Mehanokemijska sinteza organskih i anorganskih materijala

Lež, Tomislav

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:217:289925

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Tomislav Lež

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

MEHANOKEMIJSKA SINTEZA ORGANSKIH I ANORGANSKIH MATERIJALA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: Doc. dr. sc. Dominik Cinčić

Zagreb, 2017.

Datum predaje prve verzije Završnog rada: 29. srpnja 2016.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

Mentor rada: Doc. dr. sc. Dominik Cinčić Potpis:

Sadržaj

§ 1. UVOD 1
1.1. Kratki povijesni pregled 1
1.2. Opći aspekti i terminologija 3
§ 2. MEHANIZMI I VRSTE MEHANOKEMIJSKIH REAKCIJA 5
2.1. Mehanistički pogledi 5
2.2. Anorganski spojevi i njihove reakcije 9
2.2.1. Slitine *9*
2.2.2. Oksidi *10*
2.2.3. Halogenidi, sulfidi i nitridi *12*
2.2.4. Kompoziti *14*
2.2.5. Spojevi nemetala *15*
2.2.6. Anorganski kompleksni spojevi *15*
2.3. Reakcije organskih spojeva 18
2.3.1. Halogeniranje *18*
2.3.2. Oksidacija *19*
2.3.3. Redukcija *20*
2.3.4. Nukleofilne adicije na karbonil *22*
2.3.5. Reakcije kondenzacije preko enolata *25*
2.3.6. Michaelova adicija *27*
2.3.7. Diels-Alderova reakcija *28*
2.4. Metaloorganske mreže (MOF) 30
2.5. Kokristali 34
§ 3. LITERATURNI IZVORI XXXVII

§ Sažetak

Pod pojmom mehanokemijska reakcija podrazumjeva se da je takva kemijska reakcija vođena uvođenjem mehaničke energije u sustav. Ta energija može se prenijeti u sustav ručnim mljevenjem i gnječenjem sastojaka reakcijske smjese pomoću tučka u tarioniku ili električnim mlinovima s kuglicama. Ona je potrebna za usitnjavanje materijala radi povećanja specifične površine, za miješanje kako bi se povećao kontakt među česticama reaktanata i za pucanje intermolekulskih i intramolekulskih veza. Postoji nekoliko predloženih mehanizama i teorija (kao što su "*hot spot theory*", magmatsko-plazmatski model, nekoliko mehanizama preko kojih može teći reakcija sinteze kokristala) kojima se nastoji opisati kako reakcija teče u mehanokemijskim uvjetima.

Mehanokemijska sinteza se radi bez otapala ili s toliko malom količinom da se smjesa ne ponaša kao u klasičnoj otopinskoj sintezi. Zbog toga je ovakva vrsta sinteze dosta proučavana na području anorganskih sustava u kojima se neke reakcije ne mogu provoditi u otopini. Mnoge organske reakcije također se nastoje provesti u čvrstom stanju da se izbjegnu solvatacijski efekti koji utječu na reaktivnost molekula pa i na mogući ishod reakcije.

Razvoj mehanokemijskih metoda sinteze otvara vrata novim načinima proizvodnje materijala, koji mogu biti anorganske ili organske prirode, metaloorganske mreže ili pak kokristali. Svaka vrsta materijala nalazi svoje mjesto u rastućoj industriji materijala i najvjerojatnije će ovakvi načini sinteze materijala u bliskoj budućnosti postati nezamjenjivi, prvenstveno zbog svoje ekološke prihvatljivosti (zbog smanjenja korištenja otapala) i odličnih (ako ne i kvantitativnih) iskorištenja reakcije.

§ 1. UVOD

1.1. Kratki povijesni pregled

Od davnina je poznato da se samljeveno grožđe fermentacijom pretvara u vino, no suho grožđe ne prolazi kroz isti proces. Također je poznato da se suho meso može spremati i čuvati dugo vremena, dok se mesna juha brzo pokvari stajanjem. Takva opažanja u prošlosti navela su ljude da misle kako se kemijski procesi zbivaju samo u tekućoj fazi. Poznati grčki filozof Aristotel je sumirao ta opažanja i zaključio „*No coopora nisi fluida*“ što u slobodnom prijevodu znači „Ni jedna reakcija se ne zbiva bez prisutnosti otapala“. Iako je ta tvrdnja pogrešna imala je veliki utjecaj na razvoj kemije kroz povijest te se većina reakcija proučavala, a i danas se proučava u prikladnom otapalu. Usprkos velikoj popularnosti otopinske kemije postoje brojni primjeri mehanokemijskih reakcija od kojih neki datiraju čak i prije Aristotela. Jedna od prvih zabilježenih takvih reakcija (4. st. pr. Kr.) je dobivanje žive mljevenjem rumenice (mineral sastavljen od živinog sulfida, HgS) s octenom kiselinom u bakrenoj posudi.

Mehanokemija se također koristila u srednjem vijeku u rudarstvu i metalurgiji, no prva „prava“ istraživanja proveo je Michael Faraday 1820. godine reducirajući srebrov klorid cinkom, kadmijem, kositrom ili željezom u tarioniku s tučkom. Nakon njega je Carey Lea 1890-ih godina pokazao da mehanokemijske reakcije mogu dati različite produkte od reakcija provedenih povišenjem temperature. Primjerice, živini i srebrovi halogenidi se zagrijavanjem tale ili sublimiraju, dok dovođenjem mehaničke energije podliježu raspadu na elementarne tvari. Wilhelm Ostwald je zaslužan za prvu klasifikaciju mehanokemije kao jedne od četiri disciplina kemije (uz termokemiju, elektrokemiju i fotokemiju) baziranih na vrsti energije koja potiče kemijsku reakciju.

Usprkos tome, tijekom razvoja sintetske kemije kada god su reaktanti bili topljive vrste standardni pristup sintezi bio je putem reakcije u otapalu. Time su se mehanokemijske reakcije ograničile na proučavanje pretežito netopljivih materijala, kakvi su legure i metalni oksidi, odnosno samo onda kada nije bilo alternativne mogućnosti sinteze u otapalu. Prava molekularna mehanokemija se iz takvih razloga počela značajno razvijati tek 1980-ih godina i to pretežno kao glavni način za pripravu kokristala. Taj razvoj dao je na uvid da, osim što je mehanokemija dobra za pripravu kokristalnih vrsta, također može dati produkte koji se ne

mogu dobiti nikakvom reakcijom u otapalu. Razvoj nije stao na tome, te su se ubrzo počele izvoditi i klasične kemijske reakcije mljevenjem krutih reaktanata bez prisutstva otapala. No te su se reakcije temeljile na mljevenju i grijanju reaktanata pa se nije mogla isključiti mogućnost da su provedene u talini, umjesto u čvrstoj fazi. Izvještaji o sintezama u kugličnim mlinovima bili su rijetki do prije dvadesetak godina, kada se naglo počeo pojačavati interes za takvu vrstu kemije i do danas je dobiven veliki broj vrsta spojeva različitim mehanokemijskim metodama, pa je i sama metodologija postala bitno sofisticiranija.1

1.2. Opći aspekti i terminologija

Postoje barem dva razloga zašto bi mehanokemija mogla postati glavna sintetska tehnika u skoroj budućnosti. Prvi je taj što je postalo jasno da je efektivna i često povoljnija od velikog broja različitih sintetskih postupaka. Drugi, to što potrošnja i ovisnost sinteza o otapalima postaju sve manje održivi i predstavljaju rasipanje fosilnih derivata, ekološku opasnost, te suvišnu potrošnju energije vezanu uz pripravu, pročišćavanje i recikliranje otapala (npr. 85% kemikalija korištenih u farmaceutskoj industriji opada na otapala, a reciklira se obično 50 – 80 %).2

Mehanokemijske reakcije su predmet intenzivnih proučavanja jer promoviraju reakcije između krutina na način da su one brze, kvantitativne, te ne koriste ili koriste minimalnu količinu otapala. U općem smislu odnose se na bilo kakvu kemijsku reakciju induciranu mehaničkom energijom. Postoje rasprave o toj definiciji jer neki znanstvenici smatraju kako bi se mehanokemija trebala odnositi samo na one reakcije u kojima mehanička energija direktno uzrokuje pucanje veza u molekuli, čime nastaju reaktivne vrste (često radikali) koje podilaze daljnjoj reakciji. Ovakva definicija bi isključila reakcije koje napreduju u velikoj mjeri zbog smanjenja veličine čestica i njihovog međusobnog miješanja, čime se zapravo povećava dodirna površina među česticama reaktanata i potiče reakcija. IUPAC definira mehanokemijsku reakciju kao bilo kakvu kemijsku reakciju induciranu direktnom apsorpcijom mehaničke energije uz napomenu da su mljevenje, rastezanje i smicanje tipične metode za mehanokemijsko generiranje reaktivnih mjesta, obično makroradikala u polimernim lancima koji podilaze mehanokemijskim reakcijama. Iako je ovakva definicija zadovoljavajuća u kontekstu polimera, općenita definicija je šira i neograničena s obzirom na sam mehanizam reakcije pa je njena upotreba potpuno opravdana.

Mljevenje je općenit pojam koji opisuje mehaničku radnju u kojoj tvrda površina prolazi kroz materijal, te ga obično usitnjava. Može se odnositi na ručne metode (tarionik s tučkom), ili automatske metode kao što su kuglični mlin i ekstruzija (metoda istiskivanja).

Daljnja terminologija je vezana uz mljevenje krutina u prisustvu otapala. Vrlo male količine dodanog otapala mogu drastično ubrzati ili čak omogućiti reakciju između krutina. Često su molarne količine dodane tekućine bliske molarnim količinama reaktanata. Za takve reakcije se kaže da koriste minimalne količine otapala, a termin koji im je dodijeljen je LAG („*liquid assisted grinding*“), preveden kao tekućinski potpomognuto mljevenje.

Često može doći do nedoumica oko toga što znači „bez otapala“. Mehanokemijski ne znači nužno bez otapala jer se mehanokemijske reakcije često provode uz prisustvo malih količina otapala. Praktično može se smatrati da „bez otapala“ znači da se nije svjesno dodalo nikakvo otapalo u reakciju. Za razliku od toga, kada se promatra mehanizam reakcije, moraju se uzeti u obzir i neki drugi izvori otapala. Najčešći primjeri izvora su: hidratizirane soli ili molekularni solvati, tvari koje su iz zraka navukle vlagu stajanjem, ili pak tekući produkti reakcije (najčešće je to voda, ali mogu biti i druge molekule, npr. octena kiselina).

U sličnom kontekstu, reakcija može ići bez otapala, ali produkt koji nastaje mora se pročistiti. Zbog toga treba razlikovati reakciju bez prisutstva otapala od samog procesa koji može u nekim koracima zahtjevat upotrebu otapala kako bi se dobiveni produkt pročistio.1

§ 2. MEHANIZMI I VRSTE MEHANOKEMIJSKIH REAKCIJA

2.1. Mehanistički pogledi

Mehanistička istraživanja ne otkrivaju jednostavnu, niti do sada cjelovitu sliku mehanokemijskih reakcija. Problem je što postoji veliki broj različitih vrsta reakcija, reakcijskih uvjeta i reaktivnih spojeva (od metala i metalnih oksida pa sve do molekularnih kristala itd.). Nehomogena priroda reakcija među krutinama, poteškoće kod direktnog mjerenja tvari koje prolaze kroz mehanokemijsku reakciju na mikroskopskoj ili molekularnoj razini, te manjak istraživanja nekih vrsta reakcija daljnji su faktori koji uzrokuju poteškoće pri razumijevanju mehanokemijskih reakcija. Svaki razvijeni model ima ograničenu primjenu dok se više od jednog može ponekad primijeniti za danu reakciju. Najviše su razmatrani anorganski materijali kao što su to metali i metalni oksidi. Na njima je razvijeno nekoliko modela od kojih su najpoznatiji „*Hot spot theory*“, prevedeno kao teorija vrućih mjesta, te magmatsko-plazmatski model.

Teorija vrućih mjesta razvila se uzimajući u obzir trenje koje je uzrokovano klizanjem dvije površine, jedne uz drugu. Mala izbočenja uzrokuju plastičnu deformaciju asociranu s velikom promjenom lokalne temperature od preko 10^3 °C na površini od oko 1 μm^2 u kratkim razdobljima (10^{-4} – 10^{-3} s). Lomljiviji (manje plastični) materijali imaju tendenciju da pucaju pod takvim pritiscima. Međutim, u lomljivim materijalima vruća mjesta se mogu stvoriti na vrhovima pukotina gdje temperature narastu do nekoliko stotina, pa čak i tisuća stupnjeva Celsiusa u kratkim razdobljima. Postoje eksperimentalni dokazi za takve visoke temperature u obliku plinovitih, raspadnih produkata dobivenih razbijanjem kristala metalnih azida, kao i organskih spojeva poput pentaeritritol-tetranitrata (PETN, $C(CH_2NO_3)_4$), te glukoze.

Magmatsko-plazmatski model nastao je uzimajući u obzir direktne sudare čestica umjesto trenja. Predlaže da se na mjestima sudara mogu stvoriti temperature veće i od 10^4 °C povezane sa stvaranjem kratkoživuće plazme i izbacivanjem visokoenergetskih čestica poput slobodnih elektrona. Ovaj model je ponajviše razvijen u kontekstu anorganskih materijala.

Čini se malo vjerojatnim da su vruća i magmatsko–plazmatska mjesta primarna mjesta reaktivnosti u organskim i metaloorganskim reakcijama. Kada bi bila, došlo bi do intenzivnog raspadanja organskih spojeva. Budući da takvi raspadni produkti nisu nađeni, pretpostavlja se

kako su ti fenomeni previše lokalizirani i/ili traju prekratko da bi bili primarna reakcijska mjesta za organske reakcije. No to ne isključuje da se oni možda zbivaju pri mehanokemijskim uvjetima reakcije, te doprinose frikcijskom zagrijavanju prilikom raspršenja lokalizirano nastale energije. Ono što se čini najvažnije za klasične reakcije molekularnih reaktanata u kugličnom mlinu su temperature, tlakovi i procesi koji se zbivaju na većim površinama od oko 1 mm^2 kada kuglica udara u reaktante na stjenkama posude. Međutim modeli i mjerenja na takvim većim površinama nisu napravljeni do sada.3

Vezano uz kokristale, mehanokemijski mehanizmi su nedavno razmotreni. Razvijeni modeli drugačiji su od onih gore navedenih. U jednu ruku, ta se razlika može pripisati posve drugačijoj prirodi reaktanata, jer su molekularni kristali općenito mekši i pokretljiviji na skali veličine molekula za razliku od kristala iona i metala. U drugu ruku, razlika u mehanizmima proizlazi iz činjenice da proučavani reakcijski uvjeti nisu uvijek mehanokemijski, ne uzimaju u obzir stvaranje vrućih mjesta iako su bez sumnje važni za razumijevanje mehanokemijskih uvjeta. Radovi od nekoliko znanstvenih grupa sumirani su u obliku tri općenita mehanizma:

1) Molekularni transport preko površina, putem plinovite faze ili glavnine kristala – povezan s molekulama koje su slabo vezane u svojoj kristalnoj rešetci i često imaju visok tlak para. Takav sustav su primjerice kristali naftalena.
2) Stvaranje tekućih, eutektičkih faza – vezano uz reaktante s niskim talištem i reakcijske smjese koje stvaraju eutektike s niskim talištem. Takav jedan primjer je smjesa difenilamina i benzofenona.
3) Reakcije putem amorfne, prijelazne faze – odnosi se na molekule koje su relativno snažno vezane unutar kristalne rešetke (primjerice ako su povezane značajnim brojem vodikovih veza). Njihova reaktivnost se poveća pod mehanokemijskim uvjetima stvaranjem amorfne faze. Primjer toga je mljevenje karbamazepina sa saharinom u svrhu dobivanja farmaceutskog kokristala koji služi kao antiepileptik.

U kontekstu ova tri mehanizma važno je napomenuti fizičke efekte koje mljevenje može uzrokovat na molekulskim kristalima. To uključuje razbijanje nakupina čestica na manje, čime se stvara veća površina i razara sloj produkta nastao na površini reaktanata. Time se otkriva nova površina reaktanata koji dalje mogu reagirati. Također, dolazi do boljeg miješanja samih reaktanata, te stvaranja defekata i eventualno amorfnih oblika. Još treba spomenuti i trenje koje zagrijava cijelu smjesu bilo ono lokalizirano ili klasično. Ovi fizikalni efekti mogu omogućiti i/ili ubrzati svaki od tri spomenutih mehanizma gore.4

Tekućinski potpomognuto mljevenje (LAG) može ubrzati kokristalizaciju i dati produkt veće kristalnosti u usporedbi s mljevenjem bez otapala. Prema tome izgleda da LAG pruža veću pokretljivost molekulama. Iako sam pojam „tekućinski potpomognuto“ ne pretpostavlja da dodana tekućina ima ulogu otapala, nađena je korelacija između reaktivnosti i topljivosti reaktanata u nekim slučajevima. Priroda dodane tekućine može odrediti koji će produkt nastati (bez da tekućina ima ulogu reaktanta), sugerirajući da je solvatacija od velikog značaja.1

Za organske reakcije u kojima dolazi do nastajanja kovalentnih veza je pretpostavljeno da se zbivaju najčešće, ili čak isključivo, preko tekućih, eutektičkih faza. Njihov mehanizam je analogan drugom kokristalizacijskom mehanizmu opisanom gore. Međutim, u nekim rijetkim slučajevima konstatirano je da ne dolazi do stvaranja taline i da se reakcija zbilja odvija u čvrstom stanju. Daljnja, šira istraživanja kovalentnih, organskih reakcija potrebna su da se razjasne kako se te reakcije zbivaju putem čvrste faze. Mogućnost da je eutektički mehanizam dominantniji u kovalentnim organskim reakcijama nego u kokristalizacijama proizlazi iz same prirode tih reakcijskih klasa. Reakcije u kojima dolazi do pucanja i stvaranja novih kovalentnih veza često su egzotermnije pa mogu eliminirati tekućinu ili lakotaljive nusprodukte iz kristala čime oni poprimaju ulogu otapala. Također u takvim reakcijskim smjesama često se nalaze dodatni reaktanti (npr. kiseline i baze). Svaki od ovih aspekata povećava potencijal sustava da stvori lakotaljivu, eutektičku, prijelaznu fazu.5

Mehanistička istraživanja na metaloorganskim reakcijama relativno su rijetka i sama klasa reakcija je vrlo raznolika. Za primjer reaktant koji sadrži metal može biti kovalentni, polimerni halogenid, pseudohalogenid, oksid, hidratizirana sol, nehidratizirana ionska sol ili neutralna molekulska vrsta. Entalpije veza uključenih u reakciju (a samim time i ukupna egzotermnost reakcije), te labilnost samih reaktanata su prema tome vrlo raznolike. U labilnijim, molekularnim kompleksima, reakcijski mehanizmi mogu biti slični onima kod kokristalizacija. Primjerice, koordinacijski polimeri mogu tekućinski potpomognutim mljevenjem prelaziti jedan iz drugog putem kristalne međufaze. Taj mehanizam je vrlo sličan kokristalizacijskom analogu. U istraživanjima tekućinski potpomognutih reakcija mljevenja kompleksnih spojeva, brzina difuzije reaktanata kroz tekućinu koja se nalazi između čestica predviđena je da ovisi o veličini čestica koje difundiraju (obrnuto proporcionalna kubu promjera čestice). Ako dodana tekućina može otopiti jedan ili oba reaktanta, vrlo brza difuzija reaktanta omogućena malom veličinom čestica objašnjava zašto reakcije prethodno samljevenih reaktanata koji se samo stave u kontakt jedan s drugim u prisutnosti male

količine otapala napreduju primjetnom brzinom. U reakcijama s vrlo hidratiziranim solima ili u reakciji u kojoj nastaje tekući produkt poput vode, prisutnost „unutrašnjeg“ otapala poziva na usporedbu s tekućinski potpomognutim reakcijama. Zapravo, količine takvog „unutrašnjeg“ otapala obično su vrlo bliske količinama koje se dodaju u tekućinski potpomognutim reakcijama. Zabilježena je i velika reaktivnost metalnih acetata s karboksilnim kiselinama (uz oslobađanje octene kiseline kao „unutrašnjeg“ otapala). Barem je jedna reakcija nađena ($Cu(OAc)_2 \cdot H_2O + NC_5H_4COOH$) u kojoj se eliminira octena kiselina kao kondenzat, a da je reakcija samoodrživa nakon kratke inicijacije mljevenjem. Dok neke metaloorganske reakcije stvaranja kompleksa daju produkt u obliku paste, koja se na zraku suši stvarajući prah (sugerirajući eutektički mehanizam), u drugima uzorak tijekom cijele reakcije ostaje praškast.

Kod manje labilnih metal–ligand sustava baziranih na jačim vezama, postoje veće mehanističke sličnosti s kovalentnim organskim reakcijama. Međutim, postoji relativno malo istraživanja provedenih na više inertnim sustavima. Vjerojatno najmanje labilni sustav istražen do sada je reakcija $PtCl_2$ (kovalentni polimer) s PPh_3 čime nastaje $PtCl_2(PPh_3)_2$, te reakcija $PtCl_2(PPh_3)_2$ s K_2CO_3 u kojoj nastaje $Pt(CO_3)(PPh_3)_2$. Potonja se smatra pravom reakcijom u čvrstom stanju zbog visokih temperatura tališta reaktanata u odnosu na temperature koje se generiraju tokom reakcije u kugličnom mlinu.6

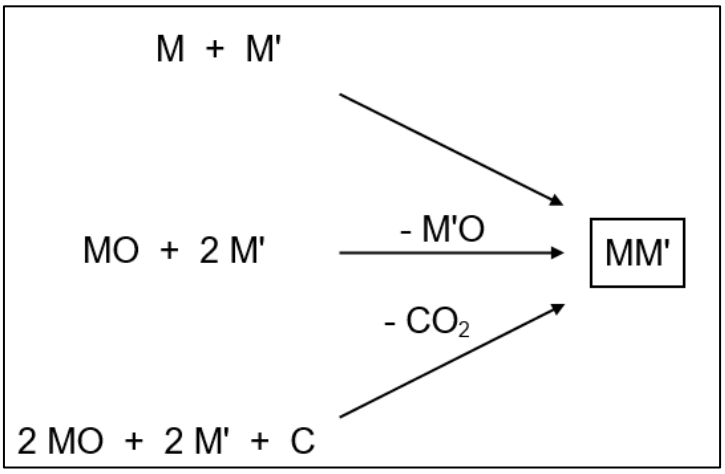
Jasno je da postoji još puno nejasnoća oko mehanizama mehanokemijskih reakcija koje onemogućuju stvaranje povezane i sveobuhvatne slike kakva bi nam služila za predviđanje mehanokemijskih reakcija. Da bi se to postiglo potrebna su daljnja istraživanja na reakcijama koje se mogu provoditi mehanokemijski kao i na reakcijama koje ne mogu.

2.2. Anorganski spojevi i njihove reakcije

Anorganski sustavi predstavljaju najviše istraženo područje mehanokemijske sinteze. Mehanokemija je u modernom dobu započela mehaničkim legiranjem, procesom spajanja elementarnih metala ili slitina u jednu, homogenu slitinu, reakcijom u kugličnom mlinu velike brzine. Danas se pojam mehanokemija koristi za opisivanje i drugih vrsta reakcija stvaranja anorganskih spojeva uz pomoć kugličnih mlinova. Prilikom takvih reakcija dolazi do značajnog smanjenja veličine čestica i kristalnosti pa su dobiveni produkti često kristalne nanočestice ili amorfne faze što je ponekad vrlo poželjno jer predstavlja dobar put za pripravu nanomaterijala. Ako je potreban krupniji materijal tj. ako čestice nisu odgovarajuće veličine, produkt mehanokemijske reakcije može se sinterirati[a].

2.2.1. Slitine

Prve, istraživane mehanokemijske tehnike provedene su u svrhu dobivanja slitina, te je rad u tom području i danas još uvijek u tijeku. Općeniti postupci za dobivanje slitina prikazani su na slici 1.



Slika 1. Općenite reakcije dobivanja slitina u kugličnom mlinu

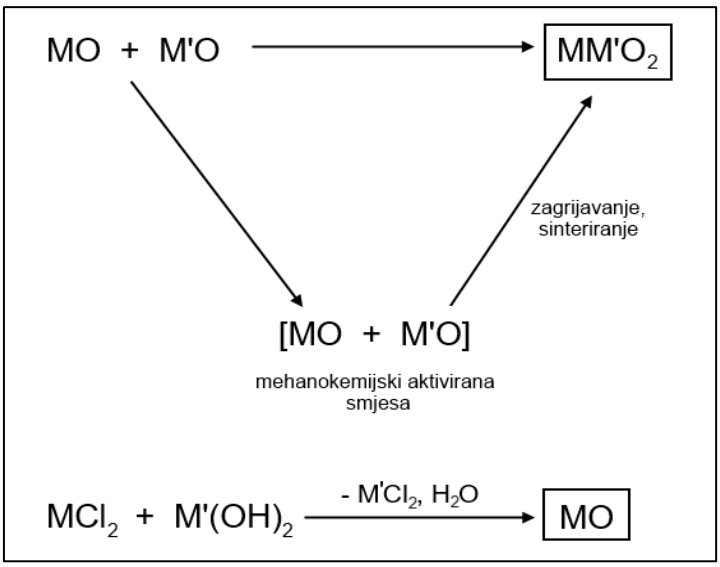
Nedavna istraživanja na jednostavnim kombinacijama slitina i metala u kugličnim mlinovima proizvela su Cu–Co, Fe–Mo i Mn–Al slitine. Kombinacije čistih metala su također korištene za dobivanje slitina s borom u Ni–Nb–B i Ti–Al–B sustavima. Zbog rizika od atmosferske oksidacije metala ove reakcije se provode u inertnoj atmosferi (najčešće u Ar). Uglavnom je

[a] *Sinteriranje* je proces okrupnjavanja sitnozrnatog materijala zagrijavanjem na temperaturu površinskog taljenja na kojoj se zrna stapaju u čvrste, porozne aglomerate koji se zovu sinter

potrebno više vremena za provođenje takve reakcije (24 do 300 h). Alternativan postupak dobivanja slitina je kombiniranje praha metalnog oksida s reducensom. Reducens može biti jedan od metala koji ulaze u sastav slitine, primjerice reakcija TiO_2 s Mg čime nastaje TiMg ili reakcija PbO s Te za dobivanje PbTe slitine, ali i ne mora biti uključen u završni produkt reakcije. Ukoliko je reducens ugljik, on izađe iz reakcijske smjese u obliku CO_2 – takav jedan primjer je dobivanje mesinga (mjeda) iz CuO, ZnO i PbO u prisutnosti grafita.1

2.2.2. Oksidi

Mehanokemijska sinteza anorganskih oksida može se provesti na nekoliko načina kako je prikazano na slici 2.



Slika 2. Općenite reakcije dobivanja metalnih oksida u kugličnom mlinu

Najjednostavniji postupak je kombinacija različitih binarnih oksida slična visokotemperaturnoj sintezi keramika, s razlikom da se oslanja na konstantno lomljenje i miješanje materijala čime se stvara homogeni produkt jer u ovakvim reakcijama ne dolazi do većih promjena slobodne energije koje bi pogodovale stvaranju homogene faze. Ova metoda je korištena za sintezu brojnih materijala uključujući $CrVO_4$, $LaVO_4$, nekih perovskita poput $LaCrO_3$, $LaMnO_3$ i $PbTiO_3$, spinela kao što su $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ i $NiFe_2O_4$, te Ruddlesden-Popperovih spojeva poput $Sr_3Ti_2O_7$ i Sr_2TiO_4. Kao i kod slitina, i u ovim se reakcijama kao produkt najčešće dobiju čestice nano dimenzija (< 10 nm). Međutim, za razliku od slitina ove reakcije se mogu provoditi u zraku s obzirom da su svi spojevi u reakciji već potpuno oksidirani. Vremenski raspon mljevenja je također značajno kraći, između 2 i 24 h.

Direktna kombinacija oksidnih prahova ne može uvijek stvoriti homogenu fazu, no često može uzrokovati aktivaciju čestica zbog koje one mogu reagirati na temperaturama nižim nego što bi zahtijevala klasična keramička sinteza. Primjerice $CaZrO_3$ se klasično mora sintetizirati na temperaturama većim od 1100 °C, ali ako se prethodno CaO i ZrO_2 zajedno mehanički aktiviraju reakcija ide i na 800 °C. Ovakva mehanokemijska aktivacija nakon koje slijedi sinteriranje također se koristila za sintezu $MgTa_2O_6$ kao i aurivilliusovih faza – spojeva tipa $Bi_4Sr_{n-3}Ti_nO_{3n+3}$, gdje je n = 4, 5.

Alternativni mehanokemijski pristup uključuje uvođenje aktivatora reakcije. Jedna od metoda je dodavanje reducirajućeg metala koji je uključen u finalni produkt reakcije uz upotrebu inertne atmosfere. Tako se značajno može smanjiti vrijeme mljevenja – čak u nekim slučajevima i na samo 30 min. Neki od primjera su upotreba titanija za dobivanje $FeTiO_3$ i $FeTiO_4$, željeza za Fe_2GeO_4, cinka za $ZnFe_2O_4$, te aluminija za $FeAl_2O_4$. U svim ovim slučajevima reakcijska shema se mora pažljivo smisliti kako bi nastao samo željeni produkt. Mehanokemijska sinteza se međutim može koristiti za reakcije gdje nastaje više produkata dokle god su topljivosti glavnog i sporednih produkata različite. Primjer je sinteza srebrnih nanočestica redukcijom AgCl s Na ili Cu, gdje NaCl ili CuCl nastaju kao sporedni produkti koji se odijele zaluživanjem otopinom amonijaka i isperu iz smjese.

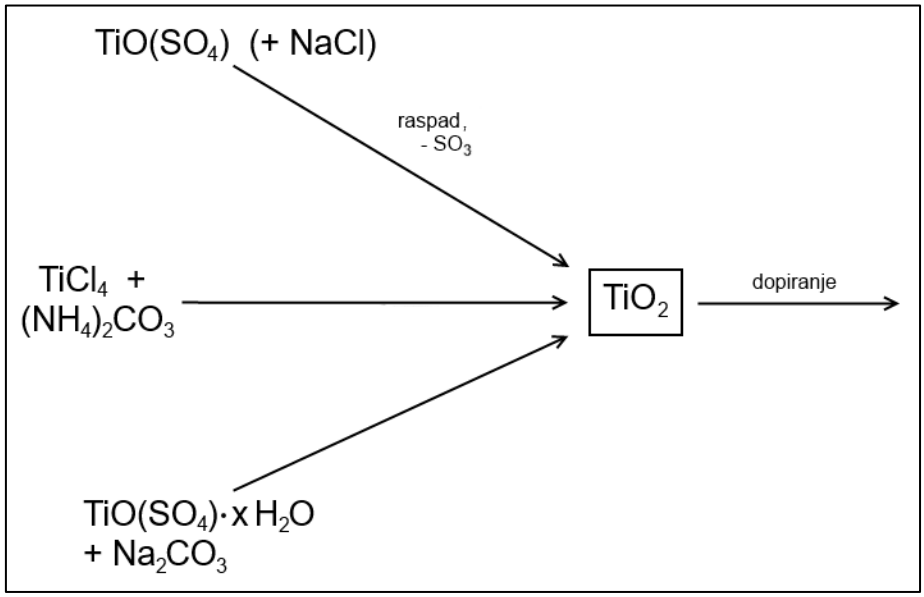
Više produkata se također dobije reakcijama izmjene koje reprezentiraju još jedan način uvođenja aktivatora u mehanokemijsku reakciju. Primjer je reakcija $ZnCl_2$ s $Ca(OH)_2$ čime nastaju nanočestice ZnO u sredini $CaCl_2$ (uz gubitak vodene pare). ZnO se lako može odijeliti ispiranjem $CaCl_2$ vodom. Slične reakcije izmjene u kojima kao nusprodukt nastaje sol korištene su za dobivanje ZrO_2, Cr_2O_3, $LaCoO_3$, te Nb_2O_5.

Često se koriste alkalijski i zemnoalkalijski karbonati kako bi se uveli metali prve i druge skupine u mehanokemijski dobivene spojeve. Tako se mogu dobiti spojevi poput $CaTiO_3$, $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, te $NaNbO_3$, nastali uz gubitak CO_2 čime se u biti M_2O i MO oksidi generiraju *in situ* za direktnu sintezu oksida.

Gore navedene tehnike predstavljaju najčešće strategije za izradu anorganskih krutina. Korištene su za sintezu nekolicine potencijalno važnih materijala. Metoda s karbonatima je korištena pri sintezi $Ba_2ANb_5O_{15}$ (A = K, Na, Li) dok je jednostavno kombiniranje oksida omogućilo sintezu $Bi_4Ti_3O_{12}$. Oba su feroelektrični spojevi, s potencijalnom primjenom u memorijskim uređajima. Mehanokemijske sinteze su korištene i za dobivanje čvrstih

elektrolita poput srebrovog niobijevog oksifluorida i srebrovog molibdenovog oksifluorida, te katodnog materijala za litijeve baterije ($Li_2Mn_2O_4$).

Izrada nanočestičnog TiO_2 je još jedno područje koje se koristi mehanokemijskim metodama. TiO_2 je široko korišteni UV poluvodički fotokatalizator s primjenom u samočistećim premazima, antimikrobnim premazima, te raspadu vode na elemente putem djelovanja UV svjetlosti. Proizvodnja TiO_2 nanočestica postignuta je: raspadom titanil sulfata uz NaCl kao otapalo, reakcijom $TiCl_4$ s $(NH_4)_2CO_3$, te reakcijom izmjene $TiOSO_4 \cdot xH_2O$ s Na_2CO_3 kao što to prikazuje slika 3.



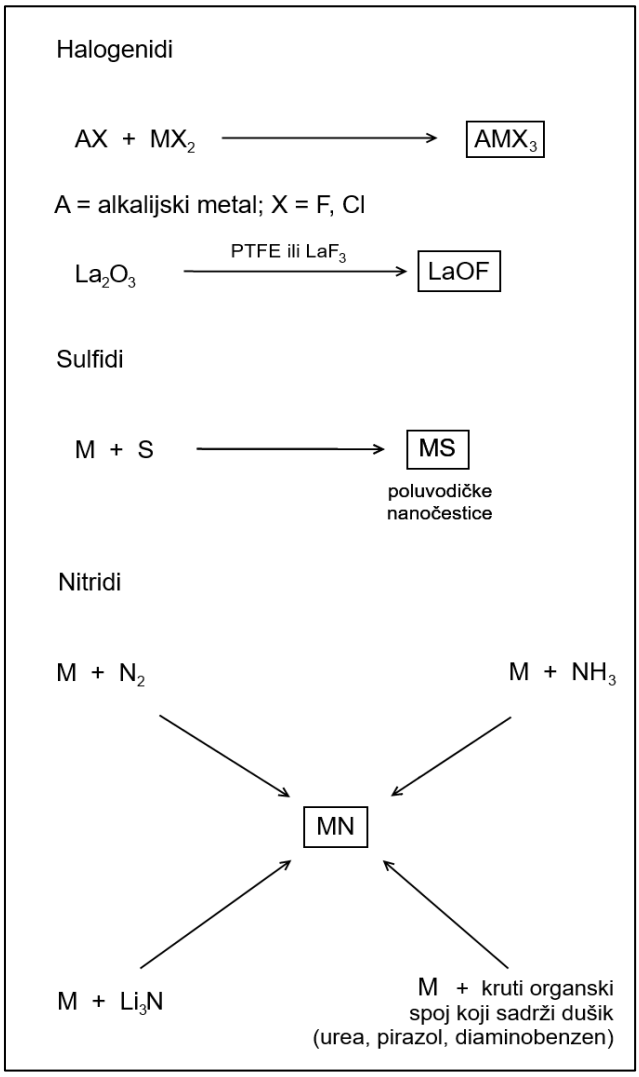
Slika 3. Dobivanje nanočestica TiO_2

Pokušaji dopiranja TiO_2 nanočestica ugljikom, sumporom i dušikom provedena su mehanokemijskom reakcijom TiO_2 s adamantanom, sumporom i amonijevim karbonatom čime je izazvana fotoaktivnost u vidljivom dijelu spektra. Fluorom dopiran $SrTiO_3$ također je pripremljen mehanokemijski i pokazuje fotokatalitička svojstva u prisutnosti zračenja vidljivog dijela spektra.1

2.2.3. Halogenidi, sulfidi i nitridi

Brojni spojevi oblika AMF_3 napravljeni su mehanokemijski reakcijom AF i MF_2 gdje je A alkalijski metal, a M neki dvovalentni metalni ion, pod inertnom atmosferom uz vremenski raspon mljevenja od 3 do 12h. Uspješno su provedene reakcije s NaF (M = Fe, Mn ili Ni), te s KF (M = Mg, Zn, Mn, Ni, Cu, Co i Fe). Slično je napravljena i serija klorida tipa $KMCl_3$ (M=Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu i Zn), a direktnom kombinacijom CaF_2 i LaF_3 dobiven je spoj

$Ca_{1-x}La_xF_{2+x}$. Također postoji interes za mehanokemijsku sintezu halogenida kao „*fast ion conductora*“ – termin koji se može prevesti kao ionski vodiči u kojima su ioni dobro pokretljivi te ne zahtijevaju tekućinu kako bi provodili struju. Neki od takvih spojeva su $NaSn_2F_5$, $RbPbF_3$, te $Pb_{1-x}Sn_xF_2$. Metode kojima je sintetiziran LaOF demonstriraju brojne mogućnosti mehanokemijskog uvođenja fluora. LaOF je dobiven mljevenjem La_2O_3 s politetrafluoretilenom (PTFE) popularno znanim pod trgovačkim imenom „Teflon“ ili s LaF_3 u kugličnom mlinu.



Slika 4. Općenite reakcije dobivanja halogenida, sulfida i nitrida u kugličnom mlinu

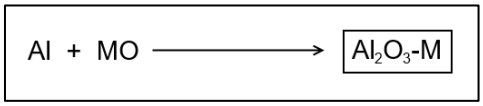
Mehanokemijska sinteza sulfida fokusirana je uglavnom na poluvodiče nanočestičnih dimenzija. Svodi se na direktnu kombinaciju metala i sumpora. Postignuta je za CdS, $Cd_xZn_{1-x}S$, te FeS. Drugi sintetizirani sulfidi od interesa su $(Ag_2S)_x(Sb_2S_3)_{1-x}$ – jedna vrsta gore navedenih „*fast ion conductora*“, te As_4S_4 (realgar) – navodno sredstvo protiv raka.

Nekolicina metalnih nitrida može se sintetizirati jednostavno mljevenjem metala u kugličnom mlinu pod visokim tlakom dušika u vremenu većem od 10 h. Takva metoda je bila uspješna u sintezi TiN, ZrN, VN, NbN i CrN. Slično se mljevenje može provesti i s reaktivnijim amonijakom, te je takva metoda dala Mo_2N, GaN, BN i Si_3N_4. Alternativni izvor dušika može biti Li_3N koji je korišten za dobivanje GaN, ZrN i raspon litijevih nitridometalata poput LiNiN, Li_3FeN_2 i Li_7VN_5. Velika reaktivnost Li_3N može uzrokovati da reakcija u potpunosti završi u relativno malom vremenu, čak za 7 min.

Kruti organski spojevi koji sadrže dušik se također mogu koristiti. Primjeri uključuju reakciju titanija s ureom čime nastaje TiN, željeznog praha s pirazolom čime nastaje Fe_3N ili s diaminobenzenom stvarajući Fe_2N_3. Ovakve reakcije izbjegavaju primjenjivanje plina, ali zahtijevaju čišćenje prikladnim otapalom nakon reakcije kako bi se dobio čisti nitrid.[1]

2.2.4. Kompoziti

Za većinu spojeva navedenih dosad bilo je važno da se dizajnira reakcija u kojoj će nastati samo željeni produkt, ili ako već to nije moguće, da se sporedni produkti mogu odvojiti bilo kao plinovi ili ekstrakcijom. Međutim, dva ili više produkta mogu se namjerno sintetizirati istovremeno da stvore nanokompozit. Većina istraživanja do sada bazirala se na izradu Al_2O_3 nanočestica ugrađenih u metal ili slitinu, čime se poboljšavaju njihova mehanička svojstva.



Slika 5. Sinteza kompozitnog materijala mljevenjem u kugličnom mlinu

Primjeri uključuju Al_2O_3 ugrađen u cink, niobij i bakar. To se radi na način da se aluminij melje s metalnim oksidom, a reakciju pogoni velika toplina koja se oslobađa prilikom stvaranja Al_2O_3 (reakcija se općenito naziva termit jer su temperature koje se mogu stvoriti prilikom reakcije dovoljne da rastale metale poput željeza). Korištenjem suviška aluminija mogu se dobiti slitine bazirane na aluminiju u koje je ugrađen Al_2O_3. Takve su primjerice $TiAl_3$, AlZn i AlB_{12}.

Mehanokemijski sintetizirani nanokompoziti također su istraživani kao novi anodni materijali za litij-ionske baterije. Neki od njih su kombinacija Sn/C s TiO_2 ili Fe, te LiH s Mg ili Ti.

Vezano uz temu mora se razmotriti i mehanokemijsko raspršivanje metalnih čestica po inertnom nosaču, koje otvara mogućnosti za dobivanje heterogenih katalizatora. To je demonstrirano na primjeru nanočestica zlata raspršenih po ugljiku, metalnim oksidima ili

koordinacijskim polimerima koristeći se lakohlapljivim Au(acac)Me_2 kao izvorom zlata. Neki od dobivenih materijala pokazali su veliku katalitičku aktivnost.1

2.2.5. Spojevi nemetala

Diboran, B_2H_6, pripravljen je mehanokemijski bez korištenja otapala za industriju poluvodičkih materijala. Također, silicijev nitrid je postao popularan materijal zbog svoje izdržljivosti, relativno male gustoće i otpornosti habanju što ga čini poželjnim u mnogim materijalima kao što su to ležajevi i dijelovi visokotemperaturnih motora. Komercijalno se Si_3N_4 danas proizvodi direktnim izlaganjem praha silicija dušiku na temperaturama od 1200–1400 °C uz pogodni katalizator. Nedostatak metode je što se tlak dušika mora pažljivo kontrolirati zbog velike egzotermnosti reakcije. Potrebno je pronaći postupak koji ne zahtjeva visoke tlakove dušika, jer bi se tako smanjila opasnost, ali i novčani utrošak ukupnog procesa. Dosad je nađen jedan takav postupak. Prah silicija se podvrgne mljevenju s NH_4Cl u kugličnom mlinu nakon čega slijedi kalcinacija u prisutnost dušika pod nižim tlakom. NH_4Cl se dodaje uglavnom kako bi poboljšao teksturu konačnog Si_3N_4. Međutim, postoji i mogućnost da prilikom mljevenja poboljšava karakteristike samog silicija. Mehanokemijski postupak daje malene čestice silicija (63 nm nakon 8 h, te 58 nm nakon 12 h) pune defekata što vodi bržoj reakciji sa dušikom čak i pri nižim tlakovima (10 bar). Sam proces je dosad napravljen na skali od 3 kg, te se želi povećati na industrijsku proizvodnu skalu.[1]

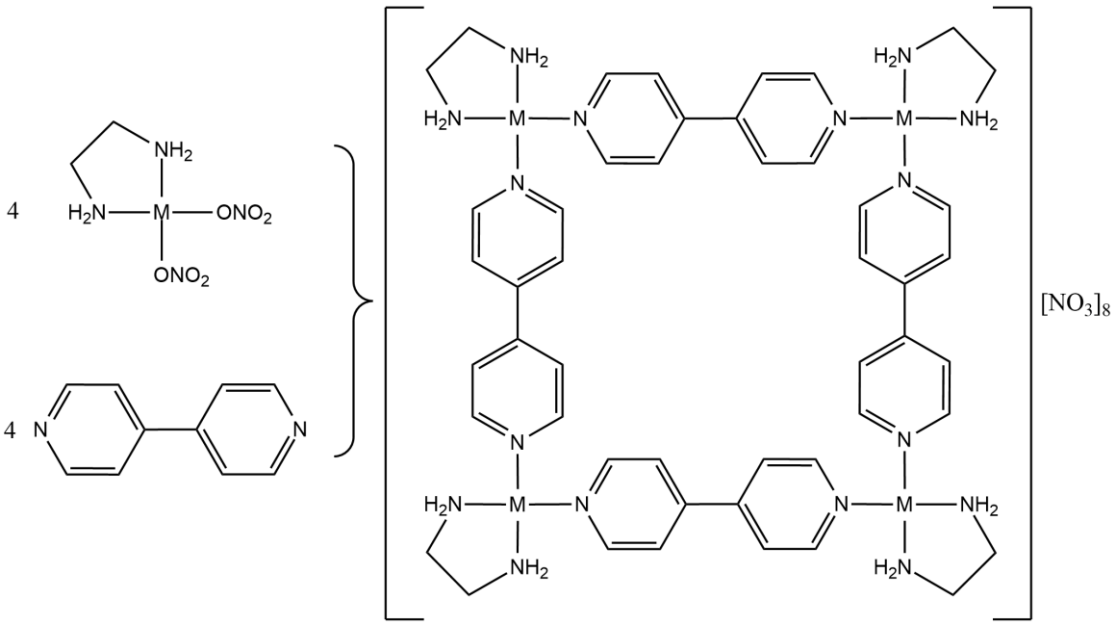
2.2.6. Anorganski kompleksni spojevi

Kompleksiranje je raznolika skupina reakcija kojima metalni ioni podliježu ovisno o njihovim kemijskim svojstvima. Mljevenje i LAG efektivni su za širok raspon reakcija koje se uglavnom mogu svesti na reakcije adicije, supstitucije ili kiselo-bazne reakcije.

Mnogi kompleksni spojevi prijelaznih metala mogu se lako pripraviti mljevenjem metalne soli i potencijalnog liganda. Mljevenje $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ili $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ s 1,10-fenantrolinom (phen) daje produkte supstitucije $[Ni(phen)_3](NO_3)_2$ tj. $[Fe(phen)_3]Cl_2$. Također, jednostavnim mljevenjem $PtCl_2$ s trifenilfosfinom dobi se adicijski produkt $PtCl_2(PPh_3)_2$. Ponekad je važno koji je omjer liganda i metala. U primjeru adicije 2-aminopiridina (2-Apy) na $CuCl_2$ mogu nastati kompleksi $CuCl_2$(2-Apy) i $CuCl_2(2\text{-Apy})_2$; prvi ako je količina metalne soli jednaka količini liganda, a drugi ako je dvostruko manja količina metalne soli u odnosu na ligand u reakcijskoj smjesi.

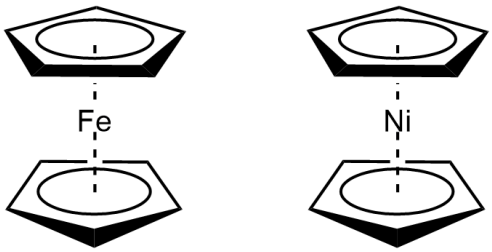
Metalni kloridi MCl_2 (M = Co, Cu, Zn, te Ni s L koji nije imidazol) s različitim ligandima L (L = imidazol, PPh_3, $OPPh_3$, $OAsPh_3$, toluidin) daju produkt oblika MCl_2L_2. Iste metalne soli klorida (osim Ni) u mljevenju s imidazol hidrokloridom daju $[H_2im]_2[MCl_4]$ tj. protonirani imidazol se ne adira jer ne može biti ligandni donor, pa se umjesto njega adira klorid. Kad se imidazol adira na $PtCl_2$, nastaje $[PtCl_2(Him)_2]$, no analognom reakcijom s $PdCl_2$ dolazi do supstitucije i nastaje $[Pd(Him)_4]Cl_2$.

Moguće je koristiti i složenije prekursore od jednostavnih soli. Reakcijom unaprijed dobivenog kompleksa $M(en)(NO_3)_2$ (M = Pd, Pt; en = 1,2-diaminoetan) s 4,4'-bipiridinom (bpy) tvori tetranuklearni kompleks $[M(bpy)(en)]_4(NO3)_8$ (slika 6.). Ovo je jedan od dobrih primjera koji prikazuje razliku između sinteze u otopini i mehanokemijske sinteze. Za platinski kompleks bilo je potrebno 4 tjedna u otopini pri 100 °C, dok je mljevenjem produkt dobiven u 10 min.



Slika 6. Shema nastajanja tetranuklearnog kompleksa $[M(bpy)(en)]_4(NO_3)_8$ mljevenjem

Zamjena liganada zapravo dovodi do eliminacije jednog od njih kao nusprodukta pri čemu se mora izdvojiti iz smjese. Već prije dobiven produkt adicije, $PtCl_2(PPh_3)_2$ lako se podvrgne supstituciji s karbonatom. Dodatkom K_2CO_3 nastaje $PtCO_3(PPh_3)_2$ uz eliminaciju KCl, koji se izdvoji ispiranjem vodom. Mljevenjem talijevog(I) ciklopentadienida sa željezovim(II) kloridom dobiva se ferocen, a s niklovim(II) kloridom nikelocen (slika 7.), pri čemu se izdvaja TlCl kao nusprodukt reakcije.



Slika 7. Ferocen i nikelocen

Mehanokemijski način provođenja reakcije može biti koristan za prevođenje inertnih i teško topljivih polimera u diskretne molekule koje su reaktivnije. Tako $[Nb_2(E_2)_2Cl_4]_\infty$ (E = S, Se) s anionskim bidentantnim ligandom LL (LL = ditiokarbamat, ksantat, oksalat) stvara $[Nb_2(E_2)_2(LL)_4]$, uz eliminaciju kloridnih iona.

Treća metoda sinteze kompleksnih spojeva uključuje kiselo-baznu reakciju reagensa. Jednostavan tip sinteze je reakcija bazične metalne soli sa soli protoniranog liganda. Kobaltov karbonat ili hidroksid u reakciji s imidazol hidrokloridom $[H_2im]Cl$ daju imidazolni kompleks $[CoCl_2(Him)_2]$. Analogne reakcije provedene su s cinkovim i bakrovim karbonatom, i paladijevim acetatom. Soli acetata su dobre baze za reakciju s kiselinama, jer nastaje octena kiselina koja može djelovati kao otapalo i tako tekućinski potpomognuti reakciju, kao što je reakcija niklova aceteta s dimetilglioksimom čiji je produkt $[Ni(Hdmg)_2]$.

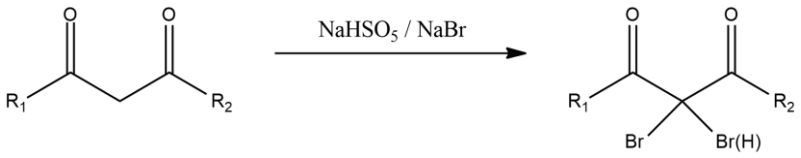
Mljevenje baze i kisele soli koja za kation ima protonirani ligand može stvoriti novi kompleksni spoj. U reakciji KOH i $[H_2im]_2[MCl_4]$ (M = Mn, Cu, Zn) kation se deprotonira i nastaje $[MCl_2(Him)_2]$, dok se nusprodukti (KCl i H_2O) lako odvoje iz smjese. Analogno se događa s $[H_2pz]_2[PdCl_4]$ (Hpz = pirazol) i t-BuOK, i s $[H_2pz]_2[PtCl_4]$ i Ag_2O.1

2.3. Reakcije organskih spojeva

Donedavno se organska sinteza provodila gotovo isključivo metodama koje zahtijevaju da reaktanti budu otopljeni u prikladnom otapalu. Iako organski sustavi nisu zastupljeni kao anorganski u području mehanokemijske sinteze, ona predstavlja odličnu alternativu ukoliko je poželjan i moguć veći prinos reakcije ili ukoliko se otopinska sinteza ne može provesti. Uspješno se izvode reakcije poput oksidacije, redukcije, nukleofilne adicije, čak i reakcije kondenzacije, Michaelove adicije ili Diels-Alderove reakcije, te mnoge druge. Neke od njih idu olakšano jer reaktivna mjesta molekula nisu zaklonjena otapalom, no otapalo je ponekad nužno za prijenos protona.

2.3.1. Halogeniranje

Halogeniranje u mehanokemijskoj sintezi često se provodi uz natrijevu sol halogenida (NaCl, NaBr) i oksidans (uglavnom kalijev peroksimonosulfat, $KHSO_5$). Reakcije se uglavnom odvijaju s velikim iskorištenjima, kao što je halogeniranje 1,3-dikarbonilnih spojeva. Reakcije bromiranja takvih spojeva najčešće se odviju unutar 90 minuta, iskorištenja cikličkih 1,3-dikarbonilnih spojeva su između 94% i 96%, a produkt je dibromo derivat, dok je produkt acikličkih spojeva monobromo derivat, s iskorištenjima između 96% i 98% (slika 8).



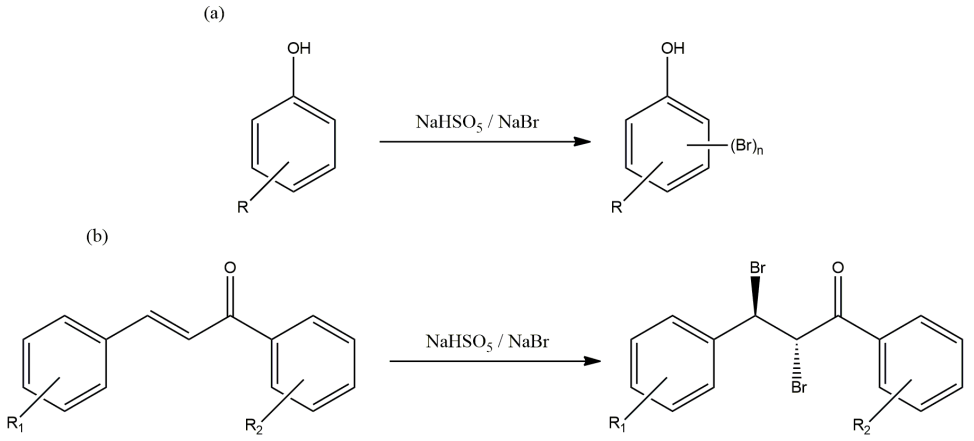
Slika 8. Halogeniranje 1,3-dikarbonilnih spojeva

Areni se u ovakvim reakcijama s već navedenim reaktantima različito ponašaju ovisno o svojoj supstituiranosti, vremenu mljevenja i frekvenciji osciliranja samog mlina. To su jedni od faktora koji utječu na iskorištenje reakcije, koje se kreće od 9% do 94%. Bitno je naglasiti da su prinosi bromiranja veći nego prinosi kloriranja, a da se optimalni uvjeti za mljevenje reakcijske smjese teško mogu predvidjeti.

Supstituenti benzenskog prstena jako utječu na nastanak produkata. Fenoli s aktivirajućim skupinama mogu se bromirati, a rezultat je više supstituirani bromirani derivat (slika 9.a) s velikim iskorištenjem (95% – 99%), a reakcija s jednim ekvivalentom bromida daje smjesu produkata pa se monobromiranje takvih spojeva ne može provesti.7

Halkoni su odlični spojevi za proučavanje utjecaja elektron donirajuće i elektron akceptorske skupine na bromiranje dvostrukih veza. S iskorištenjima od 78% do 95% dobiva

se uvijek anti produkt adicije, te se može reći da je bromiranje dvostruke veze mehanokemijskim putem dobar način provođenje sinteze bez velikih gubitaka ili nastajanja nusprodukata (slika 9.b).7

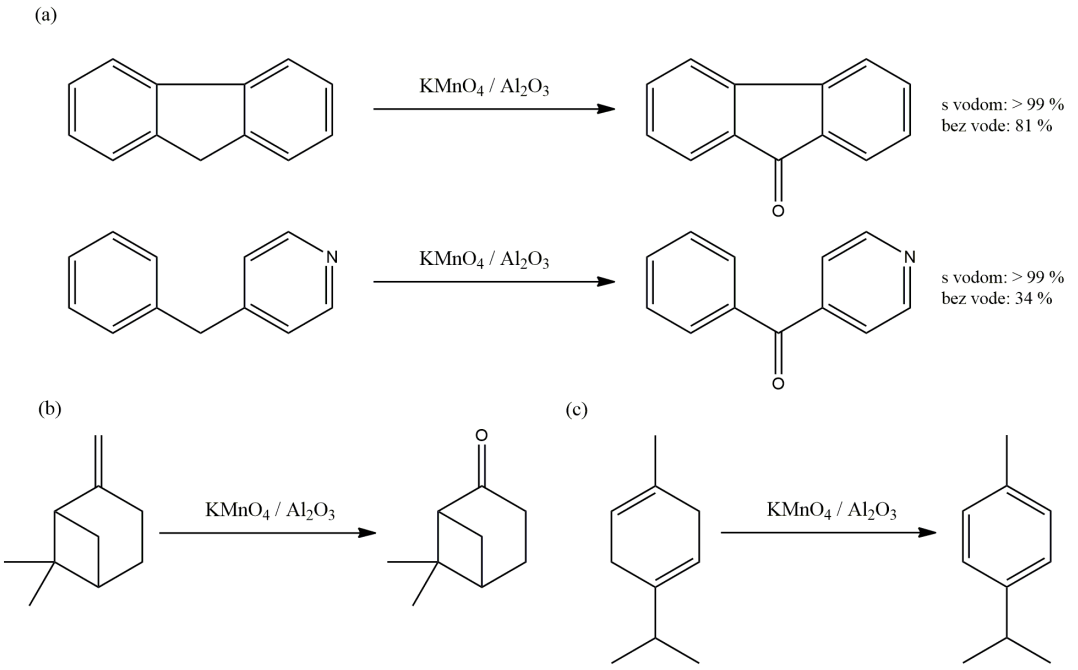


Slika 9. Bromiranje (a) različito supstituiranih fenola i (b) halkona

2.3.2. Oksidacija

Reakcije oksidacije mljevenjem u mlinu često se provode s krutim oksidansima poput $KMnO_4$ ili $NaHSO_5$, te su potpomognute anorganskim nosačima („inorganic carriers“), koji najčešće sadrže Al_2O_3.

Mljevenjem benzilnih derivata arena s $KMnO_4$ nakon 10 min nastaju diaril ketoni, a prinos reakcije povećava se ukoliko se u reakcijsku smjesu doda malo vode (slika 10.a).

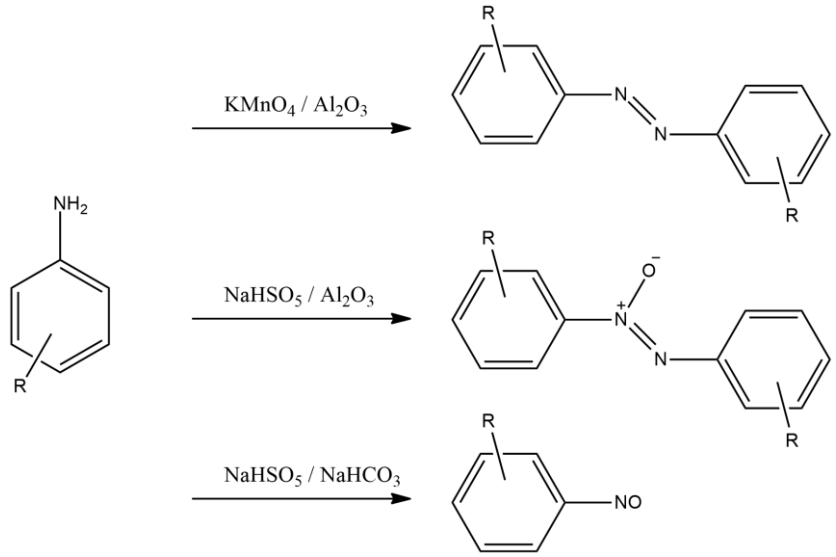


Slika 10. (a) Oksidacija benzilnih derivata, (b) oksidacija β-pinena, (c) dehidrogenacija γ-terpinena

Kod oksidacije β-pinena istim oksidansom dvostruka C=C veza se cijepa i nastaje nopinon (slika 10.b). U optimalnim uvjetima iskorištenje je 95%. Dehidrogenacija γ-terpinena čime nastaje p-cimen (slika 10.c) gotovo u potpunosti ide do kraja ukoliko se svi reakcijski parametri i varijable prethodno dobro namjeste.7

Jednostavan način za dobivanje azo, azoksi i nitrozo spojeva je mljevenje para supstituiranih anilina s $KMnO_4$ ili $NaHSO_5$. Iskorištenja nastajanja azo spojeva uz $KMnO_4$ su između 24% i 93%, dok su za azoksi spojeve uz $NaHSO_5$ između 36% i 87% (slika 11.). Ove reakcije mogu se provoditi kemoselektivno ovisno o oksidansu, pomoćnim sredstvima i parametrima mljevenja.

Uz $NaHSO_5$ i $NaHCO_3$ (za neutralizaciju hidrogensulfata nakon reakcije) mljevenje anilina pri većim frekvencijama oscilacija i duljim vremenom miješanja nastaje nitrozobenzen (26% – 85%; slika 11.), koji se iz smjese lako izdvoji sublimacijom. Ovo predstavlja jedan od rijetkih načina sinteze i izolacije produkta bez korištenja ikakvog otapala.7



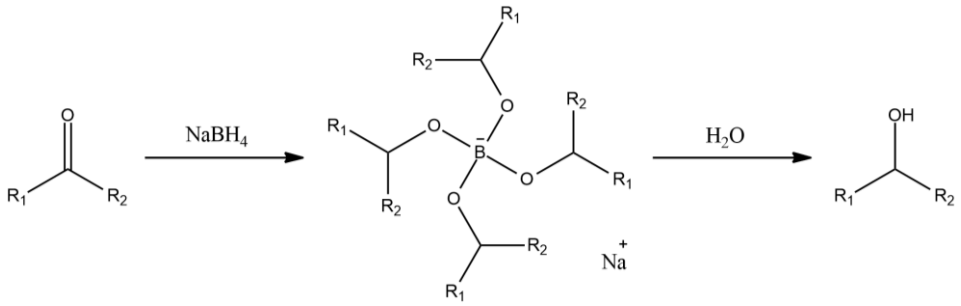
Slika 11. Oksidacija anilina, produkti (odozgo prema dolje): azo, azoksi, nitrozo spojevi

2.3.3. Redukcija

U otopinskoj sintezi uobičajeni reducensi su kompleksni metalni hidridi kao što su $NaBH_4$ ili $LiAlH_4$, ali oni se mogu koristiti i u mehanokemijskoj sintezi. Osim njih često se koriste elementarni metali ili njihove soli.

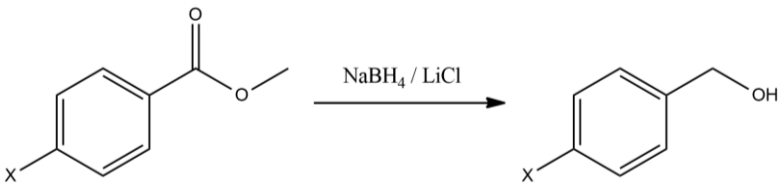
Redukcija aldehida i ketona odvija se u prisutnosti $NaBH_4$ tijekom 6 h s iskorištenjima između 65% i 73%. Ako se reakcija provodi u suhoj atmosferi, produkt reakcije je natrijev

tetraalkoksiborat, dok u prisutstvu vode hidrolizira pri čemu nastaje odgovarajući alkohol (slika 12.).



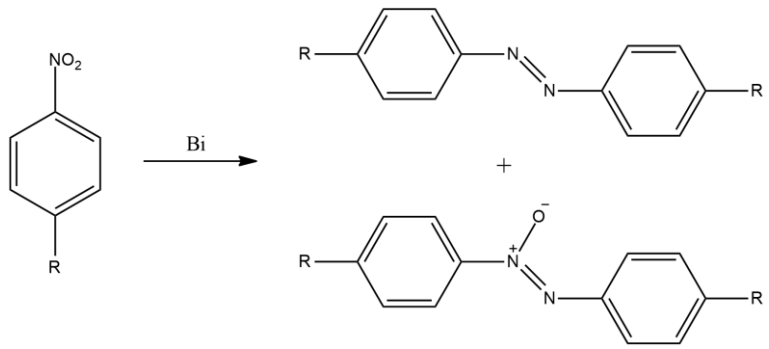
Slika 12. Redukcija aldehida i ketona (nastajanje tetraalkoksiborata i hidroliza)

Esteri se također mogu reducirati uz isti reducens, ali u kombinaciji s LiCl uz dulje vrijeme mljevenja (17 h), uz pretpostavku da nastaje reaktivniji $LiBH_4$ potreban za redukciju (slika 13.).7



Slika 13. Redukcija estera smjesom $NaBH_4$ i LiCl

Kao i kod oksidacije para supstituiranih anilina za dobivanje azo i azoksi spojeva, uvjeti i reagensi (vrsta metala) utječu kojeg će produkta nastati u većem udjelu pri redukciji para supstituiranih nitrobenzena. Uz elementarni bizmut pri atmosferskim uvjetima glavni produkt mljevenja je azoksi spoj, dok je u atmosferi dušika glavni produkt azo spoj (slika 14.). No, moguć je i nastanak samo azoksi spoja ako se doda malo nepolarnog organskog otapala (kao što je heksan ili benzen). Ukoliko se bizmut zamijeni elementarnim olovom, većinski, ako ne i jedini produkt, je azo spoj.

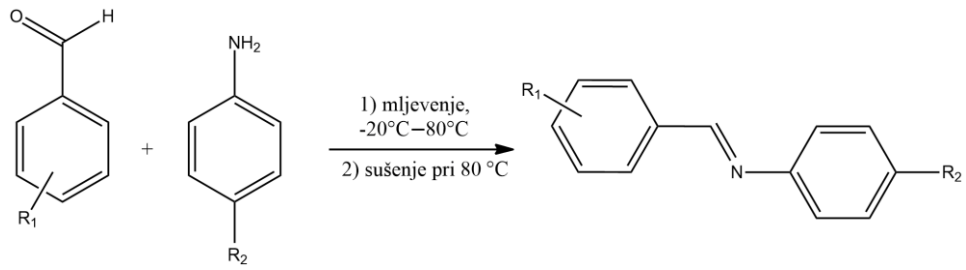


Slika 14. Redukcijom *para* supstituiranog nitrobenzena nastaju azo i azoksi spojevi

Predložen tijek reakcije deoksigenativne dimerizacije govori kako nastaju ovi spojevi redukcije bizmutom. Nitrobenzen se adsorbira na aktiviranu površinu bizmuta i deoksigenira se pri čemu nastaje nitrozobenzen. Dvije molekule nitrozobenzena adsorbiraju se blizu jedna drugoj na novoj površini bizmuta pri čemu dimeriziraju uz deoksigenaciju i nastaje azoksi spoj. Sljedeći trenutak je ključan u predloženom mehanizmu, jer ako ne postoji aktivno mjesto na bizmutu, tj. ako je sav bizmut oksidiran, reakcija ne ide dalje i glavni produkt reakcije je azoksi spoj, kao što se događa ako atmosfera nije inertna. Ako je atmosfera u kojoj se provodi reakcija inertna, bizmut se ne može oksidirati u atmosferi i reakcija deoksigeniranja azoksi spoja daje azo spoj.7

2.3.4. Nukleofilne adicije na karbonil

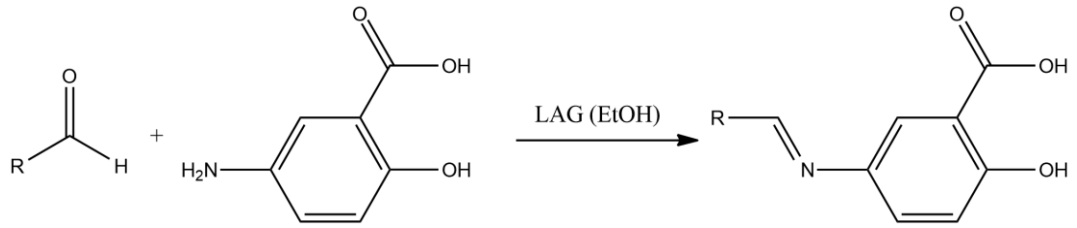
Već je prije navedeno da se organske reakcije uglavnom provode preko eutektičkih faza. Stvaranje imina nastoji se provesti u čvrstom stanju, pa se reakcija uglavnom provodi pri nižim temperaturama (do –20 °C) da se izbjegne stvaranje eutektičke faze. Produkt se suši na višoj temperaturi od oko 80 °C pod sniženim tlakom (slika 15.). Postoje slučajevi u kojima se čak treba povećati temperatura pri kojoj se reaktanti melju npr. reakcija p-nitroanilina s p-hidroksibenzaldehidom ili s p-nitrobenzaldehidom.7



Slika 15. Sinteza imina

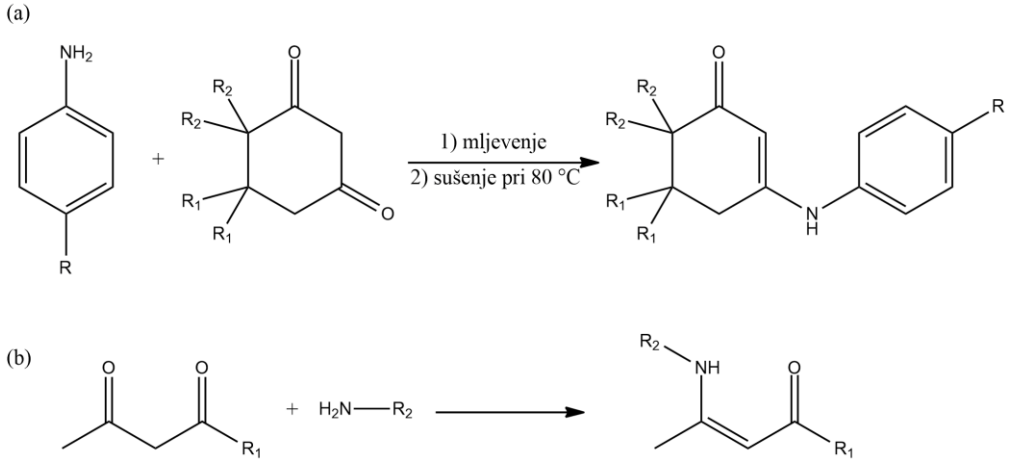
Ovakve reakcije nastajanja imina mogu se primjeniti na veće skale, čak do početnih masa reaktanata od 200 g. Reakcija p-hidroksibenzaldehida i p-aminobenzojeve kiseline provede se stehiometrijiski bez potrebe pročišćavanja produkta.

Reaktivnost aromatskih amina i aldehida proučena je obzirom na vlagu i pare organskih otapala u okolini reakcijske smjese. U malim količinama prisutnog etanola, reakcija 5-aminosalicilne kiseline s vanilinom, *o*-vanilinom i 2-hidroksi-1-naftaldehidom do najviše 30 min dala je potpuno iskorištenje (slika 16.)



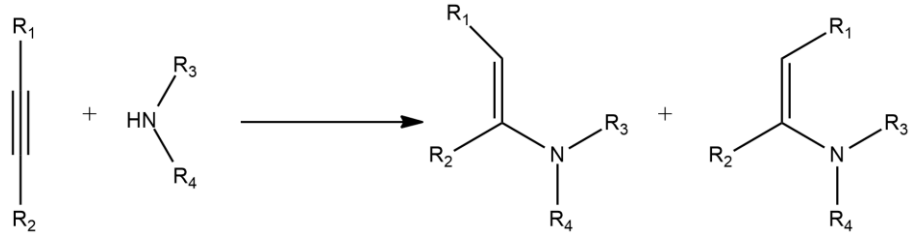
Slika 16. Tekućinski potpomognuta sinteza imina

Nastajanje enamina slično je nastajanju imina, para supstituirani anilin u reakciji s derivatima cikličkih diketona bez katalizatora unutar 1 h (uz naknadno sušenje pri sniženom tlaku i 80°C) daje enaminski produkt (slika 17.a). Primarni amin s 1,3-dikarbonilnim spojem daje produkt (slika 17.b) s nešto manjim iskorištenjem, ali nedovoljno malim da se ta reakcija ne smatra vrijednom provođenja.7



Slika 17. Sinteza enamina iz 1,3-dikarbonilnih spojeva

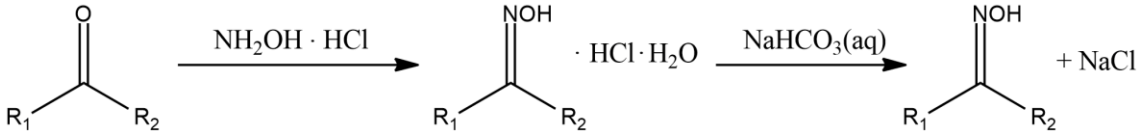
Enamini se također mogu dobiti adicijom sekundarnog amina na trostruku vezu (slika 18.). Iskorištenja takvih reakcija su jako visoka (81% – 96%), te se odviju u kratko vrijeme od 5 min, ali nastaje smjesa E i Z izomera koju treba naknadno odvojiti, no drugog nusprodukta nema.7



Slika 18. Sinteza enamina adicijom sekundarnog amina na trostruku vezu

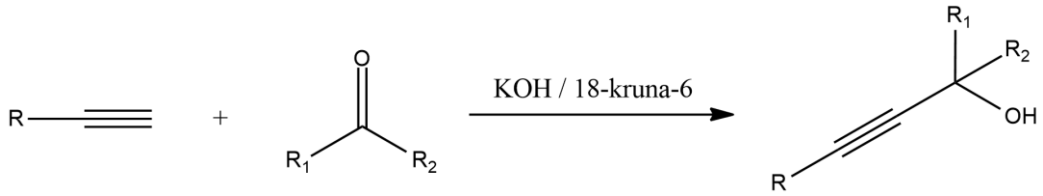
Oksimi se drugačije sintetiziraju u odnosu na amine i enamine, uglavnom pri višim temperaturama od sobne, najduže 2 h, uz naknadnu obradu reakcijske smjese otopinom

$NaHCO_3$ (slika 19.). U reakciju ulazi keton ili aldehid s hidroksilamin hidrokloridom, a nastala ljepljiva hidratna sol oksima hidroklorida zaluži se s $NaHCO_3$ i izdvoji iz smjese s iskorištenjem između 75% i 100%. Kako je poznato da je aldehidna skupina reaktivnija od keto skupine, ova se reakcija može iskoristiti kao jedna od mogućih zaštita aldehidne skupine ukoliko se želi provesti reakcija s keto skupinom bez nepoželjnog mijenjanja aldehidne skupine.7



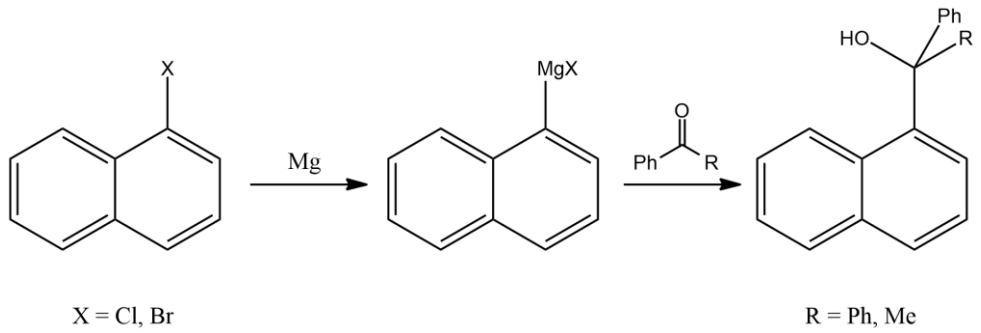
Slika 19. Sinteza oksima

Osim dušika, i ugljik se često ponaša kao nukleofil u adiciji na karbonilne spojeve. Spojevi s terminalnom trostrukom vezom se jakom bazom (npr. KOH) deprotoniraju i daju dobar nukleofil za napad ketona, pri čemu nastaje tercijarni alkohol (slika 20.). U vremenu od 1 h iskorištenja su između 54% i 97%, s tim da je iskorištenje bilo veće s dodatkom 18-kruna-6 etera.



Slika 20. Nastajanje tercijarnog alkohola

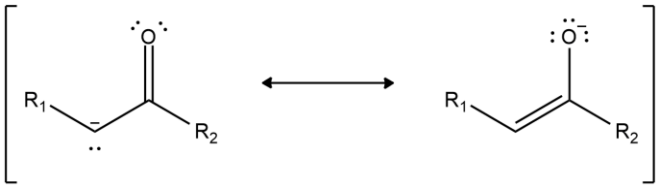
Grignardova reakcija radi se u inertnoj atmosferi s *in situ* napravljenim Grignardovim reagensom (koji se, u ovom slučaju, dobiva miješanjem halogeniranog aromata i magnezija; slika 21.). Sinteza Grignardovog reagensa se gotovo u potpunosti provede za oko 2 h i u reakciji s ketonom nakon 20 min daje produkt adicije s dobrim iskorištenjem (70% – 84%).7



Slika 21. Grignardova reakcija

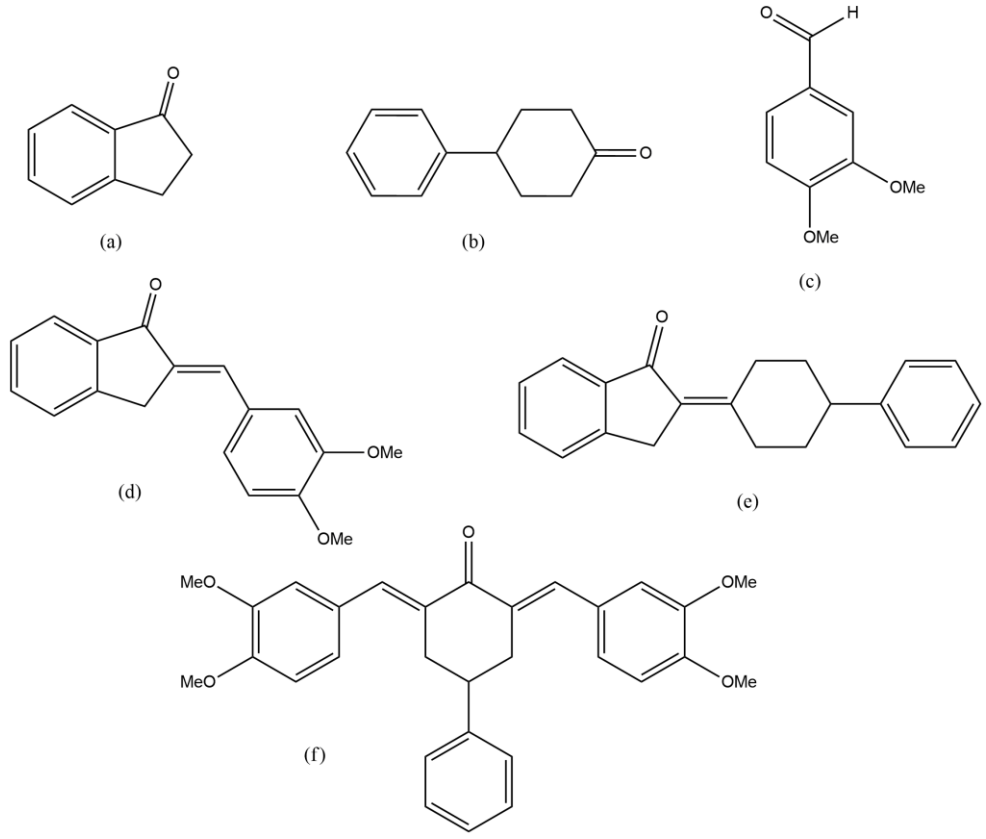
2.3.5. Reakcije kondenzacije preko enolata

Reakcije kondenzacije preko enolata bi se zapravo mogle i staviti pod podnaslov Nukleofilne adicije na karbonil, jer enolatni anion (slika 22.) je nukleofil koji napada karbonilnu skupinu.



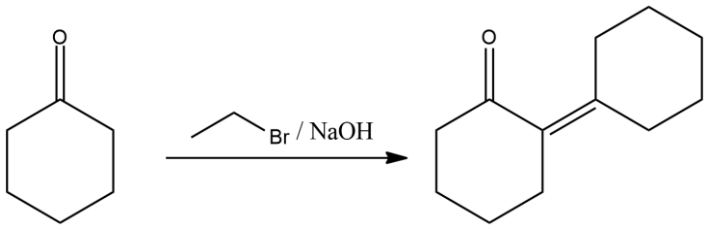
Slika 22. Rezonante strukture enolatnog iona

Proučavane su različite aldolne reakcije 1-indanona, 4-fenilcikloheksanona i veratraldehida (slika 23.a, b, c) u prisutnosti jake baze (NaOH). Produkti kondenzacije (slika 23.d, e, f) dobiveni su u velikim iskorištenjima, u vremenu od 2 min.



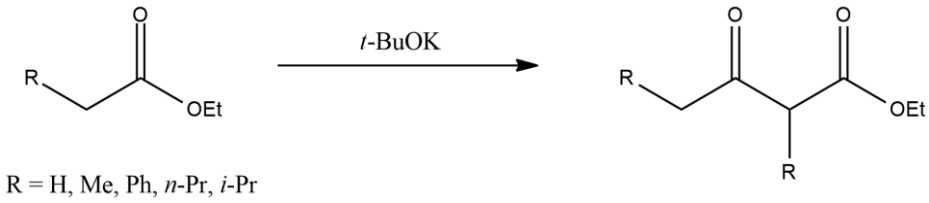
Slika 23. (a) 1-indanon, (b) 4-fenilcikloheksanon, (c) veratraldehid kao reaktanti u aldolnoj kondenzaciji s produktima strukturnih formula pod (d), (e) i (f)

Nadalje, s namjerom alkiliranja cikloheksanona brometanom uz NaOH glavni produkt bio je produkt kondenzacije, a ne alkiliranja (slika 24.).7



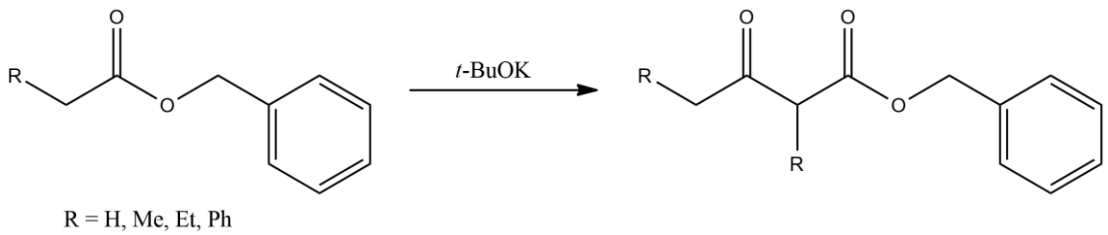
Slika 24. Aldolna kondenzacija cikloheksanona

Reakcija kondenzacije estera, još poznato kao Claisenova kondenzacija, daje dobre prinose, veće nego što se dobije uobičajenom otopinskom sintezom. Ne samo što su iskorištenja veća, nego se i reakcije provode kraće nego u otopini. Niz etiliranih karboksilata podvrgnuto je mljevenju uz kalijev *tert*-butoksid kao bazu (slika 25.), uz iskorištenja od 60% do 73%. Reakcijom u otopini tijekom 48 h etil-3-metilbutanoat nije dao nikakav produkt kondenzacije, dok je mehanokemijskom reakcijom u 1 h dao 33% produkta.[8]



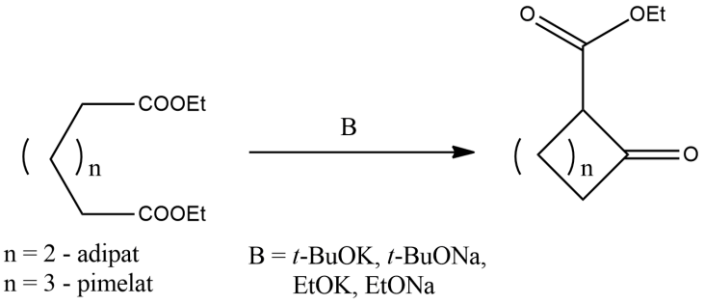
Slika 25. Cleisenova kondenzacija etiliranih karboksilata

Niz benziliranih karboksilata (slika 26.) mljevenjem je dao produkte kondenzacije (s iskorištenjima 64% – 84%) koji nisu dobiveni otopinskom sintezom u toluenu (nakon 16 h zagrijavanja s povratnim hladilom). Poteškoće pri reakciji u otopini su što ukoliko je poželjno da alkilni supstituent estera ostane isti (tj. da ne dođe do zamjene alkoksida), onda alkoskidna skupina estera, sol alkoksida (koja se koristi kao baza) i otapalo moraju potjecati od istog alkohola (npr. ako imamo etilni ester, baza treba biti natrijev etoksid i otapalo treba biti etanol). U mehanokemijskoj sintezi s *tert*-butoksidom ne događa se takva izmjena, što uvelike olakšava sintezu. Osim toga, efikasnost ovakvog načina sinteze objašnjava se što reaktanti nisu solvatirani, nisu zaklonjeni otapalom pa je nukleofilni napad enolata lakši nego u otopini.[8]



Slika 26. Cleisenova kondenzacija benziliranih karboksilata

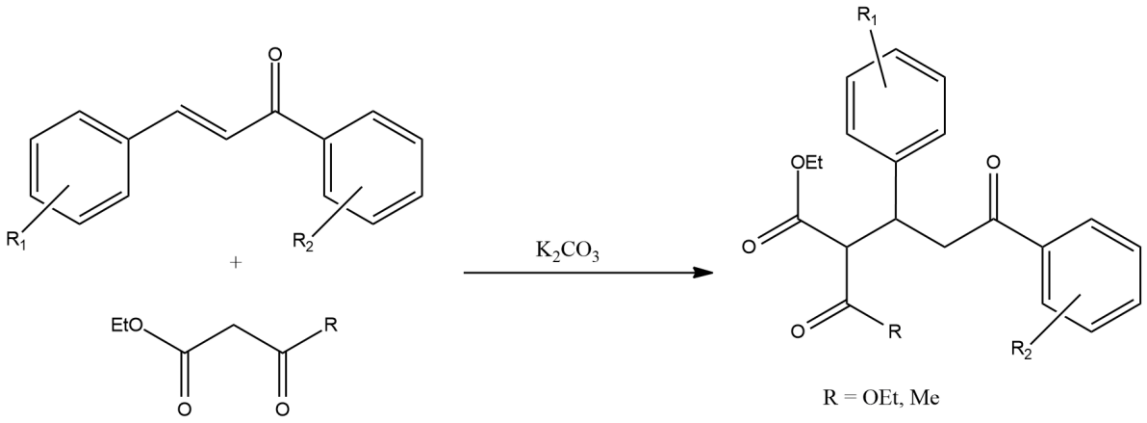
Dieckmannova kondenzacija je također kondenzacija estera, s razlikom da je nastali produkt reakcije ciklički. Dietil-adipat i dietil-pimelat, svaki posebno, melju se tučkom u tarioniku s bazom (slika 27.) dok nastala smjesa ne očvrsne (polazni esteri pri sobnoj temperaturi su tekućine), a smjesa se naknadno neutralizira dodatkom p-toluensulfonske kiseline. S kalijevim *tert*-butoksidom dobivena su najveća iskorištenja (82% za adipat, 69% za pimelat), dok je s natrijevim *tert*-butoksidom, te natrijevim i kalijevim etoksidom iskorištenje bilo manje, a za adipat su iskorištenja reakcija bila veća nego za pimelat.[9]



Slika 27. Dieckmannova kondenzacija diestera

2.3.6. Michaelova adicija

Adicija enolata na dvostruku vezu koja je u konjugaciji s karbonilom naziva se Michaelova adicija. Inače, ona je u otopinskoj sintezi katalizirana jakom bazom (NaOH, KOH, EtONa,..), no mehanokemijski su se uspjele provesti uz slabu bazu (K_2CO_3) adicije dietil-malonata (kasnije i etil-acetoacetata) na halkone i azahalkone (slika 28.) u roku od 1 h.

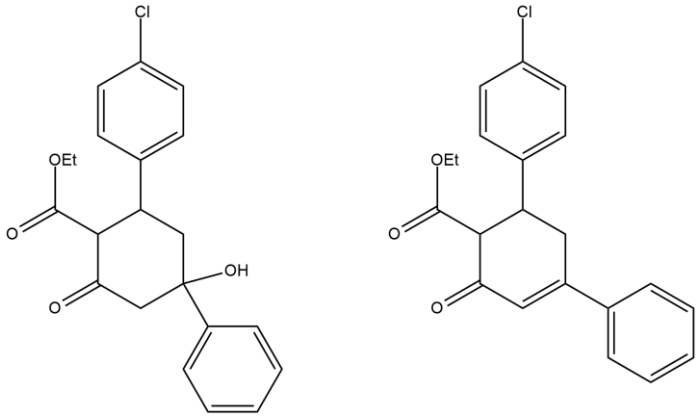


Slika 28. Michaelova adicija na halkon

Različiti derivati Michaelovih akceptora proučeni su na temelju svojih različitih elektron akceptorskih i elektron donorskih svojstava.Većina ih je reagirala gotovo u potpunosti, zapravo dajući gotovo čiste produkte, koji su se izdvojili ispiranjem reakcijske smjese vodom

s namjerom da se ukloni katalizator reakcije. Katalizator tj. baza je nužna da se dobiju zadovoljavajući prinosi reakcije jer npr. reakcija etil-acetoacetata s 4-klorohalkonom u 40 min mljevenja dala je 28% produkta. Također, frekvencija oscilacija utječe na iskorištenje reakcije, za navedenu reakciju uz katalizator pri 58,33 Hz iskorištenje je bilo 99%, a pri 20 Hz bilo je 19%.

Ako se želi provesti samo Michaelova adicija bez da se nakon nje odvije neka druga nepoželjna reakcija, izuzetno je važno da je baza slaba. Jaka baza uzrokuje intramolekularnu aldolnu kondenzaciju i dehidrataciju produkta (slika 29.).[7]

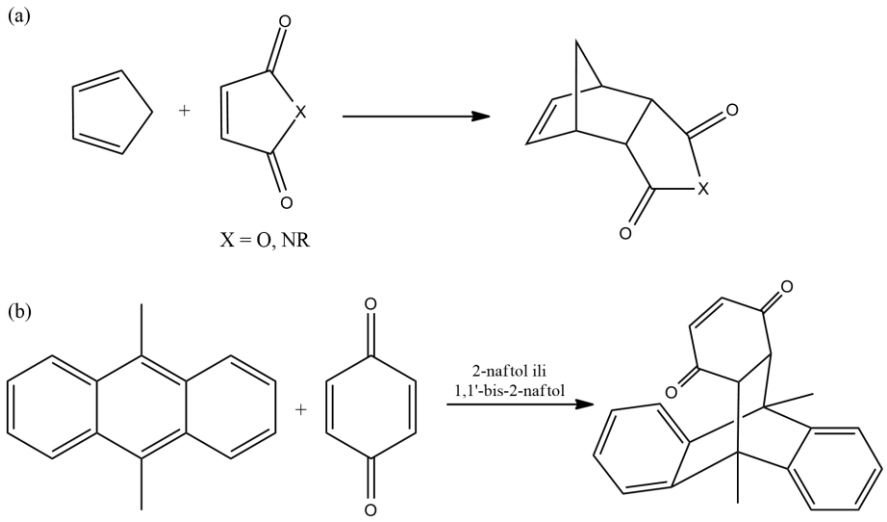


Slika 29. Produkti intramolekulske reakcije i dehidratacije, ukoliko se koristi jaka baza u Michaelovoj adiciji mehanokemijskim putem

2.3.7. Diels-Alderova reakcija

Mehanokemijski se lako može provesti (simetrijski dozvoljena) reakcija između diena i dienofila. Uspješno je izvedena reakcija bez ikakvog otapala između maleanhidrida ili maleimida s ciklopentadienom. Nakon 30 min mljevenja nastali endo produkt (slika 30.a) dobiven je u odličnim iskorištenjima (90% – 98%).

Doduše, nakon 5 h mljevenja 9,10-dimetilantracena i p-benzokinona (slika 30.b) dobiveno je samo 26% produkta. Dodatkom male količine (5% u odnosu na količinu jednog od reaktanata) 2-naftola ili racemičnog 1,10-bis-2-naftola prinos se drastično poveća na 75% – 85%, a dodatkom stehiometrijske količine reakcija se odvije skoro u potpunom iskorištenju. Katalitički efekt je pripisan stvaranju kompleksa s prijenosom naboja sa snažnim vodikovim vezama koje se stvaraju između naftola i reagensa.[7]

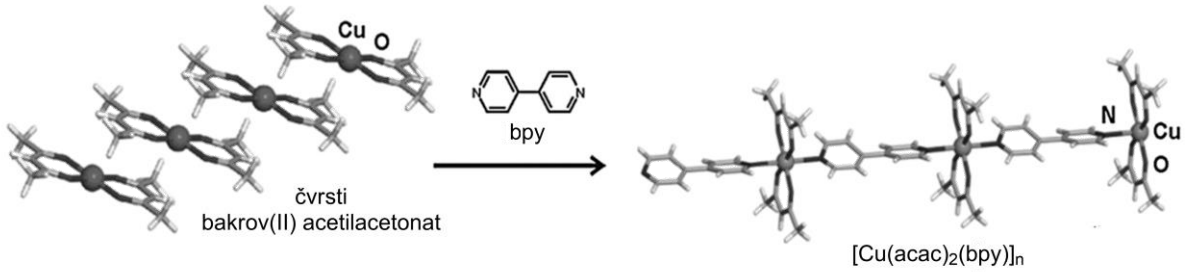


Slika 30. Diels-Alderova reakcija: (a) reakcija ciklopentadiena i maleanhidrida (ili maleimida), (b) reakcija *p*-benzokinona i 9,10-dimetilantracena katalizirano 2-naftolom ili 1,10-bis-2-naftolom

2.4. Metaloorganske mreže (MOF)

Poseban naglasak treba se staviti na mehanokemijsku sintezu koordinacijskih polimera tj. stvaranja metaloorganskih mreža, upravo iz razloga što su takvi spojevi našli široku primjenu u industriji materijala i što je to jedno od istraživanijih područja kemije materijala. Ovisno o kemijskim svojstvima polaznih spojeva, oni mogu podlijeći reakciji adicije, supstitucije ili kiselo-baznoj reakciji.

Među prvim provedenim reakcijama mehanokemijske sinteze koordinacijskih polimera je reakcija adicije liganda. Ona je moguća ukoliko postoji slobodno mjesto polaznog kompleksnog spoja na koje se ligand može vezati. Mljevenje bakrova (II) acetilacetonata ($Cu(acac)_2$) ili bakrova (II) heksafluoroacetilacetonata ($Cu(hfac)_2$) s bpy daje 1D polimer ($[Cu(acac)_2(bpy)]_n$; $[Cu(hfac)_2(bpy)]_n$) u kojem veza Cu-N nastaje u aksijalnom položaju (slika 31.).1

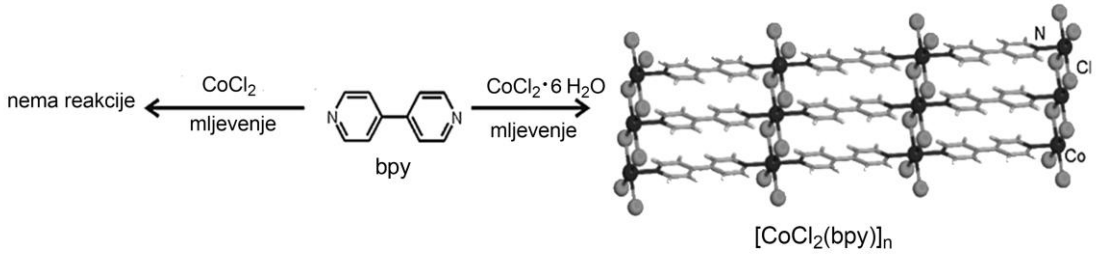


Slika 31. Mehanokemijska konstrukcija 1D polimera bakrova (II) acetilacetonata i bpy1

Prisutnost otapala ili molekula koje mogu služiti kao otapalo može različito voditi reakciju. Ukoliko se na zraku provodi mljevenje bezvodnog $ZnCl_2$ s 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktanom (dabco), produkt reakcije je 1D cik-cak polimer $[ZnCl_2(dabco)]_n$, ali intermedijer postoji u hidratnoj formi $ZnCl_2(dabco)\cdot 4H_2O$. Mogućnost njegovog nastajanja pripisuje se higroskopnosti dabco-a, pa je u ovakvim uvjetima mljevenje de facto tekućinski potpomognuto. Konačan produkt nastaje dehidratacijom daljnjim mljevenjem ili zagrijavanjem. Isti produkt može se dobiti mljevenjem u inertnoj atmosferi, bez nastanka intermedijera.

Prethodno navedene reakcije adicije ne zahtijevaju nužno da se provedu tekućinski potpomognuto. Za razliku od njih, mljevenje $CoCl_2$ s bpy ne daje nikakav produkt reakcije, dok $CoCl_2\cdot 6H_2O$ s istim ligandom daje 2D slojevit polimer $[CoCl_2(bpy)]_n$ (slika 32.). Ova reakcija upućuje na to da desolvatirana voda igra važnu ulogu u postizanju mehanokemijske

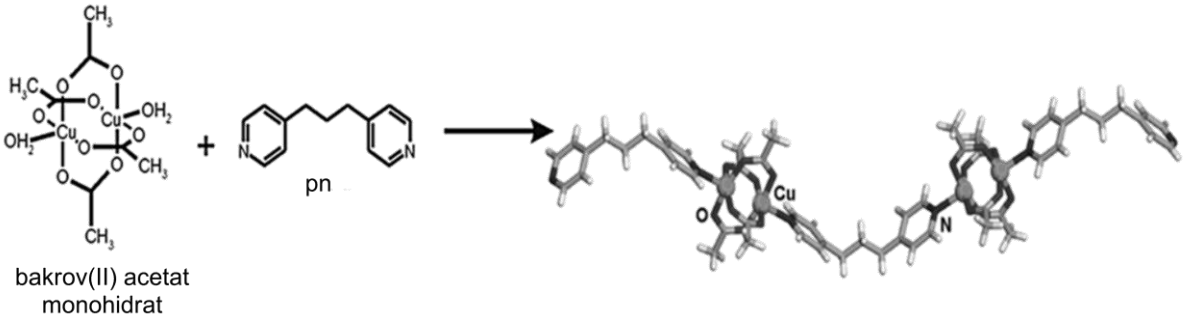
reaktivnosti, te da je to najvjerojatniji razlog zašto anhidrid ne daje produkt (iako s anhidridom može nastati isti produkt, samo je reakciju potrebno tekućinski potpomognuti).



Slika 32. Razlika u mehanokemijskoj reakciji hidratne soli i anhidrida kobaltova(II) klorida s bpy1

Postoji i mogućnost inkluzije otapala u polimernu strukturu, kao što je u primjeru nastajanja 1D polimera $[CuCl_2(1,4\text{-dace})]_n$. Taj produkt reakcije $CuCl_2$ i 1,4-diaminocikloheksana (1,4-dace) nastaje mljevenjem tekućinski potpomognuto uz vodu ili DMSO, pri čemu se mala količina otapala ugradi u strukturu tako da odvaja lance polimera. Zagrijavanjem nastaje desolvatirani polimer koji ima sposobnost ugrađivanja raznih organskih molekula gnječenjem i miješanjem s polimerom.[1]

Za reakcije supstitucije polazni kompleks treba imati ligand kao dobru izlaznu skupinu. U primjeru mljevenja dimera bakrova (II) acetata monohidrata s 1,3-bis(4-piridil)propanom (pn) događa se zamjena vode s pn-om te nastaje 1D polimer (slika 33.). Potvrdu da se ne događa zamjena s acetatnim ionima daje ^{13}C NMR spektar koji daje iste kemijske pomake acetatnih iona kao i metanolni solvat koji nastaje otopinskom sintezom.[1,10]



Slika 33. Mehanokemijska konstrukcija 1D polimera nastala zamjenom liganada[1]

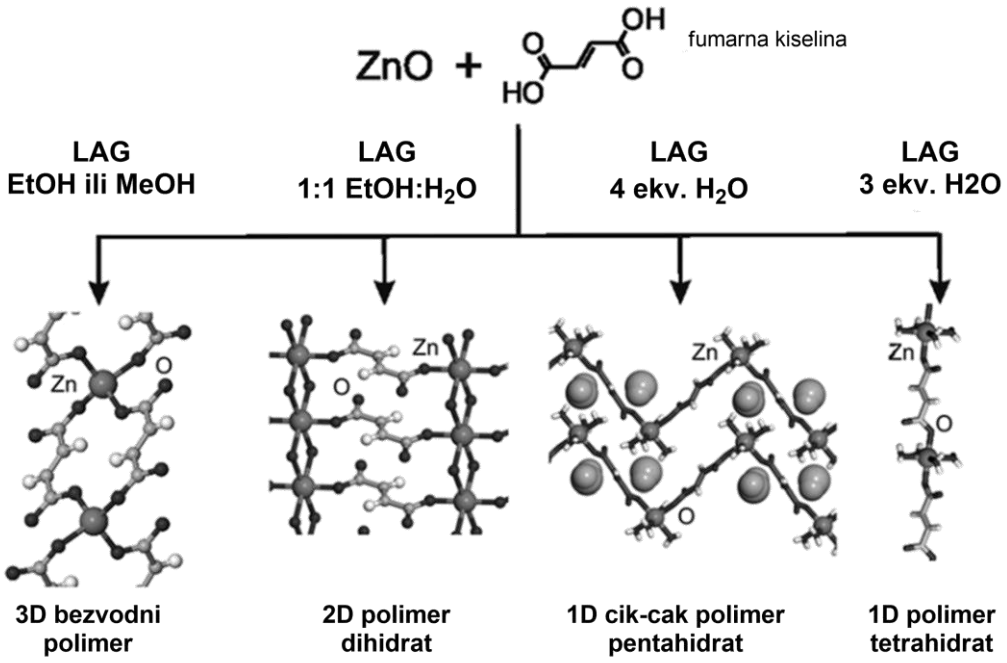
Mljevenjem srebrova acetata s dabco-om na zraku acetatni ion izmjenjuje se s dabco-om pri čemu nastaje 1D lanac s ograncima dabco-a. Zbog već prije navedene higroskopnosti primjenjenog liganda, ovaj produkt nakuplja vodu i s njom se acetatni ioni inkludiraju između lanaca polimera.[1]

Kiselo-bazne reakcije često se svode na istiskivanje liganda koji je zapravo konjugirana baza kiseline slabije u odnosu na drugi reaktant ili se svodi na reakciju kiseline s metalnim oksidom.1

Niklov acetat dihidrat i cinkov acetat dihidrat u reakciji s but-2-inskom dikiselinom (H_2adc) daju 3D polimere $[Ni(adc)(H_2O)_2]_n$ i $[Zn(adc)(H_2O)_2]_n$ koji su izostrukturalni. Ova reakcija izgleda kao reakcija supstitucije, ali fokus je na reakciji protoniranja acetatnog iona i deprotoniranja H_2adc. Pritom se izlučena octena kiselina ponaša kao otapalo i ova reakcija s vremenom postaje sve više tekućinski potpomognuta.

Već je prethodno viđeno da adicijom bpy u potpuno suhim uvjetima na bezvodni $CoCl_2$ ne nastaje $[CoCl_2(bpy)]_n$, no mljevenje $CoCO_3$ s 4,4'-bipiridin dihidrokloridom (H_2bypyCl_2) daje taj produkt. Iz primjera s hidratnom soli kobaltova klorida jasno je da ta reakcija mora teći uz prisutstvo vode. Stoga je ova reakcija jako privlača, jer produkti ove kiselo-bazne reakcije su voda koja je potrebna za tijek reakcije i ugljikov dioksid koji se lako izdvaja iz reakcijske smjese.

Uz karbonate, oksidi su primamljiv izbor reaktanata zbog svoje lake dostupnosti, jeftinosti i što je jedan od produkata u ovakvoj vrsti reakcija voda. Mljevenjem oksida Ag(I), Zn, Cd i Hg(II) s imidazol hidrokloridom dobivene su već otprije poznate strukture (no reakcije nije bilo s oksidima Pb(II) i Mg). Budući da se kiselo-bazne reakcije s oksidima ne mogu odvijati u suhim uvjetima zbog nastale vode, vrijedi jedino proučavati koji produkti nastaju u odnosu na količinu i vrstu otapala dodano prije početka mljevenja. U primjeru mljevenja ZnO s fumarnom kiselinom (H_2fma) potpomognuto metanolom ili etanolom nastaje 3D polimer bezvodnog cinkova fumarata (slika 34.). Ukoliko je otapalo smjesa EtOH i H_2O (1:1) nastali produkt je 2D dihidrat. Ako se doda 3 (ili 4) ekvivalenta vode, produkt je 1D linearan tetrahidrat (ili pentahidrat, koji ima cik-cak motiv). Zadnja dva polimera nastaju postepeno, ovisno koliko postoji slobodne vode u smjesi. Pretpostavlja se da konačan produkt nastaje preko amorfnog intermedijera koji počinje LAG-om, a završava mljevenjem bez prisutstva otapala. Pretpostavka se temelji na spontanom stvaranju različitih koordinacijskih polimera što se očituje na različitoj polimernoj strukturi tetrahidrata i pentahidrata.[11]

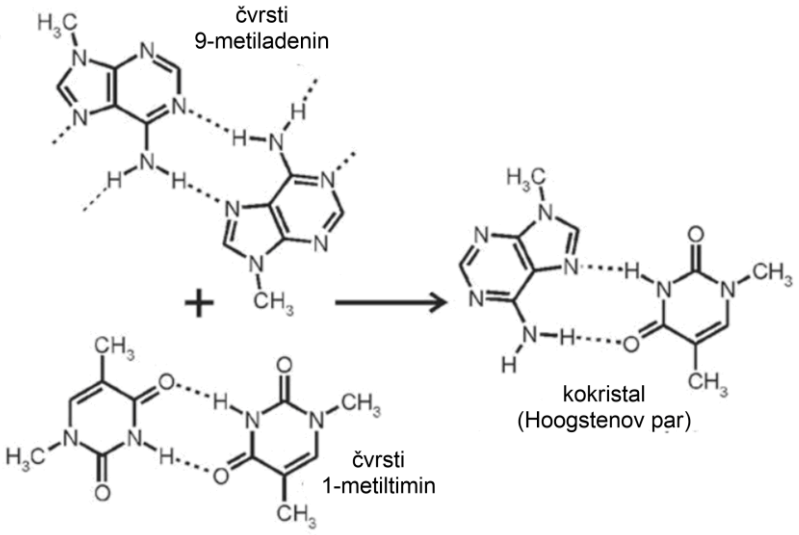


Slika 34. Nastajanje produkta ovisi o vrsti i količini otapala dodano u smjesu[11]

2.5. Kokristali

U slobodnoj definiciji kokristal je višekomponentni molekulski kristal, iako se ova jednostavna definicija može proširiti i na ionske spojeve, i s napomenom da kokristal može biti solvat, hidrat ili klatrat. Mnogi kokristali efektivno su dobiveni mljevenjem u kugličnom mlinu, a najbolji rezultati dobiveni su LAG-om. U otopinskoj sintezi postoje mnogi faktori koji otežavaju nastajanje kokristala, kao što su razlike u topljivosti komponenata koje se nastoje kokristalizirati, kompetencija otapala koje solvatira komponente, nekomplementarnost komponenata, ponekad moguća solvoliza, itd. Mljevenjem se u glavnini izbjegnu ovi faktori zbog neprisutnosti ili male prisutnosti otapala, zbog čega su mehanokemijske metode sinteze kokristala efektivnije.[1]

Jednostavan tip nastajanja kokristala u kojem su dvije komponente kokristala komplementarne je sparivanje dušičnih baza. Za razliku od sparivanja adenina i timina koje postoji u strukturi DNA (još poznato kao Watson-Crickovo sparivanje baza), 9-metiladenin i 1-metiltimin mehanokemijskom reakcijom tvore Hoogstenov par dušičnih baza (slika 35.), jednako paru dobivenim sintezom u otopini. Očito je da pri mljevenju pucaju vodikove veze između molekula reaktanata i da nastaju nove veze između komplementarnih baza, veze koje jasno pokazuju da se specifično prepoznavanje baza može odvijati i tijekom reakcije u čvrstom stanju.[10]

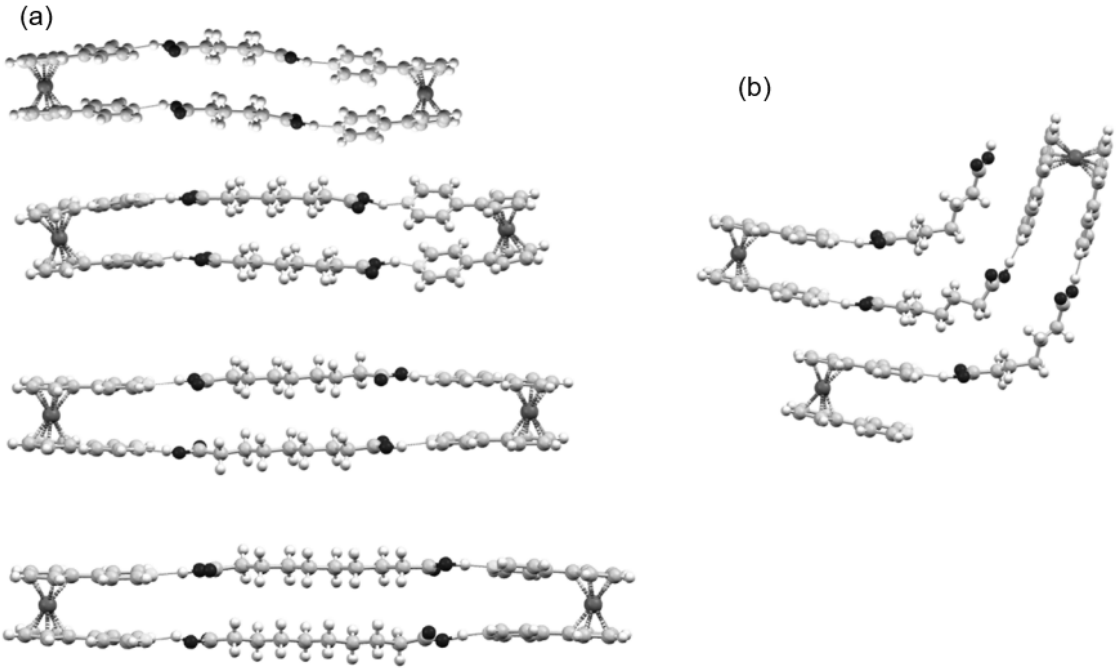


Slika 35. Kokristal Hoogstenovog para dušičnih baza[10]

Neki kiselo-bazni kokristali napravljeni su mljevenjem karboksilnih dikiselina i različitih organskih baza (kao što su dabco, bpa (1,2-bis(4-piridil)etan), bpe (1,2-bis(4-piridil)eten,

bpy). Proučene su sinteze i polimorfne transformacije struktura kokristala pimelne kiseline (H_2pma) i bpy. Postoje 3 forme koje se dobiju različitim načinima kristalizacije. Lanac alternirajućih bpy i H_2pma povezan je istim vodikovim vezama, no strukture se razlikuju u relativnom rasporedu lanaca.[1]

Također, metanolom potpomognutim mljevenjem su dobiveni organometalni kokristali piridil ferocen derivata $Fe(\eta^5\text{-}C_5H_4\text{-}C_5H_4N)_2$ ($Fcpy_2$) s dikarboksilnim kiselinama različitih duljina lanaca $HOOC(CH_2)_nCOOH$ (n = 4 – 8). Svi produkti su bili diskretni makrocikli $[(Fcpy_2)(\text{dikiselina})]_2$ (slika 36.a), osim u slučaju pimelinske kiseline (n = 5) gdje je nastala mreža cik-cak lanaca (slika 36.b).



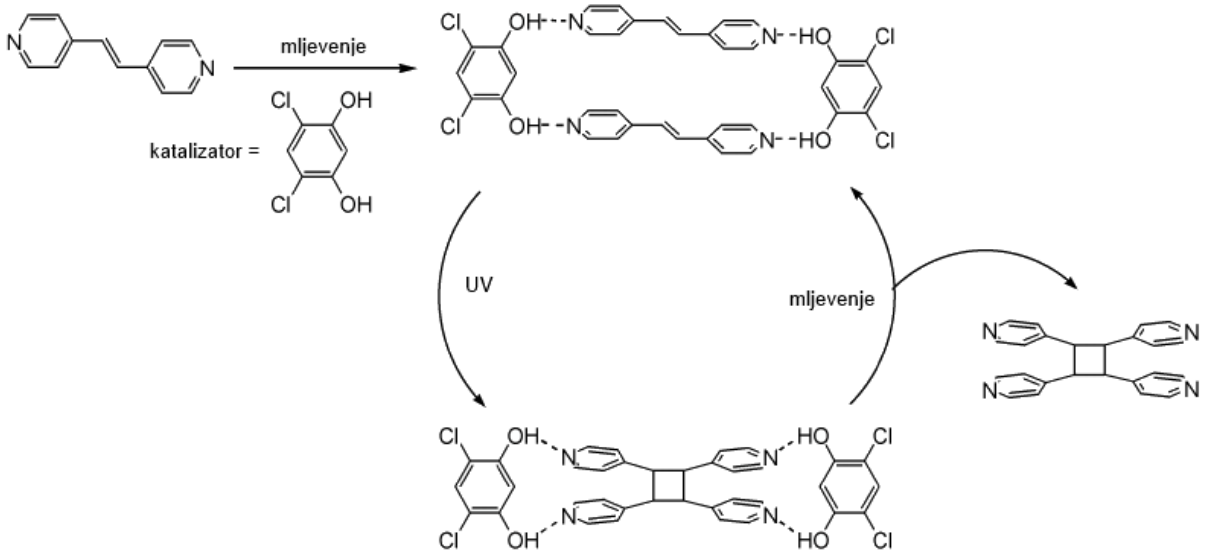
Slika 36. (a) Supramolekulski diskretni makrocikli $[(Fcpy_2)\ (HOOC(CH_2)_nCOOH)_2]_2$ (n = 4, 6, 7, 8) i (b) cik-cak lanac ako je n = 5 (ref. 1)

Uočeno je da mljevenje ionskih soli (npr. NaBr, KBr, CsI, RbBr) s nenabijenim organskim molekulama daje novu klasu spojeva koja se zove ionski kokristali. Ovakva vrsta kokristala organskih molekula ima izmijenjena svojstva u odnosu na čisti organski spoj (povećana termička stabilnost i topljivost), zbog čega im se pridaje veći interes u farmaceutskoj industriji. Mljevenjem barbiturne kiseline (H_2ba) i KBr nastaje kokristal $(H_2ba)(KBr)(H_2O)_2$, a hidratni oblik može se pripisati higroskopnosti KBr-a.[1]

Česti problemi kokristalizacije više od 2 komponente iz otopine su što se jedna komponenta može rekristalizirati (zbog manje topljivosti od topljivosti ostalih komponenata) i kokristalizacija samo 2 komponente. Mehanističke metode izbjegavaju te probleme jer se na

reakciju u čvrstom stanju ne primjenjuje topljivost s obzirom da otapala kao takvog nema u velikim količinama. Postoji "obitelj" trokomponentih materijala čije su komponente povezane preko jakih vodikovih veza i u kojima se javljaju interakcije s prijenosom naboja, zbog čega su takvi materijali intenzivno obojani pa se napredak reakcije može pratiti okom. Mljevenjem p-benzokinona, racemičnog bis-β-naftola (rac-BINOL) i naftalena nastaje kokristal (rac-BINOL)$_2$(p-benzokinon)(naftalen)$_2$ koji je plave boje. Ukoliko se koristi optički čisti R-BINOL, nastaje produkt (R-BINOL)$_2$(p-benzokinon)$_2$(naftalen)$_3$ koji je crvene boje. Razlika u boji potječe od drugačijeg slaganja BINOL-a s benzokinonom koji čine kromofor; s racemičnim se p-benzokinon slaže između 2 BINOL-a, dok se s R-BINOL-om slaže u spiralni lanac.[10]

Neke specifične reakcije idu jako teško ako razmještaj molekula nije povoljan, kao što je slučaj s [2+2] fotoinduciranom dimerizacijom 1,2-bis(4-piridil)etena (bpe). Nepovoljno pozicioniranje uz prisutnost UV zračenja ne dovodi do nastajanja produkta. Zbog toga se bpe u suvišku melje s derivatom rezorcinola koji djeluje kao katalizator za dimerizaciju (slika 37.), jer je u nastalom kokristalu katalizator usmjeruje molekule bpe da položaj dvostrukih veza bude povoljan za dimerizaciju. Ova metoda sinteze sastoji se od perioda mljevenja nakon kojeg slijedi zračenje s UV svjetlosti. Ponovnim mljevenjem katalizator i nastali produkt disociraju, i stvara se novi kompleks katalizatora s molekulama bpe u smjesi koje još nisu dimerizirale. Postupak se ponavlja do zadovoljavajućeg iskorištenja reakcije.[1]



Slika 37. Organokataliza omogućena kokristalizacijom reagensa s katalizatorom1

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. S. L. James et al., Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
2. R. A. Sheldon, Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art, *Green Chem*. **7** (2005) 267–278.
3. P. G. Fox, Mechanochemically initiated reactions in solids, *J. Mater. Sci.* **10** (1975) 340–360.
4. T. Friščić, W. Jones, Recent Advances in Understanding the Mechanism of Cocrystal Formation via Grinding, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 1621–1637.
5. G. Rothenberg, A. P. Downie, C. L. Raston, J. L. Scott, Understanding Solid/Solid Organic Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 8701–8708.
6. V. P. Balema, J. W. Wiench, M. Pruskia, V. K. Pecharsky, Solvent-free mechanochemical synthesis of two Pt complexes: cis-$(Ph_3P)_2PtCl_2$ and cis-$(Ph_3P)_2PtCO_3$, *Chem. Commun.* (2002) 1606–1607.
7. G.-W. Wang, Mechanochemical organic synthesis, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7668–7700.
8. K. Yoshizawa, S. Toyota i Fumio Toda, Solvent-free Claisen and Canizzaro reactions, *Tetrahedron Lett.* **42** (2001) 7983–7985.
9. K. Tanaka and F.Toda, Solvent-Free Organic Synthesis, *Chem.Rev.* **100** (2000) 1025-1074.
10. T. Friščić, Supramolecular concepts and new techniques in mechanochemistry: cocrystals, cages, rotaxanes, open metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 3493–3510
11. F. C. Strobridge, N. Judaš, T. Friščić, A stepwise mechanism and the role of water in the liquid-assisted grinding synthesis of metal–organic materials, *CrystEngComm* **12** (2010) 2409–2418.