Priprava i karakterizacija poroznih makrocikličkih Schiffovih baza

Korica, Milenko

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:666170

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
ODJEL ZA KEMIJU
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

Milenko Korica

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA POROZNIH MAKROCIKLIČKIH SCHIFFOVIH BAZA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, 2015.

Ovim putem želio bih se zahvaliti svom mentoru, doc.dr.sc. Berislavu Markoviću na velikoj pomoći, pristupačnosti, dobroj volji i brojnim savjetima pri izradi ovog rada a isto tako i na motivirajućim i poticajnim savjetima za vrijeme cijelog studiranja.

Veliko hvala prof.dr.sc. Ivanu Vickoviću na pristupačnosti, dobroj volji i brojnim savjetima koje je nesebično davao studentima kako iz stručnog područja tako i iz metodičkog.

Također se zahvaljujem svom neposrednom voditelju dr.sc. Tomislavu Baliću na uloženom trudu, vremenu i ugodnom druženju kod izvedbe eksperimentalnoga dijela ovog rada i kod pisanja cijelog rada. Svojim trudom, radom i zalaganjem trudio se prenijeti svoje znanje i na što lakši i razumljiviji način objasniti kompleksnost svih pojmova koji su povezani sa ovim radom.

Hvala gospođi Željki Maduni i gospođici Maji Karnaš na pomoći u laboratoriju.

Hvala svim kolegicama, kolegama, prijateljima i poznanicima na druženju tijekom studiranja i na svim trenutcima koje smo proživjeli zajedno.

Posebno hvala mojoj rodbini, koja mi je omogućavala nabavku stručne literature i koja je uvijek bila uz mene kao prava podrška. Također posebno hvala najboljim prijateljima i prijateljicama, a naročito kolegici Jeleni Bijelić, na svim trenutcima pomoći koje mi je pružala tijekom studiranja. Hvala joj na svemu što je učinila za mene i što mi je pomagala u teškim trenutcima te tako omogućila da moje studiranje bude u potpunosti dovedeno do samog kraja.

Veliko hvala i meni posebnoj osobi Ivi Družijanić, koja je bila uz mene kako u dobrim tako i u teškim periodima studiranja. Uz pruženu podršku i stalnu motivaciju bila mi je uvijek dodatni izvor snage i energije.

Na kraju najveće HVALA želio bih izraziti mojoj majci koja je moj najveći motivator u životu, na svim oblicima podrške te na poticanju da se uvijek treba boriti za sebe i za ono što je pravedno te da nikada nema odustajanja od ničega nego treba samo gledati kako ići naprijed. Hvala joj na svim trenutcima kada je bila uz mene kako za vrijeme cijelog studiranja tako i u životu .

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

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

Diplomski rad

Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija
Mentor: doc. dr. sc. Berislav Marković
Neposredni voditelj: dr. sc. Tomislav Balić

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA POROZNIH MAKROCIKLIČKIH SCHIFFOVIH BAZA

Milenko Korica

SAŽETAK RADA

Makrocikli su cikličke molekule koje se sastoje od najmanje 9 atoma u prstenu od kojih barem jedan mora biti donor elektronskog para. Makrocikli su otkriveni sredinom 20. stoljeća i od tada predstavljaju važan dio raznih polja istraživanja, kako u kemiji, tako i u biologiji i medicini. Makrocikličke Schiffove baze, zbog relativno jednostavne primjene i sinteze, su sve više zastupljene u istraživanjima. Sastavni su dio makrocikličke kemije koja je vrlo popularna i sve više se razvija. Tijekom nekoliko posljednjih desetljeća, znanstvenici su uspješno proučavali različite vrste čvrstih materijala koji mogu selektivno vezati plinovite vrste. Među ovim materijalima postoji veliki interes za makrocikle koji imaju poroznu strukturu, a u koju se mogu ugraditi molekule nekog plina.

U ovome radu opisane su sinteze dviju novih makrocikličkih Schiffovih baza od benzaldehida i diamina. Svi dobiveni produkti okarakterizirani su infracrvenom (FT-IR) spektroskopijom i termičkim metodama (TGA-DSC).

Rentgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da prilikom slaganja molekula u kristal kod spoja *1,6,20,25 – tetraaza-2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37 – heksabenzo-10,16,29,35 – tetraoksa – ciklooktatriakonta - 1,6,20,25 – tetraen* (*p-D1)* nastaju šupljine. U nastale šupljine mogu se ugraditi različite plinovite vrste. Termičkom analizom određen je udio pojedinih plinova koji se adsorbiraju u šupljikavu strukturu spoja. Analizom spojeva s ugrađenim I_2, NO_2, Br_2, CO_2 i SO_2 određeni su host/guest omjeri: I_2 (1,5:1), NO_2 (1:3), Br_2 (2:1), CO_2 (1:2,5) i SO_2 (2:1). Dobiveni rezultati su pokazali da prilikom adsorpcije plinova ne dolazi do promjene u molekulskoj strukturi spoja.

Također, opisan je i metodički dio koji sadrži napisanu pripremu za nastavni sat za srednju školu na temu „Onečišćenje i zaštita zraka“. Nastavni je sat osmišljen u vidu eksperimentalnog dokazivanja svojstava plinova koji onečišćuju zrak (NO_x, SO_2 i CO_2). Uz navedene pokuse, pripremljeni su pripadajući radni listići kako bi učenici kemijskim zakonitostima objasnili pojave u pokusima.

Ključne riječi: makrocikl, Schiffove baze, strukturna karakterizacija, host/guest kompleksi
Diplomski rad obuhvaća: 94 stranice, 35 slika, 4 tablice i 42 literaturna navoda
Jezik izvornika: hrvatski
Rad prihvaćen: 02.12.2015.
Stručno povjerenstvo:

1. **izv.prof.dr.sc. Dean Marković, predsjednik**
2. **doc.dr.sc. Berislav Marković**
3. **prof.dr.sc. Ivan Vicković**
4. **dr.sc. Tomislav Balić**

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

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

Graduation Thesis

Scientific field: Natural Science
Scientific discipline: Chemistry
Supervisor: doc. dr. sc. Berislav Marković
Direct supervisor: dr. sc. Tomislav Balić

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POROUS MACROCYCLIC SCHIFF BASES

Milenko Korica

ABSTRACT

Macrocycles are cyclic molecules of at least 9 atoms in the ring, one of which is electron donor atom. Macrocycles were discovered in mid 20th century and have been an important part of various fields of research, in chemistry, biology and in medicine. Macrocyclic Schiff bases are lately more and more presented in scientific studies due to the simplicity of their application and preparation. They are a part of macrocyclic chemistry that is very popular and is being furthermore developed. In the past few decades, scientists have successfully studied various types of solid materials that can selectively bind gaseous species. Among these materials, there is a great interest in macrocycles that can form porous structures and subsequently bind gaseous species.
In this thesis, the synthesis and characterization of two new macrocyclic Schiff bases from benzaldehydes and diamines are described. All products were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR) and thermal methods (TGA-DSC). The X-ray structural analysis of *1,6,20,25 – tetraaza - 2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37 – heksabenzo-10,16,29,35 – tetraoksa – ciklooktatriakonta - 1,6,20,25 – tetraen* (*p-D1)* showed a presence of a nanometar sized voids in the crystal structure. As a result, gaseous species can be adsorbed into the voids. The ratio of adsorbed gaseous species in hollow structure of a product was determined by thermal analysis. Analysis of compound (*p-D1)* with adsorbed I_2, NO_2, Br_2, CO_2 and SO_2 gave information on host/guest ratio: I_2 (1,5:1), NO_2 (1:3), Br_2 (2:1), CO_2 (1:2,5) and SO_2 (2:1). Obtained results have demonstrated that there is no change in the molecular structure of compound during the adsorption of gaseous species.
This thesis also contains a part with teaching methods on high school level including printed preparation for lesson on „Pollution and protection of air". The lesson is designed in form of an experimental demonstration of properties of air pollutant gases (NO_x, SO_2 and CO_2). Corresponding working papers are included in order for students to explain the phenomena seen in given experiments.

Key words: macrocycles, Schiff bases, structure analysis, host/guest complexes
Graduation thesis includes: 94 pages, 35 pictures, 4 tables, 42 references
Original language: Croatian
Thesis accepted: December 2nd2015

Reviewers:
1. Dean Marković, Ph.D. Associate Professor
2. Berislav Marković, Ph.D. Assistan Professor
3. Ivan Vicković, Ph.D. Full Professor
4. Tomislav Balić, Ph.D. Teaching Assistant

Thesis deposited in: Department of Chemistry library, Ulica Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Croatia

SADRŽAJ

1. UVOD.....08

2. LITERATURNI PREGLED.....10

2.1.Porozni materijali i molekule.....10

2.2.Makrociklički spojevi.....11

2.2.1. Markociklički efekt.....13

2.2.2. Vrste makrocikličkih spojeva.....15

2.2.2.1.Poliaza makrocikli.....15

2.2.2.2.Politia, polifosfa i poliarsa makrocikli.....15

2.2.2.3.Polioksa makrocikli.....15

2.2.2.4.Makrociklički spojevi miješanih donora.....15

2.2.3. Selektivnost.....16

2.2.4. Sinteza makrocikličkih spojeva.....16

2.3.Schiffove baze.....17

2.3.1. IR spektroskopija Schiffovih baza.....20

2.3.2. Sinteza poroznih organskih molekula pomoću Schiffovih baza.....20

2.3.2.1.Izolirane organske molekule.....21

2.3.2.2.Kristalinične ili amorfne organske mreže.....21

2.4.Plinovi u okolišu 22

2.4.1. Ugljikov dioksid u atmosferi.....22

2.4.2. Sumporov dioksid u atmosferi.....25

2.4.2.1.Kisele kiše.....26

2.4.2.2.Djelovanje kiselih kiša.....29

2.4.2.3.Djelovanje na biljke i drveće.....29

2.4.2.4.Djelovanje na zdravlje čovjeka.....29

2.4.3. Dušik i dušikovi oksidi u atmosferi.....29

2.4.3.1.Ljudski utjecaji na ciklus dušika.....31

2.4.4. Toksičnost broma.....32

2.4.5. Toksičnost joda i radionuklida joda.....33

2.5.Metode identifikacije uzoraka.....34

2.5.1. Termogravimetrijska analiza.....34

2.5.1.1.Razlikovna termička analiza (DTA).....35

2.5.1.2.Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC).....35
2.5.2. IR spektroskopija.....36
2.5.2.1.Princip rada FT-IR spektroskopije.....37
2.5.2.2.Dijelovi FT-IR spektroskopa.....38
2.5.2.2.1. Izvor zračenja.....38
2.5.2.2.2. Michelsonov interferometar.....38
2.5.2.2.3. Detektor.....39
2.5.2.2.4. Računalo.....40
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....41
3.1.Priprava dialdehida (2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi] benzaldehid (D1)).....41
3.2.Priprava dialdehida (2-[6-(2-formilfenoksi)heksoksi] benzaldehid (D2)).....41
3.3.Priprava makrocikličkog spoja *(p-D1 = 1,6,20,25 – tetraaza-2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37 – heksabenzo-10,16,29,35 – tetraoksa – ciklooktatrikakonta – 1,6,20,25 – tetraen)*.....42
3.3.1. Prekristalizacija makrocikla *p*-D1.....42
3.3.2. Priprava makrocikličkog spoja *p*-D2.....42
3.3.3. Prekristalizacija makrocikličkog spoja *p*-D2.....43
3.4.Adsorpcija plinova.....43
3.4.1. Adsorpcija joda.....43
3.4.2. Adsorpcija broma.....44
3.4.3. Adsorpcija CO_2.....44
3.4.4. Adsorpcija NO_2.....45
3.4.5. Adsorpcija SO_2.....46
3.4.6. Instrumentalne metode i uređaji.....46
4. REZULTATI I RASPRAVA.....47
4.1.Rezultati rentgenske strukturne analize spoja *p*-D1.....47
4.2.Rezultati FT-IR spektroskopije *p*-D1.....49
4.3.Rezultati termičke analize *p*-D1.....49
4.4.Karakterizacija *p*-D1 s adsorbiranim jodom.....50
4.5.Karakterizacija *p*-D1s adsorbiranim bromom.....52
4.6.Karakterizacija *p*-D1 s adsorbiranim CO_2.....53
4.7.Karakterizacija *p*-D1 s adsorbiranim NO_2.....55
4.8.Karakterizacija *p*-D1 s adsorbiranim SO_2.....57
4.9.Rasprava.....59

5. Metodička obrada nastavne jedinice “Onečišćenje i zaštita zraka”……..61

5.1.Uvod.....61

5.2.Priprema za nastavni sat…….....62

5.2.1. Uputa za nastavnika.....68

5.2.2. Izvođenje pokusa.....71

5.2.2.1.Pokus 1: Dobivanje i dokazivanje NO_2 u zraku……....71

5.2.2.2.Pokus 1: Dobivanje i dokazivanje NO_2 u zraku – rješenja.73

5.2.2.3.Pokus 2: Dobivanje i dokazivanje plina CO_2, svojstva i prisutnost u zraku ……..75

a) Dobivanje i dokazivanje svojstava CO_2…….75

b) Dokazivanje prisutnosti CO_2 u zraku ……76

5.2.2.4.Pokus 2: Dobivanje i dokazivanje plina CO_2, svojstva i prisutnost u zraku – rješenja…..…….77

a) Dobivanje i dokazivanje svojstava CO_2 – rješenja…….……..77

b) Dokazivanje prisutnosti CO_2 u zraku – rješenja.……..78

5.2.2.5.Pokus 3: Djelovanje SO_2 na živi svijet nastankom kiselih kiša.....80

5.2.2.6.Pokus 3: Djelovanje SO_2 na živi svijet nastankom kiselih kiša – rješenja.....81

5.2.3. Primjer radnog listića.....83

5.2.4. Rješenja radnog listića.....85

6. ZAKLJUČAK.....88

7. LITERATURNI IZVORI.....89

8. ŽIVOTOPIS.....92

1. UVOD

Razdvajanje, pohranjivanje i uklanjanje plinovitih vrsta iz okoline važna je tema u industrijskim i znanstvenim krugovima posljednjih nekoliko desetljeća. Tijekom tog vremena, znanstvenici su uspješno proučavali različite vrste materijala koji mogu selektivno vezati plinovite vrste, primjerice zeolite i MOF [1] materijale. Među ovim materijalima ističu se makrocikli s poroznom strukturom u koju se mogu ugraditi plinovite vrste. Većina istraživanja u ovom području odnosi se na makrocikle postojanog oblika koji imaju rigidan kostur i točno definirane šupljine u rasponu veličina od 1 do nekoliko nanometara [1]. Ovi materijali imaju veliki potencijal za pripravu inkluzijskih kompleksa (host/guest kompleksa). Nadalje, mogu se konstruirati materijali s točno određenom veličinom šupljina djelovanjem supramolekularnih sila ili promjenom broja atoma u makrocikličkom prstenu. Također, uvođenjem određenih funkcijskih skupina, može se promijeniti karakter šupljina i tako utjecati na selektivnost makrocikla prema određenim plinovitim vrstama. Obećavajuće područje istraživanja među poroznim materijalima predstavljaju makrocikličke Schiffove baze koje se mogu relativno jednostavno sintetizirati kondenzacijskim reakcijama formilnih i amino prekursora. Neka istraživanja pokazuju da prisutnost imino skupine u njima može utjecati na poboljšano vezanje CO_2 [2]. Nedavna istraživanja su pokazala da su organski porozni materijali pogodni za pohranjivanje CO_2, H_2 i C_2H_2. Nadalje, ovi se materijali mogu koristiti za uklanjanje vrlo toksičnih vrsta kao što su jod i radionuklidi joda te za uklanjanje broma, SO_2 i NO_2.

U literaturnom pregledu detaljno su opisane karakteristike makrocikličkih Schiffovih baza te osnovne karakteristike makrocikličkih spojeva poput selektivnosti i makrocikličkog efekta. Također, opisan je način sinteze poroznih makrocikličkih spojeva s osvrtom na sintezu poroznih Schiffovih baza. Ukratko su opisana kemijska svojstva plinova koji su korišteni prilikom priprave inkluzijskih kompleksa. Osnovni cilj ovog diplomskog rada bio je sintetizirati porozne makrocikličke Schiff-ove baze i istražiti interakcije dobivenih spojeva s različitim plinovitim vrstama.

Opisana je sinteza makrocikličkih Schiffovih baza dobivenih od p-fenildiamina i 2-[-5-(2-formilfenoksi)pentoksi] benzaldehida *(p-D1)* i 2-[-6-(2-formilfenoksi)heksoksi] benzaldehida *(p-D2).* Dobiveni spoj *p*-D1 okarakteriziran je s pomoću rentgenske strukturne analize (RSA),

[1] MOF-metaloorganske mreže

infracrvene (FT-IR) spektroskopije i termičke analize (TGA-DSC) dok spoj *p*-D2 nije karakteriziran rentgenskom strukturnom analizom jer nije kristalizirao u obliku pogodnih monokristala. Također, istražene su host/guest interakcije dobivenih spojeva s I_2, Br_2, SO_2, CO_2 i NO_2. Prema dobivenim rezultatima moguće je utvrditi da pripravljeni spojevi imaju šupljikavu strukturu u koju se mogu ugrađivati različiti plinovi u različitim stehiometrijskim omjerima te da prilikom ugradnje plina ne dolazi do promjena u molekulskoj strukturi spojeva.

2. LITERATURNI PREGLED

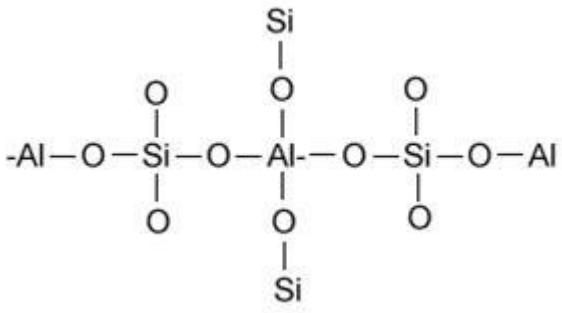
2.1.Porozni materijali i molekule

Skupini poroznih materijala i molekula svakako pripadaju i zeoliti. Što su to zeoliti? Zeoliti su prirodni ili sintetički hidratizirani mikroporozni aluminosilikati s otvorenom trodimenzijskom kristalnom strukturom u čijim se porama nalaze molekule vode. Prije svega, zeoliti su prirodni vulkanski minerali i nastaju pri vulkanskim erupcijama, točnije kondenzacijom plinova i para [3].

Prvi prirodni zeolitni mineral *„stilbit“* otkrio je švedski mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt 1756. godine. Nazvao ga je zeolit zbog toga što je mineral nabubrio kada ga je zagrijao u plamenu puhaljke, a sama riječi zeolit dolazi od grčkih riječi *„zeo“* (kipjeti) i *„lithos“* (kamen) [3].

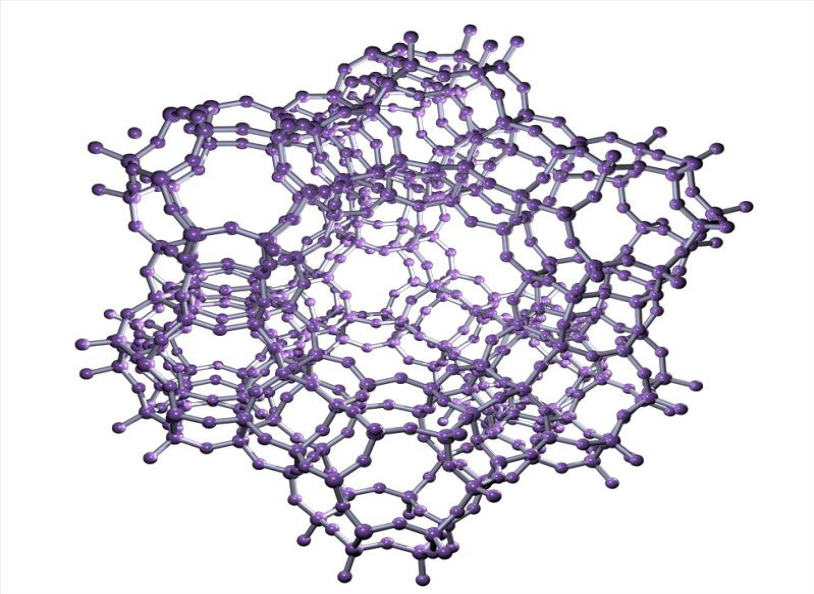
Zeoliti su postali posebno zanimljivi za istraživanje zadnjih 40-ak godina zahvaljujući nekim svojim jedinstvenim svojstvima koja im daju mogućnost primjene u katalizi i apsorpciji različitih molekula. U proizvodnji različitih kemikalija, zeoliti su našli najveću primjenu jer zbog svojih odličnih katalitičkih svojstava ubrzavaju kemijske reakcije te omogućavaju da se reakcije odvijaju pri nižim temperaturama i tlakovima što ujedno dovodi do smanjenja troškova samih proizvodnih procesa. Ovi materijali također se odlikuju odličnom selektivnošću, a to dovodi do smanjenja potrebne količine supstrata u samoj proizvodnji i reduciranju količine otpadnih voda ili otpadnih kemikalija [4].

Osnovna strukturna karakteristika zeolita (Slika 1.) je postojanje malih pora (promjera od 1-20 Å), u trodimenzijskoj mreži (Slika 2.) $(SiO_4)^{4-}$ i $(AlO_4)^{5-}$ tetraedara koji su spojeni kisikovim atomima, pa je odnos O/(Al + Si) = 2.



Slika 1. *Osnovni prikaz strukture zeolita* [5]

Radi neutralizacije negativnog naboja, u $(AlO_4)^{5-}$ tetraedru ugrađuju se u strukturnu rešetku hidratizirani alkalijski i zemnoalkalijski kationi (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) koji ulaze u šupljine i kanale.

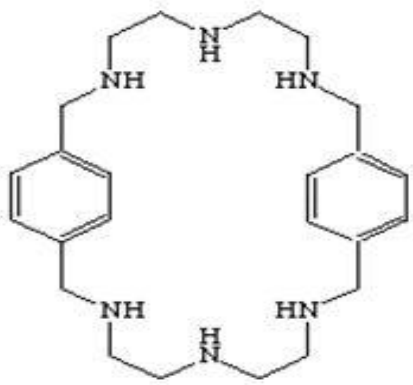


Slika 2. *Trodimenzijski prikaz strukture zeolita* [6]

Zeoliti su postali izrazito zanimljiva tema za daljnja istraživanja i proučavanja poroznih materijala zbog svoje jedinstvene strukture u kojoj se nalaze šupljine povezane kanalima, te zbog toga što kristali posjeduju pore molekulskih dimenzija, što pri reakcijama uzrokuje selektivnost prema obliku zeolita.
Takva istraživanja postupno su dovela i do otkrića poroznih organskih molekula („organski zeoliti“) [4].

2.2.Makrociklički spojevi

Cikličke molekule nastaju prijenosom elektrona i intramolekulskim asocijacijama polimera s dvije aktivne krajnje skupine, a sintetiziraju se izravnom ciklizacijom difunkcijskih molekula. Makrociklički spojevi definirani su kao cikličke molekule koje se najčešće sastoje od organskih „okvira" u koje se ugrađuju heteroatomi, a koji imaju sposobnost vezanja na supstrate. Makrocikličkim spojevima se smatraju kružne molekule koje imaju barem 9 atoma od kojih su 3 donorna atoma (Slika 3.). Prvi umjetno sintetizirani makrocikli pojavljuju se 1936. godine sa sintezom 1, 4, 8, 11- tetraazaciklotetradekana [7].



Slika 3. *Prikaz tetraaza makrocikala* [8]

Istraživanja u ovom području započeta su u ranim 1960. godinama. Prvi znanstvenici koji su se ozbiljnije počeli baviti istraživanjima ovih spojeva bili su Busch i Curtis. Oni su u svojim radovima opisali kondenzaciju $[Ni(en)_3]^{2+}$ i acetona gdje je nikal posrednik te reakcije. Ta istraživanja bazirala su se na sintezi makrocikličkih spojeva sličnih svojstava koja posjeduju prirodni makrocikli kao što su porfirini, klorini itd. Curtis i Busch su nezavisno jedan o drugom istraživali kemiju makrocikličkih spojeva i napravili sinteze makrocikličkih kompleksa s dušikom te dušikom i sumporom kao donorima atoma [7].

Daljnjim tijekom istraživanja dolazi do razvoja makrocikličkih spojeva čija je glavna uloga bila u oblikovanju i modeliranju biološki važnih procesa poput prijenosa iona u nekom sustavu. Pravi razvoj kemije makrocikličkih spojeva počinje objavom Pederson-ovog članka 1967. u kojem je opisao svoj rad na krunskim eterima (makrociklički polieteri)[9].
Makrociklička kemija svojim razvojem našla je danas primjenu u raznim poljima istraživanja.

Makrociklička kemija razvija se u dva smjera:

- Modeli za objašnjavanje prirodnih makrocikličkih sustava
- Receptori dizajnirani za prepoznavanje i supramolekularnu kemiju s različitim donorskim atomima i mogućnostima prepoznavanja [10].

Povećano zanimanje za makrocikličke spojeve pojavilo se u drugoj polovici 1960. jer je otkriveno da imaju neobičan afinitet za vezanje određenih metalnih kationa, tj otkriveno je da pokazuju selektivnost prema određenim metalnim kationima. Dokazano je da makrociklički

ligandi sadrže centralne hidrofilne šupljine u kojima se mogu naći elektronegativni ili elektropozitivni vezni atomi dok vanjski skelet pokazuje hidrofoban karakter. Selektivno vezanje određenih iona omogućava raznoliku primjenu makrocikličkih spojeva kao što su: skladištenje iona ili prijenos iona ili uklanjanje različitih metalnih iona ili plinova iz nekog sustava, odnosno okoline. Tijekom godina razvila su se dva glavna područja sintetičkih makrocikličkih spojeva [11]:

- makrocikli s dušikom, sumporom, fosforom i arsenom koji teže stvaranju tradicionalnih kovalentnih koordinacijskih kompleksa s ionima prijelaznih metala. Izuzetak ovoj težnji jest brzorastuće područje poliamonijevih makrocikala, koji su sposobni stvarati različite komplekse s anionskim supstratima [10].
- makrociklički spojevi s kisikom koji se kompleksiraju s alkalijskim i zemnoalkalijskim metalnim ionima, kao i s organskim kationima i molekulskim supstratima. U slučaju vezanja s metalnim ionom veze su elektrostatske prirode, a vodikove veze igraju ključnu ulogu u stvaranju kompleksa [11].

Makrociklički ligandi koordiniraju najbolje one metalne ione čiji se ionski polumjer najbolje podudara s veličinom šupljina samog makrocikla. Ovo podudaranje prvenstveno pokazuje da će energija vezanja makrocikličkog liganda i iona biti najveća onog trenutka kada svi donorski atomi sudjeluju u vezanju. Nadalje, to pokazuje da ukoliko je makrociklički prsten prevelik, tj ako je radijus šupljine veći od radijusa nekog iona, taj ion će „propasti“ kroz tu istu šupljinu te neće doći do dobrog vezanja. Isto tako, ako je radijus nekog iona puno veći od šupljine makrocikličkog liganda, doći će samo do djelomičnog vezanja ili će doći do ravnotežne promjene u konformaciji samog liganda pri čemu se gubi dobar dio energije. Na ovakvom odnosu makrocikličkih liganada i iona temelji se *makrociklički efekt* [9].

2.2.1. Makrociklički efekt

Makrociklički efekt je pojava koja opisuje iznimnu stabilnost makrocikličkih liganada. Prvotno je opisan u istraživanjima tetraaza makrocikala s bakrom(II) [12]. U poliaza makrociklima ovaj se efekt pripisuje i entropijskim i entalpijskim razmatranjima, što je dovelo do značajnih kontroverzi i rasprava koje su se vodile dugi niz godina oko toga koji je faktor od ta dva dominantan. Danas se zna da se konfliktni rezultati mogu pripisati različitim eksperimentalnim metodama za određivanje termodinamičkih faktora. Korištene su dvije

glavne metode, od kojih svaka ima i prednosti i mane: metoda kalorimetrijske titracije i korištenje temperaturnih varijacija konstanti stabilnosti [13].

Važni doprinosi entalpijskom pogledu na makrociklički efekt očituju se u nizu faktora koji uključuju solvataciju (*eng. = solvation*) i promjenu konformacije prilikom stvaranja veze. Slično tome, entropijsko razmatranje uključuje broj prisutnih vrsta i posebno utjecaje solvatacije [14].

Pojmovi koji su blisko povezani s makrocikličkim efektom su smanjene brzine disocijacije za makrocikličke spojeve a često se koristi i pojam „Višestruke supoložne krutosti/fiksiranosti (*eng*. = „Multiple juxtapositional fixedness“) za opisivanje dugotrajnih stabilnosti umjetnih, tj sintetičkih makrocikličkih spojeva.
Početna pretpostavka bila je ta da se kod ravnolančanih liganada disocijacija odvija u nizu počevši od jednog kraja liganda prema drugome. Za razliku od ravnolančanih liganada ovakav oblik disocijacije nije moguć kod makrocikličkih liganada ponajviše zbog blizine donorskih atoma (npr. S,O, P, itd.) metalnome ionu zbog utjecaja ostatka ligandne strukture.

Makrociklički efekt je promatran kod poliaza, politia i polioksa makrocikličkih spojeva, kao i za makrocikličke spojeve mješovitih donora [14].

2.2.2. Vrste makrocikličkih spojeva

Podjela makrocikličkih spojeva najčešće se radi prema vrsti donorskih atoma, pri čemu se oni dijele na poliaza makrocikličke spojeve, poliarsa, politia i polifosfo makrocikličke spojeve, te na polioksa i makrocikličke spojeve s miješanim donorima [11].

2.2.2.1. Poliaza makrocikli

Ova vrsta makrocikličkih spojeva je najviše proučavana, uglavnom zbog veze između korina i makrocikličkih porfirina. U novije vrijeme sve više istraživanja se bazira na makrocikličkim spojevima koji posjeduju više od jednog metalnog iona, tj stvara se sve veće zanimanje za metal – metal veze [15].

2.2.2.2. Politia, polifosfa i poliarsa makrocikli

Politia makrociklički spojevi predstavljaju tioeterske analoge krunskih etera i, uz polioksa i poliaza spojeve, najbolje su istraženi makrociklički spojevi [15] [16].
Polifosfa makrocikli su otkriveni 1975. godine. Kompleksiraju razne prijelazne metale, ali zbog slabije dostupnosti, tj kompleksnije sinteze u odnosu na druge makrocikličke spojeve, nisu previše zastupljeni u istraživanjima [16].
Poliarsa makrociklički spojevi su najrjeđi od svih navedenih vrsta [15].

2.2.2.3. Polioksa makrocikli

Polioksa makrociklički spojevi su poznatiji pod nazivom krunski eteri. Ova vrsta makrocikličkih spojeva dobro je istražena, kao i njihovi kompleksirajući ligandi [15].

2.2.2.4. Makrocilički spojevi miješanih donora

Najdetaljnije istraženi su kisik-dušik makrociklički spojevi ponajviše zbog toga što ti makrociklički spojevi i služe kao predlošci za istraživanja koordinacijskih tendencija dušikovih makrocikličkih spojeva i kisikovih krunskih etera. Novija istraživanja s makrocikličkim spojevima miješanih donora temelje se na ispitivanju utjecaja ugrađivanja

fosforovih i arsenovih donora u makrocikličke spojeve i to i nadalje predstavlja zanimljivo i neotkriveno područje za istraživanja [15], [16].

2.2.3. Selektivnost

Selektivnost makrocikličkih spojeva ovisi prvenstveno o strukturi samog makrocikličkog spoja te o utjecaju elektronskih efekata. Vezna mjesta u makrocikličkim spojevima najviše utječu i određuju selektivnost. Elektronski efekti vezanja supstrata s makrocikličkim spojevima koji utječu također na selektivnost su: naboj, polarnost i polarizabilnost veznih mjesta. Prilikom vezanja metalnih iona na ligande, dolazi do međusobnog djelovanja između slobodnih ionskih parova, ionskih dipola i ionsko induciranih dipolnih međudjelovanja za neutralne ligande. Za napomenuti je da dušik, fosfor i sumpor kompleksiraju prijelazne metale, dok je za kisik vjerojatnije vezanje alkalijskih i zemnoalkalijskih metala [17].

U unutrašnjosti makrocikličkih spojeva, raspodjela veznih mjesta bi trebala biti takva da se postigne maksimalno moguće međudjelovanje između liganda i metalnog iona. Pri tome je najvažniji odabir udaljenosti između donorskih atoma. U praksi se najčešće koristi razmak koji omogućava stvaranje petero- ili šesteročlanih kelatnih prstena [17].

Različite vrste funkcijskih skupina utječu na strukturna svojstva makrocikličkih spojeva. Oni koji posjeduju zasićene ugljikovodike u lancu posjeduju veću gibljivost i elastičnost nego li oni koji imaju aromatske jedinice. Esterske skupine, kao i amidne doprinose stabilizaciji strukture. Također, bitan je i sam položaj elektronskih donorskih parova, koji mogu ali nije nužno da moraju usmjeravati metalni ion prema šupljini makrocikličkog spoja. Metalni ion nemora uvijek biti vezan unutar šupljine. Mjesto vezanja metalnog iona, tj hoće li metalni ion biti vezan unutar ili izvan šupljine, određuje „preferirana“ konformacija svakog makrocikličkog spoja. Veličina šupljine utječe na fleksibilnost liganda i o tome koji metalni ioni se mogu vezati [17].

2.2.4. Sinteza makrocikličkih spojeva

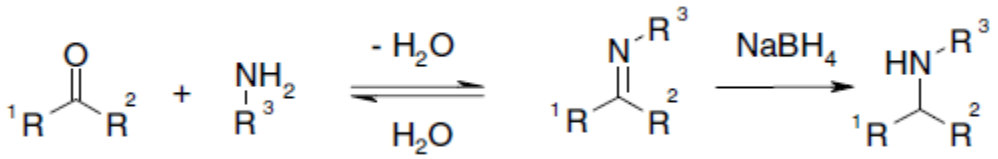
Priprava makrocikličkih spojeva predstavljala je veliki problem zbog nepovoljne reakcijske entalpije. Reakcija teče nepovoljno zbog male vjerojatnosti da će se dva kraja različitih lanaca dovoljno približiti i time stvoriti cikličku molekulu. U većini slučajeva, reakcija koja stvara

oligomer ili polimer je povoljnija i time vjerojatnija nego intramolekulska reakcija kojom se stvara željeni makrocikl [9].

Sinteze se izvode u uvjetima velikoga razrjeđenja, čime se uklanjaju mogućnosti neželjenih intermolekulskih reakcija, a povećava se vjerojatnost intramolekulskih reakcija. U nekim iznimnim slučajevima, može se dogoditi da je u sintezi otopljeno nekoliko miligrama u litrama otapala. Zbog takvog velikog razrjeđenja ograničena je mogućnost velike čistoće reaktanta i otapala, ali to također znači da će prinos produkta koji je moguće dobiti biti vrlo mali. Problem predstavljaju i sinteze u kojima je voda nepoželjna, jer ako se sinteza obavlja u velikom razrjeđenju, otapalo mora biti velike čistoće da ne bi došlo do reakcije produkta s tragovima vode [9].

2.3. Schiffove baze

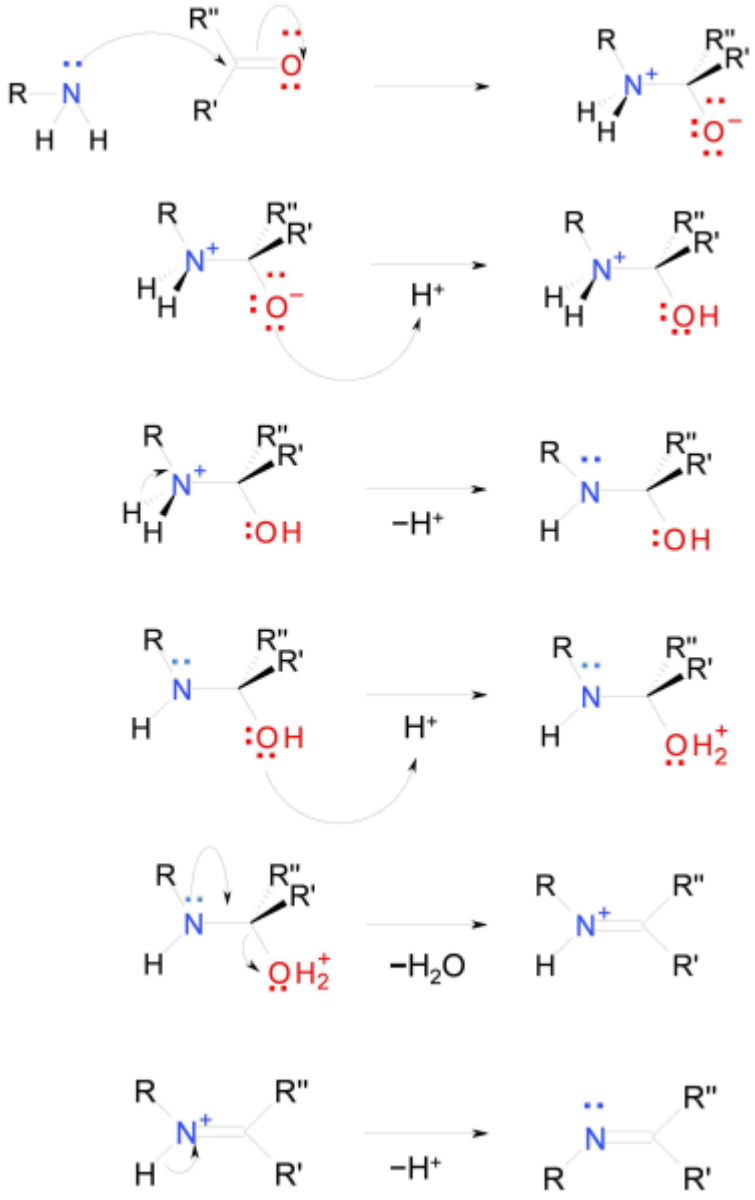
Još šezdesetih godina devetnaestog stoljeća njemački kemičar Hugo Schiff objavio je sintezu klase spojeva dobivenih kondenzacijom primarnih amina s karbonilnim spojevima. Produkti takve sinteze nazivaju se iminima, a u čast njihova pronalazača često se nazivaju i Schiffovim bazama. Danas su Schiffove baze važan dio kemijskih istraživanja, a zbog njihove važnosti za mnoge biološke procese također su važan materijal za biokemijska i medicinska istraživanja [18]. Schiffove baze nastaju kondenzacijskom reakcijom amino skupine s karbonilnom skupinom aldehida i ketona (Slika 4.). Dušik u nastaloj vezi ima bazičan karakter zbog svojeg ne veznog elektronskog para.



Slika 4. *Opći mehanizam dobivanja Schiffovih baza*

Mehanizam [19] nastanka Schiffovih baza u otopini dobro je poznat i može se objasniti preko šest općih koraka prikazanih na Slici 5. Prvi korak je nukleofilni napad amino dušika na ugljikov atom karbonilne skupine. Zatim slijedi protoniranje nastalog enolatnog aniona i deprotoniranje aminskog dušika. U četvrtom koraku se hidroksilna skupina protonira, da bi se zatim eliminirala u obliku molekule vode. Posljednji korak je deprotoniranje imino dušika, što rezultira nastajanjem neutralnog imina, tj. Schiffove baze. Optimalni uvjeti za izvođenje ove

reakcije su umjereno kiseli - pH vrijednosti između 3 i 5. Kiseli uvjeti potrebni su za protoniranje hidroksilne skupine, bez koje nema eliminacije vode. Prevelika kiselost s druge strane smanjuje iskorištenje reakcije. Razlog tome je što prevelika kiselost usporava deprotoniranje aminskog/iminskog dušika nakon što kondenzacija već započne. Također istovremeno se odvija protoniranje koje jako smanjuje nukleofilnost dušika primarnog amina, pa se početni nukleofilni napad ne odvija i reakcija ne teče [20].



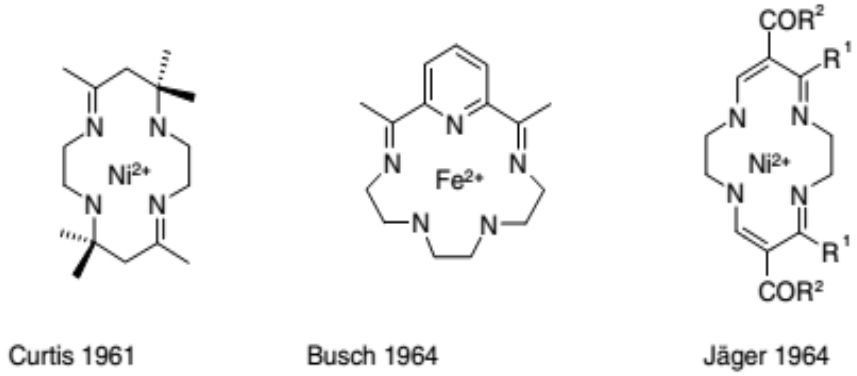
Slika 5. *Shematski prikaz mehanizma nastajanja Schiffove baze reakcijom kondenzacije karbonilnog spoja i primarnog amina*

Stabilnost Schiffovih baza jako ovisi o supstituentima na amino, odnosno karbonilnoj skupini. Neke Schiffove baze su iznimno podložne hidrolizi pa je u njihovoj sintezi neophodno

koristiti bezvodna otapala, a vodu nastalu u reakciji nužno je uklanjati. Druge pak Schiffove baze su toliko stabilne da se mogu prekristalizirati iz vode. Bitno je primijetiti da Schiffove baze od aldehida nastaju mnogo lakše nego Schiffove baze od odgovarajućih ketona, što je i za očekivati s obzirom na veću općenitu reaktivnost aldehida u odnosu na ketone, te s obzirom na njihovu manju steričku ometanost. Također je poznato da su Schiffove baze s aromatskim supstituentima, kako na karbonilu, tako i na aminu, bitno stabilnije. Ovo je posljedica činjenice da π-sustav u blizini iminske dvostruke veze omogućuje delokalizaciju njenih π-elektrona u aromatski sustav čime se stabilizira imin [20].

Posebni značaj proučavanju Schiffovih baza daje njihova sposobnost da budu ligandi u koordinacijskim spojevima, i to mono-, di-, tri- te čak i tetradentatni [21].

Postoji velika raznovrsnost makrocikličkih Schiffovih baza i važan su dio makrocikličke kemije. Tri Schiffove baze (Slika 6.) bile su među prvim umjetno sintetiziranim makrocikličkim spojevima [21].



Slika 6. *Prikaz prvih umjetno sintetiziranih makrocikličkih spojeva*

Takve Schiffove baze uglavnom se sintetiziraju putem templatne sinteze koja omogućuje (ako se voda ne odstranjuje tijekom reakcije) reverzibilnu reakciju kondenzacije i kompleksiranje najstabilnijeg spoja s metalom [14].

Schiffove baze su važni spojevi u proučavanju enzimatskih reakcija s amino ili karbonilnim grupama, a također predstavljaju značajnu skupinu makrocikličkih spojeva zbog nekoliko razloga:

- mogu se pripraviti jednostavnim reakcijama kondenzacije koristeći pogodne formilne, keto i amino prekursore,

- mogu sadržavati dodatne donorske atome u kosturu makrocikličkog prstena što ih čini pogodnim za kompleksiranje s prijelaznim metalima ili za ugrađivanje nekih anionskih vrsta (različiti plinovi),
- relativno se lako reduciraju u amine pri čemu se znatno povećava fleksibilnost sustava, a nastala sekundarna amino skupina pogodna je za reakcije adicije raznih funkcionalnih skupina (pendantni makrocikli) [14] [20].

2.3.1. IR spektroskopija Schiffovih baza

Prilikom identifikacije Schiffovih baza infracrvenom spektroskopijom posebno važnu ulogu ima iminska skupina. Područje istezanja C=N dvostruke veze imino-spojeva općenito se može opaziti kao jaka vrpca u području između 1680 i 1603 cm^{-1}. Kod aldimina s alifatskim supstituentima na oba atoma imino skupine, područje istezanja imino-veze je od 1680 do 1664 cm^{-1}. Imini s aromatskim supstituentom na atomu ugljika pokazuju frekvencije istezanja veze C=N od 1650 do 1638 cm^{-1} , a spojevi koji sadrže aromatske skupine vezane na oba atoma imino-veze pokazuju frekvencije istezanja od 1637 do 1613 cm^{-1}. Kod imina kojima je u orto-položaju u odnosu na imino skupinu prisutna hidroksilna skupina dolazi do batokromnog pomaka frekvencije istezanja imino-skupine u prosjeku za 8 cm^{-1}. Batokromni pomak je vrsta apsorpcijskog pomaka gdje se događa pomak prema višoj valnoj duljini odnosno prema crvenom dijelu spektra. Povećavanjem konjugiranosti nekog spoja nastaje ovakav pomak i dolazi do smanjenja energije [18].

2.3.2. Sinteza poroznih organskih molekula pomoću Schiffovih baza

U zadnjem desetljeću zbog povećanog zagađenja okoliša koje nastaje emisijom stakleničkih plinova javio se povećani interes i potreba za razvojem i sintezom materijala pomoću kojih bi lakše i učinkovito mogli ukloniti štetne plinovite produkte iz nekog sustava i okoline. Ta težnja i ideja dovela je znanstvenike do razvoja poroznih organskih materijala za koje je otkriveno da imaju velike prednosti kao katalizatori u mnogim reakcijama,a isto tako se mogu koristiti za prijenos i uklanjanje plinovitih produkata iz određenog sustava.

Ova vrsta materijala može se dobiti različitim vrstama reakcija, a najzastupljeniji pristup za sintezu je uporaba Schiffovih baza. Ove reakcije su u velikoj prednosti zato što Schiffove

baze pokazuju odličnu kemijsku i termičku stabilnost te ne zahtijevaju skupe katalizatore koji sadrže prijelazne metale za sam tijek reakcija [1].

Prednost poroznih organskih materijala u odnosu na neke druge materijale i metode za uklanjanje plinovitih produkata iz okoline je posjedovanje dobre kemijske i termičke stabilnosti – spojevi se neće raspasti pri povišenim temperaturama i pod utjecajem određenih kemijskih reakcija koje se odvijaju u prirodi, a zbog dobre površinske aktivnosti i velike veličine pora odlikuje ih velika poroznost što omogućava lakše ali i selektivno ugrađivanje i prijenos plinovitih produkata. Dodatna odlika poroznih organskih materijala je njihova mala masa [1].

Porozne organske materijale možemo podijeliti na dvije vrste.

- Izolirane organske molekule
- Kristalinične/amorfne organske mreže (Crystalline/amorphous organic networks) [1].

2.3.2.1. Izolirane organske molekule

Ova vrsta materijala teži što potpunijem strukturnom slaganju u čvrstom stanju, a to znači što manje praznog mjesta može biti u strukturi. Takvo slaganje smanjuje poroznost materijala. Ipak, nakon različitih istraživanja otkriveno je da ova vrsta materijala pokazuje poroznost u čvrstom agregatnom stanju i da te molekule koje mogu biti kristalinične ili amorfne, mogu posjedovati intrinzičnu (unutarnju) poroznost, tj. nastaju stalne šupljine ili ekstrinzičnu (vanjsku) poroznost koja nastaje zbog nekompaktnog slaganja u strukturi [22].

2.3.2.2. Kristalinične ili amorfne organske mreže

U zadnje vrijeme znanstvenici su otkrili i razvili način za dobivanje povezanih poroznih organskih mreža pomoću Schiffovih baza za koje je dokazano da posjeduju trajnu poroznost kao i organske mreže dobivene pomoću drugih prekursora [21].

Ovakvi organski „kavezi“, tj. porozne mreže,odlikuju se velikim unutarnjim šupljinama ali i vanjskom poroznošću koja nastaje usljed nepotpunog slaganja molekula u kristalnoj rešetki. Prema ovome možemo zaključiti da zapravo postoji i velika sličnost između izdvojenih organskih molekula i poroznih organskih mreža. Najveća prednost poroznih organskih mreža

je velika površina zbog čega su potencijalno pogodniji kandidati za uklanjanje i prijenos plinovitih produkata [21].

2.4. Plinovi u okolišu

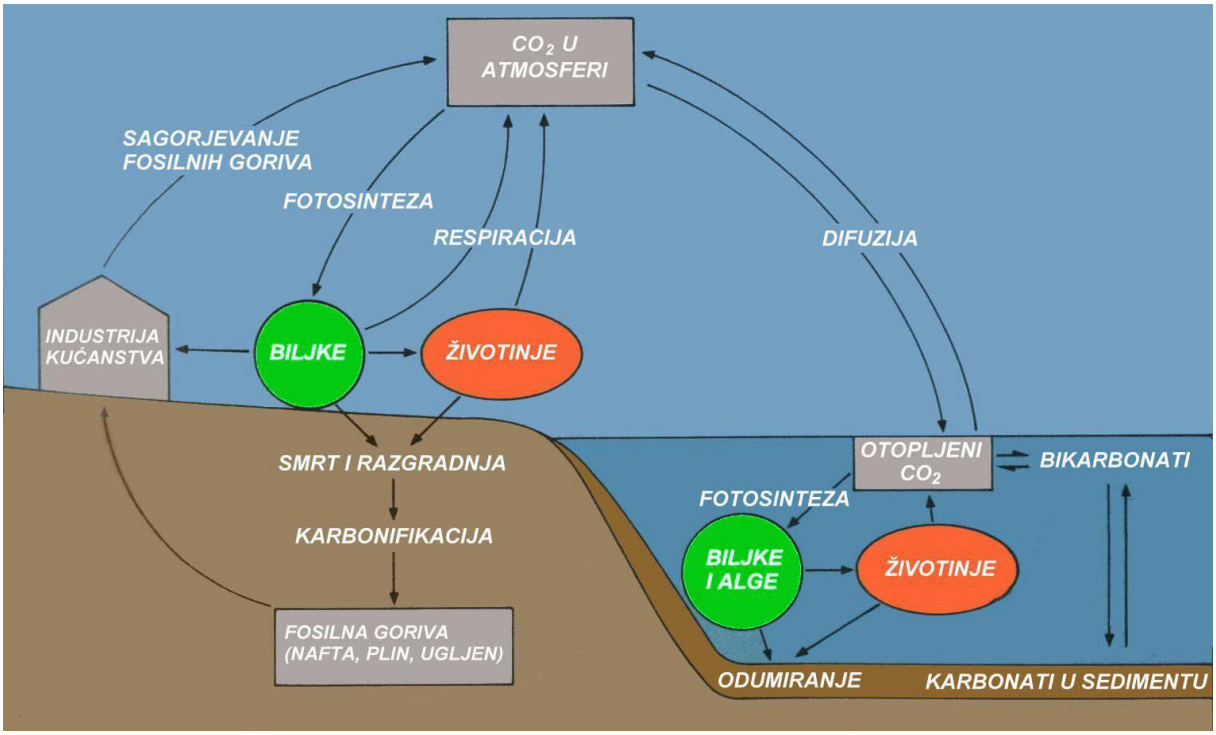
2.4.1. Ugljikov dioksid u atmosferi

Ugljikov dioksid ili ugljikov(IV) oksid je plin bez boje i mirisa, koji se sastoji od jednog atoma ugljika i dva atoma kisika [24]. Da bi prešao u čvrsto stanje, potrebno je podvrgnuti ga adijabatskoj ekspanziji (širenjem s visokog na atmosferski tlak), nakon čega nastaje suhi led [25]. Skoro cjelokupna količina organskog ugljika na Zemlji nalazi se u sedimentnim stijenama. Primarna organska tvar nastaje fotosintezom, bilo direktno od atmosferskog CO_2, bilo od zemljanih biljaka, ili od CO_2 hidrosfere, u vodenim biljkama. Zemljana i marinska organska tvar, s druge strane, u velikoj mjeri se oksidira, pa se CO_2 vraća u atmosferu. Samo zanemarivo mali dio organskog ugljika zemljine kore, uključujući hidrosferu, nalazi se u živim organizmima i u otopljenom obliku. Najveći dio organskog ugljika (oko $5{,}0 \cdot 10^{18}$ kg) nalazi se u sedimentima u vezanom obliku. Znatan, ali ipak manji dio (oko $1{,}4 \cdot 10^{18}$ kg) nalazi se u metamorfnim stijenama u obliku materijala sličnog grafitu ili *meta*-antracitu (tablica 1). Cjelokupni organski ugljik u tijeku povijesti Zemlje je postao direktno ili indirektno procesom fotosinteze. Pretpostavka je da se istovremeno oslobodila i odgovarajuća količina kisika. Ona bi morala predstavljati kako slobodan kisik, tako i vezani, u obliku oksidiranih proizvoda koji nastaju oksidacijom organskih i anorganskih tvari [24], [25] i [26].

Tablica 1. *Organski ugljik u zemljinoj kori*

Porijeklo	**Količina u 10^{18} kg**
Organizmi i topljivi organski ugljik	0,003
Sedimenti	5,0
Metamorfne stijene sedimentnog porijekla (60% od svih metamorfnih stijena)	1,4
Ukupni organski ugljik	6,4

Kruženje ugljika u prirodi prikazano je na slici 7 [27]. Ono se može predstaviti pomoću dva uzajamno povezana procesa. U prvom kružnom procesu (1), koji se odnosi na biosferu, sudjeluje oko 2,7-3,0·10^{15} kg ugljika, čije se vrijeme poluživota mjeri ponekad danima, ali nekad i desetljećima a to najviše zavisi od životnog vijeka bio-populacija. Drugi kružni proces (2) se odnosi na geosferu, a obuhvaća količinu od oko 6,4·10^{18} kg ugljika s vremenom poluživota od nekoliko milijuna godina. Ova dva kružna procesa spojena su tankom vezom od oko 0,01 – 0,1 % organskog ugljika iz biosfere koji se trajno ugrađuje u sedimente i ulazi u geociklus [27].



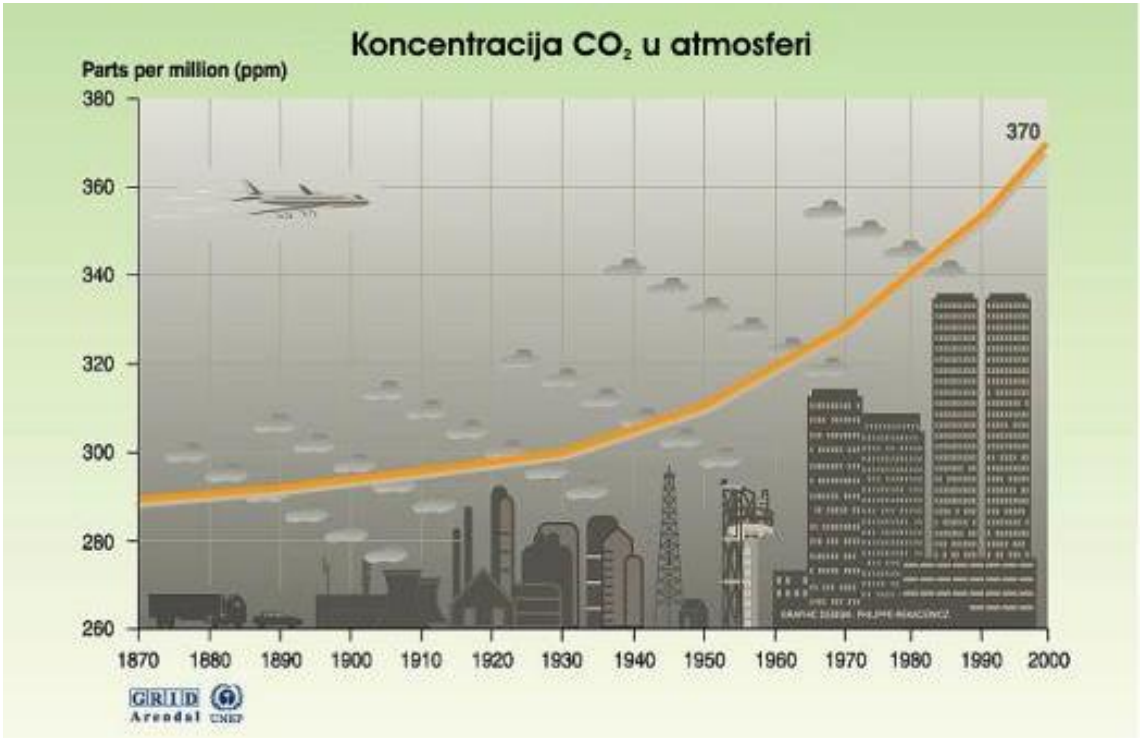
Slika 7. *Kruženje ugljika u prirodi*

Vodena para (H_2O), ugljični dioksid (CO_2), metan (CH_4) i dušikovi oksidi (NO_x), su stakleнički plinovi nastali prirodnim aktivnostima i oni, izmiješani u cjelokupnom sloju atmosfere, čine zračni toplinski omotač oko Zemlje. Taj omotač sprečava gubitak toplinske energije u svemir i pridonosi da je klima na Zemlji povoljna za život. Bez omotača od staklenčkih plinova, površina Zemlje bi bila 30°C stupnjeva hladnija nego što je danas, nepovoljna za živa bića, hladna i beživotna poput površine Marsa [28].

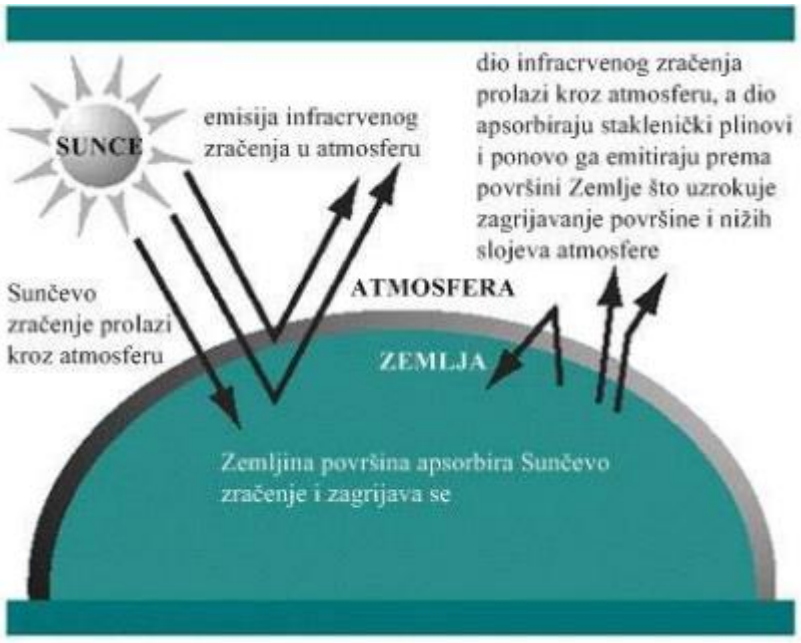
Zatopljenje klime popularno se naziva stakleнički učinak [29] (slika 9.), a taj učinak je proces u kojem se ne uspijeva održati ravnoteža između energije koja dolazi sa Sunca na Zemlju i topline koja se zrači sa Zemlje u svemir. Toplina se odbija natrag na Zemlju prilikom zračenja

zbog povećane koncentracije određenih plinova koji zagađuju atmosferu što za posljedicu ima povećanje temperature. Naziv je dobio po tome što se sličan proces odvija i u staklenicima [27], [28].

Ugljični dioksid bio je smatran najvećim zagađivačem atmosfere zbog porasta njegove koncentracije usljed povećanog izgaranja fosilnih goriva (nafta, ugljen, prirodni plin) od 1870. – ih do danas (Slika 8.) [28]. Zahvaljujući novijim istraživanjima koja su provedena na polarnim krajevima naše planete otkriveno je da ugljikov dioksid nije glavni i najveći „krivac“ za stakleнički učinak. Naime na temelju „zarobljenih“ mjehurića zraka koji su pronađeni u polarnom ledu određen je sastav atmosfere od 1870.-ih godina pa do danas [29].



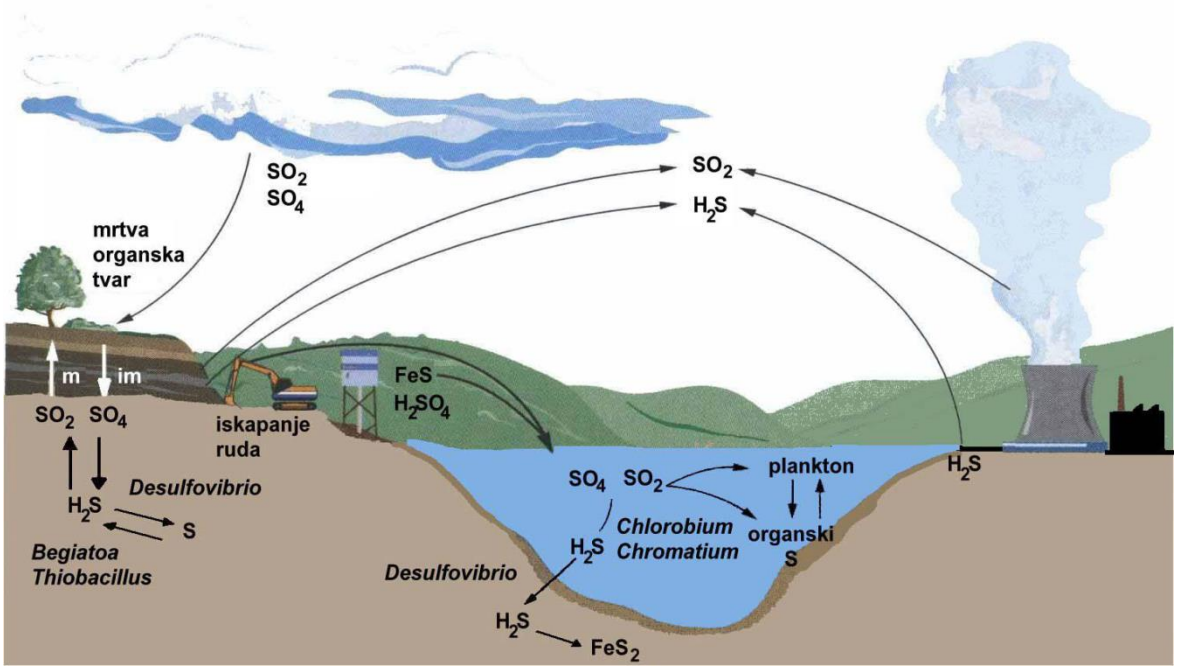
Slika 8. *Porast koncentracije CO_2 od 1870. godine do danas*



Slika 9. *Prikaz stakleničkog učinka*

2.4.2. Sumporov dioksid u atmosferi

Jedan od najčešćih zagađivača zraka je sumporni dioksid. U određenim vremenskim razdobljima (zimi, zbog zagrijavanja) stalno je prisutan u zraku naseljenih mjesta a također se može pronaći u velikom broju izvora u malim koncentracijama (npr. luk i češnjak) [30].



Slika 10. *Kruženje sumpora u prirodi*

Sumporov dioksid ili **sumpor(IV) oksid** je spoj u kojem sumpor ima oksidacijsko stanje (+4). On je glavni produkt kod izgaranja sumpora u fosilnim gorivima i predstavlja okolišni problem. U okolinu dospijeva i iz vulkana i industrijskim procesima. Sumporov dioksid se u atmosferi može i dalje oksidirati do oksidacijskog stanja (+6) uz dušikov dioksid kao katalizator, pri čemu nastaje sumporna kiselina. Slobodni nemetalni oksidi sumpora i dušika vežu se u atmosferi s vodenom parom u sumporne i dušične kiseline, koje potom padaju u obliku padalina (kisele kiše) na zemlju, te tako agresivno djeluje na živu i mrtvu prirodu. Osim biljaka, kisele kiše ozbiljno zagađuju i vode kojima se drastično smanjuje pH vrijednost, a posljedica toga je narušavanje čitavog ekosistema jer veliko smanjenje pH vrijednosti dovodi do izumiranja mikroorganizama te je jasno da se javlja i problem pitke vode [20].

2.4.2.1. Kisele kiše

Kisele kiše se pojavljuju kada polutanti odlaze u oblake te se vraćaju na zemlju u obliku kontaminiranih oborina. Kao što i ime sugerira, oborine postaju kisele zbog otapanja različitih onečišćivača koje u vodi formiraju kiseline. Polutanti mogu dolaziti iz pokretnih izvora, kao što su automobili, ili iz stacionarnih izvora kao što su tvornice. Kiša je prirodno malo kisela jer se u zraku uvijek nalazi ugljikovog dioksida koji se otapa u vodi [31].

$$\mathbf{H_2O(l) + CO_2(g) \leftrightarrow H_2CO_3(aq)} \quad (1)$$

$$\mathbf{H_2CO_3(aq) \leftrightarrow H^+(aq) + HCO_3^-(aq)} \quad (2)$$

$$\mathbf{HCO_3^-(aq) \leftrightarrow H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)} \quad (3)$$

Kisele kiše sadržavaju veću količinu H^+ iona, odnosno njihov je pH ispod 5.U krajevima gdje nema zagađenja, pH kiše je obično između 5 i 6. Kisele kiše mogu imati vrlo štetne posljedice na biljni i životinjski svijet, međutim, ljudi su to shvatili ozbiljno i počeli su poduzimati nužne mjere da bi se to spriječilo. Dospije li kisela kiša u tlo, oslobađaju se ioni teških metala koji mogu onečistiti podzemne vode, a zatim i pitku vodu. Na taj način se čovjek izlaže pojačanom unošenju teških metala u organizam. Kisele kiše mogu uzrokovati odumiranje šuma. Za nastanak kiselih kiša najviše su odgovorne sumporna i dušična kiselina **(**Slika 12.) [31].

Glavni zagađivači odgovorni za nastanak kiselih kiša su SO_2 i NO_x. Njihovim otapanjem u vodi povećava se koncentracija H^+ iona. Ugljen i nafta najčešće sadrže visoki udio sumpora,

čijim gorenjem nastaje SO_2. Visok udio sumpora može se osim toga naći u rudama čijim se taljenjem dobiva bakar, cink i olovo [31].

$$\mathbf{SO_2(g) + OH^-(aq) + M(s) \leftrightarrow SO_3H^-(aq) + M(s)} \quad (4)$$

$$\mathbf{HSO_3^-(aq) + O_2(g) \leftrightarrow H_2O(l) + SO_3^-(aq)} \quad (5)$$

$$\mathbf{SO_3^-(aq) + H_2O(l) + M(s) \leftrightarrow H_2SO_4(aq) + M(s)} \quad (6)$$

Reakcije (4) , (5), i (6) prikazuju proces nastajanja sumporne kiseline.

$$\mathbf{H_2SO_4(aq) \leftrightarrow H^+(aq) + HSO_4^-(aq)} \quad (7)$$

$$\mathbf{HSO_4^-(aq) \leftrightarrow H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)} \quad (8)$$

Reakcije (7) i (8) prikazuju disocijaciju sumporne kiseline u vodi, odnosno i sam razlog zašto je takva otopina kisela.

Reakcija (4) je spora pa bi se moglo zaključiti da je koncentracija sulfata u oborinama iznad izvora zagađenja mala. Međutim, iz istraživanja je primijećeno da je koncentracija sulfata iznad izvora najveća, što zahtjeva brzu oksidaciju SO_2 u H_2SO_4 a to može biti objašnjeno sljedećim reakcijama:

$$\mathbf{H_2O(l) + SO_2(g) \leftrightarrow H_2SO_3(aq)} \quad (9)$$

$$\mathbf{H_2SO_3(aq) \leftrightarrow H^+(aq) + HSO_3^-(aq)} \quad (10)$$

$$\mathbf{H^+(aq) + HSO_3^-(aq) + H_2O_2(aq) \leftrightarrow H_2O(l) + 2H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)} \quad (11)$$

Prirodni izvori sumpornih spojeva su vulkani i močvare, koji pridonose zagađenju u malom dijelu. Polutanti poput sumporovodika i dimetil sulfida nastaju djelovanjem bakterija.

Kada sumporni spojevi dođu u doticaj sa zrakom, oksidiraju u sumpornu kiselinu, H_2SO_4. Gotovo sav sumpor je u oborinama pohranjen u obliku sulfata, a malen dio sumpora koji je otopljen u vodi je u obliku SO_2.

Drugi najčešći polutant odgovoran za kisele kiše su dušikovi oksidi koji daljnjom oksidacijom daju dušičnu kiselinu. Postoji nekoliko izvora dušikovih oksida. Grmljavinom se stvaraju dušikovi oksidi jer se u atmosferi nalazi oko 78% dušika. Drugi prirodni izvor dušikovih

oksida su požari i krčenje šuma. Izgaranjem fosilnih goriva također se stvaraju dušikovi oksidi različitih oksidacijskih stanja [31].

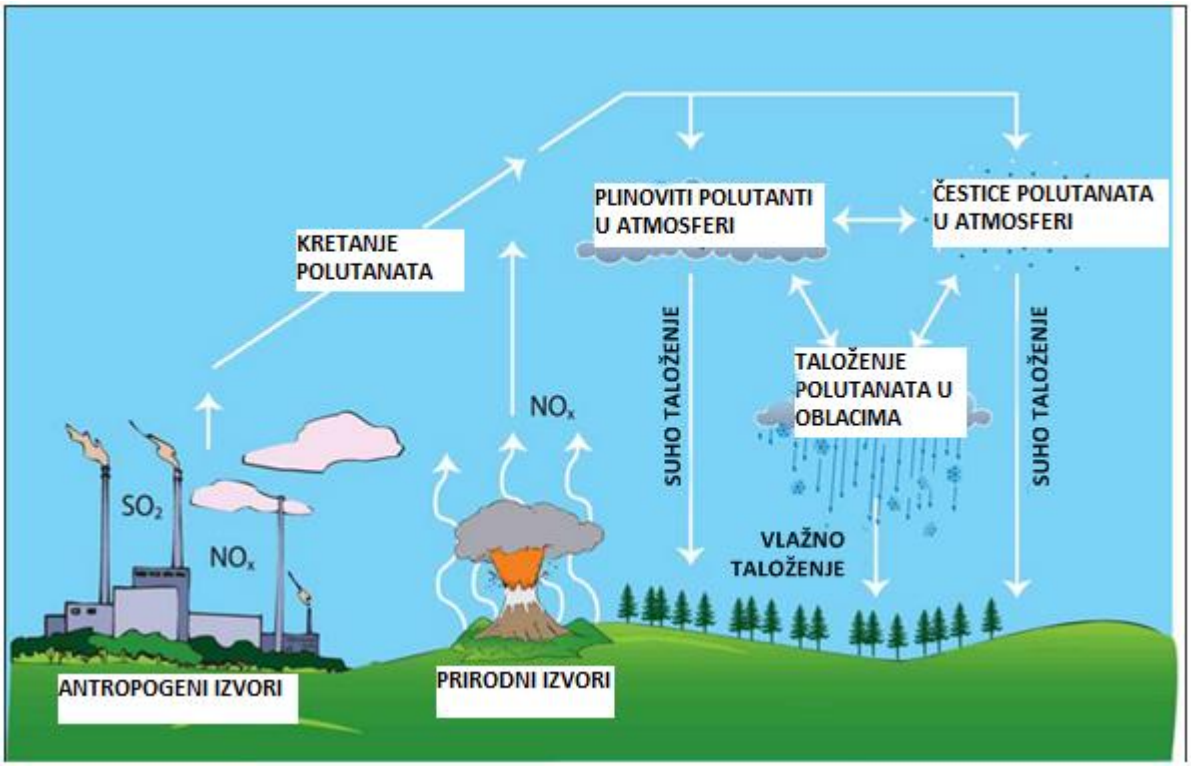
$$\mathbf{N_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2NO(g)} \quad (12)$$

$$\mathbf{NO(g) + O_2(g) \leftrightarrow NO_2(g)} \quad (13)$$

Jednadžba (12) predstavlja reakciju koja se odvija tijekom grmljavine. Dušikov monoksid se zatim brzo oksidira uz prisutnost kisika u dušikov(IV) oksid, kao što prikazuje jednadžba (13).

$$\mathbf{3NO_2(g) + H_2O(l) \leftrightarrow\ 2HNO_3(aq) + NO(g)} \quad (14)$$

Reakcijom dušikova(IV) oksida s vodom nastaju dušična kiselina i dušikov monoksid. Tu reakciju predstavlja jednadžba (14). U vodi dušična kiselina otpušta protone čineći vodu kiselom [31].



Slika 11. *Nastanak kiselih kiša*

2.4.2.2. Djelovanje kiselih kiša

Kisele se kiše u primorskom dijelu brzo neutraliziraju karbonatima vapnenačkog tla. Samo biosfera kontinentalnih dijelova (koji imaju mali kapacitet neutralizacije) je osjetljiva na kisele kiše. Za područja čija je biosfera osjetljiva na kisele kiše postoji jasan dokaz o negativnim učincima na ekosustave svježe vode. Povećana kiselost rijeka i jezera je štetna za ribe jer kiselina direktno napada i razara kostur koji je sačinjen od kalcijeva karbonata. Nadalje kiselina otapa toksične metale poput aluminija iz sedimenata. Osim negativnih učinaka na površinske vode, utječe na atmosfersku vidljivost, šume, građevinske materijale te zdravlje čovjeka i životinja [31].

2.4.2.3. Djelovanje na biljke i drveće

Kisele kiše ne ubijaju drveće direktno,već napadaju njihovo lišće tako da ograničavaju protok hranjivih tvari ili su biljke jednostavno izložene toksičnim elementima koji su se oslobodili djelovanjem kiselih kiša. Povećanjem kiselosti tla, povećava se količina H^+ iona, a iz tla se ispiru mineralne tvari poput kalcija, magnezija i kalija. Usjevi koji se koriste za hranu nisu značajno zahvaćeni jer se njima dodaju razna gnojiva kako bi se nadomjestile hranjive tvari, a ponekad se dodaje drobljeni vapnenac koji potpomaže neutralizaciji [31].

2.4.2.4. Djelovanje na zdravlje čovjeka

Kisela kiša je okusa i mirisa baš kao i čista kiša, šetanje ili kupanje po kiseloj kiši jednako je opasno kao i po čistoj kiši, međutim polutanti koji uzrokuju kisele kiše sumporov dioksid i dušikovi spojevi štete ljudskom zdravlju. Ti spojevi u atmosferi reagiraju tvoreći sitne čestice koje se mogu prenijeti vjetrom na daleke udaljenosti te inhalirati duboko u pluća. Postoji poveznica između povećane koncentracije sitnih čestica u atmosferi te bolesti poput astme, bronhitisa te ostalih plućnih bolesti. Ostali efekti na ljudsko zdravlje su vidljivi putem bioakumulacije te kontaminacije vode. Kisele kiše mogu korodirati bakrene i olovne cijevi i na taj način kontaminirati pitku vodu [31].

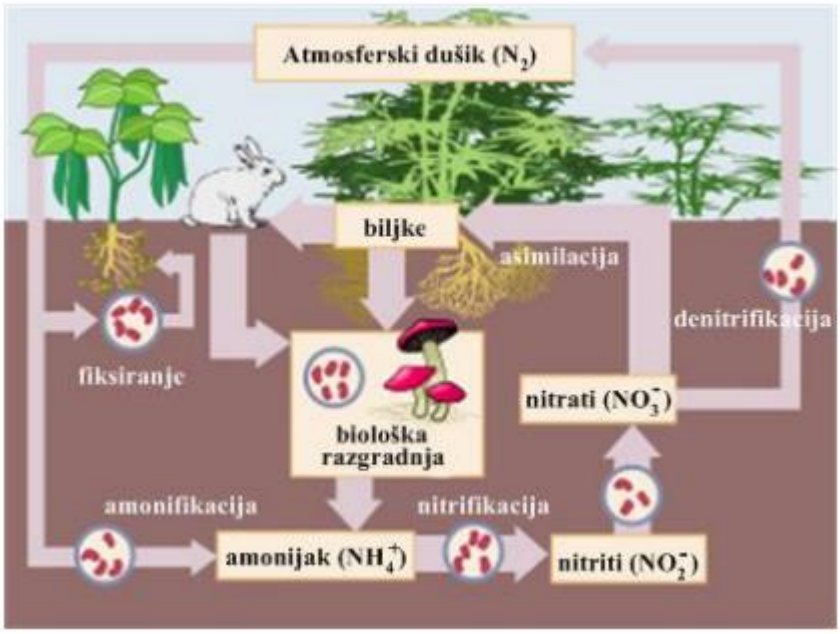
2.4.3. Dušik i dušikovi oksidi u atmosferi

Dušikov ciklus je proces u kojem se dušik na različite načine prevodi u razne kemijske oblike dušika (slika12.). Ta transformacija može se odvijati i kroz biološke i kroz fizikalne procese. Važni procesi dušikovog ciklusa su fiksacija (vezanje), amonifikacija, nitrifikacija i denitrifikacija. Dušik je glavni sastojak atmosfere, odnosno sastojak kojeg ima u najvećoj

količini: 78% atmosfere čini dušik. Međutim, biološka upotreba atmosferskog dušika je ograničena, što dovodi do nestašice biološki upotrebljivog dušika u mnogim ekosustavima. Zato se atmosferski dušik prevodi u oblike koje živi organizmi mogu koristiti [32], [33].

Ekolozi posvećuju puno pozornosti dušikovom ciklusu jer dostupnost dušika može utjecati na ključne procese u ekosustavima, kao što su proizvodnja hrane i raspadanje biljnih i životinjskih ostataka [33].

Značajan je i utjecaj čovjeka na proces kruženja tvari u prirodi. Čovjek je svojim djelovanjem značajno utjecao na ciklus dušika u prirodi (upotreba fosilnih goriva, upotreba umjetnih dušičnih gnojiva, ispuštanje dušika u otpadne vode), o čemu će se više govoriti u nastavku [32], [33].



Slika 12. *Kruženje dušika u prirodi*

2.4.3.1. Ljudski utjecaji na ciklus dušika

Kao rezultat opsežnog uzgoja mahunarki (osobito soje, lucerne i djeteline), povećane uporabe *Haber-Boschovog* procesa kod proizvodnje umjetnih gnojiva, i zagađenosti uzrokovane vozilima i industrijskim postrojenjima, čovječanstvo ima više nego udvostručen godišnji prijenos dušika u biološki dostupnim oblicima. Također, ljudi su značajno doprinijeli prijenosu dušika u tragovima iz Zemlje u atmosferu te iz tla u vodene sustave. Ljudski utjecaj na cjelokupni ciklus dušika najintenzivniji je u razvijenim zemljama i u Aziji, gdje su emisije plinova iz vozila kao i industrijskih postrojenja najveće [33].

Količina dušikova(I) oksida, N_2O, porasla je u atmosferi kao posljedica poljoprivredne oplodnje, spaljivanja biomase, goveda i tovilišta te industrijskih izvora. N_2O ima štetne učinke u stratosferi, gdje se razgrađuje i djeluje kao katalizator pri uništavanju atmosferskog ozona. Dušikov(I) oksid je također staklenički plin i trenutno treći po doprinosu globalnom zatopljenju, nakon ugljikovog dioksida i metana. Iako ga nema u izobilju u atmosferi, kao što ima ugljikovog dioksida, za ekvivalentnu masu je gotovo 300 puta snažnijii u svojoj sposobnosti zagrijavanja planeta. [33]

Emisije dušikovoga dioksida (NO_2) uzrokovane ljudskim djelatnostima najvećim dijelom nastaju izgaranjem goriva pri visokim temperaturama (motorna vozila, velika industrijska postrojenja, toplane i spalionice otpada). Porast koncentracije NO_2 u zraku jedan je od najboljih pokazatelja onečišćenja zraka prometom.

Amonijak (NH_3) se u atmosferi utrostručio, što je rezultat upravo ljudske aktivnosti. On je reaktant u atmosferi, gdje djeluje kao aerosol, smanjuje kvalitetu zraka držeći se za kapljice vode. Atmosferski amonijak šteti dišnom sustavu [33].

Prilikom grmljavine, zbog munja koje razvijaju vrlo visoke temperature, prirodno se proizvode male količine NO_x, NH_3, i HNO_3, ali sagorijevanja pri visokim temperaturama pridonose 6 ili 7 puta većem protoku dušikovih oksida u atmosferu. Njihova proizvodnja je funkcija temperature sagorijevanja – što je veća temperatura, više NO_x se proizvodi. Izgaranje fosilnih goriva glavni je „krivac“, ali također i izgaranje biogoriva, pa čak i gorenje vodika. Viša temperatura izgaranja vodika proizvodi više NO_x od izgaranja prirodnog plina (NO_x = NO_2 + NO, smjesa dušikova(II) i dušikova(IV) oksida) [33].

Amonijak i dušikovi oksidi aktivno mijenjaju kemiju atmosfere. Oni su prethodnici troposferske (niža atmosfera) proizvodnje ozona, što pridonosi pojavi smoga i kiselih kiša, oštećuje biljke i povećava ulazak dušika u ekosustave. Gnojidba dušikom može pomoći prilikom obrađivanja ekosustava, ali antropogeni unos može dovesti do zasićenja dušikom, što smanjuje produktivnost i može oštetiti zdravlje biljaka, životinja, riba i ljudi. Tako može doći i do smanjenja bio-raznolikosti, jer veća dostupnost dušika povećava oštećenja trave, uzrokujući degradaciju dušikom siromašnih, raznolikih vrsta niskih grmolikih pašnjaka [33].

2.4.4. Toksičnost broma

Brom je kemijski element koji je često sastavni dio vatrostalne opreme, nalazi se u plastici, boji, soku, lijekovima. Iako je štetan (slika 13), široko je rasprostranjen u različitim spojevima koji grade materijale koje ljudi svakodnevno koriste.

Višak slobodnog broma u organizmu izaziva poremećaj rada štitne žlijezde jer je kompetitivan s jodom budući da su slične građe i veličine. Na taj način sprječava sintezu trijodtironina i uzrokuje hormonalnu neuravnoteženost. Isto se događa i tijekom trudnoće, ako brom zamijeni jod, povećava se rizik od prijevremenog porođaja. Također, brom uzrokuje različite mentalne bolesti i usporava kognitivni razvoj, ima relativno velik karcinogeni potencijal, otrovan je za bubrege, može oštetiti DNA kao oksidans, kožne nepravilnosti i gubitak sluha. Međutim, to se događa samo ako postoji velika količina slobodnog broma u organizmu, onoga koji ne igra ulogu u normalnom funkcioniranju organizma, i to ne samo kod čovjeka, nego i kod svakog živog organizma.

Čak i u prirodi se može pronaći u većim količinama, npr. u vodi, gdje dolazi kao kemijski otpad. Zbog toga je potrebno propisno zbrinjavati otpad [34].



Slika 14. *Brom kao otrovna kemikalija*

2.4.5. Toksičnost joda i radionuklida joda

Jod je kemijski element koji se može naći u prirodi i esencijalan je element u ljudskom organizmu. Najpoznatiji je po tome što regulira rad štitne žlijezde. No ipak, u velikim dozama je vrlo toksičan i može poremetiti njezin rad i poremetiti hormonalnu ravnotežu u organizmu [35]. Hrana bogata jodom prikazana je na slici 14.

Radionuklidi joda se koriste najčešće kod radioterapije. Radionuklidi joda koji se koriste u medicinske svrhe su β – emiteri (I – 131) i γ – emiteri (I – 123 i I – 125). No, prevelika izloženost β – radijaciji može imati karcinogene učinke na organizam, a izloženost γ – radijaciji može uzrokovati oštećenje DNA (cijepanje dvostruke uzvojnice) [35].



Slika 15. *Hrana bogata jodom*

2.5. Metode identifikacije uzoraka

2.5.1. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza je najpoznatiji oblik termičke analize a primjenjuje se u karakterizaciji i identifikaciji materijala, u razgradnji, te u proučavanju mehanizama razgradnje i kinetike razgradnje, za određivanje organskog udjela u uzorku, za određivanje anorganskog udjela u uzorku (pepeo), za određivanje sastava uzorka i udjela dodataka (aditiva) te za reakcije oksidacija [36].

Termogravimetrija se sastoji od mjerenja promjene mase uzorka s ravnomjernim povećanjem temperature. Krivulja ovisnosti mase o temperaturi karakteristična je za tvar koju se proučava. Karakteristično je da se događaju nagle promjene mase pri specifičnim temperaturama. Promjene odgovaraju pucanjima kemijskih ili fizikalnih veza. Te promjene pokazuju i povezane su s gubitcima hlapljivih tvari iz uzorka, kao što su voda, ugljikov dioksid ili neki drugi plinoviti produkt. Termogravimetrijska krivulja može dati veliku količinu informacija. Najčešća upotreba ove metode je u analizi minerala i stijena kod kojih klasična analiza ne daje dovoljno dobre podatke o sastavu [37].

Ravne linije na krivulji, promatrane s lijeva na desno, pokazuju da nije došlo do promjene u masi, tj. da nije došlo do raspada. Nagibi i krivulje pokazuju da su se dogodile promjene u masi te da je došlo do određenih gubitaka u materijalu. Krivulja je također kvantitativna, što znači da gubitci mase između dvije razine odgovaraju gubitku određenog dijela molekulske strukture [37].

Mjerenja se u termogravimetriji provode na termičkim vagama, specijalnim vrstama vaga koje rade na visokim temperaturama u pećima u kojima se postiže temperatura do 1650 °C). Preciznost rezultata ovisi prvenstveno korištenju manjih masa uzoraka. Termogravimetrijska analiza se najčešće koristi za proučavanje raspada čistih materijala ali i za proučavanje drugih miješanih materijala. Također, može se upotrijebiti za određivanje postotnog udjela u smjesi dviju poznatih tvari [37].

Postoje dvije osnovne vrste termičke analize:razlikovna termička analiza (eng. *differential thermal analysis* – DTA) i razlikovna pretražna kalorimetrija (eng. *differential scanning calorimetry*–DSC) [37].

2.5.1.1. Razlikovna termička analiza

DTA metoda je metoda u kojoj se proučavanu tvar uspoređuje s odgovarajućom količinom referente tvari. Referentna tvar koja se koristi je najčešće aluminijev(III) oksid Al_2O_3. Dva se materijala (uzorak i referentna tvar) zagrijavaju zajedno pri konstantnoj brzini. Tijekom grijanja, svaka promjena u uzorku popraćena je oslobađanjem ili apsorpcijom energije, što se mjeri kao razlika u temperaturi između uzorka i referentne tvari. Ta razlika daje povećanje u krivulji koji se sastoji od serije pikova koje je moguće protumačiti kao bregove (egzoterme) i dolove (endoterme). Egzoterme odgovaraju kemijskim promjenama u spoju dok endoterme upućuju na fizikalne promjene u kristalnoj strukturi ili na fuziju molekula. Širine bregova i dolova također su od velikog značaja u određivanju promjena u uzorku [37].

2.5.1.2. Razlikovna pretražna kalorimetrija

Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) je metoda termogravimetrijske analize pomoću koje se mjeri razlika u energiji koja je potrebna da bi se i uzorak i referentna tvar držale na istoj temperaturi. Na primjer, gdje bi se endoterma pojavila u diferencijalnoj termičkoj analizi, toplinska razlika u pretražnoj kalorimetriji nastaje dovođenjem dodatne topline uzorku. U tom slučaju, instrument mjeri količinu dodatne energije koju treba dodati ili uzorku ili referentu. Aparatura za DTA i DSC sastoji se od električnog grijaćeg čvrstog metalnog bloka. Taj blok sadrži dvije identične šupljine za kapsule uzorka i referenta. Temperature te dvije tvari mjere se kako se blok zagrijava. Na slici 15 [38] prikazan je uređaj za termogravimetrijsku analizu [37].



Slika 15. *Prikaz TGA DSC aparature - Mettler Toledo TGA*

2.5.2. Infracrvena spektroskopija

Osnovna primjena infracrvene (IR) spektroskopije je identifikacija nepoznatih tvari pomoću infracrvenog zračenja. Obično se promatra apsorpcija u ovisnosti o valnoj duljini. Princip rada ove metode temelji se na apsorpciji svjetlosti iz infracrvenog spektra što uzrokuje promjene u vibracijskim energijskim razinama. Metoda se ne koristi za identifikaciju metalnih spojeva i samih metala jer atomi metala nemaju dipolnih oscilacija na kojima se temelji princip rada ove metode [39].

Molekulske vibracije dijelimo na vibracije istezanja (simetrično i asimetrično) i vibracije deformacije (njihanje, mahanje, uvijanje, deformacija u ravnini). Određeni broj molekula u nekom uzorku u infracrvenom području može biti aktivan i neaktivan. Kod molekula aktivnih u infracrvenom području postoji promjena dipolnog momenta tijekom molekulskih vibracija što se događa kod svih polarnih heteroatomnih molekula. No i nepolarne molekule mogu apsorbirati infracrveno zračenje ukoliko im se promijeni dipolni moment kao posljedica molekulskih vibracija. Primjer nepolarne molekule je molekula CO_2 jer njezin dipolni moment iznosi 0, no tijekom asimetričnog istezanja molekule dolazi do promjene dipolnog momenta na neku određenu vrijednost, pa CO_2 apsorbira infracrveno zračenje. Kod molekula neaktivnih u infracrvenom području nema promjene dipolnog momenta tijekom molekulskih vibracija [40].

Infracrveno područje dijelimo na blisko, srednje i daleko (tablica 2). Apsorpcija infracrvenog zračenja općenito uzrokuje promjene u vibracijskim energijskim razinama. No, apsorpcija

zračenja iz bliskog infracrvenog područja uzrokuje elektronske prijelaze, a apsorpcija zračenja iz dalekog infracrvenog područja uzrokuje promjene u rotacijskim energijskim razinama [39] i [40].

Tablica 2. *Područja infracrvenog zračenja*

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

Kod FT – IR (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy*) spektrometara, sve se frekvencije mjere istovremeno. Dobiveni interferogram se kompjuterski obrađuje kako bi se dobilo traženo frekvencijsko područje.

IR spektri u organskoj analizi imaju veliki značaj jer omogućavaju detekciju funkcionalnih skupina i identifikaciju organskog spoja u cjelini. Identifikacija nepoznatog spoja temelji se na postojanju područja tzv. „otiska prsta" (eng. *fingerprint region*) u spektru koje se uspoređuje sa spektrom poznate molekule. Svaki organski spoj ima karakterističan spektar u području „otiska prsta" kojeg ne pokazuje niti jedna druga tvar [41].

2.5.2.1. Princip rada FT-IR spektroskopa

FT – IR spektroskopija se temelji na principu da dvije zrake radijacije međusobno interferiraju te daju interferogram. Nužno je da su zrake radijacije koherentne. Posljedica te interferencije je signal koji je nastao zbog promjene duljine puta između dvije zrake. Radijacija koja izlazi iz izvora prolazi kroz interferometar na uzorak te dolazi na detektor. Nakon toga signal se pojačava u pojačalu u kojem se visoko frekventni signali eliminiraju preko filtera te signal odlazi u analogno-digitalni konverter koji analogni signal pretvara u digitalni čime se dobiju podatci pogodnog oblika koji se pomoću računala obrađuju matematičkom operacijom koja se naziva Fourierova transformacija [37], [42].

2.5.2.2. Dijelovi FT-IR spektroskopa

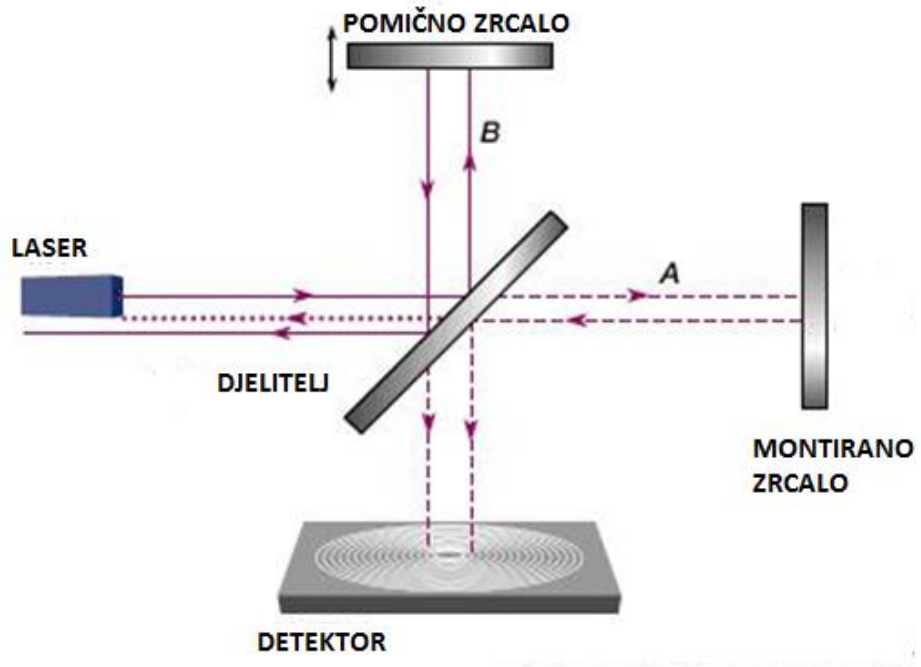
FT – IR spektroskop se sastoji od 6 glavnih dijelova: izvor zračenja, Michelsonov interferometar, detektor, pojačalo, analogno-digitalni konverter i računalo [41], [42].

2.5.2.2.1. Izvor zračenja

FT – IR spektroskopi koriste Globar ili Nernst izvore za srednje područje infracrvenog zračenja (λ= 3-8 μm). Ukoliko se ispituje daleko infracrveno područje (λ= 15-1000 μm), onda se koriste živine lampe pod visokim pritiskom dok se za blisko infracrveno područje (λ= 0.75-1.4 μm) koriste volfram-halogenidne lampe kao izvor zračenja [42], [43].

2.5.2.2.2. Michelson-ov interferometar

Interferometar je uređaj koji uzrokuje interferenciju dvaju ili više valova tako da se oni superponiraju i tvore interferencijske uzorke koji su onda prikladni za proučavanje [41], [42].



Slika 16. *Michelsonov interferometar*

Najčešće korišteni interferometar u FT – IR spektroskopiji je Michelsonov interferometar (slika 16) koji se sastoji od 2 međusobno okomita zrcala od kojih je jedno pomično u smjeru okomitom na izvor zračenja i djelitelja čija je funkcija da zrake djelomično odbija, a

djelomično lomi. Infracrveno zračenje emitira se iz termičkog izvora i pada na djelitelj, koji u idealnom slučaju jednu polovinu upadnog svijetla propušta, a drugu odbija. Propušteni dio nakon puta A pada na čvrsto montirano zrcalo (eng. *fixed mirror),* tamo se ponovo odbija i nakon ukupnog puta 2A po drugi put pada na djelitelj (eng. *half-transparent mirror).* Slično se događa i s odbijenim dijelom zračenja. Pomično zrcalo (eng. *movable mirror*) nije čvrsto montirano, već se može vrlo precizno pomicati po optičkoj osi za korak x naprijed i natrag, što odgovara ukupnoj udaljenosti 2(B+x). Zbog toga obje polovine zračenja pokazuju na djelitelju razliku puta od 2x [41], [42].

Konstruktivna interferencija, tj. maksimalni tok zračenja na izlazu interferometra za određenu valnu duljinu od λ_b, postići će se ako je razlika puta 2x točno cjelobrojni višekratnik te valne duljine. Za sve druge valne duljine emitirane iz široko pojasnog IR izvora dobiva se destruktivna interferencija, tj. slabljenje detektorskog signala te će pritom kao posljedica ove destruktivne interferencije on biti minimalan, ako je razlika puta 2x točno neparan višekratnik polovine valne duljine. Time se postiže da u načelu svaki položaj x_b pomičnog zrcala odgovara jednoj određenoj valnoj duljini λ_b, odnosno određenom valnom broju v_b. Putem gibanja zrcala modulirana zraka napušta interferometar, prolazi kroz uzorak i fokusira se na detektoru [41], [42].

2.5.2.2.3. Detektor

Detektor je uređaj koji registrirani signal – interferogram mjeri i šalje dalje na pretvorbu u analogno-digitalni konverter. Uglavnom se koriste dva tipa detektora za infracrveno područje srednjeg pojasa, a to su detektor za rutinska ispitivanja koji koristi piroelektrični uređaj s deuterijevim triglicin sulfatom (DTGS) u temperaturno otpornom alkil – halogenidnom prozoru, a za osjetljivija ispitivanja se koristi živa kadmijev telurid. Za daleko infracrveno područje se koriste germanijev ili indijev-antimonat detektor dok se za blisko infracrveno područje koriste fotovodiči od olovova sulfida [41], [42].

2.5.2.2.4. Računalo

Računala su vrlo važna u spektroskopiji jer kontroliraju cijeli instrument pa tako primjerice postavljaju brzinu i granice skeniranja, te ga započinju i zaustavljaju. Spektar pretvaraju u digitalizirani oblik i spremaju ga u svoju memoriju. Mogu manipulirati spektrom tako da mijenjaju područje potrebno za analizu te kontinuirano pretražuju spektar, provode kompleksne analize te crtaju prikaze. Također je vrlo važno reći da upravo računala vrše računsku pretvorbu interferograma metodom Fourierove transformacije čime se dobiva spektar u kojem se vidi odnos intenziteta i pojedinog valnog broja [41], [42].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava dialdehida (2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehid (D1))

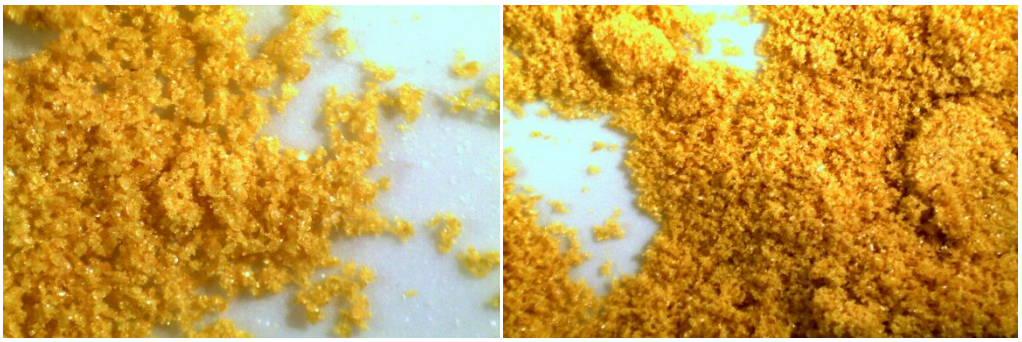
U dvogrloj tikvici od 500 mL pomiješano je 10,5 mL salicilaldehida (0,1 mol) i 13,9 g K_2CO_3, (0,1 mol) u 50 mL dimetilformamida (DMF). Otopina je zagrijana do temperature vrenja (153 °C). U 10 mL DMF-a otopljeno je 6,85 mL (0,05 mol) 1,5-dibrompentana te je polako preko lijevka za dokapavanje dodana prethodno pripremljenoj otopini u dvogrloj tikvici. Nakon što je dodana cijela otopina iz lijevka za dokapavanje, nastala smjesa refluksira se uz stalno miješanje na temperaturi vrenja 4 sata te je potom ostavljena još dodatna 3 sata na sobnoj temperaturi uz stalno miješanje. Nakon što je reakcija završena, u otopinu je dodano približno 50 mL destilirane vode, a nastali talog je profiltriran i ispran s destiliranom vodom. Konačni produkt (D1) je dobiven prekristalizacijom iz etanola pri čemu nastaju bijelo – žuti kristali. Iskorištenje reakcije je 51%.

3.2. Priprava dialdehida(2-[6-(2-formilfenoksi)heksoksi] benzaldehid (D2))

U trogrloj tikvici od 250 mL pomiješano je 10,5 mL salicilaldehida (0,1 mol) i 13,9 g K_2CO_3, (0,1 mol) u 50 mL dimetilformamida (DMF). Otopina je zagrijana do temperature vrenja (153 °C). U 20 mL DMF-a otopljeno je 7,7 mL (0,05 mol) 1,6-dibromheksana te se otopina postepeno dokapava smjesi u trogrloj tikvici. Nakon dodavanja cijele otopine iz lijevka za dokapavanje, dobivena smjesa ostavljena je da se refluksira uz stalno miješanje na temperaturi vrenja 4 sata te potom još 3 sata na sobnoj temperaturi. Nakon što je reakcija završena, u otopinu je dodano približno 50 mL destilirane vode nakon čega je ona ostavljena u hladnjaku jedan dan na 4 °C. Nastali talog je profiltriran i ispran s destiliranom vodom. Konačni produkt (D2) je dobiven prekristalizacijom iz etanola uz aktivni ugljen pri čemu nastaju bijelo – žuti kristali. Iskorištenje rekacije je 53%.

3.3. Priprava makrocikličkog spoja *(p-D1 = 1,6,20,25 – tetraaza-2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37 – heksabenzo-10,16,29,35 – tetraoksa – ciklooktatriakonta - 1,6,20,25 – tetraen)*

Pripremljena je otopina dialdehida D1 u etanolu tako da je prvo otopljeno 0,625 g dialdehida D1 (2 mmola) u 40 mL apsolutnog etanola a zatim dodano još 0,274 mL (2 mmola) trietilamina. Otopina je zatim zagrijavana na temperaturi od 78 °C te je postepeno dodano 25 mL etanolne otopine *p*-fenilendiamina (0,243 g (2,5 mmola)). Reakcijska smjesa je zagrijavana pod refluksom 3 sata i zatim ostavljena 24 sata na sobnoj temperaturi. Konačni produkt (*p-D1*) žute boje je profiltriran. Iskorištenje reakcije je 80%.



Slika 18. *Kristali spoja p-D1*

3.3.1. Prekristalizacija makrocikličkog spoja *p-D1*

Produkt je prekristaliziran iz otopine diklormetan/n-heksan pri čemu nastaje praškasti materijal. Polaganom difuzijom n-heksana u otopinu spoja *p-D1* u diklormetanu te prekristalizacijom iz kloroforma i diklormetana dobiju se monokristali pogodni za rentgensku strukturnu analizu. Ispitivanja adsorpcije plinova provedena su na spoju prekristaliziranom iz kloroforma.

3.3.2. Priprava makrocikličkog spoja *p*-D2

Pripremljena je otopina dialdehida D2 u etanolu tako da je prvo otopljeno 0,6527 g dialdehida D2 (2 mmola) u 30 mL apsolutnog etanola a zatim dodano još 0,274 mL (2 mmola) trietilamina. Otopina je zatim zagrijavana na temperaturi od 78 °C te je postepeno dodano 30 mL etanolne otopine *p*-fenilendiamina (0,2675 g (2,5 mmola)). Reakcijska smjesa je zagrijavana pod refluksom 4 sata, i zatim ostavljena 24 sata na sobnoj temperaturi. Konačni produkt (*p-D2*) blijedo žute boje je profiltriran. Iskorištenost reakcije je 61%.

3.3.3. Prekristalizacija makrocikličkog spoja *p*-D2

Produkt je prekristaliziran iz otopine diklormetan/n-heksan pri čemu nastaje praškasti materijal. Daljnjom prekristalizacijom iz kloroforma i diklormetana ne nastaju monokristali pogodni za analizu rentgenskom strukturnom analizom, no za dobiveni spoj snimljen je FT-IR spektar.

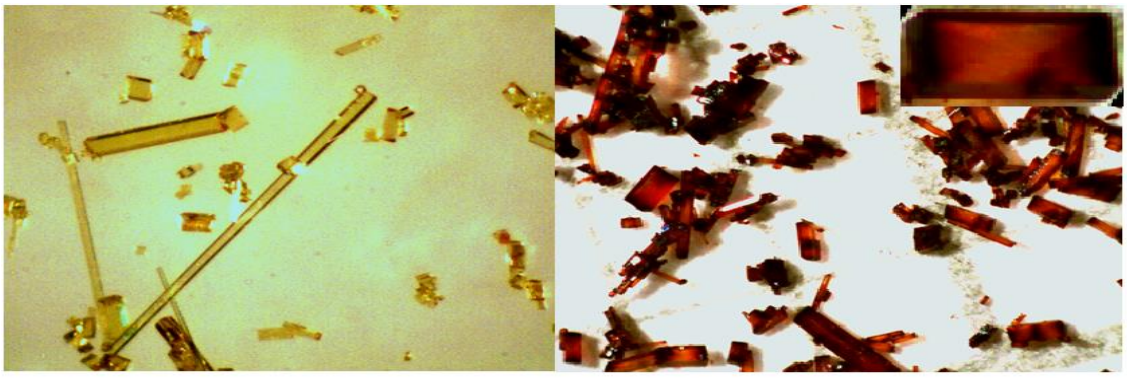
3.4. Adsorpcija plinova

Dobiveni makrociklički spoj *p-D1* izložen je parama različitih plinova kako bi se provjerilo ugrađuju li se oni u poroznu strukturu samog makrocikla. Napravljeno je nekoliko pokusa u kojima je spoj *p-D1* izložen parama I_2, Br_2, CO_2, NO_2 i SO_2. Udio plinova u spoju određuje se termogravimetrijskom analizom.

3.4.1. Adsorpcija joda

Kako bi se dobio uvid u moguću adsorpciju I_2, mala količina spoja *p-D1* (oko 100 mg) izložena je parama joda u periodu od 4 dana u vakuumskom eksikatoru. Uzorak spoja gotovo odmah je počeo mijenjati boju iz blijedo žute u tamnocrvenu (slika 19).

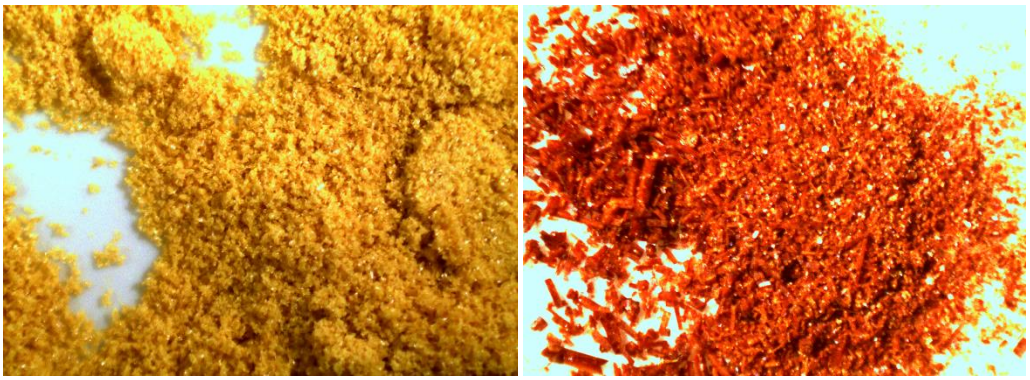
Male količine spoja (oko 20 mg) izvađene su iz eksikatora svaka 24 sata te dobro isprane s apsolutnim etanolom kako bi se uklonio višak joda s površine uzorka,nakon čega je potrebno ponovo zatvoriti eksikator. Adsorbirani udio joda određen je s pomoću TGA analize. Također u ovim „domaćin-gost" reakcijama („host-guest") „prazan" spoj koji je domaćin i spoj s ugrađenim jodom, karakterizirani su s pomoću FT-IR spektroskopije kako bi se odredila stabilnost spoja.



Slika 19. a) *Kristali spoja p-D1 prije adsorpcije joda*, b) *kristali spoja p-D1 nakon jednodnevnog izlaganja parama joda*

3.4.2. Adsorpcija broma

U eksikator je stavljena Petrijeva zdjelica u koju je uliveno 5 mL Br_2, a iznad te stavljena je druga posudica u kojoj se nalazila mala količina spoja *p-D1* (0,051 g). Nakon 3 dana vidljiva je značajna promjena boje spoja *p-D1* (slika 20.): iz blijedo žute u tamnonarančastu. Pomoću TGA analize određen je udio broma u spoju *p-D1*, a s pomoću FT-IR spektroskopije snimljeni su spektri i okarakteriziran je sam spoj.



Slika 20. K*ristali spoja p-D1 a) prije i b) nakon jednodnevnog izlaganja parama broma*

3.4.3. Adsorpcija CO_2

Kako bi se dobio CO_2, prvo je priređena aparatura za dobivanje ugljikovog dioksida, koja se sastoji od Erlenmeyerove tikvice, lijevka za dokapavanje, ispiralice i epruvete.

U Erlenmeyerovu tikvicu dodana je mala količina $CaCO_3$(s) a na tikvicu je stavljen lijevak za dokapavanje u koji je usipano 3 mL HCl(konc). Polaganim dokapavanjem kiseline na kalcijev karbonat došlo je do razvijanja plina koji se dalje preko staklene koljenaste cijevi s gumenim nastavkom uvodio u ispiralicu u kojoj se nalazila otopina $NaHCO_3$ koja služi za uklanjanje viška kiseline. Nakon ispiranja s $NaHCO_3$ plin se dalje uvodi u epruvetu s uzorkom spoja *p-D1* (0,035 g). U ovom slučaju dolazi do promjene boje iz žute u crvenu (slika 21.) nakon dužeg izlaganja spoja plinovitom CO_2. Nastali kompleks okarakteriziran je s pomoću TGA-DSC analize i FT-IR spektroskopije.



Slika 21. *Kristali spoja p-D1 a) prije i b) nakon jednodnevnog izlaganja parama CO_2*

3.4.4. Adsorpcija NO_2

Za pripravu NO_2 koristili smo sličnu aparaturu kao i za CO_2, samo što u ovom slučaju nije korištena ispiralica.

U lijevak za dokapavanje usipana je HNO_3(konc.) (oko 3 mL) koju se polako dokapava na praškasti Cu(s) koji se nalazio u Erlenmeyerovoj tikvici kako bi došlo do postupnog razvijanja plinovitog NO_2. Redukcijom koncentrirane dušične kiseline bakrom dolazi do razvijanja plinovitog NO_2 koji je crveno-smeđe boje. Reakcija se odvijala prema jednadžbi (15):

$$Cu(s) + 4HNO_3(konc.) \rightarrow 2NO_2(g) + Cu(NO_3)_2(g) + 2H_2O(l) \quad (15)$$

Spoj *p-D1* postupnim uvođenjem NO_2 promijenio je boju iz blijedo žute u tamnosmeđu (slika 22). Snimljeni su FT-IR spektri za spoj i napravljena je TGA-DSC analiza kako bi se odredio udio adsorbiranog plina.



Slika 22. *Kristali spoja p-D1 a) prije i b) nakon jednodnevnog izlaganja parama NO_2*

3.4.5. Adsorpcija SO_2

Sumporov dioksid je pripremljen reakcijom natrijeva metabisulfita i koncentrirane klorovodične kiseline prema jednadžbi (16):

$Na_2S_2O_5(s) + 2HCl(konc.) \rightarrow 2NaCl(aq) + H_2O(l) + 2SO_2\ (g)$ (16)

Kao i u prethodnim pokusima korištena je aparatura koja se sastojala od Erlenmeyerove tikvice, lijevka za dokapavanje, gumenog čepa koji dobro brtvi kroz koji prolazi koljenasto savijena staklena cijev i epruvete u koju se uvodio plin.

Polaganim dokapavanjem HCl(konc.) iz lijevka za dokapavanje na natrijev metabisulfit dolazi do razvijanja bezbojnog plina, SO_2. Plin je uvođen direktno u epruvetu s uzorkom spoja *p*-D1 preko koljenasto savijene staklene cijevi. Brzo je došlo do promjene boje početnog uzorka iz blijedo žute u crvenu boju (slika 23).
Snimljeni su također FT-IR spektri za spoj i napravljena je TGA-DSC analiza kako bi se odredio udio adsorbiranog plina.



Slika 23. *Kristali spoja p-D1 a) prije i b) nakon jednodnevnog izlaganja parama SO_2*

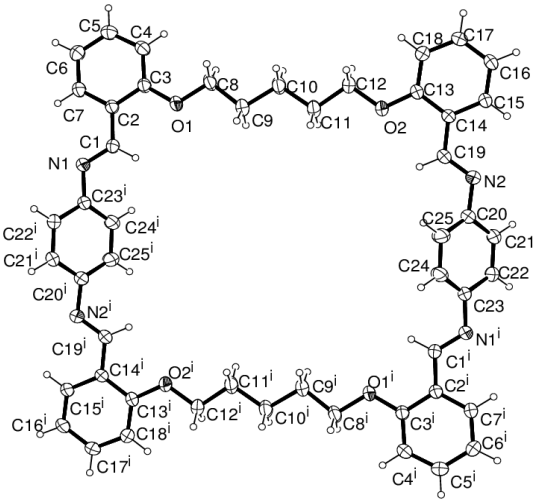
3.4.6. Instrumentalne metode i uređaji

Dobiveni spojevi su karakterizirani TGA analizom s pomoću TGA-DSC uređaja Mettler-Toledo u struji dušika i FT-IR spektroskopijom DRIFT („Diffuse Reflectance Infra-red Fourier Transform“) tehnikom te je određena struktura spoja *p*-D1 rentgenskom strukturnom analizom (slika 18.). Određeni su i dobiveni kristalografski podatci za spoj (tablica 3.). Također su dobivene vrijednosti pomoću FT-IR (slika 24.) spektroskopije za ovaj makrocikl.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati rentgenske strukturne analize spoja p-D1

Kristalna i molekulska struktura spoja *p-D1* određena je rentgenskom difrakcijom. Spoj kristalizira u monoklinskom sustavu, prostornoj grupi $P\ 2_1/c$. Molekulska građa spoja prikazana je na slici 24, a osnovni kristalografski podatci dani su u tablici 3.



Slika 24. *Struktura spoja p-D1*

Tablica 3. *Kristalografski podatci za spoj p-D1*

Spoj	***p-D1***
Empirijska formula	$C_{50}\ H_{48}\ N_4\ O_4$
M_r	768,92
$T\ (K)$	293(2)
Boja kristala, izgled	Žuta, oktaedar
Veličina kristala (mm^3)	0,25 x 0,22 x 0,14
Kristalni sustav	Monoklinski

Prostorna grupa	$P\ 2_1/c$
Parametri kristalne ćelije	
a (Å)	6,5560(3)
b (Å)	21,7940(8)
c (Å)	16,9240(8)
β/ º	97,887(4)
V (Å^3)	2395,25(18)
Z	2
$D_{izračunato}$ (g cm^{-3})	1,066
μ (mm^{-1})	0,068
F(000)	816
Ukupan broj podataka	30462
Broj jedinstvenih podataka	5431
Broj parametara	262
$R_1{}^a$, $[F_o \geq 4\sigma(F_o)]$	0,0683
wR_2	0,186
Mjera podudarnosti S za F^2	1,069
Min. i max. elektronska gustoća (e Å^{-3})	- 0,167; +0,139

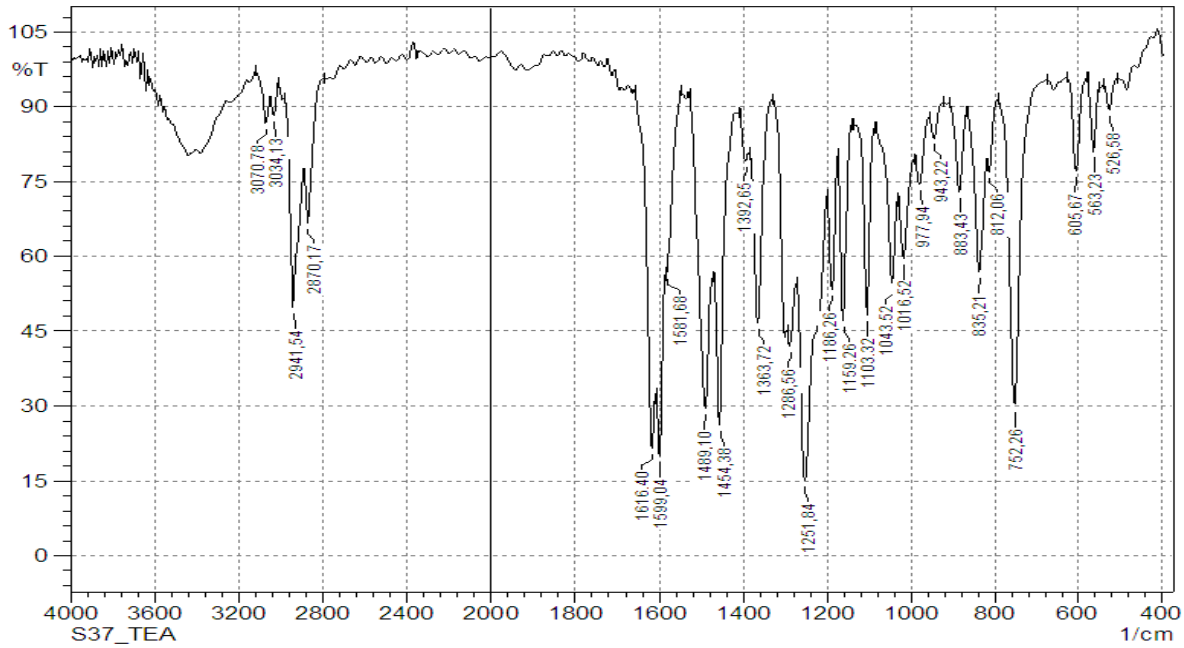
Molekula spoja je kvadratnog oblika te je planarna što se očituje u odnosima benzenskih prstena.

U kristalnoj strukturi nisu prisutne uobičajene međumolekulske interakcije. Jedna od mogućnosti povezivanja molekula u kristalu je interakcijama $C_{(alifatski)}$-H$\cdots N_{imin}$ koje povezuju

molekule duž kristalografske osi *a*. Takvim povezivanjem nastaje kanalična struktura. Tako nastale kanalične strukture međusobno su povezane $C_{(aromatski)}$-H···N_{imin} interakcijama.

4.2. Rezultati FT-IR spektroskopije *p*-D1

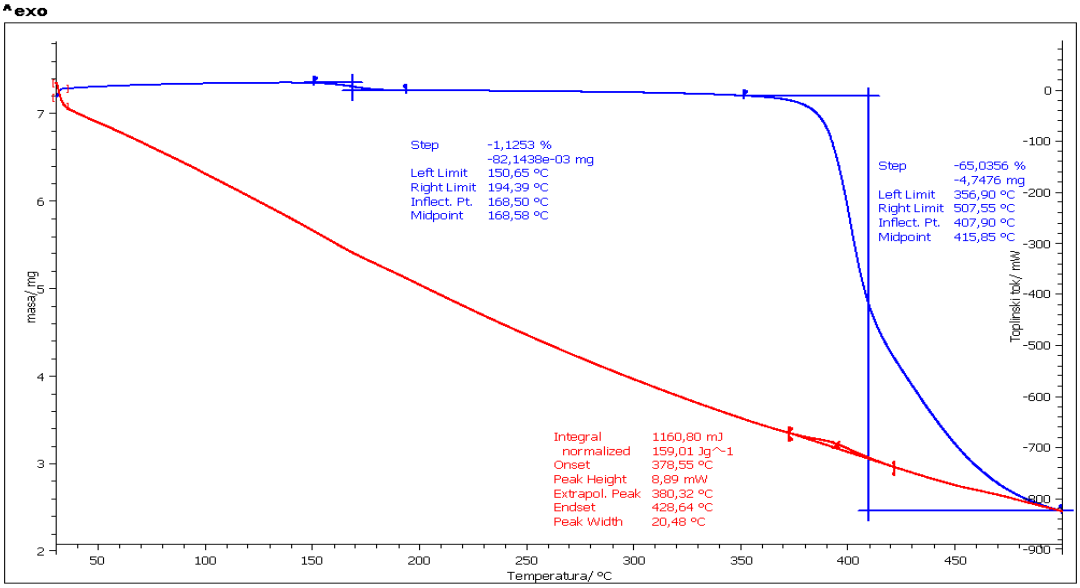
Infracrveni spektar spoja *p-D1* snimljen je na praškastom uzorku prekristaliziranom iz diklormetan/n-heksan sustava. U spektru se može uočiti pojava maksimuma pri 1616 cm^{-1} koji se pripisuje C=N isteznoj vibraciji, vibracije karakteristične za *o*- i *p*-supstituirani benzenski prsten (752 cm^{-1} i 835 cm^{-1}). Također, u spektru su opažene vibracije karakteristične za $C_{aromatski}$-O-C (1251 cm^{-1}) te CH_2, C_{ar}=$C_{ar.}$ U odnosu na spektar dialdehida i diamina uočen je potpuni izostanak vibracije aldehidne skupine (1678 cm^{-1}), odnosno vibracije primarne amino skupine *p*-fenilendiamina (3200-3300 cm^{-1}) (slika 24).



Slika 24. *FT-IR spektar makrocikličke Schiffove baze p-D1*

4.3. Rezultati termičke analize *p-D1*

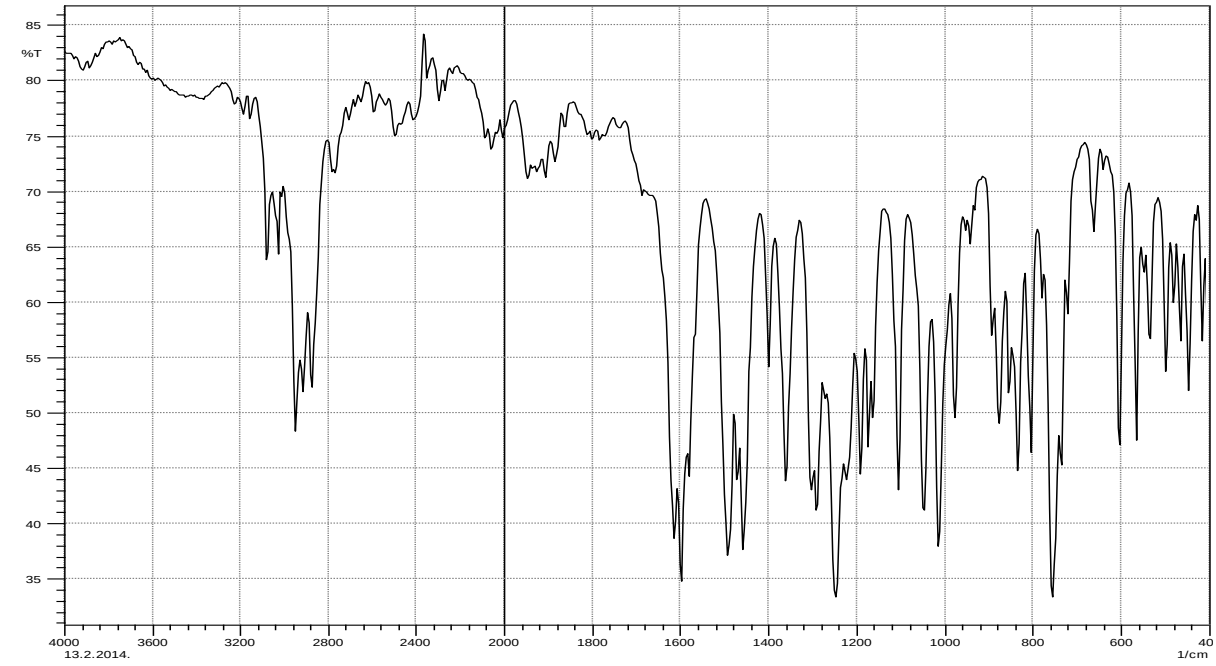
U termogramu spoja uočena su dva koraka. U prvom koraku dolazi do malog gubitka mase od samo 1,13% pri temperaturi od 168 °C što se s obzirom na šupljikavu strukturu spoja može pripisati zaostalim molekulama otapala. U drugom koraku, spoj se termički raspada s gubitkom mase od 65%. U ovom koraku na DSC krivulji zabilježen je široki egzotermni maksimum pri 399 °C (slika 25).



Slika 25. *TG (plavo) i DSC (crveno) krivulje makrocikličke Schiffove baze p-D1*

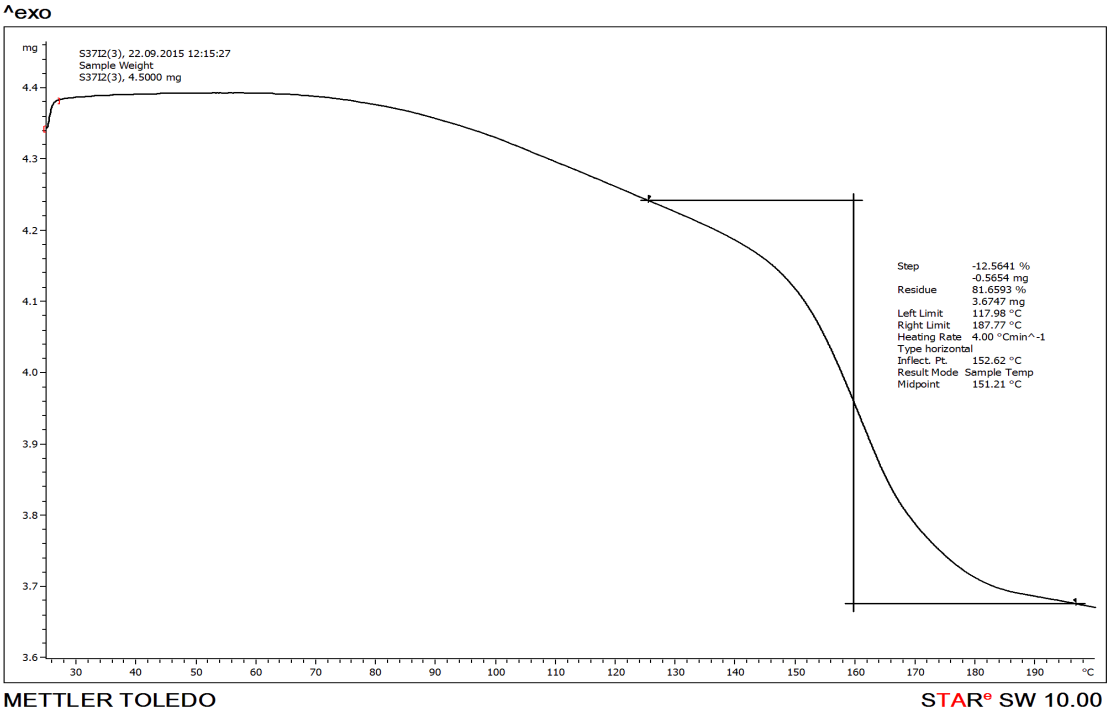
4.4. Karakterizacija *p-D1* s adsorbiranim jodom

Uspoređujući sliku 26 sa slikom 24, vidljivo je da nema velike razlike u FT-IR spektru makrocikla *p-D1* nakon adsorpcije joda. Iz ovog spektra može se zaključiti da je organski skelet makrocikla postojan, tj. ne mijenja se uvođenjem joda. Prisustvo molekula joda u spoju ne može se odrediti FT-IR spektroskopijom zbog njihovog nepolarnog karaktera.



Slika 26. *FT-IR spektar p-D1 s adsorbiranim I_2*

Na termogramu za *p*-D1 s adsorbiranim I_2 moguće je vidjeti da u temperaturnom intervalu između 117,98 °C – 187,77 °C dolazi do termičkog događaja (gubitka mase) pri kojem se pretpostavlja da adsorbirani plin izlazi.



Slika 27. *Termogram p-D1 s adsorbiranom jodom*

Promjena boje pri tretiranju *p-D1* parama joda iz blijedožute u tamnocrvenu upućuje da se jod adsorbirao u makrociklički spoj.

Host/Guest omjer je određen prema sljedećim jednadžbama:

$$n(host) = \frac{m(makrocikl\ nakon TGA analize)}{M(sintetiziranog makrocikla)} = \frac{3{,}6747\ \cdot 10^{-3} g}{768{,}92\ \frac{g}{mol}} = \mathbf{4{,}779 \cdot 10^{-6} mol}$$

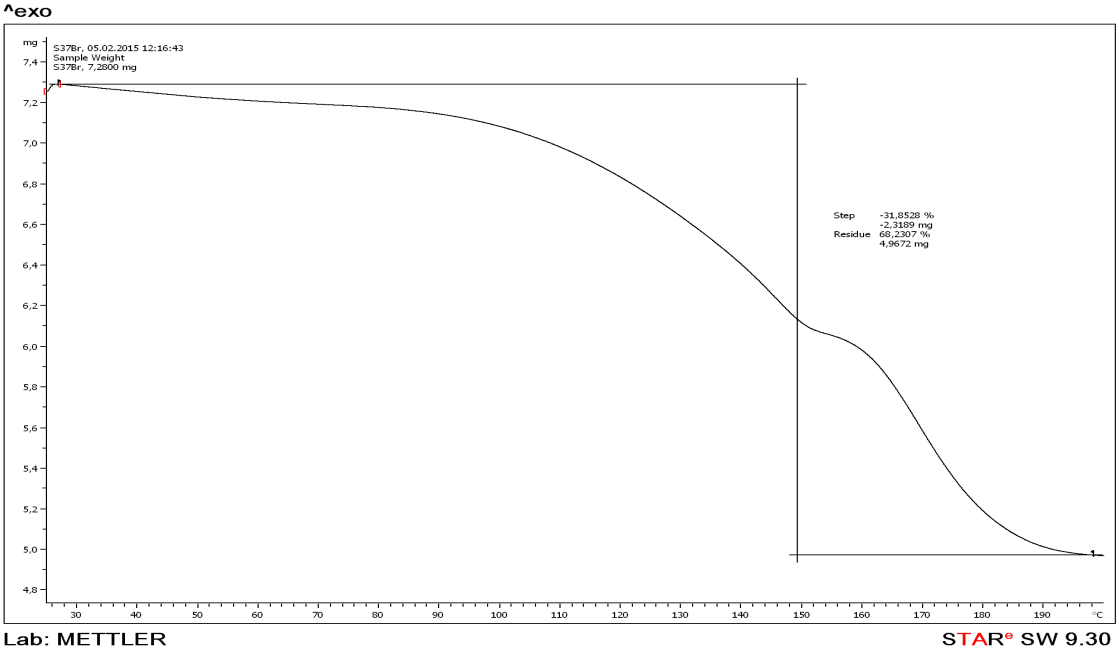
$$n(guest) = \frac{m(prije TGA analize) - m(nakon TGA analize)}{M(molekule\ "gosta")}$$

$$= \frac{4{,}5\ \cdot 10^{-3} g\ - 3{,}6747 \cdot 10^{-3} g}{(2 \cdot 126{,}9)\ \frac{g}{mol}} = \mathbf{3{,}251 \cdot 10^{-6} mol}$$

$$\frac{host}{guest} = \frac{n\ (host)}{n\ (guest)} = \frac{4{,}779 \cdot 10^{-6} \mathbf{mol}}{3{,}251 \cdot 10^{-6} \mathbf{mol}} = \mathbf{1{,}47{:}1 \approx 1{,}5{:}1}$$

4.5. Karakterizacija *p-D1* s adsorbiranim bromom

Termogram za *p-D1* nakon adsorpcije broma pokazuje da pri temperaturnom intervalu između 76,09 °C – 198,31 °C dolazi do gubitka mase što se može pretpostaviti da odgovara izlasku adsorbiranog plina. Vidljiva je promjena boje pri tretiranju *p-D1* parama broma iz blijedožute u tamnonarančastu koja upućuje da se brom ugradio u makrociklički spoj.



Slika 28. *Rezultati TGA analize p-D1 s adsorbiranom* Br_2

Host/Guest omjer je određen prema sljedećim jednadžbama:

$$n(host) = \frac{m(makrocikl\ nakon\ TGA\ analize)}{M(sintetiziranog\ makrocikla)} = \frac{4{,}9672\ \cdot 10^{-3} g}{768{,}92\,\frac{g}{mol}} = \mathbf{6{,}459 \cdot 10^{-6} mol}$$

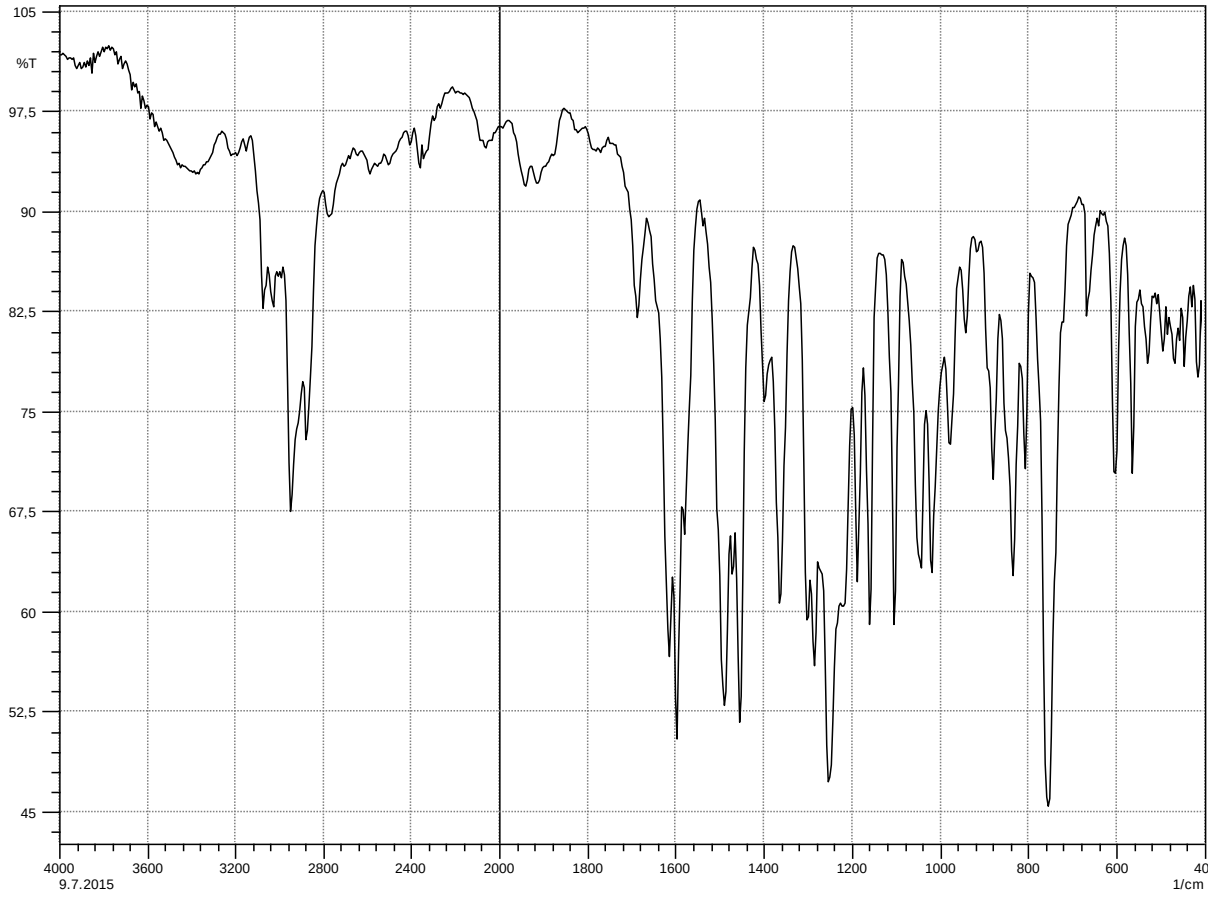
$$n(guest) = \frac{m(prije\ TGA\ analize) - m(nakon\ TGA\ analize)}{M(molekule\ "gosta")}$$

$$= \frac{7{,}2800\ \cdot 10^{-3} g\ - 4{,}9672\ \cdot 10^{-3} g}{(2 \cdot 79{,}90)\,\frac{g}{mol}} = \mathbf{1{,}45 \cdot 10^{-5} mol}$$

$$\frac{host}{guest} = \frac{n\ (host)}{n\ (guest)} = \frac{6{,}459 \cdot 10^{-6}\boldsymbol{mol}}{1{,}45\ \cdot 10^{-5}\boldsymbol{mol}} = \mathbf{1{:}\,2{,}24 \approx 1{:}\,2}$$

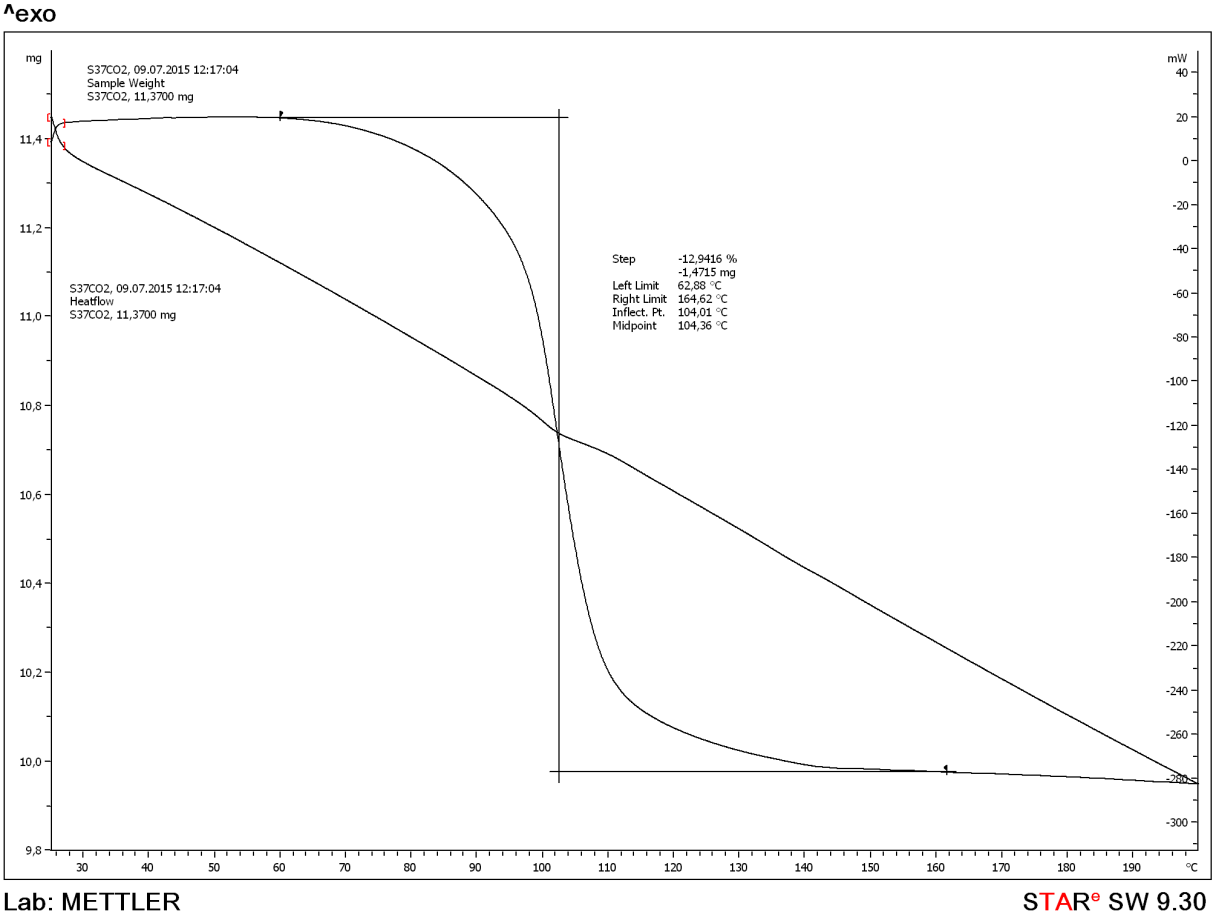
4.6. Karakterizacija *p-D1* s adsorbiranim CO_2

Uspoređujući sliku 29 sa slikom 24, vidljivo je da nema velike razlike u FT-IR spektru makrocikla *p-D1* nakon adsorpcije ugljikovog dioksida.



Slika 29. *FT-IR spektar makrocikličke Schiffove baze p-D1 s adsorbiranim CO_2*

Termogram za *p*-D1 s adsorbiranim CO_2 pokazuje da u temperaturnom intervalu između 57,10 °C – 154,45 °C dolazi do termičkog raspada makrocikličkog spoja pri kojem vrijedi pretpostavka da adsorbirani plin izlazi.



Slika 30. *Rezultati TGA analize p-D1 s adsorbiranim CO_2*

Host/Guest omjer je određen prema sljedećim jednadžbama:

$$n(host) = \frac{m(makrocikl\ nakon\ TGA\ analize)}{M(sintetiziranog\ makrocikla)} = \frac{9{,}8985\ \cdot 10^{-3} g}{768{,}92\,\frac{g}{mol}} = \mathbf{1{,}287 \cdot 10^{-5} mol}$$

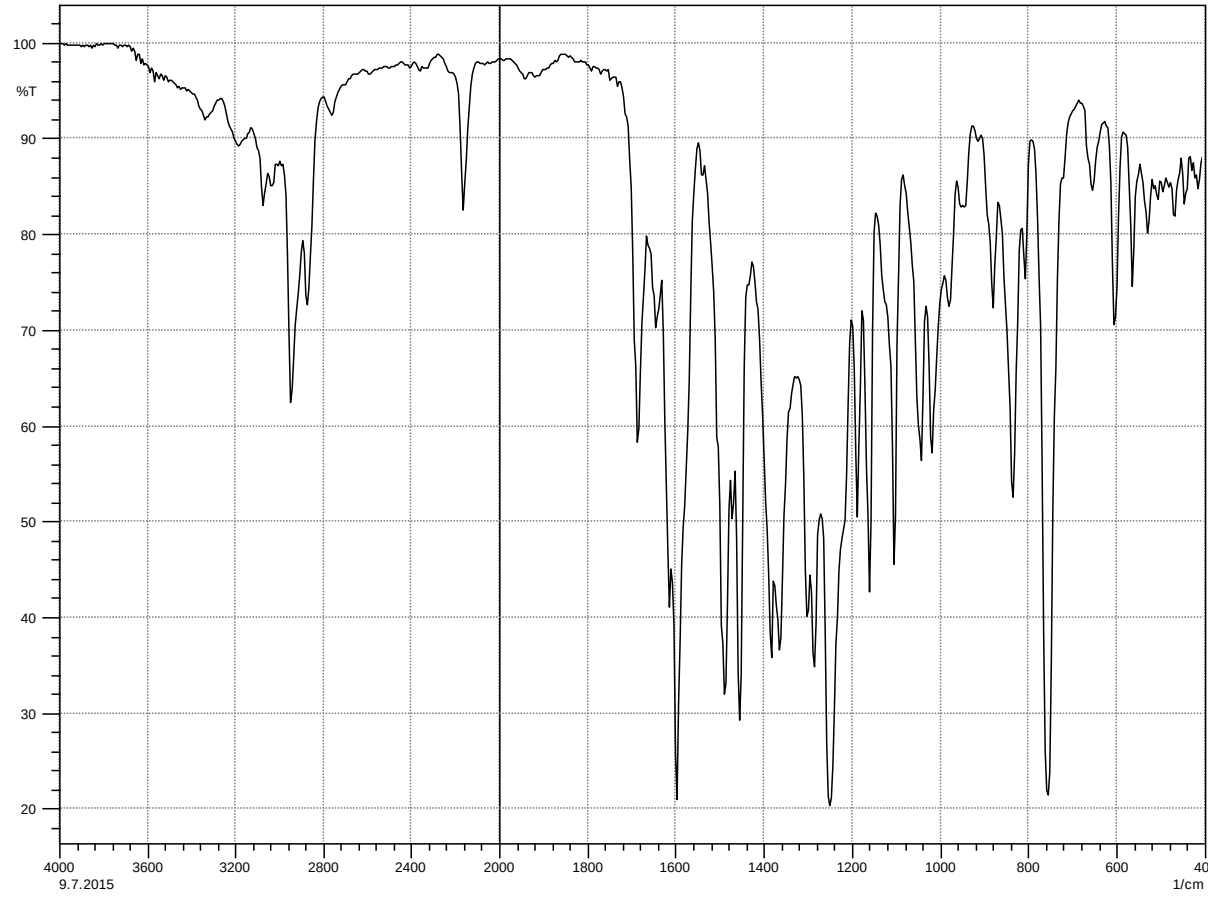
$$n(guest) = \frac{m(prije\ TGA\ analize) - m(nakon\ TGA\ analize)}{M(molekule\ "gosta")}$$

$$= \frac{11{,}370\ \cdot 10^{-3} g\ - 9{,}8985\ \cdot 10^{-3} g}{44{,}02\,\frac{g}{mol}} = \mathbf{3{,}34 \cdot 10^{-5} mol}$$

$$\frac{host}{guest} = \frac{n\ (host)}{n\ (guest)} = \frac{1{,}287 \cdot 10^{-5} \mathbf{mol}}{3{,}34\ \cdot 10^{-5} \mathbf{mol}} = \mathbf{1{:}2{,}59}\ \approx \mathbf{1{:}2{,}5}$$

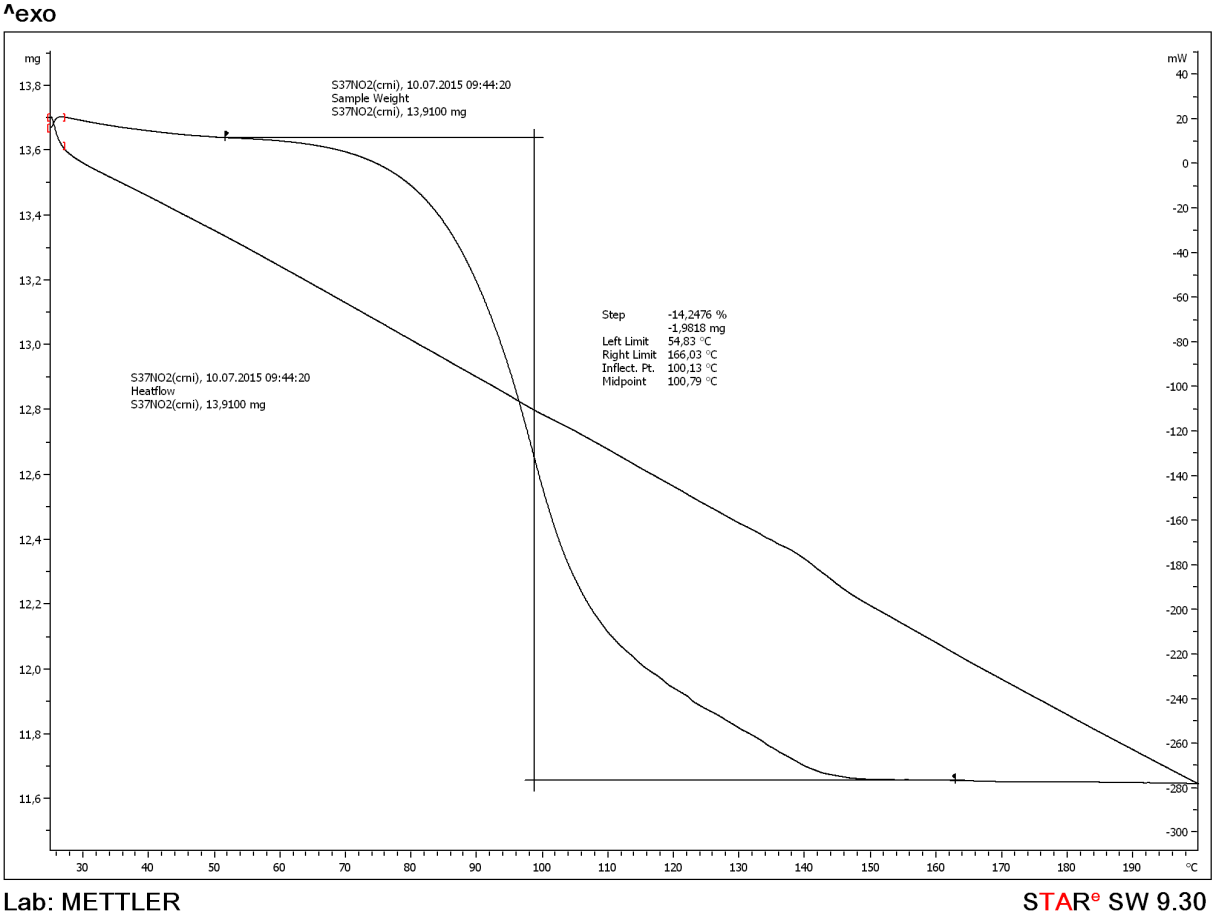
4.7. Karakterizacija *p-D1* s adsorbiranim NO_2

U infracrvenom spektru spoja *p-D1* s adsorbiranim NO_2 (slika 31.) mogu se primijetiti 3 izraženija pika za koje se pretpostavlja da potiču od NO_2 i to na valnim brojevima 2176 cm^{-1}, 1683 cm^{-1} i 1385 cm^{-1}. Pretpostavka je također da je dušik iz plina vezan vodikovim vezama na imino skupinu makrocikla. Vezanjem nekog supstrata na imino skupinu vibracije imino veze se pomiču prema nižim valnim duljinama.



Slika 31. *FT-IR spektar makrocikličke Schiffove baze p-D1 s adsorbiranim NO_2*

Iz termograma je moguće vidjeti da u temperaturnom intervalu između 55,93 °C – 164,12 °C dolazi do termičkog raspada makrocikličkog spoja pri kojem se pretpostavlja da adsorbirani plin izlazi.



Slika 32. *Rezultati TGA analize p-D1 s adsorbiranim NO_2*

Host:Guest omjer je određen prema sljedećim jednadžbama:

$$(host) = \frac{m(makrocikl\ nakon\ TGA\ analize)}{M(sintetiziranog\ makrocikla)} = \frac{11{,}9282\ \cdot 10^{-3} g}{768{,}92\ \frac{g}{mol}} = \mathbf{1{,}55 \cdot 10^{-5} mol}$$

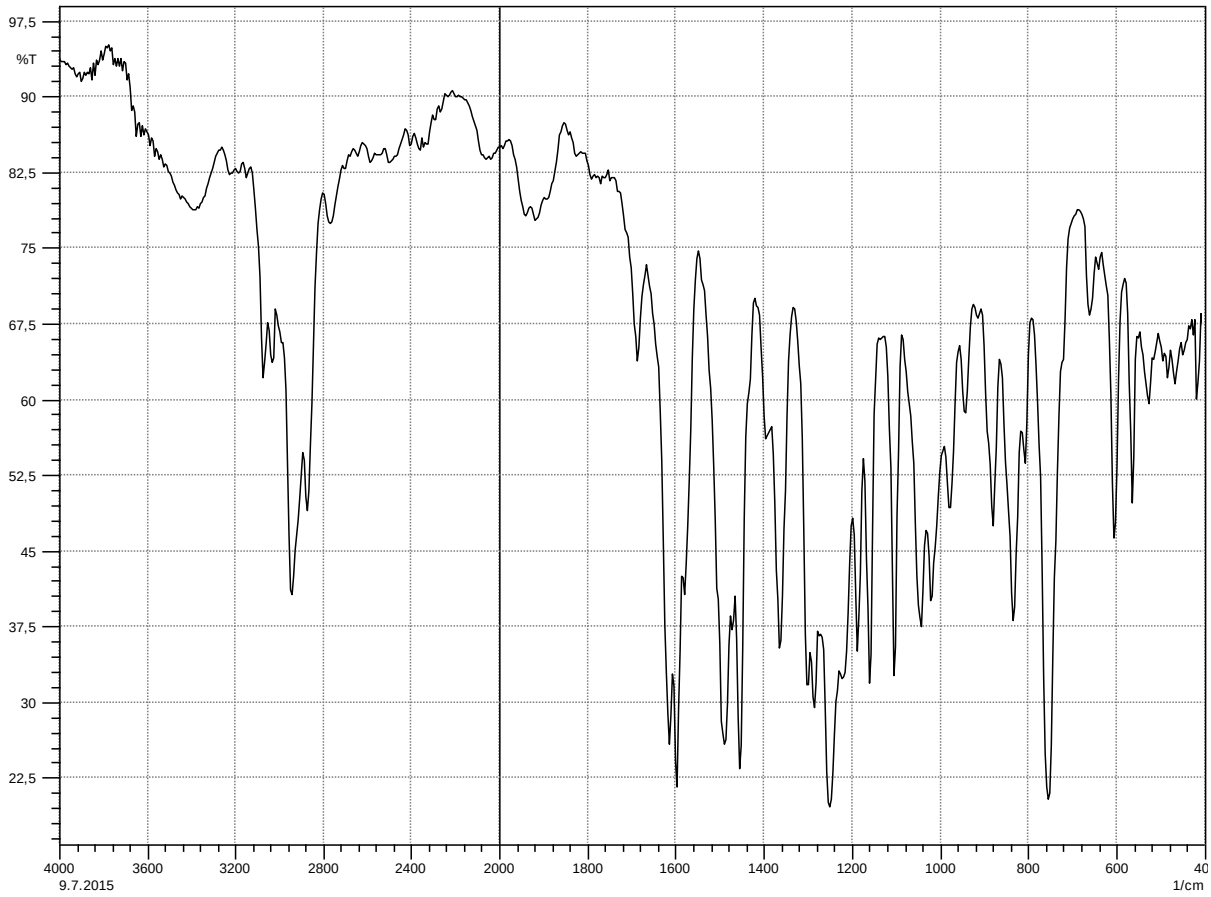
$$n(guest) = \frac{m(prije\ TGA\ analize) - m(nakon\ TGA\ analize)}{M(molekule\ "gosta")}$$

$$= \frac{13{,}910\ \cdot 10^{-3} g\ - 11{,}9282\ \cdot 10^{-3} g}{46{,}01\ \frac{g}{mol}} = \mathbf{4{,}31 \cdot 10^{-5} mol}$$

$$\frac{host}{guest} = \frac{n\ (host)}{n\ (guest)} = \frac{1{,}55 \cdot 10^{-5} \mathbf{mol}}{4{,}31\ \cdot 10^{-5} \mathbf{mol}} = \mathbf{1{:}2{,}78 \approx 1{:}3}$$

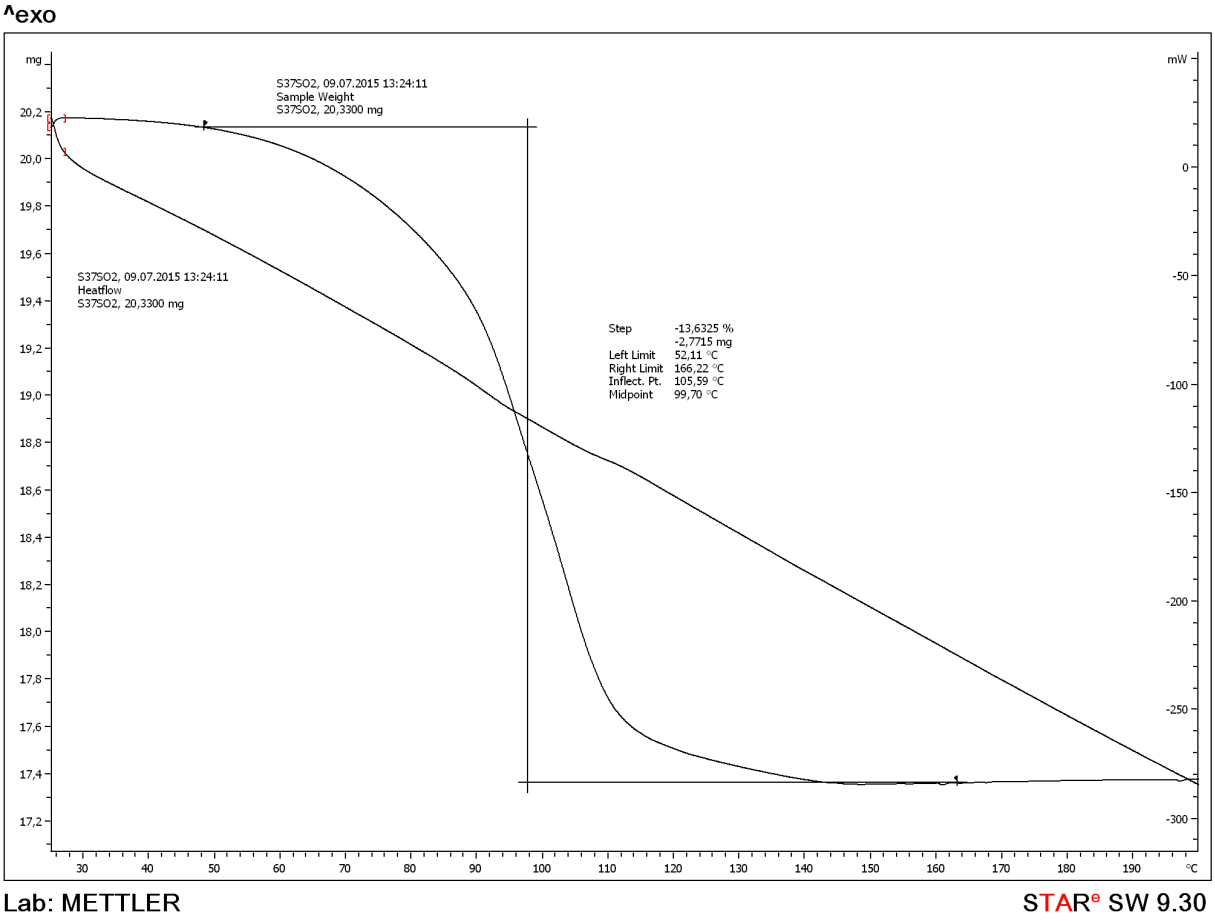
4.8. Karakterizacija *p-D1* s adsorbiranim SO_2

Uspoređujući sliku 33 sa slikom 24, vidljivo je da nema velike razlike u FT-IR spektru makrocikla *p-D1* nakon adsorpcije sumporovog dioksida.



Slika 33. *IR spektar makrocikličke Schiffove baze p-D1 s adsorbiranim SO_2*

Za *p-D1* s adsorbiranim SO_2 moguće je vidjeti da u temperaturnom intervalu između 44,34 °C – 156,64 °C dolazi do termičkog raspada makrocikličkog spoja pri kojem se pretpostavlja da adsorbirani plin izlazi.



Slika 34. *Rezultati TGA analize p-D1 s adsorbiranim SO_2*

$$(host) = \frac{m(makrocikl\ nakon\ TGA\ analize)}{M(sintetizirano\ gmakrocikla)} = \frac{17{,}5585\ \cdot 10^{-3} g}{768{,}92\,\frac{g}{mol}} = \mathbf{2{,}28 \cdot 10^{-5} mol}$$

$$n(guest) = \frac{m(prije\ TGA\ analize) - m(nakon\ TGA\ analize)}{M(molekule\ "gosta")}$$

$$= \frac{20{,}330\ \cdot 10^{-3} g\ - 17{,}5585\ \cdot 10^{-3} g}{64{,}08\,\frac{g}{mol}} = 4{,}33 \cdot \mathbf{10^{-5} mol}$$

$$\frac{host}{guest} = \frac{n\ (host)}{n\ (guest)} = \frac{2{,}28 \cdot 10^{-5}\mathbf{mol}}{4{,}33\ \cdot 10^{-5}\mathbf{mol}} = \mathbf{1{:}1{,}89 \approx 1{:}2}$$

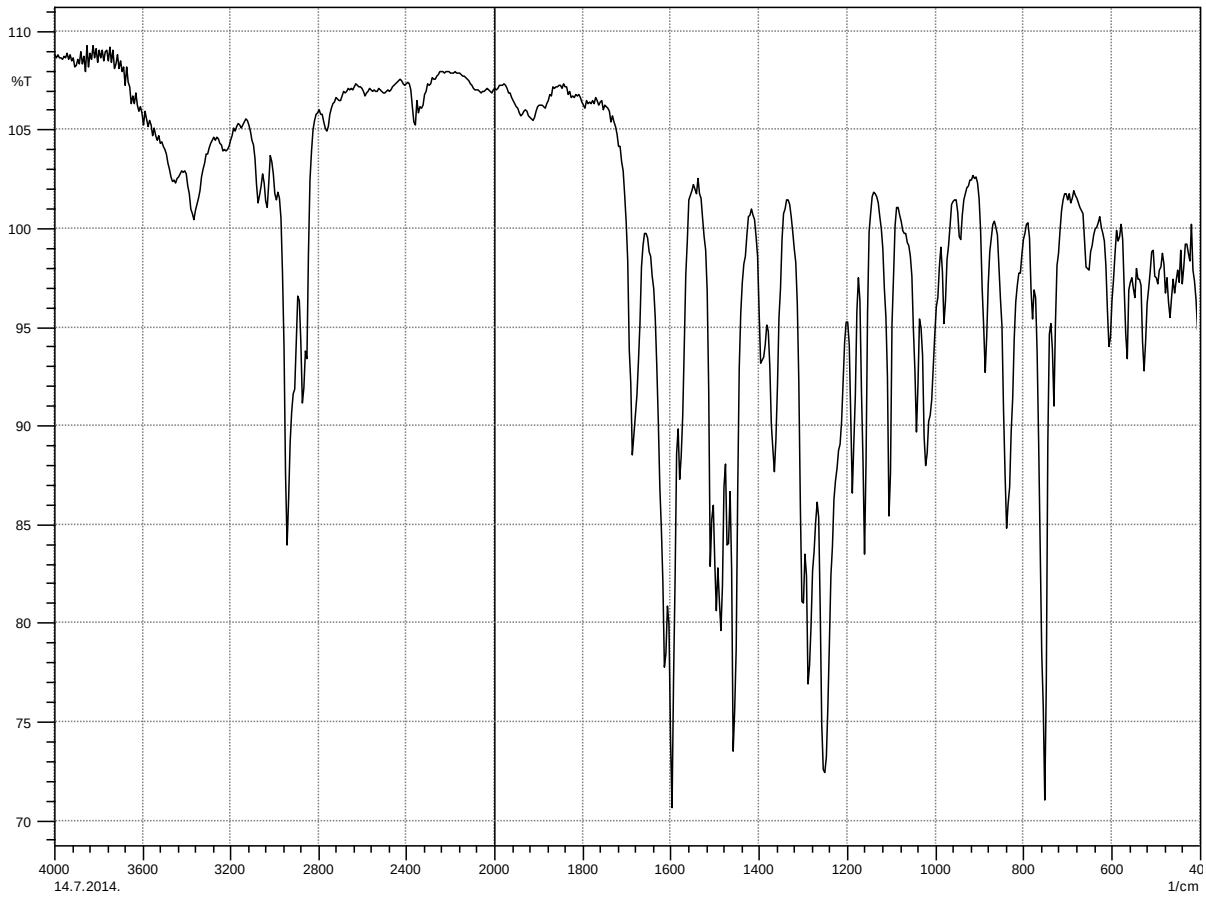
4.9. Rasprava

Iz host/guest omjera može se zaključiti kako se u sintetizirani makrocikl *p-D1* najviše ugradilo molekula plinovitog NO_2, potom plinovitog CO_2. Iz tablice 4 može se vidjeti da su to plinovi s najmanjim kinetičkim radijusom (3,30 i 3,41 Å). Može se pretpostaviti da je NO_2 jače vezan za makrociklički spoj što se očituje po pomaku C=N vibracije u FT-IR spektru. Host/guest omjer inkludiranih Br_2 i SO_2 spojeva je približno 1:2. Iz tablice 4 je vidljivo da su i kinetički radijusi tih plinova nešto veći od kinetičkih radijusa NO_2 i CO_2. Značajno odstupanje je uočeno kod spoja s ugrađenim I_2 koji ima host/guest omjer 1,5:1. Može se pretpostaviti da molekule I_2 teško difundiraju u kristale spoja *p-D1*. Prema srednjoj vrijednosti temperature ($T_{srednja}$) pri kojoj dolazi do desorpcije plina može se zaključiti da su Br_2 i I_2 najjače vezani za makrociklički spoj *p-D1*. Ovo opažanje je povezano s tlakom para pojedinog plina koji ima najmanje vrijednosti za jod i brom od svih ispitivanih plinova.

Tablica 4. *Vrijednosti termalne stabilnosti plinova u p-D1 i njihovi kinetički radijusi*

p-D1 + plin	**$T_{poč}$/°C**	**T_{sred}/°C**	**T_{kon}/°C**	**Kinetički radijus molekula / Å**	**Host-Guest omjer (zaokružene vrijednosti)**	**Host-Guest omjer (stvarne vrijednosti)**
p-D1+ CO_2	57,10	104,31	154,45	3,30	1:2,5	1:2,59
p-D1+ SO_2	44,34	99,58	156,64	3,61	1:2	1:1,89
p-D1+ NO_2	55,93	100,79	164,12	3,41	1:3	1:2,78
p-D1 + Br_2	76,09	153,34	198,31	3,52	1:2	1:2,24
p-D1 + I_2	117,98	151,21	187,77	3,43	1,5:1	1,47:1

Iz FT-IR spektara za *p*-D1 s I_2, CO_2 i SO_2 vidljivo je da nema značajnijih razlika u odnosu na spektar *p-D1* koji je prekristaliziran iz diklormetan/n-heksan sustava. Prisustvo broma ne može se odrediti FT-IR spektroskopijom zbog nepolarnog karaktera molekule broma. To dovodi do zaključka da je organska mreža ove makrocikličke Schiff-ove baze izrazito postojana i stabilna.



Slika 35. *FT-IR spektar p-D2*

Spoj *p-D2* je podvrgnut ispitivanju adsorpcije raznih plinova no prema dobivenim rezultatima nije potvrđeno nastajanje host/guest kompleksa. Prema rezultatima FT-IR spektroskopije može se pretpostaviti da je spoj vrlo sličan spoju *p-D1* te da je u reakciji diamina i dialdehida došlo do 2+2 ciklokondenzacije. Pretpostavka je da kod ovog spoja dolazi do kompaktnijeg slaganja molekula u kristalu te zbog toga ne nastaju šupljikave (porozne) strukture.

5. Metodička obrada nastavne jedinice „Onečišćenje i zaštita zraka“

5.1. Uvod

Cilj metodičkog dijela diplomskog rada je definirati povezanost kemije i okoliša, stoga je ovaj metodički dio orijentiran na nastavnu cjelinu „Kemija i okoliš“. Ova nastavna cjelina bit će prikazana u obliku mini projekta, na srednjoškolskoj razini.

Mini projekt je najbolja metoda učenja jer postoji nekoliko bitnih razloga. Najprije, za njegovo osmišljavanje i provedbu sudjeluje nekoliko predmetnih nastavnika, te je bitno povezivanje nekoliko predmeta, kao što u ovom mini projektu koreliraju fizika, matematika, kemija, biologija i geografija. Mini projekt povezuje odvojene predmete i pokazuje učenicima kako se isto gradivo može promatrati s različitih gledišta, a da se dobiju isti rezultati. Nakon toga slijedi najbitniji faktor mini projekta, a to je da učenici, naravno pod vodstvom nastavnika, samostalno proučavaju zadani sadržaj, pokušavaju rješavati zadatke vlastitim navođenjem i logičkim zaključcima, a da pri tom sami istražuju literaturu. U ovome dijelu učenici postaju aktivni subjekt događanja, a ne pasivni promatrači i slušači kao u redovitoj frontalnoj nastavi. To je bitna prednost mini projekta u odnosu na ostale nastavne metode jer osigurava učenicima stjecanje samopouzdanja, samostalnosti i vještine baratanja određenim pojmovima i tehnikama karakterističnim za samostalni istraživački rad.

Bit mini – projekta nastavne jedinice „Onečišćenje i zaštita zraka“ je definirati SO_2, CO_2, NO_2 i na koji način dospijevaju u zrak, te predložiti eksperimentalne načine njihova dokazivanja. Također predloženi su pokusi dobivanja i kvalitativnog dokazivanja CO_2 i NO_2 u zraku, te dokazivanja djelovanja SO_2 na živi svijet nastankom kiselih kiša. Cilj pokusa koji su predloženi u ovom radu, je uspostaviti korelaciju između već stečenih znanja, ne samo iz kemije, već i matematike, fizike, biologije i geografije.

Opisane vježbe su namijenjene učenicima 3. razreda gimnazije ili učenicima kemijskih stručnih škola uz asistenciju nastavnika. Za izvođenje ovih vježbi potreban je laboratorij za nastavu kemije ili dobro opremljena učionica.

.

5.2. Priprema za nastavni sat

Škola:	Tehnička škola i prirodoslovna gimnazija Ruđera Boškovića, Osijek		
Nastavnik:	Milenko Korica		
Strukovna kvalifikacija/zanimanje:	Prirodoslovna gimnazija		
Razredni odjel:	3		
Nastavni predmet:	Anorganska kemija	**Broj sata:**	60. i 61.
		Datum:	
Skup ishoda učenja:	**Onečišćenje i zaštita zraka** - Definirati plinove koji onečišćuju zrak - Utvrditi izvore zagađenja - Pronaći načine redukcije zagađenja		
Cilj predmeta	Upoznati biološki značaj, rasprostranjenost, fizikalna i kemijska svojstva plinova koji zagađuju zrak. Povezati kemiju i okoliš s industrijom, tehničkim i tehnološkim dostignućima, svakodnevnim životom. Razvijati znanja potrebna za razvijanje svijesti o okolišu i okolini, te potaknuti na pronalaženje načina zaštite zraka		

Nastavna cjelina-tema:	Kemija i okoliš
Nastavna jedinica:	Onečišćenje i zaštita zraka
Cilj nastavnog sata: (svrha obrade nastavne jedinice)	Savladati osnovne pojmove vezane onečišćenje i zaštitu zraka, te pomoću demonstracijskih pokusa pokazati dobivanje, detekciju i utjecaj određenih plinova iz zraka na okoliš
Tip nastavnog sata:	Obrada novih sadržaja, Objasniti značaj zaštite okoliša. Navesti, opisati i objasniti rasprostranjenost štetnih plinova u okolišu, prvenstveno ugljikovog, sumporovog i dušikovog dioksida.
Ključni pojmovi/temeljni koncepti: (ideje koje učenici trebaju usvojiti na razini razumijevanja i /ili primjene)	- Okoliš - Zaštita zraka - Emisija plinova - Onečišćenje
Kontekst poučavanja koncepta: (sadržajni okvir učenja)	Dijalog s učenicima o dosadašnjim naučenim sadržajima vezanima za okoliš i povezanost kemije s okolišem, te eksperimentalnim radom pokazati prisutnost CO_2, SO_2 i NO_2 u zraku i njihovo djelovanje na okoliš.

br. IU	**Ishodi učenja nastavne jedinice:** (ishodi učenja trebaju obuhvatiti kognitivnu, psihomotoričku i afektivnu domenu učenja)	**Zadatak/primjer pitanja za provjeru:** (pitanja trebaju polaziti od razine propisane kurikulumom (minimum), ali treba planirati i pitanja više zahtjevnosti)
Iskazati koji su plinovi onečišćivači.		
1.	Upoznati učenike s osnovnim pojmovima.	Definirajte što je to okoliš i navedite neke plinove koji u velikim koncentracijama zagađuju zrak.
2.	Ponoviti učenicima mjere opreza pri radu sa otrovnim plinovima te pružanje prve pomoći u slučaju nezgoda.	Navedite mjere opreza kojih se morate pridržavati pri radu sa otrovnim plinovima, te objasnite na koji način ćete pomoći unesrećenom ako je udisao otrovne pare?
3.	Prikazati učenicima na eksperimentalnim primjerima dobivanje, detekciju i djelovanje ugljikovog, sumporovog i dušikovog dioksida.	Navedite na koji smo način dokazali neke plinove te kakvi su njihovi utjecaji na okoliš?
4.	Zaključiti kako nastaju kisele kiše.	Objasnite što se događa otapanjem sumporovog dioksida u vodi?
5.	Objasniti što je to efekt staklenika.	Koji je plin stakleнički i zašto?
6.	Obrazložiti učenicima načine na koji neki plinovi dospijevaju u zrak.	Objasnite kako se povećava koncentracija nekih plinova u zraku?

ARTIKULACIJA NASTAVNOG SATA

(kratki tablični prikaz strukture nastavnog sata s iskazanim dominantnim aktivnostima i sociološkim oblicima rada te predviđenim trajanjem za svaki strukturni element sata. Uz svaku aktivnost obvezno navesti br. IU koji se njome ostvaruje).

Strukturni elementi nastavnog sata:	**Dominantna aktivnost:**	**br. IU**	**Sociološki oblici rada:**	**Trajanje:** (min)
UVODNI DIO	Pripremiti radno mjesto i uspostaviti kontakt s učenicima. Provjeriti nazočnost učenika na satu. Provesti učenike kroz nastavnu temu, objasniti smisao nastavne teme i cilj Ponoviti i analizirati učenička ranija iskustva s nastavnom temom. Ponoviti i objasniti učenicima mjere opreza pri radu u laboratoriju s otrovnim plinovima te ih provesti kroz pružanje prve pomoći u slučaju nezgoda	**1.**	frontalno	**3** **2** **5** **5** **5**
GLAVNI DIO	Objasniti pojmove onečišćenje, okoliš, emisija plinova. Prikazati učenicima laboratorijsko dobivanje dušikovog i sumporovog dioksida, dokazivanje ugljikovog dioksida u zraku, te utjecaj sumporovog dioksida na nastanak kiselih kiša. Skicirati aparaturu koja se koristi u pokusima i prikazati jednadžbama kemijske reakcije koje se odvijaju u pokusima.	**2.** **3.** **4.**	frontalno, individualno, razgovor, eksperimentalni rad, grupni rad demonstracijski pokusi	**10** **40**

ZAVRŠNI DIO	Analizirati izvedene pokuse. Primijeniti naučene sadržaje u rješavanju zadataka. (rješavanje zadataka u radnom listiću)	**5.** **6.**	rad u paru, individualno, frontalno, grupni rad	**10** **10**

Materijalna priprema:

(Popis nastavnog materijala, izvora znanja, sredstva i pomagala, odnosno svega što je potrebno pripremiti za uspješno odvijanje nastave prema postavljenom cilju i zamišljenom planu.)

Nastavni materijal i izvori znanja:

1. Lj. Kovačević, Z. Popović:Kemija 3, *udžbenik kemije za treći razred gimnazije*, Alfa, Zagreb, 2009.
2. M. Sikirica, B. Korpar – Čolig, *Praktikum iz opće kemije,* Školska knjiga, Zagreb, 2001.

Nastavna sredstva i pomagala:

LCD projektor, računalo, PPT prezentacija
Ploča, kreda, demonstracijski pribor

Literatura za učenike:

Prema Katalogu obveznih udžbenika i pripadajućih dopunskih nastavnih sredstava Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta.

Plan učeničkog zapisa:

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

Plan ploče:

Onečišćenje i zaštita zraka

Jednadžbe kemijskih reakcija:

Pokus 1. Dobivanje i dokazivanje NO_2 u zraku

$3Cu(s) + 8HNO_3(razr.) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2(aq) + 2NO(g) + 4H_2O(l)$

$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

Pokus 2. Dokazivanje CO_2 u zraku

$Ca(OH)_2(aq) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$

Pokus 3. Djelovanje SO_2 na živi svijet nastankom kiselih kiša

$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$

$SO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_3(aq)$

Prilagodba za učenike s posebnim potrebama:

(Navesti način prilagodbe učenja mogućnostima i potrebama učenika.)

Učenici će moći koristiti različite metode i načine učenja; vizualna metoda, slušanje. Prilagoditi će se količina, vrijeme i razina očekivanih postignuća učenicima s posebnim potrebama.

Prilozi: (Radni listovi, ispis PP prezentacije i ostali materijali koji će se koristiti u nastavi.)
Radni listovi: radni listić sa zadatcima i prostorom za skiciranje aparature.

Osvrt na održani nastavni sat:

5.2.1. Uputa za nastavnika

Mini projekt za srednju školu predviđen je za učenike trećih razreda gimnazija, odnosno učenike trećih i četvrtih razreda kemijske srednje škole. Predviđeno trajanje mini projekta jest 90 minuta, odnosno 2 školska sata s rasporedom od jednog dvosata. Mini projekt za srednju školu predviđa obradu novoga gradiva i upoznavanje učenika sa stručnom terminologijom, no ne predetaljno, budući da učenici srednjoškolske razine imaju potrebna znanja koja im omogućuju praćenje takvog oblika nastave. Kroz mini projekt učenici će ponoviti i proširiti znanja stečena na satima kemije, biologije, geografije, fizike, i matematike. Mini projekt obuhvaća 4 komponenta: 1 predavanje i 3 eksperimentalna pokusa. Mini projekt za srednju školu previđen je za grupe učenika, od 4 do 5, ovisno o veličini razreda. Tijekom predavanja učenici će ponovit ranije stečena znanja vezana uz termine onečišćenje okoliša, emisija plinova te mjere zaštite na radu u laboratorijima pri radu s otrovnim plinovima i pružanju prve pomoći unesrećenim osobama. Na taj način ponovit će gradivo kemije i biologije te primjenu pružanja prve pomoći i pravilnog rada u laboratorijima. Kroz tri pokusa učenici će osim ponavljanja gradiva uvježbati samoopažanje i izražavanje, odnosno razviti vlastito kritičko mišljenje. Osim predavanja, učenici trebaju pregledati internetske stranice kao izvor literature kako bi olakšali i sebi i nastavniku rad i realizaciju mini projekta. Nastavnik na predavanjima treba usmjeriti pozornost na učenike i njihovo snalaženje u mnogobrojnim izvorima literature.

Predavanja svakako ne trebaju biti isključivo frontalni rad nastavnika, već nastavnik treba biti samo vodič kroz upoznavanje nastavne jedinice i nastavne teme, odnosno pomagač ako nešto vezano za tu tematiku učenicima zaista nije jasno.

Vodena para (H_2O), ugljikov dioksid (CO_2), metan (CH_4) i dušikov oksid (N_2O), su stakleнički plinovi nastali prirodnim aktivnostima i oni, izmiješani u cjelokupnom sloju atmosfere, čine zračni toplinski omotač oko Zemlje. Taj omotač sprečava gubitak toplinske energije u svemir i pridonosi da je klima na Zemlji povoljna za život. Bez omotača od stakleničkih plinova, površina Zemlje bi bila 30 °C stupnjeva hladnija nego što je danas, nepovoljna za živa bića, hladna i beživotna poput površine Marsa. Zatopljenje klime popularno se naziva staklenički učinak, a taj učinak je proces u kojem se ne uspijeva održati ravnoteža između energije koja dolazi sa Sunca na Zemlju i topline koja se zrači sa Zemlje u svemir. Toplina se odbija natrag na Zemlju prilikom zračenja zbog povećane koncentracije nekih plinova koji zagađuju atmosferu što za posljedicu ima povećanje temperature. Staklenički učinak je dobio naziv po tome što se sličan proces odvija i u staklenicima. Promjena klime u zadnjih 140 godina uzrokovana je porastom koncentracija troposferskog ozona (O), metana (CH_4), klor-fluor-ugljika (CFC), ugljikovog dioksida i vrlo sitnih čestica čađe.

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

Dušik je glavni sastojak atmosfere, odnosno sastojak kojeg ima u najvećoj količini: 78% atmosfere čini dušik. Međutim, biološka upotreba atmosferskog dušika je ograničena, što dovodi do nestašice biološki upotrebljivog dušika u mnogim ekosustavima. Zato se atmosferski dušik prevodi u oblike koje živi organizmi mogu koristiti. Emisije dušikovog dioksida (NO_2) uzrokovane ljudskim djelatnostima najvećim dijelom nastaju izgaranjem goriva pri visokim temperaturama (motorna vozila, velika industrijska postrojenja, toplane i spalionice otpada). Porast koncentracije NO_2 u zraku jedan je od najboljih pokazatelja onečišćenja zraka prometom. NO nastaje izgaranjem fosilnih goriva koji sadrže dušikove spojeve, a NO na zraku oksidira u NO_2 koji je izrazito otrovan plin crveno-smeđe boje.

$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

Sumporov(IV) oksid je glavni produkt izgaranja sumpora i organskih spojeva koji sadrže sumpor zbog čega je česti produkt koji nastaje u dimnjacima industrijskih postrojenja. No i ključan je zagađivač zraka jer zajedno s dušikovim oksidima u zraku pod utjecajem vlage stvara smog.

Sumporov(IV) oksid otopljen u vodi djeluje kiselo što utječe na stvaranje kiselih kiša koji pogubno djeluju na vegetaciju, vodene sustave, ljude, životinje, građevne materijale. Kisele kiše se pojavljuju kada polutanti odlaze u oblake te se vraćaju na zemlju u obliku kontaminiranih oborina. Kao što i ime sugerira, oborine postaju kisele zbog otapanja različitih onečišćivača koji u vodi formiraju kiseline. Polutanti mogu dolaziti iz pokretnih izvora, kao što su automobili, ili iz stacionarnih izvora kao što su tvornice

5.2.2. Izvođenje pokusa

5.2.2.1. POKUS 1: Dobivanje i dokazivanje NO_2 u zraku

Pribor:

- stalak , stezaljke i mufe
- erlenmeyerova tikvica
- gumeni čep s 2 otvora
- lijevak za dokapavanje
- 2 koljenasto savijene cijevi
- pneumatska kada
- epruveta
- gumeni čep za epruvetu

Kemikalije:

- razrijeđena HNO_3
- strugotine bakra
- vodovodna voda

Postupak:

Pneumatska kada se napuni vodovodnom vodom. U Erlenmeyerovu se tikvicu stave strugotine bakra i ona se začepi gumenim čepom. U jedan otvor gumenog čepa se stavi lijevak za dokapavanje pričvršćen na stalak, a u drugi jedna koljenasto savijena cijev spojena na drugu. Druga koljenasto savijena cijev se uroni u pneumatsku kadu, tako da njezin otvor nema doticaj sa zrakom. U lijevak za dokapavanje se uspe razrijeđena HNO_3 i pusti da kapa na strugotine bakra. Kada se počnu stvarati mjehurići u pneumatskoj kadi, postavi se epruveta na otvor druge koljenasto savijene cijevi i skuplja se plin koji se zatvori u epruvetu. U digestoru se epruveta otvori i promatraju se promjene u boji plina.

1. Skiciraj aparaturu.

2. Opažanja tijekom pokusa.

_____

_____

_____

_____

3. Napiši jednadžbe reakcije.

4. Zaključak.

_____

_____

_____

_____

5.2.2.2. POKUS 1: Dobivanje i dokazivanje NO_2 u zraku –rješenja

Pribor:

- stalak , stezaljke i mufe
- erlenmeyerova tikvica
- gumeni čep s 2 otvora
- lijevak za dokapavanje
- 2 koljenasto savijene cijevi
- pneumatska kada
- epruveta
- gumeni čep za epruvetu

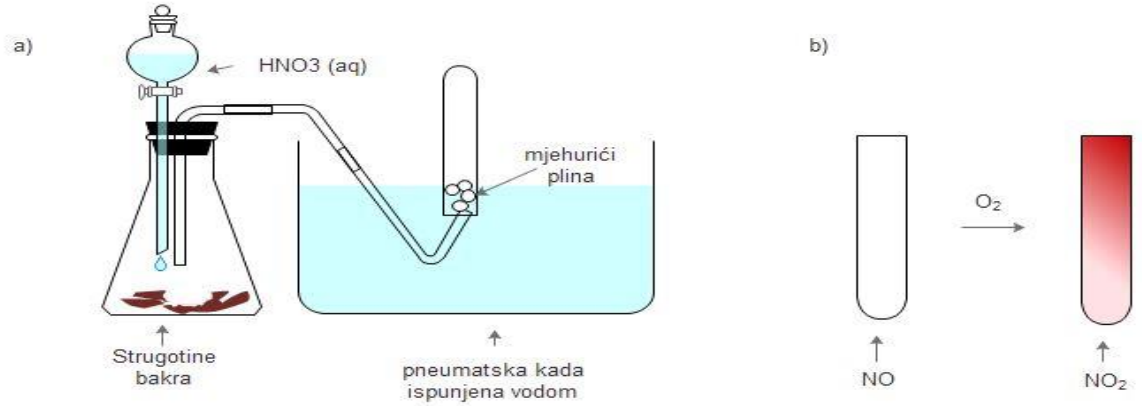
Kemikalije:

- razrijeđena HNO_3
- strugotine bakra
- vodovodna voda

Postupak:

Pneumatska kada se ispuni vodovodnom vodom. U Erlenmeyerovu se tikvicu stave strugotine bakra i ona se začepi gumenim čepom. U jedan otvor gumenog čepa se stavi lijevak za dokapavanje pričvršćen na stalak, a u drugi jedna koljenasto savijena cijev spojena na drugu. Druga koljenasto savijena cijev se uroni u pneumatsku kadu, tako da njezin otvor nema doticaj sa zrakom. U lijevak za dokapavanje se uspe razrijeđena HNO_3 i pusti da kapa na strugotine bakra. Kada se počnu stvarati mjehurići u pneumatskoj kadi, postavi se epruveta na otvor druge koljenasto savijene cijevi i skuplja se plin koji se zatvori u epruvetu. U digestoru se epruveta otvori i promatraju se promjene u boji plina.

1. Skiciraj aparaturu.



2. Opažanja tijekom pokusa.

Dokapavanjem razrijeđene dušične kiseline na strugotine bakra dolazi polagano do stvaranja mjehurića u pneumatskoj kadi koje odmah skupljamo u Erlenmeyerovu tikvicu. Tikvicu sa skupljenim plinom zatim ostavimo u digestoru ili kraj prozora. Vidljiva je promjena boje plina iz bezbojne u crvenkastosmeđu.

3. Napiši jednadžbe reakcije.

$3Cu(s) + 8HNO_3(aq) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2(aq) + 2NO(g) + 4H_2O(l)$

$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

4. Zaključak.

Reakcijom razrijeđene dušične kiseline i bakra dolazi do redukcije kiseline. Ovom reakcijom nastaje dušikov(II) oksid, NO, koji se skuplja iznad vode u kojoj je slabo topljiv. Stajanjem dušikova(II) oksida na zraku on se odmah oksidira pri čemu nastaje ugljikov(IV) oksid, otrovni plin crvenkasto-smeđe boje.

5.2.2.3. POKUS 2: Dobivanje i dokazivanje svojstava i prisutnosti CO_2 u zraku

a) Dobivanje i dokazivanje svojstava CO_2

Pribor:

- 4 epruvete, drvena treščica
- menzura od 10 mL
- laboratorijska čaša
- špatula
- stakleni štapić

Kemikalije:

- $Ca(OH)_2$
- destilirana voda
- $NaHCO_3(s)$
- $H_2SO_4(aq)$, $CH_3COOH(aq)$, $HCl(aq)$, $C_6H_8O_7(aq)$

Postupak:

Stavite u četiri epruvete po jednu špatulu natrij-hidrogenkarbonata i redom dolijte po 10 mL navedenih kiselina. Ispitajte svojstva dobivenog plina upaljenom treščicom. Sve reakcije obrazložite pripadnim jednadžbama.

1. Skiciraj aparaturu.

2. Opažanja tijekom pokusa.

_____

_____

_____

_____

3. Napiši jednadžbe reakcije.

4. Zaključak.

_____

_____

_____

_____

b) Dokazivanje prisutnosti CO_2 u zraku:

Ulijte u čašu 20 mL bistre vapnene vode a zatim pušite kroz slamčicu zrak iz pluća u čašu s bistrom vapnenom vodom. Promotrite i objasnite nastale promjene. Nakon toga postupak ponovite sa zrakom iz prostorije u kojoj se nalazite, tako da zrak usišete u injekcijsku špricu.

1. Skiciraj aparaturu.

2. Opažanja tijekom pokusa.

_____

_____

3. Napiši jednadžbe reakcije.

4. Zaključak.

_____

_____

5.2.2.4. POKUS 2: Dobivanje i dokazivanje svojstva i prisutnosti CO_2 u zraku - rješenja

a) Dobivanje i dokazivanje svojstava CO_2 – rješenja:

Pribor:

- 4 epruvete, drvena treščica
- menzura od 10 mL
- laboratorijska čaša
- špatula
- stakleni štapić

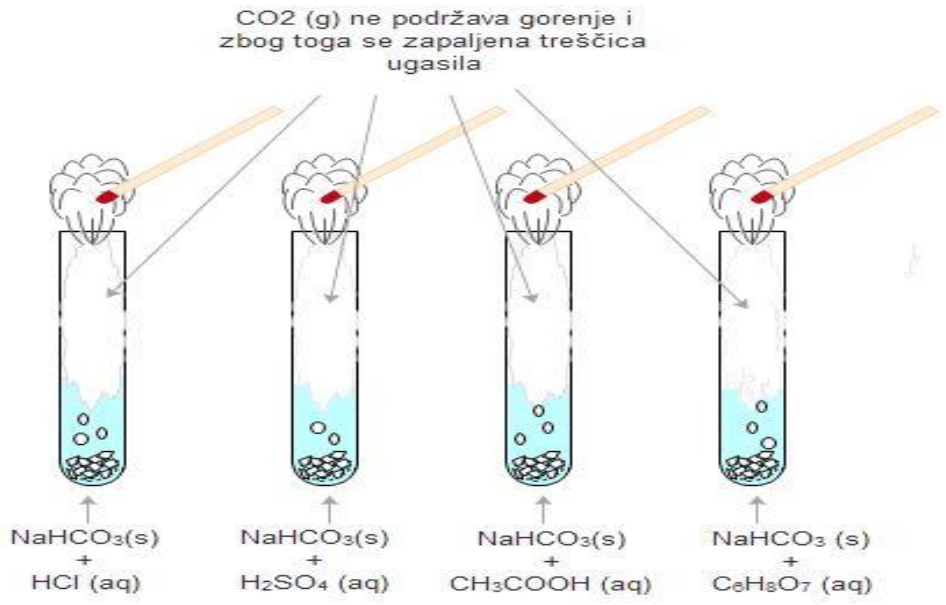
Kemikalije:

- $Ca(OH)_2$
- destilirana voda
- $NaHCO_3$ (s)
- H_2SO_4(aq), CH_3COOH(aq), HCl(aq), $C_6H_8O_7$(aq)

Postupak:

Stavite u četiri epruvete po jednu špatulu natrij-hidrogenkarbonata i redom dolijte po 10 mL navedenih kiselina. Ispitajte svojstva dobivenog plina upaljenom treščicom. Sve reakcije obrazložite pripadnim jednadžbama.

1. Skiciraj aparaturu.



2. Opažanja tijekom pokusa.

Dodatkom navedenih kiselina na natrijev-hidrogenkarbonat dolazi do razvijanja plina CO_2. Kada smo upaljenu treščicu približili epruvetama s razvijenim plinom, treščica se ugasila. U sva četiri slučaja treščica se ugasila.

3. Napiši jednadžbe reakcije.

1) $HCl(aq) + NaHCO_3(s) \rightarrow NaCl(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$

2) $H_2SO_4(aq) + NaHCO_3(s) \rightarrow NaHSO_4(aq) + H2O(l) + CO_2(g)$

3) $CH_3COOH(aq) + NaHCO_3(s) \rightarrow CH_3COONa(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$

4) $C_6H_8O_7(aq) + 3NaHCO_3(s) \rightarrow Na_3C_6H_5O_7(aq) + 3CO_2(g) + H_2O(l)$

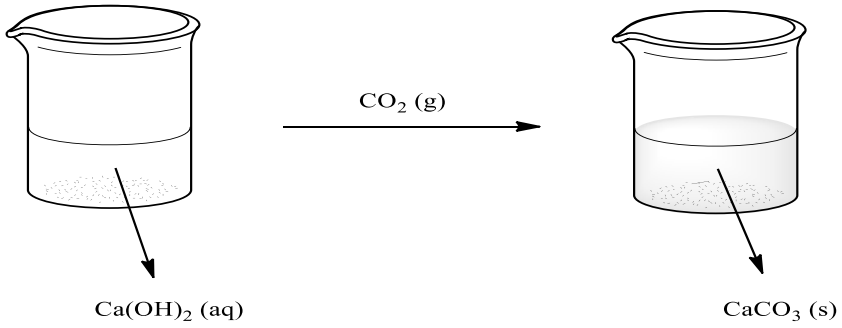
4. Zaključak.

Izvedenim pokusima dobiven je plin reakcijom različitih razrijeđenih kiselina i $NaHCO_3(s)$, te je dokazano svojstvo plina da ne podržava gorenje.

b) Dokazivanje prisutnosti CO_2 u zraku – rješenja:

Ulijte u čašu 20 mL bistre vapnene vode a zatim pušite kroz slamčicu zrak iz pluća u čašu s bistrom vapnenom vodom. Promotrite i objasnite nastale promjene. Nakon toga postupak ponovite s zrakom iz prostorije u kojoj se nalazite, tako da zrak usišete u injekcijsku špricu.

1. Skiciraj aparaturu.



2. Opažanja tijekom pokusa.

Upuhivanjem zraka kroz slamčicu vapnena voda se zamutila. Vapnena voda se zamuti i injektiranjem zraka iz injekcijske šprice.

3. Napiši jednadžbe reakcije.

$Ca(OH)_2(aq) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$

4. Zaključak.

Ovim pokusom dokazali smo prisutnost plina CO_2 u zraku i u ljudskom organizmu, tj da prilikom izdisaja iz pluća ispuštamo CO_2. Također dokazali smo reagens za CO_2, a to je vapnena voda koja se zamuti nakon reakcije sa CO_2.

5.2.2.5. POKUS 3: Djelovanje SO_2 na živi svijet nastankom kiselih kiša

Pribor:

- metalna pinceta
- laboratorijska čaša
- šibice

Kemikalije:

- trake sumpora
- destilirana voda
- lakmus papir
- list neke biljke

Postupak:

U laboratorijsku čašu se ulije destilirana voda do pola. Trake sumpora uhvate se metalnom pincetom te se potom zapale i drže malo iznad razine vode u laboratorijskoj čaši. Potom se lakmus papirom ispita nastala otopina. Nakon zapisanih opažanja, u otopinu se stavi list s neke stabljike i prate se promjene.

1. Skiciraj aparaturu.

2. Opažanja tijekom pokusa.

_____

_____

3. Napiši jednadžbu reakcije.

4. Zaključak.

_____

_____

5.2.2.6. POKUS 3: Djelovanje SO_2 na živi svijet nastankom kiselih kiša – rješenja

Pribor:

- metalna pinceta
- laboratorijska čaša
- šibice

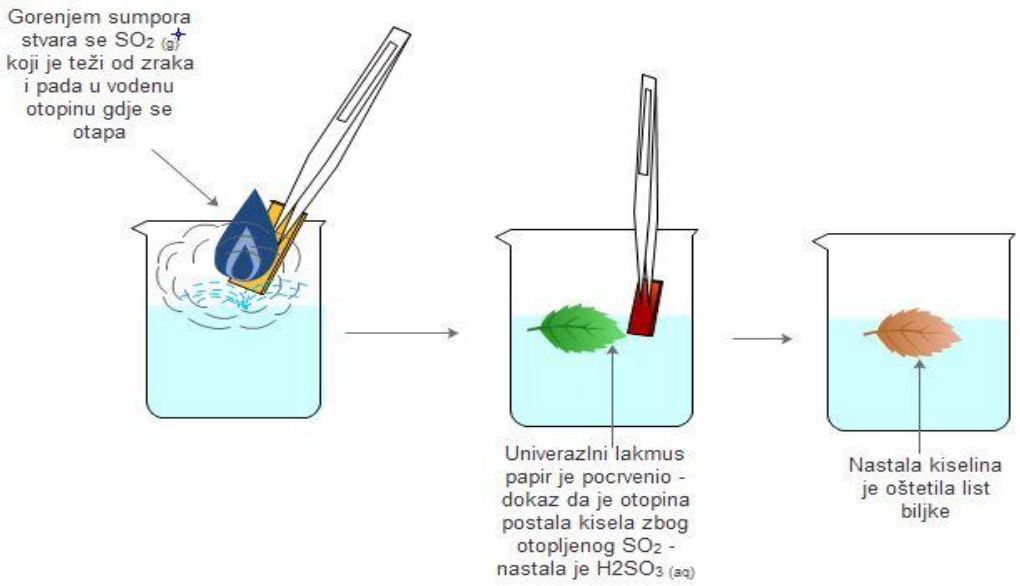
Kemikalije:

- trake sumpora
- destilirana voda
- lakmus papir
- list neke biljke

Postupak:

U laboratorijsku čašu se ulije destilirana voda do pola. Trake sumpora uhvate se metalnom pincetom te se potom zapale i drže malo iznad razine vode u laboratorijskoj čaši. Potom se lakmus papirom ispita nastala otopina. Nakon zapisanih opažanja, u otopinu se stavi list s neke stabljike i prate se promjene.

1. Skiciraj aparaturu.



2. Opažanja tijekom pokusa.

U čaši iznad vode smo pomoću hvataljke držali satno staklo na kojem se nalazio sumpor u prahu kojeg smo zapalili. Gorenjem sumpora razvija se bezbojni plin, nadražujućeg i prodornog, slatkastog mirisa. Nakon što je sav sumpor izgorio, ostavili smo satno staklo i čašu u kojoj je bila vodena otopina. Zatim smo u vodenu otopinu dodali list biljke i pratili daljnja zapažanja. List biljke nakon nekog vremena je bio „izgrižen". Pomoću univerzalnog lakmus papira dokazali smo da je vodena otopina blago kisela, jer je lakmus papir pocrvenio.

3. Napiši jednadžbu reakcije.

$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$

$SO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_3(aq)$

4. Zaključak.

Gorenjem sumpora razvija se plin, SO_2 koji je bezbojan plin, prodornog i nadražujućeg mirisa. Sumporov(IV) oksid je teži od zraka, pa je nakon gorenja polako se „spustio" u vodenu otopinu u kojoj se otapa. Otapanjem SO_2 u vodi stvara se slaba sumporasta kiselina, $H_2SO_3(aq)$ koja je dokazana pomoću promjene boje univerzalnog lakmus papira iz žute u crvenu. Također smo ovim pokusom simulirali i dokazali štetno djelovanje kiselih kiša, na vegetaciju i okoliš, koje nastaju zbog povećane koncentracije SO_2 i drugih polutanata u atmosferi.

5.2.3. Primjer radnog listića

RADNI LIST – KEMIJA I OKOLIŠ

Onečišćenje i zaštita zraka

3. razred gimnazije

Nastavnik: Milenko Korica Nadnevak:16.12.2015.

1) Zaokruži točnu ili netočnu tvrdnju:
   a) SO_2 je plin lakši od zraka T / N
   b) CO_2 je otrovan plin, oštrog i prodornog mirisa T / N
   c) Vapnena voda je jedan od reagensa za dokaz prisutnosti CO_2 T / N
   d) Otapanjem sumporova(IV) oksida u vodi nastaje H_2SO_4 T / N
   e) NO_2 je plin crvenkasto-smeđe boje T / N
   f) Plin NO_2 se skuplja iznad vode T / N

2) Zaokružite **TOČAN** odgovor: (**može biti jedan ili više točnih odgovora**):

1. Koji plin je topljiv u vodi?:

a) NO_2
b) NO
c) SO_2

2. Skupini „stakleničkih plinova“ pripadaju:

a) CO_2
b) O_2
c) O_3
d) N_2
e) $H_2O(g)$

3. Kisele kiše uzrokovane su povećanjem koncentracija plinova:

a) CO_2
b) Br_2
c) NO_x (NO i NO_2)
d) SO_2

3.) Prikaži građu molekule plina SO_2 i CO_2 Lewisovom strukturnom formulom i odredite im oblik.

4.) Napišite produkte sljedećih kemijskih reakcija i izjednačite jednadžbu kemijske reakcije:

$CaCO_3(s) + HCl(konc.) \rightarrow$

$NaHCO_3(s) + C_6H_5O_7(aq) \rightarrow$

$S(s) + O_2(g) \rightarrow$

$Na_2S_2O_5(s) + HCl(konc.) \rightarrow$

5.) Izračunaj koliki bi volumen plina nastao reakcijom vapnenca s otopinom klorovodične kiseline pri n.o. utroškom kiseline u kojoj je maseni udio 10%, ako je volumen kiseline u aparatu 1 L, a gustoća otopine 1, 0474 g/mL uz pretpostavku da se utroši sva kiselina?

5.2.4. Rješenja radnog listića

RADNI LIST – KEMIJA I OKOLIŠ

Onečišćenje i zaštita zraka

3. razred gimnazije

Nastavnik: Milenko Korica Nadnevak:16.12.2015.

1) Zaokruži točnu ili netočnu tvrdnju:
   g) SO_2 je plin lakši od zraka T / (N)
   h) CO_2 je otrovan plin, oštrog i prodornog mirisa T / (N)
   i) Vapnena voda je jedan od reagensa za dokaz prisutnosti CO_2 (T) / N
   j) Otapanjem sumporova(IV) oksida u vodi nastaje H_2SO_4 T / (N)
   k) NO_2 je plin crvenkasto-smeđe boje (T) / N
   l) Plin NO_2 se skuplja iznad vode T / (N)

2) Zaokružite **TOČAN** odgovor: (**može biti jedan ili više točnih odgovora**):

   1. Koji plin je dobro topljiv u vodi?:
   (d) NO_2
   e) NO
   (f) SO_2

   2. Skupini „stakleničkih plinova“ pripadaju:
   (f) CO_2
   g) O_2
   (h) O_3
   i) N_2
   (j) $H_2O(g)$

3. Kisele kiše uzrokovane su povećanjem koncentracija plinova:

e) CO_2

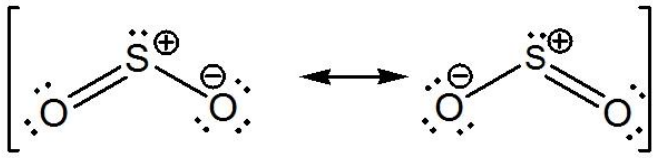
f) Br_2

g) NO_x (NO i NO_2)

h) SO_2

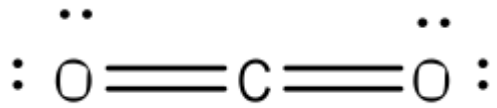
3.) Prikaži građu molekule plina SO_2 i CO_2 Lewisovom strukturnom formulom i odredite im oblik.

a)



Molekula SO_2 ima V – oblik i Lewisovom strukturnom formulom se piše kao rezonantna struktura.

b)



Molekula CO_2 je linearnog oblika.

4.) Napišite produkte sljedećih kemijskih reakcija i izjednačite jednadžbu kemijske reakcije:

$CaCO_3(s) + HCl(konc.) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g)$

$3NaHCO_3(s) + C_6H_5O_7(aq) \rightarrow Na_3C_6H_5O\,(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$

$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$

$Na_2S_2O_5(s) + 2HCl(konc.) \rightarrow 2NaCl(aq) + H_2O(l) + 2SO_2(g)$

5.) Izračunaj koliki bi volumen plina nastao reakcijom vapnenca s otopinom klorovodične kiseline pri n.o. utroškom kiseline u kojoj je maseni udio 10%, ako je volumen kiseline u aparatu 1 L, a gustoća otopine 1, 0474 g/mL uz pretpostavku da se utroši sva kiselina?

V (HCl otopina) = 1 L

w (HCl) = 10%

ρ (HCl) = 1,0474 g/mL

V (CO_2) = ?

n. u. p = 101325 Pa, T = 273,15 K

$CaCO_3$ + 2 $HCl_{(aq)}$ → $CO_{2(g)}$ + $CaCl_{2(aq)}$ + $H_2O_{(l)}$

$n\,(HCl) = \frac{m(HCl)}{M(HCl)}$

m (HCl) = w (HCl) · m (otopina HCl)

m (otopina HCl) = ρ (HCl)· V (HCl) = 1,0474 g/mL · 1000 mL = 1,0474 g

m (HCl) = w (HCl) · m (otopina HCl) = 0,1 · 1,0474 g = 0,10474 g

$n\,(HCl) = \frac{0{,}10474\ g}{36{,}45\ g/mol} = 2{,}8735 \cdot 10^{-3} mol$

$n\,(CO_2) = \frac{1}{2}\,n\,(HCl) = 1{,}4368\ mol$

$pV = nRT \rightarrow V\,(CO2) = \frac{nRT}{p} = \frac{1{,}4368\ mol \cdot 8{,}314\ m^3 Pa\ mol^{-1}K^{-1} \cdot 273{,}15\ K}{101325\ Pa} = 0{,}0322\ m^3 =$ **32,2 dm^3**

6. ZAKLJUČAK

Makrocikličke Schiffove baze zbog jednostavnosti primjene i sinteze sve više su zastupljene u istraživanjima. U posljednje vrijeme intenzivnije se proučava sposobnost selektivnog vezanja plinovitih vrsta na različite makrocikličke spojeve koji mogu biti porozni materijali.

Primarni cilj ovoga rada bio je sintetizirati makrocikličke Schiffove baze koristeći priređene dialdehide i diamine te istražiti njihove interakcije s plinovitim vrstama. Pripravljeni su dialdehidi D1 i D2. Sinteza makrocikličkih spojeva reakcijom dialdehida D1 i *p*-fenilendiamina (*p*-D1), te dialdehida D2 i *p*-fenilendiamina (*p*-D2) uspješno je provedena, te su spojevi okarakterizirani FT-IR spektroskopijom i TGA analizom. Rentgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da prilikom slaganja molekula spoja *p*-D1 nastaju šupljine. Zbog postojanja šupljina u spoju *p*-D1 provedena su eksperimentalna istraživanja u kojima je sintetizirana Schiffova baza bila izložena parama i djelovanju različitih plinova: I_2, Br_2, CO_2, SO_2 i NO_2. Ovi eksperimenti izvedeni su kako bi se ispitala poroznost i sposobnost ugradnje plinovitih produkata u poroznu strukturu makrocikličke Schiffove baze.

Sintetizirana makrociklička Schiffova baza karakterizirana je TGA analizom pomoću TGA-DSC uređaja Mettler–Toledo u struji dušika i FT-IR spektroskopijom DRIFT tehnikom te je određena struktura spoja *p*-D1 rentgenskom strukturnom analizom. Određeni su i dobiveni kristalografski podatci za *p*-D1, te su također dobivene vrijednosti pomoću FT-IR. Nakon adsorpcije plinova makrociklička Schiffova baza također je karakterizirana TGA analizom i FT-IR spektroskopijom, te je iz dobivenih termograma izračunat host:guest omjer koji pokazuje koliko se određenog plina ugradilo u poroznu strukturu makrocikličke Schiffove baze. Na osnovi dobivenih rezultata vidljivo je da se najviše plinovitog NO_2 ugradilo u poroznu strukturu *p*-D1 spoja.

U metodičkom dijelu ovog rada bit poučavanja kemije je mogućnost eksperimentalnog dokazivanja onoga što se uči u teoriji. Zbog eksperimentalnog dokazivanja i izvođenja pokusa kemija se još naziva i eksperimentalnom znanošću. Nastavna jedinica u ovom radu obrađena je u obliku mini projekta pod nazivom „Onečišćenje i zaštita zraka“. Učenici su mogli naučiti kritički razmišljati kako primijeniti stečena znanja iz fizike, matematike, kemije i biologije što im je bilo nužno za uspješnu realizaciju mini projekta. Nakon uspješno odrađenog mini projekta učenici stječu znanje da je kemija prisutna svuda oko nas, te da su sve kemijske zakonitosti proizašle iz zakonitosti prirode.

7. LITERATURNI IZVORI

1. Y. Jin, Y. Zhu, W. Zhang, CrystEngComm15 (2013) 1484-1658.
2. Y. Zhu, H. Long and W. Zhang, Chemistry of Materials 25 (2013), 1630-1635.
3. http://www.lenntech.com/zeolites.htm(15.08.2015.)
4. http://www.asdn.net/asdn/chemistry/zeolites.shtml(15.08.2015.)
5. http://www.cheresources.com/zeolitezz.shtml(15.08.2015.)
6. http://cnc.ucr.edu/amd/images/graphics/3dVisuals/zeolite_ref.png(15.08.2015.)
7. R. Delgado, Rev. Por. Quim.2 (1995), 18-28.
8. D. H. Busch, Acc. Chem. Res. 11 (1978), 393.
9. L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes,* Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
10. N. F. Curtis,J. Chem. Soc. 82(1960), 4409.
11. C. J. Pedersen, I Am. Chem. Soc. 89 (1967), 7017.
12. D. K. Cabbiness, D. W. Margerum, J. Am. Chem. Soc. 91(1969), 6540.
13. R. M. Izatt, J. J. Christensen, *Synthesis of Macrocycles. The Design of Selective Complexing Agents*, Progress in Macrocyclic Chemistry 3, John Wiley & Sons, New York, 1987
14. A. Bianchi, L. Bologni, P. Dapporto, M. Micheloni, and P. Paoletti,Inorg. Chem. 23 (1984), 1201.
15. J. D. Lamb, R. M. Izatt, J. J. Christensen, D. J. Eatough,*Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Press, New York, 1979, 145-217
16. G. A. Melson ed., *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum, New York, 1979, 140-145
17. R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb,J. J. Christensen, and D. Sen, Chem. Rev. 85 (1985),271.
18. H. Schiff, Ann. Chim. 131 (1864), 118−124.

19. T.W. Graham Solomons, C.B. Fryhle, *Organic chemistry*, Wiley & Sons, New York, 2009.

20. S. Patai, *The Chemistry of the carbon-nitrogen double bond*, John Wiley & Sons, Ltd., London, 1970.

21. J.W.Steed, J.L.Atwood,*Supramolecular chemistry*, Second edition, John Wiley & Sons Ltd., 2009.

22. J. R. Holst, A. Trewin, A. I. Cooper, Nature Chemistry 2 (2010), 915 – 920.

23. F. A. Carey, *Organic Chmistry*, McGraw Hill, New York, 2003.

24. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.

25. P. Atkins, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman & Co, New York, 2006.

26. http://www.nature.com/scitable/knowledge/library/earth-s-earliest-climate-24206248 (21.08.2015.)

27. http://www.nature.com/scitable/knowledge/library/effects-of-rising-atmospheric-concentrations-of-carbon-13254108 (21.08.2015.)

28. http://klima.mzoip.hr/default.aspx?id=4(21.08.2015.)
29. http://www.ekologija.com.hr/efekt-staklenika/(21.08.2015.)
30. http://energonova-zagreb.eu/sumporni-dioksid (25.08.2015.)
31. http://object.cato.org/sites/cato.org/files/serials/files/regulation/1990/1/v13n1-5.pdf (25.08.2015.)
32. http://www.nature.com/scitable/knowledge/library/the-nitrogen-cycle-processes-players-and-human-15644632(25.08.2015.)
33. http://www.physicalgeography.net/fundamentals/9s.html(25.08.2015.)
34. http://www.globalhealingcenter.com/natural-health/10-health-dangers-of-bromine/ (25.08.2015.)

35. J. Robbins, A. B. Schneider, Reviews in Endocrine and Metabolic Disorders 3 (2000), 197–203.
36. http://www.farmacija.ucg.ac.me/admindoc/Termogravimetrijska_analiza_2014.pdf (26.08.2015.)

37. R. A. West,*Solid state Chemistry and its applications*, Wiley& Sons, New York, 2009.
38. http://hr.mt.com/hr/hr/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/TGA.tabs.models-and-specs.html (25.08.2015.)
39. D. Skoog, J. Holler, S. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson/Brooks/Cole, Belmont, 2007.
40. R. D. Braun, *Intoduction to Instrumental Analysis*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1987.
41. H. Günzler, H.U. Gremlich, *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*, Školska knjiga, Zagreb, 2006.
42. B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*, Wiley & Sons, New York, 2004.

8. ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODATCI:

IME I PREZIME: Milenko Korica

ADRESA: Osječka 32, Sarvaš, 31 000 Osijek

E-MAIL: mile91k@gmail.com

DATUM ROĐENJA: 23. 07. 1991.

OBRAZOVANJE:

VRIJEME (OD-DO): 2006. – 2010. Prirodoslovna gimnazija

NAZIV INSTITUCIJE: Tehnička škola i prirodoslovna gimnazija Ruđera Boškovića u Osijeku, Republika Hrvatska

VRIJEME (OD-DO): 2010. – 2013. Preddiplomski studij kemije

NAZIV INSTITUCIJE: Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Završni rad: „Rietveld-ova analiza teksturiranih materijala“

Mentor: doc.dr.sc. Igor Đerđ

VRIJEME (OD-DO): 2013. – 2015. Diplomski studij kemije

NAZIV INSTITUCIJE: Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

OSOBNE VJEŠTINE I KOMPETENCIJE:

STRANI JEZICI:

Engleski jezik (aktivno korištenje)

Njemački jezik (pasivno korištenje)

TEHNIČKE VJEŠTINE:

Windows operativni sustavi

Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint)

ChemDraw, Chemsketch, Edraw, Fullproof Suite, PhotoShop™, Corel

Osposobljeni vatrogasac 1. klase

Odbojkaški sudac: Hrvatski odbojkaški savez – rang: Nacionalni sudac

SUDJELOVANJA:

"23.SKIKI" - "23. Hrvatski skup kemičara i kemijskih Inženjera 21.-24.travnja 2013. godine u Osijeku" – organizator

„1. SISK“ (1. Simpozij studenata kemičara) - 25.10.2014., Zagreb

Održano izlaganje na temu: *"Uloga samarijevog oksida u kontroli kvalitete vode"*

„2. SISK“ (2. Simpozij studenata kemičara) - 24.10.2015., Zagreb

Član organizacijskog odbora uz održano predavanje na temu: *"Ispitivanje mogućnosti uklanjanja amonijaka iz podzemne vode umjetnim zeolitom u protočnom sustavu"*

„FISEC 14“ (First International Student Enviromental Conference), 14.-16.11.2014., Novi Sad

Održano izlaganje na temu: *"Uloga samarijevog oksida u kontroli kvalitete vode"*

„ISCES 15“ (International Student Conference of Enviromental Sciences 2015), 13.-15.11., Zagreb

Održano izlaganje na temu. *"Primjena makrocikličkih Schiff-ovih baza u kontroli kvalitete zraka"*

„FESTIVAL ZNANOSTI 2014.“, 07.-12.04.2014., Osijek

Sudjelovanje na Festivalu znanosti sa izlaganjem: *"Antiradarski materijali-materijali koji absorbiraju valove“*

„FESTIVAL ZNANOSTI 2015.“, 20.-25.04.2015., Osijek

Sudjelovanje na Festivalu znanosti sa izlaganjem: *"Sunce, Nuklerani izvor života"*

Znanstveno - edukativna manifestacija "PRIMATIJADA 2014." - 1. međunarodni skup studenata prirodoslovno matematičkih fakulteta i odjela u Republici Hrvatskoj, 08. - 11. 05. 2014., Poreč

Održano izlaganje na temu: *"Uloga samarijevog i cerijevog oksida u kontroli kvalitete vode"*

"Primatijada 2015." 2. međunarodni skup studenata prirodoslovno matematičkih fakulteta i odjela u Republici Hrvatskoj, 06. - 10. 05. 2015., Poreč

Održano izlaganje na temu: *"Solarna energija - energija budućnosti"*

"Primatijada 2016" 3. međunarodni skup studenata prirodoslovno matematičkih fakulteta i odjela u Republici Hrvatskoj

Studentska manifestacija: **"Osječko ljeto mladih 2013." , "Osječko ljeto mladih 2014." i "Osječko ljeto mladih 2015."**

16. Smotra Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2012.

Sudjelovanje i predstavljanje Odjela za kemiju

17. Smotra Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2013.

Sudjelovanje i predstavljanje Odjela za kemiju

18. Smotra Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2014.

Sudjelovanje i predstavljanje Odjela za kemiju

19. Smotra Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2015.

Sudjelovanje i predstavljanje Odjela za kemiju

Humanitarne akcije: **"Osijek pomaže poplavljenjim područjima", "Studentska Božićna bajka 2013.", "Studentska Božićna bajka 2014.", "Studenti pomažu obitelji Pavić"**,

"EHF EURO 2014 WOMEN" - član lokalnog organizacijskog odbora.

"EUSA - EUC Football Osijek 2015" - Volonter i attaché.