

# Priprava i karakterizacija azo kovalentnih organskih polimera

---

**Konopka, Kristijan**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*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:217:897668>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-21**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Kristijan Konopka

# **PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA AZO KOVALENTNIH ORGANSKIH POLIMERA**

**Diplomski rad**

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

Zagreb, 2020. godina.



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



## Zahvale

*Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Ivani Biljan na ugodnoj radnoj atmosferi, korisnim savjetima i smjernicama te razumijevanju i strpljenju prilikom izrade diplomskog rada. Zahvaljujem se i asistentici Barbari Panić, mag. chem. na pomoći i savjetima koje mi je pružala prilikom rada u laboratoriju.*

*Zahvaljujem se svojim kolegama i kolegicama s Odjela za kemiju u Osijeku i PMF-a u Zagrebu koji su mi svojim prisustvom neizmjereno uljepšali i olakšali studentski život. Također se zahvaljujem svojim prijateljima na brojnim druženjima te konstantnoj podršci i vjeri u mene.*

*Najviše se zahvaljujem svojoj obitelji koja me podupirala cijeli život i koja je uvijek puna razumijevanja i ljubavi. Hvala im i na tome što su mi omogućili studiranje i što nikada nisu sumnjali u mene i moju budućnost.*

*Zahvaljujem se i zakladi Novo Sutra iz Vukovara na prepoznavanju mog truda i potencijala te odluke da mi dodijeli stipendiju i olakša mi zadnju godinu studiranja.*



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Aromatski azo spojevi.....</b>	<b>4</b>
2.1.1. Svojstva .....	4
2.1.2. Sinteza .....	8
2.1.3. Primjena.....	14
<b>2.2. Porozni organski materijali.....</b>	<b>15</b>
2.2.1. Kovalentne organske mreže .....	15
2.2.1.1. Svojstva.....	15
2.2.1.2. Sinteza .....	18
2.2.1.3. Primjena .....	20
2.2.2. Kovalentni organski polimeri.....	23
2.2.2.1. Svojstva, sinteza i primjena .....	23
2.2.2.2. Azo kovalentni organski polimeri.....	24
2.2.3. Metode karakterizacije.....	25
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1. Materijali i metode.....</b>	<b>27</b>
3.1.1. Materijali .....	27
3.1.2. Metode.....	27
<b>3.2. Sinteza aromatskih trinitro spojeva .....</b>	<b>28</b>
3.2.1. Sinteza 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzena (TNPB).....	28
3.2.2. Sinteza 2,4,6-tris(4-nitrofenil)piridina (TNPP).....	28
<b>3.3. Sinteza aromatskih azo spojeva .....</b>	<b>29</b>
3.3.1. Sinteza azo polimera 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzen/1,4-fenilendiamin (azo-1).....	29
3.3.2. Sinteza azo polimera 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzen/4,4'-diaminodifenilsulfid (azo-2).....	29
3.3.4. Sinteza azo polimera 2,4,6-tris(4-nitrofenil)piridin/1,4-fenilendiamin (azo-4).....	30
3.3.5. Sinteza azo polimera 2,4,6-tris(4-nitrofenil)piridin/4,4'-diaminodifenilsulfid (azo-5).....	30
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>32</b>
<b>4.1. Aromatski trinitro spojevi.....</b>	<b>32</b>
4.1.1. Priprava i karakterizacija 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzena (TNPB) .....	32



4.1.2. Priprava i karakterizacija 2,4,6-tris(4-nitrofenil)piridina (TNPP).....	34
<b>4.2. Aromatski azo polimeri .....</b>	<b>36</b>
4.2.1. Azo polimer <i>azo-1</i> .....	36
4.2.2. Azo polimer <i>azo-2</i> .....	39
4.2.3. Azo polimer <i>azo-3</i> .....	42
4.2.4. Azo polimer <i>azo-4</i> .....	45
4.2.5. Azo polimer <i>azo-5</i> .....	48
4.2.6. Azo polimer <i>azo-6</i> .....	51
4.2.7. Karakteristike azo polimera 1-6.....	55
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>57</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>	<b>58</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>60</b>
<b>§ 8. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>LXII</b>



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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA AZO KOVALENTNIH ORGANSKIH POLIMERA

Kristijan Konopka

Provedena je sinteza i karakterizacija aromatskih trinitro derivata benzena i piridina te novih aromatskih azo kovalentnih organskih polimera. Aromatski azo polimeri su pripremljeni kondenzacijom aromatskih trinitro derivata i različitih aromatskih diamino spojeva u bazičnom mediju. Pripremljeni spojevi su strukturno i termički okarakterizirani IR spektroskopijom, difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i termogravimetrijskom analizom u sprezi s IR spektroskopijom (TG-IR). Usporedba IR spektara i difraktograma polikristalnih uzoraka polaznih spojeva i dobivenih produkata ukazuje na nastanak amorfnih aromatskih azo kovalentnih organskih polimera. Spregnutom tehnikom TG-IR utvrđena je visoka termička stabilnost sintetiziranih azo polimera te su identificirani plinoviti produkti koji se oslobađaju tijekom njihovog raspada.

(61 stranica, 55 slika, 28 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 trinitro spojevi, kovalentni organski polimeri, spregnuti TG-IR sustav

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

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan
  2. prof. dr. sc. Predrag Novak
  3. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković

Datum diplomskog ispita: 30. rujna 2020.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AZO COVALENT ORGANIC POLYMERS

Kristijan Konopka

Synthesis and characterization of benzene and pyridine aromatic trinitro derivatives and novel aromatic azo covalent organic polymers was performed. Aromatic azo polymers were prepared by condensation of aromatic trinitro derivatives and various aromatic diamino compounds in basic medium. The prepared compounds were structurally and termally characterized by IR spectroscopy, X-ray powder diffraction and thermogravimetric analysis hyphenated with IR spectroscopy (TG-IR). Comparison of IR spectra and diffractograms of starting compounds and obtained products indicated the formation of amorphous aromatic azo covalent organic polymers. High thermal stability of prepared azo polymers was confirmed and the gaseous products released during their decomposition were identified by means of TG-IR hyphenation.

(61 pages, 55 figures, 28 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 trinitro compounds, covalent organic polymers, TG-IR hyphenation

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

Reviewers:

1. Dr. Ivana Biljan, Associate Professor
  2. Dr. Predrag Novak, Professor
  3. Dr. Biserka Prugovečki, Professor
- Substitute: Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor

Date of exam: 30<sup>th</sup> September 2020.



## § 1. UVOD

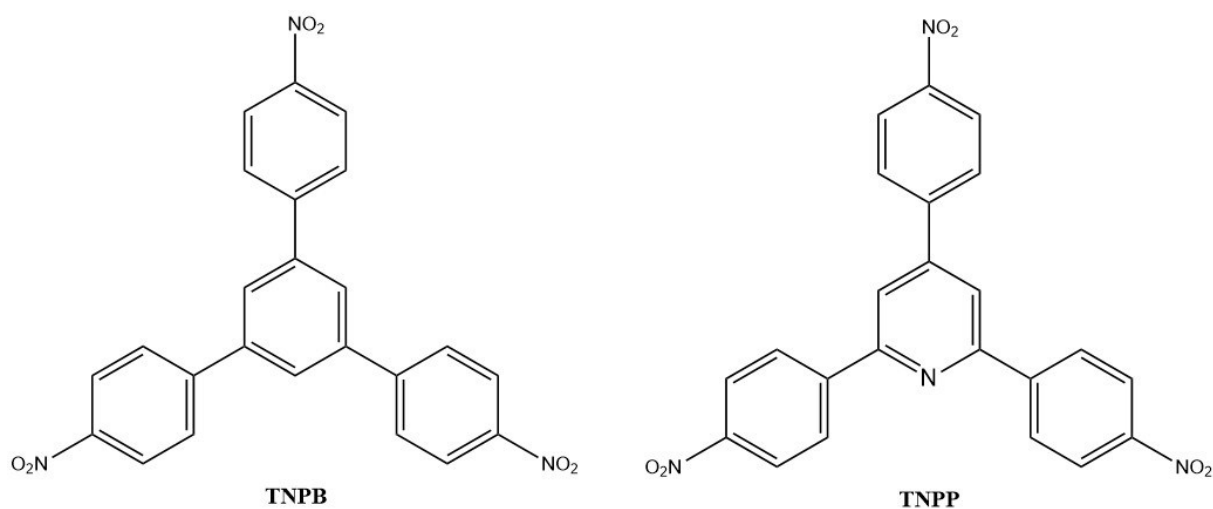
Tijekom proteklih desetljeća sintetizirani su brojni funkcionalni polimeri željenih svojstava, strukture i primjene povezivanjem jednostavnih građevnih jedinica. Sinteza takvih materijala je od velikog interesa zbog njihovih zanimljivih fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava koja im omogućuju potencijalnu primjenu u katalizi, optoelektronici, kao poluvodičkih materijala, za razdvajanje i pohranu plinova, itd.

Aromatske azo spojeve čine aromatski prstenovi povezani dvostrukim N=N odnosno azo vezama. Azo spojeve karakterizira visoka kemijska i termička stabilnost. Postoje kao *E*- i *Z*-izomeri koji mogu termički izomerizirati ili fotoizomerizirati. *E-Z* izomerizacija je potpuno reverzibilna, a moguće sporedne reakcije fotociklizacije i fotoredukcije imaju vrlo nizak kvantni prinos.<sup>1,2</sup> Azo spojevi imaju sposobnost apsorpcije vidljive svjetlosti, zbog čega se koriste u kemijskoj industriji kao boje, pigmenti, indikatori i analitički reagensi te za priređivanje radikala. Također su pronašli široku primjenu u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji te u industriji hrane. Zbog sposobnosti izomerizacije, koriste se kao fotoosjetljivi molekularni prekidači.<sup>3-11</sup> Najčešće se priređuju kondenzacijskim reakcijama te Millsovom i Wallachovom reakcijom.<sup>3</sup>

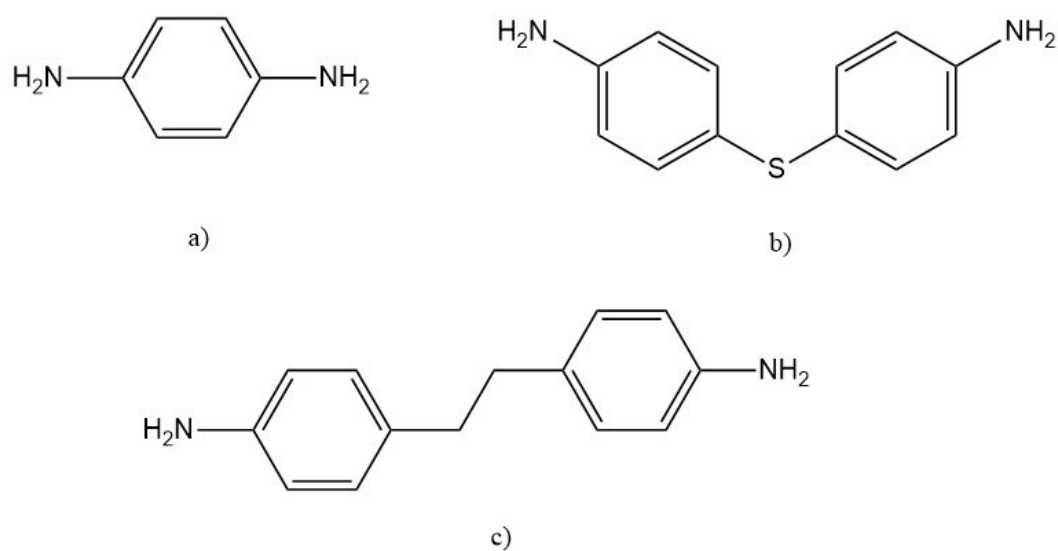
Povezivanjem odabranih aromatskih amino i nitro spojeva preko azo veza mogu nastati porozni aromatski azo kovalentni organski polimeri (engl. *covalent organic polymers*, COP) koji su amorfne tvari izrazite kemijske i termičke stabilnosti.<sup>12</sup> Srodna skupina poroznih organskih materijala su kristalne kovalentne organske mreže (engl. *covalent organic frameworks*, COF). COF-ovi se mogu sintetizirati brojnim reverzibilnim reakcijama u solvotermičkim i ionotermičkim uvjetima te mikrovalnom sintezom.<sup>13</sup> COP-ovi i COF-ovi zbog jedinstvenog molekularnog kostura, visoke poroznosti i mogućnosti ugađanja veličine i volumena pora imaju raznoliku potencijalnu primjenu npr. za pohranu i razdvajanje plinova, u heterogenoj katalizi te kao poluvodiči i fotoprekidači.<sup>13, 17-21</sup>

Cilj ovog diplomskog rada bila je sinteza i karakterizacija aromatskih trinitro derivata benzena (**TNPB**) i piridina (**TNPP**) (slika 1) te novih aromatskih azo kovalentnih organskih polimera. Reakcijom kondenzacije aromatskih trinitro derivata i odabranih aromatskih diamino spojeva (1,4-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilsulfida i 4,4'-etilendianilina) (slika 2) sintetizirani su azo polimeri (**azo 1-6**) (slika 3). Pripremljeni azo polimeri okarakterizirani su

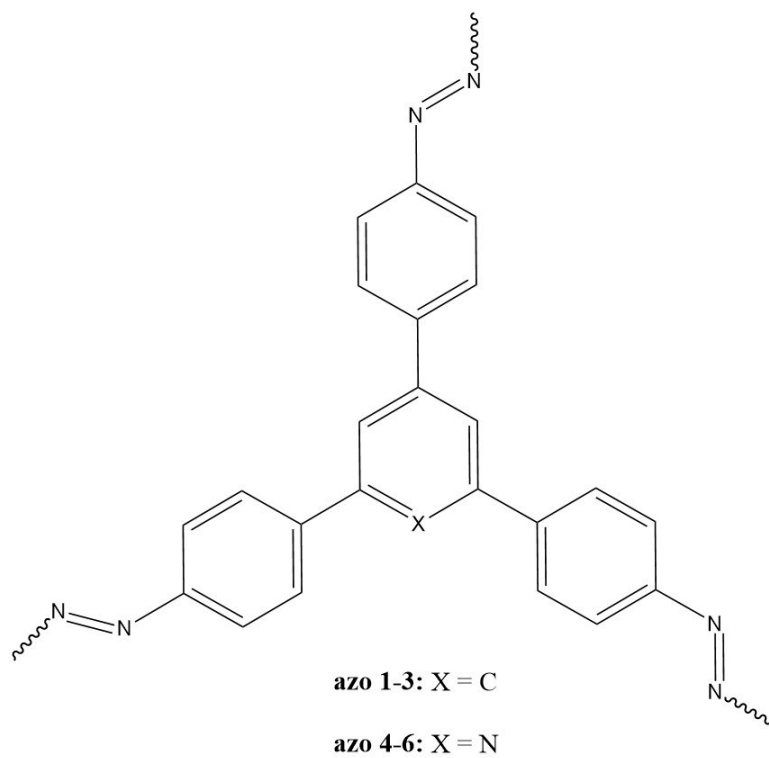
tehnikama infracrvene (IR) spektroskopije, difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*, PXRD) te spregnutim sustavom termogravimetrijske (TG) analize i IR spektroskopije (TG-IR).



Slika 1. Strukture polaznih aromatskih trinitro derivata



Slika 2. Strukture polaznih aromatskih diamino spojeva a) 1,4-fenilendiamina, b) 4,4'-diaminodifenilsulfida i c) 4,4'-etilendianilina



Slika 3. Struktura aromatskih azo kovalentnih organskih polimera (**azo 1-6**)



## § 2. LITERATURNI PREGLED

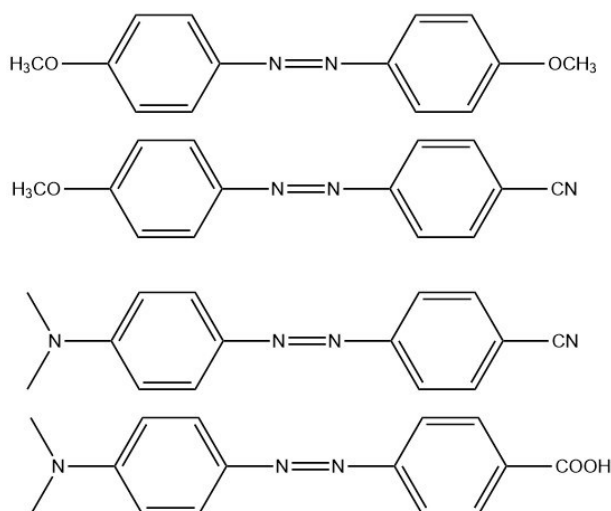
### 2.1. Aromatski azo spojevi

#### 2.1.1. Svojstva

Aromatski azo spojevi su molekule kojima su strukturni motivi koji sadrže dva ili više aromatska prstena premošteni jednom ili s nekoliko azo skupina. Takve spojeve prvi je sintetizirao njemački znanstvenik Peter Greiss, koji je 1858. godine objavio svoje otkriće reakcije diazotizacije i sinteze diazo spojeva. Svojstva azo spojeva ovisna su o azo (-N=N-) vezi i strukturnim motivima koji su njome povezani. Mnogi aromatski azo spojevi su obojeni zbog sposobnosti apsorpcije vidljivog svjetla zbog čega se koriste kao boje i pigmenti. Odgovarajućim izmjenama molekularne strukture, kao što su proširenje konjugacije, inkorporacija različitih aromatskih prstenova te elektron donora ili akceptora, mogu poprimiti boju iz cijelog vidljivog dijela spektra. Ovisno o broju azo veza, aromatski azo spojevi dijele se na mono-, dis-, tris- i tetrakisazo spojeve. Aromatski i heteroaromatski prstenovi mogu sadržavati različite supstituente, koji tim spojevima daju posebna svojstva. Na slici 4 prikazani su uobičajeni aromatski azo spojevi koji se smatraju derivatima azobenzena. Dušikovi atomi azo skupine te njima susjedni ugljikovi atomi su  $sp^2$ -hibridizirani.  $sp^2$ -hibridizirane orbitale se preklapaju i stvaraju  $\sigma$ -mrežu preko cijele strukture, dok se nehibridizirane  $p$ -orbitale dušika i ugljika preklapaju stvarajući  $\pi$ -vezne molekulske orbitale. Dušikovi atomi posjeduju nevezne elektrone iz valentne ljuske ( $n$ -elektroni), koji su lokalizirani oko njihovih jezgri. Aromatske azo jezgre su vrlo stabilne zbog efekta rezonancije. Molekularni strukturni parametri azo spojeva mogu se procijeniti koristeći difrakciju rendgenskog zračenja i elektronsku difrakciju. Za *trans*-azобенzen, duljina kemijske veze između benzenskog prstena i dušika azo skupine iznosi 1,41 Å, duljina -N=N- veze iznosi 1,26 Å, a kut veze N-N-C je oko 113°. <sup>1</sup>

Jedna bitna karakteristika aromatskih azo spojeva je sposobnost apsorpcije svjetlosti u specifičnom rasponu valnih duljina, uključujući ultraljubičasti (UV) i vidljivi spektar. U većini slučajeva, energija IR zračenja nije dovoljno jaka za pobudu elektrona, nego je povezana sa prijelazima između molekularnih vibracijskih stanja. Apsorpcija ultraljubičastog i vidljivog zračenja uzrokuje pobudu elektrona iz popunjenih orbitala niske energije u nepopunjene orbitale visoke energije u aromatskim jezgrama. Energetske, strukturne i dinamičke promjene

u molekuli rezultat su pobude elektrona. Jedna od najvažnijih promjena strukture je *trans-cis* fotoizomerizacija. Zbog  $\pi$ -konjugacije između azo skupine i aromatskih prstenova, azo strukture koje sadrže mnoštvo  $\pi$ -elektrona pokazuju svojstva velikih  $\pi$ -konjugiranih sustava. Aromatske azo molekule su rigidne i posjeduju anizotropnu geometriju te imaju izduženi oblik ili su slične diskovima. Polimeri koji sadrže takve strukturne jedinice mogu tvoriti tekuće kristale pod odgovarajućim uvjetima, kao što su određena temperatura i otapalo.<sup>1</sup>



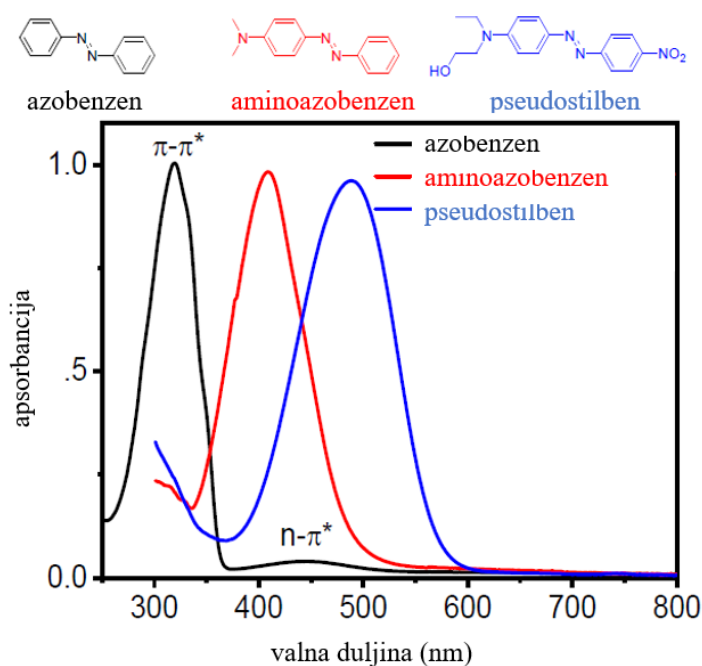
Slika 4. Primjeri aromatskih spojeva koji sadrže azo funkcijsku skupinu

S obzirom na široku primjenu aromatskih azo spojeva kao boja i pigmenata, njihovi elektronski apsorpcijski spektri u ultraljubičastom i vidljivom spektralnom rasponu proučavaju se dugi niz godina. Na temelju spektroskopskih svojstava azo spojevi dijele se na azobenzene, aminoazobenzene i pseudostilbene (slika 5).<sup>1</sup>

Apsorpcijski spektar azobenzenskog tipa pokazuje zabranjeni  $n \leftarrow \pi^*$  prijelaz niskog intenziteta u vidljivom i dopušteni  $\pi \leftarrow \pi^*$  prijelaz visokog intenziteta u UV području. *Trans*-konfiguracija azobenzena pokazuje tri apsorpcijske vrpce u UV-VIS spektru. Dvije apsorpcijske vrpce visokog intenziteta pojavljuju se pri 220–240 nm (*E*-vrpca) i 320–360 nm (*K*-vrpca), a jedna vrpca niskog intenziteta pri 430–460 nm (*R*-vrpca) i one potječu od pobude  $\pi$ -konjugiranog sustava ( $\pi \leftarrow \pi^*$ ) i azo veze ( $n \leftarrow \pi^*$ ). Spektralne varijacije između  $n \leftarrow \pi^*$  i  $\pi \leftarrow \pi^*$  vrpce služe za karakterizaciju *trans-cis* izomerizacije.<sup>1,2</sup> U slučaju *cis*-azobenzena, dvije vrpce slabog intenziteta pri 250 i 270 nm pripadaju  $\pi \leftarrow \pi^*$  prijelazu, dok  $n \leftarrow \pi^*$  prijelaz pri 450 nm apsorbira jače od *trans*-azobenzena.  $n \leftarrow \pi^*$  odgovara pobudi u stanje  $S_1$ , a  $\pi \leftarrow \pi^*$  pobudi u stanje  $S_2$ .<sup>2</sup>

Azo funkcijska skupina pripada aminoazobenzenom tipu spoja ako se u spektru preklapaju  $n\leftarrow\pi^*$  i  $\pi\leftarrow\pi^*$  vrpce, što uzrokuju jake elektron-donorske skupine na benzenskom prstenu. Amino i hidroksilna skupina na benzenskom prstenu pomiču  $\pi\leftarrow\pi^*$  vrpcu prema višim valnim duljinama (batokromni pomak), dok na  $n\leftarrow\pi^*$  vrpcu nemaju značajan utjecaj. Batokromni pomak  $K$ -vrpce prema crvenom dijelu vidljivog spektra najčešće se primjećuje u  $p$ -supstituiranim azobenzenima. Amino skupine u  $p$ -položaju pojačavaju intenzitet  $K$ -vrpce.<sup>1,2</sup>

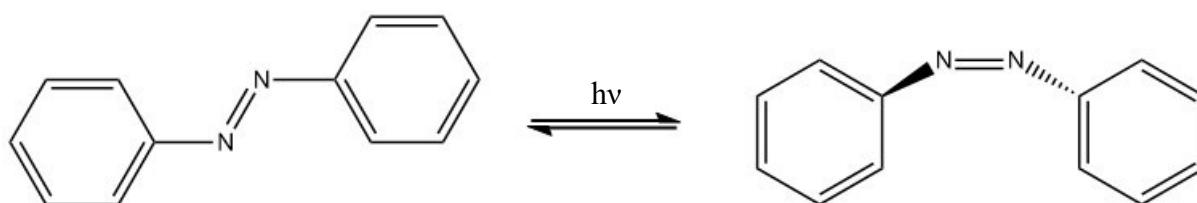
Aromatski azo spojevi pseudostilbenskog tipa pokazuju široku  $\pi\leftarrow\pi^*$  vrpcu u vidljivom dijelu spektra, zbog čega su oni najčešći azo spojevi korišteni u bojama. Spektri tih kromofora pokazuju obrnuti poredak  $n\leftarrow\pi^*$  i  $\pi\leftarrow\pi^*$  stanja u energijskim dijagramima, čemu je uzrok smanjenje energije singletnog  $\pi\leftarrow\pi^*$  stanja zbog *push-pull* efekta u supstituiranim benzenima. Primjerice, dodatkom elektron-odvlačeće nitro skupine u  $p'$ -položaju dimetilaminoazobenzena uočava se izraziti batokromni pomak u otopini tog spoja u cikloheksanu. Zbog jakog preklapanja apsorpcijskih vrpca u vidljivom području, UV-VIS spektri su im teško razlučivi.<sup>1,2</sup>



Slika 5. Kemijske strukture i UV-VIS apsorpcijski spektri tri tipa aromatskih azo spojeva (preuzeto iz literaturnog izvora 2)

Aromatski azo spojevi mogu termičkim ili fotokemijskim procesom promijeniti svoju stereokemijsku konfiguraciju. *Trans-cis* fotoizomerizacija je najvažnije svojstvo ove klase spojeva. Prvi put je uočena i opisana na azobenzenu (slika 6). *Trans*-azobenzen pokazuje  $n\leftarrow\pi^*$

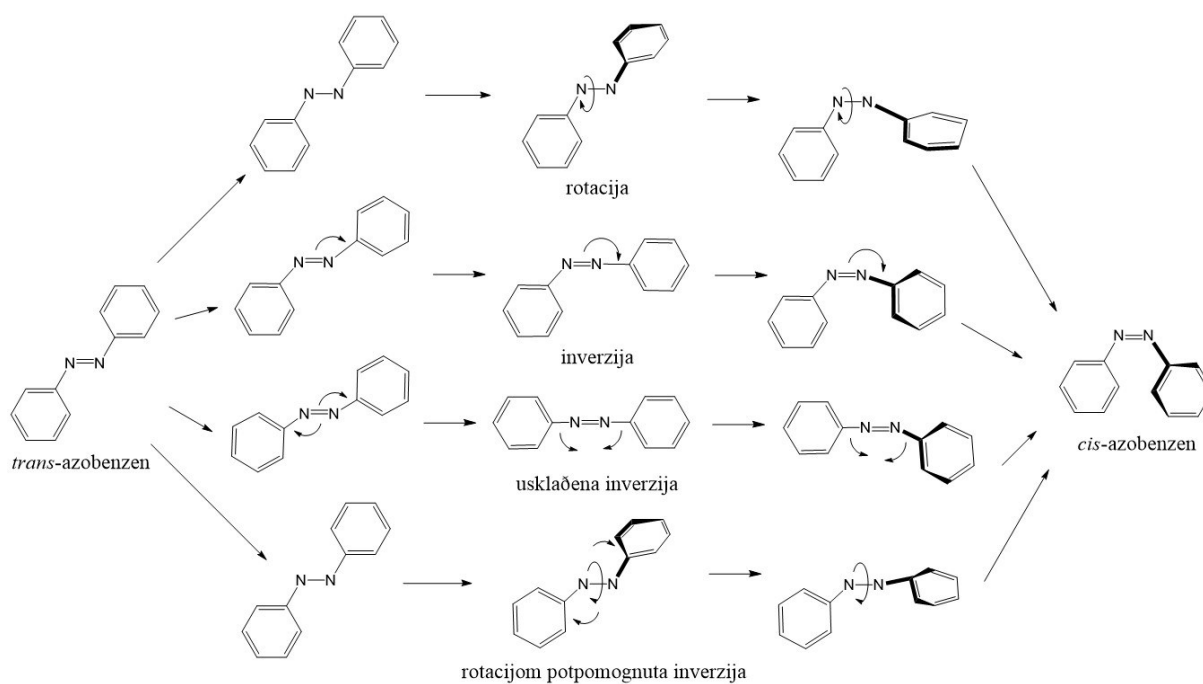
vrpce pri 440 nm i 430 nm, dok *cis*-azobenzen pokazuje  $\pi \leftarrow \pi^*$  vrpce pri 314 nm i 280 nm, pa se stoga izomerizacija može pratiti pomoću UV-VIS spektrofotometrije. *Trans-cis* izomerizacija je potpuno reverzibilna reakcija, a moguće su sporedne reakcije fotociklizacije i fotoredukcije koje imaju vrlo nizak kvantni prinos. *Trans*-azobenzen se dugi niz godina smatrao jedinim oblikom tog spoja. Drugi nestabilni izomer otkrio je i izolirao Hartley te mu izmjerio dipolni moment koji je iznosio 3,0 D, dok dipolni moment *trans*-izomera iznosi 0,5 D. *Trans*-azobenzen je energetska minimum na plohi potencijalne energije osnovnog stanja, dok *cis*-azobenzen termički izomerizira jer je viši u energiji. Kristalni *cis*-izomer je postojan u mraku, dok u otopini izomerizira. Fotoizomerizacijom se dobiva ravnotežna otopina u kojoj se nalazi 15–40 % *cis*-azobenzena, a pri čemu postotak ovisi o temperaturi i prirodi otapala. Stabilnost *trans*-azobenzena određuju dva kompetitivna faktora, rezonancijska stabilizacija i steričke smetnje.  $\pi$ -konjugacija između azo i fenilne skupine favorizira planarnu konformaciju, dok je odbijanje između vodikovih atoma i nepodijeljenog elektronskog para dušika narušava. *Cis*-azobenzen više je energije od *trans*-izomera i puno ga je teže dobiti u obliku koji je dovoljno čist za analizu. Njegova kristalna struktura, kao i struktura *trans*-izomera, određena je difrakcijom rendgenskog zračenja. Ustanovljeno je da *trans*-izomer ima planarnu strukturu i pripada  $C_{2h}$  točkinoj grupi, a *cis*-izomer poprilično odstupa od planarne strukture zbog steričkih smetnji između dvije fenilne skupine.<sup>1</sup>



Slika 6. Fotoizomerizacija azobenzena

Predložena su četiri mehanizma fotoizomerizacije azobenzena: rotacija, inverzija, usklađena inverzija ili inverzijom potpomognuta rotacija (slika 7). Rotacijski put uključuje puknuće  $N=N$   $\pi$ -veze kako bi se omogućila slobodna rotacija oko  $N-N$  veze. Rotacijom se mijenja diedarski kut  $C-N-N-C$  dok kut kojeg čine veze  $N-N-C$  ostaje jednak  $120^\circ$ . U mehanizmu inverzije, kut kojeg čine veze  $N=N-C$  se povećava na  $180^\circ$ , dok diedarski kut  $C-N=N-C$  ostaje stalan i iznosi  $0^\circ$ , prilikom čega prijelazno stanje sadrži jedan *sp*-hibridiziran dušikov atom. Prilikom

izomerizacije usklađenom inverzijom, oba kuta koje čine veze N=N-C se povećavaju do  $180^\circ$  i pritom nastaje linearno prijelazno stanje. U rotaciji potpomognutoj inverzijom, u isto vrijeme se događaju velike promjene u diedarskom kutu C-N=N-C i male, no značajne promjene u kutevima koje čine veze N=N-C. Prijelazno stanje nastalo usklađenom inverzijom nema ukupni dipolni moment, dok su ona nastala ostalim mehanizmima polarna. Relaksacija iz sva četiri prijelazna stanja daje *trans*- ili *cis*-izomer, stoga sva četiri mehanizama predviđaju fotostacionarna stanja koja se sastoje od oba izomera.<sup>3</sup>



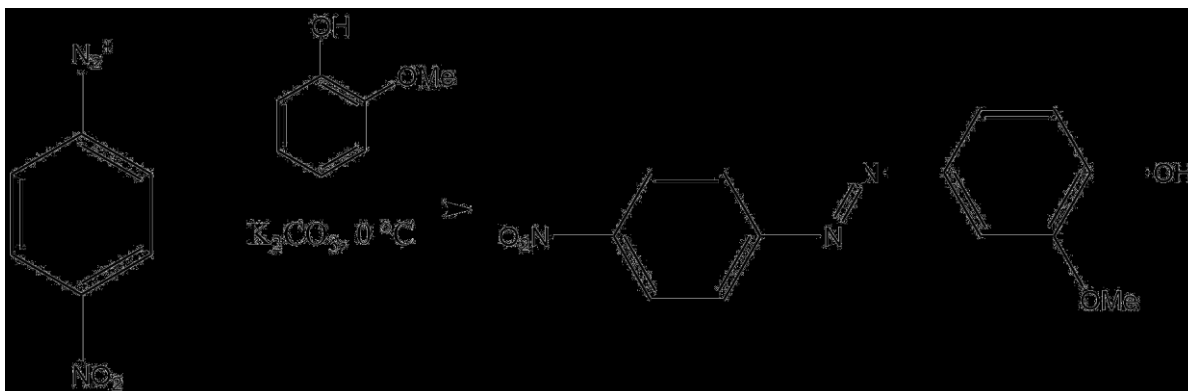
Slika 7. Predloženi mehanizmi *trans-cis* izomerizacije azobenzena

### 2.1.2. Sinteza

Klasične metode sinteze azobenzena su reakcije azo sprezanja, poput Millsove i Wallachove reakcije. U novije vrijeme pronađene su efikasnije metode, među kojima su redukcija azoksibenzena, oksidacija anilina, dehidrogenacija arilhidrazina, triazinska pregradnja, termoliza azida, reakcija kinona s arilhidrazinima i mnoge druge.<sup>4</sup>

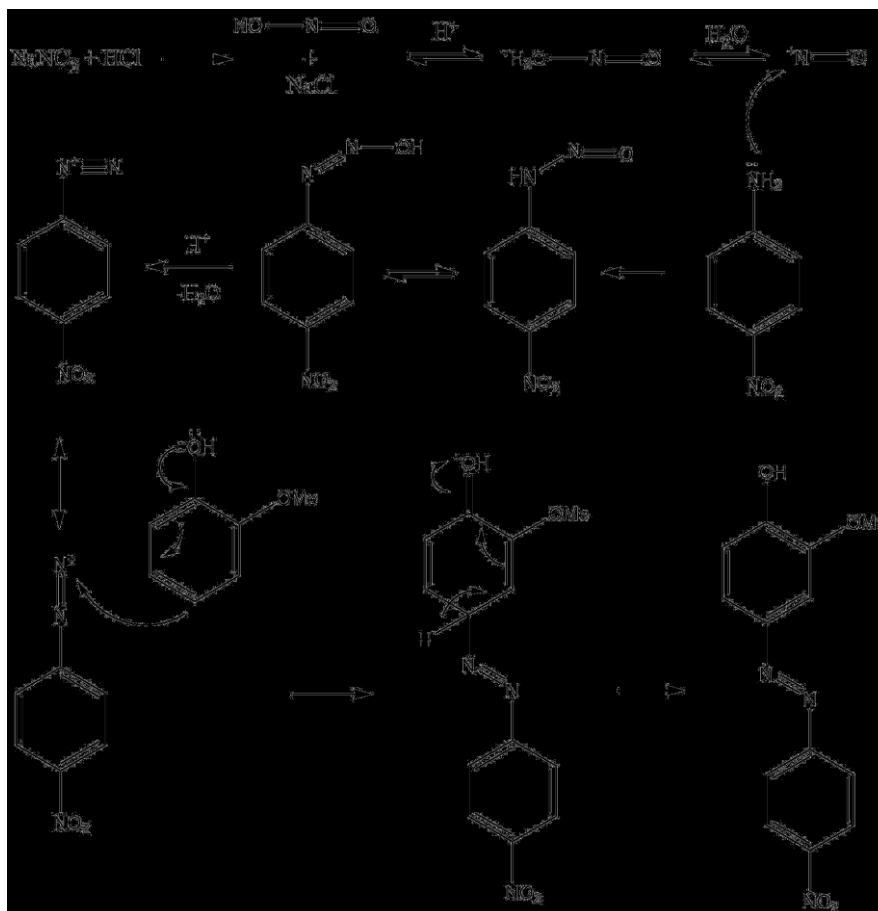
Većina azobenzena mogu se dobiti reakcijom azo sprezanja, koja se temelji na diazotizaciji aromatskog primarnog amina pri niskoj temperaturi, koji zatim reagira s aromatskim nukleofilom bogatim elektronima. Primjerice, ova metoda omogućava sintezu azo

spoja reakcijom diazonijeve soli i različitih derivata fenola pri 0 °C u bazičnom mediju, primjerice u otopini K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (slika 8).<sup>4</sup>



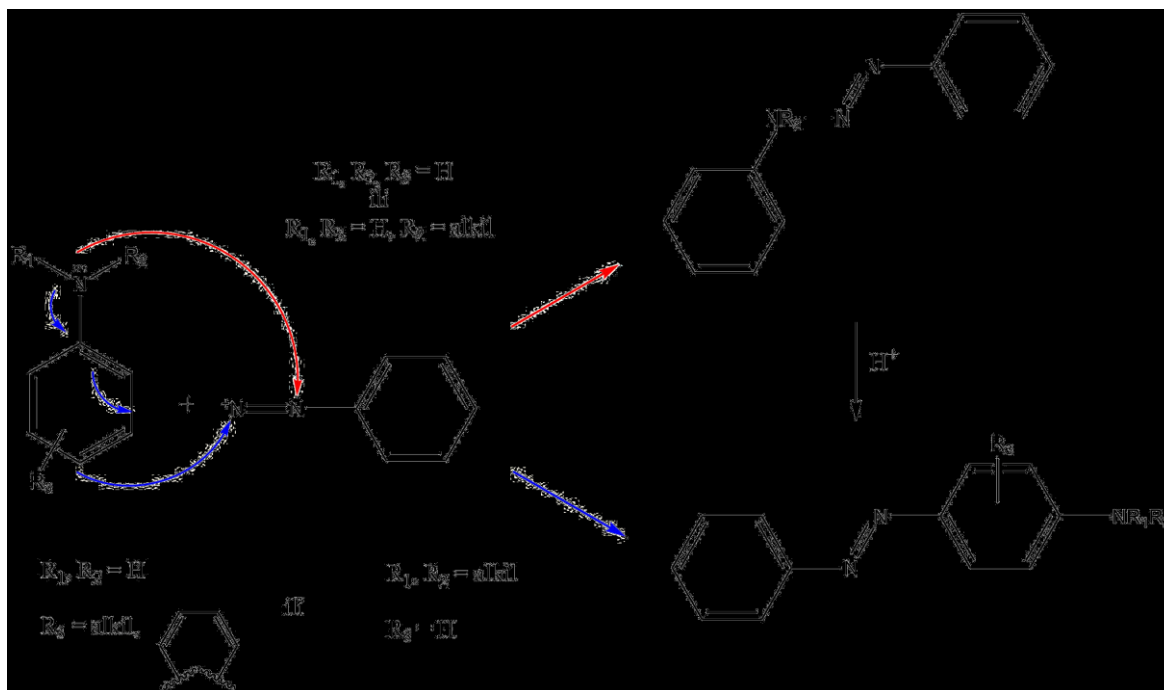
Slika 8. Reakcija spreznjenja diazonijeve soli sa supstituiranim fenolom u bazičnim uvjetima

Diazonijske soli su slabi elektrofilni koji reagiraju sa spojevima bogatim elektronima, poput supstituiranih arena koji imaju elektron donorske skupine poput amino ili hidroksilne, pri čemu daju azobenzene. Takva supstitucija se uobičajeno događa na *para*-položaju u odnosu na elektron donorsku skupinu aktiviranog aromatskog prstena, no kada je on zauzet, odvija se u *orto*-položaju. Reakcija uvelike ovisi o pH otopine. Kako je prikazano na slici 9, za nastajanje diazonijske soli iz primarnog amina potrebna je kiselina kako bi *in situ* oslobodila dušikastu kiselinu iz NaNO<sub>2</sub>. Nadalje, protoniranjem i eliminacijom vode nastaje nitrozirajući agens koji reakcijom s aminom daje *N*-nitroso derivat, tautomer diazohidroksida. Ponovo protoniranje i eliminacija vode daju rezonantno stabiliziranu diazonijsku sol.<sup>4</sup>



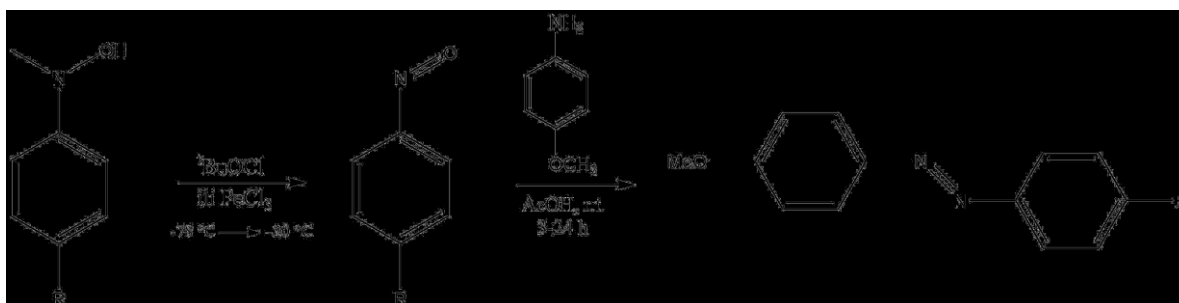
Slika 9. Mehanizam nastanka diazonijeve soli i azo sprezanja

Glede reaktivnosti polaznih materijala, fenoli moraju biti u ioniziranom obliku kako bi reagirali, jer neutralna molekula nije dovoljno nukleofilna. U tom slučaju, potrebna je srednje bazična otopina jer u prisutnosti jake baze diazonijeva sol prelazi u diazohidroksid čime se inhibira sprezanje. Iz tog razloga, sprezanje fenola se mora odvijati pri kontroliranom pH. Sprezanje se događa putem elektrofilne aromatske supstitucije fenola ili anilina s elektrofilnim dušikom diazonijeve soli. Najveća brzina sprezanja fenola je opažena pri  $\text{pH} \approx 10$ . Kada je nukleofil aromatski amin, moguća su dva reakcijska puta (slika 10). Formacija N-N veze daje amino diazo spoj, koji pregradnjom prelazi u azo spoj. Kada je reaktivnost arilne skupine povećana, inkorporacijom elektron donirajućih supstituenata ili spajanjem prstenova, dolazi do nastanka azo spoja izravnim stvaranjem C-N veze.<sup>4</sup>



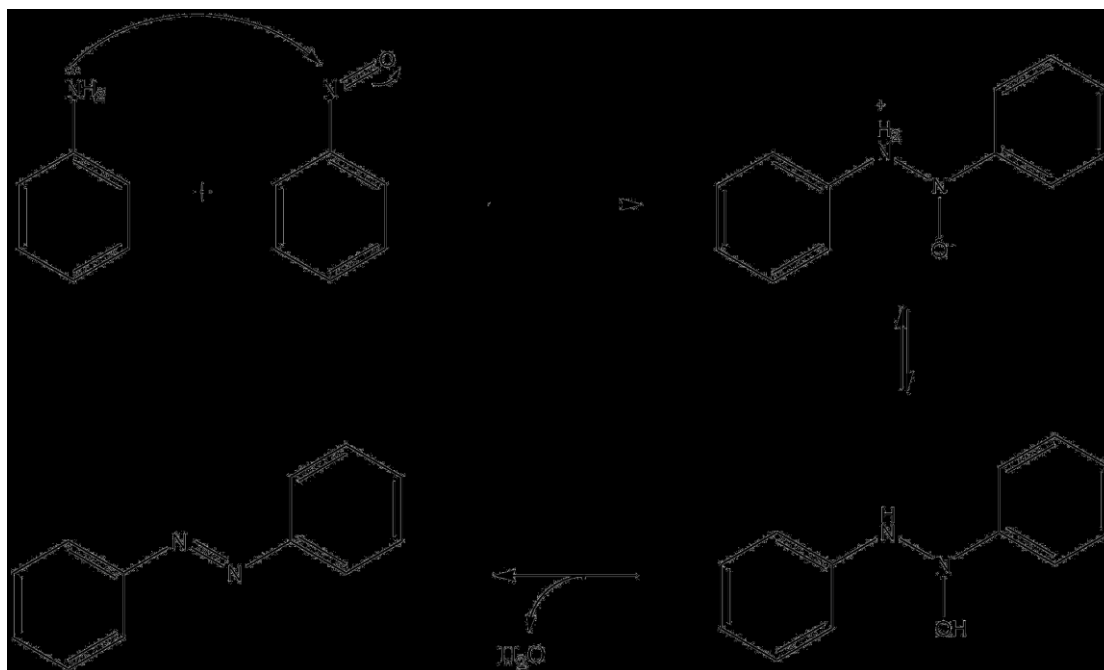
Slika 10. Dva puta nastanka azo spoja iz aromatskog amina i diazonijeve soli

Millsovom reakcijom aromatskih C-nitrozo derivata i anilina u ledenoj octenoj kiselini nastaju odgovarajući azobenzeni s velikim iskorištenjima (slika 11). Aromatski C-nitrozo derivati pripremaju se oksidacijom aromatskih hidroksilamina *tert*-butil hipokloritom. Takva reakcija je brza i mora se provoditi na  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  i s visokim razrjeđenjem kako ne bi došlo do prekomjerne oksidacije polaznog spoja u nitro derivat. Reakcija nitrozo derivata s anilinom daje azobenzene u visokom prinosu. Mehanizam Millsove reakcije prikazan je na slici 12. Anilin nukleofilno napada nitrozo derivat u kiselom mediju te eliminacijom vode iz međuprodukta nastaje azobenzen.<sup>4</sup>



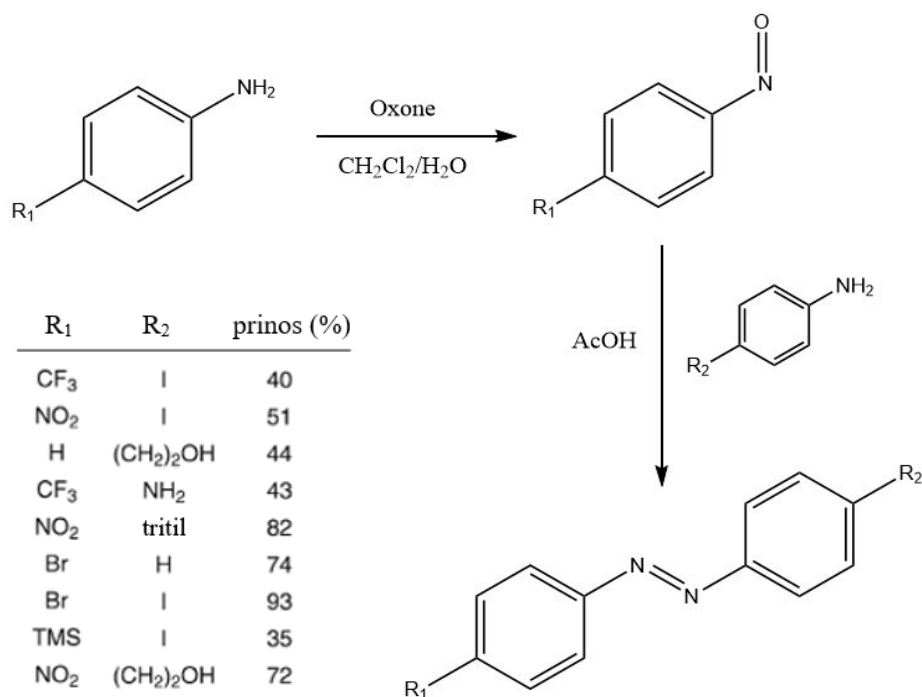
Slika 11. Shematski prikaz Millsove reakcije





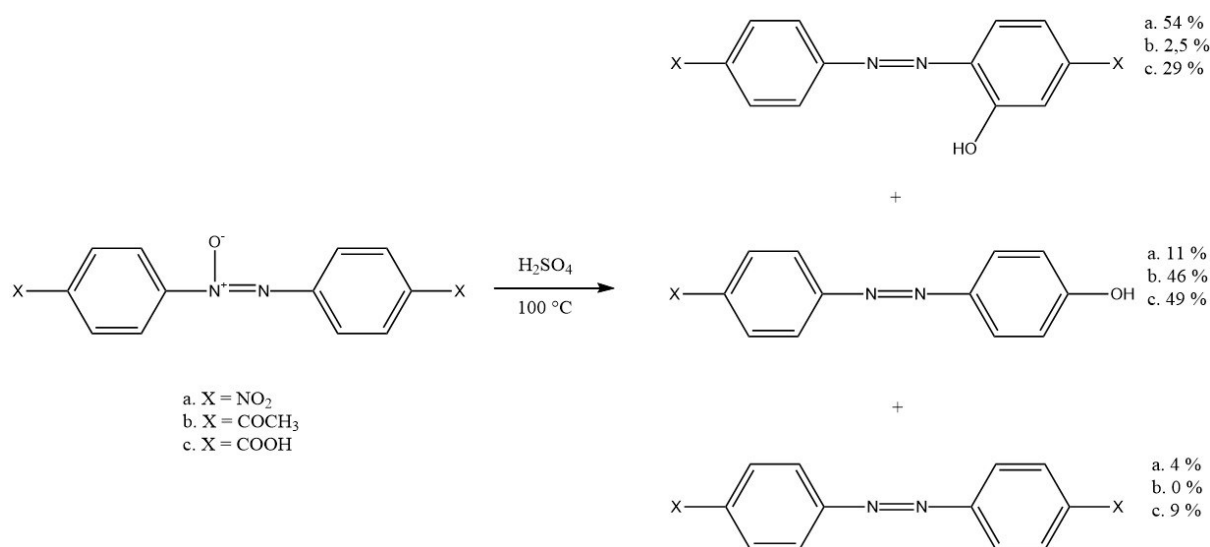
Slika 12. Mehanizam Millsove reakcije

Za dobivanje nitrozoderivata koriste se i mnogi drugi oksidansi, poput željezovog (III) klorida, Carove kiseline ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ), natrijevog ili kalijevog bikromata i sumporne kiseline, *m*-kloroperbenzojeve kiseline (*m*-CPBA), kalijevog permanganata, peroksimetanske kiseline i vodikovog peroksida uz prisutnost renija, volframa ili molibdena. Ostali heterogeni preparacijski postupci uključuju tetrabutilamonijev cerijev (IV) nitrat, piridinijev klorkromat (PCC) i kalijev ferat (VI) kao oksidanse. Oni su često spori i daju niske prinose u slučajevima kada je polazni hidroksilamin ili nitrozo produkt nestabilan i raspada se tijekom reakcije. Osim prekomjerne oksidacije polaznog spoja, može doći i do kondenzacije *N*-arilhidroksilamina i nitrozo međuprodukta pri čemu nastaje azoksibenzen. Te sporedne reakcije najčešće se događaju kada reagiraju slabo reaktivni anilini supstituirani elektron odvlačećim skupinama u *para*- ili *meta*-položaju te kada se reakcija odvija dulje vrijeme. Dvofazni heterogeni sustavi, poput *Oxone*-a u smjesi vode i diklormetana (slika 13), su vrlo efikasni pri sintezi nitrozoarena te njihovoj kondenzaciji s anilinima pri čemu nastaju azobenzeni. Njima se pospješuje separacija nitrozo spojeva, koji su slabo topljivi u vodi, od *N*-arilhidroksiamina i anilina te se smanjuje mogućnost nepoželjne kondenzacije.<sup>4</sup>



Slika 13. Sintaza supstituiranih azobenzena u dvofaznom sustavu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (preuzeto iz literaturnog izvora 3)

Prilikom Wallachove reakcije događa se konverzija azoksibenzena u 4-hidroksi (ili ponekad 2-hidroksi) azo derivat u prisutnosti kiseline (slika 14). Polazni spoj se pripravlja redukcijom nitrobenzena smjesom KOH i acetaldehida otopljenih u etanolu, natrijevim amalgamom, uz vodik i olovov(II) oksid, natrijevim metoksidom ili oksidacijom anilina vodikovim peroksidom. Reakcijom 4,4'-dialkilazoksibenzena i sumporne kiseline nastaje smjesa produkata, čiji su omjeri uvjetovani tipom alkilne skupine. Tehnike izotopnog označavanja dale su uvid u mehanizam Wallachove intermolekulske pregradnje koji objašnjava nastanak smjese azobenzena. Azoksibenzen dvostrukom protonacijom i dehidratacijom prelazi u dikation, kojega napada nukleofil.<sup>4</sup>



Slika 14. Primjer Wallachove reakcije

### 2.1.3. Primjena

Aromatski azo spojevi koriste se u kemijskoj industriji kao boje i pigmenti, u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji te industriji hrane, a pokazali su se korisnima i u elektronici. Nadalje, pronalaze svoju svrhu u optičkoj pohrani podataka, kemijskim sensorima, tekućim kristalima, fotokemijskim molekularnim prekidačima te u izradi zaštitnih naočala i filtera. Reverzibilna fotoizomerizacija azobenzena između *cis*- i *trans*- oblika čini ih izvrsnim kandidatima za podešavanje relativnog pomicanja različitih dijelova molekule.<sup>4</sup> Aromatski azo spojevi se zbog antibiotskog, citotoksičnog, protugljivičnog i sličnih svojstava koriste za proizvodnju lijekova te za prijenos farmakološki aktivnih tvari unutar ljudskog organizma, posebice kroz probavni sustav.<sup>5</sup> U biološkim sustavima, fotoosjetljivost azo spojeva mijenja aktivnost enzima i polipeptida. Azo spojevi koriste se i za točniju dijagnozu Alzheimerove bolesti zbog njihove fiziološke aktivnosti kojom je omogućena vizualizacija amiloidnih plakova u mozgu pacijenata. Poznati su kao indikatori za kompleksometrijske titracije te kao analitički reagensi za razne metalne ione.<sup>4,6</sup> U fotokemiji se koriste za priređivanje radikala tako što ozračivanjem spoja svjetlošću određene valne duljine nastaju dva radikala i molekula dušika.<sup>7</sup>

Aromatski azo spojevi pronašli su primjenu u optomehanici zbog blage kontrakcije (oko 2,4 Å) azobenzena prilikom fotoizomerizacije, stoga su često dio sintetičkih peptida, foldamera i polimera kojima omogućavaju promjenu između različitih konformacijskih stanja. Zbog sposobnosti pretvaranja svjetlosne u mehaničku energiju koriste se u izgradnji tekućih kristala

osjetljivih na svjetlost, umjetnih mišića i lijekova koje aktivira svjetlost. Dizajniranjem premoštenih azobenzenskih derivata moguće je povećati efikasnost azobenzenskih fotoprekidača zbog povećanja kvantnog iskorištenja izomerizacije u oba smjera.<sup>8</sup>

Azo boje su najčešće korištene sintetičke boje i koriste se u izradi tekstila i papira te u tiskarskoj industriji. Kemijsku strukturu azo boja čine kostur molekule, auksokromne i kromoforne skupine koje im određuju boju te skupine koje poboljšavaju topljivost. Njih karakterizira prisutnost funkcijskih skupina koje stvaraju kovalentne veze sa tekstilnim supstratima. Postupci njihove sinteze relativno su jednostavni, a najčešće se proizvode azo sprežanjem ili diazotizacijom.<sup>9</sup> Neke od korištenih metoda su azo sprežanje uz katalizator  $\text{BF}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , sprežanje aromatskih spojeva bogatih elektronima pričvršćenih na čvrstu podlogu s plinovitim  $\text{NO}_2$  uz prisutnost željezova nitrata, *one-pot* sprežanje u mikrovalnom reaktoru uz prisutnost ionske tekućine i dr.<sup>10</sup> Glavni nedostatak ove skupine spojeva je spora biorazgradnja te nemogućnost direktne fotolize, stoga njihovo koncentriranje u okolišu uzrokuje razne probleme.<sup>7</sup> Unatoč širokoj uporabi u tekstilnoj industriji, dokazani su razni citotoksični, genotoksični, mutageni i karcinogeni učinci azo boja na razne organizme. Također, ispuštanje otpadnih voda nastalih kao nusprodukt procesa proizvodnje azo boja u mora i jezera predstavlja veliku opasnost za okoliš, ponajviše zbog ometanja fotosintetskih procesa što uzrokuje neizmjernu štetu za vodeni biljni i životinjski svijet.<sup>11</sup>

## 2.2. Porozni organski materijali

### 2.2.1. Kovalentne organske mreže

#### 2.2.1.1. Svojstva

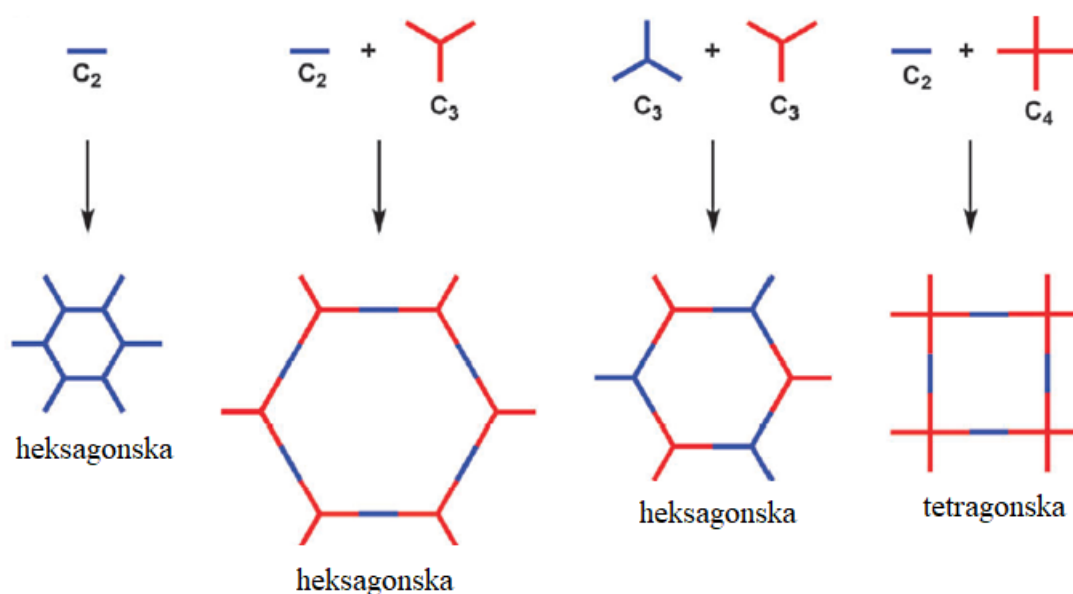
Početak 21. stoljeća pojavio se veliki interes za razvoj metoda sinteze nanoporoznih materijala zbog njihovih zanimljivih svojstava i široke primjene u pohrani i razdvajanju plinova, pohrani i izmjeni energije, optoelektronici te u katalizi kemijskih reakcija. Tijekom posljednjih godina sintetizirani su brojni porozni materijali, no sinteza organskih mreža pokazala se teškim zadatkom do pojave retikularne kemije, čiji je temelj povezivanje molekularnih jedinica jakim vezama kako bi nastale otvorene kristalne mreže.<sup>13</sup> Prvi kristalni porozni materijali su metalo-organske mreže (engl. *metal-organic frameworks*, MOF). Građevne jedinice MOF-ova su metalni oksidi koji su povezani pomoću organskih poveznica, što omogućuje jaka vezna interakcija između metala i odgovarajuće skupine poveznice.

Varijacijom metalnih iona i organskih poveznica moguće je izgraditi različite mreže jedinstvenih struktura i funkcija. Kovalentne organske mreže (engl. *covalent organic frameworks*, COF) sagrađene su od multidentatnih organskih građevnih jedinki povezanih jakim kovalentnim vezama.<sup>14</sup> COF-ove u potpunosti čine laki atomi, poput ugljika, dušika, kisika i bora te su zbog toga vrlo niske gustoće, visoke termičke stabilnosti i trajno su porozni.<sup>13</sup>

Kovalentne organske mreže su, slično metalo-organskim mrežama, kristalne strukture i mogu se karakterizirati difrakcijom rendgenskog zračenja te elektronskom difrakcijom. Moguće im je povećati stupanj kristalnosti i poroznosti korištenjem modulatora, poput monosupstituiranih boronskih kiselina. Modulator prekriva površinu mreže i sprječava agregaciju ili koagulaciju. Ponavljanim pričvršćivanjem i odvajanjem usporava rast mreže. Kao rezultat, kristali COF-ova se talože i otapaju više puta u reakcijskoj smjesi te se na taj način popravljaju moguće greške u strukturi i sustav postaje bliži termodinamičkoj ravnoteži. Modulatori omogućavaju i modifikaciju vanjske površine COF-ova nakon sinteze.<sup>15</sup> COF-ovi su poprilično stabilni te pokazuju slabu reaktivnost. Pronalaze široku primjenu zbog svoje poroznosti, koja je dokazana promatranjem prolaza plinova kroz pore bez deformacije ili uništavanja mreže. Zlatni standard za dokazivanje toga svojstva je izoterma adsorpcije dušika ili argona na 77 K. Izmjenom strukture građevnih jedinki do danas su sintetizirani COF-ovi ultravisoke poroznosti (500–10000 m<sup>3</sup>/g), visoke termičke stabilnosti (300–500 °C) te iznimne kemijske stabilnosti u organskom i vodenom mediju te kiselinama i bazama.<sup>14</sup>

Ovisno o geometriji građevnih jedinki COF-ovi mogu biti dvo- (2D) ili trodimenzijske (3D) strukture. 2D mreže nastaju povezivanjem planarnih jedinica u široke ploče, koje se pomoću disperzijskih sila slažu jedna iznad druge i tvore slojevitu zasjenjenu strukturu koju čine periodično poredani stupci.<sup>13,15</sup> Stupčasta struktura omogućava konstrukciju  $\pi$ -sustava koji se teško mogu sintetizirati uobičajenim postupcima stvaranja kovalentne veze. Poredani stupci u 2D COF-ovima olakšavaju prijenos nositelja naboja u smjeru slaganja 2D ploča, što omogućava potencijalnu primjenu u proizvodnji  $\pi$ -elektroničkih i fotofunkcijskih materijala za optoelektroničke uređaje i solarne fotonaponske članke.<sup>13</sup> Topološki dijagrami su se pokazali vrlo korisnima prilikom dizajna različitih COF-ova (slika 15), a njima se može pretpostaviti struktura mreže na temelju simetrije građevnih jedinki. Preduvjet za nastajanje kristalne organske mreže je reverzibilnost u stvaranju kovalentnih veza. Kristalnu mrežu je moguće dobiti samo ako su postignuti reakcijski uvjeti za dovoljnu brzinu nastajanja, kidanja i regeneracije kovalentne veze, tj. ako se veza može samoobnavljati.<sup>15</sup> Nužan uvjet za sintezu 3D

COF-ova je da barem jedna građevna jedinka ima tetraedarsku simetriju, tj. da sadrži  $sp^3$ -hibridizirani atom ugljika ili silicija. 3D COF-ove karakteriziraju velika specifična površina (u nekim slučajevima veća od  $4000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), niska gustoća i brojne pore te su zbog toga pogodni za pohranu plinova.<sup>13</sup> Moguće ih je funkcionalizirati dodavanjem skraćenih građevnih jedinica, kojima je jedan vrh tetraedra zamijenjen određenom funkcijskom skupinom, u reakcijsku smjesu.<sup>15</sup>



Slika 15. Topološki dijagram za dizajn 2D COF-ova (preuzeto iz literaturnog izvora 13)

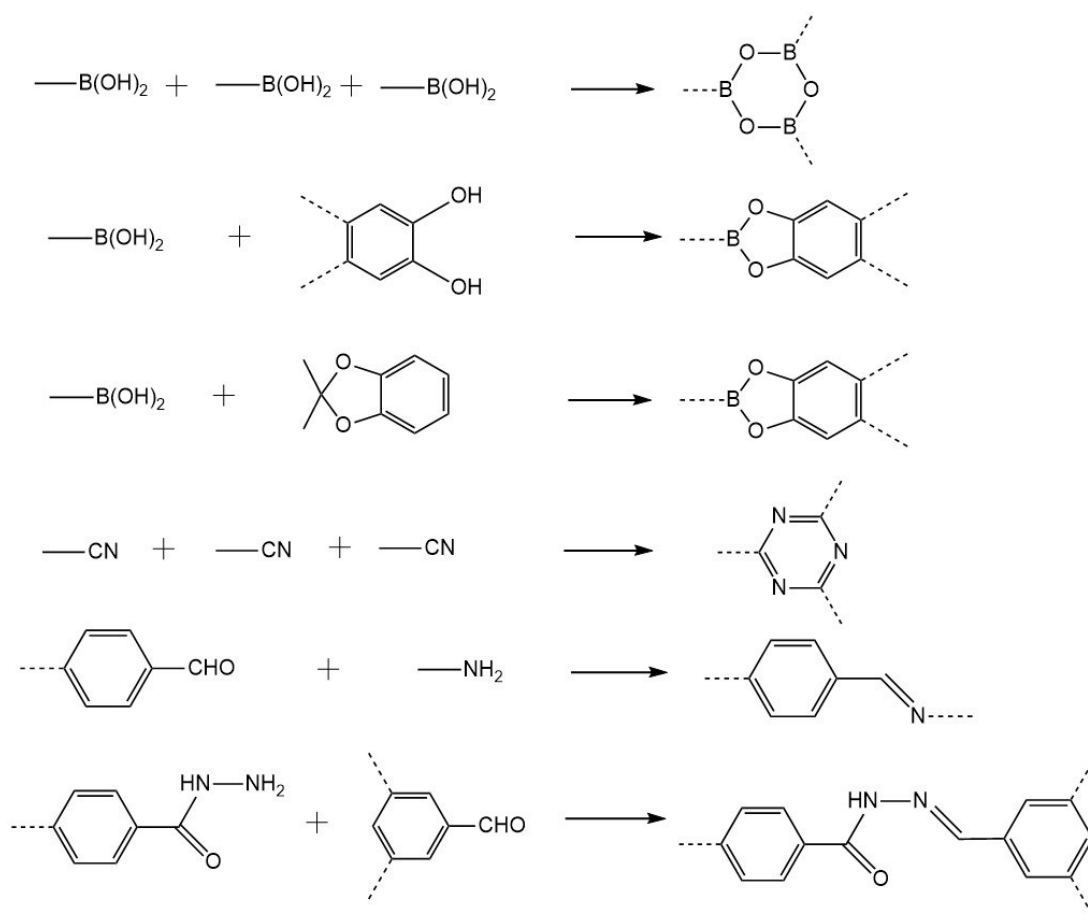
Do sada pripravljene kovalentne organske mreže se s obzirom na funkcijske skupine koje sadrže uglavnom dijele u tri skupine: one koje sadrže bor, imino skupinu i triazinske jedinice. Prednosti borovih COF-ova su niska gustoća, velika specifična površina i iznimna termička stabilnost (čak do  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ). 3D borovi COF-ovi imaju nižu gustoću od svih dosad priređenih poroznih materijala. Međutim, većina ovih polimera slabo su stabilni u vodi i na vlažnom zraku. Triazinski COF-ovi (engl. *covalent triazine frameworks*, CTF) su također kemijski i termički stabilni, no manjeg stupnja kristalnosti od COF-ova baziranih na boru. CTF-ovi su bogati dušikovim atomima, zbog čega imaju potencijalnu primjenu kao nosači katalizatora. Imino COF-ovi imaju veću strukturnu pravilnost od CTF-ova, a stupanj kristalnosti sličan je borovim COF-ovima. Stabilni su u mnogim organskim otapalima i vodi zbog veće jakosti C=N veze u odnosu na B–O vezu. Atom dušika u mreži može koordinirati veliki broj metalnih iona.<sup>16</sup>

### 2.2.1.2. Sinteza

Sinteza polimernih materijala najčešće se provodila kinetički kontroliranim reakcijama u kojima ireverzibilno nastaju kovalentne veze, no takvim reakcijama je teško dobiti kristalni produkt. S druge strane, dinamička kovalentna kemija (engl. *dynamic covalent chemistry*, DCC) vodi do reverzibilnog nastanka kovalentnih veza. Za razliku od konvencionalnih metoda stvaranja kovalentnih veza, DCC je termodinamički kontrolirana i omogućuje dizajn reverzibilnih reakcijskih sustava koji posjeduju sposobnost pronalaska i popravljivanja grešaka u strukturiranju polimera kako bi nastala termodinamički najstabilnija struktura. Primjenom dinamičke kovalentne kemije nastanak polimernog kostura i proces kristalizacije događaju se istovremeno, a svojstvo samoobnavljanja sustava smanjuje vjerojatnost postojanja strukturnih defekata u konačnom produktu. Za dizajn i sintezu COF-ova potrebno je razmotriti dva faktora koja utječu na termodinamičku kontrolu: strukturu građevnih jedinki i metodu sinteze koja se primjenjuje, što uključuje i medij te uvjete u kojima se reakcija odvija. U svrhu dobivanja kristalnog COF-a uređene strukture, reakcija nastajanja mreže mora biti reverzibilna, a geometrija građevnih jedinki mora ostati sačuvana. Kako bi reakcija bila reverzibilna, građevne jedinice moraju sadržavati reaktivne skupine koje će pokrenuti dinamičko formiranje kovalentne veze. Također, ne smije doći do ireverzibilnih sporednih reakcija te se reakcijska smjesa mora sastojati isključivo od monomera, oligomera i polimera koji međusobno mogu prelaziti jedni u druge pod utjecajem termodinamičke kontrole. Kako bi geometrija građevnih jedinki ostala sačuvana, one moraju biti rigidne konformacije.<sup>13</sup>

Proučavano je nekoliko reverzibilnih reakcija koje su se pokazale bitnima za uspješnu sintezu COF-ova (slika 16). Sinteza većine poznatih COF-ova oslanja se na kemiju bora jer boronske kiseline mogu samokondenzirati ili stupiti u reakciju s dialkoholima dajući šesteročlane boroksine ( $B_3O_3$ ) i peteročlane boronatne estere ( $C_2O_2B$ ). Kateholi zaštićeni acetonidnom skupinom reagiraju s boronskim kiselinama umjesto s dialkoholima u reakciji kataliziranoj Lewisovom kiselinom, primjerice  $BF_3 \cdot OEt_2$ . Uklanjanjem zaštitne skupine *in situ* sprječava se oksidacija i otapanje građevnih jedinki, posebice velikih aromatskih dialkohola. Slično kao i s boroksinom ili boronatnim esterima, borosilikatne veze koriste se u sintezi COF-ova kondenzacijom tetraboronske kiseline i *tert*-butilsilantriola. Unatoč termičkoj robustnosti, COF-ovi bazirani na boru su podložni napadu nukleofila te hidroliziraju u prisustvu vodene pare. Osmišljene su i dinamičke, pH neovisne reakcije kondenzacije koje daju imino i hidrazonske skupine. Kovalentne organske mreže bazirane na triazinima, CTF-ovi,

pripremljene su cikličkom trimerizacijom cijano skupina pod ionotermičkim uvjetima u prisutnosti  $\text{ZnCl}_2$ . Slaba reverzibilnost reakcije trimerizacije uzrok je manjeg stupnja kristalnosti u odnosu na ostale COF-ove. Imino COF-ovi se sintetiziraju kondenzacijom aldehida i amina pri čemu nastaju Schiffove baze ili kondenzacijom aldehida i hidrazida dajući hidrazone.<sup>13,16</sup> Rigidna priroda arena i njihov diskretan smjer stvaranja veza čini aromatske  $\pi$ -sustave idealnim građevnim jedinkama za kovalentne organske mreže. Raznolikost aromatskih sustava omogućava različite kombinacije i rezultira visokom fleksibilnošću u molekularnom dizajnu COF-ova.<sup>13</sup>



Slika 16. Shematski prikaz uobičajenih reakcija pripreme COF-ova

Regulacija termodinamičke ravnoteže tijekom stvaranja kovalentne veze ključ je formiranja visoko uređenih kovalentnih organskih mreža. Kao mediji se najčešće koriste smjese otapala i topljene metalne soli jer stvaraju solvotermičke i ionotermičke uvjete. Pod solvotermičkim uvjetima moguće je brzo sintetizirati COF-ove u mikrovalnim reaktorima. Reakcijama na površinama metala ili grafena moguće je sintetizirati sloj ili film COF-ova.<sup>13</sup>



Postupak solvotermičke sinteze započinje smještajem monomera i smjese otapala u cjevčicu od *Pyrexa* iz koje se ciklusima zamrzavanje-pumpanje-otapanje istiskuju otopljeni plinovi. Cjevčica se zatim zapečati te zagrije do određene temperature na odgovarajuće vrijeme. Nakon hlađenja se sakuplja talog i ispire s pogodnim otapalima te suši pod vakuumom kako bi se dobio čvrsti prah. Odabir reakcijskih uvjeta i medija ključan je za kontrolu topljivosti, brzine reakcije, nukleacije i veličine rasta kristala te samoobnavljanja strukture sintetiziranog COF-a. Prilikom sinteze COF-ova visoke kristalnosti, bitni faktori su kombinacija i omjer otapala kako bi se uspostavila povoljna ravnoteža između brzina nastajanja mreže i kristalizacije. Za COF-ove koji sadrže boronatne esterske ili boroksinske poveznice koriste se smjese dioksan-mesitilen, dimetilacetamid-*o*-diklorbenzen i tetrahidrofuran-metanol, za borosilikatne COF-ove koristi se smjesa dioksan-toluen, a za hidrazonske COF-ove smjesa mesitilena, dioksana i vodene otopine octene kiseline. Kako bi se reakcija provodila pod termodinamičkom kontrolom, potrebna je određena koncentracija građevnih jedinki u smjesi otapala. Za održavanje reverzibilnosti reakcije potrebno je provoditi reakciju pod odgovarajućom temperaturom, koja je uobičajeno u rasponu 85–120 °C, ovisno o kemijskoj reaktivnosti građevnih jedinki. Reakcijski sustav mora biti zatvoren kako bi mogle biti prisutne molekule vode u sustavu jer one pokreću povratnu reakciju.<sup>13</sup>

Mikrovalni reaktori koriste se za brzu sintezu COF-ova s boronatnim esterima kao poveznicama te imaju prednost nad solvotermičkom sintezom zbog mogućnosti sinteze na velikoj skali. Mikrovalno potpomognuta ekstrakcija efikasnije uklanja nečistoće i neizreagirane reaktante, što je uzrok povećanju poroznosti produkta.<sup>13</sup>

Porozni COF-ovi mogu se sintetizirati i ionotermičkom sintezom. Ciklotrimerizacijom građevnih jedinki koje sadrže nitrilne skupine u talini  $ZnCl_2$  pri visokoj temperaturi nastaje kovalentna triazinska mreža, koja je uz visok stupanj kristalnosti izrazito kemijski i termički stabilna.  $ZnCl_2$  služi kao otapalo i katalizator za ovu djelomice reverzibilnu reakciju. Međutim, oštri reakcijski uvjeti sužavaju izbor povoljnih građevnih jedinki. Većina triazinskih kovalentnih mreža su amorfni materijali koje ne karakterizira uređenost višeg reda.<sup>13</sup>

### 2.2.1.3. Primjena

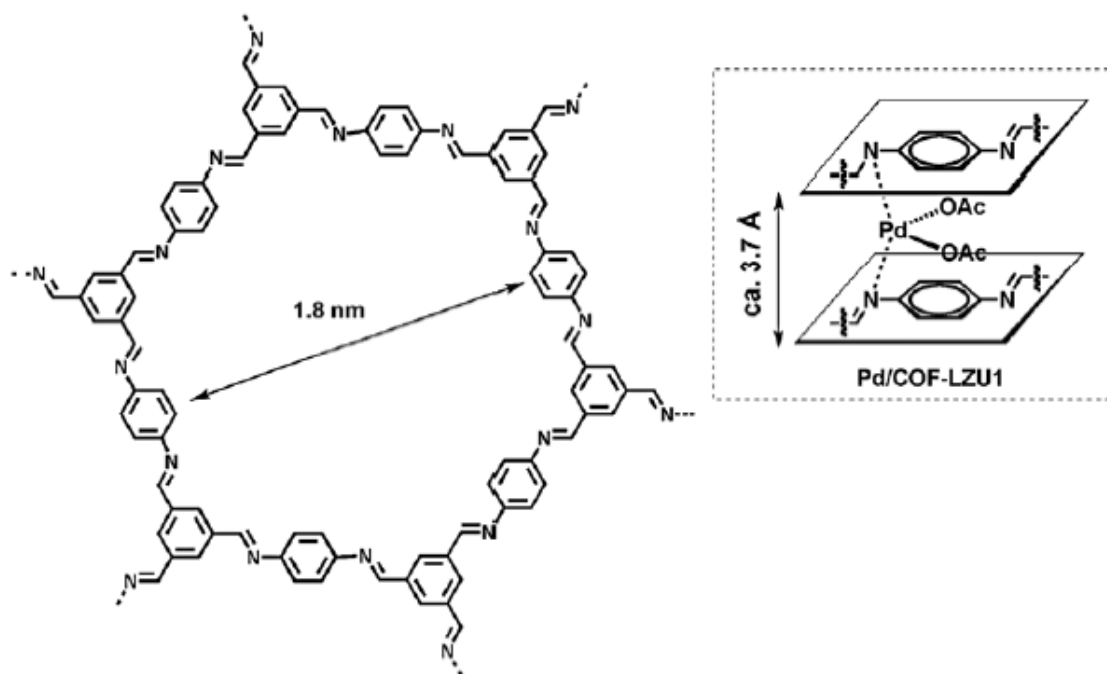
COF-ovi imaju raznoliku potencijalnu primjenu zbog visoke poroznosti te jedinstvenog molekularnog kostura. Nadalje, zbog mogućnosti ugađanja veličine i volumena pora te njihove konstitucije, moguće je povećati ili smanjiti jakost interakcija površine mreže s pojedinim

plinovima i tako postići određenu selektivnost. COF-ovi najčešće služe za pohranu vodika, metana i ugljikovog dioksida. Kapacitet adsorpcije COF-ova ovisi o veličini i volumenu pora te sastavu mreže. Imino COF-ovi prikladniji su za adsorpciju plinova zbog veće stabilnosti. Uvođenje funkcijskih skupina koje stupaju u interakciju sa željenim plinom u pore povećava efikasnost adsorpcije. Primjerice, COF-ovi s trifenilaminskim jedinicama pokazuju visok afinitet prema CO<sub>2</sub> jer s njime stupaju u dipol-dipol interakcije. Veze koje povezuju građevne jedinice također utječu na adsorpciju CO<sub>2</sub>. Zbog visoke površine i volumena pora, 3D COF-ovi posjeduju puno veći adsorpcijski kapacitet od 2D COF-ova. Kapacitet pohrane im se može povećati dopiranjem alkalijskim metalima koji povećavaju energiju vezanja. 3D COF-ovi pokazuju bolju selektivnost adsorpcije od zeolita i MOF-ova.<sup>13,17</sup>

Osim plinova, COF-ovi mogu prihvatiti razne molekule u svoje pore, poput hlapljivih organometalnih spojeva. Pripravljen je COF koji pod vakuumom može u svoju strukturu inkorporirati sublimirane molekule ferocena, ukoliko su im strukture slične.<sup>18</sup> Pripremljen je i imino COF koji u strukturi sadrži tioeterske skupine koje koordiniraju Hg<sup>2+</sup> ione i uklanjaju toksične živine spojeve iz vode.<sup>17</sup>

COF-ovi pokazuju izvrsnu katalitičku aktivnost i koriste se za metalnu katalizu, organokatalizu, fotokatalizu i elektrokatalizu. Kosturi katalitički aktivnih polimera sintetizirani su izravnom polikondenzacijom katalitički aktivnih građevnih jedinica ili poslijesintetskom funkcionalizacijom. Pore takvih polimera tada postaju nanoreaktori visoke reaktivnosti i selektivnosti.<sup>17</sup> Imino COF-ovi vežu u svoju strukturu ione paladija koordinacijskom reakcijom s dušikovim atomima imino skupina te oni postaju izrazito katalitički aktivni, stvarajući heterogeni katalitički sustav (slika 17). Takav kompleks katalizira reakciju Suzuki-Miyaura sprežanja s visokim prinosom, učinkovit je s širokim izborom reaktanata te se može koristiti u više ciklusa.<sup>16</sup> Pripravljen je i imino COF s bipiridinskim poveznicama koji uz ion paladija koordinira ione rodija, dajući dvometalni katalitički sustav.<sup>17</sup> Korištenjem salenskih liganada (*N,N'*-bis(saliciliden)etilendiamina) kao poveznice pripravljeni su kompleksi metal/salen-COF koji koordinacijom različitih metalnih iona kataliziraju različite reakcije, poput Henryjeve reakcije, Diels-Alderove reakcije, otvaranje epoksida, epoksidaciju alkena i dr. s vrlo visokom enantiomernim viškom.<sup>19</sup> Ukoliko se u strukturi COF-ova nalaze funkcijske skupine koje su elektron donori i akceptori, oni se koriste kao katalizatori za fotoreakcije. Sintetiziran je niz COF-ova s porfirinskim jedinicama s raznolikom primjenom, kao što su generiranje singletnog

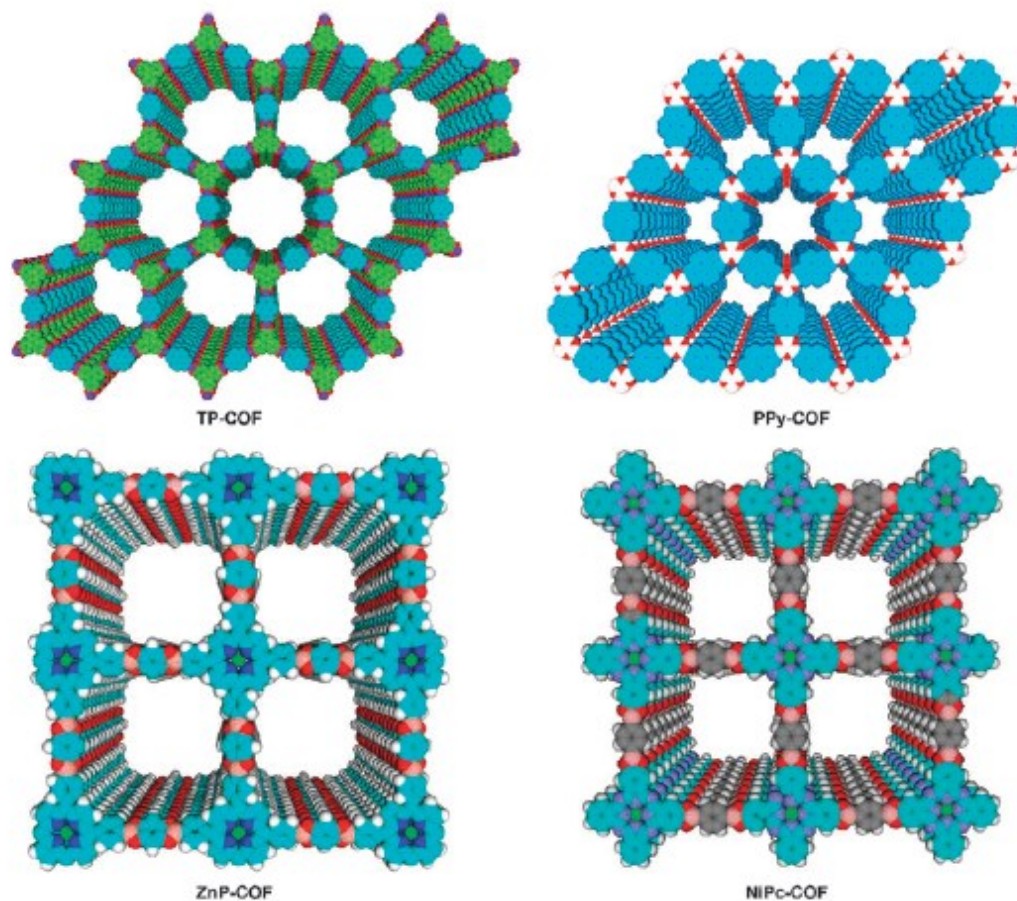
kisika uz pomoć vidljive svjetlosti, fotoizomerizacija stilbena, fotokatalitičko generiranje vodika iz vode, konverzija CO<sub>2</sub> u CO i mnoge druge.<sup>17,20</sup>



Slika 17. Shematski prikaz imino COF-a i njegove koordinacije s ionom paladija (preuzeto iz literaturnog izvora 13)

Kovalentne organske mreže se koriste za izradu poluvodičkih materijala. COF-ovi sa fotovodljivim svojstvima sintetizirani su korištenjem  $\pi$ -konjugiranih molekula za izgradnju mreža, pri čemu nastaju 2D ploče koje se  $\pi$ - $\pi$  interakcijama slažu jedne iznad drugih. Interakcijom  $\pi$ -sustava zasjenjenih 2D ploča omogućen je prijenos nabijenih čestica i fotokemijski pobuđenih stanja (ekscitona) kroz diskretne i periodične stupce (slika 18).<sup>13</sup> Izborom velikih i planarnih monomera kao građevnih jedinica povećana je električna vodljivost. COF-ovi imaju prednost nad tradicionalnim organskim i polimernim poluvodičima zbog usmjerenog prijenosa naboja. Poluvodički COF-ovi se dijele na *p*- i *n*-tip te ambipolarne poluvodiče. Poluvodički COF-ovi *p*-tipa su izgrađeni od elektronima bogatih jedinica koje tvore prošireni  $\pi$ -sustav, poput porfirina, ftalocijanina i tetratiafulvalena. Inkorporiranjem elektron odvlačućih skupina oni postaju ambipolarni poluvodiči ili poluvodiči *n*-tipa. Unatoč povoljnim svojstvima, ovi sustavi još nisu široko primjenjivi, ponajviše zbog nedovoljne količine sintetiziranih poluvodičkih COF-ova *n*-tipa koji su ključni dio fotonaponskih uređaja,

netopljivosti u organskim otapalima, dugog trajanja solvotermičke sinteze te nemogućnosti provođenja sinteze na velikoj skali.<sup>17,21</sup>



Slika 18. Shematski prikaz složenih struktura poluvodičkih COF-ova s unaprijed organiziranim i izgrađenim  $\pi$ -stupcima (preuzeto iz literaturnog izvora 13)

## 2.2.2. Kovalentni organski polimeri

### 2.2.2.1. Svojstva, sinteza i primjena

Kovalentni organski polimeri (engl. *covalent organic polymers*, COP) su amorfni porozni materijali visoke termičke stabilnosti. Imaju nisku gustoću i veliku specifičnu površinu, a time i malu masu. Mogu se slagati u 2D i 3D strukture, a netopljivi su u brojnim organskim otapalima i u vodi.<sup>22</sup> COP-ovi su sastavljeni od građevnih jedinica koje su bogate  $\pi$ -elektronima i imaju barem dvije reaktivne skupine, a to su najčešće bromareni, jodareni, aromatske boronske kiseline, aromatski aldehidi, aromatski amini i dr. Raznolikost građevnih jedinica i reaktivnih

skupina uzrok su široke primjene COP-ova. Zbog amorfne prirode i slabe topljivosti teže ih je okarakterizirati u odnosu na COF-ove.<sup>23</sup>

Za sintezu COP-ova primjenjuju se razne solvotermičke reakcije, poput kondenzacije boronskih kiselina, reakcije Schiffove baze, ciklotrimerizacije, Suzukijevog unakrsnog spreznja, Yamamotove reakcije, Sonogashira-Hagihara reakcije, oksidativnog spreznja i Friedel-Craftsove arilacije. Također se mogu pripremiti mikrovalno potpomognutom sintezom i mehanokemijskim metodama. Nadalje, razvijene su metode sinteze na čvrstoj površini, kojima nastaje jedan sloj 2D polimera kojega je moguće karakterizirati *in situ* pretražnim tunelirajućim mikroskopom.<sup>24</sup> COP-ove je moguće poslijesintetskim metodama modificirati reakcijom s radikalima ili alkalijским metalima.<sup>23</sup>

Slično kao i COF-ovi, COP-ovi se koriste za pohranu i prijenos plinova, metalnih iona, raznih otapala te molekula boja, heterogenu katalizu i fotokatalizu, u optoelektronici kao molekularni prekidači te kao poluvodiči.<sup>23,25</sup> 3D COP-ovi su korišteni za pripremu luminescentnih materijala visoke efikasnosti, čija luminescencija ne ovisi o otapalu. Također se koriste kao kemijski senzori za detekciju širokog raspona kemikalija.<sup>23</sup>

#### 2.2.2.2. Azo kovalentni organski polimeri

Azo kovalentni organski polimeri (azo-COP) su izgrađeni od aromatskih prstenova povezanih u 2D i 3D porozne strukture pomoću dvostrukih N=N veza. Specifična površina im može iznositi do  $720 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  i mogu pohraniti veliku količinu  $\text{CO}_2$  u svoje pore (do 151,3 mg po gramu polimera).<sup>12</sup> Sinteza azo-COP-ova je poprilično jednostavna i ne zahtjeva uporabu katalizatora. Mogu se pripremiti reakcijom aromatskih nitro i amino spojeva pod bazičnim uvjetima. Iznimno su stabilni na zraku pri temperaturi do  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  i u struji dušika do  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  te u kipućoj vodi. Ta stabilnost rezultat je  $\pi$ -konjugiranog sustava koji se prostire cijelom površinom polimera. Azo-COP-ovi imaju visoku temperaturu staklastog prijelaza (oko  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ), što im omogućava primjenu za optičku pohranu podataka. Pokazuju visoku  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  selektivnost, koja se povećava s temperaturom i površinom  $\pi$ -konjugiranog sustava.  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  selektivnost je rezultat većeg gubitka entropije pri adsorpciji  $\text{N}_2$  na azo skupine polimera u usporedbi s adsorpcijom  $\text{CO}_2$ . Također, zbog razlike u kvadrupolnom momentu i polarizabilnosti dviju molekula,  $\text{CO}_2$  ima veći afinitet vezanja na elektronima bogatu azo skupinu od  $\text{N}_2$ . Zahvaljujući opisanoj selektivnosti, ali i visokoj termičkoj i kemijskoj stabilnosti, azo-COP-ovi su idealni kandidati

za izdvajanje CO<sub>2</sub> nakon izgaranja fosilnih goriva u industrijskim pogonima te mogu biti od pomoći u borbi protiv globalnog zatopljenja.<sup>12, 26</sup>

### 2.2.3. Metode karakterizacije

Kovalentne organske mreže i polimeri se obično karakteriziraju difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu i polikristalnom uzorku, IR spektroskopijom, spektroskopijom NMR u čvrstom stanju, termogravimetrijskom (TG) analizom, pretražnim elektronskim mikroskopom (engl. *scanning electron microscopy*, SEM), razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) te određivanjem specifične površine.<sup>24</sup>

Strukturna analiza COF-ova sintetiziranih u monokristalnom obliku se provodi difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Ukoliko nije moguće dobiti monokristal, koristi se difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*, PXRD). Ovom tehnikom se također karakteriziraju i amorfni COP-ovi. Iz intenziteta i oblika signala u difraktogramu polikristalnog uzorka moguće je odrediti radi li se o kristalnom ili amorfnom uzorku, tj. mreži ili polimeru. Oštri i intenzivni signali pokazatelj su da je uzorak kristalan, dok široki signali ukazuju na amorfne polimere. IR spektroskopija služi za određivanje prisutnih funkcijskih skupina u uzorku analiziranjem vrpce u IR spektru karakterističnih za određene vibracije pojedinih veza. Budući da je većina COF-ova i COP-ova netopljiva u organskim otapalima, za strukturnu karakterizaciju je vrlo korisna tehnika CP-MAS (engl. *cross-polarization magic-angle spinning*) spektroskopije NMR u čvrstom stanju. Najčešće se primjenjuju tehnike <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N i <sup>29</sup>Si NMR jer dobiveni spektri imaju visoku razlučivost te signale visokih intenziteta, dok se zbog jakih homonuklearnih dipol-dipol interakcija <sup>1</sup>H NMR u čvrstom stanju ne primjenjuje u analizi COP-ova i COF-ova. Pretražni elektronski mikroskop (SEM) služi za *in situ* određivanje morfologije, defekata, nečistoća i veličine domena 2D polimera i mreža. TG analiza se zasniva na promjeni mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i vremenu. Ovom metodom se određuje termička stabilnost COF-ova i COP-ova, tj. temperatura raspada polimera ili mreže. Poroznost i površina COF-ova i COP-ova određuju se mjerenjem adsorpcije/desorpcije plinova, najčešće dušika i argona.<sup>23,24</sup>

Za karakterizaciju aromatskih azo kovalentnih organskih polimera korištena je IR spektroskopija, elementna analiza, spektroskopija NMR u čvrstom stanju (<sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C CP-MAS NMR), TG analiza i UV-VIS spektroskopija u čvrstom stanju. U IR spektru azo-COP-ova

uočavaju se vrpce karakteristične za istežanje N=N veze pri 1447 i 1403  $\text{cm}^{-1}$  te vrpce pri 1520 i 1340  $\text{cm}^{-1}$  koje odgovaraju istežanju N–O veze, što obično ukazuje na postojanje neizreagiranih terminalnih nitro skupina. Uočljiva je i vrpca karakteristična za istežanje C=C veze aromatskih spojeva pri 1610  $\text{cm}^{-1}$ . Prisutnost nitro skupina potvrđuje se elementnom analizom koja ukazuje na prisutnost kisika. Kisik može potjecati i od vlage zarobljene unutar polimera. Ukoliko se u IR spektru pojave vrpce u rasponu 3600–3000  $\text{cm}^{-1}$  u strukturi su prisutne terminalne amino skupine. Azo-COP-ovi su amorfne prirode, stoga će u difraktogramu polikristalnog uzorka davati široki signal. TG analizom utvrđeno je da su azo-COP-ovi termički stabilni do 350 °C na zraku te do 300 °C u struji dušika.<sup>12, 26</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali i metode

#### 3.1.1. Materijali

Pri izradi eksperimentalnog dijela korištene su sljedeće kemikalije: 4-nitroacetofenon ( $M_r = 165,15$ ; *Sigma*), destilirana voda, ledena octena kiselina, apsolutni etanol (*Gram-mol*), tionil-klorid (*Sigma*), bezvodni dietil-eter (*J. T. Baker*), dimetilformamid (DMF; *Fischer Chemical*), tetrahidrofuran (THF; *Fischer Chemical*), kalijev hidroksid (*Gram-mol*), aceton (*Gram-mol*), 4-nitrobenzaldehyd ( $M_r = 151,12$ ; *Sigma*), amonijev acetat (*Gram-mol*), 1,4-fenilendiamin (benzen-1,4-diamin;  $M_r = 108,14$ ; *Sigma*), 4,4'-diaminodifenilsulfid (4-(4-aminofenil)sulfanilanilin;  $M_r = 216,30$ ; *Aldrich*), 4,4'-etilendianilin (4-[2-(4-aminofenil)etil]anilin;  $M_r = 212,29$ ; *Sigma*). Sve kemikalije bile su analitičke čistoće te su korištene bez daljnjeg pročišćavanja.

#### 3.1.2. Metode

Identifikacija i karakterizacija sintetiziranih spojeva izvršene su pomoću IR spektroskopije, TG-IR analize i difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.

IR spektri snimani su na FT-IR spektrometru *Perkin Elmer Spectrum Two* u rasponu od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  uz spektralno razlučivanje od 4  $\text{cm}^{-1}$ , a konačni spektar je uprosječen rezultat 10 uzastopnih mjerenja. Dobiveni spektri su analizirani u programu *Perkin Elmer Spectrum V10*. Uzorci za analizu su pripremljeni tehnikom KBr pastile, miješajući usitnjeni produkt i prah KBr-a u približnom omjeru 1:100.

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  $2\theta$  od  $3^\circ$  do  $40^\circ$ .

TG-IR analiza provedena je na *Mettler Toledo TGA-DSC 3+* termovagi spregnutoj s *Nicolet iS50 FTIR* spektrometrom s plinskom ćelijom. Termička mjerenja provedena su u



rasponu temperatura od 25 °C do 800 °C uz brzinu zagrijavanja 10 °C/min te uz protok reaktivnog dušika 50 mL/min i protok zaštitnog dušika 20 mL/min. Termogrami su obrađeni u programu STARe Evaluation. Spektroskopska analiza provedena je pri temperaturi dovodne cijevi i plinske ćelije od 200 °C, u spektralnom rasponu od 4000 do 400 cm<sup>-1</sup> uz spektralno razlučivanje od 4 cm<sup>-1</sup>, a vrijeme između spektara iznosilo je 0,7 min. Identifikacija komponenata u plinu napravljena je pomoću HR Nicolet Vapor Phase baze podataka u programu OMNIC.

### 3.2. Sinteza aromatskih trinitro spojeva

#### 3.2.1. Sinteza 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzena (TNPB)

Sinteza je provedena prema literaturnom postupku.<sup>27</sup> U suspenziju 10,6 g (60,6 mmol) 4-nitroacetofenona u 17,5 ml apsolutnog etanola dokapano je 7,3 ml (100 mmol) tionil-klorida, nakon čega je reakcijska smjesa ugrijana na uljnoj kupelji i refluksirana 1 sat. Nakon hlađenja smjesa je profiltrirana preko Büchnerovog lijevka, a zaostali talog je ispran sa 100 mL destilirane vode, 50 mL dietil-etera i 50 mL etanola. Izolirano je 6,83 g narančastog 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzena (TNPB) uz iskorištenje reakcije od 77 %.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 1664; 1592; 1515; 1342; 1269; 1207; 1106; 842; 746; 693.

#### 3.2.2. Sinteza 2,4,6-tris(4-nitrofenil)piridina (TNPP)

Sinteza je provedena prema literaturnom postupku.<sup>28</sup> U 37,5 mL ledene octene kiseline je otopljeno 2,27 g 4-nitrobenzaldehyda (15 mmol), 4,96 g 4-nitroacetofenona (30 mmol) i 15 g amonijeva acetata (145 mmol). Reakcijska smjesa je ugrijana na uljnoj kupelji i refluksirana 3 sata pri 120 °C uz miješanje na magnetskoj mješalici. Nakon hlađenja smjesa je profiltrirana preko Büchnerovog lijevka, a zaostali talog je ispran s 20 mL octene kiseline i 20 mL hladnog etanola. Izolirano je 3,03 g 2,4,6-tris(4-nitrofenil)piridina (TNPP) uz iskorištenje reakcije od 50 %.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 1688; 1674; 1591; 1554; 1516; 1430; 1350; 1241; 1106.

### 3.3. Sinteza aromatskih azo spojeva

#### 3.3.1. Sinteza azo polimera 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzen/1,4-fenilendiamin (azo-1)

Sinteza je provedena prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.<sup>12</sup> Suspenziji 500 mg (1,132 mmol) 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzena i 183,6 mg (1,698 mmol) 1,4-fenilendiamina u 50 mL DMF-a dodano je 640 mg (11,30 mmol) kalijevog hidroksida. Aparatura je propuhana argonom nakon čega je reakcijska smjesa grijana na uljnoj kupelji 24 sata pri 150 °C uz miješanje na magnetskoj mješalici. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 250 mL destilirane vode, miješana 1 sat i profiltrirana preko sinter-lijevka poroziteta 4. Zaostali talog je ispran u obrocima sa 100 mL vruće destilirane vode, zatim s 30 mL acetona i 20 mL tetrahidrofurana. Nakon sušenja dobiveno je 396 mg tamnocrvenog produkta.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3442; 3366; 1592; 1515; 1446; 1390; 1347; 1246; 1174; 1107.

#### 3.3.2. Sinteza azo polimera 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzen/4,4'-diaminodifenilsulfid (azo-2)

Sinteza je provedena prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.<sup>12</sup> Suspenziji 500 mg (1,132 mmol) 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzena i 367,3 mg (1,698 mmol) 4,4'-diaminodifenilsulfida u 50 mL DMF-a dodano je 640 mg (11,30 mmol) kalijevog hidroksida. Aparatura je propuhana argonom nakon čega je reakcijska smjesa grijana na uljnoj kupelji 24 sata pri 150 °C uz miješanje na magnetskoj mješalici. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 250 mL destilirane vode, miješana 1 sat i profiltrirana preko sinter-lijevka poroziteta 4. Zaostali talog je ispran u obrocima sa 100 mL vruće destilirane vode, zatim s 30 mL acetona i 20 mL tetrahidrofurana. Nakon sušenja dobiveno je 197 mg tamnocrvenog produkta.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3452; 3370; 3072; 1597; 1515; 1443; 1394; 1345; 1246; 1107.

#### 3.3.3. Sinteza azo polimera 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzen/4,4'-etilendianilin (azo-3)

Sinteza je provedena prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.<sup>12</sup> Suspenziji 500 mg (1,132 mmol) 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzena i 360,5 mg (1,698 mmol) 4,4'-etilendianilina u 50 mL DMF-a dodano je 640 mg (11,30 mmol) kalijevog hidroksida. Aparatura je propuhana argonom nakon čega je reakcijska smjesa grijana na uljnoj kupelji 24 sata pri 150 °C uz miješanje na magnetskoj mješalici. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 250

mL destilirane vode, miješana 1 sat i profiltrirana preko sinter-lijevka poroziteta 4. Zaostali talog je ispran u obrocima sa 100 mL vruće destilirane vode, zatim s 30 mL acetona i 20 mL tetrahidrofurana. Nakon sušenja dobiveno je 384 mg crnog produkta.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3438; 3380; 3029; 2924; 2851; 1597; 1512; 1445; 1402; 1346; 1209; 1111.

#### 3.3.4. *Sinteza azo polimera 2,4,6-tris(4-nitrofenil)piridin/1,4-fenilendiamin (azo-4)*

Sinteza je provedena prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.<sup>12</sup> Suspenziji 500 mg (1,132 mmol) 2,4,6-tris(4-nitrofenil)piridina i 183,6 mg (1,698 mmol) 1,4-fenilendiamina u 50 mL DMF-a dodano je 640 mg (11,30 mmol) kalijevog hidroksida. Aparatura je propuhana argonom nakon čega je reakcijska smjesa grijana na uljnoj kupelji 24 sata pri 150 °C uz miješanje na magnetskoj mješalici. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 250 mL destilirane vode, miješana 1 sat i profiltrirana preko sinter-lijevka poroziteta 4. Zaostali talog je ispran u obrocima sa 100 mL vruće destilirane vode, zatim s 30 mL acetona i 20 mL tetrahidrofurana. Nakon sušenja dobiveno je 429 mg crnog produkta.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3442; 3370; 2928; 2851; 1587; 1543; 1512; 1457; 1424; 1385; 1346; 1232; 1178; 1101.

#### 3.3.5. *Sinteza azo polimera 2,4,6-tris(4-nitrofenil)piridin/4,4'-diaminodifenilsulfid (azo-5)*

Sinteza je provedena prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.<sup>12</sup> Suspenziji 500 mg (1,132 mmol) 2,4,6-tris(4-nitrofenil)piridina i 367,3 mg (1,698 mmol) 4,4'-diaminodifenilsulfida u 50 mL DMF-a dodano je 640 mg (11,30 mmol) kalijevog hidroksida. Aparatura je propuhana argonom nakon čega je reakcijska smjesa grijana na uljnoj kupelji 24 sata pri 150 °C uz miješanje na magnetskoj mješalici. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 250 mL destilirane vode, miješana 1 sat i profiltrirana preko sinter-lijevka poroziteta 4. Zaostali talog je ispran u obrocima sa 100 mL vruće destilirane vode, zatim s 30 mL acetona i 20 mL tetrahidrofurana. Nakon sušenja dobiveno je 457 mg crnog produkta.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3438; 3039; 2923; 2851; 1591; 1540; 1515; 1491; 1461 1424; 1385; 1342; 1232; 1179; 1111.

### 3.3.6. *Sinteza azo polimera 2,4,6-tris(4-nitrofenil)piridin/4,4'-etilendianilin (azo-6)*

Sinteza je provedena prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.<sup>12</sup> Suspenziji 500 mg (1,132 mmol) 2,4,6-tris(4-nitrofenil)piridina i 360,5 mg (1,698 mmol) 4,4'-etilendianilina u 50 mL DMF-a dodano je 640 mg (11,30 mmol) kalijevog hidroksida. Aparatura je propuhana argonom nakon čega je reakcijska smjesa grijana na uljnoj kupelji 24 sata pri 150 °C uz miješanje na magnetskoj mješalici. Nakon hlađenja smjesa je ulivena u 250 mL destilirane vode, miješana 1 sat i profiltrirana preko sinter-lijevka poroziteta 4. Zaostali talog je ispran u obrocima sa 100 mL vruće destilirane vode, zatim s 30 mL acetona i 20 mL tetrahidrofurana. Nakon sušenja dobiveno je 440 mg crnog produkta.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3442; 3062; 2928; 2851; 1592; 1539; 1515; 1457; 1424; 1385; 1342; 1236; 1174; 1101.

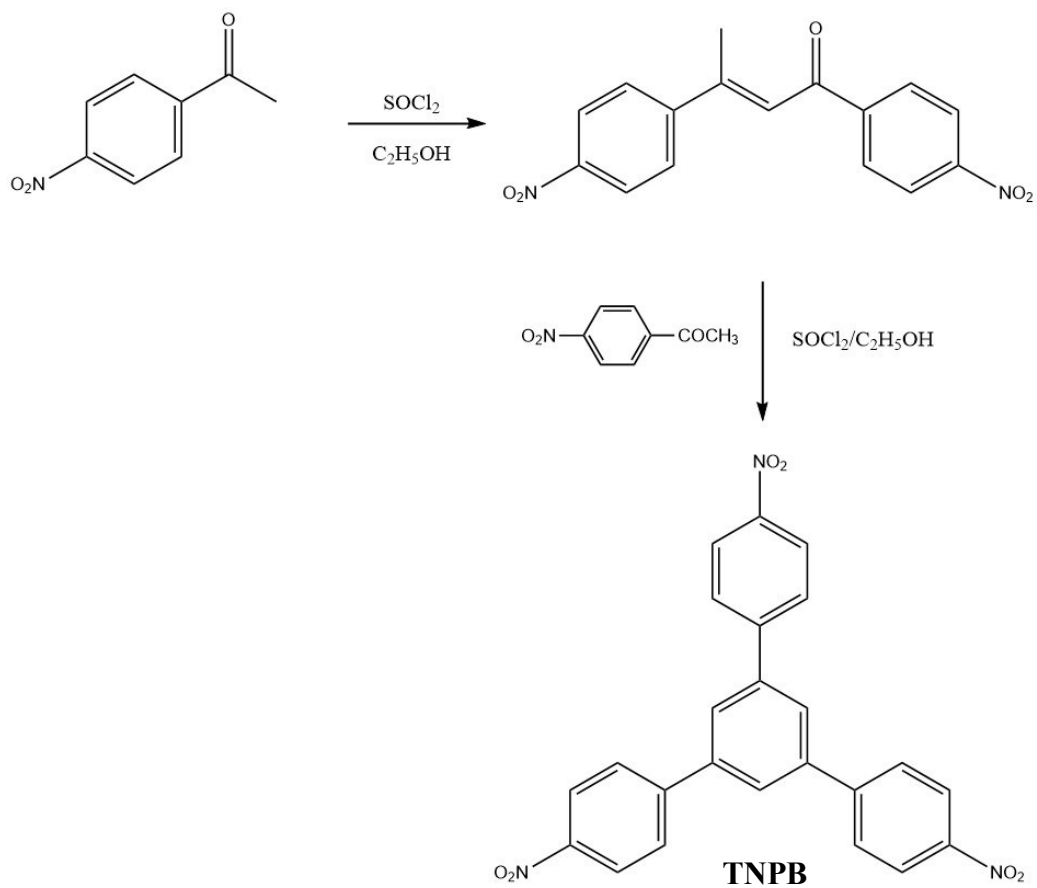
## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

U sklopu ovog diplomskog rada sintetizirani su aromatski trinitro derivati sa benzenskom (**TNPB**) i piridinskom (**TNPP**) jezgrom te su analizirani IR spektroskopijom i difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Trinitro derivati su zatim korišteni kao polazni spojevi za sintezu novih aromatskih azo kovalentnih organskih polimera (**azo 1-6**). Azo polimeri **1-6** su sintetizirani reakcijom kondenzacije aromatskih diamino spojeva (1,4-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenulsulfida i 4,4'-etilendianilina) s trinitro derivatima (**TNPB** i **TNPP**) u bazičnim uvjetima. Pripremljenim azo polimerima snimljeni su IR spektri te su uspoređeni s IR spektrima reaktanata. Snimljeni su i difraktogrami polikristalnih uzoraka reaktanata i azo polimera kako bi se potvrdilo nastajanje nove faze te procijenila kristalnost, odnosno amorfnost sintetiziranih polimera. Nadalje, produkti su podvrgnuti termogravimetrijskoj (TG) analizi kako bi im se odredila termička stabilnost. Snimljeni su TG-IR spektri u svrhu identifikacije plinovitih produkata razgradnje azo polimera.

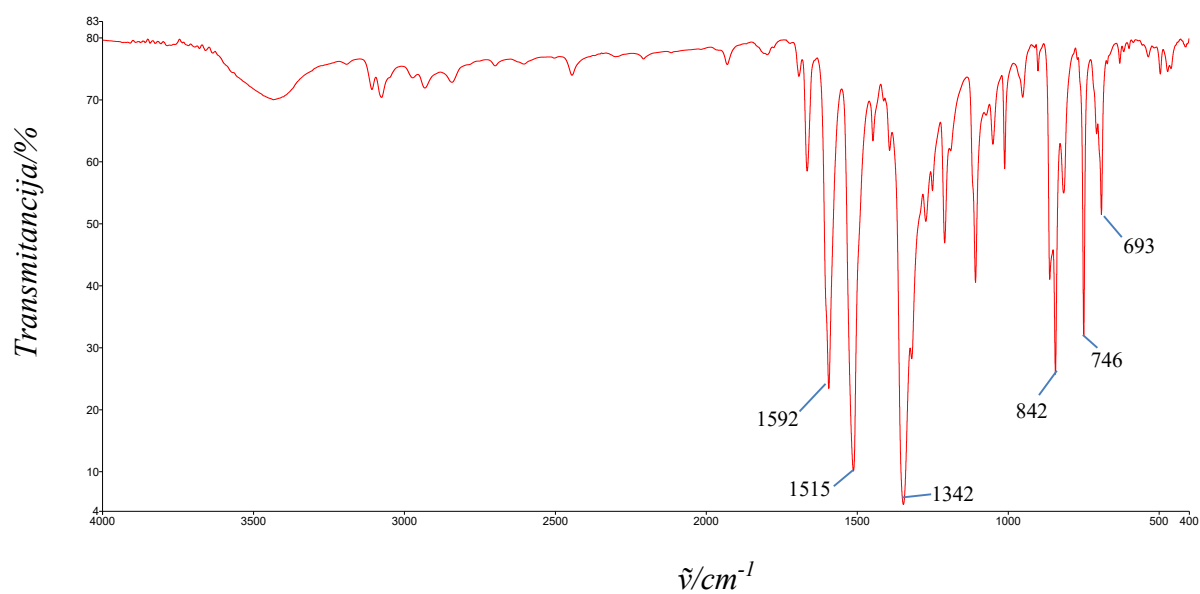
### 4.1. Aromatski trinitro spojevi

#### 4.1.1. Priprava i karakterizacija 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzena (**TNPB**)

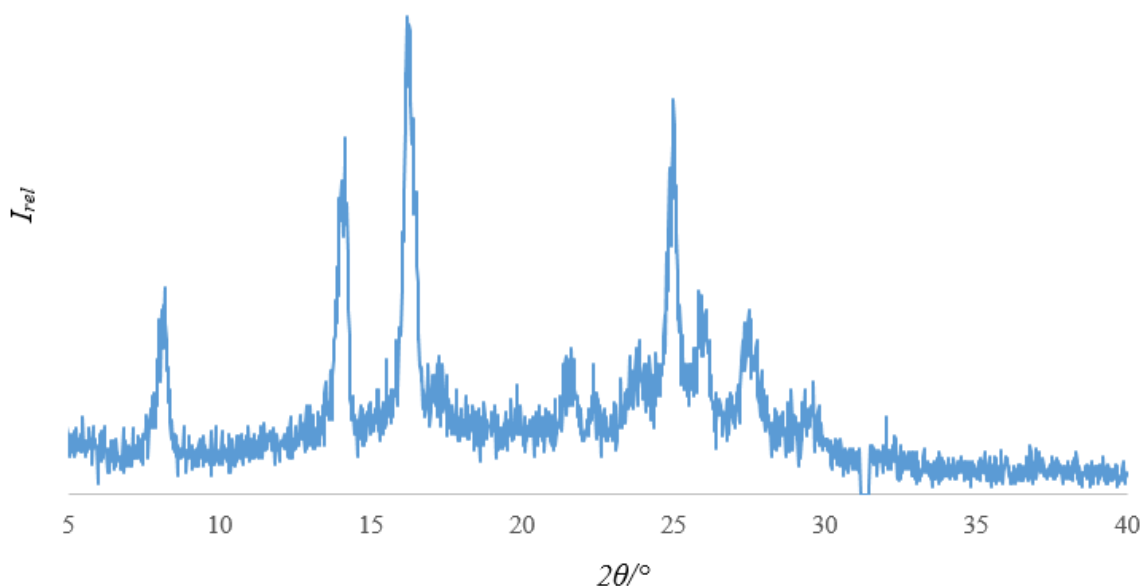
Trinitro spoj **TNPB** pripremljen je reakcijom samokondenzacije 4-nitroacetofenona uz tionil-klorid u apsolutnom etanolu (slika 19).<sup>27</sup> Nakon filtriranja reakcijske smjese i ispiranja taloga dobiven je čvrsti praškasti produkt narančaste boje. Pripremljeni spoj nije topljiv u vodi, etanolu i dietil-eteru. Nakon sušenja spoju je snimljen IR spektar (slika 20). U spektru su uočene vrpce karakteristične za istežanje C=C veze u benzenskom prstenu pri 1592 cm<sup>-1</sup>. Vrpce jakog intenziteta pri 1515 i 1342 cm<sup>-1</sup> mogu se pripisati antisimetričnom i simetričnom istežanju N–O veze nitro skupine. Vrpce pri 842, 746 i 693 cm<sup>-1</sup> karakteristične su za svijanje =C-H veza izvan ravnine. Ovi podaci u skladu su sa onima iz literature.<sup>27</sup> Produkt je karakteriziran i difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Difraktogram polikristalnog uzorka **TNPB**-a sadrži oštre maksimume što ukazuje na kristalnost spoja (slika 21).



Slika 19. Shematski prikaz sinteze trinitro spoja TNPB



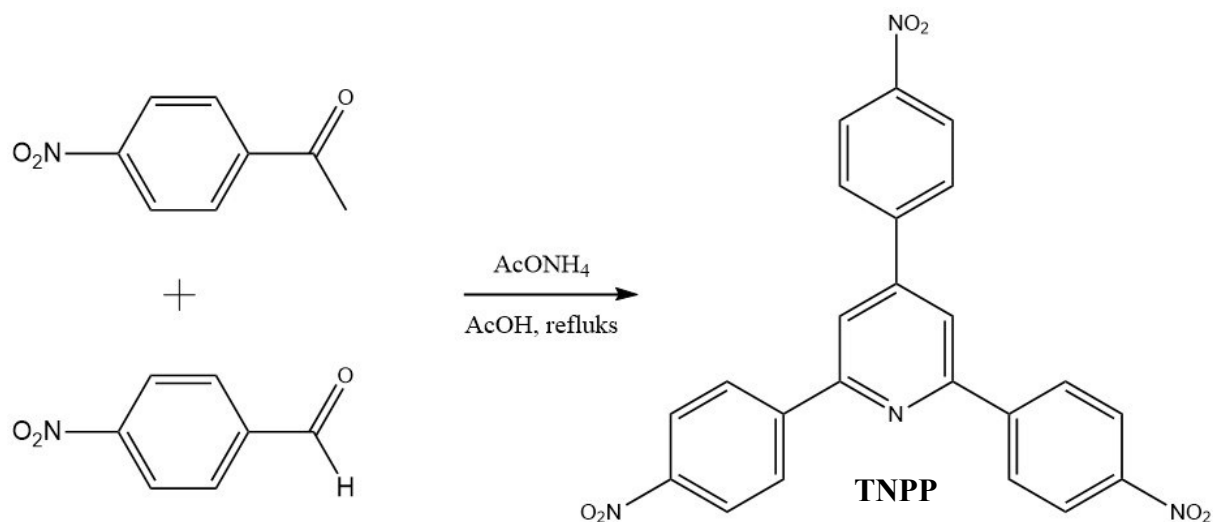
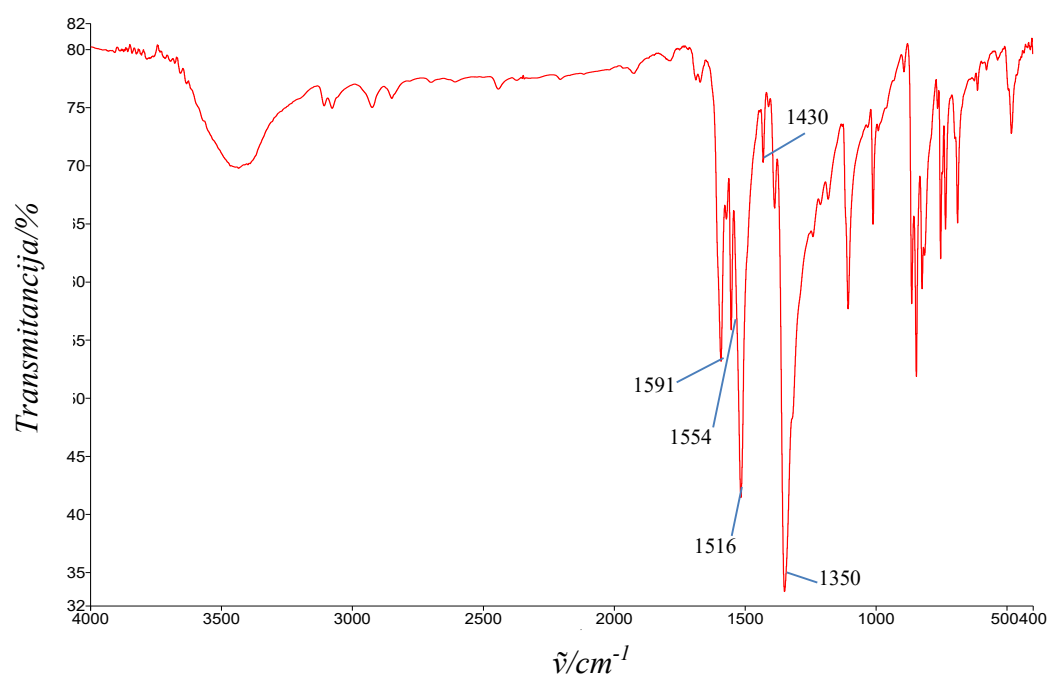
Slika 20. IR spektar trinitro spoja TNPB



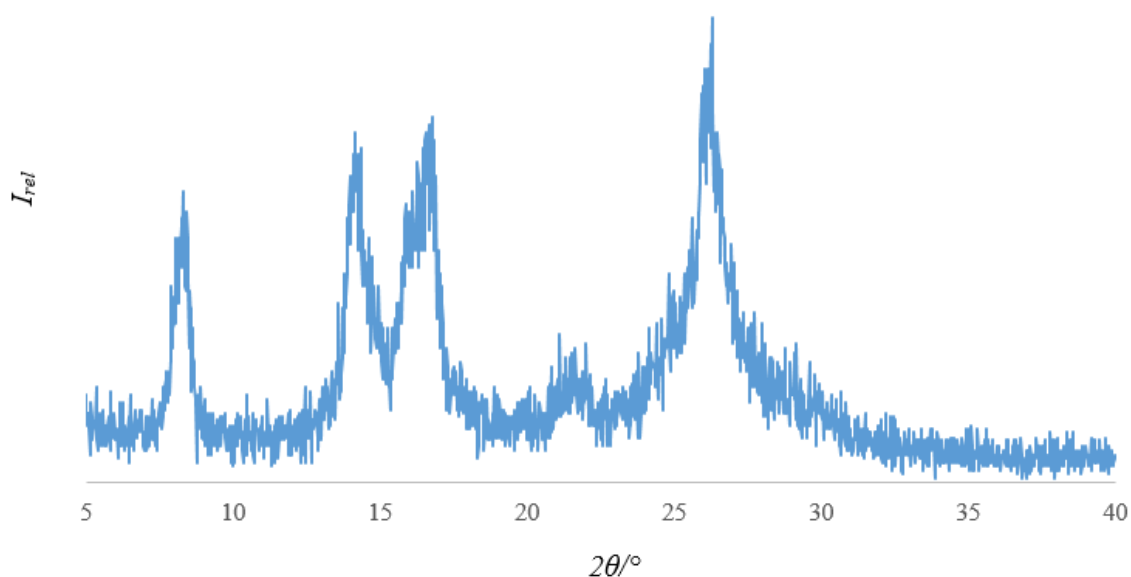
Slika 21. Difraktogram polikristalnog uzorka trinitro spoja **TNPB**

#### 4.1.2. Priprava i karakterizacija 2,4,6-tris(4-nitrofenil)piridina (**TNPP**)

Trinitro spoj **TNPP** pripremljen je modificiranom Čičibabinovom reakcijom 4-nitrobenzaldehida i 4-nitroacetofenona uz prisutnost amonijevog acetata (slika 22).<sup>28</sup> Nakon filtriranja reakcijske smjese i ispiranja taloga dobiven je čvrsti praškasti produkt. Pripremljeni spoj nije topljiv u vodi, etanolu i octenoj kiselini. Nakon sušenja spoju je snimljen IR spektar (slika 23). U spektru su uočene vrpce karakteristične za antisimetrično i simetrično istezanje N–O veze nitro skupine pri 1516 i 1350  $\text{cm}^{-1}$  te vrpce pri 1430, 1554 i 1591  $\text{cm}^{-1}$  koje se redom pripisuju istezanju C=C i C=N veza piridina te C=C veza fenilnih prstenova. Ovi podaci u skladu su sa onima iz literature.<sup>28</sup> Produkt je karakteriziran i difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Difraktogram polikristalnog uzorka **TNPP**-a sadrži oštre maksimume što ukazuje na kristalnost spoja (slika 24).

Slika 22. Shematski prikaz sinteze trinitro spoja **TNPP**Slika 23. IR spektar trinitro spoja **TNPP**



Slika 24. Difraktogram polikristalnog uzorka trinitro spoja **TNPP**

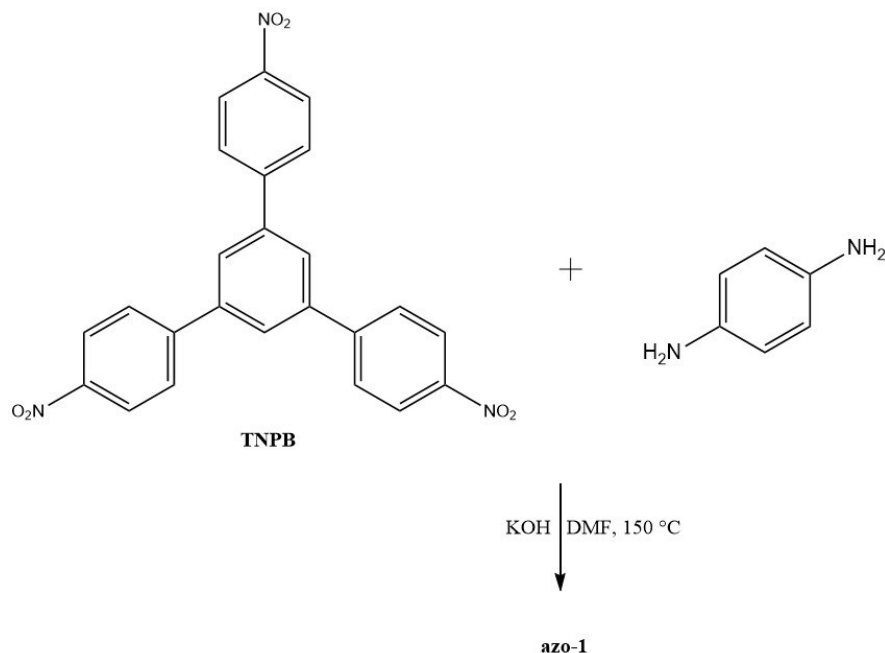
## 4.2. Aromatski azo polimeri

Aromatski azo polimeri (**azo 1-6**) pripremljeni su kondenzacijskom reakcijom trinitro spojeva **TNPB** i **TNPP** sa aromatskim amino spojevima 1,4-fenilendiaminom, 4,4'-diaminodifenilsulfidom i 4,4'-etilendianilinom u bazičnim uvjetima u molarnom omjeru 3/2. Provedeno je ukupno šest kondenzacijskih reakcija te su nakon obrade reakcijskih smjesa, tj. filtriranja te ispiranja zaostalog taloga vodom i organskim otapalima, uspješno izolirani čvrsti produkti tamnocrvene do crne boje. Produkti su potom okarakterizirani IR spektroskopijom, difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i termogravimetrijskom analizom u sprezi s IR spektroskopijom (TG-IR analizom). IR spektri i difraktogrami polikristalnih uzoraka azo polimera uspoređeni su s IR spektrima i difraktogramima polikristalnih uzoraka odgovarajućih polaznih spojeva.

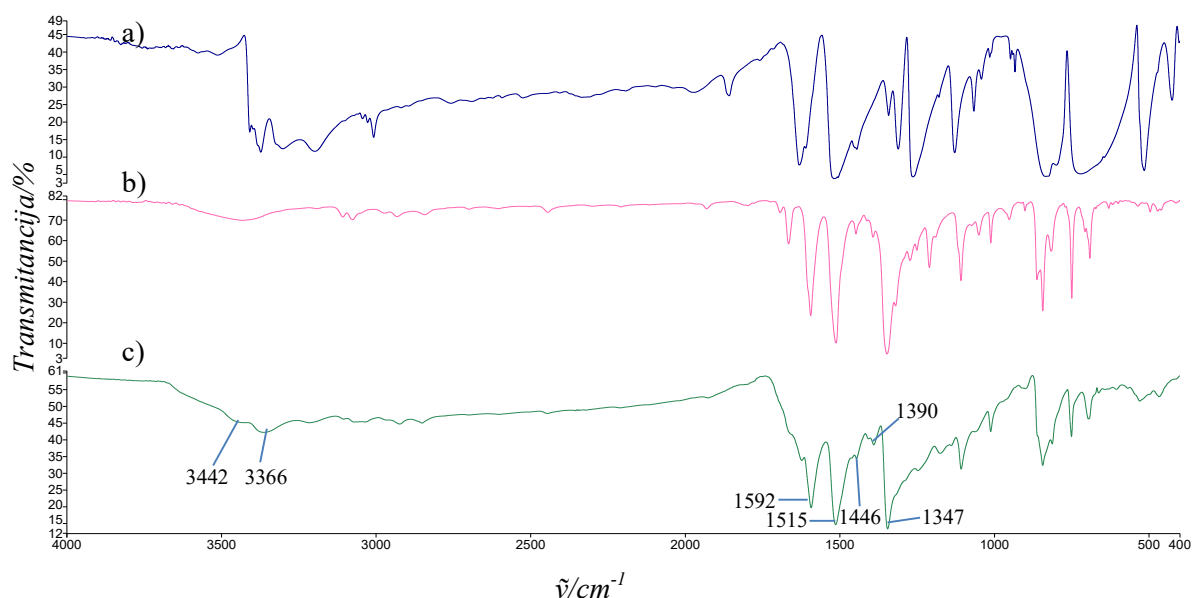
### 4.2.1. Azo polimer *azo-1*

Azo polimer **azo-1** sintetiziran je reakcijom trinitro spoja **TNPB** i 1,4-fenilendiamina te je izoliran produkt tamnocrvene boje (slika 25). Spoj nije topljiv u vodi, acetonu, DMF-u i THF-u. IR spektar spoja **azo-1** sadrži vrpce visokog intenziteta pri 1515 i 1347  $\text{cm}^{-1}$  karakteristične za antisimetrično i simetrično istežanje N–O veze aromatskih nitro skupina vjerojatno prisutnih na krajevima polimera te intenzivnu vrpcu pri 1592  $\text{cm}^{-1}$  karakterističnu za istežanje C=C veze

aromatskih prstenova (slika 26). Navedene vrpce su zajedničke polaznom spoju **TNPB** i dobivenom azo polimeru. Vrpce niskog intenziteta uočene pri 1446 i 1390  $\text{cm}^{-1}$  pripisuju se istežanju azo veze. Pri 3442 i 3366  $\text{cm}^{-1}$  uočene su vrpce koje odgovaraju istežanju N–H veze primarnih amina, a može se pretpostaviti da potječu od terminalnih amino skupina.

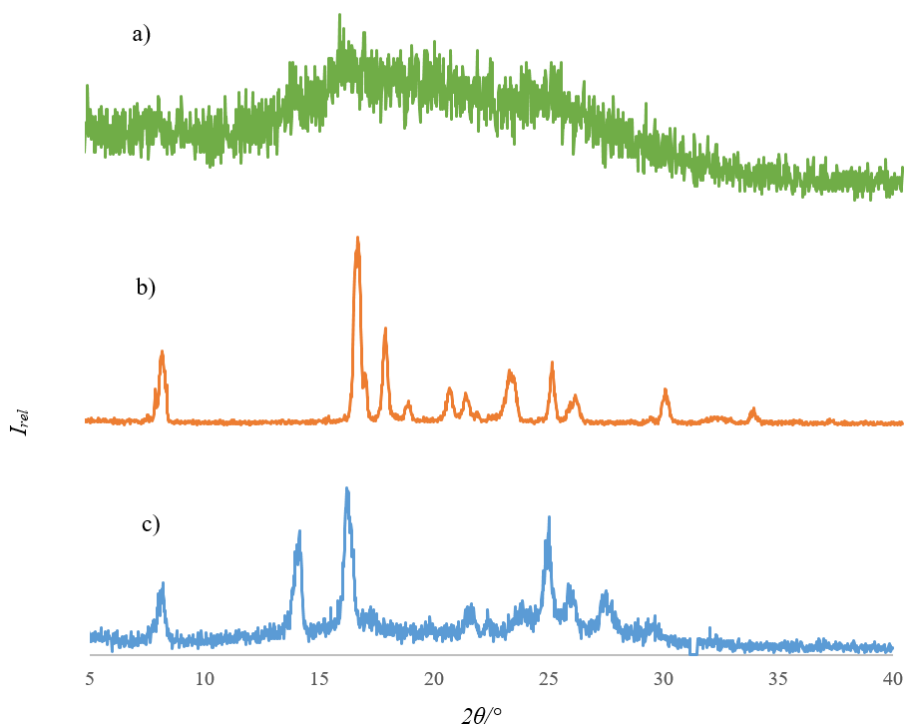


Slika 25. Shematski prikaz sinteze azo polimera **azo-1**



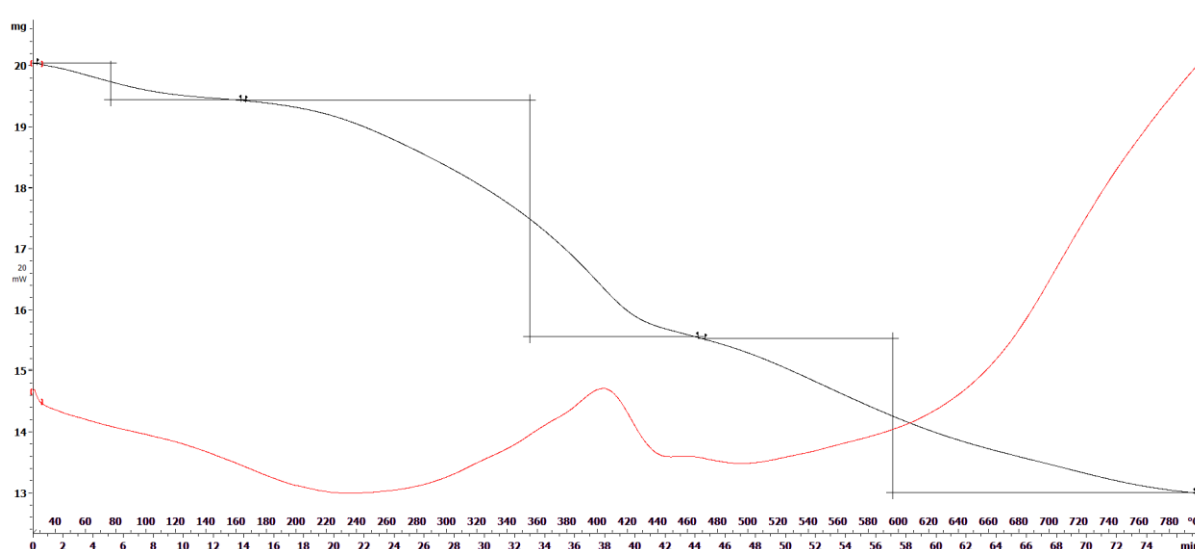
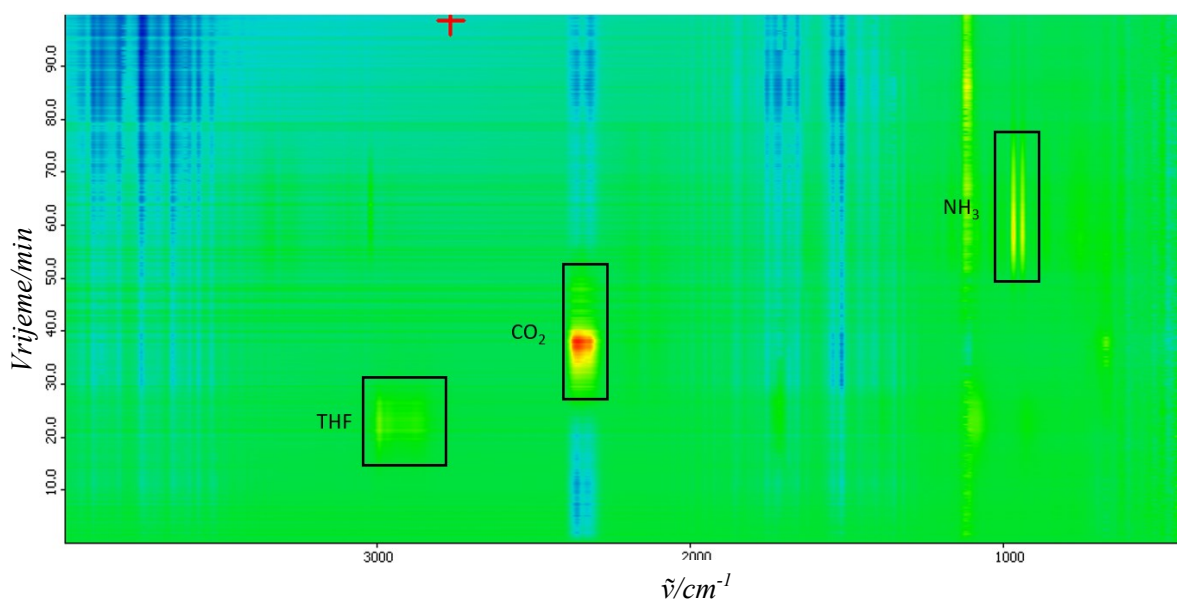
Slika 26. Usporedba IR spektara a) 1,4-fenilendiamina, b) trinitro spoja **TNPB** i c) azo polimera **azo-1**

U difraktogramu polikristalnog uzorka azo polimera **azo-1** se ne opažaju signali reaktanata što upućuje na nastanak novog produkta. Difraktogram azo polimera karakterizira široki signal u rasponu 10–35° što ukazuje na amorfnost nastalog produkta, za razliku od polaznih spojeva koji su kristalni (slika 27). Ovaj rezultat u skladu je s literaturnim podacima o amorfnoj strukturi azo COP-ova.<sup>12</sup>



Slika 27. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka a) azo polimera **azo-1**, b) 1,4-fenilendiamina i c) trinitro spoja **TNPB**

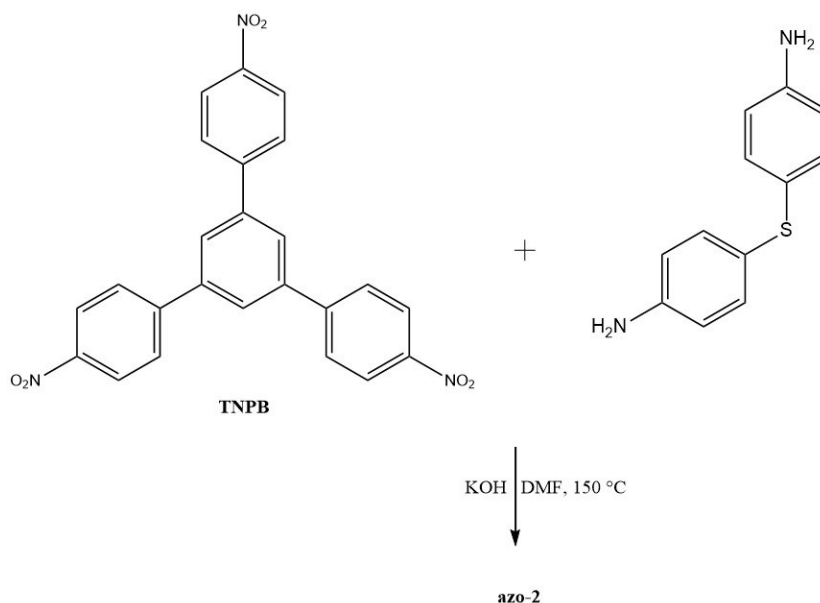
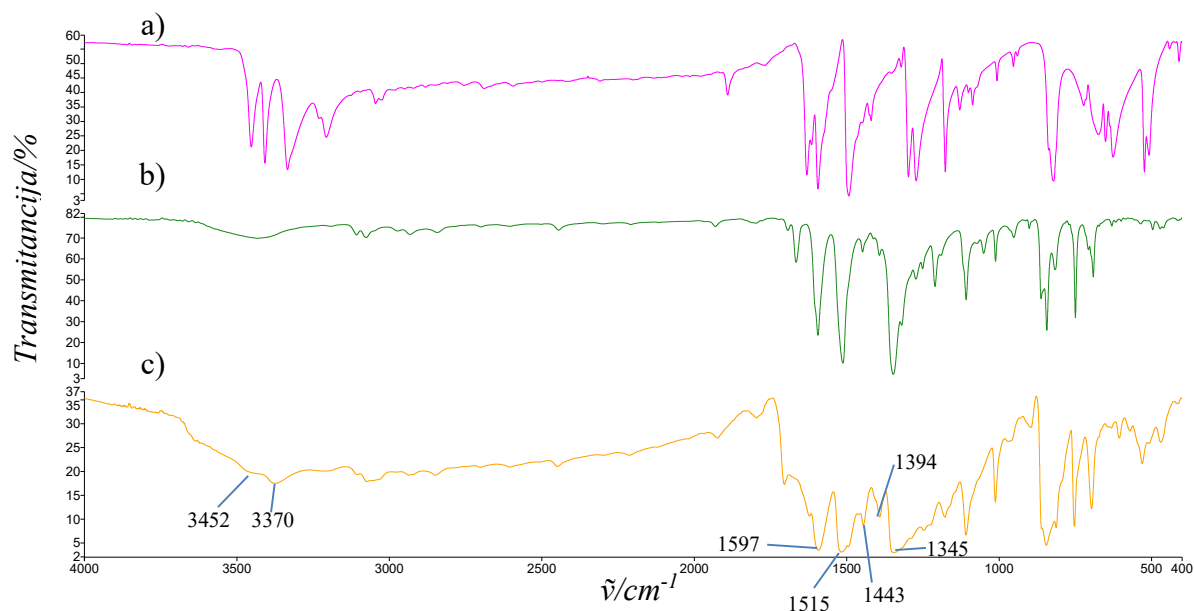
Provedena je TG-IR analiza pripremljenog polimera **azo-1** (slike 28 i 29). Iz termograma (slika 28) se može uočiti da uzorak gubi masu u tri koraka. Na temelju IR analize plinovitih produkata razgradnje polimera **azo-1** koji se oslobađaju pri određenom vremenu i temperaturi (slika 29) pretpostavljen je način raspada uzorka. Prvi gubitak mase do približno 160 °C pripisuje se desorpciji THF-a (slika 29) koji je korišten za ispiranje polimera **azo-1**. U drugom koraku, u području od 170 do 470 °C, dolazi do izlaska CO<sub>2</sub> (slika 29) koji je vjerojatno adsorbiran za azo veze polimera. U zadnjem koraku, u približnom području od 480 do 800 °C, uzorak se raspada te iz njega izlazi amonijak (slika 29) koji vjerojatno potječe iz terminalnih amino skupina polimera.

Slika 28. Termogram azo polimera **azo-1**Slika 29. 2D TG-IR spektar azo polimera **azo-1**

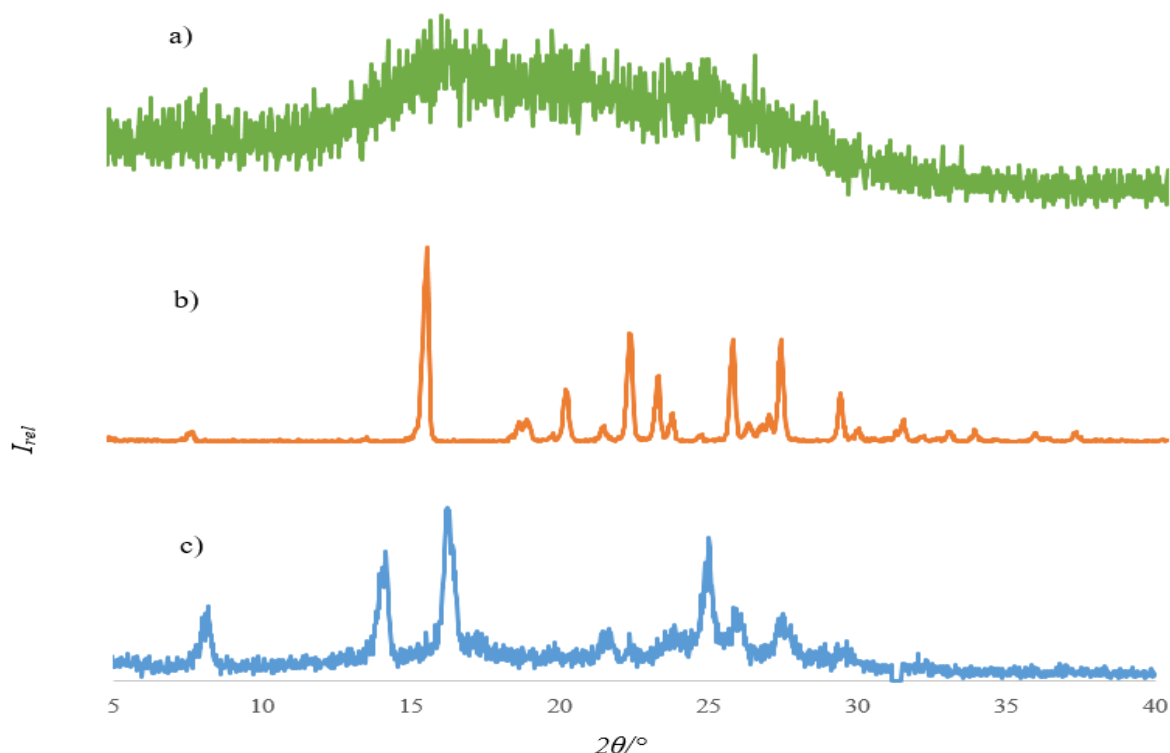
#### 4.2.2. Azo polimer **azo-2**

Azo polimer **azo-2** sintetiziran je reakcijom trinitro spoja **TNPB** i 4,4'-diaminodifenilsulfida te je izoliran produkt tamnocrvene boje (slika 30). Spoj nije topljiv u vodi, acetonu, DMF-u i THF-u. Nakon sušenja polimeru **azo-2** snimljen je IR spektar koji je uspoređen s IR spektrima reaktanata (slika 31). IR spektar spoja **azo-2** sadrži vrpce visokog intenziteta pri 1515 i 1345  $cm^{-1}$  karakteristične za antisimetrično i simetrično istežanje N–O veze aromatskih nitro skupina

vjerojatno prisutnih na krajevima polimera te intenzivnu vrpceu pri  $1597\text{ cm}^{-1}$  karakterističnu za istežanje C=C veze aromatskih prstenova. Navedene vrpce su zajedničke polaznom spoju **TNPB** i dobivenom azo polimeru. Vrpce niskog intenziteta uočene pri  $1443$  i  $1394\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se istežanju azo veze. Prisutne su i vrpce karakteristične za istežanje N–H veza primarnih amina pri  $3452$  i  $3370\text{ cm}^{-1}$  koje bi mogle pripadati terminalnim amino skupinama.

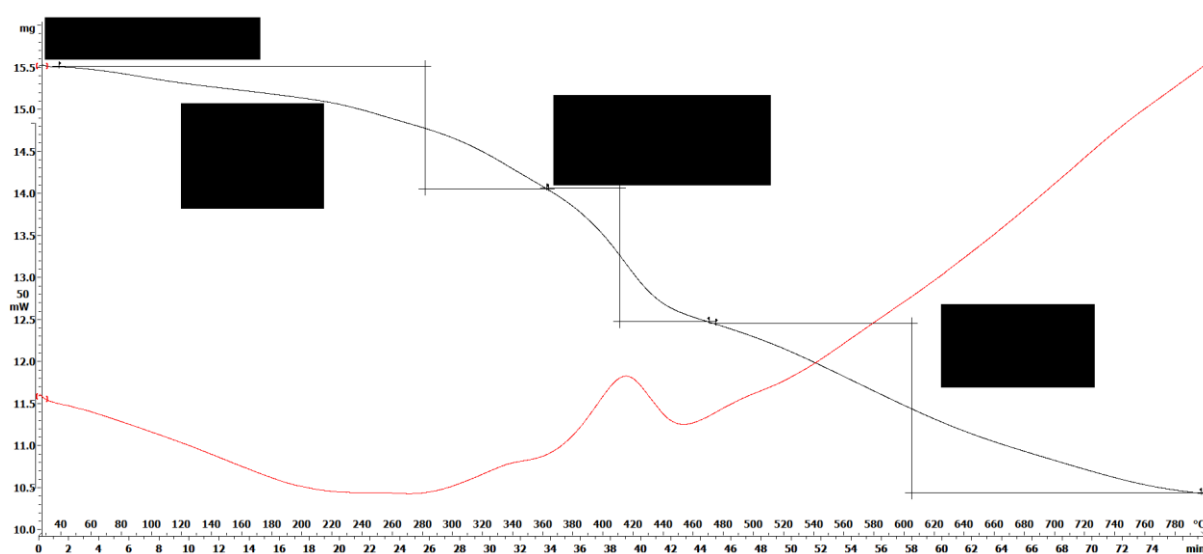
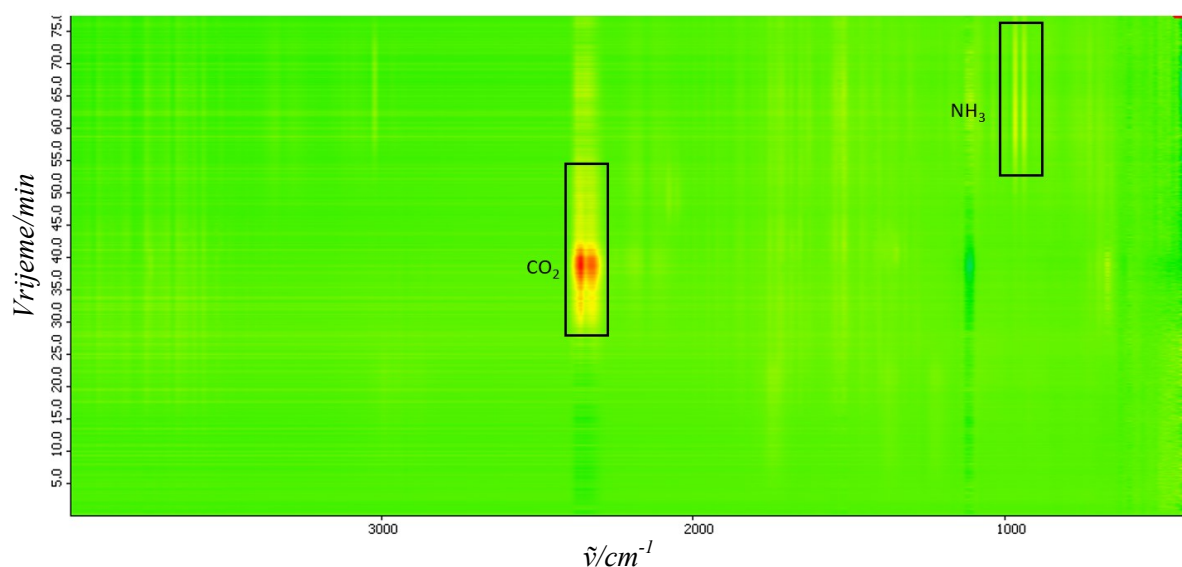
Slika 30. Shematski prikaz sinteze azo polimera **azo-2**Slika 31. Usporedba IR spektara a) 4,4'-diaminodifenilsulfida, b) trinitro spoja **TNPB** i c) azo polimera **azo-2**

U difraktogramu polikristalnog uzorka azo polimera **azo-2** se ne opažaju signali reaktanata što upućuje na nastanak novog produkta. Difraktogram azo polimera karakterizira široki signal u rasponu 12–30° što ukazuje na amorfnost nastalog produkta, za razliku od polaznih spojeva koji su kristalni (slika 32). Ovaj rezultat u skladu je sa podacima poznatima u literaturi o amorfnoj strukturi azo COP-ova.<sup>12</sup>



Slika 32. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka a) azo polimera **azo-2**, b) 4,4'-diaminodifenilsulfida i c) trinitro spoja **TNPB**

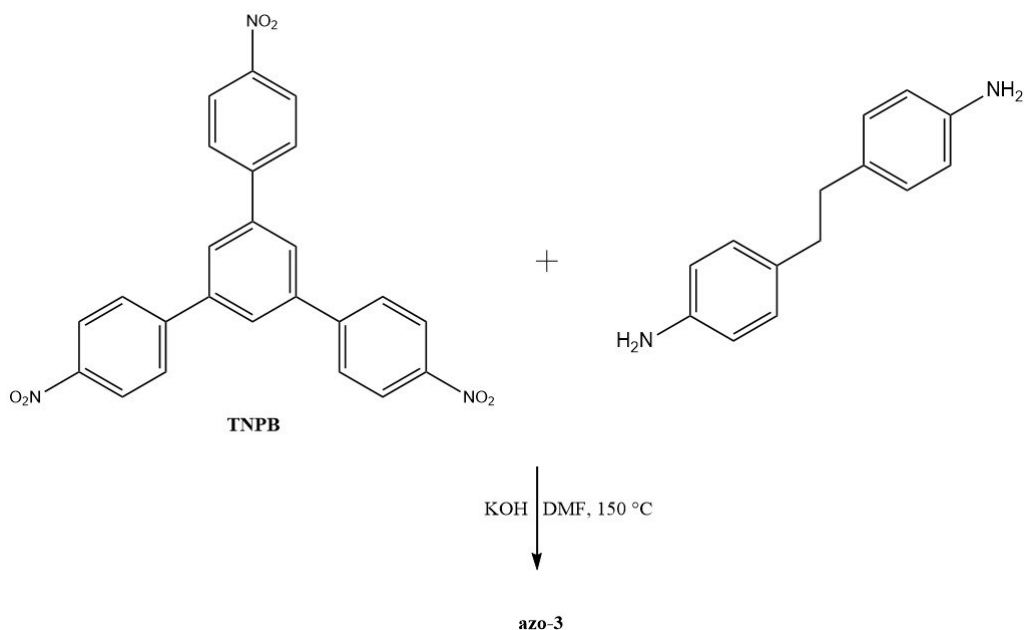
Provedena je TG-IR analiza pripremljenog polimera **azo-2** (slike 33 i 34). U termogramu (slika 33) se uočava gubitak mase do 360 °C koji bi se mogao pripisati desorpciji molekula otapala korištenih za ispiranje taloga (voda, aceton ili THF). Do idućeg gubitka mase dolazi u približnom rasponu temperatura od 370 do 480 °C, a TG-IR analiza (slika 34) ukazuje da se radi o izlasku CO<sub>2</sub> vjerojatno adsorbiranog za azo veze polimera. Posljednji gubitak mase se uočava u približnom području od 480 do 800 °C i pripisuje se raspadu polimera prilikom čega se otpušta amonijak (slika 34) koji vjerojatno potječe iz terminalnih amino skupina polimera.

Slika 33. Termogram azo polimera **azo-2**Slika 34. 2D TG-IR spektr azo polimera **azo-2**

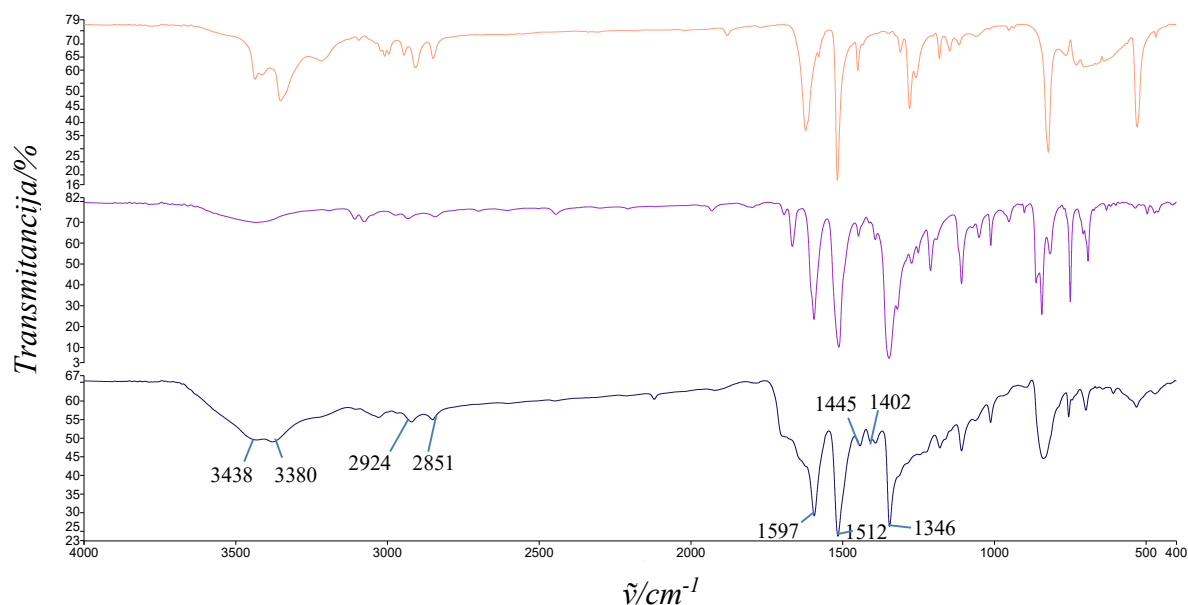
#### 4.2.3. Azo polimer **azo-3**

Azo polimer **azo-3** sintetiziran je reakcijom trinitro spoja **TNPB** i 4,4'-etilendianilina te je izoliran produkt tamnocrvene boje (slika 35). Spoj nije topljiv u vodi, acetonu, DMF-u i THF-u. Nakon sušenja polimeru **azo-3** snimljen je IR spektr koji je uspoređen s IR spektrima reaktanata (slika 36). IR spektr polimera **azo-3** sadrži vrpce visokog intenziteta pri 1512 i 1346  $\text{cm}^{-1}$  karakteristične za antisimetrično i simetrično istezanje N–O veze aromatskih nitro skupina vjerojatno prisutnih na krajevima polimera te intenzivnu vrpću pri 1597  $\text{cm}^{-1}$  karakterističnu za

istezanje C=C veze aromatskih prstenova. Navedene vrpce su zajedničke polaznom spoju **TNPB** i dobivenom azo polimeru. Vrpce niskog intenziteta uočene pri 1445 i 1402  $\text{cm}^{-1}$  pripisuju se istežanju azo veze. U spektru su prisutne vrpce pri 3438 i 3380  $\text{cm}^{-1}$  koje bi se mogle pripisati terminalnim amino skupinama i vrpce pri 2924 i 2851  $\text{cm}^{-1}$  koje su karakteristične za antisimetrično i simetrično istežanje C–H veze metilenskih skupina.



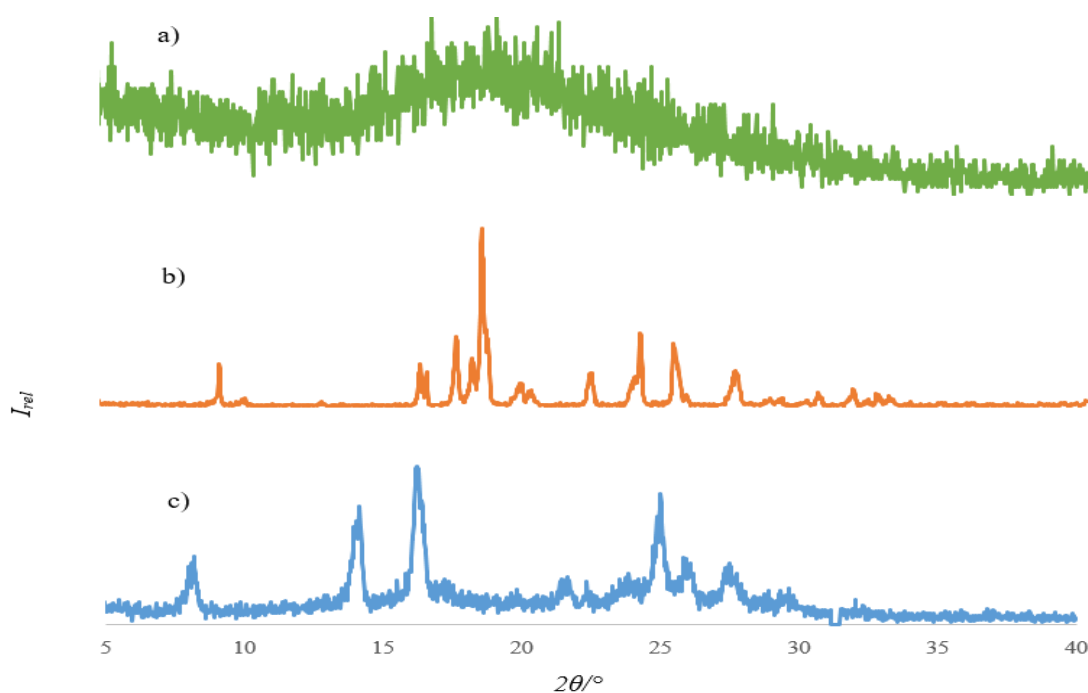
Slika 35. Shematski prikaz sinteze azo polimera **azo-3**



Slika 36. Usporedba IR spektara a) 4,4'-etilendianilina, b) trinitro spoja **TNPB** i c) azo polimera **azo-3**

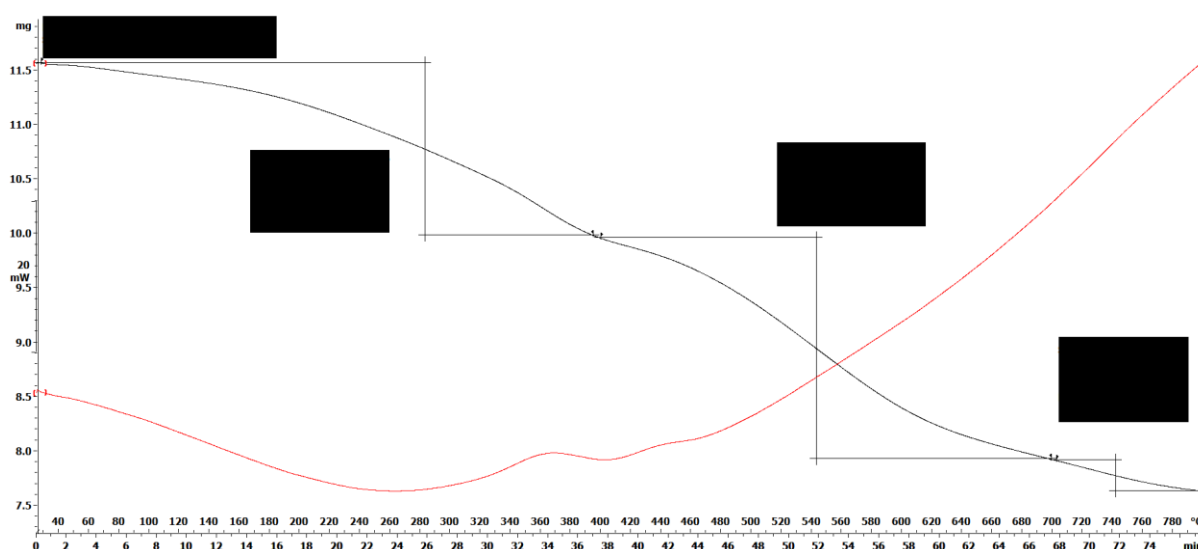
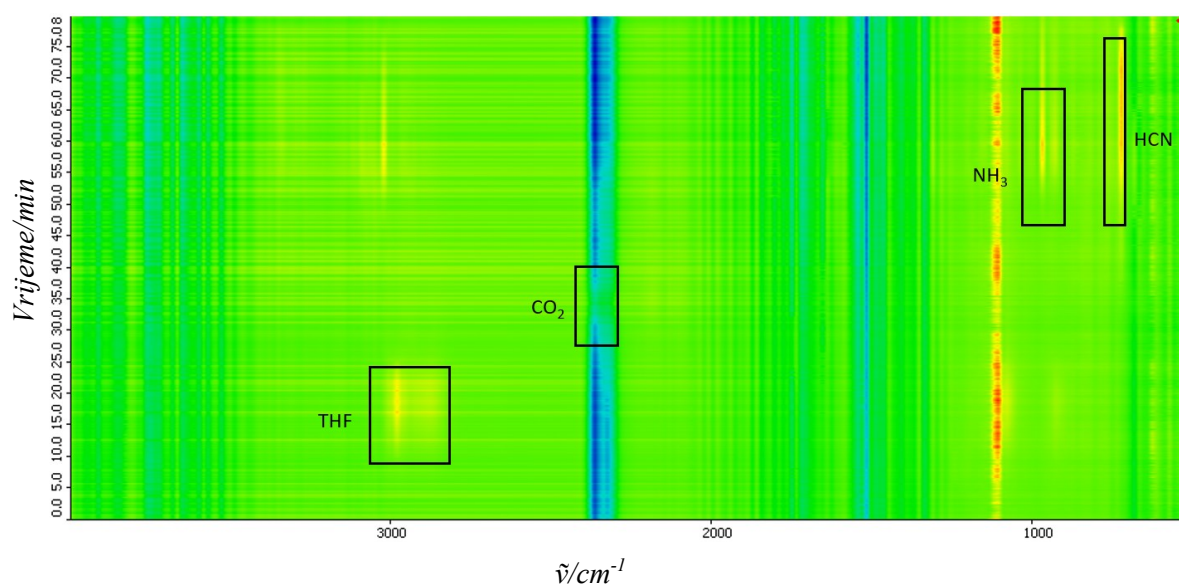


U difraktogramu polikristalnog uzorka azo polimera **azo-3** se ne opažaju signali reaktanata što upućuje na nastanak novog produkta. Difraktogram azo polimera karakterizira široki signal u rasponu 13–30° što ukazuje na amorfnost nastalog produkta, za razliku od polaznih spojeva koji su kristalni (slika 37). Ovaj rezultat u skladu je sa podacima dostupnima u literaturi o amorfnoj strukturi azo COP-ova.<sup>12</sup>



Slika 37. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka a) azo polimera **azo-3**, b) 4,4'-etilendianilina i c) trinitro spoja **TNPB**

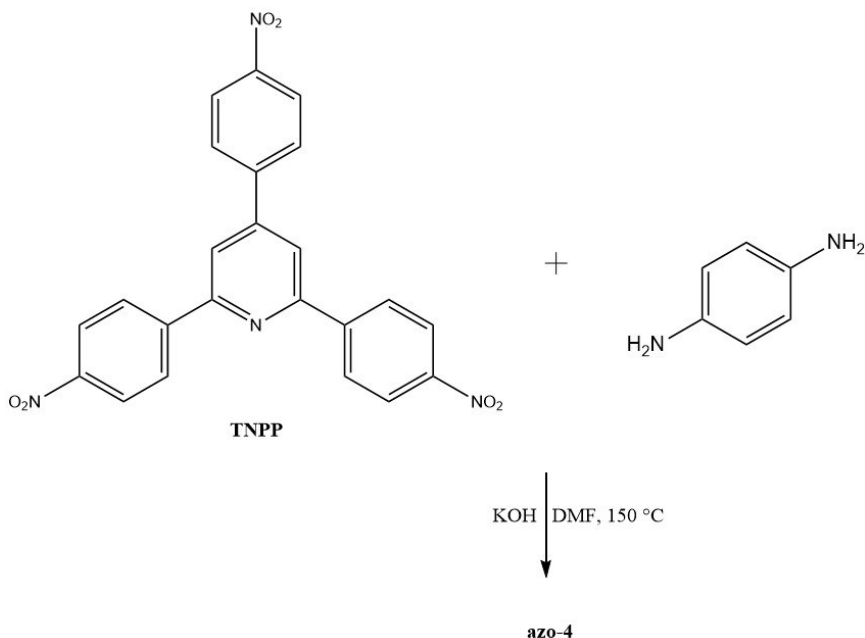
Provedena je TG-IR analiza pripremljenog azo polimera **azo-3** (slike 38 i 39). U termogramu (slika 38) se uočava gubitak mase do 380 °C koji bi se mogao pripisati desorpciji molekula THF-a (slika 39) korištenog za ispiranje taloga. Do idućeg gubitka mase dolazi u približnom rasponu temperatura od 390 do 690 °C, a TG-IR analiza (slika 39) ukazuje da se radi o izlasku CO<sub>2</sub> vjerojatno adsorbiranog za azo veze polimera. Posljednji gubitak mase se uočava u približnom području od 700 do 800 °C. Pripisuje se raspadu polimera prilikom čega se otpušta amonijak koji vjerojatno potječe iz terminalnih amino skupina polimera te HCN koji vjerojatno nastaje raspadom azo veze (slika 39).

Slika 38. Termogram azo polimera **azo-3**Slika 39. 2D TG-IR spektar azo polimera **azo-3**

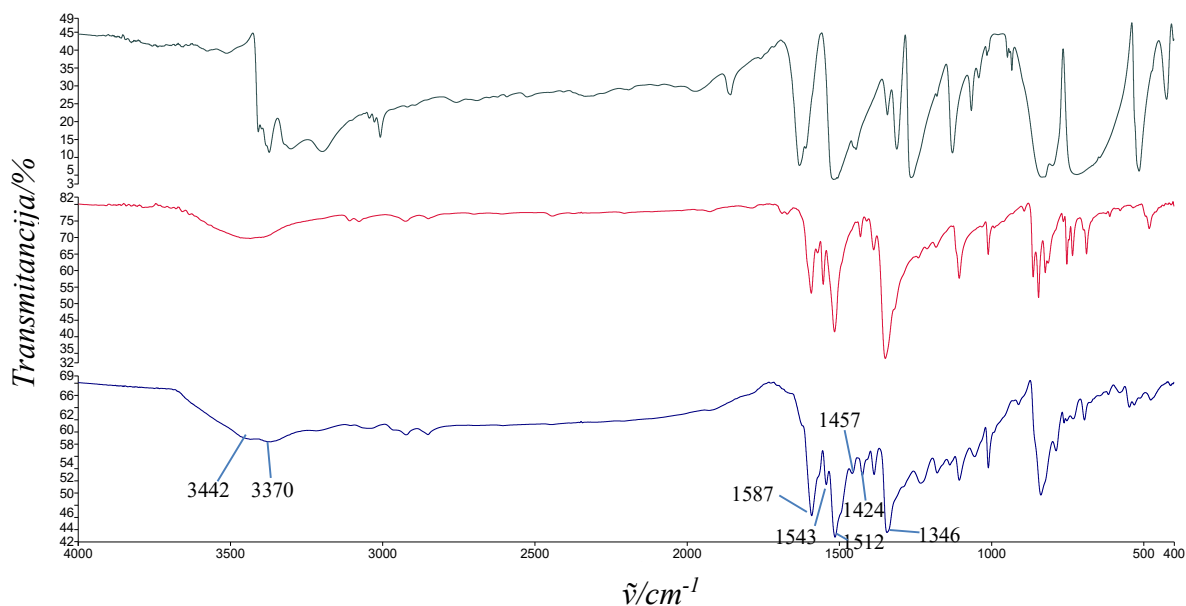
#### 4.2.4. Azo polimer **azo-4**

Azo polimer **azo-4** sintetiziran je reakcijom polaznog trinitro spoja **TNPP** i 1,4-fenilendiamina te je izoliran produkt crne boje (slika 40). Spoj nije topljiv u vodi, acetonu, DMF-u i THF-u. Nakon sušenja polimeru **azo-4** snimljen je IR spektar koji je uspoređen s IR spektrima reaktanata (slika 41). IR spektar spoja **azo-4** sadrži vrpce visokog intenziteta pri 1512 i 1346  $\text{cm}^{-1}$  karakteristične za antisimetrično i simetrično istežanje N–O veze aromatskih nitro skupina vjerojatno prisutnih na krajevima polimera te vrpce pri 1424, 1543 i 1587  $\text{cm}^{-1}$  koje se redom

pripisuju istezanju C=C i C=N veza piridina te C=C veza aromatskih prstenova. Navedene vrpce su zajedničke polaznom spoju **TNPP** i dobivenom azo polimeru. Vrpca niskog intenziteta uočena pri  $1457\text{ cm}^{-1}$  pripisuje se istezanju azo veze dok bi vrpce pri  $3442$  i  $3370\text{ cm}^{-1}$  mogle pripadati terminalnim amino skupinama.

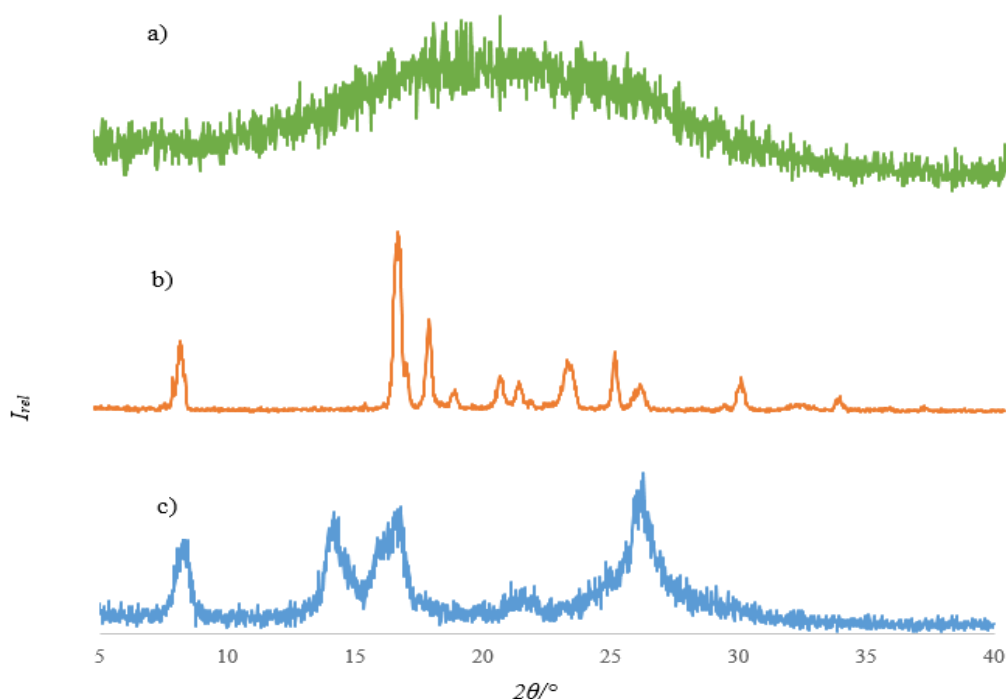


Slika 40. Shematski prikaz sinteze azo polimera **azo-4**



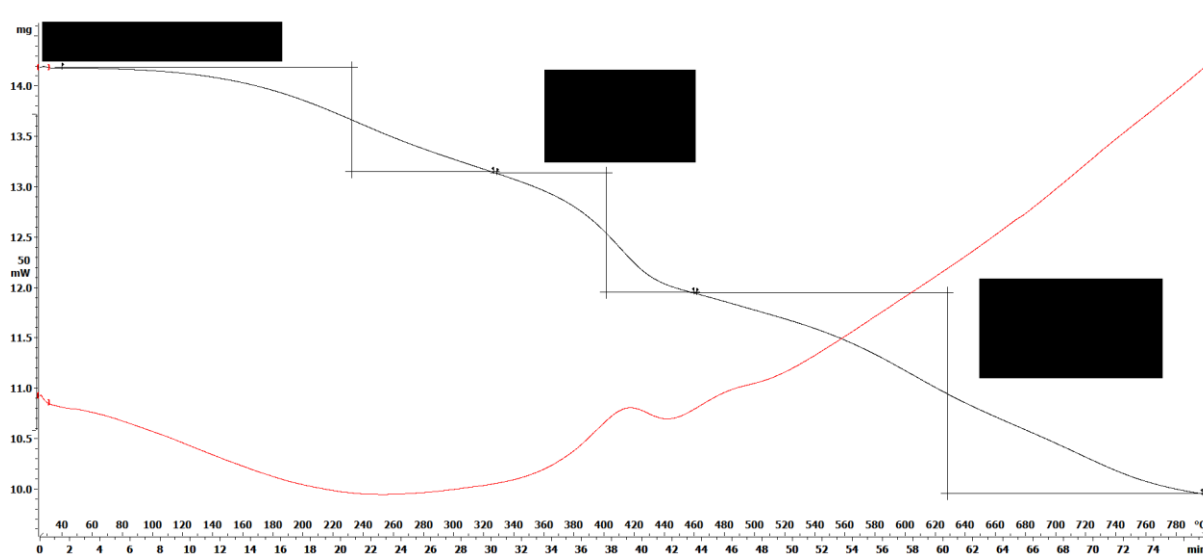
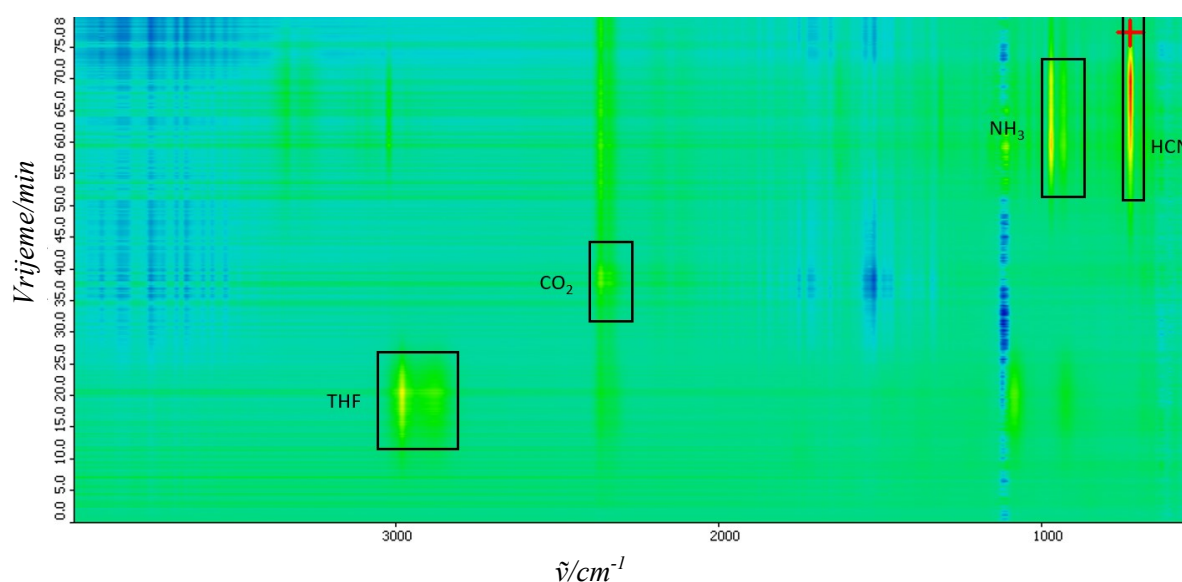
Slika 41. Usporedba IR spektara a) 1,4-fenilendiamina, b) trinitro spoja **TNPP** i c) azo polimera **azo-4**

U difraktogramu polikristalnog uzorka azo polimera **azo-4** se ne opažaju signali reaktanata što upućuje na nastanak novog produkta. Difraktogram azo polimera karakterizira široki signal u rasponu 10–35° što ukazuje na amorfnost nastalog produkta, za razliku od polaznih spojeva koji su kristalni (slika 42). Ovaj rezultat u skladu je s literaturnim podacima o amorfnoj strukturi azo COP-ova.<sup>12</sup>



Slika 42. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka a) azo polimera **azo-4**, b) 1,4-fenilendiamina i c) trinitro spoja **TNPP**

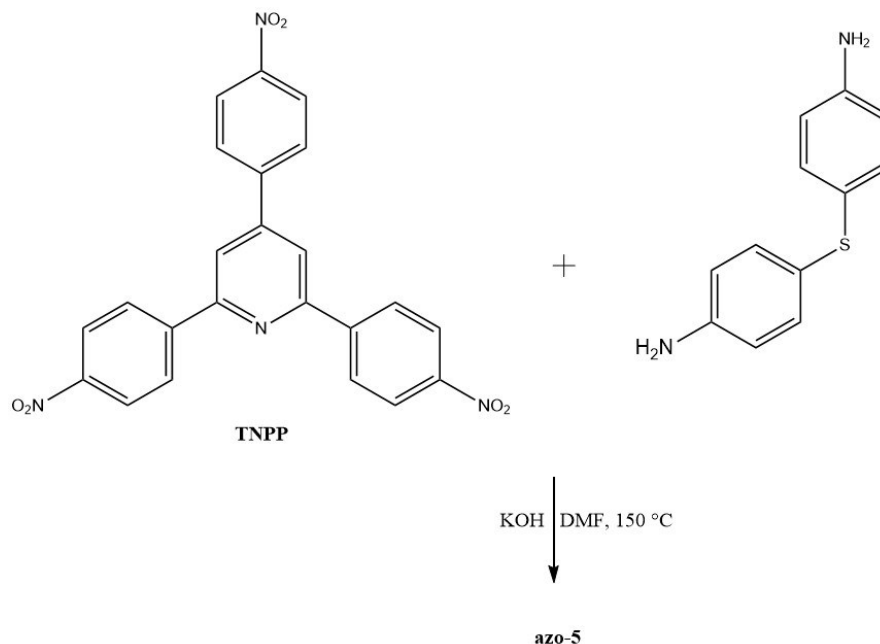
Provedena je TG-IR analiza pripremljenog azo polimera **azo-4** (slike 43 i 44). U termogramu (slika 43) se uočava gubitak mase do 330 °C koji bi se mogao pripisati desorpciji molekula THF-a (slika 44) korištenog za ispiranje taloga. Do idućeg gubitka mase dolazi u približnom rasponu temperatura od 340 do 460 °C, a TG-IR analiza ukazuje da se radi o izlasku molekula CO<sub>2</sub> (slika 44) vjerojatno adsorbiranih za azo veze polimera. Posljednji gubitak mase se uočava u približnom području od 470 do 800 °C. Pripisuje se raspadu polimera prilikom čega se otpušta HCN koji vjerojatno nastaje raspadom azo veze te amonijak koji vjerojatno potječe iz terminalnih amino skupina polimera (slika 44).

Slika 43. Termogram azo polimera **azo-4**Slika 44. 2D TG-IR spektar azo polimera **azo-4**

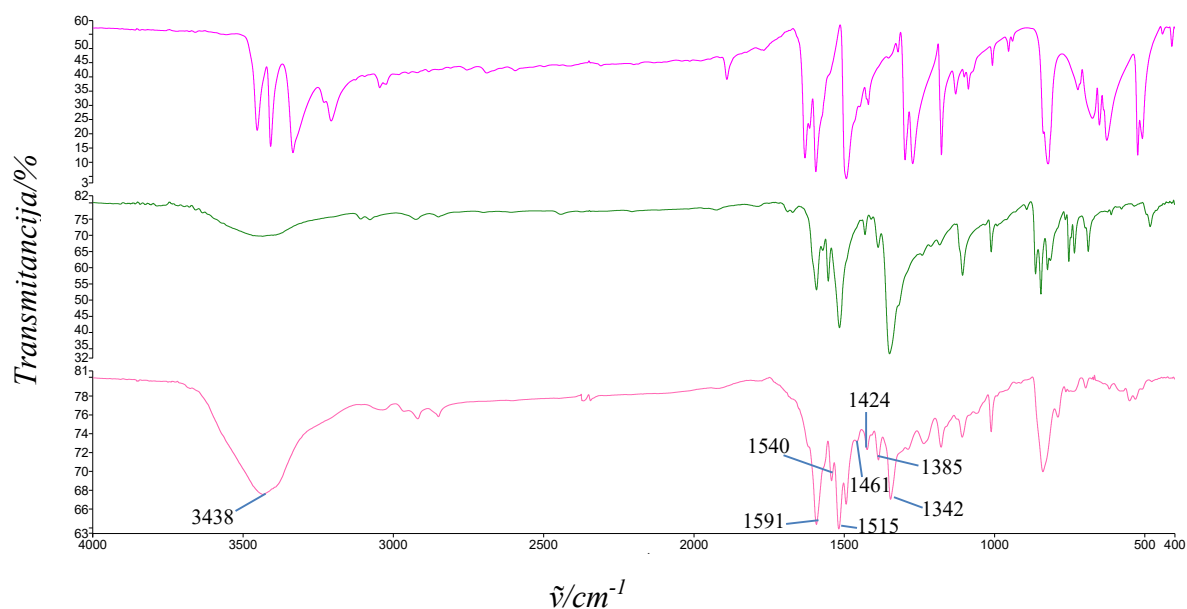
#### 4.2.5. Azo polimer **azo-5**

Azo polimer **azo-5** sintetiziran je reakcijom polaznog trinitro spoja **TNPP** i 4,4'-diaminodifenilsulfida te je izoliran produkt crne boje (slika 45). Spoj nije topljiv u vodi, acetonu, DMF-u i THF-u. Nakon sušenja polimeru **azo-5** snimljen je IR spektar koji je uspoređen s IR spektrima reaktanata (slika 46). IR spektar spoja **azo-5** sadrži vrpce visokog intenziteta pri 1515 i 1342  $\text{cm}^{-1}$  karakteristične za antisimetrično i simetrično istezanje N–O veze aromatskih nitro skupina vjerojatno prisutnih na krajevima polimera te vrpce pri 1424,

1540 i 1591  $\text{cm}^{-1}$  koje se redom pripisuju istežanju C=C i C=N veza piridina te C=C veza aromatskih prstenova. Navedene vrpce su zajedničke polaznom spoju **TNPP** i dobivenom azo polimeru. Vrpce niskog intenziteta uočene pri 1461 i 1385  $\text{cm}^{-1}$  pripisuju se istežanju azo veze, a vrpca pri 3438  $\text{cm}^{-1}$  mogla bi pripadati terminalnim amino skupinama.

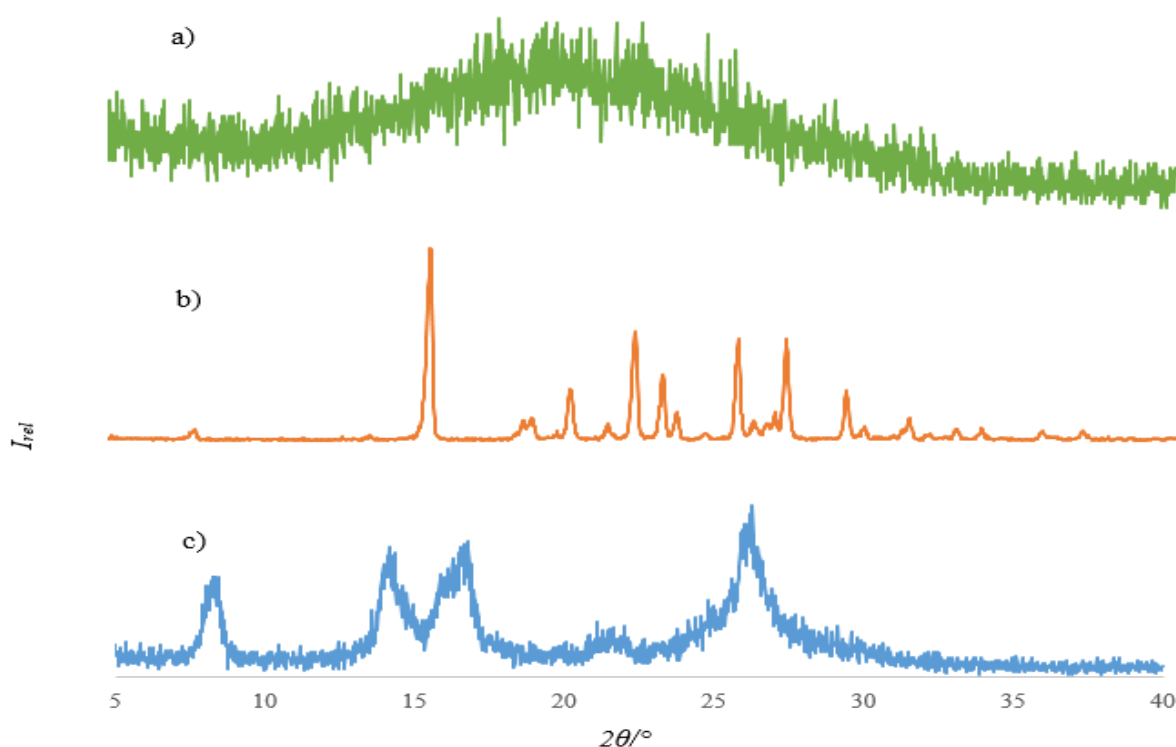


Slika 45. Shematski prikaz sinteze azo polimera **azo-5**



Slika 46. Usporedba IR spektara a) 4,4'-diaminodifenilsulfida, b) trinitro spoja **TNPP** i c) azo polimera **azo-5**

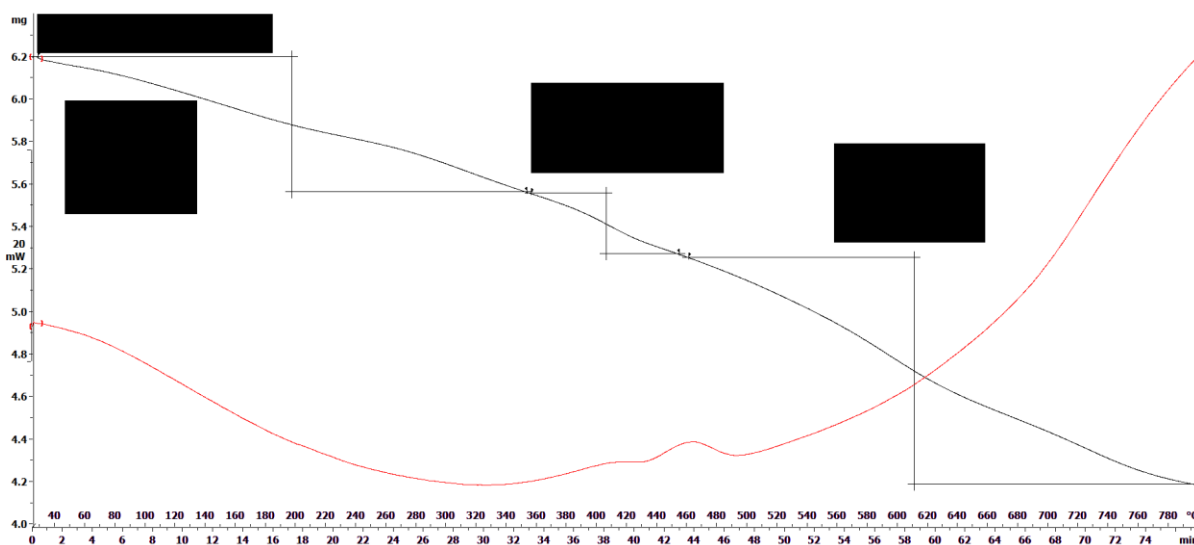
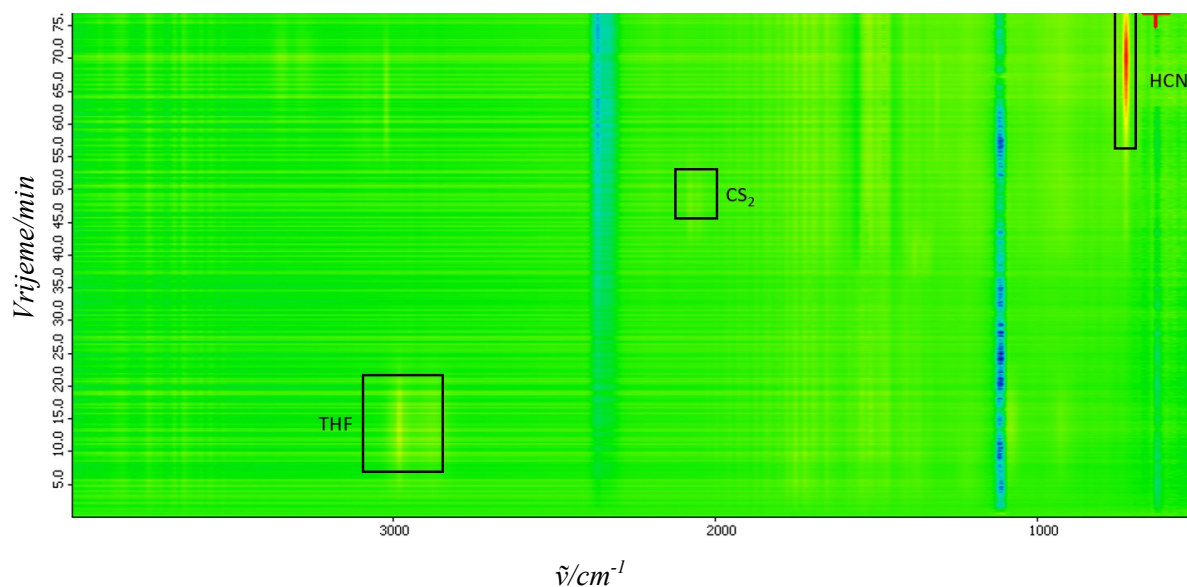
U difraktogramu polikristalnog uzorka azo polimera **azo-5** se ne opažaju signali reaktanata što upućuje na nastanak novog produkta. Difraktogram azo polimera karakterizira široki signal u rasponu 10–30° što ukazuje na amorfnost nastalog produkta, za razliku od polaznih spojeva koji su kristalni (slika 47). Ovaj rezultat u skladu je sa podacima dostupnima u literaturi o amorfnoj strukturi azo COP-ova.<sup>12</sup>



Slika 47. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka a) azo polimera **azo-5**, b) 4,4'-diaminodifenilsulfida i c) trinitro spoja **TNPP**

Provedena je i TG-IR analiza pripremljenog azo polimera **azo-5** (slike 48 i 49). U termogramu (slika 48) se uočava gubitak mase do 360 °C koji bi se mogao pripisati desorpciji molekula THF-a (slika 49) korištenog za ispiranje taloga. Do idućeg gubitka mase dolazi u približnom rasponu temperatura od 360 do 460 °C, a TG-IR analiza ukazuje da se radi o izlasku CS<sub>2</sub> (slika 49) koji vjerojatno nastaje raspadom polimera **azo-5**. Povećanjem temperature polimer se nastavlja raspadati. Posljednji gubitak mase se uočava u približnom području od 470 do 800 °C i odgovara izlasku HCN-a (slika 49) koji vjerojatno nastaje raspadom azo veze.



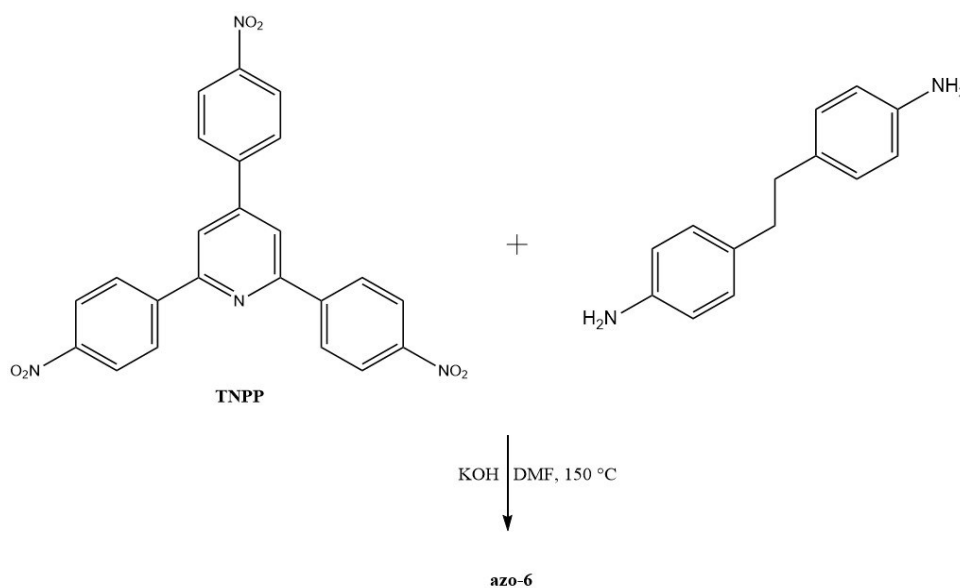
Slika 48. Termogram azo polimera **azo-5**Slika 49. 2D TG-IR spektar azo polimera **azo-5**

#### 4.2.6. Azo polimer **azo-6**

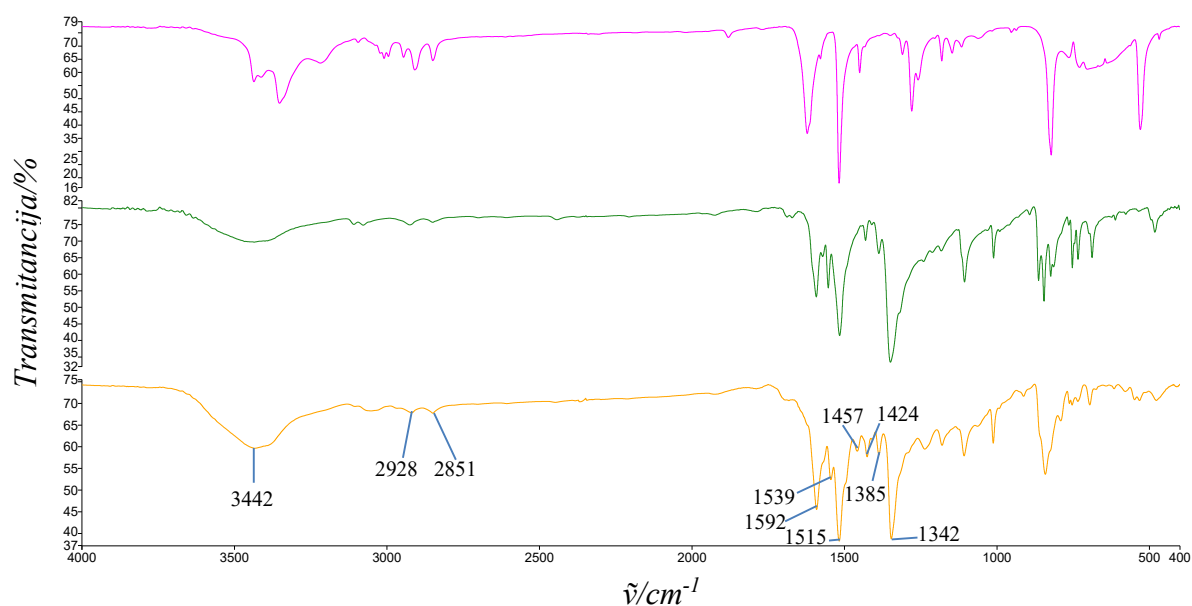
Azo polimer **azo-6** sintetiziran je reakcijom polaznog trinitro spoja **TNPP** i 4,4'-etilendianilina te je izoliran produkt crne boje (slika 50). Spoj nije topljiv u vodi, acetonu, DMF-u i THF-u. Nakon sušenja polimeru **azo-6** snimljen je IR spektar koji je uspoređen s IR spektrima reaktanata (slika 51). IR spektar polimera **azo-6** sadrži vrpce visokog intenziteta pri 1515 i 1342  $\text{cm}^{-1}$  karakteristične za antisimetrično i simetrično istezanje N–O veze aromatskih nitro skupina vjerojatno prisutnih na krajevima polimera te vrpce pri 1424, 1539 i 1592  $\text{cm}^{-1}$  koje se redom



pripisuju istezanju C=C i C=N veza piridina te C=C veza aromatskih prstenova. Navedene vrpce su zajedničke polaznom spoju **TNPP** i dobivenom azo polimeru. Vrpce niskog intenziteta uočene pri 1457 i 1385  $\text{cm}^{-1}$  pripisuju se istezanju azo veze. Vrpca pri 3442  $\text{cm}^{-1}$  može se pripisati amino skupinama vjerojatno prisutnima na krajevima polimera. U spektru se također uočavaju vrpce karakteristične za istezanje C–H veze metilenskih skupina pri 2928 i 2851  $\text{cm}^{-1}$ .

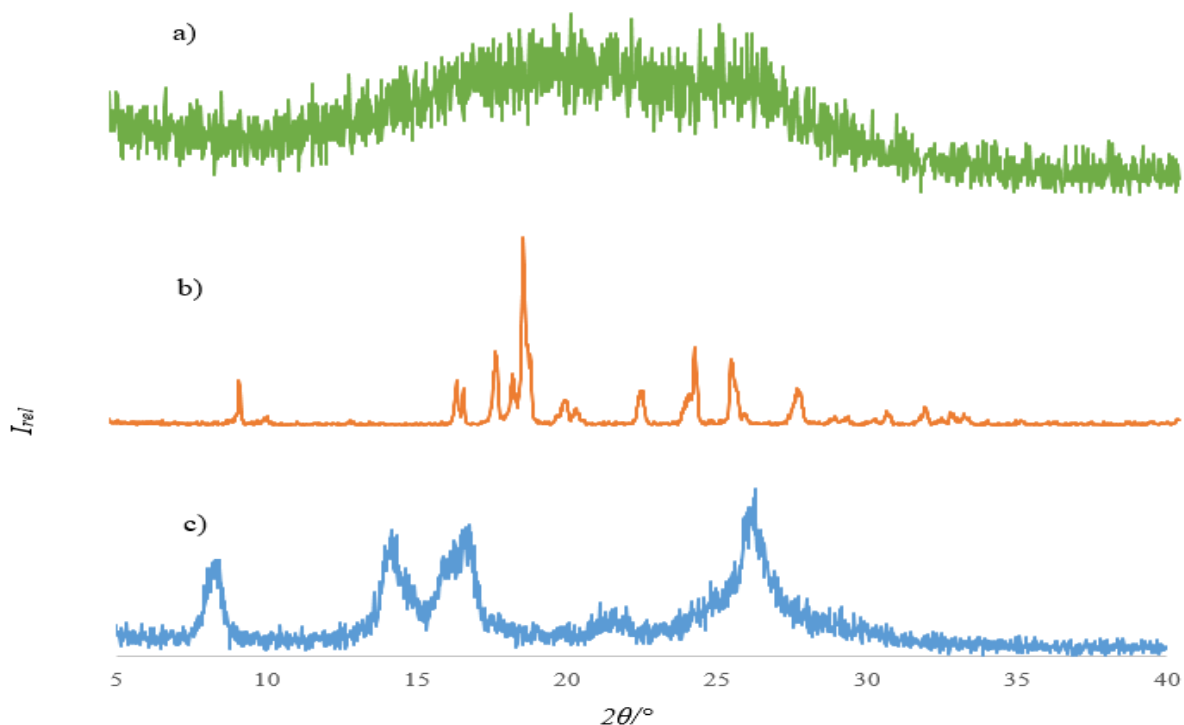


Slika 50. Shematski prikaz sinteze azo polimera **azo-6**



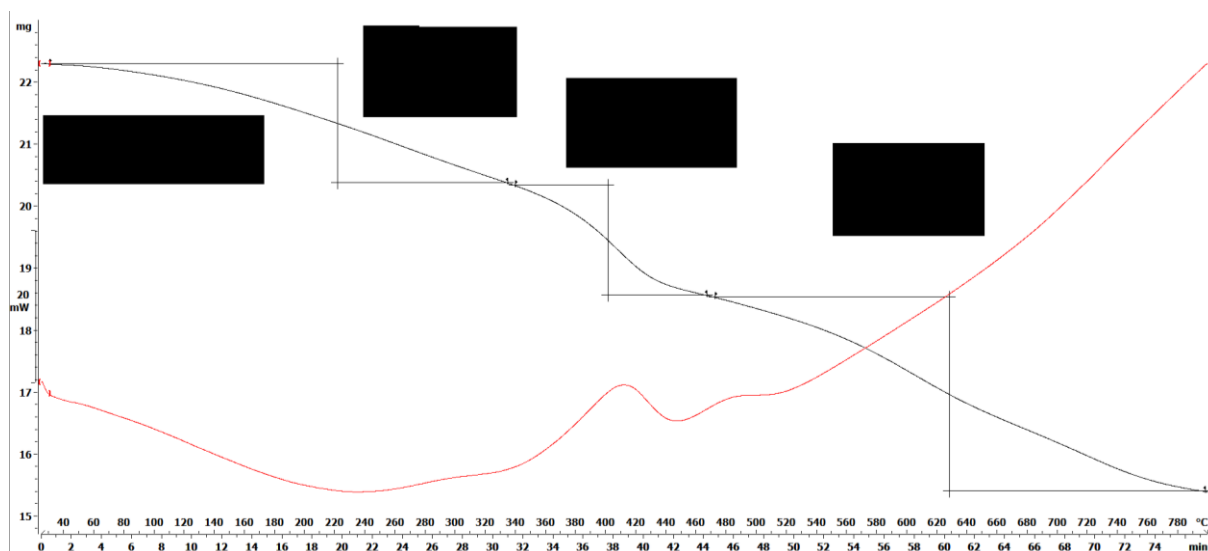
Slika 51. Usporedba IR spektara a) 4,4'-etilendianilina, b) trinitro spoja **TNPP** i c) azo polimera **azo-6**

U difraktogramu polikristalnog uzorka azo polimera **azo-6** se ne opažaju signali reaktanata što upućuje na nastanak novog produkta. Difraktogram azo polimera karakterizira široki signal u rasponu 10–30° što ukazuje na amorfnost nastalog produkta, za razliku od polaznih spojeva koji su kristalni (slika 52). Ovaj rezultat u skladu je sa podacima dostupnima u literaturi o amorfnoj strukturi azo COP-ova.<sup>12</sup>

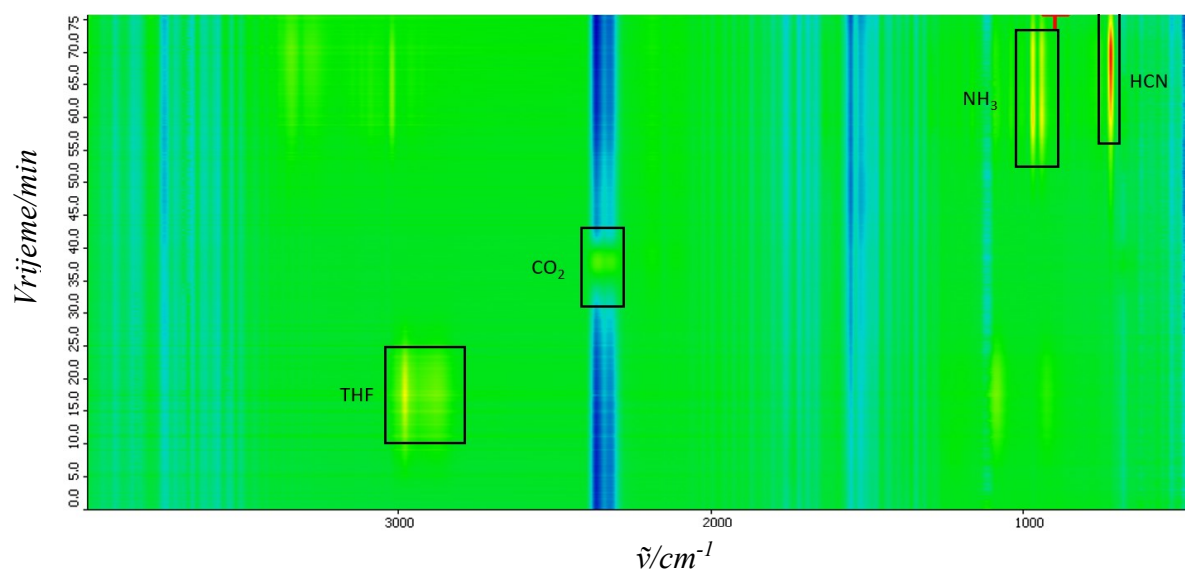


Slika 52. Usporedba difraktograma polikristalnih uzoraka a) azo polimera **azo-6**, b) 4,4'-etilendianilina i c) trinitro spoja **TNPP**

Provedena je i TG-IR analiza pripremljenog azo polimera **azo-6** (slike 53 i 54). U termogramu (slika 53) se uočava gubitak mase do 340 °C koji se pripisuje desorpciji molekula THF-a (slika 54) korištenog za ispiranje taloga. Do idućeg gubitka mase dolazi u približnom rasponu temperatura od 340 do 470 °C, a TG-IR analiza (slika 54) ukazuje da se radi o izlasku molekula CO<sub>2</sub> vjerojatno adsorbiranih za azo veze polimera. Povećanjem temperature polimer se počinje raspadati te se posljednji gubitak mase uočava u približnom području od 480 do 800 °C. TG-IR spektar ukazuje da u navedenom temperaturnom području dolazi do otprilike istovremenog izlaska HCN-a koji vjerojatno nastaje raspadom azo veze te amonijaka koji vjerojatno potječe iz terminalnih amino skupina (slika 54).



Slika 53. Termogram azo polimera azo-6



Slika 54. 2D TG-IR spektar azo polimera azo-6

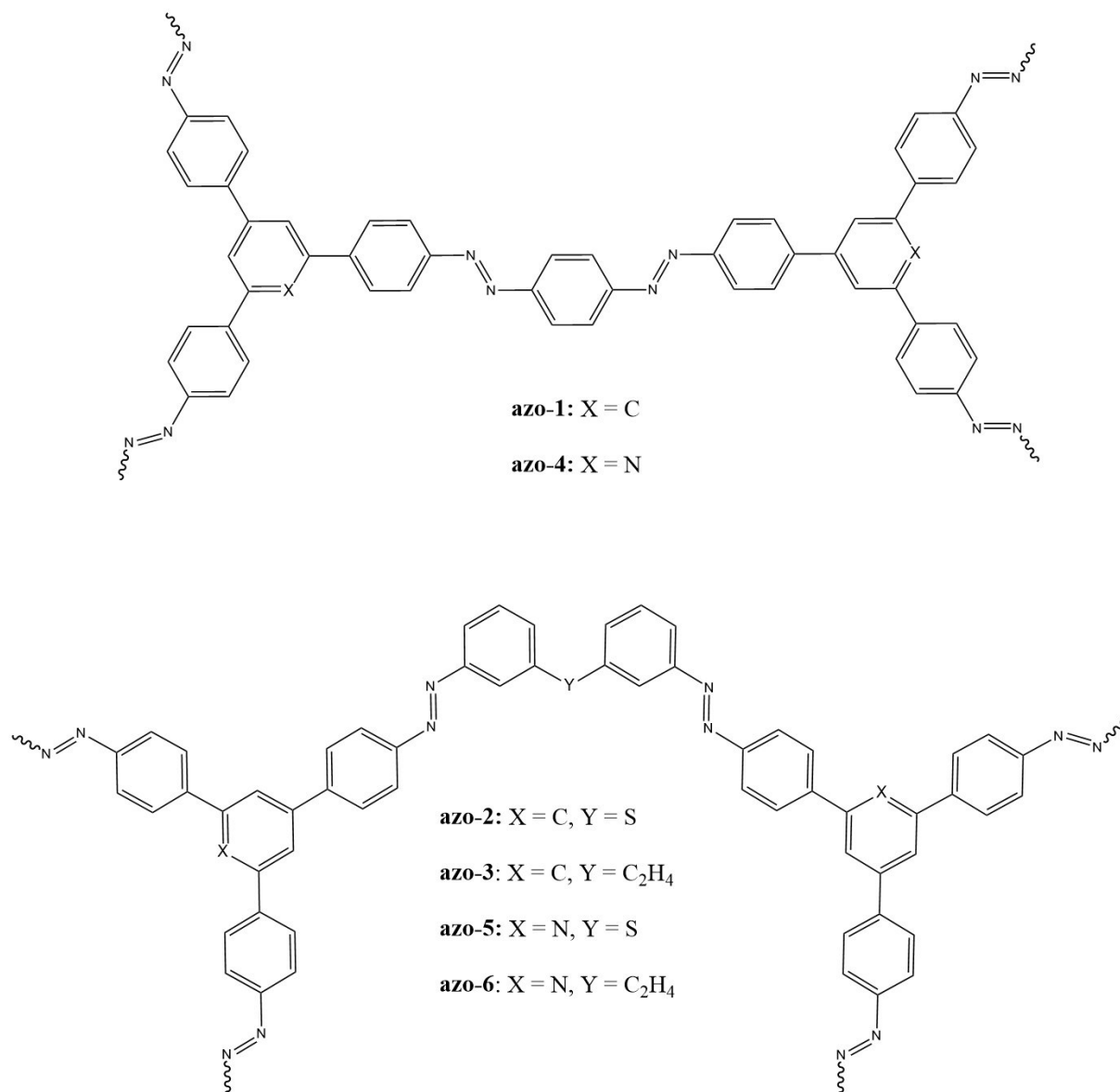
#### 4.2.7. Karakteristike azo polimera 1-6

Pripravljene aromatski azo polimeri **1-6** (slika 55) su krutine tamnocrvene ili crne boje koje nisu topljive u vodi i organskim otapalima poput acetona i tetrahidrofurana. IR spektri azo polimera **1-6** pokazuju slične karakteristike. U spektrima su uočene vrpce koje su karakteristične za istežanje N–O veza aromatskih nitro skupina te za istežanje N–H veza primarnih amina, što upućuje na postojanje slobodnih amino i nitro skupina na krajevima polimera. Također, u svim spektrima su prisutne vrpce niskog intenziteta u rasponu valnih brojeva od 1461 do 1385  $\text{cm}^{-1}$  koje se mogu pripisati istežanju dvostruke N=N veze te ukazuju da su dobiveni produkti uistinu azo spojevi. U pojedinim spektrima su uočene i vrpce karakteristične za istežanje C=C i C=N veza benzenskog i piridinskog prstena.

Difraktogrami polikristalnih uzoraka azo polimera **1-6** karakteriziraju široki signali što ukazuje na amorfnost dobivenih produkata. Također, u difraktogramima azo polimera nisu opaženi difrakcijski signali reaktanata što ukazuje na nastanak novih produkata.

TG-IR analizom dokazano je prisustvo molekula THF-a zaostalih nakon ispiranja uzoraka te je demonstrirana termička stabilnost azo polimera **1-6**. Većina polimera (**azo-1**, **azo-2**, **azo-4** i **azo-6**) se pokazala stabilnima pri temperaturama do 480 °C u inertnoj atmosferi dušika, dok je azo polimer **azo-5** stabilan do 360 °C, a **azo-3** čak do 700 °C. Povišenjem temperature dolazi do raspada polimera pri čemu iz uzoraka izlaze molekule amonijaka koje najvjerojatnije potječu iz terminalnih amino skupina te molekule HCN-a nastale raspadom azo veze. Također, opaženo otpuštanje molekula CO<sub>2</sub> prilikom zagrijavanja uzoraka moglo bi ukazivati na visoku sposobnost sintetiziranih azo polimera za adsorpciju CO<sub>2</sub>.

Opažene karakteristike azo polimera **1-6** usporedive su sa sličnim sustavima azo polimera opisanima u literaturi, koje također karakteriziraju termička stabilnost, amorfnost te karakteristične IR vrpce za amino, nitro i azo skupine.<sup>12,26</sup>



Slika 55. Pretpostavljene strukture azo polimera 1-6

## § 5. ZAKLJUČAK

Reakcijama kondenzacije aromatskih trinitro derivata benzena i piridina s trima aromatskim diamino spojevima u bazičnom mediju sintetizirano je šest novih aromatskih azo kovalentnih organskih polimera. Izolirani produkti su crne ili tamnocrvene boje te nisu topljivi u vodi, tetrahidrofuranu, dimetilformamidu i acetonu. Produkti su okarakterizirani IR spektroskopijom, rendgenskom difrakcijom na polikristalnom uzorku i spregnutim TG-IR sustavom. Uspoređeni su IR spektri i difraktogrami polikristalnih uzoraka azo polimera i reaktanata. U IR spektrima sintetiziranih azo polimera opažene su vrpce slabog intenziteta u rasponu valnih brojeva od 1461 do 1385  $\text{cm}^{-1}$  koje se pripisuju istežanju dvostruke N=N veze i ukazuju da su nastali produkti azo spojevi. U spektrima su također uočene vrpce koje pripadaju amino i nitro skupinama koje se vjerojatno nalaze na krajevima polimera te vrpce karakteristične za istežanje C=C i C=N veza benzenskog i piridinskog prstena. Difraktograme polikristalnih uzoraka azo polimera karakteriziraju široki signali što ukazuje na amorfnost dobivenih produkata. Također, u difraktogramima polimera nisu opaženi difrakcijski signali reaktanata što ukazuje na nastanak novih produkata. Spregnutom tehnikom TG-IR utvrđena je visoka termička stabilnost sintetiziranih azo polimera te su identificirani plinoviti produkti koji se oslobađaju tijekom njihovog raspada. Sintetizirani aromatski azo polimeri s benzenskom jezgrom i odgovarajući azo polimeri s piridinskom jezgrom imaju slične termičke i spektroskopske karakteristike. Slobodni atomi dušika aromatskih azo polimera s piridinskom jezgrom podložni su protoniranju i alkiliranju, što bi moglo pružati veću fleksibilnost u modifikaciji strukture i svojstava te skupine polimera. Iz tog razloga, aromatski azo polimeri s piridinskom jezgrom mogli bi imati veću potencijalnu primjenu od aromatskih azo polimera s benzenskom jezgrom. U svrhu potencijalne primjene aromatskih azo polimera sintetiziranih u ovome radu u narednim istraživanjima potrebno je ispitati njihovu selektivnost i kapacitet za adsorpciju plinova.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

2D	dvodimenzijski
3D	trodimenzijski
<b>azo-1</b>	azo spoj TNPB + 1,4-fenilendiamin
<b>azo-2</b>	azo spoj TNPB + 4,4'-diaminodifenilsulfid
<b>azo-3</b>	azo spoj TNPB + 4,4'-etilendianilin
<b>azo-4</b>	azo spoj TNPP + 1,4-fenilendiamin
<b>azo-5</b>	azo spoj TNPP + 4,4'-diaminodifenilsulfid
<b>azo-6</b>	azo spoj TNPP + 4,4'-etilendianilin
CO <sub>2</sub>	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> )
CTF	kovalentne organske mreže bazirane na triazinima (engl. <i>covalent triazine frameworks</i> )
DCC	dinamička kovalentna kemija (engl. <i>dynamic covalent chemistry</i> )
DMF	dimetilformamid
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. <i>differential scanning calorimetry</i> )
HCN	cijanovodik
IR	infracrveno
KBr	kalijev bromid
NH <sub>3</sub>	amonijak
MOF	metalo-organske mreže (engl. <i>metal-organic frameworks</i> )
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
PXRD	difrakcija rendgenskog zračenja na praškastom uzorku (engl. <i>powder X-ray diffraction</i> )
SEM	pretražna elektronska mikroskopija (engl. <i>scanning electron microscopy</i> )
TG-IR	sprega termogravimetrijske analize i infracrvene spektroskopije
TNPB	1,3,5-tris(nitrofenil)benzen

---

TNPP	1,3,5-tris(nitrofenil)piridin
THF	tetrahidrofuran
UV-VIS	ultraljubičasto-vidljivo



## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. X. Wang, *Azo Polymers: Synthesis, Functions and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2017.
2. S. Sun, S. Liang, W. Xu, G. Xu, S. Wu, *Polym. Chem.* **10** (2019) 4389–4401.
3. H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 1809–1825.
4. E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3835–3853.
5. Y. Ali, S. A. Hamid, U. Rashid, *Mini-Rev. Med. Chem.* **18** (2018) 1548–1558.
6. M. A. W. Lawrence, S. C. Lorraine, K. A. Wilson, K. Wilson, *Polyhedron* **173** (2019) 1–18.
7. H. Vančik, *Molekularna fotokemija*, Kemijski odsjek, PMF, Zagreb 2011.
8. M. Bockmann, N. L. Doltsinis, D. Marx, *J. Chem. Phys.* **137** (2012) 1–10.
9. S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi, *Heliyon* **6** (2020) 1–26.
10. G. S. Shankarling, P. P. Deshmukh, A. R. Joglekar, *J. Environ. Chem. Eng.* **5** (2017) 3302–3308.
11. B. De Campos Ventura-Camargo, M. A. Marin-Morales, *TLIST* **2** (2013) 85–103.
12. H. A. Patel, S. H. Je, J. Park, D. P. Chen, Y. Jung, C. T. Yavuz, A. Coskun, *Nat. Commun.* **4** (2013) 1–8.
13. X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 6010–6022.
14. O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 15507–15509.
15. M. Calik, T. Sick, M. Dogru, M. Döblinger, S. Datz, H. Budde, A. Hartschuh, F. Auras, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 1234–1239.
16. S. Ding, W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 548–568.
17. K. Geng, V. Arumugam, H. Xu, Y. Gao, D. Jiang, *Prog. Polym. Sci.* **108** (2020) 1–45.
18. S. B. Kalidindi, K. Yussenko, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **47** (2011) 8506–8508.
19. L. Li, X. Feng, X. Cui, X. Ma, S. Ding, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 6042–6045.
20. Q. Yang, M. Luo, K. Liu, H. Cao, H. Yan, *Appl. Catal. B.* **276** (2020) 1–57.
21. L. Yang, C. Wei, *Chin. Chem. Lett.* **27** (2016) 1395–1404.
22. D. Yadav, S. K. Awasthi, *Dalton Trans.* **49** (2020) 179–186.
23. Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagai, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 8012–8031.

24. Z. Xiang, D. Cao, L. Dai, *Polym. Chem.* **6** (2015) 1896–1911.
25. T. Zhang, G. Xing, W. Chen, L. Chen, *Mater. Chem. Front.* **4** (2020) 332–353.
26. H. A. Patel, S. H. Je, J. Park, Y. Jung, A. Coskun, C. T. Yavuz, *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 772–780.
27. Z. Hu, J. Liu, G. Li, Z. Dong, W. Li, *J. Chin. Chem. Soc.* **51** (2013) 581–583.
28. W. Chen et al., *Macromol. Chem. Phys.* **211** (2010) 1803–1813.

## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Kristijan Konopka

Datum rođenja: 29. kolovoza 1996.

Mjesto rođenja: Osijek

### Obrazovanje

2003.–2011. Osnovna škola Šećerana

2011.–2015. Srednja škola III. gimnazija Osijek, Osijek

2015.–2018. Preddiplomski studij Kemija, Odjel za kemiju, Sveučilište J. J. Strossmayera, Osijek

### Nagrade i priznanja

2016 Najbolji student 1. godine sveučilišnog preddiplomskog studija Kemije za akademsku 2015/2016. godinu

2017. Najbolji student 2. godine sveučilišnog preddiplomskog studija Kemije za akademsku 2016/2017. godinu

2019. Rektorova nagrada za izvrstan stručni rad

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. K. Konopka, M. Lovrić, E. Kovač-Andrić, *Odnos koncentracija O<sub>3</sub> i NO<sub>x</sub> u prizemnom sloju atmosfere iznad Zagreba, Osijeka i Dubrovnika*, 1st International Student's GREEN Conference, Osijek, 2018, Zbornik radova str. 161.

2. K. Konopka, M. Lovrić, T. Balić, E. Kovač-Andrić, M. Medvidović-Kosanović, *Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva s derivatom hidrazida dipikolinske kiseline*, XVII. Ružičkini dani, Vukovar, 2018, Zbornik radova str. 38.