Porozni materijali

Miškić, Josipa

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:446407

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA

U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

Josipa Miškić

POROZNI MATERIJALI

POROUS MATERIALS

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Osijek,2017.

SAŽETAK:

Porozni materijali i njihova važnost su nam poznati od davnina. Istraživanje započinje otkrićem zeolita švedskog mineraloga Freiherr Axel Fredrick Cronstedta 1756. godine Zbog svojih specifičnih svojstava pronalaze sve veću ulogu u svakodnevnom životu. Sve bolja osviještenost ljudi o onečišćenju i zaštiti okoliša, kao što je uklanjanje odnosno selektivno vezanje štetnih plinova iz okoliša, potaklo je sve veće zanimanje u primjeni i razvoju poroznih materijala. Sam koncept poroznih materijala koristi se u mnogim područjima inženjerstva i znanosti (naftni inženjering, građevini, hidrogeologiji, geofizici ,strojnoj mehanici, biologiji , biofizici, elektrokemiji, petrokemiji …). Porozne materijale možemo definirati kao materijale koji imaju pore. Postoji veliki broj različitih poroznih materijala, ali svi imaju zajednička svojstva i karakteristike. U ovom radu opisana je sinteza makrocikličke Schiffove baze. Dobiveni produkt okarakteriziran je infracrvenom spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom.

Ključne riječi: zeoliti, štetni plinovi, pore, makrocikličke Schiffove baze, infracrvena spektroskopija, termogravimetrijska analiza

ABSTRACT:

Porous materials and their importance have been known to us since ancient times. The exploration begins with Swedish mineralogist Freiherr Axel Fredrick Cronstedt who disccovered zeolites in 1756. Because of their specific properties they find an ever increasing role in everyday life. Better awareness of pollution and environmental protection, such as the removal or selective coupling of harmful gases from the environment, has attracted a growing interest in the application and development of porous materials. The concept of porous materials is used in many fields of engineering and science (petroleum engineering, construction, hydrogeology, geophysics, machine mechanics, biology, biophysics, electrochemistry, petrochemicals ...). Porous materials can be defined as materials having pores. There are a large number of different porous materials, but all have common properties and characteristics. This paper describes the synthesis of macrocyclic Schiff base. The product obtained was characterized by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis.

Key words: zeolites, harmful gases, pores, macrocyclic Schiff bases, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis

Sadržaj

1. UVOD 1
2.LITERATURNI PREGLED 1
2.1. POROZNI MATERIJALI 1
2.2. KLASIFIKACIJA POROZNIH MATERIJALA 3
2.2.1. INTRAČESTIČNE PORE 3
2.2.2. INTERČESTIČNE PORE 4
2.2.3. STRUKTURA PORA 4
2.2.4. MIKROPOROZNI MATERIJALI 8
2.2.6. MAKROPOROZNI MATERIJALI 12
2.3. SCHIFFOVE BAZE 14
2.3.1. POROZNE SCHIFFOVE BAZE 17
3. EKSPERIMENTALNI DIO 18
3.2. PRIPRAVA MAKROCIKLIČKOG SPOJA p-Do7 18
4.REZULTATI I RASPRAVA 20
4.1. REZULTATI FT-IR SPEKTROSKOPIJE 20
4.2. REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE 22
5.ZAKLJUČAK 24
6. LITERATURA 25

1. UVOD

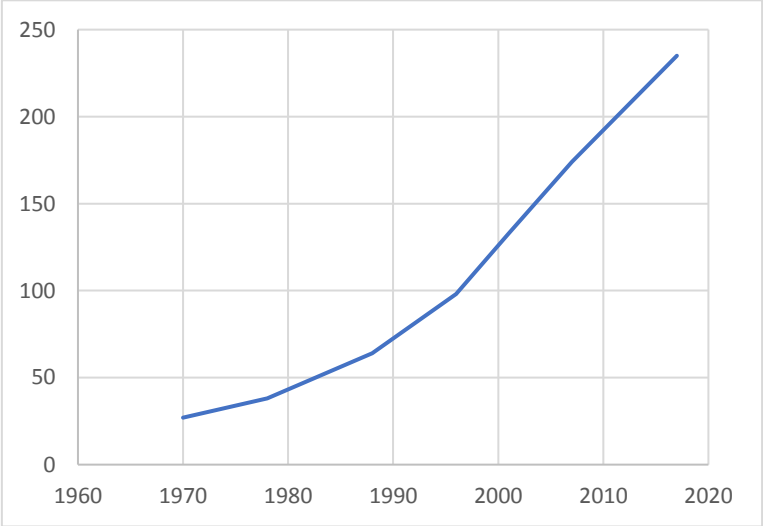
Porozni materijali se nalaze posvuda oko nas i igraju ulogu u mnogim aspektima našeg svakodnevnog života. Zbog svojih svojstava pronalaze upotrebu u različitim područjima kao što su upravljanje energijom, suzbijanje vibracija, toplinska izolacija, apsorpcija zvuka i filtracija fluida. Porozne krutine imaju visoku strukturnu čvrstoću i nisku gustoću te zbog tih karakteristika služe kao strukturna tijela u prirodi, pr. kosti. Ljudi porozne materijale koriste više zbog njihove funkcionalnosti nego zbog njihove strukture, ali kombinacija strukture i funkcionalnosti dovodi do potpunog iskorištenja potencijala poroznih materijala. Učinimo li kruti materijal poroznim on može dobiti nova, korisna svojstva. Ova dodatna svojstva čine materijal prikladan za mnoge primjene za koje se ostali materijali ne mogu primijeniti. Postoji veliki raspon različitih poroznih materijala, ali svi oni imaju neke zajedničke karakteristike kao što su relativno niska gustoća, velika specifična površina, velika specifična čvrstoća, mala termička vodljivost i dobra apsorpcija energije u usporedbi sa ostali materijalima. Porozni materijali niske gustoće se mogu upotrijebiti za izradu čvrstih komponenti male mase kao i za materijale koji plutaju. Niska termička provodljivost se može iskoristiti za proizvodnju pjena za izolaciju, također su lako kompresibilni i apsorbiraju energiju pa se koriste za zaštitu pojedinih predmeta. Porozni materijali imaju iznimna fizikalna i mehanička svojstva i zbog toga se koriste u elektronici i komunikaciji, transportu, atomskoj energetici, medicini, zaštiti okoliša, metalurgiji, konstrukciji, elektrokemiji, petrokemiji, bioinženjeringu, itd. Zbog svih različitih strukturnih i funkcionalnih svojstava i različitih vrsta poroznih materijala samo naša kreativnost je granica na koji način i gdje ćemo ih upotrijebiti.

2.LITERATURNI PREGLED

2.1. POROZNI MATERIJALI

Važnost poroznih materijala je poznata od davnine kada je porozni ugljen korišten u medicinske svrhe [1]. Svjetski interes za zaštitu okoliša i očuvanje energije je potakao razvoj i istraživanje poroznih materijala koji imaju brojne primjene kao što su kataliza, razdvajanje, izolacija, senzori, kromatografija, itd. [2]. Istraživanje poroznih materijala započinje otkrićem

zeolita. Prirodni zeoliti su prvo otkriveni 1756. godine, a tijekom 19. stoljeća su postupno otkrivana mikroporozna svojstva prirodnih zeolita i njihova korisnost u adsorpciji i ionskoj izmjeni. Prvi sintetički zeoliti s niskim omjerom Si/Al su hidrotermalno sintetizirani kroz oponašanje geotermalnih procesa u kojima nastaju prirodni zeoliti. Uspješna sinteza zeolita je postavila temelje za brz razvoj industrije zeolita u 20. i 21. st. Po IZA (International Zeolite Association) bazi podataka vidimo kako broj strukturnih tipova mreža brzo raste. 1970. godine ih je bilo samo 21, a 1978. godine 38. 1988. godine ih je bilo 64, a 1996. godine 98. U 2001. godini ih je bilo 133, dok je 2007. godine bilo 174, a danas (Kolovoz, 2017.) ih ima 235 [3](*Slika 1.*).



Slika 1. Rast strukturnih tipova mreža zeolita u razdoblju od 1970.- do danas

U zadnjih 50 godina zbog razvoja sintetskih tehnika sintetiziran je velik broj mikroporoznih molekula s različitim elementima u sastavu i različitim građevnim jedinicama. U 80.-im godinama prošlog stoljeća otkriveni su mezoporozni elementi te zbog svojih karakteristika i mogućnosti primjene naveliko se istražuju, dok su makroporozni elementi tek nedavno zaokupili interes znanstvenika. Gledajući sastav mreža poroznih materijala (mikroporozni, mezoporozni i makroporozni) u početku su oni bili potpuno anorgaski. Tek nedavno sintetizirane su metalno- organske mreže (MOF) koje su poboljšale različitost i kompleksnost sastava poroznih materijala i ponudile daljnje mogućnosti za razvoj poroznih materijala.

Porozne materijale možemo definirati kao materijale koji imaju pore (šupljine, kanali i međuprostori). Karakteristike poroznih materijala ovise o veličini i rasporedu pora, kao i poroznosti (omjer ukupnog volumena pora u odnosu na volumen materijala) te sastavu

materijala. Poroznost ima značajan utjecaj na svojstva materijala i primjenu. Porozne molekule i porozni materijali dijele jednu zajedničku karakteristiku, a to je pravilna i uniformna porozna struktura. Potrebno je koristiti nekoliko parametara da bi se opisala porozna struktura. Neki od tih parametara su veličina i oblik pora, dimenzionalnost- i usmjerenost kanalića te sastav i značajke kanalića.

2.2. KLASIFIKACIJA POROZNIH MATERIJALA

Teško je dati konzistentnu klasifikaciju poroznih struktura u čvrstim materijalima. Kaneko [4] je klasificirao pore s obzirom na podrijetlo pora, strukturu, veličinu i okruženje.Čvrsti materijali imaju kohezivnu strukturu koja ovisi o interakcijama između primarnih čestica. Kohezivna struktura vodi nastanku šupljina. Stanje i raspored takvih šupljina ovisi o međučestičnim silama koje se razlikuju ovisno o sustavima i okruženju u kojem se nalaze. Čak i monokristali imaju intrizične šupljine i defekte. Pore u krutinama se u odnosu na to mogu klasificirati u intračestične i interčestične pore.

2.2.1. INTRAČESTIČNE PORE

2.2.1.1. INTRINZIČNE INTRAČESTIČNE PORE

Zeoliti su najreprezentativniji porozni materijali čije pore potječu iz intrizične kristalne strukture. Zeoliti se sastoje od aluminija, silicija i kisika. Al-O i Si-O tetraedarske jedinice ne mogu potpuno popuniti prostor i zbog toga nastaju šupljine. Budući da su ove šupljine nastale zbog različite mogućnosti povezivanja jedinica u kristalnu strukturu ove pore možemo nazvati intrinzične kristalne pore.

2.2.1.2. EKSTRINZIČNE INTERČESTIČNE PORE

Ova vrsta pora nastaje implementiranjem strane tvari u početni materijal. Implementirana strana tvar se potom nekom metodom modifikacije uklanja. Moguće je upotrijebiti neki agens za stvaranje šupljina i pukotina. Ovakav način nastajanja pora se koristi za slojevite materijale čiji su slojevi povezani slabim vezama. Umetnuta stvar izvija

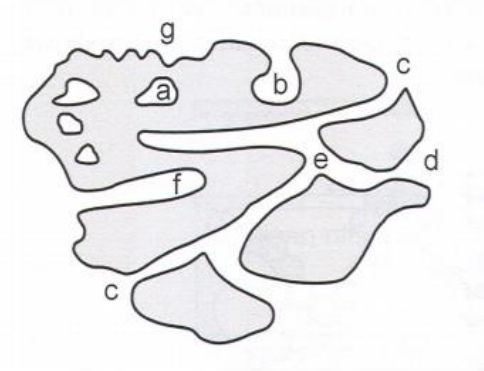
slojeve te nastaju šupljine između slojeva. Najreprezentativnija slojevita tvar je grafit. Slojevi grafita su povezani slabim van der Waalsovim silama [5]. Zagrijavanjem grafita u prisustvu interkalata kao što je npr. kalij nastaje porozni grafit. Atomi kalija se ugrađuju između slojeva grafita. Grafit koji između slojeva ima kalij može adsorbirati velike količine vodika dok obični grafit ne može. [6]

2.2.2. INTERČESTIČNE PORE

Ponekad dolazi do povezivanja primarnih čestica pri čemu nastaju sekundarne čestice. U koloidnoj kemiji razlikujemo dvije vrste povezivanja primarnih čestica u sekundarne. Te dvije vrste su agregacija i aglomeracija. Agregirane čestice su labavo međusobno povezane i vrlo lako se mogu rastaviti. Aglomerati su čvršće povezani i može ih se rastaviti samo primjenom tlaka i topline. Primarne čestice mogu biti povezane različitim silama kao što su van der Waalsova sila, magnetska sila, elektrostatska sila te površinska napetost adsorbiranog tankog sloja na površinu čestica. Stabilni aglomerati koji imaju pore nastaju sinteriranjem, a agregati nastaju povezivanjem zbog površinske napetosti sloja adsorbirane vode. Takvi agregati imaju fleksibilne pore. Stabilni aglomerati i fleksibilni agregati su dokaz kako interčestične pore imaju veliku raznolikost u stabilnosti, kapacitetu, obliku i veličini. Sve karakteristike interčestičnih pora ovise o načinu pakiranja primarnih čestica. Interčestične pore možemo podijeliti na čvrste i fleksibilne. Možemo zaključiti kako svi aglomerati imaju čvrste pore, a agregati imaju fleksibilne. Krutine s čvrstim interčestičnim porama se istražuju kao potencijalni adsorbensi ili katalizatori. Reprezentativan primjer krutina s interčestičnim porama su silika gelovi.[4]

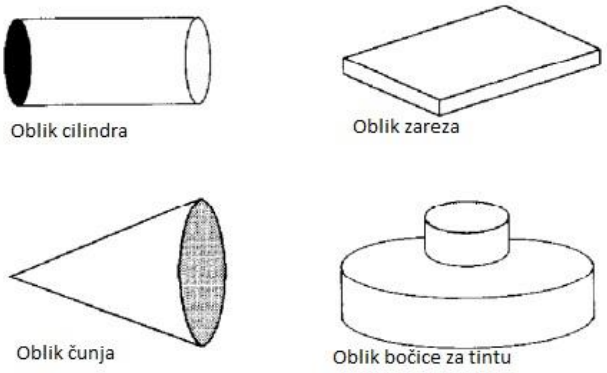
2.2.3. STRUKTURA PORA

Struktura pora najviše ovisi o načinu na koji su nastale. Pore u blizini vanjske površine koje su dostupne molekulama i ionima iz okruženja nazivaju se otvorene pore. Ponekad može doći do urušavanja dijelova pora koje su bile blizu vanjske površine pri čemu nastaju zatvorene pore (*Slika 2.*). Zatvorene pore nisu povezane s adsorpcijom i propusnošću molekula, ali utječu na mehanička svojstva čvrstih tvari.



Slika 2. Vrste pora -Pristupnost: a) zatvorena pora, b,f) slijepe pore, c,d,e) otvorene pore; Oblik:c) cilindrična otvorena, f) cilindrična slijepa ,b) u obliku bočice za tintu, d) oblik lijevka

Također analizom poroznih materijala ugrubo su određeni geometrijski oblici pora u poroznim materijalima. Postoji nekoliko različitih vrsta geometrija pora, a one su opisane kao cilindar (zatvoren na jednom kraju ili otvoren na oba), oblik čunja, u obliku proreza, šupljina između čvrsto povezanih sfera i oblik bočice za tintu (*Slika 3.*). Ovi modeli geometrije pora opisuju jedino pojedine građevne jedinice, a pore višeg reda su klasificirane kao jednodimenzionalne, dvodimenzionalne i trodimenzionalne.



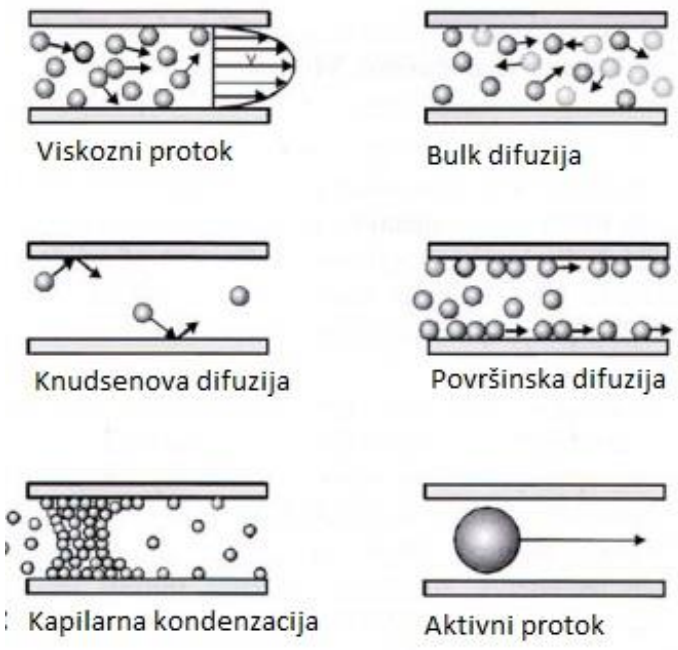
Slika 3. Oblik pora

Budući da je geometriju pora vrlo teško odrediti, a molekularna adsorpcija može dati pouzdani parametar, a to je veličina otvora pora (*w*). Prema veličini otvora pora porozne materijale možemo podijeliti na:

- Mikroporozne - promjer otvora pora manji od 2nm
- Mezoporozne – promjer otvora pora od 2-50 nm
- Makroporozne- promjer otvora pora veći od 50nm.

Ove veličine su određene iz aspekta adsorpcije N_2 pri temperaturi od 77 K i različitih mehanizama adsorpcije za makropore, mezopore i mikropore, a to su višeslojna adsorpcija, ispunjavanje mikropora i kapilarna kondenzacija. Kritični promjeri od 50 i 2 nm su izabrani iz empirijskih i fizikalnih razloga. Veličina pora od 50 nm odgovara relativnom tlaku P/P_0 od 0,96 za izotermu adsorpcije N_2. Adsorpcijski pokusi iznad P/P_0 = 0,96 se smatraju teško izvedivim i pri tim tlakovima teorija kapilarne kondenzacije nije dovoljno ispitana. Kritična vrijednost od 2 nm odgovara P/P_0 =0,39 po Kelvinovoj jednadžbi[1] pri čemu dolazi do nestabilnog ponašanja adsorbiranog sloja N_2 . Teorija kapilarne kondenzacije se ne može primijeniti na pore manje veličine od 2 nm. Mikropore imaju dvije pod grupe koje se nazivaju ultramikropore (w<0,7nm) i supermikropore (0,7nm<w<2nm). Statistička debljina adsorbiranog sloja dušika na čvrstu površinu je 0,35 nm. Maksimalna veličina ultramikropore odgovara debljini dvosloja dušika što je 0,7nm. Makropore imaju veći od uobičajene srednje dužine slobodnog puta[2] molekula zbog toga u njima prevladavaju procesi viskoznog protoka i slobodna difuzija (*Slika 4.*). Mezopore su istog reda veličine ili manje od srednjeg slobodnog puta molekula. Dominantni procesi su Knudsenova i površinska difuzija (*Slika 4.*). Doprinijeti mogu i mikroporozni procesi kao što su višeslojna adsorpcija i kapilarna kondenzacija. Mikropore imaju veličine koje su usporedive sa molekulama i pri tome dominira proces aktivnog transporta (*Slika 4.*). U *Tablici 1.* se nalazi sažeta podjela pora.[4]

[1] Kelvinova jednadžba opisuje promjene u tlaku para zbog zakrivljenosti dodirne plohe tekućine i pare.
[2] Srednji slobodni put molekula je prosječna udaljenost koju prijeđe čestica koja se giba između dva sudara pri čemu mijenja svoj smjer ili energiju.



Slika 4. Transportni mehanizam kroz pore

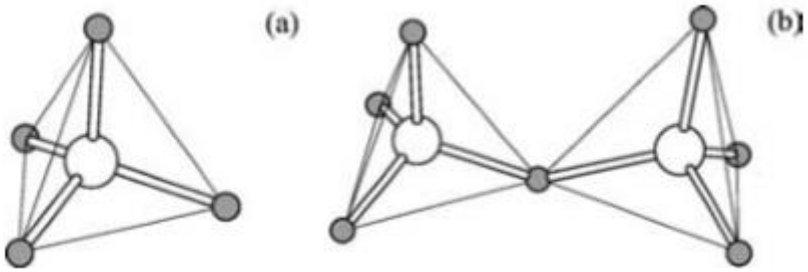
Tablica 1. Klasifikacija pora

Podrijetlo i struktura	
Intračestične pore	Intrizične
	Ekstrizične
Interčestične pore	Čvrste (Aglomerati)
	Fleksibilne(Agregati)
Promjer pora (w)	
Makropore	w>50nm
Mezopore	2nm<w<50nm
Mikropore	w<2nm
	Supermikropore 0,7nm<w<2nm
	Ultramikropore w<0,7 nm
Dostupnost okolini	
Otvorene pore	Dostupne okolnim ionima i molekulama
Zatvorene	Nisu dostupne

2.2.4. MIKROPOROZNI MATERIJALI

2.2.4.1. ZEOLITI

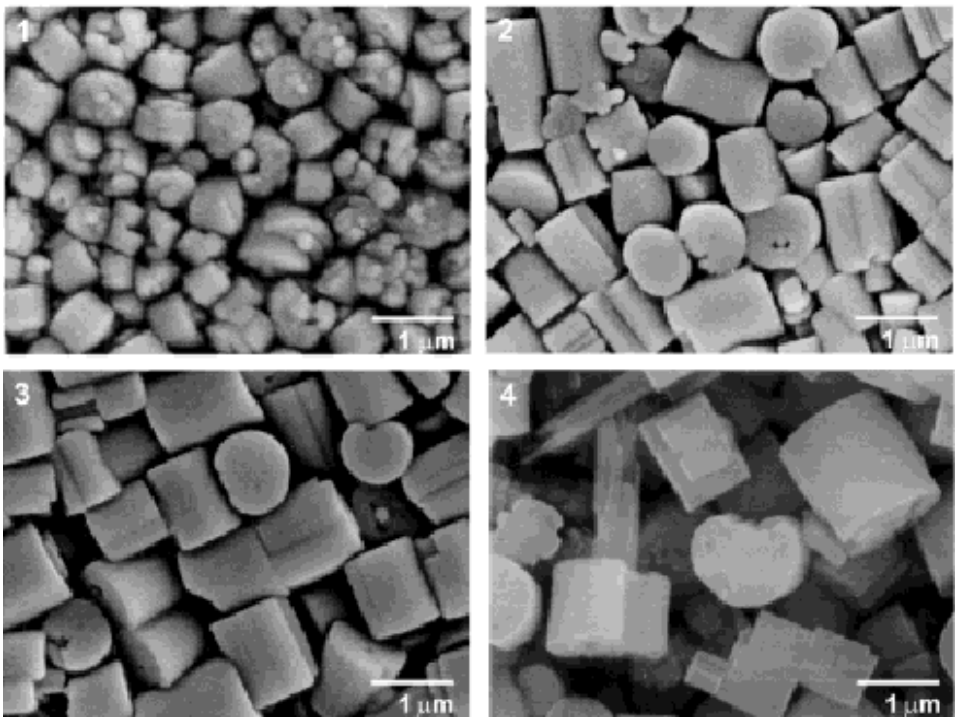
Zeoliti su najvažnija klasa mikroporoznih materijala. Tradicionalno naziv zeoliti se odnosio na kristalne aluminosilikate ili silikatne polimorfe bazirane na dijeljenu jednog vrha (*Slika 5.*) TO_4 (T=Si ili Al) tetraedra koji formiraju trodimenzionalnu mrežu u kojoj su sva 4 kuta tetraedra povezana pri čemu tvore pore podjednakih veličina koje su reda veličine molekule. Danas se naziv mreža zeolita odnosi na mrežu tetraedarski koordiniranih atoma koji međusobno dijele jedan vrh. Osim Si i Al mogu biti, sad već i velika većina elemenata kao npr. B, Ga, Be, Ge, itd.



Slika 5. a) TO_4 tetraedar b) TO_4 tetraedri dijele zajednički atom kisika

$[SiO_4]$, $[AlO_4]$, ili $[PO_4]$ tetraedri su osnovni strukturni građevni blokovi mreže zeolita. U zeolitima je svaki T atom koordiniran s 4 kisikova atoma pri čemu svaki kisik povezuje dva T atoma. Stoga, strukturni tip zeolita možemo opisati kao (4,2)- konekcije. Neki zeoliti sadrže pet ili šest koordinirane atome aluminija s jednim ili dva dodatna kisika izvan okvira (vezan OH ili H_2O), no ako izostavimo OH ili H_2O grupe mreža i dalje ima teoretski (4,2)- povezan okvir. Alumjnosilikatni zeoliti sastavljeni od $[SiO_4]$ i $[AlO_4]$ tetraedara imaju negativno nabijen okvir pri čemu je negativan naboj kompenziran pozitivno nabijenim kationima. Empirijska formula aluminosilikatnih zeolita je $A_{x/n}[Si_{1-x}Al_xO_2]x\ mH_2O$ gdje je A metalni kation valencije n. Kationi ili adsorbirana voda je smještena u kanaliće ili kaveziće. Aluminofosfatni zeoliti su izgrađeni naizmjeničnim povezivanjem $[AlO_4]$ i $[PO_4]$ imaju neutralan okvir u kojima ne postoje dodatni metalni kationi samo adsorbirane molekule vode smještene u kanalićima. Većina zeolita ne raste u veliki jedinstveni kristal, a podaci o strukturi se dobivaju tehnikama usitnjavanja, elektronskom mikroskopijom ili NMR spektroskopijom. Na slici 6. vidimo snimke kristalične strukture zeolita snimljenih

elektronskim mikroskopom. Zeoliti se upotrebljavaju kao kationski izmjenjivači i koriste se najčešće za uklanjanje kationa u pročišćavanju vode. Također koriste se i kao katalizatori u nekim organskim reakcijama i proizvodnji nafte te kao adsorbensi vlage i molekulska sita u razdvajanju smjesa. [7]

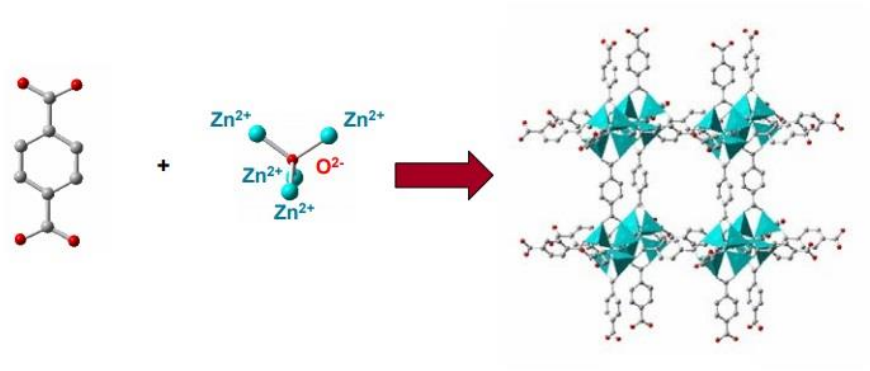


Slika 6. Kristali zeolita snimljeni elektronskim mikroskopom

2.2.4.2. MOF

Metalo organske mreže (MOF) su nova vrsta funkcionalnih materijala nastalih kombinacijom jednog metalnog kationa (primarna građevna jedinica) ili metalnih klastera (sekundarne građevne jedinice) s funkcionaliziranim organskim poveznicama (*Slika 7.*). Glavne karakteristike metalo organskih mreža su visoka kristaliničnost, izuzetna poroznost i velika mogućnost modifikacije i zbog toga su okupirali pozornost znanstvenika u posljednjih trideset godina. Metalo organske mreže su se pokazale dobre za brojne aplikacije u širokom rasponu tehnologija i uključuje skladištenje plina i razdvajanje, katalizu, izradu senzora, primjenu u gorivim čelijama, itd. Širok raspon metalnih centara i organskih poveznika je korišten za proizvodnju MOF-ova pri različitim reakcijskim uvjetima što dovodi do nepredvidljive strukturne raznolikosti. Metalna komponenta igra veliku ulogu u određivanju svojstava MOF-ova. Metal- ligand veza je obično najlabilnija veza u strukturi MOF-ova zbog

toga određuje stabilnost MOF-ova. Zbog slabe metal- ligand veze većina MOF-ova je podložna hidrolizi i zbog toga imaju slabu kemijsku stabilnost. Određeni metalni klasteri pridodaju strukturi različite funkcije. Otvorena metalna mjesta nastala nakon aktivacije i uklanjanje otapala čvrsto se veže molekulama plinova i zbog toga poboljšava adsorpciju plinova. Neki metal-okso klasteri imaju katalitička svojstva koja u kombinaciji s poroznosti MOF-ova daje novu platformu za dizajn katalizatora. [8]



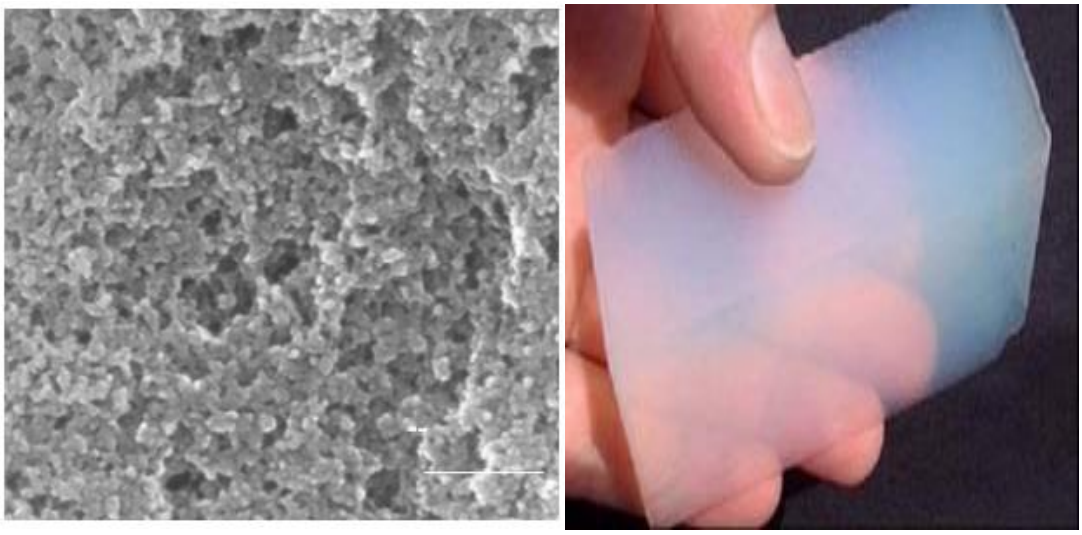
Slika 7. MOF nastao povezivanjem metalnog klastera i organskog linkera

2.2.5. MEZOPOROZNI MATERIJALI

2.2.5.1. AEROGELOVI

Aerogelovi su skupina poroznih čvrstih materijala koja ima jedinstvenu mikrostrukturu sastavljenu od pora i čestica reda veličine nanometra. Oni su mezoporozne čvrste pjene sastavljene od mreže međusobno povezanih nanostruktura visoke poroznosti i uobičajeno se proizvode sol gel sintezom pri čemu je gel ispunjen otapalom i potom se suši na takav način da ne smanjuje ili narušava poroznu strukturu čvrstog matriksa.[9] Najpoznatiji su po tome da imaju ekstremno niske gustoće u rasponu 0.0011-0.5 g cm^{-3} te su materijali najmanje poznate gustoće. Dolaze u velikom rasponu formi, boja i oblika od monolitskih, praha pa do tankih filmova. Imaju vrlo malo čvrstih komponenti i izgrađeni gotovo od 99.8 % zraka i ponekad su potpuno transparentni. U početku su aerogelovi bili građeni od silikata. Danas je, zbog napretka tehnologije, moguće izraditi aerogelove iz različitih materijala. Tako postoje aerogelovi izrađeni od aluminija ili ugljika. Aerogelovi imaju mnogo izvanrednih i jedinstvenih fizikalnih svojstava zbog kojih postoji velik potencijal za primjenu aerogelova. Postoje brojni radovi koji opisuju iznimna optička, termalna, akustična i elektronička svojstva aerogelova. [10] Aerogelove možemo koristiti kao izolatore topline, izolacije zvuka,

Chorenkov detektor[3], ekstremno čista i homogena stakla nakon sinteriranja, spremanje, povećanje viskoznosti i transport tekućina, skupljanje svemirske prašine ili filmove sa niskom dielektričnom konstantom.

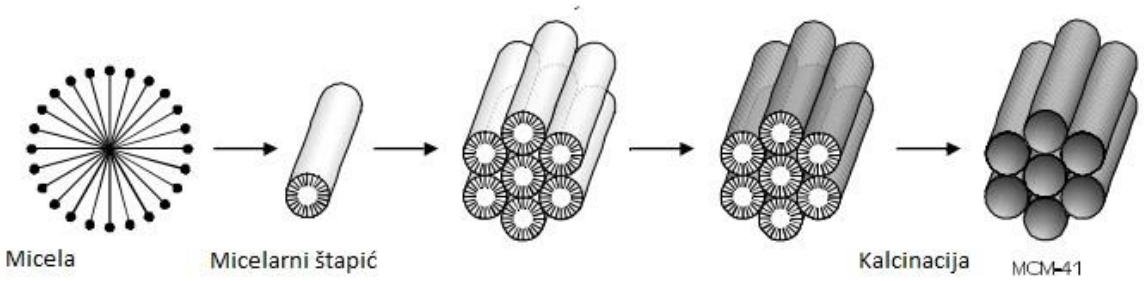


Slika 8. EM slika strukture aerogela (desno), Aerogel (lijevo)

2.2.5.2. MCM materijali

MCM predstavlja skraćenicu od *Mobil Composition of Matter* je prvo ime koje su istraživači *Mobile Oil Corporation* dali seriji mezoporoznih materijala sintetiziranih krajem 20. stoljeća. MCM-41 i MCM-48 su dva najpoznatija primjera MCM materijala. To su mezoporozni materijali sastavljeni od silikata i aluminosilikata. MCM-41 se sastoji od skupine cilindričnih mezopora koje su posložene u jednodimenzionalni sustav pora građeni od silikata i mogu se koristiti kao sorbensi, heterogeni katalizatori i potpora za katalizatore. Nedostatak je jer se mezostrukture narušavaju nakon 24 sata pri doticaju s vodom. Zbog toga je njihova primjena ograničena budući da je voda najčešće korišten medij u industriji. [11] U sintezi se koriste tenzidi kako bi postigli definiran promjer pora. Tenzidi u sintetskoj otopini formiraju micele koje služe kao predlošci za izgradnju mezoporozne mreže. Za sintezu MCM-41 se koristi cetiltrimetilamonijev bromid. Tenzidi formiraju micele u obliku štapića koje se poslože u heksagonske nakupine koje se oblažu silikatnim česticama. Nakon toga kalcinacijom dolazi do kondenzacije silanolnih grupa pri čemu se atomi silicija povezuju preko atoma kisika nakon čega se organski predložak oksidira i isparava.[12] (*Slika 9.*)

[3] Čestica koja prolazi kroz materijal većom brzinom nego bi svjetlost prolazila kroz taj materijal emitira svjetlo što se naziva Chorenkovo zračenje. Chorenkov detektor služi za detekciju Chorenkovog zračenja.



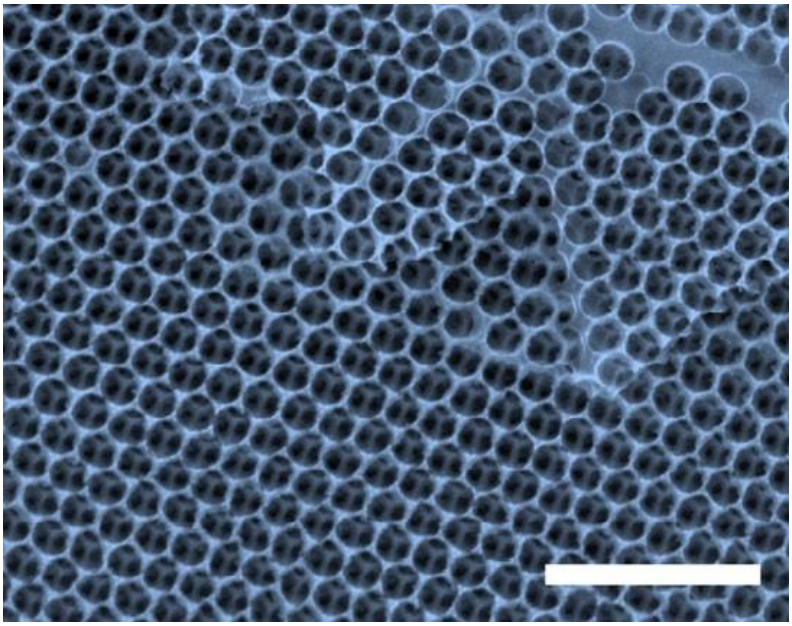
Slika 9. Shematski prikaz sinteze MCM-41

2.2.6. MAKROPOROZNI MATERIJALI

2.2.6.1. INVERZNI OPALI

Inverzne opale možemo dobiti depozicijom SiO_2, TiO_2 i CeO_2 u šupljine PMMA (polimetilmetakrilata) koloidnog kristala upotrebom sol-gel postupka. Strukturu koja se dobije kalcinira se na 550ºC kako bi se uklonio polimerni predložak. Nastaje makroporozni materijal koji ima zračne sfere poslagane u obliku plošno centrirane kubične rešetke koje su odvojene tankom mrežom amorfnih silikata, nanokristala titanija i nanokristala cerija.[13] Strukture inverznih opala su istraživane i do neke mjere usavršene za upotrebu kao fotonski kristali. Različiti materijali kao što su ugljik i oksidi prijelaznih metala su napravljeni da imaju makroporoznu strukturu s pravilno posloženim porama. Za upotrebu u fotokatalizi, pravilan raspored pora u strukturama s veličinom pora u rasponu vidljivog dijela svijetlosti, važno je za postizanje karakterističnog procjepa optičke vrpce. Inverzni opali imaju nekoliko karakteristika koje ih klasificiraju kao idealne za kemijske i elektrokemijske katalize. Neke od tih karakteristika su vijugavost, visoka poroznost i velika stabilnost pri visokim temperaturama. Za upotrebu inverznih opala u katalizi potrebna je puno manja strukturna savršenost nego za upotrebu u fotokatalizi.[14] Strukturu inverznih opala možemo iskoristit kao fotonske kristale u fotokatalizi. Fotonski kristali su jedan od načina kako možemo poboljšati interakciju svjetla i tvari te na taj način možemo učinkovitije iskoristiti sunčevu svjetlost za fotokatalitičke reakcije. Takvi kristali su kompozitni materijali kod kojih se refraktivni indeks periodično mijenja. Ta promjena rezultira u stvaranju vrpce za fotone analogne električne vrpce za elektrone u poluvodičima. Struktura inverznih opala rezultira stvaranje vrpce koja predviđa propagaciju fotona smanjenom brzinom u određenim smjerovima kroz kristal. Budući da niža brzina rezultira većim vrijednostima apsorpcijskog

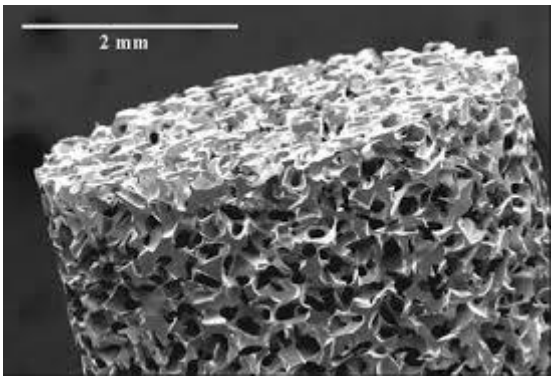
koeficijenta fotokatalitički proces bi trebao biti poboljšan zbog efekta sporih fotona kroz poboljšanje sposobnosti apsorpcije svjetla pri valnim duljinama u kojem pojedini dijelovi materijala slabo apsorbiraju. [15]



Slika 10. Struktura TiO_2 inverznog opala snimljena Field-emission-SEM

2.2.6.2. PJENE

Pjene su aglomerati mjehurića plina koji su odvojeni tankom stjenkom koja može biti čvrsta ili tekuća. Možemo reći kako su pjene koloidni sustavi u kojima je zrak dispergiran u tekućinu ili krutinu.[16] Ako je plin dispergiran u krutinu nazivamo ih čvrste pjene, primjer takve pjene su metalne pjene. Metalne pjene su nova vrsta materijala s vrlo niskom gustoćom i nevjerojatnim fizikalnim, mehaničkim, termalnim, električnim i akustičnim svojstvima (*Slika 11.*). Zbog takvih svojstava se klasificiraju kao strukture niske težine i mogu poslužiti za apsorpciju energije, kontrolu topline, a neki od njih su vrlo jeftini. Najkomercijalnije dostupne pjene su građene od aluminija i nikla, a postoje tehnologije proizvodnje metalnih pjena od magnezija, olova, cinka, bakra, bronce, titanija, olova čak i zlata. Budući da interes za njihovo istraživanje sve više raste dostupnost različitih vrsta metalnih pjena će sve više rasti. Svojstva metalnih pjena ovise o svojstvima metala, relativnoj gustoći i vrsti pora. [17]



Slika 11. Struktura metalne pojene s otvorenim porama

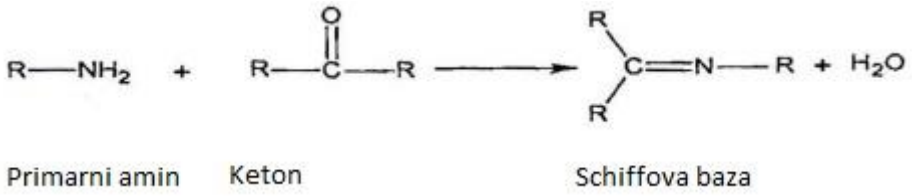
Druga važna vrsta pjena su polimerna pjene (*Slika 12.*). Polimerna pjene se pripremaju miješanjem krutine i plina. Ovo se događa vrlo brzim miješanjem dvije faze. Dobivena pjena ima polimerni matriks koja sadrži mjehuriće plina ili tuneliće inkorporirane u polimerni matriks. Pore mogu biti ili otvorene ili zatvorene pri čemu su zatvorene pore puno čvršće dok su one s otvorenim porama fleksibilnije. Polimerne pjene su kao i metalne vrlo niske gustoće, vrlo malo provode toplinu zbog čega se koriste i kao toplinski izolatori. Mnogi od njih su fleksibilni i meki pa se koriste za proizvodnju namještaja. Nedostatak polimernih pjena je otpad, zapaljivost i često nemogućnost recikliranja pa se sve više nastoji istraživati proizvodnja biorazgradivim polimernih pjena. [18]



Slika 12. PVC-polimerne pjene

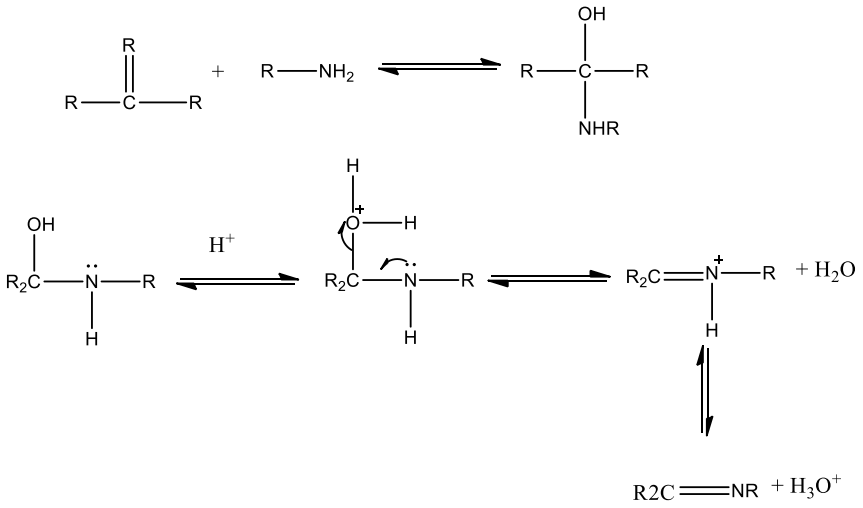
2.3. SCHIFFOVE BAZE

Schiffove baze su dušikovi analozi aldehida i ketona u kojima je C=O grupa zamijenjena C=N-R grupom. Dobivaju se kondezacijom aldehida i ketona s primarnim aminima [19] (*Slika 13.*).



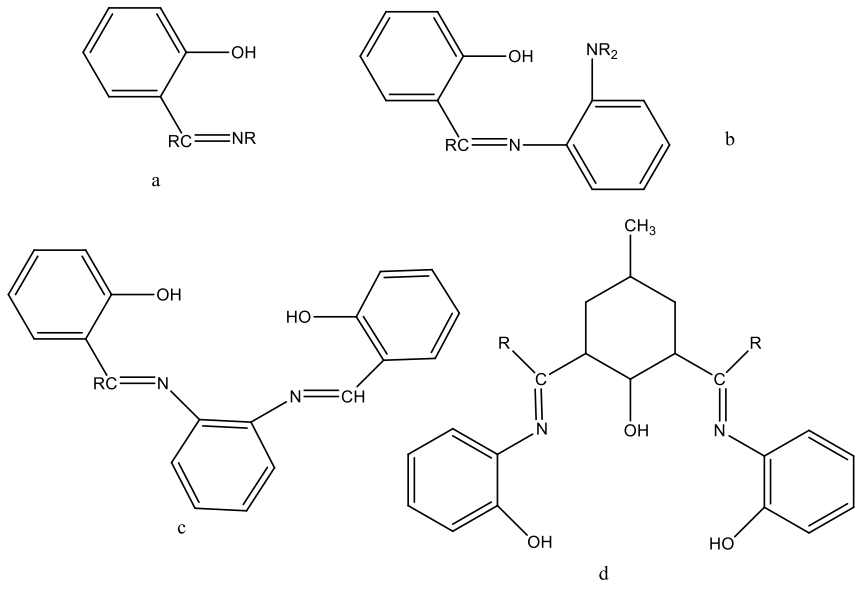
Slika 13. shematski prikaz dobivanja Schiffovih baza

R u strukturi Schiffove baze mogu biti alkilne ili arilne grupe. Schiffove baze koje sadrže arilne supstituente su puno stabilnije i lakše ih je sintetizirati, a one koje sadrže alkilne supstituente su relativno nestabilne. Baze nastale iz alifatskih aldehida su relativno nestabilne, a one nastale iz aromatskih aldehida su stabilne zbog konjugacijskog efekta. Općenito aldehidi reagiraju brže od ketona u reakciji kondenzacije zbog toga što je reakcijski centar u aldehida manje sterički zasjenjen od onoga u ketona. Također kod ketona je elektronska gustoća više raspršena zbog dodatnog prisutnog ugljika u blizini karbonilne skupine. Formacija Schiffovih baza iz aldehida i ketona je reverzibilna reakcija kiselo ili bazno katalizirana, a može biti i pomognuta zagrijavanjem. Nastajanje se ubrzava odvajanjem produkta ili odvajanjem vode. Mnoge Schiffove baze se mogu hidrolizirati u aldehide i ketone u kiselom ili lužnatom mediju. Mehanizam nastanka Schiffove baze je zapravo nukleofilna adicija na karbonilnu grupu pri čemu je amin nukleofil. U prvom dijelu reakcije amin reagira sa aldehidom ili ketonom pri čemu nastaje nestabilan adicijski spoj- karbinolamin. Budući da je karbinolamin alkohol podliježe kiselo ili bazno kataliziranoj dehidraciji pri čemu gubi vodu i nastaje Schiffova baza (*Slika 14.*) i to je korak koji određuje brzinu reakcije. U sintezi Schiffovih baza reakcija se ubrzava katalizom s razrijeđenom kiselinom. Ukoliko je kiselina previše koncentrirana može doći do protoniranja amina koji onda postaje nenukleofilan.



Slika 14. Mehanizam nastanka Schiffove baze

Schiffove baze mogu biti bidentatni, tridentatni, tetradentatni ili polidentatni ligandi koji mogu formirati stabilne komplekse sa prijelaznim metalima (*Slika 15.*) . Mogu poslužiti kao ligand ukoliko nose funkcijsku grupu vrlo blizu mjesta kondenzacije te na takav način da tvore 5- ili 6-člani prsten koji nastaje reakcijom s metalnim ionom. [20]



Slika 15. a) bidentatni, b) tridentatni, c) tetradentatni, d) polidentatni ligand

Schiffove baze se koriste u optičkim i elektrokemijskim senzorima kao i u različitim kromatografskim metodama kako bi omogućili detekciju ili poboljšali selektivnost ili osjetljivost. Kao organski reagensi Schiffove baze imaju odlične karakteristike: strukturno vrlo su slični prirodnim biološkim tvarima, vrlo ih je lako pripraviti i sintetski su vrlo prilagodljivi što omogućava dizajn pogodne strukture. Vrlo su primjenjive u analitičkom određivanju. U analitičkom određivanju se koristi:

- reakcije nastanka azometinske veze- određivanje molekula s amino i karbonilnom grupom
- reakcije formiranja kompleksa- određivanje amina, karbonilnih molekula ili metalnih iona
- promjene u spektroskopskim svojstvima koje prate promjenu pH i otapala.

U koordinacijskoj kemiji imaju veliku ulogu budući da formiraju stabilne komplekse s većinom prijelaznih metala, a u organskoj sintezi su korisne zbog nastanka ugljik-dušik veze.

2.3.1. POROZNE SCHIFFOVE BAZE

Materijali nalik Schiffovim bazama su sintetizirani konvencionalnom organskom sintezom pri niskim temperaturama pri čemu dolazi do zatvaranja vrlo finih pora u mrežu. Zbog toga Schiffove baze imaju mikropore s porama relativno malog volumena i posjeduju relativno nisku provodnost. [21] Kemija Schiffovih baza je najpopularniji izbor za konstruiranje poroznih organskih materijala kao što su porozni organski kavezi, kristalne kovalentne organske mreže i amorfne organske mreže. [22] Polimeri koji sadrže Schiffove baze u svojoj strukturi sačinjavaju važnu grupu kelirajućih smola budući da Schiffove baze u strukturi imaju kisik i dušik koji mogu donirati elektrone vrlo su selektivni prema prijelaznim metalima. Upotrebom različitih amina i aldehida različite strukture možemo dobiti velik raspon poroznih organskih mreža s različitim specifičnim površinama i primjenama. Kovalentne organske mreže su nova vrsta poroznih materijala koje nastaju reakcijom kondenzacije. Sintetizirane kemijom Schiffovih baza nastaju kovalentne organske mreže koje su kemijski stabilnije, poroznije i veće kristalne uređenosti. Kovalentne organske mreže imaju precizno organizirane organske podjedinice posložene u dvo- i trodimezionalne porozne kristalne strukture povezane kovalentnom vezom s mogućnošću predviđanja sastava, topologije i poroznosti. Mogu se koristiti za primjenu u adsorpcije i skladištenju plina. Ugradnjom novih funkcionalnih građevnih jedinica mogu se primjeniti u

katalizi, ultra-osjetljivim senzorima, proizvodnji kolektora za solarnu energiju i elektro-optičkim uređajima kao i za upotrebu u obnovljivim izvorima energije. [23]

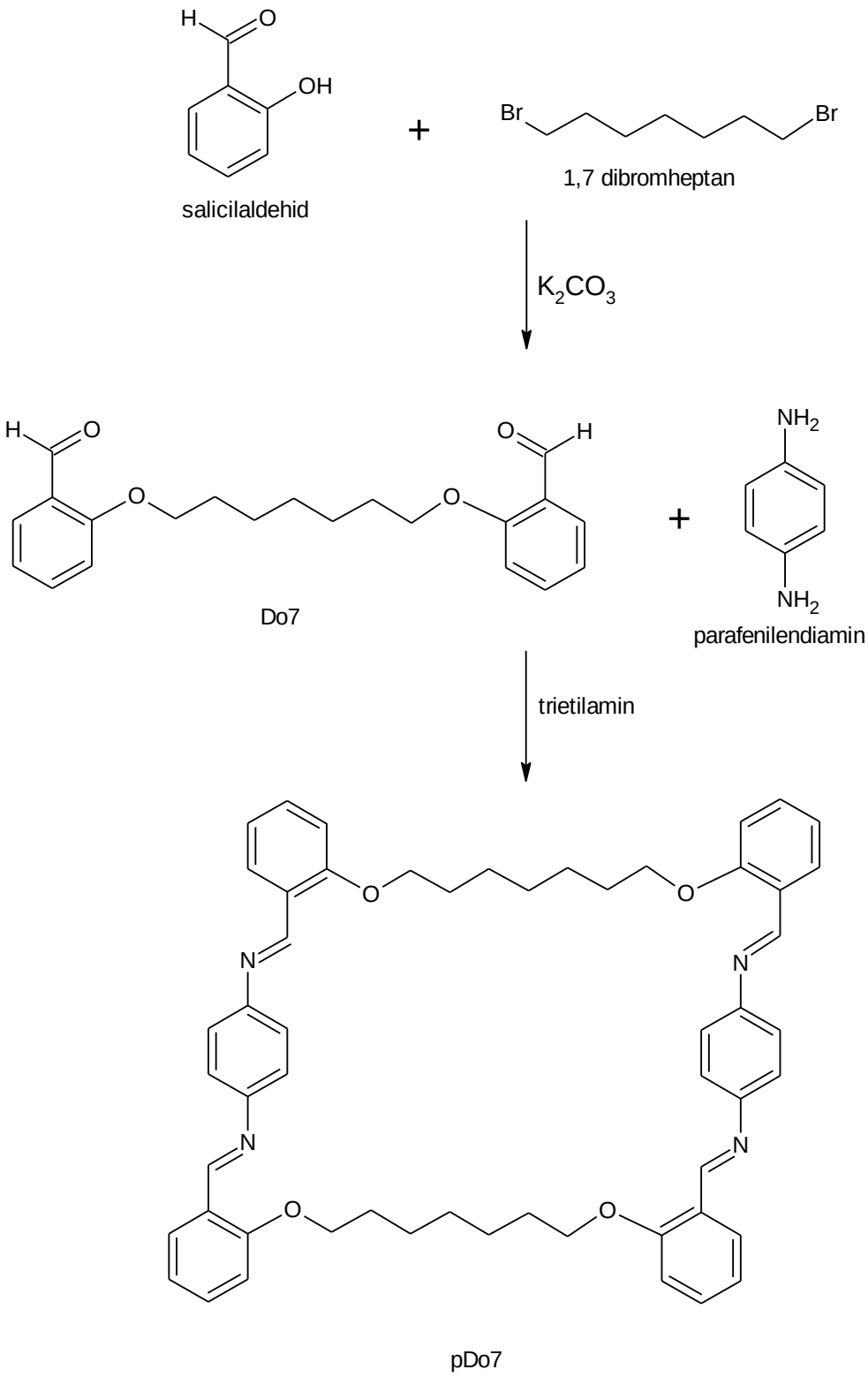
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. PRIMJENJENI REAGENSI I INSTRUMENTI

Korišten je dialdehid Do7 $C_{21}H_{24}O_4$ formule C(74,09%), H(7,11%), O(18,80%), p-fenilendiamin $C_6H_8N_2$ formule C(66,64%), H(7,46%), N(25,90%), katalizator trietilamin $C_6H_{15}N$ i apsolutni etanol. Dobiveni spoj okarakteriziran je TGA analizom pomoću uređaja Metller Toledo za TGA analizu i FT-IR spektroskopijom je određena struktura spoja p-Do7. Osim spomenutih uređaja korišteno je i ostalo laboratorijsko posuđe i pribor.

3.2. PRIPRAVA MAKROCIKLIČKOG SPOJA p-Do7

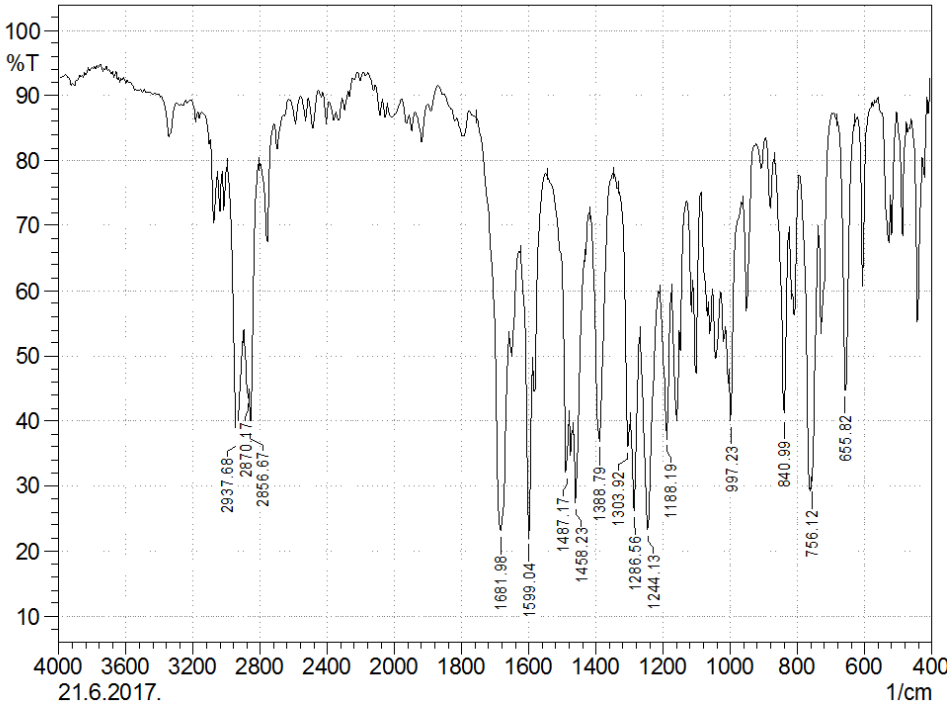
Pripremljena je otopina dialdehida Do7 u etanolu tako da je otopljeno 0,685 g (2 mmola) dialdehida u 30 ml apsolutnog etanola te zatim dodano 0,274 ml (2 mmola) trietilamina. Otopina je zagrijavana do temperature refluksa te je zatim polaganim dokapavanjem dodano 25 ml etanolne otopine p-fenilendiamina (0,243g (2,5 mmola)). Smjesa je refluksirana oko 3 sata te zatim ostavljena 24 h na sobnoj temperaturi da se hladi. Nastali produkt (p-Do7) je odfiltriran preko buchnerovog lijevka i ostavljen da se suši nekoliko dana. Nakon sušenja podvrgnut je FT-IR spektroskopiji i TGA analizi radi karakterizacije konačnog produkta.



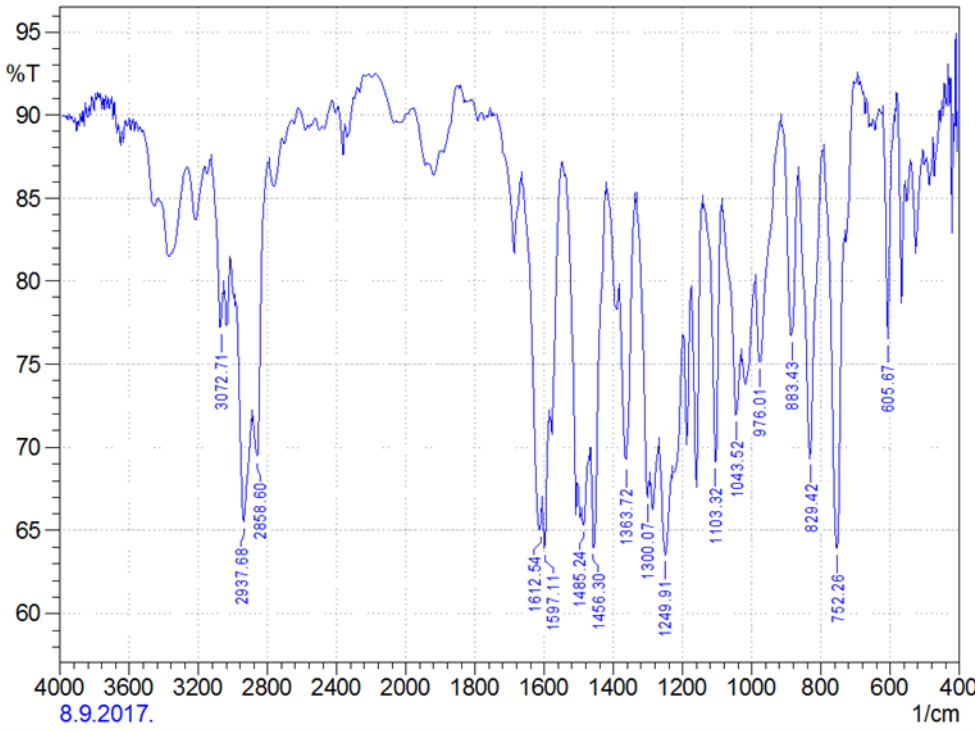
Slika 16. Shematski prikaz dobivanja očekivanog spoja p-Do7

4.REZULTATI I RASPRAVA

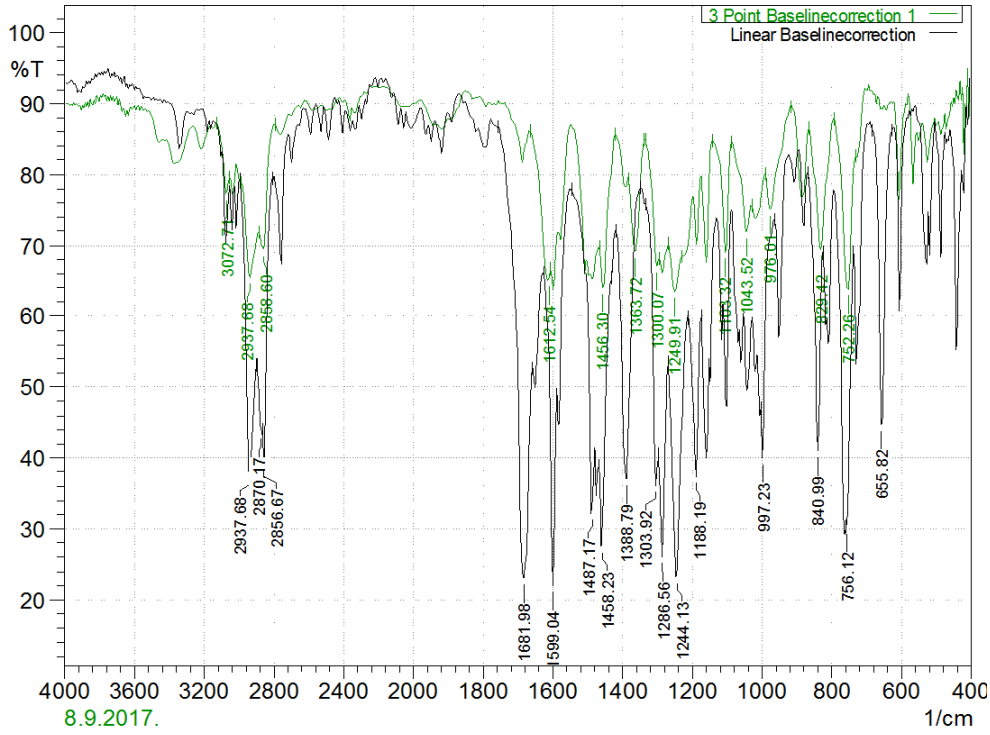
4.1. REZULTATI FT-IR SPEKTROSKOPIJE



Slika 17. Graf 1-FT-IR spektar aldehida Do7



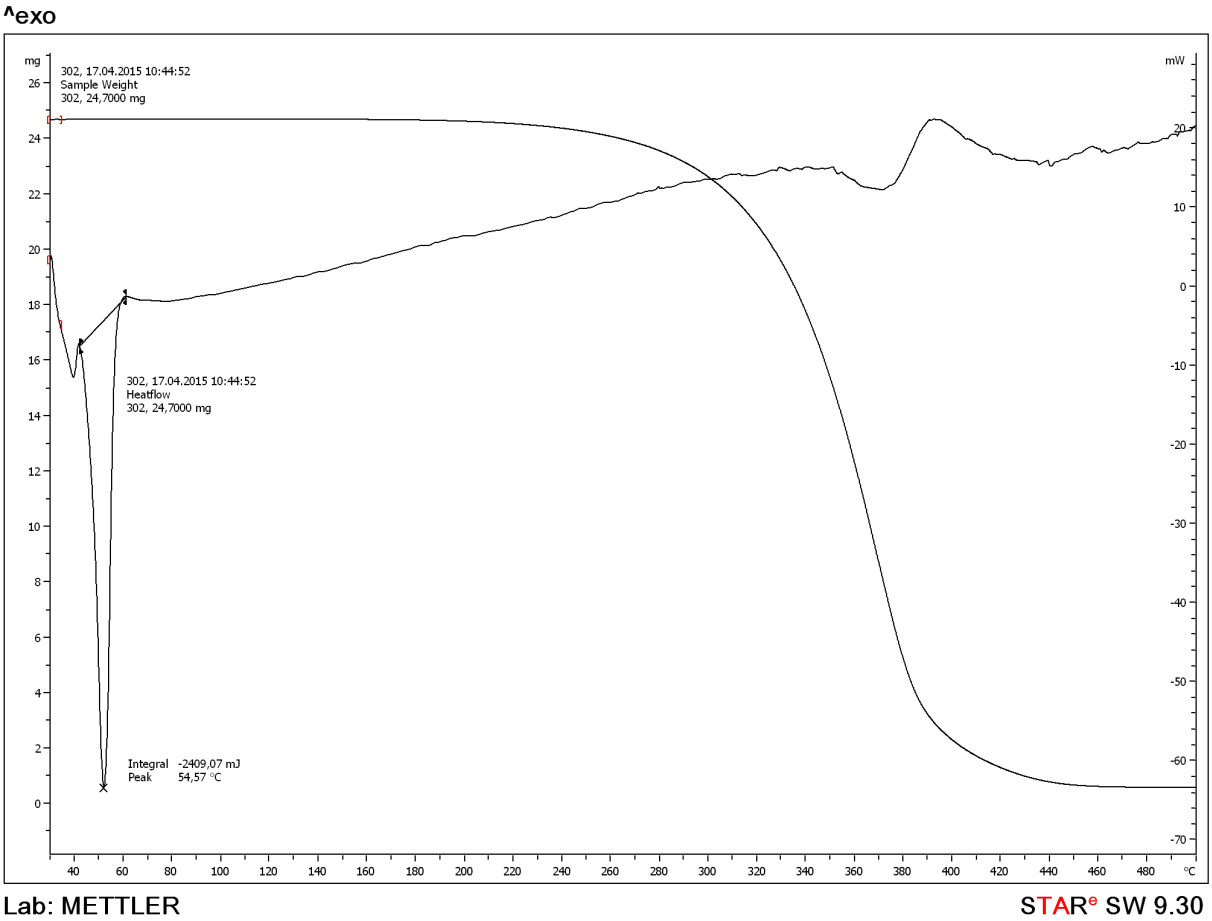
Slika 18. Graf 2-FT-IR spektar makrocikličke Schiffove baze p-Do7



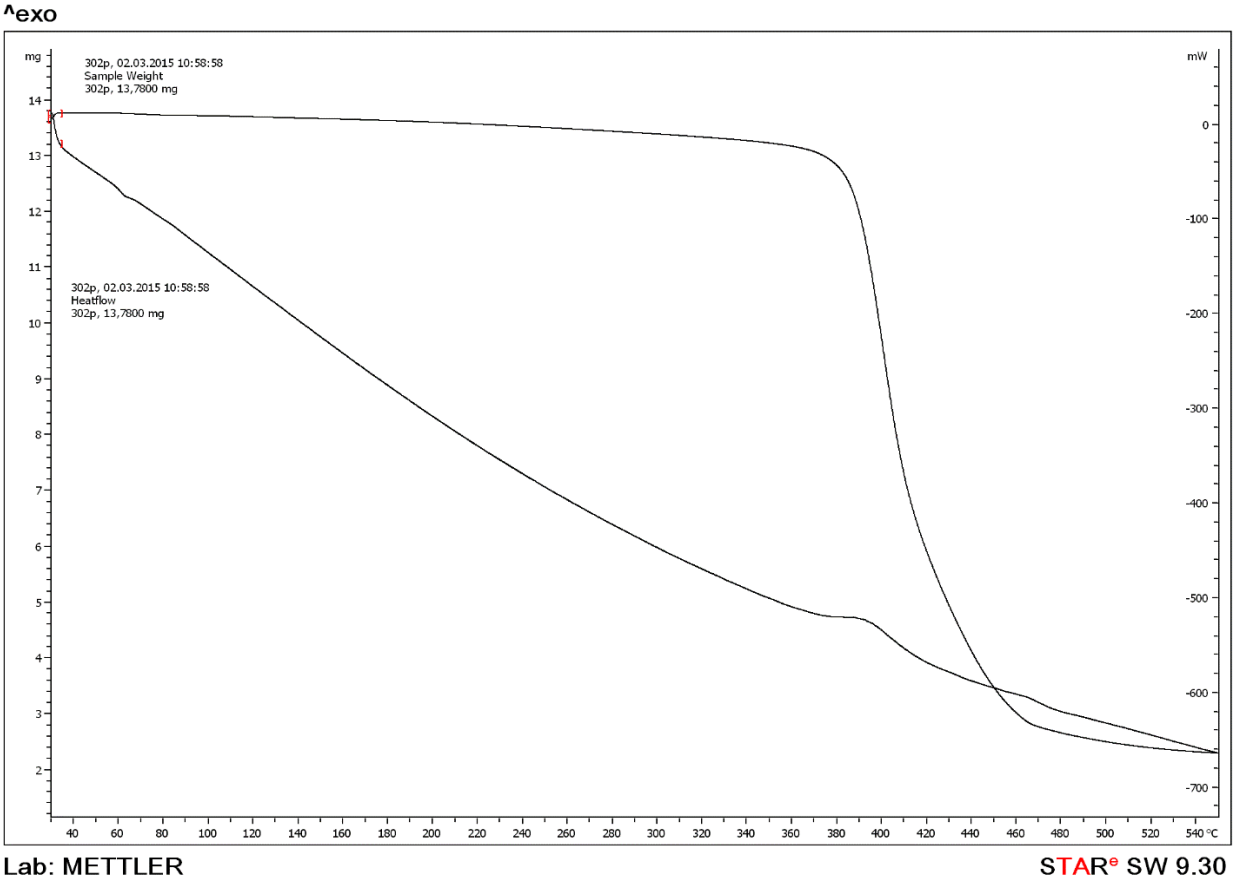
Slika 19. Graf 3-FT-IR preklopljeni spektri aldehida i makrocikličke Schiffove baze (crno Do7 i zeleno p-Do7)

U infracrvenom spektru može se uočiti pojava maksimuma pri 1612 cm−1 koja se pripisuje isteznoj vibraciji C=N , vibracije koje su karakteristične za o- i p-supstituirani benzenski prsten (752cm^{-1} i 829cm^{-1}).U spektru su opažane i vibracije karakteristične za $C_{aromatski}$-O-C (1249cm^{-1}) te CH_2. U odnosu na spektar dialdehida Do7 uočen je potpuni izostanak vibracije aldehidne skupine (1681 cm^{-1}).Infracrveni spektar ukazuje na nastanak nove C=N funkcijske skupine. Također se uočavaju vibracije p-supstituiranog benzenskog prstena što je u skladu sa shematskih prikazom dobivanja očekivanog spoja pDo7 (slika 16.)

4.2. REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE



Slika 20. TG i DSC krivulje aldehida Do7



Slika 21. TG i DSC krivulje makrocikličke Schiffove baze p-Do7

Iz TG i DSC krivulje aldehida Do7 (slika 20.) se vidi da pri 280 °C dolazi do termičkog raspada aldehida Do7. Dok iz TG i DSC krivulje makrocikličke Schiffove baze p-Do7 (slika 21.) , možemo vidjeti da pri 390 °C dolazi do termičkog raspada spoja te da u novom spoju nije opaženo talište. Iz rezultata termogravimetrijske analize, vidimo da se dva opisana spoja razlikuju.

Tablica 2. . – Rezultati elementarne analize makrocikličke Schiffove baze p-Do7

$C_{54}H_{56}N_4O_4$	w (C)/ %	w (H)/ %	w (N)/ %
Eksperimentalno nađeno	76,64	6,59	6,77
Teorijski računato za $C_{54}H_{56}N_4O_4$	78,61	6,84	6,79

5.ZAKLJUČAK

Istraživanja poroznih materijala započinju otkrićem zeolita sredinom 18.st. Specifična svojstava i strukture poroznih materijala dovode do sve veće primjene u raznim granama znanosti i svakodnevnom životu. Tijekom nekoliko posljednjih desetljeća ,sve se više istražuje sposobnost selektivnog vezanja štetnih plinovitih vrsta iz okoliša. Zbog toga su porozni materijali sve više zastupljena tema u istraživanjima. Postoji veliki broj poroznih materijala međutim, među ovim materijalima ističu se makrocikli s poroznom strukturom. Glavni cilj ovog rada bio je sintetizirati poroznu makrocikličku Schiff-ove bazu (p-Do7) i dobiveni produkt okarakterizirati pomoću infracrvene (FT-IR)spektroskopije i termogravimetrijskom analizom (TG/DSC), kako bi mogli predvidjeti njegovu građu i oblik. Infracrveni spektar ukazuje na nastanak nove C=N funkcijske skupine te se uočavaju vibracije p-supstituiranog benzenskog prstena. Novonastali spoj se razlikuje od polaznog spoja što je potvrđeno (TG/DSC) analizom. Možemo zaključiti da dobiveni spoj pokazuje svojstva porozne strukture te da je u skladu sa shematskih prikazom očekivanog spoja (p-Do7).

6. LITERATURA

[1] D. Nicholson: Using computer simulation to study the properties of molecules in micropores, J. Chem. Soc., Faraday Trans, Vol. 92, (1996), str. 1–9

[2] S. Komarneni, V.C. Menon, R. Pidugu, J. Goworek and W. Stefaniak: Temperatureprogrammed desorption vs. N2 desorption in determining pore-size distribution of mesoporous silica molecular sieves,J. Porous Mat., Vol. 3, (1996), str. 115–119

[3] http://iza-online.org/, 23.08.2017.

[4] K. Kaneko: Determination of pore size and pore size distribution 1. Adsorbents and catalysts, Review, J. Membrane Sci., Vol. 96, (1994), str. 59–89.

[5] S. Matsuzaki, M. Taniguchi and M. Sano, Polymerization of benzene occluded in graphite-alkali metal intercalation compounds, Synth. Met., Vol. 16 (1986) , str. 343.

[6] T. Enoki. H. Inokuchi and M. Sano, ESR study of the hydrogen-potassium-graphite ternary intercalation compounds, Phys. Rev. B, Vol. 37 (1988), str. 9163.

[7] Ruren Xu, Wenqin Pang, Jihong Yu, Quisheng Huo, Jiesheng Chen, Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure, John Whiley and Sons, 2007. ISBN 978-0-470-82233-3b

[8] Stefan Kaskel, TheChemistryof Metal–Organic Frameworks, 2016. ISBN: 978-3-527-33874-0

[9] Rao, A.P., G.M. Pajonk, and A.V. Rao. Effect of preparation conditions on the physical and hydrophobic properties of two step processed ambient pressure dried silica aerogels. Journal of Materials Science,Vol. 40(2005), str. 3481–3489.

[10] L. W. Hrubesh, J. F. Poco, Thin aerogel films for optical, thermal, acoustic and electronic applications, Jour. Non-Cry. Sol.,Vol. 188 (1995), str. 46-53

[11] Ziyu Liu, Synthesis of MCM-41 type materials with remarkable hydrothermal stability from UTM-1, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 93 (2006). str. 205–211

[12] B. Nassima, Synthesis and modification of a mesoporous material type MCM-41 by an amine for the adsorption of organic pollutants: anionic and cationic dyes, 2017. DOI: http://dx.doi.org/10.1101/118182.

[13] Geoffrey I.N. Waterhouse, Mark R. Waterland, Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization, Polyhedron , Vol. 26 (2007), str. 356-368

[14] Grant A. Umeda, William C. Chueh, Liam Noailles, Sossina M. Hail, Bruce S. Dunna, Inverse opal ceria–zirconia: architectural engineering for heterogeneous catalysis, 2008, DOI: 10.1039/b810641j

[15] Mariano Curti, Jenny Schneider , Detlef W. Bahneman, Cecilia B. Mendive, Inverse Opal Photonic Crystals as a Strategy to Improve Photocatalysis: Underexplored Questions, 2015. DOI: 10.1021/acs.jpclett.5b01353

[16] J. J. Bikerman, Foams, Springer-Verlag New York, 1973., DOl: 10.1007/978-3-642-86734-7

[17] M.F. Ashby, A.G. Evans, N.A. Fleck, L.J. Gibson, J.W. Hutchinson, H.N.G. Wadley, Metal Foams: A Design Guide, Butterworth-Heinemann, 2000. No. N00014-1-96-1028

[18] Katrine Sivertsen, Polymer foams, 2007.

[19] Muhammad Aqeel Ashraf, Karamat Mahmood, Abdul Wajid, Synthesis, Characterization and Biological Activity of Schiff Bases, IPCBEE vol.10 (2011)

[20] Ram C. Maurya, Mannar R Maurya , Coordination chemistry of schiff base complexes of uranium , Vol. 15. Nos. 1-2. 1995

[21] Yuhang Zhao, Ping Liu, Xiaodong Zhuang, Dongqing Wu, Fan Zhangb , Yuezeng Su, Hydrothermally synthesized hierarchical porous Schiff-base-type polymeric networks with ultrahigh specific surface area for supercapacitors, RSC Adv., 2017, 7, 19934

[22] Xiaodong Zhuang , Fan Zhang , Dongqing Wu , and Xinliang Feng , Graphene Coupled Schiff-base Porous Polymers: Towards Nitrogen-enriched Porous Carbon Nanosheets with Ultrahigh Electrochemical Capacity, Adv. Mater. 2014, 26, 3081–3086

[23] Jose L. Segura,Marıa J. Manchenoa and Felix Zamora, Covalent organic frameworks based on Schiff-base chemistry: synthesis, properties and potential applications, DOI: 10.1039/c5cs00878f