

Sinteza i katalitički potencijal kompleksa molibdena(VI) s hidrazonskim ligandom izvedenim iz 5-nitrosalicilaldehida i benzhidrazida ; Odabir pokusa za primjer homogene katalize

Šušković, Mia

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:449368>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-06**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Mia Šušković

**Sinteza i katalitički potencijal kompleksa molibdena(VI) s
hidrazonskim ligandom izvedenim iz 5-nitrosalicilaldehida i
benzhidrazida**

Odabir pokusa za primjer homogene katalize

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre edukacije kemije

Zagreb, 2022.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Jane Pisk i izv. prof. dr. sc. Nenada Judaša.

Prvo se želim zahvaliti svojoj mentorici doc. dr. sc. Jani Pisk. Hvala Vam što ste bili uz mene prije dvije godine, prije godinu dana i prije par mjeseci. Ne znate ni sami koliko su mi Vaši savjeti i Vaša podrška značili u tim trenucima. Hvala Vam na tome! Hvala Vam i na ukazanom povjerenju, na mnogobrojnim savjetima, na trudu, strpljenju, pomoći, podršci uz koje će mi izrada i pisanje ovog diplomskog rada ostati u lijepom sjećanju. Hvala Vam na svemu profesorice i uvijek ćete mi biti uzor. A Vašu misao “samo nebo je granica”, ponijet ću sa sobom dalje u život!

Želim se zahvaliti i svom mentoru izv. prof. dr. sc. Nenadu Judašu. Hvala Vam na povjerenju, na strpljenju, na mnogobrojnim savjetima, uloženom trudu, vremenu i posvećenosti. Zahvalna sam Vam na svemu što ste me naučili u ove dvije godine. Hvala Vam što ste uvijek vadili najbolje iz mene, što ste me naučili kako raditi, kako razmišljati, a praktikum će mi zauvijek ostati u najljepšem mogućem sjećanju. Hvala Vam na svemu profesore!

Želim se zahvaliti i svome najdražem Uji. Ujo moj, neizmjereno sam ti zahvalna što si mi pružio svoju ruku kada su je svi pustili. To je nešto što ti neću zaboraviti! Hvala ti što si uvijek tu, Hvala ti što si toliko poseban, što me toliko voliš, što širiš posebnu ljubav i toplinu i što si toliko divan čovjek. Za mene ćeš zauvijek biti puno više od Ujice! Hvala ti i Volim te!

Deda moj, znam da si negdje gore jako ponosan na svoju unuku. Bez brige, popit ću ja jednu i u tvoje i u svoje ime. Volim te i nedostaješ mi!

Hvala i mojoj najposebnijoj Brundici! Hvala ti što si me izabrala, Hvala ti što me voliš bezuvjetno, što s tobom imam neki poseban, naš svijet, što si uvijek tu kraj mene, što si toliko posebna i samo moja B. Volim te!

Hvala i svim mojim duhovnim učiteljima od kojih sam mnogo naučila putem i od kojih učim i dan danas. Posebno Hvala dugujem svojoj drugoj Majci, Majki Božjoj. Hvala Ti što me toliko voliš, što me čuvaš, što si uvijek uz mene i kada ja nisam bila uz tebe, Hvala Ti na tvojoj bezuvjetnoj ljubavi jer da nema tebe, ne bi niti mene danas bilo tu! Hvala Ti, Oprosti mi i Volim te!

I za kraj, najveću Zahvalnost dugujem svojoj Majci Đurđici.

Hvala ti Majko moja na svemu što si učinila i što činiš svakodnevno za mene! Hvala Ti što si mi usadila prave vrijednosti, što si me odgajala da uvijek budem prvo čovjek, što si me uvijek poticala na školovanje, što si vjerovala u mene i kada ja nisam vjerovala u sebe. Hvala Ti na žrtvi koju si podnijela putem za mene, na mnogobrojnom odricanju, na svoj neizmjernoj ljubavi jer da nije bilo Tebe, ne bih niti ja bila ono što sam sada! Hvala ti neizmjereno na tome, a ovo neka bude dokaz i tvog uspjeha.

Sadržaj

Sadržaj

1. ISTRAŽIVAČKI DIO	1
1.1. UVOD	2
1.2. LITERATURNI PREGLED	3
1.2.1. <i>Schiffove baze</i>	3
1.2.2. <i>Hidrazoni kao ligandi</i>	5
1.2.3. <i>Kompleksni spojevi molibdena(VI) s hidrazonskim ligandom (H₂L)</i>	8
1.2.4. <i>Kompleksni spojevi atoma ostalih metala s hidrazonskim ligandom (H₂L)</i>	11
1.2.4.1. Kompleks [Cu ₂ (L) ₂ (H ₂ O) ₂]	12
1.2.4.2. Kompleks [Cu(L)(CH ₃ CN) ₂ ClO ₄]	12
1.2.4.3. Kompleks [Ru(bhsNO ₂) (PPh ₃) ₂ Cl]	13
1.2.5. <i>Katalitička primjena kompleksnih spojeva molibdena(VI)</i>	14
1.2.5.1. Zelena kemija i kataliza	14
1.2.5.2. Reakcije (ep)oksidacije	15
1.2.5.3. Kompleksni spojevi molibdena(VI) u ulozi katalizatora	16
1.2.5.4. Adipinska kiselina	17
1.2.5.5. Proizvodnja adipinske kiseline	18
1.3. EKSPERIMENTALNI DIO	20
1.3.1. <i>Materijali i metode</i>	20
1.3.2. <i>Priprava ishodnih spojeva</i>	21
1.3.2.1. Sinteza dioksobis(2,4-pentadionato)molibdena(VI) [MoO ₂ (C ₅ H ₇ O ₂) ₂]	21
1.3.2.2. Sinteza liganda H ₂ L	21
1.3.3. <i>Sinteza kompleksnih spojeva molibdena(VI)</i>	21
1.3.3.1. Sinteza produkta [MoO ₂ (L) (MeOH)]	21
1.3.3.2. Sinteza produkta [MoO ₂ (L) (H ₂ O)]	22
1.3.3.3. Sinteza produkta [MoO ₂ (L) (EtOH)]	22
1.3.3.4. Sinteza produkta [(MoO ₂ (L)) ₂ (4,4-bipiridin)]	22
1.3.4. <i>Katalitičke reakcije</i>	23
1.3.4.1. Dobivanje adipinske kiseline iz cikloheksena	23
1.3.4.2. Dobivanje adipinske kiseline iz trans-cikloheksan-1,2-diola	23
1.4. REZULTATI I RASPRAVA	23
1.4.1. <i>Sinteza liganda, Schiffove baze</i>	23
1.4.2. <i>Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena(VI)</i>	24
1.4.2.1.2 <i>Spektroskopska analiza</i>	27
1.4.3. <i>Katalitička primjena kompleksnih spojeva molibdena(VI)</i>	29
1.5. ZAKLJUČAK ISTRAŽIVAČKOG DIJELA	30
2. METODIČKI DIO	32
2.1. KATALIZA	33
2.1.1. <i>Brzina kemijske reakcije</i>	33
2.1.2. <i>Ubrzavanje kemijskih reakcija</i>	34

Sadržaj

2.1.3. Homogena kataliza.....	37
2.1.4. Kataliza i katalizatori u svakodnevnom životu	39
2.1.5. Kataliza i nastava kemije	41
2.1.5.1. Osnovnoškolski nastavni program.....	41
2.1.5.2. Srednjoškolski nastavni program.....	43
2.1.6. O katalizi i katalizatorima u udžbenicima.....	46
2.1.6.1. Osnovnoškolski udžbenici.....	46
2.1.6.2. Srednjoškolski udžbenici.....	47
2.2. DEMONSTRACIJSKI POKUS: REAKCIJA TARTARATA I PEROKSIDA	50
2.3. ZAKLJUČAK O REAKCIJI TARTARATA I VODIKOVOG PEROKSIDA	59
2.3.1. Reakcija tartaratnih iona i molekula vodikovog peroksida u prisustvu kobaltovih(II) iona	60
2.4. ZAKLJUČAK METODIČKOG DIJELA	61
3. POPIS KRATICA I SIMBOLA.....	63
4. LITERATURNI IZVORI	64
5. DODATAK	VII
6. ŽIVOTOPIS	XXIII



SAŽETAK

**SINTEZA I KATALITIČKI POTENCIJAL KOMPLEKSA MOLIBDENA(VI) S
HIDRAZONSKIM LIGANDOM IZVEDENIM IZ 5-NITROSALICILALDEHIDA I
BENZHIDRAZIDA
ODABIR POKUSA ZA PRIMJER HOMOGENE KATALIZE**

Mia Šušković

Ovaj diplomski rad sastoji se od dvije cjeline: istraživačkog i metodičkog dijela. U istraživačkom dijelu pripremljen je hidrazonski ligand izveden iz 5-nitrosalicilaldehida i benzhidrazida (H_2L). Reakcijom $[MoO_2(acac)_2]$ i hidrazonskog liganda (H_2L), pripremljeni su kompleksni spojevi molibdena(VI). Mononuklearni kompleksni spojevi, $[MoO_2(L)(MeOH)]$, $[MoO_2(L)(H_2O)]$, $[MoO_2(L)(EtOH)]$, dobiveni su iz metanolne, acetonitrilne i etanolne otopine, a dinuklearni, $[(MoO_2(L))_2(4,4'-bipiridin)]$, iz acetonitrilne otopine uz dodatak 4,4'-bipiridina. Kompleksni spojevi su karakterizirani i identificirani metodom infracrvene spektroskopije, elementnom i termogravimetrijskom analizom. Difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena je molekulska i kristalna struktura mononuklearnih i dinuklearnog kompleksnog spoja molibdena(VI). Katalitička aktivnost pripremljenog mononuklearnog spoja $[MoO_2(L)(MeOH)]$, ispitana je u reakciji (ep)oksidacije cikloheksena i *trans*-cikloheksan-1,2-diola uz vodikov peroksid kao oksidacijsko sredstvo s ciljem dobivanja adipinske kiseline.

Metodički dio rada usmjeren je na parametre koji su bitni pri odabiru pokusa koji će biti temelj nastavnog sata učenja otkrivanjem na temu katalize. Poseban osvrt dan je na pokus koji se desetljećima u međunarodnoj literaturi navodi kao primjer homogene katalize – na potencijalnu reakciju tartaratnih iona s molekulama vodikovog peroksida u prisustvu kobaltovih(II) iona. Na temelju detaljne analize dostupne literature i provedenih pokusa ovu kemijsku promjenu bolje je opisati terminom sparene reakcije nego je navoditi kao primjer katalitičkog pokusa.

95 (66+29) stranica, 57 slika, tri sheme, 1 tablicu, 65 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvátovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Ključne riječi: kataliza, molibdenski kompleksi, adipinska kiselina, nastava kemije, učenje otkrivanjem. demonstracijski pokus

Mentor istraživačkog i dijela: doc. dr. sc. Jana Pisk, KO PMF SuZ

Mentor metodičkog dijela: izv. prof. dr. sc. Nenad Judaš, KO PMF SuZ

Ocjenitelji:

- | | |
|-----------------------------------|--------------|
| 1. doc. dr. sc. Jana Pisk | (KO PMF SuZ) |
| 2. izv. prof. dr. sc. Nenad Judaš | (KO PMF SuZ) |
| 3. prof. dr. sc. Tajana Begović | (KO PMF SuZ) |

Zamjena: prof. dr. sc. Mirta Rubčić (KO PMF SuZ)

Datum diplomskog ispita: 21. listopada 2022.



ABSTRACT

**SYNTHESIS AND CATALYTIC POTENTIAL OF MOLYBDENUM(VI)
COMPLEXES WITH HYDRAZONE LIGAND OBTAINED FROM 5-
NITROSALICYLLALDEHYDE AND BENZHYDRAZIDE
CHOOSING DEMONSTRATION FOR HOMOGENOUS CATALYSIS**

Mia Šušković

This Diploma thesis consists of two parts: the research part and the methodical part. In the research part a hydrazone ligand derived from 5-nitrosalicylaldehyde and benzhydrazide (H_2L) was prepared. By the reaction of $[MoO_2(acac)_2]$ and hydrazone ligand (H_2L), complexes of molybdenum(VI) were synthesized. Mononuclear complexes $[MoO_2(L)(MeOH)]$, $[MoO_2(L)(H_2O)]$, $[MoO_2(L)(EtOH)]$, were synthesised from methanol, acetonitrile and ethanol solutions, and dinuclear one, $[(MoO_2(L))_2(4,4'-bipyridine)]$, from an acetonitrile solution with the addition of 4,4'-bipyridine. All complexes were characterized and identified by infrared spectroscopy, element and thermogravimetric analysis. The molecular and crystal structure of mononuclear and dinuclear molybdenum(VI) complex was determined by the single crystal X-ray diffraction. Catalytic activity of mononuclear complex $[MoO_2(L)(MeOH)]$, was tested in the (ep)oxidation reaction of cyclohexene and *trans*-cyclohex-1,2-diol, with hydrogen peroxide as an oxidant, with the aim of obtaining adipic acid.

Methodological part of the thesis is focused on parameters that should be addressed when one is choosing a demonstration experiment that should serve as a basis to design a lesson based on guided inquiry learning on the subject of catalysis. Special attention is given to the experiment that is for decades quoted in international literature as an example of homogenous catalysis – potential reaction of tartarate ions and hydrogen peroxide molecules in presence of cobalt(II) ions. Detailed analysis of available literature and conducted experiments showed that it would be better to consider this chemical change as an example of coupled reactions than to use it as demonstration of homogenous catalysis.

95 (66+29) pages, 57 figures, three schemes, 1 table, 65 references, original in Croatian

Thesis is deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb.

Keywords: catalysis, molybdenum complexes, adipic acid, chemistry education, inquiry learning, experimental demonstration

Mentor of research part: dr. sc. Jana Pisk, Assistant Professor, FoS UniZG

Mentor of methodology part: dr. sc. Nenad Judaš, Associate Professor, FoS UniZG

Reviewers: 1. dr. sc. Nenad Judaš, Associate Professor (DC FoS UniZg)
2. dr. sc. Nenad Judaš, Associate Professor (DC FoS UniZg)
3. dr. sc. Tajana Begović, Professor (DC FoS UniZg)

Substitute: prof. dr. sc. Mirta Rubčić, Professor (DC FoS UniZg)

Date of exam: October, 21st 2022

1. ISTRAŽIVAČKI DIO

1.1. UVOD

Koordinacijska kemija molibdena postala je perspektivno područje istraživanja zbog mogućnosti postojanja molibdena u više oksidacijskih stanja, ali i zbog njegove važnosti u biološkim sustavima. Kako se molibden nalazi u aktivnim mjestima većine molibdoenzima, sintetizirani su brojni modelni kompleksi koji oponašaju molibdoenzyme oksotransferaze, kao što su kompleksni spojevi molibdena(VI) sa hidrazonskim ligandima, koji sadrže *cis*-{MoO₂}²⁺ jezgru. Kompleksni spojevi molibdena(VI) posjeduju Mo=O skupinu, koja se koristi u katalizi za mnogobrojne industrijske važne kemijske reakcije, te pronalaze svoju primjenu kao katalizatori u (ep)oksidaciji olefina.

Cilj ovog rada je pripremiti kompleksne spojeve molibdena(VI) s hidrazonskim ligandom izvedenim iz 5-nitrosalicilaldehida i benzhidrazida. Kao ishodna tvar se koristi [MoO₂(acac)₂] koji u reakciji s hidrazonskim ligandom, Schiffovom bazom (H₂L), u metanolu, acetonitrilu ili etanolu daje mononuklerane komplekse [MoO₂(L)(MeOH)], [MoO₂(L)(H₂O)], [MoO₂(L)(EtOH)], a u acetonitrilu, uz dodatak 4,4'-bipiridina, dinuklearni kompleks [(MoO₂(L))₂(4,4'-bipiridin)]. Ovi kompleksi sadrže *cis*-{MoO₂}²⁺ jezgru na koju je ligand vezan u dvostruko deprotoniranom obliku, preko iminskog dušikovog i dva kisikova atoma (fenolnog i keto/enolnog kisika). Koordinacijski poliedar oko molibdenskog centra u mononukleranim kompleksima može se opisati kao oktaedarski, pri čemu je na šesto koordinacijsko mjesto vezana molekula otapala, a kod dinuklearnog kompleksnog spoja, šesto koordinacijsko mjesto zauzima atom dušika iz molekula 4,4'-bipiridina.

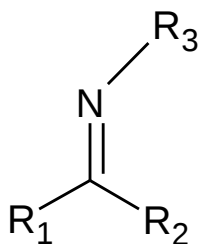
Priređeni kompleksi karakterizirani su i identificirani elementnom analizom, termogravimetrijskom analizom i infracrvenom spektroskopijom, a u slučajevima kada je bilo moguće i difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. Također, odabrani kompleksni spojevi molibdena(VI) ispitivani su kao katalizatori u reakcijama oksidacije cikloheksena i *trans*-cikloheksan-1,2-diol, uz vodikov peroksid kao oksidacijsko sredstvo, s ciljem dobivanja adipinske kiseline.

1.2. LITERATURNI PREGLED

1.2.1. Schiffove baze

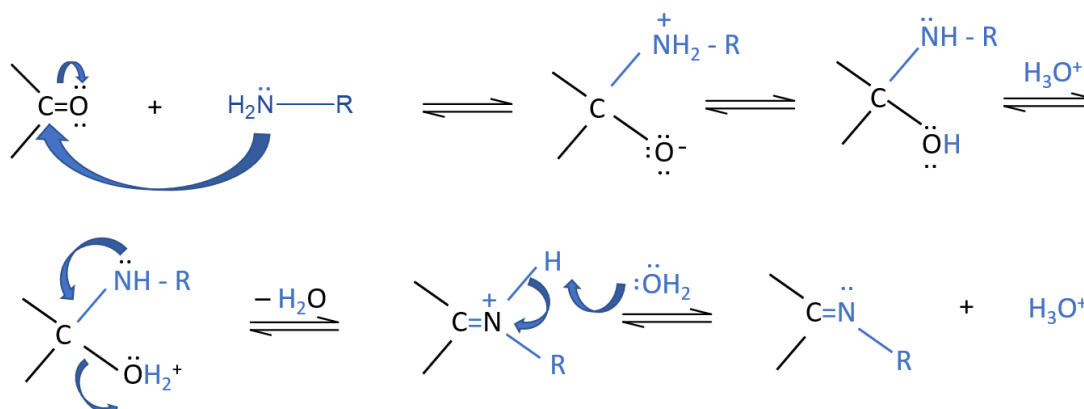
Pojam Schiffova baza potječe od imena njemačkog kemičara Huga Schiffa, koji je 1864. prvi opisao produkte koji nastaju reakcijom primarnih amina s karbonilnim spojevima.^[1]

Reakcijom ketona ili aldehida s primarnim aminom nastaju imini. Imini su spojevi koji sadrže dvostruku vezu između jednog ugljikovog i jednog dušikovog atoma, a N-supstituirani imini poznatiji su pod nazivom Schiffove baze (Slika 1).^[2] Schiffove baze dušikovi su analozi karbonilnih spojeva u kojem je karbonilna C=O skupina zamijenjena s C=N–R skupinom, a na slici 1 može se vidjeti specifična struktura koja je karakteristična za Schiffovu bazu (supstituenti na položajima R₁, R₂ i R₃, mogu biti alkilne ili arilne skupine, a na položajima R₁ ili/ R₂ mogu biti i atomi vodika).



Slika 1. Opći prikaz molekulske strukture Schiffove baze.

Mehanizam reakcije nastajanja Schiffove baze je kiselinski katalizirana nukleofilna adicija amina na karbonilnu skupinu. Deprotoniranjem nastaje nestabilan međuprodukt, karbinolamin, koji gubitkom vode daje imin, a sama reakcija zbiva se u dva koraka. Prvi korak reakcije je nukleofilni napad atoma dušika primarnog amina na karbonilni ugljikov atom aldehida ili ketona. Na taj način nastaje nestabilan dipolarni međuprodukt, alkoksidni ion, na kojem dolazi do prijenosa protona i nastanka nestabilnog međuprodukta, aminoalkohola. Drugi korak reakcije je protoniranje aminoalkohola, nastanak dvostruke C=N veze iminijevog iona, izlazak molekule vode kao izlazne skupine te deprotonacija iminijeva iona izlaznom skupinom uz nastanak imina, odnosno Schiffove baze (slika 2, str. 4).



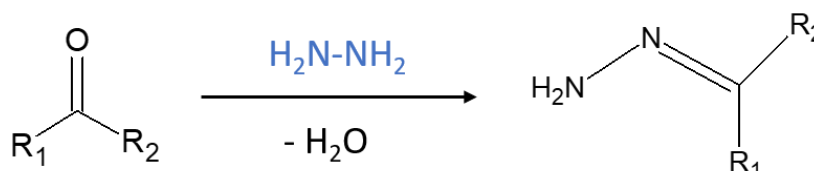
Slika 2. Prikaz nekih supramolekulskih sintona (1, 2, 3) i tektona (4, 5, 6).

Brzina nastajanja Schiffove baze uvelike ovisi o pH-vrijednostima reakcijske smjese te je reakcija najbrža pri pH-vrijednostima između 3 i 5. Mnoge se sinteze Schiffovih baza najčešće provode u blago kiselim uvjetima, jer povećanjem kiselosti reakcijske sredine može doći do protoniranja amino-skupine primarnog amina, što bi smanjilo njegovu nukleofilnost, a smanjenjem kiselosti reakcijske sredine ne bi moglo doći do protoniranja hidroksilne skupine karbinolaminskog intermedijera i onemogućila bi se eliminacija molekule vode, u koraku, koji određuje brzinu cijele reakcije.^[3] Sama sinteza Schiffovih baza iz aldehida je jednostavnija, nego iz ketona, jer su aldehidi reaktivniji u odnosu na ketone (elektronski efekt). Osim toga, zbog prisustva samo jedne alkilne skupine, aldehid je manje sterički ometen za nukleofilni napad atoma dušika primarnog amina (sterički efekt).^[2]

Interes za Schiffove baze je povećan zahvaljujući jednostavnoj sintezi i širokoj primjeni, a veliki broj Schiffovih baza često se koristi kao ligandi u koordinacijskoj kemiji zbog njihove izvrsne sposobnosti vezanja na metalne centre. Schiffove baze tvore komplekse s ionima prijelaznih metala, a u tim kompleksima one funkcioniraju kao ligandi. Nastajanje kompleksa zbiva se koordiniranjem metalnog iona *d*-bloka atomom liganda (atomi dušika, kisika ili sumpora mogu sudjelovati u koordinaciji kao donori) koji donira elektrone te služi za modificiranje steričkog i elektronskog okruženja metala. Posljedično, to dovodi do stabilizacije iona metala, što je posebno važno za manje stabilne ione prijelaznih metala u višim oksidacijskim stanjima.^[1]

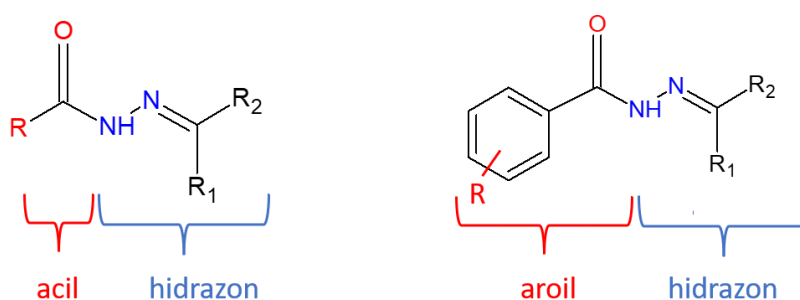
1.2.2. Hidrazoni kao ligandi

Hidrazoni su posebna skupina organskih spojeva koji pripadaju obitelji Schiffovih baza s formulom $R_1R_2C=N-NH_2$. Karakterizira ih prisutnost dva međusobno povezana atoma dušika i općenito se pripremaju kondenzacijskom reakcijom aldehida ili ketona i hidrazina pri čemu dolazi do zamjene dvostruko povezanog atoma kisika s $=N-NH_2$ skupinom (slika 3).



Slika 3. Dobivanje hidrazona reakcijom aldehida ili ketona s hidrazinom.

Uvođenjem $-C=O$ skupine u hidrazinski dio, povećava se delokalizacija elektrona i broj donorskih skupina hidrazona, a nastali spoj poznat je kao acilhidrazon ili aroilhidrazon (slika 4).^[4,5]

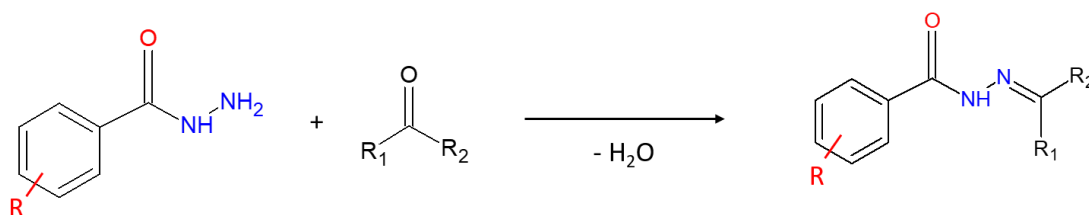


Slika 4. Prikaz strukture acilhidrazona i aroilhidrazona.

Nastali acilhidrazon ili aroilhidrazon rezultat su reakcije aldehida ili ketona s acilhidrazinom ili aroilhidrazinom koji imaju slobodnu NH_2 skupinu (slika 5, str. 6), a stabilnost acilhidrazona i aroilhidrazona ($-CONHN-CRR$) veća je od odgovarajućeg acilhidrazina ili arilhidrazina ($-CONHNH_2$) i ovisi o različitim supstituentima.

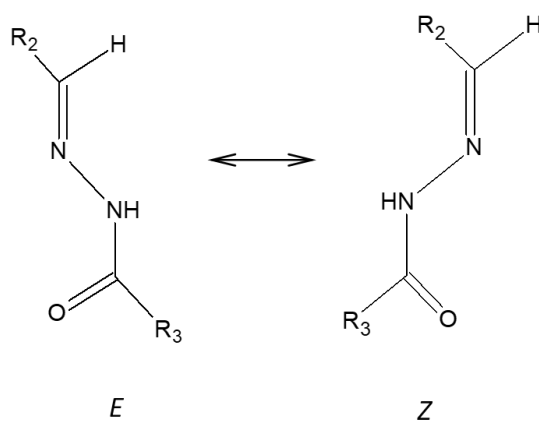
Može se zaključiti da je opća formula hidrazona $R_1R_2C=N_1-N_2R_3R_4$, a skupine označene s R mogu biti alkilne ili arilne, R_2 , R_3 i R_4 mogu predstavljati vodikov atom, a R_1 može biti i acilna skupina.

Molekula hidrazona sastavljena je od iminskog ($C=N$) i hidrazonskog atoma dušika (NH), a zbog neveznog elektronskog para na atomima dušika, hidrazoni se lako koordiniraju na ione metala. Zbog toga se često koriste kao ligandi u kompleksima s ionima prijelaznih metala, jer tvore stabilne koordinacijske spojeve s ionima metala. Isto tako, $C=N$ veza imino skupine pokazuje intrinzični karakter, a rotacijom oko $C=N$ veze, omogućuje se postojanje različitih konformacijskih izomera (u *E* ili *Z* formi) hidrazona u otopini (slika 6).



Slika 5. Dobivanje aroilhidrazona reakcijom aldehida ili ketona s aroilhidrazinom.

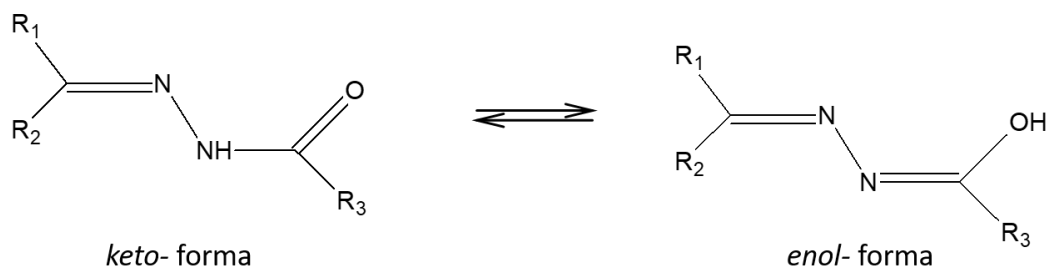
Tako je stereokemija hidrazona uvelike određena pH-vrijednošću otopine, prisutnošću vode u organskim otapalima, prostornim učincima različitih supstituenata i prisutnošću dodatnih interakcija, kao što su unutarmolekularne vodikove veze.^[6] Međutim, kako ugljikov atom imino skupine pokazuje elektrofilna i nukleofilna svojstva, ovi spojevi se koriste u organskim i anorganskim sintezama, a aktivni centri hidrazona, odnosno ugljikov atom imino skupine i dušikovi atomi utječu na fizikalna i kemijska svojstva hidrazona.



Slika 6. Prikaz konformacijskih izomera hidrazonskih liganada.

Hidrazoni s općom formulom $R_1R_2C_2=N_1-N_2(H)(C=O)R_3$ od posebnog su interesa zbog njihove sposobnosti postojanja u tautomernim ravnotežnim oblicima. Pokazuju keto-enolni

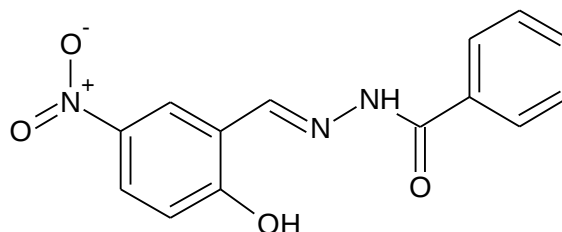
tautomerizam u otopini ($=N-NH-(C=O)-$, *keto* oblik, ili $=N-N=(C-OH)-$, *enolni* oblik, a u čvrstom su stanju *keto* i *enolni* oblici u stanju ravnoteže (slika 7). Zbog toga su aroilhidrazoni od posebnog značaja u koordinacijskoj kemiji, jer karbonilni kisikov atom i iminski atom dušika predstavljaju slobodna donorska mjesta u aroilhidrazonskim spojevima.^[7]



Slika 7. Prikaz struktura *keto*- i *enol*- oblika hidrazonskih liganada.

Ovisno o reakcijskim uvjetima, kao što je pH-vrijednost otopine, koncentracija i oksidacijsko stanje metalnog iona, hidrazoni se kao ligandi koordiniraju na metalne centre prijelaznih metala u neutralnom amidnom obliku (H_2L), u monoanionskom obliku (HL^-) ili u dvostruko deprotoniranom iminolatnom obliku (L^{2-}), nakon deprotoniranja NH i OH skupine.^[8] Slijedom toga, ti se ligandi mogu koordinirati na ione metala kao N,O-bidentatni ligandi, a do dodatnih koordinacijskih mjesta može se doći uz pomoć supstitucije na hidrazonu, kao i na karbonilnom dijelu, uvođenjem heterocikla ili heteroatomskog koordinacijskog mjesta, kao što su O, N i S koordinacijski centri. Na taj način povećava se kelatni učinak, a rezultirajuća molekula djeluje poput tridentatnog kelatnog liganda nakon kompleksiranja s metalnim ionom.^[9] Tada su takvi ligandi potencijalna N,N,O^- , S,N,O^- i O,N,O^- koordinacijska tijela koja mogu tvoriti mononuklearne ili dinuklearne komplekse s ionom metala. U većini reakcija u kojima nastaje hidrazon kao O,N,O^- tridentatni ligand, jedan od reaktanata je aromatski aldehid (npr. salicilaldehid) s najmanje jednom hidroksilnom skupinom. Upravo hidrazoni nastali iz salicilaldehida i odgovarajućeg hidrazida (benzhidrazida), koriste se za pripravu kompleksnih spojeva prijelaznih metala. Slijedom toga, u ovome radu pripremljen je hidrazon reakcijom hidrazida (benzhidrazida) s 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehydom u metanolu, a takav hidrazon koristi se kao tridentatni ligand u pripravi kompleksnih spojeva s ionima prijelaznih metala (molibdena, rutenija i bakra). Njegova struktura prikazana je na slici 8. Upravo su kompleksni spojevi prijelaznih metala sa Schiffovim bazama priređenim iz 5-nitrosalicilaldehida i benzhidrazida vrlo rijetki,^[10] a u ovome radu pripremljeni hidrazon

korišten je kao tridentatni ligand u pripravi kompleksnih spojeva s prijelaznim metalom molibdena.



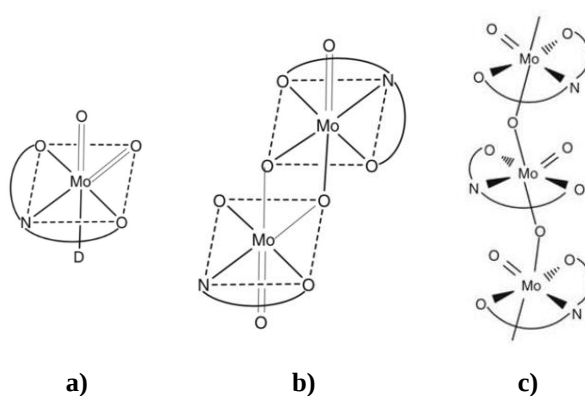
Slika 8. Strukturni prikaz molekule hidrazona (H_2L).

1.2.3. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s hidrazonskim ligandom (H_2L)

U posljednjih nekoliko godina molibden je privukao pozornost znanstvenika u području koordinacijske kemije. Kao jedan od perspektivnijih kemijskih elemenata VI skupine periodnog sustava elemenata, a i zbog svoje mogućnosti postojanja u više oksidacijskih stanja (od $-II$ do $+VI$), dizajn i sinteza kompleksnih spojeva molibdena(VI) je u središtu intenzivnog proučavanja.^[11-14] Zanimanje za ove spojeve ne leži samo u atraktivnoj molekulskoj građi, već i zbog značajne enzimske uloge koju molibden ima u biokemijskim reakcijama, posebice u oksidaciji aldehida, purina i sulfida.^[15] Upravo su svojom sličnošću s aktivnim mjestom većine molibdoenzima kompleksni spojevi molibdena koordinirani s tridentatnim ligandima privukli značajnu pozornost.^[11,16] Ova enzimska uloga molibdena u biološkim reakcijama, dala je golem poticaj sintezi brojnih modelnih kompleksa koji oponašaju molibdoenzime oksotransferaze. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s hidrazonskim ligandima i koji sadrže $cis\text{-}\{MoO_2\}^{2+}$ jezgru, izvrsni su enzimski modelni sustavi za oponašanje oksotransferaza. Također, kako ti spojevi posjeduju $Mo=O$ skupinu, ona se proučava i koristi u katalizi za mnogobrojne industrijski važne kemijske reakcije, kao što su proizvodnja vodika, epoksidacija alkena i oksidacija sulfida.^[17,18,19] Slijedom toga, u ovom diplomskom radu bit će riječ o dioksomolibdenovim(VI) kompleksima s O,N,O donornim molekulama aroilhidrazona budući da je jedno od posebno dobro istraženih svojstava njihova katalitička aktivnost u reakcijama epoksidacije olefina, a do danas je utvrđeno da veliki broj kompleksa ima vrlo visoku katalitičku aktivnost i izuzetnu dobru selektivnost prema željenom produktu.^[20,21]

Sinteza kompleksnih spojeva molibdena(VI) najčešće se provodi reakcijom hidrazonskog liganda s odgovarajućim ishodnim spojem molibdena, kao što su $[MoO_2(C_5H_7O_2)_2]$,

$[\text{MoO}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3)_2]$ ili $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ u alkoholu (metanolu, etanolu) ili acetonitrilu. Ovisno o metodi dobivanja, izboru ishodnog spoja molibdena i uvjetima reakcije, kompleksni spojevi molibdena(VI) sintetizirani s dvostruko deprotoniranim tridentatnim ligandom, mogu se razvrstati u tri skupine. Najjednostavniji su mononuklearni kompleksni spojevi, a molekulska formula ovih kompleksa može se predstaviti kao $[\text{cis-MoO}_2(\text{L})(\text{D})]$, gdje L predstavlja tridentatni ligand, odnosno dvostruko deprotoniranu Schiffovu bazu, a D molekulu otapala. Također, postoje i dinuklearni kompleksni spojevi $[(\text{MoO}(\mu\text{-O})(\text{L}))_2]$, i polinuklearni kompleksni spojevi $[(\text{MoO}(\mu\text{-O})(\text{L}))_n]$, koji sadrže jednostruki kisikov most (slika 9).



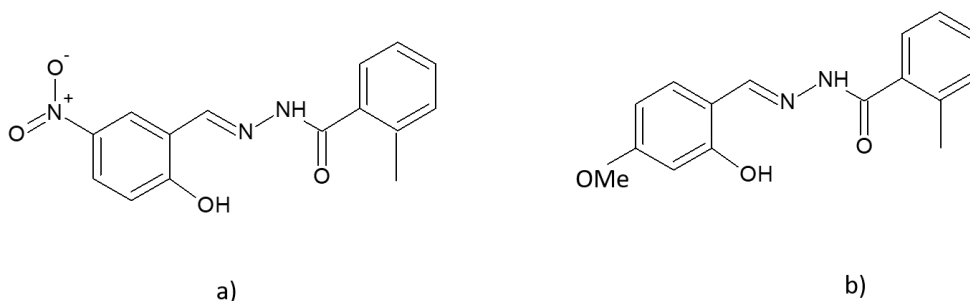
Slika 9. Prikaz prostorne građe **a)** monomernih, **b)** dinuklearnih i **c)** polimernih kompleksnih spojeva molibdena(VI).

Ovi kompleksi sadrže $\text{cis-}\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ jezgru, a na takvu jezgru ligand je vezan u dvostruko deprotoniranom obliku, preko iminskog dušikovog i dva kisikova atoma (fenolnog atoma kisika i keto/enolnog atoma kisika). Koordinacijska geometrija oko molibdenskog iona u mononuklearnom kompleksu može se najbolje opisati kao iskrivljeni oktaedar, jer je na na šesto koordinacijsko mjesto vezana molekula otapala ili monodentatni neutralni ligand (D), a kod dinuklearnih i polinuklearnih kompleksnih spojeva, šesto koordinacijsko mjesto najčešće zauzima kisikov atom iz $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}$ lanca.^[22]

IR spektroskopija se može koristiti za razlikovanje mononuklearnih kompleksnih spojeva od dinuklearnih i polinuklearnih kompleksnih spojeva. Mononuklearni kompleksni spojevi u IR spektru pokazuju dvije karakteristične apsorpcijske vrpce u području valnih brojeva od 910 do 950 cm^{-1} i 890 do 925 cm^{-1} što odgovara $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ istezanju i ukazuje na prisutnost $\text{cis-}\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ jezgre. Međutim, polinuklearni kompleksni spojevi najčešće pokazuju samo jednu

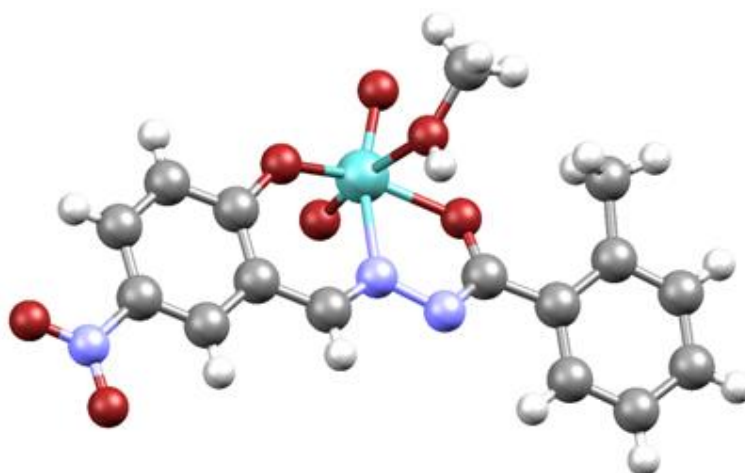
apsorpcijsku vrpcu u području oko 930 cm^{-1} , ali sadrže i intenzivnu karakterističnu vrpcu u području oko 800 cm^{-1} uslijed $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}$ interakcije.^[23]

U ovome radu bit će sintetizirani kompleksi molibdena(VI) s aromatskim hidrazonom, priređenim iz 5-nitrosalicilaldehida i benzhidrazida koji sadrže O i N donorne atome. Pretraživanjem literature s ligandima izvedenim iz 2-metilbenzhidrazida ustanovljeno je da su do sada strukturno okarakterizirana dva strukturno slična mononuklearna kompleksa molibdena(VI), $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{OH})]$ i $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{CH}_3\text{OH})]$, gdje je L^1 dianionski oblik liganda pripravljen iz 2-metilbenzhidrazida i 5-nitrobenzaldehida, a L^2 dianionski oblik liganda pripravljen iz 2-metilbenzhidrazida i 4-metoksibenzaldehida (slika 10).



Slika 10. Strukturni prikazi molekula hidrazona: a) H_2L^1 i b) H_2L^2 .

Kompleks $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{OH})]$ priređen je reakcijom liganda H_2L^1 s ekvimolarnom količinom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ u metanolu. $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{CH}_3\text{OH})]$ dobiven je na isti način, ali je ligand H_2L^1 zamijenjen s H_2L^2 . Struktura mu je prikazana na slici 12.



Slika 12. Molekulska struktura kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{OH})]$.

U oba navedena kompleksna spoja, prostorna građa oko molibdenskog središta može se opisati kao iskrivljena oktaedarska, a ligand je na molibdensku jezgru koordiniran preko fenolnog kisika, iminskog dušikovog atoma i enolnog kisika. Također, benzohidrazonski ligandi su koordinirani na molibdensko središte u svom dianionskom obliku, tvoreći peteročlane i šesteročlane kelatne prstenove, a to je vidljivo iz duljina veza N2–C8 i O2–C8. Upravo vrijednosti duljina ovih veza ukazuju na prisutnost enolatnog oblika amidnog liganda. Duljine veza između Mo–O, Mo–N i Mo=O su u uobičajenom rasponu i slične su onima opaženim u srodnim kompleksima molibdena(VI).^[24-31] Udaljenosti između molibdenskih središta i kisikovih atoma iz molekula metanola mnogo su veće od ostalih veza, što nije neuobičajeno u sličnim strukturama.

Izolirani ligand i nastali kompleksni spojevi identificirani su na temelju rezultata difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu i infracrvene spektroskopije. Benzohidrazonski ligandi pokazuju u IR spektru vrpce oko 1650 – 1660 cm⁻¹, 1615 – 1618 cm⁻¹, oko 1180 cm⁻¹ i od 3205 – 3225 cm⁻¹, što odgovara istezanju C=O, C=N, C–OH i NH skupina.^[32]

Za kompleksne spojeve, nedostatak vrpce karakterističnih za NH i C=O skupine, ukazuje na enolizaciju benzohidrazonskog liganda i njegovu koordinaciju deprotoniranim enolnim kisikovim atomima. U spektru se za oba kompleksa pojavljuju dvije vrpce na oko 910 i 940 cm⁻¹, što odgovara istezanju Mo=O skupina te se pripisuju simetričnom i asimetričnom načinu istezanja MoO₂ skupine.^[32] Uočavaju se i jake vrpce na oko 1607 cm⁻¹ (za kompleks [MoO₂L¹(CH₃OH)]) i pri 1605 cm⁻¹ (za kompleks [MoO₂L²(CH₃OH)]), što ukazuje na prisutnost C=N skupine u navedenim kompleksima. Slabe vrpce koje se uočavaju u području od 400 do 600 cm⁻¹, pripisuju se istezanjima Mo–O i Mo–N veza.^[33]

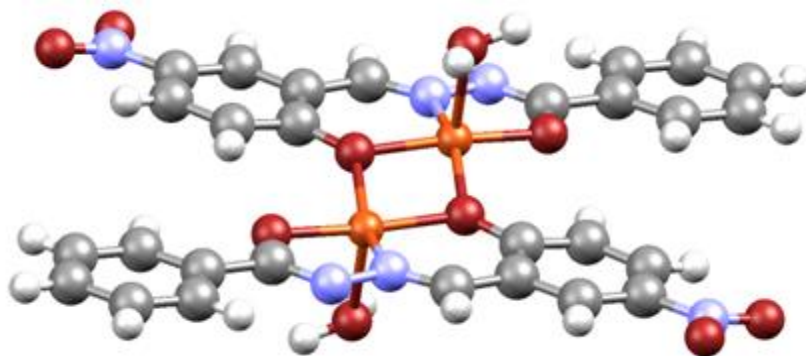
1.2.4. Kompleksni spojevi atoma ostalih metala s hidrazonskim ligandom (H₂L)

Pretraživanjem literature ustanovljeno je da postoje još neki sintetizirani kompleksi prijelaznih metala s ligandom izvedenim iz 5-nitrosaliciladehida. Također, kao i u slučaju kompleksa molibdena, kompleksni spojevi ostalih prijelaznih metala sa Schiffovim bazama dobiveni iz 5-nitrosaliciladehida su rijetki.

U literaturi su pronađeni kompleksi prijelaznih metala Cu(II) i Ru(III). Kompleksi su sintetizirani s ligandom H₂L (slika 8, str. 8), a ligand je pripravljen kondenzacijskom reakcijom benzhidrazida s 5-nitrosaliciladehidom u metanolu.

1.2.4.1. Kompleks $[Cu_2(L)_2(H_2O)_2]$

Kompleks prijelaznog metala Cu(II) sintetiziran je otapanjem $Cu(O_2CCH_3)_2 \cdot H_2O$ u minimalnoj količini metanola, a zatim je suspenzija dodana u metanolnu otopinu H_2L liganda.^[34] Smjesa je refluksirana tri sata, a molekulska struktura tamnozelenog kristaličnog produkta prikazana je na slici 13.



Slika 13. Prikaz molekulske struktura kompleksa $[Cu_2(bhsNO_2)_2(H_2O)_2]$.

Za razliku od kompleksa molibdena(VI), koordinacijski poliedar ovog kompleksa je kvadratno piramidalan. Ligand L^{2-} je planarne građe i veže se na ion metala preko deprotoniranog amidnog kisikovog atoma, iminskog dušikovog atoma i fenolnog kisikovog atoma, tvoreći jedan petoročlani i jedan šesteročlani kelatni prsten. Aksijalno koordinacijsko mjesto svakog atoma bakra zauzima atom kisika molekule vode, na što upućuju slabe apsorpcijske vrpce u IR spektru pri 3534 cm^{-1} . Isto tako, odsutnost vrpce oko 1625 cm^{-1} ukazuje na enolni oblik koordiniranog liganda, a jaka vrpca uočena oko 1601 cm^{-1} ukazuje na konjugirani $-C=N-N=C-$ strukturni fragment liganda. Također, uočavaju se vrpce pri 1557 cm^{-1} i 1491 cm^{-1} , koje se pripisuju istezanju $C=C$ veze u aromatskom dijelu liganda.^[34]

1.2.4.2. Kompleks $[Cu(L)(CH_3CN)_2]ClO_4$

Nakon što je sintetiziran dinuklearni kompleks bakra(II) $[Cu_2(L)_2(H_2O)_2]$, u kojem su ioni bakra premošteni fenolnim kisikovim atomima liganda, željelo se istražiti učinak protoniranja na koordinirane amidne funkcijske skupine u navedenom kompleksu. Tijekom pokušaja protoniranja, znanstvenici su uspjeli izolirati kvadratno piramidalni mononuklearni kompleks bakra(II), $[Cu(L)(CH_3CN)_2]ClO_4$.^[35]

Ovaj kompleks sintetiziran je dodatkom perklorne kiseline u acetonitrilnu otopinu kompleksa $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, a dobiven je kao tamnozeleni kristalični produkt. Nadalje, uočeno je da su tamnozeleni kristali kompleksa $[\text{Cu}(\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ izrazito osjetljivi na gubitak otapala te da nakon 1 – 2 sata postanu zelene, amorfne krutine. Međutim, kristalna struktura zelenih amorfnih krutina do sada nije određena, a IR spektri ne ukazuju na prisutnost acetonitrila u njima.

Vrlo intenzivne i široke vrpce pri 1100 cm^{-1} i 620 cm^{-1} ukazuju na prisutnost perklorata u kompleksu, a vrpce uočene pri 3300 cm^{-1} i 1606 cm^{-1} , posljedica su istežanja NH veza i C=O skupina u koordiniranim protoniranim amidnim funkcijskim skupinama.

Koordinacijski poliedar oko metalnog središta može se opisati kao iskrivljena kvadratna piramida, a tridentatni planarni ligand veže se na ion metalni preko amidnog kisikovog, iminskog dušikovog i fenolnog kisikovog atoma. Dušikov atom acetonitrila zauzima četvrto koordinacijsko mjesto, a peti aksijalni položaj zauzima dušikov atom druge molekule acetonitrila.^[35]

1.2.4.3. Kompleks $[\text{Ru}(\text{bhsNO}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$

Rutenij, kao i molibden, poznat je po svojoj mogućnosti postojanja u više oksidacijskih stanja (–II do +VIII). Kao rezultat toga, koordinacijski kompleksi rutenija pronalaze svoju primjenu u katalitičkim reakcijama organskih supstrata te u organskoj i anorganskoj sintezi. U literaturi je zabilježen kompleks rutenija(III) s N-(acetil)-N'-(saliciliden)hidrazonom (H_2L).^[36]

Mononuklearni kompleks rutenija(III) $[\text{Ru}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ sintetiziran je otapanjem krutog $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$, liganda H_2L i $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ u metanolu, u molarnom omjeru 1 : 1 : 2 i pri sobnoj temperaturi. Kompleks rutenija(III) taloži odmah prilikom miješanja reaktanata.

IR spektri ne pokazuju karakteristične vrpce koje su povezane s OH, NH i C=O vezama fenolnih i amidnih funkcijskih skupinama, koje su inače prisutne u slobodnim Schiffovim bazama. Stoga je, u kompleksu rutenija(III), ligand tridentatno koordiniran na ion metala preko fenolnog kisikovog, iminskog dušikovog i deprotoniranog amidnog kisikovog atoma. Isto tako, vrpce uočene u području od 1580 do 1600 cm^{-1} pripisuju se konjugiranom $-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-$ fragmentu liganda, a tri intenzivne vrpce uočene pri 744 cm^{-1} , 692 cm^{-1} i 518 cm^{-1} , ukazuju na prisutnost PPh_3 liganda vezanog za rutenij. Nadalje, ion metala nalazi se iskrivljenoj oktaedarskoj NO_2ClP_2 koordinacijskoj sferi. Stoga fenolni kisikov, iminski dušikov i deprotonirani amidni kisikov, kao donorne molekule tridentatnog liganda, i klorov atom, tvore kvadratnu ravninu

NO_2Cl oko metalnog središta, a molekule PPh_3 zauzimaju preostala dva aksijalna položaja, kao što se obično opaža u kompleksima rutenija(III) koji sadrže $\{\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\}$ fragment.^[36]

1.2.5. Katalitička primjena kompleksnih spojeva molibdena(VI)

1.2.5.1. Zelena kemija i kataliza

Druga polovica 20. stoljeća obilježena je velikim porastom broja stanovnika što je dovelo do industrijskog i gospodarskog razvoja, a to je imalo znatne posljedice na okoliš. Tako se i danas sve više uviđaju negativni utjecaji kemijske industrije na okoliš, jer dolazi do povećane uporabe prirodnih resursa, povećanog zagađenja tla, podzemnih voda i zraka, a time i povećane opasnosti za zdravlje ljudi. Zbog toga se javlja potreba za ekološkim prihvatljivim procesima u kemijskoj industriji. Posljedično se razvilo područje zelene kemije, kao nove znanstvene discipline. Zelena kemija (ili održiva kemija) područje je kemije i kemijskog inženjerstva koje je usmjereno na dizajn kemijskih produkata i procesa koji smanjuju ili eliminiraju uporabu ili stvaranje opasnih tvari.^[37] Početkom programa zelene kemije smatra se 1998. kada su Paul Anastas i John Warner predstavili svoju knjigu *Zelena kemija: teorija i praksa*. To je najvažnija knjiga iz područja zelene kemije, jer je u toj knjizi objavljeno dvanaest principa zelene kemije koji definiraju njezine programske ciljeve. Cjelokupni program zelene kemije ima nekoliko primarnih ciljeva, a istraživanja su zapravo usmjerena na katalitičke i biokatalitičke reakcije, čiji je cilj sinteza visokoselektivnih i čistih spojeva bez nastajanja štetnih međuprodukta. Također, jedan od osnovnih primarnih ciljeva je i pronalaženje novih, obnovljivih sirovina i materijala, kao i provođenje sintetskih reakcija sa što manje opasnih i štetnih kemikalija. Nadalje, ideja je i pronalazak i testiranje novih, zamjenskih otapala, ali i pronalaženje reakcijskih uvjeta koji će omogućiti provođenje kemijskih sinteza u zelenijim, ekološki prihvatljivijim, uvjetima. S obzirom na tih nekoliko temeljnih ciljeva, definirano je i dvanaest principa zelene kemije. Prvi i najvažniji cilj je prevencija. Nije cilj proizvesti veliku količinu otpada koju će poslije trebati zbrinjavati, već je cilj proizvesti što manje otpada. Sljedeći princip je ekonomija atoma što znači da sinteza treba biti usmjerena na maksimalno iskorištenje svih kemikalija koje se koriste u proizvodnom procesu. Treći princip je manje opasna sinteza što znači da sinteza mora biti što manje opasna za ljudsko zdravlje i za okoliš, a povezano s time je i uporaba sigurnijih kemikalija i otapala. Ideja je što više raditi sinteze u vodenim uvjetima. Slijedi princip učinkovitost energije koji znači da je reakcije potrebno provoditi pri što nižim temperaturama jer tada se koristi manje energije. Sedmi princip su obnovljivi izvori energije, a

osmi izbjegavanje derivata što znači da je cilj konačni produkt dobiti u što manje koraka kako bi se došlo do konačnog proizvoda, jer se na taj način minimizira nastajanje otpada. Princip katalitičkog, a ne stehiometrijskog, omjera upućuje na uporabu minimalnog množinskog omjera reaktanata s kojim će se dobiti najveća količina nekog produkta. Deseti princip zelene kemije govori o produktima koji se lako raspadaju u neškodljive tvari koje nisu opasne za okoliš. Zatim slijede prevencija onečišćenja okoliša, koja upućuje na potrebu proizvodnje što manje štetnih tvari, i općeniti dvanaesti princip, koji zapravo sumira sve prethodno navedene principe i govori o sigurnijoj kemiji (sigurnijoj za okoliš i sigurnijoj za ljude).

Kako je kataliza pronašla veliku primjenu u industriji, usporedno s njom i zelena kemija pronalazi svoje mjesto u industriji, jer zagovara učinkovitu uporabu ishodnih tvari, izbjegavanje opasnih i štetnih kemikalija te smanjenje otpada. Britanski znanstvenik R. Sheldon važan je u području zelene kemije i katalize jer je proučavao različite katalitičke oksidacijske reakcije, biokatalizu te je prepoznao parametre koji pokazuju koliko je neki katalitički proces *zelen*, odnosno koliko je taj proces u skladu s očuvanjem okoliša i koliko dobro prati principe zelene kemije. Prvi parametar koji je važan je atomska učinkovitost. On predstavlja utjecaj na okoliš i definira se kao omjer molarne mase željenog produkta i molarne mase svih produkata koji nastanu tijekom reakcije. Upravo su katalitička hidrogenacija, oksidacija i karbonilacija, dobri primjeri visoke atomske učinkovitosti. Sljedeći parametar je tzv. E faktor koji se definira kao omjer mase otpada i mase željenog produkta. Veća vrijednost E faktora znači više otpada, i posljedično, negativniji utjecaj na okoliš. Treći parametar je utjecaj na okoliš, EQ, koji se definira kao E faktor pomnožen s neželjenim kvocijentom Q (vezan za neželjeni produkt koji nastane tijekom reakcije). Tako će Q faktor iznositi 100 za toksične tvari koje nastanu tijekom proizvodnje te je važno proizvodnju usputnih tvari minimalizirati, ali i osigurati da su tvari koje nastaju što "benignije" za okoliš i da ih je što jednostavnije zbrinuti.

1.2.5.2. Reakcije (ep)oksidacije

Poznato je da su epoksidi važne sirovine koje se primjenjuju u svakodnevnom životu. Jedan od glavnih sintetskih puteva za proizvodnju epoksida je (ep)oksidacija olefina gdje se $C=C$ skupina prevodi u epoksidnu skupinu pa nastaju tročlani, ciklički eteri. Općenito, procesi koji koriste organske perokside i peroksikiseline, kao oksidacijsko sredstvo, uobičajeni su u industriji, ali uzrokuju onečišćenje i ekološke probleme. Međutim, blaži oksidansi kao što su O_2 , H_2O_2 ili alkil hidroperoksid (na primjer *tert*-butil hidroperoksid (TBHP)), pružaju zeleniju alternativu

za poboljšanje procesa jer ih karakteriziraju visoka učinkovitost i zeleniji Sheldonovi parametri.^[38] Nadalje, oksidacija olefina važna je reakcija u industriji jer dovodi do nastajanja epoksida, a dalje i do otvaranja epoksidnih prstena i nastanka diola koji pronalaze svoju primjenu za dobivanje industrijski važnih spojeva. Slijedom toga, postoji potreba za zelenim katalitičkim alternativama u proizvodnji kemikalija. Za razliku od redukcija, oksidacije se još uvijek uglavnom provode uporabom stehiometrijskih količina organskih oksidansa, kao što su kromov(VI) reagensi, permanganati, manganov(IV) oksid i perjodati.^[37] Jasno je da postoji potreba za katalitičkim alternativama koje koriste čiste primarne oksidanse, kao što su kisik ili vodikov peroksid, a čitav protokol u proizvodnji kemikalija treba biti ekološki prihvatljiv, odnosno treba slijediti što je moguće više načela zelene kemije. Zato je posebna pažnja posvećena odabiru oksidacijskog sredstva. U reakcijama (ep)oksidacije koje se koriste u industriji, klasično oksidacijsko sredstvo je dušična kiselina. Dušična kiselina je jeftina, lako je dostupna, ali veliki je problem što prilikom korištenja dušične kiseline, nastaje velika količina različitih oksida dušika koji se onda ispuštaju u atmosferu i zagađuju okoliš. S druge strane, kisik je kao oksidacijsko sredstvo idealan, no manipuliranje s kisikom nije sigurno. Posljedično, vodikov peroksid se nameće kao dobar oksidans jer je tekućina i procesi se mogu relativno lako primijeniti. Radi se o oksidansu koji je vrlo jeftin i izuzetno je zelen jer je jedini nusprodukt njegove uporabe voda. Ipak, postoje određeni sigurnosni problem tijekom rukovanja. Stoga bi, da bi bili zaista korisni, katalizatori trebali, iz sigurnosnih razloga, biti učinkoviti i s 30 % vodenom otopinom vodikovog peroksida.^[37]

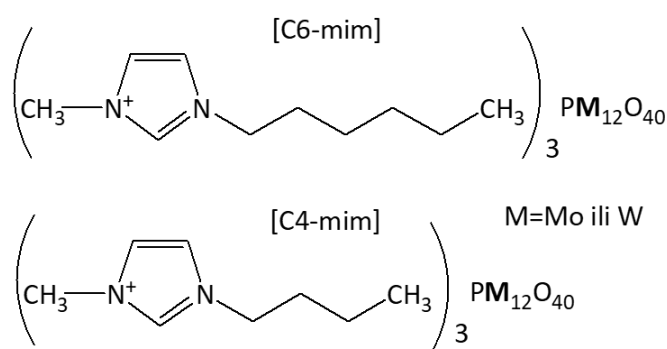
1.2.5.3. Kompleksni spojevi molibdena(VI) u ulozi katalizatora

Kompleksni spojevi prijelaznih metala pronalaze svoju primjenu kao katalizatori u oksidaciji olefina, a među prijelaznim metalima, molibden je onaj koji se najčešće koristi u industrijskim procesima. Kako se molibden nalazi u aktivnim mjestima pojedinih enzima, većina tih enzima posjeduje najmanje jednu Mo=O skupinu u svojem aktivnom mjestu te se zato često nazivaju okso-molibdenskim enzimima. Slijedom toga, kako bi se oponašali biološki sustavi, kemija okso-molibdena je od velikog interesa i upravo zato su sintetizirani i proučavani okso-molibdenski kompleksi.^[22]

Procesi prijenosa atoma kisika posebno su zanimljivi zbog svoje važnosti u prirodi i njihove primjene u industrijskim oksidacijskim reakcijama. Stoga se koriste kompleksni spojevi dioksomolibdena(VI) s tridentatnim ligandima O,N,O donornim molekulama aroilhidrazona,

Schiffove baze, kao katalizatori koji omogućuju prijenos kisika. Ovi kompleksi mogu postojati u mononuklearnom oktaedarskom obliku $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{D})]$, gdje L predstavlja dianionski tridentatni O,N,O ligand, a D je donor otapala ili monodentatni ligand, te u dinuklearnom obliku $[\text{MoO}_2(\text{L})]_2$ s okso-mostom.^[39] Nadalje, pentakoordinirani kompleksi molibdena(VI) prilično su zanimljivi jer imaju sposobnost vezanja molekule donora na šesto koordinacijsko mjesto te je s time povezana njihova katalitička aktivnost.^[22]

Upravo u reakcijama prijenosa kisika, ovi kompleksi omogućuju izvrsnu katalitičku aktivnost slijedeći načela zelene kemije. S obzirom na to, znanstvenici su koristili katalizatore za reakciju oksidacije cikloheksena, epoksicikloheksana i cikloheksandiola, s ciljem dobivanja adipinske kiseline, u uvjetima bez organskih otapala uz korištenje 30 %-tnog vodikovog peroksida kao oksidacijskog sredstva. Katalizatori koji su korišteni u ovim sustavima su molekulski katalizatori koji su sadržavali polioksido vrste, odnosno koji su sadržavali $\text{M}_{12}\text{O}_{40}\text{P}$ jedinice, u kojima su metalna središta bili atomi molibdena ili volframa, a ti isti molekulski katalizatori nanošeni su i na nosače Merrifield smole, čime su postali heterogeni katalizatori (slika 14).^[40] Molekulski katalizatori su katalizatori koji djeluju u uvjetima homogene katalize, tj. katalizator i supstrat su obično u istoj fazi, a heterogeni katalizator je prisutan u različitoj fazi od supstrata. Prednost heterogenog katalizatora u odnosu na molekulski je mogućnost regeneracije i recikliranja, ali molekulski katalizator obično pokazuje veću aktivnost i uspješnija je pretvorba supstrata.



Slika 14. Prikaz molekulskih struktura molekulskih katalizatora vrste $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ koje se koristi za sintezu adipinske kiseline.

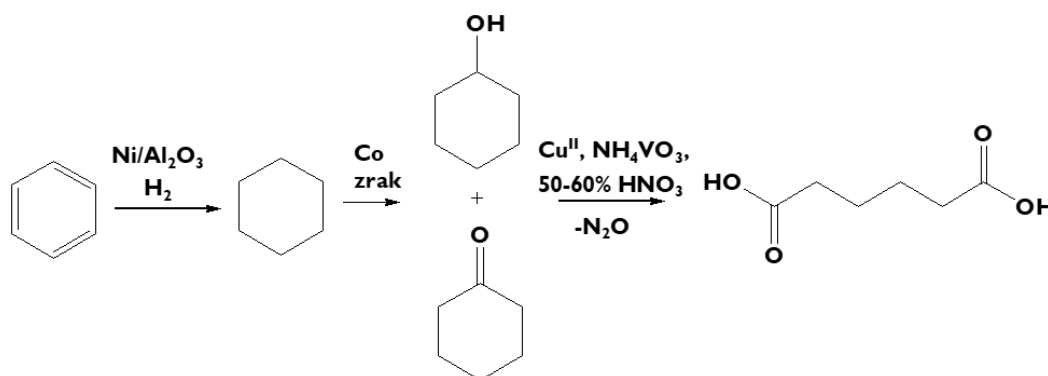
1.2.5.4. Adipinska kiselina

Adipinska kiselina jedna je od najvažnijih komercijalno dostupnih alifatskih dikarboksilnih kiselina jer predstavlja polaznu sirovinu za nekoliko industrijskih procesa. Slijedom toga, proizvodi se u vrlo velikim količinama u cijelom svijetu, preko 3,5 milijuna tona godišnje, a

njezina proizvodnja raste za oko 5 % godišnje. Adipinska kiselina najviše se koristi za proizvodnju najlona-6 i najlona-6,6 poliamida, a za proizvodnju najlona koristi se 86 % ukupno proizvedene adipinske kiseline.^[41] Upravo zato, rastuća potražnja za proizvedenom plastikom zahtijeva povećanu proizvodnju adipinske kiseline. Također, adipinska kiselina koristi se i za proizvodnju različitih drugih industrijskih materijala, kao što su poliuretani, poliesteri, plastifikatori, intermedijeri za lijekove i insekticide i slično, ali i pronalazi primjenu u medicini i prehrambenoj industriji.^[42]

1.2.5.5. Proizvodnja adipinske kiseline

Poznato je da oksidacija cikloheksena može dovesti do adipinske kiseline te je selektivna oksidacija cikloheksena u adipinsku kiselinu, industrijski vrlo važna reakcija za proizvodnju najlona-6,6 poliamida, polimera koji pokazuje visoku mehaničku čvrstoću, krutost te dobru toplinsku i kemijsku stabilnost. Industrijski se trenutno adipinska kiselina uglavnom dobiva neučinkovitim i ekološki štetnim postupkom u dva koraka. Prvi korak uključuje miješanje cikloheksanona i cikloheksanola pri 150 °C i tlaku od 10 do 20 bara uz korištenje kobaltovog, manganovog, bakrovog ili niklovog katalizatora. Nakon toga slijedi oksidacija cikloheksanona u adipinsku kiselinu uz pomoć dušične kiseline (slika 15).^[42]



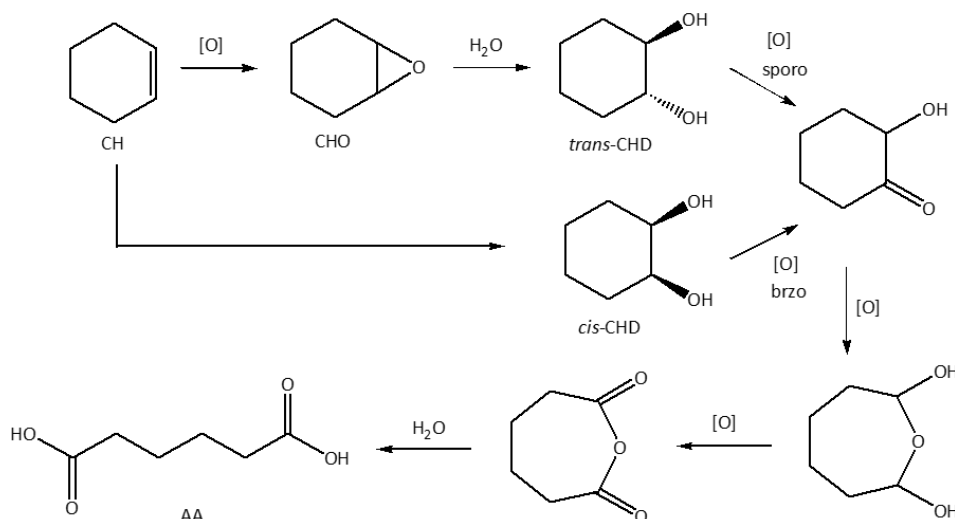
Slika 15. Industrijsko dobivanje adipinske kiseline selektivnom oksidacijom cikloheksena.

Dušična kiselina je jeftina kiselina koja se koristi u nekoliko industrijskih procesa, međutim, dovodi do onečišćenja, proizvodeći neželjeni otpad i razne dušikove okside, uključujući oko 400 kt stakleničkog plina N₂O godišnje.^[40] Nastajanje i oslobađanje NO_x plinova, kao rezultat redukcije dušične kiseline, šteti okolišu, dok recikliranje više od 90 % neizreagiranog ugljikovodika povećava troškove proizvodnje i potražnju za energijom.^[42] Osim toga,

oksidacija cikloheksena je niskoučinkoviti industrijski proces, s pretvorbama obično manjim od 10 % kako bi se omogućila selektivnost od 80 % za smjesu cikloheksanol/cikloheksanon.^[41] Može se zaključiti da je ova metoda za dobivanje adipinske kiseline ekološki štetna, skupa i energetski zahtjevnja, a iako se emisija stakleničkih plinova može značajno smanjiti korištenjem procesa toplinske razgradnje, trenutni razvoj znanstvenih i industrijskih procesa usmjeren je na čišću proizvodnju.

Slijedom toga, dva oksidansa, vodikov peroksid i kisik, dobivaju na važnosti kako bi zamijenili dušičnu kiselinu u oksidacijskim procesima i kako bi se time izbjegla veća količina stakleničkih plinova. Stoga se i razvijaju novi, ekološki bezopasni procesi za proizvodnju adipinske kiseline, a jedan od mogućih alternativnih puteva za proizvodnju adipinske kiseline je upravo selektivna oksidacija cikloheksena s vodikovim peroksidom kao preferiranim oksidansom.

Kao što je spomenuto u prethodnom poglavlju, znanstvenici su koristili katalizatore koji sadrže molibden ili volfram, a kao početni supstrati korišteni su cikloheksen, epoksid i odgovarajući diol. Glavni cilj njihovog istraživanja bio je dobiti adipinsku kiselinu na zeleniji način, primijeniti sigurnije protokole, kao što su niža temperatura, izbjegavati razgradnju H_2O_2 , koristiti atmosferski tlak i reakciju provesti u jednom koraku. Također, koristiti zeleniji oksidans, bez dodavanja organskih otapala, minimalno opteretiti katalizator i imati mogućnost recikliranja. Nadalje, korištenjem tih katalizatora, bio je i razriješen mehanizam cjelokupne reakcije, odnosno na koji način se provode oksidacijski procesi, odnosno procesi hidrolize (slika 16).



Slika 16. Prikaz mehanizma reakcije nastanka adipinske kiseline.

U principu cikloheksen se može prevesti u epoksid koji će onda rezultirati hidrolizom u diol ili diol može izravno nastati iz cikloheksena. To znači da postoje dva puta u mehanizmu reakcije. Zatim slijede različite reakcije oksidacije, odnosno hidrolize, koje u konačnici rezultiraju adipinskom kiselinom.^[40] Može se zaključiti da su znanstvenici slijedili mehanizam reakcije koji je prethodno predložen u literaturi te su dobiveni vrlo dobri rezultati što se tiče uspješnosti pretvorbe, selektivnosti i iskorištenja reakcije.^[40]

Upravo je ovo istraživanje bilo poticaj za sintezu kompleksa molibdena(VI) s hidrazonskim ligandom izvedenim iz 5-nitrosalicilaldehida i benzhidrazida s ciljem dobivanja adipinske kiseline te je u ovom radu korišten kompleks molibdena(VI) $[\text{MoO}_2\text{L}(\text{MeOH})]$, koji je imao ulogu katalizatora u sintezi adipinske kiseline iz cikloheksena i *trans*-cikloheks-1,2-diola, a kao oksidacijsko sredstvo korištena je 30 % vodena otopina vodikovog peroksida.

1.3. EKSPERIMENTALNI DIO

1.3.1. Materijali i metode

Otapala i ishodne tvari korištene su kao komercijalno dostupne i bez prethodnog pročišćavanja, a čine ih redom: amonijev paramolibdat $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, *Kemika*), acetalacetone ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, *Kemika*), dušična kiselina (HNO_3 , *Sigma-Aldrich*), 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehyd (*Sigma-Aldrich*), benzhidrazid (*Sigma-Aldrich*), metanol (MeOH , *Sigma-Aldrich*), acetonitril (MeCN , *Sigma-Aldrich*), etanol (EtOH , *Sigma-Aldrich*), piridin, γ -pikolin, 4,4-bipiridin (*Aldrich Chemical*), etil-acetat, imidazol (*BioChemika*), 1,10-fenantrolin ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), vodikov peroksid, 30 %-tna vodena otopina (H_2O_2 , *Kemika*), oksalna kiselina, cikloheksen (C_6H_{10} , *TCI*), *trans*-cikloheksan-1,2-diol ($\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})_2$, *Sigma-Aldrich*).

IR ATR (eng. *Attenuated Total Reflection*) infracrveni spektri snimljeni su korištenjem Perkin-Elmer 502 spektrofotometra koji je opremljen dijamantnim UATR dodatkom u području valnih brojeva od 4400 do 450 cm^{-1} . Spektri su obrađeni i analizirani programom *SpectraGryph* V1.2.10.

Termogravimetrijska analiza (TG) odrađena je pomoću Mettler-Toledo TGA/SDTA851 uređaja korištenjem posudica od aluminijevog oksida, u atmosferi kisika, a u temperaturnom području od 25 do 600 $^{\circ}\text{C}$ uz brzinu zagrijavanja od 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) odrađena je pomoću kalorimetra Mettler-Toledo DSC823 korištenjem aluminijskih posudica, u atmosferi dušika, u temperaturnom području od 25 do 400 $^{\circ}\text{C}$ uz

brzinu zagrijavanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Dobiveni podaci obrađeni su u programu Mettler STARe 16.01.

1.3.2. Priprava ishodnih spojeva

1.3.2.1. Sinteza dioksobis(2,4-pentadionato)molibdena(VI) $[\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$

U vodenu otopinu amonijevog paramolibdata $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$ (3,0 g u 15 mL H_2O) dodan je acetilaceton ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, 4 mL) uz snažno miješanje. U otopinu je pažljivo i uz miješanje dodana 10 %-tna dušična kiselina, dok pH-vrijednost otopine ne dostigla 3,5. Dodatkom kiseline došlo je do nastanka žutog produkta. Nastala smjesa ostavljena je dva sata u mraku nakon čega je dobiveni žuti talog filtriran uz vakuum preko Büchnerovog lijevka, ispran hladnom vodom i etanolom te osušen uz vakuum. Dobiveni žuti prah čuvan je u zatamnjenoj posudi, zaštićenoj od svjetla.

1.3.2.2. Sinteza liganda H_2L

U jednogrlj tikvici od 100 mL, otopljeno je 0,5 g (3,0 mmol) 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehida u 30 mL metanola uz zagrijavanje. Rezultirajuća svijetložuta otopina refluksirana je i zagrijavana tijekom 20 minuta. U dobivenu otopinu dodano je 0,4073 g benzhidrazida (3,0 mmol). Rezultirajuća narančasta otopina refluksirana je i zagrijavana još tri sata. Dobiveni narančasti, praškasti produkt je filtriran. Dobiveno je 0,7397 g (86,4 %).

1.3.3. Sinteza kompleksnih spojeva molibdena(VI)

1.3.3.1. Sinteza produkta $[\text{MoO}_2(\text{L}) (\text{MeOH})]$

Ligand (0,05 g, 0,1753 mmol) je stavljen u jednogrlu tikvicu i otopljen u 50 mL metanola uz zagrijavanje. Rezultirajuća žuta otopina refluksirana je 20 minuta. U dobivenu otopinu dodan je $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (0,05752 g, 0,1753 mmol). Reakcijska smjesa miješana je magnetskom mješalicom uz refluksiranje tijekom tri sata. Nakon tri sata dobiveni žuti praškasti produkt je filtriran. Dobiveno je 0,0446 g kompleksa (55,2 %).

Isti produkt dobiven je kada je, nakon otapanja liganda, u dobivenu otopinu dodana dušikova baza piridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 14 μL , 0,1753 mmol). Dobiveno je 0,0574 g kompleksa (70,9 %).

Uz dodatak dušikove baze γ -pikolina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 17,1 μL , 0,1753 mmol), dobiveno je 0,0573 g kompleksa (70,9 %).

Uz dodatak dušikove baze imidazola (0,01193 g, 0,1753 mmol), dobiveno je 0,0392 g kompleksa (48,5 %).

1.3.3.2. Sinteza produkta $[MoO_2(L)(H_2O)]$

Ligand (0,05 g, 0,1753 mmol) je stavljen u jednogrlnu tikvicu i otopljen u 30 mL acetonitrila uz zagrijavanje. Rezultirajuća žuta otopina refluksirana je 20 minuta. U dobivenu otopinu, nakon 20 minuta, dodan je $[MoO_2(acac)_2]$ (0,05752 g, 0,1753 mmol). Reakcijska smjesa miješana je magnetskom mješalicom uz refluksiranje tijekom tri sata. Nakon tri sata dobiveni žuti praškasti produkt je filtriran. Dobiveno 0,0300 g kompleksa (38,2 %).

Isti produkt dobiven je kada je, nakon otapanja liganda, u dobivenu otopinu dodana dušikova baza piridin (C_5H_5N , 14,14 μ L, 0,1753 mmol). Dobiveno je 0,0189 g kompleksa (24,0 %).

Uz dodatak dušikove baze γ -pikolina (C_5H_5N , 17,1 μ L, 0,1753 mmol), dobiveno je 0,0421 g kompleksa (53,6 %).

Ako je množina jedinki liganda smanjena na polovicu (0,025 g, 0,0876 mmol), dobiveno je 0,0276 g kompleksa (70,3 %).

1.3.3.3. Sinteza produkta $[MoO_2(L)(EtOH)]$

Ligand (0,05 g, 0,1753 mmol) je stavljen u jednogrlnu tikvicu i otopljen u 30 mL etanola uz zagrijavanje. Rezultirajuća žuta otopina refluksirana je 20 minuta. U dobivenu otopinu dodan je $[MoO_2(acac)_2]$ (0,05752 g, 0,1753 mmol). Reakcijska smjesa miješana je magnetskom mješalicom uz refluksiranje tijekom tri sata. Nakon tri sata dobiveni žuti praškasti produkt je filtriran. Dobiveno 0,0570 g kompleksa (68,4 %).

1.3.3.4. Sinteza produkta $[(MoO_2(L))_2(4,4-bipiridin)]$

Ligand (0,05 g, 0,1753 mmol) je stavljen u jednogrlnu tikvicu i otopljen u 50 mL acetonitrila uz zagrijavanje. Rezultirajuća svijetložuta otopina refluksirana je 20 minuta. U dobivenu otopinu dodan je 4,4-bipiridin (0,02738 g, 0,1753 mmol) te nakon 10 minuta i $[MoO_2(acac)_2]$ (0,05752 g, 0,1753 mmol). Reakcijska smjesa miješana je magnetskom mješalicom uz refluksiranje i zagrijavanje tijekom tri sata. Nakon tri sata dobiveni narančasti praškasti produkt filtriran.

Isti produkt dobiven je kada je na početku reakcije dodana polovica množine liganda (0,025 g, 0,0876 mmol). Dobiveno je 0,0320 g kompleksa (74,6 %).

1.3.4. Katalitičke reakcije

1.3.4.1. Dobivanje adipinske kiseline iz cikloheksena

Vodikov peroksid (30 %-tna vodena otopina, 4,5 mL) stavljen je u jednogrlnu tikvicu te su mu dodani oksalna kiselina ($C_2H_2O_4 \cdot 2 H_2O$, 0,035 g, 0,2776 mmol) i $[MoO_2L(MeOH)]$ (0,0334 g, 0,07241 mmol). Rezultirajuća svijetložuta otopina refluksirana je i zagrijavana tijekom 15 minuta. U dobivenu otopinu, nakon 15 minuta, dodan je cikloheksen (1 mL, 0,009862 mmol). Reakcijska smjesa miješana je magnetskom mješalicom uz refluksiranje i zagrijavanje tijekom osam sati nakon čega je ostavljena da se hladi.

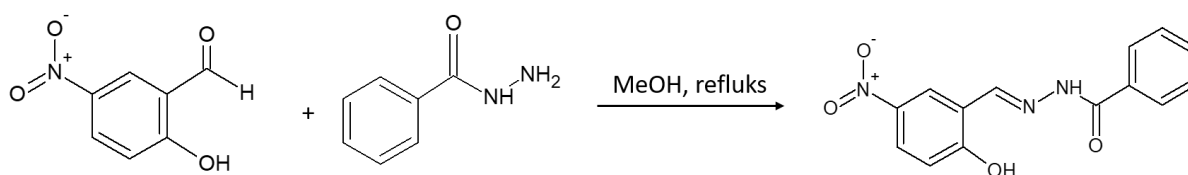
1.3.4.2. Dobivanje adipinske kiseline iz trans-cikloheksan-1,2-diola

Vodikov peroksid (30 %-tna vodena otopina, 2,25 mL) stavljen je u jednogrlnu tikvicu te su mu dodani oksalna kiselina ($C_2H_2O_4 \cdot 2 H_2O$, 0,0175 g, 0,2776 mmol) i $[MoO_2L(MeOH)]$ (0,0167 g, 0,07241 mmol). Rezultirajuća svijetložuta otopina refluksirana je i zagrijavana tijekom 15 minuta. U dobivenu otopinu, nakon 15 minuta, dodan je *trans*-cikloheksan-1,2-diol (0,5721 g, 0,009862 mmol). Reakcijska smjesa miješana je magnetskom mješalicom uz refluksiranje i zagrijavanje tijekom osam sati nakon čega je ostavljena da se hladi.

1.4. REZULTATI I RASPRAVA

1.4.1. Sinteza liganda, Schiffove baze

Ligand je pripravljen kondenzacijskom reakcijom benzhidrazida i 2-hidroksi-5-nitrobenzaldehida refluksiranjem iz metanola (shema 1.).



Shema 1. Prikaz sinteze liganda H₂L.

Sintetizirani ligand (H₂L) u IR spektru ima prisutne vrpce oko 3304 cm⁻¹ i 3071 cm⁻¹ što odgovara vibraciji veze –OH i –NH. U spektru je prisutna vrpca oko 1601 cm⁻¹ koja odgovara istezanju C=N veze, karakteristična za Schiffove baze i vrpca oko 1633 cm⁻¹ što odgovara C=O. U IR spektru dobivenog liganda, prisutna su asimetrična i simetrična istezanja NO₂ skupine u spektru na valnim brojevima od 1549 do 1482 cm⁻¹ i od 1366 do 1291 cm⁻¹ (slika D1).

Ligand H_2L analiziran je razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Na DSC krivulji (slika D26) može se uočiti oštar i uzak minimum koji odgovara taljenju. Početak taljenja je pri temperaturi od $300,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, a entalpija taljenja iznosi $58,80\text{ kJ/mol}$. DSC krivulja liganda je uspoređena s DSC krivuljom benzhidrazida (slika D27) u svrhu potvrde nastanka liganda.

1.4.2. Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena(VI)

Mononuklearni i dinuklearni kompleksni spojevi molibdena(VI) pripremljeni su reakcijom liganda H_2L i dioksobis(pentan-2,4-dionato)molibdena(VI), $[MoO_2(acac)_2]$, u metanolu, etanolu ili acetonitrilu, uz dodatak dušikove baze, kao što je navedeno u tablici 1 (str. 25).

Reakcijom H_2L i $[MoO_2(acac)_2]$ u acetonitrilu nastaju žuti kristali, kojima je difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena kristalna i molekulska struktura. Navedeni produkt identificiran je kao $[MoO_2(L)(H_2O)]$, u kojem je na središnji atom molibdena tridentatno koordiniran ligand preko svojih O,N,O atoma i još je vezana i molekula vode (slika 17, str. 26). Ponavljanjem istoga postupka, ali uz dodatak dušikove baze piridina ili γ -pikolina, nastao je isti kompleksni spoj, što je potvrđeno usporedbom IR spektara pripremljenih kompleksa (slika D10 – D14).

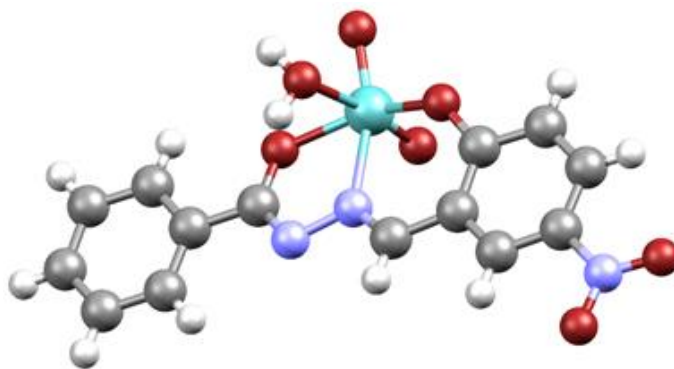
Reakcijom H_2L i $[MoO_2(acac)_2]$ u metanolu nastao je žuti produkt koji je identificiran kao $[MoO_2(L)(MeOH)]$. Na središnji atom molibdena, koordiniran je ligand, preko dušikovog i dva kisikova atoma. Također, na šestom koordinacijskom mjestu nalazi se molekula metanola. Ponavljanjem istoga postupka, ali uz dodatak dušikove baze piridina, γ -pikolina ili imidazola, nastao je isti kompleksni spoj (slika 18, str.26), to jest, navedene dušikove baze nisu se koordinirale na atom metala. Navedeno je potvrđeno usporedbom IR spektara pripremljenih kompleksa različitim sintetskim putevima (slika D4 – D6).

Osim reakcije sinteze mononuklearnih kompleksnih spojeva molibdena, izoliran je i dinuklearni kompleksni spoj. Reakcijom H_2L i $[MoO_2(acac)_2]$ u acetonitrilu, uz dodatak 4,4'-bipiridina, nastao je žuti produkt, kojem je difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena kristalna i molekulska struktura. Spoj je $[(MoO_2(L))_2(4,4'\text{-bipiridin})]$ (slika 19, str. 26). Molekula 4,4'-bipiridina premošćuje dva atoma molibdena, a ligand je, kao i u prethodnim kompleksima, koordiniran preko O,N,O atoma.

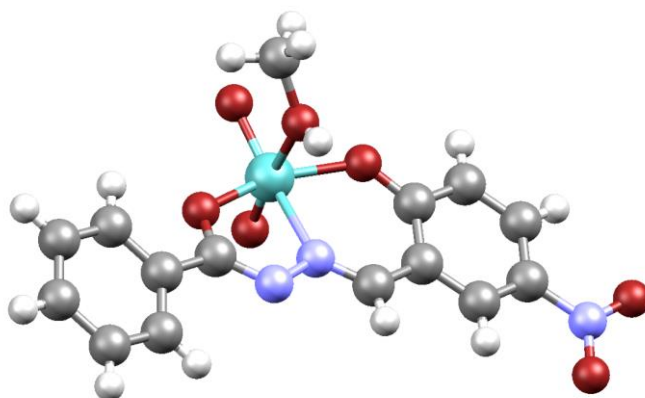
Analognom reakcijom liganda H_2L i $[MoO_2(acac)_2]$ u etanolu nastao je žuti produkt $[MoO_2(L)(EtOH)]$ u kojem je osim hidrazonskog liganda za središnji atom metala koordinirana i molekula etanola.

Tablica 1. Vrste međumolekulskih interakcija s pripadajućim molnim energijama.

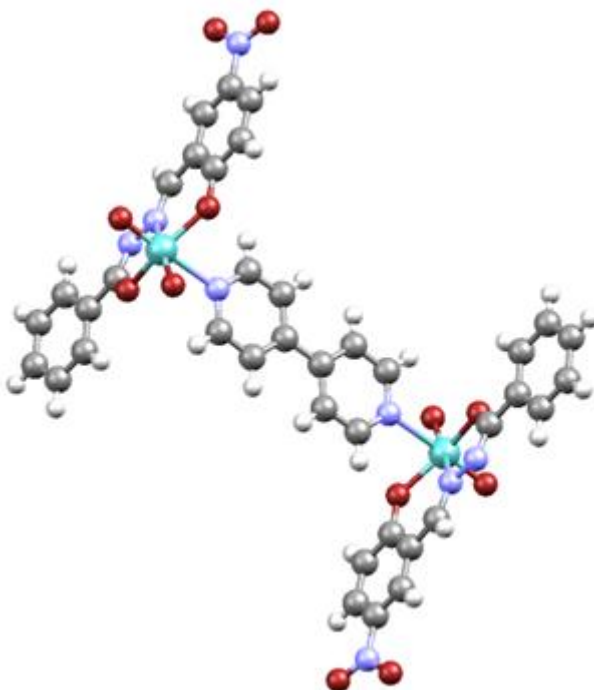
ISHODNI SPOJEVI	OTAPALO / DUŠIKOVA BAZA	KOMPLEKSNI SPOJ MOLIBDENA(VI)
$[\text{MoO}_2(\text{acac})_2] + \text{H}_2\text{L}$	MeOH →	$[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$
$[\text{MoO}_2(\text{acac})_2] + \text{H}_2\text{L}$	MeOH → piridin	$[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$
$[\text{MoO}_2(\text{acac})_2] + \text{H}_2\text{L}$	MeOH → γ-pikolin	$[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$
$[\text{MoO}_2(\text{acac})_2] + \text{H}_2\text{L}$	MeOH → imidazol	$[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$
$[\text{MoO}_2(\text{acac})_2] + \text{H}_2\text{L}$	MeCN →	$[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$
$[\text{MoO}_2(\text{acac})_2] + \text{H}_2\text{L}$	MeCN → γ-pikolin	$[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$
$[\text{MoO}_2(\text{acac})_2] + \text{H}_2\text{L}$	MeCN → piridin	$[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$
$[\text{MoO}_2(\text{acac})_2] + \text{H}_2\text{L}$	EtOH →	$[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$
$[\text{MoO}_2(\text{acac})_2] + \text{H}_2\text{L}$	MeCN → 4,4-bipiridin	$[(\text{MoO}_2(\text{L}))_2(4,4\text{-bipiridin})]$



Slika 17. Molekulska struktura kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$.



Slika 18. Molekulska struktura kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$.



Slika 19. Molekulska struktura kompleksa $[(\text{MoO}_2(\text{L}))_2(4,4\text{-bipiridin})]$.

1.4.2.1. Spektroskopska analiza

U IR spektrima svih kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ uočena je vrpca pri 3498 cm^{-1} što odgovara istezanju O–H skupine i vrpca pri 3073 cm^{-1} što odgovara vibraciji N–H veze. Pojavljuje se i vrpca u području od 1603 do 1559 cm^{-1} što je karakteristično za istezanje $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ skupine (slike D3 – D6). Apsorpcijska vrpca pri 1025 cm^{-1} ukazuje na prisutnost koordiniranih molekula MeOH, a tipična je apsorpcijska vrpca za MeOH pri 1022 cm^{-1} (slika D2).

Iz navedenog je moguće zaključiti da je šesto koordinacijsko mjesto središnjeg atoma molibdena zauzeto molekulom metanola u mononuklearnim kompleksnim spojevima $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$.

U svim kompleksima $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ uočena je vrpca pri 3466 cm^{-1} što odgovara istezanju O–H skupine i vrpca pri 3088 cm^{-1} što odgovara vibraciji N–H veze. Pojavljuje se i vrpca u području od 1605 do 1560 cm^{-1} što je karakteristično za istezanje $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ skupine (slike D10 – D14). Analizom IR spektra čistog otapala u kojem je provedena reakcija, acetonitrila, uočavaju se apsorpcijske vrpce u području od 3166 do 2947 cm^{-1} i 2256 cm^{-1} što odgovara vibraciji $\text{C}\equiv\text{N}$ veze (slika D9). Kada se uspoređi IR spektar acetonitrila s IR spektrima sintetiziranih kompleksnih spojeva, ne uočavaju se apsorpcijske vrpce acetonitrila koje bi ukazale na prisutnost koordiniranog ili kristalizacijskog otapala (acetonitrila) u sintetiziranim spojevima. Apsorpcijska vrpca pri 3466 cm^{-1} odgovara istezanju O–H skupine te se može pretpostaviti da je šesto koordinacijsko mjesto središnjeg atoma molibdena zauzeto molekulom vode u mononuklearnom kompleksnom spoju $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$.

U kompleksu $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$ uočena je vrpca pri 3501 cm^{-1} što odgovara istezanju O–H skupine i vrpca pri 3086 cm^{-1} što odgovara vibraciji N–H veze. Pojavljuje se i vrpca u području oko 1605 do 1561 cm^{-1} što je karakteristično za istezanje $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ skupine (slika D8). Apsorpcijske vrpce u području od 1105 do 1055 cm^{-1} ukazuju na prisutnost koordiniranog EtOH, jer se tipične apsorpcijske vrpce EtOH mogu pronaći u području od 1102 do 1055 cm^{-1} (slika D7). Također, za pretpostaviti je da je šesto koordinacijsko mjesto središnjeg atoma molibdena, zauzeto molekulom etanola u mononuklearnom kompleksnom spoju $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$.

U dinuklearnim kompleksima $[(\text{MoO}_2(\text{L}))_2(4,4\text{-bipiridin})]$ uočene su vrpce pri 3100 cm^{-1} što odgovara vibraciji N–H veze. Pojavljuje se i vrpca u području od 1609 do 1560 cm^{-1} što je karakteristično za istezanje $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ skupine (slike D16 – D17). Apsorpcijske vrpce u području od 1609 do 1540 cm^{-1} ukazuju na prisutnost koordiniranog 4,4'-bipiridina, jer se u tom području

nalaze tipične apsorpcijske vrpce za C=N skupinu piridina, od 1615 do 1565 cm^{-1} (slika D18). Prisutnost *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ jezgre u svim kompleksnim spojevima potvrđena je pojavom dviju jakih apsorpcijskih vrpca Mo=O istezanja, a za mononuklearne kompleksne spojeve nalaze se u spektralnom području od 920 do 910 cm^{-1} , a za dinuklearne kompleksne spojeve u području od 928 do 912 cm^{-1} .

U IR spektrima svih kompleksnih spojeva, izostaje vrpca pri 1340 cm^{-1} , koja je karakteristična za C=O skupinu, jer u otopini dolazi do tautomerizacije liganda, njegove deprotonacije i koordinacije za atom metala preko kisikova atoma.

1.4.2.2. Termogravimetrijska analiza

Kompleksni spojevi molibdena analizirani su termogravimetrijski u atmosferi kisika u temperaturnom rasponu od 25 do 600 °C. Termičkom razgradnjom kompleksi su prevedeni u molibdenov(VI) oksid, MoO_3 , što je potvrđeno usporedbom IR spektra komercijalno dostupnog MoO_3 i ostatka dobivenog spaljivanjem.

Kompleks $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ raspada se u dva koraka kao što je prikazano na slici D21. Prvi korak raspada počinje pri 143 °C i završava na 167 °C, uz gubitak mase od 5,34 % što odgovara gubitku H_2O iz kompleksnog spoja ($w(\text{H}_2\text{O})_{\text{teorijski}} = 4,02 \%$). Drugi korak započinje pri 338 °C i završava pri 336 °C što odgovara raspadu kompleksa i gubitku mase od 28,43 % ($w(\text{MoO}_3)_{\text{teorijski}} = 30,61 \%$).

Termogravimetrijska krivulja kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ pokazuje da se termički raspad zbiva u dva koraka kao što je prikazano na slici D20. Prvi korak raspada započinje pri 153 °C i završava pri 180 °C, uz gubitak mase od 5,72 % što odgovara gubitku MeOH iz kompleksnog spoja ($w(\text{MeOH})_{\text{teorijski}} = 6,95 \%$). Drugi korak započinje pri 322 °C i završava pri 433 °C što odgovara raspadu kompleksa i gubitku mase od 27,79 % ($w(\text{MoO}_3)_{\text{teo}} = 31,2 \%$).

Kompleks $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$ raspada se u dva koraka kao što je prikazano na slici D23. Prvi korak raspada počinje pri 144 °C i završava pri 171 °C, uz gubitak mase od 7,53 % što odgovara gubitku EtOH iz kompleksnog spoja ($w(\text{EtOH})_{\text{teorijski}} = 9,69 \%$). Drugi korak započinje pri 328 °C i završava pri 434 °C što odgovara raspadu kompleksa i gubitku mase od 30,03 %.

Za razliku od monomernih spojeva, dinuklearni kompleks $[(\text{MoO}_2(\text{L}))_2(4,4\text{-bipiridin})]$ raspada se u jednom koraku kao što je prikazano na slici D24. Temperaturni interval raspada počinje pri 328 °C i završava pri 339 °C. Vidljiv je gubitak mase od 73,60 % što odgovara raspadu kompleksa ($w(\text{MoO}_3)_{\text{teorijski}} = 30,29 \%$).

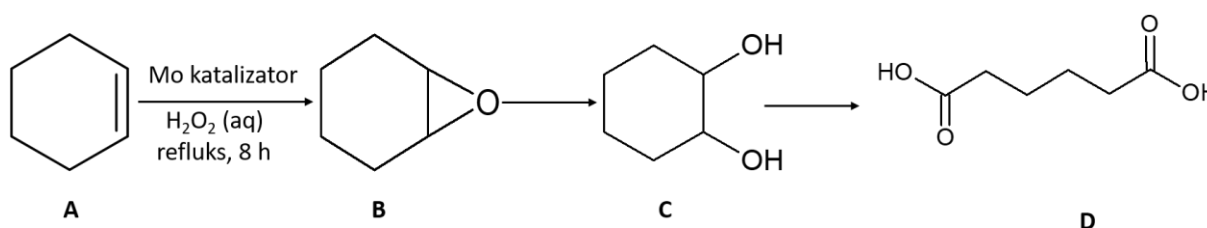
1.4.3. Katalitička primjena kompleksnih spojeva molibdena(VI)

Pripravljeni kompleksni spoj molibdena $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ korišten je kao katalizator s ciljem dobivanja adipinske kiseline.

1.4.3.1. Sinteza adipinske kiseline iz cikloheksena

U sintezi adipinske kiseline iz cikloheksena kao oksidacijsko sredstvo korištena je 30 % vodena otopina vodikovog peroksida, uz dodatak oksalne kiseline, a mononuklearni kompleks $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ imao je ulogu katalizatora (shema 2). Tijekom reakcije katalizator se potpuno otopio, što indicira da je odabrani katalizator zapravo molekularni katalizator.

U IR spektru filtrata (žuta prozirna tekućina, slika D28), uočena je vrpca pri 1636 cm^{-1} što je karakteristično za istezanje $\text{C}=\text{O}$ skupine adipinske kiseline (slika D30). Nakon nekoliko dana nastala je mala količina žutonarančastog produkta. U IR spektru narančastog produkta prisutna je apsorpcijska vrpca pri 1602 cm^{-1} što je karakteristično za istezanje $\text{C}=\text{O}$ skupine adipinske kiseline. Usporedi li se IR spektar $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ katalizatora (slika D6) s IR spektrom narančastoga produkta, u IR spektru narančastoga produkta uočava se vrpca u području od 1602 do 1533 cm^{-1} što je karakteristično za istezanje $\text{C}=\text{N}_{\text{imin}}$ skupine te dvije apsorpcijske vrpce koje se nalaze pri 921 i 907 cm^{-1} što odgovara $\text{Mo}=\text{O}$ istezanju. Može se zaključiti da se karakteristične vrpce $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ katalizatora i vrpce narančastog produkta preklapaju, ukazujući da je katalizator ostao nepromijenjen.



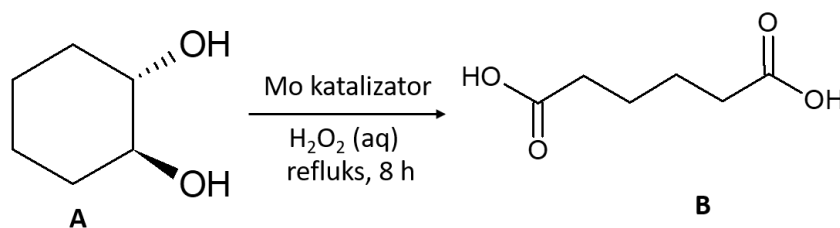
Shema 2. Prikaz katalitičke reakcije oksidacije cikloheksena do adipinske kiseline katalizirane $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ katalizatorom.

1.4.3.2. Sinteza adipinske kiseline iz diola

S obzirom na reakcijski mehanizam, za pretpostaviti je da će nastanak adipinske kiseline, iz diola biti *jednostavniji* te da će iskorištenje reakcije biti veće. U sintezi adipinske kiseline iz

diola kao oksidacijsko sredstvo koristio se također vodikov peroksid, dodana je oksalna kiselina i kompleks $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$, kao katalizator. Reakcijska smjesa miješana je magnetskom mješalicom uz refluksiranje i zagrijavanje tijekom osam sati. Cjelokupna reakcijska smjesa profiltrirana je te je filtrat hlapio u čaši tri dana. U filtratu je istaložila tamnozeleno kristalična krutina kojoj je snimljen IR spektar (slika D33). IR spektar tamnozelene krutine uspoređen je s IR spektrom adipinske kiseline (slika D30) te je uočena vrpca u području 1693 cm^{-1} što odgovara istezanju $\text{C}=\text{O}$ skupine adipinske kiseline. Isto tako, prema IR spektru tamnozelene krutine, može se uočiti da sav *trans*-cikloheksan-1,2-diol (supstrat) nije izreagirao. Kad se tamnozeleno krutina otopi u malo destilirane vode te sadržaj zagrije i profiltrira i tamnozelenom filtratu snimi IR spektar (slika D34) uočava se vrpca pri 1639 cm^{-1} što odgovara istezanju $\text{C}=\text{O}$ skupine adipinske kiseline. Tamnozeleno boja vjerojatno je posljedica raspada molibdenskog katalizatora te promjena oksidacijskog stanja molibdena u početnom spoju.

Može se zaključiti da je konačni produkt adipinska kiselina, no katalitička reakcija katalizirana $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ katalizatorom (shema 3) nije potpuna, budući da sav početni supstrat nije izreagirao.



Shema 3. Prikaz katalitičke reakcije oksidacije *trans*-cikloheks-1,2-a diol do adipinske kiseline katalizirane $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$

1.5. ZAKLJUČAK ISTRAŽIVAČKOG DIJELA

U ovom diplomskom radu uspješno su sintetizirani kompleksni spojevi molibdena(VI) s hidrazonskim ligandom izvedenim iz 5-nitrosalicilaldehida i benzhidrazida. Reakcijom $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ s hidrazonskim ligandom (H_2L) u metanolu, acetonitrilu ili etanolu izolirani su mononuklearni kompleksi $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$, $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$, a u acetonitrilu, uz dodatak 4,4-bipiridina, dinuklearni kompleks $[(\text{MoO}_2(\text{L}))_2(4,4\text{-bipiridin})]$. Kompleksni spojevi molibdena(VI) s hidrazonskim ligandom okarakterizirani su IR spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom i difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Utvrđeno je da se koordinacijska geometrija oko molibdenskog centra u mononuklearnom kompleksu može najbolje opisati kao iskrivljeni oktaedar jer je ligand

tridentatno koordiniran preko O, N, O atoma, a na šesto koordinacijsko mjesto vezana je molekula otapala. Nadalje, u slučaju dinuklearnog kompleksnog spoja $[(\text{MoO}_2(\text{L}))_2(4,4\text{-bipiridin})]$, molekula 4,4-bipiridina premošćuje dva atoma molibdena, a ligand je, kao i u mononuklearnim kompleksima koordiniran preko O, N, O atoma na molibdenski centar.

Sintetizirani mononuklearni kompleksni spoj $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ korišten je kao katalizator s ciljem dobivanja adipinske kiseline. Sinteza adipinske kiseline provedena je iz cikloheksena i *trans*-cikloheks-1,2-a diola, a kao oksidacijsko sredstvo korištena je 30% vodena otopina vodikovog peroksida, uz dodatak oksalne kiseline. Dobiveni produkti okarakterizirani su IR spektroskopijom te je utvrđeno da se karakteristične vrpce $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ katalizatora i vrpce dobivenog produkta preklapaju, ukazujući da je katalizator ostao nepromijenjen. Također, utvrđeno je da je konačan produkt katalitičke reakcije adipinska kiselina te da ispitani katalitički koncept funkcionira.

2. METODIČKI DIO

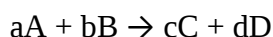
2.1. KATALIZA

2.1.1. Brzina kemijske reakcije

Kemijske reakcije zbivaju se vrrazličitim brzinama. Neke teku tako sporo da se promjene opažaju tek nakon nekoliko mjeseci, kao primjerice hrđanje željeza na suhom zraku, dok su pojedine reakcije su tako brze da dolazi do eksplozije, kao na primjer eksplozija vodikova praskavca.

Predznak promjene Gibbsove energije određuje hoće li se neka reakcija dogoditi spontano. Ako je predznak ΔG negativan, odnosno ako se tijekom reakcije ukupna G smanjuje, reakcija je spontana. Međutim, termodinamika ne daje odgovor na pitanje koliko će se brzo kemijska reakcija zbivati. Ipak, to se može doznati eksperimentima. Kemijska kinetika proučava brzinu kemijskih reakcija, čimbenike koji na nju utječu i mehanizme kemijskih reakcija.

Svaka kemijska reakcija može se prikazati općenitom jednađbom:



Tijekom kemijske reakcije reaktanti se troše (njihova se množina smanjuje), a produkti nastaju (njihova se množina povećava). Zato se tijekom kemijske reakcije množinska koncentracija reaktanata smanjuje, a množinska koncentracija produkata povećava.

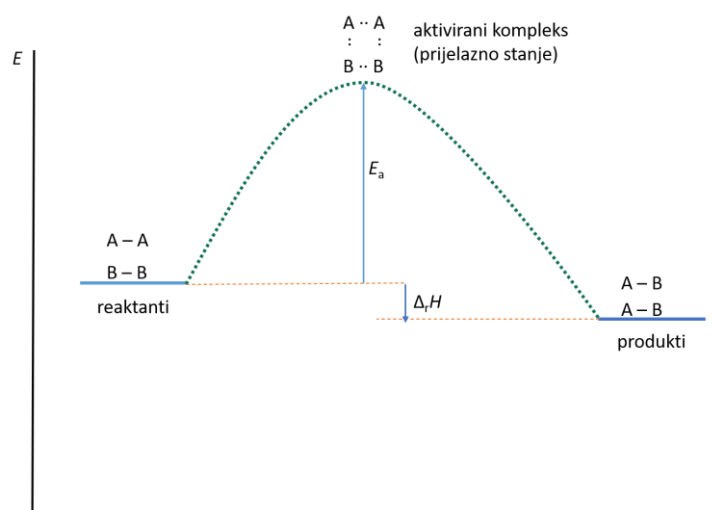
U proučavanju brzine kemijskih reakcija, najvažnije su dvije teorije: teorija sudara i teorija prijelaznog stanja. Preduvjet za započinjanje neke kemijske reakcije je sudar jedinki reaktanata i to ne bilo koji već onaj koji će se dogoditi u povoljnoj međusobnoj orijentaciji jedinki. Isto tako, ako se jedna jedinka tvari A sudari s b molekula tvari B u jedinici vremena, ukupan broj sudara molekula A s molekulama B bit će $N_a \cdot b$, gdje je N_a ukupan broj molekula A u reakcijskoj posudi. To znači da ako se udvostruči broj molekula A, udvostručit će se i broj sudara. Može se zaključiti da broj sudara među molekulama A i B ovisi o njihovoj koncentraciji, odnosno što je više čestica u sustavu, veća je vjerojatnost njihova sudaranja. Međutim, svaki sudar nužno ne dovodi do kemijske reakcije, jer se reakcije događaju različitim brzinama te sudari među molekulama nisu jedini odlučujući faktor za započinjanje neke kemijske reakcije. Da bi došlo do kemijske reakcije, molekula mora imati energiju koja je veća od energije aktivacije, E_a . Energija aktivacije može se zamisliti kao minimalna energija potrebna za započinjanje kemijske reakciju. Odnosno, to je energija koju čestice koje reagiraju moraju postići da bi sudar bio uspješan.

Kako bi se povećala kinetička energija čestica, potrebno je sustavu na neki način dovesti energiju. Primjerice, povišenjem temperature reakcijske smjese, povećat će se i broj čestica s energijom većom od energije aktivacije, a time i broj uspješnih sudara. Zato povišenje temperature reakcijske smjese, dovodi do povećanja brzine kemijske reakcije.

Većina reakcija ubrzat će se povišenjem temperature, no to je ponekad energijski neisplativo, a ponekad i nesigurno. Neke kemijske tvari osjetljive su na povišenje temperature što može dovesti do njihovog raspada. Upravo je zato uporaba katalizatora dobar izbor u provođenju kemijskih reakcija. Katalizator je tvar koja ubrzava kemijsku reakciju, ali joj se množina nakon nje ne mijenja. Reakcijski mehanizam se mijenja, potrebna je manja energija aktivacije, kemijska reakcija se ubrzava, ali se ne mijenja ukupna promjena standardne Gibbsove energije.^[43]

2.1.2. Ubrzavanje kemijskih reakcija

Katalizatori su tvari koje ubrzavaju kemijske reakcije, a iz njih načelno izlaze nepromijenjeni. Pojava ubrzanja kemijske reakcije zbog djelovanja katalizatora naziva se katalizom. Kataliza podrazumijeva ubrzanje kemijske reakcije, za razliku od slučajeva kada dolazi do smanjenja brzine kemijske reakcije zbog djelovanja tvari koje nazivamo inhibitorima. Postoje i kemijske reakcije kod kojih vlastiti produkt djeluje kao katalizator, odnosno reakcija samu sebe katalizira te se u takvim slučajevima govori o autokatalizi.^[44]

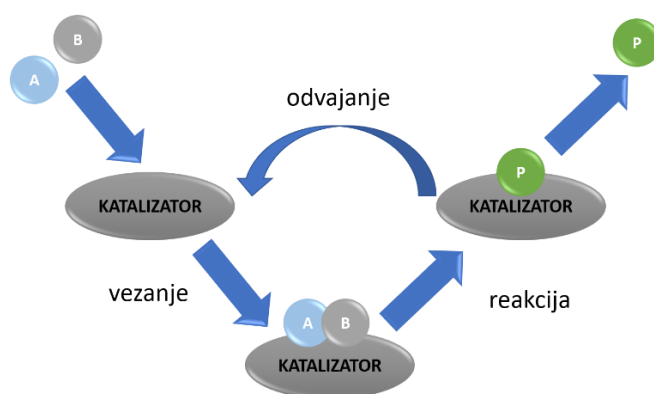


Slika 20. Energijski profil reakcije $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$

Katalizator omogućuje energijski povoljniji reakcijski mehanizam od nekatalizirane kemijske reakcije. Kod nekatalizirane kemijske reakcije, kad se molekula sudari s drugom molekulom, dio njezine kinetičke energije pretvori se u vibracijsku (potencijalnu) energiju, odnosno u potencijalnu energiju prijelaznog stanja. Prijelazno stanje predstavlja aktivirani kompleks, nestabilnu skupinu atoma velike potencijalne energije koji se brzo transformiraju u produkte. Sve u svemu, prijelazno stanje je nestabilno, kratkotrajno i ima vrlo veliku potencijalnu energiju. Brzo dolazi do relaksacije sustava, tj. kidanja i nastajanja novih kemijskih veza, te se prijelazno stanje raspada i nastaju produkti (slika 20, str. 34).

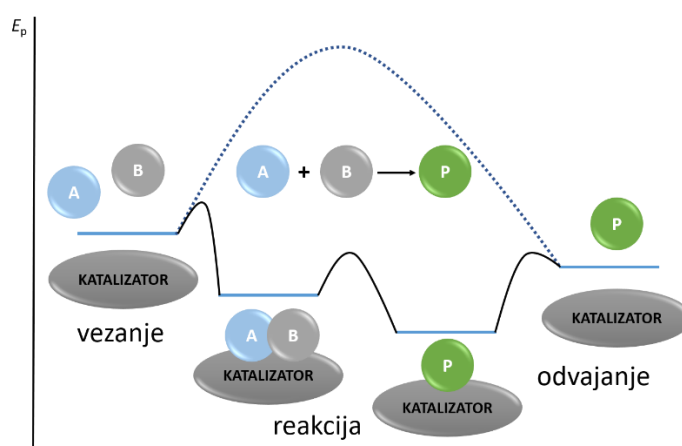
Kako reakcija napreduje, kinetička energija reaktanata isprva prelazi u potencijalnu energiju prijelaznog stanja, a zatim u kinetičku energiju produkata. Da bi uopće došlo do kemijske reakcije, jedinke reaktanata moraju doseći određenu potencijalnu energiju, tj. energiju aktivacije. Tako nastaje aktivirani kompleks u kojem dolazi do pregrupiranja kemijskih veza i nastajanja novih jedinki, odnosno produkata. Katalizator omogućuje upravo smanjenje energije aktivacije, tj. mijenja reakcijski mehanizam kemijska reakcija postaje brža.

Načelno, katalizator ubrzava kemijsku reakciju tako što tvori kemijske veze s reaktantima i time omogućava njihovu pretvorbu u produkte. To znači da svaki katalitički ciklus možemo astaviti u niz elementarnih koraka. Na slici 21 prikazana su dva reaktanta A i B koji se nalaze u reakcijskom sustavu. Katalizator se veže na reaktante molekula A i B, a zatim reaktanti koji su vezani na katalizator, reagiraju i nastane produkt P. Produkt P je i dalje vezan na katalizator, a u posljednjem koraku, produkt P odvaja se od katalizatora, odnosno katalizator se odvaja od produkta i katalizator je "slobodan" za novu reakciju. Ideja katalizatora je da on napravi nekoliko krugova dok ne izgubi svoju katalitičku moć.



Slika 21. Mehanizam djelovanja katalizatora.

Ako je veza koja se ostvaruje između reaktanata i katalizatora preslaba, tada reaktanti A i B neće moći reagirati te neće nastati produkt P. S druge strane, ako je pak veza između jedinki reaktanata i katalizatora prejaka, tada ponovno neće doći do nastajanja produkata. Tada kažemo da reaktanti "guše", "truje" katalizator. Isto tako, ni veza između produkta P i katalizatora ne smije biti prejaka jer se ni tada oni neće razdvojiti – niti će nastati produkti niti će katalizator dalje moći obavljati svoju funkciju. Očito je potreban čitav niz povoljnih uvjeta, koji utječu na vezu između reaktanata A i B i katalizatora da bi nastao produkt.



Slika 22. Dijagram potencijalne energije za kataliziranu (dijagram s crnim linijama) i nekataliziranu reakciju (dijagram s plavim linijama).

Jedan od načina objašnjavanja načina na koji katalizatori ubrzavaju kemijske reakcije je pomoću dijagrama potencijalne energije (slika 22). Na slici 22 može se usporediti energijske profile za promjene koje se događaju u kataliziranoj kemijskoj reakciji (dijagram s crnim linijama) i nekataliziranoj reakciji (dijagram s plavim linijama). Kada je riječ o nekataliziranoj reakciji, reaktanti A i B moraju imati dovoljno veliku energiju kada se sudare da se dogode željene kemijske promjene. U tom trenutku reaktanti mogu reagirati te će nastati produkt. U katalitičkoj reakciji, prvo se jedinice reaktanata moraju vezati za katalizator. To je često spontani korak. Zatim slijedi reakcija između jedinki reaktanata A i B koja se događa na katalizatoru. Sveukupno za ovaj korak energija aktivacije je manja nego u slučaju nekatalizirane kemijske reakcije. U konačnici produkt P kada se odvaja od katalizatora te kada katalizator ostane slobodan za novu reakciju.

Može se zaključiti da katalizator omogućuje alternativni put koji je možda složeniji, ali je energijski povoljniji od onog bez uporabe katalizatora. Isto tako, energija aktivacije za katalizirane kemijske reakcije manja je od energije aktivacije za nekatalizirane kemijske

reakcije, a ukupna promjena Gibbsove energije za kataliziranu i nekataliziranu kemijsku reakciju je jednaka.

U pripravi katalizatora znanstvenici žele dobiti sofisticirani materijal koji će imati izvrsna katalitička svojstva i koji će moći ubrzati neku kemijsku reakciju, a pritom će se krenuti od nekih jednostavnih, komercijalno dostupnih kemikalija. Kada se pripravlja katalizator, znanstvenici se vode minimalizmom. To znači da neće koristiti mnogo složenih kemikalija i konačni postupak sinteze samih katalizatora neće biti dug. Time će katalizator biti nešto jednostavno, nešto lako dostupno, a pripravljeni materijal ima dobra katalitička svojstva. Danas se katalizatore može pripremiti na različite načine. Najčešći katalizatori su metali ili njihovi oksidi ili karbidi ili sulfidi ili različite soli. Načelno, bilo koji materijal može biti katalizator. Bitno svojstvo "dobrog", uspješnog katalizatora je da u što kraćem vremenu može prevesti istraživani supstrat (reaktant) u željeni produkt pri čemu je selektivnost prema tome željenom produktu izrazito visoka. To znači da su dva parametra važna da bi katalizator bio uspješan. To su velika pretvorba supstrata i velika selektivnost prema željenom produktu i po mogućnosti da se to sve događa u vrlo kratkom vremenu i da se ne koristi velika električna energija, odnosno da su uvjeti tlaka i temperature zadovoljeni. Zapravo taj katalizator je materijal kojeg karakteriziraju još neka svojstva, a to su velika aktivnost po jedinici volumena, velika selektivnost prema željenom produktu i što manja selektivnost prema neželjenim produktima, posebice prema produktima uz koje se proizvodi velika količina otpada. Jednako tako, potrebno je da katalizatori imaju dovoljno dugo vrijeme života, da imaju mogućnost regeneracije (ako im je vrijeme života kratko), da su termički stabilni (otpornost na zagrijavanje), mehanički čvrsti (otporni na procese koji bi ih mogli uništiti) i otporni prema trenju. Može se reći da se katalizatori razvijaju sa specifičnom svrhom, za specifičnu reakciju, pod točno određenim reakcijskim uvjetima.^[45]

2.1.3. Homogena kataliza

Katalitičke reakcije obično se dijele prema agregacijskim stanjima reaktanata i katalizatora na homogenu i heterogenu katalizu.

O homogenoj katalizi govori se kada su reaktant i katalizator istog agregacijskog stanja, tekućeg ili plinovitog, a tada se takva reakcija naziva homogenokatalitička reakcija i odvija se najčešće u plinovitoj ili u tekućoj fazi. Danas se vrlo često ti homogeni katalizatori ne zovu homogeni katalizatori, već molekularni katalizatori jer molekularni katalizator podrazumijeva pojam

homogene katalize, odnosno prisutnost katalizatora i reaktanta u istom agregacijskom stanju.^[45] Isto tako, reakcijski sustav, u kojem se odvija homogenokatalitička reakcija, ne mora biti homogen jer su homogeni katalizatori dobro definirani kemijski spojevi ili koordinacijski kompleksi koji su zajedno s reaktantima molekularno dispergirani u reakcijskom mediju.^[46]

Homogeni katalizatori su najčešće kiseline ili baze (anorganske i organske kiseline (H_2SO_4 , HCl , HF ,...) i anorganske baze (NaOH , KOH ,...)) koji pronalaze svoju primjenu u reakcijama esterifikacije, hidrolize estera, amida i slično. Isto tako, Lewisove kiseline se kao homogeni katalizatori značajno primjenjuju u homogenoj industrijskoj katalizi, a najčešće se koriste aluminijev(III) klorid i borov(III) fluorid, koji pronalaze svoju primjenu u industriji mirisa. Međutim, ove se soli teško regeneriraju po završetku procesa, što je povezano sa stvaranjem velike količine otpada te takvi katalizatori mogu biti korozivni. Zato su posljednjih godina razvijene nove katalitičke aktivne Lewisove kiseline, koje su stabilnije i dobro topljive u vodi što omogućava njihovu primjenu u vodenom mediju ili regeneraciju u obliku vodenih ekstrakata.^[47]

Najznačajniji katalizatori u homogenoj industrijskoj katalizi su kompleksi prijelaznih metala. Katalitički procesi u kojima sudjeluju kompleksi prijelaznih metala podrazumijevaju vezanje reaktanata kao liganada (nastaju kemijske veze) za ione prijelaznih metala (paladij, rodij, platina, rutenij). Nakon toga, slijedi pretvorba liganda do produkta (zbiva se u više koraka) i na kraju dolazi do oslobađanja produkta uz regeneraciju katalizatora. Najčešći ligandi u kompleksima prijelaznih metala su fosfini, a *Wilkinsonov katalizator* $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, jedan je od najranije industrijski primjenjivanih katalizatora u homogenoj katalizi te se koristi u procesu hidriranja alkena. Prednost korištenja kompleksa prijelaznih metala kao katalizatora je njihova visoka aktivnost i selektivnost, te relativno lako modificiranje upotrebom različitih liganada.⁵

Homogeni katalizatori kao kompleksi prijelaznih metala koriste se u reakcijama hidroformiliranja (dodatak sintetskog plina (CO i H_2) olefinu uz prisutnost katalizatora uz nastanak aldehida). Reakcije hidroformiliranja je slučajno otkrio 1938. Otto Roelen, a danas su reakcije hidroformilacije jedne od najvažnijih reakcija u industriji jer se na taj način pripravlja aldehydi, a aldehydi su ishodne supstance za mnoge druge važne produkte kao što su alkoholi. Danas se u reakcijama hidroformilacije kao katalizatori koriste kompleksni spojevi rodija i kobalta, a dodatak PPh_3 liganda pozitivno utječe na brzinu reakcije i regioselektivnost produkata. Isto tako, homogeni katalizatori pronalaze svoju primjenu i u industrijski vrlo važnoj reakciji, katalitičkoj karbonilaciji metanola, uz uporabu rodijevih i kobaltovih kompleksa, iz

čega se dobije octena kiselina. Octena kiselina je vrlo važna sirovina za dobivanje vinil acetata, estera, tereftalne kiseline (iz nje se dobivaju proizvodi poput plastičnih boca, koristi se za proizvodnju spremnika u prehrambenoj industriji) i acetanhidrida.^[48] Homogeni katalizatori kao kompleksi prijelaznih metala pronalaze svoju primjenu i u reakcijama hidrogeniranja, oksidacije, izomerizacije i polimerizacije.

Problem homogene katalize je u tome što su reaktant i katalizator u istom agregacijskom stanju pa postoje određeni izazovi prilikom razdvajanja pojedinih komponenti. Zato je danas posebno područje interesa i razvoja homogene katalize, izdvajanje katalizatora od produkata reakcije koji će slijediti načela zelene kemije.

2.1.4. Kataliza i katalizatori u svakodnevnom životu

Katalizatori imaju vrlo široku primjenu i upotrebu u svakodnevnom životu. Procjenjuje se da 85 – 90 % proizvoda kemijske industrije proizlazi iz nekog katalitičkog procesa.

Katalizatori su nezamjenjivi prilikom proizvodnje transportnih goriva, prilikom proizvodnje "*bulk chemicals*" (kemikalija tehničke čistoće koje u svom sastavu imaju različite komponente koje treba još pročititi prije same upotrebe) i "*fine chemicals*" (kemikalija analitičke čistoće) te omogućuju sprječavanje onečišćenja i stvaranje otpada.^[45]

Katalizatori pronalaze svoju primjenu i u automobilskoj industriji jer ispod svakog automobila nalazi se katalizator, a njegova je osnovna uloga smanjenje toksičnih, ispušnih plinova.

Bez obzira na to, koristi li automobil kao gorivo dizel, benzin ili plin, svim automobilima je zajednički ispušni sustav. Primarna zadaća ispušnog sustava je uklanjanje prljavštine bilo koje vrste, koja nastaje prilikom sagorijevanja goriva. Sekundarna uloga je neutralizacija kako bi plinovi koji se ispuštaju u atmosferu bili što manje štetni za zdravlje ljudi i životinja. Upravo zato katalizator ima vrlo važnu ulogu u svemu tome i on je montiran u ispušnom sustavu ispod automobila.

Prvi automobili opremljeni katalizatorima na europskom tržištu, pojavili su se 1986. Automobili opremljeni katalizatorima, sadržavali su posebne oznake, a s uvođenjem Euro normi za emisije goriva, primjena katalizatora postala je obavezna.

Kada se priča o katalizatorima koji se koriste u automobilima koji voze na dizel ili benzin, oni se zapravo razlikuju po sadržaju zaštitnog premaza jer dizel i benzinac ne ispuštaju jednake ispušne plinove.

Svaki katalizator u atomobilu se sastoji od četiri osnovna elementa: kućišta (metalna, duguljasta, ispušna cijev), prijenosnika (presjek unutarnje strukture ima oblik saća i sastoji se od tisuće kanalića koji omogućuju cirkuliranje ispušnih plinova), srednjeg sloja i katalitičkog aktivnog sloja (izrađen od elemenata koji imaju zadaću izazvati katalitičku reakciju u doticaju sa štetnim sastojcima ispušnih plinova te njihovu neutralizaciju. To je najskuplji i najvažniji dio katalizatora). Katalitički aktivan sloj prekriven je tankim i skupim kemijskim elementima, a to su najčešće rodij, platina i paladij. Kako se katalizatori u benzincima i dizelašima razlikuju, razlikuju se oksidacijski i trostruki katalizatori. Oksidacijski katalizator smanjuje količinu ugljikovog monoksida i krutih čestica u ispušnim plinovima dizela, a trostruki katalizator smanjuje količinu ugljikovog monoksida i krutih čestica te reducira ugljikov monoksid u ispušnim plinovima benzinaca.^[49]

Razvoj biotehnologije potaknuo je i razvoj biokatalizatora. Biokataliza je još jedna vrsta katalize kada kao katalizatori djeluju enzimi. Enzimi su biološki katalizatori i oni su uglavnom proteini koji se sastoje od specifičnog slijeda aminokiselina, a brzina enzimski katalizirane reakcije obično je veća od brzine te iste reakcije katalizirane nekim nebiološkim katalizatorom jer enzime karakterizira visoka specifičnost u pogledu stereokemije i kemijske selektivnosti prema supstratima.^[50] Enzimi su neophodni za život jer svojim djelovanjem omogućavaju odvijanje svih biokemijskih reakcija u organizmu čovjeka. Isto tako, enzimi se koriste u dodacima prehrane (proteolitički enzimi biljnog porijekla), ali i pronalaze široku primjenu kao katalizatori u industrijskoj proizvodnji, medicinskim postupcima i farmaceutskoj industriji.

Može se zaključiti da katalizatori imaju vrlo važnu ulogu u industriji, ali i u svakodnevnom životu. Oni omogućavaju energijski povoljniji reakcijski mehanizam od ne-katalitičkih reakcija, bolju kontrolu nad procesima pri nižoj temperaturi i tlaku (što pozitivno utječe na cijenu proizvodnog procesa), povećavaju mogućnost nastajanja željenih produkata, a smanjuju nastajanje neželjenih produkata, smanjuju trošenje električne energije, omogućavaju učinkovitu uporabu ishodnih tvari, izbjegavanje opasnih i štetnih kemikalija, smanjuju stvaranje otpada i smanjuju emisiju ispušnih plinova u atmosferu. Isto tako, enzimi su biološki katalizatori koji su neophodni za život jer svojim djelovanjem omogućavaju odvijanje svih kemijskih reakcija koje su uključene u metabolizam. Uz koji su vezane sve funkcije živog organizma.

2.1.5. Kataliza i nastava kemije

2.1.5.1. Osnovnoškolski nastavni program

Kemijska kinetika grana je fizikalne kemije koja se bavi proučavanjem brzina kemijskih reakcija i faktora koji na nju utječu. Za početak, učenici u 7. razredu osnovne škole u nastavnoj cjelini *Kemijske promjene i energija* na primjerima kemijskih reakcija uspoređuju brzinu kemijskih promjena (na primjer: brza korozija: željezna žica i HCl, sporija korozija: Fe i ocat, spora korozija: Fe u slanoj vodi i još sporija korozija: Fe u vodovodnoj vodi). Na taj način uočavaju da se promjene događaju različitim brzinama i da reakcije mogu biti brze ili spore. Isto tako, nastavnik je slobodan odabrati primjere kojima će najbolje realizirati odgojno-obrazovne ishode, na način da učenici mogu proučavati brzinu kemijske promjene na primjerima iz svakodnevnog života, kao što su: truljenje voća, eksplozije, korozije i slično. Zatim se s kemijskom kinetikom učenici prema nastavnom programu prvi puta susreću u 8. razredu osnovne škole u nastavnoj cjelini *Brzina kemijske reakcije*. Tada se proučavanje kinetike svodi na osnovne principe, učenici se upoznaju sa čimbenicima koji utječu na brzinu kemijske reakcije, pojava katalize se proučava na primjerima iz svakodnevnog života i jednostavnim pokusom, uvodi se pojam katalizator, biokatalizator (enzimi) i inhibitor.

U sedmom i osmom razredu osnovne škole, kemijski nastavni sadržaji raspoređeni su unutar četiri koncepta predmetnog kurikulumu:^[51] *Tvari, Promjene i procesi, Energija i Prirodnoznastveni pristup*. U predmetnom kurikulumu, uz odgojno-obrazovne ishode, navode se i sadržaji na razini koncepta za pojedinu godinu učenja. Sadržaj je kratak opis onoga što je nužno poučavati i učiti i neophodan je za postizanje boljeg razumijevanja koncepta predmetnog kurikulumu.

U sedmom razredu za koncept *Promjene i procesi*, odgojni-obrazovni ishodi koji se mogu povezati s katalizom i katalizatorima su:

- analiza fizikalne i kemijske promjene te
- istraživanje razlike u brzinama različitih promjena.

Za koncept *Promjene i procesi*, nastavni sadržaji koji se dotiču ili bave katalizom i katalizatorima su:

- fizikalne promjene,
- povratne i nepovratne promjene,
- vrste kemijskih reakcija te
- brze i spore reakcije.

Ishodi koje valja ostvariti su:

- uočiti da se fizikalne i kemijske promjene događaju različitim brzinama te
- navesti primjere kemijskih reakcija iz svakodnevnog života koje se odvijaju različitim brzinama.

U osmom razredu unutar koncepta *Promjene i procesi*, odgojno-obrazovni ishodi koji se mogu povezati s katalizom i katalizatorima su:

- primjena kemijskog nazivlja i simbolike za opisivanje promjena,
- analiza vrste kemijskih reakcija te
- analiza brzine kemijskih promjena .

Za koncept *Promjene i procesi*, nastavni sadržaji koji se dotiču ili bave katalizom i katalizatorima su:

- kemijske promjene na primjerima reakcija anorganskih i organskih tvari,
- reakcije nastajanja soli,
- utjecaj različitih čimbenika na brzinu kemijske reakcije te
- utjecaj biokatalizatora na brzinu kemijske promjene.

Ishodi koje valja ostvariti su:

- analizirati brzine različitih kemijskih promjena,
- istražiti utjecaj različitih čimbenika na brzinu kemijske reakcije te
- objasniti ulogu enzima (biokatalizatora).

Unutar koncepta *Prirodnoznanstveni pristup*, odgojno-obrazovni ishodi koji se mogu povezati s katalizom i katalizatorima su:

- povezivati rezultate i zaključke istraživanja s konceptualnim spoznajama te
- uočiti zakonitosti uopćavanjem podataka prikazanih tekstom, crtežom, modelima, tablicama i grafovima.

Za koncept *Prirodnoznanstveni pristup*, nastavni sadržaji koji se dotiču ili bave katalizom i katalizatorima su:

- odabrani pokusi u okviru koncepta koji se odnosi na brzinu kemijske reakcije (kataliza i katalizator).

Ishodi koje valja ostvariti su:

- izvoditi pokuse u okviru koncepta: Promjene i procesi,
- prikazati podatke prikupljene pokusima i/ili radom na tekstu, novim tekstom, tablicama i grafovima te

-interpretirati različite vrste brojčanih, tabličnih i grafičkih podataka.

2.1.5.2. Srednjoškolski nastavni program

Nakon što se učenici upoznaju sa osnovama kinetike u osmom razredu osnovne škole, učenici se ponovno prema nastavnom programu^[51] susreću s kemijskom kinetikom u drugom razredu srednje škole u nastavnoj cjelini *Kemijska kinetika* ili *Brzina kemijskih reakcija*. Za početak, učenici se upoznaju sa kemijskom kinetikom, uvodi se pojam brzina kemijske reakcije, brzina trošenja reaktanata i brzina nastajanja produkata. Nakon toga, uvodi se pojam prosječna brzina kemijske reakcije (početna, trenutna i prosječna brzina) i učenici zaključuju kako se ona izračunava. Zatim se uvodi pojam molekularnost i red reakcije te se učenici upoznaju sa čimbenicima koji utječu na brzinu kemijske reakcije. Nakon toga uvodi se pojam kataliza i katalizator, a učenik uz pomoć jednostavnog pokusa zaključuje koja je uloga katalizatora i kako on utječe na brzinu kemijske reakcije. Zatim se učenici upoznaju sa pojmovima homogena i heterogena kataliza, a navedeni pojmovi su im ukratko definirani i objašnjeni. Nakon toga, uz pomoć jednostavnog pokusa, učenici se upoznaju sa pojmom biološki katalizatori (enzimi) te zaključuju koja je razlika između katalizatora i inhibitora.

Učenici se ponovno prema nastavnom programu susreću sa katalizom, katalizatorom i inhibitorom u trećem razredu srednje škole u nastavnoj cjelini *Kemijska ravnoteža* ili *Ravnoteža kemijskih reakcija*. Nakon što se učenici upoznaju sa pojmom kemijska ravnoteža, učenici ponavljaju i prisjećaju se pojmova kataliza, katalizator i energija aktivacije, kako katalizator utječe na brzinu kemijske reakcije, ponavljaju podjelu katalize na homogenu i heterogenu, prisjećaju se pojma biokatalizator (enzimi), zaključuju kako biokatalizator utječe na brzinu kemijske reakcije i prisjećaju se pojma inhibitor. Sve je to bitno da učenici ponove, kako bi mogli uvidjeti kako katalizator utječe na kemijsku ravnotežu reakcije te kakva je ravnoteža u heterogenim sustavima.

Učenik u nastavnoj cjelini *Kemijska kinetika* analizira prvo ovisnost promjene koncentracije reaktanata i koncentracije produkata o vremenu, opisuje i analizira brzinu kemijske reakcije kao promjenu koncentracije produkata u datom vremenu, izračunava početnu, trenutnu i prosječnu brzinu kemijske reakcije na temelju grafičkog prikaza i datih brojčanih podataka, opisuje utjecaj različitih čimbenika na brzinu kemijske promjene, na temelju izvedenih pokusa uspoređuje brzine različitih kemijskih reakcija s obzirom na utjecaj različitih čimbenika, podatke prikupljenje pokusom i/ili radom na tekstu prikazuje tablicama i grafovima, iz dijagrama promjene koncentracije tvari u vremenu reakcije određuje jednadžbu kemijske

reakcije, crta grafičke prikaze ovisnosti promjene koncentracije tvari u vremenu reakcije na temelju odnosa stehiometrijskih koeficijenata sudionika kemijske reakcije, objašnjava i razlikuje pojmove: kataliza, katalizator i inhibitor te objašnjava pojam enzima i njegovu ulogu u živim sustavima.

U srednjoj školi kemijski nastavni sadržaji raspoređeni su unutar četiri koncepata predmetnog kurikulumu: *Tvari*, *Promjene i procesi*, *Energija* i *Prirodnoznanstveni pristup*, kao i u osnovnoj školi.

U drugom razredu unutar koncepta *Promjene i procesi*, odgojno-obrazovni ishodi koji se mogu povezati s katalizom i katalizatorima su:

- analiza brzine različitih promjena te
- analiza kemijske promjene anorganskih i organskih tvari.

Za koncept *Promjene i procesi*, nastavni sadržaji koji se dotiču ili bave katalizom i katalizatorima su:

- brzina kemijske reakcije: prosječna brzina kemijske reakcije, prosječna brzina trošenja reaktanata i prosječna brzina nastajanja produkata te
- čimbenici koji utječu na brzinu promjene: površina reaktanata, agregacijsko stanje, koncentracija, temperatura.

Ishodi koje valja ostvariti su:

- analizirati brzinu kemijske promjene i djelovanje čimbenika koji utječu na brzinu promjene.

Unutar koncepta *Prirodnoznanstveni pristup*, odgojno-obrazovni ishodi koji se mogu povezati s katalizom i katalizatorima su:

- povezivati rezultate pokusa s konceptualnim spoznajama,
- primijeniti matematička znanja i vještine te
- uočiti zakonitosti uopćavanjem podataka prikazanih tekstom, crtežom, modelima, tablicama i grafovima.

Za koncept *Prirodnoznanstveni pristup*, nastavni sadržaji koji se dotiču ili bave katalizom i katalizatorima su:

- računski i problemski zadaci iz područja kemijske kinetike.

Ishodi koje valja ostvariti su:

- izvoditi pokuse u okviru koncepta: *Promjene i procesi*,
- usporediti brzine različitih kemijskih reakcija s obzirom na utjecaj različitih čimbenika,
- izračunati prosječne brzine promjene reaktanata i produkata kao i prosječne brzine reakcija,

- prikazati podatke prikupljene pokusima i/ili radom na tekstu, novim tekstom, tablicama i grafovima,
- interpretirati različite vrste brojčanih, tabličnih i grafičkih podataka te
- opisati utjecaj kemijskih promjena na okoliš.

U trećem razredu unutar koncepta *Promjene i procesi*, odgojno-obrazovni ishodi koji se mogu povezati s katalizom i katalizatorima su:

- analiza brzine različitih promjena te
- analiza kemijske promjene na primjerima reakcija anorganskih i organskih tvari.

Za koncept *Promjene i procesi*, nastavni sadržaji koji se dotiču ili bave katalizom i katalizatorima su:

- katalizatori.

Ishodi koje valja ostvariti su:

- usporediti brzinu kemijskih promjena anorganskih i organskih tvari na temelju podataka o utjecaju katalizatora (inhibitora).

Unutar koncepta *Prirodnoznanstveni pristup*, odgojno-obrazovni ishodi koji se mogu povezati s katalizom i katalizatorima su isti kao i u drugom razredu srednje škole.

- povezivati rezultate pokusa s konceptualnim spoznajama,
- primijeniti matematička znanja i vještine te
- uočiti zakonitosti uopćavanjem podataka prikazanih tekstom, crtežom, modelima, tablicama i grafovima.

Za koncept *Prirodnoznanstveni pristup*, nastavni sadržaji koji se dotiču ili bave katalizom i katalizatorima su:

- srednja brzina kemijske reakcije,
- utjecaj katalizatora i inhibitora na brzinu reakcije.

Ishodi koje valja ostvariti su:

- objasniti reakcije anorganskih i organskih tvari na temelju izvedenih pokusa,
- mjeriti promjenu koncentracije reaktanata u ovisnosti o vremenu kemijske reakcije i temperaturi,
- izračunati srednju brzinu kemijske reakcije.

2.1.6. O katalizi i katalizatorima u udžbenicima

2.1.6.1. Osnovnoškolski udžbenici

U Alfinom udžbeniku za 8. razred osnovne škole, pojmovi kataliza i katalizator spominju se u nastavnoj cjelini *Brzina kemijske reakcije*. Za početak učenici se prisjećaju nekih promjena koje se odvijaju brzo (navodi se primjer reakcije octa i sode bikarbone) i nekih koje se odvijaju vrlo sporo (navodi se primjer nastajanja špiljskih ukrasa). Cilj toga je da učenici uvide kako se neke reakcije odvijaju vrlo brzo, a neke vrlo sporo. Zatim izvođenjem pokusa, učenici uočavaju i zaključuju koji sve čimbenici utječu na brzinu kemijske reakcije. Slijedom toga, stavi li se u klorovodičnu kiselinu komadić cinka i komadić bakra, učenici uočavaju da ova dva metala s klorovodičnom kiselinom različito reagiraju. Cink s klorovodičnom kiselinom reagira brzo, uz pojavu mjehurića, a bakar s klorovodičnom kiselinom uopće ne reagira. Stoga učenici mogu zaključiti da brzina kemijske reakcije ovisi o vrsti reaktanata. Zatim učenici mogu uočiti da željezo sa klorovodičnom kiselinom reagira, ali sporije nego cink, a ukoliko se zagrije epruveta s klorovodičnom kiselinom i željezom, plin vodik će se puno brže razvijati, što znači da se reakcija odvija brže. Stoga učenici mogu zaključiti da se povišenjem temperature, povećava brzina kemijske reakcije. Učenici su mogli uočiti da cink s klorovodičnom kiselinom reagira burno i brzo, a ako se usporedi reakcija cinka u prahu i cinka u granulama s klorovodičnom kiselinom, učenici mogu primijetiti da je reakcija cinka u prahu s kiselinom brža. Iz toga mogu zaključiti da se usitnjavanjem cinka povećala površina između reaktanata, a s time i brzina kemijske reakcije. Isto tako, učenici mogu uočiti da vapnenac vrlo brzo i burno reagira s octom, a ukoliko se razrijedi ocat s vodom, reakcija je sporija. Iz toga učenici mogu uočiti da u octu koji nije razrijeđen s vodom, veći je broj čestica octa u jedinici volumena pa je veća i brzina kemijske reakcije. Upravo iz svih ovih pokusa, učenici mogu navesti koji sve čimbenici utječu na brzinu reakcije. Nakon toga, učenicima se govori da reakcijom razgradnje vodikova peroksida, nastaju kisik i voda, a ta reakcija se odvija vrlo sporo. Zatim se izvodi pokus razgradnje vodikova peroksida uz pomoć manganova dioksida ili kvasca. Učenici uočavaju da dodatkom manganova dioksida ili kvasca, ubrzava se raspad vodikova peroksida na kisik i vodu. Ovim pokusom, nastavnik uvodi pojam katalizator te učenici zaključuju da je manganov dioksid ili kvasac u reakciji imao ulogu katalizatora. Nakon pokusa i uvođenja pojma kataliza i katalizator, uvodi se i kratko objašnjavaju pojmovi: enzimi i inhibitori.^[52]

U Profilinom udžbeniku za 8. razred osnovne škole, pojmovi kataliza i katalizator spominju se u nastavnoj cjelini *Brzina kemijske reakcije*. Prvo se uvodi pojam brzina i izvodi se pokus:

Brzina reakcije mramora s razrijeđenom klorovodičnom kiselinom, s ciljem mjerenja brzine kemijske reakcije. Nakon izvođenja pokusa, izračuna se brzina reakcije u pojedinom trenutku te se grafički prikaže brzina kemijske reakcije. Zašto se brzina kemijske reakcije s vremenom smanjuje, učenicima se govori da se to objašnjava teorijom sudara. Objašnjava im se da do kemijske promjene dolazi samo kad u sudarima sudjeluju čestice s dovoljnom energijom i nakon toga se uvodi pojam energija aktivacije (minimalna energija čestica potrebna za uspješne sudare). Zatim se kao i u Alfinom udžbeniku izvode pokusi, s ciljem da učenici uočavaju i zaključuju koji sve čimbenici utječu na brzinu kemijske reakcije. Prvi pokus koji se izvodi je reakcija usitnjenog mramora s klorovodičnom kiselinom. Učenici uočavaju da ako se pri istim uvjetima provede pokus (koristi se mramor i klorovodična kiselina u jednakim količinama, kao i kod pokusa Brzina reakcije mramora s razrijeđenom klorovodičnom kiselinom, ali mramor se ovaj put usitni) reakcija je brža. Učenici zaključuju da brzina reakcije ovisi o količini čestica reaktanata. Drugi pokus koji se izvodi je reakcija mramora s uzorcima klorovodične kiseline različitoga razrjeđenja, gdje kao i u Alfinom udžbeniku učenici zaključuju da veći broj čestica reaktanata znači i bržu kemijsku reakciju. Treći pokus je reakcija klorovodične kiseline s otopinom natrijeva tiosulfata. Reakcijom kiseline s otopinom natrijeva tiosulfata nastaje sumpor koji zamućuje otopinu. Ako se tikvica s reakcijskom smjesom postavi iznad papira s oznakom i ako se zagrijava, oznaka će se postupno gubiti iz vida. Na taj način učenici uočavaju da što je otopina zagrijanija, zamućenje se brže javlja, odnosno da se povišenjem temperature, povećava brzina kemijske reakcije. Za razliku od Alfinog udžbenika, gdje se izvodio pokus raspada vodikova peroksida uz dodatak katalizatora, u Profilinom udžbeniku nije ponuđen pokus s kojim bi se uveo pojam katalizator. Umjesto toga, uvodi se i objašnjava pojam katalizator, spominje se reakcija raspada vodikova peroksida, da je raspad vodikovog peroksida toliko spor, ali se dodatkom katalizatora ubrzava njegov raspad. Spominje se da se taj efekt može postići dodatkom kvasčevih gljivica i da one luče tvari proteinske prirode – enzime. Analogno tome, uvodi se i ukratko objašnjava pojam biokatalizatori (enzimi).^[53]

2.1.6.2. Srednjoškolski udžbenici

U Alfinom udžbeniku za 2. razred srednje škole, pojam katalizator spominje se u nastavnoj cjelini *Kemijska kinetika*. Za početak, učenici uče što je brzina kemijske reakcije, što je prosječna brzina kemijske reakcije, što je molekularnost i red reakcije i koji čimbenici utječu na brzinu kemijske reakcije. Kod čimbenika koji utječu na brzinu kemijske reakcije, spominje se da brzina reakcije ovisi o koncentraciji reaktanata (ponuđen je pokus: utjecaj koncentracije

reaktanata na brzinu reakcije sa natrijevim tiosulfatom, klorovodičnom kiselinom i destiliranom vodom), o temperaturi (ponuđen je pokus: utjecaj temperature na brzinu reakcije sa natrijevim tiosulfatom, klorovodičnom kiselinom i destiliranom vodom), o površini reaktanata u čvrstome stanju (ponuđen je pokus utjecaj površine reaktanata na brzinu reakcije sa cinkom (u granulama i praškasti) i razrijeđenom klorovodičnom kiselinom) i o prisutnosti katalizatora ili inhibitora.^[54] U Alfinom udžbeniku za 2. razred srednje škole, pojam katalizator i inhibitor se spominju samo kao čimbenici koji utječu na brzinu reakcije, ali zato u Alfinom udžbeniku za 3. razred srednje škole, pojam kataliza i katalizator, obrađeni su u nastavnoj cjelini *Kemijska ravnoteža*. U nastavnoj cjelini *Kemijska ravnoteža*, učenici prvo uče o kemijskoj ravnoteži, o čimbenicima koji utječu na položaj kemijske ravnoteže, a nakon toga se spominju katalizatori. Za početak, spominje se pojam energija aktivacije i da do kemijske reakcije dolazi pri sudarima čestica reaktanata koje imaju dovoljnu kinetičku energiju, odnosno koja odgovara energiji aktivacije za danu reakciju. Nakon toga, govori se o utjecaju katalizatora na brzinu kemijske reakcije te je ponuđen pokus: utjecaj katalizatora na brzinu kemijske reakcije-razlaganje vodikova peroksida. U Erlenmeyerovu tikvicu ulije se 20 mL 20 % otopine vodikova peroksida, dokapa se nekoliko kapi tekućeg detergenta, a zatim se dobivena otopina podijeli u dvije epruvete. U jednu epruvetu na vrhu špatule doda se manganov(IV) oksid te se uspoređuje brzina reakcije u obje epruvete. Nakon pokusa učenike se pita kako utječe dodatak manganova(IV) oksida na otopinu vodikova peroksida i detergenta, kakva je njegova uloga u razlaganju vodikova peroksida te da navedu i objasne je li ova reakcija primjer homogene ili heterogene katalize. U udžbeniku se prvo spominje da se vodikov peroksid razlaže na vodu i kisik pri sobnoj temperaturi, da je reakcija spora i da se nastanak kisika može ubrzati dodatkom manganova(IV) oksida. Nakon toga, spominje se pojam katalizator, prikazan je dijagram potencijalne energije za katalitičku reakciju, spominje se da kataliza može biti homogena i heterogena (pojmovi su ukratko definirani) i primjena katalizatora u automobilima. Bitno je napomenuti da je prvo obrađena cjelokupna teorija koja je vezana uz pojam katalizator i kataliza, a na kraju je ponuđen pokus za učenike. Zatim se spominje pojam biokatalizatori (enzimi) i inhibitori (pojmovi su ukratko definirani), a onda je na kraju ponuđen pokus: utjecaj biokatalizatora (enzima) na brzinu kemijske reakcije. Doda se komadić pileće jetre u 20 % otopinu vodikovog peroksida. Nakon pokusa, učenike se pita da navedu što su enzimi, zašto ih se naziva biokatalizatorima, koji je katalizator iz jetre ubrzao razlaganje vodikovog peroksida i

kakav bi bio utjecaj temperature na aktivnost enzima. Nakon toga, učenici uče kako katalizator utječe na kemijsku ravnotežu.^[55]

U Profilinom udžbeniku za 2. razred srednje škole, pojmovi kataliza i katalizator spominju se u nastavnoj cjelini *Brzina kemijske reakcije*. Prvo učenici uče što je brzina kemijske reakcije i zatim kreću na čimbenike koji utječu na brzinu kemijske reakcije. Nabrojani su čimbenici koji utječu na brzinu kemijske reakcije i onda je za svaki čimbenik ponuđen odgovarajući pokus. Prvi pokus koji se spominje je utjecaj agregacijskoga stanja na brzinu kemijske reakcije (demonstracijski pokus sa živinim(II) kloridom, kalijevim jodidom i destiliranom vodom). Drugi pokus je utjecaj veličine uzorka na brzinu kemijske reakcije (pokus sa komadićima vapnenca, vapnenac u prahu i razrijeđena klorovodična kiselina), treći pokus je utjecaj koncentracije na brzinu kemijske reakcije (pokus sa natrijevim tiosulfatom, razrijeđenom sumpornom kiselinom i destiliranom vodom), a četvrti pokus je utjecaj temperature na brzinu kemijske reakcije (pokus sa natrijevim tiosulfatom, razrijeđenom sumpornom kiselinom i destiliranom vodom). Za razliku od Alfinog udžbenika, gdje se pojam katalizator samo spomenuo kao čimbenik koji utječe na brzinu reakcije, a tek u 3. razredu srednje škole obradio kao gradivo, u Profilinom udžbeniku to nije slučaj. Zato je dalje naveden peti pokus: utjecaj katalizatora na brzinu reakcije. U čašu se ulije oko 4 mL otopine vodikova peroksida, zatim se prinese tinjajuća treščica otvoru čaše. Zatim se u čašu doda manganov(IV) oksid i otvoru čaše se prinese tinjajuća treščica. Učenici nakon pokusa trebaju napisati jednadžbu kemijske reakcije i trebaju zaključiti da je raspad vodikova peroksida vrlo spora reakcija i stoga se tinjajućom treščicom ne može dokazati kisik, a da je manganov(IV) oksid ubrzao raspad vodikova peroksida i da se razvijeni kisik može dokazati tinjajućom treščicom. Nakon toga se spominje da je manganov(IV) oksid katalizator u toj reakciji te se uvodi pojam katalizator. Zatim se uvodi pojam homogena i heterogena kataliza (ukratko su definirani), a nakon toga se kreće na šesti pokus: krumpir kao katalizator razlaganja vodikova peroksida. Prepolovi se krumpir i stavi ga se u Petrijevu zdjelicu, a zatim se primi pincetom novčić, užari ga se u plamenu, utisne na sredinu jedne polovice krumpira pa ukloni i obje polovice krumpira se oprezno preliju vodikovim peroksidom. Učenici pokusom trebaju zaključiti da krumpir sadrži enzim katalazu koji katalizira razlaganje vodikova peroksida, a zatim se uvodi pojam biokatalizatori (enzimi). Isto tako, spominje se da se s pomoću enzima katalaze, koji se nalazi u jetri, razlaže vodikov peroksid i ponuđen je pokus. Ubacivanjem komadića jetre u vodikov peroksid uočava se velika količina pjene bogate kisikom koji se može dokazati tinjajućom treščicom. Nakon toga, uvodi

se pojam inhibitori.^[56] Za razliku od Alfinog udžbenika za 3. razred srednje škole, gdje se obradilo gradivo vezano uz katalizu i katalizator u sklopu nastavne cjeline *Kemijska ravnoteža*, u Profilinom udžbeniku za 3. razred srednje škole u nastavnoj cjelini *Ravnoteža kemijskih reakcija*, spominje se samo da katalizator u reverzibilnim reakcijama ubrzava reakcije u jednom i drugom smjeru i stoga se ravnoteža uspostavlja brže, ali ne utječe na pomak ravnoteže.^[57]

2.2. DEMONSTRACIJSKI POKUS: REAKCIJA TARTARATA I PEROKSIDA

Oksidacija tartaratnog iona vodikovim peroksidom katalizirana kobaltom, jedna je od najpopularnijih demonstracija katalize u srednjoj školi. S obzirom na to, znanstvenik *Wright* je koristio taj pokus kao demonstracijski za svoje učenike. Zagrijavao je vodenu otopinu kalij natrij tartarata i 30 % otopinu vodikova peroksida na oko 60 °C, a zatim ju je maknuo sa grijanja i pokazao svojim učenicima. Učenici su mogli uočiti da je otopina bezbojna. Zatim je dodao mali volumen ružičaste otopine kobaltova(II) klorida te je reakcijska smjesa postala ružičasta. Nakon nekih 10 sekundi, reakcijska smjesa postala je zelena, započelo je razvijanje plina, a razvoj plina je sve intenzivniji dok je smjesa zelena. Zatim, samo najedanput, prestaje razvijanje plina i smjesa ponovno postane ružičasta. Prema *Wrightu* učenici zaključuju da zbog dodavanja kobaltova(II) klorida je došlo do kemijske reakcije dok je smjesa bila zelena. Isto tako, za *Wrighta* nedostatak ovoga pokusa je korištenje 30 % otopine vodikova peroksida i što se otopine kalij natrij tartarata i vodikova peroksida trebaju zagrijati prije početka nastave. Zato mu je bio cilj napraviti neke izmjene u demonstraciji pokusa zbog jednostavnije pripreme i demonstracije. Tako je htio zamijeniti 30 % vodikov peroksid s 3 % vodikovim peroksidom, a i razviti protokol grijanja koji bi eliminirao potrebu za praćenjem temperature. Kako učenici povezuju zagrijavanje s povećanjem brzine reakcije, želio je otkriti uvjete pod kojima bi se eksperiment odvijao bez zagrijavanja jer djelovanje katalizatora na brzinu reakcije, učenicima bi bilo puno uočljivije ako bi se reakcija odvijala na sobnoj temperaturi. S obzirom na sve to, *Wright* je za početak ispitivao količinu reaktanata koja se koristi u eksperimentu. Budući da je kalij natrij tartarat dobro topljiv u vodi, ako se podesi volumen vode koji se koristi za pripremu dviju otopina, otopina kalij natrij tartarata i vodikova peroksida, dopušta korištenje 3% vodikovog peroksida umjesto 30 % vodikovog peroksida. Nadalje, ako se otopine ne pomiješaju odmah, već se otopina tartarata zagrijava do vrenja i drži na toj temperaturi, a otopina vodikova peroksida se čuva na sobnoj temperaturi, tada će kada se pomiješaju otopine (otopina kalij natrij tartarata zagrije se do vrenja, makne se sa vatre i doda se 3% vodikov

peroksid), dobit će se reakcijska smjesa čija će temperatura biti između 65 °C i 70 °C. Nakon što je *Wright* riješio problem zagrijavanja, zanimalo ga je može li se reakcija odvijati pri sobnoj temperaturi. Za početak je povećao koncentraciju reaktanata te je odlučio i dalje koristiti 3% vodikov peroksid. Razočaran duljinom vremena da se reakcija završi, isprobao je reakcije pod različitim pH uvjetima. Tako dodatak malih količina raznih kiselina u reakcijsku smjesu nije doveo do nikakve promjene, ali je uočio značajno smanjenje vremena za završetak reakcije kada se doda 50 mg natrijeva bikarbonata. Međutim, *Wright* je isključio mogućnost da su ti rezultati bili posljedica blagog povećanja pH reakcijske smjese, a pretraživanjem literature o ovome eksperimentu nije otkrio nikakve nove informacije, osim da plin koji nastaje reakcijom je smjesa kisika i ugljikova(IV) oksida, pri čemu se udio kisika smanjuje kako reakcija napreduje. S obzirom na to, zaključio je da je povećanje brzine reakcije posljedica specifične prisutnosti bikarbonatnog iona, što implicira da reakciju ne kataliziraju samo kobaltove soli, već da može biti i autokatalitička zbog nastalog ugljikov(IV) oksida, od kojih će se dio otopiti u reakcijskoj smjesi.

Provođenjem niza eksperimenata, zaključio je da dodavanje bikarbonatnog iona u reakcijsku smjesu ubrzava reakciju koja se provodi pri sobnoj temperaturi, a dodavanje ugljikova(IV) oksida (unos se kao suhi led ili soda) također ubrzava reakciju pri sobnoj temperaturi. Isto tako, uočio je i da kobalt(II) katalizira razgradnju vodikova peroksida i tvori zeleni međuprodukt kada se u smjesu doda bikarbonatni ion, ali ne kada se doda i ugljikov(IV) oksid. Iz svega toga je shvatio da je bikarbonatni ion aktivna katalitička vrsta, a ugljikov(IV) oksid može poslužiti kao izvor bikarbonatnog iona, otapajući se u slabo bazičnoj otopini tartaratnih iona. Isto tako, zaključio je da redoslijed miješanja reagensa (otopine vodikova peroksida, kobaltovog(II) klorida i kalijeva-natrijeva tartarata) nema utjecaj na brzinu reakcije (u nedostatku dodanog bikarbonatnog iona ili ugljikova(IV) oksida), ali i da se količina bikarbonata koja se dodaje u reakcijsku smjesu, mora pažljivo kontrolirati. Ako se doda premalo, pokus dugo traje, ako se doda previše, događa se trenutna promjena boje reakcijske smjese u zelenu nakon dodavanja katalizatora, a ako se količina bikarbonata kontrolira, reakcijska smjesa ostaje ružičasta kratko vrijeme nakon dodatka katalizatora, a nakon toga slijedi pojava zelene boje i oksidacija tartarata i reakcija razvijanja plina i konačno povratak ružičaste boje na kraju reakcije.

Temperatura reakcije oksidacije tartaratnog iona vodikovim peroksidom katalizirana kobaltom praćena je kao funkcija vremena, a relativne brzine reakcije karakterizirane su uspoređivanjem

vremena proteklog od dodavanja otopine katalizatora do vremena u kojem je unutarnja temperatura dosegla svoj maksimum, a razvijanje plina je naglo popustilo.

Wright je proveo niz eksperimenata u kojima je reakcijska smjesa tretirana različitim količinama bikarbonata prije dodavanja kobaltovog katalizatora te je uočio da povećanje količine natrijevog bikarbonata, dovodi do smanjenja vremena za postizanje maksimalne temperature reakcije. Eksperimenti su također provedeni kako bi se utvrdilo koje vrste u pokusu kataliziraju razgradnju vodikovog peroksida i koje su vrste odgovorne za prolaznu zelenu boju koja se opaža tijekom reakcije. Bilo mu je poznato da će kobaltov karbonat, kobaltov oksid i vrsta $\text{Co}(\text{HCO}_3)$ katalizirati razgradnju vodikovog peroksida na vodu i kisik, a da je plin koji se razvija tijekom pokusa, smjesa kisika i ugljikova(IV) oksida, pri čemu se udio kisika smanjuje kako napreduje reakcija. S obzirom na to, zaključio je da se prvo događa katalizirana razgradnja vodikovog peroksida, a zatim oksidacija tartaratnog iona za proizvodnju ugljikovog(IV) oksida koja je autokatalitička. Isto tako, vrsta odgovorna za zelenu boju koja se opaža tijekom demonstracije nije u potpunosti okarakterizirana, a općenito se opisuje kao "aktivirani kompleks" koji sadrži kobaltov i tartaratni ion. Međutim, *Wright* je otkrio da se zeleni kompleks formira kada se tartaratni ion zamijeni ili bikarbonatnim ili acetatnim ionom, a to dokazuje da zeleni kompleks ne zahtijeva tartaratni ion za svoje formiranje i stoga ne zahtijevaju dinuklearnu strukturu s tartaratnim ionom kao bidentatnim ligandom. Upravo je *Wright* na temelju opisa iz literature i svojih rezultata zaključio da je zelena ponajviše zbog vrste kobalta(III), a ne kobalta(II) jer kobalt(III) sadrži bikarbonatni ion i ligande karboksilatnog iona. Isto tako, početna reakcijska smjesa sadrži vodikov peroksid u molarnom suvišku u odnosu na tartaratni ion te bi to upućivalo da je tartaratni ion ograničavajući reagens. Međutim, provedbom niza eksperimenata i testova, *Wright* je zaključio da je zapravo vodikov peroksid ograničavajući reagens, a mehanizam reakcije i produkt/produkti koji nastaje oksidacijom tartaratnog iona, osim ugljikovog(IV) oksida, nisu mu sa sigurnošću poznati.^[58]

Wright je osmislio eksperiment s kojim demonstrira oksidaciju tartaratnog iona vodikovim peroksidom kataliziran kobaltovim(II) kloridom. Dokazao je da se reakcija može provesti uz pomoć 3 % vodikovog peroksida, da se reakcija može izvesti pri sobnoj temperaturi, da je reakcija katalitička zbog kobaltovog(II) klorida, ali i da je moguć autokatalitički mehanizam koji uključuje ugljikov(IV) oksid i bikarbonat. Dokazao je i da je vodikov peroksid ograničavajući reagens, da se zelena vrsta može pripremiti iz kobaltovog(II) klorida i vodikovog

peroksida kada se doda bikarbonatni ion ili ugljikov(IV) oksid, ali i da prisutnost tartaratnog iona nije neophodna za formiranje zelene boje.

Wright je u svim eksperimentima koristio deioniziranu vodu, a otopina kobalta(II) klorida pripravljena je otapanjem 10 g kobalt(II) klorida heksahidrata u 250 mL vode i korišten je kao katalizator za sve eksperimente te je predložio četiri eksperimenta. Pokus 1 je grijana reakcija. Otopina kalij natrij tartarata tetrahidrata zagrijava se u čaši do vrenja, zatim se čaša ukloni s izvora topline, doda se 3 % vodikov peroksid i otopina katalizatora te se promatra reakcija. Pokus 2 je reakcija bez zagrijavanja i bez dodatka bikarbonatnog iona. Kalij natrij tartarat tetrahidrat otopi se u 3 % vodikovom peroksidu, doda se otopina katalizatora i promatra se reakcija. Pokus 3 je reakcija bez zagrijavanja i radi se o autokatalizi pomoću bikarbonatnog iona. Kalij natrij tartarat tetrahidrat otopi se u 3 % vodikovom peroksidu, doda se natrijev bikarbonat, otopina katalizatora i promatra se reakcija. Pokus 4 je reakcija bez zagrijavanja i radi se o autokatalizi pomoću ugljikova(IV) oksida. Kalij natrij tartarat tetrahidrat otopi se u gaziranoj vodi, zatim se otopini doda 30% vodikov peroksid, otopina katalizatora i promatra se reakcija.^[58]

Nakon *Wrighta* i njegovih eksperimenata, ponuđen je i eksperiment u području fizikalne kemije. Eksperimentom se želi pokazati da se reakcija tartaratne kiseline s vodikovim peroksidom može ubrzati uz pomoć katalizatora kobaltova(II) klorida koji nakon reakcije ostaje nepromijenjen. Eksperiment se izvodi na način da se otopi 3 g kalij natrij tartarata u 50 ml tople vode (zagrijana oko 50 °C), zatim se doda 10 mL 30% otopine vodikovog peroksida te se bilježe vrijednosti temperature, pH i napona tijekom eksperimenta. Nakon otprilike jedne minute doda se otopina kobaltovog(II) klorida heksahidrata. Potrebno je paziti da temperatura reakcijske smjese ne bude iznad 40 °C jer se stvara velika količina ugljikova(IV) oksida i otopina se znatno pjeni. Eksperiment se izvodi onoliko dugo dok otopina ponovno ne postane ružičasta. Nakon provedbe eksperimenta dokazano je da nakon dodatka kobalta(II) klorida heksahidrata, otopina je u početku ružičasta zbog $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ iona, a ubrzo dolazi do promjene boje reakcijske smjese u tamnozelenu zbog formiranih $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ iona, koji nastaju reakcijom s vodikovim peroksidom. U isto vrijeme reakcijska smjesa se počinje pjeniti. Na kraju reakcije, tamnozeleni boja reakcijske smjese nestaje i otopina poprima prvotnu boju.

Provedbom eksperimenta, prikazan je dijagram ovisnosti temperature i pH reakcijske smjese o vremenu, a izmjerene vrijednosti pokazuju da temperatura značajno raste, a nakon kratkog pada pH vrijednosti, dolazi i do porasta pH vrijednosti. Nakon otapanja kalijevog natrijevog tartarata

i dodavanja vodikova peroksida, dolazi do minimalnog pada temperature i smanjenja pH vrijednosti jer je vodikov peroksid blago kiseo. Dodatkom kobaltova(II) klorida heksahidrata, reakcija se odvija trenutno. Odmah nakon njegova dodatka otopina poprimi ružičastu boju, a vrlo brzo nakon toga dolazi do značajnog pjenjenja i otopina poprimi tamnozelenu boju. Tartaratnu kiselinu vodikov peroksid oksidira u ugljikov(IV) oksid što uzrokuje pjenjenje. Nakon dodatka kobalta(II) klorida heksahidrata dolazi do brzog porasta temperature jer je reakcija jako egzotermna, a istodobno naglo stvaranje ugljikova(IV) oksida uzrokuje pad pH vrijednosti. Budući da ovaj plin istječe tijekom reakcije, pH vrijednost se nakon nekog vremena povećava, a kako se koncentracija iona povećava, događa se i povećanje napona u isto vrijeme. Tijekom eksperimenta većina vodikovog peroksida se razgrađuje i tada više nije dostupan za reakciju. Kada se potroši, vrijednosti se polako vraćaju na početne vrijednosti, reakcija se zaustavlja i otopina ponovno poprima ružičastu boju. Upravo je ovim eksperimentom pokazano da katalizator ubrzava reakciju i ostaje nepromijenjen na kraju reakcije.^[59]

Kemičar *David A. Katz* proučavao je isto oksidaciju tartaratne kiseline vodikovim peroksidom katalizirane kobaltovim(II) kloridom. On je za svoj eksperiment pripremio pet čaša, od čega je jedna kontrolna, te je u svaku čašu dodao 200 mL otopine kalij natrij tartarata, 65 mL 6 % otopine vodikova peroksida. Čaše je prekrrio satnim staklom i zagrijavao. Prvu čašu je maknuo kada je temperatura reakcijske smjese bila oko 45 °C, drugu čašu je maknuo kada je temperatura reakcijske smjese bila oko 55 °C, a preostale dvije čaše je maknuo kada je temperatura bila oko 65-70 °C. Zatim je poredao četiri čaše jednu kraj druge: jedna je bila na sobnoj temperaturi, jedna na 45 °C, jedna na 55 °C i jedna čaša na 65-70 °C. Druga čaša koja je bila zagrijana isto na 65-70 °C bila je kontrolna kako bi pokazao da se nekatalizirana reakcija odvija sporo. Zatim je u svaku čašu dodao 15 mL otopine kobaltova(II) klorida, prekrrio ih i promatrao.^[60]

Eksperimentom je zaključio da ukoliko se u reakcijsku smjesu ne doda katalizator reakcija je vrlo spora (nedostatak razvijanja ugljikova(IV) oksida) što dokazuje razvijanje plina CO₂. Ovaj eksperiment je pokazao isto ulogu aktiviranog kompleksa u reakcijskom mehanizmu. U početku, kada se doda katalizator, reakcijska smjesa je ružičasta, ali nakon nekog vremena formira se zeleni aktivirani kompleks i tada je reakcija najsnažnija. Kako se tartarat oksidira, katalizator se regenerira i otopina poprimi prvotnu ružičastu boju. Isto tako, izravnom usporedbom reakcije pri različitim temperaturama može se uočiti učinak temperature na brzinu reakcije. Ono što je *David A. Katz* zaključio u svome eksperimentu, a *Wright* nije je to da je zeleni aktivirani kompleks rezultat superoksidne veze koja se ostvaruje između dva oktaedarski

koordinirana atoma kobalta. U prisutnosti vodikovog peroksida, atomi kobalta povezani su perokso vezom koja oksidira u superokso komplekse. Poznato je da su perokso kompleksi kobalta smeđe boje, a superokso veze su zelene boje. Upravo nespareni elektroni koji pripadaju superoksidnim anionima, delokalizirani su preko ova četiri atoma Co-O-O-Co, a kobaltove ione opisuje kao Co(III) ione. Shvatio je i da molekule tartaratne kiseline koordiniraju oko kompleksa kobalta, a to je *David A. Katz* zaključio jer postoji niz spojeva koji premošćuju kobalt u oktaedarskim kompleksima kobalta, a primjer toga je acetilaceton koji je po strukturi vrlo sličan tartaratnoj kiselini. Zbog svega toga osigurala bi se bolja simetrija kompleksa za oksidaciju srednjih atoma ugljika tartaratne kiseline u CO₂ i atoma vodika u H₂O. Kako reakcija ide do kraja, superoksidna veza se prekida i atomi kisika se zamjenjuju kloridnim ionima.^[60]

Znanstvenici *Marie C. Sherman* i *Deborah Well* proučavali su reakciju koja je analogna oksidaciji tartaratnog iona vodikovim peroksidom katalizirana kobaltom. *Marie C. Sherman* i *Deborah Well* su za svoj eksperiment koristili 60 mL otopine kalij natrij tartarata i 40 mL 3 % vodikovog peroksida. Reakcijsku smjesu zagrijavali su do 50 °C, maknuli su je kada je temperatura reakcijske smjese bila oko 50 °C i zatim su dodali 1 mL otopine bakrova(II) sulfata. Ono što su uočili je pojava plave boje otopine, došlo je do porasta temperature reakcijske smjese (do oko 80 °C), uočili su pojavu mjehurića i iznenadnu promjenu boje u narančasto-zlatnu i nastanak taloga. Kada su dodali još 40 mL vodikovog peroksida, uočili su kako se narančasti talog otapa, povratila se prvotna plava boja otopine, reakcija se ponovila i ponovno se pojavio narančasti talog. Uočili su da pojava narančaste pa plave pa ponovno narančaste boje, može se ponoviti još pet do šest puta, sve dok otopina ne postane previše razrijeđena i dok se tartaratni ion ne potroši. Bitno je i da je temperatura reakcijske smjese bude oko 70 °C.

Deborah Well je opširnije istraživala ovu reakciju i opazila je sljedeće: mjehurići plina odgovaraju kisiku, s vrlo malom količinom CO₂, a samo se oko 2-3 % tartarata oksidira u CO₂ sa svakim ciklusom reakcije. Stoga se reakcija može ponoviti više puta jednostavnim dodavanjem veće količine peroksida i održavanjem temperature reakcijske smjese. Uočila je i da je plava boja reakcijske smjese posljedica Cu-tartarnog kompleksnog iona, da se pH otopine mijenja (na početku reakcije pH otopine je 5, a nakon nekoliko ciklusa, pH otopine je oko 9) i da nastali narančasti talog je bakrov(I) oksid. Zaključila je da je ion bakra na početku reakcije katalizator koji ubrzava razgradnju vodikovog peroksida. Zatim Cu²⁺ ion postaje reaktant i reducira se u Cu⁺ ion, a dokaz za to je pojava taloga bakrova(I) oksida. Kada se doda veća

količina vodikovog peroksida, Cu^+ ion se oksidira natrag u Cu^{2+} ion i tada ponovno ima ulogu katalizatora. Dakle, isti ion djeluje prvo kao katalizator, a zatim kao reaktant.^[61]

Međutim, postoji niz nedoumica s ovom reakcijom, a neka od njih su: koja kemijska vrsta reagira s Cu^{2+} ionom i reducira ga u Cu^+ ion? Koji organski spoj nastaje tijekom ove redukcije?^[61]

Znanstvenici *George Pratt, Robert D. Curtright, Larry Hill i Sandra Clarke* osmislili su demonstracijski program koji je uspješno prezentiran osnovnoškolcima, srednjoškolcima i nastavnicima prirodnih znanosti. Cilj njihovog programa bio je potaknuti raspravu o čimbenicima koji utječu na brzinu kemijske reakcije, a učenici koji su sudjelovali u demonstracijskom programu bili su upoznati sa pojmovima kemijska reakcija i brzina kemijske reakcije. Umjesto da su odražali klasično predavanje, *George Pratt, Robert D. Curtright, Larry Hill i Sandra Clarke* osmislili su program koji su nazvali "*Genie in the Bottle*" koja se temelji na duhu iz Aladinove svjetiljke. Njihova demonstracija je proizvodila veliki oblak u obliku vodene pare, a oblak je podsjećao na mističnog duha iz Aladinove svjetiljke. Cilj njihovog programa je bio podučiti publiku o čimbenicima koji utječu na brzinu kemijske reakcije.

Program započinje s uzbuđenim znanstvenikom sa zaštitnim naočalama koji ulazi u laboratorij sa svojom "genie bottle". Govori publici da ga je pronašao na putu do posla, stavlja ga na demonstracijski stol i on i njegovi kolege znanstvenici odluče otvoriti bocu. Kada se ukloni čep sa boce, duh se pojavljuje kao magloviti oblak, a dok se magla pojavljuje, glas duha ispunjava prostoriju putem zvučnog signala. Zatim demonstrator, odjeven kao duh, ulazi u prostoriju i govori znanstvenicima da će im ispuniti tri želje: učenici će naučiti da znanost može biti zabavna, učenici će naučiti koji su to pokazatelji kemijske reakcije te će naučiti koji su to čimbenici koji utječu na brzinu kemijske reakcije. Nakon toga, demonstrator, odjeven kao duh, pokušava se vratiti u Aladinovu bocu, ali mu znanstvenici govore da je to nemoguće jer je on produkt nepovratne kemijske reakcije. Duh je pojam kemijska reakcija zainteresirala pa je odlučio ostati i naučiti nešto više o kemijskim reakcijama te je postavio pitanje: Koji su dokazi da je došlo do kemijske reakcije? Pitanje je zapravo postavljeno publici, a za to vrijeme duh priprema pozornicu za izvođenje sljedeće demonstracije.

Prvi demonstrator pokazuje učinak koncentracije na brzinu reakcije na način da spaljuje čeličnu vunu na zraku i u staklenci koja sadrži 100 % kisik. Duh za to vrijeme postavlja pitanje publici: Mislite li da je reakcija snažnija jer je prisutno više kisika? Na taj način potiče publiku na razmišljanje. Zatim demonstrator odgovara pozitivno i objašnjava im da povećanje

koncentracije reaktanata, povećava brzinu kemijske reakcije. Duh je tada izazvan da primijeni ono što je naučio, predviđajući ishod slične kemijske reakcije. Demonstrator stavi tri Petrijeve zdjelice na grafoskop sa tri razčite koncentracije sumporne kiseline. Zatim tri hrpice magnezijevog praha iste težine stavi na ravnalo na način da kada se ravnalo nagne, magnezijev prah padne u svaku Petrijevu zdjelicu u isto vrijeme. Ono što je duh i publika uočila je da najkoncentriranija kiselina reagira burno, srednje koncentriranija umjereno, a najmanje koncentriranija vrlo sporo. Nakon toga, sljedeći demonstrator koji podučava duha i publiku, započinje raspravu o učinku temperature na brzinu kemijske reakcije. Ponavlja prethodnu reakciju s magnezijevim prahom, koristeći toplu i hladnu sumpornu kiselinu. Objašnjava im da povećanje temperature, povećava kinetičku energiju molekula, a to povećava učestalost i energiju sudara. Duh se zbog toga osjeća vrlo dobro te se veseli predviđanju ishoda sljedeće demonstracije koja je povezana s temperaturom. Za sljedeću demonstraciju koja je povezana s temperaturom, koriste se svjetlosni štapići kako bi se ilustrirala kemijska iluminiscencija. Sadržaj svjetlećeg štapića je izoliran u dvije male čaše, zatim se sadržaj izlije u čašu s vrućom vodom i rezultat toga je da čaša jako svijetli. Zatim se sadržaj drugog svjetlećeg štapića na sličan način ulije u hladnu vodu i rezultat toga je da čaša slabije svijetli. Na taj način su duh i publika naučili kako temperatura utječe na brzinu kemijske reakcije. Nakon toga drugi demonstrator želi naučiti duha i publiku kako površina reaktanta utječe na brzinu kemijske reakcije, na način da ponavlja reakciju magnezija sa sumpornom kiselinom. Stavi na demonstracijski stol dvije Petrijeve zdjelice sa sumpornom kiselinom te u jednu Petrijevu zdjelicu stavi magnezij u prahu, a u drugu magnezijevu vrpču. Duh i publika mogli su uočiti da magnezij u prahu reagira brže zbog veće površine. Nakon toga slijedi završna demonstracija. Cilj završne demonstracije je ilustrirati učinak katalizatora na brzinu kemijske reakcije. Demonstrator u otopinu kalijevog natrijevog tartarata (zagrijan na 70 °C) dodaje 6 % otopinu vodikovog peroksida i dodaje katalizator (ružičastu otopinu kobaltovog(II) klorida). Ono što duh i publika uočavaju je da reakcija mijenja boju i da otopina poprima prvotnu ružičastu boju što upućuje da se katalizator vratio. Na taj način demonstrator podučava duha i publiku da se katalizator ne mijenja tijekom neke kemijske reakcije.^[62]

Znanstvenik *Paul T. Ruda* je proučavao oksidaciju tartaratne kiseline vodikovim peroksidom u prisutnosti katalizatora kobalta(II) klorida. On je za svoj eksperiment koristio dvije čaše te mu je jedna bila kontrolna. U čašu je dodao 300 mL otopine kalij natrij tartarata, 100 mL 6 % otopine vodikovog peroksida te je čaše prekrio satnim staklom i zagrijavao do temperature 50-

70 °C. Kada se reakcijska smjesa zagrije do temperature 50-70 °C, makne se i doda se katalizator kobalta(II) klorida i promatra se reakcija. *Paul T. Ruda* je svojim eksperimentom uočio kao i *David A. Katz* i *Deborah Well* da je reakcija vrlo spora dok se ne doda katalizator te je razvijanje plina ugljikovog(IV) oksida vrlo sporo i pri višim temperaturama. Isto je uočio ulogu aktiviranog kompleksa u reakcijskom mehanizmu. Katalizator je ružičast, a kada se doda u reakcijsku smjesu, kobalt formira zeleni kompleks s tartaratom te je reakcija naj snažnija u tom trenutku. Kako se tartarat oksidira, aktivirani kompleks se uništava i katalizator se regenerira te tada reakcijska smjesa ponovno poprima ružičastu boju. Isto tako, uočio je učinak temperature na brzinu reakcije te je zaključio da se ovaj eksperiment može koristiti kako bi se prikazao učinak temperature na brzinu reakcije na način da se mjeri vrijeme koje je potrebno za promjenu ružičaste boje u zelenu pa ponovno u ružičastu boju. To bi postigao na način da se vrijeme počne mjeriti nakon dodavanja katalizatora u reakcijsku smjesu i zaustavlja se kada se katalizator ponovno regenerira.^[63]

Znanstvenik *Zoltan Toth* pročitao je članak *Paula T. Rude*¹ u kojem je opisana reakcija između tartaratne kiseline i vodikovog peroksida te je cjelokupna reakcija katalizirana katalizatorom kobaltovim(II) kloridom. *Zoltan Toth*^[63] piše u svome članku da se reakcija može ponoviti, ali da interpretacija koju *Paul T. Rude* nudi nije točna. Promjena boje koja se vidi na kraju reakcije nije posljedica potpune oksidacije tartaratne kiseline, već cjelokupnog sastava vodikovog peroksida, izvješćuje *Toth*. Prema *Tothu* to bi trebalo biti točno jer prema sastavu reakcijske smjese koju je koristio *Rude* nema dovoljno vodikovog peroksida za oksidaciju cjelokupne tartaratne kiseline u ugljikov(IV) oksid. Isto tako, rezultirajuća ružičasta otopina sadrži kompleks kobalta(II) i tartarata, a to je *Toth* potvrdio apsorpcijskim spektrom i zapažanjem da se svaka daljna reakcija može potaknuti dodatkom vodikovog peroksida. Nadalje, *Toth* je masenom spektroskopijskom analizom plinovitih uzoraka, koji su uzeti u različitim fazama reakcije, dokazao istodobno razvijanje i kisika i ugljikova(IV) oksida. Kako reakcija napreduje, omjer kisika i ugljikova(IV) se smanjuje, a na kraju reakcije kada se boja otopine promijeni iz zelene u ružičastu, može se detektirati samo mala količina ugljikova(IV) oksida, bez prisutnosti kisika. Isto tako, ako se osigura dovoljna količina vodikovog peroksida, sva tartaratna kiselina se oksidira, ali se to ne očituje u promjeni boje. *Toth* je zaključio da će otopina ostati zelena samo ako je prisutan vodikov peroksid, a oksidacijom tartaratne kiseline raste pH otopine.^[64] Na temelju svih ovih zaključaka do kojih je *Toth* došao, *Toth* je predložio koje se to reakcije odvijaju u reakcijskom sustavu. Pod djelovanjem vodikovog peroksida, kobaltov(II) i tartaratni

kompleks se oksidira u zeleni kompleks, najvjerojatnije u binuklearni kobaltov(III)-tartaratni spoj. Zatim se kobaltov(III)-tartaratni kompleksni spoj reducira uz pomoć tartaratne kiseline i vodikovog peroksida u kobaltov(II)-tartarat uz popratno razvijanje plinova, ugljikov(IV) oksida i kisika. Budući da je boja otopine zelena tijekom cijele reakcije, *Toth* je zaključio da je većina kobalta prisutna kao kobalt(III), a prvi korak reakcije (reakcija oksidacije) bi trebala biti bitno brža u odnosu na reakciju redukcije kobaltovog(III) kompleksa.^[64]

2.3. ZAKLJUČAK O REAKCIJI TARTARATA I VODIKOVOG PEROKSIDA

Na temelju svega prethodno rečenoga nameće se logičko pitanje: Regiraju li tartaratni ioni s molekulama vodikovog peroksida? Naime, sva ponuđena tumačenja podrazumijevaju da se ta kemijska reakcija zbiva, ali vrlo sporo. Ipak, u literaturi nije pronađena informacija koja bi to i potvrdila. Stoga je odlučeno ispitati tu pretpostavku.

U tu svrhu u vodenu otopinu kalijevog natrijevog tartarata dodan 3 %-tni vodikov peroksid. Smjesa je refluksirana i zagrijavana pri 65 °C tijekom tri sata te su nakon 5 minuta, 30 minuta, 60 minuta, 120 minuta i 180 minuta uzimani uzorci reakcijske smjese kojima su snimani IR spektri. Isti postupak proveden je i pri 80 °C. Postupak je ponovljen uz uporabu deionizirane vode. Reakcijska smjesa zagrijavana pri 80 °C uparena je sljedeći do pojave bijelog taloga. Sve je ponovljeno i s 30 %-tnim vodikovim peroksidom.

U nizu IR spektara dobivenih s alikvotima reakcijske smjese nisu zamijećene značajne razlike. Također su napravljeni i pokusi sa samim kalijevim natrijevim tartaratom čije su otopine zagrijavane pri navedenim temperaturama i potom uparene. Zaostali bijeli talozi samljeveni su u prah i analizirani difrakcijom rentgenskog zračenja. Na jednak način ispitani su i bijeli talozi koji su dobiveni tijekom uparavanja reakcijskih smjesa. Ovisno o temperaturi pokusima sa samim kalijevim natrijevim tartaratom (izvorno tetrahidrat) dobivane su kristalne faze koje odgovaraju monohidratnoj ili bezvodnoj soli. Bijeli produkti koji nastaju iz smjesa koje su sadržavale vodikov peroksid daju difraktograme koji se solidno slažu s difraktogramom bezvodnog kalijevog natrijevog tartarata. Ipak, za nedvojbenu identifikaciju potrebno je prirediti kvalitetnije uzorke i snimiti kvalitetnije difraktograme.

2.3.1. Reakcija tartaratnih iona i molekula vodikovog peroksida u prisustvu kobaltovih(II) iona

Provedeni pokusi ne upućuju na reakciju tartaratnih iona i molekula vodikovog peroksida, a ni dostupna literatura ne nudi takve informacije (ne spori se o postojanje takve kemijske reakcije, već je se prihvaća kao činjenicu izrazito spore kinetike) pretpostavljeno je sljedeće:

1. tartaratni ioni ne reagiraju s molekulama vodikovog peroksida
2. dodatak kobaltovih(II) iona u sustav omogućuje neku drugu kemijsku promjenu koja ima za posljedicu raspad tartarata
3. ta druga promjena posljedica je nastajanja tartaratnih kompleksa kobalta(II)
4. u tartaratnom kompleksu dolazi do oksidacije kobaltovih(II) iona u kobaltove (III) ione
5. dok su kompleksirani kobaltovi(III) ioni ne mogu biti reducirani molekulama vodikovog peroksida
6. nakon nastanka kompleksi kobaltovih(III) iona služe kao katalitički centri na kojima se zbiva dekarboksilacija tartarata
7. nakon (ili tijekom) dekarboksilacije kompleksne vrste se raspadaju i kobaltovi(III) ioni postaju izloženi djelovanju molekula vodikovog peroksida te dolazi do njihove redukcije i paralelne oksidacije molekula vodikovog peroksida

Napomenimo da je Toth u svojem radu utvrdio da tijekom pokusa nastaju i plinoviti ugljikov(IV) oksid i elementarni kisik.

Stoga se, na temelju svega navedenog, može reći da je ovaj kemijski pokus, kojeg se desetljećim koristi kao primjer homogene katalize, bolje tumačiti kao primjer sustava spregnutih reakcija. Spregnute reakcije nisu neobične i zapravo su temelj i esencijalna karakteristika svih za život bitnih (bio)kemijskih procesa. Primjerice, nastajanje ATP-a je samo po sebi u energijskom smislu nepovoljno, ali se ipak događa jer je ukupni proces glikolize splet različitih kemijskih promjena od kojih se neke zbivaju zato što ih pokreće energija koja se oslobađa tijekom drugih (njima spregnutih) spontanijih kemijskih reakcija.

Poznati su i anorganski primjeri takvih spregnutih sustava.^[65] Primjerice, vodikov peroksid ne može u vodenim otopinama oksidirati heksaakvakobaltove(II) ione u heksaakvakobaltove(III) ione – nepovoljan je odnos redukcijskih potencijala te je zapravo spontana upravo suprotna

promjena. Ipak, kompleksiranjem kobaltovih(II) iona karbonatnim ionima nastaju jedinke u kojima dolazi do oksidacije kobaltovih iona, a nastali kobaltovi(III) ion kao dio kompleksne molekule zaštićeni su od redukcijskog djelovanja molekula vodikovog peroksida. Međutim, protolitičkim raspadom tih kompleksnih iona (tijekom kojeg dolazi do razvijanja ugljikovog(IV) oksida) nastaju heksaakvakobaltovi(III) ioni u kojima kobaltovi(III) ioni više nisu zaštićeni te dolazi do redukcije i paralelne oksidacije molekula vodikovog peroksida. Stoga se za spomenuti demonstracijski pokus moglo ponuditi sljedeće shematsko objašnjenje (Slika 23):

2.4. ZAKLJUČAK METODIČKOG DIJELA

Pri poučavanju kemije jedna od neizbježnih tema je kataliza, tj. ubrzavanje kemijske reakcije. I osnovnoškolski i srednjoškolski nastavni program sadrže obrazovne ishode koji su izravno povezani s ovim pojmovima. Stoga se i u udžbenicima nalaze primjeri katalitičkih pokusa od kojih su neki primjeri heterogene, a neki homogene katalize. To je jedna činjenica.

Druga činjenica je da se, tijekom proteklih desetljeća, svakom izmjenom nastavnih programa za kemiju i posljedičnih savjeta o dobroj nastavnoj praksi željelo razviti nastavni proces koji će biti „*usmjeren na učenike*”. Jedan od boljih načina da se to postigne je primjena nastavne strategije *učenja otkrivanjem*.

Međutim, pažljivija analiza metodičkih scenarija koju su, u udžbenicima i pratećim nastavničkim priručnicima, ponuđeni na temu katalize pokazuje da popriličan nesklad s temeljnim idejama nastavne strategije učenja otkrivanjem. Naime, učenik bi u takvoj nastavnoj strategiji na temelju opažanja, mjerenja iz prikupljenih podataka morao moći identificirati onu kemijsku vrstu koja ima katalitičku ulogu. Da to uspije, mora mu nužno biti moguće utvrditi da se tijekom pokusa brojnost tih jedinaka načelno nije promijenila. U postojećoj nastavnoj praksi, na žalost, u pravilu nema tog elementa već se katalitičko djelovanje uglavnom temelji na saznanju koje u pravilu dolazi od nastavnika. Zato bi većini pokusa koje se koristi u svakodnevnoj nastavnoj praksi trebalo značajno izmijeniti eksperimentalnu proceduru. U tom smislu su pokusi homogene katalize zapravo povoljniji, pogotovo oni u kojima se boja sustava mijenja i ovisi izravno o brojnosti katalitičke vrste. No, to u praksi nije lako postići.

U ovom diplomskom radu detaljnije je analiziran pokus koji se već desetljećima na svjetskoj razini koristi kao primjer homogene katalize – reakcija tartaratnih iona i molekula vodikovog

peroksida, koju (navodno) kataliziraju kobaltovi ioni. Sve se temelji na ideji da u vodenoj otopini tartaratni ioni i molekule vodikovog peroksida reagiraju. No, iako je na tu temu objavljeno nekoliko članaka još uvijek nije moguće ponuditi jednostavno i smisleno objašnjenje reakcijskog mehanizma.^[58]

Na temelju eksperimentalnih podataka koji su dobiveni pokusima tijekom izrade metodičkog dijela ovog diplomskog rada bilo bi bolje navedeni primjer razvrstati kao primjer sparenih kemijskih reakcija, nego kao primjer katalizirane kemijske reakcije, jer tartaratni ioni i molekule vodikovog peroksida zapravo međusobno ne reagiraju. U tom smislu ponuđeno je i shematsko objašnjenje kemijske promjene i moguće reakcijske sheme ovog pokusa.

3. POPIS KRATICA I SIMBOLA

acac – acetilaceton, 2,4-pentandion

ATR - Attenuated Total Reflection

D – donorna molekula

DSC – razlikovna pretražna kalorimetrija

E – *E* faktor, masa nepoželjnih produkata / masa željenog produkta

EQ – utjecaj na okoliš, *E* faktor pomnožen s neželjenim kvocijentom *Q*

EtOH – etanol

H₂L – hidrazonski ligand

IR – infracrvena spektroskopija

L – ligand

MeCN – acetonitril

MeOH – metanol

tar – tartarat

TBHP – *tert*-butil hidroperoksid

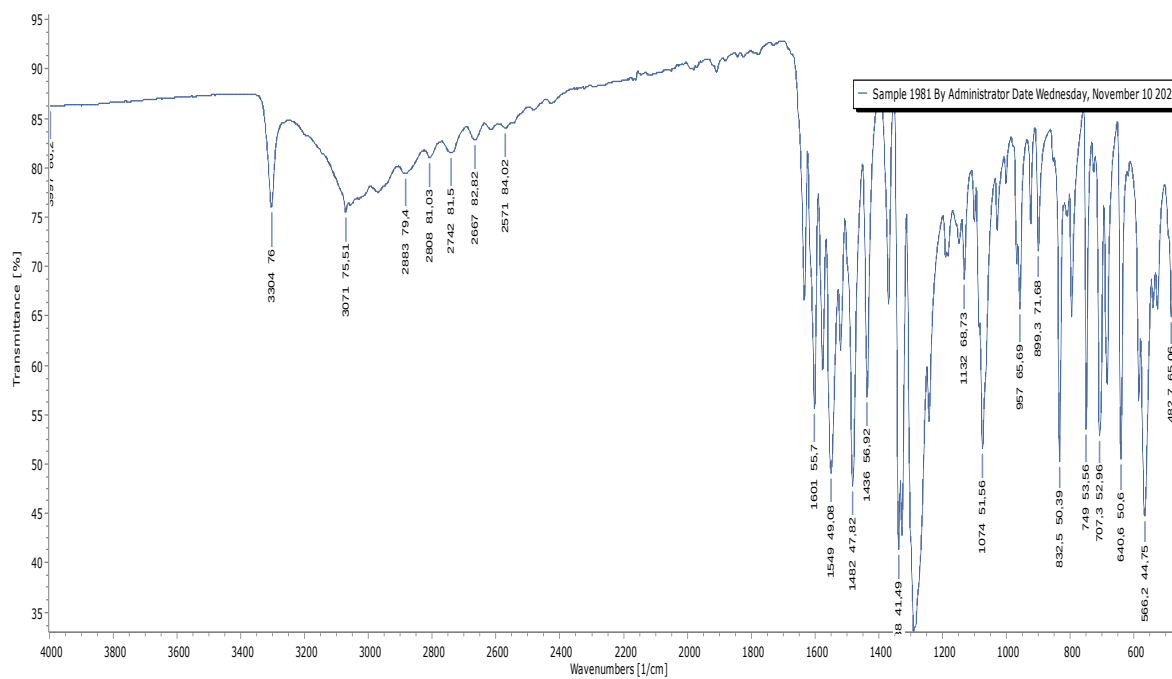
TG – termogravimetrijska analiza

4. LITERATURNI IZVORI

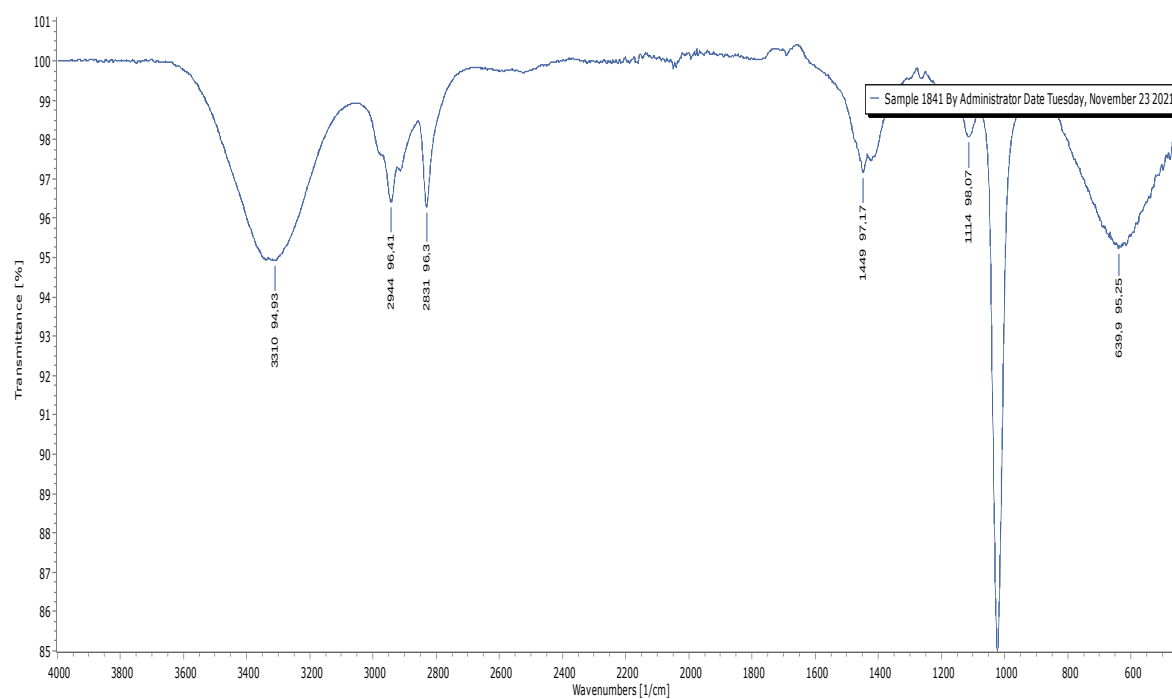
- [1] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8839460/> (datum pristupa 9. kolovoza 2022.)
- [2] I. Biljan, *Integrirana kemija II*, skripta za internu uporabu, 2022.
- [3] S. H. Pine, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1994, str. 248.
- [4] M. V. Angelusiu, G. L. Almajan, T. Rosu, M. Negoju, E. R. Almajan, J. Roy, *Eur. J. Med. Chem.*, **2009**, *44*, 3323.
- [5] M. V. Angelusiu, S. F. Barbuceanu, C. Draghici, G. L. Almajan, *Eur. J. Med. Chem.*, **2010**, *45*, 2055.
- [6] F. Blanco, B. Egan, L. Caboni, J. Elguero, J. O' Brien, T. McCabe, D. Fayne, M. J. Meegan, D. G. Lloyd, *J. Chem. Inf. Model.*, **2012**, *52*, 2387.
- [7] A. Jamadar, A. K. Duhme-Klair, K. Vemuri, M. Sritharan, P. Dandawate, S. Padhye, *Dalton T*, **2012**, *41*, 9192.
- [8] G. F. Desousa, C. A. L. Filgueiras, A. Abras, S. S. Aljuaid, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *218*, 139.
- [9] D. Mishra, S. Naskar, A. J. Blake, S. K. Chattopadhyay, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, *360*, 2291.
- [10] R. Raveendran, S. Pal, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 3212.
- [11] J. M. Berg, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 925.
- [12] R. H. Holm, *Chem. Rev.*, **1987**, *87*, 1401.
- [13] R. H. Holm, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *100*, 183.
- [14] S. Purohit, A. P. Koley, L. S. Prasad, P. T. Manoharan, S. Ghosh, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 3735.
- [15] E. I. Stiefel, *Science*, **1996**, *272*, 1599.
- [16] E. I. Stiefel, u: S. J. Lippard (Ed.), *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc, New York, **1977**, *22*, 1.
- [17] J. P. Cao, L. L. Zhou, L. Z. Fu, J. X. Zhao, H. X. Lu, S. Z. Zhan, *Catal. Commun.*, **2014**, *57*, 1.
- [18] J. Zhang, P. Jiang, Y. Shen, W. Zhang, X. Li, *Microporous Mesoporous Mater*, **2015**, *206*, 161.
- [19] E. Zamanifar, F. Farzaneh, J. Simpson, M. Maghami, *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, *414*, 63.
- [20] J. Pisk, D. Augustin, V. Vrdoljak, R. Poli, *Adv. Synth. Catal.*, **2011**, *353*, 2910.
- [21] V. Vrdoljak, J. Pisk, D. Augustin, P. Novak, J. Parlov Vuković, D. Matković-Čalogović, *New J. Chem.*, **2014**, *38*, 6176.
- [22] R. D. Chakravarthy, D. K. Chand, *J. Chem. Sci.*, **2011**, *123*, 187.
- [23] X. Zhou, J. Zhao, A. M. Santos, F. E. Kühn, *Naturforsch*, **2004**, *59*, 1223.
- [24] V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, J. Pisk, R. Dreos, P. Siega, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*, 1244.
- [25] Y.-L. Zhai, X.-X. Xu, X. Wang, *Polyhedron*, **1992**, *11*, 415.
- [26] V. S. Sergienko, V. L. Abramenko, L. K. Minacheva, M. A. Porai-Koshits, V. G. Sakharova, *Koord. Khim.*, **1993**, *19*, 28.
- [27] Y. Lei, C. Fu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.*, **2011**, *41*, 704.
- [28] R. Dinda, S. Ghosh, L. R. Falvello, M. Tomás, T. C. W. Mak, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 2375.
- [29] R. Dinda, S. Sengupta, S. Ghosh, H. Mayer-Figge, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, *44*, 4434.
- [30] S. Gupta, A. K. Barik, S. Pal, A. Hazra, S. Roy, R. J. Butcher, S. K. Kar, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 133.
- [31] W. Banske, E. Ludwig, U. Schilde, E. Uhlemann, F. Weller, A. Lehmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, *621*, 1275.
- [32] S. N. Rao, K. N. Munshi, N. N. Rao, M. M. Bhadbhade, E. Suresh, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 2491.
- [33] S. M. El-Medani, M. M. Aboaly, H. H. Abdalla, R. M. Ramadan, *Spectrosc. Lett.*, **2004**, *37*, 619.
- [34] N. Rajaiah Sangeetha, K. Baradi, R. Gupta, C. Kumar Pal, V. Manivannan, S. Pal, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 1425.
- [35] N. Rajaiah Sangeetha, S. Pal, *Journal of Chemical Crystallography*, **1999**, *3*, 287.

- [36] R. Raveendran, S. Pal, *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, 359, 3212.
- [37] R. A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, WILEY-VCH, Weinheim, 2007, str. 1 – 8. i 18 – 23.
- [38] A. Bafti, M. Razum, E. Topić, D. Augustin, J. Pisk, V. Vrdoljak, *Molecular Catalysis*, **2021**, 512, 1.
- [39] J. Morlot, N. Uyttebroeck, D. Augustin, R. Poli, *ChemCatChem*, 2012, 5, 601.
- [40] J. Pisk, D. Augustin, R. Poli, *Molecules*, **2019**, 2, 783.
- [41] A. P. C. Ribeiro, E. Spada, R. Bertani, L. M. D. R. S. Martins, *Catalysts*, **2020**, 10, 1.
- [42] A. Alshammari, A. Köckritz, V. N. Kalevaru, A. Bagabas, A. Martin, *Applied Petrochemical Research*, **2012**, 2, 61.
- [43] M. Sikirica, B. Korpar-Čolig, *Praktikum iz opće kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2005, str. 274 – 278.
- [44] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str. 464 – 467.
- [45] J. Pisk, *Kompleksni spojevi prijelaznih metala u katalizi*, Kemijski-seminar, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2021, str. 2 – 8. i 9 – 14.
- [46] D. Grdenić, *Povijest kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2001, str. 364 – 367.
- [47] https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/3_Homogena_kataliza-2020.pdf (datum pristupa 8. kolovoza 2022.)
- [48] N. Yoneda, S. Kusano, M. Yasui, P. Pujado, S. Wilcher, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 221, 253.
- [49] <https://motointegrator.com/hr/hr/upute/tehnicki-savjeti/katalizator-cemu-sluzi-i-s-kojim-se-problemima-mozete-susresti> (datum pristupa 8. kolovoza 2022.)
- [50] D. L. Nelson, M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, peto izdanje, W. H. Freeman, New York, 2008., str. 183 – 234.
- [51] https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_01_10_208.html (datum pristupa 12. kolovoza 2022.)
- [52] M. Mamić, D. Mrvoš-Sermek, V. Peradinović, N. Ribarić, *Kemija 8*, Alfa, Zagreb, 2020, str. 24 – 27.
- [53] R. Vladušić, S. Šimičić, M. Pernar, *Kemija 8*, Profil Klett, Zagreb, 2020, str. 131 – 137.
- [54] Z. Popović, Lj. Kovačević, *Kemija 2*, Alfa, Zagreb, 2020, str. 130 – 149.
- [55] Z. Popović, Lj. Kovačević, N. Ribarić, *Kemija 3*, Alfa, Zagreb, 2020, str. 10 – 35.
- [56] A. Habuš, M. Barić Tominac, S. Liber, D. Bajić, *Kemija 2*, Profil Klett, Zagreb, 2020, str. 196 – 211.
- [57] A. Habuš, M. Barić Tominac, S. Liber, D. Bajić, *Kemija 3*, Profil Klett, Zagreb, 2020, str. 10 – 27.
- [58] S. W. Wright, *J. Chem. Educ.*, **2010**, 87, 1064.
- [59] https://www.ld-didactic.de/documents/en-US/EXP/C/C4/C4111_e.pdf (datum pristupa 13. kolovoza 2022.)
- [60] <http://www.chymist.com/colorful%20catalysis.pdf> (datum pristupa 13. kolovoza 2022.)
- [61] Z. Toth, *J. Chem. Educ.*, **1994**, 71, 1098.
- [62] G. Pratt, R. D. Curtright, L. Hill, S. Clarke, *J. Chem. Educ.*, **1988**, 65, 896.
- [63] P. T. Ruda, *J. Chem. Educ.*, **1978**, 55, 652.
- [64] Z. Toth, *J. Chem. Educ.*, **1980**, 57, 464.
- [65] S. C. Schäffer, C. E. Schäffer, *J. Chem. Educ.*, **1996**, 73, 180.

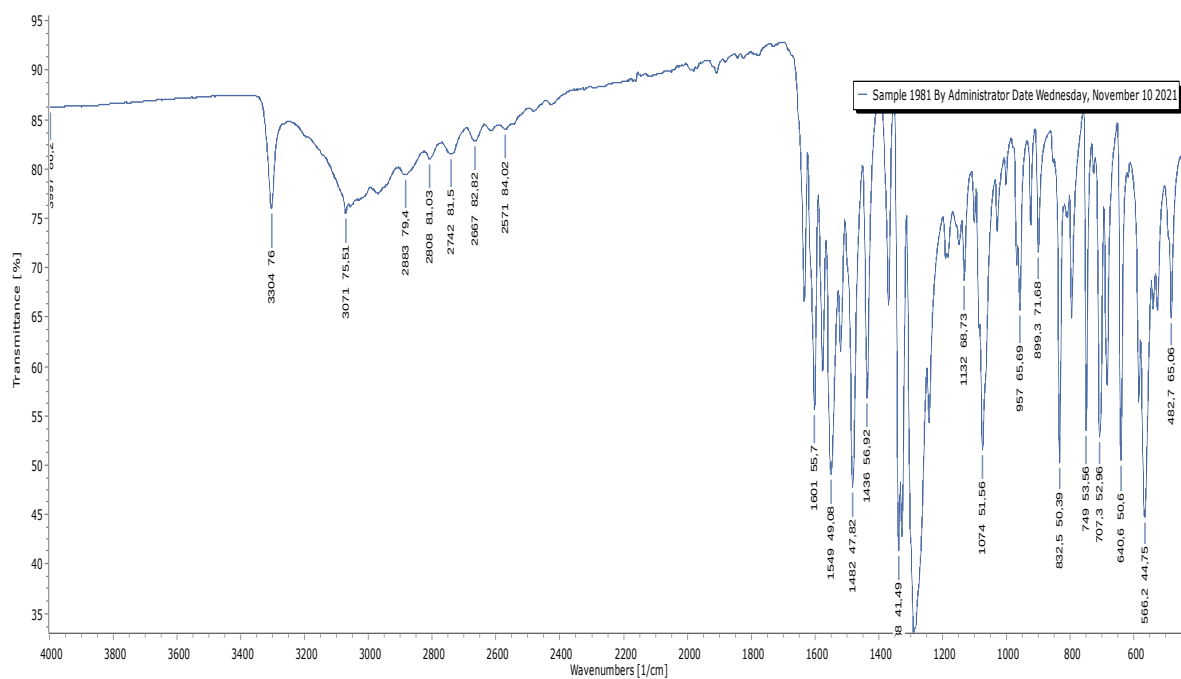
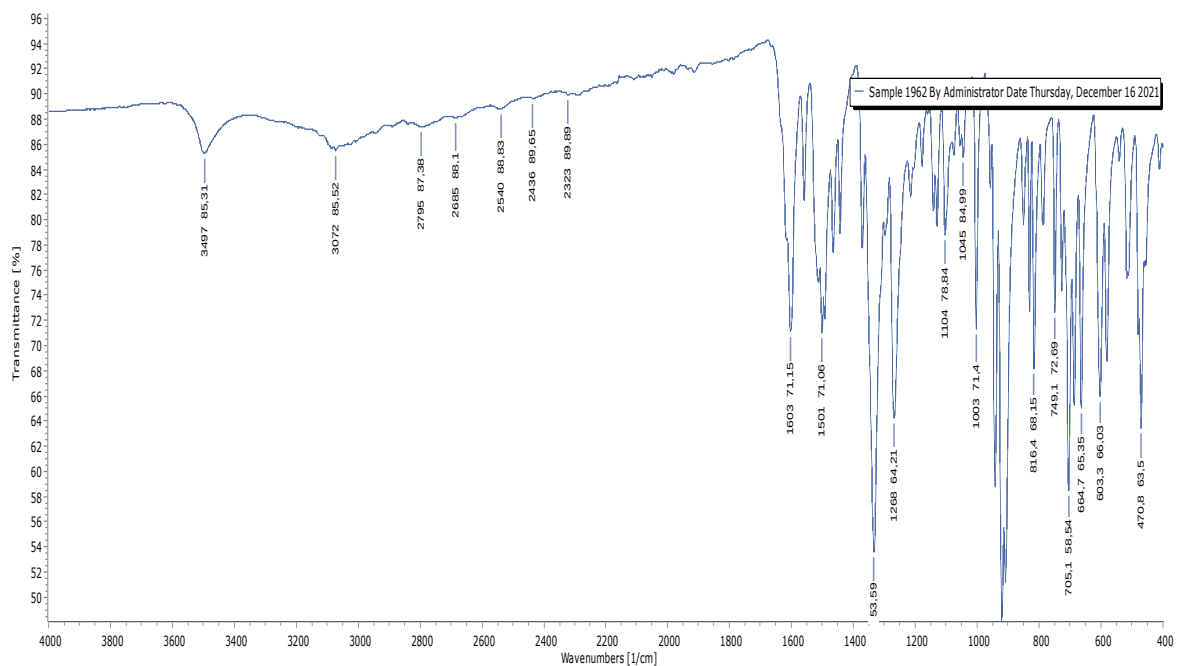
5. DODATAK

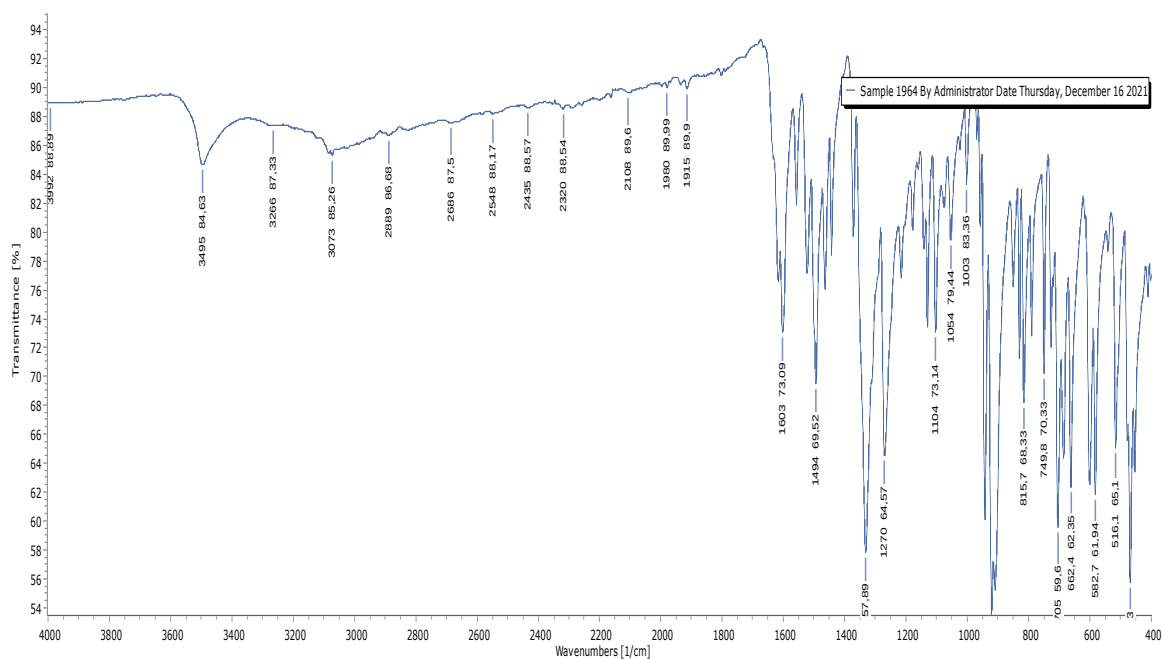
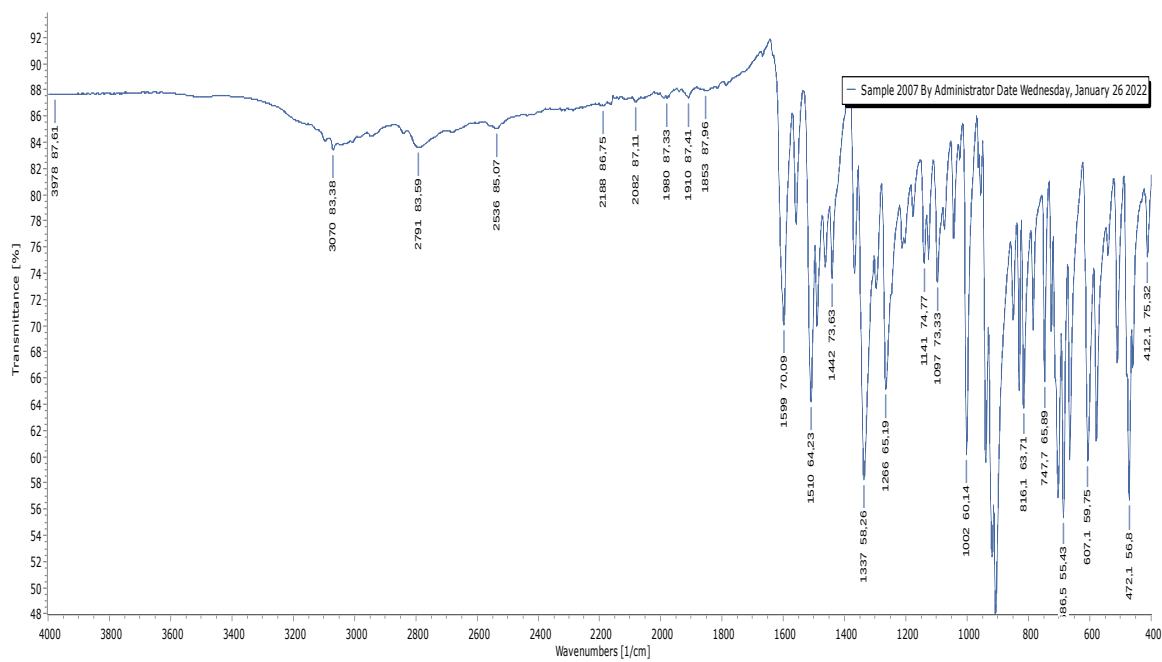


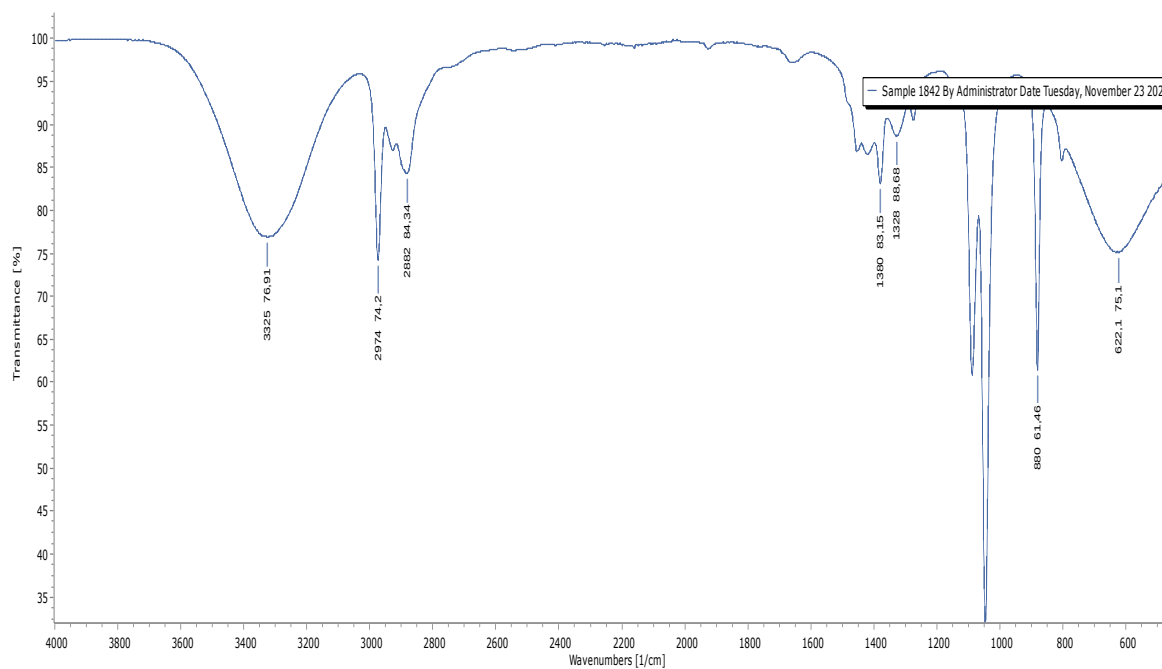
Slika D1. IR spektar liganda H₂L.



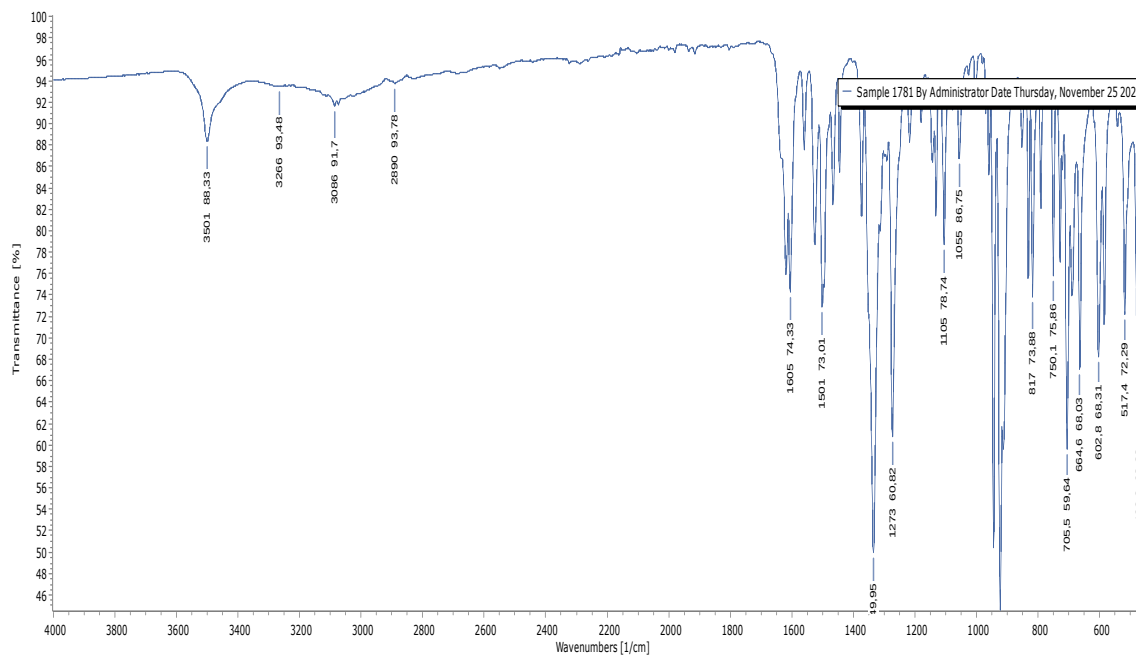
Slika D2. IR spektar MeOH.

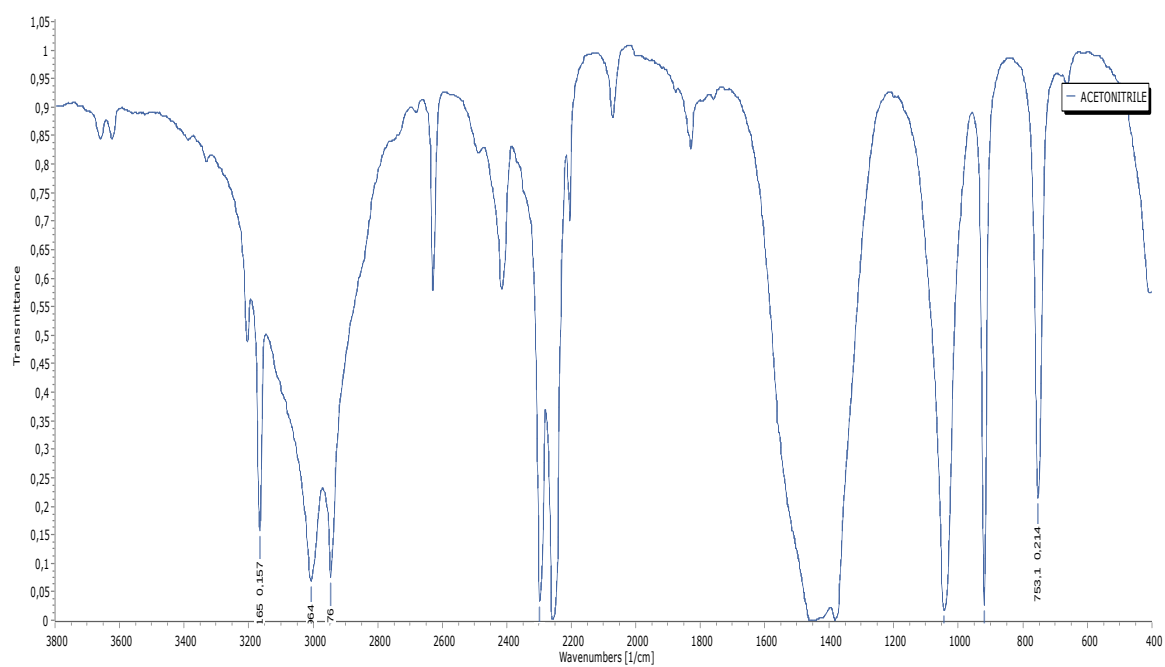
Slika D3. IR spektar $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$.Slika D4. IR spektar $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$.

Slika D5. IR spektar $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$.Slika D6. IR spektar $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$.

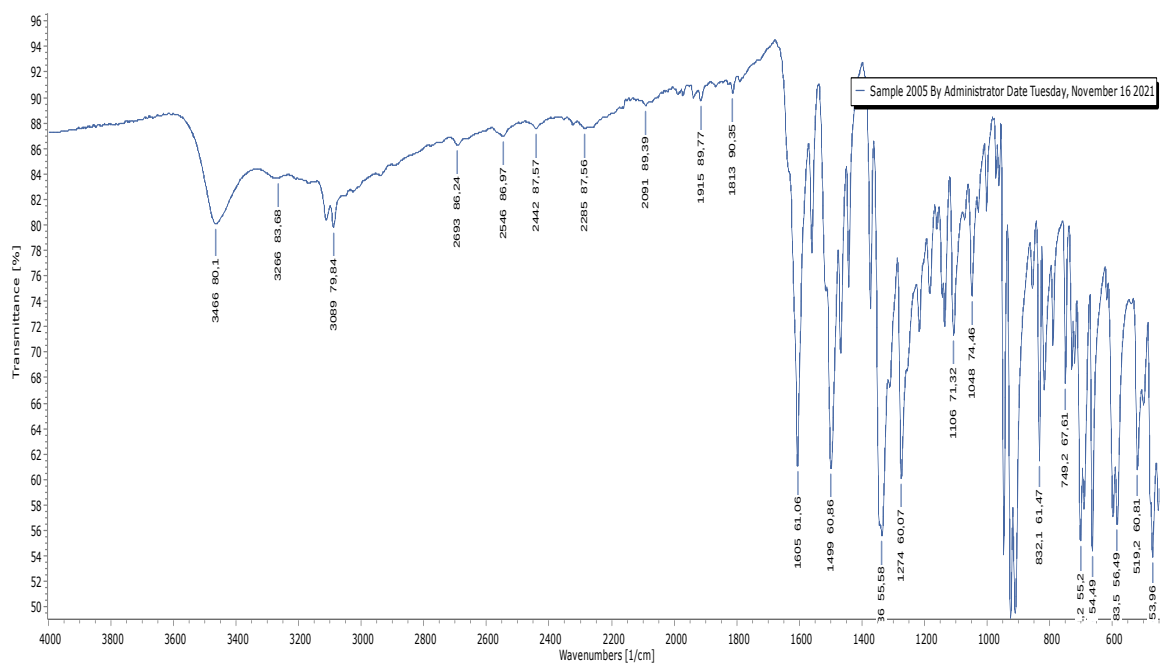


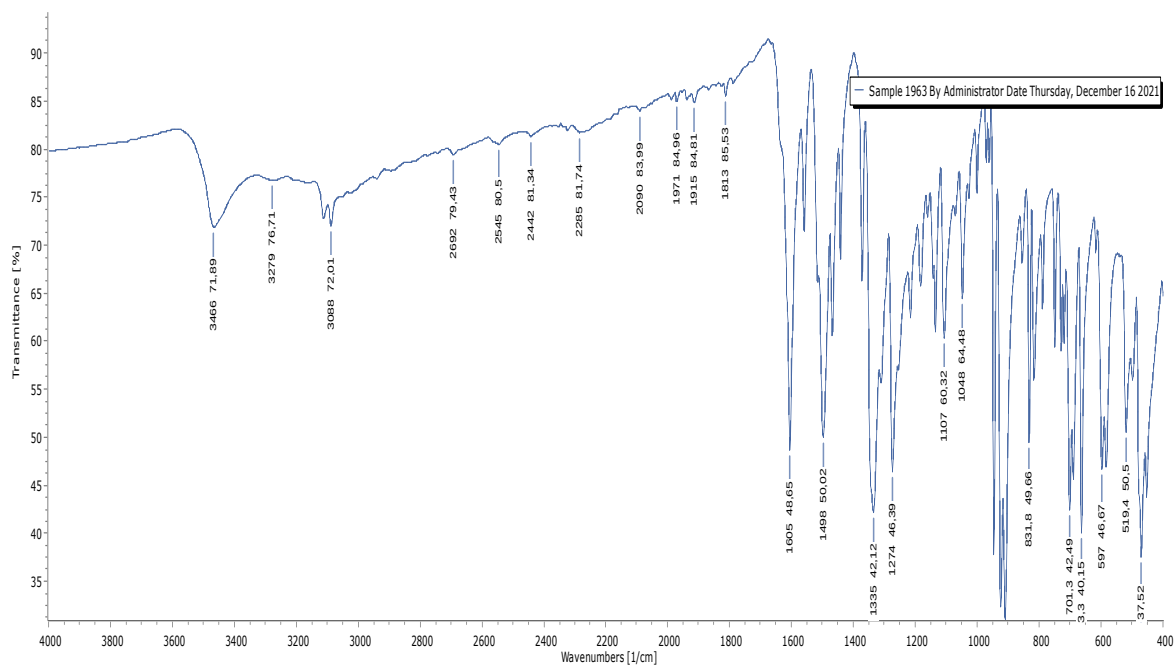
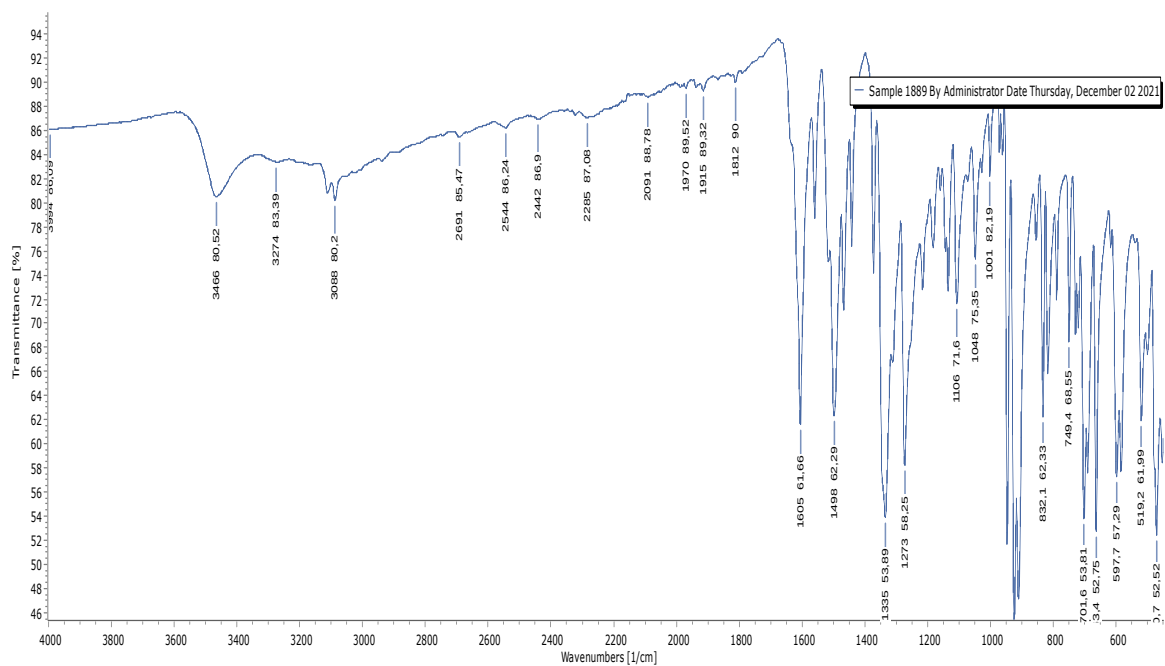
Slika D7. IR spektar EtOH.

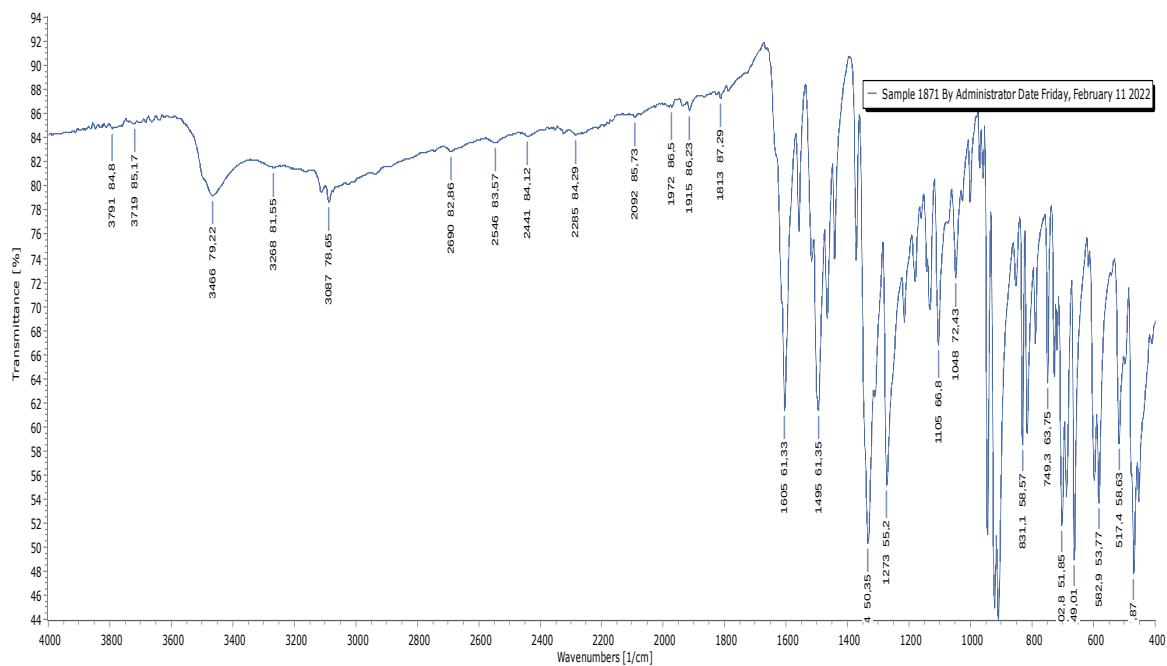
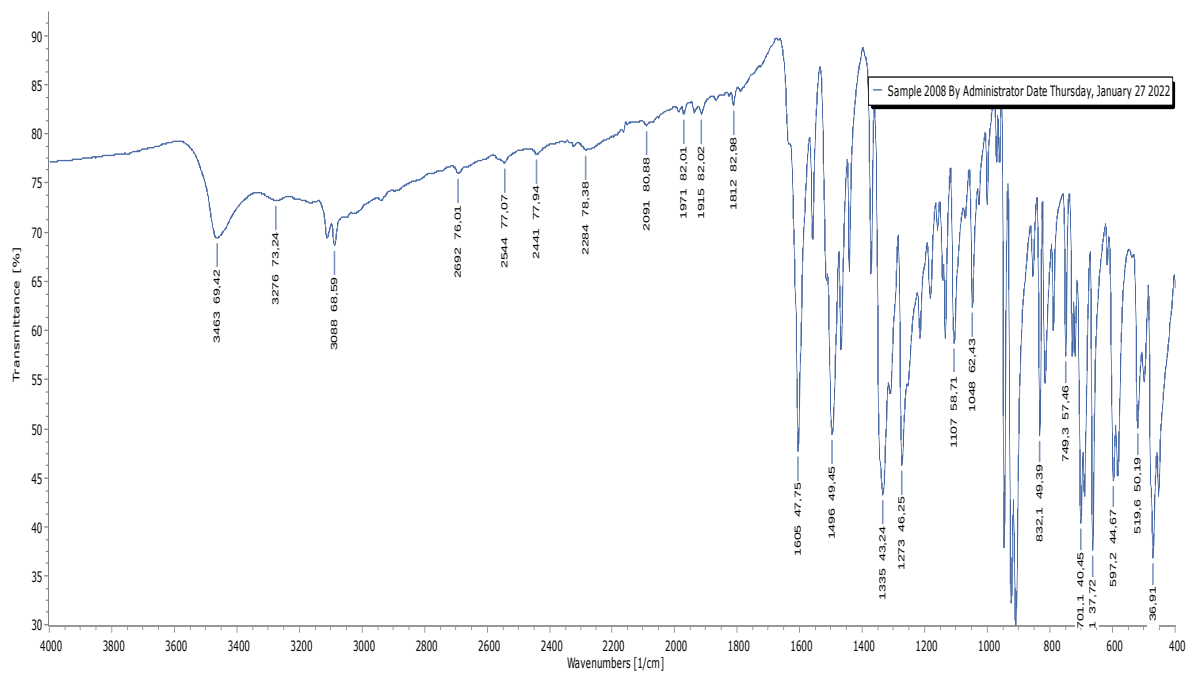
Slika D8. IR spektar $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$.

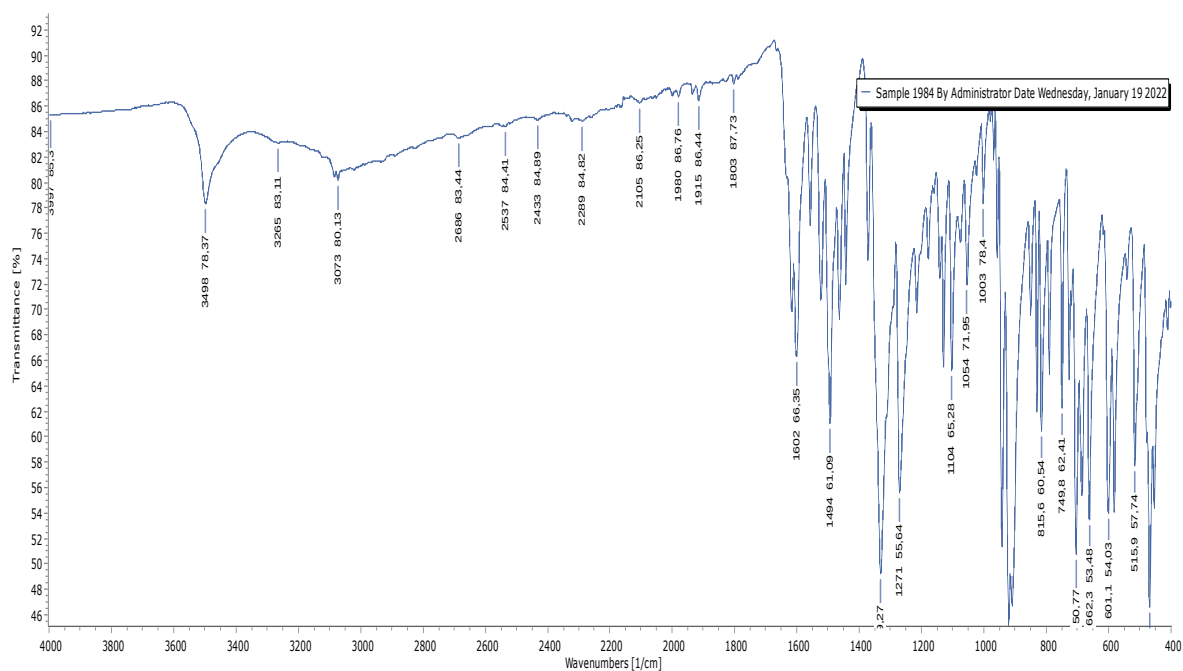


Slika D9. IR spektar MeCN

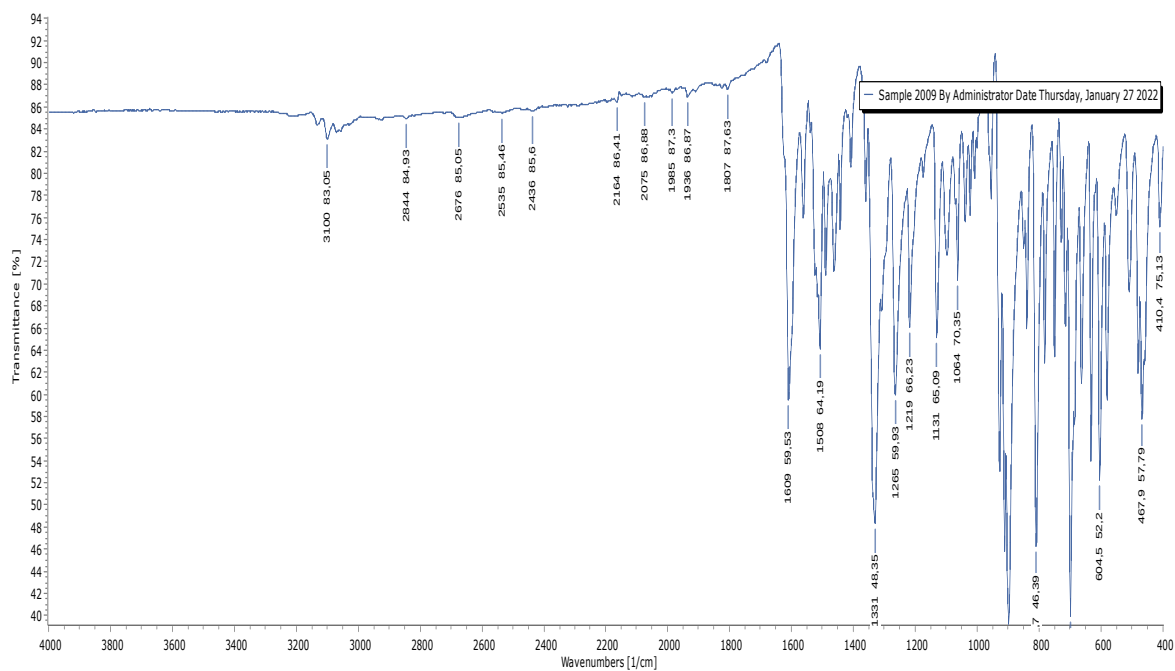
Slika D10. IR spektar [MoO₂(L)(H₂O)].

Slika D11. IR spektar $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$.Slika D12. IR spektar $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$.

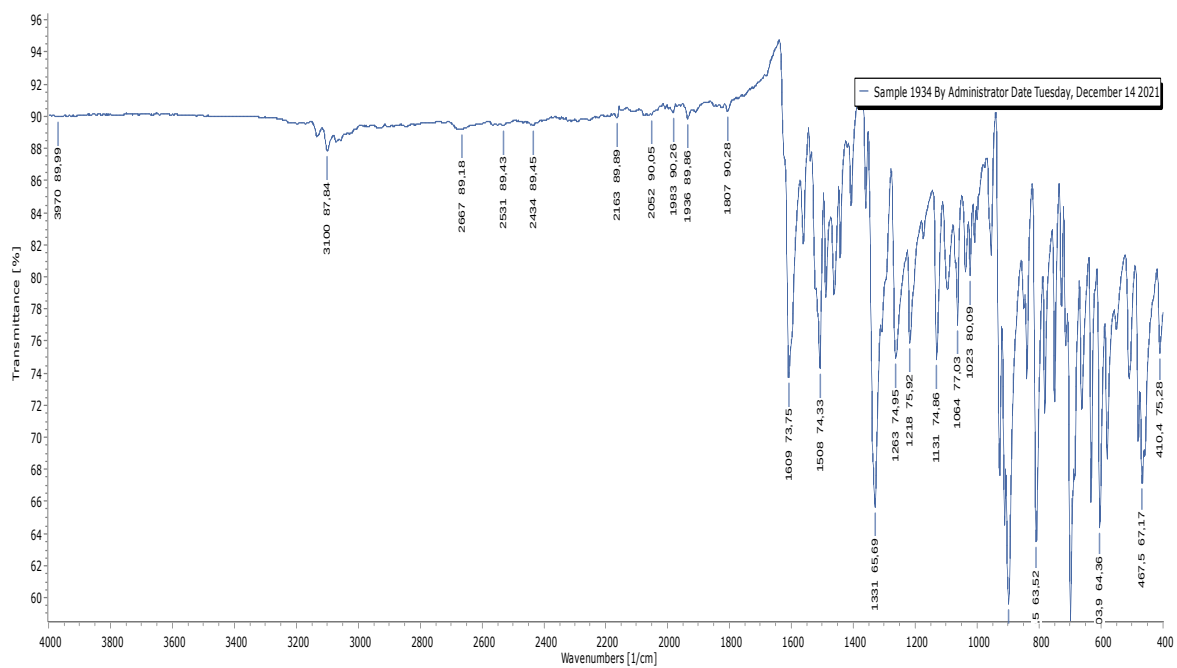
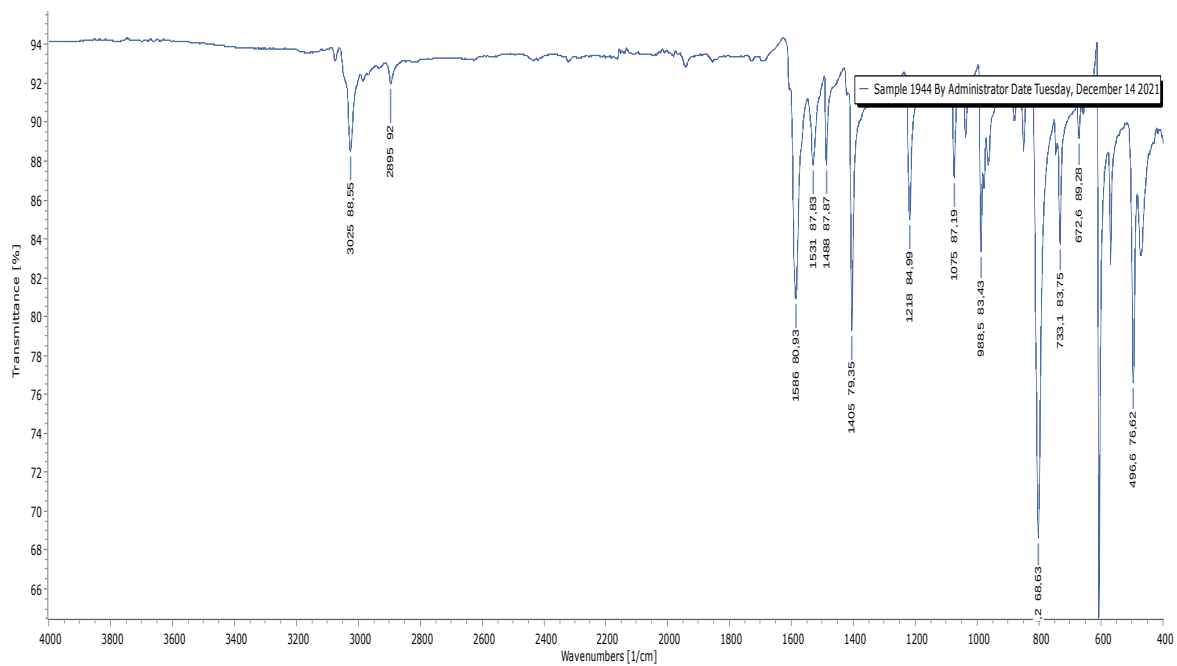
Slika D13. IR spektar $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$.Slika D14. IR spektar $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$.



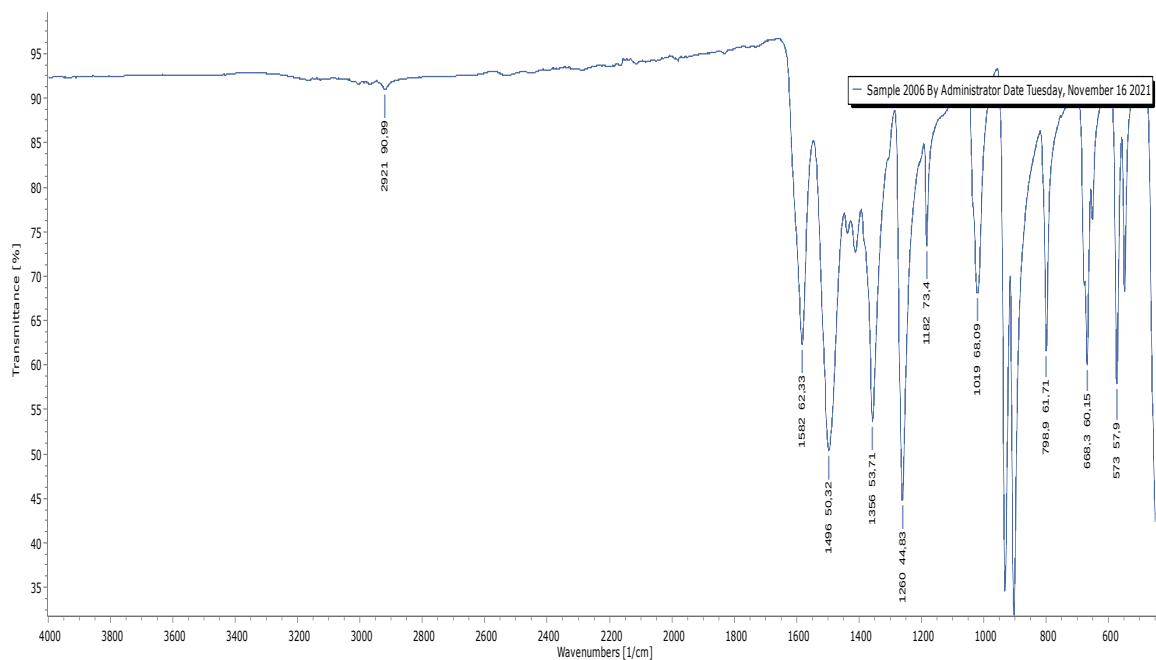
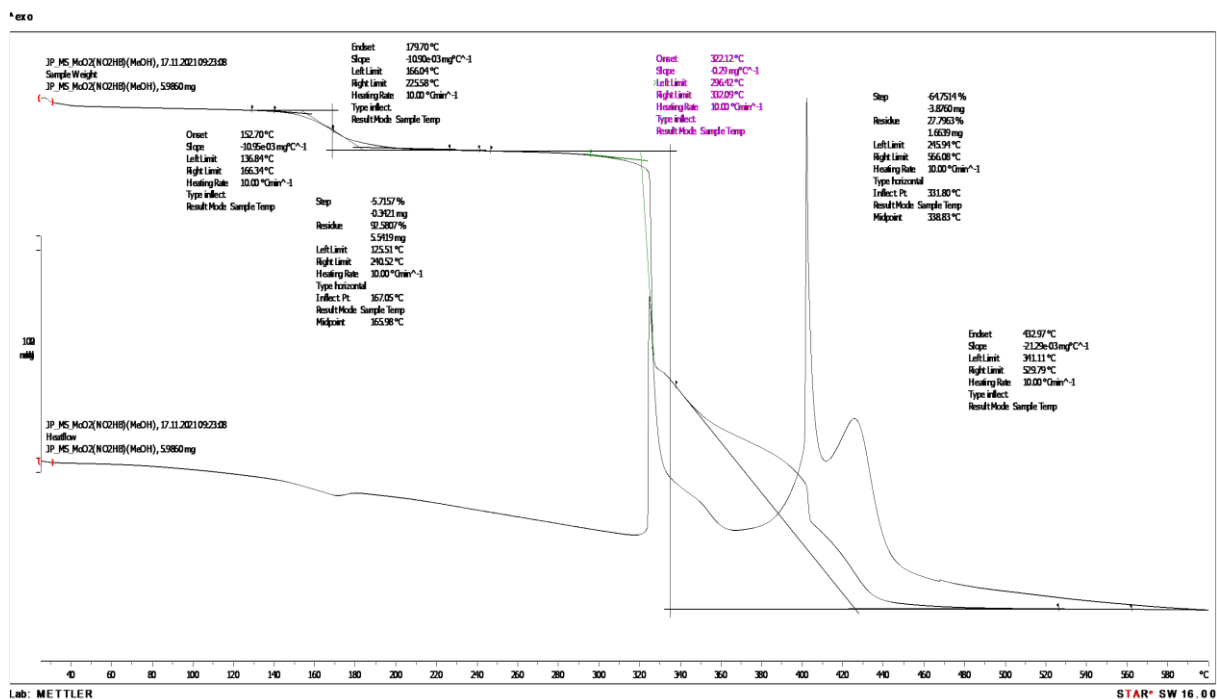
Slika D15. IR spektar smjese kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ i $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$.

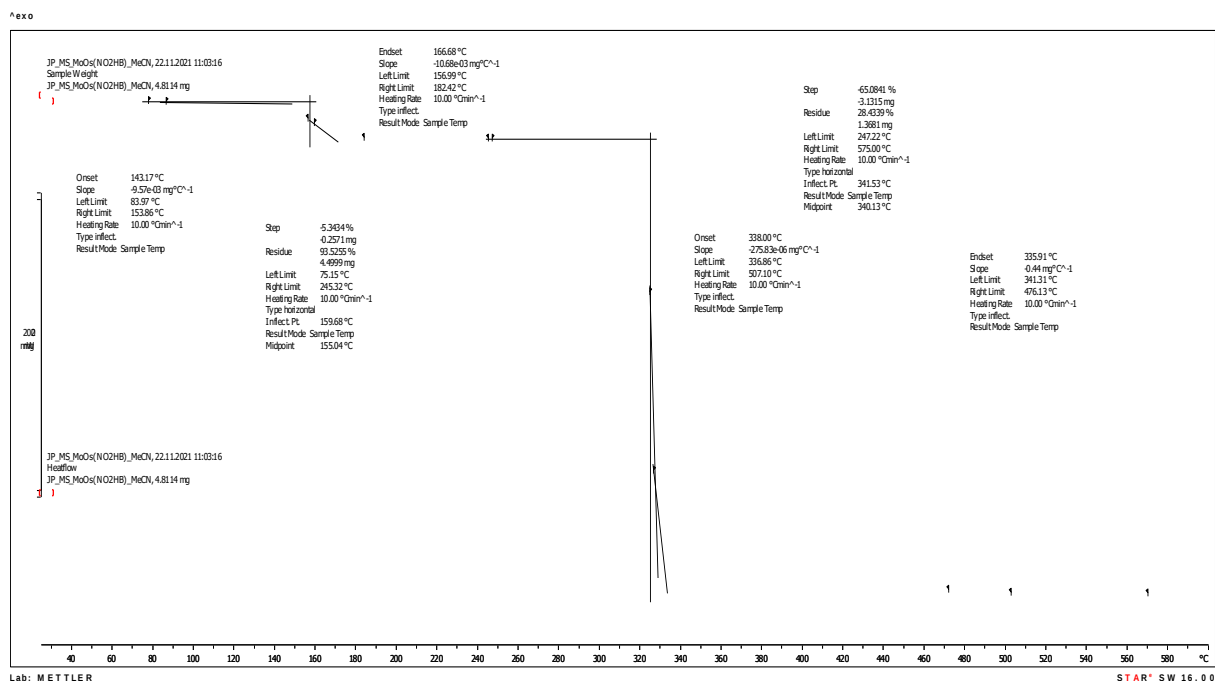
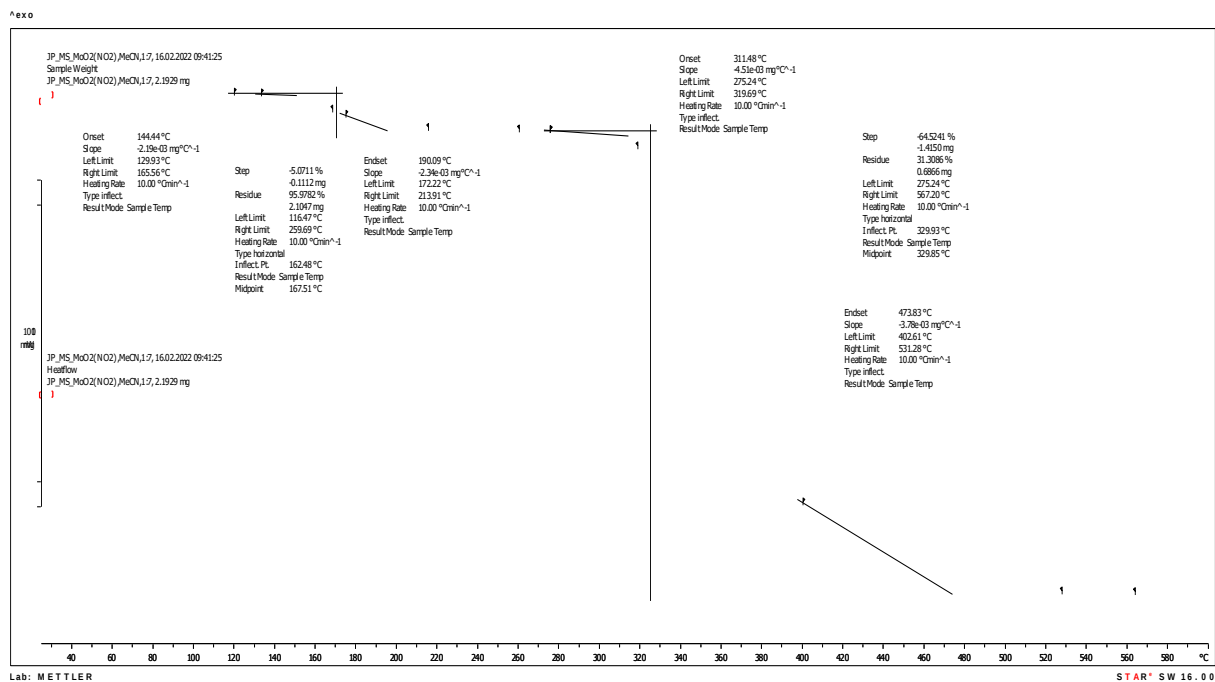


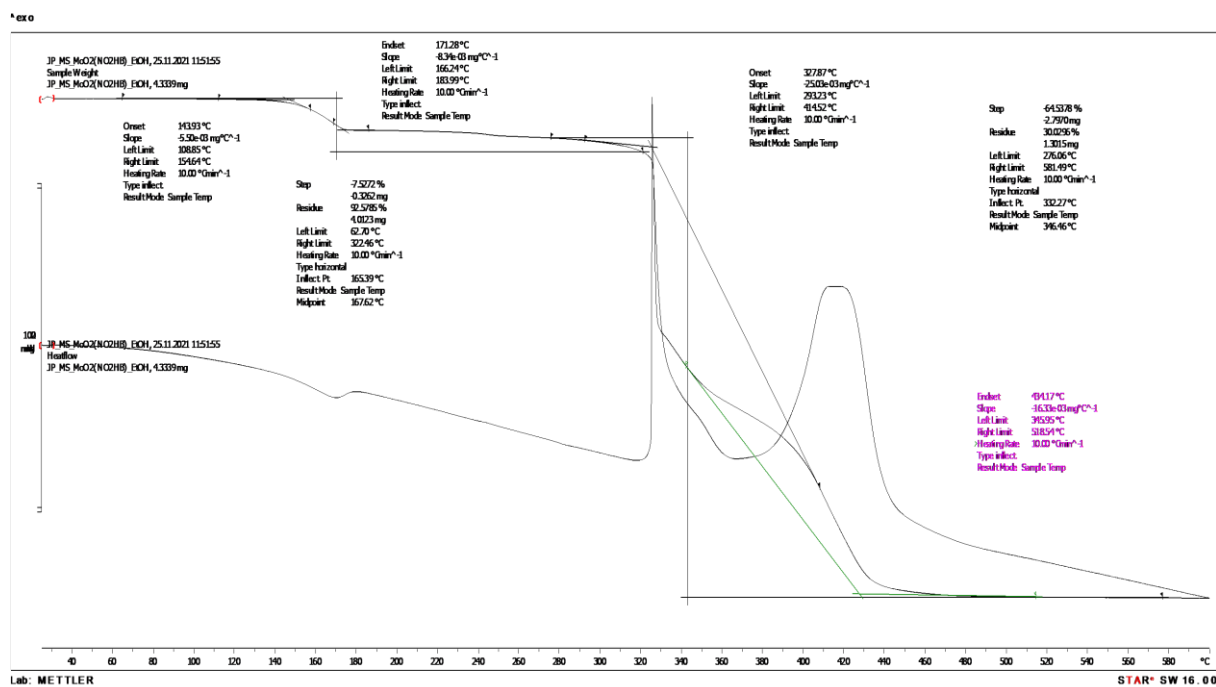
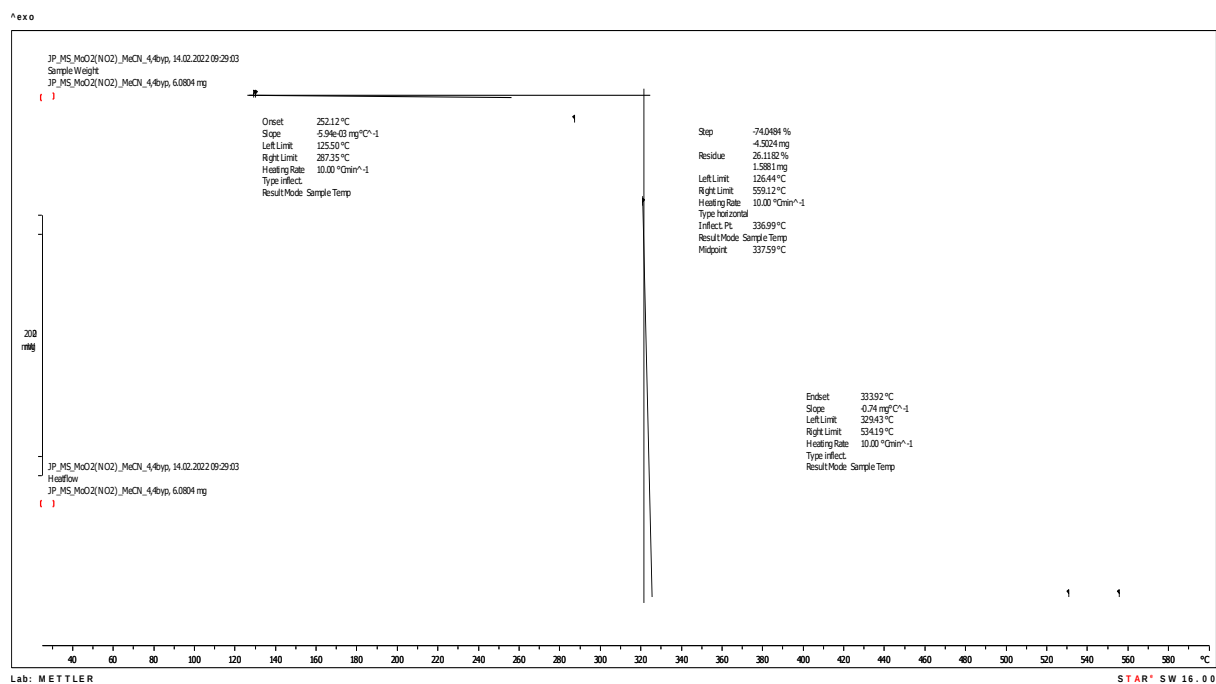
Slika D16. IR spektar $[(\text{MoO}_2(\text{L}))_2(4,4'\text{-bipiridin})]$.

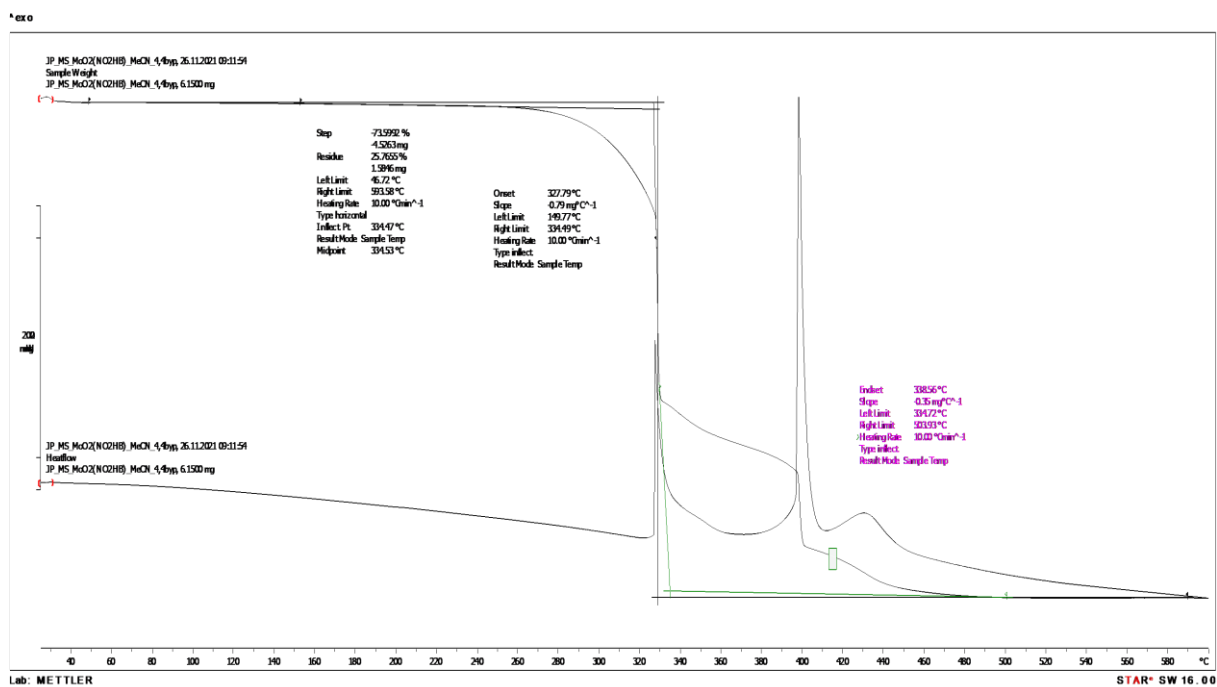
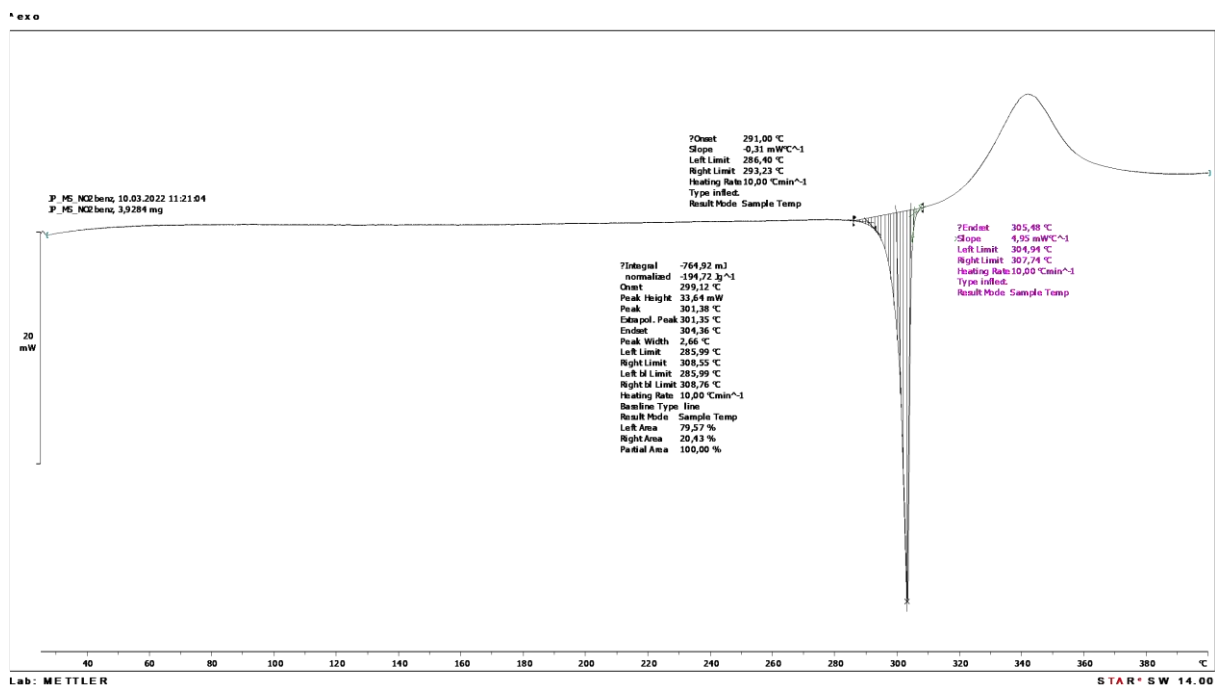
Slika D17. IR spektar $[(\text{MoO}_2(\text{L}))_2(4,4'\text{-bipiridin})]$.

Slika D18. IR spektar 4,4'-bipiridina.

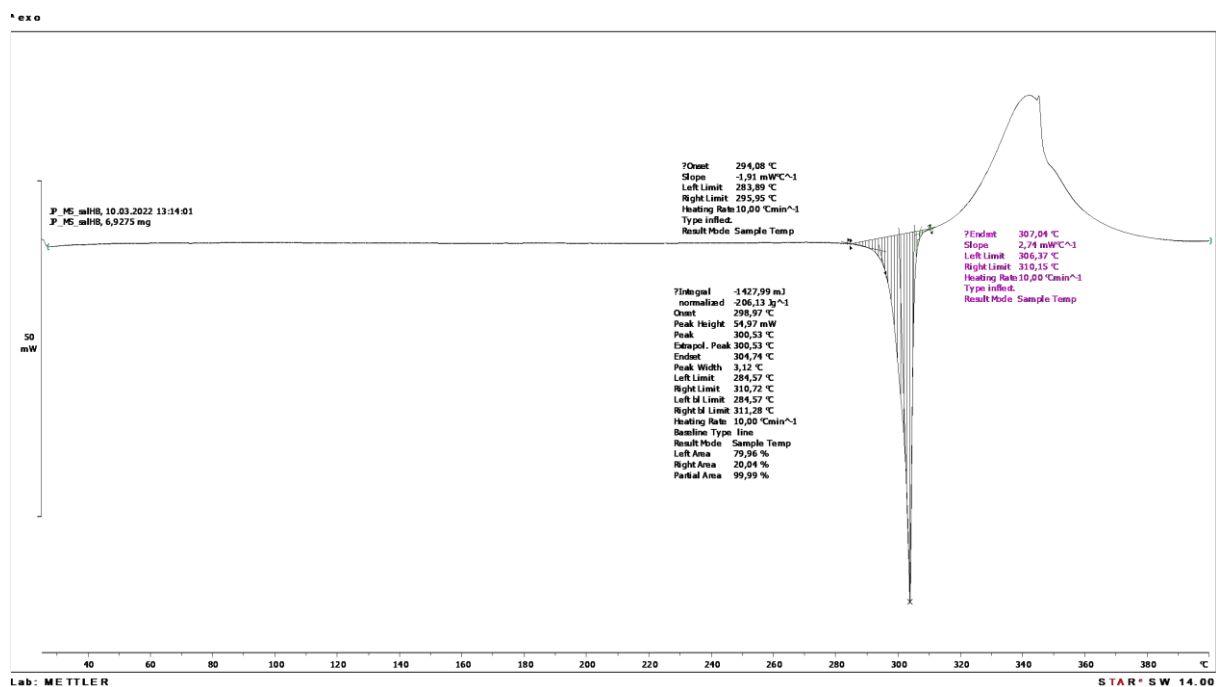
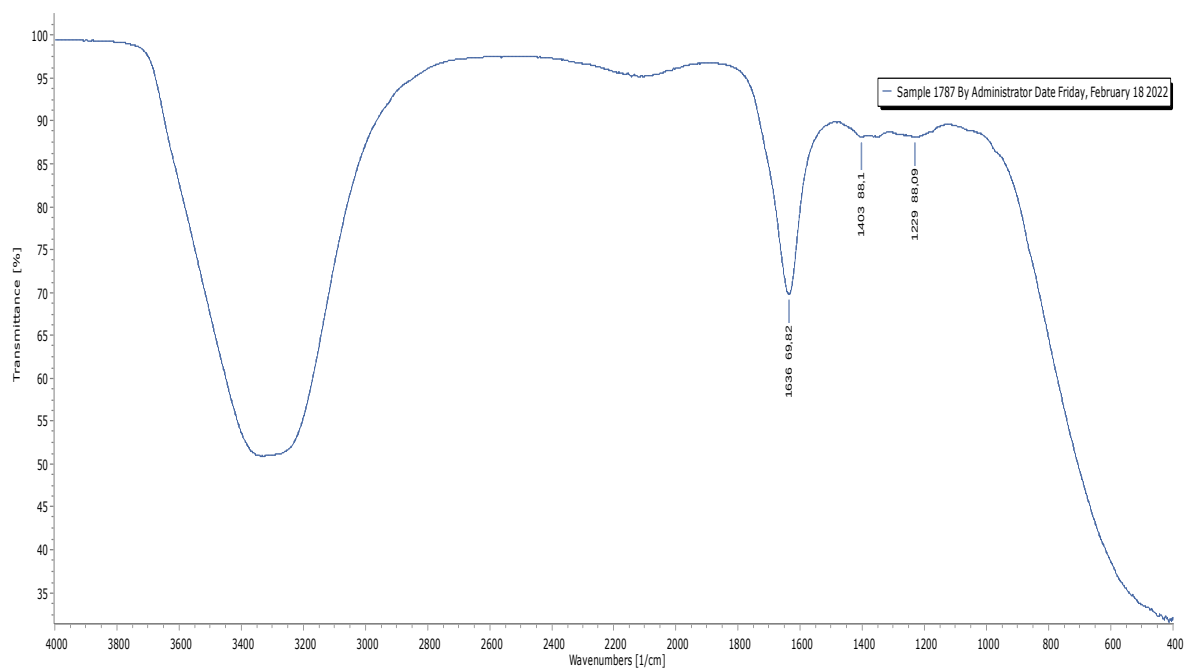
Slika D19. IR spektar $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$.Slika D20. Termogram kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$.

Slika D21. Termogram kompleksa [MoO₂(L)(H₂O)].Slika D22. Termogram kompleksa [MoO₂(L)(H₂O)].

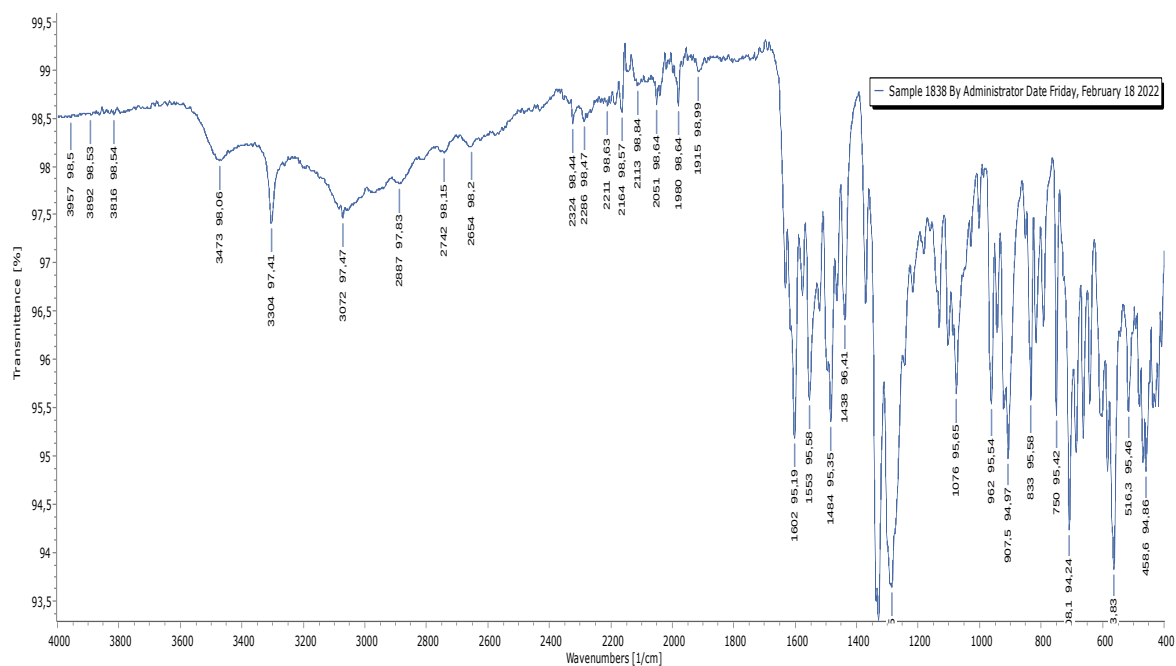
Slika D23. Termogram kompleksa $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{EtOH})]$.Slika D24. Termogram kompleksa $[(\text{MoO}_2(\text{L}))_2(4,4'\text{-bipiridin})]$.

Slika D25. Termogram kompleksa [(MoO₂(L))₂(4,4'-bipiridin)].

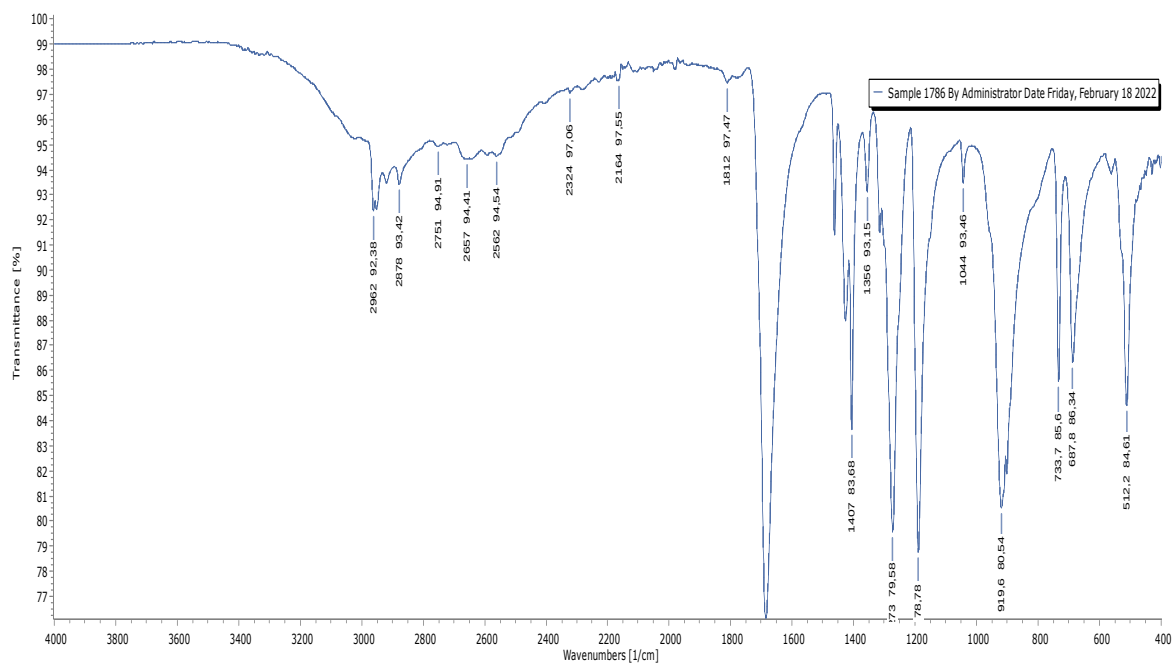
Slika D26. DSC krivulja za benzhidrazin.

Slika D27. DSC krivulja za ligand H₂L.

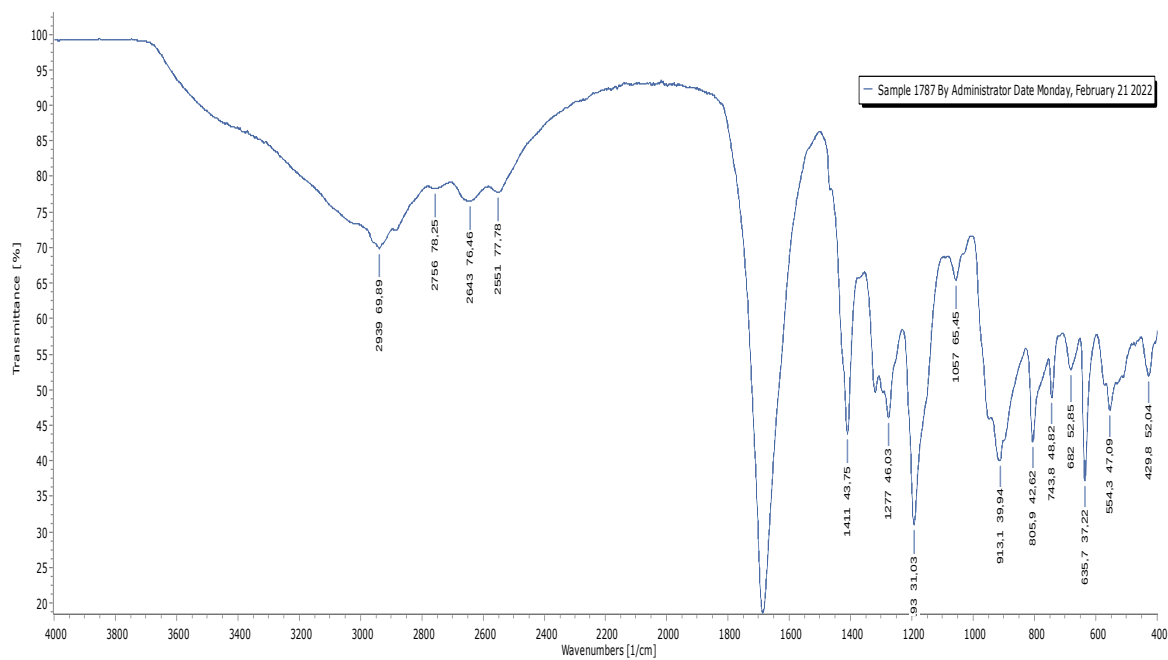
Slika D28. IR spektar žutog filtrata.



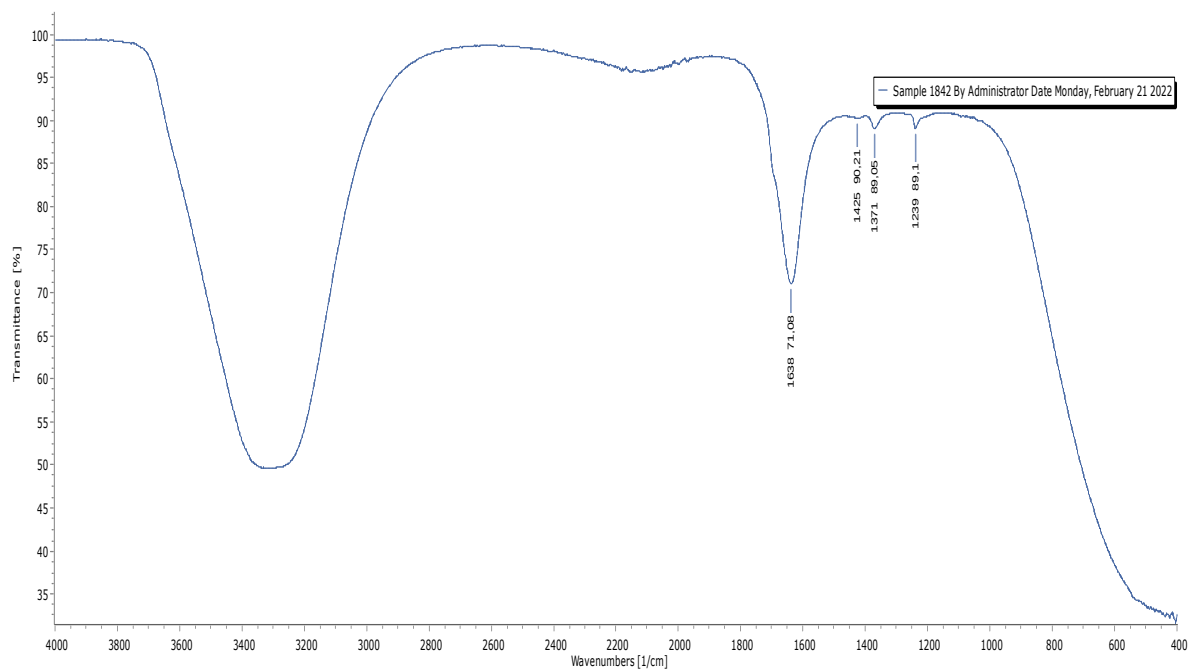
Slika D29. IR spektar narančastog produkta.



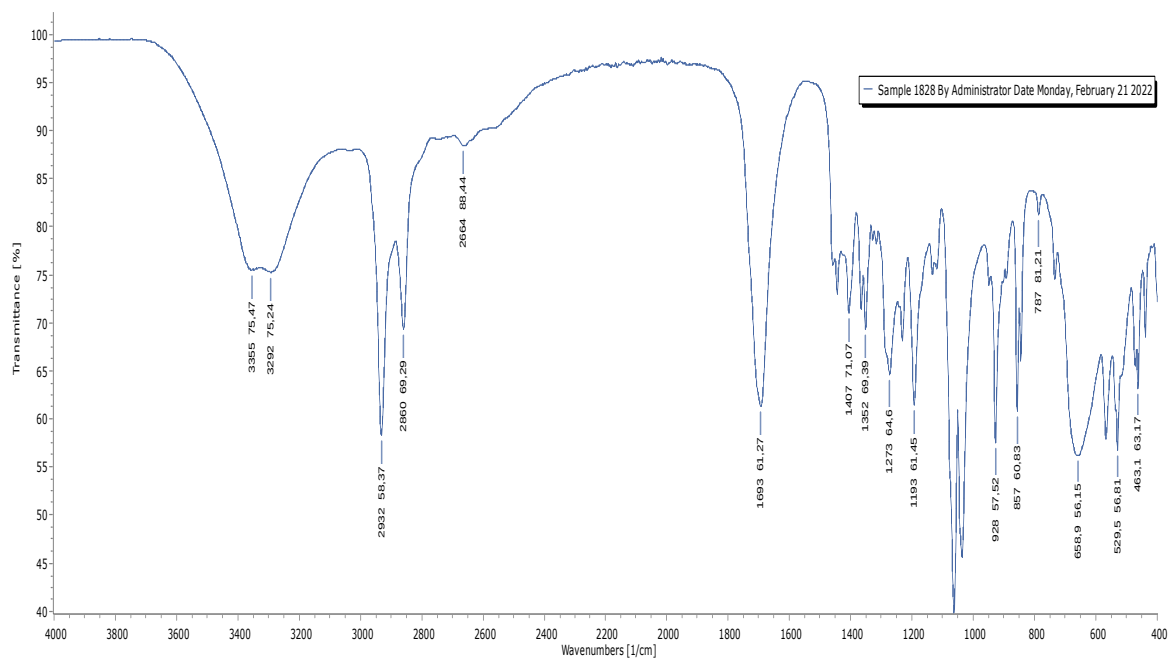
Slika D30. IR spektar adipinske kiseline.



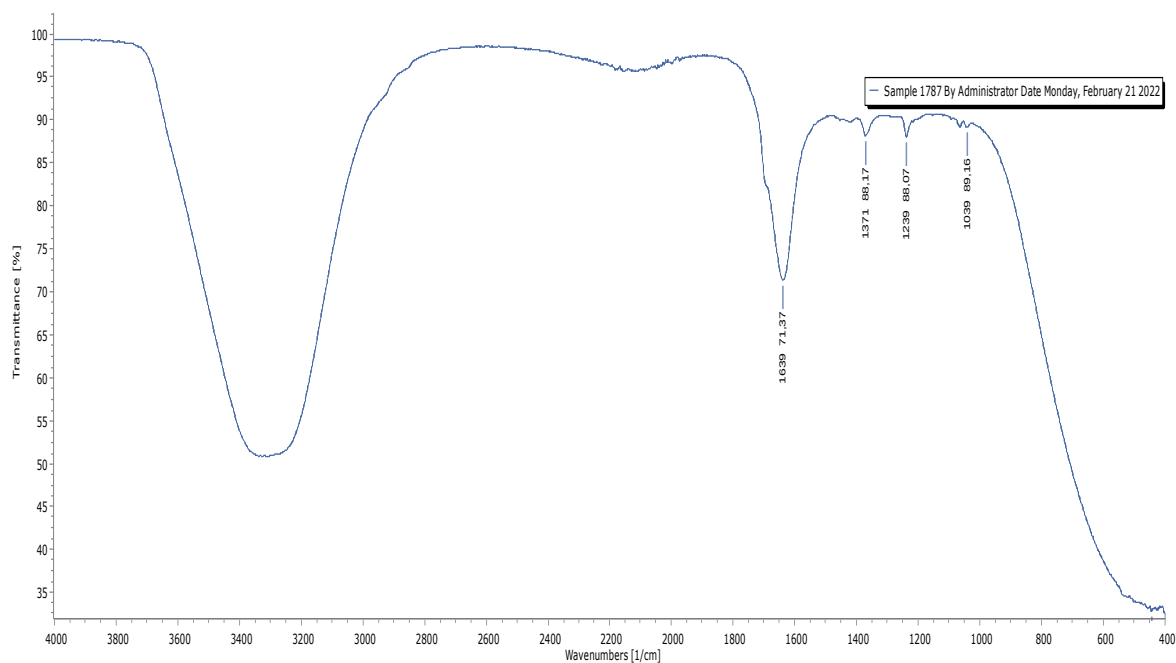
Slika D31. IR spektar tamnoplave krutine.



Slika D32. IR spektar tamnoplavog filtrata.



Slika D33. IR spektar tamnozelene krutine.



Slika D34. IR spektar tamnozelenog filtrata.

6. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Mia Šušković

Datum rođenja: 3. listopada 1996.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2003–2011 Osnovna škola Brestje, Zagreb

2011–2015 Gimnazija Sesvete

2015–2020 Prediplomski i diplomski sveučilišni studij kemije PMF SuZ

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2021 Sudjelovanje u organizaciji i izvedbi Otvorenog dana Kemijskog odsjeka