

# Sinteza i karakterizacija azo-premoštenih kovalentnih organskih polimera sa središnjom triazinskom jedinicom

---

**Samolec, Miro**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:481495>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-14**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Miro Sambolec

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA AZO-  
PREMOŠTENIH KOVALENTNIH  
ORGANSKIH POLIMERA SA SREDIŠNJOM  
TRIAZINSKOM JEDINICOM**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistra kemije

Zagreb, 2021.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ivane Biljan i neposrednim voditeljstvom Barbare Panić, mag. chem.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Od aromatskih spojeva s dušikom do novih funkcionalnih organskih materijala (IP-2020-02-4467).



## Zahvale

*Hvala mentorici izv. prof. dr. sc. Ivani Biljan na pruženoj prilici, savjetima prilikom izrade diplomskog rada te uloženom vremenu i trudu. Hvala asistentici Barbari Panić, mag. chem. na pomoći te ugodnoj i poticajnoj atmosferi tijekom izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada.*

*Hvala mojim prijateljima koji su mi pružili puno veselih trenutaka i tako olakšali studiranje.*

*Najviše zahvaljujem mojoj obitelji što su uvijek vjerovali u mene i bili podrška tijekom studiranja.*



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Aromatski azo spojevi.....</b>	<b>4</b>
2.1.1. Svojstva .....	4
2.1.2. Sinteza .....	9
2.1.3. Primjena.....	14
<b>2.2. Porozni organski materijali.....</b>	<b>15</b>
2.2.1. Kovalentne organske mreže .....	15
2.2.2. Kovalentni organski polimeri.....	23
2.2.2.1. Kovalentni organski polimeri sa središnjom triazinskom jedinicom.....	23
2.2.2.2. Azo kovalentni organski polimeri.....	27
2.2.3. Metode karakterizacije.....	27
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>29</b>
<b>3.1. Materijali i metode.....</b>	<b>29</b>
3.1.1. Materijali .....	29
3.1.2. Metode.....	29
<b>3.2. Sinteza 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina .....</b>	<b>30</b>
<b>3.3. Sinteza azo polimera .....</b>	<b>31</b>
3.3.1. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/1,4-fenilendiamin (azo-1).....	31
3.3.2. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-diaminodifenilsulfid (azo-2) .....	31
3.3.3. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-etilendianilin (azo-3) .....	31
3.3.4. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-diaminobifenil (azo-4) .....	32
3.3.5. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-diaminodifenilmetan (azo-5) .....	32
3.3.6. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-diaminobenzofenon (azo-6) .....	33
3.3.7. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-oksidianilin (azo-7).....	33
3.3.8. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/melamin (azo-8) .....	33
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1. Priprava i karakterizacija 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina .....</b>	<b>35</b>
<b>4.2. Aromatski azo kovalentni organski polimeri.....</b>	<b>37</b>
4.2.1. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/1,4-fenilendiamin (azo-1).....	37



4.2.2. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-diaminodifenilsulfid ( <b>azo-2</b> ) .....	41
4.2.3. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-etilendianilin ( <b>azo-3</b> ) .....	44
4.2.4. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-diaminobifenil ( <b>azo-4</b> ) .....	47
4.2.5. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-diaminodifenilmetan ( <b>azo-5</b> ) .....	50
4.2.6. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-diaminobenzofenon ( <b>azo-6</b> ) .....	53
4.2.7. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-oksidianilin ( <b>azo-7</b> ).....	56
4.2.8. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/melamin ( <b>azo-8</b> ) .....	59
4.2.9. Usporedba karakteristika azo polimera <b>azo 1-8</b> .....	62
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>66</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>	<b>67</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>69</b>
<b>§ 8. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>LXXII</b>



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### SINTEZA I KARAKTERIZACIJA AZO-PREMOŠTENIH KOVALENTNIH ORGANSKIH POLIMERA SA SREDIŠNJOM TRIAZINSKOM JEDINICOM

Miro Sambolec

U okviru ovog diplomskog rada provedena je sinteza i karakterizacija 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i azo-premoštenih kovalentnih organskih polimera sa središnjom triazinskom jedinicom. Azo kovalentni organski polimeri priređeni su reakcijom navedenog trinitro derivata triazina i različitih diamino spojeva te melamina u bazičnom mediju. U svrhu strukturne i termičke karakterizacije korištene su različite tehnike poput IR spektroskopije, difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, termogravimetrijska analiza u sprezi s IR spektroskopijom (TG-IR) te spektroskopija NMR u čvrstom stanju. Usporedba IR spektara i difraktograma polikristalnih uzoraka polaznih spojeva i izoliranih produkata, te rezultati spektroskopije NMR u čvrstom stanju ukazuju na nastanak aromatskih azo kovalentnih organskih polimera amorfnog građa. Rezultati TG-IR analize pokazuju visoku termičku stabilnost priređenih aromatskih azo kovalentnih organskih polimera. Također, identificirani su plinoviti produkti koji nastaju prilikom termičke razgradnje azo polimera.

(71 stranica, 75 slika, 41 literaturni navod, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: aromatski azo spojevi, kovalentni organski polimeri, 1,3,5-triazin

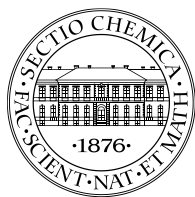
Mentor: izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan  
Neposredni voditelj: Barbara Panić, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan
  2. prof. dr. sc. Snežana Miljanić
  3. doc. dr. sc. Jana Pisk
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković

Datum diplomskog ispita: 24.9.2021.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AZO-BRIDGED COVALENT ORGANIC POLYMERS WITH TRIAZINE CENTRAL UNIT

Miro Sambolec

In this diploma thesis synthesis and characterization of 2,4,6-tris(4-nitrophenyl)-1,3,5-triazine and azo-bridged covalent organic polymers with triazine central unit was performed. Azo covalent organic polymers were prepared by reaction of the specified trinitro triazine derivative and various aromatic diamino compounds and melamine in basic medium. For the purpose of structural and thermal characterization, various techniques such as IR spectroscopy, X-ray powder diffraction, thermogravimetric analysis hyphenated with IR spectroscopy (TG-IR) and solid state NMR spectroscopy were used. Comparison of IR spectra and diffractograms of starting compounds and isolated products as well as results of solid state NMR spectroscopy indicate the formation of amorphous aromatic azo covalent organic polymers. Results of TG-IR analysis show high thermal stability of the prepared polymers. Gaseous products resulting from thermal decomposition of azo polymers have also been identified.

(71 pages, 75 figures, 41 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: aromatic azo compounds, covalent organic polymers, 1,3,5-triazine

Mentor: Dr. Ivana Biljan, Associate Professor  
Assistant mentor: Barbara Panić, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Ivana Biljan, Associate Professor
  2. Dr. Snežana Miljanić, Professor
  3. Dr. Jana Pisk, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor

Date of exam: 24.9.2021.

Miro Sambolec

*Diplomski rad*



## § 1. UVOD

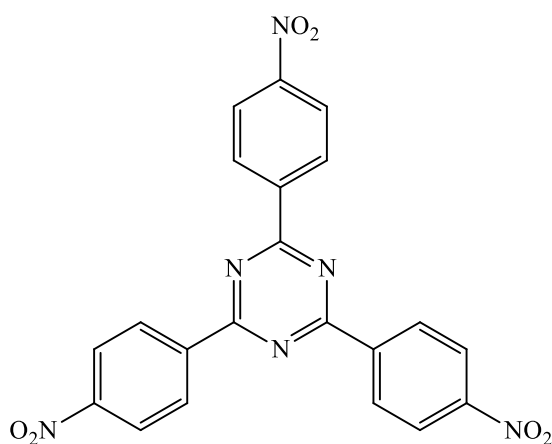
Polimeri su tvari ili spojevi velike molekulske mase sastavljeni od velikog broja manjih podjedinica. Polimeri koji se sastoje od samo jedne vrste ponavljajućih podjedinica nazivaju se homopolimeri, a polimeri koji se sastoje od dvije ili više vrsta ponavljajućih podjedinica nazivaju se kopolimeri. Svojstva polimera ovise o sastavu, broju i strukturi podjedinica, stupnju umreženosti, rasporedu podjedinica u kopolimerima i drugim značajkama. Zbog svojih svojstava primjenu pronalaze u svakodnevnom životu, industriji, prometu, znanosti i mnogim drugim područjima.

Najjednostavniji primjer aromatskih azo spojeva je azobenzen koji se sastoji od dva benzenska prstena povezana azo, N=N, vezom. Kao i alkeni, spojevi s azo vezom mogu postojati kao *E*- ili *Z*-izomeri koji pod utjecajem zračenja ili topline mogu prelaziti jedan u drugi. Osim izomerizacije, azo spojevi podložni su drugim fotokemijskim reakcijama poput fotofragmentacije pri čemu dolazi do nastanka slobodnih radikala.<sup>1,2</sup> Zbog velikog broja dvostrukih veza, aromatski azo spojevi apsorbiraju zračenje u vidljivom dijelu spektra elektromagnetskog zračenja što dovodi do njihove obojenosti pa primjenu pronalaze kao boje, pigmenti i indikatori.

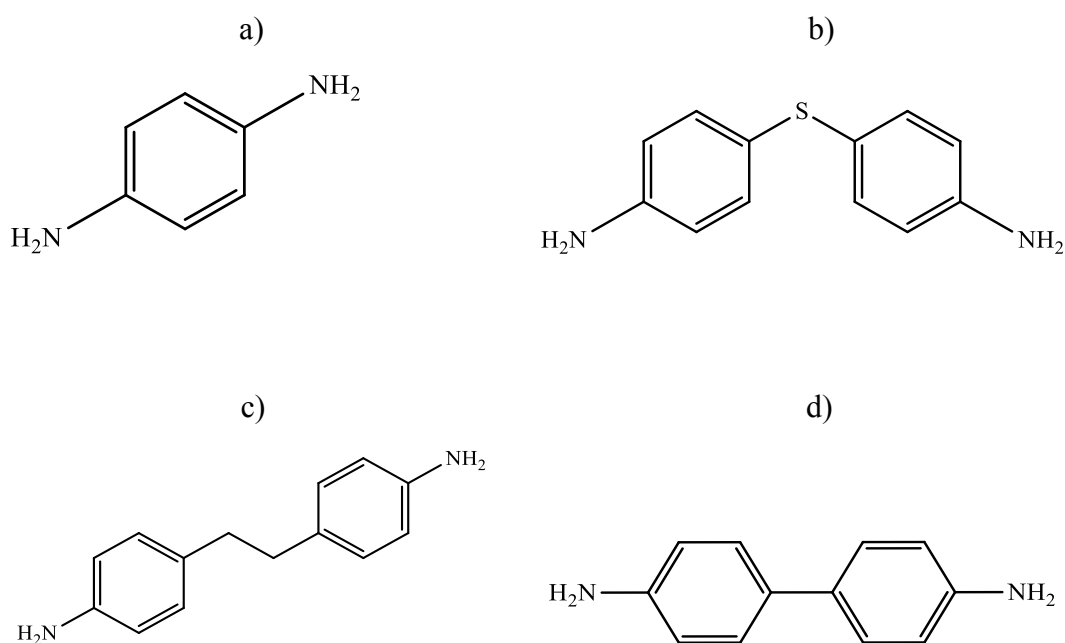
Azo-premošteni kovalentni organski polimeri (engl. *covalent organic polymers*, COP) su amorfni porozni materijali nastali povezivanjem organskih građevnih jedinica azo vezama, a pokazuju izrazitu kemijsku i termičku stabilnost. Najčešće se sintetiziraju heterosprezanjem aromatskih amino i nitro derivata u bazičnim uvjetima te reduktivnim homosprezanjem aromatskih nitro derivata.<sup>3</sup> Kovalentni organski polimeri bogati dušikom pokazali su se učinkovitima u povećanju selektivnosti i kapaciteta za adsorpciju CO<sub>2</sub> koji je glavni staklenički plin odgovoran za globalne klimatske promjene.<sup>4</sup> Slična skupina poroznih organskih materijala su kovalentne organske mreže (engl. *covalent organic frameworks*, COF) koji su, za razliku od COP-ova, kristalne građe. Najčešće metode sinteze COF-ova su solvotermičke i ionotermičke reakcije te mikrovalna sinteza.<sup>5</sup> COP-ovi i COF-ovi imaju veliku poroznost i mogućnost ugađanja veličine pora zbog čega potencijalnu primjenu pronalaze u katalizi, odvajanju i pohrani plinova, optoelektronici te kao senzori.<sup>3</sup>

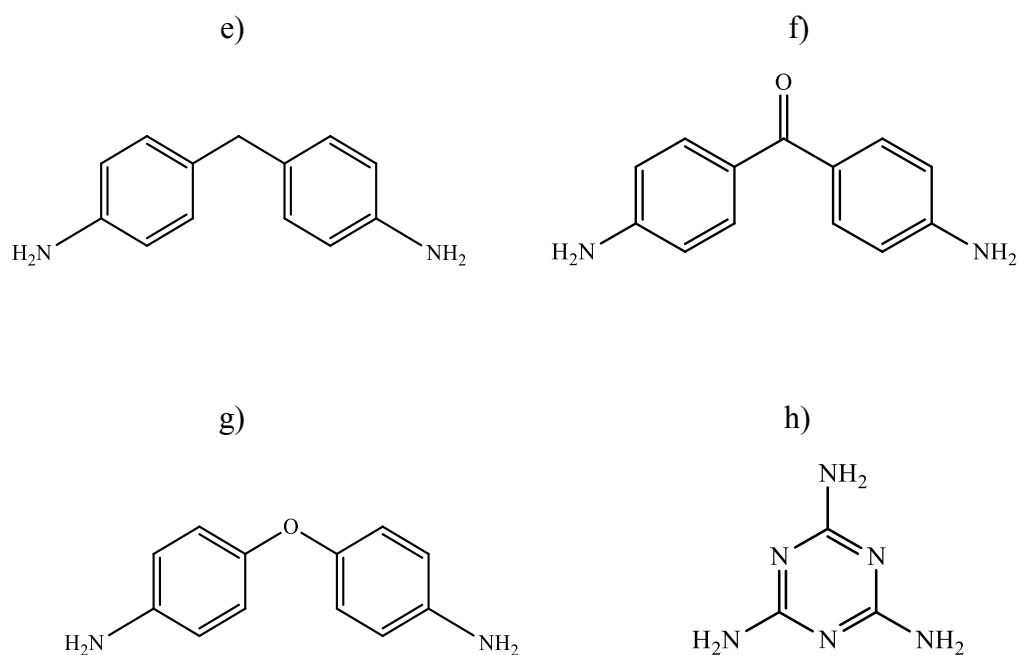
Cilj ovog diplomskog rada bila je sinteza i karakterizacija azo-premoštenih kovalentnih organskih polimera sa središnjom triazinskom jedinicom. Trinitro derivat 1,3,5-triazina

(2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin) (slika 1) pripremljen je reakcijom 4-nitrobenzonitrila i trifluormetansulfonske kiseline.<sup>6</sup> Aromatski azo kovalentni organski polimeri priređeni su reakcijom trinitro derivata 1,3,5-triazina i odabranih diamino spojeva te melamina (slika 2) u bazičnom mediju. Tako priređeni polimeri (slika 3) okarakterizirani su spektroskopskim tehnikama (IR i NMR), difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku te spregnutim sustavom termogravimetrijske analize i IR spektroskopije.

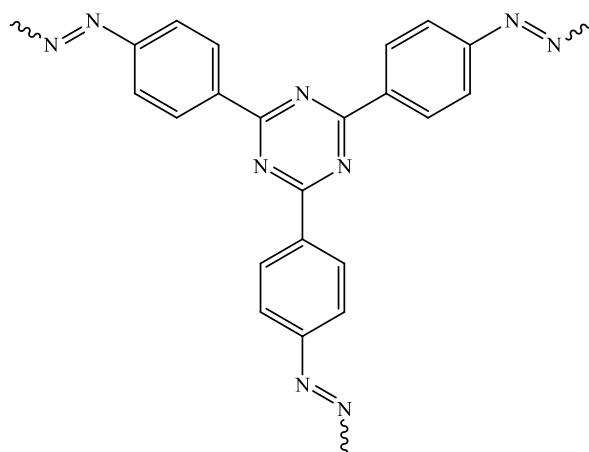


Slika 1. Struktura polaznog trinitro derivata 1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina





Slika 2. Strukture polaznih diamino i triamino spojeva: a) 1,4-fenilendiamina, b) 4,4'-diaminodifenilsulfida, c) 4,4'-etilendianilina, d) 4,4'-diaminobifenila, e) 4,4'-diaminodifenilmetana, f) 4,4'-diaminobenzofenona, g) 4,4'-oksidianilina, h) 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina (melamina)



Slika 3. Struktura aromatskih azo kovalentnih organskih polimera sa središnjom triazinskom jedinicom



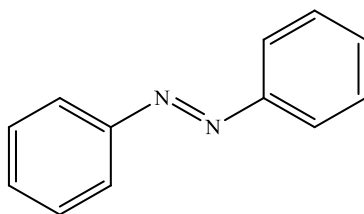
## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Aromatski azo spojevi

#### 2.1.1. Svojstva

Aromatski azo spojevi sastoje se od dva ili više aromatskih prstenova povezanih s jednom ili više azo, N=N, veza. Azo spojevi poznati su od sredine 19. stoljeća kada je prvi puta provedena njihova sinteza. Svojstva ove klase organskih spojeva najviše ovise o azo vezi i skupinama vezanima na aromatske prstenove koji se nalaze sa svake strane azo veze. Aromatski azo spojevi apsorbiraju zračenje iz vidljivog dijela spektra elektromagnetskog zračenja što dovodi do njihove obojenosti zbog čega pronalaze primjenu kao boje, pigmenti i indikatori. Varijacijom aromatskih sustava, supstituenata ili dodatkom heteroatoma dolazi do promjena koje se odražavaju u fizikalnim i kemijskim svojstvima aromatskog azo spoja.<sup>7</sup>

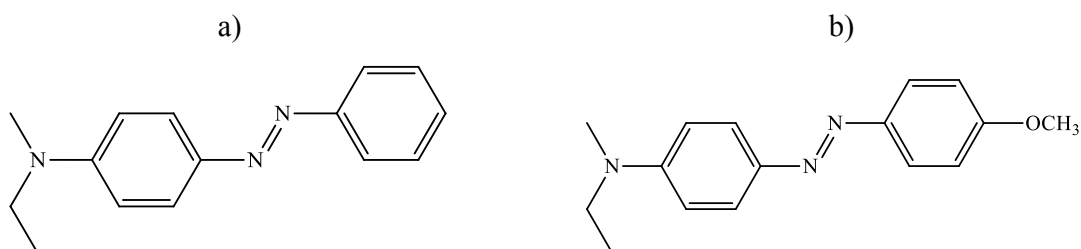
Najjednostavniji primjer aromatskog azo spoja je azobenzen (slika 4) koji se sastoji od dva benzenska prstena povezana azo vezom. Dušikovi atomi u azo vezi, kao i susjedni ugljikovi atomi, imaju  $sp^2$ -hibridizaciju. Preklapanjem  $sp^2$ -orbitala nastaje  $\sigma$ -mreža koja se nalazi preko cijele strukture.  $\pi$ -vezne molekulske orbitale nastaju preklapanjem nehibridiziranih  $p$ -orbitala dušika i ugljika. Osim  $\sigma$ - i  $\pi$ -elektrona, u molekuli azobenzena postoje i  $n$ -elektroni koji se nalaze u valentnim ljuskama dušikovih atoma. Duljina veze ugljik-dušik u molekuli *trans*-azobenzena iznosi 1,41 Å, duljina azo veze iznosi 1,26 Å, a kut veze N-N-C iznosi oko 113°. Navedeni strukturni parametri dobiveni su korištenjem difrakcije rendgenskog zračenja i elektronske difrakcije.<sup>7</sup>



Slika 4. Molekula *trans*-azobenzena

Zbog rigidne strukture i velikog broja dvostrukih veza, aromatski azo spojevi i aromatski azo polimeri apsorbiraju zračenje iz vidljivog (VIS) i ultraljubičastog (UV) dijela spektra elektromagnetskoga zračenja. Apsorpcija ultraljubičastog i vidljivog zračenja uzrokuje pobudu elektrona iz popunjenih orbitala niže energije u nepopunjene orbitale više energije aromatskih jezgara, a posljedica toga su energijske, strukturne i dinamičke promjene u molekuli. Jedan od takvih primjera je *cis-trans* fotoizomerizacija. Infracrveno zračenje nema dovoljno veliku energiju da potakne elektronske prijelaze u molekuli, ali je odgovorno za vibracijske prijelaze unutar istog elektronskog stanja. Kako je u molekulama aromatskih azo spojeva prisutan veliki broj dvostrukih veza, te molekule pokazuju slična svojstva kao i veliki konjugirani  $\pi$ -sustavi. Osim rigidne strukture, aromatski azo spojevi posjeduju anizotropnu geometriju i imaju izduženi oblik te mogu biti slični diskovima.<sup>7,8</sup>

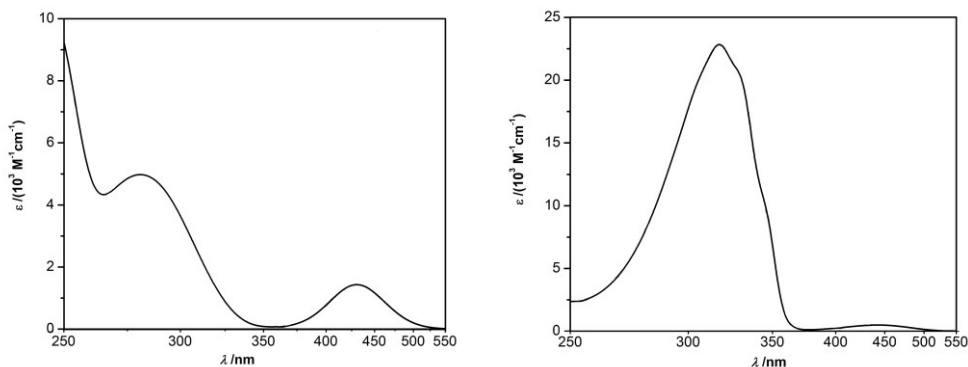
Budući da aromatski azo spojevi pronalaze primjenu kao boje i pigmenti, njihovi apsorpcijski spektri detaljno su istraženi. Prema spektroskopskim karakteristikama mogu se podijeliti na azobenzene (slika 4), aminoazobenzene (slika 5a) i pseudostilbene (slika 5b).



Slika 5. Primjeri struktura: a) aminoazobenzena, b) pseudostilbena

U apsorpcijskom spektru azobenzena prisutan je kvantnomehanički zabranjeni prijelaz  $n \leftarrow \pi^*$  koji je niskog intenziteta u vidljivom dijelu spektra te kvantnomehanički dozvoljeni prijelaz  $\pi \leftarrow \pi^*$  koji je visokog intenziteta u UV području. U apsorpcijskom spektru *trans*-azobenzena vidljive su tri vrpce u UV-VIS spektru. Dvije vrpce imaju visoki intenzitet i nalaze se pri 220–240 nm te 320–360 nm, a vrpca niskog intenziteta nalazi se u rasponu 430–460 nm. Ta vrpca niskog intenziteta potječe od pobude aromatskog  $\pi$ -sustava ( $\pi \leftarrow \pi^*$ ) i azo veze ( $n \leftarrow \pi^*$ ), a pripisuju se zabranjenom prijelazu za molekulu koja pripada točkinoj grupi  $C_{2h}$ . U apsorpcijskom spektru *cis*-azobenzena prisutne su dvije vrpce niskog intenziteta pri 250 i 270 nm koje odgovaraju prijelazu  $\pi \leftarrow \pi^*$ , dok prijelaz  $n \leftarrow \pi^*$  pri 450 nm apsorbira jače od *trans*-

azobenzena.<sup>7</sup> Ovisnosti molarnih apsorpcijskih koeficijenata o valnoj duljini zračenja za *cis*- i *trans*-azobenzena prikazani su na slici 6.<sup>9</sup>



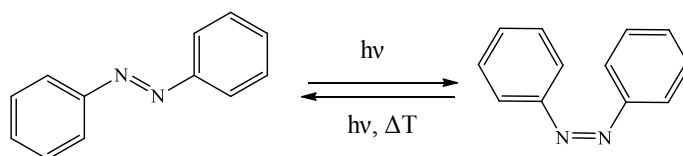
Slika 6. Ovisnost molarnih apsorpcijskih koeficijenata o valnoj duljini zračenja *cis*-azobenzena (lijevo) i *trans*-azobenzena (desno) (preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru 9)

Kod aminoazobenzenskih tipova spojeva vrpca niskog intenziteta koja odgovara prijelazu  $n \leftarrow \pi^*$  nalazi se u istom području kao i vrpca visokog intenziteta koja odgovara prijelazu  $\pi \leftarrow \pi^*$  zbog čega dolazi do njihovog preklapanja. Razlog preklapanja vrpce je prisutnost elektron-donorskih skupina koje uzrokuju pomak vrpce  $\pi \leftarrow \pi^*$  prema višim valnim duljinama, a na vrpce  $n \leftarrow \pi^*$  nemaju značajan utjecaj. Pomak apsorpcijskih maksimuma prema većim valnim duljinama naziva se batokromni pomak. Aminoazobenzenski derivati koji u *para*-položaju imaju elektron-donorsku skupinu sa slobodnim elektronskim parovima pokazuju značajan crveni pomak i veći apsorpcijski koeficijent.<sup>7</sup>

Aromatski azo spojevi klasificirani kao pseudostilbeni pokazuju široku vrpce visokog intenziteta koja odgovara prijelazu  $\pi \leftarrow \pi^*$  zbog čega je ta klasa spojeva najčešće korištena u bojama i pigmentima. U supstituiranim benzenima uočava se *push-pull* efekt što uzrokuje smanjenje energije singletnog stanja  $\pi \leftarrow \pi^*$  pa u energijskim dijagramima taj prijelaz dolazi prije prijelaza  $n \leftarrow \pi^*$ . U vidljivom dijelu UV-VIS spektra dolazi do preklapanja vrpce zbog čega je teško odrediti točne položaje pojedinih vrpce.<sup>7</sup>

Jedno od najvažnijih svojstava aromatskih azo spojeva je *cis-trans* izomerizacija. Radi se o reverzibilnom procesu koji se može odvijati termički ili fotokemijski. Reakcija *cis-trans* izomerizacije prikazana je na slici 7. *Cis*-izomer azobenzena otkrio je G. S. Hartley 1937.

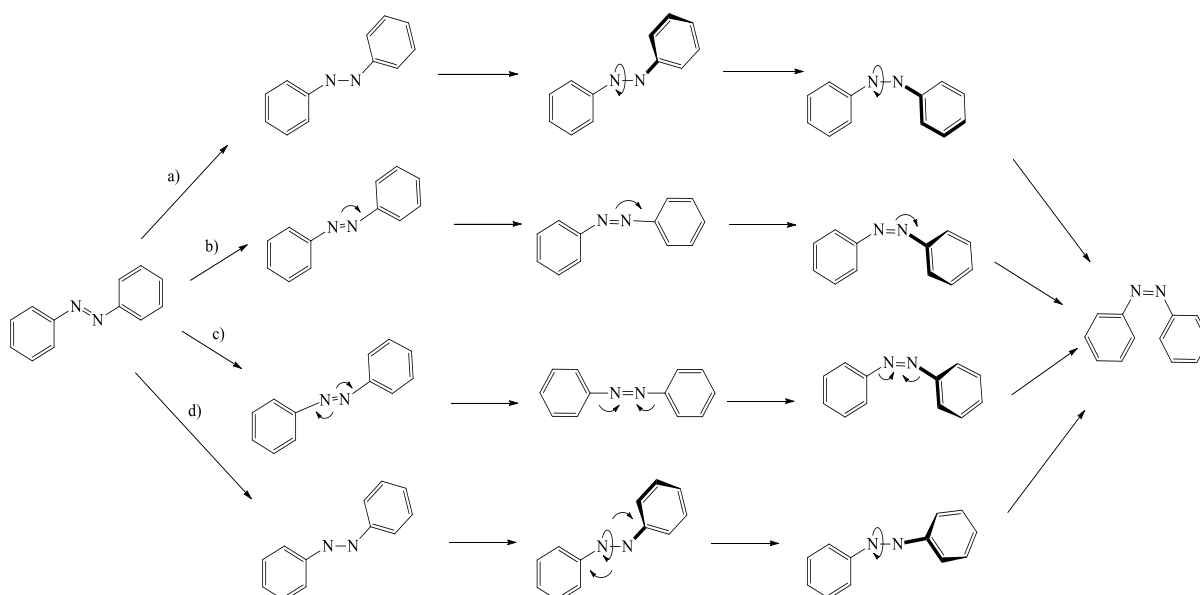
godine. Zaključio je da se radi o spoju koji nastaje u otopini nakon izlaganja *trans*-izomera svjetlu, stabilan je u mraku, može se odvojiti ekstrakcijom i kristalizacijom te da je topljiviji u polarnim otapalima od *trans*-izomera. Mjerenjem dipolnih momenta određeno je da dipolni moment *cis*-azobenzena iznosi 3,0 D, a dipolni moment *trans*-azobenzena 0,5 D. *Cis*-azobenzen ima višu energiju od *trans*-azobenzena i pod utjecajem povišene temperature može izomerizirati u *trans*-izomer koji je minimum na plohi potencijalne energije. Stabilnost *trans*-azobenzena ovisi o rezonancijskoj stabilnosti i steričkim smetnjama. Konjugiranom sustavu  $\pi$ -veza fenilnih skupina i azo veze pogoduje planarna konformacija, a odbijanje između nepodijeljenog elektronskog para na dušiku i vodika nepovoljno utječe na planarnu geometriju. Na temelju difrakcije rendgenskog zračenja i kvantnomehaničkih izračuna određeno je da je *trans*-azobenzen planarna molekula koja pripada točkinoj grupi  $C_{2h}$ . Isto je ponovljeno za *cis*-azobenzen i zaključeno je da taj izomer odstupa od planarne strukture jer su prisutne steričke interakcije između dvije fenilne skupine koje dovode do povećanja energije izomera. Kod *cis*-izomera fenilna skupina zakrenuta je za  $53,3^\circ$  u odnosu na N=N–C ravninu. Izomerizacije *trans*  $\rightarrow$  *cis* i *cis*  $\rightarrow$  *trans* detaljno su istraživane te su određeni kvantni prinosi za pojedine procese. Kvantni prinosi ovise o prijelazu koji se pobuđuje, temperaturi pri kojoj se provode mjerenja i otapalima koja se koriste u tom procesu.<sup>7,10</sup>



Slika 7. *Trans-cis* izomerizacija azobenzena

Postoje četiri različita mehanizma kojima se objašnjava proces izomerizacije *trans*-azobenzena u *cis*-izomer. Predloženo je da se fotoizomerizacija azobenzena može odvijati mehanizmom rotacije, inverzije, usklađene inverzije ili rotacije potpomognute inverzijom. S obzirom da rotacija oko dvostruke N=N veze nije moguća, kod mehanizma koji uključuje rotaciju najprije dolazi do pucanja  $\pi$ -komponente N=N veze pri čemu nastaje N-N veza. Rotacijom oko N-N veze mijenja se diedarski kut C-N-N-C, a kut između atoma N-N-C se ne mijenja. Ako se izomerizacija odvija mehanizmom inverzije, dolazi do promjene vevnog kuta

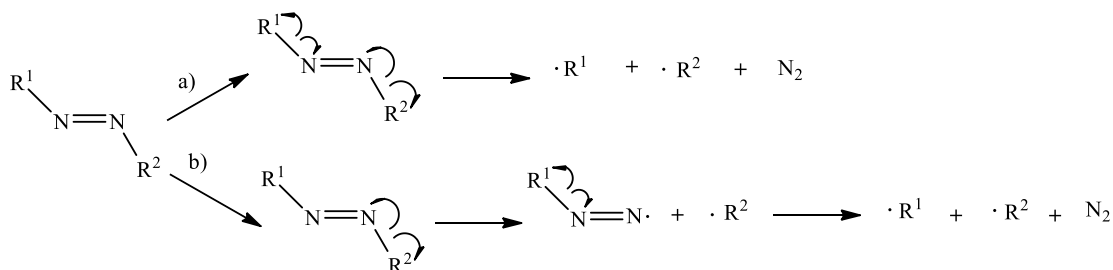
koji je opisan atomima  $N=N-C$ , a diedarski kut se ne mijenja. U ovom mehanizmu prijelazno stanje sadrži jedan dušikov atom koji ima  $sp$ -hibridizaciju. Kod mehanizma koji se odvija usklađenom inverzijom dolazi do istovremene promjene kutova koje čine atomi  $N=N-C$ , a nastalo prijelazno stanje je linearne geometrije. U rotaciji potpomognutoj inverzijom istovremeno se događaju promjene u diedarskom kutu  $C-N=N-C$  i veznim kutevima koji su opisani atomima  $N=N-C$ . Prijelazna stanja koja nastaju prilikom rotacije, inverzije i usklađene inverzije pokazuju dipolni moment koji je veći od nule, ali kod prijelaznog stanja koje nastaje istovremenom rotacijom i inverzijom nema ukupnog dipolnog momenta. Opisani mehanizmi prikazani su na slici 8.<sup>11</sup>



Slika 8. Predloženi mehanizmi *trans-cis* izomerizacije azobenzena: a) rotacija, b) inverzija, c) usklađena inverzija, d) rotacijom potpomognuta inverzija

Osim *trans-cis* izomerizacije, pod utjecajem zračenja aromatski azo spojevi podliježu fotociklizaciji, fotoredukciji ili dolazi do njihova raspada. Reakcije fotociklizacije i fotoredukcije imaju niski kvantni prinos.<sup>3</sup> Prilikom izlaganja azo spojeva zračenju dolazi do izlaska molekule dušika pri čemu nastaju slobodni radikali. Nastanak slobodnih radikala može se odvijati usklađenim ili stupnjevitim mehanizmom. Kod usklađenog mehanizma dolazi do istovremenog pucanja veza, dok kod stupnjevitog mehanizma najprije puca jedna veza, a

nakon toga druga veza pri čemu u oba slučaja dolazi do nastanka molekule dušika.<sup>2</sup> Mehanizam nastanka radikala prikazan je na slici 9.

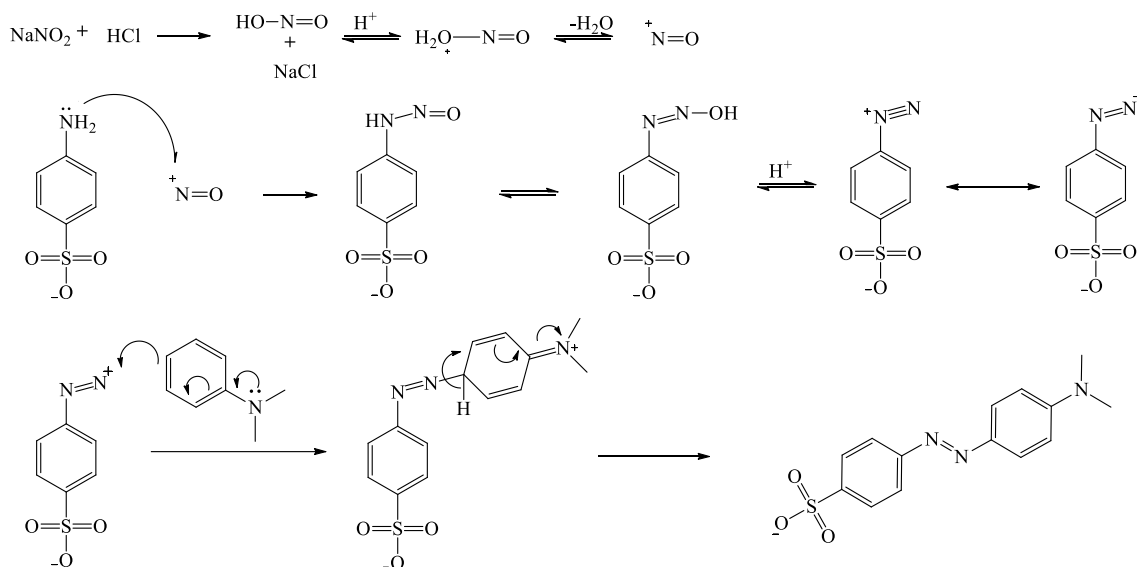


Slika 9. Mehanizmi nastanka radikala: a) usklađen mehanizam, b) stupnjeviti mehanizam (preuzeto iz literaturnog izvora 2)

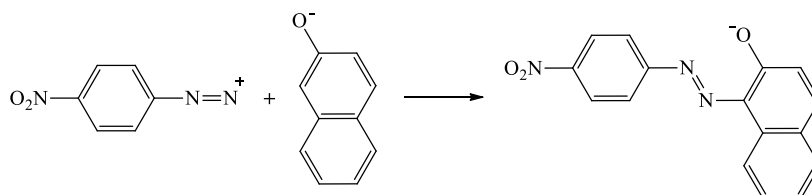
### 2.1.2. Sinteza

Poznato je mnogo načina na koje je moguće sintetizirati aromatske azo spojeve. Neke od metoda su reakcija azo sprezanja, Wallachova i Millsova reakcija, oksidacija anilina, redukcija azoksibenzena, pregradnja triazina, dimerizacija diazonijevih soli, otvaranje benzotriazola i mnoge druge.<sup>12</sup> Također, poznate su metode u kojima se kao katalizatori koriste prijelazni metali poput zlata, paladija, bakra ili mangana.<sup>13-16</sup>

Jedan od načina pripreve azobenzena i njegovih derivata je reakcija azo sprezanja. Diazonijeve soli su slabi elektrofilni koji mogu reagirati s aktiviranim aromatskim spojevima koji imaju vezane elektron-donorske skupine. Ovisno o polaznim spojevima, kao produkt reakcije nastaje azobenzen ili neki njegov derivat. Reakcija se odvija u *para*-položaju u odnosu na elektron-donorsku skupinu (slika 10). Ako se u *para*-položaju nalazi neki supstituent, reakcija azo sprezanja odvija se u *orto*-položaju (slika 11). Azo sprezanje započinje reakcijom aminobenzena (ili derivata aminobenzena),  $NaNO_2$  i klorovodične kiseline pri čemu *in situ* dolazi do nastanka dušikaste ( $HNO_2$ ) kiseline. Iz kiseline nastaje  $NO^+$  ion koji ima ulogu nitrozirajućeg reagensa pomoću kojeg nastaje diazonijeva sol. Na slici 10 prikazan je mehanizam nastanka azo veze, a kao produkt nastaje natrijeva sol metil narančastog (metiloranž).<sup>12,17,18</sup>

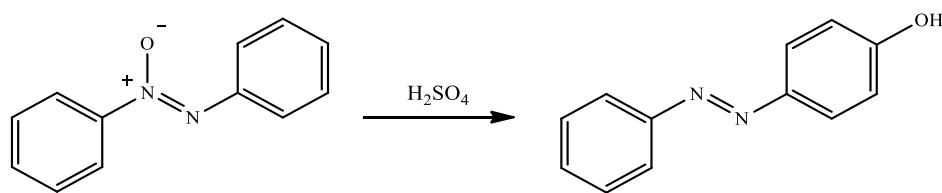


Slika 10. Mehanizam azo sprezanja

Slika 11. Azo sprezanje u *orto*-položaju

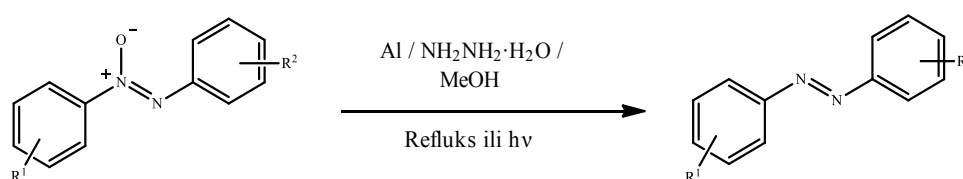
Reakcija azo sprezanja često se provodi u bazičnom mediju jer deprotoniranje fenola, sulfonskih kiselina ili karboksilnih kiselina uzrokuje veću reaktivnost prema elektrofilnoj aromatskoj supstituciji. Ako je otopina previše bazična, dolazi do nastanka diazohidroksida što dovodi do zaustavljanja reakcije.<sup>12,18</sup>

Wallachova reakcija sinteze aromatskih azo spojeva temelji se na prevođenju azoksibenzena u 2- ili 4-hidroksi supstituirani azo derivat koji nastaje u kiselom mediju. Polazni spoj moguće je dobiti na više načina. Neki od njih su reakcija nitrobenzena sa smjesom acetaldehida i KOH koji su otopljeni u etanolu, reakcija anilina s vodikovim peroksidom te mnogi drugi.<sup>12</sup> Shema Wallachove reakcije prikazana je na slici 12.



Slika 12. Shema Wallachove reakcije

Aromatski azo spojevi se, osim Wallachovom reakcijom, mogu prirediti redukcijom azoksi derivata (slika 13). Reakcija se provodi uz prisutnost hidrazin hidrata i aluminija u metanolu uz refluks ili pod utjecajem mikrovalnog zračenja. Osim aluminija, mogu se koristiti soli poput  $\text{AlI}_3$ ,  $\text{InCl}_3$ , cinkovog(II) triflata,  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ , ili bakrovog(II) triflata,  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ . Ovom metodom moguće je brzo i uz visoka iskorištenja prirediti aromatske azo spojeve.<sup>12</sup>

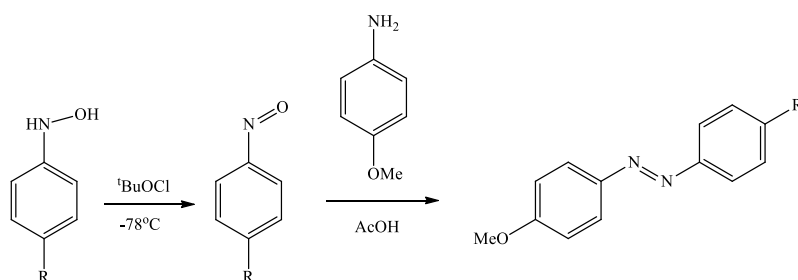


Slika 13. Shema priprave aromatskih azo spojeva redukcijom derivata azoksibenzena

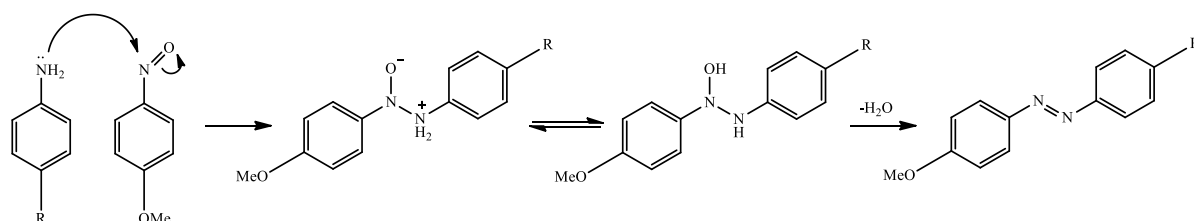
Millsova reakcija nastanka aromatskih azo spojeva temelji se na reakciji aromatskih nitrozo derivata i anilina u ledenoj octenoj kiselini. Aromatski nitrozo derivati nastaju reakcijom aromatskih hidroksilamina sa *tert*-butil hipokloritom, a reakcija je brza i provodi se pri niskim temperaturama i visokom razrjeđenju jer se polazni aromatski nitrozo derivat može oksidirati u nitro derivat (slika 14). Osim *tert*-butil hipoklorita, kao oksidansi mogu se koristiti željezov(III) klorid, natrijev ili kalijev bikromat u sumpornoj kiselini, smjesa octene kiseline i vodikovog peroksida, kalijev permanganat i mnogi drugi. Nakon oksidacije u nitrozo spoj dolazi do nukleofilnog napada anilina na dušikov atom, a eliminacijom vode dolazi do nastanka aromatskog azo spoja (slika 15). Druga sporedna reakcija koja se može odvijati je nastanak azoksibenzena koji nastaje kao produkt kondenzacije *N*-arilhidroksilamina i nitrozo derivata (slika 16). Ti produkti nastaju ako su prisutni derivati anilina koji u *meta*- ili *para*-položaju imaju elektron-odvlačeće skupine ili ako se reakcija provodi dulje vrijeme.



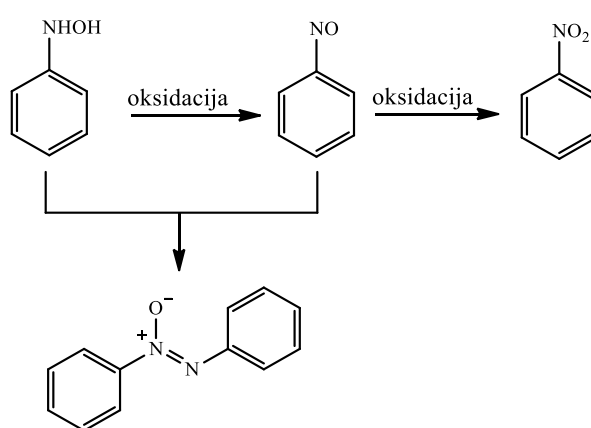
Razvijene su metode koje omogućuju lakšu separaciju nitrozo derivata od *N*-arilhidroksilamina i anilina te tako smanjuju mogućnost nastanka azoksibenzenskih derivata. Primjer jedne od takvih metoda je dvofazni heterogeni sustav koji čini *Oxone* ( $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ) u smjesi vode i diklormetana.<sup>12</sup>



Slika 14. Shema Millsove reakcije



Slika 15. Mehanizam Millsove reakcije

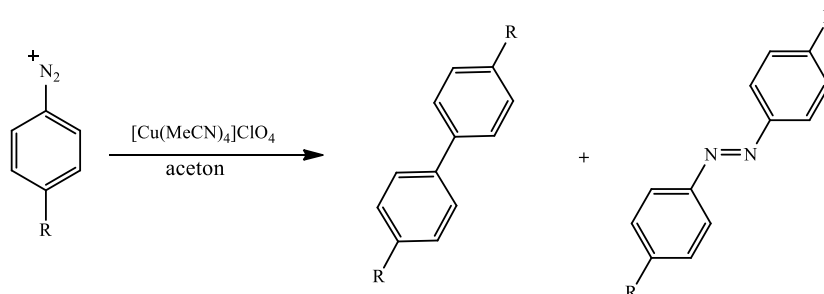


Slika 16. Shema nastanka nusprodukata Millsove reakcije

Aromatske azo spojeve moguće je prirediti oksidacijom anilina. Oksidacija anilina može se provoditi elektrokemijski ili uz prisutnost nekog oksidansa. Kao oksidansi najčešće se koriste smjesa natrijevog perborata i octene kiseline, smjesa kalijevog permanganata i bakrovog(II) sulfata pentahidrata, srebrov(II) karbonat, srebrov(I) oksid, srebrov(II) oksid, manganov(IV) oksid, barijev permanganat i mnogi drugi.<sup>12</sup>

Simetrične aromatske azo spojeve moguće je prirediti reduktivnim sprežanjem supstituiranih nitrobenzena. Najčešće korišteni reducensi su  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ , smjesa bizmuta i kalijevog hidroksida, olovov(IV) acetat te mnogi drugi. Osim uz prisutnost reducensa, aromatske azo spojeve moguće je prirediti i elektrokemijskom redukcijom korištenjem magnezijevih elektroda. Prilikom uporabe ove metode potrebno je dodati reducense u suvišku, a nusprodukti koji iz njih nastaju mogu biti štetni za okoliš.<sup>12</sup>

Diazonijeve soli u prisutnosti metalnog bakra i kiseline ili bakrovih(I) soli mogu dimerizirati pri čemu nastaje azo veza zbog čega se ta reakcija može koristiti za sintezu aromatskih azo spojeva (slika 17). Ako su na aromatsku jezgru vezane elektron-odvlačeće skupine, kao glavni produkt nastaje biarilni spoj, a elektron-donorske skupine dovode do nastanka aromatskih azo spojeva.<sup>12,16</sup>



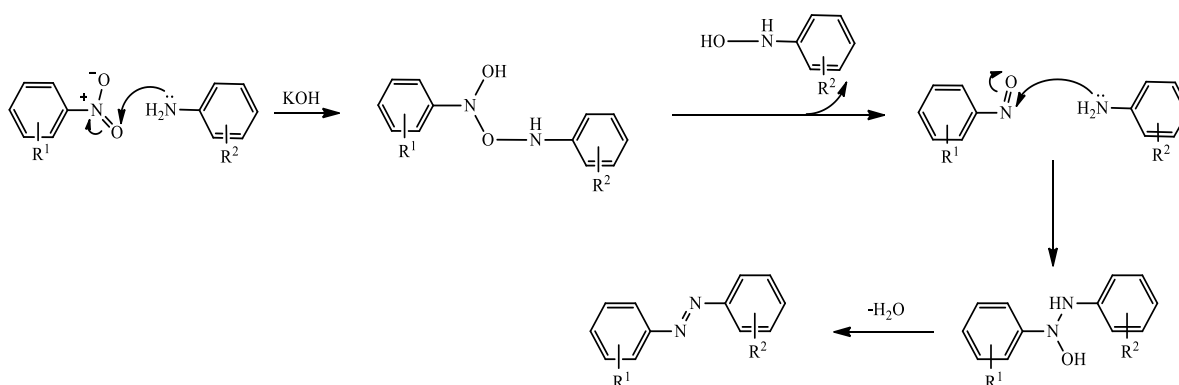
Slika 17. Nastanak aromatskih spojeva iz diazonijeve soli u prisutnosti soli bakra(I)

Osim navedenih metoda, aromatske azo spojeve moguće je prirediti reakcijom supstituiranih anilina i supstituiranih nitrobenzena. Reakcija se provodi uz kalijev hidroksid kao bazu i dimetilformamid kao otapalo u atmosferi dušika te uz zagrijavanje (slika 18). Ako nije prisutna jaka baza, nastaje mala količina aromatskih azo spojeva. Također je ustanovljeno da se pri višim temperaturama reakcija odvija uz veće iskorištenje.<sup>19</sup>



Slika 18. Reakcija supstituiranih anilina i supstituiranih nitrobenzena

Reakcija počinje nukleofilnim napadom amino skupine anilina na nitro skupinu nitrobenzena u prisutnosti baze te nastankom međuprodukta. Pod utjecajem povišene temperature dolazi do cijepanja međuprodukta i nastanka nitrozo derivata koji zatim reagira sa supstituiranim anilinom. Eliminacijom vode nastaje derivat azobenzena. Mehanizam reakcije prikazan je na slici 19.



Slika 19. Mehanizam reakcije supstituiranih anilina i supstituiranih nitrobenzena

### 2.1.3. Primjena

Kako je napomenuto, aromatski azo spojevi sadrže velik broj dvostrukih veza što omogućuje apsorpciju u vidljivom dijelu spektra elektromagnetnog zračenja zbog čega su takvi spojevi obojeni te primjenu pronalaze kao pigmenti, boje i indikatori. Boja aromatskog azo spoja određena je molekulskom strukturom, veličinom i vrstom kromofora te drugim skupinama (auksokromima) koje mogu mijenjati valnu duljinu i intenzitet apsorpcije. Na boju aromatskih azo spojeva također utječe broj azo veza koje su prisutne u molekuli. Kod boja i pigmenata prisutne su skupine koje su odgovorne za topljivost u vodi ili nekom drugom otapalu kao i

skupine koje omogućuju vezanje za druge materijale. Najčešće se sintetiziraju reakcijama azo sprežanja, diazotizacijom ili reduktivnim spežanjem.<sup>20,21</sup> Azo boje koje se koriste u tekstilnoj industriji jedan su od glavnih zagađivača okoliša. Zbog spore razgradnje, toksičnosti i mutagenosti predstavljaju opasnost za ljude i okoliš. Kako bi se smanjio štetan utjecaj na okoliš, razvijene su metode kojima je moguće smanjiti koncentraciju azo boja u okolišu. Neke od tih metoda uključuju korištenje određenih mikroorganizama, raznim redukcijskim i drugim metodama.<sup>22,23</sup> Z. Kiayi i suradnici izvijestili su o razgradnji azo boje koja je potpomognuta mikroorganizmima *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 9763.<sup>24</sup> Azo boje moguće je ukloniti oksidacijom pomoću Mn(II) ili redukcijom pomoću manganovih oksida.<sup>25</sup> M. N. Zafar i suradnici izvijestili su o adsorpciji azo boja na nanočestice cinkovog oksida.<sup>26</sup>

Jedan od primjera aromatskog azo spoja koji se koristi kao indikator je metil narančasto (metiloranž) koji se upotrebljava prilikom kiselo-baznih titracija. Struktura indikatora prikazana je na slici 10. U kiselom mediju dolazi do protoniranja čime se mijenja struktura što dovodi do promjene boje iz žutonarančaste u crvenu. Poznati su i drugi aromatski azo spojevi koji se koriste kao indikatori prilikom titracija.<sup>27</sup>

Zbog citotoksičnih, antibiotskih i drugih svojstava azo spojevi pronalaze primjenu u proizvodnji lijekova, kao sustav za dostavljanje lijekova u organizmu temeljenom na pH osjetljivom hidrogelu koji sadrži aromatske azo spojeve. Primjenjuju se prilikom dijagnostike nekih bolesti ili kao lijekovi koji se aktiviraju pomoću svjetlosti.<sup>28-30</sup>

## 2.2. Porozni organski materijali

### 2.2.1. Kovalentne organske mreže

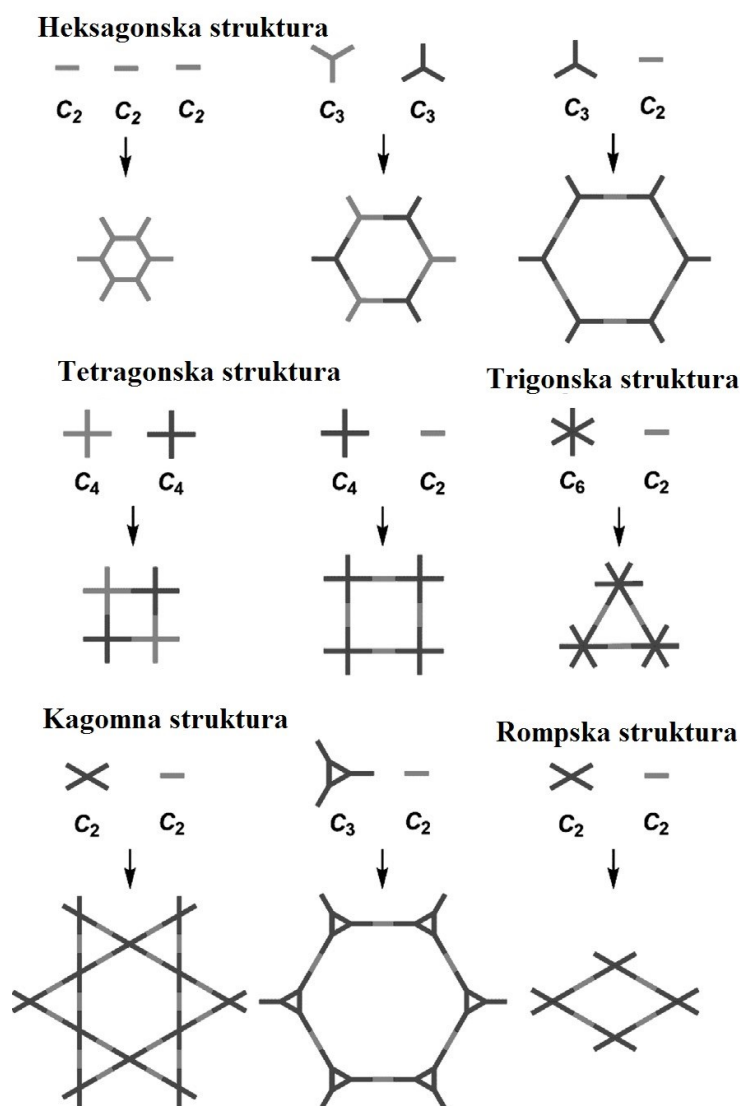
Napredak u kemiji polimera tijekom prošlog stoljeća imao je veliki utjecaj na dizajn i sintezu polimera te je pokrenuo velike promjene u polimernoj industriji koje utječu na sve aspekte svakodnevnog života. Polimeri se mogu dizajnirati i sintetizirati na način da se postignu dobro definirana struktura, molekulska masa i druga željena svojstva.<sup>5</sup>

Paralelno s razvojem polimerne kemije došlo je do razvoja nanoporoznih materijala koji su se pokazali korisnima u katalitičkim reakcijama, odvajanju i pohrani plinova. Prvi takvi materijali bili su metalo-organske mreže (engl. *metal-organic frameworks*, MOF) koje se sastoje od metalnih oksida povezanih organskim poveznicama. Svojstva tih mreža ovise o metalima, organskim poveznicama, veličini čestica i pora, a poslijesintetskim modifikacijama

moguće je dodatno promijeniti svojstva. Metalno-organske mreže najviše se primjenjuju u proizvodnji baterija i kondenzatora.<sup>31</sup>

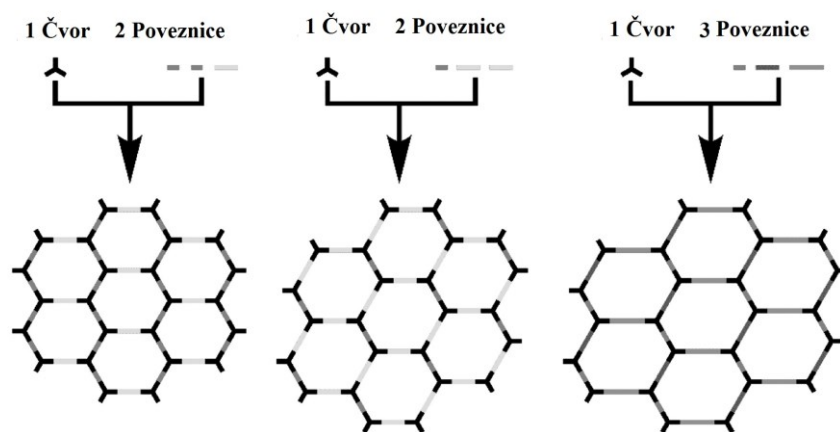
Kovalentne organske mreže (engl. *covalent organic frameworks*, COF) su kristalni materijali uređene porozne strukture koji nastaju u termodinamički kontroliranim reverzibilnim procesima polimerizacije lakih elemenata poput ugljika, dušika, bora i kisika. Glavna karakteristika takvih mreža je mnogokutni skelet koji se može dizajnirati sintetskim putem. Osim skeleta, moguće je kontrolirati veličinu i oblik pora te veličinu specifične površine što se ostvaruje prilikom sinteze ili poslijesintetskim modifikacijama. Glavna svojstva tih materijala su mala gustoća, velika specifična površina, uniformna veličina pora, velika kemijska i termička stabilnost te delokalizacija  $\pi$ -sustava.<sup>5,6,32</sup>

Ovisno o geometriji polaznih monomernih građevnih jedinki, moguće je pripremiti COF-ove različitih dvodimenzijskih (2D) i trodimenzijskih (3D) struktura. 2D strukture nastaju slaganjem slojeva jedan iznad drugog, a povezivanje se temelji na  $\pi$ - $\pi$  interakcijama. Kod 2D COF-ova najviše su istražene trigonska, rompska, tetragonska, heksagonska i kagomna struktura. Strukturu mreže moguće je predvidjeti na temelju simetrije pojedinih monomera i na temelju topoloških dijagrama (slika 20). Heksagonska struktura može se dobiti povezivanjem monomera različite simetrije,  $[C_2 + C_2 + C_2]$ ,  $[C_3 + C_2]$  ili  $[C_3 + C_3]$ . Heksagonska struktura građena od jedinki  $[C_3 + C_2]$  je najviše istražena. Tetragonska struktura nastaje povezivanjem jedinki  $[C_4 + C_4]$  ili  $[C_4 + C_2]$ . Rompska struktura nastaje povezivanjem monomernih jedinki  $[C_2 + C_2]$  koje trebaju imati određene strukturne karakteristike poput pirena koji ima četiri supstituenta ili tetrafenilnog derivata etena. Trigonske strukture mogu nastati povezivanjem jedinki  $[C_6 + C_2]$  ili  $[C_3 + C_2]$ . Kagomna struktura nastaje povezivanjem jedinki  $[C_3 + C_2]$  ili  $[C_2 + C_2]$ .<sup>5</sup>

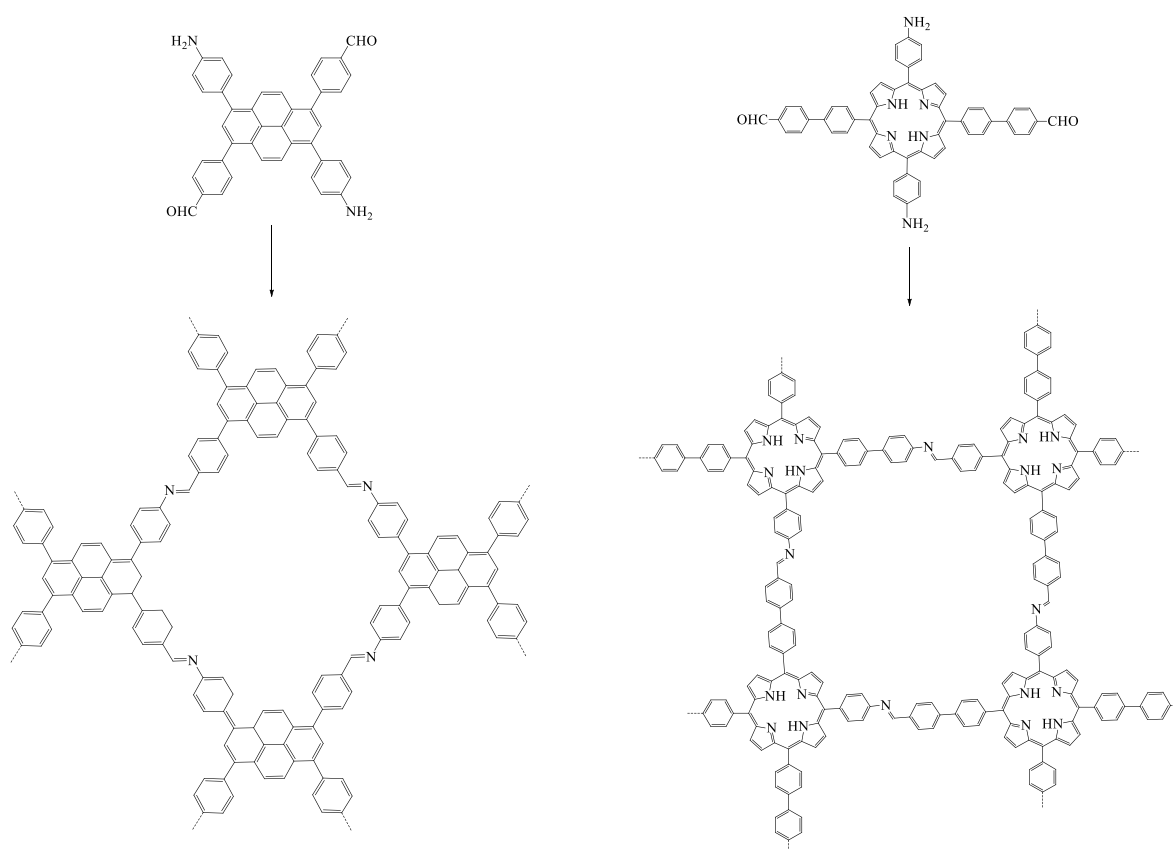


Slika 20. Topološki dijagram za dizajn 2D COF-ova (preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru 5)

Ako se za nastanak heksagonske mreže koristi više različitih monomera, moguće je dobiti pore različitih veličina, ali veličina tih pora jednaka je u cijeloj strukturi za određeni COF (slika 21). Takva multikomponentna sinteza omogućava sintezu većeg broja različitih COF-ova. Također, moguće su reakcije samokondenzacije, a struktura nastalih COF-ova ovisi o strukturi polaznog spoja (slika 22).<sup>5</sup>

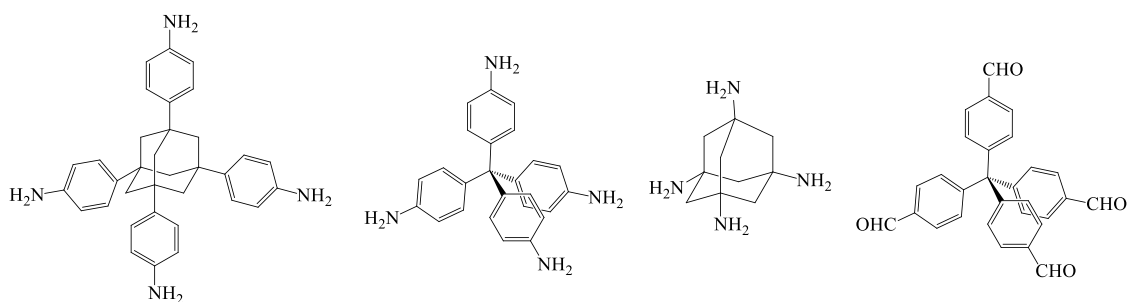


Slika 21. Multikomponentni 2D COF-ovi (preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru 5)

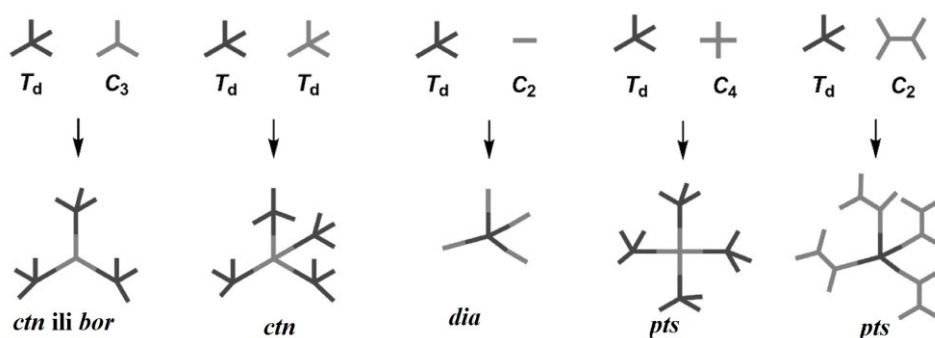


Slika 22. COF-ovi nastali reakcijama samokondenzacije (preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru 5)

Kako bi se osigurao nastanak 3D COF-ova, barem jedna komponenta mora pripadati točkinoj grupi  $T_d$  (slika 23). Iako 3D COF-ovi imaju veću specifičnu površinu od 2D COF-ova, oni su rjeđi zbog ograničene raznolikosti čvorova tetraedarskog tipa. Ovisno o simetriji pojedinih komponenti, 3D COF-ovi se prema topologiji mogu podijeliti na *bor*, *ctn*, *dia*, *rra*, *srs*, *cff* i *pts* kako je prikazano na slici 24.<sup>5,32</sup>



Slika 23. Primjeri spojeva koji se koriste kod sinteze 3D COF-ova



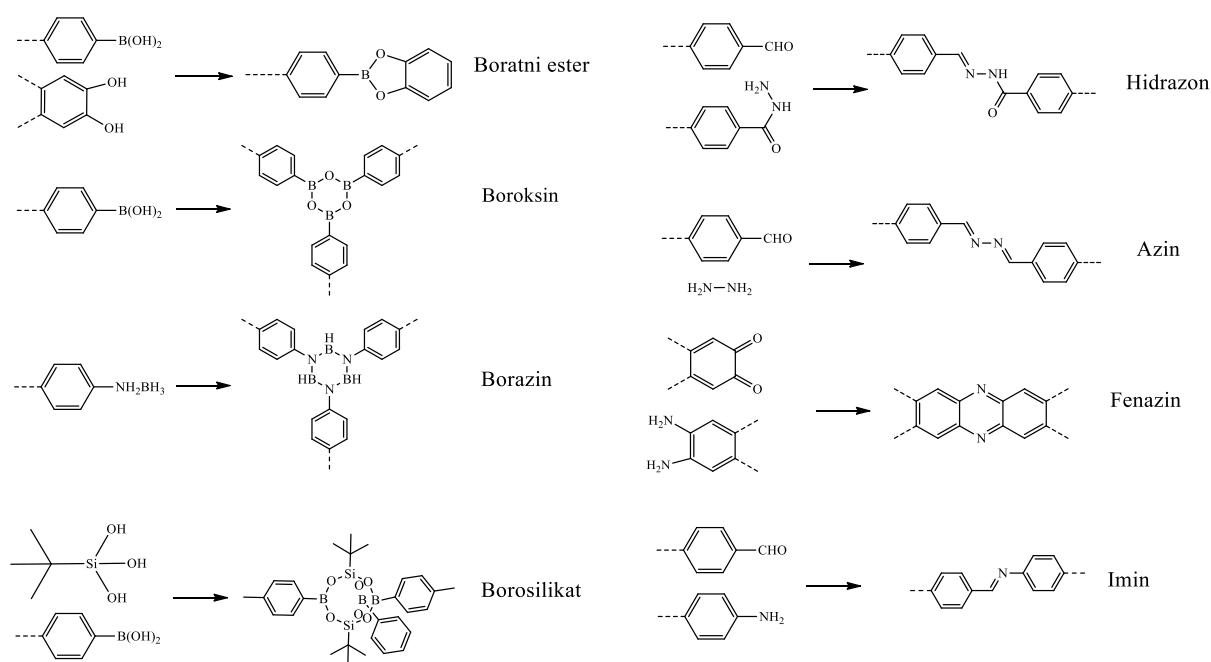
Slika 24. Topološki dijagram za dizajn 3D COF-ova (preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru 5)

Većina kovalentnih organskih mreža pripremljena je u solvotermičkim uvjetima putem reakcija polikondenzacije. Kako bi se postigla kristalna struktura i poroznost, potrebno je podesiti određene parametre poput temperature, otapala i katalizatora. COF-ovi koji su pripremljeni kondenziranjem različitih kiselina bora i katehola posjeduju visoku kristaličnost i poroznost, ali se lako raspadaju ako su izloženi zraku, vodi ili kiselinu jer dolazi do kidanja esterske veze u tim spojevima. Samokondenzacijom borne kiseline dolazi do nastanka šesteročlanog boroksinog prstena. Povezivanjem bornih kiselina i silanola dolazi do nastanka borosilikatne veze, a COF-ovi koji posjeduju borosilikatnu vezu pokazuju veću otpornost prema vodi.<sup>5</sup>



Kondenzacijom primarnih amina i aldehida nastaju COF-ovi u kojima je prisutna iminska veza (slika 25), a pokazuju veću stabilnost u vodi i organskim otapalima u usporedbi s COF-ovima na osnovi bora. COF-ovi kod kojih je prisutna amidna veza sintetiziraju se poslijesintetskom kristalizacijom amorfnih prekursora pripremljenih kondenzacijom benzoil-klorida i aaminskih monomera. COF-ovi se mogu sintetizirati reakcijom diamina i diketona pri čemu nastaje fenazinska struktura. Ta struktura povezuje dva građevna elementa u konjugirani  $\pi$ -sustav. Najmanje pore imaju COF-ovi s azinskom vezom koji su priređeni reakcijom aldehida i hidrazina, a korisni su za hvatanje ugljika.<sup>5</sup>

Osim izravnim povezivanjem monomera, COF-ovi se mogu prirediti poslijesintetskim transformacijama pri čemu dolazi do oksidacije, redukcije ili izmjene pojedinih veza. COF-ovi koji imaju iminsku vezu oksidacijom prelaze u COF-ove koji sadrže amidnu vezu, a redukcijom u COF-ove s amino vezom.<sup>5</sup>



Slika 25. Kondenzacijske reakcije za sintezu COF-ova

Drugi način priprave kovalentnih organskih mreža je sinteza pomoću ionskih tekućina. Ionske tekućine su organske soli koje su pri sobnoj temperaturi u tekućem stanju, a zbog visokog stupnja nesimetričnosti ne mogu kristalizirati. Njihova svojstva poput nehlapljivosti, nezapaljivosti, kemijske i termičke stabilnosti, biorazgradivosti, elektrokemijske stabilnosti i miješanja s vodom ovise o vrsti kationa i aniona koji tvore ionsku tekućinu. Prednosti ionskih

tekućina u odnosu na klasična organska otapala su nezapaljivost, neeksplozivnost, mali tlak para, a zbog biorazgradivosti su ekološki prihvatljivija od organskih otapala. Koriste se kod sinteze 2D i 3D COF-ova koji su povezani iminskom vezom. Pri tim uvjetima dolazi do povećanja kristaličnosti, a razlog tome je što ionske tekućine pomažu u slaganju aromatskih blokova u uređenu strukturu. Ova metoda je brža, jeftinija i manje zahtjevna od solvotermičke metode.<sup>5</sup>

Mikrovalna sinteza COF-ova omogućava homogenije zagrijavanje reakcijske smjese što skraćuje vrijeme reakcije. Takav proces sinteze omogućava uklanjanje nečistoća iz pora što dovodi do povećanja specifične površine COF-ova. Mehanokemijskom sintezom nastaju COF-ovi koje karakterizira niska kristaličnost i poroznost te nasumična orijentacija 2D ploha. Takvi polimeri pokazuju veću otpornost prema jakim kiselinama i bazama. Sonokemijska sinteza temelji se na primjeni ultrazvuka prilikom čega dolazi do nastanka akustičnih šupljina što ubrzava proces nastanka COF-ova. Prednost sonokemijske metode u odnosu na solvotermičku sintezu je veća brzina i mogućnost korištenja većih volumena reakcijske smjese.<sup>5</sup>

Zbog strukturne raznolikosti koja potječe od građevnih jedinki, a koja se može predvidjeti iz topoloških dijagrama, kovalentne organske mreže predstavljaju dobar polazni materijal za sintezu višenamjenskih materijala. Kako bi se postigla određena svojstva COF-ova, potrebno je kombinirati četiri kemijska pristupa, tj. kemiju kostura, kemiju pora, komplementarnu kemiju koja kombinira kostur i pore te kemiju složenosti za dizajn molekularnih sustava. Oblik pora može se predvidjeti iz topoloških dijagrama, a sintetskim putem moguće je stvoriti specifične pore koje su definirane oblikom, veličinom i sučeljem. Takva fleksibilnost u dizajnu pora nije dostupna ni kod jednog drugog poroznog materijala. Također, u svim 2D COF-ovima i većini 3D COF-ova prisutne su neke značajke koje nisu prisutne kod drugih vrsta poroznih materijala. Te značajke su: a) 1D kanali su otvoreni i dostupni samo s dva prozora na gornjoj i donjoj površini slojeva, b) 1D kanali su međusobno neovisni bez međusobnog prodiranja, c) 1D kanali su jednolikog oblika i diskretne veličine, d) 1D kanali mogu se dizajnirati tako da imaju određena svojstva. Ti kanali tvore posebni nanoprostor koji se može koristiti za smještaj molekula i iona te kao nanoreaktori za poticanje katalize i transformacije.<sup>5</sup>

Za adsorpciju plinova bitan je stabilan molekulski kostur i visoka poroznost, a veličina i oblik pora utječu na jakost interakcija s plinom. COF-ovi koji sadrže bor nisu stabilni zbog

čega nisu pogodni za adsorpciju plinova. COF-ovi koji sadrže iminsku vezu su stabilniji jer je C=N veza jača od B-O veze koja je prisutna kod COF-ova koji sadrže bor.<sup>5</sup>

CO<sub>2</sub> je molekula koja nema ukupni dipolni moment, ali posjeduje jaki kvadrupolni moment. Na kisikovim atomima se nalaze slobodni elektronski parovi koji sudjeluju u interakcijama s vodikom. Istraživanja adsorpcije CO<sub>2</sub> na COF-ove koji sadrže trifenilbenzen i trifenilamin pokazuju da trifenilaminski COF-ovi posjeduju veći afinitet prema CO<sub>2</sub> jer mogu ostvariti kvadrupolne interakcije za razliku od trifenilbenzenskih COF-ova. Osim toga, na adsorpciju CO<sub>2</sub> utječe i vrsta veze koja je prisutna u COF-ovima. Istraživanja su pokazala da je veća adsorpcija kod imino COF-ova, a azobenzenske jedinice povećavaju selektivnost prema CO<sub>2</sub>. Također je ustanovljeno da na adsorpciju plinova utječe tlak pri kojem se provodi adsorpcija kao i prisutnost polarnih skupina koje dovode do povećane adsorpcije. Pri većem tlaku dolazi do veće adsorpcije plinova.<sup>5,32</sup>

Za odvajanje molekula i iona potrebno je kontrolirati stabilnost COF-ova, veličinu i oblik pora. Odvajanje spojeva temelji se na međumolekulskim interakcijama poput elektrostatskih,  $\pi$ - $\pi$  interakcija i hidrofobnih interakcija. Uklanjanje iona temelji se na koordinacijskoj kemiji pri čemu se metalni ioni vežu pomoću određenih skupina. Za uklanjanje Hg<sup>2+</sup> iona iz okoliša koriste se COF-ovi koji imaju kovalentno vezane -SH skupine pri čemu dolazi do nastanka stabilne veze. Također, primjenu pronalaze kod adsorpcije radionuklida poput UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> i TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>. COF-ove je moguće dizajnirati kao ionske izmjenjivače što se može koristiti prilikom odvajanja boja.<sup>5,32,33</sup>

Zbog svoje strukture COF-ovi su pogodni za dizajn različitih katalitičkih sustava koji se sastoje od katalitičkih kostura i pora koje imaju ulogu nanoreaktora. Katalitički kosturi takvih sustava mogu se prirediti polikondenzacijskim reakcijama katalitički aktivnih jedinki ili poslijesintetskim modifikacijama. Takvi katalitički sustavi nisu topljivi i predstavljaju heterogene katalitičke sustave koji se mogu višekratno koristiti i lako se odvajaju od produkata reakcija. Jedan primjer takvog sustava je imino COF koji sadrži Pd<sup>2+</sup> ione, a koristi se za kataliziranje Suzuki-Miyaura reakcije sprežavanja. Osim sustava s jednom vrstom iona, moguće je prirediti COF-ove koji sadrže više iona. Primjer takvog sustava je imino COF s bipiridinskim poveznicama koji sadrži Pd<sup>2+</sup> i Rh<sup>+</sup> ione. Promjenom COF-ova i metalnih iona moguće je prirediti katalitičke sustave koji kataliziraju različite reakcije.<sup>5</sup>

Zahvaljujući predvidim  $\pi$ -strukturama, COF-ovi predstavljaju dobru platformu za dizajn fotokatalizatora čija se svojstva mogu dobro integrirati u matricu mreže. Tako je

sintetiziran niz porfirinskih COF-ova koji se koriste za nastanak kisika pod utjecajem vidljivog svjetla. Integriranjem porfirina i ftalocijanina u kostur COF-ova nastaju strukture koje mogu apsorbirati zračenje u infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra pa se takve mreže koriste za nastanak molekula kisika u singletnom stanju. Kovalentne organske mreže sastavljene od porfirinskih i tetratiafulvalenskih jedinki omogućavaju efektivni fotoinducirani prijenos elektrona iz tetratiafulvalenskih jedinki do porfirinskih jedinki te dolazi do selektivne redukcije CO<sub>2</sub> u CO ili mravlju kiselinu. Također se mogu koristiti za dobivanje vodika iz vode pod utjecajem vidljive svjetlosti.<sup>5,32</sup>

Još jedna potencijalna primjena COF-ova je prijenos tvari. Takav prijenos događa se kroz kanale koji su definirani strukturom, veličinom i oblikom pora. U te svrhe dizajnirani su razni sustavi koji se koriste za prijenos protona i metalnih iona poput Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> i K<sup>+</sup> iona što se može iskoristiti u pohrani električne energije.<sup>5</sup>

### 2.2.2. Kovalentni organski polimeri

Kovalentni organski polimeri (engl. *covalent organic polymers*, COP) su amorfni porozni materijali nastali povezivanjem organskih građevnih jedinki kovalentnim vezama. Karakteriziraju ih izrazita termička stabilnost, mala masa, mala gustoća i velika specifična površina. Kao i kovalentne organske mreže, mogu se slagati u 2D i 3D strukture. Netopljivi su u vodi i u većini organskih otapala.<sup>31</sup>

Sinteza COP-ova temelji se na solvotermičkim reakcijama poput kondenzacije boronskih kiselina, Yamamotove reakcije, Sonogashira-Hagihara reakcije, Buchwald-Hartwig reakcije, Suzukijevog unakrsnog sprežavanja, oksidativne polimerizacije i ciklotrimerizacije. Kako bi se postigla što bolja svojstva poput veće selektivnosti ili adsorpcije, kovalentni organski polimeri često se izlažu poslijesintetskim modifikacijama.<sup>34,35</sup>

Primjenu pronalaze u katalizi, odvajanju i pohrani plinova poput kriptona, ksenona ili ugljikovog(IV) oksida, adsorpciji raznih metalnih iona i boja, optoelektronici te kao senzori.

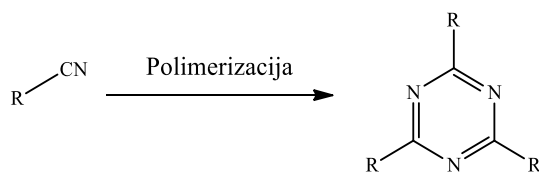
#### 2.2.2.1. Kovalentni organski polimeri sa središnjom triazinskom jedinicom

Kovalentni organski polimeri sa središnjom triazinskom jedinicom su vrsta kovalentnih organskih polimera amorfne građe. Struktura i veličina pora ovise o prekursorima koji su korišteni prilikom sinteze COP-ova s triazinskom jedinicom. Mogu tvoriti 2D i 3D strukture,

a poput ostalih poroznih organskih polimera nisu topljivi u vodi i uobičajenim organskim otapalima. Primjenu pronalaze u katalizi, adsorpciji plinova, kao kondenzatori za pohranu električne energije te pri uklanjanju joda iz vode.<sup>36–38</sup>

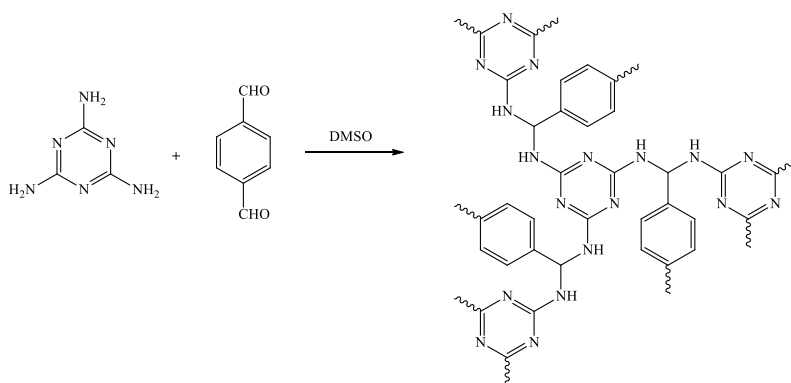
COP-ovi sa središnjom triazinskom jedinicom mogu se sintetizirati reakcijom trimerizacije, reakcijom Schiffovih baza, reakcijom elektrofilne supstitucije, reakcijom nukleofilne supstitucije, Sonogashira reakcijom unakrsnog sprezanja, Yamamotovom ili Friedel-Craftsovom reakcijom.<sup>36</sup>

O prvoj reakciji trimerizacije (slika 26) korištene za sintezu COP-ova s triazinskom jedinicom izvijestili su Thomas i suradnici. Oni su proveli ionotermičku trimerizaciju nitrilne skupine u rastaljenom  $ZnCl_2$  koji je imao ulogu otapala i katalizatora pri temperaturama između 400 i 600 °C. Cooper i suradnici izvijestili su o sintezi prilikom koje je kao katalizator korištena trifluormetansulfonska kiselina, a reakciju je moguće provesti pri sobnoj temperaturi ili pomoću mikrovalnog zračenja. Nedostaci te metode su visoka cijena kiseline, te korištenje korozivnih i kancerogenih kemikalija.<sup>36</sup>



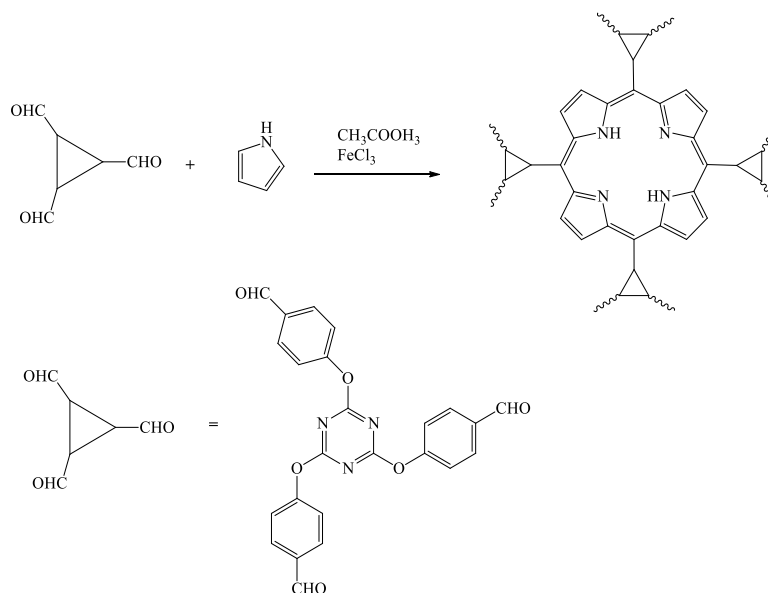
Slika 26. Trimerizacija nitrila

Müllen i suradnici pripremili su COP-ove s triazinskom jedinicom reakcijom melamina i različitih aldehida u dimetil-sulfoksidu i inertnoj atmosferi pri 180 °C (slika 27). Long i suradnici izvijestili su o reakciji u kojoj su za sintezu sličnih sustava korišteni melamin, rezorcinol i formaldehid.<sup>36</sup>



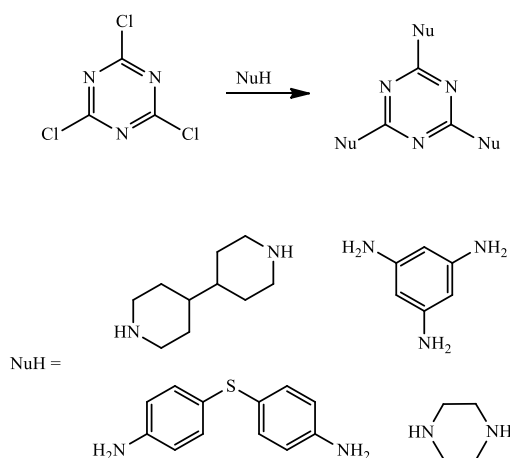
Slika 27. Reakcija melamina i aldehida

Bhaumik i suradnici sintetizirali su COP-ove s triazinskom jedinicom korištenjem reakcije elektrofilne supstitucije. U prisutnosti ledene octene kiseline i  $\text{FeCl}_3$  na taj su način pripremili polimer koji je sadržavao triazinske i porfirinske jedinice (slika 28).<sup>36</sup>



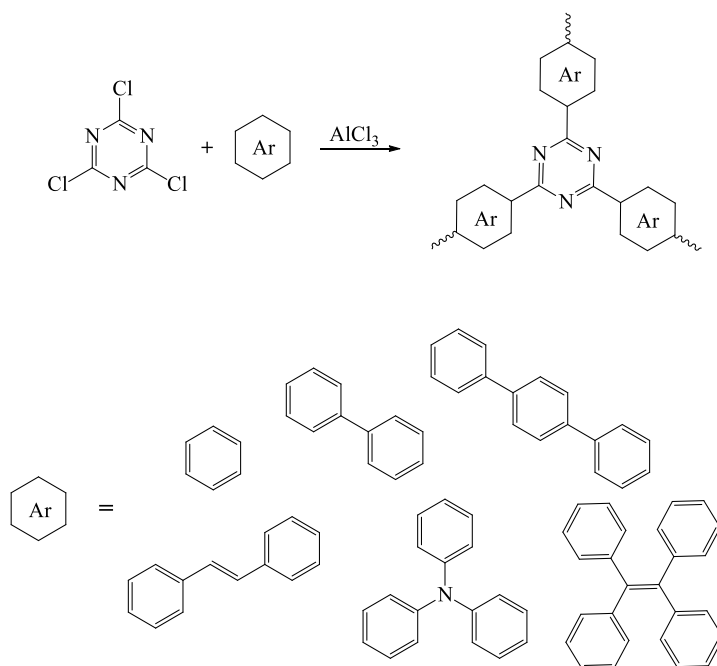
Slika 28. Reakcija elektrofilne supstitucije za sintezu COP-ova s triazinskom jedinicom

COP-ovi s triazinskom jedinicom mogu se prirediti reakcijom nukleofilne supstitucije pri čemu se kao polazni spojevi koriste derivat triazina (2,4,6-triklor-1,3,5-triazin) i odgovarajući nukleofili (slika 29). Yavuz i suradnici izvijestili su o reakciji nukleofilne supstitucije kojom su priredili COP s triazinskom jedinicom korištenjem melamina i 1,3,5-benzotrikarboniltriklorida pri čemu je došlo do nastanka amidne veze.<sup>36</sup>



Slika 29. Reakcija nukleofilne supstitucije za sintezu COP-ova s triazinskom jedinicom

Sonogashira reakcija unakrsnog sprezanja temelji se na reakciji 2,4,6-tris(4-bromfenil)-1,3,5-triazina i različitih di- i triacetilena uz paladij kao katalizator. U reakciji Yamamotovog sprezanja dolazi do samosprezanja 2,4,6-tris(4-bromfenil)-1,3,5-triazina uz korištenje nikla kao katalizatora. Friedel-Craftsova reakcija temelji se na reakciji 2,4,6-triklor-1,3,5-triazina i različitih aromatskih spojeva (slika 30).<sup>36</sup>



Slika 30. Friedel-Craftsova reakcija za sintezu COP-ova sa triazinskom jedinicom

Park i suradnici izvijestili su o katalitičkoj ulozi COP-ova s triazinskom jedinicom u Knoevenagelovoj reakciji nakon koje ih je moguće odvojiti od reakcijske smjese i ponovo koristiti. Osim katalize Knoevenagelove reakcije, ovi polimeri mogu se koristiti u katalizi epoksidacije alkena, cikloadicije CO<sub>2</sub> na epoksidge, uvođenja zaštitnih skupina, oksidacije alkohola i oksidaciji metana do ugljikovog(II) oksida. Također se upotrebljavaju kao katalizatori kod reakcija unakrsnog sprezanja poput Suzuki–Miyaura, Mizoroki–Heck, Stille, Kumada, Negishi, Hiyama i Sonogashira reakcija.<sup>36</sup>

COP-ovi s triazinskom jedinicom mogu se koristiti za adsorpciju plinova. Kovalentni organski polimeri bogati dušikom zbog svoje robusnosti i termičke stabilnosti pokazali su se dobrim materijalima za adsorpciju CO<sub>2</sub> iz atmosfere. Kako je napomenuto ranije, molekula CO<sub>2</sub> ima veći kvadrupolni moment od molekule dušika što dovodi do veće selektivnosti prilikom adsorpcije CO<sub>2</sub> naspram N<sub>2</sub>.

### 2.2.2.2. Azo kovalentni organski polimeri

Azo kovalentni organski polimeri (azo-COP) su vrsta kovalentnih organskih polimera kod kojih su aromatski prstenovi premošteni azo vezama. Mogu tvoriti 2D i 3D strukture. Sinteza ovih polimera najčešće se provodi reakcijom aromatskih nitro i aromatskih amino spojeva u bazičnom mediju bez prisutnosti katalizatora.<sup>4</sup> Zbog porozne strukture imaju veliku specifičnu površinu koja može iznositi do  $730 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  što im omogućuje primjenu u odvajanju i pohrani plinova. Stabilni su na zraku pri visokim temperaturama (do  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ), u atmosferi dušika (do  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) te u kipućoj vodi. Zbog visoke temperature staklastog prijelaza azo-COP-ovi se detaljnije proučavaju u svrhu optičke pohrane podataka. Kako su tako pohranjeni podaci stabilni ispod temperature staklastog prijelaza, veća temperatura staklastog prijelaza predstavlja veći potencijal određenog azo-COP-a za optičku pohranu podataka.<sup>4,39</sup>

Azo-COP-ovi pokazuju izrazito visoku selektivnost  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  koja se povećava porastom temperature i veličine  $\pi$ -konjugiranog sustava u polimeru. Manji afinitet prema dušiku rezultat je smanjenja entropije prilikom interakcija plinovitog dušika s azo skupinom iako je proces vezanja entalpijski povoljan. Veći afinitet prema  $\text{CO}_2$  rezultat je povoljnih interakcija elektronima siromašnog ugljikovog atoma molekule  $\text{CO}_2$  i azo veze koja je bogata elektronima. Zbog velike selektivnosti  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , azo-COP-ovi potencijalnu primjenu pronalaze kao kandidati za odvajanje i adsorpciju  $\text{CO}_2$  koji je glavni staklenički plin odgovaran za globalne klimatske promjene.<sup>4,39</sup>

### 2.2.3. Metode karakterizacije

Za analizu kovalentnih organskih mreža i polimera koristi se više različitih metoda i tehnika. Najčešće se koriste difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu i polikristalnom uzorku, IR spektroskopija, spektroskopija NMR u čvrstom stanju, termogravimetrijska (TG) analiza, pretražna elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscopy*, SEM), razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) te određivanje specifične površine.<sup>4,39</sup>

Za određivanje strukture COF-ova u monokristalnom obliku koristi se difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Ako prilikom sinteze nije moguće dobiti monokristalni uzorak, za analizu se koristi difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*, PXRD). Za analizu COP-ova koristi se difrakcija



rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Difraktogram polikristalnog uzorka COF-ova sadrži oštre i intenzivne signale što je pokazatelj njihove kristalne građe. Difraktogram polikristalnog uzorka COP-ova sadrži široke signale što je rezultat amorfnе građe. Na temelju difraktograma dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku moguće je odrediti radi li se o COF-u ili COP-u. Za analizu funkcijskih skupina koristi se IR spektroskopija. Analiziranjem vrpce u IR spektru moguće je odrediti funkcijske skupine koje su prisutne u analiziranom uzorku. Strukturnu analizu COF-ova i COP-ova moguće je provesti spektroskopijom NMR u čvrstom stanju. Najčešće korištena tehnika je CP-MAS (engl. *cross-polarization magic-angle spinning*). Primjenjuju se tehnike  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  i  $^{29}\text{Si}$  NMR, a spektri su visoke razlučivosti sa signalima visokih intenziteta. Tehnika  $^1\text{H}$  NMR u čvrstom stanju se ne koristi zbog jakih homonuklearnih dipol-dipol interakcija. Za određivanje morfologije, nečistoća i defekata koristi se pretražni elektronski mikroskop (SEM). Termička stabilnost COF-ova i COP-ova određuje se termogravimetrijskom analizom koja se temelji na promjeni mase analiziranog spoja u ovisnosti o temperaturi i vremenu. Poroznost se određuje mjerenjem adsorpcije, tj. količinom adsorbiranih plinova poput argona ili dušika.<sup>40,41</sup>

Azo kovalentne organske polimere moguće je okarakterizirati difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, IR spektroskopijom, spektroskopijom NMR u čvrstom stanju ( $^{15}\text{N}$  uz  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR) i termogravimetrijskom analizom. U difraktogramima polikristalnih uzoraka prisutni su široki signali što ukazuje na amorfnu strukturu azo-COP-ova. U IR spektrima prisutne su dvije karakteristične vrpce slabog intenziteta koje odgovaraju istezanju N=N veze i nalaze se u rasponu valnih brojeva od 1450 do 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Vrpce između 1540 i 1500  $\text{cm}^{-1}$  te između 1370 i 1330  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju antisimetričnom odnosno simetričnom istezanju N-O veze, a mogu se pripisati terminalnim nitro skupinama. Između 1600 i 1430  $\text{cm}^{-1}$  prisutna je vrpca koja odgovara istezanju C=C veze aromatskih spojeva. Vrpce u rasponu valnih brojeva od 3600 do 3000  $\text{cm}^{-1}$  pripadaju terminalnim amino skupinama. Termogravimetrijskim ispitivanjima ustanovljeno je da su azo-COP-ovi stabilni do 350 °C na zraku i do 300 °C u atmosferi dušika.<sup>4,39</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali i metode

#### 3.1.1. Materijali

Prilikom izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada korištene su sljedeće kemikalije: 4-nitrobenzonitril ( $M_r = 148,12$ ; *Merck-Sobuehardt*), trifluormetansulfonska kiselina ( $M_r = 150,05$ ; *Fischer Chemical*), destilirana voda, bezvodni dietil-eter ( $M_r = 116,84$ ; *J. T. Baker*), dimetilformamid (DMF;  $M_r = 73,11$ ; *Fischer Chemical*), tetrahidrofuran (THF;  $M_r = 72,12$ ; *Fischer Chemical*), kalijev hidroksid (*Gram-mol*), aceton (*Gram-mol*), 1,4-fenilendiamin (benzen-1,4-diamin;  $M_r = 108,14$ ; *Sigma*), 4,4'-diaminodifenilsulfid (4-(4-aminofenil)sulfanilanilin;  $M_r = 216,30$ ; *Aldrich*), 4,4'-etilendianilin (4-[2-(4-aminofenil)etil]anilin;  $M_r = 212,29$ ; *Sigma*), 4,4'-diaminobifenil ( $M_r = 108,14$ ; *Kemika*), 4,4'-diaminodifenilmetan (4,4'-metilendianilin,  $M_r = 192,26$ ; *Fluka*), 4,4'-diaminobenzofenon (bis(4-aminofenil)metanon,  $M_r = 212,25$ ; *Aldrich*), 4,4'-oksidianilin (bis(4-aminofenol)-eter;  $M_r = 200,36$ ; *Aldrich*), melamin (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin;  $M_r = 126,13$ ; *Merck-Sobuehardt*), diklormetan (DCM;  $M_r = 84,93$ ; *Carlo Erba Reagents*). Sve korištene kemikalije bile su analitičke čistoće i korištene su bez daljnjeg pročišćavanja.

#### 3.1.2. Metode

Prilikom identifikacije i karakterizacije sintetiziranih spojeva korištene su tehnike IR spektroskopije, difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, vezani sustav termogravimetrijske analize i IR spektroskopije (TG-IR) te spektroskopija NMR u čvrstom stanju.

IR spektri snimani su na FT-IR spektrometru Perkin Elmer Spectrum Two u rasponu od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  pri čemu je spektralno razlučivanje bilo 4  $\text{cm}^{-1}$ . Konačni spektar dobiven je uprosječivanjem rezultata 10 uzastopnih mjerenja. Dobiveni spektri analizirani su pomoću programa Perkin Elmer Spectrum V10. Uzorci za analizu su pripremljeni tehnikom KBr pastile, a nastali su miješanjem usitnjenog produkta i praha KBr-a u približnom omjeru 1:100.

Difraktogrami polikristalnih uzoraka snimljeni su na rendgenskom difraktometru *PANalytical AERIS* s rendgenskom cijevi s bakrenom anodom kao izvorom zračenja (valne duljine zračenja  $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,5405980 \text{ \AA}$  i  $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,5444260 \text{ \AA}$ , omjer intenziteta  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2} = 0,5$ ). Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, a struja grijanja katode 40 mA. Maksimumi su bilježeni u području kutova  $2\theta$  od  $3^\circ$  do  $40^\circ$ .

TG-IR analiza provedena je na *Mettler Toledo TGA-DSC 3+* termovagi spregnutoj s *Nicolet iS50 FTIR* spektrometrom s plinskom ćelijom. Termička mjerenja provedena su u rasponu temperatura od  $25^\circ\text{C}$  do  $800^\circ\text{C}$  uz brzinu zagrijavanja  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Protok reaktivnog dušika bio je  $50 \text{ mL}/\text{min}$ , a protok zaštitnog dušika  $20 \text{ mL}/\text{min}$ . Termogrami su obrađeni pomoću programa STARe Evaluation. Spektroskopska analiza provedena je pri temperaturi dovodne cijevi i plinske ćelije od  $200^\circ\text{C}$ , u spektralnom rasponu od  $4000$  do  $400 \text{ cm}^{-1}$  pri čemu je spektralno razlučivanje bilo  $4 \text{ cm}^{-1}$ , a vrijeme između spektara iznosilo je  $0,7 \text{ min}$ . Identifikacija komponenata u plinu napravljena je pomoću HR Nicolet Vapor Phase baze podataka u programu OMNIC.

$^{13}\text{C}$  CP-MAS spektar NMR čvrstog uzorka polimera **azo-1** snimljen je na spektrometru Bruker Ascend  $600 \text{ MHz}/54 \text{ mm}$  opremljenom sondom CPMAS H/X DVT.  $^{13}\text{C}$  CP-MAS spektar NMR referiran je prema heksametilbenzenu kao vanjskom standardu.

### 3.2. Sinteza 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina

Sinteza 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina provedena je prema literaturnom postupku.<sup>6</sup> Smjesa  $4,00 \text{ g}$  ( $33,6 \text{ mmol}$ ) 4-nitrobenzonnitrila i  $4 \text{ mL}$  trifluormetansulfonske kiseline refluksirana je pomoću uljne kupelji na  $110^\circ\text{C}$  u trajanju od 18 sati. Nakon završetka reakcije nastala smjesa ulivena je u  $100 \text{ mL}$  destilirane vode i filtrirana preko Büchnerovog lijevka. Zaostali talog ispran je destiliranom vodom do neutralnog pH i osušen u eksikatoru. Izolirano je  $3,39 \text{ g}$  sivog 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina uz iskorištenje reakcije od  $85 \%$ .

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 1593; 1535; 1414; 1343; 1104; 1010; 829; 746; 687.

### 3.3. Sinteza azo polimera

#### 3.3.1. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/1,4-fenilendiamin (*azo-1*)

Pomiješano je 0,50 g (1,12 mmol) 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i 0,18 g (1,68 mmol) 1,4-fenilendiamina u 50 mL DMF-a. Aparatura je propuhana dušikom, a zatim je dodano 0,63 g (11,2 mmol) kalijevog hidroksida. Reakcijska smjesa je zagrijavana na uljnoj kupelji 24 sata pri 150 °C uz refluks. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 250 mL destilirane vode i miješana 1 sat na sobnoj temperaturi. Dobivena smjesa je zatim hlađena u hladnjaku pola sata i nakon toga profiltrirana kroz sinter-lijevak poroziteta 4. Zaostali talog ispran je u obrocima sa 100 mL vruće destilirane vode, 40 mL acetona i 20 mL tetrahidrofurana. Nakon sušenja dobiveno je 0,36 g tamnosivog produkta.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3466; 3392; 1584; 1508; 1437; 1409; 1359; 818.

#### 3.3.2. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-diaminodifenilsulfid (*azo-2*)

Pomiješano je 0,50 g (1,12 mmol) 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i 0,36 g (1,68 mmol) 4,4'-diaminodifenilsulfida u 50 mL DMF-a. Aparatura je propuhana dušikom, a zatim je dodano 0,63 g (11,2 mmol) kalijevog hidroksida. Reakcijska smjesa je zagrijavana na uljnoj kupelji 24 sata pri 150 °C uz refluks. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 250 mL destilirane vode i miješana 1 sat na sobnoj temperaturi. Dobivena smjesa je zatim hlađena u hladnjaku pola sata i nakon toga profiltrirana kroz sinter-lijevak poroziteta 4. Zaostali talog ispran je u obrocima sa 100 mL vruće destilirane vode, 40 mL acetona i 20 mL tetrahidrofurana. Nakon sušenja dobiveno je 0,35 g tamnosmeđeg produkta.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3476; 3382; 1585; 1512; 1409; 1361; 817.

#### 3.3.3. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-etilendianilin (*azo-3*)

Pomiješano je 0,50 g (1,12 mmol) 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i 0,36 g (1,68 mmol) 4,4'-etilendianilina u 50 mL DMF-a. Aparatura je propuhana dušikom, a zatim je dodano 0,63 g (11,2 mmol) kalijevog hidroksida. Reakcijska smjesa je zagrijavana na uljnoj kupelji 24 sata pri 150 °C uz refluks. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 250 mL destilirane vode i miješana 1 sat na sobnoj temperaturi. Dobivena smjesa je zatim hlađena u hladnjaku pola sata i nakon

toga profiltrirana kroz sinter-lijevak poroziteta 4. Zaostali talog ispran je u obrocima sa 100 mL vruće destilirane vode, 40 mL acetona i 20 mL tetrahidrofurana. Nakon sušenja dobiveno je 0,35 g tamnosmeđeg produkta.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3458; 3375; 2936; 2846; 1585; 1512; 1434; 1406; 1360; 818.

#### 3.3.4. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-diaminobifenil (azo-4)

Pomiješano je 0,50 g (1,12 mmol) 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i 0,31 g (1,68 mmol) 4,4'-diaminobifenila u 50 mL DMF-a. Aparatura je propuhana dušikom, a zatim je dodano 0,63 g (11,2 mmol) kalijevog hidroksida. Reakcijska smjesa je zagrijavana na uljnoj kupelji 24 sata pri 150 °C uz refluks. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 250 mL destilirane vode i miješana 1 sat na sobnoj temperaturi. Dobivena smjesa je zatim hlađena u hladnjaku pola sata i nakon toga profiltrirana kroz sinter-lijevak poroziteta 4. Zaostali talog ispran je u obrocima sa 100 mL vruće destilirane vode, 40 mL acetona i 20 mL tetrahidrofurana. Nakon sušenja dobiveno je 0,41 g tamnosmeđeg produkta.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3453; 3387; 1584; 1514; 1442; 1410; 1360; 816.

#### 3.3.5. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-diaminodifenilmetan (azo-5)

Pomiješano je 0,50 g (1,12 mmol) 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i 0,33 g (1,68 mmol) 4,4'-diaminodifenilmetana u 50 mL DMF-a. Aparatura je propuhana dušikom, a zatim je dodano 0,63 g (11,2 mmol) kalijevog hidroksida. Reakcijska smjesa je zagrijavana na uljnoj kupelji 24 sata pri 150 °C uz refluks. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 250 mL destilirane vode i miješana 1 sat na sobnoj temperaturi. Dobivena smjesa je zatim hlađena u hladnjaku pola sata i nakon toga profiltrirana kroz sinter-lijevak poroziteta 4. Zaostali talog ispran je u obrocima sa 100 mL vruće destilirane vode, 40 mL acetona i 20 mL tetrahidrofurana. Nakon sušenja dobiveno je 0,32 g tamnosmeđeg produkta.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3391; 2928; 2856; 1580; 1535; 1456; 1409; 1344; 829.

### 3.3.6. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-diaminobenzofenon (azo-6)

Pomiješano je 0,50 g (1,12 mmol) 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i 0,36 mg (1,68 mmol) 4,4'-diaminobenzofenona u 50 mL DMF-a. Aparatura je propuhana dušikom, a zatim je dodano 0,63 mg (11,2 mmol) kalijevog hidroksida. Reakcijska smjesa je zagrijavana na uljnoj kupelji 24 sata pri 150 °C uz refluks. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 250 mL destilirane vode i miješana 1 sat na sobnoj temperaturi. Dobivena smjesa je zatim hlađena u hladnjaku pola sata i nakon toga profiltrirana kroz sinter-lijevak poroziteta 4. Zaostali talog ispran je u obrocima sa 100 mL vruće destilirane vode, 40 mL acetona i 20 mL tetrahidrofurana. Nakon sušenja dobiveno je 0,24 g tamnosmeđeg produkta.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3465; 3375; 1669; 1594; 1506; 1448; 1410; 1361; 816.

### 3.3.7. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-oksidianilin (azo-7)

Pomiješano je 0,50 g (1,12 mmol) 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i 0,34 g (1,68 mmol) 4,4'-oksidianilina u 50 mL DMF-a. Aparatura je propuhana dušikom, a zatim je dodano 0,63 g (11,2 mmol) kalijevog hidroksida. Reakcijska smjesa je zagrijavana na uljnoj kupelji 24 sata pri 150 °C uz refluks. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 250 mL destilirane vode i miješana 1 sat na sobnoj temperaturi. Dobivena smjesa je zatim hlađena u hladnjaku pola sata i nakon toga profiltrirana kroz sinter-lijevak poroziteta 4. Zaostali talog ispran je u obrocima sa 100 mL vruće destilirane vode, 40 mL acetona i 20 mL tetrahidrofurana. Nakon sušenja dobiveno je 0,46 g tamnosmeđeg produkta.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3398; 1585; 1512; 1443; 1410; 1361; 817.

### 3.3.8. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/melamin (azo-8)

Pomiješano je 0,50 g (1,12 mmol) 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i 0,14 g (1,68 mmol) melamina (2,4,6-triamino-1,3,5-triazina) u 50 mL DMF-a. Aparatura je propuhana dušikom, a zatim je dodano 0,63 mg (11,2 mmol) kalijevog hidroksida. Reakcijska smjesa je zagrijavana na uljnoj kupelji 24 sata pri 150 °C uz refluks. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 250 mL destilirane vode i miješana 1 sat na sobnoj temperaturi. Dobivena smjesa je zatim hlađena u hladnjaku pola sata i nakon toga profiltrirana kroz sinter-lijevak poroziteta 4. Zaostali talog

ispran je u obrocima sa 100 mL vruće destilirane vode, 40 mL acetona i 20 mL tetrahidrofurana. Nakon sušenja dobiveno je 0,29 g tamnosmeđeg produkta.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3398; 1596; 1514; 1453; 1409; 1356; 820.

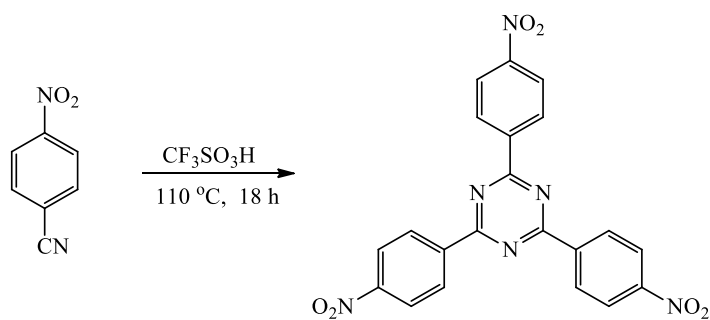
## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

Eksperimentalni dio ovog diplomskog rada temeljio se na sintezi različitih aromatskih azo kovalentnih organskih polimera sa središnjom triazinskom jedinicom. Kao polazni spoj korišten je trinitro derivat 1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin. Aromatski azo kovalentni organski polimeri sintetizirani su kondenzacijskim reakcijama trinitro derivata s odgovarajućim diamino spojevima (**azo 1-7**) i melaminom (**azo-8**) u bazičnim uvjetima. Polazni trinitro derivat triazina okarakteriziran je IR spektroskopijom i difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Na jednak način okarakterizirani su aromatski azo kovalentni organski polimeri, a dobiveni IR spektri i difraktogrami uspoređeni su s IR spektrima odnosno difraktogramima polaznih spojeva. Nadalje, polimer **azo-1** okarakteriziran je i spektroskopijom NMR u čvrstom stanju. U svrhu ispitivanja termičke stabilnosti produkata, aromatski azo polimeri podvrgnuti su termogravimetrijskoj (TG) analizi, a identifikacija plinovitih produkata koji nastaju prilikom termičke razgradnje aromatskih azo kovalentnih organskih polimera provedena je snimanjem TG-IR spektara.

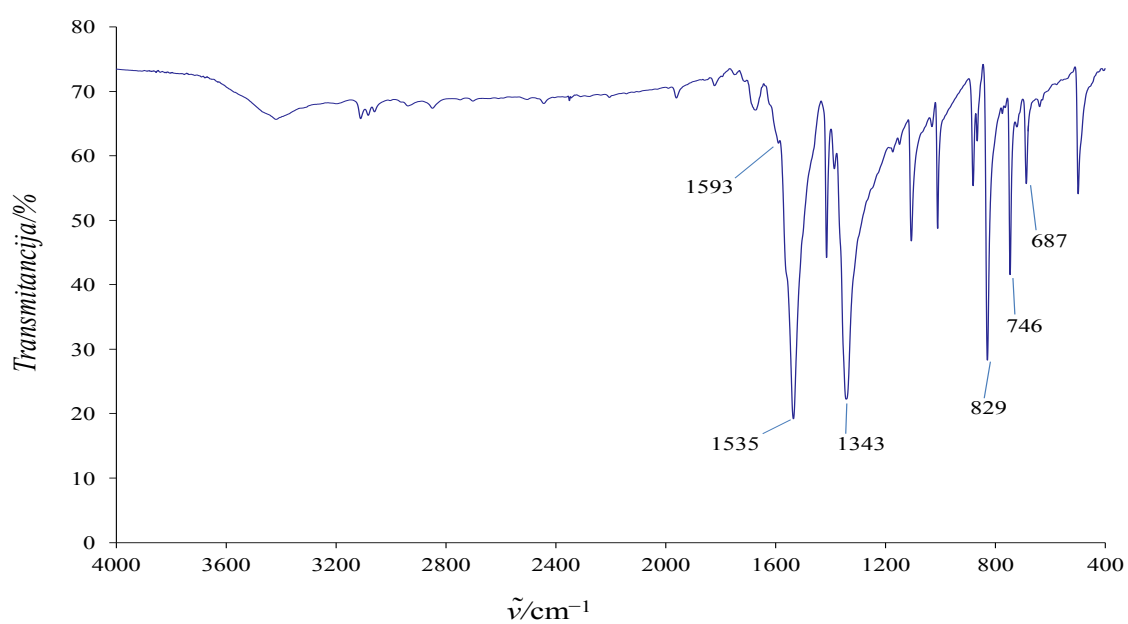
### 4.1. Priprava i karakterizacija 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina

Polazni spoj 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin pripremljen je reakcijom samokondenzacije 4-nitrobenzonnitrila u prisutnosti trifluormetansulfonske kiseline (slika 31). Nakon izolacije i sušenja dobiven je praškasti produkt sive boje. Dobiveni spoj je netopljiv u vodi, diklormetanu, dietil-eteru i dimetil-sulfoksidu. U IR spektru (slika 32) pri  $1593\text{ cm}^{-1}$  prisutna je vrpca koja odgovara istezanju C=C veze u aromatskim prstenovima. Pri  $1535\text{ cm}^{-1}$  i  $1343\text{ cm}^{-1}$  prisutne su vrpce koje odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istezanju N-O veze nitro skupine. Vrpce pri  $829$ ,  $746$  i  $687\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju deformacijama =C-H veza izvan ravnine. U difraktogramu polikristalnog uzorka (slika 33) prisutni su oštri maksimumi što je pokazatelj kristalnosti spoja.

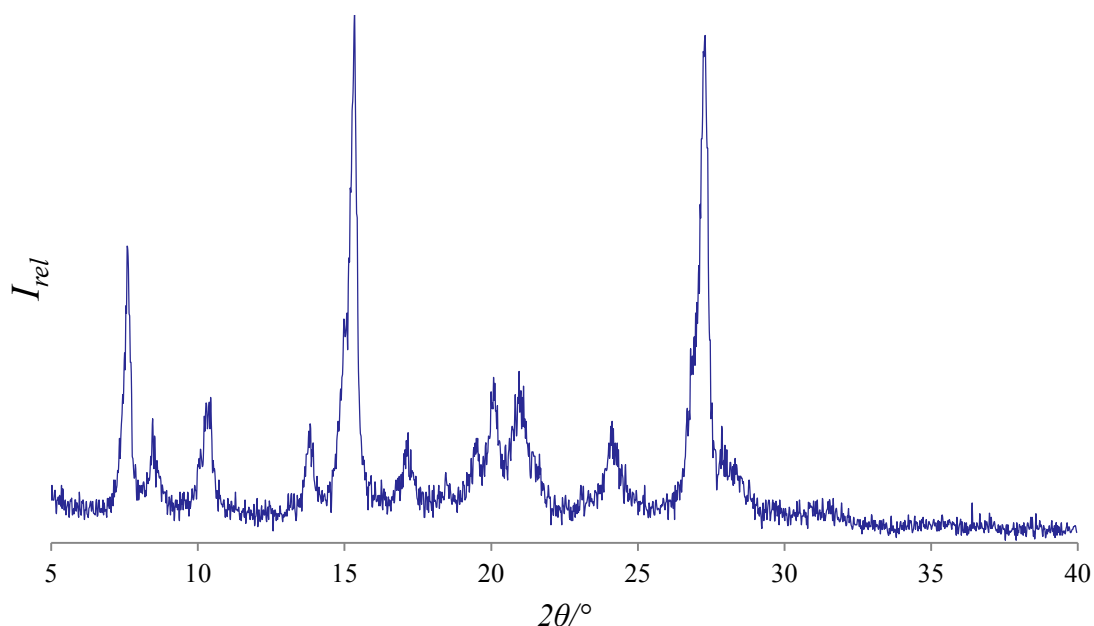




Slika 31. Shematski prikaz sinteze 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina



Slika 32. IR spektar 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina



Slika 33. Difraktogram polikristalnog uzorka 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina

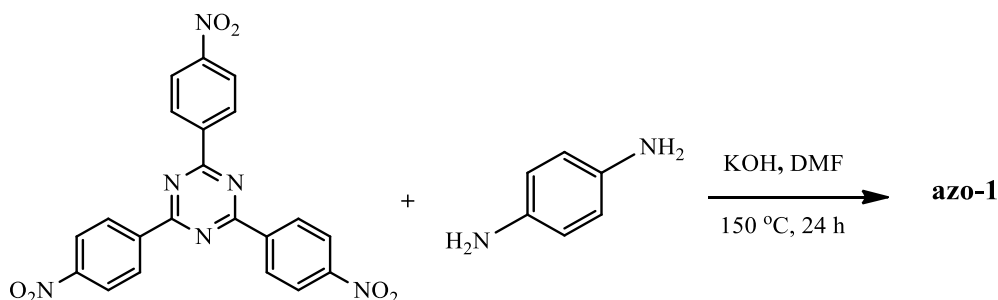
## 4.2. Aromatski azo kovalentni organski polimeri

Aromatski azo kovalentni organski polimeri priređeni su kondenzacijskim reakcijama 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i različitih aromatskih diamino spojeva (**azo 1-7**) u molarnom omjeru 3:2 te melamina (**azo-8**) koji s polaznim trinitro derivatom triazina reagira u molarnom omjeru 1:1. Kondenzacijske reakcije provedene su u bazičnim uvjetima. Svi izolirani spojevi okarakterizirani su snimanjem IR spektara, difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku te spregnutim sustavom TG-IR, a azo polimeru **azo-1** snimljen je i  $^{13}\text{C}$  CP-MAS spektar NMR u čvrstom stanju. Dobiveni IR spektri i difraktogrami produkata uspoređeni su s IR spektrima i difraktogramima odgovarajućih polaznih spojeva.

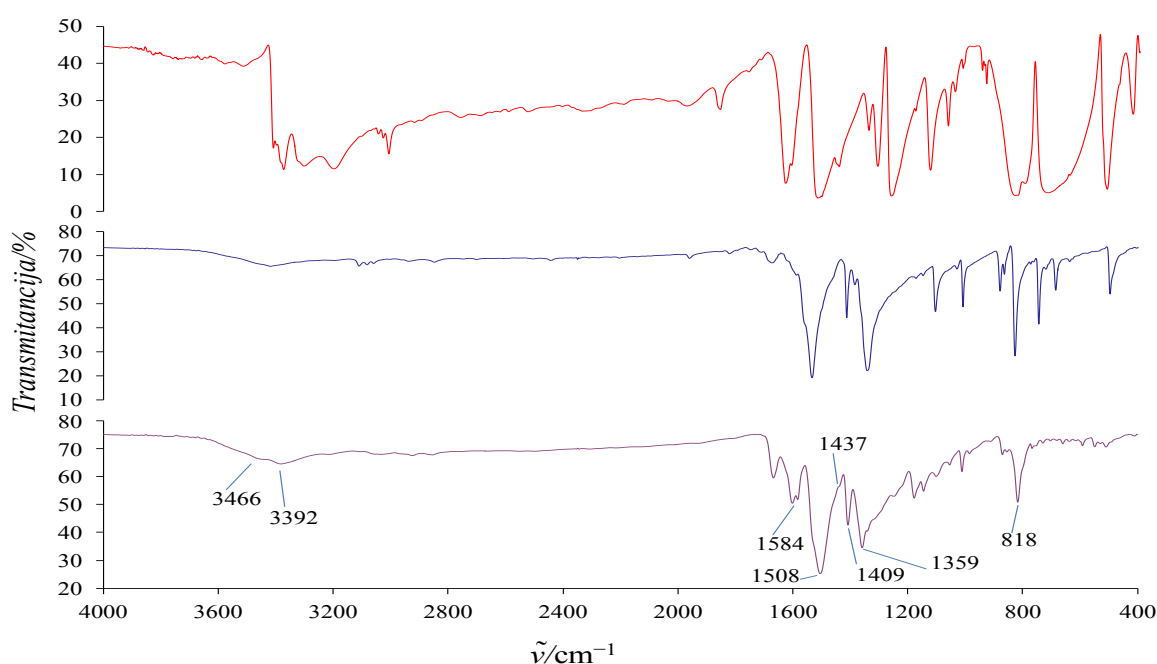
### 4.2.1. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/1,4-fenilendiamin (**azo-1**)

Azo polimer **azo-1** priređen je reakcijom 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i 1,4-fenilendiamina u bazičnim uvjetima (slika 34). Izolirani produkt tamnosive boje nije topljiv u vodi, acetonu i THF-u. U IR spektru azo polimera **azo-1** (slika 35) pri  $1584\text{ cm}^{-1}$  prisutna je vrpca koja odgovara istežanju C=C veze aromatskog prstena. Vrpce pri  $1508$  i  $1359\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju N-O veze aromatskih nitro skupina koje

su vjerojatno prisutne na krajevima polimera. Pri 1437 i 1409  $\text{cm}^{-1}$  prisutne su vrpce koje bi se mogle pripisati istežanju azo veze. Vrpca pri 818  $\text{cm}^{-1}$  odgovara deformaciji =C-H veze izvan ravnine. Vrpce pri 3466 i 3392  $\text{cm}^{-1}$  najvjerojatnije odgovaraju terminalnim amino skupinama.



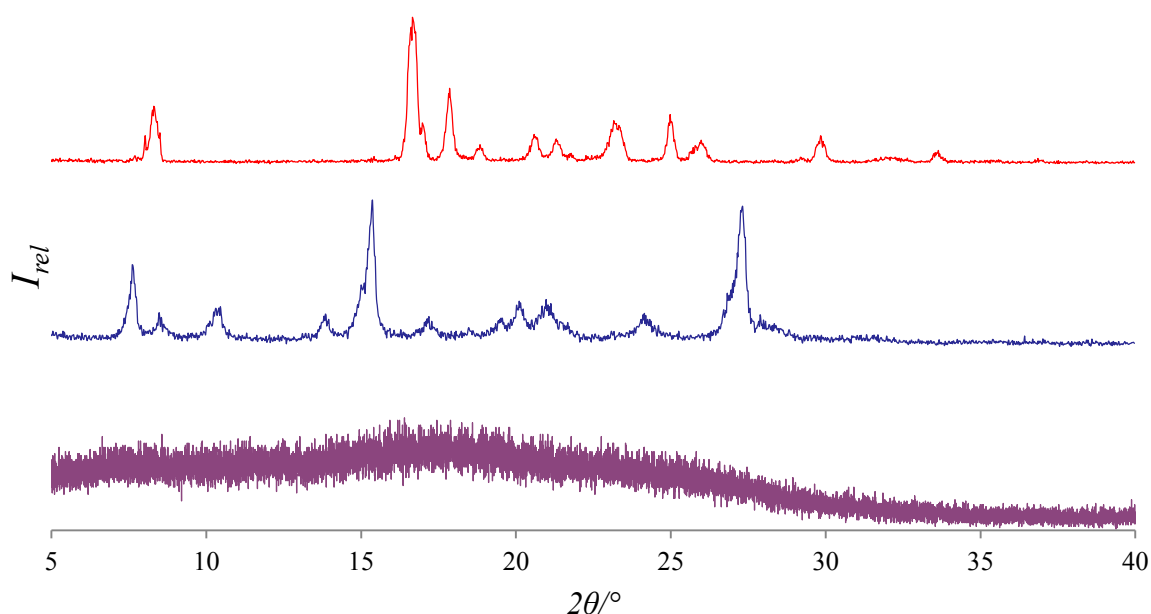
Slika 34. Shematski prikaz sinteze spoja **azo-1**



Slika 35. Usporedba IR spektara 1,4-fenilendiamina (gore), 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (sredina) i azo polimera **azo-1** (dolje)

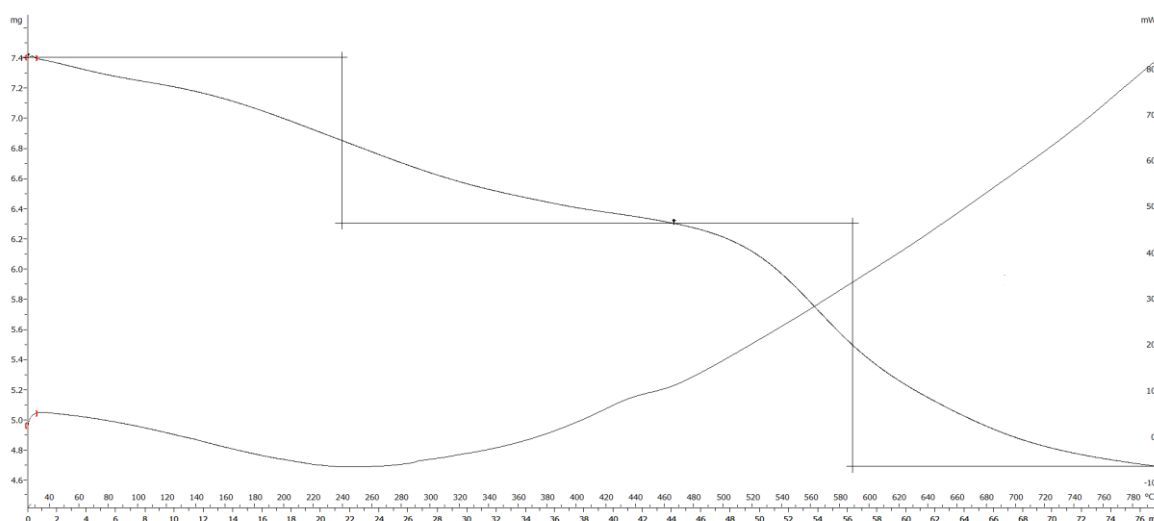
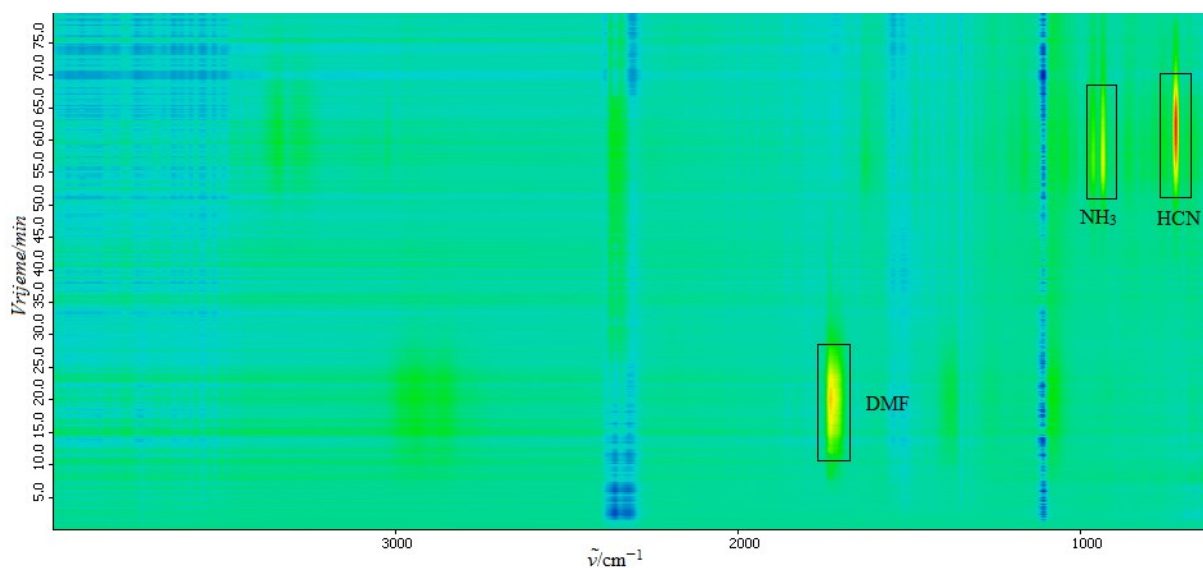
Difraktogram polikristalnog uzorka azo polimera **azo-1** (slika 36) sadrži široki signal u rasponu od 5 do 30° iz čega se može zaključiti da je priređeni produkt amorfno karakter. Također, u difraktogramu nisu vidljivi signali reaktanata što upućuje na nastanak novog

produkta. Difraktogrami 1,4-fenilendiamina i 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina sadrže oštre maksimume što ukazuje na kristalnu strukturu tih spojeva.



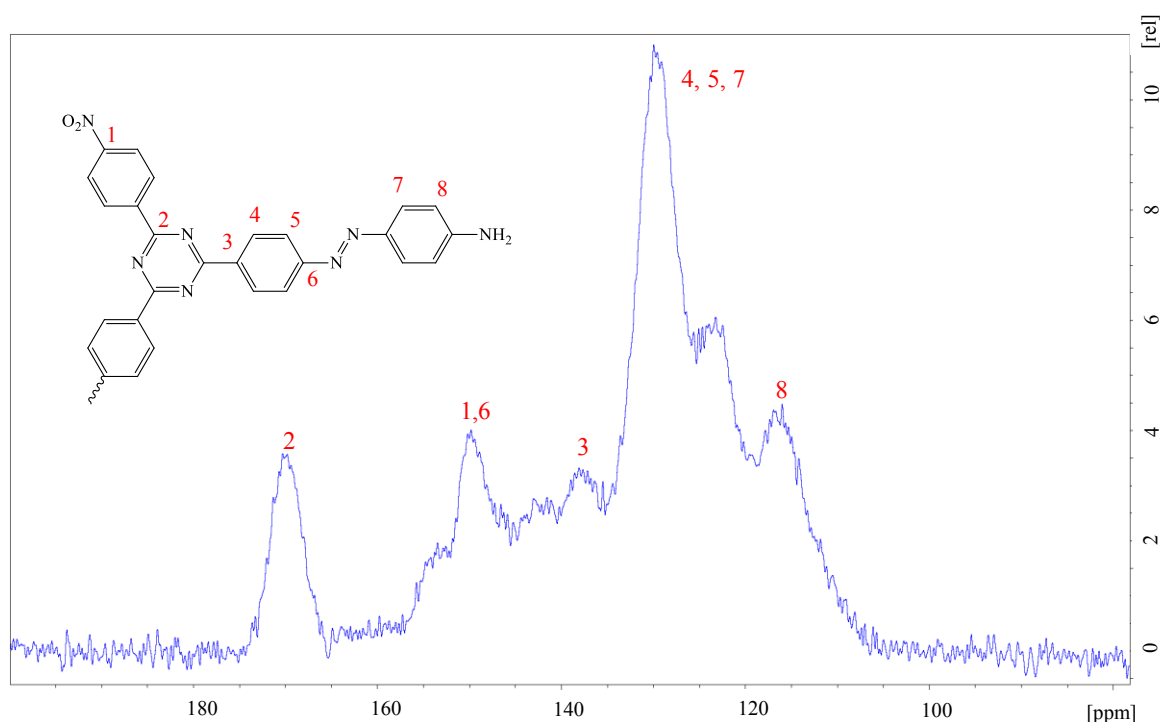
Slika 36. Difraktogrami polikristalnih uzoraka 1,4-fenilendiamina (gore), 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (sredina) i azo polimera **azo-1** (dolje)

Rezultati TG-IR analize azo polimera **azo-1** prikazani su na slikama 37 i 38. Termogram (slika 37) prikazuje promjenu mase analiziranog spoja u dva koraka. Plinoviti produkti koji se oslobađaju prilikom termogravimetrijske analize identificirani su snimanjem TG-IR spektra (slika 38) pa je moguće pretpostaviti na koji način dolazi do raspada uzorka. Prva promjena mase uzorka do približno  $470^\circ\text{C}$  može se pripisati izlasku DMF-a koji je zaostao u uzorku nakon sinteze. Drugi korak od približno  $470$  do  $800^\circ\text{C}$  može se pripisati raspadu polimera **azo-1** te izlasku amonijaka i cijanovodika. Amonijak može nastati prilikom raspada terminalnih amino skupina, a cijanovodik raspadom azo veze.

Slika 37. Termogram azo polimera **azo-1**Slika 38. TG-IR spektralni prikaz azo polimera **azo-1**

Karakterizacija azo polimera **azo-1** provedena je i snimanjem spektra NMR u čvrstom stanju. U tu svrhu snimljen je  $^{13}\text{C}$  spektar NMR čvrstog uzorka tehnikom CP-MAS (slika 39). Signali koji se javljaju u rasponu od 115 do 140 ppm odgovaraju ugljikovim atomima (3, 4, 5, 7 i 8) u aromatskim prstenovima. Pri 150 ppm prisutan je signal koji bi se mogao pripisati ugljikovom atomu (6) u blizini azo veze što dodatno ukazuje na nastanak azo polimera **azo-1**. U istom području se vjerojatno nalazi i signal ugljikovog atoma (1) na koji je vezana terminalna nitro

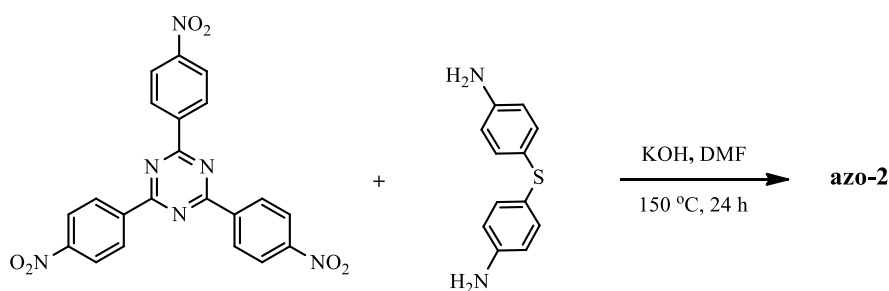
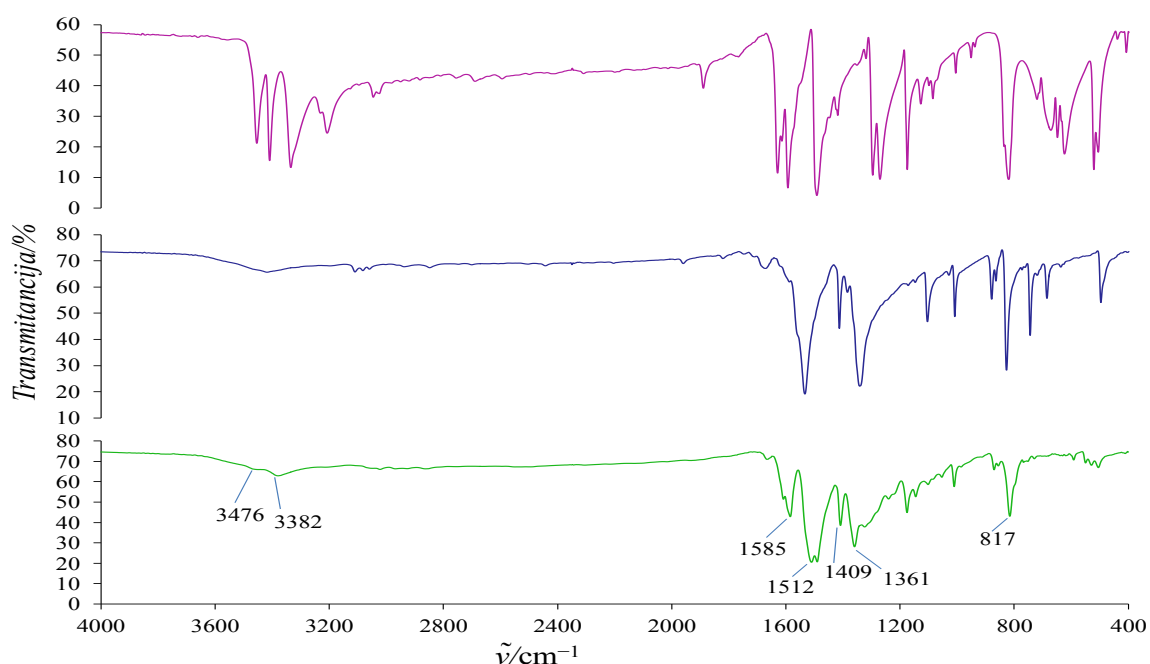
skupina. Signal pri 170 ppm odgovara ugljikovim atomima (2) koji se nalaze u triazinskom prstenu.



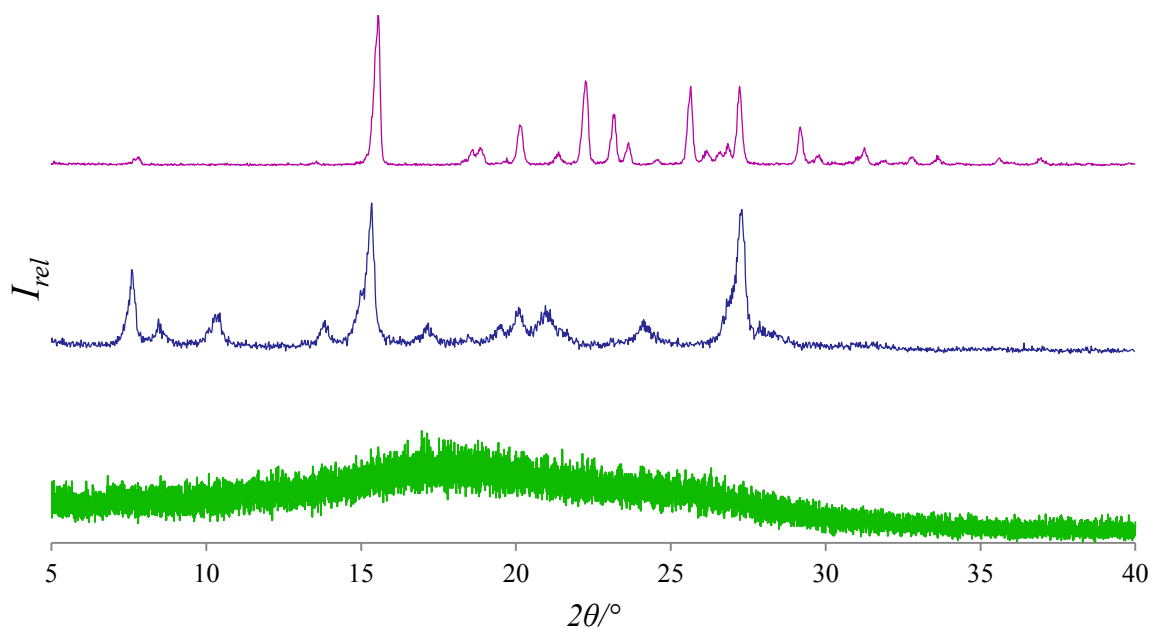
Slika 39.  $^{13}\text{C}$  CP-MAS spektar NMR azo polimera **azo-1**

#### 4.2.2. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-diaminodifenilsulfid (**azo-2**)

Azo polimer **azo-2** priređen je reakcijom 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i 4,4'-diaminodifenilsulfida u bazičnim uvjetima (slika 40). Izolirani produkt tamnosmeđe boje nije topljiv u vodi, acetonu i THF-u. U IR spektru azo polimera **azo-2** (slika 41) pri  $1585\text{ cm}^{-1}$  prisutna je vrpca koja odgovara istezanju C=C veze aromatskog prstena. Vrpce pri  $1512$  i  $1361\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istezanju N-O veze aromatskih nitro skupina koje su vjerojatno prisutne na krajevima polimera. Pri  $1409\text{ cm}^{-1}$  prisutna je vrpca koja bi se mogla pripisati istezanju azo veze, a vrpca koja se nalazi pri približno  $1450\text{ cm}^{-1}$  nije vidljiva u spektru. Vrpca pri  $817\text{ cm}^{-1}$  odgovara deformaciji =C-H veze izvan ravnine. Vrpce pri  $3476$  i  $3382\text{ cm}^{-1}$  vjerojatno odgovaraju terminalnim amino skupinama.

Slika 40. Shematski prikaz sinteze spoja **azo-2**Slika 41. Usporedba IR spektara 4,4'-diaminodifenilsulfida (gore), 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (sredina) i azo polimera **azo-2** (dolje)

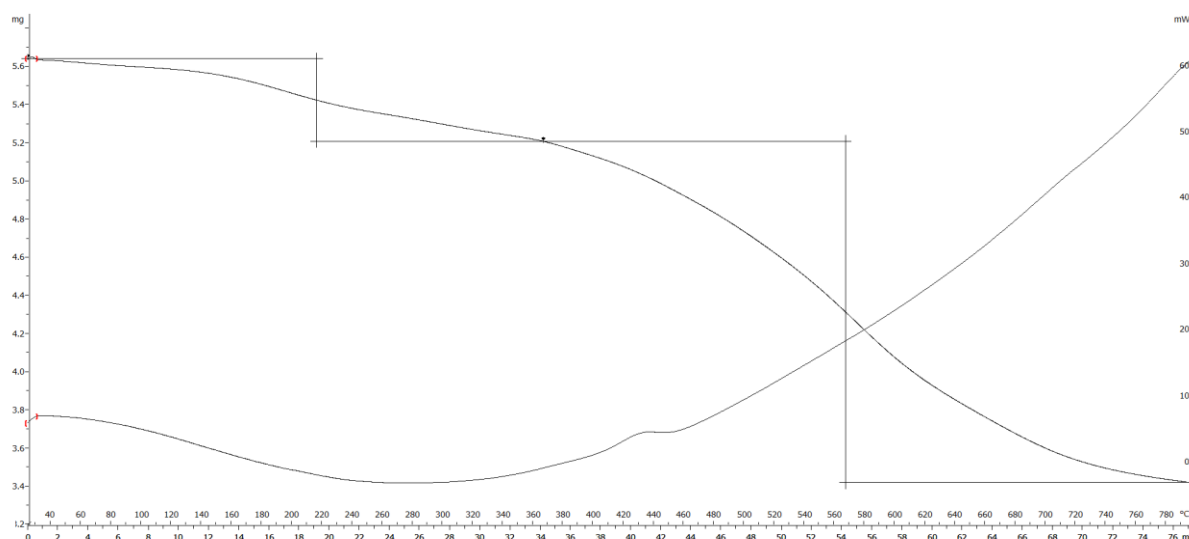
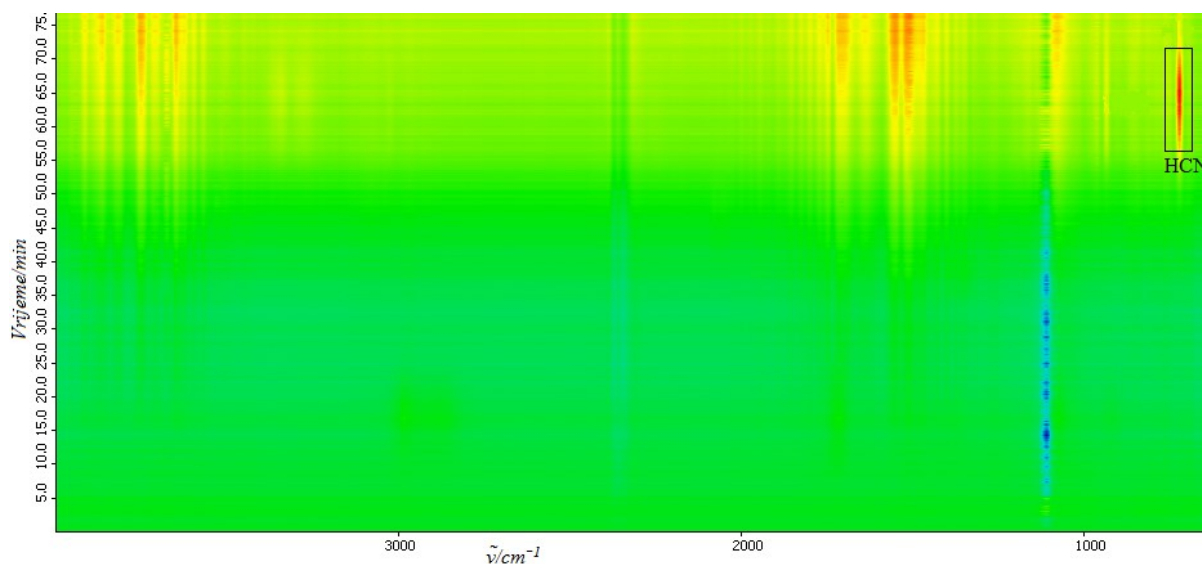
Difraktogram polikristalnog uzorka azo polimera **azo-2** (slika 42) sadrži široki signal u rasponu od 10 do 30° iz čega se može zaključiti da je priređeni produkt amornog karaktera. Također, u difraktogramu nisu vidljivi signali reaktanata što upućuje na nastanak novog produkta. Difraktogrami 4,4'-diaminodifenilsulfida i 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina sadrže oštre maksimume što ukazuje na kristalnu strukturu tih spojeva.



Slika 42. Difraktogrami polikristalnih uzoraka 4,4'-diaminodifenilsulfida (gore), 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (sredina) i azo polimera **azo-2** (dolje)

Rezultati TG-IR analize azo polimera **azo-2** prikazani su na slikama 43 i 44. Termogram (slika 43) prikazuje promjenu mase analiziranog spoja u dva koraka. Prva promjena mase uzorka do približno  $370^\circ\text{C}$  može se pripisati izlasku otapala korištenih prilikom ispiranja sirovog produkta. Drugi korak od približno  $370$  do  $800^\circ\text{C}$  može se pripisati raspadu polimera **azo-2** i izlasku cijanovodika koji nastaje raspadom azo veze (slika 44).

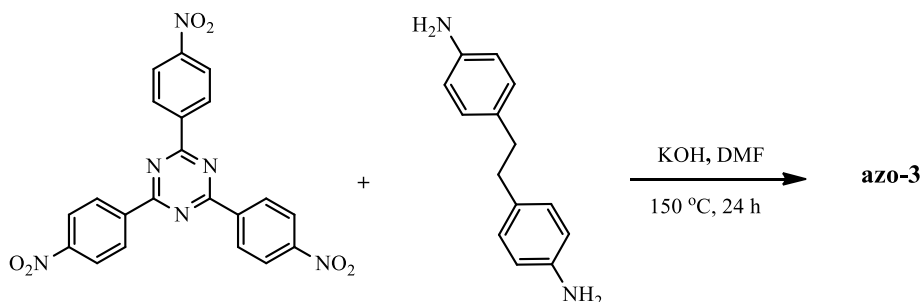


Slika 43. Termogram azo polimera **azo-2**Slika 44. TG-IR spektar azo polimera **azo-2**

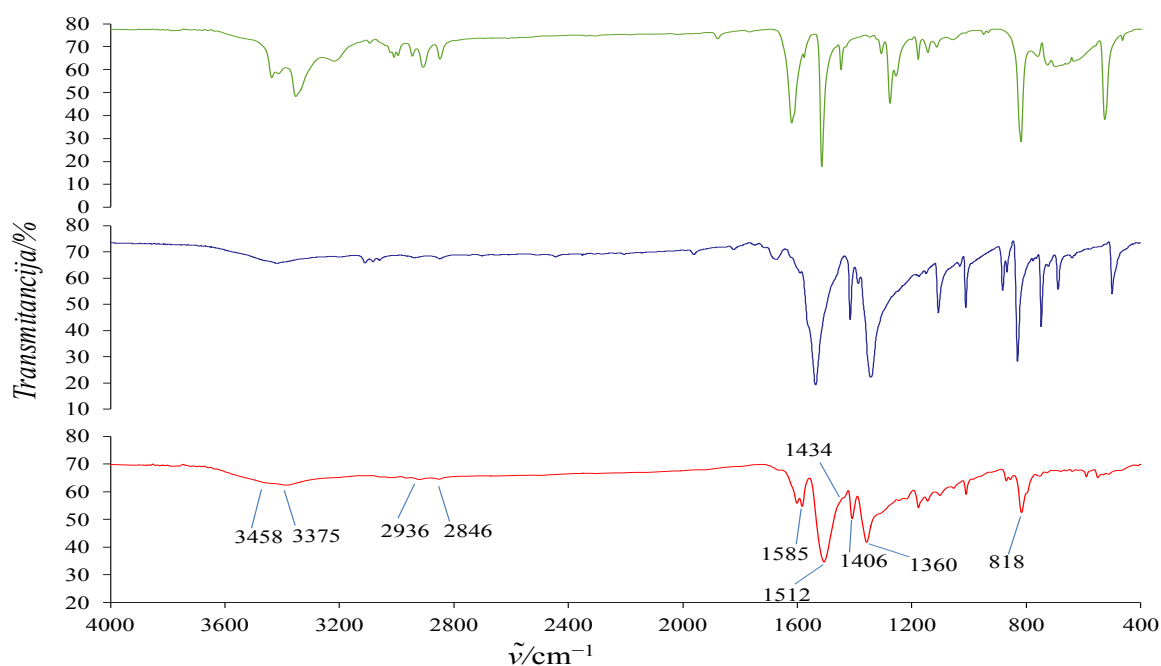
#### 4.2.3. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-etilendianilin (**azo-3**)

Azo polimer **azo-3** priređen je reakcijom 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i 4,4'-etilendianilina u bazičnim uvjetima (slika 45). Izolirani produkt tamnosmeđe boje nije topljiv u vodi, acetonu i THF-u. U IR spektru azo polimera **azo-3** (slika 46) pri 1585  $\text{cm}^{-1}$  prisutna je vrpca koja odgovara istežanju C=C veze aromatskog prstena. Vrpce pri 1512 i 1360  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju N-O veze aromatskih nitro skupina koje su vjerojatno prisutne na krajevima polimera. Pri 1434 i 1406  $\text{cm}^{-1}$  prisutne su vrpce koje bi

se mogle pripisati istežanju azo veze. Vrpca pri  $818\text{ cm}^{-1}$  odgovara deformaciji  $=\text{C-H}$  veze izvan ravnine. Vrpce pri  $3458$  i  $3375\text{ cm}^{-1}$  vjerojatno odgovaraju terminalnim amino skupinama. Vrpce pri  $2936$  i  $2846\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju C-H veze metilenskih skupina.



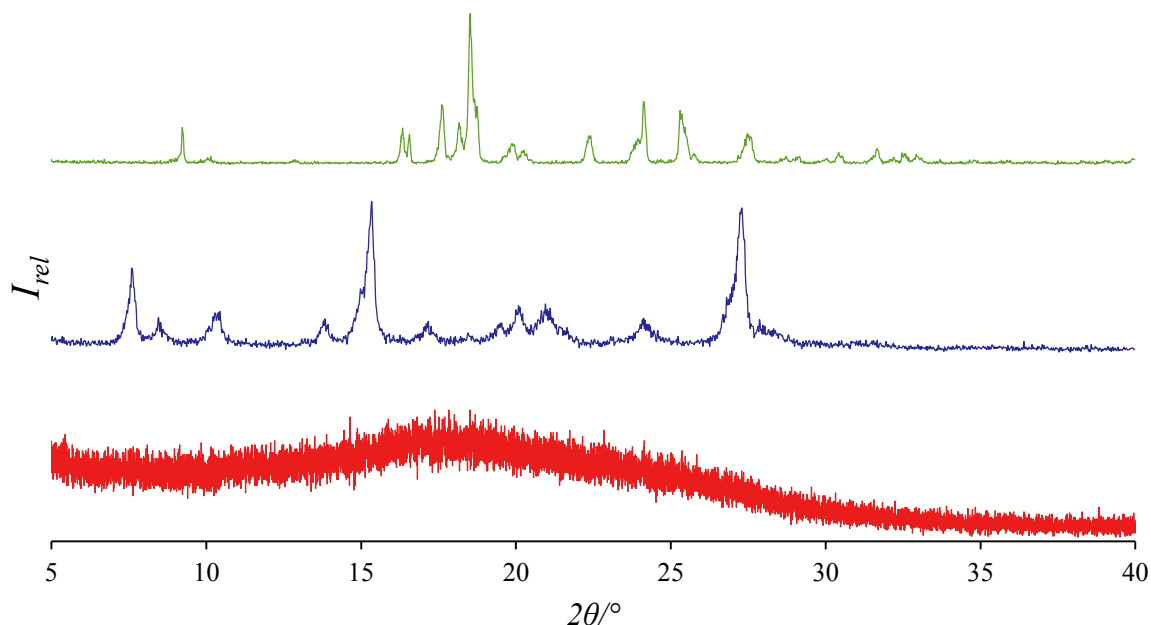
Slika 45. Shematski prikaz sinteze spoja **azo-3**



Slika 46. Usporedba IR spektara 4,4'-etilendianilina (gore), 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (sredina) i azo polimera **azo-3** (dolje)

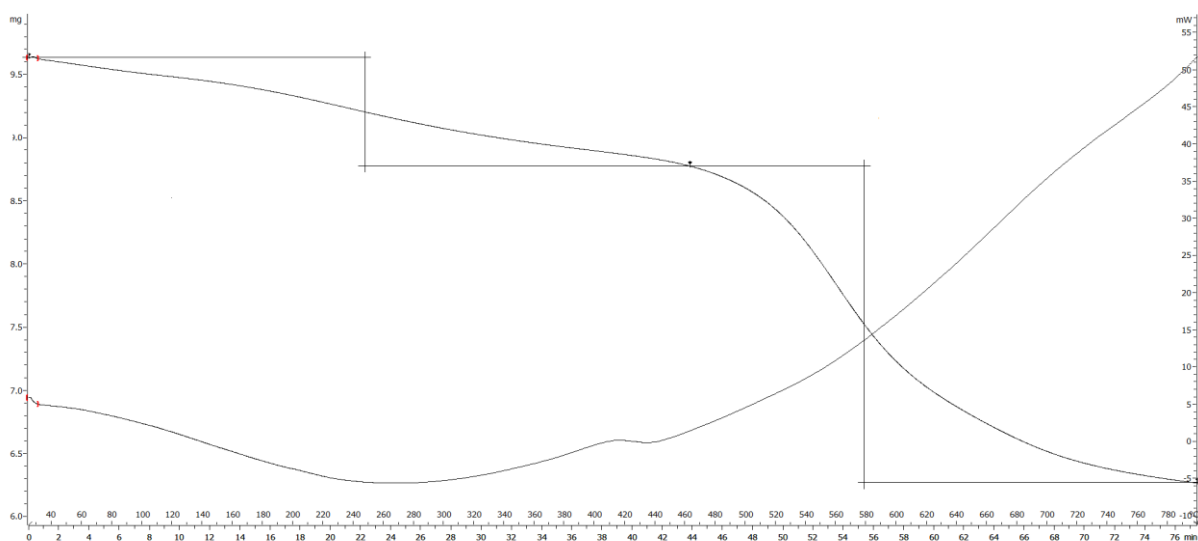
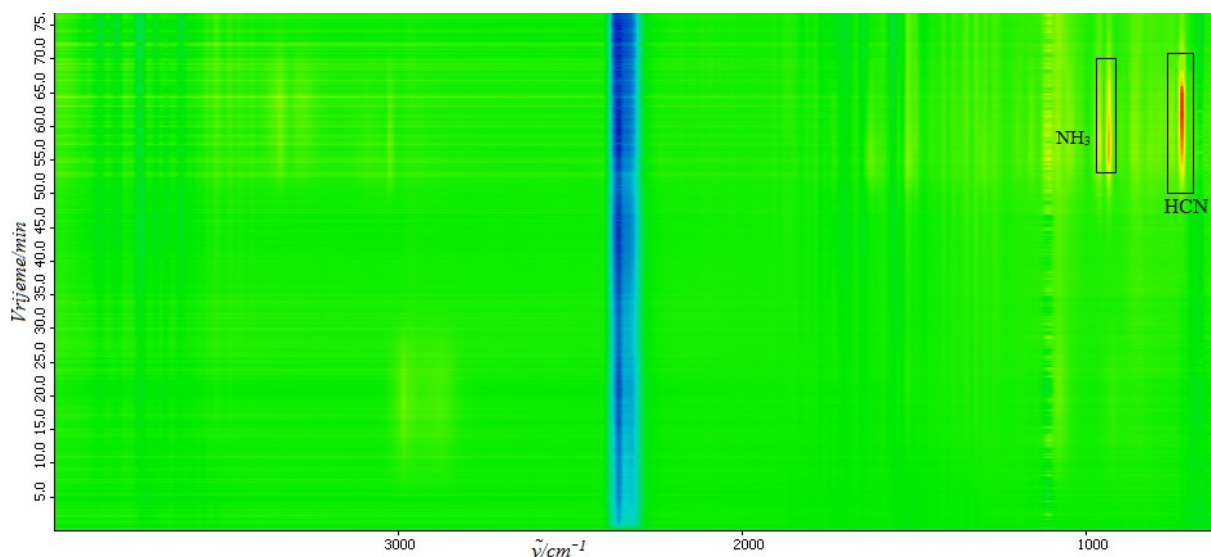
Difraktogram polikristalnog uzorka azo polimera **azo-3** (slika 47) sadrži široki signal u rasponu od  $10$  do  $30^{\circ}$  iz čega se može zaključiti da je priređeni produkt amornog karaktera. Također, u difraktogramu nisu vidljivi signali reaktanata što upućuje na nastanak novog

produkta. Difraktogrami 4,4'-etilendianilina i 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina sadrže oštre maksimume što ukazuje na kristalnu strukturu tih spojeva.



Slika 47. Difraktogrami polikristalnih uzoraka 4,4'-etilendianilina (gore), 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (sredina) i azo polimera **azo-3** (dolje)

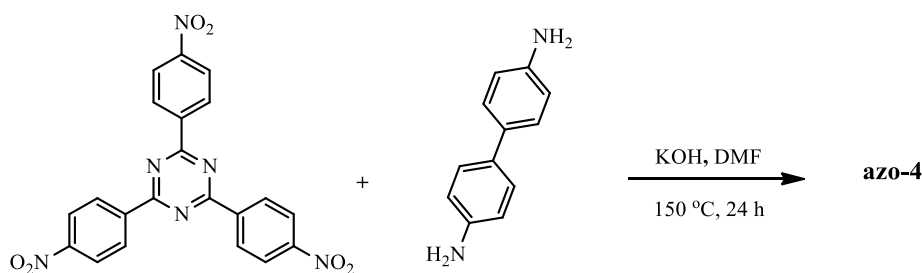
Rezultati TG-IR analize azo polimera **azo-3** prikazani su na slikama 48 i 49. Termogram (slika 48) prikazuje promjenu mase analiziranog spoja u dva koraka. Prva promjena mase uzorka do približno  $460^\circ\text{C}$  može se pripisati izlasku otapala korištenih prilikom ispiranja sirovog produkta. Drugi korak u rasponu od približno  $460$  do  $800^\circ\text{C}$  može se pripisati raspadu polimera **azo-3** te izlasku amonijaka i cijanovodika (slika 49). Amonijak može nastati prilikom raspada terminalnih amino skupina, a cijanovodik raspadom azo veze.

Slika 48. Termogram azo polimera **azo-3**Slika 49. TG-IR spektar azo polimera **azo-3**

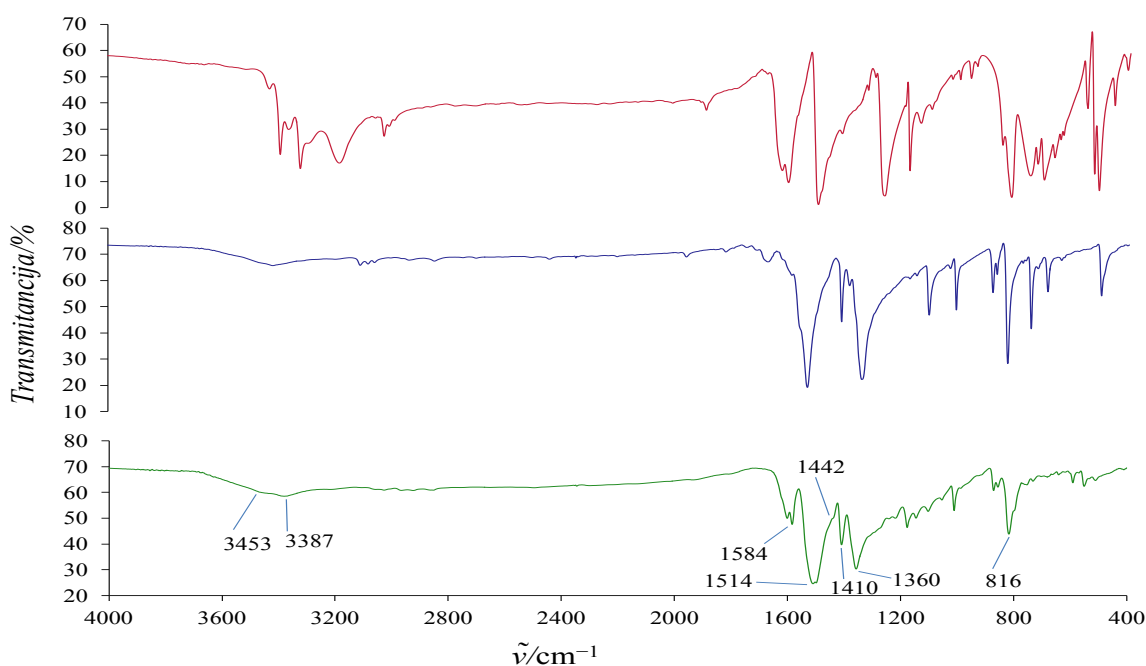
#### 4.2.4. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-diaminobifenil (**azo-4**)

Azo polimer **azo-4** priređen je reakcijom 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i 4,4'-diaminobifenila u bazičnim uvjetima (slika 50). Izolirani produkt tamnosmeđe boje nije topljiv u vodi, acetonu i THF-u. U IR spektru azo polimera **azo-4** (slika 51) pri 1584 cm<sup>-1</sup> prisutna je vrpca koja odgovara istežanju C=C veze aromatskog prstena. Vrpce pri 1514 i 1360 cm<sup>-1</sup> odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju N-O veze aromatskih nitro

skupina koje su vjerojatno prisutne na krajevima polimera. Pri 1442 i 1410  $\text{cm}^{-1}$  prisutne su vrpce koje bi se mogle pripisati istezanju azo veze. Vrpca pri 816  $\text{cm}^{-1}$  odgovara deformaciji =C-H veze izvan ravnine. Vrpce pri 3453 i 3387  $\text{cm}^{-1}$  vjerojatno odgovaraju terminalnim amino skupinama.



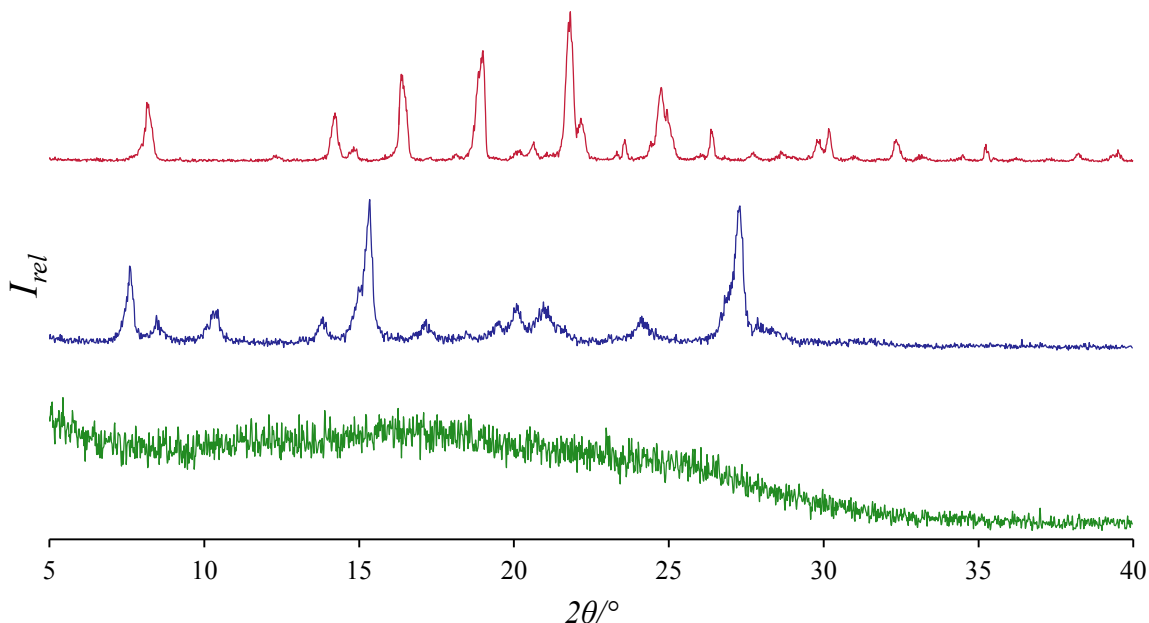
Slika 50. Shematski prikaz sinteze spoja **azo-4**



Slika 51. Usporedba IR spektara 4,4'-diaminobifenila (gore), 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (sredina) i azo polimera **azo-4** (dolje)

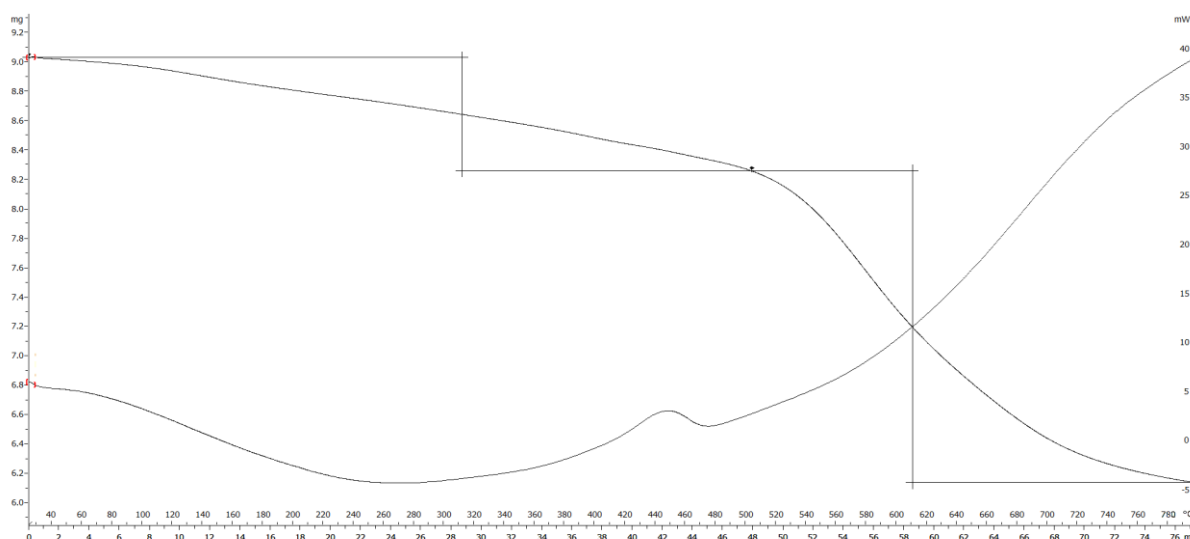
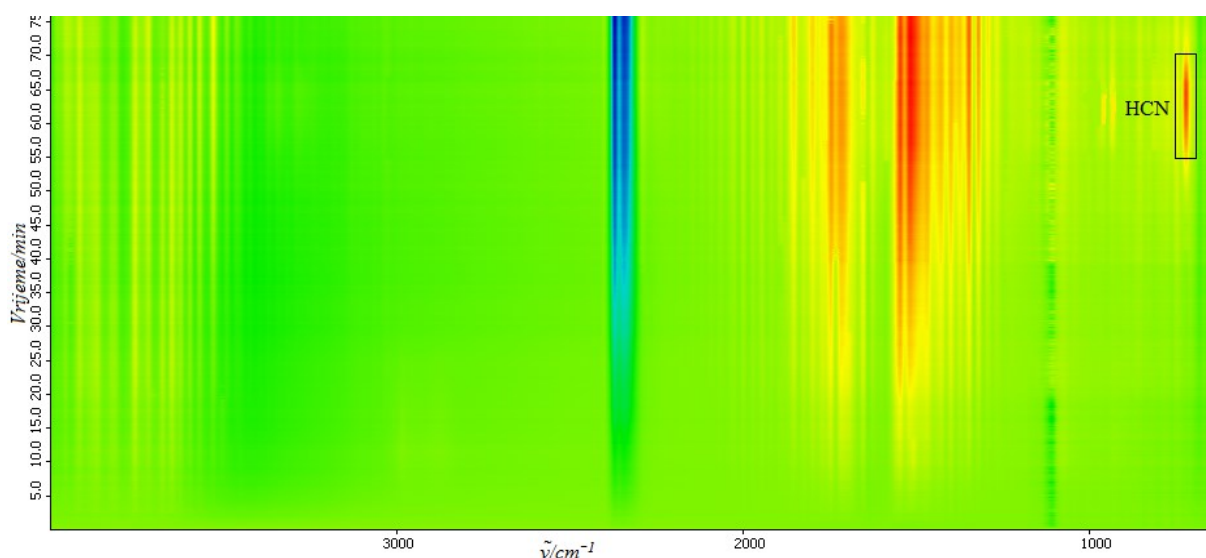
Difraktogram polikristalnog uzorka azo polimera **azo-4** (slika 52) sadrži široki signal u rasponu od 5 do 30° iz čega se može zaključiti da je priređeni produkt amornog karaktera. Također, u difraktogramu nisu vidljivi signali reaktanata što upućuje na nastanak novog

produkta. Difraktogrami 4,4'-diaminobifenila i 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina sadrže oštre maksimume što ukazuje na kristalnu strukturu tih spojeva.



Slika 52. Difraktogrami polikristalnih uzoraka 4,4'-diaminobifenila (gore), 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (sredina) i azo polimera **azo-4** (dolje)

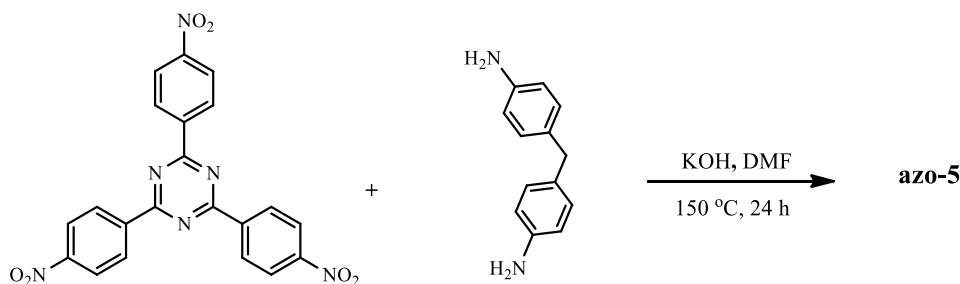
Rezultati TG-IR analize azo polimera **azo-4** prikazani su na slikama 53 i 54. Termogram (slika 53) prikazuje promjenu mase analiziranog spoja u dva koraka. Prva promjena mase uzorka do približno 510 °C može se pripisati izlasku otapala korištenih prilikom ispiranja sirovog produkta. Drugi korak od približno 510 do 800 °C može se pripisati raspadu polimera **azo-4** i izlasku cijanovodika koji nastaje raspadom azo veze (slika 54).

Slika 53. Termogram azo polimera **azo-4**Slika 54. TG-IR spektar azo polimera **azo-4**

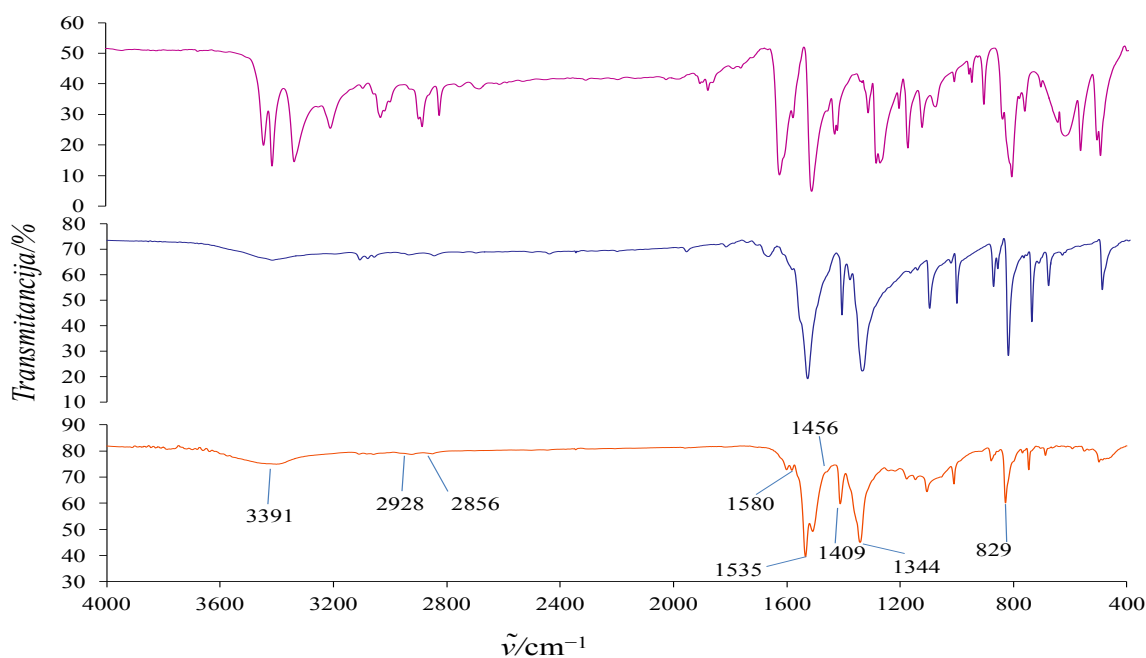
#### 4.2.5. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-diaminodifenilmetan (**azo-5**)

Azo polimer **azo-5** priređen je reakcijom 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i 4,4'-diaminodifenilmetana u bazičnim uvjetima (slika 55). Izolirani produkt tamnosmeđe boje nije topljiv u vodi, acetonu i THF-u. U IR spektru azo polimera **azo-5** (slika 56) pri 1580 cm<sup>-1</sup> prisutna je vrpca koja odgovara istežanju C=C veze aromatskog prstena. Vrpce pri 1535 i 1344 cm<sup>-1</sup> odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju N-O veze aromatskih nitro skupina koje su vjerojatno prisutne na krajevima polimera. Pri 1456 i 1409 cm<sup>-1</sup> prisutne su

vrpce koje bi se mogle pripisati istežanju azo veze. Vrpca pri  $829\text{ cm}^{-1}$  odgovara deformaciji =C-H veze izvan ravnine. Vrpca pri  $3391\text{ cm}^{-1}$  vjerojatno odgovara terminalnim amino skupinama. Vrpce pri  $2928$  i  $2856\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju C-H veze metilenske skupine.



Slika 55. Shematski prikaz sinteze spoja **azo-5**

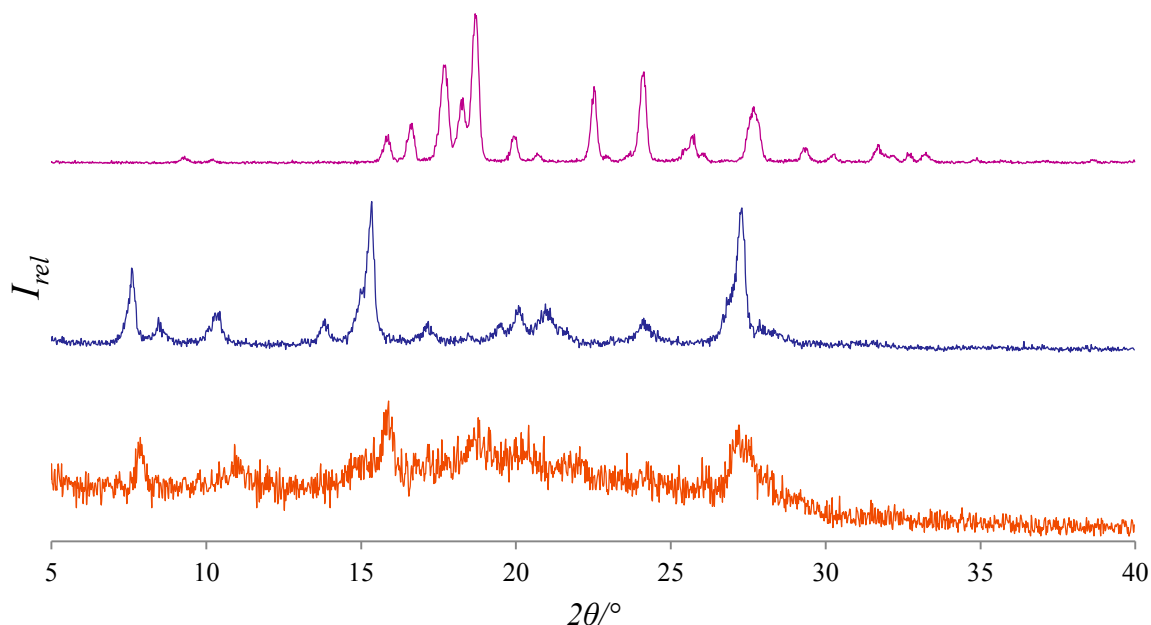


Slika 56. Usporedba IR spektara 4,4'-diaminodifenilmetana (gore), 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (sredina) i azo polimera **azo-5** (dolje)

Difraktogram polikristalnog uzorka azo polimera **azo-5** (slika 57) sadrži široki signal u rasponu od  $5$  do  $30^\circ$  iz čega se može zaključiti da je nastala nova faza amornog karaktera. Također, u difraktogramu su vidljivi signali koji vjerojatno odgovaraju neizreagiranom



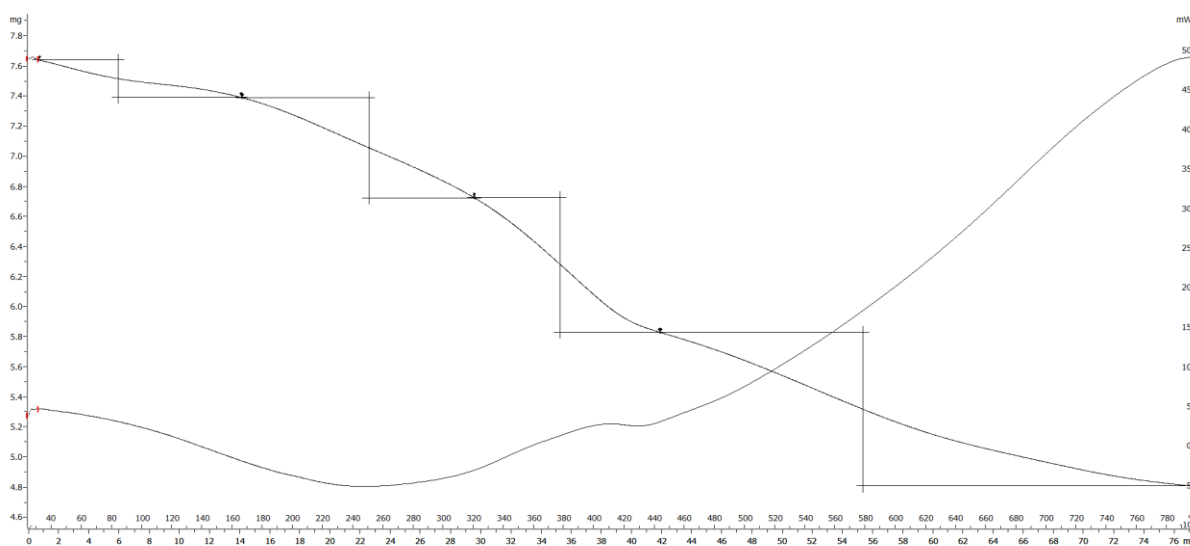
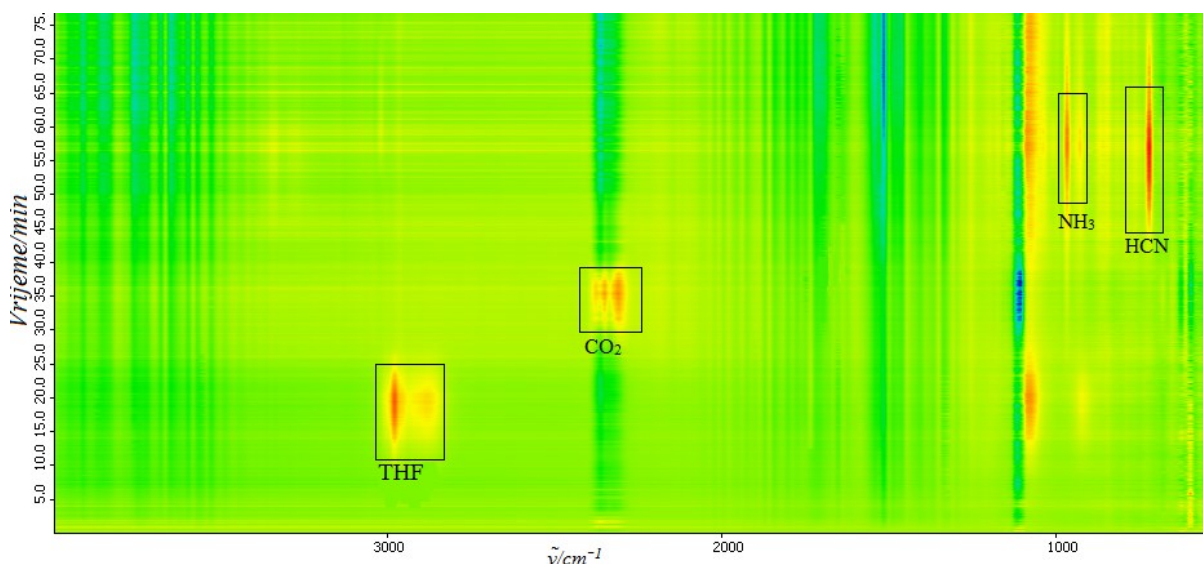
polaznom trinitro derivatu. Difraktogrami 4,4'-diaminodifenilmetana i 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina sadrže oštre maksimume što ukazuje na kristalnu strukturu tih spojeva.



Slika 57. Difraktogrami polikristalnih uzoraka 4,4'-diaminodifenilmetana (gore), 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (sredina) i azo polimera **azo-5** (dolje)

Kako je vidljivo na slici 57, izolirani azo polimer **azo-5** je onečišćen polaznim trinitro derivatom koji nije uspješno uklonjen tijekom ispiranja uzorka. U svrhu pripreve čistog azo polimera **azo-5**, sinteza je ponovljena nekoliko puta, međutim svaki put je rezultat bio isti.

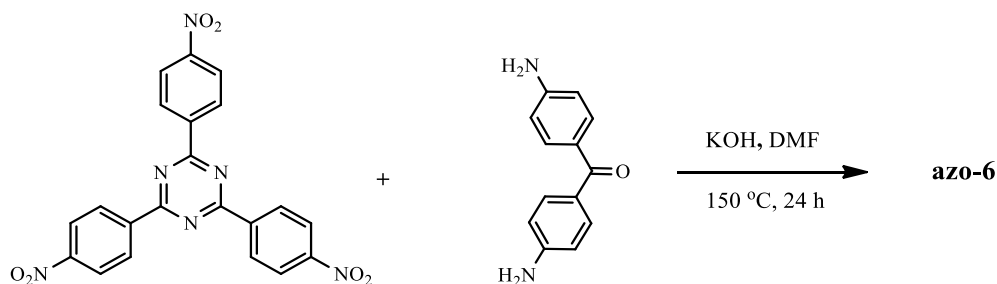
Rezultati TG-IR analize azo polimera **azo-5** prikazani su na slikama 58 i 59. Termogram (slika 58) prikazuje promjenu mase analiziranog spoja u četiri koraka. Prve dvije promjene mase uzorka do približno 170 °C i od približno 170 do približno 320 °C mogu se pripisati izlasku THF-a i još nekog otapala koji su zaostali nakon ispiranja sirovog produkta. Treći korak od približno 320 do približno 440 °C može se pripisati desorpciji CO<sub>2</sub> koji je adsorbiran na azo polimer **azo-5**, a četvrti korak u rasponu od približno 440 do 800 °C vjerojatno odgovara raspadu polimera **azo-5** te izlasku amonijaka i cijanovodika (slika 59). Amonijak može nastati prilikom raspada terminalnih amino skupina, a cijanovodik raspadom azo veze.

Slika 58. Termogram azo polimera **azo-5**Slika 59. TG-IR spektar azo polimera **azo-5**

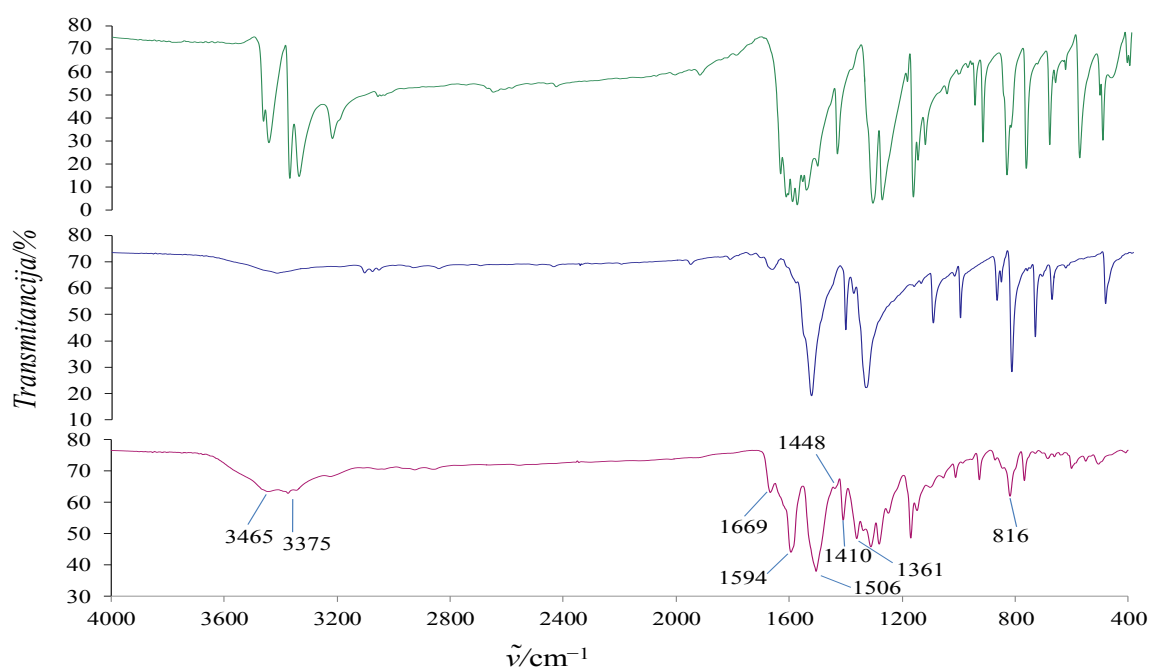
#### 4.2.6. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-diaminobenzofenon (**azo-6**)

Azo polimer **azo-6** priređen je reakcijom 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i 4,4'-diaminobenzofenona u bazičnim uvjetima (slika 60). Izolirani produkt tamnosmeđe boje nije topljiv u vodi, acetonu i THF-u. U IR spektru azo polimera **azo-6** (slika 61) pri 1594  $\text{cm}^{-1}$  prisutna je vrpca koja odgovara istežanju C=C veze aromatskog prstena. Vrpce pri 1506 i 1361  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju N-O veze aromatskih nitro

skupina koje su vjerojatno prisutne na krajevima polimera. Pri 1448 i 1410  $\text{cm}^{-1}$  prisutne su vrpce koje bi se mogle pripisati istežanju azo veze. Vrpca pri 816  $\text{cm}^{-1}$  odgovara deformaciji =C-H veze izvan ravnine. Vrpce pri 3465 i 3375  $\text{cm}^{-1}$  vjerojatno odgovaraju terminalnim amino skupinama. Vrpca pri 1669  $\text{cm}^{-1}$  odgovara istežanju C=O veze aromatskih ketona.



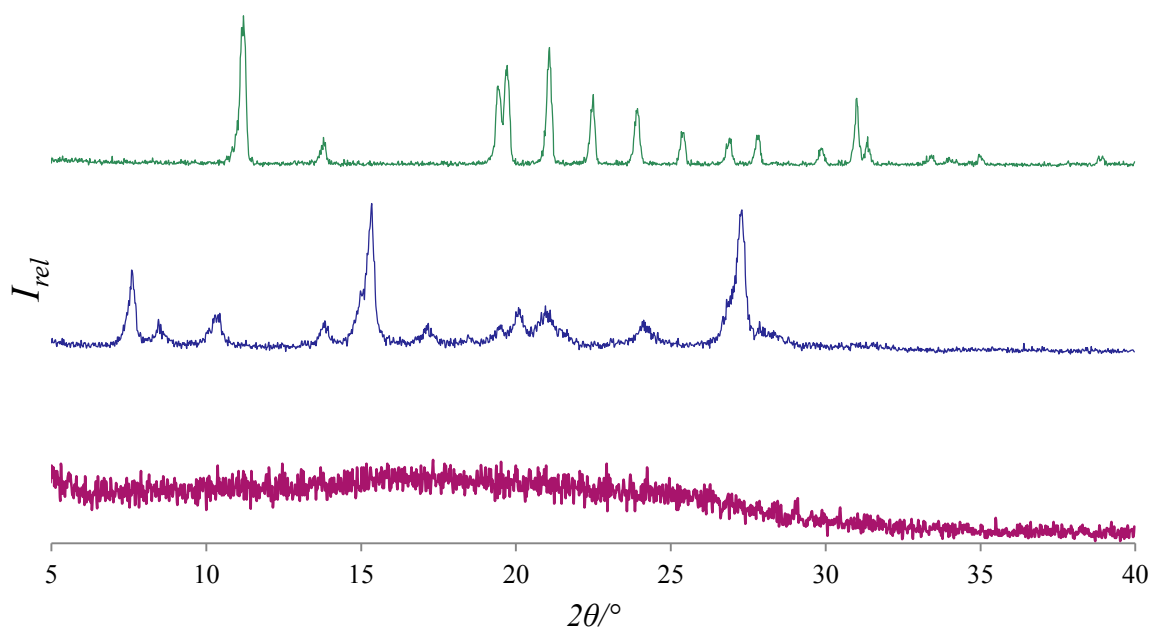
Slika 60. Shematski prikaz sinteze spoja **azo-6**



Slika 61. Usporedba IR spektara 4,4'-diaminobenzofenona (gore), 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (sredina) i azo polimera **azo-6** (dolje)

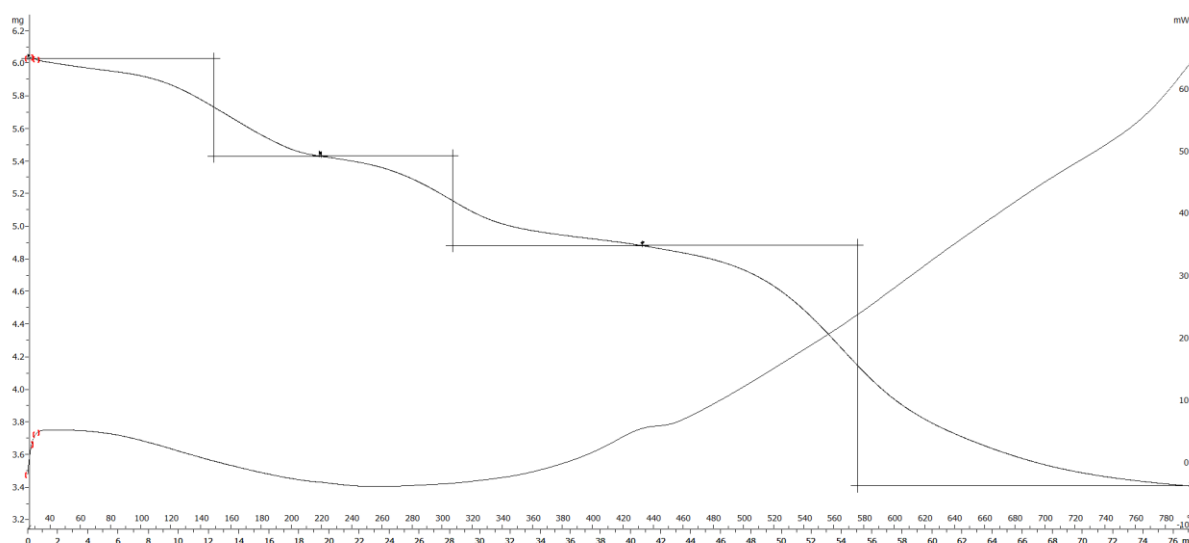
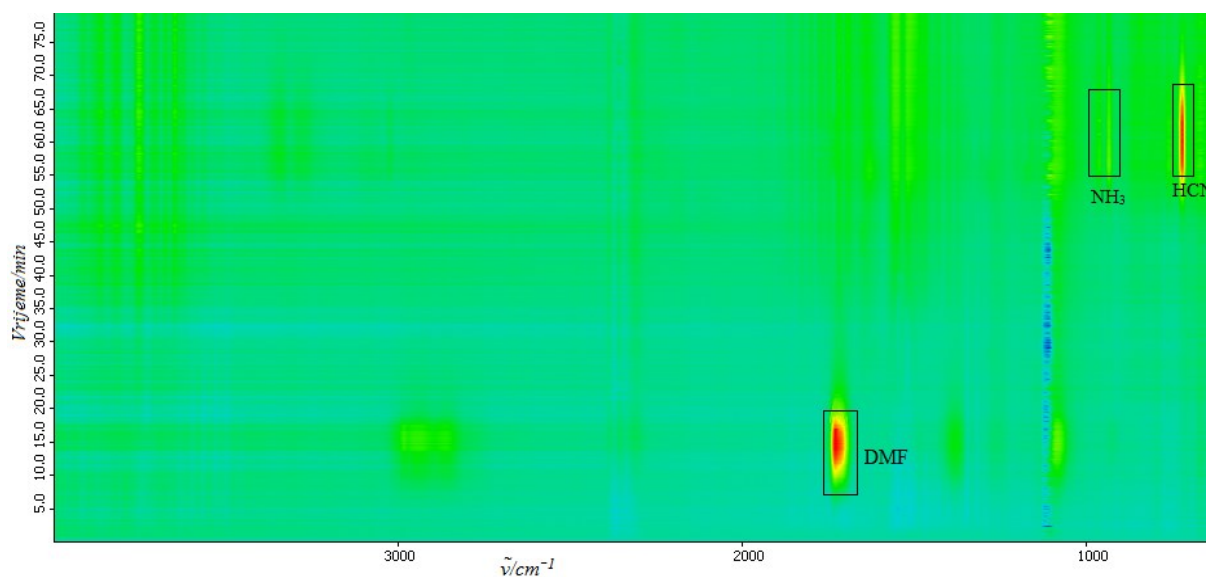
Difraktogram polikristalnog uzorka azo polimera **azo-6** (slika 62) sadrži široki signal u rasponu od 10 do 30° iz čega se može zaključiti da je priređeni produkt amorfno karaktera. Također, u difraktogramu nisu vidljivi signali reaktanata što upućuje na nastanak novog

produkta. Difraktogrami 4,4'-diaminobenzofenona i 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina sadrže oštre maksimume što ukazuje na kristalnu strukturu tih spojeva.



Slika 62. Difraktogrami polikristalnih uzoraka 4,4'-diaminobenzofenona (gore), 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (sredina) i azo polimera **azo-6** (dolje)

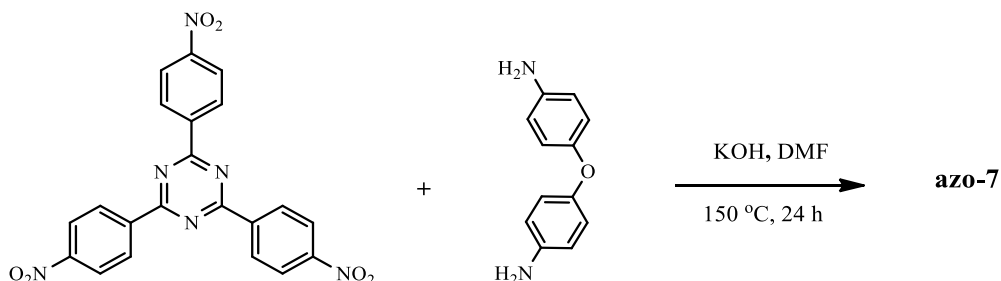
Rezultati TG-IR analize azo polimera **azo-6** prikazani su na slikama 63 i 64. Termogram (slika 63) prikazuje promjenu mase analiziranog spoja u tri koraka. Prva promjena mase uzorka do približno 220 °C može se pripisati izlasku DMF-a koji je zaostao u uzorku nakon sinteze. Drugi korak od približno 220 do približno 440 °C može se pripisati desorpciji CO<sub>2</sub> koji je adsorbiran na azo polimer **azo-6**. Treći korak u rasponu od približno 440 do 800 °C odgovara raspadu polimera **azo-6** te izlasku amonijaka i cijanovodika (slika 64). Amonijak može nastati prilikom raspada terminalnih amino skupina, a cijanovodik raspadom azo veze.

Slika 63. Termogram azo polimera **azo-6**Slika 64. TG-IR spektar azo polimera **azo-6**

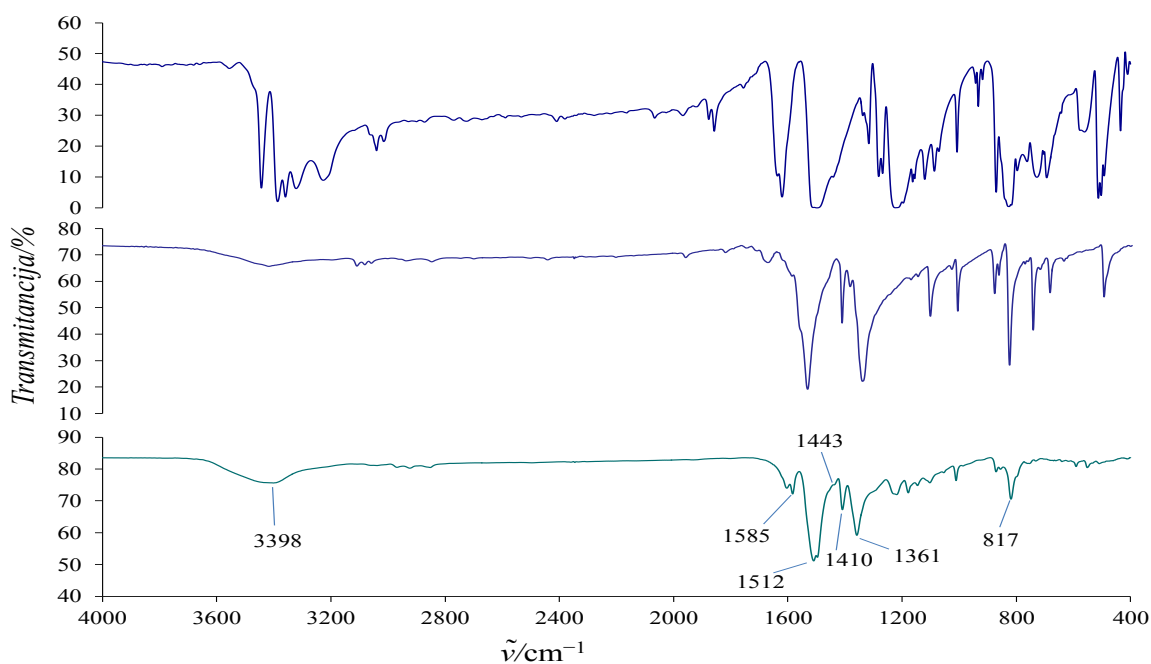
#### 4.2.7. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/4,4'-oksidianilin (**azo-7**)

Azo polimer **azo-7** priređen je reakcijom 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i 4,4'-oksidianilina u bazičnim uvjetima (slika 65). Izolirani produkt tamnosmeđe boje nije topljiv u vodi, acetonu i THF-u. U IR spektru azo polimera **azo-7** (slika 66) pri  $1585\text{ cm}^{-1}$  prisutna je vrpca koja odgovara istežanju C=C veze aromatskog prstena. Vrpce pri  $1512$  i  $1361\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju N-O veze aromatskih nitro skupina koje

su vjerojatno prisutne na krajevima polimera. Pri 1443 i 1410  $\text{cm}^{-1}$  prisutne su vrpce koje bi se mogle pripisati istežanju azo veze. Vrpca pri 817  $\text{cm}^{-1}$  odgovara deformaciji =C-H veze izvan ravnine. Vrpca pri 3398  $\text{cm}^{-1}$  vjerojatno odgovara terminalnim amino skupinama.



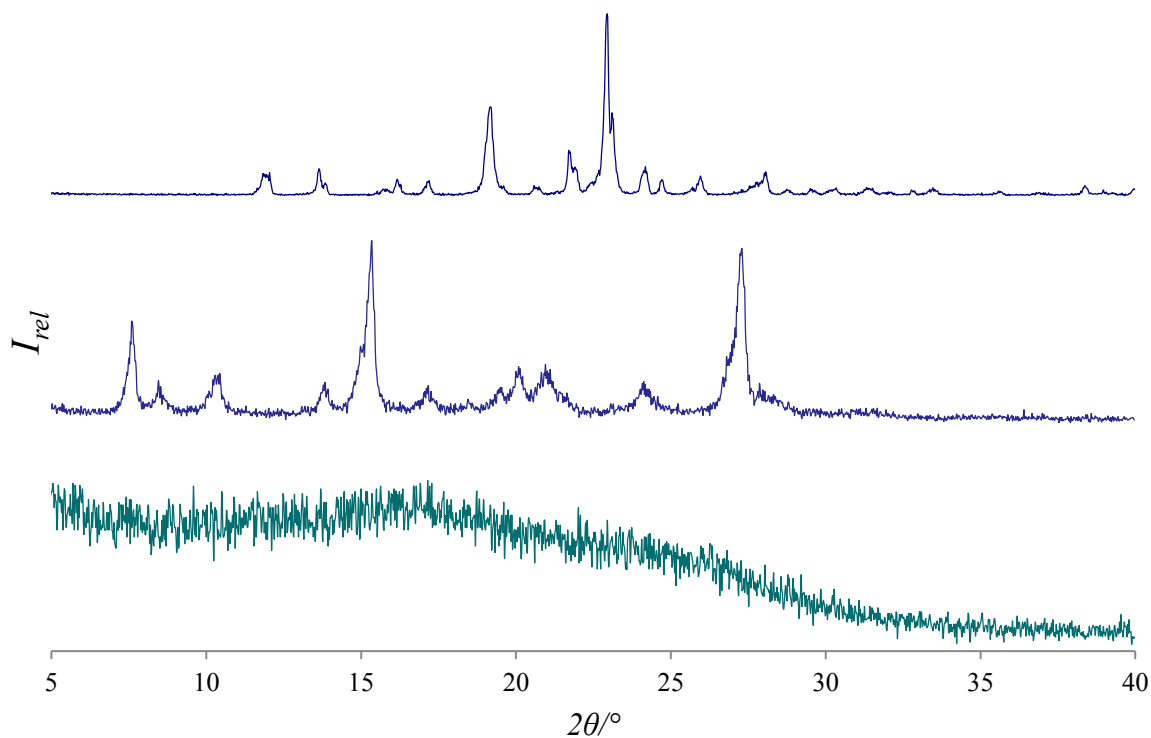
Slika 65. Shematski prikaz sinteze spoja **azo-7**



Slika 66. Usporedba IR spektara 4,4'-oksidianilina (gore), 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (sredina) i azo polimera **azo-7** (dolje)

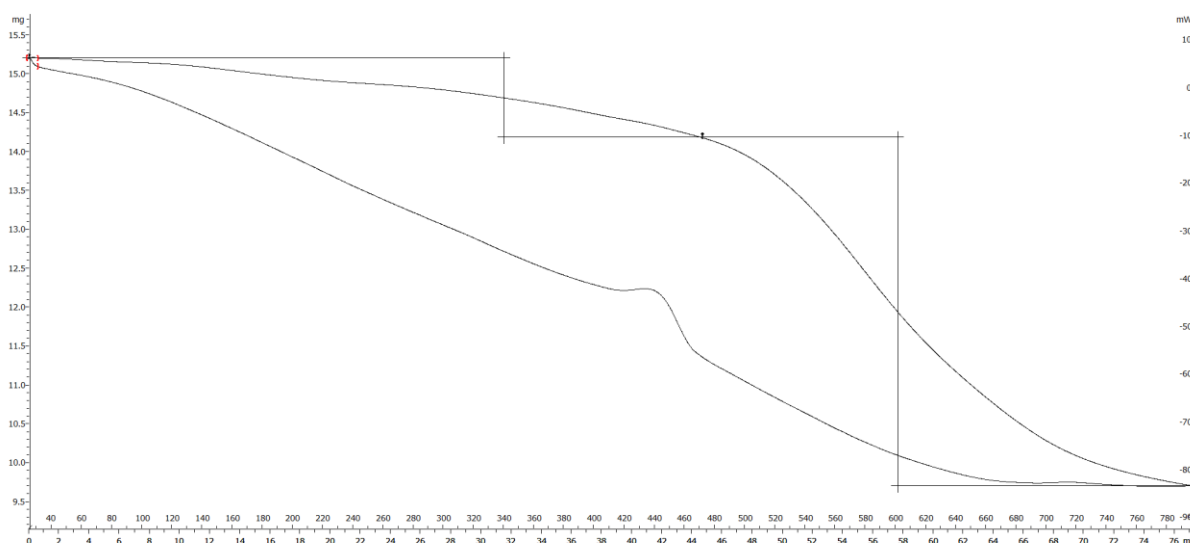
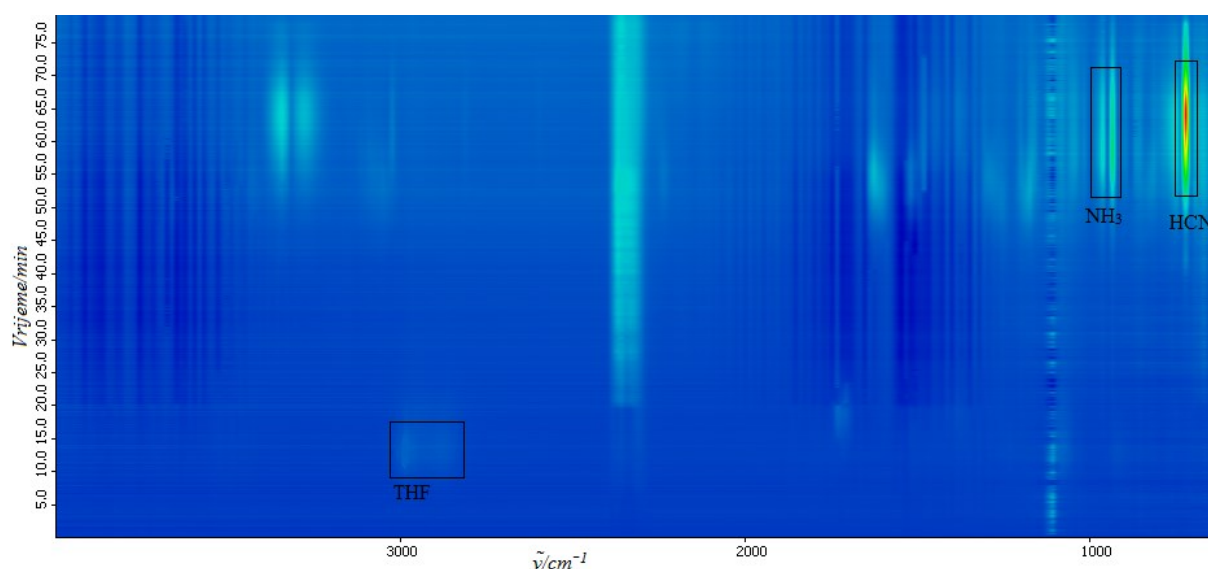
Difraktogram polikristalnog uzorka azo polimera **azo-7** (slika 67) sadrži široki signal u rasponu od 5 do 35° iz čega se može zaključiti da je priređeni produkt amorfno-karakteran. Također, u difraktogramu nisu vidljivi signali reaktanata što upućuje na nastanak novog

produkta. Difraktogrami 4,4'-oksidianilina i 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina sadrže oštre maksimume što ukazuje na kristalnu strukturu tih spojeva.



Slika 67. Difraktogrami polikristalnih uzoraka 4,4'-oksidianilina (gore), 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (sredina) i azo polimera **azo-7** (dolje)

Rezultati TG-IR analize azo polimera **azo-7** prikazani su na slikama 68 i 69. Termogram (slika 68) prikazuje promjenu mase analiziranog spoja u dva koraka. Prva promjena mase uzorka do približno  $470^\circ\text{C}$  može se pripisati izlasku THF-a koji je korišten prilikom ispiranja sirovog produkta. Drugi korak u rasponu od približno  $470$  do  $800^\circ\text{C}$  može se pripisati raspadu polimera **azo-7** te izlasku amonijaka i cijanovodika (slika 69). Amonijak može nastati prilikom raspada terminalnih amino skupina, a cijanovodik raspadom azo veze.

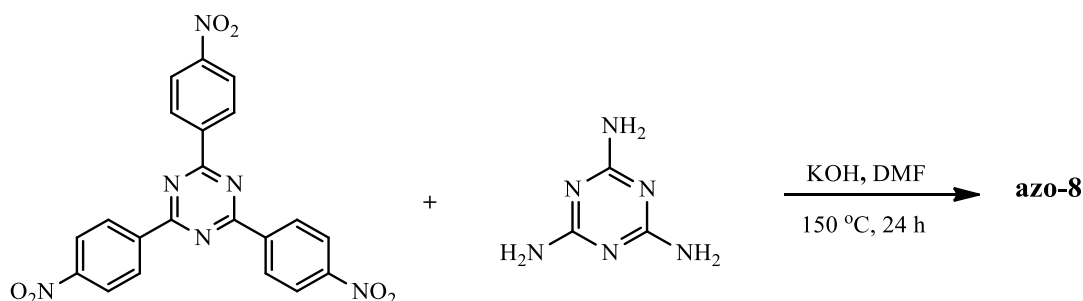
Slika 68. Termogram azo polimera **azo-7**Slika 69. TG-IR spektar azo polimera **azo-7**

#### 4.2.8. Azo polimer 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin/melamin (**azo-8**)

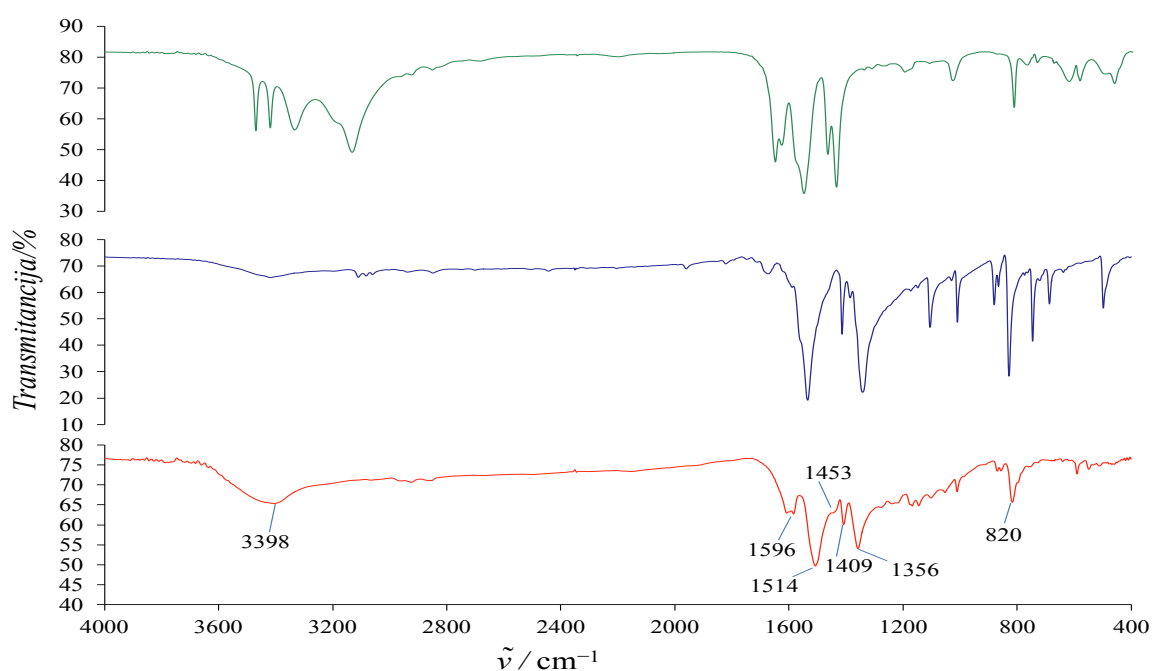
Azo polimer **azo-8** priređen je reakcijom 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i melamina u bazičnim uvjetima (slika 70). Izolirani produkt tamnosmeđe boje nije topljiv u vodi, acetonu i THF-u. U IR spektru azo polimera **azo-8** (slika 71) pri  $1596\text{ cm}^{-1}$  prisutna je vrpca koja odgovara istežanju C=C veze aromatskog prstena. Vrpce pri  $1514$  i  $1356\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju N-O veze aromatskih nitro skupina koje su



vjerojatno prisutne na krajevima polimera. Pri 1453 i 1409  $\text{cm}^{-1}$  prisutne su vrpce koje bi se mogle pripisati istežanju azo veze. Vrpca pri 820  $\text{cm}^{-1}$  odgovara deformaciji =C-H veze izvan ravnine. Vrpca pri 3398  $\text{cm}^{-1}$  vjerojatno odgovara terminalnim amino skupinama.



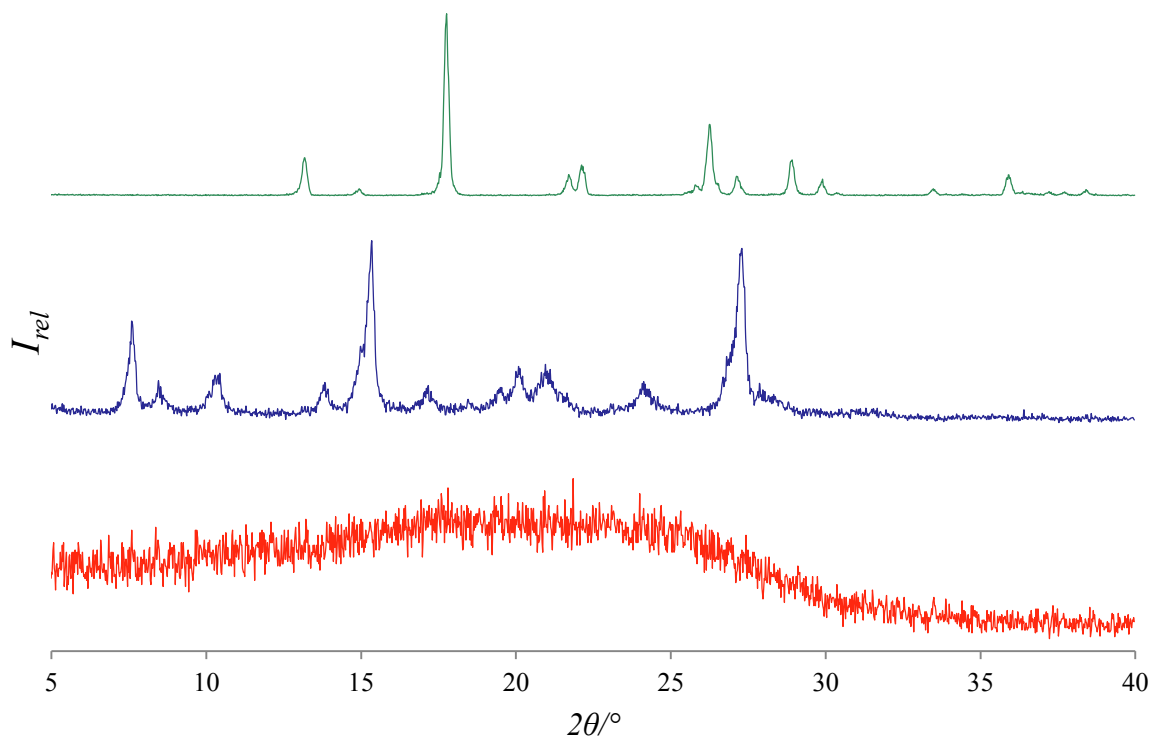
Slika 70. Shematski prikaz sinteze spoja **azo-8**



Slika 71. Usporedba IR spektara melamina (gore), 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (sredina) i azo polimera **azo-8** (dolje)

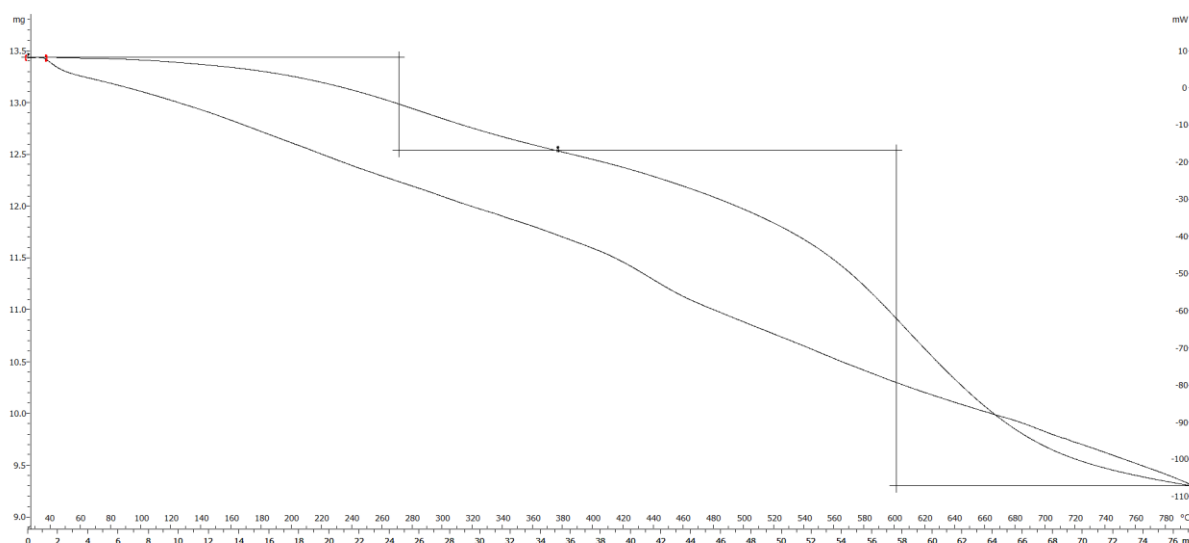
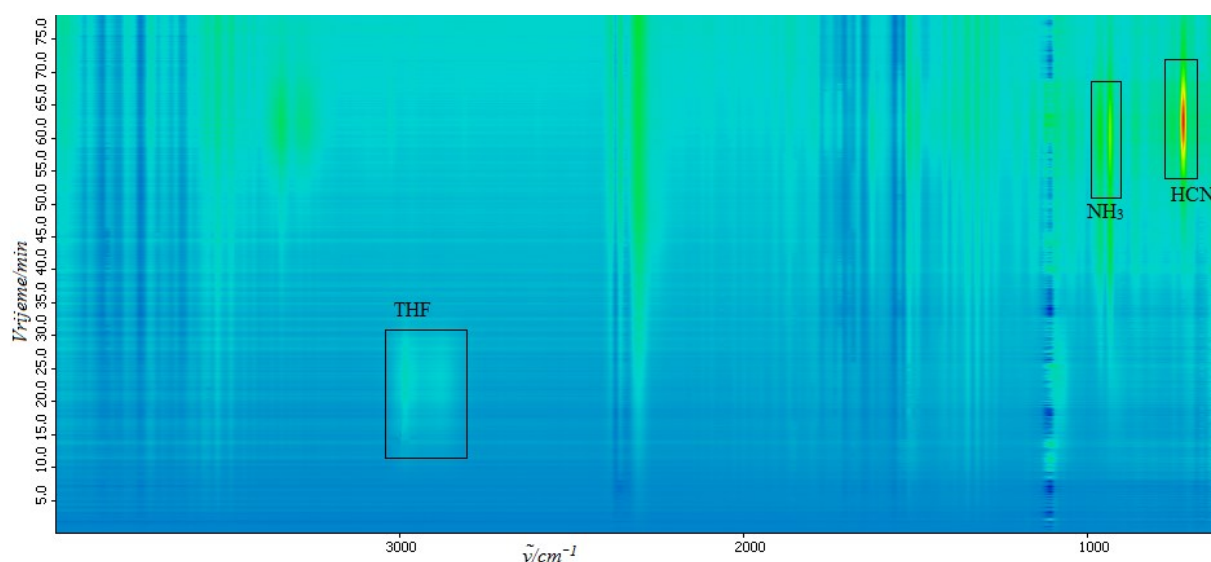
Difraktogram polikristalnog uzorka azo polimera **azo-8** (slika 72) sadrži široki signal u rasponu od 10 do 30° iz čega se može zaključiti da je priređeni produkt amorfnoeg karaktera. Također, u difraktogramu nisu vidljivi signali reaktanata što upućuje na nastanak novog

produkta. Difraktogrami melamina i 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina sadrže oštre maksimume što ukazuje na kristalnu strukturu tih spojeva.



Slika 72. Difraktogrami polikristalnih uzoraka melamina (gore), 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (sredina) i azo polimera **azo-8** (dolje)

Rezultati TG-IR analize azo polimera **azo-8** prikazani su na slikama 73 i 74. Termogram (slika 73) prikazuje promjenu mase analiziranog spoja u dva koraka. Prva promjena mase uzorka do približno  $380^\circ\text{C}$  može se pripisati izlasku THF-a koji je korišten prilikom ispiranja sirovog produkta. Drugi korak od približno  $380$  do  $800^\circ\text{C}$  može se pripisati raspadu polimera **azo-8** te izlasku amonijaka i cijanovodika (slika 74). Amonijak može nastati prilikom raspada terminalnih amino skupina, a cijanovodik raspadom azo veze.

Slika 73. Termogram azo polimera **azo-8**Slika 74. TG-IR spektar azo polimera **azo-8**

#### 4.2.9. Usporedba karakteristika azo polimera **azo 1-8**

Izolirani aromatski azo kovalentni organski polimeri (slika 75) su tamnosive ili tamnosmeđe boje. Nisu topljivi u vodi, acetonu i THF-u. U IR spektrima produkata prisutne su vrpce koje odgovaraju istežanju N-O veze aromatskih nitro skupina i vrpce koje odgovaraju istežanju N-H veze primarnih amina. Navedene skupine vjerojatno su prisutne na krajevima polimera. Također, u IR spektrima su prisutne vrpce koje odgovaraju istežanju C=C veze aromatskog

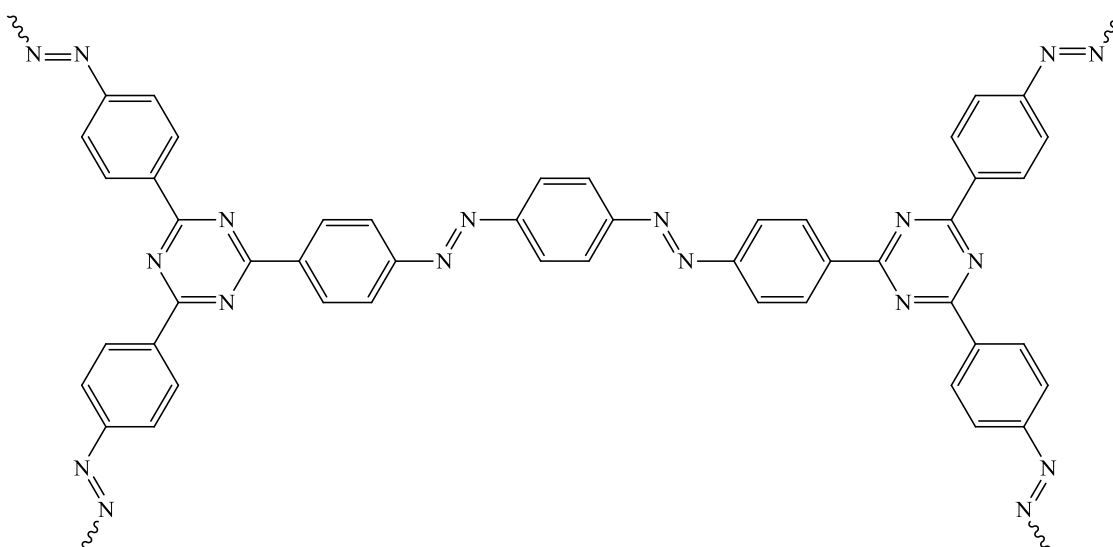
prstena i vrpce koje odgovaraju deformaciji =C-H veze izvan ravnine. Vrpce koje se mogu pripisati istezanju azo veze nalaze se u rasponu valnih brojeva od 1456 do 1406  $\text{cm}^{-1}$ .

Difraktogrami polikristalnih uzoraka azo polimera (**azo 1-4** i **azo 6-8**) sadrže široke signale što upućuje na njihovu amorfnu građu. Difraktogram azo polimera **azo-5** sadrži široki signal koji se može pripisati amorfnom azo polimeru **azo-5** i oštre signale koji se mogu pripisati neizreagiranoj polaznoj trinitro derivatu.

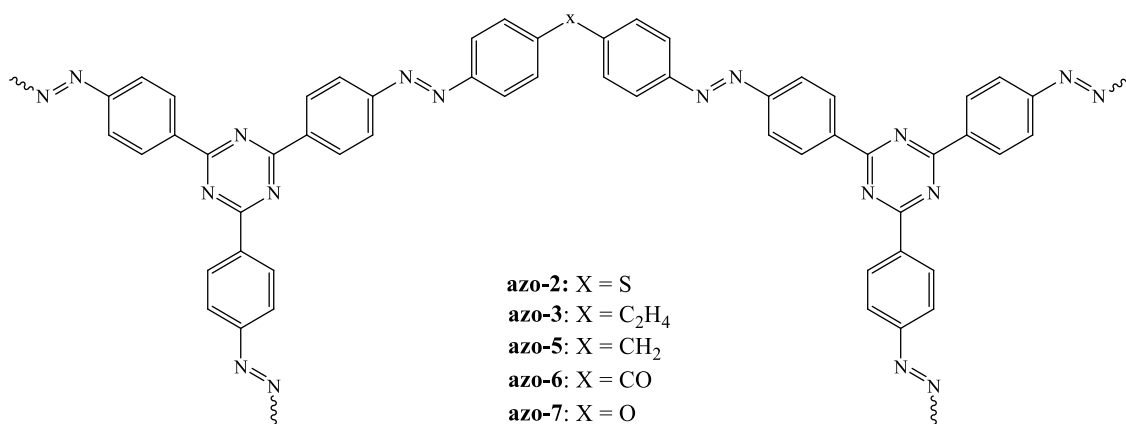
Rezultati TG-IR analize pokazuju visoku termičku stabilnost priređenih azo polimera te su njome identificirani plinoviti produkti koji nastaju termičkim raspadom polimernih produkata. Azo polimeri **azo-1**, **azo-3**, **azo-6** i **azo-7** pokazuju stabilnost do približno 440 °C. Azo polimeri **azo-2** i **azo-8** pokazuju manju termičku stabilnost (do približno 370 °C), a polimer **azo-4** stabilan je do približno 510 °C. Sva mjerenja provedena su u atmosferi dušika. Pri višim temperaturama dolazi do raspada azo polimera pri čemu nastaju amonijak i cijanovodik. Amonijak vjerojatno nastaje iz terminalnih amino skupina, a cijanovodik raspadom azo veze. Azo polimer **azo-5** pokazuje slična termička svojstva iako je onečišćen polaznim spojem.

Strukturne i termičke karakteristike azo polimera **azo 1-8** usporedive su s onima opisanima u literaturi za slične sustave kod kojih je također utvrđena prisutnost azo, amino i nitro skupina, amorfnost i visoka termička stabilnost.<sup>4,39</sup>

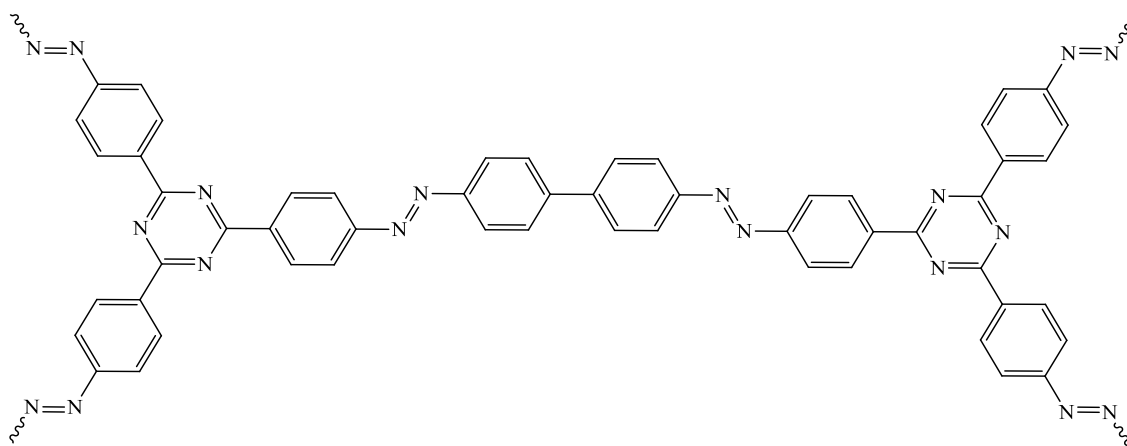
a)



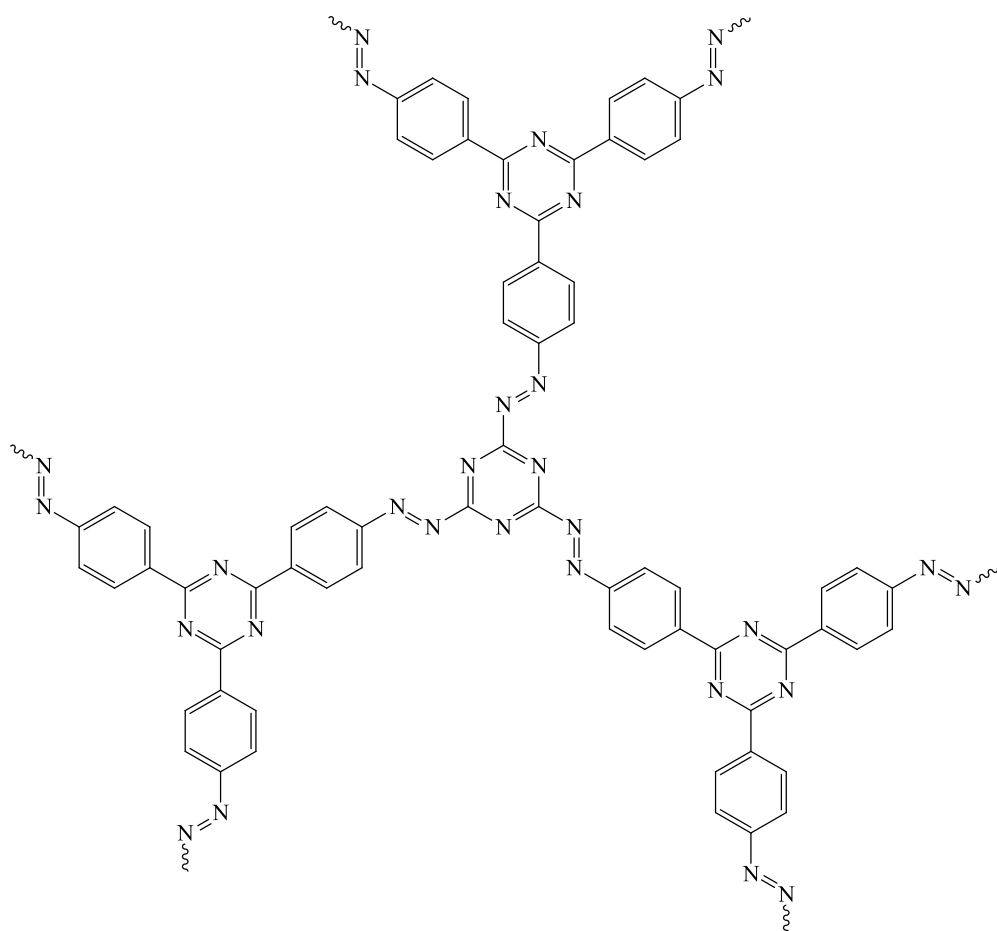
b)



c)



d)



Slika 75. Pretpostavljene strukture azo polimera: a) **azo-1**; b) **azo-2**, **azo-3**, **azo-5**, **azo-6**, **azo-7**; c) **azo-4**; d) **azo-8**

## § 5. ZAKLJUČAK

Kondenzacijskim reakcijama 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina i različitih diamino spojeva te melamina u bazičnom mediju pripravljeno je 8 azo-premoštenih kovalentnih organskih polimera sa središnjom triazinskom jedinicom. Izolirani aromatski azo kovalentni organski polimeri su tamnosive ili tamnosmeđe boje. Nisu topljivi u vodi, acetonu i tetrahidrofuranu. Karakterizacija produkata provedena je IR spektroskopijom, difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, spregnutim sustavom termogravimetrijske analize i IR spektroskopije te spektroskopijom NMR u čvrstom stanju. U IR spektrima produkata opažene su vrpce koje odgovaraju amino i nitro skupinama koje su vjerojatno prisutne na krajevima polimera. Također, u IR spektrima prisutne su vrpce koje odgovaraju istezanju C=C veze aromatskog prstena i vrpce koje odgovaraju deformaciji =C-H veze izvan ravnine. Vrpce koje se mogu pripisati istezanju azo veze nalaze se u rasponu valnih brojeva od 1456 do 1406  $\text{cm}^{-1}$  i ukazuju na nastanak aromatskih azo-premoštenih kovalentnih organskih polimera. Difraktogrami polikristalnih uzoraka azo polimera (**azo 1-4** i **azo 6-8**) sadrže široke signale koji upućuju na njihovu amorfnu strukturu. Difraktogram azo polimera **azo-5** sadrži široki signal koji se može pripisati amorfnom polimernom produktu **azo-5** i oštre signale koji se mogu pripisati neizreagiranom polaznom trinitro derivatu kristalne građe. TG-IR analizom utvrđena je visoka termička stabilnost azo polimera u atmosferi dušika te su identificirani plinoviti produkti koji nastaju termičkim raspadom polimera. U  $^{13}\text{C}$  CP-MAS spektru NMR čvrstog uzorka azo polimera **azo-1** vidljivi su signali koji bi se mogli pripisati ugljikovim atomima na koje su vezane terminalne amino i nitro skupine, te signali koji odgovaraju ugljikovim atomima u aromatskim prstenovima i triazinskom prstenu. Također, prisutan je signal koji najvjerojatnije odgovara ugljikovom atomu u blizini azo veze što potvrđuje nastanak azo-premoštenog polimera **azo-1**. Svi analizirani azo polimeri pokazuju slične strukturne i termičke karakteristike.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

2D	dvodimenzijski
3D	trodimenzijski
azo-1	azo spoj 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin + 1,4-fenilendiamin
azo-2	azo spoj 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin + 4,4'-diaminodifenilsulfid
azo-3	azo spoj 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin + 4,4'-etilendianilin
azo-4	azo spoj 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin + 4,4'-diaminobifenil
azo-5	azo spoj 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin + 4,4'-diaminodifenilmetan
azo-6	azo spoj 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin + 4,4'-diaminobenzofenon
azo-7	azo spoj 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin + 4,4'-oksidianilin
azo-8	azo spoj 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazin + 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin
CO <sub>2</sub>	ugljkov(IV) oksid
COF	kovalentne organske mreže (engl. <i>covalent organic frameworks</i> )
COP	kovalentni organski polimeri (engl. <i>covalent organic polymers</i> )
CP-MAS	križna polarizacija uz vrtnju pri magičnom kutu (engl. <i>cross-polarization magic-angle spinning</i> )
DCM	diklormetan
DMF	dimetilformamid
DMSO	dimetil-sulfoksid
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. <i>differential scanning calorimetry</i> )
HCN	cijanovodik
IR	infracrveno (engl. <i>infrared</i> )
KBr	kalijev bromid
KOH	kalijev hidroksid
MOF	metalo-organske mreže (engl. <i>metal-organic frameworks</i> )
NH <sub>3</sub>	amonijak
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
PXRD	difrakcija rendgenskog zračenja na praškastom uzorku (engl. <i>powder X-ray diffraction</i> )
SEM	pretražna elektronska mikroskopija (engl. <i>scanning electron microscopy</i> )



---

TG-IR	spregnuti sustav termogravimetrijske analize i infracrvene spektroskopije
THF	tetrahidrofur
UV	ultraljubičasto (engl. <i>ultraviolet</i> )
VIS	vidljivo (engl. <i>visible</i> )

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, *Photochemistry and Photophysics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2014, str. 168.
2. H. Vančik, *Molekularna fotokemija*, Kemijski odsjek, PMF, Zagreb 2011.
3. S. Das, P. Heasman, T. Ben, S. Qiu, *Chem. Rev.* **117** (2017) 1515–1563.
4. H. A. Patel, S. H. Je, J. Park, Y. Jung, A. Coskun, C. T. Yavuz, *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 772–780.
5. K. Geng, V. Arumugam, H. Xu, Y. Gao, D. Jiang, *Prog. Polym. Sci.* **108** (2020) 101288.
6. A. Halder, S. Kandambeth, B. P. Biswal, G. Kaur, N. C. Roy, M. Addicoat, J. K. Salunke, S. Banerjee, K. Vanka, T. Heine, S. Verma, R. Banerjee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) 7806–7810.
7. X. Wang, *Azo Polymers: Synthesis, Functions and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2017.
8. S. R. Crouch, F. J. Holler, D. A. Skoog, *Principles of Instrumental Analysis*, 7th Ed., Thomson Brooks/Cole, Belmont, 2018.
9. J. Al Anshori, P. Dvoák, D. Heger, V. Ladányi Vetráková, J. Wirz, *Photochem. Photobiol. Sci.* **16** (2017) 1749–1756.
10. V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, *Photochemistry and Photophysics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2014, str. 353.
11. H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 1809–1825.
12. E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3835–3853.
13. B. Dutta, S. Biswas, V. Sharma, S. Palmir Alpay, S. L. Suib, *Angew. Chem.* **128** (2016) 2211–2215.
14. X. Liu, H. Q. Li, S. Ye, Y. M. Liu, Y. Cao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 7624–7628.
15. X. Wang, J. Wang, F. Qi, L. Hu, X. Li, X. Cao, H. Gu, *Chin. J. Catal.* **34** (2013) 2084–2088.
16. C. Zhang, N. Jiao, *Angew. Chem.* **122** (2010) 6310–6313.
17. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, 2nd Edition, Oxford Press, 2013, str. 572.
18. L. G. Wade Jr., *Organic chemistry*, Eight Edition, Pearson, 2013, str. 915.

19. R. Zhao, C. Tan, Y. Xie, C. Gao, H. Liu, Y. Jiang, *Tetrahedron Lett.* **52** (2011) 3805–3809.
20. S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi, *Heliyon* **6** (2020) 1–26.
21. G. M. Zairani, R. Moradi, N. Lashgeri, H. G. Kruger, *Metal-Free Synthetic Organic Dyes*, Elsevier Science, 2018, str. 47–93.
22. G. Chen, X. An, H. Li, F. Lai, E. Yuan, X. Xia, Q. Zhang, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **214** (2021) 1–12.
23. X. Li, T. Wang, C. Qu, D. Liang, S. Hu, *Environ. Manage.* **172** (2016) 186–192.
24. Z. Kiayia, T. Bagheri Lotfabadb, A. Heidarinasaba, F. Shahcheraghic, *J. Hazard. Mater.* **373** (2019) 608–619.
25. A. Shoifula, H. Kambaraa, L. T. Thuy Caoa, S. Matsushitac, T. Kindaichia, Y. Aoid, N. Ozakia, A. Ohashia, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **146** (2020) 104820.
26. M. N. Zafara, Q. Dara, F. Nawazb, M. N. Zafarc, M. Iqbald, M. F. Nazara, *J. Mater. Res. Technol.* **8** (2019) 713–725.
27. D. A. Skoog, D. M. West, f. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Ninth Edition, Brooks/Cole, Belmont, 2014, 322–345.
28. P. Chivukula, K. Dušek, D. Wang, M. Dušeková-Smrčková, P. Kopečková, J. Kopeček, *Biomaterials* **27** (2006) 1140–1151.
29. M. Bockmann, N. L. Doltsinis, D. Marx, *J. Chem. Phys.* **137** (2012) 1–10.
30. V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, *Photochemistry and Photophysics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2014, str. 275–276.
31. <https://www.nature.com/articles/s42004-019-0184-6> (datum pristupa 20. ožujka 2021.)
32. J. Wang, S. Zhuang, *Coord. Chem. Rev.* **400** (2019) 32–49.
33. C. Wu, X. Wang, T. Zhu, P. Li, S. Xia, *Chemosphere* **261** (2020) 127580.
34. Z. Xiang, D. Cao, L. Dai, *Polym. Chem.* **6** (2015) 1896–1911.
35. X. Shen, H. Shi, L. Yang, P. Shao, K. Yu, X. Luo, *Sci. Total Environ.* **750** (2021) 141683.
36. P. Puthiaraj, Y.-R. Lee, S. Zhang, W.-S. Ahn, *J. Mater. Chem. A* **4** (2016) 16288–16311.
37. Z. Xiang, L. Li, D. An, H. Li, X. Xiang, *J. Mater. Sci.* **55** (2020) 1854–1864.
38. M. Kim, P. Puthiaraj, Y. Qian, Y. Kim, S. Jang, S. Hwang, E. Na, W.-S. Ahn, S. E. Shim, *Electrochim. Acta* **284** (2018) 98–107.

- 
39. H. A. Patel, S. H. Je, J. Park, D. P. Chen, Y. Jung, C. T. Yavuz, A. Coskun, *Nat. Commun.* **4** (2013) 1357.
  40. Z. Xiang, D. Cao, L. Dai, *Polym. Chem.* **6** (2015) 1896–1911.
  41. Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagai, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 8012–8031.

## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Miro Sambolec

Datum rođenja: 13.1.1996.

Mjesto rođenja: Varaždin

### Obrazovanje

2003.–2011. Osnovna škola Ivana Kukuljevića Sakcinskog, Ivanec

2011.–2015. Srednja škola Ivanec, Ivanec

2015.–2019. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2017. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu