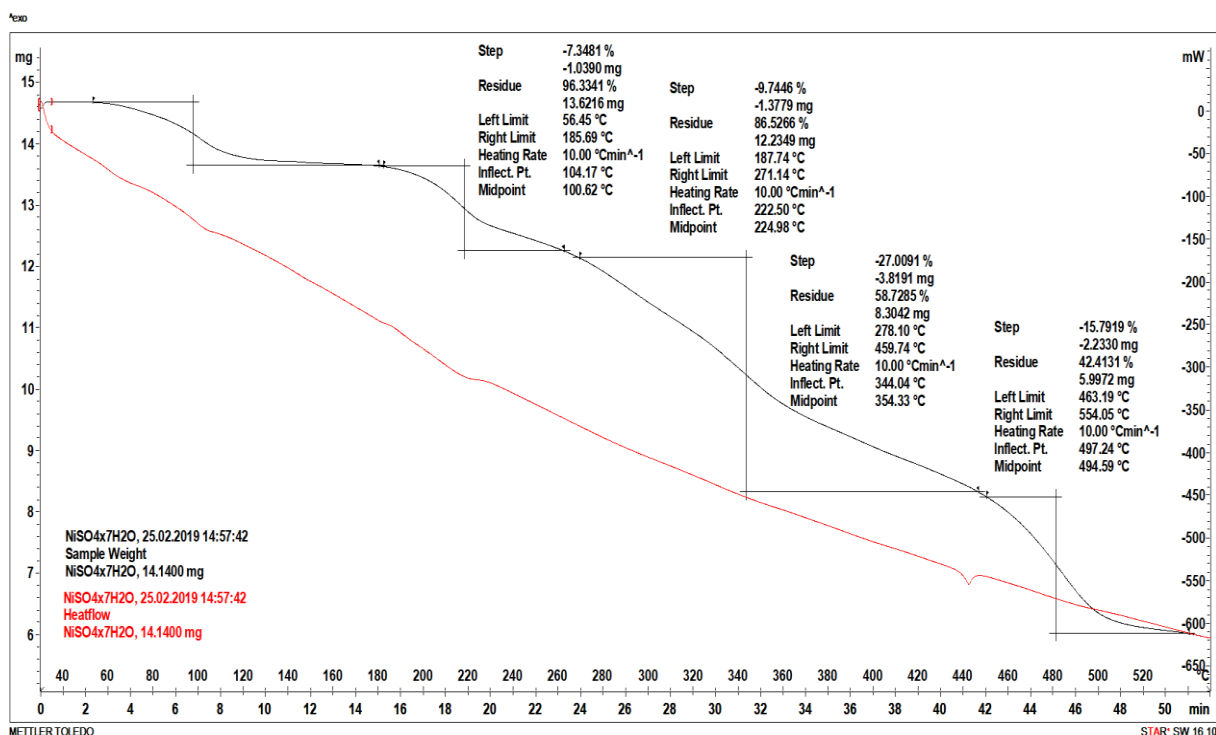
#### 5.1.4. Analiza spoja s prekursorom $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ klasične sinteze



Slika 15. Rezultati TGA analize spoja s prekursorom  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  klasične sinteze.

Iz TGA krivulje (Slika 15) može se vidjeti da se termički raspad događa u 2 koraka. Prvi slabije izraženiji korak započinje tek pri 300 °C i traje do 430 °C gdje se gubi 5,96 % udjela mase. Nakon toga slijedi nagli termički raspad pri 430 °C do 520 °C te dolazi do gubitka masenog udjela od čak 41,45 %, nakon čega nastaje stabilan spoj. Slično kao i kod TGA krivulje (Slika 12) klasične sinteze, ne vidi se gubitak mase na početku kao što je to slučaj kod uzoraka mehanokemijske sinteze.

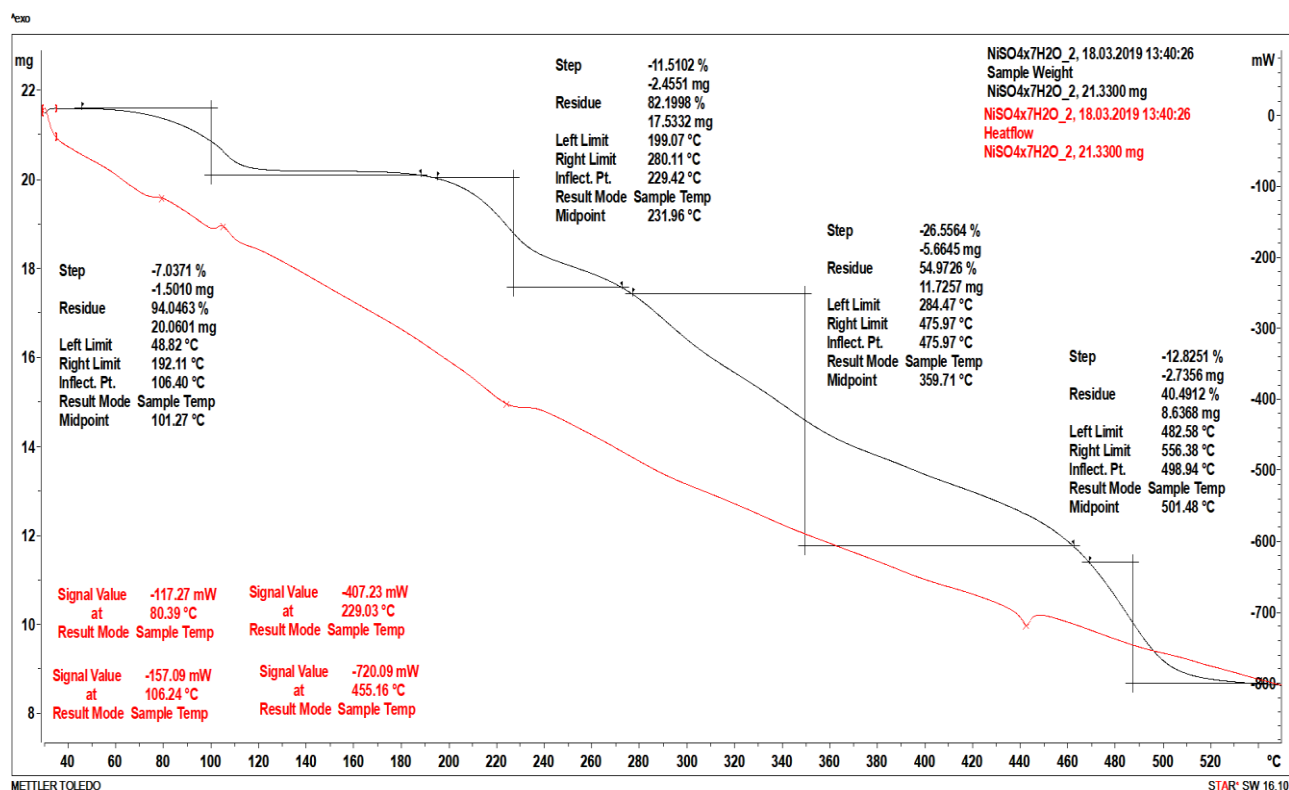
### 5.1.5. Analiza spoja s prekursorom NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O\_150\_1h



Slika 16. Rezultati TGA analize spoja s prekursorom NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O\_150\_1h.

Iz TGA krivulje (Slika 16) vidljiv je termički raspad spoja dobivenog mehanokemijskim putem (pri brzini okretaja 150 min<sup>-1</sup> tijekom jednog sata) čak u 4 koraka. Započinje pri 70 °C što opet možemo uvrstiti gubitku vode. Prvim korakom gubi se samo 7,35 % udjela mase te se drugim gubi oko 9,74 % sve do otprilike 240 °C kada dolazi do značajnijeg gubitka mase od 27 %. Zadnji korak započinje oko 440 °C te sve do 520 °C gubi se 15,79 % te nastaje termički stabilni spoj najvjerojatnije metalnog oksida.

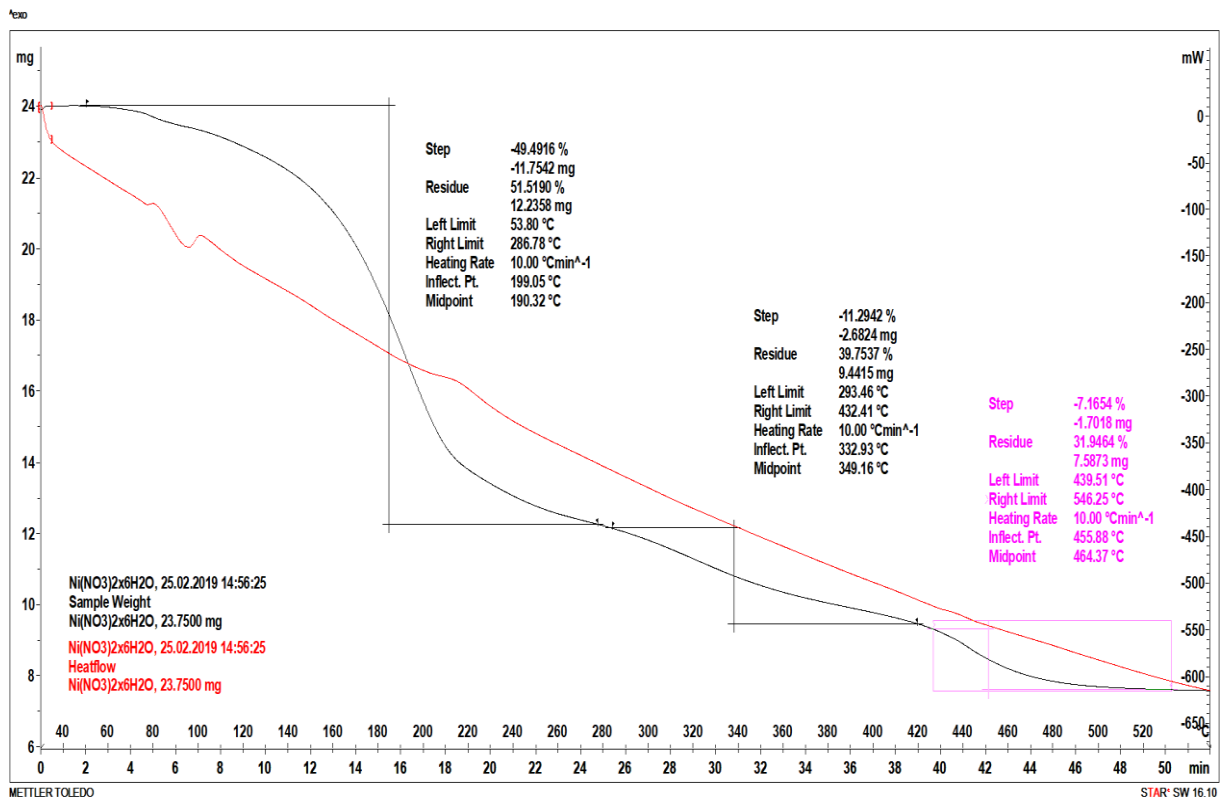
### 5.1.6. Analiza spoja s prekursorom NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O\_150\_2h



Slika 17. Rezultati TGA analize spoja s prekursorom NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O\_150\_2h.

Iz TGA krivulje (Slika 17) mogu se uočiti sličnosti TGA krivulje (Slika 16) sinteze nakon jednog sata. Termički raspad uzorka se također odvija u 4 koraka, započinje gubitkom vode na 70 °C. Drugi korak odgovara gubitku mase od 11,51 % sve do 320 °C gdje se nastavlja treći korak gubitka od 26,56 % do 460 °C. Zadnji korak je i ovdje izraženiji, gubi se 12,83 % udjela mase te opet na 520 °C nastaje termički stabilan kompleks. Obje TGA krivulje mehanokemijske sinteze se uvelike razlikuje od TGA krivulje klasične sinteze.

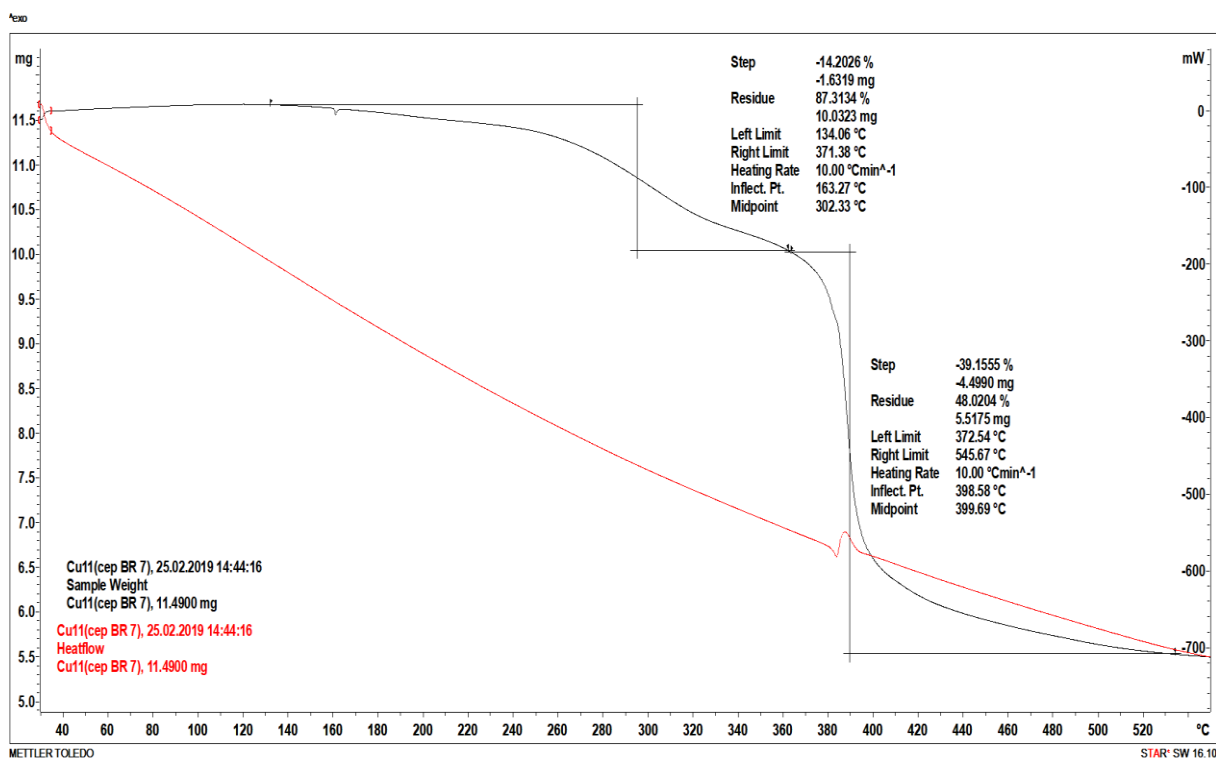
### 5.1.7. Analiza spoja s prekursorom $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{250\_1\text{h}}$



Slika 18. Rezultati TGA analize spoja s prekursorom  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{250\_1\text{h}}$ .

Iz TGA krivulje (Slika 18) vidljiv je termički raspad spoja dobivenog mehanokemijskom sintezom (pri brzini okretaja  $250 \text{ min}^{-1}$  tijekom jednog sata) u 3 koraka. Prvi korak započinje pri  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  gubitkom vode te je izraženiji nego u ostalim krivuljama jer se gubi maseni udio od 49,49 % sve to otprilike  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nakon toga slijede dva slabije izražena koraka. Zadnji korak započinje od  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  te traje sve do  $520 \text{ }^\circ\text{C}$  gdje nastaje termički stabilan spoj te se gubi udio mase od samo 7,16 %. Za razliku od spojeva koji su se dobili mehanokemijski pri 150 okretaja, vidi se razlika u prvom dijelu TGA krivulje. Značajniji se raspad vidi u početku dok se pri kraju krivulje smanjuje, ali i dalje na istoj temperaturi nastaje metalni oksid.

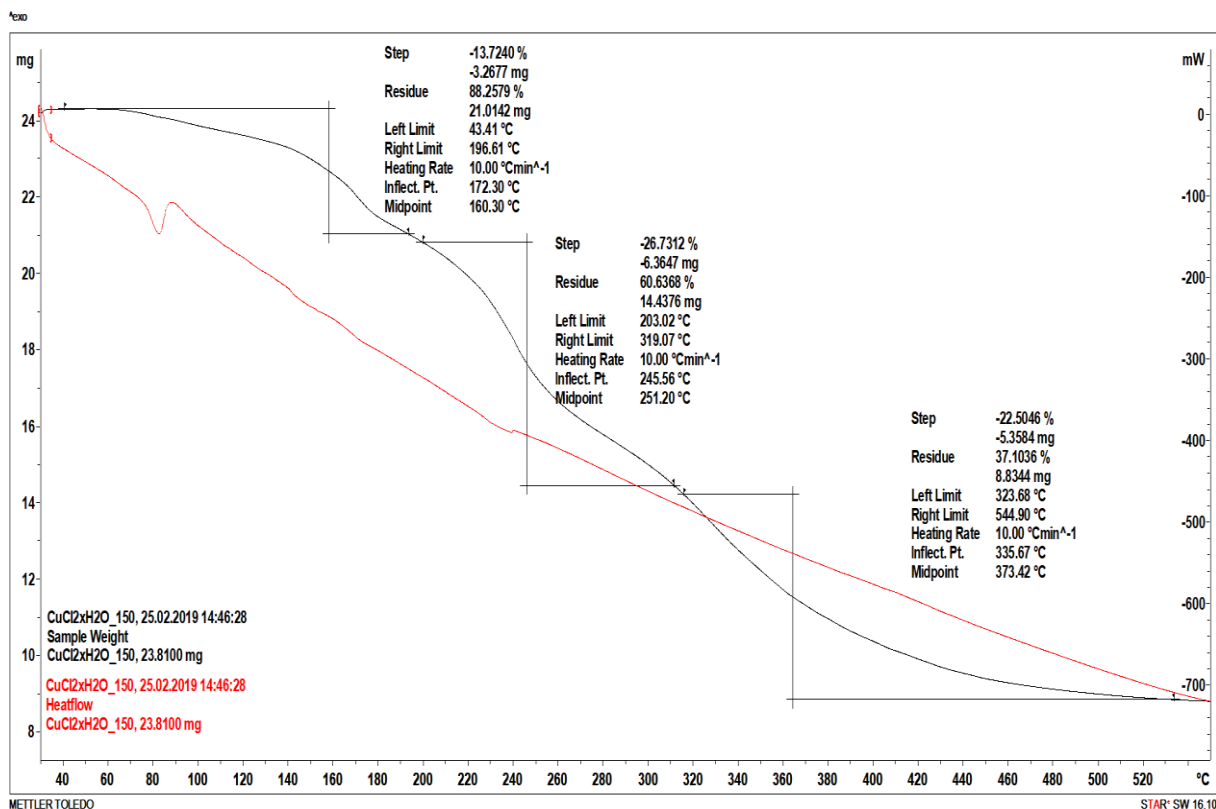
### 5.1.8. Analiza spoja s prekursorom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ klasične sinteze



Slika 19. Rezultati TGA analize spoja s prekursorom  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  klasične sinteze.

Iz TGA krivulje (Slika 19) primjećuje se termički raspad uzorka u 2 koraka. Prvi, slabije izraženiji korak započinje pri 130 °C sve do otprilike 360 °C te se gubi 14,20 % masenog udjela. Drugi korak se znatno izraženiji te od 360 °C do 520 °C gubi se 39,15 % i to u vrlo kratkom vremenu. Za razliku od niklovi soli klasične sinteze, bakrova sol klasične sinteze se započinje ranije termički raspadati te se raspad događa u dva koraka.

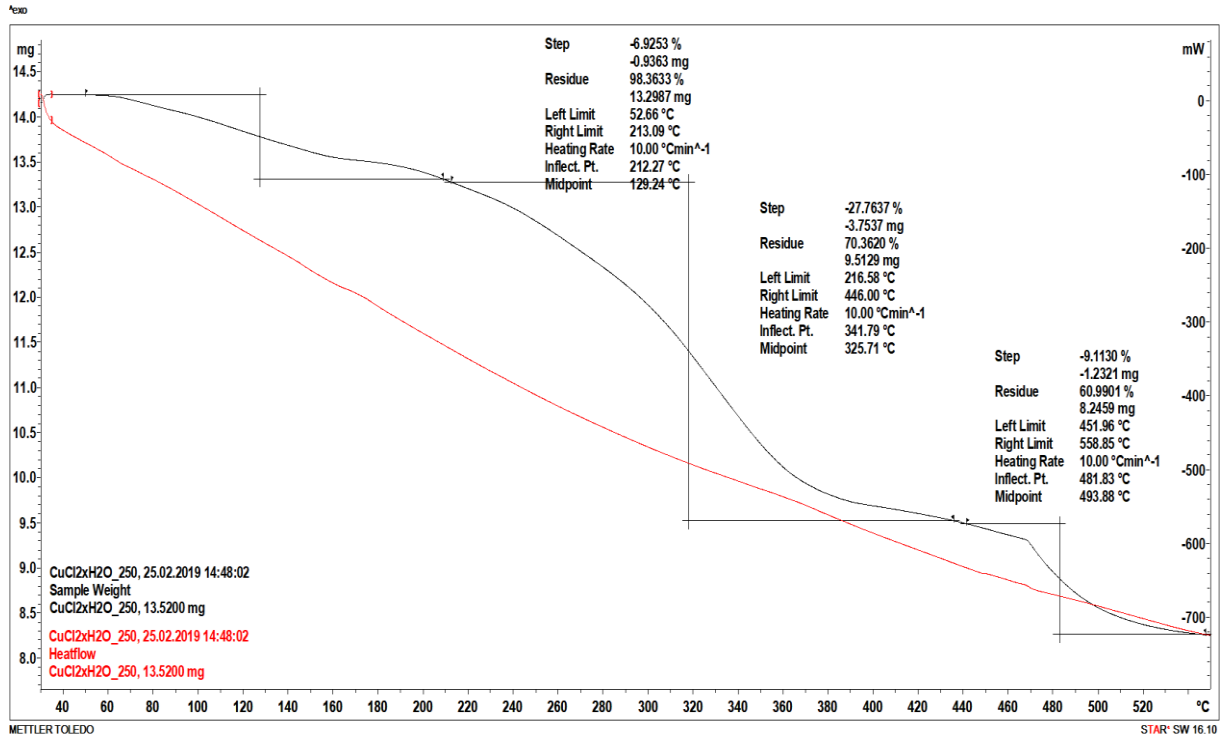
### 5.1.9. Analiza spoja s prekursorom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{150\_1\text{h}}$



Slika 20. Rezultati TGA analize spoja s prekursorom  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{150\_1\text{h}}$ .

Iz TGA krivulje (Slika 20) primjećuje se termički raspad uzorka dobivenog mehanokemijskom sintezom (pri brzini okretaja  $150 \text{ min}^{-1}$  tijekom jednog sata) u 3 koraka. Prvi korak započinje pri  $60 \text{ °C}$  što može odgovarati gubitku vode sve to  $190 \text{ °C}$  te se gubi  $13,72 \%$  udjela mase. Drugi korak je malo izraženiji od prvog, započinje pri  $200 \text{ °C}$  sve do  $310 \text{ °C}$  gdje dolazi do gubitka  $26,73 \%$ . Zadnji korak je malo manje izražen, započinje pri  $310 \text{ °C}$  i završava opet nastajanjem termički stabilnog spoja na  $520 \text{ °C}$  te se gubi  $22,50 \%$  udjela mase. Može se zaključiti da se i ova TGA krivulja razlikuje od TGA krivulje bakrove soli napravljene klasičnom sintezom (Slika 19).

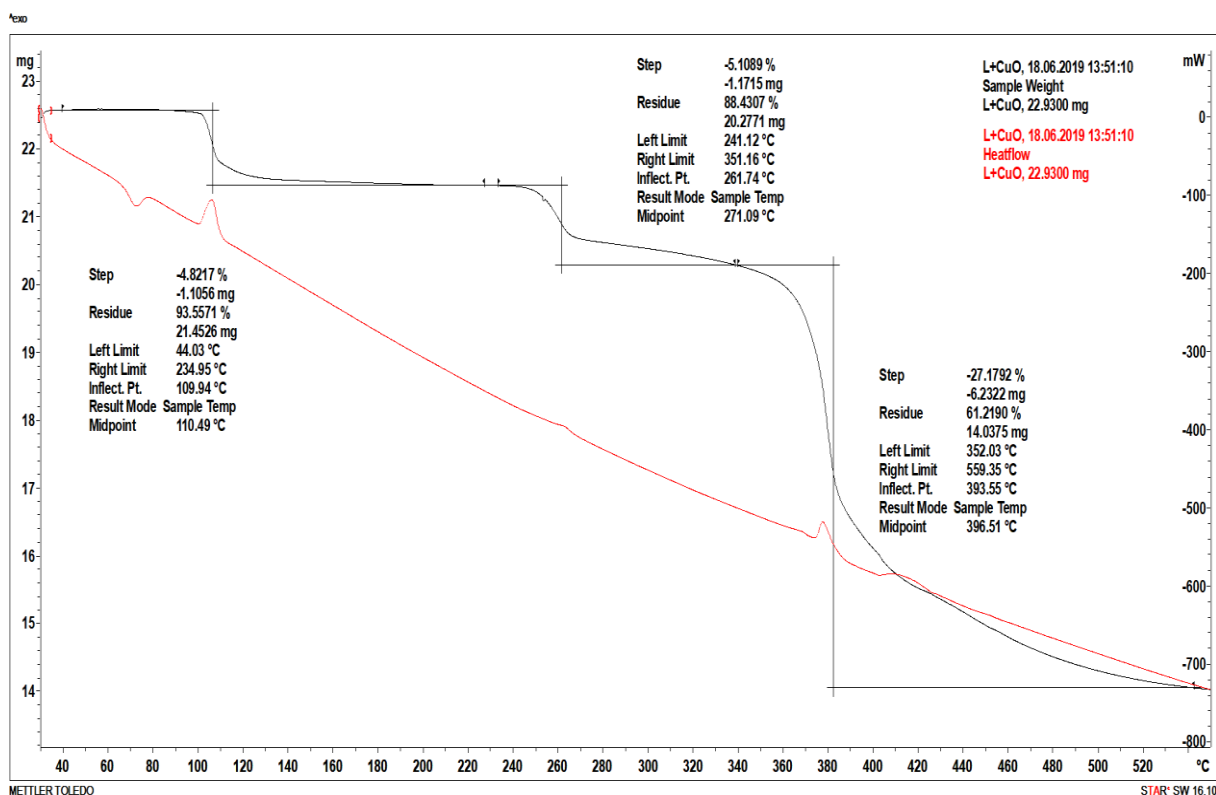
### 5.1.10. Analiza spoja s prekursorom $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{250\_1\text{h}}$



Slika 21. Rezultati TGA analize spoja s prekursorom  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{250\_1\text{h}}$ .

Iz TGA krivulje (Slika 21) uočava se termički raspad uzorka u 3 koraka, slično kao i pri 150 okretaja. Prvi korak također započinje pri 60 °C i traje sve do 200 °C gdje se gubi samo 6,92 % udjela mase. Značajniji gubitak se odvija u drugom koraku, koji započinje pri 200 °C i traje sve do 440 °C te se gubi najveći udio mase; 27,76 %. Zadnji korak se događa pri 440 °C sve do 520 °C te se gubi 9,11 % udjela mase te je dobiven termički stabilan spoj.

### 5.1.11. Analiza spoja s prekursorom CuO

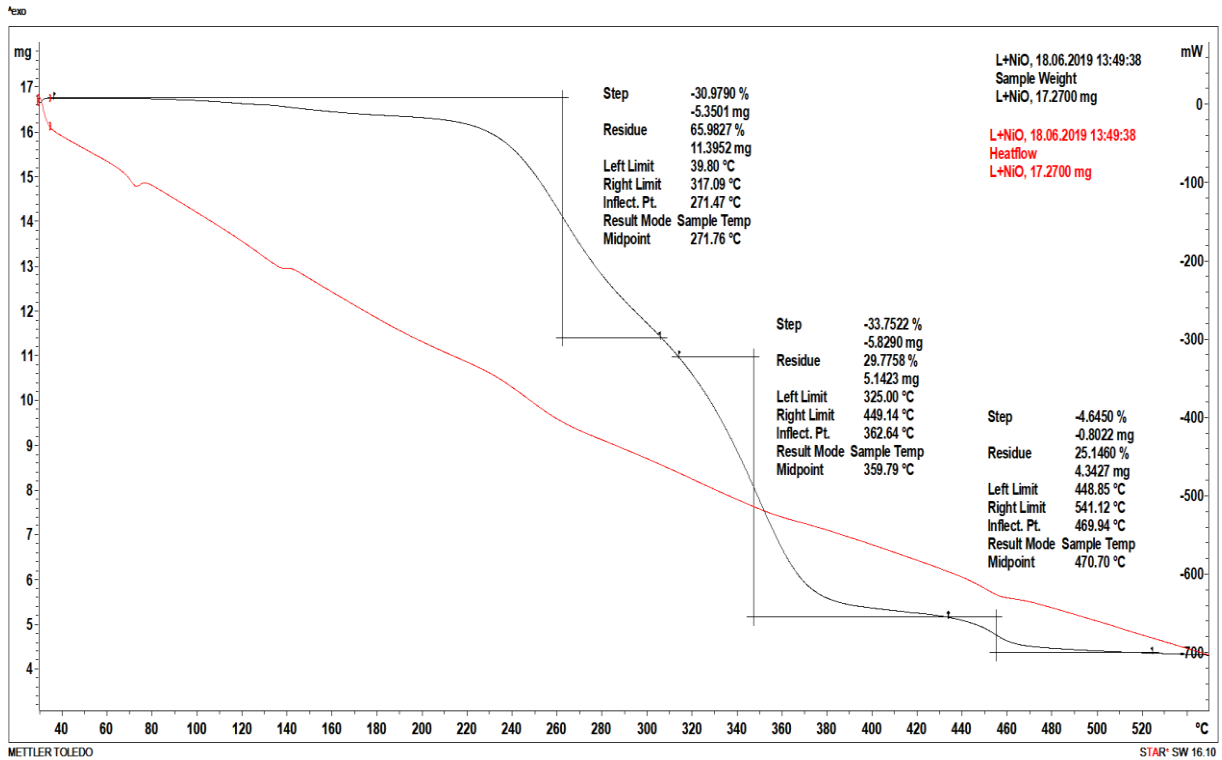


Slika 22. Rezultati TGA analize spoja s prekursorom CuO.

Iz TGA krivulje (Slika 22) može se vidjeti termički gubitak analiziranog uzorka u 3 koraka. Prvi korak započinje točno pri 100 °C što znači da dolazi do gubitka vode. Zatim, spoj je stabilan sve do drugog koraka koji započinje pri 220 °C i završava pri 340 °C te dolazi do gubitka samo 5,11 % masenog udjela. Zadnji, najizraženiji korak započinje pri 340 °C sve do 530 °C te se gubi čak 27,18 % masenog udjela. Opet se može pretpostaviti da zbog organskog liganda i metalnog centra, zadnji korak odgovara nastajanju metalnog oksida. Za razliku od metalnih soli, TGA krivulja gdje se ligand pomiješao s metalnim oksidom izgleda stabilnijeg termičkog raspada, ali i dalje drugačije od termičkog raspada klasičnih sinteza.



### 5.1.12. Analiza spoja s prekursorom NiO



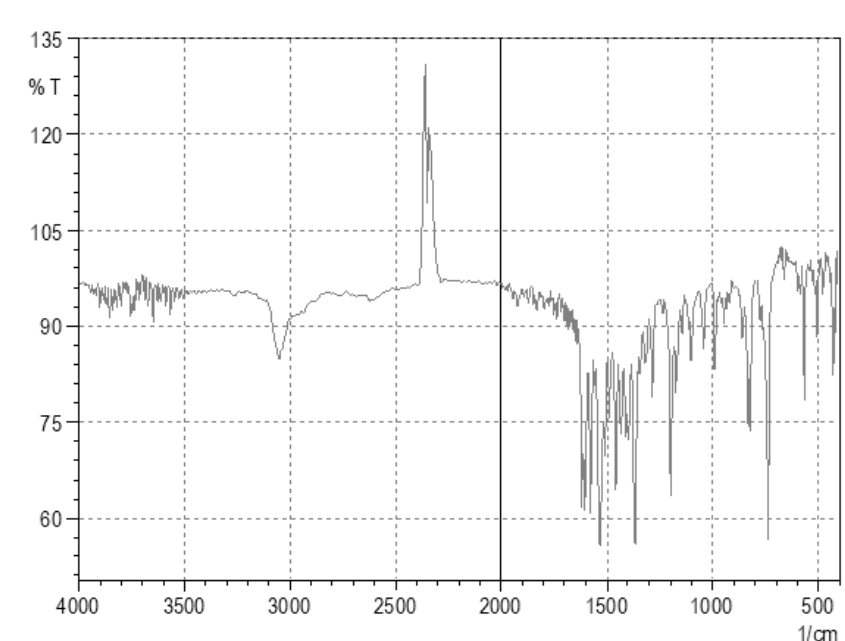
Slika 23. Rezultati TGA analize spoja s prekursorom NiO.

Iz TGA krivulje (Slika 23) primjećuje se termički raspad analiziranog uzorka u 3 koraka. Prvi korak je slabije izražen u početku nakon čega slijedi veći pad, započinje pri 100 °C sve to 300 °C te se gubi 30,98 % masenog udjela. Drugi korak započinje pri 320 °C sve do 430 °C, gdje se gubi 33,75 % masenog udjela. Nadalje, zadnji korak je slabo izražen, započinje od 430 °C do 520 °C gdje nastaje termički stabilan spoj.

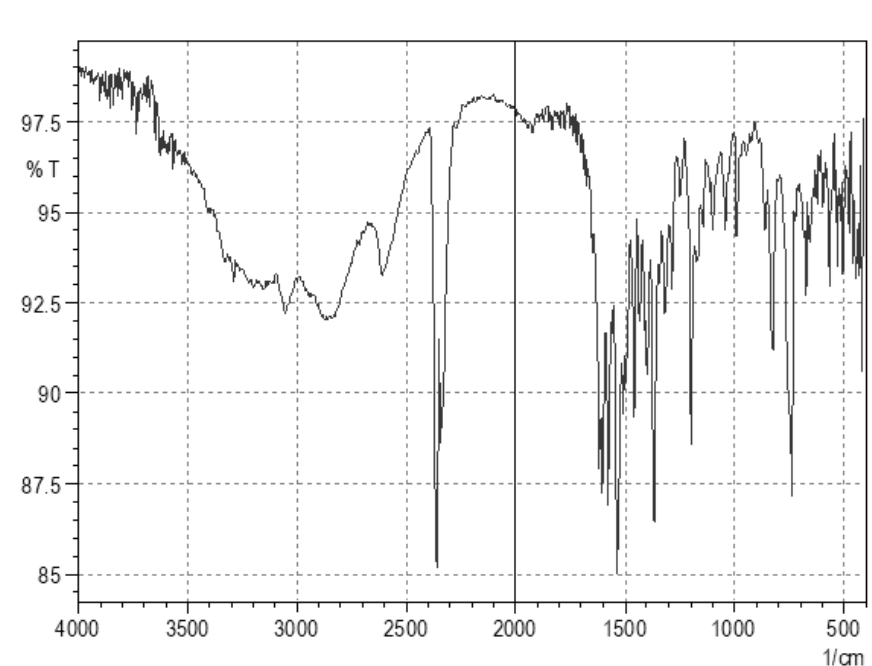
## 5.2. FT-IR analiza

U tablicama su prikazani karakteristični IR signali za uzorke dobivene klasičnom i mehanokemijskom sintezom. Značenje parametara za intenzitet: v.s. = vrlo slab; s. = slab, sr. = srednji; j. = jak; v.j. = vrlo jak.

### 5.2.1. FT-IR analiza spojeva s prekursorom $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Slika 24. IR spektar spoja s prekursorom  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  klasične sinteze.



Slika 25. IR spektar spoja s prekursorom  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{150\_1h}$ .

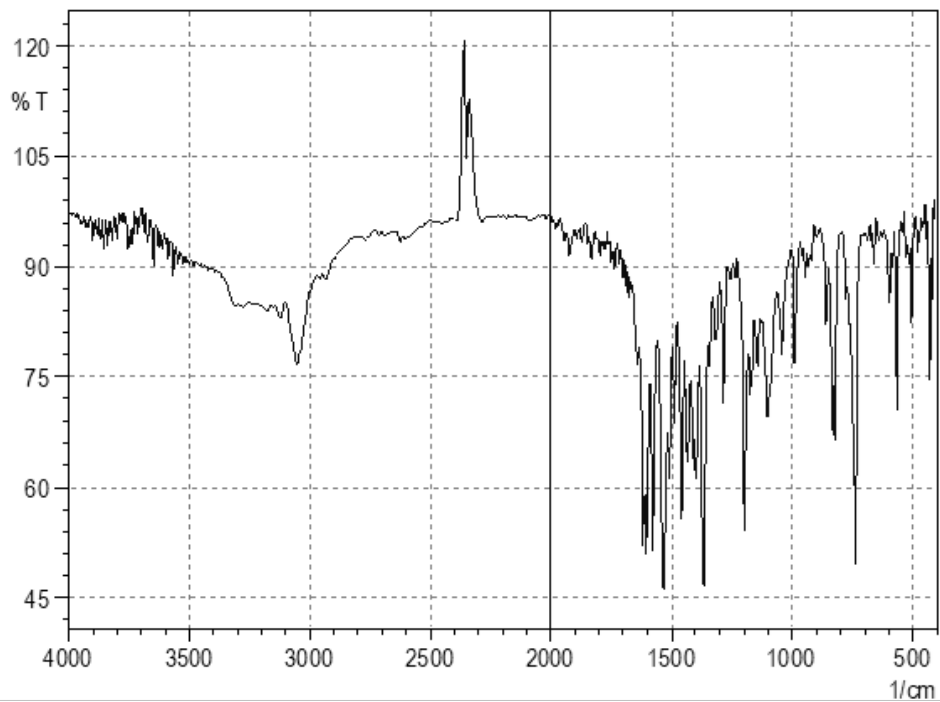
Tablica 3. Iznosi karakterističnih IR signala za spoj s prekursorom  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  klasične sinteze.

Asignacija	Područje / $\text{cm}^{-1}$	Intenzitet
$\nu$ (C-H)	3080	s.
$\nu$ (O=C=O)	2340	v.j.
$\nu$ (C=N)	1600, 1570, 1540	v.j.
$\nu$ (C=C)	1470	j.
$\nu$ (C-N)	1360	v.j.
$\nu$ (C-O)	1200	sr.
$\nu$ (aromska C-H)	800	s.
$\nu$ (C-H) za <i>orto</i> disupstituciju	740	j.

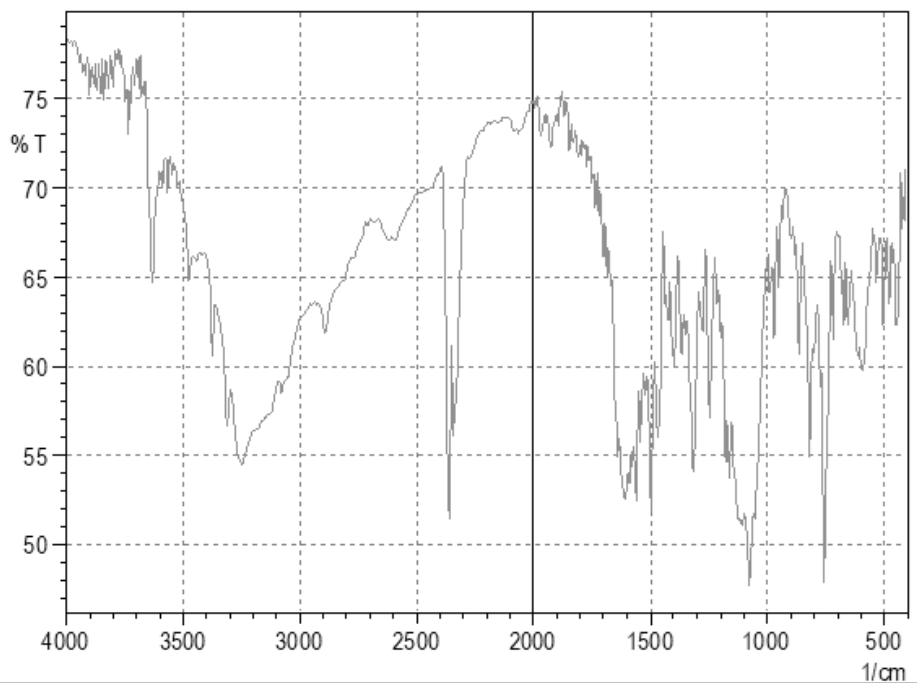
Tablica 4. Iznosi karakterističnih IR signala za spoj s prekursorom  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{150}$  1h.

Asignacija	Područje / $\text{cm}^{-1}$	Intenzitet
$\nu$ (C-H)	3080, 2850	s.
$\nu$ (O=C=O)	2350	v.j.
$\nu$ (C=N)	1600, 1590, 1530	v.j.
$\nu$ (C=C)	1460	sr.
$\nu$ (C-N)	1350	j.
$\nu$ (C-O)	1210, 1190	sr.
$\nu$ (aromska C-H)	800	s.
$\nu$ (C-H) za <i>orto</i> disupstituciju	740	j.

5.2.2. FT-IR analiza spoja s prekursorom  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



Slika 26. IR spektar spoja s prekursorom  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  klasične sinteze.



Slika 27. IR spektar spoja s prekursorom  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{150_{1h}}$ .

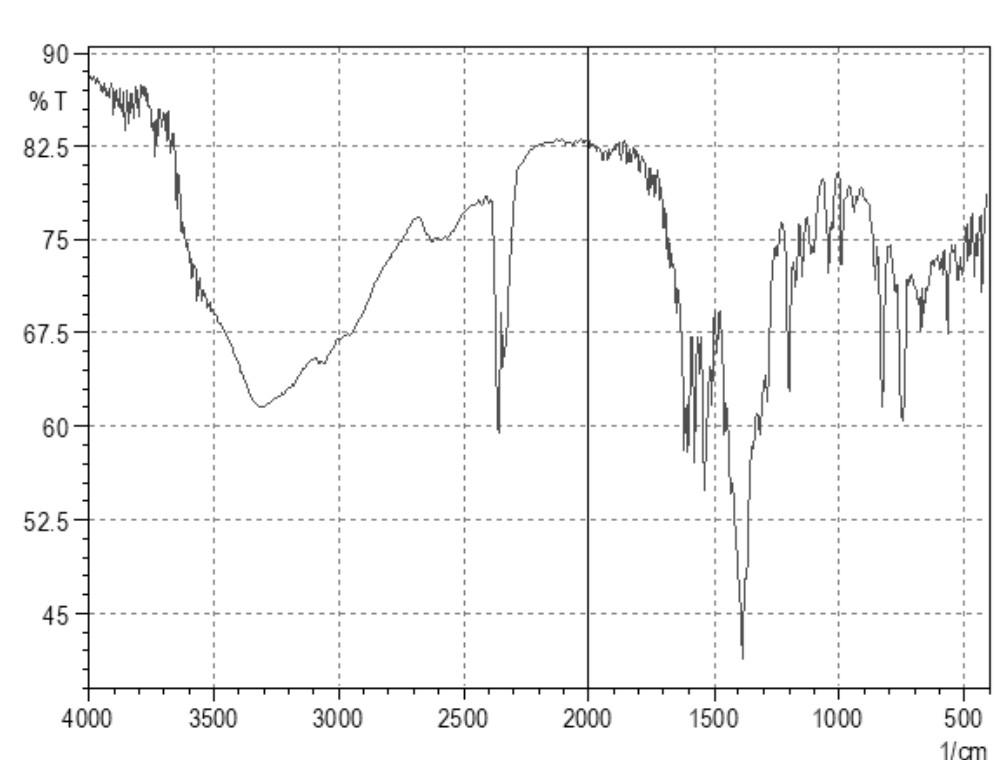
Tablica 5. Iznosi karakterističnih IR signala za spoj s prekursorom  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  klasične sinteze.

Asignacija	Područje / $\text{cm}^{-1}$	Intenzitet
$\nu$ (O-H)	3300	s.
$\nu$ (C-H)	3050	sr.
$\nu$ (O=C=O)	2350	v.j.
$\nu$ (C=N)	1600, 1580, 1530	v.j.
$\nu$ (C=C)	1440	j.
$\nu$ (C-N)	1360	j.
$\nu$ (C-O)	1200	sr.
$\nu$ (aromska C-H)	800	s.
$\nu$ (C-H) za <i>orto</i> disupstituciju	750	v.j.

Tablica 6. Iznosi karakterističnih IR signala za spoj s prekursorom  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{150\_1h}$ .

Asignacija	Područje / $\text{cm}^{-1}$	Intenzitet
$\nu$ (O-H)	3610, 3500, 3250	sr.
$\nu$ (C-H)	3080, 2890	s.
$\nu$ (O=C=O)	2350	v.j.
$\nu$ (C=N)	1600	j.
$\nu$ (C=C)	1500	j.
$\nu$ (C-N)	1350	j.
$\nu$ (C-O)	1090, 1120	v.j.
$\nu$ (aromska C-H)	800	s.
$\nu$ (C-H) za <i>orto</i> disupstituciju	750	v.j.

5.2.3. FT-IR analiza spoja s prekursorom  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

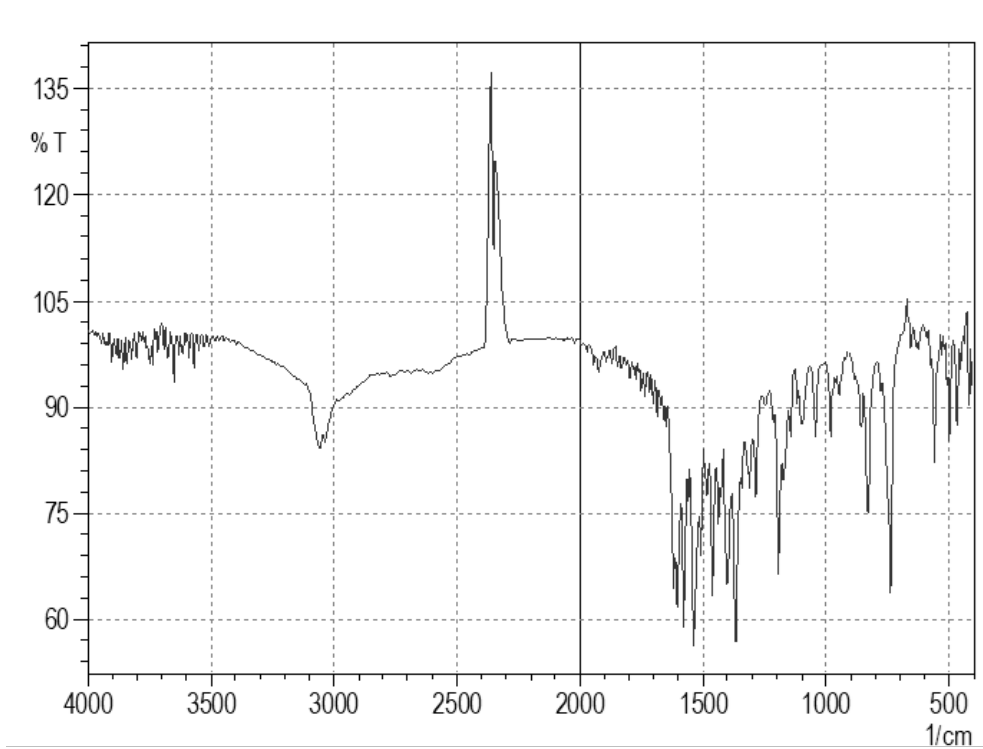


Slika 28. IR spektar spoja s prekursorom  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{250\_1h}$ .

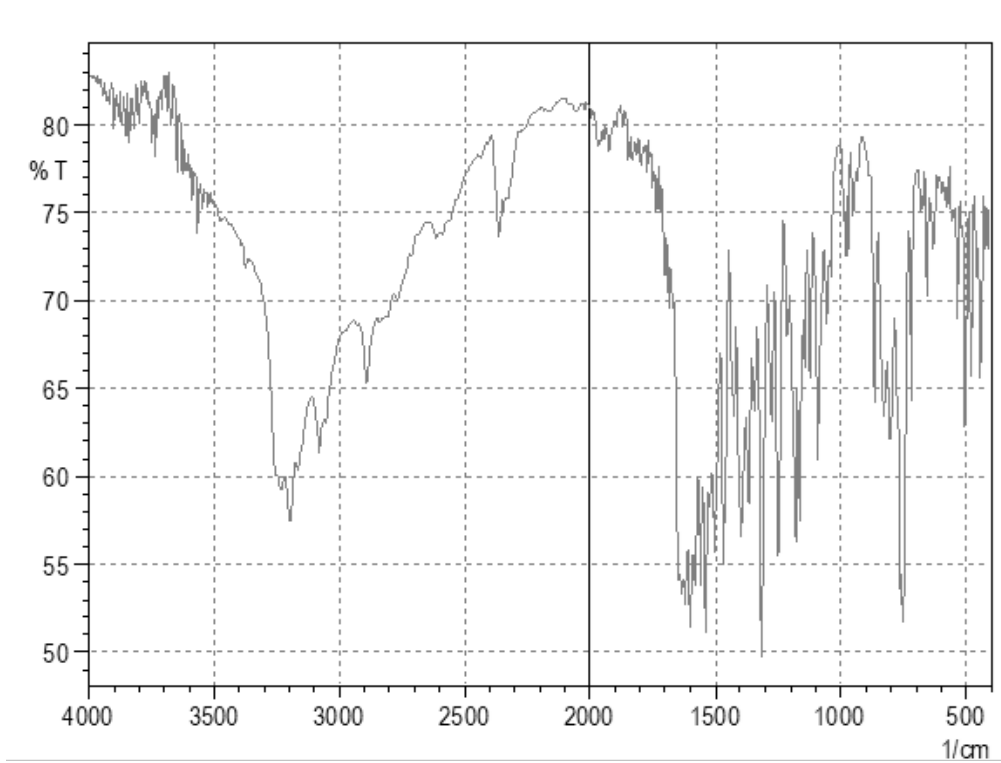
Tablica 7. Iznosi karakterističnih IR signala za spoj s prekursorom  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{250\_1h}$ .

Asignacija	Područje / $\text{cm}^{-1}$	Intenzitet
$\nu$ (O-H)	3300	sr.
$\nu$ (C-H)	3050	s.
$\nu$ (O=C=O)	2350	v.j.
$\nu$ (C=N)	1600, 1620, 1530	sr.
$\nu$ (C=C)	1390, 1400	v.j.
$\nu$ (C-N)	1300	sr.
$\nu$ (C-O)	1200, 1090	sr.
$\nu$ (aromska C-H)	800	sr.
$\nu$ (C-H) za <i>orto</i> disupstituciju	750	sr.

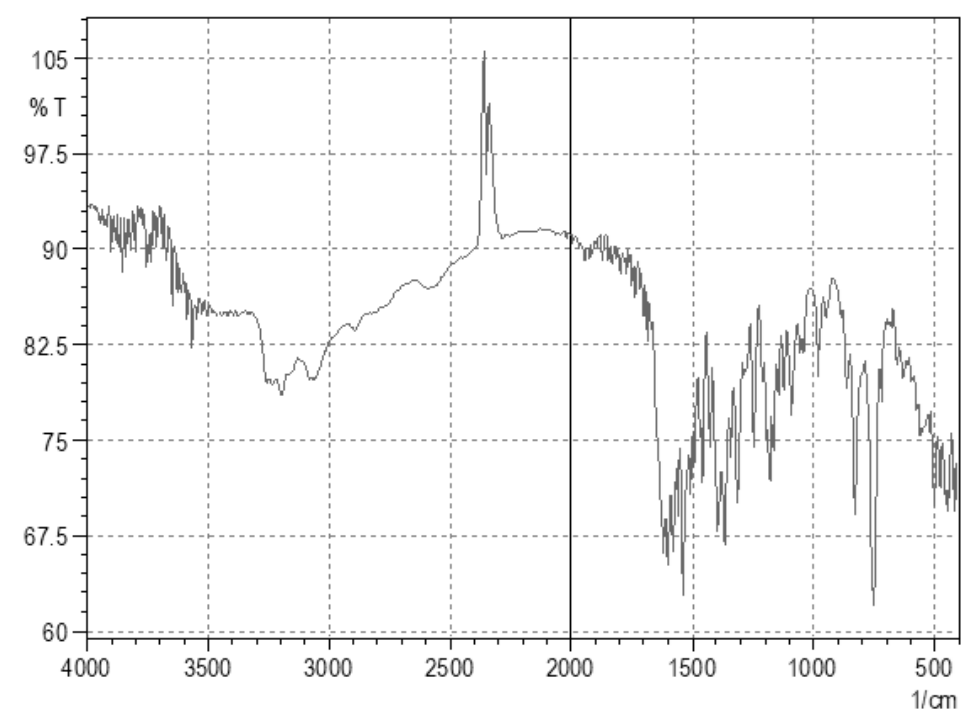
5.2.4. FT-IR analiza spoja s prekursorom  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Slika 29. IR spektar spoja s prekursorom  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  klasične sinteze.



Slika 30. IR spektar spoja s prekursorom  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{150\_1h}$ .



Slika 31. IR spektar spoja s prekursorom  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ \_250\_1h.

Tablica 8. Iznosi karakterističnih IR signala za spoj s prekursorom  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  klasične sinteze.

Asignacija	Područje / $\text{cm}^{-1}$	Intenzitet
$\nu$ (C-H)	3060	s.
$\nu$ (O=C=O)	2350	v.j.
$\nu$ (C=N)	1600, 1610, 1540	j.
$\nu$ (C=C)	1450	v.j.
$\nu$ (C-N)	1350	v.j.
$\nu$ (C-O)	1200	sr.
$\nu$ (aromatska C-H)	800	sr.
$\nu$ (C-H) za <i>orto</i> disupstituciju	750	sr.



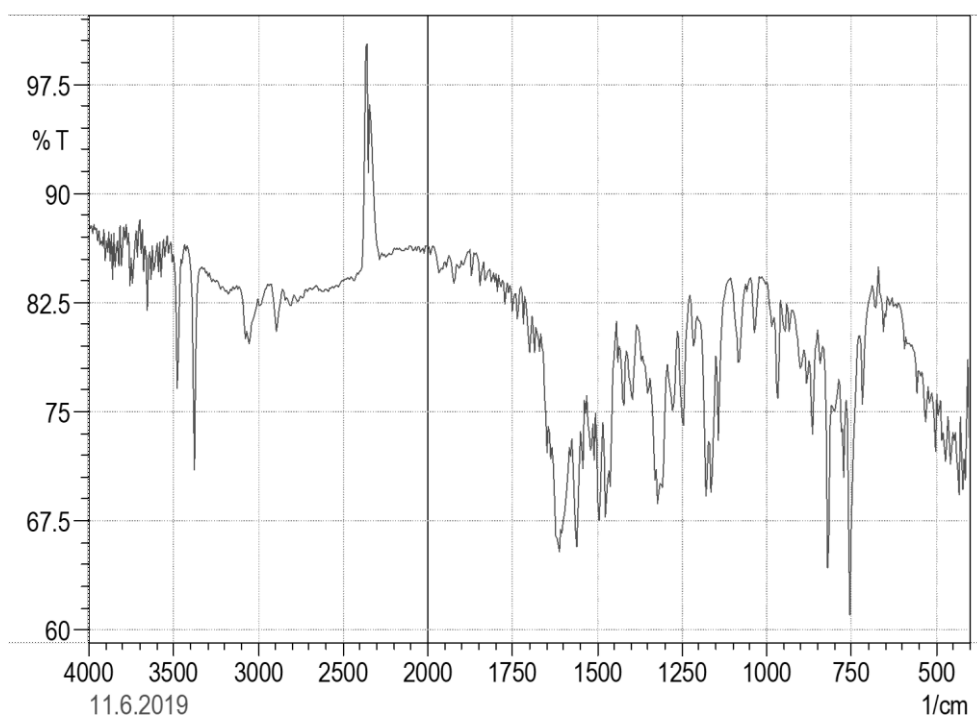
Tablica 9. Iznosi karakterističnih IR signala za spoj s prekursorom  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{150\_1h}$ .

Asignacija	Područje / $\text{cm}^{-1}$	Intenzitet
$\nu$ (O-H)	3300, 3200	j.
$\nu$ (C-H)	3070, 2900	s.
$\nu$ (O=C=O)	2350	s.
$\nu$ (C=N)	1600, 1620, 1630	j.
$\nu$ (C=C)	1480	j.
$\nu$ (C-N)	1380	v.j.
$\nu$ (C-O)	1220, 1190	sr.
$\nu$ (aromatska C-H)	810	sr.
$\nu$ (C-H) za <i>orto</i> disupstituciju	750	sr.

Tablica 10. Iznosi karakterističnih IR signala za spoj s prekursorom  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{250\_1h}$ .

Asignacija	Područje / $\text{cm}^{-1}$	Intenzitet
$\nu$ (O-H)	3300, 3200	sr.
$\nu$ (C-H)	3080, 3070	sr.
$\nu$ (O=C=O)	2350	v.j.
$\nu$ (C=N)	1600, 1610	j.
$\nu$ (C=C)	1480	j.
$\nu$ (C-N)	1350, 1300	j.
$\nu$ (C-O)	1210, 1170, 1100	sr.
$\nu$ (aromatska C-H)	810	j.
$\nu$ (C-H) za <i>orto</i> disupstituciju	750	v.j.

### 5.2.5. FT-IR analiza spoja s prekursorom NiO

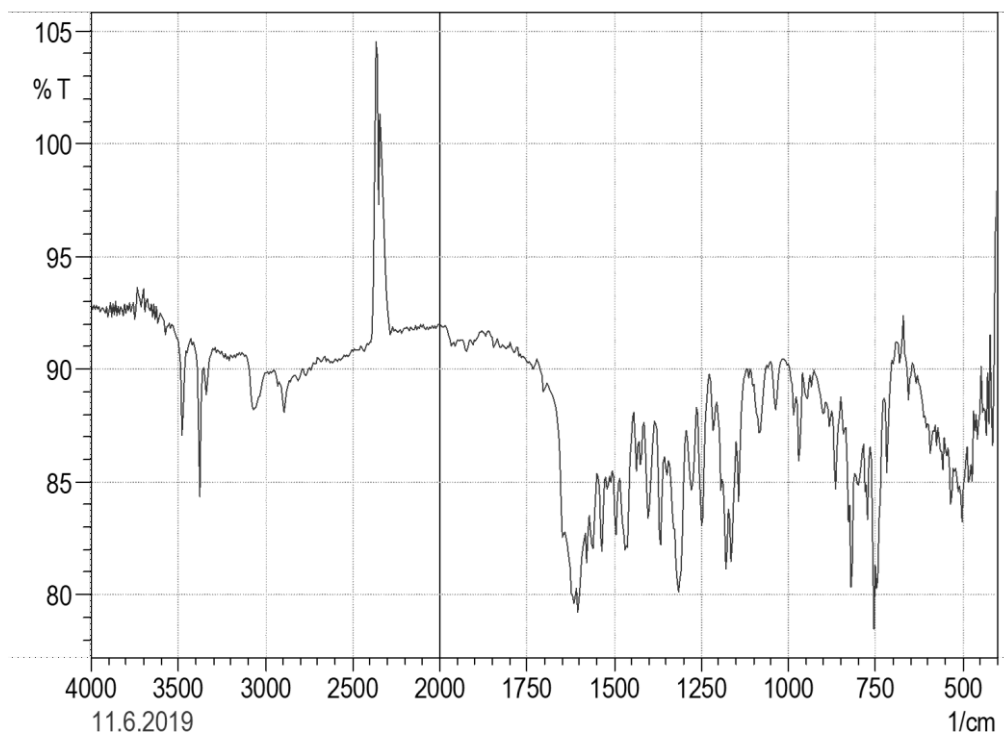


Slika 32. IR spektar spoja s prekursorom NiO.

Tablica 11. Iznosi karakterističnih IR signala za spoj s prekursorom NiO.

Asignacija	Područje / $\text{cm}^{-1}$	Intenzitet
$\nu$ (O-H)	3460, 3380	j.
$\nu$ (C-H)	3050, 3060, 2910	s.
$\nu$ (O=C=O)	2350	v.j.
$\nu$ (C=N)	1610, 1620, 1550	j.
$\nu$ (C=C)	1420	s.
$\nu$ (C-N)	1320, 1360	sr.
$\nu$ (C-O)	1160, 1180	sr.
$\nu$ (aromska C-H)	800, 820	j.
$\nu$ (C-H) za <i>orto</i> disupstituciju	750	v.j.

### 5.2.6. FT-IR analiza spoja s prekursorom CuO



Slika 33. IR spektar spoja s prekursorom CuO.

Tablica 12. Iznosi karakterističnih IR signala za spoj s prekursorom CuO.

Asignacija	Područje / $\text{cm}^{-1}$	Intenzitet
$\nu$ (O-H)	3490, 3380	j.
$\nu$ (C-H)	3090, 2910	s.
$\nu$ (O=C=O)	2350	v.j.
$\nu$ (C=N)	1600, 1620, 1540	j.
$\nu$ (C=C)	1450	j.
$\nu$ (C-N)	1360	sr.
$\nu$ (C-O)	1150, 1190	sr.
$\nu$ (aromska C-H)	800, 840	j.
$\nu$ (C-H) za <i>orto</i> disupstituciju	750	v.j.

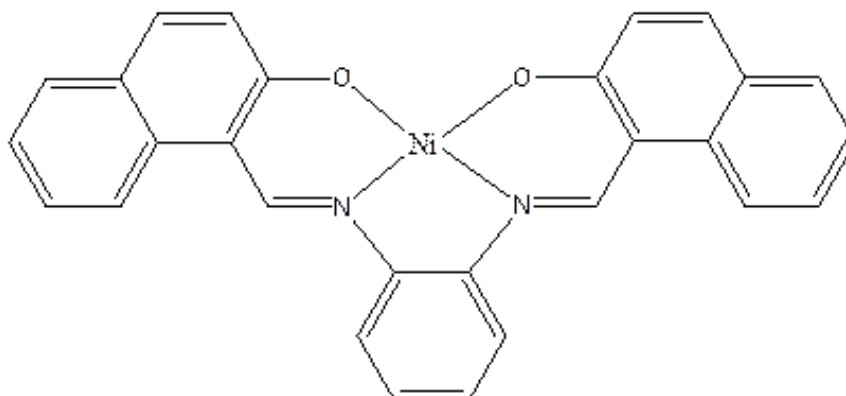
### 5.3. CHN analiza

U Tablici 13 su prikazani rezultati CHN analize uzoraka dobivenih mehanokemijskim putem.

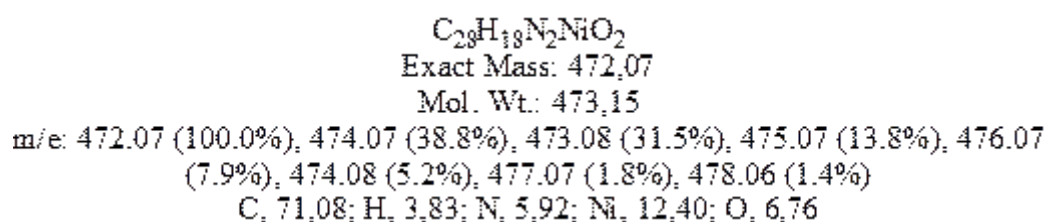
Tablica 13. *Elementna analiza uzoraka mehanokemijske sinteze.*

UZORAK	%C	%H	%N
NiCl <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> Dipic	56,39	4,84	8,06
NiSO <sub>4</sub> x 7H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> Dipic	57,46	4,95	8,54
CuCl <sub>2</sub> x 2H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> Dipic	55,53	3,94	6,49

#### 5.3.1. Elementna analiza spoja s prekursorom NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O



Slika 34. *Riješena struktura spoja s prekursorom NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O klasične sinteze [24].*

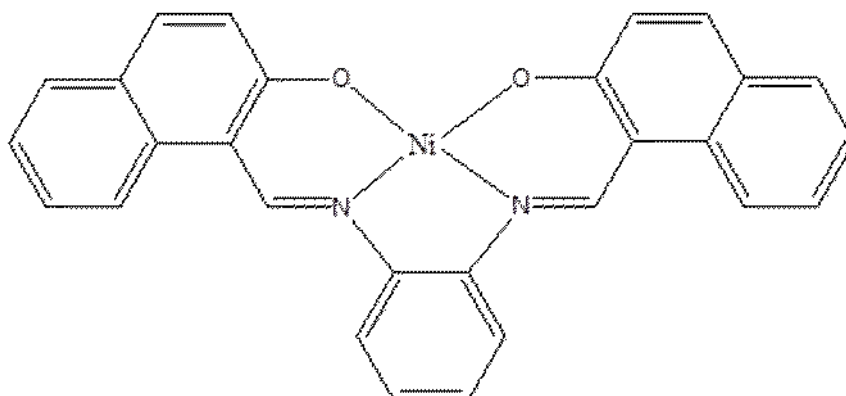


Tablica 14. *Elementna analiza spoja s prekursorom NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O klasične sinteze.*

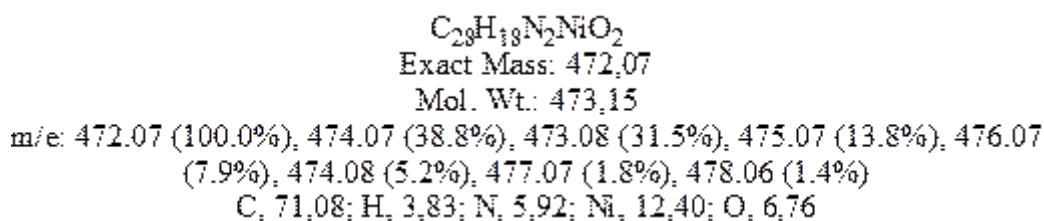
UZORAK	%C	%H	%N
NiCl <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> Dipic	71,08	3,83	5,92

Usporedbom tablice 13. i 14. može se vidjeti kako je udio ugljika u uzorku dobivenom klasičnom sintezom veći, dok je udio vodika i dušika nešto manji u uzorku klasične sinteze nego u uzorku dobivenom mehanokemijskom sintezom.

5.3.2. Elementna analiza spoja s prekursorom  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



Slika 35. Riješena struktura spoja s prekursorom  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  klasične sinteze [24].

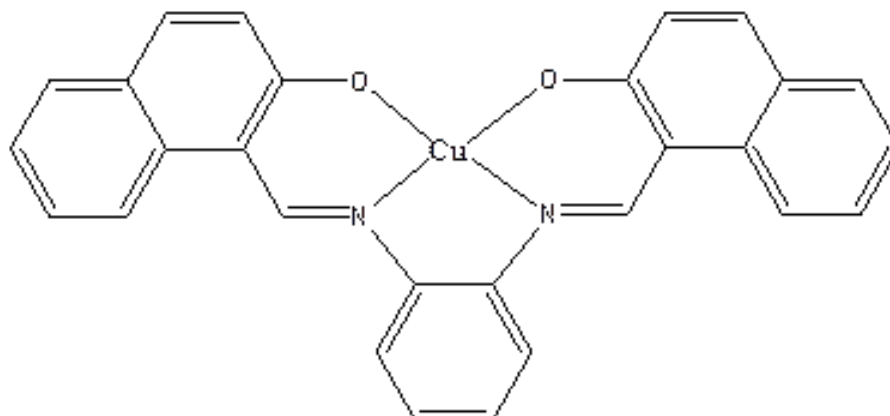


Tablica 15. Elementna analiza spoja s prekursorom  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  klasične sinteze.

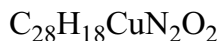
UZORAK	%C	%H	%N
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{Dipic}$	71,08	3,83	5,92

Prilikom sinteze uzorka s prekursorom  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  očekuje se isti omjer ugljika, vodika i dušika kao i kod sinteze uzorka s prekursorom  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Može se uočiti da je udio H i N u uzorcima dobivenim mehanokemijskim putem sličan, malo veći kod sinteze s prekursorom  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . No, udio ugljika je manji, a udio vodika te dušika nešto veći nego kod uzorka klasične sinteze.

5.3.3. Elementna analiza spoja s prekursorom  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Slika 36. Riješena struktura spoja s prekursorom  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  klasične sinteze [24].



Exact Mass: 477,08

Mol. Wt.: 478,00

m/e: 477.08 (100.0%), 479.06 (44.6%), 478.08 (31.5%), 480.07 (14.0%), 479.08 (5.3%), 481.07 (2.4%)

C, 70,36; H, 3,80; Cu, 13,29; N, 5,86; O, 6,69

Tablica 16. Elementna analiza spoja s prekursorom  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  klasične sinteze.

UZORAK	%C	%H	%N
$\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{Dipic}$	70,36	3,80	5,86

Prilikom sinteze uzorka s prekursorom bakrove soli, vidi se malo veća sličnost u rezultatima elementne analize udjela vodika i dušika u uzorcima dobivenim klasičnom sintezom. Međutim, udio ugljika je i dalje veći kod spoja klasične sinteze, udio vodika je vrlo sličan, dok je udio dušika nešto manji kod uzorka klasične sinteze.

## 6. METODIČKI DIO

### 6.1. Priprema za ogledni nastavni sat iz kemije

**Razred: 4. srednje**

**Ime i prezime učitelja/nastavnika kemije: Ivana Szep**

**Nastavna cjelina/tema: Organski spojevi s kisikom**

**Nastavna jedinica: Dobivanje i svojstva etera**

**Cilj: Usvojiti fizikalna i kemijska svojstva etera te njihovo dobivanje i uporabu.**

**Potrebna predznanja i vještine:**

***alkoholi, fenoli, ugljikovodici***

**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.*

<b>POSTIGNUĆA IZ PIP-A</b>  <b>Preslikati odgovarajuća postignuća.</b>	<b>ISHODI UČENJA I POUČAVANJA</b> <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>	<b>RAZINA ISHODA (prema Crooks, 1988):</b>  1. <i>reprodukcija i literarno razumijevanje</i> 2. <i>konceptualno razumijevanje i primjena</i> 3. <i>rješavanje problema</i> <b>*UPISATI ODGOVARAJUĆI BROJ RAZINE ISHODA</b>	<b>PLANIRANI ZADACI/AKTIVNOSTI ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA</b>  <i>Potrebno navesti za svaki pojedini ishod.</i>	<b>OSTVARENOST PLANIRANIH ZADATAKA/AKTIVNOSTI ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA</b>  <i>Označiti + ili – pored planiranog ishoda učenja i poučavanja.</i>
<b>Ponoviti i povezati dosadašnja znanja o</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b><i>Povezivati znanja o strukturi alkohola i fenola sa strukturom etera</i></b></li> </ul>	<b>R1</b>	<b>R1</b> <i>Koja je karakteristična skupina za alkohole i fenole?</i>	

<p><i>alkoholima, fenolima i eterima</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Upoznati strukturu molekule etera i shematski ju prikazati</b></li> </ul>	<p>R1</p>	<p><b>R1 Sadrže li hidroksilnu skupinu karakterističnu za alkohole i fenole?</b>  <b>R1 Mislite li da to mijenja fizikalna i kemijska svojstva ovih organskih spojeva s obzirom na alkohole iako sadrže kisik ?</b>  <b>R1 Koja je opća formula alkohola , a koja etera?</b>  <b>R1 Kako bi shematski prikazali građu molekule etera?</b>  <b>R1 Kako nazivamo funkcionalnu skupinu etera?</b></p>	
<p><b>Usvojiti i ponoviti nomenklaturu u etera</b></p> <p><b>Opisati fizikalna svojstva etera</b></p> <p><b>Navesti načine dobivanja etera</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Navesti način imenovanja etera na primjeru</b></li> <li>• <b>Objasniti kako razlikujemo etere s obzirom na njihovu strukturnu simetričnost</b></li> <li>• <b>Usporediti polarnost molekule etera i molekule alkohola</b></li> <li>• <b>Opisati i objasniti ostala fizikalna svojstva etera</b></li> <li>• <b>Navesti načine dobivanja etera i prikazati ih jednadžbom</b></li> </ul>	<p>R2</p> <p>R1</p> <p>R1</p> <p>R2</p> <p>R2</p> <p>R2</p> <p>R2</p> <p>R2</p> <p>R3</p>	<p><b>R2 kako bi sustavno imenovali dimetil -eter kao najjednostavnijeg predstavnika ?</b>  <b>R1 Kako dijelimo etere s obzirom na njihovu simetriju molekula?</b></p> <p><b>R1 Je li molekula alkohola polarna?</b>  <b>R2 Utječe li funkcionalna skupina etera na njihovu polarnost?</b>  <b>R2 Kakvo je vrelište etera ako ga usporedimo s vrelištem alkohola i alkana.</b>  <b>R2 Objasnite kakva je topljivost etera i povećava li se ili opada porastom relativne molekulske mase ?</b></p> <p><b>R2 Kako dobivamo simetrične a kako asimetrične etere?</b>  <b>R3 Što dobivamo zagrijavanjem etanola i koncentrirane sumporne kiseline?</b></p>	



<p><b>Opisati kemijska svojstva etera</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Opisati i objasniti kemijska svojstva etera</b></li> <li>• <b>Objasniti važnost etera kao organskog otapala</b></li> </ul>	<p>R1 R2 R2  R2</p>	<p><b>R1 Jesu li eteri kemijski reaktivni?</b> <b>R2 S čim reagiraju eteri?</b> <b>R2 Što iz pokusa zaključujemo miješa li se eter s vodom i što se dogodilo stajanjem epruvete?</b> <b>R2 Što možemo zaključiti jesu li eteri dobro otapalo za polarne ili nepolarne tvari?</b></p>	
<p><b>Navesti uporabu etera u industriji i medicini</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Opisati primjenu etera u medicini i njegovo farmakološko djelovanje</b></li> <li>• <b>Objasniti važnost etera za industriju</b></li> </ul>	<p>R1 R2  R1 R2</p>	<p><b>R1 Koja je primjena etera u medicini?</b> <b>R2 Zašto se sve više izbjegava korištenje etera u medicinske svrhe?</b> <b>R1 Koja je važnost etera za industriju?</b> <b>R2 Za što koristimo eter u laboratoriju?</b></p>	

## Tijek nastavnog sata

ETAPE NASTAVNOG SATA	Aktivnosti učitelja/nastavnika	Aktivnosti učenika	Sociološki oblici rada
<i>Uvodni dio</i>	-uvoditi djecu u sat pitanjima vezanim uz dotadašnje spoznaje o organskim spojevima s kisikom te najaviti cilj nastavne jedinice.	- aktivno sudjeluju u motivacijskom razgovoru - odgovaraju na pitanja	<b>Frontalni i rad</b> - razgovor
<i>Središnji dio</i>	- Usvojiti i ponoviti nomenklaturu etera -Usporediti polarnost molekule etera i molekule alkohola -Opisati i objasniti ostala fizikalna svojstva etera -Jednadžbama prikazati i opisati dobivanje etera - Opisati i objasniti kemijska svojstva etera -Pomoću pokusa prikazati i objasniti važnost etera kao dobrog otapala - Navesti uporabu etera u industriji i medicini	-izvode pokus prema uputama iz PowerPoint prezentacije -sudjeluju u razgovoru, donose zaključke -pišu u bilježnicu -donose zaključke o novim pojmovima	<b>Frontalni i Individualni rad</b> -individualni - pisanje -razgovor
<i>Završni dio</i>	-ponavljanje nastavne jedinice pomoću pitanja iz PowerPoint prezentacije - Uputiti učenike na rješavanje radnog listića	- aktivno sudjeluju u ponavljanju nastavne jedinice -odgovaraju na pitanja -samostalno rješavaju zadatke s radnog listića	<b>Frontalni i Individualni rad</b> - pisanje -odgovaranje na pitanja - razgovor

\*učitelj/nastavnik kemije može upisati u tablicu okvirnu vremensku artikulaciju nastavnoga sata, nastavne metode i tip sata

## Materijalna priprema

### Udžbenik, PowerPoint prezentacija, laptop i projektor

#### Plan učeničkog zapisa

Može biti plan ploče ili zapis koji nastaje na temelju drugih poticaja.

Dobivanje i svojstva etera

Opća formula etera R-O-R

Funkcionalna skupina: **eterska skupina**

Najjednostavniji predstavnik je **dimetil-eter**  $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$

**Fizikalna svojstva:** bezbojne, lako hlapljive tekućine, vrelišta niža od alkohola i vode, ne miješaju se s vodom

**Dobivanje etera**

**1.SIMETRIČNI ( Iz alkohola uz sumpornu kiselinu)**



**2.ASIMETRIČNI (Reakcijom halogenalkana s alkoxidima)**



**Kemijska svojstva etera:** kemijski inertni, reagiraju s jakim halogenovodičnim kiselinama (HI i HBr), dobro otapalo za mnoge nepolarne tvari

#### Korištena metodička i stručna literatura za pripremu nastavnog sata

Navesti reference. D. Stričević, B.Sever,H.Čičak : Organska kemija , Profil, Zagreb, 2009. 93.-97 str.

6.2. Primjer radnog listića- eteri

1. Koja je funkcionalna skupina etera te navedi najjednostavnijeg predstavnika?

---

---

---

2. Koja su fizikalna svojstva etera? Zašto je vrelište etera niže od vrelišta alkohola?

---

---

---

3. Kako možemo dobiti etere? Navedi primjere reakcija.

---

---

---

4. Gdje se primjenjuje eter?

---

---

---

---

### 6.3. Rješenja radnog listića

1. Opća formula etera je R-O-R te najjednostavniji predstavnik je dimetil-eter ( $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ ).
2. Fizikalna svojstva etera su: bezbojni su, lako hlapljive tekućine, vrelišta niža od vrelišta alkohola i vode te se ne miješaju s vodom. Vrelišta alkohola su viša zbog vodikove veze.
3. Etere možemo dobiti simetrično ( iz alkohola uz sumpornu kiselinu, npr. zagrijavanjem etanola i koncentrirane  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nastaje dietil-eter) te asimetrično ( reakcijom halogenalkana s alkoksidima, npr. reakcija 1-jodpropana i natrijeva metoksida nastaje metil-propil-eter).
4. Eter je dobro otapalo raznih nepolarnih organskih spojeva, primjenjuje se u farmaceutskoj i kemijskoj industriji (u laboratorijima kao otapalo za ekstrakciju) jer je hlapljiv i lako se uklanja iz reakcijske smjese. U smjesi sa suhim ledom postiže se temperatura od  $-80^\circ\text{C}$ , pa se upotrebljava i za hlađenje. Nekadašnja poznata primjena dietil-etera je u kirurgiji (medicini), gdje je služio kao sredstvo za inhalacijsku anesteziju (narkozu).

#### 6.4. Pokus „Eter kao otapalo“

**Pribor i kemikalije:** epruveta s čepom , stalak za epruvete, jod ( $I_2$ ) ,dietil-eter ( $(C_2H_5)_2O$ )

##### **Izvođenje pokusa:**

1. U epruvetu se ulije oko 5 mL vode u kojoj je uz snažno mućkanje otopljeno nekoliko kristalića joda.

2. Nastaloj otopini u epruveti dodaje se jednak volumen etera (dietil-eter) i ponovno promućka.

Promatrajte promjene u epruveti. Zabilježite svoja zapažanja i izvedite zaključak.

Opažanja:

Zaključak:

#### 6.5. Opažanja i zaključak

**Opažanje:** Dodatkom joda vodi, otopina postaje svijetlo žute boje, ali se jod nije otopio.

**Zaključak:** Eter se ne miješa s vodom zbog slabe polarnosti njegovih molekula i zato se stajanjem epruvete odvoje dva sloja. Dobro je otapalo za mnoge nepolarne tvari kao što je jod, zbog čega jod prelazi iz vodenog u eterski sloj.

## 7. ZAKLJUČAK

Mehanokemijskom sintezom sintetizirani su metalni kompleksi četiri različite metalne soli sa Schiffovim bazama unutar planetarnog kugličnog mlina te su uspoređeni s produktima dobivenih klasičnom sintezom. Mehanokemija je danas sve više korištena metoda sinteze jer ne koristi ili koristi minimalnu količinu otapala što možemo nazvati ekološki prihvatljivom sintezom. Nadalje, osigurava kraće vrijeme reakcija te veće iskorištenje. TGA analizom spojeva klasične sinteze primjećuje se veća čistoća uzorka nego kod uzoraka mehanokemijske sinteze. Mehanokemijski uzorci pokazuju gubitak vode, dok je kod klasične sinteze zbog otapanja u apsolutnom etanolu, refluksiranja nekoliko sati te vakuum filtriranja dobiven čišći spoj. U svim TGA krivuljama, uočava se nastajanje termički stabilnog spoja, najvjerojatnije metalnog oksida s obzirom da spojevi sadrže organske ligande te metalne centre. FT-IR analizom uočene su slične vibracije kod svih uzoraka klasične i mehanokemijske sinteze. Uzorci klasične sinteze opet pokazuju manje vibracije u području vode, dok su istezanja aromatskih veza te istezanja kod područja otiska prsta otprilike slična samo u različitim intenzitetima. CHN analizom utvrđen je manji udio ugljika u uzorcima dobivenim mehanokemijskim putem nego u uzorcima dobivenim klasičnom sintezom, dok su vodik i dušik u relativno sličnim udjelima. Sve analize ukazuju na pretpostavku kako različite varijable, poput vremena i brzine rotacije, direktno utječu na dobivene uzorke. Zbog nemogućnosti dodatnih analiza, ne može se sa sigurnošću odrediti točna struktura spoja, ali može se pretpostaviti da se daljnjom prilagodbom uvjeta može dobiti spoj sličniji spoju dobivenom klasičnom sintezom. U metodičkom dijelu, namijenjenom učenicima četvrtih razreda gimnazije, objašnjena su svojstva, dobivanje te uporaba etera koji je trenutno jedan od najčešće korištenih otapala te se mehanokemijskim putem pokušava izbjeći njegova uporaba.

## 8. LITERATURNI IZVORI

- [1] D. Margetić: Mehanokemijske organske reakcije bez uporabe otapala, *Kem. Ind.* 54 (7-8) 351–358 (2005)
- [2] M. K. Beyer, H. Clausen-Schaumann, *Mechanochemistry: The Mechanical Activation of Covalent Bonds*, *Chem. Reviews*, 105. (2004), 8
- [3] T. Friščić, W. Jones, *Cryst. Growth. Des.*, 9 (2009) 1621–1637.
- [4] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 413–447.
- [5] P. Bala, M. Achimovic, M. Bala, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. Criado, F. Delogu, E. Dutkova, E. Gaffet, F. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskiikl, K. Wieczorek-Ciurowam, *Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technolog*, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 7571
- [6] G.-W. Wang, *Mechanochemical organic synthesis*, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7668–7700.
- [7] L. Takacs, *The historical development of mechanochemistry*, *Chem. Soc. Rev.* 42, 2013, 7649-7659.
- [8] L. Takacs, *The mechanochemical reduction of AgCl with metals*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 90, 2007, 81-84
- [9] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=kugli%C4%8Dni+mlin> (17.08.2019.)
- [10] X. H. Khoa, S. Bae, B. W. Kim, J. S. Kim, *Planetary Ball Mill Process in Aspect of Milling Energy*, *J. Kor. Powd. Met. Inst.* 21 (2), 2014, 155-164
- [11] N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli and F. Padella, *Mechanical Alloying of the Fe-Zr System. Correlation between Input Energy and End Products*, *Nuovo Cimento*, 13 (1991) 59.
- [12] T. Rojac, M. Kosec, B. Malič, J. Holc, *Application of a milling map in the mechanochemical synthesis of ceramic oxides*, *Journal of the European Ceramic Society* 26, 2006, 3711-3716
- [13] H. Schiff, *Ann. Chim.* 131 (1864) 118-124.
- [14] S. H. Pine, *Organska kemija, III. Izdanje, Školska knjiga*, Zagreb, 1994, p. 248
- [15] S. Kumar, D. N. Dhar, P. N. Saxena, *Applications of metal complexes of Schiff bases-A review*, 68(2009), 181-183
- [16] <https://www.chemicool.com/definition/ligand.html> (17.08.2019.)



- [17] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, O. K. Medhi, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Pearson Education, Delhi, 2006.
- [18] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer Academic, New York, 2004, str. 13-89.
- [19] I. Škorić, Molekulska spektroskopija, nastavni tekst
- [20] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=17688> (17.08.2019.)
- [21] <https://www.sciencephoto.com/media/228935/view/theophrastus-ancient-greek-philosopher> (22.08.2019.)
- [22] M. Kanis, Mehanokemijska sinteta Schiggovih baza, Završni rad, Osijek, 2015.
- [23] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.
- [24] A. Blagus, Utjecaj međumolekularnih interakcija na stereokemiju polidetantnih Schiffovih baza i njihovih kompleksa s niklom i bakrom, Doktorska disertacija, Zagreb, 2008.

## 9. ŽIVOTOPIS

### **Ivana Szep**

e-mail: [ivana.szep@outlook.com](mailto:ivana.szep@outlook.com)

### **Osnovni podatci:**

Datum rođenja: 18. veljače 1995.

Mjesto rođenja: Osijek

### **Poznavanje jezika:**

Materinski: hrvatski

Aktivno: engleski

### **Obrazovanje:**

2017.- 2019.- Diplomski studij – nastavnički smjer (smjer analitička i anorganska kemija), Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju

2013.- 2017. – Prediplomski studij, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju

2009.- 2013. - Jezična gimnazija, Osijek

2001.-2009.- Osnovna škola Jagode Truhelke, Osijek

### **Nagrade:**

Rektorova nagrada, 2018. godine za seminar „Laseri“

### **Volontiranje:**

2018 – Volontiranje na Odjelu za Kemiju. “Dani otvorenih vrata 2018”, Prijem učenika iz srednjih škola te izvedba kemijskih eksperimenata u laboratoriju