

# Sinteza i karakterizacija novih aromatskih nitrozo spojeva te polimernih azo derivata

---

Štrbac, Petar

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:217:210881>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Petar Štrbac

# **SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NOVIH AROMATSKIH NITROZO SPOJEVA TE POLIMERNIH AZO DERIVATA**

**Diplomski rad**

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

Zagreb, 2019.



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 i doc. dr.sc. Ivane Biljan

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta HRRZ pod nazivom Organske molekule u kondenziranoj fazi: međudjelovanja i modeliranje (7444).



## Zahvale

*Mentorima Ivani i Ivanu za zanimljivu temu, ugodno radno okruženje, strpljenje i potporu prilikom izrade rada, kao i za razumijevanje za moj ranojutarnji rad u laboratoriju*

*Djelatnicima Zavoda za organsku kemiju za ugodno radno okruženje i korisne savjete, a posebno novim zaposlenicima Zavoda za poticanje izrade pisanog dijela ovog rada*

*Studentima i djelatnicima Kemijskog odsjeka za ugodna druženja na raznim događanjima na fakultetu kao što su Otvoreni dan kemije i Simpozij studenata kemičara*

*Sadašnjim i bivšim članovima Studentske sekcije Hrvatskog kemijskog društva za uvijek konstruktivna druženja na sastancima Studentske sekcije*

*Roditeljima za potporu tijekom cijelog mog školovanja!*



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi .....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Svojstva aromatskih C-nitrozo spojeva.....	3
2.1.2. Sinteza aromatskih C-nitrozo spojeva.....	6
2.1.3. Spektroskopska karakterizacija aromatskih C-nitrozo spojeva .....	7
<b>2.2. Ferocen.....</b>	<b>8</b>
2.2.1. Povijesni pregled.....	8
2.2.2. Sinteza i svojstva ferocena .....	9
2.2.3. Nitrozoferocen.....	11
2.2.4. Ferocenamin kao polazni spoj za sintezu nitrozoferocena .....	12
<b>2.3. Aromatski azo spojevi.....</b>	<b>15</b>
2.3.1. Svojstva aromatskih azo spojeva.....	15
2.3.2. Sinteza aromatskih azo spojeva .....	16
<b>2.4. Kovalentne organske mreže .....</b>	<b>19</b>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>21</b>
<b>3.1. Priprava i karakterizacija nitrozoferocena i aromatskih azo spojeva .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2. Sinteza nitrozoferocena .....</b>	<b>22</b>
3.2.1. N,N-difenilferocenkarboksamid .....	22
3.2.2. Ferocenkarboksilna kiselina .....	22
3.2.3. Ferocenkarboksazid.....	23
3.2.4. tert-Butil-ferocenilkarbamat .....	23
3.2.5. Ferocenamin .....	24
3.2.6. Nitrozoferocen.....	24
<b>3.3. Sinteza aromatskih azo spojeva .....</b>	<b>25</b>
3.3.1. 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzen <b>1</b> .....	25
3.3.2. 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzen <b>2</b> .....	25
3.3.3. Azo mreža 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzen/benzidin <b>3</b> .....	25
3.3.4. Azo mreža 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzen/bis(4-aminofenil)metan <b>4</b> .....	26
3.3.5. Azo mreža 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzen/4,4'-dinitrobifenil <b>5</b> .....	26



---

3.3.6. Azo polimer 1,4-dinitrobenzen/benzidin 6 .....	26
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>28</b>
<b>4.1. Nitrozoferocen .....</b>	<b>28</b>
<b>4.2. Aromatski azo spojevi.....</b>	<b>40</b>
4.2.1. Sinteza i karakterizacija trinitro spoja 1 i triamino spoja 2 .....	41
4.2.2. Azo mreža 3 .....	44
4.2.3. Azo mreža 4 .....	47
4.2.4. Azo mreža 5 .....	51
4.2.5. Azo polimer 6 .....	55
4.2.6. Azo mreže .....	57
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>59</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>	<b>60</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>61</b>
<b>§ 8. DODATAK.....</b>	<b>XII</b>
8.1.1. Propis za izradu ploča za preparativnu tankoslojnu kromatografiju debljine sloja 1,5 mm .....	xii
8.1.2. Propis za aktiviranje molekulskih sita .....	xii
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XIII</b>



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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NOVIH AROMATSKIH NITROZO SPOJEVA TE POLIMERNIH AZO DERIVATA

Petar Štrbac

Nizom reakcija iz ferocena je pripremljen ferocenamin kao polazni spoj za daljnju oksidaciju do nitroferocena pomoću komercijalnog reagensa *Oxonea*. Prilikom oksidacije ferocenamina izoliran je nitroferocen te okarakteriziran difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu pri čemu je određena njegova kristalna struktura. U daljnjem istraživanju provedena je sinteza i spektroskopska karakterizacija novih polimernih aromatskih azo spojeva izravnom kondenzacijom na dva načina. Reakcijama odabranih aromatskih trinitro i diamino, odnosno dinitro i triamino spojeva, u lužnatim uvjetima pripremljeni su azo produkti okarakterizirani IR spektroskopijom, spektroskopijom NMR, rentgenskom difrakcijom na praškastom uzorku, razlikovnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijom. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka te IR spektara polaznih spojeva i azo produkata ukazuje na nastanak polimernih mrežastih struktura.

(76 stranica, 60 slika, 3 tablice, 33 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: aromatski azo spojevi, aromatski C-nitrozo spojevi, kovalentne organske mreže, polimeri

Mentori: doc. dr. sc. Ivan Kodrin  
doc. dr. sc. Ivana Biljan

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Ivan Kodrin
  2. izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
  3. doc. dr. sc. Vladimir Stilinović
- Zamjena: doc. dr. sc. Ivana Biljan

Datum diplomskog ispita: 28. veljače 2019.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL AROMATIC NITROSO COMPOUNDS AND POLYMERIC AZO DERIVATIVES

Petar Štrbac

Ferroceneamine was synthesised in five subsequent reactions starting from ferrocene and was used as the starting material for the synthesis of nitrosoferrocene by oxidation using commercial oxidising agent *Oxone*. Nitroferrocene was isolated as product of the oxidation and its crystal structure was solved using single-crystal X-ray diffraction measurement. Further, novel polymeric aromatic azo compounds were synthesized by direct condensation of aromatic trinitro and triamino compounds with aromatic diamino and dinitro compounds, respectively, in basic conditions. Prepared azo compounds were characterized using IR spectroscopy, NMR spectroscopy, X-ray powder diffraction, differential scanning calorimetry and thermogravimetry. Comparison of X-ray powder diffractograms and IR spectra of starting materials and azo products indicated formation of polymeric azo compounds.

(76 pages, 60 figures, 3 tables, 33 references, original in croatian)

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

Keywords: aromatic azo compounds, aromatic C-nitroso compounds, covalent organic frameworks, polymers

Mentors: Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor  
Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor

Reviewers:

1. Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor
  2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Associate Professor
  3. Dr. Vladimir Stilinović, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor

Date of exam: 28 February 2019



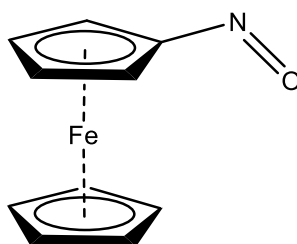
## § 1. UVOD

Priprava novih materijala željenih svojstava povezivanjem jednostavnih građevnih jedinica od velikog je interesa zbog mogućnosti njihove široke primjene. Takvi materijali mogu se primijeniti za pohranu ili pročišćavanje plinova, kao katalizatori, optički aktivni elementi i drugo.<sup>1,2</sup>

Aromatski C-nitrozo spojevi mogu se povezivati u azodioksidne dimere, a ukoliko sadrže dvije ili više nitrozo skupina povezivanjem preko azodioksidnih veza mogu nastati oligomeri ili polimeri što ih čini zanimljivim kandidatima za pripravu novih materijala.<sup>3</sup> Zanimljiv azodioksidni spoj mogao bi tvoriti nitrozoferocen, derivat ferocena, organskog spoja iz skupine metalocena koji se sastoji od dva ciklopentadienilna prstena i metalnog  $\text{Fe}^{2+}$  centra. Ferocenski azodioksidni dimeri mogli bi imati različite načine povezivanja zbog niske energetske barijere za rotaciju ciklopentadienilnih prstenova, a kontroliranjem uvjetâ nastanka dimerâ možda bi se moglo utjecati na njihovu strukturu ili umreženost.<sup>4</sup>

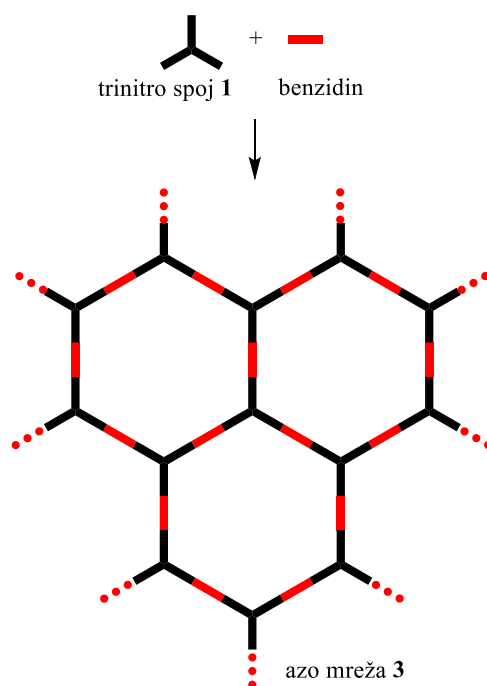
Aromatski azo spojevi jedni su od rano otkrivenih organskih spojeva te svoju primjenu nalaze u industriji bojâ, kao indikatori, lijekovi i drugo. Azo spojevi visoko su postojani kemijski i termički. Postoje u obliku *E*- i *Z*-izomera koji mogu reverzibilno izomerizirati UV-ozračivanjem zbog čega se mogu primijeniti za dizajn molekularnih prekidača za molekularna računala u nanotehnologiji te u farmaciji za pripravu derivatâ koji mogu dostaviti aktivne biološke tvari na ciljano mjesto.<sup>5</sup>

U prvom dijelu ovog rada cilj je bio pripremiti nitrozoferocen (slika 1) oksidacijom ferocenamina pomoću komercijalnog oksidirajućeg sredstva *Oxonea*, kao uvod u daljnju sintezu složenih ferocenskih sustava koji sadrže 1,1'-dinitrozo skupine. Polazni ferocenamin sintetiziran je u više korakâ polazeći iz ferocena.<sup>6,7</sup>

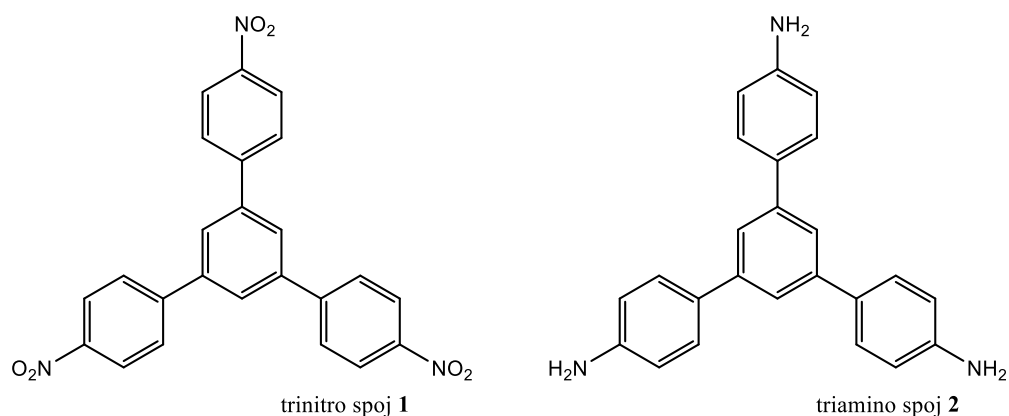


Slika 1. Struktura nitrozoferocena

U daljnjem istraživanju cilj je bio pripremiti i karakterizirati nove polimerne azo spojeve (slika 2) izravnom kondenzacijom odgovarajućih aromatskih amino te aromatskih nitro spojeva.<sup>8</sup> U tu svrhu pripremljeni su polazni aromatski trinitro spoj **1** i aromatski triamino spoj **2** (slika 3).



Slika 3. Pretpostavljena struktura azo mreže nastale reakcijom trinitro spoja **1** i benzidina



Slika 2. Struktura 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzena (spoj **1**) i 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzena (spoj **2**)

Dobiveni azo spojevi karakterizirani su pomoću infracrvene spektroskopije, spektroskopije NMR, termogravimetrije, razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC) te difrakcije rentgenskog zračenja na praškastom uzorku.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi

#### 2.1.1. Svojstva aromatskih C-nitrozo spojeva

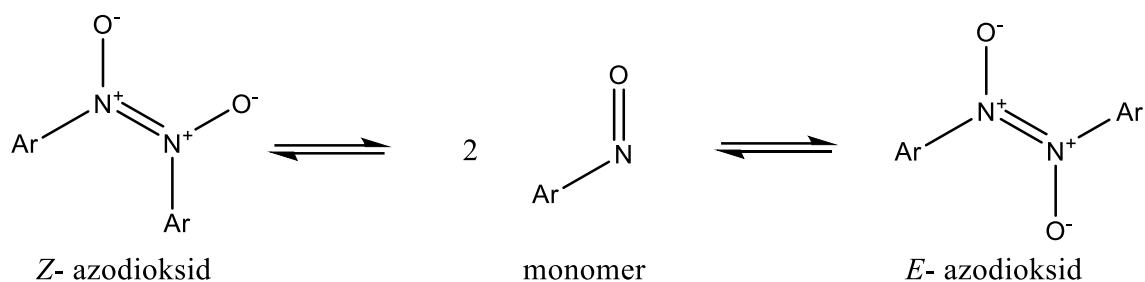
Prvi aromatski C-nitrozo spoj nitrozobenzen sintetizirao je Adolf Baeyer 1874. godine reakcijom difenilžive i nitrozil-bromida. Od tada su sintetizirani brojni srodni spojevi te su ispitana njihova svojstva. Oksidacijsko stanje dušika u nitrozo spojevima je +I, tako da se oni, uz hidroksilamine, nalaze između spojeva s dušikom u najvišem i najnižem oksidacijskom stanju (tablica 1).<sup>3</sup>

Tablica 1. Oksidacijska stanja dušika u organskoj kemiji<sup>9</sup>

Oksidacijsko stanje	-III	-II	-I	0	+I	+III
Formula	$R_3N$ (amin)  $R_4N^+$ (amonijev ion)  $R-C=N-R$ (imin)  $R-C\equiv N$ (nitril)	$R_2N-NR_2$ (hidrazin)  $RC=N-NR_2$ (hidrazon)	$R-N=N-R$ (azo)  $R_2NOH$ (hidroksilamin)  $R_3NO$ (amin-oksid)	$N_2$ (dušik)  $R-N_2^+$ (diazonijeve soli)	$R-N=O$ (nitrozo)	$R-NO_2$ (nitro)  $RO-N=O$ (nitritni ester)

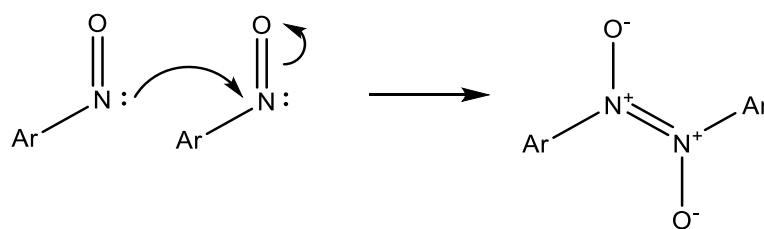
Većina aromatskih C-nitrozo spojeva u otopini postoji u ravnoteži između monomera i azodioksidnih dimera (slika 4).<sup>3</sup>





Slika 4. Ravnoteža između aromatskog C-nitrozo monomera te *E*- i *Z*-azodioksidnih dimera

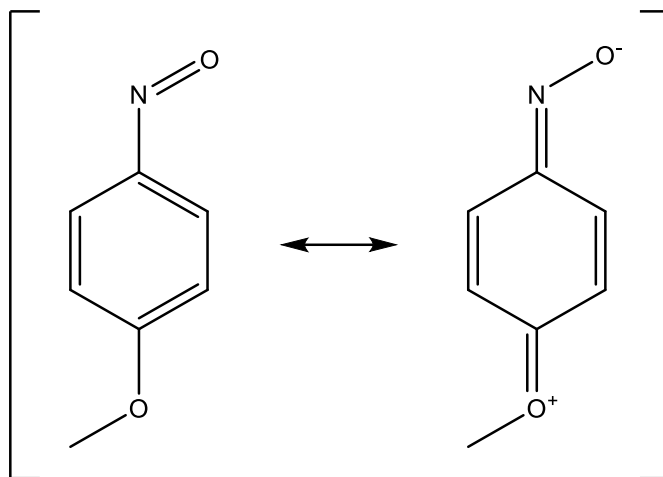
Azodioksidna veza (slika 5) kovalentna je veza, po duljini kraća od jednostruke N–N veze, a dulja od dvostruke N–N veze. Prosječna entalpija azodioksidne veze iznosi 120 kJ/mol što je čini slabijom od prosječne kovalentne veze, a jačom od vodikove veze čije se entalpije veza kreću u rasponu od 6–30 kJ/mol.<sup>10</sup>



Slika 5. Dimerizacija aromatskih C-nitrozo spojeva

Blijedožuti ili bijeli azodioksidni dimeri najčešće postoje u krutom stanju, dok se zeleni ili plavi monomeri javljaju u plinskoj fazi i otopinama. Pri niskoj temperaturi u otopinama u većini slučajeva dolazi do stvaranja azodioksidnih dimera. Kemijska svojstva supstituiranih nitrozobenzena mogu se značajno promijeniti ovisno o vrsti supstituenata na aromatskom prstenu i njihovom relativnom položaju prema nitrozo skupini. Sterički učinci javljaju se kod *o*-supstituenata, dok promjena reaktivnosti za reakciju dimerizacije nitrozo skupine ovisi o elektronskim svojstvima *m*- i *p*-supstituenata. Supstituenti u *o*-položaju također pokazuju elektronski utjecaj koji je usporediv ili slabiji s obzirom na steričke efekte. Nitrozo skupina u spojevima s elektron-odvlačecim skupinama u *m*- i *p*-položaju reaktivnija je i takav spoj će biti zastupljeniji u svojem dimernom azodioksidnom obliku. U slučaju elektron-donirajućih skupina u *m*- i *p*-položaju dolazi do smanjene reaktivnosti nitrozo skupine, te su takvi spojevi većinom zastupljeni u svom monomernom obliku. Primjer potonjeg utjecaja je 4-metoksinitrozobenzen, koji i u krutom stanju postoji u obliku monomera. Razlog se može

pripisati njegovoj rezonantnoj strukturi u kojoj C–N veza ima parcijalan karakter dvostruke veze (slika 6).<sup>3</sup>



Slika 6. Rezonantne strukture 4-metoksinitrozobenzena

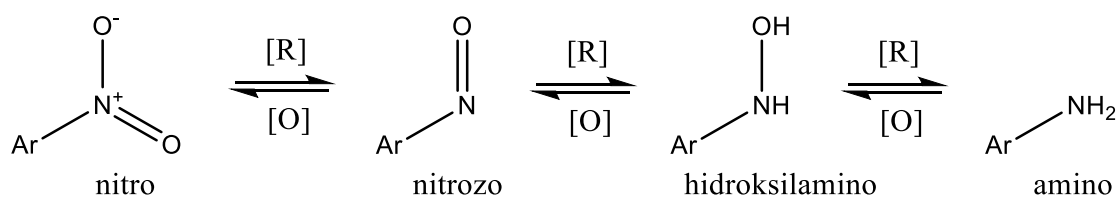
Gowenlock i suradnici su 1955. godine uočili da azodioksidni dimeri postoje kao *E*- ili *Z*-izomeri. *E*- i *Z*-izomeri mogu prelaziti iz jednog u drugi oblik u otopini preko ravnoteže s monomerom (slika 4). U krutom stanju većina supstituiranih nitrozobenzena postoji kao *E*-izomer. Izuzeci koji postoje kao *Z*-izomeri su azodioksidi 3-metilnitrozobenzena, 3-fluornitrozobenzena, 3,4-dimetilnitrozobenzena, nesupstituiranog nitrozobenzena i drugi. Neki od *Z*-izomera, npr. azodioksidi *m*-halogenitrozobenzena, u krutom stanju stajanjem pri sobnoj temperaturi prijeći će u *E*-izomer. Međutim, u otopini je *Z*-izomer termodinamički stabilniji.<sup>3</sup>

Pri vrlo niskim, kriogenim, temperaturama ozračivanjem azodioksidnih dimera UV zračenjem niskotlačne živine lampe u čvrstom stanju moguće je pocijepati azodioksidnu vezu. Zagrijavanjem nastalih nitrozo monomera dolazi do ponovnog stvaranja azodioksidne veze, te se postupak fotodisocijacije-dimerizacije može ponavljati. Ukoliko se takva fotoliza ne provodi pri kriogenim temperaturama, dolazi do raspada spoja.<sup>11</sup>

### 2.1.2. Sinteza aromatskih C-nitrozo spojeva

Najčešći način sinteze aromatskih C-nitrozo spojeva je redukcija odgovarajućih aromatskih nitro spojeva ili oksidacija odgovarajućih aromatskih amino spojeva. Rjeđe korištena metoda je izravno nitroziliranje elektrofilnom aromatskom supstitucijom.

Sinteza aromatskih C-nitrozo spojeva polazeći iz odgovarajućih nitro spojeva najčešće se provodi u dva koraka (slika 7). U prvom koraku nitro skupina reducira se do hidroksilamina, a u drugom koraku hidroksilaminska skupina oksidira se do nitrozo skupine.



Slika 7. Priprava aromatskih C-nitrozo spojeva redukcijom odgovarajućeg nitro odnosno oksidacijom amino derivata

Kao reducensi koriste se metali, metalni oksidi ili amalgami. Prilikom odabira reducensa potrebno je obratiti pažnju da ne reducira nitro do amino skupine, kao primjerice sustavi Zn/HCl, Fe/HCl, SnCl<sub>2</sub>/HCl. U drugom koraku oksidacija hidroksilaminske skupine najčešće se provodi pomoću željezovog(III) klorida ili kalijevog dikromata. Izravna redukcija nitro do nitrozo spoja može se postići uporabom cinkovog amalgama i amalgama alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala. Direktna redukcija prvenstveno je razvijena za pripremu aromatskih C-nitrozo spojeva u industriji.<sup>12</sup>

Polazeći iz odgovarajućih amino spojeva, sinteza aromatskih C-nitrozo spojeva provodi se oksidacijom pogodnim oksidansom tako da ne dolazi do oksidacije amino do nitro skupine, premda gotovo uvijek nastane i mala količina nitro nusprodukta. Također, mogu nastati azo i azoksi nusprodukti reakcijom nastalog C-nitrozo spoja s amino spojem odnosno hidroksilaminom. Neka od često korištenih oksidirajućih sredstava su kalijev permanganat, peroksomonosumporna kiselina (H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>), 3-klorperoksobenzojeva kiselina (*m*CPBA), peroctena kiselina i druga. Oksidacija se može provesti i s vodikovim peroksidom uz odgovarajući katalizator, kao što je kompleks molibdena [Mo(O)(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(hmpa)].<sup>13</sup> Danas se za većinu oksidacija koristi komercijalno dostupno oksidirajuće sredstvo *Oxone*, koje se sastoji od smjese kalijeva peroksohidrogensulfata, kalijeva hidrogensulfata i kalijeva sulfata.

Prednost oksidacije *Oxoneom*, uz dobra iskorištenja, je njegova stabilnost i dostupnost zbog raširene uporabe u industriji.<sup>3,14</sup>

### 2.1.3. Spektroskopska karakterizacija aromatskih C-nitrozo spojeva

Aromatski C-nitrozo spojevi karakteriziraju se IR spektroskopijom, spektroskopijom NMR te UV/Vis spektroskopijom. U čvrstom stanju za karakterizaciju se najčešće koristi IR spektroskopija kojom je moguće razlikovati monomere aromatskih C-nitrozo spojeva od njihovih azodioksidnih dimera, te *E*- i *Z*-izomere azodioksidnih dimera (tablica 2).

Tablica 2. Karakteristične vrpce u IR spektrima za aromatske C-nitrozo spojeve i njihove azodioksidne dimere

Kemijska vrsta	Vrpce u IR spektru
NO monomer	istezanje $\text{-N=O}$ veze $1490\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$
<i>E</i> -dimer	asimetrično istezanje $\text{ON=NO}$ veze $1250\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$
<i>Z</i> -dimer	asimetrično istezanje $\text{ON=NO}$ veze $1405\text{--}1415\text{ cm}^{-1}$ simetrično istezanje $\text{ON=NO}$ veze $1380\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$

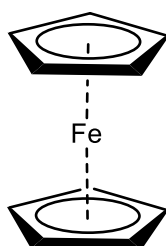
Otopine aromatskih C-nitrozo spojeva imaju tri maksimuma u UV/Vis spektrima, u UV području pri 280 i 305 nm, te u vidljivom području pri 730 nm. Maksimum u UV području pri 280 nm pripisuje se  $\pi\rightarrow\pi^*$  prijelazu, dok je maksimum u vidljivom dijelu spektra pripisan  $n\rightarrow\pi^*$  prijelazu. Intenziteti maksimumâ i njihov položaj u UV/Vis spektrima ne ovise o koncentraciji, već o supstituentima na aromatskom prstenu te o polarnosti otapala.

Spektri NMR aromatskih C-nitrozo spojeva pri sobnoj temperaturi pokazuju samo signale monomera, dok hlađenjem ispod  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  dolazi do ravnoteže monomer/dimer i pojave signala azodioksidnih dimera. Spektroskopija NMR u čvrstom stanju ( $^{13}\text{C}$  CP-MAS) može se koristiti za razlikovanje homo- i heterodimera aromatskih C-nitrozo spojeva te za proučavanje polimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva koji sadrže više nitrozo skupina.<sup>3</sup>

## 2.2. Ferocen

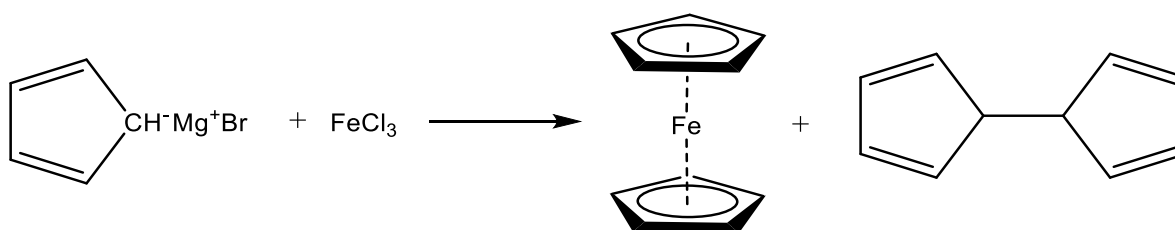
### 2.2.1. Povijesni pregled

Ferocen je organometalni spoj iz skupine metallocena koji se sastoji od dva ciklopentadienilna prstena i metalnog  $\text{Fe}^{2+}$  centra. Njegovo slučajno otkriće 1951. godine otvorilo je cijelo novo područje istraživanja u organometalnoj kemiji. Kealy i Pauson sintetizirali su ferocen prilikom pokušaja sinteze fulvalena oksidacijom ciklopentadienilmagnezijevog bromida bezvodnim željezovim(III) kloridom u dietil-eteru (slika 9). Umjesto očekivanog produkta dobili su neobično stabilni narančasti kristalni spoj kojem je elementnom analizom pripisana formula  $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$ . Dobiveni spoj se dobro otapao u organskim otapalima i bio je stabilan u kiselinama i bazama. Robert Burns Woodward i Geoffrey Wilkinson su proučavajući njegovu reaktivnost, spektroskopska i magnetska svojstva predložili strukturu „sendviča“ koja je kasnije i potvrđena spektroskopijom NMR i rentgenskom strukturnom analizom (slika 8).



Slika 8. Struktura ferocena

Upravo je njegova neobična struktura dovela do zanimanja za spojeve *d*-bloka i ugljikovodikâ, zbog čega je svega 5 godina nakon otkrića ferocena objavljeno stotinjak radova s njegovim derivatima i srodnim organometalnim spojevima. Geoffrey Wilkinson i Ernst Otto Fischer dobili su 1973. godine Nobelovu nagradu iz kemije za istraživanje kemije „sendvič“ kompleksâ.<sup>15</sup>



Slika 9. Izvorna sinteza ferocena transmetaliranjem<sup>15</sup>

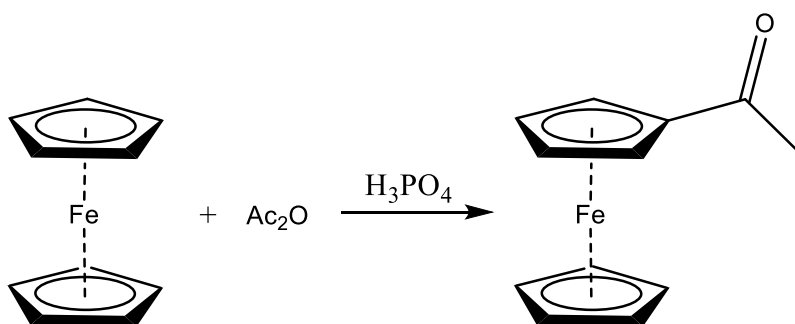
U farmaceutskoj industriji derivati ferocena istraživani su kao protutumorski lijekovi, a jedan derivat je ušao u kliničko istraživanje kao antimalarik. Ferocen je i danas predmet istraživanja, a u novije vrijeme proučavaju se njegovi derivati kao katalizatori kemijskih reakcija, katalizatori u asimetričnoj sintezi, peptidomimetici i drugo.<sup>7,16,17</sup>

### 2.2.2. Sinteza i svojstva ferocena

Ferocen je dijamagnetična narančasta kristalna krutina s temperaturom taljenja 173–174 °C. Dobro se otapa u pentanu, heksanu, benzenu, metanolu i drugim organskim otapalima, ne raspada se u vodi, lužinama i kiselinama. Termički je stabilan, pod atmosferom dušika do 470 °C ne dolazi do njegove pirolize.

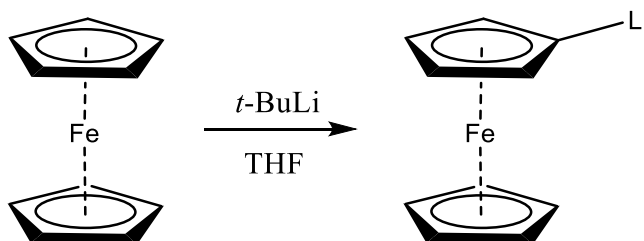
Ferocen se može reverzibilno oksidirati blagim oksidirajućim sredstvima pri čemu nastaje ferocenijev  $\text{Fc}^+$  kation, čije su otopine i soli tamnoplave. Ferocenijeve soli koriste se kao oksidirajuća sredstva zbog inertnosti ferocena kao produkta redukcije, te kao standard u elektrokemiji. Askorbinska kiselina ili cink u prahu reduciraju ferocenijev kation do ferocena. Ferocen sudjeluje u reakcijama karakterističnim za aromatske spojeve što omogućava njegovu derivatizaciju. Primjerice, neće reagirati s maleinskim anhidridom i neće se hidrogenirati s platininim oksidom kao katalizatorom, što su reakcije karakteristične za polialkene. Najvažnije reakcije ferocena su Friedel-Craftsova reakcija i reakcije metalacije.<sup>15</sup>

Friedel-Craftsovom reakcijom mogu se pripraviti razni ferocetil-ketoni, a ovisno o uvjetima reakcije može se supstituirati jedan ili oba ciklopentadienilna prstena (slika 10). Alkiliranje ferocena daje loša iskorištenja te dolazi do polialkiliranja. Najčešće korišteni katalizator je aluminijev klorid, a od ostalih Lewisovih kiselina mogu se koristiti fluorovodik, kositrov(IV) klorid i borov trifluorid.<sup>18</sup>



Slika 10. Friedel-Craftsova reakcija ferocena s anhidridom octene kiseline i fosforom kiselinom kao katalizatorom<sup>18</sup>

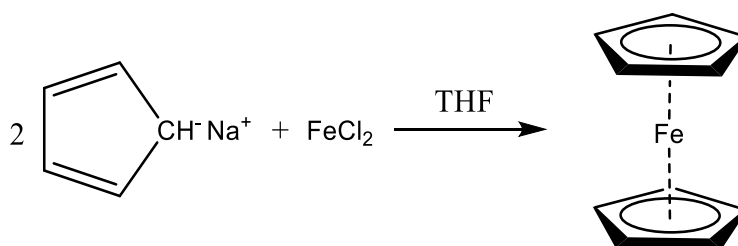
Reakcijama metaliranja nastaju nukleofili koji se mogu koristiti za daljnju derivatizaciju (slika 11). Reakcijom ferocena s *tert*-butillitijem ili *n*-butillitijem nastaju litijferocen ili 1,1'-dilitijferocen, ovisno o reakcijskim uvjetima i korištenom otapalu.<sup>19</sup>



Slika 11. Metaliranje ferocena *tert*-butillitijem u tetrahidrofuranu<sup>19</sup>

Osim spomenute reakcije transmetaliranja, druge rane metode sinteze ferocena uključuju reakciju elementarnog željeza ili pentakarbonilželjeza s plinovitim ciklopentadienom pri povišenoj temperaturi. Nedostatci tih sinteza su niska iskorištenja i visoke temperature potrebne da bi došlo do reakcije (250–300 °C).

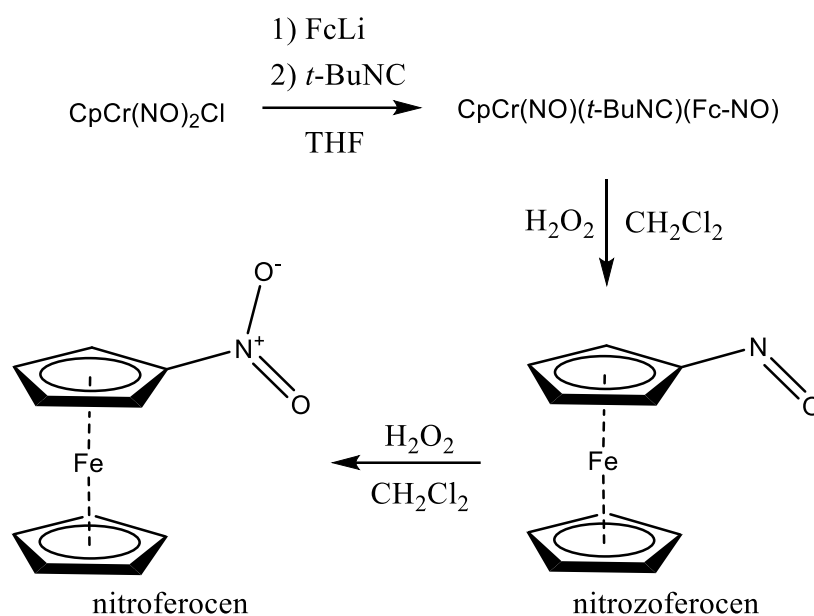
Wilkinson je 1956. godine objavio sintezu transmetaliranjem, uz iskorištenja 67–73 %, koristeći natrijev ciklopentadienid koji je reagirao s bezvodnim željezovim(II) kloridom u tetrahidrofuranu (slika 12).<sup>15</sup>



Slika 12. Wilkinsonova sinteza ferocena<sup>15</sup>

## 2.2.3. Nitrozoferocen

Nitrozoferocen je prvi puta u literaturi spomenut 1959. godine, međutim nije bio uspješno sintetiziran elektrokemijskom oksidacijom ferocenilhidroksilamina. Do danas jedinu sintezu i karakterizaciju nitrozoferocena dostupnu u literaturi objavili su Herberhold i Haumaier 1984. godine.<sup>20</sup> Herberhold i Haumaier uspješno su priredili nitrozoferocen kao ligand u metalnom kompleksu i zatim ga izolirali nakon uklanjanja metalnog centra. Proveli su reakciju litijferocena s  $\eta^5$ -ciklopentadienil(Cp) kromovim kompleksom  $\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{Cl}$  pri čemu dolazi do nukleofilne adicije ferocena na dušikov atom nitrozilovog liganda. Izolirani tamnoljubičasti kristalni međuprodukt nepoznate strukture preveli su u kompleks nitrozoferocena reakcijom s *tert*-butil izocijanidom uz iskorištenje od 84 % (slika 13).

Slika 13. Shema sinteze nitrozoferocena<sup>20</sup>

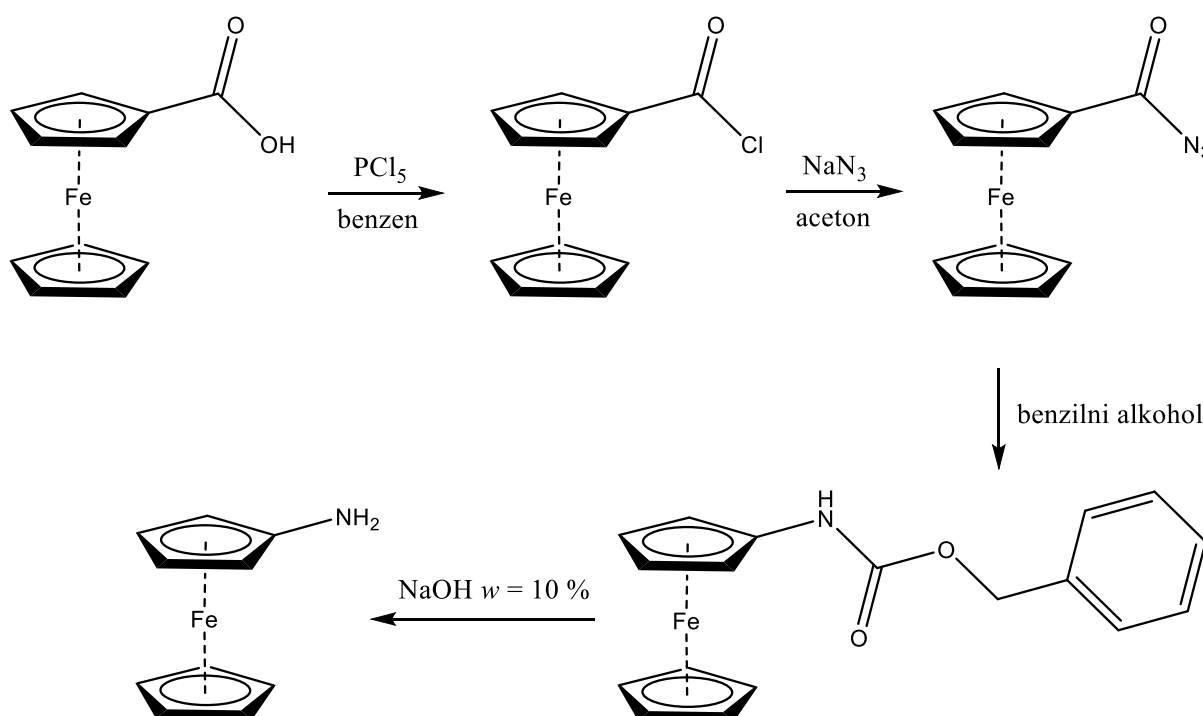
Oksidacijom nastalog kompleksa nitrozoferocena s vodikovim peroksidom dobili su slobodan nitrozoferocen i nitroferocen kao produkt daljnje oksidacije. Nakon pročišćavanja reakcijske smjese kromatografijom na stupcu izolirali su malu količinu nitroferocena i kristalan ljubičasti produkt nitrozoferocen u iskorištenju od 65 %, ali nisu riješili njegovu kristalnu strukturu.



#### 2.2.4. Ferocenamin kao polazni spoj za sintezu nitroferocena

Iako je ferocenamin naizgled jednostavan spoj pretragom cjenikâ dobavljača kemikalija ustanovljeno je da je najpovoljnija cijena za 1 g spoja čak 350 €, najvjerojatnije zbog nedostatka isplativog industrijskog postupka njegove sinteze.<sup>21</sup>

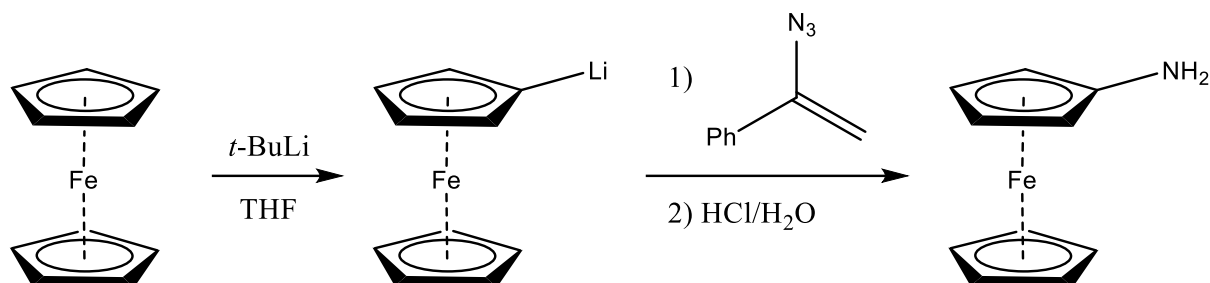
Prva sinteza ferocenamina objavljena je 1955. godine. Ferocenkarboksilna kiselina je reakcijom s fosforovim pentakloridom prevedena u kiselinski klorid, koji je zatim reakcijom s natrijevim azidom preveden u ferocen-karboksazid. Ferocen-karboksazid je Curtiusovom pregradnjom zagrijavanjem u benzilnom alkoholu preveden u amid. Naposljetku je hidrolizom amida u otopini natrijevog hidroksida priređen ferocenamin (slika 14).<sup>22</sup>



Slika 14. Shema reakcijâ prve objavljene sinteze ferocenamina iz ferocenkarboksilne kiseline<sup>22</sup>

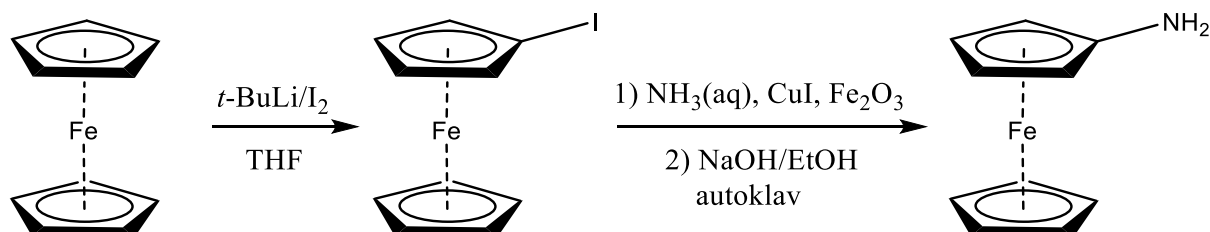
Van Leusen i Hessen sintetizirali su ferocenamin počevši od litijferocena koji je dobiven reakcijom ferocena s 0,9 molarnih ekvivalenata *tert*-butillitija u tetrahidrofuranu (slika 15). Litijferocen je zatim pri  $-70$  °C reagirao s  $\alpha$ -azidostirenom, a nastali međuprodukt je hidroliziran djelovanjem klorovodičnom kiselinom. Nakon ekstrakcije vodom i taloženjem sirovog ferocenamina s bazom izolirali su sirovi ferocenamin u iskorištenju od 50 % (u

odnosu na *tert*-butillitij), koji su zatim u iskorištenju od 72 % pročistili sublimacijom pod srednjim vakuumom.<sup>23</sup>



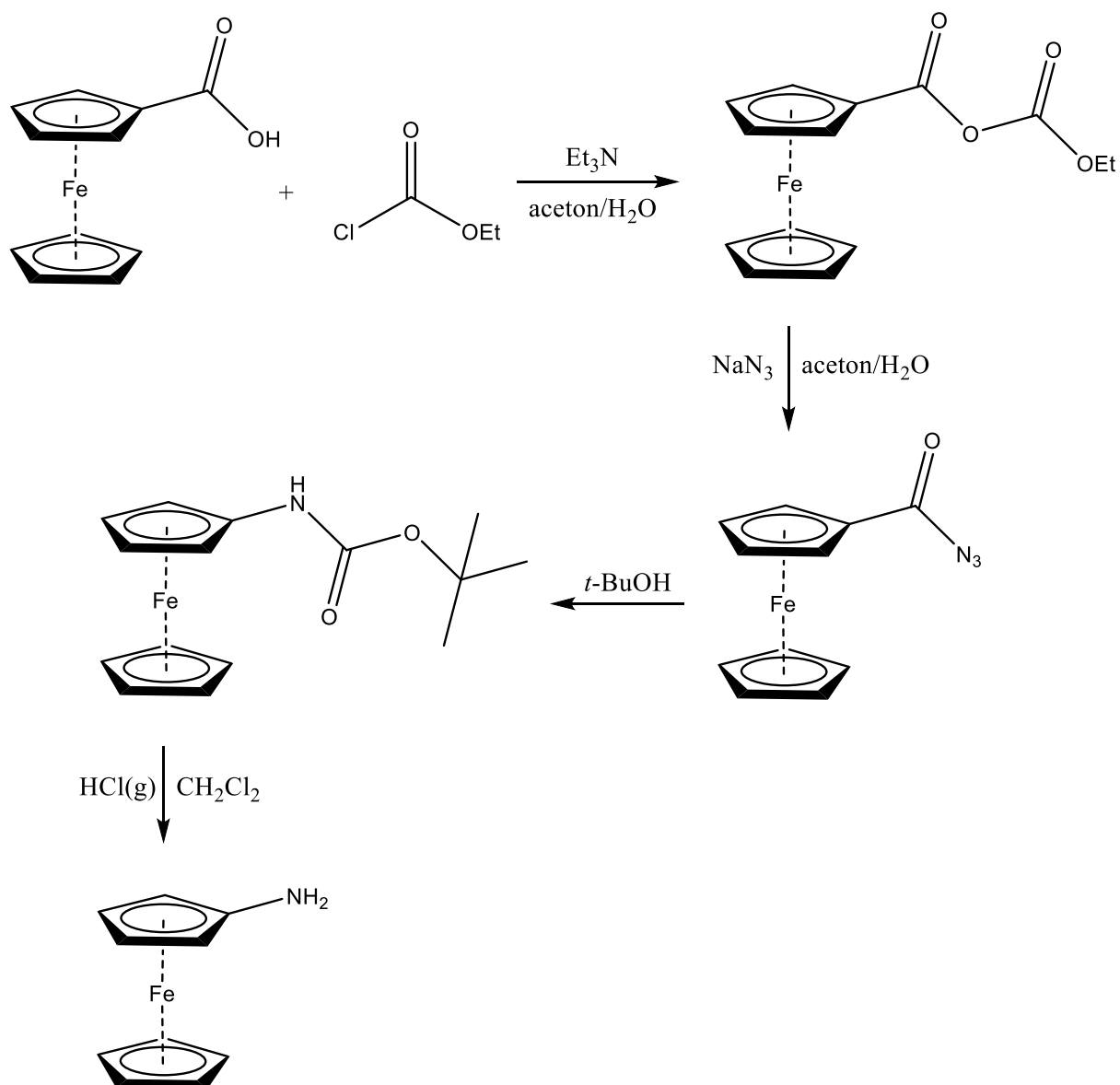
Slika 15. Shema sinteze ferocenamina iz litijferocena i  $\alpha$ -azidostirena<sup>23</sup>

Leonidova i suradnici sintetizirali su ferocenamin izravnim aminiranjem jodferocena s vodenom otopinom amonijaka uz bakrov(I) jodid i željezov(III) oksid kao katalizatore (slika 16). Korištenjem sustava željezo/bakar kao katalizatora reakciju je moguće provesti u smjesi etanol/voda umjesto u dimetil-sulfoksidu kao otapalu, zbog čega je skraćeno vrijeme reakcije i smanjena je ukupna cijena polaznih sirovina. Jodferocen priredili su reakcijom ferocena s *tert*-butillitijem i elementarnim jodom u tetrahidrofuranu.<sup>24</sup>



Slika 16. Shema sinteze ferocenamina iz jodferocena i vodene otopine amonijaka<sup>24</sup>

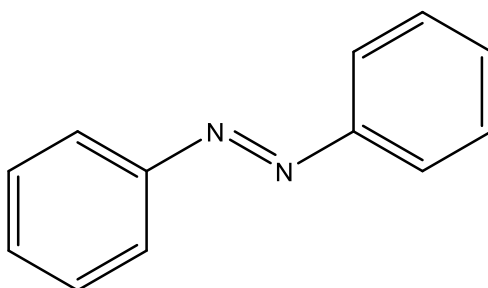
Barišić i suradnici sintetizirali su ferocenamin polazeći iz ferocenkarkoksilne kiseline (slika 17). Reakcijom ferocenkarkoksilne kiseline i etil-klorformijata uz trietilamin u smjesi aceton/voda dobije se miješani anhidrid koji se zatim tretira vodenom otopinom natrijevog azida. Nastali ferocenkarkoksazid je zagrijavanjem u *tert*-butanolu Curtiusovom pregradnjom preveden u *tert*-butil ferocenkarkamat, odnosno Boc zaštićeni ferocenamin. Ferocenamin je pripremljen propuhivanjem suhog klorovodika kroz diklormetansku otopinu *tert*-butilferocenkarkamata.<sup>7</sup>

Slika 17. Shema sinteze ferocenamina iz ferocenkarboksilne kiseline<sup>7</sup>

## 2.3. Aromatski azo spojevi

### 2.3.1. Svojstva aromatskih azo spojeva

Aromatski azo spojevi jedni su od rano otkrivenih organskih spojeva, a zbog svoje obojenosti, stabilnosti i neotrovnosti najviše se koriste kao pigmenti. Kekulé je 1866. godine točno predložio njihovu strukturu koju čine aromatski prstenovi povezani  $-N=N-$  jedinicom, odnosno azo skupinom (slika 18).<sup>25</sup> Danas se više od 50 % komercijalnih bojila temelji na aromatskim azo spojevima, a napoznatiji su metil-crveno i naftol-crveno. Aromatski azo spojevi koriste se kao aditivi hrani, indikatori, inicijatori radikalnih reakcija i kao lijekovi.<sup>5</sup>



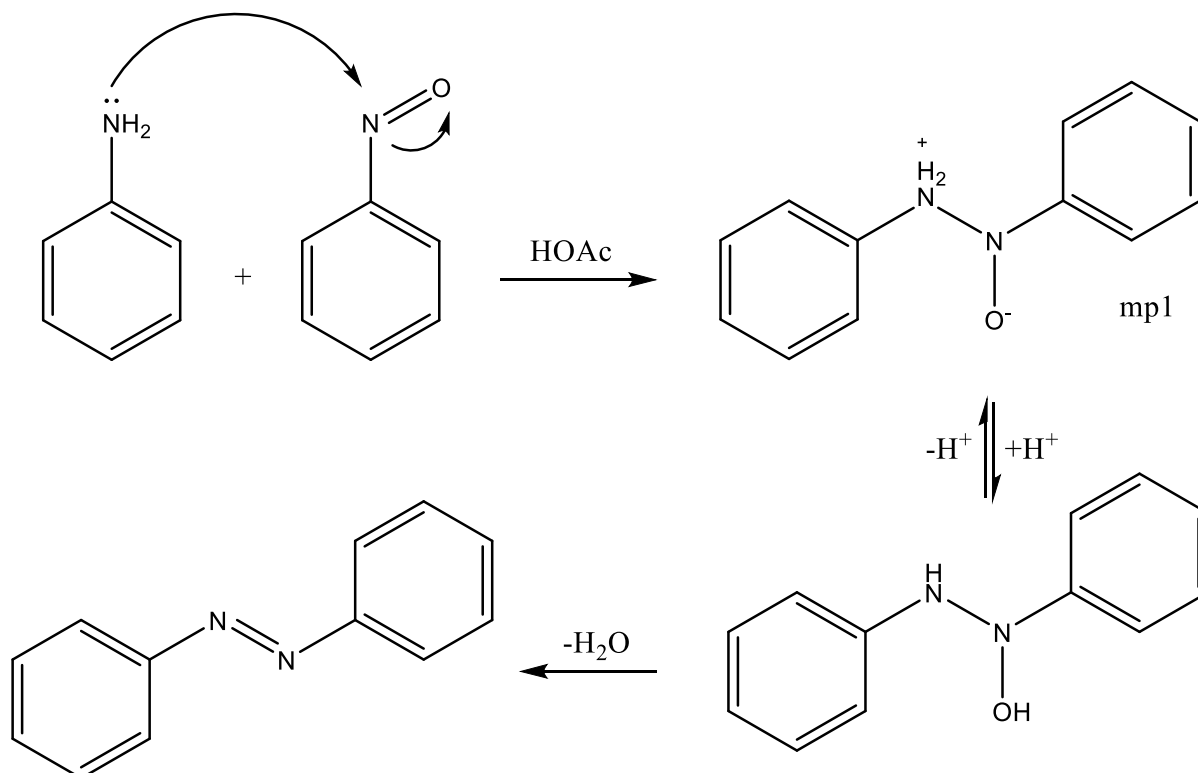
Slika 18. Struktura azobenzena

Najjednostavniji aromatski azo spoj azobenzen sintetiziran je 1856. godine redukcijom nitrobenzena sa željeznim strugotinama u octenoj kiselini. Pronađeno je da azobenzen, kao i dimer nitrozobenzena postoji kao *E*- ili *Z*-izomer, pri čemu je *E*-izomer značajno stabilniji od *Z*-izomera. Objavljeno je nekoliko radova u kojima je proučavan mehanizam izomerizacije azobenzena, međutim, još uvijek nije u potpunosti objašnjen.<sup>26</sup> Izomerizacija se može potaknuti UV-ozračivanjem spoja ili zagrijavanjem. Izomeri azobenzena, uz drugačiju stabilnost, imaju značajno različita kemijska i fizikalna svojstva. Primjerice, izomerizacijom će doći do promjene UV/Vis spektra spoja i njegove topljivosti u vodi, što je važno za industriju bojâ. Svojstvo reverzibilne izomerizacije moglo bi se primijeniti za dizajn molekularnih prekidača za molekularna računala u nanotehnologiji te u farmaciji za pripravu derivatâ koji mogu dostaviti aktivne biološke tvari na ciljano mjesto.<sup>5</sup>

## 2.3.2. Sinteza aromatskih azo spojeva

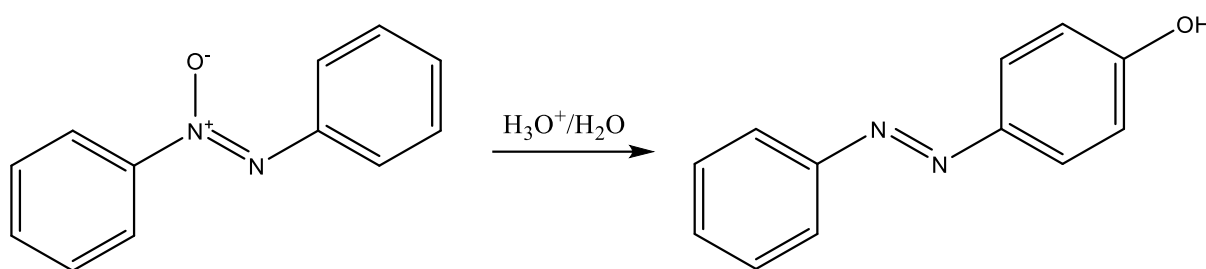
Aromatski azo spojevi mogu se prirediti iz odgovarajućeg nitrozo i amino spoja Millsovom reakcijom, elektrofilnom aromatskom supstitucijom s diazonijevom soli ili iz odgovarajućeg azoksi spoja Wallachovom pregradnjom. Simetrični azo spojevi priređuju se redukcijom odgovarajućeg nitro, ili oksidacijom odgovarajućeg amino spoja. U literaturi su opisani i drugi načini sinteze aromatskih azo spojeva, ali se prethodno navedeni najčešće koriste.

Millsova reakcija provodi se u octenoj kiselini, a aromatski azo spojevi priređuju se u dobrim iskorištenjima. Reakcija započinje nukleofilnim napadom anilina na nitrozo skupinu, pri čemu nastali međuprodukt (mp1, slika 19) nakon protoniranja otpušta molekulu vode i nastaje aromatski azo spoj.<sup>5</sup>



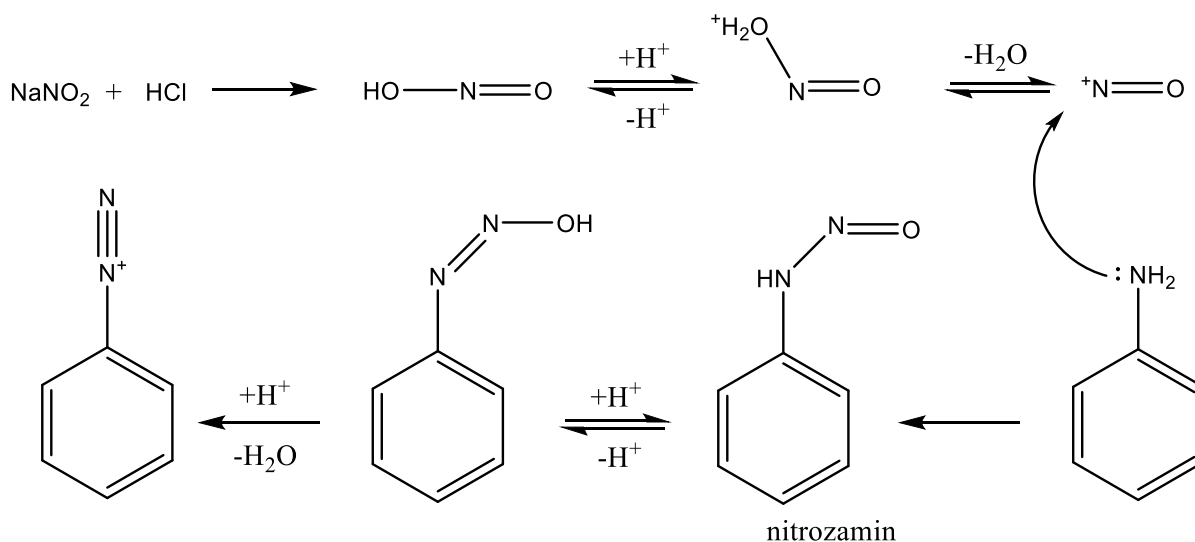
Slika 19. Shema mehanizma Millsove reakcije

Wallachova pregradnja provodi se u jako kiselim uvjetima, a kao produkti se dobivaju aromatski hidroksiazos spojevi (slika 20). Polazni aromatski azoksi spojevi priređuju se redukcijom odgovarajućih aromatskih nitro spojeva, primjerice s etanolnom otopinom kalijevog hidroksida i acetaldehida, ili oksidacijom odgovarajućih aromatskih amino spojeva, primjerice s vodikovim peroksidom. Wallachova pregradnja koristi se za pripravu industrijski važnih hidroksiazobenzena i hidroksiazonaftalena.<sup>5</sup>



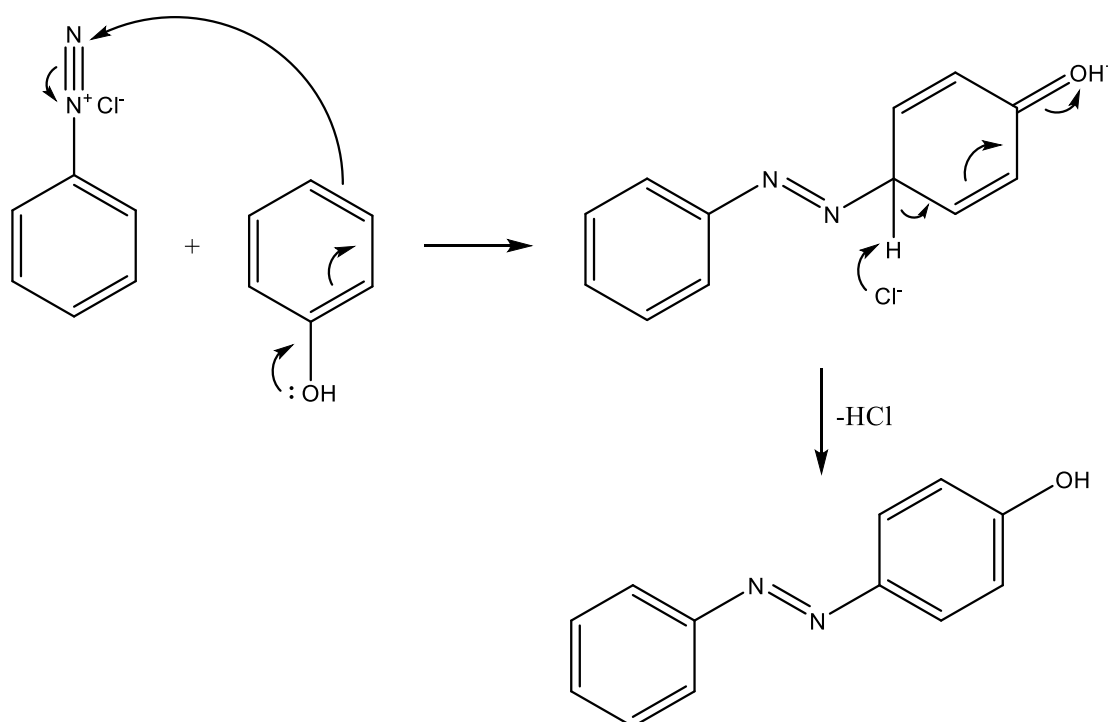
Slika 20. Shema Wallachove pregradnje

Zbog visokih iskorištenja industrijski najvažnija sinteza je elektrofilna aromatska supstitucija s diazonijevom soli. Elektrofilna diazonijeva sol priređuje se djelovanjem dušikaste kiseline na odgovarajući aromatski amin pri niskoj temperaturi (slika 21). U reakcijsku smjesu se zatim dodaje aromatski spoj bogat elektronima, primjerice supstituirani fenol, pri čemu nastaje jedan ili više azo spojeva (slika 22).<sup>5</sup>



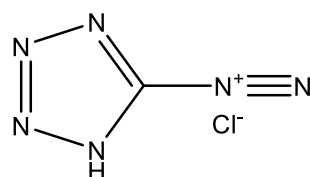
Slika 21. Shema mehanizma reakcije nastajanja diazonijeve soli

Diazonijeve soli slabi su elektrofilni koji reagiraju sa spojevima bogatim elektronima, kao što su aromatski spojevi s elektron-donirajućim supstituentima (primjerice amino ili hidroksilne skupine). Elektrofilna aromatska supstitucija najčešće se događa u *p*-položaju u odnosu na elektron-donirajući supstituent, a ukoliko je *p*-položaj zauzet supstitucija se odvija u *o*-položaju. Polazni fenoli slabi su nukleofili zbog čega se ovakve reakcije provode u blago lužnatim uvjetima, najčešće s kalijevim karbonatom kao bazom. Jača baza dala bi diazohidroksid u reakciji s diazonijevom soli, onemogućujući daljnju elektrofilnu aromatsku supstituciju.<sup>5</sup>



Slika 22. Shema mehanizma reakcije diazonijeve soli s fenolom

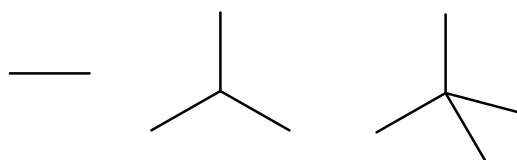
Nedostaci ove reakcije su nestabilnost diazonijeve soli, naročito u čvrstom stanju. Zapisani su brojni slučajevi eksplozija krutih diazonijevih soli kao što je diazotetrazolijev klorid i njihovih otopina (slika 23).



Slika 23. Diazotetrazolijev klorid, primarni eksploziv<sup>28</sup>

## 2.4. Kovalentne organske mreže

Kovalentne organske mreže (engl. *covalent organic framework*, COF) su dvodimenzijske (2D) ili trodimenzijske (3D) organske krutine čije su podjedinice povezane kovalentnim vezama (slika 24). Ovisno o njihovoj strukturi odlikuje ih velika poroznost te mala gustoća i/ili čvrstoća. Srodni materijali su zeoliti i metalo-organske mreže (engl. *metal-organic framework*, MOF), a od kovalentnih organskih mreža razlikuju ih njihove sastavnice. U posljednje vrijeme porozne kovalentne organske mreže od velikog su interesa zbog moguće primjene u pohrani plinovitih goriva (vodika, metana) ili stakleničkih plinova.<sup>2</sup> Yaghi i Goddard su 2012. godine priredili kovalentne organske mreže izrazito dobrih svojstava za pohranu metana i vodika, od kojih primjerice COF-301-PdCl<sub>2</sub> može pohraniti 60 g vodika po litri pri tlaku od 100 bara.<sup>29</sup>



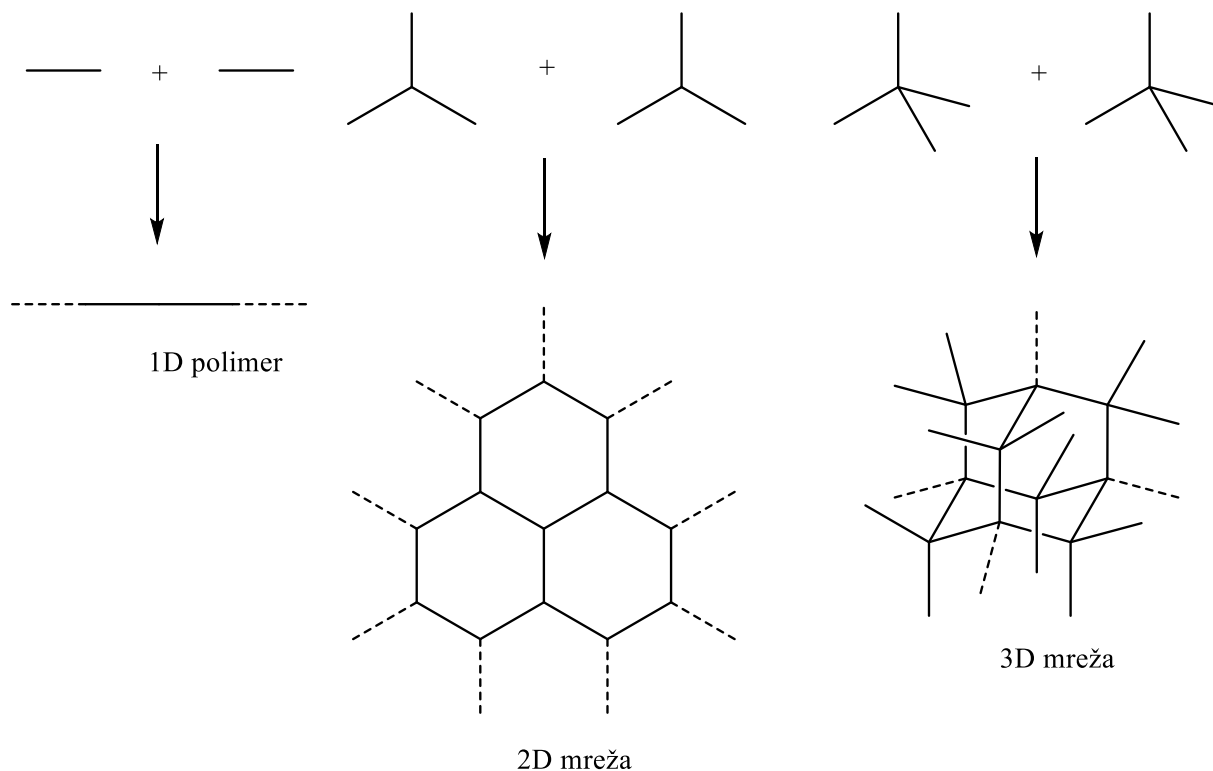
Slika 24. Temeljne građevne jedinice kovalentnih organskih mreža<sup>2</sup>

Kovalentni 1D polimeri ne svrstavaju se u kovalentne organske mreže zbog njihove lančaste strukture. Takvi polimeri, poznati još od davnina, nastaju povezivanjem organskih jedinica kao što su amidi, amini, alkeni i karboksilne kiseline, te su u širokoj upotrebi kao razni strukturni ili izolacijski materijali (najpoznatiji primjeri su polivinil-klorid, polietilen, polistiren i poliamidi). Ispreplitanjem kovalentnih polimera 1D strukture mogu nastati 3D strukture slične kovalentnim organskim mrežama. Kovalentne organske mreže 2D strukture mogu tvoriti slojevite heksagonske ili tetragonske slagaline, te se mogu upotrijebiti kao optički materijali. Kovalentne organske mreže 3D strukture mogu nastati povezivanjem građevnih jedinica koje sadrže sp<sup>3</sup> hibridizirane atome, primjerice ugljik ili silicij (slika 25).

Sinteza kovalentnih organskih mreža, kao i drugih poroznih ili nano materijala, značajno se razlikuje od klasične sinteze i uglavnom se provodi pri visokim temperaturama i tlakovima. Takvim načinima sinteze kovalentnih organskih mreža pripadaju solvotermalna i ionotermalna sinteza. Solvotermalna sinteza provodi se zagrijavanjem nevedenih otopina reaktanata u autoklavu pri visokoj temperaturi, a u većini slučajeva traje duži vremenski period, i do desetak dana. Ionotermalna sinteza se razlikuje od solvotermalne po korištenju



ionskih tekućina kao otapala. Nedostatci tih načina sinteze su nemogućnost predviđanja točnog ishoda reakcije, odnosno nemogućnost kontrole dobivanja željenog produkta.<sup>30</sup>



Slika 25. Osnovni načini povezivanja temeljnih građevnih jedinica za 1D, 2D i 3D polimere<sup>2</sup>

U novije vrijeme sintetizirane su razne kovalentne organske mreže isprepletene azo mostovima (azo-COP mreže), koje su predmet istraživanja u ovom radu. Patel i suradnici 2013. godine objavili su sintezu poroznih azo-COP mreža s izvrsnom selektivnosti adsorpcije ugljikovog(IV) oksida u odnosu na dušik. Dotadašnja sinteza azo polimera provodila se oksidacijom aromatskih amina sa stehiometrijskim ekvivalentom metalnih katalizatora, a autori su pak sintetizirali takve spojeve postupkom neštetnim za okoliš, bez korištenja metalnih katalizatora. Sintezu su proveli izravnom kondenzacijom tetrakis(4-nitrofenil)metana i raznih aromatskih diamina pri povišenoj temperaturi u lužnatim uvjetima i dimetilformamidu kao otapalu. Nastale mreže pokazuju zanimljivo svojstvo slabe adsorpcije dušika iako je ona entalpijski povoljna. Moguća primjena takvih materijala je u separatorima plinova.<sup>8</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Priprava i karakterizacija nitrozoferocena i aromatskih azo spojeva

Sve kemikalije upotrebljavane u ovom radu bile su analitičke čistoće i korištene su bez daljnjeg pročišćavanja. Sva otapala korištena su bez pročišćavanja ukoliko nije drugačije navedeno. Neke od reakcija provedene su pod inertnom atmosferom dušika ili argona što je naznačeno u opisu postupka.

Tijek reakcija praćen je tankoslojnom kromatografijom na pločicama silikagela G-25/UV<sub>254</sub> (*Macherey-Nagel*). Preparativna tankoslojna kromatografija provedena je na pločama silikagela 60G (*Merck*) debljine sloja 1,5 mm (propis za njihovu izradu je u dodatku).

Identifikacija, karakterizacija i kontrola čistoće priređenih spojeva načinjena je pomoću IR spektroskopije, spektroskopije NMR, termogravimetrije, razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC), difrakcije rentgenskog zračenja na praškastom uzorku te difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

IR spektri snimljeni su na FT-IR spektrometru *PerkinElmer Spectrum* uz spektralno razlučivanje od  $4\text{ cm}^{-1}$ , a rezultatni spektar je uprosječen od 10 uzastopnih mjerenja. Uzorci su pripremani tehnikom KBr pastile.

$^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  DEPT-Q spektri NMR snimljeni su na Bruker Ascend 400 spektrometru u magnetskom polju od 9,4 T u NMR cjevčicama promjera 5 mm pri 298 K. Spektri su snimljeni prema tetrametilsilanu kao unutarnjem standardu, a kao otapalo su korišteni deuterirani kloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) ili deuterirani dimetil-sulfoksid (DMSO- $d_6$ ).

Termogrami su izmjereni termogravimetrom *Mettler Toledo TGA/SDTA 851a* u posudicama od aluminijevog oksida volumena 70  $\mu\text{L}$  uz protok zaštitnog plina ( $\text{N}_2$ ) 70 mL/min i protok reaktivnog plina ( $\text{N}_2$ ) 100 mL/min. Raspon temperatura mjerenja iznosio je 25–800 °C uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min.

DSC kalorigrami su izmjereni razlikovnim pretražnim kalorimetrom *Mettler Toledo DSC823e* u aluminijskim posudicama volumena 40  $\mu\text{L}$  uz protok plina ( $\text{N}_2$ ) 100 mL/min. Raspon temperatura mjerenja iznosio je 25–300 °C uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min.

Rentgenski difraktogrami praškastih uzoraka snimljeni su na difraktometru *Phillips PW 1840* s rentgenskom cijevi s bakrenom anodom kao izvorom zračenja (valne duljine zračenja  $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056\text{ \AA}$  i  $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439\text{ \AA}$ , omjer intenziteta  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2} = 0,5$ ). Napon na

rtg cijevi iznosio je 40 kV, a struja grijanja katode iznosila je 40 mA. Vrijeme prikupljanja podataka iznosilo je 6 minuta, a maksimumi su bilježeni u području kuteva  $2\theta$  od  $3^\circ$  do  $40^\circ$ .

Rentgenski difraktogram jediničnog kristala snimljen je na difraktometru *Rigaku Oxford Diffraction Xcalibur* sa *Sapphire* CCD detektorom. Podaci su reducirani programom *Crysalis Pro*, a kristalna struktura je riješena i utočnjena s programom *Olex2*.

## 3.2. Sinteza nitroferocena

### 3.2.1. *N,N*-difenilferocenkarboksamid

Sinteza je provedena prema literaturnom postupku.<sup>6</sup> 1,79 g (13,4 mmol) bezvodnog aluminijevog klorida suspendirano je u 13,5 mL 1,2-dikloretana sušenog preko  $P_2O_5$ . U suspenziju je dodana otopina 3,10 g (13,4 mmol) difenilkarbamoil-klorida u 13,5 mL 1,2-dikloretana, zatim je tijekom 20 minuta dokapavana otopina 2,49 g (13,4 mmol) ferocena u 13,5 mL 1,2-dikloretana. Reakcijska smjesa je zagrijana na uljnoj kupelji i refluksirana 20 sati.

Nakon hlađenja reakcijska smjesa ulivena je u 100 mL hladne destilirane vode i ekstrahirana 3 puta sa po 30 mL diklormetana. Tijekom ekstrakcije dolazi do oksidacije željeza i nastajanja ferocenijevog kationa zbog čega vodena faza poprima plavozelenu boju. Kako bi se spriječila daljnja oksidacija i reducirao ferocenijev ion prilikom svakog odjeljivanja u smjesu je dodana mala količina askorbinske kiseline (oko 50 mg) pri čemu otopina zadržava narančastu boju. Spojeni ekstrakti isprani su 2 puta sa po 50 mL zasićene otopine NaCl i jednom sa 50 mL vode, osušeni preko  $Na_2SO_4$  i upareni pri sniženom tlaku. Izolirano je 5,5 g sirovog amida, od čega je u svrhu analize izuzeto 100 mg i pročišćeno preparativnom tankoslojnom kromatografijom (eluens diklormetan). Dobiveno je 29 mg čistog *N,N*-difenilferocenkarboksamida kojem su snimljeni  $^1H$ , DEPT-Q NMR, te IR spektri.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ : 1641; 1595; 1492.

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) /ppm: 7,37 (4H, t); 7,27 (6H, t); 4,24 (s, 5H); 4,22 (d, 4H).

$^{13}C$  (DEPT-Q) NMR ( $CDCl_3$ ) /ppm: 171,2; 143,6; 129,2; 127,6; 126,4; 76,3; 70,1; 71,4.

### 3.2.2. Ferocencarboksilna kiselina

Sinteza je provedena prema literaturnom postupku.<sup>6</sup> Na 5,4 g sirovog *N,N*-difenilferocenkarboksamida dodana je otopina 35 g kalijevog hidroksida u 175 mL  $H_2O$  ( $w =$

20 %) te je smjesa zagrijana na uljnoj kupelji i refluksirana 20 sati. Nakon hlađenja reakcijska smjesa je uparena pod sniženim tlakom i otopljena u 200 mL destilirane vode. Otopina je profiltrirana preko pamučne vate i zakiseljena sa konc. HCl do pH = 2 pri čemu taloži žuti talog koji je ofiltriran na Büchnerovom lijevku. Talog je otopljen u 200 mL KOH  $w = 5\%$  i ponovno istaložen sa konc. HCl. Nakon filtracije i sušenja dobiveno je 1,64 g ferocenkarkoboksilne kiseline ( $\eta = 54\%$ ,  $m_{\text{teor}} = 3,08$  g u odnosu na ferocen).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3115–2780; 1657; 1476; 1286; 1160.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ) /ppm: 4,84 (2H, t); 4,45 (2H, t); 4,26 (5H, s).

$^{13}\text{C}$  (DEPT-Q) NMR (DMSO- $d_6$ ) /ppm: 172,1; 71,8; 70,9; 69,8; 69,4.

### 3.2.3. Ferocenkarkoboksazid

Sinteza je provedena prema literaturnom postupku.<sup>7</sup> 400 mg (1,74 mmol) ferocenkarkoboksilne kiseline otopljeno je u smjesi 5 mL acetona i 0,3 mL destilirane vode te je zatim dodana otopina 202 mg (2,00 mmol) trietilamina u 3,3 mL acetona. Smjesa je ohlađena na ledu i dokapana je otopina 242 mg (2,23 mmol) etil-klorformijata u 0,9 mL acetona. Nakon 30 minuta dodana je otopina 173 mg (2,66 mmol) natrijevog azida u 0,5 mL destilirane vode. Reakcijska smjesa mješana je 1 sat nakon čega je ulivena u 25 mL destilirane vode i ekstrahirana 2 puta sa po 15 mL i jednom sa 10 mL diklormetana. Spojeni ekstrakti isprani su 2 puta sa po 25 mL otopine  $\text{NaHCO}_3$   $w = 5\%$  i jednom sa 25 mL zasićene otopine NaCl, osušeni preko  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i upareni pri sniženom tlaku i na sobnoj temperaturi. Izolirano je 234 mg sirovog ferocenkarkoboksazida, od čega je u svrhu analize izuzeto 60 mg i pročišćeno preparativnom tankoslojnom kromatografijom (eluens diklormetan). Dobiveno je 20 mg čistog ferocenkarkoboksazida kojem su snimljeni  $^1\text{H}$ , DEPT-Q NMR, te IR spektri.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 2150; 1680; 1455; 1374; 1265; 1224; 1195.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) /ppm: 4,84 (2H, t); 4,53 (2H, t); 4,27 (5H, s).

$^{13}\text{C}$  (DEPT-Q) NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) /ppm: 72,7; 70,4; 70,3.

### 3.2.4. tert-Butil-ferocenkarkobamat

Sinteza je provedena prema literaturnom postupku.<sup>7</sup> 174 mg sirovog ferocenkarkoboksazida zagrijano je na uljnoj kupelji sa 5 mL *t*-BuOH osušenog na molekulkim sitima veličine pora

3 Å i refluksirano 3 sata. Otapalo je upareno pod sniženim tlakom, zaostatak je otopljen u maloj količini diklormetana i nanesen na ploču za preparativnu tankoslojnu kromatografiju. Ploča je razvijena u diklormetanu. Izolirano je 105 mg *tert*-butil ferocenilkarbamata ( $\eta = 20\%$ ,  $m_{\text{teor}} = 524$  mg u odnosu na ferocenkarboksilnu kiselinu).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3324; 1696; 1552; 1483; 1456; 1388; 1368; 1267; 1256; 1168.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) /ppm: 5,56 (1H, široki s); 4,49 (2H, široki s); 4,19 (5H, s); 4,0 (2H, široki s); 1,53 (9H, s).

$^{13}\text{C}$  (DEPT-Q) NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) /ppm: 69,1; 64,3; 60,8; 53,5; 28,4.

### 3.2.5. Ferocenamin

105 mg (0,350 mmol) *tert*-butil ferocenilkarbamata otopljeno je u 5 mL diklormetana, ohlađeno na ledu i propuhivano suhim klorovodikom do izostanka mrlje karbamata na TLC-u (eluens diklormetan, det. UV). U reakcijsku smjesu dodano je 25 mL otopine KOH  $w = 5\%$  te je smjesa ekstrahirana 2 puta sa po 15 mL i jednom sa 10 mL diklormetana. Spojeni ekstrakti osušeni su preko  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i upareni pod sniženim tlakom. Izolirano je 63 mg ferocenamina ( $\eta = 90\%$ ,  $m_{\text{teor}} = 70$  mg).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3388; 3205, 2620; 1668; 1400.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) /ppm: 4,12 (5H, s); 3,99 (2H, t); 3,85 (2H, t); 2,60 (2H, široki s).

### 3.2.6. Nitrozoferocen

Pod inertnom atmosferom dušika miješanoj otopini 385 mg *Oxonea* (0,627 mmol) u 1 mL destilirane vode dodana je otopina 105 mg (1,25 mmol)  $\text{NaHCO}_3$  u 1 mL destilirane vode, a zatim je u smjesu tijekom 5 minuta dokapavana otopina 63 mg (0,31 mmol) ferocenamina u 2 mL diklormetana. Nakon 40 minuta miješanja u smjesu je dodano 193 mg *Oxonea* (0,314 mmol) i 53 mg (0,63 mmol)  $\text{NaHCO}_3$  otopljenih u 0,5 mL destilirane vode. Nakon 40 minuta smjesa je ulivena u lijevak za odjeljivanje sa 20 mL destilirane vode i ekstrahirana 3 puta sa po 15 mL diklormetana. Spojeni ekstrakti osušeni su preko  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i upareni pri sobnoj temperaturi i sniženom tlaku, do volumena približno 0,5 mL. Uzorak je nanesen na TLC ploču  $20 \times 20$  cm s debljinom sloja silikagela 0,25 mm te je ploča razvijena u diklormetanu. Sastrugane su dvije frakcije, ružičasta ( $R_f = 0,5$ , diklormetan, det. UV) i ljubičasta ( $R_f = 0,3$ , diklormetan, det. UV). Nakon otapanja dviju frakcija u diklormetanu i uparavanja izolirano je

<1 mg oba spoja te su im snimljeni IR spektri. Ružičasta frakcija je prilikom čuvanja u zamrzivaču kristalizirala u igličaste jedinične kristale dovoljne kvalitete za analizu rentgenskom strukturnom analizom difrakcijom na jediničnom kristalu.

### 3.3. Sinteza aromatskih azo spojeva

#### 3.3.1. 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzen 1

Sinteza je provedena prema literaturnom postupku.<sup>31</sup> U suspenziju 10,0 g (60,6 mmol) 4-nitroacetofenona u 17,5 mL apsolutnog etanola dokapano je 7,3 mL (100 mmol) tionil-klorida, nakon čega je reakcijska smjesa ugrišana na uljnoj kupelji i refluksirana 1 sat. Poslije hlađenja smjesa je profiltrirana na Büchnerovom lijevku i zaostali talog je ispran sa 100 mL destilirane vode, 50 mL dietil-etera i 50 mL etanola. Izolirano je 7,55 g 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzena ( $\eta = 85 \%$ ,  $m_{\text{teor}} = 8,92 \text{ g}$ ).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 1664; 1594; 1513; 1347; 1271; 1210; 1108.

#### 3.3.2. 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzen 2

Sinteza je provedena prema literaturnom postupku.<sup>32</sup> Suspenzija 4,60 g (10,4 mmol) 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzena i 0,83 g 10 % Pd/C u 53 mL etanola zagrišana je do vrenja te je u vrijuću smjesu postepeno dokapano 10,5 mL (216 mmol) hidrazin-hidrata. Reakcijska smjesa je refluksirana 10 sati, nakon čega je vruća filtrirana preko sinter-lijevka poroziteta 4, a talog je ispran s dodatnih 10 mL etanola. Filtrat je uparen do približno polovice početnog volumena prilikom čega dolazi do taloženja blijedonarančastog taloga. Nakon filtracije i sušenja izolirano je 0,62 g ( $\eta = 17 \%$ ,  $m_{\text{teor}} = 3,66 \text{ g}$ ) blijedonarančastog 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzena čiji spektroskopski podaci odgovaraju literaturnim.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3434; 3354; 3027; 1621; 1607; 1515; 1280.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) /ppm: 7,62 (3H, s); 7,53 (6H, dd); 6,80 (6H, dd); 3,76 (6H, s).

<sup>13</sup>C (DEPT-Q) NMR (CDCl<sub>3</sub>) /ppm: 145,9; 142,0; 131,9; 128,2; 122,9; 115,4.

#### 3.3.3. Azo mreža 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzen/benzidin 3

Suspenziji 250 mg (0,566 mmol) 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzena i 157 mg (0,852 mmol) benzidina u 25 mL DMF-a dodano je 320 mg (5,70 mmol) kalijevog hidroksida. Aparatura je propuhana s argonom nakon čega je reakcijska smjesa grijana na uljnoj kupelji 24 sata pri 150

°C uz miješanje na magnetskoj miješalici. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 150 mL destilirane vode, miješana 1 sat i profiltrirana na sinter-lijevku poroziteta 4. Zaostali talog je ispran u obrocima s 50 mL vruće destilirane vode, zatim s 20 mL acetona i 10 mL tetrahidrofurana. Nakon sušenja dobiveno je 57 mg tamnocrveno/crnog produkta.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3450; 1594; 1512; 1349; 1107.

#### 3.3.4. Azo mreža 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzen/bis(4-aminofenil)metan 4

Suspenziji 250 mg (0,566 mmol) 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzena i 170 mg (0,857 mmol) bis(4-aminofenil)metana u 25 mL DMF-a dodano je 320 mg (5,70 mmol) kalijevog hidroksida. Aparatura je propuhana s argonom nakon čega je reakcijska smjesa grijana na uljnoj kupelji 24 sata pri 150 °C, uz miješanje na magnetskoj miješalici. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 150 mL destilirane vode, miješana 1 sat i profiltrirana na sinter-lijevku poroziteta 4. Zaostali talog je ispran u obrocima s 50 mL vruće destilirane vode, zatim s 20 mL acetona i 10 mL tetrahidrofurana. Nakon sušenja dobiveno je 42 mg tamnocrveno/crnog produkta.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3435; 1593; 1512; 1347; 1108.

#### 3.3.5. Azo mreža 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzen/4,4'-dinitrobifenil 5

100 mg (0,285 mmol) 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzena i 105 mg (0,430 mmol) 4,4'-dinitrobifenila otopljeno je u 10 mL DMF-a, zatim je otopini dodano 240 mg (4,30 mmol) kalijevog hidroksida. Aparatura je propuhana s argonom nakon čega je reakcijska smjesa grijana na uljnoj kupelji 24 sata pri 150 °C, uz miješanje na magnetskoj miješalici. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 60 mL destilirane vode, miješana 1 sat i profiltrirana na sinter-lijevku poroziteta 4, a zaostali talog je ispran u obrocima s 50 mL vruće destilirane vode. Nakon sušenja dobiveno je 68 mg narančastog produkta.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3446; 3382; 1622; 1595; 1517; 1340; 1282; 1185; 1110.

#### 3.3.6. Azo polimer 1,4-dinitrobenzen/benzidin 6

125 mg (0,744 mmol) 1,4-dinitrobenzena i 137 mg (0,744 mmol) benzidina otopljeno je u 37,5 mL DMF-a, a zatim je otopini dodano 418 mg (7,44 mmol) kalijevog hidroksida. Aparatura je propuhana s argonom nakon čega je reakcijska smjesa grijana na uljnoj kupelji

24 sata pri 150 °C uz miješanje na magnetskoj miješalici, prilikom čega poprima narančastu boju. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 200 mL destilirane vode, miješana 1 sat i profiltrirana na sinter-lijevku poroziteta 4. Zaostali narančasti talog ispran je u obrocima s 50 mL vruće destilirane vode, te je nakon sušenja vagao 74 mg. 20 mg taloga otopljeno je u acetonu i naneseo na TLC ploču 20 × 20 cm s debljinom sloja silikagela 0,25 mm te je ploča razvijena u diklormetanu. Izolirane su dvije frakcije koje su analizirane spektroskopijom NMR te je snimljen IR spektar smjese.

#### Smjesa frakcija f1 i f2

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3468; 3377; 1657; 1630; 1590; 1495; 1472; 1440.

#### Frakcija f1

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) /ppm: 8,18 (4H, d); 7,64 (4H, d); 7,32 (4H, d); 7,03 (4H, d).

$^{13}\text{C}$  (DEPT-Q) NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) /ppm: 128,0; 126,3; 121,9; 114,0.

#### Frakcija f2

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) /ppm: 8,15 (2H, d); 7,57 (2H, d); 7,43 (2H, d); 7,26 (2H, d); 6,98 (2H, d); 6,80 (2H, d).

$^{13}\text{C}$  (DEPT-Q) NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) /ppm: 127,7; 127,5; 126,3; 122,4; 115,5; 113,6.

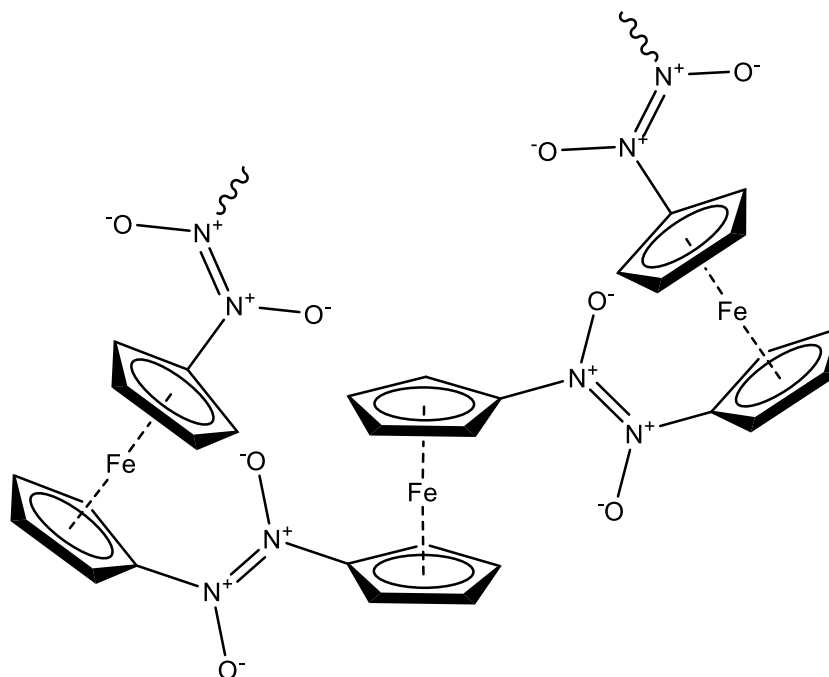


## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Nitrozoferocen

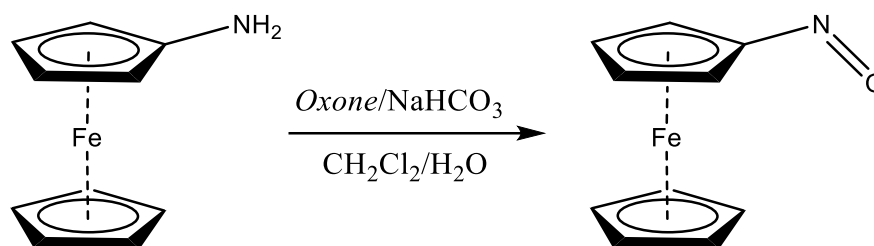
Aromatski C-nitrozo spojevi predmet su istraživanja pretežito zbog postojanja zanimljivog strukturnog fragmenta, nitrozo skupine koja omogućuje povezivanje molekula azodioksidnom vezom. Ako je takva veza dio dimernih ili polimernih sustava, u načelu bi se mogli pripraviti pametni materijali u kojima bi bilo moguće ozračivanjem ili zagrijavanjem utjecati na ravnotežu između monomernog i dimernog (polimernog) oblika što bi se moglo odražavati i na svojstva samog materijala. Istraživanje različitih C-nitrozo sustava, prvenstveno elektronskih i steričkih utjecaja supstituiranih skupina na različitim aromatskim kalupima dalo bi dodatni uvid u mehanizme reakcija, termodinamička i kinetička svojstva samih reakcija kako bi se dobile smjernice na temelju kojih bi se moglo sustavno planirati sintezu spojeva s optimalnim svojstvima. Iako je do sada naglasak bio na aromatskim sustavima koji sadrže benzen, u ovom radu kao predmet istraživanja promatran je ferocenski sustav koji također u većini kemijskih reakcija pokazuje svojstva slična aromatskim sustavima, a uz sve to uvodi se i metalno središte čija su konformacijska i elektrokemijska svojstva već relativno dobro istražena.

Općenito, ferocenski azodioksidni dimeri primjerice bi mogli imati različite načine povezivanja zbog niske energetske barijere za rotaciju ciklopentadienilnih prstenova. Dok je povezivanje mononitrozoferocena azodioksidnom vezom moguće na svega nekoliko načina pri čemu uvijek nastanu dimeri koji se razlikuju po orijentaciji ferocenskih jedinica, u slučaju disupstituiranih derivata, npr. 1,1'-dinitrozoferocena broj nastalih sustava povezanih azodioksidnom vezom, zasigurno bi bio veći. Pritom, osim mogućih azodioksidnih dimera, mogle bi nastati i umrežene strukture (slika 26) koje bi u čvrstom stanju ovisno o uvjetima mogle stvarati različite strukturne motive. Kontroliranjem uvjetâ nastanka dimerâ, odnosno polimera možda bi se moglo utjecati na njihovu strukturu ili umreženost. Optimizacija sintetskog postupka pripreme nitrozoferocena, analiza njegovih fizikalnih i kemijskih svojstava mogli bi rezultirati dobivanjem značajnih informaciju za pripravu složenijih analoga poput disupstituiranih 1,1'-dinitrozoferocena.



Slika 26. Predložena shema strukture azodioksidnog polimera 1,1'-dinitroferrocena (prikazane azodioksidne veze su *E*-konfiguracije)

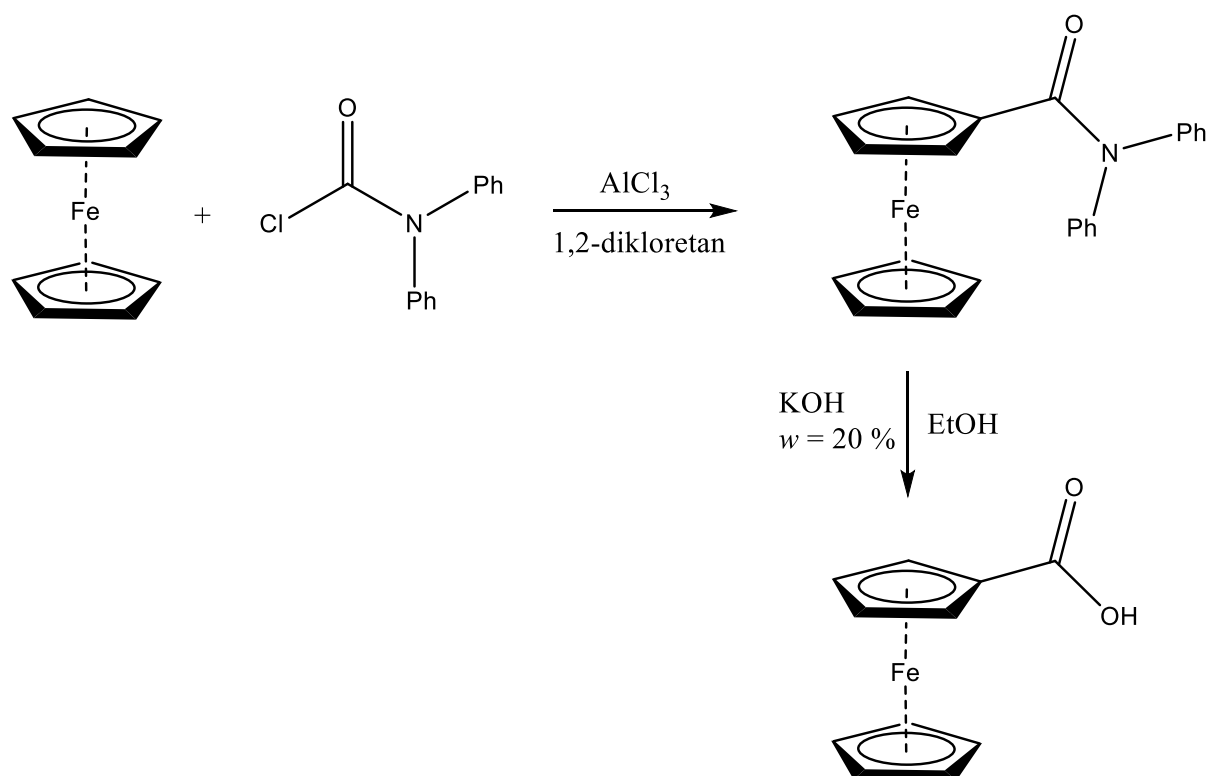
U prvom dijelu ovog rada stoga je cilj bio sintetizirati nitrozoferocen i karakterizirati njegova fizikalna i kemijska svojstva. Do danas jedina objavljena sinteza nitrozoferocena polazila je iz pirofornog litijferocena, čije rukovanje zahtijeva inertne uvjete bez prisustva vlage i zraka. Kako bi se izbjeglo rukovanje potencijalno opasnim reagensima bilo je potrebno pronaći alternativni način njegove sinteze. Prethodno se za sinteze aromatskih C-nitrozo spojeva izvrsnom pokazala oksidacija pripadajućih aromatskih amino spojeva *Oxoneom*. Reakcija se provodi u dvofaznom sustavu voda/organsko otapalo, reakcijski uvjeti su blagi te se produkti dobivaju brzo i u dobrim iskorištenjima.<sup>3</sup> Ferocenamin pokazuje svojstva aromatskih amino spojeva zbog čega je pretpostavljena mogućnost da se nitrozoferocen također može pripremiti njegovom oksidacijom s *Oxoneom* (slika 27).



Slika 27. Predložena sinteza nitrozoferrocena oksidacijom ferocenamina smjesom *Oxonea* i natrijevog hidrogenkarbonata u sustavu diklormetan/voda

Pretragom literature pronađeno je više načina sinteze ferocenamina, polazeći iz ferocena ili ferocenkarboksilne kiseline. Većina literaturnih sinteza ferocenamina polazi iz litijferocena ili kao međuprodukt u sintezi koristi eksplozivni aromatski azid.<sup>23,24</sup> Kriteriji za odabir pogodne sinteze ferocenamina stoga su bili jednostavnost izvedbe reakcija, dostupnost kemikalija i izbjegavanje potencijalno eksplozivnih ili pirofornih reagenasa. Sinteza ferocenamina polazeći iz ferocenkarboksilne kiseline koju su objavili Barišić i suradnici odabrana je kao najpogodnija (slika 17).<sup>7</sup>

Ferocenkarboksilna kiselina sintetizirana je prema literaturnom postupku Friedel-Craftsovim aciliranjem ferocena. Reakcijom ferocena s *N,N*-difenilkarbamoil-kloridom uz bezvodni aluminijev(III) klorid kao katalizator nastaje *N,N*-difenilferocenkarboksamid. Amid se zatim hidrolizira refluksiranjem u etanolnoj otopini kalijevog hidroksida pri čemu nastaje kalijeva sol ferocenkarboksilne kiseline, koja se zakiseljavanjem s klorovodičnom kiselinom prevodi u ferocenkarboksilnu kiselinu (slika 28).<sup>6</sup>

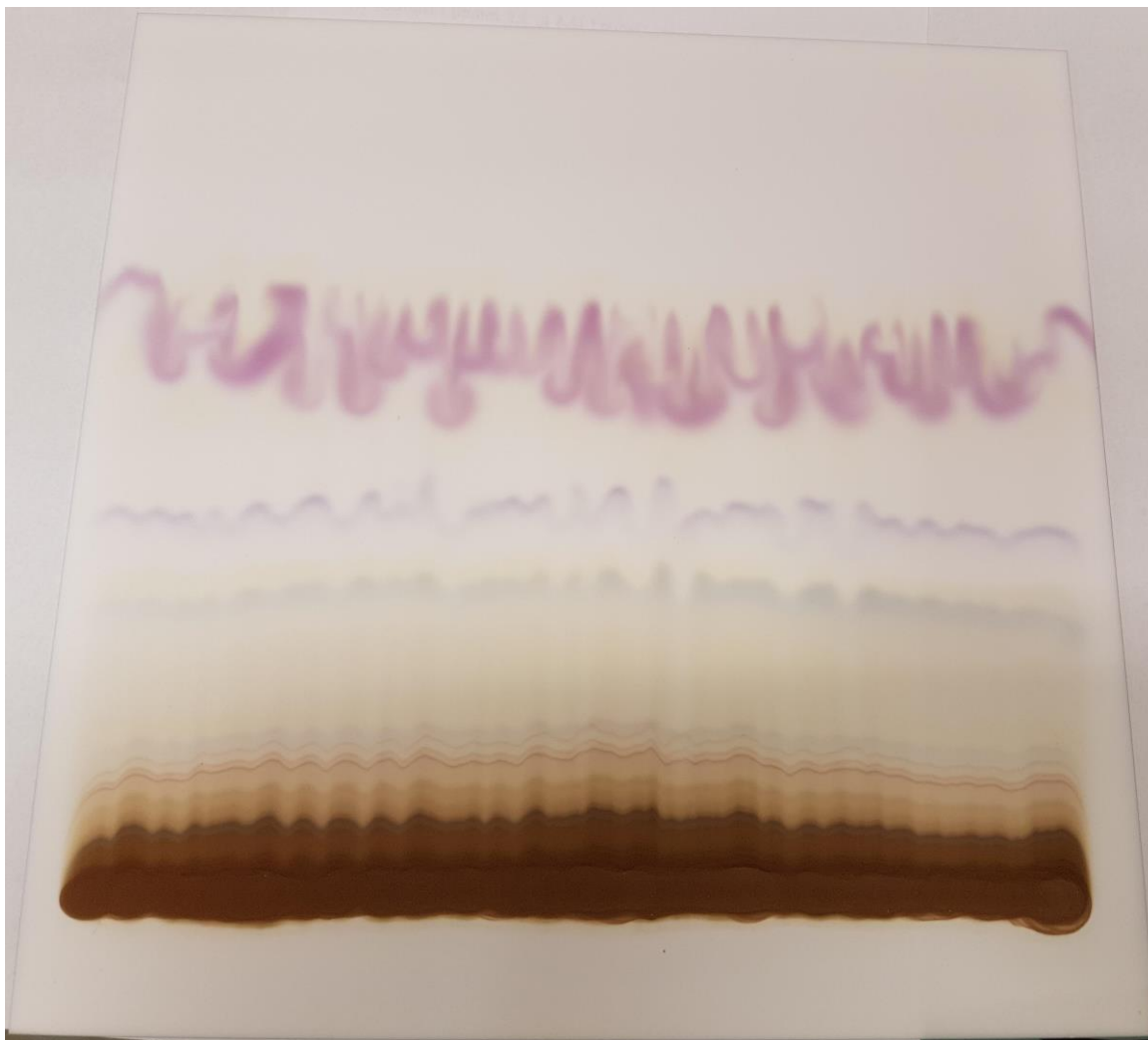


Slika 28. Shema sinteze ferocenkarkobosilne kiseline Friedel-Craftsovim aciliranjem<sup>6</sup>

U daljnjim koracima sinteze ferocenamina bilo je potrebno ugoditi uvjete reakcija ili koncentracije reagenasa kako bi se postigla zadovoljavajuća iskorištenja, zbog čega se neki postupci djelomično razlikuju od literaturno opisanih. Izvorni literaturni postupak za Curtisovu pregradnju ferocenkarkobosazida u *tert*-butilferocenilkarbamata primjerice iziskuje zagrijavanje ferocenkarkobosazida otopljenog u *tert*-butanolu pri 60 °C, međutim pri toj temperaturi nakon višesatnog zagrijavanja ne dolazi do zadovoljavajuće pretvorbe. Pronađeno je da se spoj najpotpunije pregrađuje u refluksirajućem *tert*-butanolu.<sup>7</sup>

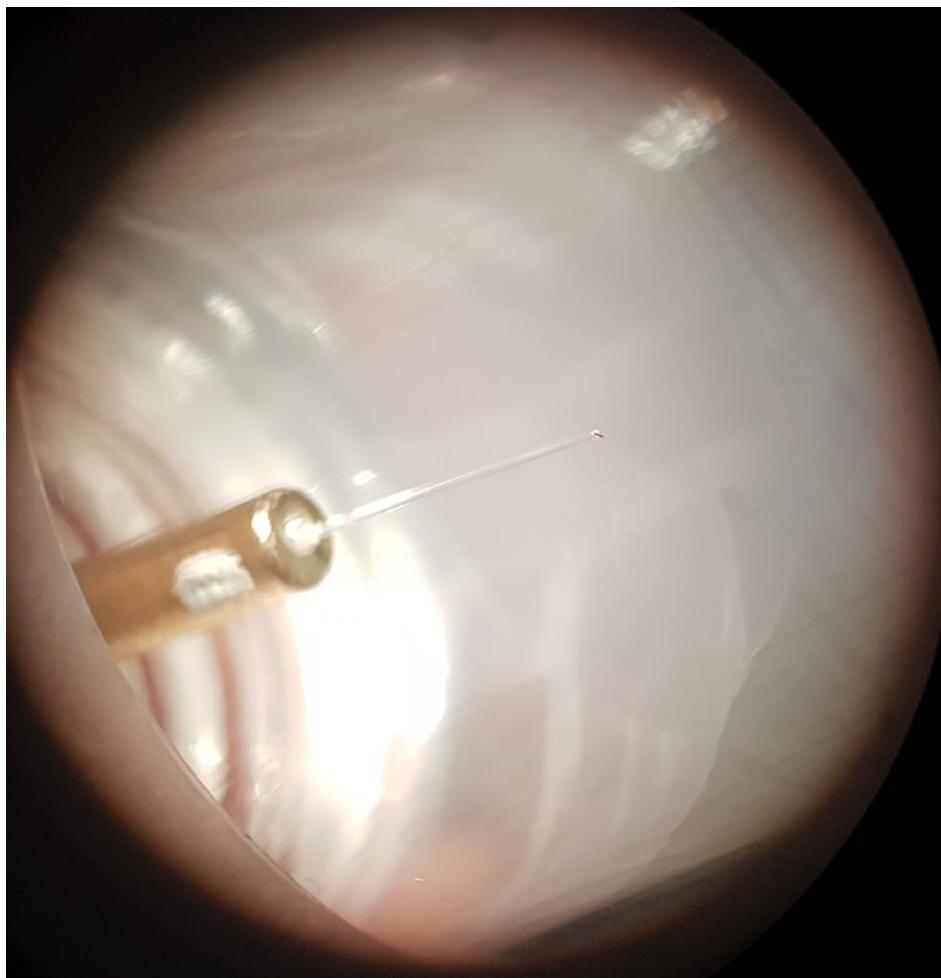
Uklanjanje Boc zaštite provodi se propuhivanjem suhog klorovodika kroz diklormetansku otopinu *tert*-butilferocenilkarbamata pri čemu taloži ferocenamonijev klorid. Izvornim postupkom ferocenamonijev klorid se prevodi u ferocenamin reakcijom s trietilaminom te kao nusprodukt nastaje trietilamonijev klorid. U slučaju oksidacije takve reakcijske smjese *Oxoneom* moglo bi doći do neželjenih nusprodukata oksidacijom trietilamonijevog klorida i zaostalog trietilamina. Postupak je zbog toga izmijenjen te je ferocenamonijev klorid preveden u ferocenamin vodenom otopinom kalijevog hidroksida te je nastala smjesa ekstrahirana diklormetanom. Nakon uparavanja i vaganja ferocenamin je korišten za oksidaciju *Oxoneom* bez daljnjeg pročišćavanja.

Oksidacijom *Oxoneom* nastalo je više produkata, od kojih su dvije frakcije najviše  $R_f$  vrijednosti bile obojane ružičasto i ljubičasto. Herberhold i Haumaier naveli su da je nitroferocen ružičaste boje, a nitrozoferocen ljubičaste boje te da nitrozoferocen s kromatografske kolone izlazi nakon nitroferocena, što odgovara dobivenim TLC kromatogramima (slika 29). Pročišćavanjem reakcijske smjese tankoslojnom kromatografijom izolirana je samo mala količina oba produkta (<1 mg) onečišćenog ferocenom (prema TLC-u) i silikagelom. Količina izolirane ljubičaste frakcije nije bila dovoljna za snimanje  $^1\text{H}$  spektra NMR dok je  $^1\text{H}$  spektar ružičaste frakcije snimljen. Analizom  $^1\text{H}$  spektra NMR ružičaste frakcije po omjerima integrala je utvrđeno da se radi o monosupstituiranom ferocenu te je potvrđeno da je uzorak onečišćen s ferocenom. Kemijski pomaci vodikâ koji se nalaze na ugljikovim atomima u susjedstvu nitro ili nitrozo supstituenta u  $^1\text{H}$  spektru uglavnom pokazuju relativno male razlike, stoga iz snimljenog  $^1\text{H}$  spektra NMR nije moguće sa sigurnošću potvrditi o kojem se spoju radi. Za potvrdu vrste supstituenta bilo bi potrebno snimiti DEPT-Q  $^{13}\text{C}$  spektar NMR u kojem se kemijski pomak kvaternog ugljikovog atoma značajno razlikuje (oko 20 ppm-a) ovisno o tome da li je na njega vezan nitro ili nitrozo supstituent, međutim za čije snimanje nije izolirano dovoljno uzorka. Reakcija oksidacije ponovljena je više puta i uz razne izmjene reakcijskih uvjeta, međutim nisu pronađeni uvjeti u kojima dolazi do značajnijeg nastajanja ružičaste ili ljubičaste frakcije.



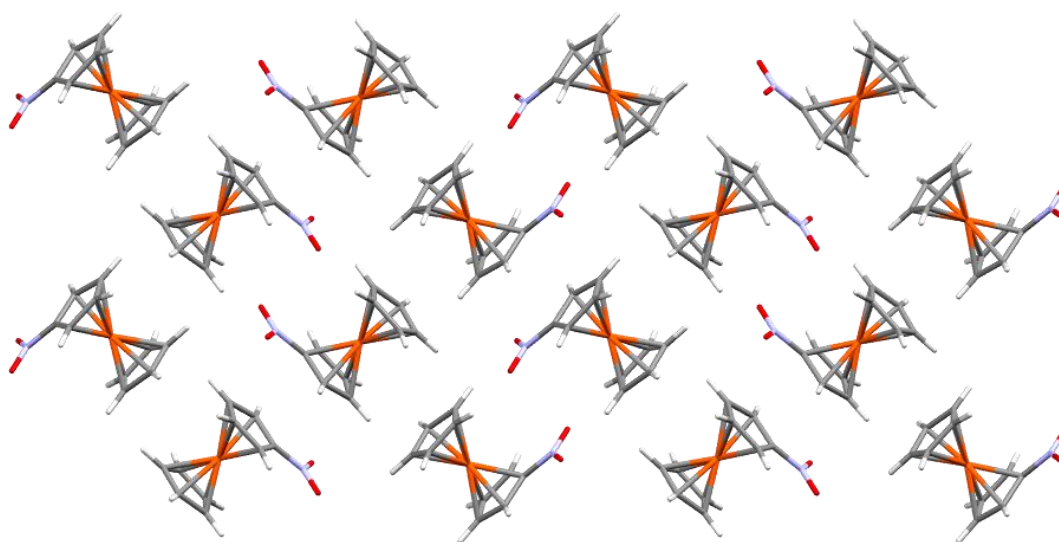
Slika 29. TLC ploča reakcijske smjese nakon razvijanja u diklormetanu – gornja ružičasta frakcija je onečišćena sa žućkastom frakcijom ferocena

Ružičasta frakcija je nakon stajanja u zamrzivaču kristalizirala u tamnoružičaste igličaste kristale, pogodne za analizu rentgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu. Uzorak kristalâ razmuljan je na predmetnom stakalcu u kapljici mineralnog ulja te je pod mikroskopom pronađen jedinični kristal veličine  $0,29 \times 0,05 \times 0,04$  mm, dovoljne za analizu. Kristal je zatim zalijepljen na staklenu nit u nosaču kristala koristeći dvokomponentnu epoksidnu smolu, te je njegova difrakcijska slika snimljena na rentgenskom difraktometru (slika 30). Nakon reduciranja podataka i rješavanja kristalne strukture pronađeno je da je analizirani kristal nitroferocen, a pretragom kristalografske baze podataka nije pronađena prethodno riješena struktura nitroferocena (tablica 3).



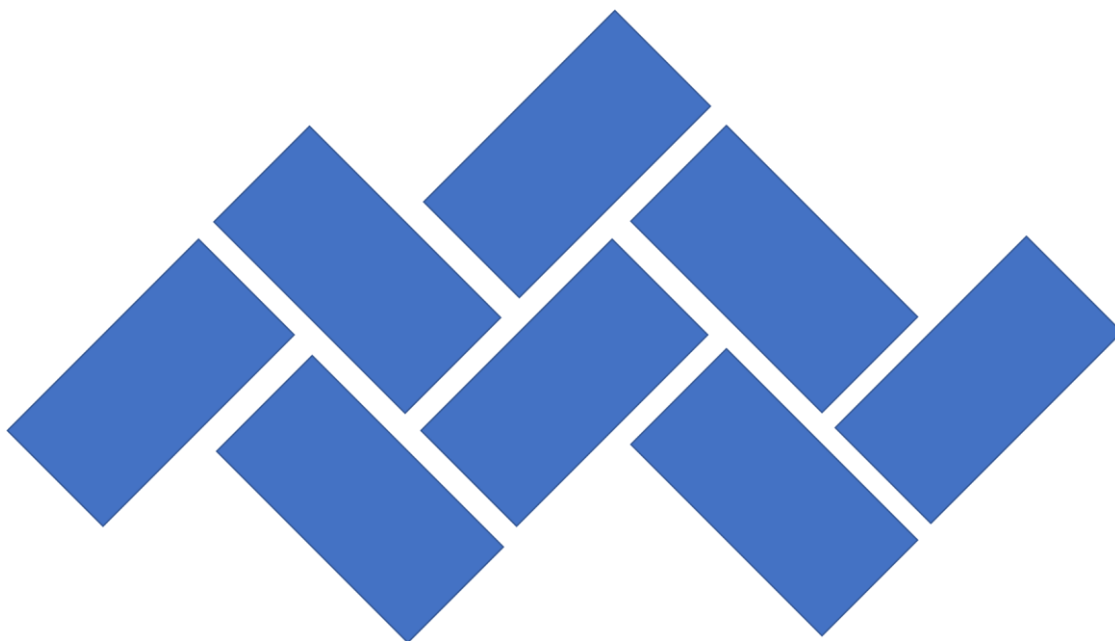
Slika 30. Jedinični kristal nitroferrocena na nosaču kristala

Nitroferocen kristalizira u monoklinskoj prostornoj grupi  $P2_1/n$  s četiri molekule po jediničnoj ćeliji na općim položajima (slika 31). Između molekula nitroferocena ne ostvaruju se jače međumolekulske interakcije, pa se molekule gusto pakiraju kao centrosimetrični dimeri u cik-cak uzorku (slika 32). Razmak između željezovog atoma i ciklopentadienilnog prstena iznosi 1,639 Å, a između željezovog atoma i nitrociklopentadienilnog prstena 1,637 Å, što upućuje na to da nitro skupina ne utječe značajno na geometriju kompleksa. Ipak, ciklopentadienilni prsten bez nitro skupine neuređen je s obzirom na položaje ugljikovih atoma, dok je nitrociklopentadienilni prsten uređen. Bez obzira na neuređenost, dva prstena međusobno su u zvjezdastoj konformaciji. Nitro skupina nalazi se unutar ravnine prstena, a duljina C–N veze iznosi 1,423 Å, što je očekivana vrijednost za C–N jednostruku vezu. Nitro skupina nije u potpunosti simetrična, već je jedna N–O veza nešto kraća od druge, s 1,187 Å naspram 1,225 Å, dok je kut O–N–O 123,1°. Ovakva distorzija NO<sub>2</sub> skupine nije uobičajena u postojećim strukturama metaloorganskih spojeva s C–NO<sub>2</sub> skupinom (uzorak od 6349 spojeva iz CSD kristalografske baze,<sup>1</sup> slike 33 i 34). Kut između ravnina opisanih ciklopentadienilnim prstenovima iznosi 1,40°, što je relativno često u strukturama derivata ferocena (uzorak od 13900 spojeva iz CSD kristalografske baze,<sup>33</sup> slika 35).

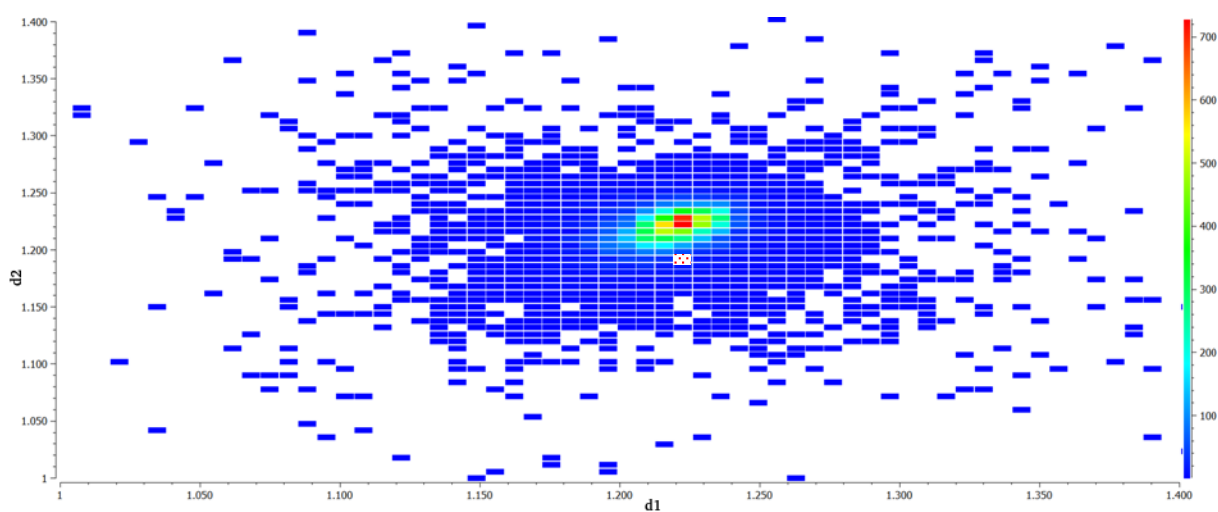


Slika 31. Prikaz kristalne strukture nitroferocena duž kristalografske osi *a* (ciklopentadienilni prstenovi koji su u strukturnom neredu prikazani su samo u jednoj orijentaciji)

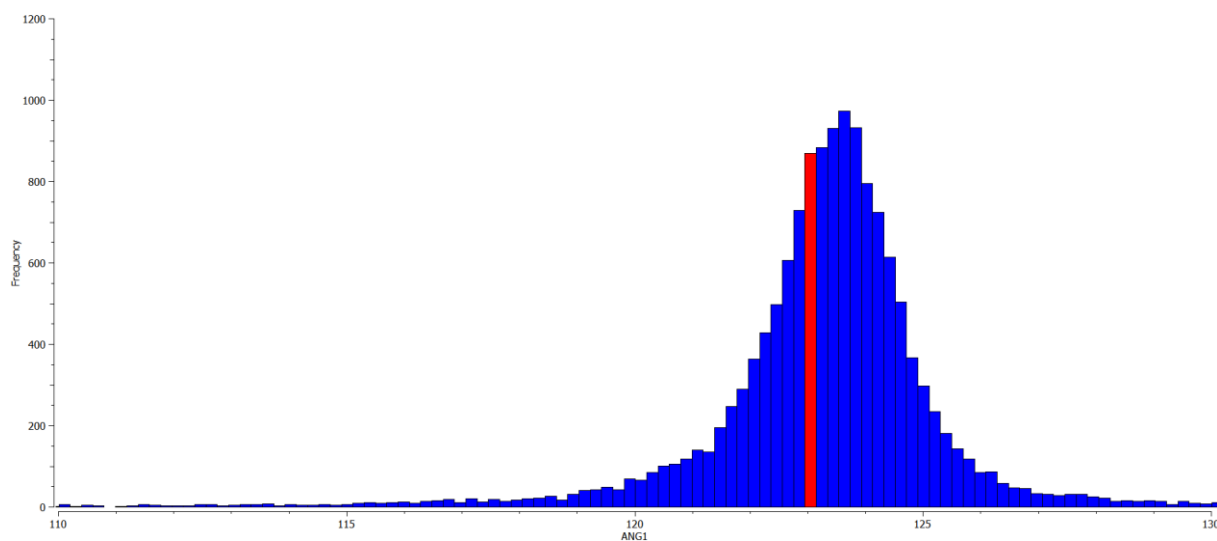




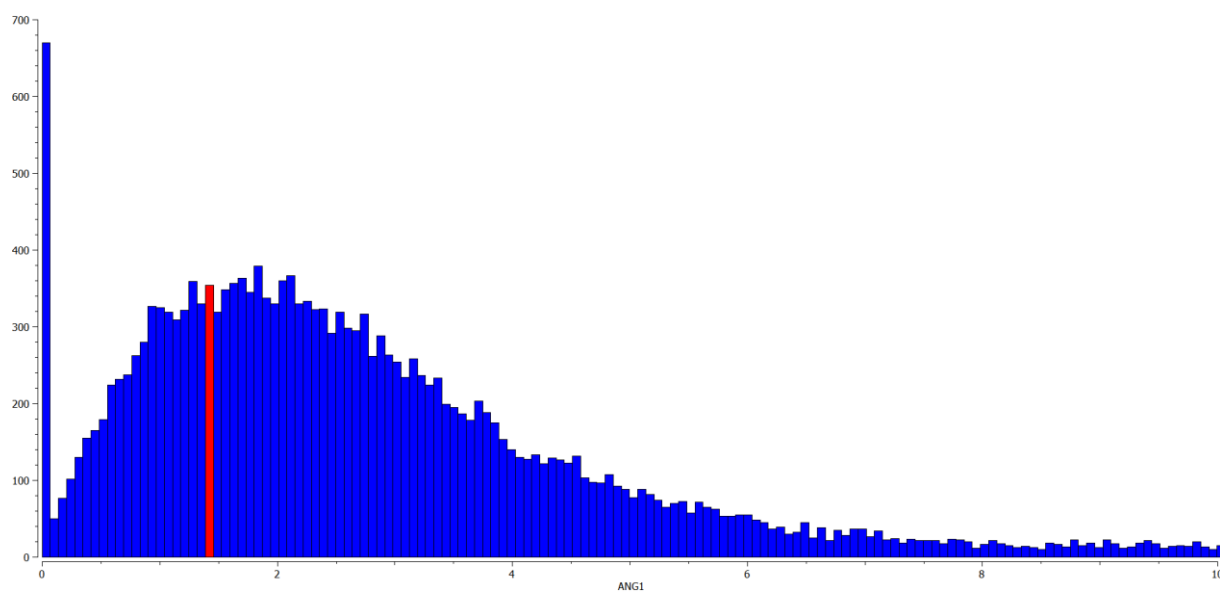
Slika 32. Shematski prikaz slaganja dimera nitroferocena u kristalnoj strukturi. Plavi pravokutnik predstavlja dimer nitroferocena



Slika 33. Raspodjela udaljenosti N-O<sub>1</sub> (d1) i N-O<sub>2</sub> (d2) u metaloorganskim strukturama s nitro skupinom vezanom na ugljikov atom (nitroferocen: [C6H4NO2]). Crvena boja označava najučestalije udaljenosti N-O



Slika 34. Raspodjela kuta O<sub>1</sub>-N-O<sub>2</sub> u metalloorganskim strukturama s nitro skupinom vezanom na ugljikov atom (nitroferocen: crveni stupac)



Slika 35. Raspodjela kuta između ciklopentadienilnih jedinica u strukturama derivata ferocena (nitroferocen: crveni stupac)

Tablica 3. Kristalografski podaci nitroferocena

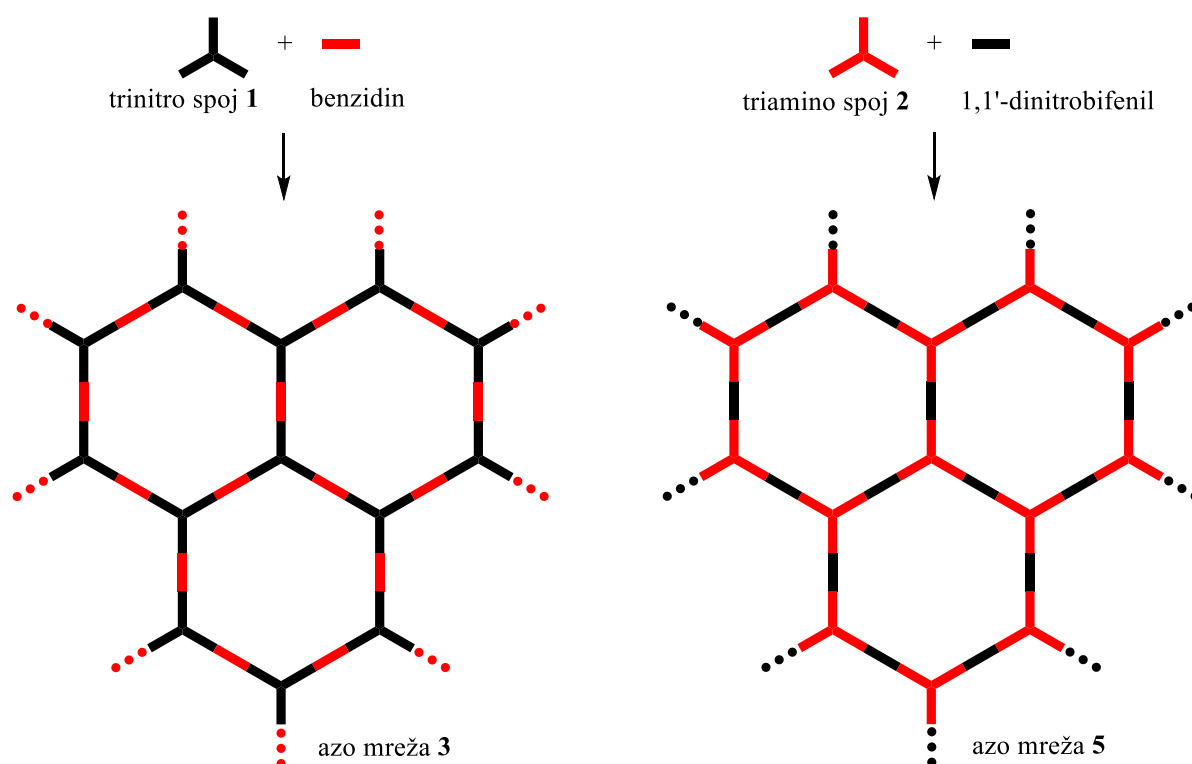
Molekulska formula	$C_{10}H_9FeNO_2$
Relativna molekulska masa, $M_r$	231,03
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/n$
Parametri jedinične ćelije:	
$a/\text{Å}$	6,0182
$b/\text{Å}$	17,564
$c/\text{Å}$	8,6326
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	94,448
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	909,7
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, $Z$	4
Računata gustoća, $\rho_{\text{calc}}/\text{g/mL}$	1,687
Valna duljina zračenja $\lambda/\text{Å}$	0,71073 (Mo $K_\alpha$ )
Temperatura	293,0
Dimenzija kristala/ $\text{mm}^3$	$0,29 \times 0,05 \times 0,04$
Linearni apsorpcijski koeficijent, $\mu/\text{mm}^{-1}$	1,625
Strukturni faktor refleksa, $F(000)$	472,0
Broj sakupljenih refleksa	18009
Broj neovisnih refleksa	3793
Broj utočnjavanih parametara	127
Faktor nepouzdanosti, $R(F_0^2)$	0,2882
$wR(F^2)$	0,2590
Valjanost korištene težinske jednadžbe $F^2$ , $S$	0,859

Pokazalo se da oksidacija ferocenamina *Oxoneom* nije praktična za dobivanje nitroferocena i nitroferocena. Unatoč skaliranju količine polaznog ferocenamina do 0,5 g te nekoliko pokušaja optimizacije sintetskog postupka količina izoliranih produkata bila je manja od 1 mg. S obzirom da postupak sinteze koji uključuje *Oxone* rezultira vrlo malim iskorištenjem, ali je uspješno dobiven jedinični kristal nitroferocena prikladan za rentgensku strukturnu analizu, za pretpostaviti je da bi i postupkom Herberholda i Haumaiera bilo moguće ostvariti sličan rezultat, pri čemu bi iskorištenja reakcija bila veća. Međutim, njihov sintetski postupak, prema kojem litijferocen reagira s kompleksom kroma ( $\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ ) i *tert*-butil izocijanidom, je znatno složeniji.

S obzirom da su Herberhold i Haumaier posljednji i jedini postupak sinteze nitroferocena objavili 1984. godine u budućim istraživanjima bilo bi prikladno ponoviti i njihov postupak sinteze, kako bi se sintetizirao nitroferocen i odredila njegova kristalna struktura.

## 4.2. Aromatski azo spojevi

Patel i suradnici 2013. godine objavili su sintezu poroznih azo-COP mreža isprepletenih azo mostovima (dalje u tekstu azo mreže) s izvrsnom selektivnosti adsorpcije ugljikovog(IV) oksida u odnosu na dušik.<sup>8</sup> Sintezu azo-COP mreža proveli su izravnom kondenzacijom aromatskih nitro i aromatskih amino spojeva što se razlikuje od dotadašnjeg načina pripreme azo spojeva.<sup>5</sup> Kondenzirali su tetrakis(4-nitrofenil)metan s raznim aromatskim diaminima i pritom dobili trodimenzijske kovalentne organske mreže. U ovom dijelu rada istražena je kondenzacija aromatskog trinitro spoja **1** i aromatskog triamino spoja **2** s aromatskim diamino odnosno dinitro spojevima. Kondenzacijom planarnog aromatskog trinitro spoja **1** s raznim aromatskim diamino spojevima očekuje se nastajanje dvodimenzijskih kovalentnih organskih mreža (slika 33). Istražena je i reakcija dobivanja azo mreža kondenzacijom triamino spoja **2** i 1,1'-dinitrobifenila pri čemu bi trebale nastati azo mreže slične strukture (slika 36).



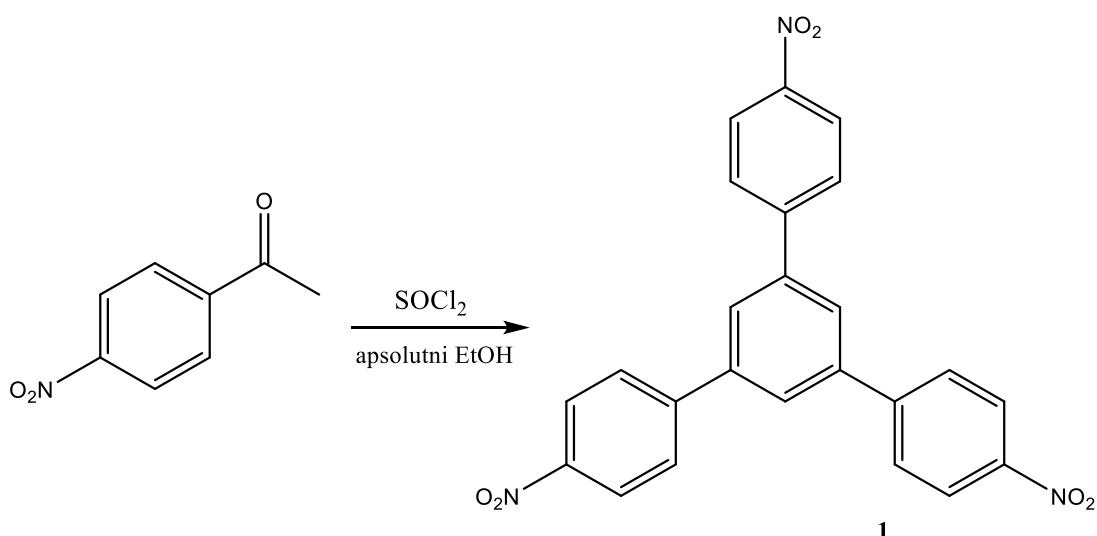
Slika 36. Mogući način povezivanja spoja **1** s benzidinom te spoja **2** s 1,1'-dinitrobifenilom

Sintetizirani su 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzen **1** i 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzen **2** kao polazni spojevi za pripravu azo mreža **3**, **4** i **5**. Osim što su priređene azo mreže, pripremljen je i

lančasti azo polimer **6** polazeći od komercijalno dostupnog 1,4-dinitrobenzena i benzidina. Azo spojevi **3-6** sintetizirani su po literaturnom postupku izravnom kondenzacijom u lužnatim uvjetima i dimetilformamidu kao otapalu. Također, za azo mrežu **5** ispitan je utjecaj vremena trajanja reakcije na dobiveni produkt. Azo spojevi **3-6** karakterizirani su IR spektroskopijom, spojevi **3-5** termogravimetrijom i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom dok su za spojeve **5** i **6** snimljeni i spektri NMR. Snimljeni su i uspoređeni difraktogrami polikristalnih (praškastih) uzoraka polaznih spojeva i azo produkata **3-6**.

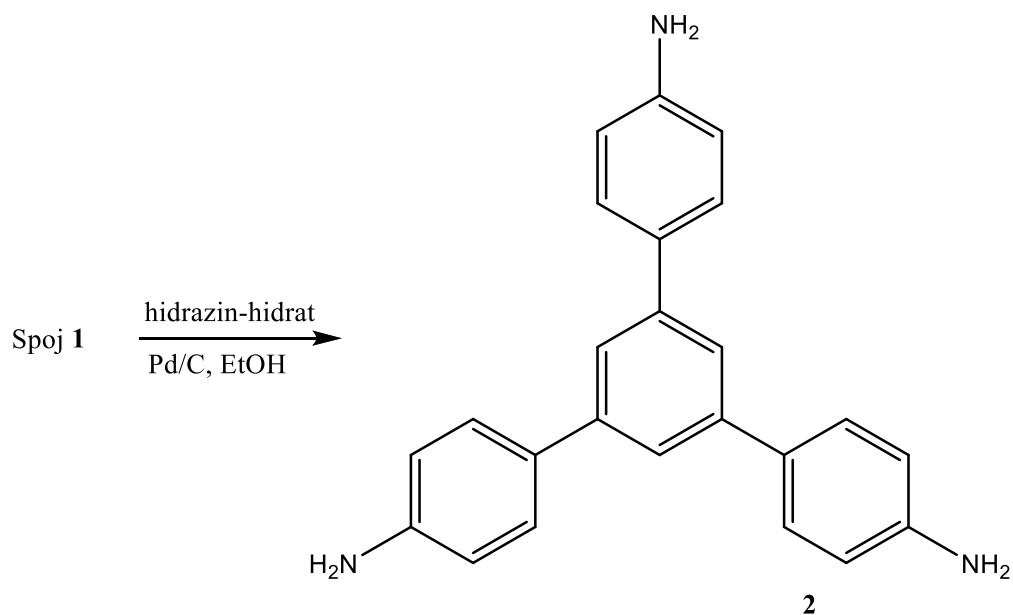
#### 4.2.1. Sinteza i karakterizacija trinitro spoja **1** i triamino spoja **2**

Trinitro spoj **1** sintetiziran je prema literaturnom postupku<sup>31</sup> reakcijom 4-nitroacetofenona i tionil-klorida u apsolutnom etanolu (slika 37). Dobiveni spoj nije topljiv u organskim otapalima zbog čega nije karakteriziran spektroskopijom NMR.



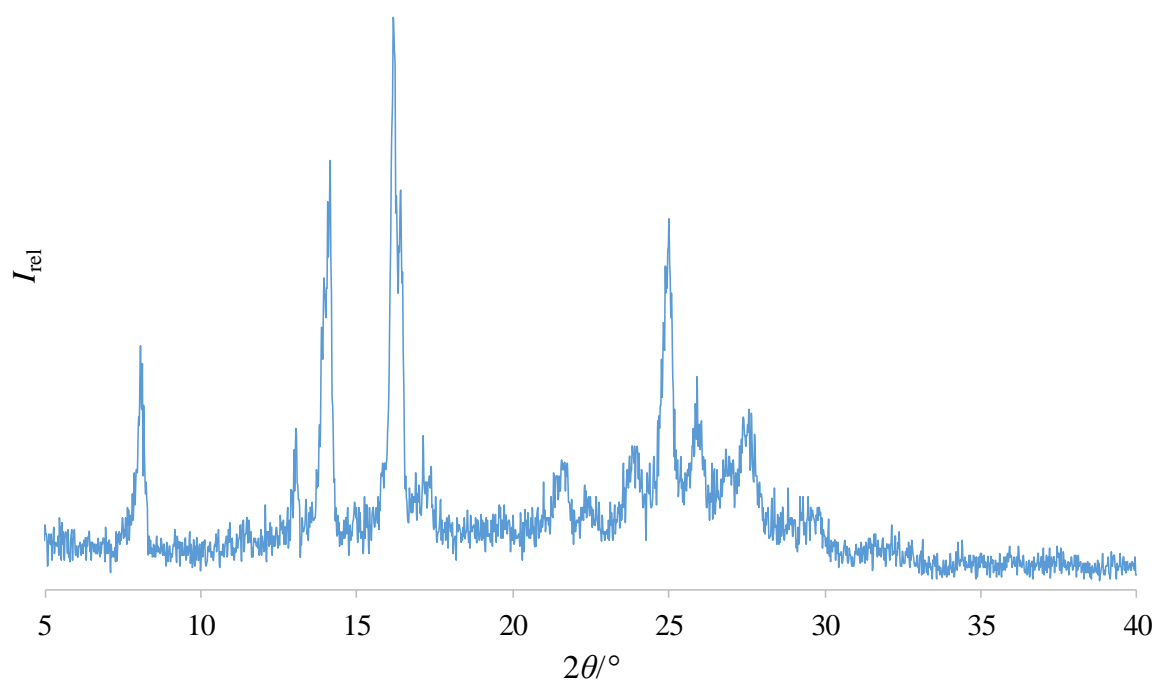
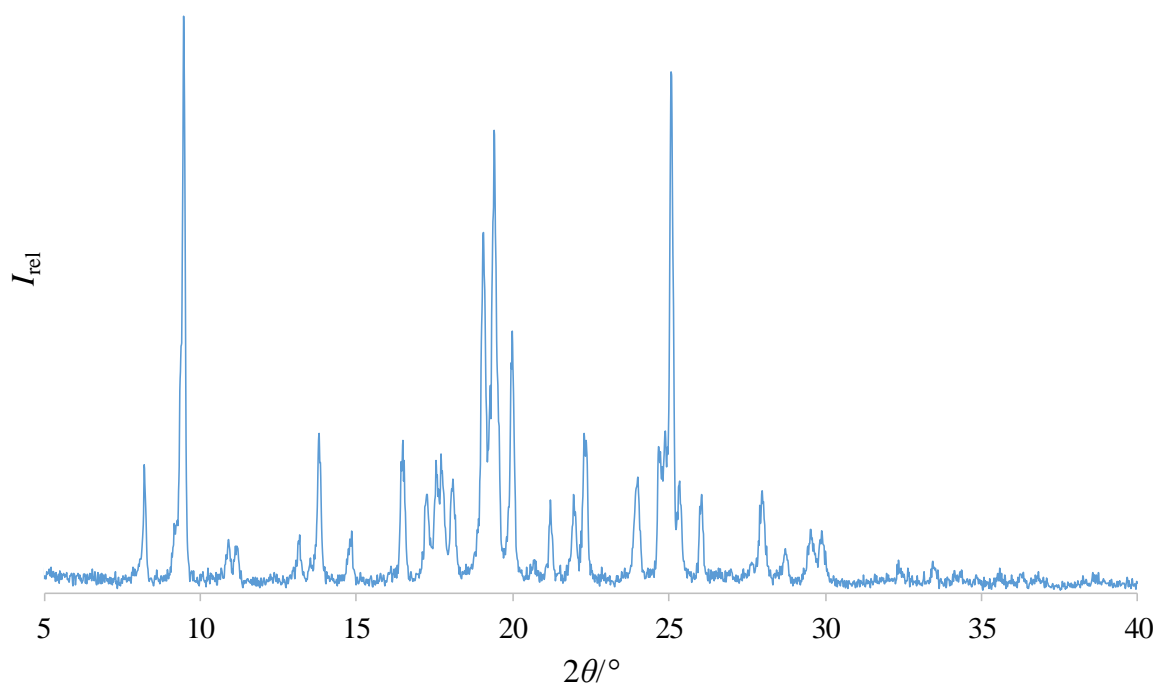
Slika 37. Shema sinteze spoja **1**

Triamino spoj **2** sintetiziran je po literaturnom postupku<sup>32</sup> redukcijom trinitro spoja **1** hidrazin-hidratom uz paladij na ugljenu kao katalizator (slika 38).



Slika 38. Shema sinteze spoja 2

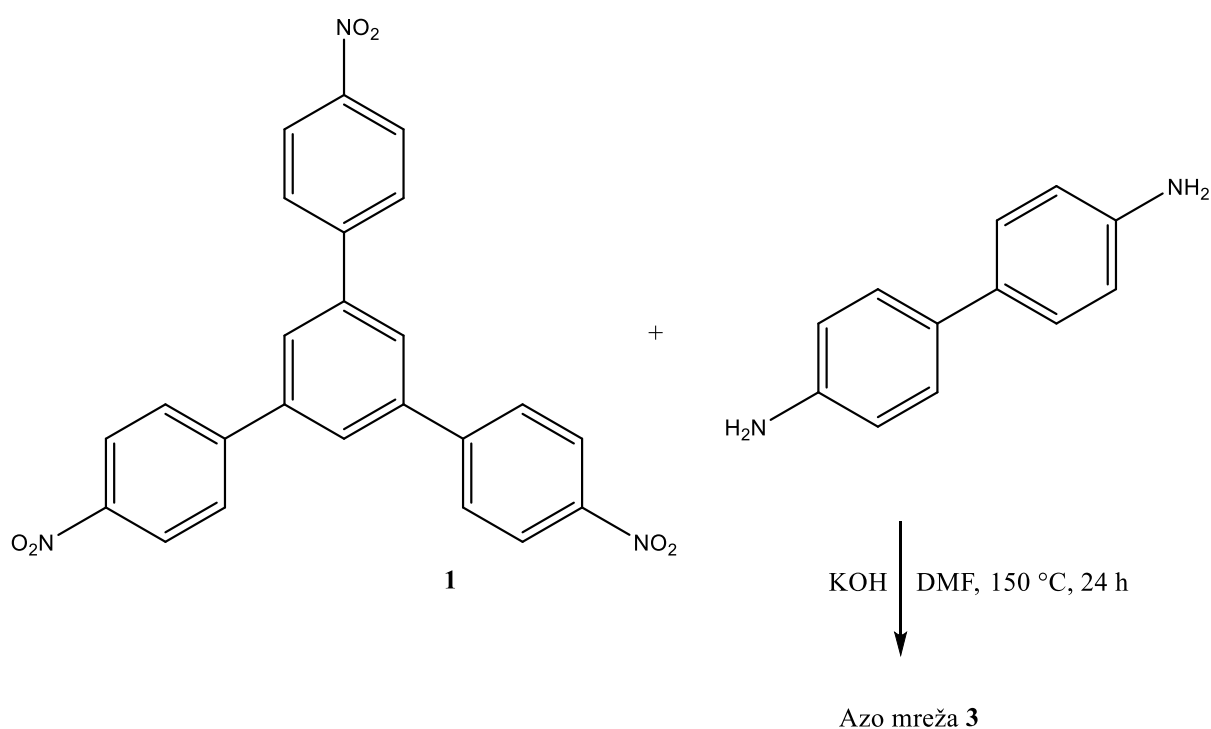
Snimljeni su difraktogrami praškastih uzoraka spojeva **1** i **2** te oba sadrže oštre maksimume što pokazuje da spojevi tvore kristalne strukture (slike 39 i 40). Spoj **2** se otapa u deuteriranom kloroformu ( $\text{CDCl}_3$ ) zbog čega mu je bilo moguće snimiti  $^1\text{H}$  i DEPT-Q spektre NMR čijom analizom je potvrđeno da se radi o čistom spoju.

Slika 39. Difraktogram praškastog uzorka trinitro spoja **1**Slika 40. Difraktogram praškastog uzorka triamino spoja **2**

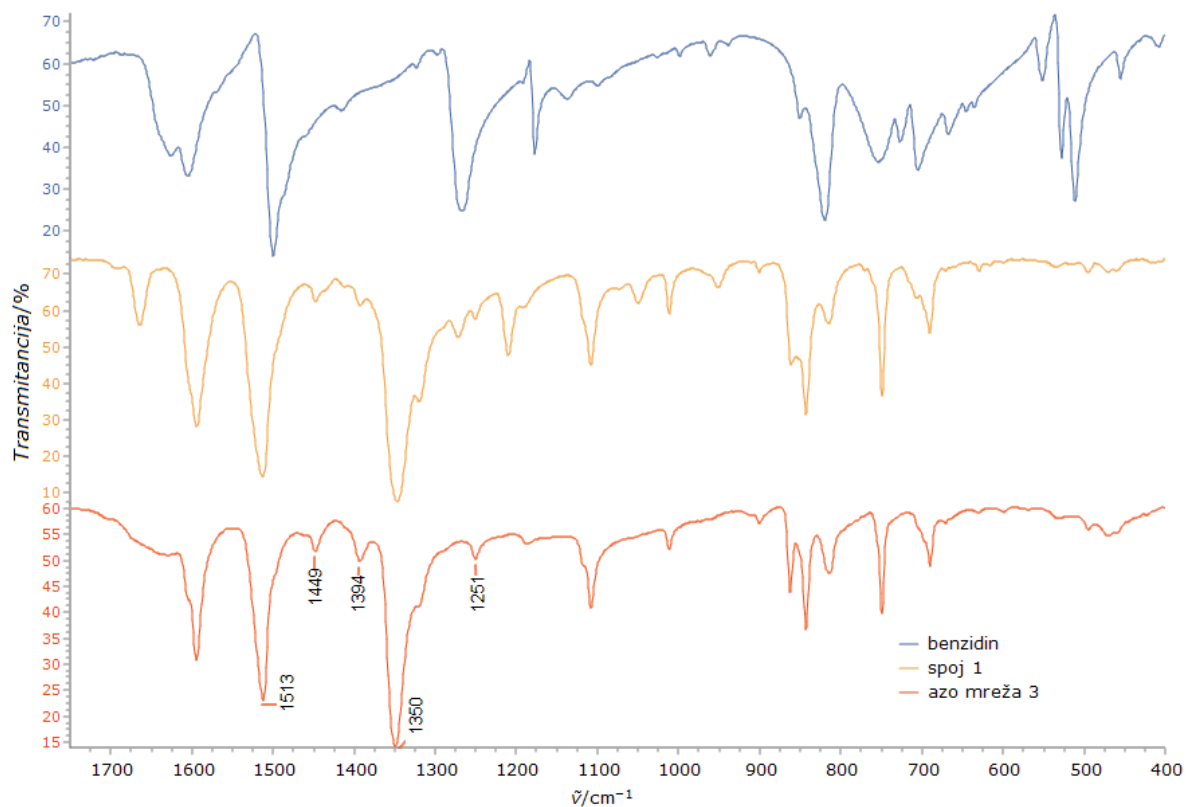
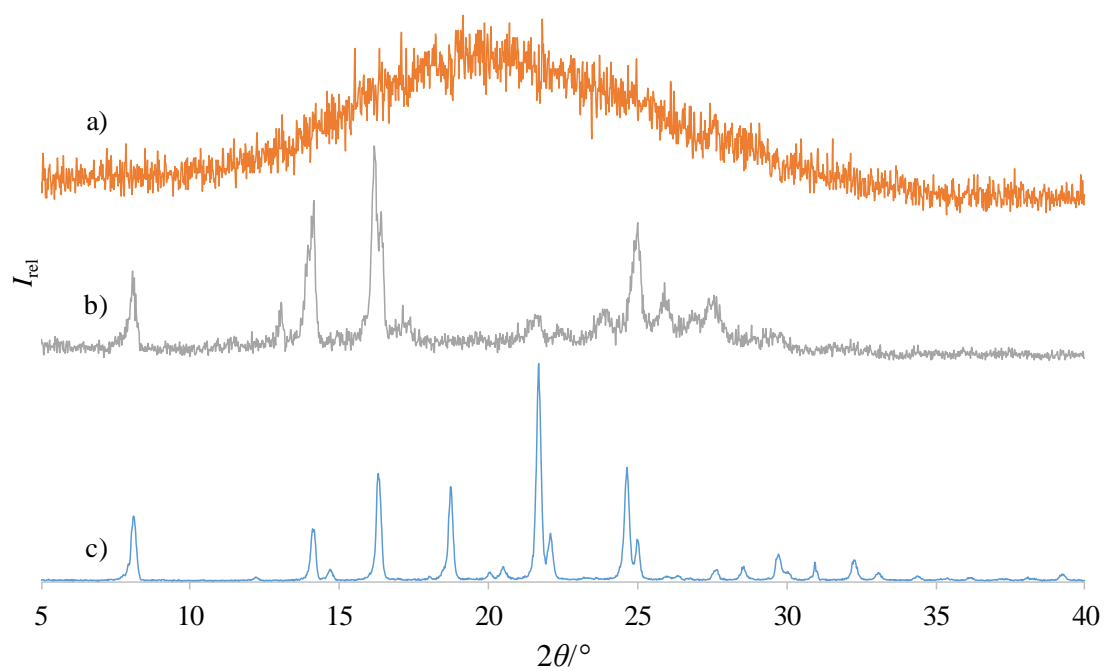


4.2.2. Azo mreža **3**

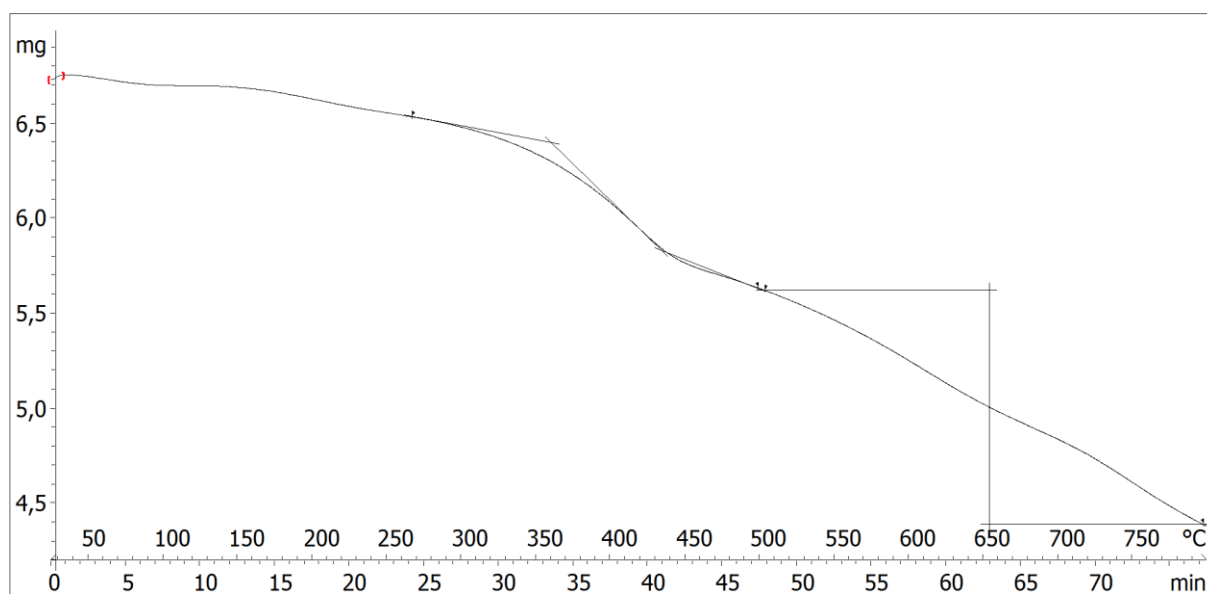
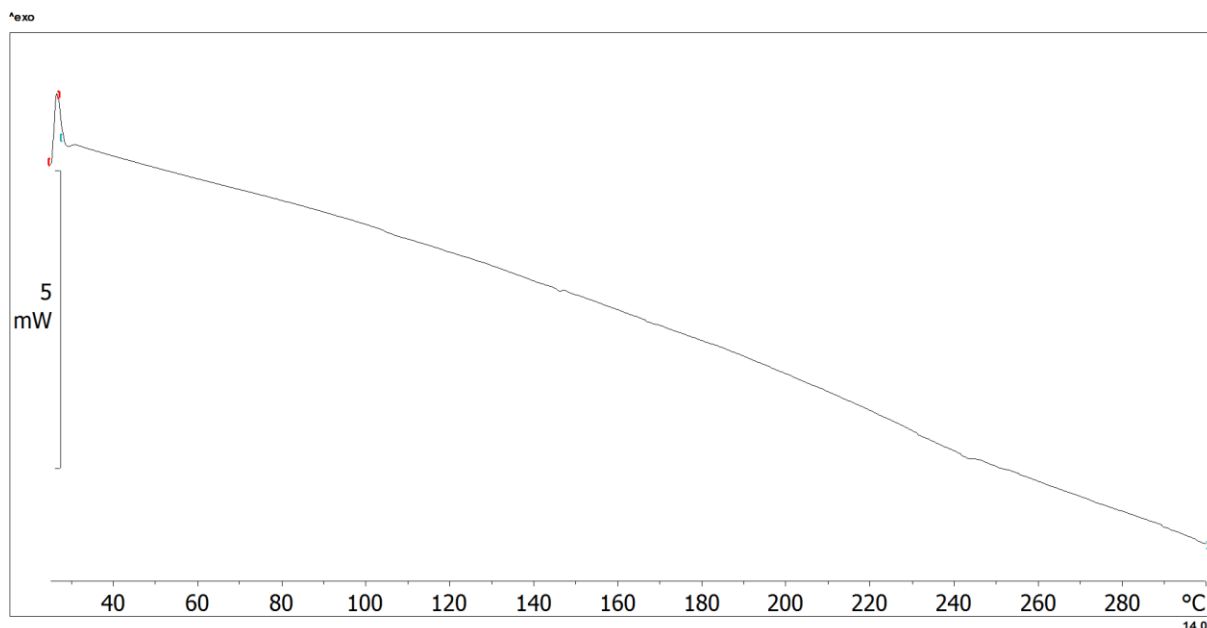
Azo mreža **3** priređena je reakcijom trinitro spoja **1** i benzidina (slika 41) u molarnom omjeru 3/2 te je izoliran produkt tamnocrveno/crne boje. Spoj **3** nije topljiv u vodi, acetonu i tetrahidrofuranu. IR spektar sadrži vrpce karakterističnu za asimetrično i simetrično istežanje N–O veze aromatske nitro skupine pri 1513 i 1350  $\text{cm}^{-1}$ . Vrpce slabog inteziteta pri 1449 i 1394  $\text{cm}^{-1}$  mogle bi se pripisati istežanju azo veze. Međutim, u polaznom trinitro spoju **1** također su vidljive slične vrpce zbog čega nije moguće sa sigurnošću potvrditi da li se radi o vibracijama azo veze (slika 42). Rezultati ukazuju da u priređenom spoju postoje terminalne nitro skupine što možda upućuje na to da je uz produkt izoliran i polazni trinitro spoj **1**, zbog njegove netopljivosti u organskim otapalima.

Slika 41. Shema sinteze azo mreže **3**

Difraktogram praškastog uzorka azo mreže **3** zbog širokog signala od 10–35° pokazuje da se radi o amorfnoj tvari što je očekivano prema prethodno objavljenim difraktogramima srodnih spojeva u literaturi<sup>8</sup> te može ukazivati na nastajanje novog produkta (slika 43).

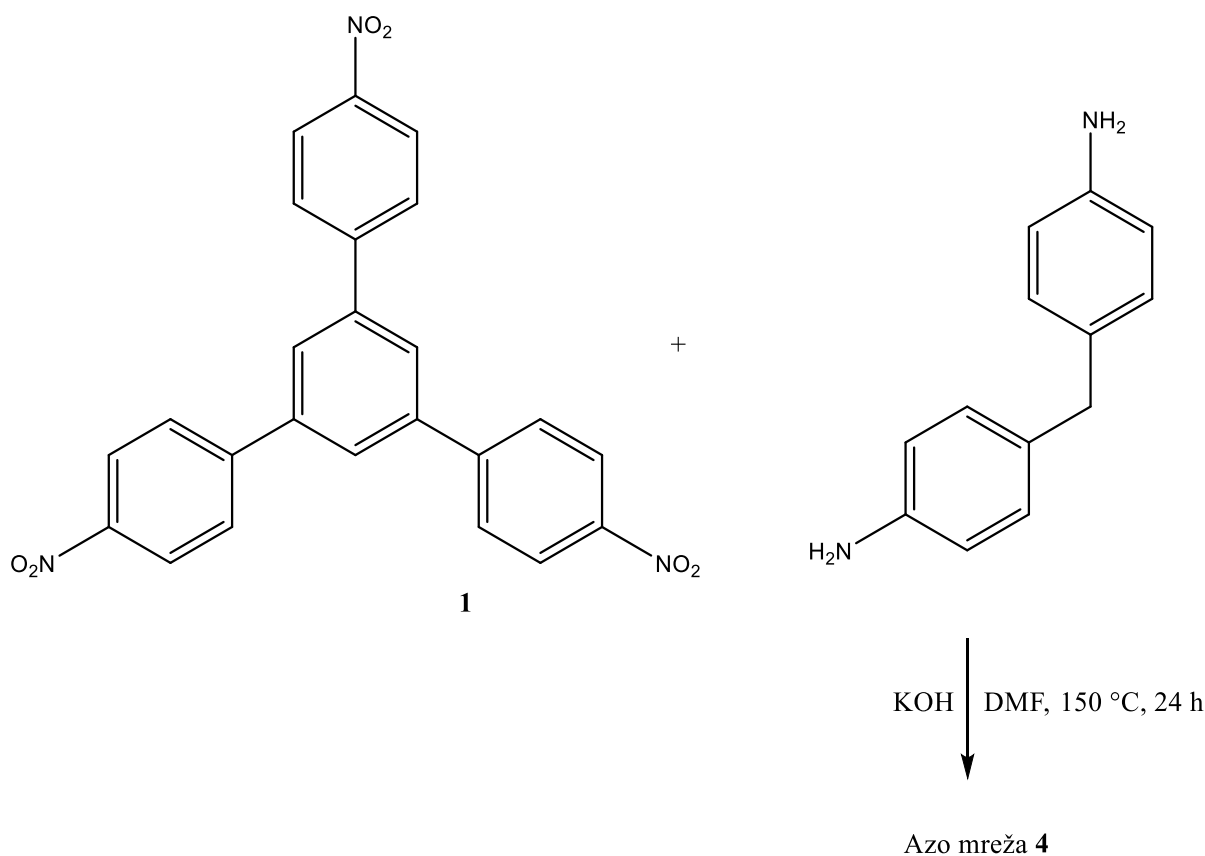
Slika 42. Usporedba IR spektara azo mreže **3** te polaznih spojevaSlika 43. Usporedba difraktogramâ praškastih uzoraka a) azo mreže **3**, b) trinitro spoja **1**, c) benzidina

Provedena je termogravimetrijska i DSC analiza azo mreže **3**. Termogram pokazuje da je pod atmosferom dušika spoj stabilan do 300 °C, a gubitak mase se može pripisati desorpciji molekula otapala i raspadu spoja (slika 44). DSC krivulja pokazuje da se azo mreža **3** postepeno raspada (slika 45).

Slika 44. Termogram azo mreže **3**Slika 45. DSC krivulja azo mreže **3**

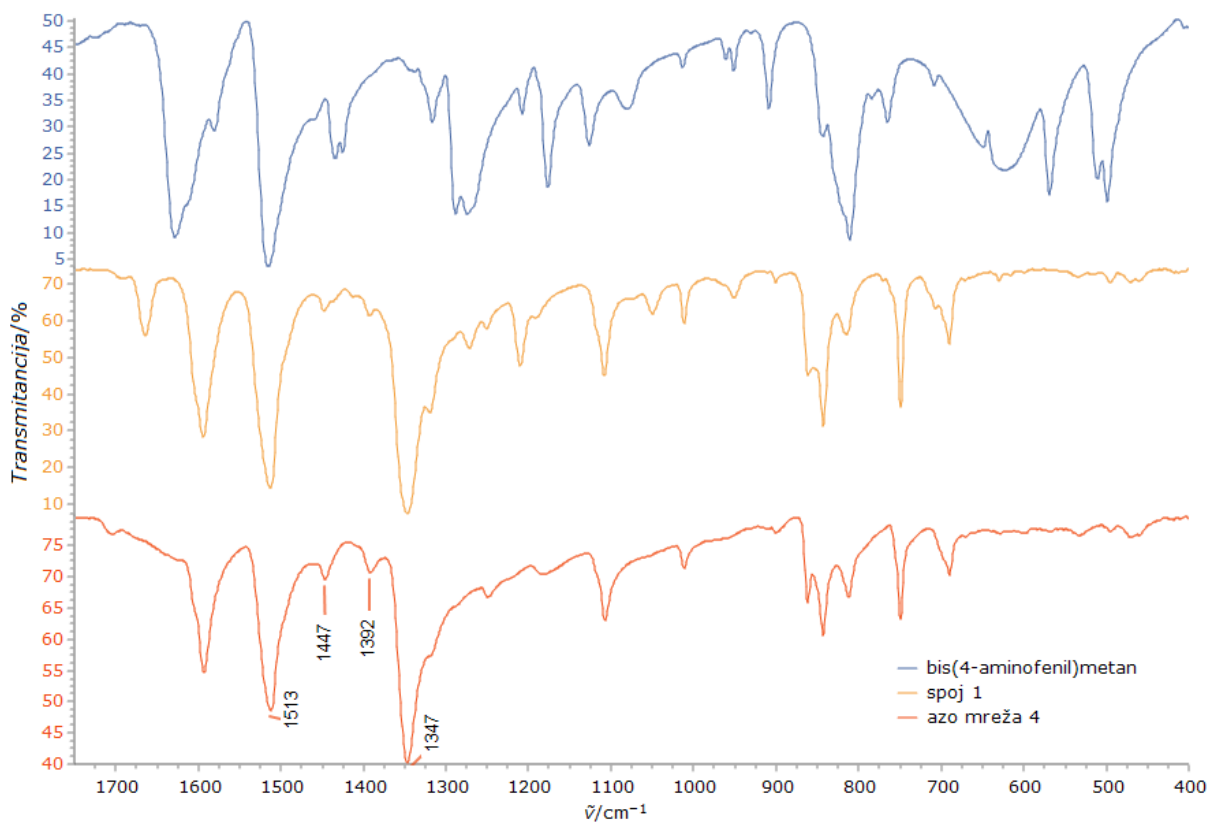
## 4.2.3. Azo mreža 4

Azo mreža **4** pripravljena je reakcijom trinitro spoja **1** i bis(4-aminofenil)metana u molarnom omjeru 3/2 te je izoliran produkt tamnocrveno/crne boje (slika 46). Spoj nije topljiv u vodi, acetonu i tetrahidrofuranu. IR spektar sadrži vrpce karakteristične za asimetrično i simetrično istežanje N–O veze aromatske nitro skupine pri 1513 i 1347  $\text{cm}^{-1}$ . Vrpce slabog inteziteta pri 1447 i 1392  $\text{cm}^{-1}$  mogle bi se pripisati istežanju azo veze. Međutim, u polaznom trinitro spoju **1** također su vidljive slične vrpce zbog čega nije moguće sa sigurnošću potvrditi da li se radi o vibracijama azo veze (slika 47). Rezultati ukazuju da u priređenom spoju postoje terminalne nitro skupine što možda upućuje na to da je uz produkt izoliran i polazni trinitro spoj **1**, zbog njegove netopljivosti u organskim otapalima.

Slika 46. Shema sinteze azo mreže **4**

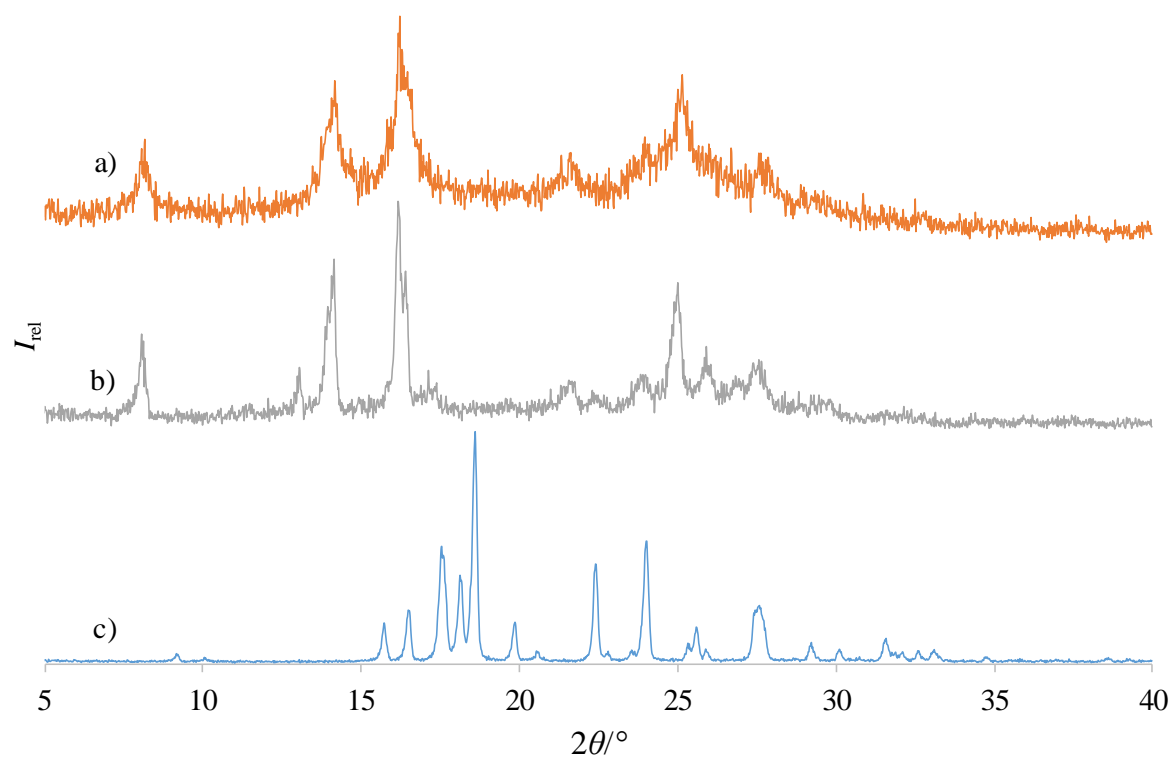
Difraktogram praškastog uzorka spoja **4** (slika 48a) sadrži signale polaznog trinitro spoja **1** (slika 48b). Međutim, difrakcijski maksimumi su širi te difraktogram u području 10–30°

pokazuje da uzorak sadrži i amorfnu fazu, iz čega se može zaključiti da uzorak uz polazni spoj **1** sadrži i azo mrežu **4**.

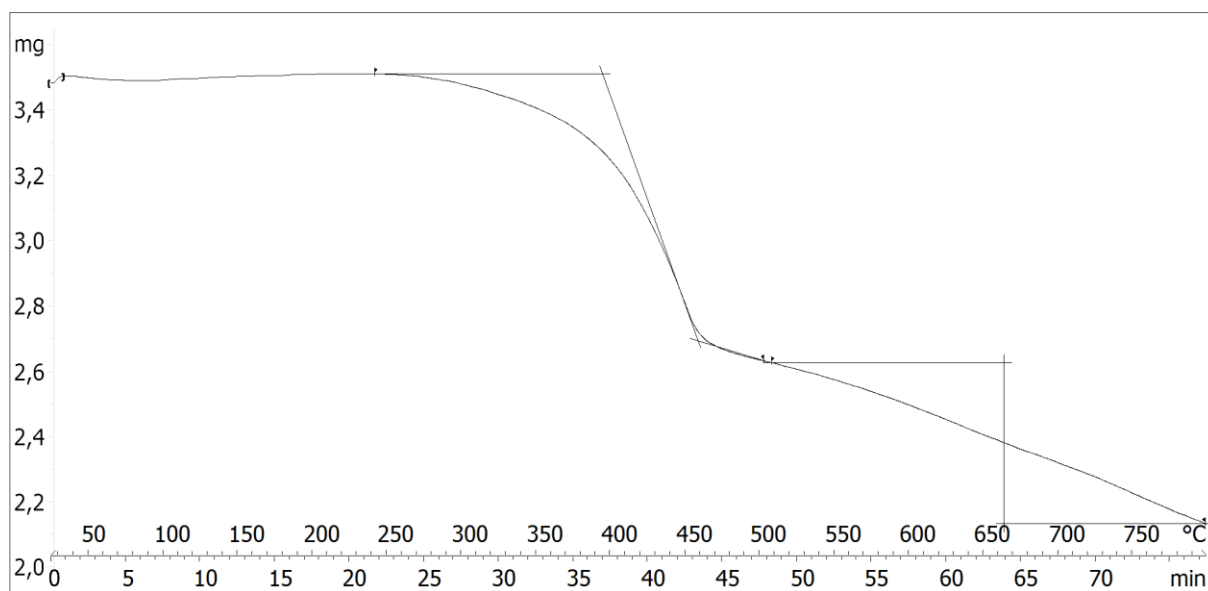


Slika 47. Usporedba IR spektara azo mreže **4** te polaznih spojeva

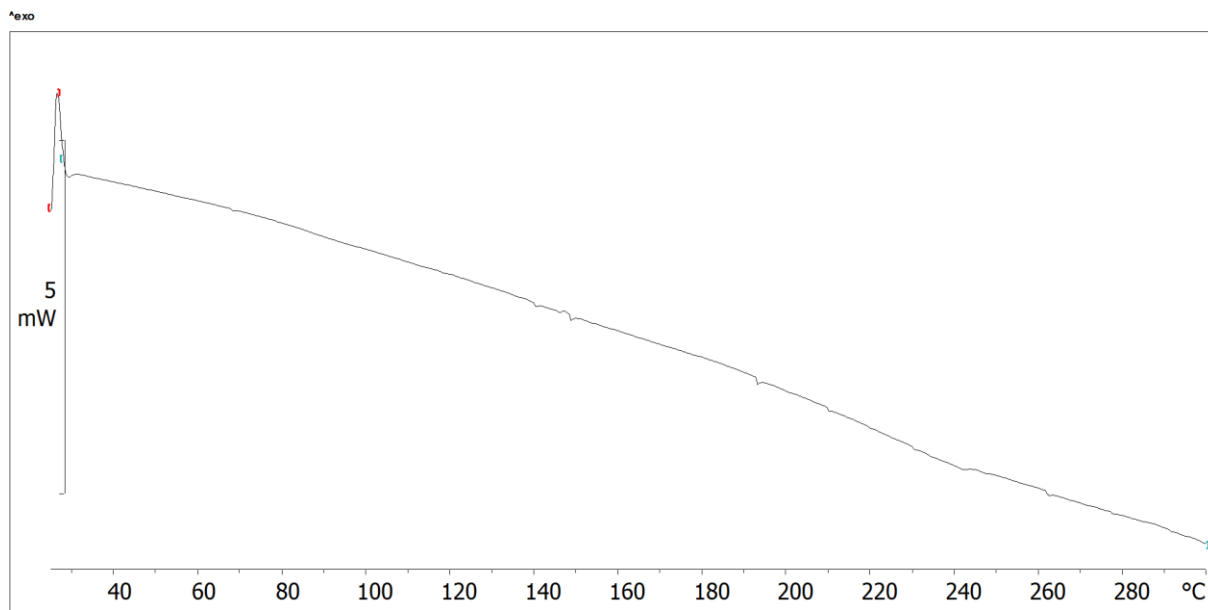
Provedena je termogravimetrijska i DSC analiza azo mreže **4**. Termogram pokazuje da je pod atmosferom dušika spoj stabilan do 260 °C, a gubitak mase se može pripisati desorpciji molekula otapala i raspadu spoja (slika 49). DSC krivulja pokazuje da se azo mreža **4** postepeno raspada (slika 50).



Slika 48. Usporedba difraktogramâ praškastih uzoraka a) azo mreže **4**, b) trinitro spoja **1**, c) bis(4-aminofenil)metana



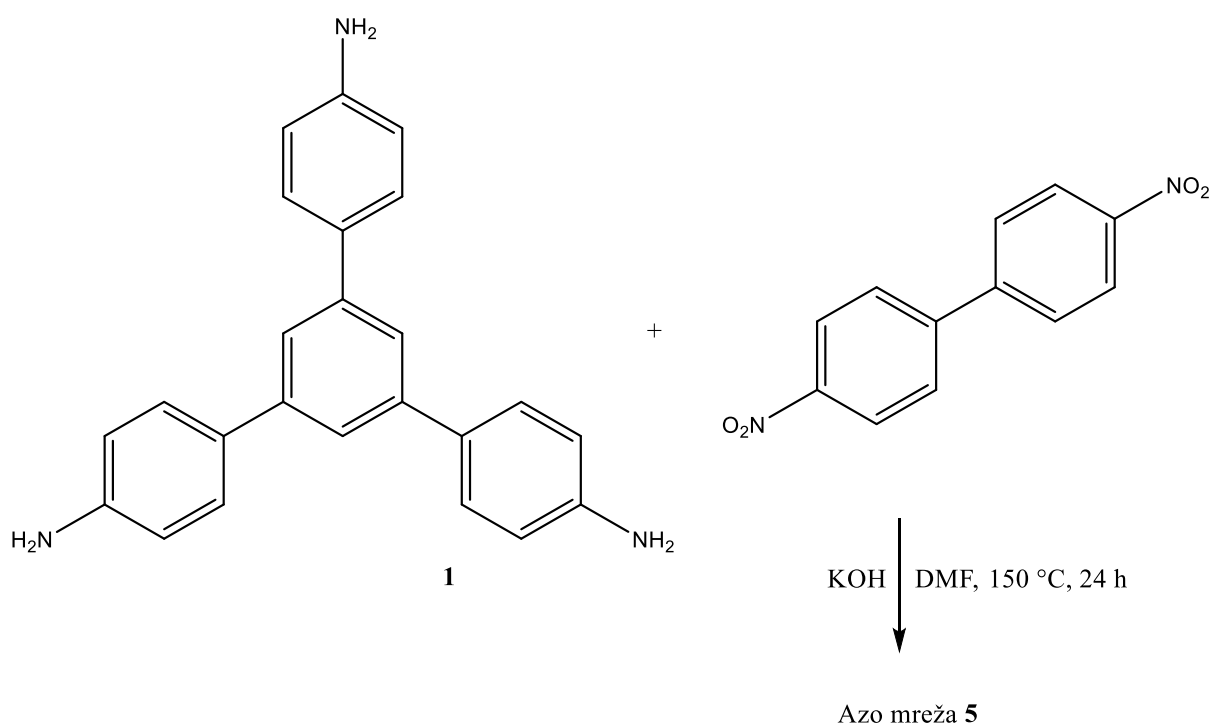
Slika 49. Termogram azo mreže **4**



Slika 50. DSC krivulja azo mreže 4

## 4.2.4. Azo mreža 5

Azo mreža **5** priređena je reakcijom triamino spoja **2** i 4,4'-dinitrobifenila u molarnom omjeru 3/2 te je izoliran produkt narančaste boje (slika 51). Pretpostavljeno je da se na ovaj način može dobiti mreža slične strukture azo mreži **3** gdje su polazni spojevi trinitro spoj **1** i benzidin. Međutim, za razliku od azo mreže **3**, azo mreža **5** je dobro topljiva u acetonu i slabo topljiva u dimetil-sulfoksidu iz čega se može zaključiti da nije nastao polimer velike molarne mase. Zbog djelomične topljivosti dobivenog spoja u dimetil-sulfoksidu snimljeni su mu  $^1\text{H}$  i DEPT-Q spektri NMR.

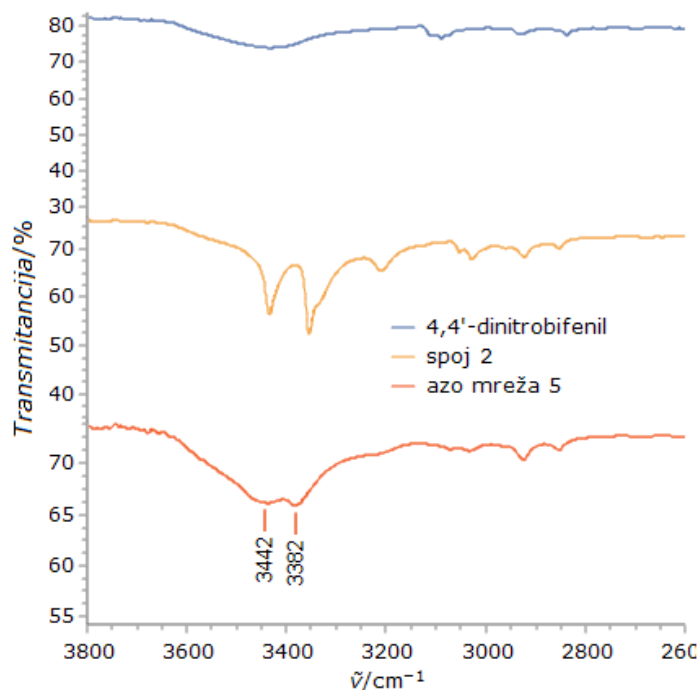
Slika 51. Shema sinteze azo mreže **5**

IR spektar spoja **5** sadrži vrpce karakteristične za vibracije amino skupine pri 3442 i 3382  $\text{cm}^{-1}$  (slika 52). Vrpce slabog inteziteta pri 1482 i 1456  $\text{cm}^{-1}$  mogle bi se pripisati istežanju azo veze, a vrpce pri 1516 i 1347  $\text{cm}^{-1}$  asimetričnom i simetričnom istežanju N–O veze aromatske nitro skupine (slika 53). IR spektar stoga ukazuje da u dobivenom spoju postoje terminalne amino i nitro. Iz  $^1\text{H}$  i DEPT-Q spektara NMR također je vidljivo da spoj sadrži amino i nitro skupine, međutim nije moguće predložiti njegovu strukturu zbog nedovoljno podataka.



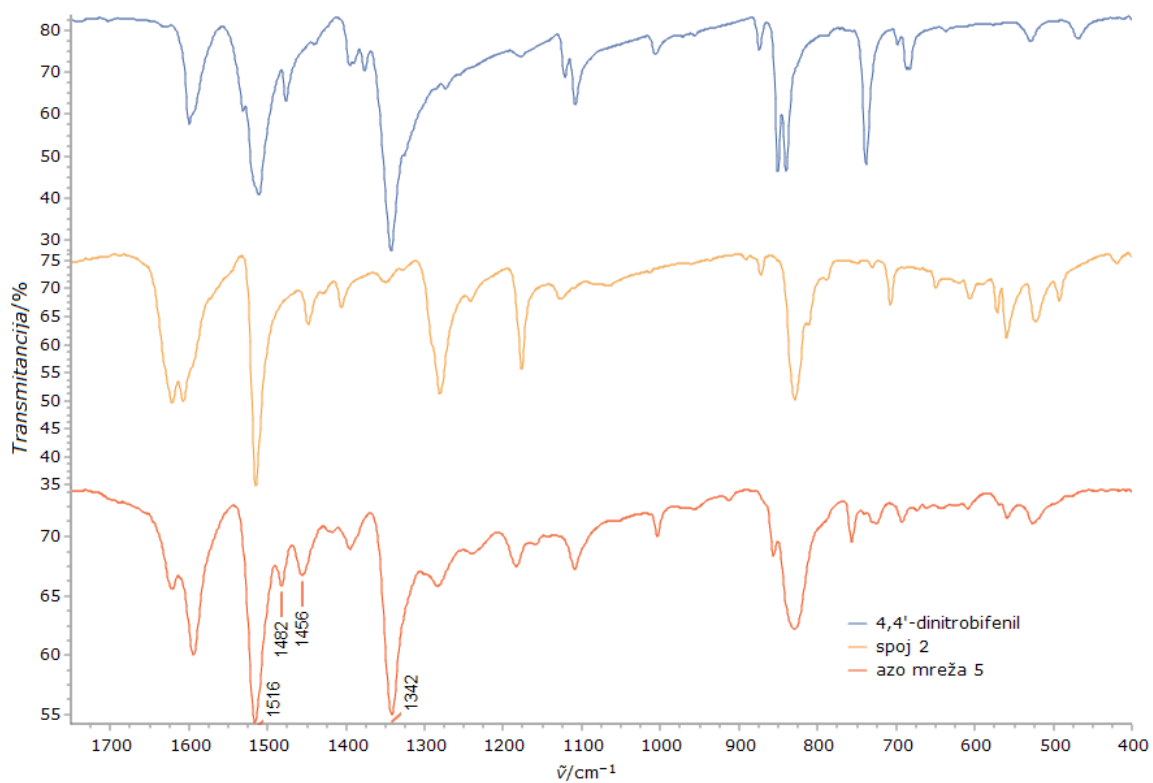
Difraktogram praškastog uzorka spoja **5** zbog širokog signala od 10–30° pokazuje da se radi o amorfnoj tvari te može ukazivati na nastajanje novog produkta (slika 54).<sup>8</sup>

Ponavljanjem sinteze sa dvostruko duljim vremenom reakcije (48 sati) izoliran je produkt jednakog IR spektra i topljivosti iz čega se može zaključiti da produljivanjem vremena reakcije ne dolazi do daljnje polimerizacije.

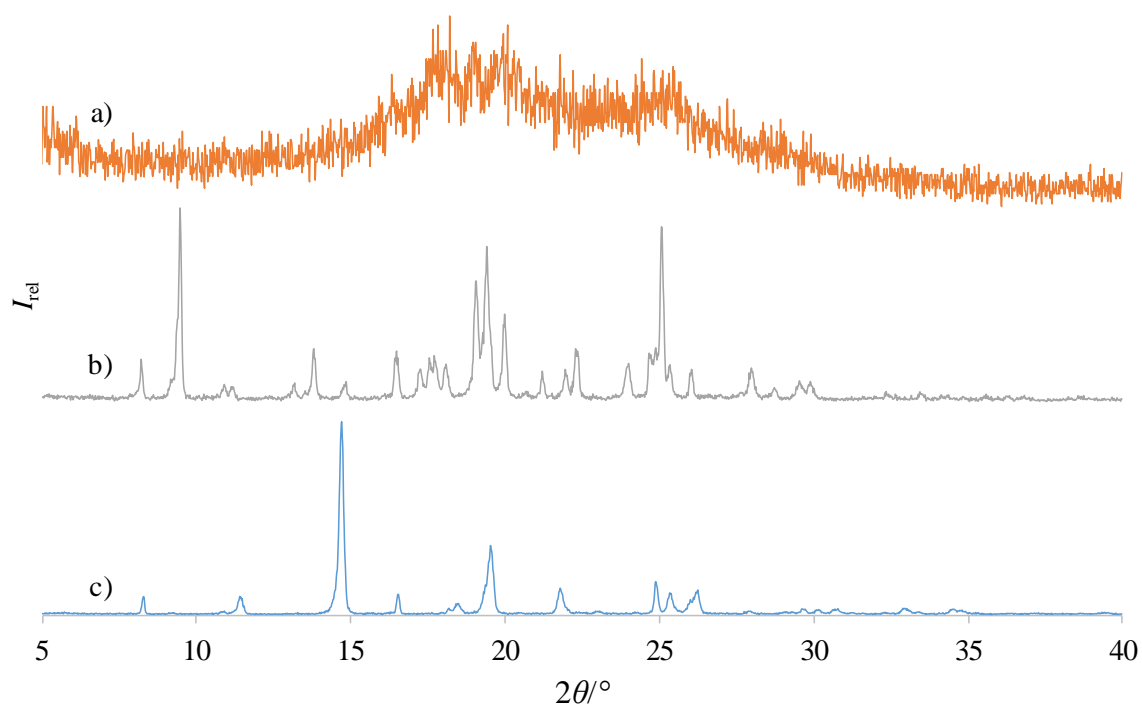


Slika 52. Detalj IR spektra od 2600 do 3800 cm<sup>-1</sup>

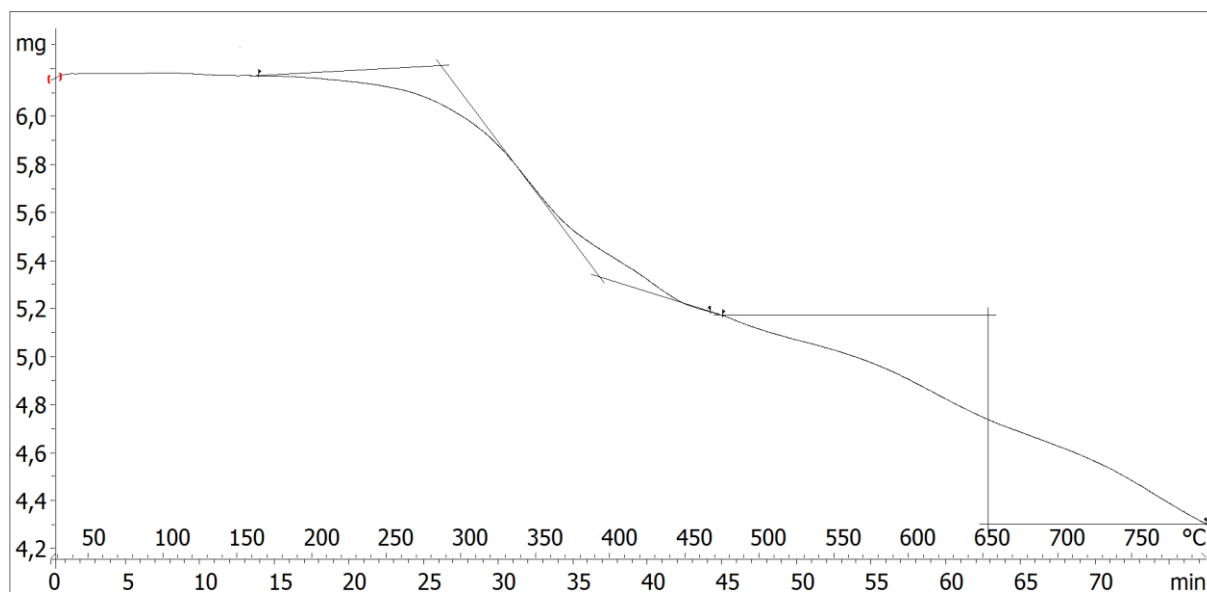
Provedena je termogravimetrijska i DSC analiza azo mreže **5**. Termogram pokazuje da je pod atmosferom dušika spoj stabilan do 260 °C, a gubitak mase se može pripisati desorpciji molekula otapala i raspadu spoja (slika 55). DSC krivulja sadrži dva slaba signala koja se mogu pripisati nečistoćama, a zatim slijedi egzotermni raspad spoja. Nakon DSC eksperimenta u ladici su zaostale crne mrlje nalik katranu. Raspad mreže se zbiva u rasponu od 100 °C zbog čega vjerojatno ne vodi u točno definirani produkt (slika 56).



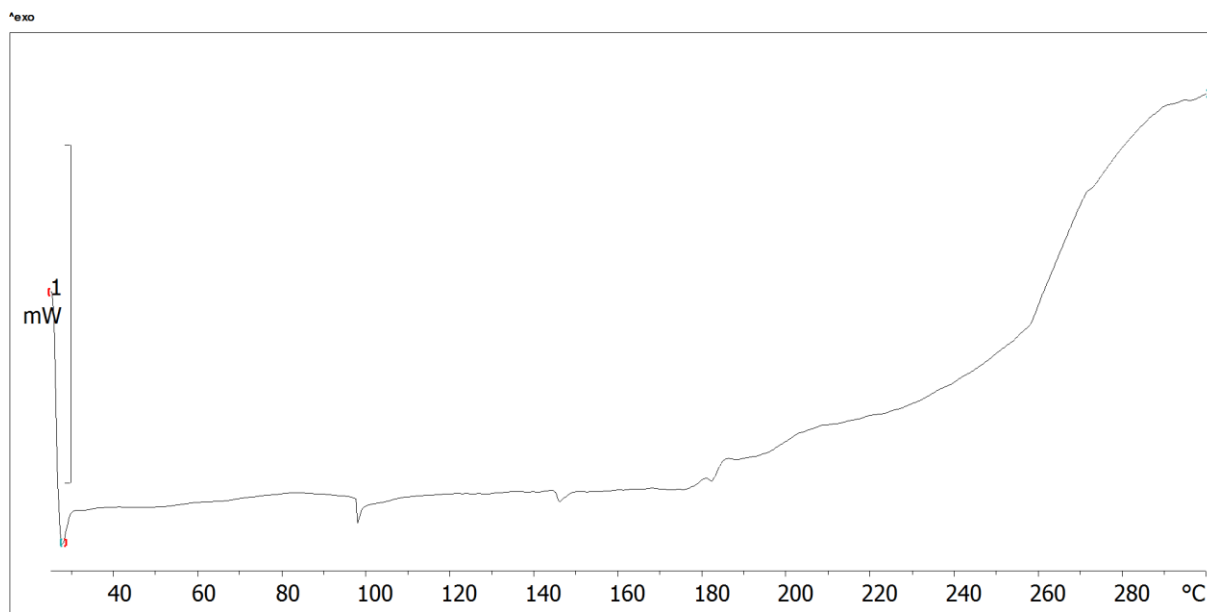
Slika 53. IR spektar azo mreže 5



Slika 54. Usporedba difraktogramâ praškastih uzoraka a) azo mreže 5, b) triamino spoja 2, c) 4,4'-dinitrobenila



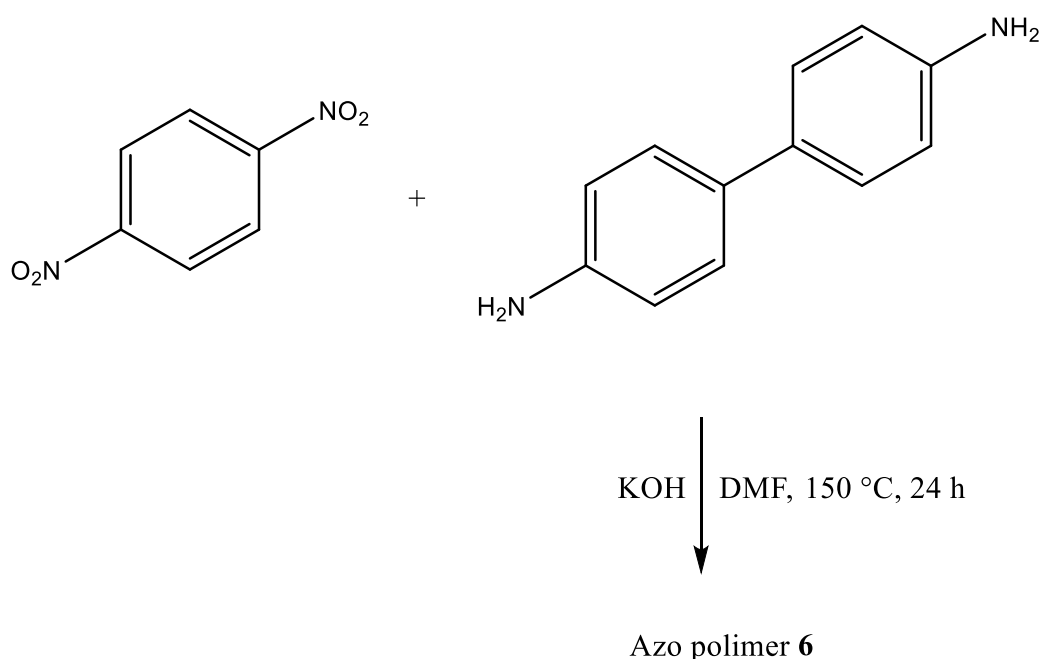
Slika 55. Termogram azo mreže 5



Slika 56. DSC krivulja azo mreže 5

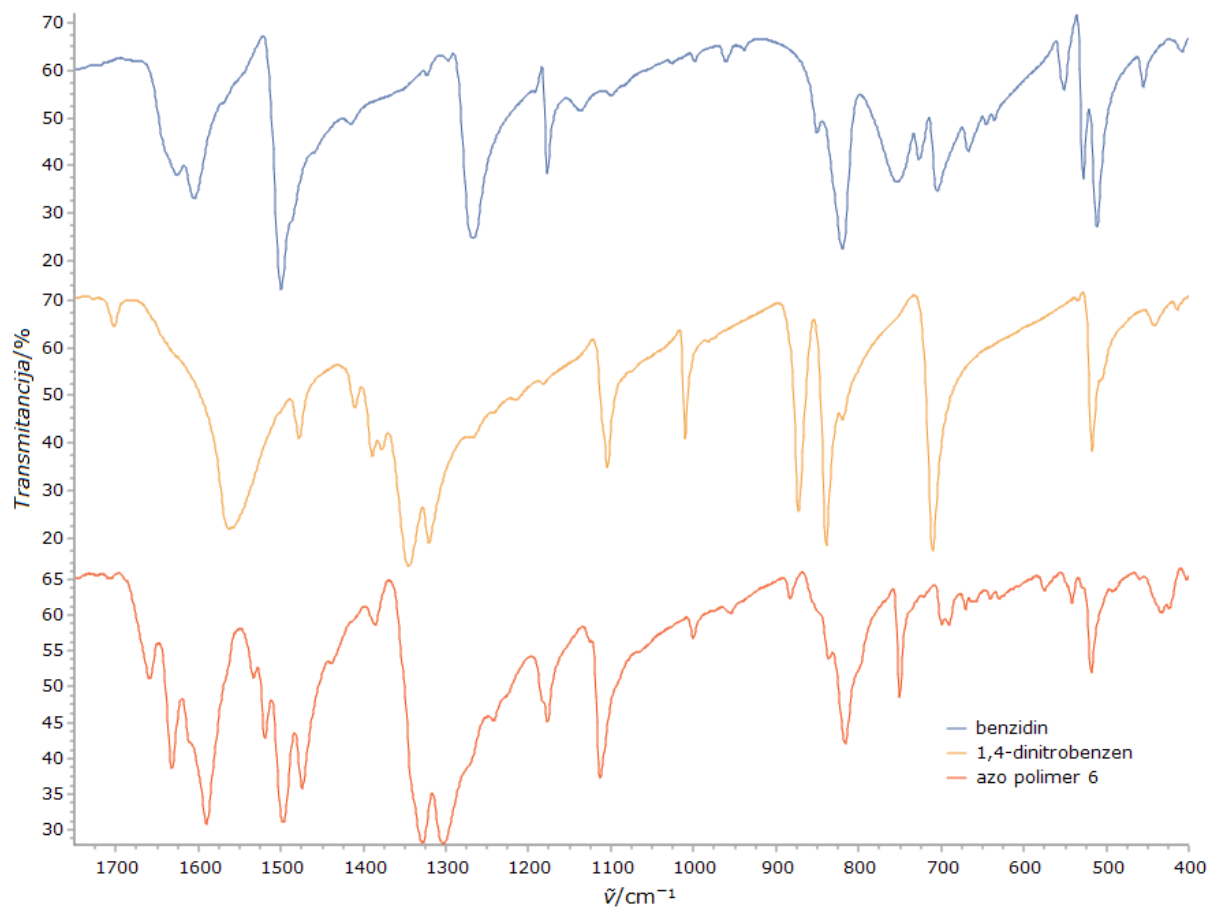
4.2.5. Azo polimer **6**

Azo polimer **6** pripravljen je reakcijom 1,4-dinitrobenzena i benzidina u molarnom omjeru 1/1 te je izoliran produkt narančaste boje koji se otapa u acetonu iz čega se može zaključiti da nije nastao polimer velike molarne mase (slika 57). Tankoslojnom kromatografijom ustanovljeno je da smjesa sadrži dvije frakcije **f1** i **f2** (frakcija **f2** je manje  $R_f$  vrijednosti), koje su zatim odijeljene preparativnom tankoslojnom kromatografijom. Snimljeni su IR i  $^1\text{H}$  spektri NMR odijeljenih frakcija. S obzirom na slabo razdvajanje, izolirane frakcije nisu u potpunosti čiste zbog čega snimljeni IR spektri i spektri NMR sadrže signale obje frakcije.

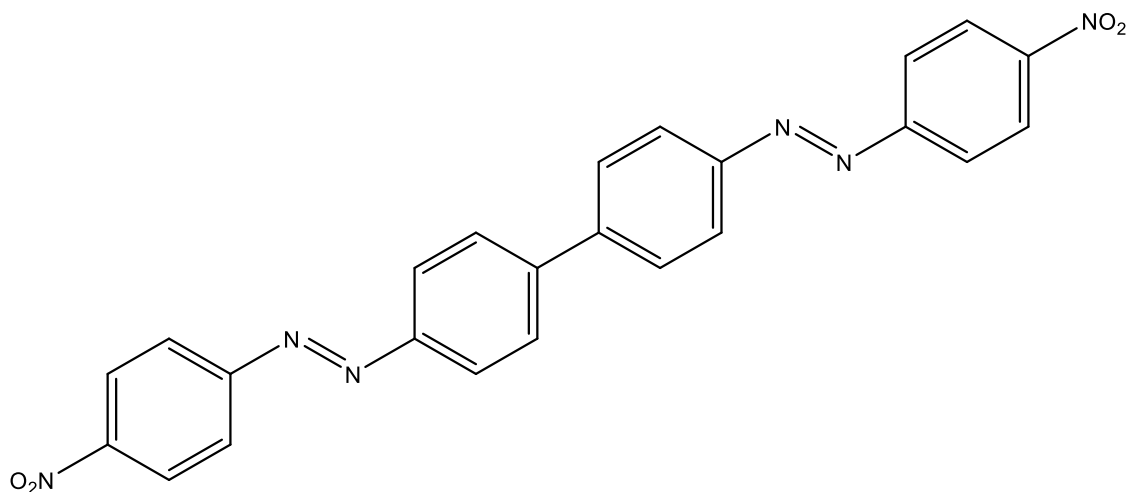
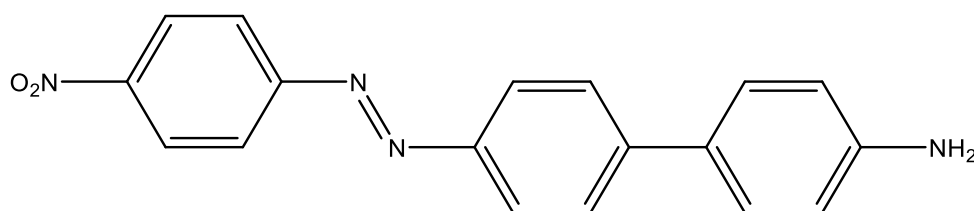
Slika 57. Shema sinteze azo polimera **6**

IR spektar smjese sadrži vrpce karakterističnu za savijanje amino skupine pri  $1637\text{ cm}^{-1}$ , vrpce pri  $3382$  i  $3470\text{ cm}^{-1}$  karakteristične za N–H istežanje amino veze, kao i vrpce pri  $1497$  i  $1327\text{ cm}^{-1}$  koji bi se mogle pripisati asimetričnom i simetričnom istežanju N–O veze aromatske nitro skupine. Vrpca pri  $1450\text{ cm}^{-1}$  mogla bi odgovarati istežanju azo veze, međutim, ne može se sa sigurnošću zaključiti zbog preklapanja s ostalim vrpcama (slika 58). Analizom  $^1\text{H}$  spektara NMR frakcijâ **f1** i **f2** može se zaključiti da su dobiveni spojevi nastali povezivanjem jedne molekule benzidina i dvije molekule 1,4-dinitrobenzena (frakcija **f1**) odnosno povezivanjem jedne molekule 1,4-dinitrobenzena i jedne molekule benzidina (frakcija **f2**). Na krajevima lanca frakcije **f1** stoga su nitro skupine, a na krajevima frakcije **f2**

nitro i amino skupina. Ovaj zaključak se može izvesti i iz TLC kromatograma smjese gdje frakcija **f2** s amino i nitro skupinama na krajevima ima manju  $R_f$  vrijednost. Na temelju ovih podataka predložena je struktura nastalih spojeva (slike 59 i 60).



Slika 60. Usporedba IR spektara azo polimera **6** te polaznih spojeva

Slika 59. Predložena struktura frakcije **f1** na temelju spektara  $^1\text{H}$  NMRSlika 60. Predložena struktura frakcije **f2** na temelju spektara  $^1\text{H}$  NMR

#### 4.2.6. Azo mreže

Pripravljene azo mreže **3** i **4** prema IR spektrima sadrže slobodne aromatske nitro skupine koje mogu potjecati od slobodnih nitro skupina na krajevima strukture i/ili od neizreagirano polaznog trinitro spoja **1**. Vrpce niskog intenziteta azo mreža **3** i **4** u području oko  $1450$  i  $1400\text{ cm}^{-1}$  ne mogu se sa sigurnošću pripisati istezanju azo veze zbog njihovog preklapanja sa vrpčama polaznog trinitro spoja **1**. Za azo mrežu **5** je pretpostavljeno da bi mogla imati strukturu sličnu azo mreži **3**, međutim pripravljena mreža je topljiva u acetonu što ukazuje da nije došlo do nastajanja polimera velike molarne mase (slika 36). IR spektar azo mreže **5** pokazuje da spoj sadrži terminalne amino i nitro skupine. U spektru se nalaze i dvije vrpce niskog intenziteta pri  $1482$  i  $1456\text{ cm}^{-1}$  koje se mogu pripisati istezanju azo veze jer se ne preklapaju s vrpčama reaktanata. Na temelju  $^1\text{H}$  i DEPT-Q spektara NMR mreže **5** potvrđeno je da spoj sadrži amino i nitro skupine, međutim iz dostupnih podataka nije moguće predložiti strukturu spoja.

Reakcijom 1,4-dinitrobenzena i benzidina izolirana je smjesa dva azo spoja **6** (**f1** i **f2**) koji su djelomično odijeljeni preparativnom tankoslojnom kromatografijom. Analizom <sup>1</sup>H i DEPT-Q spektara NMR pojedinih frakcijâ predložene su strukture dobivenih spojeva (slika 59 i 60).

Termogravimetrijska analiza azo mreža **3–5** pokazuje da su spojevi stabilni pri povišenim temperaturama pod atmosferom dušika. Azo mreža **3** stabilna je do 300 °C, a azo mreže **4** i **5** do 260 °C. Gubici masâ mogu se pripisati desorpciji molekulâ otapalâ i raspadima mrežâ.

DSC krivulje pokazuju da se azo mreže **3** i **4** postepeno raspadaju. DSC krivulja azo mreže **5** razlikuje se od DSC krivulja azo mreža **3** i **4** te se iz nje može zaključiti da dolazi do egzotermnog raspada spoja (slika 56).

Eksperimentalni podaci priređenih azo mreža usporedivi su s literaturnim za slične sustave<sup>8</sup> u kojima su opažene slične karakteristike u IR spektrima, difraktogramima praha, termogramima te DSC krivuljama. Literaturno opisane azo mreže također su amorfne tvari stabilne pri povišenim temperaturama te sadrže IR vrpce koje odgovaraju amino, azo te nitro skupinama.

## § 5. ZAKLJUČAK

Ferocenamin pripravljen je nizom reakcija polazeći iz ferocena. Ferocen je Friedel-Craftsovom acilacijom preveden u *N,N*-difenilferocenkarboksamid čijom je hidrolizom priređena ferocenkarboksilna kiselina. Ferocenkarboksilna kiselina prevedena je u miješani anhidrid reakcijom s etil-klorformijatom, koji je zatim reakcijom s natrijevim azidom preveden u ferocenkarboksazid. Ferocenkarboksazid je Curtisovom pregradnjom preveden u Boc zaštićeni ferocenamin koji je preveden u ferocenamin s plinovitim klorovodikom.

Ferocenamin je oksidiran s komercijalnim oksidirajućim sredstvom *Oxoneom* u svrhu pripreve nitroferocena. Izolirane su male količine dviju frakcija, ružičaste i ljubičaste. Količina izolirane ljubičaste frakcije nije bila dovoljna za snimanje  $^1\text{H}$  spektra NMR dok je  $^1\text{H}$  spektar NMR ružičaste frakcije snimljen. Analizom  $^1\text{H}$  spektra NMR ružičaste frakcije utvrđeno je da se radi o monosupstituiranom ferocenu. Frakcija je nakon stajanja u zamrzivaču kristalizirala u tamnoružičaste igličaste kristale koji su analizirani rentgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu te im je određena kristalna struktura. Pronađeno je da je dobiveni spoj nitroferocen kojem u literaturi do sada nije objavljena kristalna struktura.

U svrhu pripreve aromatskih azo spojeva kao polazni spojevi za njihovu sintezu pripravljeni su aromatski trinitro spoj **1** i aromatski triamino spoj **2**. Trinitro spoj **1** sintetiziran je reakcijom 4-nitroacetofenona i tionil-klorida u apsolutnom etanolu, a triamino spoj **2** pripravljen je njegovom redukcijom s hidrazin-hidratom i paladijem na ugljenu kao katalizatorom.

Izravnom kondenzacijom odgovarajućih aromatskih amino i aromatskih nitro spojeva pripravljene su azo mreže **3**, **4** i **5** te azo polimer **6**. Azo mreže **3** i **4** pripravljene su reakcijom spoja **1** i benzidina odnosno spoja **1** i bis(4-aminofenil)metana. Azo mreža **5** pripravljena je reakcijom triamino spoja **2** i 4,4'-dinitrobifenila. Izolirani spojevi karakterizirani su IR spektroskopijom, spektroskopijom NMR, razlikovnom pretražnom kalorimetrijom, termogravimetrijom i difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Usporedba difraktogramâ praškastih uzoraka te IR spektara polaznih spojeva i azo produkata ukazuje na nastanak polimernih mrežastih struktura.

Reakcijom 1,4-dinitrobenzena i benzidina dobivena je smjesa dva azo spoja **6** (dimera i trimera) kojima je na temelju  $^1\text{H}$  i DEPT-Q spektara NMR predložena struktura.



## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

1	1,3,5-tris-(4-nitrofenil)benzen
2	1,3,5-tris-(4-aminofenil)benzen
3	azo mreža 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzen/benzidin
4	azo mreža 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzen/bis(4-aminofenil)metan
5	azo mreža 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzen/4,4'-dinitrobifenil
6	azo polimer 1,4-dinitrobenzen/benzidin
UV/Vis	ultraljubičasto (engl. <i>ultraviolet</i> )/vidljivo
IR	infracrveno (engl. <i>infrared</i> )
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
CP-MAS	križna polarizacija uz vrtnju pri magičnom kutu (engl. <i>cross-polarization magic angle spinning</i> )
DEPT-Q	engl. <i>distortionless enhancement by polarization transfer for quaternary carbons</i>
2D	dvodimenzijski
3D	trodimenzijski

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. E. Marino, M. Ribagorda, *Beilstein J. Org. Chem.* **8** (2012) 1071–1090.
2. X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 6010–6022.
3. H. Vančik, *Aromatic C-nitroso compounds*, Springer, New York, 2013.
4. M. A. Appel, *Ring Rotation in Ferrocene and Ferrocene-containing Polymers*, Technische Universität, Darmstadt, 2015.
5. E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3835–3853.
6. K. Svrze, Utjecaj deprotonirajućeg agensa na tijek reakcije kopulacije ferocena na adenin, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2016.
7. L. Barišić, M. Čakić, K. A. Mahmoud, Y. L. Liu, H. Kraatz, H. Pritzkow, S. I. Kirin, N. Metzler-Nolte, V. Rapić, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 4965–4980.
8. H. A. Patel, S. H. Je, J. Park, D. P. Chen, Y. Jung, C. T. Yavuz, A. Coskun, *Nat. Commun.* **4** (2013) 1357.
9. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Organic\\_Chemistry\)/Amines/Properties\\_of\\_Amines/Oxidation\\_States\\_of\\_Nitrogen](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Amines/Properties_of_Amines/Oxidation_States_of_Nitrogen) (datum pristupa 29. studenog 2018.)
10. J. W. Larson, T. B. McMahon, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2029–2033.
11. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, I. Čaleta, E. Meštrović, S. Milovac, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1576–1580.
12. S. Kobayashi, Y. Aoyama, Japan Patent (1953) 4329.
13. S. Tollari, M. Cuscela, F. Porta, *J. Chem. Soc. Commun.* (1993) 1510–1511.
14. M. S. Wu, X. Y. Xu, X. Xu, Y. T. Zeng, J. N. Zhang, X. Y. Li, J. Xu, R. Duan, *Appl. Mech. Matter.* **707** (2015) 259–262.
15. M. Rausch, M. Vogel, H. Rosenberg, *J. Chem. Educ.* **34** (1957) 268–272.
16. P. Stepnicka, *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, J. Wiley, England, 2008.
17. D. R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, *Chem. Rev.* **104** (2004) 5931–5986.
18. R. E. Bozak, *J. Chem. Educ.* **43** (1966) 73.
19. R. Sanders, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Organomet. Chem.* **512** (1996) 219–224.
20. M. Herberhold, L. Haumaier, *Angew. Chem. Int.* **23** (1984) 521–522.

21. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/07379> (datum pristupa 29. studenog 2018.)
22. F. S. Arimoto, A. C. Haven Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 6295–6297.
23. D. van Leusen, B. Hessen, *Organometallics* **20** (2001) 224–226.
24. A. Leonidova, T. Joshi, D. Nipkow, A. Frei, J. E. Penner, S. Konatschnig, M. Patra, G. Gasser, *Organometallics* **32** (2013) 2037–2040.
25. <https://www.britannica.com/technology/dye/Development-of-synthetic-dyes#ref1002176> (datum pristupa 29. studenog 2018.)
26. T. Asano, T. Okada, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 4387–4391.
27. M. H. Davey, V. Y. Lee, R. D. Miller, T. J. Marks, *J. Org. Chem.* **64** (1999) 4976 – 4979
28. П. Ф. Бубнов, Иницирующие взрывчатые вещества и средства инициирования, Москва, 1940.
29. S. S. Han, H. Furukawa, O. M. Yaghi, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 11580–11581.
30. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **423** (2003) 705–714.
31. Z. Hu, J. Liu, G. Li, Z. Dong, W. Li, *J. Chin. Chem. Soc.* **51** (2004) 581–583.
32. C. Bao, R. Lu, M. Jing, P. Xue, C. Tan, T. Xu, G. Liu, Y. Zhao, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 3287–3294.
33. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171–179.

## § 8. DODATAK

### *8.1.1. Propis za izradu ploča za preparativnu tankoslojnu kromatografiju debljine sloja 1,5 mm*

55 mL vode doda se na 30 g silikagela G\*\* (Merck) i miješa 30 sekundi. Nastala suspenzija prelije se na dobro očišćenu i odmašćenu staklenu ploču veličine 20 × 20 cm i ravnomjerno rasporedi. Nakon pola sata sušenja na zraku ploča se stavi u sušionik, postepeno zagrije na 60 °C i zatim na 120 °C, te se pri toj temperaturi grije oko 4 sata.

\*\* Silikagel sa dodatkom kalcijevog sulfata hemihidrata (gipsa) kao veziva

### *8.1.2. Propis za aktiviranje molekulskih sita*

Željena količina molekulskih sita žari se u porculanskoj posudi u peći za žarenje 4 sata pri 400 °C, nakon čega se ohladi do 250 °C i prenese u eksikator bez sredstva za sušenje da se ohladi do sobne temperature. Molekulska sita stabilna su u rasponu pH 5–11 zbog čega nisu pogodna za sušenje kiselih tvari.

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Petar Štrbac

Datum rođenja: 14. prosinca 1994.

Mjesto rođenja: Rijeka, Hrvatska

### Obrazovanje

2001–2005	Osnovna škola Bakar, Bakar
2005–2009	Osnovna škola Grivica, Rijeka
2009–2013	Prirodoslovno i grafička škola Rijeka, Rijeka
2013–2016	Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
2016–	Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Nagrade i priznanja

2017.	Posebna rektorova nagrada za društveno koristan rad u akademskoj i široj zajednici kao član organizacijskog odbora znanstvenog skupa Simpozij studenata kemičara (SiSK)
-------	---

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013–2018	Sudjelovanje na Otvorenom danu Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu
2014	Sudjelovanje u emisiji Školski sat na Hrvatskoj radioteleviziji
2014	Sudjelovanje na prvom Simpoziju studenata kemičara
2015–2017	Član organizacijskog odbora Simpozija studenata kemičara
2016–2017	Sudjelovanje na Znanstvenom pikniku u Zagrebu
2017–2019	Sudjelovanje u predstavi Znanstvene čarolije na Kemijskom odsjeku PMF-a u Zagrebu