

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Maja T. Šumar Ristović

**TERMIČKA STABILNOST, MEHANIZAM I
KINETIKA RAZGRADNJE KOMPLEKSA
KOBALTA(II), CINKA(II) I KADMIJUMA(II)
SA *N*-BENZILOKSIKARBONILGLICINOM**

doktorska disertacija

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Maja T. Šumar Ristović

**THERMAL STABILITY, MECHANISM
AND KINETICS OF DEGRADATION OF
COBALT(II), ZINC(II) AND CADMIUM(II)
COMPLEXES WITH
N-BENZYLOXYCARBONYLGLYCINE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

Mentori

Redovni profesor dr Katarina Anđelković,
Univerzitet u Beogradu Hemijski fakultet

Redovni profesor dr Dragica M. Minić,
Univerzitet u Beogradu Fakultet za fizičku hemiju

Članovi komisije

Vanredni profesor dr Sanja Grgurić Šipka,
Univerzitet u Beogradu Hemijski fakultet

Redovni profesor dr Dejan Poleti,
Univerzitet u Beogradu Tehnološko-metalurški fakultet

Datum odbrane _____ 2012.

Zahvalnica

Doktorska disertacija je urađena na Katedri za Opštu i neorgansku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Merenja su rađena na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu kod profesora Dejana Poletija.

*Iskreno se zahvaljujem se svojoj mentorki i **šefici** dr Katarini Anđelković koja je predložila temu ove disertacije i bila moja podrška tokom izrade i pisanja. Pružila mi je nesebičnu pomoć i pokazala veliko strpljenje, smirenost i pozitivan stav. Hvala joj što je verovala u mene.*

Zahvaljujem se i svojoj drugoj mentorki dr Dragici Minić na celokupnom doprinosu mom radu i što me je uvela u potpuno novu oblast istraživanja. Ona je rukovodila izradom i pisanjem teze i to je rezultovalo korisnim sugestijama i diskusijama.

Posebno želim da se zahvalim i dr Dejanu Poletiju na konstruktivnim i duhovitim prepiskama i ličnim komunikacijama koje su bile vezane za izradu i pisanje disertacije.

Takođe se zahvaljujem i dr Sanji Grgurić Šipka koja mi je pružala veliku podršku u cilju ubrzavanja izrade teze i davala korisne sugestije tokom pisanja.

Veliku zahvalnost dugujem kolegama iz laboratorije, naročito Milici i Boži koji su bili tu uvek kada je trebalo i koji su trpeli sva moja izdanja. Bez njih bi rad na ovom doktoratu bio sasvim sigurno drugačiji i teži.

Zahvaljujem se i Maji Gruden Pavlović i njenoj grupi, Ljubici, Matiji i Marku koji su pomogli da ova teza bude upotpunjena DFT proračunima. Takođe su bili moja podrška kad je bilo teško...

Zahvaljujem se i kolegama iz laboratorije 525, naročito Ljixi koja je jedina znala o čemu pričam.

Zahvalnost dugujem i Vladi Blagojeviću na velikoj pomoći pri radu.

Veliku zahvalnost dugujem Radetu Anđelkoviću za svakodnevnu podršku koju mi je pružao.

Svojoj porodici i prijateljima dugujem veliku zahvalnost što su bili moja velika podrška svo ovo vreme.

Najveću zahvalnost dugujem svom suprugu Ivanu i deci Mini, Jovani i Danilu jer bez njihove podrške, strpljenja i velike ljubavi ova disertacija ne bi ugledala svetlost dana.

Termička stabilnost, mehanizam i kinetika razgradnje kompleksa kobalta(II), cinka(II) i kadmijuma(II) sa *N*-benziloksikarbonilglicinom

REZIME

Termičko ponašanje kompleksa Co(II), Cd(II) i Zn(II) sa *N*-benziloksikarbonilglicinato ligandom: $[\text{Co}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $[\text{Zn}(\text{N-Boc-gly})_2]$ ispitivano je korišćenjem TG, DSC, DTA i DTG krivih dobijenih na različitim brzinama zagrevanja (od 2,5 do 30 °C min⁻¹), u intervalu temperatura od 25 °C do 900 °C. Određeni su mehanizam degradacije kompleksa, entalpije procesa degradacije i termodinamički aktivacioni parametri. Dobijeni rezultati pokazali su da je termička stabilnost ispitivanih kompleksa u korelaciji sa njihovom strukturom. Prisustvo ili odsustvo nekoordinovane i koordinovane vode povezuje strukturu i termičku stabilnost. Razgradnja sva tri kompleksa je stupnjevit proces, a mehanizam je isti za sve komplekse. Razgradnja kompleksa odvija se u tri dobro odvojena i definisana stupnja. Proces razgradnje podrazumeva uklanjanje molekula vode u prvom stupnju (u slučaju kompleksa koji sadrže vodu). Posle dehidratacije dolazi do postepene razgradnje dehidratisanog kompleksa. Kinetika složenih stupnjeva termičke razgradnje kompleksa Co(II), Cd(II) i Zn(II) sa *N*-benziloksikarbonilglicinato ligandom, ispitivana je u neizotermkim uslovima korišćenjem izokonverzionih i neizokonverzionih metoda. Zavisnost Areniusovih parametara od stepena konverzije pokazala je da su svi stupnjevi razgradnje, osim dehidratacije kompleksa Cd(II), složeni procesi koji uključuju više od jednog elementarnog stupnja. Rezultati dobijeni za složene procese analizirani su Vjazovkinovim algoritmom i određeni su invarijantni kinetički parametri. Određen je kinetički triplet (energija aktivacije, predeksponencijalni factor i kinetički model) za elementarni proces dehidratacije kompleksa Cd(II): $E_{\text{inv}} = 170,4 \pm 6,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $Z_{\text{inv}} = 2,6 \cdot 10^{23}$. Ustanovljeni kinetički model, „D3”, potvrđen je kriterijumima definisanim Malekovom, Perez-Makeda i Master-plot metodom.

Složeni procesi: dehidratacija Co(II)-kompleksa, prvi stupanj razlaganja dehidratisanog Co(II)- i Cd(II)-kompleksa i prvi stupanj razgradnje Zn(II)-kompleksa, razdvojeni su na elementarne procese, korišćenjem vektorskog proizvoda Gausijan i

Lorencijan funkcije. U cilju dobijanja reakcionih modela primenjene su Malekova i Šestak-Bergrenova metoda. Reakcioni modeli su potvrđeni Master plot metodom. Ove metode su pokazale da je reakcioni model za sve elementarne stupnjeve Šestak-Bergrenov model, $\alpha^M(1-\alpha^N)$, sa različitim M i N kinetičkim parametrima.

Ključne reči: *N*-benziloksikarbonilglicin, Kompleksi d-metala, Termička analiza, Termička stabilnost, Mehanizam termičke razgradnje, Kinetika, Razlaganje složenih procesa

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Neorganska hemija

UDK broj: 546.472/.482/.732:544.4

**Thermal stability, mechanism and kinetics of degradation of cobalt(II),
zinc(II) and cadmium(II) complexes with
N-benzyloxycarbonylglycine**

SUMMARY

Thermal behavior of Co(II), Cd(II) and Zn(II) complexes with N-benzyloxycarbonylglycinato ligand: $[\text{Co}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Zn}(\text{N-Boc-gly})_2]$ was investigated using the results of TG, DSC, DTA and DTG analysis obtained at different heating rates (2.5 to 30 °C min⁻¹), in the temperature range from 25 °C to 900 °C. Mechanisms of complex degradation, as well as degradation enthalpies and thermodynamic activation parameters were determined. It is shown that thermal stability of investigated complexes correlates with their structures. The presence or absence of uncoordinated and coordinated water affects the structure and thermal stability. Degradation of all three complexes is a multi-step process and degradation mechanism is the same for all complexes. The degradation of complexes occurs in three well separated and well defined steps. Degradation process involves the loss of water molecules in first step (in the case of complexes containing water molecules). Dehydration is followed by degradation of dehydrated complex. The kinetics of multi-step thermal degradation of Co(II), Cd(II) and Zn(II) complexes with N-benzyloxycarbonylglycinato ligand in non-isothermal conditions was studied using isoconversional and non-isoconversional methods. The dependence of Arrhenius parameters on conversion degree showed that all observed steps of thermal degradation, except dehydration of Cd(II) complex, are complex, involving more than one elementary step. Results for complex degradation processes were further analyzed by Vyazovkin's algorithm and artificial compensation effect. The kinetic triplet (activation energy, preexponential factor and kinetic model) for the single-step reaction of Cd(II) complex dehydration was established as $E_{\text{inv}} = 170.4 \pm 6.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $Z_{\text{inv}} = 2.6 \cdot 10^{23}$. The established kinetic model, known as "D3 model", was confirmed by application criteria defined by Målek, Perez-Maqueda et. al. as well as Master-plot method.

Complex processes: Co(II) complex dehydration, first degradation step of dehydrated Co(II) and Cd(II) complexes and first degradation step of Zn(II) complex, were deconvoluted to single-step processes, using cross product of Gaussian and Lorentzian function. In order to obtain reaction models of each step Malek's and Šesták-Berrgren's methods were applied. Reaction models were confirmed by using Master plot method. These methods indicated that reaction models for all single-steps are Šesták-Berrgren's model, $\alpha^M(1 - \alpha^N)$, with different M and N kinetic parameters.

Keywords: *N*-benzyloxycarbonylglycine, d metal complexes, Thermal analysis, Thermal stability, Mechanism of thermal degradation, Kinetics, Deconvolution of complex processes

Area of science: Chemistry

Sub-area of science: Inorganic chemistry

UDC number: 546.472/.482/.732:544.4

Lista skraćenica

N-Boc-gly — *N*-benziloksikarbonilglicinato ligand

N-Boc-glyH — *N*-benziloksikarbonilglicin

DFT — teorija funkcionala gustine (Density Functional Theory)

TG — termogravimetrija

DTG — diferencijalna termogravimetrija

DSC — diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

DTA — diferencijalna termička analiza

KAS — Kisindžer-Akahira-Sunose metoda (*Kissinger-Akahira-Sunose*)

FWO — Flin-Vol-Ozavina metoda (*Flynn-Wall-Ozawa*)

IKR — „veštačka” izokinetička veza (*artificial isokinetic relationship*)

IKP — „prava” izokinetička veza (*real isokinetic relationship*)

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OPŠTI DEO	2
2.1. Kompleksi sa <i>N</i> -benziloksikarbonilglicinato ligandom.....	2
2.2. Termička analiza.....	5
2.2.1. Termogravimetrija.....	6
2.2.2. Diferencijalna termička analiza.....	7
2.2.3. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija.....	7
2.3. Kinetika reakcija u čvrstom stanju.....	9
2.3.1. Izokonverzione metode.....	13
2.3.2. Interpretacija zavisnosti energije aktivacije od stepena konverzije.....	15
2.3.3. Metode za određivanje podesnog modela.....	16
2.4. Termička stabilnost i kinetika termičke razgradnje kompleksnih jedinjenja.....	17
2.5. Proračuni teorije funkcionala gustine.....	18
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	19
3.1. Sinteze kompleksa.....	19
3.2. Merenja.....	19
3.3. Metode.....	20
3.3.1. Metode određivanja termodinamičkih funkcija stanja.....	20
3.3.2. Metode zasnovane na variranju brzine zagrevanja.....	20
3.3.3. Izokonverzione metode.....	24
3.3.4. Metode određivanja podesnog modela.....	25
3.3.5. Metode zasnovane na veštačkom i realnom kompenzacionom efektu.....	30
3.4. Proračun na osnovu teorije funkcionala gustine.....	31
3.5. Dekonvolucija krivih.....	32
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	33
4.1. $[\text{Co}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35
4.1.1. Termička stabilnost kompleksa.....	35
4.1.2. Ispitivanje mehanizma primenom izokonverzionih metoda.....	39
4.1.3. Određivanje invariantnih kinetičkih parametara.....	44
4.1.4. Dekonvolucija krivih složenih procesa razgradnje.....	46
4.2. $[\text{Cd}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	58

4.2.1. Termička stabilnost kompleksa	58
4.2.2. Ispitivanje mehanizma primenom izokonverzionih metoda.....	61
4.2.3. Određivanje podesnog modela za proces termičke razgradnje Cd(II)-kompleksa	65
4.2.4. Određivanje invariantnih kinetičkih parametara	68
4.2.5. Dekonvolucija krivih razgradnje liganda iz Cd(II)-kompleksa.....	72
4.2.6. Povezanost kinetike i mehanizma razgradnje Cd(II)-kompleksa sa njegovom strukturom.....	77
4.3. [Zn(<i>N</i> -Boc-gly) ₂].....	79
4.3.1. Termička stabilnost kompleksa	79
4.3.2. Ispitivanje mehanizma primenom izokonverzionih metoda.....	83
4.3.3. Određivanje invariantnih kinetičkih parametara	86
4.3.4. Optimizacija geometrije	87
4.3.5. Dekonvolucija krive složenog procesa razgradnje	92
4.4. Određivanje molarne entalpije vodonične veze	98
4.5. Sličnosti i razlike u strukturi, mehanizmu i kinetici termičke razgradnje Co(II)-, Cd(II)- i Zn(II)-kompleksa.....	99
5. ZAKLJUČAK.....	103
6. LITERATURA	105
7. PRILOG.....	113
Prilog A.....	114
Prilog B	116
Prilog C	118
Prilog D.....	121
Biografija autora.....	124

1. UVOD

Kompleksi kobalta(II), kadmijuma(II) i cinka(II) sa *N*-benziloksikarbonilglicina-to ligandom (*N*-Boc-gly), opšte formule $[M(N\text{-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_n] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}, \text{Cd}, \text{Zn}; n = 4, 2, 0; m = 2, 0, 0$, redom), ranije su sintetisani i okarakterisani IR, NMR i EA spektroskopijom [1]. Struktura kompleksa Cd(II) određena je rendgenskom strukturnom analizom, dok je za komplekse Co(II) i Zn(II) određena proračunima teorije funkcionala gustine (DFT). Kompleksi su pokazali hemijsku i strukturnu različitost. Hemijska različitost se ogleda u tipu centralnog metalnog jona, načinu koordinacije *N*-Boc-gly ligandada i sadržaju molekula vode. Co(II)-kompleks u svom sastavu ima molekule vode u unutrašnjoj i spoljašnjoj sferi i oktaedarske je geometrije. Cd(II)-kompleks sadrži vodu samo u unutrašnjoj sferi i ima pentagonalno-bipiramidalnu polimernu geometriju. Zn(II)-kompleks nema molekule vode u svom sastavu i tetraedarske je geometrije. Ispitivanje biološke aktivnosti [1] pokazalo je da kompleksi pokazuju najbolju inhibitorску aktivnost prema humanoј, potencijalno patogenoj, gljivici *Candida albicans*. Pri čemu su Co(II)- i Zn(II)-kompleksi selektivni i deluju isključivo na *Candida albicans*, dok Cd(II)-kompleks pokazuje inhibitorску aktivnost i prema *Aspergillus niger*, *Escherichia coli* i *Micrococcus lysodeicticus* [1].

Imajući u vidu da su pomenute karakteristike ovih kompleksa vezane sa njihovim strukturama, cilj našeg rada bio je utvrđivanje termičke stabilnosti ove serije supstanci, kao i detaljna analiza mehanizama i kinetike njihove termičke razgradnje radi nalaženja veze između strukture i termičkog ponašanja.

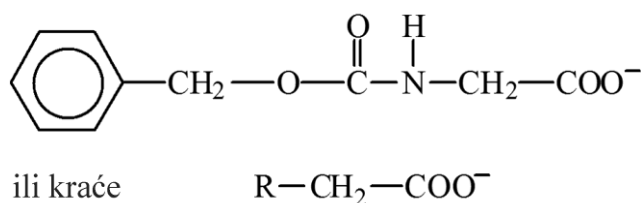
2. OPŠTI DEO

2.1. Kompleksi sa *N*-benziloksikarbonilglicinato ligandom

Kompleksi metala sa *N*-supstituisanim aminokiselinama kao ligandima privlače znatnu pažnju mnogih istraživača zahvaljujući svojim strukturnim i biološkim karakteristikama [2 – 15]. Zainteresovanost za biološku aktivnost ovih kompleksa je zasnovana na činjenici da *N*-supstituisane aminokiseline predstavljaju jedinstveni model-sistem koji sadrži peptidnu vezu kao sastavni deo svoje strukture. Zbog posedovanja peptidne veze ovi sistemi predstavljaju dobre modele za istraživanje interakcija jona metala sa molekulima koji su slični peptidima i proteinima.

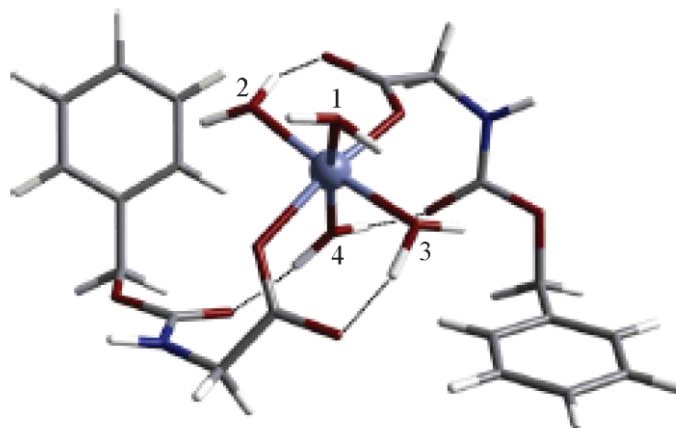
Takođe, u literaturi je pokazano da podgrupa *N*-supstituisanih aminokiselina, *N*-benziloksikarbonil–zaštićene amino kiseline, i njihovi kompleksi imaju izraženu antikonvulzivnu, antiinflamatornu i antitumorsku aktivnost [4, 5, 11, 16 – 19]. *N*-benziloksikarbonil–zaštićena amino kiselina, *N*-benziloksikarbonilglicin (*N*-Boc-glyH), koja je korišćena u našem istraživanju kao ligand, ima svojstvo da zbog svoje veličine i hidrofobnosti lako prolazi kroz krvno–moždanu barijeru i da pokazuje bolju antikonvulzivnu aktivnost nego sam glicin [11, 16, 17].

Strukturne i biološke karakteristike kompleksa Co(II), Cd(II) i Zn(II) sa *N*-benziloksikarbonilglicinato ligandom (*N*-Boc-gly), prikazanim na šemi 1, objavljene su ranije [1].



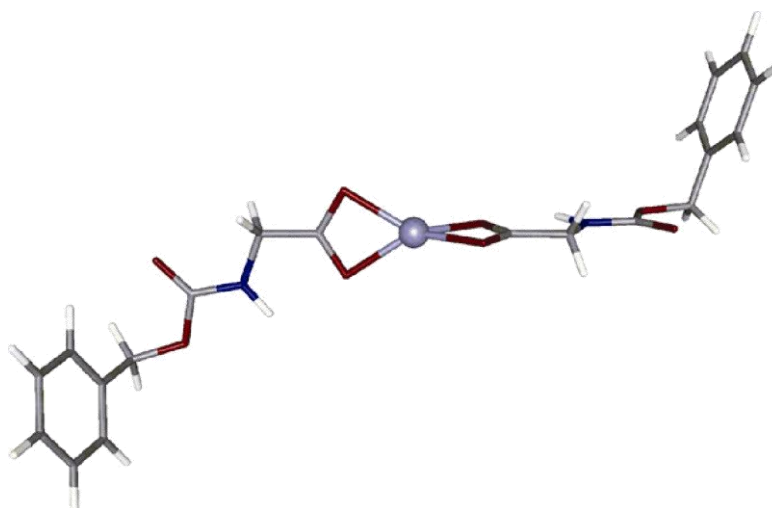
Šema 1.

Na osnovu elementarne analize, infracrvene (IR) i elektronske apsorpcione (EA) spektroskopije, magnetnih merenja i proračuna teorije funkcionala gustine (DFT; „Density Functional Theory”) zaključeno je da kompleks Co(II), $[\text{Co}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ima oktaedarsku geometriju sa dva monodentatno vezana organska liganda u *trans* položaju, slika 1.



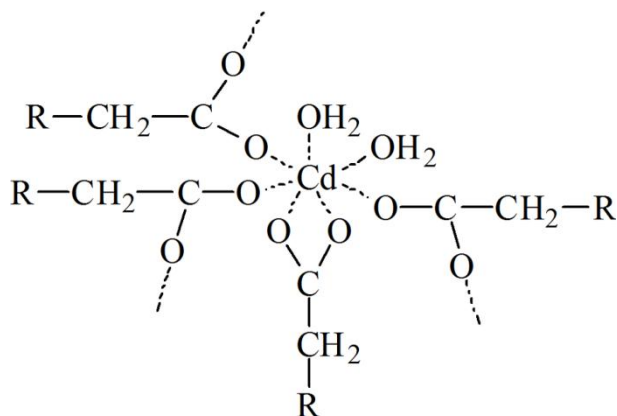
Slika 1. *trans*-izomer $[\text{Co}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksa (struktura je optimizovana korišćenjem B3LYP//LANL2DZ) [1]

Tetraedarska geometrija kompleksa Zn(II), $[\text{Zn}(\text{N-Boc-gly})_2]$, određena je na osnovu istih tehnika koje su korišćene u slučaju kompleksa Co(II), kao i na osnovu ^1H i ^{13}C NMR spektroskopije, slika 2. U ovom kompleksu dva liganda su helatno vezana preko karboksilnih grupa.



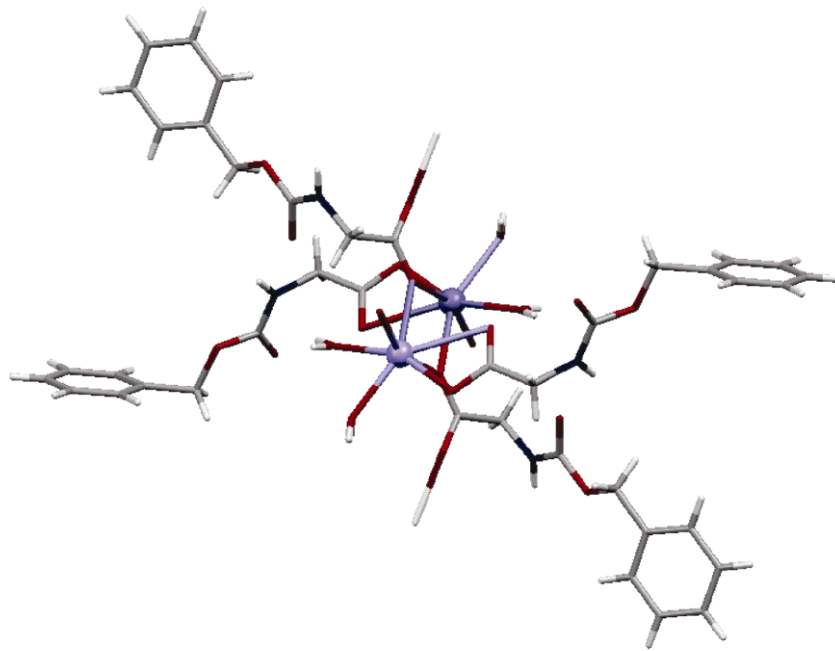
Slika 2. Tetraedarska struktura $[\text{Zn}(\text{N-Boc-gly})_2]$ kompleksa (struktura je optimizovana korišćenjem B3LYP//LANL2DZ) [1]

Struktura kompleksa Cd(II), $[\text{Cd}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, određena je rendgenskom strukturnom analizom. Nađeno je da dva *N*-Boc-gly liganda i dva molekula vode formiraju oko Cd(II)-jona deformisanu pentagonalno-bipiramidalnu geometriju. Dva *N*-Boc-gly liganda koordinovana su na različit način. Prvi je bidentatno koordinovan samo za jedan jon metala i formira četvoročlani helatni prsten, dok je drugi koordinovan za tri jona metala kao mostovni ligand, šema 2. Cd(II)-jon sa dva *N*-Boc-gly liganda i dva koordinovana molekula vode po jonu metala, formira komplikovanu 2D supramolekulsku strukturu. Osnovna gradivna jedinica dvodimenzionalne polimerne strukture je dinuklearna struktura pokazana na slici 3. Dve dinuklearne jedinice su međusobno povezane preko mostovnog liganda. Na ovaj način formiraju se međusobno paralelni dvodimenzionalni supramolekulski slojevi [1].



Šema 2.

Ispitivanje antimikrobne i antigljivične aktivnosti pokazalo je da kompleksi pokazuju najbolju inhibitorску aktivnost prema humanoј, potencijalno patogenoј, gljivici *Candida albicans*. Kompleksi Co(II) i Zn(II) su selektivni i deluju isključivo prema *Candida albicans*. Međutim, kompleks Cd(II) pokazuje inhibitorску aktivnost i prema *Aspergillus niger*, *Escherichia coli* i *Micrococcus lysodeicticus*. Sam ligand, *N*-Boc-gly, ne inhibira rast pomenutih sojeva [1].



Slika 3. Dinuklearna gradivna jedinica 2D supramolekulske strukture
[Cd(*N*-Boc-gly)₂(H₂O)₂] kompleksa [1]

2.2. Termička analiza

Pod termičkom analizom se podrazumeva grupa tehnika kod kojih se u zavisnosti od vremena ili temperature prate svojstva uzoraka, pri čemu se temperatura uzoraka programirano menja. Svojstva uzoraka koja se mogu pratiti jesu: temperatura, masa, zapremina, toplotni fluks. Uopšteno, termička analiza se izvodi tako što se ispitivana supstanca postavlja u statičnu ili protočnu atmosferu kontrolisanog sastava i podvrgava zagrevanju ili hlađenju po unapred zadatom programu. Promene koje se javljaju u materijalu kao posledica zagrevanja, odnosno hlađenja, pretvaraju se u električni signal srazmeran promeni. Ovaj signal se pojačava i obrađuje, najčešće pomoću računara, a zatim se predstavlja u funkciji temperature ili vremena [20, 21].

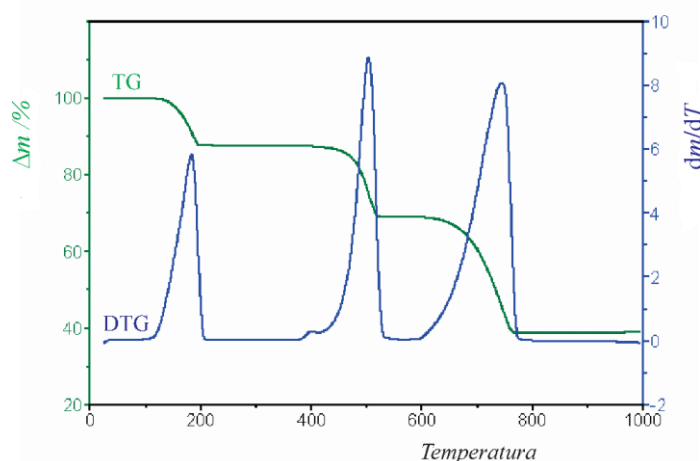
Najčešće korišćene eksperimentalne tehnike termičke analize jesu: termogravimetrija (TG), diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) i diferencijalna termička analiza (DTA). Pri dobijanju relevantnih rezultata potrebno je uzeti u obzir

faktore kao što su brzina zagrevanja, atmosfera u peći, oblik i sastav lončića u kome se nalazi uzorak, položaj senzora, osetljivost detektora, priroda, količina, usitnjenost i pakovanje uzorka.

2.2.1. Termogravimetrija

Termogravimetrija je tehnika koja prati promenu mase uzorka u funkciji temperature ili vremena, u kontrolisanoj atmosferi. Najčešće primenjivani program je kada se temperatura linearno menja sa vremenom ($\beta = \left(\frac{dT}{dt}\right) = \text{const.}$, pri čemu je β brzina zagrevanja) ili pri izotermalnim uslovima ($T = \text{const.}$) [20, 22]. TG prati termičku stabilnost i promenu sastava uzorka, na osnovu čega se mogu odrediti kinetički parametri hemijskih reakcija u uzorku. Podaci dobijeni sa TG krive mogu se koristiti za određivanje čistoće i termičke stabilnosti uzorka, mehanizma razlaganja neorganskih i organskih jedinjenja, oksidacione i redukcionne stabilnosti, izučavanje kinetike...

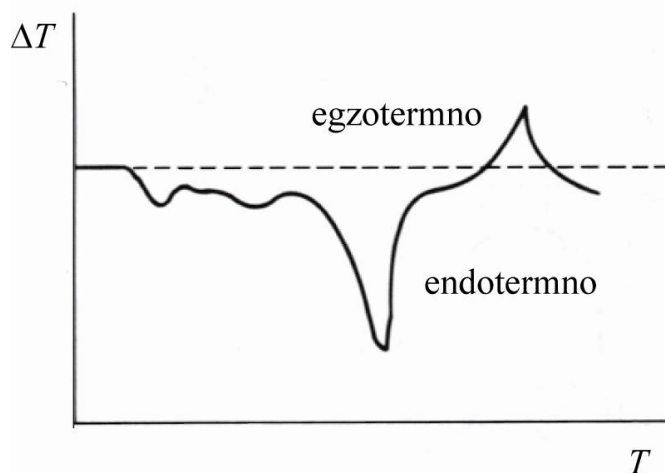
Radi preciznijeg određivanja gubitka tokom nekog procesa koristi se diferencijalna termogravimetrija (DTG). DTG krive predstavljaju prvi izvod promene mase u zavisnosti od temperature, odnosno vremena [20]. Karakterističan izgled uporednih TG i DTG krivih dat je na slici 4.



Slika 4. Karakterističan izgled uporednih TG i DTG krivih

2.2.2. Diferencijalna termička analiza

Diferencijalna termička analiza je tehnika kod koje se analizira razlika u temperaturi između uzorka i referentnog materijala, dok su podvrgnuti temperaturnim promjenama (zagrevanju ili hlađenju konstantnom brzinom). Izlazni signal kod ove tehnike odgovara razlici u temperaturi uzorka i referentnog materijala: $\Delta T = T_{\text{uzorka}} - T_{\text{ref}}$. U slučaju endotermnih procesa (npr. dehidracija, disocijacija, redukcija...) DTA signal daje negativne ΔT vrednosti (slika 5). Prilikom egzotermnih procesa (kristalizacija, oksidacija...) signal daje pozitivne ΔT vrednosti (slika 5) [20, 21].



Slika 5. DTA kriva sa pikovima koji predstavljaju endotermni i egzotermni proces

DTA metodom se prate fazni prelazi, toplotni kapacitet, temperatura i entalpija prelaza. Prednosti DTA metode su što može da se koristi na vrlo visokim temperaturama, a instrumenti su vrlo osetljivi.

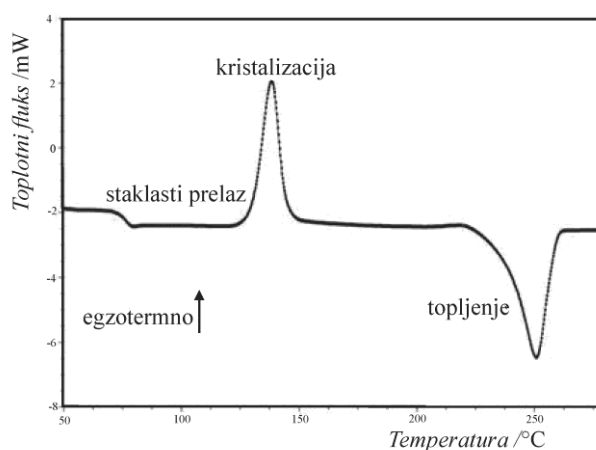
2.2.3. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija je tehnika kod koje se određuje razlika toplotnog fluksa ka uzorku i ka referentnom uzorku potrebna da obezbedi stalnu razliku temperature između uzorka i referentnog uzorka. Kada u uzorku počne proces praćen promenom entalpije pojavljuje se temperaturna razlika između uzorka i referentnog

uzorka [23]. Izlazni DSC signal predstavlja protok toplote u funkciji temperature ili vremena. Promene toplotnog kapaciteta u toku zagrevanja odražavaju se otklonom od bazne linije, a egzotermni i endotermni procesi kao pikovi na odgovarajućoj strani od bazne linije. Opšti izgled DSC krive prikazan je na slici 6. Zaostajanje temperature uzorka u odnosu na referentni uzorak (zbog endoternog procesa) pojačava fluks toplote ka uzorku, a prednjačenje (zbog egzoternog procesa) ga smanjuje [23]. Endotermni procesi koji se mogu pratiti ovom metodom jesu: topljenje (slika 6), sublimacija, desolvacija, hemijske reakcije. Egzotermni procesi koji se mogu pratiti jesu: kristalizacija, razlaganje, hemijske reakcije, dok je staklasti prelaz promena koja se odvija na baznoj liniji (slika 6).

Primena DSC metode je ista kao i primena DTA metode. Ove dve metode su slične što se tiče podataka o temperaturama na kojima počinju i završavaju se procesi praćeni promenom entalpije. Razlika između DSC i DTA metode je u tome što se DSC zasniva na razlici u protoku toplote, dok se DTA zasniva na razlici u temperaturi. Takođe, DSC metoda direktno daje promenu entalpije jer je svojim tehničkim rešenjima prilagođena prvenstveno tome [23].

Razlika između DTA i DSC metode sa jedne strane i TG metode sa druge strane je što DTA i DSC ne prate samo promene gde dolazi do gubitka mase, već i promene termodinamičkih parametara procesa.



Slika 6. Izgled DSC krive

2.3. Kinetika reakcija u čvrstom stanju

Hemijska kinetika se bavi merenjem i određivanjem parametara brzine nekog procesa. Posebno se izdvajaju dva važna razloga kvantifikovanja brzine hemijske reakcije. Prvi je što određivanje brzine reakcije u funkciji od promenljivih (temperatura, pritisak, koncentracija...) može poslužiti za predviđanje brzine reakcije koja se odvija pod određenim uslovima, bez obzira da li je brzina merena na tim uslovima ili ne. Drugi razlog je što hemijska kinetika omogućava istraživanje reakcionih mehanizama [22]. Brzina termički aktiviranih procesa opisuje se sa tri glavne promenljive: temperaturom (T), stepenom konverzije (α) i pritiskom (p):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)h(p) \quad (1)$$

Treba imati u vidu da pritisak može imati značajan uticaj na kinetiku procesa čiji su reaktanti i/ili proizvodi gasoviti. U monografskim radovima koji su vezani za termičku analizu retko se pominje uticaj pritiska na reakcionu kinetiku [24 – 26]. Uticaj pritiska se ne uzima u obzir u većini kinetičkih računskih metoda koje se koriste u oblasti termičke analize. S obzirom na zanemarivanje uticaja pritiska, kod većine kinetičkih metoda, uzima se da je brzina funkcija samo dve promenljive: temperature (T) i stepena konverzije (α):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

gde je zavisnost brzine procesa od temperature predstavljena konstantom brzine, $k(T)$, a zavisnost od stepena konverzije data je reakcionim modelom, $f(\alpha)$, od kojih su neki za reakcije u čvrstom stanju, predstavljeni u tabeli 1 [27]. Reakcioni model predstavlja teorijsko i matematičko opisivanje procesa koji se eksperimentalno odvija (nukleacija, difuzija...). U reakcijama u čvrstom stanju reakcioni model može opisati specifičan tip reakcije i matematički ga prevesti u izraz za brzinu [28].

Tabela 1. Reakcioni modeli $f(\alpha)$ i njihovi integralni oblici $g(\alpha)$ koji se koriste u kinetici reakcija u čvrstom stanju (klasifikovani prema slici 7)

Reakcioni model	Oznaka	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Ubrzavajući			
Stepena funkcija	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
	P3/2	$\frac{3}{2}\alpha^{1/3}$	$\alpha^{2/3}$
Sigmoidni			
Avrami–Jerofiev ¹	A3/2	$\frac{3}{2}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
	A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Šestak–Bergren ²	SB(M,N) $M>1$	$\alpha^M(1-\alpha)^N$	
Praut–Tompkins ³	B1	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln[\alpha(1-\alpha)^{-1}]$
Usporavajući			
Reakcija nultog reda	R1	1	α
Reakcija kontrolisana na granici faza	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Reakcija kontrolisana na granici zapremina	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$

Tabela 1. Nastavak

Jednodimenzionalna difuzija	D1	$\frac{1}{2}\alpha$	α^2
Dvodimenzionalna difuzija	D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
Trodimenzionalna difuzija	D3	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)]^{1/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling–Braunštajn ⁴	D4	$\frac{3}{2}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
Reakcija prvog reda (Mampel)	F1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
Reakcija drugog reda	F2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}$
Reakcija trećeg reda	F3	$\frac{1}{2}(1-\alpha)^3$	$(1-\alpha)^{-2}$

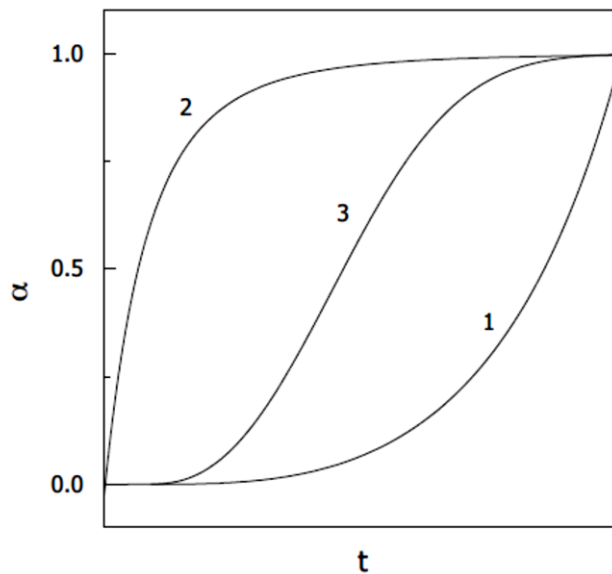
¹Avrami-Erofeev, ²Šesták-Berggren, ³Prout-Tompkins, ⁴Ginstling-Brounshtein

Zavisnost brzine procesa u čvrstom stanju od temperature predstavlja se Arenijusovom (*Arrhenius*) jednačinom:

$$k(T) = Z \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

gde su Z i E_a kinetički parametri, predeksponencijalni faktor, odnosno prividna energija aktivacije, a R univerzalna gasna konstanta. Prividnom energijom aktivacije nazivamo eksperimentalno dobijenu vrednost energije aktivacije koja odgovara zbiru energija aktivacije pojedinačnih stupnjeva (reakcije u čvrstom stanju se skoro uvek odigravaju u više stupnjeva), a po vrednosti je bliska energiji aktivacije najsporijeg stupnja.

Iako postoji veliki broj reakcionih modela, u izotermalnim uslovima prema obliku zavisnosti stepena konverzije, α , od vremena t ili temperature T (slika 7) [29], svi se mogu svesti na tri osnovna tipa: ubrzavajući, usporavajući i sigmoidni (takođe se naziva i autokatalitički). Svaki od pomenutih tipova ima karakteristični „reakcioni profil” ili „kinetičku krivu”.



Slika 7. Karakteristični oblici $\alpha-t$ „reakcionog profila” za ubrzavajući (1), usporavajući (2) i sigmoidni model (3).

Jednačina (2) opisuje brzinu reakcije koja se odvija u jednom stupnju. Stepenn konverzije, α se eksperimentalno određuje kao deo ukupne promene fizičkog svojstva koji prati proces. Ukoliko proces prati gubitak mase, stepenn konverzije se određuje kao deo ukupne mase koji se izgubi tokom procesa: $\alpha = (m_i - m)/(m_i - m_f)$. Ako je m masa ili maseni procenat uzorka u određenom trenutku, tada su m_i i m_f početna, odnosno krajnja vrednost mase ili masenog procenta uzorka. Stepenn konverzije raste od 0 do 1 tokom odvijanja procesa. Vrednost α odražava ukupan napredak prelaska reaktanata u proizvode [29].

Kombinacijom jednačina (2) i (3) dolazi se do jednačine koja obezbeđuje osnovu za diferencijalne kinetičke metode:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

U ovom obliku jednačina (4) je primenljiva u izotermalnim, ali i u neizotermalnim uslovima, pri čemu se uvođenjem smene $\beta = dT/dt$ jednačina (4) može preurediti:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = Z \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

Integraljenjem jednačine (4) dolazi se do jednačine koja je temelj za razvijanje različitih integralnih metoda:

$$g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = Z \int_0^t \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt \quad (6)$$

Jednačina (6) se u ovom obliku može upotrebiti za bilo koji temperaturni program ukoliko se uvede zamena T sa $T(t)$. Za uslove kada je brzina zagrevanja konstantna, integral koji se odnosi na vreme obično je zamenjen integralom koji se odnosi na temperaturu:

$$g(\alpha) = \frac{Z}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (7)$$

Svrha kinetičke analize termički stimulisanih procesa jeste da uspostavi matematičku vezu između brzine procesa, stepena konverzije i temperature. To se može ostvariti na nekoliko načina, od kojih je najdirektniji određivanje kinetičkog tripleta, Z , E_a i $f(\alpha)$. Svaka od komponenti kinetičkog tripleta je povezana sa nekim od osnovnih teorijskih koncepata. E_a je povezana sa energetsom barijerom, Z je povezana sa frekvencijom vibracija aktiviranog kompleksa [30], dok su $f(\alpha)$, odnosno $g(\alpha)$ povezani sa reakcionim mehanizmom [31].

2.3.1. Izokonverziona metode

Izokonverziona metode vode poreklo od izokonverzionog principa po kome je brzina reakcije pri konstantnom stepenu konverzije samo funkcija temperature. Temperaturna zavisnost izokonverziona brzine može se koristiti za procenu izokonverziona vrednosti prividne energije aktivacije, E_a , bez pretpostavljanja ili određivanja nekog posebnog reakcionog modela. Iz tog razloga, izokonverziona metode se često nazivaju metode koje ne određuju model („*model-free methods*”), međutim taj

izraz ne treba bukvalno shvatati. Iako metode ne određuju reakcioni model, one pretpostavljaju da je zavisnost stepena konverzije od brzine u skladu sa nekim od reakcionih modela. Da bi se dobila eksperimentalna zavisnost temperature od izokonverzije brzine treba izvršiti seriju snimanja na različitim brzinama zagrevanja. To su obično serije od 3 – 5 snimanja na različitim brzinama zagrevanja, ili su to serije snimane na različitim konstantnim temperaturama. Rezultat se prikazuje kao zavisnost prividne energije aktivacije, E_a , od stepena konverzije, α . Ova zavisnost je izuzetno važna za utvrđivanje složenosti procesa i za razmatranje njegove kinetike. Značajne varijacije prividne energije aktivacije sa stepenom konverzije ukazuju da je proces kinetički složen („*multi-step*”), odnosno da se odvija u više elementarnih stupnjeva. Za opisivanje kinetike ovih procesa kroz čitav opseg stepena konverzije i temperature ne može se primeniti jedna jednačina koja se koristi za opisivanje kinetike jednostavnih koraka nekog procesa koji se odvija u jednom stupnju („*single-step*”) (jednačine (2) i (4)) [29].

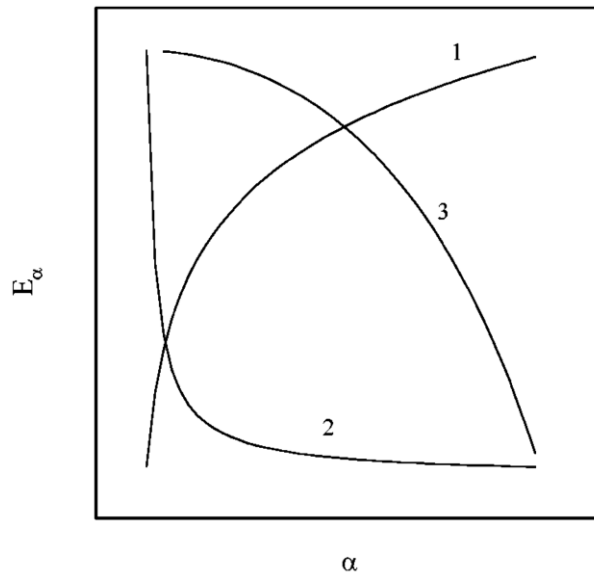
Složeni procesi koji se odvijaju u više stupnjeva ne poništavaju primenu izokonverzionog principa, već se princip primenjuje kao umerena aproksimacija, jer izokonverziona metode opisuju kinetiku procesa koristeći više jednačina za procese koji se odvijaju u jednom stupnju, od kojih je svaka povezana sa određenim stepenom konverzije i uskim temperaturnim opsegom. Zapravo, zavisnost prividne energije aktivacije određena izokonverzionim metodama omogućava značajne analize mehanizama [26, 32]. Izokonverzioni princip postavlja osnovu za veliki broj izokonverzionih računskih metoda, koje se generalno dele na: diferencijalne i integralne. Najčešće korišćena diferencijalna izokonverzionna metoda je Fridmanova (*Friedman*) [33], a najčešće korišćene integralne izokonverziona metode su Kisindžer–Akahira–Sunose (KAS; *Kissinger–Akahira–Sunose*) metoda [34, 35] i Flin–Vol–Ozavina (FWO; *Flynn–Wall–Ozawa*) metoda [36, 37]. U poređenju sa FWO metodom, KAS metoda nudi značajno poboljšanje u preciznosti određenih vrednosti prividnih energija aktivacije [29].

2.3.2. Interpretacija zavisnosti energije aktivacije od stepena konverzije

Vrednosti prividnih energija aktivacije dobijene izokonverzionim metodama moguće je koristiti za dobijanje naznaka o reakcionom mehanizmu ili za obezbeđivanje početne ideje za „*model fitting*” metode, tj. za metode kojima se određuje odgovarajući model. Ukoliko je prividna energija aktivacije približno konstantna u celoj oblasti α verovatno je da dominira reakcija u jednom stupnju koja se može opisati jednostepenim („*single-step*”) modelom. Međutim, mnogo je češći slučaj da se vrednost prividne energije aktivacije značajno menja sa stepenom konverzije i tada se primenjuju višestepeni („*multi-step*”) proračuni za određivanje mehanizma [29].

Što se tiče reakcionih mehanizama, treba imati u vidu da mnogi termički aktivirani procesi imaju karakteristične oblike α - E_a zavisnosti [26, 32]. Vjazovkin (Vyazovkin) i Lesnikovič (Lesnikovich) su pokazali da se analizom zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena konverzije ne otkriva samo kompleksnost procesa, već se može odrediti i njegov mehanizam [38]. Korišćenjem simuliranih podataka određeni su oblici zavisnosti E_a od α za paralelne [38], nezavisne [39], uzastopne [40] i reverzibilne [41] reakcije, kao i za reakcije koje su složene zbog difuzije [42]. Karakteristične zavisnosti prikazane su na slici 8 [38].

Iako izokonverziona metode pružaju mogućnost da se utvrdi zavisnost prividne energije aktivacije od stepena konverzije, kao i da se utvrdi mehanizam reakcije, one ne daju nikakav podatak o preostala dva člana, Z i $f(\alpha)$, kinetičkog tripleta. Stoga se, u slučaju kinetički složenih procesa, korišćenjem „veštačke” izokinetičke veze (IKR; „*artificial isokinetic relationship*”) [43], rezultati izokonverzionih metoda (KAS) mogu kombinovati sa načinom za određivanje predeksponencijalnog faktora koji ne zavisi od reakcionog modela.



Slika 8. Karakteristični oblici zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena konverzije za složene procese koji uključuju: paralelne reakcije (1), reverzibilne reakcije (2) i reakcije koje su složene zbog difuzije (3)

2.3.3. Metode za određivanje podesnog modela

U cilju primene metoda za određivanje podesnog modela određenog procesa koji se odvija u jednom stupnju, treba formirati zavisnosti stepena konverzije, α , od temperature, T , za različite brzine zagrevanja. Zatim se dobijeni podaci modeluju različitim reakcionim modelima, tabela 1, radi dobijanja kinetičkih parametara. Primenom Koats–Redfernove metode (*Coats–Redfern*) [44] određuju se Arenijusovi parametri za svaki reakcioni model i svaku brzinu zagrevanja, a iz ovih podataka se primenom „pravog” kompenzacionog efekta (IKP; „*real isokinetic relationship*”) [45] mogu odrediti nepromenljivi (invarijantni) kinetički parametri, E_{inv} i Z_{inv} . Od čitavog niza reakcionih modela, odgovarajući model se može odrediti primenom dodatnih metoda. Neke od metoda koje se najčešće primenjuju jesu: Malekova (*Màlek*) metoda [46], Perez–Makeda (*Perez–Maqueda*) kriterijum [47], Master-plot procedura [48] i druge.

2.4. Termička stabilnost i kinetika termičke razgradnje kompleksnih jedinjenja

Veliki je broj radova koji pored hemijskih, fizičkih svojstava i strukturnih karakteristika daju i termičku stabilnost kompleksa prelaznih metala [49 – 54]. Međutim, zbog složenosti detaljna proučavanja kinetike ovakvih sistema, na osnovu TG i DTG/DSC podataka, su vrlo retka. Ispitivanja kinetike kompleksnih jedinjenja započeta su određivanjem kinetičkih parametara, predeksponencijalnog faktora (Z) i ukupne prividne energije aktivacije (E_a) Kisindžerovom i Ozavinom metodom [55 – 61]. Pored ovih metoda često se koristi Koats-Redfernova metoda, koja je u većini radova praćena Horovic-Mecgerovom metodom (*Horowitz-Metzger*) [62 – 72]. U novije vreme kinetička ispitivanja su proširena na određivanje efektivne energije aktivacije za dati stepen konverzije (α) primenom izokonverzionih metoda [73 – 79]. U većini slučajeva dobijaju se konstantne vrednosti E_a sa promenom α što ukazuje da su ispitivani procesi razgradnje elementarni [73 – 76]. Za proces razgradnje Co(II)-, Ni(II)- i Cu(II)-kompleksa sa 4(5)-hidroksilmetil-5(4)-metilimidazolom dobijaju se vrednosti E_a koje veriraju sa promenom α , što autori objašnjavaju slučajnom greškom prilikom izračunavanja [77]. Rezultati izokoverzionih metode u slučaju razgradnje Ni(II)- i Co(II)-kompleksa sa barbiturnom kiselinom [78] i Co(II)-kompleksa sa tri različita vicinalna dioksimska liganda [79] pokazuju promenu vrednosti E_a sa promenom α , što ukazuje da su ispitivani procesi razgradnje složeni i autori objašnjavaju mehanizam razgradnje primenom Vjazovkinovog algoritma. Detaljna kinetička ispitivanja obuhvataju određivanje kinetičkog tripleta, odnosno pored kinetičkih parametara Z i E_a određuje se i kinetički model [73, 74, 80 – 82]. Zbog složenosti procesa izuzetno mali broj autora sledi kriterijume predložene za nalaženje pravih kinetičkih parametara (korišćenje IKP metode) [83 – 87]. U slučaju složenih procesa razgradnje, koji obuhvataju više elementarnih stupnjeva, za detaljnije ispitivanje mehanizma neophodno je uraditi dekonvoluciju pikova. Dekonvoluciju procesa razgradnje polimera poli[B-(metilamino)borazina] prvi put su objavili Pehon (*Perejón*) i ostali [88], nakon čega je publikovana i dekonvolucija procesa termičke razgradnje 2-benzoatnog kompleksa cinka sa kofeinom [89]. Imajući u vidu prikazani pregled literature može se

zaključiti da se u ovoj disertaciji po prvi put pristupa obrađivanju kinetike termičke razgradnje kompleksnih jedinjenja na sveobuhvatan i složen način.

2.5. Proračuni teorije funkcionala gustine

Talasna funkcija molekula je vrlo komplikovana i njena hemijska interpretacija je teška. Jedna od mogućnosti za prevazilaženje ovog problema jeste da se odbaci rad sa talasnom funkcijom, koja nema fizički smisao, i da se potraži merljiva veličina koja određuje energiju molekula i koja mora da omogući konstrukciju hamiltonijana [90]. Za konstrukciju hamiltonijana može da se upotrebi elektronska gustina, ρ , čiji integral preko celog prostora daje ukupan broj elektrona N :

$$N = \int \rho(r) dr \quad (8)$$

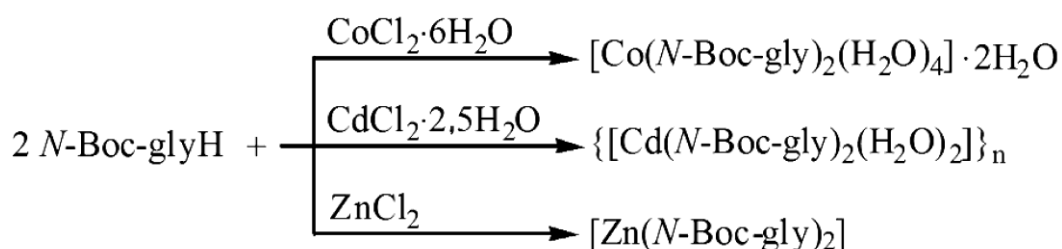
S obzirom da se jezgra tretiraju kao efektivno tačkasto naelektrisanje, njihovi položaji odgovaraju u suštini lokalnim maksimumima elektronske gustine i informacija o rednom broju jezgra takođe je sadržana u elektronskoj gustini. Na taj način se dobija sve što je neophodno za konstrukciju hamiltonijana iz elektronske gustine i postavlja se osnova za razvoj teorije elektronske strukture koja je bazirana na ovoj veličini [90].

DFT pristup optimizuje elektronsku gustinu i da bi se odredila neka karakteristika u DFT mora biti poznato kako ta karakteristika zavisi od gustine. Skoro sve primene DFT-ana molekule koriste Kon–Šamov (KS; *Kohn–Sham*) pristup. Ovaj pristup omogućava da se kinetička energija izračuna kao očekivana vrednost operatora kinetičke energije za KS determinante, umesto da se kinetička energija predstavlja komplikovanim funkcionalima. DFT je u teoriji egzaktna metoda, ali u praksi su neophodne aproksimacije koje su sadržane u tzv. „*exchange-correlation*” (XC) funkcionalima [90]. Izbor funkcionala zavisi od problema koji se analizira, a lepeza problema je široka: optimizacija geometrije, spektroskopska svojstva, magnetna svojstva, termodinamički parametri itd.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Sinteze kompleksa

Svi kompleksi dobijeni su ranije opisanom sintezom [1], prikazanom na šemi 3.



Šema 3.

3.2. Merenja

Eksperimentalni podaci za termičku analizu prikupljeni su na SDT Q600 TA Instruments instrumentu za simultanu TG–DTA/DSC analizu. Za toplotni kapacitet instrument je kalibrisan safirom za svaku brzinu zagrevanja, a za temperaturu i DSC signale indijumom i cinkom. TG/DSC eksperimenti izvođeni su u temperaturnom intervalu od 25 do 900 °C, na četiri različite brzine (5, 10, 15 i 20 °C min⁻¹) u atmosferi azota, čiji je protok bio 100 cm³ min⁻¹. Korišćeni uzorci imali su masu oko 6 mg i zagrevani su u lončićima od alumine, dok je kao referentni uzorak bio zagrevan prazan lončić. DTA krive dobijene su pod istim uslovima, osim što su uzorci mase 5 – 10 mg zagrevani u platinskim lončićima (kao referentni uzorak je zagrevan platinski lončić sa malom količinom aluminijum-oksida).

3.3. Metode

3.3.1. Metode određivanja termodinamičkih funkcija stanja

U cilju boljeg razumevanja procesa razlaganja odredili smo termodinamičke parametre za pojedinačne procese, standardnu molarnu entalpiju, standardnu entropiju i slobodnu energiju. Vrednosti standardne entalpije određene su iz DSC krivih koje su snimljene pri brzini zagrevanja $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Površina pika DSC krive je direktno srazmerna standardnoj entalpiji posmatranog procesa. S ozirom da su kompleksi definisanog sastava, njihova molarna masa je poznata, tako da je određena molarna entalpija.

Vrednosti standardnih entropija aktivacije izračunate su korišćenjem Eyringove (*Eyring*) teorije [91, 92]:

$$Z = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger} \quad (9)$$

gde je Z predeksponencijalni faktor, k Bolcmanova (*Boltzmann*) konstanta i h Plankova (*Planck*) konstanta.

Na ovaj način određene vrednosti standardne molarne entalpije i standardne entropije upotrebljene su za određivanje Gibsove (*Gibbs*) energije aktivacije:

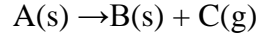
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (10)$$

3.3.2. Metode zasnovane na variranju brzine zagrevanja

Ove metode se zasnivaju na funkcionalnoj povezanosti brzine zagrevanja (β) i temperature maksimuma pika (T_{maks}) DTG, DSC, odnosno DTA krivih. Dve najpoznatije i najčešće korišćene metode su: Kisindžerova [34] i Ozavina metoda [93].

Kisindžerova metoda

Metoda koju je razvio Kisindžer [34] bazirana je na funkcionalnoj zavisnosti brzine zagrevanja (β) i pomeranja temperature maksimuma DSC ili DTG pika (T_{maks}), i može se primeniti na reakciju bilo kog reda tipa



uz pretpostavku da je maksimalna tačka DSC, odnosno DTG pika proporcionalna maksimalnoj brzini reakcije (v_{maks}), odnosno

$$\frac{d\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{dT} = 0, \quad \text{za } T = T_{maks} \quad (11)$$

Takođe, polazeći od pretpostavke da se većina reakcija može opisati reakcionim modelima oblika (tabela 1):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (12)$$

gde je n odgovarajuća konstanta, dobija se sledeća jednačina:

$$\int_0^a \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{Z}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (13)$$

Rešavanjem jednačine (13) Kisindžer je dobio izraz:

$$\frac{\beta}{T_{maks}^2} = \frac{ZR}{E_a} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_{maks}}} \quad (14)$$

čijim se logaritmovanjem dobija:

$$\log \frac{\beta}{T_{maks}^2} = \log \frac{ZR}{E_a} - \frac{E_a}{2,303 \cdot RT_{maks}} \quad (15)$$

Grafik zavisnosti $\log\left(\frac{\beta}{T_{maks}^2}\right) = f\left(\frac{1}{T_{maks}}\right)$ je linearan i iz nagiba se može odrediti

prividna energija aktivacije, a iz odsečka prave na ordinati može da se odredi vrednost

predeksponencijalnog faktora. Za određivanje ovih parametara potrebno je snimiti nekoliko DSC, odnosno DTG krivih istog uzorka pri različitim brzinama zagrevanja i za svaku krivu očitati T_{maks} .

Vrednost predeksponencijalnog faktora i konstante brzine reakcije određuju se iz izraza:

$$Z = \frac{\beta \cdot E_a}{R \cdot T_{maks}^2} \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (16)$$

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (17)$$

Ozavina metoda

Ozava je, kao i Kisindžer, pošao od jednačine (13) [93], ali je rešio na nešto drugačiji način, koristeći aproksimaciju:

$$\int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \int_0^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (18)$$

Što znači da je brzina reakcije mala pri niskim temperaturama. Problem rešavanja temperaturnog integrala sa desne strane jednačine je matematičke prirode. Najčešće korišćena funkcija pri njegovom rešavanju jeste funkcija $p(x)$. Ovu funkciju je prvi put za neizotermalna kinetička ispitivanja uveo Akahira. Funkcija $p(x)$ dobijena integracijom temperaturno zavisne konstante brzine u intervalu od 0 do T i definisana je na sledeći način:

$$\int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = p(x) = \frac{e^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx \quad (19)$$

gde je $x = \frac{E_a}{RT}$.

Jednačina (19) nema analitičko rešenje, ali je moguće razviti je na više načina u redove koji predstavljaju dobru aproksimaciju, kao što je razvijanje u Tejlorov (*Taylor*) red za $x > 10$ ili razvijanje koje je predložio Dojl (*Doyle*):

$$\text{za } 20 < x < 60 \quad p(x) = 10^{-2,315 - 0,4567 \cdot x} \quad (20)$$

Korišćenjem jednačine (20), rešenje temperaturnog integrala koji figuriše u jednačini (18) je:

$$\int_0^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{E_a}{R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{E_a}{R} p(x) = \frac{E_a}{R} \cdot 10^{-2,315 - 0,4567 \cdot \frac{E_a}{RT}} \quad (21)$$

Pomoću ove jednačine, konačno rešenje jednačine (13) Ozava je dao kao:

$$\log \beta = \log \frac{ZE_a}{R} - 2,315 - 0,4567 \left(\frac{E_a}{RT_{maks}} \right) \quad (22)$$

Ozavina jednačina daje linearnu zavisnost $\log \beta = f\left(\frac{1}{T_{maks}}\right)$, što omogućava da se iz nagiba prave odredi prividna energija aktivacije, a iz odsečka predeksponencijalni faktor. Kao i za Kisindžerovu metodu, i u ovom slučaju je potrebno snimiti više DSC, odnosno DTG krivih pri različitim brzinama zagrevanja.

Treba napomenuti da Kisindžerova i Ozavina jednačina važe uz uslov da je stepen transformacije na T_{maks} konstantan u odnosu na stepen napredovanja reakcije i da se menja sa promenom brzine zagrevanja.

3.3.3. Izokonverziona metoda

Fridmanova metoda

Osnovna pretpostavka ove metode [33] jeste da je brzina reakcije, za konstantnu vrednost stepena konverzije, funkcija samo temperature. Ova pretpostavka omogućava određivanje kinetičkih parametara, E_a i Z , za bilo koju vrednost stepena konverzije. Za metodu nije potrebna nikakva pretpostavka o funkciji koja zavisi od određenog reakcionog mehanizma i zasnovana je na jednačini $\beta \frac{d\alpha}{dT} = Z \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha)$ u logaritamskom obliku:

$$\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln [Z_\alpha f(\alpha)_i] - \frac{E_a}{RT} \quad (23)$$

gde indeksi i i α označavaju zadate vrednosti brzine zagrevanja i stepena konverzije.

Crtanjem zavisnosti, koja bi trebalo da bude linearna, $\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right]$ od $1/T$ iz nagiba se direktno dobija vrednost $-\frac{E_a}{RT}$ za datu vrednost α , koja se koristi za izračunavanje prividne energije aktivacije.

Kisindžer–Akahira–Sunozina metoda

Ova metoda [34, 35] zasnovana je na izrazu:

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_\alpha^2} \right) = \ln \left(\frac{Z_\alpha R}{E_a} f(\alpha)_i \right) - \frac{E_a}{RT_\alpha} \quad (24)$$

Linearni izokonverzioni odnos $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_\alpha^2}\right)$ od $(1/T_\alpha)$ može se koristiti za određivanje : E_a (iz nagiba pravih $-\frac{E_a}{RT}$) i odsečka $\ln\left(\frac{Z_\alpha R}{E_a} f(\alpha)_i\right)$ za određenu vrednost α , čak i bez poznavanja pravog reakcionog modela.

3.3.4. Metode određivanja podesnog modela

Malekova metoda

Brzina kinetičkog procesa $d\alpha/dt$ na DSC, odnosno DTG dijagramu data je izrazom:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\Phi}{\Delta H_c} \quad (25)$$

gde Φ predstavlja protok toplote po masi uzorka a ΔH_c odgovara ukupnoj entalpiji procesa. Brzina kinetičkog procesa može biti data kao:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad \text{gde je} \quad k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (26)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = A \cdot f(\alpha)$$

DSC, odnosno DTG kriva na određenoj temperaturi zagrevanja može da se opiše izrazom:

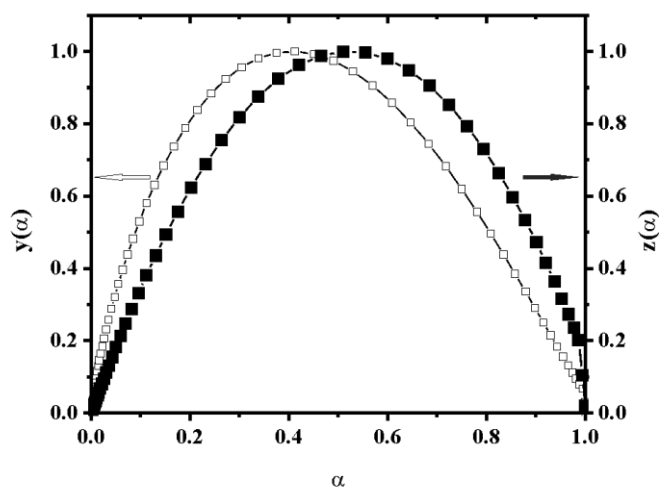
$$\Phi = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \Delta H_c = \Delta H_c \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (27)$$

Određivanje kinetičkog modela po Malekovo metodi [46] zasnovano je na jednačini (27) i na normalizovanim funkcijama $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$, koje su u neizotermalnim uslovima date kao:

$$y(\alpha) = \frac{\Phi}{\Delta H_c} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{d\alpha}{dt} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) = A \cdot f(\alpha) \quad (28)$$

$$z(\alpha) = \Phi T \pi \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{d\alpha}{dt} T^2 \quad (29)$$

Funkcije $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ mogu se iskoristiti za određivanje kinetičkog modela. Na slici 9 prikazan je jedan od mogućih izgleda funkcija $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ (SB model), a u tabeli 2 su prikazane vrednosti maksimuma funkcija $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ za različite kinetičke modele [94].



Slika 9. Izgled funkcija $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$

Ukoliko funkcija $y(\alpha)$ ima:

- a) maksimum na $\alpha_y = 0$ funkcija može biti
 - ↳ konveksna što odgovara modelu za koji je red reakcije manji od 1,
 - ↳ linearna funkcija odgovara Avrami-Jerofijevom modelu (za $n = 1$) ili modelu za koji je red reakcije jednak 1,

↪ konkavna funkcija odgovara Avrami-Jerofijevom modelu (za $n > 1$) ili D2, D3, D4 reakcionom modelu za $n > 1$.

b) maksimum u intervalu $\alpha_y \in (0, \alpha_z)$ gde je α_z stepen konverzije na maksimumu $d\alpha/dt$ kada funkcija može odgovarati:

- Šestak–Bergenovom modelu, ili
- Avrami-Jerofijevom modelu za $n > 1$.

Ukoliko funkcija $z(\alpha)$ ima maksimum na:

- * $\alpha_z = 0,632$ onda ispitivanom procesu odgovara Avrami-Jerofijevom modelu,
- * $\alpha_z = 0,834; 0,704$ ili $0,776$ tada ispitivani proces odgovara nekom difuziono kontrolisanom modelu.

Tabela 2. Vrednosti maksimuma funkcija $z(\alpha)$ i $y(\alpha)$ za različite kinetičke modele (tabela 1)

Oznaka	$f(\alpha)$	α_z	α_y
$Am (m > 1)$	$m(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$	0,633	$1-\exp(1/m-1)$
SB $(M,N)^a$	$\alpha^M(1-\alpha)^N$	$(0, \alpha_p)$	$M/(M+N)$
D2	$-1/\ln(1-\alpha)$	0,834	0
D3	$3(1-\alpha)^{2/3}/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	0,704	0
D4	$3/2(1-\alpha)^{-1/3}-1$	0,776	0
Fn	$(1-\alpha)^n$	$1-n^{1/(1-n)}$	0

^aSB model važi za $0 < M < 1$

Šestak–Bergrenova metoda

U slučaju kada se maksimum α_y nalazi u intervalu od 0 do α_z , a α_z nema maksimum na 0, primenjuje se empirijska Šestak-Bergrenova jednačina u obliku [95]:

$$f(\alpha) = \alpha^M (1 - \alpha)^N \quad (30)$$

gde su M i N kinetički parametri.

Brzina ispitivanog procesa tada je data izrazom:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \alpha^M (1 - \alpha)^N \quad (31)$$

koji takođe može da se napiše u sledećem obliku:

$$\ln\left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)\right] = \ln A + N \ln[\alpha^p (1 - \alpha)] \quad (32)$$

gde je p odnos kinetičkih parametara, $p = (M/N)$, koji se izračunava na sledeći način:

$$p = \frac{M}{N} = \frac{\alpha_y^{maks}}{(1 - \alpha_y^{maks})} \quad (33)$$

α_y^{maks} se dobija iz funkcije $y(\alpha)$, jednačina (28).

Iz linearne zavisnosti $\ln[(d\alpha/dt)\exp(E_a/RT)] = f(\ln[\alpha^p(1-\alpha)])$ određuje se parametar N koji predstavlja nagib prave, a predeksponencijalni faktor, $\ln Z$, iz odsečka na ordinati. M se određuje iz odnosa koji je dat jednačinom (33).

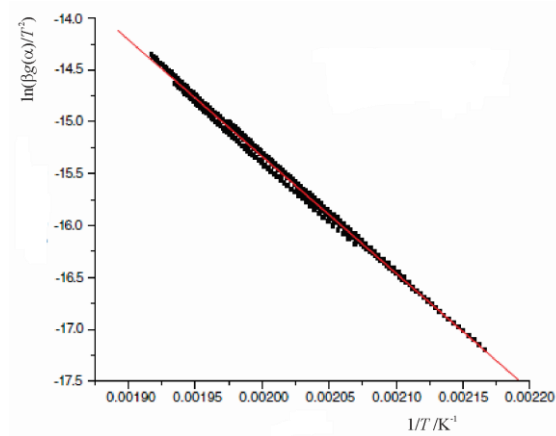
Perez–Makeda kriterijum

Prema Perez–Makeda kriterijumu [47] ispravni reakcioni model odgovara aktivacionim parametrima koji su nezavisni od brzine zagrevanja. Primenom bilo koje diferencijalne ili integralne „*model-fitting*” metode, za svaku brzinu zagrevanja, pravi

reakcioni model bi trebalo da omogući određivanje prividne energije aktivacije, kao i predeksponencijalnog faktora. Ako se koristi Koats–Redfernova jednačina [44]:

$$\ln\left(\frac{\beta g(\alpha)}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left(\frac{Z_j}{E_{a,j}}\right) - \frac{E_a}{RT_\alpha} \quad (34)$$

gde je $E_{a,j}$ energija aktivacije, a Z_j predeksponencijalni faktor i j određuje specifični reakcioni model, tada bi sve tačke (za sve brzine zagrevanja) grafika $\ln\left(\frac{\beta g(\alpha)}{T_\alpha^2}\right)$ u funkciji od $1/T$ trebalo da leže na jednoj istoj pravoj liniji ukoliko je upotrebljen ispravan reakcioni model (slika 10 prikazuje izgled Perez-Makeda metode za F0,55 model [96]).



Slika 10. Izgled Perez-Makeda metode za F0,55 model [96]

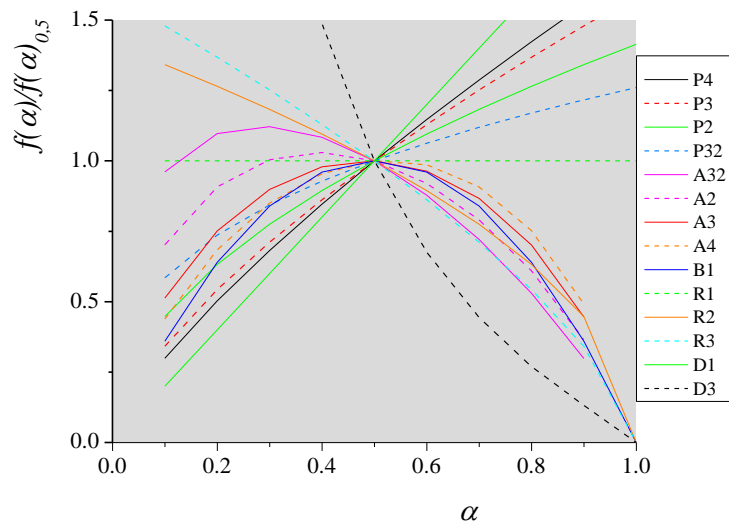
Master-plot metoda

U nameri da se proverí pretpostavljeni reakcioni model primenjuje se Master-plot metoda [48]. Uzimajući $\alpha = 0,5$ za referentnu vrednost, koristi se sledeća jednakost:

$$\frac{f(\alpha)}{f(0,5)} = \frac{d\alpha/dt}{(d\alpha/dt)_{0,5}} \frac{\exp(E_a/RT)}{\exp(E_a/RT_{0,5})} \quad (35)$$

pri čemu su $(d\alpha/dt)_{0,5}$, $T_{0,5}$, i $f(0,5)$ redom brzina kinetičkog procesa, reakciona temperatura i reakcioni model (konverziona funkcija) na $\alpha = 0,5$.

Leva strana jednačine je redukovana teorijska kriva karakteristična za svaki kinetički model (slika 11). Desna strana jednačine odgovara redukovanoj brzini kinetičkog procesa i može se dobiti iz eksperimentalnih podataka ako je poznata prividna energija aktivacije koja ima konstantnu vrednost u ispitivanom temperaturnom intervalu. Upoređivanjem leve i desne strane jednačine (35) možemo odrediti koji reakcioni model opisuje eksperimentalne podatke procesa, odnosno za određeno α eksperimentalno određena vrednost redukovane brzine kinetičkog procesa $\frac{d\alpha/dt}{(d\alpha/dt)_{0,5}} \frac{\exp(E_a/RT)}{\exp(E_a/RT_{0,5})}$ i teoretski izračunata vrednost $\frac{f(\alpha)}{f(0,5)}$ moraju biti jednake ukoliko se primeni odgovarajući reakcioni model.



Slika 11. Teorijske master-plot krive dobijene za različite reakcione modele (tabela 1)

3.3.5. Metode zasnovane na „veštačkom” i „realnom” kompenzacionom efektu

Uopšteno govoreći IKR [43] je zasnovan na tački preseka Arenijusovih linija:

$$\ln Z = \ln k_{\text{iso}} + \frac{E}{R(T_{\text{iso}}^{-1} - T^{-1})} \quad (36)$$

pri čemu je k_{iso} izokinetička konstanta brzine, a T_{iso} izokinetička temperatura, kao i na linearnoj zavisnosti:

$$\ln Z_{\xi} = a + bE_{\xi} \quad (37)$$

gde su $a = k_{\text{iso}}$ i $b = 1/RT_{\text{iso}}$, takođe poznati kao „kompenzacioni parametri”, koordinate preseka Arenijusovih linija. Supskript ξ se odnosi na faktor koji uzrokuje promenu Arenijusovih parametara (model, temperatura ili stepen konverzije). Priroda ovih parametara određuje da li je IKR pravi (IKP) [45] ili veštački [97]. Poznavanje vrednost kompenzacionih parametara i korišćenje E_{α} , prethodno određene izokonverzionim metodama, omogućava određivanje $\ln Z_{\alpha}$ za različite stepene konverzije. Za određivanje kinetičkih parametara, a i b , potrebno je prvo dobiti prividne Arenijusove parametre, $\ln Z$ i E_{α} , iz Koats–Redfernove jednačine (34) za sve reakcione modele (tabela 1), na svim brzinama zagrevanja. Prividni Arenijusovi parametri dobijeni za različite reakcione modele daju linearnu zavisnost: $\ln Z_j = a + bE_j$ (gde je j oznaka reakcionog modela). Kinetički parametri se zatim određuju iz nagiba, odnosno odsečka pomenutih linearnih zavisnosti. Prilikom određivanja koriste se vrednosti prividne energije aktivacije dobijene pomoću izokonverzionih metoda (npr. KAS). U slučaju IKP dobijaju se „invarijantni kinetički parametri”, na osnovu super relacije:

$$a_{\beta} = \ln Z_{\text{inv}} - b_{\beta} E_{\text{inv}} \quad (38)$$

3.4. Proračun na osnovu teorije funkcionala gustine

DFT proračuni su izvedeni korišćenjem Amsterdam Density functional programskog paketa, ADF2009.01 [98 – 100]. Tripl-zeta Slejterov tip orbitale (STO) sa jednom polarizacionom funkcijom (TZP) korišćen je za sve atome. Korišćena je aproksimacija lokalne gustine (LDA) okarakterisana Slejterovom izmenom i PW92 korelacijom [101], sa uključenim gradijentima korekcije (GGA) za izmenu (OPTX [102]) i korelaciju (PBEc [103]) tj. OPBE funkcional [104]. Vrste sa nesparenim elektronima tretirane su neograničenim formalizmom („*unrestricted calculations*”) i spinska kontaminacija nije uočena, čime smo sigurni u verodostojnost rezultata.

Analitičke harmonijske frekvencije [105, 106] izračunate su da bi se odredila statistička termodinamička korekcija, koja je potrebna da bi se izračunala entalpija disocijacije veze. Sve ravnotežne strukture i pretpostavljeni intermedijeri za proces fragmentacije okarakterisani su u odsustvu vibracionih modova sa negativnim konstantama sile i potvrđeno je da su na minimum površine potencijalne energije.

3.5. Dekonvolucija krivih

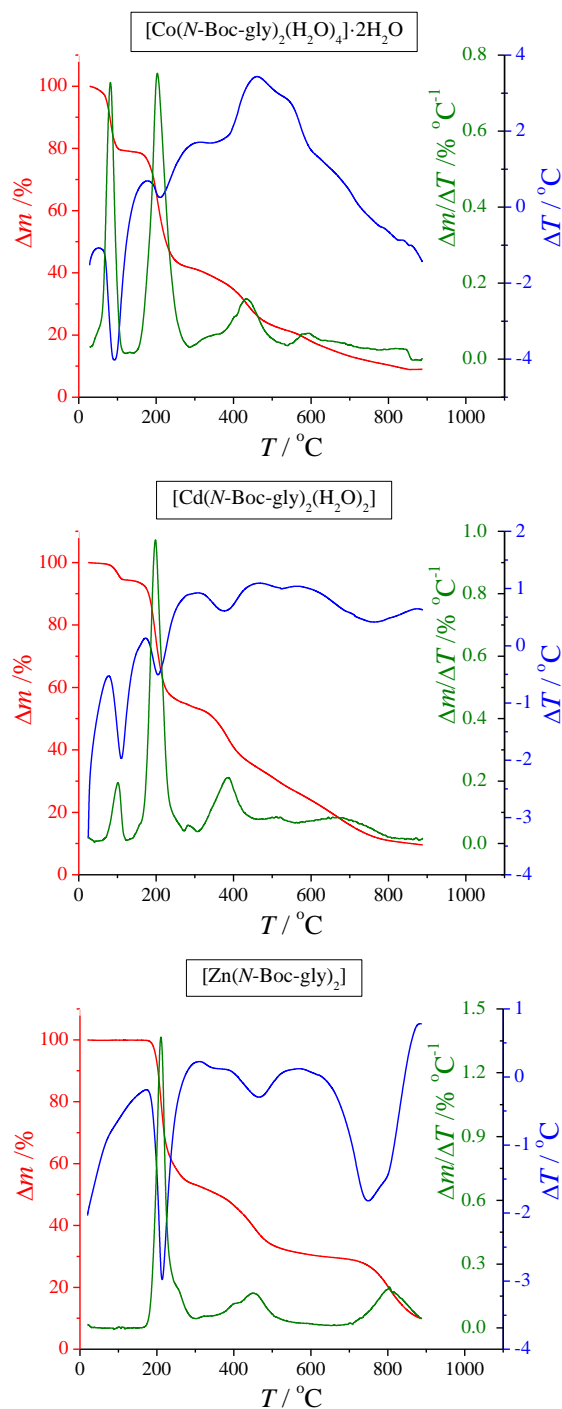
U cilju dobijanja kinetičkih tripleta (E_a , Z i $f(\alpha)$) rađena je dekonvolucija složenih procesa razgradnje na elementarne stupnjeve. Dekonvolucija je rađena tako što su složeni DTG pikovi ovih procesa razdvojeni na proste pikove, primenom vektorskog proizvoda Gausijan (*Gaussian*) i Lorencijan (*Lorentzian*) funkcija:

$$y = \frac{a_0}{1 + a_3 \left(\frac{T - a_1}{a_2} \right)^2 \exp \left[(1 - a_3) \frac{1}{2} \left(\frac{T - a_1}{a_2} \right)^2 \right]} \quad (39)$$

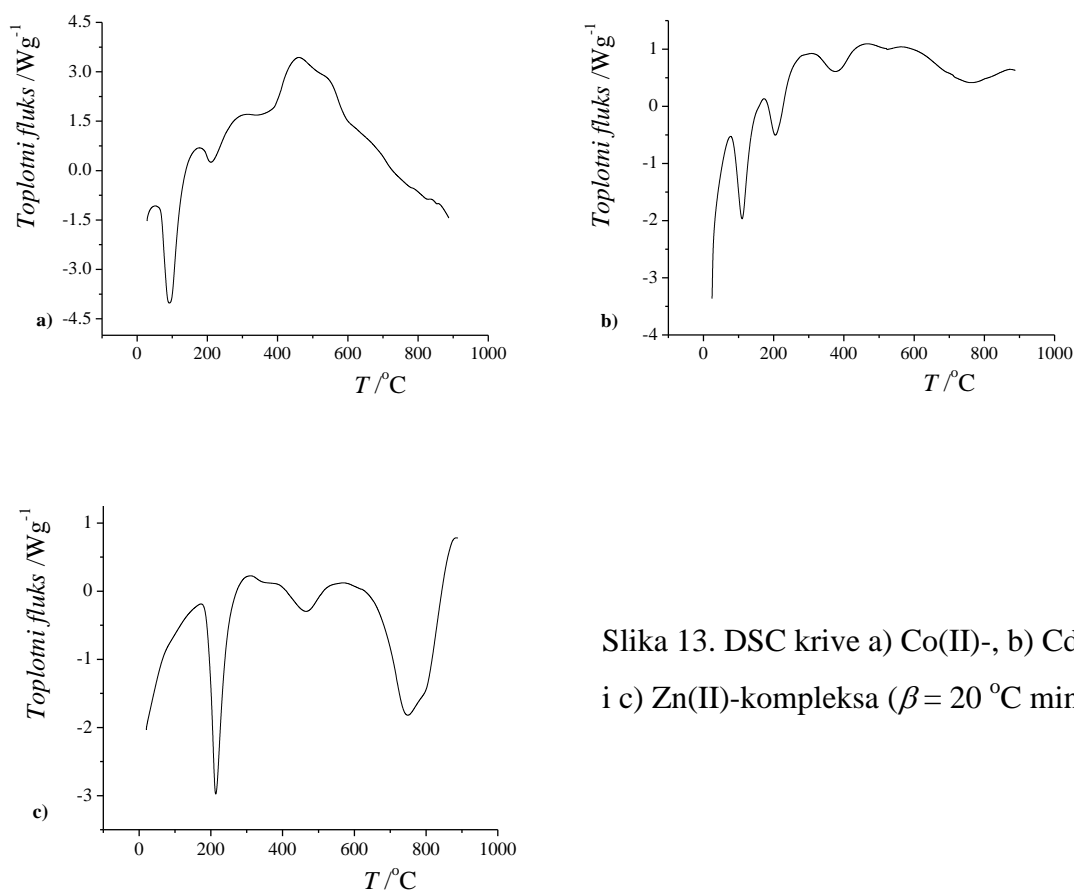
gde je a_0 amplituda pika, a_1 položaj centra pika, a_2 širina pika na polovini visine, a_3 udeo Lorencove komponente i T temperatura. Preliminarno razdvajanje pikova i određivanje vrednosti parametara rađeni su u programu *Pik fit*. Precizno razdvajanje je rađeno primenom funkcije (39) u programu *Excel* pri čemu se vodilo računa da vrednosti parametra a_2 budu jednake, za pojedninačne pikove, na svim brzinama zagrevanja.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 12 prikazane su dobijene TG, DTG i DTA krive za pojedinačne komplekse pri brzini zagrevanja $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, dok su odgovarajuće DSC krive, pri istoj brzini zagrevanja, prikazane na slici 13.



Slika 12. TG, DTG i DTA krive Co(II)-, Cd(II)- i Zn(II)-kompleksa ($\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)



Slika 13. DSC krive a) Co(II)-, b) Cd(II)- i c) Zn(II)-kompleksa ($\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$)

Sa slika 12 i 13 može se uočiti da se svi kompleksi razlažu stupnjevito, a broj stupnjeva zavisi od njihovog hemijskog sastava. U svim slučajevima prva tri stupnja su jasno razdvojena, dok kod Co(II)- i Cd(II)-kompleksa postoji i četvrti stupanj razgradnje koji je slabije definisan. Na višim temperaturama se mogu videti i neki manji, slabo definisani procesi koji se ne mogu analizirati, jer je za određivanje kinetičkih parametara važno je da je pik dobro odvojen i definisan. U tabeli 3 prikazane su temperaturne oblasti za pojedinačne procese razgradnje.

Prvi stupanj razlaganja, u slučaju Co(II)- i Cd(II)-kompleksa, odgovara dehidraciji kompleksa, a stupnjevi koji slede odgovaraju procesima razgradnje liganda.

Tabela 3. Temperaturne oblasti (°C) pojedinačnih procesa razgradnje Co(II)-, Cd(II)- i Zn(II)-kompleksa

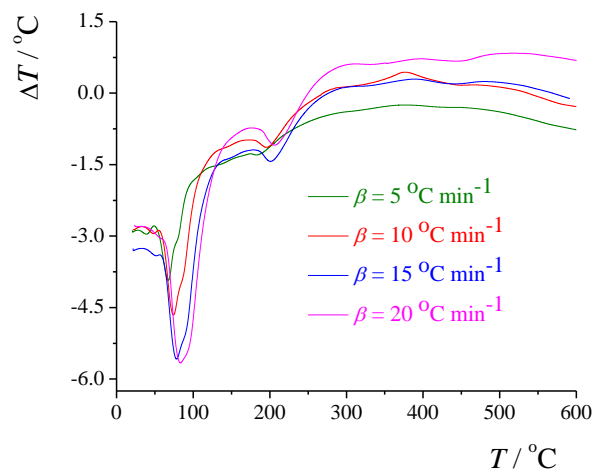
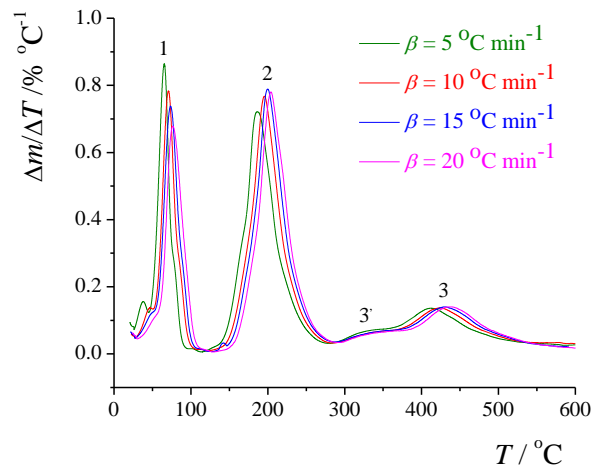
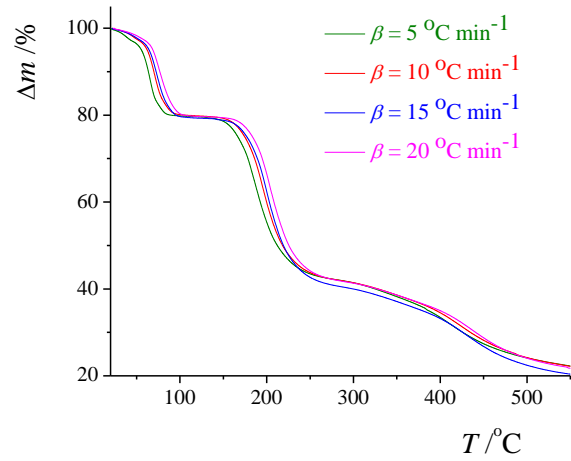
Kompleks	dehidratacija	razgradnja liganda		
		1. stupanj	2. stupanj	3. stupanj
Co(II)	30 – 131	131 – 285	285 – 525	525 – 900
Cd(II)	63 – 123	123 – 269	269 – 461	461 – 900
Zn(II)		175 – 297	297 – 626	626 – 900

Podaci prikazani u tabeli 3 ukazuju na najveću termičku stabilnost Zn(II)-kompleksa koji u svom sastavu nema molekule vode. Manju termičku stabilnost imaju kompleksi Cd(II) i Co(II) koji u svom sastavu imaju molekule koordinovane, odnosno koordinovane i nekoordinovane vode, redom.

4.1. [Co(N-Boc-gly)₂(H₂O)₄]₂·2H₂O

4.1.1. Termička stabilnost kompleksa

Razgradnja Co(II)-kompleksa odvija se u tri glavna stupnja (pikovi 1 – 3 na slici 14), a opažaju se i manji stupnjevi razgradnje (pik 3' na slici 14 i pikovi iznad 530 °C na slici 12), kao i asimetrija DTG i DSC krivih, slike 12 – 14. Poslednji, slabo definisani stupanj (525 – 900 °C) vezan je za odlazak dva molekula ugljenik(IV)-oksida. Položaji DTG i DTA pikova, kao i odgovarajući gubici masa na TG krivama, pomereni su ka višim temperaturama sa porastom brzine zagrevanja (slika 14). Pomenuto pomerenje ukazuje na termičku aktiviranost svih posmatranih stupnjeva [34, 37].



Slika 14. TG, DTG i DTA krive $[\text{Co}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
na $\beta = 5, 10, 15$ i $20 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$

Analizirana je temperaturna oblast 30 – 525 °C u kojoj se nalaze tri dobro definisana i dobro odvojena stupnja razgradnje. TG analiza je pokazala da prvi gubitak mase Co(II)-kompleksa počinje na oko 30 °C odlaženjem vlage ($\approx 2,3\%$), slika 12. Intenzivan, asimetričan, endoterman pik u oblasti 50 – 130 °C (pik 1 na Slici 14) sa maksimumom na 65,3 °C odgovara potpunoj dehidraciji kompleksa uz gubitak svih šest molekula vode. U narednim stupnjevima dolazi do razlaganja dehidratisanog kompleksa. Razlaganje dehidratisanog kompleksa počinje odlaskom dva fragmenta $C_6H_5CH_2O-$ (131 – 285 °C), nakon čega sledi gubitak dva fragmenta $-C(=O)NHCH_2-$ (285 – 525 °C). Temperatura početka razgradnje i temperature oblasti razgradnje dati su za brzinu zagrevanja 20 °C min⁻¹.

Detaljno termičko ponašanje, oblasti razgradnje, podaci o gubicima masa, termodinamički i kinetički parametri za Co(II)-kompleks prikazani su u tabeli 4.

Prividne energije aktivacije i predeksponencijalni faktori pojedinačnih procesa razgradnje Co(II)-kompleksa određeni su dvema metodama zasnovanim na variranju brzine zagrevanja: Kisindžerovom i Ozavinom metodom, korišćenjem podataka iz DTG krivih. Vrednosti kinetičkih parametara za sva tri stupnja prikazane su u tabeli 4. Vrednosti prividnih energija aktivacije za sve stupnjeve razgradnje dobijene pomoću Kisindžerove i Ozavine metode su u odličnoj saglasnosti. Vrednosti energija aktivacije procesa dehidracije kompleksa, koje se mogu naći u literaturi, nalaze se u veoma je širokom intervalu od 3,2 kJ mol⁻¹ za nekoordinovanu vodu, odnosno 4,2 kJ mol⁻¹ za koordinovanu vodu [107] do 307,6 kJ mol⁻¹ [108]. Vrednost energije aktivacije za dehidraciju Co(II)-kompleksa (tabela 4) u saglasnosti je sa podacima datim u literaturi za dehidraciju kompleksa $La(pic)_3 \cdot 1,5dithio \cdot 4H_2O$ (pic = pikrat, dithio = 2,2'-ditiobis(piridin-N-oksid), odnosno Fe(II)-, Ni(II)-, Cu(II)-kompleksa sa 2-metoksibenzilidenpiruvatom [108 – 109]. Razlika u vrednostima predeksponencijalnih faktora za sve stupnjeve razgradnje dobijenih pomoću Kisindžerove i Ozavine metode (tabela 4) uzrokovana je različitim aproksimativnim faktorima, jednačine (15) i (22).

Tabela 4. Oblasti razgradnje, maksimumi DSC pikova, gubitak mase, termodinamički (ΔH , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger) i kinetički parametri (E_a i Z) za $[\text{Co}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\beta= 20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$)

Oblast razgradnje / $^\circ\text{C}$	30 – 131	131 – 285	285 – 525	525 – 900
Maksimum DSC pikova / $^\circ\text{C}$	94,9	214,0	389,1	$\approx 597, 735$ *
Nađeni gubitak mase (%)	121,4 (20,8)	218,4 (37,5)	114,7 (19,7)	76,4 (13,1)
Izračunati gubitak mase (%)	108,0 (18,5)	214,3 (36,7)	114,1 (19,6)	72,0 (15,1)
Odlazeći fragment	6H ₂ O+vlaga (2+3+1)	2C ₆ H ₅ CH ₂ O–	2–C(=O)NHCH ₂ –	2CO ₂
ΔH /kJ mol ⁻¹	261,0 (261:6=43,5 kJ/mol H ₂ O)	62,9	110,6	– *
E_a /kJ mol ⁻¹ (Kisindžer; Ozava)	120,6 \pm 5,2; 120,1 \pm 5,0	134,7 \pm 4,6; 135,5 \pm 4,4	210,2 \pm 3,9; 210,2 \pm 6,1	–
Z /min ⁻¹ (Kisindžer; Ozava)	2,6 \cdot 10 ¹⁸ ; 1,1 \cdot 10 ¹⁶	8,0 \cdot 10 ¹⁴ ; 4,9 \cdot 10 ¹²	3,0 \cdot 10 ¹⁵ ; 1,5 \cdot 10 ¹³	–
ΔS^\ddagger /J mol ⁻¹ K ⁻¹	71,8	2,3	10,7	–
ΔG^\ddagger /kJ mol ⁻¹	94,2	133,6	203,1	–

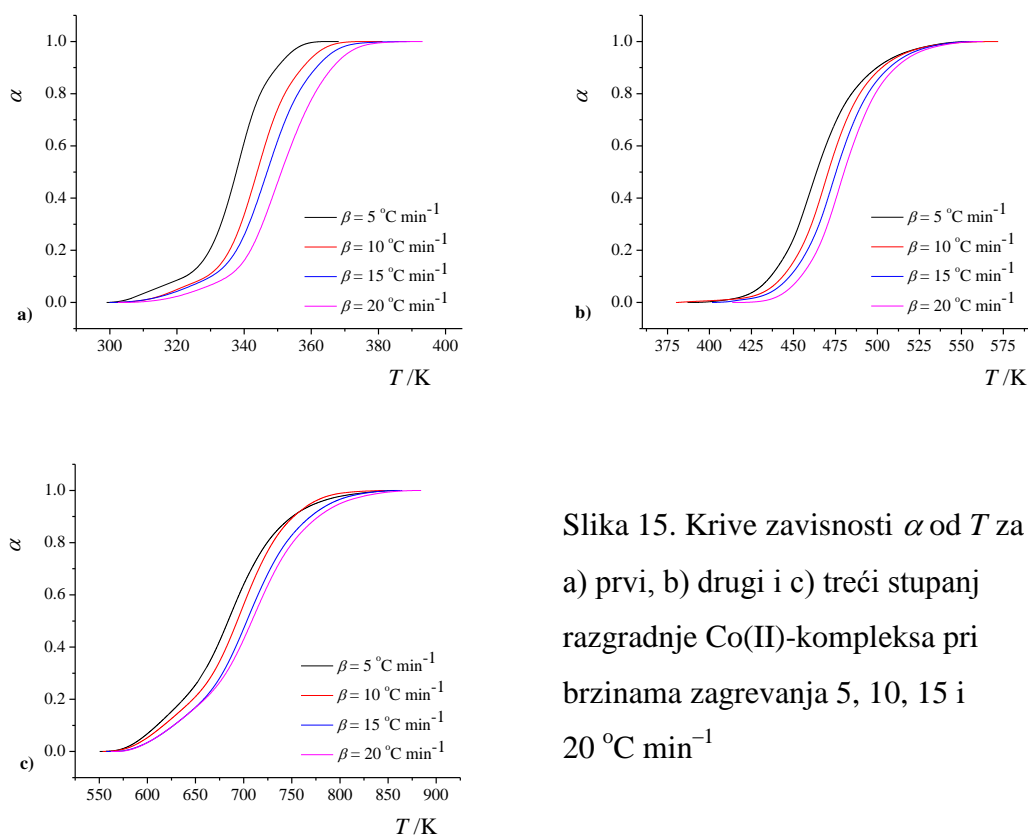
* Ove vrednosti nisu mogle biti precizno određene zbog slabih endotermnih DSC pikova na visokim temperaturama.

Vrednosti entalpija svih procesa razgradnje Co(II)-kompleksa određene su iz DSC krive snimljene pri brzini zagrevanja $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (slika 13) i prikazane su u tabeli 4. Vrednosti promene aktivacione entropije i slobodne energije određene su primenom jednačine (9), odnosno (10). Pozitivne vrednosti promene aktivacione entropije ukazuju na to da je veća neuređenost prelaznog stanja u odnosu na polazni kompleks. Pozitivne vrednosti promene aktivacione Gibsove energije nađene su u literaturi [110 – 114]. Ovakve vrednosti Gibsove energije ukazuju na to da je slobodna energija prelaznog stanja viša od slobodne energije polaznog kompleksa i da stupnjevi razgradnje nisu spontani [114].

4.1.2. Ispitivanje mehanizma primenom izokonverzionih metoda

U cilju ispitivanja mehanizma pojedinačnih stupnjeva razgradnje $[\text{Co}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ korišćene su izokonverzione metode. Primena ovih metoda se zasniva na TG krivama koje su snimljene na četiri različite brzine zagrevanja. Da bi se bolje odvojili individualni stupnjevi razgradnje korišćene su DTG krive (slika 14). Iz pomenutih TG krivih prvo se određuje stepen konverzije za različite brzine zagrevanja i za svaki pojedinačni stupanj razgradnje. Na slici 15 prikazane su sigmoidne krive zavisnosti stepena konverzije od temperature za sva tri stupnja razgradnje na svim brzinama zagrevanja. Oblik ovih krivih ukazuje na Avrami-Jerofiev, Šestak-Bergrenov ili Prout-Tomkinsov model. Prelomi na krivama u slučaju prvog i trećeg stupnja razgradnje (do temperature 330, odnosno 670 K, redom) ukazuju na složenost ovih procesa. Dodatni pokazatelj da su svi stupnjevi razgradnje ispitivanih kompleksa termički aktivirani procesi, kao što je već zaključeno u Odeljku 4.1.1, jeste i kontinualno pomeranje $\alpha-T$ krivih ka višim temperaturama sa povećanjem brzine zagrevanja (slika 15).

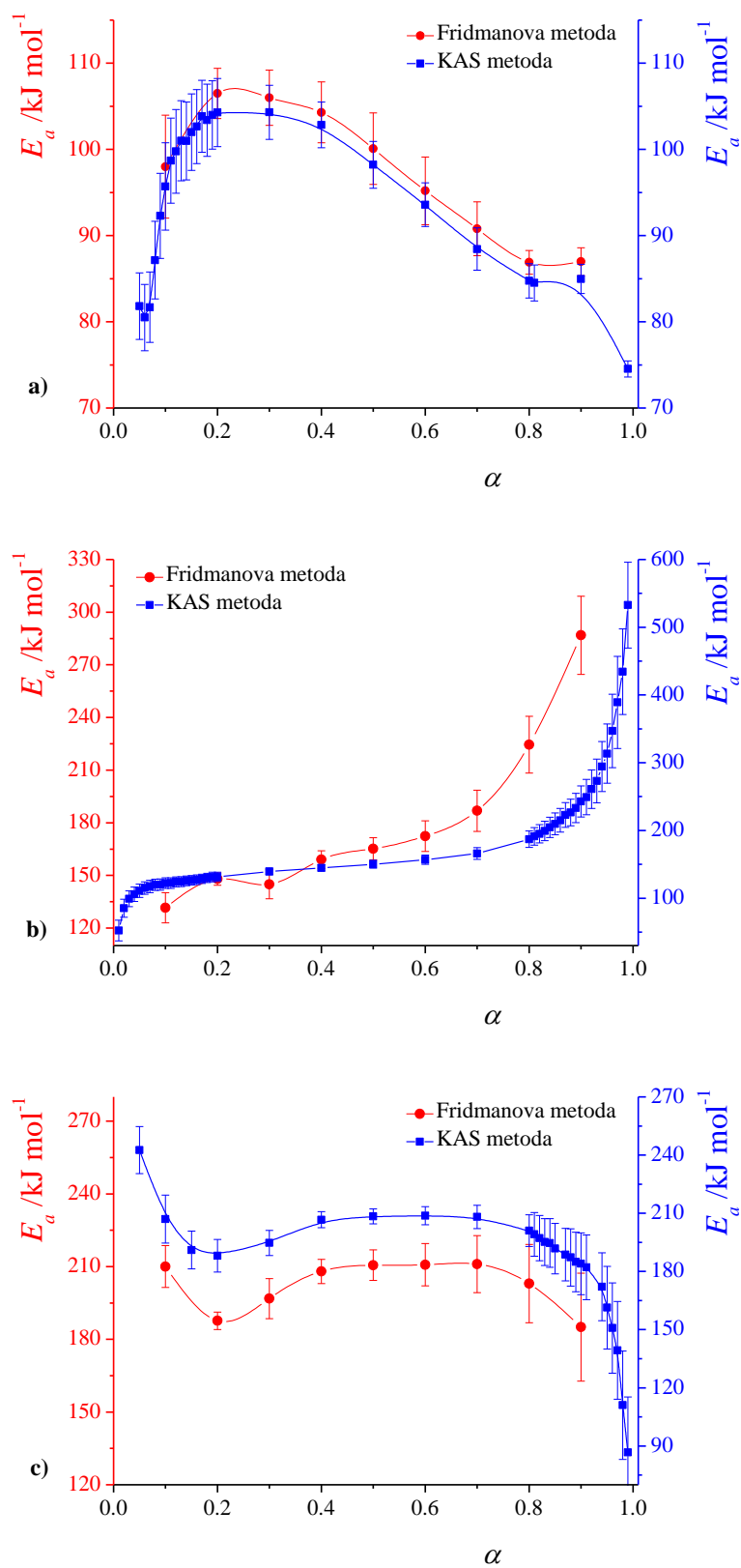
Podaci dobijeni sa $\alpha-T$ krivih mogu se upotrebiti za primenu integralne izokonverzione KAS metode, dok je za primenu diferencijalne Fridmanove izokonverzione metode potrebno diferencirati pomenute krive da bi se dobile $\frac{d\alpha}{dT}$ vrednosti.



Slika 15. Krive zavisnosti α od T za a) prvi, b) drugi i c) treći stupanj razgradnje Co(II)-kompleksa pri brzinama zagrevanja 5, 10, 15 i $20 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$

Izokonverziona metode primenjene su unošenjem dobijenih podataka u jednačine (23) i (24), redom. Krive zavisnosti prividnih energija aktivacije, određenih ovim metodama u zavisnosti od stepena konverzije prikazane su na slici 16 a – c. U Prilogu A prikazane su krive zavisnosti odsečka dobijenog iz jednačine (24) od stepena konverzije.

Ne osnovu slike 15 zaključeno je da su prvi i treći stupanj složeni, dok se sa slike 16 vidi da se u sva tri stupnja prividna energija aktivacije znatno menja sa stepenom konverzije. Takva promena ukazuje na složenost svih procesa i da oni uključuju više od jednog elementarnog procesa.



Slika 16. Zavisnosti E_a dobijenih primenom Fridmanove i KAS izokonzervacione metode u funkciji od α za: a) prvi, b) drugi i c) treći stupanj razgradnje Co(II)-kompleksa

U slučaju drugog i trećeg stupnja razgradnje, u velikoj oblasti stepena konverzije 0,2 – 0,7, promene vrednosti E_a su dovoljno male da bi se mogle smatrati konstantnim (slika 16-b i c). Međutim, oblik i trend ovih krivih nam ukazuje da su mehanizmi složeni i rezultati obrade ovih stupnjeva kao da su elementarni ne bi oslikavali pravu prirodu procesa.

Za pojedinačne stupnjeve razgradnje oblici krivih, E_a u zavisnosti od α koje su dobijene primenom dveju različitih izokonverzionih metoda, kao i krive, odsečak u zavisnosti od α (Prilog A) koja je dobijena primenom jednačine (24) su slični. Sličnost oblika ukazuje na činjenicu da prividna energija aktivacije i odsečak na sličan način zavise od stepena konverzije. Takođe, mogu se uočiti potpuno različiti oblici krivih u slučaju tri stupnja razgradnje, što ukazuje na različite mehanizme po kojima se odvijaju pojedinačni stupnjevi. Različiti mehanizmi su i očekivani s obzirom na to da odgovaraju različitim procesima koji obuhvataju različite stupnjeve [22]. Za analizu mehanizama procesa koriste se rezultati jedne od izokonverzionih metoda [22], u našem slučaju to je bila KAS kriva. Praktična primena diferencijalnih metoda, u koje spada i Fridmanova, pokazuje da su one manje tačne i manje precizne od integralnih metoda, u koje spada KAS metoda [29]. U slučaju KAS metode, ukoliko oblik krive na početku i na kraju procesa (u oblasti $0 < \alpha < 0,2$ i $0,8 < \alpha < 1$), nije dovoljno dobro definisan, vrednosti prividne energije aktivacije su određivane sa korakom α od 0,01 umesto 0,1 (što se inače koristi).

U slučaju kompleksnih procesa, kao što je slučaj ovde, izokonverzione metode daju vrednosti prividnih energija aktivacije koje odražavaju kinetiku celokupnog procesa [115]. Na početku procesa ($\alpha = 0,1$), kada preovlađuje jedna reakcija, dobijena energija aktivacije odgovara vrednosti energije aktivacije tog stupnja. S druge strane, na kraju procesa ($\alpha = 0,9$), kada preovladava druga reakcija, dobijena energija aktivacije odgovara energiji aktivacije tog stupnja.

Za prvi stupanj, dehidraciju kompleksa, dobija se porast, a zatim opadanje vrednosti energije aktivacije (slika 16-a) tokom trajanja procesa. U ovom slučaju energija aktivacije raste od vrednosti $81,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ na $\alpha = 0,05$, dostiže maksimum od $104,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ na $\alpha = 0,3$ i zatim opada do vrednosti od $74,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ na $\alpha = 1,0$. Prema

algoritmu koji su dali Vjazovkin i Lesnikovič [38] i s obzirom na formulu kompleksa $[\text{Co}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, može se zaključiti da proces dehidracije uključuje seriju paralelnih stupnjeva u kojima odlaze molekuli vode koji su vezani na različite načine [1]. Celokupna kinetika ovog procesa je dodatno usložnjena procesom difuzije [22]. Isti oblik izokonverzije krive, kao i isti mehanizam termičke razgradnje dobijen je za amonijum-dinitramid [116].

Kod drugog stupnja (proces razgradnje dehidratisanog kompleksa) vrednost energije aktivacije raste tokom celog procesa, ali različitom brzinom (slika 16-b). Na početku procesa vrednost energije aktivacije iznosi $52,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Do $\alpha = 0,2$ ima brzi porast i na toj vrednosti stepena konverzije iznosi 130 kJ mol^{-1} . Nakon toga vrednost E_a nastavlja sporije da raste do $\alpha = 0,7$. Na samom kraju procesa dolazi do naglog porasta do vrednosti $243,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\alpha = 0,9$). Ovakav način promene prividne energije aktivacije sa stepenom konverzije ukazuje na složen mehanizam ovoga procesa koji podrazumeva paralelne reakcije [38]. U ovom stupnju dva liganda dehidratisanog kompleksa gube dva identična fragmenta $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-$. Proizvodi, koji su u gasovitom stanju, podižu ukupni pritisak u reakcionom sistemu, kao što se i može očekivati kod reakcija tipa: $\text{A}(\text{s}) \rightarrow \text{B}(\text{s}) + \text{C}(\text{g})$ [117]. Tako, povišenje pritiska pospešuje povratnu reakciju, što pomera ukupan proces dekompozicije ka višim temperaturama. Posledica je uočeno povećanje vrednosti prividne energije aktivacije. Sličan trend promene prividne energije aktivacije je kod termo-oksidativnog razlaganja polipropilena [118].

U trećem stupnju razgradnje prividna energija aktivacije pokazuje ukupni pad sa porastom stepena konverzije (slika 16-c). Na početku procesa energija aktivacije opada od $242,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (na $\alpha = 0,05$) do 188 kJ mol^{-1} (na $\alpha = 0,2$). Zatim vrednosti variraju između 192 i 209 kJ mol^{-1} i na kraju procesa (od $\alpha = 0,9$) pada do vrednosti $86,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Opadajući trend energije aktivacije sa stepenom konverzije, uz prelazak oblika krive iz konkavnog u konveksni, ukazuje na složenost ovog procesa sa promenama ograničavajućeg stupnja. U ovom slučaju to može biti promena iz kinetičkog u difuzioni režim, koja je vezana za prisustvo gasovitih proizvoda koji difunduju kroz čvrsti ostatak [38]. Istim mehanizmom se termički razlažu nikel(II)- i kobalt(II)-kompleksi sa azobarbiturnom kiselinom [78].

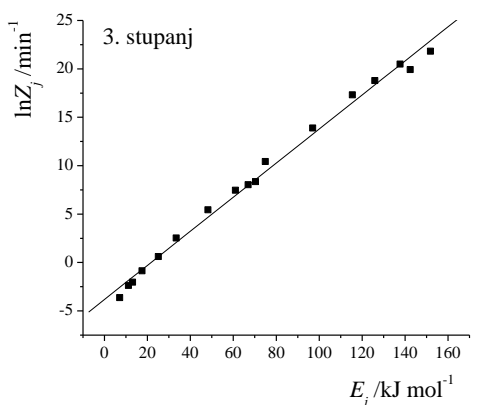
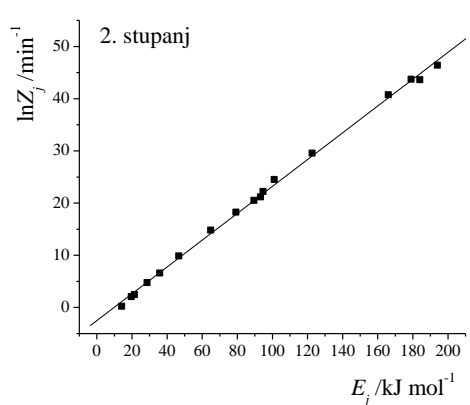
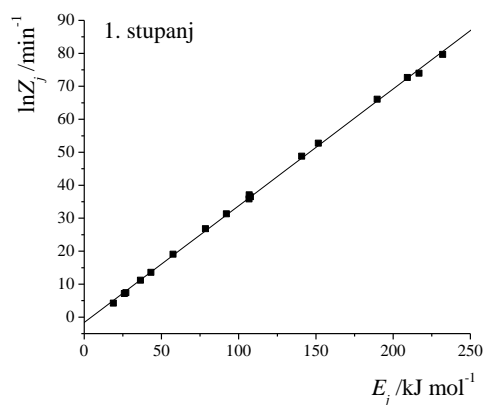
4.1.3. Određivanje invariantnih kinetičkih parametara

Izokonverzije, odnosno „model-free” metode omogućavaju određivanje oblika zavisnosti energije aktivacije od stepena konverzije, kao i mehanizam po kome se ti procesi odvijaju. Međutim, pomoću ovih metoda ne mogu da se dobiju nikakvi podaci vezani za druga dva člana kinetičkog tripleta, Z i $f(\alpha)$. Ukoliko primena izokonverzionih metoda na procese termičke razgradnje pokaže da se odvijaju po složenim mehanizmima, tada se ti rezultati kombinuju sa rezultatima dobijenim primenom IKR metode, koji omogućava određivanje predeksponencijalnog faktora u funkciji α bez poznavanja modela [43]. IKR se iskazuje jednačinom (37). Poznavanje kinetičkih parametara i vrednosti za energiju aktivacije, primenjenih u pomenutoj jednačini, omogućavaju određivanje $\ln Z_\alpha$ za različite vrednosti stepena konverzije.

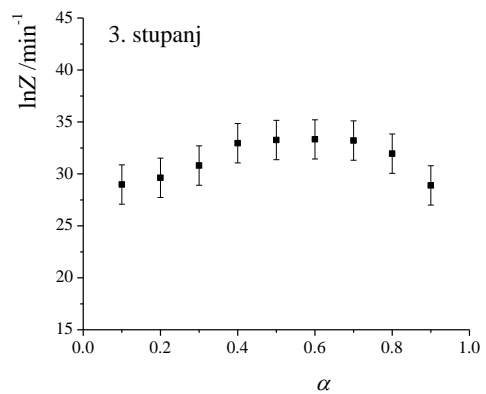
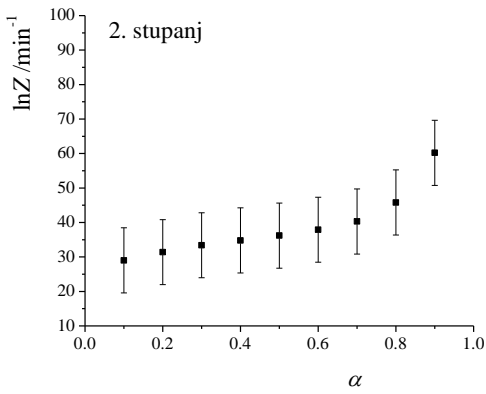
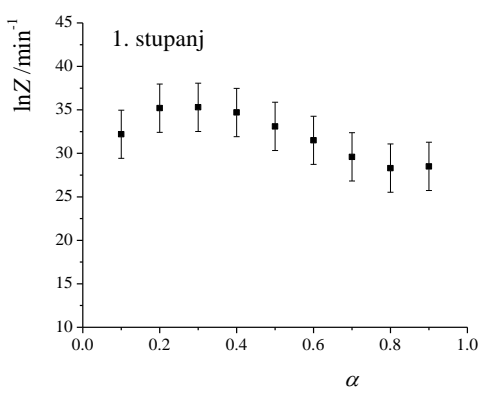
Na slici 17 prikazane su linearne zavisnosti Arenijusovih parametara, $\ln Z_j = f(E_j)$, za brzinu zagrevanja $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ za Co(II)-kompleks. Arenijusovi parametri određeni su iz Koats–Redferneve jednačine (34) za sve reakcione modele prikazane u tabeli 1, a njihove vrednosti za sve brzine zagrevanja nalaze se u Prilogu B.

Iz nagiba ovih linearnih zavisnosti dobijen je kinetički parametar a , dok je iz odsečka dobijen kinetički parametar b . Da bi se iz jednačine (37) dobile vrednosti $\ln Z_\alpha$ pored dobijenih kinetičkih parametara korišćene su vrednosti energija aktivacije dobijenih primenom izokonverzije KAS metode. Na slici 18 prikazane su dobijene zavisnosti $\ln Z_\alpha$ od α za sva tri procesa razgradnje Co(II)-kompleksa.

Krive prikazane na slici 16 (a – c) ukazuju na složene procese koji obuhvataju više stupnjeva i očigledno imaju sličan oblik kao i krive prikazane na slici 18. Njihova sličnost pokazuje da prividna energija aktivacije i predeksponencijalni faktor zavise na isti način od stepena konverzije.



Slika 17. Zavisnost $\ln Z_j$ od E_j za sva tri stupnja razgradnje Co(II)-kompleksa pri brzini zagrevanja $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

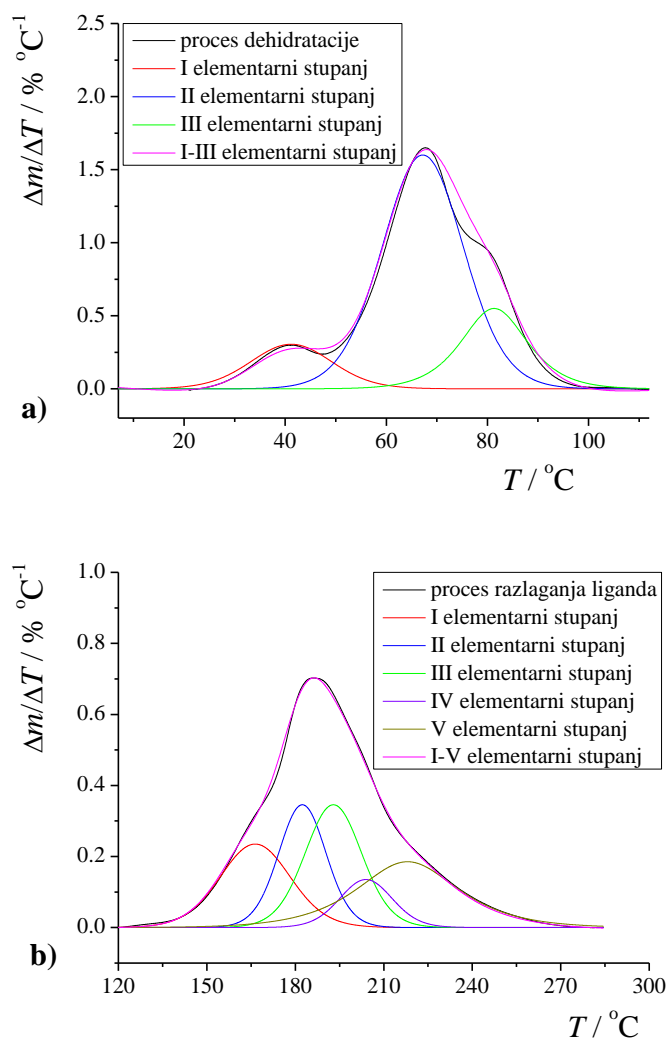


Slika 18. Zavisnost $\ln Z_\alpha$ od α za sve stupnjeve razgradnje Co(II)-kompleksa

4.1.4. Dekonvolucija krivih složenih procesa razgradnje

Prva dva složena procesa, dehidracija i razgradnja liganda u kompleksu Co(II), razdvojeni su na više elementarnih koraka u cilju dobijanja kinetičkih tripleta (E_a , Z i $f(\alpha)$). Dalji tok razgradnje (treći stupanj) nije razmatran zbog izuzetne složenosti procesa.

Kao primer, na slici 19 grafički je prikazana dekonvolucija a) procesa dehidracije i b) procesa razlaganja liganda u Co(II)-kompleksu pri brzini zagrevanja $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, jer to istovremeno odslikava razdvajanje DTG pikova i pri ostalim brzinama zagrevanja.

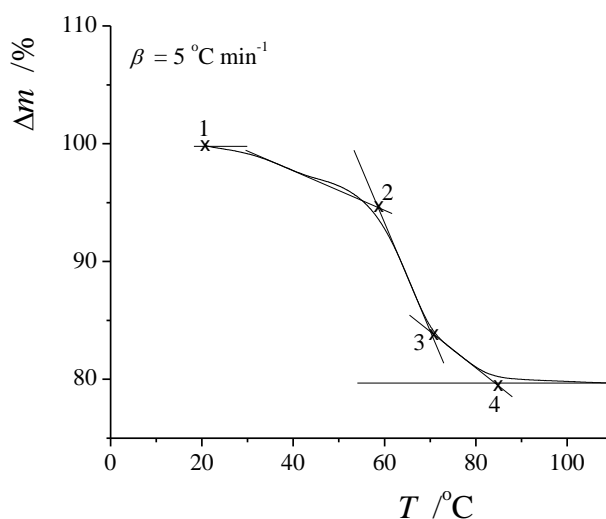


Slika 19. Dekonvolucija a) procesa dehidracije i b) procesa razgradnje liganda u Co(II)-kompleksu, $\beta = 5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Razdvajanje DTG pikova složenih procesa pokazalo je da se proces dehidracije može razdvojiti na tri prostija, dok se proces razlaganja liganda može razdvojiti na pet prostijih od kojih su prva tri detaljno kinetički razmatrana. Analiza preostala dva pika nije prikazana, jer prilikom pokušaja analiziranja dobijene α - T krive nisu bile dovoljno dobre da bi se koristile za određivanje kinetičkih parametara.

Dekonvolucija krivih dehidracije Co(II)-kompleksa

Iz TG krive koja prikazuje razlaganje Co(II)-kompleksa ($\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$) izdvojen je proces dehidracije. Na ovom delu krive, kao i na slici 19-a, može se videti da se proces dehidracije odvija u tri stupnja (slika 20). Povlačenjem tangenti i određivanjem početka i kraja pojedinačnih stupnjeva, odnosno određivanjem promene mase uzorka za pojedinačne stupnjeve, može se pretpostaviti mehanizam procesa dehidracije.

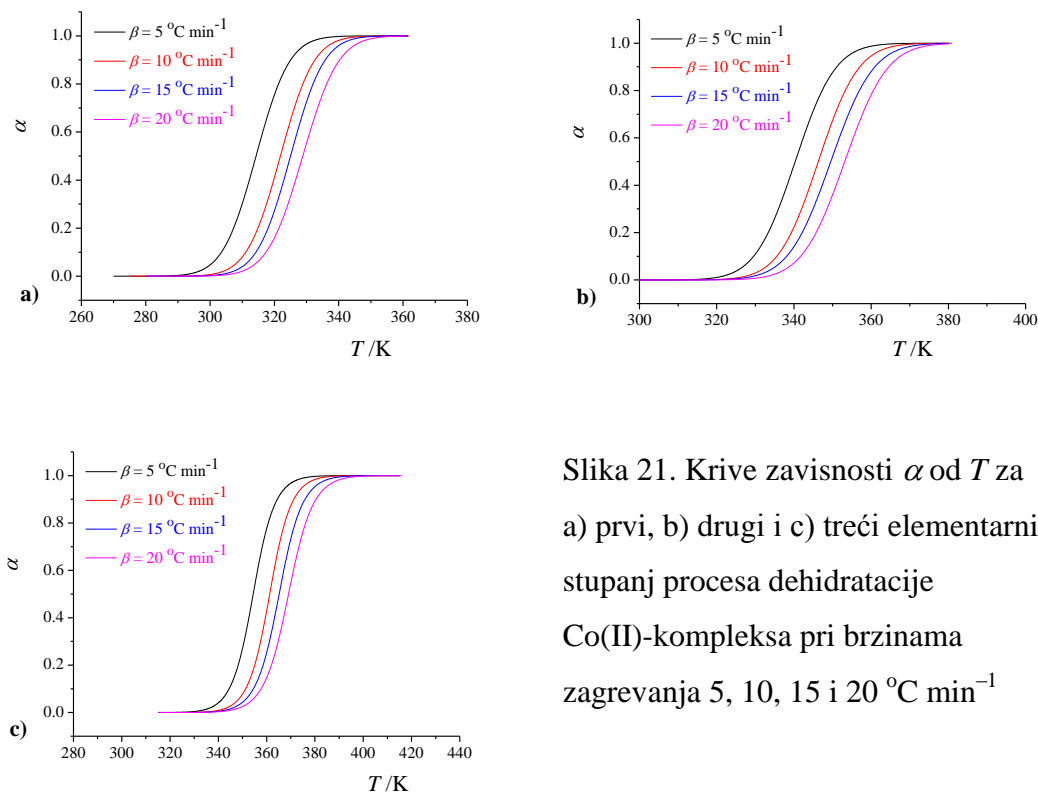


Slika 20. Deo TG krive razlaganja Co(II) kompleksa koji se odnosi na proces dehidracije

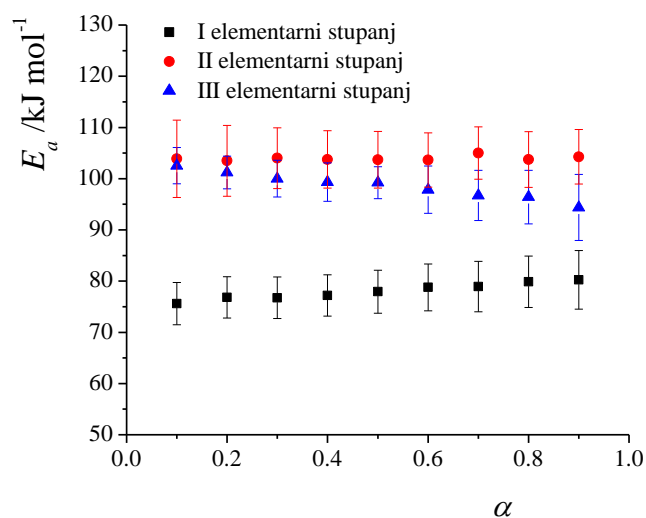
U prvom stupnju (1 – 2) promena mase uzorka iznosi 5,3 %. Za drugi stupanj (2 – 3) određena je promena u masi uzorka od 10,5 %. Promena mase uzorka u trećem stupnju (3 – 4) iznosi 4,3 % (slika 20). Izračunate promene mase uzorka za pojedinačne stupnjeve odgovaraju odlasku dva, tri, odnosno jednog molekula vode, redom. Na

osnovu dobijenih rezultata može se pretpostaviti mehanizam dehidracije. U prvom stupnju odlaze molekuli vode iz spoljašnje sfere kompleksa koji su i najslabije vezani. Drugi stupanj odgovara odlasku tri molekula vode, i to jednom molekulu koji pored koordinativne veze nije vezan vodoničnom vezom (molekul 1 sa slike 1) i dva molekula koji su pored koordinativne veze vezani i jednom vodoničnom vezom (molekuli 2 i 3 sa slike 1). Poslednji stupanj odgovara odlasku jednog molekula vode koji je pored koordinativne veze vezan i sa dve vodonične veze i najjače je vezan (molekul 4 sa slike 1) [1].

Iz dobijenih DTG krivih razdvojenog procesa dehidracije određen je stepen konverzije elementarnih procesa za različite brzine zagrevanja, slika 21. Kod sva tri elementarna stupnja dobijaju se sigmoidne α - T krive, što je očekivano za neizotermalne procese, koje se postepeno pomeraju ka višim temperaturama sa povećanjem brzine zagrevanja. Podaci sa α - T krive upotrebljeni su za primenu KAS izokonverzije metode unošenjem u jednačinu (24) [34, 35]. Na taj način dobijene su krive zavisnosti energije aktivacije od stepena konverzije, slika 22.



Slika 21. Krive zavisnosti α od T za a) prvi, b) drugi i c) treći elementarni stupanj procesa dehidracije Co(II)-kompleksa pri brzinama zagrevanja 5, 10, 15 i 20 $^\circ\text{C min}^{-1}$

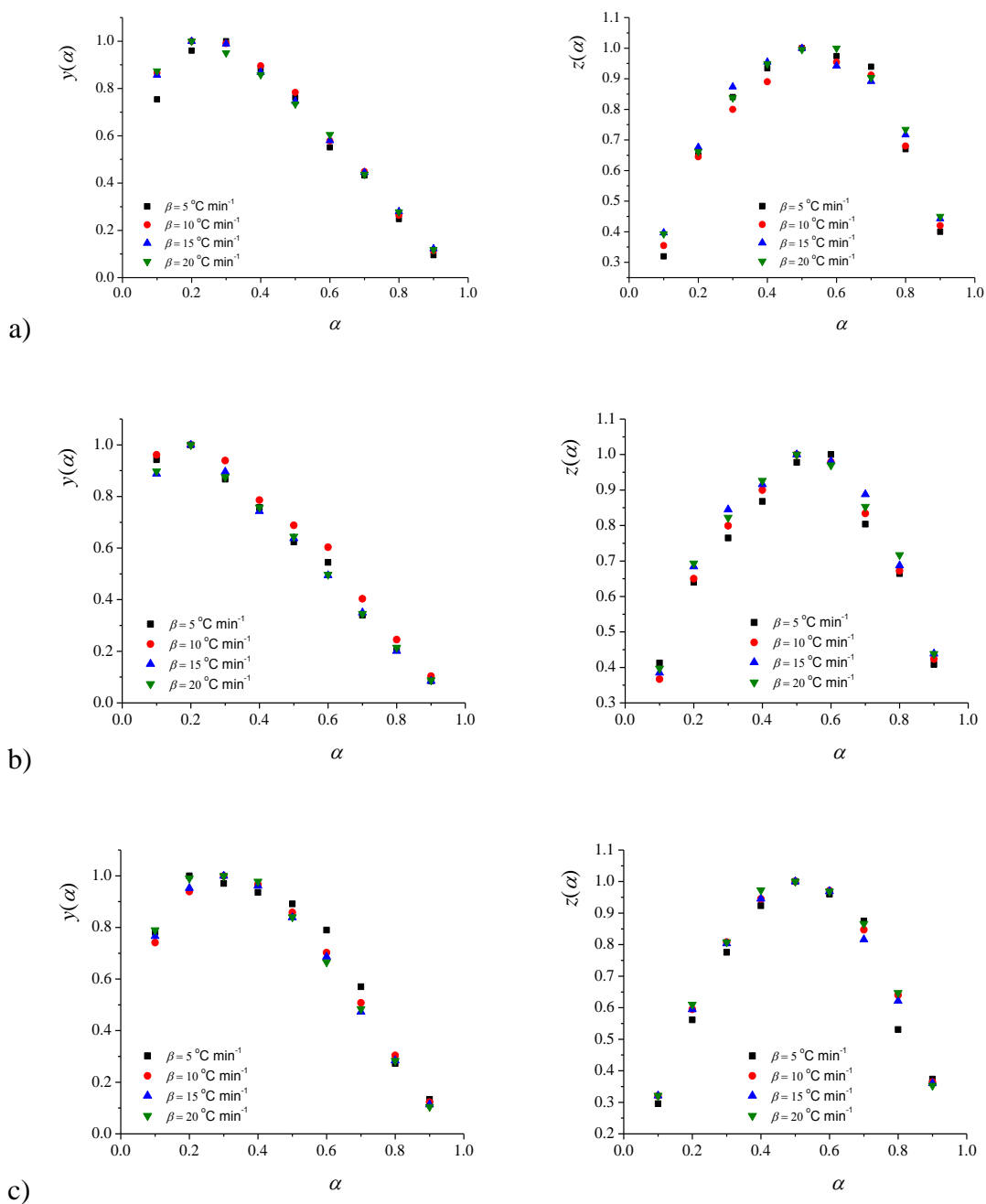


Slika 22. Zavisnost E_a od α dobijene primenom KAS izokonverzije metode za tri elementarna stupnja procesa dehidratacije Co(II)-kompleksa

Kod sva tri stupnja vrednosti energije aktivacije, određene KAS metodom, pokazuju malu promenu (1,5 – 8 %) u čitavom intervalu stepena konverzije, što ukazuje na to da su dobijeni stupnjevi stvarno elementarni. Srednje vrednosti energije aktivacije iznose: 78,0; 103,9 i 98,6 kJ mol $^{-1}$, redom. Dobijene vrednosti su u odličnoj korelaciji sa rezultatima KAS i Fridmanove metode (slika 16-a), koji pokazuju da energija aktivacije raste od vrednosti 81,8 kJ mol $^{-1}$, dostiže maksimum od 104,3 kJ mol $^{-1}$ i zatim opada do vrednosti od 74,5 kJ mol $^{-1}$.

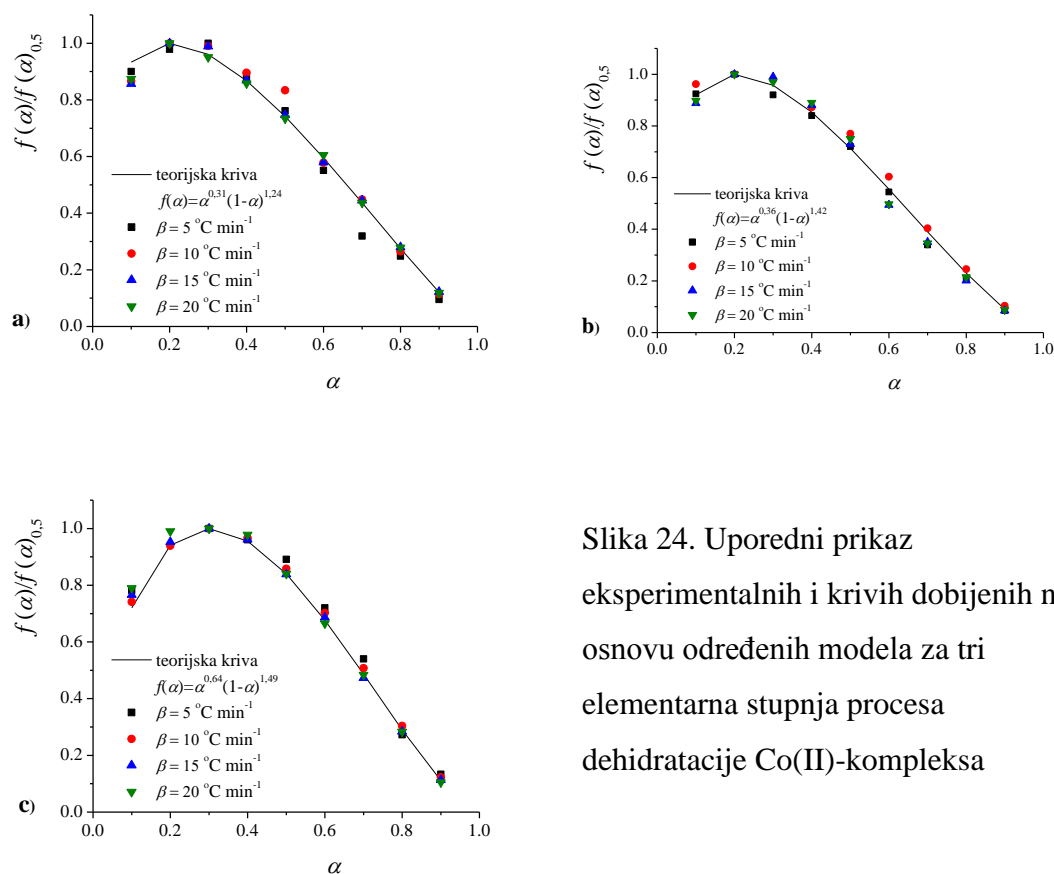
U cilju nalaženja odgovarajućeg reakcionog modela za razložene stupnjeve primenjena je Malekova metoda [46]. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 23.

U sva tri slučaja zavisnost $y(\alpha)$ – α , odnosno $z(\alpha)$ – α ima isti oblik. Oblici krivih i položaji maksimuma, $\alpha_{y_{\max}} \approx 0,2$ i $\alpha_{z_{\max}} \approx 0,5$, na osnovu Malekovih kriterijuma (tabela 2) [94] ukazuju na Šestak–Bergrenov model (tabela 1). U cilju određivanja reakcionih modela, tabela 5, parametri M i N dobijeni su primenom Šestak–Bergrenove metode [95].



Slika 23. Funkcije $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ za a) prvi, b) drugi i c) treći elementarni stupanj procesa dehidratacije Co(II)-kompleksa

Provera određenih reakcionih modela je urađena primenom Master-plot metode [48]. Na slici 24 je dato poređenje eksperimentalnih i teorijskih krivih za sva tri elementarna stupnja procesa dehidratacije.



Slika 24. Uporedni prikaz eksperimentalnih i krivih dobijenih na osnovu određenih modela za tri elementarna stupnja procesa dehidracije Co(II)-kompleksa

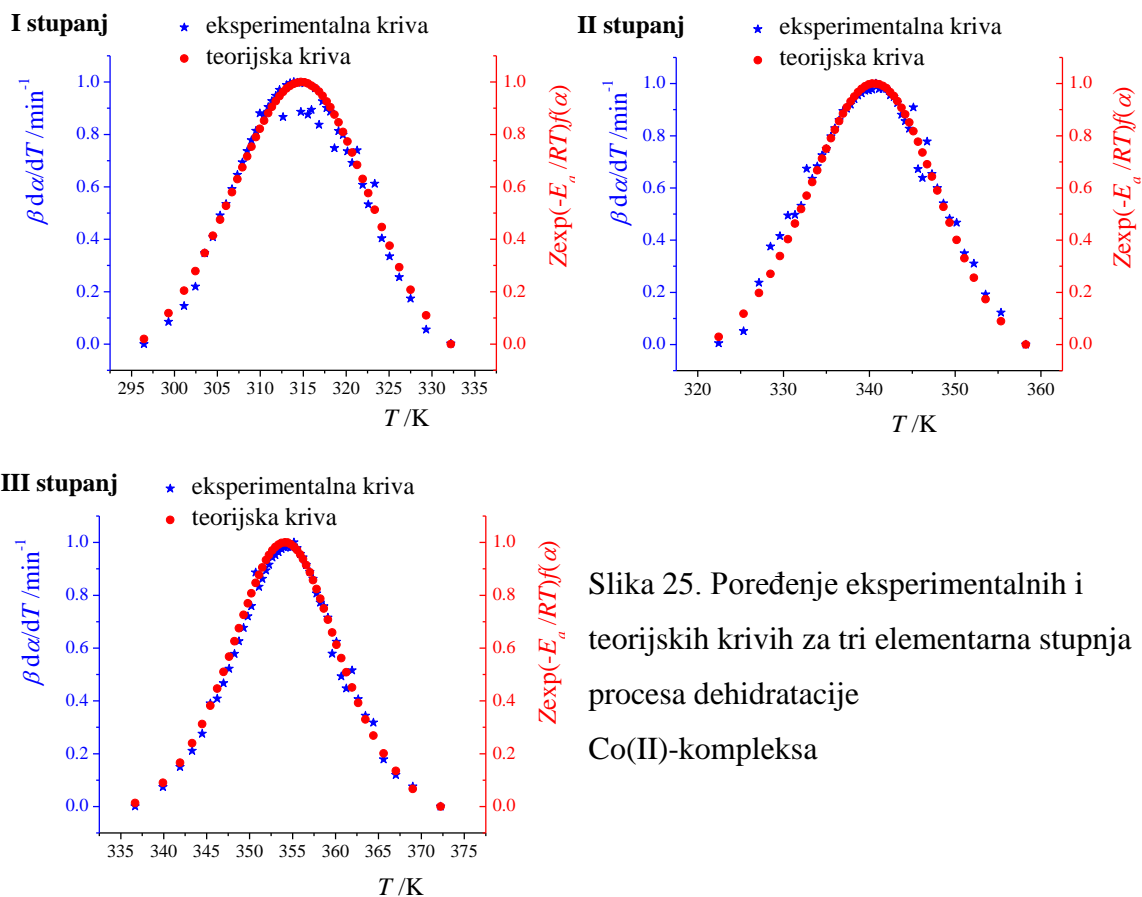
Uz podesni kinetički model treba odrediti i preostala dva člana kinetičkog tripleta, energiju aktivacije, E_a , i predeksponencijalni faktor, Z . U tu svrhu korišćen je metod zasnovan na pravom kompenzacionom efektu (IKP) [45]. Koats–Redfernovom metodom (jednačina (34)) dobijeni su kinetički parametri za sve brzine zagrevanja, koji su korišćeni za konstruisanje $\ln Z_j - E_j$ zavisnosti. Iz pomenutih zavisnosti su, za pojedinačne brzine, određeni kompenzacioni parametri a_β i b_β . Zavisnost a_β od b_β omogućava određivanje „invariantnih kinetičkih parametara” za elementarne stupnjeve, koji su, pored odgovarajućih reakcionih modela, prikazani u tabeli 5.

Vrednosti energija aktivacije za pojedinačne elementarne stupnjeve dobijene KAS (78,0; 103,9; 98,6 redom) i IKP metodom (tabela 5) međusobno su u vrlo dobroj saglasnosti.

Tabela 5. Kinetički tripleti elementarnih stupnjeva procesa dehidracije Co(II)-kompleksa

	E_a /kJ mol ⁻¹	Z /min ⁻¹	$f(\alpha)$
I stupanj	80,0±6,9	3,4·10 ¹²	$\alpha^{0,31}(1-\alpha)^{1,24}$
II stupanj	103,5±8,2	1,3·10 ¹⁵	$\alpha^{0,36}(1-\alpha)^{1,42}$
III stupanj	91,3±8,2	6,1·10 ¹²	$\alpha^{0,64}(1-\alpha)^{1,49}$

U cilju provere dobijenog kinetičkog tripleta koristi se jednačina (5). Na osnovu eksperimentalnih podataka formira se zavisnost $\beta d\alpha/dT = f(T)$, dok se na osnovu kinetičkog tripleta formira zavisnost $Z_{exp}(-E_a/RT)f(\alpha) = f(T)$. Poređenje ove dve zavisnosti, odnosno eksperimentalnih i teorijskih krivih prikazano je na slici 25.

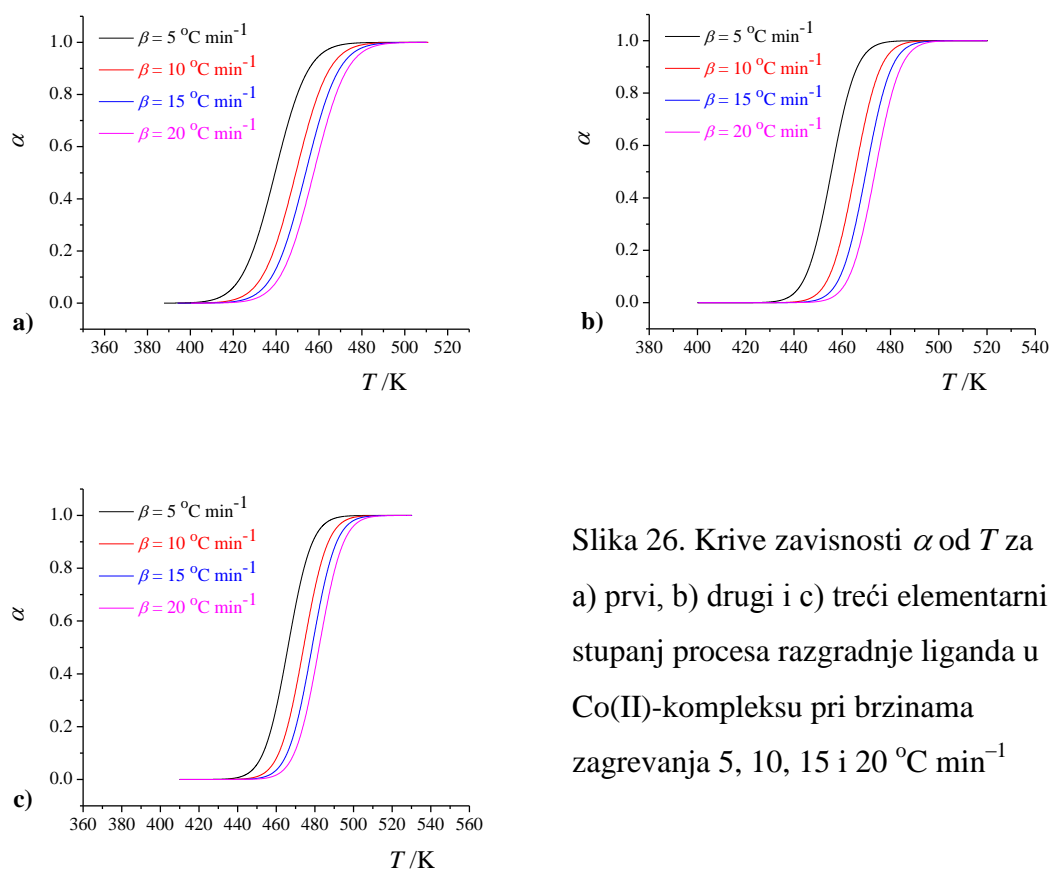


Slika 25. Poređenje eksperimentalnih i teorijskih krivih za tri elementarna stupnja procesa dehidracije Co(II)-kompleksa

Diferenciranje α - T krivih rezultiralo je krivom koja je imala nepravilnosti, tako da nisu uzete sve tačke, već su uzimane tačke u intervalima 0,02 α .

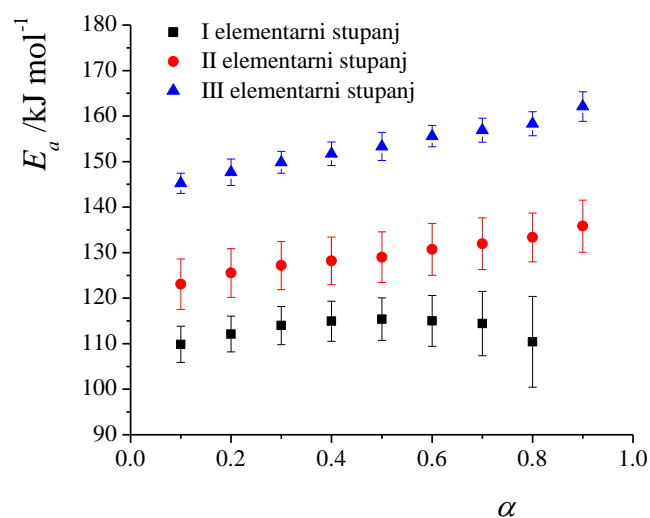
Dekonvolucija krivih razgradnje liganda iz Co(II)-kompleksa

Na slici 19-b prikazana je dekonvolucija procesa degradacije liganda u dehidratisanom Co(II)-kompleksu. Iz datih krivih određeni su stepeni konverzije elementarnih procesa na različitim brzinama zagrevanja, koji su prikazani na slici 26.



Slika 26. Krive zavisnosti α od T za a) prvi, b) drugi i c) treći elementarni stupanj procesa razgradnje liganda u Co(II)-kompleksu pri brzinama zagrevanja 5, 10, 15 i 20 °C min⁻¹

Krive α - T zavisnosti su sigmoidnog oblika kod sva tri stupnja i sa povećanjem brzine zagrevanja postepeno se pomeraju ka višim temperaturama. Kao i u slučaju procesa dehidratacije, vrednosti prividne energije aktivacije određene su KAS izokonverzionom metodom [34, 35], za čiju primenu su upotrebljeni podaci sa α - T krivih. Krive zavisnosti energije aktivacije od stepena konverzije za sva tri elementarna stupnja procesa degradacije liganda prikazane su na slici 27.

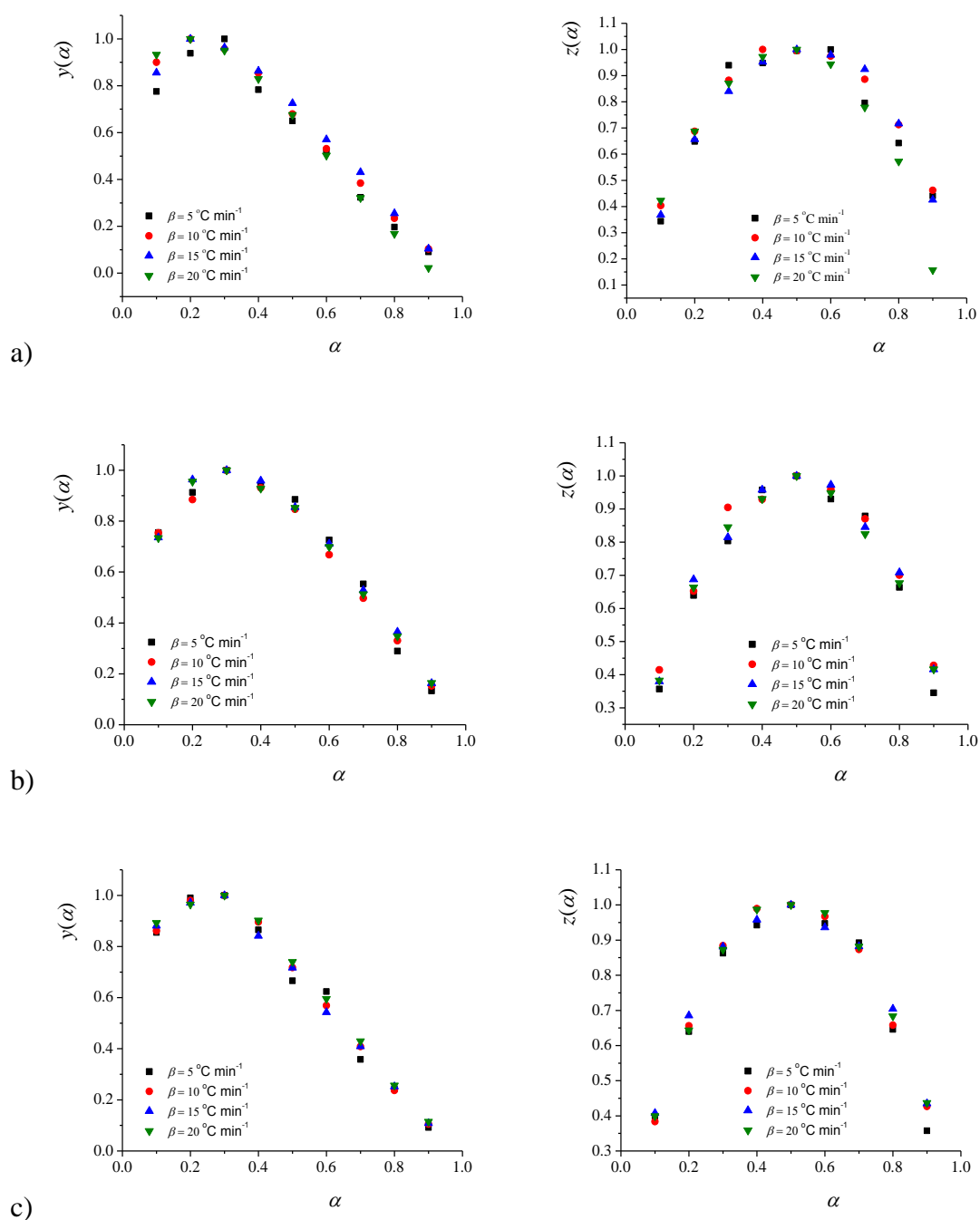


Slika 27. Zavisnost E_a od α dobijene primenom KAS izokonverzije metode za tri elementarna stupnja procesa razgradnje liganda u Co(II)-kompleksu

Mala promena prividnih energija aktivacije sa stepenom konverzije (5 – 11 %) ukazuje da su ispitivani stupnjevi elementarni. Srednje vrednosti dobijenih energija aktivacije su 113,3; 128,6 i 152,3 kJ mol⁻¹, redom. Dobijene vrednosti energije aktivacije su u korelaciji sa rezultatima KAS i Fridmanove metode (slika 16-b) koji pokazuju da energija aktivacije raste od vrednosti 123,3 kJ mol⁻¹, a vrednost od 156,6 kJ mol⁻¹ dostiže na $\alpha = 0,6$.

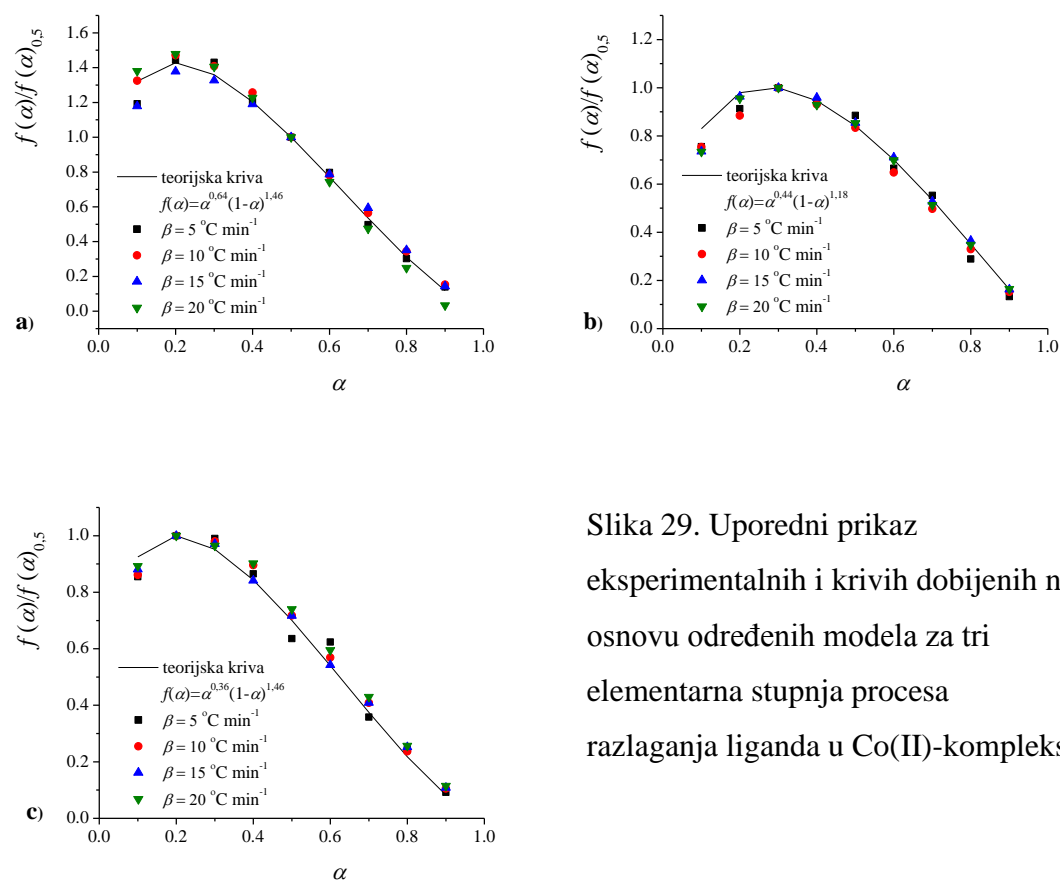
Za nalaženje odgovarajućeg reakcionog modela za elementarne stupnjeve i kod ovog stupnja primenjena je Malekova metoda [46], slika 28.

U sva tri slučaja zavisnost $y(\alpha)-\alpha$, odnosno $z(\alpha)-\alpha$ ima isti oblik i položaj maksimuma ($\alpha_{y_{\max}} \approx 0,2$ i $\alpha_{z_{\max}} \approx 0,5$) kao kod elementarnih stupnjeva procesa dehidratacije. Rezultati za sva tri elementarna stupnja na osnovu Malekovih kriterijuma (tabela 2) [94] ukazuju na Šestak–Bergrenov model (tabela 1). Parametri M i N dobijeni su primenom Šestak–Bergrenove metode [95] i odgovarajući reakcioni modeli dati su u tabeli 6.



Slika 28. Funkcije $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ za a) prvi, b) drugi i c) treći elementarni stupanj procesa razgradnje liganda Co(II)-kompleksa

Kao i u slučaju elementarnih stupnjeva procesa dehidratacije, provera reakcionih modela urađena je Master-plot metodom [48]. Poređenje eksperimentalnih i teorijskih krivih, za tri elementarna stupnja procesa degradacije liganda, prikazano je na slici 29.



Slika 29. Uporedni prikaz eksperimentalnih i krivih dobijenih na osnovu određenih modela za tri elementarna stupnja procesa razlaganja liganda u Co(II)-kompleksu

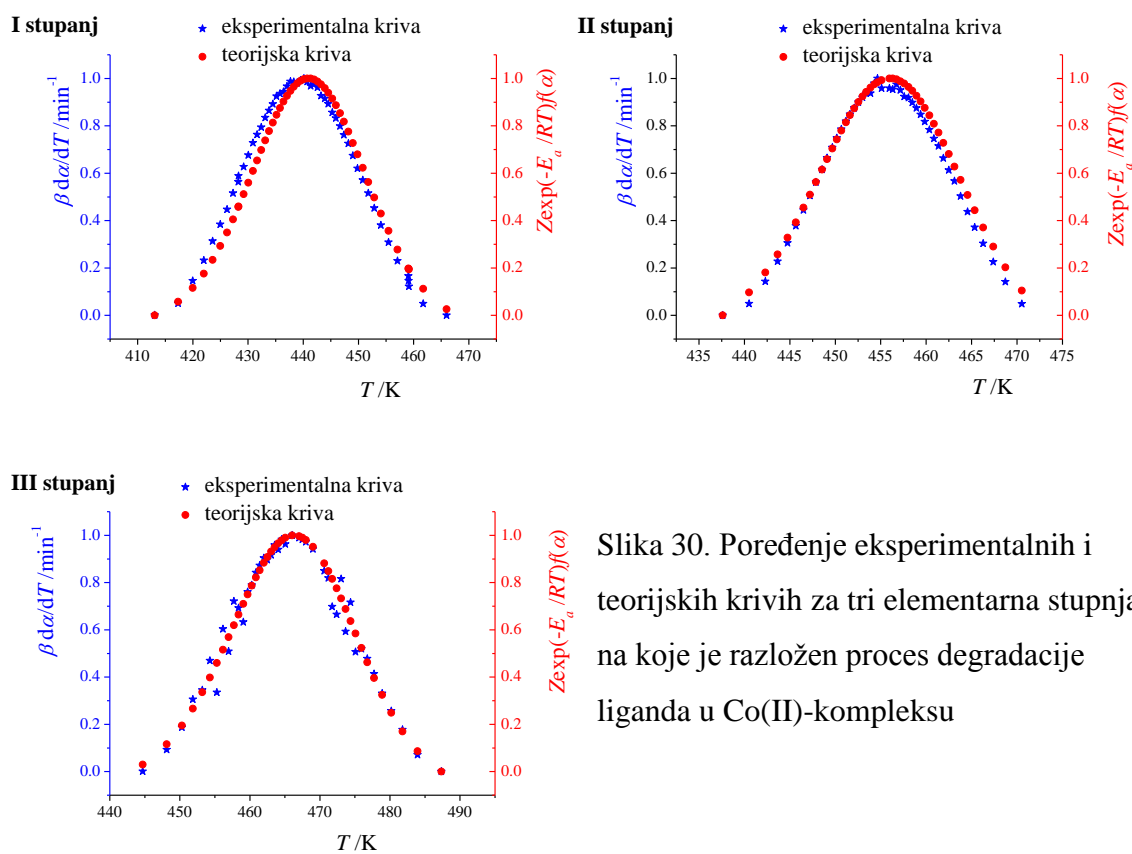
Preostala dva člana kinetičkog tripleta, energija aktivacije, E_a , i predeksponencijalni faktor, Z , određeni su primenom metode zasnovane na pravom kompenzacionom efektu (IKP) [45]. U tabeli 6, uz reakcione modele, dati su i invarijantni kinetički parametri.

Tabela 6. Kinetički tripleti elementarnih stupnjeva procesa razlaganja liganda u Co(II)-kompleksu

	E_a /kJ mol ⁻¹	Z /min ⁻¹	$f(\alpha)$
I stupanj	108,7±9,1	1,0·10 ¹²	$\alpha^{0,36}(1-\alpha)^{1,46}$
II stupanj	137,4±6,2	1,1·10 ¹⁵	$\alpha^{0,44}(1-\alpha)^{1,18}$
III stupanj	168,4±5,8	1,0·10 ¹⁸	$\alpha^{0,36}(1-\alpha)^{1,46}$

Prividne energije aktivacije dobijene KAS izokonverzionom metodom i energije aktivacije dobijene IKP metodom u dobroj su saglasnosti (KAS metoda: 113,3; 128,6; 152,3; IKP metoda data u tabeli 6).

Jednačina (5) korišćena je za proveru dobijenog kinetičkog tripleta, kao i u slučaju elementarnih stupnjeva dehidratacije. Rezultati za tri elementarna stupnja su prikazani na slici 30. Broj tačaka koje su korišćene objašnjen je kod dekonvolucije procesa dehidratacije Co(II)-kompleksa.



Slika 30. Poređenje eksperimentalnih i teorijskih krivih za tri elementarna stupnja na koje je razložen proces degradacije liganda u Co(II)-kompleksu

4.2. [Cd(N-Boc-gly)₂(H₂O)₂]

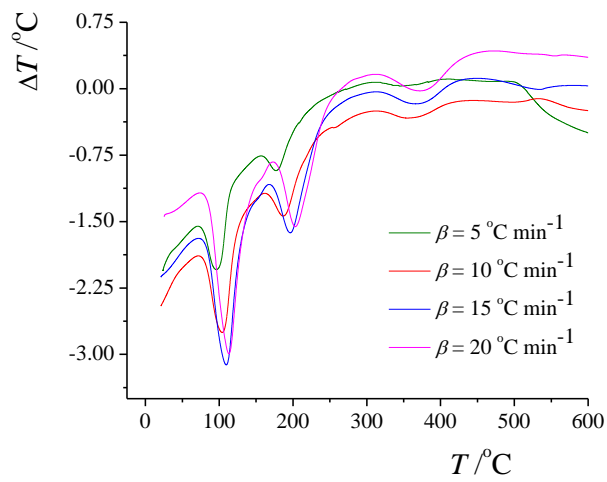
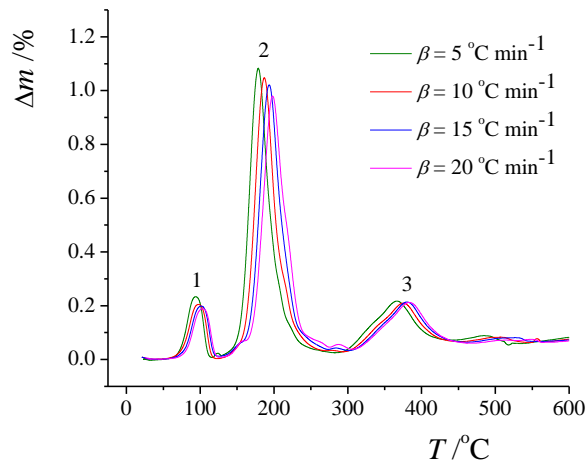
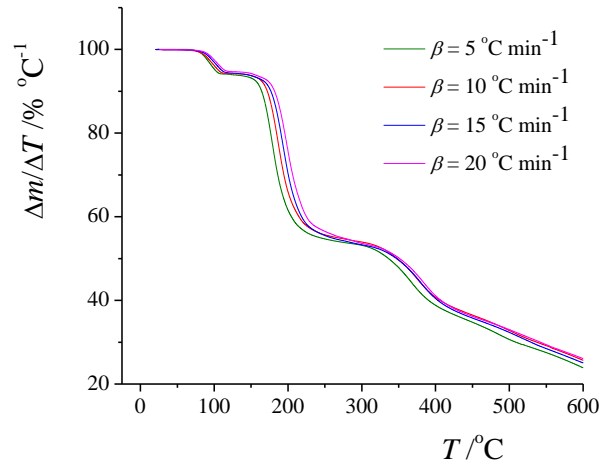
4.2.1. Termička stabilnost kompleksa

Sa krivih prikazanih na slikama 12, 13 i 31 vidi se da se razgradnja Cd(II)-kompleksa odvija u tri dobro definisana stupnja (pikovi 1 – 3 na slici 31), a takođe se opažaju i manji stupnjevi razgradnje (na temperaturama višim od 461 °C), kao i asimetrija DTG, odnosno TG krivih. Poslednji slabo definisani stupanj razgradnje, iznad 461 °C, odgovara gubitku dva molekula ugljenik(IV)-oksida i dela kadmijuma, čija je tačka ključanja 765 °C. Sa porastom brzine zagrevanja položaji DTG i DTA pikova i odgovarajući gubici masa na TG krivama, pomereni su ka višim temperaturama (slika 31), što ukazuje na termičku aktiviranost svih posmatranih stupnjeva [34, 37].

Analizirana je temperaturna oblast 63 – 461 °C u kojoj se nalaze tri dobro odvojena i dobro definisana stupnja razgradnje (treći stupanj razgradnje završava se na 461 °C za brzinu zagrevanja 20 °C min⁻¹). Složena razgradnja Cd(II)-kompleksa, slika 12, počinje na temperaturi od 63 °C gubitkom dva molekula koordinovane vode. U temperaturnom opsegu od 123 do 269 °C odvija se drugi stupanj razgradnje, u kom odlaze dva fragmenta C₆H₅CH₂O-. Razgradnja liganda se nastavlja u intervalu od 269 do 461 °C, gubitkom dva fragmenta –C(=O)NHCH₂-. Temperatura početka razgradnje i temperaturne oblasti razgradnje dati su za brzinu zagrevanja 20 °C min⁻¹.

Detaljno termičko ponašanje, oblasti razgradnje, podaci o gubicima masa, termodinamički i kinetički parametri za Cd(II)-kompleks prikazani su u tabeli 7.

Dobijene vrednosti kinetičkih parametara, izračunate primenom Kisindžerove i Ozavine metode, za sva tri stupnja prikazane su u tabeli 7. Kod ovog kompleksa, kao i kod Co(II)-kompleksa, vrednosti prividnih energija aktivacije za sve stupnjeve razgradnje dobijene pomoću Kisindžerove i Ozavine metode nalaze se u odličnoj saglasnosti. Vrednost energije aktivacije za dehidrataciju Cd(II)-kompleksa (tabela 7) u saglasnosti je sa podacima datim u literaturi za dehidrataciju Co(II)-, Zn(II)-kompleksa sa 2-metoksibenzilidenpiruvatom [109].



Slika 31. TG, DTG i DTA krive $[\text{Cd}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
na $\beta = 5, 10, 15$ i 20 °C min⁻¹

Tabela 7. Oblasti razgradnje, maksimumi DSC pikova, gubitak mase, termodinamički (ΔH , ΔS^\pm , ΔG^\pm) i kinetički parametri (E_a i Z) za $[\text{Cd}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$)

Oblast razgradnje / $^\circ\text{C}$	63 – 123	123 – 269	269 – 461	461 – 900
Maksimum DSC pikova / $^\circ\text{C}$	110,5	206,5	379,0	$\approx 523, 754$ *
Nađeni gubitak mase (%)	31,6 (5,6)	221,6 (39,3)	117,5 (20,8)	134,3 (23,8)
Izračunati gubitak mase (%)	36,1 (6,4)	214,3 (38,0)	114,1 (20,2)	–
Odlazeći fragment	$1,75 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-$	$2-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2-$	$2\text{CO}_2 + \text{deo Cd}^\dagger$
ΔH / kJ mol^{-1}	96,4	60,8	46,0	– *
	$(96,4:1,75 = 55,1 \text{ kJ/mol H}_2\text{O})$			
E_a / kJ mol^{-1} (Kisindžer)	$178,3 \pm 11,4$	$118,9 \pm 7,1$	$260,7 \pm 7,8$	–
(Ozava)	$175,4 \pm 10,8$	$120,3 \pm 6,8$	$258,1 \pm 7,4$	–
Z / min^{-1} (Kisindžer; Ozava)	$1,8 \cdot 10^{25}; 4,0 \cdot 10^{22}$	$2,0 \cdot 10^{13}; 1,5 \cdot 10^{11}$	$7,9 \cdot 10^{20}; 2,5 \cdot 10^{18}$	–
ΔS^\pm / $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	164,1	-28,3	114,6	–
ΔG^\pm / kJ mol^{-1}	115,3	132,5	186,0	–

* Ove vrednosti nisu mogle biti precizno određene zbog slabih endotermnih DSC pikova na visokim temperaturama.

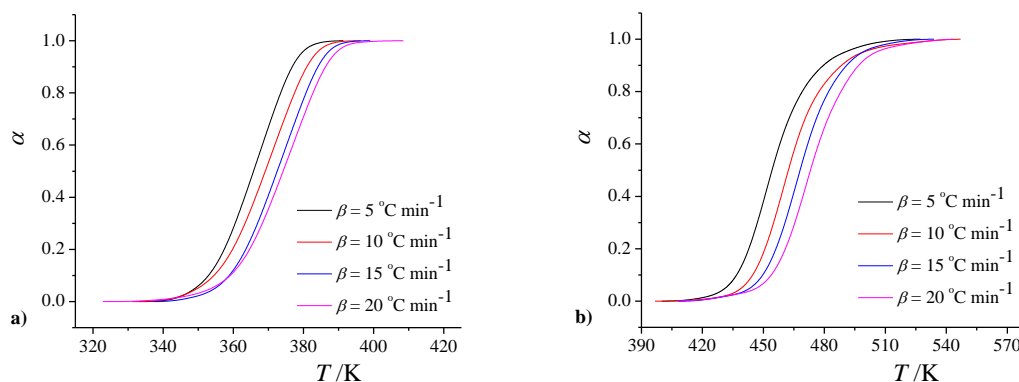
† Oko 50% Cd je isparilo u ovom stupnju.

Razlika u vrednostima predeksponencijalnih faktora dobijenih pomoću Kisindžerove i Ozavine metode (tabela 7) komentarisana je u Odeljku 4.1.1.

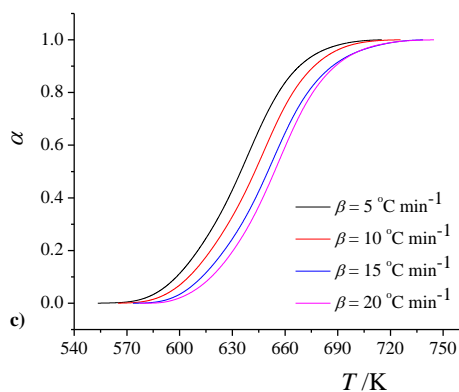
U tabeli 7, takođe, su prikazane i vrednosti entalpija, promene aktivacione entropije i Gibsove energije svih procesa razgradnje Cd(II) kompleksa. U slučaju prvog i trećeg stupnja vrednosti promene aktivacione entropije su pozitivne kao kod Co(II) kompleksa i komentarisane su u Odeljku 4.1.1. Negativne vrednosti promene aktivacione entropije za drugi stupanj razgradnje ukazuju na to da je veća uređenost prelaznog stanja u odnosu na polazni kompleks. Pozitivne vrednosti promene aktivacione Gibsove energije, takođe su komentarisane u Odeljku 4.1.1.

4.2.2. Ispitivanje mehanizma primenom izokonverzionih metoda

Na isti način kao i kod Co(II)-kompleksa određene su zavisnosti stepena konverzije od temperature, koje su dalje korišćene prilikom primene izokonverzionih metoda. Na slici 32 prikazane su sigmoidne krive zavisnosti stepena konverzije od temperature za sva tri stupnja razgradnje na svim brzinama zagrevanja. Kontinualno pomeranje α - T krivih ka višim temperaturama sa povećanjem brzine zagrevanja (slika 32) jeste dodatni pokazatelj da su svi stupnjevi razgradnje termički aktivirani procesi, kao što je već zaključeno u Odeljku 4.1.1.



Slika 32. Krive zavisnosti α od T za a) prvi, b) drugi i c) treći stupanj razgradnje Cd(II)-kompleksa pri brzinama zagrevanja 5, 10, 15 i 20 °C min⁻¹

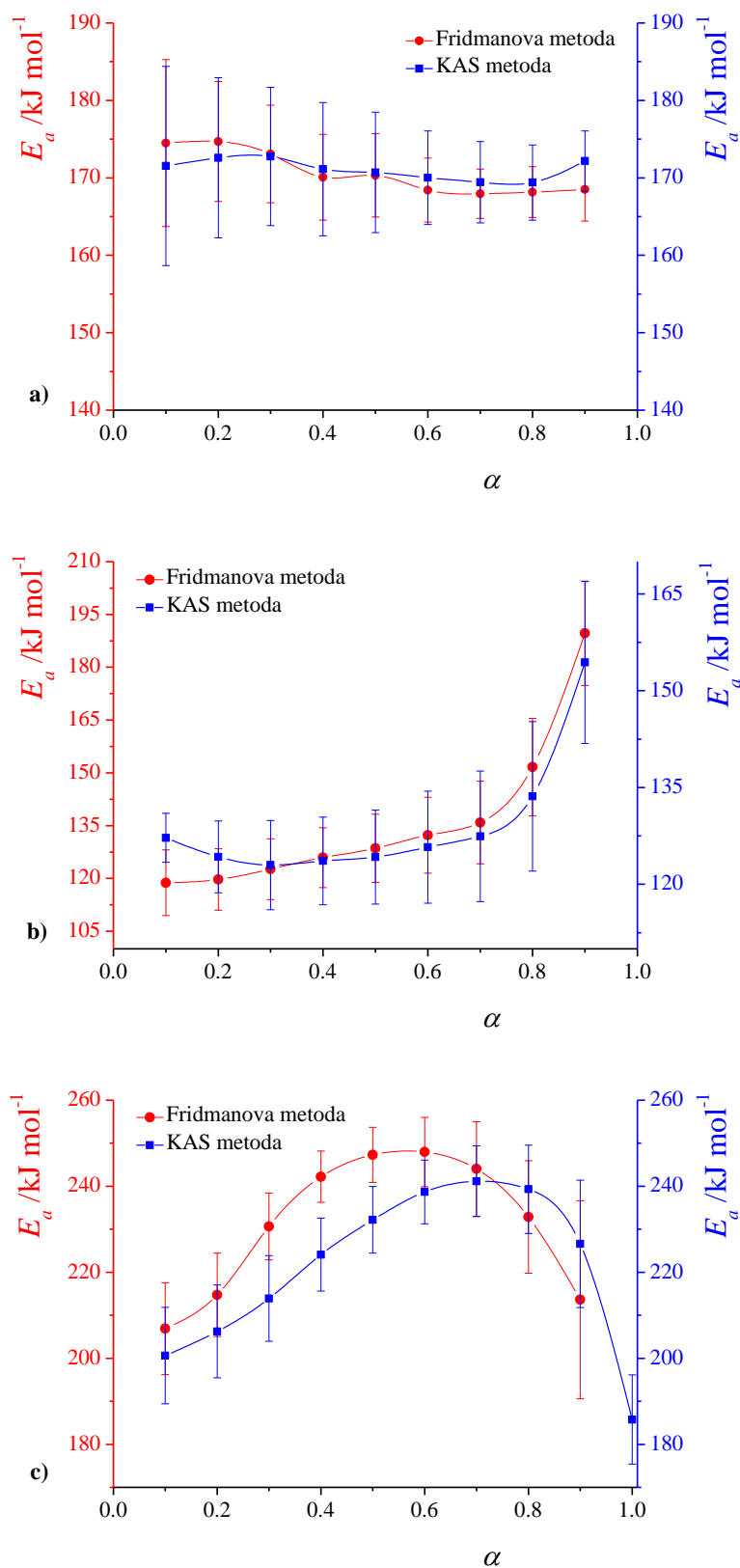


Slika 32. (nastavak) Krive zavisnosti α od T za a) prvi, b) drugi i c) treći stupanj razgradnje Cd(II)-kompleksa pri brzinama zagrevanja 5, 10, 15 i 20 °C min⁻¹

Na slici 33 (a – c) prikazane su krive zavisnosti prividnih energija aktivacije (određenih Fridmanovom i KAS metodom) od stepena konverzije, za sva tri stupnja razgradnje Cd(II)-kompleksa. U Prilogu A date su odgovarajuće zavisnosti odsečka od stepena konverzije (jednačina (24)).

Za prvi stupanj razgradnje Cd(II)-kompleksa, dehidraciju, vrednosti prividne energije aktivacije, određene KAS izokonverzionom metodom, pokazuju male promene sa stepenom konverzije (169,4 – 172,7 kJ mol⁻¹ u celom intervalu α), slika 33-a. Izračunata srednja vrednost energije aktivacije za ovaj stupanj iznosi $E_a = 171,1 \pm 1,2$ kJ mol⁻¹. Ovakve vrednosti ukazuju da je dehidracija elementaran proces, što omogućava određivanje druga dva člana kinetičkog tripleta, Z i $f(\alpha)$.

S druge strane, izgled E_a – α zavisnosti za sledeća dva stupnja ukazuje na njihovu složenost. Kao i u slučaju drugog i trećeg stupnja razgradnje Co(II)-kompleksa, tako je i kod drugog stupnja razgradnje Cd(II)-kompleksa promena vrednosti E_a (u intervalu $0,2 < \alpha < 0,8$) manja od 10 % (slika 33-b), ali je taj proces složen. To se može zaključiti na osnovu oblika celokupne krive i njegovo tretiranje kao prostog procesa ne bi odražavalo prave rezultate. Oblici krivih za drugi i treći stupanj se razlikuju, što je uzrokovano različitim mehanizmima po kojima se odvijaju ova dva procesa i očekivano je s obzirom na polimernu strukturu ovog jedinjenja i na prirodu odlazećih fragmenata [22].



Slika 33. Zavisnosti E_a dobijenih primenom **Fridmanove** i **KAS** izokonverzione metode u funkciji od α za: a) prvi, b) drugi i c) treći stupanj razgradnje Cd(II)-kompleksa

U drugom stupnju razgradnje, u kome se odvija početak razgradnje dehidratisanog polimernog kompleksa, energija aktivacije se sa stepenom konverzije menja tako što opada od $127,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, dostiže minimum od $123,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ na $\alpha = 0,3$, a zatim nastavlja blago da raste do vrednosti $154,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, slika 33-b. Ovakav trend ukazuje na složeni mehanizam koji uključuje paralelne reakcije [38]. Ovaj složeni proces obuhvata najmanje dve reakcije čije se vrednosti energija aktivacije mogu približno uzeti kao granične vrednosti [22]. Kao što je navedeno u Odeljku 4.2.1, razgradnja dehidratisanog polimera počinje gubitkom dva identična fragmenta $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-$. Proizvodi ove razgradnje koji se nalaze u gasovitom stanju povećavaju ukupni pritisak u reakcionom sistemu, što je i karakteristično za reakcije tipa $\text{A(s)} \rightarrow \text{B(s)} + \text{C(g)}$ [117]. Tako, povećanje pritiska podstiče reverzibilnu reakciju, što pomera ceo proces razgradnje prema višim temperaturama i kao rezultat daje rast vrednosti energije aktivacije (koji se uočava na slici 33-b). Oblik izokonverzije krive, kao i mehanizam razgradnje ovog stupnja su isti kao kod drugog stupnja razgradnje Co(II) -kompleksa, što će biti komentarisano kasnije.

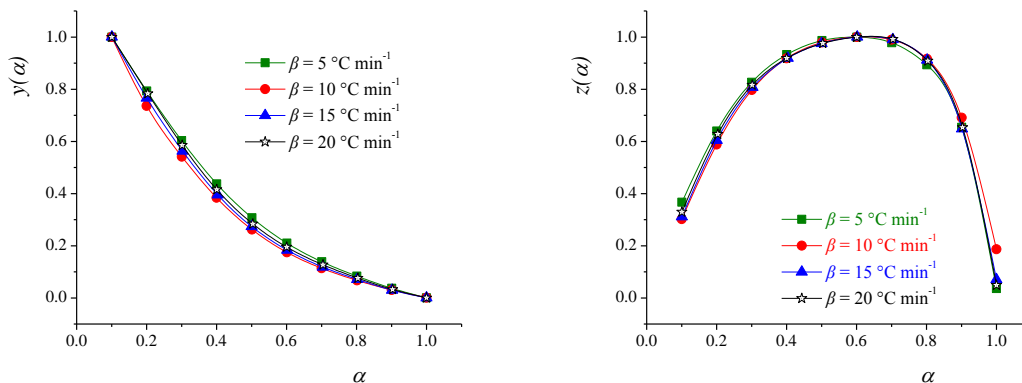
U trećem stupnju razgradnje $E_a-\alpha$ zavisnost pokazuje porast, a zatim pad vrednosti energije aktivacije tokom odvijanja procesa, slika 33-c. Energija aktivacije raste od vrednosti $200,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, na $\alpha = 0,1$, dostiže maksimalnu vrednost od $239,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, na $\alpha = 0,7$, a zatim opada do vrednosti $188,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, na $\alpha = 1,0$. Vrednost energije aktivacije na početku ove zavisnosti odgovara reakciji dalje razgradnje liganda. Uzlazni deo zavisnosti ukazuje na to da je proces sa višom energijom aktivacije taj koji najviše doprinosi promeni energetske sadržaja. Nakon dostizanja maksimuma, zavisnost je opadajuća zbog smanjenja doprinosa reakcija sa višom E_a [40]. Vjazovkin je pokazao da se ovakav tip zavisnosti uočava kod procesa koji obuhvataju uzastopne hemijske reakcije koje su usložnjene difuzijom gasovitih proizvoda kroz sloj proizvoda su u čvrstom stanju [22, 32, 38, 42].

4.2.3. Određivanje podesnog modela za proces termičke razgradnje Cd(II)-kompleksa

Primena izokonverzionih metoda na proces razgradnje Cd(II)-kompleksa sa *N*-Boc-gly pokazala je da je prvi stupanj razgradnje, dehidracija polimernog kompleksa, prost elementarni proces. Da bi se našao odgovarajući reakcioni model za ovaj stupanj korišćene su Malekova metoda, Perez–Makeda kriterijum i Master-plot metoda.

Malekova metoda

Primenom Malekove metode [46] na prvi stupanj razgradnje Cd(II)-kompleksa izračunate su funkcije $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ definisane jednačinama (28) i (29), slika 34.

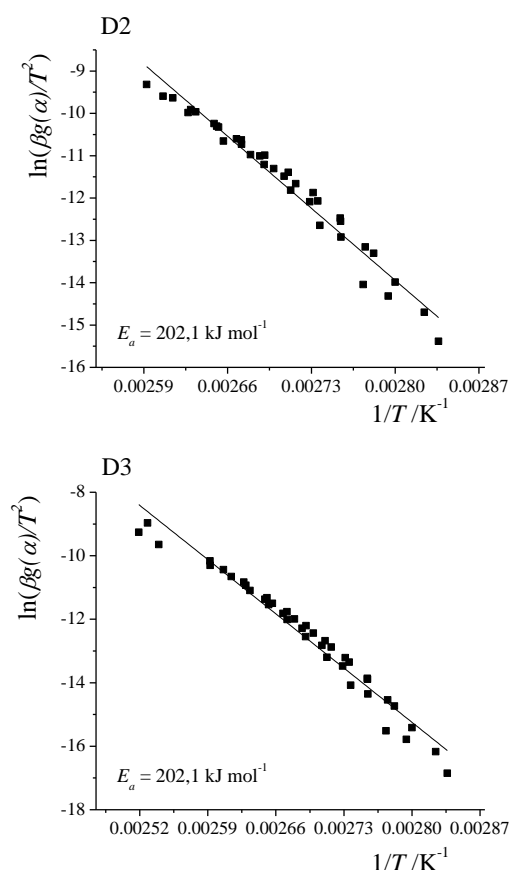


Slika 34. Funkcije $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ za prvi stupanj razgradnje Cd(II)-kompleksa

Funkcija $y(\alpha)$ ima konkavni oblik i maksimum na $\alpha = 0$, dok je maksimum funkcije $z(\alpha)$ za $\alpha \approx 0,7$. Upoređivanjem dobijenih vrednosti sa vrednostima maksimuma funkcija $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ za različite reakcione modele date u tabeli 2, može se zaključiti da je odgovarajući reakcioni model **D3**.

Perez–Makeda kriterijum

Perez–Makeda kriterijum [47] primenjen je da bi se proverila nezavisnost određenih vrednosti Arenijusovih parametara od brzine zagrevanja, i na taj način odredio ispravan reakcioni model. Vrednosti Arenijusovih parametara određenih Koats–Redfernovom jednačinom (34) prikazane su u Prilogu C. Grafičkim prikazivanjem zavisnosti $\ln\left(\frac{\beta g(\alpha)}{T^2}\right)$ od $1/T$ za svaki reakcioni model posebno, korišćenjem podataka na sve četiri brzine zagrevanja, mogu se odrediti reakcioni modeli kod kojih je ta zavisnost linearna.



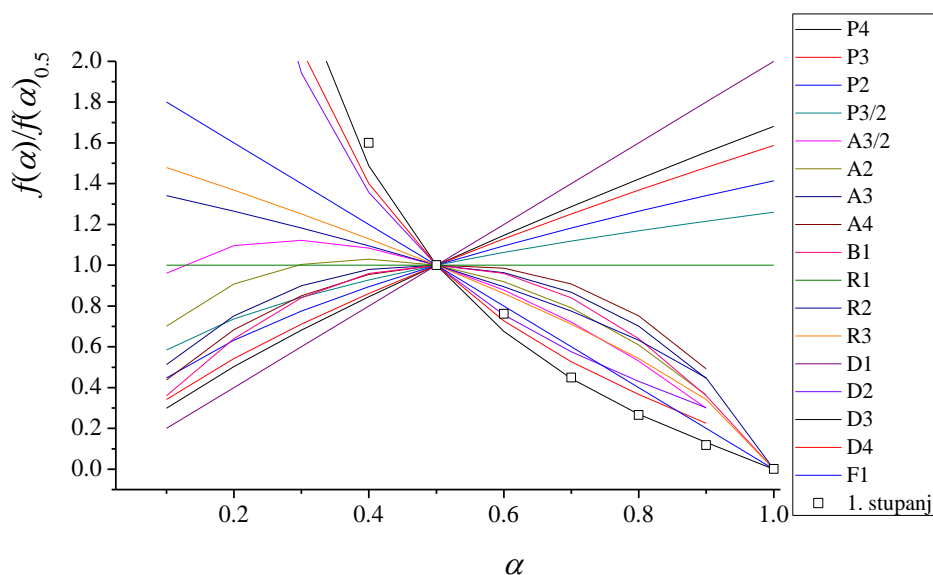
Slika 35. Primena Perez–Makeda kriterijuma za D2 i D3 reakcione modele za prvi stupanj razgradnje polimernog Cd(II)-kompleksa

U slučaju prvog stupnja razgradnje Cd(II)-kompleksa pomenuta zavisnost u slučaju reakcionih modela **D2** i **D3** pokazuje linearnost ($r = 0,967$, odnosno $0,964$, redom), slika 35. Rezultati ukazuju na potpunu primenljivost ovih reakcionih modela na

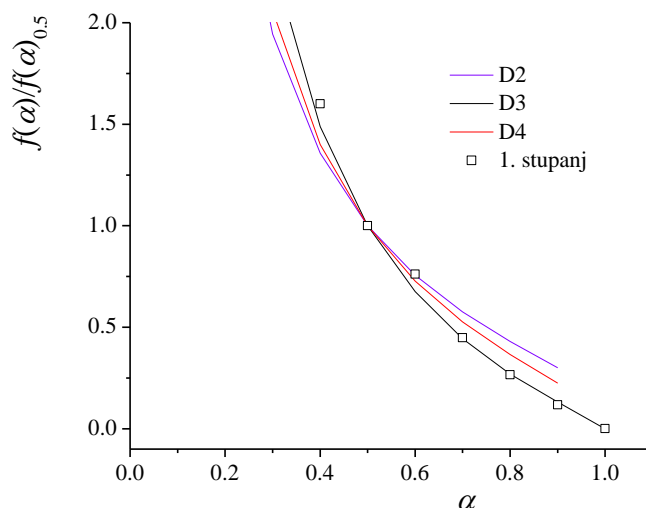
prvi stupanj razgradnje polimernog Cd(II)-kompleksa, što je u skladu sa rezultatima dobijenim Malekovom metodom.

Master-plot metoda

U cilju potvrde pravog reakcionog modela za prvi stupanj razgradnje Cd(II)-kompleksa primenjena je Master-plot metoda [48]. Koristeći jednačinu (35) grafički su upoređene eksperimentalno određene vrednosti redukovane brzine kinetičkog procesa $\left(\frac{d\alpha / dt}{(d\alpha / dt)_{0,5}} \frac{\exp(E_a / RT)}{\exp(E_a / RT_{0,5})} \right)$ i redukovana teorijska kriva $\left(\frac{f(\alpha)}{f(0,5)} \right)$ koja je karakteristična za svaki pojedinačni reakcioni model (slika 11). Na slici 36 dato je poređenje eksperimentalnih vrednosti sa teorijskim krivama za reakcione modele koji su dati u tabeli 1. Takođe, izdvojeno je i poređenje eksperimentalnih vrednosti sa teorijskim krivama koje su po obliku bile bliske eksperimentalnoj krivi, a odgovaraju reakcionim modelima **D2**, **D3** i **D4**.



Slika 36. Uporedni prikaz eksperimentalnih vrednosti za prvi stupanj razgradnje Cd(II)-kompleksa (kvadrati) i teorijskih master-plot krivih za reakcione modele koji su dati u tabeli 1 (linije)



Slika 36. (nastavak) Uporedni prikaz eksperimentalnih vrednosti za prvi stupanj razgradnje Cd(II)-kompleksa (kvadrati) i teorijskih master-plot krivih za reakcione modele koji su dati u tabeli 1 (linije)

Može se zaključiti da su eksperimentalno određene vrednosti redukovane brzine kinetičkog procesa, za određeno α , jednake sa teorijski izračunatim vrednostima u slučaju reakcionog modela **D3**.

Uzimajući u obzir rezultate tri metode, kojima se određuje podesni reakcioni model određenog procesa, može se zaključiti da je **D3** reakcioni model najpodesniji za proces dehidratacije Cd(II)-kompleksa.

4.2.4. Određivanje invariantnih kinetičkih parametara

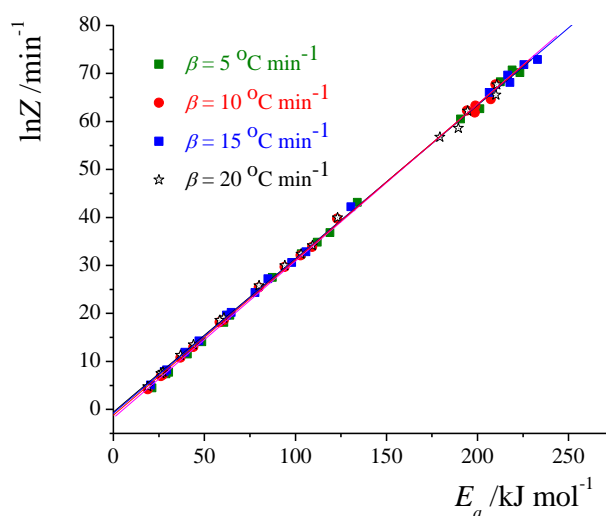
Prvi stupanj razgradnje

Nakon određivanja podesnog reakcionog modela za prost stupanj razgradnje Cd(II) kompleksa, potrebno je odrediti, i preostala dva člana „kinetičkog tripleta”, nepromenljive („invariantne”) Arenijusove parametre. U tu svrhu primenjen je metod zasnovan na pravom kompenzacionom efektu, IKP. Vrednosti kompenzacionih parametara date su u tabeli 8.

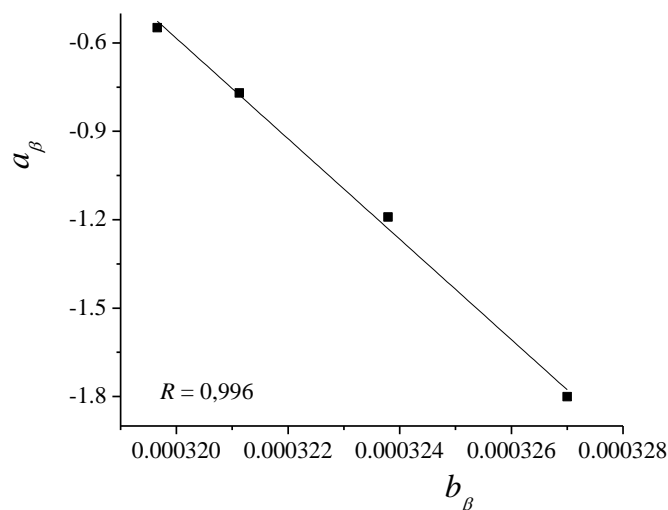
Zavisnosti $\ln Z_j$ od E_j konstruisane na pojedinačnim brzinama zagrevanja, prikazane na slici 37, trebalo bi da se seku u tački koja odgovara pravim vrednostima „invariantnih kinetičkih parametara”, $\ln Z_{\text{inv}}$, odnosno E_{inv} . Međutim, ne postoji jasno definisana tačka preseka, već je to čitava oblast, tako da se na taj način ne mogu odrediti „invariantni kinetički parametri”. Stoga se oni određuju na osnovu super relacije (38), konstruisanjem zavisnosti a_β od b_β , slika 38. Odsečak ove linearne zavisnosti predstavlja $\ln Z_{\text{inv}}$, dok nagib predstavlja E_{inv} .

Tabela 8. Vrednosti kompenzacionih parametara a_β i b_β , za pojedinačne brzine zagrevanja, određene za prvi stupanj razgradnje Cd(II)-kompleksa

1. stupanj razgradnje		
$\beta / ^\circ\text{C min}^{-1}$	a_β	b_β
5	-1,80	$3,27 \cdot 10^{-4}$
10	-1,19	$3,24 \cdot 10^{-4}$
15	-0,77	$3,21 \cdot 10^{-4}$
20	-0,55	$3,20 \cdot 10^{-4}$



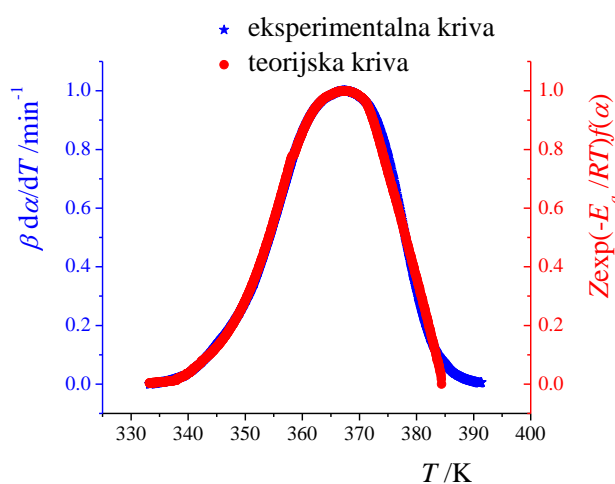
Slika 37. Zavisnosti $\ln Z$ od E_a konstruisane na pojedinačnim brzinama zagrevanja za sve reakcione modele (tabela 1)



Slika 38. Zavisnosti kompenzacionih parametara a_β od b_β

„Invariantni kinetički parametri”, za prvi stupanj razgradnje Cd(II)-kompleksa, određeni IKP metodom iznose: $E_{\text{inv}} = 170,4 \pm 6,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $Z_{\text{inv}} = 2,6 \times 10^{23}$.

U cilju provere kinetičkog tripleta: $E_{\text{inv}} = 170,4 \pm 6,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $Z_{\text{inv}} = 2,6 \times 10^{23}$, $f(\alpha) = \frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)]^{1/3}$, primenjena je jednačina (5) i upoređene su eksperimentalne i teorijske krive. Rezultati su predstavljeni na slici 39. Diferenciranje α - T krivih rezultiralo je potpuno pravilnom krivom, tako da su uzete sve tačke α koje postoje i u eksperimentalnim podacima.

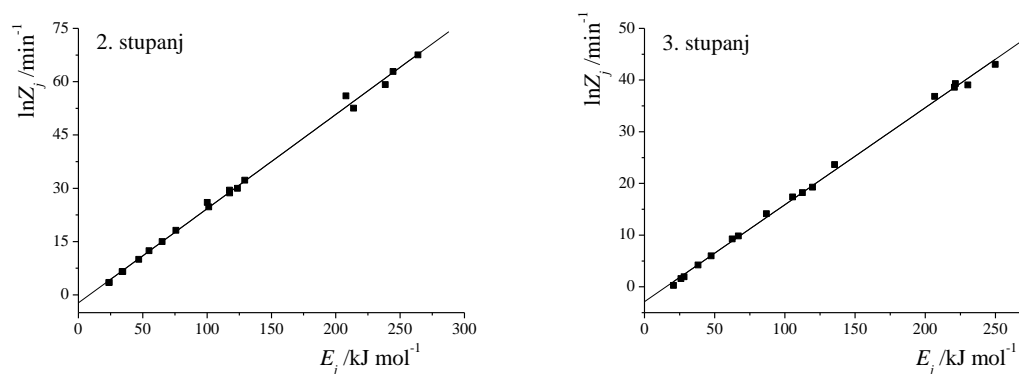


Slika 39. Poređenje teorijske i eksperimentalne krive za prvi stupanj razgradnje Cd(II)-kompleksa

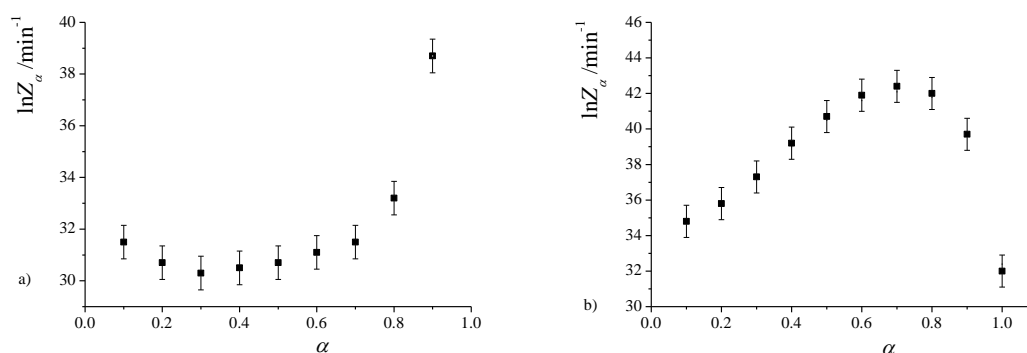
Drugi i treći stupanj razgradnje

Na drugi i treći složeni stupanj razgradnje primenjena je IKR metoda. Linearne zavisnosti Arenijusovih parametara, $\ln Z_j = f(E_j)$, pri brzini zagrevanja $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ prikazane su na slici 40. Vrednosti Arenijusovih parametara određenih iz Koats–Redfernove jednačine (34), za reakcione modele prikazane u tabeli 1 i za sve brzine zagrevanja nalaze se u Prilogu C.

Na isti način kao i kod Co(II)-kompleksa, izračunati kinetički parametri, uz vrednosti prividne energije aktivacije dobijene KAS metodom, upotrebljeni su u jednačini (24). Dobijene zavisnosti $\ln Z_\alpha$ od α prikazane su na slici 41 (a i b).



Slika 40. Zavisnost $\ln Z_j$ od E_j za drugi i treći stupanj razgradnje Cd(II)-kompleksa pri brzini zagrevanja $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

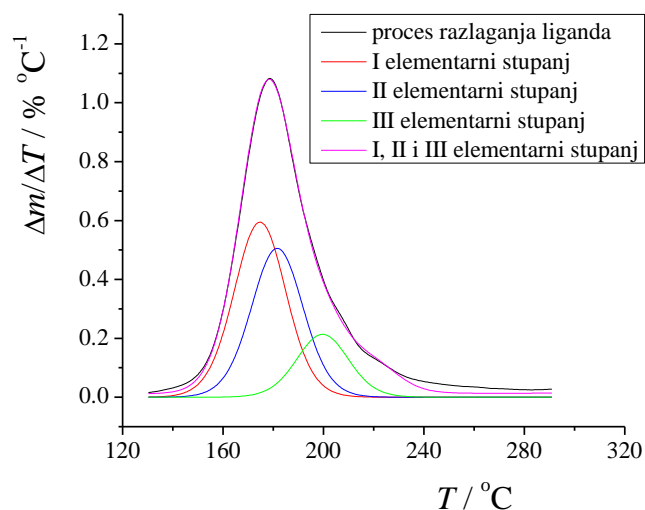


Slika 41. Zavisnost $\ln Z_\alpha$ od α za a) drugi i b) treći stupanj razgradnje Cd(II)-kompleksa

Oblici zavisnosti $\ln Z_\alpha$ od stepena konverzije (slika 41–a i b), u slučaju drugog i trećeg stupnja razgradnje, ukazuju na složene procese koji obuhvataju više stupnjeva. Pomenuta zavisnost ima isti oblik kao i zavisnost E_α od stepena konverzije (slika 33 - b i c), što ukazuje na jednaku zavisnosti pomenutih parametara od stepena konverzije.

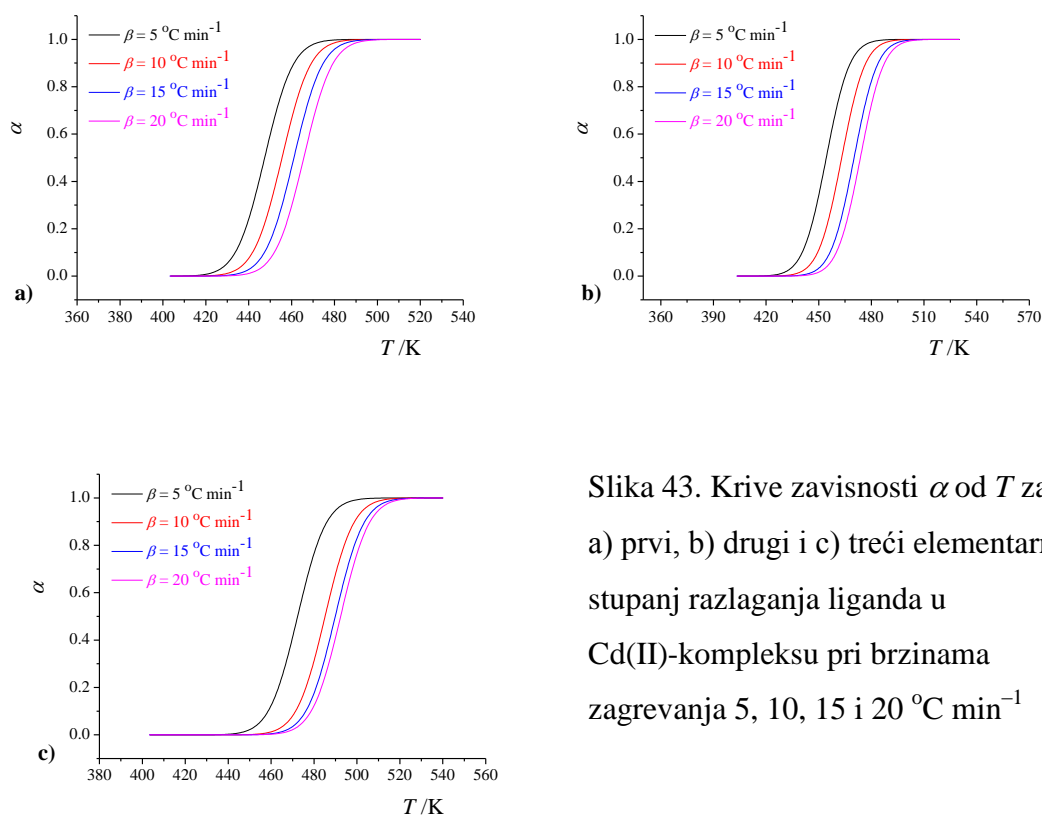
4.2.5. Dekonvolucija krivih razgradnje liganda iz Cd(II)-kompleksa

Razgradnja Cd(II)-kompleksa sa *N*-Boc-gly ligandom odvija se u tri dobro definisana stupnja koji su termički ispitivani. Pokazano je da je prvi stupanj, dehidratacija kompleksa, prost, dok su druga dva, koji uključuju razlaganje *N*-Boc-gly liganda složena. Drugi stupanj je razdvojen na elementarne procese. Treći stupanj, dalja razgradnja liganda, kao i u slučaju Co(II)-kompleksa, nije razdvojen zbog svoje složenosti. Slika 42 daje grafički prikaz dekonvolucije drugog stupnja razgradnje Cd(II)-kompleksa.



Slika 42. Dekonvolucija drugog stupnja razgradnje Cd(II)-kompleksa, $\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$.

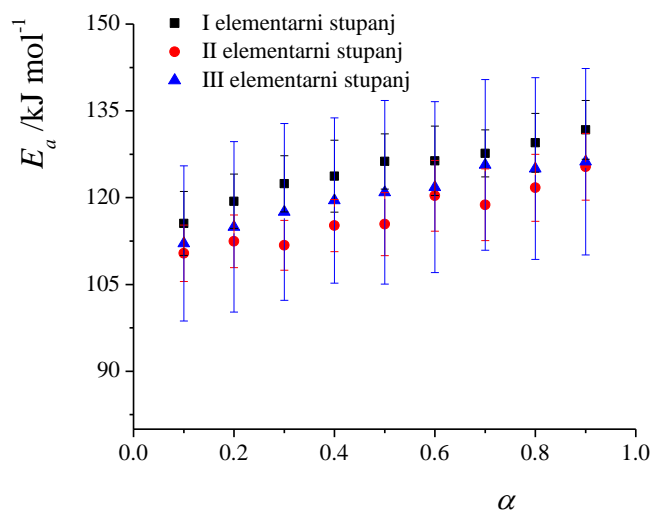
Za različite brzine zagrevanja određene su vrednosti stepena konverzije, pojedinačnih elementarnih procesa, korišćenjem podataka sa DTG krivih (slika 42) i prikazane su na slici 43.



Slika 43. Krive zavisnosti α od T za a) prvi, b) drugi i c) treći elementarni stupanj razlaganja liganda u Cd(II)-kompleksu pri brzinama zagrevanja 5, 10, 15 i 20 °C min⁻¹

Sa slike 43 se uočava da je kod sva tri stupnja na koje je ovaj proces razložen zavisnost stepena konverzije od temperature sigmoidna i da je proces termički aktiviran (α - T krive se postepeno pomeraju ka višim temperaturama sa povećanjem brzine zagrevanja). Na osnovu podataka sa α - T krivih primenjena je KAS izokonverzionna metoda [32, 36]. Na slici 44 su prikazane dobijene krive zavisnosti prividnih energija aktivacije od stepena konverzije za sva tri elementarna stupnja.

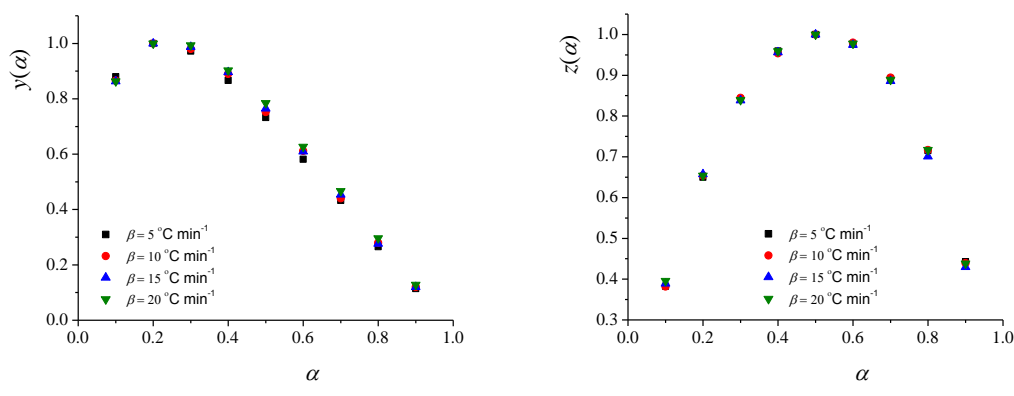
Na osnovu vrednosti prividnih energija aktivacije, prikazanih na slici 44, može se zaključiti da su svi stupnjevi elementarni, jer pokazuju malu promenu vrednosti energije aktivacije (4,8 – 7,4 %) sa stepenom konverzije. Srednje vrednosti energija aktivacije za tri elementarna stupnja na koje je razložen proces razgradnje liganda su 124,7; 116,8 i 120,4 kJ mol⁻¹, redom. Dobijene vrednosti energije aktivacije za jednostepene stupnjeve se dobro slažu sa rezultatima KAS i Fridmanove metode (Slika 33-b) koji pokazuju da je promena vrednosti energije aktivacije mala do $\alpha = 0,7$ (srednja vrednost E_a iznosi 125,0 kJ mol⁻¹).



Slika 44. Zavisnost E_a od α dobijene primenom KAS izokonzervacije metode za tri elementarna stupnja razlaganja liganda u Cd(II)-kompleksu

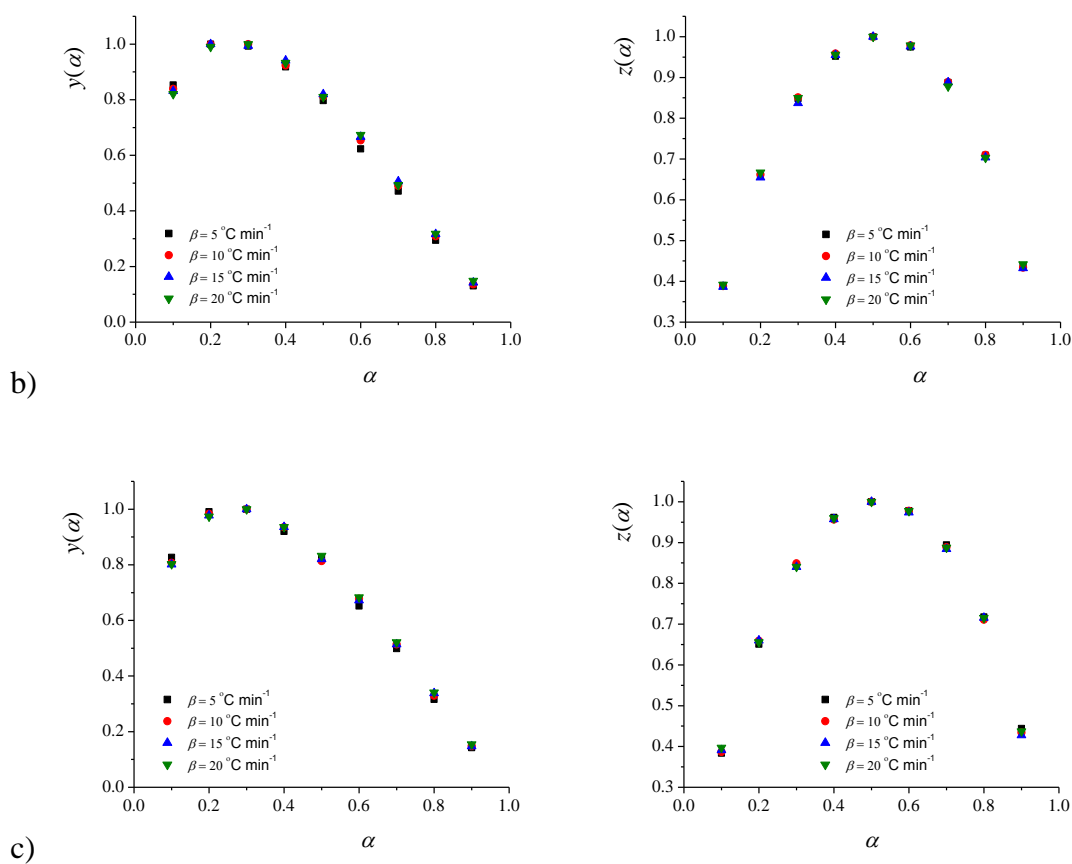
U cilju nalaženja odgovarajućeg reakcionog modela za razdvojene stupnjeve ispitivanje kinetike procesa nastavljeno je primenom Malekove metode [46] i dobijeni rezultati su prikazani na slici 45.

Kod sva tri elementarna stupnja oblici i položaji maksimuma $y(\alpha)-\alpha$ i $z(\alpha)-\alpha$ zavisnosti, prikazani na slici 45, ukazuju na Šestak–Bergrenov model (kao i u slučaju Co(II)-kompleksa). Parametri M i N određeni su primenom Šestak–Bergrenove metode [95]. Kinetički modeli određeni na osnovu parametara M i N dati su u tabeli 9.



a)

Slika 45. Funkcije $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ za a) prvi, b) drugi i c) treći elementarni stupanj procesa razgradnje liganda Cd(II)-kompleksa

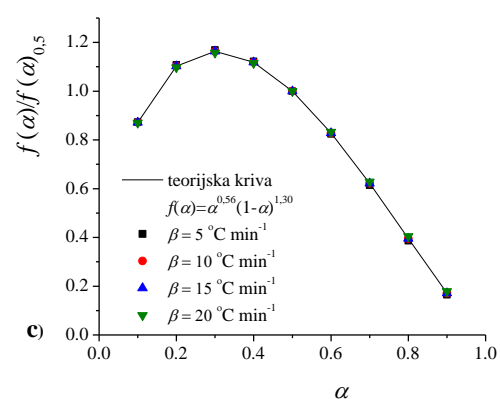
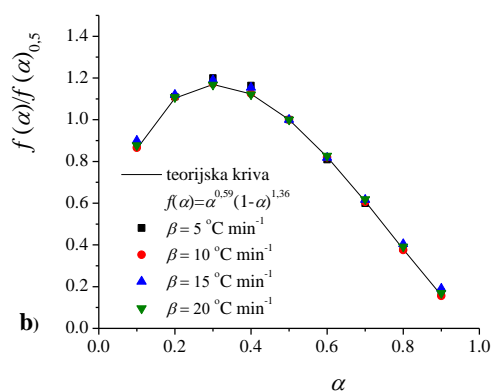
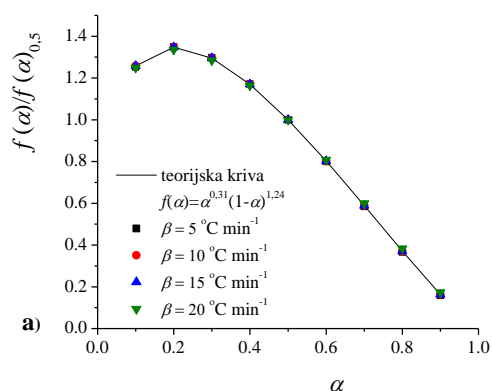


Slika 45. (nastavak) Funkcije $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ za a) prvi, b) drugi i c) treći elementarni stupanj procesa razgradnje liganda Cd(II)-kompleksa

Odgovarajući reakcioni modeli za elementarne stupnjeve potvrđeni su primenom Master-plot metode [48], slika 46.

Određivanje kinetičkog tripleta, za elementarne stupnjeve zahtevalo je primenu IKP metode [45]. „Invariantni kinetički parametri” za elementarne stupnjeve prikazani su tabeli 9.

Vrednosti prividnih energija aktivacije za pojedinačne stupnjeve dobijene KAS izokonzervzionom metodom i IKP metodom su u relativno dobroj saglasnosti (KAS metoda: 127,4; 116,8; 120,4; IKP metoda prikazana u tabeli 9). Odstupanje vrednosti dobijenih IKP metodom u odnosu na srednje vrednosti dobijene KAS metodom iznose 15, 5 i 8 %, redom.

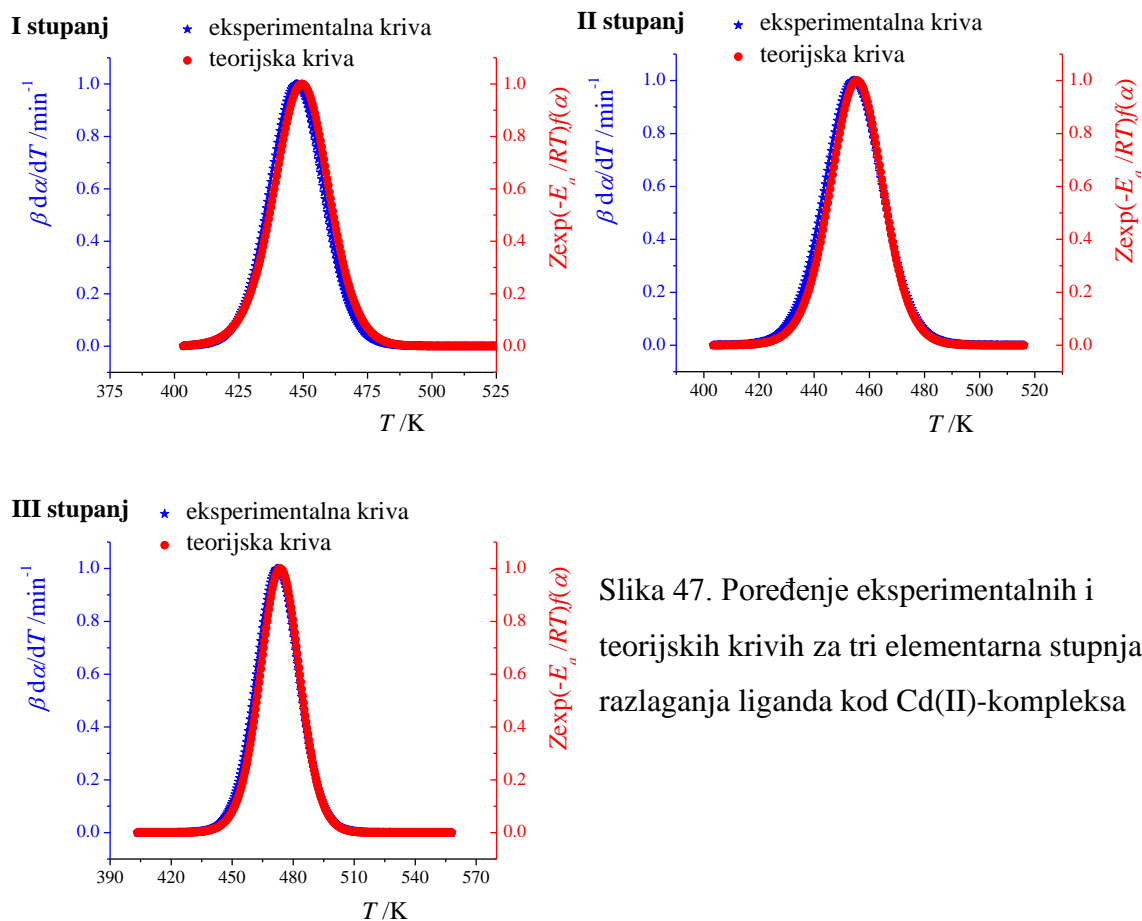


Slika 46. Uporedni prikaz eksperimentalnih i krivih dobijenih na osnovu određenih modela za tri elementarna stupnja procesa degradacije liganda u Cd(II)-kompleksu

Tabela 9. Kinetički tripleti elementarnih stupnjeva razlaganja liganda u Cd(II)-kompleksu

	E_a /kJ mol ⁻¹	Z /min ⁻¹	$f(\alpha)$
I stupanj	143,9±8,2	7,6·10 ¹⁵	$\alpha^{0,31}(1-\alpha)^{1,24}$
II stupanj	125,0±7,8	3,2·10 ¹³	$\alpha^{0,43}(1-\alpha)^{1,29}$
III stupanj	130,4±18,6	3,5·10 ¹³	$\alpha^{0,56}(1-\alpha)^{1,30}$

Kao i u slučaju Co(II)-kompleksa provera dobijenog kinetičkog tripleta izvršena je upoređivanjem eksperimentalnih i teorijskih krivih dobijenih na osnovu jednačine (5), slika 47. Broj tačaka koje su korišćene objašnjen je kod dekonvolucije procesa dehidratacije Cd(II)-kompleksa.



Slika 47. Poređenje eksperimentalnih i teorijskih krivih za tri elementarna stupnja razlaganja liganda kod Cd(II)-kompleksa

4.2.6. Povezanost kinetike i mehanizma razgradnje Cd(II)-kompleksa sa njegovom strukturom

Od tri izučavana kompleksa jedino je struktura Cd(II)-kompleksa određena rendgenskom strukturnom analizom [1]. Kompleksni polimer, $[\text{Cd}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, sastoji se od binuklearnih jedinica, $[\text{Cd}_2(\text{N-Boc-gly})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$. U ovim jedinkama Cd(II)-jon je heptakoordinovan sa dva hemijski i kristalografski različita N-Boc-gly liganda i dva molekula vode. Jedan N-Boc-gly ligand je koordinovan za jedan Cd(II)-jon. Međutim, drugi N-Boc-gly ligand je tridentat i povezuje, čak, tri jona metala. Stoga su binuklearne jedinice međusobno vezane u slojeve debljine oko 23 Å paralelne sa *ab* ravni i u kojima su Cd(II)-joni u unutrašnjosti sloja oko centralne ravni. Spoljašnji delovi slojeva sastavljeni su od fenilnih prstenova,

nepolarni su i međusobno su povezani slabim $\text{CH}\cdots\pi$ interakcijama i Van der Walsovim silama.

Dva molekula vode su koordinovana za Cd(II) -jon sa sličnim Cd-O rastojanjima (2,28 i 2,37 Å) i oba molekula su dvostruki H- donori kod vodoničnih veza, koje imaju uporedive geometrije [1]. Zbog te sličnosti očekuju se iste energije aktivacije za gubitak oba molekula vode. Ukupna kinetika dehidratacije znatno se menja u zavisnosti od toga koji stupanj određuje brzinu procesa. U ovom slučaju, kako dobijeni rezultati pokazuju, to je difuzija. Dobijeni **D3** reakcioni model podrazumeva da otpušteni molekuli vode prvo difunduju kroz slojeve, ne raskidajući veze u fleksibilnom ligandu. Difuzija se nastavlja između slabo vezanih slojeva, a pri tome se ukupna struktura ne narušava. Energija aktivacije ovog procesa je 170 kJ mol^{-1} , što je dosta visoka vrednost za proces dehidratacije, ali kako je navedeno u Odeljku 4.2.1. takve vrednosti su poznate u literaturi [109]. Visoke vrednosti energije aktivacije mogu se objasniti time što je potrebno narušiti polimernu strukturu i što su oba molekula koordinovane vode, pored koordinativne veze, vezana sa još po dve vodonične veze.

Složeni mehanizam koji je nađen za drugi i treći stupanj razgradnje Cd(II) -kompleksa može se pripisati prisustvu dva različito koordinovana *N*-Boc-gly liganda. Razgradnja liganda u drugom, odnosno trećem stupnju obuhvata paralelne i uzastopne stupnjeve, redom. Tokom odigravanja ovih stupnjeva jezgro polimera, koje uključuje Cd(II) -jone povezane preko $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$ mostova, ostaje nepromenjeno. Rezultati dekonvolucije drugog stupnja razgradnje kompleksa pokazuju da su energije aktivacije paralelnih reakcija koje se tokom njega odvijaju dosta bliske, tabela 9. Iako su ligandi vezani na dva različita načina, fragmenti koji odlaze u ovom stupnju, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-$, nalaze se u spoljašnjem delu sloja binuklearnih jedinaka tako da se energije potrebne za cepanje veze ne razlikuju mnogo. Takođe, vrednosti energija aktivacije su za $30 - 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ niže od vrednosti za proces dehidratacije, što se može objasniti time što su odlazeći fragmenti međusobno vezani slabim $\text{CH}\cdots\pi$ interakcijama, a i polimerna struktura je već delimično razorena.

4.3. [Zn(*N*-Boc-gly)₂]

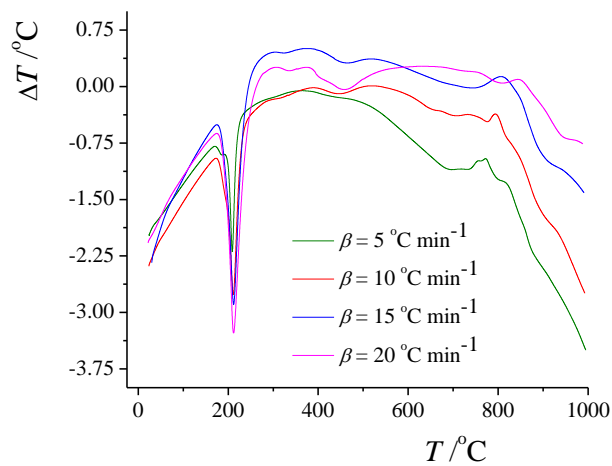
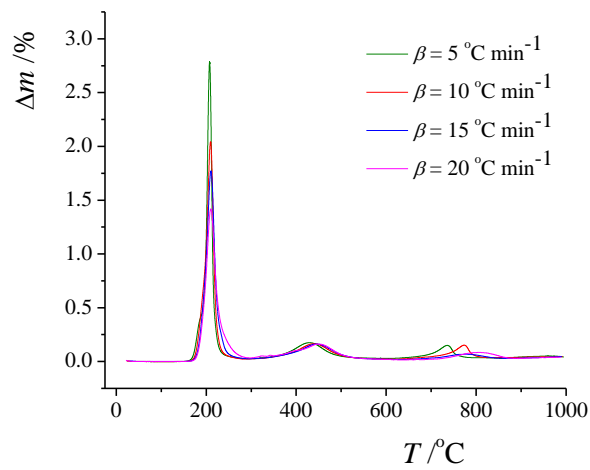
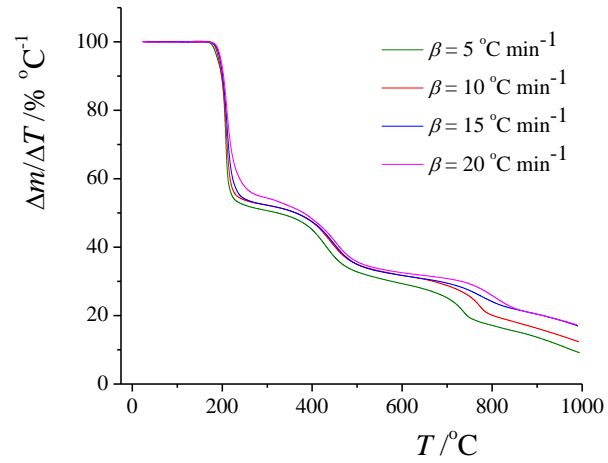
4.3.1. Termička stabilnost kompleksa

Slike 12, 13 i 48 prikazuju TG, DTG, DTA i DSC krive razlaganja kompleksa i iz njih se jasno vidi da se razgradnja Zn(II)-kompleksa odvija u tri glavna stupnja, a takođe se opažaju i manji stupnjevi razgradnje, kao i asimetrija DTG, odnosno TG krivih. Položaji maksimuma DTG i DTA pikova, kao i odgovarajući gubici masa na TG krivama, pomereni su ka višim temperaturama sa porastom brzine zagrevanja (slika 48), što kao i u slučaju Co(II)- i Cd(II)-kompleksa, ukazuje na termičku aktiviranost svih posmatranih stupnjeva [34, 37].

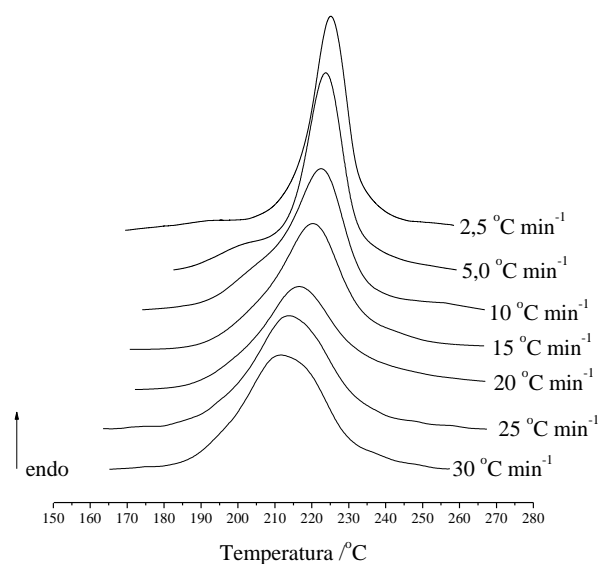
Razgradnja Zn(II)-kompleksa počinje na 175 °C, slika 12. Prva dva stupnja razgradnje kompleksa mogu se pripisati odlasku dva fragmenta C₆H₅CH₂O– (175 – 297 °C), odnosno dva fragmenta –C(=O)NHCH₂– (297 – 626 °C). Poslednji stupanj razlaganja, iznad 626 °C, odgovara odlasku dva molekula ugljenik(IV)-oksida i dela cinka čija je temperatura ključanja 907 °C. Temperatura početka razgradnje i temperaturne oblasti dati su za brzinu zagrevanja 20 °C min⁻¹.

Detaljno termičko ponašanje, oblasti razgradnje, podaci o gubicima masa, termodinamički i kinetički parametri za Zn(II)-kompleks prikazani su u tabeli 10.

U slučaju Zn(II)-kompleksa, oblik DTG krive za prvi stupanj razgradnje znatno se menja sa promenom brzine zagrevanja, slika 49. Na manjim brzinama zagrevanja asimetrija pika je mala i raste sa porastom brzine zagrevanja. Promena oblika pika ukazuje na promenu mehanizma. Iz tog razloga kinetički parametri, E_a i Z , određivani su posebno za niže brzine zagrevanja (2,5; 5; 10 i 15 °C min⁻¹) i za više brzine zagrevanja (20, 25 i 30 °C min⁻¹), tabela 10.



Slika 48. TG, DTG i DTA krive $[\text{Zn}(\text{N-Boc-gly})_2]$ na $\beta = 5, 10, 15$ i $20 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$



Slika 49. DTG krive za prvi stupanj razgradnje Zn(II)-kompleksa na različitim brzinama zagrevanja

Vrednosti prividnih energija aktivacije za sve stupnjeve razgradnje koje su date u tabeli 10, dobijene pomoću Kisindžerove i Ozavine metode, u dobroj su saglasnosti. Vrednosti predeksponencijalnih faktora, dobijene ovim dvema metodama, tabela 10, se razlikuju, a uzrok je objašnjen u Odeljku 4.1.1.

Iz DSC krive, koja je prikazana na slici 13 određene su vrednosti entalpija svih procesa razgradnje Zn(II)-kompleksa koje su prikazane u tabeli 10. U istoj tabeli su prikazane vrednosti promene aktivacione entropije i Gibsove energije. Kao i u slučaju Co(II)- i Cd(II)-kompleksa vrednosti promene aktivacione Gibsove energije su pozitivne (objašnjenje u Odeljku 4.1.1). Kod prva dva stupnja veća je neuređenost prelaznog stanja u odnosu na polazni kompleks (pozitivna vrednost ΔS^\ddagger), dok je u trećem stupnju veća je uređenost prelaznog stanja u odnosu na polazni kompleks (negativna vrednost ΔS^\ddagger).

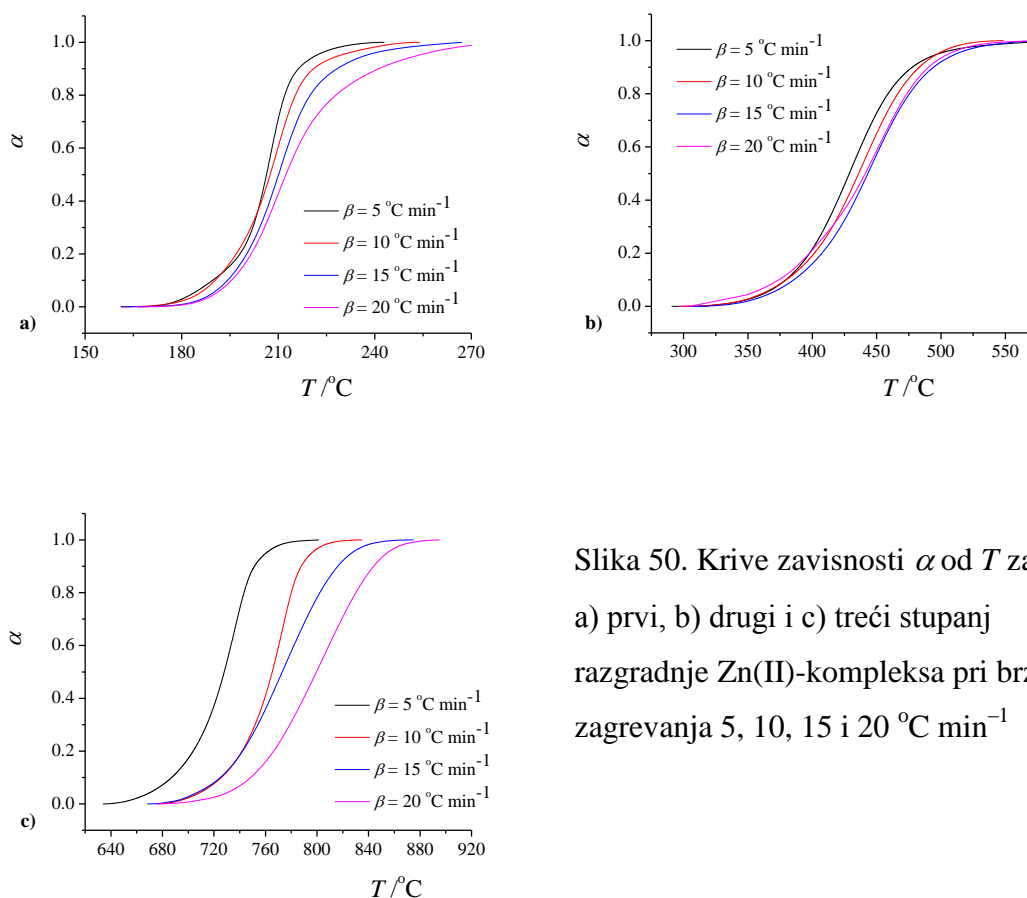
Tabela 10. Oblasti razgradnje, maksimumi DSC pikova, gubitak mase, termodinamički (ΔH , ΔS^\pm , ΔG^\pm) i kinetički parametri (E_a i Z) za $[\text{Zn}(\text{N-Boc-gly})_2]$ ($\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$)

Oblast razgradnje / $^\circ\text{C}$	175 – 297	297 – 626	626 – 900
Maksimum DSC pikova / $^\circ\text{C}$	213,8	464,0	752,0
Nađeni gubitak mase (%)	224,5/46,6	111,7/23,2	97,3/20,2
Izračunati gubitak mase (%)	214,3/44,5	114,1/23,7	–
Odlazeći fragment	$2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-$	$2-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2-$	$2\text{CO}_2 + \text{deo Zn}^\dagger$
ΔH / kJ mol^{-1}	155,0	65,8	474,1
E_a / kJ mol^{-1} (Kisindžer)	$680,7 \pm 35,3$	$434,7 \pm 24,7$	$168,0 \pm 32,9$
(Ozava)	$654,8 \pm 33,5$	$421,0 \pm 21,8$	$176,2 \pm 31,2$
Z / min^{-1} (Kisindžer; Ozava)	$1,6 \cdot 10^{74}$; $4,2 \cdot 10^{70}$ ($\beta = 2,5 - 15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$)	$4,5 \cdot 10^{47}$; $2,9 \cdot 10^{44}$ ($\beta = 20 - 30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$)	$1,4 \cdot 10^{20}$; $4,8 \cdot 10^{17}$ $5,0 \cdot 10^7$; $9,5 \cdot 10^5$
ΔS^\pm / $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	1137,5	99,2	-141,8
ΔG^\pm / kJ mol^{-1}	126,8	204,5	313,4

† Oko 27% Zn je isparilo u ovom stupnju.

4.3.2. Ispitivanje mehanizma primenom izokonverzionih metoda

U cilju ispitivanja mehanizma pojedinačnih stupnjeva razgradnje Zn(II)-kompleksa korišćene su izokonverziona metode. Analizirane su DTG krive u temperaturnoj oblasti od 170 do 900 °C, gde se nalaze tri dobro odvojena i dobro definisana stupnja razgradnje. Iz pomenutih DTG krivih prvo se određuje stepen konverzije procesa za različite brzine zagrevanja. Na slici 50 prikazane su sigmoidne krive zavisnosti stepena konverzije od temperature za sva tri stupnja razgradnje na svim brzinama zagrevanja. Promena nagiba prikazanih $\alpha = f(T)$ krivih ukazuje na promenu mehanizma procesa sa promenom brzine zagrevanja, što potvrđuje zaključak izveden na osnovu oblika krivih prikazanih na slici 49. Dodatni pokazatelj da su svi stupnjevi razgradnje ispitivanih kompleksa termički aktivirani procesi jeste i pomeranje $\alpha-T$ krivih ka višim temperaturama sa povećanjem brzine zagrevanja (slika 50). Dobijene $\alpha-T$ krive korišćene su kod primene KAS i Fridmanove metode.



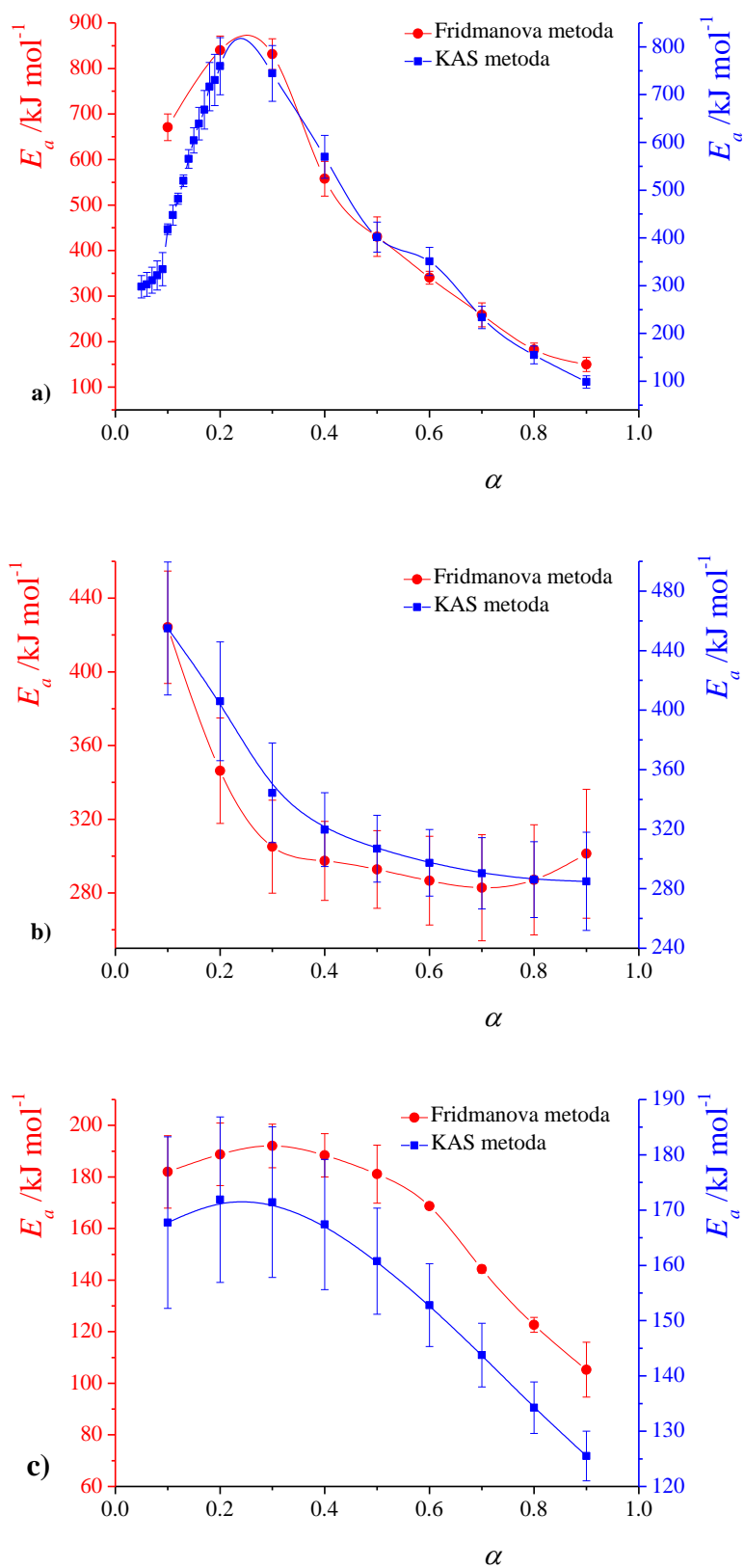
Slika 50. Krive zavisnosti α od T za a) prvi, b) drugi i c) treći stupanj razgradnje Zn(II)-kompleksa pri brzinama zagrevanja 5, 10, 15 i 20 °C min⁻¹

Krive na kojima je prikazana zavisnosti prividnih energija aktivacije, određenih Fridmanovom i KAS izokonverzionom metodom, od stepena konverzije prikazane su na slici 51 (a – c). U Prilogu A prikazane su krive zavisnosti odsečka od stepena konverzije.

S obzirom da se vrednosti prividne energije aktivacije značajno menjaju sa stepenom konverzije u slučaju sva tri stupnja razgradnje, može se zaključiti da su sva tri posmatrana procesa složena i da uključuju više od jednog elementarnog procesa. $E_a-\alpha$ krive zavisnosti za prvi i treći stupanj su sličnog oblika, dok se, u odnosu na njih, oblik te zavisnosti za drugi stupanj znatno razlikuje. To nam ukazuje na slične mehanizme kod procesa razgradnje u prvom i trećem stupnju i na potpuno drugačiji mehanizam u slučaju drugog stupnja razgradnje.

U prvom stupnju razgradnje, slika 51-a, vrednost energije aktivacije raste od 297,8 kJ mol⁻¹, na $\alpha = 0,05$ dok ne dostigne vrednost od 759,6 kJ mol⁻¹, na $\alpha = 0,2$. Zatim vrednost opada do 98,5 kJ mol⁻¹, na $\alpha = 0,9$. Vrednost energije aktivacije trećeg stupnja, slika 49-c, raste od 167,7 kJ mol⁻¹ do maksimuma od 171,9 kJ mol⁻¹ na $\alpha = 0,2$, a zatim vrednost opada na 125,5 kJ mol⁻¹, na $\alpha = 0,9$. Uočeni konveksni oblici ovih zavisnosti (slika 51 a i c), prema Vjazovkinovom algoritmu [38], ukazuju na složeni mehanizam koji obuhvata seriju paralelnih procesa razgradnje. Sa napredovanjem procesa razgradnje tokom prvog i trećeg stupnja postaje dominantna difuzija gasovitih proizvoda, proizvod (2) (šema 4) i CO₂, kroz čvrsti proizvod, stoga vrednost energije aktivacije postepeno opada [119]. Isti mehanizam nađen je i kod procesa dehidracije Co(II)-kompleksa.

U slučaju drugog stupnja razgradnje Zn(II)-kompleksa kontinualni pad vrednosti energije aktivacije, od 454,9 do 285,0 kJ mol⁻¹, u opsegu stepena konverzije 0,1 – 0,9, ukazuje na višestepeni složeni mehanizam, slika 51–b. Prema Vjazovkinovom algoritmu [38], opadajuća zavisnost odgovara kinetičkoj šemi koja uključuje endotermne reverzibilne reakcije koje su praćene ireverzibilnim [41]. Na niskom stepenu konverzije stvarna energija aktivacije određena je zbirom energije aktivacije ireverzibilnog procesa i entalpijom reverzibilne reakcije, dok je na visokom stepenu konverzije određena energijom aktivacije ireverzibilnog procesa [120].

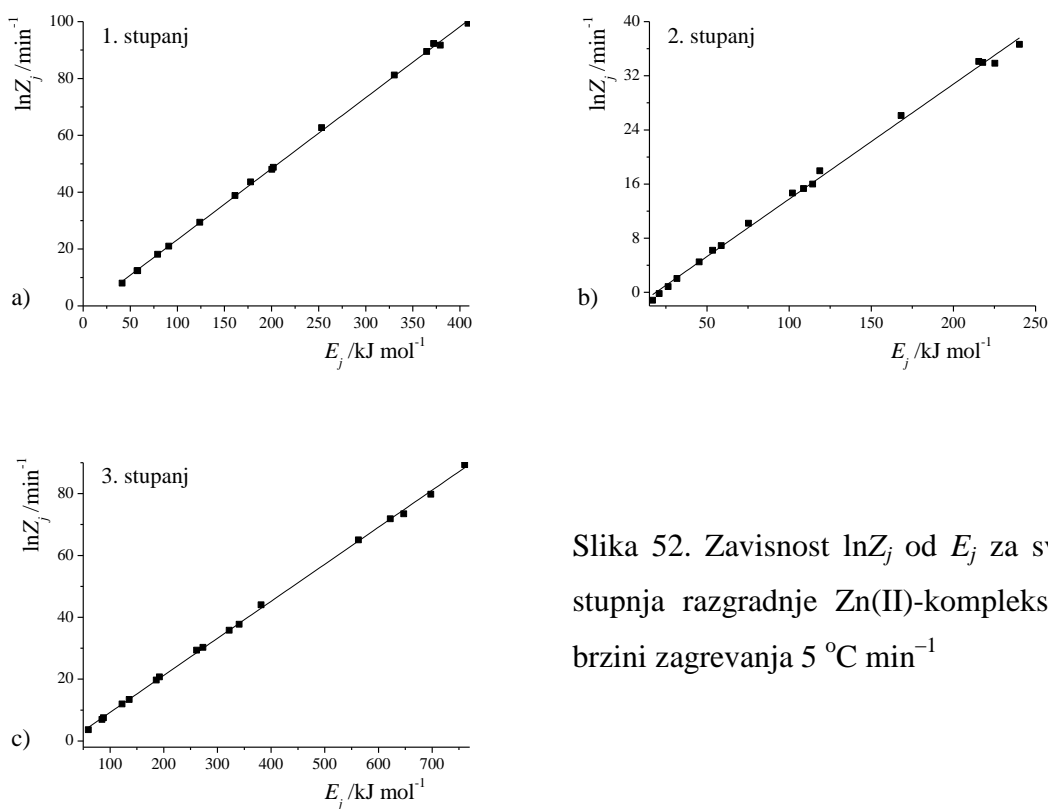


Slika 51. Zavisnosti E_a dobijenih primenom Fridmanove i KAS izokonverzione metode u funkciji od α za: a) prvi, b) drugi i c) treći stupanj razgradnje Zn(II)-kompleksa

Navedeni način promene energije aktivacije i mehanizam nađeni su kod procesa dehidracije kristalohidrata, npr. kalcijum-oksalata-monohidrata [41], kao i prilikom drugog stupnja razgradnje tetranuklearnog kompleksa $\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{trifenilfosfin-oksida})_4$ [43, 121].

4.3.3. Određivanje invariantnih kinetičkih parametara

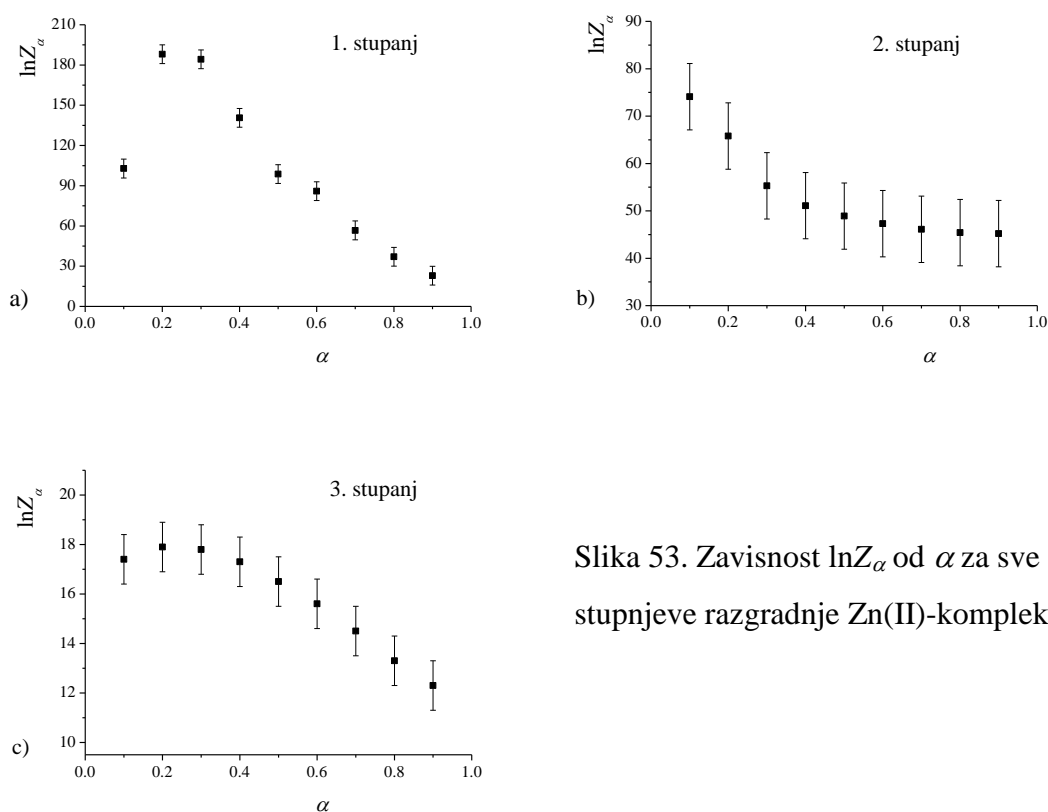
Arenijusovi parametri, za sva tri složena stupnja razgradnje Zn(II)-kompleksa, određeni su iz Koats–Redfernove jednačine (34) za reakcione modele prikazane u tabeli 1. Njihove vrednosti za sve brzine zagrevanja nalaze se u Prilogu D, a na slici 52 su prikazane linearne zavisnosti Arenijusovih parametara, $\ln Z_j = f(E_j)$, za brzinu zagrevanja $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.



Slika 52. Zavisnost $\ln Z_j$ od E_j za sva tri stupnja razgradnje Zn(II)-kompleksa pri brzini zagrevanja $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Kinetički parametri a i b , dobijeni iz nagiba, odnosno odsečaka ovih zavisnosti i vrednosti energije aktivacije dobijene KAS metodom upotrebljeni su za dobijanje zavisnosti $\ln Z_\alpha$ od α , slika 53 (a – c).

Na osnovu oblika zavisnosti krivih prikazanih na slici 53 može se zaključiti da su procesi složeni i obuhvataju više stupnjeva. Takođe, kinetički parametri na isti način zavise od stepena konverzije, s obzirom na to da su isti oblici krivih zavisnosti $\ln Z_\alpha$ od stepena konverzije (slika 53) i E_α od stepena konverzije (slika 51).

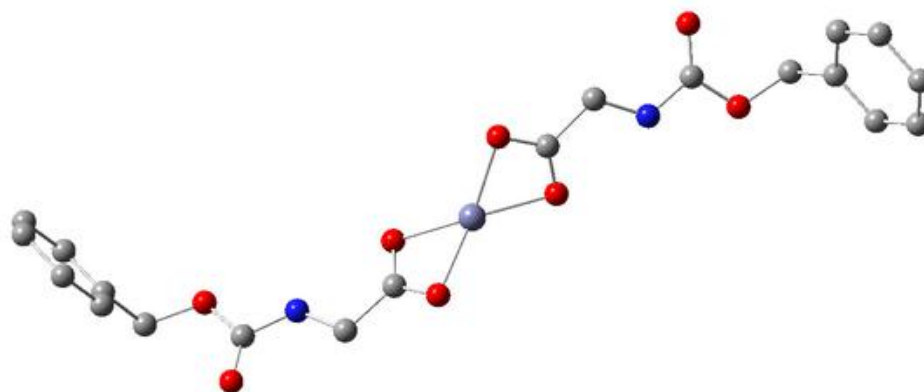


Slika 53. Zavisnost $\ln Z_\alpha$ od α za sve stupnjeve razgradnje Zn(II)-kompleksa

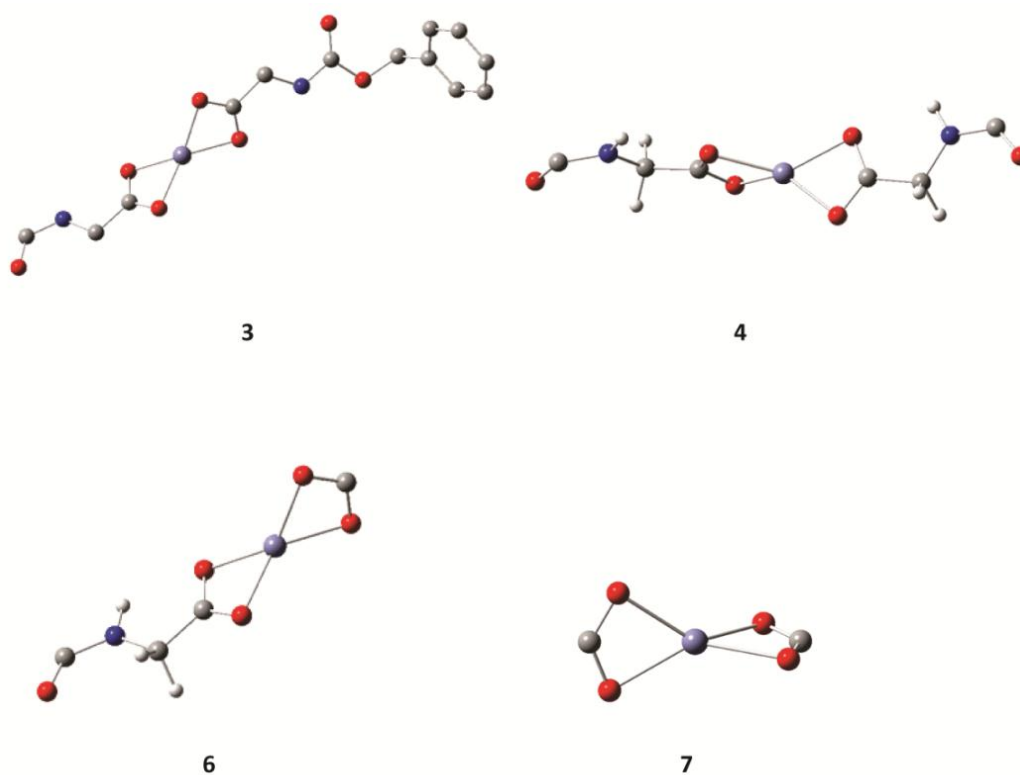
4.3.4. Optimizacija geometrije

U cilju detaljnijeg proučavanja mehanizma razgradnje Zn(II)-kompleksa i dobijanja termodinamičkih parametara ponovljeni su DFT proračuni. Novi proračun, u odnosu na ranije objavljen [1], rađen je uz pomoć drugog programskog paketa, drugim funkcionalima i drugim bazis setom, koji su pogodniji za rad sa kompleksnim jedinjenjima.

Optimizacija geometrije urađena je za različite stereoizomere (strukture istog koordinacionog broja, a različite prostorne geometrije) koordinacionog broja 4. Kvadratno planarni kompleks $[\text{Zn}(\text{N-Boc-gly})_2]$ stabilniji je za oko 125 kJ mol^{-1} od odgovarajućeg tetraedarskog analoga. Struktura sa minimumom energije Zn(II)-kompleksa prikazana je na slici 54, dok je prikaz optimizovanih fragmenata nakon razgradnje kompleksa dat na slici 55.



Slika 54. Predložena geometrija $[\text{Zn}(\text{N-Boc-gly})_2]$ kompleksa (struktura je optimizovana korišćenjem OPBE/TZP)

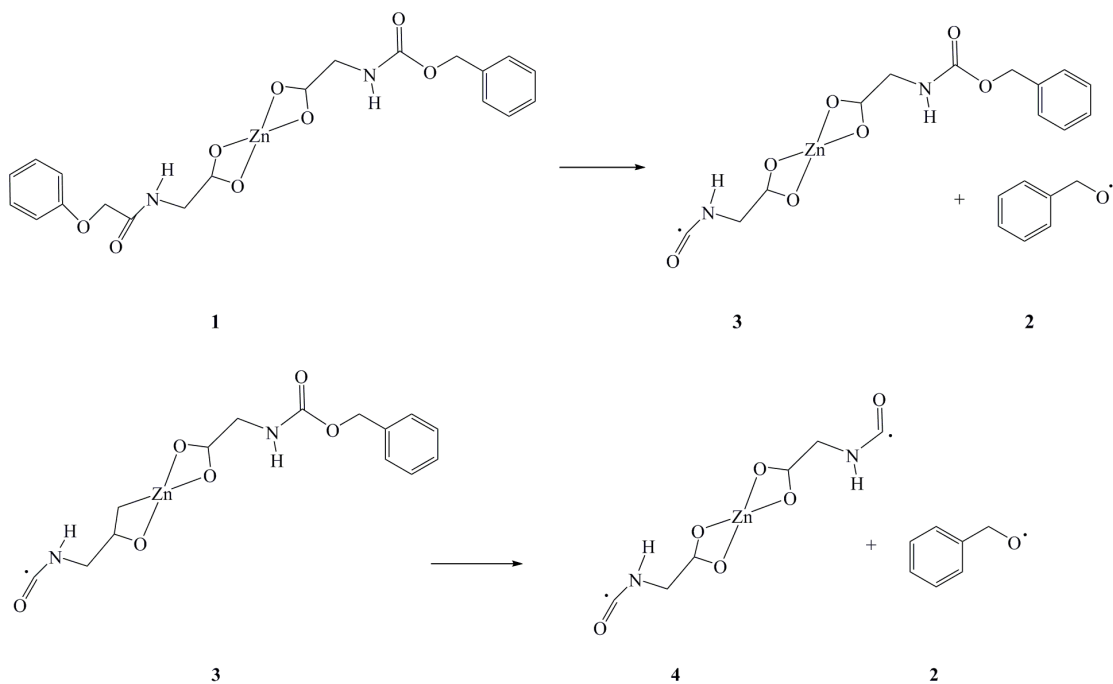


Slika 55. DFT optimizovani intermedijeri nastali u procesu fragmentacije $[\text{Zn}(\text{N-Boc-gly})_2]$ kompleksa

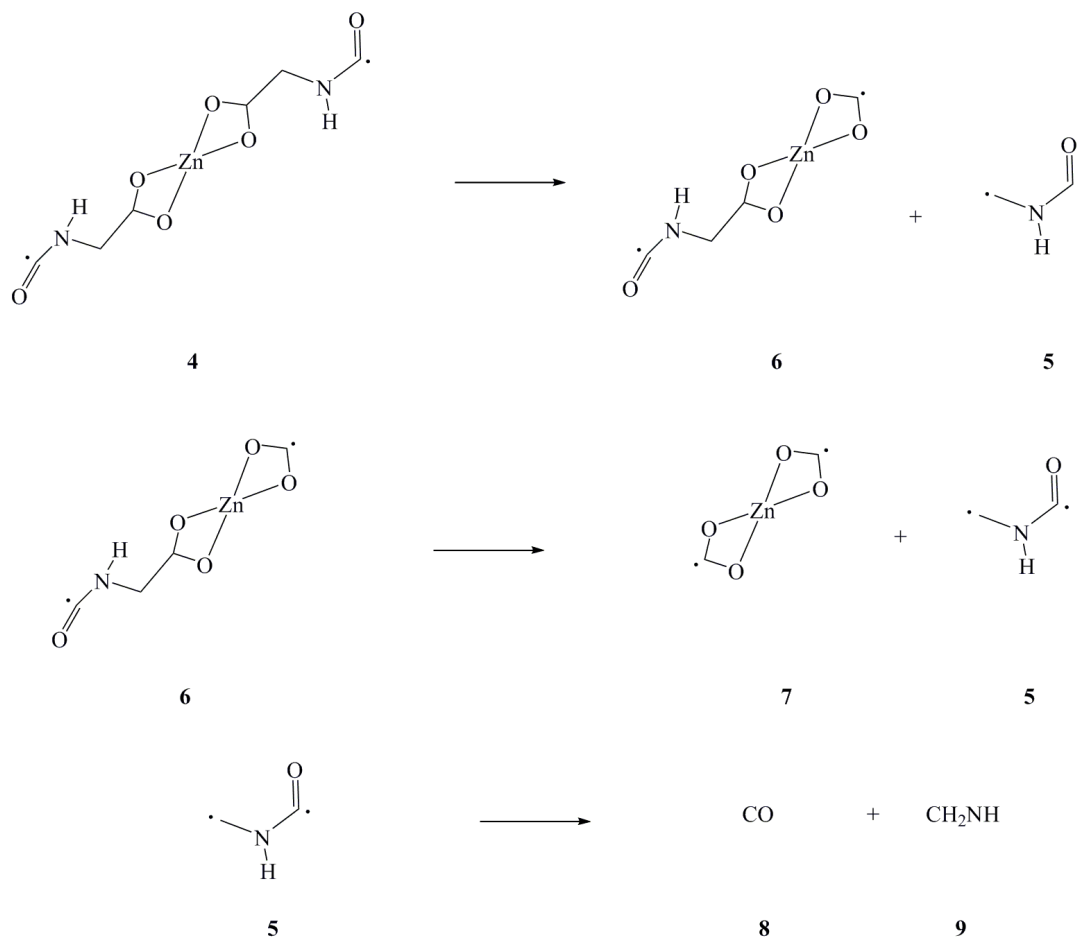
Entalpije heterolitičke i homolitičke disocijacije veze (*bond dissociation energy*) za prvi stupanj razgradnje (videti sliku 51-a), u temperaturnom opsegu 175 – 297 °C (448 – 570 K) i u intervalima od po 10 °C, dobijene su iz razlike entalpije ispitivanog kompleksa i entalpija pojedinačnih fragmenatana na temperaturi razgradnje. Izračunate promene entalpija za heterolitičko cepanje veze ($\Delta H_{448} = 1835,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_{570} = 1923,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) znatno su veće od promena entalpija za homolitičko cepanje veze ($\Delta H_{448} = 713,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_{570} = 708,5 \text{ kJ mol}^{-1}$). Ovim se potvrđuje radikalni mehanizam disocijacije, koji u datom temperaturnom intervalu praktično ne zavisi od temperature.

Na šemi 4 prikazan je postepeni mehanizam prvog stupnja razgradnje u kome [Zn(*N*-Boc-gly)₂] kompleks (struktura 1 na šemi 4) gubi jedan po jedan fragment C₆H₅CH₂O• (struktura 2 na šemi 4), pri čemu nastaju intermedijeri 3 i 4 (slika 55, šema 4). Termodinamički podaci za ovaj stupanj razgradnje na dve različite temperature (krajnje temperature za datu oblast razgradnje) dati su u tabeli 11. Izračunate vrednosti ΔH pokazuju da je prvi korak endoterman ($\Delta H_{448} = 797,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_{570} = 790,7 \text{ kJ mol}^{-1}$), praćen malim egzotermnim korakom ($\Delta H_{448} = -83,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_{570} = -82,2 \text{ kJ mol}^{-1}$), što se odlično slaže sa ranije opisanim (odjeljak 4.3.2) mehanizmom određenim na osnovu Vjazovkinovog algoritma i potvrđuje složeni mehanizam razgradnje (šema 4).

Drugi stupanj obuhvata razgradnju [Zn(OOCCH₂NHC•O)₂] (struktura 4 na slici 55 i šemi 5) i sastoji se iz dva odvojena procesa, šema 5. Prvi proces, u kome se gubi jedan po jedan biradikal H₂C•NHC•O (struktura 5 na šemi 5) u tripletnom stanju (oba elektrona istog spina), je endoterman ($\Delta H_{570} = 712,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_{900} = 670,7 \text{ kJ mol}^{-1}$), što je u skladu sa rezultatima dobijenim korišćenjem Vjazovkinovog algoritma (odjeljak 4.3.2). Međutim, dalja razgradnja tripleta H₂C•NHC•O (struktura 5 na i šemi 5) dovodi prvo do stanja singleta, koje se egzotermno razlaže na CO (8 na šemi 5) i CH₂NH čestice (9 na šemi 5) ($\Delta H_{570} = -428,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_{900} = -269,0 \text{ kJ mol}^{-1}$). Izračunati termodinamički podaci na različitim temperaturama prikazani su u tabeli 12.



Šema 4.



Šema 5.

Tabela 11. Izračunati termodinamički podaci na temperaturi 448 i 570 (K), (ΔH , kJ mol⁻¹, ΔS , kJ mol⁻¹ K⁻¹, ΔG , kJ mol⁻¹) za prvi stupanj razgradnje [Zn(*N*-Boc-gly)₂]

Struktura*	Fragment*	ΔH_{448}	ΔS_{448}	ΔG_{448}	ΔH_{570}	ΔS_{570}	ΔG_{570}
1	2+3	797,5	0,2339	692,7	790,7	0,2359	656,0
3	2+4	-83,7	0,2649	-202,4	-82,2	0,2667	-234,5

* Brojevi kojima su označene strukture i fragmenti dati su na šemi 4.

Tabela 12. Izračunati termodinamički podaci na temperaturi 570 i 900 (K), (ΔH , kJ mol⁻¹, ΔS , kJ mol⁻¹ K⁻¹, ΔG , kJ mol⁻¹) za drugi stupanj razgradnje [Zn(*N*-Boc-gly)₂]

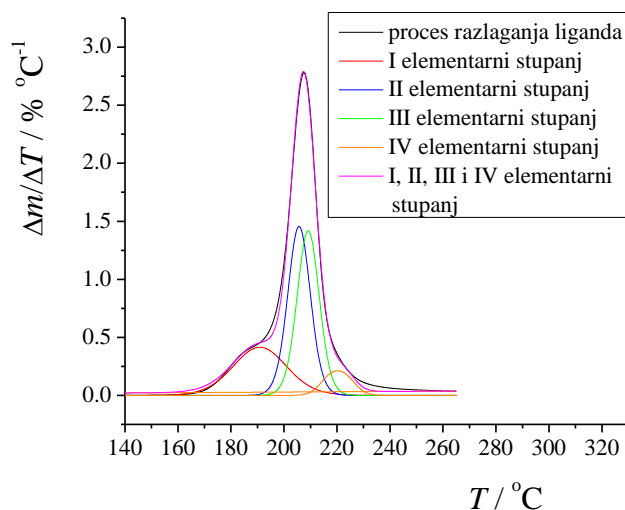
Struktura*	Fragment*	ΔH_{570}	ΔS_{570}	ΔG_{570}	ΔH_{900}	ΔS_{900}	ΔG_{900}
4	5+6	373,2	0,2006	258,6	334,3	0,2005	153,8
6	5+7	339,3	0,1751	239,3	336,4	0,1711	182,4
5	8+9	-214,2	0,1419	-295,2	-134,5	0,1359	-256,8

* Brojevi kojima su označene strukture i fragmenti dati su na šemi 5.

Pokazano je da su rezultati dobijeni neizotermalnim kinetičkim metodama i DFT proračunima u međusobnoj saglasnosti i da potvrđuju složenu termičku razgradnju Zn(II)-kompleksa. Razlaganje se odvija u tri složena stupnja koji uključuju više elementarnih procesa. DFT proračuni daju korisne informacije koji se odnose na elektronsku strukturu, termodinamičke parametre i mehanizme razgradnje molekula kompleksa. Podaci dobijeni DFT proračunima omogućavaju interpretaciju eksperimentalnih rezultata i potvrdu pretpostavljenog mehanizma.

4.3.5. Dekonvolucija krive složenog procesa razgradnje

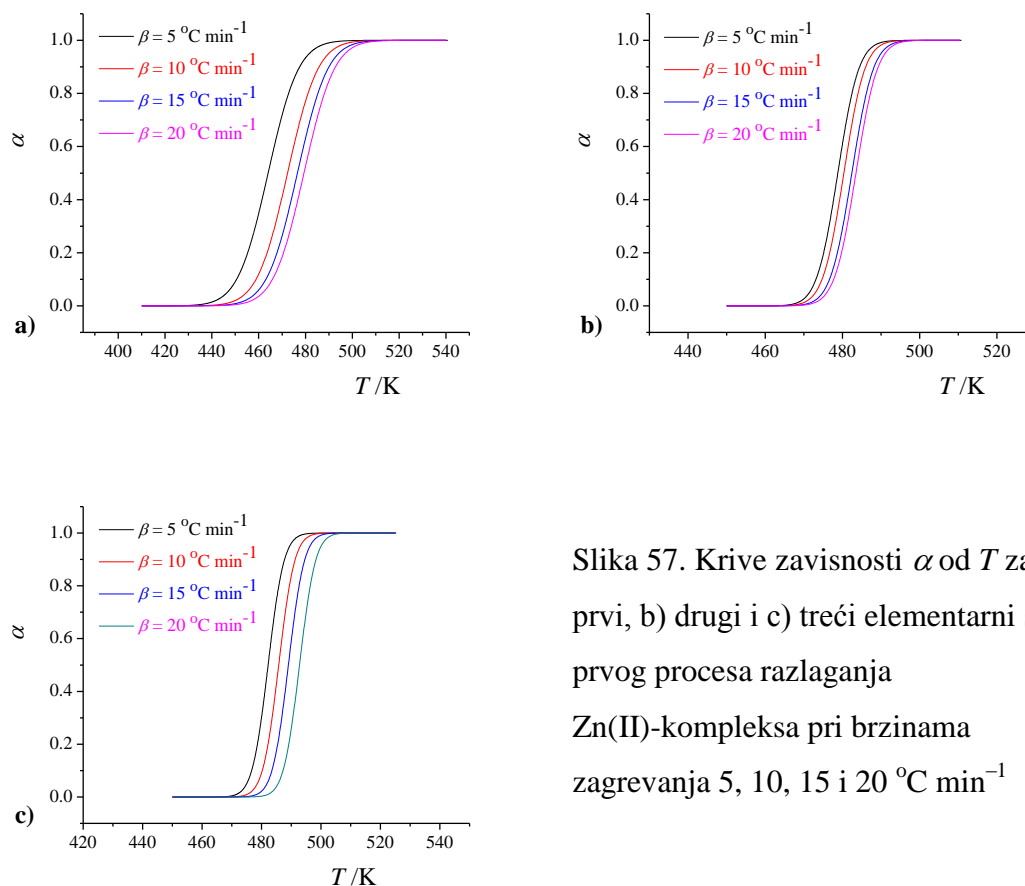
Složeni prvi stupanj razgradnje kompleksa razdvojen je na više elementarnih procesa u cilju dobijanja kinetičkih tripleta. Preostali stupnjevi razgradnje kompleksa nisu razdvajani zbog složenosti koja je uzrokovana proizvodima razlaganja. Složeni DTG pik razdvojen je na proste pikove na način opisan u Odeljku 3.5. Kao primer dat je razdvojeni DTG maksimum dobijen pri brzini zagrevanja $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, slika 56, jer istovremeno odslikava razdvajanje DTG maksimuma i na ostalim brzinama zagrevanja.



Slika 56. Dekonvolucija prvog stupnja razgradnje Zn(II)-kompleksa $\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

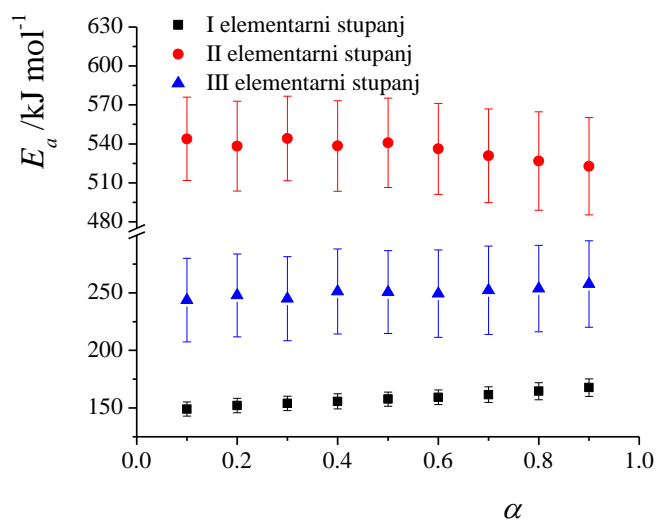
Maksimum je razdvojen na četiri elementarna stupnja, od kojih su prva tri detaljno ispitivana. Četvrti stupanj se odvija na samom kraju procesa i podaci o njemu nemaju bitnu ulogu za ispitivanje kinetike procesa, pa nisu ni razmatrani.

DTG pikovi dobijeni razdvajanjem korišćeni su za određivanje vrednosti stepena konverzije, pojedinačnih elementarnih procesa. Na taj način dobijene sigmoidne krive zavisnosti stepena konverzije od temperature prikazane su na slici 57.



Slika 57. Krive zavisnosti α od T za a) prvi, b) drugi i c) treći elementarni stupanj prvog procesa razlaganja Zn(II)-kompleksa pri brzinama zagrevanja $5, 10, 15$ i $20 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$

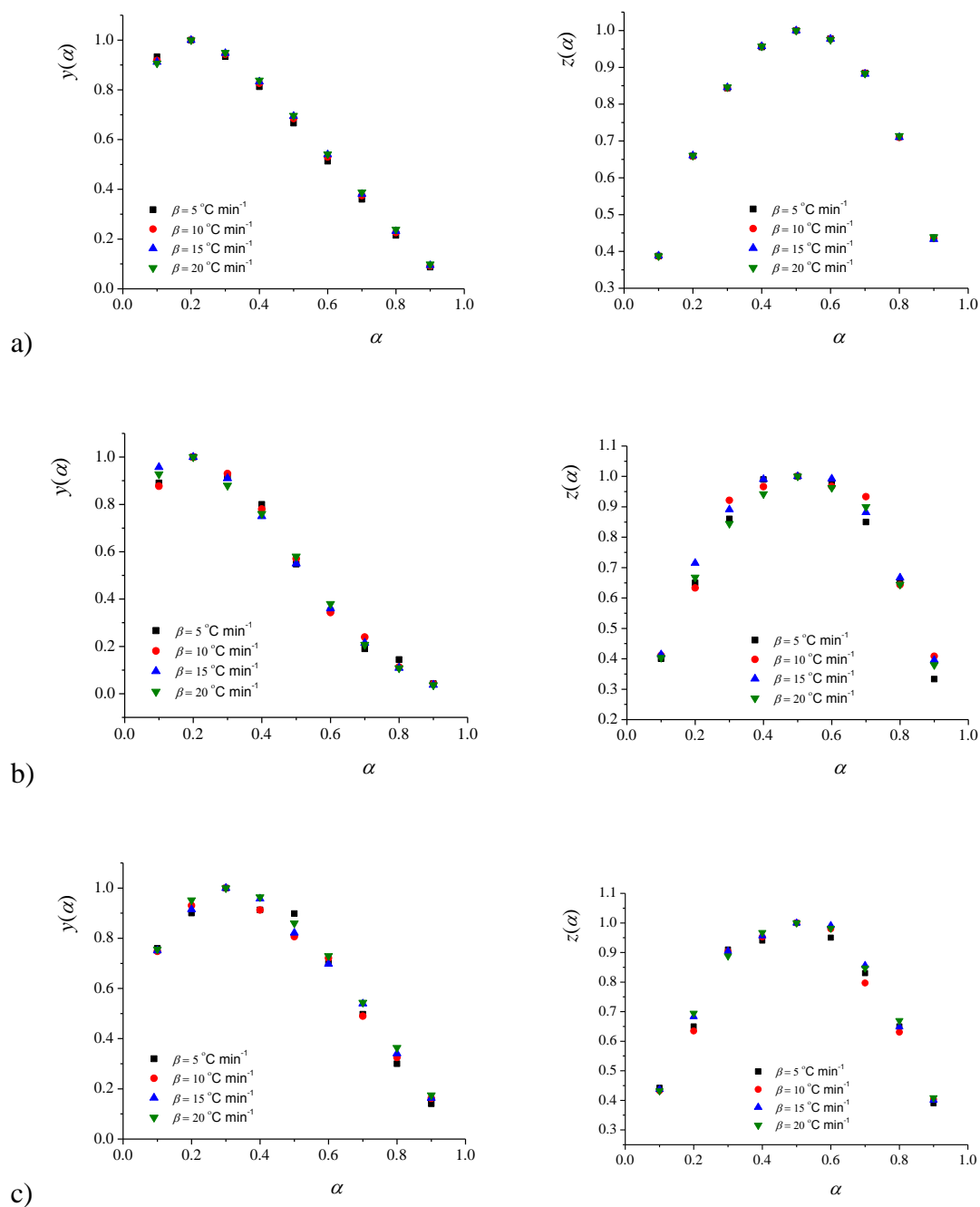
Na slici 57 uočava se sigmoidna zavisnost stepena konverzije od temperature kod sva tri elementarna stupnja, kao i da je proces termički aktiviran (Odeljak 4.1.1). Na podatke dobijene sa krive α - T zavisnosti primenjena je KAS izokonverzionna metoda [34, 35]. Zavisnosti prividnih energija aktivacije od stepena konverzije dobijene KAS metodom prikazane su na slici 58.



Slika 58. Zavisnost E_a od α dobijene primenom KAS izokonverzije metode za tri elementarna stupnja prvog procesa razlaganja Zn(II)-kompleksa

Izuzetno male promene vrednosti prividnih energija aktivacije (1,5 – 6,2 %) ukazuju na to da su sva tri stupnja elementarna, slika 58. Srednje vrednosti energija aktivacije za tri elementarna stupnja su 157,9; 535,8 i 250,1 kJ mol⁻¹, redom. Dobijene vrednosti energije aktivacije imaju isti trend kao i energije aktivacije dobijene izokonverzionim metodama (slika 51-a), gde vrednost energije aktivacije dobijene KAS metodom raste od vrednosti 297,8 kJ mol⁻¹, dostiže maksimum od 759,6 kJ mol⁻¹, a zatim opada i na $\alpha = 0,7$ dostiže vrednost od 233,7 kJ mol⁻¹.

Odgovarajući reakcioni modeli za elementarne stupnjeve mogu se pretpostaviti primenom Malekove metode [46]. Rezultati dobijeni ovom metodom prikazani su na slici 59.

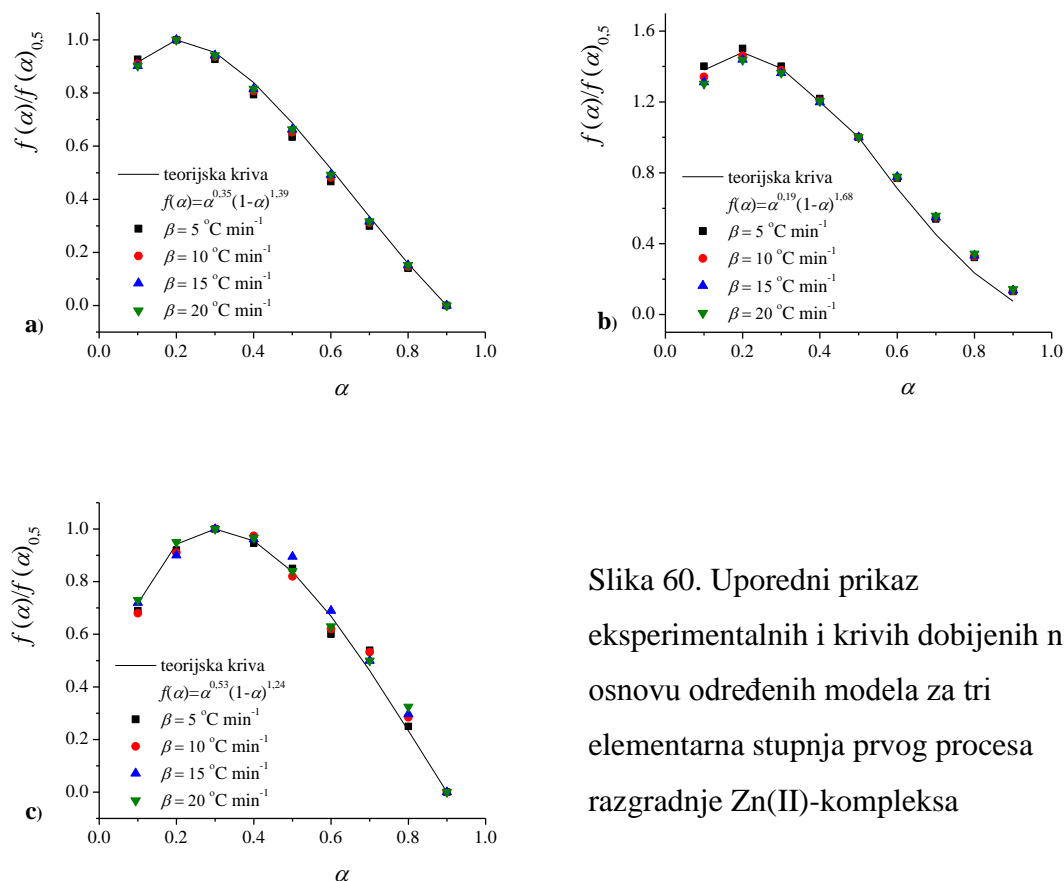


Slika 59. Funkcije $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ za a) prvi, b) drugi i c) treći elementarni stupanj prvog procesa razlaganja Zn(II)-kompleksa

Na osnovu Malekovih kriterijuma datih u tabeli 2 oblici $y(\alpha)-\alpha$, odnosno $z(\alpha)-\alpha$ zavisnosti, prikazani na slici 59, kao i položaji njihovih maksimuma ($\alpha_{y_{\max}} \approx 0,2$; $\alpha_{z_{\max}} \approx 0,5$), , ukazuju na Šestak–Bergrenov model [95] koji je primenjen za određivanje

M i N parametara. U tabeli 13 dati su Šestak-Bergrenovi kinetički modeli za elementarne stupnjeve.

Master-plot metoda [48] je potvrdila reakcione modele za elementarne stupnjeve. Rezultati su prikazani na slici 60, a odgovarajući reakcioni modeli prikazani su u tabeli 13.



Slika 60. Uporedni prikaz eksperimentalnih i krivih dobijenih na osnovu određenih modela za tri elementarna stupnja prvog procesa razgradnje Zn(II)-kompleksa

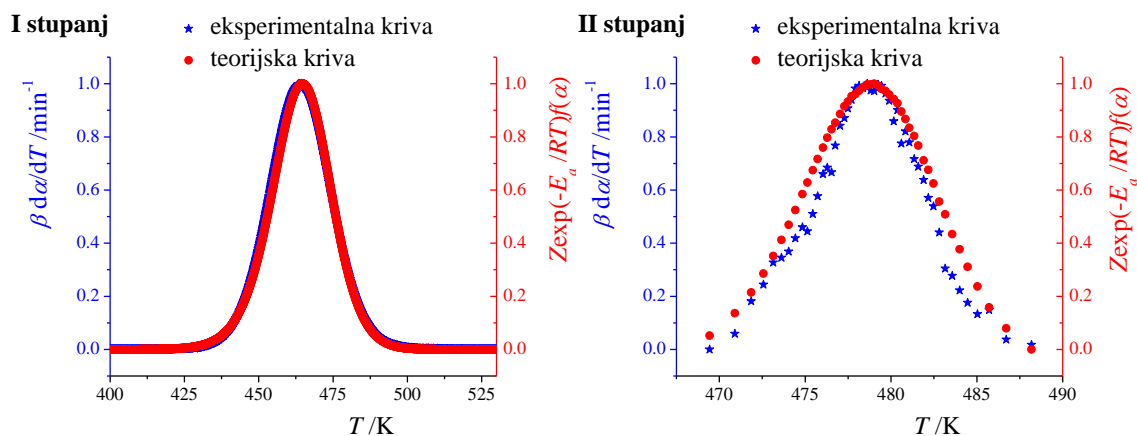
U cilju određivanja „invariantnih kinetičkih parametara” za elementarne stupnjeve primenjena je IKP metoda [45]. U tabeli 13 prikazani su kinetički tripleti za elementarne stupnjeve prvog procesa razlaganja Zn(II) kompleksa.

Tabela 13. Kinetički tripleti elementarnih stupnjeva prvog procesa razlaganja Zn(II)-kompleksa

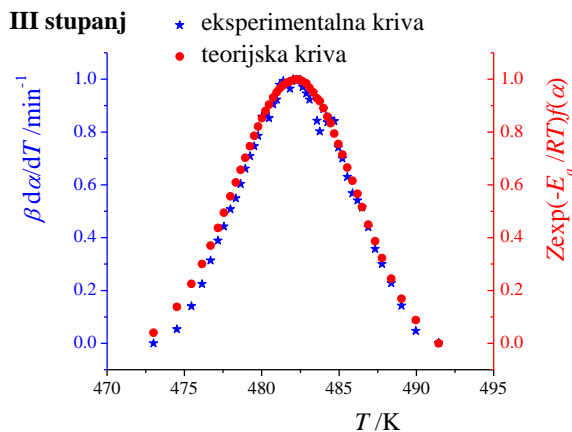
	E_a /kJ mol ⁻¹	Z /min ⁻¹	$f(\alpha)$
I stupanj	171,2±6,6	2,4·10 ¹⁸	$\alpha^{0,35}(1-\alpha)^{1,39}$
II stupanj	535,3±20,0	8,5·10 ⁵⁷	$\alpha^{0,19}(1-\alpha)^{1,68}$
III stupanj	254,0±35,4	1,5·10 ²⁷	$\alpha^{0,53}(1-\alpha)^{1,24}$

Vrednosti prividnih energija aktivacije pojedinačnih stupnjeva dobijene KAS izokonverzionom metodom i vrednosti stvarnih energija aktivacije dobijenih IKP metodom u izuzetno su dobroj saglasnosti (KAS metoda: 157,9; 535,8; 250,1; IKP metoda tabela 13).

Provera dobijenih kinetičkih tripleta urađena je na osnovu jednačine (5) i prikazana na slici 61. Razlika u broju tačaka koje su korišćene objašnjena je u Odeljcima 4.1.4. i 4.2.4.



Slika 61. Poređenje eksperimentalnih i teorijskih krivih za tri elementarna stupnja prvog procesa razgradnje Zn(II)-kompleksa



Slika 61. (nastavak) Poređenje eksperimentalnih i teorijskih krivih za tri elementarna stupnja prvog procesa razgradnje Zn(II)-kompleksa

4.4. Određivanje molarne entalpije vodonične veze

Molarna entalpija dehidracije za Co(II)-kompleks, koja iznosi $261,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (tabela 4), znatno je veća od molarne entalpije dehidracije za Cd(II)-kompleks, koja iznosi $96,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (tabela 7). Ovakve vrednosti su očekivane s obzirom da Co(II)-kompleks sadrži šest molekula vode (dve nekoordinovane i četiri koordinovane), dok Cd(II)-kompleks sadrži samo dva molekula koordinovane vode. Imajući u vidu broj molekula vode u strukturama ova dva kompleksa možemo izračunati srednju molarnu entalpiju dehidracije po molu vode. Dobijene vrednosti su bliske i iznose $43,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ za Co(II)-kompleks, odnosno $48,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ za Cd(II)-kompleks. Malo viša srednja vrednost koja je dobijena za Cd(II)-kompleks može se objasniti time što ovaj kompleks sadrži samo molekule koordinovane vode, koji su očigledno čvršće vezani od molekula nekoordinovane vode.

Ukoliko pretpostavimo da odlazak koordinovane vode kod Co(II)- i Cd(II)-kompleksa zahteva istu količinu energije, onda koristeći prethodno dobijenu vrednost od $48,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ možemo izračunati ukupnu entalpiju odlaska četiri koordinovane vode kod Co(II)-kompleksa: $4 \cdot 48,2 \text{ kJ} = 192,8 \text{ kJ}$. Tako možemo izračunati da je potrebno $261,0 \text{ kJ} - 192,8 \text{ kJ} = 68,2 \text{ kJ}$ za odlazak dva molekula nekoordinovane vode, odnosno $68,2 \text{ kJ} / 2 = 34,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ predstavlja molarnu entalpiju dehidracije po molekulu nekoordinovane vode Co(II)-kompleksa. S obzirom da svaki

molekul vode učestvuje u građenju dve vodonične veze, molarna entalpija po jednoj vodoničnoj vezi iznosila bi 17 kJ mol^{-1} . Dobijena vrednost je u dobroj saglasnosti sa vrednostima za energiju vodonične veze, prethodno dobijenu, u kompleksima prelaznih metala sa tereftalat-ligandom, koje iznose oko 16 kJ mol^{-1} [122].

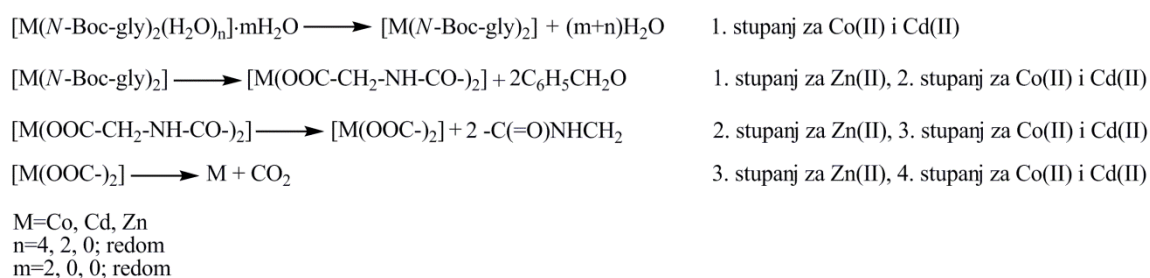
4.5. Sličnosti i razlike u strukturi, mehanizmu i kinetici termičke razgradnje Co(II)-, Cd(II)- i Zn(II)-kompleksa

Kompleksi, čija su termička svojstva i kinetika razmatrani, imaju centralne metalne jone iz grupe d-metala i po dva ista liganda, *N*-Boc-gly. Utvrđena je razlika u njihovom hemijskom sastavu (razlikuju se po sadržaju vode) i u strukturi (Odeljak 2.1). Kompleksi Co(II) i Cd(II) razlažu se u četiri osnovna koraka, dok se kompleks Zn(II) razlaže u tri osnovna koraka. Međutim, i pored hemijske i strukturne različitosti pokazano je da se termička razgradnja odvija po sličnom mehanizmu: u prvom stupnju odlaze molekuli vode (nekoordinovane, a zatim koordinovane u slučaju kompleksa koji sadrže vodu), dok se u sledeća dva stupnja razgrađuje ligand gubeći u sva tri slučaja iste fragmente. Razgradnja liganda kod termički najstabilnijeg kompleksa u seriji, kompleksa Zn(II), počinje na višoj temperaturi u odnosu na fragmentaciju liganada kod Co(II)- i Cd(II)-kompleksa (175, 131, odnosno 123 °C, redom). Manja termička stabilnost dehidratiranih Co(II)- i Cd(II)-kompleksa u odnosu na Zn(II)-kompleks prouzrokovana je time što se kod Co(II)- i Cd(II)-kompleksa gubitkom vode narušava stabilna struktura pre početka fragmentacije liganda, dok u slučaju Zn(II)-kompleksa to nije slučaj. Gubitak šest molekula vode prilikom termičke razgradnje Co(II)-kompleksa značajno menja njegovu strukturu. Pretpostavlja se da se koordinacioni broj smanjuje sa šest na četiri. Takođe, porast temperature dovodi do gubitka dva molekula vode iz Cd(II)-kompleksa i narušava se polimerna struktura, pri čemu je pretpostavka da se koordinacioni broj smanjuje sa sedam na pet.

U poslednjem stupnju termičke razgradnje ispitivanih kompleksa postoje приметne razlike. U slučaju Co(II)-kompleksa nakon poslednjeg stupnja razlaganja ostaje metalni kobalt, što je posledica nestabilnosti intermedijernog proizvoda i inertne

atmosfera azota u peći. Međutim, kod Cd(II) i Zn(II) mase krajnjih proizvoda razgradnje niže su od teorijskih predviđanja. Ovo ukazuje na gubitak kadmijuma i cinka uz gubitak ugljenik(IV)-oksida. Isparavanje metala u poslednjem stupnju razgradnje moguće je zbog niskih tačaka ključanja kadmijuma i cinka, koje iznose 765 °C, odnosno 907 °C, redom.

Predloženi mehanizam termičke razgradnje pokazao je da se ligand razgrađuje na isti način u sva tri slučaja, i to se kod kompleksa Co(II) i Cd(II) dešava nakon procesa dehidratacije:



Molarne entalpije prvog stupnja razgradnje kompleksa detaljno su razmatrane u Odeljku 4.4. Za drugi stupanj razgradnje vrednosti molarne entalpije za Co(II) i Cd(II) komplekse su približno iste, 62,9 kJ mol⁻¹ i 60,8 kJ mol⁻¹, redom. Ovako bliske vrednosti entalpija potvrđuju sličan mehanizam razgradnje liganada u slučaju kompleksa kod kojih su strukture narušene odlaskom molekula vode. Visoka vrednost molarne entalpije za prvi stupanj razgradnje Zn(II)-kompleksa, 155,0 kJ mol⁻¹, posledica je veoma stabilne strukture ovog kompleksa, koja uključuje koordinaciju kiseonikovih atoma samo iz *N*-Boc-gly liganda za centralni metalni jon. Dakle, gubitak nekoordinovane i/ili koordinovane vode uzrokuje poremećaj kristalne i molekulske strukture, što dovodi do smanjene termičke stabilnosti dehidratiranih kompleksa. Slično ponašanje je uočeno i u seriji kompleksa prelaznih metala sa polikarboksilatnim ligandima [123]. Kompleksi koji su dobijeni kao anhidrovana jedinjenja ili polimeri stabilniji su od kristalohidrata.

Za proces dehidratacije Co(II)- i Cd(II)-kompleksa energije aktivacije imaju različite vrednosti (120,6, odnosno 178,3 kJ mol⁻¹, redom). Razlika je uslovljena time što kod Co(II)-kompleksa odlaze molekuli i nekoordinovane i koordinovane vode, dok kod Cd(II)-kompleksa odlaze samo molekuli koordinovane vode. Takođe, veća vrednost

energije aktivacije kod Cd(II)-kompleksa uzrokovana je remećenjem složene polimerne strukture. Razlika u vrednosti energije aktivacije za proces razgradnje liganda je manja za Co(II)- i Cd(II)-kompleks (134,7, odnosno 118,9 kJ mol⁻¹), dok je za Zn(II)-kompleks, kod koga je to prvi stupanj razlaganja, ta vrednost dosta viša (680,7 kJ mol⁻¹). U slučaju prva dva kompleksa radi se o razgradnji liganda iz dehidratisanih kompleksa, kojima je već narušena struktura i za dalju razgradnju treba uložiti manje energije u odnosu na razgradnju Zn(II)-kompleksa koji nema narušenu strukturu. Vrednosti ΔG^\ddagger u slučaju sva tri kompleksa su pozitivne i rastu iz stupnja u stupanj, što je objašnjeno u Odeljku 4.1.1.

Zavisnosti Arenijusovih i izokinetičkih parametara od stepena konverzije pokazale su da je samo prvi stupanj razgradnje Cd(II)-kompleksa, njegova dehidratacija, elementarni proces. Svi ostali procesi razgradnje su složeni i uključuju više od jednog elementarnog procesa. Može se uočiti isti način promene energije aktivacije od stepena konverzije, kao i mehanizam procesa, u slučaju drugog stupnja razgradnje Co(II)- i Cd(II)-kompleksa (razgradnja liganda), slike 16-b i 33-b, redom. Kod Zn(II)-kompleksa za isti stupanj razgradnje liganda (slika 51-a), mehanizam se potpuno razlikuje, što se može očekivati, s obzirom da dolazi do razgradnje liganda iz nenarušene strukture za razliku od razgradnje liganda iz dehidratisanih narušenih struktura Co(II)- i Cd(II)-kompleksa. Tendencija promene energije aktivacije kod procesa u kome se nastavlja razgradnja liganda (treći stupanj kod Co(II)- i Cd(II)-kompleksa, odnosno drugi stupanj kod Zn(II)-kompleksa, slike 16-c, 33-c, odnosno 51-b, redom) potpuno se razlikuje kod sva tri kompleksa, kao što se razlikuje i mehanizam po kome se taj proces odvija. S obzirom da je u pitanju odlazak fragmenata koji su blizu centralnog metalnog jona verovatno da različita geometrija utiče na različite mehanizme procesa.

Dekonvolucija složenih procesa (prvog i drugog stupnja razgradnje Co(II)-kompleksa, drugog stupnja razgradnje Cd(II)-kompleksa i prvog stupnja razgradnje Zn(II)-kompleksa) pokazala je da u svim slučajevima postoje tri elementarna stupnja koji se mogu analizirati. Vrednosti energija aktivacije za elementarne stupnjeve dobijene KAS i IKP metodom su u saglasnosti. Takođe, za sve procese je nađena veza između dobijenih vrednosti energije aktivacija sa rezultatima KAS metode kod složenih procesa.

U slučaju sva tri kompleksa razdvojen je složeni proces odlaska dva fragmenta $C_6H_5CH_2O^-$. Iako je u pitanju isti proces, rezultati pokazuju da kod Co(II)- i Zn(II)-kompleksa postoje značajne razlike u vrednosti energije aktivacije elementarnih stupnjeva, dok su u slučaju Cd(II)-kompleksa vrednosti energije aktivacije elementarnih stupnjeva vrlo bliske ($116,8 - 124,7 \text{ kJ mol}^{-1}$). S obzirom da KAS krive za ovaj složeni proces Co(II)- i Cd(II)-kompleksa pokazuju sličnu promenu za $\alpha \geq 0,2$ i da mehanizam složenog procesa kod sva tri kompleksa podrazumeva postojanje paralelnih reakcija, nije nađeno objašnjenje za primećenu razliku u vrednostima energija aktivacije.

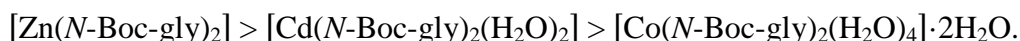
Funkcije $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ kod svih elementarnih procesa imaju isti oblik i maksimume u istim oblastima, što po Malekovim kriterijumima (tabela 2) ukazuje na Šestak-Bergrenov model. Razlika je u parametrima M i N , koji su određeni Šestak-Bergrenovom metodom i samim tim u kinetičkim modelima. Dobijeni reakcioni modeli u saglasnosti su sa sigmoidnim $\alpha-T$ krivama koje su dobijene iz eksperimentalnih podataka.

5. ZAKLJUČAK

Rezultati do kojih se došlo tokom izrade ove doktorske disertacije deo su sistematskog, multidisciplinarnog istraživanja koje se tiče sinteze, karakterizacije, biološke aktivnosti i termičkog ponašanja novih kompleksa d-metala sa *N*-benziloksikarbonilglicinato ligandom. U okviru ove teze rađeno je termičko ispitivanje i detaljno određivanje mehanizama i kinetike razgradnje kompleksa Co(II), Cd(II) i Zn(II) sa *N*-benziloksikarbonilglicinato ligandom: $[\text{Co}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}(\text{N-Boc-gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $[\text{Zn}(\text{N-Boc-gly})_2]$.

Analizom odgovarajućih TG, DTG i DSC krivih došlo se do sledećih rezultata:

- ✚ Dovedene su u vezu temperatura početka razlaganja i struktura ispitivanih kompleksa. Temperature razlaganja opadaju u nizu:



- ✚ Mehanizam termičke razgradnje je sličan kod sva tri kompleksa.
- ✚ Primena Kisindžerove i Ozavine metode za određivanje prividne energije aktivacije dala je vrednosti koje su u međusobnoj saglasnosti.
- ✚ Primena izokonverzionih metoda (KAS i Fridman) pokazala je složenost svih procesa razgradnje, osim prvog stupnja kod Cd(II)-kompleksa.
- ✚ Na osnovu rezultata dobijenih izokonverzionom metodom ustanovljeno je da može biti primenjen Vjazovkinov algoritam. Izuzetan doprinos rada je što je prvi put pokazano da algoritam koji je razvijen za prosta neorganska jedinjenja, polimere i stakla može vrlo uspešno da se primeni i na vrlo složene procese razgradnje kompleksnih jedinjenja.
- ✚ Potvrda ispravnosti predloženog mehanizma razgradnje, u slučaju Zn(II)-kompleksa, dobijena je DFT proračunima. Eksperimentalni rezultati su u odličnoj saglasnosti sa rezultatima DFT proračuna, što potvrđuje predložene mehanizme razgradnje ovog kompleksa.
- ✚ Po drugi put u slučaju kompleksa, a po treći put uopšte, urađena je dekonvolucija složenih procesa termičke razgradnje. DTG pikovi su

razdvojeni na elementarne stupnjeve primenom vektorskog proizvoda Gaussian i Lorencian funkcije.

- ✚ Pokazano je da dekonvolucija omogućava da elementarni stupnjevi budu detaljno kinetički ispitani.
- ✚ Primenom Malekove, Šestak–Bergrenove metode i Master-plot metode, kao i IKP-a određeni su kinetički tripleti za sve elementarne stupnjeve.
- ✚ Prvi put je ispravnost određenih kinetičkih tripleta potvrđena poređenjem eksperimentalnih i teorijskih krivih za elementarne stupnjeve.
- ✚ Dovedena je u vezu kristalna struktura Cd(II)-kompleksa sa kinetikom njegove razgradnje.
- ✚ Uočene su sličnosti i razlike u strukturi, termičkom ponašanju i kinetici razgradnje sva tri kompleksa.

6. LITERATURA

1. Đ.U. Miodragović, D.M. Mitić, Z.M. Miodragović, G.A. Bogdanović, Ž.J. Vitnik, M.D. Vitorović, M.Đ. Radulović, B.J. Nastasijević, I.O. Juranić, K.K. Anđelković, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 86 – 94.
2. P. Sharrok, C.H. Thibaudeau, A. Caille, *Inorg. Chem.* 18 (1971) 510 – 512.
3. G. Battistuzzi Gavioli, L. Benedetti, G. Grandi, G. Marcotrigiano, G.C. Pellacani, M. Tonelli, *Inorg. Chim. Acta* 37 (1979) 5 – 9.
4. Z. Sajadi, M. Almahood, L.J. Loeffler, I.H. Hall, *J. Med. Chem.* 22 (1971) 1419 – 1422.
5. L. Antolini, L. Menabue, M. Saladini, M. Sola, L.P. Bataglia, A.B. Corradi, *Inorg. Chim. Acta* 93 (1984) 61 – 66.
6. L.P. Bataglia, A.B. Corradi, G. Marcotrigiano, L. Menabue, G.C. Pellacani, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1075 – 1080.
7. L. Antolini, L. Menabue, P. Prampolini, M. Saladini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1982) 2109 – 2112.
8. F. Cariati, L. Erre, G. Micera, L. Menabue, P. Prampolini, *Inorg. Chim. Acta* 63 (1982) 85 – 89.
9. M.R. Udupa, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* 37 (1979) 1 – 4.
10. A. Anagnostopoulos, S. Hadjispyrou, *J. Inorg. Biochem.* 57 (1995) 279 – 286.
11. D.M. Lambert, M. Geurts, G.K.E. Scriba, J.H. Poupaert, P. Dumont, *J. Pharm. Belg.* 50 (1995) 194 – 203.
12. N.C. Chikaraishi Kasuga, R. Yamamoto, A. Hara, A. Amano, K. Nomiya, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 4412 – 4416.

13. K. Nomiya, S. Takahashi, R. Noguchi, S. Nemoto, T. Takayama, M. Oda, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 3301 – 3311.
14. K. Nomiya, S. Takahashi, R. Noguchi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 4369 – 4373.
15. K. Nomiya, S. Takahashi, R. Noguchi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 1343 – 1348.
16. M. Geurts, J.H. Poupaert, G.K.E.Scriba, D.M. Lambert, *J. Med. Chem.* 41 (1998) 24 – 30.
17. S. Sussan, A. Dagan, M. Bialer, *Epilepsy Res.* 33(1998) 11 – 21.
18. D.M. Lambert, G.K.E. Scriba, J.H. Poupaert, P. Dumont, *Eur. J. Pharm. Sci.* 4 (1996) 159 – 166.
19. W. Koch, M. Scheer, U. Wolke, A. Kaiser, *United States Patent Appl. No.* 189 (1971) 371.
20. R.P.W. Scott, *Physical Chemistry Resources, Book 5. Thermal Analysis: 7 – 14.*
21. W. Hemminger, S.M. Sarge, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, u: M.E. Brown, P.K. Gallagher (Eds.), *Principles and practice*, vol. 1, Elsevier, 1998, p. 7 – 21.
22. S. Vyazovkin, C.A. Wight, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 48 (1997) 125 – 149.
23. S. Mentus, U. Mioč, *Odabrane metode fizičko-hemijske analize*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1993, p. 41 – 67.
24. J. Šestak, *Thermal Analysis. Part D: Thermophysical Properties of Solids: their Measurements and Theoretical Thermal Analysis*, Elsevier, New York, 1984.
25. J. Šestak, *Science of Heat and Thermophysical Studies. A Generalized Approach to Thermal Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 2005, p. 204 – 219.

26. S. Vyazovkin, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, u: M.E. Brown, P.K. Gallagher (Eds.), Recent Advances, Techniques and Applications, vol. 5, Elsevier, 2008, p. 503 – 534.
27. D. Dollimore, P. Tong, K.S. Alexander, Thermochim. Acta 282/283 (1996) 13 – 27.
28. A. Khawam, D.R. Flanagan, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 17315 – 17328.
29. S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez–Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, Thermochim. Acta 520 (2011) 1 – 19.
30. P. Atkins, J. de Paula, Physical Chemistry, 9th ed., W.H. Freeman, New York, 2010.
31. M.E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, 2nd ed., Kluwer, Dodrecht, 2001.
32. S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, Macromol. Rapid Commun. 27 (2006) 1515 – 1532.
33. H.L. Friedman, J. Polym. Sci. Part C 6 (1964) 183 – 195.
34. H.E. Kissinger, Anal. Chem. 29 (1957) 1702 – 1706.
35. T. Akahira, T. Sunose, Trans Joint Convention of Four Electrical Institutes, Paper No. 246, 1969. Res. Rep. Chiba Inst. Technol. Sci. Technol. 16 (1971) 22 – 31.
36. J.H. Flynn, L.A. Wall, J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A. 70 (1966) 487 – 523.
37. T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan 38 (1965) 1881 – 1886.
38. S.V. Vyazovkin, A.I. Lesnikovich, Thermochim. Acta 165 (1990) 273 – 280.
39. S.V. Vyazovkin, V.I. Goryachko, A.I. Lesnikovich, Thermochim. Acta 197 (1992) 41 – 51.
40. S. Vyazovkin, Thermochim. Acta 236 (1994) 1 – 13.
41. S. Vyazovkin, W. Linert, Int. J. Chem. Kinet. 27 (1995) 73 – 84.
42. S. Vyazovkin, Thermochim. Acta 223 (1993) 201 – 206.

43. S. Vyazovkin, W. Linert, *J. Chem. Inf. Sci.* 34 (1994) 1273 – 1278.
44. A.W. Coats, J.P. Redfern, *Nature* 201 (1964) 68 – 69.
45. A.I. Lesnikovich, S.V. Levchik, *J. Therm. Anal.* 27 (1983) 89 – 94.
46. J. Málék, T. Mitsuhashi, J.M. Criado, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 1862 – 1871.
47. L.A. Perez–Maqueda, J.M. Criado, F.J. Gotor, J. Malék, *J. Phys. Chem.* 106 (2002) 2862 – 2868.
48. F.J. Gotor, J.M. Criado, J. Málék, N. Koga, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 10777 – 10782.
49. L.V. Ababei, A. Kriza, A.M. Musuc, C. Andronescu, E.A. Rogozea, *J. Therm. Anal. Cal.* 101 (2010) 987 – 996.
50. M. Asadi, M.H. Ghatee, S. Torabi, K. Mohammadi, F. Moosavi, *J. Chem. Sci.* 122 (2010) 539 – 548.
51. M.M.H. Khalil, E.H. Ismail, S.A. Azim, E.R. Souaya, *J. Therm. Anal. Cal.* 101 (2010) 129 – 135.
52. T.V. Serebryanskaya, L.S. Ivashkevich, A.S. Lyakhov, P.N. Gaponik, O.A. Ivashkevich, *Polyhedron* 29 (2010) 2844 – 5280.
53. F. Doğan, O. Dayan, M. Yürekli, B. Çetinkaya, *J. Therm. Anal. Cal.* 91 (2008) 943 – 949.
54. F. Doğan, M. Ulusoy, Ö.F.Öztürk, İ.Kaya, B. Salih, *J. Therm. Anal. Cal.* 98 (2009) 785 – 792.
55. S. Qi, Z. Li, Z. Zhou, Y. Cui, G. Zhang, T. Zhang, J. Zhang, L. Yang, *Chin. J. Chem.* 29 (2011) 59 – 64.
56. L. Wang, J. Guo, T. Zhang, J. Zhang, L. Yang, X. Qiao, R. Wu, W. Yu, *Chin. J. Chem.* 25 (2007) 623 – 629.

57. Y. Cui, T. Zhang, J. Zhang, L. Yang, J. Zhang, X. Hu, *Struct. Chem.* 19 (2008) 269 – 278.
58. J. Zhang, L. Wei, Y. Cui, T. Zhang, Z. Zhou, L. Yang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 637 (2011) 1527 – 1532.
59. S. Wang, L. Yang, J. Feng, B. Wu, J. Zhang, T. Zhang, Z. Zhou, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 637 (2011) 2215 – 2222.
60. Y. Cui, J. Zhang, T. Zhang, L. Yang, Y. Zhang, Y. Shu, *Chin. J. Chem.* 26 (2008) 2029 – 2034.
61. J-J. Liu, Z-L. Liu, J. Cheng, *J. Solid State Chem.* 197 (2013) 198 – 203.
62. R.R. Zaky, T.A. Yousef, *J. Mol. Struct.* 1002 (2011) 76 – 85.
63. T.A. Yousef, O.A. El-Gammal, S.E. Ghazy, G.M.A. El-Reash, *J. Mol. Struct.* 1004 (2011) 271 – 283.
64. S. Chandra, M. Tyagi, M. Refat, *J. Serb. Chem. Soc.* 74 (2009) 907 – 915.
65. O.A. El-Gammal, G.A. El-Reash, S.F. Ahmed, *J. Mol. Struct.* 1007 (2012) 1 – 10.
66. M.S. Refat, *J. Therm. Anal. Calorim.* 102 (2010) 1095 – 1103.
67. M.S. Refat, H.M.A. Killa, A.F. Mansour, M.Y. Ibrahim, H. Fetooh, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 3493 – 3503.
68. T.A. Yousef, T.H. Rakha, U. El Ayaan, G.M.A. El Reash, *J. Mol. Struct.* 1007 (2012) 146 – 157.
69. N. Doca, G. Vlase, T. Vlase, G. Ilia, *J. Therm. Anal. Calorim.* 94 (2008) 441 – 445.
70. O.M.I. Adly, *Spectrochim. Acta, Part A* 79 (2011) 1295 – 1303.
71. R.R. Amin, Y.B. Yamany, M. Abo-Aly, A.M. Hassan, *Nat. Sci.* 3 (2011) 783 – 794.
72. M. Jiang, J. Li, Y. Huo, Y. Xi, J. Yan, F. Zhang, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 1185 – 1190.

73. A. Kropidłowska, A. Rotaru, M. Strankowski, B. Becker, E. Segal, *J. Therm. Anal. Calorim.* 91 (2008) 903 – 909.
74. S. Vecchio, R.D. Rocco, *J. Therm. Anal. Calorim.* 97 (2009) 805 – 810.
75. T.T. Su, H. Jiang, H. Gong, *Thermochim. Acta* 435 (2005) 1 – 5.
76. S.D.A. Curtis, M. Kubiak, K. Kurdziel, S. Materazzi, S. Vecchio, *J. Anal. Pyrolysis* 87 (2010) 175 – 179.
77. S. Materazzi, S. Aquili, S.D.A. Curtis, S. Vecchio, K. Kurdziel, F. Sagone, *Thermochim. Acta* 421 (2004) 19 – 24.
78. X. Li, Y. Wu, D. Gu, F. Gan, *Thermochim. Acta* 493 (2009) 85 – 89.
79. O. Sahin, E. Tas, H. Dolas, *J. Therm. Anal. Calorim.* 89 (2007) 123 – 131.
80. Y.H. Fan, Y.N. Zou, C.F. Bi, A.D. Wang, F.Gou, *Russ. J. Coord. Chem.* 33 (2007) 570 – 575.
81. X. Shen, H. Yao, R. Yang, Z. Li, H. Zhang, B. Wu, H. Hou, *Polyhedron* 27 (2008) 203 – 209.
82. Z. Li, Z. Zhou, T. Zhang, Z. Tang, L. Yang, J. Zhang, *Polyhedron* 44 (2012) 59 – 65.
83. X. Shao, L. Wang, D. Jia, *Thermochim. Acta* 547 (2012) 70 – 75.
84. P. Budrugaec, *Polym. Degrad. Stab.* 89 (2005) 265 – 273.
85. S. Vyazovkin, *Int. J. Chem. Kinet.* 28 (1996) 95 – 101.
86. S. Vyazovkin, W. Linert, *Thermochim. Acta* 269/270 (1995) 61 – 72.
87. F. Doğan, M. Ulsoy, O.F. Ozturk, I. Kaya, B. Salih, *J. Therm. Anal. Calorim.* 96 (2009) 267 – 276.
88. A. Perejon, P.E. Sanchez-Jimenez, J.M. Criado, L.A. Perez-Maqueda, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 1780 – 1791.

89. L. Findorakova, R. Svoboda, *Thermochim. Acta* 543 (2012) 113 – 117.
90. R.G. Parr, W. Yang, *Density–Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989.
91. H. Eyring, *Chem. Rev.* 17 (1935) 65 – 77.
92. H. Eyring, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 63 – 71.
93. T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* 2 (1970) 301 – 324.
94. S. Montserrat, J. Malek, P. Colomer, *Thermochim. Acta* 313 (1998) 83 – 95.
95. J. Šesták, G. Berggren, *Thermochim. Acta* 3 (1971) 1 – 12.
96. A. Rotaru, A. Moanta, G. Popa, *J. Therm. Anal. Calorim.* 97 (2009) 485 – 491.
97. S. Vyazovkin, W. Linert, *Chem. Phys.* 193 (1995) 109 – 118.
98. E.J. Baerends i ostali, ADF2009.01. <http://www.scm.com>, (2009).
99. C.F. Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E. Baerends, *J. Theor. Chem. Acc.* 99 (1998) 391 – 403.
100. G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, S.J.A. van Gisbergen, C.F. Guerra, E.J. Baerends, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931 – 967.
101. J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244 – 13249.
102. N.C. Handy, A.J. Cohen, *Mol. Phys.* 99 (2011) 403 – 412.
103. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865 – 3868.
104. M. Swart, A.W. Ehlers, K. Lammertsma, *Mol. Phys.* 102 (2004) 2467 – 2474.
105. A. Bérces, R.M. Dickson, L. Fan, H. Jacobsen, D. Swerhone, T. Ziegler, *Comput. Phys. Commun.* 100 (1997) 247 – 262.
106. H. Jacobsen, A. Bérces, D. Swerhone, T. Ziegler, *Comput. Phys. Commun.* 100 (1997) 263 – 276.

107. C.K. Modi, M.N. Patel, J. Therm. Anal. Calorim. 94 (2008) 247 – 255.
108. E.P. Marinho, F.M.M. Borges, D.M. Araujo Melo, H. Scatena, L.B. Zinner, K. Zinner, Thermochim. Acta 344 (2000) 81 – 84.
109. M. Kobelnik, C.A. Ribeiro, D.S. Dias, G.A. Bernabe, M.S. Crespi, Ecl. Quím. 35 (2010) 7 – 18.
110. M. Refat, J. Therm. Anal. Calorim. 102 (2010) 1095 – 1103.
111. C.K. Modi, M.N. Patel, J. Therm. Anal. Calorim. 94 (2008) 247 – 255.
112. Z. Chen, Y. Wu, D. Gu, F. Gan, Spectrochim. Acta, Part A 68 (2007) 918 – 926.
113. C.K. Modi, Spectrochim. Acta, Part A 71 (2009) 1741 – 1748.
114. K.M. Ibrahim, R.R. Zaky, E.A. Gomaa, M.N. El-Hady, Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci. 2 (2011) 391 – 404.
115. S. Vyazovkin, W. Linert, J. Solid State Chem. 114 (1995) 392 – 398.
116. S. Vyazovkin, C.A. Wight, Int. Rev. Phys. Chem. 17 (1998) 407 – 433.
117. N.Z. Lyakhov, M. Maciejewski, A. Reller, J. Solid State Chem. 58 (1985) 398 – 400.
118. J.D. Peterson, S. Vyazovkin, C.A. Wight, Macromol. Chem. Phys. 202 (2001) 775 – 784.
119. S. Vyazovkin, A. Mititelu, N. Sbirrazzuoli, Macromol. Rapid Commun. 24 (2003) 1060 – 1065.
120. M.J. Starink, Thermochim. Acta 404 (2003) 163 – 176.
121. S. Vyazovkin, D. Dollimore, J. Chem. Inf. Comput. Sci. 36 (1996) 42 – 45.
122. J. Rogan, D. Poleti, Thermochim. Acta 413 (2004) 227 – 234.
123. D. Poleti, Đ. Stojaković, Thermochim. Acta 205 (1992) 225 – 233.

7. PRILOG

Prilog A

Zavisnost odsečka dobijenog KAS metodom od α za stupnjeve razgradnje Co(II)-, Cd(II)- i Zn(II)-kompleksa

Prilog B

Aktivacioni parametri, određeni Koats–Redfernovom jednačinom (34), za sve reakcione modele (tabela 1), na svim brzinama zagrevanja i za sve stupnjeve razgradnje Co(II)-kompleksa

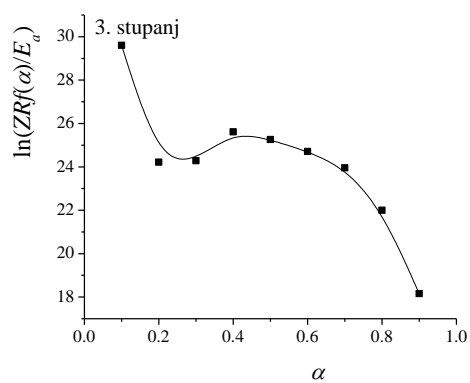
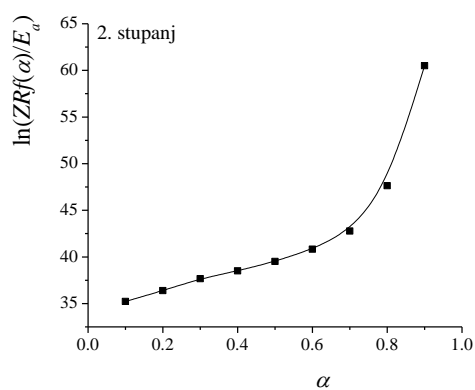
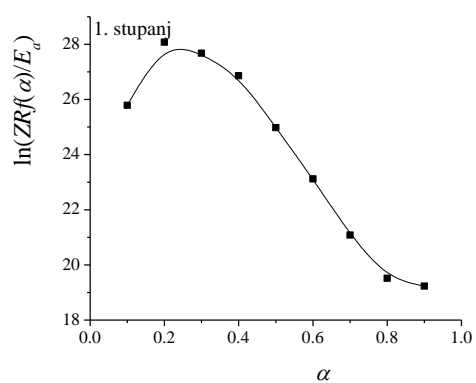
Prilog C

Aktivacioni parametri, određeni Koats–Redfernovom jednačinom (34), za sve reakcione modele (tabela 1), na svim brzinama zagrevanja i za sve stupnjeve razgradnje Cd(II)-kompleksa

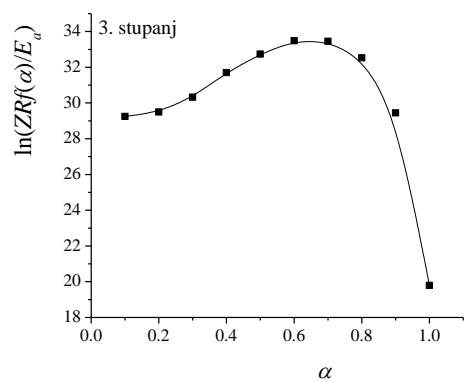
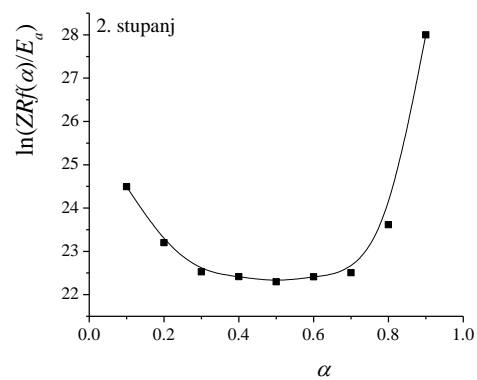
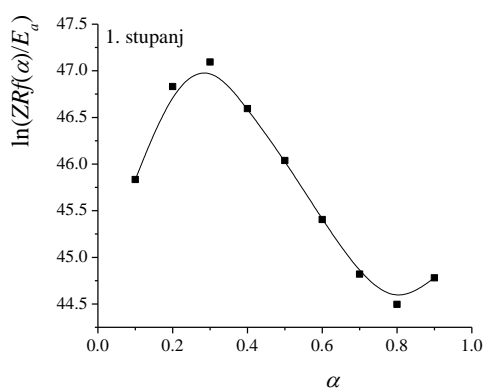
Prilog D

Aktivacioni parametri, određeni Koats–Redfernovom jednačinom (34), za sve reakcione modele (tabela 1), na svim brzinama zagrevanja i za sve stupnjeve razgradnje Zn(II)-kompleksa

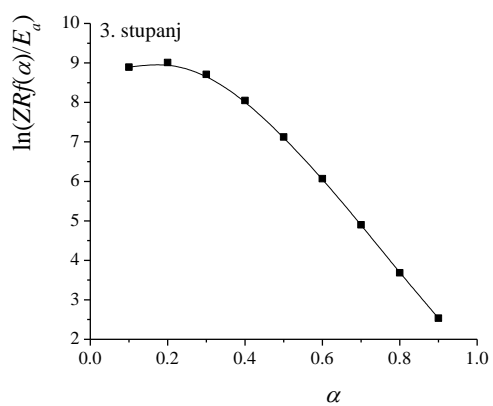
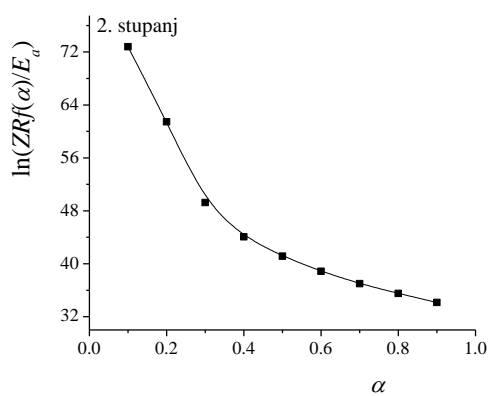
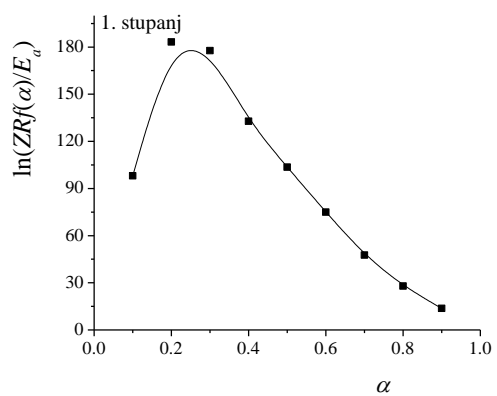
Prilog A



Slika P1. Zavisnost odsečka dobijenog KAS metodom od α za stupnjeve razgradnje Co(II)- kompleksa



Slika P2. Zavisnost odsečka dobijenog KAS metodom od α za stupnjeve razgradnje Cd(II)- kompleksa



Slika P3. Zavisnost odsečka dobijenog KAS metodom od α za stupnjeve razgradnje Zn(II)- kompleksa

Prilog B

Tabela P1. Aktivacioni parametri, određeni Koats–Redfernovom jednačinom (33), za sve reakcione modele (tabela 1), na svim brzinama zagrevanja i za sve stupnjeve razgradnje Co(II)-kompleksa

	Reakcioni model	$\beta = 5$ °C min ⁻¹			$\beta = 10$ °C min ⁻¹			$\beta = 15$ °C min ⁻¹			$\beta = 20$ °C min ⁻¹		
		j	$\ln Z_{\beta}$ min ⁻¹	E_{β} kJ mol ⁻¹	r	$\ln Z_{\beta}$ min ⁻¹	E_{β} kJ mol ⁻¹	r	$\ln Z_{\beta}$ min ⁻¹	E_{β} kJ mol ⁻¹	r	$\ln Z_{\beta}$ min ⁻¹	E_{β} kJ mol ⁻¹
S t u p a n j 1	P4	4,2	18,8	0,994	4,6	18,5	0,995	4,0	16,3	0,995	4,5	16,8	0,987
	P3	7,4	27,0	0,995	7,7	26,5	0,996	6,9	23,6	0,996	7,4	24,4	0,989
	P2	13,5	43,2	0,995	13,7	42,6	0,996	12,3	38,2	0,996	12,9	39,5	0,991
	P3/2	48,8	140,9	0,996	47,8	139,0	0,997	43,2	126,0	0,997	44,3	129,9	0,993
	A3/2	26,8	78,5	0,998	23,1	68,0	0,994	24,3	70,8	0,999	22,2	65,0	0,995
	A2	19,1	57,5	0,998	16,4	49,6	0,994	17,5	51,7	0,999	15,9	47,3	0,994
	A3	11,2	36,4	0,998	9,6	31,1	0,993	10,4	32,5	0,999	9,4	29,6	0,994
	A4	7,1	25,9	0,998	6,1	21,9	0,992	6,8	23,0	0,999	6,1	20,7	0,993
	B1	52,7	151,6	0,955	48,9	141,9	0,962	46,7	135,8	0,967	47,1	137,9	0,974
	R1	31,3	92,0	0,996	30,9	90,8	0,997	27,9	82,1	0,997	28,8	84,7	0,992
	R2	36,5	107,6	0,999	34,4	101,8	0,998	31,0	92,1	0,999	32,0	95,2	0,996
	R3	35,8	106,7	0,996	35,5	105,8	0,999	31,9	95,7	0,999	32,9	99,0	0,997
	D1	66,1	189,7	0,996	64,6	187,2	0,997	54,1	158,1	0,991	59,7	175,1	0,993
	D2	72,7	209,2	0,998	69,1	201,2	0,998	62,3	182,6	0,998	63,9	188,4	0,995
	D3	79,7	232,1	0,999	73,5	217,2	0,999	63,5	189,6	0,997	67,9	203,8	0,997
	D4	74,0	216,8	0,998	69,6	206,5	0,998	59,3	178,1	0,995	64,2	193,5	0,996
F1	37,1	106,8	0,995	36,3	104,8	0,994	33,2	96,0	0,996	33,6	97,6	0,995	

Tabela P1. Nastavak

S t u p a n j 2	P4	0,2	14,1	0,973	1,3	15,5	0,981	1,6	15,4	0,982	2,3	17,0	0,976
	P3	2,5	21,4	0,979	3,6	23,2	0,985	3,9	23,1	0,986	4,7	25,3	0,981
	P2	6,6	35,8	0,983	7,9	38,7	0,988	8,2	38,6	0,988	9,3	41,9	0,984
	P3/2	29,6	122,6	0,987	32,1	131,3	0,991	32,1	131,2	0,991	34,7	141,5	0,988
	A3/2	14,8	64,8	0,997	16,5	69,5	0,998	14,7	62,0	0,994	15,8	65,6	0,992
	A2	9,9	46,7	0,996	11,3	50,2	0,998	10,0	44,5	0,993	10,9	47,2	0,991
	A3	4,7	28,6	0,995	6,0	30,9	0,998	5,2	27,0	0,991	5,9	28,8	0,989
	A4	2,1	19,6	0,994	3,2	21,2	0,997	2,6	18,3	0,989	3,2	19,6	0,987
	B1	22,2	94,7	0,953	26,7	110,3	0,957	27,9	114,7	0,959	29,8	122,3	0,962
	R1	18,3	79,2	0,986	20,2	85,0	0,990	20,3	84,9	0,991	22,1	91,7	0,987
	R2	20,5	89,5	0,993	22,6	95,9	0,995	22,7	95,8	0,996	24,7	103,5	0,993
	R3	21,2	93,2	0,994	23,2	99,8	0,997	23,4	99,7	0,997	25,4	107,7	0,995
	D1	40,7	166,0	0,988	43,8	177,7	0,991	43,7	177,6	0,991	47,1	191,3	0,988
	D2	43,7	179,0	0,991	47,0	191,4	0,994	46,8	191,3	0,994	50,4	206,1	0,992
	D3	46,4	194,0	0,995	49,8	207,3	0,997	49,6	207,1	0,997	53,5	223,3	0,995
	D4	43,6	184,0	0,993	46,9	196,7	0,995	46,8	196,5	0,995	50,4	211,8	0,993
F1	24,5	101,0	0,997	23,5	96,3	0,994	23,8	97,0	0,994	25,3	102,4	0,993	
S t u p a n j 3	P4	-3,6	7,1	0,983	-2,9	7,2	0,995	-2,5	7,5	0,990	-2,5	6,5	0,991
	P3	-2,0	13,1	0,991	-1,3	13,3	0,998	-0,9	13,8	0,995	0,9	12,4	0,996
	P2	0,6	25,1	0,995	1,3	25,5	0,999	1,8	26,3	0,997	1,6	24,3	0,998
	P3/2	13,9	97,0	0,997	14,6	98,5	0,999	15,2	101,3	0,998	14,3	95,3	0,999
	A3/2	5,4	48,2	0,997	6,2	49,0	0,998	6,3	48,6	0,997	6,7	49,3	0,999
	A2	2,5	33,4	0,997	3,2	33,9	0,998	3,4	33,6	0,997	3,8	34,1	0,998
	A3	-0,8	17,5	0,992	0,1	18,9	0,997	0,3	18,5	0,995	0,7	18,8	0,997
	A4	-2,4	11,2	0,994	-1,4	12,5	0,997	-1,1	12,4	0,996	0,7	18,8	0,997
	B1	17,3	115,4	0,962	21,8	138,4	0,968	19,3	124,1	0,964	-1,1	11,2	0,996
R1	7,4	61,0	0,997	8,2	62,0	0,999	8,7	63,8	0,998	18,7	119,6	0,963	

Prilog C

Tabela P2. Aktivacioni parametri, određeni Koats–Redfernovom jednačinom (33), za sve reakcione modele (tabela 1), na svim brzinama zagrevanja i za sve stupnjeve razgradnje Cd(II)-kompleksa

Reakcioni model	$\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$			$\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$			$\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$			$\beta = 20 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$			
	j	$\ln Z_\beta \text{ min}^{-1}$	$E_\beta \text{ kJ mol}^{-1}$	r	$\ln Z_\beta \text{ min}^{-1}$	$E_\beta \text{ kJ mol}^{-1}$	r	$\ln Z_\beta \text{ min}^{-1}$	$E_\beta \text{ kJ mol}^{-1}$	r	$\ln Z_\beta \text{ min}^{-1}$	$E_\beta \text{ kJ mol}^{-1}$	r
S t u p n j l	P4	4,5	21,3	0,972	4,2	18,9	0,977	5,1	20,4	0,936	4,8	18,9	0,951
	P3	7,7	30,4	0,976	7,2	27,3	0,981	8,2	29,3	0,945	7,8	27,3	0,958
	P2	14,1	48,6	0,979	13,0	44,0	0,983	14,3	47,0	0,952	13,5	44,0	0,964
	P3/2	18,1	60,7	0,971	18,3	60,7	0,984	20,2	64,7	0,955	19,0	60,7	0,966
	A3/2	27,5	87,4	0,997	25,4	79,9	0,998	27,2	84,9	0,993	25,8	80,0	0,997
	A2	19,6	64,0	0,996	18,2	58,4	0,998	19,6	62,1	0,992	18,6	58,5	0,996
	A3	11,5	40,6	0,996	10,8	36,9	0,998	11,9	39,4	0,991	11,3	36,9	0,996
	A4	7,4	29,0	0,995	6,9	26,2	0,998	7,9	28,0	0,990	7,5	26,1	0,995
	B1	70,7	219,0	0,986	67,7	209,9	0,986	69,7	216,5	0,963	67,7	210,6	0,956
	R1	32,4	103,3	0,981	29,7	94,1	0,986	24,3	77,8	0,953	30,0	94,2	0,968
	R2	34,8	112,1	0,988	32,1	102,9	0,991	30,6	98,0	0,984	32,4	103,1	0,981
	R3	36,8	119,0	0,991	33,9	109,2	0,994	32,8	105,8	0,990	34,1	109,4	0,988
	D1	68,3	212,6	0,982	62,2	194,2	0,986	66,0	206,4	0,960	62,2	194,6	0,970
	D2	60,5	190,6	0,988	63,3	198,9	0,987	71,8	225,5	0,973	56,7	179,4	0,976
	D3	70,2	223,4	0,995	61,8	198,5	0,986	68,1	217,9	0,991	65,5	210,1	0,992
	D4	62,6	201,4	0,991	64,6	207,3	0,990	72,9	233,0	0,978	58,6	189,4	0,983
	F1	43,1	134,1	0,997	39,7	122,9	0,998	42,2	130,5	0,993	39,9	123,2	0,997

Tabela P2. Nastavak

S t u p a nj 2	P4	3,5	24,0	0,966	4,4	25,0	0,968	3,5	21,1	0,883	4,8	18,9	0,970
	P3	6,6	34,5	0,970	7,5	35,9	0,972	6,2	30,7	0,900	6,1	29,5	0,896
	P2	10,0	46,9	0,952	10,9	48,4	0,951	11,5	49,9	0,915	11,2	48,2	0,912
	P3/2	15,0	65,0	0,955	15,9	67,1	0,955	16,6	69,1	0,921	16,1	66,8	0,918
	A3/2	18,2	75,8	0,969	18,8	77,0	0,966	18,5	75,0	0,961	20,2	81,6	0,958
	A2	12,4	54,9	0,967	13,1	55,8	0,964	16,7	68,2	0,974	12,7	53,1	0,960
	A3	6,5	34,1	0,962	9,3	41,8	0,980	8,4	37,8	0,947	7,1	32,8	0,953
	A4	3,5	23,7	0,956	5,7	29,4	0,978	6,3	30,2	0,967	4,2	22,6	0,944
	B1	32,3	129,3	0,957	31,8	127,2	0,952	6,3	30,2	0,967	38,6	154,3	0,911
	R1	24,7	101,3	0,958	25,8	104,4	0,904	26,7	107,5	0,926	25,7	104,2	0,924
	R2	28,7	117,6	0,973	29,8	121,2	0,938	30,7	124,5	0,955	29,6	120,7	0,954
	R3	30,0	123,6	0,978	31,1	127,4	0,947	32,0	130,8	0,964	30,8	126,8	0,962
	D1	62,9	244,6	0,979	54,8	216,5	0,911	56,2	222,7	0,931	54,1	216,2	0,929
	D2	67,5	263,8	0,984	59,8	237,4	0,930	43,0	174,2	0,910	58,9	236,7	0,947
	D3	52,5	213,8	0,960	65,2	262,5	0,951	66,6	269,3	0,966	64,1	261,5	0,964
	D4	59,2	238,5	0,973	60,6	245,7	0,938	62,0	252,2	0,955	50,9	211,6	0,920
F1	29,5	117,5	0,971	35,9	140,7	0,964	36,8	144,2	0,977	28,7	114,2	0,965	

Tabela P2. Nastavak

S t u p a nj 3	P4	0,3	20,7	0,979	0,4	18,5	0,966	0,8	18,9	0,919	2,0	22,0	0,957
	P3	1,9	28,2	0,974	2,5	28,2	0,943	3,0	28,8	0,938	4,4	34,2	0,966
	P2	6,0	47,5	0,980	6,5	47,6	0,955	7,0	48,5	0,951	8,9	56,7	0,972
	P3/2	9,8	66,9	0,982	10,4	67,0	0,960	10,9	68,2	0,956	13,2	79,1	0,975
	A3/2	14,1	86,8	0,996	14,7	87,1	0,992	14,8	86,9	0,986	16,1	92,8	0,987
	A2	9,3	62,5	0,996	9,8	62,7	0,991	10,0	62,5	0,984	11,1	66,9	0,986
	A3	4,2	38,2	0,995	4,8	38,2	0,989	5,1	38,1	0,981	5,9	41,0	0,983
	A4	1,6	26,0	0,993	2,2	26,0	0,986	2,5	25,9	0,976	3,2	28,0	0,980
	B1	36,8	206,7	0,972	37,7	210,2	0,914	34,2	192,0	0,898	37,3	208,2	0,906
	R1	17,4	105,5	0,984	17,8	105,7	0,964	18,3	107,6	0,960	21,7	124,0	0,977
	R2	18,2	112,5	0,986	20,6	122,3	0,984	21,1	124,6	0,981	22,7	132,0	0,982
	R3	19,3	119,7	0,990	21,4	128,4	0,989	22,0	130,8	0,987	23,6	138,6	0,987
	D1	39,3	221,4	0,985	39,5	221,9	0,967	40,2	225,9	0,964	46,5	258,7	0,979
	D2	38,6	220,7	0,982	43,0	242,6	0,979	43,7	247,0	0,977	46,4	261,3	0,977
	D3	43,0	249,9	0,991	42,6	246,7	0,996	43,0	250,31	0,973	50,2	288,0	0,988
	D4	39,0	230,3	0,985	34,8	206,9	0,976	43,9	255,4	0,981	46,6	270,1	0,981
F1	23,7	135,5	0,996	24,1	136,0	0,992	24,1	135,8	0,987	25,9	144,6	0,989	

Prilog D

Tabela P3. Aktivacioni parametri, određeni Koats–Redfernovom jednačinom (33), za sve reakcione modele (tabela 1), na svim brzinama zagrevanja i za sve stupnjeve razgradnje Zn(II)-kompleksa

Reakcioni model	$\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$			$\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$			$\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$			$\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$			
	j	$\ln Z_\beta \text{ min}^{-1}$	$E_\beta \text{ kJ mol}^{-1}$	r	$\ln Z_\beta \text{ min}^{-1}$	$E_\beta \text{ kJ mol}^{-1}$	r	$\ln Z_\beta \text{ min}^{-1}$	$E_\beta \text{ kJ mol}^{-1}$	r	$\ln Z_\beta \text{ min}^{-1}$	$E_\beta \text{ kJ mol}^{-1}$	r
S t u p n j 1	P4	8,0	41,5	0,995	4,2	18,9	0,977	5,1	20,4	0,936	4,8	18,9	0,951
	P3	12,4	57,9	0,996	7,2	27,3	0,981	8,2	29,3	0,945	7,8	27,3	0,958
	P2	21,0	90,9	0,996	13,0	44,0	0,983	14,3	47,0	0,952	13,5	44,0	0,964
	P3/2	29,4	123,8	0,996	18,3	60,7	0,984	20,2	64,7	0,955	19,0	60,7	0,966
	A3/2	43,6	177,8	0,998	25,4	79,9	0,998	27,2	84,9	0,993	25,8	80,0	0,997
	A2	25,7	108,1	0,977	18,2	58,4	0,998	19,6	62,1	0,992	18,6	58,5	0,996
	A3	18,1	79,1	0,994	10,8	36,9	0,998	11,9	39,4	0,991	11,3	36,9	0,996
	A4	12,4	57,3	0,994	6,9	26,2	0,998	7,9	28,0	0,990	7,5	26,1	0,995
	B1	92,3	372,1	0,949	67,7	209,9	0,986	69,7	216,5	0,963	67,7	210,6	0,956
	R1	38,8	161,2	0,989	29,7	94,1	0,986	24,3	77,8	0,953	30,0	94,2	0,968
	R2	48,8	202,0	0,988	32,1	102,9	0,991	30,6	98,0	0,984	32,4	103,1	0,981
	R3	48,0	200,4	0,992	33,9	109,2	0,994	32,8	105,8	0,990	34,1	109,4	0,988
	D1	81,2	330,3	0,989	62,2	194,2	0,986	66,0	206,4	0,960	62,2	194,6	0,970
	D2	89,5	364,8	0,992	63,3	198,9	0,987	71,8	225,5	0,973	56,7	179,4	0,976
	D3	99,4	408,7	0,993	61,8	198,5	0,986	68,1	217,9	0,991	65,5	210,1	0,992
	D4	91,7	379,2	0,992	64,6	207,3	0,990	72,9	233,0	0,978	58,6	189,4	0,983
	F1	62,7	253,1	0,995	39,7	122,9	0,998	42,2	130,5	0,993	39,9	123,2	0,997

Tabela P3. Nastavak

S t u p a nj 2	P4	1,2	17,0	0,981	4,4	25,0	0,968	3,5	21,1	0,883	4,8	18,9	0,970
	P3	0,8	26,4	0,987	7,5	35,9	0,972	6,2	30,7	0,900	6,1	29,5	0,896
	P2	4,5	45,3	0,990	10,9	48,4	0,951	11,5	49,9	0,915	11,2	48,2	0,912
	P3/2	6,9	58,7	0,982	15,9	67,1	0,955	16,6	69,1	0,921	16,1	66,8	0,918
	A3/2	10,2	75,2	0,994	18,8	77,0	0,966	18,5	75,0	0,961	20,2	81,6	0,958
	A2	6,2	53,5	0,993	13,1	55,8	0,964	16,7	68,2	0,974	12,7	53,1	0,960
	A3	2,1	31,8	0,991	9,3	41,8	0,980	8,4	37,8	0,947	7,1	32,8	0,953
	A4	0,2	20,9	0,988	5,7	29,4	0,978	6,3	30,2	0,967	4,2	22,6	0,944
	B1	26,1	168,2	0,964	31,8	127,2	0,952	6,3	30,2	0,967	38,6	154,3	0,911
	R1	14,7	102,1	0,992	25,8	104,4	0,904	26,7	107,5	0,926	25,7	104,2	0,924
	R2	15,3	108,9	0,993	29,8	121,2	0,938	30,7	124,5	0,955	29,6	120,7	0,954
	R3	16,0	114,4	0,995	31,1	127,4	0,947	32,0	130,8	0,964	30,8	126,8	0,962
	D1	34,1	215,6	0,993	54,8	216,5	0,911	56,2	222,7	0,931	54,1	216,2	0,929
	D2	34,0	217,8	0,991	59,8	237,4	0,930	43,0	174,2	0,910	58,9	236,7	0,947
	D3	36,7	240,2	0,996	65,2	262,5	0,951	66,6	269,3	0,966	64,1	261,5	0,964
	D4	33,8	225,3	0,993	60,6	245,7	0,938	62,0	252,2	0,955	50,9	211,6	0,920
	F1	18,0	118,7	0,995	35,9	140,7	0,964	36,8	144,2	0,977	28,7	114,2	0,965

Tabela P3. Nastavak

S t u p a nj 3	P4	3,6	59,6	0,998	0,4	18,5	0,966	0,8	18,9	0,919	2,0	22,0	0,957
	P3	7,0	84,9	0,999	2,5	28,2	0,943	3,0	28,8	0,938	4,4	34,2	0,966
	P2	13,4	135,6	0,999	6,5	47,6	0,955	7,0	48,5	0,951	8,9	56,7	0,972
	P3/2	19,7	186,3	0,999	10,4	67,0	0,960	10,9	68,2	0,956	13,2	79,1	0,975
	A3/2	29,3	261,4	0,999	14,7	87,1	0,992	14,8	86,9	0,986	16,1	92,8	0,987
	A2	20,7	191,9	0,999	9,8	62,7	0,991	10,0	62,5	0,984	11,1	66,9	0,986
	A3	12,0	122,4	0,998	4,8	38,2	0,989	5,1	38,1	0,981	5,9	41,0	0,983
	A4	7,5	87,6	0,998	2,2	26,0	0,986	2,5	25,9	0,976	3,2	28,0	0,980
	B1	89,4	760,7	0,974	37,7	210,2	0,914	34,2	192,0	0,898	37,3	208,2	0,906
	R1	30,3	273,1	0,995	17,8	105,7	0,964	18,3	107,6	0,960	21,7	124,0	0,977
	R2	35,8	322,0	0,999	20,6	122,3	0,984	21,1	124,6	0,981	22,7	132,0	0,982
	R3	37,8	340,6	0,999	21,4	128,4	0,989	22,0	130,8	0,987	23,6	138,6	0,987
	D1	65,0	562,8	0,995	39,5	221,9	0,967	40,2	225,9	0,964	46,5	258,7	0,979
	D2	71,8	622,2	0,998	43,0	242,6	0,979	43,7	247,0	0,977	46,4	261,3	0,977
	D3	79,8	697,7	0,999	42,6	246,7	0,996	43,0	250,31	0,973	50,2	288,0	0,988
	D4	73,5	647,0	0,999	34,8	206,9	0,976	43,9	255,4	0,981	46,6	270,1	0,981
	F1	44,0	381,4	0,998	24,1	136,0	0,992	24,1	135,8	0,987	25,9	144,6	0,989

Biografija autora

Mr Maja Šumar Ristović rođena je 1971. godine u Beogradu, Republika Srbija. Osnovnu i srednju školu je završila u Beogradu. Na Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu, studijska grupa Hemija za istraživanje i razvoj, upisala se 1989. godine. Diplomirala je decembra 1996. godine na Katedri za Opštu i neorgansku hemiju, sa prosečnom ocenom 8,08 i diplomskim radom pod nazivom „Mešoviti dinuklearni kobalt(II) kompleksi sa N,N',N'',N''' -tetrakis(2-piridilmetil)-1,4,8,11-tetraazaciklotetradekanom i pseudohalogenidnim jonima“ sa ocenom 10. Poslediplomske studije na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, pri Katedri za Opštu i neorgansku hemiju upisala je 1996. godine. Magistarsku tezu pod nazivom „Termičko ponašanje kompleksa prelaznih metala sa kondenzacionim derivatima 2,6-diacetilpiridina i semioksamazida odnosno etilhidrazinoacetata“ odbranila je na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu februara 2001. godine, iz oblasti neorganske hemije, koordinacione hemije. Doktorske studije upisala je na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu 2001. godine. Mr Maja Šumar Ristović zaposlena je kao asistent na Katedri za Opštu i neorgansku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Govori engleski i francuski jezik.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Маја Шумар Ристовић

број уписа – _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Термичка стабилност, механизам и кинетика разградње комплекса кобалта(II),
цинка(II) и кадмијума(II) са N-бензилоксикарбонилглицином

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 14.12.2012.

Маја Шумар Ристовић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Маја Шумар Ристовић

Број уписа – _____

Студијски програм доктор наука-хемијске науке

Наслов рада Термичка стабилност, механизам и кинетика разградње комплекса кобалта(II), цинка(II) и кадмијума(II) са N-бензилоксикарбонилглицином.

Ментор др Катарина Анђелковић и др Драгица М. Минић

Потписани Маја Шумар Ристовић

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 14.12.2012.

Maја Шумар Ристовић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Термичка стабилност, механизам и кинетика разградње комплекса кобалта(II), цинка(II) и кадмијума(II) са N-бензилоксикарбонилглицином

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 14.12.2012.

Марија Јешић