

Mehanokemijska sinteza kompleksa prijelaznih metala u zeolitima

Šinjori, Damjan

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:722405>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-01**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Damjan Šinjori

**Mehanokemijska sinteza kompleksa prijelaznih metala u
zeolitima**

Završni rad

Mentorica: doc. dr. sc. Anamarija Stanković

Komentorica: dr. sc. Ana Palčić

Neposredni voditelj: Nikola Jakupec, mag. chem.

Osijek, 2022.

Rad je financiran sredstvima Hrvatske zaklade za znanost u okviru projekta *Zeoliti s malim šupljinama modificirani bakrom pogodni za primjenu u zaštiti okoliša*, SMALLPORE, UIP-2019-04-4977.

Sažetak

Zeoliti su aluminosilikati, klasa poroznih spojeva sa šupljinama i kanalima različitih veličina i oblika. Često se upotrebljavaju za pripremu inkluzijskih spojeva koji se mogu iskoristiti za razne primjene, kao što su kataliza, apsorpcija plinova te ionska izmjena. Kompleksni se spojevi mogu prirediti unutar šupljina zeolita otopinskom sintezom kako bi se utjecalo na njihova svojstva.

Mehanokemija je grana kemije koja koristi mehaničku energiju za provedbu reakcija. Budući da se reakcije provode u krutom stanju, za njih nije potrebno koristiti velike količine otapala. To čini mehanokemiju jeftinijom, bržom i ekološki osvještenijom alternativom za klasičnu sintezu u otopini.

Cilj ovog rada je mehanokemijski sintetizirati kompleksne spojeve nikla(II) i bakra(II) unutar zeolita Y bez korištenja otapala. Dobiveni produkti analizirani su IR spektroskopijom i difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku.

Ključne riječi: zeoliti, mehanokemijska sinteza, cijanidi

Abstract

Zeolites are aluminosilicates, a class of porous compounds comprised of canals and cavities of different shapes and sizes. This makes them great candidates for preparation of inclusion compounds which have many uses, like reaction catalysis, gas absorption, ion-exchange etc. Complex coordination compounds can be synthesised inside the structure of a zeolite using solution synthesis methods to modify the properties of the material.

Mechanochemistry is a branch of chemistry which uses mechanical energy to bring about a chemical reaction. Because those reactions are conducted in solid-state, no solvent is used which makes mechanochemistry a cheap, quick and eco-friendly alternative to classis solution synthesis.

The goal of this research is to prepare transition metal complexes inside of zeolite Y's crystal structure without the use of any solvents. Synthesis of nickel and copper cyanides was chosen for this purpose. The results were analysed by IR spectroscopy and powder X-ray diffraction.

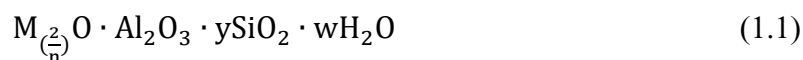
Keywords: zeolites, mechanochemical synthesis, cyanides

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. Uvod | 1 |
| 2. Literaturni dio | 3 |
| 2.1 Policijanometalati i zeoliti | 3 |
| 2.2 Mehanokemijska sinteza..... | 3 |
| 2.3 Metode identifikacije uzoraka | 4 |
| 2.3.1 Infracrvena spektroskopija | 4 |
| 2.3.1.1 Atenuirana totalna refleksija (ATR) | 5 |
| 2.3.1.2 Literaturni podaci infracrvene spektroskopije za niklove i bakrove cijanide | 5 |
| 2.3.2 Rentgenska difrakcija u polikristalnom uzorku (engl. <i>powder x-ray diffraction</i> , PXRD) | 6 |
| 3. Eksperimentalni dio | 8 |
| 3.1 Pribor i aparatura | 8 |
| 3.2 Popis kemikalija | 8 |
| 3.3 Sinteza niklovih cijanida u zeolitu Y | 9 |
| 3.3.1 Postupna sinteza | 9 |
| 3.3.2 Sinteza u jednom koraku | 10 |
| 3.4 Karakterizacija produkata..... | 10 |
| 3.4.1 Infracrvena spektroskopija (ATR)..... | 10 |
| 3.4.2 Rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku (PXRD)..... | 10 |
| 4. Rezultati i rasprava | 12 |
| 4.1 Rezultati postupne sinteze | 12 |
| 4.2 Rezultati sinteze u jednom koraku..... | 15 |
| 5. Zaključak | 19 |
| 6. Literatura | 20 |

1. Uvod

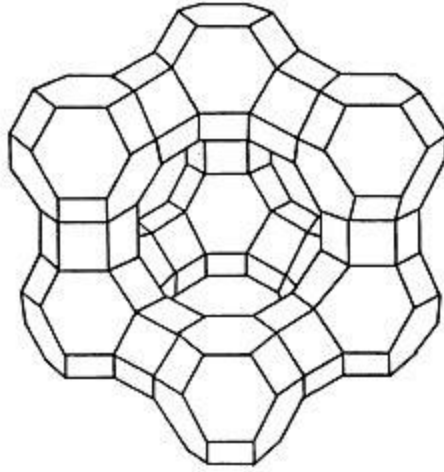
Zeoliti su klasa anorganskih spojeva koji sadrže šupljine i kanale različitih veličina. Najčešće se sastoje od tetraedara aluminijskih i silicijevih atoma preko kojih se atomi kisika pa se prema definiciji svrstavaju u aluminosilikate. Zeoliti su prirodni minerali, ali se mogu sintetizirati i u laboratoriju. Prirodne zeolite je 1756. godine prvi otkrio švedski mineralog F. A. Cronstedt, koji ih je svrstao u novu skupinu spojeva na temelju njihovih svojstva te ih je nazvao „zeoliti“.^[1] U svojim strukturama sadrže šupljine raznih dimenzija, a mogu biti do 2 nm u promjeru. Do danas je okarakterizirano 253 različita strukturna tipa zeolita^[2]. U tim šupljinama obično se nalaze ioni alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, najčešće natrijevi, kalijevi, magnezijevi i kalcijevi kationi koji svojim pozitivnim nabojima stabiliziraju negativan naboj koji se nalazi na atomima aluminijskih.^[3] Empirijska formula zeolita glasi



gdje je M metalni kation koji se nalazi u šupljinama strukture.^[3] Kationi koji se nalaze u šupljinama mogu se izmijeniti sa drugim ionima što omogućuje stvaranje inkluzijskih spojeva. Ioni metala I. i II. skupine mogu se zamijeniti sa ionima nekih težih metala.^[4]

Da bi se mogli pripremiti inkluzijski spojevi u zeolitu njegova struktura mora sadržavati dovoljno velike pore i šupljine kako bi se molekule tih spojeva mogle zadržati u njima. Uz to, struktura mora omogućavati prolaz ciljanim molekulama do tih šupljina. Strukturni tip zeolita koji dobro ispunjava ove kriterije je zeolit strukturnog tipa faujasita (FAU) (slika 1.1). Jedini kriterij sinteze inkluzijskog spoja u zeolitima jest veličina molekula spoja koji se ugrađuje u šupljine, naboj tih kompleksnih spojeva nije bitan.^[5]

Postupak pripreme inkluzijskog spoja u šupljinama zeolita otopinskim metodama opisan je u literaturi.^[7] Cilj ovog rada jest pripremiti kompleksni spoj prijelaznog metala unutar strukture zeolita Y (FAU) koristeći mehanokemijsku sintezu. Za karakterizaciju nastalih produkata korištena je infracrvena spektroskopija i rentgenska difrakcija u polikristalnom uzorku.



Slika 1.1: Shematski prikaz strukture faujasita (FAU).^[8]

2. Literaturni dio

2.1 Policijanometalati i zeoliti

Policijanometalati su kompleksni anioni sa cijanidnim skupinama kao ligandima koji su koordinirani na metalni centar. Skoro svi prijelazni metali, osim lantanoida i aktinida, rade stabilne kompleksne spojeve sa cijanidnim ligandima. Ono što policijanometalate čini zanimljivim kompleksnim spojevima jest njihova stabilnost i širok raspon omjera metala i liganda.^[6] Većina policijanometalata stabilna je na zraku i povišenim temperaturama, a topljivi su u vodi, metanolu i etanolu. U literaturi je pokazano kako se policijanometalati mogu ugraditi u šupljine zeolita postupnom otopinskom sintezom.^[5] To se postiže tako da se zeoliti modificirani željenim kationom metala tretiraju otopinom koja sadrži cijanidne anione. Taylor i suradnici su na taj način priredili i karakterizirali kobaltov(II) cijanid ($\text{Co}(\text{CN})_2$) u zeolitu Y,^[7] dok su Gol'tsov i suradnici sintetizirali bakrov(II) heksacijanoferat(II)^[9] ($\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) i kobaltov(III) cijanid^[10] ($\text{Co}(\text{CN})_3$) u šupljinama zeolita. Ovo može biti dobar način za uklanjanje cijanidnih aniona iz okoliša.

2.2 Mehanokemijska sinteza

Mehanokemija je grana kemije u kojoj se mehanički rad koristi kao izvor energije za provođene reakcije. Postupak provođenja mehanokemijske sinteze naziva se „mljevenje“ (engl. *grinding*). Reaktanti u mehanokemijskim sintezama su najčešće u krutom stanju, a reakcije se odvijaju tako da se reaktanti zajedno melju ručno ili u posebnim uređajima kao što su vibracijski i planetarni kuglični mlinovi. Mehanokemijska sinteza proučava se sve više zbog svoje jednostavnosti, praktičnosti, a često i isplativosti. Kako se sinteza odvija u čvrstom stanju, za nju nije potrebno koristiti otapala. To znači da nakon sinteze nema otpada u obliku onečišćenog otapala koje treba zbrinuti, što može biti skup i zahtjevan proces. Također, mehanokemijske reakcije nerijetko se odvijaju brže od istih reakcija provedenih u otopini.^[11] Sve to čini mehanokemijske postupke jeftinijima i manje štetnima za okoliš.

U laboratoriju mehanokemijske sinteze najčešće se provode u kugličnim mlinovima. Reaktanti se stavljaju u posebne posudice (engl. *jar*) sa kuglicama koje služe za prijenos mehaničke energije potrebne za provođenje reakcije. Postoje dvije vrste kugličnih mlinova koji se koriste za mljevenje: vibracijski mlin i planetarni kuglični mlin. Vibracijski mlin u sustav uvodi energiju tako da posudice sa reakcijskim smjesama vibriraju zadanom frekvencijom, najčešće do 30 Hz. Tijekom vibracije kuglice se nasumično gibaju unutar posudica te svojim gibanjem provode mljevenje reaktanata. U planetarnom kugličnom mlinu

reakcija se provodi tako da se posudice s reakcijskom smjesom rotiraju oko svoje osi i oko osi rotacije diska. Kuglice se u posudici gibaju pod utjecajem centrifugalne sile.^[12]

Mehanokemijska sinteza može se provoditi na nekoliko načina. Sinteza bez prisutnosti otapala (engl. *neat grinding*, NG) odvija se u suhim uvjetima i u njoj sudjeluju samo reaktanti u čvrstom stanju. U reakcijsku posudu može se dodati mali volumen nekog otapala koji može imati katalitički utjecaj na mljevenje i reakciju. Takav način mehanokemijske sinteze zove se „tekućinom potpomognuto mljevenje“ (engl. *liquid assisted grinding*, LAG)^[12]. Treća metoda mehanokemijske sinteze je mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom (engl. *ion and liquid assisted grinding*, ILAG).^[12] Uz male količine otapala u sustav se još dodaje katalitička količina soli.

U ovom su radu mljevenja provedena u vibracijskom mlinu te su se sve sinteze odvijale i suhim uvjetima bez dodatnog otapala (NG).

2.3 Metode identifikacije uzoraka

2.3.1 Infracrvena spektroskopija

Infracrvenim zračenjem (engl. *infrared radiation*, IR) nazivamo dio elektromagnetskog spektra čija valna duljina iznosi između 700 nm i 1 mm (valni brojevi između 14000 cm^{-1} i 10 cm^{-1}) te se nalazi između područja vidljive svjetlosti i mikrovalova. Infracrvena spektroskopija jest skup instrumentalnih tehnika koje se temelje na interakcijama uzorka s infracrvenim zračenjem. Da bi došlo do interakcije neke tvari sa infracrvenim zračenjem u ozračenoj molekuli mora doći do promjene dipolnog momenta. Apsorpcijom IR zračenja dolazi do promjene u vibracijama veza. Svaka veza između atoma u molekuli ima specifičnu frekvenciju pri kojoj najbolje apsorbira IR zračenje pa se prema tome mogu identificirati veze i funkcijske skupine koje se nalaze u molekuli promatranog uzorka.

Kvalitativni rezultati mjerenja se dobivaju tako da se izmjeri intenzitet IR zračenja transmitiranog kroz uzorak ovisno o valnoj duljini tog zračenja te se prikazuju u obliku spektra koji je grafički prikaz transmitancije u ovisnosti o valnom broju. Valni broj jest recipročna vrijednost valne duljine zračenja te se u IR spektroskopiji izražava u recipročnim centimetrima (cm^{-1}). Postoje tri područja u spektru IR zračenja: daleko, srednje i blisko. Daleko IR zračenje pokriva dio spektra u rasponu valnih duljina između 1 mm i $25\text{ }\mu\text{m}$ (od 10 do 400 cm^{-1}), srednje se nalazi između 25 i $2,5\text{ }\mu\text{m}$ (400 i 4000 cm^{-1}) te blisko IR zračenje koje se nalazi od $2,5\text{ }\mu\text{m}$ do 700 nm (4000 do 14000 cm^{-1}).^[13] IR vibracije i njihovi valni

brojevi nekih osnovnih skupina, kao što su O–H i C–H veze, zapisane su u tablicama dostupnima u literaturi.

2.3.1.1 Atenuirana totalna refleksija (ATR)

Atenuirana totalna refleksija (ATR) je tehnika prikupljanja IR spektara koja se bazira na potpunoj refleksiji infracrvenog zračenja kroz kristal visoke vrijednosti indeksa loma. Potpuna refleksija elektromagnetskog zračenja događa se kad je kut upadne zrake na mjestu gdje se površine uzorka i korištenog kristala dodiruju veći od kritične vrijednosti, koja je jednaka omjeru indeksa loma (η) uzorka i kristala (jednadžba 2.1).

$$\alpha_{\text{crit}} = \frac{\eta_{\text{uzorak}}}{\eta_{\text{kristal}}} \quad (2.1)$$

Kada se na reflektirajućoj podlozi nalazi materijal koji selektivno apsorbira zračenje određene valne duljine, taj dio zračenja se ne reflektira, već prolazi kroz reflektirajuću površinu i biva apsorbiran. Preostali dio zračenja se reflektira i dolazi do detektora te se zatim analizira kako bi se dobio IR spektar.^[14]

2.3.1.2 Literaturni podaci infracrvene spektroskopije za niklove i bakrove cijanide

Kompleksni spojevi nikla i bakra sa cijanidnim anionom kao ligandom, zvani policijanonikelati i policijanokuprati, mogu se identificirati infracrvenom spektroskopijom zahvaljujući karakterističnim vibracijama C≡N trostruke veze cijanidnog liganda. Valni brojevi tih karakterističnih vibracija za pojedine cijanide nikla i bakra navedeni su u tablici 2.1. Navedeni literaturni podaci odnose se za spojeve nikla(II) i bakra(I) sa cijanidnom skupinom kao ligandom. Za kompleksne spojeve sa bakrom(II) podaci nisu poznati.

Tablica 2.1: Literaturni podaci vibracijskih vrpca za kompleksne spojeve nikla i bakra sa cijanidom kao ligandom^[6]

| Ime vrste | Formula | Valni broj vibracije C≡N veze / [cm ⁻¹] |
|------------------------|--------------------------------------|--|
| tetracijanonikelat(0) | [Ni(CN) ₄] ⁴⁻ | 1985 |
| niklov(II) cijanid | Ni(CN) ₂ | 2176 |
| tetracijanonikelat(II) | [Ni(CN) ₄] ²⁻ | 2124 |
| pentacijanonikelat(II) | [Ni(CN) ₅] ³⁻ | 2103 |
| tracijanokuprat(I) | [Cu(CN) ₃] ²⁻ | 2094 |
| tetracijanokuprat(I) | [Cu(CN) ₄] ³⁻ | 2976 |

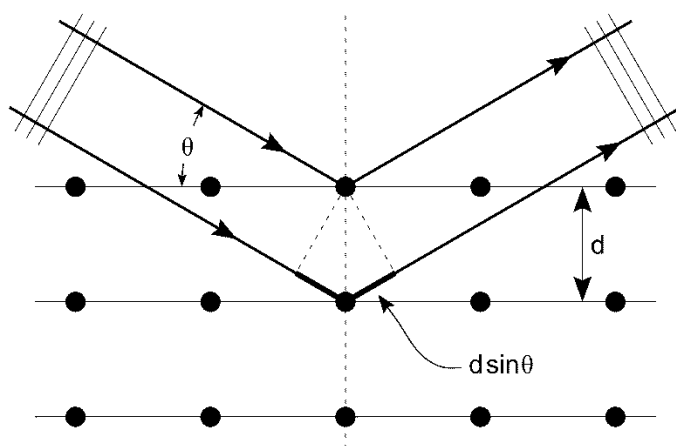
2.3.2 Rentgenska difrakcija u polikristalnom uzorku (engl. *powder x-ray diffraction*, PXRD)

Analitičke metode rendgenske difrakcije temelje se na interakcijama proučavane tvari s rentgenskim zrakama (engl. *X-rays*). Rentgenskim zrakama smatraju se elektromagnetski valovi koji imaju valne duljine između 10^{-2} i 10^{-3} nm. Zbog male valne duljine i visoke frekvencije, rentgensko je zračenje visoke energije koja iznosi između 100 i 10^7 eV. ^[15]

Pri prolasku rentgenskih zraka kroz kristalan uzorak dolazi do difrakcije na kristalnoj rešetki, odnosno na elektronima atoma koji se nalaze u kristalu. Upadne zrake difraktiraju na slojevima kristala te mogu međusobno interferirati nakon difrakcije. Da bi došlo do konstruktivne interferencije između dva snopa zračenja, oni moraju biti u fazi. Područja u kojima je došlo do konstruktivne interferencije nazivaju se difrakcijski maksimumi^[14]. U slučaju rendgenske difrakcije na kristalu do difrakcijskih maksimuma dolazi kada je razlika optičkog puta dvaju rendgenskih zraka jednaka cjelobrojnom umnošku njihove valne duljine. Ovo je definicija Braggovog zakona^[16] koji glasi:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1.)$$

gdje je d udaljenost između slojeva kristala, θ je kut upadne rendgenske zrake u odnosu na površinu kristalnog sloja, λ valna duljina rendgenskog zračenja, a n je cijeli broj. Braggov zakon shematski je prikazan na slici 2.1.



Slika 2.1: Braggov zakon.

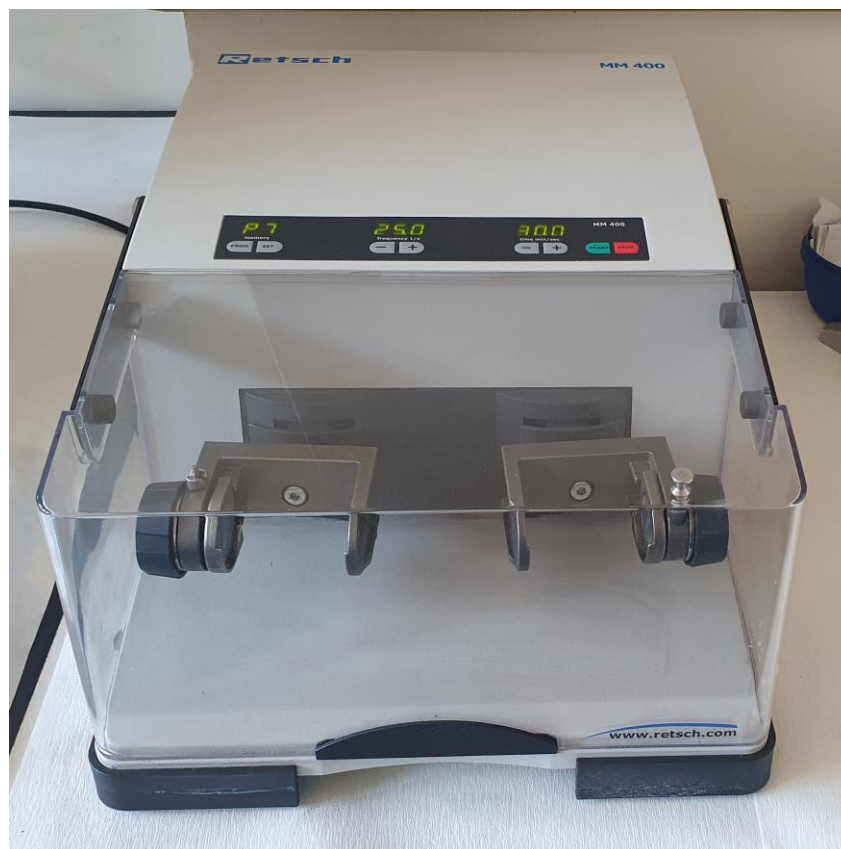
Difraktirano zračenje prikuplja se pomoću detektora od kojeg se dobiva difrakcijska slika uzorka. Kod analiziranja polikristalnih uzoraka, odnosno prahova, difrakcijska slika prevodi se u difrakcijski spektar (difraktogram) koji se prikazuje kao ovisnost intenziteta

difrakcijskih maksimuma u ovisnosti o kutu 2θ . Kut 2θ je kut između difraktirane zrake rentgenskog zračenja i transmitirane zrake koja je prošla kroz sloj kristala. Pomoću rentgenskih spektara može se odrediti koliko različitih faza ima u snimljenom uzorku, čime se može vidjeti njegova čistoća, te se može vršiti identifikacija uzorka ukoliko za taj uzorak postoji difraktogram s kojim se može vršiti usporedba. Iz difraktograma polikristalnih uzoraka također je moguće odrediti kristalnu strukturu uzorka.^[15]

3. Eksperimentalni dio

3.1 Pribor i aparatura

Za sintezu kompleksnih spojeva nikla sa cijanidnim ligandima u zeolitu korišten je vibracijski mlin (Retsch MM 400, slika 3.1) te su korištene dvije reakcijske posude od poli(metil metakrilata) (PMMA) (volumen, $V = 11 \text{ cm}^3$). U reakcijsku posudu s reaktantima dodana je i kuglica od cirkonijevog(IV) oksida; ZrO_2 (masa, $m = 1,32 \text{ g}$; promjer, $r = 6 \text{ mm}$). Sve sinteze provedene su pri frekvenciji vibracije od 25 Hz i vremenu od 30 minuta. Reakcijska smjesa je nakon sinteze ispirana deioniziranom vodom tri puta koristeći centrifugu pri 5000 RPM. Uzorci su sušeni u peći pri $80 \text{ }^\circ\text{C}$ preko noći. Sastav dobivenih produkata određen je pomoću ATR infracrvene spektroskopije i difrakcije rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku.



Slika 3.1: Vibracijski mlin korišten za provođenje sinteze niklovih cijanida u zeolitu Y.

3.2 Popis kemikalija

Za sintezu niklovih cijanida korišteni su niklov(II) klorid heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M = 237,69 \text{ g/mol}$), bakrov(II) nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M = 241,60 \text{ g/mol}$), kalijev

cijanid (KCN, $M = 65,12 \text{ g/mol}$), natrijeva forma zeolita Y (NaY, FAU) te deionizirana voda za ispiranje produkata.

3.3 Sinteza niklovih cijanida u zeolitu Y

Sinteza niklovih i bakrovih cijanida u zeolitu Y provedena je na dva različita načina: postepenim mljevenjem u dva koraka te mljevenjem svih reaktanata odjednom.

3.3.1 Postupna sinteza

Kod postupne sinteze provedena su dvije reakcije. Prvo mljevenje provedeno je koristeći samo zeolit Y i niklov(II) klorid kao izvor niklovih, odnosno bakrov(II) nitrat kao izvor bakrovih iona, bez izvora cijanidnih aniona. Izvagano je 0,20 g zeolita Y te 0,35 g niklovog(II) klorida heksahidrata te su navedeni reaktanti s jednom kuglicom stavljeni u posudu za mljevenje koja je postavljena na vibracijski mlin. Za sintezu bakrovih cijanida reakcijska smjesa je sadržavala 0,35 g bakrovog(II) nitrata i 0,20 g zeolita Y. Mljevenje je provedeno pri frekvenciji od 25 Hz i vremenu od 30 minuta. Nakon završetka mljevenja reakcijska smjesa je prebačena u plastičnu epruvetu sa čepom u koju je zatim dodana deionizirana voda. Nakon što je dobiveni prah suspendiran u vodi, uzorak je centrifugiran 5 minuta pri 5000 RPM kako bi se čvrsta faza odvojila od tekuće. Po završetku centrifugiranja voda je uklonjena te je isti postupak ispiranja ponovljen još dva puta kako bi se temeljito uklonili svi neizreagirani reaktanati sa površine zeolita. Nakon ispiranja i centrifugiranja dobiveni produkt sušen je pri temperaturi od 80 °C preko noći. Suhi produkt je analiziran na ATR-u i PXRD-u.

U drugom djelu sinteze izvagano je 0,35 g zeolita modificiranog niklom (**Zy-Ni**) koji je dobiven u prvom koraku sinteze koji je zatim prebačen u reakcijsku posudu. Kod sinteze bakrovih cijanida također je korišteno 0,35 g zeolita modificiranog bakrom (**Zy-Cu**). U posudu je dodano 0,32 g kalijeveg cijanida (množinski omjer reaktanata $n(\text{Ni}):n(\text{CN}) = 1:4$). Kod sinteze sa bakrom korišteno je 0,38 g kalijeveg cijanida (množinski omjer reaktanata $n(\text{Cu}):n(\text{Ni}) = 1:4$). Reakcijska smjesa postavljena je na mlin te je mljevenje provedeno u vremenu od 30 minuta pri frekvenciji od 25 Hz. Nakon mljevenja dobiven produkt je ispran deioniziranom vodom i centrifugiran tri puta na isti način kao i u prvom koraku. Ispran uzorak je zatim stavljen na sušenje na 24 sata pri temperaturi od 80 °C. Suhi produkt je karakteriziran jednakim postupcima kao i produkt prvog koraka sinteze.

3.3.2 Sinteza u jednom koraku

Za sintezu u jednom koraku izvagano je 0,18 g niklovog(II) klorida heksahidrata, 0,10 g natrijeve forme zeolita Y te 0,16 g kalijevog cijanida (množinski omjer reaktanata $n(\text{Ni}):n(\text{CN}) = 1:4$). Za sintezu sa bakrovim ionima izvagano je 0,18 g bakrovog(II) nitrata, 0,10 g zeolita Y i 0,19 g kalijevog cijanida (množinski omjer $n(\text{Cu}):n(\text{CN}) = 1:4$). Reaktanti su prebačeni u posudu za mljevenje u koju je dodana jedna kuglica od ZrO_2 te je reakcijska posuda postavljena na mlin. Mljevenje je provedeno pri frekvenciji od 25 Hz i vremenu od 30 minuta. Dobiveni produkt je odvojen od neizreagiranih reaktanata ispiranjem s deioniziranom vodom. Ispiranje i centrifugiranje je provedeno tri puta na isti način kako je opisano kod postupne sinteze. Isprani produkt je sušen pri 80 °C u sušioniku preko noći. Suhi produkt je karakteriziran na ATR-u i PXRD-u.

3.4 Karakterizacija produkata

3.4.1 Infracrvena spektroskopija (ATR)

Dobivenim produktima snimljeni su IR spektri u rasponu od 4000 do 400 cm^{-1} (4 mjerenja, rezolucija od $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$). Korišten je uređaj PerkinElmer Frontier (slika 3.2). Spektri su snimljeni metodom atenuirane totalne refleksije (ATR). Suhi uzorak praha dobivenog produkta stavljen je na nosač spektrometra te je pomoću ugrađene stezaljke na uzorak primijenjena dovoljna sila tako da se pomoću računalnog programa mogu prikupiti podaci kako bi se dobio IR spektar uzorka.



Slika 3.2: Uređaj za IR spektroskopiju PerkinElmer Frontier.

3.4.2 Rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku (PXRD)

Za analizu uzorka difrakcijom rentgenskog zračenja na prahu (PXRD) korišten je uređaj PANalytical Aeris uz Bragg-Brentano geometriji koji je prikazan na slici 3.3.

Snimanje je provedeno u rasponu $5-60^\circ$ kuta 2θ i koraku od $0,264^\circ$ pri naponu od 40 kV i jačini struje od 40 mA. Suhi, kruti uzorci postavljeni su na silicijeve nosače tako da su špatulom stisnuti i premazani po površini nosača kako bi se dobio tanak sloj praha. Pri početku snimanja ruka uređaja sama unosi nosač s uzorkom u komoru s rendgenskim zrakama. Nakon snimanja podaci o uzorku preuzeti su direktno sa uređaja u obliku datoteke koja sadrži difraktograme uzorka koji su obrađeni u programu DiffractWD, a nacrtani pomoću programa MagicPlot.



Slika 3.3: Uređaj za rendgensku difrakciju na polikristalnom uzorku PANalytical Aeris.

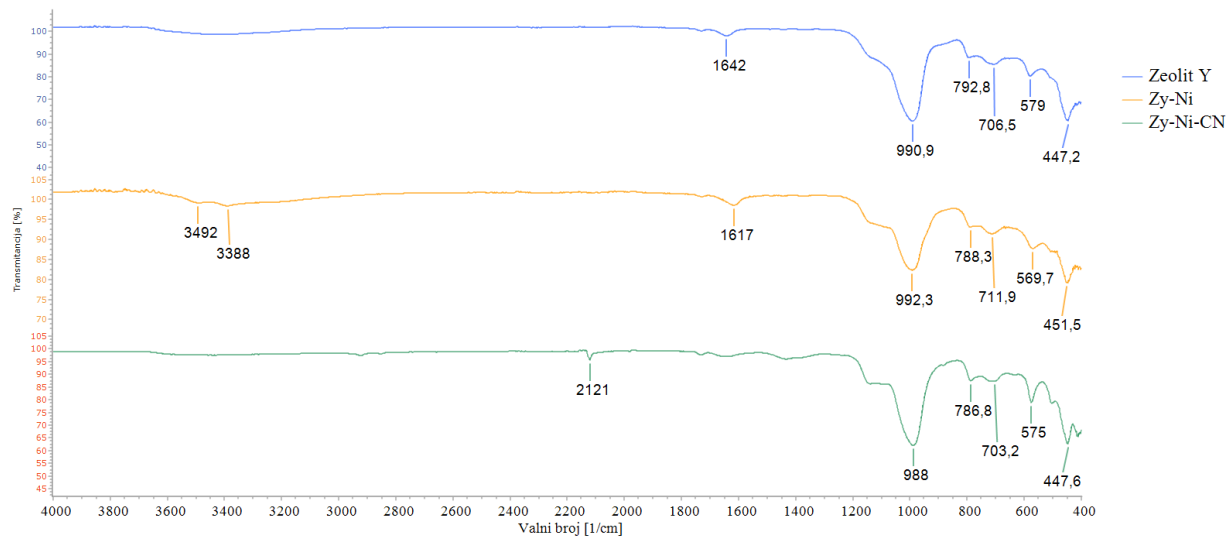
4. Rezultati i rasprava

Rezultati su prikazani u obliku prikupljenih IR spektara i PXRD difrakcijskih spektara. Snimljeni IR spektri uspoređeni su s IR spektrom čiste natrijeve forme zeolita Y kako bi se uočile promjene u vrpcaima koje odgovaraju vibracijama trostruke veze $C\equiv N$ cijanidnih liganada. Difraktorgrami praha snimljeni su za sve sintetizirane uzorke i uspoređeni su s difraktogramima praha početnog zeolita Y, niklovog(II) cijanida ($Ni(CN)_2$) te kalijevog tetracijanonikelata(II) ($K_2[Ni(CN)_4]$).

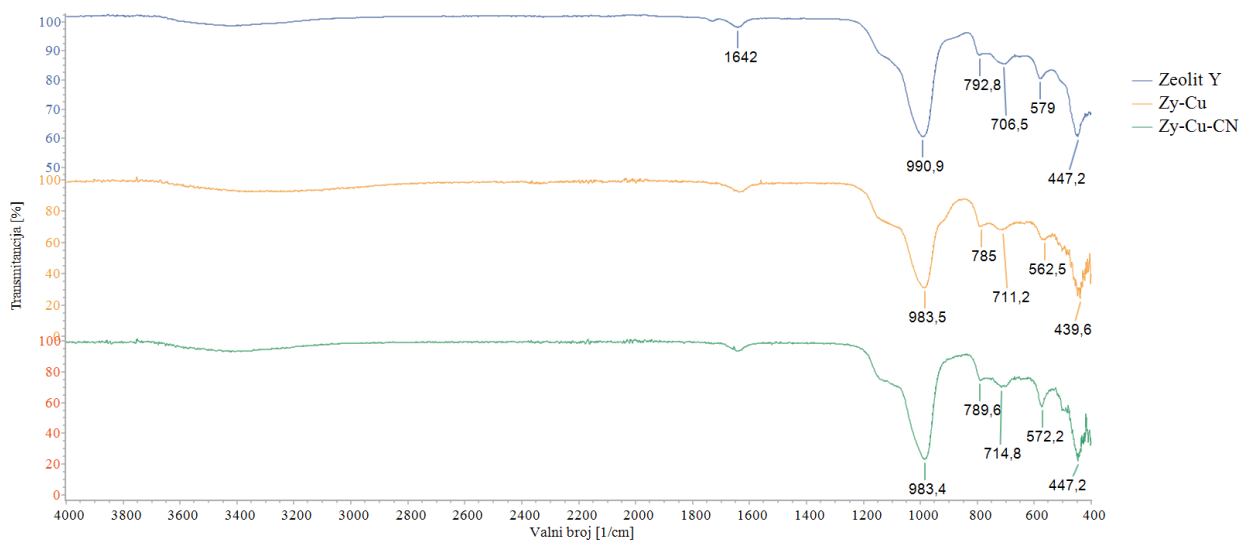
4.1 Rezultati postupne sinteze

Nakon provođenja mljevenja zeolita Y s niklovim(II) kloridom ($NiCl_2$) te s bakrovim(II) nitratom ($Cu(NO_3)_2$) snimljeni su IR spektri (slike 4.1 i 4.2) čistog zeolita Y i dobivenih produkata prvog (**Zy-Ni** i **Zy-Cu**) i dugog (**Zy-Ni-CN** i **Zy-Cu-CN**) koraka postupne sinteze te su isti uzorci snimljeni na PXRD-u (slike 4.3 i 4.4). Na IR spektrima je vidljivo kako kod svim uzorcima postoje iste vibracije koje se približno nalaze na 450, 570, 710, 792 i 990 cm^{-1} . Vrpce koji se nalaze pri 3400 cm^{-1} pripadaju O-H istezanju molekula vode koje su zaostale u malim količinama nakon sušenja. Kako u prvom koraku sinteze kalijev cijanid nije dodan u reakcijsku smjesu, na IR spektru dobivenog međuprodukta nema nikakvih značajnih vrpca koje bi ukazivale na istezanje $C\equiv N$ trostruke veze, ali sličnost IR spektara upućuje na očuvanje strukture zeolita. Boja produkta (zelena za **Zy-Ni** i plava za **Zy-Cu**) upućuje na uspješnu ionsku zamjenu niklovim(II) i bakrovim(II) ionima unutar šupljina zeolita.

Nakon drugog koraka sinteze na IR spektru produkta pojavila se nova vibracija na 2121 cm^{-1} koja približno odgovara literaturnoj vrijednosti za istezanje trostruke veze $C\equiv N$ u tetracijanonikelatnom(II) anionu ($[Ni(CN)_4]^{2-}$), koja iznosi 2124 cm^{-1} (vidi tablicu 2.1). Kod mljevenja s bakrom(II) nakon drugog koraka sinteze na IR spektru nije došlo do pojavljivanja novih vrpca koje bi ukazivale na vibracije trostruke veze $C\equiv N$, što znači da nakon ove sinteze nije bilo prisutnosti cijanidnih aniona unutar šupljina zeolita Y.



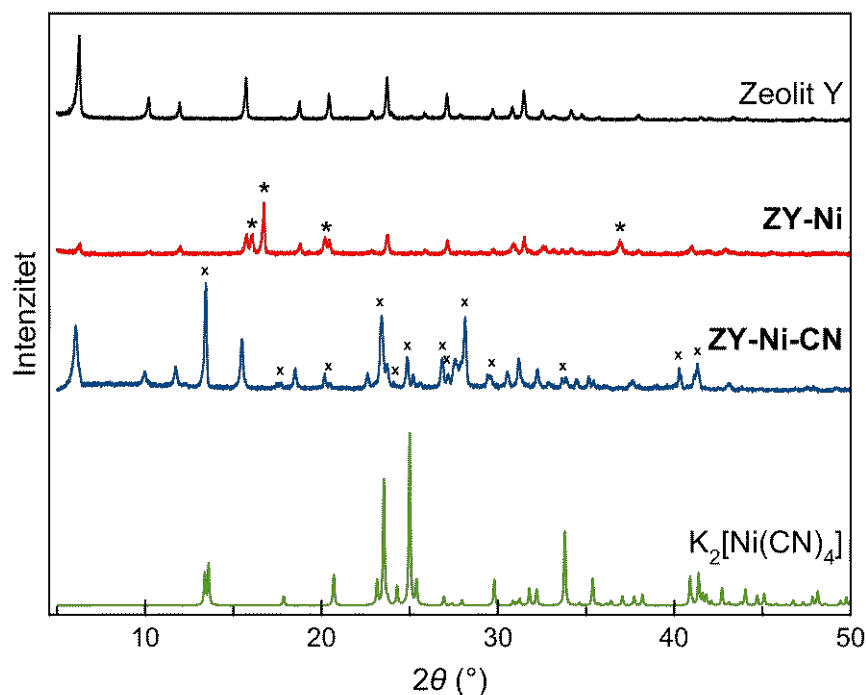
Slika 4.1: IR spektri zeolita Y i produkata prvog (**Zy-Ni**) i drugog (**Zy-Ni-CN**) koraka postupne sinteze s niklom(II).



Slika 4.2: IR spektri zeolita Y i produkata prvog (**Zy-Cu**) i drugog (**Zy-Cu-CN**) koraka postupne sinteze s bakrom(II).

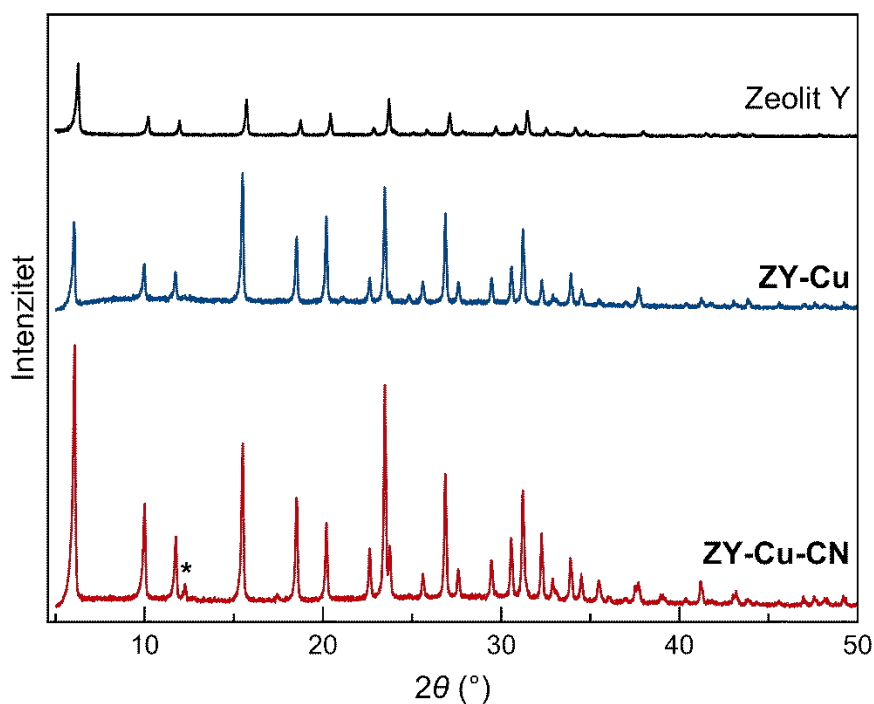
Na difraktogramu praha međuprodukta prvog koraka s niklom(II) (**Zy-Ni**) sinteze vidljivo je kako se većina maksimuma dobro poklapa sa snimljenim difraktogramom čistog zeolita, što znači da je kristalna struktura zeolita očuvana. Zvezdicom (*) su označeni dodatni refleksi koji su prisutni nakon mljevenja zeolita Y s nikovim(II) kloridom (NiCl_2) što može upućivati na pristunost niklovih(II) kationa unutar šupljina zeolitne strukture.

Difraktogram konačnog produkta postupne sinteze s nikom(II) (**Zy-Ni-CN**) također pokazuje poklapanje s difraktogramom čistog zeolita Y. Uz to, difraktogram produkta drugog koraka sinteze uspoređen je sa difraktogramom kalijevog tetracijanonikelata(II) ($K_2[Ni(CN)_4]$). Na difraktogramu konačnog produkta križićem (x) su označeni maksimumi koji se poklapaju sa maksimumima na difraktogramu kalijevog tetracijanonikelata(II) ($K_2[Ni(CN)_4]$).



Slika 4.3: Difraktogrami prahova produkata prvog (**Zy-Ni**) i drugog (**Zy-Ni-CN**) koraka postupne sinteze s niklom(II) uspoređeni sa difraktogramima zeolita Y i kalijevog tetracijanonikelata(II) ($K_2[Ni(CN)_4]$).

Difraktogrami produkata prvog (**Zy-Cu**) i drugog (**Zy-Cu-CN**) koraka sinteze s bakrom(II) pokazuju poklapanje sa difraktogramom, ali na njima nema nikakvih dodatnih maksimuma koji bi mogli ukazivati na prisutnost bakrovih iona ili nekog kompleksnog spoja bakra sa cijanidnim ligandom unutar šupljina zeolita Y. Na difraktogramu produkta drugog koraka sinteze (**Zy-Cu-CN**) zvjezdicom(*) je označen difrakcijski maksimum koji se ne poklapa sa difraktogramom zeolita Y

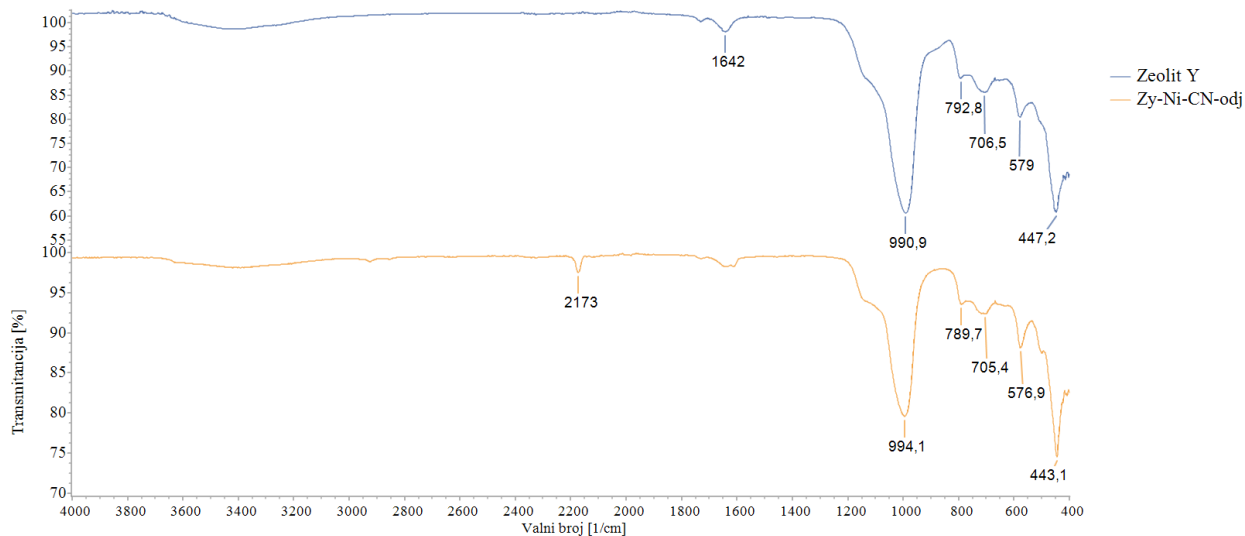


Slika 4.4: Difraktogrami prahova produkata prvog (**Zy-Cu**) i drugog (**Zy-Cu-CN**) koraka postupne sinteze s bakrom(II) uspoređeni sa difraktogramom zeolita Y.

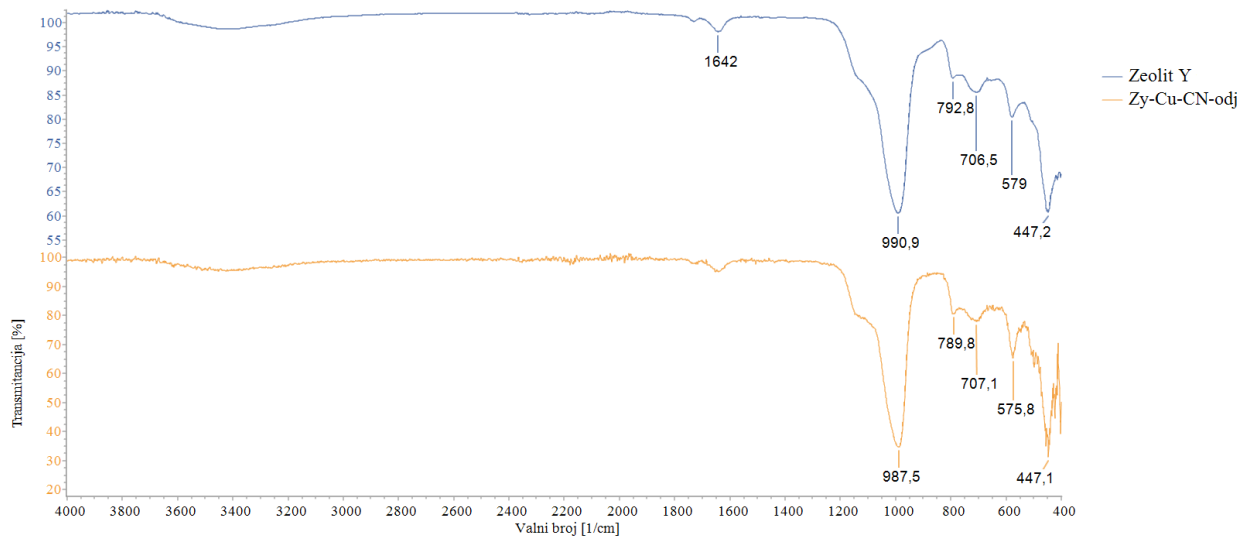
Rezultati IR spektroskopije i rentgenske difrakcije na polikristalnom uzorku pokazuju da je postupnom sintezom dobiven kompleksni anion tetracijanonikelat(II) ($[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$) u šupljinama strukture zeolita Y, dok kod sinteze sa bakrom(II) nije dobiven nikakav produkt.

4.2 Rezultati sinteze u jednom koraku

Mljevenjem zeolita Y s niklovim(II) kloridom (NiCl_2), odnosno bakrovim(II) nitratom ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), i kalijevim cijanidom (KCN) u jednom koraku dobiven je konačan produkt kojemu je snimljen IR spektar (slike 4.5 i 4.6) i difraktogram praha (slike 4.7 i 4.8) koji su uspoređeni sa IR spektrom i difraktogramom praha zeolita Y. Na IR spektrima oba produkta (**Zy-Ni-CN-odj** i **Zy-Cu-CN-odj**) su ponovno vidljive vrpce oko 450, 570, 710, 792 i 990 cm^{-1} koje odgovaraju vrpcama IR spektra čistog zeolita Y. Na IR spektru produkta sinteze sa niklom(II) (**Zy-Ni-CN-odj**) pri 2173 cm^{-1} postoji vrpca koja približno odgovara literaturnoj vrijednosti za istezanje $\text{C}\equiv\text{N}$ veze u niklovom(II) cijanidu ($\text{Ni}(\text{CN})_2$), čiji je iznos 2176 cm^{-1} (vidi tablicu 2.1). Na IR spektru produkta sinteze sa bakrom(II) (**Zy-Cu-CN-odj**) nema niti jedne vrpce koja bi ukazivala na prisutnost cijanidnih aniona u dobivenom uzorku.



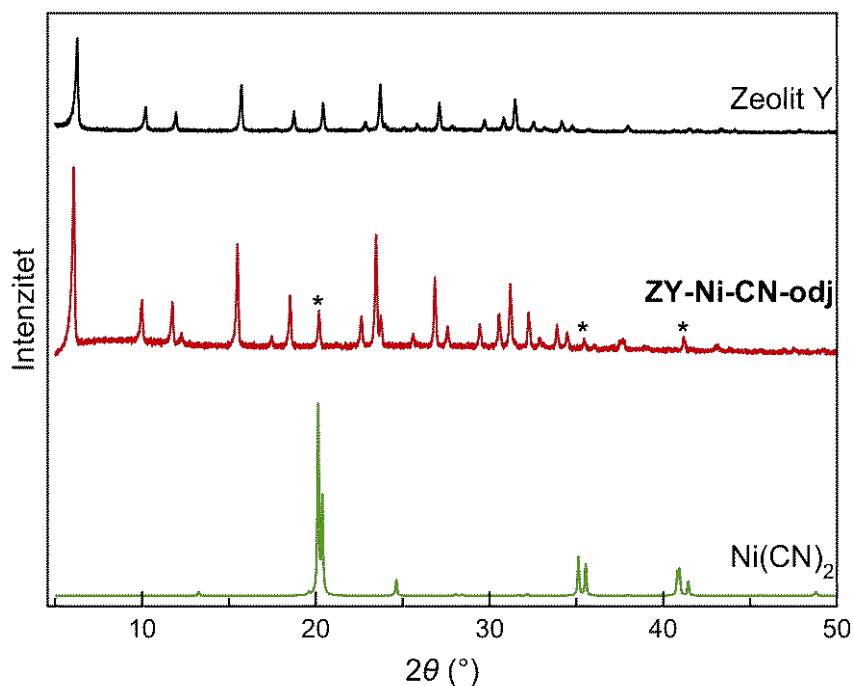
Slika 4.5: IR spektar produkta sinteze s niklom(II) u jednom koraku (**Zy-Ni-CN-odj**) uspoređen sa IR spektrom zeolita Y.



Slika 4.6: IR spektar produkta sinteze s bakrom(II) u jednom koraku (**Zy-Cu-CN-odj**) uspoređen sa IR spektrom zeolita Y.

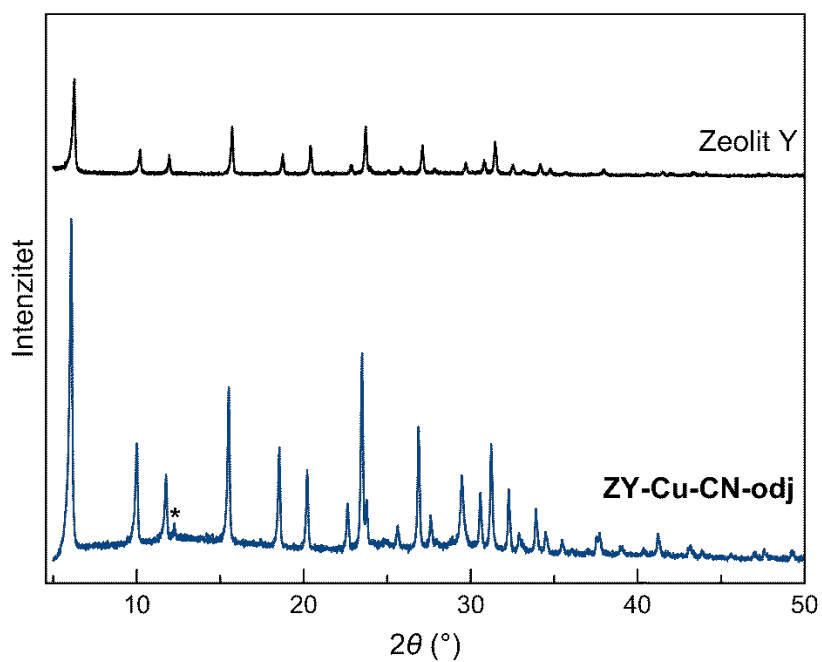
Difraktogram praha produkta sinteze s niklom(II) (**Zy-Ni-CN-odj**) u jednom koraku (slika 4.7) prikazuje dobro poklapanje maksimuma s difraktogramom zeolita Y. Time je pokazano da je struktura zeolita Y nakon mehanokemijske sinteze očuvana. Zvezdicom (*) su označeni maksimumi nastali nakon mljevenja zeolita Y sa niklovim(II) kloridom (NiCl_2)

i kalijevim cijanidom (KCN) koji se podudaraju s maksimumima difraktograma niklovog(II) cijanida ($\text{Ni}(\text{CN})_2$).



Slika 4.7: Difraktogrami prahova zeolita Y, produkta sinteze s niklom(II) u jednom koraku (**Zy-Ni-CN-odj**) i niklovog(II) cijanida ($\text{Ni}(\text{CN})_2$).

Difraktogram praha produkta sinteze s bakrom(II) (**Zy-Cu-CN-odj**) u jednom koraku (slika 4.8) pokazuje dobro pokapanje sa difraktogramom zeolita Y, ali nije došlo do pojave novih maksimuma koji bi ukazivali na prisutnost bakrovih iona ili kompleksnog spoja bakra sa cijanidnim ligandima unutar šupljina zeolita. Pojavio se samo jedan novi difrakcijski maksimum koji je na difraktogramu produkta (**Zy-Cu-CN-odj**) označen zvjezdicom (*).



Slika 4.8: Difraktogrami prahova zeolita Y, produkta sinteze s bakrom(II) u jednom koraku (**Zy-Cu-CN-odj**).

5. Zaključak

U ovom su završnom radu mehanokemijski sintetizirani kompleksni spojevi nikla(II) unutar šupljina rešetke zeolita Y, ali kompleksi bakra nisu dobiveni. Mehanokemijske reakcije provedene su na dva načina: postupno u dva koraka i sintezom u jednom koraku. Zanimljivo je za primijetiti da su ove dvije metode sinteze dale drugačije produkte unatoč tome što su upotrijebljeni isti omjeri reaktanata.

Postupnom sintezom uspješno je unutar šupljine zeolita Y sintetiziran tetracijanonikelatni(II) anion ($[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$). Rezultati su potvrđeni infracrvenom spektroskopijom na kojoj se može vidjeti istežanje $\text{C}\equiv\text{N}$ trostruke veze karakteristično za taj kompleks i rentgenskom difrakcijom na polikristalnom uzorku gdje se na difraktogramu praha vide difrakcijski maksimumi koji odgovaraju zeolitu Y i sintetiziranom kompleksu. Sintezom u jednom koraku dobiven je niklov(II) cijanid ($\text{Ni}(\text{CN})_2$) ugrađen u strukturu zeolita Y. Prisutnost produkta također je potvrđena vibracijskom vrpcom u IR spektru koja je karakteristična za taj spoj. Rentgenskom difrakcijom utvrđeno je da struktura zeolita Y očuvana nakon mljevenja te da se sintetizirani kompleks nalazi u njegovim šupljinama.

Dobiveni rezultati su ohrabrujući te potiču daljnje istraživanje u području mehanokemijske sinteze kompleksnih spojeva u šupljinama zeolita.

6. Literatura

1. A.F. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm*, 18 (1756) 120-130
2. <http://www.iza-structure.org/databases/> (2.9.2022.)
3. E. M. Flanigen, *Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective*, Elsevier Science B.V., 2001, 11-35
4. L. Ćurković, Š. Cerjan-Štefanović, T. Filipan, *Wat. Res.* 31 (1997), 1379-1382.
5. Yu. G. Gol'tsov, *Theoretical and Experimental Chemistry* 35 (1999) 183-197
6. B. M. Chadwick, A. G. Sharpe, *Transition metal cyanides and their complexes*, Advances in Inorganic chemistry and Radiochemistry, London (1966), 83-162
7. R. J. Taylor, R. S. Drago, J. E. George, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989), 6610-6615
8. Subaer, H. Fansuri, *Solid State Phenomena* 273 (2018), 167-174
9. L. A. Matkovskaya, Yu. G. Gol'tsov, V. G. Voloshinets, V. G. Il'in, *Theoretical and Experimental Chemistry* 32 (1996), 41-43
10. Yu. G. Gol'tsov, V. V. Zhilinskaya, and V. G. Ifin, *Theoretical and Experimental Chemistry* 29 (1993), 351-354
11. 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
12. T. Friščić, I. Halasz, V. Štrukil, M. Eckert-Makšić, R. E. Dinnebier, *Croat. Chem. Acta* 85 (2012) 367-378
13. J. M. Thompson, „*Infrared spectroscopy*“, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapur, 2018
14. B. Stuart, „*Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*“, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2004
15. Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, „*X-ray Diffraction Crystallography*“, Springer, New York, 2011
16. W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. Lond. A* (1913), 428-438