

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Kemijski odsjek

Paula Baburić

# **PRIMJENA MEHANOKEMIJE U KATALITIČKIM REAKCIJAMA**

## **KEMIJSKI SEMINAR I**

Poslijediplomski sveučilišni studij Anorganska i strukturna kemija

Izrađen prema:

Limin Song, Tao Zhang, Shujuan Zhang, Junfu Wei, and Erming Chen  
ACS Sustainable Chemistry & Engineering **2022** 10 (16), 5129-5137

Zagreb, 2022.

## **Sadržaj**

1. UVOD.....	3
2. PRIKAZ ODABRANE TEME.....	4
2.1. Mehanokemija.....	4
2.1.1. Provedba mehanokemijskih reakcija.....	6
2.1.2. Odabir medija za kuglični mlin.....	7
2.1.3. Metode mehanokemijske sinteze.....	8
2.2. Katalitičke reakcije.....	12
3. Katalitička oksidacija Toluena u Fenol.....	12
4. ZAKLJUČAK.....	22
5. LITERATURNI PREGLED.....	13

## 1. UVOD

Sveprisutna i sve veća potreba za održivošću u gotovo svim granama industrije neizbježno dovodi do razvoja novih, ali i unapređenja postojećih održivih procesa koji zadovoljavaju ekološke norme, imaju nižu potrošnju energije, te rezultiraju manjom količinom otpada.

Samim time se potiče razvoj novih ekološki prihvatljivijih i održivih kemijskih metoda sinteze, s obzirom da je uporaba organskih otapala u reakcijama postala veliki problem za okoliš u vidu potrošnje energije i stvaranja velike količine otpada koju je potrebno reciklirati i zbrinjavati.

Jedna od metoda sa brojnim prednostima u odnosu na otopinsku sintezu je mehanokemijska sinteza gdje do reakcije dolazi primjenom mehaničke energije bez ili sa vrlo malo otapala. Dodatno, mehanokemijske reakcije se mogu odvijati brže, uz veće uštede energije i resursa, bez nusprodukta i većih prinosa produkata, što ovu znanstvenu disciplinu čini učinkovitijom i samim time ekološki prihvatljivijom.

Ukoliko mehanokemijske reakcije uključuju katalizator nazivaju se mehanokatalitičke reakcije. Ovisno uvodi li se katalizator u reakcijsku smjesu kao praškasta krutina ili je sam postav mehanokemijske reakcije (reakcijske posudice ili kuglice za mljevenje) katalizator, mehanokatalitičke reakcije se dijele na *indirektne* i *direktne* reakcije.

## 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Mehanokemija

Heinicke je definirao mehanokemiju kao: „*Mehanokemija je grana kemije koja proučava kemijske i fizikalno-kemijske transformacije tvari u svim agregacijskim stanjima nastale pod utjecajem mehaničke energije*“.<sup>[1]</sup>

U znanstvenim krugovima postoje mnoge rasprave o toj definiciji jer neki znanstvenici smatraju da ne opisuje u cijelosti značenje koje mehanokemija nosi iza sebe. Prema postojećim raspravama samu definiciju bi trebalo proširiti, stavljajući naglasak na nastanak reaktivnih vrsta, poput radikala. Radikali nastaju pucanjem veza u molekuli uslijed djelovanjem mehaničke energije, a tako nastali radikali dalje sudjeluju u reakcijama. U posljednjem desetljeću neke od uobičajenih metoda za stvaranje reaktivnih mjesta su mljevenje, rastezanje i smicanje.

Kod metoda mljevenjem čvrsta površina, čvrsti predmet, prolazi kroz materijal i usitnjava ga pri čemu se povećava dodirna površina između čestica. Tijekom mljevenja materijal prikuplja na sebe višak potencijalne energije koji zajedno uz sile smicanja i trenja može dovesti do različitih deformacija u konačnom produktu koje mogu poboljšati njegovu neaktivnost. Metoda mljevenjem može biti ručna, korištenjem najčešće tarionika s tučkom i automatska metoda gdje se mljevenje vrši u mlinovima kao što su kuglični ili planetarni mlin, i ekstruzija.<sup>[2]</sup>

Metoda mljevenja u „tarioniku“ – posudi za mljevenje, poznata je od davnina. Prema Takacsu najstariji dokumenti vezani za provođenje reakcija u čvrstom stanju potječu iz 4. stoljeća pr. Kr. u knjizi „De Lapidibus“ starogrčkog filozofa Teofrasta u kojoj je opisano mljevenje rumenice s octenom kiselinom unutar bakrene posude u svrhu dobivanja elementarne žive. Samu reakciju mljevenja prikazuje jednadžba (1).

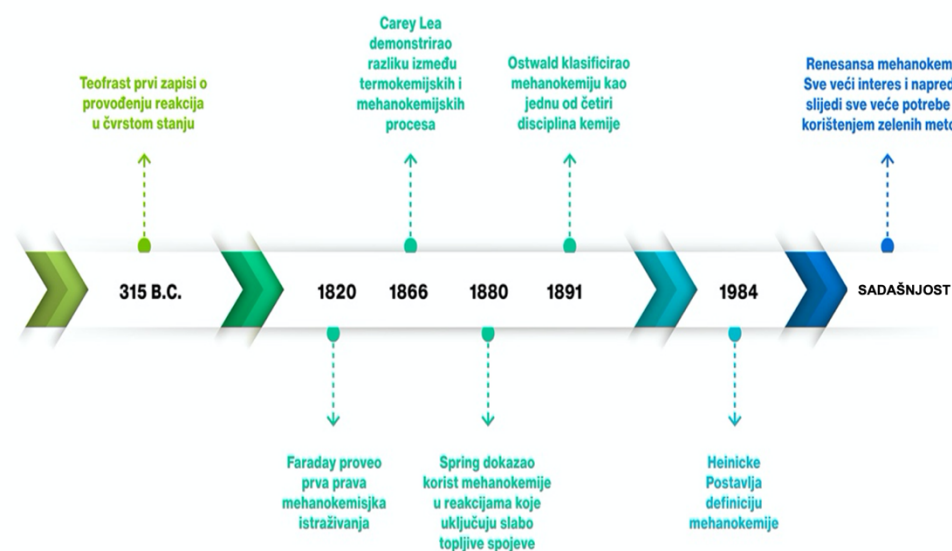


Tijekom srednjeg vijeka mehanokemija se koristila u rudarstvu i metalurgiji, no prva „prava“ istraživanja proveo je Michael Faraday kada je 1820. opisao redukciju srebrova klorida mljevenjem s cinkom, kositrom, bakrom i željezom, u tarioniku s tučkom, te je reakcije nazvao *suhim načinom* dobivanja produkta.<sup>1</sup>

Ono što je mehanokemiju izdvojilo kao zasebnu disciplinu je istraživanje Carey Lea iz 1866. pokazao da se halogenidi žive i srebra zagrijavanjem tale ili sublimiraju, dok se dovođenjem mehaničke energije pri sobnoj temperaturi raspadaju na elementarne tvari. Njegova zapažanja ne samo da su pokazala da mehaničko djelovanje može uzrokovati kemijske promjene, već i da se te promjene mogu razlikovati od onih koje se javljaju kao rezultat termički induciranih reakcija. Ovo se djelo često naglašava kao jedna od prvih i možda najznačajnijih demonstracija razlika između termokemijskih i mehanokemijskih procesa, čime je Lea dobio titulu "oca mehanokemije".<sup>[1]</sup>

1880. Spring je dokazao korist mehanokemije u reakcijama koje uključuju slabo topljive spojeve na reakciji metateze barijevog sulfata i natrijevog karbonata. Važno je naglasiti da je ova reakcija rani primjer procesa koji je teško postići u vodenoj otopini, zbog slabe topljivosti  $\text{BaSO}_4$ , no lako se postiže ručnim mljevenjem u čvrstom stanju.

Termin mehanokemija službeno je nastao tek 1891., kada je Ostwald klasificirao mehanokemiju kao jednu od četiri disciplina kemije uz termokemiju, elektrokemiju i fotokemiju baziranih na vrsti energije koja potiče kemijsku reakciju. Gotovo 100 godina kasnije Heinicke je formulirao trenutnu i široko utvrđenu definiciju mehanokemije (slika 1).



Slika 1. Prikaz povijesnog razvoja mehanokemije.

### 2.1.1. Provedba mehanokemijskih reakcija

Od davnina se za provedbu mehanokemijskih reakcija koristio tarionik i tučak koji je kao metoda za provođenje mehanokemijskih reakcija podložna ljudskim i okolišnim čimbenicima. Na reakciju djeluje ručno primijenjena sila, koja će se neizbježno razlikovati od osobe do osobe i tijekom vremena. Osim toga, atmosferski uvjeti poput vlažnosti zraka mogu negativno utjecati na ishod reakcije, posebno ako su reagensi osjetljivi na zrak i/ili vlagu. Pojavom automatizacije transformirao se način na koji se provode mehanokemijske reakcije pomoću kugličnih mlinova koji sadrže zatvorenu reakcijsku posudu ispunjenu kugličnim ležajevima. Time se proces mljevenja može provoditi duži vremenski period bez doticaja s vanjskim uvjetima.<sup>[3,4,5]</sup>

Danas postoje dva glavna tipa kugličnih mlinova, vibracijske i planetarne. U vibracijskim mlinovima reaktanti se ubacuju u reakcijsku posudu, dodaju im se kuglice i zatim se reakcijska posuda horizontalno postavlja na mlin pri željenoj frekvenciji i vremenu izvođenja. Planetarni mlinovi sastoje se od više reakcijskih posuda koje se rotiraju oko svoje osi te su postavljene na nosač - sunčev disk koji se rotira u suprotnom smjeru od reakcijskih posuda.

Uz kuglično mljevenje, ekstruder s dva vijka jedan je od novijih dodataka obitelji mehanokemijskih alata, kod kojeg se čvrsti reagensi melju pomoću dva suprotno rotirajućih vijaka dok se smjesa transportiran duž cijevi. Različiti dijelovi ili zone vijka mogu se lako zamijeniti kako bi se omogućila različita mehanička djelovanja (tj. jednostavno miješanje, transport ili mljevenje). Brzina dodavanja reagensa, duljina vijka i cijevi te brzina rotacije vijka mogu se podesiti kako bi se optimizirali reakcijski uvjeti. Kako se mehanokemijska reakcija odvija u kontinuiranom procesu, ekstruder s dva vijka se može smatrati ekvivalentom protočnim reaktorima za reakcije u krutom stanju.<sup>[6]</sup> Alati za provedbu mehanokemijskih reakcija prikazani su na slici 2.



Slika 2. Alati za provedbu mehanokemijskih reakcija.

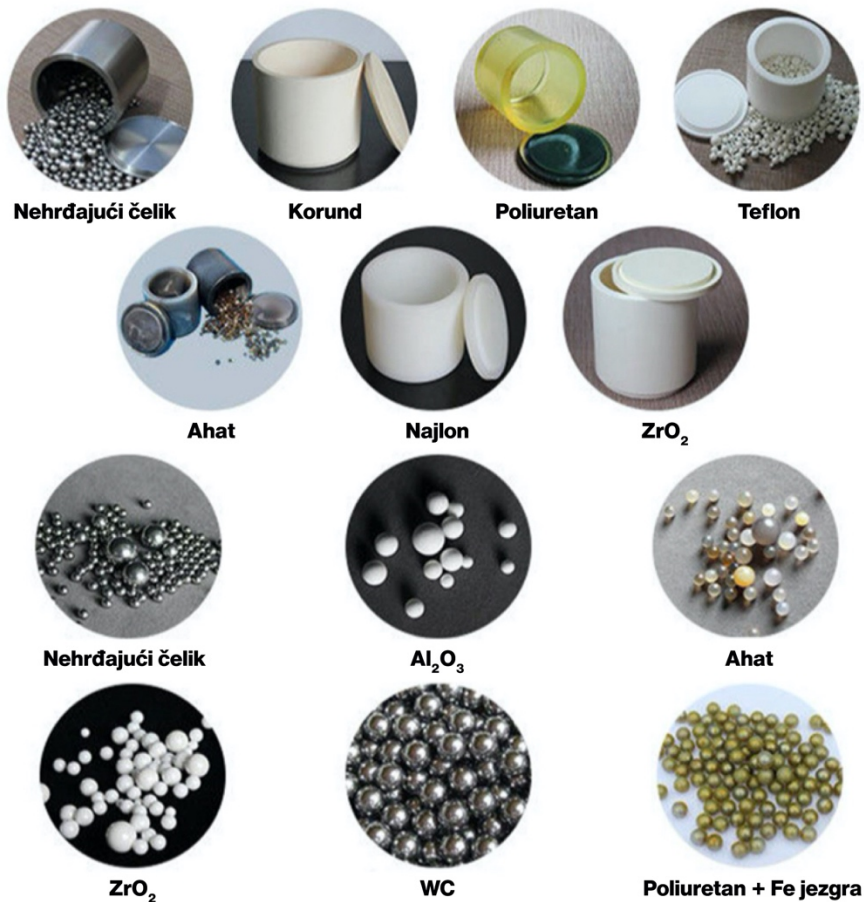
### 2.1.2. Odabir medija za kuglični mlin

Reakcijske posudice i kuglice izrađuju se od različitih materijala kao što su nehrđajući čelik, pleksiglas, cirkonijev(IV) oksid, teflon itd. ovisno o vrsti kemijske reakcije i željenim svojstvima kuglica.

Kuglice mogu biti izrađene od istog materijala kao i reakcijske posudice ili se njihov sastav može varirati tako da se osigura njihova kemijska inertnost ili otpornost na trošenje.

Na primjer, kuglice za mljevenje od volframovog karbida ( $\rho = 15,6 \text{ gcm}^{-3}$ ) nose veću kinetičku energiju tijekom procesa mljevenja od teflona ( $\rho = 2,3 \text{ gcm}^{-3}$ ). Medij za mljevenje također se razlikuje po svojoj kemijskoj otpornosti i stoga je potrebno veoma pažljivo odabrati odgovarajući medij i materijal za mljevenje.<sup>[2,5,6,7]</sup> Na primjer, medij za mljevenje od nehrđajućeg čelika će korodirati u dodiru s jakim kiselinama.

Nadalje, kemijsko ispiranje metalnih iona ili kontaminacija metalom koja je posljedica trošenja i habanja tijekom duljeg mljevenja može utjecati na ishod reakcije. S druge strane, mediji za mljevenje izrađeni od kemijski otpornih materijala kao što je teflon mogu zaobići ove probleme; međutim, budući da je mnogo mekši, teflonski medij za mljevenje pokazuje brže trošenje i habanje.<sup>[5,7]</sup>



Slika 3. Reakcijske posudice i kuglice izrađene od različitih materijala.

### 2.1.3. Metode mehanokemijske sinteze

Osnovne metode sinteze u mehanokemiji su:

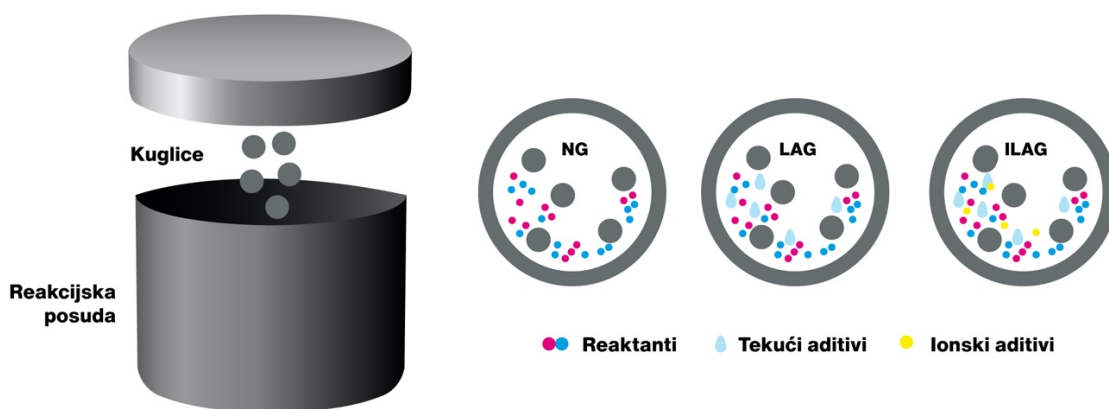
- Sinteza bez prisutnosti otapala (engl. neat grinding, dry milling, NG) u kojoj se reaktanti melju u suhim uvjetima.
- Sinteza potpomognuta tekućinom (engl. liquid-assisted grinding, LAG) tijekom koje se reaktanti melju uz katalitičke količine otapala.
- Sinteza potpomognuta ionima (anorganskim solima) i tekućinom (engl. ion- and liquid-assisted grinding, ILAG).



Sinteza bez prisutnosti otapala ili NG, u kojoj se kruti reaktanti melju u suhim uvjetima može se provesti rukom, u tarioniku s tučkom, ili automatski, pri čemu se obično koriste vibracijski ili kuglični mlin utjecajem kuglica različite veličine. Međutim, postoje dvije vrste bezotopinskih reakcija. U prvom slučaju krajnji produkt je potpuno suh, bez ikakve prisutnosti tekućine, dok u drugom slučaju, pogotovo korištenjem hidratne soli postoji mogućnost da tijekom reakcije nastaju tekućinski produkti.

U sintezi potpomognutoj tekućinom ili LAG mljevenje se provodi uz dodatak male količine tekućine krutim reaktantima kako bi se stvorio sloj otapala na površini čestica koji će nadalje olakšati spajanje čestica te difuziju molekula reaktanata. Pri dodatku tekućine također se stvara katalitički efekt koji će ovisiti o vrsti i svojstvima otapala. Međutim, dodatkom tekućine mogu nastati različiti produkti i tako značajno utjecati na mehanokemijske reakcije zbog ovisnosti o termodinamičkoj ili kinetičkoj stabilnosti.

Mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom ili ILAG treći je tip mehanokemijske sinteze. Dodatkom jednostavnih soli, može se ubrzati proces sinteze te usmjeriti sintezu u poželjnom smjeru.<sup>8</sup>



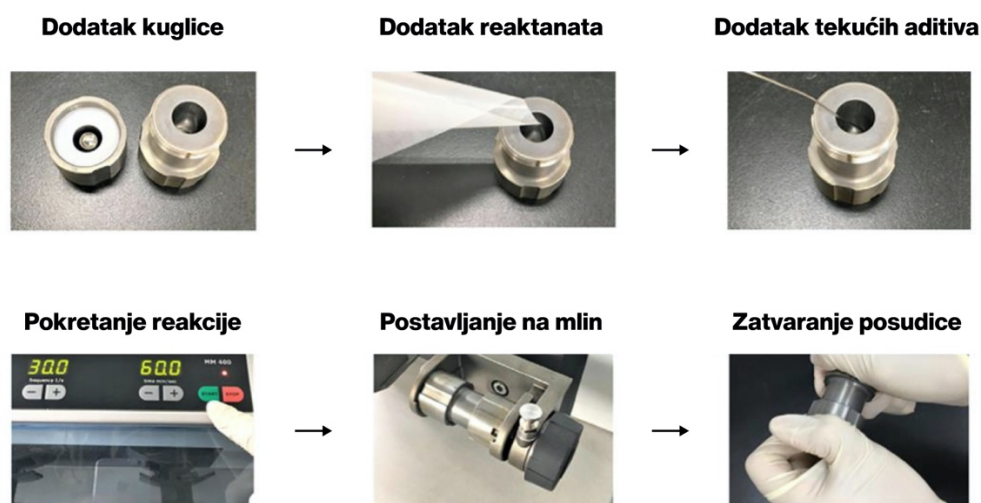
Slika 4. Metode mehanokemijske sinteze

Optimizacija ishoda mehanokemijskih reakcija izuzetno je kompleksna jer se istovremeno može varirati velik broj parametara koji ponekad dovode do odvijanja potpuno druge kemijske reakcije. Osim materijala od kojih su izrađene reakcijske posude i kuglice,

može se mijenjati ukupni volumen posude, broj i veličina korištenih kuglica te količina dodanih reaktanata i aditiva što utječe na način i uspješnost miješanja reakcijske smjese.

Većina mehanokemijskih reakcija provodi se na sobnoj temperaturi, no u novije vrijeme dolazi do razvoja izvedbi mlinova na kojima se reakcije mogu provoditi pri povišenoj ili sniženoj temperaturi.

Unatoč svim naporima razvoj mehanokemije donedavno je bio poprilično usporen zbog nerazumijevanja mehanizama samih reakcija. Reakcije su se pratile ex-situ metodom kod koje se eksperiment mljevenja prekida kako bi se reakcijska smjesa analizirala prikladnom tehnikom u čvrstom stanju, kao što su IR i Raman spektroskopija, NMR spektroskopija u čvrstom stanju, difrakcija rendgenskog zračenja na praškastom uzorku (engl. powder X-ray diffraction, PXRD) i sl. Međutim, nemoguće je bilo pratiti promjene koje se događaju unutar zatvorenih posudica u realnom vremenu - lokalnu temperaturu, tlak, kemijske ili fizikalne promjene molekula. Upravo zbog potrebe za određivanjem kinetike i mehanizama mehanokemijskih reakcija, posljednjih je godina došlo do razvoja in-situ instrumentalnih tehnika za praćenje koje se provode na molekularnoj razini - PXRD spektroskopije korištenjem sinkrotronskog zračenja <sup>[9]</sup> te Ramanove spektroskopije, koja ima dodatnu mogućnost praćenja promjena tijekom reakcija koje uključuju amorfne materijale<sup>[10]</sup> ili njihove kombinacije.



Slika 5. Provedba mehanokemijske reakcije.

Malo je reći da zadnjih godina mehanokemija doživljava poseban uzlet kao široko primjenjiva tehnika koja nadopunjava i utječe na razne grane znanosti od katalitičkih procesa, sinteze novih materijala, novih izvora energije itd.<sup>[11]</sup> Kako je rečeno u uvodu ovog rada, glavna inspiracija za ponovno otkriće mehanokemije je sve veća potreba za metodama „zelene“ kemije, posebno potreba farmaceutske i kemijske industrije za čistim, sigurnijim i učinkovitijim rješenjima. Ključ uspjeha mehanokemije su nove tehnike koje koriste katalitičke aditive za kontrolu reaktivnosti, koji mogu ubrzati ili usmjeriti reakcije ili čak rezultirati reakcijama koje se ne mogu provesti u otopini.<sup>[12]</sup>

## 2.2. Katalitičke reakcije

Reakcije koje nastaju u prisustvu katalizatora nazivaju se katalitičkim reakcijama. Katalizatori su tvari koje svojim prisustvom u reakcijskim sustavu ubrzavaju kemijske reakcije, dok iz reakcije izlaze nepromijenjeni. Katalizatori omogućuju provođenje kemijske reakcije alternativnim putem u odnosu na nekataliziranu reakciju.

Katalitičko djelovanje objašnjava se stvaranjem nestabilnih međuprodukata (aktiviranih kompleksa) između katalizatora i reaktanata koji dalje reagiraju oslobađajući katalizator i dajući konačne produkte reakcije.

Katalizu dijelimo na dvije osnovne vrste ovisno o agregacijskim stanjima reaktanata i katalizatora - homogenu i heterogenu. U homogenoj katalizi, katalizatori se nalaze u istoj fazi kao i reaktanti, najčešće plinovitoj ili tekućoj fazi, dok su kod heterogene u različitim stanjima.

Na katalizi se danas temelji 90% industrijskih i organskih procesa, a ona u „zeleni“ način sinteze uvodi novosti kao što su: manje uložene energije, katalitičke količine reaktanata (a ne stehiometrijske), smanjenje upotreba otapala i toksičnih tvar itd.<sup>[13]</sup>

### 3. Katalitička oksidacija toluena u fenol

Trenutno, onečišćenje okoliša i nedostatak energije su dva najozbiljnija problema s kojima se susrećemo, a koja predstavljaju sveopću prijetnju održivom razvoju ljudske civilizacije i stabilnosti ekosustava. Upravo iz tog razloga u zadnjih 10-ak godina stavljen je poseban nalazak na industriju kako bi se optimizirali postojeći procesi i potaknuo razvoj novih, okolišno prihvatljivijih metoda kemijske sinteze.

Jedan od najkorištenijih spojeva u industrijskoj proizvodnji je fenol, čije je globalno tržište doseglo vrijednost od 23,3 milijarde USD u 2020.<sup>[14]</sup> Prema podacima IMARC Grupe očekuje da će tržište nastaviti rasti CAGR od 5,5% tijekom 2021. – 2026. Fenol nalazi primjenu kao industrijsko sredstvo za čišćenje dijelova strojeva i elektroničkih uređaja; kao sirovina u proizvodnji lijekova i antioksidansa; kao osnovni materijal u sredstvima za zaštitu drva; za izradu bojila intenzivnih boja; te u svakodnevnim proizvodima kao što su vodice za ispiranje usta, tekući deterdženti, tinte, sredstva za čišćenje podova i dezinficijensi. Poseban rast tržišta fenola dolazi i od građevinske ekspanzije budući da se fenolne smole koriste u proizvodnji šperploče, lameliranih greda i podnih ploča, laminata i papirnih kompozitnih ploča.

S obzirom da će potražnja za fenolom sve više rasti, od velike važnosti je optimizirati proces industrijske proizvodnje fenola s naglaskom na ekonomsku ali i ekološku isplativost.

Upravo su zato glavni trendovi na tržištu fenola uvođenje novih katalizatora i poboljšanih proizvodnih tehnologija za povećanje prinosa, ušteda energije, održivost i optimizacija ukupnih troškova.

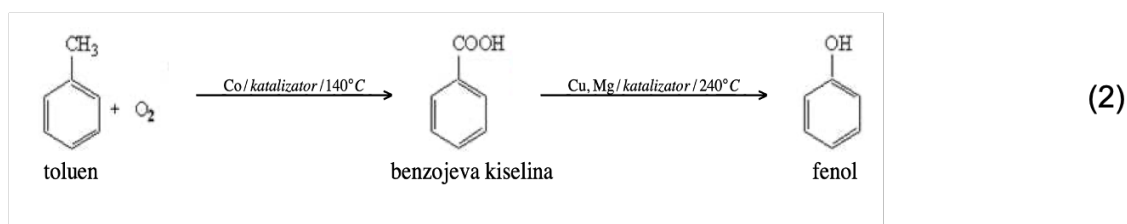
Danas, metoda za industrijsku sintezu fenola je proizvodnja fenola iz toluena, u dva stupnja <sup>[15]</sup>:

#### 1. Oksidacija toluena u benzojevu kiselinu:

Proces se provodi u kapljevitom fazi, u uvjetima homogene katalize, pri tlaku od 5 bara i temperaturi od 150 °C, uz katalizator kobaltovih soli (kobaltov acetat). Nakon odvajanja viška toluena destilacijom, benzojeva kiselina se čisti višestupanjskom kristalizacijom.

#### 2. Oksidativna karboksilacija benzojeve kiseline:

Oksidativnom karboksilacijom benzojeve kiseline u talini ili visokovrijućem otapalu pri temperaturi oko 250 °C nastaje fenol. Kao katalizator se koriste bakrove(II) soli, a reakcija je homogena. Bakrov benzoat koji nastaje u prvoj fazi zagrijavanjem prelazi u fenil-benzoat, uz izdvajanje CO<sub>2</sub> i oslobađajući Cu-katalizator u obliku +8,10 reduciranog (Cu). Prikaz dobivanja fenola prikazan je prema reakciji (2):

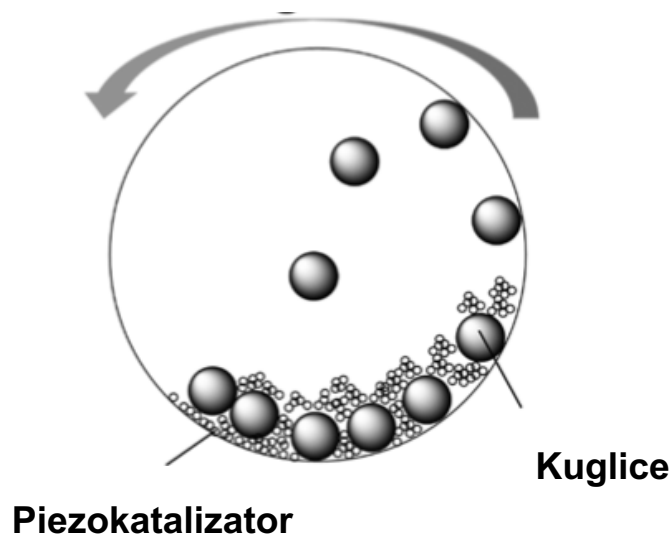


Oksidacija toluena u dva stupnja ima očite nedostatke. Prvo, samo stupnjevi su složeni, što nije pogodno za kontrolu troškova. Drugo, benzojeva kiseline i nus-produkti koji nastaju u proizvodnom procesu su ekonomski i ekološki neisplativi, te je imperativ bio razviti nove katalitičke metode.

Metoda kugličnog mljevenja prepoznata je kao učinkovita i ekološki prihvatljiva alternativa tradicionalnoj sintezi otopinama.<sup>[16]</sup> Pri kontinuiranim udarima, kompresijom, smicanjem i trenjem kuglica, čvrsti reaktanti podliježu deformaciji kako bi formirali nove površine s aktivnim mjestima, što olakšava reakciju reaktanta i katalizatora.

Pod mehaničkim naprezanjem kao što kuglično mljevenje na površini nekih čvrstih tvari dolazi do stvaranja vezanih električnih naboja. Takve tvari se nazivaju piezoelektričnim tvarima ili piezoelektricima.

Tijekom posljednjih nekoliko godina, piezoelektrični materijali privukli su značajnu pozornost posebno kao katalizatori u kombinaciji sa mehanokemijskom tehnikom kugličnog mljevenja.



Slika 6. Prikaz kugličnog mlina

U nedavno objavljenom radu Song i sur. pokazali su da praznine na mjestu kisikovih atoma i usmjereno gibanje elektrona nastalo kao posljedica mljevenja tj. mehaničke na piezoelektričnom katalizatoru uzrokuju direktnu oksidaciju toluena u fenol bez međuprodukta, benzojeve kiseline.

U reakciji kataličke oksidacije toluena u fenol kao katalizator je korišten novootkriven piezoelektrični materijal barijev stroncijev sulfat;  $Ba_{0,75}Sr_{0,25}SO_4$  (BSS), koji se zbog svoje kemijske stabilnosti, dostupnosti i cijene pokazao kao potpuno u skladu sa postavljenim trendovima na tržištu.<sup>[17]</sup>

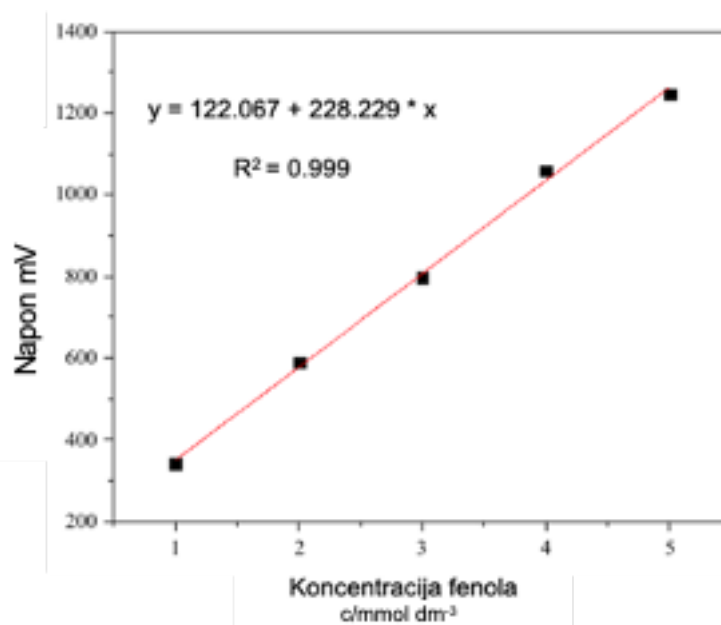
### 3.1. Eksperimentalni dio

#### *Oksidacija toluena*

Svi korišteni reagensi bili su izravno kupljeni i nisu dodatno pročišćavani.

Prvo je u reakcijsku posudu s kuglicama za mljevenje dodan acetonitril kao otapalo i toluen kao reaktant. BSS piezoelektrični katalizator je izvagan u posudu i promješan kako bi se katalizator ravnomjerno raspršio. Reakcijska posuda je zatvorena i postavljena na mlin te je pokrenuta reakcija s parametrima mljevenja brzina rotacije 600 rpm i vremenu od 3 sata. Po završetku reakcije reakcijska smjesa je filtrirana a prinos fenola je detektiran plinskom kromatografijom (GC).

Prinos fenola izračunat je iz baždarne krivulje koncentracije. Pripremljena je otopina fenola poznate koncentracije, a gradijenti koncentracije su postavljeni na 1, 2, 3, 4 i 5 mmol/L. Nakon GC detekcije, X-os je postavljena kao koncentracija fenola, a Y-os kao područje vrha GC spektrograma fenola, kao što je prikazano na slici 7.



Slika 7. Baždarna krivulja koncentracije fenola

Koncentracije fenola izračunata je prema formuli (6) gdje je  $x$  koncentracija fenola (mmol/L), a  $y$  je površina ispod pika koji odgovara fenolu u GC spektru (mV).

$$y = 228,229x + 122,067 \quad (6)$$

#### *Test aktivnosti*

U testu aktivnosti oksidacije toluena s BSS kao katalizatorom, ispitano je djelovanje pieoelektričnog katalizatora na 6 varijabli; utjecaj različitih piezoelektričnih materijala kao i reakcija bez dodatka piezoelektričnog katalizatora, utjecaj količine dodanog katalizatora, pH vrijednost, brzina kugličnog mlina, vrijeme reakcije i koncentracija reaktanta.

#### *Elektrokemijski test*

Za ispitivanje konverzije mehaničke u električnu energiju korišten je sustav s tri elektrode. Kao elektrolit korištena je 0,5 mol/L otopina  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , kao protuelektroda Pt žica, kao referentna elektroda Ag/AgCl (3 M KCl), a kao radna elektroda korišteno je provodljivo staklo presvučeno BSS (površina premaza  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ ). Kao izvor vanjske mehaničke sile korišten je ultrazvuk dok je za mjerenje korištena elektrokemijska radna stanica.

#### *Test hvatanja elektrona*

U reakcijsku posudu stavljeno je 50 mL (50 mg/L) vodene otopine  $\text{KMnO}_4$ , a zatim je u otopinu dodano 50 mg BSS. Zatim su dodane kuglice te je posuda zatvorena i stavljena na mlin te je puštena reakcija po istim parametrima. Rezultati su praćeni tako da je svakih 20 minuta uzeto 3 mL uzoraka te je apsorpcija  $\text{KMnO}_4$  mjerena UV-vis spektrofotometrom.

#### *Test gašenja radikala*

Kako bi spoznali kako različite vrste radikala nastalih u reakcijskom procesu utječu na reakciju, u reakcijski posudu dodane su odgovarajuće količine acetonitrila, toluena i BSS katalizatora. Zatim su dodana četiri sredstva za gašenje slobodnih radikala: 0,2 mmol



izopropanola (2-propanol, gašenje hidroksilnog radikala), 0,2 mmol *p*-benzokinona (PBQ, gašenje superoksidnog radikala), 0,2 mmol etilendiamin tetra octene kiseline (rupa za gašenje) i 0,2 mmol trietanolamina (gašenje slobodnog elektrona) i kuglice. Odgovarajuća količina acetonitrila, toluena, BSS i katalizatora dodana je u reakcijsku posudu kugličnog mlina. Zatim su dodani gasitelj radikalnih vrsta i kuglice. Posuda je zatvorena i stavljena na mlin te je puštena reakcija po istim parametrima a po završetku je reakcijska otopina filtrirana a rezultat je detektiran plinskom kromatografijom (GC).

### 3.2. Rezultati

Provedeno je nekoliko ispitivanja kako bi se utvrdilo da li je piezoelektrični BSS adekvatan katalizator za oksidaciju toluena u fenol, te su rezultati prikazani na slici 8. Ispitano je nekoliko različitih vrsta piezoelektričnih materijala pod istim reakcijskim uvjetima: zrak djeluje kao oksidans, parametri kugličnog mlina su postavljeni na 600 o/min tijekom 3 h, a količina korištenog katalizatora je 10 mg. Iz rezultata je vidljivo da BSS ima najbolje katalitičke performanse, a prinos fenola doseže 31,6%.

Među ispitanim piezoelektricima, BaTiO<sub>3</sub> ima najbolja piezoelektrična svojstva, ali je njegova aktivnost niska u katalitičkoj oksidaciji toluena.

U slijepoj reakciji bez piezoelektričnog katalizatora, prinos fenola bio je 0,5%. Navedeni rezultati pokazuju da samo mehanička kataliza bez piezoelektričnog efekta ne može dobro katalizirati oksidaciju toluena.

Zatim je ispitan utjecaj količine dodanog katalizatora na oksidacijsku aktivnost. Vidljivo je da katalitička aktivnost prvo opada a zatim raste kako se povećava količina dodanog katalizatora. Kod dodatka 50 mg katalizatora, dobiven je najveći prinos fenola od 55,6%. Kada je količina korištenog katalizatora previsoka, katalizator se aglomerira a površinski aktivna mjesta se smanjuju te to ometa kontakt između reaktanta i aktivnih mjesta, što rezultira slabijom aktivnošću. S druge strane ako je količina katalizatora premala da osigura dovoljno aktivnih mjesta, reakcija će opet biti slabija.

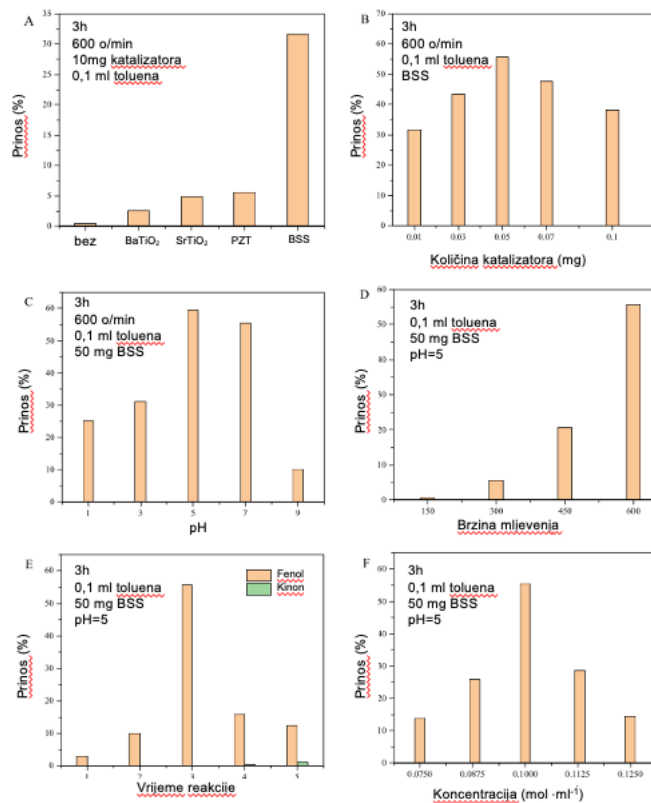
Zbog slabo kisele prirode fenola, vrlo je važno ispitati utjecaj pH vrijednosti na reakciju. Dobiveno je da su optimalni reakcijski uvjeti pH = 5, pri čemu je iskorištenje

fenola 59,4%. Kada je pH reakcije podešen na 9, prinos fenola se smanjio na 10,2%, iz razloga što se koncentracija vodikovih iona značajno smanjila u alkalnim uvjetima.

Brzina rotacije važan je parametar kugličnog mlina. Što je veća brzina rotacije kugličnog mlina, to je veća generirana mehanička energija, što znači da više može pojačati mehano-piezoelektrični učinak, odnosno s povećanjem brzine rotacije kugličnog mlina, stopa pretvorbe fenola raste. Kada je brzina vrtnje postavljena na 150 o/min, u reakcijskoj otopini u osnovi nema fenola, dok je pri brzini vrtnje 600 o/min, prinos fenola doseže maksimalnu vrijednost od 55,6%.

Vrijeme reakcije važan je parametar kemijske reakcije. Kada je vrijeme reakcije manje od 3h, prinos fenola se povećava s povećanjem vremena reakcije. Kada je vrijeme reakcije 3h, prinos fenola je dostigao maksimum, 55,6%. U reakcijama koje prijeđu 3 h nastali fenol se djelomično pretvara u benzokinon, što rezultira smanjenjem prinosa fenola. Stoga je 3 h najbolje vrijeme reakcije.

Učinak koncentracije reaktanata na prinose fenola još uvijek nije detaljno istražen. Iz rezultata je vidljivo da se prinos fenola prvo povećao, a zatim smanjio s povećanjem koncentracije toluena. Kada je koncentracija toluena bila 0,1 mol/mL, prinos fenola je dostigao maksimum, koji iznosi 55,6%. Kada je koncentracija toluena bila viša ili niža od 0,1 mol/mL, smanjio se prinos fenola. U procesu reakcije, spremnik za mljevenje je u zatvorenom stanju, pa se zrak ne može pumpati u spremnik kako bi se povećala molarna količina kisika, što rezultira nemogućnošću stvaranja više aktivnih tvari superoksidnih slobodnih radikala, što uzrokuje ukupna molarna masa fenola ostaje konstantna. Kada je koncentracija toluena viša od 0,1 mol/mL, ukupna molarna masa toluena raste, a ukupna molarna masa fenola ostaje nepromijenjena.



Slika 8. (A) Usporedba različitih piezoelektričnih materijala kao katalizatora u reakciji; (B) istraživanje optimalne količine BSS-a; (C) pH učinak na prinos fenola; (D) istraživanje utjecaja brzine mljevenja na prinos fenola; (E) Rezultat istraživanja trajanja reakcije na prinos fenola; i (F) ispitivanje učinka koncentracije toluena na prinos fenola.

Poznato je da slobodni elektroni nastaju na površini piezoelektričnih materijala kada su oni izloženi vanjskoj sili, mehaničkoj energiji mljevenja.

Kako bi potvrdili nastanak slobodnih elektrona vodena otopine KMnO<sub>4</sub> je mljevena sa kuglicama i BSS katalizatorom. Rezultati su praćeni tako da je svakih 20 minuta uzeto 3 mL uzoraka i detektirano UV-vis spektrofotometrom.

Vidljivo je da s povećanjem vremena reakcije, UV apsorpcija KMnO<sub>4</sub> u eksperimentalnoj skupini postupno opada, što ukazuje da BSS stvara slobodne elektrone tijekom mljevenja,

što reducira  $\text{KMnO}_4$ . UV apsorpcija  $\text{KMnO}_4$  u slijepoj skupini bez BSS, ostala je nepromijenjena, što ukazuje da sam proces mljevenja ne može proizvesti slobodne elektrone koji bi katalizirali reakciju.

Kako bi se dalje istražio reakcijski mehanizam, u reakcijsku otopinu dodana su četiri sredstva za gašenje slobodnih radikala koji mogu uhvatiti odgovarajuće radikalne vrste i smanjiti prinos. Prema stupnju pada prinosa fenola, može se dalje zaključiti mehanizam reakcije. Dobiveno je da se katalitička aktivnost smanjuje u različitim stupnjevima, što ukazuje da sva četiri sredstva mogu utjecati na reakciju oksidacije toluena. Nakon dodavanja odgovarajuće količine PBQ za gašenje superoksidnog radikala, konverzija fenola smanjuje se na 0,6%. Dakle, može se zaključiti da superoksidni radikal igra važnu ulogu u reakciji.

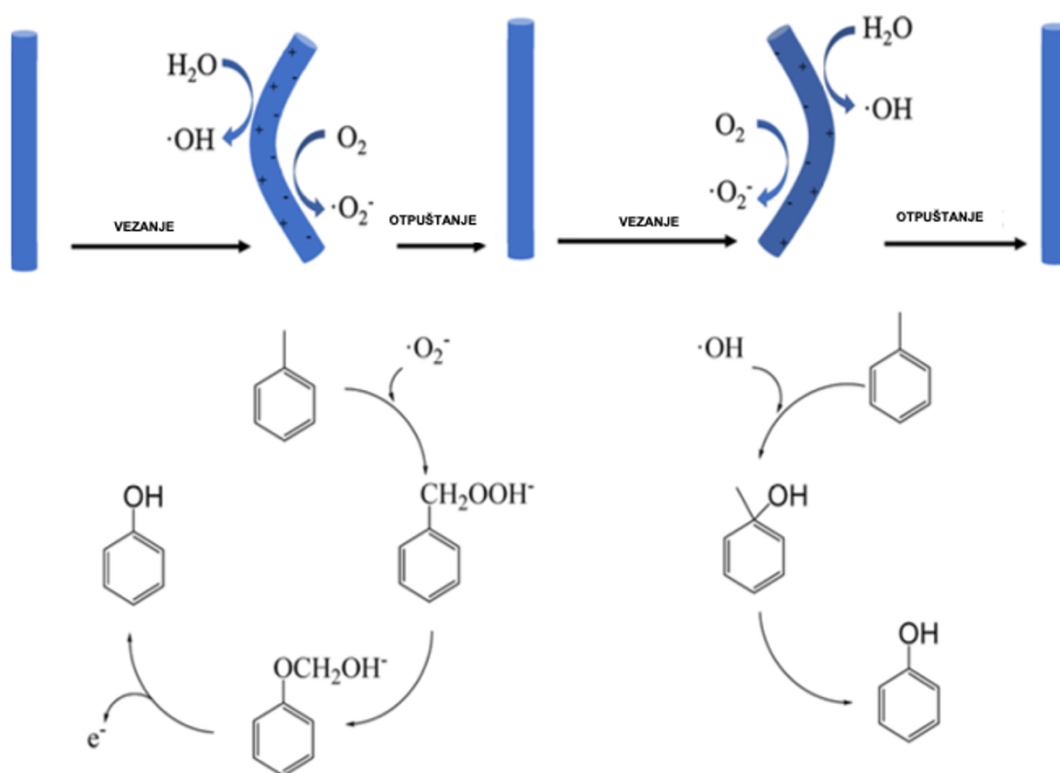
Kako bi se odredio superoksidni radikal proizveden u reakcijskom procesu, osmišljen je eksperiment detekcije superoksida, koji prihvaća NBT (*engl. nitro blue tetrazolium*) za hvatanje superoksidnog radikala u reakcijskom procesu. Superoksidni radikal može reagirati s NBT kako bi smanjio koncentraciju otopine NBT. Tijekom sat vremena reakcije, uzorci su uzeti u različitim točkama vremena reakcije. Uzorci su detektirani UV-vis spektrofotometrom, te je maksimalna UV apsorpcija NBT na  $\lambda = 262 \text{ nm}$ . Nadalje, maksimalna UV apsorpcija NBT opada s povećanjem vremena reakcije, što dokazuje da se superoksidni radikali kontinuirano proizvode tijekom mljevenja i sudjeluju u reakciji.

Nakon dodatka 2-propanola za hvatanje hidroksilnih radikala prinos fenola se također smanjuje. To je zato što mala količina hidroksilnih radikala nastaje tijekom reakcije te također može oksidirati toluen u fenol.

Koncentracija hidroksilnih radikala raste s vremenom reakcije do 3 sata, te doseže vrhunac kada reakcija prijeđe 3 sata. U tom trenutku, hidroksilni radikal ne samo da može oksidirati toluen u fenol, već može i oksidirati fenol u benzokinon. To također objašnjava pojavu benzokinona u reakcijskom sustavu nakon što vrijeme reakcije prijeđe 3 sata.

Reaktivne vrste kisika kao što je superoksid iz redukcijske reakcije i hidroksilni radikal iz oksidacijske reakcije imaju značajnu ulogu u piezokatalitičkim procesima pa tako i u katalitičkoj oksidaciji toluena u fenol.

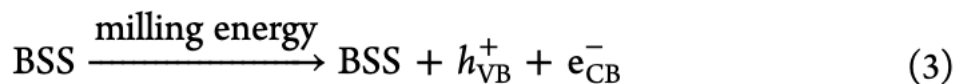
Dokazano je da su oni zaslužni za oksidacijsku reakciju. Cijela reakcija se može prikazati mehanizmom prikazanim na slici 7.



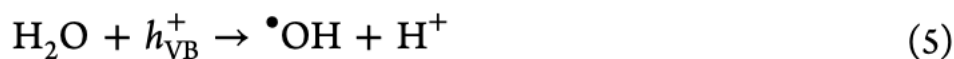
Slika 7. Mehanizam katalitičke oksidacije toluena u fenol<sup>16</sup>

S obzirom da se slobodni elektroni i šupljine generiraju na površini piezoelektričnog katalizatora pod djelovanjem vanjske sile, zaključeno je da se mehanizam piezokatalitičke reakcije zasniva se na pomaku elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu pod utjecajem mehaničke energije koju generira mljevenje kuglicama. Elektronska struktura se sastoji od valentne i prazne vrpce, međusobno odijeljenih tzv. „zabranjenom zonom“ tj. zonom koja

ne sadrži za elektrone dopuštene energetske nivoe. Također, o širini „zabranjene zone“ ovisi količina energije potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne ljuske. Kada energija mljevenja kuglica koja je veća ili jednaka energiji „zabranjene zone“ pogodi BSS, elektron se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu te nastaje šupljina.<sup>[18]</sup>



Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci mogu reagirati sa kisikom iz zraka i tako stvoriti superoxide radikale ( $\cdot\text{O}_2^-$ ), dok šupljine u valentnoj vrpci mogu reagirati s vodom i tvoriti hidroksilne radikali ( $\cdot\text{OH}$ )



#### 4. ZAKLJUČAK

Mehanokemija kao grana kemije počela se intenzivno razvijati u 21. stoljeću, a u zadnje vrijeme doživljava pravu renesansu. Razlog tome je da se pokazala kao ekonomski, energetski i ekološki prihvatljiva alternativa otopinskim metodama sinteze iz razloga što je upotreba otapala svedena na minimum.

Prilikom upotrebe mehanokemijskih metoda u heterogenoj katalizi nije nužno osigurati inertne uvjete za odvijanje reakcije te ne zahtjeva upotrebu topljivih katalizatora i reaktanata čime i sama primjena nije ograničena naspram otopinske katalize.

Prema nedavnim istraživanjima možemo zaključiti da kombinacija piezoelektričnog materijala i mljevenja kuglicama otvara nova vrata i postavlja nove granice istraživanja katalitičkih procesa. Kombinacija mljevenja kuglicama piezoelektričnog materijala pospješuje katalitički proces. Prvo piezoelektrični materijal pod utjecajem mehaničke sile mljevenja generira piezoelektrični efekt. Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpici mogu reagirati sa kisikom iz zraka i tako stvoriti superoxide radikale ( $\cdot\text{O}_2^-$ ), dok šupljine u valentnoj vrpici mogu reagirati s vodom i tvoriti hidroksilne radikali ( $\cdot\text{OH}$ ).

Na primjeru katalitičke oksidacije toluena u fenol, upravo ti radikali su glavne oksidacijske vrste za oksidaciju toluena.

## 5. LITERATURNI IZVORI

- [1] Takacs, L. (2013). The historical development of mechanochemistry. *Chemical Society Reviews*, 42(18), 7649-7659.
- [2] Walsh, P. J., Li, H., & de Parrodi, C. A. (2007). A green chemistry approach to asymmetric catalysis: solvent-free and highly concentrated reactions. *Chemical reviews*, 107(6), 2503-2545.
- [3] Howard, J. L., Cao, Q., & Browne, D. L. (2018). Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: what can it offer?. *Chemical science*, 9(12), 3080-3094.
- [4] Rightmire, N. R., & Hanusa, T. P. (2016). Advances in organometallic synthesis with mechanochemical methods. *Dalton Transactions*, 45(6), 2352-2362.
- [5] Andersen, J., & Mack, J. (2018). Mechanochemistry and organic synthesis: from mystical to practical. *Green chemistry*, 20(7), 1435-1443.
- [6] Uzarevic, K., Halasz, I., & Friscic, T. (2015). Real-time and in situ monitoring of mechanochemical reactions: A new playground for all chemists. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(20), 4129-4140.
- [7] Boldyreva, E. (2013). Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different?. *Chemical Society Reviews*, 42(18), 7719-7738.
- [8] James, S. L., Adams, C. J., Bolm, C., Braga, D., Collier, P., Friščić, T., ... & Waddell, D. C. (2012). Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chemical Society Reviews*, 41(1), 413-447..
- [9] Braga, D., Giaffreda, S. L., Grepioni, F., Pettersen, A., Maini, L., Curzi, M., & Polito, M. (2006). Mechanochemical preparation of molecular and supramolecular organometallic materials and coordination networks. *Dalton Transactions*, (10), 1249-1263.
- [10] Boldyreva, E. (2013). Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different? *Chemical Society Reviews*, 42(18), 7719-7738.
- [11] Do, J. L., & Friščić, T. (2017). Mechanochemistry: a force of synthesis. *ACS central science*, 3(1), 13-19.



- [12] Tan, D., Loots, L., & Frišćić, T. (2016). Towards medicinal mechanochemistry: evolution of milling from pharmaceutical solid form screening to the synthesis of active pharmaceutical ingredients (APIs). *Chemical Communications*, 52(50), 7760-7781.
- [13] Jukić, Marijana; Đaković, Senka; Filipović-Kovačević, Željka; Kovač, Veronika; Vorkapid-Furač, Jasna. Dominantni trendovi "zelene" kemije. // *Kemija u industriji*. - 54 (2005), 5 ; str. 255-272
- [14] Phenol Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2021-2026 <https://www.imarcgroup.com/phenol-technical-material-market-report-3>
- [15] Šošić, M. (2019). Optimizacija razgradnje fenola primjenom fenton sličnog procesa (Doctoral dissertation, University of Split. Faculty of Chemistry and Technology. Division of Engineering and Chemistry).
- [16] Zhou, S., Hao, J., Zhou, M., Qiao, X., & Pang, X. (2022). Combination of piezoelectric additives and ball milling for high-efficiency degradation of organic dye in solid state. *Applied Catalysis A: General*, 629, 118406.
- [17] Kubota, K., Pang, Y., Miura, A., & Ito, H. (2019). Redox reactions of small organic molecules using ball milling and piezoelectric materials. *Science*, 366(6472), 1500-1504.
- [18] Abbas, I., & Zaheer, S. (2014). Advanced oxidation process for wastewater treatment: A review. *American International Journal of Research in Science, Techn. Eng. Mat*, 7, 189-19