

Priprava γ -Al₂O₃ iz aluminijeva sec-butoksida modificiranog etil-acetoacetatom u različitim omjerima

Simčić, Ivan

Doctoral thesis / Disertacija

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:322564>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-28**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE

Ivan Simčić

**Priprava γ -Al₂O₃ iz aluminijskoga
sec-butoksida modificiranog
etil-acetoacetatom u različitim omjerima**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, listopad 2016.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Ivan Simčić

**The preparation of γ -Al₂O₃ out of
aluminium *sec*-butoxide modified with
ethyl acetoacetate in various ratios**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, October 2016.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE

Ivan Simčić

**Priprava γ -Al₂O₃ iz aluminijskoga
sec-butoksida modificiranog
etil-acetoacetatom u različitim omjerima**

DOKTORSKI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Zagreb, listopad 2016.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Ivan Simčić

**The preparation of γ -Al₂O₃ out of
aluminium *sec*-butoxide modified with
ethyl acetoacetate in various ratios**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Prof. Stanislav Kurajica, Ph.D.

Zagreb, October 2016.

- ❖ Bibliografski podaci:
- ❖ UDK: 546.62:549.5:666.3(043.3)
- ❖ Znanstveno područje: tehničke znanosti
- ❖ Znanstveno polje: temeljne tehničke znanosti
- ❖ Znanstvena grana: materijali
- ❖ Institucija: (Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale; Pliva Hrvatska d.o.o., Zagreb, Razvoj formulacija – parenteralni dozirni oblici)
- ❖ Voditelj rada: Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica
- ❖ Broj stranica: 137
- ❖ Broj slika: 76
- ❖ Broj tablica: 16
- ❖ Broj priloga: /
- ❖ Broj literaturnih referenci: 161
- ❖ Datum obrane: 5. listopada 2016.
- ❖ Sastav povjerenstva za obranu: dr. sc. Tatjana Gazivoda Kraljević
dr. sc. Jasminka Popović
dr. sc. Juraj Šipušić

- ❖ Rad je pohranjen u:
Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;
Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 20; Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1; Knjižnici Sveučilišta u
Splitu, Livanjska 5 i Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 26. siječnja 2015., te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu dana 14. travnja 2015.

Stranica s informacijama o mentoru

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica [REDACTED] u Dubrovniku [REDACTED] je završio osnovnu i srednju školu. 1991. godine je diplomirao, 1994. magistrirao a 1998. godine doktorirao na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

Zaposlen je na istom fakultetu kao redoviti profesor u trajnom zvanju u području tehničkih znanosti, polje kemijsko inženjerstvo, grana analiza i sinteza procesa te polje druge temeljne tehničke znanosti, grana materijali.

Obavljao je dužnosti dekana (2009.-2013.) i prodekana (2005.-2009.) Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, člana Senata Sveučilišta u Zagrebu (2009.-2013.), člana Vijeća tehničkog područja Sveučilišta u Zagrebu (2009.-), član Povjerenstva za prostorno i investicijsko planiranje Sveučilišta u Zagrebu (2014.-2015.), član Financijskog povjerenstva Sveučilišta u Zagrebu (20017.-2009.), predstojnika Zavoda za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale (2003.-2005., 2015.-), koordinatora studija Kemija i inženjerstvo materijala (2005.-2009) itd.

Izvodi nastavu na doktorskim, diplomskim i preddiplomskim studijima Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije te preddiplomskom studiju Restauracija i konzervacija Sveučilišta u Dubrovniku. Predaje kolegije Anorganski nemetalni materijali, Termodinamika i kinetika materijala, Kemija silikata, Prirodni silikatni materijali, Uvod u nanotehnologiju, Rendgenska difrakcija u inženjerstvu materijala, Tehnologija materijala: keramika i metali. Također je predavao kolegije Mehanizmi visokotemperaturnih reakcija, Silikatna kemija, Reakcije u čvrstom stanju, Procesi obrade voda, Građevni materijali, Uvod u anorganske materijale.

Bio je mentor dvjema doktorskim disertacijama, i većeg broja diplomskih i završnih radova. Autor je skripta i nastavnih tekstova predavanja.

Područje znanstvenog interesa prof. dr. sc. Stanislava Kurajice su materijali, posebice keramika, staklo i nanomaterijali, napredne metode sinteze poput sol-gel ili hidrotermalne sinteze, reakcije u čvrstom stanju, posebice kinetika ovih reakcija, itd. Bio je voditelj znanstvenog, tehnologijskog i bilateralnog projekta, sudjelovao u radu međunarodnog, triju znanstvenih i dvaju tehnologijskih projekata.

Objavio je više od 70 znanstvenih radova, od toga 42 u časopisima citiranim u CC. Prema podacima SCOPUS-a citiran je 546 puta dok je prema podacima WoS-a citiran 502 puta i ima h-indeks 12, odnosno 13 prema navedenim bazama. Održao je više pozvanih, plenarnih i sekcijских predavanja na znanstvenim skupovima. Sudjelovao je u radu više od 80

međunarodnih i domaćih znanstvenih skupova te bio član znanstvenog i/ili organizacijskog odbora 6 međunarodnih i jednog domaćeg skupa. Dobitnik je nagrade „Fran Bošnjaković“ Sveučilišta u Zagrebu.

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica je recenzent za brojne međunarodne znanstvene časopise, recenzirao je i sveučilišne udžbenike i priručnike, projekte, studijske programe itd. Autor je stručnih radova, stručnih studija te enciklopedijskih natuknica.

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica je član American nano society, Hrvatskog društva kemijskih inženjera, Hrvatskog društva za materijale i tribologiju. Veteran je Domovinskog rata. Oženjen je i ima dvije kćeri.

Zahvale

Prije svega, želim se od srca zahvaliti svome mentoru prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu bez kojeg sve ovo ne bi bilo moguće i što mi je bio mentor u punom značenju te riječi. Na njegovom strpljenju, energiji i povjerenju tijekom svih ovih godina, još od studentskih dana...

Zahvaljujem se doc. dr. sc. Tatjani Gazivodi Kraljević s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu za pomoć pri interpretaciji NMR spektara i vrijednim savjetima tijekom izrade ovog rada.

Puno hvala dr. sc. Jasminki Popović, višoj znanstvenoj suradnici Instituta „Ruđer Bošković“ iz Zagreba na svim savjetima i sugestijama, a posebno na pomoći pri rendgenskoj strukturnoj analizi.

Zahvaljujem se i izv. prof. dr. sc. Juraju Šipušiću s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu na posvećenom vremenu.

Hvala puno izv. prof. dr. sc. Gregoru Mali s Kemijskog instituta u Ljubljani, Slovenija na ²⁷A 1 NMR analizama uzoraka.

Zahvaljujem se kolegama dr. sc. Vilku Mandiću, znan. sur. i Ivi Mingi, mag. ing. i svim članovima Zavoda za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na ugodnoj radnoj atmosferi.

Hvala mojoj ustanovi i svim kolegama iz Pliva Hrvatska d.o.o. u Zagrebu na financijskoj pomoći i razumijevanju.

Naposljetku, posebno se zahvaljujem najdražima, mami Ljerki, supruzi Ani i mom tati Antunu koji ovo, nažalost, nije dočekaao.

SAŽETAK

Aluminijev *sec*-butoksid (Asb) je, kako bi se kontrolirala njegova hidroliza, modificiran s etil-acetoacetatom (Eaa) u različitim omjerima (Eaa : Asb = 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 i 3). Istraživan je utjecaj ovih omjera na solove, gelove i prijelazni aluminijev oksid dobiven termičkom obradom gela. Korištene su metode ^1H , ^{13}C i ^{27}Al nuklearne magnetske rezonancije (NMR), infra-crvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR), rendgenske difrakcijske analize (XRD), analize veličine čestica (PSA), pretražne elektronske mikroskopije (SEM), simultane diferencijalno termičke i termogravimetrijske (DTA/TGA) analize te N_2 apsorpcijsko/desorpcijske izoterme. U solovima je detektirano pet različitih kelata: monokelirani trimer, $\text{Al}_3(\text{O}^s\text{Bu})_8(\text{Eaa})$, asimetrični bis-kelirani dimer, $\text{Al}_2(\text{O}^s\text{Bu})_4(\text{Eaa})_2$, tris-kelirani dimer, $\text{Al}_2(\text{O}^s\text{Bu})_3(\text{Eaa})_3$, tetra-kelirani dimer, $\text{Al}_2(\text{O}^s\text{Bu})_2(\text{Eaa})_4$, i tris-kelirani monomer, $\text{Al}(\text{Eaa})_3$. Prisutnost ovih kelata potvrđena je dekonvolucijom ^1H NMR spektara. Koordinacija aluminiija raste s porastom molarnog omjera Eaa/Asb, pa u uzorcima s molarnim omjerom Eaa/Asb od 2,5 i 3 postoji samo heksa-koordinirani aluminiij, odnosno tris-kelirani monomer. Oktaedarski Al kompleks dolazi u obliku dva stereoizomera, facijalni (*fac*) i meridijalni (*mer*) u omjeru 2 : 3. Tris-kelirani monomer otporan je na hidrolizu te je jedini kelat čija je prisutnost detektirana u hidroliziranim uzorcima. Njegova količina u hidroliziranim uzorcima proporcionalna je početnom omjeru Eaa/Asb te ga skoro nema u uzorku s omjerom Eaa/Asb = 0,5 dok je uzorak s omjerom Eaa/Asb = 3 gotovo čisti $\text{Al}(\text{Eaa})_3$. Osim koordinacije 6 koja potječe od $\text{Al}(\text{Eaa})_3$, u hidroliziranim uzorcima su zapažena dva slabije definirana okruženja atoma Al. U ovim su uzorcima zapažene dvije različite morfologije, veći komadi gela i fine aglomerirane čestice kelata. Kristalna struktura $\text{Al}(\text{Eaa})_3$ određena je rendgenskom difrakcijom u polikristalu. Ovaj kelat kristalizira u monoklinskoj prostornoj grupi $\text{P2}_1/\text{n}$, s parametrima jedinične ćelije $a = 16,387(1) \text{ \AA}$, $b = 19,650(1) \text{ \AA}$, $c = 6,912(1) \text{ \AA}$ i $\beta = 91,91(1)^\circ$. Molekulska struktura mu se sastoji od tri O,O-bidentatno povezana etil-acetoacetatna liganda koja tvore oktaedarsku koordinaciju oko aluminijeva atoma. Molekule su dvjema intermolekulskim vodikovim vezama duž b-osi povezane u lance. Termičkom obradom gela pri $800 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 2 sata nastaje čisti, nanokristalinični $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ koji se može primijeniti kao nosač katalizatora. Tekstura i morfologija $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ovise o inicijalnom omjeru Eaa/Asb pa su tako čestice s manjim Eaa/Asb omjerom kompaktnije dok se čestice s višim Eaa/Asb omjerom čine više aglomerirane. Termička obrada pri višim temperaturama dovodi do transformacije $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Uzorak s omjerom Eaa/Asb = 0,5 može se ocijeniti kao najprikladniji za pripremu nosača

katalizatora. Istraživanje je pokazalo da se različita svojstva $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dobivenog sol-gel sintezom mogu kontrolirati s kelacijskim agensom.

Ključne riječi: Aluminijev *sec*-butoksid, etil-acetoacetat, kelati, nanokristalični $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sol-gel sinteza

SUMMARY

Aluminum *sec*-butoxide (Asb) was modified with ethyl acetoacetate (Eaa) in various ratios (Eaa : Asb = 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 and 3) in order to control its hydrolysis. Sols, gels and transition alumina obtained by gel thermal treatment were investigated with respect to Eaa/Asb ratio. ^1H , ^{13}C , ^{27}Al nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), particle size analysis (PSA), scanning electron microscopy (SEM), simultaneous differential thermal and thermogravimetric (DTA/TGA) analysis and N_2 adsorption/desorption isotherms were used. Five different chelates have been detected in sols: mono-chelated trimer, $\text{Al}_3(\text{O}^s\text{Bu})_8(\text{Eaa})$, asymmetric bis-chelated dimer, $\text{Al}_2(\text{O}^s\text{Bu})_4(\text{Eaa})_2$, tris-chelated dimer, $\text{Al}_2(\text{O}^s\text{Bu})_3(\text{Eaa})_3$, tetra-chelated dimer, $\text{Al}_2(\text{O}^s\text{Bu})_2(\text{Eaa})_4$ and tris-chelated monomer, $\text{Al}(\text{Eaa})_3$. The deconvolution of ^1H NMR spectra confirmed the presence of these chelates. The coordination of aluminium increases with the increase of molar ratio Eaa/Asb, thus in samples with Eaa/Asb ratio 2,5 and 3 only hexacoordinated aluminium, i.e. tris-chelated monomer, exists. This octahedral Al complex occurs as two stereoisomers, facial (*fac*) and meridional (*mer*) in ratio 2 : 3. Tris-chelated monomer is resistant to hydrolysis and it is the only chelate whose presence has been detected in hydrolyzed samples. Its amount in hydrolyzed samples is proportional to initial Eaa/Asb ratio and it is almost non-existent in sample with Eaa/Asb = 0.5 while practically whole sample with Eaa/Asb = 3 is $\text{Al}(\text{Eaa})_3$. Beside coordination 6 due to $\text{Al}(\text{Eaa})_3$, two less defined Al surroundings are noted in hydrolyzed samples. Two distinct morphologies can be observed in those samples, greater gel chunks and finer agglomerated chelate particles. Crystal structure of $\text{Al}(\text{Eaa})_3$ has been determined using powder X-ray diffraction. It crystallizes in monoclinic space group $\text{P2}_1/\text{n}$, with lattice parameters $a = 16,387(1) \text{ \AA}$, $b = 19,650(1) \text{ \AA}$, $c = 6,912(1) \text{ \AA}$ and $\beta = 91,91(1)^\circ$. The molecular structure comprises of three O,O-bidentately linked ethylacetoacetate ligands forming octahedral coordination around the aluminium atom. Molecules are connected into chains along the b-axis by two intermolecular hydrogen bonds. Thermal treatment of gel at 800°C for 2 hours yields pure, nanocrystalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ potentially useful as catalyst carrier. Morphology of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is also dependent on initial Eaa/Asb ratio, thus particles obtained with lower Eaa/Asb ratio are more compact while particles with greater Eaa/Asb ratio appears agglomerated. Texture is also influenced with Eaa/Asb ratio. Thermal treatment at higher temperatures results with transformation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sample with Eaa/Asb ratio of 0,5 could be rated as most appropriate for catalyst carrier preparation. Investigation showed that various properties of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtained by sol-gel synthesis can be controlled with chellating agent.

Keywords: aluminum *sec*-butoxide, chelate, ethyl acetoacetate, nanocrystalline γ -Al₂O₃, sol-gel synthesis

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. ALUMINIJEV (III) OKSID	2
2.1.1. Gibsit	3
2.1.2. Bajerit	4
2.1.3. Nordstrandit.....	4
2.1.4. Dojleit.....	5
2.1.5. Bemit	5
2.1.6. Dijaspor	6
2.1.7. Korund.....	6
2.2. PRIJELAZNI ALUMINIJEVI OKSIDI.....	14
2.2.1. χ -Al ₂ O ₃ (hi)	16
2.2.2. κ -Al ₂ O ₃ (kapa).....	16
2.2.3. δ -Al ₂ O ₃ (delta).....	17
2.2.4. η -Al ₂ O ₃ (eta)	17
2.2.5. θ -Al ₂ O ₃ (teta).....	18
2.2.6. ρ -Al ₂ O ₃ (ro).....	18
2.2.7. γ -Al ₂ O ₃ (gama)	18
2.5. SOL-GEL METODA	23
2.5.1. Aerogel.....	25
2.5.2. Kriogel.....	26
2.5.3. Kserogel.....	26
2.5.4. Oblaganje.....	26
2.5.5. Vlakna	27
2.5.6. Sušenje raspršivanjem	28
2.6. SOL-GEL METODA PRIPRAVE ALUMINIJEVIH OKSIDA.....	29
2.6.1. Kemijska modifikacija metalnih alkoksida	32
2.6.2. Aluminijski alkoksidi – Aluminijski <i>sec</i> -butoksid.....	33
2.6.3. Modifikacija β -ketoesterima	34
2.6.4. Keliranje	37
3. EKSPERIMENTALNI DIO	46
3.1. PRIPREMA SOLA.....	46
3.1.1. Analiza sola	46
3.2. PRIPREMA GELA	47

3.2.1.	Analiza hidroliziranih uzoraka	47
4.	REZULTATI.....	50
4.1.	SOL UZORCI.....	50
4.1.1.	Analiza ¹ H NMR spektara	50
4.1.2.	Analiza ¹³ C NMR spektara.....	61
4.1.3.	Analiza ²⁷ Al NMR spektara.....	63
4.1.4.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	65
4.2.	HIDROLIZIRANI UZORCI	68
4.2.1.	Analiza ¹ H NMR spektara	68
4.2.2.	Analiza ¹³ C NMR spektara	70
4.2.3.	Analiza ²⁷ Al MAS NMR spektara	72
4.2.4.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	73
4.2.5.	Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD).....	75
4.2.6.	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM).....	75
4.2.7.	Raspodjela veličina čestica.....	78
4.2.8.	Diferencijalna termička analiza (DTA)	79
4.2.9.	Termogravimetrijska analiza (TGA)	80
4.2.9.1.	Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD) termički obrađenih uzoraka na	81
	različitim temperaturama.....	81
4.2.9.2.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) termički	82
	obrađenih uzoraka na različitim temperaturama	82
4.3.	TERMIČKI OBRAĐENI (800 °C) HIDROLIZIRANI UZORCI	83
4.3.1.	Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD).....	83
4.3.2.	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM).....	84
4.3.3.	N ₂ adsorpcijsko / desorpcijske izoterme.....	86
4.4.	TERMIČKI OBRAĐENI (900 °C) HIDROLIZIRANI UZORCI	89
4.4.1.	Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD).....	89
4.5.	TERMIČKI OBRAĐENI (1000 °C) HIDROLIZIRANI UZORCI	90
4.5.1.	Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD).....	90
5.	RASPRAVA	91
5.1.	UZORCI SOLA.....	91
5.1.1.	Analiza ¹ H NMR spektara	92
5.1.2.	Analiza ¹³ C NMR spektara	94
5.1.3.	Analiza ²⁷ Al NMR spektara.....	95
5.1.4.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	95
5.1.5.	Nastale vrste kelata.....	97
5.2.	HIDROLIZIRANI UZORCI	113

5.2.1.	Analiza ^1H NMR spektara	113
5.2.2.	Analiza ^{13}C NMR spektara	114
5.2.3.	Analiza ^{27}Al MAS NMR spektara	115
5.2.4.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	115
5.2.5.	Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD).....	116
5.2.6.	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM).....	118
5.2.7.	Raspodjela veličine čestica.....	118
5.2.8.	Simultana diferencijana termička i termogravimetrijska analiza (DTA/TGA)	118
5.2.9.	Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD).....	119
5.3.	Termički obrađeni uzorci – 800 °C	122
5.3.1.	Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD).....	122
5.3.2.	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM).....	122
5.3.3.	Adsorpcija/desorpcija N_2	123
5.4.	Termički obrađeni uzorci – 900 i 1000 °C	124
5.4.1.	Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD).....	124
6.	ZAKLJUČAK	125
7.	LITERATURA	127

POPIS SLIKA

Slika 1. Ternarni sustav glinenaca.....	2
Slika 2. Kalcinirani aluminijev oksid.....	8
Slika 3. Sinterirani aluminijev oksid.....	9
Slika 4. Smeđi taljeni aluminijev oksid.....	10
Slika 5. Bijeli taljeni aluminijev oksid.....	11
Slika 6. Fazne transformacije aluminijevih oksida.....	15
Slika 7. Kristalna struktura γ -Al ₂ O ₃ u <i>cb</i> ravnini.....	19
Slika 8. Sol-gel proces i vrste materijala koje se njime mogu pripremiti.....	24
Slika 9. Struktura aluminijeva <i>sec</i> -butoksida.....	33
Slika 10. Struktura linearnog trimera aluminijeva <i>sec</i> -butoksida.....	34
Slika 11. Strukture karbonilne skupine, aldehida i ketona.....	34
Slika 12. Struktura diketona.....	35
Slika 13. Keto-enolna tautomerija pentan-2,4-diona.....	35
Slika 14. Struktura β -ketoestera.....	36
Slika 15. Reakcija nastajanja etil-acetoacetata.....	36
Slika 16. Deprotoniranje etil-acetoacetata.....	37
Slika 17. Struktura tetramernog aluminijeva alkoksida.....	38
Slika 18. Struktura dimernog aluminijeva alkoksida.....	38
Slika 19. Struktura trimernog aluminijeva alkoksida.....	39
Slika 20. Struktura linearnog trimera aluminijeva <i>sec</i> -butoksida.....	39
Slika 21. Struktura cikličkog trimera aluminijeva <i>sec</i> -butoksida.....	39
Slika 22. Struktura linearnog trimera alkoksida.....	40
Slika 23. Struktura linearnog trimera alkoksida keliranog s etil-acetoacetatom u omjeru 1 : 1.....	41
Slika 24. Monokelirani Al(O ^s Bu) ₂ Eaa kondenzirani kompleks sa tetra i heksa-koordiniranim atomom Al.....	42
Slika 25. Monokelirani Al(O ^s Bu) ₂ Eaa kompleks sa penta-koordiniranim atomom Al.....	42
Slika 26. Model strukture [Al(OH) ₂ Eaa] ₅	43
Slika 27. Nastanak kelata i otpušteni <i>sec</i> -butanol.....	50
Slika 28. ¹ H NMR spektar uzoraka etil-acetoacetata.....	51
Slika 29. ¹ H NMR spektri uzoraka EA0.5 – EA3.0.....	52
Slika 30. ¹ H NMR spektar uzorka EA0.5.....	53
Slika 31. ¹ H NMR spektar uzorka EA0.5.....	53
Slika 32. ¹ H NMR spektar uzorka EA0.5.....	54
Slika 33. ¹ H NMR spektar uzoraka EA0.5.....	54
Slika 34. ¹ H NMR spektri uzoraka EA0.5 – EA3.0.....	55
Slika 35. ¹ H NMR spektri uzoraka EA0.5 – EA3.0.....	56
Slika 36. ¹ H NMR spektri uzoraka EA0.5 – EA3.0.....	57
Slika 37. ¹ H NMR spektri uzoraka EA0.5 – EA3.0.....	58
Slika 38. ¹ H NMR spektar uzorka EA3.0.....	59
Slika 39. Dekonvolucija ¹ H NMR signala singleta metinskog protona E3 u području 4,83 – 4,90 ppm.....	60

Slika 40. Dekonvolucija ^1H NMR signala singleta metinskog protona E3 u području 4,90 – 4,97 ppm.....	60
Slika 41. ^{13}C NMR spektar uzoraka EA0.5 – EA3.0	61
Slika 42. ^{13}C NMR spektar uzorka EA0.5	62
Slika 43. ^{13}C NMR spektar uzorka EA3.0	63
Slika 44. ^{27}Al NMR spektri uzoraka EA0.5 – EA3.0.....	64
Slika 45. Dekonvolucija ^{27}Al NMR spektra.....	65
Slika 46. FTIR spektri uzoraka solova EA0.5 – EA3.0	66
Slika 47. FTIR spektri uzorka EA1.5, aluminijska <i>sec</i> -butoksida i etil-acetoacetata.....	67
Slika 48. ^1H NMR spektri hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0.	69
Slika 49. ^1H NMR spektar hidroliziranog uzorka EA3.0.....	70
Slika 50. ^{13}C NMR spektar uzoraka EA1.0 – EA3.0.....	71
Slika 51. ^{13}C NMR spektar uzorka EA3.0	72
Slika 52. MAS ^{27}Al NMR čvrstog stanja uzoraka EA0.5 – EA3.0.....	73
Slika 53. FTIR spektri uzoraka EA0.5 – EA3.0.....	74
Slika 54. XRP difraktogrami hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0.....	75
Slika 55. SEM mikrografije hidroliziranih uzoraka	77
Slika 56. Volumna raspodjela veličine čestica hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0.....	78
Slika 57. DTA krivulje hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0.....	79
Slika 58. TGA termogrami hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0.....	80
Slika 59. Difraktogrami uzorka EA3.0 naglo ohlađenog s različitih temperatura	81
Slika 60. FTIR spektri uzorka EA3.0 naglo ohlađenog s različitih temperatura.	82
Slika 61. Difraktogrami hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 termički obrađenih pri 800 °C u trajanju od 2 sata.	83
Slika 62. SEM mikrografije hidroliziranih uzoraka termički obrađenih na 800 °C u trajanju od 2 sata.....	86
Slika 63. N_2 adsorpcijsko / desorpcijske izoterme hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 termički obrađenih na 800 °C u trajanju od 2 sata	87
Slika 64. Raspodjela veličine pora u hidroliziranim uzorcima EA0.5 – EA3.0 termički obrađenima na 800 °C u trajanju od 2 sata.....	87
Slika 65. Difraktogrami hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 termički obrađenih na 900 °C u trajanju od 2 sata.	89
Slika 66. Difraktogrami hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 termički obrađenih na 1000 °C u trajanju od 2 sata.	90
Slika 67. Nastanak kelata i otpušteni <i>sec</i> -butanol	91
Slika 68. ^1H NMR uzoraka EA0.5 – EA3.0 u području metinskog E3 protona s označenim vrstama signala (I-V).....	98
Slika 69. Shematski prikaz strukture linearnog monokeliranog trimera $\text{Al}_3(\text{O}^s\text{Bu})_8(\text{Eaa})$	99
Slika 70. Shematski prikaz mogućih stereoizomera dimera $\text{Al}_2(\text{O}^s\text{Bu})_4(\text{Eaa})_2$	100
Slika 71. Shematski prikaz mogućih stereoizomera dimera $\text{Al}_2(\text{O}^s\text{Bu})(\text{Eaa})_3$	102
Slika 72. Shematski prikaz mogućih stereoizomera dimera $[\text{Al}_2(\text{O}^s\text{Bu})_2(\text{Eaa})]_4$	104
Slika 73. <i>Fac</i> -stereoizomer tris-kelata $\text{Al}(\text{Eaa})_3$	105
Slika 74. <i>Mer</i> -stereoizomeri tris-kelata $\text{Al}(\text{Eaa})_3$	106
Slika 75. Molekulska struktura $\text{Al}(\text{Eaa})_3$ u <i>ab</i> ravnini	117

Slika 76. Kristalna struktura $\text{Al}(\text{Eaa})_3$ u ab ravnini 117

POPIS TABLICA

Tablica 1. Raspodjela veličine čestica hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0	79
Tablica 2. Teksturna svojstva uzoraka EA0.5 – EA3.0 termički obrađenih na 800 °C u trajanju od 2 sata.....	88
Tablica 3. Površine signala E3 metinskog protona dobivene dekonvolucijom/integriranjem ¹ H NMR spektara	106
Tablica 4. Relativni odnos površina pojedinih vrsta u uzorcima EA0.5 – EA3.0	107
Tablica 5. Odnosi količina pojedinih kompleksa u uzorcima EA0.5 – EA3.0	107
Tablica 6. Relativni udio pojedinih kompleksa u uzorcima EA0.5 – EA3.0	108
Tablica 7. Odnos broja vezanih molekula etil-acetoacetata na atome Al	108
Tablica 8. Usporedba eksperimentalnih i teoretskih odnosa Eaa/Asb u uzorcima	109
Tablica 9. Relativni udjeli atoma aluminija u koordinacijama 4, 5 i 6	110
Tablica 10. Omjer kompleksa prisutnih u uzorku EA0.5.....	110
Tablica 11. Odnos atoma aluminija pojedine koordinacije u različitim kompleksima u uzorku EA0.5.....	110
Tablica 12. Odnosi površina dobiveni izračunom iz pretpostavljenih vrsta kompleksa.....	111
Tablica 13. Usporedba izračunatih udjela tetra-koordiniranog atoma Al u uzorcima EA0.5 – EA3.0 sa stvarnim površinama.....	111
Tablica 14. Usporedba izračunatih udjela penta-koordiniranih atoma Al u uzorcima EA0.5 – EA3.0 za ²⁷ Al NMR sa stvarnim površinama	112
Tablica 15. Usporedba izračunatih udjela heksa-koordiniranih atoma Al u uzorcima EA0.5 – EA3.0 za ²⁷ Al NMR sa stvarnim površinama	112
Tablica 16. Teoretski i eksperimentalni gubitak mase ispitivanih uzoraka	120

1. UVOD

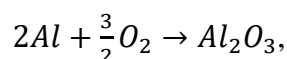
γ -Al₂O₃ se primarno koristi kao nosač katalizatora ili anorganskih membrana, budući da se odlikuje velikom specifičnom površinom, poroznošću, dobrom termičkom stabilnošću i sposobnošću interakcije s prijelaznim metalima [1,2]. Ovaj materijal se uglavnom pripravlja hidrotermalnom sintezom, ali se, u cilju postizanja određenih svojstava, nerijetko koristi i sol-gel proces [3,4]. Sol-gel proces je postupak kemijske sinteze kojim se transformacijom sustava iz kapljevite faze, sola, u krutu fazu, gel, te naknadnom termičkom obradom mogu proizvesti keramički materijali velike čistoće i homogenosti u različitim formama. Proces se sastoji od hidrolize prekursora, najčešće metalnih alkoksida, i kondenzacije nastalih hidroliziranih entiteta pri čemu se stvara koloidna suspenzija, sol. Potpuna polimerizacija čestica sola dovodi do prelaska iz kapljevitoz sola u kruti gel [5]. Međutim, ukoliko je prekursor pretjerano sklon hidrolizi, a izuzetno brza hidroliza tipična je za aluminijske alkoksidge [6], doći će do nekontrolirane precipitacije hidroksida. U cilju postizanja bolje kontrole procesa hidrolize i kondenzacije te utjecaja na svojstva materijala dobivenog termičkom obradom gela, alkoksidge prekursori često se modificiraju kelirajućim agensima [7]. Kemijska modifikacija metalnih alkoksidge kelirajućim agensima pokazala se vrlo učinkovitim metodom kontrole brzine procesa hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksidge [8]. Međutim, keliranjem dolazi i do promjene koordinacijskog broja aluminijsa, što utječe na nastale oligomerne strukture, a one opet utječu na svojstva konačnog materijala [9].

Stoga će u ovom radu aluminijski *sec*-butoksid biti modifikiran s etil-acetoacetatom u različitim omjerima kako bi se sustavno istražile oligomerne i monomerne jedinice nastale ovim procesom, struktura gela nastalog njihovom hidrolizom te utjecaj modifikacije na strukturu i svojstva prijelaznog aluminijskog oksida nastalog termičkom obradom gelova.

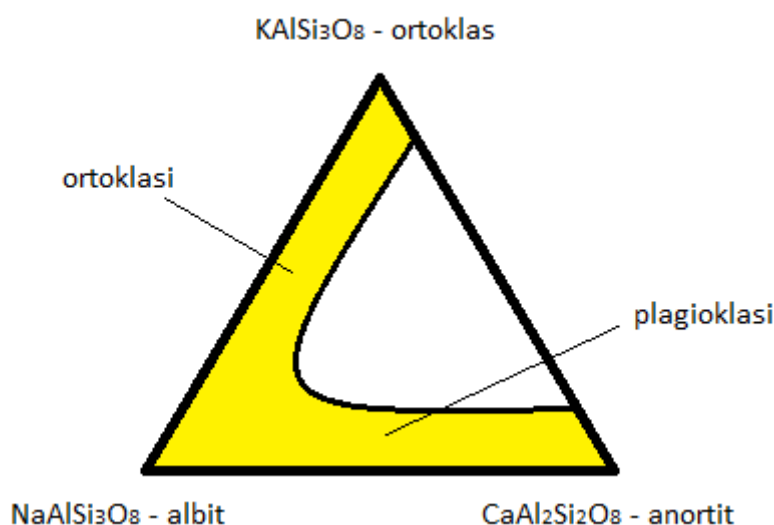
2. OPĆI DIO

2.1. ALUMINIJEV (III) OKSID

Aluminijev (III) oksid, kasnije u tekstu – *aluminijev oksid*, je kemijski spoj atoma aluminijskog i kisika formule Al_2O_3 . Sam aluminijski je najrašireniji metal u zemljinoj kori i spada u oksifilne elemente, odnosno elemente koji se dominantno vežu s kisikom [10,11]. Ako se reaktivnost aluminijskog razmatra preko reakcije:



uz podatak da je entalpija nastajanja oksida $-1669,1 \text{ kJmol}^{-1}$ [12], jasno je zašto je aluminijski tako zastupljen u oksidiranom obliku (postoji preko 270 različitih minerala oksida aluminijskog [13]) dok se u prirodi nikad ne nalazi u elementarnom stanju. Primarno se nalazi u alumosilikatima od kojih su najvažniji glinenci, odnosno feldspati koji čine 60% Zemljine kore. To su spojevi opće formule $XAl_{(1-2)}Si_{(3-2)}O_8$, gdje X može biti natrij, kalij ili kalcij. Kada je X natrij ili kalij onda je omjer aluminijskog i silicijevog 1 : 3 ($KAlSi_3O_8$ – ortoklas, $NaAlSi_3O_8$ – albit), a kada je X kalcij onda mineral sadrži jednak broj atoma aluminijskog i silicijevog ($CaAl_2Si_2O_8$ – anortit). Ovi minerali tek su rubni spojevi kompleksnog ternarnog sustava čvrstih otopina glinenaca (Slika 1) [14].



Slika 1. Ternarni sustav glinenaca

Značajne količine aluminija nalaze se i u slojevitim alumosilikatima, posebice glinama. Gline su fino raspršene sedimentne stijene s veličinom čestica manjom od 2 μm , koje kao glavne mineralne komponente sadrže minerale glina – slojevite silikate poput kaolinita, ilita, montmorilonita i klorita. Radi se o hidratiziranim alumosilikatima koji su sastavni dio tla i rasprostranjeni su po cijeloj površini Zemlje. Građene su od slojeva SiO_4 tetraedara te Al i Mg oktaedara međusobno povezanih atomima kisika.

Uz glinence i gline najvažniji alumosilikati su zeoliti. Struktura im se zasniva na aluminatnim i silikatnim tetraedrima povezanim u vrhovima. Struktura zeolita se može zamisliti i kao silikatna mreža u kojoj dolazi do zamjene Si^{4+} iona Al^{3+} ionima pri čemu nastaje negativni naboj koji se potom neutralizira kationima (H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} ili Mg^{2+}). Općenita formula zeolita je $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \times m\text{H}_2\text{O}$, gdje je n valencija metalnog iona M koji uravnotežuje negativan naboj alumosilikatne strukture. U proteklih 200 godina identificirano je preko 40 prirodnih zeolita, a nalazišta se rasprostiru po cijelom svijetu [15,16].

Aluminijevi hidroksidi i oksihidroksidi pojavljuju se u prirodi u barem sedam kristalnih oblika. Od $\text{Al}(\text{OH})_3$ tipa hidroksida, dominantni oblici su gipsit i bajerit, a manje su zastupljeni nordstrandit i dojleit. Sastoje se od istovjetnih slojeva $\text{Al}(\text{OH})_6$ oktaedara povezanih preko bridova što dovodi do pseudo-heksagonske simetrije slojeva. Svi Al ioni su oktaedarski koordinirani i povezani hidroksilnim skupinama koje se nalaze na obje strane sloja. Različiti polimorfi razlikuju se po načinu slaganja slojeva koji ovisi o geometriji vodikovih veza između slojeva. Postoje i dva oksihidroksida (AlOOH), dijaspor i bemit, te malo poznata sintetska faza tućanit, sastava $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [17].

2.1.1. Gipsit

Gipsit ili hidrargilit, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (ponekad se označava i kao $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) monoklinski je mineral koji se u prirodi nalazi kao glavni sastojak boksita, a također je i produkt Bayerovog procesa. Otkrio ga je 1820. Chester Dewey s Williams Collegea, Massachusetts, a ime je dobio po poznatome mineralogu George Gibbsu iz New Havena, Connecticut, SAD [18].

Struktura prirodnog gipsita je uglavnom pseudo-heksagonska tabularna, a kod sintetskog ovisi o uvjetima kristalizacije. Osnovni strukturni element su dvostruki slojevi OH iona gdje se Al nalazi u 2/3 oktaedarskih šupljina u slojevima. Hidroksidni ioni susjednih slojeva okrenuti su

jedni prema drugima, a slojevi su međusobno povezani vodikovim vezama [19]. Najveći dio gibsita se koristi kao intermedijer pri proizvodnji aluminijske okside ili kao bijeli pigment, punilo za papir ili sirovina za proizvodnju raznih aluminijskih spojeva [20].

2.1.2. Bajerit

Iako se do sredine 20. stoljeća smatralo da je gibsit jedina polimorfna modifikacija aluminijske hidroksida prisutna u prirodi, 1963. godine pronađen je bajerit, β - $\text{Al}(\text{OH})_3$, također monoklinske strukture. Sintetski bajerit se priprema različitim putevima: *starenjem* gelova Al_2O_3 u vodi, za što je potrebno dosta vremena, te reakcijom aluminijske klorida s hladnim amonijevim hidroksidom i zakiseljavanjem aluminatne otopine sa HClO_4 , HNO_3 ili CO_2 [21-23]. Sintetski materijal ime je dobio po njemačkom metalurgu Karl J. Bayeru pa se ime kasnije počelo koristiti i za mineral [24]. Struktura mu je jako slična gibsitu, odnosno sastoji se od istih osnovnih slojeva Al-OH oktaedara, a razlikuje se u orijentaciji vodikovih veza među slojevima. Primjenu nalazi u katalizi.

2.1.3. Nordstrandit

Nordstrandit je aluminijski trihidroksid koji kristalizira kao triklinski mineral. Nakon što ga je sintetizirao 1956. godine, sa suradnicima Hettingerom i Keithom, kemičar Robert van Nordstrand predložio je za ovaj materijal ime bajerit II pošto su mu struktura i način rasta bili jako slični bajeritu. Kasnije su ga, 1958. godine, nordstranditom u njegovu čast nazvali Papee, Tertian i Biasis kad su odredili razlike između nordstrandita i ostala dva polimorfa $\text{Al}(\text{OH})_3$ – gibsita i bajerita. Nedugo nakon toga u prirodi je pronađen mineral, prvo u Guamu 1962., a između ostalih zemalja i u Hrvatskoj 1967. godine [25].

Struktura nordstrandita je hibrid gibsitne i bajeritne strukture u kojoj se dvostruki slojevi hidroksilnih skupina gibsita izmjenjuju sa dvostrukim slojevima bajerita.

Sintetski se nordstrandit može dobiti iz amornog aluminijske hidroksida u prisutnosti kelirajućih agensa kao što su etilendiamin ili etilen-glikol koji sprječavaju nastajanje bajerita. Nadalje, u smjesi s bajeritom on nastaje tako da se pomiješa vodena otopina aluminijske

oksida s amonijevim hidroksidom i tako stoji pri pH 7,5 – 13,0. Termičkom dehidracijom nordstrandita može se dobiti η -Al₂O₃ koji je pak zanimljiv kao nosač katalizatora zbog svoje strukture i termičke stabilnosti [26].

2.1.4. Dojleit

Literaturni podaci o dobivanju i upotrebi dojleita izrazito su oskudni. Dojleit je triklinske strukture i sastoji se od slojeva Al(OH)₆ oktaedara sličnih onima u gibsiteu, bajeritu i nordstranditu, također s razlikama u orijentaciji vodikovih veza. Nazvan je po kanadskom fizičaru E. J. Doyleu koji je taj mineral pronašao u Kanadi [27].

2.1.5. Bemit

Bemit, AlO(OH), je sastavni dio mediteranske boksitne rude, ali se može pripraviti u laboratoriju na način da se neutralizira aluminijska sol na temperaturi od oko 100 °C. Ime je dobio prema njemačkom geologu i paleontologu L. Boehmu [28].

Struktura mu je rompska, slojevita, a osnovni sloj sastoji se od dva sloja deformiranih AlO₆ oktaedara koji dijele bridove. Hidroksidni ioni drže slojeve zajedno slabim vodikovim vezama što rezultira savršenom kalavošću [29]. U literaturi se često susreće izraz pseudo-bemit. Da bi se bemit klasificirao kao *dobro kristalizirani* bemit, svi difrakcijski maksimumi na difraktogramu moraju biti jasni i intenzivni, a posebno se to odnosi na d(020) vrijednost od 0,611 nm. S druge strane, izraz pseudo-bemit se odnosi na želatinozni, slabo kristalizirani bemit koji je tipičan za europske rude. Bemit koji se nalazi u boksitu važna je sirovina za proizvodnju aluminijskih oksida. Mikrokristalni se bemit također koristi i za sol-gel procese, vatrostalne proizvode te kao sirovina za staklo [30].

2.1.6. Dijaspor

Dijaspor, $\text{AlO}(\text{OH})$, je polimorfna modifikacija bemita te sastavni dio nekih boksitnih ruda, glina i metamorfnih stijena. Za sintetsko pripremanje dijaspora potrebne su visoke temperature i tlakovi. Takav postupak opisali su Tsuchida i Kodaira [31], a zasniva se na zagrijavanju pri visokom tlaku smjese bajerita i pseudo-bemita s kristalima dijaspora kao nukleacijskim centrima u otopini NaOH. Dijaspor je također rompske strukture, ali se sastoji od lanaca dvostrukih molekula posloženih u gusto heksagonsko pakiranje s deformiranim AlO_6 oktaedrima [32]. Zbog strukturne sličnosti s heksagonskim korundom i minimalnog potrebnog preslagivanja pri transformaciji, dijaspor već pri $500\text{ }^\circ\text{C}$ prelazi u korund (temperatura nastajanja korunda iz ostalih oksida i oksihidroksida aluminijske je preko $1000\text{ }^\circ\text{C}$). Dijaspor pokazuje manje skupljanje pri zagrijavanju te je zbog toga primjenjiv za izradu vatrostalnih opeka [33,34].

2.1.7. Korund

Jedina termodinamički stabilna modifikacija aluminijske oksida je korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Naziv potječe od Sanskrske riječi *kuruvinda*, rubin, a imenovao ga je 1725. godine engleski geolog John Woodward [35]. Proziran je i bezbojan, kristalizira u heksagonskom sustavu i iznimno je tvrd – na Mohsovoj skali tvrdoće svrstan je odmah iza dijamanta [36].

Dobiva se rudarenjem iz šljunka bogatog korundom nastalog prirodnim trošenjem metamorfnih ili magmatskih stijena. Najvažnija nalazišta su Mjanmar, Tajland, Šri Lanka, a u zadnje vrijeme važnima postaju nalazišta u Australiji, Tanzaniji i Keniji [37]. Čisti je korund bezbojan i transparentan, a kada sadrži manje količine drugih metala onda je obojan te se smatra dragim kamenom. Ako je crven naziva se rubinom, a sve ostale boje nazivaju se safir (iako se pod safirom najčešće podrazumijeva plava boja).

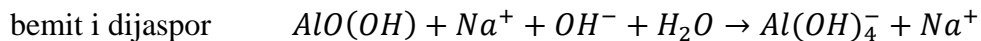
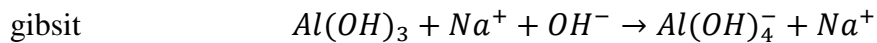
Najvažnija sirovina kako aluminijske tako i aluminijske oksida je ruda boksit. Ime je dobila po francuskom selu Les Baux gdje je prvi puta opisana i okarakterizirana. Boksit je heterogeni materijal koji se sastoji od jednog ili više minerala aluminijskih hidroksida (gibsit, bemit i dijaspor) u različitim omjerima uz primjese silicija, željezova oksida, titanijeva oksida, alumosilikata i manjih količina ostalih onečišćenja. Ukupne zalihe boksita na svjetskoj razini

se procjenjuju na 55 – 75 mlrd tona (Afrika 32%, Oceanija 23%, Južna Amerika i Karibi 21%, Azija 18%, ostatak 6%), a rudarenjem je 2013. godine u svijetu proizvedeno oko 260 mil tona boksita. Smatra se da će zalihe biti dostatne za nekoliko stoljeća unatoč tome što svake godine potrošnja raste [38].

Proces prerade boksita u aluminijev oksid naziva se Bayerov proces i najčešći je način dobivanja aluminijeva oksida. Izmislio ga je i patentirao 1888. godine austrijski znanstvenik Karl Josef Bayer [39].

Bayerov proces obuhvaća nekoliko osnovnih koraka:

1. Otapanje boksita u vrućoj otopini NaOH (220 – 260 °C) u autoklavu

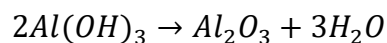


2. Odvajanje neotopljenih čestica (crveni mulj)
3. Precipitacija (taloženje) gibsit na način da se otopina ohladi na 58 °C te se u nju dodaju sitne čestice gibsit koje služe kao centri kristalizacije:



Kristalni gibsit se odvaja u dvije frakcije – sitnija se ponovo vraća u proces kao centri kristalizacije, a krupna je finalni produkt koji se odvaja filtracijom.

4. Isparavanje i kalciniranje gibsit pri temperaturama 900 – 1200 °C pri čemu nastaje kalcinirani aluminijev oksid:

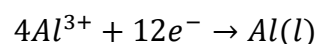




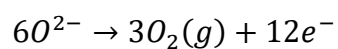
Slika 2. Kalcinirani aluminijev oksid tvrtke Lianyungang Zhong Ao Aluminium Co., Ltd

Kalcinirani aluminijev oksid (Slika 2) proizvodi se u različitim stupnjevima čistoće, raspodjele veličine čestica te stupnja konverzije u korund [40]. Još jedan važan čimbenik u finalnom proizvodu je udio natrija u materijalu. Oksidi s manje Na se koriste za elektroničke komponente, sa srednjim udjelima Na za električnu izolaciju i porculane, a s visokim udjelima Na za stakla, staklena vlakna i elektroporculan.

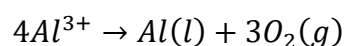
Aluminijev oksid se nakon toga može reducirati do aluminija u elektrolitičkom procesu poznatom kao Hall-Héroultov proces. Al_2O_3 se otapa u rastaljenom kriolitu (Na_3AlF_6) u kojemu se nalaze i aditivi poput aluminijeva fluorida, fluorita i litij karbonata, pri temperaturi od $950\text{ }^\circ\text{C}$. Proces se odvija kontinuirano u čeličnoj posudi obloženoj grafitom. U smjesu se uranjaju ugljikove anode, a sama stijenka posude je katoda. Uz struju jakosti $200 - 400\text{ kA}$ i napona $4 - 5\text{ V}$ na katodi dolazi dok reakcije:



dok je reakcija na anodi:



ukupna reakcija:



Kapljeviti aluminij ima veću gustoću od kriolitne smjese i uklanja se s dna posude te se lijeva u poluge, odnosno oblike pogodne za daljnju preradu. Uzima se da je za jednu tonu aluminija potrebno dvije do tri tone boksita [41].

Umjetno proizveden aluminijev oksid istovjetan je po fizikalno-kemijskim svojstvima prirodnom korundu. Zbog jačine veza između aluminija i kisika, korund se odlikuje iznimnom čvrstoćom. Također, posjeduje visok Youngov modul elastičnosti (mjera krutosti elastičnog materijala) od 530 GPa, toplinsku provodnost od $50 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, tvrdoću prema Knoopu od 2100 kgmm^{-2} uz gustoću od 4000 kgm^{-3} [42]. Kako je već spomenuto, korund je na Mohsovoj skali po tvrdoći odmah iza dijamanta i kao takav pogodan za abrazivne materijale. Zbog visoke točke tališta od preko $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ koristi se i za vatrostatne materijale u pećima u kojima se postižu visoke temperature.

Sinterirani aluminijev oksid (Slika 3) proizvodi se sinteriranjem usitnjenog kalciniranog aluminijeva oksida [43]. Proces započinje stvaranjem kuglica uz pomoć organskog ljepila. Kuglice se suše i sinteriraju u pećima čija temperatura u najtoplijem dijelu prelazi $1900 \text{ }^\circ\text{C}$. Po završetku procesa kuglice imaju uniformnu mikrostrukturu male poroznosti. Nakon toga se lome i melju na željenu veličinu čestica. Zbog svojih odličnih vatrostatnih svojstva sinterirani aluminijev oksid koristi se za filtriranje rastaljenog metala, u proizvodnji željeza i u električnim pećima [44].



Slika 3. Sinterirani aluminijev oksid tvrtke Alteo

Smeđi taljeni aluminijev oksid produkt je elektrotaljenja boksita u elektrolučnoj peći na 2600 °C procesom koji je osmislio Charles Jacobs 1897. godine, ali je tek nakon predstavljanja Higginsove peći 1904. dobio komercijalni značaj. Higginsova peć sastoji se od tanke metalne oplata hlađene vodom. U nju se stavlja pripremljeni boksit i uranjaju se grafitne elektrode. Pri visokim temperaturama u električnom luku dolazi do taljenja boksita. Tijekom procesa konstantno se dodaju nove količine boksita, s time da volumen otopljene smjese može biti i do 20 tona. Kad je proces gotov, peć se hladi i produkt se dalje usitnjava na željenu veličinu čestica, a zove se smeđi aluminijev oksid i sadrži oko 3 % TiO₂ (Slika 4) [45,46].



Slika 4. Smeđi taljeni aluminijev oksid tvrtke Orient abrasives Ltd

Bijeli taljeni aluminijev oksid (Slika 5) dobiva se od aluminijeva oksida (minimalno 99,5 % čistoće) dobivenog Bajerovim procesom u grafitnoj električnoj peći pri temperaturama većim od 2000 °C [47]. Striktina kontrola procesa i sirovina osigurava visku čistoću, bijelu boju i svojstva oksida. Ohlađeni materijal se drobi i usitnjava na željenu veličinu čestica. Koristi se za rezne alate, za proizvodnju vatrostalnih dijelova, kao abraziv itd [48].



Slika 5. Bijeli taljeni aluminijev oksid tvrtke Alteo

Aluminijev oksid je materijal od iznimne inženjerske važnosti i široke upotrebe. Dodatkom raznih aditiva mogu mu se mijenjati svojstva, a različitim metodama kasnije obrade aluminijev oksid može se pripraviti u širokom spektru oblika i veličina.

Aluminijev oksid visoke čistoće idealan je za korištenje u uvjetima gdje je potrebna izvrsna otpornost na trošenje, koroziju te termička stabilnost. Netopiv u vodi, slabo topiv u jakim kiselim i lužnatim otopinama, aluminijev oksid otporan je na kemijsku koroziju [49]. U kemijskoj industriji to svojstvo koristi se u pripravi spremnika za čuvanje i transport kemijski agresivnih proizvoda.

Primjenu nalazi za abrazivne i rezne alate [50]. Od aluminijeva oksida proizvode se dijelovi strojeva koji moraju biti otporni na trošenje, mlaznice za ekstruziju i brušenje te dijelovi mlaznih i klipnih motora [51].

Zbog dobrih dielektričnih svojstava izvrstan je izbor za izolacijski materijal. Ova dielektrična svojstva ovise o poroznosti materijala i ista se mora držati na minimumu nakon sinteriranja uz pomoć kontroliranja veličine čestica sirovog materijala i dodavanja aditiva [52]. Aluminijev oksid koristi se za proizvodnju televizijskih i satelitskih transmitera, mikrovalnih generatora ili lasera [53,54].

Zabilježena je njegova upotreba kao bio-keramičkog materijala. Radi se o keramici koja se odlikuje bio-kompatibilnošću, odnosno u interakciji s tijelom ne izaziva negativnu reakciju. Čvrstoća, niski koeficijent trenja te odlična otpornost na koroziju omogućuju da se koristi na površini ortopedskih implantata. Od njega se rade umjetni nadomjesci zglobova, odstojnici za kosti, zubni implantati i dr [55,56].

Jedno od područja uporabe koje u novije vrijeme doživljava uzlet je transparentna keramika. Uz tradicionalne prednosti keramike, transparentna keramika odlikuje se odličnom prozirnošću (transparentnošću) od čak preko 92 %, visokim indeksima refrakcije, velikom čvrstoćom u usporedbi sa staklom te velikom termičkom stabilnošću koja joj daje sposobnost upotrebe u agresivnim uvjetima i do temperatura od 1600 °C [57]. Nadalje, sam proces izrade koji omogućuje oblikovanje u kalupe, odnosno bilo koji potrebni oblik, pogodan je i za izradu raznih optičkih elemenata kao što su leće, prozori, kupole itd.

Polikristalinične translucentne (translucentno je zbog izostanka poroznosti) Al_2O_3 (PCA) cijevi rade se na način da se početni prah pomiješa s tvarima koje sprječavaju rast zrna organskim vezivima i plastifikatorima te se izostatično prešaju u oblik cijevi ili ekstrudiraju u duge cijevi i režu. Nakon predsinteriranja pri temperaturi od 1100 °C na zraku kojim se uklanjaju tvari koje su služile za oblikovanje, cijevi se sinteriraju na temperaturama od oko 1800 °C u struji vodika ili u vakuumu nekoliko sati. Na taj se način proizvode visokotlačne natrijske svjetiljke [58].

Vojna ga industrija koristi za obloge oklopa na tenkovima i helikopterima te u zaštitnim prslucima [59].

Vatrostalni materijali moraju izdržati kompresiju, eroziju, skupljanje, termalne šokove, agresivne kemikalije i to sve pri visokim temperaturama. Takve potrebe zadovoljava upravo aluminijska oksidna keramika [60].

Iako se više od 90% aluminijska oksida koristi za dobivanje aluminija, ovaj se materijal primjenjuje u brojnim područjima industrije. Odličan pregled trenutnog stanja na tržištu aluminijska oksida dala je Siobhan Lismore-Scott u članku „Alumina and its many uses“ [61]. Oko 94% tržišta aluminijska oksida otpada na metalurške potrebe, a oko 60% od ostatka na industriju vatrostalnih materijala. Glavni daljnji industrijski proizvodi kalciniranog aluminijska oksida iz Bayerovog procesa su sinterirani i taljeni aluminijski oksid. Po podacima za travanj 2016., samo je u tom mjesecu u svijetu proizvedeno 9,144 milijuna tona aluminijska oksida (od toga 4,182 milijuna tona u Kini) [62].

Zbog visokih temperatura aluminijski oksid s korundnom strukturom nema veliku specifičnu površinu. Međutim, postoje aluminijski oksidi koji se odlikuju velikom specifičnom površinom i imaju iznimno značenje u katalitičkim aplikacijama. Ti aluminijski oksidi koriste se primjerice kao katalizatori u Clausovom procesu pretvaranja H_2S a u elementarni sumpor

[63]. Koriste se i za dehidraciju alkohola u olefine i etere, proizvodnju dimetil-etera iz metanola, alkiliranja fenola s alkoholima, proizvodnju klormetana iz metanola i klorovodika te za mnoge druge reakcije.

Veliko je područje katalize upotreba aluminijskih oksida kao nosača katalizatora pa su aluminijski oksidi standardni nosači za mnoge metalne i sulfidne katalizatore [64-67].

Aluminijski oksidi visoke specifične površine koji se koriste kao katalizatori ili nosači katalizatora nazivaju se prijelaznim aluminijskim oksidima.

2.2. PRIJELAZNI ALUMINIJEVI OKSIDI

Osim korunda, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, koji je jedina termodinamički stabilna modifikacija aluminijeva oksida postoji relativno veliki broj metastabilnih polimorfnih modifikacija aluminijevih oksida. Sve one imaju istu kemijsku formulu, Al_2O_3 , ali različite strukture i fizikalno-kemijska svojstva i nazivaju se prijelazni aluminijevi oksidi.

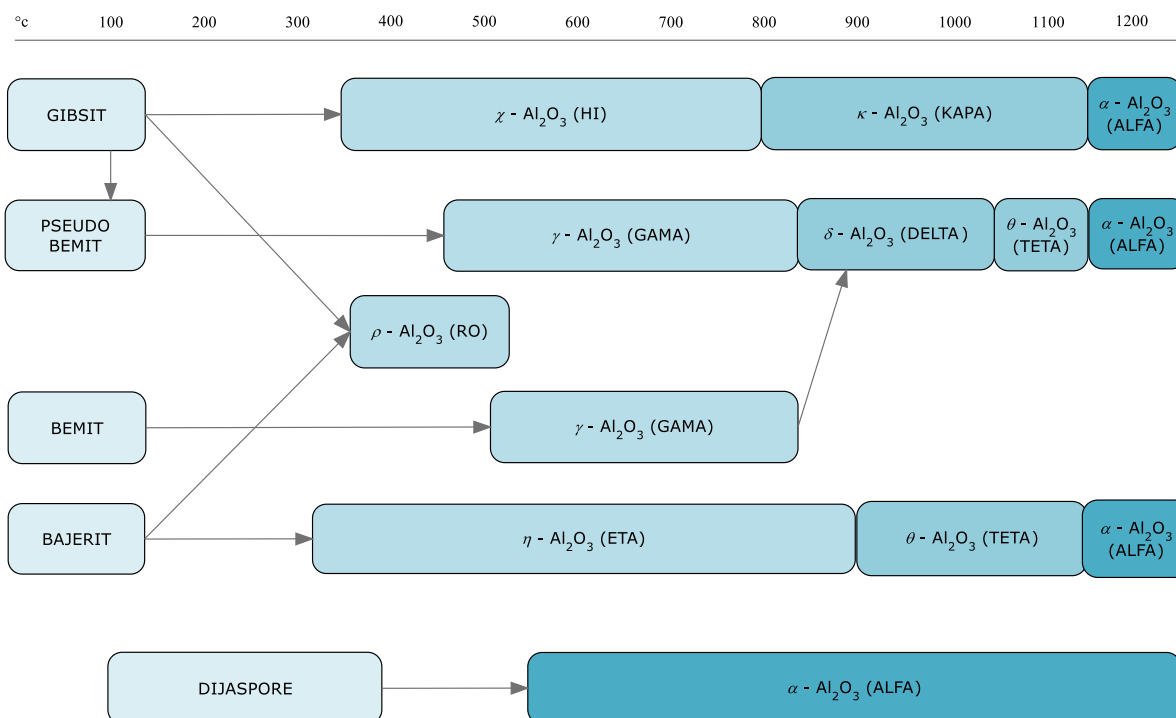
Različite polimorfne modifikacije pojedinog kemijskog spoja tradicionalno se označavaju grčkim slovima, a tako je i s prijelaznim aluminijevim oksidima pa postoje χ , κ , δ , η , θ , ρ i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Prijelazni aluminijevi oksidi nastaju termičkom obradom aluminijevih hidroksida/pksohidroksida pri različitim temperaturama te se svi konačno, pri $\sim 1050\text{ }^\circ\text{C}$, transformiraju u korund [68]. U ranim danima rendgenske difrakcije, aluminijevi oksidi koji su nastali ispod temperature nastajanja $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bili su smatrani amorfima.

Kasnije, kada su već bili poznati različiti aluminijevi hidroksidi i oksihidroksidi, počela se pratiti i njihova dehidroksilacija prilikom zagrijavanja. Otkriveno je da termičkom obradom između otprilike $300\text{ }^\circ\text{C}$, kada započinje dehidroksilacija, i $1100\text{ }^\circ\text{C}$, kada nastaje korund, nastaju različiti aluminijevi oksidi, svaki sa specifičnom kristalnom strukturom. Svaka od tih formi aluminijeva oksida stabilna je u određenom temperaturnom području, a njeno nastajanje ovisi o početnom materijalu. Tako se termičkom obradom bemita i gibsita dobivaju različiti aluminijevi oksidi. Termička obrada uvijek se općenito može opisati kroz slijed procesa:



Transformacije su detaljnije prikazane na Slika 6.



Slika 6. Fazne transformacije aluminijevih oksida

Bitno je spomenuti da je prijelaz jedne faze u drugu ireverzibilan, odnosno niti jedna faza koja nastane zagrijavanjem na određenu temperaturu iz prethodne faze ne može se snižavanjem temperature vratiti natrag u prijašnju. Također, ne može se smatrati da pri određenoj temperaturi nastaje monofazni sustav, nego da je uvijek prisutan određeni udio prethodne/sljedeće faze. Sve te metastabilne forme imaju kristalnu strukturu s određenim stupnjem nereda, koja se bazira na heksagonskoj ili kubičnoj gusto slagalini kisikovih atoma te različitim kombinacijama aluminija među slojevima. Uz povišenje temperature, struktura postiže sve veći stupanj reda dok u konačnici ne nastane uređeni α -Al₂O₃ oblik. Kristalna struktura α -Al₂O₃, korundna struktura, sastoji se od gusto pakiranih heksagonskih ravnina velikih kisikovih aniona naboja -2 i Al³⁺ kationa koji, da bi zadovoljili elektro-neutralnost, popunjavaju samo 2/3 oktaedarskih šupljina.

Po Lippensu [69] prijelazni aluminijevi oksidi mogu se razvrstati na nisko-temperaturne, općenite formule Al₂O₃(H₂O)_n, gdje je n = 0 – 0,6 i koji nastaju pri temperaturama do 600 °C te visoko-temperaturne u kojima gotovo i nema vode te nastaju pri temperaturama između 900 i 1000 °C.

U prvu skupinu nisko-temperaturnih prijelaznih aluminijevih oksida svrstavaju se: χ , ρ , η i γ , a u drugu visoko-temperaturnih prijelaznih aluminijevih oksida: κ , θ i δ .

2.2.1. χ -Al₂O₃ (hi)

χ -Al₂O₃ je prijelazni aluminijev oksid heksagonske strukture koji se dobiva dehidroksilacijom gibsite na temperaturama iznad 270 °C i stabilan je do temperature od oko 850 °C. Reakcija dehidroksilacije gibsite ovisi o veličini početnih kristala, tlaku vodene pare oko samog hidroksida i brzini zagrijavanja. Prilikom otpuštanja vode ne dolazi do bitnijih promjena u strukturi, odnosno ostaje sačuvana osnovna pseudo-heksagonska tabularna struktura gibsite [70]. χ -Al₂O₃ se koristi kao katalizator za dehidrataciju alkohola [71].

2.2.2. κ -Al₂O₃ (kapa)

Daljnijim zagrijavanjem χ -Al₂O₃ na temperaturi iznad 800 °C nastaje uređeniji κ aluminijev oksid s rompskom jediničnom ćelijom. Uređenost se postiže eliminacijom gotovo svih OH⁻ iona iz strukture i reorganizacijom kationa tijekom transformacije χ u κ [68,72]. U temperaturnom području 800 – 1200 °C nastaju barem dvije različite κ strukture Al₂O₃ koje se razlikuju po parametru α jedinične ćelije. Nazvane su κ_1 i κ_2 modifikacijama i obje su prisutne uvijek, ali u različitim omjerima, ovisno o uvjetima nastanka [73]. Na temperaturi iznad 1000 °C započinje prijelaz κ aluminijeva oksida u α -Al₂O₃ i pri ovoj temperaturi može se govoriti o koegzistenciji κ aluminijeva oksida i korunda. κ -Al₂O₃ se koristi kao srednje tvrdo abrazivno sredstvo i za takvu primjenu je jako bitno da ne sadrži ostale faze, posebice korund koji je mnogo tvrdi. κ -Al₂O₃ je također idealan materijal za oblaganje reznih alata CVD (Chemical Vapour Deposition) tehnikom koja je zapravo jedina tehnika za proizvodnju visoko-kvalitetnih zaštitnih slojeva Al₂O₃ [74].

2.2.3. δ -Al₂O₃ (delta)

Struktura δ -Al₂O₃ sastoji se od nepravilne kubične guste slagaline kisikovih atoma [75]. Ponekad se opisuje kao γ -Al₂O₃ sa uređenim kationskim šupljinama. Nastaje prilikom konverzije bemita u korund [76]. Rooksby je opisao i tri sintetska načina dobivanja δ dobre kristaliničnosti:

- Produljena termička obrada AlO(OH) na zraku pri 950 °C
- Spaljivanje (NH₄)Al(SO₄)₂ premazanog sa (NH₄)₂MoO₄ pri 950 °C
- Termička obrada na zraku pri 1100 °C aluminijske oksida (kubične strukture) dobivenog raspršivanjem u plamenu [77]

δ -Al₂O₃ se, zbog kompatibilnosti s aluminijskim slitinama, koristi u tzv. MMC, odnosno metal-matrix kompozitima u proizvodnji vlakana. Vlakna ovog tipa zanimljiva su zbog svoje specifične krutosti, vlačne čvrstoće te otpornosti na habanje u širokom temperaturnom području. Polikristalinične su strukture u kojoj je osnovna faza δ aluminijski oksid. Vlakna su debljine oko 3 μ m. Sami δ aluminijski oksid se stabilizira (inhibira njegova transformacija u korund) dodatkom 3 – 4 % SiO₂. Kompozitni se materijal [78] proizvodi tlačnim utiskivanjem kratkih vlakana u aluminijske slitine (Al + Zn + Mg) u volumnom udjelu otprilike 0,25 [79].

2.2.4. η -Al₂O₃ (eta)

η -Al₂O₃ je prijelazni aluminijski oksid o kojem ima vrlo malo literaturnih podataka. Posjeduje deformiranu spinelnu strukturu, a nastaje termičkim raspadom bajerita ili pseudo-bemita [80]. Odlikuje se velikom specifičnom površinom.

2.2.5. θ -Al₂O₃ (teta)

θ -Al₂O₃ se može dobiti kalciniranjem δ i η faze aluminijeva oksida. θ -Al₂O₃ ima strukturu deformiranog spinela koja se može smatrati prijelaznom strukturom između kubične slagaline nisko-temperaturnih prijelaznih aluminijevih oksida i heksagonske guste slagaline korunda [68]. Koristi se za izradu nosača katalizatora koji svoju primjenu nalaze u procesima poput hidrogenacije piroliziranog benzina i hidrotretiranja – rafinerijskog postupka sorpcije sumpora, dušika i aromatskih ugljikovodika. θ -Al₂O₃ pogodan je za ove namjene budući da ima nisku površinsku kiselost te pokazuje selektivnost u hidrogenacijskim reakcijama [81,82].

2.2.6. ρ -Al₂O₃ (ro)

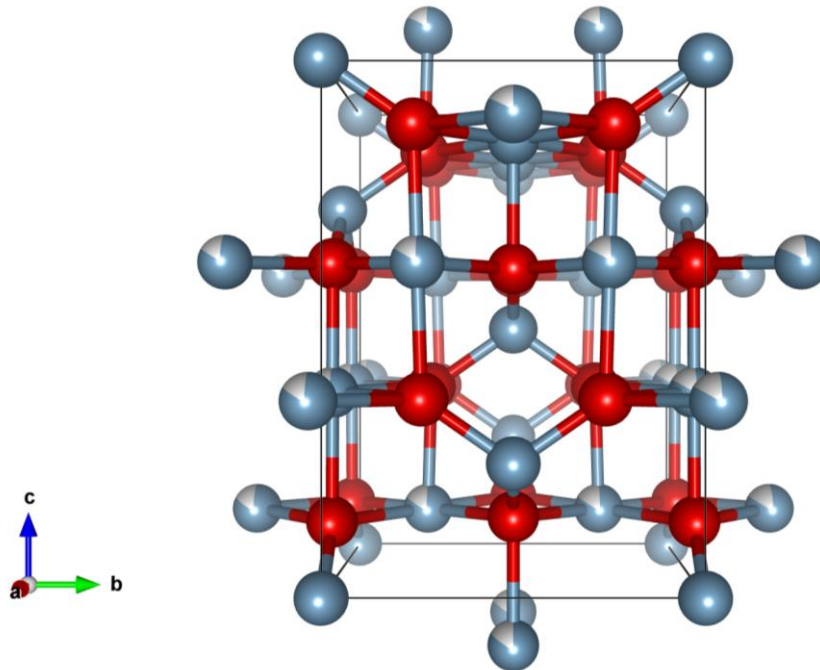
ρ -Al₂O₃ faza prijelaznog aluminijeva oksida primarno se dobiva termičkim raspadom pri niskom tlaku. Sam nastanak uvelike ovisi o uvjetima pripreme, no Sato je došao do zaključka da ρ -Al₂O₃ nastaje pri dehidraciji finih čestica bajerita uz sporo zagrijavanje i smanjeni tlak. Ova faza Al₂O₃ aluminijeva oksida je izrazito amorfnja te ne pokazuje kristalnu uređenost [83]. Jako je reaktivna zbog visoke slobodne energije koja je rezultat neuređene strukture i visoke specifične površine. U kontaktu s vodom prelazi u gipsit ili bemit. Koristi se kao nosač katalizatora u Clausovom procesu u kombinaciji sa χ i η prijelaznim aluminijevim oksidom [84].

2.2.7. γ -Al₂O₃ (gama)

Na Sliku 6 vidljivo je da se γ faza aluminijeva oksida može dobiti zagrijavanjem iz bemita. No, tako dobiveni γ -Al₂O₃ teško se može jednoznačno okarakterizirati i opisati. Prvenstveno je tomu tako zbog činjenice da karakteristike γ -Al₂O₃ uvelike ovise o karakteristikama početnog materijala te metodi dobivanja. Zabilježeni su slučajevi γ -Al₂O₃ uzoraka s jednakom specifičnom površinom i kristalnom strukturom koji su pri jednakoj termičkoj obradi

rezultirali različitim produktima – jedan je prešao u korund, a drugi u δ/θ fazu Al_2O_3 aluminijeva oksida [85].

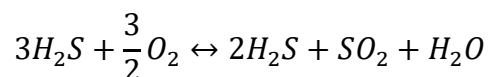
Struktura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se može opisati kao defektni spinel u kojem kisikovi atomi čine gustu kubičnu slagalinu, a aluminijevi atomi se nalaze u oktaedarskim i tetraedarskim šupljinama (Slika 7). Točna raspodjela aluminijevih atoma ovisi o metodi pripreve oksida te početnim materijalima [86].



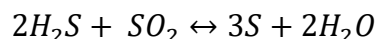
Slika 7. Kristalna struktura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u cb ravnini

Iako se koristi za dosta ograničen broj reakcija, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je vrlo značajan katalizator. Osim u reakcijama dehidracije alkohola, izomerizacije olefina, najvažnija primjena ovog katalizatora je u proizvodnji sumpora iz H_2S u rafinerijama. H_2S je nusprodukt prerade zemnog plina i rafiniranja nafte s visokim udjelom sumpora. Postupak se naziva Clausov proces, a reakcija se odvija u dva stupnja:

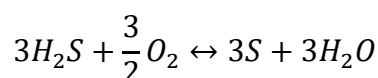
1. TERMIČKA FAZA – bez katalizatora u peći



2. CLAUSOVA REAKCIJA – u reaktoru s Al_2O_3 katalizatorom



ukupna reakcija:



Proces se provodi u seriji reaktora nakon kojih se nalazi kondenzator za ukapljivanje sumpora, a aluminijev oksid korišten kao katalizator mora imati veliku specifičnu površinu. Budući da se po jednom koraku iz ulazne struje ukloni 50 – 75 % sumpora, broj reaktora/kondenzatora ovisi o razini željene konverzije. Obično se postiže 95 – 97 % konverzije [87].

Osim što ga se upotrebljava kao katalizator, još je značajnija upotreba $\gamma-Al_2O_3$ kao nosača za katalizatore. Razlog tome je velika specifična površina, sklonost različitih aktivnih faza da se dobro dispergiraju po $\gamma-Al_2O_3$ te termička stabilnost i ekonomska atraktivnost $\gamma-Al_2O_3$. Stabilne površinske OH skupine, acido-bazne karakteristike, defekti na površini, morfologija – sve su to čimbenici koji utječu na reakciju nosača i aktivnog katalizatora. $\gamma-Al_2O_3$ koristi se u slučajevima kad je potrebna velika specifična površina i kad temperature procesa nisu previsoke ($< 500\text{ }^\circ\text{C}$). Neki od primjera takvih nosača su:

- Nisko temperaturni Fischer-Tropsch katalizator s kobaltom nanesenim na $\gamma-Al_2O_3$ [88,89]
- Klorirani $\gamma-Al_2O_3$ se koristi kao nosač katalizatora u procesu izomerizacije benzina, odnosno proizvodnje visoko-oktanskog iz nisko-oktanskog benzina dobivenog destilacijom nafte. Na $\gamma-Al_2O_3$ nanosi se platina čija svojstva se često poboljšavaju dodatkom još jednog metala poput olova, silicija, germanija, galija, indija i dr [17]

Kompozitni materijali za dentalnu primjenu koji se odlikuju velikom čvrstoćom i malim koeficijentom stezanja mogu se pripremiti i korištenjem γ - Al_2O_3 kao tzv. nanopunila sa srednjim veličinama čestica manjim od 20 nm u kombinaciji sa strukturnim punilom i prethodno polimeriziranim punilom [90].

Materijal YAG, odnosno $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (aluminijev oksid granat), sintetski kristal iz skupine granata jedan je od najkorištenijih medija za lasere čvrstog stanja. Pogodan je zbog svojih mehaničkih svojstva, tvrdoće, transparentnosti te optičke izotropije. Dodaju se rijetki elementi poput Nd, Er, Tm, Tb itd. te se tako postižu različita optička svojstva pripremljenih materijala za korištenje u laserima i LED izvorima svjetla [91]. Industrijska proizvodnja najpoznatijeg, Nd dopiranog monokristala YAG-a, je jako skupa i energetska zahtjevna zbog visokih temperatura u procesu od preko 2000 °C. Nedostatak monokristala je i njihovo oblikovanje i veličina, a dopiranje je ograničeno zbog odvajanja primjesa. Kod polikristaliničnih keramičkih lasera stvari su povoljnije zbog nižih temperatura (oko 1800 °C) i jedina prepreka oblikovanju i veličini su upravo peći u kojima se odvija sinteriranje pripremljenog materijala. Korištenjem nano materijala homogenog sastava postiže se bolja raspodjela primjesa, brža reakcijska kinetika, brže sinteriranje i niže temperature sinteriranja. Sama reakcija između Al_2O_3 i Y_2O_3 se može ubrzati ako su početni prašci izrazito malih veličina čestica. γ - Al_2O_3 je kao prašak s malim veličinama čestica, velikom specifičnom površinom i velikom reaktivnošću izrazito poželjan početni materijal u ovom procesu [92,93].

Posebna se pažnja pridaje izradi nano čestica (čestice s promjerom manjim od 100 nm). Nanostrukturni materijali imaju svojstva različita od klasičnih polikristala upravo zbog svojih malih dimenzija, velike specifične površine te pojave tzv. kvantnih efekata.

Jedna od metoda za sintezu nano čestica aluminijeva oksida je mehanokemijska sinteza. Nakon kontroliranog mljevenja smjese AlCl_3 i CaO , smjesa se termički obrađuje na temperaturama iznad 350 °C i ispire vodom pri čemu se dobiva fini prah γ - Al_2O_3 sa veličinom čestica 10 – 20 nm [94].

Ako se prašak aluminijeva oksida raspršuje u plazmi, on se zbog velike temperature istovremeno tali i isparava. Uz kontroliranje količine raspršenog praška i parametara plazme moguće je kontrolirati morfologiju, kristalnu strukturu i kemijski sastav nastalog praška. Raspršivanjem 25 μm praška u Ar/H_2 ili Ar/N_2 plazmi pod smanjenim tlakom moguće je dobiti ultra fine Al_2O_3 čestice γ , δ i θ faze. Uz modifikaciju količine ulazne komponente u

plazmu dobivaju se štapičaste strukture koje po analizi odgovaraju κ i χ fazama aluminijske oksida [95].

U literaturi je opisan i proces dobivanja termičkim raspadom aluminijskih soli poput aluminijske nitrata postupkom sprej pirolize. Postupak se sastoji se od pripreme otopine prekursora aluminijske nitrata i aminokiseline u vodi koja se raspršuje kroz sapnicu u zagrijanu reakcijsku komoru pri temperaturi od 100 – 480 °C. Kapljice otopine se dehidratiziraju, raspadaju i daju suhi prah aluminijske oksida koji se kasnije temperaturnom obradom na 300 – 900 °C prevodi u γ -Al₂O₃, odnosno iznad 900 °C u korund [96].

Najveći izazov u pripravi finih prašaka aluminijske oksida svakako predstavlja kontrola veličine čestica, postizanje monodisperznosti i izbjegavanje aglomeracije. Jedna od metoda koja omogućava kontrolu navedenih čimbenika je sol-gel metoda.

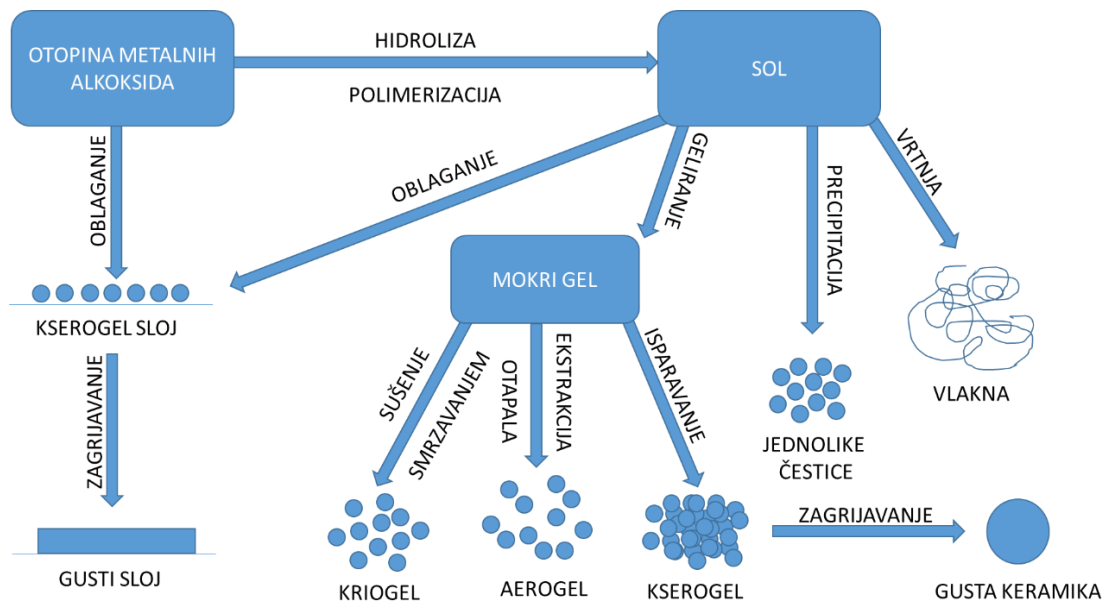
2.5. SOL-GEL METODA

Sol-gel proces opisuje se kao proces stvaranja mreže oksida reakcijama hidrolize i kondenzacije prekursora u otopini. Početna faza je nastanak sola, odnosno stabilna disperzija koloidnih čestica u otapalu. Sol potom prelazi u gel – poroznu, trodimenzionalnu, neprekinutu mrežu koja „zarobljava“ otapalo. Sušenjem nastaje čvrsta faza koja se može usitniti u čestice željene veličine koje se dalje obrađuju.

Metoda nije nova. Naime prvi put se spominje sredinom 19. stoljeća kad su rađene brojne studije na silikatnim gelovima. Kao pionira ove tehnologije vrijedno je spomenuti Waltera Alberta Patricka (SAD) koji se početkom 20. stoljeća posvetio razvoju tehnologije za proizvodnju silikatnih sredstava za sušenje, adsorbenasa i katalizatora. Zagrijavanjem silikatnih gelova na 700 °C pripremljao je porozne materijale, a do 1930. godine bio je vlasnikom mnogih patenata na temu nosača katalizatora i sol-gel postupaka. To je bio početak intenzivnog razvoja sol-gel metode [97].

Do danas su razvijene brojne primjene sol-gel metode, a primarna prednost ove metode je činjenica da se njome postiže puno veća čistoća i homogenost te niže temperature kristalizacije u usporedbi s klasičnim načinima pripreme materijala. Sama reakcija ne zahtijeva katalizatore i ekstremne reakcijske uvjete, a može se provoditi koristeći osnovne laboratorijske opreme. Već je sobna temperatura dovoljna da se ukloni voda, odnosno alkohol kao nusprodukt reakcije.

Sol-gel sinteza može se koristiti za pripravu širokog spektra materijala, od tankih filmova, vlakana, prašaka, poroznih struktura itd. Na Slika 8 shematski je prikazan sol-gel proces i njegovi produkti.



Slika 8. Sol-gel proces i vrste materijala koje se njime mogu pripremiti.

Sol-gel proces se može podijeliti u sljedeće stupnjeve [98,99]:

- Hidroliza prekursora – stvaranje sola

Sol je koloidna suspenzija čvrstih čestica u kapljevinu, s time da je veličina čestica čvrste faze izrazito mala. Zbog te male veličine, gravitacijske su sile zanemarive i čestice pokazuju efekt Brownovog gibanja.

- Polikondenzacija hidroliziranih prekursora – stvaranje gela

Stvaranje gela je proces u kojem nastaje trodimenzionalna mreža čvrste tvari koja zadržava otapalo, a samo otapalo podržava strukturu mreže. Točka geliranja određuje se praćenjem fizikalne karakteristike sola. U toj točki u pravilu dolazi do nagle promjene viskoznosti. Što je bolje povezivanje među česticama to je gel čvršći.

- Starenje

Izraz se odnosi na jačanje trodimenzionalne mreže gela te može dolaziti do daljnje kondenzacije, otapanja i ponovne precipitacije čestica sola. U ovoj fazi otapalo je i dalje zadržano u strukturi gela.

- Sušenje

Tijekom sušenja dolazi do uklanjanja otapala iz mreže gela. Posljedica sušenja je pucanje strukture gela, prvenstveno zbog kapilarnih sila koje se javljaju prilikom izlaska otapala. Iz razloga što su pore u strukturi gela izrazito fine, odnosno malog promjera, javlja se visoki hidrostatski tlak te dolazi do kolapsa pora. Gelovi se stoga tijekom sušenja skupljaju.

- Kalciniranje

Kalciniranje je zagrijavanje dobivenog „suhog gela“ na visokim temperaturama kako bi se uklonio ostatak otapala i kako bi se dobiveni materijal preveo u željenu kristalnu strukturu.

2.5.1. Aerogel

Izraz aerogel koristi se za gelove specifične strukture. Iz imena je očigledno da se radi o materijalu ispunjenom zrakom, a ovakve materijale karakterizira velika specifična površina, veliki volumen pora (promjera od 2 do 50 nm) i izrazito porozna struktura. Aerogelovi se dobivaju sušenjem gela u superkritičnim uvjetima. Na taj način zadržava se porozna struktura gela dobivenog kontroliranim sol-gel postupkom. Aerogelovi se odlikuju malom gustoćom, a trenutačno najlakši materijal na svijetu je grafenski aerogel čija specifična težina iznosi 1/7 zraka [100].

Postupak koji se naziva superkritično sušenje koristi se uvijek kada se želi izbjeći urušavanje strukture uzorka. Na taj način se eliminiraju kapilarne sile i urušavanje strukture koje bi se inače javili uslijed hlapljenja otapala, odnosno prelaskom otapala iz kapljevito stanja u plinovito. Da bi se izbjegao prijelaz kapljevito-plinovito, potrebno je otapalo dovesti u superkritično područje, odnosno područje temperature i tlaka gdje ono ima svojstva i plina i kapljevine. Prvo se otapalo (obično voda) ispire alkoholom, koji se potom zamjenjuje pogodnim ukapljenim plinom kao što je na pr. CO₂. Ukapljeni se CO₂ [101] zatim zagrijava kako bi ušao u superkritično područje te se smanjuje tlak, čime se plinoviti CO₂ uklanja iz uzorka, a zaostaje suhi produkt [102].

Zbog svoje čvrstoće, termičke i kemijske stabilnosti aluminijski aerogelovi koji se mogu dobiti sol-gel postupkom se najčešće koriste kao visokotemperaturni nosači katalizatora velike površine te kao izolacijski ili vatrostalni materijali [103].

2.5.2. Kriogel

Ako se otapalo uklanja postupkom liofilizacije, odnosno sušenja smrzavanjem, onda se dobiva tzv. kriogel – visokoporozni materijal velike specifične površine i sličnih svojstava kao aerogelovi [104]. Postupak se temelji na smrzavanju uzorka te direktnom prelasku čvrste faze otapala u plinovitu – sublimacijom. Na ovaj se način mogu pripremiti neke vrste katalizatora koji bi standardnim sušenjima pri višim temperaturama izgubili svojstva poput termičke stabilnosti i katalitičke reaktivnosti [105].

2.5.3. Kserogel

Dolazi od grčke riječi *xeros* koja znači suh. Za razliku od aerogela i kriogela, svi ostali gelovi dobiveni sušenjem koje se odvija pri temperaturama bliskim sobnoj i pri atmosferskom tlaku nazivaju se kserogelovima. Takvim uklanjanjem otapala gotovo u pravilu dolazi do kolapsa te se volumen strukture smanjuje [106]. Ukoliko se struktura želi barem djelomično sačuvati, sušenje je potrebno provoditi sporo pa je zbog toga proces izrazito vremenski zahtjevan.

2.5.4. Oblaganje

Oblaganje površina produktima sol-gel postupka je jedna od najstarijih primjena tog procesa. Najčešće se oblaganje izvodi uranjanjem supstrata u sol. Kontroliranom brzinom izvlačenja, temperaturom i tlakom postiže se dobivanje sloja definiranih karakteristika. Prilikom isparavanja otapala dolazi do geliranja sloja i nastanka tankog filma na supstratu. Debljina filma ovisi o brzini izvlačenja, koncentraciji čestica u solu i viskoznosti samog sola [107].

Kod rotacijskog oblaganja supstrat se vrti oko osi koja je okomita na površinu koja se oblaže te se na ovaj način postiže uniformni sloj na površini supstrata. Sam proces se sastoji od doziranja sola na površinu, vrtnje kojom se isti homogeno, uz pomoć centrifugalne sile raspoređuje po površini, isparavanja i geliranja te nastanka filma [108].

Potrebno je još spomenuti i oblaganje raspršivanjem koje se od prethodna dva razlikuje po tome što se kapljevina kojom se supstrat oblaže nanosi na supstrat raspršivanjem. Nanošenjem više slojeva može se povećati konačna debljina sloja [109].

2.5.5. Vlakna

Vlakna se pripremaju tako da se solu podesi viskoznost odgovarajućim aditivima kako bi se postigla sposobnost vrtnje sola (potrebno je Newtonovsko tečenje i mala viskoznost) [110]. Vrtanjem se izvlače vlakna koja se potom suše i kalciniraju.

Al_2O_3 vlakna koja se proizvode sol-gel postupkom mogu poslužiti kao pojačivači strukture u raznim metalnim i keramičkim kompozitima (kompozitni se materijal sastoji od dva ili više materijala koji u završnom proizvodu zadržavaju svoj karakter, a svojstva samog kompozita unaprjeđena) [111].

Osim vrtnje koriste se i ostale tehnike izvlačenja vlakana, od kojih je poznatija EHD – elektrohidrodinamičko izvlačenje. Proces započinje prolaskom sola kroz kapilaru. Po izlasku iz kapilare sol ulazi u električno polje te se razvlači i stanjuje kako se približava nabijenoj elektrodi. Tijekom razvlačenja dolazi do isparavanja otapala i prelaska sola u gel. Kontrolom protoka kapljevine, jakosti električnog polja i karakteristikama same kapljevine može se utjecati na svojstva finalnog proizvoda [111,112].

Vlakna itrij-aluminij-granata (YAG) pripremaju se miješanjem solova aluminjeva i itrijeva oksida, a vlakna se izvlače tzv. SBS-om odnosno *solution blow spinning* postupkom. Uz pomoć plina, otopina se istiskuje iz pogodne brizgalice pod pritiskom te se nastala vlakna skupljaju na rotirajućem bubnju [113]. Prilikom izlaska sola kroz brizgalicu i prolaska kroz vrući zrak, dolazi do izlaska otapala i geliranja te sušenja gela [114].

2.5.6. Sušenje raspršivanjem

Sušenje raspršivanjem je tehnika dobivanja suhog produkta iz raznih pojnih kapljevina poput otopina i suspenzija, odnosno gelova. Otopina se protiskuje i raspršuje kroz sapnicu u komori s vrućim plinom. U dodiru sa plinom raspršene kapljice gube otapalo i započinje proces geliranja i sušenja gela. Dobiveni prah se prikuplja i dalje termički obrađuje. Koncentracijom tvari u otopini, protokom, vrstom sapnice i temperaturom plina može se utjecati na svojstva dobivenog produkta [115].

2.6. SOL-GEL METODA PRIPRAVE ALUMINIJEVIH OKSIDA

Potreba za heterogenim katalizatorima ubrzala je razvoj različitih metoda za njihovu proizvodnju. Velika specifična površina i jednolika raspodjela pora na prvom je mjestu zahtjeva za takve materijale. Aluminijev oksid, naročito γ polimorfna modifikacija, jedan je od poznatih nosača katalizatora upravo zbog tih svojstava i svoje ekonomske prihvatljivosti.

U usporedbi s konvencionalnim metodama pripreve oksida, sol-gel metoda se pokazala kao pogodna za izradu aluminijeva oksida kontrolirane veličine pora i specifične površine.

Osnovni tip prekursora za sol-gel postupak su metalni alkoksidi osnovne formule $M(OR)_n$, gdje je M metal ili metaloidni element, a R je alkilna skupina. Je li je neki metalni alkoksid povoljan za sol-gel postupak, ovisi o njegovoj topljivosti, hlapljivosti i oligomeriziranosti. Yoldas [116] je još 1970-tih opisao proces dobivanja aluminijeva oksida iz aluminijeva isopropoksida ili *sec*-butoksida u velikom suvišku vode i u prisustvu kiseline. Kasnije je otkriveno da na strukturu gela koji nastaje iz sola, a posljedično tome i materijala koji nastaje iz gela utječe dosta čimbenika: izbor otapala, pH, dodatak različitih kiselina te početnih materijala – alkoksida.

Postoje mnoge metode dobivanja alkoksida, a primarno ovise o energiji ionizacije metala koji tvori alkoksid. Metali sa malom elektronegativnošću poput alkalijskih reagiraju spontano s alkoholima, a neki drugi, poput magnezija, aluminiija i drugih trebaju aktivacijske agense [117].

Svojstva metalnih alkoksida $M(OR)_n$ najviše ovise o prirodi metala, njegovoj valenciji, atomskom radijusu, koordinacijskom broju metala te o veličini, obliku i svojstvima OR skupina koje ga okružuju. Oni s primarnim ili sekundarnim alkilnim skupinama imaju izraženo svojstvo oligomerizacije i stvaraju jedinice formule $(M(OR)_n)_x$, gdje x označava stupanj oligomerizacije. Prilikom oligomerizacije alkoksid teži stvaranju najmanje moguće strukturne jedinice koja omogućava najveći mogući koordinacijski broj metala. U ovim oligomernim spojevima atomi kisika iz OR skupina koordinirani su oko više metalnih iona. Oligomerizacija utječe na svojstva i reaktivnost samog alkoksida.

Metalni alkoksidi su vrlo reaktivni zbog prisutnosti izrazito elektronegativne OR skupine koja stabilizira metalni kation u njegovom najvišem oksidacijskom stanju i omogućava da metal

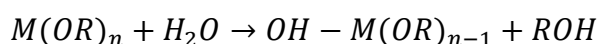
bude podložan nukleofilnim napadima. Zbog svoje male elektronegativnosti metalni alkoksidi su elektrofilni i prema tome podložni hidrolizi, kondenzaciji i ostalim nukleofilnim reakcijama.

Internalne alkoksi skupine su stabilnije, odnosno otpornije prema hidrolizi nego terminalne OR skupine. Ako se promatra određeni alkoksid, tada se kinetika procesa hidrolize i rezultirajuća struktura može kontrolirati odabirom otapala. Neki alkoksidi u polarnim otapalima precipitiraju, a u nepolarnim otapalima stvaraju homogene gelove. To se objašnjava utjecajem otapala na stvaranje alkoksi mostova koji onda usporavaju hidrolizu.

Veličina i svojstva alkoksi skupine također ima utjecaj na brzinu hidrolize i kondenzacije. Brzina hidrolize najčešće se smanjuje s duljinom alkilnog lanca, zbog steričkog utjecaja povezanog s reakcijskim mehanizmom nukleofilne supstitucije, SN.

Općenito se proces može opisati nastajanjem oligomernih jedinica nakon kojeg slijedi agregiranje. Veličina oligomera ovisi o R skupini – što je R veći to je oligomer manji.

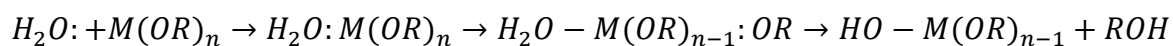
Metalni alkoksidi reagiraju s vodom u otapalu izrazito brzo reakcijom:



gdje je M metal, R je alkilna skupina, a n je valencija metala.

Dolazi do nukleofilnog napada molekule vode na pozitivno nabijeni atom metala, odnosno do nukleofilne supstitucije. Donor elektronskog para – nukleofil (molekula vode) reagira s akceptorom elektronskog para – elektrofilom (metalni alkoksid). Na opisani način dolazi do zamjene jedne funkcionalne skupine (alkoksi) s drugom (hidroksi).

Reakcija se odvija po S_N2 mehanizmu – vezanje OH skupine na metal rezultira povećanjem koordinacijskog broja metalnog atoma i preseljenjem protona na alkoksi skupinu, odnosno nastajanjem (kroz prijelazna stanja) protoniranog ROH liganda [118]:

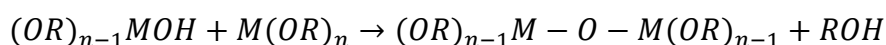


Što je veća koordinacijska nezasićenost metalnog atoma, odnosno vjerojatnost transfera protona u prijelaznim stanjima, to je manja energija aktivacije nukleofilne supstitucije [99].

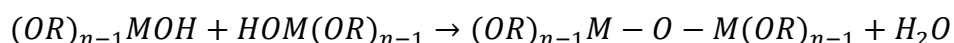
Općenito na reakciju hidrolize utječu brojni čimbenici poput prirode alkilne skupine, otapala, koncentracije vrsta prisutnih u otopini, omjera alkoksida i vode te temperature.

Proces koji počinje nakon zamjene alkoksilnih skupina hidroksilnima je kondenzacija tijekom koje se odvijaju reakcije:

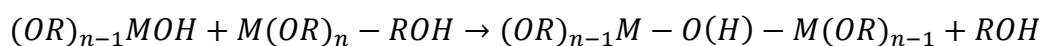
- a) Alkoksiliranje uz eliminaciju alkohola i stvaranje M – O – M mostova:



- b) Oksoliranje uz eliminaciju vode i stvaranje M – O – M mostova:



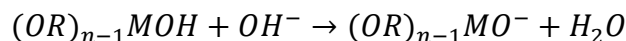
- c) Oliranje uz eliminaciju alkohola ili vode i stvaranje M – OH – M mostova:



Neovisno o odvijanju kondenzacije, rezultat je polikondenzacija prekursora. Krajnji rezultat polikondenzacije je geliranje, odnosno stvaranje trodimenzionalne mreže u kojoj neizreagirane M-OH i M-OR skupine kondenziraju tijekom „starenja“ gela i na taj način povećavaju čvrstoću nastale mreže.

Na brzinu hidrolize i kondenzacije se može utjecati odabirom pH – ako su uvjeti kiseli, onda se OR skupine lako protoniraju i na taj način prelazak protona i odlazak OR skupine više nije

ograničavajući čimbenik hidrolize. Ako se pak reakcija odvija u lužnatom mediju, nastaju izrazito nukleofilni spojevi:



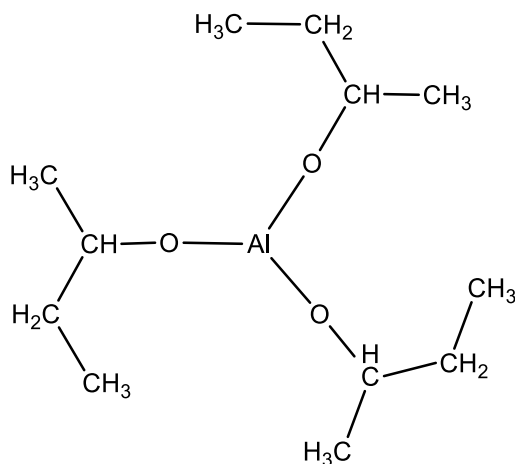
koji su zaslužni za nastajanje guste mreže polimera.

Kalciniranjem, odnosno temperaturnom obradom uzorka uklanjaju se svi ostaci organskih komponenata. Ukoliko su temperature dovoljno visoke dolazi do sinteriranja koje pridonosi čvrstoći materijala, ali također može smanjiti specifičnu površinu, odnosno volumen pora u materijalu.

2.6.1. Kemijska modifikacija metalnih alkoksida

Metalni alkoksidi se često kemijski modificiraju zbog spomenute reaktivnosti, kako bi se izbjegla prebrza hidroliza i precipitacija. Rezultat modifikacije je bolja kontrola hidrolize i kondenzacije te u konačnici kontroliran proces s kojim je moguće postići produkt ciljanih karakteristika. Modifikacija je omogućena svojstvom metalnih alkoksida da reagiraju sa spojevima koji sadrže nukleofilne hidroksilne skupine. Odvija se reakcijama supstitucije ili adicije, a nastali kompleksi imaju izmijenjena svojstva u usporedbi sa početnim alkoksidom. Supstitucijske reakcije u pravilu smanjuju funkcionalnost nastalog kompleksa, a adicijske nemaju utjecaj [8]. Hidroliza takvog modificiranog alkoksida ovisi onda o stabilnosti vezanih liganada. Manje elektronegativni ligandi lakše će se otpuštati prilikom hidrolize, a oni elektronegativniji, koji su uvedeni modifikacijom, otpuštati će tijekom kondenzacije. Na taj način direktno se utječe na brzinu hidrolize, vrijeme geliranja i, konačno, na najvažnija svojstva – veličinu čestica i poroznost nastalog metalnog oksida.

2.6.2. Aluminijevi alkoksidi – Aluminijev *sec*-butoksid



Slika 9. Struktura aluminijeva *sec*-butoksida

Aluminijevi alkoksidi, posebice aluminijev isopropoksid i aluminijev *sec*-butoksid (Asb), već dugo su zanimljivi za istraživanje zbog svoje katalitičke upotrebe. Pripravljaju se najčešće reakcijom aluminija i odgovarajućeg alkohola, obično uz živine katalizatore [119,120]. Kompleksniji aluminijevi alkoksidi $\text{Al}(\text{OR})_3$ mogu se pripremiti transalkoholacijskim reakcijama s jednostavnijim aluminijevim alkoksidima [121].

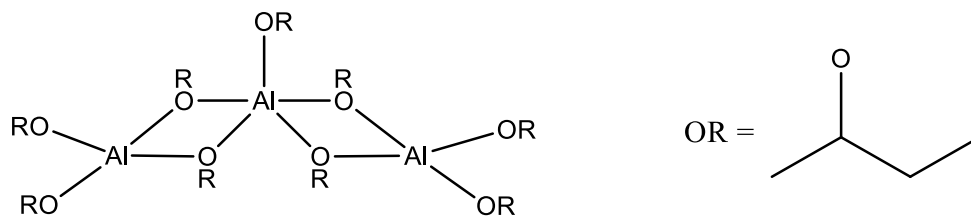
Trialkoksidi se često prikazuju kao monomeri s tri alkoksidna liganda oko aluminija (Slika 9) no zbog valencije aluminija od +3 i činjenice da je optimalni koordinacijski broj aluminija 4 – 6 ovi su spojevi najčešće oligomeri – dimeri, trimeri i tetrameri.

Nakon silicija, aluminijev oksid sljedeći je najzastupljeniji materijal u staklima i keramici, no količina literature o sol-gel procesu za SiO_2 daleko nadmašuje onu za Al_2O_3 . Razlog leži u svim nabrojanim svojstvima metalnih, odnosno aluminijevih alkoksida te u velikoj reaktivnosti koja zahtijeva strogu kontrolu procesa hidrolize i kondenzacije alkoksida kako bi se izbjegla precipitacija i postiglo geliranje, te kasnije i željena mikrostruktura materijala [7].

Aluminijev *sec*-butoksid se dobiva kao produkt alkoholize i frakcijske destilacije iz aluminijeva isopropoksida i na sobnoj temperaturi je viskozna kapljevinna.

Kříž i suradnici [122] su utvrdili da se aluminijev *sec*-butoksid pojavljuje kao linearni trimer koji se sastoji od penta-koordiniranog Al atoma koji se nalazi između dva tetra-koordinirana atoma Al ili kao tetramer s heksa-koordiniranim Al atomom okruženim s trima

tetra-koordinirana Al atoma. No budući da je ^{27}Al NMR analizom utvrđeno da je signal heksa-koordiniranog Al slab, vrsta koja prevladava je linearni trimer aluminijeva *sec*-butoksida (Slika 10).



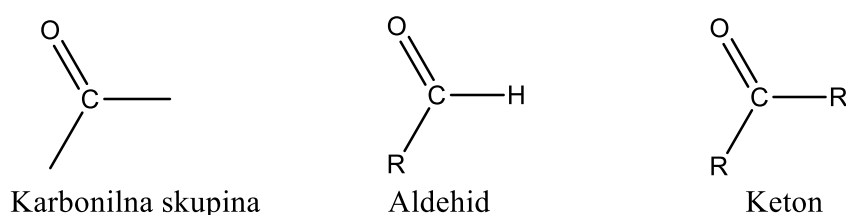
Slika 10. Struktura linearnog trimera aluminijeva *sec*-butoksida

Treba napomenuti da ravnoteža između vrsta oligomera aluminijeva *sec*-butoksida kao i ostalih alkoksida ovisi o temperaturi, koncentraciji i vrsti otapala. Stupanj oligomerizacije igra važnu ulogu u samoj reakciji hidrolize [123].

Zbog svoje izuzetne reaktivnosti, aluminijeva *sec*-butoksid ne bi bio prikladan za sol-gel sintezu, osim ukoliko bi se ona provodila u kontroliranoj atmosferi. Mnogo jednostavnije rješenje je modifikacija ovog alkoksida kelirajućim agensima. Keliranje omogućuje smanjenje reaktivnosti aluminijeva *sec*-butoksida u prisutnosti vode, odnosno manju hidrolitičku aktivnost te izbjegavanje precipitacije [9].

2.6.3. Modifikacija β -ketoesterima

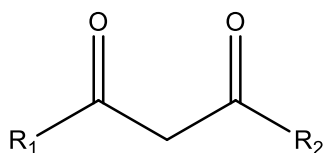
Ketoni su organski spojevi koji imaju karbonilnu skupinu na C atomu koji je vezan sa svake strane s još barem jednim C atomom. Ovom je definicijom naglašena razlika ketona u odnosu na aldehide kod kojih je karbonilna skupina na terminalnom C atomu (Slika 11).



Slika 11. Strukture karbonilne skupine, aldehida i ketona

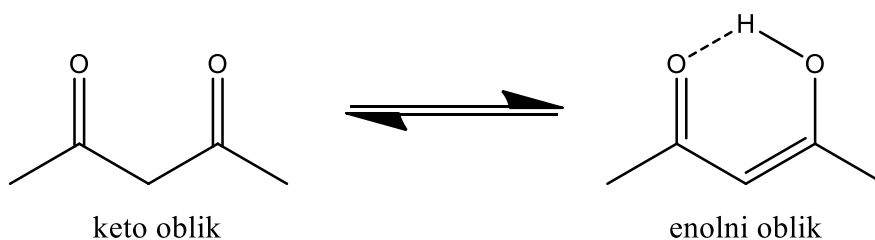
Relativno mali broj ketonskih spojeva se proizvodi na industrijskoj razini. Mogu se sintetizirati na brojne načine i zanimljivi su zbog jednostavnosti pripreme, stabilnosti i visoke reaktivnosti. Reaktivnost mogu zahvaliti prirodi karbonilne skupine koja je izrazito polarna. Zbog neravnomjerne raspodjele elektrona, vezani C atom je pozitivno nabijen i podložan napadu nukleofila.

Diketoni su molekule koje sadrže dvije karbonilne skupine. U prisustvu karbonilne skupine, α -vodik (vodik vezan na α -ugljiku, odnosno prvom ugljiku do karbonilne skupine) je kiselog karaktera, odnosno u prisutnosti baze dolazi do deprotoniranja i nastanka karbokationa. β -diketoni, molekule u kojima su karbonilne skupine odvojene jednim ugljikom imaju izrazito kiseli α -vodik zato što se negativni naboj konjugirane baze može rasporediti po obje karbonilne skupine sa svake strane (Slika 12) [124].



Slika 12. Struktura diketona

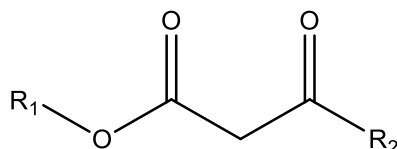
Ono što izdvaja ovaj tip spojeva sa zanimljivom strukturom je keto-enolna tautomerija, odnosno ravnoteža između keto- i enolnog oblika spoja – konstitucijskih izomera nekog spoja. Prijelaz jednog oblika u drugi obilježava premještanje α -vodika i elektrona na karbonilni kisik. U slučaju acetilacetona, prikazanog na Slika 13, ta je ravnoteža izrazito pomaknuta u smjeru enolnog oblika zbog stvaranja stabilnog šesteročlanog prstena.



Slika 13. Keto-enolna tautomerija pentan-2,4-diona

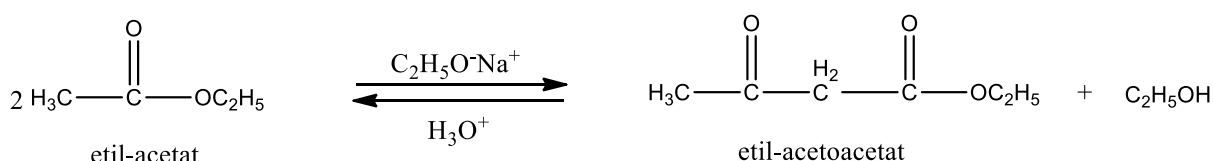
Zbog svoje dvije karbonilne skupine, β -diketoni su česti reagensi u kemijskim reakcijama, a posebno u sol-gel metodi. Naime, keliranjem s alkoksidinim prekursorom nastaju poliligandni kompleksi koji omogućuju kontrolu brzine hidrolize, a posredno proizvodnju materijala sa specifičnim katalitičkim, optičkim te sorpcijskim karakteristikama [125].

β -ketoesteri su esteri β -diketona, spojevi s karbonilnom skupinom na β -ugljiku estera (Slika 14).



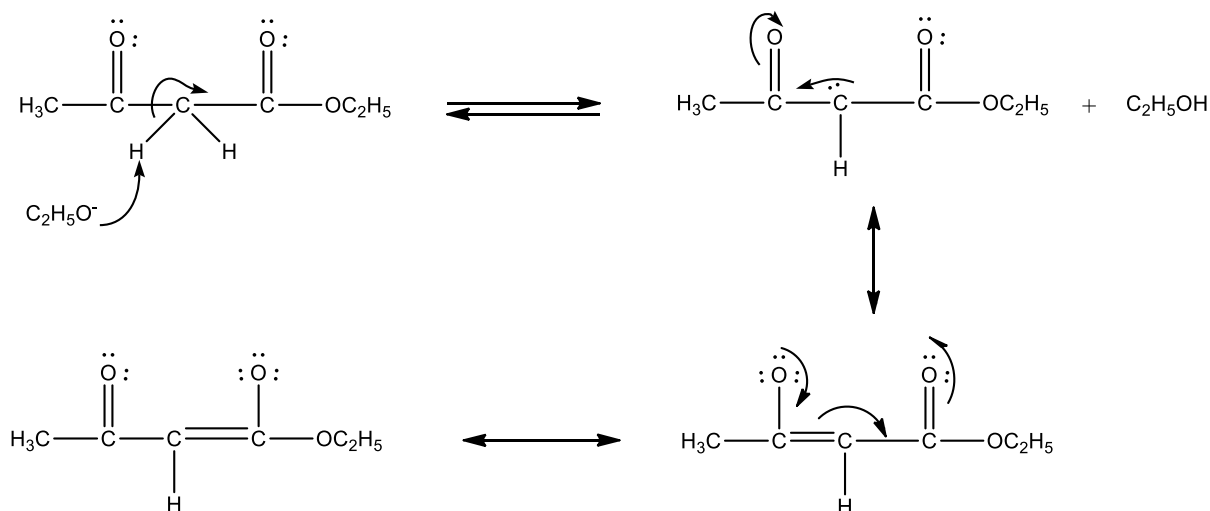
Slika 14. Struktura β -ketoestera

Najpoznatiji predstavnik β -ketoestera je etil-acetoacetat (Eaa). Priprema se iz etil-acetata Claisenovom kondenzacijom koja se zasniva na kondenzaciji estera α -vodikom kataliziranom bazom (Slika 15) [126]:



Slika 15. Reakcija nastajanja etil-acetoacetata

Tautomerija u β -ketonima je specifična po tome što ju obilježavaju ju dvije ravnoteže. Prva je keto-enolna, a druga je premještanje dvostruke veze u enolnom obliku molekule. Budući da je enol-enolna ravnoteža izrazito brza, analitičke metode poput NMR spektroskopije ju teško detektiraju, odnosno u ^1H NMR spektru prisutan je jedan set signala, a u slučaju keto-enolne ravnoteže u ^1H NMR spektru prisutna su dva seta signala (Slika 16).



Slika 16. Deprotoniranje etil-acetoacetata

U slučaju etil-acetoacetata dominantan je keto- oblik, a enolnog oblika ima samo 8 % [127].

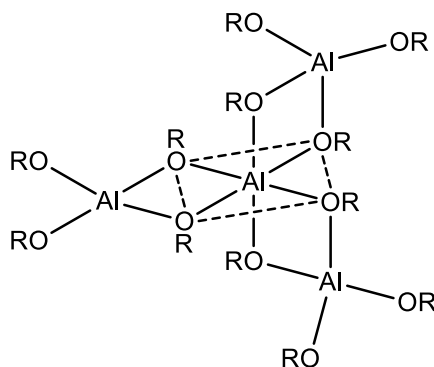
2.6.4. Keliranje

Kelatni ligandi su molekule koje se spajaju s metalnim atomom dvjema vezama te se tako dobiva ciklička, odnosno prstenasta struktura. Spoj koji nastaje naziva se kelat. Osim bidentatnih postoje i tridentatni i polidentatni ligandi. Tzv. kelatni efekt govori o povećanju stabilnosti kompleksa nastankom kelata. U pravilu, što je više prstena u kompleksu, to je isti stabilniji. Općenito stabilnost kelatnog kompleksa ovisi o veličini prstena, broju prstena vezanih na metalni centar, veličini i naboju liganada, broju veza s metalnim centrom, steričkom efektu na kompleks i dr. [128] Modificiranje aluminijeva *sec*-butoksida β -diketonima i β -ketoesterima ne dovodi do jednake hidrolitičke stabilnosti. Kelati s β -diketonima stabilniji su od kelata s β -ketoesterima. Također, modifikacija različitim ligandima može imati utjecaj na kasniju kristaliničnost produkta [123].

Kříž i suradnici [122] istraživali su strukturu različitih aluminijevih alkoksida ^{27}Al NMR-om. Vodeći se rezultatima prijašnjih istraživanja – da većina alkoksida aluminijski tvori oligomere – dimere, trimere i tetramere – istraživali su prisutnost različitih oligomera aluminijevih alkoksida u otopinama uz pomoć ^{27}Al NMR. Pripremili su i analizirali velik broj aluminijevih alkoksida te uočili oštar signal heksa-koordiniranog Al atoma koji se javlja u području 3 – 7,5

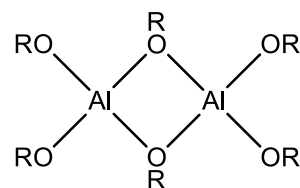
ppm, širok signal za tetra-koordinirani aluminij u području 35 – 67 ppm i široki signal za penta-koordinirani aluminij u području 29 – 44 ppm. Širinu signala su objasnili neujednačenim rasporedom atoma oko atoma aluminija, ali i steričkim čimbenicima alkoksi skupina. Isti čimbenici koji utječu na pomak signala za tetra-koordinirani Al, odgovorni su i za pomak signala za penta-koordinirani Al atom.

Također su utvrdili da tip oligomera definiraju sterički čimbenici u smislu da alkoksidi s nerazgranatim alkilnim lanacima poput n-C₄H₉, i-C₄H₉, n-C₅H₁₁, i-C₅H₁₁ i dr. daju kompleksnije oligomerne strukture (Slika 17):



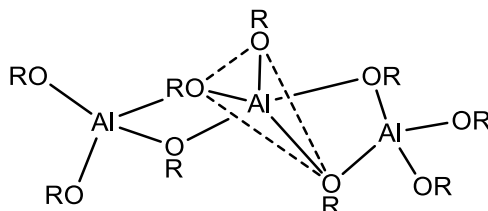
Slika 17. Struktura tetramernog aluminijeva alkoksida

Kada su OR skupine sterički veće, prevladava struktura dimera (Slika 18):



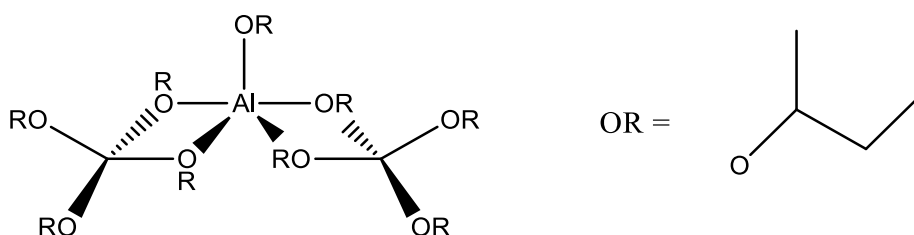
Slika 18. Struktura dimernog aluminijeva alkoksida

Svi ostali alkoksidi sa srednje sterički većim OR skupinama tvorit će linearni trimer (Slika 19) ili smjesu di, tri i tetramera.



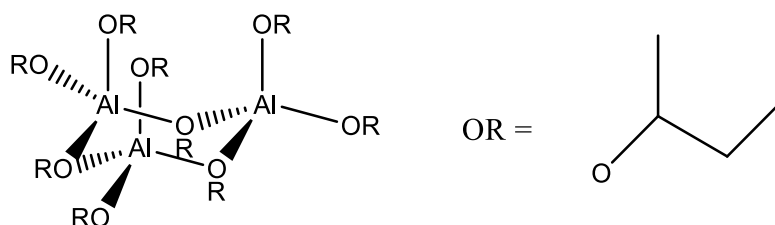
Slika 19. Struktura trimernog aluminijeva alkoksida

Lichtenberger i Schubert [123] navode da je aluminijev *sec*-butoksid linearni trimer sa centralnim penta-koordiniranim i dva terminalna tetra-koordinirana aluminijeva atoma. Ono što ovu strukturu čini neobičnom je penta-koordinirani centralni atom, budući da Al nije sklon toj koordinaciji (Slika 20).



Slika 20. Struktura linearnog trimera aluminijeva *sec*-butoksida

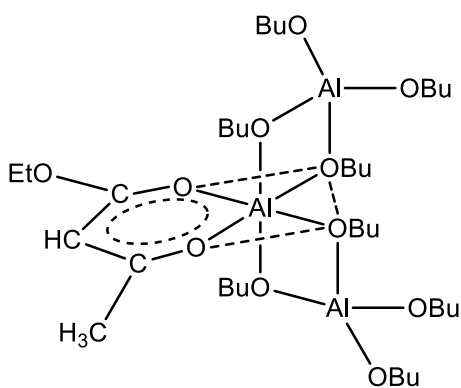
Lichtenberger i Schubert argumentiraju da kada bi se pretpostavila struktura cikličkog trimera (Slika 21):



Slika 21. Struktura cikličkog trimera aluminijeva *sec*-butoksida

tada bi ^{27}Al NMR pokazao samo signal od tetra-koordiniranog Al, što nije slučaj budući da ^{27}Al NMR spektar ukazuje na prisutnost penta-koordiniranog Al atoma. Došli su do zaključka da većina alkoksida nema fiksni stupanj oligomerizacije već se u ravnoteži nalaze različiti oligomeri. Ta ravnoteža ovisi o temperaturi, otapalu te koncentraciji alkoksida.

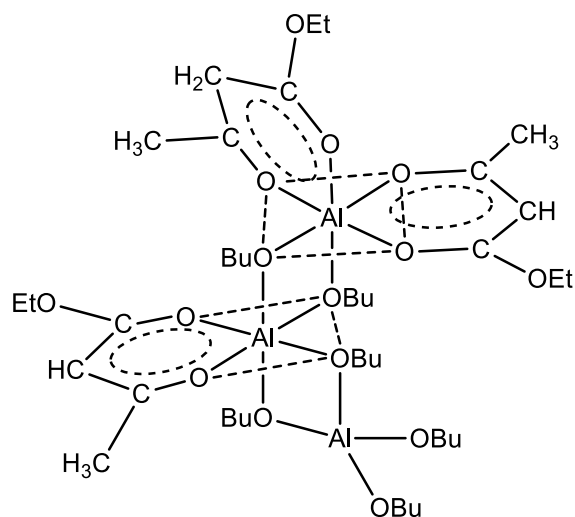
Tadanaga i suradnici [129] pomiješali su aluminijev *sec*-butoksid s etil-acetoacetatom u omjerima od 0,5, 1 i 2 uz *sec*-butanol kao otapalo kako bi se izbjegla transesterifikacija. Kad su pomiješali etil-acetoacetat i aluminijev *sec*-butoksid u omjeru 0,5 (manje od stehiometrijski potrebne količine za keliranje) zaključili su da nastaje mješavina keliranog i nekeliranog aluminijeva *sec*-butoksida. ^{27}Al NMR analizom nastalih kompleksa potvrdili su prisutnost tetra i heksa-koordiniranog atoma aluminija, a signal koji bi odgovarao penta-koordiniranom atomu aluminija smanjio se u odnosu na intenzitet signala u nemodificiranom aluminijevom *sec*-butoksidu. Pretpostavili su da je došlo do keliranja etil-acetoacetata na centralni Al atom u linearnom trimeru. Naime, time ovaj atom postaje heksa-koordiniran (Slika 22):



Slika 22. Struktura linearnog trimera alkoksida

Kada je omjer etil-acetoacetata i alkoksida bio 1, ponovo se pojavio signal koji ukazuje na penta-koordinirani atom Al što je protumačeno keliranjem rubnih tetra-koordiniranih atoma Al čime se njihov koordinacijski broj promijenio iz 4 u 5.

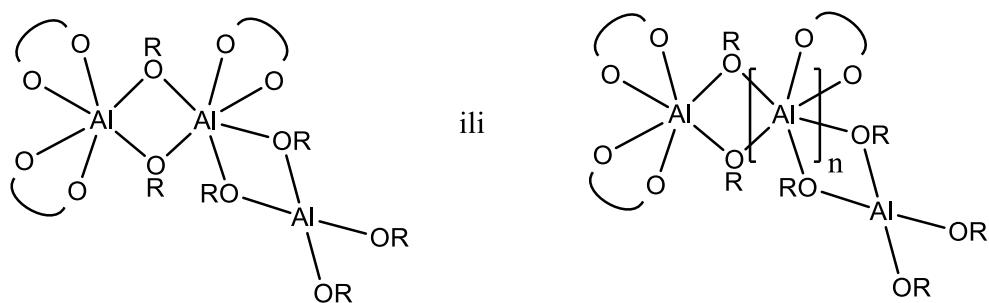
Daljnjim dodavanjem etil-acetoacetata favorizira se nastanak heksa-koordiniranih strukturnih jedinica. Tadanaga i suradnici smatraju da keliranje ne izaziva promjenu oligomera, primjerice iz trimera u dimer (Slika 23).



Slika 23. Struktura linearnog trimera alkoksida keliranog s etil-acetoacetatom u omjeru 1 : 1

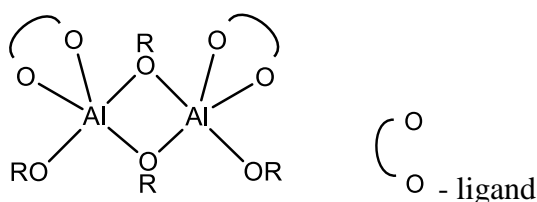
Što se samih gelova tiče, svi su bili transparentni, a brzina geliranja bila je tim veća što je udio etil-acetoacetata bio manji, a količina dodane vode veća. U uzorku s omjerom etil-acetoacetata i aluminijske *sec*-butoksida > 1 i omjeru voda / aluminijske *sec*-butoksid < 3, sol nije prešao u gel dulje od 1000 h. Iz podataka o stupnju geliranja zaključili su da etil-acetoacetat reagira s aluminijskim *sec*-butoksidom i stvara čvrste kelatne veze koje teško hidroliziraju. Mehanizam djelovanja etil-acetoacetata je okupiranje kondenzacijskih mjesta u aluminijskom *sec*-butoksidu i sprječavanje aglomeracije.

Bonhomme-Coury i suradnici [7] modificirali su aluminijske *sec*-butoksid etil-acetoacetatom i dobili monokelirani $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_2\text{Eaa}$ koji su hidrolizom preveli u transparentni gel i izbjegli precipitaciju. ^{27}Al NMR-om su pokazali da u otopini kompleks $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_2\text{Eaa}$ postoji kao oligomer s tetra, penta i heksa koordiniranim Al atomom. Na temelju spektara koncentriranih otopina koji su ukazali na prisutnost heksa-koordiniranih atoma Al, predložili su sljedeće vrste (Slika 24):



Slika 24. Monokelirani $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Eaa}$ kondenzirani kompleks sa tetra i heksa-koordiniranim atomom Al

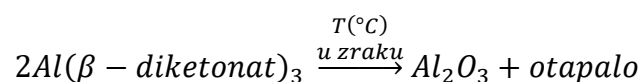
Prisutnost penta-koordiniranog Al objasnili simetričnim bis-keliranim dimerom (Slika 25):



Slika 25. Monokelirani $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Eaa}$ kompleks sa penta-koordiniranim atomom Al

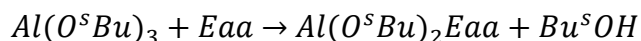
Utvrđili su da se sklonost prema hidrolizi smanjila te da u početku dolazi do ograničene kondenzacije, odnosno stvaranja Al-O-Al mostova, da bi potom došlo do usporavanja procesa i precipitacije zbog Eaa skupina vezanih na atom Al.

Rosca i suradnici [130] su pripremali kelate aluminija i β -diketona koji su netopljivi u vodi: aluminijev acetil-acetonat, aluminijev benzoil-acetonat, aluminijev heksafluoroacetyl-acetonat, aluminijev dibenzoil-metanat i aluminijev nitrobenzoil-metanat. Izolirali su ih i ispitivali njihovu termičku stabilnost. Utvrđili su da do raspada prilikom zagrijavanja dolazi prema jednadžbi, a odvija se u jednom koraku:



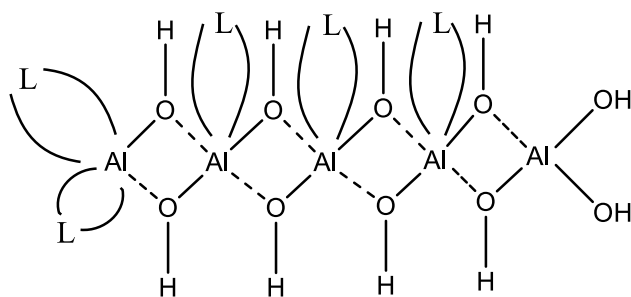
Utvrđili su da je aluminijev heksafluoroacetyl-acetonat dobar prekursor za dobivanje Al_2O_3 koji je u usporedbi sa komercijalnim $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatorom pokazao bolje rezultate i selektivnost pri katalitičkim reakcijama.

Nass i Schmidt [131] pripremali su kelirane aluminijeve alkoksida iz aluminijeva *sec*-butoksida s acetilacetonom i etil-acetoacetatom u različitim omjerima u svrhu kontroliranja brzine hidrolize i kondenzacije. Oba β -diketona podložna su ranije spomenutoj keto-enolnoj tautomeriji, s time da je za razliku od 76,4% enolnog oblika u acetil-acetonatu udio enolnog oblika u Eaa puno izraženiji i iznosi oko 92%. U slučaju reakcije aluminijeva *sec*-butoksida i etil-acetoacetata dolazi do zamjene jedne butoksi skupine i bidentatnog vezanja Eaa na Asb:



Ovakvim vezivanjem mijenjaju se svojstva aluminijeva *sec*-butoksida na molekularnoj razini koja kasnije utječu na hidrolizu i kondenzaciju i mogu ovisiti o početnim omjerima alkoksida i kelirajućeg agensa. Ako je omjer alkoksida i agensa 1 : 1 onda nastaju dvodimenzionalne strukture, a viši omjeri mogu rezultirati i trodimenzionalnim strukturama.

U slučaju hidrolize samog aluminijeva *sec*-butoksida u alkoholnoj otopini odmah se stvara želatinozni precipitat što ukazuje na trenutnu hidrolizu i kondenzaciju. Kod uzoraka keliranih acetilacetonom (omjer aluminijeva *sec*-butoksida i liganada 1, 2 i 3) i s Eaa u omjeru 3 došlo je do hidrolize, ali ne i do precipitacije, iako je brzina hidrolize bila gotovo jednaka kao i kod čistog aluminijeva *sec*-butoksida, što ukazuje da se kondenzacija u potpunosti zaustavila, a dobiveni su solovi izrazito malih čestica < 5 μ m. Kondenzacija je promatrana i na uzorku aluminijeva *sec*-butoksida modificiranog s etil-acetoacetatom u omjeru 1 – Al(OH)₂Eaa. Analizom molekularne mase produkta kondenzacije te ²⁷Al NMR spektroskopijom utvrđeno je da nastaje peteročlani oligomer s tetra i heksa-koordiniranim atomom Al. Strukturni model kelata koji predlažu autori je prikazan na Slika 26 gdje je L – etil-acetoacetatni anion:



Slika 26. Model strukture [Al(OH)₂Eaa]₅

Haridas i Bellare [6] modificirali su aluminijev *sec*-butoksid etil-acetoacetatom u omjeru 1 : 2 te tako dobiveni kelat hidrolizirali s različitim sredstvima. Također su definirali krivulju geliranja u ovisnosti o pH i dodanom sredstvu za geliranje.

Kurajica i suradnici [127] kelirali su aluminijev *sec*-butoksid etil-acetoacetatom u molarnim omjerima 1 : 1, 3 : 2 i 2 : 1. Pokazali su da etil-acetoacetat u potpunosti reagira s aluminijevim *sec*-butoksidom te nastaju različiti kelati, uključujući i kelat sa tri etil-acetoacetata vezana na atom Al. Potvrdili su da reaktivnost alkoksida prema hidrolizi ovisi o broju liganda vezanih na aluminij. Kod kontakta s vodom, prvo se hidroliziraju *sec*-butoksidne skupine jer su one puno osjetljivije nego dvostruko vezani etil-acetoacetatni ligandi dok tris-kelirane jedinice uopće nisu hidrolizirale. U nastalom hidroliziranom gelu se tako nalaze djelomično kelirani oligomeri i tris-kelirani $\text{Al}(\text{Eaa})_3$. Kad se poveća omjer Eaa i aluminijeva *sec*-butoksida, dolazi do kristalizacije tris-kelata $\text{Al}(\text{Eaa})_3$. Utvrđeno je da se u gelu Al nalazi u tri koordinacijska stanja – pravilna oktaedarska koordinacija u tris-kelatu te nepravilna koordinacija 5 i 6 u oligomerima.

Lichtenberger i Schubert [132] su ustvrdili da kemijska i fizikalna svojstva alkoksida ovise o stupnju oligomerizacije koji pak ovisi o steričkim svojstvima metalnog atoma i vezanih skupina. Primjer toga je aluminijev isopropoksid koji je tetramer $(\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_4$, a *tert*-butoksid dimer – $(\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_2$. Svojstvo oligomerizacije alkoksida zadržava se i nakon modifikacije β -diketonima. Navode da je vezanje β -ketoesternih liganda na metalni centar samo po sebi asimetrično zbog strukture ketoestera te zbog toga dolazi do različitih svojstava supstituiranih kompleksa. Ističu da je moguća paralelna reakcija transesterifikacije, uz same procese hidrolize i kondenzacije u sol-gel procesu.

Reakciju vezivanja β -ketoestera na Al atom su pratili ^1H NMR-om na način da se signali vodika vezanih liganda razlikuju od onog u slobodnom etil-acetoacetatu. Uočili su deoligomerizaciju tetramernih jedinica $(\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3)_4$ prilikom termičke obrade u toluenu te ju karakterizirali ^{27}Al NMR-om tako da su identificirali signal za penta-koordinirani Al u području od 45-14 ppm, tetra-koordinirani od 80 do 50 ppm i heksa-koordinirani oko 0 ppm. Prilikom reakcije deoligomeriziranih vrsta s β -ketoesterom ustvrdili su da trimer i dimer puno brže reagiraju s β -ketoesterom nego tetramer. Pripremili su $\text{Al}(\beta\text{-ketoesterat})_3$ tako da su dodali tri molarna ekvivalenta β -ketoestera alkoksidu. ^1H i ^{13}C NMR spektri pokazali su četiri signala za estersku skupinu zbog različitih izomera tris-kelata, odnosno *fac* izomer u kojem su sve esterske skupine simetrične pa se dobiva samo jedan signal u NMR spektru, dok su kod

mer izomera moguća tri signala. Analizom je pokazano da se dobiva omjer ta četiri signala 3 : 1 i da se variranjem temperature mijenja ravnoteža među spomenutim izomerima.

Nadalje, taj stupanj oligomerizacije utječe na supstitucijske reakcije. Činjenica da se na oligomerizaciju može utjecati koordinacijom donorskih molekula ili zamjenom alkoksilnih skupina drugim ligandima, omogućava kontrolu reaktivnosti samih alkoksida. Uz sterički i elektronski utjecaj alkoksilnih skupina, modificiranje ligandima je drugi način mijenjanja svojstava metalnih alkoksida.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

sola

3.1 PRIPREMA SOLA

Solovi su pripremljeni od aluminijeva *sec*-butoksida, Asb ($\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$, 97%, Aldrich, Velika Britanija) i etil-acetoacetata, Eaa ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$, 99%, Fluka, Njemačka). Kemikalije su korištene u izvornom stanju. Pripremljeno je šest solova, sa omjerima Eaa : Asb 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 i 3 označenih s EA0.5, EA1.0, EA1.5, EA2.0, EA2.5 i EA3.0.

Solovi su pripravljeni dodatkom 0,1 mol Asb u odgovarajuću količinu Eaa (0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25 i 0,3 mol) uz korištenje štrcaljke kako bi se minimalizirao kontakt Asb s vlagom u zraku. Smjesa se miješala 24 sata na sobnoj temperaturi u zatvorenoj tikvici sa ravnim dnom pri čemu nije primijećena precipitacija.

3.1.1. Analiza sola

Uzorci sola su analizirani ^1H , ^{13}C i ^{27}Al NMR spektroskopijom unutar iduća 24 sata.

^1H i ^{13}C NMR spektri snimljeni su u Bruker Avance 300, visoko-rezolucijskom NMR spektrometru uz frekvenciju od 298,64 MHz za ^1H NMR i 75,10 MHz za ^{13}C NMR i 156,38 MHz za ^{27}Al NMR. Svi su uzorci otopljeni u CDCl_3 i analizirani pri 298 K u NMR cjevčici promjera 5 mm. Kemijski pomaci (δ) u ^1H i ^{13}C NMR spektrima izraženi su u jedinicama ppm u odnosu na tetrametilsilan (TMS, $\delta = 0$ ppm) kao interni standard. Pojedinačne rezonancije u ^1H NMR spektrima asignirane su na temelju njihovih kemijskih pomaka, intenziteta signala, multipliciteta signala i konstanti sprega H-H (J/Hz). Asignacija NMR signala različitih aluminijevih kompleksa koji su dobiveni variranjem molarnih omjera Asb i Eaa provedena je uz korištenje literature. Dekonvolucija spektara provedena je utočnjavanjem signala na Voigtovu funkciju.

IR spektri uzoraka su dobiveni korištenjem infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) na Bruker Vertex 70 spektrometru s prigušenom totalnom

refleksijom (ATR – Attenuated total reflection). Uzorci su pritisnuti na dijamant i apsorpcijski spektar je prikupljen između 400 i 4000 cm^{-1} s rezolucijom spektra od 1 cm^{-1} u 64 skena.

3.2. PRIPREMA GELA

Bistri sol je nakon 24 sata miješanja u zatvorenoj tikvici sa ravnim dnom pretočen u veliku Petrijevu zdjelicu kako bi se maksimalizirao doticaj s vlagom iz zraka i uzorak gelirao. Sušenje uzorka pri sobnoj temperaturi sljedećih pet dana omogućilo je potpuni izlazak otapala i otpuštanje alkoksilnih skupina koje su nastale u suhom produktu. Tako dobiven uzorak je fino samljeven i pohranjen.

3.2.1. Analiza hidroliziranih uzoraka

Analiza ^1H i ^{13}C NMR spektara hidroliziranih uzoraka provedena je na jednak način kao što je opisano za analizu solova.

^{27}Al NMR spektri čvrstih uzoraka dobiveni su uz vrtnju pri magičnom kutu (MAS) na 600 MHz Varian NMR sustavu koji radi na ^{27}Al Larmor frekvenciji od 156,3 MHz. Frekvencija vrtnje uzorka je 10 KHz, pauza ponavljanja među skenovima je bila 1 s, a broj skenova 480. U svim spektrima, frekvencijska se os izražava u ppm kao relativna prema signalu aluminijeve jezgre u 1 M otopini $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. ^{27}Al NMR spektri su dobiveni filtriranim pulsničkim sekvencama [133] uz korištenje hiperkompleksnog pristupa. Širina spektra i broj inkremenata uzduž indirektno određene dimenzije su bili 20 i 48 KHz.

Identifikacija kristalnih faza određena je rendgenskom difrakcijom uz korištenje Shimadzu difraktometra D6000 s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem. Podaci su prikupljeni u kutnom području od 5 do 70 $^\circ 2\theta$ uz koračni hod motora s korakom od 0,02 $^\circ$ i zadržavanjem od 0,6 s.

Podaci visoke rezolucije potrebni za rješavanje strukture prikupljeni su na difraktometru Philips PW1830 u području od 6 do 50 $^\circ 2\theta$ snimanjem u koraku 0,02 $^\circ$ i zadržavanjem od 2 s. Određivanje kristalne strukture je provedeno pomoću EXPO2011, programskog paketa za određivanje kristalnih struktura iz difraktograma polikristaliničnih uzoraka [134,135].

Provedeno je automatsko pretraživanje difrakcijskih maksimuma uz usklađivanje njihovih 2θ položaja. Odgovarajuće d vrijednosti analizirane su s N-TREOR09 [136] koji je određivao moguće parametre ćelije metodom pokušaja i pogrešaka varirajući Millerove indekse. Procedura dekompozicije cjelovitog difraktograma praha je provedena metodom Le Baila uz primjenu metode najmanjih kvadrata [137].

Na temelju određenog volumena jedinične ćelije i općenito prihvaćenog Kempster i Lipson pravila koje kaže da je volumen za ne-vodikov atom između 15-20 Å³, izračunat je broj jedinica kemijske formule po jediničnoj ćeliji [138].

Na početku optimizacije strukture jedan Al atom postavljen je na općenit Wyckoff položaj $4a$. Tri nezavisne Eaa molekule (bez vodikovih atoma) sa svim pripadajućim atomima također su postavljene na $4a$ položaj.

Rezultirajuća kristalografska informacija dobivena metodom simuliranog aneliranja je dalje obrađivana DFT geometrijskom optimizacijom kako bi se potvrdila pretpostavljena struktura s posebnim naglaskom na koordinaciju poliedra oko metalnog centra. Takav pristup kombiniranjem XRDP-a i DFT-a pokazao se jako uspješnim pri određivanju kristalne strukture u slučajevima kada nije moguć konvencionalni pristup analize monokristala zbog prirode samog spoja [139].

Geometrijski optimizirani strukturni model je na kraju utočnjen Rietveldovom metodom. Utočnjavanje je provedeno u HighScore Xpert Plus programu (Panalytical). Vodikovi atomi su geometrijski dodani u EXPO2011 prije Rietveldovog utočnjavanja. Na temelju početnog strukturnog modela te na vrsti profilne funkcije, program simulira difraktograme i uspoređuje ih s eksperimentalnim podacima metodom najmanjih kvadrata. Difrakcijski profili opisani su Pseudo-Voigt funkcijom. Polinomni model upotrijebljen je za opis bazne linije. Pet parametara bazne linije, čimbenik skaliranja, pomak nulte točke, parametri poluširine (U , V , W), parametri oblika linije (β_0 , β_1 , β_2) i parametri asimetrije uključeni su u optimiranje. Atomske koordinate za nevodikove atome i izotropni termički parametri također su utočnjeni. Analiza površine uzoraka provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) TESCAN, VEGA3. Prah je bio prethodno naparen Au/Pt uz pomoć Quorum SC 7620 raspršivača.

Adsorpcijsko-desorpcijske N₂ izoterme su dobivene pri 77K koristeći Micrometrics ASAP-2000 uređaj. Uzorci su prethodno otplinjeni pri 100 °C dinamičkim vakuumom od $1,3 \times 10^{-2}$ Pa. Specifična površina je izračunata koristeći Brunauer-Emmet-Teller (BET)

model iz linearnog dijela BET krivulje. Raspodjela veličine pora izračunata je iz adsorpcijskih izoterma koristeći Barret-Joyner-Halenda (BJH) model.

Određivanje volumne raspodjele veličine čestica provedeno je metodom laserskog raspšenja pri niskom kutu (LALLS – Low Angle Laser Light Scattering) na ćeliji Hydro S instrumenta Mastersizer 2000 (Malvern Instruments). Mjerno područje je bilo od 0,02 – 2000 μm . Za disperzant je korišten ISOPAR™ G - izoparafinska kapljevina (ExxonMobil) uz dodatak neionskog surfaktanta SPAN®80 (Sigma-Aldrich). Uzorci su analizirani sa 10 snimanja u trajanju od 5 s. Zasjenjenje je u području 8 - 15%.

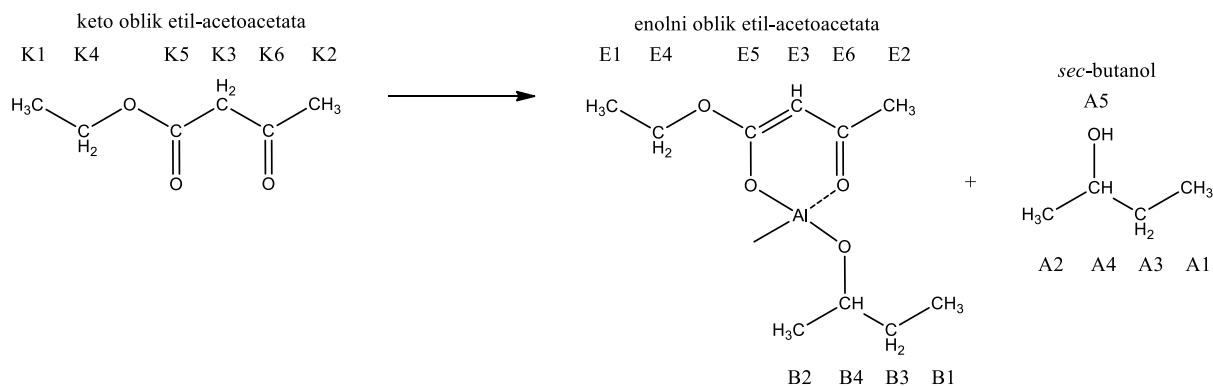
Termička analiza hidroliziranih uzoraka provedena je simultanom diferencijalno termičkom i termogravimetrijskom analizom (DTA/TGA) na instrumentu NETZSCH STA 409C. Za termičku analizu korišteno je oko 50 mg uzorka koji je stavljen u platinsku posudicu i zagrijavan do 1300 °C brzinom od 10 °Cmin⁻¹ u struji zraka od 30 cm³min⁻¹. Kao standard je korišten korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4. REZULTATI

4.1. SOL UZORCI

4.1.1. Analiza ^1H NMR spektara

Kako bi se kvalitativno i kvantitativno okarakterizirali pripremljeni solovi uzoraka EA0.5 – EA3.0, provedena je analiza ^1H NMR spektara. Na Slika 28 prikazan je ^1H NMR spektar etil-acetoacetata u kojem su vidljivi signali keto i slobodnog enolnog oblika etil-acetoacetata. Označeni su oznakama prikazanim na Slika 27, a slovo *s* označava slobodnu, nevezanu formu enolnog oblika etil-acetoacetata. ^1H NMR spektri uzoraka EA0.5 – EA3.0 prikazani su na Slika 29 – Slika 40. Usporedba spektara svih uzoraka u području od 0,5 do 5,5 ppm prikazana je na Slika 29. Signali su označeni oznakama prikazanim na Slika 27.



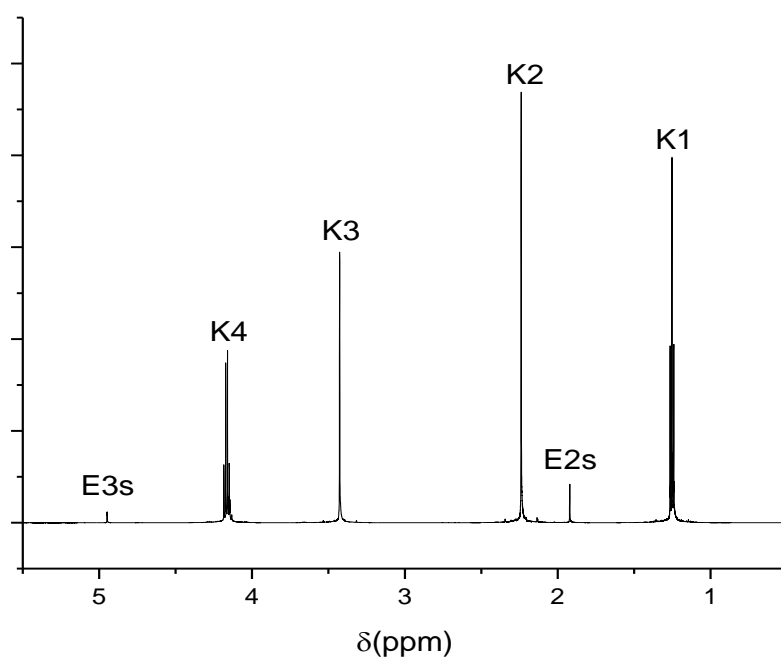
Slika 27. Nastanak kelata i otpušteni *sec*-butanol

Na Slika 30 – Slika 33 prikazani su signali vezanih butoksi skupina te signali slobodnog butanola nastalog otpuštanjem butoksi skupina najbolje vidljivih u uzorku EA0.5. U ^1H NMR spektru uzorka EA0.5 prisutni su signali: multiplet za metilne protone (B1) butoksi skupine na 0,84 ppm i triplet za metilne protone (A1) slobodnog butanola na 0,93 ppm; multiplet za metilne protone (B2) butoksi skupine na 1,08 ppm i dublet za metilne protone (A2) slobodnog butanola na 1,18 ppm; multiplet za metilenske protone (B3) butoksi skupine i multiplet za metilenske protone (A3) slobodnog butanola u području 1,2 – 1,55 ppm; multipleti za

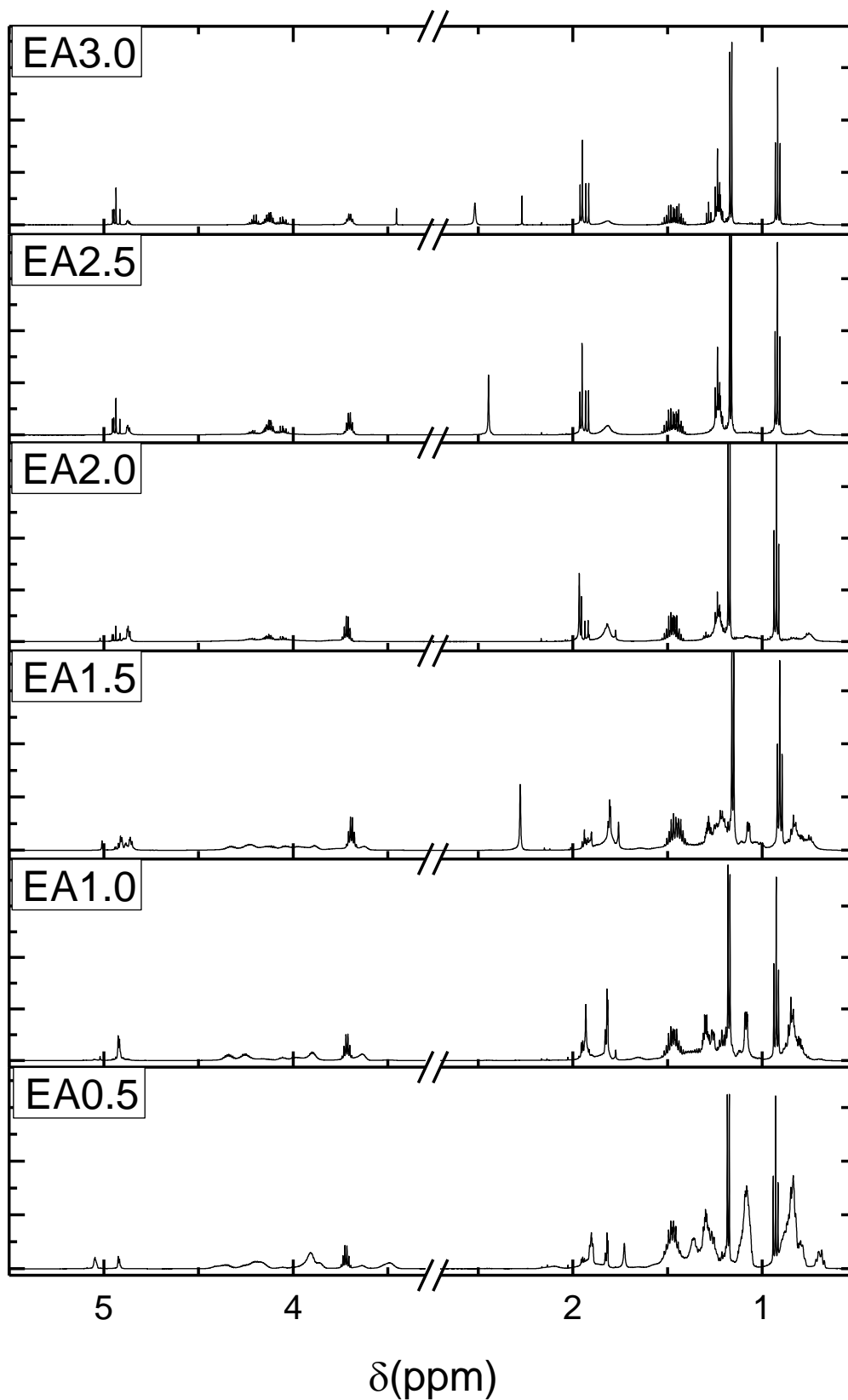
metinske protone (B4) butoksi skupine na 3,5 i 3,9 ppm i sekstet za metinske protone (A4) slobodnog butanola na 3,73 ppm.

Na Slika 34 – Slika 37 prikazani su ^1H NMR spektri u kojima su prisutni signali keliranog etil-acetoacetata u uzorcima EA0.5 – EA3.0: multiplet za metilenske protone (B3) butoksi skupine u području 1,23 – 1,27 ppm i triplet za metilne protone (E1) oko 1,24 ppm; singlet za metilne protone (E2) i singlet za protone hidroksilne skupine (A5) u području 1,7 – 2,0 ppm; singlet za metinske protone (E3) u području 4,8 – 5,1 ppm; kvartet za metilenske protone (E4) preklapljene sa multipletom metilenskog protona etil-acetoacetata u keto- obliku (K4) u području 4,0 – 4,25 ppm.

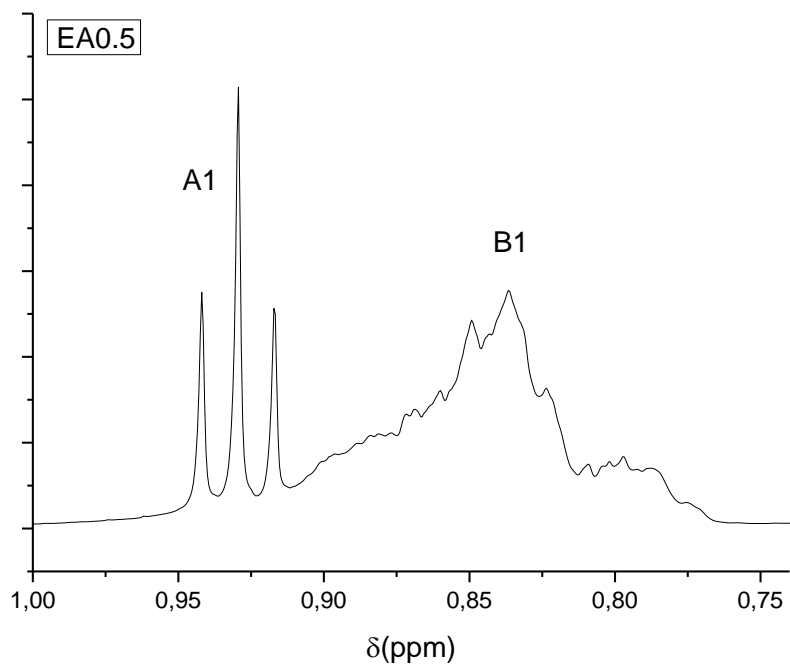
Slika 38 prikazuje signale slobodnog etil-acetoacetata u keto obliku prisutnog samo u uzorku EA3.0: triplet za metilne protone (K1) na 1,29 ppm; singlet za metilne protone (K2) na 2,27 ppm; singlet za metilenske protone (K3) na 3,45 ppm; kvartet za metilenske protone u području 4,0 – 4,28 ppm.



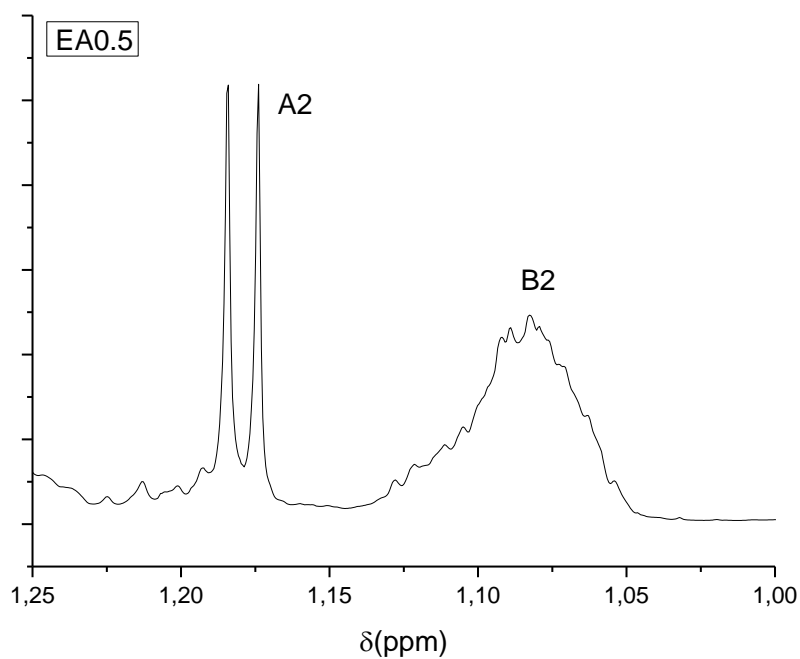
Slika 28. ^1H NMR spektar uzoraka etil-acetoacetata u CDCl_3 . Prikazano je područje 0,5 – 5,5 ppm



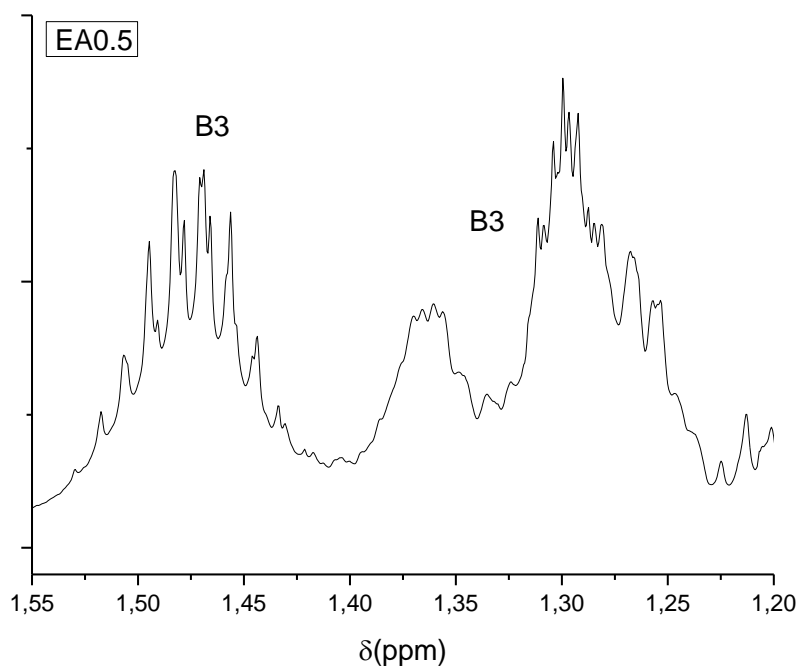
Slika 29. ^1H NMR spektri uzoraka EA0.5 – EA3.0 u CDCl_3 . Prikazano je područje 0,5 – 5,5 ppm



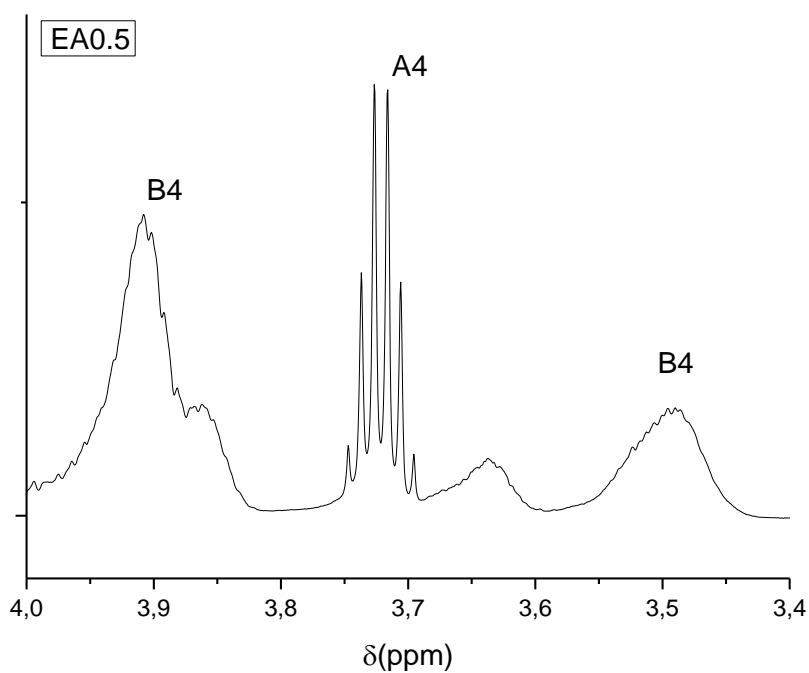
Slika 30. ¹H NMR spektar uzorka EA0.5 u CDCl₃. Prikazano je područje 0,74 – 1,0 ppm



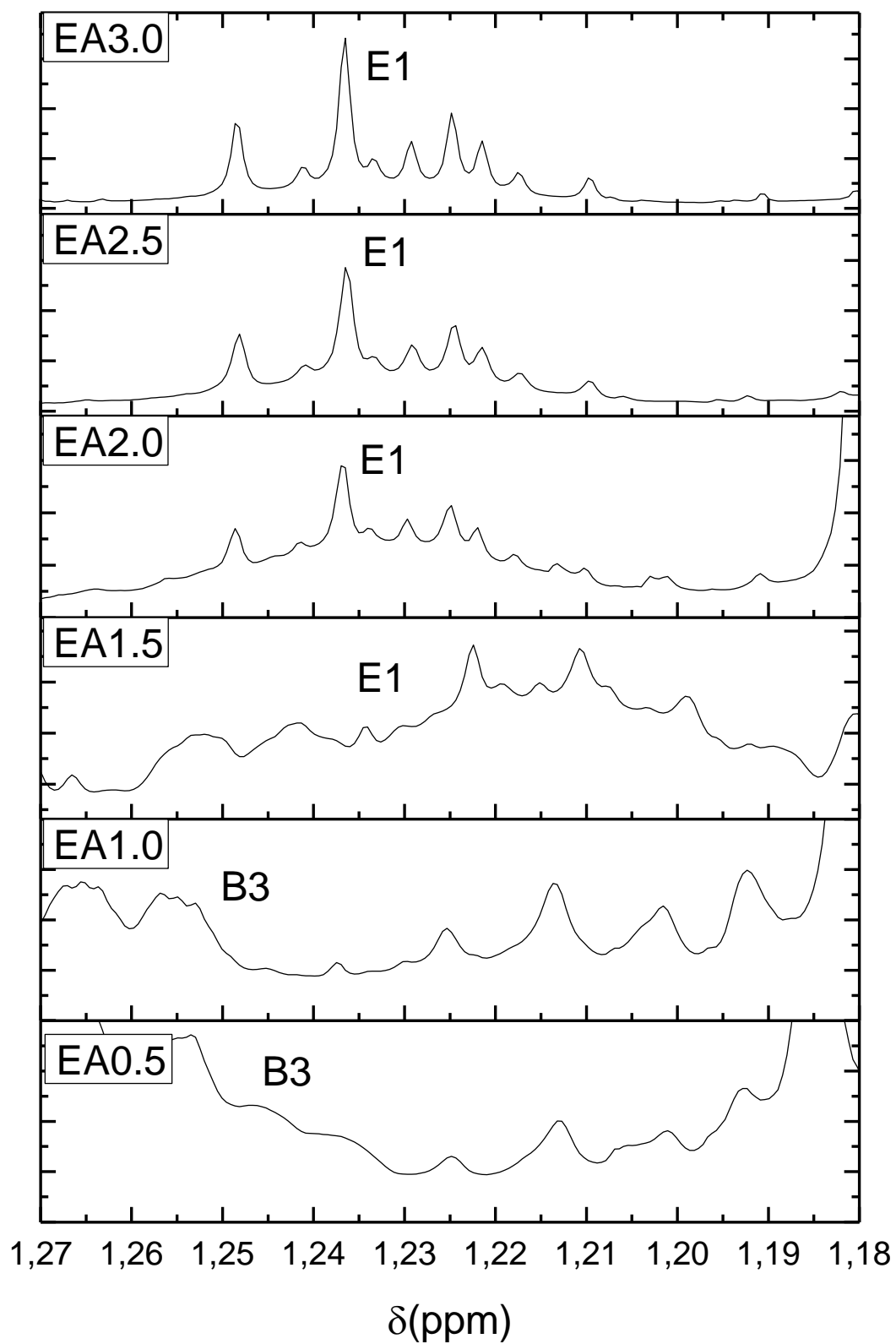
Slika 31. ¹H NMR spektar uzorka EA0.5 u CDCl₃. Prikazano je područje 1,0 – 1,25 ppm



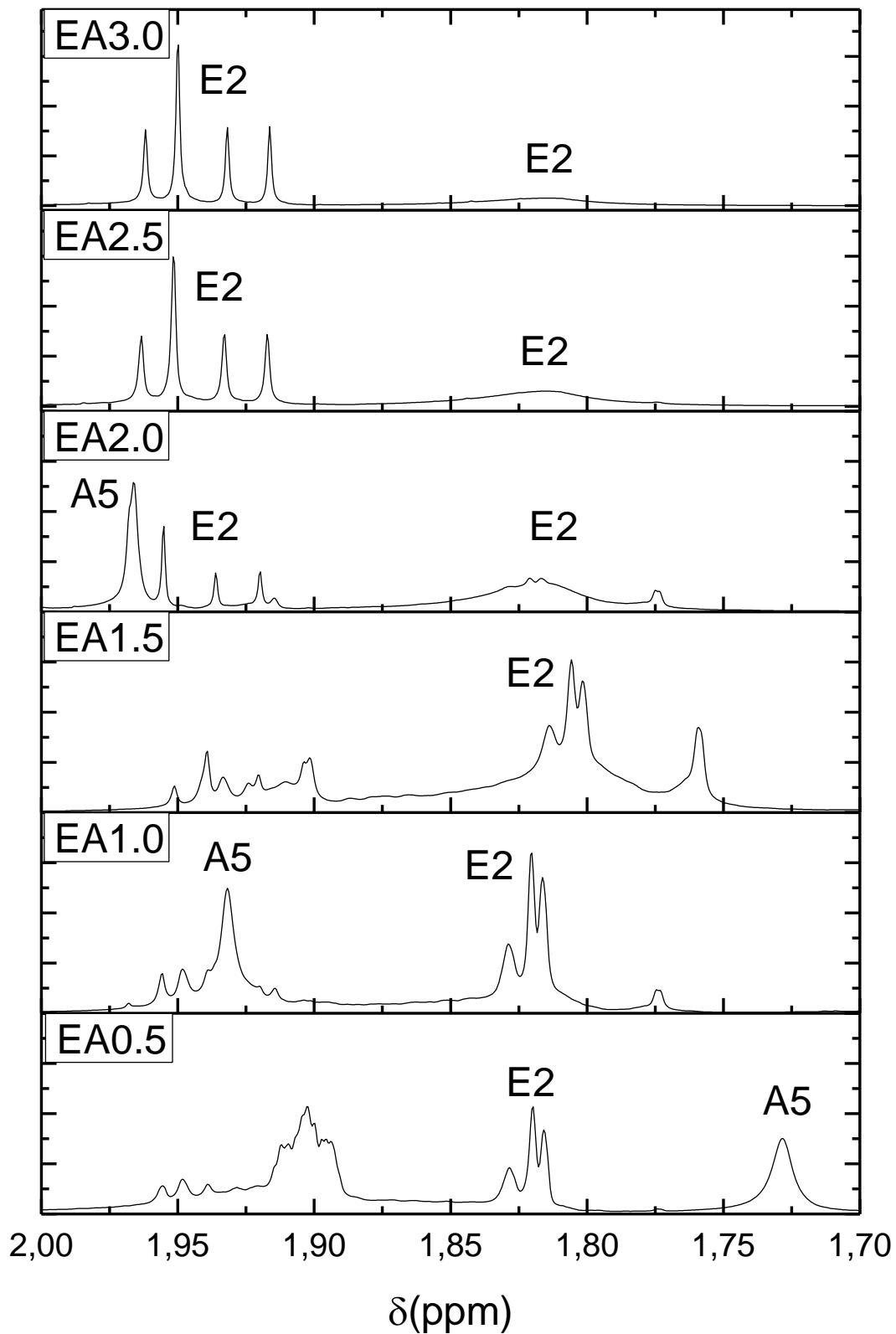
Slika 32. ¹H NMR spektar uzorka EA0.5 u CDCl₃. Prikazano je područje 1,2 – 1,55 ppm



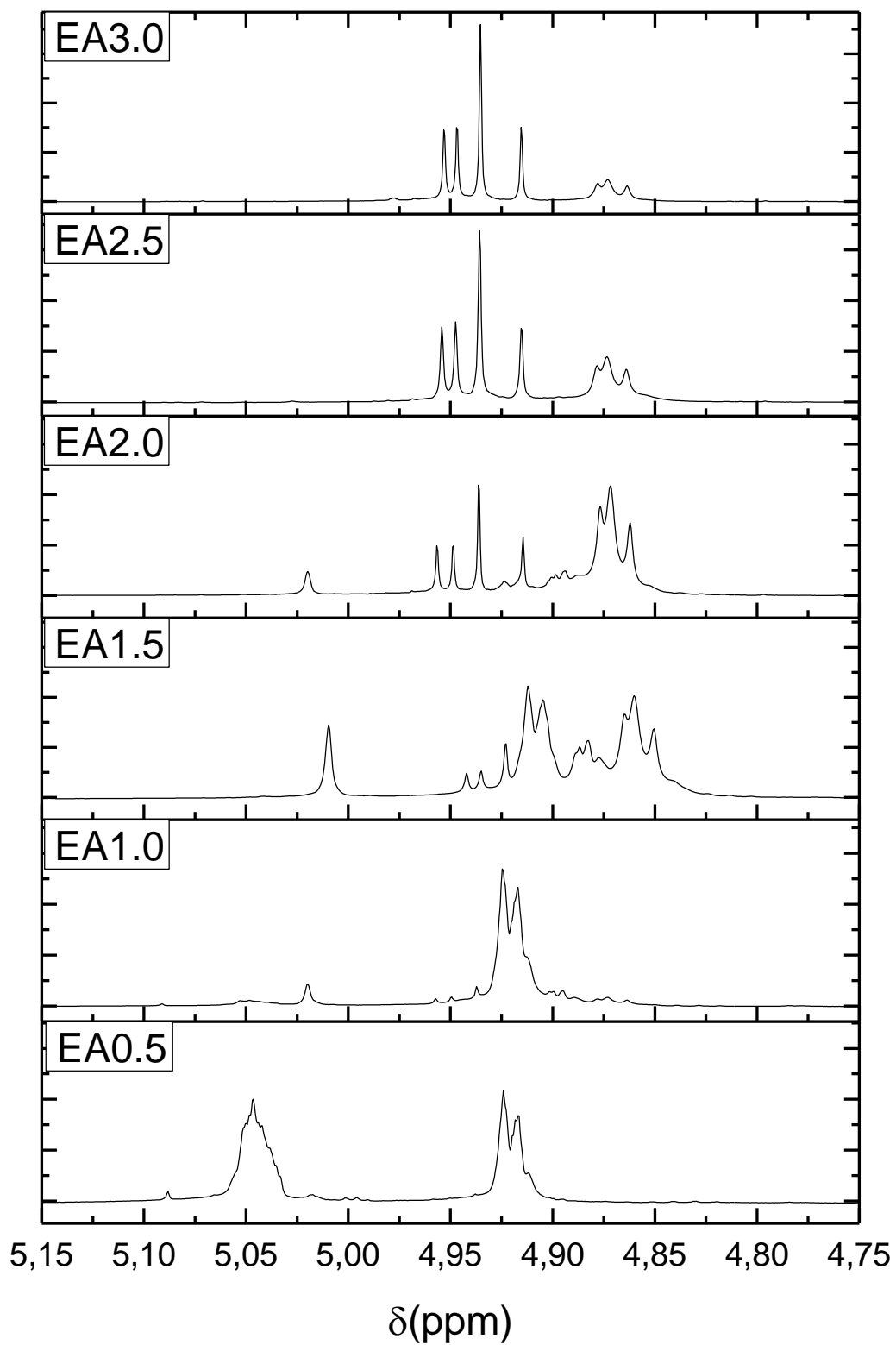
Slika 33. ¹H NMR spektar uzorka EA0.5 u CDCl₃. Prikazano je područje 3,4 – 4,0 ppm



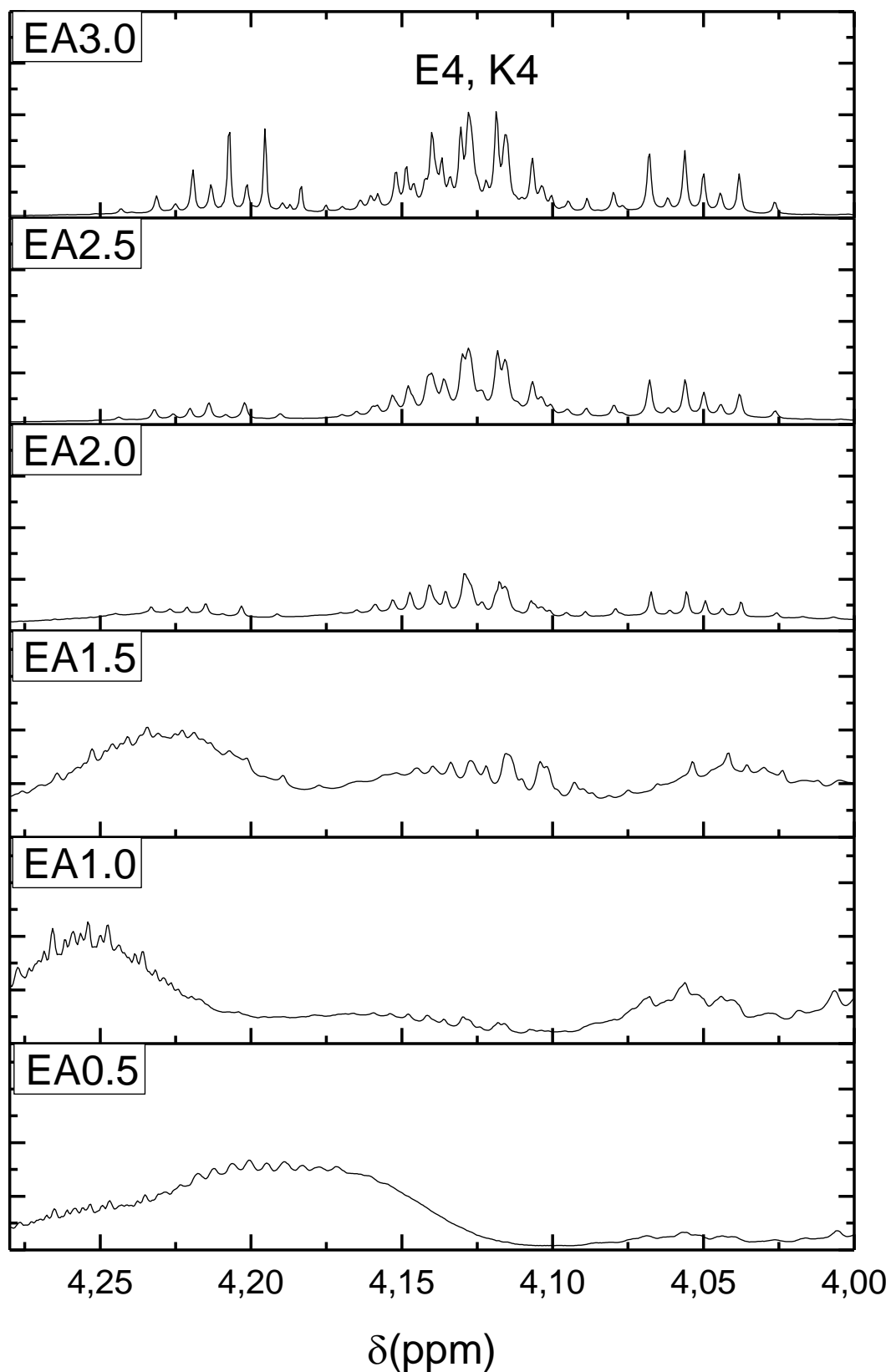
Slika 34. ¹H NMR spektri uzoraka EA0.5 – EA3.0 u CDCl₃. Prikazano je područje 1,18 – 1,27 ppm



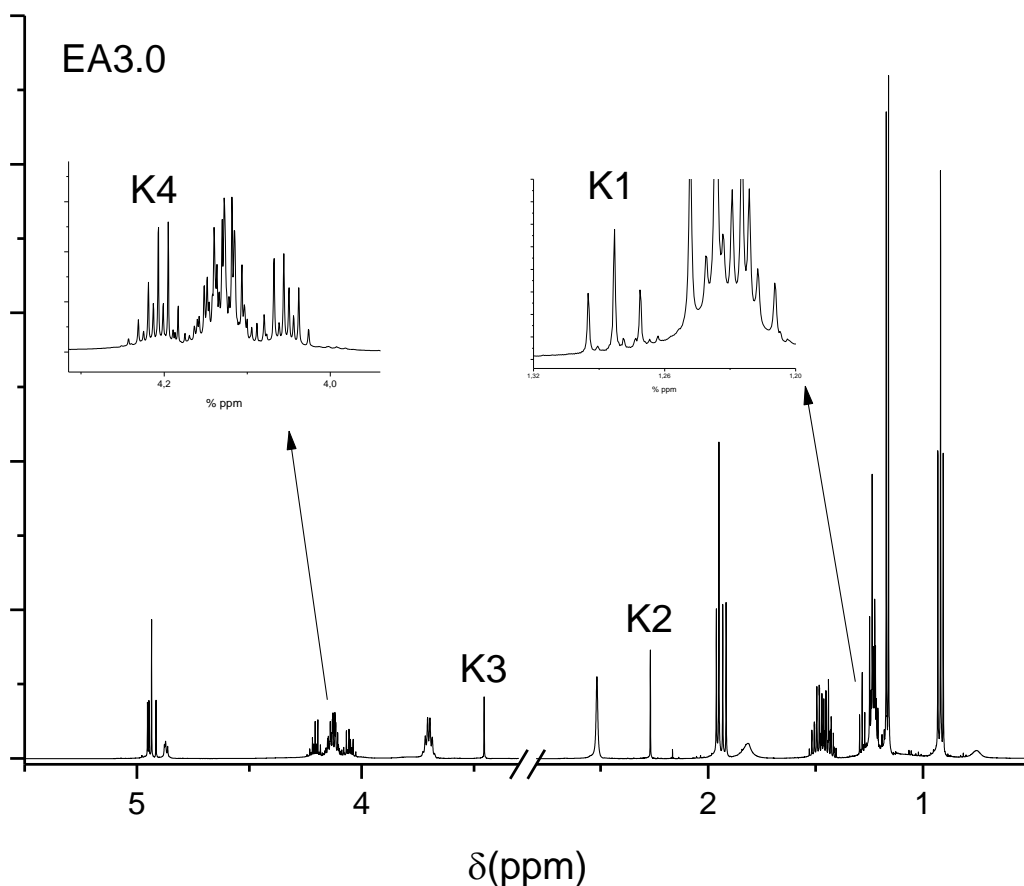
Slika 35. ¹H NMR spektri uzoraka EA0.5 – EA3.0 u CDCl₃. Prikazano je područje 1,7 – 2,0 ppm



Slika 36. ¹H NMR spektri uzoraka EA0.5 – EA3.0 u CDCl₃. Prikazano je područje 4,75 – 5,15 ppm



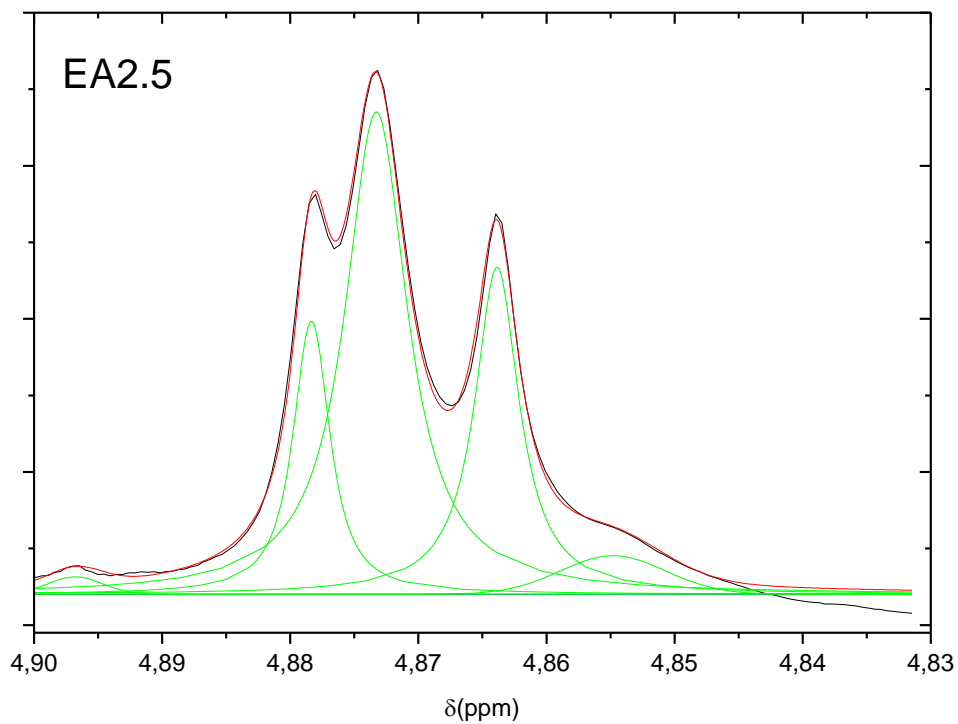
Slika 37. ^1H NMR spektri uzoraka EA0.5 – EA3.0 u CDCl_3 . Prikazano je područje 4,0 – 4,28 ppm



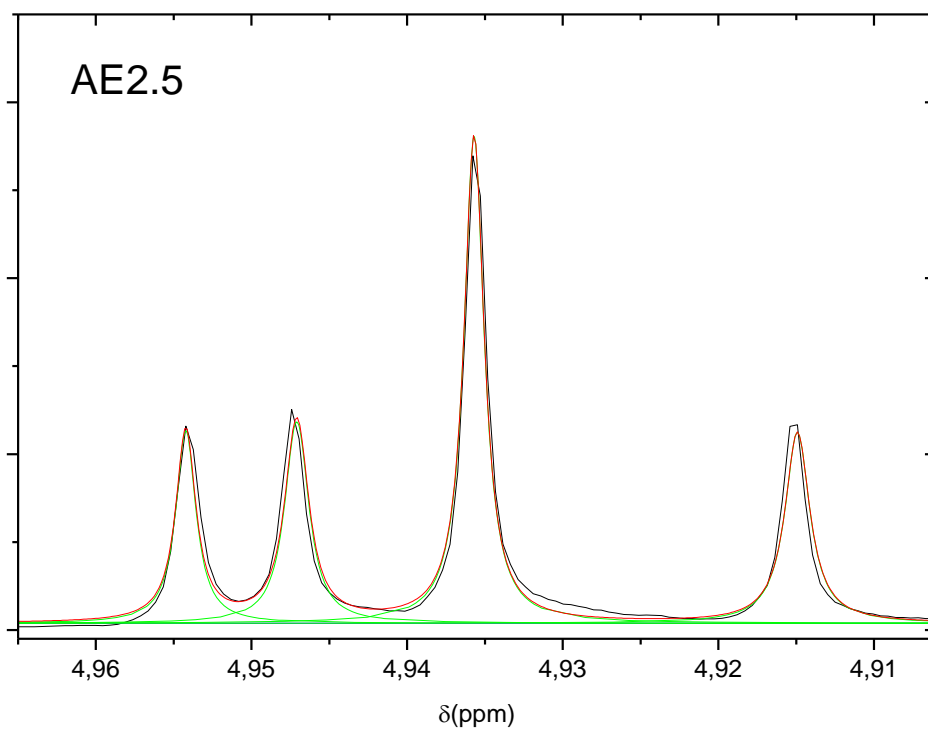
Slika 38. ¹H NMR spektar uzorka EA3.0 u CDCl₃. Prikazano je područje 0,5 – 5,5 ppm

Kako bi se solovi mogli kvantitativno karakterizirati provedena je dekonvolucija signala u području od 4,8 do 5,1 ppm ¹H NMR spektra. U tom području se nalazi signal za karakteristični metinski proton (E3) etil-acetoacetata u enolnom obliku vezanog za Asb. Naime, signal metinskog protona u tom području dobro se razlikuje od signala metilenskog protona koji se javlja u nevezanom, keto obliku, etil-acetoacetata na 3,45 ppm [127].

Na Slika 39 i Slika 40 prikazan je primjer dekonvolucije ¹H NMR signala singleta metinskog protona E3 za uzorak EA2.5.



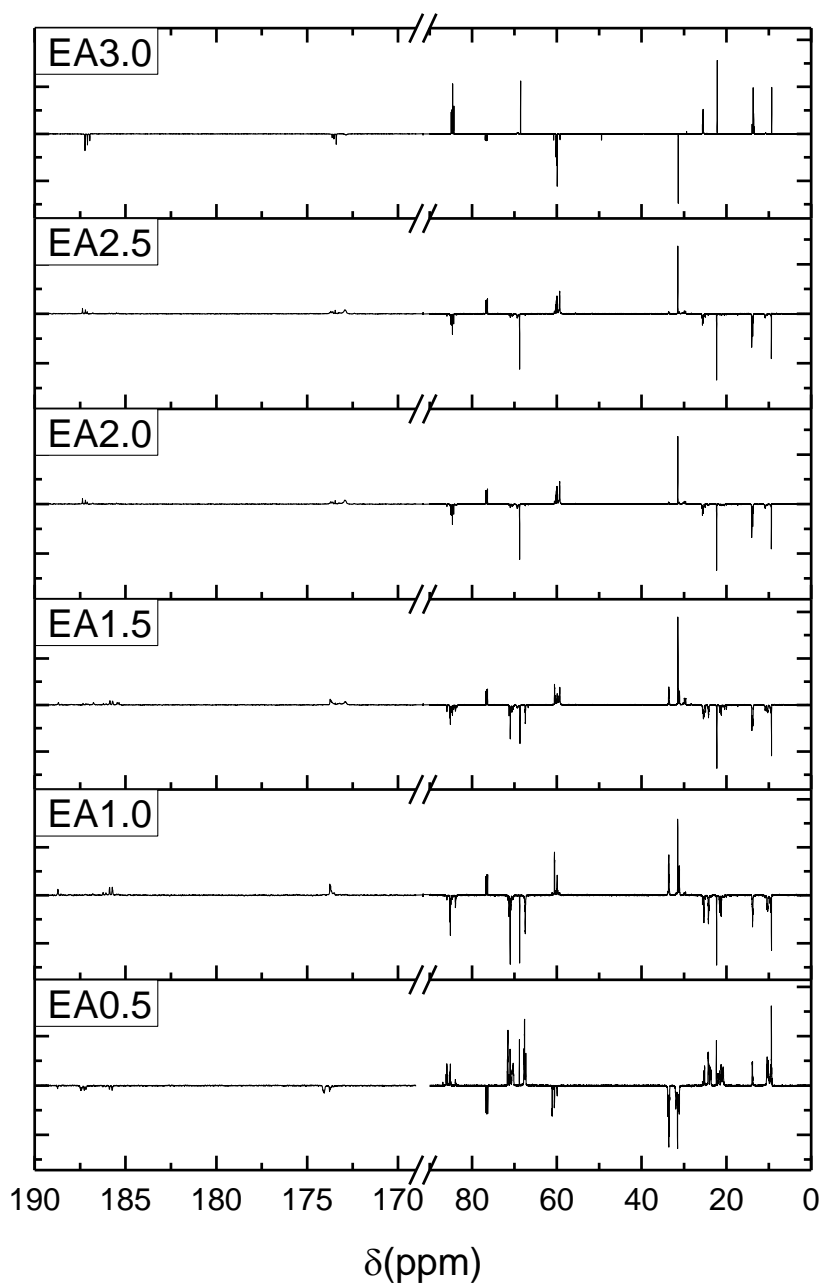
Slika 39. Dekonvolucija ^1H NMR signala singleta metinskog protona E3 u području 4,83 – 4,90 ppm za uzorak EA2.5



Slika 40. Dekonvolucija ^1H NMR signala singleta metinskog protona E3 u području 4,90 – 4,97 ppm za uzorak EA2.5

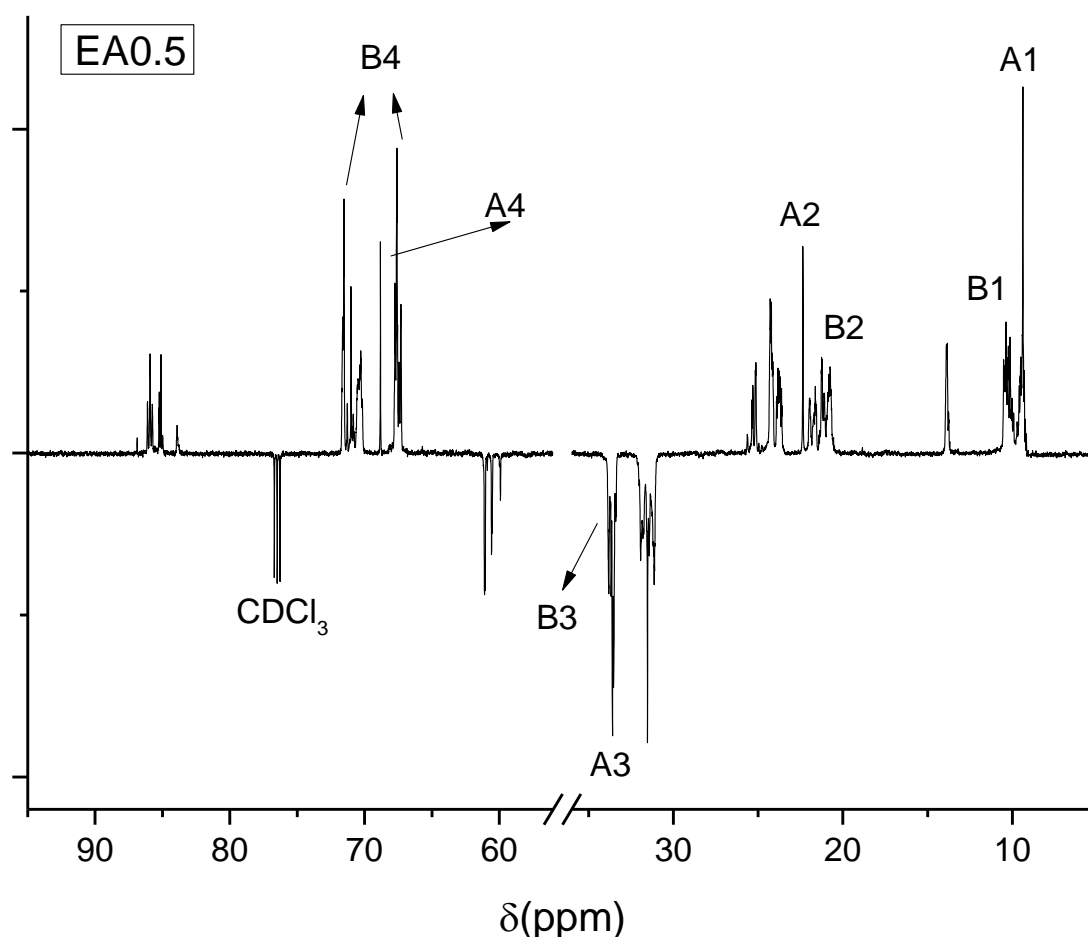
4.1.2. Analiza ^{13}C NMR spektara

Kako bi se potvrdili rezultati dobiveni ^1H NMR analizom te dobile dodatne informacije o kvalitativnom sastavu uzoraka, uzorci solova EA0.5 – EA3.0 dodatno su karakterizirani ^{13}C NMR spektroskopijom, što je prikazano na Slika 41 – Slika 43. Spektri svih uzoraka EA0.5 – EA3.0 prikazani su na Slika 41.



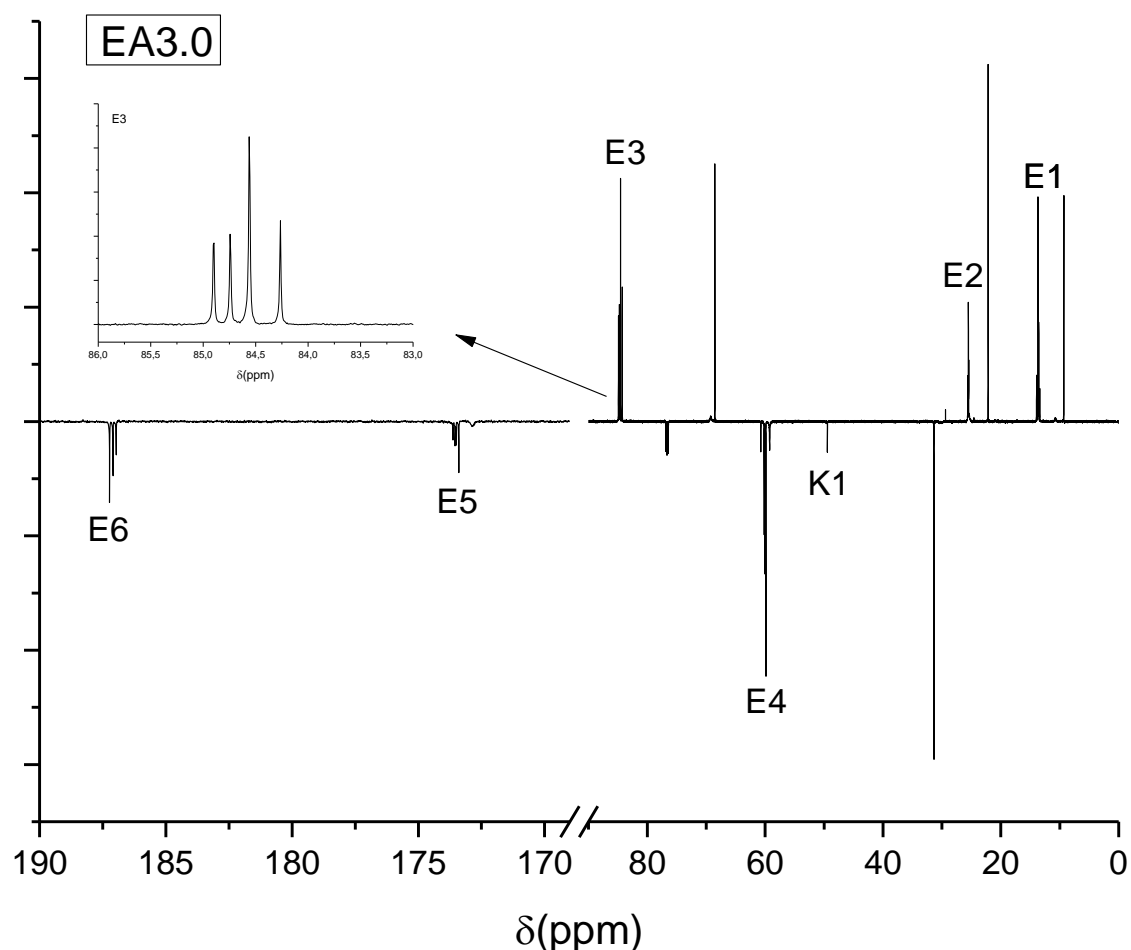
Slika 41. ^{13}C NMR spektar uzoraka EA0.5 – EA3.0 u CDCl_3 . Prikazano je područje 0 – 190 ppm

Na Sliku 42 prikazan je ^{13}C NMR spektar uzorka EA0.5 u kojem su prisutni signali ugljika koji odgovaraju vezanoj butoksi skupini i slobodnom butanolu. Signali su označeni prema Sliku 27, a oznakom CDCl_3 označen je signal otapala. Na spektru su vidljivi: B1 signal metilnog ugljika butoksi skupine između 9,0 – 10,8 ppm i A1 signal metilnog ugljika butanola na oko 9,3 ppm; B2 signal metilnog ugljika butoksi skupine u području od 20,3 – 22,2 ppm i A2 signal metilnog ugljika butanola u području 22,1 – 22,4 ppm; B3 signal metilenskog ugljika u području od 33,0 – 34,0 i A3 signal metilenskog ugljika butanola na 31 ppm; B4 signal metinskog ugljika u područjima 67,0 – 67,9 i 70,0 – 71,9 ppm i A4 signal metinskog ugljika na ~ 68,5 ppm; triplet CDCl_3 na ~76,5 ppm.



Slika 42. ^{13}C NMR spektar uzorka EA0.5 u CDCl_3 . Prikazano je područje 5,0 – 95,0 ppm

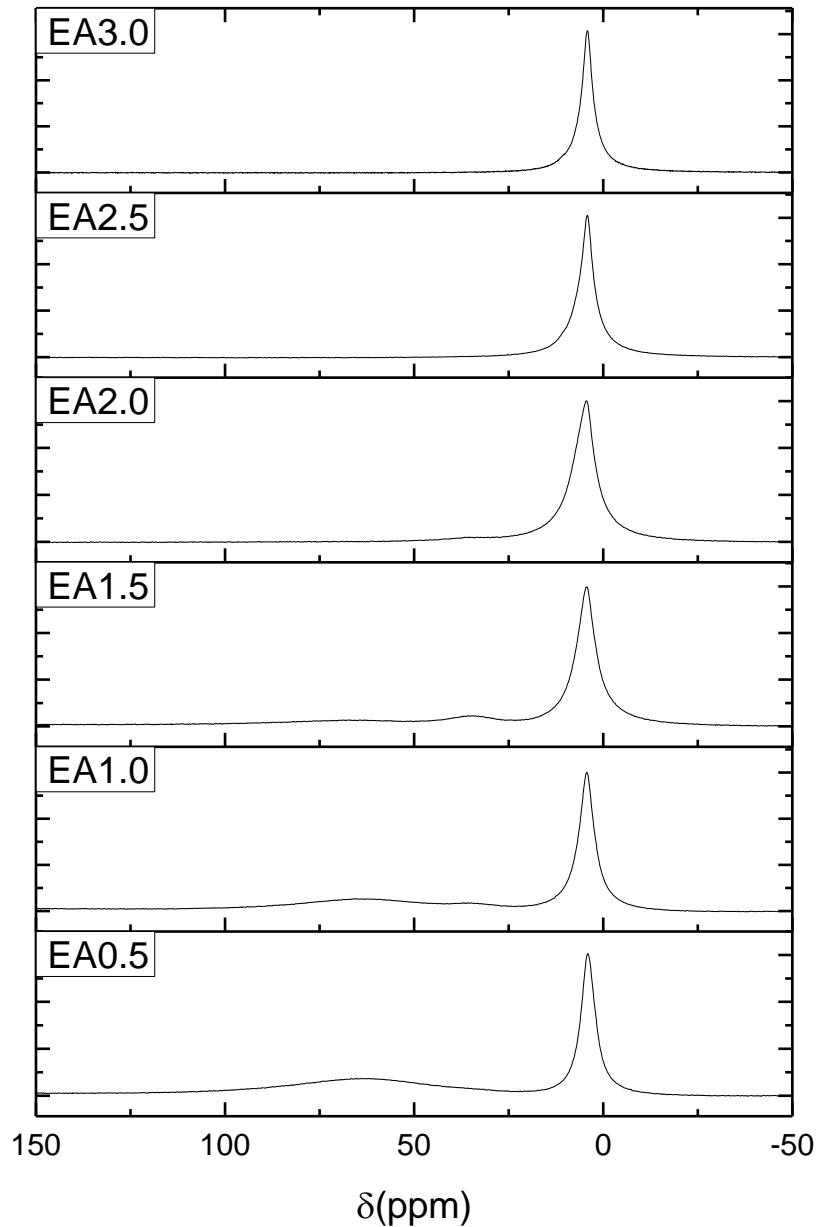
Kao i kod ^1H NMR, u uzorku EA3.0 najbolje su vidljivi ^{13}C NMR signali ugljika koji odgovaraju vezanom i slobodnom etil-acetoacetatu u enolnom, odnosno keto obliku (Slika 43). Signali potječu od enolnog oblika (oznaka E) i keto- oblika (oznaka K) etil-acetoacetata. Uvećana slika pokazuje područje od 83 – 86 ppm. Signali na uvećanoj slici potječu od E3 metinskog ugljika etil-acetoacetata uzorka EA3.0.



Slika 43. ^{13}C NMR spektar uzorka EA3.0 u CDCl_3 . Prikazano je područje 0 – 190 ppm

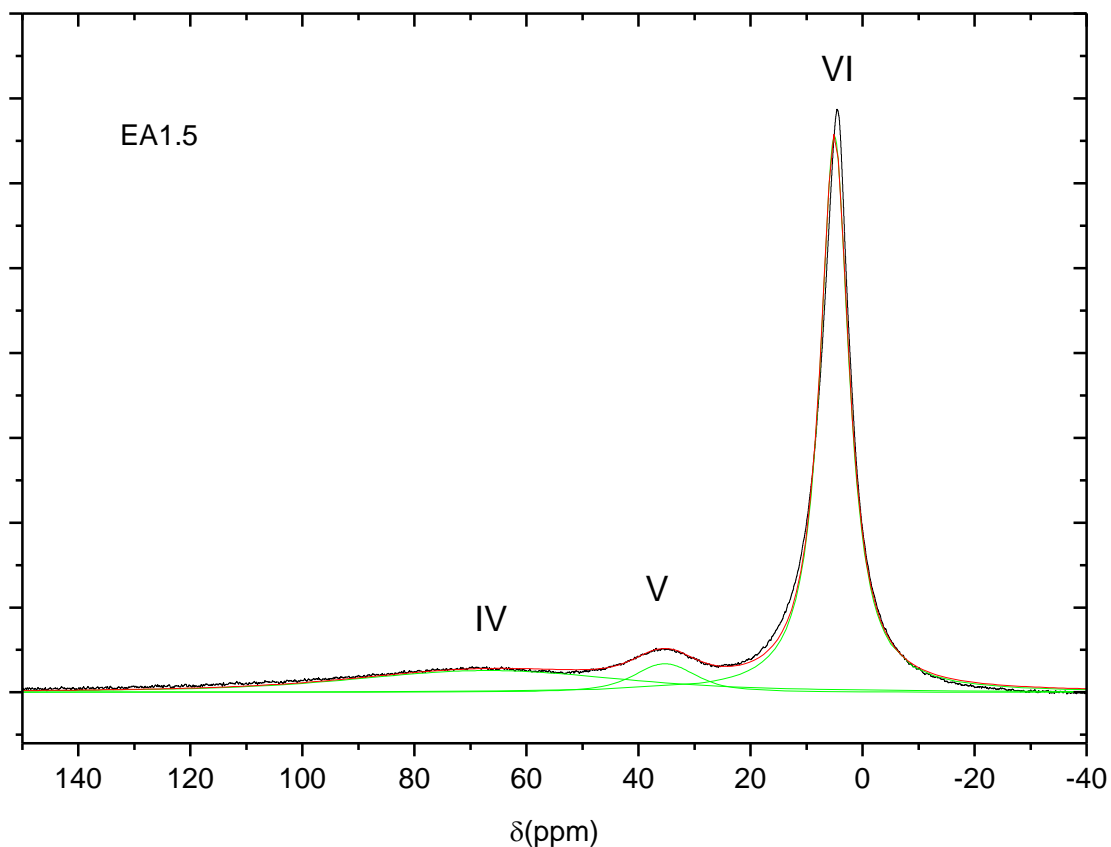
4.1.3. Analiza ^{27}Al NMR spektara

Za daljnju potvrdu kvalitativne strukture uzoraka solova EA0.5 – EA3.0 te dobivanje informacija o koordinaciji atoma aluminija u nastalim kelatima, uzorci su analizirani ^{27}Al NMR spektroskopijom. Spektri svih uzoraka EA0.5 – EA3.0 u području -50 – 150 ppm prikazani su na Slika 44.



Slika 44. ^{27}Al NMR spektri uzoraka EA0.5 – EA3.0 u CDCl_3 . Prikazano je područje -50 – 150 ppm

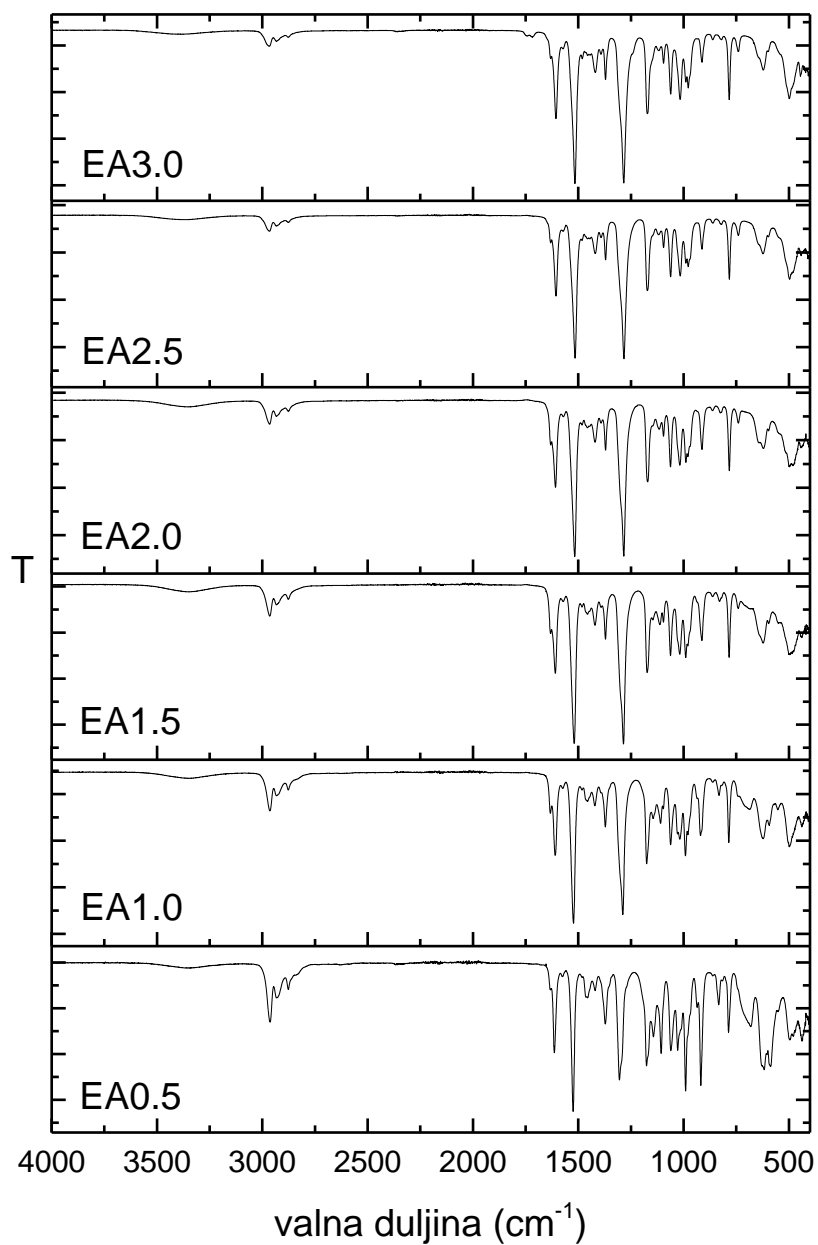
Kako bi se odredila koordinacija atoma Al u nastalim kelatima solova, odnosno kako bi se razdvojili signali tetra, penta i heksa-koordiniranog atoma Al, provedena je dekonvolucija signala u području od -40 do 145 ppm ^{27}Al NMR spektra. U tom području nalaze se široki signali tetra i penta-koordiniranih atoma Al te uski, definirani signal za heksa-koordinirani atom aluminija [122,132]. Na Slika 45 prikazana je dekonvolucija ^{27}Al NMR spektra na primjeru uzorka EA1.5, a rimskim brojevima označene su 4, 5 i 6 koordinacije atoma Al u nastalim kelatima.



Slika 45. Dekonvolucija ^{27}Al NMR spektra u području -40 - 145 ppm za uzorak EA1.5

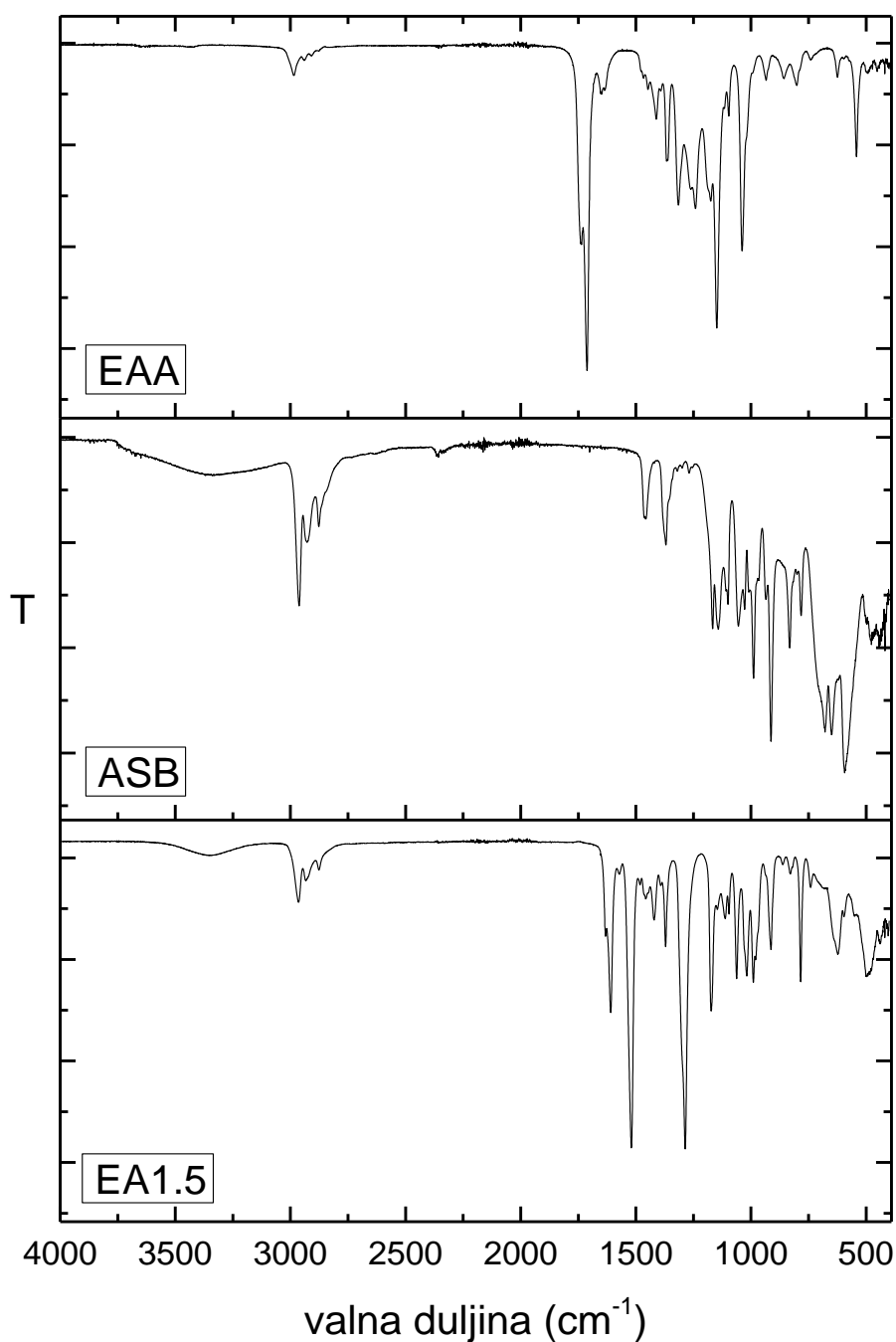
4.1.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Proces vezanja etil-acetoacetata, odnosno keliranja praćen je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) kako bi se dobile dodatne informacije o nastalim kelatima. Na Slika 46 i Slika 47 prikazani su FTIR spektri uzoraka solova EA0.5 – EA3.0, te reaktanata etil-acetoacetata i aluminijska *sec*-butoksida.



Slika 46. FTIR spektri uzoraka solova EA0.5 – EA3.0 u području od 4000 – 450 cm⁻¹

Usporedbom FTIR spektara etil-acetoacetata, aluminijska *sec*-butoksida i uzorka EA1.5 na Slika 47 vidljivo je keliranje nestankom karakterističnih vrpci keto oblika i nastankom specifičnih vrpci enolnog oblika etil-acetoacetata: istežanja C=O enolnog oblika etil-acetoacetata na $1,611\text{ cm}^{-1}$; vibracije C-C šestočlanog prstena na $1,518\text{ cm}^{-1}$; vrpce na $1,289, 1,170$ i $1,059\text{ cm}^{-1}$ koje odgovaraju istežanju C-C, -C-C-O i O-C-C.



Slika 47. FTIR spektri uzorka EA1.5, aluminijska *sec*-butoksida i etil-acetoacetata u području od $4000 - 450\text{ cm}^{-1}$

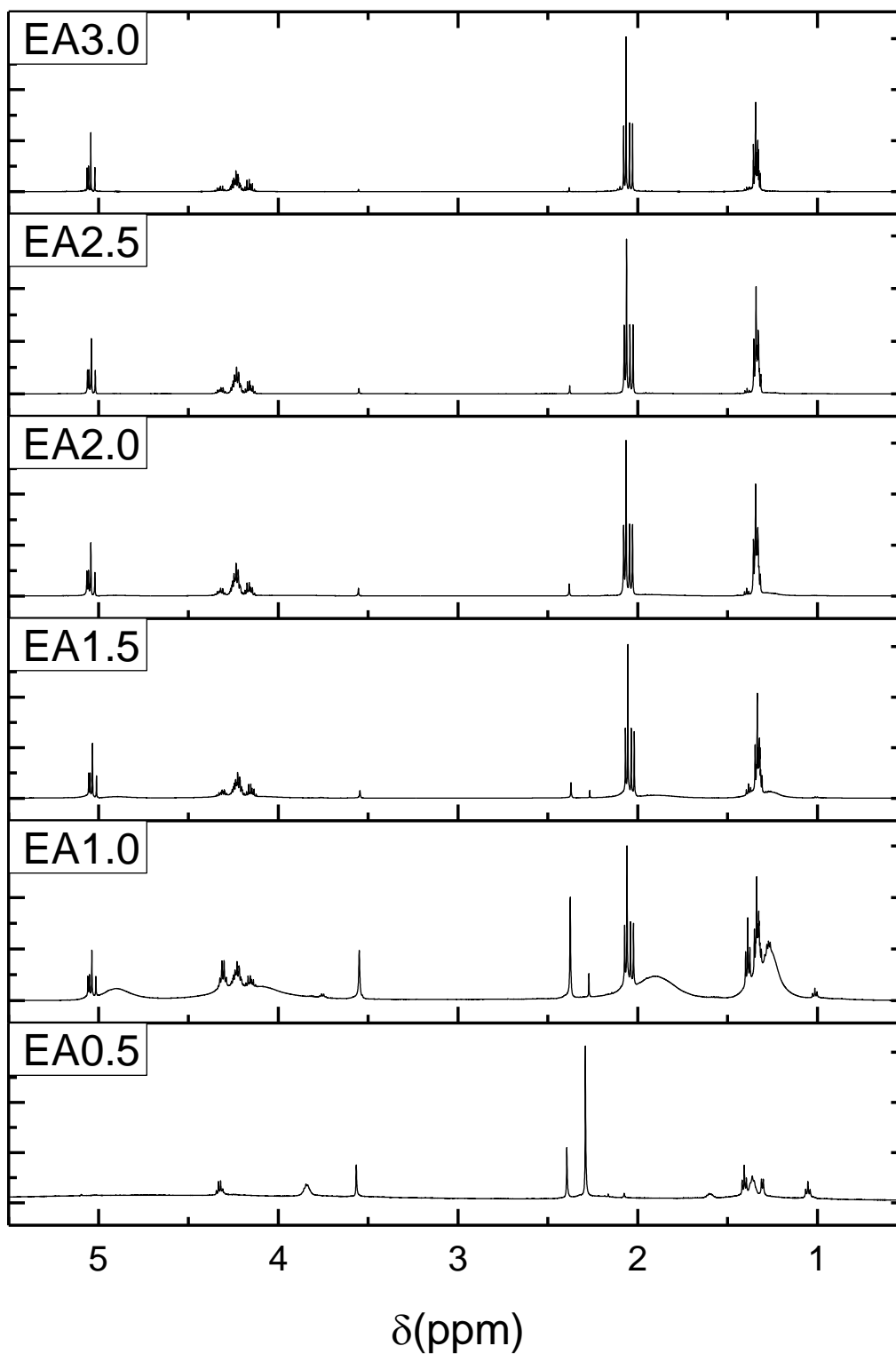
4.2. HIDROLIZIRANI UZORCI

Solovi uzoraka EA0.5 – EA3.0 gelirani su te osušeni na sobnoj temperaturi u otvorenim Petrijevim zdjelicama. Nakon sušenja fino su samljeveni u tarioniku. Otopljeni su u CDCl_3 te analizirani ^1H , ^{13}C i ^{27}Al NMR spektroskopijom u svrhu određivanja nastalih struktura prilikom geliranja.

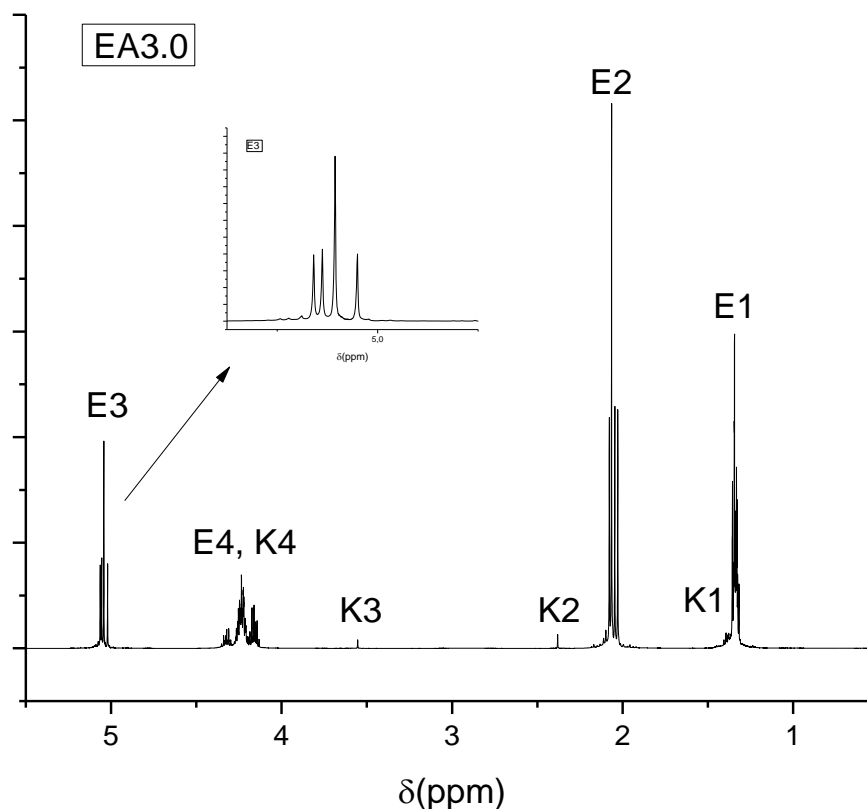
4.2.1. Analiza ^1H NMR spektara

Na Sliku 48 prikazani su ^1H NMR spektri hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 u kojima su prisutni signali: triplet metilnih protona (E1) na 1,35 ppm; singlet metilnog protona (E2) na 2,06 ppm; singlet metinskog protona (E3) u području 5,0 – 5,1 ppm; kvartet metilenskog protona (E4) u području 4,12 – 4,36 ppm.

Slika 49 prikazuje ^1H NMR spektar hidroliziranog uzorka EA3.0 s označenim signalima u području 0,5 – 5,5 ppm u kojem su vidljivi signali protona vezanog enolnog oblika etil-acetoacetata i keto- oblika slobodnog etil-acetoacetata (označeni prema Slika 27). U ^1H NMR spektru uzorka EA3.0 prisutni su signali: triplet metilnog protona (K1) na 1,28 ppm; singlet metilnog protona (K2) na 2,38 ppm; singlet metinskog protona (K3) na 3,55 ppm; višestruki kvartet metilenskog protona (K4) preklopljen s metilenskim protonom (E4) enolnog oblika etil-acetoacetata u području 4,12 – 4,36 ppm



Slika 48. ¹H NMR spektri hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0. Prikazano je područje 0,5 – 5,5 ppm

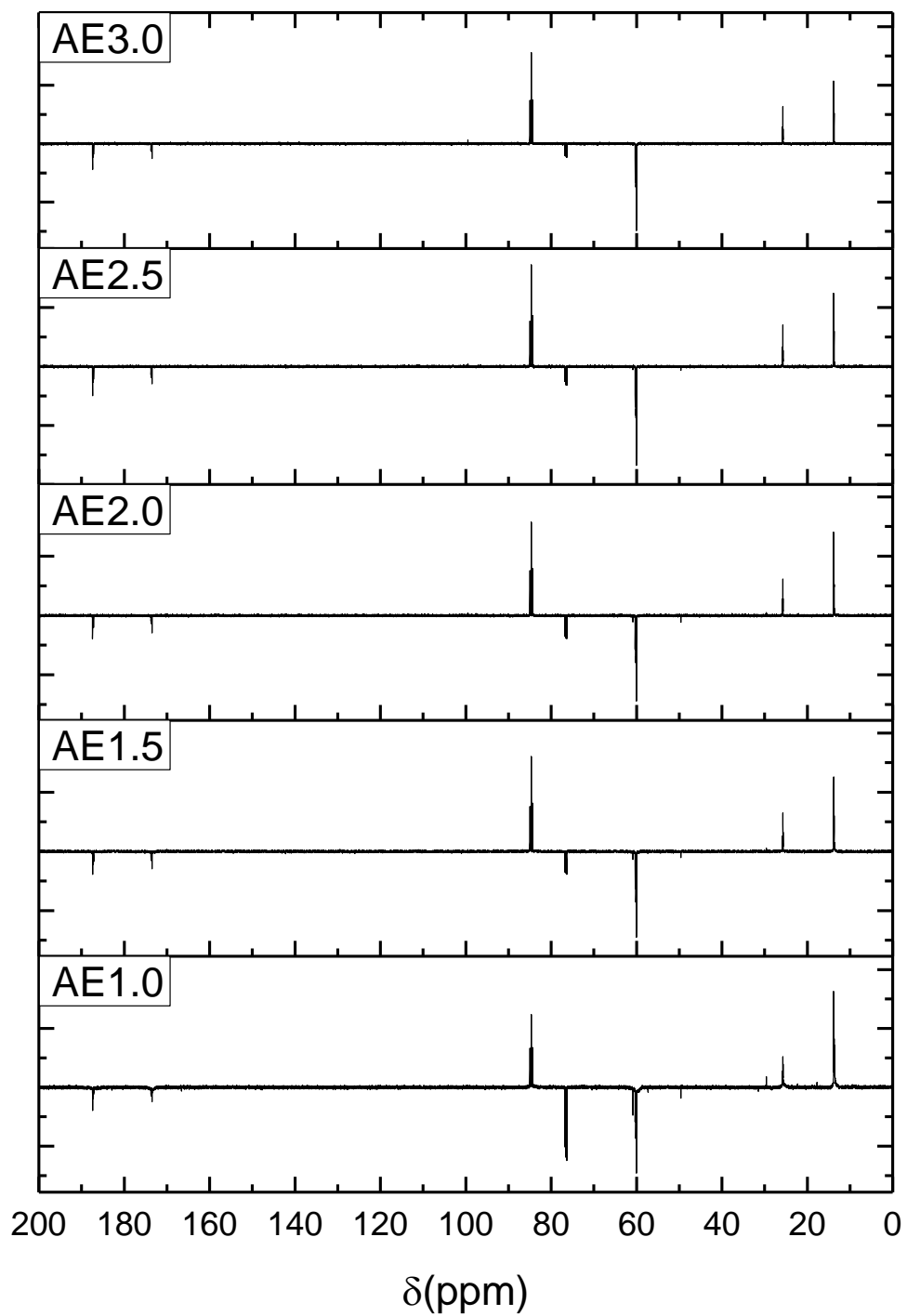


Slika 49. ^1H NMR spektar hidroliziranog uzorka EA3.0 s označenim signalima u području 0,5 – 5,5 ppm. Povećano područje prikazuje E3 signale metinskog protona u području 4,9 – 5,15 ppm

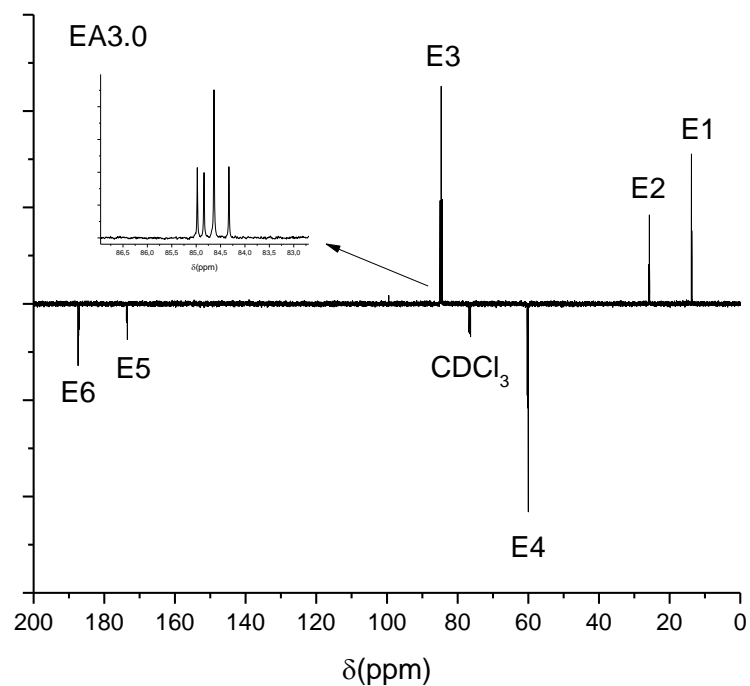
4.2.2. Analiza ^{13}C NMR spektara

U cilju potvrde rezultata dobivenih ^1H NMR spektroskopijom, hidrolizirani uzorci EA0.5 – EA3.0 analizirani su ^{13}C NMR spektroskopijom te su usporedno prikazani na Slika 50. Vidljivi su signali: metilni ugljik (E1) na ~ 13 ppm; metilni ugljik (E2) na ~25 ppm; metinski ugljik (E3) na ~ 84 ppm; metilenski ugljik (E4) na ~ 60 ppm; kvaternarni C-atomi (E5 i E6) na ~ 173 ppm i ~187 ppm; triplet CDCl_3 na ~76.5 ppm.

Na Slika 51 prikazan je ^{13}C NMR spektar uzorka EA3.0 na kojem se najbolje vide signali (označeni prema Slika 27) vezanog, enolnog oblika etil-acetoacetata u području 0 – 200 ppm. Uvećana slika pokazuje područje 83 – 87 ppm. Signali na uvećanoj slici prikazuju E3 metinski ugljik etil-acetoacetata uzorka EA3.0.



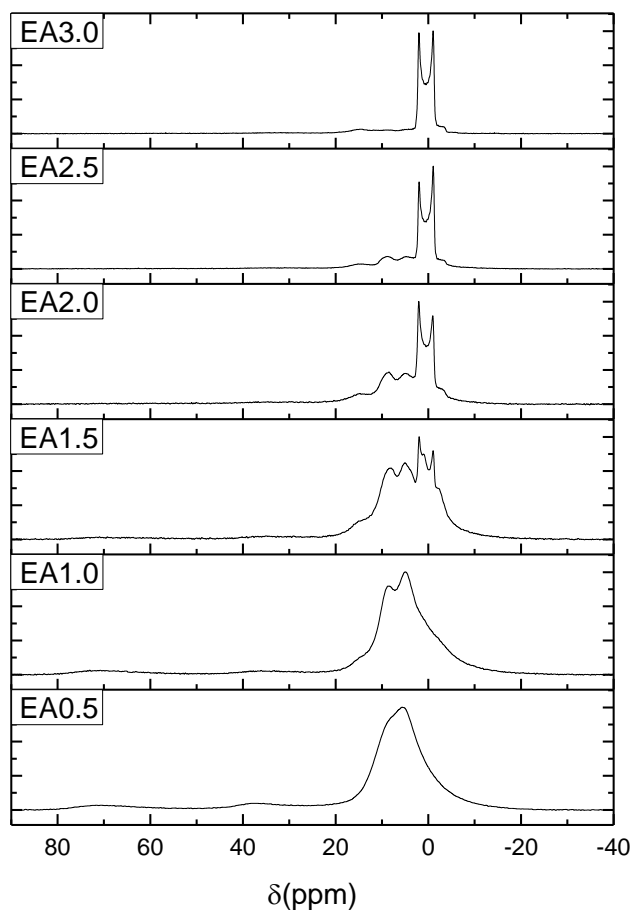
Slika 50. ^{13}C NMR spektar uzoraka EA1.0 – EA3.0 u CDCl_3 . Prikazano je područje 0-200 ppm



Slika 51. ^{13}C NMR spektar uzorka EA3.0 u CDCl_3 . Prikazano je područje 0 - 200 ppm

4.2.3. Analiza ^{27}Al MAS NMR spektara

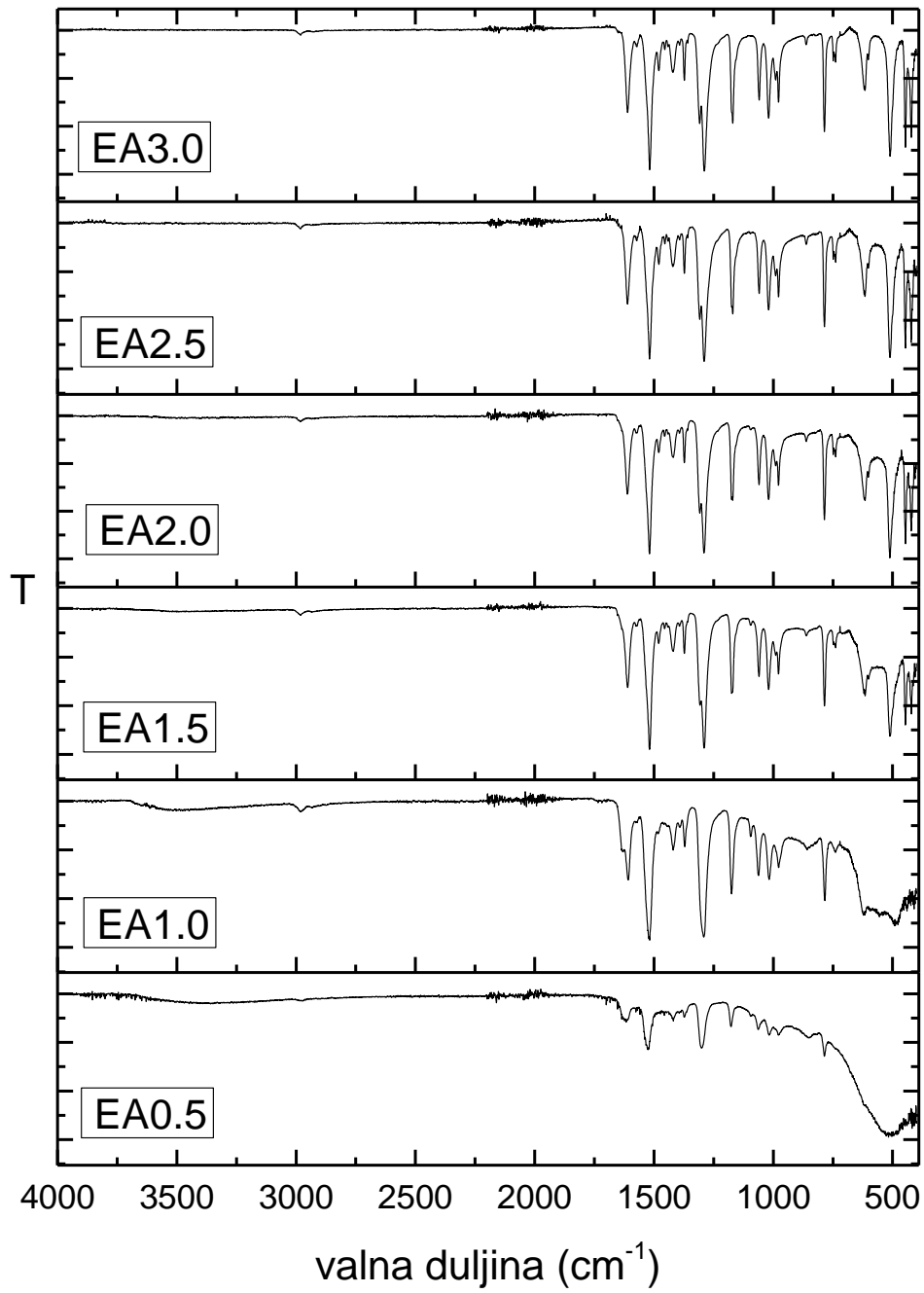
Za daljnju potvrdu kvalitativnog sastava hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 te određivanje koordinacije atoma aluminija u nastalim kelatima, uzorci su analizirani ^{27}Al MAS NMR spektroskopijom. Usporedni spektri svih uzoraka EA0.5 – EA3.0 u području -40 – 90 ppm prikazani su na Slika 52. U ^{27}Al MAS NMR spektrima vidljivi su signali: dva dobro definirana signala na 1,2 i 2,2 ppm u uzorcima EA3.0 – EA1.5 te dvostruki, široki i slabo definirani signali sa maksimumima na 5 i 8,2 ppm koji se u uzorku EA0.5 pretvara u jedan signal s približnim maksimumom na 5 ppm.



Slika 52. MAS ^{27}Al NMR čvrstog stanja uzoraka EA0.5 – EA3.0. Prikazano je područje -40 – 90 ppm

4.2.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

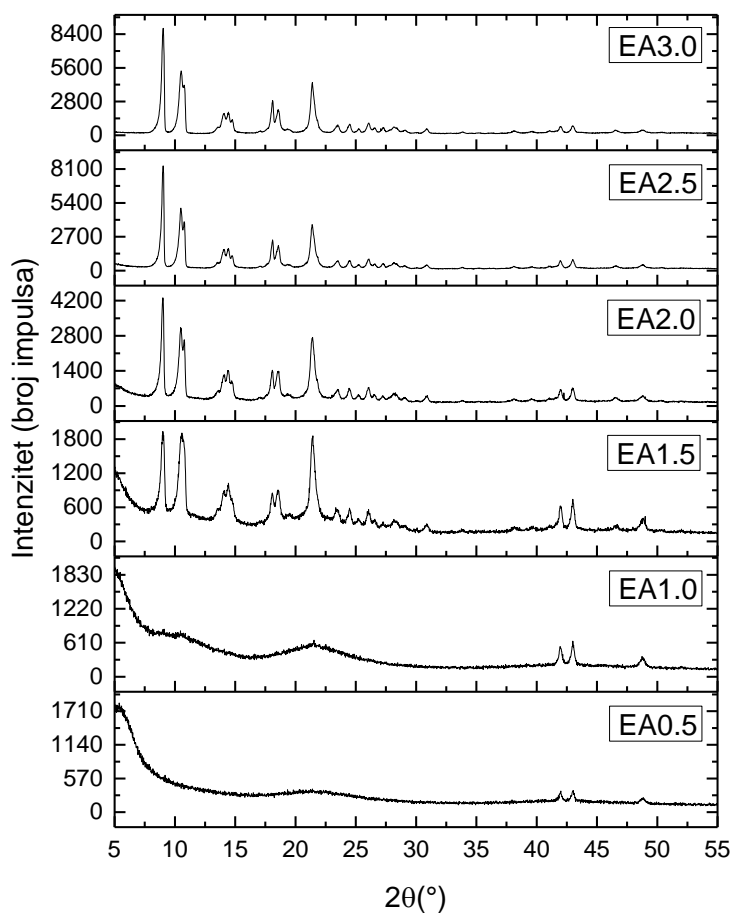
Za dodatnu potvrdu nastale strukture, hidrolizirani uzorci EA0.5 – EA3.0 su analizirani FTIR spektroskopijom. Na Slika 53 su prikazani usporedni FTIR spektri uzoraka hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0. Na spektrima su prisutne karakteristične vrpce: istezanje C=O enolnog oblika etil-acetoacetata na $1,611\text{ cm}^{-1}$; vibracije C-C šestočlanog prstena na $1,518\text{ cm}^{-1}$; vrpce na $1,289$, $1,170$ i $1,059\text{ cm}^{-1}$ koje odgovaraju istezanju C-C, -C-C-O i O-C-C.



Slika 53. FTIR spektri uzoraka EA0.5 – EA3.0 u području od 4000 – 390 cm⁻¹

4.2.5. Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD)

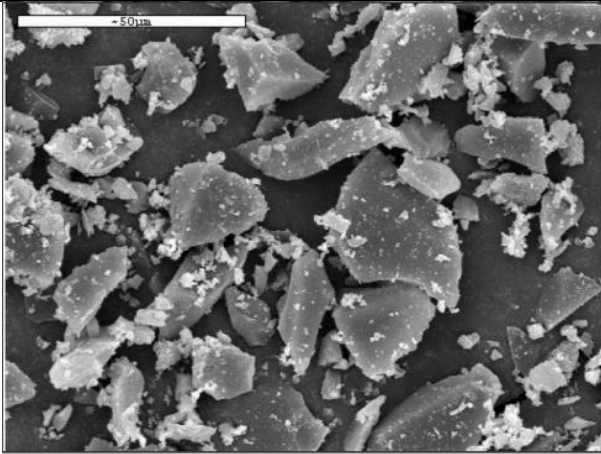
Hidrolizirani uzorci EA0.5 – EA3.0 podvrgnuti su XRD analizi kako bi se otkrile informacije o nastaloj kristalnoj strukturi. Na Slika 54 prikazani su difraktogrami hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0.



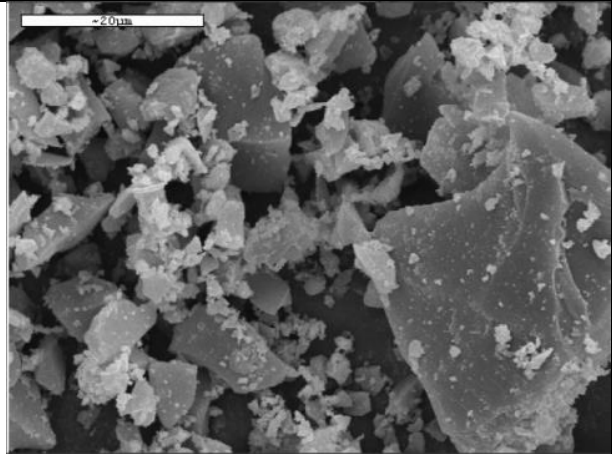
Slika 54. XRP difraktogrami hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0. Prikazano je područje 5 – 55 $^{\circ}2\theta$

4.2.6. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

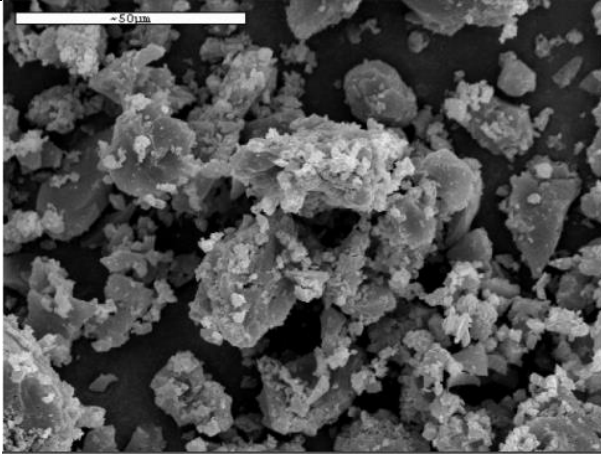
Kako bi se pobliže ispitala morfologija hidroliziranih uzoraka, ali i dobio uvid u veličinu čestica, uzorci EA0.5 – EA3.0 su analizirani SEM-om. Slika 55 (a – l) pokazuje SEM mikrofografije hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0.



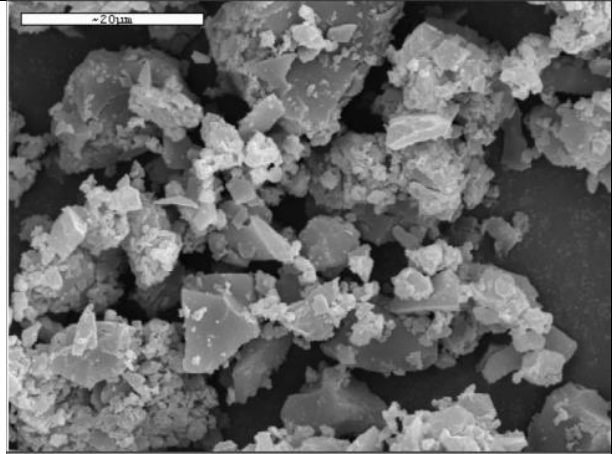
a)



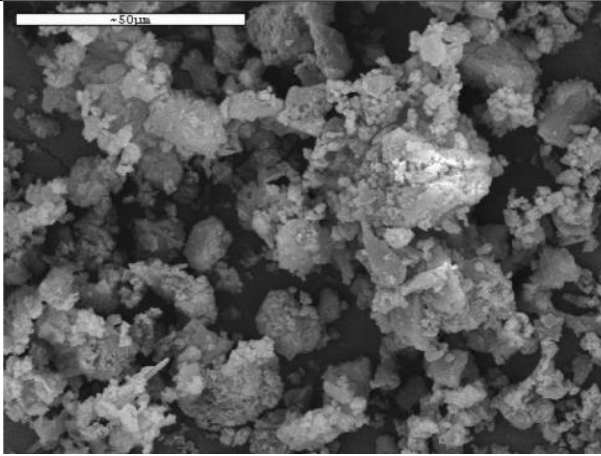
b)



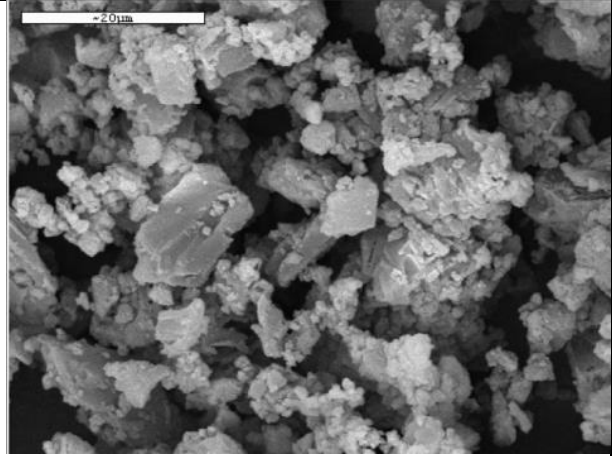
c)



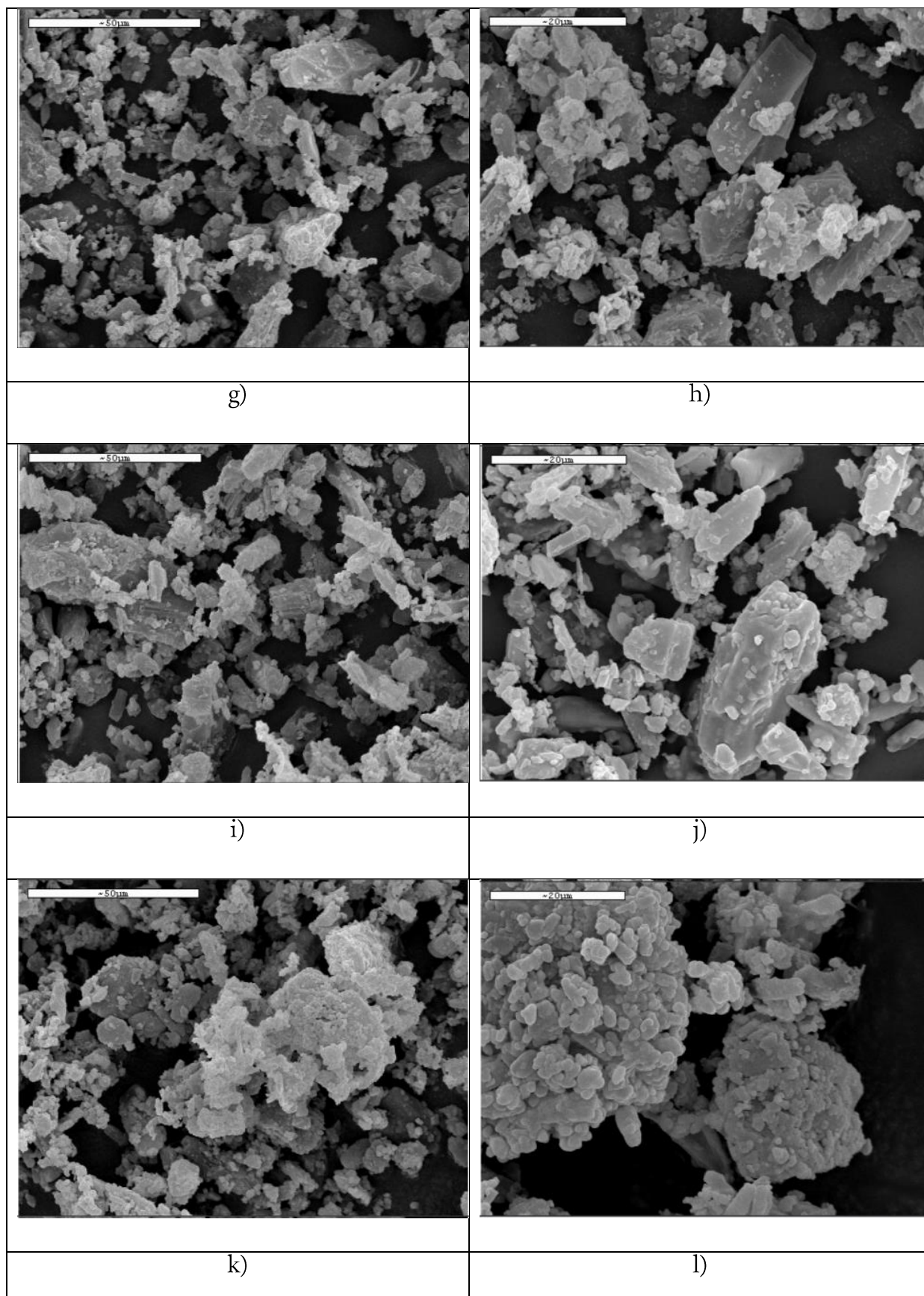
d)



e)



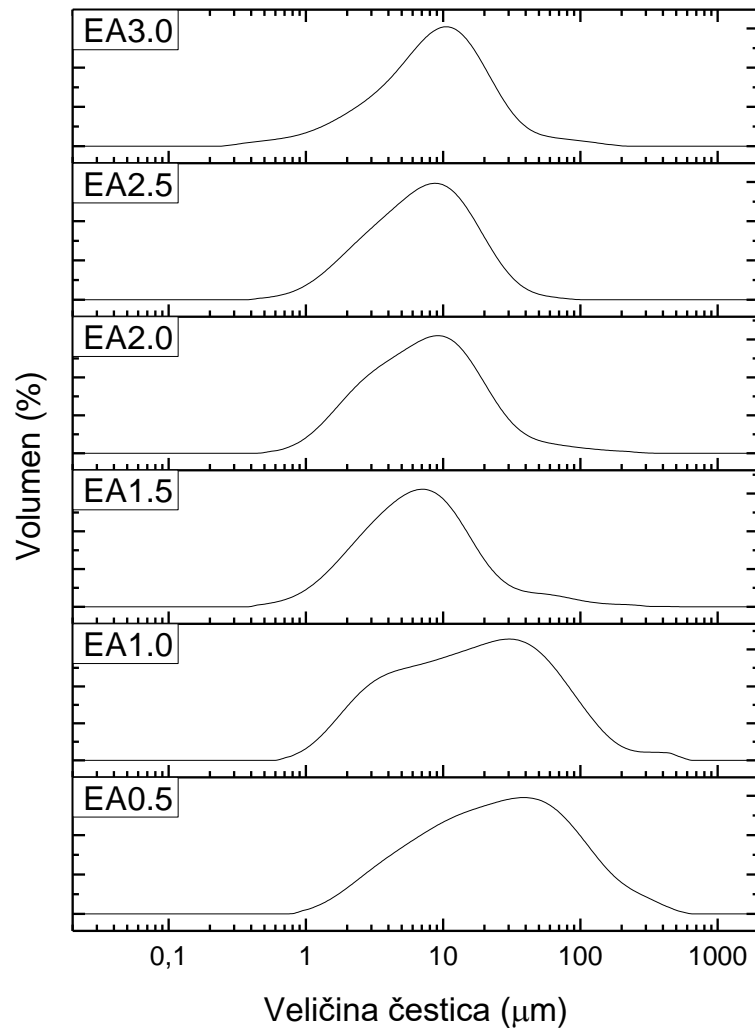
f)



Slika 55. SEM mikrografije hidroliziranih uzoraka, a) i b) EA0.5, c) i d) EA1.0, e) i f) EA1.5, g) i h) EA2.0, i) i j) EA2.5, k) i l) EA3.0

4.2.7. Raspodjela veličina čestica

Budući da su na SEM mikrografijama primijećene različite veličine čestica, laserskim raspršenjem određena je raspodjela veličine čestica u hidroliziranim uzorcima EA0.5 – EA3.0. Na Slika 56 prikazane su krivulje raspodjele veličine čestica hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0. U Tablica 1 navedeni su parametri raspodjele veličine čestica uzoraka EA0.5 – EA3.0 (D10, D50 i D90) i prikazane njihove vrijednosti.



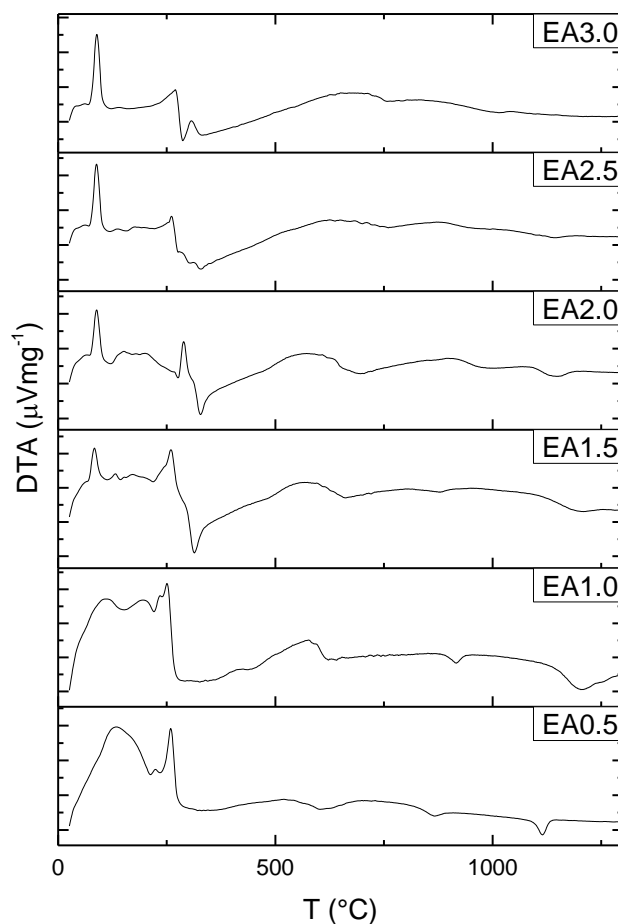
Slika 56. Volumna raspodjela veličine čestica hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 u području od 0,02 – 2000 μm

Tablica 1. Raspodjela veličine čestica hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0

Uzorak	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)
EA0.5	4,2	25,2	118
EA1.0	2,7	15,1	61,9
EA1.5	2,3	6,8	20,8
EA2.0	1,9	6,8	22,8
EA2.5	1,9	7,0	19
EA3.0	2,2	8,9	26,2

4.2.8. Diferencijalna termička analiza (DTA)

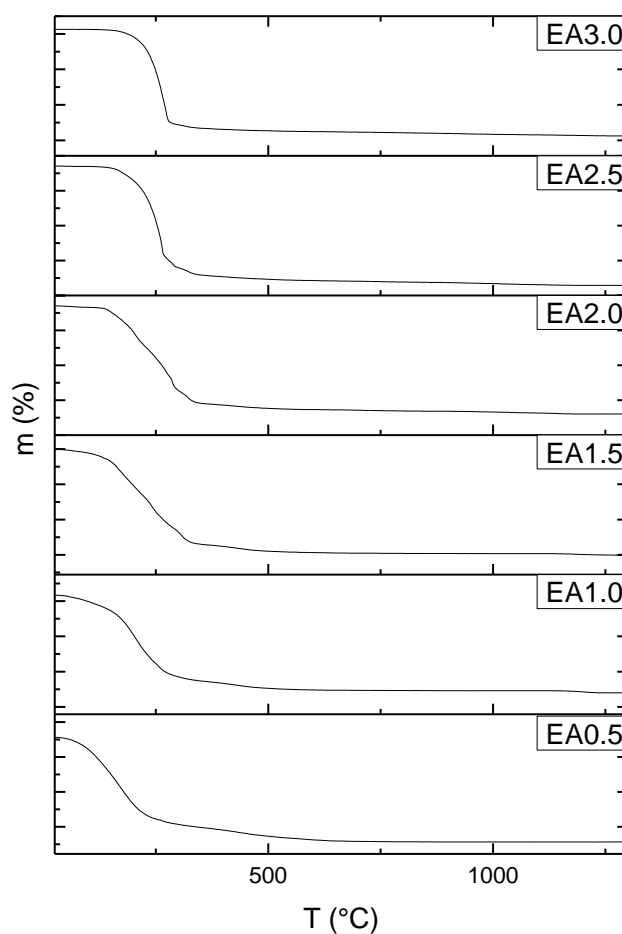
Kako bi se odredio karakter, intenzitet i temperatura termički izazvanih reakcija u hidroliziranim uzorcima EA0.5 – EA3.0, uzorci su podvrgnuti diferencijalnoj termičkoj analizi. Na Slika 57 prikazani su usporedni DTA termogrami hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0.



Slika 57. DTA krivulje hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0

4.2.9. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Istovremeno s diferencijalno-termičkom analizom provedena je i termogravimetrijska analiza hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 kako bi se dobio dodatni uvid u promjene u uzorcima prilikom zagrijavanja. Na Slika 58 prikazani su TGA termogrami hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 koji prikazuju promjene u masi uzoraka u ovisnosti o temperaturi.

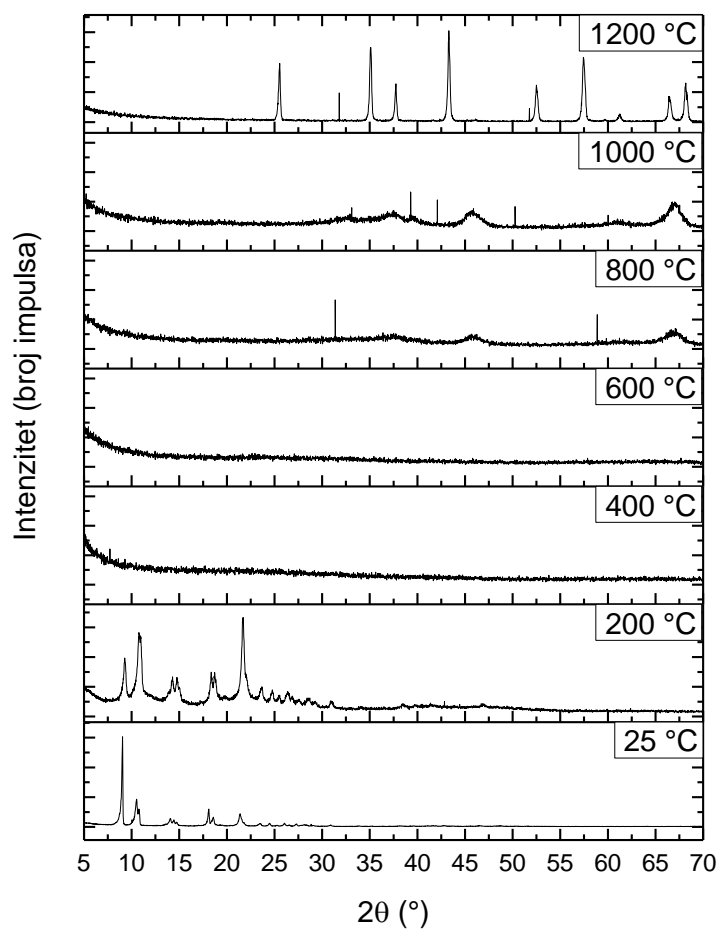


Slika 58. TGA termogrami hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0

Kako bi se pobliže analizirali uzorci prilikom zagrijavanja, termička obrada uzorka EA3.0 prekidana je na različitim temperaturama u području 200 – 1200 °C.

4.2.9.1. *Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD) termički obrađenih uzoraka na različitim temperaturama*

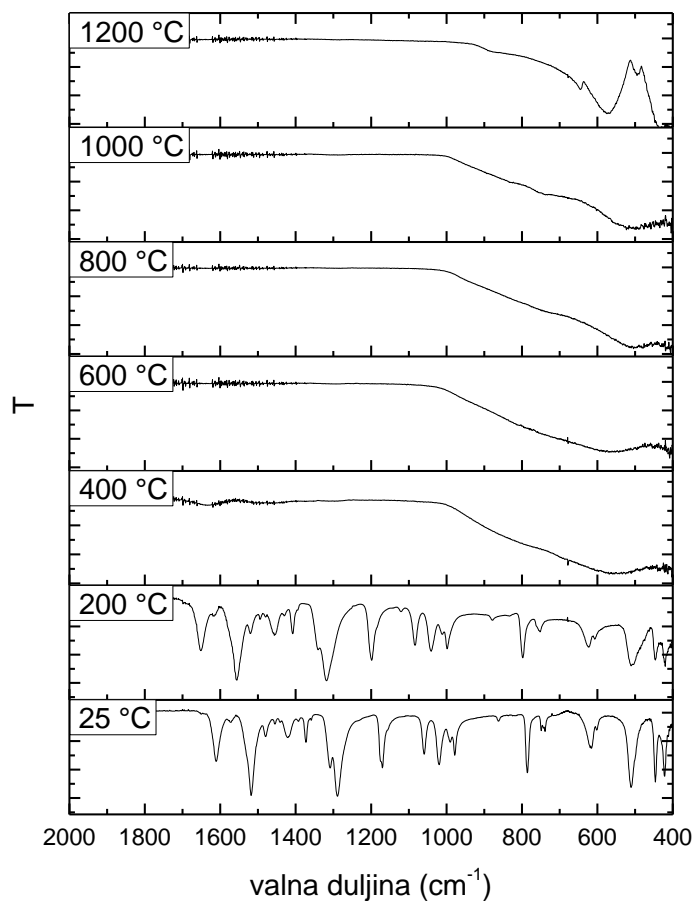
Uzorci koji su dobiveni prekidanjem termičke obrade uzorka EA3.0, analizirani su XRD-om. Rezultati su prikazani na Slika 59.



Slika 59. Difraktogrami uzorka EA3.0 naglo ohlađenog s različitih temperatura. Početni uzorak je označen sa 25 °C. Prikazano je područje 5 – 70 ° 2θ

4.2.9.2. *Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) termički obrađenih uzoraka na različitim temperaturama*

Uzorci koji su dobiveni prekidanjem termičke obrade uzorka EA3.0, analizirani su FTIR-om. Rezultati su prikazani na Slika 60.

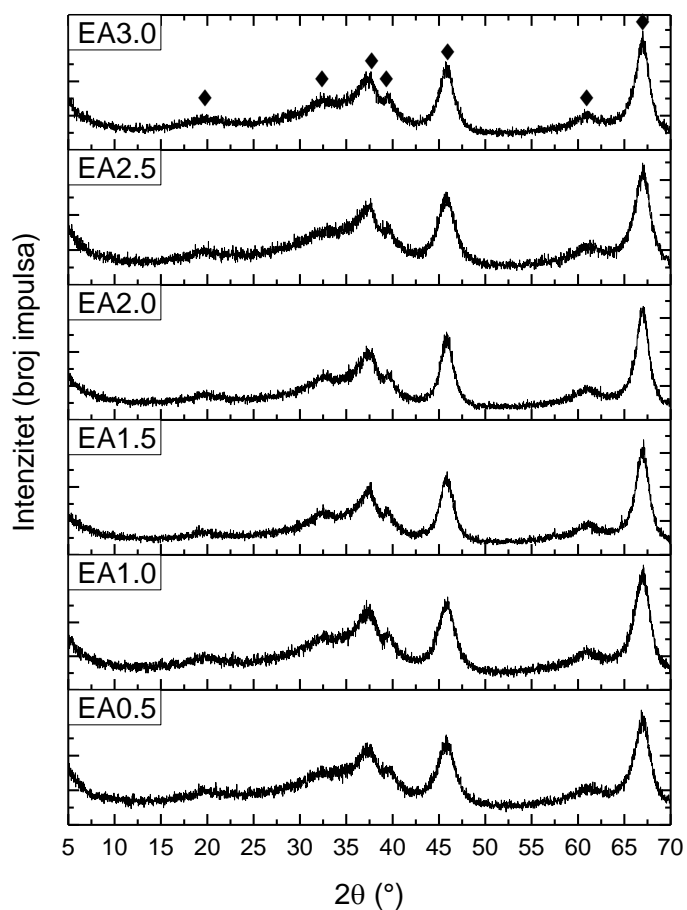


Slika 60. FTIR spektri uzorka EA3.0 naglo ohlađenog s različitih temperatura. Početni uzorak je označen sa 25 °C. Prikazano je područje 2,000 – 400 cm⁻¹

4.3. TERMIČKI OBRAĐENI (800 °C) HIDROLIZIRANI UZORCI

4.3.1. Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD)

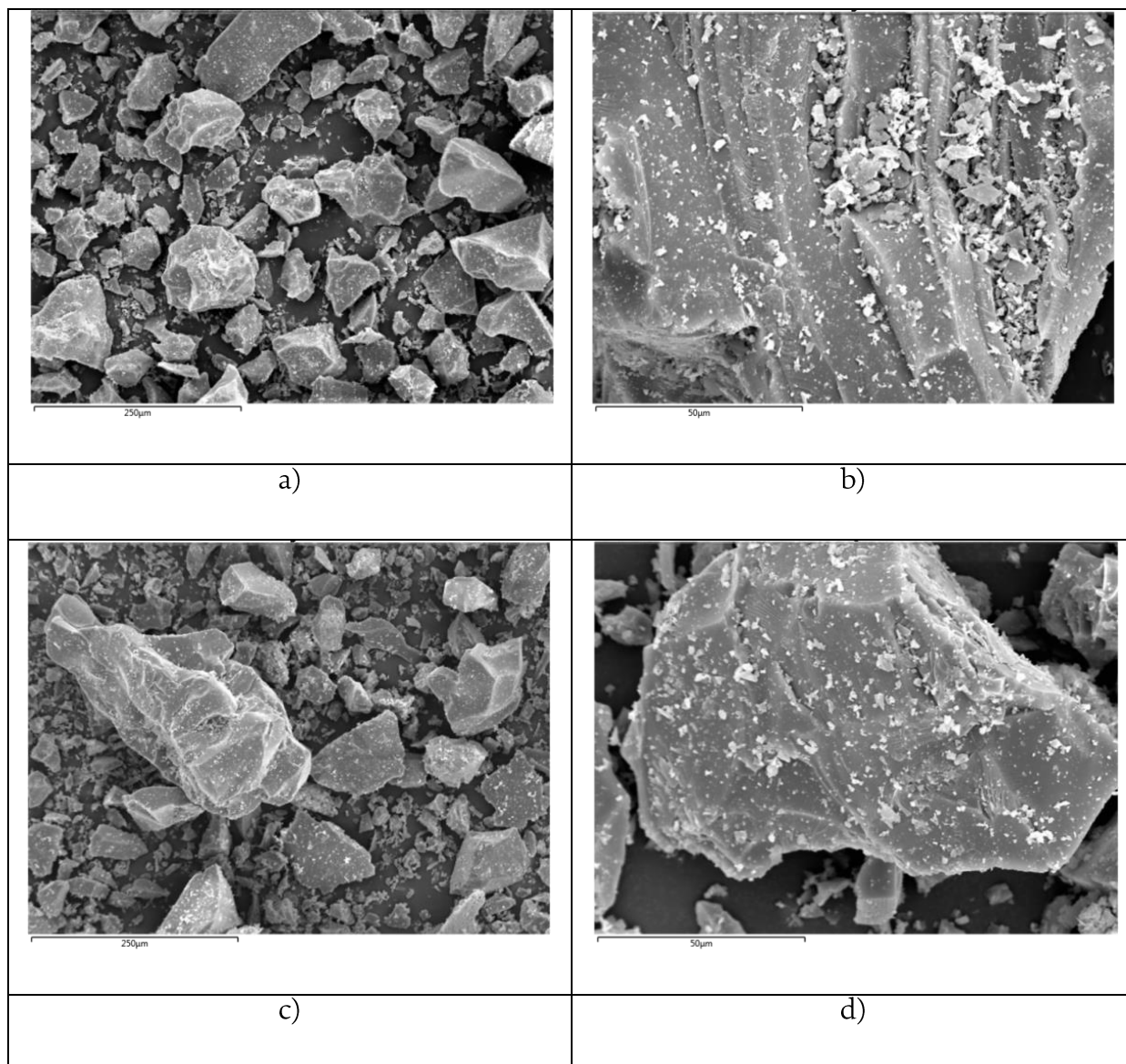
Hidrolizirani uzorci EA0.5 – EA3.0 su termički obrađeni pri temperaturi od 800 °C u trajanju od 2 sata. Nakon toga su podvrgnuti XRD analizi kako bi se odredila kristalna struktura i fazni sastav u uzorcima. Na Slika 61 prikazani su difraktogrami hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 termički obrađenih pri 800 °C u trajanju od 2 sata. Oznakom \blacklozen označeni su difrakcijski maksimumi γ -Al₂O₃.

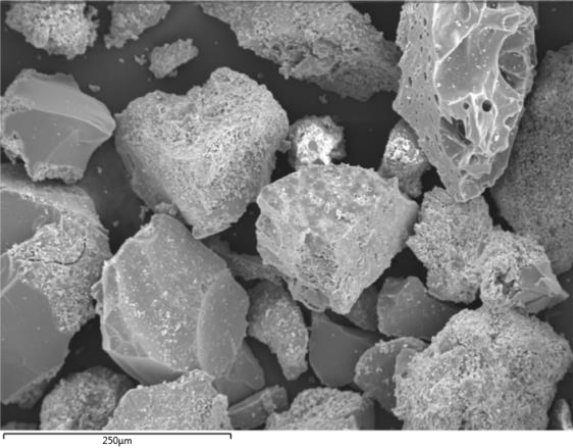


Slika 61. Difraktogrami hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 termički obrađenih pri 800 °C u trajanju od 2 sata. Prikazano je područje 5 – 70 °2θ

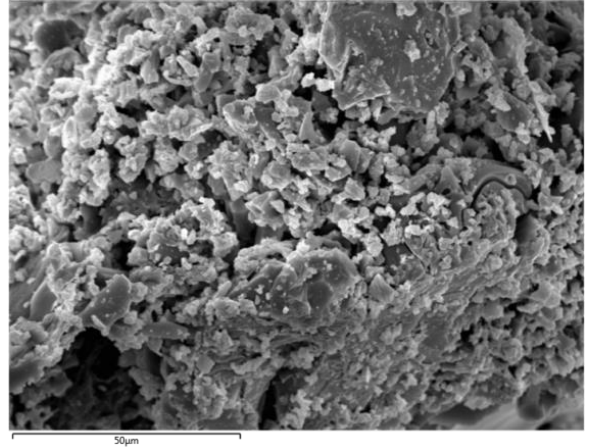
4.3.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija i veličina čestica termički obrađenih hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 na temperaturi od 800 °C u trajanju od 2 sata također je analizirana SEM-om, a rezultati su prikazani na Slika 62 (a – l).

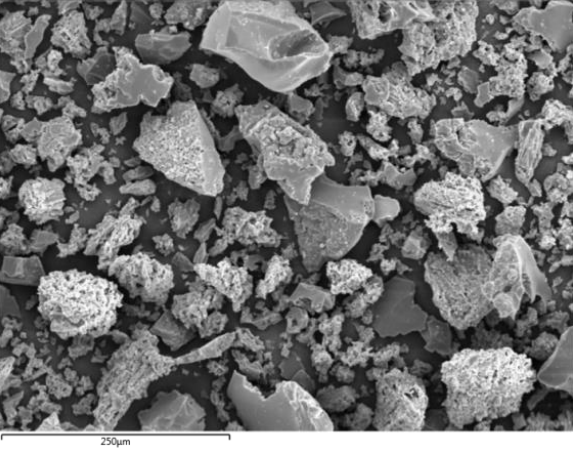




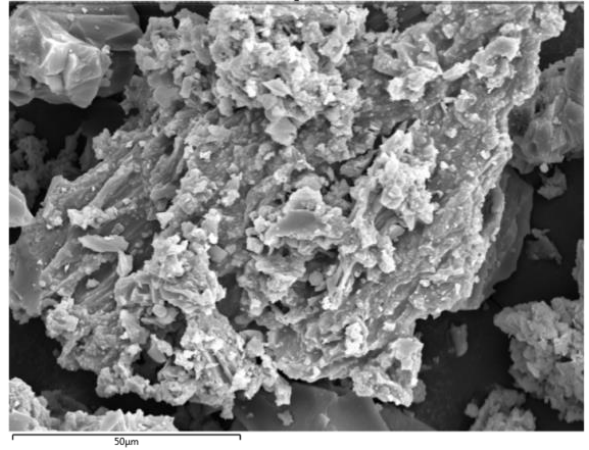
e)



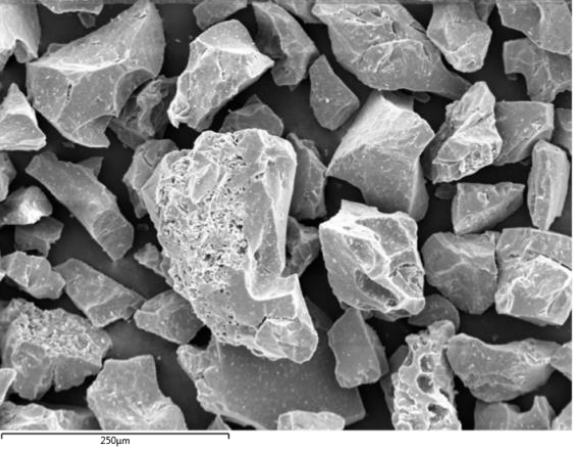
f)



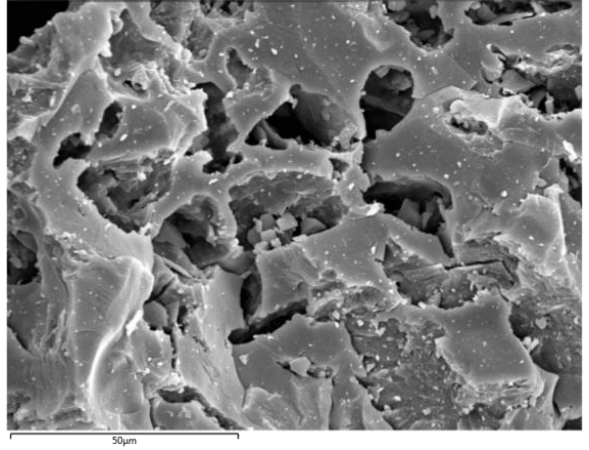
g)



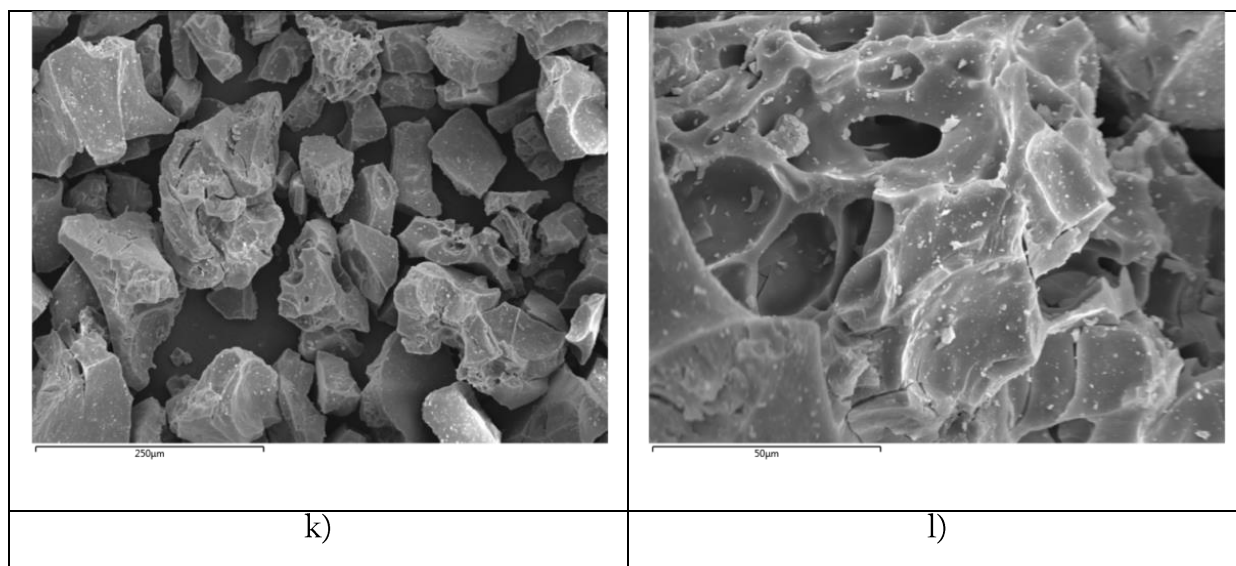
h)



i)



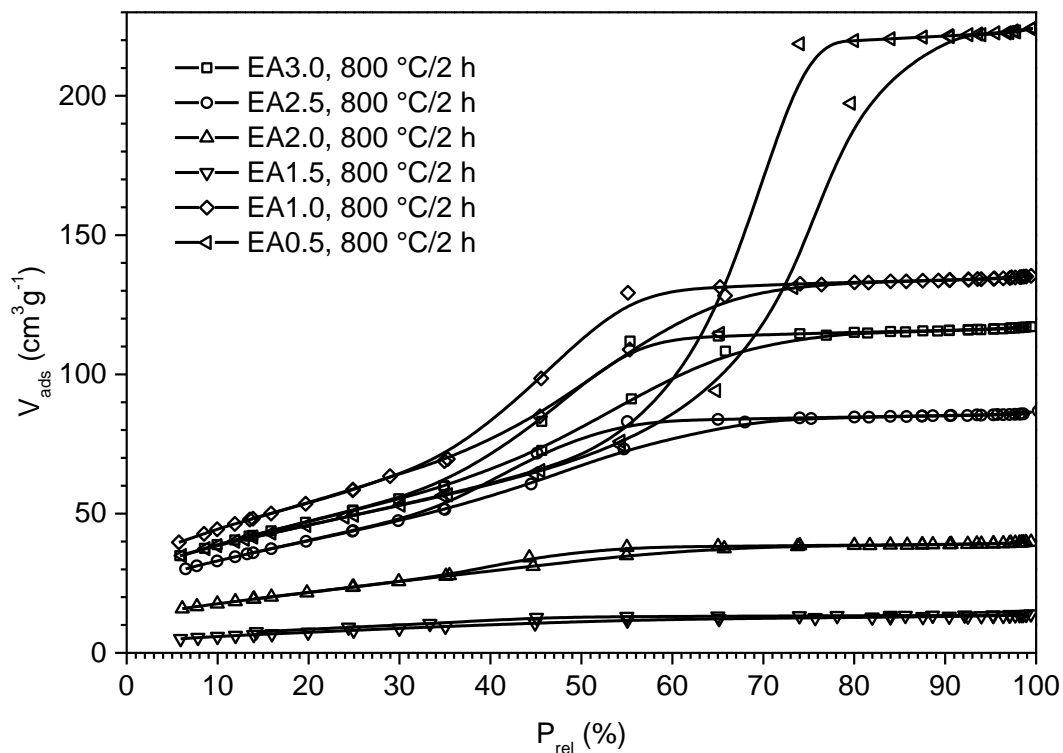
j)



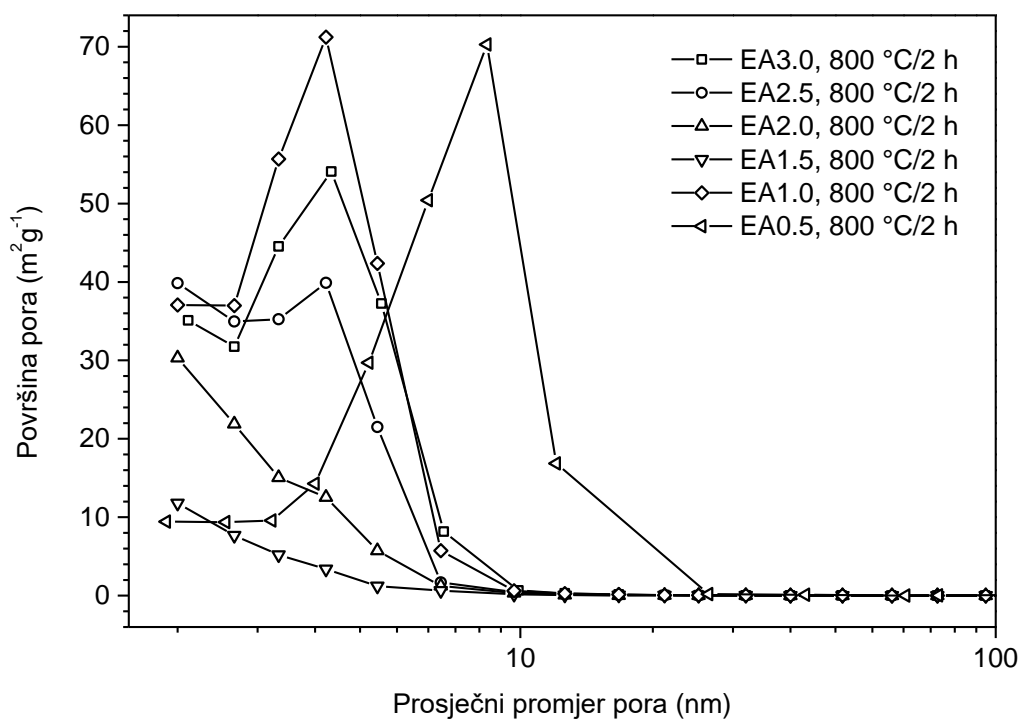
Slika 62. SEM mikrografije hidroliziranih uzoraka termički obrađenih na 800 °C u trajanju od 2 sata, a) i b) EA0.5, c) i d) EA1.0, e) i f) EA1.5, g) i h) EA2.0, i) i j) EA2.5, k) i l) EA3.0

4.3.3. N₂ adsorpcijsko / desorpcijske izoterme

Za karakterizaciju nastalog poroznog materijala, određivanje specifične površine te analizu nastalih pora i njihovu raspodjelu u materijalu, termički obrađeni hidrolizirani uzorci EA0.5 – EA3.0 na 800 °C u trajanju od 2 sata analizirani su adsorpcijom/desorpcijom dušika. Rezultati N₂ adsorpcijsko / desorpcijskih izoterma prikazani su na Slika 63, a raspodjela veličine pora u uzorcima na Slika 64.



Slika 63. N₂ adsorpcijsko / desorpcijske izoterme hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 termički obrađenih na 800 °C u trajanju od 2 sata



Slika 64. Raspodjela veličine pora u hidroliziranim uzorcima EA0.5 – EA3.0 termički obrađenima na 800 °C u trajanju od 2 sata

Teksturne značajke analiziranih hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 termički obrađenih na 800 °C u trajanju od 2 sata su prikazane u Tablica 2.

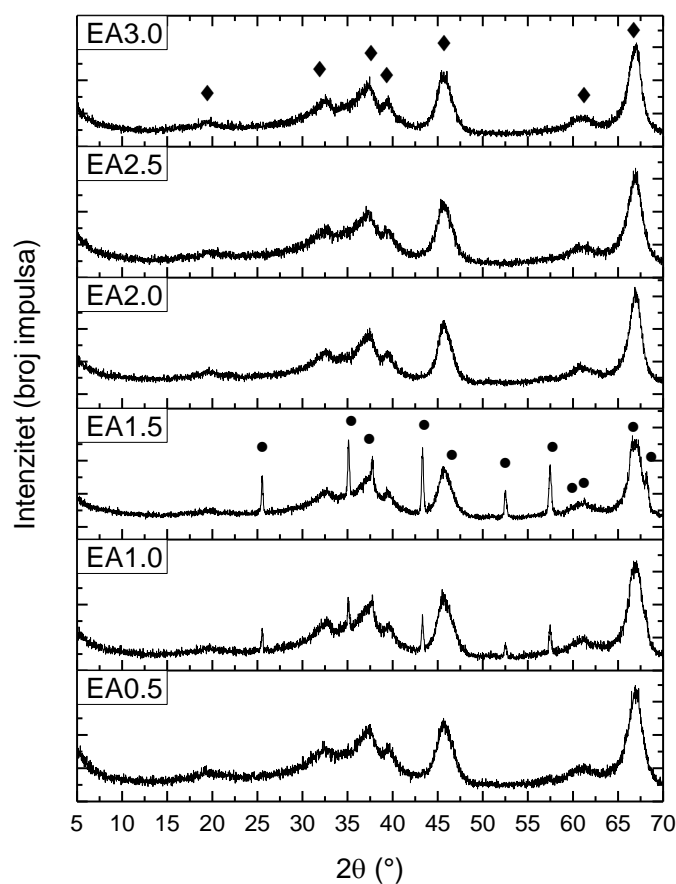
Tablica 2. Teksturna svojstva uzoraka EA0.5 – EA3.0 termički obrađenih na 800 °C u trajanju od 2 sata

	VELIČINA PORA (nm)	VOLUMEN PORA (cm³g⁻¹)	BET SPECIFIČNA POVRŠINA (m²g⁻¹)
EA0.5	8,5	0,35	167
EA1.0	3,9	0,22	197
EA1.5	-	0,02	28
EA2.0	-	0,07	80
EA2.5	3,9	0,15	148
EA3.0	4,0	0,19	173

4.4. TERMIČKI OBRAĐENI (900 °C) HIDROLIZIRANI UZORCI

4.4.1. Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD)

Hidrolizirani uzorci EA0.5 – EA3.0 termički su obrađeni na temperaturi od 900 °C u trajanju od 2 sata. Kako bi se odredio fazni sastav ovih uzoraka, provedena je njihova rendgenska difrakcijska analiza. Na Slika 65 su prikazani difraktogrami hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 termički obrađenih na 900 °C u trajanju od 2 sata. Oznakom \blacklozenge označeni su difrakcijski maksimumi γ -Al₂O₃, a oznakom \bullet označeni su difrakcijski maksimumi α -Al₂O₃.

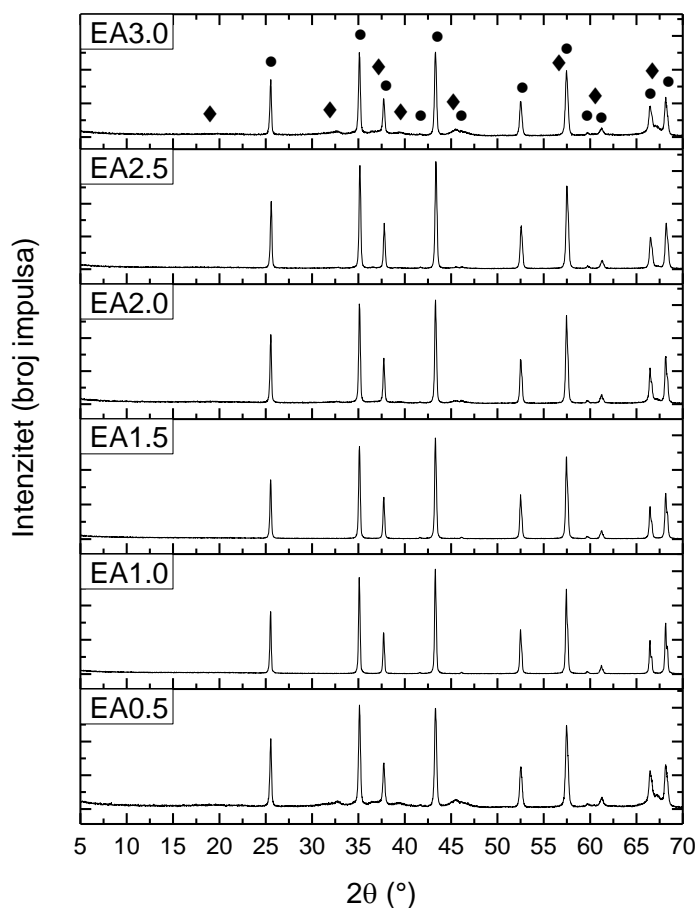


Slika 65. Difraktogrami hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 termički obrađenih na 900 °C u trajanju od 2 sata. Prikazano je područje 5 – 70 °2θ

4.5. TERMIČKI OBRAĐENI (1000 °C) HIDROLIZIRANI UZORCI

4.5.1. Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD)

Hidrolizirani uzorci EA0.5 – EA3.0 naposljetku su termički obrađeni na 1000 °C u trajanju od 2 sata. Kako bi se odredio fazni sastav ovih uzoraka, provedena je njihova rendgenska difrakcijska analiza. Na Slika 66 prikazani su difraktogrami hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 termički obrađenih na 1000 °C u trajanju od 2 sata. Oznakom \blacklozen označeni su difrakcijski maksimumi γ -Al₂O₃, a oznakom \bullet označeni su difrakcijski maksimumi α -Al₂O₃.



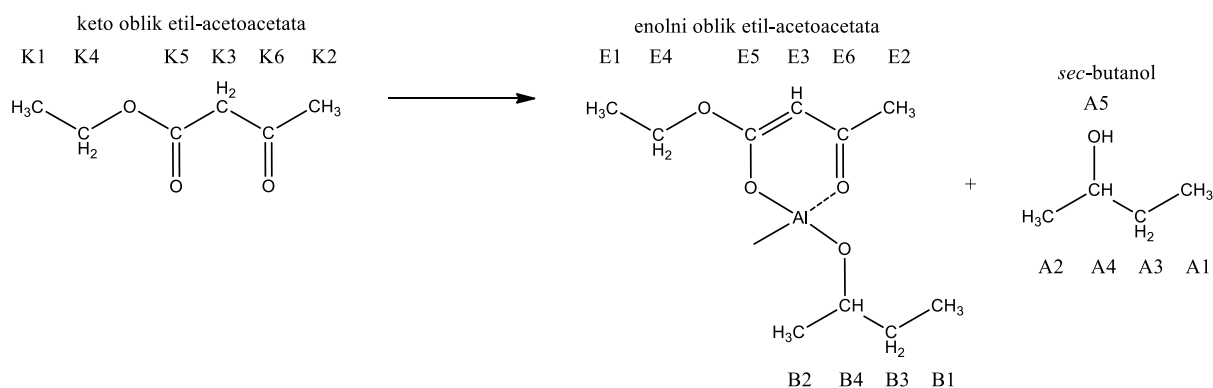
Slika 66. Difraktogrami hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 termički obrađenih na 1000 °C u trajanju od 2 sata. Prikazano je područje 5 – 70 °2θ

5. RASPRAVA

5.1. UZORCI SOLA

Etil-acetocetat podliježe keto-enolnoj tautomeriji (Slika 67) te prelaskom iz keto u enolni tautomer postaje bidentatni ligand sposoban zamijeniti butoksi skupinu u aluminijevom *sec*-butoksidu. Vezanjem za atom aluminijski dolazi do stabilizacije enolnog oblika pa je ovaj oblik najčešće u cijelosti vezan. U ^1H NMR spektru etil-acetoacetata prisutna su dva seta signala, ovisno u kojem tautomernom obliku se Eaa nalazi. Posebice je to vidljivo kada se radi o metilenskim (K3), odnosno metinskim (E3) protonima. U nevezanom, keto- obliku pojavljuje se signal intenziteta 2H za metilenske protone (K3) na 3,45 ppm, a u slučaju etil-acetoacetata bidentatno vezanog na aluminijski pojavljuje se signal metinskog protona (E3) enolnog oblika u području od 4,8 – 5,2 ppm. Na taj način lako je razlikovati ta dva tautomera i pratiti proces vezanja, odnosno keliranja Eaa i Asb. Moguća je pojava i trećeg seta signala od enolnog tautomera Eaa koji nije vezan uz aluminijski.

Zbog lakšeg praćenja i diskusije ^1H i ^{13}C NMR spektara, ponovljena je Slika 27 pa su na Slika 67 s K1 – K6 oznakama označeni ugljici keto- tautomera etil-acetoacetata, s E1 – E6 oznakama ugljici enolnog tautomera etil-acetoacetata vezanog na aluminijski, sa oznakama B1 – B4 ugljici *sec*-butoksi skupine vezane na aluminijski, te s oznakama A1 – A5 ugljici nevezanog *sec*-butanola. Ovim oznakama označeni su signali atoma vodika i ugljika u odgovarajućim NMR spektrima.



Slika 67. Nastanak kelata i otpušteni *sec*-butanol

5.1.1. Analiza ^1H NMR spektara

U ^1H NMR spektrima na Slika 29 prisutni su odgovarajući signali za protone aluminijske *sec*-butoksida, etil-acetoacetata, butanola otpuštenog tijekom procesa keliranja te signali etil-acetoacetata vezanog za aluminijski *sec*-butoksid.

Budući da u procesu keliranja dolazi do zamjene butoksi skupina aluminijske *sec*-butoksida s etil-acetoacetatom, u ^1H NMR spektru uzoraka EA0.5-EA3.0 (Slika 30 – Slika 33) vidljivi su signali protona slobodnog butanola koji nastaje zamjenom butoksi skupina etil-acetoacetatom i samih *sec*-butoksi skupina vezanih na aluminij. Signali protona butoksi skupina najbolje su vidljivi upravo u uzorku EA0.5 gdje su ove skupine u najmanjoj mjeri zamijenjene etil-acetoacetatom. Usporedbom spektara svih uzoraka EA0.5 do EA3.0 primjećuje se da intenzitet signala protona butoksi skupina opada, a raste intenzitet signala protona skupina butanola. Sami signali protona butoksi skupina preklopljeni su zbog neekvivalentnih položaja na kojima se nalaze u kompleksima. U suprotnosti s time slobodni butanol pokazuje jasno definirane signale:

- Preklopljeni B1 tripleti metilnih protona butoksi skupina nalaze se u području 0,65 – 0,9 ppm, a jasno definirani A1 triplet metilnog protona slobodnog butanola u području 0,9 – 0,95 ppm (Slika 30).
- Preklopljeni B2 dubleti metilnih protona butoksi skupina se nalaze u području 1,0 – 1,15 ppm, a jasno definirani A2 dublet metilnog protona slobodnog butanola u području 1,15 – 1,2 ppm (Slika 31).
- Preklopljeni B3 kvinteti metilenskih protona nalaze se u području 1,2 – 1,4 ppm, a jasno definirani A3 kvintet metilenskih protona slobodnog butanola u području 1,4 – 1,55 ppm (Slika 32).
- Preklopljeni B4 seksteti metinskih protona nalaze se u području 3,4 – 4,0 ppm, a jasno definirani A4 sekstet metinskog protona slobodnog butanola u području 3,65 – 3,75 ppm (Slika 33).

U ^1H NMR spektrima svih 6 uzoraka prisutni su signali koji odgovaraju enolnom obliku etil-acetoacetata, odnosno obliku etil-acetoacetata koji je vezan na aluminijski *sec*-butoksid.

^1H NMR spektri enolnog oblika pokazuju signale:

- Triplete metilnih protona E1 u području od 1,20 – 1,27 ppm. Na spektrima uzoraka EA0.5 – EA1.5 je slabije izražen, a na spektrima uzoraka EA2.0 - EA3.0 intenzitet se povećava s povećanjem koncentracije vezanog etil-acetoacetata (Slika 34).
- Singlete metilnih protona E2 u području 1,7 – 2,0 ppm. Na spektrima uzoraka EA0.5 – EA1.5 signal se nalazi na oko 1,81 – 1,82 ppm i njegov intenzitet opada prema uzorku EA3.0, dok se od uzorka EA2.0 – EA3.0 izraženije vidi na pomaku od 1,94 – 1,96 ppm (Slika 35).
- Singlete metinskih protona E3 u području od 4,75 – 5,15 ppm. Intenzitet signala raste od uzorka EA0.5 – EA3.0 kako se povećava koncentracija vezanog Eaa (Slika 36).
- Kvartete metilenskih protona E4 u području od 4,0 – 4,28 ppm. Signali su relativno slabo izražen u uzorcima EA0.5 – EA1.5, a povećanjem koncentracije etil-acetoacetata se povećava i intenzitet u uzorcima EA2.0 – EA3.0 (Slika 37).

Samo uzorak EA3.0 (Slika 38) sadrži signale slobodnog etil-acetoacetata u keto obliku:

- K1 triplet metilnog protona djelomično preklapljen s E1 tripletom u području 1,2 - 1,3 ppm
- K2 singlet metilnog protona na 2,27 ppm
- K3 singlet metilenskog proton na 3,45 ppm
- K4 kvartet metilenskog protona u području 4,0 – 4,28 ppm preklapljen sa E4 kvartetom.

Na temelju ovih podataka može se zaključiti da je u svim uzorcima, osim u EA3.0, došlo do potpunog keliranja etil-acetoacetata s aluminijevim *sec*-butoksidom. U uzorku EA3.0 primjećuje se mala količina slobodnog Eaa u keto obliku. Nadalje, primjetno je povećanje intenziteta signala etil-acetoacetata kako se povećava njegova koncentracija u uzorcima.

Signali koji najvjerojatnije odgovaraju hidroksilnoj skupini otpuštenog butanola nalaze se na pomaku od:

- 1,73 ppm za uzorak EA0.5
- 1,93 ppm za uzorak EA1.0
- 2,28 ppm za uzorak EA1.5
- 1,97 ppm za uzorak EA2.0
- 2,45 ppm za uzorak EA2.5

- 2,52 ppm za uzorak EA3.0

5.1.2. Analiza ^{13}C NMR spektara

^{13}C NMR spektri uzoraka u skladu su s ^1H NMR spektrima (Slika 41).

Analogno signalima ^1H NMR, u ^{13}C NMR spektru prisutni su signali ugljika vezanih butoksi skupina i signali ugljika slobodog butanola koji nastaje njihovim otpuštanjem. ^{13}C NMR spektar uzorka EA0.5 (Slika 42) sadrži signale ugljika:

- B1 signal metilnog ugljika butoksi skupine u području 9,0 – 10,8 ppm, a A1 signal metilnog ugljika butanola na oko 9,3 ppm.
- B2 signal metilnog ugljika butoksi skupine u području 20,3 – 22,2 ppm, a A2 signal metilnog ugljika butanola u području od 22,1 do 22,4 ppm
- B3 signal metilenskog ugljika butoksi skupine u području 33,0 – 34,0, a A3 signal metilenskog ugljika butanola na 31 ppm
- B4 signal metinskog ugljika butoksi skupine u područjima 67,0 – 67,9 i 70,0 – 71,9 ppm, a A4 signal metinskog ugljika na ~ 68,5 ppm

Signali CDCl_3 su prisutni kao triplet na ~76,5 ppm.

U ^{13}C NMR spektrima svih uzoraka prisutni su signali koji odgovaraju enolnom tautomeru etil-acetoacetata odnosno obliku etil-acetoacetata koji je vezan na aluminijev *sec*-butoksid (Slika 43):

- E1 signal metilnog ugljika na ~ 13 ppm.
- E2 signal metilnog ugljik na ~25 ppm.
- E3 signal metinskog ugljika na ~ 85 ppm.
- E4 signal metilenskog ugljika na ~ 60 ppm.
- E5 i E6 signali kvaternih atoma ugljika na ~ 173 ppm i ~187 ppm.

U uzorku EA3.0 mogu se uočiti slabi signali metilenskog ugljika keto- oblika K3 na 49,5 ppm što potvrđuje da je u uzorku EA3.0 prisutna manja količina neizreagiranog (nevezanog) etil-acetoacetata u keto obliku. Ostali signali keto- oblika etil-acetoacetata su ili preklapljeni ili preslabi da bi se uočili.

5.1.3. Analiza ^{27}Al NMR spektara

Na Slika 44 prikazani su ^{27}Al NMR spektri uzoraka EA0.5 – EA3.0. U području 0 – 10 ppm pojavljuje se signal heksa-koordiniranog atoma aluminijsa, od 30 – 40 ppm signal penta-koordiniranog, a u području od 60 – 70 ppm signal tetra-koordiniranog atoma aluminijsa.

U uzorku EA0.5 vidljiv je oštar signal na 3,67 ppm koji pripada heksa-koordiniranom atomu aluminijsa te široki signal u području 20 – 130 ppm, s maksimumom na oko 67 ppm, koji pripada tetra-koordiniranom atomu aluminijsa [140,141]. Širinu ovog signala lako je objasniti brojnim različitim načinima slaganja funkcionalnih skupina oko tetra-koordiniranog atoma aluminijsa.

U uzorcima EA1.0, EA1.5 i EA2.0 može se uočiti signal na oko 34 ppm koji se pripisuje penta-koordiniranom aluminijskom atomu.

Uzorci EA2.5 i EA3.0 imaju izražen samo oštri signal na 0 - 10 ppm koji odgovara heksa-koordiniranom atomu aluminijsa.

5.1.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

FTIR spektri uzoraka EA0.5 – EA3.0 te usporedba uzorka EA3.0 sa čistim etil-acetoacetatom i aluminijskim *sec*-butksidom prikazani su na Slika 46 i Slika 47. Uzorci pokazuju karakteristične vrpce koje potvrđuju da je došlo do nastanka kelata:

- vrpce na $1,611\text{ cm}^{-1}$ koje pripadaju istezanju $\text{C}=\text{O}$ enolnog oblika etil-acetoacetata vezanog na aluminijski [127,129,142-144]
- vrpce na $1,518\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju vibracijama $\text{C}-\text{C}$ šestočlanog prstena kompleksa [127,145]

- vrpce na 1,289, 1,170 i 1,059 cm^{-1} , istezanje C-C, -C-C-O i O-C-C [127,142,143,146]
- esterske vrpce na 1,309 i 1,019 cm^{-1} nastale zbog metilenskog uvijanja i njihanja [146]
- vrpce na 616 i 511 cm^{-1} zbog deformacije prstena [147]
- istezanja metilnih skupina pokazuju vrpce na 2,980 cm^{-1} (asimetrično) i 2,870 cm^{-1} (simetrično) te 1,479 cm^{-1} (asimetrično) i 1,373 cm^{-1} (simetrično) te ljuljanje C-H na 1,421 cm^{-1} [127,143,144,146]
- vrpce na 2,930 i 2,840 cm^{-1} zbog asimetričnog i simetričnog istezanja metilenskih skupina [127,146]

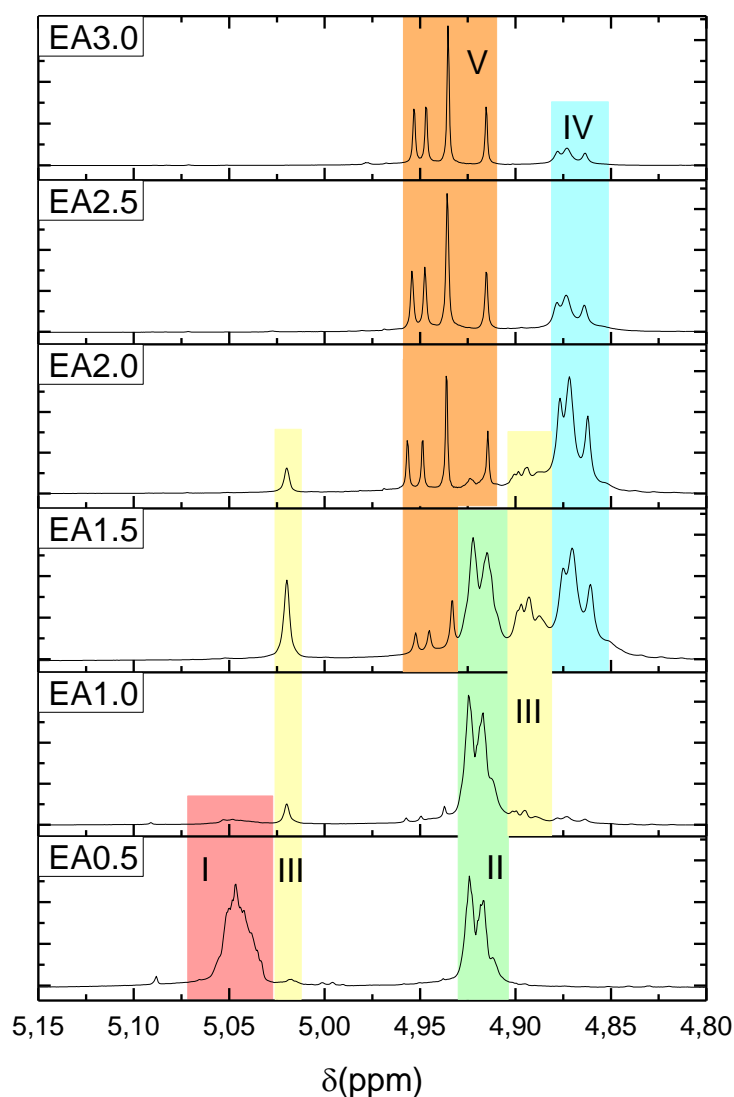
Vrpce karakteristične za keto oblik etil-acetoacetata na 1,743 i 1,719 cm^{-1} [127,129,142-144] nisu vidljive ni u jednom uzorku.

Vrpce na 991 i 738 cm^{-1} mogu se pripisati istezanju Al-O, a na 446 i 421 cm^{-1} svijanju Al-O [148,149].

5.1.5. Nastale vrste kelata

Kao što je prethodno napomenuto, u području od 4,75 – 5,15 ppm ^1H NMR spektra nalaze se signali singleta metinskog protona E3. Signali protona prstena koji nastaju prilikom keliranja etil-acetoacetata s aluminijskim *sec*-butoksidom pokazuju da se u uzorcima, ovisno o koncentraciji dodanog etil-acetoacetata stvaraju različite vrste kompleksa. Vidljivo je to iz pomaka i pojave različitih signala. Intenziteti pojedinih signala koji se pojavljuju u ovom području mijenjaju se kako se povećava koncentracija etil-acetoacetata, ali se također mijenja i međusobni omjer intenziteta signala pojedinih vrsta u uzorku. Također se može primijetiti da pri nižim koncentracijama etil-acetoacetata postoje neke vrste koje nisu prisutne pri višim koncentracijama etil-acetoacetata i obrnuto. Assignacijom i analizom intenziteta pojedinih vrsta signala u ovom području moguće je dobiti informaciju o načinu vezanja etil-acetoacetata na aluminijski *sec*-butoksid s promjenom omjera koncentracija etil-acetoacetata i aluminijskog *sec*-butoksida. Kako bi se pobliže analizirali nastali kompleksi etil-acetoacetata i aluminijskog *sec*-butoksida, potrebno je bilo razdvojiti preklapljene signale ^1H NMR spektra. Na Slika 39 Slika 40 prikazana je dekonvolucija singleta metinskog protona E3 na uzorku EA2.5 u dva područja, 4,83 – 4,90, odnosno 4,91 – 4,96 ppm. Pri dekonvoluciji, odnosno integraciji korištena je Voigt funkcija koja se pokazala pogodnom za opis ^1H NMR signala upravo zbog svoje mogućnosti podešavanja udjela Lorentzovog, odnosno Gaussovog udjela u funkciji [150].

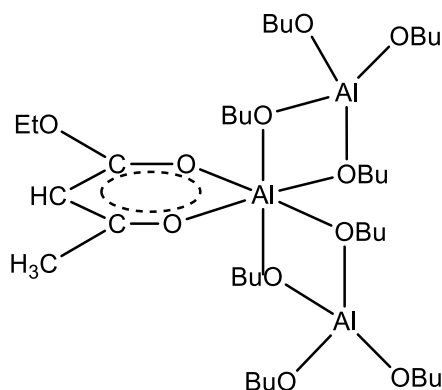
Prilikom integriranja površina i opisa signala ^1H NMR spektra, signale je moguće razvrstati signale prema položaju i obliku u različite skupine (Slika 68).



Slika 68. ¹H NMR uzoraka EA0.5 – EA3.0 u području metinskog E3 protona s označenim vrstama signala (I-V)

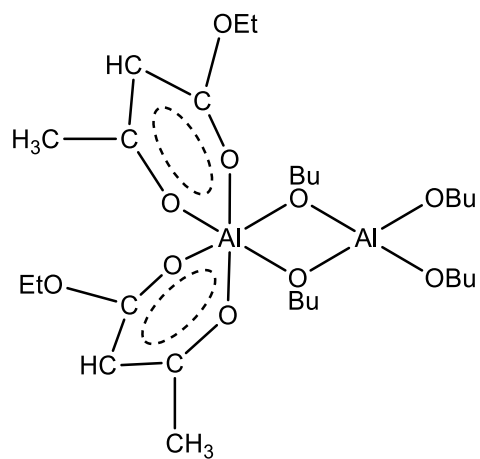
Iz Slika 68 jasno je da se u istraživanim uzorcima pojavljuje pet različitih kompleksa. U uzorku EA0.5 vidljive su dvije vrste kompleksa aluminijeva *sec*-butoksida i etil-acetoacetata. VRSTA I daje nepravilan i širok signal u području 5,03 – 5,07 ppm. Budući da se radi o uzorku s najmanjom količinom etil-acetoacetata, za pretpostaviti je da se radi o kompleksu sa svega jednom etil-acetoacetatnom skupinom i da je početna struktura trimera očuvana. Kako samo vezanje etil-acetoacetata na centralni atom Al trimera dovodi do preferirane koordinacije 6, najvjerojatnije se radi o kompleksu u kojem je etil-acetoacetata vezan na centralni Al atom, odnosno monokeliranom trimeru $\text{Al}_3(\text{O}^i\text{Bu})_8(\text{Eaa})$. Iako se etil-acetoacetatne skupine mogu vezati i na vanjske atome Al u trimeru, to bi dovelo do prelaska atoma Al u manje vjerojatnu koordinaciju 5. Ova se pretpostavka potvrđuje i

nepostojanjem signala za penta-koordinirani atom Al u ^{27}Al NMR spektru (Slika 44). Vezivanjem na centralni atom Al zadržava se struktura linearnog trimera s dva vanjska atoma aluminijske koordinacije 4 i centralnim koji je zbog vezivanja etil-acetoacetata prešao iz početne koordinacije 5 u stabilniju 6. Gledano sa stajališta koordinacije atoma aluminijske, trimer onda ima strukturu 4-6-4. Predložena struktura je prikazana na Slika 69. Signal ovog kompleksa već je na spektru uzorka EA1.0 gotovo neprimjetan dok ga se na spektru uzorka EA1.5 ne može uočiti.

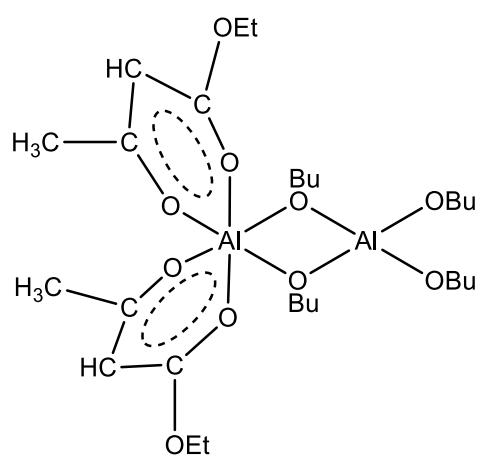


Slika 69. Shematski prikaz strukture linearnog monokeliranog trimera $\text{Al}_3(\text{O}^t\text{Bu})_8(\text{Eaa})$

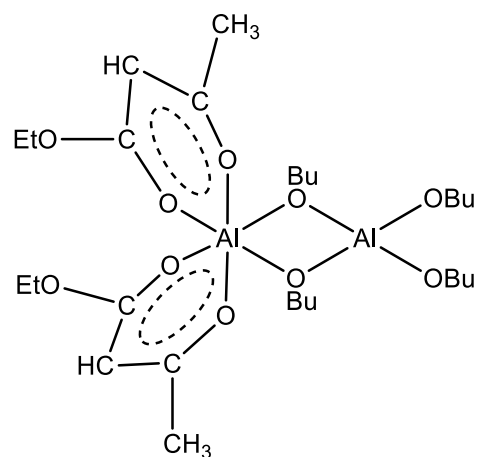
Druga skupina signala koja se u spektrima nalazi u području 4,90 – 4,93 pripada VRSTI II. Sastoji se od tri signala - dva jasno izražena na 4,917 i 4,924 ppm te manje izraženog signala – ramena na 4,912 ppm. Ovakva kombinacija signala odgovara dikeliranom dimeru $\text{Al}_2(\text{O}^t\text{Bu})_4(\text{Eaa})_2$ s tri moguća stereoizomera, cis-cis, cis-trans i trans-cis (gdje se prva oznaka odnosi na pozicije etoksi skupina, a druga na pozicije metilnih skupina). Nastankom dikeliranog dimera jedan bi atom aluminijske zadržao početnu koordinaciju 4, a drugi na koji su vezane molekule etil-acetoacetata, prešao bi u stabilnu koordinaciju 6. Alternativa je prelazak oba atoma Al u koordinaciju 5, što je malo vjerojatno. Jedan atom Al je oktaedarski koordiniran s dva atoma kisika iz O^tBu skupine i s četiri atoma kisika β-ketoesterskog liganda, a drugi atom Al tetraedarski atomima kisika O^tBu skupine. Prethodno su u literaturi već opisani različiti alkoksid/kelat asimetrično supstituirani dimeri [132,151,152]. β-ketoesterske skupine se razlikuju zbog relativnih orijentacija etoksidne i metilne skupine pa se zbog toga razlikuju tri stereoizomera bis-keliranog dimera $\text{Al}_2(\text{O}^t\text{Bu})_4(\text{Eaa})_2$ prikazanog na Slika 70 (a-c):



a) cis-cis



b) trans-cis

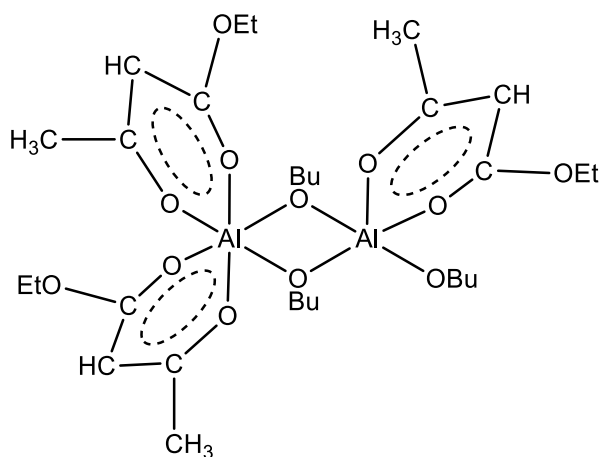


c) cis-trans

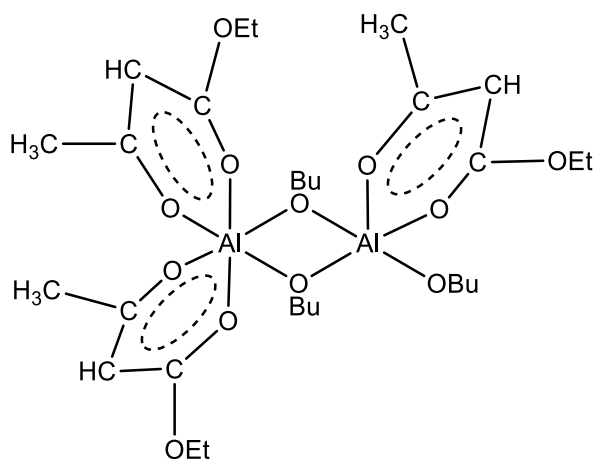
Slika 70. Shematski prikaz mogućih stereoisomera dimera $\text{Al}_2(\text{O}^t\text{Bu})_4(\text{Eaa})_2$

Jedan E3 signal u ^1H NMR spektru trebali bi dati stereoizomeri (b) i (c), odnosno cis-trans i trans-cis konfiguracije, a stereoizomer (a) zbog svojih magnetski neekvivalentnih protona u prstenu (kao i u metilnoj i metilenskoj skupini) pokazuje dva seta signala. Tadanaga [129] pretpostavlja da u ovom slučaju može doći i do nastanka linearnog trikeliranog trimera formule $\text{Al}_3(\text{O}^t\text{Bu})_6(\text{Eaa})_3$, u kojem bi se na prvom terminalnom atomu aluminijske dvije butoksi skupine zamijenile etil-acetoacetatnim, centralni atom aluminijske bi na sebi imao jednu skupinu etil-acetoacetata, a drugi terminalni atom aluminijske ostao bi nekeliran s dvije terminalne i dvije internalne skupine butoksida. Na taj način bi aluminij u nastalom linearnom trimernu imao koordinaciju 6-6-4. U takvom slučaju, prema analogiji VRSTE I, trebao bi se pojaviti dodatni signal iznad 5 ppm koji bi ukazivao na etil-acetoacetatnu skupinu vezanu na centralni atom aluminijske u linearnom trimernu, što ovdje nije slučaj (Slika 36).

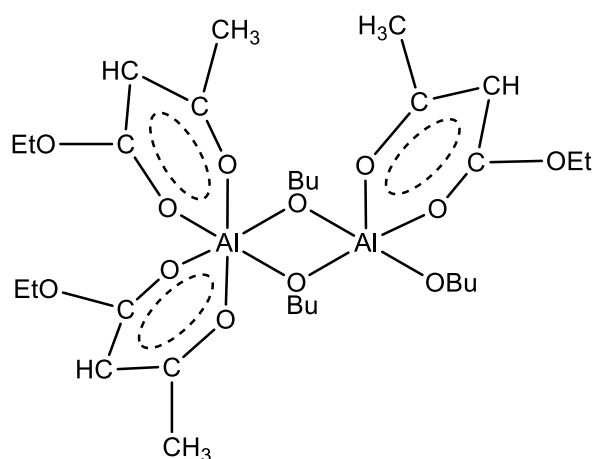
U uzorku EA1.0 koji sadrži jednak broj molekula etil-acetoacetata kao i molekula aluminijske *sec*-butoksida smanjuje se udio VRSTE I, odnosno intenzitet signala koji su bili posljedica etil-acetoacetatne skupine vezane na centralni atom aluminijske linearnog trimera, koji su se sad pomaknuli desno u područje veće zasjenjenosti - 5,01 - 5,04 ppm. Istovremeno s nestankom VRSTE I, javlja se i singlet pri 5,05 ppm te trostruki signal u području 4,89 - 4,91 ppm. Ti su signali posljedica nastanka VRSTE III – tris-keliranog dimera $\text{Al}_2(\text{O}^t\text{Bu})_3(\text{Eaa})_3$ s tri moguća stereoizomera od kojih jedan ima neekvivalentne protone prstena (Slika 71):



a) cis-cis



b) trans-cis

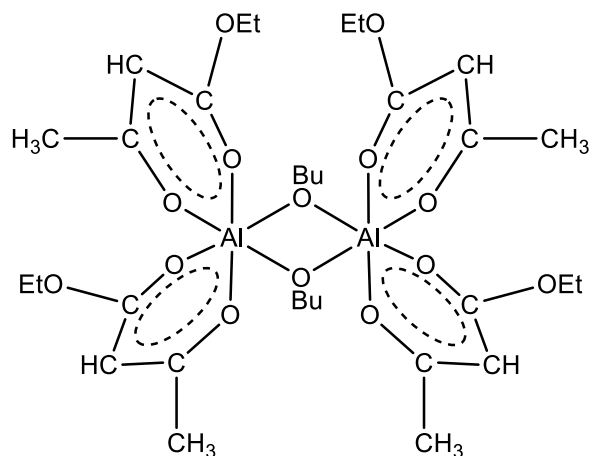


c) cis-trans

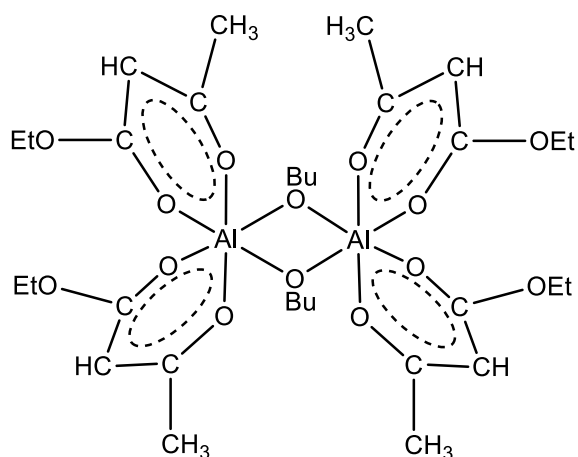
Slika 71. Shematski prikaz mogućih stereoizomera dimera $\text{Al}_2(\text{O}^i\text{Bu})(\text{Eaa})_3$

Intenzitet signala VRSTE III raste od uzorka EA1.0 do uzorka EA1.5, kako se povećava omjer etil-acetoacetata i aluminijsva *sec*-butkosida. Intenzitet je najveći u uzorku EA1.5, smanjuje se za uzorak EA2.0 i posve nestaje za uzorke s višim omjerom Eaa/Asb. Površina signala pri 5,01 ppm iznosi 1/2 površine signala u području 4,89 – 4,91 ppm što potkrepljuje teoriju da se radi o nesimetričnom trikeliranom trimeru s dvije molekule etil-acetoacetata na jednom atomu Al i jednom molekulom etil-acetoacetata na drugom atomu Al. Wengrovius [151] i Tadanaga [129] za ove omjere etil-acetoacetata i aluminijsva *sec*-butkosida predviđaju trikelirani linearni trimer $\text{Al}_3(\text{O}^i\text{Bu})_6(\text{Eaa})_3$, no rezultati ^{27}Al NMR analize koji pokazuju prisutnost penta-koordiniranog atoma Al, i to najviše u uzorku EA1.5, idu u prilog nastanku trikeliranog dimera sa koordinacijom atoma Al: 6-5. Za ovaj se kompleks u literaturi ne mogu naći podaci.

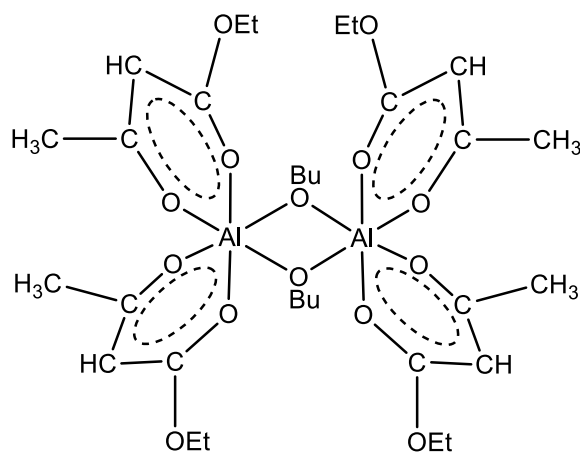
Poveća li se omjer etil-acetoacetata i aluminijeva *sec*-butkosida na 1,5, vidljivo je da je koncentracija etil-acetoacetata tolika da je nastajanje VRSTE I malo vjerojatno. VRSTA II, odnosno dimer sa dvije molekule etil-acetoacetata je i dalje dominantan unatoč smanjenju prisutnosti u odnosu na uzorak EA1.0, a povećavaju se omjeri i drugih vrsta kao VRSTA IV – tetra-kelirani dimer $\text{Al}_2(\text{O}^s\text{Bu})_2(\text{Eaa})_4$ s više mogućih stereoizomera čiji protoni prstena daju tri različita signala. Stoga ova vrsta daje tri dobro definirana signala u području 4,86 – 4,89 ppm. Molekule ovog tipa prvo je opisao Wengrovius [151], a Lichtenberger je nedavno opisao $[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})(\text{diizopropil-malonat})_2]_2$ [152] i $[\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})(\text{acetil-acetonat})_2]_2$ [123] kao binukelarne strukture sa asimetričnim alkoksidnim mostovima. Aluminijevi centri su oktaedarski koordinirani dvjema etil-acetoacetatnim skupinama i dvjema alkoksido internalnim skupinama. Na taj način atomi Al postižu preferiranu koordinaciju 6. Ukoliko se pretpostavi da je molekula zrcalno simetrična, moguće je razlikovati tri stereoizomera (Slika 72).



a) cis-cis



b) cis-trans

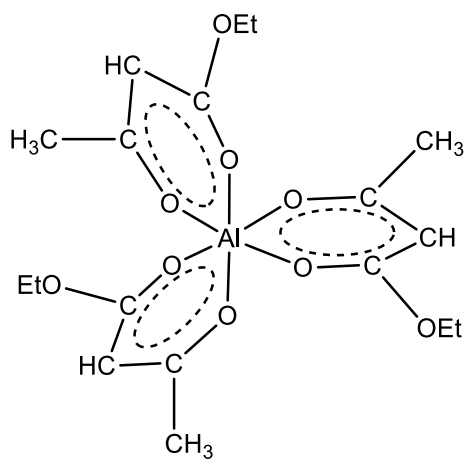


c) trans-cis

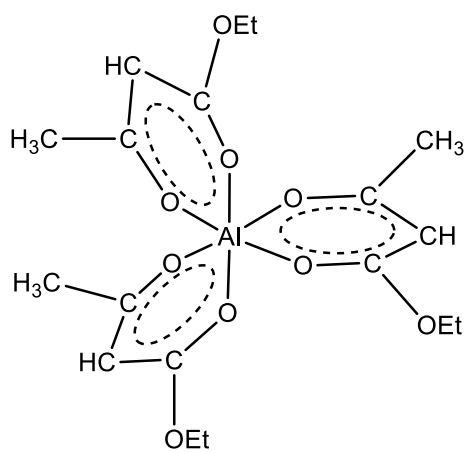
Slika 72. Shematski prikaz mogućih stereoizomera dimera $[\text{Al}_2(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{Eaa})_4]$

Kao i u slučaju VRSTE II, za simetrične (b) i (c) stereoizomere trebao bi biti vidljiv samo jedan set signala, a s druge strane cis-cis (a) stereoizomer ima magnetski neekvivalentne protone koji daju dva seta signala za metilne, metilenske i protone prstena [132]. Kao što je vidljivo na Slika 39, E3 proton pokazuje četiri signala, dva jednakog intenziteta, koji se mogu pripisati postojanju tri konfiguracije oko atoma Al u tetrakeliranom dimeru. Tetrakelirani su dimeri prethodno opisani u literaturi [152,153], no ne u ovom sustavu.

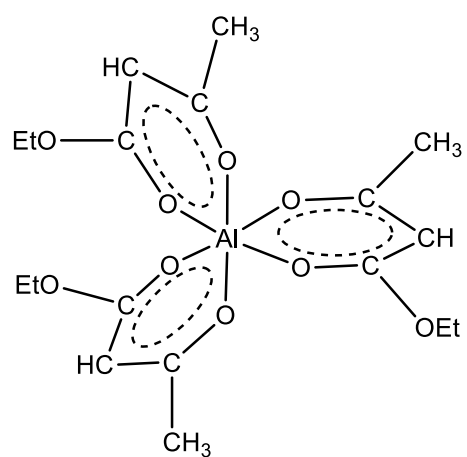
Od uzorka EA1.5, gdje se počinju pojavljivati pa do uzorka EA3.0 gdje prevladavaju, vidljivi su signali VRSTE V. Vrstu karakteriziraju četiri oštra i definirana signala. Prethodno je u literaturi [127] određeno da se radi o tris-keliranom monomeru formule $\text{Al}(\text{Eaa})_3$. Signali su posljedica različitih stereoizomera mononuklearnog oktaedarskog kompleksa sa asimetričnim ligandima. Postoje dva stereoizomera ovog kelata – *fac* i *mer*, odnosno facijalni i meridijalni $\text{Al}(\text{Eaa})_3$ [132,153] prikazani na Slika 73 i Slika 74 (a-c). Budući da *fac* izomer posjeduje trostruku os rotacije, sva tri liganda su magnetski ekvivalentna i daju jedan E3 protonski signal u ^1H NMR spektru. *Mer* izomer, s druge strane, nema simetriju i stoga daje tri jednaka signala u ^1H NMR spektru. Slični kompleksi, formule AlL_3 , opisani su i prije [154] u drugim sustavima alkoksida i kelirajućeg sredstva [132,150,153].



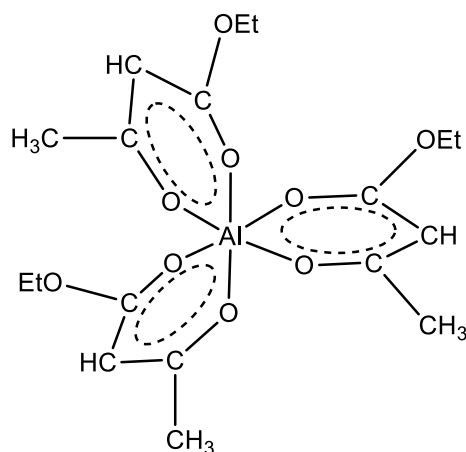
Slika 73. *Fac*-stereiozomer tris-kelata $\text{Al}(\text{Eaa})_3$



a)



b)



c)

Slika 74. Mer-stereoizomeri tris-kelata Al(Eaa)₃

Na temelju ¹H NMR spektara može se zaključiti da se u uzorcima sola pojavljuje pet različitih vrsta kompleksa (I – V), od kojih su neki prisutni kao različiti izomeri. Iz intenziteta ¹H NMR signala pojedinog kompleksa u različitim uzorcima jasno je da se njihov omjer mijenja. ¹H NMR spektri omogućavaju i uvid u kvantitativne odnose budući da je broj protona u specifičnom okruženju proporcionalan površini signala karakterističnog za to okruženje. Kvantitativni podaci omogućavaju provjeru pretpostavki o kompleksima koji se u uzorcima javljaju. Stoga je dio spektra gdje se pojavljuju E3 rezonancije dekonvoluiran korištenjem Voigt funkcije. Na Slika 39 i Slika 40 prikazan je kao primjer rezultat dekonvolucije za uzorak EA2.5. Zbroj površina dobivenih integracijom signala pripisanih pojedinom kompleksu prikazan je u Tablica 3. Podatke o površinama signala E3 metinskog protona potom je moguće usporediti s podacima izračunatima na temelju pretpostavki o kompleksima.

Tablica 3. Površine signala E3 metinskog protona dobivene dekonvolucijom/integriranjem ¹H NMR spektara uzoraka EA0.5 – EA3.0

	VRSTA I	VRSTA II	VRSTA III	VRSTA IV	VRSTA V	ZBROJ
EA0.5	53	41	0	0	0	94
EA1.0	6	154	19	8	5	192
EA1.5	0	90	66	104	20	280
EA2.0	0	10	34	179	66	289
EA2.5	0	0	0	106	157	263
EA3.0	0	0	0	73	204	277

Površine su preračunate u relativne površine, odnosno udjele etil-acetoacetata vezanog u pojedini kompleks u svakom uzorku (Tablica 4).

Tablica 4. Relativni odnos površina pojedinih vrsta u uzorcima EA0.5 – EA3.0

	VRSTA I	VRSTA II	VRSTA III	VRSTA IV	VRSTA V
EA0.5	0,56	0,44	0	0	0
EA1.0	0,03	0,80	0,10	0,04	0,03
EA1.5	0	0,32	0,24	0,37	0,07
EA2.0	0	0,03	0,12	0,62	0,23
EA2.5	0	0	0	0,40	0,60
EA3.0	0	0	0	0,26	0,74

Površina integriranog signala ovisi o broju etil-acetatnih molekula koje su vezane u kompleks. Kada bi broj molekula etil-acetoacetata u kompleksima bio poznat, tada bi se jednostavno mogao izračunati udio pojedinih kompleksa u uzorcima. Ova informacija nije dostupna, ali postoje pretpostavke o sastavu kompleksa koji nastaju, odnosno o broju etil-acetoacetatnih molekula vezanih na atome Al. Na temelju pretpostavki o sastavu nastalih kompleksa udjeli etil-acetoacetata vezani u pojedini kompleks preračunati su na količine kompleksa tako da su udjeli etil-acetoacetata vezani u pojedini kompleks podijeljeni s brojem molekula etil-acetoacetata u kompleksu (Tablica 5).

Tablica 5. Odnosi količina pojedinih kompleksa u uzorcima EA0.5 – EA3.0

	VRSTA I	VRSTA II	VRSTA III	VRSTA IV	VRSTA V	
Pretpostavljeni broj molekula Eaa	1	2	3	4	3	ZBROJ
EA0.5	0,56	0,22	0	0	0	0,78
EA1.0	0,03	0,40	0,03	0,01	0,01	0,48
EA1.5	0	0,16	0,08	0,09	0,02	0,36
EA2.0	0	0,02	0,04	0,15	0,08	0,29
EA2.5	0	0	0	0,10	0,20	0,30
EA3.0	0	0	0	0,07	0,25	0,31

Odnosi količina kompleksa su zatim preračunati u relativne odnose (Tablica 6).

Tablica 6. Relativni udio pojedinih kompleksa u uzorcima EA0.5 – EA3.0

	VRSTA I	VRSTA II	VRSTA III	VRSTA IV	VRSTA V
Pretpostavljeni broj molekula Eaa	1	2	4	4	3
EA0.5	0,72	0,28	0	0	0
EA1.0	0,06	0,83	0,07	0,02	0,02
EA1.5	0	0,45	0,22	0,26	0,07
EA2.0	0	0,06	0,14	0,54	0,26
EA2.5	0	0	0	0,34	0,66
EA3.0	0	0	0	0,21	0,79

Ukoliko su pretpostavke o sastavu kompleksa točne, omjer molekula Eaa s atomima Al (ili molekulama Asb) dobiven uravnoteženjem iz ovih podataka trebao bi odgovarati omjeru definiranom samom sintezom.

Uravnoteženje je provedeno tako da su relativni udjeli pojedinih kompleksa pomnoženi s pretpostavljenim prosječnim brojem molekula etil-acetoacetata vezanih na jedan atom Al kako bi se dobio odnos vezanih molekula etil-acetoacetata i atoma aluminija (Tablica 7):

Tablica 7. Odnos broja vezanih molekula etil-acetoacetata na atome Al

	VRSTA I	VRSTA II	VRSTA III	VRSTA IV	VRSTA V	
Pretpostavljeni broj molekula Eaa po atomu Al	0,33	1	1,5	2	3	ZBROJ
EA0.5	0,24	0,28	0	0	0	0,52
EA1.0	0,02	0,83	0,10	0,04	0,05	1,05
EA1.5	0	0,45	0,33	0,52	0,20	1,51
EA2.0	0	0,06	0,20	1,08	0,79	2,14
EA2.5	0	0	0	0,67	1,99	2,66
EA3.0	0	0	0	0,42	2,37	2,79

Dobiveni zbroj uspoređen je s teoretskim vrijednostima odnosa vezanih molekula etil-acetoacetata na molekule aluminijske *sec*-butoksida (Tablica 8).

Tablica 8. Usporedba eksperimentalnih i teoretskih odnosa Eaa/Asb u uzorcima EA0.5 – EA3.0

UZORAK	EKSPERIMENTALNI ODNOS Eaa/Asb	TEORETSKI ODNOS Eaa/Asb
EA0.5	0,52	0,5
EA1.0	1,05	1,0
EA1.5	1,51	1,5
EA2.0	2,14	2,0
EA2.5	2,66	2,5
EA3.0	2,79	3,0

Samo uz ispravnu pretpostavku o vrsti kompleksa, izračunati odnos etil-acetoacetata i aluminijske *sec*-butoksida odgovarat će odnosu definiranom pri sintezi. Iz Tablica 8 vidljivo je da su izračunati omjeri etil-acetoacetat/Al zadovoljavajuće bliski izvornom stehiometrijskom odnosu. Izuzetak je uzorak EA3.0, čemu je razlog prisutnost dijela Eaa u keto obliku, nevezanog na aluminij.

Ispravnost pretpostavki o vrsti kompleksa dodatno je provjerena usporedbom podataka o relativnim udjelima pojedinih kompleksa dobivenim dekonvolucijom ^1H NMR signala E3 metinskog protona (Tablica 6) s podacima o udjelu aluminijskih atoma u koordinacijama 4, 5 i 6, dobivenim dekonvolucijom ^{27}Al NMR spektara (Tablica 9). Dekonvolucija ^{27}Al NMR spektara (Slika 45) provedena je korištenjem Voigt funkcije.

Iz Tablica 9 vidljivo je da se povećanjem omjera etil-acetoacetata i aluminijske *sec*-butoksida u uzorku smanjuje udio tetra-koordiniranih aluminijskih atoma a raste udio heksa-koordiniranih aluminijskih atoma. Također, u nekim od uzoraka pojavljuje se i aluminij u koordinaciji 5.

Tablica 9. Relativni udjeli atoma aluminija u koordinacijama 4, 5 i 6, dobiveni dekonvolucijom/integracijom ^{27}Al NMR spektara uzoraka EA0.5 – EA3.0

	Tetra-koordinirani Al	Penta-koordinirani Al	Heksa-koordinirani Al
EA0.5	0,60	0	0,40
EA1.0	0,43	0,01	0,55
EA1.5	0,25	0,05	0,7
EA2.0	0	0,1	0,9
EA2.5	0	0	1
EA3.0	0	0	1

Kako bi se na temelju pretpostavljenih kompleksa i njihovih omjera dobivenih dekonvolucijom ^1H NMR signala izračunali omjeri Al atoma u pojedinoj koordinaciji, provedeno je bilanciranje po koordinacijama. Postupak je ilustriran primjerom izračuna za uzorak EA0.5.

Za uzorak EA0.5 utvrđeno je da se sastoji od kompleksa I i II u omjeru danom u Tablica 10:

Tablica 10. Omjer kompleksa prisutnih u uzorku EA0.5

	VRSTA I	VRSTA II
EA0.5	0,72	0,28

Vrsta I je monokelirani trimer $\text{Al}_3(\text{O}^s\text{Bu})_8(\text{Eaa})$ u kojem su dva atoma Al koordinacije 4 i jedan koordinacije 6 (Slika 69). Vrsta II je dikelirani dimer $\text{Al}_2(\text{O}^s\text{Bu})_2(\text{Eaa})_2$ s jednim atomom Al koji je tetra-koordiniran i jednim koji je heksa-koordiniran (Slika 70). Slijedi da u uzorku postoje tetra-koordinirani i heksa-koordinirani atomi aluminija (Tablica 11).

Tablica 11. Odnos atoma aluminija pojedine koordinacije u različitim kompleksima u uzorku EA0.5

	Broj tetra-koordiniranih atoma Al	Broj penta-koordiniranih atoma Al	Broj heksa-koordiniranih atoma Al
VRSTA I	2	0	1
VRSTA II	1	0	1

Iz omjera kompleksa prisutnih u uzorku EA0.5 (izračunatih dekonvolucijom ^1H NMR signala) i odnosa atoma aluminija vrsta i odnosa atoma aluminija u pojedinim koordinacijama moguće je izračunati teoretski odnos površina u ^{27}Al NMR spektru:

Površina signala tetra-koordiniranih atoma Al bit će proporcionalna produktu udjela kompleksa i broja tetra-koordiniranih atoma u kompleksu:

$$P(4) = 0,72 \times 2 + 0,28 \times 1 = 1,72$$

Analogno tome, površina signala heksa-koordiniranih atoma iznosi:

$$P(6) = 0,72 \times 1 + 0,28 \times 1 = 1$$

Ukoliko su pretpostavke o vrstama kompleksa točne, odnos površina tetra i heksa-koordiniranog atoma Al u ^{27}Al NMR spektru trebao bi biti 1,72 : 1, odnosno 0,63 : 0,37.

U Tablica 12 prikazani su odnosi Al atoma u različitim koordinacijama u uzorcima EA0.5 – EA3.0 izračunati na opisani način:

Tablica 12. Odnosi površina dobiveni izračunom iz pretpostavljenih vrsta kompleksa u uzorcima EA0.5 – EA3.0

	Tetra-koordinirani Al	Penta-koordinirani Al	Heksa-koordinirani Al
EA0.5	0,63	0	0,37
EA1.0	0,46	0,03	0,51
EA1.5	0,24	0,12	0,64
EA2.0	0,05	0,10	0,85
EA2.5	0	0	1
EA3.0	0	0	1

Naposljetku su podaci dobiveni bilanciranjem (tablica 12) uspoređeni s podacima dobivenim integracijom površina signala u ^{27}Al NMR spektara (tablica 9). Usporedbe su prikazane u tablicama 13, 14 i 15.

Tablica 13. Usporedba izračunatih udjela tetra-koordiniranog atoma Al u uzorcima EA0.5 – EA3.0 sa stvarnim površinama dobivenim integriranjem ^{27}Al NMR spektara uzoraka EA0.5 – EA3.0

	Izračunata površina tetra-koordiniranog Al	Eksperimentalna površina tetra-koordiniranog Al
EA0.5	0,63	0,60
EA1.0	0,46	0,43
EA1.5	0,24	0,25
EA2.0	0,05	0
EA2.5	0	0
EA3.0	0	0

Tablica 14. Usporedba izračunatih udjela penta-koordiniranih atoma Al u uzorcima EA0.5 – EA3.0 za ^{27}Al NMR sa stvarnim površinama dobivenim integriranjem ^{27}Al NMR spektara uzoraka EA0.5 – EA3.0

	Izračunata površina penta-koordiniranog Al	Eksperimentalna površina penta-koordiniranog Al
EA0.5	0	0
EA1.0	0,03	0,01
EA1.5	0,12	0,05
EA2.0	0,1	0,1
EA2.5	0	0
EA3.0	0	0

Tablica 15. Usporedba izračunatih udjela heksa-koordiniranih atoma Al u uzorcima EA0.5 – EA3.0 za ^{27}Al NMR sa stvarnim površinama dobivenim integriranjem ^{27}Al NMR spektara uzoraka EA0.5 – EA3.0

	Izračunata površina heksa-koordiniranog Al	Eksperimentalna površina heksa-koordiniranog Al
EA0.5	0,37	0,40
EA1.0	0,51	0,55
EA1.5	0,64	0,7
EA2.0	0,85	0,9
EA2.5	1	1
EA3.0	1	1

Usporedbom podataka u tablicama 13, 14 i 15 utvrđena su vrlo dobra slaganja udjela Al atoma u pojedinoj koordinaciji izračunatih na temelju ^1H NMR spektara s udjelima dobivenim dekonvolucijom ^{27}Al NMR spektara. Na temelju dekonvolucije ^1H NMR i ^{27}Al NMR spektara te na temelju provedenog bilanciranja, pretpostavke o nastalim oligomernim strukturama u uzorcima EA0.5 – EA3.0 mogu se smatrati potvrđenim. Treba napomenuti da su provedena bilanciranja i na temelju pretpostavki o nastanku drugih kompleksa (što nije prikazano), ali su dobivena lošija slaganja.

5.2. HIDROLIZIRANI UZORCI

5.2.1. Analiza ^1H NMR spektara

^1H NMR spektri hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0 prikazani su na Slika 48. Prilikom same analize primijećeno je da se nisu svi uzorci mogli u potpunosti otopiti u CDCl_3 . Najbolje se otopio uzorak EA3.0, a najslabije EA0.5 što je vjerojatno posljedica stupnja hidrolize samog uzorka. U uzorcima s manje Eaa nastali su kelati s manje zamijenjenih butoksi skupina. Ti kelati manje su otporni na hidrolizu te su ovi uzorci hidrolizirali, a nastali produkti hidrolize su bili netopljivi u CDCl_3 . Ovo se dobro slaže s prethodnim saznanjima o tome da se hidrolitička otpornost poboljšava kako se na Al veže više molekula etil-acetoacetata [127] **Error! Bookmark not defined.**

Iz ^1H NMR spektara prikazanih na Slika 48 vidljivo je da se u svim uzorcima nalazi tris-kelat. U spektrima su prisutni signali enolnog oblika etil-acetoacetata vezanog za aluminij:

- triplet metilnih protona E1 na 1,35 ppm
- singlet E2 metilnog protona na 2,06 ppm
- singlet E3 metinskog protona u području 5,0 – 5,1 ppm
- kvartet E4 metilenskog protona u području 4,12 – 4,36 ppm

Vidljivi su i signali keto-tautomera, odnosno slobodnog Eaa. U uzorku EA3.0 slobodni Eaa prisutan je zbog nepotpunog keliranja, a u ostalim uzorcima pojavljuje se kao posljedica hidrolize tijekom koje se oslobađa Eaa:

- triplet K1 metilnih protona na 1,28 ppm
- singlet K2 metilnih protona na 2,38 ppm
- singlet K3 metinskog protona na 3,55 ppm
- višestruki kvartet K4 metilenskog protona K4 koji je preklopljen sa E4 metilenskim protonom enolnog oblika etil-acetoacetata u području 4,12 – 4,36 ppm.

Kao što je to evidentno u uzorcima sola, i u hidroliziranog uzorcima u ^1H NMR spektru vidljivo je da je singlet E3 metinskog protona prisutan kao četiri signala. Tri ekvivalentna signala manjeg intenziteta na 5,02, 5,055 i 5,064 ppm su signali *mer* izomera tris (etil-acetoacetat) aluminijska sa neekvivalentnim ligandima etil-acetoacetata, a *fac* izomer tris (etil-

acetoacetat) aluminijski kojemu su sva tri liganda elektromagnetski ekvivalentna rezultira signalom na 5,04 ppm.

U ^1H NMR spektrima nisu uočeni signali butkosi skupina iz razloga što su one zamijenjene prilikom keliranja s Eaa ili su otpuštene tijekom hidrolize i kondenzacije. U oba slučaja nastao je butanol koji je tijekom sušenja gela ishlapio.

Iako su u solovima nastale različite vrste kelata, u hidroliziranim uzorcima prisutna je samo jedna vrsta – tris-kelat. To ukazuje na potpunu otpornost tris-kelata na hidrolizu dok su svi ostali kelati hidrolizirali. Uzorak s najmanjom koncentracijom Eaa – EA0.5 rezultirao je umreženom anorganskom strukturom, a uzorak s najvećom – EA3.0 u potpunosti je nehidroliziran.

5.2.2. Analiza ^{13}C NMR spektara

^{13}C NMR spektri hidroliziranih uzoraka EA1.0 – EA3.0 prikazani su na Slika 50, a uzorak EA3.0 označenim prema Slika 51. U svim uzorcima se mogu vidjeti signali koji pripadaju enolnom obliku etil-acetoacetata odnosno obliku etil-acetoacetata koji je vezan za aluminijski *sec*-butoksid:

- metilni ugljik E1 pokazuje signale na ~ 13 ppm.
- metilni ugljik E2 pokazuje signal na ~25 ppm.
- metinski ugljik E3 pokazuje signal na ~ 84 ppm.
- metilenski ugljik E4 pokazuje signal na ~ 60 ppm.
- kvaterni C-atomi E5 i E6 se nalaze na ~ 173 ppm i ~187 ppm.
- signali CDCl_3 su vidljivi kao triplet na ~76,5 ppm.

Kao što je već opisano u rezultatima ^1H NMR analize, uzorak EA0.5 je bio slabo topljiv u CDCl_3 te ^{13}C NMR analiza ovog uzorka nije dala signala. Samo za uzorak EA3.0 se može sa sigurnošću reći da se u potpunosti otopio. Rezultati ^{13}C NMR analize potvrđuju zaključke ^1H NMR analize.

5.2.3. Analiza ^{27}Al MAS NMR spektara

Kako bi se dobilo više informacija o nastalim kompleksima i koordinaciji aluminijskih atoma, uzorci su analizirani ^{27}Al MAS NMR spektroskopijom (Slika 52).

Ako se promatraju uzorci EA3.0 – EA1.5, odnosno kako se smanjuje koncentracija Eaa u uzorku, primjećuju se dva dobro definirana signala na 1,2 i 2,2 ppm. Istovremeno, kako se smanjuje udio Eaa u uzorcima od EA3.0 – EA0.5, tako se počinje pojavljivati dvostruki, široki i slabo definirani signali s maksimumima na 5 i 8,2 ppm koji se u uzorku EA0.5 pretvara u jedan signal s približnim maksimumom na 5 ppm. Prva dva, jasno definirana signala odnose se na heksa-koordinirani atom aluminijski koji je prisutan u tris (etil-acetoacetat) aluminijski i prikazuju tipični oblik kvadrupolnih interakcija drugog reda.

Signal na 5 ppm ukazuje na postojanje heksa do penta-koordiniranog aluminijski, dok signal na 8.2 ppm ukazuje na postojanje penta-koordiniranog aluminijski.

Ova dva signala posljedica su hidrolize i kondenzacije sola te nastanka anorganske strukture gela. To se posebno može vidjeti kako se povećava udio Eaa od uzorka EA0.5 – EA3.0. U uzorku EA0.5 uopće nema signala heksa-koordiniranog aluminijski, dok se u uzorku EA3.0 nalazi samo jasno definirani heksa-koordinirani atom aluminijski, a slabo definirani signal penta/heksa-koordiniranog atoma aluminijski je u potpunosti nestao. Ovime je potvrđeno da s dodatkom dovoljne količine molekula etil-acetoacetata atom aluminijski prelazi u povoljnije koordinacijsko stanje – 6, koje pak s druge strane uspješno inhibira hidrolizu i kondenzaciju te formiranje gela. Također je potvrđeno da je napredak procesa geliranja ovisan o udjelu Eaa pa je geliranje najviše uznapredovalo u uzorku EA0.5, dok uzorak EA3.0 praktički uopće nije gelirao.

5.2.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Na Slika 53 prikazani su FTIR spektri hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0. Uzorci pokazuju karakteristične absorpcijske vrpce diskutirane u poglavlju 5.1.4. FTIR.

Uzorak EA0.5 pokazuje slabu vrpcu između 3,800 i 2,800 cm^{-1} koja odgovara istezanju O-H [154] iz hidroksilne skupine vezane na atom aluminijski [155]. OH skupina je prisutna zbog hidrolize u procesu geliranja uzorka. U spektru ovog uzorka pa sve do uzorka EA2.0 donekle je prisutna široka vrpca u području 800 – 400 cm^{-1} koja se pripisuje Al-O-Al vezi nastaloj kondenzacijom u procesu geliranja [7]. Proces hidrolize i kondenzacije ovisan je o udjelu

etil-acetoacetata koji usporava i sprječava taj proces. Dok je u uzorku EA1.0 došlo do znatnije hidrolize i kondenzacije, u uzorku EA3.0 ona je gotovo neprimjetna. Kako je već navedeno, može se zaključiti da etil-acetoacetat, u dovoljnoj koncentraciji, uspješno zaustavlja hidrolizu i kondenzaciju.

Kako u uzorcima nisu prisutne butoksi skupine nego samo molekule tris-kelata, uzorci se mogu opisati kao djelomično kondenzirana mreža aluminijskoga oksida i tris-kelata. Omjer kondenzirane mreže i tris-kelata ovisi o početnom udjelu etil-acetoacetata i aluminijskoga *sec*-butoksida.

5.2.5. Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD)

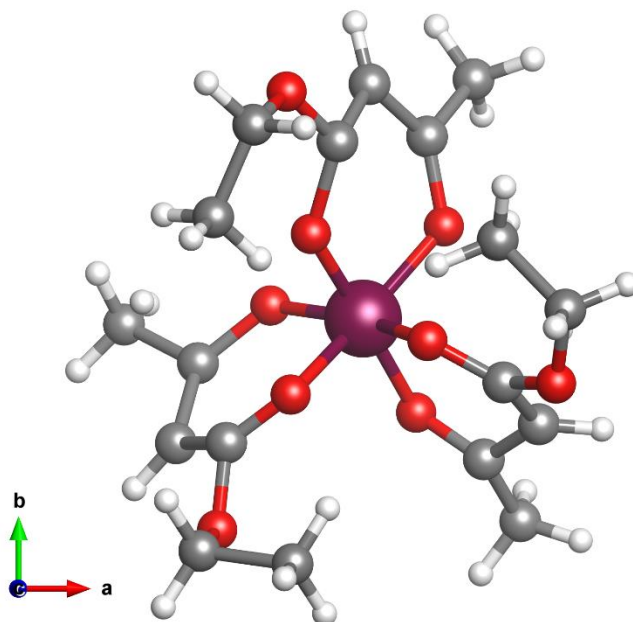
Slika 54 prikazuje usporedne difraktogramе hidroliziranih uzoraka EA0.5 – EA3.0. Na difraktogramima uzoraka EA0.5 i EA1.0 dobro su vidljivi široki difrakcijski maksimumi na oko 5,4 i 22,0 °2θ, a nešto slabije difrakcijski maksimum na oko 11 °2θ. U ostalim su uzorcima ovi difrakcijski maksimumi slabije uočljivi, posebice u uzorcima s većim udjelima etil-acetoacetata. Na difraktogramima uzoraka s više etil-acetoacetata vidljiv je difrakcijski obrazac koji nije opisan u ICDD PDF bazi podataka.

Široki difrakcijski maksimum na malom kutu može se pripisati slojevitim strukturama ograničene uređenosti i velikim razmakom među slojevima u kojem su smještene molekule Eaa [156,157].

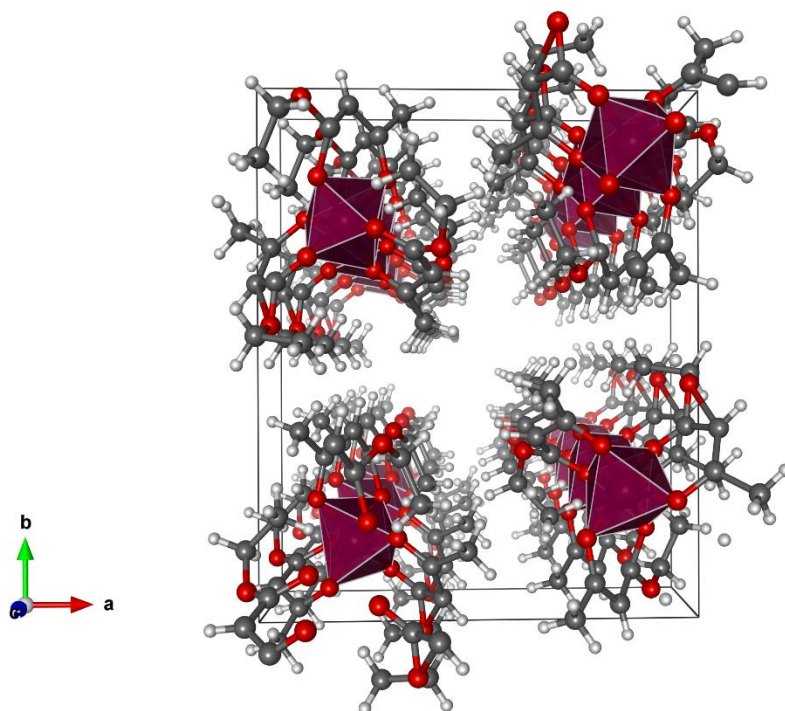
Ostali difrakcijski maksimumi prisutni u difraktogramima uzoraka EA1.5 – EA3.0 očito pripadaju aluminijskom tris (etil-acetoacetatu) koji je u ovim uzorcima identificiran na temelju ¹H NMR analize. Očito je da je aluminijski tris (etil-acetoacetat) otporan na hidrolizu što se vidi iz prikazanih difraktograma. Kako se povećava koncentracija Eaa u uzorcima, tako se povećava i količina nastalog tris (etil-acetoacetat) aluminijskog otpornog na hidrolizu. Iz prethodno pokazane analize ¹H i ²⁷Al NMR-a, u uzorcima gdje je količina Eaa bila dovoljna da dominantna vrsta bude tris (etil-acetoacetat) aluminij – hidroliza je zanemariva. U uzorcima EA0.5 i EA1.0 se po odsutnosti difrakcijskih maksimuma u difraktogramu zaključuje kako je u potpunosti došlo do hidrolize.

Kristalna struktura tris-keliranog monomera određena je na temelju rendgenske difrakcije u polikristalu. Utvrđeno je da Al(C₆H₉O₃)₃ kristalizira u monoklinskom sustavu, prostorna grupa *P*2₁/*n*, te ima parametre jedinične ćelije *a* = 16,387(1) Å, *b* = 19,650(1) Å, *c* = 6,912(1)

α i $\beta = 91,91(1)^\circ$. Molekulska struktura sastoji se od tri O,O-bidentatno vezana etil-acetoacetatna liganda koji definiraju oktaedarsku koordinaciju atoma aluminija. Molekule su povezane vodikovim vezama u jednodimenzionalne lance duž b -osi (Slika 75 i Slika 76).



Slika 75. Molekulska struktura Al(Eaa)₃ u ab ravnini



Slika 76. Kristalna struktura Al(Eaa)₃ u ab ravnini

5.2.6. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Za potrebe proučavanja morfologije hidroliziranih uzoraka, uzorci EA0.5 – EA3.0 analizirani su na SEM-u (Slika 55). U uzorcima prevladavaju čestice nepravilne morfologije. Uzorak EA0.5 sadrži dosta velikih, pretežno duguljastih čestica, do 50 μm , te sitne čestice, < 5 μm . Može se primijetiti da je kako se povećava udio Eaa prema uzorku EA3.0 u uzorcima sve više sitnijih čestica, a sve manje krupnijih. Naposljetku, u uzorku EA3.0 su sitne čestice nepravilne morfologije jako izražene. Iz toga se može zaključiti da se aluminijev tris (etil-acetoacetat) pojavljuje kao fina čestica čiji se udio povećava kako se povećava koncentracija Eaa u uzorku. Nasuprot tome, velike čestice su najvjerojatnije čestice gela nastale hidrolizom i kondenzacijom vrsta kelata koji su manje otporni na hidrolizu od potpuno keliranog aluminjeva tris (etil-acetoacetat).

5.2.7. Raspodjela veličine čestica

Podaci dobiveni istraživanjem raspodjele veličine čestica u skladu su sa zaključcima izvedenima na temelju morfologije te rendgenske difrakcijske analize. Uzorci EA0.5 i EA1.0 su naglašeno bimodalni, a kod ostalih se može govoriti o prividnoj monomodalnosti budući da je većih čestica znatno manje. Veličina čestica smanjuje se s povećanjem udjela etil-acetoacetata od uzorka EA0.5 s D50 od oko 25 μm prema EA1.5, gdje je D50 ~7, nakon čega se ne mijenja značajno.

5.2.8. Simultana diferencijana termička i termogravimetrijska analiza (DTA/TGA)

DTA krivulje uzoraka EA1.5 – EA3.0 (Slika 57) pokazuju:

- oštar endotermni efekt na oko 88 °C koji je u uzorcima EA0.5 i EA1.0 superponiran širokim endotermnim efektom u području 25 – 200 °C.
- u svim uzorcima endotermni efekt između 200 i 300 °C
- egzotermni efekt u području 300 – 350 °C osim za uzorke EA0.5 i EA1.0

- egzotermni efekt u području 600 – 750 °C
- egzotermni efekt u području 850 – 1000 °C
- egzotermni efekt u području 1100 – 1200 °C, osim u uzorku EA3.0

TGA krivulje uzoraka EA1.5 – EA3.0 (Slika 58) pokazuju konstantan gubitak mase u cijelom temperaturnom području 25 – 1300 °C. Iz krivulja se mogu razaznati četiri intervala:

- spori proces gubitka mase u području 25 – 300 °C sa centrom na oko 200 °C
- brzi proces gubitka mase u području 200 – 300 °C sa centrom na oko 260 – 280 °C
- brzi i kratkotrajni gubitak mase vidljiv samo u uzorcima EA2.0 i EA2.5 oko 285 °C
- spori i mali gubitak mase u uzorcima EA1.5 – EA2.5 oko 315 °C
- dva intervala gubitka mase u području 350 – 700 °C i 700 – 1300 °C

5.2.9. Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD)

Naglo ohlađeni uzorci termičke obrade uzorka EA3.0 analizirani su XRD-om. Rezultati su pokazani na Slika 59.

Difraktogram uzorka koji nije termički obrađen (označen s 25 °C) odgovara difraktogramu aluminijske tris (etil-acetoacetata) [154]. Uzorak termički obrađen na 200 °C pokazuje sličan difraktogram, no dolazi do promjene intenziteta pojedinih difrakcijskih maksimuma. Uzorci termički obrađeni na 400 i 600 °C pokazuju odsustvo sređene strukture, dok se u difraktogramu uzorka s temperature od 800 °C javljaju slabi difrakcijski maksimumi koji odgovaraju γ -Al₂O₃ (ICDD PDF No. 10-0425). Intenzitet maksimuma γ -Al₂O₃ faze raste do uzorka termički obrađenog na 1000 °C, a difraktogram uzorka termički obrađenog na 1200 °C pokazuje da je u uzorku u potpunosti došlo do transformacije γ -Al₂O₃ u α -Al₂O₃ (ICDD PDF No. 10-0173).

Iz toga se može zaključiti da je široki endotermni efekt u području između sobne temperature i 200 °C popraćen gubitkom mase posljedica izlaska vode i eventualno slobodnog

etil-acetoacetata [143]. Do oštrog endoternog efekta oko 88 °C bez promjene mase dolazi najvjerojatnije zbog fazne transformacije kelata aluminijska tris (etil-acetoacetata) [1]. Sljedeći endotermni i egzotermni efekti praćeni gubitkom mase u uzorku mogu se pripisati raspadu tris-kelata i gorenju organskih skupina [143,158] te izlasku kristalne vode, odnosno gubitku OH skupina [159,160]. Može se pretpostaviti da prilikom raspada i spaljivanja organskih skupina nastaje određena količina amorfnog ugljika zbog nepotpune oksidacije. Potom dolazi do egzotermnih efekata koji su posljedica kristalizacije γ -Al₂O₃ i α -Al₂O₃ faze. No, kako su primijećena tri egzotermna efekta, a u uzorcima nisu detektirani nikakvi drugi prijelazni aluminijski oksidi osim γ -Al₂O₃ i α -Al₂O₃, za pretpostaviti je da dolazi do odvojene kristalizacije gela i tris-kelata u γ -Al₂O₃. Posljednji efekt je kristalizacija α -Al₂O₃.

S povećanjem omjera etil-acetoacetata i aluminijska *sec*-butoksida intenzitet egzotermnih efekata kristalizacije sve je slabiji, budući da s povećanjem ovog omjera raste udio organske faze (što je vidljivo iz sve većih gubitaka mase) pa je količina nastalog Al₂O₃ sve manja. Jasno je da će nastanak manje količine kristala biti popraćen i slabijim egzotermnim efektom.

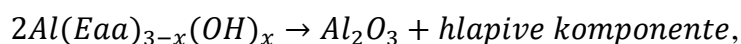
Iz literature je poznato da kod sličnih gelova kristalizacija počinje na temperaturi između 900 i 1100 °C [161]. Dalo bi se zaključiti da osim u XDR-u, FTIR-u i SEM-u gel i tris-kelat pokazuju dualnu prirodu i u krivulji termičke analize, odnosno pokazuju odvojene kristalizacije te razlike u izgledu ovisno o početnom omjeru etil-acetoacetata i aluminijska *sec*-butoksida.

Tablica 16. Teoretski i eksperimentalni gubitak mase ispitivanih uzoraka

	TEORETSKI GUBITAK MASE	EKSPERIMENTALNI GUBITAK MASE
EA0.5	0,6194	0,538
EA1.0	0,7316	0,664
EA1.5	0,7927	0,753
EA2.0	0,8311	0,836
EA2.5	0,8575	0,922
EA3.0	0,8768	0,960

Rezultati termogravimetrijske analize pokazuju da se gubitak mase povećava kako se povećava omjeru etil-acetoacetata i aluminijska *sec*-butoksida, odnosno povećanjem organske komponente u uzorku, što je očekivano ponašanje. U Tablica 16 prikazana je usporedba teoretskog i eksperimentalnog gubitka mase u uzorcima. Teoretski gubitak mase je izračunat s pretpostavkom da se sastav uzorka može izraziti preko pojednostavljene formule

$Al(Eaa)_{3-x}(OH)_x$, gdje je x omjer etil-acetoacetata i aluminijska *sec*-butoksida. Pretpostavlja se potpuno keliranje, odnosno vezanje cjelokupnog Eaa na Asb te da je prilikom hidrolize, kondenzacije i sušenja došlo do uklanjanja svih alkoksidnih skupina iz uzorka, dok istovremeno nije došlo do uklanjanja niti jedne molekula etil-acetoacetata. Uz ove pretpostavke, ukupni proces koji se odvija u uzorcima prilikom termičke obrade može se prikazati reakcijom:



gdje je x omjer etil-acetoacetata i aluminijska *sec*-butoksida u početnom uzorku.

Kao što je vidljivo u Tablica 16, gubitak mase u uzorcima EA0.5, EA1. i EA1.5 je manji od teoretskog, za uzorak EA2.0 je skoro isti, a u uzorcima EA2.5 i EA3.0 veći od teoretskog. U prva tri uzorka manji gubitak mase se objašnjava time da je određena količina etil-acetoacetata izašla iz uzorka prije termičke obrade uzorka, odnosno x je manji od početnog udjela. Veći gubitak u uzorcima EA2.5 i EA3.0 može se objasniti adsorbiranom vodom ili isparavanjem aluminijska tris (etil-acetoacetata). Međutim, rezultati FTIR-a za ta dva uzorka ne pokazuju specifične absorpcijske vrpce svijanja -OH za vodu na $1,625\text{ cm}^{-1}$ niti DTA krivulja pokazuje endotermni efekt u području $25 - 100\text{ }^\circ\text{C}$, pa je pretpostavka o adsorbiranoj vodi odbačena. Stoga je dodatni gubitak mase u ovim uzorcima pripisan isparavanju aluminijska tris (etil-acetoacetata). Radi se o pojavi zabilježenoj i u literaturi, gdje se spominje da je vrelište aluminijska tris (etil-acetoacetata) u temperaturnom području između 190 i $200\text{ }^\circ\text{C}$ [158].

Naglo ohlađeni uzorci termičke obrade uzorka EA3.0 su osim XRD-om analizirani i FTIR-om. Rezultati su pokazani na Slika 60.

Kako je vidljivo iz Slika 60, FTIR spektar uzorak tretiranog na temperaturi od $200\text{ }^\circ\text{C}$ je sličan FTIR spektru netretiranog uzorka, označenog s $25\text{ }^\circ\text{C}$. Jedina razlika vidljiva je u intenzitetu karakterističnih absorpcijskih vrpca. Uzorak tretiran na temperaturi višoj od $400\text{ }^\circ\text{C}$ pokazuje FTIR spektar u kojem su gotovo nestale karakteristične absorpcijske vrpce. Daljnjim zagrijavanjem uzorka između 400 i $1000\text{ }^\circ\text{C}$ FTIR spektri pokazuju samo široku vrpcu u području 800 do 400 cm^{-1} zbog Al-O-Al veza. FTIR spektar uzorka tretiranog na $1200\text{ }^\circ\text{C}$ pokazuje samo vrpce karakteristične za istezanje i svijanje Al-O veze [148,149].

5.3. Termički obrađeni uzorci – 800 °C

Hidrolizirani uzorci termički su obrađeni na 800 °C u trajanju od 2 sata kako bi se postigla kristalizacija prijelaznih aluminijskih oksida. Temperatura je odabrana na temelju diferencijalne termičke i termo-gravimetrijske analize te saznanja o nastanku pojedinih faza prijelaznih aluminijskih oksida u sličnim sustavima.

5.3.1. Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD)

Nakon termičke obrade, uzorci su analizirani rendgenskom difrakcijom (Slika 61). Svi uzorci EA0.5 – EA3.0 pokazuju slične difraktogramе. Vidljivi su difrakcijski maksimumi na otprilike 20, 32, 38, 40, 46, 61 i 67 °2θ, koji su karakteristični za γ -Al₂O₃. Na difraktogramima se zapaža da su difrakcijski maksimumi γ -Al₂O₃ izrazito su široki. Široki difrakcijski maksimumi najčešće se povezuju s nanokristaliničnim materijalima. Veličinu kristalita moguće je izračunati iz širine difrakcijskih maksimuma pomoću Scherrerove jednadžbe. No, na širinu difrakcijskih maksimuma osim dimenzija kristalita također znatno utječe i uređenost (odnosno neuređenost) strukture uzorka.

5.3.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Za potrebe proučavanja morfologije hidroliziranih uzoraka koji su termički obrađeni na 800 °C u trajanju od 2 sata, uzorci EA0.5 – EA3.0 su analizirani na SEM-u (Slika 62). Uzorci EA0.5 – EA3.0 pokazuju čestice nepravilne morfologije. Veličina čestica ovisi o pripremi uzorka za analizu, tako da je teško izvesti poveznicu s odnosom Eaa i Asb. Ono što je primjetno na uzorcima s većom koncentracijom Eaa jest poroznost čestica. Ta poroznost se povećava povećanjem omjera Eaa i Asb. Razlog tome mogao bi biti u činjenici da je aluminijev tris (etil-acetoacet) zbog svoje otpornosti na hidrolizu i kondenzaciju nepovezan u trodimenzionalnu strukturu, za razliku od gela koji nastaje kod kelatnih vrsta koje su manje otporne na hidrolizu i kondenzaciju. Strukture koje su prisutne u uzorcima EA2.0 - EA3.0 mogle bi biti posljedica slabog sinteriranja površinski vezanih čestica kelata na visokoj

temperaturi. Uzorci s manje Eaa, kao EA0.5 – EA2.0 pokazuju relativno kompaktne strukture za koje se može pretpostaviti da su nastale iz gela.

5.3.3. Adsorpcija/desorpcija N₂

Najvažnija prednost „dizajna“ prijelaznih aluminijskih oksida naprednim metodama sinteze specifična površina i poroznost. Da bi se odredila specifična površina, raspodjela veličina pora i volumen pora uzorcima EA0.5 – EA3.0 termički obrađenima na temperaturi od 800 °C u trajanju od 2 sata, istima su snimljene adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika (Slika 63). Na taj način omogućen je i izračun ukupne površine uzorka koja uključuje površinu svih čestica – strukture i površinu samih pora.

Izoterme uzoraka mogu se podijeliti u dvije skupine:

- U prvoj su skupini izoterme uzoraka EA0.5, EA1.0, EA2.5 i EA3.0 koje se klasificiraju pod tip IV izoterme. Histereza uzoraka EA1.0, EA2.5 i EA3.0 je u području od 35 – 70 % tlaka što ukazuje na kapilarnu kondenzaciju unutar mezopora. Kod uzorka EA0.5 histereza se javlja na nešto većem tlaku, 50 – 90% što ukazuje na pore s većim promjerom, ali još uvijek u rangu mezopora.
- Druga skupina izotermi su uzorci EA1.5 i EA2.0 – pokazuju manju adsorpciju, znatno su linearnije, no po obliku i dalje pripadaju tipu IV. Histereza za ta dva uzorka je jedva primjetna i za uzorak EA1.5 nalazi se u području 35 – 60 %, a za uzorak EA2.0 36 – 65 %.

Kao što je vidljivo iz Slika 64, raspodjela veličine pora u uzorcima relativno je uska. Za uzorke EA2.5, EA3.0 i EA1.0 ona je podjednaka i nalazi se u području od 2 – 10 nm s maksimumom na oko 4 nm. Za uzorak EA0.5 maksimum se pomiče prema 9 nm s porama u području 3 – 25 nm, a uzorci EA2.0 i EA1.5 nemaju maksimume u ovom području analize.

Iz Tablica 2 vidljivo je da uzorci EA1.5 i EA2.0 imaju najmanji volumen pora, 0,02, odnosno 0,07 cm³g⁻¹. Uzorci EA2.5, EA3.0 i EA1.0 imaju volumen pora oko 0,20 cm³g⁻¹, a uzorak s najvećim volumenom pora od 0,35 cm³g⁻¹ je EA0.5.

Gledano sa stanovišta specifične površine uzoraka, uzorci s najmanjom površinom su logično EA1.5 i EA2.0 – ispod $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, a uzorak s najvećom specifičnom površinom je EA1.0 i ona iznosi $197 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Preostali uzorci imaju specifičnu površinu oko $150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

5.4. Termički obrađeni uzorci – 900 i 1000 °C

Kako bi se ispitala termička stabilnost samih uzoraka kao jedno od važnih svojstava primjene mezoporoznih prijelaznih aluminijskih oksida u području katalize, uzorci su zagrijani na povišenim temperaturama od 900 i 1000 °C.

5.4.1. Rendgenska difrakcija u polikristalu (XRPD)

Kako je vidljivo na Slika 65, svi uzorci termički obrađeni pri 900 °C još uvijek pokazuju difrakcijske maksimume na 20, 32, 38, 40, 46, 61 i 67 °2 θ , koji su karakteristični za $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. No, difraktogrami uzoraka EA1.0 i EA1.5 pokazuju i difrakcijske maksimume korunda, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dakle, u ovim uzorcima došlo je do djelomične transformacije $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Uzorci termički obrađeni pri 1000 °C prešli su u cijelosti u korund (Slika 66). Niska temperatura kristalizacije $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ može se pripisati maloj veličini kristalita u uzorcima koji se odlikuju većom specifičnom površinom.

6. ZAKLJUČAK

Aluminijev *sec*-butoksid modificiran je etil-acetoacetatom u različitim omjerima. Pripravljene solovi analizirani su pomoću ^1H , ^{13}C i ^{27}Al NMR i FTIR spektroskopije. Utvrđeno je da se u uzorcima pojavljuje pet različitih kelata: mono-kelirani trimer, $\text{Al}_3(\text{O}^s\text{Bu})_8(\text{Eaa})$, asimetrični bis-kelirani dimer, $\text{Al}_2(\text{O}^s\text{Bu})_4(\text{Eaa})_2$, tris-kelirani dimer, $\text{Al}_2(\text{O}^s\text{Bu})_3(\text{Eaa})_3$, tetra-kelirani dimer, $\text{Al}_2(\text{O}^s\text{Bu})_2(\text{Eaa})_4$, i tris-kelirani monomer, $\text{Al}(\text{Eaa})_3$.

^1H i ^{13}C NMR spektri pokazuju da se tris-kelat pojavljuje u obliku dva stereoizomera, odnosno *fac* i *mer* stereoizomera oktaedarskog kompleksa Al sa asimetričnim ligandima Eaa. *Fac*-izomer posjeduje C_3 os simetrije pa su sva tri liganda ekvivalentna i daju samo jedan signal u ^1H NMR spektru, dok se za *mer*-izomer zbog neekvivalentnih Eaa liganda pojavljuju tri signala. Iz ^1H NMR spektara uzoraka u kojem je prisutan tris-kelat određen je odnos *fac* : *mer* izomera koji iznosi 2 : 3.

S porastom molarnog omjera Eaa/Al sve je više heksa-koordiniranih aluminijevih atoma. Pri omjeru Eaa/Asb 2,5 i 3 u uzorcima se zapaža samo heksa-koordinirani aluminij. Dekonvolucijom ^1H NMR spektara i izračunima na temelju površina dekonvoluiranih signala potvrđene su pretpostavke o vrstama oligomernih struktura. Analizom ^{13}C i ^{27}Al NMR spektara također su potvrđene navedene oligomerne strukture.

Solovi su hidrolizirani izlaganjem vlazi iz zraka. U nastalim gelovima sve su *sec*-butoksi skupine zamijenjene etil-acetoacetatnim skupinama tijekom procesa keliranja ili hidroksilnim skupinama tijekom procesa hidrolize. Jedini kelat čija je prisutnost utvrđena u uzorcima gela je tris-kelirani monomer. Udio $\text{Al}(\text{Eaa})_3$, koji je očito rezistentan na hidrolizu, proporcionalan je inicijalnom omjeru Eaa/Asb. Stoga u uzorku EA0.5 $\text{Al}(\text{Eaa})_3$ gotovo nije prisutan, odnosno uzorak je gotovo posve hidroliziran, dok se cijeli uzorak EA3.0 sastoji skoro samo od $\text{Al}(\text{Eaa})_3$, a hidroliza ovog uzorka je zanemariva.

U uzorcima gela zapažena su tri različita okruženja aluminija. U $\text{Al}(\text{Eaa})_3$ se aluminij nalazi u koordinaciji 6, dok je koordinacija Al u gelu nešto slabije definirana. Na SEM mikrografijama uzoraka gelova mogu se jasno razlikovati dvije različite vrste čestica – veće čestice gela i aglomerirane fine čestice kelata.

Kristalna struktura tris-keliranog monomera određena je na temelju rendgenske difrakcije u polikristalu. $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_3$ kristalizira u monoklinskom sustavu, prostorna grupa $\text{P2}_1/\text{n}$ te ima parametre jedinične ćelije $a = 16.387(1) \text{ \AA}$, $b = 19.650(1) \text{ \AA}$, $c = 6.912(1) \text{ \AA}$ i $\beta = 91.91(1)^\circ$.

Molekulska struktura sastoji se od tri O,O-bidentatno vezana etil-acetoacetatna liganda koji definiraju oktaedarsku koordinaciju atoma aluminijskih. Molekule su povezane dvjema intermolekularnim vodikovim vezama u jednodimenzionalne lance duž b-osi.

Utvrđen je tijekom termičke evolucije gelova. Pored očekivanih efekata zbog hlapljenja otapala i vode te kristalizacije, primijećen je efekt zbog fazne transformacije tris-kelata. I pri termičkoj analizi tris-kelat je pokazao dualnu prirodu, odnosno separatnu kristalizaciju gela i kelata.

Termičkom obradom pri temperaturi od 800 °C tijekom 2 sata dolazi do kristalizacije γ -Al₂O₃.

Morfologija čestica γ -Al₂O₃ također je ovisna o inicijalnom Eaa/Asb omjeru pa su čestice dobivene kristalizacijom gelova dobivenih uz manji omjer Eaa/Asb kompaktnije, dok su čestice dobivene iz gelova s većim omjerom Eaa/Asb poroznije. Početni omjer utjecao je i na teksturna svojstva γ -Al₂O₃ koja su u slučaju nižih omjera Eaa/Asb bila definirana kompaktnom strukturom ishodnog gela, a u slučaju viših omjera Eaa/Asb aglomeratima Al(Eaa)₃.

Termičkom obradom pri temperaturi od 900 °C tijekom 2 sata u dijelu uzoraka došlo je do djelomične transformacije γ -Al₂O₃ u α -Al₂O₃, dok je u svim uzorcima termički obrađenim pri 1000 °C tijekom 2 sata došlo do potpune transformacije u α -Al₂O₃.

Iako bi se na temelju teksturne analize uzorak EA1.0 mogao ocijeniti kao uzorak s najvećim potencijalom za pripravu nosača katalizatora, ovaj uzorak pokazuje slabiju termičku stabilnost budući da već pri 900 °C dolazi do djelomične fazne transformacije γ - u α -Al₂O₃. Stoga se uzorak s omjerom Eaa/Asb = 0,5 može ocijeniti kao prikladniji za pripravu nosača katalizatora.

Na temelju dobivenih podataka može se zaključiti kako se morfologija, specifična površina i temperaturna stabilnost mogu kontrolirati dodatkom kelirajućeg agensa, odnosno omjerom Eaa/Asb.

7. LITERATURA

1. M. Crişan, M. Zaharescu, V. D. Kumari, M. Subrahmanyam, D. Crişan, N. Drăgan, M. Răileanu, M. Jitianu, A. Rusu, G. Sadanandam, J. K. Reddy, Sol-gel based alumina powders with catalytic applications, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 448-455.
2. M. Trueba, S. P. Trasatti, γ -Alumina as a Support for Catalysts: A review of Fundamental Aspects, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005 (2005) 3393-3403.
3. L. A. A. Chunduri, T. M. Rattan, M. Molli, V. Kamiseti, Single step preparation of nano size gamma alumina exhibiting fluoride adsorption, *Mater. Express* 4 (2014) 235-241.
4. Y. Liu, D. Ma, X. Han, X. Bao, W. Frandsen, D. Wang, D. Su, Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma naoleaves alumina, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1297-1301.
5. H. Schmidt, Chemistry of material preparation by the sol-gel process, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 51-64.
6. M. M. Haridas, N. Goyal, J. R. Bellare, Chemical synthesis of optical grade ceramic precursors: A spectrophotometric approach for analysis, *Ceram. Int.* 24 (1998) 415-420.
7. L. Bonhomme-Coury, F. Babonneau, J. Livage, Investigation of the sol-gel chemistry of ethylacetoacetate modified aluminum sec-butoxide, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 3 (1994) 157-168.
8. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, Chemical modification of alkoxide precursors, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 65-76.
9. F. Babonneau, L. Coury, J. Livage, Aluminium sec-butoxide modified with ethylacetoacetate: An attractive precursor for the sol-gel synthesis of ceramics, *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 153-157.
10. URL: www.britannica.com/science/aluminum
(pristup 23. 5. 2016.)
11. A. J. Downs, *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, Blackie academic & professional, Glasgow, 1993, str. 81-111.
12. P. E. Snyder, H. Seltz, The Heat of Formation of Aluminum Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 683-685
13. URL: scifun.chem.wisc.edu/chemweek/pdf/aluminum.pdf
(pristup 11. 7. 2016.)
14. J. V. Smith, *Feldspar Minerals, Vol 2: Chemical and Textural Properties*, Springer Verlag, Heidelberg, 1974, str. 15-143.
15. URL: minerals.usgs.gov/mineralofthemonth/zeolites.pdf
(pristup 24 .5. 2016.)

16. J. V. Smith, Structural classification of zeolites, *Miner. Soc. Am., Special paper 1*, (1962) 281-290.
17. G. Busca, Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas, u F. C. Jentoft (ur.) *Advances in Catalysis. Vol 57*, Academic Press, 2014, str. 319-404.
18. URL: <http://www.minerals.net/mineral/gibbsite.aspx>
(pristup 2. 5. 2016.)
19. H. Saalfeld, M. Wedde, Refinement of the crystal structure of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$, *Z. Kristallogr.* 139 (1974) 129-135.
20. H. Schmidt, A. Husmann (Vereinigte Aluminium-Werke Aktiengesellschaft), US 5100641 A, 31 Mar 1992
21. G. Lefèvre, V. Pichot, M. Fédoroff, Controlling Particle Morphology during Growth of Bayerite in Aluminate Solutions, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2584-2592.
22. G. Lefèvre, M. Fédoroff, Synthesis of bayerite ($\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$) microrods by neutralization of aluminate ions at constant pH, *Mater. Lett.* 56 (2002) 978 – 983.
23. K. P. Prodromou, A. S. Pavlatou-Ve, Formation of aluminum hydroxides as influenced by aluminum salts and bases, *Clay. Clay Miner.* 43 (1995) 111-115.
24. URL: <http://www.mindat.org/min-580.html>
(pristup 11. 7. 2016.)
25. C. Milton, E. J. Dwornik, R. B. Finkelman, Nordstrandite, $\text{Al}(\text{OH})_3$, from the Green River Formation in Rio Blanco County, Colorado, *Am. Mineral.* 60 (1975) 285-291.
26. V. A. Lipin, A New Technique for Synthesis of Nordstrandite, *Russ. J. Appl. Chem.* 74 (2001) 184-187.
27. URL: <http://webmineral.com/data/Doyleite.shtml#.VgPZXPI7YV0>
(pristup 11. 7. 2016)
28. URL: http://www.webmineral.com/data/Boehmite.shtml#.VgT_Rvl7YV0
(pristup 11. 7. 2016)
29. S. Brühne, S. Gottlieb, W. Assmus, E. Alig, M. U. Schmidt, Atomic Structure Analysis of Nanocrystalline Boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 489–493.
30. P. de S. Santos, A. C. V. Coelho, H. de S. Santos, P. K. Kiyohara, Hydrothermal synthesis of well-crystallised boehmite crystals of various shapes, *Mat. Res.* 12 (2009) 437-445.
31. T. Tsuchida, K. Kodaira, Hydrothermal synthesis and characterization of diasporite, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, *J. Mater. Sci.* 25 (1990), 4423-4426.
32. R. J. Hill, Crystal Structure Refinement and Electron Density Distribution in Diasporite, *Phys. Chem. Miner.* 5 (1979) 179-200.

33. J. C. Banerjee, S. K. De, D. N. Nandi, Diaspore as a Refractory Raw Material, T. Indian Ceram. Soc. 25 (1966), 80-84.
34. R. M. Howe, R. F. Ferguson, Composition and properties of diaspore, bauxite and gibbsite, J. Am. Ceram. Soc. 6 (1923) 496-500.
35. URL: <http://www.mindat.org/min-1136.html>
(pristup 11. 7. 2016)
36. J. D. Bronzino, The Biomedical Engineering Handbook Second Edition, Vol. 1, Springer Verlag, Heidelberg, 2000, str. 38.1-39.1
37. URL: http://www.geo.utexas.edu/courses/347k/redesign/gem_notes/corundum/corundum_main.htm
(pristup 11. 7. 2016.)
38. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bauxite/mcs-2014-bauxi.pdf>
(pristup 11. 7. 2016.)
39. F. Habashi, Bayer's Process for Alumina Production: A historical perspective, Bull. Hist. Chem. 17/18 (1995) 15-19.
40. URL: <http://zhongao.en.made-in-china.com/product/GbVJeuPrsMpD/China-99-5-Min-High-Purity-Calcined-Alumina-Powder-for-Ceramic-and-Refractory.html>
(pristup 4. 5. 2016)
41. S. Prasad, Studies on the Hall-Heroult Aluminium Electrowinning Process, J. Braz. Chem. Soc. 11 (2000) 245-251.
42. K. E. Petersen, Silicon as a Mechanical Material, Proceedings of IEEE 70 (1982) 420-457.
43. http://www.alteo-alumina.com/en/business/product_line/tabular-alumina
(pristup 3. 5. 2016)
44. URL: <http://www.alteo-alumina.com/node/38>
(pristup 3. 5. 2016)
45. URL: http://www.orientabrasives.com/Brown_fused_alumina.htm
(pristup 3. 5. 2016)
46. I. D. Marinescu, M. P. Hitchiner, E. Uhlmann, W. B. Rowe, I. Inasaki, Handbook of Machining with Grinding Wheels, Second Edition, CRC Press, Boca Raton, 2006, str. 76-79
47. URL: http://www.alteo-alumina.com/en/business/product_line/white-fused-alumina,
(pristup 3. 5. 2016)
48. J. E. Kogel, N. C. Trivedi, J. M. Barker, S. T. Krukowski, Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses, 7th Edition, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, 2006, str. 76-79

49. L. Ćurković, M. F. Jelača, S. Kurajica, Corrosion behaviour of alumina ceramics in aqueous HCl and H₂SO₄ solutions, *Corros. Sci.* 50 (2008) 872-878.
50. A. S. Kumar, A. R. Durai, T. Sornakumar, Wear behaviour of alumina based ceramic cutting tools on machining steels, *Tribol. Int.* 39 (2006) 191-197.
51. J. Drozek, R. Horvath, B. Vilagi (Mardson Corp), US 3841567 A, 15 Oct 1974
52. S. Sugiyama, Y. Nakamura, H. Ohno, T. Kamiya (Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho and Narumi), US 4672417 A, 9 Jun 1987
53. S. B. Narang, S. Bahel, Low loss dielectric ceramics for microwave applications: A review, *J. Ceram. Process Res.* 11 (2010) 316-321.
54. A. Ikesue, Y. L. Aung, Ceramic laser materials, *Nature Photonics* 2 (2008) 721-727.
55. P. Griss, G. Heimke, H. von Andrian-Werburg, B. Krempien, S. Reipa, H. J. Lauterbach, H. J. Hartung, Morphological and biomechanical aspects of Al₂O₃ ceramic joint replacement. Experimental results and design considerations for human endoprostheses, *J. Biomed. Mater. Res.* 9 (1975) 177-188.
56. B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, San Diego, 1996, str. 164-165
57. URL: <https://www.ceramtec.com/perlucor/>
(pristup 12. 7. 2016.)
58. G. Wei, A. Hecker, D. Goodman (Osram Sylvania Inc.), CA 2211225 C, 27 Mar 2007
59. <https://www.ceramtec.com/ballistic-protection/>
(pristup 12. 7. 2016.)
60. A. Andrews, T. S. Mothle, P. A. Olubambi, Strength behaviour of alumina based refractories after thermal cycling, *J. Aust. Ceram. Soc.* 49 (2013) 47-51.
61. www.alteo-alumina.com/sites/default/files/Ressources/www.indmin.com_Article_3301126_Alumina-and-its-many-uses.pdf
(pristup 5. 6. 2016.)
62. <http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production/#data>
(pristup 12. 7. 2016.)
63. P. D. Clark, N. I. Dowling, M. Huang, O. Okemona, G. D. Butlin, R. Hou, W. S. Kijlstra, Studies on sulfate formation during the conversion of H₂S and SO₂ to sulfur over activated alumina, *Appl. Catal. A: General* 235 (2002) 61-69.
64. J. R. Jain, C. N. Pillai, Catalytic dehydration of alcohols over alumina: Mechanism of ether formation, *J. Catal.* 9 (1967) 322-330.

65. F. Yaripour, F. Baghaei, I. Schmidt, J. Perregaard, Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts, *Catal. Commun.* 6 (2005) 147–152.
66. E. Santacesaria, D. Grasso, D. Gelosa, S. Carrá, Catalytic alkylation of phenol with methanol: factors influencing activities and selectivities: I. Effect of different acid sites evaluated by studying the behaviour of the catalysts: γ -alumina, nafion-H, silica-alumina and phosphoric acid, *Appl. Catal.* 64 (1990) 83-99.
67. G. Busca, The surface of transitional aluminas: A critical review, *Catal. Today* 226 (2014) 2-13.
68. K. Wefers, C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Technical Paper No. 19 Alcoa Research Laboratories, 1987
69. B.C. Lippens, Thesis at Delft University of Technology, 1961
70. G. W. Brindley, The reaction series, gibbsite \rightarrow chi alumina \rightarrow kappa alumina \rightarrow corundum II, *Am. Mineral.* 46 (1961) 1187-1190
71. C. A. Drake, US 4529827 A, 16 Jul 1985
72. I. Levin, D. Brandon, Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1995-2012.
73. G. W. Brindley, J. O. Choe, The reaction series gibbsite \rightarrow chi alumina \rightarrow kappa alumina \rightarrow corundum, *Am. Mineral.* 46 (1961) 771-785.
74. S. Rупpi, Deposition, microstructure and properties of texture-controlled CVD α -Al₂O₃ coatings, *Int. J. Refract. Met. H.* 23 (2005) 306–316.
75. H. Saalfeld, Dehydration of gibbsite and the structure of a tetragonal γ -Al₂O₃, *Clay Miner.* 3 (1958) 249-256.
76. H. P. Rooksby, C. J. M. Rooymans, The formation and structure of delta alumina, *Clay Miner.* 4 (1961) 234-238.
77. H. P. Rooksby, The preparation of δ -alumina, *J. Appl. Chem.* 8 (1958) 44-49.
78. T. W. Clyne, M. G. Bader, G. R. Cappleman, P. A. Hubert, The use of a δ -alumina fibre for metal-matrix composites, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 85-96.
79. C. M. Friend, A. C. Nixon, Impact response of short δ -alumina fibre/aluminium alloy metal matrix composites, *J. Mater. Sci.* 23 (1998) 1967-1975.
80. D. B. Tilley, R. A. Eggleton, The Natural Occurrence of Eta-Alumina (η - Al₂O₃) in Bauxite, *Clay. Clay Miner.* 44 (1996) 658-664.
81. A. I. Feinstein, U. K. Im (Standard Oil Company) , US 4150061 A, 17 Apr 1979
82. F. Banta (Mobil Oil Corporation), US 4447314 A, 8 May 1984

83. T. Sato, Preparation of Rho Alumina, Shingen-to-Sozai 120 (2004) 197-201.
84. J. S. Buchanan, J. N. Iyengar, D. L. Stern (Mobil Oil Corporation), US 5514351 A, 7 May 1996
85. M. V. Glazoff, J. W. Novak, Jr., Nanostructured gamma alumina from amorphous precursors, 18th North American Catalysis Society Meeting, Cancun, Mexico, 2003.
86. L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D. M. Ladd, DK Seo, F. J. Garcia-Garcia, U. Häussermann, Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃, J. Solid State Chem. 217 (2014) 1-8.
87. M. Sassi, A. K. Gupta, Sulfur Recovery from Acid Gas Using the Claus Process and High Temperature Air Combustion (HiTAC) Technology, Am. J. Environ. Sci. 4 (2008) 502-511.
88. H. Beuther, C. L. Kibby, T. P. Kobylinski, R. B. Pannell (Chevron Research Company), US 4605680 A, 12 Aug 1986
89. R. L. Bonne, C. M. Lok (Crosfield Limited), US 5874381 A, 23 Feb 1999
90. C. Angeletakis, MD. S. Nguyen, A. I. Kobashigawa (Kerr Corporation), US 6890968, 10 May 2005
91. URL: https://www.rp-photonics.com/yag_lasers.html
(pristup 5. 5. 2016.)
92. X. Li, JG. Li, Z. Xiu, D. Huo, X. Sun, Transparent Nd:YAG Ceramics Fabricated Using Nanosized γ -Alumina and Yttria Powders, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 241–244.
93. D. Ganta, G. Venugopal, A. T. Hunt, M. Sapp, High-Purity Nanopowders for Laser Applications, ISRN Nanotechnology 2012 (2012) 1-6.
94. J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick, Ultrafine Alumina Particles Prepared by Mechanochemical/Thermal Processing, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 2956–2958.
95. T. Ishigaki, Y. Bando, Y. Moriyoshi, M. I. Boulos, Deposition from the vapour phase during induction plasma treatment of alumina powders, J. Mater. Sci. 28 (1993) 4223-4228.
96. S. Roy (Bharat heavy electricals limited), 173/KOL/2005, 4 May 2012
97. J. D. Wright, N. A. J. M. Sommerdijk, Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications, , CRC Press, Boca Raton, 2001, str. 1-8.
98. C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, Inc, San Diego, 1990, str. 1-91.
99. N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, M. I. Yanovskaya, The Chemistry of metal alkoxides, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002, str. 1-28
100. URL: <http://www.aerogelgraphene.com/graphene-aerogel-2/>
(pristup 12. 7. 2016.)

101. M. A. McHugh, V. J. Krukonis, *Supercritical Fluid Extraction (2nd edition): Principles and Practice*, Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1994 , str. 1-85.
102. T. Blaszczyński, A. Śłosarczyk, M. Morawski, *Synthesis of Silica Aerogel by Supercritical Drying Method*, *Procedia Eng.* 57 (2013) 200-206.
103. J. F. Poco, J. H. Satcher Jr., L. W. Hrubesh, *Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels*, *J. Non-Cryst. Solids* 285 (2001) 57-63.
104. J. Kirchnerova, D. Klvana, J. Chaouki, *Preparation and characterization of alumina and chromia cryogel-based catalysts*, *Appl. Catal. A: General* 196 (2000) 191–198.
105. T. Osaki, K. Yamada, K. Watari, K. Tajiri, S. Shima, T. Miki, Y. Tai, *Palladium-alumina Cryogel with High Thermal Stability and CO Oxidation Activity*, *Catal. Lett.* 142 (2012) 95-99.
106. Y. Tokudome, K. Nakanishi, K. Kanamori, K. Fujita, H. Akamatsu, T. Hanada, *Structural characterization of hierarchically porous alumina aerogel and xerogel monoliths*, *J. Colloid Interface Sci.* 338 (2009) 506–513.
107. JW. Lee, CW. Won, BS. Chun, H. Y. Sohn, *Dip coating of alumina films by the sol-gel method*, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 3151-3157.
108. B. Gündüz, M. Cavaş, F. Yakuphanoglu, *Production of Al₂O₃ Thin films for FET and MOSFET Transistor Gate Applications*, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), Elazığ, Turkey, 2011.
109. S. Wilson, H. M. Hawthorne, Q. Yang, T. Troczynski, *Sliding and abrasive wear of composite sol–gel alumina coated Al alloys*, *Surf. Coat. Technol.* 133–134 (2000) 389–396.
110. T. Maki, S. Sakka, *Preparation of alumina fibers by sol-gel method*, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1998) 303-308.
111. H. Tan, J. Zhang, H. Bo, *Continuous alumina gel fibers by sol-gel method using glycolic acid, aluminum nitrate and polyvinylpyrrolidone*, *Ceram-Silikaty* 55 (2011) 276-279.
112. G. Larsen, R. Velarde-Ortiz, K. Minchow, A. Barrero, I. G. Loscertales, *A Method for Making Inorganic and Hybrid (Organic/Inorganic) Fibers and Vesicles with Diameters in the Submicrometer and Micrometer Range via Sol-Gel Chemistry and Electrically Forced Liquid Jets*, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 1154-1155.
113. E. S. Medeiros, G M. Glenn, A. P. Klamczynski, W. J. Orts, L. H. C. Mattoso (The United States Of America, As Represented By The Secretary Of Agriculture), US 8641960 B1, 4 Feb 2014
114. R. C. Pullar, M. D. Taylor, A. K. Bhattacharya, *The Manufacture of Yttrium Aluminium Garnet (YAG) Fibers by Blow Spinning from a Sol–Gel Precursor*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1759-1764.

115. E. Sizgek, J. R. Bartlett, M. P. Brungs, Production of Titanate Microspheres by Sol-Gel and Spray-Drying, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 13 (1998) 1011-1016.
116. B. E. Yoldas, T. W. O'Keefe, Antireflective Coatings Applied from Metalorganic Derived Liquid Precursors, *Appl. Opt.* 18 (1979) 3133-3138.
117. Ł. John, P. Sobota, Alkoxide Molecular Precursors for Nanomaterials: a One Step Strategy for Oxide Ceramics, u W. Wunderlich (ur.), *Ceramic Materials*, Sciyo, Rijeka, 2010, str. 69-87.
118. Y. Pauleau, *Chemical Physics of Thin Film Deposition for Micro- and Nano-Technologies*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001, str. 91-118.
119. F. G. Sherif, J. H. Burk (Akzo Nv), US 5142078 A, 25 Aug 1992
120. M. M. Khosravi, M. B. Andrus, S. R. Burt, B. F. Woodfield, Generalized preparation method and characterization of aluminum isopropoxide, aluminum phenoxide, and aluminum *n*-hexyloxide, *Polyhedron* 62 (2013) 18-25
121. T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Springer-Verlag, Wien, 2013, str. 51-71
122. O. Křiž, B. Časensky, A. Lyčka, J. Fusek, S. Hermanek, ²⁷Al NMR Behavior of Aluminum Alkoxides, *J. Magn. Reson.* 60 (1984) 375-381.
123. R. Lichtenberger, U. Schubert, Chemical modification of aluminium alkoxides for sol-gel processing, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9287-9296.
124. URL: <http://pharmaxchange.info/press/2011/02/chemistry-of-enolates-and-enols-acidity-of-alpha-hydrogens/>
(pristup 12. 7. 2016.)
125. W. Urbaniak, K. Jurek, K. Witt, A. Gorączko, Properties and application of diketones and their derivates, *CHEMIK* 65 (2011) 273-282
126. V. K. Ahluwalia, R. Aggarwal, *Comprehensive Practical Organic Chemistry: Preparations And Quantitative Analysis*, Universities press (India) private limited, Hyderabad, 2000, str. 41-42.
127. S. Kurajica, G. Mali, T. Gazivoda, J. Sipusic, V. Mandic, A spectroscopic study of calcium aluminate gels obtained from aluminium *sec*-butoxide chelated with ethyl acetoacetate in various ratios, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 50 (2009) 58-68.
128. URL: <http://www.britannica.com/science/chelate>
(pristup 12. 7. 2016.)
129. K. Tadanaga, T. Iwami, N. Tohge, T. Minami, Precursor Structure and Hydrolysis-Gelation Process of Al(O-*sec*-Bu)₃ Modified with Ethylacetoacetate, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 3 (1994) 5-10

130. I. Rosca, A. Cailean, D. Sutiman, I. Rusu, I. Sirghie, E. Dumitriu, Thermal stability of some aluminium chelate complexes, *Thermochimica Acta* 303 (1997) 1-3.
131. R. Naß, H. Schmidt, Formation and properties of chelated aluminumalkoxides // *Ceramic Powder Processing Science, Proceedings of the Second International Conference / H. Hausner, G. L. Messing, S. Hirano, editor(s), Berchtesgaden: Deutsche Keramische Gesellschaft, 1988. 69-76.*
132. R. Lichtenberger, M. Puchberger, S. O. Baumann, U. Schubert, Modification of aluminum alkoxides with β -ketoesters: new insights into formation, structure and stability, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 50 (2009) 130-140.
133. J. P. Amoureux, C. Fernandez, S. Steuernagel, Z Filtering in MQMAS NMR, *J. Magn. Reson. A.* 123 (1996) 116-8.
134. A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, EXPO2009: Structure solution by powder data in direct and reciprocal space, *J. Appl. Cryst.* 42 (2009) 1197-1202.
135. A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, EXPO2011: A new package for powder crystallography. *Powder Diffraction Suppl.* 26 (2011) S1,S2-S12.
136. A. Altomare, G. Campi, C. Cuocci, L. Eriksson, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, P. E. Werner, Advances in powder diffraction pattern indexing: N-TREOR09, *J. Appl. Cryst.* 42 (2009) 768-775
137. A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, Ab initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 447-452.
138. C. J. E. Kempster, H. Lipson, A rapid method for assessing the number of molecules in the unit cell of an organic crystal. *Acta Cryst.* B28 (1972) 3674.
139. I. Djerdj, J. Popović, J. Stare, G. Ambrožić, S. Škapin, B. Kozlevčar, D. Pajić, Z. Jagličić, Z. Orel Crnjak, Nanocrystalline hybrid inorganic-organic one-dimensional chain systems tailored with 2 and 3-phenyl rings monocarboxylic acids. *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 10255-10265.
140. R. J. M. J. Vogels, J. T. Kloprogge, P. A. Buining, D. Seykens, J. B. H. Jansen, J. W. Geus, The tridecameric aluminum complex as an appropriate precursor for fibrous boehmite: A ^{27}Al NMR study on the partial hydrolysis of aluminum sec-butoxide, *J. Non-Cryst. Solids* 191 (1995) 38-44.
141. J. A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, R. Gómez, Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol-Gel Alumina Catalyst, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 299-303.
142. L. Khelifi, A. Ghorbel, New Gelation Process for $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts Preparation, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26 (2003) 847-852.

143. C. Jing, X. Zhao, Y. Zhang, Sol-gel fabrication of compact, crack-free alumina film, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 600–608.
144. D. Hoebbel, T. Reinert, H. Schmidt, On the Hydrolytic Stability of Organic Ligands in Al-, Ti- and Zr-Alkoxide Complexes, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 10 (1997) 115–126.
145. N. Yamada, I. Yoshinaga, S. Katayama, Formation behavior and optical properties of transparent inorganic-organic hybrids prepared from metal alkoxides and polydimethylsiloxane, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 17 (2000) 123-130.
146. R. M. Silverstein, F. X. Webster, *Spectrometric identification of organic compounds*. 6th ed., Wiley, New York, 1998, str. 72-126.
147. S. F. Tayyari, F. Milani-Nejad, Vibrational assignment of acetylacetone, *Spectrochim. Acta Part A* 56 (2000) 2679–2691.
148. I. N. Bhattacharya, S. C. Das, P. S. Mukherjee, S. Paul, P. K. Mitra, Thermal decomposition of precipitated fine aluminium trihydroxide, *Scand. J. Metall.* 33 (2004) 211-219.
149. M. Shirodker, V. Borker, C. Nather, W. Bensch, K. S. Rane, Synthesis and structure of tris (acetylacetonato) aluminium (III), *Ind. J. Chem.* 49 (2010) 1607-1611
150. S. D. Bruce, J. Higinbotham, I. Marshall, P. H. Beswick, An Analytical Derivation of a Popular Approximation of the Voigt Function for Quantification of NMR Spectra, *J. Magn. Reson.* 142 (2000) 57-63.
151. J. H. Wengrovius, M. F. Garbaskas, E. A. Williams, R. C. Going, P. E. Donahue, J. F. Smith, Aluminium alkoxide chemistry revisited: Synthesis, Structures, and Characterization of several aluminium alkoxide and siloxide complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 982-989.
152. R. Lichtenberger, S. O. Baumann, M. Bendova, M. Puchberger, U. Schubert, Modification of aluminium alkoxides with dialkylmalonates, *Monatsch. Chem.* 141 (2010) 717-727.
153. S. Kurajica, J. Popović, T. Gazivoda Kraljević, E. Tkalčec, I. Simčić, V. Mandić, A. Altomare, A. Moliterni, X. Rocquefelte, A structural investigation of tris(ethyl acetoacetate) aluminium (III), *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 71 (2014) 217-223.
154. M. J. Velasco, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo, DSC and FT-IR analysis of the drying process of titanium alkoxide derived precipitates, *Thermochim. Acta* 326 (1999) 91–97.
155. R. Nass, H. Schmidt, Synthesis of an alumina coating from chelated aluminium alkoxides, *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 329-333.
156. W. N. Martens, R. L. Frost, J. Bartlett, J. T. Klopogge, Thermal transformation of alumina hydrolisates and gels synthesized from secbutoxyaluminium (III) modified with short-chain aliphatic acids dissolved in butyl ether, *Thermochim. Acta* 374 (2001) 31-43.

157. J. Aguado, J. M. Escola, M. C. Castro, Influence of the thermal treatment upon the textural properties of sol-gel mesoporous γ -alumina synthesized with cationic surfactants, *Microporous Mesoporous Mater.* 128 (2010) 48-55.
158. V. Gonzalez-Pena, C. Marquez-Alvarez, I. Diaz, M. Grande, T. Blasco, J. Perez-Pariente, Sol-gel synthesis of mesostructured aluminas from chemically modified aluminum sec-butoxide using non-ionic surfactant templating, *Microporous Mesoporous Mater.* 80 (2005) 173-182.
159. J. Chandradass, M. Balasubramanian, Sol-gel processing of alumina fibres, *J. Mater. Process. Technol.* 173 (2006) 275-280.
160. S.-M. Kim, Y.-J. Lee, K.-W. Jun, J.-Y. Park, H. S. Potdar, Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmite, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 56-61.
161. A. Alipour, H. Jazayeri, A. Nemati, M. Mohammadpour Amini, Preparation of submicron alumina from aluminum 2-methoxyethoxide, *Mater. Lett.* 48 (2001) 15-20.

