

Strukturna i adsorpcijska svojstva azo, azoksi i azodioksidnih poroznih organskih polimera izvedenih iz trisupstituiranog amina i piridina

Frey, Tea

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:217:250633>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-19**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Tea Frey

**STRUKTURNA I ADSORPCIJSKA
SVOJSTVA AZO, AZOKSI I
AZODIOKSIDNIH POROZNIH ORGANSKIH
POLIMERA IZVEDENIH IZ
TRISUPSTITUIRANOG AMINA I PIRIDINA**

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistra(e) kemije

Zagreb, 2023.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivana Kodrina.

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

Prvo i osnovno, zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Ivanu Kodrinu na vođenju kroz ovaj diplomski rad. Želim se zahvaliti na pristupačnosti, ogromnom strpljenju, nesebičnim savjetima i svemu što me naučio u ove dvije godine suradnje. Pokazao mi je da računalna kemija = najbolja kemija.

Zatim se želim zahvaliti svojoj obitelji na podršci kroz studij. Bez njih ništa što sam postigla ne bi bilo moguće. Hvala što ste mi omogućili školovanje za nešto što volim i želim se baviti kroz život. Zahvaljujem svojim frendicama iz Samobora, s njima je život uistinu La fiesta, Aleksi, Luc, Raheli te ostalim curkama na top sleepover-ima te Peri na "terapijama" u Scoutu. Posebnu zahvalu šaljem ekipi s faksa, zahvaljujući njima faks je bio super iskustvo vrijedno ponavljanja.

Sadržaj

SAŽETAK.....	X
ABSTRACT	XII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Osnove adsorpcijske teorije	3
2.2. Adsorpcija ugljikovog dioksida iz atmosfere.....	5
2.3. Struktura i funkcija kovalentnih organskih mreža	6
2.4. Dvodimenzijske kovalentne organske mreže za adsorpciju CO ₂	8
2.4.1. Dušik-dušik poveznice	8
2.4.2. Trigonske građevne jedinice	11
2.4.3. Posmak susjednih slojeva u COF-ovima.....	12
2.5. Kovalentne organske mreže s benzenskim i triazinskim građevnim jedinkama povezanim azo, azoksi i azodioksidnim vezama	14
2.6. Primjena računalne kemije u kristalnom inženjerstvu	15
2.6.1. Temelji računalne kemije	15
2.6.2. Teorija funkcionala gustoće i odabir osnovnog skupa za analizu sustava	16
2.7. Simulacijske tehnike u računalnoj kemiji.....	17
2.7.1. Monte Carlo metode.....	19
2.8. Kristalni sustavi u računalnim simulacijama	20
2.8.1. Kvantno-mehaničke metode za modeliranje periodičkih sustava	20
2.8.2. Simuliranje adsorpcije plinova poroznih materijala	22
2.9. ESP vrijednosti za predviđanje interakcija adsorbata s poroznim materijalima	24
2.10. Adsorpcijske izoterme i prikaz raspodjele gustoće adsorbiranih molekula plina na poroznom materijalu	25
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.1. Optimizacije periodičkih sustava.....	26
3.2. GCMC simulacije i adsorpcijske izoterme	28
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	30
4.1. Modelni sustavi poroznih organskih polimera	30
4.2. Optimizirane geometrije periodičkih modelnih sustava.....	31
4.3. Elektrostatski potencijali.....	35
4.3.1. Usporedba ESP vrijednosti molekula plina i fragmenata proučavanih polimera	35

4.3.2. ESP analiza kovalentnih organskih mreža.....	38
4.4. Adsorpcijske izoterme i raspodjele gustoće adsorbiranih molekula plina	40
4.4.1. Utjecaj građevnih jedinki i poveznica na adsorpciju plinova	40
4.4.2. Utjecaj posmaka susjednih slojeva na adsorpciju plinova	43
§ 5. ZAKLJUČAK	45
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (PREMA POTREBI)	47
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	48
§ 8. DODATAK	XV
8.1. Geometrije i strukture proučavanih spojeva.....	xv
8.2. Plohe elektrostatskog potencijala	xix
8.3. Adsorpcijske izoterme i plohe raspodjele gustoće plina	xxiv
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXX



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

STRUKTURNA I ADSORPCIJSKA SVOJSTVA AZO, AZOKSI I AZODIOKSIDNIH POROZNIH ORGANSKIH POLIMERA IZVEDENIH IZ TRISUPSTITUIRANOG AMINA I PIRIDINA

Tea Frey

Porozni organski polimeri pokazali su se prikladnima za selektivnu adsorpciju ugljikova dioksida (CO_2). U ovom istraživanju metodama računalne kemije proučeno je šest organskih poroznih sustava organiziranih u kovalentne organske mreže. Istražen je utjecaj dviju građevnih jedinki (fenilnim skupinama trisupstituirani amin i piridin) i triju dušik-dušik poveznica (azo, azoksi i azodioksidna veza) te utjecaj različitih konfiguracija slaganja susjednih dvodimenzijskih slojeva na adsorpcijska svojstva materijala. Periodičkim metodama teorije funkcionala gustoće (DFT) optimizirane su strukture kovalentnih organskih mreža, podvrgnute Monte Carlo simulacijama te su izračunate adsorpcijske izoterme i prikazane raspodjele gustoće adsorbiranih molekula CO_2 i N_2 . Rezultati su uspoređeni s podacima o vezanju molekula dobivenim na temelju izračunatih vrijednosti elektrostatskog potencijala. Porozni sustavi izgrađeni od aaminskih građevnih jedinki povezanih azodioksidnim vezama pokazali su najbolju adsorpciju CO_2 .

(50 stranica, 27 slika, 3 tablica, 46 literaturnih navoda, 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: adsorpcija plina, DFT metode, elektrostatski potencijal, kovalentne organske mreže, Monte Carlo simulacije, porozni materijali

Mentor: doc. dr. sc. Ivan Kodrin

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Ivan Kodrin
 2. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
 3. prof. dr. sc. Branimir Bertoša
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković

Datum diplomskog ispita: 21. veljače 2023.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

AZO, AZOXY AND AZODIOXY POROUS ORGANIC POLYMERS DERIVED FROM TRISUBSTITUED AMINE AND PYRIDINE – STRUCTURAL AND ADSORPTION PROPERTIES

Tea Frey

Porous organic polymers have proven to be suitable for the selective carbon dioxide (CO₂) adsorption. In this research, six organic porous systems organized into covalent organic frameworks were examined using computational chemistry methods. The influence of two building blocks (triphenyl substituted amine and pyridine) and three nitrogen-nitrogen linkages (azo, azoxy and azodioxy) and the influence of different neighbouring two-dimensional layer stacking configurations on the adsorption properties of the material were examined. Using periodic density functional theory (DFT) methods, covalent organic framework structures were optimized and subjected to Monte Carlo simulations to compute adsorption isotherms along with density plots of adsorbed CO₂ and N₂ molecules. The results were compared with other data obtained from the calculated electrostatic potential values. Porous systems constructed from amine building blocks linked by azodioxy bonds have shown the best CO₂ adsorption.

(50 pages, 27 figures, 3 tables, 46 references, original in: hrvatski)

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: covalent organic frameworks, DFT methods, electrostatic potential, gas adsorption, Monte Carlo simulations, porous materials

Mentor: Dr. Ivan Kodrin

Reviewers:

1. Dr. Ivan Kodrin
 2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
 3. Dr. Branimir Bertoša, Professor
- Substitute: Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor

Date of exam: 21. February 2023.

Tea Frey

Diplomski rad

§ 1. UVOD

Posljednjih pedesetak godina svjedoci smo sve većeg utjecaj globalnog zatopljenja koje, između ostalog, uzrokuje ubrzani porast razine mora, povećanje kiselosti oceana, smanjivanje ozonskog omotača, itd. Staklenički plin ugljikov dioksid (CO_2) smatra se jednim od glavnih uzročnika globalnog zatopljenja. Nastaje sagorijevanjem fosilnih goriva, kojima se i dalje proizvodi 85% cjelokupne energije na svijetu. Jedan od predloženih načina smanjivanja udjela CO_2 u atmosferi je njegovo hvatanje različitim poroznim materijalima i skladištenje na industrijskim izvorima. Usavršavanje materijala ovakvih svojstava povezano je sa sve većom potrebom za novim adsorbensima visoke stabilnosti i prilagodljivih struktura.¹⁻⁴ Porozni organski polimeri (engl. *porous organic polymers*, POPs), a posebice kovalentne organske mreže (engl. *covalent organic frameworks*, COFs) obećavajući su sustavi prikladne robusnosti i relativno niske gustoće. Ovakvi porozni organski polimeri su amorfni ili kristalni materijali koji se strukturno slažu u 2D ili 3D mreže, a sadrže promjenjive organske građevne jedinice umrežene preko poveznica, što uzrokuje visoku prilagodljivost oblika i veličine pora. Sve to ih čini veoma fleksibilnim u molekulskom dizajnu novih poroznih materijala.^{5,6}

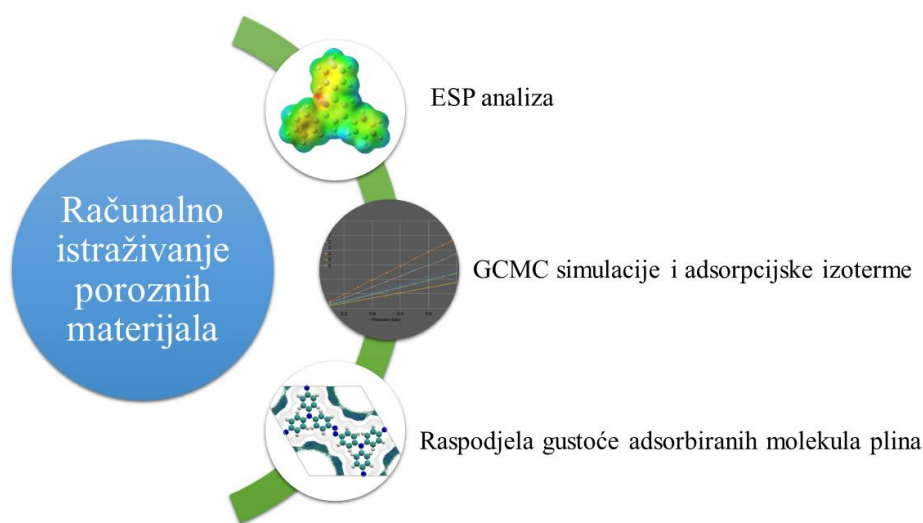
Tijekom sinteze COF struktura važno je proučiti utjecaj promjene u strukturi građevnih jedinica, poveznica i posmaku slojeva na stabilnost nastale mreže i njena adsorpcijska svojstva. U slučajevima, kada eksperimentalno nije moguće pripremiti kristalične strukture, dodatni uvid u adsorpcijska svojstva moguće je dobiti metodama računalne kemije. Metode koje uključuju računalne postupke i simulacije postaju sve popularniji oblik proučavanja i dizajniranja novih poroznih materijala točno određenih svojstava. Prethodna računalna istraživanja provedena su na poroznim organskim sustavima koji sadrže 1,3,5-tris(4-supstiturani fenil)benzen i 2,4,6-tris(4-supstiturani fenil)triazin kao građevne jedinice povezane azo, azoksi i azodioksidnim vezama. Rezultati toga istraživanja ističu azodioksidnu vezu kao obećavajuću alternativu postojećim poveznica u sintezi COF-ova za adsorpciju CO_2 .⁷

Vodeći se uspješnim računalnim strategijama i metodama primijenjenima u ranijim istraživanjima, u ovom radu proučen je utjecaj triju različitih poveznica (azo, azoksi i azodioksid) i dvije građevne jedinice (fenilnim skupinama trisupstituirani amin i piridin) na selektivnu adsorpciju CO_2 . Različite konfiguracije susjednih slojeva rezultiraju nastankom

COF-ova drugačijih adsorpcijskih svojstava, te se ne smiju zanemariti prilikom proučavanja utjecaja strukture na selektivnu adsorpciju plinova.

Provedeno istraživanje sastojalo se od tri dijela (slika 1.). Prvi dio uključivao je generiranje geometrija novih predloženih struktura te njihovu optimizaciju periodičkom DFT metodom. Na optimiziranim strukturama, 2D monoslojevima, odabranim fragmentima i proučavanim molekulama plina, se zatim provela analiza ploha elektrostatskog potencijala na temelju koje se mogu predvidjeti najvjerojatnija mjesta interakcija s molekulama plinova. Finalno, Monte Carlo simulacijama su dobivene adsorpcijske izoterme, a mjesta vezanja CO₂ prikazana su 3D raspodjelom gustoće adsorbiranih molekula CO₂ za svaku analiziranu konfiguraciju.

Cilj ovog istraživanja bio je metodama računalne kemije istražiti utjecaj različitih građevnih jedinki i poveznica na adsorpciju CO₂. Ako se ovakav pristup pokaže uspješnim, predložena strategija mogla bi pomoći u dizajnu novih poroznih organskih materijala za adsorpciju plinova.



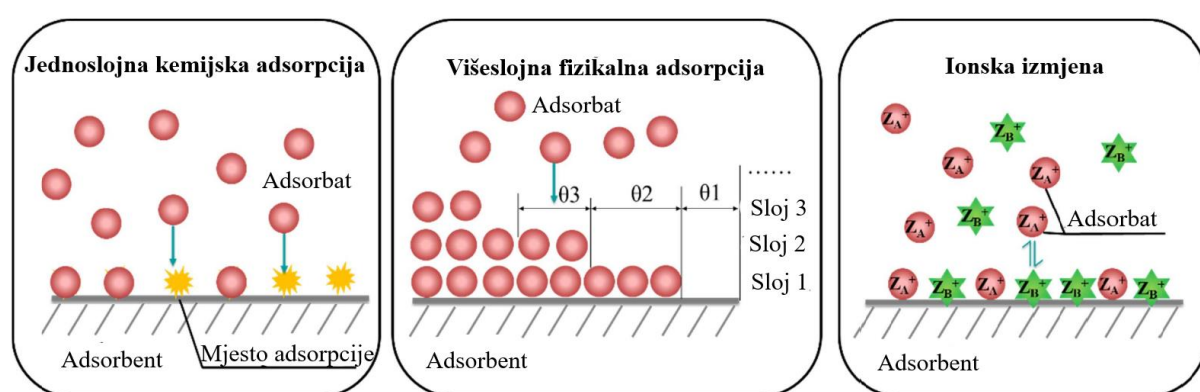
Slika 1. Računalno istraživanje poroznih organskih polimera za selektivnu adsorpciju CO₂.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Osnove adsorpcijske teorije

Adsorpcija je danas veoma raširen proces odvajanja tvari u industriji, relativno niske cijene i visoke djelotvornosti, koji se temelji na dobro istraženim fizikalno-kemijskim principima.⁸ Određena koncentracija kemijske vrste zvane adsorbat se zadržava na površini ili porama čvrste tvari zvane adsorbens. Adsorbat je najčešće plin ili otopina koja privlačnim silama ili kemijskim vezanjem interagira s površinom adsorbensa. Do adsorpcije dolazi kada su privlačne sile kemijske vrste s adsorbensom jače od kohezijskih sila same vrste. Da bi do adsorpcije došlo proces vezanja adsorbata na adsorbens mora biti egzergon, tj. slobodna Gibbsova energija procesa mora biti negativna. Kada se kemijska vrsta veže na površinu čvrste tvari ili u njegove pore, količina adsorbirane tvari ovisi o temperaturi (T), masi čvrste tvari, parcijalnom tlaku plina (P) te prirodi tvari koje interagiraju. Adsorpcija, kao takva za određenu temperaturu, se mjeri kao ovisnost količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa (Q) o tlaku P . Za otopine, umjesto tlaka, gleda se ovisnost Q o C_e , tj. ravnotežne koncentracije otopine. Ravnotežna veza između Q i P za određenu temperaturu je adsorpcijska izoterma.

Postoje više različitih modela adsorpcijskih izoterma, zahvaljujući kojima je moguće dobiti informacije o mehanizmu procesa same adsorpcije.⁹ Adsorpcijski mehanizmi razlikuju se prema vrsti interakcija između tvari. Tako su moguće interakcije u kojima nastaju kemijske veze, fizikalna adsorpcija u kojoj dominiraju van der Waalsove interakcije i interakcije ionske izmjene (slika 2.).



Slika 2. Mogući adsorpcijski mehanizmi. (Preuzeto i prilagođeno prema ref. 10.)

Osim interakcije tvari, adsorpcijske izoterme daju informaciju i o maksimalnom kapacitetu adsorpcije čvrste tvari, što je bitno kod određivanja učinkovitosti adsorbensa. Prema IUPAC-u, postoji 6 vrsta empirijskih adsorpcijskih izoterma (slika 3.). Tip I je tzv. Langmuirova adsorpcijaka izoterma koja opisuje jednoslojno vezanje tvari na određen broj identičnih aktivnih mjesta na površini čvrste tvari. Prema Langmuiru, adsorpcijske (r_a) i desorpcijske (r_d) brzine opisane su formulama (1) i (2) pri čemu k_a i k_d su adsorpcijske konstante, a θ je udio ukupnih mjesta zauzetih plinom pri parcijalnom tlaku P .

$$r_a = k_a(1 - \theta)P \quad (1)$$

$$r_d = k_d\theta \quad (2)$$

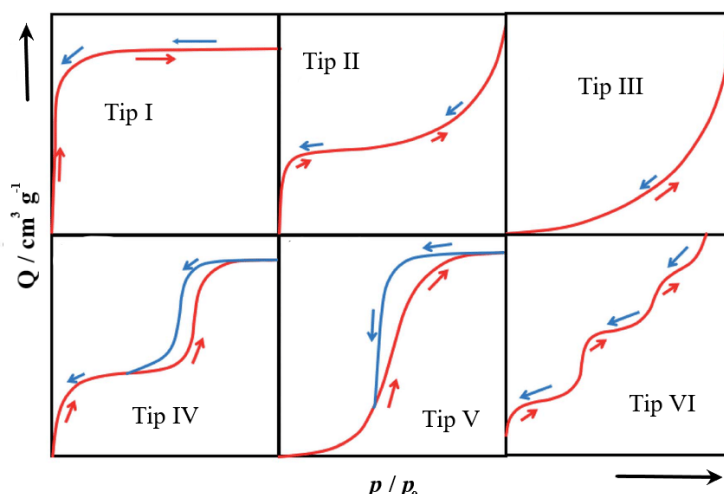
U stanju ravnoteže adsorpcijska i desorpcijska brzina su jednake što omogućuje izvod vrijednosti θ (formula (3)).

$$\theta = \frac{\left(\frac{k_a}{k_d}\right)P}{1 + \left(\frac{k_a}{k_d}\right)P} \quad (3)$$

Budući da je Q proporcionalan θ formulu je moguće zapisati u obliku formule (4) gdje je Q_m limitirajući jednoslojni adsorpcijski kapacitet i $b = k_a/k_d$ što je povezano s temperaturom adsorpcije.

$$Q = \frac{Q_m b P}{1 + b P} \quad (4)$$

Pri niskom tlaku, gdje je $bP \ll 1$, Q je proporcionalan s P (tj. $Q = kP$), što se naziva linearni model. Linearni model se koristi u opisu raspodjele adsorbata između tekuće i čvrste faze te se temelji primarno na elektrostatskim i van der Waalsovima interakcijama. Problem kod ovoga modela je što su adsorpcijska mjesta uglavnom energijski heterogena, dok nelinearnost Langmuirovog modela je uzrokovana primarno zasićenjem mjesta adsorpcije (entropijski efekt), tako da je potrebno potvrditi entropijsku prirodu adsorpcije da se tip izoterme može nazvati Langmuirovim tipom. Ostali tipovi izoterma (II-VI) ukazuju na postojanje interakcije adsorbat-adsorbat te sadrže informaciju o heterogenosti same površine što daje više informacija i o prirodi same površine. Poznavanje adsorpcijskih mehanizama je važno u dizajnu adsorbensa i adsorpcijskih sustava. Osim adsorpcijskih izoterma, izračun BET (Brunauer-Emmet-Teller) površine molekule (površina je izražena u jedinici površine po masi m^2g^{-1}) je često korišten način procjene adsorpcije plina jer u većinu slučajeva postoji povezanost između površine i udjela adsorpcije plina.¹¹ Adsorpcijski mehanizmi mogu se proučavati računalno, modeliranjem podataka adsorpcijske ravnoteže, za što se najčešće koriste Monte Carlo računi i molekulska dinamika.^{9,10,12}



Slika 3. Različite vrste adsorpcijskih izoterma, klasificirane prema IUPAC-u. (Preuzeto i prilagođeno prema ref. 12.)

2.2. Adsorpcija ugljikovog dioksida iz atmosfere

Proteklih godina zapaženo je veliko povećanje stakleničkih plinova poput ugljikovog dioksida (CO_2) u atmosferi. Ovo povećanje, primarno je uzrokovano korištenjem fosilnih goriva jedan je od uzroka globalnog zatopljenja. Jedan od čestih načina smanjenja udjela CO_2 je njegovo hvatanje na industrijskim izvorima, gdje se CO_2 izolira iz struje dima korištenjem različitih metoda. Metode se temelje na adsorpciji u otopine ili čvrste tvari, kriogenoj separaciji ili prodiranjem kroz membranu. Razni materijali, organski i anorganski, dizajnirani su za visoko selektivnu adsorpciju CO_2 . Porozni materijali uobičajeno trebaju zadovoljavati nekoliko uvjeta da budu korisni za industrijske svrhe odvajanja CO_2 ; adsorpcijski kapacitet iznad 2 mmol g^{-1} , kemijska i termička stabilnost te jeftina regeneracija početnog sustava.¹³ Najčešće korištena metoda hvatanja CO_2 uključuje korištenje vodenih otopina alkanolamina za uklanjanje CO_2 iz struje dima. Otopina amina reagira s CO_2 pri čemu nastaje otopina karbamata. Takve CO_2 bogate otopine se recikliraju zagrijavanjem na temperaturu iznad $110 \text{ }^\circ\text{C}$, trošeći mnogo energije da bi se otopina regenerirala. Osim problema regeneracije, otopine amina u kojima su otopljeni plinovi poput CO_2 i H_2S uzrokuju koroziju čeličnih cijevi.¹⁻⁴

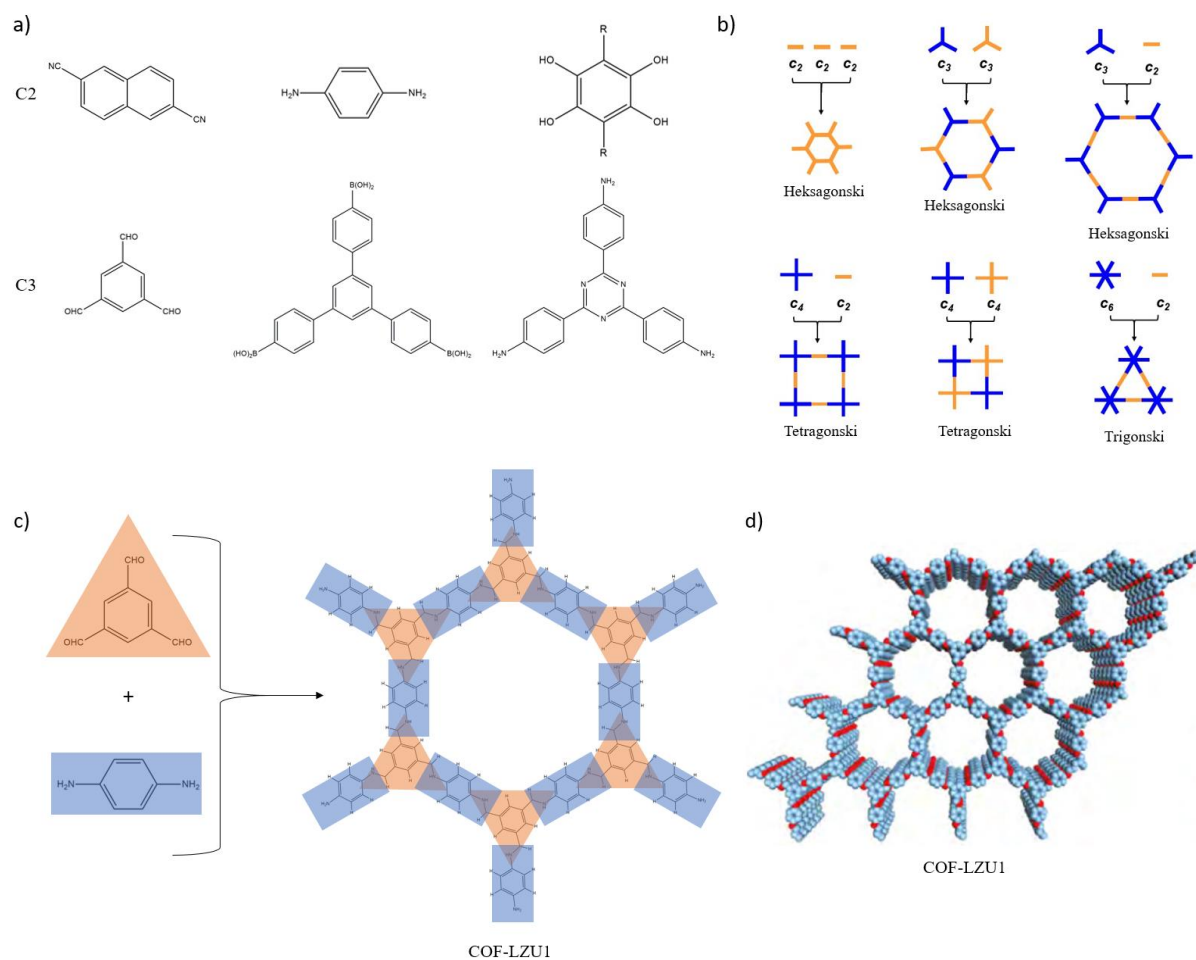
Jedno od rješenja hvatanja i skladištenja CO_2 je razvoj novih nanoporoznih materijala poput zeolita i metalnih organskih mreža (engl. *metal organic frameworks*, MOFs) koji adsorbiraju i odvajaju CO_2 fizičkom adsorpcijom na temelju slabih van der Waalsovih sila. Unatoč visokom udjelu adsorpcije, MOF materijali su nestabilni u doticaju s vodom, a strukturu zeolita je teško kontrolirati. Zato je razvoj novih adsorbensa visoke stabilnosti i

prilagodljivosti strukture veoma važan. Odgovor na ove probleme moglo bi dati korištenje nove vrste poroznih organskih materijala relativno niske gustoće i robusnosti, zvanih kovalentne organske mreže (engl. *covalent organic frameworks*, COFs).^{5,6}

2.3. Struktura i funkcija kovalentnih organskih mreža

Kovalentne organske mreže su vrsta kristalnih poroznih polimera čija struktura dozvoljava precizno slaganje određenih organskih građevnih jedinki u dvodimenzijske (2D) i trodimenzijske (3D) mreže s prilagodljivim oblikom i veličinom pora. Za razliku od ostalih kristalnih poroznih materijala, COF-ovi su konstruirani od elemenata manje relativne atomske mase poput vodika, ugljika, dušika i kisika, vezanih jakim kovalentnim vezama. Osim visoke poroznosti i male mase, glavna prednost COF materijala je visoka prilagodljivost njihove kemijske strukture. Planiranim odabirom određenih građevnih jedinki moguće je dobiti molekule raznolikih svojstava, čineći ih idealnim kandidatima za gravimetrijsku separaciju i skladištenje određenih plinova.^{5,6,14}

Strukturno, kovalentne organske mreže sastoje se od periodički povezanih građevnih jedinki. Strukture, koje se mogu sastojati od jedne ili više vrsta građevnih jedinki, kovalentnim vezama spojene su u polimere s najčešće heksagonskim ili tetragonskim porama (slika 4.). Takvi polimeri se međuslojnim π - π interakcijama slažu u dvodimenzijske ili trodimenzijske mreže ovisno o strukturi građevnih jedinki. Najčešće poveznice između aromatskih sustava su B-O (bor-kisik) veza, no strukture s ovakvim vezama često se raspadaju u doticaju s vodom. Rigidna struktura i diskretni smjer vezanja čini aromatske π -sustave glavnim građevnim jedinkama COF polimera. Raznolikost aromatskih sustava i odabranih poveznica dozvoljava razne kombinacije slaganja sustava, čineći COF-ove veoma fleksibilnim u molekulskom dizajnu novih struktura različite poroznosti.^{15,16}



Slika 4. (a) Primjeri linearnih i trigonskih vrsta građevnih jedinki s različitim funkcionalnim skupinama. (b) Geometrije dobivene spajanjem građevnih jedinki (Preuzeto i prilagođeno prema ref. 15). (c) Primjer 2D heksagonskog COF-a izgrađen iz trigonskih i linearnih građevnih jedinki povezanih iminskom vezom. (d) Trodimenzijski prikaz COF strukture (Preuzeto i prilagođeno prema ref. 16).

2.4. Dvodimenzijske kovalentne organske mreže za adsorpciju CO₂

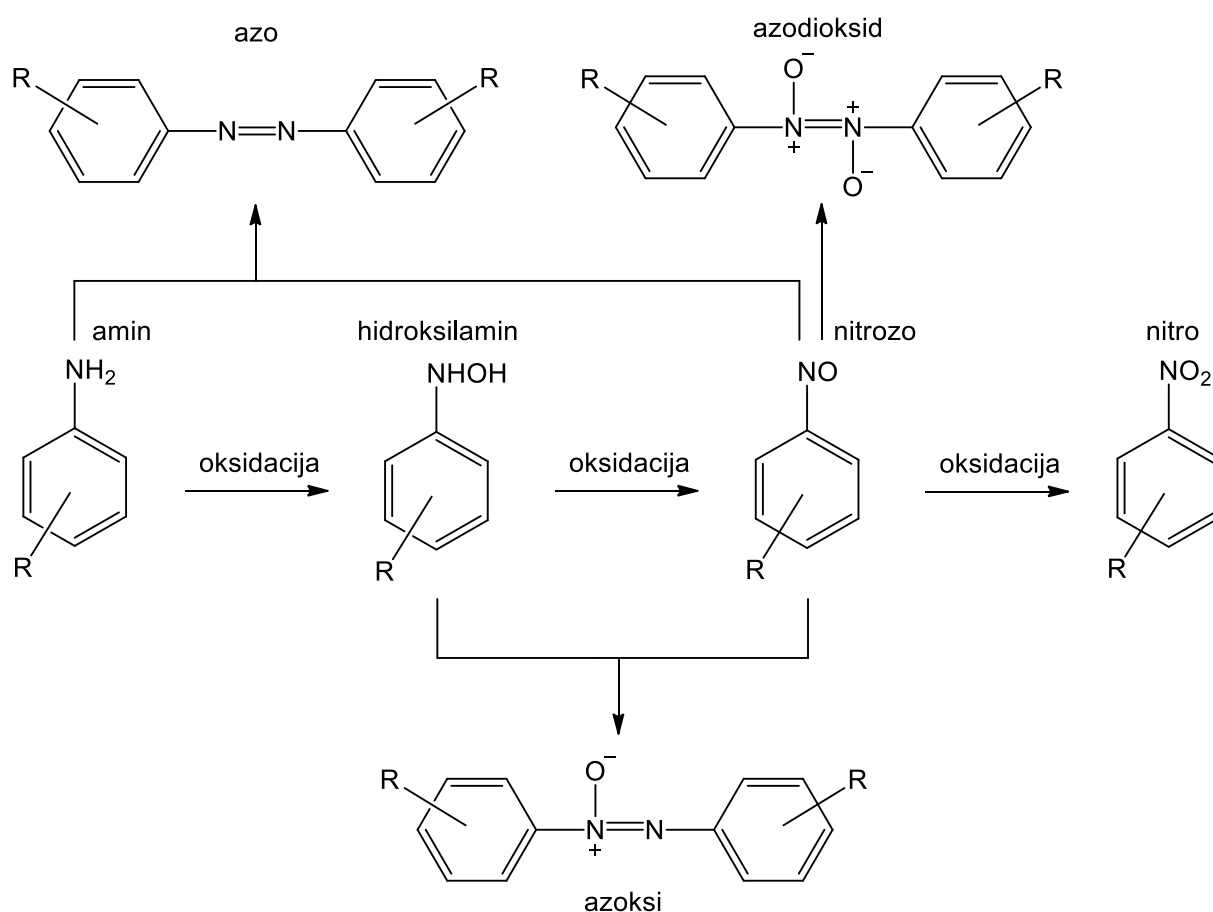
Jedna od najvećih prednosti COF-ova je kontrola strukture odabirom različitih organskih monomera. Unatoč tome, kontrola poroznosti i kristaličnosti COF-ova pokazala se izazovnom. Prema dosadašnjim istraživanjima, postoje tri metode povećanja poroznosti i kristaličnosti COF-ova. Prvo, kristaličnost COF-ova može se povećati kontroliranjem međuslojnih interakcija i planarnosti uvođenjem vodikovih veza. Drugo, jake međuslojne π - π interakcije osiguravaju povećanu kristaličnost i poroznost strukture. Treće, kristaličnost COF-ova moguće je prilagoditi odabirom rigidnih ili fleksibilnih građevnih jedinki. Simetrične i planarne građevne jedinice, koje se slažu u heksagonske mreže, pokazale su se korisne u dizajnu COF-ova, dajući kristalične strukture. Pokazalo se da molekule manje planarnosti građevnih jedinki imaju manju površinu COF-a. Jednako tako, veći udio dušika i povećanje njegove nukleofilnosti u građevnim jedinkama COF-ova povisuju udio adsorpcije CO₂ i selektivnosti CO₂/N₂ te se količina dušika u molekuli treba uzeti u obzir prilikom odabira građevnih jedinki COF-ova.¹⁴

COF-ovi koji sadrže C-N i N-N poveznice pokazali su veliku kemijsku, termičku i mehaničku stabilnost, no posjeduju puno nižu kristaličnost od sličnih struktura s B-O vezama. Glavni problem kod struktura s C-N poveznicama je što rezultiraju nastankom sustava s veličinom pora između 2 i 50 nm, što smanjuje adsorpciju plina. Azinske veze (R=N-N=R) pokazale su povoljnije interakcije s polarizabilnim CO₂ molekulama kroz dipol-kvadrupolne interakcije, čineći ih veoma korisnim u adsorpciji CO₂, a jednako tako pore dodatno obogaćuju dušikom, što uzrokuje povećanu selektivnost CO₂ molekula naspram N₂.^{5,17} Sljedeća logična potencijalna funkcijska skupina koja se može koristiti kao poveznica u COF-ovima je azo-veza (-N=N-).

2.4.1. Dušik-dušik poveznice

Azo-veza posjeduje svojstva Lewisove baze, pokazuje redoks aktivnost i može se fotoizomerizirati, što je čini savršenim kandidatom za sintezu novih azo-COF struktura velikog potencijala za adsorpciju CO₂. Aromatski azo-sustavi pokazuju dvostruki efekt: azo-skupine odbijaju N₂ molekule dok povećani udio π -površina dodatno privlače CO₂.¹⁸ Azo-veze mogu se pripremiti iz aromatskih aaminskih ili nitro derivata. Problem s kojim su se istraživači susreli je ireverzibilna priroda formiranja azo-veza zbog čega nastanu amorfni produkti. Polimerizacija se odvija istovremeno kad i kristalizacija. Što je veći udio kristalnog

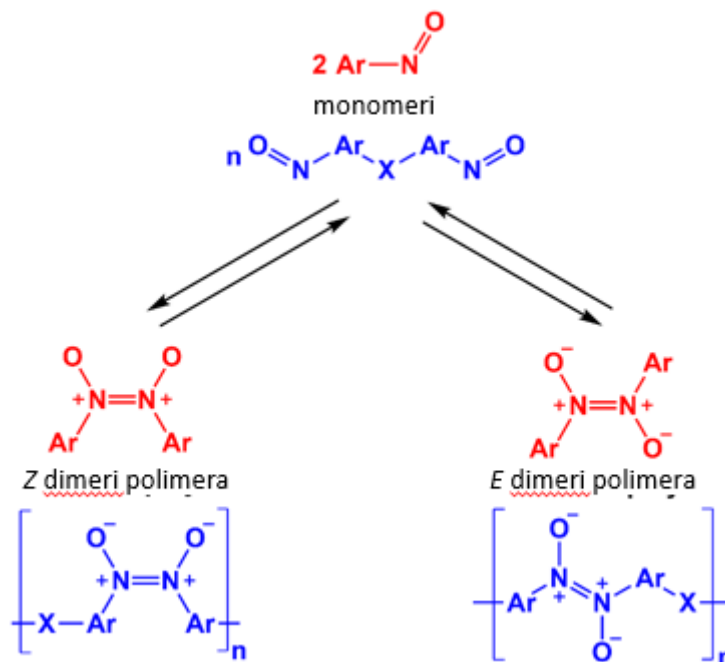
produkta, manji je udio strukturnih defekata koji bi mogli utjecati na svojstva poput adsorpcije. Osim azo-veza, popularne vrste dušik-dušik poveznica uključuju uvođenje kisika u strukturu u obliku azoksi i azodioksidnih veza. Prednost korištenja azo, azoksi i azodioksidnih poveznica je u tome što ih je moguće sintetizirati iz istih ili veoma sličnih početnih spojeva postupcima oksidacije i redukcije (slika 5.). Ovo omogućava jednostavnu sintezu polimera sa različitim poveznicama bez dodatnog vremena uloženog u odabir novih reaktanata za njihovu sintezu.⁷



Slika 5. Moguće sinteze azo, azoksi i azodioksidnih poveznica postupcima oksidacije i redukcije (preuzeto i prilagođeno prema ref.7).

Za razliku od azo-veze, tetraedarske jedinice povezane azodioksidnim vezama dat će kristalične produkte. Razlog tome je reverzibilna dimerizacija aromatskih nitrozo monomera u azodioksidge (slika 6.). Ovo svojstvo omogućuje azodioksidnim poveznicama ispravljanje „grešaka“ tijekom polimerizacije, što daje produkt čije su kovalentne organske mreže visoke uređenosti. Osim kristaličnosti produkata, azoksi i azodioksidne poveznice sadrže

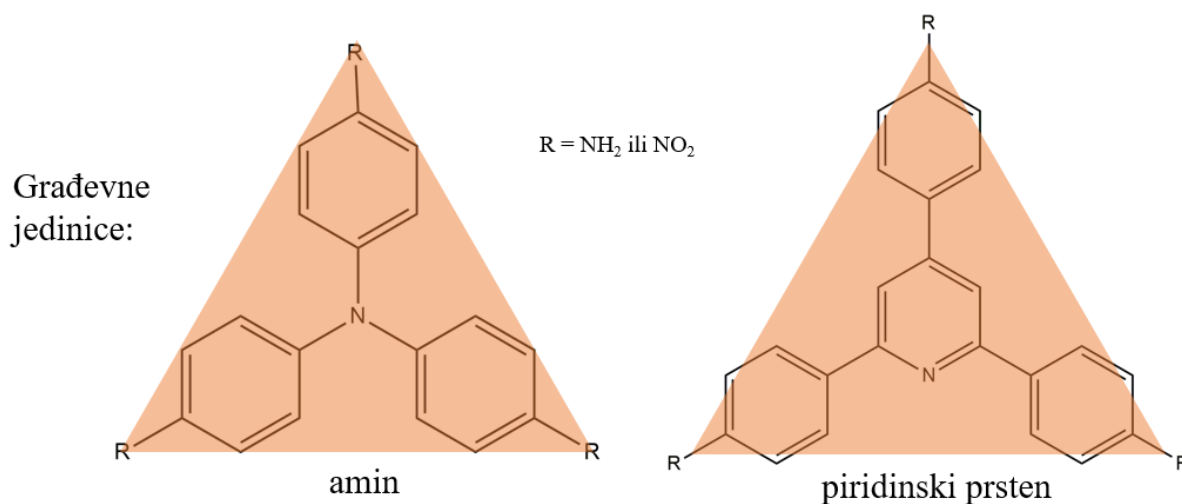
elektronegativni kisik koji bi trebao pospješiti adsorpciju plinova poput CO₂.^{7,19,20} Na temelju ovih saznanja, azodioksidna poveznica smatra se novim obećavajućim kandidatom prilikom sinteze kovalentnih organskih polimera za selektivnu adsorpciju CO₂.



Slika 6. Reverzibilna dimerizacija aromatskih nitrozo monomera u azodioksidge pri čemu može nastati Z i E dimeri polimera (preuzeto i prilagođeno prema ref.20).

2.4.2. Trigonske građevne jedinice

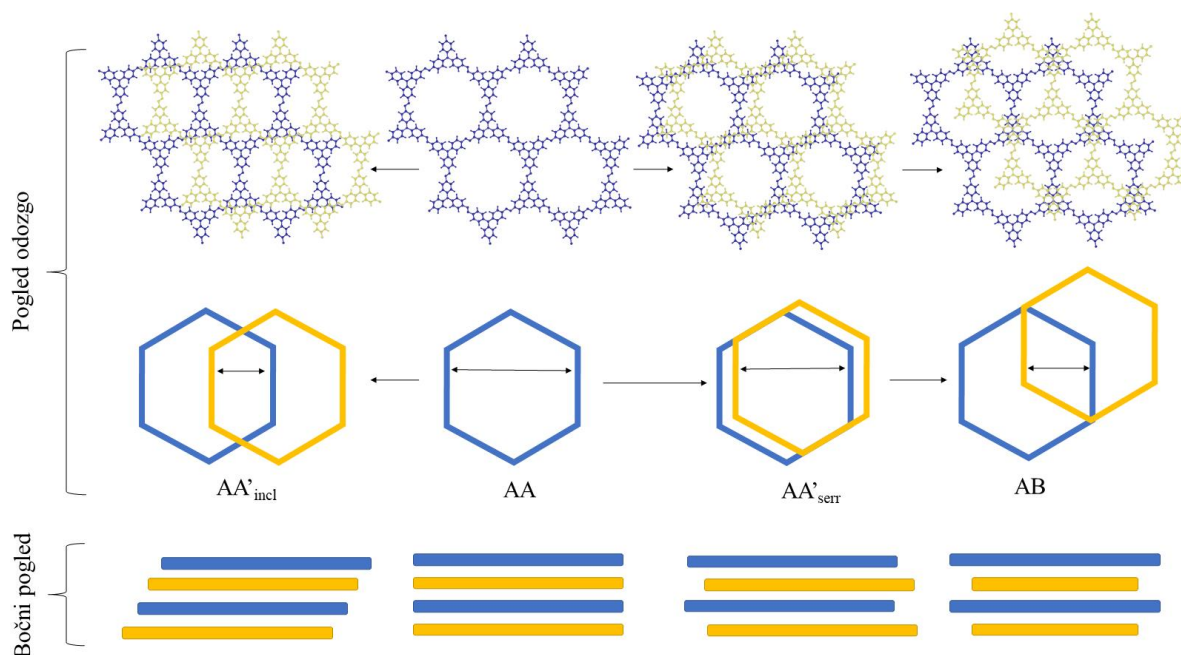
Odabir građevnih jedinica utječe na svojstva COF-a kao što su specifična površina, poroznost i vodljivost sustava. Odabir trigonskih građevnih jedinica koje sadrže dušik trebao bi rezultirati nastankom 2D slojeva heksagonskih pora pri čemu planarnost može dodatno pospješiti nastanak kristalinih produkata. Povećani udio dušika u građevnoj jedinici trebao bi rezultirati povećanom adsorpcijom CO₂.^{7,14} U ovom radu proučen je utjecaj heteroaromatičnosti građevne jedinice na sposobnost adsorpcije CO₂. To svojstvo proučeno je odabirom dvije trigonske građevne jedinice trisupstituirane benzenskim prstenima sa jednakim udjelom dušika u strukturi; tris(4-supstituirani fenil)amin (TPA) i 2,4,6-tris(4-supstituirani fenil) piridin (TPP) (slika 7.).



Slika 7. Odabrane građevne jedinice za proučavanje utjecaja heteroaromatičnosti na adsorpciju CO₂.

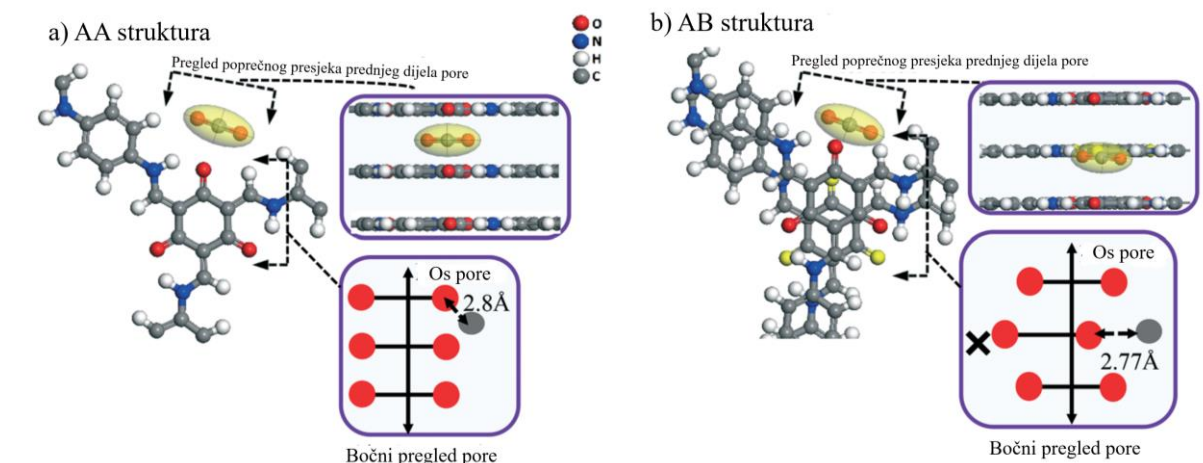
2.4.3. Posmak susjednih slojeva u COF-ovima

Osim odabira različitih građevnih jedinica, poroznost i lokalno kemijsko okruženje može se ugađati kontroliranim pomicanjem susjednih slojeva dvodimenzijskih COF-ova. Moguće je sintetizirati COF-ove različitog posmaka slojeva (slika 8.), što utječe na veličinu pora te broj preferiranih CO₂ područja i energija adsorpcije.



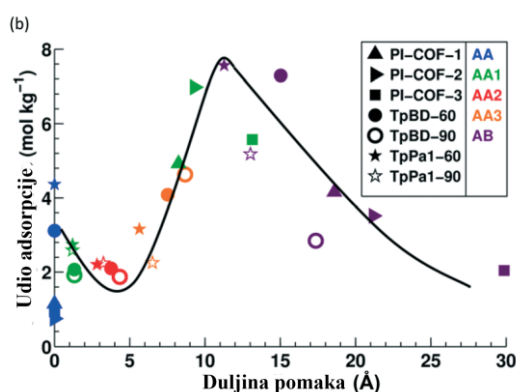
Slika 8. Vrste slaganja proučavanih spojeva; zasjenjena konfiguracija bez posmaka slojeva (AA), konfiguracije s djelomično posmaknutim slojevima (AA'_{incl} i AA'_{serr}) te struktura s maksimalno posmaknutim slojevima (AB).

Ova saznanja rezultirala su proučavanjem struktura s posmakom slojeva (AA') duž smjera od 90° i 60° stupnjeva. Potvrđena je prijašnja pretpostavka da posmaknute strukture mogu biti stabilnije od struktura koje nemaju posmaka (AA slaganje). Posmak utječe na poravnanje atoma susjednih slojeva, što reducira preklapanje područja i mijenja naboje na atomima tijekom međuslojnih Coulombovih i disperznih interakcija. Za razliku od AA struktura u kojima CO₂ preferira biti apsorbiran blizu konektora koji uobičajeno imaju negativniji naboj, u AA' strukturama CO₂ se uglavnom veže uz jedan od slojeva (slika 9.) gdje su ostvarene jače interakcije negativno nabijenim atomima. Strukture s posmaknutim susjednim slojevima dijele se po smjeru posmaka u prostoru, na „nagnute“ (engl. *inclined*, AA'_{incl}) i „nazubljene“ (engl. *serrated*, AA'_{serr}).²¹ Različiti načini posmaka različito utječu na adsorpciju plinova. Unatoč većoj energiji vezanja, AA' konfiguracije su manje simetrije od AA struktura, što može rezultirati manjom adsorpcijom CO₂.



Slika 9. Preferirana mjesta vezanja CO_2 molekula u a) AA i b) AA' strukturama proučavanih COF-ova. Srednji sloj kisika prikazan je žutom bojom, a mjesta na kojima se kisik ne može vezati označena su X-om (preuzeto i prilagođeno prema ref. 6).

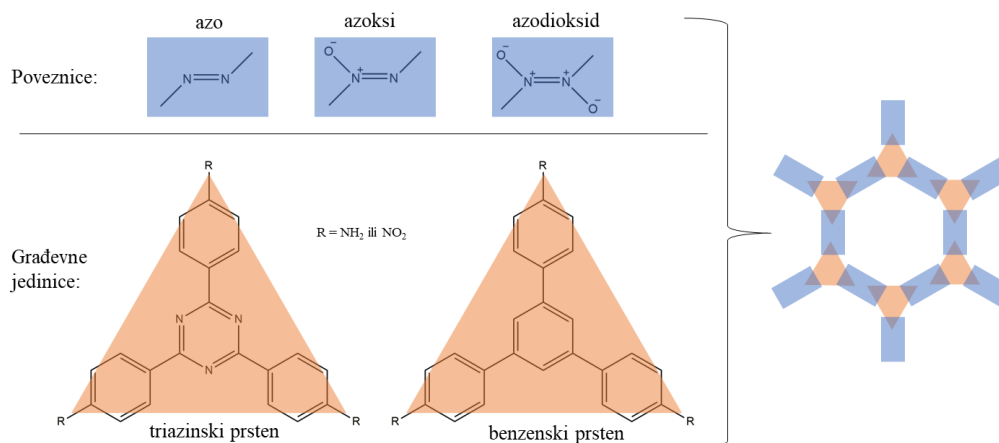
Posmaki slojeva pokazuju nemonotono ponašanje prilikom korelacije udjela adsorpcije s udaljenosti posmaka od zasjenjene AA do maksimalno posmaknute, odnosno zvjezdaste (AB slaganje) konfiguracije. Udio adsorpcije pada do određene kritične udaljenosti posmaka, nakon čega raste i prelazi vrijednosti karakteristične za AA strukture (slika 10.). Nakon posmaka slojeva strukture mogu se pojaviti dodatna područja vezanja CO_2 molekula. Strukture s posmaknutim slojevima u prosjeku pokazuju veću adsorpciju CO_2 i CO_2/N_2 selektivnost. Posmak slojeva pokazao se kao važan parametar u dizajnu i sintezi novih COF-a s utjecajem na njihova adsorpcijska svojstva.⁶



Slika 10. Nemonotoni udio adsorpcije CO_2 pri 1 bar i 298 K ovisno o različitim duljinama posmaka susjednih slojeva ($\text{AA} < \text{AA1} < \text{AA2} < \text{AA3} < \text{AB}$) proučavanih COF spojeva. (preuzeto i prilagođeno prema ref. 6).

2.5. Kovalentne organske mreže s benzenskim i triazinskim građevnim jedinkama povezanim azo, azoksi i azodioksidnim vezama

Ranije naveden dizajn mreža za adsorpciju CO₂ doveo je do istraživanja poroznih organskih sustava koji sadrže 1,3,5-tris(4-supstiturani fenil)benzen i 2,4,6-tris(4-supstiturani fenil) triazin kao građevne jedinice povezane azo, azoksi i azodioksidnim vezama (slika 11.). Pretpostavljeno je da se šest proučavanih derivata tvori COF-ove u kojima se 2D slojevi heksagonskih pora slažu u AA konfiguracije bez posmaka slojeva i AB s maksimalnim posmakom slojeva. Općenito, nastajanje azo-veza je ireverzibilno, zbog čega nastanu amorfni materijali. Radi usporedbe, azodioksidne veze imaju sposobnost reverzibilne dimerizacije u *cis*- ili *trans*-azodioksidge, što omogućava samoispravljanje grešaka prilikom sinteze COF-ova. Za takve strukture očekuje se da će pokazati veću kristaličnost od sličnih sustava s azo i azoksi poveznicama.



Slika 11. Shematski prikaz građevnih jedinica i poveznica te njihovih slaganja u 2D polimere.

Analiza interakcija CO₂ i N₂ s odabranim fragmentima proučavanih molekula pokazala je da navedeni fragmenti jače vežu molekule CO₂ od N₂. U svim derivatima s AA vrstom slaganja adsorpcija CO₂ povećava se s brojem kisika u strukturi. Adsorpcijske izoterme pokazuju da AB strukture imaju veću adsorpciju CO₂ od AA struktura. Najpovoljnije mjesto vezanja CO₂ je između središnjeg benzenskih prstenova jednakih slojeva, a uvođenje azodioksidnih skupina pomiče mjesta vezanja CO₂ od centralnog aromatskog prstena prema polarnom azodioksidnom kisiku. Posmaknuta AA' struktura također je pokazala veću adsorpciju CO₂ od AA strukture, no manju od AB, što je dovelo do zaključka da je posmak slojeva bitan faktor u analizi poroznih 2D mreža.

Pokazalo se da uvođenje kisika u obliku azoksi i azodioksidnih poveznica pospješuje vezanje CO₂ u strukturu. Porozni organski sustavi s azodioksidnim poveznicama pokazali su najveću adsorpciju CO₂ među svim istraženim sustavima, čineći ih savršenim kandidatima za buduća istraživanja poroznih organskih materijala korisnih za selektivno vezanje CO₂ i N₂.⁷

2.6. Primjena računalne kemije u kristalnom inženjerstvu

Kristalno inženjerstvo bazira se na pretpostavci da ako je moguće dizajnirati točno određenu kemijsku kristalnu strukturu tada se na isti način može dizajnirati njena funkcija i svojstva. Za dizajn novih materijala potrebno je duboko razumijevanje odnosa kemijske strukture danih materijala i njihovih fizikalno-kemijskih svojstava.²² Sinteza materijala točno određene strukture može biti dug i skup proces. U eksperimentalnim studijima svojstva materijala mogu varirati ne samo na temelju građevnih jedinki i oblika strukture, već i na temelju uvjeta sinteze poput temperature, otapala i količine katalizatora. Eksperimentalno, kristalne strukture često sadrže razne defekte, što čini proučavanje svojstva poput adsorpcije veoma zahtjevnim. Korištenje računalnih metoda je značajan prvi korak u dizajnu novih poroznih organskih sustava temeljen na principima kristalnog inženjerstva. Metode računalne kemije imaju široku primjenu, omogućuju razvoj novih teorijskih modela za rješavanje kemijskih problema koji se kasnije mogu usporediti s rezultatima eksperimentalnih studija da bi se objasnili zapaženi fenomeni.

2.6.1. Temelji računalne kemije

Računalna kemija je grana teorijske kemije koja se služi računalnim simulacijama da bi riješila kemijske probleme. Svi kemijski sustavi temelje se na atomima tj. skupine osnovnih nabijenih čestica (elektrona i jezgre) koji su u međusobnoj interakciji preko Coulombovih sila. Teorijska, kvantna kemija egzaktno može riješiti samo sustave koji se sastoje od jedne ili dvije čestice. Sustavi od više čestica rješavaju se iterativnim postupcima koji su uobičajeno vremenski i računski zahtjevni, pa se zato danas uglavnom rješavaju računalnim simulacijama.

Računalna analiza sustava zahtjeva njegovo definiranje pomoću četiri osnovne značajke. Početni uvjeti sadrže prostorne koordinate i brzine osnovnih jedinica koje čine sustav te interakcije između tih jedinica. Jednako tako, potrebno je definirati dinamičku jednadžbu koja će kontrolirati kako se sustav razvija kroz vrijeme. Dinamika sustava može se objasniti klasičnom ili kvantnom mehanikom te se uglavnom svodi na separaciju varijabli kompleksne

jednadžbe na više jednostavnijih. Ovisno o proučavanom sustavu uvode se dodatne aproksimacije koje daju zadovoljavajuće rješenje u prihvatljivom vremenskom roku. Različite računalne metode koriste različite aproksimacije, npr. metode polja sila uvode parametarske funkcije nuklearnih koordinata za opis elektronskog sustava, pri čemu se te koordinate ugađaju s prethodno definiranim eksperimentalnim vrijednostima. Kvantno mehaničke metode temelje se na rješavanju vremenski neovisne Schrödingerove jednadžbe za elektronski sustav od N jezgara s namjerom da se dobivenom plohom potencijalne energije (engl. *Potential Energy Surface*, PES) opiše energija sustava. Jedna od danas najkorištenijih metoda temelji se na teoriji funkcionala gustoće (engl. *Density Functional Theory*, DFT) koja se smatra naprednijom od jednostavnijih metoda poput onih temeljenih na Hartree-Fock (HF) teoriji jer opisuje i korelacije elektrona.²³

2.6.2. Teorija funkcionala gustoće i odabir osnovnog skupa za analizu sustava

Glavni problem HF teorije je aproksimacija da je kretanje jednog elektrona neovisno o kretanju ostalih elektrona u sustavu zbog čega je zanemarena korelacija između elektrona. Godine 1964. znanstvenici Walter Kohn i Pierre Hohenberg predstavili su teorem koji će biti temelj novog kvantno-mehaničkog modela koji se smatra naprednijim od osnovne HF teorije uz otprilike jednako vrijeme računanja da bi se dobili rezultati koji uključuju i korelacije između atoma. Kohn-Hohenbergov teorem nalaže da je osnovno stanje elektronske energije potpuno određeno elektronskom gustoćom. Jedini problem je što se ne zna egzaktni funkcional koji povezuje elektronsku gustoću i energiju. DFT teorija temelji se na Kohn-Shamovom pristupu, u kojem se za rješavanje Schrödingerove jednadžbe uvode tzv. Kohn-Shamove orbitale. One povećavaju broj varijabli potrebnih za opis sustava, no smanjuju broj nepoznatih funkcionala na samo onaj za izmjenko-korelacijsku energiju, čineći model primjenjiv za računanje kemijskih problema. Za računanje periodičkih kristalnih sustava najčešće se koriste metode temeljen na derivacijama elektronske gustoće u izmjenko-korelacijskom djelu funkcionala, tzv. gradijentom korigirane metode (engl. *generalized gradient approximation*, GGA). Budući da je sustav kristaličan, potreban je i dobar opis energije na većim udaljenostima od jezgre. DFT metode uglavnom to dobro ne opisuju te se, vrlo često za osnovne metode, uvode dodatne korekcije za bolji opis sustava, poput Grimmeovih D3 disperznih interakcija.

Ponašanje i položaj elektrona u molekuli može se opisati valnim funkcijama koje se nazivaju molekulske orbitale. U kvantno-mehaničkim metodama njihov kompleksan oblik

potrebno je pojednostaviti opisivanjem molekularskih orbitala linearnim kombinacijama poznatih osnovnih funkcija koje zajedno čine osnovni skup. Budući da potpuni osnovni skup nije moguć (jer on zahtijeva sadržavanje beskonačnog broja osnovnih funkcija što je računski neizvedivo za većinu danih kemijskih sustava), razvijeni su različiti osnovni skupovi kojima se različiti kemijski problemi pokušavaju riješiti na što precizniji i vremenski efikasni način. Ahlrichevi osnovni skupovi su grana kompleksnih osnovnih skupova koji se najčešće koriste za preciznije DFT račune lakih elemenata (od vodika do kroma) jer su pokazali rezultate blizu granice točnosti DFT računa.²³

2.7. Simulacijske tehnike u računalnoj kemiji

Kada se proučavaju plohe potencijalne energije, najčešće se traže minimumi i sedlaste točke tj. sustavi u kojem su molekule u osnovnom elektronskom, vibracijskom i rotacijskom stanju. Pri temperaturi od 0 K, molekula se nalazi u osnovnom energetsom stanju, ali pri bilo kojoj drugoj konačnoj temperaturi postoji distribucija molekula u svim mogućim energijskim stanjima. Vjerojatnost da se molekula nalazi u energetsom stanju pri određenoj temperaturi dana određena je Boltmannovom raspodjelom energije (slika 12.) koja poprima eksponencijalni oblik, što znači da postoji mala mogućnost da se molekula nalazi u stanju veoma visoke energije. Particijska funkcija q definirana je kao suma svih eksponencijalnih članova mogućih kvantnih stanja te se smatra temeljem statističke mehanike.

$$q = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\varepsilon_i/kT}$$

Statistička mehanika nastoji povezati svojstva mikroskopskog sustava dobivena računima na malom broju čestica s makroskopskim uzorcima na kojima se provodi većina eksperimenata. Particijska funkcija upravo to i omogućava, pomoću nje je moguće izračun svih makroskopskih funkcija statističke mehanike poput termodinamičkih funkcija Helmholtzove slobodne energije ili unutarnje energije. Iako se sama odnosi na jednu česticu, moguće je proučavati sustav više interagirajućih čestica N sumiranjem preko svih energijskih stanja E_i svih čestica sustava.

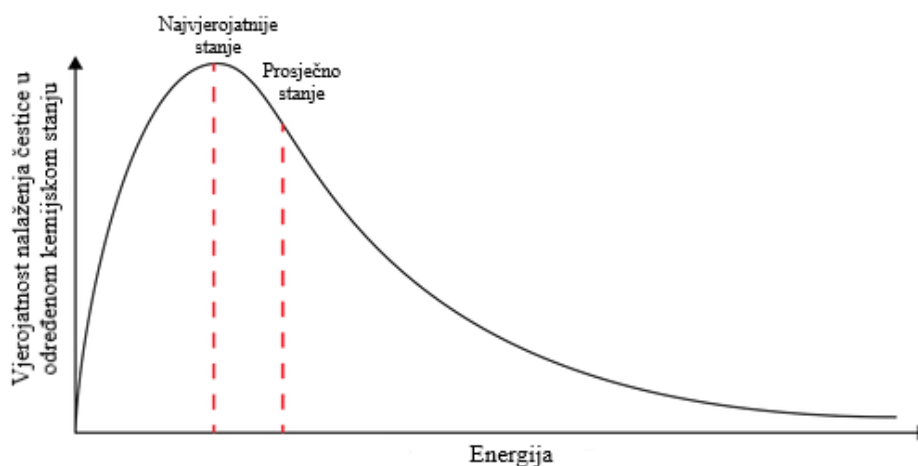
$$Q = \sum_i^{\infty} e^{-E_i/kT}$$

Ako se pretpostavi da su energijska stavnja bliska, kvantni efekti se mogu zanemariti i distribucija stanja postaje kontinuirana. To uzrokuje da se suma eksponencijalnih članova

zamjeni integralom preko svih koordinata r i količine gibanja p što se naziva fazni prostor. On je definiran sa $6N$ dimenzija i stanje klasičnog sustava u potpunosti je opisano koordinatama svih čestica u faznom prostoru. Prema postulatima statističke mehanike ravnotežno stanje sustava je ono koje okupira maksimalni volumen u faznom prostoru.

$$Q = \int e^{-E(r,p)/kT} drdp$$

U kondenziranoj fazi, međumolekulske interakcije nije moguće integrirati po faznom prostoru, već se particijska funkcija procjenjuje iz reprezentativnog uzorka faznog prostora dobivenog simulacijama. Simulacijske metode pokušavaju generirati relevantan uzorak sustava pri nekoj konačnoj temperaturi. Osim uvođenja konačne temperature u opis sustava, simulacijske metode su iznimno korisne jer proučavaju sustav u interakciji s njegovom okolinom. Eksperimentalno kemijske reakcije se odvijaju u otapalu ili plinskoj fazi te su molekulska svojstva osjetljiva na okolinu. Simulacije zato daju jasniju sliku svojstava samog sustava i njegovih interakcija s okolinom od metoda temeljenih na elektronskoj strukturi koje proučavaju sustav u vakuumu ili okružen malim brojem čestica plina.²³



Slika 12. Boltzmannova raspodjela energije.

2.7.1. Monte Carlo metode

Dvije osnovne metode dobivanja i simuliranja sustava su Monte Carlo (MC) metode i molekulska dinamika. Jednostavnija od dvije, MC metoda bazira se na slučajnom pomaku koordinata slučajno odabrane čestice dajući sekvencu točaka u faznom prostoru. Nova geometrija se prihvaća ako se energija sustava smanjila ili ako se energija sustava povećala, a vjerojatnost Boltzmannovog faktora je manja od slučajno odabranog broja između 0 i 1. Ovakav algoritam naziva se Metropolis procedura. Vjerojatnost nalaženja sustava u određenom stanju proporcionalna je volumenu faznog prostora, što znači da je najvjerojatnije stanje sustava ono koje je okupiralo najveći volumen faznog prostora tj. ravnotežno stanje sustava. MC metode nisu determinističke metode, što znači da dvije simulacije istih početnih sustava neće dati jednaku sekvencu. Zahtijevaju samo mogućnost izračuna energije sustava, što smanjuje vrijeme računa ako su derivacije energije teške za računati. Najveća mana MC metoda je što ne sadrže informacije o kutnim količinama gibanja čestica i vremensku domenu, pa se pomoću njih ne mogu proučavati vremenski ovisni fenomeni.^{23,24}

Grand canonical Monte Carlo (GCMC) je vrsta Monte Carlo metoda razvijena s namjerom istraživanja adsorpcije plinova u poroznim materijalima i opisuje sustave konstantnog volumena, temperature i kemijskog potencijala. Svaki mikroskopski sustav ima svoju simulacijsku komoru koja je reprezentativan prikaz adsorpcije čestica u pore analogan eksperimentalnim istraživanjima.^{25,26}

2.8. Kristalni sustavi u računalnim simulacijama

Kristalni sustavi specifični su prilikom proučavanja računalnim simulacija. Oni su naime, periodični, što iziskuje potrebu korištenja programa i metoda koji će dati rezultate usporedive s eksperimentalno proučavanim sustavima. Poroznim organskim polimerima proučavanim u ovom radu pretpostavljena je kristalna geometrija, budući da je amorfne struktura teško modelirati računalnim tehnikama, a većina sličnih sustava na kojima su se strukture bazirale kristalne su građe.

2.8.1. Kvantno-mehaničke metode za modeliranje periodičkih sustava

Jedan od naprednijih programskih paketa koji može provoditi kvantno-mehaničke HF i DFT račune za periodičke sustave je CRYSTAL17²⁷. Srž ovog programa je Blochov teorem, koji koristi simetriju prostornih grupa za pojednostavljenje računa periodičkih sustava smanjivanjem broja jednadžbi koje trebaju biti riješene. Prostorno-simetrične Blochove funkcije $\theta_\mu(r; k)$ generiraju se pomoću lokalnih atomskih orbitala, koje su opisane kao linearna kombinacija normiranih funkcija odabranog osnovnog skupa. Linearna kombinacija generiranih Blochovih funkcija finalno čini tzv. kristalnu orbitalu $\psi_i(r; k)$, valnu funkciju jedne čestice.

$$\psi_i(r; k) = \sum_{\mu} a_{\mu,i}(k) \theta_{\mu}(r; k)$$

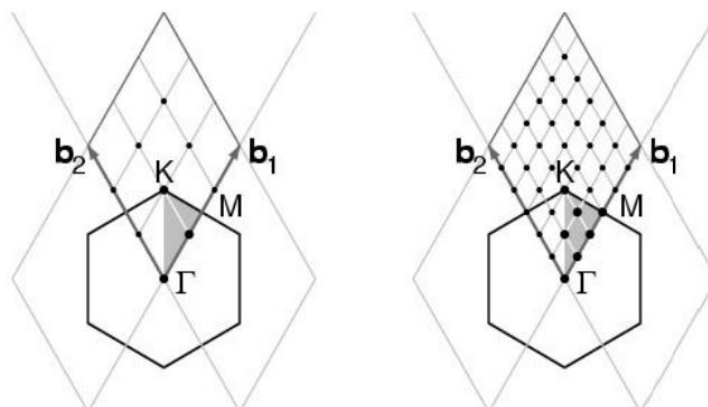
Tehnikom samousklađenog polja (engl. *self consistent field*, SCF) računati su koeficijenti ekspanzije $a_{\mu,i}(k)$ rješavanjem jednadžbe matrica za svaki vektor recipročnog prostora k . H_k je matrica hamiltonijana računata u recipročnom prostoru, E_k je dijagonalna energija matrice i S_k je matrica prekrivanja preko Blochovih funkcija. Matrica hamiltonijana, računata u direktnom prostoru H_g Fourierovim transformacijama je dijagonalizirana za svaku vrijednost k da bi se dobila skupina vlastitih vrijednosti koje opisuju H_k . Simetrija točkine grupe koristi se za rekonstrukciju hamiltonijana u recipročnom prostoru koji je u potpunosti simetričan u odnosu na operatore prostornih grupa sustava.

$$H_k A_k = S_k A_k E_k$$

$$H_k = \sum_g H_g e^{igk}$$

Temeljeno na Pack-Monkhorstovoj metodi, za generiranje recipročnog prostora koji se sastoji od k točaka, potrebno je definirati tzv. *shrinking* faktore. Postoje dva glavna *shrinking*

faktora. Prvi je IS koji određuje broj točaka k u recipročnom prostoru za dijagonalizaciju matrice hamiltonijana. U 3D kristalnoj osnovnoj rešetki uzima se uzorak točaka tzv. Pack-Monkhorstova mreža (slika 13.) s vektorima $\frac{b_1}{is_1}, \frac{b_2}{is_2}, \frac{b_3}{is_3}$ gdje su b_1, b_2 i b_3 vektori recipročne rešetke, a is_1, is_2 i is_3 su cijeli brojevi *shrinking* faktora tj. IS. Neekvivalentne točke uzorka Pack-Monkhorstove mreže k_i , uzete kao produkt *shrinking* faktora podijeljenih s redom točkine grupe, pripadaju nevodljivoj Brillouinovoj zoni (engl. *Brillouin zone*, BZ) koja koristi vlastite vrijednosti za računanje matrice hamiltonijana. Povećanjem broja IS povećava se Pack-Monkhorstova mreža te je osnovna ćelija bolje opisana, no isto tako se povećava i broj računa koji program mora obraditi, tako da je cilj pronaći vrijednost IS koja će zadovoljavajuće opisati sustav u što kraćem vremenskom roku. Drugi *shrinking* faktor je ISP, koji se koristi u računanju Fermijeve energije i matrice gustoće SCF ciklusa i nije od pretežite važnosti za nevodljive sustave, no uvijek se definira u slučaju da je pretpostavljena loša početna matrica gustoće.²⁸



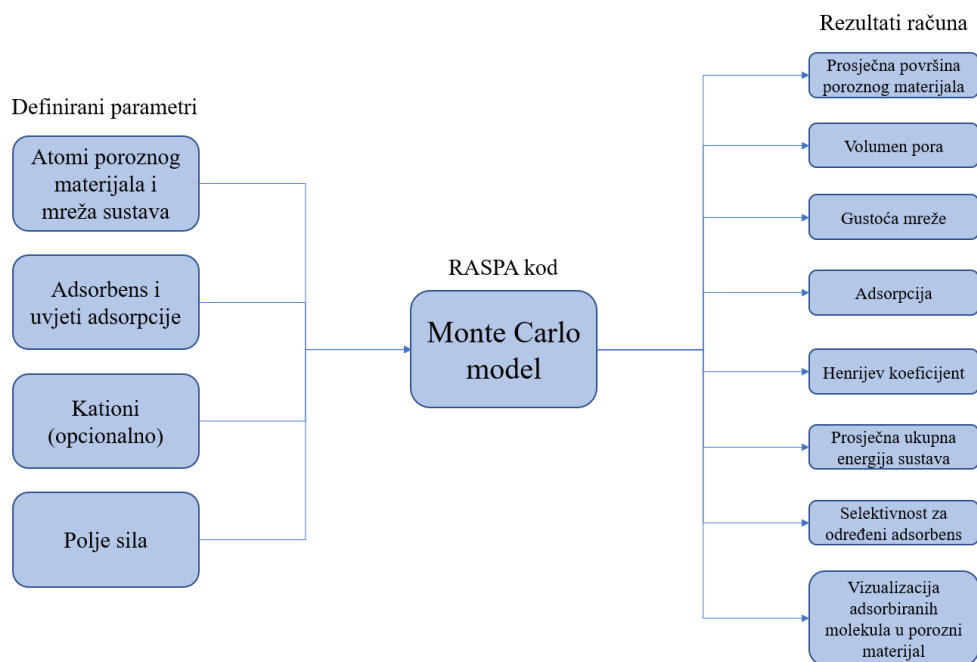
Slika 13. Ćelija recipročne rešetke 2D grafita (romb) podijeljena koristeći dvije vrijednosti IS *shrinking* faktora (3 i 6). Heksagon predstavlja Brillouinovu zonu, a sivo obojani dio je nevodljivi dio Brillouinove zone koji sadrži k_i neekvivalentnih točaka uzorka Pack-Monkhorstove mreže. (Preuzeto i prilagođeno prema ref. 28.)

2.8.2. Simuliranje adsorpcije plinova poroznih materijala

Otkrićem novih poroznih materijala pojavila se potreba za učinkovito i sistematsko mjerenje selektivnosti, kapaciteta, površine materijala i njihovih interakcija s adsorbatima. RASPA²⁹ je kod koji koristi metode Monte Carlo i molekulske dinamike opisane klasičnim poljima sila da bi proučavao adsorpciju i difuziju molekula u fleksibilnim nanoporoznim materijalima. Skraćena shema RASPA koda prikazana je na slici 14. Serijski je kod implementiran tako da može neovisno generirati točke izoterma simulacijama koje mogu varirati u temperaturi, tlaku itd. RASPA koristi tri vrste čestica prilikom simulacija, definirane prostornim koordinatama i vrijednošću naboja.

Prvi su atomi mreže, koji predstavljaju poroznu strukturu na kojoj će se simulacija odvijati. Drugi su adsorbati, molekule koje će se adsorbirati na poroznu strukturu s određenim vjerojatnostima translacije, rotacije, reinsercije, itd. prilikom simulacije. Zadnji su kationi koji se smatraju djelom mreže i utječu na adsorpciju adsorbata na površinu mreže. Nakon definiranja vrste čestica, potrebno je definirati polje sila koje će nalagati kako se čestice ponašaju za vrijeme simulacije. Lennard-Jonesov potencijal je najčešći oblik parametara definiran za korišteno polje sila. Čestice moraju biti relativno blizu jedna drugoj da bi polje imalo efekt, što čini ovo polje dobrim modelom za simulaciju van der Waalsovih sila među česticama.³⁰ Mreža je definirana brojem jediničnih ćelija proučavane porozne strukture, a potrebno je definirati i temperaturu i tlak te udio praznina.

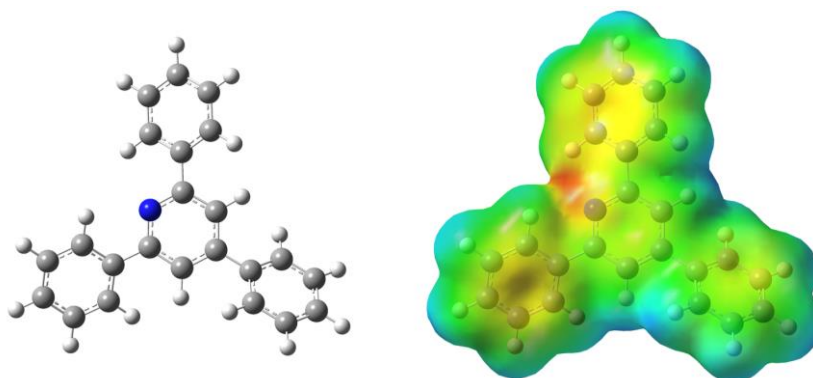
Nakon definiranja svih parametara provodi se GCMC račun, u kojem je kemijski potencijal nametnut sustavu pri fiksnom volumenu i temperaturi. Za uravnoteživanje sustava koriste se koraci umetanja i uklanjanja molekula plina iz mreže dok se ne postigne stalna vrijednost potencijala direktno povezana s fugacitetom dobivenim iz tlaka Peng-Robinsonovom jednadžbom. Nakon definiranog broja Monte Carlo ciklusa rezultat računa je vrijednost adsorpcijske izoterme plina u danoj poroznoj molekuli pri definiranom polju sila, tlaku i temperaturi. Selektivne adsorpcije smjese plinova definiranog udjela moguće je modelirati definiranjem udjela svakog od plina u smjesi. Osim adsorpcijskih izoterma, moguće je dobiti niz korisnih informacija o sustavu korištenjem RASPA koda te vizualizirati najvjerojatnija mjesta vezanja adsorbata na adsorbens.²⁹



Slika 14. Shema rada RASPA koda.

2.9. ESP vrijednosti za predviđanje interakcija adsorbata s poroznim materijalima

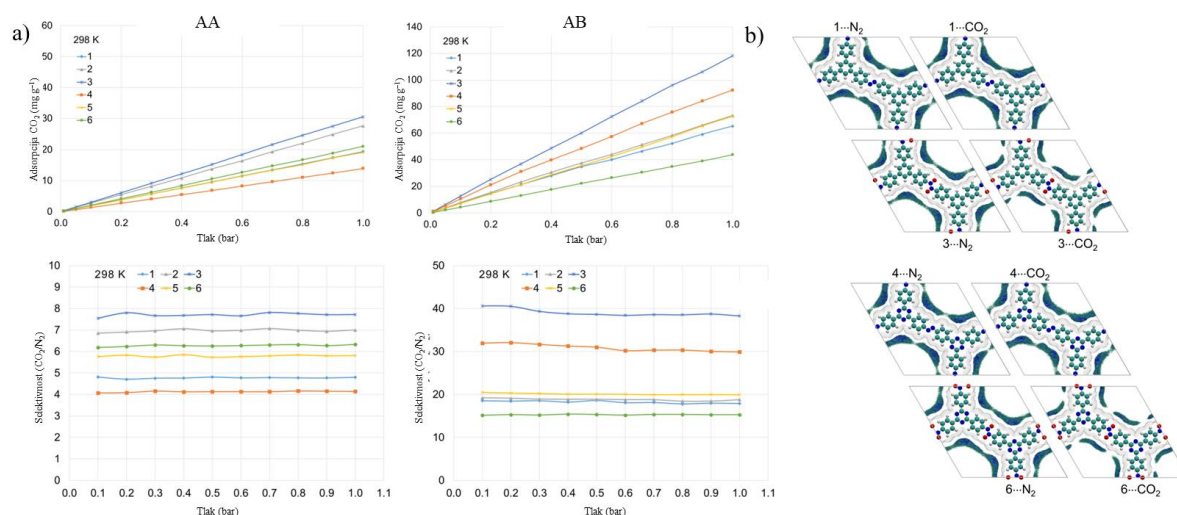
Adsorbat prilikom adsorpcije na površinu poroznog materijala stupa u međumolekulske interakcije s atomima tog materijala. Jedan od mogućih načina analize međumolekulskih interakcija je identifikacijom područja diskretnih molekula koja najvjerojatnije stupaju u interakciju na temelju vrijednosti molekuskog elektrostatskog potencijala (engl. *electrostatic potential*, ESP). Metodama računalne kemije moguće je vizualizirati raspodjelu elektronske gustoće i mapirati elektrostatski potencijal. ESP vrijednosti (slika 15.) prikazuju se na izoplohi elektronske gustoće (uobičajeno $0,002 \text{ e/bohr}^3$). ESP daje uvid u raspodjelu naboja na promatranom području plohe koji je posljedica raspodjele elektrona i naboja jezgre ispod same plohe. Najčešće se izražava kao energija (rad) kojeg tijelo mora napraviti da bi jedinični naboj iz beskonačnosti doveli na neku točku plohe. Vrijednosti dobivene kvantno-mehaničkim računima koriste se pri procjeni najvjerojatnijih mjesta interakcija koje su elektrostatske prirode (crveno-plavo, negativno-pozitivno).³¹



Slika 15. Geometrija trifenilpirazina optimizirana PBE-D3/def2-TZVP razinom teorije i ESP prikazan na izoplohi elektronske gustoće ($0,002 \text{ e/bohr}^3$). Područje s najmanjim elektrostatskim potencijalom nalazi se oko piridinskog dušika i prikazano je crvenom bojom.

2.10. Adsorpcijske izoterme i prikaz raspodjele gustoće adsorbiranih molekula plina na poroznom materijalu

Adsorpcijske izoterme za određenu strukturu moguće je dobiti Monte Carlo (GCMC) simulacijama na prethodno optimiziranim geometrijama. Tako se, odabirom temperature i tlačnog raspona (uglavnom između 0 i 1 bar) može prikazati ovisnost adsorpcije pojedinog plina ili selektivnost dvaju plinova o tlaku (slika 16a.). Iz ovakvih grafova jasno se vidi kako struktura utječe na selektivnu adsorpciju plina; plin koji najvećom adsorpcijom plina u danom tlačnom rasponu ujedno se smatra i najboljim kandidatom za sintezu poroznog organskog materijala. Selektivnost se obično mjeri kao omjer adsorpcijski izoterme dvaju plina (CO_2/N_2) u određenom molarnom omjeru (15 : 85) pri određenoj temperaturi u danom tlačnom rasponu. Rezultati grafova adsorpcijskih izoterme dodatno se mogu potkrijepiti vizualizacijom gustoće raspodjele plina na odabrani porozni materijal (slika 16b.). U danoj vizualizaciji područja obojana najtamnijom nijansom plave boje prikazuju najvjerojatnija mjesta vezanja proučavanog plina. Dani rezultati smatraju se najboljom referencom prilikom usporedbe adsorpcije odabranih struktura i spojeva.⁷

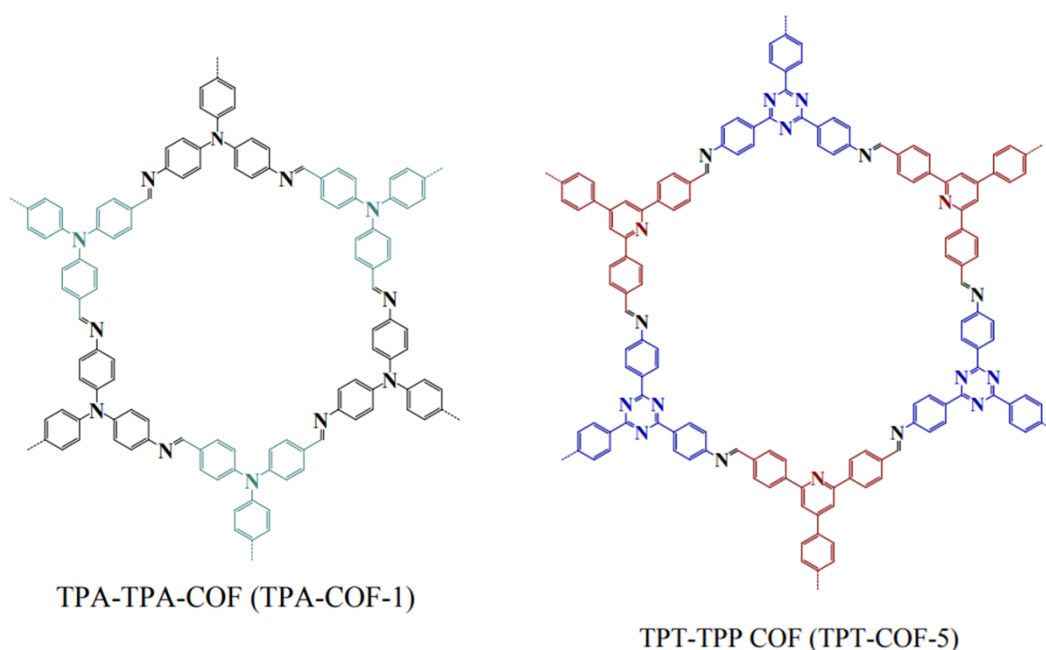


Slika 16. a) Adsorpcijske izoterme za CO_2 i selektivnost vezanja CO_2/N_2 (molarni omjer 15:85) izračunata za dvije konfiguracije pri temperaturi 298 K. b) Prikaz gustoće raspodjele N_2 i CO_2 na 2D mreže azo i azodioksidnih derivata pri temperaturi od 298 K i tlaku 1 bar (preuzeto i prilagođeno prema ref. 7).

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Optimizacije periodičkih sustava

U prvom koraku je bilo potrebno optimizirati početne periodičke sustave optimizacijom geometrije i parametara jediničnih ćelija. Početne geometrije dobivene su iz sličnih sustava s iminskim poveznicama TPA-COF-1 i TPT-COF-5 (slika 17.).¹⁴ Sustav azo-TPA-COF u kojem konektor sadrži trisuptituirani amin dobiven je jednostavnom zamjenom ugljika iminske skupine dušikom u strukturi (REFCODE: JECBAX) iz kristalografske baze podataka (CSD), nakon čije optimizacije azo poveznica je dodatno modificirana u azoksi-TPA-COF i azodioksid-TPA-COF. Sustav azo-TPP-COF s piridinskom skupinom dobiven je modifikacijom iminske u azo skupinu pretvorbom triazinske u piridinsku skupinu u strukturi TPT-COF-5.



Slika 17. Shema TPA-COF-1 i TPT-COF-5 struktura (preuzeto i prilagođeno prema ref. 14).

Generiranje struktura i modificiranje poveznica odrađeno je u programu GaussView 6³², a prostorne grupe provjerene su programom PLATON³³. Geometrije su pohranjene u cif formatu datoteka te su prilagođene programom cif2cell³⁴ kako bi se mogle koristiti u programu CRYSTAL17²⁷. Nakon podešavanja optimizacijskih parametara, početne

geometrije su optimizirane programom CRYSTAL17.²⁷ DFT računi provedeni su korištenjem PBE-D3³⁵ funkcionala u kombinaciji s osnovnim skupom pob-TZVP-*rev2*³⁶ preuzetim iz baze osnovnih skupova³⁷ uz uključene Grimmeove korekcije D3 za opis disperznih interakcija.²⁸ Korišteni kriteriji konvergencije prikazani su u tablici 1. Definiranjem Pack-Monkhorstov *shrinking* faktora u svakom smjeru uzorkovan je recipročan prostor.²⁸ *Shrinking* faktori su varirali ovisno o veličini jedinične ćelije, energijama optimiziranih sustava i vremenu utrošenim na optimizaciju. Optimizacijom dobiveno je ukupno 6 derivata AA-COF. Kod sustava s više konformacija odabrana je ona najmanje energije. Iz optimiziranih zasjenjenih AA konfiguracija TPA i azo-TPP spojeva transformacijama su generirane zvjezdaste AB konfiguracije koje su zatim provedene kroz jednaki postupak optimizacije. Također, za azo- i azodioksid-TPA-COF strukture generirane su dvije geometrije s posmaknutim slojevima, „nagnuta“ (engl. *inclined*, AA'_{incl}), i „nazubljena“ (engl. *serrated*, AA'_{serr}). AA'_{incl} geometrija generirana je i za TPP-COF strukture budući da, zbog manje prostorne grupe, optimizacija AB struktura pokazala se neuspješnom. Na temelju optimiziranih geometrija napravljene su datoteke (cif format) za daljnju analizu. Slike proučavanih struktura vizualizirane su programima Mercury 2020.1³⁸ i Vesta 3.5³⁹.

Tablica 1. Korištene vrijednosti određenih kriterija konvergencije optimizacije proučavanih spojeva koristeći DFT metodu uz PBE-D3/pob2-TZVP-*rev2* razinu teorije.

kriterij konvergencije	Vrijednost (a.u.)
razlika energija između 2 optimizacijska koraka (IG)	10^{-7}
maksimalni RMS gradijenta	0,0003
maksimalni RMS pomaka	0,0012

Iz optimiziranih struktura izdvojene su geometrije 2D monoslojeva koje su zatim optimizirane na jednakoj razini teorije kao prije navedeno (ključna riječ SLAB, ne CRYSTAL). Danim 2D i 3D optimiziranim geometrijama spojeva generirane su mape elektrostatskog potencijala u programu CRYSTAL17²⁷. Mapiran je elektrostatski potencijal na izoplohu elektronske gustoće (konturna razina 0,002 e/bohr³) programom GaussView 6³², očitane (i preračunate u kJ mol⁻¹ e⁻¹) su vrijednosti na položajima donora i akceptora, a same mape su prikazane programom Vesta 3.5³⁹ tako da im je površina skalirana na vrijednosti prikladne za danje proučavanje u rasponu -105 to 131 kJ mol⁻¹ e⁻¹. Fragmenti proučavanih COF-ova izolirani su iz strukture, modificirani da im ukupan naboj molekule bude 0 dodatkom vodika na mjesta gdje su se nalazile veze s ostatkom strukture te je postupak mapiranja elektrostatskog

potencijala ponovljen za molekule fragmenta i za proučavane plinove CO₂ i N₂ (ključna riječ MOLECULE).

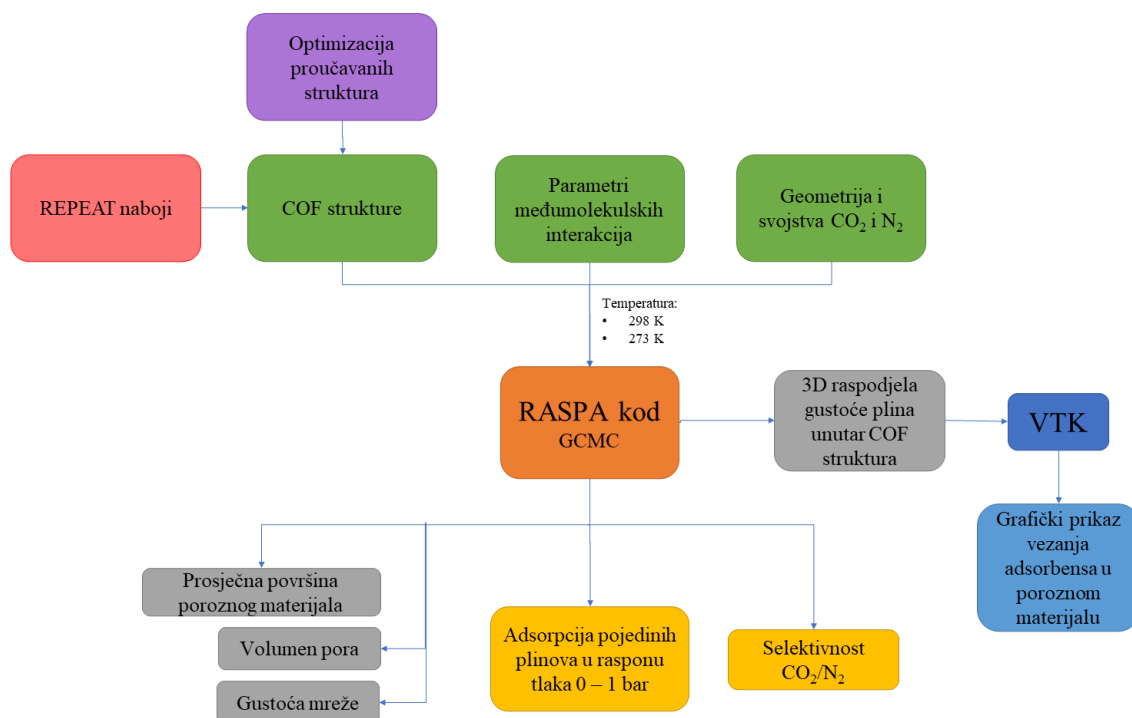
3.2. GCMC simulacije i adsorpcijske izoterme

Modeliranje adsorpcijskih koeficijenata iziskuje poznavanje naboja pojedinačnih atoma u kristalnoj ćeliji. Mullikanovi naboji nisu se pokazali prikladnima za daljnje izračune, stoga su uspoređeni atomski naboji generirani dvama programima; Chargemol^{40,41} i REPEAT⁴². Program Chargemol^{40,41} generira atomske naboje na temelju izračunate elektronske gustoće tzv. DDEC pristupom (engl. *density derived electrostatic and chemical approach*).⁴³ Za Chargemol generirane su izoplohe elektronske gustoće (programom CRYSTAL17) različitih veličina mreže budući da su vrijednosti izračunatih naboja jako ovisile na rezoluciju korištene mreže. Programom REPEAT atomski naboji generirani su na temelju prethodno izračunatih elektrostatskih potencijala (dobivene programom CRYSTAL17). Za program REPEAT pokazale su se dovoljne mreže elektrostatskog potencijala veličine četiristo točaka u smjeru prve osi jedinične ćelije te jednako razmaknutih za ostale dimenzije proučavanih struktura. Budući da REPEAT-om dobiveni atomski naboji su pokazivali rezultate veće konzistentnosti pri manjim veličinama mreže ploha (kraće vrijeme računa), oni su korišteni za daljnje račune. GCMC simulacije potrebne za generiranje vrijednosti adsorpcijskih koeficijenata dobivene su programom RASPA²⁹. Za generiranje adsorpcijskih izoterma i ostalih ranije navedenih podataka potrebno je bilo definirati početne parametre na temelju kojih program radi. Shema rada programa RASPA prikazana je na slici 14. Za svaki račun definirane su geometrije i svojstva (ime, naboj, masa itd.) adsorbata (CO₂ i N₂) koristeći trocentrični model unutar TraPPE polja sila.⁴⁴ Ostali atomi u proučavanim spojevima modelirani su koristeći DREIDING polje sila.⁴⁵ Za modeliranje interakcija između molekula plina i proučavanih spojeva korišteni su Lennard-Jonesov potencijal i Coulombove interakcije između atoma. Za Lennard-Jonesov (LJ) potencijal i Coulombove interakcije kratkog dometa korištene su granične vrijednosti predložene RASPA kodom, dok su Coulombove interakcije dugog dometa procijenjene Ewaldovom metodom zbrajanja (koja se koristi za računanje elektrostatskih energija periodičnih struktura) sa predloženom preciznošću (10⁻⁶). Simulacije su provedene pri dvije temperature, 298 K i 273 K. Dani tlak pretvoren je u fugacitet Peng-Robinsonovom jednadžbom za dobivanje stalne vrijednosti potencijala. Prije računa adsorpcijskih izoterma, specifične površine itd., određeni su tzv. Rosenbluthovi faktori na

temelju simulacije u kojoj se izračunava udio šupljina u korištenoj jediničnoj ćeliji pomoću helija (engl. *helium void fraction*).

Za proučavane GCMC simulacije korišteno je ukupno $2 \times 2 \times 8$ jediničnih ćelija, tako da sve međusobno okomite udaljenosti u superćeliji veće od dvostruke granične udaljenosti od 12 Å. Prilikom simulacije atomi unutar ćelije bili su stacionarni, dok su atomima plina dozvoljene četiri različite vrste pomaka; translacija, rotacija, ponovno umetanje i zamjena. Za faze ekvibracije i produkcije korišteno je više od 10^6 ciklusa. Proveden je niz računa (slika 18.) od kojih su najznačajniji oni za adsorpcijske koeficijente pri tlaku u rasponu od 0.001 do 1 bar.²⁹ Selektivnost CO_2/N_2 određena je kao omjer adsorpcijskih koeficijenta za smjesu CO_2 i N_2 u omjeru 15:85. Dobiveni rezultati proučavani su kao ovisnost adsorpcije pojedinog plina (CO_2 ili N_2) ili selektivnost CO_2/N_2 za svaku pojedinu mrežu pri promatranom rasponu tlakova.

Za prikaz adsorpcije molekule plina u strukturama generirane su 3D raspodjele gustoće plina unutar jedinične ćelije programom RASPA i vizualizirani programom VTK⁴⁶ (engl. *Visualisation Tool Kit*). Generirane su 3D raspodjele gustoće plinova pri temperaturama 298 K te tlaku 1 bar. Rezultati predstavljaju trodimenzijski histogram atomskih pozicija molekula plina tijekom simulacije, normirani na jediničnu ćeliju.



Slika 18. Shema korištenja programa RASPA za simuliranje i prikaz adsorpcije CO_2 i N_2 u poroznom materijalu.

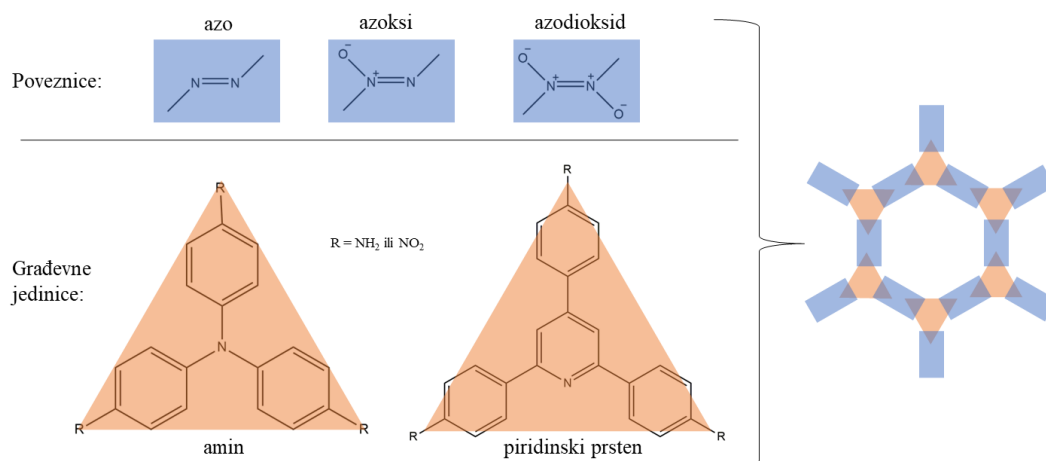
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Modelni sustavi poroznih organskih polimera

U istraživanju je korišteno 6 modelnih sustava poroznih organskih polimera (tablica 2.) čije su periodičke strukture dobivene modifikacijom strukturno sličnih spojeva i njihovom daljnjom optimizacijom. Heksagonske strukture sadrže jednu od dvije različite građevne jedinice; tris(4-supstituirani fenil)amin (TPA) i 2,4,6-tris(4-supstituirani fenil)piridin (TPP), te jednu od tri različite poveznice; azo, azoksi i azodioksidnu vezu (slika 19.). Na odabranim građevnim jedinicama proučiti će se utjecaj heteroaromatičnosti na adsorpciju CO₂. Uvođenje dušik-dušik poveznice u strukturu COF-a trebalo bi potaknuti adsorpciju molekule poput CO₂. Prema prijašnjim istraživanjima, proučavane poveznice (azo, azoksi, azodioksid) pokazale su se dobrim odabirom za sintezu novih poroznih COF-ova.⁷ Odabir poveznice minimalno utječe na samu veličinu pore, ali može imati bitan utjecaj na kristalnost. Budući da postoje 3D materijali s azodioksidnim vezama kojima je određena kristalna struktura, očekuje se da bi njihova prisutnost mogla dati kristalične materijale i u ovdje proučavanim modelnim sustavima.

Tablica 2. Modelni sustavi.

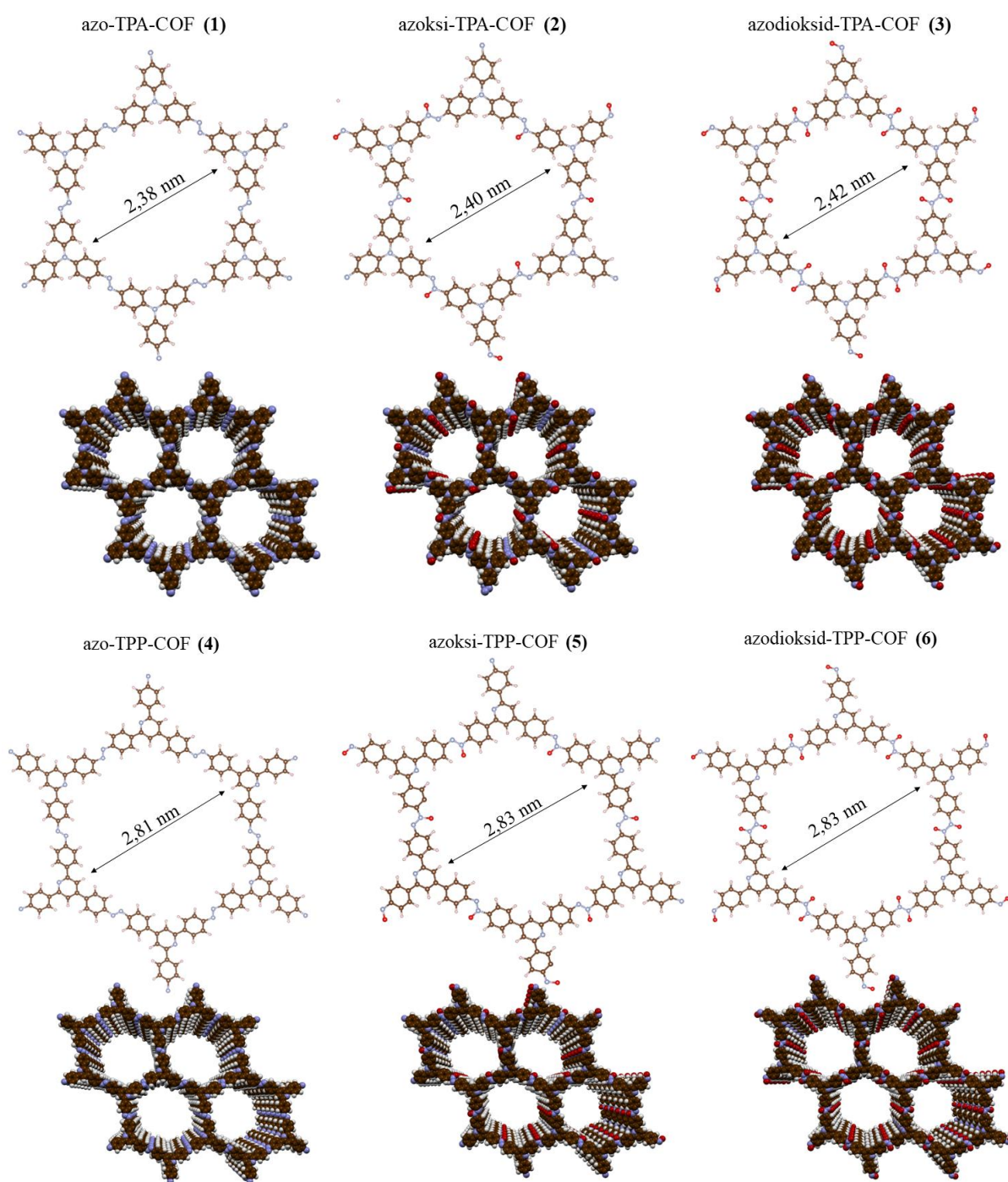
	tris(4-supstituirani fenil)amin (TPA)	2,4,6–tris(4-supstituirani fenil)piridin (TPP)
azo	azo-TPA-COF (1)	azo-TPP-COF (4)
azoksi	azoksi-TPA-COF (2)	azoksi-TPP-COF (5)
azodioksid	azodioksid-TPA-COF (3)	azodioksid-TPP-COF (6)



Slika 19. Shematski prikaz proučavanih građevnih jedinica i poveznica te njihovih slaganja u 2D polimerne mreže.

4.2. Optimizirane geometrije periodičkih modelnih sustava

Za svaki modelni sustav proučavan je utjecaj posmaka susjednih slojeva na adsorpciju CO₂. Prve i osnovne proučavane su bile strukture u kojima nema posmaka susjednih slojeva (AA, slika 20.). Strukture AA imaju jednu molekulu u jediničnoj ćeliji koja se sastoji od dvije građevne jedinice TPA ili TPP povezane azo, azoksi ili azodioksidnom vezom. Budući da vrijeme računanja ovisi o *shrinking* faktorima, prvo je bilo potrebno istražiti utjecaj *shrinking* faktora na energije optimiziranih geometrija (tablica D1.). Kao optimalni *shrinking* faktori pokazali su se $is_1=2$, $is_2=2$ i $is_3=8$, te su oni korišteni za optimizaciju svih struktura proučavanih u ovome radu. Simetričnost građevne jedinice TPA osigurala je visoku simetričnost njenih COF-ova, tako da su AA strukture **1** i **3** pripadale $P\bar{3}$ prostornu grupu nakon optimizacije, dok je modelni sustav **2** zbog smanjene simetrije azoksi veze pripadao $P3$ prostornoj grupi. Budući da uvođenje piridina smanjuje simetričnost TPP građevne jedinice, ovi COF-ovi pripadali su $P\bar{1}$ (AA strukture **4** i **6**) te $P1$ (AA strukture **5**) prostornim grupama. Prilikom optimizacije AA strukture **3**, istražen je položaj kisika azodioksidne poveznice u odnosu na položaj susjednih benzenskih prstena, te je odabrana stabilnija struktura (tablica D2. i slika D1.).



Slika 20. Optimizirane geometrije AA konfiguracija modelnih sustava 1–6.

Iz konfiguracije AA izvedene su ostale konfiguracije promjenom parametara ćelija (dvostruko veći parametar duž osi c) i posmakom jednog u odnosu na susjedni sloj. Tako su dobivene „nagnute“ (engl. *inclined*, AA'_{incl}), „nazubljene“ (engl. *serrated*, AA'_{serr}) i zvjezdaste AB konfiguracije (slika 21.). Za svaki spoj, 1–6, međusobno su uspoređene različite konfiguracije

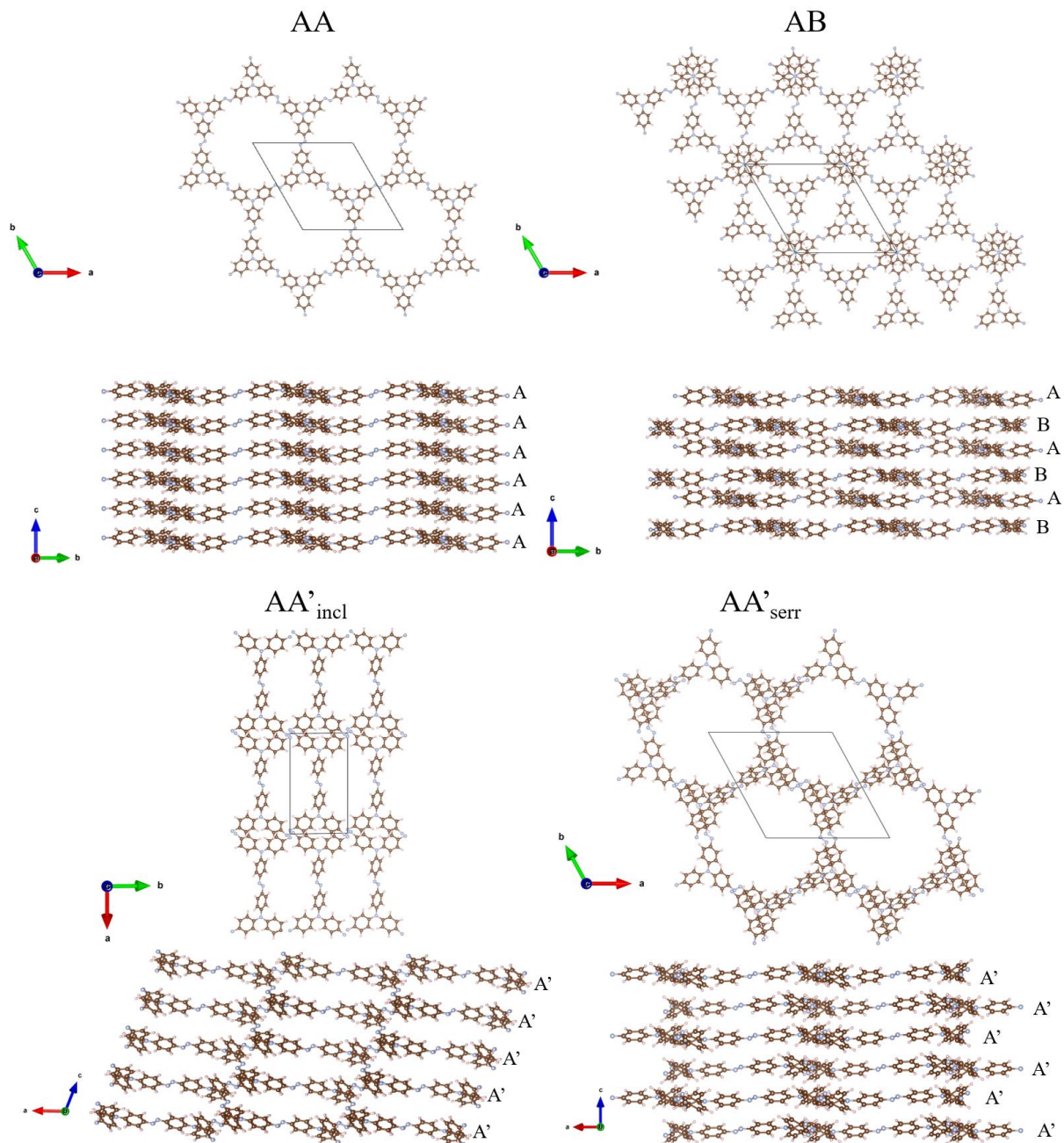
slaganja susjednih slojeva (AA, AA'_{serr}, AA'_{incl} i AB). Parametri svih proučavanih ćelija optimiziranih struktura navedeni su u tablici D3., a strukturne jedinice i kristalni sustavi prikazani su na slikama (slike D2 i D3). Strukture su uspoređivane na temelju izračunatih energija, pri čemu manja energija označuje stabilniju strukturu, a relativne energije prikazane su u tablici 3.

Tablica 3. Usporedba relativnih energija (ΔE) optimiziranih struktura skalirana na jednak broj atoma. Relativna energija izračunata je prema energiji AA konfiguracije za svaki spoj 1–6.

Spoj	Prostorna grupa	Način slaganja slojeva	Broj atoma	$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$
1 _{AA}	$P \bar{3}$	AA	68	0.00
1 _{AB}	$P \bar{3}$	AB	136	64.32
1 _{serr}	$P \bar{1}$	AA' _{serr}	136	0.96
1 _{incl}	$P \bar{1}$	AA' _{incl}	68	57.99
2 _{AA}	$P 3$	AA	71	0.00
2 _{AB}	$P 3$	AB	142	83.06
3 _{AA}	$P \bar{3}$	AA	74	0.00
3 _{AB}	$P \bar{3}$	AB	148	99.04
3 _{serr}	$P \bar{1}$	AA' _{serr}	148	12.50
3 _{incl}	$P \bar{1}$	AA' _{incl}	74	12.19
4 _{AA}	$P \bar{1}$	AA	82	0.00
4 _{AB}	$P \bar{1}$	AB	164	127.50
4 _{incl}	$P \bar{1}$	AA' _{incl}	164	-2.85
4 _{serr}	$P \bar{1}$	AA' _{serr}	164	-6.27
5 _{AA}	$P 1$	AA	85	0.00
5 _{incl}	$P \bar{1}$	AA' _{incl}	170	-4.76
6 _{AA}	$P \bar{1}$	AA	88	0.00
6 _{incl}	$P \bar{1}$	AA' _{incl}	176	4.94

Povećanje posmaka ujedno je uzrokovalo smanjenje stabilnosti proučavanih spojeva, što ukazuje na veću zastupljenost AA konfiguracija bez posmaka. Sve uspješno optimizirane AB konfiguracije proučavanih modelnih sustava energetski su nepovoljnije od struktura bez posmaka AA ili onih s veoma malim posmakom. Optimizacije modelnih sustava TPP građevne jedinice (4–6) pokazale su se računalno zahtjevnije od onih s TPA građevnom jedinicom (1–3). Unatoč višestrukim pokušajima, nije bilo moguće dobiti AB konfiguracije

spojeva 5 i 6, dok je optimizacija 4_{AB} bila uspješna, no imala je veoma visoku relativnu energiju u usporedbi s ostalim strukturama spoja 4. Važno je napomenuti da djelomično posmaknute strukture spojeva 4–6 su se pokazale stabilnije od struktura bez posmaka AA.



Slika 21. Optimizirane geometrije (PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razina teorije) spoja 1 s različitim posmakom susjednih slojeva. Prikazane su projekcije duž osi a i c .

4.3. Elektrostatski potencijali

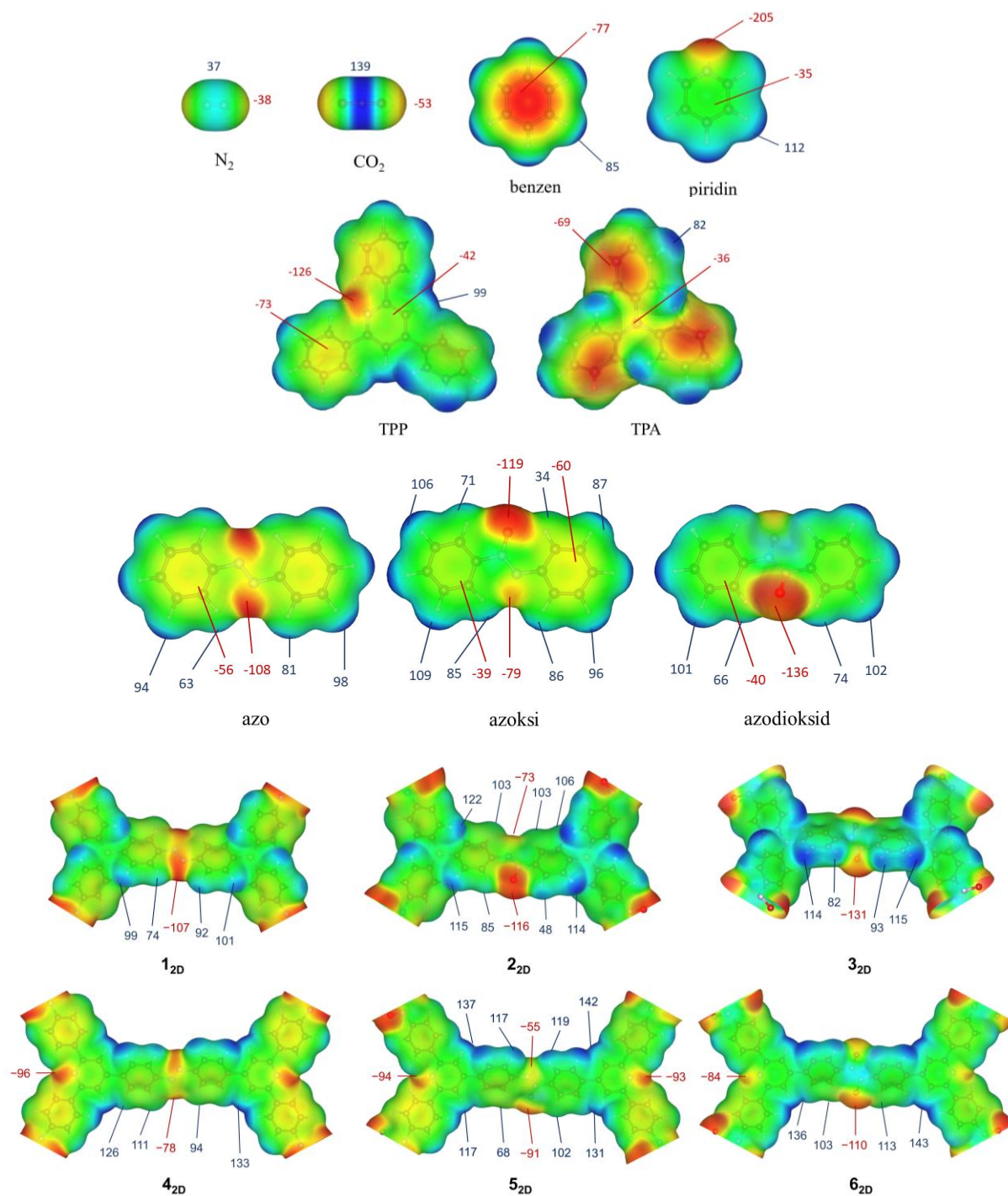
S ciljem boljeg razumijevanja međumolekulskih interakcija kovalentnih organskih polimera sa proučavanjem molekulama plina CO₂ i N₂ generirane su mape elektrostatskog potencijala. Izračunate vrijednosti elektrostatskog potencijala prikazane su na izoplohi elektronske gustoće 0,002 e/bohr³ (slika 22.). Područja na izoplohi obojana crvenom bojom prikazuju najnegativnije ESP vrijednosti, dok su područja s najpozitivnijim ESP vrijednostima obojana plavom bojom. Međumolekulske interakcije elektrostatske prirode najčešće nastaju između najnegativnijeg dijela jedne molekule i najpozitivnijeg dijela druge. Geometrije na kojima su generirane ESP vrijednosti uključuju geometrije plinova i odabranih fragmenata proučavanih molekula, 2D geometrije jednog sloja proučavanih polimera i 3D strukture polimera, sve optimizirane na istoj razini teorije. Dok 3D strukture „osjećaju“ slabe interakcije susjednih slojeva u periodičkoj strukturi, 2D geometrije predstavljaju izoliranu mrežu polimera.

4.3.1. Usporedba ESP vrijednosti molekula plina i fragmenata proučavanih polimera

Interakcije sa CO₂ su većinom elektrostatske prirode i mogle bi se predvidjeti usporedbom izračunatih ESP vrijednosti na odabranim fragmentima ili izoliranim 2D monoslojevima te onima na molekuli plina. Molekula CO₂ sadrži električni kvadrupolni moment, tj. sadrži regije veoma pozitivno nabijenog ugljika u sredini (139 kJ mol⁻¹ e⁻¹) i negativno nabijenih kisika (-53 kJ mol⁻¹ e⁻¹). Za razliku od nje, molekula N₂ ima manji kvadrupolni moment, a ESP vrijednosti imaju vrijednost od -38 do 37 kJ mol⁻¹ e⁻¹. Proučavani COF-ovi sadrže tri aromatska prstena čiji su vodici pozitivno nabijeni. Pretpostavlja se da dušik TPA građevne jedinice (-36 kJ mol⁻¹ e⁻¹) neće stupiti u međumolekulske interakcije s plinom, dok dušik TPP građevne jedinice ima značajan negativan naboj (-126 kJ mol⁻¹ e⁻¹) i jedno je od mogućih mjesta vezanja CO₂. Pokazalo se da povećanje broja atoma kisika u dušik-dušik poveznicama utječe na smanjenje ESP vrijednosti oko njih na način, azo (-108 kJ mol⁻¹ e⁻¹) < azoksi (-119 kJ mol⁻¹ e⁻¹) < azodioksid (-136 kJ mol⁻¹ e⁻¹). Najnegativniju vrijednost od triju poveznica ima kisik azodioksidne veze, te se pretpostavlja da će on tvoriti najjaču interakciju s pozitivnim dijelom molekule CO₂.

Proučavajući ESP vrijednosti 2D monoslojeva, strukture s TPA građevnom jedinicom (**12D–32D**), sadrže gotovo jednake ESP vrijednosti na dušik-dušik poveznicama kao i što su izračunate u izoliranim fragmentima (-107 kJ mol⁻¹ e⁻¹ za azo, -116 kJ mol⁻¹ e⁻¹ za azoksi i -131 kJ mol⁻¹ e⁻¹ za azodioksid). Strukture s TPP građevnom jedinicom (**42D–62D**) imaju

manje vrijednosti dušik-dušik poveznica ($-78 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za azo, $-91 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za azoksi i $-110 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za azodioksid) te će slabije vezati CO_2 od dušik-dušik poveznica spojeva s TPA građevnom jedinkom. Za spojeve **4** i **5** dušik piridina, iako manje negativan, ostaje najvjerojatnije mjesto vezanja za 2D strukture ($-96 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za azo, $-94 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za azoksi). Za spoj **6** kisik dušik-dušik poveznice ($-110 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$) negativniji je od dušika piridina ($-84 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$). Na temelju ovih rezultata CO_2 bi se primarno trebao vezati sa dušik-dušik poveznicama spojeva **1-3** i **6**, te sa dušikom piridinskog prstena spojeva **4** i **5**.



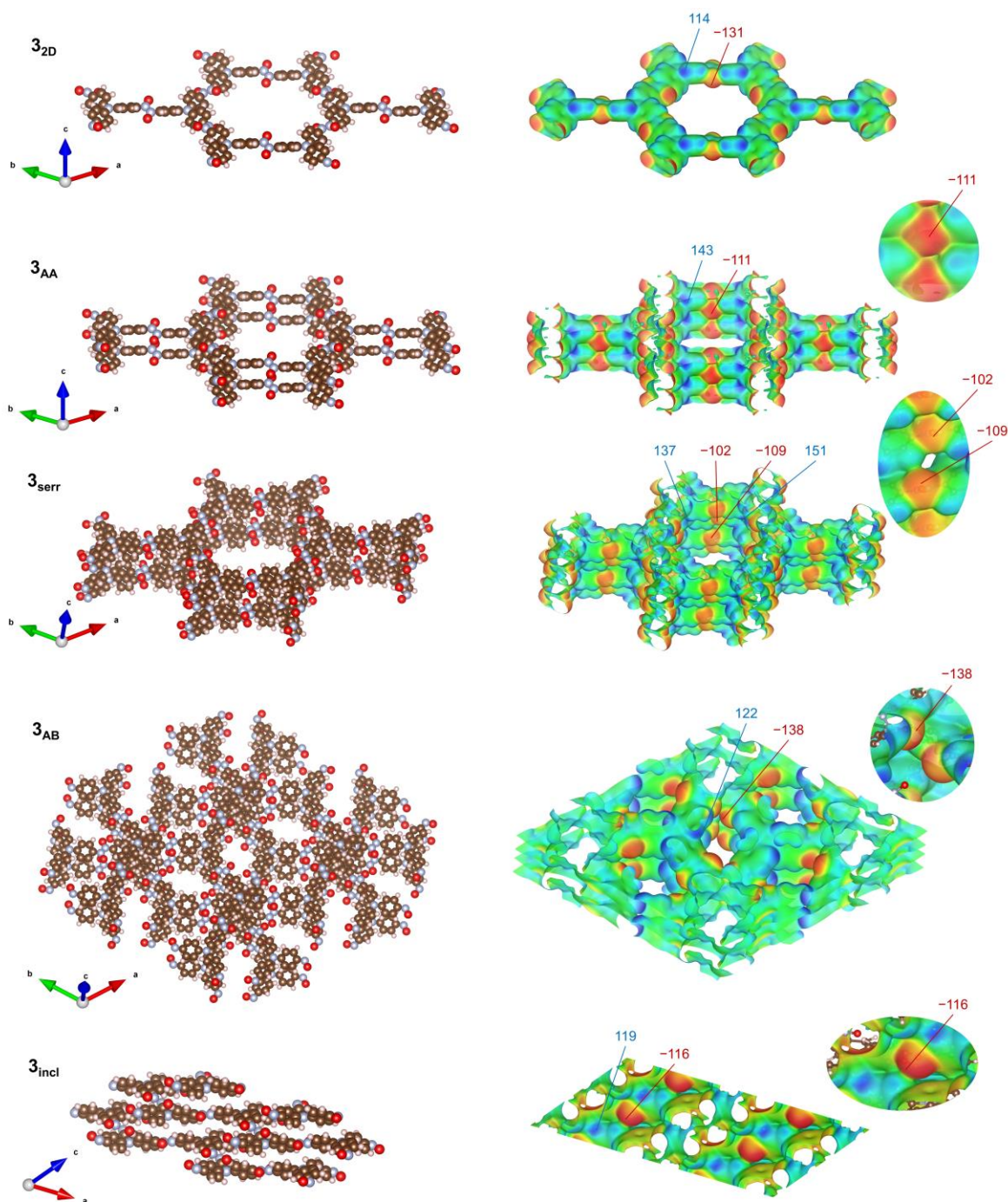
Slika 22. Mape elektrostatskog potencijala molekula za N_2 i CO_2 , benzen, piridin, trigonske građevne jedinice TPA i TPP, dušik-dušik poveznice te izolirani 2D monoslojevi spojeva **1–6**. Geometrije su optimizirane PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razinom teorije. ESP (u $\text{kJ mol}^{-1} \text{e}^{-1}$) je prikazan na plohi ukupne elektronske gustoće od $0,002 \text{ e/bohr}^3$.

4.3.2. ESP analiza kovalentnih organskih mreža

Unatoč sličnim trendovima uočenim za izolirane fragmente i izolirane 2D monoslojeve, uvođenje treće dimenzije dovodi do složenije raspodjele ESP vrijednosti. Uvođenje susjednih slojeva dovodi do zasjenjenja očekivanih mjesta vezanja iznad i ispod ravnine svakog sloja. Primarno su proučavane ESP vrijednosti spojeva **1–3**, budući da dobivene strukture imaju veću simetriju te su za te strukture dobivene sve 4 konfiguracije (slika 23.).

Proučavane vrijednosti prikazane su u tablici D4 te slikama 23. i D4-D9. Uvođenje treće dimenzije u strukture bez posmaka, dok ne utječe pretjerano na dušike poveznica (sa $-107 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za **1_{2D}** na $-104 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za **1_{AA}**), znatno smanjuje vrijednosti azodioksidnog kisika spojeva **3** (sa $-131 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za **3_{2D}** na $-110 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za **3_{AA}**). Trend se nastavlja i za djelomično posmaknute AA' strukture ($-109 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za **3_{serr}** i $-87 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za **3_{incl}**). Naime, jedino za strukture s maksimalnim posmakom AB vrijednosti kisika približno su jednake 2D strukturama (sa $-131 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za **3_{2D}** na $-138 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za **3_{AB}**). U većini spojeva, smanjenje negativnih ESP vrijednosti povezano je s povećanjem preklapanja susjednih slojeva. Strukture s maksimalnim posmakom imaju najmanji udio preklapanja u strukturi i najnegativnije ESP vrijednosti na poveznicama, stoga očekujemo najjače vezanje s CO₂ molekulama. Prilikom proučavanja AA struktura spojeva **4–6** primijećeno je da najnegativnije ESP vrijednosti pojavljuju se na dušiku piridinskog prstena, te se on smatra najvjerojatnijim mjestom vezanja CO₂.

U AA i AA'_{serr} strukturama s azo poveznicama najviše negativne ESP vrijednosti nalaze se u utoru između atoma dušika susjednih slojeva ($-120 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za **1_{AA}** i $-112 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za **1_{serr}**). Jednaka pojava javlja se i kod dušika azoksi poveznice iako nije tako istaknuta ($-69 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}^{-1}$ za **2_{AA}**). Kod azodioksidne poveznice područja najnegativnijeg ESP nalazi se na samom vrhu atoma kisika. Predviđene su i sekundarne interakcije poput vodikovih veza sa negativno nabijenim kisicima CO₂ koji dodatno stabiliziraju primarnu interakciju.



Slika 23. Mape elektrostatskog potencijala odabranih jediničnih ćelija. Spoj **3** prikazan je u 4 konfiguracije. Navedene su najpozitivnije i najnegativnije ESP vrijednosti proučavanih spojeva. Geometrije su optimizirane PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razinom teorije. ESP (u $\text{kJ mol}^{-1} \text{e}^{-1}$) je prikazan na plohi ukupne elektronske gustoće od $0,002 \text{ e/bohr}^3$.

4.4. Adsorpcijske izoterme i raspodjele gustoće adsorbiranih molekula plina

Za bolje razumijevanje rezultata ESP analize, proučavane su adsorpcijske izoterme plinova CO₂ i N₂ u spojevima **1–6** (slika 24.). Simulacije GCMC su provedene na optimiziranim geometrijama struktura bez posmaka (AA), djelomično posmaknutim strukturama (AA'_{incl} i AA'_{serr}) i maksimalno posmaknutim AB strukturama pri temperaturama 298 K i 273 K. Adsorpcijske izoterme generirane su u rasponu 0.005 do 1 bar. Računata je i selektivnost CO₂/N₂ za smjesu molarnog udjela plinova 15:85 pri različitim tlakovima.

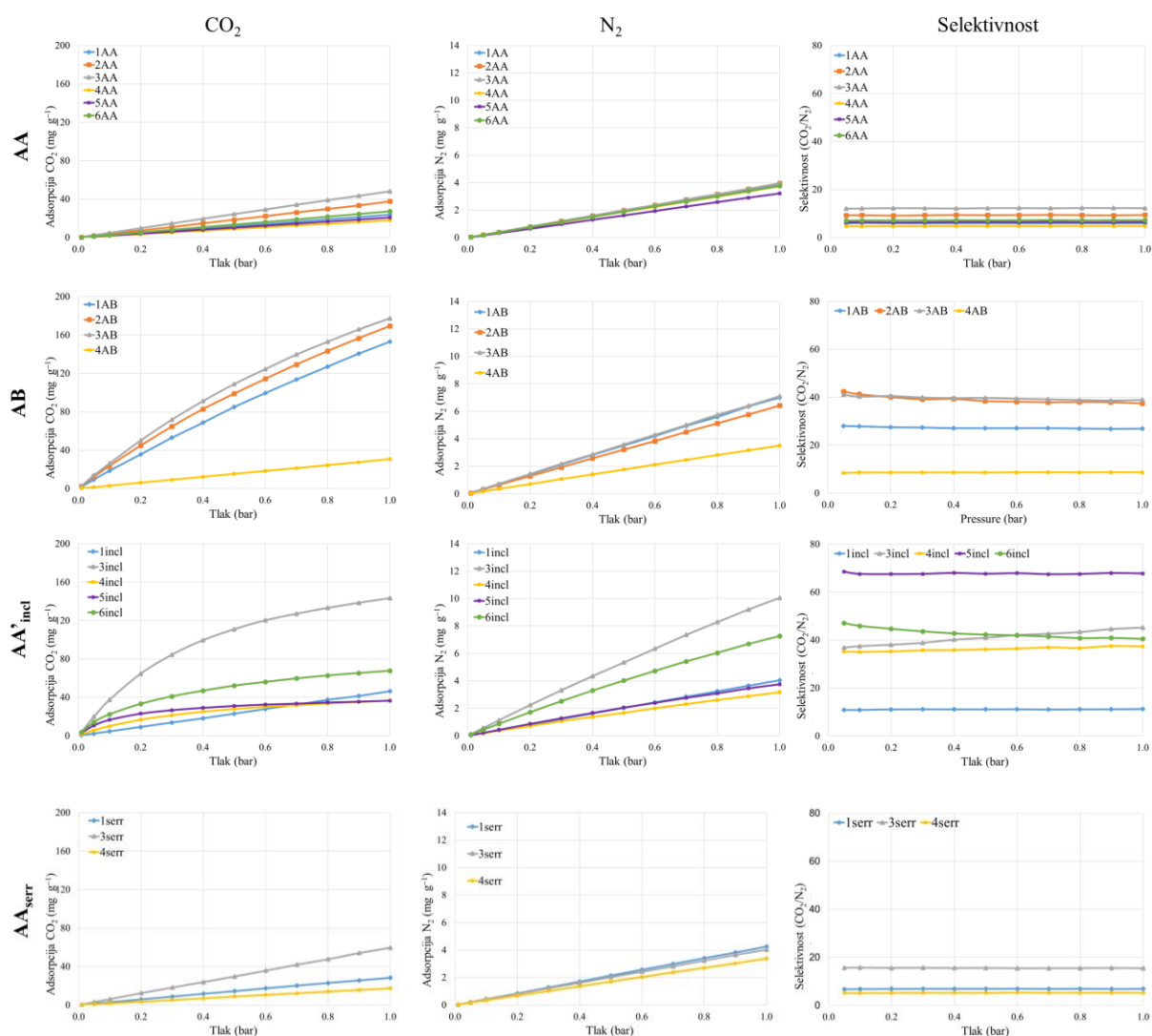
4.4.1. Utjecaj građevnih jedinica i poveznica na adsorpciju plinova

Primarno su proučavane strukture bez posmaka AA, budući da su ove strukture određene za svih šest sustava. Adsorpcijske izoterme su pokazale linearnu ovisnost adsorpcije CO₂ u prikazanom rasponu tlakova pri obje temperature (slike 24., D11. i D12.). Opaženi trendovi mogu se objasniti prikazom raspodjele gustoće adsorbiranih molekula plinova CO₂ i N₂ (slike 25. i D13.-D15.). Na temelju vrijednosti adsorpcijskih izoterma i selektivnosti CO₂/N₂, svi spojevi puno bolje adsorbiraju CO₂ od N₂. Za spoj **3_{AA}** adsorpcija CO₂ je otprilike 50 mg g⁻¹ dok je adsorpcija N₂ tek 4 mg g⁻¹ pri istom tlaku (1 bar). Dušik će se podjednako raspodijeliti duž ruba heksagonskih pora proučavanih spojeva, dok će se CO₂ više lokalizirati na mjestima najnegativnijeg naboja unutar pore, npr. oko azodioksidnih poveznica.

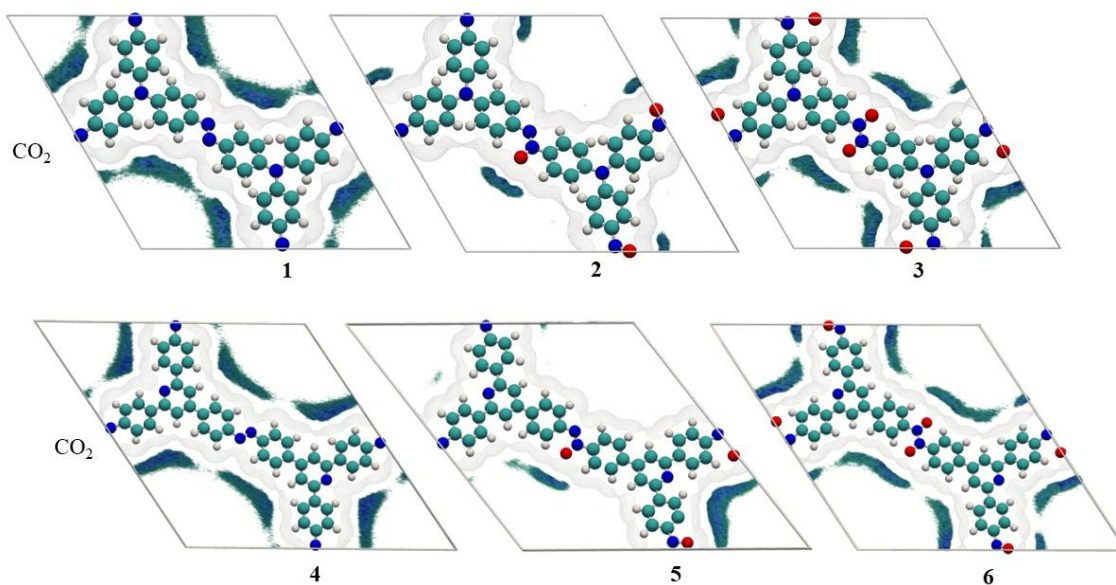
Adsorpcija CO₂ i selektivnost CO₂/N₂ rastu s porastom broja atoma kisika u strukturi. Od proučavanih spojeva spoj **3_{AA}** pokazuje najveću adsorpciju CO₂ od otprilike 50 mg g⁻¹ pri temperaturi 298 K (slika 24.). Adsorpcija dodatno raste do otprilike 105 mg g⁻¹ pri temperaturi 273 K (slika D12.). U azo spojevima **1** i **4** molekule plina su delokalizirane oko zidova pore dok se u azoksi i azodioksidnim spojevima molekule CO₂ više orijentiraju oko negativnog kisika. Azodioksidni spojevi **3** i **6** bolje adsorbiraju CO₂ od azoksi spojeva **2** i **5** zbog većeg broja veznih mjesta (azodioksidni spojevi imaju šest veznih mjesta dok azoksi spojevi imaju tri u jediničnoj ćeliji). Ovi rezultati poklapaju se s prethodnim rezultatima dobivenim analizom ESP vrijednosti.

Uvođenje piridinskog prstena u trigonske građevne jedinice uzrokuje smanjenje adsorpcije CO₂, tj.aminski spojevi **1_{AA}–3_{AA}** pokazuju bolju adsorpciju od piridinskih **4_{AA}–6_{AA}**. Ovakva adsorpcija direktno se može korelirati sa manje negativnim vrijednostima naboja kisika i dušika poveznica, što dodatno potvrđuje da su dušik-dušik poveznice primarna mjesta

adsorpcije plinova u ovim spojevima. Gledajući raspodjelu gustoće molekula plina, piridinski dušik je tek sekundarno mjesto vezanja.



Slika 24. Adsorpcijske izoterme za CO₂ i N₂ te selektivnost CO₂/N₂ (molarni udio 15:85) pri temperaturi 298 K za konfiguracije AA, AA' incl, AA' serr i AB spojeva 1–6.



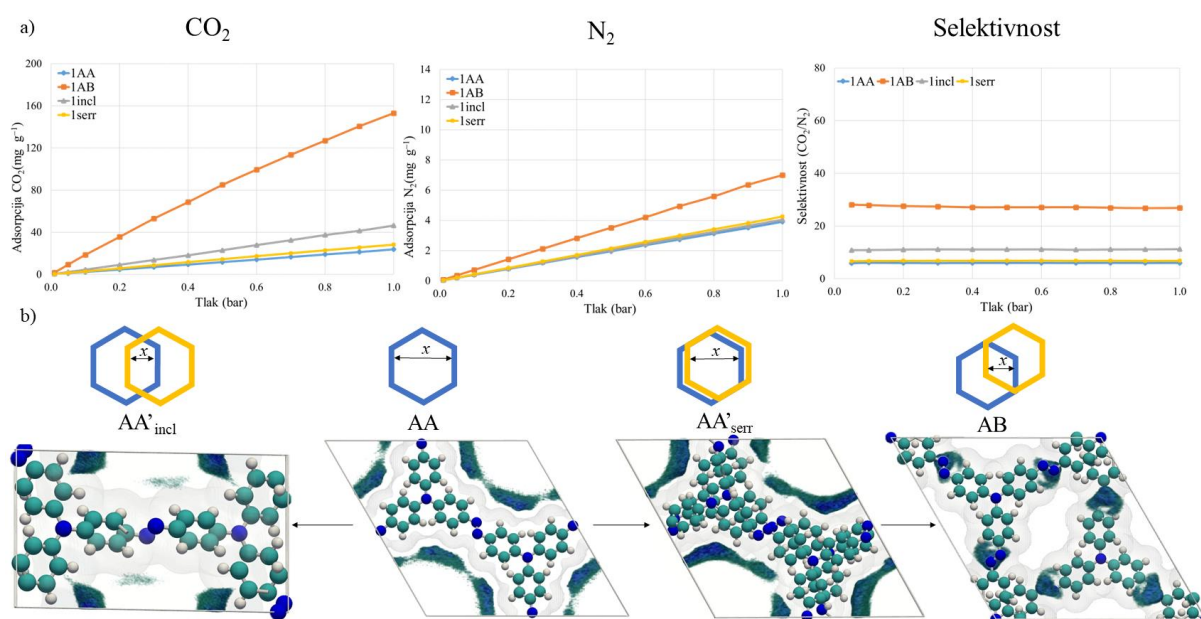
Slika 25. Raspodjela gustoće adsorbiranog CO₂ u spojevima 1–6 konfiguracije AA susjednih slojeva pri temperaturi 298 K i tlaku 1 bar.

4.4.2. Utjecaj posmaka susjednih slojeva na adsorpciju plinova

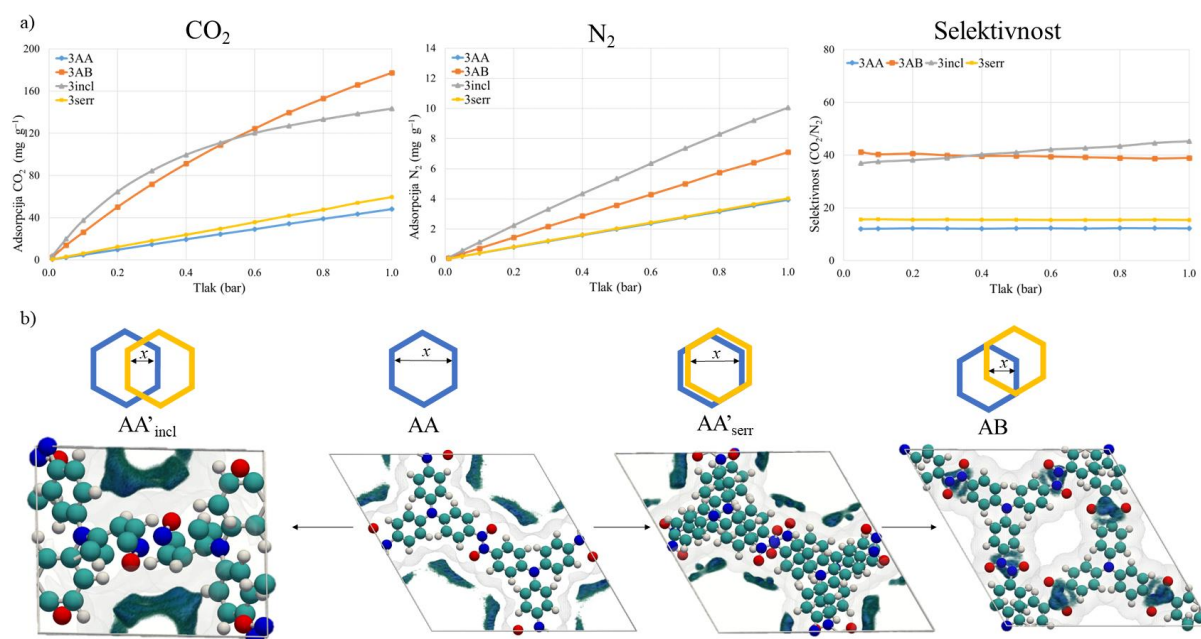
Neke studije predlažu da su posmaknute strukture preferirane u odnosu na strukture bez posmaka. Stoga, provedena su istraživanja utjecaja posmaka struktura na adsorpciju plinova CO₂ i N₂ (slike D11. i D12.). Iako je usporedba rađena na spojevima **1** i **3** (slike 26. i 27.) zbog visoke simetričnosti struktura i najmanje problema prilikom optimizacije geometrija, isti trendovi primijećeni su za ostale sustave. Posmak susjednih slojeva u oba spoja rezultira većom adsorpcijom plinova CO₂ i N₂. Smatra se da će strukture s maksimalnim posmakom najbolje adsorbirati CO₂ u svoju strukturu. Od svih proučavanih struktura, najveću adsorpciju imala je struktura spoja **3_{AB}** čija adsorpcija pri tlaku 1 bar je iznosila približno 180 mg g⁻¹ pri temperaturi 298 K i 320 mg g⁻¹ pri temperaturi 273 K. Prikaz gustoće raspodjele molekula plina u AB strukturama pokazuje da su primarna mjesta vezanja na elektronegativnim kisicima i dušicima dušik-dušik poveznica, te da se zbog pomicanja slojeva u strukturi znatno povećava broj veznih mjesta za CO₂, sa 6 veznih mjesta spoja **3_{AA}** na čak 12 u spoju **3_{AB}**. Iako se povećava i adsorpcija N₂, ona je neznatna u usporedbi sa povećanjem adsorpcije CO₂ (slike D11. i D12.), što dovodi i do povećanja selektivnosti.

Također su proučavane adsorpcije i dvije djelomično posmaknute strukture; AA'_{serr} i AA'_{incl}. AA'_{serr} konfiguracije imaju manji posmak susjednih slojeva od AA'_{incl}, što se odražava i na rezultate istraživanja. Adsorpcija i selektivnost tek malo rastu za strukture AA'_{serr} u odnosu na strukture bez posmaka AA. Međutim, taj mali porast adsorpcije potvrđuje da posmak strukture utječe na vezanje CO₂ u strukturu. Mnogo značajniji utjecaj ima posmak u smjeru jedne osi jedinične ćelije, AA'_{incl}, pri kojem dolazi do značajnog porasta adsorpcije CO₂, te još značajnijeg porasta selektivnosti za određene spojeve. Tako najveću selektivnost od svih struktura ima spoj **5_{incl}** sa približnom vrijednošću od 70 pri temperaturi 298 K i tlaku 1 bar. Kod spoja **4** (slike D11. i D12.), nagnuta struktura ima veću adsorpciju CO₂ od AB strukture. Prijedlog povećanja selektivnosti, pogotovo kod spojeva **4_{incl}**–**6_{incl}** je značajno smanjenje dostupnog volumena pora i prosječne površine jediničnih ćelija nagnutih struktura (tablica D5. i slika D10.).

Rezultati upućuju na korelaciju između jačine posmaka i adsorpcije CO₂. Jači posmak kao u AA'_{incl} i AB konfiguracijama rezultira i većom adsorpcijom CO₂. Dok su AB posmaknute strukture energijski manje povoljne za svih šest sustava, nagnute AA'_{incl} postaju energijski povoljnije od zasjenjenih AA u spojevima s TPP konektorima, te azoksi i azodioksidnim poveznicama.



Slika 26. a) Adsorpcijske izoterme za CO₂ i N₂ te selektivnost CO₂/N₂ (molarni udio 15:85) pri temperaturi 298 K za strukture AA, AA'_{incl}, AA'_{serr} i AB spoja **1**. b) Raspodjela gustoće adsorbiranog CO₂ za različite konfiguracije spoja **1** pri temperaturi 298 K i tlaku 1 bar.



Slika 27. a) Adsorpcijske izoterme za CO₂ i N₂ te selektivnost CO₂/N₂ (molarni udio 15:85) pri temperaturi 298 K za strukture AA, AA'_{incl}, AA'_{serr} i AB spoja **3**. b) Raspodjela gustoće adsorbiranog CO₂ za različite konfiguracije spoja **3** pri temperaturi 298 K i tlaku 1 bar.

§ 5. ZAKLJUČAK

Metodama računalne kemije istražen je utjecaj građevnih jedinki i poveznica na strukturna i adsorpcijska svojstva poroznih organskih polimera za selektivnu adsorpciju CO₂ u odnosu na N₂. Istraživanje je provedeno na ukupno šest spojeva koje su sačinjavale dvije građevne jedinice: tris(4-supstituirani fenil)amin (TPA) i 2,4,6-tris(4-supstituirani fenil) piridin (TPP), te jedna od tri različite poveznice; azo, azoksi i azodioksidne veze. Pretpostavljeno je da ovakvi spojevi grade kovalentne organske mreže s heksagonskim porama u kojima dolazi do posmaka susjedna slojeva. Proučene su četiri moguće konfiguracije slaganja slojeva; zasjenjena AA, djelomično posmaknute konfiguracije („nagnuta“ AA'_{incl} i „nazubljena“ AA'_{serr}) te konfiguracija s maksimalnim posmakom slojeva AB.

Na temelju izračunatih vrijednosti elektrostatskih potencijala molekula plinova, odabranih fragmenata, dvodimenzijskih monoslojeva i trodimenzijskih mreža moguće je predvidjeti najvjerojatnija mjesta vezanja CO₂. Povećanjem broja atoma kisika u poveznicama (azo < azoksi < azodioksid) one postaju sve negativnije. Na temelju ESP analize predviđena je najbolja adsorpcija CO₂ na spoj **3_{AB}** koji ima najnegativniju vrijednost elektrostatskog potencijala na azodioksidnom kisiku (−137 kJ mol^{−1} e^{−1}).

GCMC simulacijama generirane su adsorpcijske izoterme za svaku konfiguraciju spojeva **1–6**, prethodno optimiziranu periodičkim DFT metodama na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije. Dobiveni rezultati dodatno su bili potkrijepljeni prikazom raspodjele gustoće molekula adsorbiranih plinova unutar jediničnih ćelija odabranih struktura. Povećanjem broja atoma kisika u strukturi (azo < azoksi < azodioksid) povećava se adsorpciju CO₂. Najbolja mjesta vezanja CO₂ nalaze se oko kisika u azoksi i azodioksidnim vezama. Od dvije proučavane građevne jedinice,aminska TPA, pokazala je bolju adsorpciju CO₂ od piridinske TPP građevne jedinice. Spoj **3** (azodioksid-TPA-COF) pokazao je najbolju adsorpciju CO₂. Veći posmak susjednih slojeva (AA < AA'_{serr} < AA'_{incl} < AB) također utječe na povećanu adsorpciju CO₂. Strukture AB s maksimalnim posmakom slojeva pokazale su najbolju adsorpciju CO₂, te je potvrđena pretpostavka izvedena na temelju ESP analize da će struktura **3_{AB}** najbolje adsorbirati CO₂, približno 180 mg g^{−1} pri temperaturi 298 K i tlaku od 1 bar.

Međutim, strukture AB s maksimalnim posmakom ujedno su se pokazale i najmanje stabilnima od svih istraženih konfiguracija.

Uzevši u obzir rezultate ovoga i prethodnih istraživanja, azodioksidna poveznica smatra se obećavajućim novim kandidatom za sintezu novih poroznih organskih polimera za adsorpciju CO₂. Računalne metode temeljene na usporedbi elektrostatskih potencijala i GCMC simulacija kojima se mogu dobiti adsorpcijske izoterme mogu biti korisne za dizajn novih poroznih organskih polimera za selektivnu adsorpciju CO₂.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA (prema potrebi)

AA	Struktura bez posmaka slojeva
AA'_{incl}	Struktura s “nagnutim” (engl. <i>inclined</i>) slojevima
AA'_{serr}	Struktura s “nazubljenim” (engl. <i>serrated</i>) slojevima
AB	Struktura s maksimalnim posmakom slojeva
BSSE	greška superpozicije osnovnog skupa (engl. <i>basis set superposition error</i>)
BZ	Brillouinova zona (engl. <i>Brillouin zone</i>)
COF	Kovalentna organska mreža (engl. <i>Covalent organic framework</i>)
DFT	Teorija funkcionala gustoće (engl. <i>Density Functional Theory</i>)
ESP	Elektrostatski potencijal (engl. <i>Electrostatic potential</i>)
GCMC	engl. <i>Grand-canonical Monte Carlo</i>
HF	Hartree Fock
PES	Ploha potencijalne energije (engl. <i>Potential Energy Surface</i>)
POP	Porozni organski polimeri (engl. <i>Porous organic polymers</i>)
SCF	Samousklađeno polje (engl. <i>Self consistent field</i>)
TPA	tris(4-supstituirani fenil)amin
TPP	2,4,6–tris(4-supstituirani fenil)piridin

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. R. S. Haszeldine, *Science* **325** (2009) 1647–1652.
2. R. J. Notz, I. Tönnies, N. McCann, G. Scheffknecht, H. Hasse, *Chem Eng Technol* **34** (2011) 163–172.
3. D. Leaf, H. J. H. Verolme, W. F. Hunt, *Environ Int* **29** (2003) 303–310.
4. M. Mikkelsen, M. Jørgensen, F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.* **3** (2010) 43–81.
5. Z. Li, Y. Zhi, X. Feng, X. Ding, Y. Zou, X. Liu, Y. Mu, *Chem. - Eur. J.* **21** (2015) 12079–12084.
6. A. Sharma, A. Malani, N. Medhekar, R. Babarao, *CrystEngComm* **19** (2017) 6950–6963.
7. P. Šutalo, M. Pisačić, I. Biljan, I. Kodrin, *CrystEngComm* **24(26)** (2022) 4748–4763.
8. D. M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
9. C. T. Chiou, *Fundamentals of the Adsorption Theory. Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*, John Wiley & Sons, New York 2003.
10. J. Wang, X. Guo, *Chemosphere* **258** (2020) 127279.
11. <https://www.particletechlabs.com/analytical-testing/gas-adsorption-and-porosimetry/bet-specific-surface-area> (datum pristupa 18. studenog 2022.)
12. K. V. Kumar, S. Gadipelli, B. Wood, K. A. Ramisetty, A. A. Stewart, C. A. Howard, D. J. L. Brett, F. Rodriguez-Reinoso, *J Mater Chem A Mater* **7** (2019).
13. H. A. Patel, J. Byun, C. T. Yavuz, *ChemSusChem* **10** (2017) 1303–1317.
14. A. F. El-Mahdy, C. H. Kuo, A. Alshehri, C. Young, Y. Yamauchi, J. Kim, S. W. Kuo. *J Mater Chem A Mater* **6(40)** (2018) 19532–19541.
15. X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem Soc Rev* **41** (2012) 6010.
16. S.Y. Ding, W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 548–568.
17. Z. Li, X. Feng, Y. Zou, Y. Zhang, H. Xia, X. Liu, Y. Mu. *Chem. Commun.* **50** (2014) 13825–13828.
18. Z. B. Zhou, P. J. Tian, J. Yao, Y. Lu, Q. Y. Qi, X. Zhao, *Nat Commun* **13** (2022) 2180.
19. I. Rončević, P. Bibulić, H. Vančik, I. Biljan, *Struct Chem* **29** (2018) 1489–1497.

20. P. Bibulić, I. Rončević, M. Špadina, I. Biljan, H. Vančik, *J Phys Chem A* **124** (2020) 10726–10735.
21. K. S. Rawat, S. Borgmans, T. Braeckevelt, C. V. Stevens, P. Van Der Voort, V. Van Speybroeck, *ACS Appl Nano Mater* **5**, (2022) 14377–14387.
22. G. R. Desiraju, *J Am Chem Soc* **135** (2013) 9952–9967.
23. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 2007.
24. D. Dubbeldam, A. Torres-Knoop, K. S. Walton, K. *Mol Simul* **39** (2013) 1253–1292.
25. M. Konstantakou, A. Gotzias, M. K. Kainourgiakis, *GCMC simulations of gas adsorption in carbon pore structures, in applications of Monte Carlo Method in Science and Engineering*, InTech, 2011.
26. Y. Zhou, T. Zhou, K. Sundmacher, *Comput.-Aided Chem. Eng.* **48** (2020) 895–900.
27. R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rèrat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, and B. Kirtman, “Quantum-Mechanical Condensed Matter Simulations with CRYSTAL17”, *WIREs Comput Mol Sci.* e1360 (2018)
28. R. Dovesi, V.R. Saunders C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D’Arco, M. Llunell, M. Causà, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, S. Casassa “CRYSTAL17 User’s Manual”, University of Torino, Torino, 2017
29. D. Dubbeldam, S. Calero, D. E. Ellis, R. Q. Snurr, *Mol Simul* **42** (2016) 81–101.
30. M. Schauerl, S. M. Kantonen, L. P. Wang, M. K. Gilson, M. *Commun Chem* **3** (2020) 173.
31. M. B. Sponsler, E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern physical organic chemistry*. University science books, Sausalito, 2005.
32. GaussView, Version 6, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
33. A. L. J. Spek, *J Appl Crystallogr* **36** (2003) 7–13.
34. T. Björkman, *Comput Phys Commun* **182** (2011) 1183–1186.
35. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys Rev Lett* **77** (1996) 3865.
36. F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005) 3297–3305.
37. <https://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>. (datum pristupa 15. studenog 2021.)

38. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Plating, *J Appl Crystallogr* **53**, (2020) 226–235.
39. K. Momma, F. Izumi, *J Appl Crystallogr* **44** (2011) 1272–1276.
40. T. A. Manz, N. G. Limas, *RSC Adv* **6** (2016) 47771–47801.
41. N. G. Limas, T. A. Manz, *RSC Adv* **6** (2016) 45727–45747.
42. C. Campaña, B. Mussard, T. K. Woo, *J Chem Theory Comput* **5** (2009) 2866–2878.
43. T. A. Manz, D. S. Sholl, *J Chem Theory Comput* **8** (2012) 2844–2867.
44. M. G. Martin, J. I. Siepmann, *J Phys Chem B* **102** (1998) 2569–2577.
45. S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 8897–8909.
46. W. Schroeder, K. Martin, B. Lorensen, *The Visualization Toolkit* (Kitware, New York, 2006).

§ 8. DODATAK

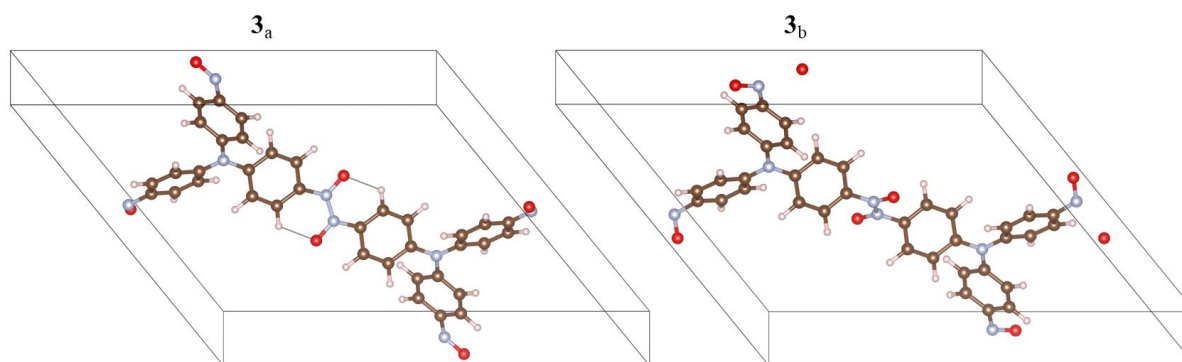
8.1. Geometrije i strukture proučavanih spojeva

Tablica D1. Ovisnost energije o korištenim *shrinking* faktorima. Relativna energija (ΔE) izračunata je prema najmanjoj energiji dobivenoj za sve testirane *shrinking* faktore za svaki spoj pojedinačno.

spoj	<i>shrinking</i> faktor	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$
1	118	-4784881.75	13.11
	2210	-4784894.55	0.31
	228	-4784894.57	0.28
	1110	-4784881.74	13.12
	2210	-4784894.57	0.28
	3312	-4784894.86	0.00
2	118	-5968435.65	0.52
	2210	-5968436.17	0.00
	228	-5968436.17	0.00
3	118	-5376783.13	7.46
	2210	-5376790.59	0.00
	228	-5376790.59	0.00

Tablica D2. Ovisnost energije dvije moguće AA strukture spoja **3** o korištenim *shrinking* faktorima. Relativna energija (ΔE) izračunata je prema najmanjoj energiji dobivenoj za sve testirane *shrinking* faktore za svaki spoj pojedinačno.

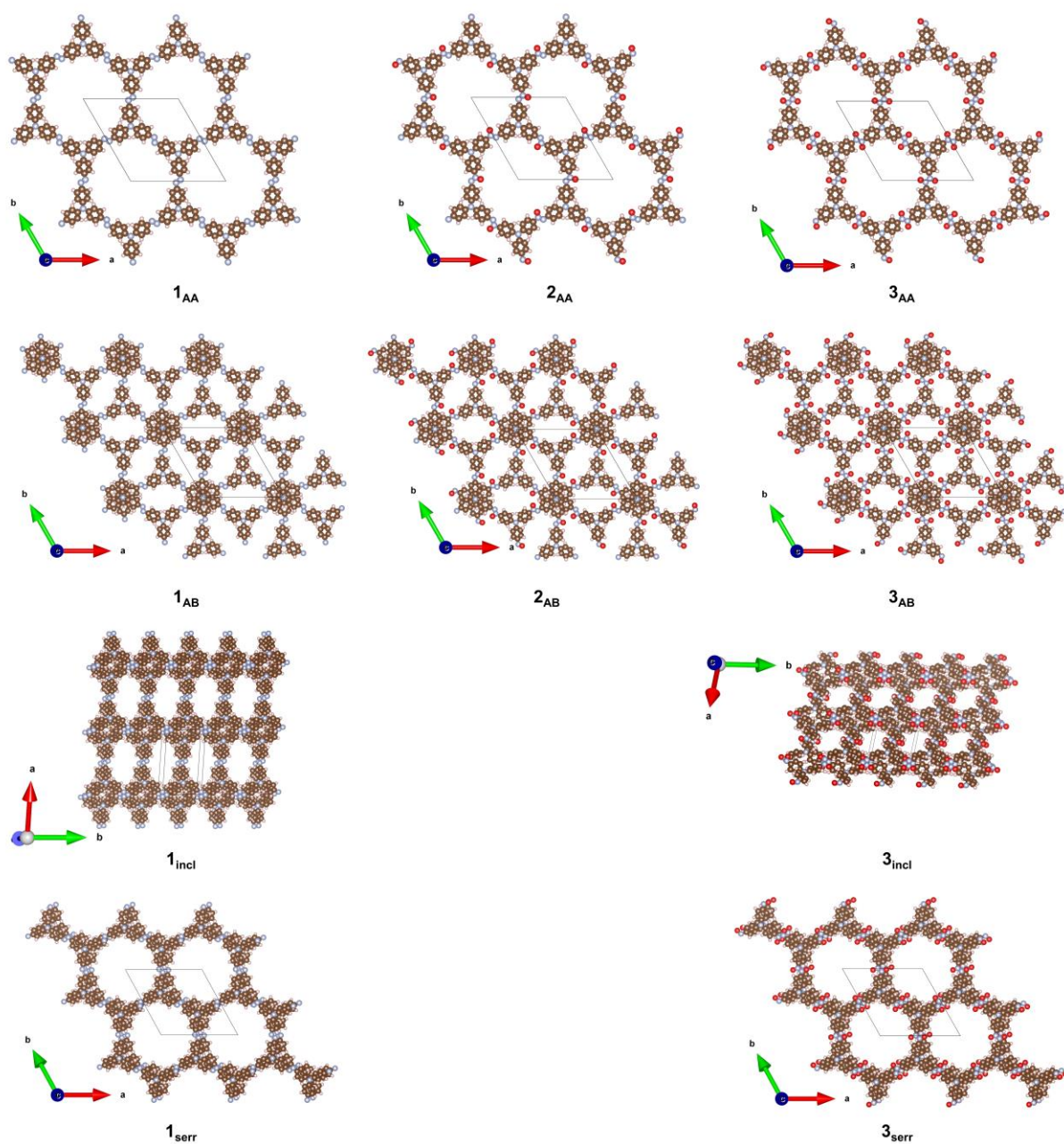
struktura	<i>shrinking</i> faktor	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$
3_a	118	-5968415.60	5.56
	2210	-5968421.16	0.00
3_b	118	-5968435.65	0.52
	2210	-5968436.17	0.00



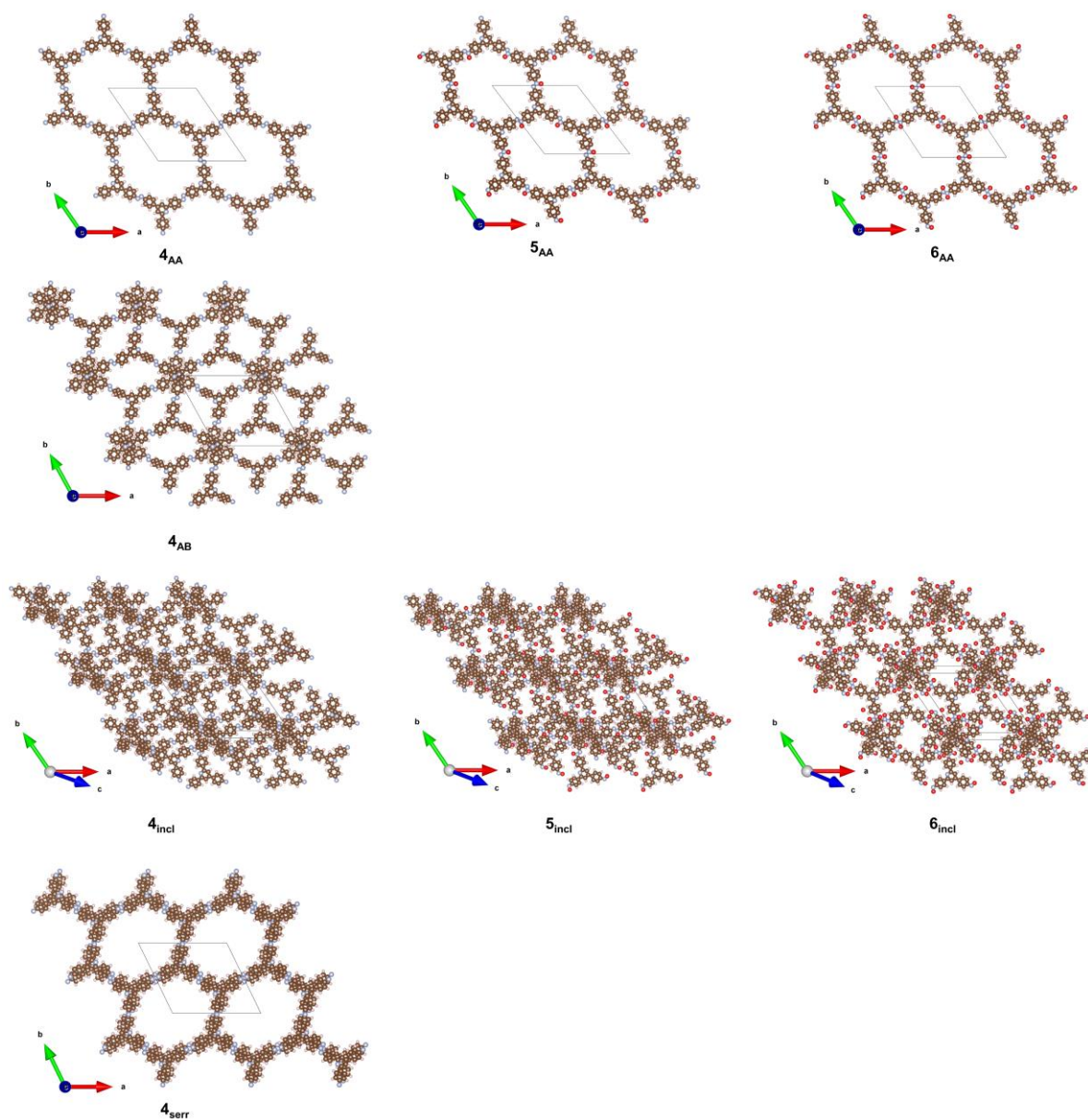
Slika D1. Dvije moguće AA strukture spoja 3

Tablica D3. Parametri jediničnih ćelija (a , b , c , α , β i γ) optimiziranih geometrija spojeva 1–6 modeliranih kao izolirani 2D monoslojevi te AA, AA' i AB strukture.

	Spoj	Prostorna grupa	CRYSTAL17 oznaka	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
2D monoslojevi	1	$P \bar{3}^*$	65	20.6105	20.6105				120
	2	$P \bar{3}^*$	65	20.7126	20.7126				120
	3	$P \bar{3}^*$	65	21.0133	21.0133				120
	4	$P \bar{1}^*$	1	26.0279	26.1225				123.5
	5	$P \bar{1}^*$	1	26.3216	25.9899				123.1
	6	$P \bar{1}^*$	1	26.4277	26.4674				123.5
AA	1 _{AA}	$P \bar{3}$	147	20.6340	20.6340	3.8350	90	90	120
	2 _{AA}	$P \bar{3}$	143	20.7754	20.7754	3.8074	90	90	120
	3 _{AA}	$P \bar{3}$	147	20.9216	20.9216	3.7374	90	90	120
	4 _{AA}	$P \bar{1}$	2	25.8345	26.1224	3.5616	83.2	83.7	123.1
	5 _{AA}	$P \bar{1}$	1	26.4096	25.4401	3.6050	87.7	67.2	122.7
	6 _{AA}	$P \bar{1}$	2	26.2274	26.2238	3.5321	93.9	94.7	123
AA' („nagnuta“)	1 _{incl}	$P \bar{1}$	2	18.9442	10.7545	6.4863	108.9	111.4	83.9
	3 _{incl}	$P \bar{1}$	2	15.3047	11.0538	7.2819	111.7	48.3	108.4
	4 _{incl}	$P \bar{1}$	2	25.0409	25.6254	7.7386	136.4	33.2	124.8
	5 _{incl}	$P \bar{1}$	2	24.8446	25.2093	6.9099	134.8	36.8	124.1
	6 _{incl}	$P \bar{1}$	2	25.4338	25.8517	7.0414	135.0	38.9	124.2
AA' („nazubljena“)	1 _{serr}	$P \bar{1}$	2	20.5117	20.6276	8.0509	106.8	81.9	119.7
	3 _{serr}	$P \bar{1}$	2	20.9938	20.8784	7.8142	104.5	85.0	119.7
	4 _{serr}	$P \bar{1}$	2	26.0300	22.7862	6.8638	95.5	80.3	116.4
AB	1 _{AB}	$P \bar{3}$	147	20.6388	20.6388	7.2802	90	90	120
	2 _{AB}	$P \bar{3}$	143	20.7754	20.7754	7.3696	90	90	120
	3 _{AB}	$P \bar{3}$	147	20.9130	20.9130	7.1398	90	90	120
	4 _{AB}	$P \bar{1}$	2	25.9475	23.7163	6.0332	88.0	93.4	118.8



Slika D2. Optimizirane geometrije (PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razina teorije) različitih vrsta slaganja 2D slojeva u TPA-COF-ovima 1–3.

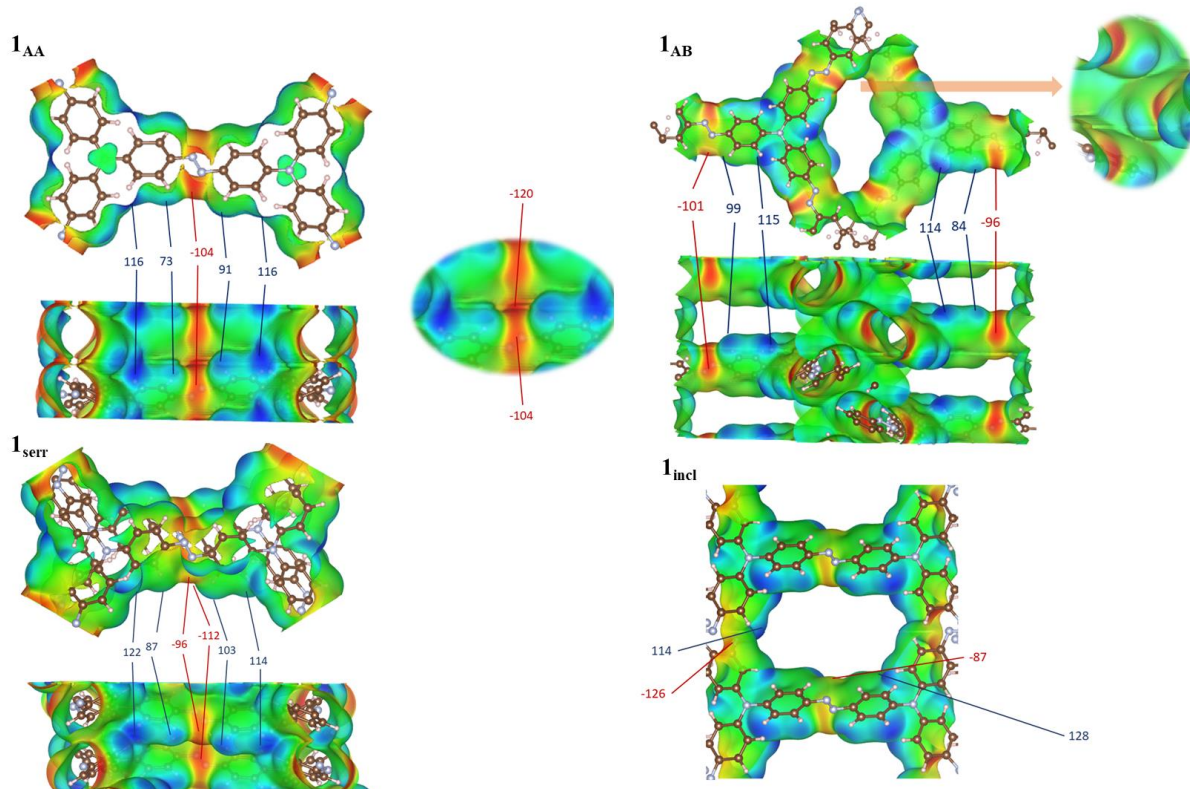


Slika D3. Optimizirane geometrije (PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razina teorije) različitih vrsta slaganja 2D slojeva u TPP-COF-ovima 4–6.

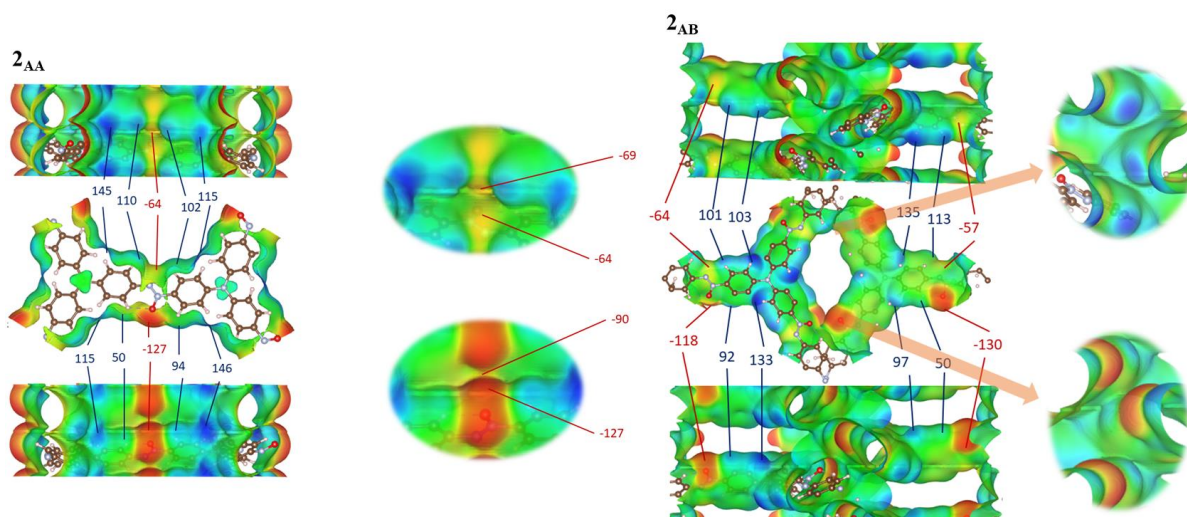
8.2. Plohe elektrostatskog potencijala

Tablica D4. Vrijednosti elektrostatskog potencijala najpozitivnijih i najnegativnijih područja za 2D i COF sustave spojeva 1–6. Spojevi su optimizirani PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razinom teorije, a vrijednosti su prikazane u $\text{kJ mol}^{-1} \text{e}^{-1}$.

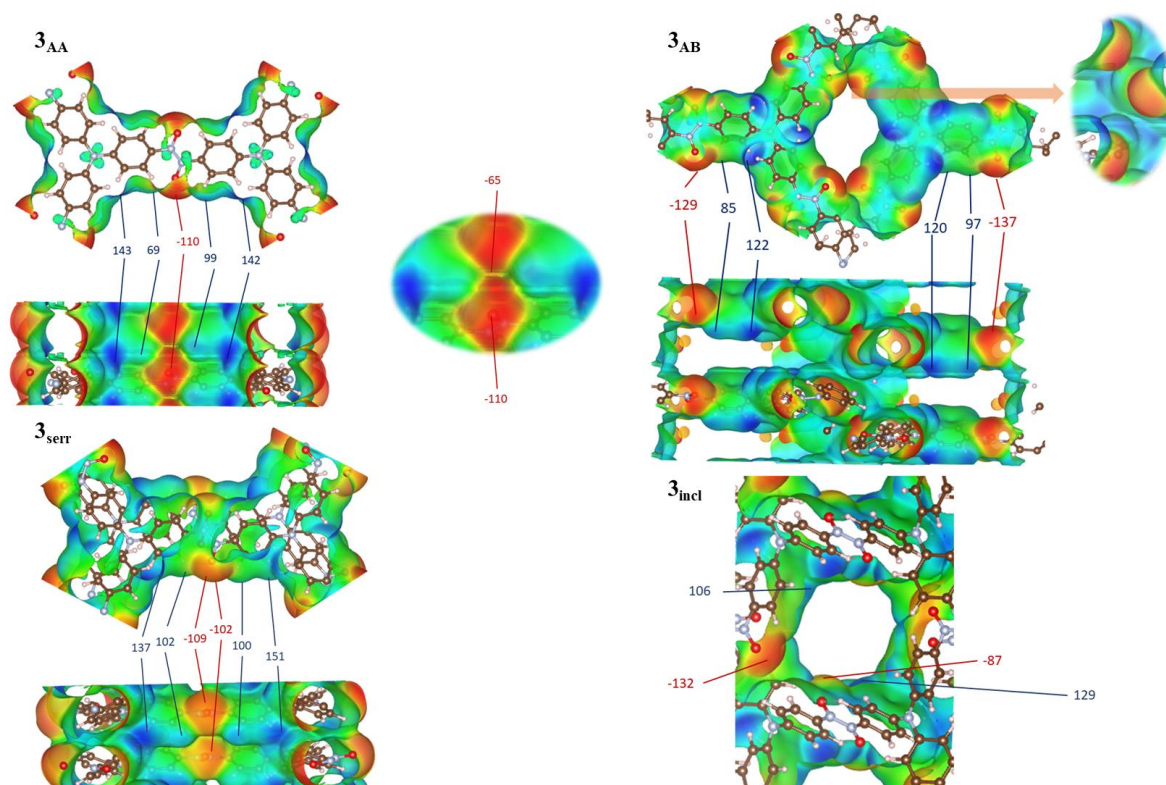
Spoj	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	Način slaganja slojeva	N	O	H	N(Piridin)
1_{2D}			-107		101	
1_{AA}	0.00	AA	-104 (-120)		116	
1_{AB}	64.32	AB	-101 -96		115	
1_{serr}	0.96	AA'serr	-96(-112)		122	
1_{incl}	57.99	AA'incl	-87 -126		128	
2_{2D}	0.00	AA	-73	-116	122	
2_{AA}	0.00	AA	-64(-69)	-127(-90)	146	
2_{AB}	83.06	AB	-64 -57	-130 -118	133	
3_{2D}				-131	114	
3_{AA}	0.00	AA		-110(-64)	143	
3_{AB}	99.04	AB		-137 -129	122	
3_{serr}	12.50	AA'serr		-109(-102)	151	
3_{incl}	12.19	AA'incl		-87 -132	129	
4_{2D}			-78		133	-96
4_{AA}	0.00	AA	-76 (-93)		144	-128
4_{AB}	127.50	AB	-103 -98		140	-94
4_{serr}	-6.27	AA'serr	-114(-141)		144	-136
4_{incl}	-2.85	AA'incl	-96 -69		153	
5_{2D}			-55	-91	142	-94
5_{AA}	0.00	AA	-40(-48)	-85(-113)	163	-102
5_{incl}	-4.76	AA'incl	-72	-98	156	
6_{2D}				-110	143	-84
6_{AA}	0.00	AA		-83(-63)	166	-100
6_{incl}	4.94	AA'incl		-123 -94	136 115	



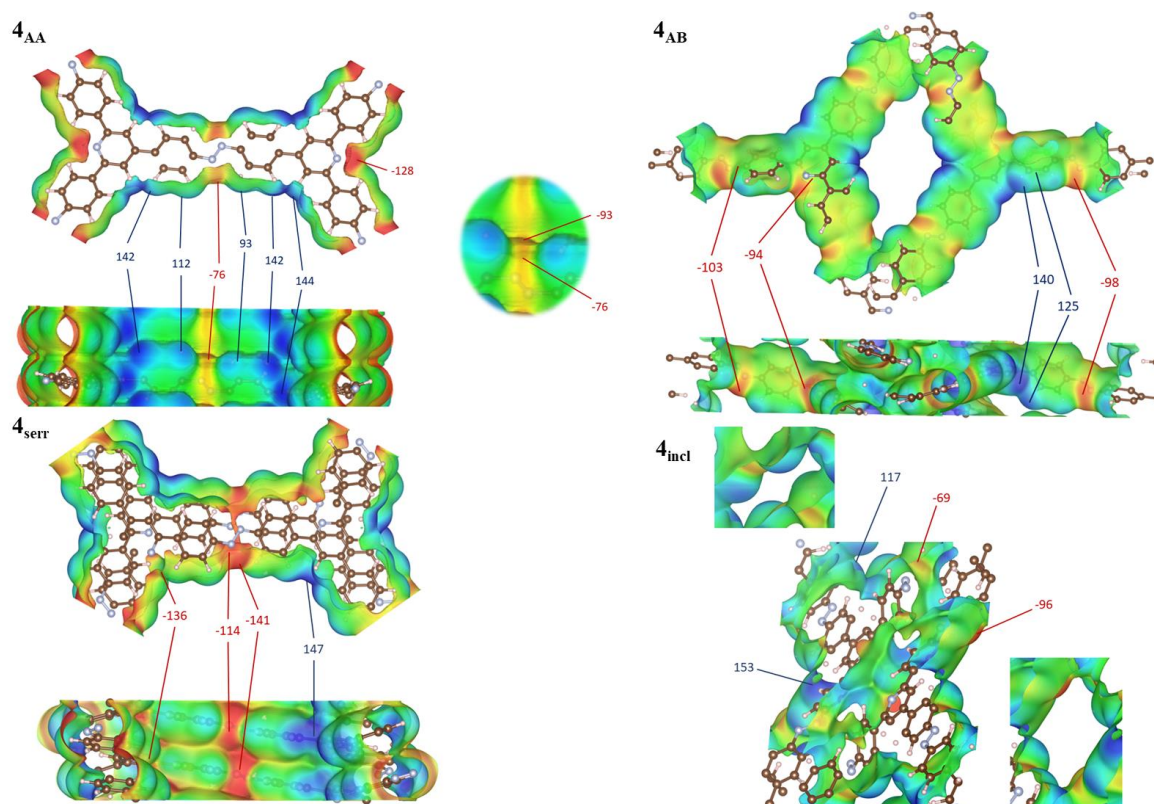
Slika D4. Mape elektrostatskog potencijala jediničnih ćelija spoja **1** prikazane za četiri konfiguracije (AA, AA'_{serr}, AA'_{incl} i AB). Strukture su optimizirane PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razinom teorije, a vrijednosti su prikazane u $\text{kJ mol}^{-1} \text{e}^{-1}$.



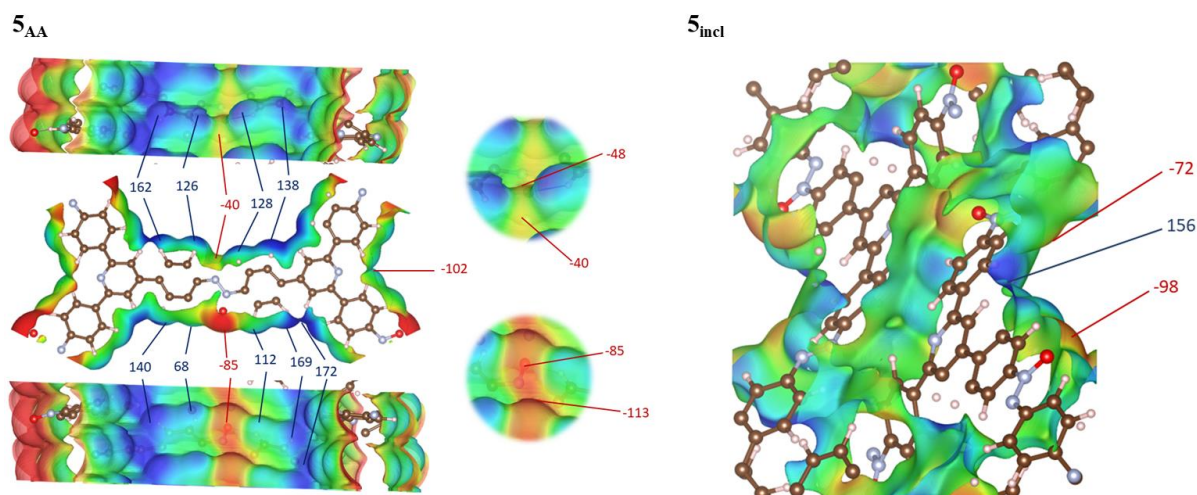
Slika D5. Mape elektrostatskog potencijala jediničnih ćelija spoja **2** prikazane za dvije konfiguracije (AA i AB). Strukture su optimizirane PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razinom teorije, a vrijednosti su prikazane u $\text{kJ mol}^{-1} \text{e}^{-1}$.



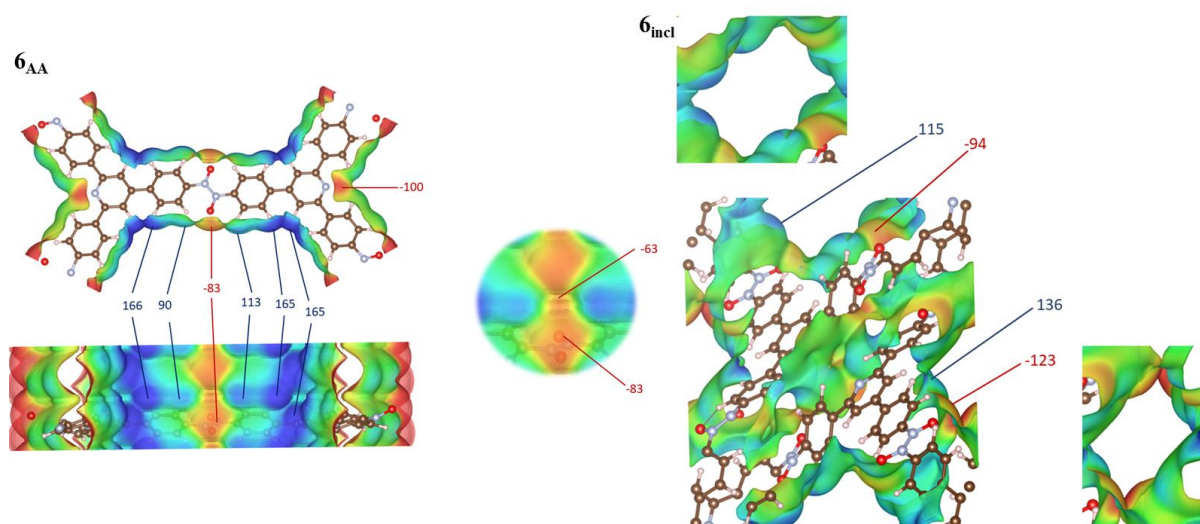
Slika D6. Mape elektrostatskog potencijala jediničnih ćelija spoja **3** prikazane za četiri konfiguracije (AA , AA'_{serr} , AA'_{incl} i AB). Strukture su optimizirane PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razinom teorije, a vrijednosti su prikazane u $\text{kJ mol}^{-1} e^{-1}$.



Slika D7. Mape elektrostatskog potencijala jediničnih ćelija spoja **4** prikazane za četiri konfiguracije (AA, AA'_{serr}, AA'_{incl} i AB). Strukture su optimizirane PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razinom teorije, a vrijednosti su prikazane u $\text{kJ mol}^{-1} \text{e}^{-1}$.



Slika D8. Mape elektrostatskog potencijala jediničnih ćelija spoja **5** prikazane za dvije konfiguracije (AA i AA'_{incl}). Strukture su optimizirane PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razinom teorije, a vrijednosti su prikazane u $\text{kJ mol}^{-1} \text{e}^{-1}$.

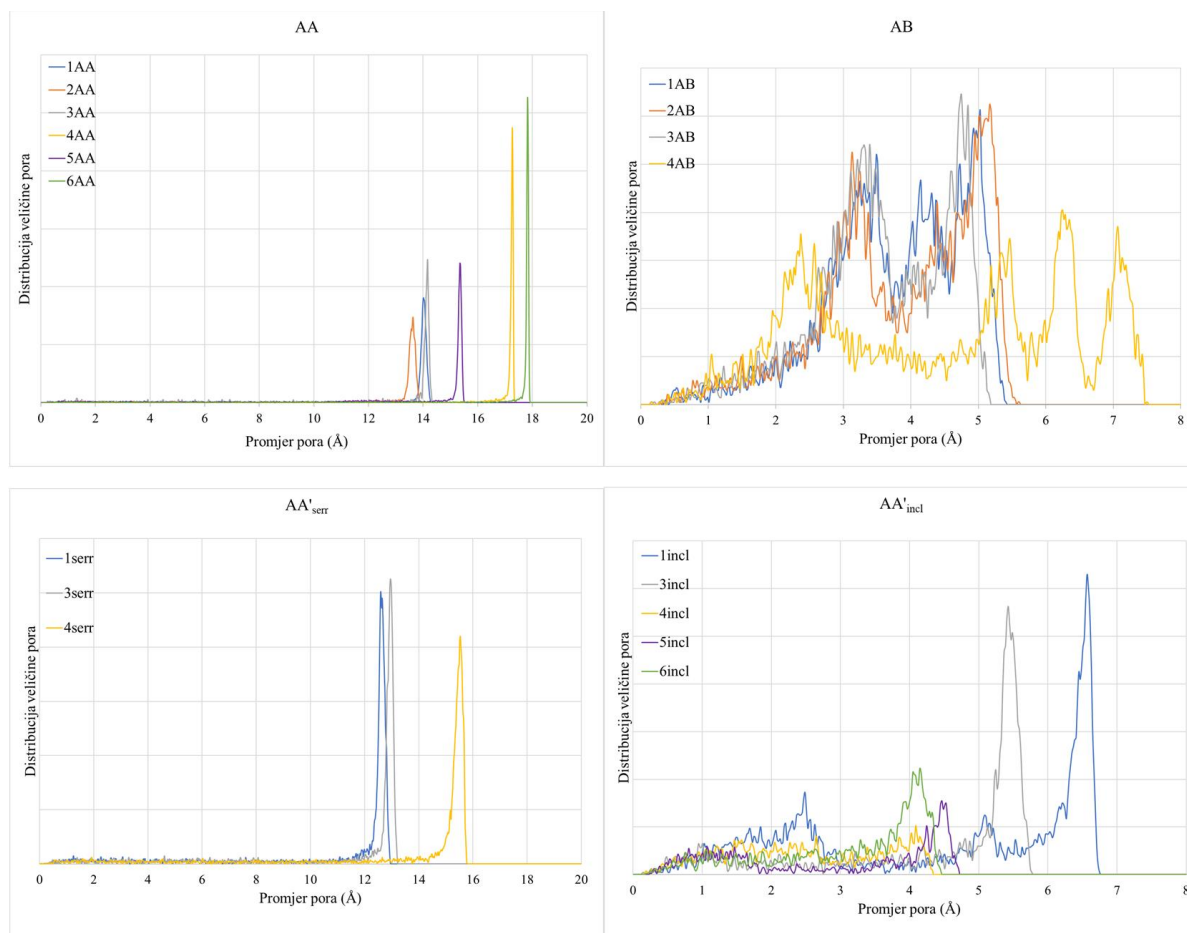


Slika D9. Mape elektrostatskog potencijala jediničnih ćelija spoja **6** prikazane za dvije konfiguracije (AA i AA'_{incl}). Strukture su optimizirane PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razinom teorije, a vrijednosti su prikazane u $\text{kJ mol}^{-1} \text{e}^{-1}$.

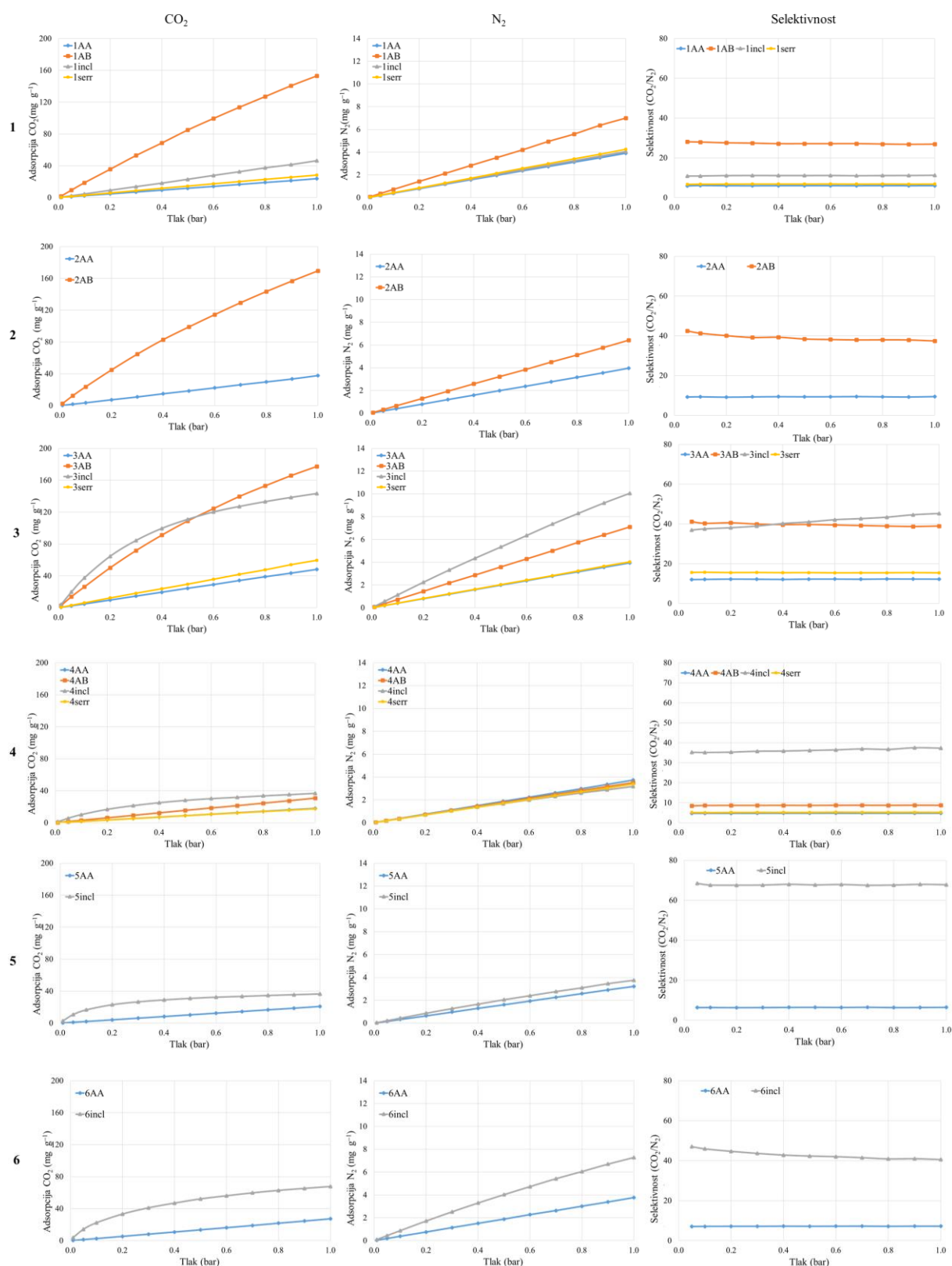
8.3. Adsorpcijske izoterme i plohe raspodjele gustoće plina

Tablica D5. Izračunata svojstva (gustoća, dostupni volumen pora, prosječna površina) mreža različitih konfiguracija spojeva 1–6. GCMC simulacijska kutija označava veličinu kutije korištene u GCMC simulacijama.

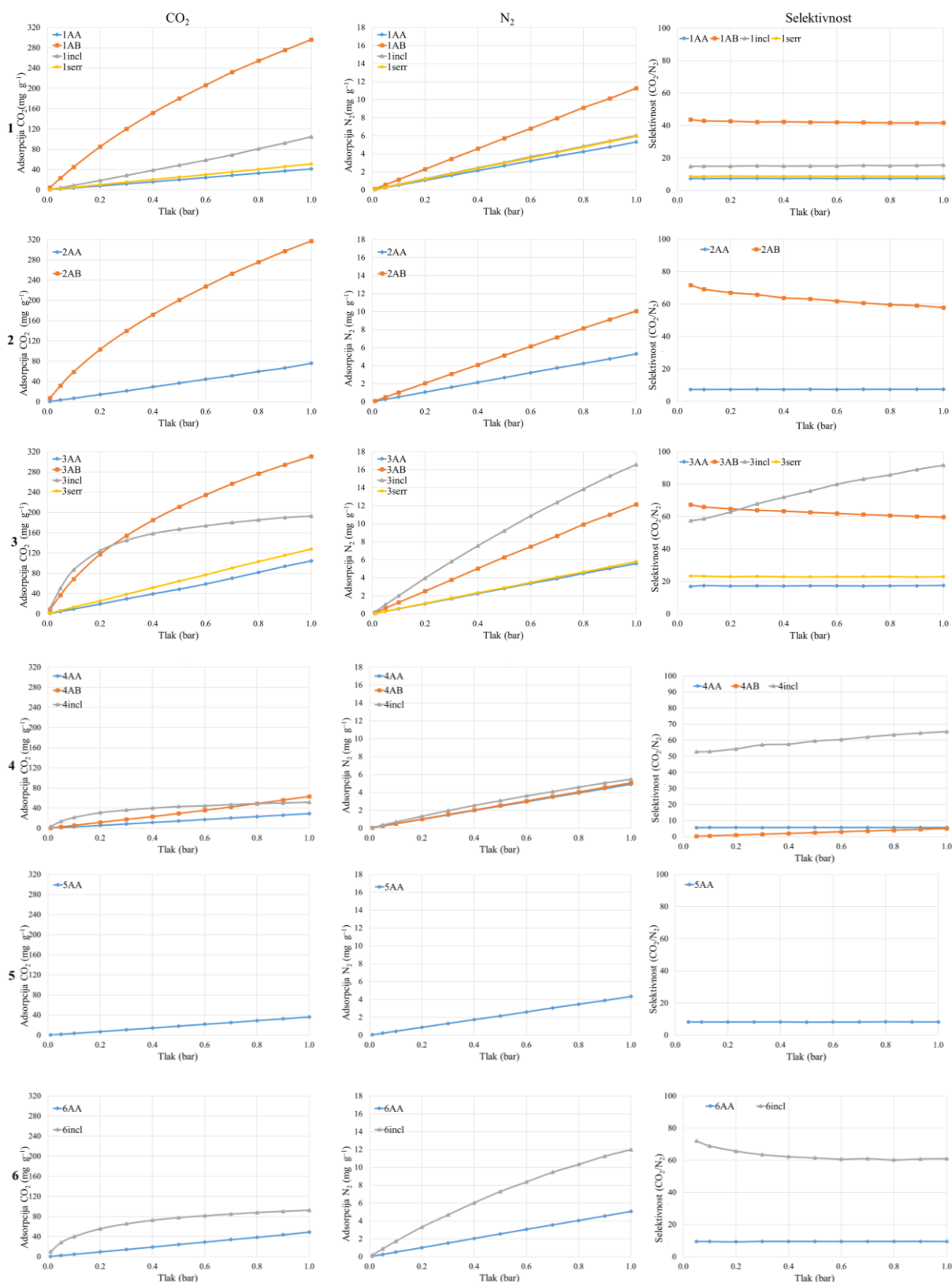
	Spoj	GCMC simulacijska kutija	Gustoća mreže, g/cm ³	Dostupni volumen pora, cm ³ /g	Prosječna površina, m ² /g
AA	1 _{AA}	2×2×8	0.667	0.884	1858
	2 _{AA}	2×2×8	0.720	0.805	1686
	3 _{AA}	2×2×8	0.779	0.728	1501
	4 _{AA}	2×2×8	0.589	1.063	1880
	5 _{AA}	2×2×8	0.692	0.827	1588
	6 _{AA}	2×2×8	0.651	0.959	1636
AA'_{incl}	1 _{incl}	2×2×8	0.811	0.518	1395
	3 _{incl}	2×2×8	1.141	0.303	742
	4 _{incl}	2×2×8	1.234	0.104	132
	5 _{incl}	2×2×8	1.339	0.084	194
	6 _{incl}	2×2×8	1.276	0.169	342
AA'_{serr}	1 _{serr}	2×2×8	0.667	0.867	1911
	3 _{serr}	2×2×8	0.768	0.722	1591
	4 _{serr}	2×2×8	0.638	0.917	1783
AB	1 _{AB}	2×2×8	0.703	0.781	2327
	2 _{AB}	2×2×8	0.743	0.734	2051
	3 _{AB}	2×2×8	0.816	0.627	1570
	4 _{AB}	2×2×8	0.708	0.681	1894



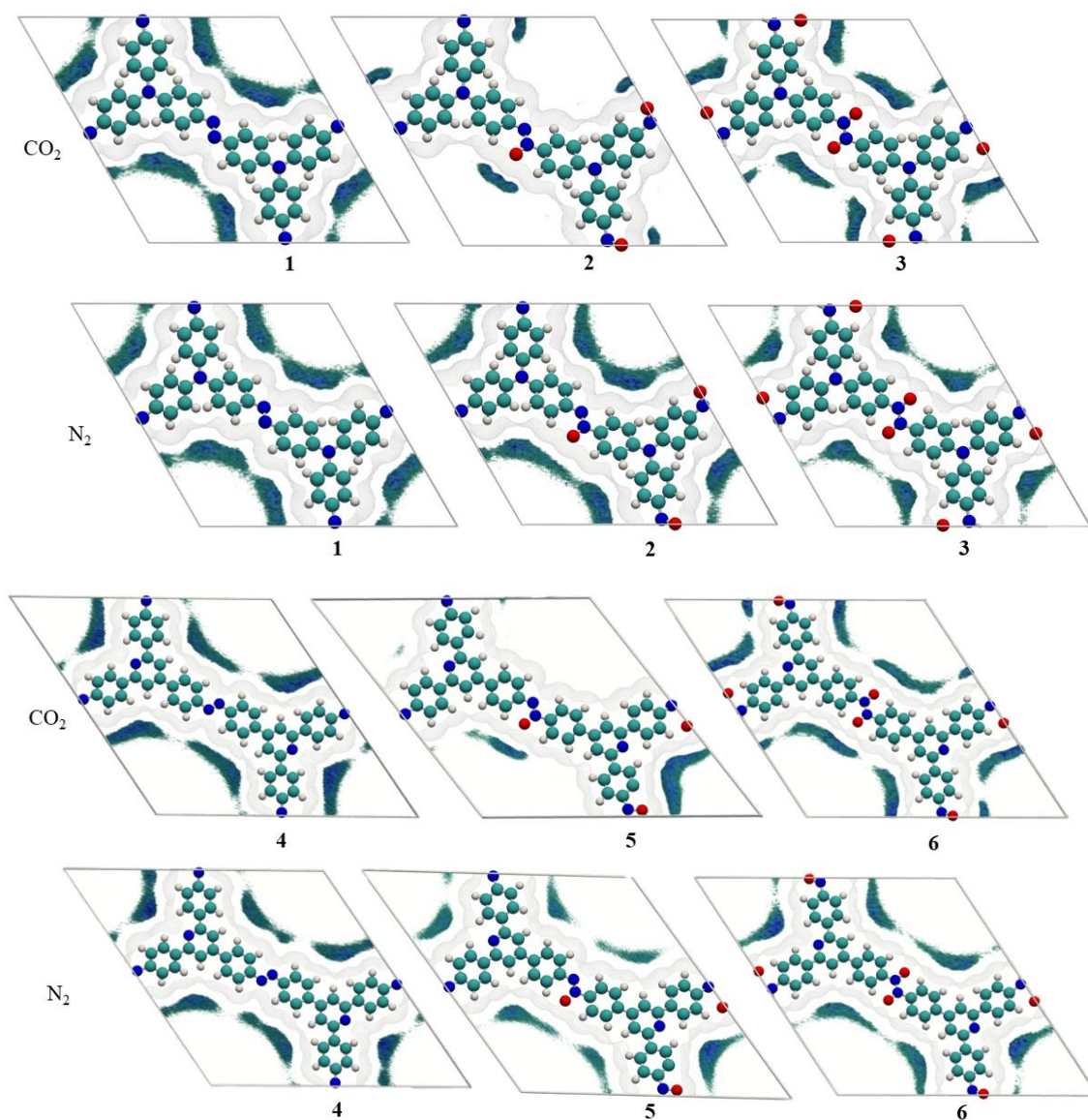
Slika D10. Distribucija pora AA, AA'_{serr}, AA'_{incl} i AB konfiguracija za spojeve 1–6.



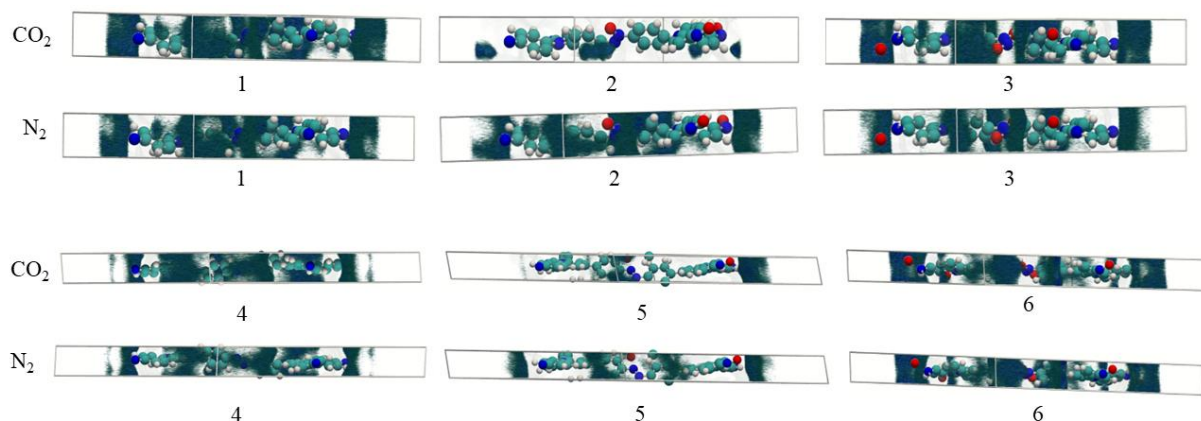
Slika D11. Grafovi ovisnosti adsorpcije CO₂, N₂ i selektivnosti CO₂/N₂ o tlaku za spojeve 1–6 pri temperaturi 298 K.



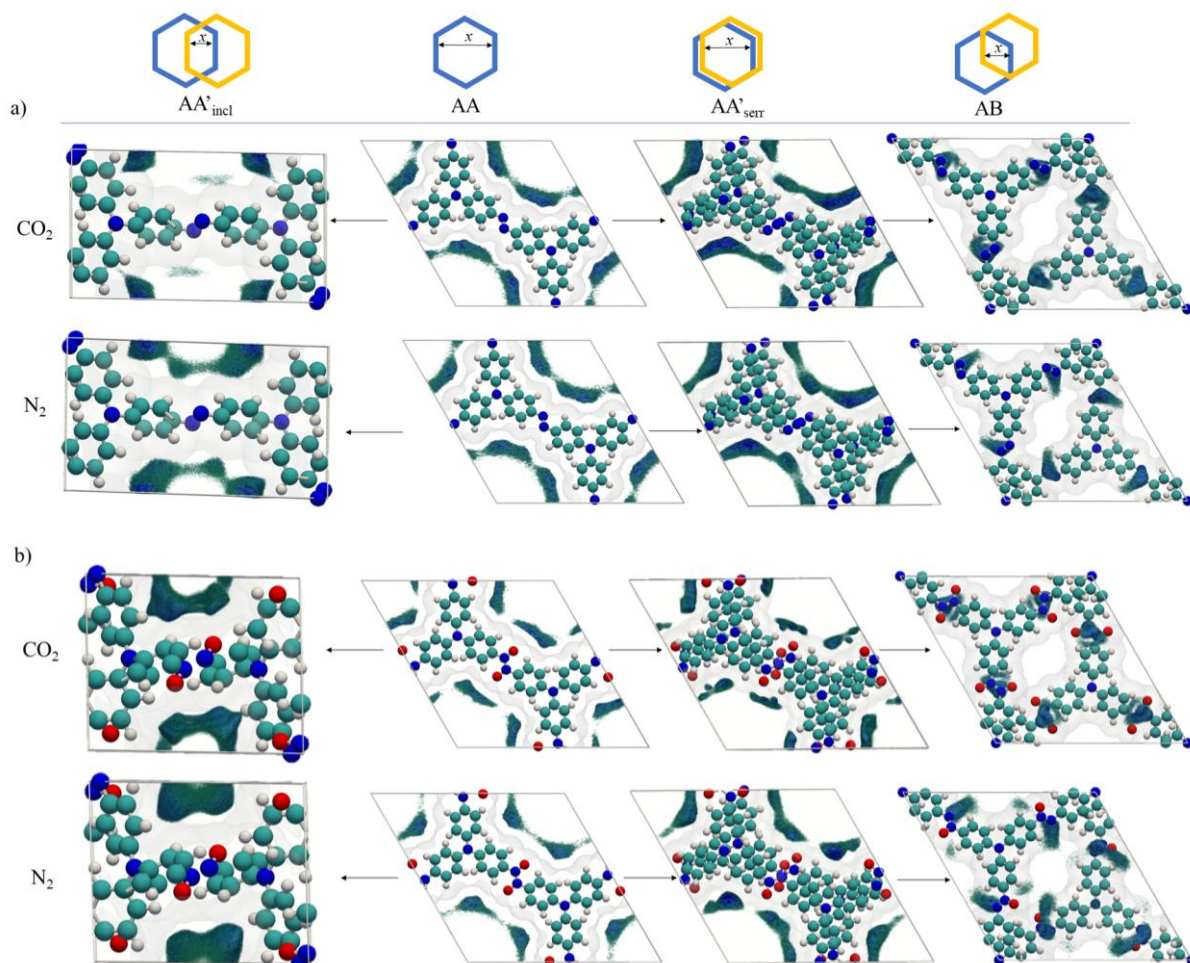
Slika D12. Grafovi ovisnosti adsorpcije CO₂, N₂ i selektivnosti CO₂/N₂ o tlaku za spojeve 1–6 pri temperaturi 273 K.



Slika D13. Raspodjele gustoće plinova (pogled odozgo) N₂ i CO₂ adsorbiranih u mrežu spojeva 1–6 AA konfiguracije pri temperaturi 298 K i tlaku 1 bar.



Slika D14. Raspodjele gustoće plinova (bočni prikaz) N_2 i CO_2 adsorbiranih u mrežu spojeva 1–6 AA konfiguracije pri temperaturi 298 K i tlaku 1 bar.



Slika D15. Raspodjele gustoće plinova (pogled odozgo) N_2 i CO_2 adsorbiranih u mrežu spojeva 1 i 3 četiri različite konfiguracije (AA, AA'_{serr} , AA'_{incl} i AB) pri temperaturi 298 K i tlaku 1 bar.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Tea Frey

Datum rođenja: 28. ožujka 1999.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

- 2005–2013. Osnovna škola Samobor
- 2013–2017. opća Gimnazija Lucijana Vranjanina, Zagreb
2016. Položen *Cambridge English Language Assessment* sa odličnim uspjehom. Engleski jezik savladan na razini C1
- 2017–2020. Preddiplomski kemijski studij, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
završni rad: Istraživanje sekundarne strukture ubikvitina infracrvenom spektroskopijom, mentor: prof. dr. sc. Snežana Miljanić
2022. Odrađena stručna praksa na Zavodu za fizičku kemiju instituta Ruđer Bošković, u grupi za računalne bioznanosti pod mentorstvom dr. sc. Borislava Kovačevića.

Nagrade i priznanja

2021. Rektorova nagrada za individualni znanstveni rad

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

- 2017.–2019. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
2022. Usmeno izlaganje na sedmom simpoziju studenata kemičaka (SiSK7), Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

Publikacije

1. B. Panić., T. Frey, M. Borovina, K. Konopka, M. Samolec, I. Kodrin, I. Biljan, *Polymers*, **15(1)** (2023) 229.