

Mehanokemijska sinteza bakrovih tereftalata i njihova primjena kao katalizatora u Friedländerovoj reakciji

Rožić, Nika

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:948808>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-03**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Nika Rožić

**MEHANOKEMIJSKA SINTEZA BAKROVIH
TEREFTALATA I NJIHOVA PRIMJENA
KAO KATALIZATORA U
FRIEDLÄNDEROVOJ REAKCIJI**

Diplomski rad

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

Zagreb, 2021.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za fizikalno-organsku kemiju Instituta Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Vjekoslava Štrukila. Nastavnik imenovan od strane Kemijskog odsjeka je izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Cikloadicijske strategije prema policikličkim gvanidinima (IP-01-2018-3298).

Zahvale

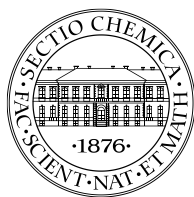
Zahvaljujem se mentoru dr. sc. Vjekoslavu Štrukilu na njegovom velikom trudu, strpljenju i volji koju je uložio u ovaj rad, te cijelom Laboratoji za fizikalno-organsku kemiju na korisnim savjetima i ugodnoj atmosferi. Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na kontinuiranoj podršci bez kojih ne bih mogla završiti ovaj studij. Zahvaljujem se svim profesorima na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu koji su omogućili ostvarenje ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se dr. sc. Ivanu Halaszu (IRB) na analizama difrakcijom na prahu i rješavanju kristalne strukture monoklinskog polimorfa dvostrukog bakrovog(II) hidroksida tereftalata, kao i mag. chem. Ediju Topiću i prof. dr. sc. Mirti Rubčić (KO, PMF) na prikupljenim difrakcijskim podacima. Dr. sc. Marijani Jurić (IRB) zahvaljujem na provedenim termičkim analizama, a mag. chem. Marijanu Marciušu (IRB) na SEM analizama.

Sadržaj

SAŽETAK.....	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Metalo-organske mreže.....	1
1.2. Modificirana Friedländerova reakcija	1
1.3. Cilj rada	2
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Metalo-organske mreže.....	4
2.1.1. Laboratorijske tehnike sinteze MOF-ova	5
2.1.2. Svojstva i primjena MOF-ova.....	7
2.1.3. Metode karakterizacije	8
2.1.4. Bakrov(II) tereftalat.....	9
2.1.5. Slojeviti dvostruki hidroksidi bakra(II).....	10
2.2. Kinolini.....	13
2.2.1. Kinolini u prirodi	13
2.2.2. Friedländerova reakcija.....	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1. Materijali	20
3.1.1. Kemikalije	20
3.1.2. Instrumenti.....	20
3.2. Metode.....	21
3.2.1. Sinteza bakrovih katalizatora	21
3.2.2. Friedländerova reakcija	24
3.2.3. Sinteza (E)-3-(2-aminofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona (6).....	36
4. REZULTATI I RASPRAVA	38
4.1. Sinteza i karakterizacija Cu(BDC)(DMF), Cu ₂ (OH) ₂ (BDC) i Cu ₂ (OH) ₂ (tfBDC)	38
4.2. Katalitička aktivnost MOF-ova u modificiranoj Friedländerovoj reakciji	56
5. ZAKLJUČAK	68
6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	70
7. LITERATURNI IZVORI.....	71
8. DODATAK.....	74

8.1. NMR spektri	74
8.2. IR spektri	83
§ 3. ŽIVOTOPIS	LXXXVII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

MEHANOKEMIJSKA SINTEZA BAKROVIH TEREFTALATA I NJIHOVA PRIMJENA KAO KATALIZATORA U FRIEDLÄNDEROVOJ REAKCIJI

Nika Rožić

Metalo-organske mreže su porozni materijali koji pripadaju skupini koordinacijskih polimera te se sastoje od metalnih atoma ili klustera i organskih liganada. Dimetilformamidni solvat bakrovog(II) tereftalata, kao primjer katalitički aktivne metalo-organske mreže, je sintetiziran mehanokemijskom metodom pri čemu je dobiveni produkt identičan produktu solvotermalne sinteze. Također su sintetizirani slojeviti dvostruki hidroksidi bakra(II) s tereftalatnim i 2,3,5,6-tetrafluortereftalatnim prenosnim anionima otopinskom, mehanokemijskom i hidrotermalnom metodom. Svim pripremljenim spojevima je ispitana katalitička aktivnost u modelnoj reakciji između 2-aminobenzilnog alkohola i acetofenona, zvanog modificirana Friedländerova sinteza. Slojeviti bakrov(II) hidroksid, kao najučinkovitiji katalizator, upotrijebljen je zatim u pripremi raznih derivata kinolina polazeći iz 2-aminobenzilnog alkohola i različito supstituiranih aromatskih ketona. Spektroskopijom NMR istražen je mehanizam modelne reakcije, a također je predložen i mehanizam oksidacije alkohola do aldehida katalizirane bakrovim katalizatorom.

(85 stranica, 94 slike, 3 tablice, 62 literaturna 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: Friedländerova reakcija, kinolini, mehanokemija, metalo-organske mreže

Mentor: dr. sc. Vjekoslav Štrukil
Nastavnik: izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović-Peroković

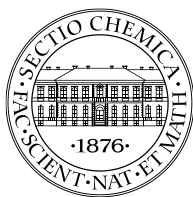
Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković
2. prof. dr. sc. Mirta Rubčić
3. prof. dr. sc. Davor Kovačević

Zamjena:

prof. dr. sc. Ines Primožič

Datum diplomskog ispita: 17. veljače 2021.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF COPPER TEREPHTHALATES AS CATALYSTS FOR THE FRIEDLÄNDER REACTION

Nika Rožić

Metal-organic frameworks (MOF) are porous materials consisting of metal ions or clusters and organic ligands. A dimethylformamide solvate of copper(II) terephthalate, as the catalytically active MOF, was synthesized by mechanochemical ball milling, resulting in the product identical to the one prepared by a solvothermal synthesis. Also, layered copper(II) double hydroxides with terephthalate and 2,3,5,6-tetrafluoroterephthalate bridging anions were prepared by solution, mechanochemical and hydrothermal syntheses. The synthesized products were assessed for their catalytic activity in a model modified Friedländer reaction between 2-aminobenzyl alcohol and acetophenone. The layered copper double hydroxide terephthalate as the most efficient catalyst, was used in the synthesis of several quinoline derivatives starting from 2-aminobenzyl alcohol and various aromatic ketones. Finally, the mechanism of the model reaction has been probed by NMR spectroscopy, while the mechanism of alcohol oxidation, catalysed by the copper catalyst, has also been proposed.

(85 pages, 94 figures, 3 tables, 62 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: Friedländer reaction, mechanochemistry, metal-organic frameworks, quinolines

Mentor: Dr. Vjekoslav Štrukil

Supervisor: Dr. Vesna Petrović-Peroković, Associate Professor

Reviewers:

1. Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor
2. Dr. Mirta Rubčić, Professor
3. Dr. Davor Kovačević, Professor

Substitute:

Dr. Ines Primožič, Professor

Date of exam: 17 February 2021

§ 1. UVOD

1.1. Metalo-organske mreže

Metalno-organske mreže su jedno-, dvo- i trodimenzionalni koordinacijski polimeri građeni od metalnih iona ili klastera (tzv. čvorovi) i organskih molekula koje ih međusobno povezuju. Kao posljedica takvih interakcija nastaju strukture s različitim topologijama i motivima vezanja, što na kraju određuje i njihova fizikalno-kemijska svojstva. Neka od tehnološki zanimljivih svojstava metalno-organskih mreža su poroznost, velika specifična površina te mogućnost zaprimanja molekula gosta u pore. Primjena metalno-organskih mreža, čija popularnost raste posljednja dva desetljeća, široka je i obuhvaća katalizu^{1,2}, adsorpciju³, razdvajanje⁴ i pohranu plinova⁵. Upravo su njihova katalitička svojstva od posebne važnosti u organskoj sintezi, što omogućuje primjenu ovakvih spojeva kao heterogenih katalizatora. Proces katalize se može odvijati na površini takvog materijala, ili pak u njegovim porama čija se veličina može dizajnirati odabirom odgovarajućeg organskog liganda. Tehnike pripreme ovakvih spojeva su raznolike, od kojih je najčešća solvotermalna sinteza, a u posljednje vrijeme i mehanokemijska sinteza u čvrstom stanju.

Bakar je jedan od najčešćih prijelaznih metala za sintezu metalno-organskih mreža zbog svoje dostupnosti, cijene i velike moći kompleksiranja. Kao organski ligandi najčešće se koriste oni koji se vežu preko atoma kisika zbog snažne interakcije bakra(II) i kisika, kao što je tereftalna kiselina (1,4-benzendikarboksilna kiselina). Bakrov(II) tereftalat se koristi kao katalizator u brojnim organskim reakcijama, a također se može koristiti za skladištenje litijevih iona⁶ i za katalizu vezanja ugljikovog(IV) oksida na cikličke karbonate.⁷

Slojeviti dvostruki hidroksidi su klasa spojeva koji se sastoje od slojeva metalnih hidroksida između kojih se nalaze anioni i/ili molekule otapala.⁸ Najčešće se sastoje od iona bakra(II), kobalta(II) ili cinka(II) i nekog dikarboksilatnog aniona.

1.2. Modificirana Friedländerova reakcija

Kinolin pripada skupini benzopiridina, a kinolinska jezgra se javlja u mnogo važnih prirodnih spojeva, kao što su kinin, kinidin, kamptotekin, 2-fenilkinolin i drugi.⁹ Kinolini posjeduju antimalarijska, antitumorska, protuupalna, antibakterijska i mnoga druga svojstva, te su zbog

toga razvijene razne metode njihove sinteze, od kojih je najviše korištena Friedländerova sinteza.

Friedländerova sinteza je reakcija između 2-aminoarilnog aldehida ili ketona i karbonilnog spoja koji sadrži α -metilnu ili metilensku skupinu, a koja može biti kiselo-bazno katalizirana ili katalizirana metalnim kompleksom.¹⁰ Problemi samokondenzacije 2-aminoarilnog aldehida doveli su do razvoja modificirane Friedländerove reakcije, gdje je polazni reaktant 2-aminobenzilni alkohol.¹¹ Kao katalizatori za tu reakciju isprobani su razni metalni kompleksi, no takvi katalizatori su skupi i potrebni su žestoki reakcijski uvjeti, a iskorištenja su relativno niska. Phan i suradnici su prvi koristili metalo-organsku mrežu kao ekološki prihvatljiv i jeftini katalizator koji se može reciklirati.¹² Za dobivanje 2-fenilkinolina reakcijom 2-aminobenzilnog alkohola i acetofenona koristili su bakrov(II) tereftalat u formi dimetilformamidnog solvata u bazičnom mediju, te je u optimiziranim reakcijskim uvjetima postignuta kvantitativna konverzija acetofenona.

1.3. Cilj rada

Cilj ovog diplomskog rada jest primjena mljevenja u čvrstom stanju kao tehnike sinteze metalo-organskih mreža, kojom se u kratkom vremenu iz stehiometrijske količine reaktanata i bez prisutnosti otapala mogu pripremiti bakrovi tereftalati u kvantitativnom iskorištenju, polazeći iz tereftalne kiseline i bakrovog(II) nitrata. Nakon provedene sinteze dimetilformamidnog solvata bakrovog(II) tereftalata Cu(BDC)(DMF) (BDC = 1,4-benzendikarboksilat), dobiveni produkt će biti okarakteriziran analitičkim tehnikama poput infracrvene spektroskopije, difrakcije rendgenskog zračenja na prahu, termogravimetrije i pretražne elektronske mikroskopije, te uspoređen s produktom dobivenim solvotermalnom sintezom. Također će biti ispitana reaktivnost u prisutnosti nestehiometrijske količine baze i daljnja pretvorba u slojevite dvostruke hidrokside formule $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$. Nakon sinteze Cu(BDC)(DMF) i $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$, pripremit će se spoj s 2,3,5,6-tetrafluortereftalnom kiselinom kao ligandom, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tfBDC})$, otopinskom i mehanokemijskom sintezom.

Budući da se Cu(BDC)(DMF) primjenjuje kao katalizator u brojnim reakcijama, pripremljeni bakrovi(II) tereftalati i bakrovi(II) tetrafluortereftalati će biti ispitani kao katalizatori u modificiranoj Friedländerovoj reakciji na modelnoj reakciji 2-aminobenzilnog alkohola i acetofenona. Katalitička učinkovitost Cu(BDC)(DMF) pripremljenog solvotermalnom i mehanokemijskom metodom bit će uspoređena i analizirana plinskom

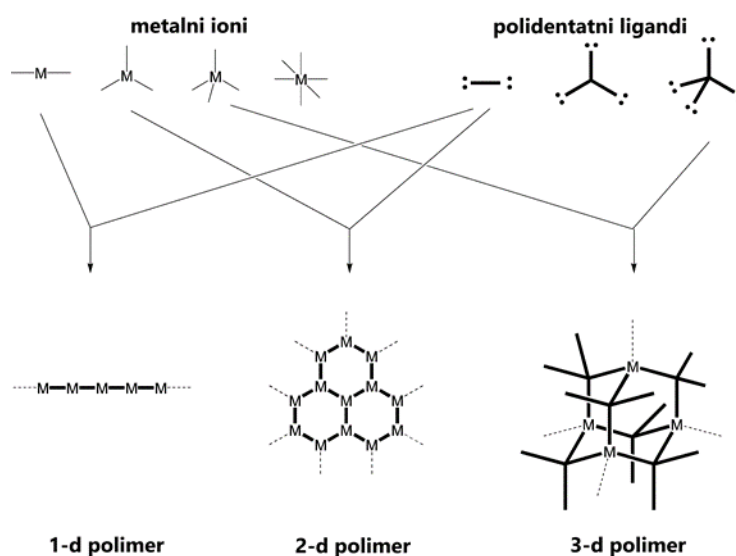
kromatografijom. Nakon toga će se ispitati katalitička aktivnost ostalih pripremljenih koordinacijskih polimera i usporediti prosjek izoliranog iskorištenja tri reakcije.

Zatim će se, koristeći najučinkovitiji katalizator, pripremiti niz derivata kinolina korištenjem 2-aminobenzilnog alkohola i različitih ketona. Reakcije će se također pratiti plinskom kromatografijom, a krajnji produkti će biti okarakterizirani infracrvenom te ^1H i ^{13}C NMR spektroskopijom, kojom će biti ispitan i mehanizam reakcije.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Metalo-organske mreže

Metalno-organska mreža (engl. *metal-organic framework*, *MOF*) je koordinacijski polimer kojeg čine metalni ioni ili metalni klasteri i organski ligandi (linkeri) povezani kovalentnim vezama u jedno-, dvo- ili trodimenzijske mreže u prostoru (slika 1). Primjena takvih spojeva temelji se na mogućnosti da male molekule (gosti) ulaze u njihove pore. Njihova velika prednost naspram klasičnih metalnih koordinacijskih spojeva je mogućnost varijacije metalnog iona ili klastera i organskog liganda. Promjena sastava utječe na njihovu poroznost i selektivnost prema molekulama gosta, ali i na njihova svojstva poput katalitičkih¹³, magnetskih¹⁴, električnih¹⁵ i optičkih.¹⁵ Velika specifična površina i visok udio metala, zajedno s poroznošću, omogućuju široku primjenu MOF-ova u katalizi (heterogeni katalizatori)^{1,2}, adsorpciji ugljikovog dioksida³, razdvajanju⁴, u pohrani plinova⁵, kao kemijske senzore¹⁶ i drugdje.



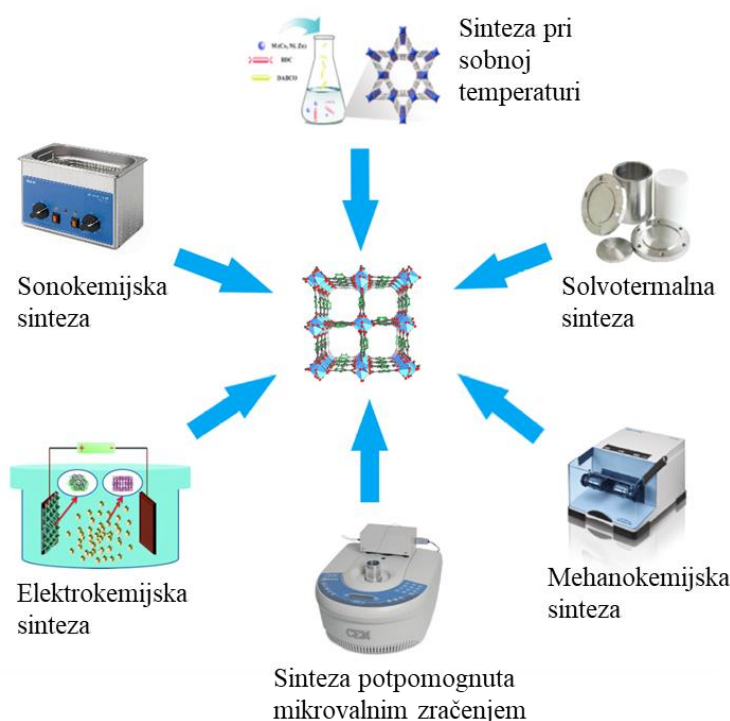
Slika 1. Povezivanje metalnih iona i organskih liganada u metalo-organskim mrežama

Sinteza metalno-organskih mreža polazi uglavnom iz soli metala kao izvora iona metala, npr. nitrata, karbonata i acetata, a u određenim slučajevima i iz metalnih oksida. Također, kao jedan način sinteze željenog MOF-a mogu se koristiti i razne postsintetske metode¹⁷ za kemijsku modifikaciju već sintetiziranog MOF-a. Tako se, npr. ugrađuju ligandi s funkcijskim skupinama koje nije moguće uvesti tijekom sinteze (npr. skupine koje su termički nestabilne ili

se mogu koordinirati na metalni ion) uz zadržavanje topologije MOF-a, a da pritom nije potrebno mijenjati reakcijske uvjete (temperaturu, reakcijsko vrijeme, otapala).

2.1.1. Laboratorijske tehnike sinteze MOF-ova

Za reakcije nastajanja MOF-ova potrebno je dovesti energiju, što se može napraviti na više načina, pa tako postoje i različite preparativne tehnike: sinteza pri sobnoj temperaturi, sinteza potpomognuta mikrovalnim zračenjem¹⁸, elektrokemijska¹⁹, solvotermalna, mehanokemijska i sonokemijska sinteza²⁰. Najčešće korištene tehnike su sinteza pri sobnoj temperaturi, solvotermalna i mehanokemijska sinteza (slika 2). Ovisno o metodi sinteze, mogu nastati MOF-ovi različitih svojstava što na kraju određuje i njihovu primjenu.



Slika 2. Različite metode sinteze metalo-organskih mreža

- Otopinska sinteza pri sobnoj temperaturi

Sinteza pri sobnoj temperaturi podrazumijeva miješanje reaktanata u otapalu pri sobnoj temperaturi²¹. Ta metoda se često primjenjuje za pripremu jediničnih kristala, jer je moguće prilagođavati uvjete brzine nukleacije i kristalnog rasta. Za pripremu jediničnih kristala iz otopina, koncentracija reaktanata mora biti veća od kritične nukleacijske koncentracije, što se obično postiže promjenom temperature ili uparavanjem otapala. Koncentracijski gradijent koji nastaje uparavanjem otapala omogućuje kristalizaciju MOF-a. Isti efekt može se postići i

stvaranjem temperaturnog gradijenta, odnosno polaganim hlađenjem reakcijske smjese, čime se dobivaju veliki jedinični kristali potrebni za određivanje strukture.

- Solvotermalna sinteza

Jedna od najčešće korištenih metoda sinteze MOF-ova je solvotermalna sinteza, koja obuhvaća reakcije u otapalu pri visokom tlaku i temperaturi u zatvorenoj posudi – autoklavu.²² Autoklav se grije na temperaturi iznad vrelišta otapala pri povišenom tlaku nekoliko sati ili čak dana. Postupak se izvodi u jednom koraku (tzv. „one-pot“ sinteza), pri čemu se na početku reakcije svi reaktanti i otapalo dodaju u reakcijsku posudu. Temperatura, kao važan parametar u sintezi MOF-ova, ima veliki utjecaj na nastajanje produkta i njegovu morfologiju. Često se pri višim temperaturama dobivaju kondenziranije strukture, a u nekim sustavima je viša temperatura reakcije nužna za postizanje potrebne kristaliničnosti i brzine reakcije.

- Mehanokemijska sinteza

U mehanokemijskoj sintezi do kemijske reakcije dolazi primjenom mehaničke energije.²³ Interes za ovakve reakcije postoji iz više razloga, a ponajviše zbog njihove ekološke prihvatljivosti. Za razliku od otopinskih reakcija, gdje se koriste velike količine otapala koja onečišćuju okoliš i energetski su zahtjevna s obzirom na proizvodnju, pročišćavanje i recikliranje, mehanokemijske reakcije se provode na sobnoj temperaturi bez otapala (ili uz dodatak vrlo male količine otapala), te su brze, učinkovite i jeftine. Kratko vrijeme provođenja reakcije (obično od 10 do 60 minuta), u mnogim slučajevima rezultira kvantitativnim iskorištenjem, čime se eliminira potreba za dodatnim pročišćavanjem produkta. Česti prekursori za sintezu su hidratizirane metalne soli, pretežito one koje sadrže bazične ione, npr. acetat. Tako se dobivaju visokokristalinični materijali, a kao jedini nusprodukt nastaje octena kiselina, koja ostane prisutna u porama kristala, no ona se lako odstrani zagrijavanjem. U nekim slučajevima se umjesto metalnih soli mogu koristiti metalni oksidi, koji se vrlo rijetko koriste u reakcijama u otapalu zbog slabe topljivosti, a jedini nusprodukt reakcije je voda. Mehanokemijske reakcije se mogu provoditi uz dodatak vrlo male količine tekućine, tzv. tekućinom potpomognuto mljevenje (liquid-assisted grinding, LAG), što može potaknuti i/ili ubrzati reakciju. Također, tekućinu se ne mora nužno dodati u reakciju, već ona može biti prisutna *in situ* iz hidratiziranih metalnih soli ili može nastajati u reakciji (kao octena kiselina iz acetata).

2.1.2. Svojstva i primjena MOF-ova

MOF-ovi su materijali koje karakterizira velika specifična površina, koja ovisi o njenoj poroznosti, raspodjeli veličina pora, obliku, veličini i hrapavosti.

Kao što je već spomenuto, MOF-ovi mogu primiti molekule gosta u pore. Najčešće su to molekule otapala, a eksperimentalna tehnika kojom se karakteriziraju pore neke tvari naziva se porozimetrija. Da bi se struktura mogla zvati poroznom, potrebno je ispuniti dva ključna uvjeta: propusnost za molekule gosta i slab utjecaj sorpcije na strukturu materijala. Mreža je propusna, ako se molekule otapala mogu potpuno ukloniti ili zamijeniti drugim molekulama gosta bez značajne promjene topologije mreže, dok slab utjecaj sorpcije podrazumijeva da struktura mreže ostaje ista sa ili bez molekula gosta.²⁴ Faktori koji utječu na poroznost su temperatura, tlak, koncentracija, itd.

Osim vezanja molekula gosta unutar same strukture, MOF-ovi mogu ostvarivati interakcije s drugim molekulama i na površini putem adsorpcije i desorpcije. Adsorpcija²⁵ je proces vezanja molekula na površinu tvari te postoje dvije vrste: fizisorpcija i kemisorpcija. Desorpcija predstavlja suprotan proces, odnosno proces odvajanja molekula s površine tvari.

Neki MOF-ovi pokazuju visoku termičku stabilnost u rasponu temperatura od 250 °C do 500 °C. Iako je za mnoge MOF-ove zbog njihove podložnosti reakcijama zamjene liganada teško postići kemijsku stabilnost u otapalima dulji vremenski period, postoji vrlo velik broj MOF-ova koji su stabilni u raznim otapalima, vodi, kao i vrlo kiselim ili bazičnim sredinama.

Zbog svojih svojstava, MOF-ovi imaju široku primjenu u kemiji. Najčešća upotreba je za pohranu i prijenos plinova i tekućina te odvajanje tvari iz smjesa. Također se koriste kao ionski izmjenjivači te za pročišćavanje zraka, voda i goriva. Na temelju njihovih luminescentnih svojstava, koriste se kao kemijski senzori i luminescentni materijali. Zbog svojih električnih i magnetskih svojstava nalaze primjenu u elektrokemiji i kao magnetski materijali. MOF-ovi su svoju primjenu našli i u sintetskoj organskoj kemiji kao heterogeni katalizatori. Odgovarajućim dizajnom i pažljivim odabirom organskih liganada moguće je pripremiti MOF-ove lokalne strukture analogne strukturi, na primjer, bilo kojeg koordinacijskog spoja koji posjeduje željenu katalitičku aktivnost. MOF-ovi mogu biti aktivno mjesto reakcije, s mogućnošću stabilizacije prijelaznih stanja i orijentacije molekula. U nekim slučajevima, do katalitičke aktivnosti MOF-a dolazi zbog postojanja nezasićenih metalnih centara ili prisutnosti katalitičke vrste koja se

nalazi ili u porama ili je ugrađena u strukturu MOF-a. Osim u kemiji, MOF-ovi također nalaze primjenu u biomedicini za isporuku lijekova (engl. *drug delivery*).²⁶

2.1.3. Metode karakterizacije

Osim porozimetrije kao metode karakterizacije poroznosti materijala, za identifikaciju i karakterizaciju MOF-ova se uobičajeno koristi više metoda. To su difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i na monokristalu, infracrvena spektroskopija, termogravimetrijska analiza (engl. *thermogravimetric analysis* – TGA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry* – DSC), te optička i elektronska mikroskopija.

Za određivanje strukture, kristaliničnosti i fazne čistoće materijala, koristi se difrakcija rendgenskih zraka na polikristalnom uzorku (prahu), dok se za određivanje strukture koristi difrakcija rendgenskih zraka na monokristalu.²⁷ Osjetljivost infracrvene spektroskopije na razne kemijske skupine omogućuje utvrđivanje prisustva/odsustva otapala, identifikaciju prirode liganada, način vezanja liganada, određivanje uspješnog umetanja funkcijskih skupina i dokazivanje mogućih strukturnih defekata u mreži.²⁸

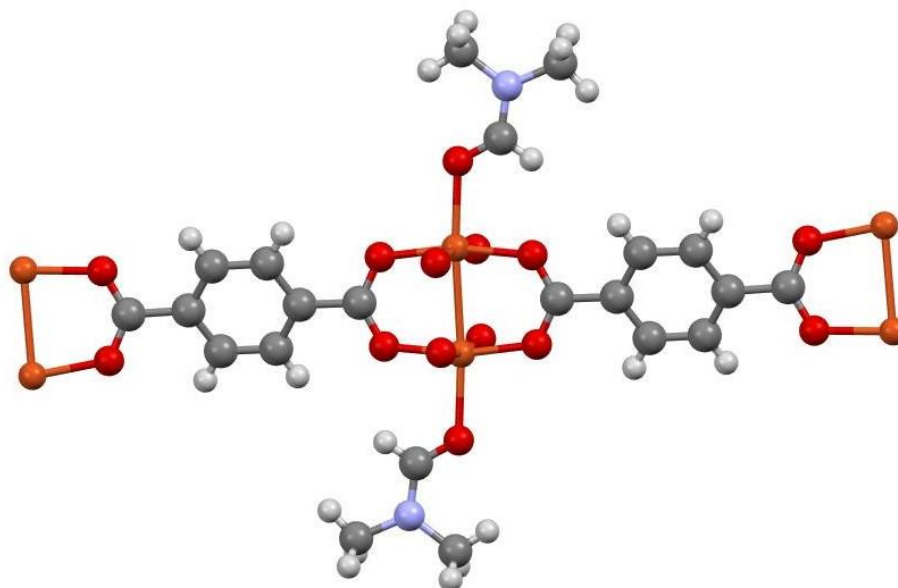
Termogravimetrijska analiza je tehnika u kojoj se prati promjena mase kao funkcija temperature ili vremena, dok se uzorak podvrgava prethodno definiranom temperaturnom programu u kontroliranoj atmosferi. Koristi se za određivanje termičke stabilnosti materijala i udjela hlapivih komponenti praćenjem promjene mase do koje dolazi zagrijavanjem uzorka konstantnom brzinom. Uz TGA, DSC je najčešća termoanalitička tehnika. Kod te tehnike se mjeri razlika toplinskih tokova između uzorka i referentnog materijala kao funkcija vremena ili temperature te se na temelju dobivenih podataka mogu odrediti razlike entalpija za pojedine prijelaze.

Jedna od tehnika mikroskopije je pretražna elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) koja omogućuje velika povećanja, daje slike visoke rezolucije i precizno mjeri objekte vrlo malih dimenzija. Signal koji se generira tijekom SEM analize također daje informacije o kemijskom sastavu uzorka. Druga tehnika je transmisivna elektronska mikroskopija (TEM). Zraka elektrona visoke energije prolazi kroz vrlo tanki uzorak, a interakcije između elektrona i atoma daju informacije o unutarnjoj strukturi uzorka, poput kristalne strukture i morfologije.

2.1.4. Bakrov(II) tereftalat

MOF-ovi koji sadrže prijelazne metale se često koriste kao katalizatori u organskim reakcijama.^{29,30} Najveći problemi homogenih katalizatora su to što ih je teško reciklirati i/ili se raspadaju tijekom reakcije. Heterogene katalizatore je moguće reciklirati, a imaju dobro definirana i unaprijed dizajnirana mjesta katalitičke aktivnosti usporedive s homogenim katalizatorima. Mjesto katalitičke aktivnosti može biti na metalu ili na organskom ligandu, a zbog mogućnosti varijacije i metala i liganda te njihove geometrije, mogu se koristiti umjesto homogenih katalizatora u velikom broju organskih reakcija.

Bakar je kao prijelazni metal jedan od češćih metala koji se koriste za pripremu MOF-ova, zbog velikog broja mogućih prekursora, niske cijene i velike moći kompleksiranja.³¹ Snažna interakcija bakra(II) i kisika iz organskih liganada omogućuje bakrovim MOF-ovima da budu stabilni u vodenoj otopini u širokom pH području. Tereftalna kiselina je učestali i lako dostupni ligand, a koristi se zbog mogućnosti koordinacije COO⁻ skupine na Cu²⁺ ione (slika 3). Bakrov(II) tereftalat se često javlja u formi solvata, npr. dimetilformamidnog solvata³² (Cu(BDC)(DMF)), monohidrata³³, dihidrata³⁴ ili trihidrata³⁵, a također može postajati i u desolvatiranoj formi.³¹



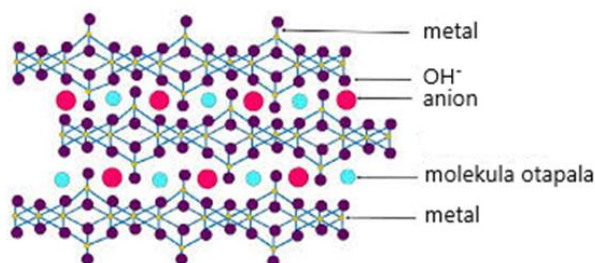
Slika 3. Cu(BDC)(DMF)

Bakrov(II) tereftalat se može koristiti kao katalizator u brojnim reakcijama. Osim Friedländerove reakcije¹², s dimetilformamidnim solvatom uspješno je provedena redukcija 4-

nitrofenola.³⁶ Cu(BDC)(DMF) nadalje katalizira kopulaciju arilborne kiseline dajući simetrični bifeniil kao produkt³⁷, ili pak arilborne kiseline i imidazola³⁸, zatim sintezu imidazo[1,2-*a*]piridina³⁹, 1,3-dipolarnu cikloadiciju azida na alkinu⁴⁰, trokomponentnu reakciju alkina, aldehida i amina za dobivanje propargilamina³⁰, razgradnju azo boje⁴¹, oksidacijsku ciklizaciju α -hidroksiacetofenona i fenilendiamina za dobivanje 2-fenilkinoksalina.⁴² Također se može koristiti za skladištenje litijevih iona⁶ i za katalitičko vezanje ugljikovog(IV) oksida u cikličke karbonate.⁷ Njegovi analozi, poput Cu₂(BDC)₂(DABCO) i Cu₂(BDC)₂(bpy) se također koriste u katalizi. Cu₂(BDC)₂(DABCO) katalizira sintezu raznih karbamata⁴³ i za *N*-ariliranje imidazola⁴⁴, dok Cu₂(BDC)₂(bpy) katalizira reakciju sekundarnih amina i terminalnih alkina⁴⁵ te reakciju arilborne kiseline i aromatskih amina.⁴⁶

2.1.5. Slojeviti dvostruki hidroksidi bakra(II)

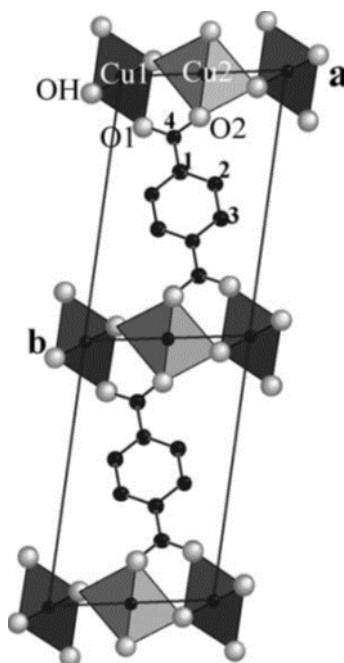
Slojeviti dvostruki hidroksidi (engl. *layered double hydroxides* – LDH) su spojevi koji tvore pozitivno nabijene slojeve metalnih hidroksida između kojih se nalaze anioni i molekule otapala (slika 4).⁸ Ti spojevi imaju svojstvo interkalacije – mogu uključiti molekule gosta između slojeva domaćina. Zahvaljujući tom svojstvu, takvi materijali pronalaze potencijalnu upotrebu kao katalizatori, adsorbensi, biogoriva itd. Tipično se takvi spojevi sastoje od iona bakra(II), kobalta(II) ili cinka(II) i nekog dikarboksilatnog aniona (npr. sukcinat ili tereftalat).



Slika 4. Slojeviti dvostruki hidroksidi

Jedan od primjera slojevitih dvostrukih hidroksida je bakrov(II) hidroksid tereftalat, Cu₂(OH)₂(BDC).⁴⁷ Sadrži dva kristalografski neovisna iona Cu(II), smještena na centru simetrije. Oba iona su oktaedarski koordinirana, gdje je jedan vezan na četiri atoma kisika hidroksilne skupine i dva karboksilna kisikova atoma, a drugi na dva atoma kisika hidroksilne skupine i četiri karboksilna kisikova atoma. Anioni tereftalne kiseline djeluju kao poveznice između slojeva bakrovog(II) hidroksida čineći tako trodimenzionalnu mrežu (slika 5). Do izražaja dolazi Jahn-Tellerov efekt, karakterističan za *d*⁹ elektronsku konfiguraciju, koji se

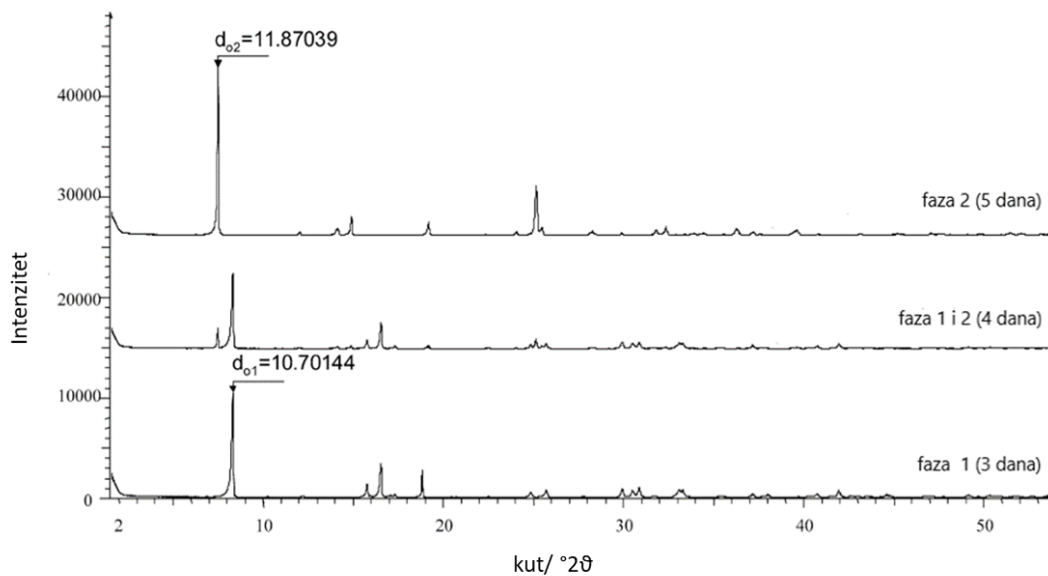
očituje kao izduženi oktaedar. Oktaedar oko jednog bakra čine četiri kraće veze u rasponu duljina od 1,84 do 2,02 Å i dvije dulje od 2,58 Å, a oko drugog bakra četiri kraće veze od 2,00 Å i dvije dulje od 2,76 Å. Osim razlike u duljinama veza, efekt dovodi i do smanjenja simetrije u odnosu na kobaltov analog te materijal kristalizira u triklinskoj $P-1$ prostornoj grupi.



Slika 5. Projekcija strukture $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ u $[001]$ smjeru⁴⁶

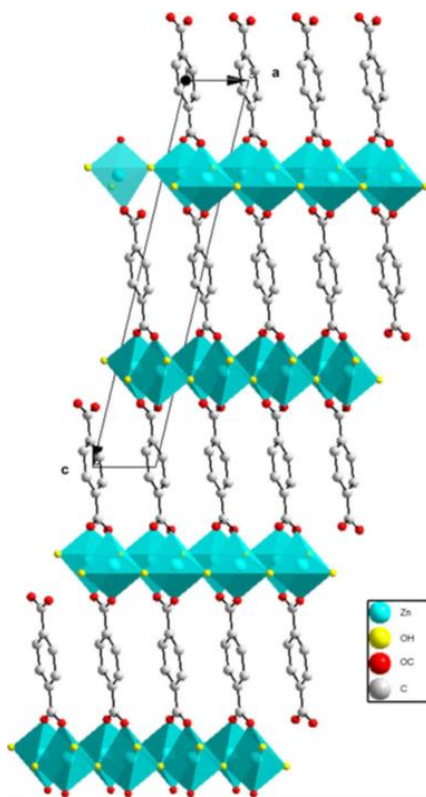
Osim s bakrom, analozi ovog spoja sintetizirani su i s kobaltom(II) i cinkom(II). Kobaltov(II) hidroksid tereftalat⁴⁸, $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ ima strukturu sličnu $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$. Tereftalatni anioni povezuju slojeve kobaltovog hidroksida, a dva kristalografski neovisna kobaltova iona su oktaedarski koordinirana na isti način kao i u bakrovom spoju. No, u kobaltovom spoju nema Jahn-Tellerovog efekta, što rezultira većom simetrijom kobaltovog spoja ($C2/m$ prostorna grupa).

Cink(II) također tvori slojevite dvostruke hidrokside, npr. $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{BDC})$ kojeg su Rabu i suradnici pripravili hidrotermalnom sintezom nakon 5 dana^{49,50}. Praćenjem reakcije difrakcijom rendgenskih zraka na polikristalnom uzorku po danima, autori su zamijetili da nakon tri dana reakcije nastaje druga, nepoznata faza (faza 1) (slika 6). Na difraktogramu praha nakon četiri dana reakcije se vidi smjesa nepoznate faze 1 i željenog produkta (faza 2). Nakon pet dana nastaje čista faza 2, što znači da je faza 2 stabilnija od faze 1.



Slika 6. Difraktogrami praha uzoraka $Zn_2(OH)_2(BDC)$ (faza 1) i $Zn_3(OH)_4(BDC)$ (faza 2) s vremenom⁴⁹

Ustanovljeno je da je faza 1 zapravo spoj $Zn_2(OH)_2(BDC)$ u kojem cink ima neuobičajenu pentaedarsku koordinaciju, što je vjerojatno i razlog nestabilnosti ovakvog spoja (slika 7).

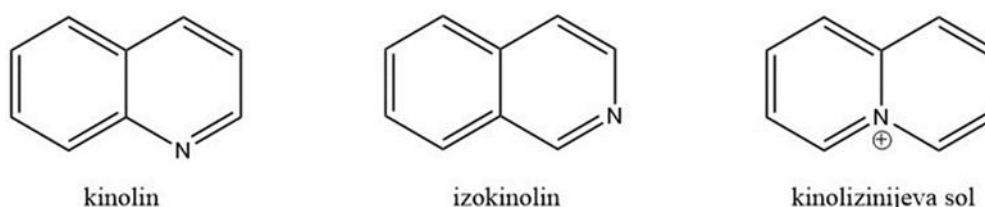


Slika 7. Projekcija strukture $Zn_2(OH)_2(BDC)$ duž [110] smjera⁵⁰

2.2. Kinolini

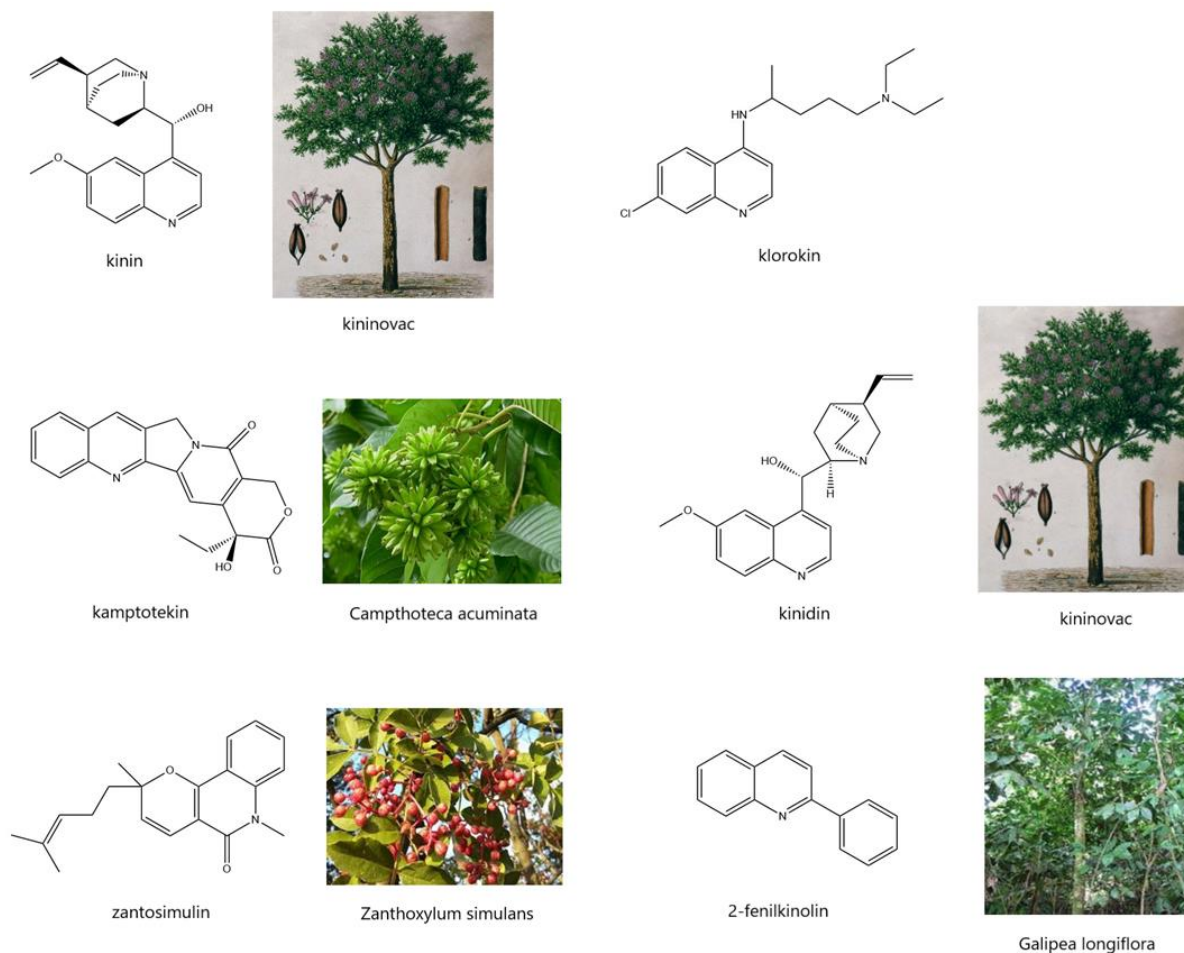
2.2.1. Kinolini u prirodi

Benzopiridini su skupina heterocikličkih organskih spojeva koji se sastoje od benzenskog prstena spojenog na C-2 i C-3 atome piridinskog prstena. Toj skupini pripadaju kinolin, izokinolin i kinolizin (slika 8).



Slika 8. Kinolin, izokinolin i kinolizinijeva sol

U okviru ovog diplomskog rada bit će opisana sinteza nekoliko derivata kinolina. Kinolinska jezgra javlja se u mnogim prirodnim i sintetskim spojevima (slika 9). Kinin, prirodni spoj koji se nalazi u kori kininovca, i njegov sintetski derivat klorokin, su najpoznatiji lijekovi protiv malarije. Stereoizomer kinina kinidin, koji se također nalazi u kori kininovca, jedan je od najstarijih antiaritmika. Kamptotekin, izoliran iz drva *Camptotheca acuminata*, je jedan od najvažnijih kinolinskih alkaloida koji pokazuje antitumorsku aktivnost. Zantosimulin, koji se nalazi u kori drva *Zanthoxylum simulans*, pokazuje antibakterijska i antitumorska svojstva.⁹ 2-fenilkinolin je alkaloid izoliran iz bolivijske biljke *Galipea longiflora*, koja se koristi za liječenje kutanske lišmanijaze.

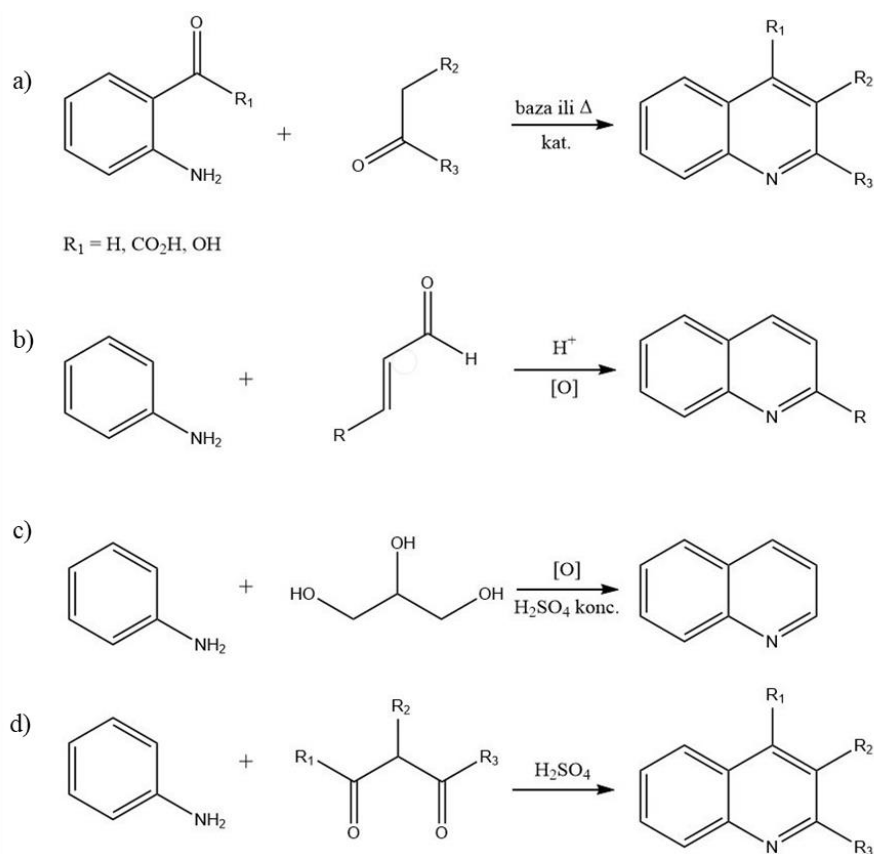


Slika 9. Prirodni spojevi s kinolinskom jezgrom i biljke u kojima se nalaze

Kinolini imaju široku primjenu zbog raznih bioloških aktivnosti koje pokazuju. Neke od njih su antimalarijska svojstva, analgetska, antitumorska, protuupalna, antibakterijska, antivirusna te mnoga druga.⁵¹

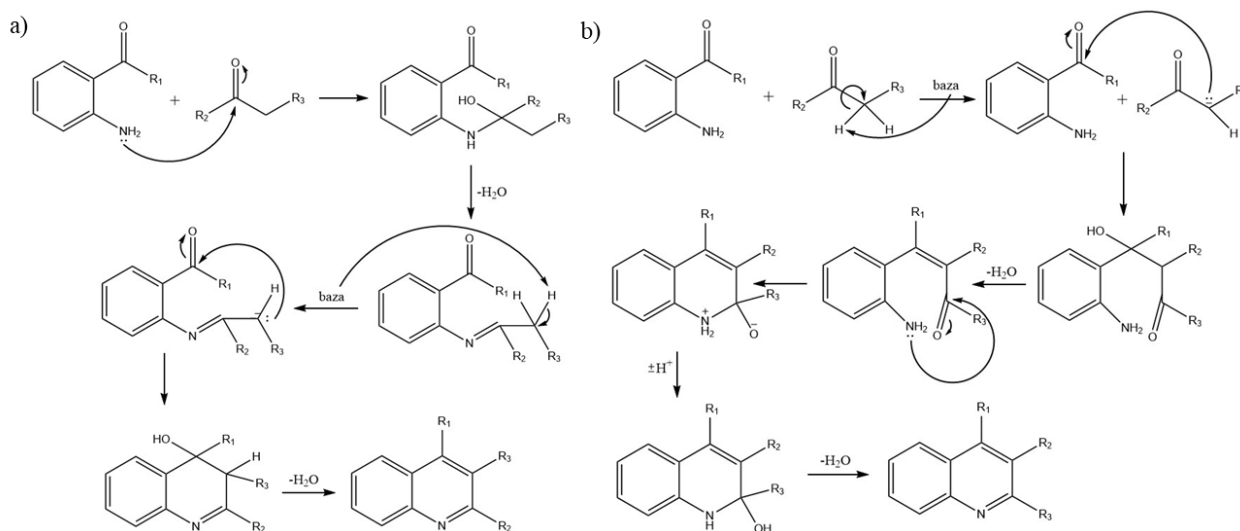
2.2.2. Friedländerova reakcija

Zbog njihove iznimne biološke aktivnosti, kemičari su razvili više načina sinteze spojeva s kinolinskom jezgrom. Jedna od najviše korištenih metoda je Friedländerova reakcija, iz koje su dalje izvedene Pfitzingerova i Niementowskijeva reakcija, a također su poznate Doebner-Von Millerova, Combesova i Skrapova reakcija (slika 10).



Slika 10. Sinteze kinolina: a) Friedländerova ($R_1=\text{H}$), Pfitzingerova ($R_1=\text{CO}_2\text{H}$) i Niementowskijeva reakcija ($R_1=\text{OH}$); b) Doebner-von Millerova reakcija; c) Skrapova reakcija; d) Combesova reakcija

U svojem općem obliku, Friedländerova reakcija je bazno ili kiselo katalizirana reakcija 2-aminoarilnog aldehida ili ketona sa karbonilnim spojem koji sadrži α -metilnu ili metilensku skupinu.¹⁰ Sam mehanizam reakcije još uvijek nije u potpunosti razjašnjen, no pretpostavljaju se dva moguća reakcijska puta. Ovisno o putu reakcije, prvi korak je a) nastajanje Schiffove baze (ketimina) ili b) aldolna kondenzacija kojom nastaje α,β -nezasićeni karbonilni spoj, a drugi korak je ciklizacija nastalih međuprodukata uz eliminaciju vode (slika 11).



Slika 11. Mogući mehanizmi Friedländerove sinteze: a) preko Schiffove baze, b) preko α,β -nezasićenog karbonilnog spoja

Reakcija se obično provodi refluksiranjem vodene ili alkoholne otopine reaktanata u prisutnosti baze ili kiseline, ili grijanjem smjese reaktanata na 150-220 °C. Glavni problem klasične Friedländerove reakcije, koju također kataliziraju i Lewisove kiseline, jest nestabilnost 2-aminobenzaldehyda i nastajanje neželjenih produkata samokondenzacijom 2-aminoaril karbonila. Modificirana Friedländerova sinteza se pokazala kao dobrom alternativom tome, polazeći iz 2-aminobenzilnog alkohola umjesto 2-aminoarilnog karbonilnog spoja kako bi se izbjegla njegova samokondenzacija. Kao katalizatori su korišteni različiti kompleksi bakra⁵², paladija^{53,54}, iridija⁵⁵, rutenija⁵⁶ i drugih prijelaznih metala, no njihova šira primjena je ograničena cijenom, kao i žestokim reakcijskim uvjetima i relativno niskim iskorištenjima.

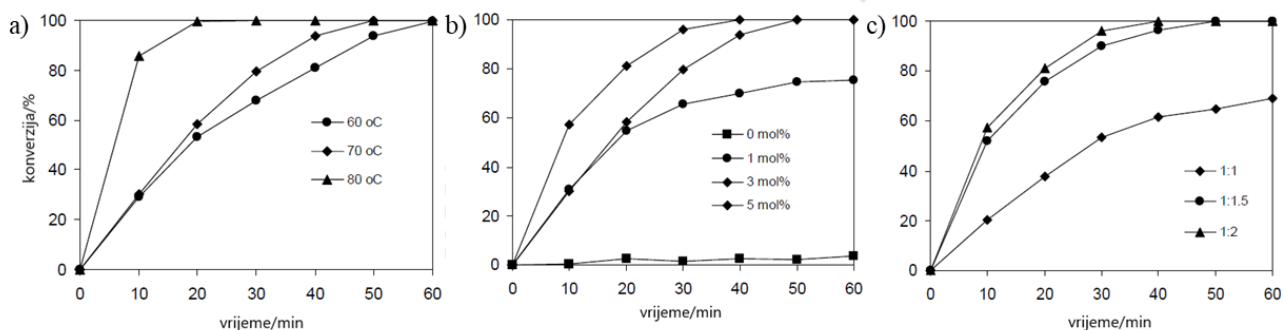
Cho i suradnici su pokazali kako se modificirana Friedländerova sinteza može provesti iz stabilnog 2-aminobenzilnog alkohola i različitih ketona ili sekundarnih alkohola uz bakrove soli u kombinaciji s molekulskim sitima ili polietilen-glikolom kao katalizatorima u bazičnim uvjetima.⁵⁷ Obrada reakcijske smjese je bila jednostavna, reakcija je rezultirala dobrim iskorištenjem, a katalizator se mogao lako izdvojiti iz reakcijske smjese i ponovno koristiti do 10 puta bez gubitka katalitičke aktivnosti.

Rahul i suradnici su željeli razviti protokol za modificiranu Friedländerovu sintezu bez prijelaznih metala kao katalizatora i bez dodatka drugih reagensa koristeći superbazični medij za provođenje reakcije.⁵⁸ Superbazični medij se koristi u raznim organskim reakcijama⁵⁹, a

autori su koristili kombinaciju kalijevog hidroksida (KOH) i dimetilsulfoksida (DMSO). Za modelnu reakciju su izabrali 2-aminobenzilni alkohol i 4-metoksiacetofenon. Reakcija je provedena tijekom 7 sati na 80 °C s jednim ekvivalentom svakog reaktanta u sustavu KOH (1 ekv.) i DMSO (1,0 mL). Dobiveni produkt 2-(4-metoksifenil)kinolin je izoliran u iskorištenju od 80 %. Osim KOH, isprobane su i druge baze, no KOH je i dalje bila najbolja za tu reakciju. Osim baza, varirali su i omjer reaktanata te zaključili da je omjer 4-metoksiacetofenon:2-aminobenzilni alkohol 1:1,2 najpovoljniji. Optimirani protokol je isproban na nizu reakcija 2-aminobenzilnog alkohola s derivatima acetofenona, kao i acetofenona s derivatima 2-aminobenzilnog alkohola. Reakcije su rezultirale vrlo dobrim iskorištenjem (70-90 %), osim derivata s elektron-odvlačućim skupinama koje negativno utječu na reakciju te drastično smanjuju iskorištenje.

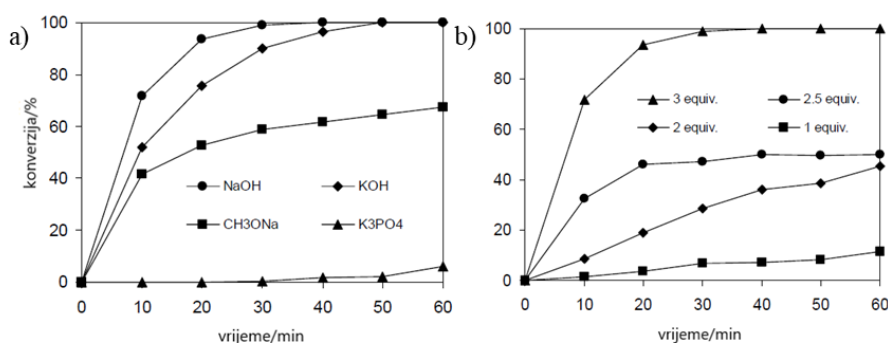
Za razliku od njih, Phan i suradnici su za modificiranu Friedländerovu sintezu tražili katalizator koji je ekološki prihvatljiviji, jeftiniji i koji se može ponovno koristiti. U tu su svrhu odlučili koristiti ranije spomenuti DMF solvat bakrovog(II) tereftalata (Cu(BDC)(DMF)) kao heterogeni katalizator.¹² Polazeći iz 2-aminobenzilnog alkohola i acetofenona, ispitivali su utjecaj temperature, katalizatora, omjera reaktanata, baze i otapala na reakciju. Sve reakcije su pratili plinskom kromatografijom uzimajući alikvote reakcijske smjese nakon određenog vremena. Prvo su proučavali utjecaj temperature na reakciju, uz KOH i 3 mol % Cu(BDC)(DMF) u DMF-u na 60, 70 i 80 °C. Na 80 °C kvantitativna konverzija se postigla već za 20 minuta. Reakcije provedene na 60 i 70 °C su bile sporije, no svejedno se za 50 i 60 minuta postigla konverzija veća od 99 % (slika 12a). Sve reakcije nakon toga su provodili na 70 °C. Zatim su proučavali utjecaj koncentracije katalizatora na reakciju. Reakciju su provodili u DMF-u s KOH kao bazom i s 1, 3 i 5 mol % Cu(BDC)(DMF). Kao što se i očekivalo, s 5 mol % Cu(BDC) došlo je do potpune konverzije nakon 40 minuta, dok je za potpunu konverziju u reakciji s 3 mol % trebalo 50 minuta. S koncentracijom katalizatora od 1 mol %, reakcija je išla dosta sporije, no nakon 60 min je postignuta konverzija od 75 %. Također, važno je napomenuti da je u reakciji bez katalizatora nakon 60 minuta došlo do samo 4 % konverzije, tako da su sve daljnje reakcije provođene s 5 mol % katalizatora (slika 12b). Ono što je također bitno za reakciju je omjer reaktanata. Stoga, reakcija je provedena u DMF-u na 70 °C s KOH kao bazom i 5 mol % Cu(BDC)(DMF), s množinskim omjerima acetofenon:2-aminobenzilni alkohol 1:1, 1:1,5 i 1:2. Konverzija od preko 99 % je postignuta nakon 50 minuta s omjerom 1:1,5. Korištenje omjera reaktanata većeg od 1:1,5 nije potrebno, jer nije došlo do značajnijeg

ubrzavanja konverzije, te su u svim daljnjim pokusima reakcije provedene s omjerom reaktanata 1:1,5. Kod omjera 1:1 reakcija je bila sporija, te je nakon 60 minuta došlo do konverzije od 69 % (slika 12c).



Slika 12. Utjecaj a) temperature, b) koncentracije katalizatora i c) omjera reaktanata na konverziju¹²

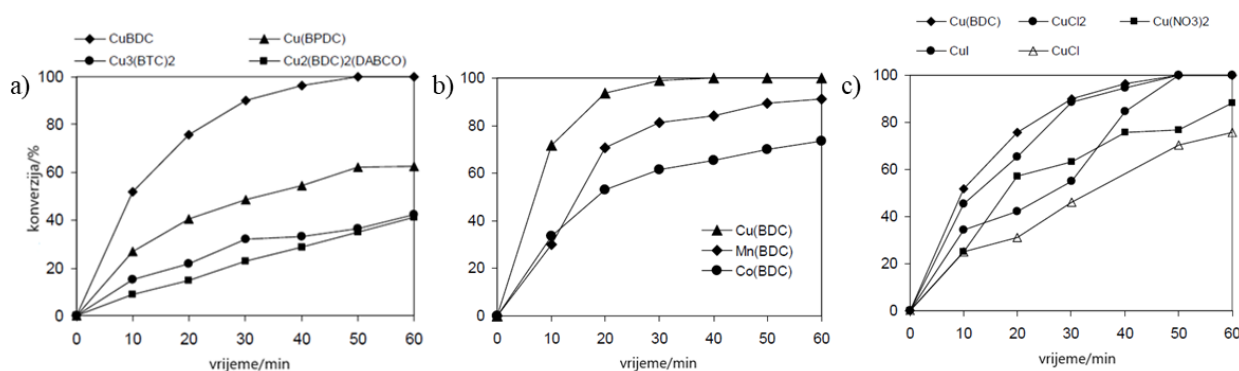
Budući da je za reakciju potrebna jaka baza, ispitivali su utjecaj raznih baza na postotak konverzije reakcije. Ispitivane baze su KOH, natrijev hidroksid (NaOH), natrijev metoksid (CH₃ONa) i kalijev fosfat (K₃PO₄), koji se pokazao kao loš izbor. Također, CH₃ONa je isto rezultirao niskom konverzijom (67 %), dok je NaOH dao bolje rezultate od KOH (konverzija ≥ 99 % nakon 40 minuta, slika 13a). Osim vrste baze bitna je i njena koncentracija, pa su reakciju pod istim uvjetima proveli s 1, 2, 2,5 i 3 ekvivalenta NaOH. Za potpunu konverziju su potrebna 3 ekvivalenta baze (slika 13b).



Slika 13. Utjecaj a) vrste baze i b) količine baze na konverziju¹²

Važan utjecaj na brzinu reakcije može imati i otapalo, te su isti autori ispitivali utjecaj DMF-a, dimetilacetamida (DMA), N-metil-2-pirolidona (NMP), dioksana i toluena. U toluenu i dioksanu nije moguće provoditi reakciju, dok su DMF i DMA pogodna otapala za modificiranu Friedländerovu sintezu, rezultirajući s više od 99 % konverzije nakon 40 minuta. Reakcija u

NMP-u je rezultirala konverzijom od preko 99 %, no sporije od reakcija u DMF-u i DMA-u. Nadalje, uspoređivali su katalitičku aktivnost Cu(BDC)(DMF) s drugim bakrovim MOF-ovima, uključujući Cu₃(BTC)₂ (BTC = 1,3,5-benzotrikarboksilat), Cu(BPDC) (BPDC = 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilat) i Cu₂(BDC)(DABCO) (DABCO = 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan). Pri količini od 5 mol % Cu(BDC)(DMF) je pokazao najbolju aktivnost. Reakcija s Cu(BPDC) je išla znatno sporije, rezultirajući s konverzijom od 62 % nakon 60 minuta. Poznati Cu₃(BTC)₂ je pokazao znatno nižu aktivnost u ovoj reakciji u usporedbi s Cu(BDC)(DMF). Isto tako, Cu₂(BDC)(DABCO) nije prikladan katalizator, rezultirajući s konverzijom od 41 % nakon 60 minuta (slika 14a). Osim bakrovih katalizatora, ispitivali su katalitičku aktivnost kobaltovog(II) i manganovog(II) tereftalata (slika 14b). Također su uspoređivali katalitičku aktivnost Cu(BDC)(DMF) sa solima: bakrov(II) klorid (CuCl₂), bakrov(I) klorid (CuCl), bakrov(I) jodid (CuI) i bakrov(II) nitrat (Cu(NO₃)₂), te ustanovili da je CuCl₂ vrlo učinkovit (slika 14c). Phan i suradnici su ovim radom optimizirali uvjete modificirane Friedländerove sinteze korištenjem bakrovog MOF-a kao heterogenog katalizatora te tako proveli reakciju brže i efikasnije nego s ostalim katalizatorima.



Slika 14. Utjecaj raznih katalizatora na konverziju: a) bakrovi MOF-ovi, b) tereftalati prijelaznih metala, c) bakrove soli¹²

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Kemikalije

Za sintezu bakrovih katalizatora korišteni su: bakrov(II) nitrat hemi(pentahidrat) (Alfa Aesar, 98 %), bakrov(II) klorid dihidrat (Sigma-Aldrich, ≥ 99 %), natrijev hidroksid (T. T. T., 98 %), tereftalna kiselina (Sigma-Aldrich, 98 %) i 2,3,5,6-tetrafluortereftalna kiselina (Sigma-Aldrich, 97 %). Za tekućinom potpomognuto mljevenje korišteni su dimetilformamid (DMF, sušen i predestiliran na kalcijevom sulfatu, čuvan na 4 Å molekulskim sitima), acetonitril i metanol. Kao baze su također korišteni kalijev hidroksid (Gram-mol, 89,5 %), litijev hidroksid monohidrat (Alfa Aesar) i trietilamin (Alfa Aesar, 99 %). Za ispiranje produkta korišteni su voda, etanol, dimetilformamid i dietil-eter, bez prethodnog pročišćavanja.

Za modelnu Friedländerovu reakciju korišteni su već navedeni natrijev hidroksid i dimetilformamid, 2-aminobenzilni alkohol (Sigma-Aldrich, 98 %) i acetofenon, koji je predestiliran prije reakcije. Ostali kinolinski derivati su pripremljeni iz sljedećih ketona: cikloheksanon (Sigma-Aldrich, 99 %), 2'-hidroksiacetofenon (Acros Organics, 99 %), 2-acetilpiridin (Sigma-Aldrich, 99 %), 4-acetilpiridin (Sigma-Aldrich, 97 %), 9-acetilantracen (Sigma-Aldrich, 98 %), 2-acetiltiofen (Sigma-Aldrich, 98 %) i 2-acetilnaftalen (Merck, 99 %). Za obradu reakcijske smjese korišteni su etil-acetat (Fischer Scientific, 99,98 %) i magnezijev sulfat za sušenje, a za pročišćavanje kolonskom kromatografijom silikagel te etil-acetat i destilirani medicinski benzin.

Za sintezu (*E*)-3-(2-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-on korišteni su 2-nitrobenzaldehyd (Sigma-Aldrich, 98 %), 96 %-tni etanol, natrijev hidroksid, acetofenon, a za njegovu redukciju u (*E*)-3-(2-aminofenil)-1-fenilprop-2-en-1-on paladij na ugljiku (Pd/C, $w = 10$ %) (Sigma-Aldrich), amonijev formijat, silikagel i metanol (Gram-mol).

3.1.2. Instrumenti

Za mehanokemijske reakcije korišten je kuglični mikser mlin Retsch MM400, frekvencija mljevenja 30 Hz, posudica za mljevenje (10 mL) i kuglica promjera 12 mm od nehrđajućeg čelika.

Za infracrvenu spektroskopiju korišten je infracrveni spektrofotometar Spectrum Two Perkin Elmer u ATR modu, spektralno područje 450–4000 cm^{-1} uz razlučivost 4 cm^{-1} .

Za difrakciju rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku korišten je difraktometar za praškaste uzorke Panalytical Aeris Research Edition s Bragg-Brentano geometrijom.

Analize pretražnom elektronskom mikroskopijom su provedene na instrumentu JSM 7000F proizvođača JEOL.

Termičke analize su provedene na Shimadzu DTG-60H u rasponu od sobne temperature do 600 $^{\circ}\text{C}$ u struji sintetskog zraka, s brzinom zagrijavanja 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

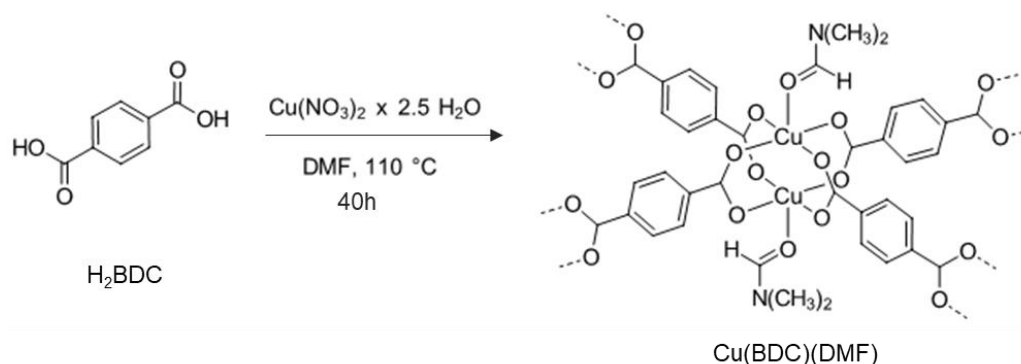
NMR spektri su snimljeni na spektrometru Bruker AV300 (magnet 7 T) i AV600 (magnet 14 T).

Za analizu plinskom kromatografijom korišten je plinski kromatograf Varian 3300 opremljen DB-9 kapilarnom kolonom i plameno-ionizacijskim detektorom. Analiza plinskom kromatografijom je provedena pri sljedećim uvjetima: $t(\text{kolona})_{\text{poč}} = 60$ $^{\circ}\text{C}$, $t(\text{kolona})_{\text{kon}} = 220$ $^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{injektor}} = 250$ $^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{detektor}} = 300$ $^{\circ}\text{C}$, brzina zagrijavanja = 40 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, $t_{\text{poč}} = 2$ min, $t_{\text{hold}} = 10$ min, $\text{protok}(\text{N}_2)_{\text{kolona}} = 6,5$ mL min^{-1} , $\text{protok}(\text{N}_2 + \text{make-up}) = 29,0$ mL min^{-1} .

3.2. Metode

3.2.1. Sinteza bakrovih katalizatora

1. Solvotermalna sinteza **Cu(BDC)(DMF)**



Slika 15. Solvotermalna sinteza **Cu(BDC)(DMF)**

U okruglu tikvicu se doda bakrov(II) nitrat hemi(pentahidrat) (697,8 mg, 3,0 mmol), tereftalna kiselina (H_2BDC , 498,4 mg, 3,0 mmol) i DMF (60 mL), te se reakcijska smjesa

zagrijava na 110 °C 40 sati (slika 15). Nakon hlađenja, smjesa se profiltrira, a produkt ispere DMF-om i dietil-eterom. Dobiven je tirkizni prah u iskorištenju $\eta = 90 \%$.

2. Mehanokemijska sinteza **Cu(BDC)(DMF)**

Mehanokemijska sinteza je provedena u dva koraka. Prvi korak je dobivanje soli natrijevog tereftalata iz H₂BDC (166,1 mg, 1,0 mmol) i natrijevog hidroksida (80,0 mg, 2,0 mmol). To se postiže mljevenjem u čeličnoj posudici volumena 10 mL tijekom 10 minuta na 30 Hz, koristeći kuglicu promjera 12 mm. Drugi korak je dodavanje bakrovog(II) nitrata hemi(pentahidrata) (232,6 mg, 1,0 mmol) i DMF-a (120 μ L; 77 μ L kao reaktant + 43 μ L za LAG, $\eta = 0,08 \mu$ L mg⁻¹) i mljevenje tijekom 2 sata. Dobiveni produkt je prah tirkizne boje koji se suspendira u 10 mL DMF-a i miješa preko noći, nakon čega se profiltrira i ispere s DMF-om i dietil-eterom, te suši na zraku. Iskorištenje reakcije je bilo $\eta = 99 \%$.

3. Otopinska sinteza **Cu₂(OH)₂(BDC)**

Pripravi se vodena otopina bakrova(II) nitrata hemi(pentahidrata) (2,32 g, 0,01 mol) u 50 mL vode i otopina natrijevog tereftalata (Na₂BDC) iz tereftalne kiseline (1,66 g, 0,01 mol) i natrijevog hidroksida (1,20 g, 0,03 mol) u 50 mL vode. Otopina bakrovih(II) iona se lagano dokapava u otopinu Na₂BDC(aq) uz miješanje, nakon čega se reakcija nastavlja 2 sata na sobnoj temperaturi. Po završetku reakcije, produkt se profiltrira i ispere vodom i etanolom te suši na 70 °C preko noći. Dobiven je svijetloplavi prah u iskorištenju od $\eta = 99 \%$.

4. Mehanokemijska sinteza **Cu₂(OH)₂(BDC)**

U čeličnoj posudici se pomiješaju bakrov(II) nitrat hemi(pentahidrat) (232,6 mg, 1,0 mmol), tereftalna kiselina (166,1 mg, 1,0 mmol) i natrijev hidroksid (120,0 mg, 3,0 mmol), te se reaktanti melju kuglicom promjera 12 mm uz dodatak acetonitrila metodom LAG (131 μ L, $\eta = 0,25 \mu$ L mg⁻¹) 1 sat. Nakon reakcije, smjesa se suspendira u 10 mL vode i miješa 2 sata, nakon čega se profiltrira i ispere vodom i etanolom te suši na 70 °C preko noći. Iskorištenje reakcije je 99 %. Umjesto natrijevog hidroksida, kao baza su korišteni litijev hidroksid monohidrat (125,9 mg, 3,0 mmol), kalijev hidroksid (178,4 mg, 3,0 mmol) i trietilamin (TEA) (420 μ L, 3,0 mmol). S litijevim hidroksidom monohidratom obrada reakcijske smjese je ista kao i s natrijevim hidroksidom, a u slučaju KOH i TEA, reakcijska smjesa se suspendira u 40 mL vode i miješa preko noći, nakon čega slijedi centrifugiranje uz ispiranje vodom (3×10 mL) i etanolom

(3×10 mL). Produkt se profiltrira i suši na 70 °C preko noći. Dobiven je svijetloplavi prah u iskorištenju od $\eta = 99\%$ s KOH, odnosno $\eta = 97\%$ s TEA.

5. Hidrotermalna sinteza $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$

U teflonsku posudu čeličnog autoklava doda se bakrov(II) klorid dihidrat (340,9 mg, 2,0 mmol) i voda (250 μL), te im se doda suspenzija tereftalne kiseline (498,4 mg, 3,0 mmol) i kalijevog hidroksida (448,4 mg, 8,0 mmol) u vodi (2 mL) i promiješa staklenim štapićem.⁴⁶ Autoklav se stavi u peć na 170 °C šest dana. Nakon reakcije i hlađenja autoklava, smjesa se suspendira u vodi (70 mL) i miješa dva dana na sobnoj temperaturi. Nakon toga se centrifugira, te ispere vodom (3×10 mL) i etanolom (3×10 mL) uz centrifugiranje. Dobiveni svijetloplavi produkt se suši na 45 °C preko noći, a iskorištenje reakcije je $\eta = 95\%$.

6. Otopinska sinteza $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tfBDC})$

Pripreve se otopina 2,3,5,6-tetrafluortereftalne kiseline (238,1 mg, 1,0 mmol) i natrijevog hidroksida (160,0 mg, 4,0 mmol) u 5 mL vode te otopina bakrovog(II) nitrata hemi(pentahidrata) (465,2 mg, 2,0 mmol) u 5 mL vode. Vodena otopina bakrove soli se polagano dokapava u otopinu soli uz miješanje te se miješa 1 sat. Dobiveni produkt svijetloplave boje se profiltrira, ispere vodom i suši na 70 °C preko noći. Iskorištenje reakcije je $\eta = 87\%$.

7. Mehanokemijska sinteza $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tfBDC})$

Bakrov(II) nitrat hemi(pentahidrat) (465,2 mg, 2,0 mmol), 2,3,5,6-tetrafluortereftalna kiselina (238,1 mg, 1,0 mmol) i natrijev hidroksid (160,0 mg, 4,0 mmol) se stave u čeličnu posudu i melju 1 sat uz dodatak acetonitrila (217 μL , $\eta = 0,25 \mu\text{L mg}^{-1}$). Zatim se dobiveni svijetloplavi produkt suspendira u vodi preko noći, profiltrira i ispere s vodom, te suši preko noći na 70 °C. Iskorištenje reakcije je $\eta = 95\%$.

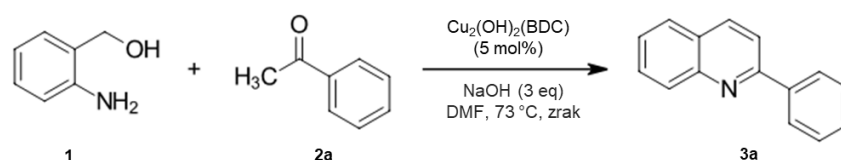
Osim natrijevog hidroksida, kao baza se koristi i kalijev hidroksid (224,4 mg, 4,0 mmol). Reakcijska smjesa se melje u čeličnoj posudi 1 sat uz dodatak acetonitrila (232 μL , $\eta = 0,25 \mu\text{L mg}^{-1}$). Dobiveni svijetloplavi produkt se također suspendira u vodi preko noći, profiltrira i ispere s vodom, te suši preko noći na 70 °C. Iskorištenje reakcije je $\eta = 94\%$.

Reakcija je provedena i uz omjer reaktanata 1:1:3. Mljevenjem bakrovog(II) nitrata hemi(pentahidrata) (233,2 mg, 1,0 mmol), 2,3,5,6-tetrafluortereftalne kiseline (238,5 mg, 1,0 mmol) i kalijevog hidroksida (168,6 mg, 3,0 mmol) 1 sat u čeličnoj posudi uz dodatak

acetonitrila ($160 \mu\text{L}$, $\eta = 0,25 \mu\text{L mg}^{-1}$), dobiven je svijetloplavi produkt koji se suspendira u 100 mL vode i miješa preko noći, profiltrira, ispere vodom i etanolom, te suši na $70 \text{ }^\circ\text{C}$ preko noći. Iskorištenje reakcije je $\eta = 96 \%$.

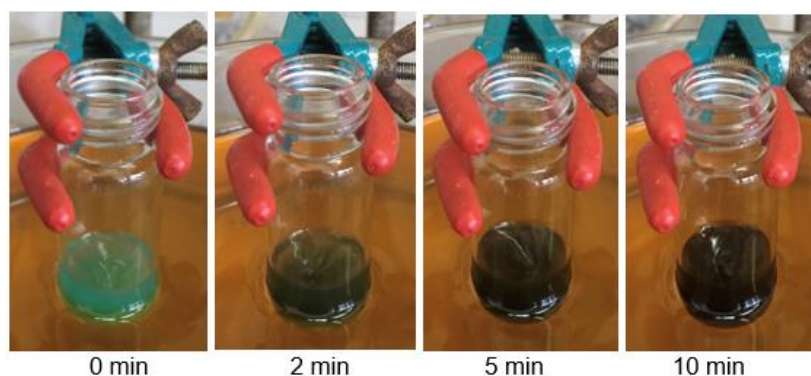
3.2.2. Friedländerova reakcija

1. Sinteza 2-fenilkinolina (**3a**)



Slika 16. Reakcija 2-aminobenzilnog alkohola i acetofenona za dobivanje 2-fenilkinolina

U vialu se odvažu 2-aminobenzilni alkohol (**1**) (55,4 mg, 0,45 mmol) i bakrov katalizator (4,5 mg $\text{Cu}(\text{BDC})(\text{DMF})$ ili 4,9 mg $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$, 5 mol %), doda se DMF (3,0 mL) te se smjesa kratko sonicira. Zatim se doda usitnjeni natrijev hidroksid (36 mg, 0,9 mmol) i acetofenon (**2a**) (35 μL , 0,3 mmol) te se otvorena viala stavi u uljnu kupelj zagrijanu na $70 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 2 sata (slika 16). U roku od nekoliko minuta dolazi do promjene boje i tamnjenja reakcijske smjese (slika 17).



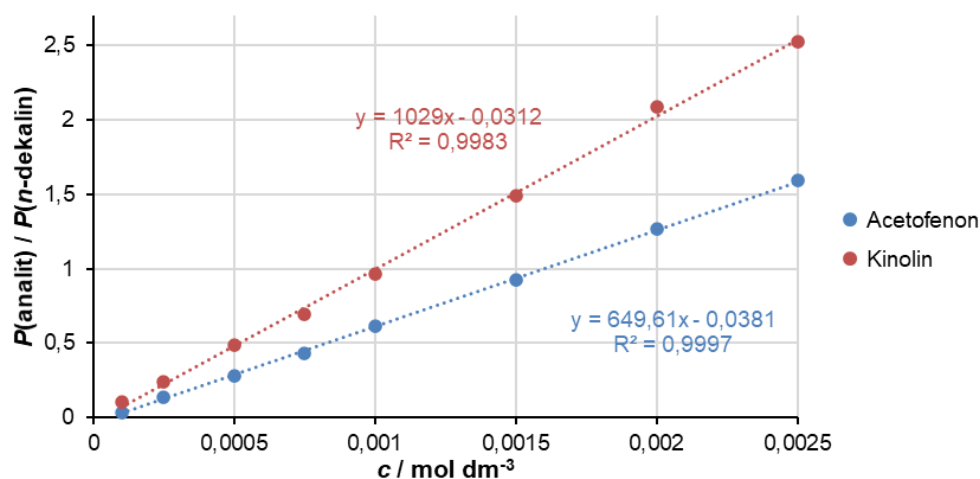
Slika 17. Promjena boje reakcijske smjese u prvih 10 minuta reakcije

Napredovanje reakcije se prati plinskom kromatografijom. U tu svrhu, prirede se standardne otopine acetofenona (18,2 μL u 25,0 mL etil-acetata, koncentracije $6,25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$), 2-fenilkinolina (12,83 mg u 10,0 mL etil-acetata, koncentracije $6,25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) te *n*-dekana (19,5 μL i nadopuniti do 5,0 mL etil-acetata, koncentracije $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$), pomoću kojih se pripravi set od 8 standardnih otopina ($V_{\text{uk}} = 1,0 \text{ mL}$) prema tablici 1. Iz ovisnosti površine

odgovarajućih signala u kromatogramu i koncentracije konstruirana se kalibracijska krivulja (slika 18). Za analizu se injektira 2 μL otopine u triplikatima.

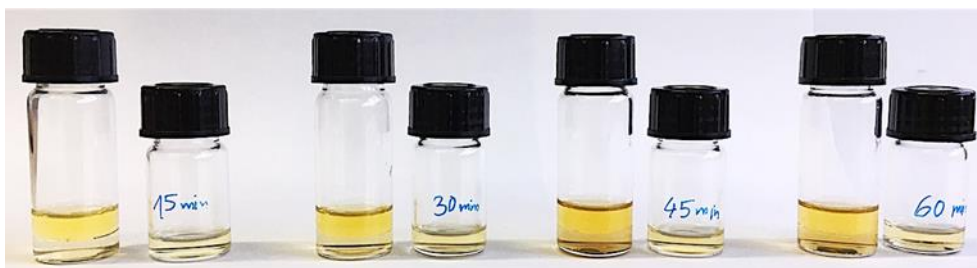
Tablica 1. Standardne otopine za kalibracijsku krivulju kinolin/acetofenon/dekan

Br.	$c(\text{otopina})/\text{mol dm}^{-3}$	$V(\text{acetofenon})/\mu\text{L}$	$V(\text{kinolin})/\mu\text{L}$	$V(n\text{-dekan})/\mu\text{L}$	$V(\text{acetoneitril})/\mu\text{L}$
1	$1,0 \times 10^{-4}$	16	16	50	918
2	$2,5 \times 10^{-4}$	40	40	50	870
3	$5,0 \times 10^{-4}$	80	80	50	790
4	$7,5 \times 10^{-4}$	120	120	50	710
5	$1,0 \times 10^{-3}$	160	160	50	630
6	$1,5 \times 10^{-3}$	240	240	50	470
7	$2,0 \times 10^{-3}$	320	320	50	310
8	$2,5 \times 10^{-3}$	400	400	50	150



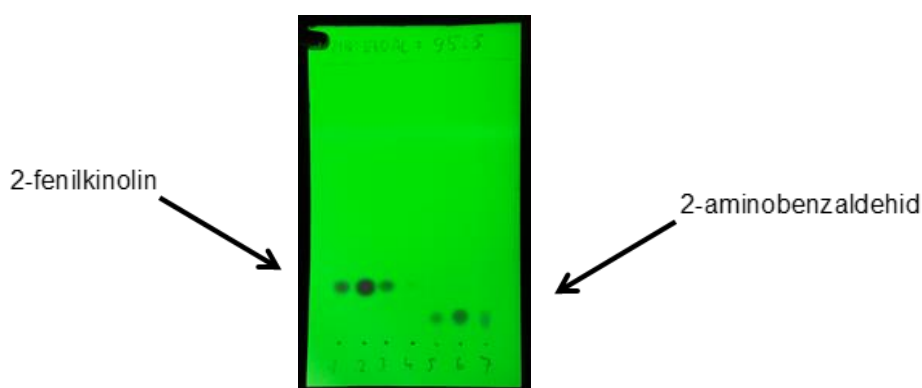
Slika 18. Kalibracijske krivulje za određivanje koncentracije **2a** i **3a** u reakcijskoj smjesi

Za praćenje reakcije, alikvot reakcijske smjese (50 μL) se dodaje u vialu s 5 %-tnom vodenom otopinom natrijevog hidroksida (1,0 mL) i lagano promućka. Zatim se dodaje etil-acetat (2,0 mL), ekstrahira snažnim mućkanjem i pričekava da se slojevi odijele. U drugoj viali pripremi se smjesa etil-acetata (450 μL) i standardne otopine n-dekana (50 μL , koncentracije $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) i dodaje organski ekstrakt (500 μL) (slika 19). Promućka se i injektira 2 μL za analizu u triplikatima.



Slika 19. Vialice s obrađenom reakcijskom smjesom za analizu plinskom kromatografijom nakon 15, 30, 45 i 60 minuta reakcije

Prilikom obrade, reakcijska smjesa se ohladi i prebaci u lijevak za ekstrakciju u koji je dodana 5 %-tna vodena otopina natrijevog hidroksida (10 mL). Smjesa se zatim ekstrahira etil-acetatom (4×10 mL), spojeni organski slojevi se isperu destiliranom vodom (10 mL) i suše na magnezijevom sulfatu. Smjesa se profiltrira i upari, te pročisti na koloni silikagela uz smjesu medicinski benzin : etil-acetat = 95 : 5 kao eluens (slika 20).



Slika 20. TLC frakcija nakon kolonske kromatografije na 254 nm

Uparavanjem frakcija 1-4 dobiveno je 45,8 mg bijele krutine ($\eta = 74$ %). Produkt **3a** je okarakteriziran FTIR-ATR i NMR spektroskopijom. Eksperiment je ponovljen još dva puta uz izolirano iskorištenje $\eta = 69$ % i $\eta = 84$ % (prosječno iskorištenje $\bar{\eta} = 76$ %). R_f (MB:EtOAc = 95:5) = 0,19.

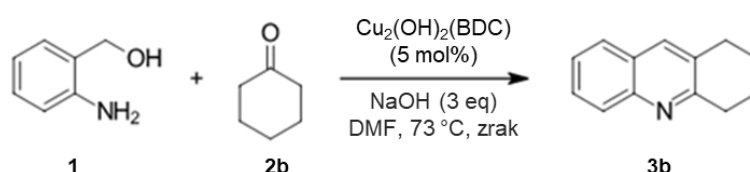
Spektroskopski podaci za **3a**:

^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ / ppm: 8,23 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, Ar), 8,19 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H, Ar), 8,17 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H, Ar), 7,89 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, Ar), 7,83 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, Ar), 7,74 (ddd, $J = 8,3; 7,0; 1,2$ Hz, 1H, Ar), 7,51–7,56 (m, 3H, Ar), 7,47 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H, Ar).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ /ppm: 157,4, 148,3, 139,7, 136,8, 129,73, 129,68, 129,3, 128,9, 127,6, 127,5, 127,2, 126,3, 119,0.

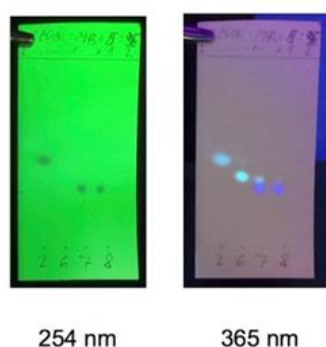
FTIR-ATR ν / cm^{-1} : 3057, 2925, 1964, 1616, 1596, 1553, 1508, 1490, 1446, 1423, 1318, 1283, 1242, 1127, 1025, 829, 793, 769, 689, 676, 624, 613, 551.

2. Sinteza 1,2,3,4-tetrahidroakridina (**3b**)



Slika 21. Reakcija 2-aminobenzilnog alkohola i cikloheksanona za dobivanje 1,2,3,4-tetrahidroakridina

U vialu su odvagani usitnjeni NaOH (36 mg, 0,9 mmol, 3 ekv.), **1** (55,4 mg, 0,45 mmol), i $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ (4,9 mg, 5 mol %), dodan je DMF (3,0 mL) i smjesa je kratko sonicirana da se dobije suspenzija. Zatim je dodan cikloheksanon (**2b**) (31,0 μL , 0,3 mmol) te je otvorena viala uronjena u uljnu kupelj zagrijanu na 70 °C (slika 21). Nakon provedene reakcije (ukupno vrijeme zagrijavanja 2 sata), reakcijska smjesa je ohlađena i prebačena u lijevak za odijeljivanje, dodano je 10 mL 5 %-tne vod. otopine NaOH, lagano promućkano i ekstrahirano etil-acetatom (4×10 mL). Spojeni organski ekstrakti su isprani destiliranom vodom (10 mL), organski sloj je na kraju osušen na magnezijevom sulfatu i uparen na rotacijskom uparivaču. Zaostaje 47,6 mg smeđeg uljastog sirovog produkta koji je adsorbiran na maloj količini silikagela prije pročišćavanja kolonskom kromatografijom (30 g silikagela, $d_{\text{kolona}} = 2$ cm, $h_{\text{kolona}} = 24$ cm) uz eluiranje smjesom medicinski benzin : etil-acetat = 95 : 5 (slika 22).



Slika 22. TLC frakcija nakon kolonske kromatografije na 254 i 365 nm

Uparavanjem odgovarajućih frakcija je dobiveno 33,1 mg blijedožućkastog ulja ($\eta = 60\%$). Produkt **3b** je okarakteriziran FTIR-ATR i NMR spektroskopijom. R_f (MB:EtOAc = 4:1) = 0,23.

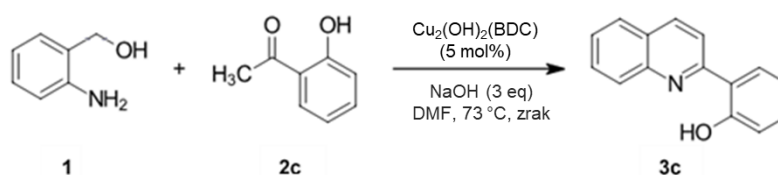
Spektroskopski podaci za **3b**:

^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ / ppm: 7,97 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, Ar), 7,81 (s, 1H), 7,69 (dd, $J = 8,0$; 0,8 Hz, 1H, Ar), 7,58–7,62 (m, 1H, Ar), 7,42–7,45 (m, 1H, Ar), 3,13 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, CH_2), 2,98 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, CH_2), 1,97–2,03 (m, 2H, CH_2), 1,87–1,93 (m, 2H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ / ppm: 159,4, 146,6, 135,0, 131,0, 128,5, 128,3, 127,2, 126,9, 125,5, 33,6, 29,3, 23,3, 22,9.

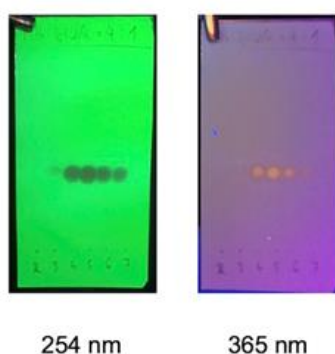
FTIR-ATR ν / cm^{-1} : 3056, 2933, 2858, 1623, 1600, 1560, 1491, 1414, 1235, 1153, 948, 923, 857, 821, 778, 749, 614.

3. Sinteza 2-(2'-hidroksifenil)kinolina (**3c**)



Slika 23. Reakcija 2-aminobenzilnog alkohola i 2'-hidroksiacetofenona za dobivanje 2-(2'-hidroksifenil)kinolina

U vialu su odvagani usitnjeni NaOH (36 mg, 0,9 mmol), **1** (55,4 mg, 0,45 mmol) i $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ (4,9 mg, 5 mol %), dodan je DMF (3 mL) i smjesa je kratko sonicirana da se dobije suspenzija. Zatim je dodan 2'-hidroksiacetofenon (**2c**) (36,0 μL , 0,3 mmol), te je otvorena viala uronjena u uljnu kupelj zagrijanu na 73 °C (slika 23). Nakon provedene reakcije (ukupno vrijeme zagrijavanja 4 sata), reakcijska smjesa je ohlađena i prebačena u lijevak za odijeljivanje, dodano je 10 mL 5 %-tne vod. otopine NaOH, lagano promućkano i ekstrahirano etil-acetatom (4 \times 10 mL). Spojeni organski ekstrakti su isprani destiliranom vodom (10 mL), organski sloj je na kraju osušen na magnezijevom sulfatu i uparen na rotacijskom uparivaču. Zaostaje 82,1 mg smeđeg uljastog sirovog produkta koji je adsorbiran na maloj količini silikagela prije pročišćavanja kolonskom kromatografijom (30 g silikagela, $d_{\text{kolona}} = 2$ cm, $h_{\text{kolona}} = 24$ cm) uz eluiranje smjesom medicinski benzin : etil-acetat = 10 : 1 (slika 24).



Slika 24. TLC frakcija nakon kolonske kromatografije na 254 i 365 nm

Uparavanjem je dobiveno 44,5 mg svijetložute krutine ($\eta = 67\%$). Produkt **3c** je okarakteriziran FTIR-ATR i NMR spektroskopijom. R_f (MB:EtOAc = 4:1) = 0,38.

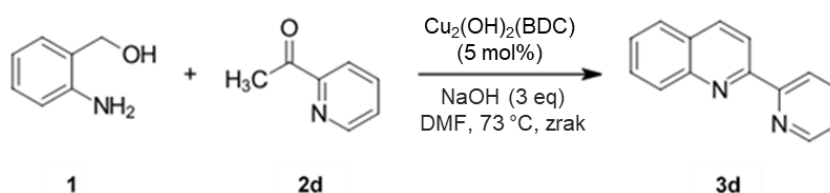
Spektroskopski podaci za **3c**:

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ / ppm: 15,25 (s, 1H, OH), 8,26 (d, $J = 9,0$ Hz, 1H, Ar), 8,04 (d, $J = 9,1$ Hz, prekrivena 2H, Ar), 7,95 (dd, $J = 8,2$; 1,5 Hz, 1H, Ar), 7,82 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, Ar), 7,74 (ddd, $J = 8,4$; 7,0; 1,4 Hz, 1H), 7,55 (ddd, $J = 8,1$; 7,1; 1,1 Hz, 1H), 7,37 (ddd, $J = 8,5$; 7,3; 1,5 Hz, 1H), 7,10 (dd, $J = 8,3$; 1,1 Hz, 1H, Ar), 6,96 (ddd, $J = 8,1$; 7,0; 1,2 Hz, 1H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ / ppm: 161,0, 158,0, 144,7, 137,6, 132,1, 130,5, 127,6, 127,5, 126,9, 126,7, 126,5, 119,0, 118,7, 118,6, 117,2.

FTIR-ATR ν / cm^{-1} : 3053, 1585, 1552, 1506, 1470, 1432, 1397, 1295, 1285, 1232, 1167, 1118, 1033, 893, 825, 759, 745, 673, 636, 520, 504, 477

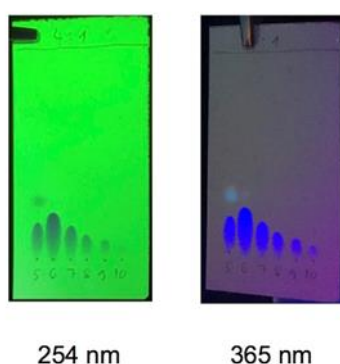
4. Sinteza 2-(2-piridil)kinolina (**3d**)



Slika 25. Reakcija 2-aminobenzilnog alkohola i 2-acetilpiridina za dobivanje 2-(2-piridil)kinolina

U vialu su odvagani usitnjeni NaOH (36 mg, 0,9 mmol), **1** (55,4 mg, 0,45 mmol) i $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ (4,9 mg, 5 mol %), dodan je DMF (3 mL) i smjesa je kratko sonicirana da se

dobije suspenzija. Zatim je dodan 2-acetilpiridin (**2d**) (33,6 μL , 0,3 mmol), te je otvorena viala uronjena u uljnu kupelj zagrijanu na 73 °C (slika 25). Nakon provedene reakcije (ukupno vrijeme zagrijavanja 2 sata), reakcijska smjesa je ohlađena i prebačena u lijevak za odijeljivanje, dodano je 10 mL 5 %-tne vod. otopine NaOH, lagano promućkano i ekstrahirano etil-acetatom (4 \times 10 mL). Spojeni organski ekstrakti su isprani destiliranom vodom (10 mL), organski sloj je na kraju osušen na magnezijevom sulfatu i uparen na rotacijskom uparivaču. Zaostaje 63,4 mg narančastosmeđeg uljastog sirovog produkta koji je adsorbiran na maloju količini silikagela prije pročišćavanja kolonskom kromatografijom (30 g silikagela, $d_{\text{kolona}} = 2$ cm, $h_{\text{kolona}} = 24$ cm) uz eluiranje smjesom medicinski benzin : etil-acetat = 4 : 1 (slika 26).



Slika 26. TLC frakcija nakon kolonske kromatografije na 254 i 365 nm

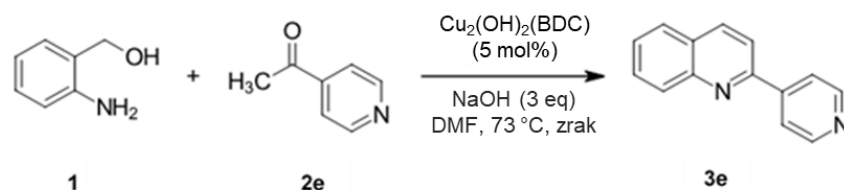
Uparavanjem je dobiveno 48,3 mg blago žućkaste krutine ($\eta = 78$ %). Produkt **3d** je okarakteriziran FTIR-ATR i NMR spektroskopijom. R_f (MB:EtOAc = 4:1) = 0,17 (razvlači se).

Spektroskopski podaci za **3d**:

^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ / ppm: 8,74 (d, $J = 4,2$ Hz, 1H, Ar), 8,66 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, Ar), 8,56 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, Ar), 8,28 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, Ar), 8,18 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, Ar), 7,82–7,89 (m, prekrivena 2H, Ar), 7,73 (ddd, $J = 8,3; 7,0; 1,2$ Hz, 1H, Ar), 7,55 (ddd, $J = 8,0; 6,7; 0,8$ Hz, 1H, Ar), 7,35 (ddd, $J = 7,3; 4,8; 0,9$ Hz, 1H, Ar).

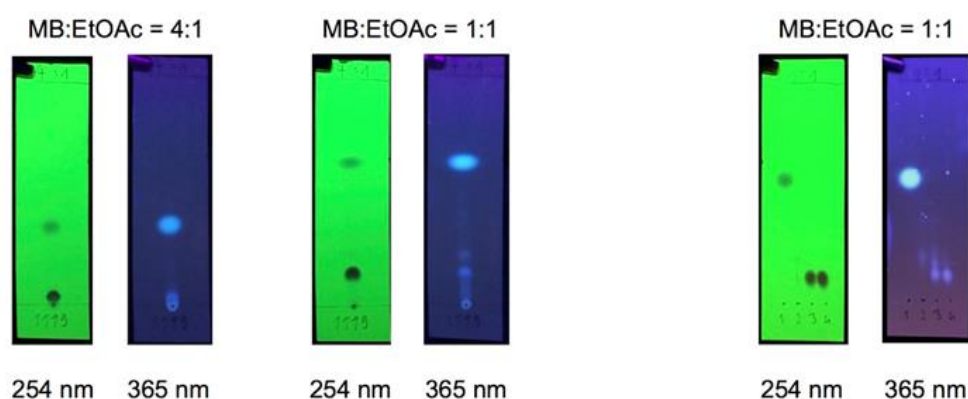
^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ / ppm: 156,4, 156,2, 149,2, 147,9, 136,9, 136,8, 129,8, 129,5, 128,3, 127,6, 126,7, 124,0, 121,8, 118,9.

FTIR-ATR ν / cm^{-1} : 3054, 3001, 2924, 2853, 1970, 1615, 1596, 1553, 1501, 1438, 1419, 1317, 1291, 1237, 1123, 1088, 1063, 1040, 994, 46, 799, 778, 741, 676, 623, 553, 482.

5. Sinteza 2-(4-piridil)kinolina (**3e**)

Slika 27. Reakcija 2-aminobenzilnog alkohola i 4-acetilpiridina za dobivanje 2-(4-piridil)kinolina

U vialu su odvažani usitnjeni NaOH (36 mg, 0,9 mmol), **1** (55,4 mg, 0,45 mmol) i $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ (4,9 mg, 5 mol %), dodan je DMF (3 mL) i smjesa je kratko sonicirana da se dobije suspenzija. Zatim je dodan 4-acetilpiridin (**2e**) (33,2 μL , 0,3 mmol), te je otvorena viala uronjena u uljnu kupelj zagrijanu na 73 °C (slika 27). Nakon provedene reakcije (ukupno vrijeme zagrijavanja 20 sati), reakcijska smjesa je ohlađena i prebačena u lijevak za odijeljivanje, dodano je 10 mL 5 %-tne vod. otopine NaOH, lagano promućkano i ekstrahirano etil-acetatom (4 \times 10 mL). Spojeni organski ekstrakti su isprani destiliranom vodom (10 mL), organski sloj je na kraju osušen na magnezijevom sulfatu i uparen na rotacijskom uparivaču. Zaostaje 75 mg narančastosmeđeg uljastog sirovog produkta koji je adsorbiran na maloj količini silikagela prije pročišćavanja kolonskom kromatografijom (7 g silikagela, $d_{\text{kolona}} = 1,2$ cm, $h_{\text{kolona}} = 18$ cm) uz eluiranje smjesom medicinski benzin : etil-acetat = 4 : 1 dok ne izađe 2-aminobenzaldehid, a zatim smjesom 1 : 1 (slika 28).



Slika 28. TLC reakcijske smjese (lijevo) i frakcija nakon kolonske kromatografije (desno) na 254 i 365 nm

Uparavanjem je dobiveno 47,5 mg ružičaste krutine ($\eta = 77\%$). Produkt **3e** je okarakteriziran FTIR-ATR i NMR spektroskopijom. R_f (MB:EtOAc = 4:1) = 0,04; R_f (MB:EtOAc = 1:1) = 0,11.

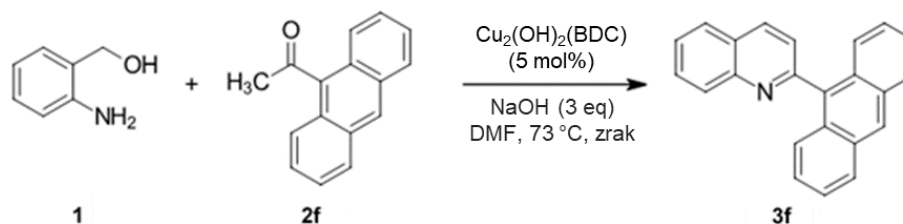
Spektroskopski podaci za **3e**:

^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ / ppm: 8,58–9,17 (brs, 2H, Ar), 8,29 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, Ar), 8,19 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H, Ar), 8,02–8,15 (brs, 2H, Ar), 7,90 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, Ar), 7,86 (dd, $J = 7,9; 0,9$ Hz, 1H, Ar), 7,77 (ddd, $J = 8,5; 6,9; 1,4$ Hz, 1H, Ar), 7,59 (ddd, $J = 7,9; 6,9; 1,0$ Hz, 1H, Ar).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ / ppm: 154,5, 150,5, 148,3, 146,6, 137,3, 130,1, 130,0, 127,8, 127,5, 127,2, 121,8, 118,4.

FTIR-ATR ν / cm^{-1} : 3024, 1972, 1593, 1536, 1509, 1491, 1430, 1411, 1288, 1244, 1219, 1125, 992, 818, 788, 753, 700, 679, 621, 561, 471.

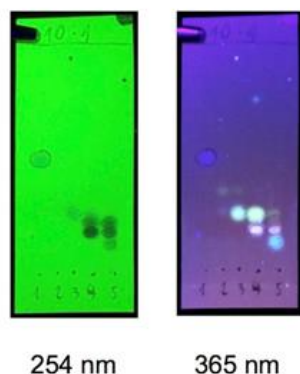
6. Sinteza 2-(9-antracnil)kinolina (**3f**)



Slika 29. Reakcija 2-aminobenzilnog alkohola i 9-acetylantracena za dobivanje 2-(9-antracnil)kinolina

U vialu su odvagani usitnjeni NaOH (36 mg, 0,9 mmol), **1** (55,4 mg, 0,45 mmol) i $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ (4,9 mg, 5 mol %) i 9-acetylantracene (**2f**) (66,1 mg, 0,3 mmol), dodan je DMF (3 mL) i smjesa je kratko sonicirana da se dobije suspenzija. Otvorena viala je uronjena u uljnu kupelj zagrijanu na 73 °C (slika 29). Nakon provedene reakcije (ukupno vrijeme zagrijavanja 20 sati), reakcijska smjesa je ohlađena i prebačena u lijevak za odijeljivanje, dodano je 10 mL 5 %-tne vod. otopine NaOH, lagano promućkano i ekstrahirano etil-acetatom (4×10 mL). Spojeni organski ekstrakti su isprani destiliranom vodom (10 mL), organski sloj je na kraju osušen na magnezijevom sulfatu i uparen na rotacijskom uparivaču. Zaostaje 115,3 mg sirovog produkta koji je adsorbiran na maloj količini silikagela prije pročišćavanja kolonskom

kromatografijom (7 g silikagela, $d_{\text{kolona}} = 1,2$ cm, $h_{\text{kolona}} = 18$ cm) uz eluiranje smjesom medicinski benzin : etil-acetat = 10 : 1 (slika 30).



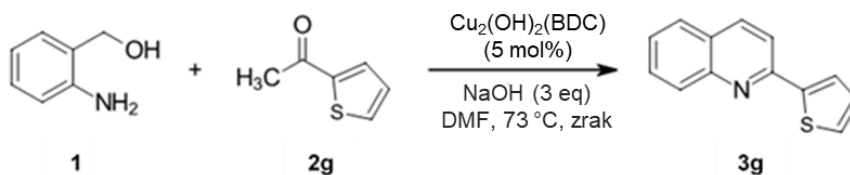
Slika 30. TLC frakcija nakon kolonske kromatografije na 254 i 365 nm

Uparavanjem 1. frakcije je dobiveno 1,2 mg bezbojne krutine ($\eta = 1,3$ %) identificirane kao antracen. R_f (MB:EtOAc = 10:1) = 0,49. Frakcije 3. i 4. su spojene i uparene, pri čemu zaostaje svijetložuta krutina ($\eta = 6,7$ mg). ^1H NMR analiza pokazuje da se radi o 47:53 smjesi antrakinona (2,4 mg) i produkta 2-(9-antraceni)kinolina (4,3 mg, $\eta = 4,7$ %).

Spektroskopski podaci za **3f**:

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ / ppm: 8,58 (s, 1H, Ar), 8,38 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, Ar), 8,25 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, Ar), 8,08 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar), 8,00 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H, Ar), 7,52–7,74 (m, prekrivena 5H, Ar), 7,47 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H, Ar), 7,34 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H, Ar).

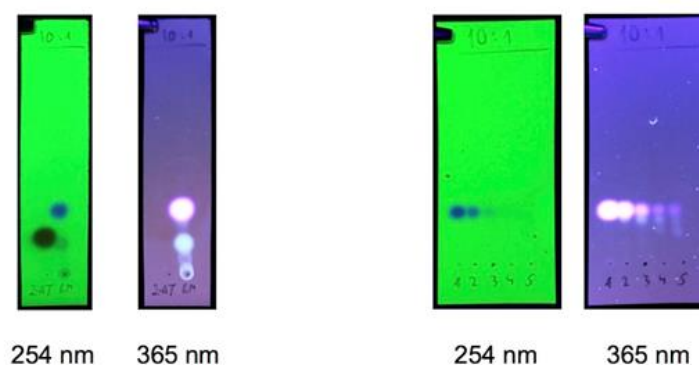
7. Sinteza 2-(2-tienil)kinolina (**3g**)



Slika 31. Reakcija 2-aminobenzilnog alkohola i 2-acetiltiofena za dobivanje 2-(2-tienil)kinolina

U vialu su odvagani usitnjeni NaOH (36 mg, 0,9 mmol), **1** (55,4 mg, 0,45 mmol) i $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ (4,9 mg, 5 mol %), dodan je DMF (3 mL) i smjesa je kratko sonicirana da se dobije suspenzija. Zatim je dodan 2-acetiltiofen (**2g**) (32,4 μL , 0,3 mmol), te je otvorena viala

uronjena u uljnu kupelj zagrijanu na 73 °C (slika 31). Nakon provedene reakcije (ukupno vrijeme zagrijavanja 20 sati), reakcijska smjesa je ohlađena i prebačena u lijevak za odijeljivanje, dodano je 10 mL 5 %-tne vod. otopine NaOH, lagano promućkano i ekstrahirano etil-acetatom (4×10 mL). Spojeni organski ekstrakti su isprani destiliranom vodom (10 mL), organski sloj je na kraju osušen na magnezijevom sulfatu i uparen na rotacijskom uparivaču. Zaostaje 69,4 mg crvenosmeđeg sirovog produkta koji je adsorbiran na maloj količini silikagela prije pročišćavanja kolonskom kromatografijom (30 g silikagela, $d_{kolona} = 2$ cm, $h_{kolona} = 24$ cm) uz eluiranje smjesom medicinski benzin : etil-acetat = 10 : 1 (slika 32).



Slika 32. TLC reakcijske smjese (lijevo) i frakcija nakon kolonske kromatografije (desno) na 254 i 365 nm

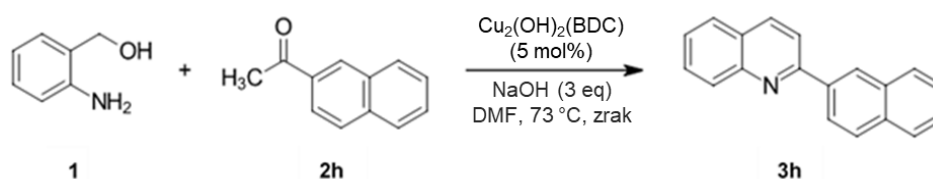
Uparavanjem je dobiveno 53,5 mg bezbojne krutine ($\eta = 85$ %). Produkt **3g** je okarakteriziran FTIR-ATR i NMR spektroskopijom. R_f (MB:EtOAc = 10:1) = 0,28.

Spektroskopski podaci za **3g**:

^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ / ppm: 8,13 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, Ar), 8,09 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, Ar), 7,80 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, Ar), 7,77 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, Ar), 7,73 (d, $J = 36$ Hz, 1H, Ar), 7,70 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H, Ar), 7,49 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H, Ar), 7,47 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, Ar), 7,16 (t, $J = 4,0$ Hz, 1H, Ar).

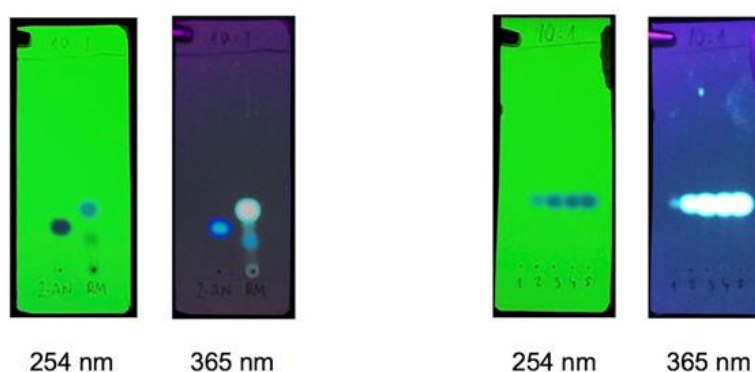
^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ / ppm: 152,3, 148,1, 145,4, 136,6, 129,8, 129,3, 128,6, 128,1, 127,5, 127,2, 126,1, 125,8, 117,6.

FTIR-ATR ν / cm^{-1} : 3102, 3059, 2923, 2853, 1614, 1593, 1551, 1526, 1499, 1426, 1359, 1316, 1242, 1228, 1143, 1121, 1078, 1057, 993, 933, 857, 822, 787, 757, 708, 619, 579, 470.

8. Sinteza 2-(2-naftil)kinolina (**3h**)

Slika 33. Reakcija 2-aminobenzilnog alkohola i 2-acetilnaftalena za dobivanje 2-(2-naftil)kinolina

U vialu su odvagani usitnjeni NaOH (36 mg, 0,9 mmol), **1** (55,4 mg, 0,45 mmol) i $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ (4,9 mg, 5 mol %) i 2-acetilnaftalen (**2h**) (51,1 mg, 0,3 mmol), dodan je DMF (3 mL) i smjesa je kratko sonicirana da se dobije suspenzija. Otvorena viala je uronjena u uljnu kupelj zagrijanu na 73 °C (slika 33). Nakon provedene reakcije (ukupno vrijeme zagrijavanja 20 sati), reakcijska smjesa je ohlađena i prebačena u lijevak za odijeljivanje, dodano je 10 mL 5 %-tne vod. otopine NaOH, lagano promućkano i ekstrahirano etil-acetatom (4×10 mL). Spojeni organski ekstrakti su isprani destiliranom vodom (10 mL), organski sloj je na kraju osušen na magnezijevom sulfatu i uparen na rotacijskom uparivaču. Zaostaje 102,5 mg sirovog produkta koji je adsorbiran na maloj količini silikagela prije pročišćavanja kolonskom kromatografijom (30 g silikagela, $d_{\text{kolona}} = 2$ cm, $h_{\text{kolona}} = 24$ cm) uz eluiranje smjesom medicinski benzin : etil-acetat = 10 : 1 (slika 34).



Slika 34. TLC reakcijske smjese (lijevo) i frakcija nakon kolonske kromatografije (desno) na 254 i 365 nm

Uparavanjem je dobiveno 63,5 mg bezbojne krutine ($\eta = 83$ %). Produkt **3h** je okarakteriziran FTIR-ATR i NMR spektroskopijom. R_f (MB:EtOAc = 10:1) = 0,28.

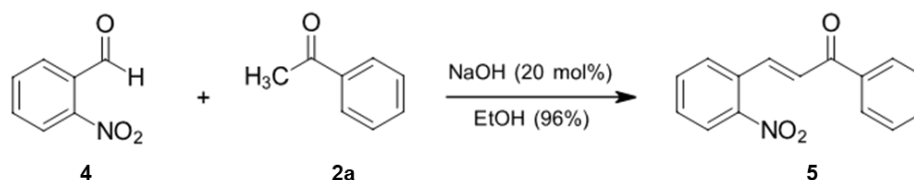
Spektroskopski podaci za **3h**:

^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ / ppm: 8,63 (d, $J = 0,8$ Hz, 1H, Ar), 8,38 (dd, $J = 8,5$; 1,7 Hz, 1H, Ar), 8,27 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, Ar), 8,23 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, Ar), 8,05 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, Ar), 7,98–8,03 (m, prekriveni d ($J = 8,3$ Hz), 2H, Ar), 7,88–7,93 (m, 1H, Ar), 7,86 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H, Ar), 7,76 (ddd, $J = 8,3$; 7,0; 1,4 Hz, 1H, Ar), 7,51–7,58 (m, 3H, Ar).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ / ppm: 157,2, 148,4, 137,0, 136,8, 133,9, 133,5, 129,8, 129,7, 128,8, 128,6, 127,7, 127,5, 127,3, 127,2, 126,7, 126,36, 126,34, 125,1, 119,2.

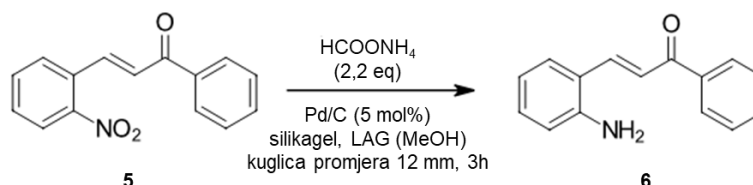
FTIR-ATR ν / cm^{-1} : 3052, 2924, 1928, 1902, 1817, 1616, 1594, 1557, 1508, 1495, 1422, 1359, 1288, 1198, 1129, 1008, 977, 951, 866, 819, 739, 624, 478, 470.

3.2.3. Sinteza (*E*)-3-(2-aminofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona (**6**)



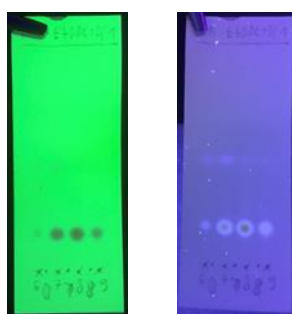
Slika 35. Shema reakcije 2-nitrobenzaldehida (**4**) i acetofenona (**2a**) za dobivanje (*E*)-3-(2-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona (**5**)

U okruglu tikvicu se dodaju 2-nitrobenzalhid (**4**) (1,51 g, 10,0 mmol) i 96 %-tni etanol (40 mL), te acetofenon (**2a**) (1,17 mL, 10,0 mmol). Nakon što se benzaldehid otopi, smjesi se doda otopina natrijevog hidroksida (80 mg) u vodi (5 mL) (slika 35). Nakon par minuta miješanja počinje taloženje produkta, te se smjesa nastavi miješati na sobnoj temperaturi još 30 minuta. Kad reakcija završi, dobiveni kristali se profiltriraju preko Büchnerovog lijevka i isperu s 96 %-tnim etanolom. Zatim se produkt prekristalizira iz etanola (30 mL) i ostavi preko noći u hladnjaku. Kristali (*E*)-3-(2-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona (**5**) se profiltriraju i osuše na zraku.



Slika 36. Shema redukcije (*E*)-3-(2-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona (**5**) u (*E*)-3-(2-aminofenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (**6**)

Za redukciju nitro skupine u amino skupinu, u čeličnu posudu za mljevenje se izvažu redom **5** (190,0 mg, 0,75 mmol), Pd/C (39,4 mg, 5 mol %), silikagel (175 mg) i amonijev formijat (312,0 mg, 4,95 mmol), te se doda metanol za LAG (179 μL , $\eta = 0,25 \mu\text{L mg}^{-1}$) (slika 36).⁵⁷ Reakcijska smjesa se melje 3 sata pomoću čelične kuglice promjera 12 mm uz frekvenciju od 30 Hz, nakon čega se spatulom prebaci u čašu, doda se etil-acetat (20 mL) i kratko sonicira. Dobivena žutozelena suspenzija se profiltrira preko Büchnerovog lijevka uz ispiranje etil-acetatom. Nakon toga se otapalo upari, a sirovi produkt se čuva pod argonom u hladnjaku do pročišćavanja. Sirovi produkt je adsorbiran na maloj količini silikagela i pročišćen kolonskom kromatografijom uz eluiranje smjesom medicinski benzin : etil-acetat 4 : 1 (slika 37).



Slika 37. TLC frakcija nakon kolonske kromatografije na 254 i 365 nm

Produkt (*E*)-3-(2-aminofenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (**6**) je dobiven u obliku žute krutine u iskorištenju od $\eta = 34 \%$ te je okarakteriziran FTIR-ATR i NMR spektroskopijom. Pročišćeni produkt **6** se čuva u hladnjaku pod argonom.

Spektroskopski podaci za **6**:

^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ / ppm: 8,02–8,05 (m, prekrivena 2H, Ar), 7,99 (d, $J = 15,4$ Hz, 1H, CH), 7,59 (t, $J = 7,3$ Hz, 1H, Ar), 7,47–7,55 (m, prekrivena 4H, Ar), 7,21 (ddd, $J = 7,8$; 7,4; 1,6 Hz, 1H, Ar), 6,80 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H, Ar), 6,73 (dd, $J = 8,1$; 1,0 Hz, 1H, Ar), 4,07 (s, 2H, NH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ / ppm: 190,3, 146,2, 140,1, 138,3, 132,8, 131,7, 128,6, 128,5, 128,2, 121,8, 120,3, 118,9, 116,8.

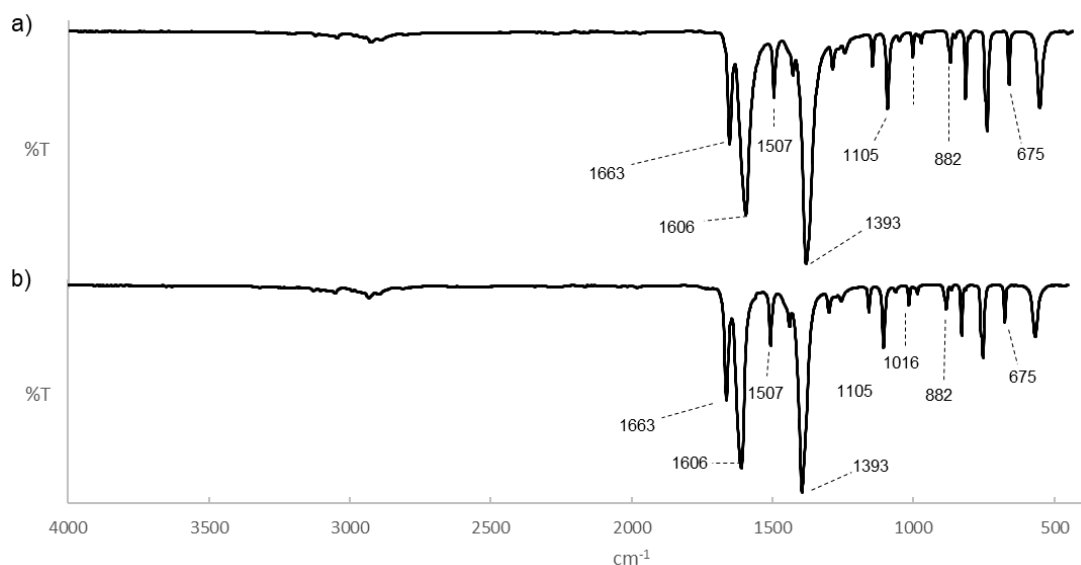
FTIR-ATR ν / cm^{-1} : 3337, 3228, 3062, 3034, 1652, 1587, 1570, 1460, 1342, 1310, 1212, 1156, 1017, 981, 857, 737, 728, 685, 592.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Sinteza i karakterizacija Cu(BDC)(DMF), Cu₂(OH)₂(BDC) i Cu₂(OH)₂(tfBDC)

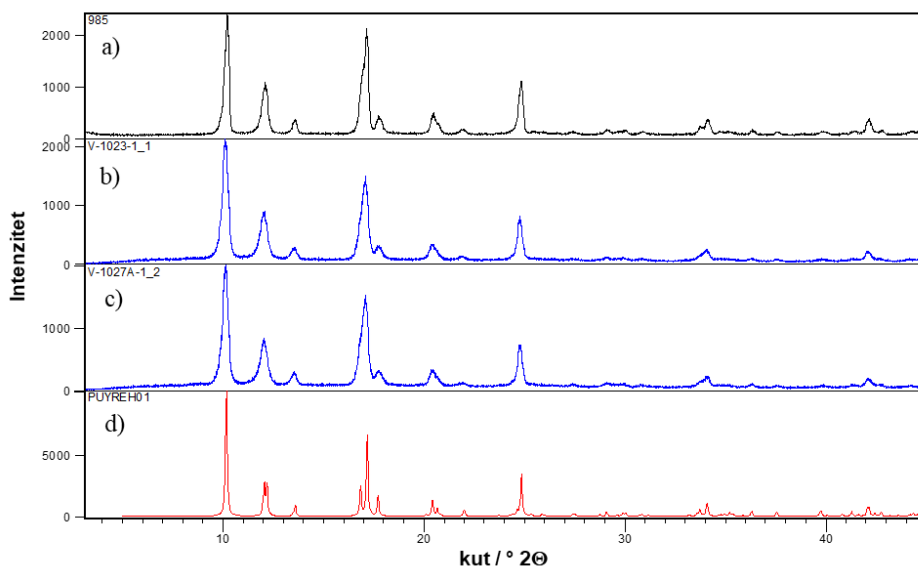
Solvotermalnom sintezom je prema postupku opisanom u literaturi dobiven **Cu(BDC)(DMF)** kao tirkizni prah u iskorištenju od 90 %. Produkt je identificiran pomoću IR spektroskopije i difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. U IR spektru na 1663 cm⁻¹ se vidi karakteristična vrpca istezanja C=O skupine DMF-a, na 1606 cm⁻¹ se nalazi vrpca asimetričnog istezanja COO⁻ skupine, na 1507 cm⁻¹ vrpca istezanja C=C u benzenskom prstenu, na 1393 cm⁻¹ vrpca simetričnog istezanja COO skupine, na 1105 cm⁻¹ vrpca zibanja metilne skupine DMF-a, na 1016 cm⁻¹ deformacija u ravnini =C–H skupine benzenskog prstena, na 882 cm⁻¹ simetrično istezanje CN skupine DMF-a i deformacija izvan ravnine =C–H skupine benzenskog prstena, te na 675 cm⁻¹ deformacija OCN skupine DMF-a (slika 38a). U difraktogramu praha se vide refleksi na 10,16°, 12,07°, 13,55°, 17,15°, 17,78°, 20,45°, 24,82°, 34,11° i 42,11°, što se poklapa sa simuliranim prahom iz literature (slika 39a, 39d).⁶⁰ Na TG krivulji su vidljiva dva pada mase (slika 40). Prvi na 220 °C odgovara izlasku otapala iz strukture, a drugi na 300 °C odgovara raspadu MOF-a. Budući da je mjerenje provedeno u struji kisika, spoj se raspada do bakrovog(II) oksida. Na temelju razlike u masi, određen je udio bakra u spoju koji iznosi 20 %, dok je teorijski udio 21 %, što je dodatna potvrda identiteta spoja. Radi boljeg uvida u morfologiju i veličinu kristala, provedena je SEM analiza. U solvotermalno dobivenom **Cu(BDC)(DMF)** kristali su pravilnog kubičnog oblika, veličine i do nekoliko mikrometara (slika 41a).

Kako bi se sinteza **Cu(BDC)(DMF)** provela brže, učinkovitije, jednostavnije i uz minimalnu količinu otapala, spoj je pripremljen mehanokemijski u dva koraka. U reakciji se koristi natrijev hidroksid kao baza, za razliku od solvotermalne sinteze gdje vanjska baza nije potrebna uslijed *in situ* termičkog raspada DMF-a u dimetilamin. Prema položaju apsorpcijskih vrpca u IR spektru (slika 38b) i karakterističnih refleksa u difraktogramu praha (slika 39b), može se vidjeti da je dobiven željeni produkt visoke čistoće, ali uz bolje iskorištenje reakcije ($\eta = 99$ %) u odnosu na solvotermalnu sintezu.



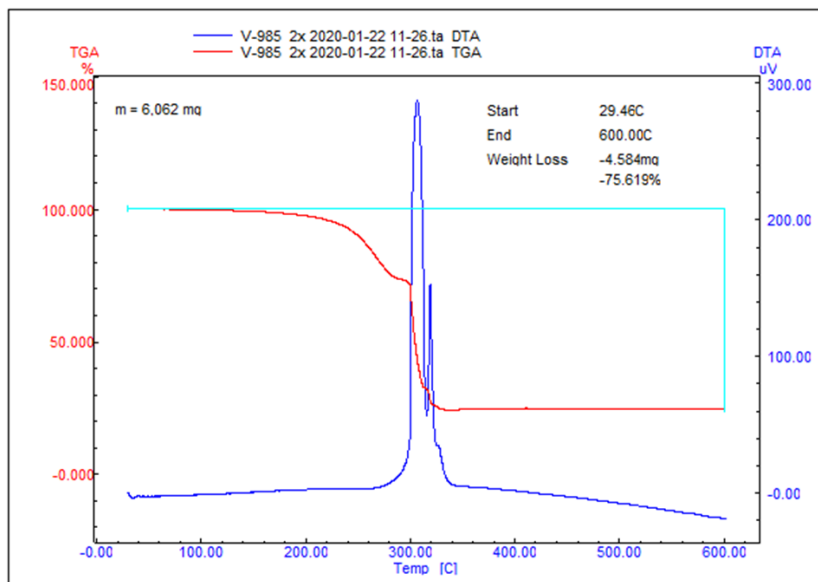
Slika 38. IR spektri **Cu(BDC)(DMF)** dobivenog solvotermalnom (a) i mehanokemijskom sintezom (b)

Također se može primijetiti da se **Cu(BDC)(DMF)** može dobiti mehanokemijskim putem u istim uvjetima već nakon 15 minuta (slika 39c).

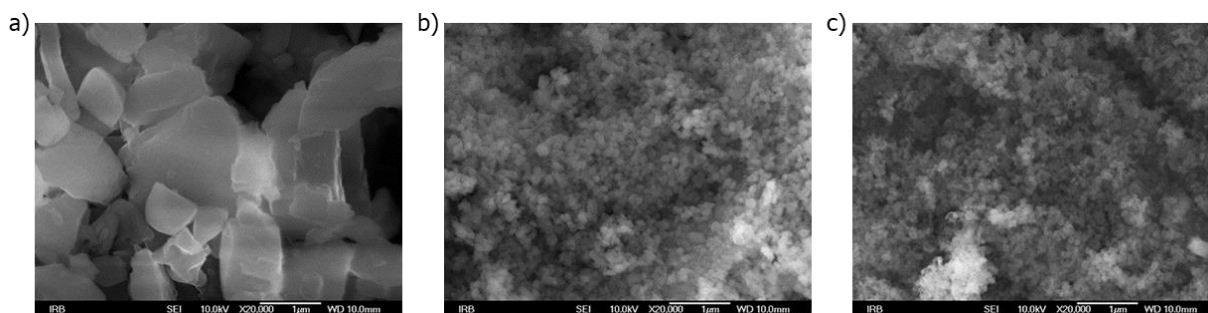


Slika 39. Difraktogrami praha uzoraka **Cu(BDC)(DMF)** dobivenih solvotermalnom (a), mehanokemijskom metodom (b, 120 minuta i c, 15 minuta). Simulirani difraktogram praha iz strukture PUYREH01⁶¹(d)

Za razliku od kristala dobivenih solvotermalnom metodom, mehanokemijskom metodom su dobiveni vrlo sitni kristali sfernog oblika veličine oko 100 nm (slika 41b, 41c). Pri tome je prosječna veličina čestica nakon 15 minuta mljevenja nešto manja nego nakon 2 sata mljevenja.

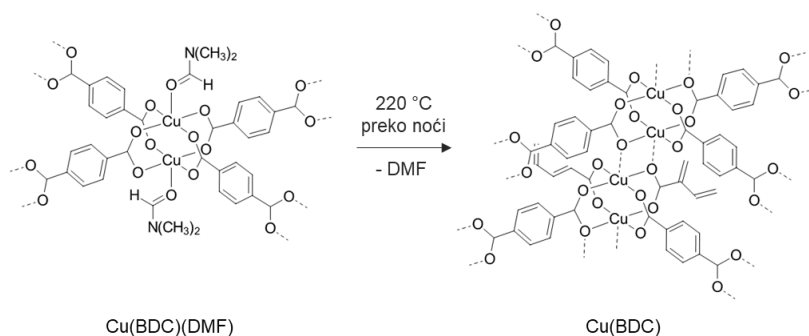


Slika 40. DTA i TGA krivulje spoja **Cu(BDC)(DMF)**

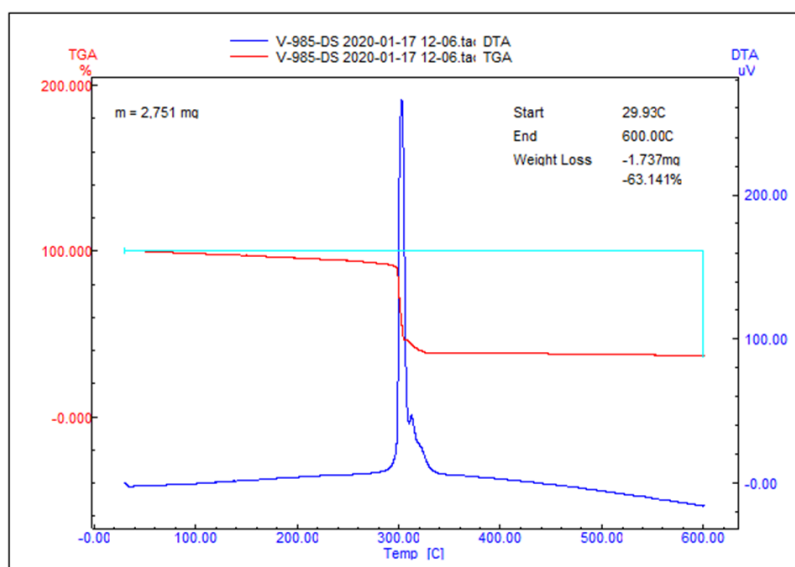


Slika 41. Uzorci **Cu(BDC)(DMF)** dobiveni solvotermalnom (a) i mehanokemijskom metodom (b, 120 minuta i c, 15 minuta) uvećani 20 000 puta

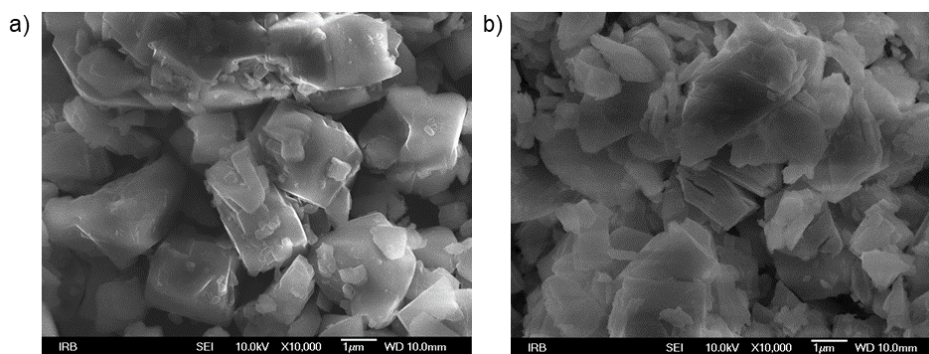
Grijanjem **Cu(BDC)(DMF)** na 220 °C dolazi do izlaska otapala iz strukture (slika 40) uz nastanak desolvatirane metalo-organske mreže **Cu(BDC)** (slika 42).

Slika 42. Struktura **Cu(BDC)(DMF)** prije i nakon izlaska otapala

Na TG krivulji se vidi samo jedan pad mase, koji odgovara raspadu MOF-a (slika 43). Udio bakra u desolvatiranom MOF-u je 80 %, dok je teorijski udio 77 %, što potvrđuje da je dobiven desolvatirani bakrov(II) tereftalat.

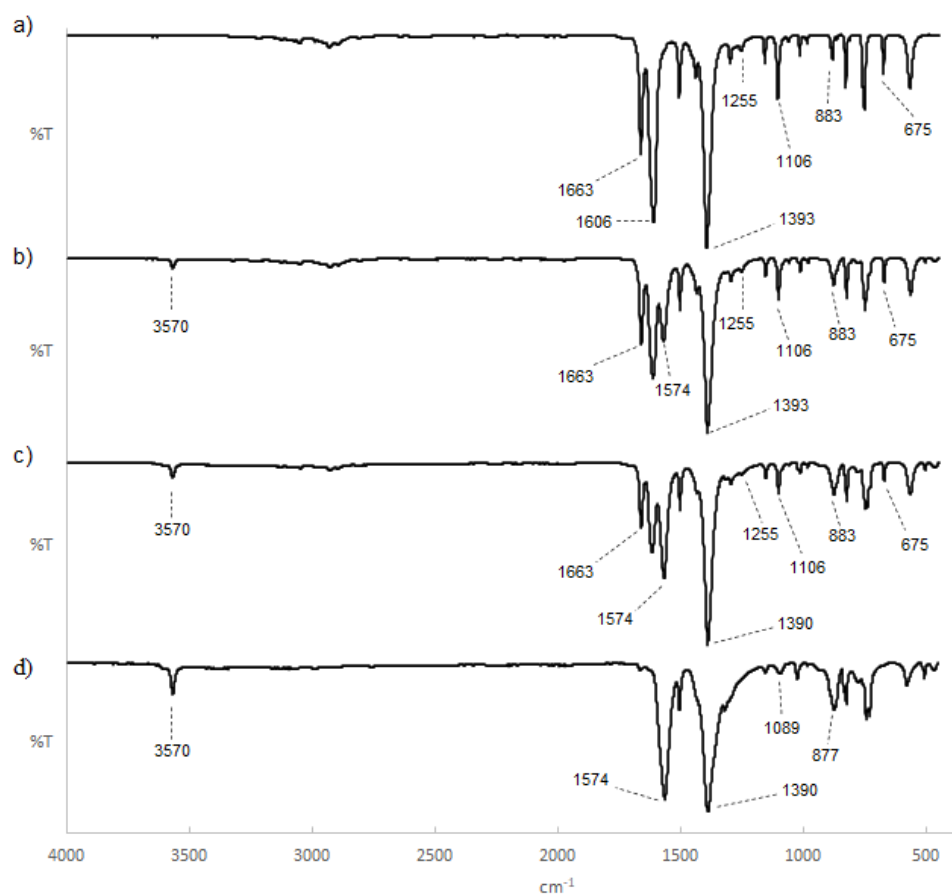
Slika 43. TG i DTA krivulja desolvatiranog **Cu(BDC)(DMF)**

Izlaskom DMF-a vezna mjesta na ionima bakra(II) popunjavaju atomi kisika karboksilnih skupina iz susjednih slojeva, čime se ostvaruju $\text{Cu}\cdots\text{O}$ interakcije između dvodimenzionalnih mreža bakrovog(II) tereftalata. Ovakva strukturna promjena rezultira raslojavanjem i pojavom ravnina kalavosti, što se jasno uočava na slikama dobivenim pomoću SEM-a. Za razliku od **Cu(BDC)(DMF)**, na površini kristala **Cu(BDC)** pojavljuju se pukotine koje ukazuju na slabljenje interakcija između ravnina u kristalnoj strukturi (slika 44).



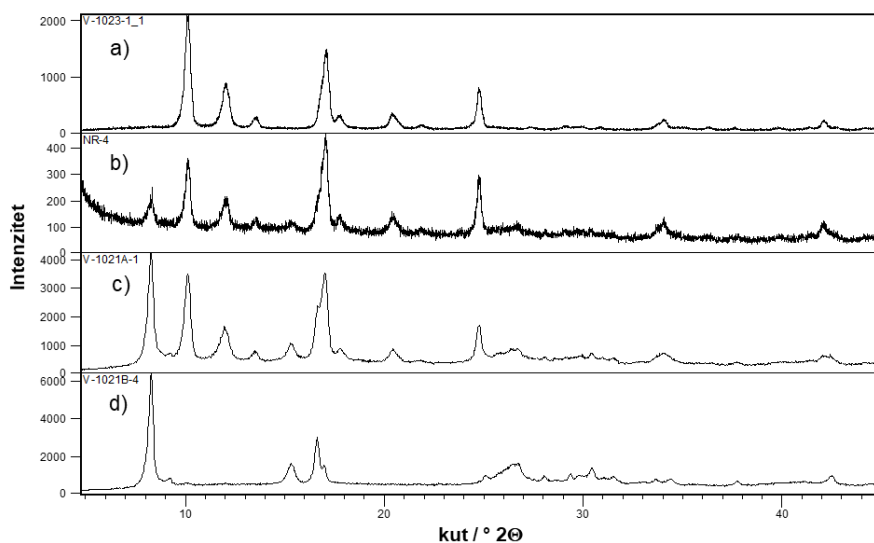
Slika 44. Kristali **Cu(BDC)(DMF)** (a) i **Cu(BDC)** (b) uvećani 10 000 puta

Prilikom sinteze **Cu(BDC)(DMF)** vrlo je važno precizno vaganje reaktanata, a posebice baze (NaOH), kako bi se zadržala tražena stehiometrija. Za sintezu je potrebno 1,0 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, 1,0 mmol H_2BDC , 1,0 mmol DMF-a i 2,0 mmol NaOH, gdje 2,0 mmol baze predstavljaju 1 ekvivalent. U protivnom slučaju, suvišak baze će dovesti do pojave novih vrpca u IR spektru, tj. novih refleksa u difraktogramu praha. Tako npr., dodatkom 1,125, 1,25, odnosno 1,5 ekvivalenta baze, u IR spektrima je uočeno jačanje intenziteta neidentificiranih vrpca te slabljenje nekih već postojećih (slika 45). Pojavljuje se karakteristična vrpca pri 3570 cm^{-1} , dok nestaju vrpce od DMF-a pri 1663 cm^{-1} , 1106 cm^{-1} i 675 cm^{-1} . Također dolazi do pomaka vrpca sa 1606 cm^{-1} na 1574 cm^{-1} i 1393 cm^{-1} na 1390 cm^{-1} , te pojavljivanja vrpca na 1089 cm^{-1} i 877 cm^{-1} .



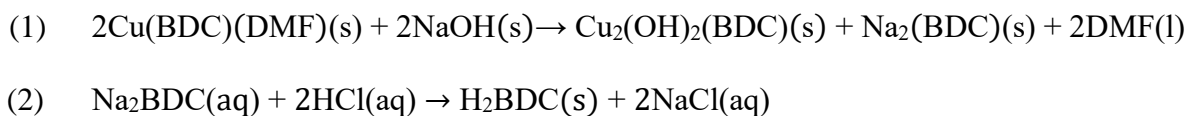
Slika 45. IR spektri produkata dobivenih s 1,0 ekvivalentom (a), 1,125 ekvivalenta (b), 1,25 ekvivalenta (c) i 1,5 ekvivalenta baze (d)

Difraktogrami praha također jasno pokazuju kako se povećavanjem količine baze gube refleksi na $10,16^\circ$, $12,07^\circ$, $13,05^\circ$, $17,15^\circ$, $20,45^\circ$, $24,82^\circ$ i $34,11^\circ$ karakteristični za **Cu(BDC)(DMF)** dobiven s 1 ekvivalentom baze, a pojavljuju se novi na $8,25^\circ$, $15,32^\circ$, $16,63^\circ$ i $42,46^\circ$, što sugerira nastajanje novog spoja (slika 46).

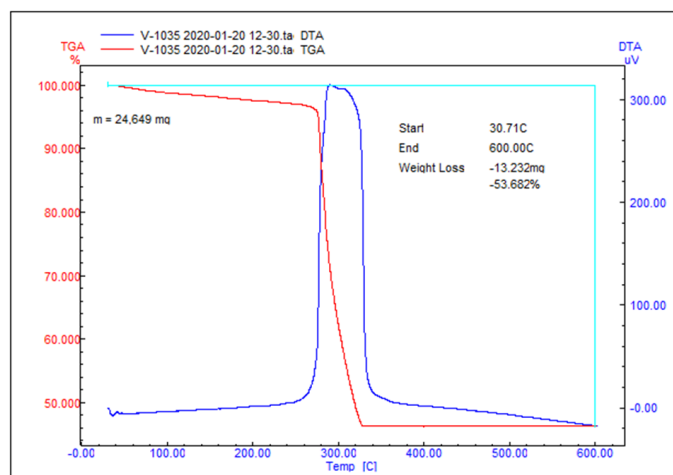


Slika 46. Difraktogrami praha produkata dobivenih s 1,0 ekvivalentom (a), 1,125 ekvivalenta (b), 1,25 ekvivalenta (c) i 1,5 ekvivalenta baze (d)

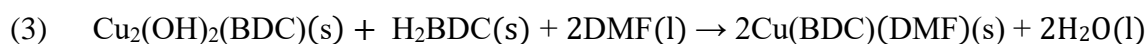
Nakon ispiranja i filtracije produkta dobivenog s 1,5 ekvivalentom baze, vodeni filtrat je zakiseljen klorovodičnom kiselinom uz taloženje tereftalne kiseline (jednadžbe 1 i 2), što ukazuje na nastanak natrijevog tereftalata kao jednog od produkata:



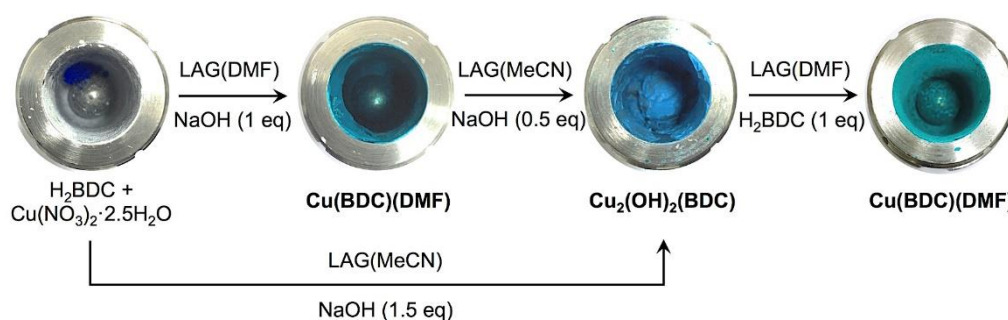
Također je provedena i TG analiza uzorka, gdje je vidljiv samo jedan značajan pad mase (>260 °C) koji odgovara raspadu spoja (slika 47). Spoj se raspada do bakrovog(II) oksida, te je izračunati udio bakra u spoju 37 %. S obzirom na izolirano kvantitativno iskorištenje i izmjereni udio bakra, slijedi da je formula dobivenog produkta vjerojatno **Cu₂(OH)₂(BDC)**.

Slika 47. TG i DTA krivulje spoja $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$

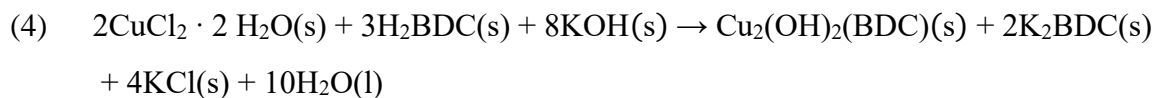
Provedena je i obrnuta reakcija dodatkom tereftalne kiseline i DMF-a spoju $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ (jednadžba 3):



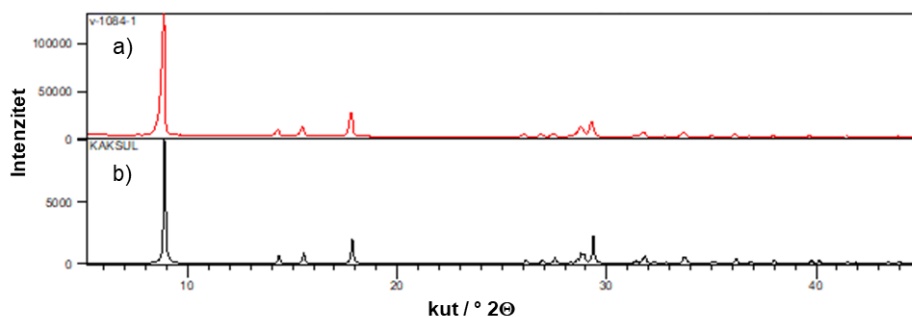
Nakon 2 sata mljevenja dobiven je $\text{Cu}(\text{BDC})(\text{DMF})$ u gotovo kvantitativnom iskorištenju, što pokazuje da je reakcija reverzibilna i pretpostavljena formula spoja ispravna. Uspješno provedenu reakciju je jednostavno dokazati, budući da je solvat s DMF-om tirkizni, dok je dvostruki hidroksid svijetloplavi produkt, te su promjene iz jednog spoja u drugi lako uočljive (slika 48). Osim vizualno, identitet produkta potvrđen je i IR spektroskopijom.

Slika 48. Promjena boje reakcijske smjese prilikom sinteze $\text{Cu}(\text{BDC})(\text{DMF})$ te njegove pretvorbe u $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ i nazad u $\text{Cu}(\text{BDC})(\text{DMF})$

Najprije je $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ pripremljen hidrotermalnom sintezom polazeći iz bakrovog(II) klorida dihidrata, tereftalne kiseline i baze u omjeru 2:3:8 (jednadžba 4):

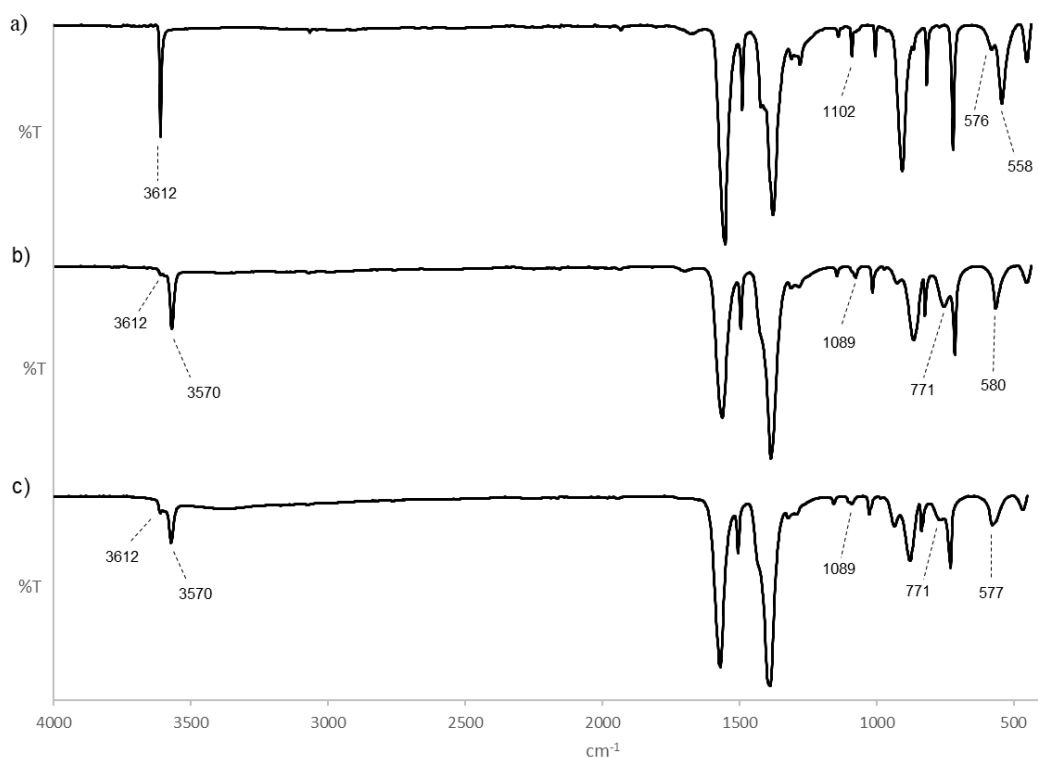


Dobiven je svijetloplavi produkt kojem su snimljeni difraktogram praža (a koji odgovara simuliranom difraktogramu iz literature, slika 49) i IR spektar (slika 50a).



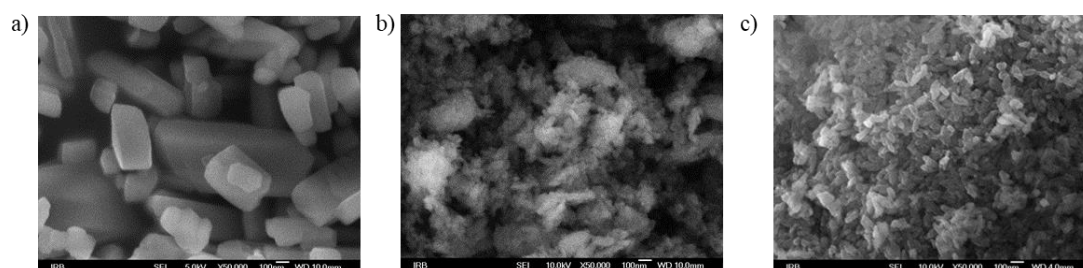
Slika 49. Usporedba difraktograma praža **tc-Cu₂(OH)₂(BDC)** (a) i simuliranog difraktograma praža iz strukture KAKSUL⁴⁵ (b)

Svijetloplavi praškasti produkt je također dobiven i otopinskom sintezom na sobnoj temperaturi i tlaku. U IR spektru otopinski dobivenog produkta se osim slabe vrpce na 3612 cm⁻¹ nalazi još jedna na 3570 cm⁻¹ (slika 50b). Vrpca u spektru hidrotermalno dobivenog produkta na 1102 cm⁻¹ je u spektru otopinski dobivenog produkta pomaknuta na 1089 cm⁻¹, a u spektru otopinskog produkta se nalazi vrpca na 771 cm⁻¹ koje u spektru hidrotermalno dobivenog produkta nema. **Cu₂(OH)₂(BDC)** je sintetiziran i mehanokemijski. IR spektar mehanokemijski dobivenog produkta je vrlo sličan spektru otopinski dobivenog produkta, uz veći intenzitet vrpce na 3612 cm⁻¹, a slabiji na 3570 cm⁻¹ (slika 50c).



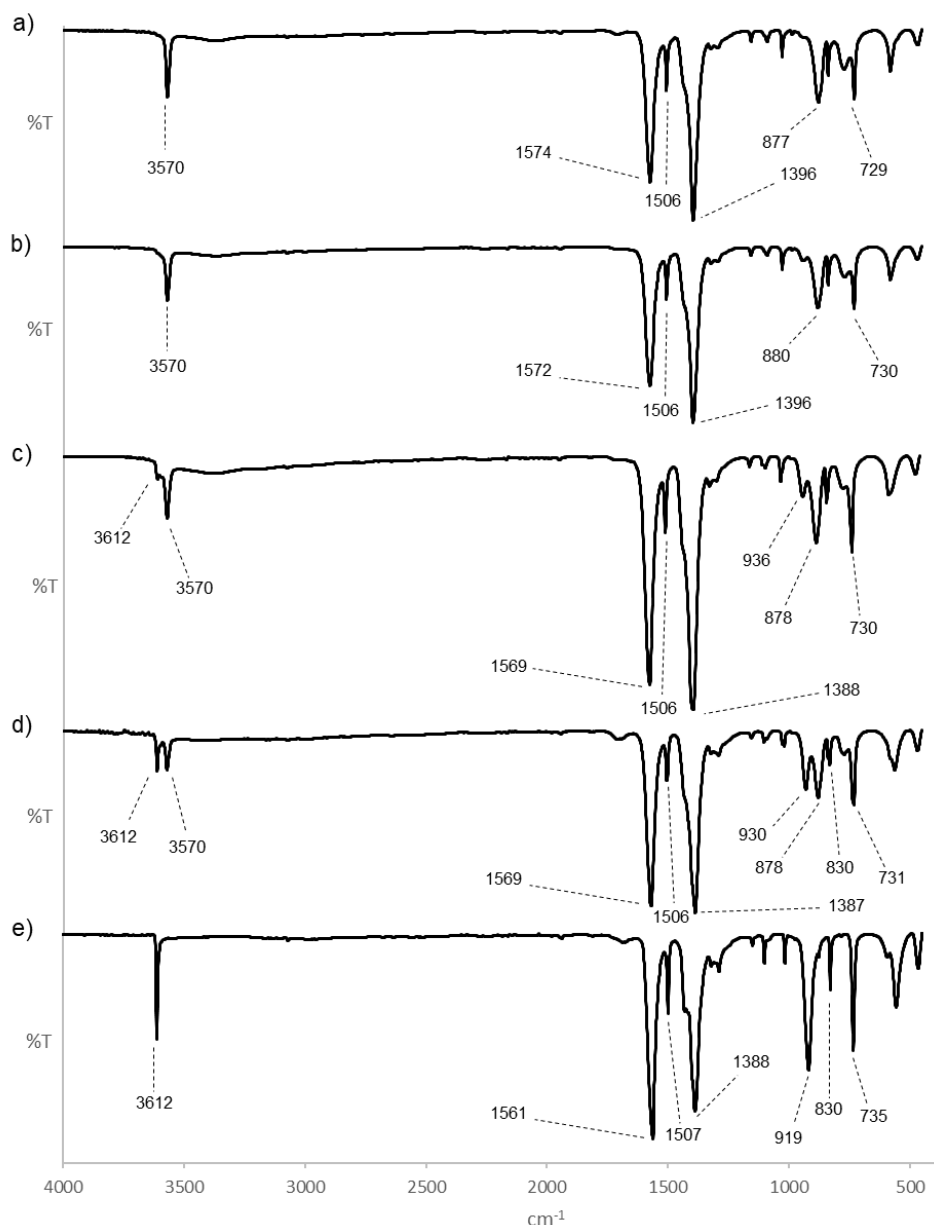
Slika 50. IR spektri spoja $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ dobivenog hidrotermalnom sintezom s KOH^{45} (a), otopinskom (b) i mehanokemijskom sintezom s NaOH (c)

Iz ovih spektara slijedi da su otopinski i mehanokemijski produkti vjerojatno smjesa dva polimorfa, dok je hidrotermalno dobiveni produkt čisti trikliniski polimorf poznat iz literature ($\text{tc-Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$). SEM analiza uzorka hidrotermalnog produkta pokazuje da su kristali štapićastog oblika i veličine do nekoliko mikrometara (slika 51a). U usporedbi s njima, kristali dobiveni otopinskom sintezom su znatno manji i morfološki drugačiji (oblik zrna riže) (slika 51b), dok su mehanokemijski također manjih dimenzija (~ 100 nm), ali dobro definiranog oblika zrna riže (slika 51c).



Slika 51. Kristali $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ dobivenog hidrotermalnom (a), otopinskom (b) i (c) mehanokemijskom sintezom s TEA uvećani 50 000 puta

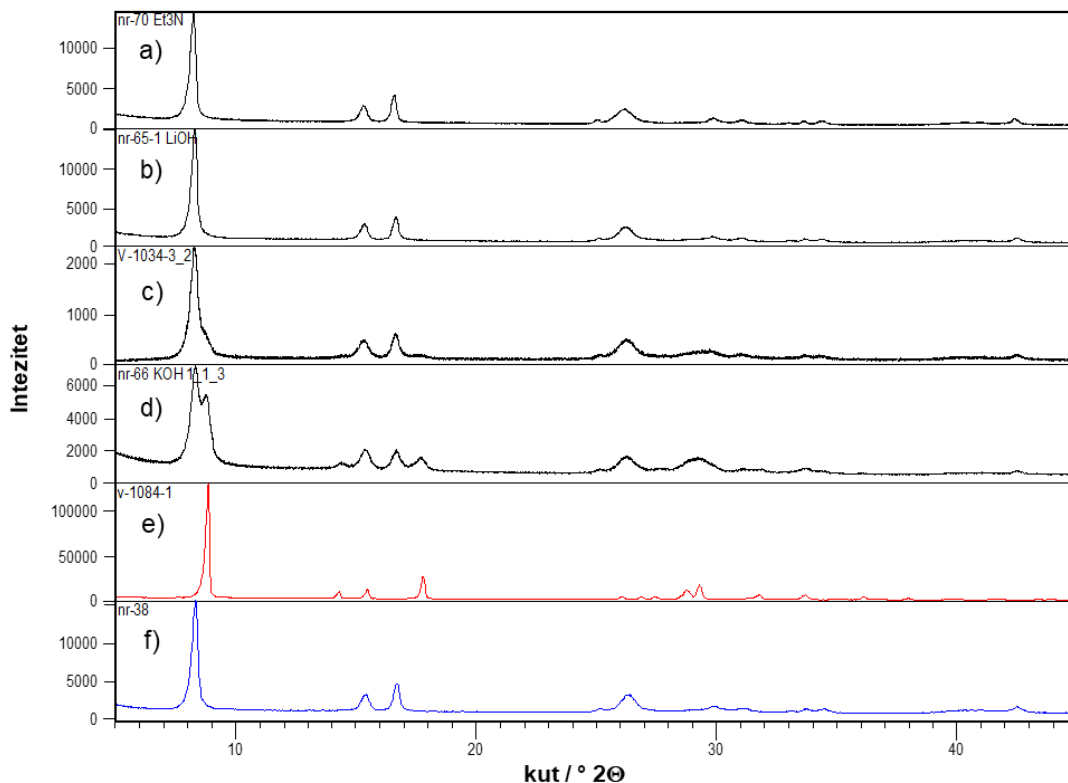
Za dobivanje čistog nepoznatog polimorfa $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ provedene su sinteze s različitim bazama. Korištene su redom TEA, litijev hidroksid monohidrat i kalijev hidroksid. Sve sinteze su provedene mehanokemijskom metodom po istom protokolu (omjer $\text{Cu}^{2+}:\text{H}_2\text{BDC}:\text{baza} = 1:1:3$, LAG, 60 minuta). Korištenjem TEA dobiven je svijetloplavi prah u čijem se IR spektru nalazi karakteristična vrpca pri 3570 cm^{-1} , dvije intenzivne vrpce na 1574 cm^{-1} i 1396 cm^{-1} , vrpca na 1506 cm^{-1} , te dvije vrpce na 877 cm^{-1} i 729 cm^{-1} (slika 50a). Odgovarajuće vrpce u IR spektru spoja **tc-Cu₂(OH)₂(BDC)** se nalaze na 3612 cm^{-1} , 1561 cm^{-1} i 1388 cm^{-1} , 1507 cm^{-1} , te na 919 cm^{-1} i 735 cm^{-1} , što znači da je spoj dobiven mehanokemijskom sintezom s TEA čista nepoznata forma (slika 52a). Produkt dobiven sintezom s $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ je svijetloplavi prah koji u IR spektru također ima karakterističnu vrpcu pri 3570 cm^{-1} , dvije intenzivne vrpce na 1572 cm^{-1} i 1396 cm^{-1} , te vrpce na 1506 cm^{-1} , 880 cm^{-1} i 730 cm^{-1} , što odgovara spektru nepoznatog polimorfa (slika 52b). U IR spektru produkta dobivenog s kalijevim hidroksidom kao bazom, vidljive su obje vrpce pri 3570 cm^{-1} i pri 3612 cm^{-1} sličnog intenziteta (slika 52d). Osim toga, spektar sadrži dvije intenzivne vrpce na 930 cm^{-1} i 878 cm^{-1} , od kojih se prva nalazi i u spektru **tc-Cu₂(OH)₂(BDC)**, a druga u spektru nepoznatog polimorfa. Na 830 cm^{-1} se nalazi vrpca koja se nalazi i u spektru **tc-Cu₂(OH)₂(BDC)**, dok se na 731 cm^{-1} nalazi vrpca kao i u spektru nepoznatog polimorfa.



Slika 52. IR spektri produkata $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ dobivenih mehanokemijskom sintezom s: TEA (a), $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (b), NaOH (c), KOH (d) kao bazom i hidrotermalnom sintezom (e)

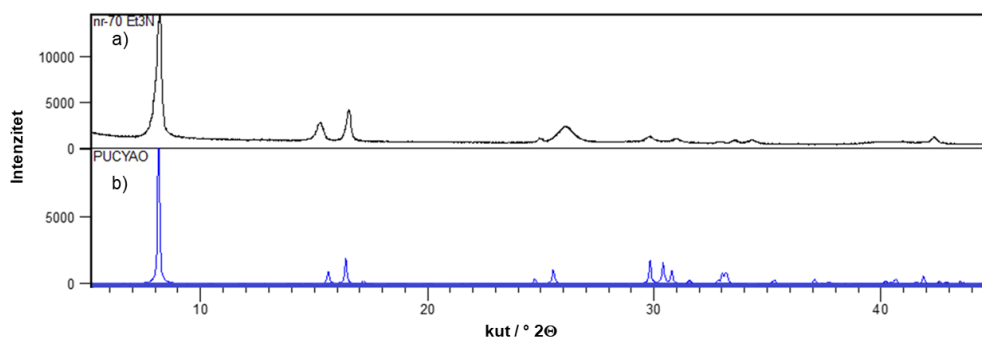
Svim trima produktima je snimljen i difraktogram praha (slika 53a, b, d) te uspoređen s difraktogramima praha produkata dobivenih mehanokemijskom sintezom s NaOH (slika 53c) i poznatom formom $\text{tc-Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ (slika 53e). Prema slici 53, vidi se da se refleksi produkata dobivenih s TEA i $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ preklapaju na $8,25^\circ$, $15,32^\circ$, $16,63^\circ$ i $42,46^\circ$. S druge strane, difraktogram praha produkta dobivenog s NaOH sadrži reflekse koji odgovaraju nepoznatom polimorfu, ali i triklinskom polimorfu na $8,85^\circ$, $17,80^\circ$ i $29,25^\circ$, dok se položaji refleksa u difraktogramu praha otopinski dobivenog produkta poklapaju s položajima u

difraktogramu praha nepoznatog polimorfa na $8,25^\circ$, $15,32^\circ$, $16,63^\circ$ i $42,46^\circ$ (slika 53f). U slučaju difraktograma praha produkta dobivenog s KOH, refleksi triklinke faze su još intenzivniji, što je u skladu s IR analizom.



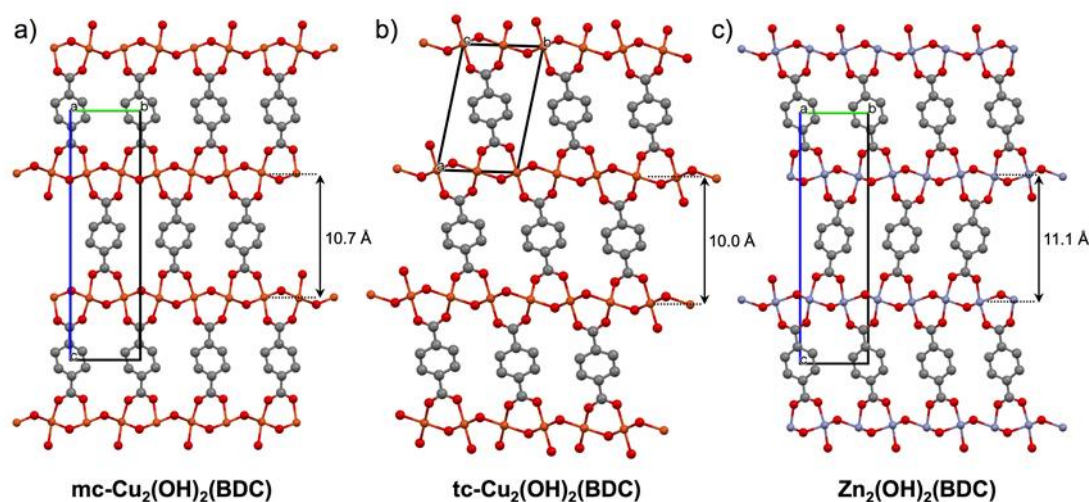
Slika 53. Difraktogrami praha $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ dobivenih mehanokemijskom sintezom korištenjem TEA (a), $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (b), NaOH (c), KOH (d) kao baza i hidrotermalnom (e) i otopinskom sintezom (f)

Pretragom literature pronađen je prethodno opisan cinkov hidroksid tereftalat⁴⁹, čiji je difraktogram praha vrlo sličan nepoznatom polimorfu $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ (slika 54).



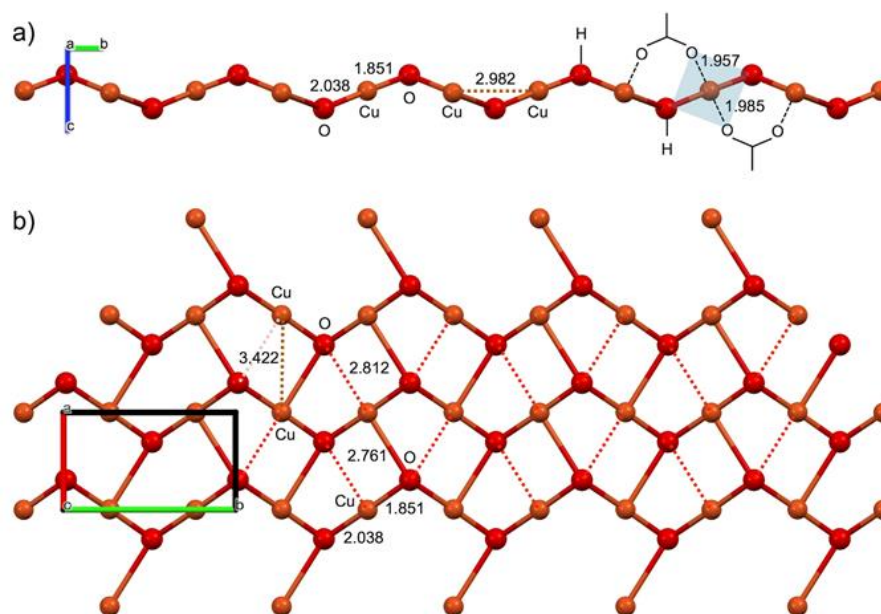
Slika 54. Usporedba difraktograma praha nepoznatog polimorfa $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ (a) i $\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ iz literature⁴⁹ (b)

Iz tog je razloga cinkov analog poslužio kao polazna točka za rješavanje strukture nepoznatog polimorfa iz podataka dobivenih difrakcijom na polikristalnom uzorku. Unatoč velikoj sličnosti, strukture nisu potpuno analogne. U slučaju $\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$, atomi cinka su pentaedarski koordinirani, te s hidroksidnim ionima tvore dvodimenzionalne slojeve koji su međusobno povezani tereftalatnim anionima u trodimenzionalnu mrežu, s razmakom između slojeva cinkovog hidroksida $11,1 \text{ \AA}$ (slika 55c). Bakrovi(II) ioni su pak, oktaedarski koordinirani te zajedno s hidroksidnim ionima tvore dvodimenzionalne slojeve povezane tereftalatnim anionima čineći trodimenzionalnu mrežu. Spoj kristalizira u monoklinskom sustavu s razmakom između slojeva $10,7 \text{ \AA}$, što odgovara udaljenosti između (002) mrežnih ravnina na kojima nastaje karakteristični intenzivni refleks pri kutu 2θ od $8,25^\circ$ u difraktogramu praha produkta (slika 55a). Također, u cinkovom analogu kut između dviju ravnina definiranih atomima cinka i atomima kisika karboksilnih skupina iznosi $82,9^\circ$, dok taj kut u monoklinskom polimorfu **mc-Cu₂(OH)₂(BDC)** iznosi $78,1^\circ$. Ta razlika u kutevima za posljedicu ima to da su tereftalatni ioni koji povezuju slojeve metalnih hidroksida u cinkovom analogu uspravnije položeni nego u monoklinskom polimorfu bakra. U obje strukture tereftalatni mostovi imaju cik-cak orijentaciju. Monoklinski polimorf **mc-Cu₂(OH)₂(BDC)** ima nekoliko razlika u odnosu na literaturno poznatu triklinsku formu **tc-Cu₂(OH)₂(BDC)** (slika 55b). Osim što kristaliziraju u različitim kristalografskim sustavima, najintenzivniji refleks **tc-Cu₂(OH)₂(BDC)** se javlja pri kutu 2θ od $8,85^\circ$, pa je međumrežni razmak za $0,7 \text{ \AA}$ manji. Posljedično tome, tereftalatni ioni u monoklinskom polimorfu su uspravniji, pri čemu kut između dviju ravnina definiranih atomima bakra i atomima kisika karboksilnih skupina iznosi $78,1^\circ$ u odnosu na $72,2^\circ$ u triklinskom polimorfu. Također, za razliku od monoklinske forme, u triklinskoj formi su tereftalatni mostovi svi orijentirani u istom smjeru.



Slika 55. Usporedba kristalnih struktura monoklinskog polimorfa (a), triklnskog polimorfa bakrovog(II) hidroksida tereftalata (b) i cinkovog(II) hidroksida tereftalata (c)

Svaki ion bakra(II) u **mc-Cu₂(OH)₂(BDC)** koordiniran je sa šest atoma kisika. Četiri atoma kisika zajedno tvore kvadratno-planarni raspored oko centralnog iona bakra(II), od koja su dva atoma iz hidroksidnih aniona direktno vezanih na promatrani ion bakra(II) ($d(\text{Cu}-\text{O}) = 1,851$ i $2,038 \text{ \AA}$) u jednodimenzionalnom lancu paralelnom kristalografskoj osi b , a druga dva iz okomitih karboksilnih skupina susjednih slojeva ($d(\text{Cu}-\text{O}) = 1,957$ i $1,985 \text{ \AA}$) (slika 56a). Duljine ovih veza su u rasponu tipičnom za $\text{Cu}-\text{O}_{\text{karboksilat}}$ vezu.⁶² Preostala dva koordinacijska mjesta zauzimaju atomi kisika iz hidroksidnih aniona dvaju paralelnih 1-D $\text{Cu}(\text{OH})_2$ lanaca, tako stvarajući dvodimenzionalne slojeve (slika 56b). Ta dva atoma kisika su slabije vezana ($d(\text{Cu}-\text{O}) = 2,761$ i $2,812 \text{ \AA}$) što rezultira oktaedarski koordiniranim ionom bakra(II) karakterističnim za $\text{Cu}(\text{II})$, ali uz vrlo izraženi Jahn-Tellerov efekt. Najbliža udaljenost između iona bakra(II) u 1-D lancu iznosi $2,982 \text{ \AA}$, dok je $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ razmak u 2-D sloju $3,422 \text{ \AA}$.

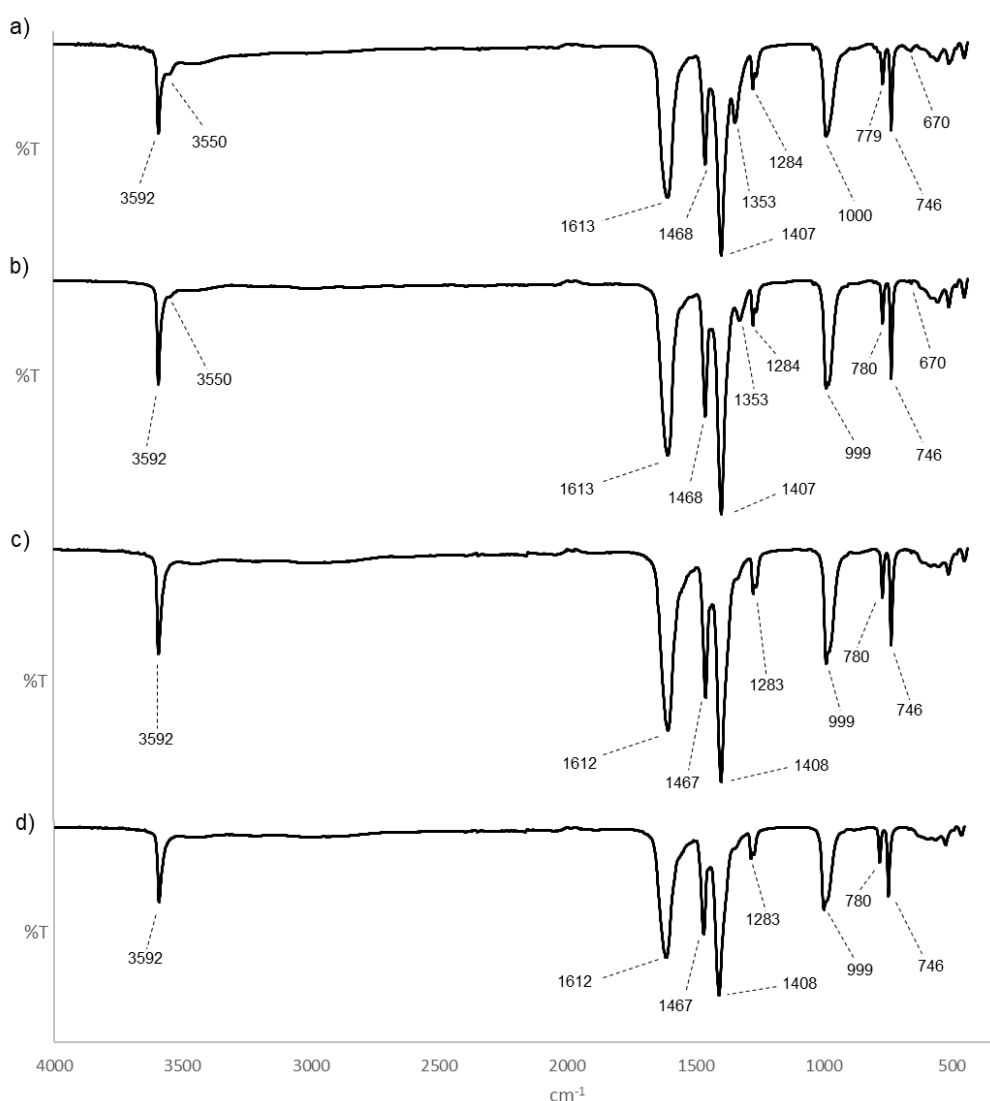


Slika 56. Pogled na sloj bakrovog(II) hidroksida duž kristalografske osi *a*. Paralelno osi *b*, pružaju se 1-D lanci naizmjenično povezanih bakrovih(II) i hidroksidnih iona (a), sloj bakrovog(II) hidroksida gledan duž kristalografske osi *c* (b)

Triklinski polimorf sadrži dva kristalografski neovisna iona bakra(II) u kojima je također prisutna tetragonska distorzija. Oko prvog iona Cu1, ekvatorijalni ligandi se nalaze na udaljenostima 1,847 i 2,021 Å, a aksijalni na 2,578 Å. U slučaju drugog iona Cu2, četiri atoma kisika su simetrično raspoređena u kvadratno-planarnoj geometriji ($d(\text{Cu}-\text{O}) = 2,005$ i $2,037$ Å), dok su preostala dva atoma kisika na udaljenosti od 2,759 Å, slično kao i u monoklinskom polimorfu.

Budući da se ovakva metoda dobivanja bakrovih MOF-ova pokazala uspješnom, na isti način je pripremljen derivat s 2,3,5,6-tetrafluortereftalnom kiselinom kao ligandom. Otopinskom sintezom je dobiven svijetloplavi prah $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tfBDC})$, karakteriziran IR spektroskopijom i difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. U IR spektru, spoj ima intenzivnu vrpca na 3592 cm^{-1} i jednu slabiju na 3550 cm^{-1} , što može ukazivati na smjesu dviju formi, slično kao i kod $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ (slika 57a). Zatim slijede dvije intenzivne vrpce na 1613 cm^{-1} i 1407 cm^{-1} , te jedna manje intenzivna na 1468 cm^{-1} . Nakon toga se nalaze vrpce na 1353 cm^{-1} , 1284 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} , 779 cm^{-1} i 746 cm^{-1} . U IR spektru produkta mehanokemijske sinteze s NaOH kao bazom ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{tfBDC}:\text{NaOH} = 2:1:4$) se također vidi vrpca na 3592 cm^{-1} , no vrpca na 3550 cm^{-1} je znatno manjeg intenziteta. Poklapaju

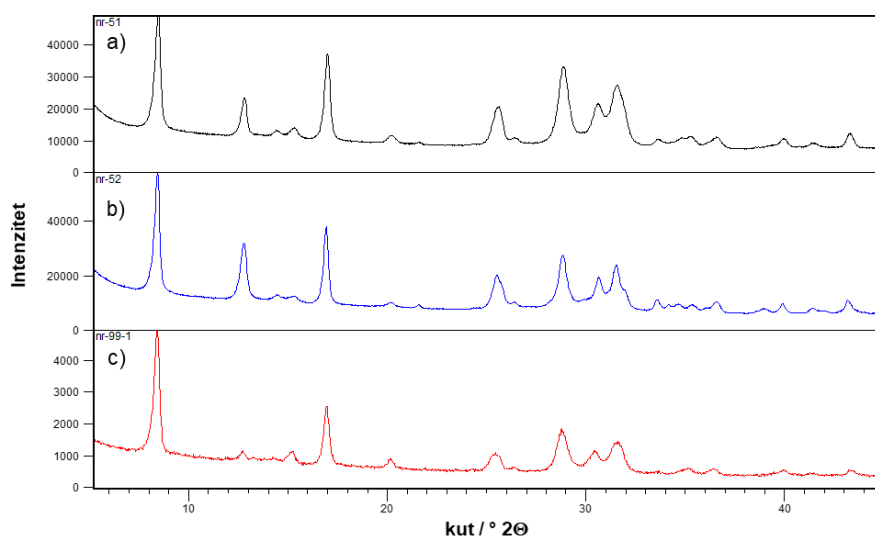
se i vrpce na 1613 cm^{-1} , 1468 cm^{-1} , 1407 cm^{-1} , 1284 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} , 780 cm^{-1} i 746 cm^{-1} (slika 57b). Osim vrpce na 3550 cm^{-1} , vrpce na 1353 cm^{-1} i 670 cm^{-1} su također znatno manjeg intenziteta, iz čega se može zaključiti da je mehanokemijski dobiveni produkt i dalje smjesa dva polimorfa, no s manjim udjelom jednog od njih. Mehanokemijskom sintezom s KOH ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{tfBDC}:\text{KOH} = 2:1:4$) je prema analizama vjerojatno dobiven čisti polimorf. U IR spektru se vidi potpuni izostanak vrpce na 3550 cm^{-1} , 1353 cm^{-1} i 670 cm^{-1} (slika 57c). Mehanokemijskom sintezom s 3 mmol KOH ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{tfBDC}:\text{NaOH} = 1:1:3$) dobiven je produkt identičan postupku s 4 mmol KOH, što je potvrđeno IR analizom (slika 57d).



Slika 57. IR spektri $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tfBDC})$ dobivenih otopinskom (a), mehanokemijskom s 4 mmol NaOH (b), mehanokemijskom s 4 mmol KOH (c) i mehanokemijskom sintezom s 3

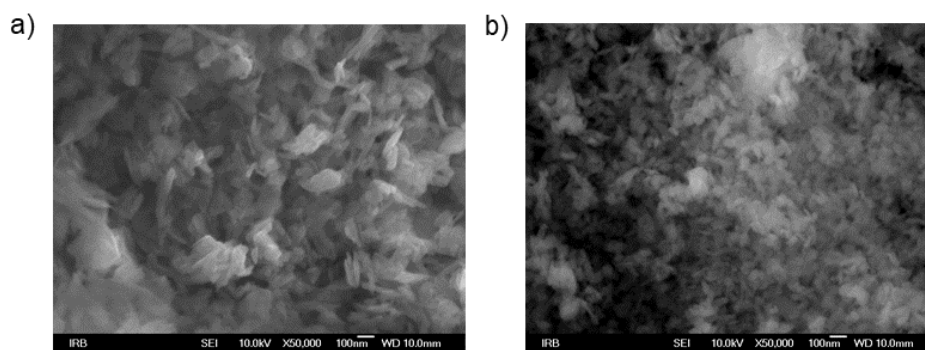
mmol KOH (d)

U difraktogramu praha $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tfBDC})$ dobivenog otopinskom metodom uočavaju se karakteristični refleksi na $8,44^\circ$, $12,80^\circ$, $14,47^\circ$, $15,27^\circ$, $16,98^\circ$, $20,20^\circ$, $25,55^\circ$, $28,83^\circ$ i $31,55^\circ$ (slika 58a). U difraktogramu praha mehanokemijskog produkta i dalje su prisutni refleksi na $8,44^\circ$, $12,80^\circ$, $14,47^\circ$, $16,98^\circ$ i $25,55^\circ$, a refleksi na $15,27^\circ$, $20,20^\circ$, $28,83^\circ$ i $31,55^\circ$ su vidno slabijeg intenziteta (slika 58b), dok u difraktogramu praha produkta dobivenog s KOH izostaje refleks na $14,47^\circ$, a refleksi na $12,80^\circ$ i $25,55^\circ$ su znatno slabijeg intenziteta (slika 58c).



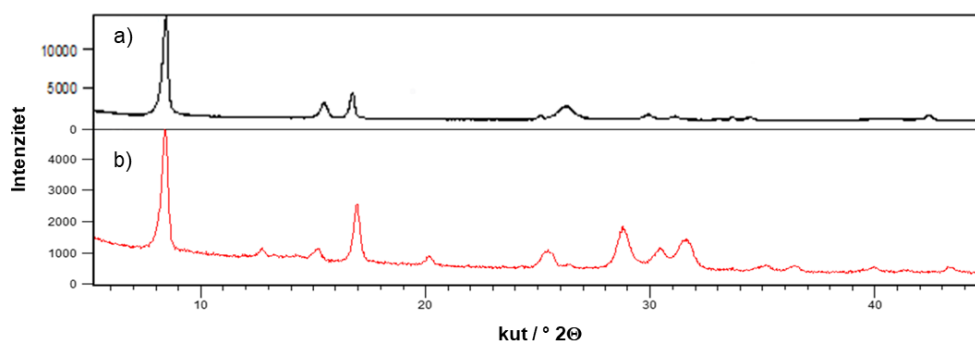
Slika 58. Difraktogrami praha $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tfBDC})$ dobivenih otopinskom (a), mehanokemijskom s NaOH (b) i mehanokemijskom sintezom s 4 mmol KOH (c)

SEM analiza pokazuje da kristali dobiveni otopinskom sintezom imaju morfologiju zrna riže veličine nekoliko stotina nanometara (slika 59a), dok su kristali dobiveni mehanokemijskom sintezom manjih dimenzija, prosječne veličine do 100 nm (slika 59b).



Slika 59. Kristali $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tfBDC})$ dobiveni otopinskom (a) i mehanokemijskom sintezom (b) uvećani 50 000 puta

Također je zanimljiva usporedba difraktograma praha novootkrivene forme $\text{mc-Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ s $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tfBDC})$ dobivenim s KOH (slika 60). Refleksi na $8,44^\circ$ i $16,98^\circ$ se poklapaju, dok su refleksi na $15,32^\circ$ i $29,25^\circ$ na prvom, odnosno $15,27^\circ$ i $25,55^\circ$ na drugom difraktogramu vrlo bliski. Prema tome, ta dva spoja bi mogla biti izostrukturalni polimorfi, što tek treba potvrditi naknadnim analizama.



Slika 60. Usporedba difraktograma praha $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$ dobivenog s TEA (a) i $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tfBDC})$ dobivenog s KOH

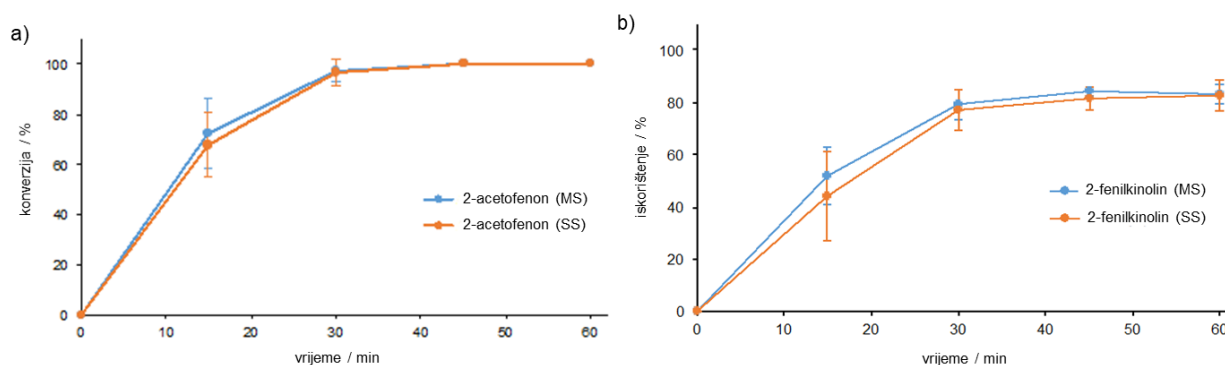
Iz položaja refleksa na $8,44^\circ$ može se izračunati razmak između slojeva $\text{Cu}(\text{OH})_2$ koji su premošteni tetrafluortereftalnim ligandima, a koji iznosi $10,46 \text{ \AA}$. To je za $0,24 \text{ \AA}$ manje nego u $\text{mc-Cu}_2(\text{OH})_2(\text{BDC})$, tj. $0,46 \text{ \AA}$ više nego u triklinskom polimorfu.

4.2. Katalitička aktivnost MOF-ova u modificiranoj Friedländerovoj reakciji

Nakon provedene sinteze MOF-ova, ispitana je njihova katalitička aktivnost u modificiranoj Friedländerovoj reakciji. U tu je svrhu odabrana modelna reakcija 2-aminobenzilnog alkohola

(1) i acetofenona (2a) u DMF-u na 70 °C kojom nastaje 2-fenilkinolin (3a). Napredovanje reakcije je praćeno plinskom kromatografijom, prema literaturnom postupku.¹²

Najprije je kao katalizator ispitan DMF solvat bakrovog(II) tereftalata **Cu(BDC)(DMF)** te je uspoređena katalitička aktivnost MOF-a dobivenog solvotermalnom i mehanokemijskom metodom. Reakcija je praćena uzimanjem alikvota reakcijske smjese (50 µL) svakih 15 minuta. Iz ovisnosti koncentracije acetofenona o vremenu, vidljivo je da u oba slučaja dolazi do kvantitativne pretvorbe acetofenona, što je u skladu s opisanim rezultatima¹² (slika 61a). Također je praćeno iskorištenje 2-fenilkinolina što u originalnom radu nije napravljeno (slika 61b). Iz grafa na slici se vidi da razlika u veličini čestica katalizatora dobivenog solvotermalnom ili mehanokemijskom metodom (slika 39) ne utječe bitno na učinkovitost sinteze kinolina **3a**. Vrijednost iskorištenja produkta određena plinskom kromatografijom je u skladu s prosjekom izoliranog iskorištenja od tri reakcije (76 % za solvotermalni, odnosno 78 % za mehanokemijski dobiveni **Cu(BDC)(DMF)**).

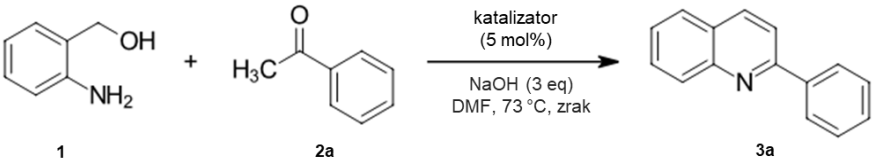


Slika 61. Ovisnost pretvorbe acetofenona o reakcijskom vremenu (a) i ovisnost iskorištenja 2-fenilkinolina o reakcijskom vremenu (b) u prisutnosti 5 mol % Cu(BDC)(DMF) pripremljenog mehanokemijskom (MS) i solvotermalnom (SS) metodom

Budući da su Phan i suradnici navodili samo pretvorbe ketona bez izoliranog iskorištenja, u ovom diplomskom radu su sa svakim pripremljenim katalizatorom provedene tri reakcije uz izolaciju produkta kolonskom kromatografijom (tablica 2). Sve reakcije su provedene u istim uvjetima i uz isti postupak obrade reakcijske smjese. Osim DMF solvata bakrovog(II) tereftalata dobivenog solvotermalnom i mehanokemijskom metodom, ispitana je katalitička aktivnost slojevitih dvostrukih hidroksida dobivenih hidrotermalnom, otopinskom i mehanokemijskom metodom s litijevim hidroksidom i TEA kao bazom, kao i 2,3,5,6-tetrafluortereftaltnih derivata dobivenih otopinskom i mehanokemijskom metodom. Prema

podacima u tablici 2, slojeviti dvostruki hidroksidi bakra(II) puno su učinkovitiji katalizatori od DMF solvata bakrovog(II) tereftalata, a najbolje iskorištenje je postignuto s mehanokemijski dobivenim monoklinskim polimorfom **mc-Cu₂(OH)₂(BDC)**, bez obzira na bazu (96 %). Iako je trikliniski polimorf **tc-Cu₂(OH)₂(BDC)** za 6-8 % učinkovitiji od DMF solvata, reakciju sinteze 2-fenilkinolina (**3a**) katalizira s 12 % nižim iskorištenjem (84 %) od monoklinske forme. Razlog za takvu razliku može biti u njihovoj strukturi. Iako u oba polimorfa **Cu₂(OH)₂(BDC)** bakar ima oktaedarsku koordinaciju, Jahn-Tellerov efekt je izraženiji u monoklinskoj formi. U trikliniskom polimorfu su dva aksijalna kisika na udaljenostima od 2,578 i 2,759 Å, a u monoklinskoj formi se ta dva atoma kisika nalaze na 2,761 i 2,804 Å. Dulje, a samim time i slabije veze Cu–O u **mc-Cu₂(OH)₂(BDC)** mogu olakšati pristup i vezanje molekuli reaktanta na metalni centar i time ubrzati kemijsku reakciju. Također, veći razmak između slojeva bakrovog(II) hidroksida u **mc-Cu₂(OH)₂(BDC)** može povoljno utjecati na katalitičku aktivnost. Za razliku od tereftalata, tetrafluortereftalat je znatno slabiji katalizator s iskorištenjem 64-70 %. Zbog činjenice da je udaljenost slojeva u **Cu₂(OH)₂(tfBDC)** između vrijednosti za monoklinski i trikliniski polimorf **Cu₂(OH)₂(BDC)** (10,46 Å), moguće je da u ovom slučaju na katalitičku aktivnost utječu i elektronski efekti kao posljedica supstitucije atoma vodika benzenskog prstena s četiri atoma fluora.

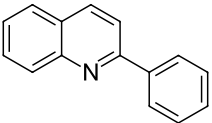
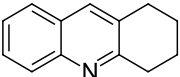
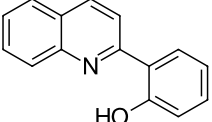
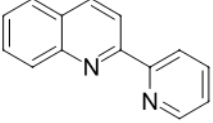
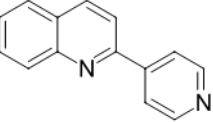
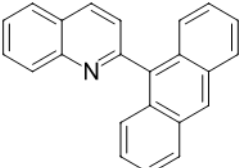
Tablica 2. Katalitička aktivnost bakrovih(II) tereftalata za modelnu Friedländerovu reakciju 2-aminobenzilnog alkohola i acetofenona

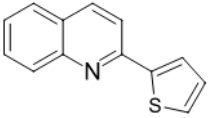
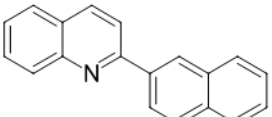
		
Eksperiment	Katalizator	Izolirano iskorištenje / %
1	Cu(BDC)(DMF) _{SS}	76
2	Cu(BDC)(DMF) _{MS}	78
3	Cu ₂ (OH) ₂ (BDC) _{OS}	92
4	Cu ₂ (OH) ₂ (BDC) _{HS}	84
5	Cu ₂ (OH) ₂ (BDC) _{MS-LiOH·H₂O}	96
6	Cu ₂ (OH) ₂ (BDC) _{MS-Et₃N}	96
7	Cu ₂ (OH) ₂ (tfBDC) _{OS}	70
8	Cu ₂ (OH) ₂ (tfBDC) _{MS}	64

SS - solvotermalna sinteza; MS - mehanokemijska sinteza; OS - otopinska sinteza; HS - hidrotermalna sinteza

Nakon ispitivanja katalitičke aktivnosti bakrovih(II) tereftalata na modelnoj reakciji, **mc-Cu₂(OH)₂(BDC)** je kao najučinkovitiji katalizator upotrijebljen za sintezu niza derivata kinolina modificiranom Friedländerovom reakcijom, polazeći iz 2-aminobenzilnog alkohola (**1**) i različitih ketona (tablica 3).

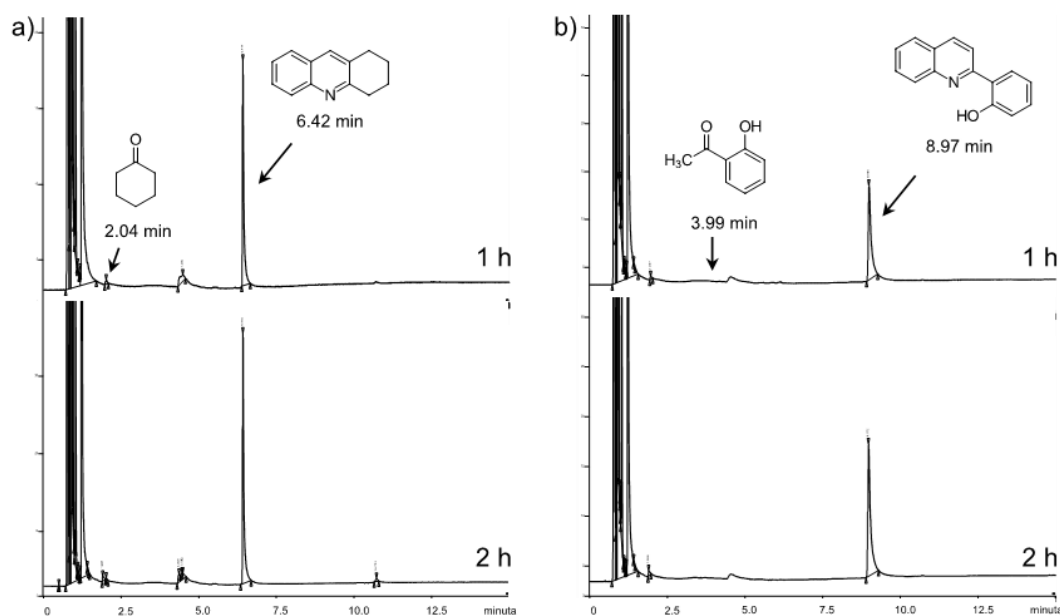
Tablica 3. Iskorištenje derivata kinolina pripremljenih modificiranom Friedländerovom reakcijom uz bakrov katalizator **Cu₂(OH)₂(BDC)**

Reakcija	Produkt	Vrijeme, temp.	Iskorištenje / %
1	 2-fenilkinolin (3a)	2 h, 73 °C	96
2	 1,2,3,4-tetrahidroakridin (3b)	2 h, 73 °C 2 h, 100 °C 20 h, 73 °C	60 60 71
3	 2-(2'-hidroksifenil)kinolin (3c)	4 h, 73 °C	67
4	 2-(2-piridil)kinolin (3d)	2 h, 73 °C 20 h, 73 °C	78 90
5	 2-(4-piridil)kinolin (3e)	20 h, 73 °C	77
6	 2-(9-antracenil)kinolin (3f)	20 h, 73 °C	≤10 ¹

7	 2-(2-tienil)kinolin (3g)	20 h, 73 °C	85
8	 2-(2-naftil)kinolin (3h)	20 h, 73 °C	83

¹ iskorištenje određeno iz NMR spektra

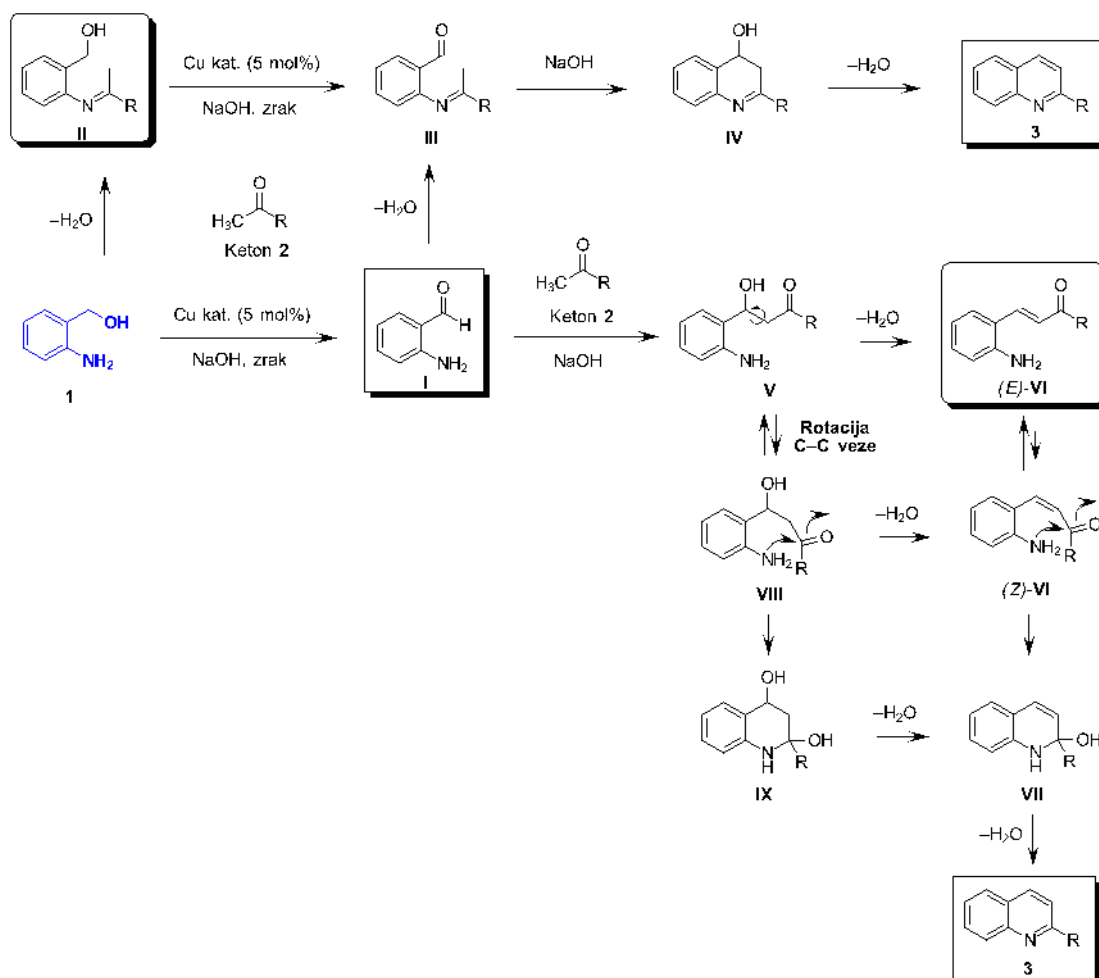
Iako prema plinskoj kromatografiji dolazi do kvantitativne pretvorbe acetofenona u modelnoj reakciji, prosječno izolirano iskorištenje produkta s **Cu(BDC)(DMF)** kao katalizatorom je 76-78 %. Isti problem je uočen u reakcijama s derivatima **2b** i **2c**, gdje dolazi do brze i kvantitativne pretvorbe ketona koje izolirana iskorištenja **3b** (60 % nakon 2 sata) i **3c** (67 % nakon 4 sata) ne prate (slika 62). Naime, nakon početne reakcije ketona bilo putem nastajanja ketimina ili aldolnog produkta, formiranje kinolinske strukture zahtijeva još nekoliko koraka. Produljenje reakcijskog vremena bi stoga moglo poboljšati iskorištenje, što nije slučaj i s povećanjem količine katalizatora, što su Phan i suradnici već pokazali. Iz toga slijedi da se kvantitativna pretvorba ketona unutar 2 sata reakcije ne može uzeti kao realni pokazatelj učinkovitosti sinteze kinolina, te je reakcijsko vrijeme produljeno na 20 sati.



Slika 62. GC-kromatogrami reakcijskih smjesa prilikom sinteze **3b** (a) i **3c** (b) nakon 1 i 2 sata reakcije

Na primjeru sinteze 1,2,3,4-tetrahidroakridina (**3b**) se vidi da produljenje vremena reakcije na 20 sati vodi do porasta iskorištenja za 11 %. S druge strane, povišenje temperature na 100 °C tijekom 2 sata reakcije nije rezultiralo boljim iskorištenjem kinolinskog produkta. Takav rezultat se može objasniti većom brzinom polimerizacije 2-aminobenzaldehida uz stvaranje veće količine nusprodukata pri tim uvjetima¹¹, što narušava optimalni omjer reaktanata i onemogućuje daljnji porast iskorištenja. Poboljšanje iskorištenja je vidljivo i u sintezi 2-(2-piridil)kinolina (**3d**), gdje je nakon 20 sati produkt dobiven u iskorištenju od 90 %, što je za 12 % više u odnosu na produkt dobiven nakon 2 sata. Nakon sinteze produkta **3d**, sinteze ostalih derivata su trajale 20 h te su svi produkti dobiveni u vrlo dobrom iskorištenju nakon kromatografskog pročišćavanja (**3e** 77 %, **3g** 85 % i **3h** 83 %).

Razlika u reaktivnosti acetofenona i cikloheksanona se očituje u puno duljem vremenu reakcije koje je potrebno za reakciju s cikloheksanonom, a uz niže iskorištenje produkta. Ta razlika se može objasniti nepovoljnim steričkim efektima prisutnim u intermedijerima koji vode do kinolina **3b** (slika 63). Ukoliko reakcija ide aldolnim putem, u slučaju acetofenona u intermedijerima (**Z**)-**VI** i **VIII** pri ciklizaciji u kinolinski prsten atomi vodika u amino skupini nisu u interakciji s atomima vodika benzenskog prstena. Kod cikloheksanona u intermedijerima (**Z**)-**VI** i **VIII**, postoji odbojna interakcija s metilenskim atomima vodika, kao i nepovoljne 1,3-interakcije kroz cikloheksanski prsten. Rezultat tih međudjelovanja je manja brzina ciklizacije cikloheksanskog derivata od fenilnog, što se odražava na niže iskorištenje 1,2,3,4-tetrahidroakridina u usporedbi s 2-fenilkinolinom. Kod 2'-hidroksi supstituiranog acetofenona, fenolna OH skupina u orto-položaju može stvarati intramolekulske vodikove veze s keto i amino skupinom u intermedijerima (**Z**)-**VI** i **VIII**, te na taj način ometati nukleofilni napad atoma dušika na karbonilnu skupinu. Osim ovakvih interakcija, supstitucija ketona u orto-položaju može dodatno usporavati nukleofilnu adiciju putem steričkih smetnji, što je jako izraženo u slučaju reakcije s 9-acetilantracenom. Osim niskog iskorištenja 2-(9-antraceni)kinolina (**3f**), nakon 20 sati zaostaje antrakinson, što potvrđuje značajno smanjenu reaktivnost 9-acetilantracena i 9-antraceniilnih intermedijera kao posljedicu izraženih steričkih smetnji od dvaju kondenziranih benzenskih prstenova.



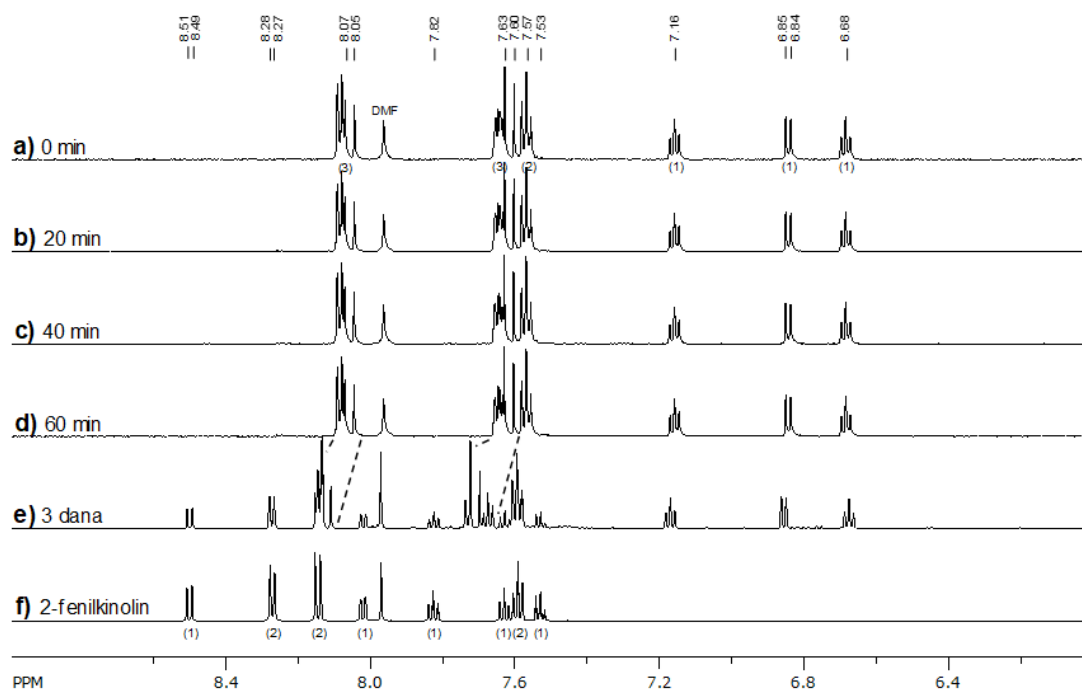
Slika 63. Opći mehanizam Friedländerove reakcije

Važna karakteristika ovakvih kinolinskih sustava je fluorescencija, koja je vrlo izražena u svim derivatima, što se lijepo vidi iz TLC pločica na 365 nm. Jedina iznimka ovog svojstva je 2'-hidroksi supstituirani derivat **3c**. Naime, u spoju **3c** dušikov atom kinolinske jezgre i hidroksilna skupina supstituenta tvore intramolekulsku vodikovu vezu, što je vidljivo prema pomaku hidroksilnog vodika u ^1H NMR spektru na čak 15,25 ppm. Kao posljedica takve interakcije u **3c**, dolazi do intramolekulskog gašenja fluorescencije što se očituje u njenom znatno slabijem intenzitetu u usporedbi s 4-piridilnim derivatom **3d** gdje takve interakcije nema (TLC pločice, slike 24 i 26).

Kao što je ranije spomenuto, Friedländerova reakcija može ići preko dva reakcijska puta, ketiminskog ili aldolnog (slika 63). U slučaju ketiminskog puta, 2-aminobenzilni alkohol reagira s ketonom i daje ketimin-alkohol **II** koji bakrom kataliziranom oksidacijom prelazi u ketimin-aldehid **III**. Isti spoj može nastati oksidacijom 2-aminobenzilnog alkohola u 2-

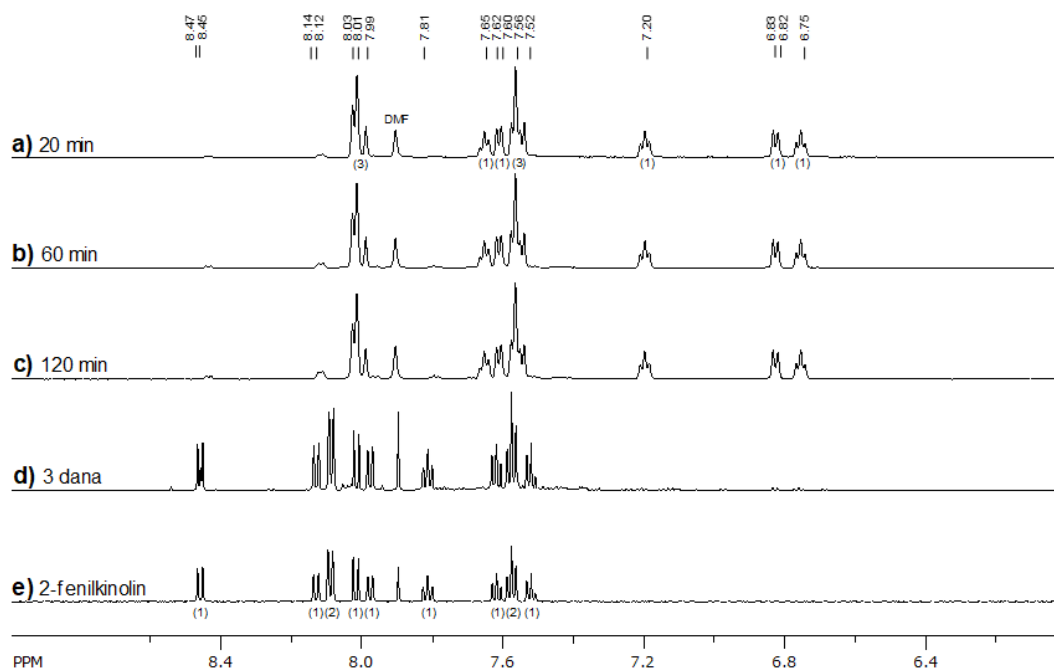
aminobenzaldehid **I** te reakcijom amino skupine s ketonom. U prisutnosti baze dolazi do deprotoniranja α -metilenske skupine, nakon čega slijedi intramolekulska Knoevenagelova reakcija između aza-enolatnog aniona i aldehidne skupine uz eliminaciju vode i nastajanje kinolina. U aldolnom putu, aldolnom reakcijom 2-aminobenzaldehida i ketona u prisutnosti baze nastaje (*E*)-3-(2-aminofenil)-1-supstituirani prop-2-en-1-on (**(E)-VI**), trivijalnog imena (*E*)-2-aminočalkon. (**(E)-VI**) izomer mora najprije prijeći u (*Z*)-**VI** izomer tako da amino i karbonilna skupina dođu u povoljnu orijentaciju za ciklizaciju, te se nakon ciklizacije i eliminacije vode dobije kinolinski produkt.

U svrhu proučavanja reakcijskog puta sinteze 2-fenilkinolina, sintetiziran je (*E*)-2-aminočalkon **6** (R=Ph). Dodatkom baze (**(E)-6**) izomeru može se u NMR cjevčici pri reakcijskim uvjetima pratiti njegova izomerizacija i ciklizacija, te tako utvrditi ide li reakcija dominantno aldolnim ili ketiminskim putem. Mjerenja su provedena u d_7 -DMF-u kao otapalu ($c = 0,022 \text{ mol dm}^{-3}$, $V = 400 \text{ }\mu\text{L}$) pri temperaturi od $70 \text{ }^\circ\text{C}$ što odgovara reakcijskim uvjetima prilikom sinteze kinolina. Količina baze je iznosila 0,2 i 1,0 ekvivalent, što je postignuto dodatkom odgovarajućeg volumena ($V = 84$ i $420 \text{ }\mu\text{L}$) otopine natrijevog hidroksida u teškoj vodi D_2O ($c = 0,021 \text{ mol dm}^{-3}$). Svi spektri su kalibrirani prema kvintetnom signalu metilne skupine d_7 -DMF-a na 2,75 ppm. U slučaju dodatka 0,2 ekvivalenta NaOH, nakon 60 minuta se mogu vidjeti tek tragovi 2-fenilkinolina (**3a**) (slika 64a-d). Zatim je NMR cjevčica s reakcijskom smjesom ostavljena 3 dana u kupelji na $70 \text{ }^\circ\text{C}$, te je NMR analizom ustanovljeno nastajanje smjese 2-aminočalkona (**(E)-6**) i 2-fenilkinolina (**3a**) u omjeru 2:1, što odgovara konverziji od 33 % (slika 64e).



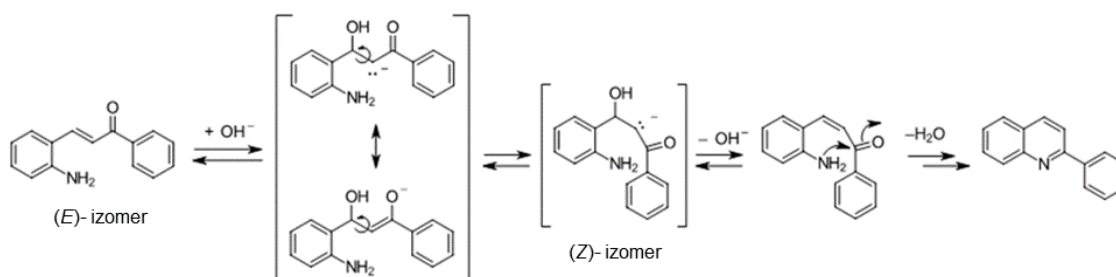
Slika 64. Pretvorba (*E*)-2-aminočalkona u 2-fenilkinolin uz 0,2 ekvivalenta NaOH u d_7 -DMF-u. Spektri reakcijske smjese nakon 3 dana (e) i produkta 2-fenilkinolina (f) su snimljeni na 25 °C, dok su spektri (a)-(d) snimljeni na 70 °C

Nasuprot tome, povećana količina baze (1,0 ekvivalent) ubrzava proces što se vidi i po većem udjelu kinolina nakon 2 sata reakcije (14 %), dok nakon tri dana konverzija u kinolin iznosi visokih 92 % (slika 65).



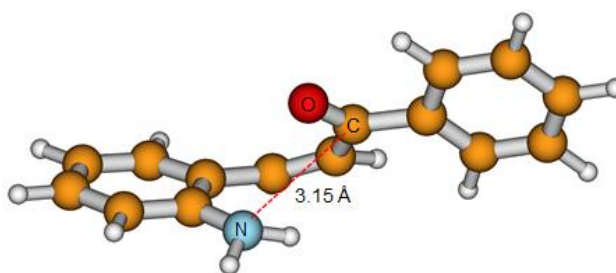
Slika 65. Pretvorba (*E*)-2-aminočalkona u 2-fenilkinolin uz 1,0 ekvivalent NaOH u *d*₇-DMF-u. Spektri reakcijske smjese nakon 3 dana (d) i produkta 2-fenilkinolina (e) su snimljeni na 25 °C, dok su spektri (a)-(c) snimljeni na 70 °C

Na slici 66 je prikazan pretpostavljeni mehanizam izomerizacije (*E*)-2-aminočalkona katalizirane hidroksidnim ionima. U prvom koraku, hidroksidni ion kao nukleofil sudjeluje u 1,4-adiciji na α,β -nezasićeni karbonilni supstrat uz nastajanje enolatnog aniona koji je rezonantno stabiliziran. Na taj način veza između C- α i C- β atoma postaje jednostruka što omogućuje slobodnu rotaciju i prelazak molekule u konformaciju koja nakon eliminacije OH⁻ vodi do (*Z*)-izomera.



Slika 66. Pretpostavljeni mehanizam izomerizacije 2-aminočalkona kataliziran hidroksidnim ionima i nastanak 2-fenilkinolina

(*Z*)-2-aminočalkon je termodinamički nestabilnija molekula od (*E*)-izomera, a pri primjenjenim reakcijskim uvjetima lako poprima konformaciju u kojoj je amino skupina prostorno vrlo blizu karbnilne skupine, pri čemu je udaljenost između atoma dušika i karbnilnog ugljika 3,15 Å izračunata B3LYP/6-31G(d) metodom (slika 67). Uz deformaciju planarnosti dvostruke veze, može se pretpostaviti da je geometrija (*Z*)-izomera slična prostornom rasporedu skupina u prijelaznoj strukturi, zbog čega ova molekula vrlo lako podliježe intramolekulskom nukleofilnom napadu amino skupine na karbnilni ugljik. Eliminacijom molekule vode iz cikličkog međuprodukta nastaje 2-fenilkinolin.

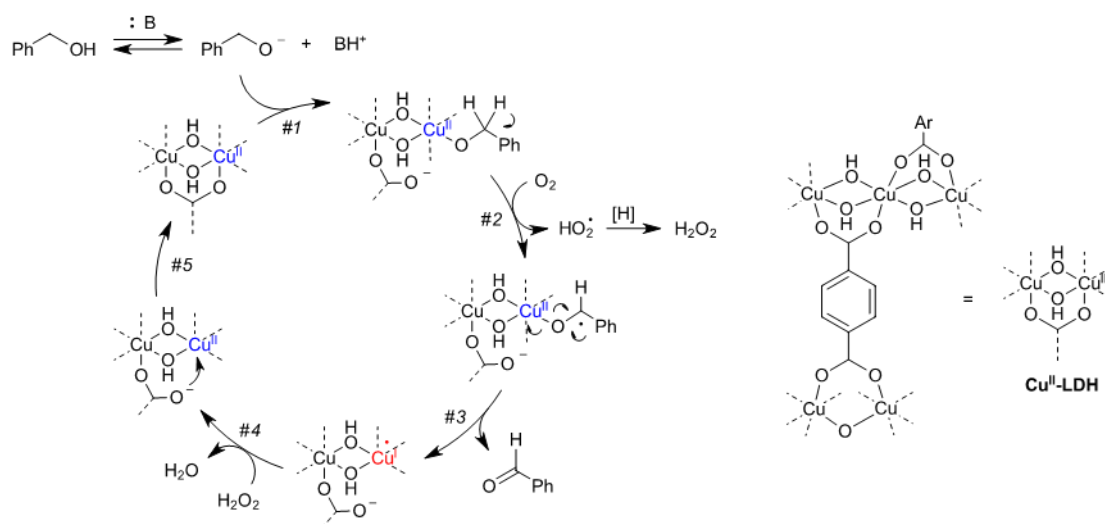


Slika 67. Konformacija molekule (*Z*)-2-aminočalkona koja podliježe ciklizaciji, optimirana B3LYP/6-31G(d) metodom

Na temelju ovih eksperimentalnih opažanja, može se zaključiti da modificirana Friedländerova reakcija u DMF-u vjerojatno u manjoj mjeri slijedi aldolni put, dok je dominantan ketiminski put. Tome u prilog ide značajno sporija reakcije izomerizacije (*E*)- u (*Z*)-2-aminočalkon i nastajanje 2-fenilkinolina (**3a**). NMR mjerenjima je ustanovljeno da ciklizacija 2-aminočalkona zahtijeva znatno dulje reakcijsko vrijeme od 2 sata, koliko je inače potrebno za sintezu kinolina **3a** u izoliranom iskorištenju od 96 %.

Bakrov katalizator u reakciji Friedländerove sinteze služi za oksidaciju alkohola do aldehida, koja potencijalno prati sljedeći mehanizam (slika 68). Baza prvo deprotonira benzilni alkohol i tvori alkoksidni anion. Zatim alkoksidni anion $R-O^-$ nukleofilno napada Cu-LDH pri čemu dolazi do pucanja veze $Cu-O_{\text{karboksilat}}$ i vezanja $R-O^-$ na ion bakra Cu(II) (#1). Kisik iz zraka, kao oksidans, veže na sebe jedan vodikov atom te tako stvara hidroperoksidni radikal i benzilni radikal koji je rezonantno stabiliziran (#2). Hidroperoksidni radikal u ovim reakcijskim uvjetima može vezati atom vodika i tvoriti vodikov peroksid (H_2O_2). U koraku reduktivne eliminacije (#3), veza $Cu-O$ se homolitički cijepa pri čemu nastaje molekula benzaldehida, dok se Cu(II) reducira do Cu(I). U idućem koraku se odvija reoksidacija Cu(I) do Cu(II) s npr. H_2O_2

prisutnim u smjesi (#4). S obzirom na visoku tendenciju Cu(II) za oktaedarskom koordinacijom, monodentatni karboksilat se ponovno veže na slobodno mjesto na bakru(II) i uspostavlja polimernu strukturu slojevitog dvostrukog hidroksida bakra(II) za završavanje katalitičkog ciklusa (#5).



Slika 68. Predloženi mehanizam aerobne oksidacije alkohola katalizirane pomoću Cu-LDH

5. ZAKLJUČAK

Dimetilformamidni solvat bakrovog(II) tereftalata **Cu(BDC)(DMF)** je pripremljen mehanokemijskom metodom u kvantitativnom iskorištenju. Karakterizacijom produkta infracrvenom spektroskopijom, difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu i termogravimetrijom potvrđen je isti sastav kao i kod produkta dobivenog solvotermalnom sintezom. Također, oba produkta su podvrgnuta SEM analizi, te je ustanovljeno da su kristali **Cu(BDC)(DMF)** dobiveni solvotermalnom sintezom pravilnog kubičnog oblika i veličine do nekoliko mikrometara, dok su kristali mehanokemijskog produkta sfernog oblika i veličine oko 100 nm. Grijanjem na 220 °C je dobivena i desolvatirana forma **Cu(BDC)**, što je potvrđeno TG analizom, dok SEM analiza pokazuje jasno izražene pukotine u kristalima uzrokovane izlaskom otapala.

Dodatkom baze u količini većoj od stehiometrijske, mljevenjem dolazi do prijelaza bakrovog(II) tereftalata u dvostruki bakrov(II) hidroksid tereftalat **Cu₂(OH)₂(BDC)**. U reverzibilnom procesu, dodatak tereftalne kiseline spoju **Cu₂(OH)₂(BDC)** uz prisustvo DMF-a vodi k ponovnom nastajanju solvata **Cu(BDC)(DMF)**. Hidrotermalnom sintezom dobivena je čista triklinska forma **tc-Cu₂(OH)₂(BDC)**, otprije poznata. No, varijacijom baze u mehanokemijskoj sintezi **Cu₂(OH)₂(BDC)**, otkrivena je nova monoklinska forma **mc-Cu₂(OH)₂(BDC)**, koja nastaje u prisutnosti TEA i LiOH·H₂O. U slučaju NaOH i KOH, dobivene su smjese dvaju polimorfa, pri čemu korištenje KOH više pogoduje nastajanju triklinske forme.

Što se tiče razlika u strukturi između dva polimorfa, osim što kristaliziraju u različitim kristalnim sustavima razmak između slojeva u monoklinskom polimorfu je za 0,7 Å veći od razmaka u triklinskom polimorfu, tereftalatni mostovi koji povezuju lance bakrovog(II) hidroksida u monoklinskom polimorfu imaju cik-cak orijentaciju, a u triklinskom su svi orijentirani u istom smjeru, te su tereftalatni mostovi u monoklinskom polimorfu uspravniji, dok su u triklinskom položajni.

Otopinska i mehanokemijska sinteza s 2,3,5,6-tetrafluortereftaltnim ligandom su također provedene uspješno. Na taj način su dobivene smjese dvije forme **Cu₂(OH)₂(tfBDC)**, a u dobivanju čiste forme je opet bila presudna baza. Promjenom vrste baze iz NaOH u KOH te omjera reaktanata iz 2:1:4 u 1:1:3, IR i analiza praha ukazuju na nastajanje vjerojatno čistog

polimorfa, koji bi prema difraktogramu praha mogao biti izostrukturan s monoklinskim polimorfom **mc-Cu₂(OH)₂(BDC)**.

S obzirom na već poznatu katalitičku aktivnost **Cu(BDC)(DMF)**, ispitana je katalitička aktivnost mehanokemijski dobivenog **Cu(BDC)(DMF)**, bakrovih(II) hidroksida tereftalata i 2,3,5,6-tetrafluortereftaltnih derivata, te uspoređena sa solvotermalno dobivenim **Cu(BDC)(DMF)**. Kao modelna reakcija je poslužila Friedländerova sinteza 2-fenilkinolina iz 2-aminobenzilnog alkohola i acetofenona u bazičnim uvjetima, a svaka reakcija je provedena tri puta što je omogućilo uspoređivanje prosjeka izoliranih iskorištenja. Kao najučinkovitiji katalizator se pokazao **mc-Cu₂(OH)₂(BDC)** dobiven s LiOH·H₂O i TEA, dok su se 2,3,5,6-tetrafluortereftaltni derivati pokazali najlošijim katalizatorima.

Nadalje, nakon što je određen najučinkovitiji katalizator za modelnu reakciju, **mc-Cu₂(OH)₂(BDC)** je korišten za sintezu derivata kinolina reakcijom 2-aminobenzilnog alkohola i različitih ketona. Utvrđeno je da reakcijsko vrijeme od 2 sata i temperatura od 73 °C nisu idealni za sintezu derivata, te su provedeni eksperimenti pri višoj temperaturi i duljem vremenu reakcije. Povećanje temperature je rezultiralo jednakim iskorištenjem, no produljenje reakcijskog vremena je uvelike poboljšalo iskorištenje. Svi derivati su dobiveni u vrlo dobrom iskorištenju, osim produkta 2-(9-antraceni)kinolina, čije je iskorištenje izrazito nisko zbog steričkih smetnji od dvaju kondenziranih benzenskih prstenova.

Dodatkom baze (*E*)-2-aminočalkonu i praćenjem njegove izomerizacije i ciklizacije u NMR cjevčici pokušalo se utvrditi kojim se mehanizmom odvija Friedländerova reakcija. Budući da je nakon dodavanja 1,0 ekvivalenta baze nakon 2 sata reakcije udio 2-fenilkinolina bio samo 14 %, dok je konverzija od 92 % postignuta tek nakon tri dana, može se zaključiti da modificirana Friedländerova reakcija dominantno ide ketiminskim putem, a u manjoj mjeri aldolnim putem. Također je pretpostavljen mehanizam oksidacije alkohola do aldehida katalizirane dvostrukim bakrovim(II) hidroksidom kao katalizatorom.

6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

ATR = prigušena toalna refleksija

BDC = 1,4-benzendikarboksilat

BPDC = 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilat

bpy = 4,4'-bipiridin

BTC = 1,3,5-benzentrikarboksilat

DABCO = 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan

DSC = diferencijalna pretražna kalorimetrija

FTIR = infracrvena spektroskopija s Fourier transformacijom

HS = hidrotermalna sinteza

LAG = tekućinski potpomognuto mljevenje

LDH = slojeviti dvostruki hidroksidi

MOF = metalo-organska mreža

MS = mehanokemijska sinteza

NMR = nuklearna magnetska rezonancija

OS = otopinska sinteza

R_f = faktor retencije

SEM = skenirajuća elektronska mikroskopija

SS = solvotermalna sinteza

TEM = transmisijska elektronska mikroskopija

tfBDC = 2,3,5,6-tetrafluor-1,4-benzendikarboksilat

TGA = termogravimetrijska analiza

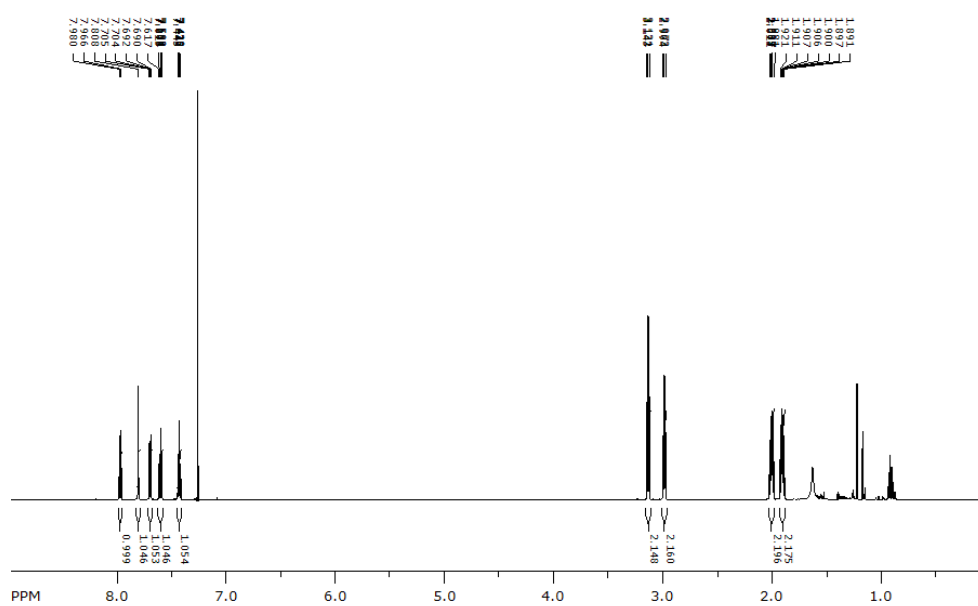
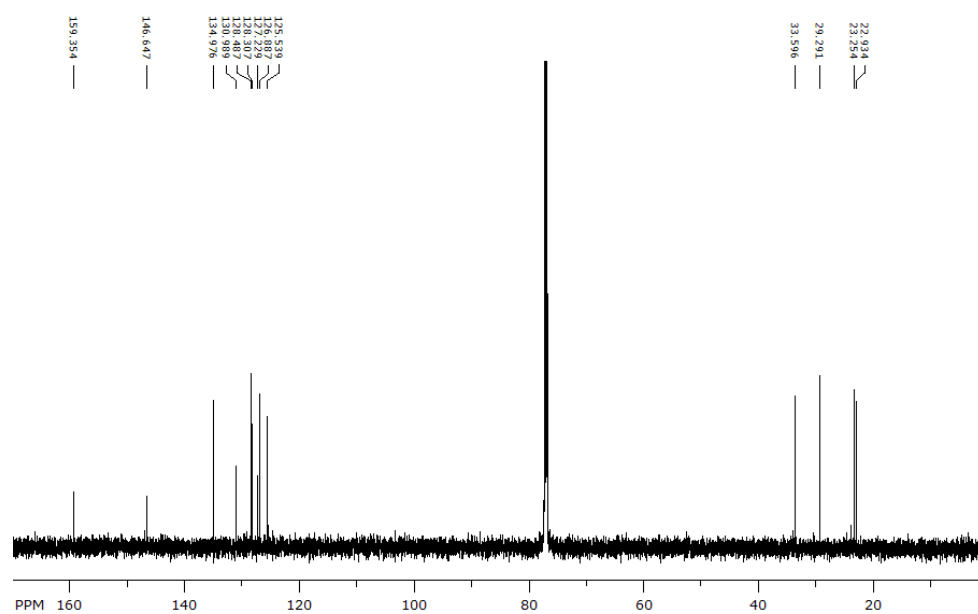
TLC = tankoslojna kromatografija

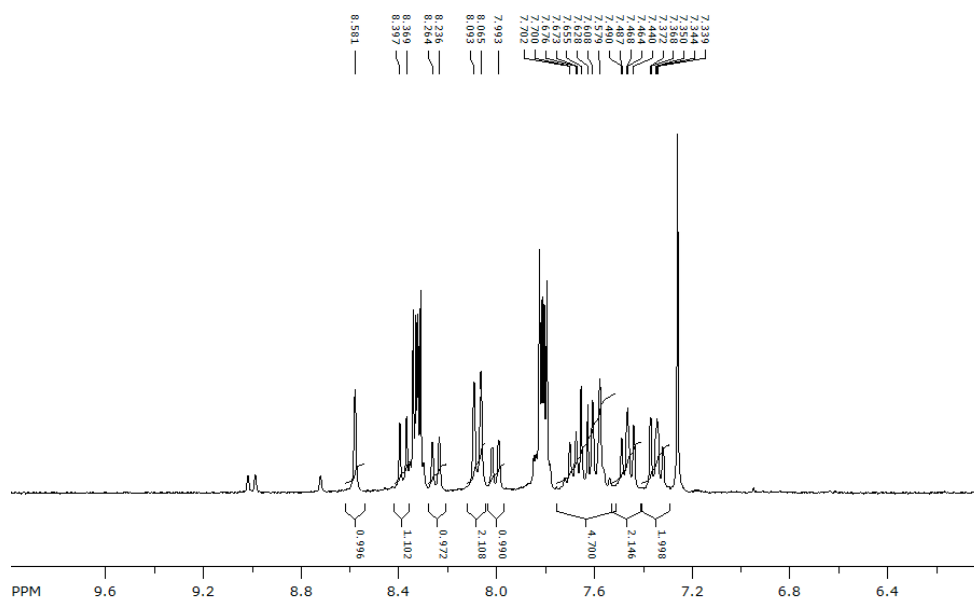
7. LITERATURNI IZVORI

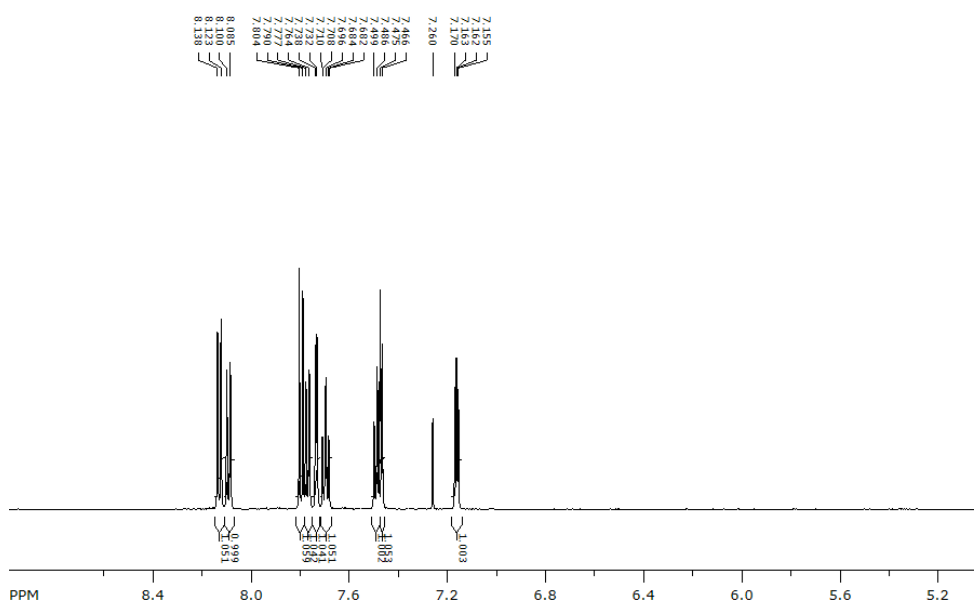
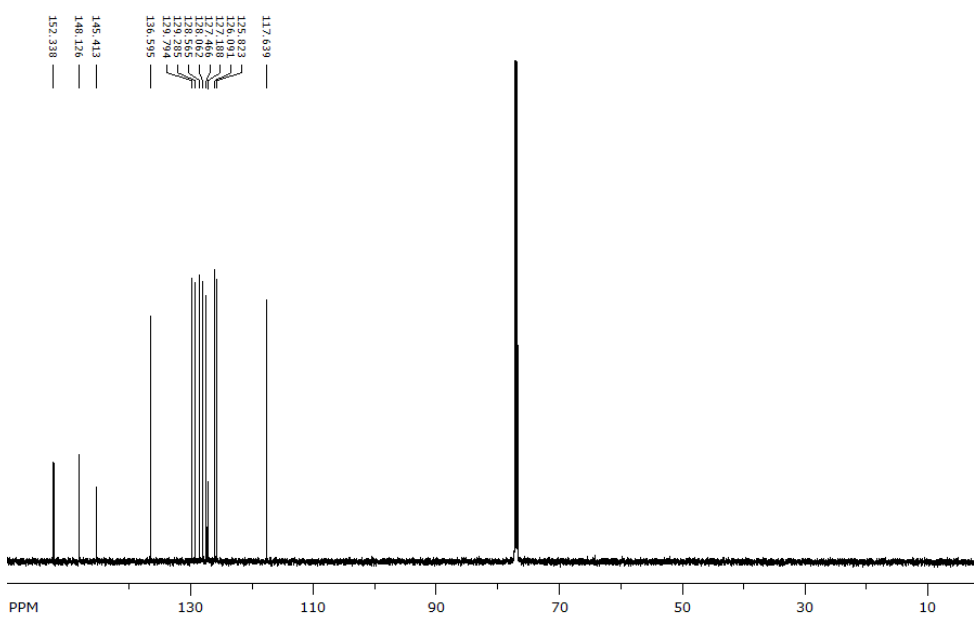
1. H. Ryu, R. Roshan, M.-I. Kim, D.-W. Kim, M. Selvaraj, D.-W. Park, *Korean J Chem Eng*, **34** (2017) 928-934.
2. F. Song, C. Weng, J. M. Falkowski, L. Ma, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 15390-15398.
3. K. Yan, Y. Liu, Y. Lu, J. Chai, L. Sun, *Catal. Sci. Technol.*, **7** (2017) 1622-1645.
4. E. Haque, J. W. Sun, S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.*, **185** (2011) 507-511.
5. U. Müller, M Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *Chem. Soc. Rev.*, **16** (2006) 626-636.
6. R. S. Kumar, C. Nithya, S. Gopukumar, M. A. Kulandainathan, *Energ. Technol.*, **2** (2014) 921-927.
7. Z. Tavakoli, *J. CO2 Util.*, **41** (2020) 101288.
8. P. Rabu, J. M. Rueff, Z. L. Huang, S. Angelov, J. Souletie, M. Drillon, *Polyhedron*, **20** (2001) 1677-1685.
9. X.-F. Shang, S. L. Morris-Natschke, Y.-Q. Liu, X. Guo, X.-S. Xu, M. Goto, J.-C. Li, G.-Z. Yang, K.-H. Lee, *Med. Res. Rev.*, **38** (2018) 775-828.
10. C.-C. Cheng, S.-J. Yan, *Organic Reactions*, Wiley (1982) 37-201.
11. J. Marco-Contelles, E. Perez-Mayoral, A. Samadi, M. C. Carreiras, E. Soriano, *Chem. Rev.*, **109** (2009) 2652-2671.
12. N. T. S. Phan, T. N. K. D. Nguyen, A. X. T. Vo, *Appl. Catal. A Gen.*, **464-465** (2013) 128-135.
13. A. H. Chughtai, N. Ahmad, H. A. Younus, A. Laypkov, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.*, **44** (2015) 6804-6849.
14. D. Tiana, C. H. Hendon, A. Walsh, *Chem. Commun.*, **50** (2014) 13990-13993.
15. R. Banerjee, *Functional Supramolecular Materials: From Surfaces to MOFs*, The Royal Society of Chemistry (2017) 217-246.
16. S. Achmann, G. Hagen, J. Kita, I. M. Malkowsky, C. Kiener, R. Moos, *Sensors*, **9** (2009) 1574-1589.
17. S. M. Cohen, *Chem. Rev.*, **112** (2012) 970-1000.

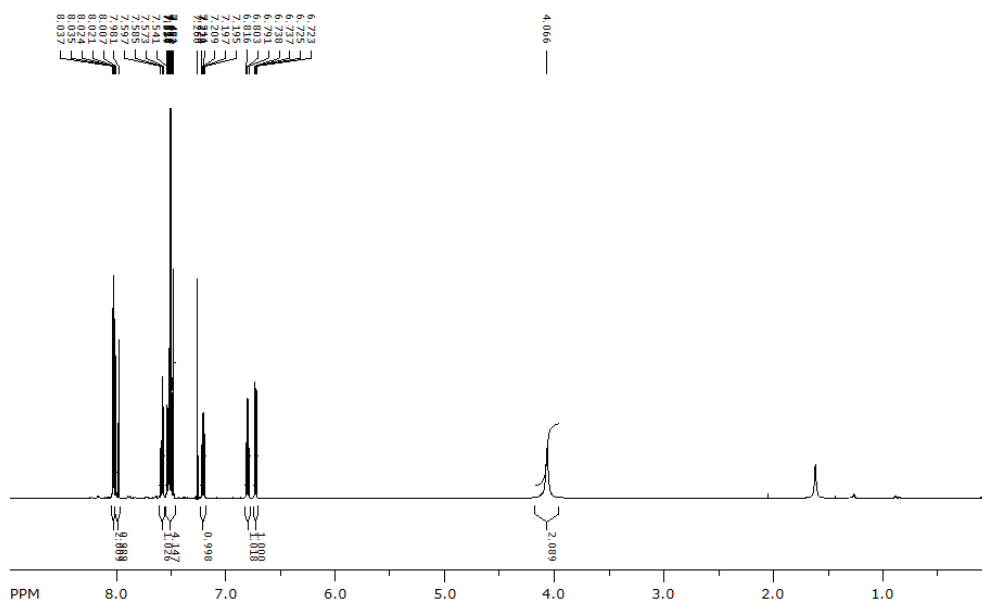
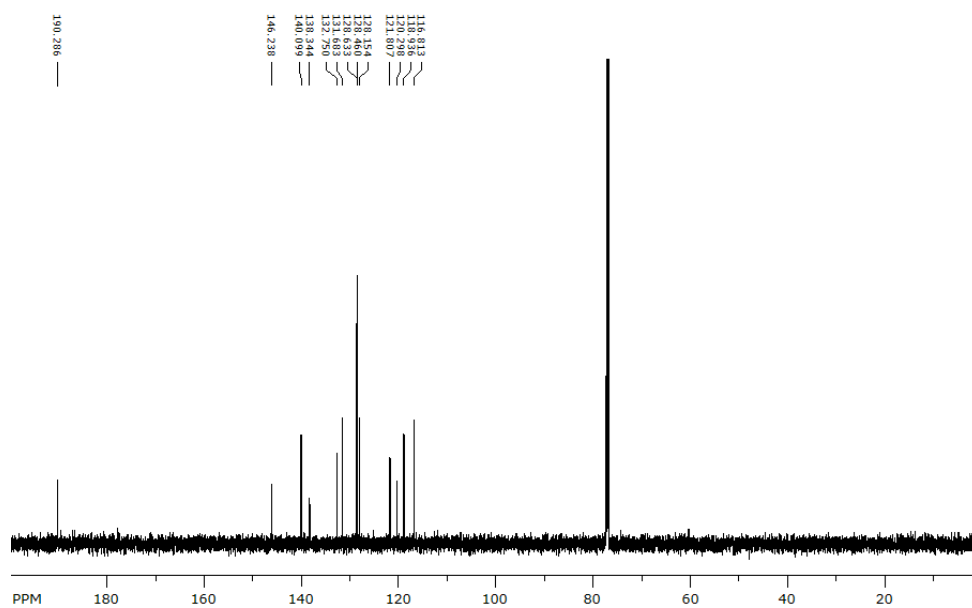
18. S.-E. Park, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, D. S. Kim, S. H. Jung, J. S. Hwang *Catalysis Survey from Asia*, **8** (2004) 91-110.
19. H. Al-Kutubi, J. Gascon, E. J. R. Sudhölter, L. Rassaei, *ChemElectroChem*, **2** (2015) 462-474.
20. H. Nomura, S. Koda, *Sonochemistry and the Acoustic Bubble*, Elsevier, 2015, str. 1-9.
21. B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 1546-1554.
22. A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24** (1985) 1026-1040.
23. N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.*, **112** (2012) 933-969.
24. L. J. Barbour, *Chem. Commun.* **11** (2006), 1163-1168.
25. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **57** (1985) 603-619.
26. S. Keskin, S. Kizilel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50** (2011) 1799-1812.
27. G. Artioli, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Academic Press, (2017) 676-683.
28. F. Bonino, C. Lamberti, S. Bordiga, *The Chemistry of Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*, Wiley, (2016) 657-690.
29. F. X. Llabres i Xamena, A. Abad, A. Corma, H. Garcia, *Journal of Catalysis*, **250** (2007) 294-298.
30. I. Luz, F. X. Llabres i Xamena, A. Corma, *Journal of Catalysis*, **285** (2012) 285-291.
31. A. R. Bagheri, M. Ghaedi, *Arab. J. Chem.*, **13** (2020) 5218-5228.
32. S. M. Hawxwell, L. Brammer, *Cryst. Eng. Comm.*, **8** (2006) 473-476.
33. L. Deakin, A. M. Arif, J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, **38** (1999) 5072-5077.
34. J. A. Kaduk, *Acta Cryst.*, **B58**, (2002) 815-822.
35. S. Cueto, V. Gramlich, W. Petter, F. S. Rys, P. Rys, *Acta Cryst.*, (1991) **C47**, 75-78
36. A. A. Kassem, H. N. Abdelhamid, D. M. Fouad, S. A. Ibrahim, *J. Environ. Chem. Eng.*, **305** (2020) 104401.
37. P. Puthiaraj, P. Suresh, K. Pitchumani, *Green Chem.*, **16** (2014) 2865-2875.
38. N. Devarajan, P. Suresh, *ChemCatChem*, **8** (2016) 2953-2960.
39. P. Puthiaraj, A. Ramu, K. Pitchumani, *Asian J. Org. Chem.*, **3** (2014) 784-791.
40. I. Luz, F. X. Llabres i Xamena, A. Corma, *Journal of Catalysis*, **276** (2010) 134-140.
41. Y. A. Patil, G. S. Shankarling, *Adv. Chem. Eng.*, **3** (2020) 100032.

42. G. H. Dang, Y. T. H. Vu, Q. A. Dong, D. T. Le, T. Truong, N. T. S. Phan, *Appl. Catal. A Gen.*, **491** (2015) 189-195.
43. L. Panahi, M. R. Naimi-Jamal, J. Mokhtari, A. Morsali, *Microporous Mesoporous Mater.*, **244** (2017) 208-217.
44. T. T. Nguyen, N. T. S. Phan, *Catal Letters*, **144** (2014) 1877-1883.
45. H. T. N. Le, T. V. Tran, N. T. S. Phan, T. Truong, *Catal. Sci. Technol.*, **2** (2015) 851-859.
46. A. Khosravi, J. Mokhtari, M. R. Naimi-Jamal, S. Tahmasebi, L. Panahi, *RSC Adv.*, **7** (2017) 46022.
47. S. Abdelouhab, M. Francois, E. Elkaim, P. Rabu, *Solid State Sciences*, **7** (2007) 227-232.
48. Z.-L. Huang, M. Drillon, N. Masciocchi, A. Sironi, J.-T. Zhao, P. Rabu, P. Panissod, *Chem. Mater.*, **12** (2000) 2805-2812.
49. A. Carton, S. Abdelouhab, G. Renaudin, P. Rabu, M. Francois, *Solid State Sciences*, **8** (2006) 958-963.
50. A. Carton, A. Mesbah, L. Aranda, P. Rabu, M. Francois, *Solid State Sciences*, **11** (2009) 818-823
51. A. Marella, O. P. Tanwar, R. Saha, M. R. Ali, S. Srivastava, M. Akhter, M. Shaquiquzaman, M. M. Alam, *Saudi Pharm J*, **21** (2013) 1-12.
52. C. S. Cho, W. X. Ren, S. C. Shim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **26** (2005) 1286-1288.
53. B. W. J. Chen, L. L. Chng, J. Yang, Y. Wei, J. Yang, J. Y. Ying, *ChemCatChem*, **5** (2013) 277-283.
54. C. S. Cho, W. X. Ren, *J. Organomet. Chem.*, **692** (2007) 4182-4186.
55. K. Taguchi, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *Tetrahedron Letters*, **46** (2015) 4539-4542.
56. R. Martinez, D. J. Ramon, M. Yus, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007** 1599-1605.
57. S. S. Cho, W. X. Ren, N. S. Yoon, *J Mol Catal A Chem*, **299** (2009) 117-120.
58. P. Rahul, P. R. Nitha, V. K. Omanakuttan, S. A. Babu, P. Sasikumar, V. K. Praveen, H. Hopf. J. John, *Eur. J. Org. Chem.*, **2020** 3081-3089.
59. B. A. Trofimov, *J Sulphur Chem*, **11** (1992) 207-231.
60. T. Portada, D. Margetić, V. Štrukil, *Molecules*, **23** (2018) 3163.
61. C. G. Carson, K. Hardcastle, J. Schwartz, X. Liu, C. Hoffmann, R. A. Gerhardt, R. Tannenbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009** 2338-2343.
62. P. de Meester, S. R. Fletcher, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc.*, **23** (1973) 2575-2578.

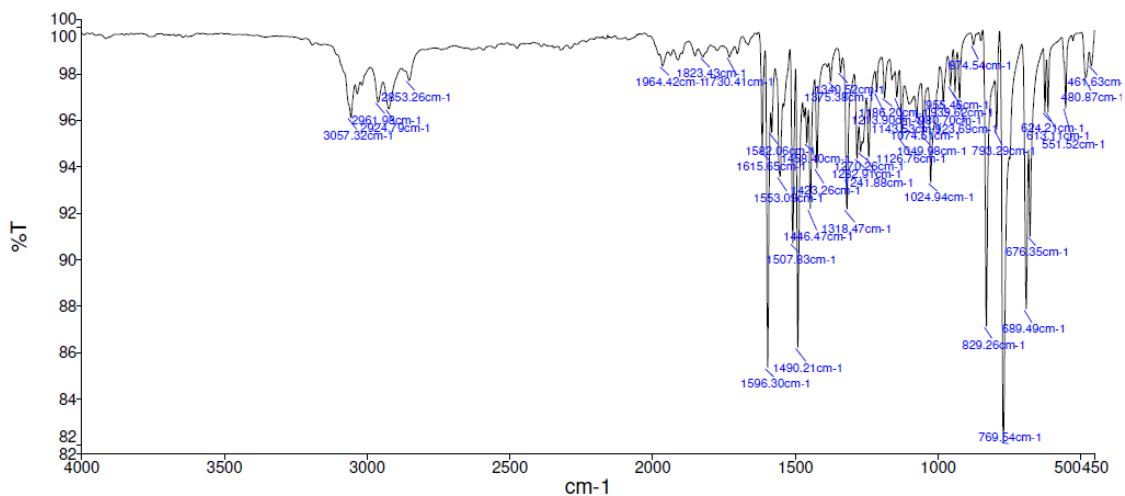
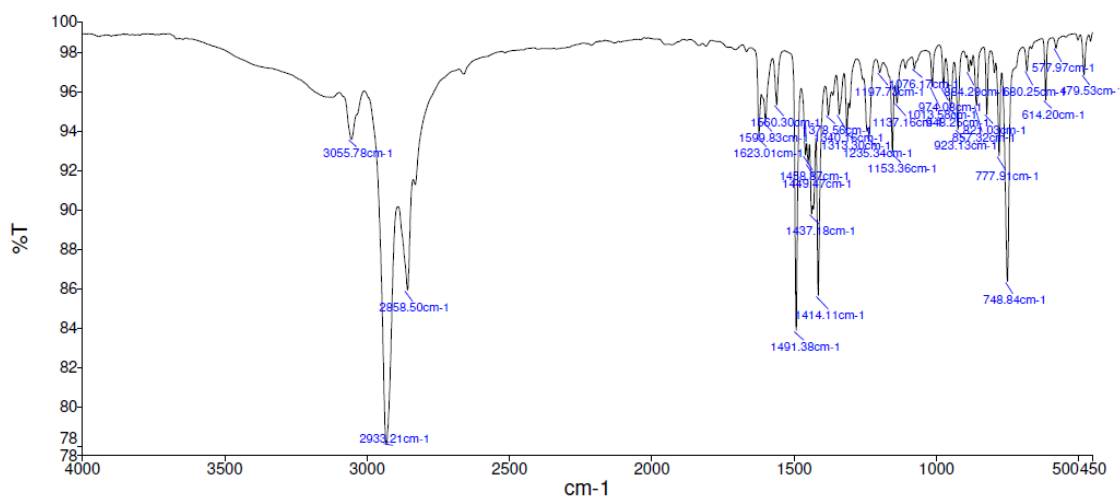
Slika D3. ¹H NMR spektar 1,2,3,4-tetrahydroakridina (**3b**)Slika D4. ¹³C NMR spektar 1,2,3,4-tetrahydroakridina (**3b**)

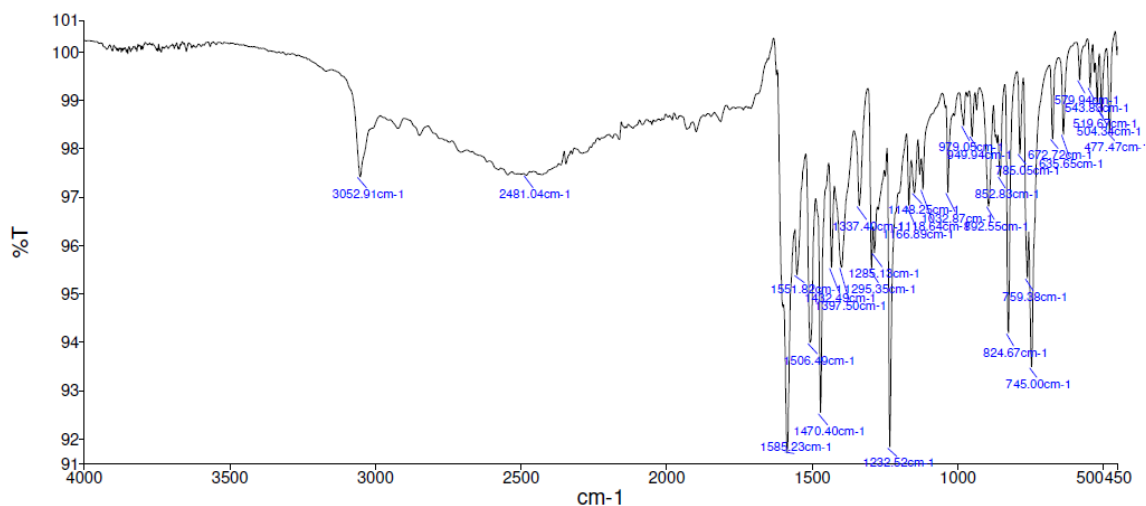
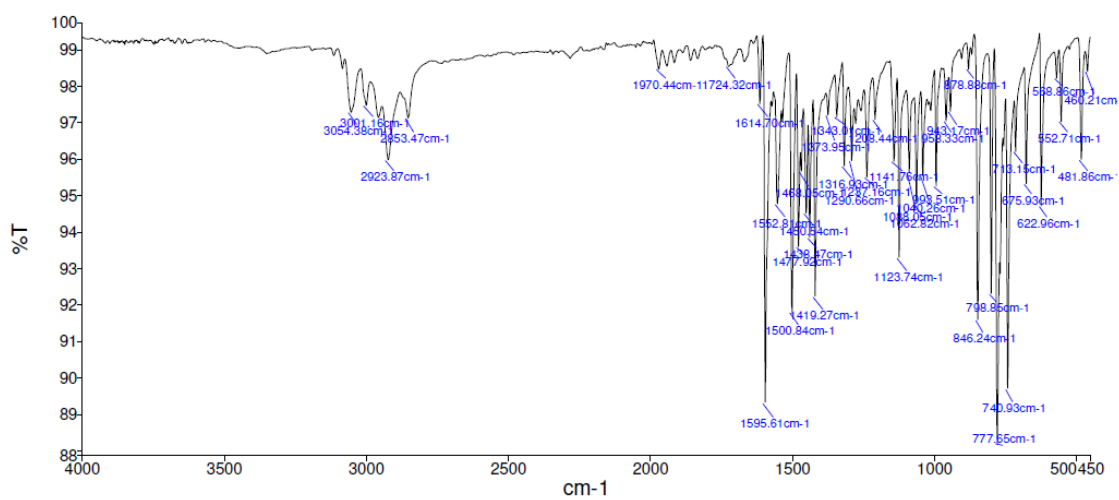
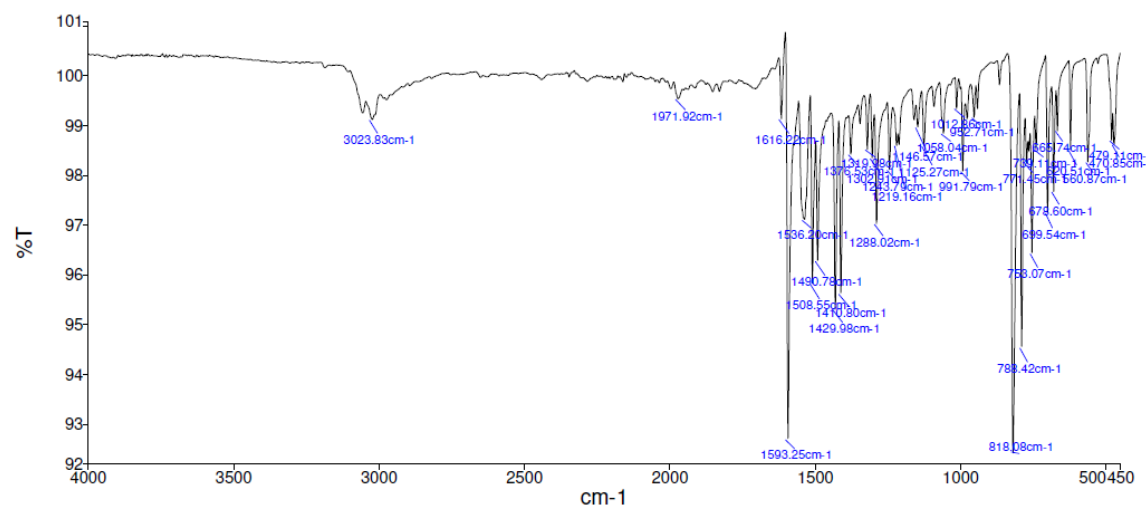
Slika D11. ^1H NMR spektar 2-(9-antracenil)kinolina (**3f**)

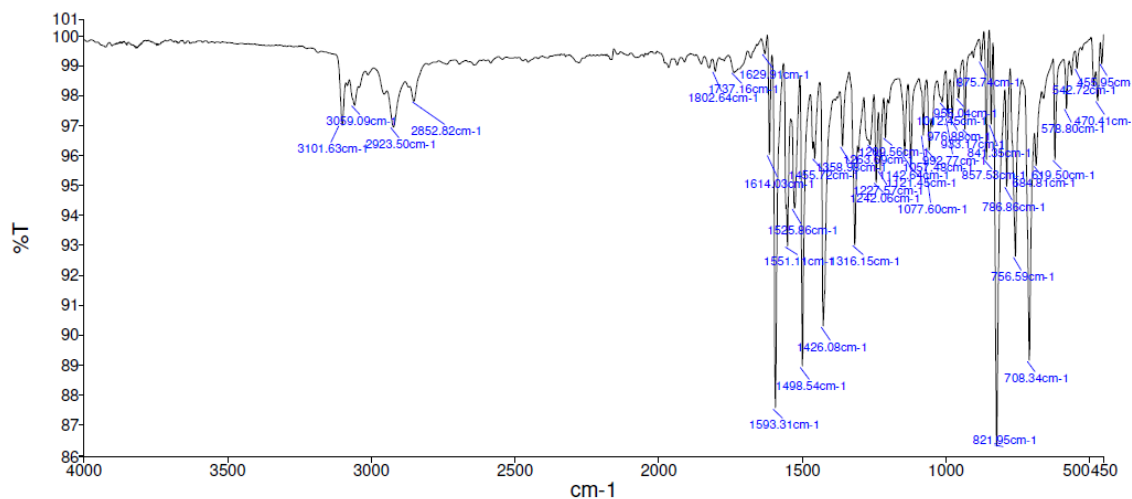
Slika D12. ¹H NMR spektar 2-(2-tienil)kinolina (3g)Slika D13. ¹³C NMR spektar 2-(2-tienil)kinolina (3g)

Slika D16. ^1H NMR spektar (*E*)-3-(2-aminofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona (**6**)Slika D17. ^{13}C NMR spektar (*E*)-3-(2-aminofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona (**6**)

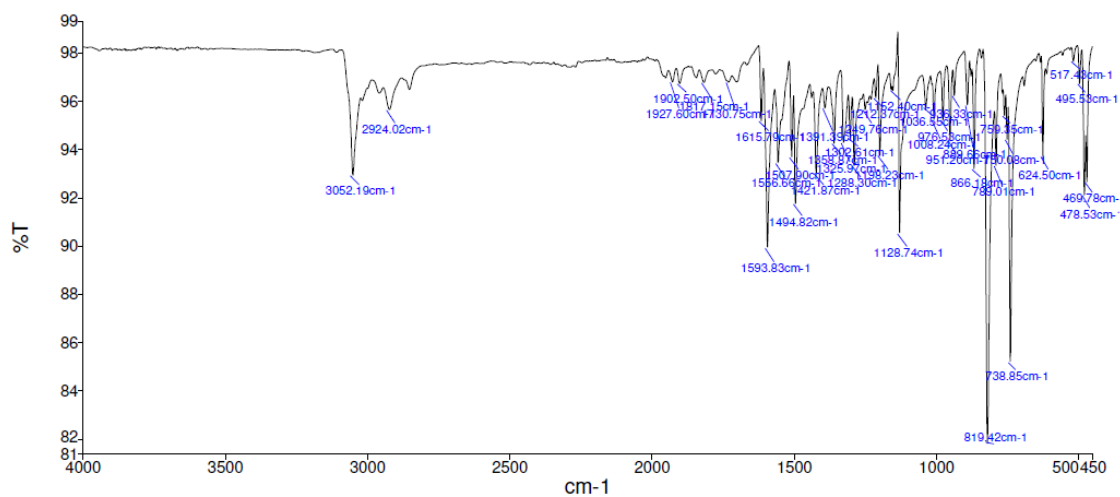
8.2. IR spektri

Slika D18. IR spektar 2-fenilkinolina (**3a**)Slika D19. IR spektar 1,2,3,4-tetrahydroakridina (**3b**)

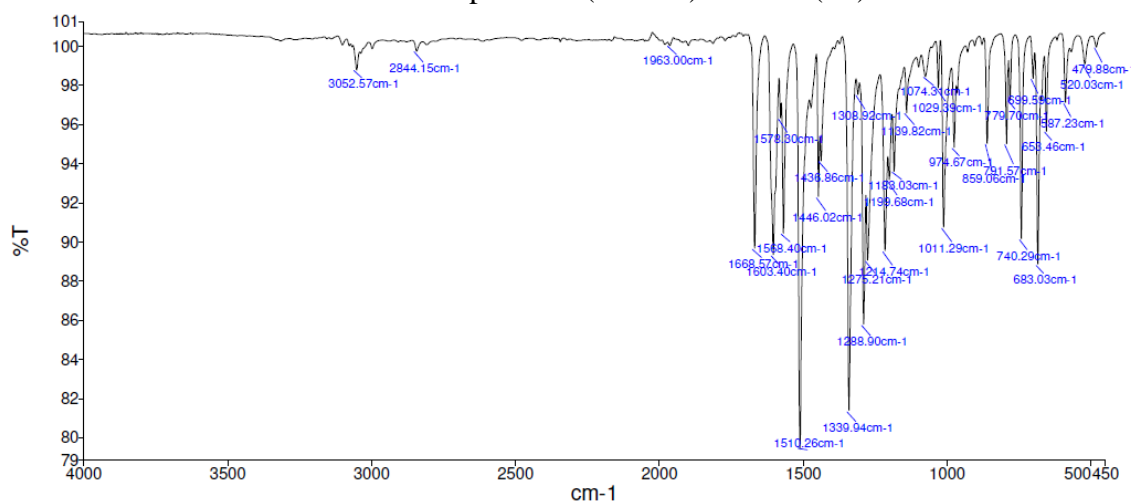
Slika D20. IR spektar 2-(2'-hidroksifenil)kinolina (**3c**)Slika D21. IR spektar 2-(2-piridil)kinolina (**3d**)Slika D22. IR spektar 2-(4-piridil)kinolina (**3e**)



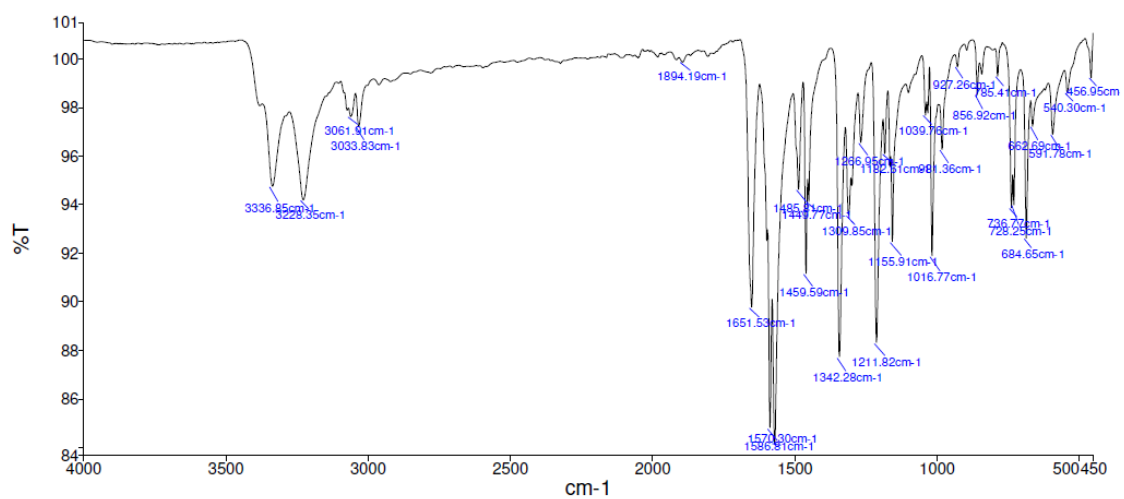
Slika D23. IR spektar 2-(2-tienil)kinolina (3g)



Slika D24. IR spektar 2-(2-naftil)kinolina (3h)



Slika D25. IR spektar (E)-3-(2-nitrofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona (5)



Slika D26. IR spektar (*E*)-3-(2-aminofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona (6)

§ 3. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Nika Rožić

Datum rođenja: 23. prosinca 1995.

Mjesto rođenja: Zagreb, Hrvatska

Obrazovanje

2002.–2010. Osnovna škola Josipa Jurja Strossmayera, Zagreb

2010.–2014. Klasična gimnazija, Zagreb

2014.–2018. Preddiplomski sveučilišni studij Kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno- matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2018.–2021. Diplomski sveučilišni studij Kemija; smjer: istraživački, grane: anorganska i organska kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno- matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu