

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Leonarda Vugrin

**ISPITIVANJE KINETIKE MEHANIČKI
AKTIVIRANE OLIGOMERIZACIJE
NIKLOVOG(II) DIBENZOILMETANATA
RAMANOVOM SPEKTROSKOPIJOM *IN SITU***

Zagreb, lipanj 2021.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za fizičku kemiju Instituta Ruđer Bošković pod vodstvom dr. sc. Ivana Halasza, znanstvenog savjetnika i mentorstvom prof. dr. sc. Marice Ivanković te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2020./2021.

Popis kratica i simbola:

NG – suho mljevenje (eng. *neat grinding*)

LAG – tekućinom potpomognuto mljevenje (eng. *liquid assisted grinding*)

PXRD – difrakcija rendgenskog zračenja na prahu (eng. *powder X-ray diffraction*)

TGA – termogravimetrijska analiza (eng. *thermogravimetric analysis*)

DSC – diferencijalna pretražna kalorimetrija (eng. *differential scanning calorimetry*)

CSD – kristalografska baza podataka (eng. *Cambridge Structural Database*)

ALS – metoda alternirajućih najmanjih kvadrata (eng. *alternating least squares*)

MCR – multivarijatna rezolucija krivulja (eng. *multivariate curve resolution*)

SS – nehrđajući čelik (eng. *stainless steel*)

WC – volframov karbid (eng. *tungsten carbide*)

PMMA – poli(metil-metakrilat) (eng. *poly(methyl methacrylate)*)

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	4
2.1. Kemijska kinetika mehanokemijskih reakcija	5
2.1.2. Karakterizacija procesnih uvjeta	10
2.1.3. Kinetički modeli i mehanizmi mehanokemijskih reakcija	12
2.2. Ramanova spektroskopija <i>in situ</i>	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO	23
3.1. Opće napomene	24
3.1.1. Materijali i priprava	24
3.1.2. Instrumentalne metode	24
3.2. Otopinska sinteza monomera niklovog(II) dibenzoilmetanata	26
3.2.1. Priprava niklovog(II) dibenzoilmetanata dihidrata (4)	27
3.2.2. Priprava niklovog(II) dibenzoilmetanata (5)	27
3.3. Sinteza trimera niklovog(II) dibenzoilmetanata (6)	28
3.3.1. Metoda A: termička trimerizacija	29
3.3.2. Metoda B: mehanokemijska trimerizacija	29
3.4. Kinetička ispitivanja	30
4. REZULTATI I RASPRAVA	31
4.1. Sinteza ciljnih spojeva	33
4.2. Kinetička istraživanja trimerizacije	39
4.2.1. Utjecaj frekvencije mljevenja	41
4.2.2. Utjecaj mase kuglica za mljevenje	48
5. ZAKLJUČAK	53
6. ZAHVALA	56

7. LITERATURA	58
8. SAŽETAK.....	62
9. SUMMARY.....	64
10. ŽIVOTOPIS.....	66
11. PRILOZI.....	68

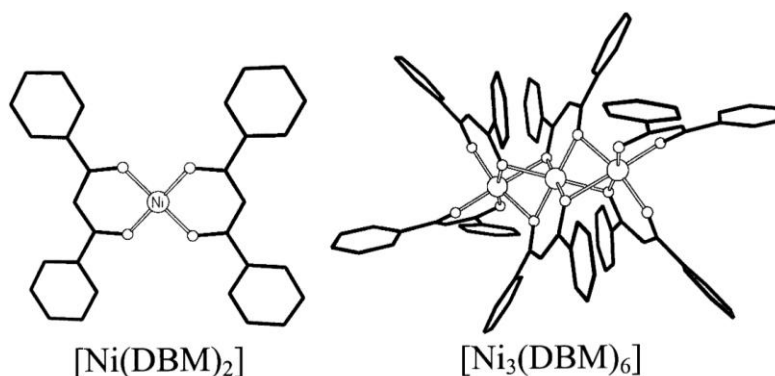
1. UVOD

Mehanokemija kao alternativni zeleniji kemijski sintetski put prolazi kroz razdoblje intenzivnog rasta. Mehanokemijske metode sve se više primjenjuju u anorganskoj i organskoj sintezi te u drugim kemijskim i inženjerskim područjima. Moderna tehnika za provođenje mehanokemijske sinteze je mljevenje reaktanata u suhim uvjetima ili uz dodatak tekućih aditiva čime se nastanak produkata potiče unošenjem mehaničke energije u sustav automatiziranom metodom pomoću kugličnih mlinova. Ručna obrada krutina u tarioniku poznat je stari koncept za promoviranje reakcija, a podizanjem mehanokemije na višu razinu uvođenjem električnih mlinova zapaženo je odvijanje sinteza molekula koje dosad nisu bile moguće klasičnim, otopinskim putem. Međutim, za daljnji razvoj i proširivanje upotrebe navedene mehanokemijske tehnike potrebno je bolje razumijevanje mehanizama na mikroskopskoj razini pri čemu je ispitivanje kinetike reakcija u čvrstom stanju od velikog interesa za stvaranje cjelovite slike. Novi izazovi uključuju brojne aspekte u pogledu principa rada kugličnih mlinova i uvjeta mljevenja te lokalnih promjena koje se javljaju u ispitivanim materijalima. U tom kontekstu potrebno je povezati prirodu i brzinu mehanokemijskih transformacija od pojedinačnih sudara do procesa induciranih mehaničkim naprezanjima na molekularnoj skali. Na temelju eksperimentalnih kinetičkih istraživanja postavljaju se kinetički modeli s ciljem kvantifikacije uočenih pojava kako bi se poopćilo mehanističko razumijevanje procesa mljevenja. Tako se omogućava predviđanje utjecaja parametara mljevenja na kinetiku kemijske ili fazne konverzije što izravno omogućava optimizaciju mehanokemijskih procesa, a čime se smanjuje i potreba za trenutno velikim brojem testnih eksperimenata.

Glavne prednosti mehanokemijske sinteze jesu njena brzina, koja se odvija uz minimalnu količinu otapala ili u potpunosti bez otapala, jednostavno podesivi parametri sinteze, učinkovitost i ekonomičnost s aspekta iskoristivosti početnih sirovina. Zbog ovih karakteristika u prvi plan iskače i ekološki aspekt mehanokemijskih sinteza. Mehanokemijske i mehaničke promjene prisutne su između sudarajućih površina u reakcijskoj posudi gdje je ispitivanje reakcijskog mehanizma izuzetno izazovno zbog toga što se mehanokemijske reakcije mahom provode u zatvorenim posudama od neprozirnog materijala i koje se osciliraju ili rotiraju velikom brzinom. Istraživanje reakcijske kinetike prati promjene u sustavu reakcijske smjese u vremenu, a koje nisu određene samo početnim i konačnim stanjem nego ovise i o reakcijskom mehanizmu koji dovodi do ukupne kemijske pretvorbe. Kinetička ispitivanja u čvrstom stanju slabije su zastupljena u literaturi, a razumijevanje mehanokemijskih reakcija dugo je vremena bilo ograničeno zbog nemogućnosti izravnog praćenja reakcijskih procesa tijekom mljevenja.

Uvođenjem *in situ* tehnika poput Ramanove spektroskopije omogućeno je kontinuirano praćenje tijeka reakcije, proučavanje reakcijskih mehanizama putem odgovarajućih reakcijskih profila te je potaknut napredak u okviru razumijevanja lokalnih procesa uzrokovanih mehaničkim opterećenjem. Trenutno postoji samo nekoliko kvalitativnih i neizravnih kinetičkih zaključaka na temelju podataka prikupljenih empirijskim istraživanjem. Stoga, ovaj rad doprinosi pronalasku odgovora u području kinetike mehanokemijskih transformacija kao jedno od temeljnih pitanja u rastućem polju mehanokemije.

Cilj ovog rada je ispitati kinetiku mehanokemijske transformacije pri dobro definiranim *in situ* mehaničkim uvjetima što će poslužiti kao koristan izvor informacija o mehanizmima na mikroskopskoj razini. Kao adekvatan model za ispitivanje kinetike mehanički aktiviranih transformacija pokazao se proces trimerizacije anorganskog kompleksa nikovog(II) dibenzoilmetanata $[\text{Ni}(\text{DBM})_2]$ u njegov trimer $[\text{Ni}_3(\text{DBM})_6]$ (Slika 1).



Slika 1. Kemijska struktura monomera nikovog(II) dibenzoilmetanata $[\text{Ni}(\text{DBM})_2]$ i njegovog trimer $[\text{Ni}_3(\text{DBM})_6]$.¹

Dodatno, ovo istraživanje pruža i uvid u ponašanje koordinacijskog spoja nikla koji je istraživan s ciljem povećanja opsega njegove primjene u katalitičkim organskim sintezama upravo zbog visoke sposobnosti aktiviranja reakcijskih puteva kao i niske cijene u usporedbi s drugim katalizatorima poput platine, paladija, rodija ili iridija. Interes za nikal proizlazi iz njegove dostupnosti, jer se procjenjuje da je udio nikla u Zemljinoj kori približno 10%, a većinom je sadržan u mineralima. S obzirom da se tijekom posljednjih godina naglasak stavlja na „zelenu kemiju“, potreba za održivom i ekološki prihvatljivom sintezom produkata raste. Upravo bi mehanokemijsko priređivanje trimera niklovog(II) dibenzoilmetanata i ispitivanje katalitičkih svojstava kompleksa nikla moglo biti od velikog značaja u laboratorijskim organskim sintezama te kasnije i u industrijskim procesima čime bi se mogla povećati njihova učinkovitost, uz smanjenje troškova.

2. OPĆI DIO

2.1. Kemijska kinetika mehanokemijskih reakcija

U čvrstom stanju reakcije se odvijaju na mjestima na kojima postoje nesavršenosti u kristalnoj rešetci odnosno na mjestima koja se deformiraju pod utjecajem mehaničke sile. Mehaničko aktiviranje reakcija jedna je od najstarijih metoda induciranja kemijskih reakcija, a u novije vrijeme sve je veći broj istraženih organskih i anorganskih mehanokemijskih sinteza. Mehanokemijska sinteza, u kojoj se čvrsti polazni reaktanti podvrgavaju mehaničkoj sili, privlači sve veću pozornost, jer može pružiti jednostavnu sintezu s minimalnim brojem nusprodukata uz korištenje male količine otapala. Osnovni aspekti mehanokemijskih reakcija i dalje su slabo razjašnjeni pri čemu je kinetika takvih reakcija nedovoljno istražena te nedostaju adekvatni reakcijski modeli.

Budući da su mehanokemijske reakcije raznolike, a ispitivane su smjese tijekom reakcije podvrgnute različitim reološkim promjenama, kinetika reakcija u čvrstom stanju složenija je te se razlikuje od kinetike odgovarajućih reakcija u otopini.² Kinetika mehanički aktiviranih transformacija značajno je pitanje na putu do temeljnog razumijevanja mehanokemijskih procesa i razvijanja metode za karakterizaciju dinamike mljevenja te proučavanje mikroskopskih procesa potaknutih pojedinačnim sudarima.³ Mehanička sila koja se tijekom mljevenja u kugličnom mlinu prenosi na reakcijsku smjesu uzrokuje smanjenje veličine čestica te povećanje kemijske reaktivnosti kao izravne posljedice prijenosa mehaničke energije na uzorak tijekom sudara. Za provođenje preciznih kinetičkih studija neophodan uvjet je kontrola uvjeta izvođenja eksperimenata te razvoj kinetičkih modela koji su potrebni za povezivanje eksperimentalnih dokaza s konverzijskim procesima. Izravne informacije o takvim procesima moguće je dobiti praćenjem reakcija u realnom vremenu odnosno, *in situ*.

Kemijska kinetika istražuje brzinu kojom reakcijske komponente sustava teže ravnotežnom stanju kao i promjenama sustava u vremenu. S ciljem istraživanja reakcijskog mehanizma neke kemijske reakcije provodi se mjerenje brzine reakcija u ovisnosti o koncentraciji ili tlaku tvari koje reagiraju. Na brzinu reakcije, v utječu sljedeći parametri: koncentracija i priroda reaktanta, temperatura, prisutnost katalizatora ili inhibitora, svjetlost te homogenost sustava. Kada se provode kinetička ispitivanja te izvode kinetičke relacije, reakcije se klasificiraju prema redu reakcije i molekularnosti. Molekularnost reakcije definira se brojem čestica (molekula, atoma) koje istovremenom interakcijom kemijski reagiraju. Reakcije koje se zasnivaju na samostalnom raspadu pojedinih molekula, a njihova je brzina često proporcionalna koncentraciji tih molekula

ili atoma označuju se kao reakcije prvog reda.⁴ Kod bimolekularnih reakcija međusobno reagiraju dvije čestice iste ili različite vrste te ako je brzina reakcije proporcionalna koncentracijama obiju vrsta čestica tada se radi o reakciji drugog reda.

Za općeniti oblik reakcije: $\nu_A A + \nu_B B \leftrightarrow \nu_C C + \nu_D D$, gdje su u ν_A , ν_B , ν_C i ν_D stehiometrijski koeficijenti, brzina kemijske reakcije definira se kao promjena doseg u vremenu, dok se kinetika reakcija u čvrstom stanju prati promjenom stupnja reakcije, α (omjer doseg reakcije $\xi(t)$ i maksimalnog doseg ξ_m) u vremenu t :

$$J_i = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_i}{\nu_i dt} \quad (1)$$

pri čemu je $d\xi$, doseg reakcije definiran kao omjer promjene množine reaktanta u smislu nastajanja produkta:

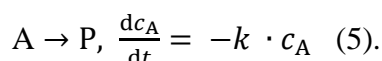
$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (2)$$

Budući da se brzina mjeri u posudama konstantnog volumena često se brzina kemijske reakcije izražava promjenom koncentracije s vremenom. Promjena količine tvari s vremenom prikazuje se diferencijalnom jednačinom:

$$\frac{dc_i}{dt} = f(c_A, c_B, \dots, T) \quad (3)$$

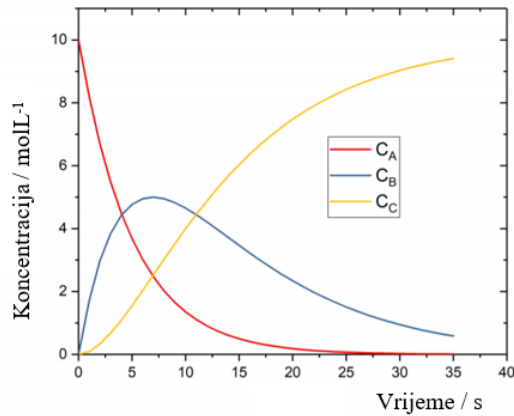
$$\frac{dc_i}{dt} = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \quad (4)$$

Red reakcije i konstantna brzine reakcije su eksperimentalne veličine koje definiraju brzinu kemijske reakcije te se ne mogu predvidjeti iz stehiometrijske jednačine kemijske reakcije. Konstanta brzine reakcije, k , neovisna je o koncentraciji, ali je ovisna o temperaturi. Suma eksponenta iznad koncentracije u jednačini (4) označava red reakcije. S druge strane, mnoge se reakcije sastoje od niza elementarnih reakcija koje obuhvaćaju sudare molekula. Kao što je prije navedeno, brzina monomolekularne reakcije često je proporcionalna koncentraciji samo tih molekula ili atoma i slijedi kinetiku reakcija 1. reda s obzirom na reaktant:



Ovisnost koncentracije o vremenu prikazuje se grafički, a na Slici 2 prikazan je koncentracijski profil reaktanta (A), međuprodukta (B) i produkta (C) kod slijedne reakcije za slučaj kada je

$k_1 \gg k_2$ odnosno kada koncentracija međuprodukta B postiže maksimum u onom trenutku kad je brzina njegova stvaranja jednaka brzini njegova raspadanja, tj. kad je: $\frac{dc_B}{dt} = 0$.



Slika 2. Kinetički reakcijski profili slijedne reakcije $A \rightarrow B \rightarrow C$.⁵

Kada je $k_1 \ll k_2$, međuprodukt B relativno sporo nastaje, a sva količina međuprodukta odmah izreagira u konačni produkt C. Ovisnost koncentracije međuprodukta o vremenu poprima oblik krivulje s razvučenim maksimumom, a visina maksimuma odnosi se na maksimalnu koncentraciju međuprodukta koja ovisi o omjeru konstanta brzine ta dva procesa. U prvom slučaju kada je $k_1 \gg k_2$, koncentracija međuprodukta se povećava, k_2 je spori proces pa o njemu ovisi ukupna brzina reakcije. Prema tome najsporija reakcija (eng. *rate determining process*) definira ukupnu brzinu procesa neke slijedne reakcije.

Utjecaj temperature na brzinu reakcije je gotovo uvijek značajan, a definira se iz vrijednosti konstanta brzine reakcije pri različitim temperaturama pri čemu Arrheniusova jednadžba povezuje konstantu brzine reakcije s recipročnom temperaturom: $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ (6), gdje je A faktor učestalosti sudara ili faktor frekvencije, a E_a govori o energetskej razini pojedinih čestica.

Kinetička molekularna teorija objašnjava kako se čestice pri određenoj temperaturi u određenom sustavu gibaju i sudaraju uslijed translacijskog gibanja pri čemu mijenjaju smjer, ali i energiju (Slika 3). Prilikom sudara, molekula reaktanta A energetski se pobuđuje drugom molekulom reaktanta A: $A + A \xrightarrow{k_a} A + A^*$, pri čemu je brzina aktivacije jednaka:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2.$$

Energetski pobuđena molekula može izgubiti višak energije sudarom s drugom molekulom:

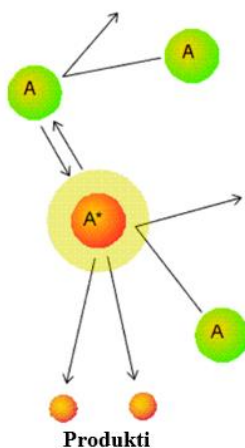
$A + A^* \xrightarrow{k'_a} A + A$, gdje je brzina deaktivacije jednaka:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k'_a[A][A^*] \quad (7).$$

Međutim pobuđena molekula sposobna je sama se nezavisno protresti i preoblikovati se u produkt: $A^* \xrightarrow{k_b} P$. Brzina takve kemijske pretvorbe ili brzina monomolekularnog raspada jednaka je:

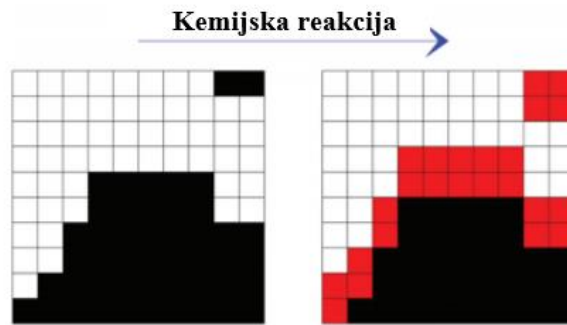
$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k_b[A^*] \quad (8).$$

Ako je monomolekularni korak spor, odnosno brzina monomolekularnog raspada dovoljno mala da bude determinirajući korak brzine, ukupna će reakcija imati kinetiku prvog reda.



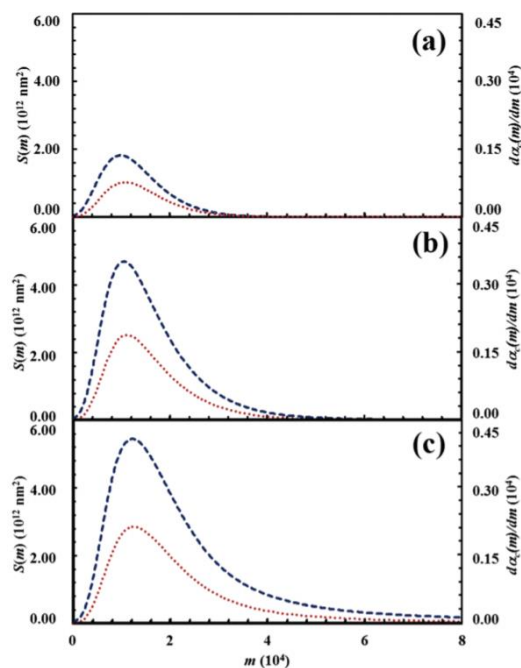
Slika 3. Prikaz Lindemann-Hinshelwood mehanizma monomolekularnih reakcija.⁶

Proučavanjem kemijskih reakcija izvode se simulacije prema kojima se prvotno generira početna konfiguracija produkta, a kemijski se sastav određuje relativnim brojem kubičnih jedinica koje pripadaju različitim reaktantima. Zatim se konfiguracija statistički rotira čime se dobiva karta prisutnih deformacija korisna za određivanje vjerojatnosti nastanka drugih novih konfiguracija. Naime, reaktanti A i B tijekom mljevenja stupaju u interakciju te se transformiraju u produkt C uz pomoć mehaničke sile koja uzrokuje njihovu ko-deformaciju čime se stvara nova konfiguracija. Brzo miješanje uzrokuje stvaranje novih područja dostupnih za mehaničku obradu, a posljedično smanjenje sudarne površine između reaktanata dovodi do smanjenja brzine reakcije (Slika 4).



Slika 4. Mapa toka transformacija i nastanka produkta C (crveno) kao posljedica interakcija reaktanta A (bijelo) i B (crno) dobivena iterativnim postupcima.⁷

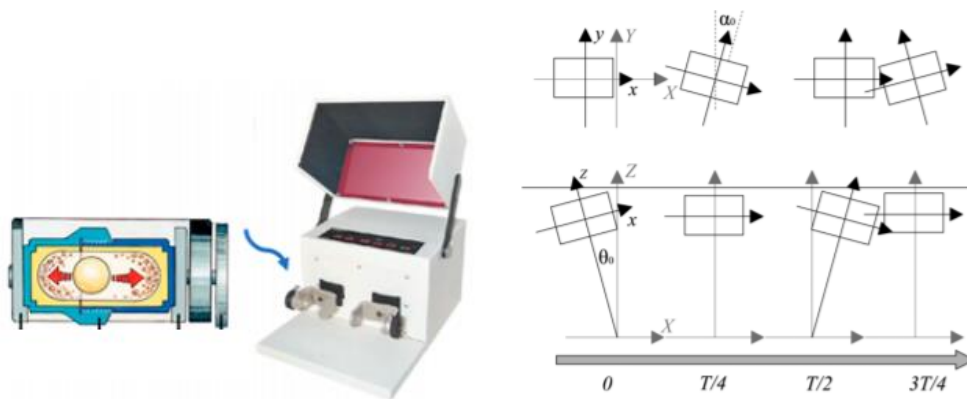
Na Slici 5 prikazana je ovisnost dodirne površine između reaktanata, S , o broju sudara, m . Primijećuje se kako kinetička krivulja postaje sve strmija što su veći utjecaji sudara odnosno navedeno ukazuje na sve brže kemijske reakcije.



Slika 5. Ovisnost dodirne površine između reaktanata, S , o broju sudara, m . plava krivulja – prva derivacija kinetičke krivulje koja opisuje nastanak produkta C, crvena krivulja – dodirna površina između reaktanata A i B a) 0,1, b) 0,3, c) 0,5.⁷

2.1.2. Karakterizacija procesnih uvjeta

Kuglični mlinovi načelno su jednostavnog principa rada te im je cilj uzrokovati sudare kuglica za mljevenje međusobno i sa stijenkama reakcijske posude. Tijekom kratkih, ali snažnih sudara, materijal koji je u reakcijskoj posudi biva stohastički izložen djelovanju mehaničke sile. Prema navedenom, potiče se mehaničko opterećenje i aktivacija čestica praha, a lokalni se procesi na sudarnim površinama odvijaju s promjenjivim intenzitetom i trajanjem ovisno o odabranim uvjetima mljevenja.² Važni čimbenici koji utječu na režime mljevenja su masa praha unutar mlina, broj i veličina kuglica, učestalost sudara kao i njihova energija, temperatura te aditivi za kontrolu procesa s ciljem ograničavanja aglomeracije čestica. Naime, princip kretanja mlina prikazan je na Slici 6 te je vidljivo da je prisutno kutno harmonijsko osciliranje u horizontalnoj ravnini.

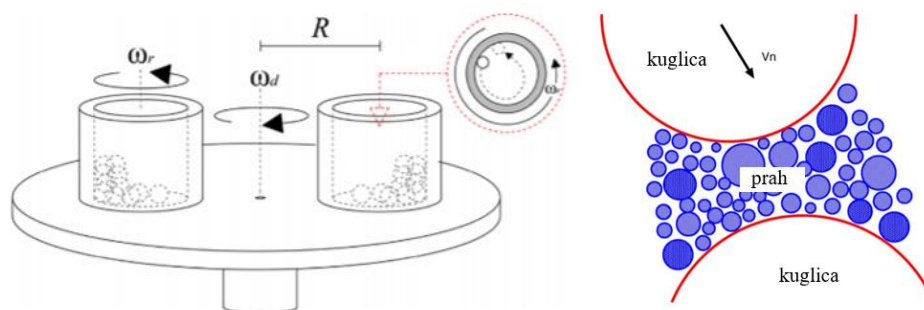


Slika 6. (lijevo) Reakcijska posuda i kretanje kuglice tijekom mljevenja te tipični vibracijski mlin s dva prihvata za reakcijske posude. (desno) Shematski prikaz kretanja posude u horizontalnoj ravnini u vibracijskom kugličnom mlinu.¹¹

Učestalost sudara i njihovu energiju moguće je procijeniti u prisutnosti značajne količine praha u mlinu pomoću piezoelektričnih i magnetskih senzora kao i brzih video zapisa.⁸ Jednostavnost i dobra kontrola kretanja kuglice neovisne su varijable kinetičkih modela putem kojih je moguće procijeniti brzinu udara i posljedično kinetičku energiju svakog udara kuglice. Pretpostavlja se da je pri dovoljno velikoj količini praškastog uzorka, sudar neelastičan te da se većina kinetičke energije prenosi na uzorak, a neznatan udio na stijenku posude. Energija prenesena na prah u

jednom udarcu jednaka je: $E = \frac{1}{2}m_k v^2$ gdje je m_k masa kuglice, a v njezina brzina prije sudara.⁹ Po jednom ciklusu odvijaju se po dva sudara, a prosječna brzina sudara iznosi oko $5,1 \text{ m}^{-1}$. Kombiniranjem eksperimentalnih studija i modeliranja pokazano je kako brzina sudara i frekvencija mljevenja ostvaruju približno linearni odnos.¹⁰

Različite vrste mlinova uzrokuju različite kombinacije kompresija, smicanja i trenja što se odražava na brzinu reakcije.¹² Podaci o dinamici mljevenja dobiveni su i za planetarne mlinove čiji su uvjeti rada drugačiji od kugličnih, vibracijskih mlinova. Posuda za mljevenje leži na disku pri čemu posuda i disk rotiraju oko vlastite osi u suprotnim smjerovima kao što je prikazano na Slici 7. Prilikom mljevenja pojavljuje se centrifugalna sila koja se generira sinkronim rotacijama, a periodično se mijenja tijekom radnog ciklusa mlina. Sila prvotno uzrokuje gibanje kuglice po stijenci reaktora, a zatim preko reakcijske komore uzrokuje sudar sa stijenkom mlina. Desni dio Slike 7 prikazuje model koji sadrži dvije kuglice za mljevenje i čestice praha zarobljene između kuglice i stijenske mlina. Promjenom broja odnosno gustoće prisutnih čestica praha kao i njihovog rasporeda te definiranjem različitih uvjeta sudara (poput brzine sudara i kontaktnog kuta) mogu se simulirati interakcije na lokalnoj mikroskopskoj razini.¹³



Slika 7. Shematski prikaz planetarnog mlina pri čemu disk rotira kružnom frekvencijom ω_d , a posuda za mljevenje u suprotnom smjeru, kružnom frekvencijom ω_r (lijevo).¹¹

Model za ispitivanje interakcije kuglice za mljevenje i praha (desno).¹³

Njemačke tvrtke Fritsch GmbH i Retsch GmbH najpoznatiji su proizvođači planetarnih kugličnih mlinova čija maksimalna rotacijska brzina dostiže 1100 o/min . Numeričkim simulacijama pokazano je da količina mehaničke energije koja se prenosi tijekom sudara ovisi o brzini gibanja kuglice i kontaktnom kutu sudara između praha i kuglice, dok stupanj i priroda

transformacije ovise o frekvenciji mljevenja i broju kuglica.¹⁴ Primjerice, kuglice se obično međusobno sudaraju s energijom između 0,01 i 0,65 J, a pri frekvencijama između 20,0 i 30,0 Hz odvijaju se sudari s energijom između 0,50 i 0,65 J. Dakle, minimalna energija udara reda od nekoliko stotina džula potrebna je za poticanje kemijske promjene. Međutim, potrebno je produbiti uvid u dinamiku mljevenja za različite vrste mlinova s ciljem boljeg praćenja mehanički aktiviranih transformacija, ali i za sintezu određenih proizvoda.

2.1.3. Kinetički modeli i mehanizmi mehanokemijskih reakcija

Reakcije u čvrstom stanju uglavnom su sporije od analognih reakcija u otopini uslijed daleko sporije difuzije. Naime, molekule u čvrstom stanju se iznimno sporo spontano odvajaju. Mehanokemija i mljevenje upravo su presudni u savladavanju spore difuzije u čvrstom stanju. Kinetički, semiempirijski modeli opisuju mehanokemijske reakcije na temelju utjecaja sudara kuglica za mljevenje što je neophodno za postizanje tzv. uvjeta kritičnog opterećenja (CLC, eng. *critical loading conditions*) koji dovode do kemijske reakcije.¹⁵ Modeli uzimaju u obzir unutarnju statističku prirodu praha tijekom mljevenja s kuglicom, a kombiniraju je s reološkim ponašanjem krutina odnosno s prisutnim međumolekulskim interakcijama. Sustavno mijenjanje količine praha, sastav praha i vjerojatnost odvijanja reakcije na granici dviju faza pružaju cjelovit pregled kinetike. Naime, jednostavan pristup modeliranju odnosi se na mehaničku obradu materijala u kugličnom mlinu gdje se odvija kontinuirano miješanje praha, a sudari se odvijaju stohastički. Pretpostavlja se da se reakcija događa s određenom vjerojatnošću samo kada reaktanti dođu u kontakt za vrijeme mljevenja. Približavanjem, kemijske veze postaju iskrivljene, potencijalna energija se povećava, a na udaljenostima usporedivim s duljinom kemijske veze, reaktanti postaju djelomično povezani zajedno novom kemijskom vezom. S vremenom, reaktanti daju zbirku srednje strukture, a nastali aktivirani kompleks postoji u izuzetno kratkim vremenskim intervalima.¹⁶ Kako bi sve molekule mogle sudjelovati u interakciji potrebno je početnu smjesu pravilno homogenizirati na mikroskopskoj skali fizičkim miješanjem kojim će se smanjiti karakteristične duljine veze. Kako se čestice praha komprimiraju, njihova se pokretljivost postupno smanjuje, dolazi do plastične deformacije čestica praha odnosno fizičkih i kemijskih promjena.¹⁷ Drugim riječima, tijekom mljevenja se samo mali volumen V^* učinkovito obrađuje tijekom svakog sudara odnosno podvrgnut je kritičnim uvjetima opterećenja što dovodi do transformacije materijala. Stoga se ukupni volumen praškastog uzorka V prikazuje kao zbroj manjih volumena V^* za koje se smatra da su nepravilno raspodijeljeni unutar ukupnog volumena praha koji se podvrgava mehaničkom

opterećenju tijekom pojedinačnih sudara ($k = V/V^*$).¹⁰ Tijekom sudara se unutar navedenih manjih volumena javljaju lokalna mehanička naprezanja koja potiču transformaciju određenog uzorka. Kinetiku mehanički induciranih transformacija moguće je opisati preko sljedećih jednadžbi:

$$k = V/V^* \quad (9)$$

$$\chi_0(n) = e^{-kn} \quad (10)$$

$$\chi_i(n) = \frac{(kn)^i}{i!} e^{-kn} \quad (11)$$

Navedene jednadžbe uzimaju se u obzir tijekom kinetičkog opisa mehanički induciranih reakcija kao i u analizi eksperimentalnih podataka.⁷ Statističkom analizom pokazano je da kada je prividna konstanta brzine, $k \ll 1$, obrada praha mehaničkim mljevenjem s brojem sudara n , učinkovita je 0 i i puta. Drugim riječima, udio transformiranog materijala odnosno volumni udio praha obrađen i puta i nakon n sudara može se izraziti kao:

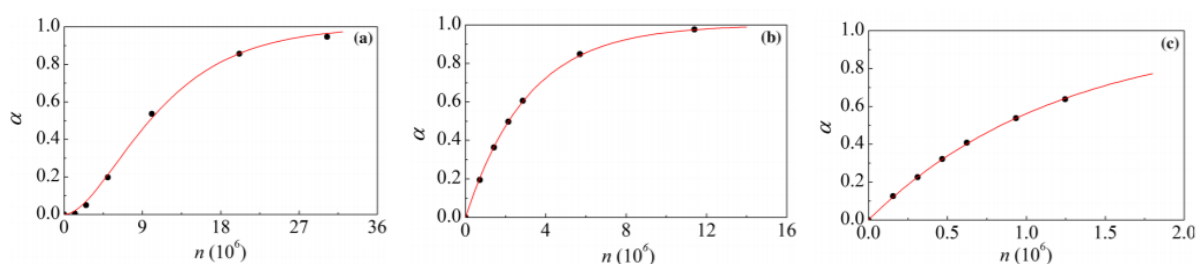
$$\chi_{transf}(n) = 1 - e^{-kn}, \quad (12)$$

pod pretpostavkom da se transformacija već događa prilikom podvrgavanja materijala kritičnim uvjetima.¹⁵ Ukoliko se materijal transformira tek nakon dva kritična uvjeta, maseni udio transformiranog materijala može se izraziti kao:

$$\chi_{transf}(n) = 1 - (1 + kn)e^{-kn} \quad (13).$$

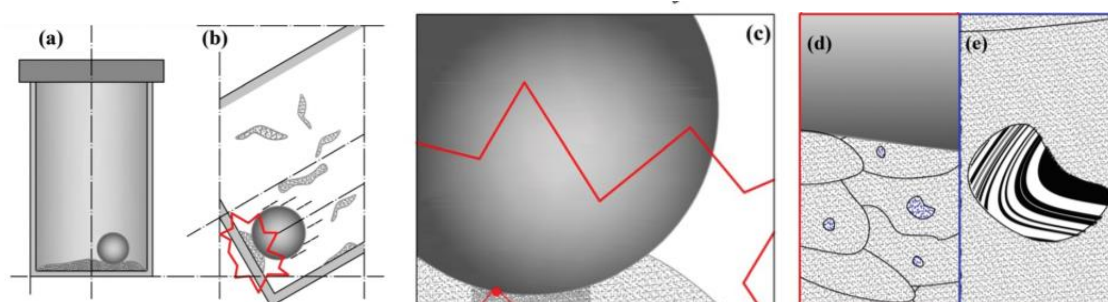
Kinetički modeli koji opisuju reakcije u čvrstom stanju međusobno se razlikuju prema obliku krivulje koja opisuje ovisnost stupnja reakcije, α o vremenu t . Kada brzina reakcije raste s vremenom radi se o ubrzavajućem modelu, a suprotno o usporavajućem. Ukoliko je brzina reakcije konstantna u vremenu model je linearan odnosno sigmoidalan ako je brzina reakcije najveća u točki infleksije.

Na Slici 8, kao primjer, prikazana je ovisnost konverzije kristaliničnog uzorka NiTi₂ u amorfni, kao funkcija broja sudara pri različitim energijama.¹⁵ Provedeno je mljevenje 8,0 g uzorka s jednom kuglicom od 12,0 g pri različitim frekvencijama odnosno energijama udara. Amorfna frakcija određena je Rietveldovom metodom.¹⁵



Slika 8. Ovisnost konverzije kristaliničnog uzorka NiTi₂ u amorfni kao funkcija broja sudara pri različitim energijama: a) 0,03 J, b) 0,10 J, c) 0,25 J.¹⁵

Na Slici 8 uočava se prijelaz kinetičke krivulje od blago sigmoidalnog do eksponencijalnog oblika što su energije udara veće. Eksponencijalni oblik krivulje ukazuje na to da je za komprimiranje malog volumena koji će postići kritične uvjete dovoljan jedan sudar, dok sigmoidalna kinetika opisuje kako su potrebna dva sudara za postizanje navedene kompresije. Kada kinetička krivulja poprima eksponencijalan oblik, tada je odlučujući korak koji određuje brzinu sama kemijska reakcija, dok sigmoidalan oblik krivulje ukazuje da je to fazna promjena. Dakle, svaki pojedinačni sudar uzrokuje mehaničko opterećenje na malom djeliću volumena praha zarobljenog između sudarajućih površina što je mali dio ukupnog volumena praha unutar reakcijske posude (Slika 9). Kinetička konstanta izravno je povezana s udjelom praha obrađenog u jednom sudaru, a njegova vrijednost ukazuje da se svega nekoliko mikrograma praha obrađuje u pojedinom sudaru.¹⁵ Dinamika mljevenja je kaotična, a uz neprekidno miješanje, održava se homogenost sastava praha.

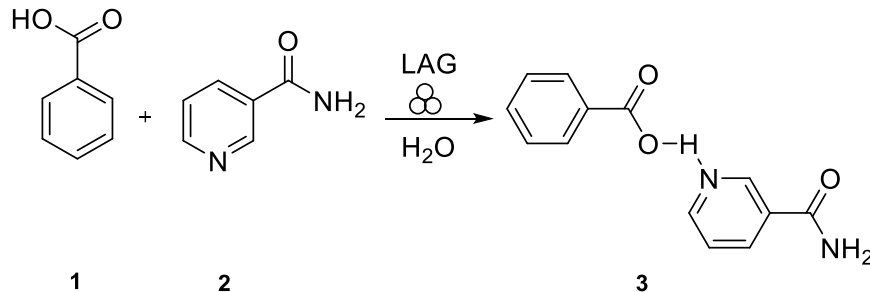


Slika 9. Shematski prikaz lokalnih procesa induciranih mehaničkom silom tijekom mljevenja.

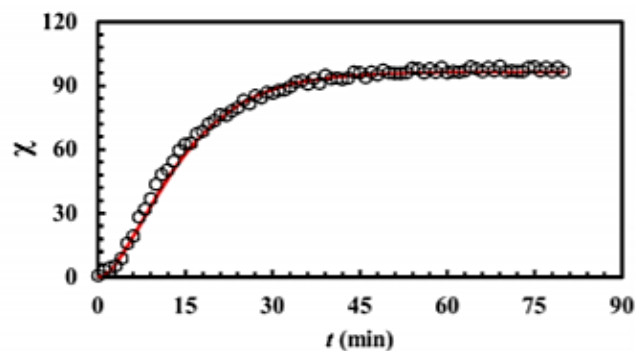
- a) i b) Interakcija kuglice za mljevenje i praha unutar reakcijske posude.
- c) Mali volumen praha podvrgava se mehaničkom naprezanju odnosno opterećenju.
- d) i e) Prikaz mehaničkih deformacija malog volumena praha te reoloških promjena.⁷

Primjerice, mehanokemijskom reakcijom nikotinamida (na) i benzojeve kiseline (ba) generira se kokristal (na:ba) tijekom 2 min, a nakon toga nisu vidljive dodatne promjene (Shema 1).

Pretpostavlja se da postoji linearan odnos između broja sudara, n i vremena, t pri čemu je prividna konstanta brzine k jednaka $0,13 \text{ min}^{-1}$. Sukladno tome, oko 13% volumena praha učinkovito se obrađuje tijekom mljevenja u jednoj minuti (Slika 10).



Shema 1. Nastajanje kokristala benzojeve kiseline i nikotinamida.¹¹



Slika 10. Ovisnost masenog udjela, χ kokristala na:ba o vremenu, t .¹¹

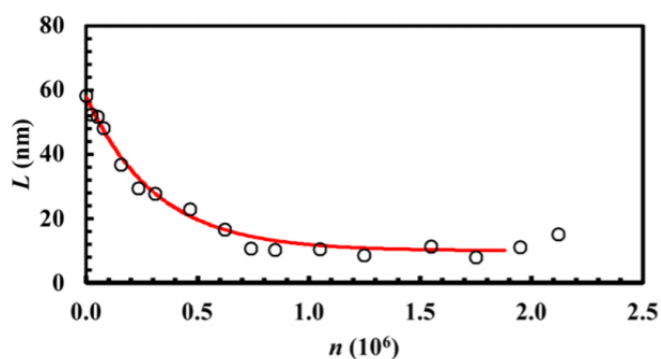
Navedeni skup jednadžbi (9)-(13) može se koristiti i za opisivanje mikrostrukturne evolucije određene faze te može vrlo dobro opisati kinetičku krivulju. Ukoliko frakcija praha ima prosječnu veličinu kristalita L_i tada je prosječna veličina kristalita L koja se može dobiti uprosječenjem ukupnog praha jednaka:

$$L = \sum_{i=0}^n \chi_i(n) L_i = [L_0 + knL_1 + \frac{(kn)^2}{2} L_2 + \dots] e^{-kn}, \quad (14)$$

gdje su $L_0, L_1, L_2, \dots, L_i$ prosječne veličine kristalita određene frakcije praha koje su podvrgnute kritičnim uvjetima 0, 1, 2 te i puta. Prema napisanim jednadžbama vidljivo je kako brzina transformacija ovisi o faktoru k te što je njegova vrijednost veća, transformacije će biti brže zbog čega se faktor k smatra prividnom konstantnom brzine transformacije koja ne mora nužno odgovarati kemijskoj reakciji. Također, navedeni faktor predstavlja procjenu količine netaknutog dijela materijala koji sudjeluje u mehanički aktiviranim transformacijama budući da se one potiču samo u malim volumenima ukupnog praha. Bolje razumijevanje fizičkog značenja

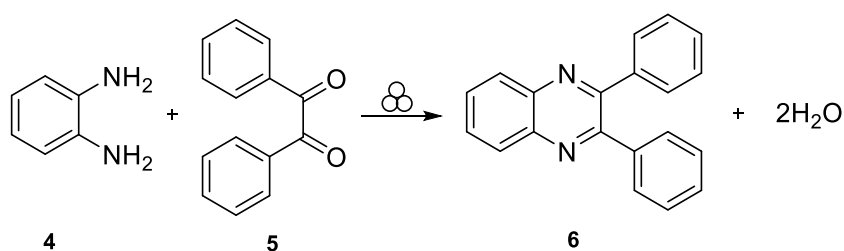
konstante k nužno je za poticanje daljnjeg napretka u opisivanju modeliranja kinetike transformacija.

Veličina kristalita, L , varira s brojem sudara n što je vidljivo na Slici 11. Prvotno je prisutno postepeno smanjenje od početne vrijednosti L_0 do konačne asimptotske vrijednosti L_f što dodatno ovisi o svojstvima materijala i uvjetima mljevenja.

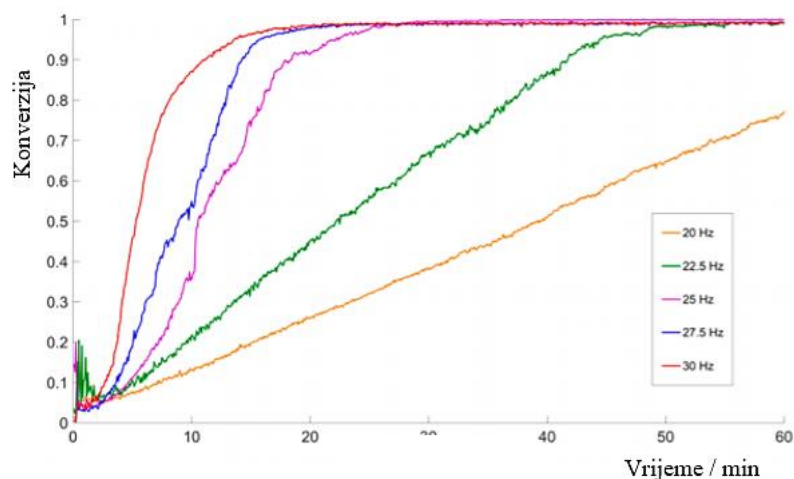


Slika 11. Prosječna veličina kristalita, L kao funkcija broja sudara, n .¹¹

Ramanovom spektroskopijom *in situ* praćena je kondenzacija benzila i *o*-fenilendiamina (Shema 2), a dobivene eksperimentalne krivulje prikazane na Slici 12 pokazuju ovisnost brzine reakcije o frekvenciji mljevenja.¹¹ Takva ovisnost objašnjava se putem različitih mehanizama mehaničke aktivacije ovisno o niskim i visokim frekvencijama mljevenja zbog različitog prijenosa mehaničke energije.

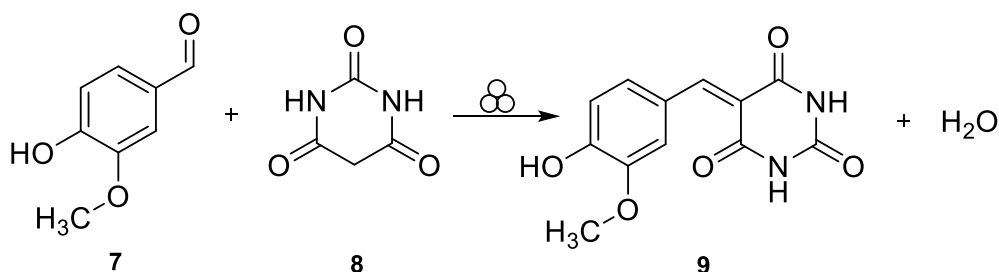


Shema 2. Priprava 2,3-difenilkinazolina u uvjetima suhog mljevenja.¹¹

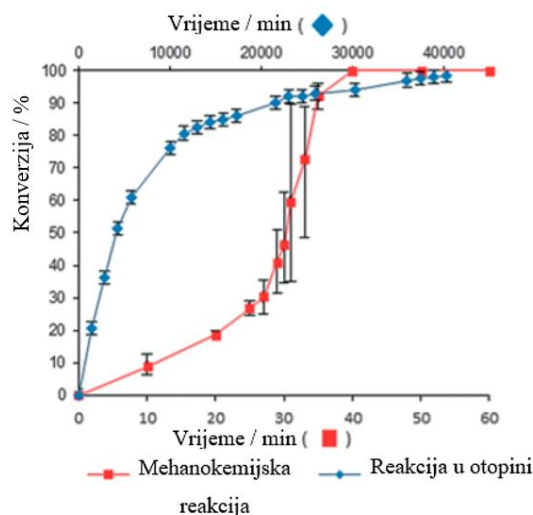


Slika 12. Utjecaj frekvencija mljevenja na brzinu kondenzacije benzila i *o*-difenilamina.¹¹

S druge strane, James i suradnici odabrali su Knoevenagelovu kondenzaciju vanilina i barbiturne kiseline kao prikladan model za ispitivanje kinetike (Shema 3). Potpuna konverzija uspostavljena je nakon 40 min, a kinetički profil reakcije je sigmoidalna krivulja što je suprotno od eksponencijalnog kinetičkog profila reakcije u otopini (Slika 13). Navedeno se objašnjava potencijalnim stvaranjem vode kao nusproizvoda te unutarnjim zagrijavanjem reakcijske smjese zbog egzotermnog karaktera reakcije. Osim toga, mljevenjem krutina smanjuje se veličina čestica čime se povećava njihova specifična površina dostupna za reakciju što rezultira povećanjem brzine reakcije u trenutku kada veličina čestica dosegne kritičnu vrijednost. Također, kinetika reakcije neovisna je o veličini čestica reaktanata, a ovisna je o frekvenciji mljevenja i količini reaktanata pri čemu se brzina reakcije smanjuje s povećanjem mase. Naime, mljevenjem materijal mijenja svoju konzistenciju te prvotno dolazi do stvaranja ljepljive homogene prevlake koja prijanja na kuglicu što utječe na dinamiku mljevenja (Slika 14).¹⁸

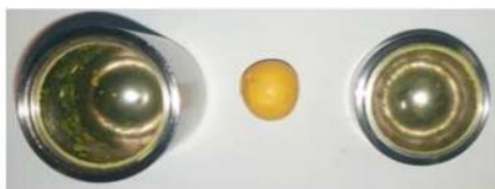


Shema 3. Knoevenagelova kondenzacija barbiturne kiseline i vanilina.¹⁸



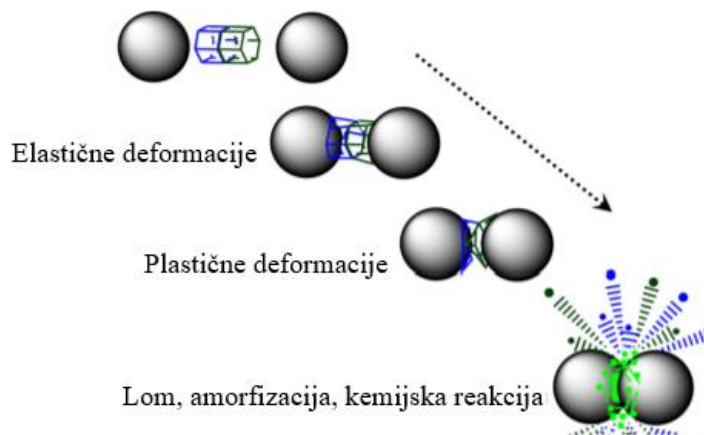
Slika 13. Kinetički profili Knoevenagelove mehanokemijske reakcije kondenzacije.¹⁸

Sigmoidalan model ukazuje kako je brzina reakcije najveća u točki infleksije, a manja je na početku i kraju reakcije. Prvi dio krivulje, pripisuje se vremenu potrebnom za formiranje i rast nukleacijskih centara, dok se rast nove faze odvija u središnjem dijelu. Potom slijedi zaustavljanje rasta te smanjenje udjela početne faze što rezultira ponovnim usporavanjem. Dodatno, takav oblik krivulje specifičan je za autokatalitičke procese koje karakterizira stvaranje nukleacijskih centara u neizreagiranoj fazi reaktanata prilikom stvaranja defekata i pukotina na granici novonastale i početne faze. Ranije je spomenuto kako su primijećene promjene u fizičkom obliku reakcijske smjese tijekom vremena, od suhog preko plastičnog stanja do konačnog povratka u prah, a navedeni se fenomen rijetko opaža budući da su mehanokemijske posude neprozirne te je potrebno uzorkovanje kako bi se uočila struktura smjese u točki infleksije. Rezultati pokazuju kako se brzina reakcije povećava s porastom frekvencije, a smanjuje s porastom ukupne mase. Zaključeno je kako napredak mehanokemijske reakcije proizlazi iz uzajamnog djelovanja i kemijskih i mehaničkih čimbenika.



Slika 14. Reakcijska posuda i kuglica za mljevenje kao rezultat konverzije praškastog uzorka u plastični deformabilan i rastezljiv oblik. Mljeveni uzorak omotao se oko kuglice za mljevenje.¹⁸

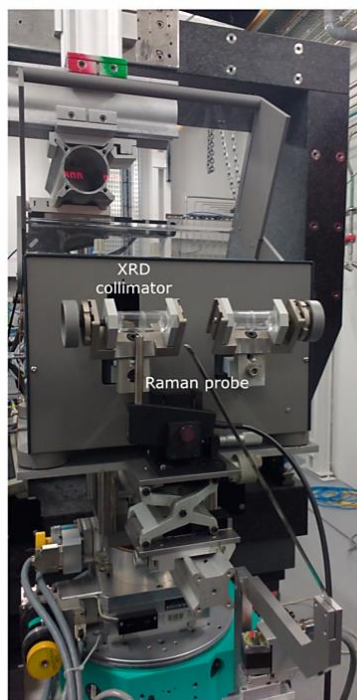
Dakle, mehanička aktivacija reaktanata uzrokuje nastanak defekata, stresa i potom relaksacija materijala što dovodi do fizikalno-kemijskih promjena (Slika 15). Zaključno, ukupna brzina reakcije ovisi o količini praha koji se mehanički obrađuje kao i brzini kojom se generira slobodna sudarna površina sklona deformacijama. Osim toga, tvrdoća, granuliranost i osjetljivost na brzinu naprezanja pridonose određivanju sposobnosti molekularnih kristala prema plastičnim deformacijama.⁵



Slika 15. Deformacija praškastog uzorka zarobljenog između kuglica za mljevenje.¹⁹

2.2. Ramanova spektroskopija *in situ*

Praćenje reakcija u realnom vremenu korisno je za dobivanje informacija o učincima mehaničkih naprezanja na molekularnom nivou. Mehanokemijske se reakcije provode u zatvorenim reakcijskim posudama koje se brzo kreću čime se sprječava direktan uvid u tijek reakcije. Navedeno ograničenje prevladano je uz pomoć difrakcije rendgenskih zraka na praškastom uzorku te Ramanovom spektroskopijom, kao i navedenim tehnikama u tandemu. *In Solido Technologies* proizveli su mlin koji je opremljen *in situ* sustavom praćenja odnosno omogućena je sinkrotronska difrakcija X zraka i Ramanova spektroskopija, a nakon opremanja sustavom ThermoJar omogućeno je *in situ* mjerenje lokalnih temperatura prilikom mljevenja, ali i dobivanje termograma za korelaciju strukturne evolucije ovisno o temperaturi (Slika 16).

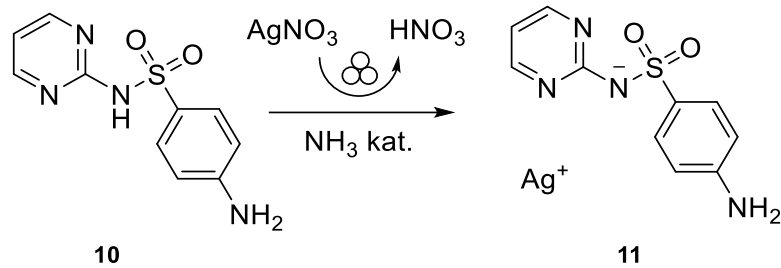


Slika 16. Eksperimentalna postava za izvođenje *in situ* mehanokemijskih reakcija.¹¹ Prikazan je postav za istovremeno praćenje reakcija difrakcijom rendgenskog zračenja i Ramanovom spektroskopijom.

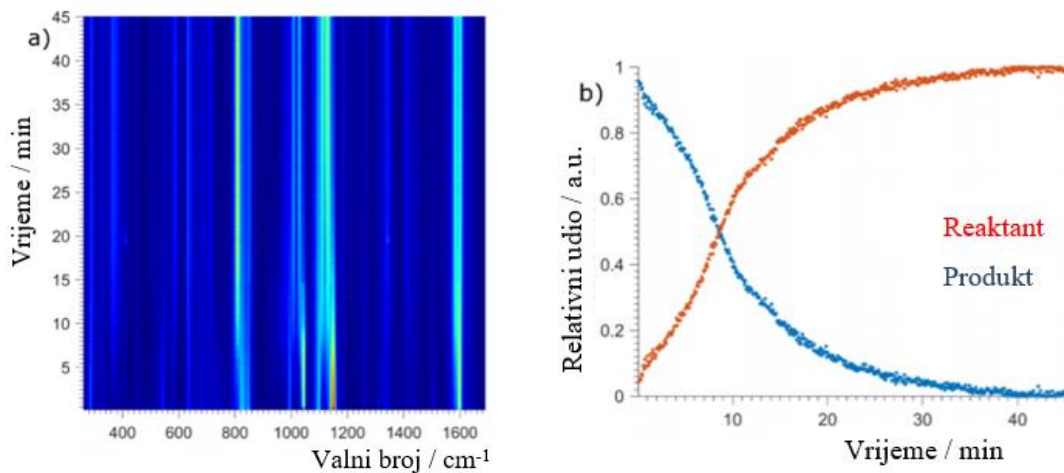
Obje tehnike omogućene su uporabom prozirnih reakcijskih posuda od poli(metil-metakrilata) (PMMA, eng. *polymethyl methacrylate*) koje omogućuju laserskom svjetlu prolaz kroz stijenke te interakciju s materijalom unutar posude. Ulazne laserske zrake raspršuju se te transmitiraju što u konačnici kao rezultat daje spektar.^{20,21} Tehnike su prikladne za provođenje *in situ* mjerenja i neprekinuto praćenje tijekom reakcije za vrijeme radnog ciklusa mlina, a velika prednost su difrakcijski uzorci i Ramanovi spektri s visokom vremenskom razlučivosti. Mljevenjem se reakcijska smjesa amorfizira, a Ramanova spektroskopija uspkros tome pruža kompletne informacije o kemijskom sastavu i molekularnoj strukturi produkata i reaktanata.²²

Navedenom tehnikom ispitivana je kinetika mehanokemijske sinteze aktivne farmaceutske supstance, srebrvog sulfadiazina iz početnih reaktanata srebrvog nitrata i sulfadiazina te otopine amonijaka (Shema 4). Kao rezultat dobiveni su vremenski razlučeni Ramanovi spektri prikazani na Slici 17 koji ukazuju da je reakcija gotova tijekom 10-20 min mljevenja, a sama brzina reakcije ovisi o dodanoj katalitičkoj količini otopine amonijaka koja uzrokuje deprotonaciju sulfadiazina. Prema dobivenim spektrima zaključuje se kako je vodena otopina amonijaka potrebna za postizanje uspješne konverzije, međutim u prevelikim količinama djeluje suprotno i usporava transformaciju budući da dolazi do stabilizacije srebrvih iona koji

stvaraju kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Zbog toga je navedena tehnika korisna za određivanje završne točke reakcija, optimizaciju i kontrolu procesa u bilo kojem mjerilu. Dobiveni reakcijski profil osnova je za opis kinetike mehanokemijske reakcije.



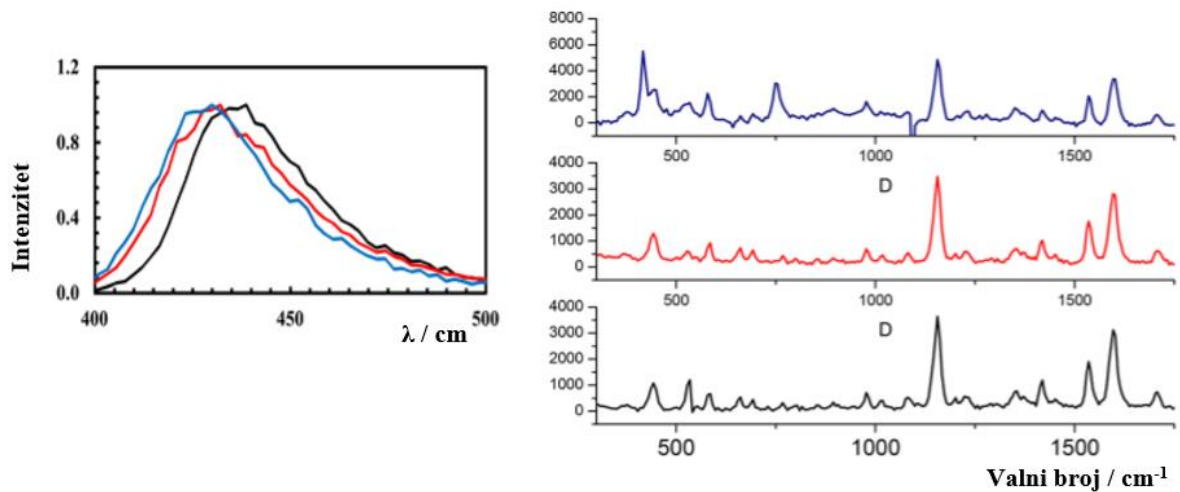
Shema 4. Mehanokemijska sinteza srebrovog sulfadiazina.²³



Slika 17. Ramanov vremenski razlučeni spektar i reakcijski profili mehanokemijske sinteze srebrovog sulfadiazina.²³

Colacino i suradnici¹¹ proveli su preliminarna mjerenja luminiscencije kao specifičnog svojstva kumarina koji ima široku emisiju s valnom duljinom pobude u blizini UV područja. Kumarin je pobuđivan laserskom zrakom te su praćene promjene u emisiji prilikom sudara čelične kuglice promjera 10,0 mm i kumarina u kugličnom mlinu (Slika 18). Mjerenja pokazuju kako efekti sudara nisu reverzibilni te su ograničeni na područje manje od 10,0 mm². Dobiveni eksperimentalni podaci ukazuju na činjenicu kako je fluorescencija kumarina posljedica njegovog monomernog oblika, a kinetika raspada povezuje se s intramolekularnim prijenosom naboja (ICT, eng. *intramolecular charge transfer*). Prilikom sudara kuglice i kumarina dolazi do stvaranja agregata čija se emisija pripisuje plavom pomaku u apsorpcijskom spektru. Ovisno o stanju ekscitona emisijski spektar sadržavat će crveni pomak prema većim valnim duljinama budući da dolazi do generiranja dimera prilikom interakcije molekule u osnovnom i pobuđenom

stanju. Ramanova spektroskopija tehnika je kojom je moguće pronaći odgovore o mehanizmima koji su odgovorni za kemijske promjene inducirane mehaničkim silama, kao i proširiti spektar istraživanja aktivnih farmaceutskih supstanci kao novije područje medicinske mehanokemije.



Slika 18. (lijevo) Fluorescencijski spektar inicijalnog kumarina (crna linija) te unutrašnje (plava linija) i vanjske sudarne površinske zone (crvena linija).
(desno) Ramanovi spektri *in situ* snimljeni tijekom mljevenja kumarina.¹¹

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opće napomene

3.1.1. Materijali i priprava

Prilikom izvedbe eksperimentalnog dijela rada za provođenje otopinske sinteze kompleksnog spoja, niklovog(II) dibenzoilmetanata ($\text{Ni}(\text{DBM})_2$) korišteni su komercijalno dostupni materijali: dibenzoilmetan (DBM), kalijev hidroksid (KOH), niklov(II) klorid heksahidrat ($\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) te etanol (EtOH). Prvotno je otopinskom sintezom pripremljen hidrat niklovog kompleksa ($\text{Ni}(\text{DBM})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a nakon dehidracije uz zagrijavanje u izooktanu na temperaturi vrelišta dobiven je $\text{Ni}(\text{DBM})_2$ koji je pročišćen postupcima digeriranja te potom filtriranja.

Mehanokemijska sinteza trimera, $\text{Ni}_3(\text{DBM})_6$ provedena je pri sobnoj temperaturi u vibracijskom, kugličnom mlinu IST500 (Slika 19) pri čemu je 200 mg (0,4 mmol) smeđeg $\text{Ni}(\text{DBM})_2$ stavljeno u prozirnu PMMA posudu unutarnjeg volumena od 14 mL zajedno s jednom kuglicom za mljevenje. Mehanokemijske reakcije provedene su u suhim uvjetima.

Ispitana je kinetika nastajanja trimera pri čemu su korištene kuglice od različitih materijala različite mase i promjera. Korištene su kuglice promjera 8,0 mm od nehrđajućeg čelika (SS, eng. *stainless steel*) mase 2,0 g, cirkonijevog dioksida (ZrO_2) mase 1,6 g te volframovog karbida (WC) mase 3,9 g kao i promjera 10,0 mm od ahata mase 1,5 g, nehrđajućeg čelika mase 4,0 g i cirkonijevog dioksida mase 3,5 g.

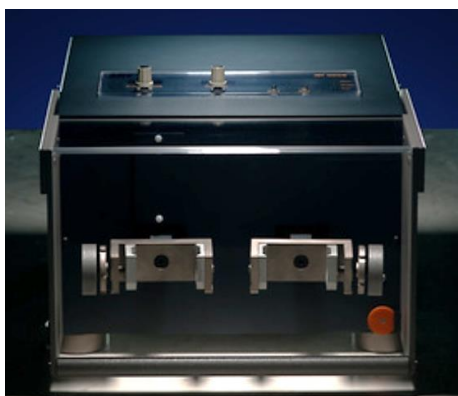
Osim utjecaja različite mase i promjera kuglica na kinetiku nastajanja trimera ispitan je i utjecaj frekvencije stoga su reakcije provedene pri 27,5 Hz, 30,0 Hz, 32,5 Hz te 35,0 Hz. Vrijeme reakcije razlikovalo se ovisno o zadanoj frekvenciji pri čemu je ukupno vrijeme za mljevenje pri frekvencijama od 32,5 i 35,0 Hz iznosilo 45 min odnosno za 27,5 i 30,0 Hz 60 min. Provedena su 3 ponavljanja svakog eksperimenta kako bi se postigla zadovoljavajuća preciznost, a dobiveni reakcijski profili za sve uvjete reakcija izračunati su i uprosječeni.

3.1.2. Instrumentalne metode

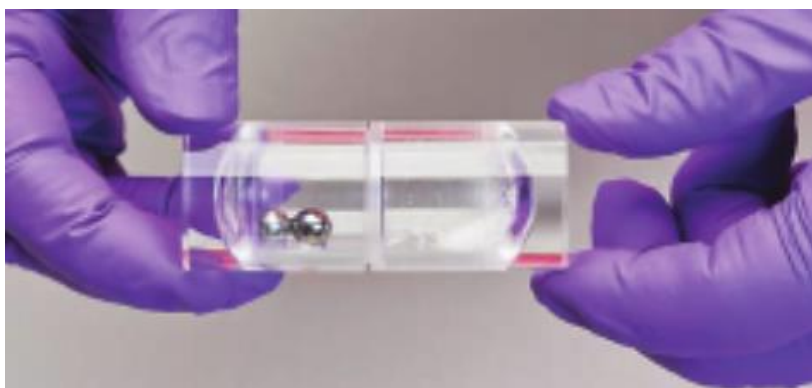
Kinetika trimerizacije ispitivana je u realnom vremenu uz pomoć laserskog zračenja prijenosnog Ramanovog spektrometra koji koristi izvor snage 485 mW pri pobudnoj valnoj duljini od 785 nm. Integracijsko vrijeme prikupljanja spektara iznosilo je 1000 ms pri čemu je ukupno vrijeme za dobivanje jednog spektra iznosilo 2 s. Dobiveni spektri obrađeni su u programu *MATLAB*. Za snimanje su korištene prozirne posude od poli(metil-metakrilata), a raspršeno je zračenje analizirano pomoću spektrometra Oceanoptics Maya (Slika 20).

Difraktogrami praha snimljeni su uređajem PANalytical AERIS u kutnom području 2θ od 3 do 45° uz korak od $0,02^\circ$, a uzorci su pripremljeni na pločici od silicija u tankom sloju. Rendgenska je cijev radila pri radnom naponu od 40 kV te je katoda grijana strujom jakosti 7,5 mA. Obradom podataka dobivaju se informacije o položaju atoma odnosno jediničnim ćelijama, a strukture su riješene i utočnjene programom *TOPAS* pri čemu su jedinične ćelije potvrđene dobrim slaganjem izračunatog i izmjerenog. Korištena je i CSD baza podataka (eng. *Cambridge Structural Database*) s ciljem pretraživanja mogućih polimorfnih oblika, a za prikaz kristalnih i molekulskih struktura korišten je program *Mercury*.

Simultana termička analiza TGA/DSC provedena je na instrumentu PerkinElmer 6000 u struji dušika protoka 30 L/ min uz brzinu zagrijavanja 5,0 i 10 °C/min u standardnim aluminijskim posudicama. Uzorci su zagrijavani u području od 35 ° do 250 °C. Termogravimetrijskom analizom kao rezultat dobiva se ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi odnosno termogram koji se analizira u programu Pyris 13,3. te daje informaciju o termičkoj stabilnosti spoja u odabranoj atmosferi.

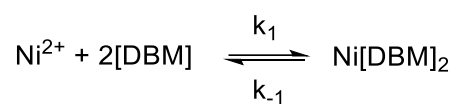
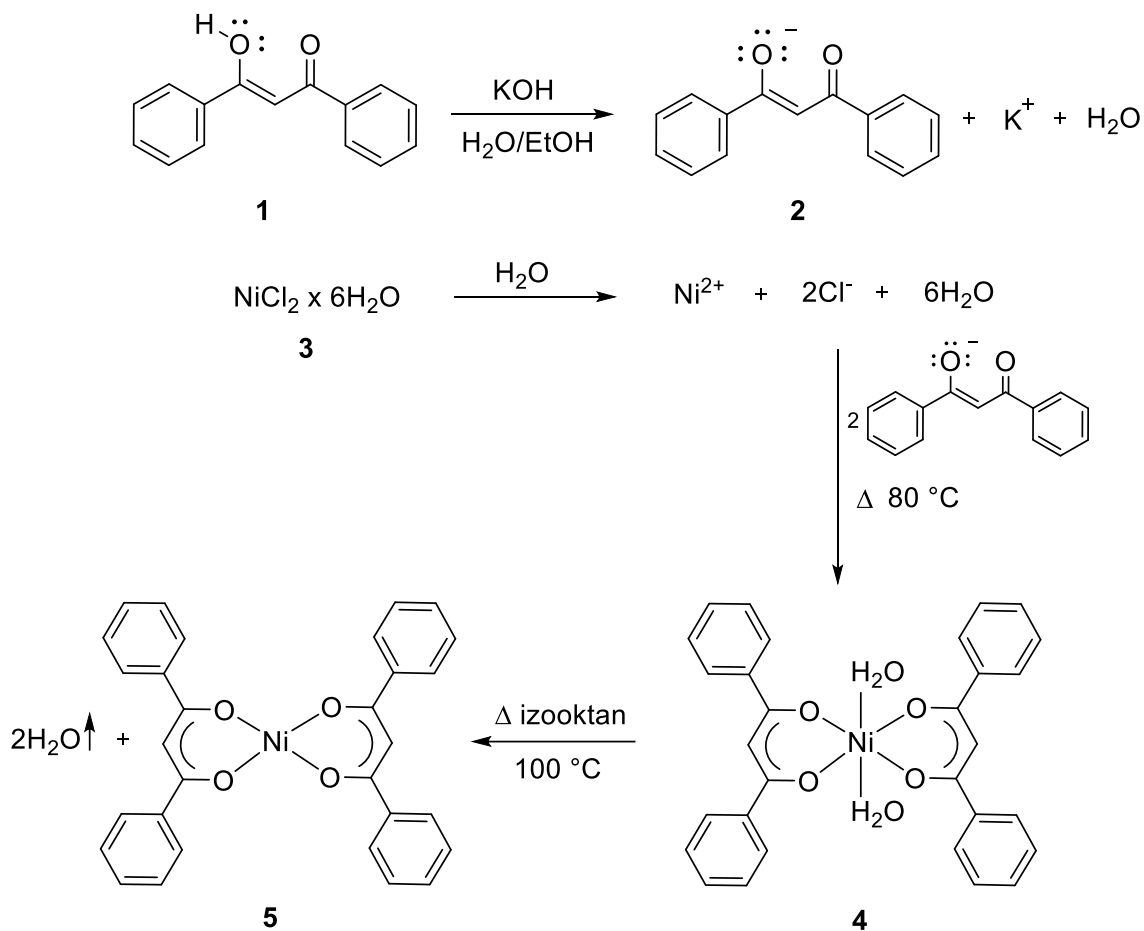


Slika 19. Kuglični mlin IST500.²⁴



Slika 20. Posuda za mljevenje i provođenje snimanja tijekom reakcije Ramanovom spektroskopijom *in situ*.²⁵

3.2. Otopinska sinteza monomera niklovog(II) dibenzoilmetanata



$$v = k_1[\text{Ni}^{2+}][\text{DBM}] + k_{-1}[\text{Ni}^{2+}]$$

$$k = k_1[\text{DBM}] + k_{-1}$$

Shema 5. Sintaza niklovog(II) dibenzoilmetanata.

3.2.1. Priprava niklovog(II) dibenzoilmetanata dihidrata (4)

U Erlenmeyerovoj tikvici otopljeno je pri sobnoj temperaturi 2,2 g (40 mmol) kalijevog hidroksida u smjesi otapala voda/ etanol (4:1). Zatim je otopljeno 9,0 g (40 mmol) dibenzoilmetana (1) u 100 mL apsolutnog etanola uz miješanje i zagrijavanje pri temperaturi 70 °C te je nakon potpunog otapanja dodana prethodno pripravljena otopina kalijevog hidroksida. Narančasto obojena smjesa mijenja boju u zelenu nakon dodatka 4,8 g (20 mmol) niklovog(II) klorida heksahidrata (3) prethodno otopljenog u 50 mL destilirane vode. Reakcijska smjesa miješana je i zagrijavana na temperaturi od 80 °C pomoću magnetske miješalice. Nakon 15 min s ciljem uklanjanja nečistoća, provedeno je digeriranje uz ultrazvučno zračenje dodatkom oko 200 mL destilirane vode. Reakcijska smjesa miješanja je kontinuirano 60 min, zatim je ohlađena i profiltrirana preko Büchnerova lijevka. Dobiven je svijetlo zeleni produkt, niklov(II) dibenzoilmetanat dihidrat (4) (Slika 21, lijevo).

3.2.2. Priprava niklovog(II) dibenzoilmetanata (5)

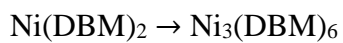
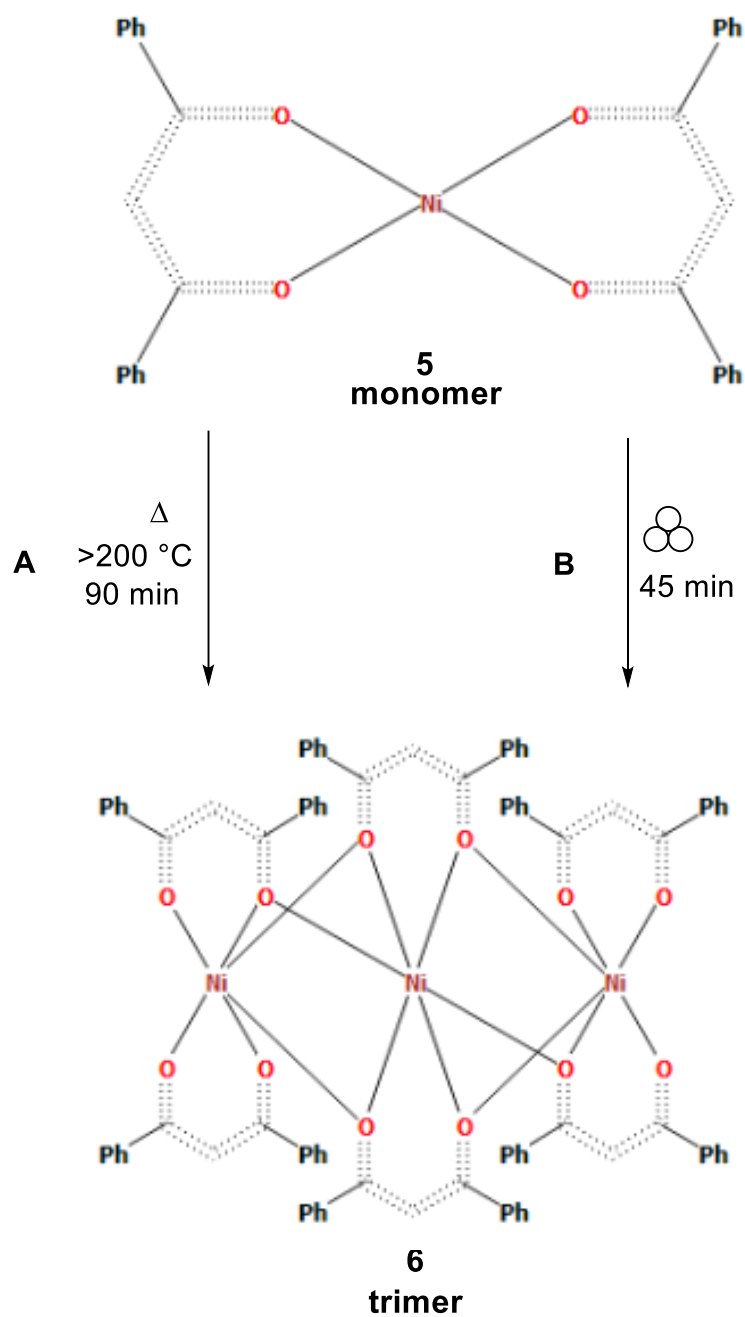
Spoj (5) priređen je otapanjem prethodno pripremljenog spoja (4) u 450 mL izooktana na temperaturi vrelišta uz miješanje na magnetskoj miješalici sve dok suspenzija nije postala tamno smeđa. Nakon 2 h zagrijavanja, ohlađena smjesa filtrirana je preko Büchnerova lijevka te je dobiveno 10,0 g (20 mmol) smeđeg produkta, niklovog(II) dibenzoilmetanata (5) (Slika 21, desno). Struktura dobivenog produkta potvrđena je rendgenskom difrakcijom na praškastom uzorku. Parametri jedinične ćelije smeđe obojanog produkta koji kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu $C2/c$ su sljedeći: $a = 26,502(3) \text{ \AA}$, $b = 5,774(1) \text{ \AA}$, $c = 16,456(2) \text{ \AA}$, $\beta = 116,03^\circ$ (Tablica 1).



Slika 21. Pripravljene spojeve (4) (lijevo) i (5) (desno).

3.3. Sinteza trimera niklovog(II) dibenzoilmetanata (6)

Sinteza trimera niklovog(II) dibenzoilmetanata u uvjetima suhog mljevenja prikazana je na Shemi 6.



$$v = k_1[\text{Ni}(\text{DBM})_2]$$

Shema 6. Sinteza trimera niklovog(II) dibenzoilmetanata u čvrstom stanju.

3.3.1. Metoda A: termička trimerizacija

Uzorak dobivenog spoja (5) podvrgnut je zagrijavanju iznad 200 °C te je nakon 90 min smeđe obojani spoj transformiran u zeleno obojani spoj (6) čija je struktura potvrđena rendgenskom difrakcijom na praškastom uzorku. Provedena je termička analiza spoja (6) TGA/DSC tehnikom u struji dušika čiji je protok iznosio 30 L/ min uz brzinu zagrijavanja od 5 i 10 °C/min.

3.3.2. Metoda B: mehanokemijska trimerizacija

Za praćenje reakcije u realnom vremenu Ramanovom spektroskopijom *in situ*, u prozirnu PMMA posudu za mljevenje stavljeno je 200 mg (0,4 mmol) prethodno dobivenog spoja (5) i 1 kuglica od volframovog karbida mase 3,9 g. Nakon 45 min mljevenja dobiven je zeleno obojani spoj (6) odnosno trimer niklovog(II) dibenzoilmetanata. Struktura priređenog spoja potvrđena je difrakcijom rendgenskih zraka na praškastom uzorku, a parametri jedinične ćelije monoklinskog kristalnog sustava su: $a = 13,819(2)$ Å, $b = 16,252(2)$ Å, $c = 17,35,08(2)$ Å, $\beta = 108,28(1)^\circ$ (Tablica 1). Provedena je termička analiza spoja (6) TGA/DSC tehnikom u struji dušika čiji je protok iznosio 30 L/ min uz brzinu zagrijavanja od 5 i 10 °C/min.

Tablica 1. Kristalografski podaci za novopriređene spojeve.

Kemijski spoj	[Ni(DBM) ₂] (smeđ)	[Ni ₃ (DBM) ₆] (zelen)
Empirijska formula	C _{30,0} H ₂₂ NiO ₄	C ₉₀ H ₆₆ Ni ₃ O ₁₂
Prostorna grupa	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>
a , Å	26,502(3)	13,819(2)
b , Å	5,774(1)	16,252(2)
c , Å	16,456(2)	17,35,08(2)
β , °	116,03(1)	108,28(1)
V , Å ³	2262,7(5)	3701,6(8)

3.4. Kinetička ispitivanja

U PMMA posudu stavljeno je 200 mg (0,4 mmol) spoja (6) te je tijekom trimerizacije praćen Ramanovom spektroskopijom *in situ*. Ispitan je utjecaj frekvencije na brzinu konverzije monomera u trimer korištenjem četiri različite frekvencije: 27,5 Hz, 30,0 Hz, 32,5 Hz te 35,0 Hz. Također, ispitan je utjecaj različitog materijala kuglice na kinetiku trimerizacije odnosno različiti promjer i masa kuglica (Tablica 2). Pri frekvencijama od 32,5 Hz i 35,0 Hz reakcije su provođene 45 min odnosno pri radu na frekvencijama od 27,5 Hz i 30,0 Hz vrijeme reakcije iznosilo je 60 min. S ciljem procjene što bolje preciznosti rezultata te postizanja zadovoljavajuće ponovljivosti, svaki eksperiment ponavljan je tri puta.

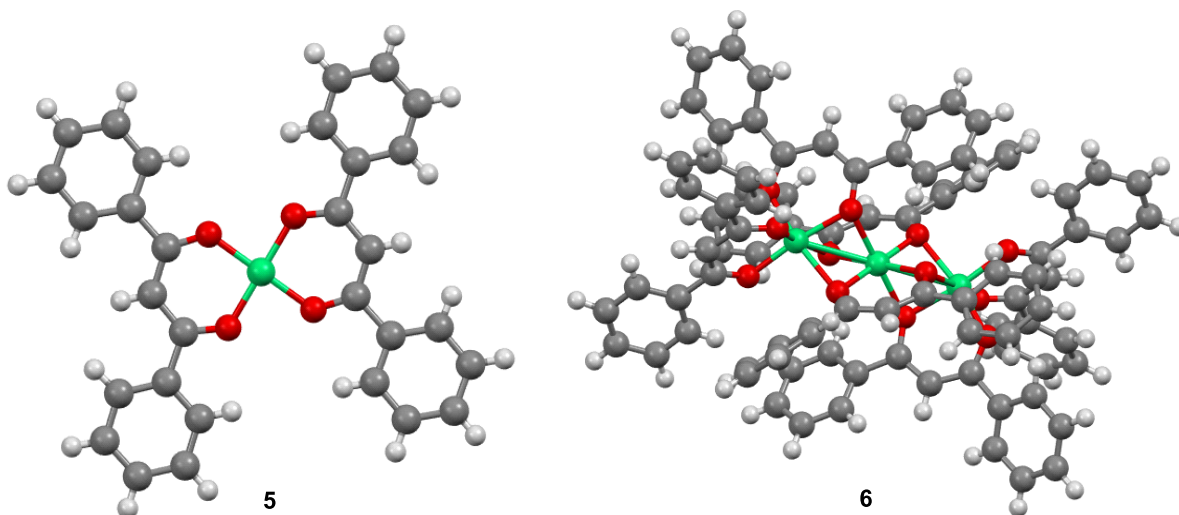
Ramanovi spektri obrađeni su u programu *MATLAB* te su dobiveni različiti reakcijski profili ovisno o parametrima koji su varirali tijekom snimanja trimerizacije. TGA/DSC tehnikom ispitana je stabilnost određene forme niklovog kompleksa te su dobiveni termogrami i tražene vrijednosti u skladu s dostupnim literaturnim podacima.

Tablica 2. Prikaz korištenih frekvencija, materijala kuglica za mljevenje te vremena potrebnog za mehanosintezu $\text{Ni}_3(\text{DBM})_6$.

Materijal kuglice	Promjer kuglice / mm		Frekvencija / Hz	Vrijeme / min	Broj ponavljanja
	8,0	10,0			
	Masa kuglice / g				
SS	2,0	4,0	35,0	60	3
ZrO ₂	1,6	3,5	32,5		
WC	3,9		30,0	45	
ahat		1,5	27,5		

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je analizirati utjecaj veličine i mase kuglice za mljevenje na brzinu kemijske transformacije. Kao modelni sustav iskorištena je, do sad neistražena, oligomerizacija niklovog(II) dibenzoilmetanata. Početni spoj je ovdje sintetiziran višestupnjevitom linearnom sintezom iz dibenzoilmetana (**1**) iz kojeg je otapanjem u smjesi otapala H₂O/ EtOH uz dodatak KOH priređen njegov anion kao prekursor potreban za sintezu niklova kompleksa. Dodatkom otopine niklovog(II) klorida heksahidrata (**3**) sintetiziran je niklov(II) dibenzoilmetanat dihidrat (**4**) iz kojeg je potom pripremljen i izoliran bezvodni smeđi niklov(II) dibenzoilmetanat (**5**). Potvrđena je termička oligomerizacija niklovog(II) dibenzoilmetanata (**6**) koji u čvrstom stanju tvori trimer, nakon čega smo se usmjerili na oligomerizaciju u uvjetima suhog mljevenja u kugličnom mlinu. Strukture priređenih spojeva potvrđene su na temelju njihovih karakterističnih signala u difraktogramima praha. Brzina nastajanja trimera ispitana je sistematskim provođenjem eksperimenata u kojima su varirani frekvencija mljevenja, masa i promjer kuglice za mljevenje te materijal kuglice za mljevenje. Nakon snimljenih Ramanovih spektara, kinetički reakcijski profili dobiveni su korištenjem programa *MATLAB*. Kristalne strukture priređenih spojeva karakterizirane su Rietveldovom analizom korištenjem *TOPAS* programa, dok su strukturni podaci vizualizirani u programu *Mercury*.

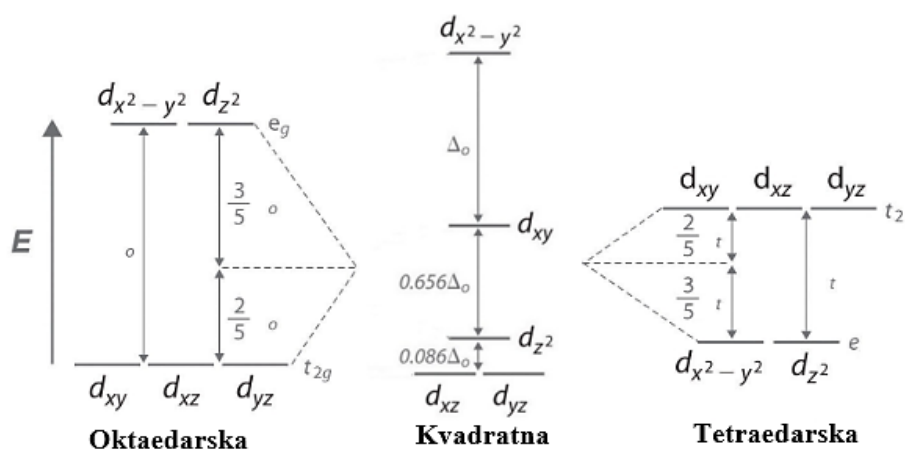


Shema 7. Molekulske strukture ciljnih spojeva.

4.1. Sinteza ciljnih spojeva

Reakcije u čvrstom stanju odnose se na kidanje i nastajanje kemijskih veza, a Ramanova spektroskopija *in situ* pogodna je metoda za praćenje faznih promjena u kristalnoj strukturi. Kompleksi nikla važni su u farmaceutskoj industriji te se koriste u organskim sintezama kao katalizatori, a poznavanje mehanizama i kinetike njihove sinteze od velike je važnosti kako bi se proširila upotreba niklovih kompleksa.

Elektronska konfiguracija nikla u osnovnom stanju je $[\text{Ar}]3d^84s^2$, a njegovo karakteristično oksidacijsko stanje je +2, elektronske konfiguracije $[\text{Ar}]3d^8$. Oksidacijsko stanje +2 povezano je s oktaedarskom, kvadratno planarnom i tetraedarskom geometrijom pri čemu su heksakoordinirani kompleksi nikla(II) oktaedarske geometrije odnosno tetrakoordinirani kompleksi tetraedarske ili kvadratne geometrije (Slika 22).

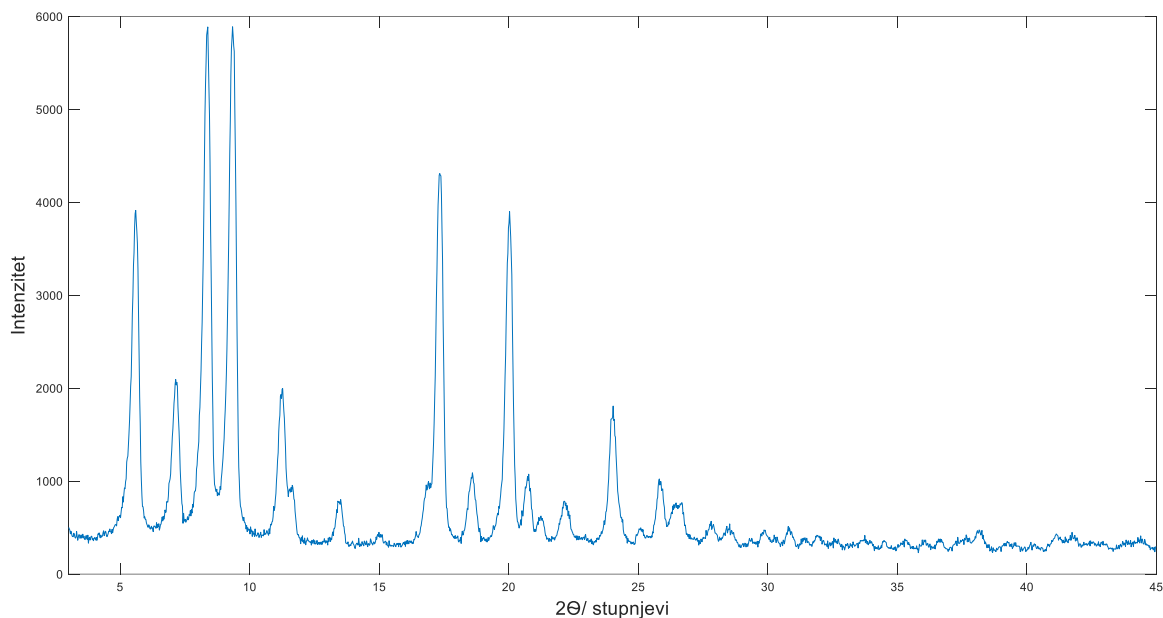


Slika 22. Energijski dijagrami za komplekse oktaedarske, tetraedarske i planarno kvadratne geometrije.²⁷

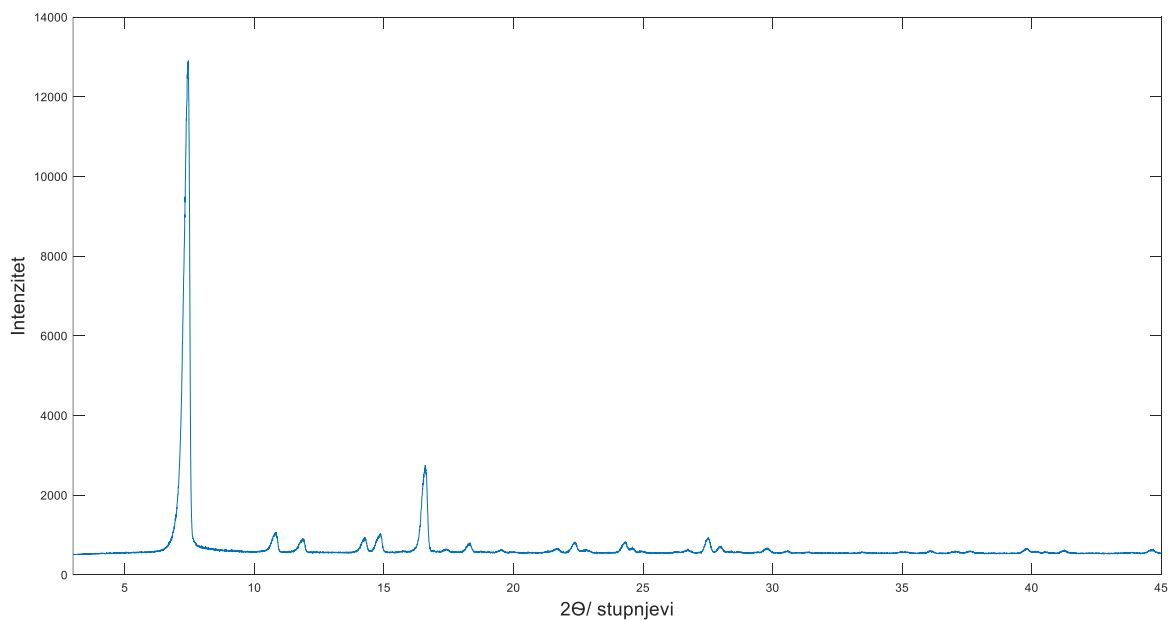
Pokazano je da monomer, niklov(II) dibenzoilmetanat (**5**) nastaje otopinskom sintezom iz dibenzoilmetana (**1**) i jake baze kalijevog hidroksida miješanjem u otopini vode i etanola pri čemu nastaje enolatni anion dibenzoilmetana, nukleofilni prekursor za pripremu ciljanog spoja. Dibenzoilmetan je organski spoj koji se pojavljuje u dva tautomerna oblika, keto i enolni oblik pri čemu je enolni oblik zastupljeniji u polarnim otapalima. Baza potiče uklanjanje protona iz dibenzoilmetana što u konačnici pomiče ravnotežu prema nastanku kompleksa (Shema 5). Niklov(II) klorid heksahidrat izrazito je topljiv u vodi te se dodaje prethodno pripremljenoj otopini pri čemu se niklovi ioni koordiniraju s dvije molekule vode i dvije molekule dibenzoilmetana tvoreći heksakoordinirani kompleks. Nastali dihidrat (**4**) svjetlo je zelene boje, a njegov je difraktogram prikazan na Slici 23. Spoj (**4**) se suspendiranjem u izooktanu uz zagrijavanje do vrenja prevodi u bezvodni monomer, smeđi kompleks niklov(II)

dibenzoilmetanat (**5**) čija je struktura potvrđena difrakcijom rendgenskih zraka na praškastom uzorku (Slika 24). Tetrakoordinirani spoj (**5**) planarno kvadratne geometrije kristalizira u monoklinskoj $C2/c$ prostornoj grupi, a parametri jedinične ćelije su sljedeći:

$$a = 26,502(3) \text{ \AA}, b = 5,774(1) \text{ \AA}, c = 16,456(2) \text{ \AA}, \beta = 116,03(1)^\circ.$$



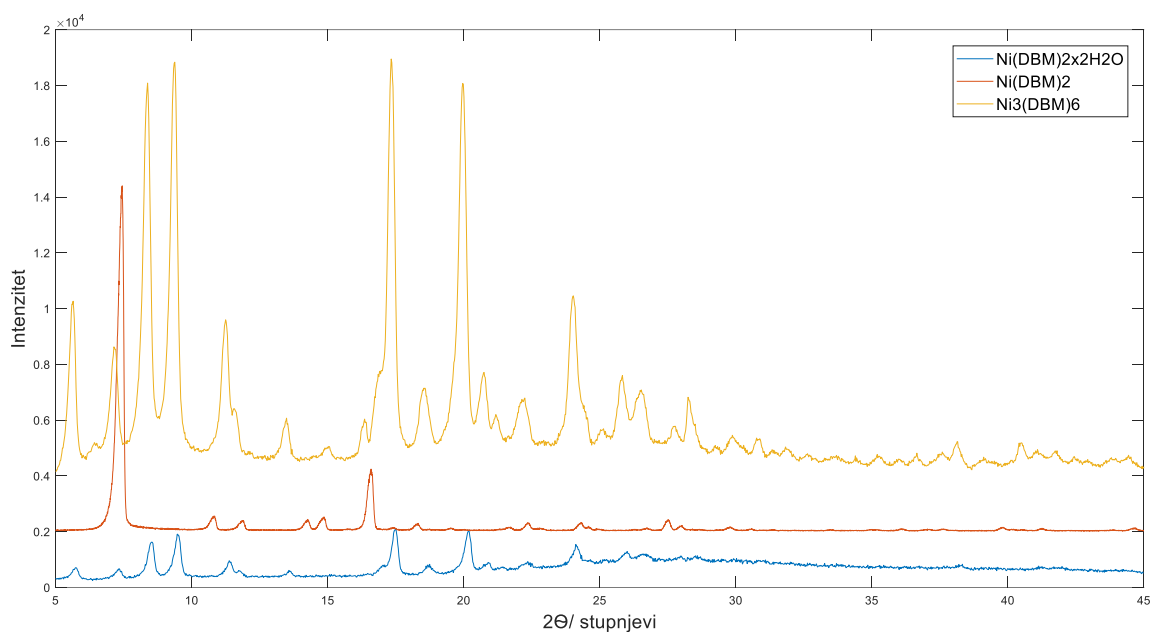
Slika 23. Difraktogram praha niklovog(II) dibenzoilmetanata dihidrata (**4**).



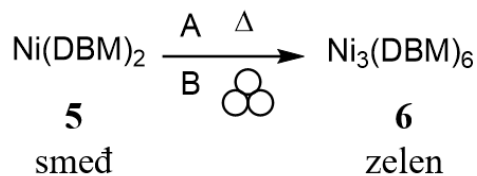
Slika 24. Difraktogram praha monomera, niklovog(II) dibenzoilmetanata (**5**).

Zagrijavanjem spoja (5) iznad 200 °C nastaje zeleno obojani trimer (6) koji sadrži međusobno povezana tri niklova atoma preko premošćujućih kisikovih atoma pri čemu je svaki atom nikla okružen sa šest atoma kisika. Promjena boje objašnjava se promjenom koordinacijskog okruženja nikla iz kvadratno planarnog u oktaedarsko. Dobiveni trimer ima šest aniona dibenzoilmetana koji djeluju kao elektron donori trima centralnim ionima nikla(II).

Mljevenjem monomera (5) u kugličnom mlinu također dolazi do trimerizacije početnog spoja. Priređeni oligomer (6) karakterizira nepravilna oktaedarska geometrija, a kao rezultat snimanja uzorka rendgenskom difrakcijom na prahu dobiven je difraktogram koji je uspoređen s difraktogramima prethodno sintetiziranih spojeva (Slika 25). Mehanokemijska trimerizacija odvija se iz jednog reaktanta odnosno trimer se pripravlja u jednom koraku kao jedini produkt (Shema 8). Priređeni trimer stabilna je krutina, a reakcijska smjesa tijekom mljevenja je u praškastom obliku. Reakcija ne ovisi o homogenizaciji za vrijeme mljevenja budući da je mehaničkom djelovanju podvrgnut samo jedan polazni spoj.

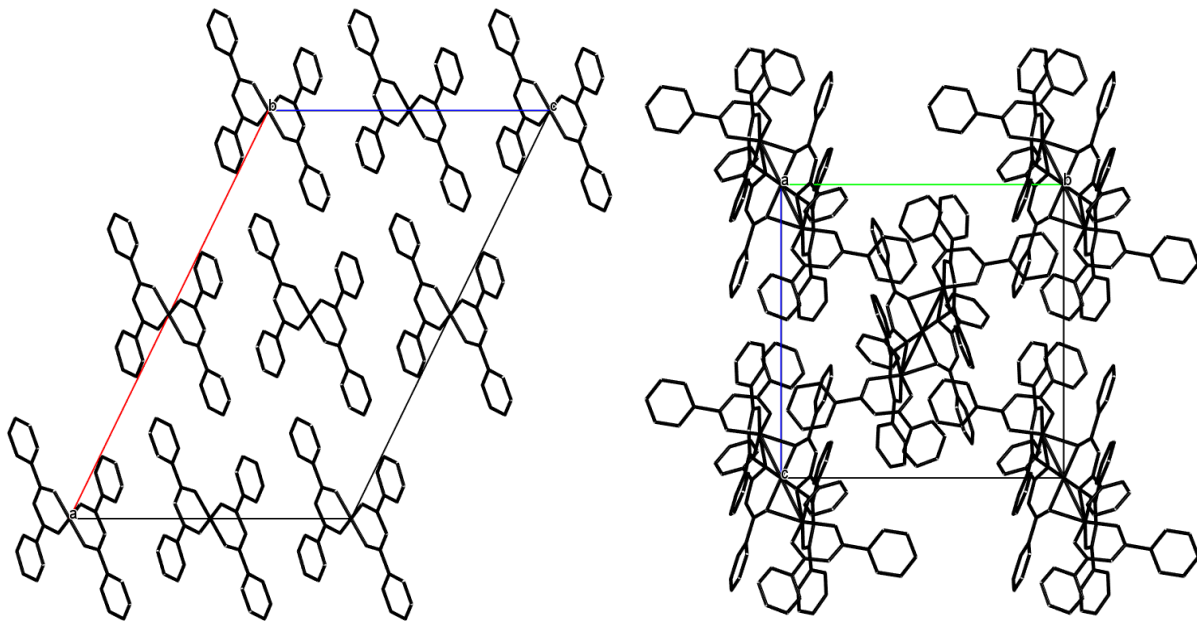


Slika 25. Difraktogrami spojeva (4), (5) i (6).



Shema 8. Oligomerizacija niklovog(II) kompleksa termičkom i mehanokemijskom metodom u jednom stupnju.

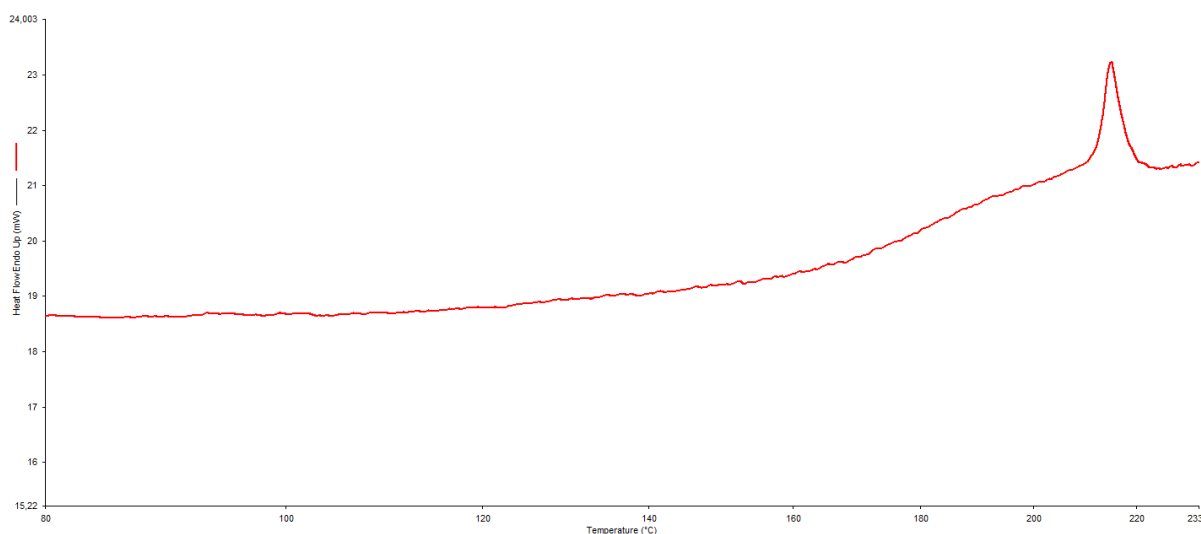
Električki neutralne molekule spoja (5) međusobno se povezuju intermolekularnim Van der Walsovim interakcijama pri čemu su unutar jedinične ćelije prisutne 4 molekule. Udaljenost Ni-O veza je 1,845 Å, C-O udaljenost je 1,28 Å, dok je C-C udaljenost 1,40 Å. Ligandi uzrokuju blage steričke smetnje zbog svoje veličine stoga geometrija spoja (5) nije idealno planarna te je potrebno zakretanje jedne fenilne skupine (Slika 26). S druge strane, struktura trimera (6) je centralno simetrična te su atomi nikla linearno povezani s međusobnom udaljenosti od 2,81 Å. Udaljenost između atoma Ni-O varira u okviru 1,95 do 2,25 Å.



Slika 26. Pakiranje $[\text{Ni}(\text{DBM})_2]$ (lijevo) i $[\text{Ni}_3(\text{DBM})_6]$ (desno) unutar jedinične ćelije.

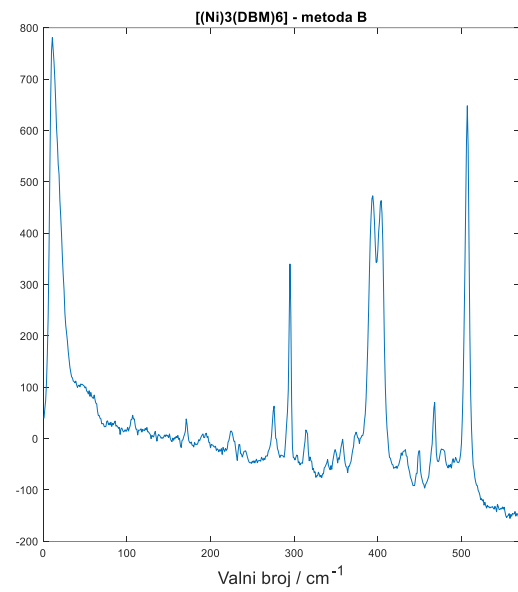
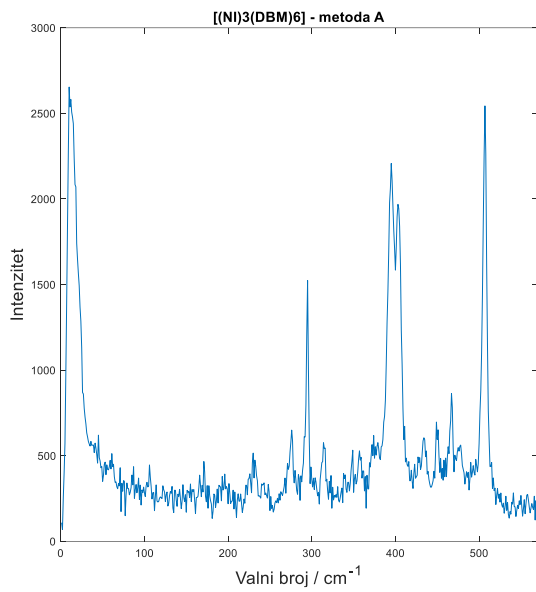
Kvadratni kompleks nikla(II) (5) je dijamagnetičan, jer je svih 8 valentnih elektrona sparno odnosno oktaedarski kompleks nikla(II) (6) je paramagnetičan budući da orbitale sadrže 2 nesparena elektrona te takav spoj posjeduje spinski magnetni moment što uzrokuje privlačenje magnetnih polova primijenjenog vanjskog magneta. Jake koordinacijske veze ostvaruju veći utjecaj na magnetičnost od ostalih međumolekulskih interakcija zbog čega se ovakvi polimeri s nesparenim *d* elektronima sve češće istražuju. Magnetska se svojstva dijele prema niskospinskim i viskospinskim stanjima metalnog centra polimernih sustava. Niskospinski kompleksi nastaju kada su prisutni ligandi koji uzrokuju malu razliku u energiji između orbitala dok viskospinski uzrokuju veliku energetska razliku što posljedično dovodi do sparivanja elektrona na najnižim energetska nivoima. Zeleno obojeni kompleks nikla (6) pripada viskospinskim sustavima, dok smeđe obojani kompleks (5) s 4 vezana liganda ima svojstva niskospinskih kompleksnih sustava.

Termičkom analizom odnosno termogravimetrijskom analizom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom potvrđen je nastanak trimera (**6**) iz monomera (**5**) pri čemu je zagrijavanjem smeđe obojanog monomera brzinom od 5 °C/min uočen fazni prijelaz u zeleno obojani trimer (**6**) pri temperaturi od 215 °C (Slika 27). Hlađenjem spoja ne uočava se signal koji odgovara egzotermnom procesu što potvrđuje odvijanje oligomerizacije monomera. Navedeno upućuje na to da je trimerizacija niklovog(II) dibenzoilmetanata endoterman proces tijekom kojeg dolazi do konverzije niskospinskog monomera u visokospinski trimer.

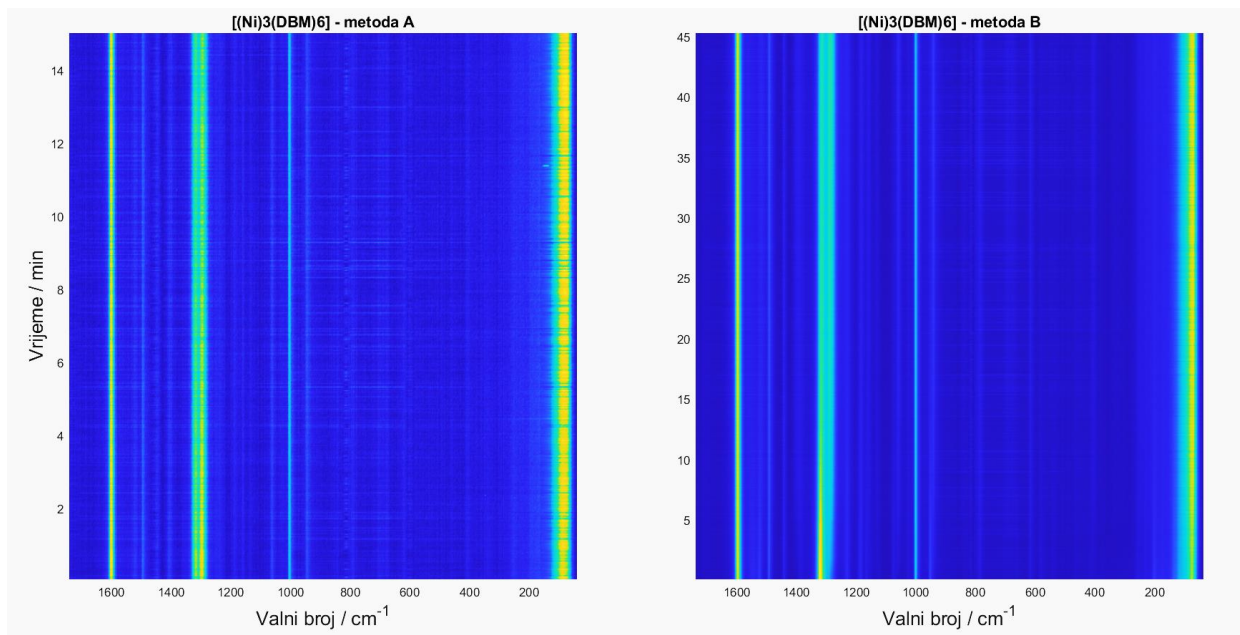


Slika 27. DSC termogram smeđeg monomera, niklovog(II) kompleksa (**5**) snimljenog uz brzinu zagrijavanja 5 °C/min.

Reakcija trimerizacije praćena je promjenom boje iz smeđe u zelenu Ramanovom spektroskopijom *in situ* pri čemu su vidljive razlike između spektra reaktanta i produkta. Ramanovi spektri *in situ* spoja (**6**) u čvrstom stanju obrađenog termičkom metodom i spoja (**5**) obrađenog mehanokemijskom metodom prikazani su na Slikama 28 i 29. Praćenjem procesa trimerizacije uočava se porast intenziteta vrpce kroz vrijeme pri 407, 943, 1060, 1286, 1595 i 1600 cm^{-1} odnosno smanjenje intenziteta vrpce pri 1317 cm^{-1} što kvalitativno ukazuje na tijek reakcije. Upravo smanjenje intenziteta vrpce ukazuje na nestajanje spoja (**5**), dok povećanje intenziteta vrpce ukazuje na nastanak produkta (**6**) (Tablica 3).



Slika 28. Ramanovi spektri *in situ* izmjereni tijekom trimerizacije spoja (5) termičkom (lijevo) i mehanokemijskom metodom (desno).



Slika 29. Vremenski razlučeni Ramanovi spektri produkta pripremljenog termičkom metodom A i mehanokemijskom metodom B.

Tablica 3. Asignacija karakterističnih Ramanovih vrpca spojeva (5) i (6) u čvrstom stanju.

Skupina i tip vibracije	ν/cm^{-1}
C-O istezanje (diketon)	1286, 1595
C-C istezanje (aromat)	1493
C-O-Ar istezanje	1286
C-H istezanje (alken)	943, 1317
C-C istezanje (alken)	1600
Ni-O savijanje i istezanje	407, 943
C-H istezanje (aromat)	1060

Vidljivo je da se karakteristične vrpca spoja (6) dobivenog termičkim putem preklapaju s vrpčama koje nastaju tijekom mljevenja spoja (5) mehanokemijskim putem. Drugim riječima, budući da se spektar spoja (6) dobiven kao rezultat mljevenja monomera međusobno podudara sa snimljenim spektrom trimera dobivenog termičkog metodom, Ramanovom spektroskopijom *in situ* potvrđeno je nastajanje trimera u uvjetima suhog mljevenja. Ovakva analiza pouzdana je za dobivanje kvalitativnog dojma o tijeku kao i o završetku reakcije.

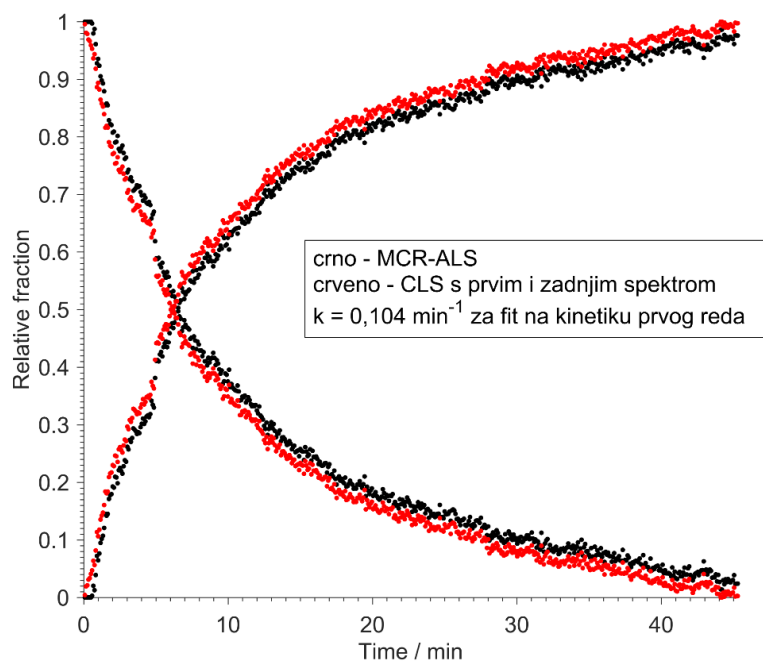
4.2. Kinetička istraživanja trimerizacije

Kinetički model kojim se može opisati reakcija trimerizacije pretpostavlja da sudari kuglica za mljevenje s materijalom u posudi dovode do opterećenja i naprezanja unutar nasumično raspoređenih područja ukupnog volumena praha što uvjetuje transformaciju monomera. Međusobno neovisni udari kuglica, uzrokuju nepravilno i slučajno mehaničko obrađivanje ispitivanog praha u različitim trenucima što se može opisati statistikom i ranije navedenim jednadžbama.

S ciljem praćenja kinetike oligomerizacije, potreban je monomer i povoljni uvjeti za precizno praćenje utjecaja određenih parametara na brzinu. Ramanova spektroskopija *in situ* pogodna je metoda za praćenje utjecaja promjena reakcijskih uvjeta (frekvencije mljevenja, veličine i materijala kuglice) na ishod mehanokemijske sinteze. Temelji se na neelastičnom raspršenju monokromatskog svjetla pri čemu se registrira razlika u energiji sustava prije i nakon raspršenja. Analitičke metode *in situ* daju informacije o brzini i vremenu formiranja produkta, brzini nestajanja reaktanta, postoje li međuprodukti u reakciji, koji se polimorfni oblici javljaju, kako se te kada počinje kristalizacija i što sve utječe na kinetiku.²⁸ Rezultati se obrađuju primjenom statističkih metoda odnosno multivarijantnom analizom podataka zbog složenosti spektara.

Jedna od značajnijih tehnika za analizu spektroskopskih podataka je multivarijantna rezolucija krivulja algoritmom alternirajućih najmanjih kvadrata (MCR-ALS, eng. *Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Squares*). Kako bi metoda opisala fizikalno značenje dobivenih rezultata, potreban je unos spektara čistih komponenti kao baza početne iteracije kinetičkog modela.

Dobiveni setovi podataka za snimljeni Ramanov spektar s ciljem analiziranja sinteze trimera $[\text{Ni}_3(\text{DBM})_6]$ 6 obrađeni su MCR-ALS metodom u programu *MATLAB* čime je dobiven jasan prikaz nastajanja produkta i trošenja reaktanta u vremenu (Slika 30).



Slika 30. Tijek trimerizacije $[\text{Ni}(\text{DBM})_2]$ u $[\text{Ni}_3(\text{DBM})_6]$ dobiven MCR-ALS analizom Ramanovih spektara.

Na temelju Slike 30 vidljivo je kako je trošenje reaktanta (5) i nastajanje produkta (6) istovremeno te da tijekom sinteze ne dolazi do nastajanja međuprodukta. Kinetička krivulja ima eksponencijalni oblik te se zaključuje da je riječ o reakciji prvog reda sa zakonom brzine reakcije oblika: $v = k[\text{Ni}(\text{DBM})_2]$ pri čemu izračunata konstanta brzine oligomerizacije prvog reda iznosi $k = 0,104 \text{ min}^{-1}$. Navedeni kinetički model je jednostavan te je upravo iz tog razloga poslužio kao prikladan model za ispitivanje utjecaja različitih parametara na brzinu konverzije monomera (5) u trimer (6).

Reakcija prvog reda ($n = 1$) shematski se prikazuje kao: $A \rightarrow B$,

$$\text{odnosno } -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (1).$$

$$\text{Sređivanjem jednadžbe (1) dobiva se: } -\frac{d[A]}{[A]} = k_1 dt \quad (2).$$

Integriranjem jednadžbe u granicama $[A]_0$ do $[A]$ te od $t = 0$ i $t = t$:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt} \quad (3).$$

Brzina reakcije ovisi o koncentraciji reaktanta odnosno povećanjem broja molekula povećava se broj sudara između njih što dovodi do porasta brzine reakcije. Porastom temperature raste i brzina molekula. U ovom radu kinetički parametri temperature i količine dodanog reaktanta (200 mg, 0,4 mmol) održavani su konstantnim tijekom proučavanja oligomerizacije niklovog(II) kompleksa. Također, reakcija je provedena u suhim uvjetima (NG, eng. *neat milling*) te nije ispitan utjecaj dodatka otapala na kinetiku trimerizacije (LAG, eng. *liquid assisted grinding*). Oligomerizacija nije katalitički uvjetovana odnosno nije potreban dodatak katalizatora da bi došlo do ubrzanja reakcije u čvrstom stanju nego su ispitani drugi mehaničko kinetički parametri.

4.2.1. Utjecaj frekvencije mljevenja

Na određivanje brzine konverzije utječe frekvencija mljevenja, a u Tablici 4 prikazane su korištene frekvencije mljevenja kao i vrijeme provođenja sinteze uz uporabu različitih materijala i promjera kuglica.

Tablica 4. Tablični prikaz provedenih eksperimenata s različitim frekvencijama i materijalima za mljevenje.

		Frekvencija 27,5 Hz		60
		Promjer/ mm		
		8,0	10,0	
Materijal		SS	SS	
		ZrO2	ZrO2	
		WC	ahat	

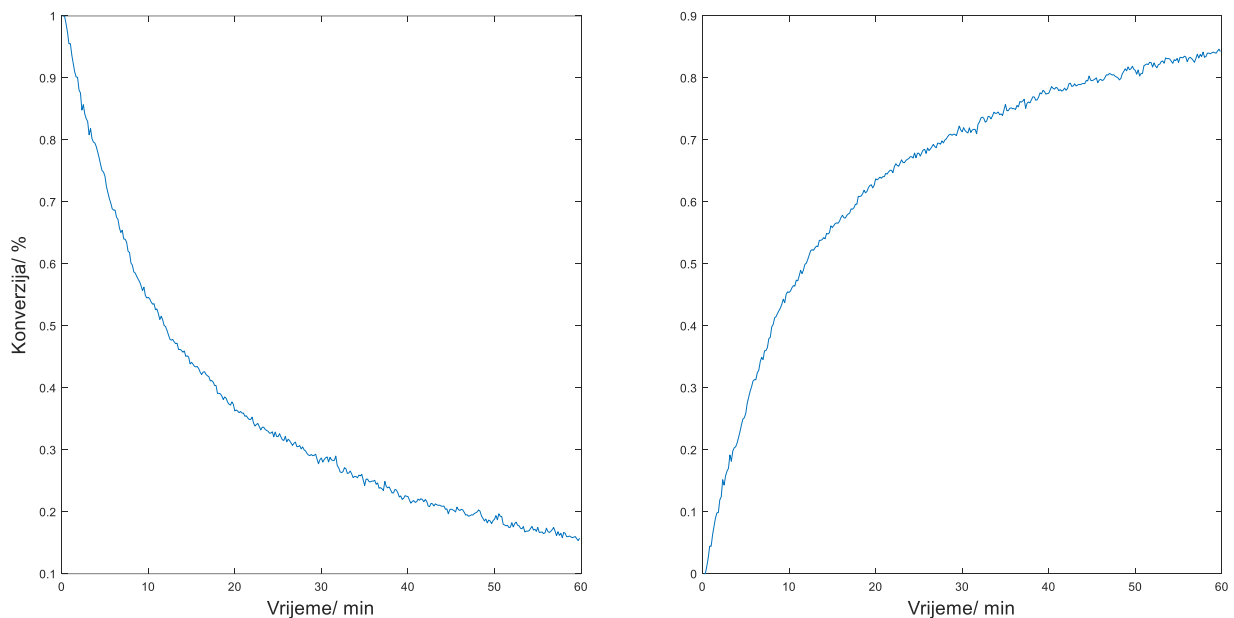
		Frekvencija 32,5 Hz		45
		Promjer/ mm		
		8,0	10,0	
Materijal		SS	SS	
		ZrO2	ZrO2	
		WC	ahat	

		Frekvencija 30,0 Hz		60
		Promjer/ mm		
		8,0	10,0	
Materijal		SS	SS	
		ZrO2	ZrO2	
		WC	ahat	

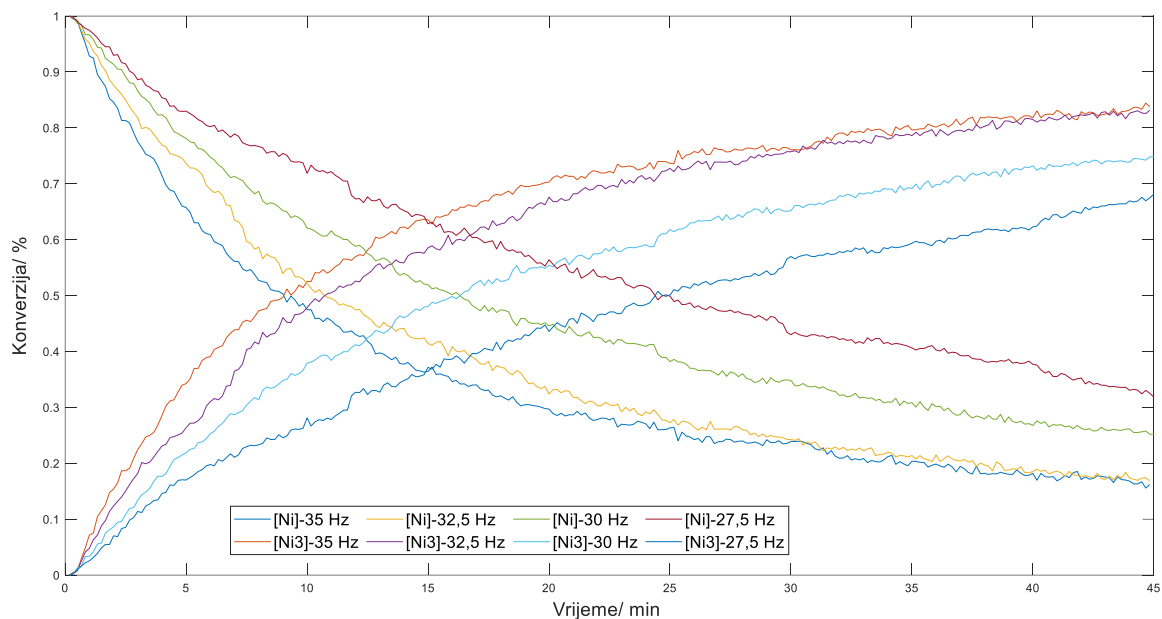
		Frekvencija 35,0 Hz		45
		Promjer/ mm		
		8,0	10,0	
Materijal		SS	SS	
		ZrO2	ZrO2	
		WC	ahat	

Svi eksperimenti provedeni su 3 puta, a potom su snimljeni Ramanovi spektri uprosječeni te su proučavani odgovarajući kinetički reakcijski profili. Na Slici 31 prikazan je reakcijski profil dobiven kao rezultat mljevenja 200 mg spoja (5) s jednom kuglicom, WC promjera 8,0 mm

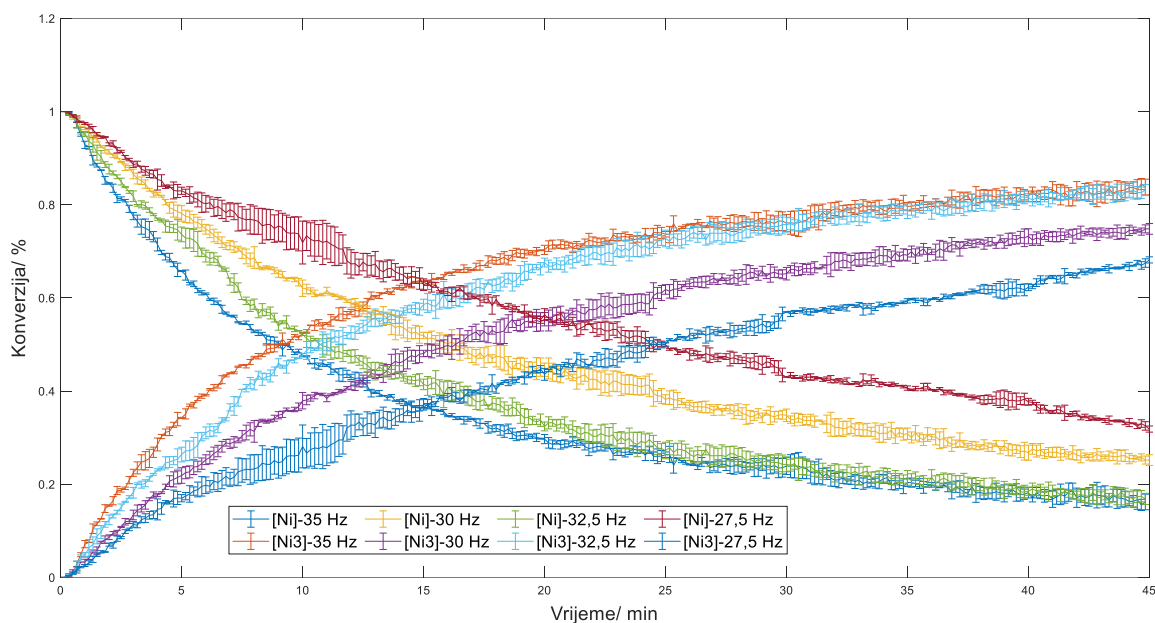
tijekom 60 min s primijenjenom frekvencijom mljevenja od 27,5 Hz. Zaključuje se kako do nastanka trimera dolazi vrlo brzo odnosno u prvih 10 min reakcije, primjećuje se eksponencijalni rast kinetičke krivulje nastajanja trimera kao i eksponencijalni pad trošenja reaktanta u korist trimerizacije. Usporedbom eksperimenata provedenih pri istoj frekvenciji uz dodatak SS kuglice za mljevenje može se zaključiti kako je tijekom reakcije najbrži pri korištenoj najvišoj frekvenciji od 35,0 Hz budući da se povećanjem frekvencije povećava broj sudara kuglica za mljevenje s medijem za mljevenje i sa stijenkom mlina (Slika 32). Također, veća frekvencija oscilacije mlina uzrokuje veću kinetičku energiju kuglica za mljevenje i veći broj sudara što dovodi do bržeg usitnjavanja reaktanta, veće sudarne površine i posljedično time veće brzine trimerizacije monomera (5).



Slika 31. Reakcijski profil nestajanja monomera (5) i nastajanje trimera (6) pri frekvenciji mljevenja od 27,5 Hz uz jednu WC kuglicu promjera 8,0 mm.



Slika 32. Reakcijski profili nastajanja trimera (6) uz SS kuglicu za mljevenje, promjera 8,0 mm, pri različitim frekvencijama mljevenja: 35,0 Hz, 32,5 Hz, 30,0 Hz, 27,5 Hz.



Slika 33. Reakcijski profili nastajanja trimera (6) uz SS kuglicu za mljevenje promjera 8,0 mm pri različitim frekvencijama mljevenja: 35,0 Hz, 32,5 Hz, 30,0 Hz, 27,5 Hz uz rezidualna odstupanja.

Na temelju grafičkog prikaza 32 uočava se kako je unutar 10 min provođenja mljevenja u kugličnom mlinu pri frekvenciji od 35,0 Hz postignuta konverzija od 50%, dok je pri najnižoj frekvenciji od 27,5 Hz u istom vremenskom intervalu postignuta konverzija manja od 20%. Grafička ovisnost konverzije o vremenu reakcije na Slici 33 prikazuje krivulje s rezidualima odnosno takva odstupanja pokazuju kolika je disperzija zavisne varijable y od njezine

vrijednosti predviđene regresijskom jednačbom.

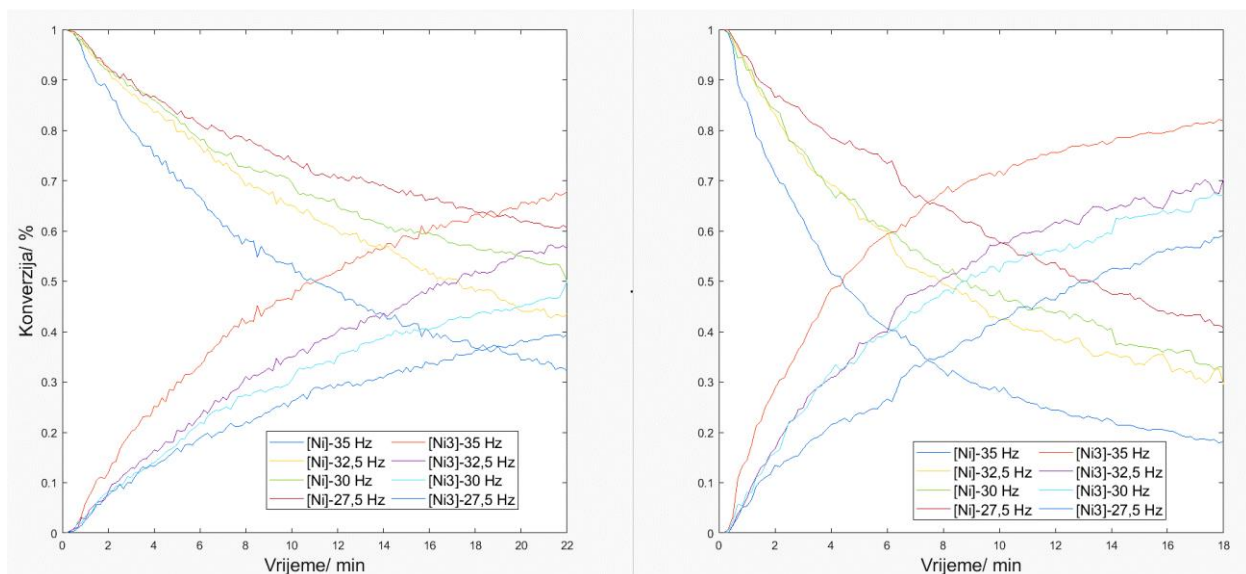
Na Slikama od 34 do 39 prikazani su rezultati analize kinetike oligomerizacije monomera (5) u trimer (6) pri 4 različite frekvencije s 4 različita materijala i 2 različita promjera kuglica na temelju čega se izvode sljedeći zaključci:

1) frekvencija mljevenja ima značajan utjecaj na kinetiku trimerizacije: povećanjem frekvencije raste brzina reakcije zbog povećanja mehaničke energije odnosno broja sudara kao i povećanja aktivne površine.

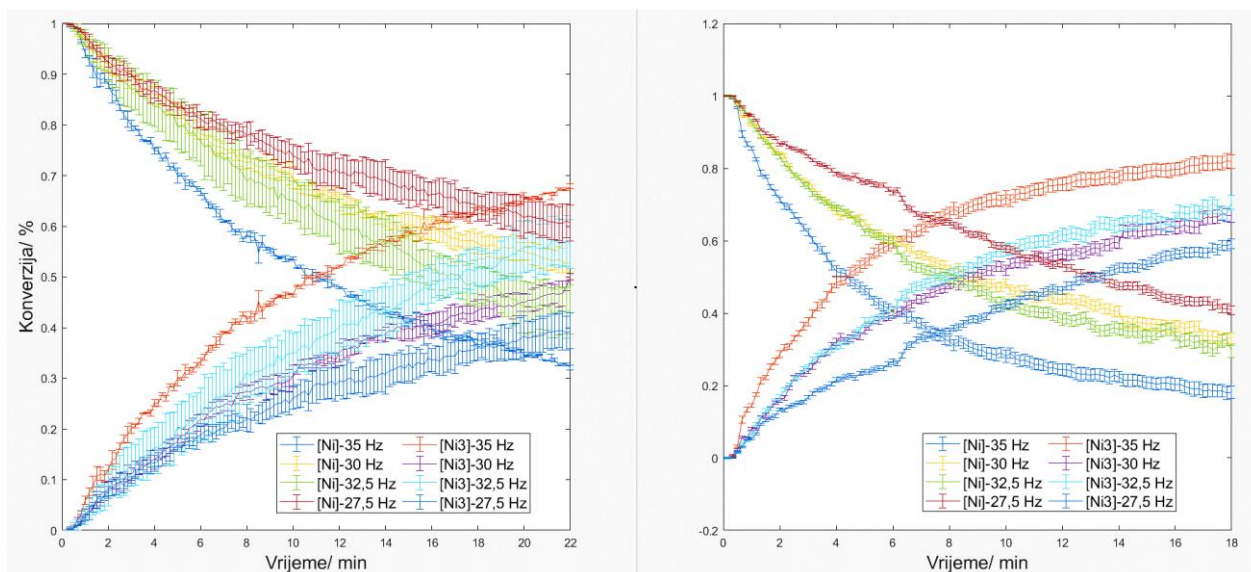
2) brzine oligomerizacije ispitivane s promjerom kuglica od 10,0 mm veće su nego korištenjem kuglica s promjerom od 8,0 mm, jer veći promjer kuglica uzrokuje jači sudar te samim time snažniju i bržu aktivaciju monomera.

3) brzina oligomerizacije odnosno kinetika ovisi o zadanoj frekvenciji mljevenja te promjeru korištenih kuglica.

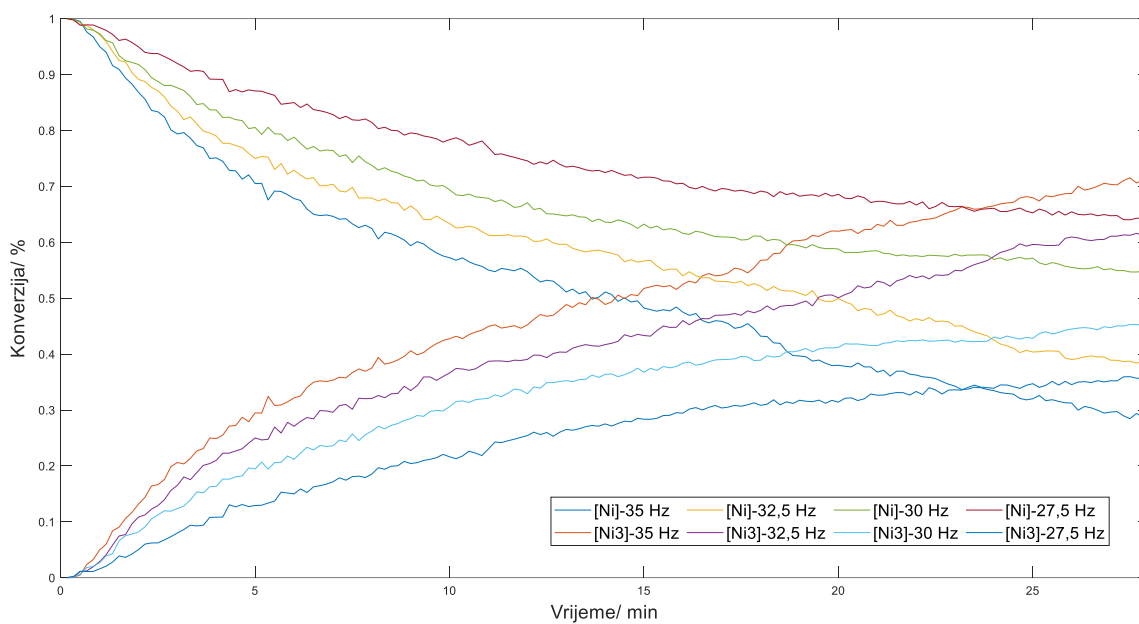
Na Slici 34 uočava se jednako ponašanje krivulja u skladu s očekivanim redoslijedom tj. da brzina reakcije raste u smjeru prema većim frekvencijama (27,5 Hz > 30,0 Hz > 32,5 Hz > 35,0 Hz).



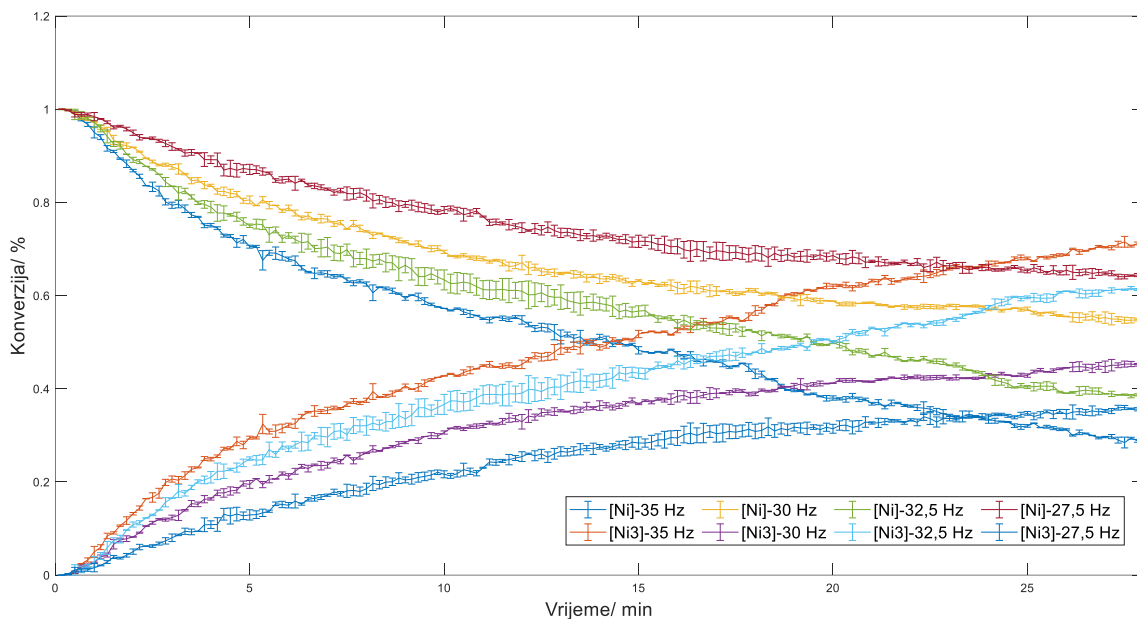
Slika 34. Reakcijski profili nastajanja trimera (6) uz ZrO₂ (lijevo) i WC (desno) kuglicu za mljevenje promjera 8,0 mm pri: 35,0 Hz, 32,5 Hz, 30,0 Hz, 27,5 Hz.



Slika 35. Reakcijski profili nastajanja trimera (6) uz ZrO_2 (lijevo) i WC (desno) kuglicu za mljevenje promjera 8,0 mm pri: 35,0 Hz, 32,5 Hz, 30,0 Hz, 27,5 Hz uz rezidualna odstupanja.

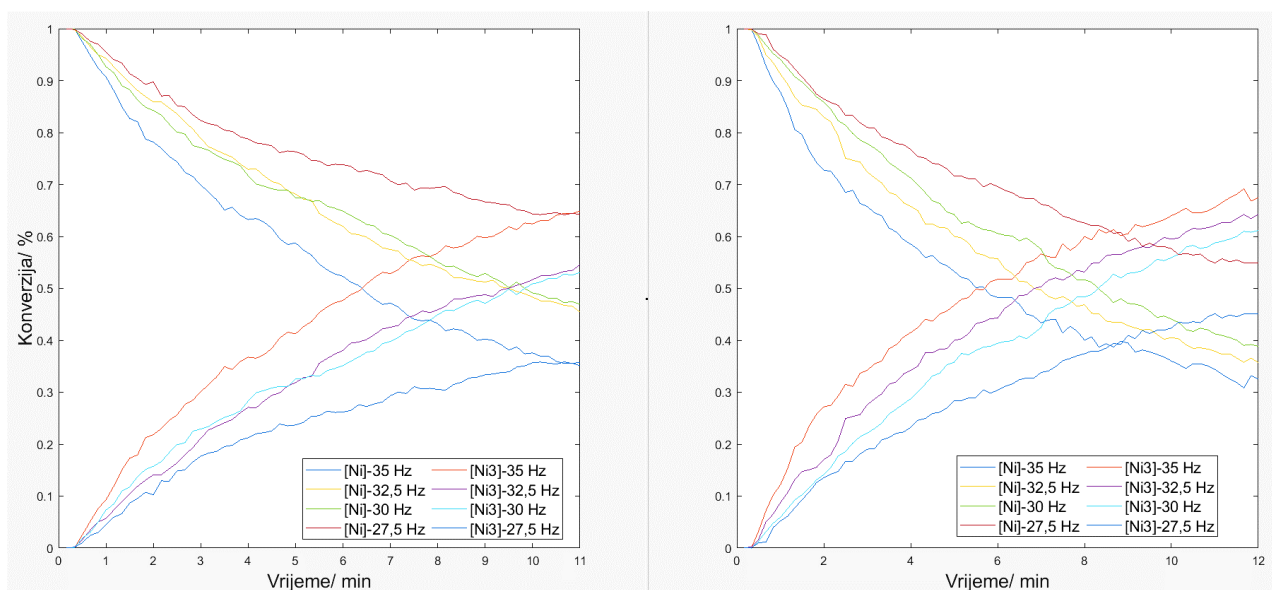


Slika 36. Reakcijski profili nastajanja trimera (6) uz ahatnu kuglicu za mljevenje promjera 10,0 mm pri frekvencijama mljevenja: 35,0 Hz, 32,5 Hz, 30,0 Hz, 27,5 Hz.

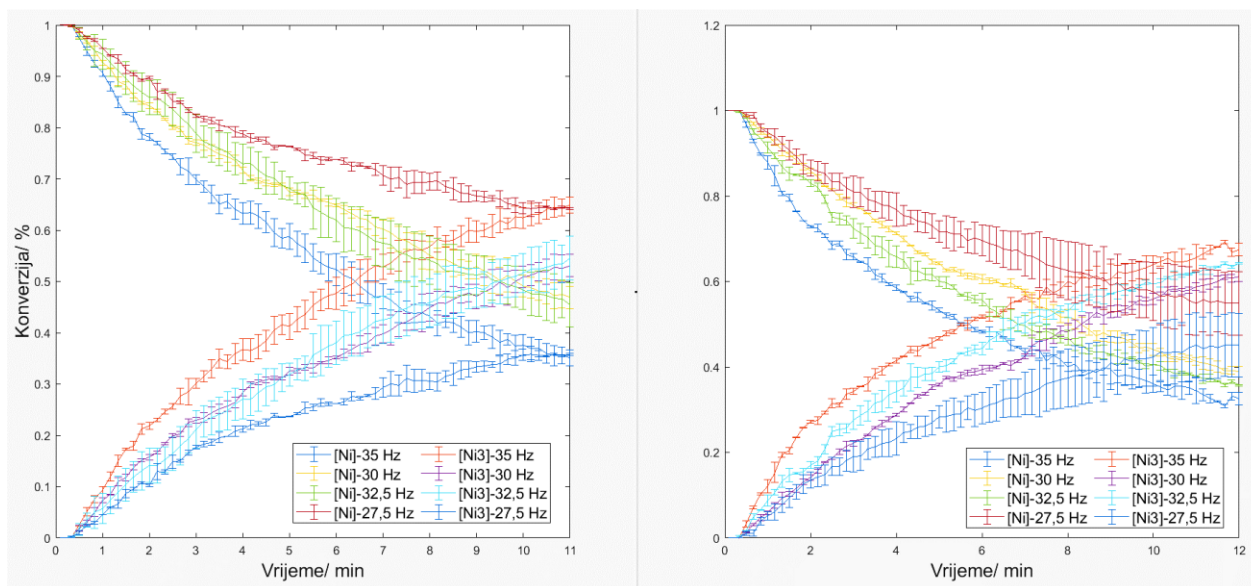


Slika 37. Reakcijski profili nastajanja trimera (6) uz ahatnu kuglicu za mljevenje promjera 10,0 mm pri frekvencijama mljevenja: 35,0 Hz, 32,5 Hz, 30,0 Hz, 27,5 Hz uz rezidualna odstupanja.

Na temelju prikazanog spektra na Slici 38 uočava se kako je unutar 5 min od početka reakcije, brzina pretvorbe monomera u trimer veća pri 30,0 Hz nego pri 32,5 Hz te se nakon toga uspostavlja brža konverzija pri višoj frekvenciji. Male razlike u brzini konverzije na navedenim frekvencijama mogu se objasniti varijacijama temperature koja na početku reakcija nije bila istih vrijednosti stoga i sam rezultat varira.



Slika 38. Reakcijski profili nastajanja trimera (6) uz ZrO_2 (lijevo) i SS (desno) kuglicu za mljevenje promjera 10,0 mm pri: 35,0 Hz, 32,5 Hz, 30,0 Hz, 27,5 Hz.



Slika 39. Reakcijski profili nastajanja trimera (6) uz ZrO_2 i SS kuglicu za mljevenje promjera 10,0 mm pri različitim frekvencijama mljevenja: 35,0 Hz, 32,5 Hz, 30,0 Hz, 27,5 Hz s rezidualnim odstupanjima.

Navedeni profili pokazuju eksponencijalno ponašanje, a reakcije koje se odvijaju na različitim frekvencijama izokinetičko ponašanje.

4.2.2. Utjecaj mase kuglica za mljevenje

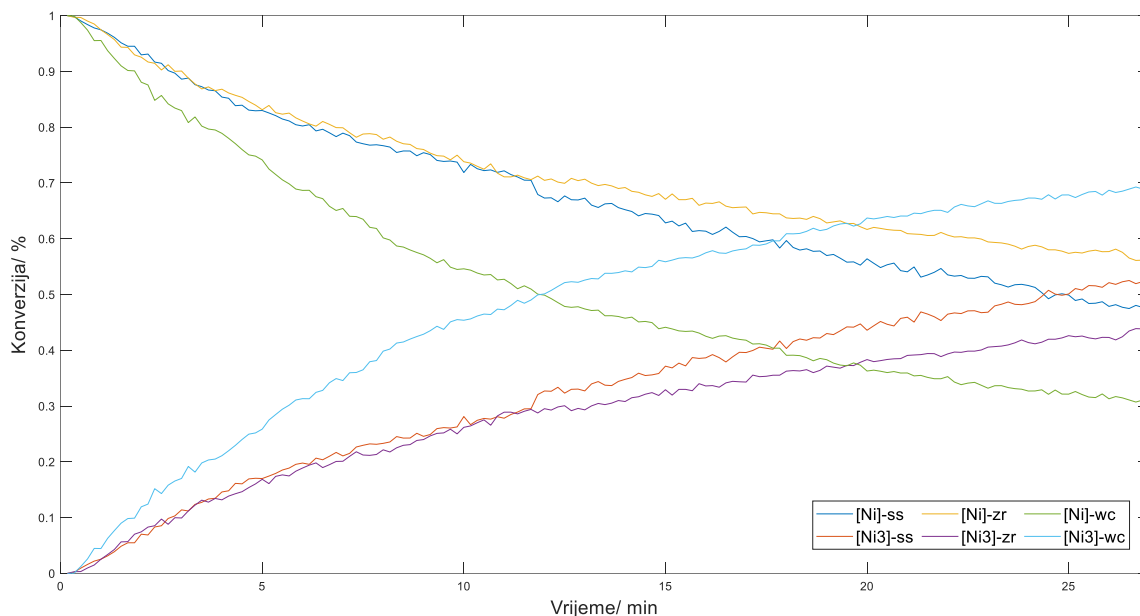
Odabrani materijali kuglice razlikuju se po gustoći te u seriji korištenih materijala, volframov karbid (WC) ima najveću gustoću u odnosu na preostale korištene materijale kuglica ($\rho = 15,63 \text{ g/cm}^3$). Na temelju navedenog, očekuje se kako će najbrži rast kinetičke krivulje pokazivati eksperimenti s korištenim kuglicama od WC što se i potvrdilo provedenim mjerenjima. U Tablici 5 prikazani su odnosi gustoća i masa korištenih kuglica.

Tablica 5. Podaci o gustoći i masi korištenih kuglica za mljevenje.

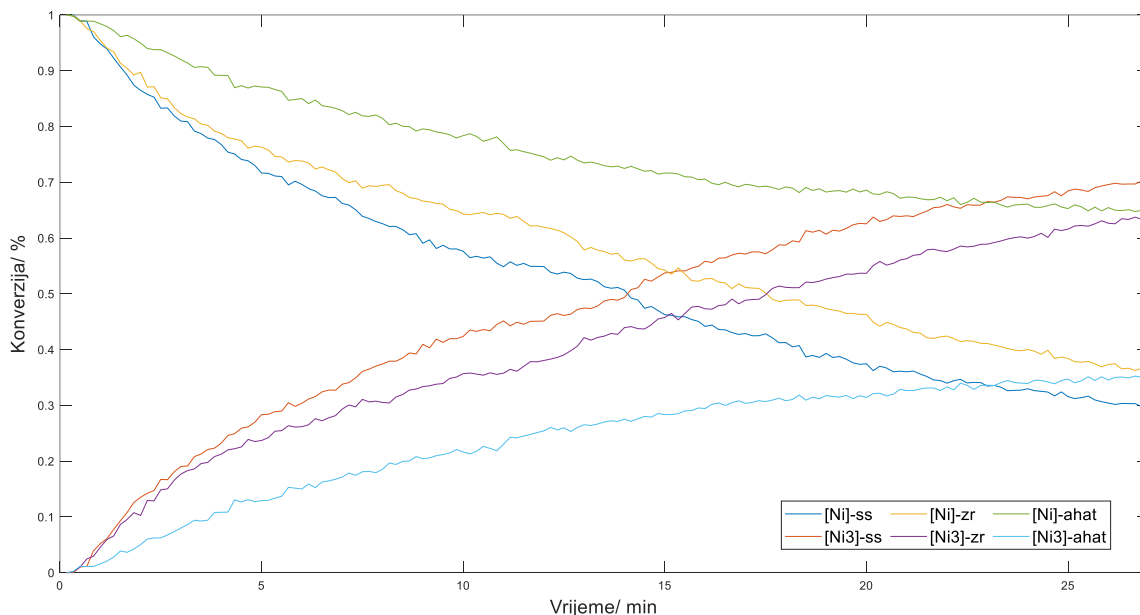
Materijal	Gustoća / gcm^{-3}	Promjer / mm	
		8,0	10,0
		Masa / g	
SS	7,9	2,0	4,0
ZrO ₂	5,7	1,6	3,5
WC	15,6	3,9	
ahat	2,7		1,5

Na Slici 40 prikazan je utjecaj različite mase materijala na trimerizaciju monomera (5) u trimer (6) te se uočava kako je korištenjem kuglice promjera 8,0 mm WC pri 27,5 Hz postignuta najbrža konverzija. Kuglica od cirkonijevog dioksida promjera 8,0 mm ima masu od 1,6 g, a gustoću od $5,7 \text{ gcm}^{-3}$ pri čemu su navedene vrijednosti u odnosu na druge korištene materijale najmanje što objašnjava najsporiji rast i blagi eksponencijalni oblik prikazanih kinetičkih krivulja. Niska vrijednost mase kuglica kao i pripadajuće gustoće uzrokuje slabiji sudar praškastog uzorka sa stijenkom posude, ali i duže vrijeme usitnjavanja uzorka za mljevenje. Što je veća masa kuglice, jače je komprimiranje uzorka, sudarna površina je veća što uvjetuje bržu aktivaciju monomera. Ukoliko se uspoređi oblik kinetičkih krivulja prikazanih na Slikama 40 i 41 uočava se promjena u obliku krivulja s obzirom na korištenje različitog promjera kuglica. Povećanjem promjera kuglica raste i njihova masa te se na temelju ranije navedenog objašnjava porast brzine reakcije korištenjem jednakog broja kuglica od istog materijala, ali različitog promjera. Primjerice, uspoređujući krivulje na Slikama 40 i 41 koje prikazuju nastanak trimera uz korištenje kuglice od nehrđajućeg čelika promjera 8,0 mm i 10,0 mm vidljivo je da je konverzija učinkovitija pri istoj frekvenciji uz korištenje kuglice većeg promjera i to za 20%. Na Slikama od 44 do 46 prikazani su reakcijski profili kao rezultat mljevenja pri preostalim frekvencijama na temelju kojih se izvodi zaključak o tome da masa i promjer kuglica bitno utječu na konverziju i brzinu trimerizacije.

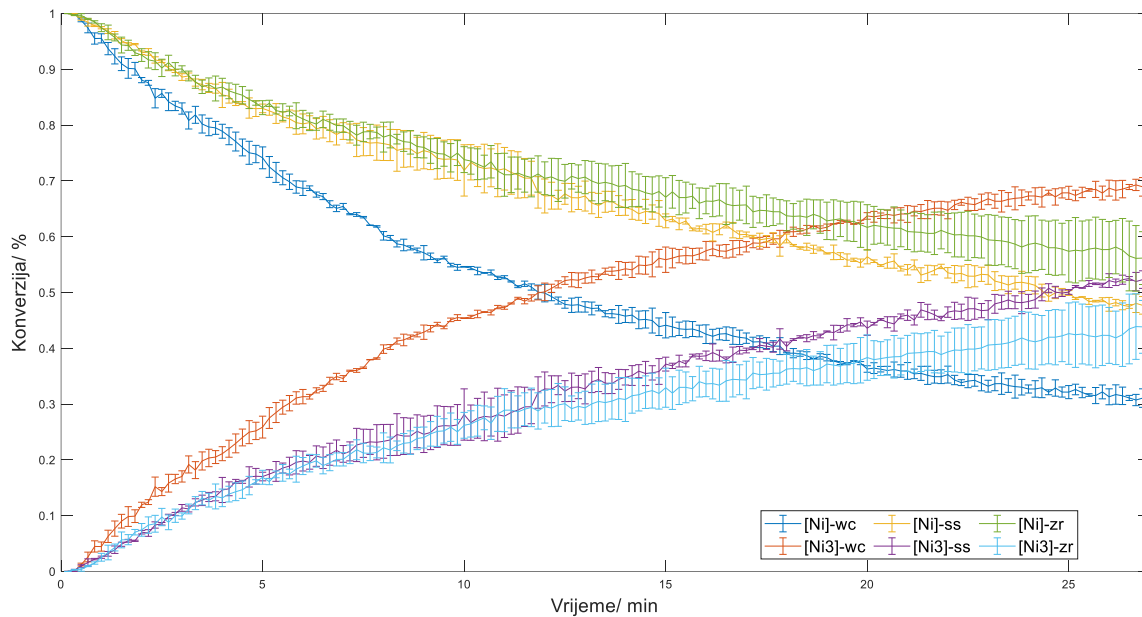
Na prikazanim slikama uočava se rast brzine reakcije u smjeru korištenja materijala kuglica veće gustoće: ahat > ZrO₂ > SS > WC što se objašnjava prethodno navedenim činjenicama.



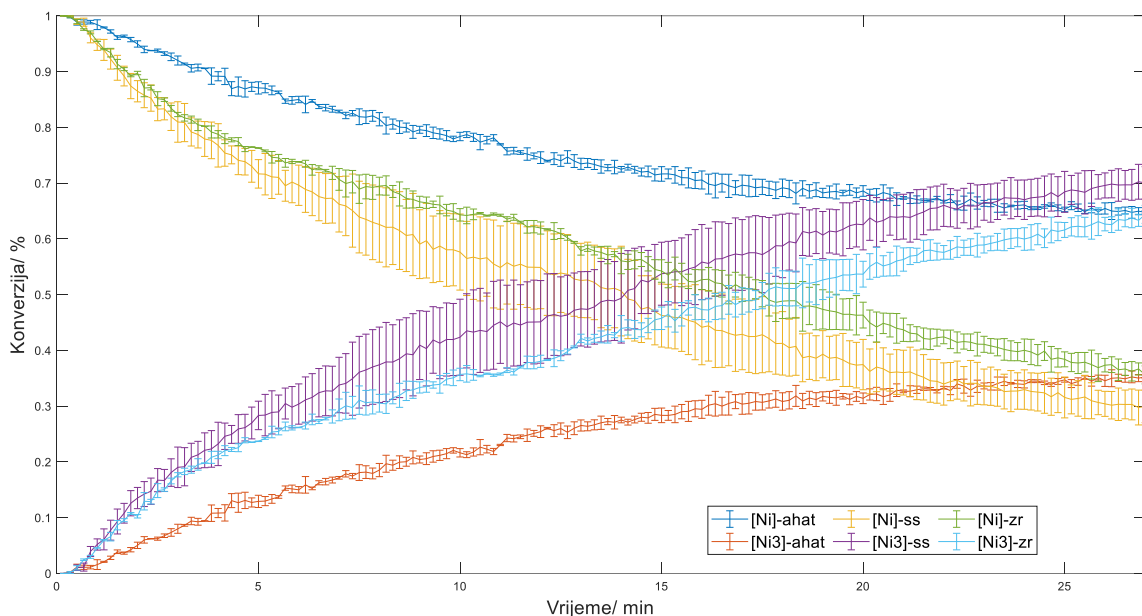
Slika 40. Reakcijski profil nastajanja trimera (6) uz SS, ZrO₂ i WC kuglicu za mljevenje promjera 8,0 mm pri frekvenciji mljevenja od 27,5 Hz.



Slika 41. Reakcijski profil nastajanja trimera (6) uz SS, ZrO₂ i ahatnu kuglicu za mljevenje promjera 10,0 mm pri frekvenciji mljevenja od 27,5 Hz.

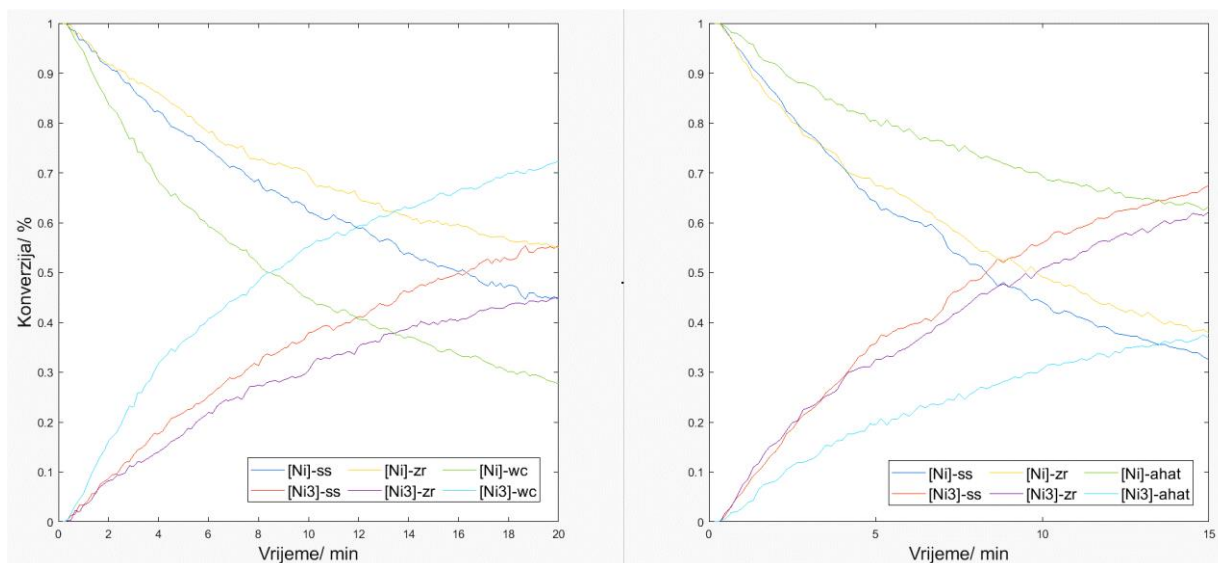


Slika 42. Reakcijski profil nastajanja trimera (6) uz SS, ZrO₂ i WC kuglicu za mljevenje promjera 8,0 mm pri frekvenciji mljevenja od 27,5 Hz uz rezidualna odstupanja.

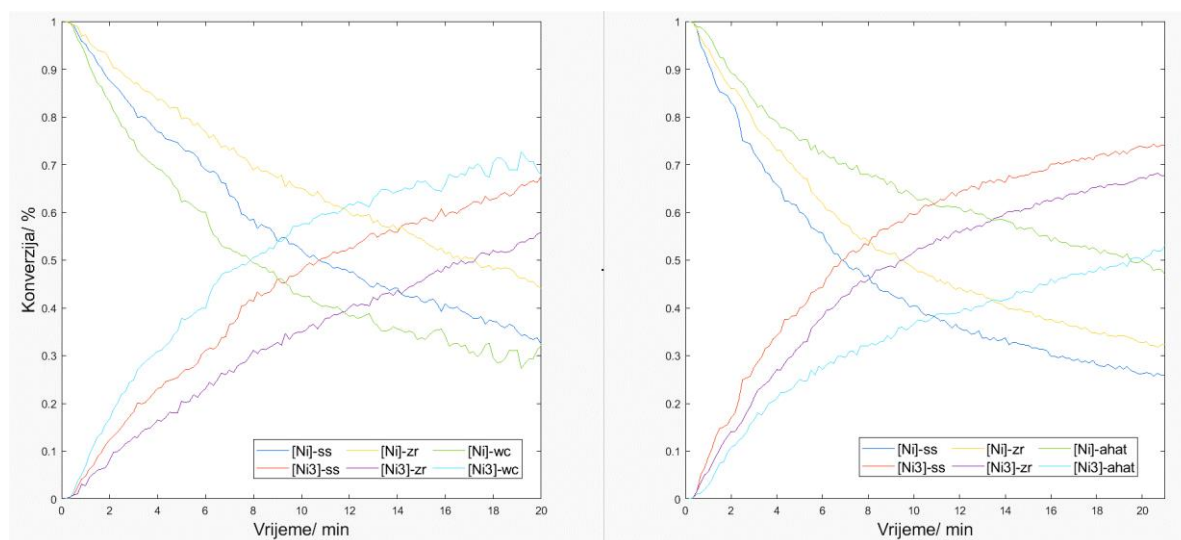


Slika 43. Reakcijski profil nastajanja trimera (6) uz SS, ZrO₂ i ahatnu kuglicu za mljevenje promjera 10,0 mm pri frekvenciji mljevenja od 27,5 Hz uz rezidualna odstupanja.

Na Slici 44, kod prikazanih reakcijskih profila nastajanja trimera uz korištenje kuglica od 10,0 mm uočava se odstupanje od prethodno danih zaključaka gdje se unutar 5 min od početka reakcije uočava strmiji rast ljubičaste krivulje (ZrO₂) u odnosu na crvenu krivulju (SS). Stoga, bitan faktor koji utječe na brzinu trimerizacije je radna temperatura koja je, pretpostavlja se, u prvih nekoliko minuta bila nižih vrijednosti što je utjecalo na sporiju obradu materijala u posudi.

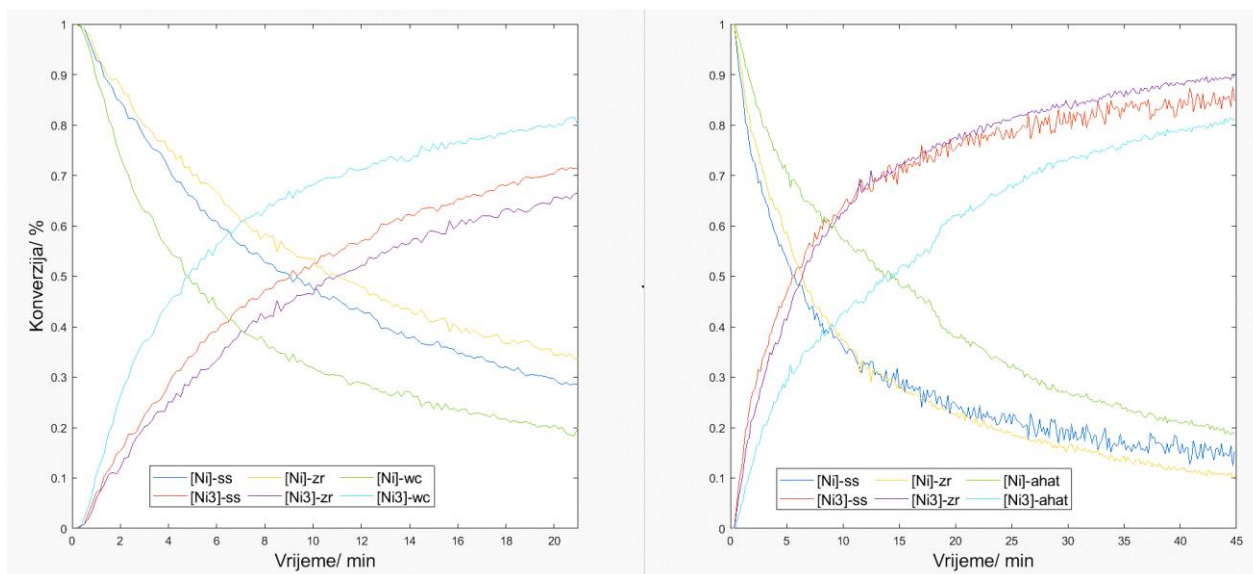


Slika 44. Reakcijski profili nastajanja trimera (6) uz SS, ZrO₂, WC i ahatnu kuglicu za mljevenje promjera 8,0 mm (lijevo) i 10,0 mm (desno) pri frekvenciji mljevenja od 30,0 Hz.



Slika 45. Reakcijski profili nastajanja trimera (6) uz SS, ZrO₂, WC i ahatnu kuglicu za mljevenje promjera 8,0 mm (lijevo) i 10,0 mm (desno) pri frekvenciji mljevenja od 32,5 Hz.

Na Slici 46, reakcijski profili dobiveni kao rezultat mljevenja monomera (5) s kuglicom od cirkonijevog dioksida poprimaju strmiji oblik krivulje nakon 10 min mljevenja u odnosu na krivulju koja je rezultat mljevenja s kuglicom od nehrđajućeg čelika. Osim temperature, bitan čimbenik koji utječe na brzinu oligomerizacije je i količina pripremljenog uzorka pri čemu male varijacije u dodanoj masi mogu utjecati na ishod tijeka reakcije. Smatra se da što je veća količina uzorka, brzina reakcije će biti sporija, odnosno bit će potrebno više vremena za postizanje potpune konverzije.



Slika 46. Reakcijski profili nastajanja trimera (6) uz SS, ZrO₂, WC i ahatnu kuglicu za mljevenje promjera 8,0 i 10,0 mm pri frekvenciji mljevenja od 35,0 Hz.

5. ZAKLJUČAK

- U ovom radu priređeni su sljedeći niklovi kompleksni spojevi: niklov(II) dibenzoilmetanat dihidrat (**4**), bezvodni niklov(II) dibenzoilmetanat (**5**) te trimer niklovog(II) dibenzoilmetanata (**6**).
- Otopinskom sintezom je iz dibenzoilmetana, kalijevog hidroksida i niklovog(II) klorida priređen dihidratni prekursor (**4**), dok je spoj (**5**) pripremljen zagrijavanjem prekursora (**4**) u izooktanu.
- Prvom sintetskom metodom A, termičkim zagrijavanjem spoja (**5**) dobiven je trimer (**6**) dok je metodom B, pri sobnoj temperaturi i u suhim uvjetima, mljevenjem monomera (**5**) planarno kvadratne geometrije pripremljen oktaedarski trimer (**6**). Strukture priređenih spojeva potvrđene su tehnikom XRD, Ramanovom spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom.
- Pokazano je kako je oligomerizaciju niklovog(II) dibenzoilmetanata (**6**) moguće pratiti Ramanovom spektroskopijom *in situ* te da trinuklearni niklov(II) kompleks izravno nastaje iz reaktanta (**5**). Ispitivanjem trimerizacije u realnom vremenu omogućeno je izravno mjerenje učinaka mehaničkog djelovanja tijekom mljevenja. Proučavanje kinetike, dosad nepoznate, mehanički potaknute oligomerizacije niklovog(II) kompleksa posebno je važno radi dodatnog razvoja te sve većeg korištenja *in situ* tehnike koja se pokazala pouzdanom i učinkovitom.
- Kinetika trimerizacije ispitana je u ovisnosti o frekvenciji mljevenja, materijalu, promjeru i masi kuglice za mljevenje. Brzina reakcije povećava se porastom frekvencije mljevenja kao i korištenjem većeg promjera kuglica za mljevenje. Materijal kuglice za mljevenje također ostvaruje utjecaj na brzinu reakcije oligomerizacije pri čemu se korištenjem materijala veće gustoće povećava mehanička energija koja se prenosi na uzorak tijekom sudara kuglica i stijenke posude što doprinosi bržoj kemijskoj reakciji. Brzina reakcije s obzirom na materijal kuglice zadanog promjera raste u poretku ahat < cirkonijev dioksid < nehrđajući čelik < volframov karbid te također s obzirom na frekvenciju 27,5 Hz < 30,0 Hz < 32,5 Hz < 35,0 Hz. Promjenom frekvencije mljevenja i varijacijom kuglica za mljevenje moguće je modificirati brzinu kemijskih i faznih transformacija u mehanokemijskim postupcima.

- Volumen uzorka koji doživljava kritično opterećenje u daljnjim eksperimentima procijenit će se upotrebom UV/vis spektroskopije, budući da je reakcija trimerizacije praćena promjenom boje. Također, u objašnjavanje opažene kinetike uključit će se i mehanička svojstva reaktanta i produkta poput Youngovog modula elastičnosti i tvrdoće, a koja tek moraju biti eksperimentalno izmjerena.

6. ZAHVALA

Prije svega, od srca se zahvaljujem svom voditelju dr. sc. Ivanu Halaszu na pruženoj prilici za učenjem, prenesenom znanju i iskustvu kojima je značajno doprinio mom profesionalnom razvoju. Neizmjerno hvala na predanosti i vodstvu, strpljenju i pruženoj pomoći kad god je trebalo.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Marici Ivanković na povjerenju, ljubaznosti, stručnoj pomoći i zalaganju oko prijave ovog rada.

Veliko hvala dr. sc. Stipi Lukinu na suradnji, odvojenom vremenu i pomoći oko izvedbe cijelog procesa.

Hvala doktorandima i djelatnicima s Instituta Ruđer Bošković na motivirajućem radnom okruženju, danim savjetima, prenesenom iskustvu i inspiraciji za rad.

Zahvaljujem svojoj obitelji na podršci i razumijevanju u svakom trenutku.

7. LITERATURA

- [1] D. V. Soldatov, A. T. Henegouwen, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, Nickel(II) and Zinc(II) Dibenzoylmethanates: Molecular and Crystal Structure, Polymorphism, and Guest- or Temperature-Induced Oligomerization, *Inorganic Chemistry*. (2001) **40** (7) 1626–1636.
- [2] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* (2001) **46** 1–184.
- [3] V. Klika, F. Maršik, Coupling Effect between Mechanical Loading and Chemical Reactions, *The Journal of Physical Chemistry B*. (2009) **113**(44) 14689–14697.
- [4] K. Košutić, Zbirka nastavnih tekstova za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije dodiplomskog studija, Fizikalna kemija II.
- [5] E. Moioli, Development of an alternative route for industrial Pyridine bases production, (2009).
- [6] <http://staff.um.edu.mt/jgri1/teaching/che2372/notes/09/02/unimolecular.html>
(pristupljeno: 27. veljače 2021.)
- [7] G. Travesari, A. Porcheddu, G. Pia, F. Delogu, A. Cincotti, Coupling of mechanical deformation and reaction in mechanochemical transformations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2020).
- [8] G. Cocco, F. Delogu, M. Monagheddu, G. Mulas, L. Schiffrini, Impact characteristics and mechanical alloying processes by ball milling: experimental evaluation and modelling outcomes, *Int. J. NonEquilibrium Process*. (2000) **11** 235,0–269.
- [9] F. Delogu, A combined experimental and numerical approach to the kinetics of mechanically induced phase transformations, *Acta Mater.* (2008) **56** 905–912.
- [10] F. Delogu, L. Takacs, Mechanochemistry of Ti–C powder mixtures, *Acta Material*. (2014) **80** 435,0–444.
- [11] E. Colacino, M. Carta, G. Pia, A. Porcheddu, P. C. Ricci, F. Delogu, Processing and Investigation Methods in Mechanochemical Kinetics, *ACS Omega*. (2018) **3**(8) 9196–9209.
- [12] T. S. Ward, W. Chen, M. Schoenitz, R. N. Dave, E. L. Dreizin, A study of mechanical alloying processes using reactive milling and discrete element modeling, *Acta Mater.* (2005) **53** 2909–2918.

- [13] Y. T. Feng, K. Han, D. R. J. Owen, Discrete element simulation of the dynamics of high energy planetary ball milling processes, *Mater. Sci. Eng.* (2004) 375–377, 815–819.
- [14] P. Y. Butyagin, Kinetics and nature of mechanochemical reactions, *Russ. Chem. Rev.* (1971) **40** 901–915.
- [15] F. Delogu, L. Takacs, Information on the mechanism of mechanochemical reaction from detailed studies of the reaction kinetics, *Journal of Materials Science.* (2018) **53(19)** 13331–13342.
- [16] W. Pritzkow, A. K. Connors, Chemical kinetics the study of reaction rates in solution, *Journal Fur Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung.* (1998) **340(6)** 586–587.
- [17] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic, 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 and D. C. Waddell, Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis, *Chem. Soc. Rev.* (2012) **41(1)** 413–447.
- [18] B. P. Hutchings, D. E. Crawford, L. Gao, P. Hu, S. L. James, Feedback Kinetics in Mechanochemistry: The Importance of Cohesive States, *Angewandte Chemie.* (2017) **129(48)** 15454–15458.
- [19] N. K. Singh, M. Hardi, V. Balema, Supplementary information Mechanochemical synthesis of Yttrium based metal organic framework, *The Royal Society of Chemistry.* (2012).
- [20] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, A stepwise mechanism for the mechanochemical synthesis of halogen-bonded cocrystal architectures, *J. Am. Chem. Soc.* (2008) **130,0** 7524–7525.
- [21] X. Ma, W. Yuan, S. E. J. Bell, S. L. James, Better understanding of mechanochemical reactions: Raman monitoring reveals surprisingly simple ‘pseudo-fluid’ model for a ball milling reaction, *Chem. Commun.* (2014) **50** 1585–1587.
- [22] S. Lukin, I. Lončarić, M. Tireli, T. Stolar, M. V. Blanco, P. Lazić, K. Užarević, I. Halasz, Experimental and Theoretical Study of Selectivity in Mechanochemical Cocrystallization of Nicotinamide with Anthranilic and Salicylic Acid, *Cryst. Growth Des.* (2018) **18** 1539–1547.
- [23] I. Sović, S. Lukin, E. Meštrović, I. Halasz, A. Porcheddu, F. Delogu, E. Colacino, Mechanochemical Preparation of Active Pharmaceutical Ingredients Monitored by In Situ Raman Spectroscopy, *ACS Omega.* (2020).

- [24] <http://www.insolidotech.org/ist500.html> (pristupljeno: 27. veljače 2021.)
- [25] I. Halasz, S. A. J. Kimber, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, V. Honkimäki, T. Friščić, In situ and real-time monitoring of mechanochemical milling reactions using synchrotron X-ray diffraction, *Nature Protocols*. (2013) **8(9)** 1718–1729.
- [26] <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Doi=https%3A%2F%2Fdoi.org%2F10.1021%2Fic000981g&DatabaseToSearch=Published> (pristupljeno: 02.03.2021.)
- [27] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Modules_and_Websites_\(Inorganic_Chemistry\)/Crystal_Field_Theory/Crystal_Field_Theory](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Crystal_Field_Theory/Crystal_Field_Theory) (pristupljeno: 02.03.2021.)
- [28] H. Dorić, N. Bolf, Mjerna i regulacijska tehnika, Procesna analitička tehnologija., *Kem. Ind.* (2018) **67** 466–469.

8. SAŽETAK

**Ispitivanje kinetike mehanički aktivirane oligomerizacije niklovog(II) dibenzoilmetanata
Ramanovom spektroskopijom *in situ***

Mehanokemijske reakcije u čvrstom stanju postaju sve značajnije u kontekstu zelene kemije gdje omogućavaju održiv i ekološki osvješten pristup kemijskoj sintezi, ali i stoga što pružaju novu selektivnost kod nastajanja produkata. Međutim, razumijevanje utjecaja pojedinih parametara mljevenja i dalje je nedovoljno za planirati novu mehanokemijsku sintezu te se optimizacija mehanokemijskih procesa temelji na iskustvu istraživača i na velikom broju testnih mjerenja. Ovaj rad teži boljem razumijevanju procesa mljevenja te sustavno istražuje utjecaj parametara mljevenja poput, veličine i mase kuglice za mljevenje te frekvencije mljevenja na vibracijskom mlinu, a za što je presudna primjena *in situ* praćenja tijeka reakcije. Ovdje je stoga, kao glavna metoda, iskorištena Ramanova spektroskopija *in situ* jer omogućava praćenje promjene sastava reakcijske smjese tijekom neprekinutog procesa mljevenja.

Na modelnom sustavu trimerizacije niklova(II) dibenzoilmetanata ispitan je utjecaj frekvencije mljevenja, materijala, mase i promjera kuglica za mljevenje na tijek i brzinu mehanokemijske transformacije. Rad otkriva povezanost između ovih parametara i brzine reakcije te time omogućava razumijevanje procesa mljevenja što će biti od presudne važnosti u optimizaciji mehanokemijskih postupaka na industrijskoj skali. Rezultati rada također pokazuju da je mehanokemijski moguće provesti trimerizaciju metalnog kompleksa s potencijalnim katalitičkim svojstvima, a pripremljeni spojevi karakterizirani su Ramanovom spektroskopijom *in situ*, rendgenskom difrakcijom na prahu te termičkim metodama.

Ključne riječi: mehanokemija, trimerizacija, Ramanova spektroskopija *in situ*, kinetika, niklovi kompleksi

9. SUMMARY

Investigation of kinetics of mechanically activated oligomerization of nickel(II) dibenzoylmethanate by *in situ* Raman spectroscopy

Solid-state mechanochemical reactions are becoming increasingly important in the context of green chemistry where they provide a sustainable and environmentally conscious approach to chemical synthesis, but also because they provide new selectivity in product formation. However, understanding the influence of individual grinding parameters is still insufficient to plan a new mechanochemical synthesis, and the optimization of mechanochemical processes is based on the experience of researchers and a large number of test measurements. This work aspires to better understand the grinding process and systematically investigates the influence of grinding parameters such as the size and weight of the grinding ball and the grinding frequency on a vibrating mill, for which the *in situ* application of reaction monitoring is crucial. Therefore, *in situ* Raman spectroscopy is used as the main method because it allows monitoring of changes in the composition of reaction mixtures during a continuous grinding process.

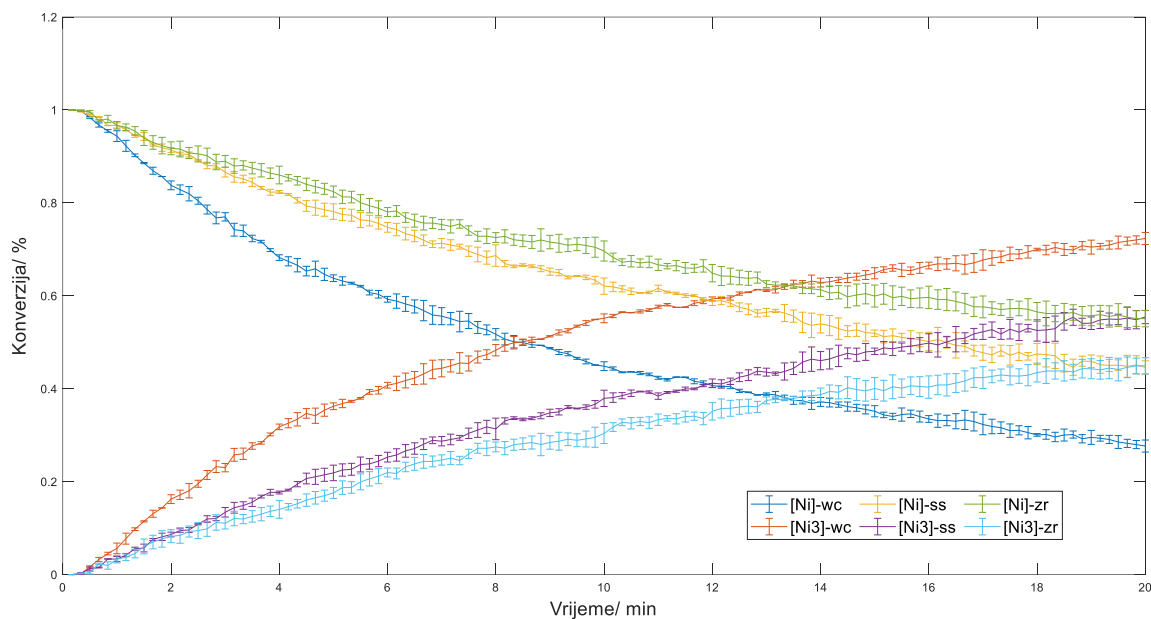
The influence of grinding frequency, material, mass and diameter of grinding balls on the flow and speed of mechanochemical transformation was investigated on a model system for trimerization of nickel(II) dibenzoylmethanate. The work reveals the relationship between these parameters and the reaction rate and thus enables an understanding of the grinding process which will be crucial in the optimization of mechanochemical processes on an industrial scale. The results also show that it is possible to perform mechanochemical trimerization of a metal complex with potential catalytic properties, and the prepared compounds are characterized by *in situ* Raman spectroscopy, powder X-ray diffraction and thermal methods.

Key words: mechanochemistry, trimerization, *in situ* Raman spectroscopy, kinetics, nickel complexes

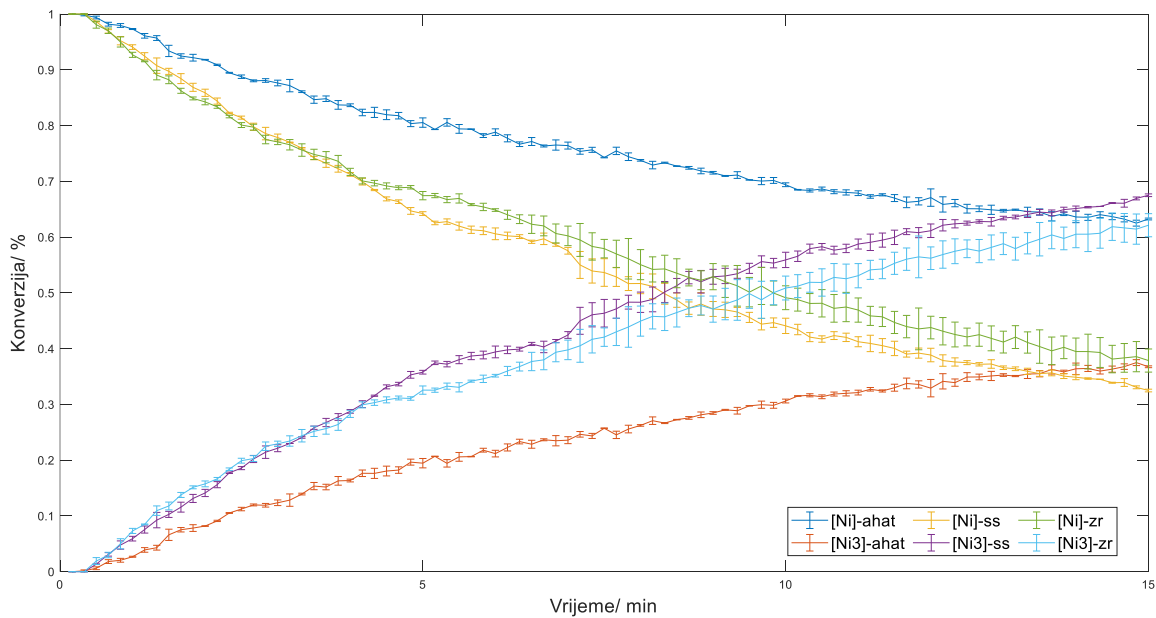
10. ŽIVOTOPIS

Leonarda Vugrin rođena je 12. svibnja 1997. godine u Zagrebu. Preddiplomski studij Primijenjena kemija upisala je 2016. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Stručnu praksu odradila je 2018. godine u proizvodnom pogonu Azitromicin u Savskom Marofu tvrtke Pliva. Preddiplomski studij završava 2019. godine obranom završnog rada pod mentorstvom prof. dr. sc. Marijane Hranjec na Zavodu za organsku kemiju te stječe akademski naziv prvopristupnice primijenjene kemije uz pohvalu *Magna Cum Laude*. S posterskim priopćenjem sudjelovala je na *XII. susretu mladih kemijskih inženjera* te se dodatno usavršavala na mnogim radionicama, predavanjima i kongresima. Aktivna je članica Studentske sekcije Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa gdje sudjeluje u osmišljavanju i realizaciji brojnih projekata kao i u pisanju članaka za znanstveni časopis *Reaktor ideja*. Dobitnica je Dekanove nagrade za najbolju studenticu preddiplomskog studija Primijenjena kemija, a u sklopu Studentske sekcije voditeljica je projekta *Boje inženjerstva* koji je nagrađen Dekanovom i posebnom Rektorovom nagradom. Uz redovne studentske obaveze uključena je u znanstveno-istraživački rad na Institutu Ruđer Bošković u grupi dr. sc. Ivana Halasza te je paralelno zaposlena kao student u proizvodnom pogonu za sintezu malih volumena u tvrtki Pliva.

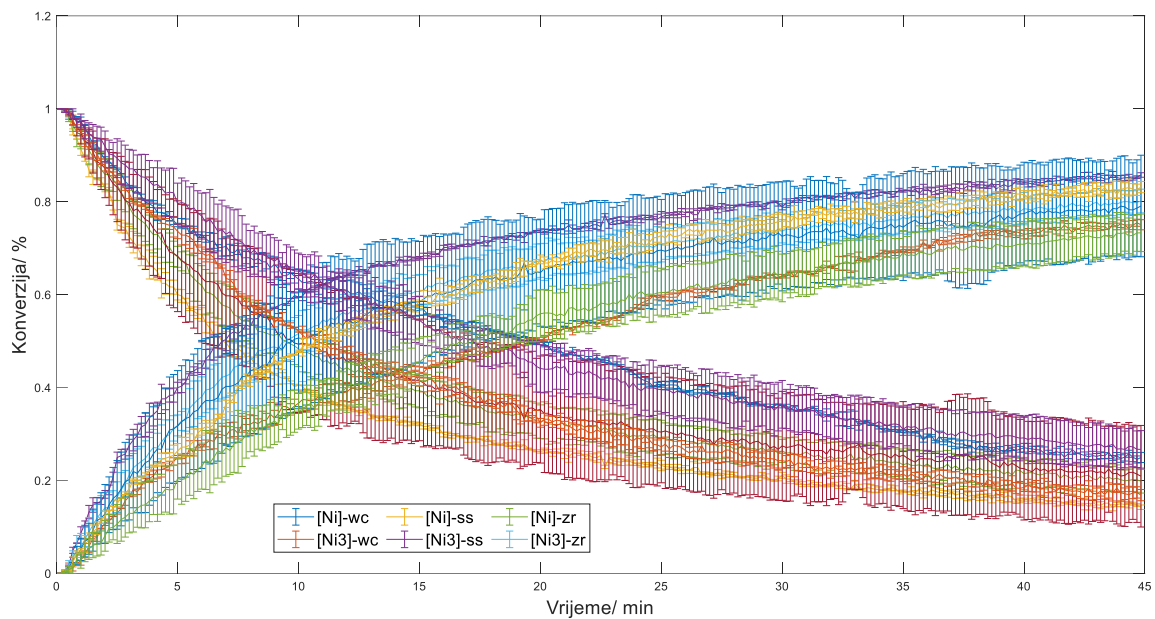
11. PRILOZI



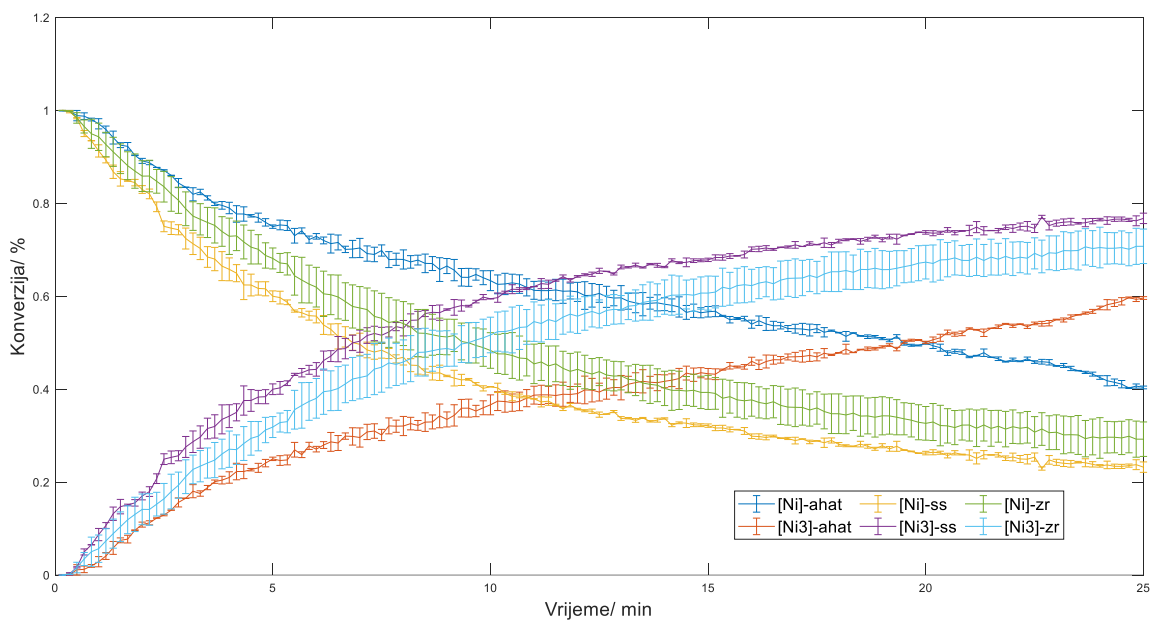
Prilog 1. Reakcijski profil nastajanja trimera (6) uz SS, ZrO₂ i WC kuglicu za mljevenje promjera 8,0 mm pri frekvenciji mljevenja od 30,0 Hz uz rezidualna odstupanja.



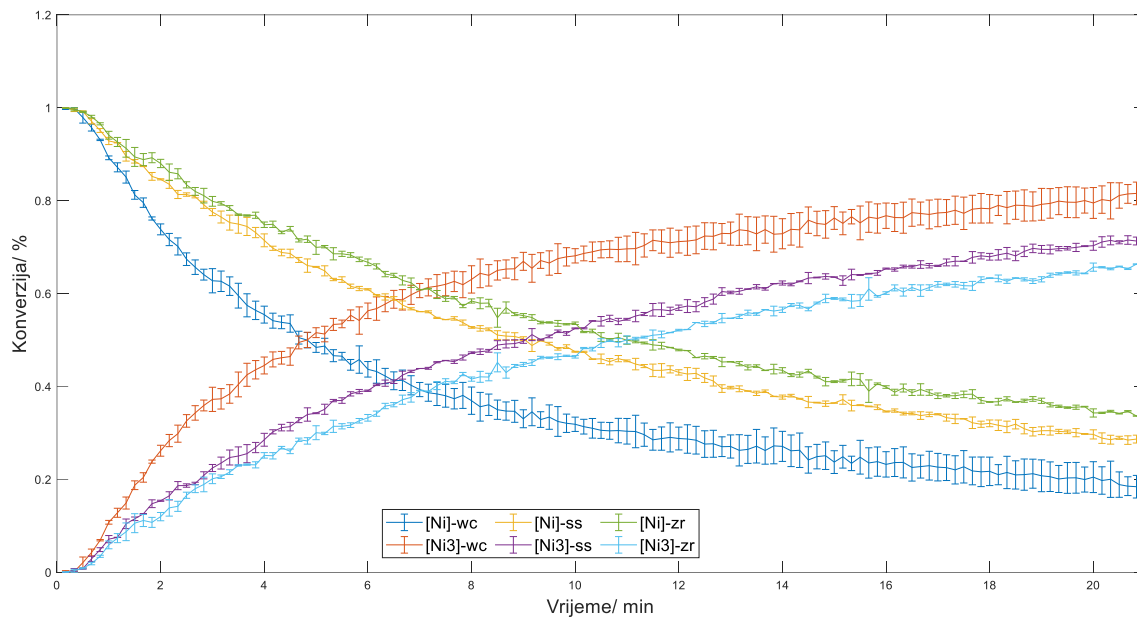
Prilog 2. Reakcijski profil nastajanja trimera (6) uz SS, ZrO₂ i ahatnu kuglicu za mljevenje promjera 10,0 mm pri frekvenciji mljevenja od 30,0 Hz uz rezidualna odstupanja.



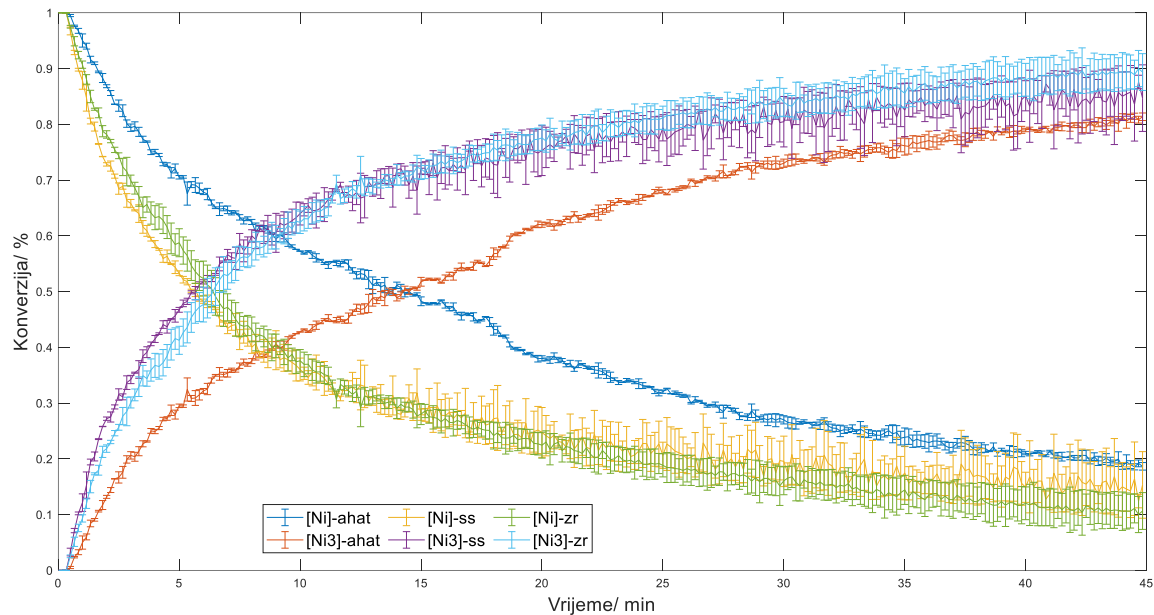
Prilog 3. Reakcijski profil nastajanja trimera (6) uz SS, ZrO₂ i WC kuglicu za mljevenje promjera 8,0 mm pri frekvenciji mljevenja od 32,5 Hz uz rezidualna odstupanja.



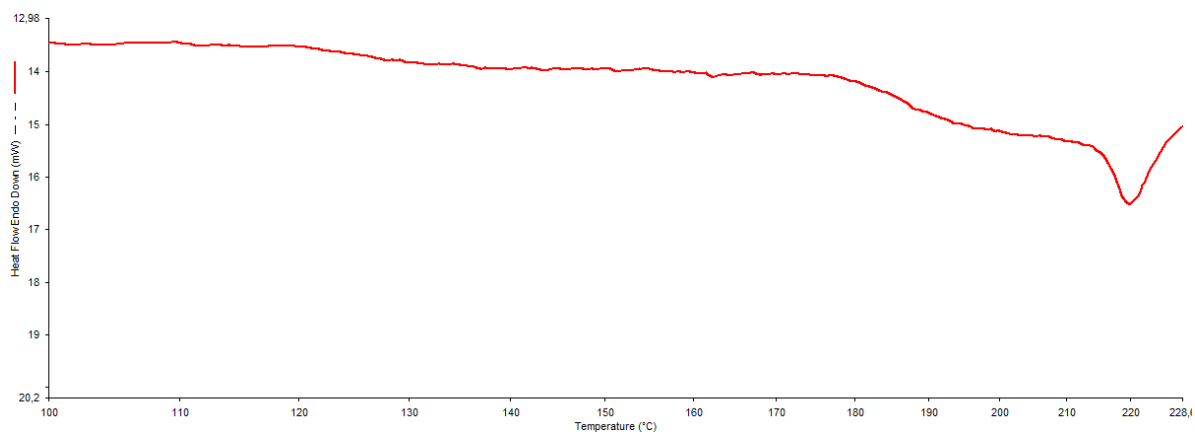
Prilog 4. Reakcijski profil nastajanja trimera (6) uz SS, ZrO₂ i ahatnu kuglicu za mljevenje promjera 10,0 mm pri frekvenciji mljevenja od 32,5 Hz uz rezidualna odstupanja.



Prilog 5. Reakcijski profil nastajanja trimera (6) uz SS, ZrO₂ i WC kuglicu za mljevenje promjera 8,0 mm pri frekvenciji mljevenja od 35,0 Hz uz rezidualna odstupanja.



Prilog 6. Reakcijski profil nastajanja trimera (6) uz SS, ZrO₂ i ahatnu kuglicu za mljevenje promjera 10,0 mm pri frekvenciji mljevenja od 35,0 Hz uz rezidualna odstupanja.



Prilog 7. TGA/DSC termogram spoja (5) snimljenog uz brzinu zagrijavanja 10 °C/min.