

Sinteza i karakterizacija aromatskih azodioksidnih i azo polimera

Ruklin, Paula

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:217:736976>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-02**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Paula Ruklin

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA AROMATSKIH AZODIOKSIDNIH I AZO POLIMERA

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre 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.
Ivane Biljan.

Zahvale

Zahvaljujem se mojoj mentorici doc. dr. sc. Ivani Biljan, na ugodnoj radnoj atmosferi, na pruženoj pomoći i savjetima prilikom rada u laboratoriju i prilikom pisanja ovog diplomskog rada te na strpljenju i razumijevanju. Zahvaljujem se i prof. dr. sc. Hrvoju Vančiku te doc. dr. sc. Ivanu Kodrinu, na korisnim savjetima i zanimljivim raspravama. Veliko hvala svim članovima Zavoda za organsku kemiju, posebno asistentima Zlatanu Spahiću i Danijeli Mihelec, na opuštеноj i veseloj radnoj atmosferi.

Zahvaljujem se svim mojim kolegama i kolegicama koji su zajedno sa mnom prolazili kroz ovo fakultetsko razdoblje života, a posebno Mariji C. na nesebičnoj pomoći i podršci te na savjetima koje mogu primijeniti u bilo kojem trenu u životu. Ogromno hvala Martini J., Lidiji, Valentini M., Karli, Gabrieli, Ana-Mariji, Mariji B. i Filipu na zabavnim druženjima sa puno ispijenih kava i odlazaka u menzu te mojim labos kolegicama Ani i Snježani na zanimljivim razgovorima uz koje nam je vrijeme u labosu proletjelo. Zahvalu upućujem i kolegi Juraju, koji mi je davao korisne savjete oko upisa i polaganja pojedinih kolegija.

Moram spomenuti i moje prijateljice Križevčanke, Ivu, Mihaelu i Mateju, što su slale pozitivne vibracije prilikom polaganja svakog ispita i što su se svakom položenom ispitu veselile skupa sa mnom. Hvala vam!

Veliko hvala mom Hrvoju na tehničkoj podršci prilikom instalacije programa potrebnih za obradu spektara, na saslušanju svih mojih problema i rješavanju istih, na pruženoj nesebičnoj ljubavi, ogromnom strpljenju te poticaju tijekom cijelog mog diplomskog studija!

I za kraj, želim se zahvaliti ljudima koji su od početka vjerovali u mene i bili uz svaki moj uspon i pad, koji su mi omogućili da studiram i uvijek me poticali da težim boljem, koji su me naučili poštenju, skromnosti i racionalnom razmišljanju, koji su puni razumijevanja i strpljenja i koji me iz dana u dan trpe i vole takvu kakva jesam. To su moji roditelji Dubravka i Dubravko te moja braća Jurica i Luka. Hvala vam od srca!!

Paula

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi	4
2.1.1. Svojstva	4
2.1.2. Sinteza.....	12
2.1.3. Spektroskopska karakterizacija	16
2.2. Aromatski azo spojevi.....	19
2.2.1. Svojstva	19
2.2.2. Sinteza.....	22
2.3. Kovalentni organski polimeri i kovalentne organske mreže	27
2.3.1. Svojstva, sinteza i primjena	27
2.3.2. Metode karakterizacije	31
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	32
3.1. Materijali i instrumentne metode	32
3.1.1. Materijali	32
3.1.2. Instrumentne metode	33
3.2. Priprava spojeva	33
3.2.1. Priprava 1,1,2,2-tetrakis(4-nitrofenil)etena (1) i 1,1,2,2-tetrakis(4-aminofenil)etena (2).....	33
3.2.2. Priprava 1,1,2,2-tetrakis(4-nitrozofenil)etena (3).....	34
3.2.3. Priprava azo polimera	35
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	38
4.1. Aromatski tetranitrozo spoj	38
4.1.1. Priprava i karakterizacija polaznih tetranitro (1) i tetraamino (2) derivata	38
4.1.2. Priprava i karakterizacija aromatskog tetranitrozo spoja (3).....	40
4.2. Aromatski azo polimeri	43
4.2.1. Polimer azo-1.....	45
4.2.2. Azo polimeri 2-8.....	47
4.2.2.1. Polimer azo-2	47
4.2.2.2. Polimer azo-3	49
4.2.2.3. Polimer azo-4	51

4.2.2.4. Polimer azo-5	53
4.2.2.5. Polimer azo-6	55
4.2.2.6. Polimer azo-7	57
4.2.2.7. Polimer azo-8	59
4.2.3. <i>Karakteristike azo polimera 1-8</i>	61
§ 5. ZAKLJUČAK	63
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA	65
§ 7. LITERATURNI IZVORI	67
§ 8. ŽIVOTOPIS	LXIX



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA AROMATSKIH AZODIOKSIDNIH I AZO POLIMERA

Paula Ruklin

U sklopu ovog diplomskog rada, provedena je sinteza i karakterizacija novog aromatskog tetranitrozo/azodioksidnog spoja i novih aromatskih azo kovalentnih organskih polimera. Aromatski tetranitrozo spoj sintetiziran je oksidacijom odgovarajućeg aromatskog tetraamino spoja i okarakteriziran spektroskopijom NMR u otopini. Aromatski azo polimeri priređeni su reakcijom kondenzacije aromatskih tetranitro i tetraamino spojeva odnosno tetranitro i odabranih diamino spojeva u bazičnim uvjetima.

Strukturne karakteristike i termička svojstva aromatskih azo polimera proučena su tehnikama IR spektroskopije, difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i termogravimetrijskom analizom. Usporedba IR spektara te difraktograma polikristalnih uzoraka polaznih spojeva i dobivenih produkata ukazuje na nastanak amorfnih aromatskih azo polimera.

(68 stranica, 63 slika, 4 tablica, 30 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: aromatski azo spojevi, aromatski C-nitrozo spojevi, azodioksidi, kovalentni organski polimeri

Mentor: doc. dr. sc. Ivana Biljan

Ocjenitelji:

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

Datum diplomskog ispita: 6. prosinca 2019.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AROMATIC AZODIOXY AND AZO POLYMERS

Paula Ruklin

Within this diploma thesis, the synthesis and characterization of novel aromatic tetranitroso/azodioxide compound and azo covalent organic polymers was performed. The aromatic tetranitroso compound was synthesized by oxidation of the corresponding aromatic tetraamino compound and characterized by NMR spectroscopy in solution. Aromatic azo polymers were prepared by condensation reaction of aromatic tetranitro and tetraamino compounds, and tetranitro and selected diamino compounds under basic conditions.

The structural characteristics and thermal properties of aromatic azo polymers were studied by IR spectroscopy, X-ray powder diffraction and thermogravimetric analysis. Comparison of IR spectra and X-ray powder diffractograms of starting compounds and obtained products indicated formation of amorphous aromatic azo polymers.

(68 pages, 63 figures, 4 tables, 30 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, azodioxides, covalent organic polymers

Mentor: Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor

Reviewers:

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

Date of exam: 6th December 2019

§ 1. UVOD

Povezivanjem molekularnih građevnih jedinki, unaprijed definirane geometrije i funkcionalnosti, mogu se prirediti novi materijali željenih svojstava. Takvi materijali imaju važnu potencijalnu primjenu u razdvajanju i pohranjivanju plinova, optoelektronici, katalizi, itd.

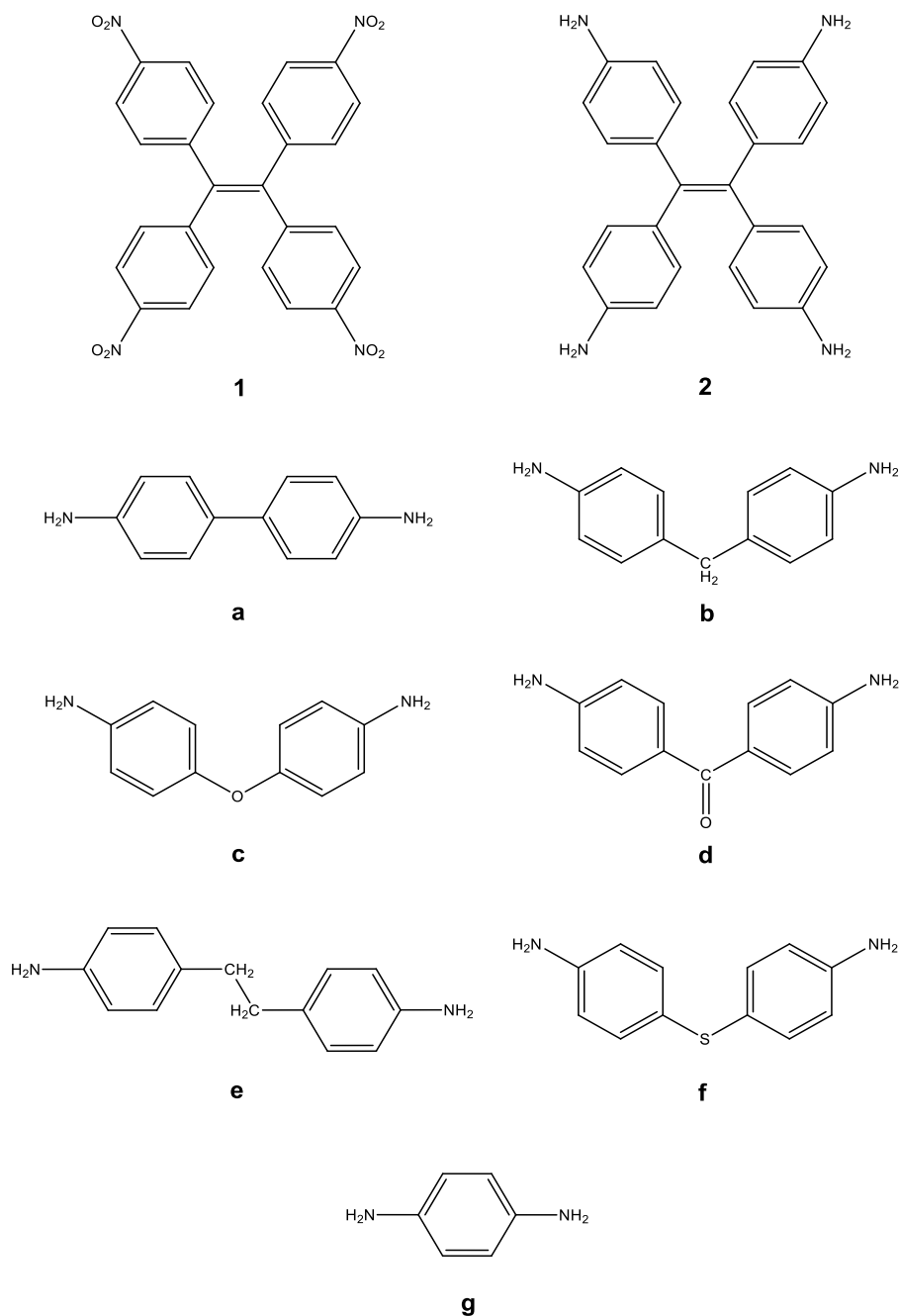
Udruživanjem aromatskih C-nitrozo spojeva (monomera) preko azodioksidnih veza mogu nastati dimerne, oligomerne i polimerne azodioksidne strukture koje mogu biti *E*- ili *Z*-konfiguracije.¹ Aromatski C-nitrozo spojevi i njihovi azodioksidi pokazali su se kao dobar model za proučavanje reakcijskih mehanizama u čvrstom stanju, fotokromizma i termokromizma te samoudruživanja na površinama.^{2,3} Svojstvo polimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva s dvije ili više nitrozo skupina može se upotrijebiti za dizajn novih materijala.

Aromatski azo spojevi također mogu postojati kao *E*- i *Z*-izomeri koji mogu reverzibilno izomerizirati.⁴ Svojstvo izomerizacije bitno je za primjenu azo spojeva u elektronici te kao fotokemijskih molekularnih prekidača. Osim navedenih područja primjene, azo spojevi se još koriste kao bojila, indikatori, lijekovi, u filterima, kemosenzorima, itd. Najčešće se pripremaju reakcijama kondenzacije te Millsovom i Wallachovom reakcijom.⁵

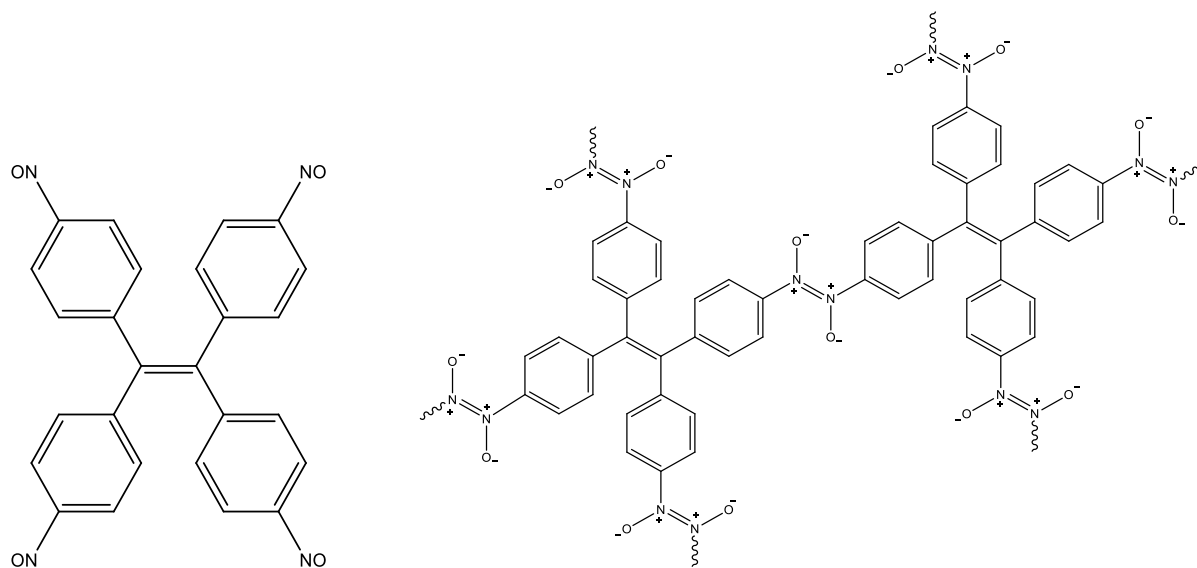
Aromatski polinitrozo spojevi mogu udruživanjem preko azodioksidnih veza tvoriti kovalentne organske mreže (COF-ove, engl. *Covalent organic frameworks*), dok povezivanjem preko azo veza nastaju kovalentni organski polimeri (COP-ove, engl. *Covalent organic polymers*). COP-ovi i COF-ovi su porozni materijali sastavljeni od građevnih jedinki povezanih kovalentnim vezama. Osnovna razlika između COP-ova i COF-ova je u strukturi: polimeri su amorfni, a mreže kristalne. Važno svojstvo ovih poroznih materijala je termička stabilnost koja im uz ostala svojstva omogućava široku potencijalnu primjenu.⁶⁻¹⁰

Cilj ovog diplomskog rada bila je sinteza i karakterizacija novog aromatskog tetranitrozo spoja odnosno njegovog polimernog azodioksidnog oblika te osam novih aromatskih azo polimera. Oksidacijom aromatskog tetraamino spoja (**2**) (slika 1) pripremljen je aromatski tetranitrozo spoj (**3**), 1,1,2,2-tetrakis(4-nitrozofenil)eten (slika 2).¹¹ Nadalje, kondenzacijom aromatskih tetranitro (**1**) i tetraamino (**2**) spojeva te kondenzacijom tetranitro spoja (**1**) i odabranih diamino spojeva (**a-g**) u bazičnim uvjetima sintetizirani su azo polimeri (**azo 1-8**) (slike 1 i 3).⁷ Pripremljeni spojevi okarakterizirani su tehnikama infracrvene

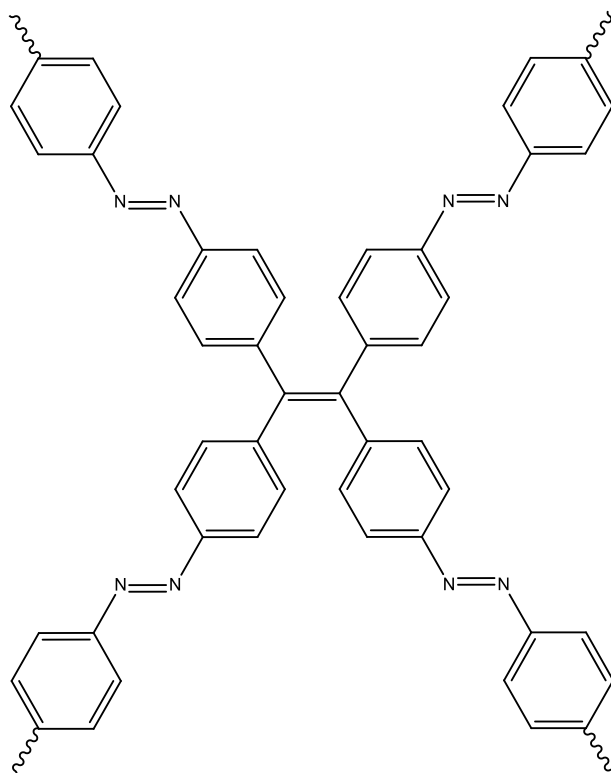
spektroskopije (IR), spektroskopije nuklearne magnetske rezonancije (NMR), termogravimetrijskom analizom (TGA) te difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (*X-ray powder diffraction*, XRPD).



Slika 1. Strukture reaktanata aromatskog tetranitro spoja (**1**), aromatskog tetraamino spoja (**2**), benzidina (**a**), 4,4'-diaminodifenilmetana (**b**), 4,4'-oksidianilina (**c**), 4,4'-diaminobenzofenona (**d**), 4,4'-etilendianilina (**e**), 4,4'-diaminodifenilsulfida (**f**) i 1,4-fenilendiamina (**g**)



Slika 2. Struktura aromatskog tetranitrozo spoja (**3**) (lijevo) i moguća struktura azodioksidnog polimera (desno)



Slika 3. Struktura azo-povezanih polimera (**azo 1-8**)

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi

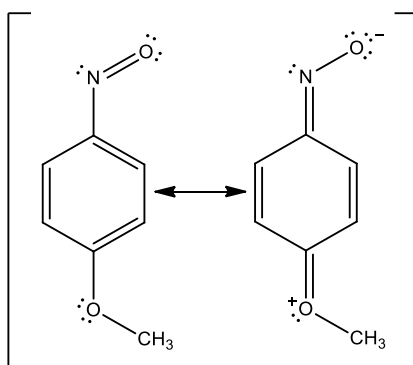
2.1.1. Svojstva

Svojstva aromatskih C-nitrozo spojeva su izrazito zanimljiva. Najizraženije svojstvo, a ujedno i prvo koje se može uočiti kod ove vrste spojeva je njihova karakteristična boja. Aromatski C-nitrozo spojevi mogu biti u monomernom ili dimerom (azodioksidnom) obliku koji su različite boje. Zeleno obojenje karakteristično je za nitrozo monomere, dok su azodioksidni dimeri žuti ili bezbojni. Treba napomenuti da prilikom nastajanja dvostruke azodioksidne veze, mogu nastati oba stereoizomera, *E*- i *Z*-dimer. Ukoliko postoji više nitrozo skupina vezanih na aromatski prsten, aromatski C-nitrozo spojevi mogu graditi oligomere i polimere.¹

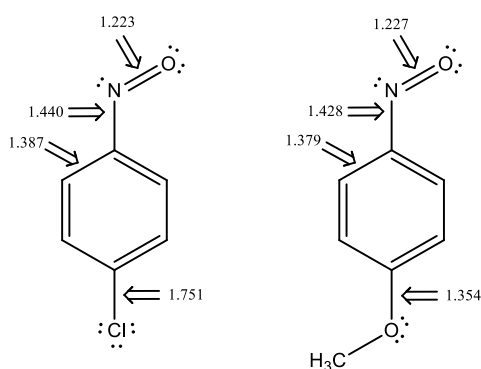
Nastanak dvostruke azodioksidne veze ovisi o strukturi molekule, ali i o nekoliko drugih faktora, kao što su okolina (prisutnost kisika ili inertna atmosfera), agregatno stanje (otopina ili čvrsto stanje), supramolekulska samoudruživanje te termički uvjeti.¹

Najviše proučavan aromatski C-nitrozo spoj je zasigurno roditeljski nitrozobenzen. Svojstva nitrozo skupine objašnjena su proučavanjem utjecaja supstituenata na benzenskom prstenu. Supstitucijom u *ortho*-položaju prema nitrozo (-NO) skupini, izraženiji je sterički utjecaj na orijentaciju NO skupine u odnosu na ravninu benzenskog prstena. Supstituenti u *meta*- i *para*-položajima benzenskog prstena odgovorni su za elektronski utjecaj na reaktivnost NO skupine. Ukoliko je supstituent elektron odvlačeća skupina, doći će do povećanja reaktivnosti nitrozo skupine, a time i do veće šanse za dimerizacijom. Suprotno tome, ako je supstituent elektron donirajuća skupina, reaktivnost će biti manja, a moguća je i kompletna deaktivacija nitrozo skupine. Opisani elektronski utjecaji dokazani su eksperimentalno metodom difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalu. Uočeno je da duljina C–N veze kod monomera varira odnosno da je veza duža ako je u *para*-položaju elektron odvlačeća skupina (npr. -Br), a kraća ako je u *ortho*-položaju elektron donirajuća skupina (npr. -OCH₃). Na slici 4 prikazane su rezonantne strukture nitrozobenzena supstituiranog metoksi skupinom u *para*-položaju na temelju kojih se može protumačiti smanjena reaktivnost nitrozo skupine zbog parcijalnog karaktera dvostruke veze između dušika nitrozo skupine i ugljika benzenskog prstena. Također, utjecaji elektron odvlačećih i elektron donirajućih skupina objašnjeni su i računalnim metodama (slika 5). Računalnim metodama uočeno je i da dimeri nisu osjetljivi na

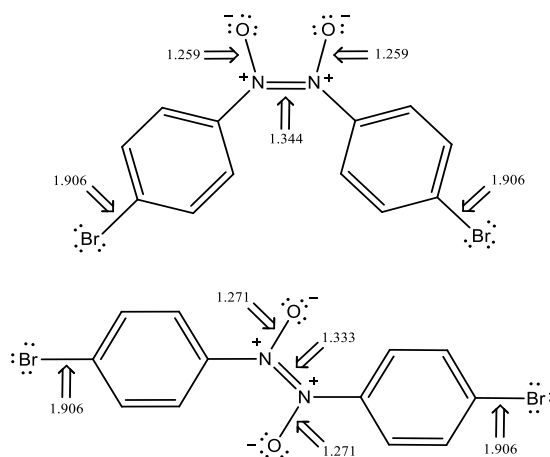
supstituente kao monomeri te da gotovo i nema razlike u duljini dvostruke azodioksidne veze kod različito supstituiranih derivata. Manja razlika je uočena između duljine azodioksidne veze *E*- i *Z*-dimera, pri čemu je ona nešto kraća u slučaju *E*-dimera (slika 6). Još jedna bitna strukturna karakteristika azodioksida je kut između ravnine azodioksidne veze i ravnine benzenskog prstena koji je gotovo uvijek veći od 0° . Iznimka je *Z*-*p*-metoksi dimer, kod kojeg su ove dvije ravnine gotovo koplanarne. U slučaju derivata nitrozobenzena sa supstituentom u *ortho*-položaju prema nitroso skupini te su ravnine gotovo okomite jedna na drugu.¹



Slika 4. Rezonantne strukture nitrozobenzena supstituiranog metoksi skupinom u *para*-položaju

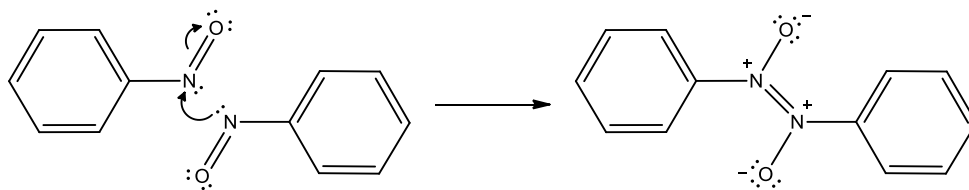


Slika 5. Utjecaj elektron odvlačeće i elektron donirajuće skupine na duljine veza (vrijednosti dobivene računalnom metodom B3LYP/6-31G**, izražene u ppm)¹



Slika 6. Razlike u duljini azodioksidne veze kod *Z*- i *E*-dimera (vrijednosti dobivene računalnom metodom B3LYP/6-31G**, izražene u ppm)¹

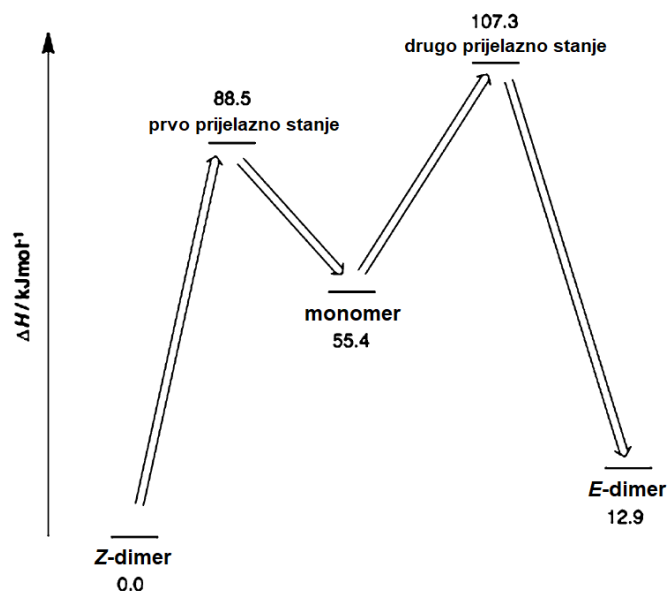
Kod nitrozo spojeva treba naglasiti njihovu ambivalentnost, odnosno sposobnost da se ponašaju kao nukleofili i elektrofil. Na dušiku se nalazi slobodni elektronski par zbog kojeg može djelovati kao nukleofil, ali isto tako na dušik je vezan kisik, koji je elektronegativniji pa stoga dušik ima parcijalno pozitivan naboj te može primiti elektronski par od nukleofila. Zbog te karakteristike, lako nastaju dimeri tj. azodioksidi (slika 7). Također, zbog slobodnih elektronskih parova na dušiku i kisiku, moguće su i druge reakcije, između ostaloga i protoniranje, pri čemu nastaju razni produkti.¹



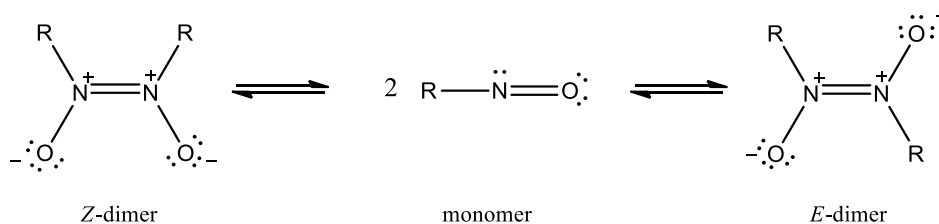
Slika 7. Svojstvo ambivalentnosti nitrozo skupine

S obzirom da monomeri daju dimere stvarajući azodioksidnu vezu, bitno je objasniti ravnotežu te reakcije. U otopini uz monomer postoje i *Z*- i *E*-dimer, dok se u čvrstom stanju većina aromatskih C-nitrozo spojeva javlja u obliku dimera *E*-konfiguracije, a samo manji broj njih kao *Z*-izomeri (npr. *Z*-dimer nitrozobenzena). U slučaju nitrozobenzena, potrebno je manje energije za prijelaz iz monomernog oblika preko prijelaznog stanja u *Z*-dimer, nego za prijelaz

preko drugog prijelaznog stanja u *E*-dimer (slika 8). Zbog toga je u procesu dimerizacije nitrozobenzena ravnoteža pomaknuta na stranu nastanka *Z*-dimera. U otopinama se dimeri uglavnom javljaju tek na temperaturama ispod $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ dok je pri sobnoj temperaturi ravnoteža pomaknuta prema monomerima (slika 9). Nadalje, ukoliko se radi o jednoj vrsti nitrozo monomera, u procesu dimerizacije nastat će homodimeri, ali ako se radi o smjesi različitih monomera, tada uz homodimere mogu nastati i heterodimeri, u otopini i čvrstom stanju. Na monomer-dimer ravnotežu u otopini utječe i vrsta otapala. Ravnoteža će više biti pomaknuta na stranu dimera ukoliko je otapalo polarno, zbog toga što otapalo može donirati vodikov atom za stabilizaciju dimera.^{1,12}

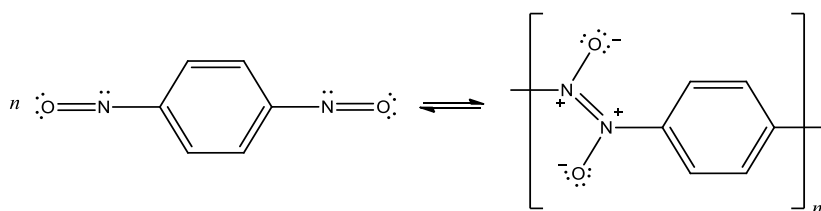


Slika 8. Entalpijski dijagram monomer-dimer ravnoteže (preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru 1)



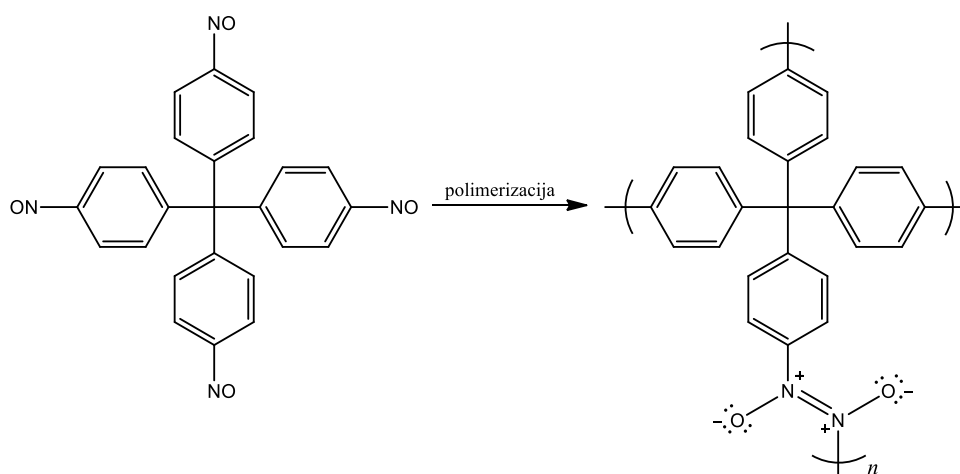
Slika 9. Monomer-dimer ravnoteža

Kao što je ranije spomenuto, monomeri koji imaju dvije ili više nitrozo skupina u *meta*- i *para*-položajima mogu tvoriti i polimere, pri čemu oni mogu biti *Z*- ili *E*-konfiguracije. Takve polimerne azodioksidne strukture mogu biti lančastog ili razgranatog oblika. Najpoznatiji dinitrozo spoj je *p*-dinitrozobenzen za kojeg je uočeno da pri sobnoj temperaturi spontano polimerizira preko *E*-azodioksidnih veza (slika 10). Supstituenti u *ortho*-položaju prema nitrozo skupini mogu steričkim efektima utjecati na stvaranje polimera u kojima su benzenski prstenovi fiksirani pod različitim kutovima u odnosu na ravninu azodioksidne veze. Ukoliko su dvije nitrozo skupine smještene na susjednim atomima ugljika benzenskog prstena, njihovom reakcijom može nastati stabilan furoksanski prsten.^{1,13}

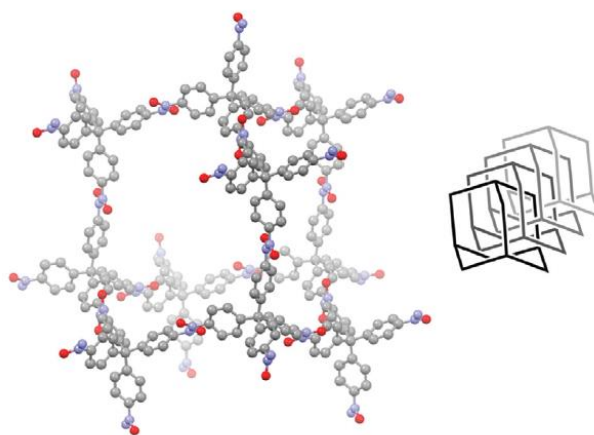


Slika 10. Polimerizacija *p*-dinitrozobenzena

U nedavnom istraživanju polimerizacijom monomera s tetraedarski orijentiranim nitrozo skupinama (npr. tetrakis(4-nitrozofenil)metana) priređeni su monokristali dijamantoidnih azodioksidnih mreža (slike 11 i 12).^{12,14}

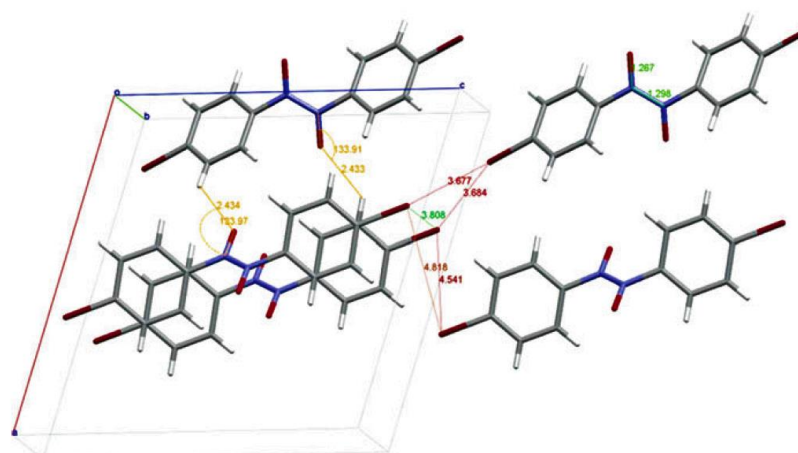
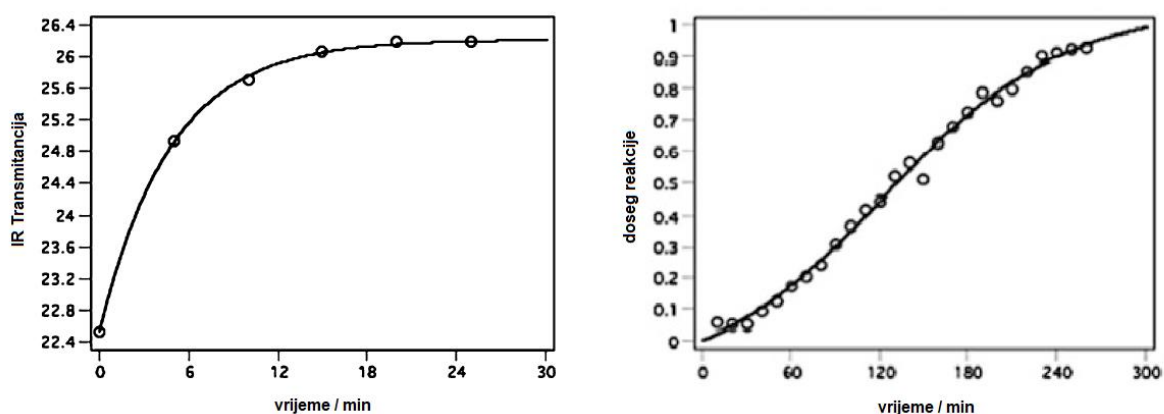


Slika 11. Polimerizacija monomera sa četiri nitrozo skupine



Slika 12. Dijamantoidna azodioksidna mreža dobivena polimerizacijom tetrakis(4-nitrozofenil)metana¹⁴

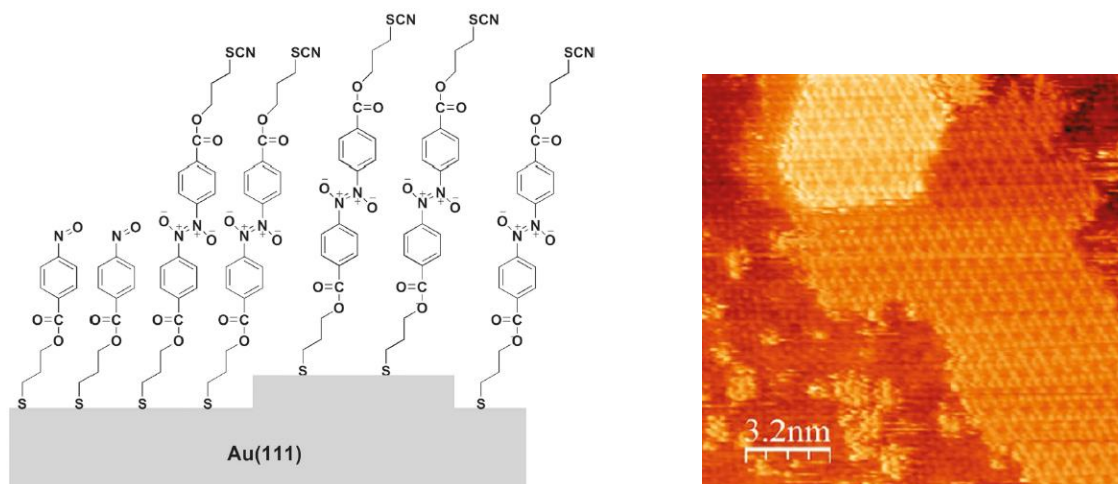
Dimeri aromatskih C-nitrozo spojeva mogu stvarati kristalne strukture u kojima su ravnine benzenskih prstenova paralelne, a između molekula se javljaju vodikove veze (slika 13). Dimerizacija nitrozo spojeva može se promatrati i sa kinetičkog aspekta. Kako bi se pratila kinetika reakcije dimerizacije u čvrstom stanju, mora se uzeti u obzir temperatura pri kojoj se dimerizacija odvija, orijentacija molekula te činjenica da osim nastanka azodioksidne veze, može doći i do kidanja te iste veze te fazne transformacije. Zato se prilikom praćenja kinetike dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva koristi nekoliko tehnika, najčešće IR spektroskopija te difrakcija rendgenskog zračenja na prahu (XRPD, *X-ray powder diffraction*), a mjerenja se provode u ovisnosti o vremenu. Monomeri koji se koriste za kinetička mjerenja moraju biti stabilni, a sama dimerizacija mora se odvijati u realnom vremenu odnosno vremenu pogodnom za mjerenja (ne prebrzo ili presporo). Vremenski razlučenom IR spektroskopijom može se pratiti kemijska reakcija, a vremenski razlučenom tehnikom XRPD fazna transformacija. U slučaju dimerizacije nekih nitrozobenzena, npr. *p*-bromnitrozobenzena, uočeno je da dva procesa pokazuju različite kinetike. Dok je kemijska reakcija karakterizirana eksponencijalnom kinetičkom krivuljom (slika 14 lijevo), fazna transformacija prati sigmoidalnu kinetiku (slika 14 desno). Na taj način se iz oblika kinetičkih krivulja može procijeniti koji od procesa (kemijska reakcija ili fazna transformacija) je dominantan.^{1,3}

Slika 13. Kristalna struktura dimera *p*-bromnitrozobenzena¹

Slika 14. Eksponencijalna krivulja za dimerizaciju *p*-bromnitrozobenzena (ovisnost IR transmitancije o vremenu) (lijevo) te sigmoidalna krivulja za dimerizaciju *p*-bromnitrozobenzena (dobivena vremenski ovisnom difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu) (desno) (preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru 1)

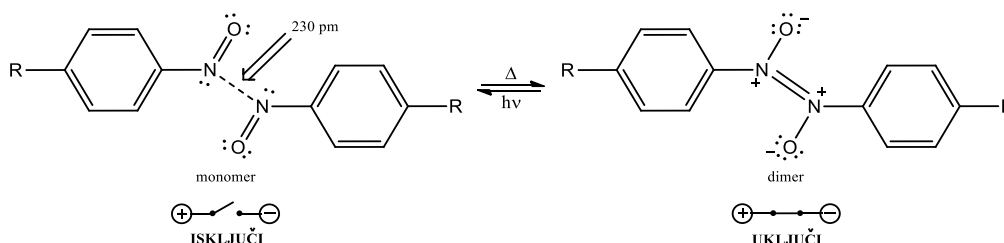
Još jedno zanimljivo svojstvo aromatskih C-nitrozo spojeva je mogućnost samoudruživanja na površinama. Ukoliko se u *para*-položaj s obzirom na nitrozo skupinu veže dugačak alifatski lanac koji na svom kraju ima SCN ili SH skupinu, molekule se preko atoma sumpora mogu vezati na površinu zlata. Nitrozo skupina će biti slobodna za reakciju sa drugim molekulama

prilikom čega može nastati azodioksidna veza odnosno samoudruženi dvosloj na površini zlata (111) (slika 15).^{2,3}



Slika 15. Model (lijevo) i STM slika visokog razlučivanja (desno) na kojoj se opažaju područja samoudruženog monosloja i dvosloja molekula derivata nitrozobenzena na površini zlata (111)²

Aromatski C-nitroso spojevi u čvrstom stanju također pokazuju svojstvo fotokromizma i termokromizma. Pri kriogenim uvjetima ispod 200 K prilikom ozračivanja UV-svjetlom dolazi do cijepanja azodioksidne veze dimera te nastajanja monomera. Cijepanje veze praćeno je promjenom boje iz žute ili bezbojne u zelenu. Prilikom nastanka monomera, razmak između dušikovih atoma je samo 230 pm. Zagrijavanjem monomera, dolazi do ponovnog nastanka azodioksidne veze te promjene boje. Može se reći da se monomer i dimer ponašaju kao molekularni „uključni-isključni“ prekidači (slika 16).³

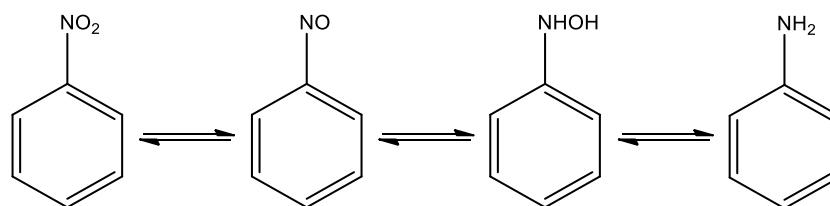


Slika 16. Fotokemijska disocijacija azodioksida i termička dimerizacija nitroso monomera u čvrstom stanju

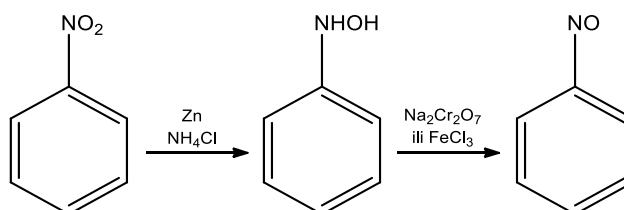
2.1.2. *Sinteza*

Roditeljski aromatski C-nitrozo spoj, nitrozobenzen, prvi je sintetizirao A. Baeyer, koristeći difenilživu i nitrozil-bromid. Nitrozo spojeve moguće je sintetizirati na različite načine; reakcijama redukcije ili oksidacije, sa ili bez katalizatora, u otopini ili čvrstom stanju, itd. Kao i kod svake druge reakcije, moraju biti zadovoljeni određeni uvjeti kako bi nastao stabilan nitrozo spoj.¹

Metodom redukcije nitrobenzena i njegovih derivata nastaju aromatski C-nitrozo spojevi. U reakciji redukcije koristi se neki slabi redukcijski reagens (npr. Zn), pri odgovarajućim pH uvjetima. Klasični jaki redukcijski reagensi kao što su Sn, Pt, Fe + HCl, H₂ reduciraju nitro skupinu skroz do amino skupine te se oni ne koriste kod sinteze nitrozo spojeva (slika 17). Redukcijom nitro skupine pomoću cinkovog praha i amonijevog klorida nastaje hidroksilaminska skupina, koja se već u idućem koraku, pomoću željezovog (III) klorida ili natrijevog dikromata, oksidira do nitrozo skupine. U drugom koraku, koraku oksidacije, kao oksidansi se mogu koristiti i perjodna kiselina ili srebrov karbonat. Primjer redukcije nitrobenzena do nitrozobenzena prikazan je na slici 18. Ova metoda je jednostavna i njena upotreba je dosta raširena. Međutim, jedan od problema je mogućnost nastajanja nusprodukata, najčešće azoksida. Zbog toga su ispitivani i drugi načini reakcija redukcije. Kod policikličkih aromatskih nitrozo spojeva, u prvom koraku se može koristiti Grignardov reagens. Zakiseljavanjem se u drugom koraku dobiva smjesa supstituiranih aromatskih C-nitrozo spojeva. U nekim reakcijama koristi se supstituirani anilin koji direktno reagira s aromatskim nitro spojem te uz redukciju daje odgovarajući nitrozo spoj. Uz navedene metode, koriste se i elektrokemijske metode za redukciju nitro skupine u nitrozo, najčešće pomoću zlatne elektrode. Elektrokemijske metode su dobre jer se mogu koristiti za redukciju različito supstituiranih aromatskih nitro spojeva, a iskorištenja reakcija su visoka. S druge strane, fotoredukcije nitro spojeva nisu toliko efikasne pa se rjeđe koriste. Upotrebom katalizatora (npr. titanijeva dioksida) efikasnost fotoredukcija se povećava. Osim navedenih metoda, nitrozobenzeni mogu nastati enzimskom redukcijom nitrobenzena. Enzimi koji se koriste su reduktaze ili nitroreduktaze izolirane iz različitih organizama (npr. OYE, „Old Yellow Enzyme“), ali takvom redukcijom također nastaju nusprodukti.¹



Slika 17. Reakcije redukcije i oksidacije za pripremu aromatskih C-nitrozo spojeva



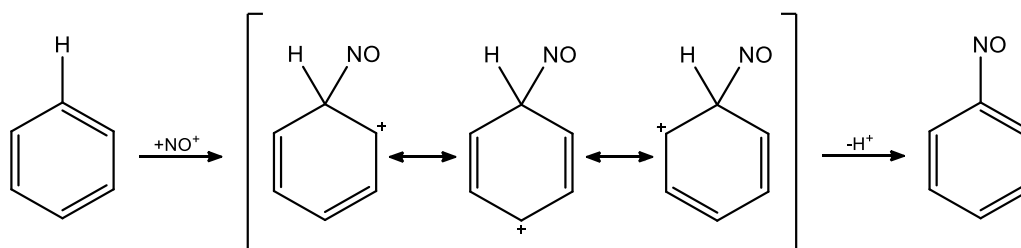
Slika 18. Primjer redukcije nitrobenzena do nitrozobenzena

Oksidacijske metode su jednako dobre za pripremu aromatskih C-nitrozo spojeva. Polazni spojevi su aromatski amini, a često korišteni oksidansi su peroksokiseline (npr. peroksiocetna kiselina ili peroksimonosumporna kiselina) i vodikov peroksid u kombinaciji s nekim organometalnim katalizatorom (npr. metilrenijevim trioksidom) ili s anorganskom soli (npr. Na-EDTA). Iskorištenja reakcija su visoka. Zbog očuvanja okoliša, sve više se umjesto organometalnih katalizatora i anorganskih soli, koriste heteropolikiseline u kombinaciji s vodikovim peroksidom. Za oksidaciju aromatskih amino spojeva do nitrozo spojeva najčešće se koristi oksidans komercijalnog naziva *Oxone*[®] (2KHSO₅*KHSO₄*K₂SO₄) koji je smjesa kalijevog peroksimonosulfata, kalijevog hidrogensulfata i kalijevog sulfata.¹

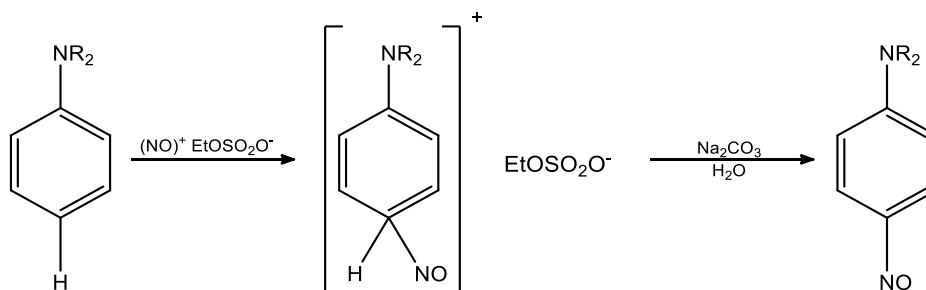
Sintezu aromatskog nitrozo spoja moguće je provesti i u čvrstom stanju. Za takvu vrstu sinteze najčešće se koristi ranije spomenuti reagens *Oxone*[®]. Polazna tvar je anilin ili supstituirani anilin kojemu se uz *Oxone*[®] u nekim slučajevima, radi boljeg iskorištenja, dodaje i natrijev hidrogenkarbonat. Još jedan način sinteze nitrozo spojeva u čvrstom stanju je sinteza u nekom poroznom materijalu. U šupljinama poroznog materijala nalaze se katalizatori (npr. nanočestice TiO₂) koji ubrzavaju nastajanje nitrozo spojeva odnosno ubrzavaju oksidaciju anilina s vodikovim peroksidom. Iskorištenja takvih reakcija su vrlo visoka, iznad 80 %.¹

Aromatske C-nitrozo spojeve moguće je pripremiti oksidacijom arilamina uz korištenje enzima kao katalizatora, a enzim koji se najčešće koristi je klorperoksidaza. Također postoji enzim NspF (izoliran iz *Streptomyces murayamaensis*) koji katalizira oksidaciju derivata anilina do nitrozo spoja.¹

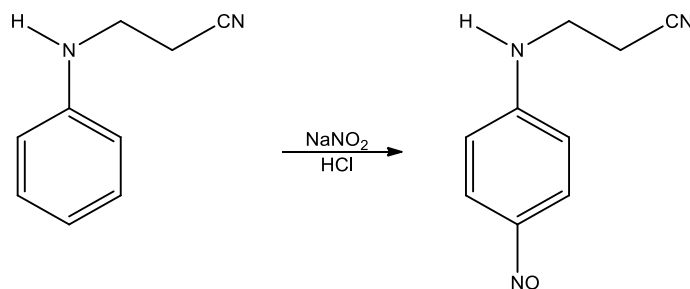
Reakcijom elektrofilne supstitucije moguće je direktno vezati nitrozonijev kation (NO^+) na benzenski prsten (slika 19). Nitrozonijev kation je stabilan, a dobiva se iz dušikovog(II) oksida u prisutnosti jake kiseline ili miješanjem natrijevog nitrita s kiselinom (klorovodičnom ili octenom). Izvor nitrozonijevog iona mogu biti i neki drugi reagensi (npr. nitrozil-klorid). Dok se za pripremu aromatskih C-nitrozo spojeva supstituiranih alkilnim ili polialkilnim lancem koristi nitrozonijev tetrafluorborat, za sintezu *p*-dialkilaminonitrozobenzena koristi se nitrozonijev etilsulfat (slika 20). Za nitrozilaciju aril-trifluorboratnih soli, heteroaromata supstituiranih sa trimetilsililnom skupinom te aromatskih amina (slika 21) koriste se natrijev nitrit ili nitrozonijev tetrafluorborat.¹⁵ Ovisno o vrsti reagensa, reakcije imaju manje ili veće iskorištenje.¹



Slika 19. Reakcija elektrofilne supstitucije kojom nastaje nitrozobenzen



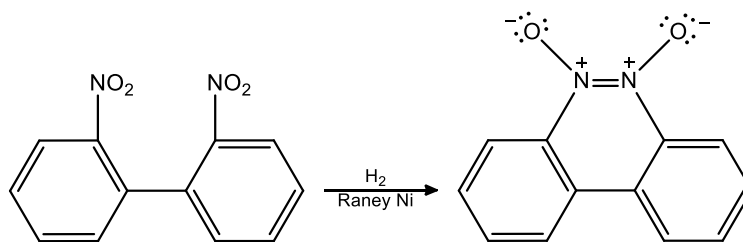
Slika 20. Sinteza *p*-dialkilaminonitrozobenzena



Slika 21. Nitrozilacija sekundarnog aromatskog amina sa natrijevim nitritom u kiselim uvjetima

Sinteza heteroaromatskih C-nitrozo spojeva je manje proučavano područje. Sintetizirano je svega nekoliko spojeva i to su 2-nitrozopiridin i njegovi derivati. S druge strane, aromatski dinitrozo spojevi su više proučavani. *o*-Dinitrozobenzen može nastati termičkom pregradnjom benzofuroksana s *p*-anisilazidom. Međutim, *o*-dinitrozobenzen treba izolirati u argonu na 14 K kako ne bi došlo do pregradnje natrag u benzofuroksan. Tetranitrozobenzen i heksanitrozobenzen su također dobiveni pregradnjama iz benzodifuroksana i benzotrifuroksana. *Meta*- i *para*-dinitrozobenzeni pripremaju se klasično iz njihovih analoga dihidroksilamina, ali mogu i drugim načinima. *p*-Dinitrozobenzen može nastati pirolitičkom reakcijom *cis*-heks-3-en-1,5-diena preko *p*-benzina uz dušični monoksid ili oksidacijom benzokinon dioksima. Ako uz nitrozo skupine na benzenskom prstenu postoje i drugi supstituenti, dinitrozo spoj će ostati u monomernom obliku. Međutim, ukoliko nema supstituenata dolazi do dimerizacije odnosno polimerizacije. Trinitrozobenzen se također sintetizira iz analognog trioksima i može polimerizirati.¹

Nitrozo spojevi koriste se za sintezu azoksida, azodioksida i azo spojeva. Azoksidi nastaju kondenzacijom hidroksilamina i nitrozobenzena, azodioksidi kondenzacijom dva nitrozobenzena, a azo spojevi kondenzacijom nitrozobenzena i aminobenzena. U nekim slučajevima dodaju se metali kao katalizatori, npr. Raney Ni, Bi i Pb, reakcijske smjese se zagrijavaju, a osim u otopini (lužnatoj), mogu se provoditi i u čvrstom stanju. Primjer jedne takve reakcije prikazan je na slici 22.¹



Slika 22. Nastanak azodioksidne veze kataliziran metalom

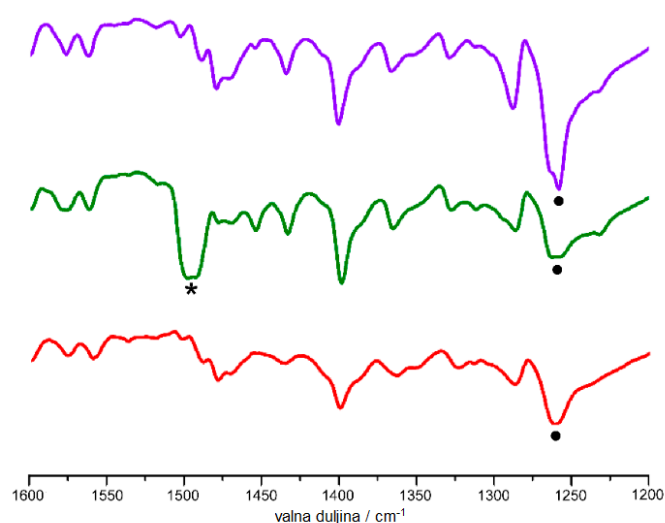
2.1.3. Spektroskopska karakterizacija

Razne spektroskopske metode koriste se za karakterizaciju monomera i dimera u otopini i čvrstom stanju te za proučavanje ravnoteže dimerizacije/disocijacije aromatskih C-nitrozo spojeva. Najčešće se upotrebljavaju IR spektroskopija, UV-vis spektroskopija te spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR).¹

IR spektroskopija je metoda koja proučava vibracije molekula odnosno istezanja veza te deformacije (promjene kutova između veza) prilikom apsorpcije elektromagnetskog zračenja. Kod aromatskih C-nitrozo spojeva i njihovih azodioksida najbitnija su istezanja C–N, N=O te (O)N=N(O) veza. Vrpca istezanja C–N veze nalazi se u području 760–850 cm⁻¹, vrpca istezanja N=O veze u području 1480–1515 cm⁻¹, a položaj vrpce istezanja azodioksidne (O)N=N(O) veze ovisi da li se radi o *E*- ili *Z*-dimeru. Vrpca karakteristična za *E*-dimer, nalazi se oko 1250–1300 cm⁻¹, dok se u slučaju *Z*-dimera javljaju dvije vrpce pri 1390–1395 cm⁻¹ i oko 1410 cm⁻¹. Utjecaj supstituenata na vibraciju istezanja N=O veze prikazan je u tablici 1. Proučavanjem različito supstituiranih derivata nitrozobenzena, uočeno je da na dimerizaciju utječe i duljina N=O veze. Aromatski C-nitrozo spojevi čija je duljina N=O veze u rasponu između 1,19 i 1,23 Å lakše dimeriziraju, a oni C-nitrozo derivati čija je duljina N=O veze između 1,25 i 1,37 Å teže dimeriziraju. IR spektroskopija najčešće se koristi za karakterizaciju aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju budući da se tom tehnikom lako mogu razlikovati monomerni i dimerni oblici odnosno pratiti reakcija dimerizacije ili disocijacije pojavom ili nestajanjem karakterističnih vibracijskih vrpca monomera i dimera (slika 23).^{1,16}

Tablica 1. Utjecaj supstituenata na vibraciju istežanja N=O veze

SPOJ	$\nu_{\text{N=O}} / \text{cm}^{-1}$
nitrozobenzen	1506
<i>p</i> -fluornitrozobenzen	1511
<i>p</i> -klornitrozobenzen	1500
<i>p</i> -bromnitrozobenzen	1497
<i>p</i> -jodnitrozobenzen	1488
2,4,6-tribromnitrozobenzen	1506
<i>p</i> -metilnitrozobenzen	1508
<i>p</i> -metoksinitrozobenzen	1497
<i>p</i> -nitronitrozobenzen	1513
<i>m</i> -nitronitrozobenzen	1504
<i>o</i> -nitronitrozobenzen	1511



Slika 23. IR spektri *p*-bromnitrozobenzena u KBr pastili prije ozračivanja UV svjetlom pri 12 K (dimerni oblik, ljubičasti spektar), nakon kriogene fotodisocijacije dimera (zeleni spektar) te nakon zagrijavanja na 170 K i ponovne dimerizacije (crveni spektar). Signal asimetričnog istežanja $E\text{-(O)N=N(O)}$ veze označen je s •, a signal istežanja monomerne N=O veze s *

(preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru 16)

UV-vis spektroskopijom dobivaju se informacije o elektronskim prijelazima kod aromatskih C-nitrozo spojeva. Spektri najčešće imaju tri apsorpcijska maksimuma: pri 280 nm, 305 nm te 730 nm, s time da valne duljine maksimuma mogu varirati ovisno o polarnosti otapala i supstituentima. Valna duljina pri 280 nm odgovara π - π^* prijelazu, pri 305 nm n_o - π^* ekscitaciji, a pri 730 nm n_n - π^* prijelazu. UV-vis spektroskopija je dobra metoda za proučavanje utjecaja supstituenata na apsorpciju zračenja.¹

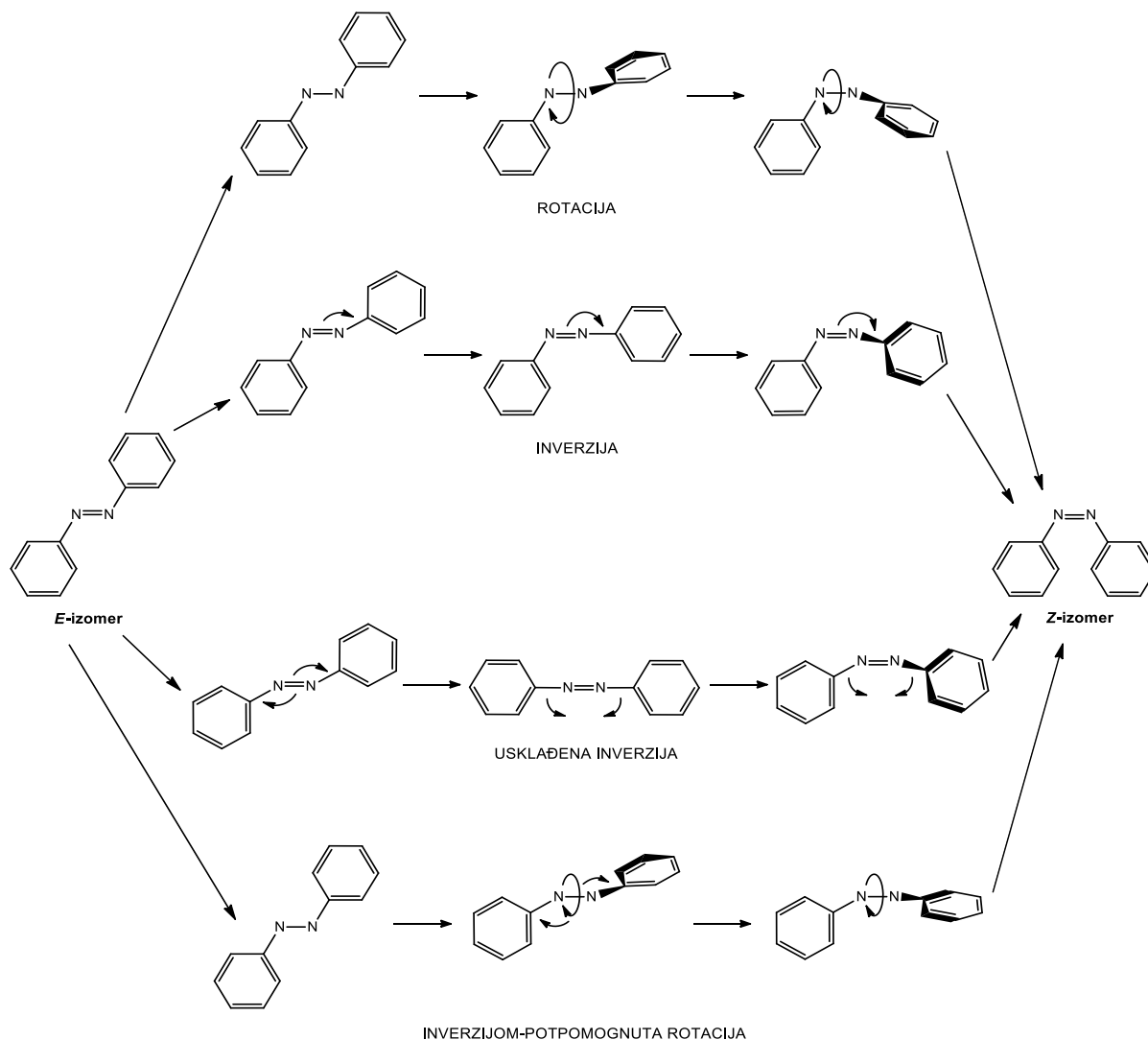
Spektroskopija NMR se koristi za određivanje strukture aromatskih C-nitrozo spojeva u otopini i čvrstom stanju te za proučavanje utjecaja elektron donorskih i elektron akceptorskih supstituenata na rotaciju NO skupine oko C–N veze. Na temelju kemijskih pomaka može se opaziti utjecaj okolnih atoma na atom koji se promatra (H, C, N ili O). Najviše se koristi ¹H spektroskopija NMR u otopini i ukoliko je moguće na niskim temperaturama gdje je rotacija NO skupine oko C–N veze usporena. Pri nižim temperaturama uočena je magnetska anizotropija NO skupine prema vodikovim atomima vezanim na benzenski prsten odnosno vodikovi atomi se mogu nalaziti u *syn* ili *anti* položaju u odnosu na NO skupinu i ta se razlika može opaziti u spektrima. Vrijednosti kemijskih pomaka u spektru ¹H NMR za roditeljski nitrozobenzen iznose oko 7,90 ppm, 7,65 ppm te 7,40 ppm. Ukoliko su prisutni supstituenti na benzenskom prstenu, dolazi do odstupanja od navedenih vrijednosti. ¹³C spektroskopija NMR koristi se za promatranje utjecaja NO skupine na kemijske pomake ugljikovih atoma. Osim navedenih tehnika, moguće je promatrati sprezanja dušikovog i kisikovog atoma NO skupine s ostalim atomima tehnikama ¹⁵N i ¹⁷O NMR. Važno je, također, spomenuti upotrebu spektroskopije NMR čvrstog stanja koja se koristi za strukturnu karakterizaciju azodioksidnih polimera. Pritom se najčešće koristi tehnika ¹³C CP MAS (engl. *cross-polarization magic-angle spinning*) kojom se može odrediti konfiguracija (*Z*- ili *E*-) azodioksidnih veza te stupanj polimerizacije.^{1,13}

2.2. Aromatski azo spojevi

2.2.1. Svojstva

Aromatski azo spojevi ili azobenzeni sadrže dva fenilna prstena povezana dušik-dušik dvostrukom vezom pri čemu svaki atom dušika posjeduje i nevezni elektronski par. Azobenzeni mogu izomerizirati oko N=N veze odnosno mogu postojati u *Z*- i *E*-konfiguraciji. Duljina N=N veze azobenzena iznosi 123 pm, a duljina N–C veze 141 pm kod *E*-azobenzena odnosno 146 pm kod *Z*-azobenzena. Kod *Z*-azobenzena benzenski prstenovi nisu u ravnini sa dvostrukom dušik-dušik vezom zbog steričkih smetnji te su izvrnuti 56° u odnosu na N=N vezu.¹⁷

Aromatski azo spojevi podliježu *Z-E* izomerizaciji. Izomerizacija azobenzena iz *Z*- u *E*-konfiguraciju odvija se spontano zbog veće termodinamičke stabilnosti *E*-izomera.^{18,19} Izomerizacija *E*-azobenzena u *Z*-izomer može se potaknuti ozračivanjem UV svjetlom, elektrostatičkom stimulacijom ili mehaničkim utjecajem. Mehanizam *E-Z* izomerizacije azobenzena nije u potpunosti razjašnjen. Predložena su četiri mehanizma: rotacija, inverzija, usklađena inverzija te inverzijom potpomognuta rotacija (slika 24). U mehanizmu rotacije dolazi do pucanja N=N veze i rotacije oko jednostruke dušik-dušik veze. Kut N–N–C ostaje isti (oko 120°), a torzijski kut C–N–N–C se mijenja. Mehanizmom inverzije jedan N=N–C kut se povećava na 180°, a torzijski kut C–N=N–C ostaje fiksiran (0°) što rezultira prijelaznim stanjem s jednim sp-hibridiziranim dušikovim atomom. Usklađenom inverzijom oba N=N–C kuta se povećavaju na 180° stvarajući linearno prijelazno stanje. Kod mehanizma inverzijom potpomognute rotacije, istovremeno se odvijaju velike promjene u C–N–N–C kutu i manje promjene u N=N–C kutu.^{4,20}

Slika 24. Predloženi mehanizmi *E-Z* izomerizacije azobenzena

Na izomerizaciju utječu valna duljina zračenja, vrsta ekscitacije (termička ili radijacijska), supstituenti na benzenskim prstenovima, temperatura, tlak te polarnost otapala. Kod $n-\pi^*$ ekscitacije, ukoliko dođe do porasta polarnosti otapala, kvantni prinos za *E-Z* izomerizaciju se povećava, a kvantni prinos za *Z-E* izomerizaciju smanjuje. Polarnost otapala ne utječe na kvantni prinos fotoizomerizacije kod $\pi-\pi^*$ ekscitacije. Također je proučavan utjecaj supstituenata na benzenskim prstenovima na proces izomerizacije. Primijećena su velika odstupanja u apsorpcijskim, emisijskim te fotokemijskim svojstvima različito supstituiranih azobenzena pri čemu neki supstituenti čine *Z*-izomer termodinamički stabilnijim od *E*-izomera.^{4,17}

Apsorpcijski UV-vis spektri azo spojeva imaju $n\text{-}\pi^*$ vrpce između 430 i 460 nm, dok položaji $\pi\text{-}\pi^*$ vrpce ovise o supstituentu na benzenskom prstenu (tablica 2). Intenziteti apsorpcijskih vrpce su nešto veći kod *Z*-izomera nego kod *E*-izomera.¹⁷ U IR spektrima, položaj vrpce istezanja C–N veze je u rasponu od 1250 do 1360 cm^{-1} , a vrpce istezanja N=N veze od 1400 do 1450 cm^{-1} . Intenziteti tih vrpce nisu veliki zbog male promjene dipolnog momenta.

Tablica 2. Položaji apsorpcijskih vrpce u UV-vis spektrima *E*-azobenzena i njegovih derivata

R	vrpca $n\rightarrow\pi^*$ λ / nm	vrpca $\pi\rightarrow\pi^*$ λ / nm
H	450	320
$\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{I}$	445	320
CH_3	450	330
OCH_3	445	345
NO_2	455	330
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	465	410
$\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$	500	360

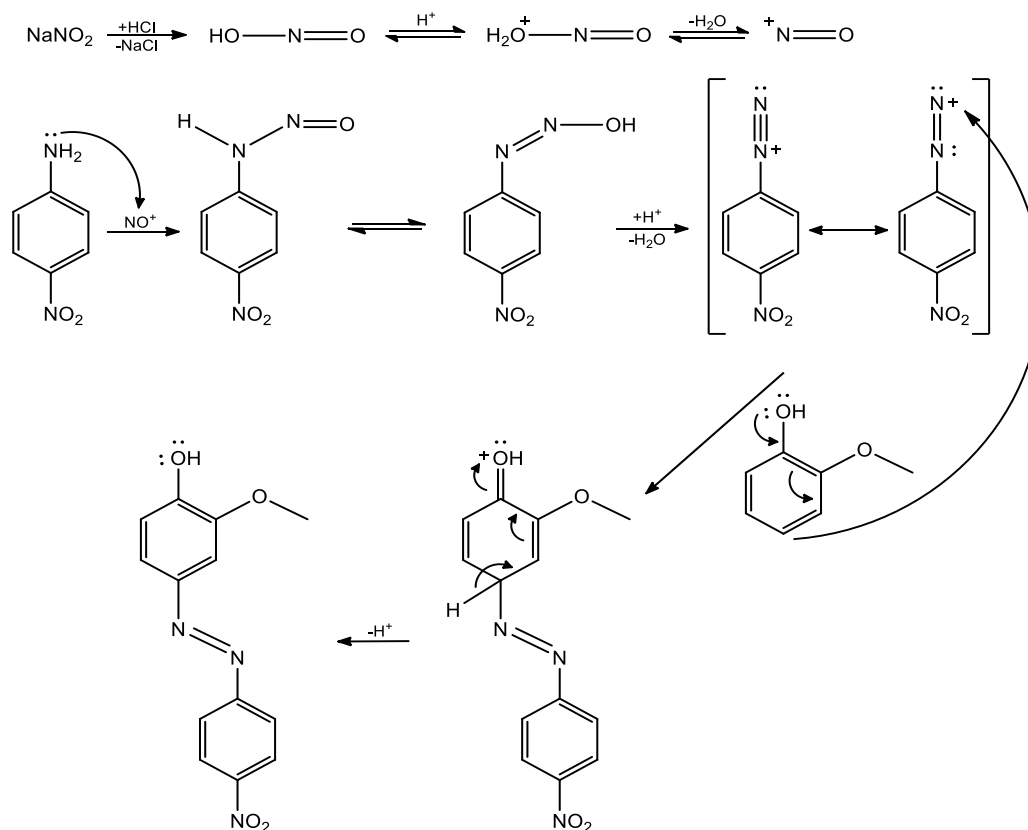
Aromatski azo spojevi imaju širok spektar primjene, a najčešće se koriste kao boje, dodaci prehrambenim namirnicama, indikatori, u tekstilnoj industriji i industriji papira, kao lijekovi (za liječenje trombocitopenije i anemije), u terapijskom liječenju (jedan od primjera je dijagnoza i liječenje Alzheimerove bolesti), zatim u elektronici, optici, zaštitnim naočalima i filterima, kemosenzorima, tekućim kristalima, fotokemijskim molekulskim prekidačima, itd. Imaju antifungalna, antivirusna te antitumorska svojstva, a koriste se i za regulaciju enzimskih reakcija te za označavanje peptida.^{5,21} Ipak, nemaju svi aromatski azo spojevi pozitivna svojstva. Najviše se koriste u tekstilnoj industriji za bojanje tkanina i ovdje postoje dva velika problema.²¹ Prvi problem nastaje kada se aromatski azo spojevi nađu u otpadnim industrijskim vodama jer su toksični i kancerogeni za organizme, a kemijskim reakcijama mogu tvoriti i aromatske amine koji su jednako opasni. Zato su razvijene razne metode za pročišćavanje otpadnih voda. U jednom radu objašnjen je postupak ekstrakcije iz čvrste faze pomoću sorbensa (polimera β -ciklodekstrina). Navedeni polimer je netopiv u vodi, a pokazao se jako učinkovit pri adsorpciji azo spojeva.²² Drugi problem je znatno zabrinjavajući. Neki azo spojevi u doticaju

sa kožom, a koja sadrži određene bakterije, mogu biotransformacijom otpusiti kancerogene aromatske amine koji se potom apsorbiraju u kožu. U nedavnom istraživanju, ispitan je velik broj takvih azo spojeva koji se koriste u tekstilnoj industriji, a za koje nema podataka imaju li ili ne kancerogena svojstva. U radu je dokazano 40 novih kancerogenih aromatskih amina koji nastaju iz odgovarajućih azo spojeva. Iako je za većinu njih stupila zabrana korištenja prilikom bojanja tekstila, neki se nažalost još uvijek koriste.²³

2.2.2. Sinteza

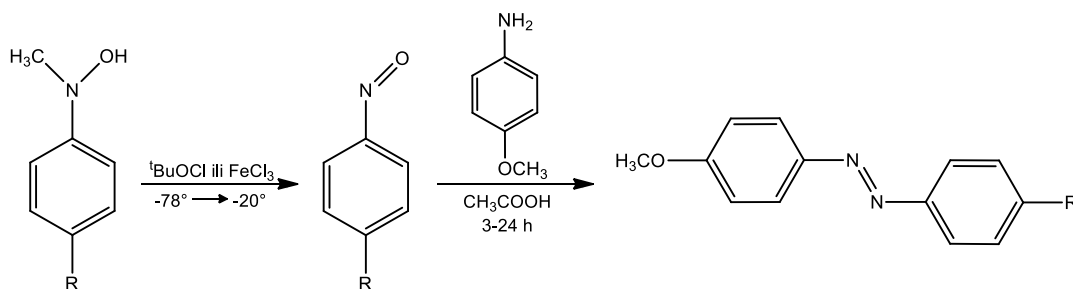
Postoji jako puno načina pripreme aromatskih azo spojeva: reakcija kondenzacije, Millsova reakcija, Wallachova reakcija, redukcija azoksibenzena, oksidacija anilina, reakcija dimerizacije diazonijevih soli, kondenzacija arilhidrazina katalizirana metalom, itd. Najviše izvođene reakcije su Millsova, Wallachova te reakcija kondenzacije.⁵

Reakcija kondenzacije se najviše koristi kod pripreme različito supstituiranih azobenzena. Odvija se u nekoliko koraka, pri čemu važnu ulogu ima pH reakcijske smjese. U prvom koraku, koji se odvija u kiselim uvjetima, potrebno je generirati nitrozonijski kation (${}^+N=O$). Vezanjem na aromatski primarni amin, koji je supstituiran u *para*-položaju NO_2 skupinom, pri niskoj temperaturi nastaje *N*-nitroso derivat i njegov tautomer. Daljnjim zakiseljavanjem i eliminacijom vode nastaje rezonantno stabilizirana diazonijeva sol. Diazonijeva sol je slabi elektrofili i reagirat će s nukleofilom. Kao nukleofil koristi se supstituirani aromati, pri čemu je supstituent elektron donirajuća skupina (amino ili hidroksi). Do reakcije supstitucije, koja se provodi u blago lužnatim uvjetima, dolazi u *para*-položaju ili u *ortho*-položaju ukoliko je *para*-položaj zauzet. Konačni produkt je supstituirani azobenzen, a reakcija se odvija brzo uz visoko iskorištenje. Primjer ovakvog dobivanja azobenzena prikazan je na slici 25. Također, reakcija kondenzacije može se odvijati i između amino i nitro vrste u lužnatim uvjetima, uz zagrijavanje i u inertoj atmosferi, pri čemu nastaje odgovarajući azobenzen uz eliminaciju vode.⁵

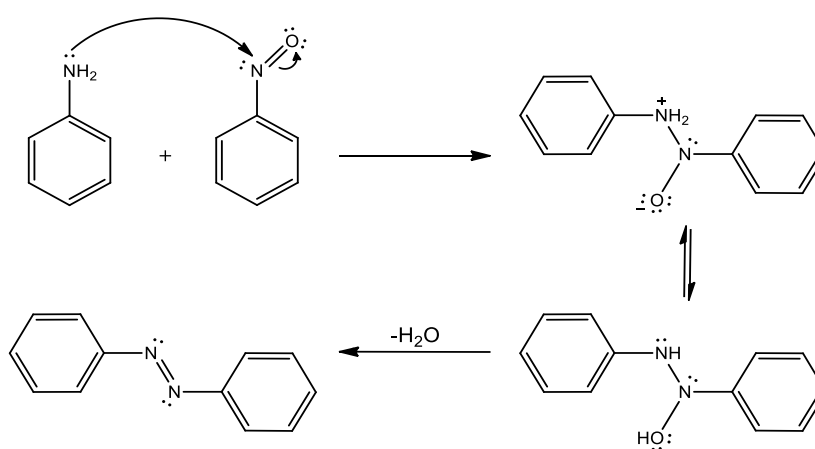


Slika 25. Mehanizam reakcije pripreve različito supstituiranog azobenzena

Millsova reakcija je reakcija aromatskog nitrozo spoja i anilina uz koncentriranu octenu kiselinu kojom nastaje azobenzen (slika 26). Anilin nukleofilno napada nitrozo spoj te uz izlazak vode nastaje azobenzen (slika 27). Millsova reakcija ima dosta visoka iskorištenja za različito supstituirane reaktante, no problem nastaje kod sinteze polaznog aromatskog nitrozo spoja. Oksidacijom hidroksilamina pri niskoj temperaturi uz *tert*-butilni hipoklorit nastaje nitrozo vrsta. Osim *tert*-butilnog hipoklorita, kao oksidansi se mogu koristiti i željezov (III) klorid, natrijev ili kalijev dikromat uz sumpornu kiselinu, octena kiselina uz vodikov peroksid, kalijev permanganat, srebrov (I) karbonat itd. Nitrozo spojevi su najčešće nestabilni i tijekom njihove pripreve mogu nastati razni nusprodukti (nitro spojevi i azoksibenzeni). Kako bi se donekle spriječile neželjene usporedne reakcije i nastanak nusprodukata, koriste se dvofazni sustavi voda/organsko otapalo (npr. diklormetan) i oksidacijski reagens *Oxone*[®].⁵

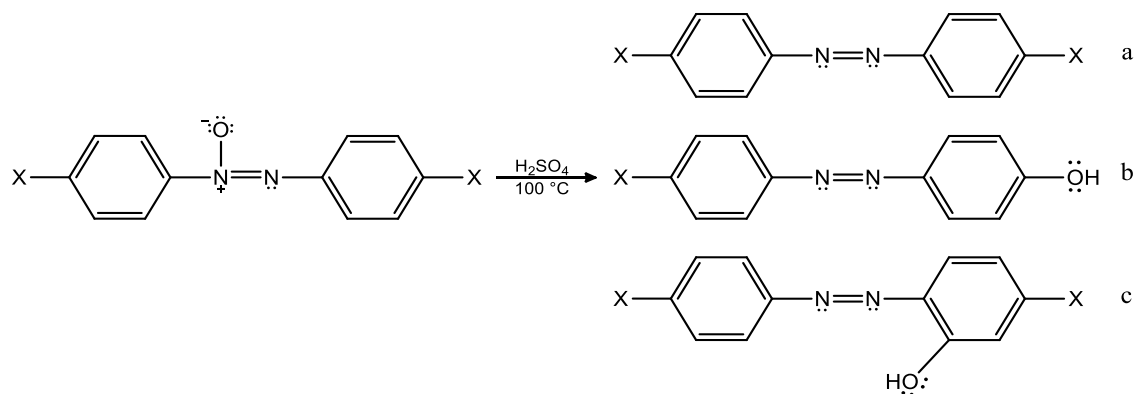


Slika 26. Millsova reakcija kojom nastaje supstituirani azobenzen



Slika 27. Reakcijski mehanizam Millsove reakcije

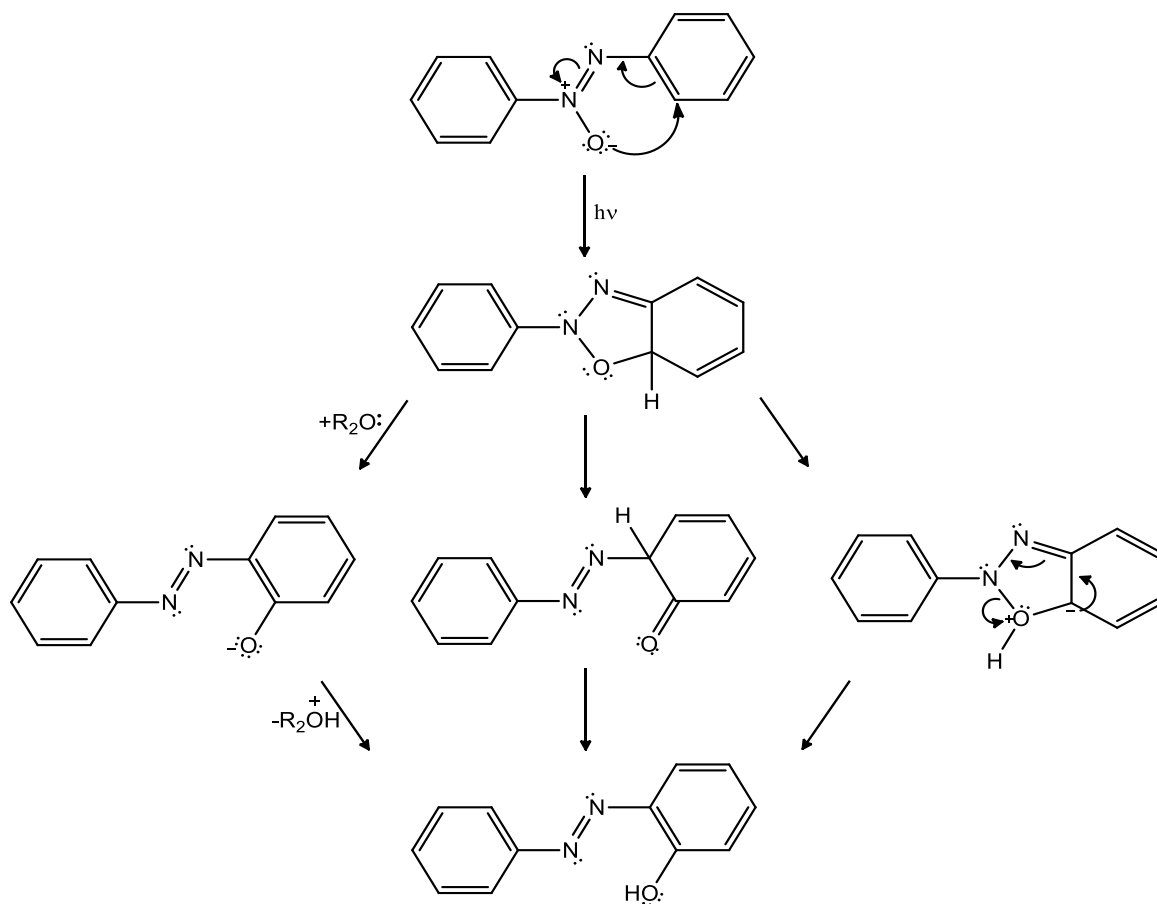
Wallachova reakcija uključuje pretvorbu azoksibenzena u različito supstituirane azo spojeve pri povišenoj temperaturi (otprilike 100 °C) i kiselim uvjetima (npr. uz H₂SO₄). Ovisno o supstytutentima, iskorištenja reakcija se razlikuju (slika 28 i tablica 3). Također, pokazano je da ozračivanjem alkoholne otopine azoksibenzena UV svjetlom dolazi do nastanka azobenzena (slika 29). Ozračivanjem azoksibenzena dolazi do zatvaranja prstena i stvaranja međuprodukta. Konačni produkt ima hidroksilnu skupinu u *ortho*-položaju, no mehanizam reakcije nije u potpunosti razjašnjen.⁵



Slika 28. Primjer Wallachove reakcije kojom nastaju tri različito supstituirana azobenzena

Tablica 3. Vrste supstituenata te iskorištenja reakcija pripreve azobenzena Wallachovom reakcijom prikazanom na slici 28

X	$\eta(\text{a}) / \%$	$\eta(\text{b}) / \%$	$\eta(\text{c}) / \%$
NO_2	4	11	54
COCH_3	0	46	2.5
COOH	9	49	29



Slika 29. Predloženi reakcijski mehanizam nastanka azobenzena ozračivanjem alkoholne otopine azoksibenzena UV svjetlom

2.3. Kovalentni organski polimeri i kovalentne organske mreže

2.3.1. Svojstva, sinteza i primjena

Kovalentni organski polimeri (COP-ovi, engl. *Covalent organic polymers*) i kovalentne organske mreže (COF-ovi, engl. *Covalent organic frameworks*) su porozni spojevi sastavljeni od organskih građevnih jedinica povezanih kovalentnim vezama. COP-ovi i COF-ovi imaju nisku gustoću, veliku površinu, sadrže pore promjenjive strukture i veličine te jednostavne funkcionalnosti. Primjenu nalaze u separacijskim tehnikama, skladištenju plinova, optoelektronici, kao katalizatori, itd. Osnovna razlika između COP-ova i COF-ova je struktura. COP-ovi su amorfne tvari, dok su COF-ovi kristalne strukture.^{6,9}

Kovalentno organski polimeri (COP-ovi) mogu biti dvo- (2D) ili trodimenzijski (3D) sustavi. Povezivanjem odnosno kombinacijom organskih građevnih jedinica koje se razlikuju u geometriji (slika 30) mogu se ugađati parametri poroznosti odnosno specifična površina te volumen i veličina pora (veličine pora su najčešće u rasponu od 1 do 100 nm).⁶



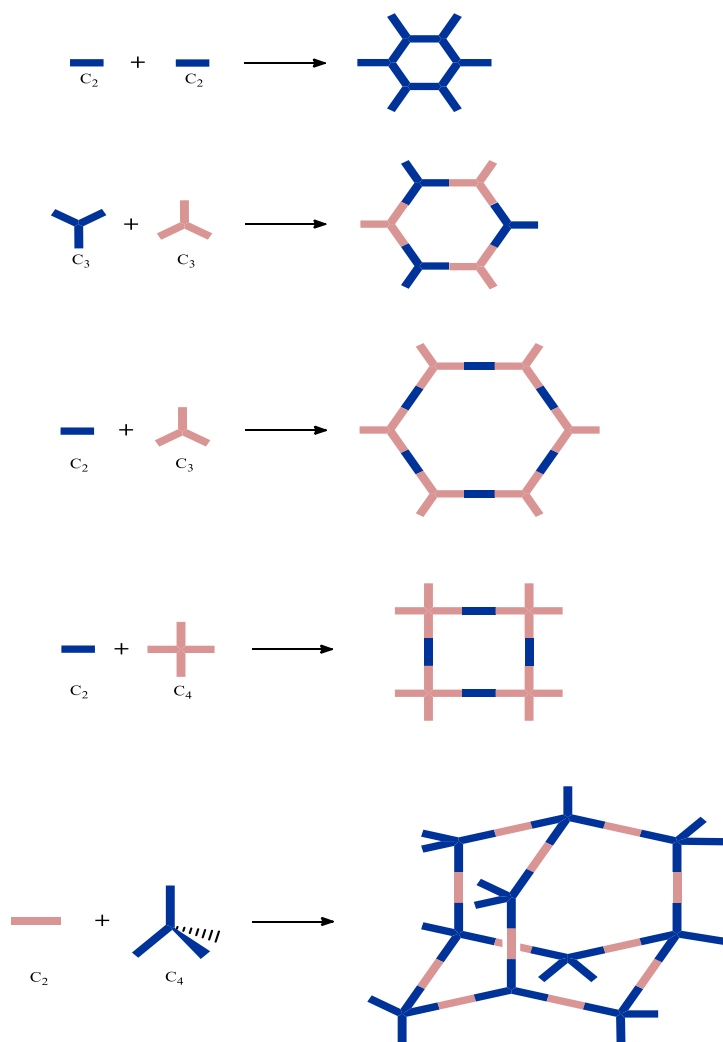
Slika 30. Primjeri građevnih jedinica za dizajn 2D kovalentnih organskih polimera (preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru 6)

Za sintezu COP-ova najčešće se koriste ireverzibilne reakcije kao što su Suzukijeva reakcija, Yamamotova reakcija, Sonogashira-Hagiharova reakcija, oksidativno sprezanje i Friedel-Craftsova arilacija. Uz klasičnu otopinsku sintezu koriste se i mikrovalna te mehanokemijska sinteza. Kod nekih reakcija se koriste katalizatori, npr. u Yamamotovoj reakciji u kojoj je katalizator nikal. Za sintezu azo polimera najčešće se koristi direktno sprezanje aromatskih amino i nitro spojeva u bazičnim uvjetima, bez katalizatora.⁷ Čisti monosloj 2D polimera moguće je dobiti vezanjem monomera na površinu metala (npr. Cu, Ag, Au) nakon čega aril-aril sprezanjem uz zagrijavanje nastaje polimer. Višeslojne 2D polimere može se pripremiti procesom eksfolijacije te ih ostaviti kao slobodne samostalne filmove ili ih vezati na neku podlogu.⁶

Kovalentni organski polimeri se najviše proučavaju u svrhu skladištenja i separacije plinova. Polimeri bogati dušikom pokazuju visoku selektivnost i kapacitet za adsorpciju ugljikovog dioksida. Skladištenje i odvajanje CO₂, koji je veliki problem današnjice zbog globalnog zatopljenja te podizanja razine mora, iznimno je važno. U nekoliko novijih radova dokazano je da amorfnu porozni polimeri koji sadrže azo veze (azo COP-ovi) imaju visok afinitet prema CO₂ i nizak afinitet prema N₂ te da bi se zbog toga mogli koristiti za selektivno odvajanje plinova. Bitna svojstva COP-ova su stabilnost u vodi (zagrijavanjem u vodi se ne raspadaju), selektivnost prema plinovima u smjesi (npr. CO₂/N₂) te termostabilnost (stabilni su do 300-350 °C).^{7,8} Nadalje, COP-ovi se koriste u elektrokemijskoj katalizi kao materijali za elektrode (COP-ovi sa triazinskom ili porfirinskom skupinom) te u optoelektronici.⁶ COP-ovi, koji imaju zatvorenu molekulsku strukturu (benzenski prstenovi su povezani preko ugljik-ugljik π -veza te su konjugirani), kataliziraju reakciju redukcije kisika u stanicama.²⁴ Primjenjuju se i prilikom detekcije aromatskih nitro eksploziva zbog brze detekcije i visoke osjetljivosti. Uz opisane primjene, u jednom istraživanju dokazano je da kovalentni organski polimeri mogu služiti za detekciju metalnih iona. Ispitivano je smanjenje fluorescencije polimera (sintetiziranog povezivanjem građevnih jedinica tetrafeniletana ugljik-ugljik vezama) u prisutnosti metalnih iona te je kod Fe³⁺ iona ono bilo najveće (94,5%).²⁵

Kovalentne organske mreže (COF-ovi) razlikuju se u načinu sinteze, organskim građevnim jedinkama čijim povezivanjem nastaju te u strukturi. Prilikom sinteze kovalentnih organskih mreža, bitno je obratiti pozornost na poroznost, strukturu i funkcionalnost. Poroznost je određena veličinom i oblikom građevnih jedinica. Veličina građevnih jedinica određuje veličinu pora, a oblik određuje topologiju konačne porozne strukture. Ukoliko građevne jedinice sadrže rigidnu aromatsku skupinu, veća je vjerojatnost za nastajanje porozne strukture. Osim poroznosti, potrebna je i kontrola strukture jer su kovalentne organske mreže kristalne. Stoga je bitan odabir građevnih jedinica te vrsta reakcije koja se koristi za sintezu COF-ova pri čemu je važno da ona bude reverzibilna. Mreže mogu biti 2D i 3D. Ukoliko jedna linearna građevna jedinica reagira s drugom koja ima kutove od 90° ili 120°, nastat će heksagonska ili tetragonska 2D mreža, a ako reagira s tetraedarskim monomerom, nastat će 3D mreža. Također, heksagonske 2D mreže mogu nastati i od dvije linearne građevne jedinice ili od dvije građevne jedinice koje imaju kutove od 90° (slika 31). Uz poroznost i strukturu, u obzir treba uzeti i funkcionalnost koja se može ugađati na dva načina. Prvi način je da se na prethodno sintetiziranoj mreži provodi poslijesintetska modifikacija uvođenjem željenih funkcijskih

skupina. Drugi način je da prilikom sinteze mreže građevne jedinice sadrže željene funkcijske skupine.^{9,10,26}



Slika 31. Nastajanje 2D i 3D kovalentnih organskih mreža

Za dobivanje kovalentnih organskih mreža koriste se solvotermalna, ionotermalna i mikrovalna sinteza te sublimacija. Solvotermalna sinteza je najčešće korištena metoda. Provodi se 2 do 9 dana, u zapečaćenim posudama, na temperaturi između 80 i 120 °C te se uglavnom dobivaju mreže u praškastom obliku ili 2D mreže kao tanki filmovi na grafenu. Metodom sublimacije moguće je pripremiti kovalentne organske mreže kao monoslojeve na metalnoj površini, bez nepravilnosti i visoke čistoće. Rjeđe korištenom metodom ionotermalne sinteze nastaju kovalentne triazinske mreže visoke kristaličnosti te dobre termičke i kemijske stabilnosti, a

pripravljaju se ciklotrimerizacijom nitrila u tekućem cinkovom kloridu ($ZnCl_2$) na $400\text{ }^\circ\text{C}$. Mikrovalnom sintezom je priprema mreža znatno ubrzana (umjesto nekoliko dana, reakcije traju oko 20 minuta), nusprodukti i nečistoće se lako uklanjaju, mogu nastati 2D ili 3D mreže, a površina nastalih mreža je veća nego kod mreža dobivenih solvotermalnom sintezom.^{9,10}

Kovalentne organske mreže mogu se podijeliti s obzirom na funkcijske skupine koje sadrže, a to su najčešće skupine sa borom, triazinom, iminom itd. Također, kovalentne organske mreže mogu sadržavati azodioksidne veze (slika 12). Mreže koje sadrže bor su boratni anhidridi, boratni esteri ili borosilikati. Prvi i drugi tvore 2D ili 3D mreže, a borosilikati formiraju 3D mreže. 3D kovalentne organske mreže koje sadrže bor imaju najnižu gustoću od svih poroznih materijala. Mreže sa triazinskom skupinom su najčešće 2D te su kemijski i termički stabilne, ali niske kristaličnosti zbog slabije reverzibilnosti same reakcije. U mreže s iminskom skupinom ubrajaju se sustavi sa Schiffovom bazom i hidrazonom. Stabilne su u organskim otapalima i vodi te mogu biti 2D ili 3D.^{9,26}

Kovalentne organske mreže se, slično kao i kovalentno organski polimeri, najviše koriste za skladištenje plinova kao što su vodik, metan, ugljikov dioksid te amonijak. Pritom su se najefikasnije pokazale 3D mreže s obzirom da imaju veću površinu i manju gustoću od 2D sustava.^{9,10} Ispituju se različiti načini sinteze mreža koje bi imale dobre karakteristike za skladištenje plinova (jedan takav primjer je cinkom inducirana reduktivna kondenzacija 1,1,2,2-tetrakis(4-nitrofenil)etena).²⁷ U nedavnim istraživanjima, utvrđeno je da se 1200 mg CO_2 može skladištiti u 1 g kovalentne organske mreže (COF-102) pri 298 K i 55 bara.⁹ Također, uočeno je da ako se u kovalentne organske mreže uvede litijev ion, povećava se kapacitet pohrane CO_2 . Za skladištenje amonijaka najviše se koriste mreže koje sadrže bor jer mogu skladištiti puno više molekula amonijaka od ostalih poroznih materijala.¹⁰ Osim skladištenja plinova, COF-ovi imaju primjenu i u optoelektronici. Za tu funkciju moraju se sintetizirati na način da im se ugrade odgovarajuće funkcijske skupine, a dobivene mreže imaju slojevit 2D strukturu. Slaganjem slojeva, pore tvore kanale kroz koje prolaze elektroni ili fotoni.⁹ Jedno istraživanje je pokazalo da je moguć i prijenos protona kroz dvije vrste kovalentnih organskih mreža (Tp-Azo i Tp-Stb).²⁸ Za ulogu heterogenih katalizatora, kovalentne organske mreže moraju sadržavati katalitički dio, biti termostabilne, neosjetljive na vodu i većinu organskih otapala.⁹

2.3.2. Metode karakterizacije

Za karakterizaciju kovalentnih organskih polimera i mreža, najčešće se koriste termogravimetrijska analiza, difrakcija rendgenskog zračenja na monokristalu i polikristalu, vibracijska spektroskopija, spektroskopija NMR u čvrstom stanju, pretražni elektronski mikroskop (SEM, engl. *Scanning electron microscope*) i određivanje specifične površine odnosno parametara poroznosti.^{6,9}

TG analiza je metoda kod koje se mijenja masa uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Ovom metodom može se precizno odrediti termička stabilnost kovalentnih organskih polimera i mreža odnosno temperatura na kojima dolazi do njihovog raspada. Za većinu COP-ova i COF-ova temperatura pri kojoj se raspadaju je oko 350 °C na zraku odnosno 300 °C u atmosferi dušika.^{6,9}

Difrakcija rendgenskog zračenja na monokristalu daje detaljne podatke o kristalnoj strukturi uzorka (duljine veza, kutovi među vezama, parametri jedinične ćelije). Ukoliko je dobiven jedinični kristal, moguće je odrediti strukturu kovalentne organske mreže ovom tehnikom. U slučajevima kada nije moguće dobiti monokristal, koristi se difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Ova tehnika se upotrebljava za dobivanje informacija radi li se o kristalnom ili amorfnom uzorku (odnosno o mreži ili polimeru), za određivanje strukture te udjela pojedine faze (ako ih ima više u uzorku). Oštri signali u difraktogramu ukazuju na formiranje kristalne mreže, a široki signali na amorfne polimere.

Vibracijskom spektroskopijom (pretežno IR spektroskopijom) se analiziraju vrpce i određuju prisutne funkcijske skupine u COP-ovima i COF-ovima. Karakteristične vrpce u polimerima i mrežama su istezanje veze B–O u rasponu od 1310-1380 cm⁻¹, veze C=C oko 1610 cm⁻¹, veze N=N oko 1400 i 1450 cm⁻¹, veze N–O oko 1340 i 1520 cm⁻¹, veze C–N oko 1280 cm⁻¹, veze C=N u rasponu od 1565-1615 cm⁻¹, veze H–N u rasponu od 3250-3300 cm⁻¹ i istezanje veze C=O između 1640 i 1680 cm⁻¹.

Za strukturnu karakterizaciju kovalentnih organskih polimera i mreža koristi se i tehnika NMR u čvrstom stanju (CP/MAS ¹³C NMR) budući da su ovi materijali uglavnom netopljivi u organskim otapalima.^{6,9}

Uz pomoć pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM-a) proučava se morfologija polimera i mreža, poroznost i površina mreža te prisutne nečistoće. Također, za dobivanje informacija o parametrima poroznosti COF-ova i COP-ova određuje se specifična površina eksperimentima adsorpcije-desorpcije plinova (dušika ili argona).^{6,9}

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i instrumentne metode

3.1.1. Materijali

Korištene su sljedeće kemikalije: koncentrirana dušična kiselina ($\varphi = 98\%$), koncentrirana octena kiselina ($\varphi = 99\%$; *Carlo Erba*), klorovodična kiselina ($\varphi = 10\%$), 1,1,2,2-tetrafeniletan ($M_r = 332,42$; *chemPUR*), 1,4-dioksan (*Merck*), etanol (*Alkaloid AD Skopje*), tetrahidrofuran (THF; *Fisher Chemical*), diklormetan (DCM; *Carlo Erba*), dimetilformamid (DMF; *Fisher Chemical*), aceton (*Gram mol*), etil-acetat (*Carlo Erba*), destilirana voda, plin dušik, Raney nikal (*Gilman*), hidrazin-hidrat ($M_r = 32,05$; *Fluka*), *Oxone*[®] ($M_r = 307,38$; *Sigma-Aldrich*), zasićena otopina natrijeva klorida, bezvodni natrijev sulfat (*Merck*), kalijev hidroksid (*Gram mol*), amonijev klorid (*Kemika*), cink u prahu (*Schering AG*), željezov(III) klorid heksahidrat (*Kemika*), benzidin (4-(4-aminofenil)anilin; $M_r = 184,24$; *Kemika*), 4,4'-diaminodifenilmetan (4-[(4-aminofenil)metil]anilin; $M_r = 198,26$; *Fluka*), 4,4'-oksidianilin (4-(4-aminofenoksi)anilin; $M_r = 200,24$; *Aldrich*), 4,4'-diaminobenzofenon (bis(4-aminofenil)metanon; $M_r = 212,25$; *Aldrich*), 4,4'-etilendianilin (4-[2-(4-aminofenil)etil]anilin; $M_r = 212,29$; *Aldrich*), 4,4'-diaminodifensulfid (4-(4-aminofenil)sulfanilanilin; $M_r = 216,30$; *Aldrich*) i 1,4-fenilendiamin (benzen-1,4-diamin; $M_r = 108,14$; *Merck*).

Tankoslojna kromatografija (TLC) na pločicama silikagela korištena je za praćenje tijekom reakcije te za određivanje sastava i čistoće tvari (5x10 cm, 60 Å, debljina silikagela 0,20 mm, UV₂₅₄; *Macherey-Nagel*). Za pročišćavanje reakcijskih smjesa korištena je preparativna tankoslojna kromatografija na pločama silikagela (20x20 cm, 60 Å, debljina silikagela 0,25 mm, UV₂₅₄; *Merck*). Na ploču je nanesen uzorak te je zatim razvijena u zatvorenoj komori u diklormetanu. Nakon što je fronta otapala došla do 1 cm od ruba, ploča je izvađena iz komore, posušena te su pomoću UV lampe detektirane komponente.

3.1.2. Instrumentne metode

IR spektri snimani su na Perkin Elmer Spectrum Two uređaju u rasponu od 4000 do 400 cm^{-1} sa spektralnim razlučivanjem od 4 cm^{-1} . Konačni spektar je uprosječni rezultat 10 uzastopnih skenova. Spektri su analizirani u programu Perkin Elmer Spectrum V10. Uzorci su pripremljeni tehnikom KBr pastile (KBr:spoj ~ 100:1).

Spektri ^1H i ^{13}C NMR snimani su na uređaju Bruker Ascend 400 uz magnetno polje jačine 9,4 T. Spektri su snimani pri temperaturi od 298 K u cjevčicama promjera 5 mm. Kao unutarnji standard korišten je TMS (tetrametilsilan), a kao otapalo DMSO (dimetilsulfoksid).

Difraktogrami polikristalnih uzoraka snimljeni su na rendgenskom difraktometru Phillips PW 1840 s rendgenskom 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 $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2} = 0,5$). Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, a struja grijanja katode 40 mA. Maksimumi su bilježeni u području kutova 2θ od 3° do 40° .

Termogravimetrijska analiza provedena je na termogravimetru Mettler Toledo TGA/SDTA 851a u posudicama od aluminijevog oksida volumena 70 μL uz protok zaštitnog plina (N_2) 70 mL/min i protok reaktivnog plina (N_2) 100 mL/min. Raspon temperatura mjerenja iznosio je 25–800 $^\circ\text{C}$ uz brzinu zagrijavanja od 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.2. Priprava spojeva

3.2.1. Priprava 1,1,2,2-tetrakis(4-nitrofenil)etena (**1**) i 1,1,2,2-tetrakis(4-aminofenil)etena (**2**)

Spoj 1,1,2,2-tetrakis(4-nitrofenil)eten (**1**) je sintetiziran prema postupku ranije opisanom u literaturi.²⁹ Pomiješa se 30 mL koncentrirane dušične kiseline i 30 mL koncentrirane octene kiseline te se smjesa ohladi na 2 $^\circ\text{C}$. Potom se polako doda 1,1,2,2-tetrafeniletan (3 g; 9,03 mmol), nakon čega se reakcijska smjesa miješa 3 sata na sobnoj temperaturi. Tijek reakcije se prati tankoslojnom kromatografijom. Potom se reakcijska smjesa prelije u hladnu vodu pri čemu dolazi do stvaranja žutog taloga koji se u idućem koraku profiltrira preko sinter lijevka i ispere vodom. Talog se zagrije u malom volumenu 1,4-dioksana te ponovno profiltrira kako bi se uklonile nečistoće. Dobiveno je 3,58 g žutog 1,1,2,2-tetrakis(4-nitrofenil)etena (**1**) ($M_r = 512,43$), uz iskorištenje reakcije od 78%.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3104; 3073; 1599; 1516; 1345; 1281; 1253.

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ / ppm: 8,11 (d, 8H); 7,37 (d, 8H).

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO) δ / ppm: 148,1; 147,1; 141,4; 132,5; 124,1.

Spoj 1,1,2,2-tetrakis(4-aminofenil)eten (**2**) je sintetiziran prema ranije opisanom literaturnom postupku.²⁹ Spoj **1** (1 g; 1,95 mmol) se otopi u 20 mL tetrahidrofurana u inertnoj atmosferi (uz strujanje plina dušika). Doda se 6 g Raney nikla i 2 mL hidrazin-hidrata. Reakcijska smjesa se refluksira na temperaturi vrenja otapala (66 °C), u vremenskom periodu od 3 sata, a tankoslojnom kromatografijom se prati tijek reakcije. Po završetku reakcije, reakcijska smjesa se ohladi, profiltrira preko sinter lijevka te se filtrat upari pri sniženom tlaku. Dobiveno je 0,49 g crvenog taloga 1,1,2,2-tetrakis(4-aminofenil)etena (**2**) ($M_r = 392,49$) uz iskorištenje reakcije od 64%.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3408; 3308; 3208; 3028; 1610; 1512; 1271.

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ / ppm: 6,57 (d, 8H); 6,26 (d, 8H); 4,85 (s, 8H).

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO) δ / ppm: 146,6; 137,1; 133,4; 132,2; 113,6.

3.2.2. Priprava 1,1,2,2-tetrakis(4-nitrozofenil)etena (**3**)

Ispitana je sinteza spoja **3** redukcijom spoja **1**.³⁰ Spoj **1** (0,2 g; 0,40 mmol) se otopi u 5 mL acetona te mu se doda vodena otopina amonijevog klorida (0,24 g odnosno 4,50 mmol NH_4Cl otopljenog u 5 mL destilirane vode). Cink u prahu (0,75 g; 11,5 mmol) aktivira se s 10%-tnom klorovodičnom kiselinom nakon čega se polagano dodaje u reakcijsku smjesu. Reakcijska smjesa se snažno miješa sat vremena pri sobnoj temperaturi (uz praćenje tijekom reakcije tankoslojnom kromatografijom), a potom se profiltrira i talog ispere destiliranom vodom i acetonom. U filtrat ohlađen u ledenoj kupelji se brzo i uz miješanje dodaje ohlađena otopina željezovog (III) klorida heksahidrata (1,75 g odnosno 6,50 mmol $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ otopljenog u 8 mL destilirane vode i 4 mL etanola). Smjesa se potom miješa 3 minute uz hlađenje ledenom kupelji, a potom se ekstrahira etil-acetatom (tri puta po 10 mL). Organski ekstrakti se spoje te se suše na bezvodnom natrijevom sulfatu 5 minuta. Nakon sušenja, smjesa se profiltrira preko vate, a otapalo upari. Dobiveno je 17,8 mg žućkaste krutine.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3107; 3079; 1598; 1517; 1344; 1275; 1243.

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ : 8,11 ppm (d, 8H); 7,37 ppm (d, 8H).

Također je isprobana sinteza spoja **3** oksidacijom spoja **2**.¹¹ U dvogrloj tikvici se otopi 0,4 g (1,02 mmol) spoja **2** u 50 mL diklormetana (prilikom otapanja potrebno je koristiti ultrazvučnu kupelj). Kroz aparaturu se potom propuhuje plin dušik. Polagano se dokapa vodena otopina Oxonea[®] (2,51 g odnosno 8,17 mmol Oxonea[®] otopljenog u 100 mL destilirane vode), uz jako miješanje (1000 rpm) i hlađenje ledenom kupelji. Tijek reakcije praćen je tankoslojnom kromatografijom. Nakon 2 sata miješanja, vodeni sloj se ekstrahira tri puta sa diklormetanom, a potom se spojeni organski ekstrakti isperu zasićenom otopinom natrijeva klorida. Organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu 10 min u hladnjaku, a zatim se profiltriraju preko vate i upari otapalo. Dobiveno je 0,14 g crvenkaste smjese. Smjesa je potom otopljena u malom volumenu diklormetana te je pročišćena na ploči za preparativnu tankoslojnu kromatografiju (naneseno je otprilike 50 mg smjese). Nakon sat vremena, sa ploče je postrugana žućkasta komponenta, sa najvišom R_f vrijednosti te je isprana acetonom, a otapalo je upareno na rotacijskom uparivaču. Dobivena je žućkasta krutina, 1,1,2,2-tetrakis(4-nitrozofenil)eten (**3**). ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ : 7,82 ppm (d, 8H); 7,47 ppm (d, 8H).

3.2.3. Priprava azo polimera

Polimer **azo-1** pripravljen je kondenzacijom spoja **1** i spoja **2**, prema postupku opisanom za slične spojeve u literaturi.⁷ Spoj **1** (0,36 g; 0,71 mmol) i spoj **2** (0,28 g; 0,71 mmol) otope se u 45 mL dimetilformamida, u inertnoj atmosferi plina dušika. Potom se doda 0,40 g (7,1 mmol) kalijeva hidroksida te se reakcijska smjesa miješa 24 sata i zagrijava na temperaturi od 150 °C. Nakon 24 sata zagrijavanja, smjesa se prebaci u 270 mL destilirane vode i miješa još sat vremena. Stavi se u hladnjak na 30 minuta, a nakon hlađenja, profiltrira se preko sinter lijevka te ispere vodom, acetonom i tetrahidrofuranom. Dobiveni polimer **azo-1** je smeđe boje, a masa mu je 68 mg.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3436; 3368; 3027; 1593; 1513; 1452; 1410; 1387; 1342; 1281.

Sinteze polimera **azo-2**, **azo-3**, **azo-4**, **azo-5**, **azo-6**, **azo-7** te **azo-8** provedene su prema identičnom postupku, a razlikuju se samo po polaznim diamino spojevima. U 37 mL dimetilformamida otopi se 0,30 g (0,59 mmol) spoja **1** te jedan od diamino reaktanata (0,59

mmol). Kroz aparaturu se propuhuje plin dušik. Zatim se doda 0,33 g (5,9 mmol) kalijeva hidroksida te se reakcijska smjesa refluksira 24 sata na temperaturi od 150 °C. Smjesa se potom prebaci u 220 mL destilirane vode i miješa još jedan sat. Po završetku reakcije smjesa se stavi u hladnjak na 30 minuta, a potom se talog profiltrira preko sinter lijevka te ispere vodom, acetonom i tetrahidrofuranom. Dobiveni polimeri su crvene, crne ili smeđe boje. U tablici 4 su navedeni svi korišteni reaktanti i njihove mase te mase i boje izoliranih azo polimera.

azo-2 IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3459; 3372; 3030; 1591; 1514; 1450; 1406; 1342; 1281.

azo-3 IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3455; 3368; 3032; 2925; 2850; 1591; 1512; 1452; 1408; 1387; 1341; 1276.

azo-4 IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3456; 3324; 3036; 1591; 1514; 1456; 1407; 1387; 1341; 1275; 1224.

azo-5 IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3439; 3353; 3035; 1667; 1590; 1512; 1441; 1407; 1388; 1342; 1278.

azo-6 IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3437; 3368; 3029; 2916; 2852; 1591; 1515; 1453; 1411; 1387; 1341; 1272.

azo-7 IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3431; 3357; 3071; 1595; 1514; 1456; 1439; 1409; 1388; 1342; 1254; 661.

azo-8 IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3456; 3380; 3033; 1594; 1513; 1454; 1407; 1387; 1342; 1281.

Tablica 4. Popis polaznih diamino spojeva i njihovih masa te mase i boje izoliranih azo polimera

reaktant	<i>m</i> (reaktant) / g	polimer	<i>m</i> (polimer) / mg	boja polimera
benzidin (a)	0,11	azo-2	111	crno-smeđa
4,4'-diaminodifenilmetan (b)	0,12	azo-3	149	crno-smeđa
4,4'-oksidianilin (c)	0,12	azo-4	242	smeđa
4,4'-diaminobenzofenon (d)	0,12	azo-5	310	smeđa

4,4'-etilendianilin (e)	0,12	azo-6	216	crveno-smeđa
4,4'- diaminodifenilsulfid (f)	0,13	azo-7	398	crna
1,4-fenilendiamin (g)	0,06	azo-8	867	crna

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu provedene su sinteze novog aromatskog tetranitrozo spoja i novih aromatskih azo polimera. Pripravljene spojevi analizirani su tehnikama IR spektroskopije, spektroskopije NMR, termogravimetrije i difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.

Za sintezu aromatskog tetranitrozo spoja (**3**) korištene su dvije metode: redukcija odgovarajućeg tetranitro spoja (**1**) te oksidacija odgovarajućeg tetraamino spoja (**2**).^{11,30} Izoliranom produktu snimljeni su IR i NMR spektri koji su uspoređeni s IR i NMR spektrima reaktanata (**1** i **2**).

Azo polimeri (**azo 1-8**) pripremljeni su reakcijama kondenzacije tetranitro (**1**) i tetraamino (**2**) spojeva te kondenzacijom tetranitro spoja (**1**) s odgovarajućim diamino spojevima (**a-g**).⁷ Sintetiziranim spojevima snimljeni su IR spektri te su uspoređeni s IR spektrima polaznih spojeva. Termička stabilnost azo polimera proučena je TG analizom. Također, snimljeni su i uspoređeni difraktogrami polikristalnih uzoraka reaktanata i azo produkata kako bi se potvrdilo nastajanje nove faze i procijenila kristaličnost izoliranih spojeva.

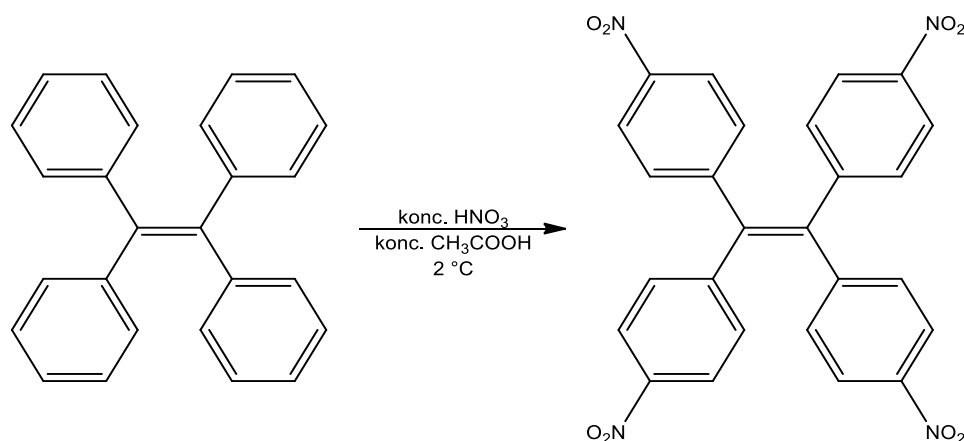
4.1. Aromatski tetranitrozo spoj

4.1.1. Priprava i karakterizacija polaznih tetranitro (**1**) i tetraamino (**2**) derivata

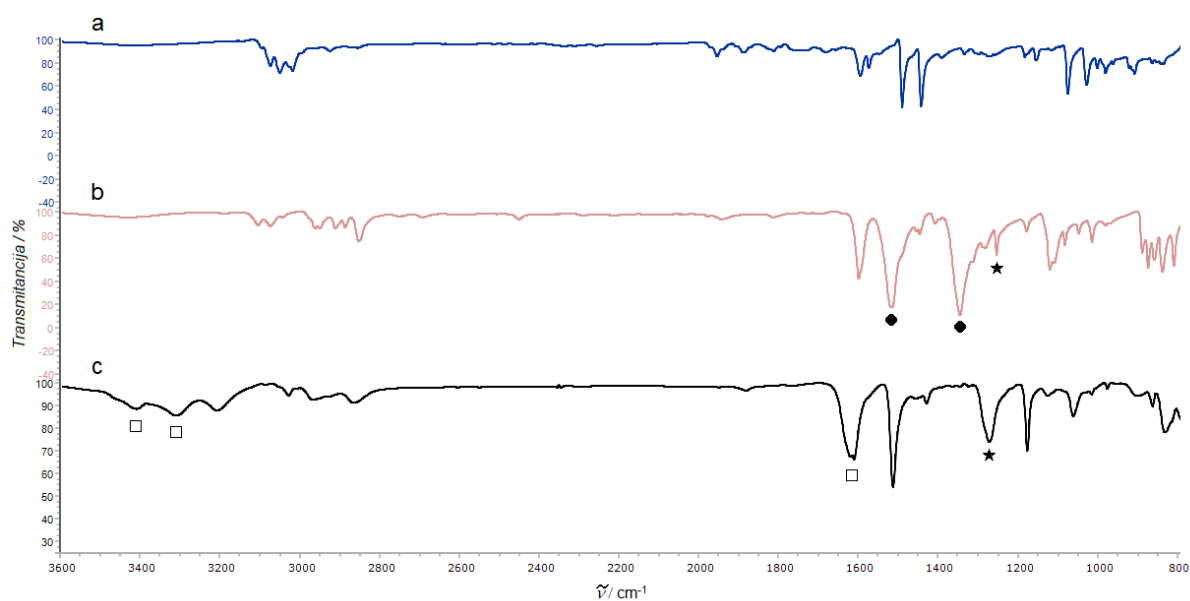
Aromatski tetranitro spoj, 1,1,2,2-tetrakis(4-nitrofenil)eten (**1**), priređen je reakcijom elektrofilne aromatske supstitucije odnosno nitriranjem 1,1,2,2-tetrafeniletena smjesom koncentrirane (dimeće) dušične i ledene octene kiseline (slika 32).²⁹ Nakon prekrizalizacije, produkt (**1**) izoliran je u obliku svjetložutih kristala netopljivih u vodi, slabo topljivih u 1,4-dioksanu, a dobro topljivih u organskim otapalima kao što su aceton, tetrahidrofur i diklormetan.

Spoju **1** snimljeni su IR te ¹H i ¹³C NMR spektri. U IR spektru spoja **1** javljaju se intenzivne vibracijske vrpce karakteristične za nitro skupinu pri 1516 cm⁻¹ (antisimetrično istežanje N–O veze) i 1345 cm⁻¹ (simetrično istežanje N–O veze), a koje nisu prisutne u spektru polaznog spoja (slike 33a i 33b). Spektri NMR izoliranog produkta (**1**) u skladu su s podacima

iz literature na temelju čega se može zaključiti da je uspješno pripremljen aromatski tetranitro spoj (1).



Slika 32. Sinteza aromatskog tetranitro spoja (1)

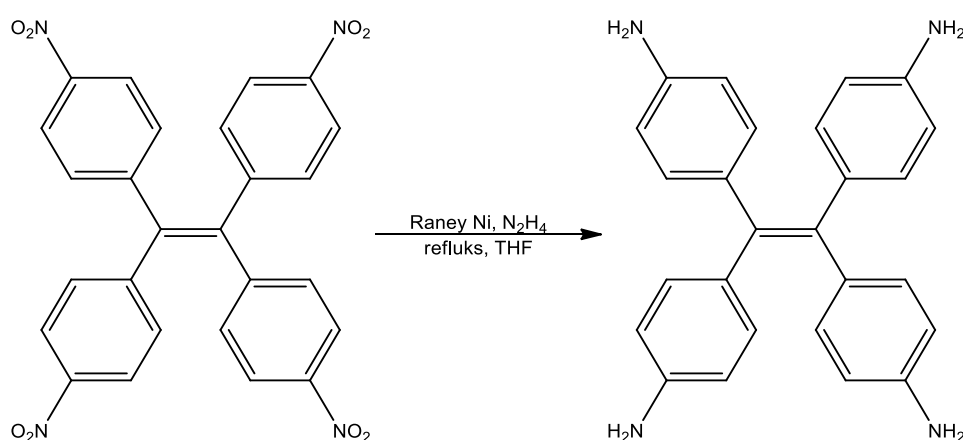


Slika 33. Usporedba IR spektara (a) tetrafeniletena, (b) tetranitro spoja (1) i (c) tetraamino spoja (2). Karakteristične vibracijske vrpce NO₂ skupine označene su točkom, NH₂ skupine kvadratićem, a istežanje C–N veze zvjezdicom

Sljedeći korak bio je sinteza aromatskog tetraamino spoja (2) odnosno 1,1,2,2-tetrakis(4-aminofenil)etena redukcijom aromatskog tetranitro spoja (1) (slika 34). Spoj 1 reduciran je

hidrazin-hidratom, u inertnoj atmosferi, uz zagrijavanje i uz Raney nikal kao katalizator.²⁹ Nakon uparavanja otapala, dobiven je crveni talog, koji je topljiv u THF-u, ali slabo topljiv u DCM-u.

Spoju **2**, snimljeni su IR te ^1H i ^{13}C NMR spektri. U IR spektru (slika 33c) se uočavaju vibracijske vrpce amino skupine pri 3408 cm^{-1} i 3308 cm^{-1} (istezanje N–H veze), 1610 cm^{-1} (savijanje amino skupine) te 1271 cm^{-1} (istezanje C–N veze). Snimljeni spektri NMR se podudaraju s literaturno dostupnim spektrima tetraamino spoja (**2**) uz pojavu dodatnih signala vrlo niskog intenziteta koji odgovaraju neizreagiranom tetranitro spoju (**1**).

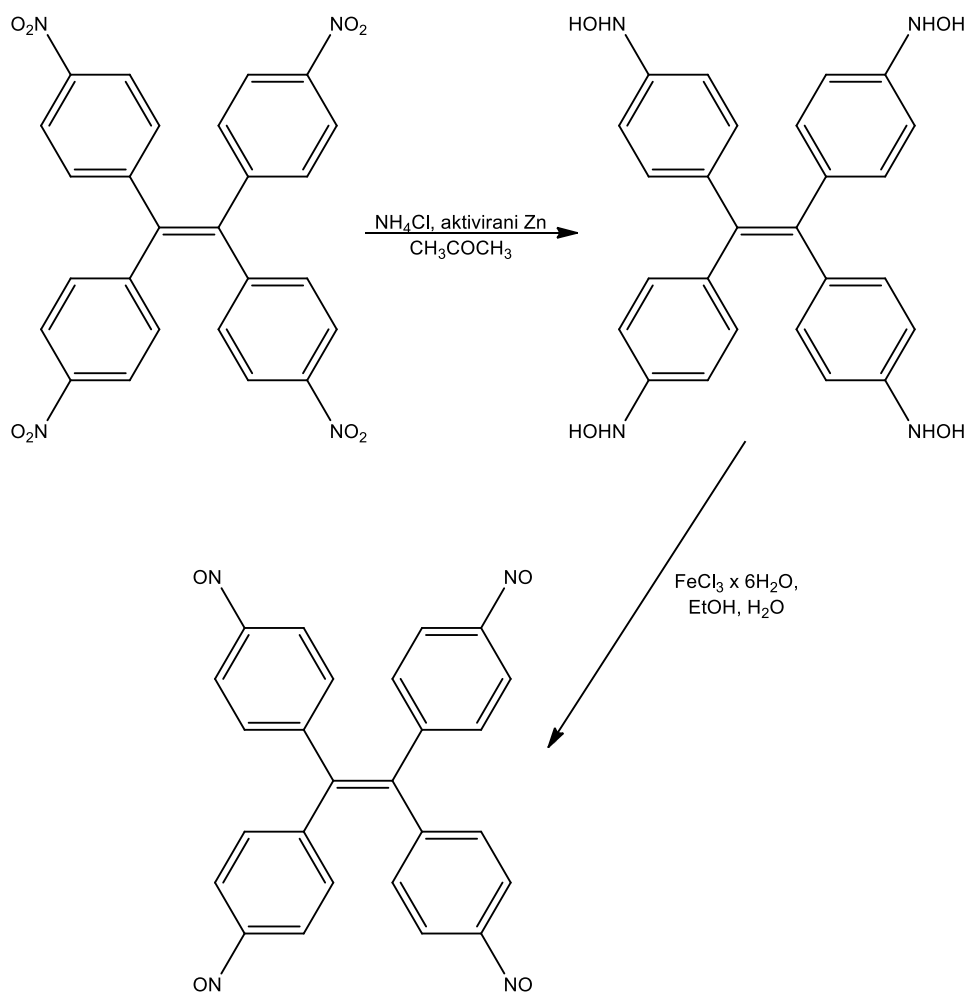


Slika 34. Sintaza aromatskog tetraamino spoja (**2**)

4.1.2. Priprava i karakterizacija aromatskog tetranitrozo spoja (**3**)

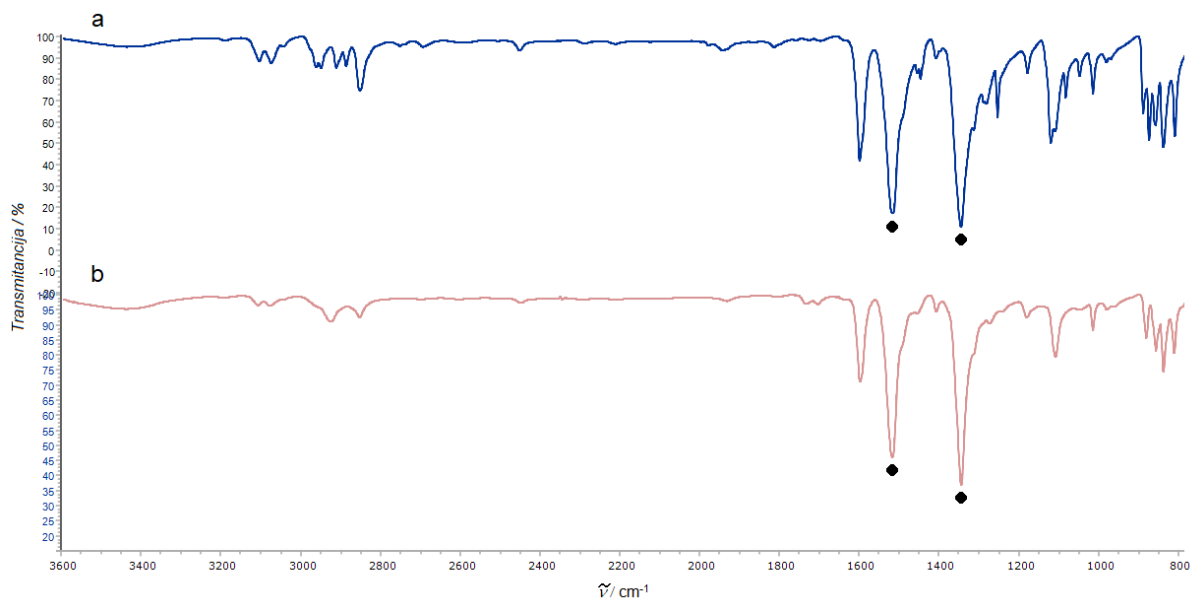
Za sintezu aromatskog tetranitrozo spoja (**3**) odnosno 1,1,2,2-tetrakis(4-nitrozofenil)etena ispitane su reakcije redukcija spoja **1** i oksidacija spoja **2**. U prvom postupku, tetranitro spoj (**1**) reduciran je s aktiviranim cinkom u prahu do odgovarajućeg tetrahidroksilamina koji je potom, bez izolacije, oksidiran željezovim(III) kloridom heksahidratom (slika 35).³⁰ Nakon sinteze, smjesa je pročišćena te je dobivena krutina žućkaste boje.

Produktu, izoliranom u niskom prinosu, snimljeni su IR i ^1H NMR spektri. U IR spektru vidljive su vrpce pri 1517 cm^{-1} i 1344 cm^{-1} što ukazuje na prisutnost polaznog tetranitro spoja (**1**), dok vrpce karakteristične za monomerni i azodioksidni oblik spoja **3** nisu opažene (slika 36). Također, u spektru ^1H NMR se javljaju signali koji se mogu pripisati tetranitro spoju (**1**). Na temelju toga, može se zaključiti da je izolirani produkt zapravo aromatski tetranitro spoj (**1**).



Slika 35. Priprava aromatskog tetranitroso spoja (3) redukcijom aromatskog tetranitro spoja

(1)

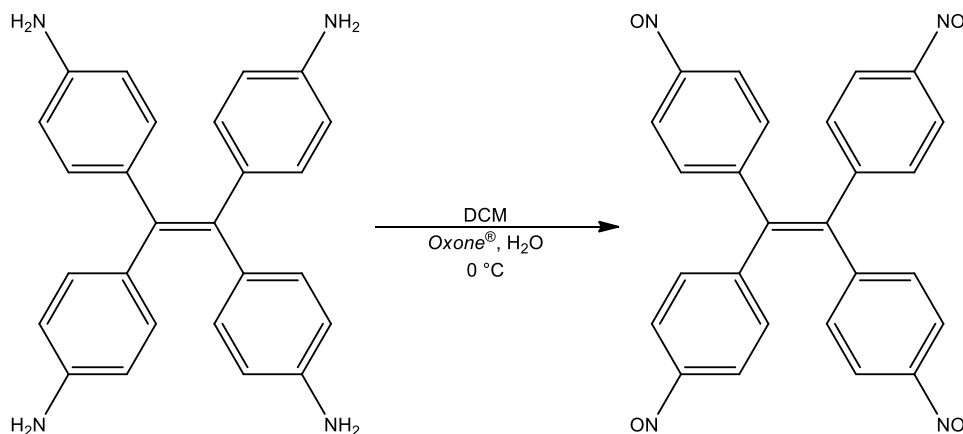


Slika 36. Usporedba IR spektara (a) tetranitro spoja (**1**) i (b) izoliranog produkta dobivenog redukcijom spoja (**1**). Karakteristične vrpce NO₂ skupine označene su točkom

Opisani postupak sinteze ponovljen je nekoliko puta, međutim, svaki put je konačni produkt bio tetranitro spoj (**1**). Moguće je da u prvom koraku reakcije redukcije nije nastao tetrahidroksilamin odnosno da nije došlo do redukcije spoja **1** ili da je u koraku oksidacije uz pomoć slabog oksidansa nastao tetranitrozo spoj (**3**), koji je potom stajanjem na zraku (tijekom ekstrakcije i daljnje obrade), oksidirao do tetranitro spoja (**1**).

S obzirom da redukcijom tetranitro derivata nije dobiven željeni tetranitrozo spoj, isproban je drugi postupak odnosno oksidacija tetraamino spoja (**2**). Spoj **2** oksidiran je pomoću *Oxonea*[®], u inertnoj atmosferi uz jako miješanje i hlađenje ledenom kupelji (slika 37).¹¹ Nakon pročišćavanja reakcijske smjese preparativnom tankoslojnom kromatografijom i uparavanja otapala, izolirana je vrlo mala količina žućkaste krutine.

Izoliranom produktu snimljen je spektar ¹H NMR. U spektru ¹H NMR spoja **3**, opažaju se signali pri 7,82 ppm i 7,47 ppm, koji bi mogli odgovarati kemijskim pomacima vodikovih atoma u susjedstvu nitrozo odnosno etenske skupine. Također, u spektru ¹H NMR uočavaju se signali koji ukazuju na prisutnost tetranitro spoja (**1**) i signali nepoznatog onečišćenja. Zbog male količine dobivenog spoja **3**, nije bilo moguće snimiti njegov spektar ¹³C NMR iz kojeg bi na temelju kemijskih pomaka kvaternih ugljikovih atoma bilo moguće potvrditi da se radi o tetranitrozo spoju.

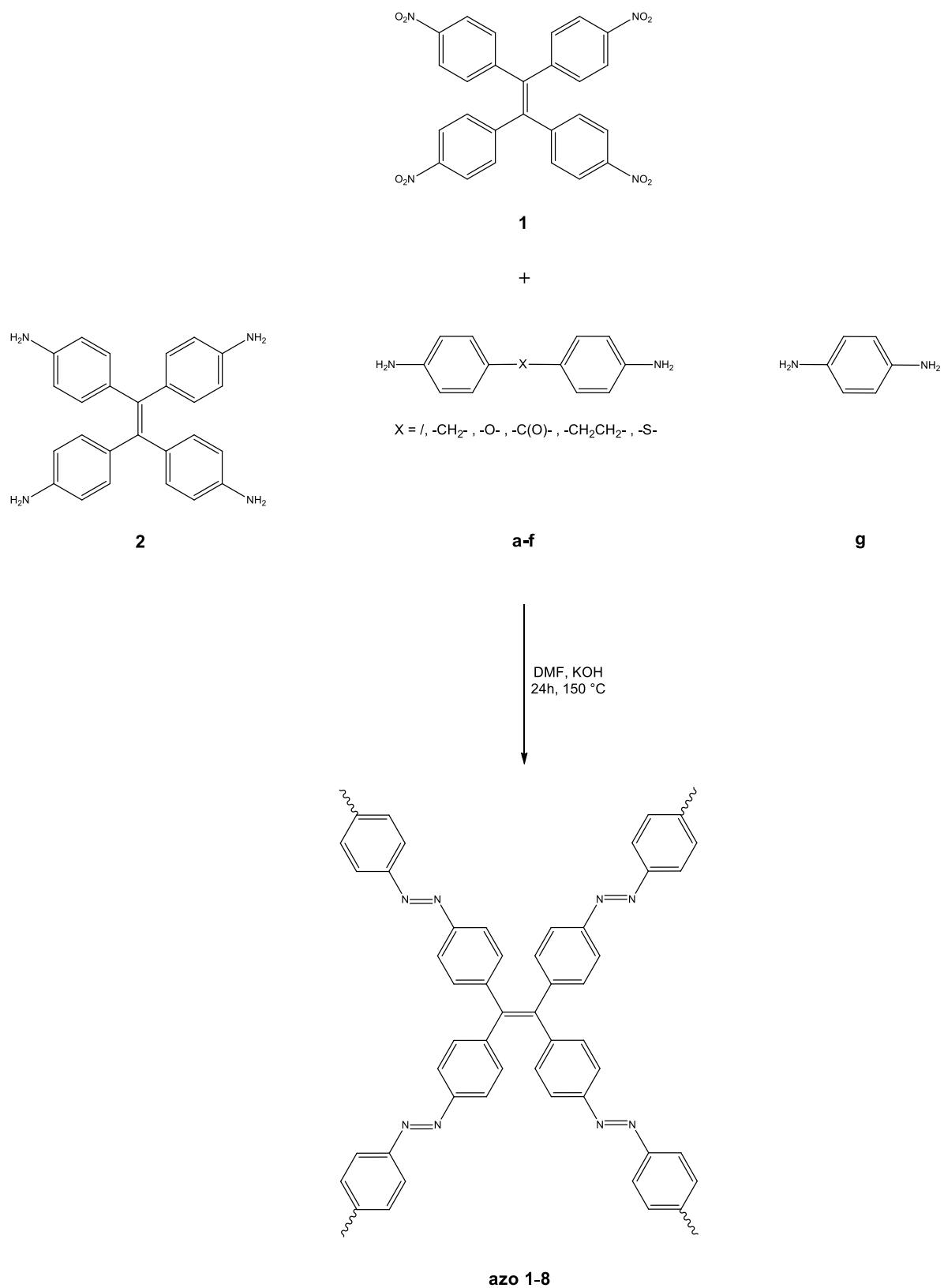


Slika 37. Priprava aromatskog tetranitrozo spoja (3) oksidacijom aromatskog tetraamino spoja (2)

Postupak sinteze tetranitrozo spoja (3) oksidacijom tetraamino spoja (2) ponovljen je nekoliko puta uz variranje reakcijskih uvjeta kao što su vrijeme reakcije, hlađenje reakcijske smjese, količina reaktanata, itd., kako bi se izolirala veća količina tetranitrozo spoja. Međutim, rezultati su bili približno isti ili lošiji pri čemu je kao glavni nusprodukt reakcije identificiran tetranitro derivat koji vjerojatno nastaje oksidacijom tetranitrozo spoja kisikom iz zraka. Dobiveni rezultati ukazuju da reakcijom oksidacije tetraamino derivata (2) nastaje tetranitrozo spoj (3) u niskom prinosu.

4.2. Aromatski azo polimeri

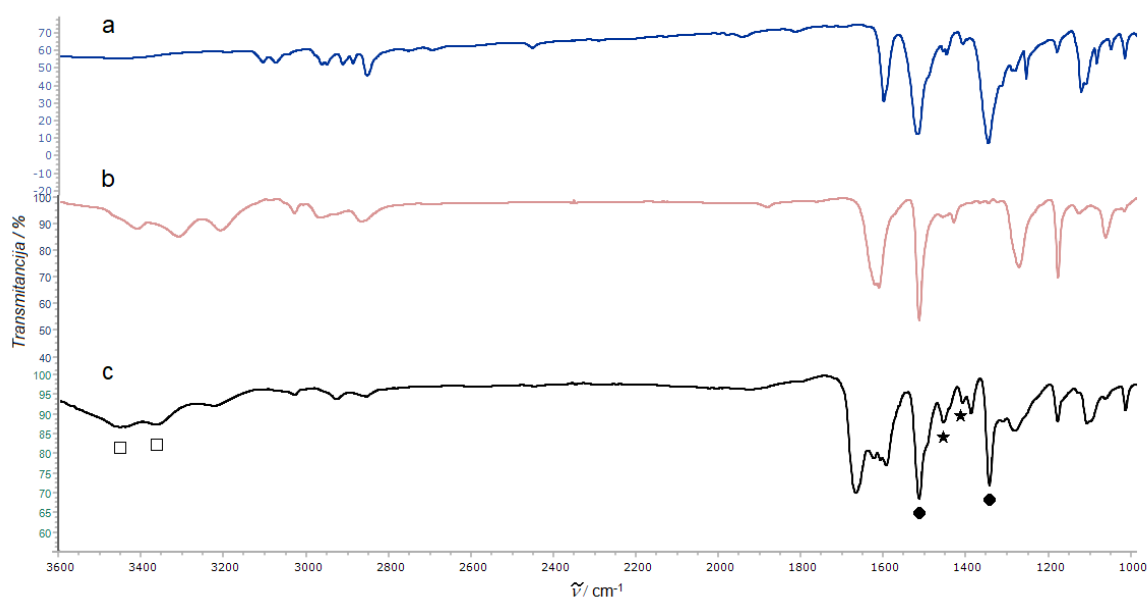
Aromatski azo polimeri **1-8** sintetizirani su reakcijama kondenzacije aromatskog tetranitro spoja (1) s aromatskim tetraamino spojem (2) odnosno s odgovarajućim aromatskim diamino spojevima (a-g) u bazičnim uvjetima (slika 38).⁷ Istaloženi produkti isprani su vodom i organskim otapalima.



Slika 38. Reakcije priprave azo polimera 1-8

4.2.1. Polimer *azo-1*

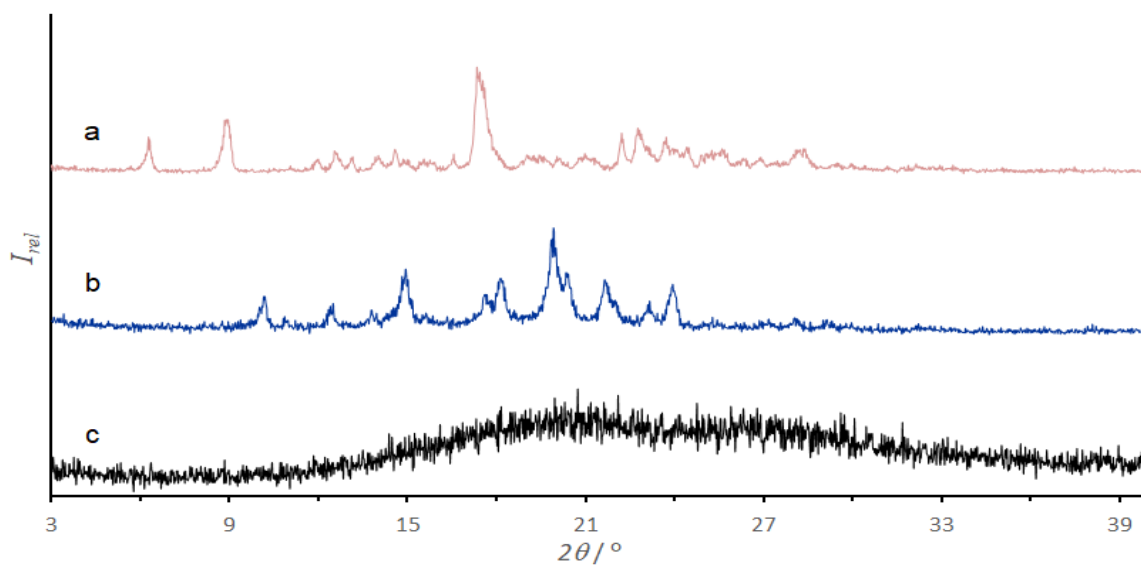
Polimer **azo-1** sintetiziran je kondenzacijom spoja **1** i spoja **2** (u omjeru 1/1). Izoliran je produkt smeđe boje, netopljiv u vodi, acetonu i THF-u. Karakteriziran je IR spektroskopijom, TG analizom i difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. U IR spektru polimera uočavaju se vibracijske vrpce slabog intenziteta pri 1452 cm^{-1} i 1410 cm^{-1} koje bi se mogle pripisati istežanju azo ($\text{N}=\text{N}$) veze (slika 39). Također, u spektru se opažaju intenzivne vrpce pri 1513 cm^{-1} i 1342 cm^{-1} te vrpce slabijeg intenziteta pri 3436 cm^{-1} i 3368 cm^{-1} koje bi se mogle pripisati terminalnim (slobodnim) nitro odnosno amino skupinama.



Slika 39. IR spektri (a) tetranitro spoja (**1**), (b) tetraamino spoja (**2**) i (c) polimera **azo-1**.

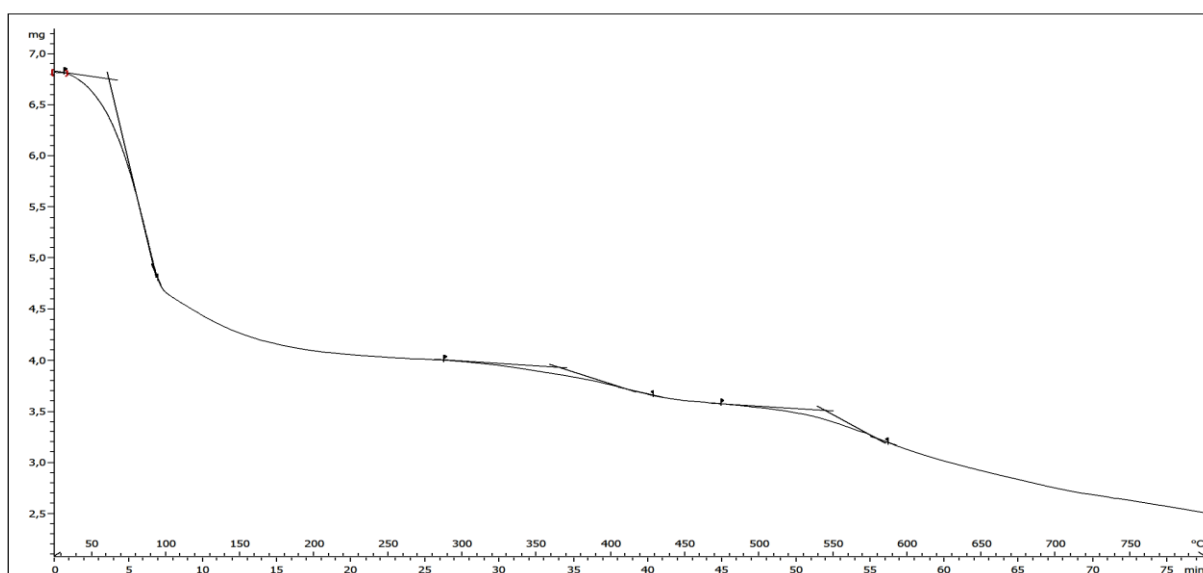
Karakteristične vibracijske vrpce NO_2 skupine označene su točkom, NH_2 skupine kvadratićem, a istežanje $\text{N}=\text{N}$ veze zvjezdicom

U difraktogramu polikristalnog uzorka **azo-1** opaža se širok signal u području od 12° do 33° koji ukazuje da se radi o amorfnom uzorku (slika 40). Difrakcijski signali reaktanata nisu prisutni u difraktogramu polimera **azo-1** što upućuje na nastanak novog produkta.



Slika 40. Difraktogrami polikristalnih uzoraka (a) tetranitro spoja (**1**), (b) tetraamino spoja (**2**) i (c) polimera **azo-1**

Tehnikom TG analize ispitana je termička stabilnost polimera **azo-1**. Iz termograma prikazanog na slici 41 opaža se da uzorak gubi masu u tri koraka. Gubitak mase do približno 100°C može se pripisati desorpciji otapala (acetona, THF-a ili vode). Druga dva koraka gubitka mase, koja se odvijaju u području od 290 do 430°C i od 480 do 590°C , mogu se pripisati raspadu polimera.

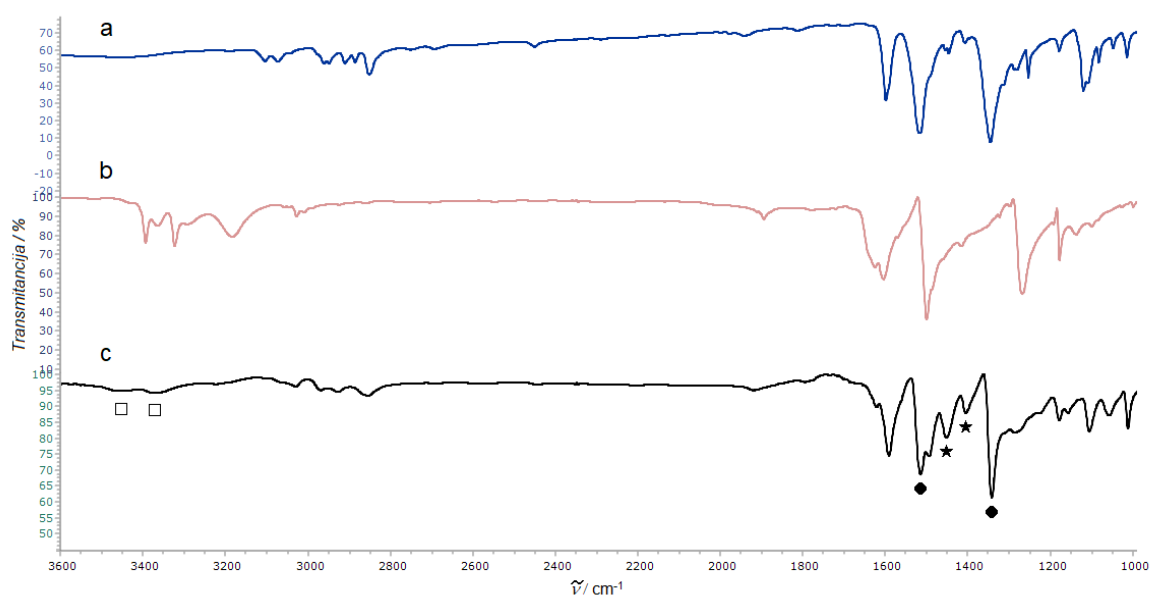


Slika 41. Termogram polimera **azo-1**

4.2.2. Azo polimeri 2-8

4.2.2.1. Polimer **azo-2**

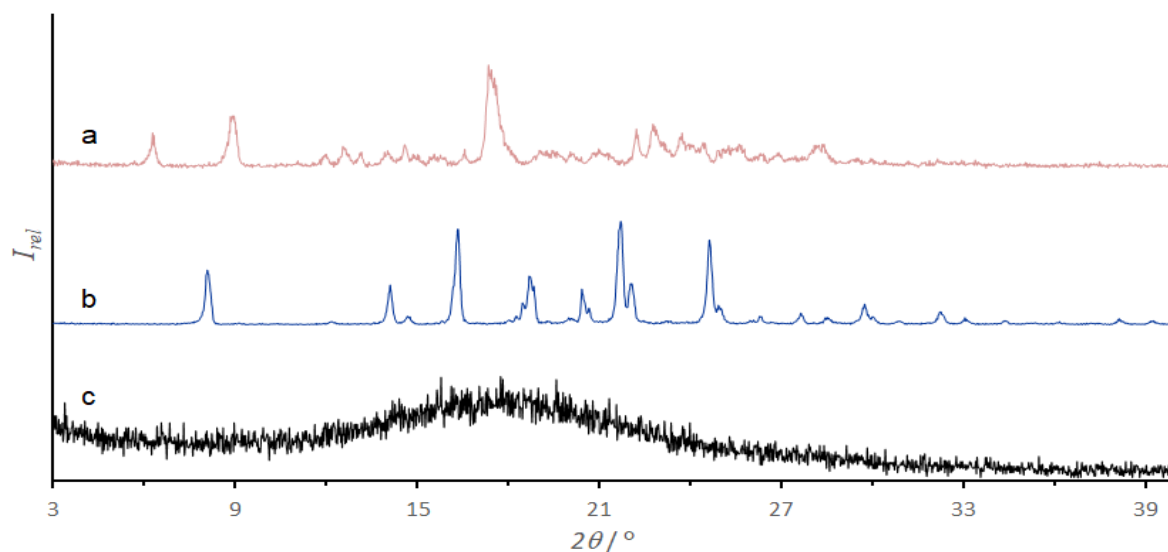
Kondenzacijom tetranitro spoja (**1**) i benzidina (**a**) sintetiziran je polimer **azo-2** (u omjeru 1/1). Pripravljeni polimer je crno-smeđe boje i nije topljiv u vodi, acetonu i THF-u. IR spektar sadrži vibracijske vrpce pri 1450 cm^{-1} i 1406 cm^{-1} koje vjerojatno odgovaraju istežanju azo ($\text{N}=\text{N}$) veze (slika 42). Također, prisutne su intenzivne vrpce pri 1514 cm^{-1} i 1342 cm^{-1} koje se mogu pripisati slobodnim nitro skupinama na krajevima polimera. Opažaju se i vrpce slabog intenziteta pri 3459 cm^{-1} i 3372 cm^{-1} koje bi mogle odgovarati terminalnim amino skupinama.



Slika 42. IR spektri (a) tetranitro spoja (**1**), (b) benzidina (**a**) i (c) polimera **azo-2**.

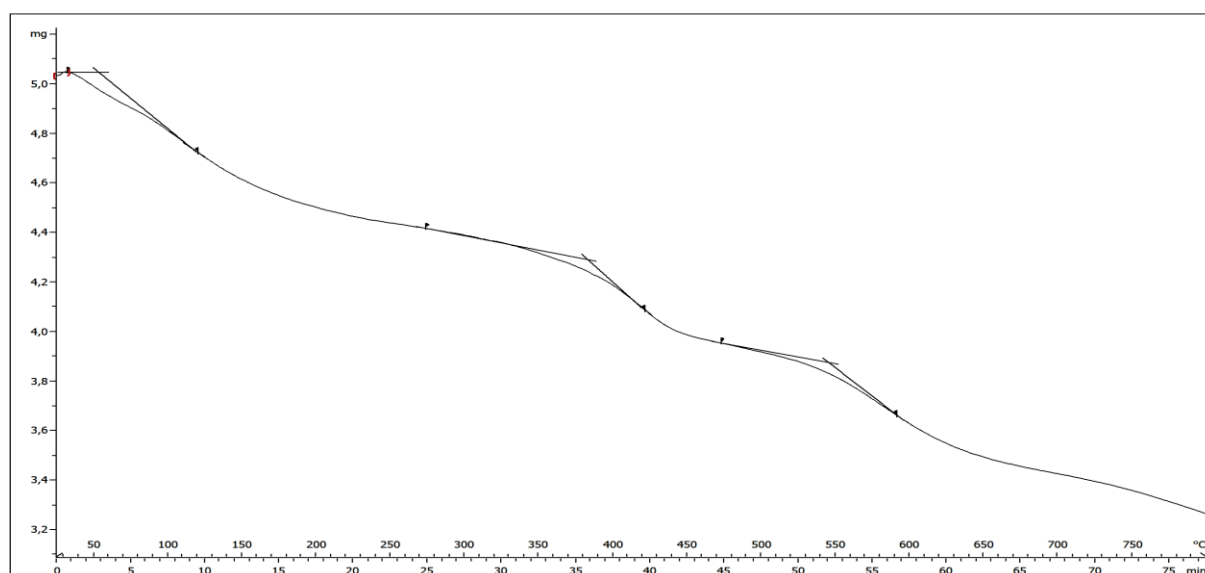
Karakteristične vibracijske vrpce NO_2 skupine označene su točkom, NH_2 skupine kvadratićem, a istežanje $\text{N}=\text{N}$ veze zvjezdicom

Polikristalnom uzorku polimera **azo-2** snimljen je difraktogram. U području od 9° do 27° uočen je širok signal koji ukazuje na amorfnost uzorka (slika 43). Također, u difraktogramu uzorka **azo-2** nema signala koji bi ukazivali na prisutnost reaktanata.



Slika 43. Difraktogrami polikristalnih uzoraka (a) tetranitro spoja (**1**), (b) benzidina (**a**) i (c) polimera **azo-2**

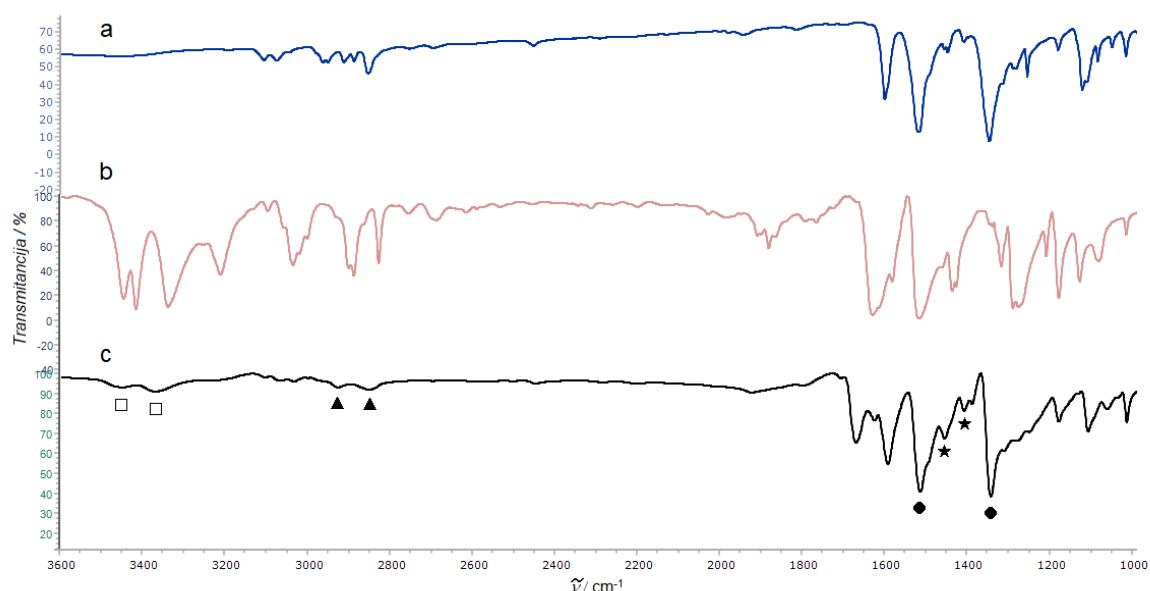
Provedena je TG analiza polimera **azo-2**. U termogramu se uočava gubitak mase uzorka do 130 °C koji se može pripisati desorpciji otapala zaostalog nakon ispiranja taloga (slika 44). Do znatnijeg gubitka mase uzorka dolazi u područjima od 280 do 420 °C te od 470 do 590 °C kada vjerojatno dolazi do raspada samog polimera.



Slika 44. Termogram polimera **azo-2**

4.2.2.2. Polimer **azo-3**

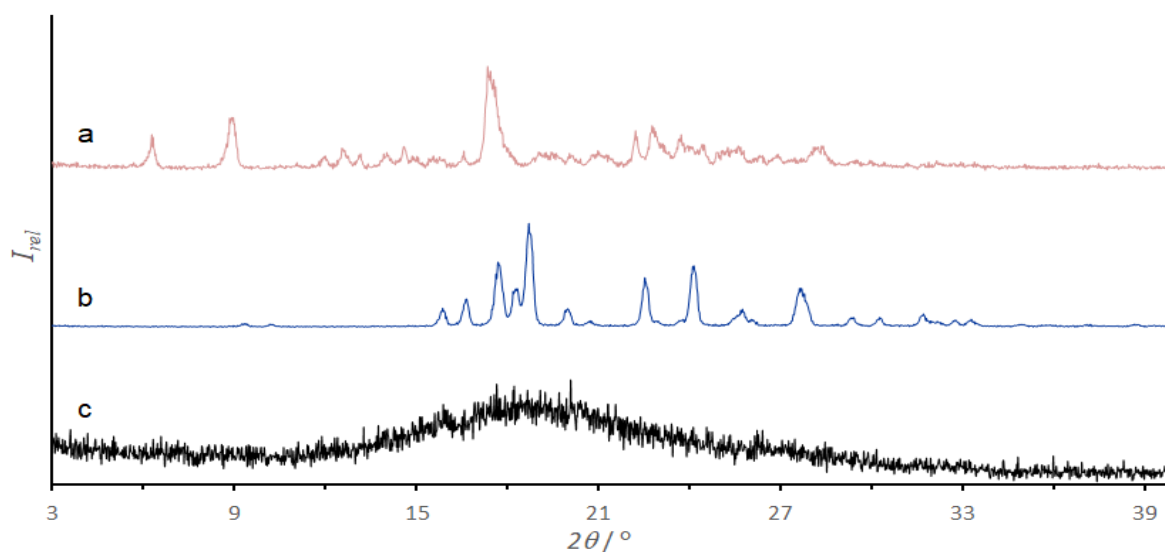
Reakcijom kondenzacije tetranitro spoja (**1**) s diaminodifenilmetanom (**b**) (u omjeru 1/1) nastao je crno-smeđi polimer **azo-3**. Prilikom ispiranja vodom, acetonom i THF-om ustanovljeno je da spoj nije topljiv u navedenim otapalima. U IR spektru opažene su vrpce pri 1452 cm^{-1} i 1408 cm^{-1} za koje se pretpostavlja da odgovaraju vibraciji istezanja azo veze (slika 45). Također, uočavaju se vrpce manjeg intenziteta pri 2925 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} koje se mogu pripisati vibraciji metilenske skupine. Vrpce jačeg intenziteta pri 1512 cm^{-1} i 1341 cm^{-1} se mogu pripisati vibracijama slobodnih nitro skupina, dok se za vrpce slabijeg intenziteta pri 3455 cm^{-1} i 3368 cm^{-1} pretpostavlja da odgovaraju vibracijama terminalnih amino skupina.



Slika 45. IR spektri (a) tetranitro spoja (**1**), (b) diaminodifenilmetana (**b**) i (c) polimera **azo-3**.

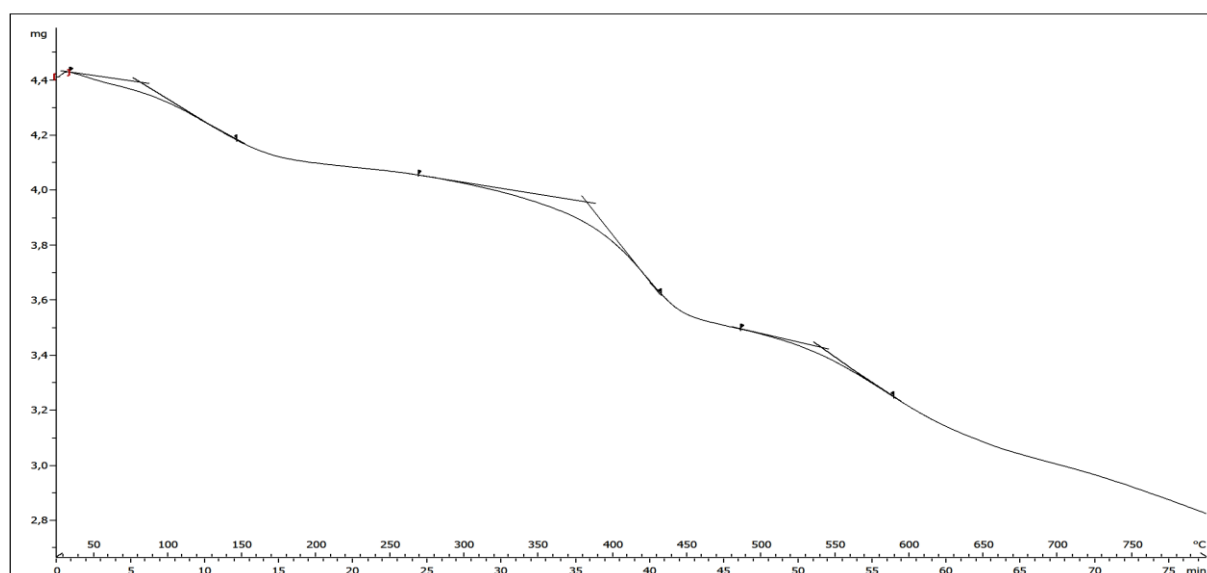
Karakteristične vibracijske vrpce NO_2 skupine označene su točkom, NH_2 skupine kvadratićem, CH_2 skupine trokutićem, a istežanje $\text{N}=\text{N}$ veze zvjezdicom

Difraktogram polikristalnog uzorka polimera **azo-3** ukazuje na amorfnu krutinu zbog širokog signala od 12° do 27° (slika 46). Također, usporedbom difraktograma polimera **azo-3** s difraktogramima reaktanata može se zaključiti da je nastao novi produkt.



Slika 46. Difraktogrami polikristalnih uzoraka (a) tetranitro spoja (**1**), (b) diaminodifenilmetana (**b**) i (c) polimera **azo-3**

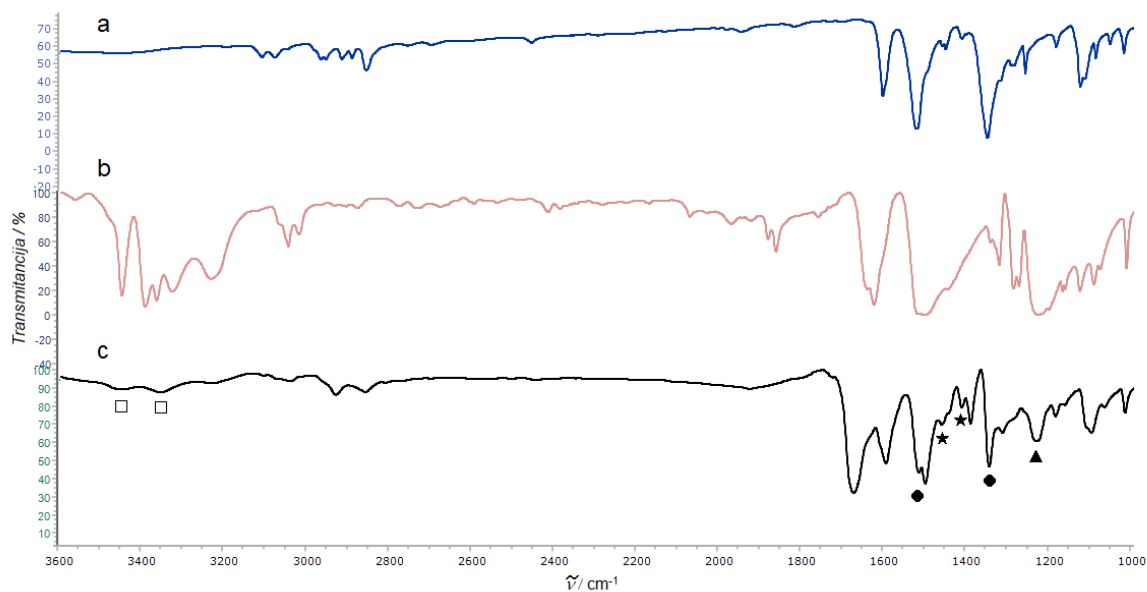
Termogram polimera **azo-3** (slika 47) pokazuje mali gubitak mase do približno 150 °C, dok do značajnijeg gubitka mase dolazi u rasponu od 270 do 440 °C te od 490 do 590 °C. Gubitak mase pri nižim temperaturama može se pripisati desorpciji zaostalog otapala, a pri višim temperaturama raspadu polimera.



Slika 47. Termogram polimera **azo-3**

4.2.2.3. Polimer **azo-4**

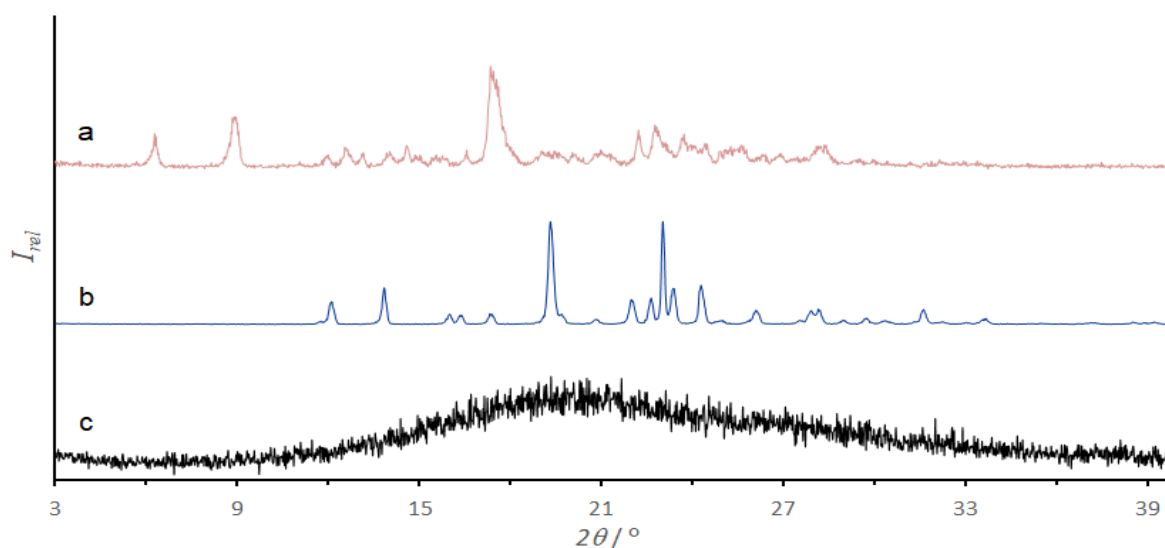
Smeđi polimer **azo-4** pripremljen je reakcijom tetranitro spoja (**1**) s oksidianilinom (**c**) (u omjeru 1/1). Nije topljiv u vodi kao ni u acetonu i THF-u. U IR spektru uočene su vibracijske vrpce slabijeg intenziteta pri 1456 cm^{-1} i 1407 cm^{-1} , koje su pripisane istežanju azo ($\text{N}=\text{N}$) veze (slika 48). Uočena je također vrpca pri 1224 cm^{-1} koja se može pripisati vrpci istežanja $\text{C}-\text{O}$ veze, ali i vrpce pri 1514 cm^{-1} i 1341 cm^{-1} te 3456 cm^{-1} i 3324 cm^{-1} koje vjerojatno odgovaraju nitro odnosno amino skupinama na krajevima polimera.



Slika 48. IR spektri (a) tetranitro spoja (**1**), (b) oksidianilina (**c**) i (c) polimera **azo-4**.

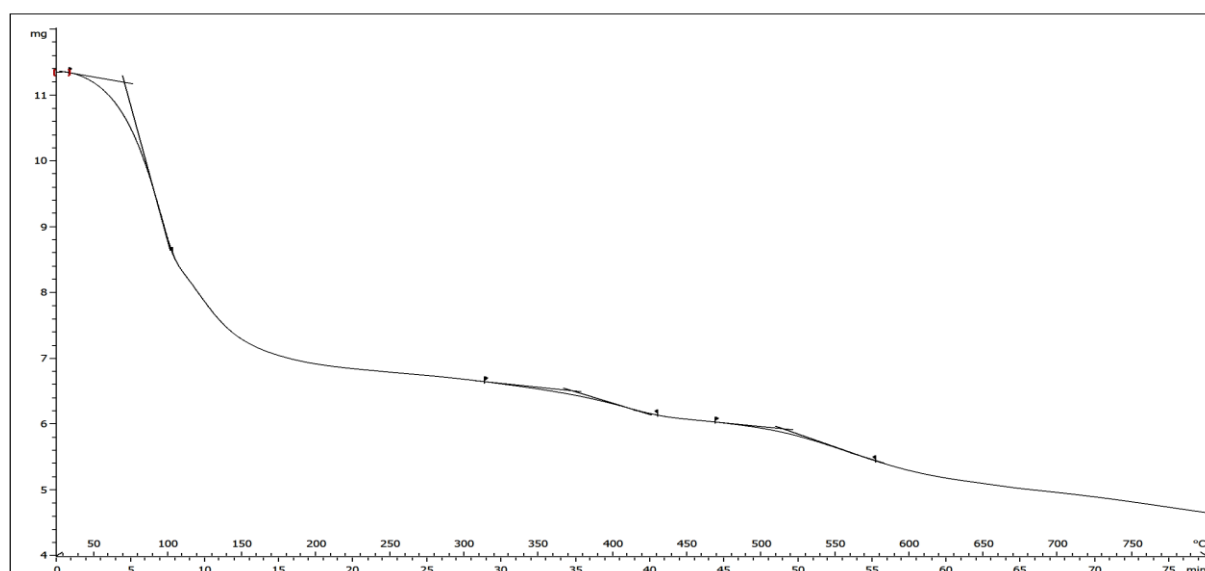
Karakteristične vibracijske vrpce NO_2 skupine označene su točkom, NH_2 skupine kvadratićem, istežanje $\text{C}-\text{O}$ veze trokutićem, a istežanje $\text{N}=\text{N}$ veze zvjezdicom

U difraktogramu polikristalnog uzorka polimera **azo-4** opaža se širok signal u području od 12° do 33° iz čega se može zaključiti da se radi o amorfnom uzorku (slika 49). Nadalje, u difraktogramu produkata nema oštih signala reaktanata što ukazuje da nisu prisutni u uzorku.



Slika 49. Difraktogrami polikristalnih uzoraka (a) tetranitro spoja (**1**), (b) oksidianilina (**c**) i (c) polimera **azo-4**

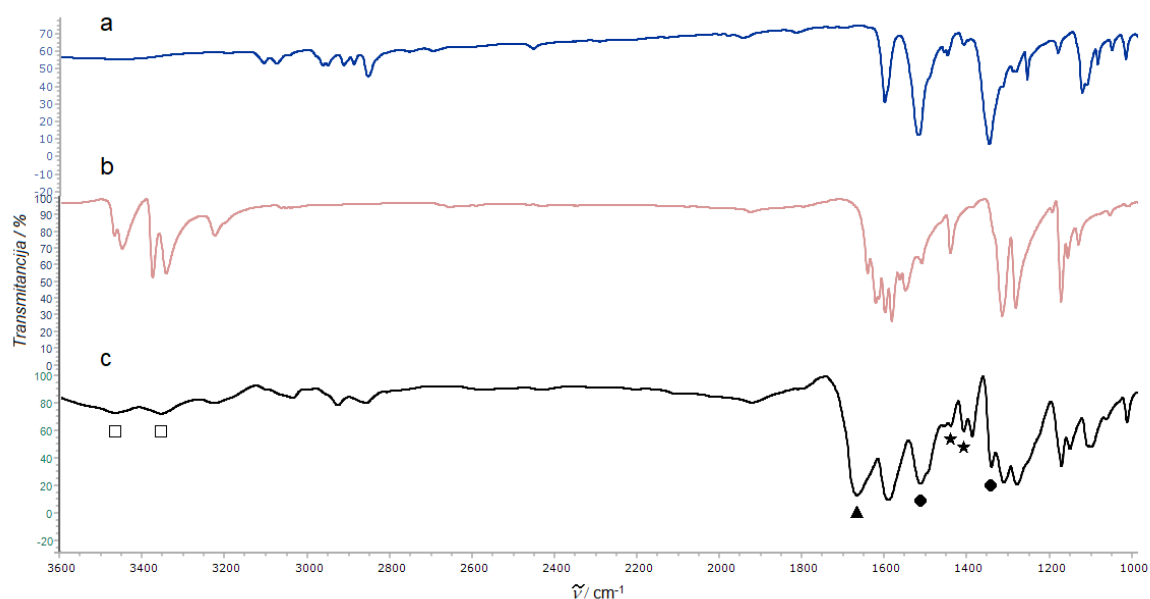
Termogram polimera **azo-4** (slika 50) pokazuje gubitak mase u tri koraka. Pretpostavlja se da se prvi korak gubitka mase događa zbog desorpcije zaostalog otapala. U drugom i trećem koraku, u području od 310 do 430 °C i od 470 do 580 °C, do gubitka mase vjerojatno dolazi zbog raspada polimera.



Slika 50. Termogram polimera **azo-4**

4.2.2.4. Polimer **azo-5**

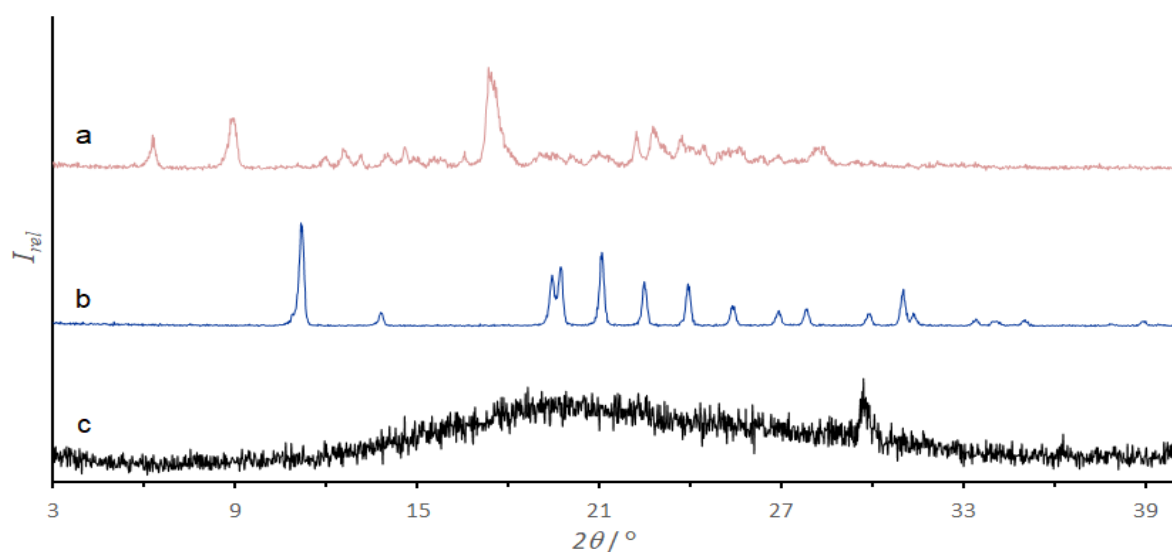
Tetranitro spoj (**1**) i diaminobenzofenon (**d**) (u omjeru 1/1) reakcijom kondenzacije dali su smeđi polimer **azo-5** koji je netopljiv u acetonu, THF-u i vodi. U IR spektru je ustanovljena prisutnost vibracijskih vrpca pri 1441 cm^{-1} i 1401 cm^{-1} koje vjerojatno odgovaraju istežanju azo ($\text{N}=\text{N}$) veze (slika 51). Prisutna je također vrpca pri 1667 cm^{-1} karakteristična za istežanje karbonilne ($\text{C}=\text{O}$) veze. Uz navedene vrpce, prisutne su i vibracijske vrpce pri 1512 cm^{-1} i 1342 cm^{-1} te 3439 cm^{-1} i 3353 cm^{-1} koje bi mogle odgovarati nitro odnosno amino skupinama koje se nalaze na krajevima polimera.



Slika 51. IR spektri (a) tetranitro spoja (**1**), (b) diaminobenzofenona (**d**) i (c) polimera **azo-5**.

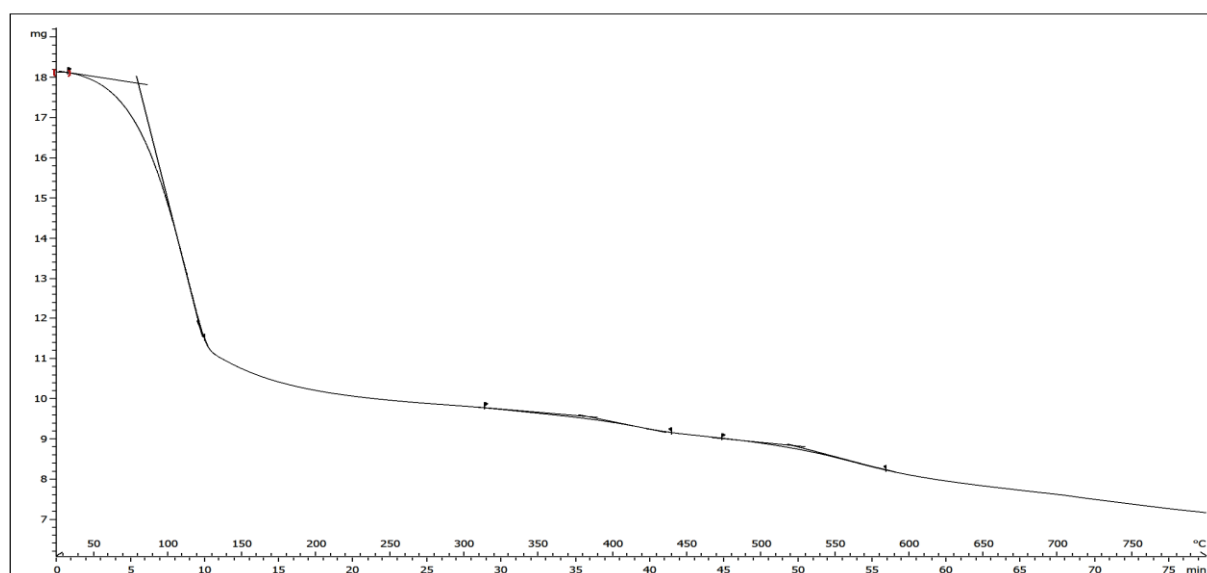
Karakteristične vibracijske vrpce NO_2 skupine označene su točkom, NH_2 skupine kvadratićem, istežanje $\text{C}=\text{O}$ veze trokutićem, a istežanje $\text{N}=\text{N}$ veze zvjezdicom

U difraktogramu polikristalnog uzorka polimera **azo-5** javlja se širok signal u području od 12° do 33° koji ukazuje da se radi o amorfnom materijalu (slika 52).



Slika 52. Difraktogrami polikristalnih uzoraka (a) tetranitro spoja (**1**), (b) diaminobenzofenona (**d**) i (c) polimera **azo-5**

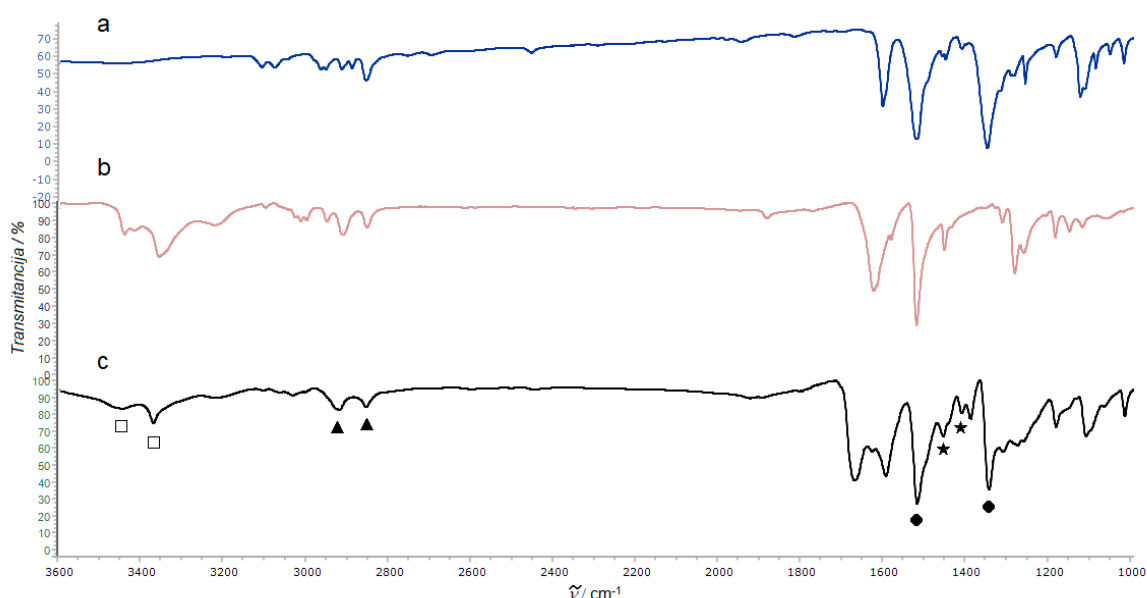
Polimer **azo-5** analiziran je i tehnikom TG (slika 53) te je ustanovljeno da tijekom zagrijavanja uzorak gubi masu u tri temperaturna područja. Do gubitka mase u području do 130°C vjerojatno dolazi zbog desorpcije molekula otapala dok se gubitak mase u temperaturnim područjima od 310 do 440°C te od 470 do 590°C pripisuje raspadu spoja **azo-5**.



Slika 53. Termogram polimera **azo-5**

4.2.2.5. Polimer **azo-6**

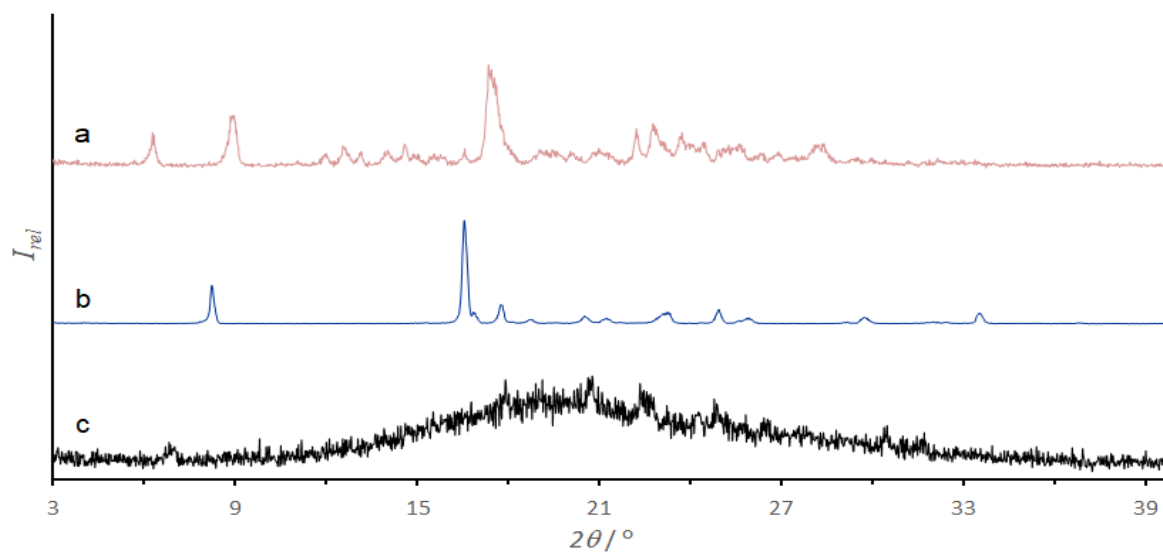
Kondenzacijom tetranitro spoja (**1**) i etilendianilina (**e**) (u omjeru 1/1) dobiven je crveno-smeđi talog polimera **azo-6**, netopljiv u vodi i organskim otapalima acetonu i THF-u. U IR spektru polimera uočene su vrpce pri 1453 cm^{-1} i 1411 cm^{-1} koje bi se mogle pripisati istežanju novonastale azo veze (slika 54). Uočavaju se i vrpce pri 1515 cm^{-1} i 1341 cm^{-1} koje se mogu pripisati vibracijama terminalnih nitro skupina, kao i vrpce pri 3437 cm^{-1} i 3368 cm^{-1} koje se vjerojatno javljaju zbog slobodnih amino skupina na krajevima polimera. Također, prisutne su vrpce pri 2916 cm^{-1} i 2852 cm^{-1} koje se mogu pripisati istežanju C–H veza metilenskih skupina.



Slika 54. IR spektri (a) tetranitro spoja (**1**), (b) etilendianilina (**e**) i (c) polimera **azo-6**.

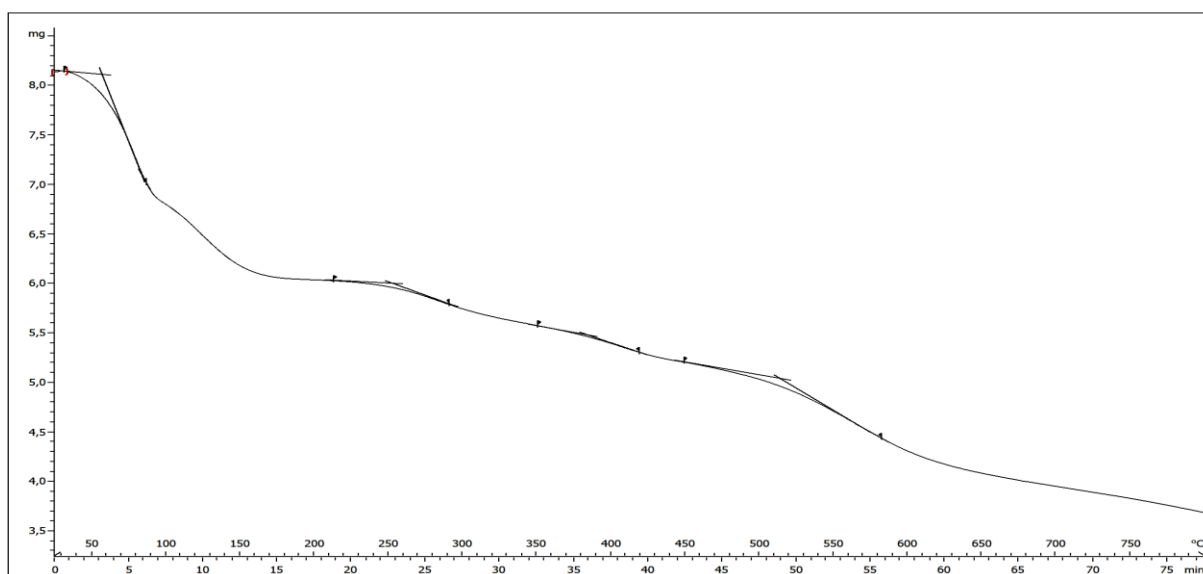
Karakteristične vibracijske vrpce NO_2 skupine označene su točkom, NH_2 skupine kvadratićem, CH_2 skupine trokutićem, a istežanje $\text{N}=\text{N}$ veze zvjezdicom

Polimeru **azo-6** snimljen je difraktogram polikristalnog uzorka koji je uspoređen sa difraktogramima polaznih spojeva (**1**) i (**e**) (slika 55). Difraktogram polikristalnog uzorka **azo-6** pokazuje širok signal u području od 12° do 33° iz čega se može zaključiti da je nastala amorfna tvar. Nadalje, u difraktogramu produkta nema oštih difrakcijskih signala reaktanata.



Slika 55. Difraktogrami polikristalnih uzoraka (a) tetranitro spoja (**1**), (b) etilendianilina (**e**) i (c) polimera **azo-6**

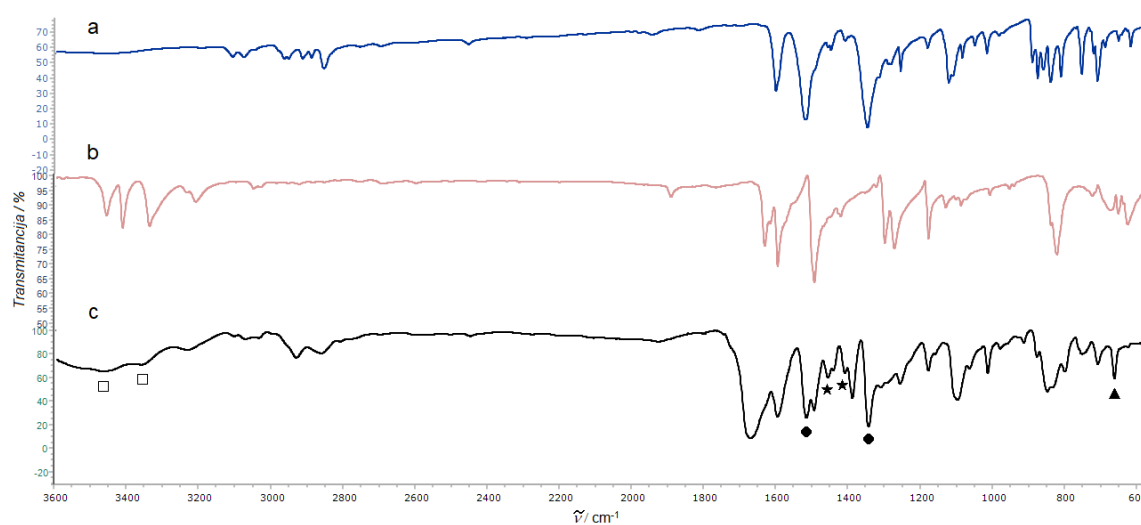
TG analizom ispitana je termička stabilnost spoja. U termogramu (slika 56) je uočeno smanjenje mase uzorka u četiri koraka. Gubitak mase do otprilike 100°C vjerojatno se događa zbog desorpcije zaostalog otapala dok pri 210°C započinje raspad polimera **azo-6**.



Slika 56. Termogram polimera **azo-6**

4.2.2.6. Polimer **azo-7**

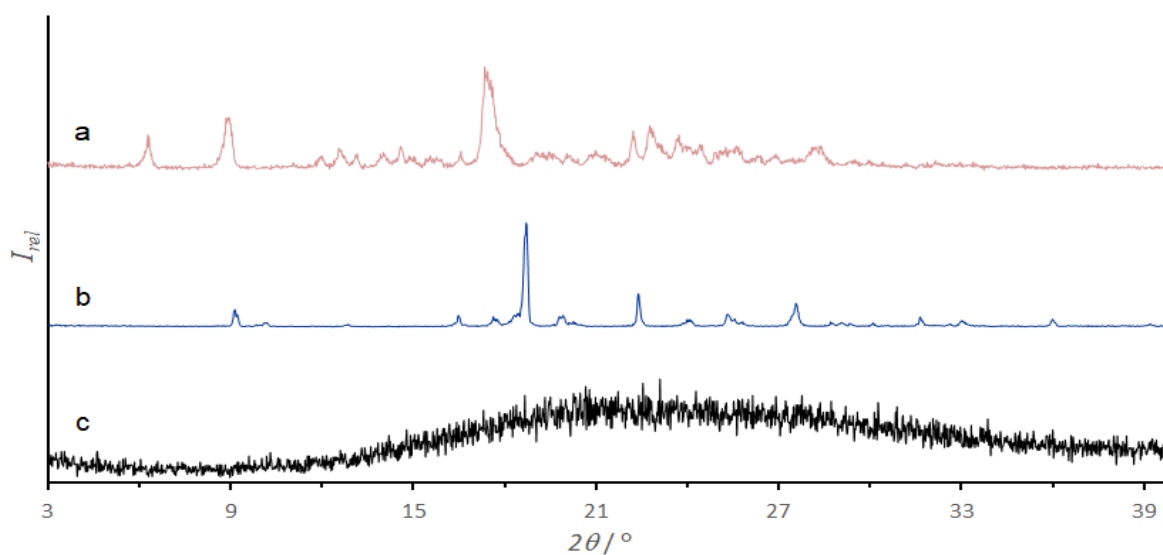
Tetranitro spoj (**1**) i diaminodifenilsulfid (**f**) (u omjeru 1/1) reakcijom kondenzacije dali su crni polimer **azo-7**, netopljiv u acetonu, THF-u i vodi. U IR spektru produkta opažene su vrpce pri 1456 cm^{-1} i 1409 cm^{-1} , za koje se pretpostavlja da odgovaraju vibraciji istezanja azo (N=N) veze (slika 57). Prisutne su i vrpce pri 1514 cm^{-1} i 1342 cm^{-1} koje vjerojatno odgovaraju terminalnim nitro skupinama te vrpce pri 3431 cm^{-1} i 3357 cm^{-1} koje se mogu pripisati terminalnim amino skupinama. Pri nešto nižim valnim brojevima, 661 cm^{-1} , uočena je vibracijska vrpca slabijeg intenziteta koja bi mogla odgovarati istezanju C–S veze.



Slika 57. IR spektri (a) tetranitro spoja (**1**), (b) diaminodifenilsulfida (**f**) i (c) polimera **azo-7**.

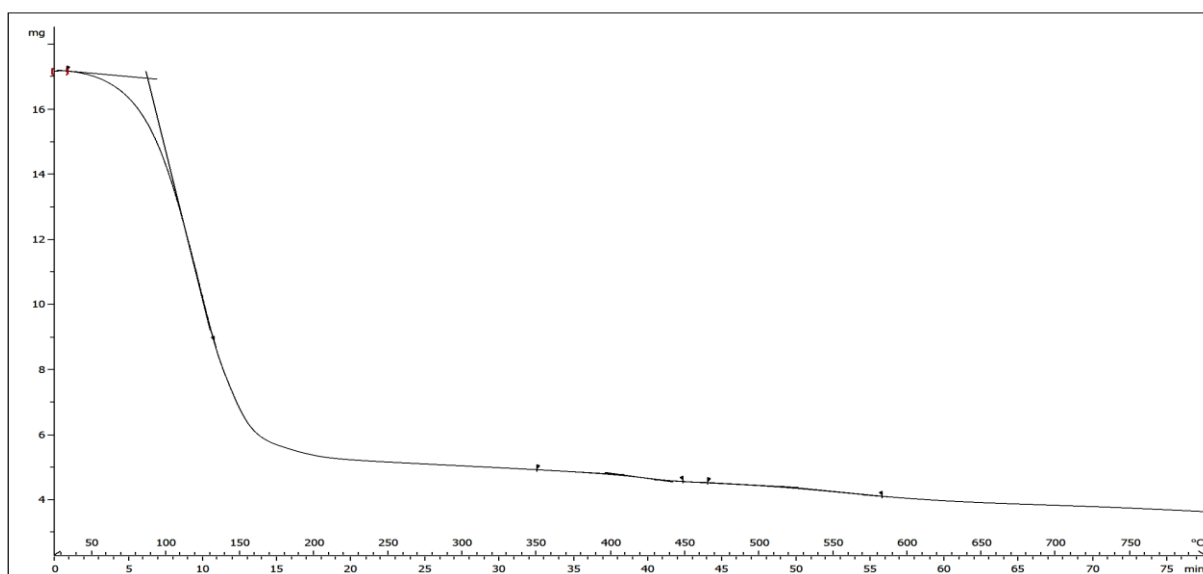
Karakteristične vibracijske vrpce NO_2 skupine označene su točkom, NH_2 skupine kvadratićem, istezanje C–S veze trokutićem, a istezanje N=N veze zvjezdicom

Širok signal u području od 15° do 36° koji se javlja u difraktogramu polikristalnog uzorka produkta ukazuje na amorfnost spoja **azo-7** (slika 58). Također, u difraktogramu polimera **azo-7** nema oštrih difrakcijskih signala reaktanata.



Slika 58. Difraktogrami polikristalnih uzoraka (a) tetranitro spoja (**1**), (b) diaminodifenilsulfida (**f**) i (c) polimera **azo-7**

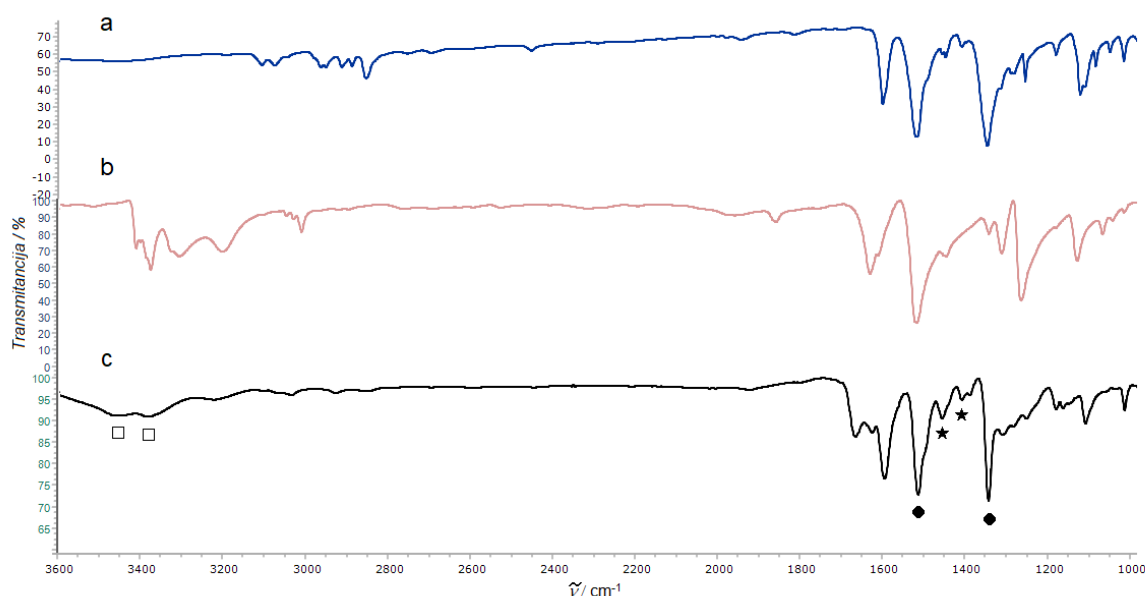
U termogramu polimera **azo-7** (slika 59) opaža se značajan gubitak mase do 150 °C, što je vjerojatno posljedica zaostalog otapala. Manji gubitak mase koji započinje pri 350 °C pripisuje se raspadu polimera.



Slika 59. Termogram polimera **azo-7**

4.2.2.7. Polimer **azo-8**

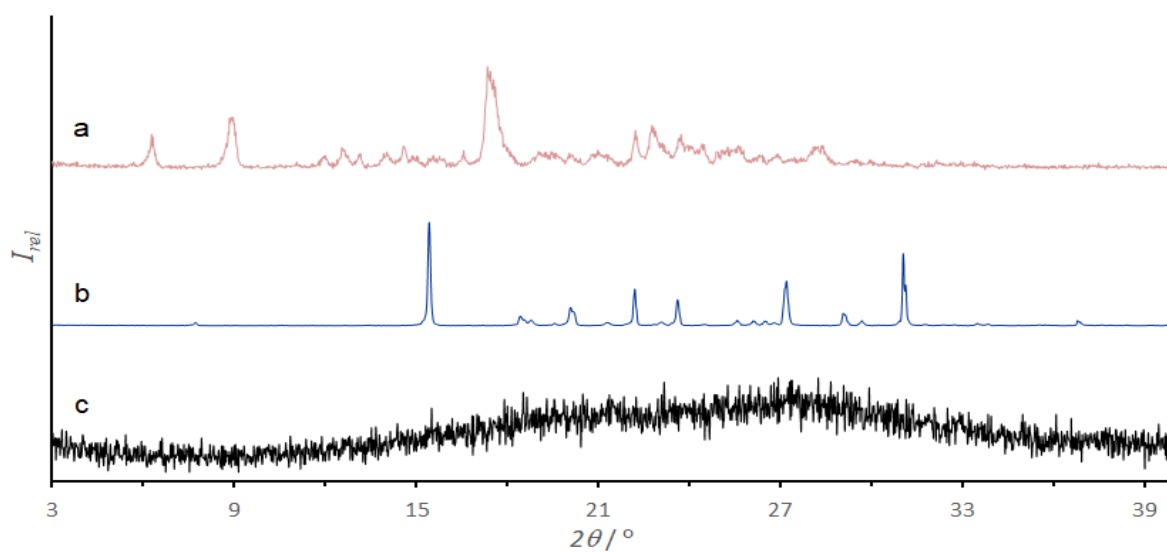
Polimer **azo-8** pripremljen je reakcijom kondenzacije aromatskog tetranitro spoja (**1**) i fenilendiamina (**g**) (u omjeru 1/1) te je izoliran produkt crne boje. Ustanovljeno je da nije topljiv u vodi, acetonu i THF-u. U IR spektru polimera uočene su vrpce pri 1454 cm^{-1} i 1407 cm^{-1} koje bi mogle odgovarati istežanju azo ($\text{N}=\text{N}$) veze (slika 60). Također, uočene su vibracijske vrpce pri 3456 cm^{-1} i 3380 cm^{-1} te 1513 cm^{-1} i 1342 cm^{-1} koje se pripisuju slobodnim amino odnosno nitro skupinama na krajevima polimera.



Slika 60. IR spektri (a) tetranitro spoja (**1**), (b) fenilendiamina (**g**) i (c) polimera **azo-8**.

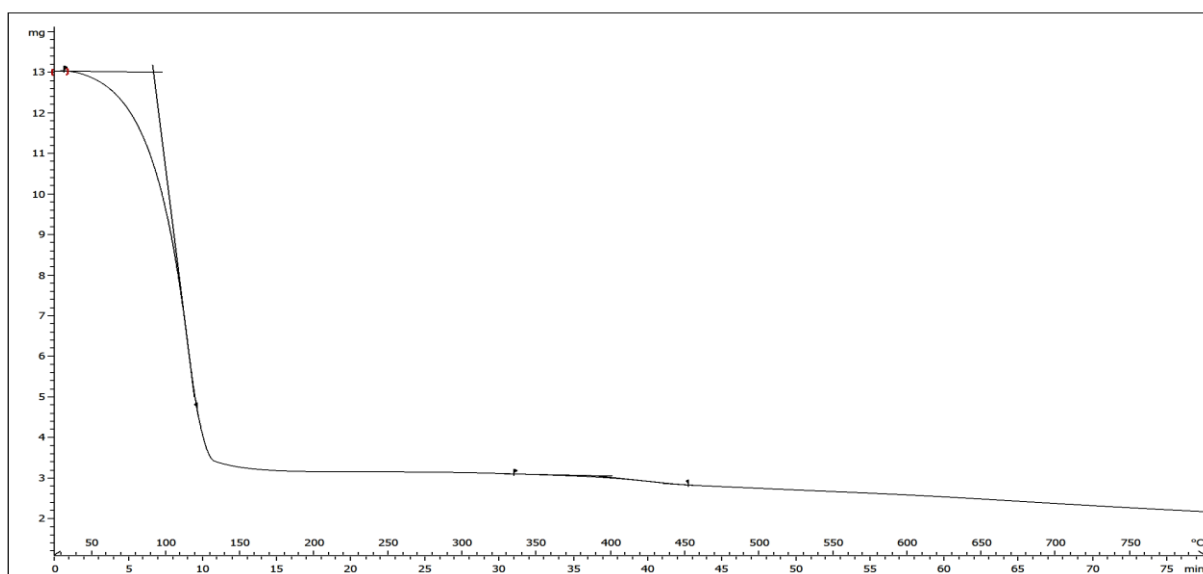
Karakteristične vibracijske vrpce NO_2 skupine označene su točkom, NH_2 skupine kvadratićem, a istežanje $\text{N}=\text{N}$ veze zvjezdicom

U difraktogramu polikristalnog uzorka **azo-8** nema difrakcijskih signala reaktanata, a prisutan je širok signal u rasponu od 15° do 36° koji pokazuje da se radi o amorfnom materijalu (slika 61).



Slika 61. Difraktogrami polikristalnih uzoraka (a) tetranitro spoja (**1**), (b) fenilendiamina (**g**) i (c) polimera **azo-8**

Polimeru **azo-8** snimljen je termogram (slika 62) u kojem se opaža značajan gubitak mase do približno 130 °C, vjerojatno zbog desorpcije molekula otapala. Manji gubitak mase, koji se odvija u rasponu od 330 do 450 °C, pripisan je raspadu polimera.

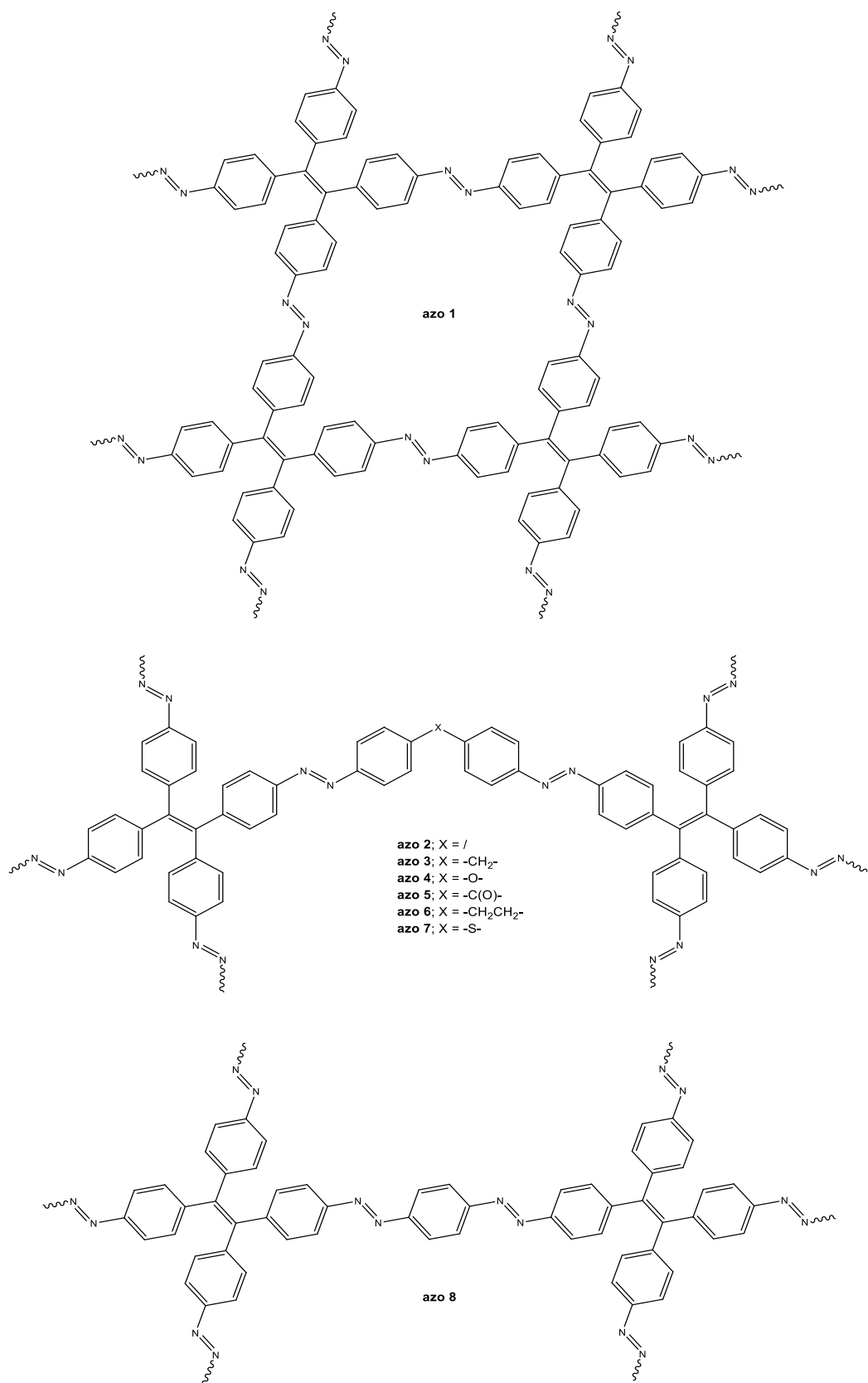


Slika 62. Termogram polimera **azo-8**

4.2.3. Karakteristike azo polimera 1-8

Pripravljene azo polimeri **1-8** su krutine crveno-smeđe, smeđe ili crne boje koje nisu topljive u vodi, acetonu i tetrahidrofuranu. IR spektri azo polimera **1-8** pokazuju slične karakteristike. U spektrima azo polimera opažaju se vrpce niskog intenziteta u području oko 1450 i 1400 cm^{-1} koje bi se mogle pripisati istezanju azo veze. Također, IR spektri azo produkata **1-8** pokazuju da u polimernim strukturama vjerojatno postoje slobodne amino i nitro skupine na krajevima. Također, u pojedinim spektrima uočene su i vrpce karakteristične za vibracije C–O, C=O, C–H i C–S veza. U difraktogramima polikristalnih uzoraka azo polimera **1-8** nisu opaženi difrakcijski signali reaktanata što ukazuje na nastanak novih produkata. Nadalje, u difraktogramima svih azo produkata uočeni su široki signali na temelju kojih se može zaključiti da su dobiveni amorfni materijali. TG analiza ukazala je na prisustvo molekula otapala u uzorcima, vjerojatno zaostalih nakon sinteze i/ili ispiranja uzoraka. Također, TG rezultati pokazuju da su azo polimeri **1-8** stabilni pri povišenim temperaturama (u većini slučajeva do 300 °C) u atmosferi dušika.

Opažene karakteristike u IR spektrima, difraktogramima polikristalnih uzoraka i termogramima azo polimera **1-8** usporedive su sa sličnim sustavima azo polimera opisanima u literaturi koji su također termički stabilni amorfni materijali te sadrže IR vrpce karakteristične za azo, amino i nitro skupine.^{7,8}



Slika 63. Moguće strukture azo polimera 1-8

§ 5. ZAKLJUČAK

U svrhu pripreme aromatskog tetranitrozo spoja (**3**) ispitane su reakcije redukcije odgovarajućeg tetranitro spoja (**1**) i oksidacije odgovarajućeg tetraamino spoja (**2**). Prvom metodom, aromatski tetranitro spoj (**1**) reduciran je pomoću cinka do tetrahidroksilamina, koji je potom, bez prethodne izolacije, oksidiran željezovim (III) kloridom heksahidratom. Analizom IR i ¹H NMR spektara izoliranog produkta ustanovljeno je da se radi o polaznom tetranitro spoju (**1**) odnosno da nije nastao željeni tetranitrozo derivat (**3**). Drugom metodom, aromatski tetraamino spoj (**2**) oksidiran je komercijalnim oksidansom *Oxoneom*[®] pri čemu je izolirana žuta krutina u vrlo niskom prinosu. Produktu je snimljen spektar ¹H NMR u kojem su uz signale koji odgovaraju spoju **1** i nepoznatim nečistoćama, prisutni dodatni signali pri 7,82 ppm i 7,47 ppm koji bi mogli odgovarati kemijskim pomacima vodika u blizini nitrozo odnosno etenske skupine tetranitrozo spoja (**3**). Nizak prinos reakcije može se pripisati nestabilnosti tetranitrozo spoja (**3**) koji vjerojatno podliježe oksidaciji s kisikom iz zraka, na što ukazuju i signali tetranitro spoja (**1**) u spektru ¹H NMR izoliranog produkta oksidacije. U budućim istraživanjima potrebna su daljnja ispitivanja sintetskih postupaka i reakcijskih uvjeta koji bi omogućili pripremu tetranitrozo spoja **3** u većim količinama, a time i njegovu detaljniju strukturnu karakterizaciju te proučavanje polimerizacije u odgovarajući azodioksid.

Aromatski azo polimeri (**azo 1-8**) sintetizirani su reakcijama kondenzacije aromatskog tetranitro spoja (**1**) s aromatskim tetraamino (**2**) odnosno s odabranim diamino spojevima (**a-g**) u bazičnim uvjetima. Izolirani su produkti crne, smeđe ili crveno-smeđe boje, netopljivi u vodi, dimetilformamidu, tetrahidrofuranu i acetonu. Spojevi su okarakterizirani IR spektroskopijom, difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i termogravimetrijskom analizom. U IR spektrima svih produkata opažene su vrpce slabih intenziteta u području oko 1400 i 1450 cm⁻¹ koje se mogu pripisati istezanju azo (N=N) veze. Također, u IR spektrima su vidljive vibracijske vrpce terminalnih NO₂ i NH₂ skupina, kao i vrpce karakteristične za vibracije C–O, C=O, C–H i C–S veza. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka reaktanata i azo polimera ukazuje na nastajanje novih spojeva amorfne strukture. Termogravimetrijskom analizom ustanovljeno je prisustvo otapala u uzorcima, vjerojatno zaostalog nakon sinteze i/ili ispiranja. Nadalje, azo polimeri su u većini slučajeva stabilni do 300 °C u atmosferi dušika, nakon čega dolazi do njihovog raspada. S obzirom da su se slični sustavi kovalentnih organskih

polimera bogatih dušikom, opisani u literaturi, pokazali korisnima za selektivno odvajanje plinova, u daljnjim istraživanjima potrebno je istražiti selektivnost i kapacitet za adsorpciju plinova aromatskih azo polimera sintetiziranih u ovom radu.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

1	1,1,2,2-tetrakis(4-nitrofenil)eten
2	1,1,2,2-tetrakis(4-aminofenil)eten
3	1,1,2,2-tetrakis(4-nitrozofenil)eten
azo-1	azo spoj 1+2
azo-2	azo spoj 1+a
azo-3	azo spoj 1+b
azo-4	azo spoj 1+c
azo-5	azo spoj 1+d
azo-6	azo spoj 1+e
azo-7	azo spoj 1+f
azo-8	azo spoj 1+g
a	benzidin (4-(4-aminofenil)anilin)
b	4,4'-diaminodifenilmetan (4-[(4-aminofenil)metil]anilin)
c	4,4'-oksidianilin (4-(4-aminofenoksi)anilin)
d	4,4'-diaminobenzofenon (bis(4-aminofenil)metanon)
e	4,4'-etilendianilin (4-[2-(4-aminofenil)etil]anilin)
f	4,4'-diaminodifenilsulfid (4-(4-aminofenil)sulfanilanilin)
g	1,4-fenilendiamin (benzen-1,4-diamin)
2D	dvodimenzijski
3D	trodimenzijski
CO₂	ugljkov dioksid
COF	kovalentne organske mreže (engl. <i>Covalent organic frameworks</i>)
COP	kovalentni organski polimeri (engl. <i>Covalent organic polymers</i>)
CP MAS	križna polarizacija uz vrtnju pri magičnom kutu (engl. <i>cross-polarization magic-angle spinning</i>)
DCM	diklormetan
DMF	dimetilformamid
DMSO	dimetil-sulfoksid
IR	infracrveno (engl. <i>infrared</i>)

KBr	kalijev bromid
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
OYE	engl. <i>Old Yellow Enzyme</i>
SEM	pretražna elektronska mikroskopija (engl. <i>Scanning electron microscopy</i>)
TGA	termogravimetrijska analiza
THF	tetrahidrofur
UV	ultraljubičasto (engl. <i>ultraviolet</i>)
VIS	vidljivo (engl. <i>visible</i>)
XRPD	difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. <i>X-ray powder diffraction</i>)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. H. Vančik, *Aromatic C-nitroso Compounds*, Springer, New York, 2013.
2. I. Biljan, M. Kralj, T. Mišić Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *J. Phys. Chem.* **115** (2011) 20267–20273.
3. I. Biljan, I. Halasz, S. Milovac, H. Vančik, *Kem. Ind.* **61** (2012) 427–434.
4. H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 1809–1825.
5. E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3835–3853.
6. Z. Xiang, D. Cao, L. Dai, *Polym. Chem.* **6** (2015) 1896–1911.
7. H. A. Patel, S. H. Je, J. Park, Y. Jung, A. Coskun, C. T. Yavuz, *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 772–780.
8. H. A. Patel, S. H. Je, J. Park, D. P. Chen, Y. Jung, C. T. Yavuz, A. Coskun, *Nat. Commun.* **4** (2013) 1–8.
9. S. Y. Ding, W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 548–568.
10. X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 6010–6022.
11. M. Špadina, *Priprava i karakterizacija novih derivata aromatskih C-nitrozo spojeva*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2015, str. 15–16.
12. D. Beaudoin, J. D. Wuest, *Chem. Rev.* **116** (2016) 258–286.
13. B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 797–809.
14. D. Beaudoin, T. Maris, J. D. Wuest, *Nat. Chem.* **5** (2013) 830–834.
15. B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Rev.* **104** (2004) 3315–3340.
16. I. Biljan, H. Vančik, *Crystals* **7** (2017) 1–15.
17. H. Rau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **12** (1973) 224–235.
18. T. Asano, T. Okada, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 4387–4391.
19. T. Asano, T. Okada, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 4454–4458.
20. G. R. Mitchell, N. R. King, *Macromol. Symp.* **137** (1999) 155–165.
21. G. M. Ziarani, R. Moradi, N. Lashgari, H. G. Kruger, *Metal-Free Synthetic Organic Dyes*, Vol. 1, Elsevier, 2018, str. 47–93.
22. E. Yilmaz, S. Memon, M. Yilmaz, *J. Haz. Mat.* **174** (2010) 592–597.

23. B. J. Brüscheiler, C. Merlot, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Vol. 88, Elsevier, 2017, str. 214–226.
24. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2019.00244/full> (datum pristupa 16. listopada 2019.)
25. H. Zhang, J. Zhou, G. G. Shan, G. F. Li, C. Y. Sun, D. X. Cui, X. L. Wang, Z. M. Su, *Chem. Commun.* **55** (2019) 12328–12331.
26. L. Ascherl, T. Sick, J. T. Margraf, S. H. Lapidus, M. Calik, C. Hettstedt, K. Karaghiosoff, M. Döblinger, T. Clark, K. W. Chapman, F. Auras, T. Bein, *Nat. Chem.* **8** (2016) 310–316.
27. J. Lu, J. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 13831–13834.
28. S. Chandra, T. Kundu, S. Kandambeth, R. BabaRao, Y. Marathe, S. M. Kunjir, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 6570–6573.
29. L. Ascherl, T. Sick, J. T. Margraf, S. H. Lapidus, M. Calik, C. Hettstedt, K. Karaghiosoff, M. Döblinger, T. Clark, K. W. Chapman, F. Auras, T. Bein, *Nat. Chem.* **8** (2016) 1–17.
30. M. Pisačić, *Sinteza, karakterizacija i konformacijska analiza novih derivata aromatskih trinitrozo i azo spojeva*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017, str. 33.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Paula Ruklin

Datum rođenja: 22. listopada 1994.

Mjesto rođenja: Koprivnica

Obrazovanje

2001.–2009. Osnovna škola Ljudevita Modeca, Križevci

2009.–2013. Opća gimnazija Ivana Zakmardija Dijankovečkoga, Križevci

2013.–2017. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Zagreb

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2015.–2019. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka