



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Barbara Panić

**DIZAJN FUNKCIONALNIH MATERIJALA
TEMELJENIH NA AROMATSKIM SUSTAVIMA S AZO
I AZODIOKSIDNIM POVEZNICAMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan

Zagreb, 2024.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Barbara Panić

**DESIGN OF FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON
AROMATIC SYSTEMS WITH AZO AND AZODIOXY
LINKAGES**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: Dr. Ivana Biljan, Associate Professor

Zagreb, 2024

Ova doktorska disertacija izrađena je na Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ivane Biljan.

Doktorska disertacija izrađena je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom
Od aromatskih spojeva s dušikom do novih funkcionalnih organskih materijala
(IP-2020-02-4467; voditelj projekta: izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan).

Zahvale

Zahvaljujem se mojoj dragoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Ivani Biljan prije svega na ukazanom povjerenju i pruženoj prilici za izradu ove disertacije. Veliko hvala na uvijek pozitivnom pristupu, svom nesebično prenesenom znanju, savjetima i pomoći prilikom izrade i pisanja disertacije, and beyond!

Hvala članovima komisije, prof. dr. sc. Mirti Rubčić, prof. dr. sc. Gordani Matijašić i prof. dr. sc. Davoru Kovačeviću, na utrošenom vremenu te na svim korisnim savjetima i komentarima vezanim uz pisanje doktorske disertacije.

Zahvaljujem se svima koji su na neki način doprinijeli izradi ove disertacije. Ponajviše hvala izv. prof. dr. sc. Ivanu Kodrinu i Tei Fray, mag. chem., na provedenim računalnim istraživanjima i pomoći prilikom interpretacije rezultata te dr. sc. Mladenu Borovini na snimanju i analizi termogravimetrijskih mjerenja.

Želim se zahvaliti i svim članovima Zavoda za organsku kemiju, s kojima sam imala priliku raditi i od kojih sam imala privilegiju učiti, na uvijek ugodnoj i susretljivoj radnoj atmosferi, a posebice našim najveselijim članicama Marini i Andreji.

Veliko hvala mojim najdražim uredskim cimerima, Zlatanu, Lauri i Toniju, na ohrabrenju i pozitivnim vibracijama tijekom izrade i pisanja doktorske disertacije kao i na svim novim vještinama naučenim uz vas. Svaki dan proveden na poslu s vama je zaista bio ljepši.

Hvala svim mojim prijateljima, ponajviše na zajedničkom otkrivanju svijeta izvan kemije, kao i na podršci, motivaciji i smijehu koji unose u moj život. Posebno hvala mojim najdražim Boljim pivicama na svim prekrasnim uspomnama.

Mojim dragim prijateljicama Mateji i Ani beskrajno hvala na prijateljstvu, ohrabrenju, potpori i vjeri koju imaju u mene i kad je ja nemam. Hvala vam što ste uvijek tu uz mene.

Za kraj, najveće hvala mojim roditeljima i sestrama na svoj bezuvjetnoj podršci tijekom cijelog mog života, a posebno hvala najmlađim članovima naše obitelji, Đani, Adrijanu, Ziti i Miji na svojoj radosti koju unose u naše živote. Ova disertacija je za sve vas.

Barbara

Sadržaj

| | |
|--|-------------|
| SAŽETAK | XIII |
| ABSTRACT | XV |
| § 1. UVOD | 1 |
| 1.1. Cilj, svrha i opseg rada | 3 |
| § 2. LITERATURNI PREGLED | 6 |
| 2.1. Porozni organski polimeri | 6 |
| 2.1.1. Porozni organski materijali..... | 6 |
| 2.1.2. Porozni organski polimeri kao potencijalni adsorbensi CO ₂ | 10 |
| 2.1.3. Porozni organski polimeri premošteni azo vezama..... | 12 |
| 2.1.4. Sinteza poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama..... | 14 |
| 2.1.5. Karakterizacija poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama..... | 21 |
| 2.1.6. Određivanje parametara poroznosti poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama..... | 24 |
| 2.2. Samoudruživanje organskih molekula na metalnim površinama | 27 |
| 2.2.1. Samoudruživanje organskih molekula na površinama..... | 27 |
| 2.2.2. Samoudruživanje organosumporovih spojeva na površini zlata (111)..... | 30 |
| 2.2.3. Samoudruživanje aromatskih C-nitrozo spojeva na površini zlata (111)..... | 34 |
| 2.2.4. Tehnike karakterizacije samoudruženih organskih molekula na površini zlata (111)..... | 40 |
| § 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 52 |
| 3.1. Materijali i metode | 52 |
| 3.1.1. Materijali..... | 52 |
| 3.1.2. Tehnike za strukturnu karakterizaciju spojeva..... | 53 |
| 3.2. Sinteza poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama | 54 |
| 3.2.1. Sinteza spojeva s benzenskom središnjom jedinicom..... | 54 |
| 3.2.2. Sinteza spojeva s triazinskom središnjom jedinicom..... | 57 |
| 3.2.3. Sinteza spojeva s piridinskom središnjom jedinicom..... | 60 |
| 3.2.4. Sinteza spojeva s aaminskom središnjom jedinicom..... | 62 |
| 3.2.5. Sinteza spojeva s etenskom središnjom jedinicom..... | 64 |
| 3.2.6. Sinteza spojeva s porfirinskom središnjom jedinicom..... | 66 |
| 3.2.7. Sinteza spojeva s adamantanskom središnjom jedinicom..... | 71 |
| 3.3. Instrumentne metode za karakterizaciju poroznih organskih polimera premoštenih | |

| | |
|--|------------|
| azo vezama | 74 |
| 3.3.1. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku</i> | 74 |
| 3.3.2. <i>Termogravimetrijska analiza</i> | 74 |
| 3.3.3. <i>Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika</i> | 74 |
| 3.4. Sinteza derivata aromatskih C-nitrozo spojeva | 75 |
| 3.4.1. <i>Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (spoj 1)</i> | 75 |
| 3.4.2. <i>Sinteza 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata (spoj 2).....</i> | 76 |
| 3.4.3. <i>Sinteza 4,4'-dinitrozobifenila (spoj 3)</i> | 78 |
| 3.4.4. <i>Sinteza bis(4-nitrozofenil)metana (spoj 4)</i> | 78 |
| 3.4.5. <i>Sinteza 4,4'-oksibis(nitrozobenzena) (spoj 5).....</i> | 79 |
| 3.5. Priprava filmova aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111)..... | 80 |
| 3.5.1. <i>Priprava jednoslojeva i dvoslojeva aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111)</i> | 80 |
| 3.5.2. <i>Priprava azodioksidnih filmova na površini Au(111)</i> | 81 |
| 3.6. Instrumentne metode za karakterizaciju filmova aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111) | 81 |
| 3.6.1. <i>Elipsometrija</i> | 81 |
| 3.6.2. <i>AFM mikroskopija.....</i> | 82 |
| 3.6.3. <i>STM mikroskopija</i> | 82 |
| § 4. REZULTATI I RASPRAVA | 83 |
| 4.1. Sinteza i karakterizacija poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama..... | 83 |
| 4.2. Kapacitet azo polimera za vezanje CO₂ | 120 |
| 4.3. Utjecaj metode sinteze i polaznih građevnih jedinki na strukturna i funkcionalna svojstva sintetiziranih azo polimera | 123 |
| 4.3.1. <i>Strukturne karakteristike i termička stabilnost sintetiziranih azo polimera</i> | 123 |
| 4.3.2. <i>Utjecaj metode sinteze i polaznih građevnih jedinki na svojstva poroznosti sintetiziranih azo polimera</i> | 125 |
| 4.3.3. <i>Utjecaj metode sinteze i polaznih građevnih jedinki na kapacitet adsorpcije CO₂ sintetiziranih azo polimera</i> | 130 |
| 4.3.4. <i>Usporedba eksperimentalnih i računalnih rezultata.....</i> | 131 |
| 4.4. Samoudruženi jednoslojevi i dvoslojevi aromatskih C-nitrozo spojeva na površini | |

| | |
|--|--------------|
| Au(111) | 140 |
| 4.4.1. <i>Elipsometrija</i> | 141 |
| 4.4.2. <i>AFM mikroskopija</i> | 143 |
| 4.4.3. <i>STM mikroskopija</i> | 148 |
| 4.5. Azodioksidni filmovi na površini Au(111) | 153 |
| 4.5.1. <i>Elipsometrija</i> | 154 |
| 4.5.2. <i>AFM mikroskopija</i> | 156 |
| § 5. ZAKLJUČAK | 161 |
| § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA | 167 |
| § 7. LITERATURNI IZVORI | 168 |
| § 8. DODATAK | XV |
| § 9. ŽIVOTOPIS | LXXIV |



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijски odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

DIZAJN FUNKCIONALNIH MATERIJALA TEMELJENIH NA AROMATSKIM SUSTAVIMA S AZO I AZODIOKSIDNIM POVEZNICAMA

Barbara Panić

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijски odsjek,
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Hrvatska

U prvom dijelu disertacije je uz pomoć infracrvene spektroskopije, spektroskopije nuklearne magnetske rezonancije u čvrstom stanju, difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, elementne analize, termogravimetrijske analize te mjerenjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika istražen utjecaj različitih metoda sinteze i polaznih građevnih jedinica na strukturalna i funkcionalna svojstva novih poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama. Prikupljeni rezultati ukazuju da odabir polaznih građevnih jedinica kao i metode sinteze značajno utječu na poroznost i kapacitet adsorpcije ugljikovog dioksida sintetiziranih polimera. Identificirano je nekoliko potencijalnih kandidata za efikasnu adsorpciju ugljikovog dioksida. U drugom dijelu disertacije proučavana je dimerizacija i polimerizacija aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111) pomoću elipsometrije, mikroskopije atomskih sila i pretražne tunelirajuće mikroskopije u svrhu utvrđivanja smjernica za kontrolirani dizajn azodioksidnih filmova. Ustanovljeno je da tendencija nastanka azodioksidnih filmova na površini Au(111) raste s povećanjem koncentracije otopine i duljim vremenom adsorpcije.

(176 + LXXVIII stranica, 88 slika, 15 tablica, 162 literaturnih navoda, jezik izvornika:
hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: adsorpcija CO₂/ azo veza/ azodioksidna veza/ azodioksidni filmovi/ porozni organski polimeri

Mentor: izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan

Rad prihvaćen: 6. studenog 2024.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Mirta Rubčić
2. prof. dr. sc. Davor Kovačević
3. prof. dr. sc. Gordana Matijašić



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

DESIGN OF FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON AROMATIC SYSTEMS WITH AZO AND AZODIOXY LINKAGES

Barbara Panić

University of Zagreb, Faculty of Science, Department of Chemistry,
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia

In the first part of the dissertation, the influence of different synthesis methods and starting building units on the structural and functional properties of new porous organic polymers bridged by azo bonds was investigated by infrared spectroscopy, solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy, X-ray powder diffraction, elemental analysis, thermogravimetric analysis and by measuring nitrogen adsorption-desorption isotherms. The obtained results indicated that different starting building units and synthesis methods significantly influence the functional properties of the synthesized polymers. Several potential candidates for efficient carbon dioxide adsorption have been identified. In the second part of the dissertation, the dimerization and polymerization of aromatic C-nitroso compounds on the Au(111) surface was studied using ellipsometry, atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy to determine guidelines for the controlled design of azodioxy films. It was found that the tendency of aromatic C-nitroso compounds to form azodioxy films on the Au(111) surface increases with increasing solution concentration and longer adsorption time.

(176 + LXXVIII pages, 88 figures, 15 tables, 162 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: azo bond/ azodioxy bond/ azodioxy films/ CO₂ adsorption/ porous organic polymers

Supervisor: Dr. Ivana Biljan, Associate Professor

Thesis accepted: November 6th 2024

Reviewers:

Dr. Mirta Rubčić, Full Professor
Dr. Davor Kovačević, Full Professor
Dr. Gordana Matijašić, Full Professor

§ 1. UVOD

Funkcionalni materijali definiraju se kao materijali s unaprijed određenim svojstvima koja su prilagođena na način da služe određenoj svrsi.¹ S razvojem modernog društva javlja se i stalna potreba za dizajnom novih materijala sa specifičnim funkcijama.² Takvi materijali pronalaze primjene u raznim područjima kao što su biomedicina, bežična komunikacija, prikupljanje i skladištenje energije, pročišćavanje voda, razdvajanje plinova i dr. Prilikom dizajna novih funkcionalnih materijala velika inspiracija se može pronaći u prirodi koja je tijekom evolucije stvorila mnogobrojne sustave zadivljujućih svojstava izgrađene od jednostavnih molekula.^{3,4} Takvo povezivanje jednostavnih molekulskih građevnih jedinki u složenije hijerarhijske strukture naziva se pristupom *odozdo prema gore* (engl. *bottom up*). Prilikom izgradnje funkcionalnih materijala modularnim pristupom *odozdo prema gore* ključan je odabir polaznih građevnih jedinki iz čijih kemijskih i fizikalnih svojstava proizlazi složenost konačnih materijala.³⁻⁵

Sinteza poroznih organskih polimera također se provodi modularnim pristupom *odozdo prema gore*. Zbog jedinstvenih svojstava, kao što su velika kemijska i termička stabilnost, mala gustoća, velika specifična površina, trajna i prilagodljiva poroznost te lako podesiva funkcionalnost, porozni organski polimeri pronalaze mnogobrojne potencijalne primjene u raznim područjima te su se nametnuli kao vodeći porozni funkcionalni materijali nove generacije.⁶ Porozna struktura polimera čini ih idealnim kandidatima za razvoj novih materijala za skladištenje raznih plinova, a naročito ugljikovog dioksida (CO₂) nastalog izgaranjem fosilnih goriva. Nedavna istraživanja su pokazala da se uvođenjem azo (–N=N–) veza u strukturu poroznih organskih polimera može poboljšati njihov kapacitet za adsorpciju CO₂ kao i selektivnost za vezanje CO₂ u odnosu na N₂ (selektivnost CO₂/N₂), čak i pri višim temperaturama.⁶⁻⁹ Kapacitet adsorpcije CO₂ poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama (azo polimera) može se dodatno povećati i uvođenjem drugih heteroatoma u njihovu strukturu koji doprinose povoljnim interakcijama s molekulama CO₂.¹⁰⁻¹³ Velika specifična površina kao i prisustvo mikropora u strukturi polimera također doprinose povećanom kapacitetu za adsorpciju CO₂. Poznato je i da odabir polaznih građevnih jedinki i reakcijskih uvjeta tijekom sinteze azo polimera značajno utječe na njihovu specifičnu površinu, veličinu pora, kapacitet za skladištenje CO₂ te na selektivnost CO₂/N₂.^{8,11,14,15} Međutim, utjecaj metode

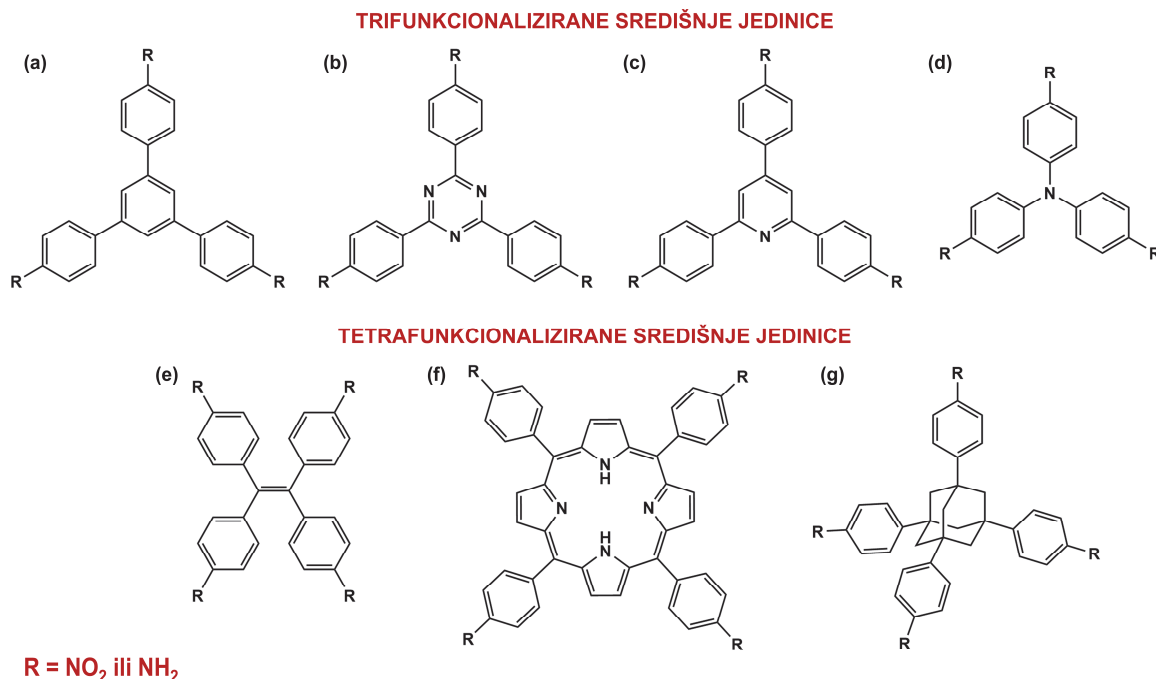
sinteze i polaznih građevnih jedinica na strukturalna i funkcionalna svojstva azo polimera još uvijek nije dovoljno istražen te ne postoje jasne smjernice kako dizajnirati polimer koji bi sadržavao sve bitne karakteristike dobrog CO₂ adsorbensa, prikladnog za primjenu u industrijskim pogonima.

Kontinuiran razvoj tehnologije i potreba za minijaturizacijom elektroničkih uređaja koji mogu obavljati različite funkcije u što kraćem vremenu zahtijeva i stalno pronalaženje novih načina izgradnje sastavnih dijelova tih uređaja u što manjim dimenzijama. Jedan od najboljih načina konstrukcije višenamjenskih materijala nanometarskih dimenzija je adsorpcijom organskih molekula na metalne površine i njihovim samoudruživanjem u uređene jednoslojeve i/ili višeslojeve.¹⁶⁻¹⁸ Takav pristup prema funkcionalnim materijalima također se temelji na oponašanju procesa iz prirode, tj. na principu *odozdo prema gore*. Nedavna istraživanja ukazuju da su aromatski C-nitrozo spojevi obećavajući kandidati za dizajn novih funkcionalnih materijala na metalnim površinama s potencijalnom primjenom u organskim elektroničkim uređajima.^{19,20} Aromatski C-nitrozo spojevi koji u svojoj strukturi sadrže funkcijsku skupinu sa sumporom mogu se spontano vezati na površinu zlata iz otopine preko sumpor–zlato kovalentne veze.^{21,22} Budući da se u otopini uspostavlja nitrozo monomer-azodioksid ravnoteža, aromatski C-nitrozo spojevi se na površini zlata, osim u jednoslojeve, mogu organizirati i u dvoslojeve.^{23,24} Ukoliko se u strukturi aromatskih C-nitrozo spojeva nalaze dvije nitrozo skupine, one se preko azodioksidnih veza mogu spontano povezivati u azodioksidne polimere.²⁵⁻²⁷ Navedena svojstva čine aromatske C-nitrozo spojeve kandidatima za pripremu azodioksidnih filmova na površini Au(111). Međutim, nastajanje samoudruženih filmova na površinama iz otopine je dinamički proces koji ovisi o različitim parametrima kao što su koncentracija otopine, vrijeme adsorpcije, temperatura, vrsta adsorbata, vrsta supstrata i dr.²⁸ Kako bi se samoudruživanje aromatskih C-nitrozo molekula iz otopine na površini čvrstog supstrata moglo upotrijebiti za kontrolirani dizajn azodioksidnih filmova s različitim potencijalnim primjenama, potrebno je detaljno istražiti utjecaj navedenih parametara.

1.1. Cilj, svrha i opseg rada

Budući da je imitacija strategije *odozdo prema gore* koju koristi priroda jedan od najjednostavnijih načina za dizajn funkcionalnih materijala, takav pristup primijenjen je i u okviru ove disertacije gdje su strukturno slične molekulske građevne jedinice, aromatski spojevi s dušikom, upotrijebljeni za pripremu novih materijala s azo i azodioksidnim poveznicama.

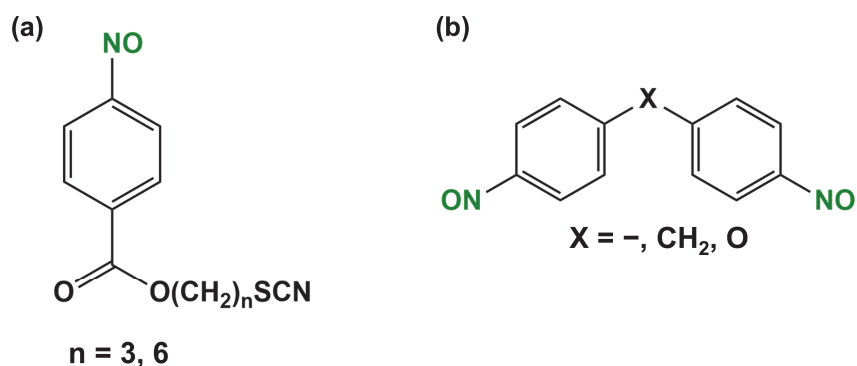
U prvom dijelu disertacije glavni cilj bila je sinteza novih poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama (azo polimera) koji pokazuju visok afinitet za vezanje CO₂. Glavna hipoteza bila je da se kombinacijom polaznih građevnih jedinica različitih geometrija i usmjerenosti funkcijskih skupina s dušikom mogu prirediti azo porozni organski polimeri različitih strukturnih i funkcionalnih svojstava. Kako bi se postavljena hipoteza detaljno istražila, kao osnovne građevne jedinice za sintezu azo polimera korišteni su različiti aromatski nitro i/ili amino derivati s trifunkcionaliziranim (trifenilbenzen, trifeniltriazin, trifenilpiridin, trifenilamin) i tetrafunkcionaliziranim (tetrafeniletan, tetrafenilporfirin, tetrafeniladamantan) središnjim jedinicama (slika 1). Osim utjecaja građevnih jedinica, istražen je i utjecaj različitih metoda sinteze na strukturna i funkcionalna svojstva sintetiziranih azo polimera. Za pripremu azo polimera korištene su tri različite metode sinteze: redukcija aromatskih nitro monomera uz cink ili natrijev tetrahidridoborat kao reducens, oksidacija aromatskih amino monomera katalizirana bakrovim(I) bromidom te reakcije kondenzacije aromatskih nitro i amino monomera u bazičnim uvjetima. U reakcijama kondenzacije korišteni su, uz prethodno navedene tri- i tetrafunkcionalizirane građevne jedinice, i strukturno različiti aromatski diamino i triamino derivati. Strukturna svojstva sintetiziranih azo polimera istražena su infracrvenom (engl. *infrared*, IR) spektroskopijom, spektroskopijom nuklearne magnetske rezonancije (engl. *nuclear magnetic resonance*, NMR) u čvrstom stanju, elementnom analizom (engl. *elemental analysis*, EA) te difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*, PXRD). Termička stabilnost pripremljenih azo polimera određena je termogravimetrijskom analizom (engl. *thermogravimetric analysis*, TGA), a specifična površina i raspodjela veličina pora određeni su iz izmjerenih adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika primjenom Brunauer-Emmett-Tellerova (BET) modela. Odabranim azo polimerima dobre poroznosti izmjeren je kapacitet vezanja CO₂ pomoću termogravimetrijske analize u struji CO₂.



Slika 1. Opće strukturne formule osnovnih građevnih jedinica s trifunkcionaliziranim ((a) trifenilbenzen; (b) trifeniltriazin; (c) trifenilpiridin i (d) trifenilamin) i tetrafunkcionaliziranim ((e) tetrafeniletan; (f) tetrafenilporfirin i (g) tetrafeniladamantan) središnjim jedinicama.

Glavni cilj drugog dijela disertacije bilo je utvrđivanje smjernica za kontrolirani dizajn azodioksidnih filmova na površini Au(111) s potencijalnom primjenom u molekularnoj elektronici. Prvo je istražen utjecaj različitih eksperimentalnih uvjeta i strukturnih parametara na nastajanje samoudruženih jednoslojeva i dvoslojeva aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111), a zatim su dobiveni rezultati iskorišteni za preliminarni dizajn azodioksidnih filmova na površini Au(111). Pritom je temeljna hipoteza bila da će različiti eksperimentalni i strukturni parametri utjecati na samoudruživanje i dimerizaciju/polimerizaciju aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111). Kako bi se istražio utjecaj strukturnih parametara na nastajanje jednoslojeva i dvoslojeva aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111), sintetizirana su dva aromatskih C-nitrozo derivata s različitim duljinama ugljikovodičnih lanaca u *para*-položaju s obzirom na nitrozo skupinu (slika 2a). Sintetizirani derivati na krajevima ugljikovodičnih lanaca sadrže tiocijanatnu skupinu koja im omogućuje vezanje na površinu Au(111) preko kovalentne veze sumpor–zlatu. Osim utjecaja strukturnih parametara, detaljno je istražen i utjecaj različitih eksperimentalnih parametara odnosno vremena adsorpcije, koncentracije otopine i temperature na nastanak jednoslojeva i dvoslojeva aromatskih C-nitrozo

spojeva na površini Au(111) pomoću elipsometrije, mikroskopije atomskih sila (engl. *atomic force microscopy*, AFM) i pretražne tunelirajuće mikroskopije (engl. *scanning tunneling microscopy*, STM). Dobiveni rezultati su potom iskorišteni za provođenje preliminarnih istraživanja mogućeg povezivanja strukturno različitih aromatskih dinitrozo spojeva (slika 2b) u azodioksidne filmove na površini Au(111). Utjecaj strukturnih parametara i vremena adsorpcije na nastanak azodioksidnih filmova na površini Au(111) istražen je elipsometrijom i AFM mikroskopijom.



Slika 2. Opće strukturne formule (a) aromatskih C-nitrozo spojeva i (b) aromatskih dinitrozo spojeva.

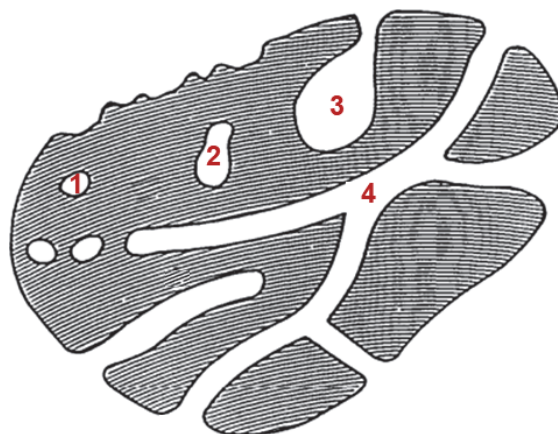
Rezultati ovog istraživanja pružili su nove smjernice za sintezu poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama sa željenim funkcionalnim svojstvima, s naglaskom na visokoj poroznosti i dobrom kapacitetu za vezanje CO₂. Također, stečena su nova saznanja potrebna za kontrolirani dizajn azodioksidnih filmova na metalnim površinama s potencijalnom primjenom u molekularnoj elektronici. Dio rezultata prikupljenih u okviru ove disertacije objavljen je u obliku znanstvenih radova, a ostatak rezultata je u postupku objavljivanja.²⁹⁻³²

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Porozni organski polimeri

2.1.1. Porozni organski materijali

Porozni materijali su spojevi koji u svojoj strukturi sadrže pore ili šupljine koje omogućuju prolaz plinovima i tekućinama.^{33,34} Prema IUPAC-u pore mogu biti otvorene ili zatvorene (slika 3).³⁴ Zatvorene pore (slika 3, oznake **1** i **2**) su izolirane od drugih pora unutar strukture, dok su otvorene pore (slika 3, oznake **3** i **4**) kontinuirano povezane s vanjskom površinom poroznih materijala te upravo one omogućuju prolaz plinovima i tekućinama. Ovisno o veličini pora, porozni materijali se mogu podijeliti u tri kategorije, a to su: mikroporozni (pore manje od 2 nm), mezoporozni (pore veličine od 2–50 nm) i makroporozni (pore veće od 50 nm) materijali.



Slika 3. Primjer zatvorenih (oznake **1** i **2**) i otvorenih (oznake **3** i **4**) pora unutar poroznih materijala. Preuzeto i prilagođeno prema ref.³⁴

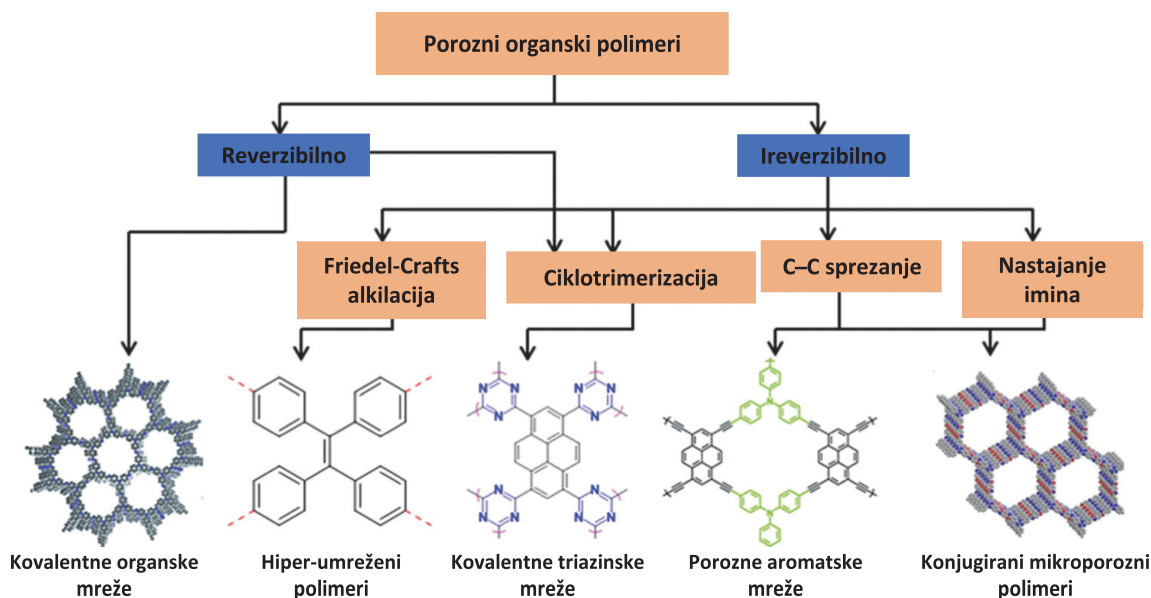
Svi porozni materijali se većinom mogu opisati pomoću karakteristika kao što su volumen pora, poroznost, specifična površina, veličina pora i raspodjela veličina pora.^{33,34} Volumen pora (V_p) je ukupni volumen uzorka koji zauzimaju pore. Poroznost (ε) se definira kao omjer volumena pora (V_p) prema volumenu (V) čestica ili praha, ali bez uračunatog volumena koji otpada na šupljine između čestica. Specifična površina je ukupna određena površina čvrste tvari, a definira

se kao dostupna površina čvrste tvari po jedinici mase materijala. Veličina ili širina pora se opisuje kao udaljenost između dva nasuprotna zida pore. Kod pora cilindričnog oblika veličinu pore određuje njen promjer. Raspodjela veličina pora se za pore cilindričnog oblika opisuje kao dA_p/dr_p ili dV_p/dr_p gdje je A_p površina zida pora, V_p volumen pora, a r_p radijus pora. Ukoliko pore nisu cilindričnog oblika, tada se umjesto r_p koristi širina.

U prirodi se mogu pronaći brojni porozni materijali kao što su drveni ugljen, stabljika bambusa, plućne alveole, biološka tkiva, kamenje, morske spužve, pčelinje saće i dr., a njihova funkcija proizlazi upravo iz njihove porozne strukture.^{7,33} Na primjeru morskih spužvi može se uočiti da im pore omogućuju osnovne životne funkcije kao što su adsorpcija kisika i hranjivih tvari, ali i filtriranje i izbacivanje štetnih tvari, dok kod pčelinjih saća pore, tj. saće primarno služe za pohranu peluda, meda, matične mliječi, ali i legla. Upravo takvi prirodni porozni materijali su poslužili znanstvenicima kao inspiracija za dizajn sintetskih poroznih materijala s raznim primjenama u znanstvenim i tehnološkim područjima. Pomnim odabirom molekulskih građevnih jedinica s unaprijed određenom geometrijom, funkcionalnosti i selektivnosti prema susjednim molekulama mogu se dizajnirati dvodimenzijski (2D) i trodimenzijski (3D) porozni materijali koji u svojoj strukturi sadrže pore željenih veličina i funkcija, a jedan od takvih primjera je i sinteza poroznih organskih polimera.^{7,35}

Porozni organski polimeri su se u posljednja dva desetljeća nametnuli kao vodeći funkcionalni porozni materijali jer posjeduju svojstva i polimera i poroznih materijala unutar istih struktura.⁷ Primarno su građeni od ugljika i vodika, ali i od drugih atoma male atomske mase kao što su bor, dušik ili kisik. Svi atomi unutar strukture poroznih organskih polimera su međusobno povezani jakim kovalentnim vezama koje se protežu kroz čitavu njihovu strukturu.⁶ Zbog toga porozni organski polimeri imaju veliku kemijsku i termičku stabilnost, ali i druge jedinstvene karakteristike kao što su velika specifična površina, mala gustoća te trajna i prilagodljiva poroznost. Možda najvažnija karakteristika poroznih organskih polimera je njihova laka funkcionalizacija.³³ Naime, za sintezu poroznih organskih polimera mogu se koristiti razni sintetski putevi i brojne građevne jedinice unaprijed određenog oblika, veličine i vrste funkcijskih skupina čime se omogućuje dizajn poroznih organskih polimera s unaprijed definiranim željenim svojstvima. Osim predsintetske funkcionalizacije, na poroznim organskim polimerima može se provoditi i poslijesintetska funkcionalizacija. Na taj način se mogu uvoditi dodatne funkcijske skupine u strukturu polimera čime se povećava mogućnost njihove potencijalne primjene. Ovisno o vrsti sinteze i strukturnim karakteristikama, porozni organski

polimeri se mogu podijeliti u nekoliko podrazreda, a to su: kovalentne organske mreže, hiperumreženi polimeri, kovalentne triazinske mreže, porozne aromatske mreže, konjugirani mikroporozni polimeri i polimeri intrinzične mikroporoznosti (slika 4).⁷

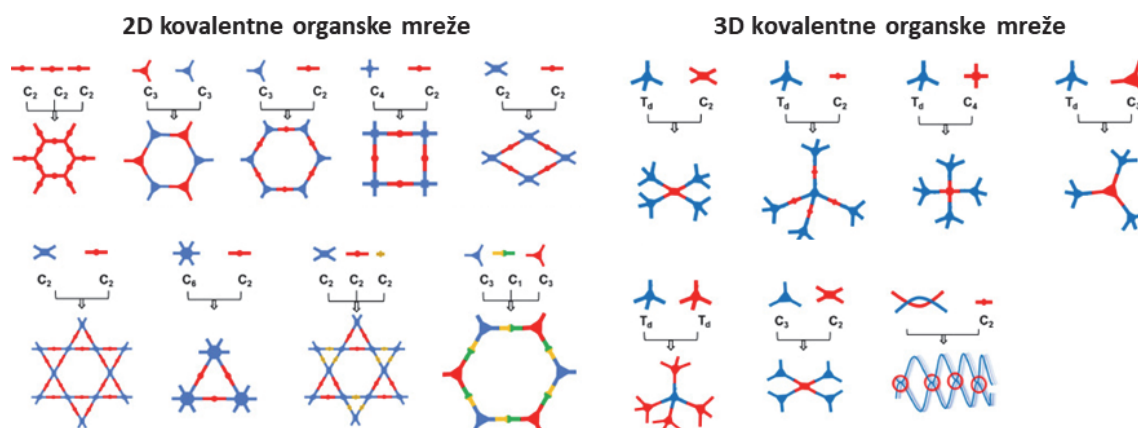


Slika 4. Podjela poroznih organskih polimera ovisno o načinu pripreme i strukturnim karakteristikama. Preuzeto i prilagođeno prema ref.⁷

Za sintezu poroznih organskih polimera najčešće se koriste rigidne građevne jedinice, kao što su aromatski prstenovi, kako bi se osigurala stabilna porozna struktura.³⁶ Osim izravnog povezivanja, aromatski prstenovi se mogu povezivati i preko drugih rigidnijih skupina, tj. čvorova, kao što su alkeni ili alkini. Kombinacijom građevnih jedinica različitih topologija mogu se dizajnirati 2D i 3D porozni organski polimeri, tj. mreže. Za sintezu 3D poroznih organskih mreža nužan uvjet je da barem jedna vrsta građevnih jedinica ima tetraedarsku strukturu (slika 5).⁷

Porozni organski polimeri mogu se podijeliti na kristalne i amorfne porozne organske materijale.^{7,33} U kristalne porozne organske polimere ubrajaju se kovalentne organske mreže i mali broj kovalentnih triazinskih mreža. Takvi polimeri imaju dobro uređene strukture i pore jednakih veličina koje su određene strukturom polaznih građevnih jedinica (slika 5). Za sintezu kovalentnih organskih mreža obično se koriste reverzibilne kondenzacijske reakcije koje omogućuju nastajanje termodinamički najstabilnijih produkata. Primjeri takvih reakcija su reakcije samokondenzacije boronskih kiselina pri čemu dolazi do nastajanja šesteročlanih

boroksina, reakcije kondenzacije boronskih kiselina i diola pri čemu dolazi do nastajanja peteročlanih boronatnih estera ili reakcije kondenzacije aldehida i amina pri čemu nastaju Schiffove baze.^{36,37} Kristalne kovalentne triazinske mreže najčešće se dobivaju ciklotrimerizacijom spojeva koji sadrže nitrilne skupine uz prisustvo $ZnCl_2$.



Slika 5. Topološki dijagram za dizajn 2D i 3D kovalentnih organskih mreža. Preuzeto i prilagođeno prema ref.⁷

Amorfni porozni organski polimeri imaju manje uređenu strukturu te često imaju širi raspon veličina pora. No, odabirom prikladnih građevnih jedinica i reakcijskih uvjeta mogu se pripremiti polimeri s poprilično uskom raspodjelom veličina pora. Za sintezu amorfnih poroznih organskih polimera može se koristiti veći broj raznovrsnih građevnih jedinica i različite sintetske metode čime se omogućuje lakši dizajn polimera sa željenim svojstvima.^{33,36} Najčešće reakcije koje se koriste kod sinteze amorfnih poroznih organskih polimera su Friedel-Craftsova alkilacija, Sonogashira-Hagihara sprezanje, Yamamoto sprezanje, Suzuki-Miyaura sprezanje i dr.

Kao što je već spomenuto, porozni organski polimeri pronalaze raznovrsne potencijalne primjene zbog svojih karakterističnih svojstava kao što su velika specifična površina, ujednačene pore, velika kemijska i termička stabilnost, ali i mnogobrojna slobodna aktivna mjesta na kojima se mogu odvijati kemijske reakcije. Neke od potencijalnih primjena poroznih organskih polimera su skladištenje energije, plinski i kemijski senzori, poluvodiči, pročišćavanje vode i drugih tekućina, adsorpcija različitih iona, razdvajanje enantiomera, fotokatalizatori, optoelektronički uređaji, proizvodnja vodika, prijenos protona, heterogena

kataliza, prijenos i oslobađanje lijekova i, možda najvažnije, razdvajanje i skladištenje plinova, naročito ugljikovog dioksida (CO₂).^{6,7,33}

2.1.2. Porozni organski polimeri kao potencijalni adsorbensi CO₂

Ugljikov dioksid jedan je od glavnih stakleničkih plinova i upravo njegova povećana koncentracija u atmosferi predstavlja možda i najveći ekološki i gospodarski problem današnjice.^{6,38} Porast koncentracije CO₂ u atmosferi jedan je od uzroka globalnog zatopljenja koje za posljedicu ima konstantan rast temperature, učestale klimatske promjene, pomak godišnjih doba, manjak pitke vode i plodnog tla. Od početka industrijske revolucije pa sve do danas koncentracija CO₂ u atmosferi neprestano raste te se u posljednjih 50 godina povećala za 400 %. Glavni uzrok tome je sagorijevanje fosilnih goriva, kao što su ugljen, petrolej i prirodni plin, koji su i dalje glavni izvori energije u svijetu (više od 80 % svjetske energije se temelji na sagorijevanju fosilnih goriva).^{6,38} Budući da priroda nema načina da se sama riješi tolike dodatne količine CO₂ u atmosferi te se očekuje da će se emisije CO₂ u atmosferu i dalje nastaviti zbog ekonomskog i industrijskog rasta, naročito u razvijenim zemljama, neprestano se istražuju nova rješenja za smanjenje koncentracije CO₂ u atmosferi.

Glavni izvor emisija CO₂ u atmosferu je izgaranje fosilnih goriva pa se razvoj novih tehnologija za vezanje, razdvajanje i skladištenje CO₂ (engl. *carbon capture and sequestration/storage*, CCS) temelji na izdvajanju CO₂ na samom izvoru, prije ili nakon izgaranja.^{6,39} Ukoliko se izdvajanje provodi prije izgaranja fosilnih goriva, tada se CO₂ mora selektivno odvojiti od vodika (H₂), a ukoliko se CO₂ izdvaja nakon sagorijevanja tada se mora selektivno odvojiti od dušika (N₂). Treći način izdvajanja je da se prije sagorijevanja fosilnih goriva iz zraka ukloni dušik te se onda nakon sagorijevanja CO₂ mora odvojiti od vode. Postojeće tehnologije koje se koriste za vezanje CO₂ uglavnom se temelje na vodenim otopinama amina, najčešće etanolamina. One imaju visoki afinitet za vezanje CO₂ u odnosu na druge plinove te su jeftine za korištenje na industrijskim skalama. Međutim, imaju vrlo niski kapacitet za skladištenje CO₂ te se vezanje CO₂ temelji na kemisorpciji pa je potrebno mnogo energije kako bi se takvi adsorbensi regenerirali i mogli ponovno koristiti. Osim visoke cijene, postojeće tehnologije imaju dodatan problem s opremom koja nije otporna na koroziju te njihovo korištenje na tako velikim, industrijskim skalama predstavlja rizik za zdravlje ljudi i okoliš.^{6,39}

Porozni materijali su bolji kandidati za vezanje i skladištenje CO₂ jer se kod njih vezanje temelji na fizisorpciji CO₂ pa je njihova regeneracija znatno lakša, a uz to imaju veliku specifičnu površinu zbog čega mogu skladištiti velike količine CO₂.⁶ Neki od primjera takvih materijala su zeoliti, porozni ugljik, metalo-organske mreže, kristalni porozni organski polimeri (kovalentne organske mreže) i amorfni porozni organski polimeri. Kako bi porozni materijali bili dobri adsorbensi za CO₂ moraju imati veliku specifičnu površinu, veliki afinitet i selektivnost za vezanje CO₂, dobru termičku i kemijsku stabilnost, moraju biti hidrofobni te njihova sinteza mora biti ekonomski isplativa.^{6,39} Iako svi prethodno navedeni materijali imaju potencijal da budu dobri CO₂ adsorbensi, većina posjeduje neko ograničavajuće svojstvo. Istraživanja su pokazala da metalo-organske mreže mogu imati izrazito visoku selektivnost za vezanje CO₂ zbog uvođenja raznih metalnih iona koji pospješuju interakcije između mreže i molekula CO₂. Međutim, njihova kemijska i termička stabilnost, kao i njihova skupa i zahtjevna sinteza na velikim skalama, predstavljaju značajno ograničenje za njihovu primjenu u industrijskim pogonima. Kovalentne organske mreže posjeduju veću termičku i kemijsku stabilnost od metalo-organskih mreža, ali njihova termodinamički kontrolirana sinteza zahtjeva preciznu kontrolu reakcijskih uvjeta što također predstavlja veliki izazov za sintezu na industrijskim skalama. Zeoliti i porozni ugljik su također termički i kemijski stabilniji od metalo-organskih mreža, ali zeoliti su hidrofilni, a porozni ugljik ima malu selektivnost za vezanje CO₂ u odnosu na N₂.

Sinteza amorfni porozni organski polimera je jednostavnija od sinteze metalo-organskih mreža i kovalentni organski mreža jer je za njihovu sintezu dostupan puno veći broj različitih sintetskih puteva, kao i polazni građevni jedinici.^{6,7,33,39} Uz to imaju i izrazitu kemijsku i termičku stabilnost, a pomnim odabirom strukture monomera, načina sinteze i reakcijskih uvjeta mogu se pripremiti porozni organski polimeri s različitim funkcijskim skupinama i točno određenim svojstvima čime se može pospješiti njihova mogućnost adsorpcije CO₂. Zbog svih tih svojstva porozni organski polimeri nametnuli su se kao nova vrsta funkcionalni materijala za skladištenje i razdvajanje CO₂.

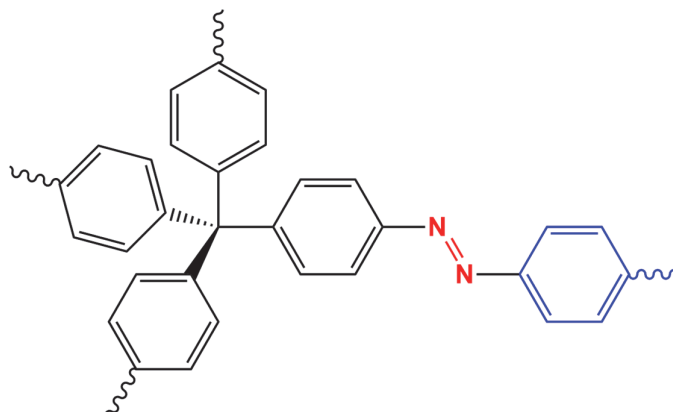
Afinitet porozni organski polimera za vezanje i skladištenje CO₂ može se poboljšati na nekoliko načina. Jedan od načina je sinteza porozni organski polimera s velikom specifičnom površinom jer se tako omogućava skladištenje veće količine CO₂, naročito pri visokim tlakovima. Drugi način je sinteza porozni organski polimera sa što većim udjelom mikropora ili ultramikropora u njihovoj strukturi jer CO₂ ima mali kinetički promjer (3,3 Å) pa ukoliko

polimer posjeduje pore približne veličine tada se povećava njegova selektivnost za vezanje CO₂. Selektivnost i kapacitet vezanja CO₂ može se značajno povećati umetanjem heteroatoma i različitih funkcijskih skupina u strukturu polimera.^{6,7,10,11,13} Molekula CO₂ posjeduje stalni kvadrupolni moment, veći od ostalih plinova, pa se to svojstvo može iskoristiti za uspostavljanje povoljnih interakcija između polimera i molekula CO₂. Uvođenjem heteroatoma, kao što su kisik, dušik, sumpor i fosfor, i polarnih funkcijskih skupina (hidroksilne ili amine skupina) u strukturu poroznih organskih polimera dolazi do uspostavljanja povoljnih dipol-kvadrupol interakcija između heteroatoma i molekula CO₂ čime se povećava afinitet polimera za vezanje i skladištenje CO₂. Kako bi porozni organski polimeri bili dobri kandidati za vezanje CO₂ proizvedenog u industrijskim pogonima, osim velikog kapaciteta i afiniteta za vezanje i skladištenje CO₂, moraju imati i dobru selektivnost CO₂/N₂.^{8,9,40} Istraživanja su pokazala da se uvođenjem funkcijskih skupina bogatih dušikom (npr. azo, triazinske, iminske, benzimidazolne i sl.) u strukturu poroznih organskih polimera može značajno povećati selektivnost polimera za vezanje CO₂ u odnosu na N₂.^{8,9,14}

Osim za vezanje i skladištenje CO₂ nastalog izgaranjem fosilnih goriva, porozni organski polimeri se proučavaju i u svrhu pretvorbe nastalog CO₂ u ugljikov monoksid, metanol, mravlju kiselinu ili neke druge organske spojeve s jednim ugljikovim atomom.^{39,41}

2.1.3. Porozni organski polimeri premošteni azo vezama

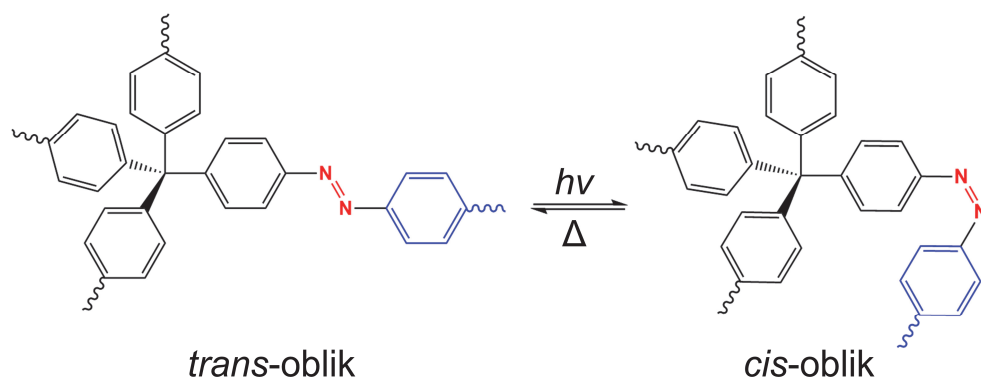
Porozni organski polimeri premošteni azo vezama pokazali su se kao izvrsni potencijalni materijali za vezanje i skladištenje CO₂ (slika 6) jer u svojoj strukturi sadrže heteroatome (atome dušika iz azo, -N=N-, veza) koji značajno povećavaju afinitet za vezanje molekula CO₂.^{11,13} Uz to, uvođenjem azo veza u strukturu organskih polimera može se značajno povećati selektivnost CO₂/N₂ koja ujedno raste s povišenjem temperature što je važno za praktičnu primjenu ovih sustava.^{8,14} Povećana selektivnost posljedica je toga što azo veze odbijaju N₂ dok istovremeno pokazuju veliki afinitet prema molekulama CO₂. Aromatski prstenovi u strukturi azo polimera također doprinose povoljnim interakcijama između molekula CO₂ i azo polimera.^{8,10}



Slika 6. Primjer strukture poroznog organskog polimera premoštenog azo vezama (azo polimer).

Za sintezu azo polimera može se koristiti nekoliko metoda te različiti polazni 2D i 3D aromatski nitro i amino spojevi.^{8,10,11,14,15} Nadalje, pomnim odabirom polaznih monomera mogu se u strukturu polimera, osim azo veza, uvesti i druge funkcijske skupine, tj. heteroatomi koji doprinose boljim interakcijama s molekulama CO₂.^{11,13,40,42} Neovisno o vrsti sinteze i polaznim monomerima većina azo polimera ima veliku kemijsku i termičku stabilnost, amorfnu strukturu te su ujedno netopljivi u uobičajenim organskim otapalima. No, odabir različitih polaznih monomera i reakcijskih uvjeta tijekom sinteze azo polimera uvelike utječe na njihova strukturalna i funkcionalna svojstva kao što su specifična površina, veličina pora, kapacitet za skladištenje CO₂ i selektivnost CO₂/N₂.^{8,11,14,15} Dosad je uspješno sintetizirano nekoliko azo poroznih organskih polimera s dobrim kapacitetom¹⁵ za skladištenje CO₂ i odličnom selektivnošću CO₂/N₂.⁸ Međutim, ni jedan literaturno poznati azo polimer ne zadovoljava sve bitne kriterije dobrog CO₂ adsorbensa te je potrebno provesti dodatna istraživanja kako bi se utvrdilo kako odabir polaznih monomera i načina sinteze utječe na konačna svojstva sintetiziranih polimera.

Neki azo polimeri, kao i većina azo spojeva, posjeduju svojstvo reverzibilne fotoizomerizacije. Ukoliko se azo polimeri u *trans*-obliku izlože UV zračenju pri valnoj duljini od oko 360 nm dolazi do njihove izomerizacije u *cis*-oblik. Povećanjem temperature ili ozračivanjem *cis*-oblika azo polimera valnom duljinom od oko 440 nm dolazi do ponovne izomerizacije *cis*-oblika azo polimera u *trans*-oblik (slika 7). Tijekom tog procesa dolazi do promjena u parametrima poroznosti čime se otvara mogućnost potencijalne primjene azo polimera u sintezi novih poroznih materijala s promjenjivom veličinom pora, a samim time i promjenjivim svojstvima.^{9,43}



Slika 7. Fotoizomerizacija azo polimera.

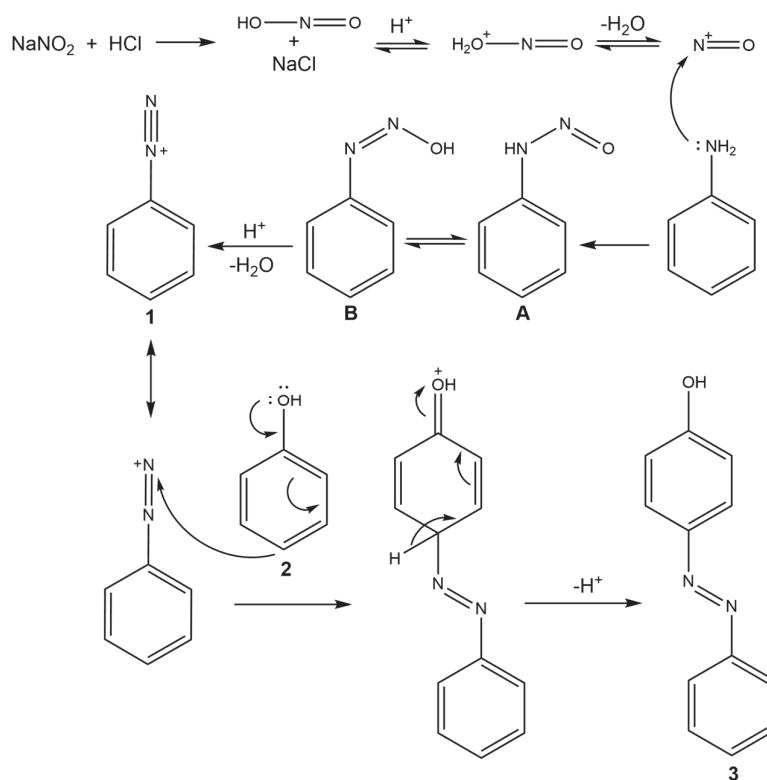
2.1.4. Sinteza poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama

Sinteza azo polimera odvija se na isti način kao i sinteza većine derivata azobenzena.⁴⁴ Kao polazni monomeri za sintezu azo polimera najčešće se koriste aromatski nitro i amino derivati, a kao metode sinteze reakcije azo sprežanja, reduktivno sprežanje aromatskih nitro derivata, oksidativno sprežanje aromatskih amino derivata te reakcije izravnog sprežanja aromatskih nitro i amino derivata.

2.1.4.1. Reakcije azo sprežanja

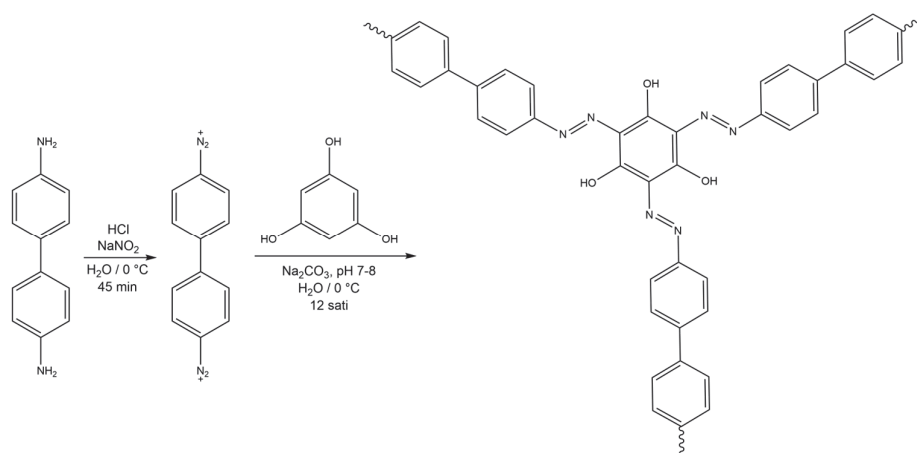
Reakcije azo sprežanja koriste se za sintezu većine derivata azobenzena, kao i za sintezu većine azo polimera.^{11,12,44-48} Prednost ove metode sinteze je što ne zahtijeva inertnu atmosferu, visoke temperature ni metalne katalizatore te obično daje željene produkte u visokom iskorištenju. Mogući nedostatak je što se odvija u dva sintetska koraka: prvo je potrebno prevesti aromatski amino derivat u diazonijevu sol koja zatim u drugom koraku reagira sa željenim aromatskim derivatom.

Reakcije azo sprežanja odvijaju se mehanizmom elektrofilne aromatske supstitucije (slika 8).⁴⁴ U prvom koraku reakcije generira se *in situ* NO^+ ion reakcijom NaNO_2 i klorovodične kiseline koji zatim reagira s aromatskim amino derivatom čime nastaje *N*-nitrozo derivat (**A**). Nastali nitrozo derivat (**A**) se tautomernom izomerizacijom pretvara u diazodihidroksid (**B**) iz kojeg eliminacijom vode nastaje diazonijeva sol (**1**). U drugom koraku reakcije, koji se izvodi u blago lužnatom mediju, nastalu diazonijevu sol (**1**) nukleofilno napada aktivirani aromatski derivat (**2**) koji u svojoj strukturi sadrži elektron-donirajuću skupinu (npr. hidroksi ili amino skupinu) te dolazi do formiranja veze C–N i nastanka azo produkta (**3**).



Slika 8. Mehanizam nastanka derivata azobenzena reakcijom sprezanja diazonijeve soli i aktiviranog aromatskog derivata.⁴⁴

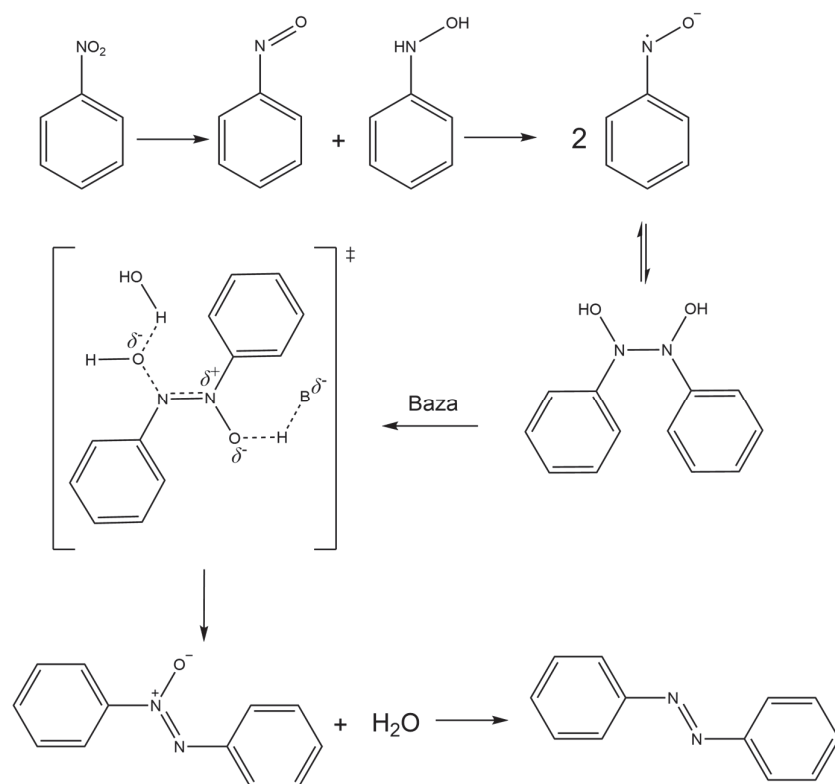
Iako se reakcije azo sprezanja odvijaju u dva sintetska koraka, one se često koriste za sintezu azo polimera jer se provode u vodi kao otapalu pri niskim temperaturama i bez dodatka metalnih katalizatora što ih čini ekološki vrlo pogodnim. Reakcijama azo sprezanja pripremljeni su brojni azo polimeri uz vrlo dobra iskorištenja, a općeniti postupak sinteze azo polimera prikazan je na slici 9. Sinteza se najčešće provodi na temperaturi od 0–5 °C u trajanju od 12 do 24 sata te se prvi korak reakcije, priprema diazonijeve soli, odvija u kiselim uvjetima dok se drugi korak reakcije odvija u blago lužnatim uvjetima. Kao baza najčešće se koristi Na_2CO_3 .^{11,12,45–48}

Slika 9. Shema sinteze azo polimera reakcijama azo spreznja.¹²

2.1.4.2. Reduktivno spreznje aromatskih nitro derivata

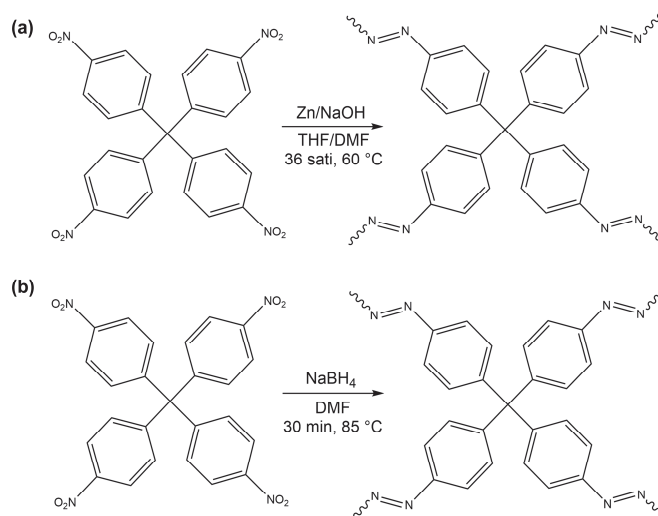
Sinteza azo polimera reaktivnim spreznjem aromatskih nitro derivata odvija se najčešće u bazičnim uvjetima uz Zn/NaOH ili NaBH₄ kao reducense.^{10,14} Prednost ove metode je što je blaga, može se odvijati na zraku, zahtijeva samo jednu vrstu reaktanata te nastaju azo polimeri u dobrom iskorištenju, dok su nedostaci potreba za korištenjem reducensa u suvišku te mogućnost nastanka nusprodukata štetnih za okoliš.

Predloženi mehanizam sinteze derivata azobenzena reakcijama reaktivnog spreznja aromatskih nitro derivata u bazičnim uvjetima prikazan je na slici 10.⁴⁴ U prvom koraku aromatski nitro derivat reagira s reducensom te nastaje smjesa aromatskog nitrozo i *N*-hidroksilamin derivata. Nastali derivati se pretvaraju u radikalne anione koji se zatim spajaju preko N–N veze u *N,N'*-dihidroksi međuprodukt. Uz prisustvo baze dolazi do dehidracije *N,N'*-dihidroksi međuprodukta i nastanka azoksi međuprodukta koji se potom reducira u azo produkt.



Slika 10. Predloženi mehanizam reduktivnog sprezanja aromatskih nitro derivata u bazičnim uvjetima.⁴⁴

Pomoću ove metode sinteze dosad je uspješno sintetizirano nekoliko azo polimera.^{10,14} Ukoliko se za sintezu kao reducens koristi Zn, bolje iskorištenje reakcije postiže se ako se kao otapalo koristi smjesa otapala THF-a i DMF-a u omjeru 1:1 te zagrijavanje reakcijske smjese 36 sati na temperaturi od 65 °C (slika 11a). Ako se kao reducens koristi NaBH₄, tada je bolje iskorištenje reakcije dobiveno uz čisti DMF kao otapalo i temperaturu zagrijavanja od 85 °C (slika 11b).

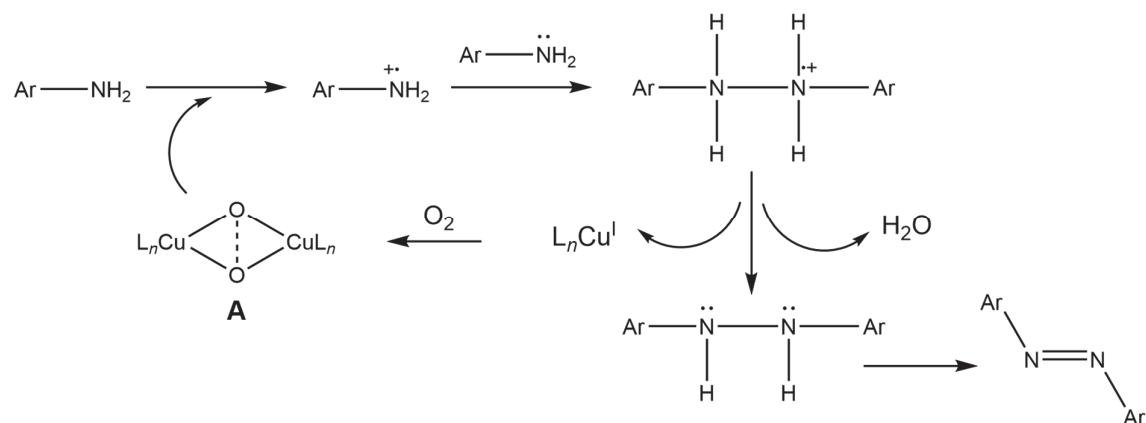


Slika 11. Shema sinteze azo polimera uz korištenje (a) Zn/NaOH i (b) NaBH₄ kao reducensa.^{10,14}

2.1.4.3. Oksidativno sprezanje aromatskih amino derivata

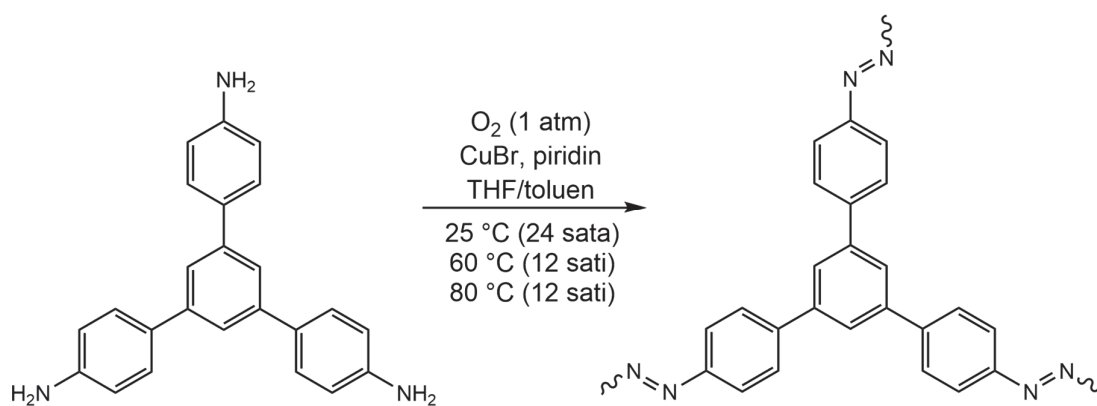
Sinteza azo derivata može se provesti i oksidativnim sprezanjem odgovarajućih aromatskih amino derivata uz kisik iz zraka kao oksidans.^{15,42,44,49} Osim kisika, kao oksidacijsko sredstvo mogle bi se koristiti razne soli metala i nemetala, ali taj pristup zahtijeva korištenje velike količine oksidacijskih soli, koje najčešće nisu ekološki prihvatljivi reagensi, a uz to daju derivate azobenzena u malom iskorištenju. Stoga je korištenje kisika kao oksidacijskog sredstva puno bolja opcija.

Za oksidativno sprezanje amino derivata u azo derivate korištenjem kisika iz zraka potrebne su male količine bakrovih soli kao katalizatora. Najbolji rezultati su postignuti korištenjem bakrovog(I) bromida uz piridin kao ligand.^{44,49} Bakar tvori kompleks s piridinom koji se zatim oksidira kisikom u aktivniji kompleks **A** (slika 12). U sljedećem koraku dolazi do prijenosa jednog elektrona s amino derivata na kompleks **A**. Nastali radikalski kation amino derivata se zatim spreže s drugom molekulom amino derivata u novu vrstu radikalskog kationskog međuprodukta. Nastali međuproduct donira dva protona i jedan elektron te nastaje derivat hidrazina koji se zatim oksidira pomoću kisika ili bakrovog kompleksa u azo derivat.



Slika 12. Mehanizam oksidativnog sprežanja aromatskih amino derivata u odgovarajuće azo derivate.⁴⁴

Metodom oksidativnog sprežanja amino derivata uz kisik iz zraka kao oksidans do sada je uspješno sintetizirano nekoliko azo polimera, te je jedan od njih prikazan na slici 13.^{15,42} Kao polazni spojevi mogu se koristiti različiti 2D i 3D aromatski amino derivati, dok se kao otapalo najbolja pokazala smjesa otapala toluen : THF u omjeru 1 : 1 jer se na taj način poboljšava topljivost amino derivata i povećava katalitička aktivnost CuBr-piridin kompleksa. Bolji uvjeti sinteze se također postižu postepenim povećanjem temperature reakcijske smjese. Pri nižim temperaturama (sobna temperatura) umanjuje se nastajanje neželjenih produkata i omogućava ravnomjernije stvaranje pora unutar strukture azo polimera, dok se pri višim temperaturama (od 60 i 80 °C) povećava katalitička aktivnost CuBr-piridin kompleksa i stupanj polimerizacije azo polimera.

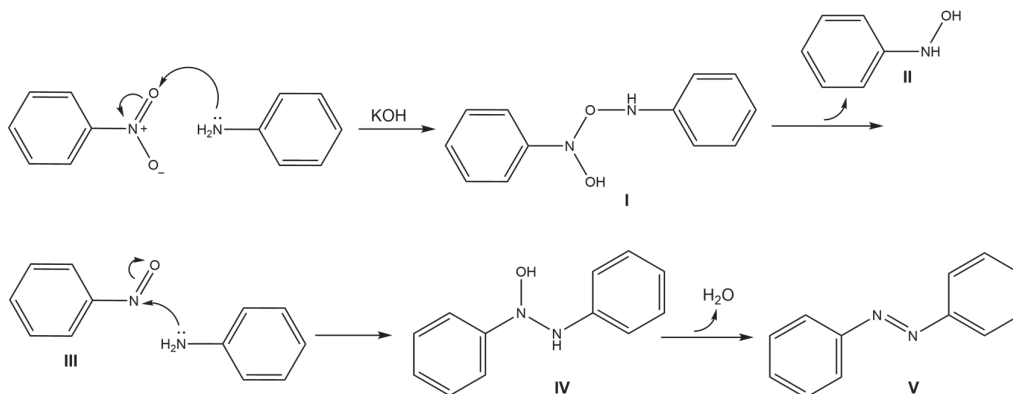


Slika 13. Shema sinteze azo polimera uz kisik iz zraka kao oksidans.¹⁵

2.1.4.4. Izravno sprezanje aromatskih nitro i amino derivata

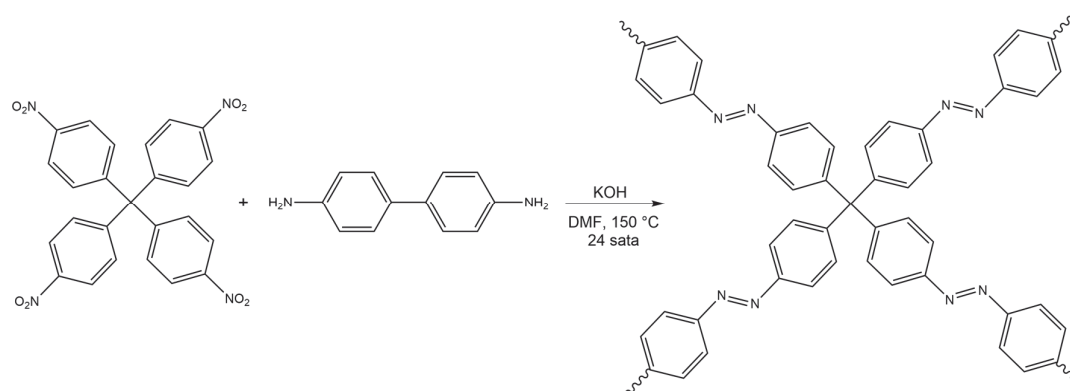
Sinteza azo polimera može se provesti i izravnim sprezanjem aromatskih nitro i amino derivata u bazičnim uvjetima.^{8,9,40,41,50} Prednost ove metode sinteze je što ne zahtijeva korištenje metalnih katalizatora čime se smanjuje štetan utjecaj na okoliš. Kao polazni monomeri za sintezu azo polimera mogu se koristiti simetrični, ali i nesimetrični nitro i amino derivati što omogućuje sintezu većeg broja različitih azo polimera.

Na slici 14 je prikazan predloženi mehanizam izravnog sprezanja aromatskih nitro i amino derivata u bazičnim uvjetima.⁵¹ U prvom koraku dolazi do nukleofilnog napada amino skupine derivata anilina na nitro skupinu aromatskog nitro derivata te nastaje međuprodukt **I** koji se uz prisustvo baze i povišene temperature cijepa na hidroksilamin (**II**) i nitrozo derivat (**III**). Potom slijedi nukleofilni napad amino skupine druge molekule derivata anilina na nitrozo skupinu derivata **III** čime nastaje međuprodukt **IV**. U zadnjem koraku dolazi do dehidracije međuprodukta **IV** i nastanka azo spoja (**V**).



Slika 14. Predloženi mehanizam izravnog sprezanja aromatskih nitro i amino derivata u bazičnim uvjetima.⁵¹

Metodom izravnog sprezanja različitih aromatskih nitro i amino derivata uspješno je sintetizirano nekoliko novih azo polimera, a kao optimalni reakcijski uvjeti su se pokazali zagrijavanje reakcijske smjese 24 sata na temperaturi od 150 °C pod inertnom atmosferom uz KOH kao bazu i DMF kao otapalo (slika 15).^{8,9,40,41,51} Ovom metodom sinteze dobiveni su azo polimeri uz nešto niža iskorištenja u odnosu na ranije navedene metode sinteze, ali prednost ove metode je nekorištenje štetnih metalnih katalizatora kao i mogućnost kombiniranja različitih polaznih aromatskih nitro i amino derivata čime se omogućava sinteza raznovrsnijih azo polimera.



Slika 15. Shema sinteze azo polimera reakcijom izravnog sprežanja aromatskih nitro i amino derivata.⁸

2.1.5. Karakterizacija poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama

Karakterizacija azo polimera može se provoditi raznim instrumentnim metodama, a najčešće se koriste IR spektroskopija, spektroskopija NMR u čvrstom stanju, difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, elementna analiza i termogravimetrijska analiza. Osim navedenih metoda, za karakterizaciju azo polimera često se koriste i razne druge metode kao što su: UV-Vis spektroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscopy*, SEM), transmisijska elektronska mikroskopija (engl. *transmission electron microscopy*, TEM), rendgenska fotoelektronska spektroskopija (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) i dr.

IR spektroskopija jedna je od najčešće korištenih tehnika za strukturnu karakterizaciju azo polimera, ali i organskih molekula općenito, jer brzo, efikasno i nedestruktivno daje informacije o prisustvu ili neprisustvu određenih funkcijskih skupina u proučavanoj molekuli.⁵² Pobuđivanjem molekula IR zračenjem dolazi do vibracija istezanja i savijanja veza u molekuli koje se prikazuju kao apsorpcijske vrpce u IR spektru. Položaj vrpce određen je vrstom kemijske veze te se na temelju tih informacija može zaključiti koje funkcijske skupine su prisutne u proučavanoj molekuli. Najznačajnije vrpce koje se javljaju u IR spektru azo polimera su vrpce koje odgovaraju vibracijama istezanja azo ($-N=N-$) veza. Njihov položaj može malo varirati, ovisno o vrsti polaznih spojeva koji se koriste za sintezu azo polimera, ali uobičajeno se javljaju u području od 1470 cm^{-1} do 1390 cm^{-1} , kao dvije vrpce slabijeg intenziteta.^{8,14,15,40,41,46,50,53} Navedene vrpce vjerojatno odgovaraju istezanju azo veza *trans*-izomera s obzirom na to da se kod nesupstituiranih *trans*-azobenzena vrpca istezanja azo veze javlja na $\sim 1440\text{ cm}^{-1}$, a kod

cis-azobenzena na $\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$.⁵² Osim vrpce istezanja azo veza, u IR spektru aromatskih azo polimera mogu se vidjeti i vrpce koje odgovaraju vibracijama istezanja C–C veza unutar aromatskog prstena u području od 1600 do 1400 cm^{-1} . Budući da se za sintezu azo polimera kao polazni spojevi uobičajeno koriste amino i nitro derivati, u IR spektru azo polimera često se mogu vidjeti i vrpce koje odgovaraju karakterističnim vibracijama nitro (oko 1520 i 1350 cm^{-1}) i amino (od 3600 do 3000 cm^{-1}) skupina. Osim navedenih vrpce, u IR spektru azo polimera mogu se vidjeti i karakteristične vrpce raznih drugih funkcijskih skupina ukoliko su one prisutne u strukturi polaznih spojeva. Budući da su vrpce istezanja –N=N– veza u IR spektru azo polimera obično slabog intenziteta, za potvrdu nastanka azo veza poželjno je uz IR spektroskopiju koristiti i neke druge tehnike koje omogućuju nedvojbenu strukturnu identifikaciju azo polimera.

Spektroskopija NMR u čvrstom stanju je nezaobilazna tehnika za strukturnu karakterizaciju azo polimera jer omogućuje nedvojbenu potvrdu nastanka azo veze. Standardne otopinske NMR tehnike ne mogu se primijeniti za karakterizaciju azo poroznih polimera zbog njihove netopljivosti u uobičajenim organskim otapalima. Tehnika koja se najčešće koristi kod analize azo polimera je ^{13}C CP/MAS (engl. *cross-polarization magic angle spinning*) koja koristi križnu polarizaciju i vrtnju uzorka pri „magičnom kutu“ od $54,7^\circ$, u odnosu na vanjsko magnetsko polje, kako bi se smanjile anizotropne interakcije, tj. povećalo razlučivanje NMR signala.^{54,55} Tehnika CP/MAS koristi križni polarizacijski pulsni slijed za prijenos magnetske polarizacije s jezgri s velikim magnetožirnim omjerom (γ), najčešće s ^1H , na jezgre s malim γ (npr. ^{13}C). Na taj način postiže se veća osjetljivost ^{13}C signala. U ^{13}C CP/MAS NMR spektrima azo polimera može se na oko 150 ppm uočiti karakteristični signal koji odgovara ugljikovom atomu direktno vezanom na azo vezu (–C–N=N–).^{8,11,41,42,45,50,53} Osim navedenog signala, u ^{13}C CP/MAS NMR spektrima azo polimera većinom se mogu u području od 110 do 150 ppm uočiti signali koji odgovaraju ugljikovim atomima iz aromatskih prstenova. Ostali signali, koji se javljaju izvan prethodno navedenog područja, u ^{13}C CP/MAS NMR spektrima azo polimera većinom pripadaju ugljikovim atomima središnjih jedinica polaznih nitro ili amino derivata koji se koriste za sintezu azo polimera.

Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku je uobičajena tehnika koje se koristi za strukturnu karakterizaciju raznih krutih uzoraka pa tako i azo polimera. Ova tehnika pruža brz i nedestruktivan uvid u uređenost strukture proučavanog uzorka. Ukoliko su u difraktogramu uzorka prisutni oštri difrakcijski maksimumi, tada uzorak u čvrstom stanju ima

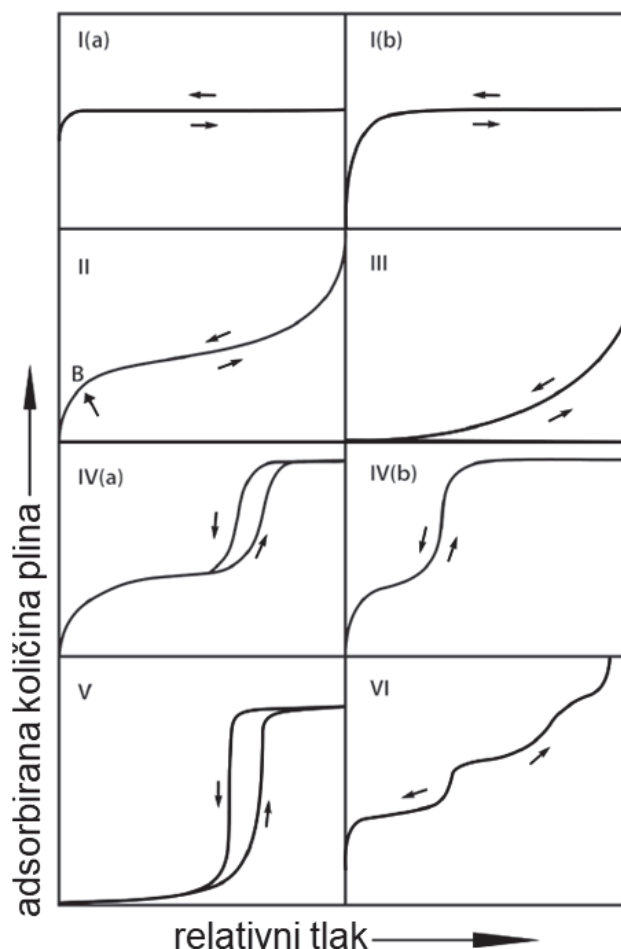
uređenje strukture dugog dosega, tj. kristalnu strukturu, a ako je uzorak amorfan, tada su u difraktogramu prisutni široki difrakcijski maksimumi. Svi literaturno opisani azo polimeri imaju amorfnu strukturu te je u njihovim difraktogramima uobičajeno prisutan samo jedan široki difrakcijski maksimum na približno $2\theta = 20^\circ$.^{8,10,12,14,15,40,42,53} Smatra se da je reverzibilnost u stvaranju kovalentnih veza nužan preduvjet za izgradnju kristalnih poroznih struktura jer se tako omogućava ispravljanje nastalih pogrešaka unutar strukture. Međutim, nastanak azo veze je ireverzibilan proces zbog čega azo polimeri imaju amorfnu strukturu. Iako se difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku kod azo polimera ne može koristiti za detaljniju strukturnu analizu, ona pruža vrijedne informacije o nastanku novog produkta. Usporedbom difraktograma polaznih spojeva korištenih za sintezu azo polimera i difraktograma produkata može se jasno vidjeti da je sintetiziran novi produkt, tj. da je dobivena nova polimorfna faza.

TGA analiza se u karakterizaciji azo polimera primarno koristi za ispitivanje njihove termičke stabilnosti, ali može se koristiti i u svrhu mjerenja mase adsorbiranog CO₂ ili nekog drugog plina. TGA analiza temelji se na mjerenju promjene mase ispitivanog uzorka o ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu u kontroliranoj atmosferi. TGA analiza azo polimera najčešće se provodi u atmosferi dušika ili zraka. Jedna od glavnih potencijalnih primjena azo polimera je dizajn adsorbensa CO₂ za uporabu u industrijskim pogonima te je zbog toga vrlo bitno da imaju dobru termičku stabilnost. Svi dosad sintetizirani azo polimeri su termički stabilni do približno najmanje 220 °C, a mnogi od njih imaju i znatno veće termičke stabilnosti (oko 300–400 °C).^{9,11,12,40–42,45} TGA analiza je vrlo efikasna metoda i za određivanje kapaciteta adsorpcije CO₂ poroznih organskih materijala.⁵⁶ Mjerenje adsorpcije CO₂ također se temelji na promjeni mase ispitivanog uzorka do koje dolazi kad se atmosfera N₂ zamijeni s atmosferom CO₂. Nakon određenog vremena, atmosfera CO₂ se može ponovno zamijeniti s atmosferom N₂ čime dolazi do desorpcije CO₂ koja je također vidljiva promjenom mase uzorka. Adsorpcijsko-desorpcijska mjerenja CO₂ mogu se provoditi u željenim intervalima, uz definiranu brzinu protoka plina i temperaturu. Kapacitet adsorpcije CO₂ poroznih organskih polimera značajno se smanjuje s povišenjem temperature, stoga je vrlo bitna temperatura na kojoj se provode mjerenja. Kao potencijalni materijali za vezanje i skladištenje CO₂ nastalog izgaranjem fosilnih goriva u industrijskim pogonima, azo polimeri bi trebali imati dobar kapacitet adsorpcije CO₂ pri temperaturama od oko 40 °C.^{8,9,11,14,15,40,42}

2.1.6. *Određivanje parametara poroznosti poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama*

Parametri poroznosti azo polimera, kao što su specifična površina, raspodjela veličina pora, volumen pora i dr., najčešće se određuju mjerenjem adsorpcijskih izoterma dušika jer je dušik inertan plin, dostupan u visokoj čistoći, jeftin te interagira s većinom krutih tvari. Adsorpcija dušika mjeri se na 77 K, tj. na temperaturi vrenja tekućeg dušika. Osim mjerenja adsorpcijskih izoterma dušika, parametri poroznosti mogu se odrediti i mjerenjem adsorpcijskih izoterma argona (pri 87 K) ili ugljikovog dioksida (pri 273 K).⁵⁷⁻⁵⁹ Prije same adsorpcije određenog plina, provodi se otplinjavanje uzorka pri visokom vakuumu i povišenoj temperaturi kako bi se otklonile sve fizisorbirane tvari s površine uzorka. Potom se mjeri količina dušika koju adsorbira uzorak kao funkcija tlaka pri konstantnoj temperaturi (77 K).

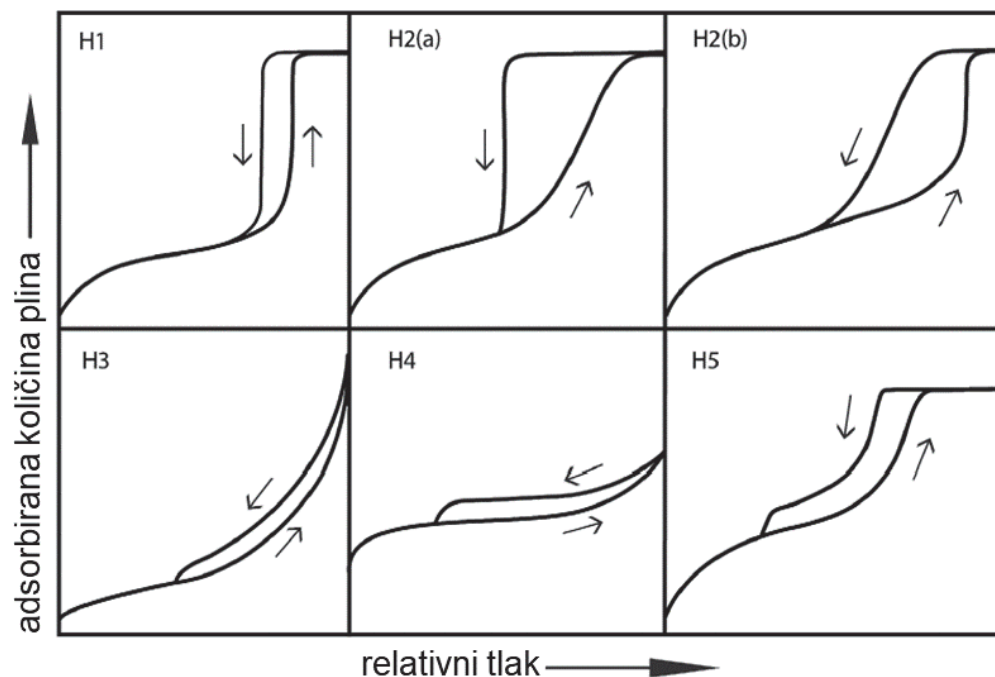
Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme mogu se prema IUPAC-u podijeliti u šest glavnih tipova (slika 16) te se iz njihovog izgleda mogu dobiti važne informacije o poroznosti ispitivanih materijala.^{58,59} Reverzibilni tip I karakterističan je za mikroporozne materijale s relativno malom površinom te se dodatno može podijeliti na tip I(a) i tip I(b). Tip I(a) uobičajen je kod mikroporoznih materijala koji se uglavnom sastoje od pora vrlo malih promjera, dok je tip I(b) karakterističan za porozne materijale koji imaju mikropore sa širom raspodjelom veličina ili vrlo uske mezopore. Izoterme tipa II i III javljaju se kod nanoporoznih ili makroporoznih materijala, dok su izoterme tipa IV karakteristične za mezoporozne materijale. Ovisno o širini prisutnih mezopora, mogu se dodatno razlikovati izoterme tipa IV(a) i IV(b). Izoterme tipa IV(a) karakterizira pojava histereza koje se javljaju ukoliko su pore šire od 4 nm. Za materijale koji imaju mezopore manjeg promjera, kao i pore cilindričnog ili stožastog oblika sa zatvorenim užim krajem, karakterističan je reverzibilan tip IV(b). Izoterme tipa V karakteristične su za mezoporozne materijale, dok su izoterme tipa VI karakteristične za visoko uređene neporozne materijale.



Slika 16. Klasifikacija adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma prema IUPAC-u. Preuzeto i prilagođeno prema ref.⁵⁸

Desorpcija dušika odvija se pri sobnoj temperaturi. Ukoliko su u materijalu prisutne mezopore te u njima dolazi do kapilarne kondenzacije, desorpcija ne prati reverzibilno adsorpciju te se uočava pojava histereza. Histereze se također mogu prema IUPAC-u podijeliti u različite tipove (slika 17), a iz njihovog oblika mogu se dobiti informacije o raspodjeli veličina pora, obliku pora i povezanosti pora.⁵⁷⁻⁵⁹ Histereze tipa H1 obično se javljaju kod materijala koji imaju usku raspodjelu ujednačenih mezopora, dok su histereze tipa H2 uočene kod materijala s neuređenom i širom raspodjelom pora koje često imaju oblik boce. Ukoliko pore s oblikom boce imaju otvore s uskom raspodjelom širina pora, tada se javljaju histereze tipa H2(a), dok se histereze tipa H2(b) javljaju kad su u materijalu prisutne pore s većom raspodjelom širina otvora pora. Histereze tipa H3 često se javljaju kod poroznih nerigidnih materijala ili makroporoznih materijala čije pore nisu u potpunosti ispunjene s kondenziranim plinom. Histereze tipa H4

slične su tipu H3, ali se uobičajeno javljaju kod materijala gdje dolazi do popunjavanja mikropora. Tip H5 histereza karakterističan je za materijale koji se sastoje od otvorenih i djelomično zatvorenih mezopora.



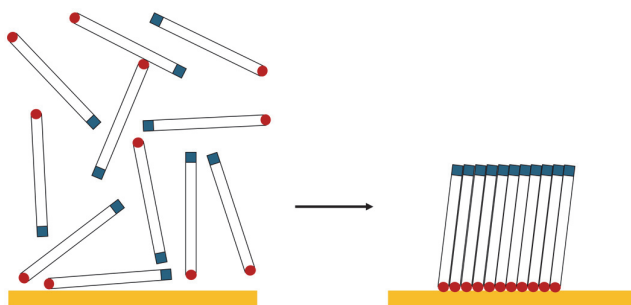
Slika 17. Klasifikacija pet tipova histereza prema IUPAC-u. Preuzeto i prilagođeno prema ref.⁵⁸

Kao što je već navedeno, adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika koriste se za određivanje parametara poroznosti ispitivanih materijala. Za određivanje specifične površine materijala najčešće se koristi Brunauer-Emmett-Teller (BET) model, dok se raspodjela veličina pora računa pomoću Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metode ili teorijom funkcionala gustoće, tj. DFT (engl. *density functional theory*) metodom.⁵⁷⁻⁵⁹ Parametri poroznosti literaturno poznatih azo polimera značajno ovise o vrsti sinteze i polaznim građevnim jedinkama korištenim za njihovu pripremu, što se najbolje vidi po širokom rasponu vrijednosti specifičnih površina određenim BET modelom koje iznose od 11 do 1478 m² g⁻¹. Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme azo polimera najčešće su tipa I, II ili IV te se klasificiraju kao mikroporozni i mezoporozni materijali.^{8-12,14,15,40-42,45,48,50}

2.2. Samoudruživanje organskih molekula na metalnim površinama

2.2.1. Samoudruživanje organskih molekula na površinama

Samoudruživanje se općenito može definirati kao proces u kojem se manje podjedinice, kao što su atomi, molekule ili jednostavnije biološke strukture spontano udružuju na način da tvore veće, kompleksnije strukture s manje stupnjeva slobode (slika 18).⁶⁰ Mnogi primjeri samoudruživanja se mogu pronaći u prirodi, kao npr. međusobno samoudruživanje proteina i peptida u organizirane i uređene funkcionalne biološke strukture.⁶¹ Upravo takvi primjeri iz prirode ukazuju na činjenicu koliko je molekulsko samoudruživanje korisna strategija za dizajn nanostrukture s dobro kontroliranim, unaprijed određenim svojstvima i funkcijama. Kombinacijom raznih organskih molekulskih građevnih jedinki i površina mogu se pripremiti novi materijali sa zanimljivim svojstvima.⁶² Zbog toga se posljednjih nekoliko desetljeća uvelike proučava adsorpcija organskih molekula na metalne površine i njihovo samoudruživanje u jedno- i/ili višeslojeve koji imaju potencijalnu primjenu u područjima poput katalize i zaštite od korozije te za dizajn senzora, molekulskih prekidača, organskih poluvodiča i dr.^{19,28,63–65}

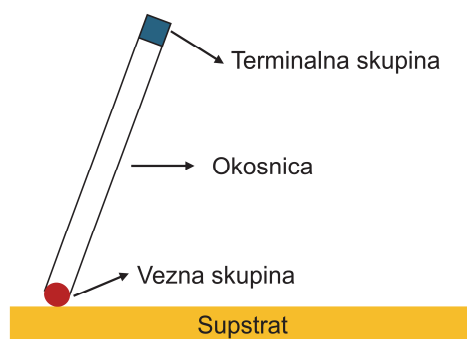


Slika 18. Primjer samoudruživanja molekula na površinama.

Samoudruženi molekulski jednoslojevi (engl. *self-assembled monolayer*, SAM) su najviše istraživani sustavi samoudruženih organskih molekula na površinama.⁶¹ Prilikom nastanka SAM-ova, molekule se adsorbiraju na površinu te se spontano organiziraju u dvodimenzijske uređene strukture.²⁸ Kako bi došlo do nastanka uređenog jednosloja, važno je istovremeno djelovanje kovalentnih i nekovalentnih interakcija. Kovalentne interakcije služe za vezanje molekula na površinu, a pomoću nekovalentnih interakcija molekule se međusobno organiziraju u uređene strukture. Najvažnije međumolekulske interakcije za nastanak uređenih jednoslojeva organskih molekula na površinama su van der Waalsove interakcije, posebice kod

molekula s dugim ugljikovodičnim lancima. Osim van der Waalsovih interakcija, samoudruživanju molekula na površinama često doprinose i vodikove veze, dipol-dipol interakcije, elektrostatske interakcije i dr.^{28,62}

Molekule koje se koriste za dizajn SAM-ova obično se sastoje od tri glavna dijela: vezne skupine, okosnice i terminalne skupine (slika 19).^{28,60,66} Vezna skupina se nalazi na kraju molekule te se preko jakih, najčešće kovalentnih, interakcija veže za površinu supstrata. Kao vezne skupine se uglavnom koriste funkcijske skupine koje sadrže heteroatome kao što su sumpor, silicij i fosfor. Okosnica ili kostur molekule najčešće je izgrađen od alifatskih lanaca ili aromatskih prstenova, a međumolekulske interakcije koje se uspostavljaju između ugljikovodičnih lanaca ili aromatskih prstenova omogućuju samoudruživanje molekula u uređene i stabilne strukture. Terminalne skupine određuju specifična međupovršinska svojstva (npr. hidrofobnost ili hidrofilnost površine), a mogu služiti i za vezanje raznih drugih molekula preko kovalentnih ili nekovalentnih interakcija. Brojne funkcijske skupine mogu se koristiti kao terminalne skupine (npr. metilna, nitro, amino, karboksilna ili hidroksilna skupina), a budući da je moguća i međusobna pretvorba terminalnih skupina, može se pripremiti cijeli niz raznovrsnih SAM-ova. Ukoliko vezna i terminalna skupina pokazuju kemijski afinitet jedna prema drugoj, tada se molekule mogu međusobno povezivati u višeslojeve na površinama.²⁸



Slika 19. Osnovni građevni dijelovi molekule za dizajn SAM-ova.

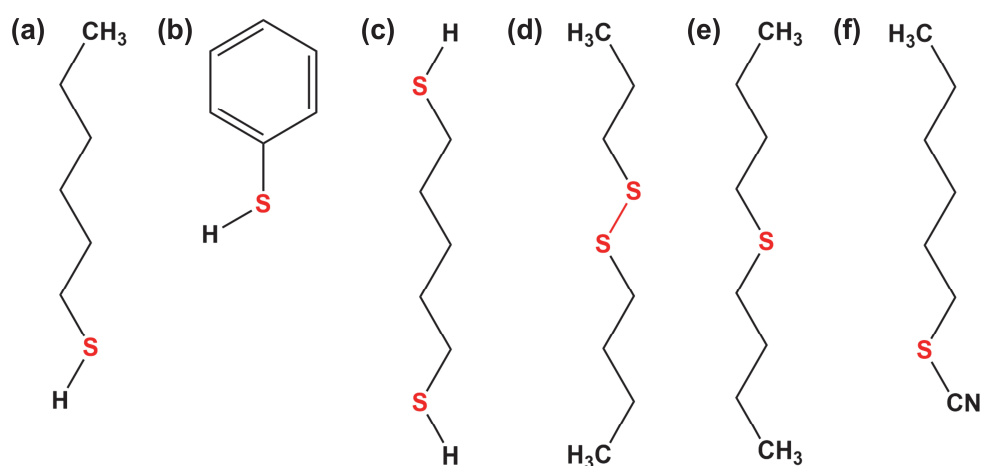
Najčešće korišteni supstrati za pripravu SAM-ova na površinama su metali s dobro definiranim kristalnim strukturama kao što su zlato, srebro i bakar.^{28,61} Osim njih, često se kao supstrati koriste i razni metalni oksidi (npr. silicijev dioksid, aluminijev oksid, cinkov oksid, germanijev oksid, indij-kositar oksid i dr.), grafit, staklo ili tinjac. Osim na čvrstim supstratima, SAM-ovi se mogu formirati i na tekućim površinama (npr. na kapljici žive).

SAM-ovi na površinama se mogu pripremiti iz otopine ili iz plinovite faze.²⁸ Priprema SAM-ova iz plinovite faze često zahtijeva opremu za ultravisoki vakuum. Stoga je priprema SAM-ova iz otopine jednostavniji i dostupniji način jer je potreban samo dobro očišćeni supstrat i otopina željenog spoja. Za pripremu otopine mogu se koristiti različita otapala, a izbor otapala ovisi o topljivosti željenog spoja i vrsti korištenog supstrata. Eksperimentalni uvjeti, kao što su vrsta otapala, temperatura, koncentracija otopine i vrijeme uranjanja supstrata u otopinu imaju značajan utjecaj na nastanak i karakteristike SAM-ova. U svrhu primjene SAM-ova za dizajn raznih organskih nanomaterijala na površinama, potrebno je detaljno istražiti utjecaj eksperimentalnih uvjeta na njihov nastanak kako bi njihova priprema bila lako ponovljiva, a nastali uređeni jednosloj što stabilniji i sa što manje defekata. Osim pronalaženja pogodnih eksperimentalnih uvjeta za nastanak SAM-ova, potrebna je i naknadna obrada nastalih SAM-ova, tj. potrebno je ukloniti sve fizisorbirane molekule na površini supstrata kao i zaostale molekule otapala. Fizisorbirane molekule mogu se ukloniti ispiranjem supstrata s otapalom, a zaostalo otapalo se uklanja sušenjem supstrata u struji inertnog plina ili zagrijavanjem supstrata.

Potencijalne primjene SAM-ova su mnogobrojne. Ovi sustavi su već pronašli primjenu kao različiti premazi, npr. za zaštitu od korozije, protiv oštećenja, za smanjenje trenja te protiv prianjanja.²⁸ Osim za zaštitu površina, uvelike se istražuju SAM-ovi koji bi se mogli primijeniti u molekularnoj elektronici gdje postoji konstantna potreba za dizajnom što manjih, brzih i jeftinijih elektroničkih uređaja.^{62,67} Rješenje za taj problem se možda krije upravo u pomno dizajniranim SAM-ovima s unaprijed definiranim svojstvima koji bi se koristili za izgradnju žica, prekidača, tranzistora te ostalih aktivnih i pasivnih elemenata u elektroničkim uređajima. SAM-ovi pronalaze potencijalne primjene u biotehnologiji za selektivnu adsorpciju/desorpciju proteina, bakterija ili stanica na određene površine. U medicini pronalaze primjene kao premazi za implantate ili kao građevni blokovi za izradu prenosioca lijekova. Mogu se koristiti za dizajn različitih kemijskih senzora i biosenzora, u izradi baterija, za izradu različitih katalizatora, sita, i mnogih drugih nanomaterijala.⁶⁸⁻⁷²

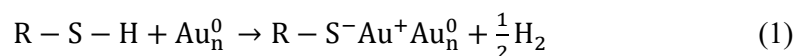
2.2.2. Samoudruživanje organosumporovih spojeva na površini zlata (111)

Prvi alkiltiolatni SAM-ovi na površini zlata pripremljeni su početkom 1980-tih godina, te su od tada postali najistraživaniji SAM-ovi na površinama.⁷³ Osim alkiltiola, za pripremu SAM-ova organosumporovih spojeva na površini zlata često se koriste i druge organske molekule koje sadrže funkcijske skupine sa sumporom, kao što su arentioli, alkilditioli, dialkil-disulfidi, dialkil-sulfidi, alkiltiocijanati i dr. (slika 20). Navedene molekule sadrže tri osnovna dijela za stvaranje SAM-ova na površini zlata: veznu skupinu sa sumporom, ugljikovodični lanac ili aromatski prsten i terminalnu skupinu.



Slika 20. Primjeri organskih molekula koje sadrže funkcijske skupine sa sumporom: (a) heksan-1-tiol; (b) benzentiol; (c) pentan-1,5-ditiol; (d) butil-propil-disulfid; (e) dibutil-sulfid; (f) 1-tiocijanatoheksan.

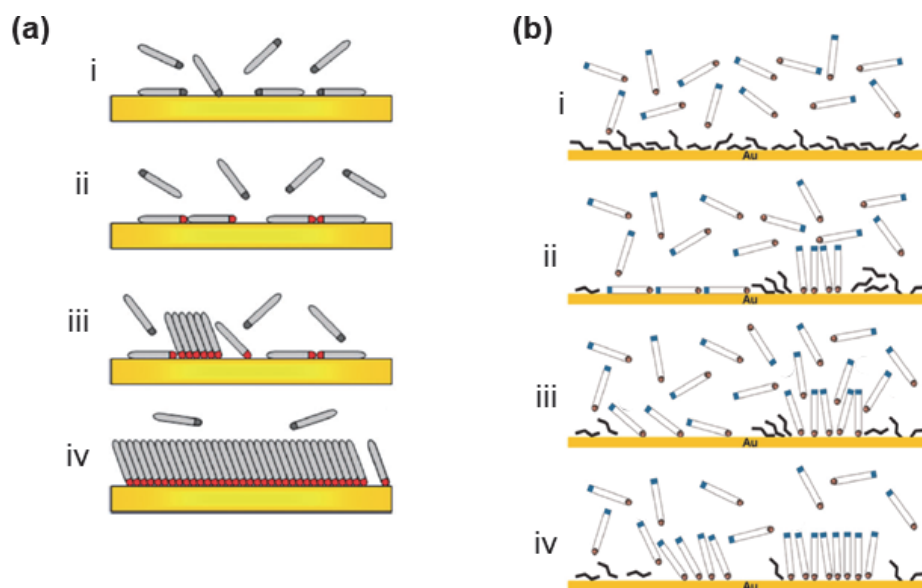
Iako se organske molekule sa sumporovim funkcijskim skupinama mogu vezati i na druge površine kao što su srebro, bakar, paladij, platina, nikal i željezo, tiolatni i ditiolatni SAM-ovi se i dalje najčešće pripremaju na površini zlata (111).⁶⁰ Jedan od razloga je izrazita inertnost zlata na kisik iz zraka i većinu drugih kemikalija. Drugi razlog je veliki afinitet sumpora prema vezanju za zlato. Organske molekule koje sadrže funkcijske skupine sa sumporom se kemisorpcijski vežu na zlato, tj. dolazi do nastanka kovalentne veze S–Au jakosti oko 200 kJ mol⁻¹. Tijekom kemisorpcije dolazi do oksidativne adicije S–H veze na površini zlata, nakon čega slijedi reduktivna eliminacija vodika (1).⁷⁴



Organosumporovi SAM-ovi na zlatu se lako pripremaju iz otopine ili plinovite faze te je upravo to jedan od razloga zašto su ti sustavi među najviše proučavanim SAM-ovima na površinama.⁶⁰ Adsorpcija organosumporovih molekula na površinu Au(111) se najčešće provodi iz otopina koncentracija 1×10^{-6} mol dm⁻³ do 1×10^{-3} mol dm⁻³. Za pripremu otopina koriste se različita otapala, najčešće etanol, tetrahidrofur ili heksan, ovisno o vrsti molekula. Vrijeme adsorpcije za pripremu uređenih SAM-ova također ovisi o strukturi molekula. Za molekule s dugim ugljikovodičnim lancima vrijeme adsorpcije najčešće iznosi 2–12 sati, dok je za molekule s kraćim lancima potrebno minimalno 24 sata kako bi nastali dobro uređeni SAM-ovi. Razlog tome su međumolekulske van der Waalove interakcije koje se uspostavljaju između ugljikovodičnih lanaca susjednih molekula. Iako su one slabe i iznose oko 4–8 kJ mol⁻¹ po metilenskoj skupini, s povećanjem broja metilenskih skupina, tj. s povećanjem ugljikovodičnog lanca molekule, povećava se i učinak van der Waalovih interakcija i dolazi do bržeg nastanka dobro uređenih, uspravnih SAM-ova organosumporovih molekula na površini Au(111).⁶⁰

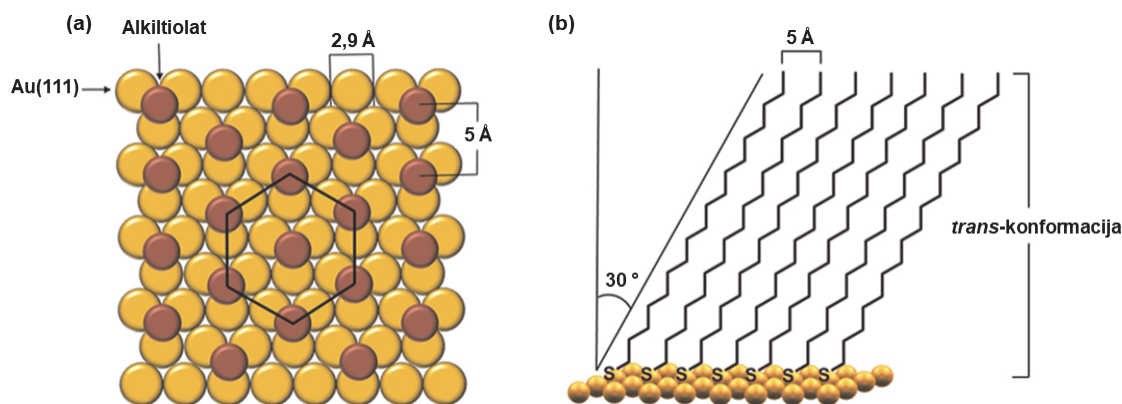
Priprava SAM-ova organosumporovih spojeva na površini zlata iz plinovite faze ne ovisi o otapalu te omogućava bolju čistoću sustava i bolji uvid u proces nastanka SAM-ova pomoću raznih *in situ* analitičkih tehnika, ali zahtijeva aparaturu za ultravisoki vakuum.⁶⁶ Predloženi mehanizam nastanka alkiltiolatnih SAM-ova na površini zlata iz plinovite faze prikazan je na slici 21a.⁶⁰ Prvi korak je fizisorpcija molekula na površinu (i), koju odmah slijedi kemisorpcija molekula preko skupine sa sumporom pri čemu nastaje jaka kovalentna veza. Tijekom kemisorpcije, koja obično traje nekoliko minuta, prevladava niska pokrivenost površine i molekule se uglavnom nalaze u ležećoj fazi na površini (ii). Nakon kemisorpcije započinje nukleacija, tj. rast jednoslojeva (iii). Tijekom tog procesa dolazi do sve većeg rasta otoka alkiltiolatnih molekula na površini te se molekule počinju uspravljati. U završnoj fazi dolazi do uspravljavanja molekula i preslagivanja alkilnih lanaca u *trans*-konformaciju te potpunog prekrivanja površine zlata (iv). Završna faza može trajati od nekoliko sati do nekoliko dana, ovisno o veličini ugljikovodičnog lanca. Na slici 21b prikazan je predloženi mehanizam nastanka alkiltiolatnih SAM-ova na površini zlata iz otopine.⁶⁶ Glavna razlika između mehanizma nastajanja iz plinovite faze i mehanizma nastajanja iz otopine je u prisustvu molekula otapala. U početnoj fazi molekule otapala su vjerojatno polegnute na površini zlata te brzina adsorpcije alkiltiolnih molekula na zlato ovisi o jačini interakcija između molekula otapala (i). Ostale faze nastanka SAM-ova alkiltiolnih molekula na površini zlata iz otopine slične su fazama nastanka iz plinovite faze. Nakon fizisorpcije alkiltiolnih molekula na

površinu, dolazi do kemijskog vezanja molekula preko sumpora na zlato. Na početku se može uočiti slaba pokrivenost površine te se molekule uglavnom nalaze u ležećoj fazi na površini (ii). Duljim vremenom adsorpcije dolazi do uspravljanja molekula i nastanka otoka alkiltiolatnih molekula (iii). S vremenom ti otoci postaju sve veći i uspravniji sve dok ne dođe do potpunog prekrivanja površine zlata (iv).



Slika 21. Shema nastanka alkiltiolatnih SAM-ova na površini Au(111) iz (a) plinovite faze i (b) otopine. Preuzeto i prilagođeno prema ref. ^{60,66}

Neovisno o tome jesu li SAM-ovi alkiltiolatnih molekula pripremljeni iz otopine ili plinovite faze, molekule alkiltiolata u uspravnoj fazi na Au(111) su gusto pakirane u heksagonskoj ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ rešetci (slika 22a).⁶⁶ Alkilni lanci se većinom nalaze u *trans*-konformaciji i pod kutom od oko 30° u odnosu na normalu na površinu (slika 22b), a razmak između dva susjedna lanca iznosi oko 5 Å.

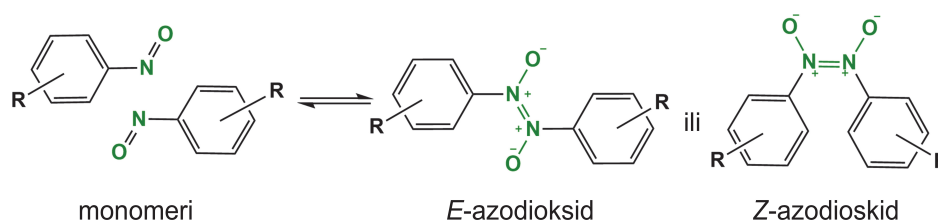


Slika 22. Strukture alkiltiolatnih SAM-ova na površini Au(111) pakiranih u heksagonskoj ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° rešetci: (a) prikaz s gornje strane; (b) bočni prikaz. Preuzeto i prilagođeno prema ref. ⁶⁶

Na nastanak dobro uređenih i stabilnih SAM-ova organosumporovih spojeva na zlatu može se utjecati modifikacijom triju glavnih dijelova molekula od kojih su izgrađeni SAM-ovi.^{60,66,75} Neovisno o vrsti vezne skupine, najvažniji faktori koji doprinose nastajanju SAM-ova organosumporovih spojeva su interakcije između sumpora i zlata. Ukoliko molekule sadrže više funkcijskih skupina sa sumporom i mogu tvoriti više veza sa zlatom, tada nastaju uređeniji i stabilniji SAM-ovi (npr. SAM-ovi molekula 1,2-bis(metilsulfanil)-4,5-diheksadecilbenzena na površini Au(111) su znatno stabilniji od heksadekantiolatnih SAM-ova na površini Au(111)).⁷⁶ Na nastajanje dobro uređenih SAM-ova najviše utječu interakcije između ugljikovodičnih lanaca. Istraživanja su pokazala da uređeniji SAM-ovi nastaju ukoliko se za njihov dizajn koriste molekule s lancima duljim od 10 metilenskih skupina. S povećanjem ugljikovodičnog lanca molekula, povećava se i sama stabilnost SAM-ova jer su vezne skupine bolje zaštićene od vanjskih utjecaja (npr. bolja zaštita tiolne skupine od utjecaja kisika i vlage iz zraka) pa teže dolazi do raspada SAM-ova. Terminalne skupine najviše utječu na međupovršinske interakcije, a uvođenjem različitih terminalnih skupina mogu se dizajnirati SAM-ovi organosumporovih spojeva s raznim potencijalnim primjenama, od kojih su neke od njih navedene na kraju prethodnog potpoglavlja (2.2.1.).⁷⁵

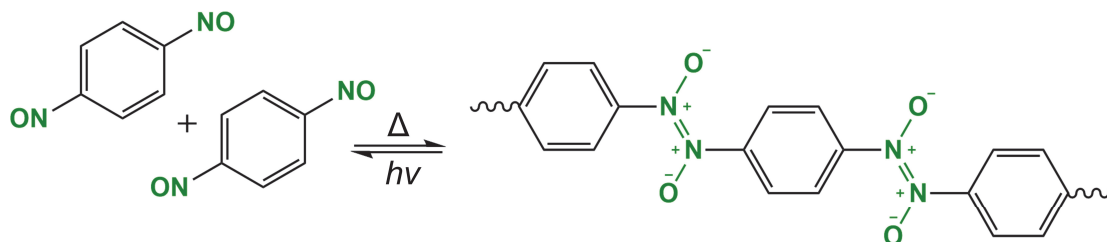
2.2.3. Samoudruživanje aromatskih C-nitrozo spojeva na površini zlata (111)

Aromatski C-nitrozo spojevi prvi put su sintetizirani prije točno 150 godina.²³ Zbog svojih zanimljivih svojstava postali su vrlo prikladni sustavi za proučavanje organskih reakcija u čvrstom stanju, a odnedavno se koriste i za proučavanje samoudruživanja organskih molekula na metalnim površinama te se istražuju kao potencijalni organski poluvodiči.^{19,21,22,24,77,78} Jedno od najzanimljivijih svojstava većine aromatskih C-nitrozo derivata je da se mogu nalaziti u tri strukturno različita oblika: kao monomeri ili se mogu spontano preko azodioksidne veze povezati u *E*- ili *Z*-azodioksidge (slika 23).^{23,24}



Slika 23. Prikaz tri moguća strukturna oblika aromatskih C-nitrozo spojeva.

Ukoliko aromatski C-nitrozo spojevi u svojoj strukturi sadrže dvije ili više nitrozo skupina, tada se oni preko azodioksidnih veza mogu povezivati u jednodimenzijske, dvodimenzijske i trodimenzijske azodioksidne oligomere/polimere ili mreže.^{25–27,79–81} Budući da je jačina azodioksidne veze relativno slaba (oko 120 kJ mol⁻¹), na njezino nastajanje može se utjecati promjenom ambijentalnih uvjeta.^{25,27,82} Tako se u čvrstom stanju aromatski C-nitrozo spojevi najčešće nalaze u obliku azodioksida, i to najčešće u obliku *E*-azodioksida, dok se u otopini uspostavlja ravnoteža između monomernih i azodioksidnih oblika. Pri sobnoj temperaturi u otopini prevladavaju monomerni oblici, dok se snižavanjem temperature otopine ravnoteža pomiče prema nastanku *Z*- i *E*-azodioksida, uz prevladavanje *Z*-azodioksida. Većina nitrozo/azodioksidnih sustava u čvrstom stanju pokazuje svojstvo termokromizma odnosno fotokromizma.^{25,26,77,78,83} Ukoliko se azodioksidi, koji su najčešće žute boje, u čvrstom stanju pri kriogenim uvjetima izlože UV-zračenju, dolazi do cijepanja azodioksidnih veza i nastanka nitrozo monomera, koji su najčešće zelene ili plave boje. Porastom temperature dolazi do ponovnog uspostavljanja azodioksidnih veza, tj. do ponovnog nastanka azodioksida (slika 24). Taj proces se može ponavljati više puta te se time otvara mogućnost potencijalne primjene nitrozo/azodioksidnih sustava za dizajn molekularnih OFF-ON prekidača.



Slika 24. Fototermičke reakcije monomera aromatskih C-nitrozo spojeva i azodioksida u čvrstom stanju.

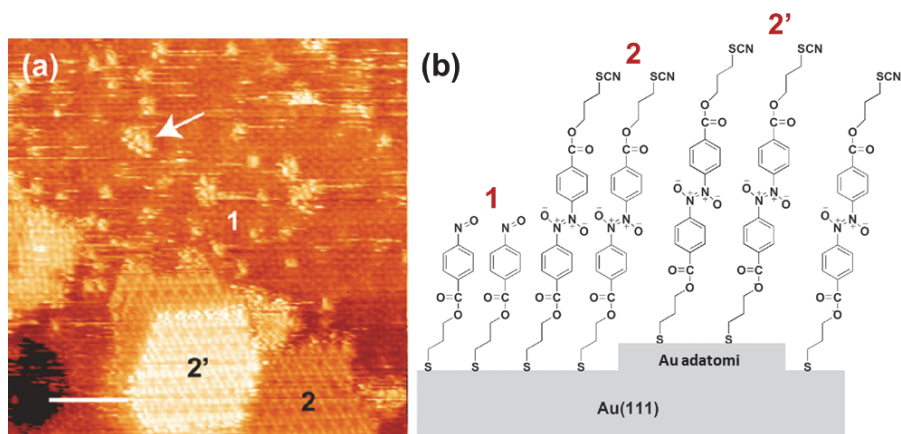
Derivati aromatskih C-nitrozo spojeva, osim u čvrstom stanju i otopinama, mogu se preko azodioksidnih veza povezivati u dimere i na metalnim površinama.^{21,22,84,85} To svojstvo čini ih idealnim kandidatima za dizajn samoudruženih azodioksidnih dvoslojeva na površini zlata. Zbog termokromnih i fotokromnih svojstava aromatskih C-nitrozo spojeva i njihovih azodioksida, takvi sustavi mogli bi pronaći potencijalnu primjenu u molekularnoj elektronici.

Kao i alkiltioli, derivati nitrozobenzena koji u svojoj strukturi sadrže funkcijske skupine sa sumporom se također mogu vezati na površinu zlata preko jake kovalentne veze sumpor–zlato. Iako se derivati nitrozobenzena na površinu zlata mogu vezati i preko tiolne skupine, za njihovo vezanje se češće koristi tiocijanatna skupina koja se pokazala stabilnijom na reakcijske uvjete tijekom sinteze derivata nitrozobenzena, kao i na prisustvo kisika iz zraka u odnosu na tiolnu skupinu.^{86,87} Vezanje organskih molekula s tiocijanatnom skupinom na površinu zlata (111) najvjerojatnije se odvija mehanizmom prikazanim jednadžbom 2. Prvo dolazi do redukcije tiocijanata na površini zlata koju slijedi izlazak cijanida u obliku $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.



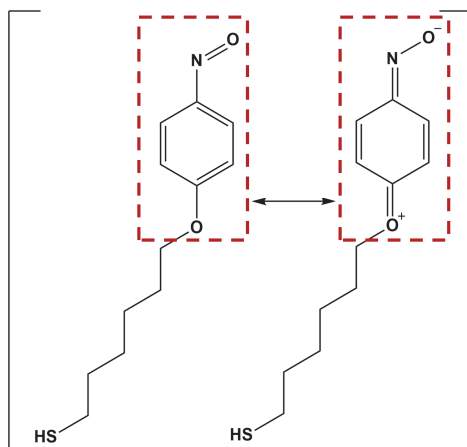
Samoudruživanje aromatskih C-nitrozo spojeva u dvoslojeve na površini Au(111) odvija se uspostavljanjem azodioksidnih veza između nitrozo skupina na međupovršini jednosloja i slobodnih nitrozo molekula iz otopine.^{21,22} Do sada je istraženo vezanje nekoliko različitih derivata nitrozobenzena na površinu zlata (111) preko tiocijanatne ili tiolne skupine te je ustanovljeno da adsorpcijom derivata nitrozobenzena sa sumporom na površinu Au(111) dolazi do nastanka različitih domena koje su pripisane nitrozo jednoslojevima i azodioksidnim dvoslojevima.^{21,22,84,85} To se najbolje može vidjeti na primjeru adsorpcije derivata 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (derivat **1**) na površinu Au(111) kod kojeg su pomoću STM

mikroskopije dobivene slike s molekulskim razlučivanjem te je uspješno određena struktura samoudruženih jednoslojeva i dvoslojeva derivata **1** na površini Au(111).²¹ STM slike visoke razlučivosti jasno pokazuju nastanak triju različitih domena označenih brojevima **1**, **2** i **2'** na slici 25a gdje domena **1** prikazuje samoudružene jednoslojeve derivata **1**, domena **2** prikazuje samoudružene dvoslojeve derivata **1**, dok domena **2'** prikazuje samoudružene dvoslojeve derivata **1** na adatomima zlata (slika 25b). Analizom STM slika određeno je da se molekule derivata **1** unutar jednoslojeva organiziraju u heksagonsku rešetku s razmakom od 0,36 nm između dvije susjedne molekule. Dodatno je uočena Moiré superstruktura s periodičnosti od 1,5 nm te je predloženo da je jednosloj derivata **1** organiziran u heksagonsku $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ strukturu. Molekule derivata **1** se i unutar dvoslojeva samoudružuju u heksagonske strukture s razmakom od 0,4 nm između dvije susjedne molekule. Međutim, kod dvoslojeva derivata **1** uočena je kompleksnija superstruktura, s manjom periodičnosti u odnosu na jednosloj derivata **1**. Također je ustanovljeno da se molekule derivata **1** organiziraju u dvoslojeve na površini Au(111) iz samo nekoliko molekula (označeno bijelom strelicom na slici 25a). Nastanak dvoslojeva derivata **1** na površini Au(111) dodatno je potvrđen i AFM mikroskopijom. Na AFM slikama mogu se uočiti „otoci“ koji su pripisani nastanku dvoslojeva derivata **1**. Iz visinskog presjeka preko profila određena je prosječna visina otoka koja za derivat **1** iznosi 0,9 nm. Budući da ta visina zapravo predstavlja razliku između visina dvoslojeva i jednoslojeva derivata **1**, ona je u vrlo dobrom slaganju s teorijskom duljinom molekule derivata **1** (1,1 nm) što je dodatna potvrda nastanka samoudruženih dvoslojeva derivata **1** na površini Au(111).



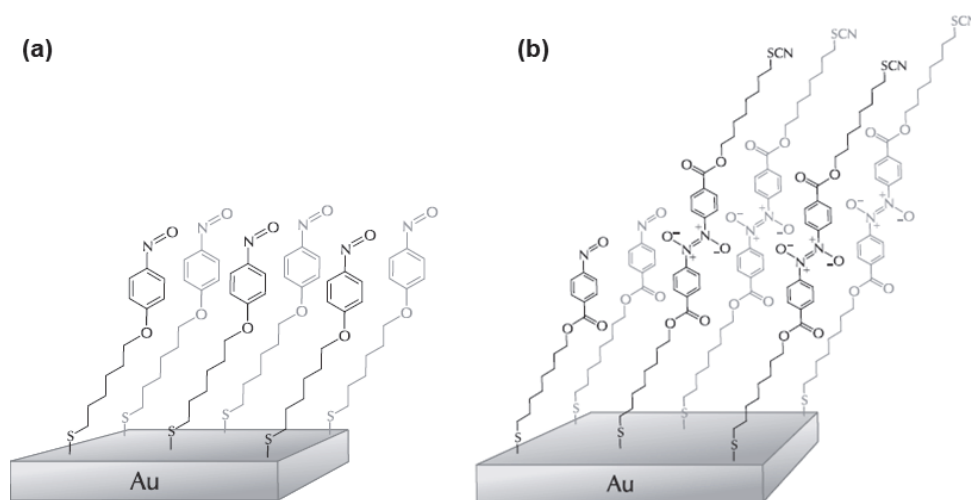
Slika 25. (a) 19 x 19 nm STM slika jednoslojeva i dvoslojeva 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata na Au(111); (b) predloženi model jednoslojeva i dvoslojeva 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata na Au(111). Jednoslojevi su označeni s **1**, dvoslojevi s **2** i **2'**, a bijelom strelicom su označene izolirane molekule dvoslojeva i njihova nukleacija u 2D kristale. Preuzeto i prilagođeno prema ref.²¹

Potrebno je napomenuti da zbog određenih strukturnih karakteristika neki derivati nitrozobenzena ne mogu formirati azodioksidne dvoslojeve na površini Au(111) kao ni dobro uređene jednoslojeve.^{85,88} Naime, ukoliko derivati nitrozobenzena u *ortho*- ili *para*-položaju u odnosu na nitroso skupinu imaju vezan elektron-donirajući supstituent (npr. metoksi ili amino skupinu), tada zbog mogućnosti rezonancijske stabilizacije preko kinoidne strukture (slika 26) ne dolazi do njihovog međusobnog povezivanja u azodioksidge.



Slika 26. Rezonantne strukture derivata nitrozobenzena s elektron-donirajućom skupinom u *para*-položaju.

Takav primjer može se uočiti kod adsorpcije derivata 6-(4-nitrozofenil)heksan-1-tiola kod kojeg je uočeno samo nastajanje slabo uređenih jednoslojeva na površini Au(111) (slika 27a).⁸⁵ Međutim, ukoliko je nitrozobenzenska jedinica vezana preko ugljikovog atoma na alkilni lanac koji na svom kraju sadrži funkcijsku skupinu sa sumporom, kao što je kod derivata bis(4-nitrozofeniletil)disulfida, 8-tiocijanatooktil-4-nitrozobenzoata (slika 27b) ili ranije spomenutog 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata, tada dolazi do nastajanja vrlo dobro uređenih jednoslojeva i dvoslojeva nitrozo derivata na površini Au(111) za koje je utvrđeno da tvore heksagonske strukture.^{21,84,85}



Slika 27. (a) Samoudruženi jednoslojevi derivata 6-(4-nitrozofenil)heksan-1-tiola na površini Au(111); (b) Samoudruženi jednoslojevi i dvoslojevi derivata 8-tiocijanatooktil-4-nitrozobenzoata na površini Au(111). Preuzeto i prilagođeno prema ref.⁸⁴

Nastanak dobro uređenih jednoslojeva i dvoslojeva derivata nitrozobenzena na površini Au(111) može biti onemogućen i zbog steričkih smetnji koje se javljaju između supstituenata vezanih na benzenski prsten. Takav slučaj može se uočiti kod dinitrozo derivata 3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrozobenzoata i 6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrozobenzoata koji u svojoj strukturi sadrže dvije nitrozo skupine koje se međusobno nalaze u *meta*-položaju.²² Zbog takvog položaja nitrozo skupina navedeni dinitrozo derivati se na površini Au(111) organiziraju u slabo uređene jednoslojeve i dvoslojeve jer dolazi do udaljavanja alkilnih lanaca te samim time i do smanjenja van der Waalsovih međumolekulskih interakcija potrebnih za samoudruživanje molekula u dobro uređene jednoslojeve i dvoslojeve.

Osim za dizajn samoudruženih jednoslojeva i dvoslojeva, aromatski C-nitrozo spojevi su potencijalni kandidati i za dizajn samoudruženih višeslojeva na metalnim površinama. Kao što je već spomenuto, ukoliko aromatski C-nitrozo spojevi u svojoj strukturi sadrže dvije ili više nitrozo skupina, tada se oni preko azodioksidnih veza mogu spontano povezivati u azodioksidne polimere ili mreže.^{26,79-81} Zbog zanimljivih elektronskih svojstava nekih aromatskih dinitrozo spojeva, takvi sustavi bi mogli imati potencijalnu primjenu u organskim elektroničkim uređajima.^{19,20} Jedan od takvih primjera je 1D polimer najjednostavnijeg dinitrozo spoja, 1,4-dinitrozobenzena, čija je kristalna struktura nedavno uspješno riješena i koji je okarakteriziran kao novi širokopojasni organski poluvodič s potencijalnom primjenom u fotodetektorima i svjetlosno-emitirajućim diodama (engl. *light emitting diodes*, LEDs).¹⁹ Nadalje, istraživanja su pokazala da se adsorpcijom 1,4-dinitrozobenzena na površinu Au(111) širina zabranjene zone smanjuje s 2,39 eV na 0,68 eV čime se otvara potencijalna mogućnost njegove primjene u organskim tranzistorima s efektom polja (engl. *organic field-effect transistors*, OFETs).²⁰ Međutim, kako bi potencijalna primjena azodioksidnih polimernih filmova kao organskih poluvodiča u elektroničkim uređajima postala realnija, potrebno je dizajnirati uređene filmove odnosno provesti detaljna istraživanja utjecaja eksperimentalnih uvjeta na morfologiju tankih filmova 1,4-dinitrozobenzena i sličnih sustava na površini Au(111).

Poznato je da je samoudruživanje molekula na metalnim površinama dinamički proces na koji značajan utjecaj imaju eksperimentalni parametri kao što su vrsta supstrata, vrsta adsorbata, koncentracija otopine, vrsta otapala, vrijeme adsorpcije, temperatura i dr. U dosad provedenim istraživanjima samoudruživanja aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111) ispitani su derivati nitrozobenzena s jednom ili dvije nitrozo skupine, s različitim načinima vezanja benzenskog prstena na alkilne lance, s različitim duljinama alkilnih lanaca te s različitim funkcijskim skupinama sa sumporom. Međutim, dosadašnja istraživanja samoudruživanja različitih derivata nitrozobenzena na površini Au(111) provedena su pri samo jednom vremenu adsorpcije (oko 24 sata) te pri jednoj koncentraciji otopine (1×10^{-3} mol dm⁻³). Stoga je potrebno provesti detaljnija istraživanja utjecaja eksperimentalnih uvjeta na samoudruživanje i dimerizaciju ili polimerizaciju aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111).

2.2.4. Tehnike karakterizacije samoudruženih organskih molekula na površini zlata (111)

Karakterizacija samoudruženih organskih molekula na površini Au(111) može se provesti pomoću raznih tehnika kao što su elipsometrija, STM mikroskopija, AFM mikroskopija, infracrvena refleksijska apsorpcijska spektroskopija, fotoelektronska spektroskopija, goniometrija kontaktnog kuta, rendgenska fotonska spektroskopija, površinski pojačana Ramanova spektroskopija, fluorescentna spektroskopija i dr.⁸⁹⁻⁹¹

U sklopu ove doktorske disertacije kao tehnike za karakterizaciju samoudruženih organskih molekula na površini Au(111) korištene su elipsometrija, STM mikroskopija i AFM mikroskopija te su one detaljnije opisane u ovom poglavlju. Pomoću elipsometrije može se vrlo precizno odrediti prosječna debljina slojeva organskih molekula na površini Au(111) na mikrometarskoj skali, dok STM i AFM mikroskopija omogućavaju uvid u strukturu, morfologiju i topografiju nastalih slojeva organskih molekula na površini Au(111) na nanometarskoj skali.

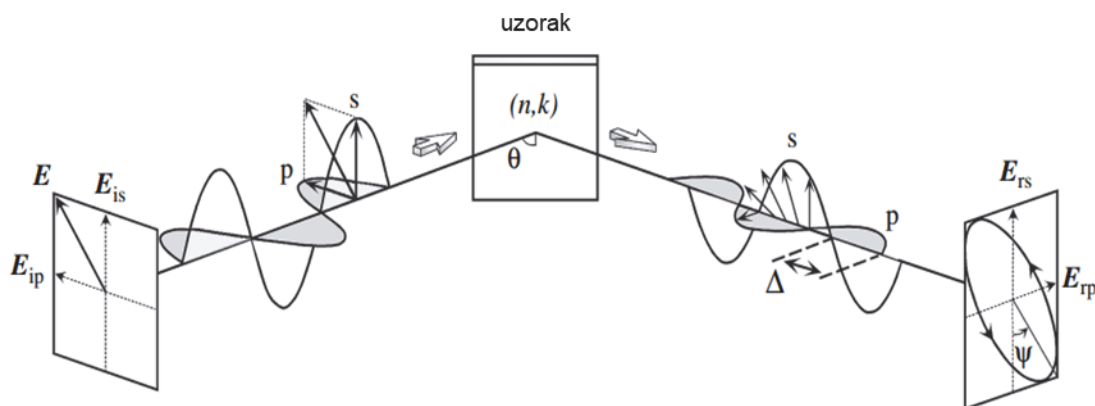
2.2.4.1. Elipsometrija

Elipsometrija, metoda koja se bazira na promjeni polarizirane svjetlosti nakon što se reflektira s optički ravne površine, je vrlo svestrana i možda najčešće korištena metoda za karakterizaciju tankih filmova kao što su samoudruženi jednoslojevi i višeslojevi organskih molekula na metalnim površinama.^{92,93} Osim što je vrlo precizna i može odrediti točnu debljinu vrlo tankih filmova (preciznost od 0,1 Å), elipsometrija je također brza, beskontaktna i nedestruktivna tehnika koja se može vrlo lako koristiti u normalnim laboratorijskim uvjetima. Osim u ambijentalnim uvjetima, uz odabir prikladnih ćelija, elipsometrija se može primjenjivati i *in situ* u eksperimentima gdje se uzorci nalaze pod vakuumom, raznim plinovima ili tekućinama, ali također i u krutinama, ukoliko su one transparentne na zračenje valne duljine od interesa.⁹⁴ Osim za proučavanje adsorpcije organskih molekula na metalne površine, elipsometrija se može primjenjivati i u raznim drugim područjima tehnologije kao i u biološkim primjenama.

Prva elipsometrijska mjerenja provedena su 1890-tih godina u svrhu određivanja optičkih svojstava raznih materijala, a korištenje elipsometrije za određivanje debljine tankih filmova započinje 1940-tih godina.⁹² Elipsometrija pravi procvat doživljava tek razvojem računala i računalnih programa jer bez računalne obrade izmjereni elipsometrijski podaci nemaju puno smisla. Naime, elipsometrijom se ne može direktno izmjeriti debljina nekog filma ili optička svojstva određenog materijala, već se mjeri promjena polarizacije svjetla, nakon što se ono

reflektira s uzorka ili transmitira kroz uzorak, u ovisnosti o valnoj duljini, upadnom kutu i polarizaciji snopa svjetlosti.⁹⁵ Izmjerene vrijednosti se izražavaju preko dvije glavne varijable Ψ i Δ iz kojih se onda mogu odrediti razni drugi parametri od interesa, npr. indeks loma ili debljina filma.

Osnovni princip elipsometrijskih mjerenja prikazan je na slici 28.⁹⁵ Polarizirana svjetlost može se opisati s dva vektora okomita na smjer širenja svjetlosti, p i s . Vektor p se definira tako da leži u upadnoj ravnini, a vektor s je okomit na tu ravninu. Reflektiranjem linearno ili kružno polarizirane svjetlosne zrake s uzorka, ona postaje eliptično polarizirana te otud i dolazi naziv ove tehnike. Nakon refleksije svjetlosti, p - i s -vektori pokazuju različite promjene u amplitudi i fazi. Elipsometrija mjeri upravo te dvije vrijednosti, omjer amplituda (Ψ) i razliku faza (Δ) između p - i s -polarizacije.



Slika 28. Osnovni princip elipsometrijskih mjerenja. Preuzeto i prilagođeno prema ref.⁹⁵

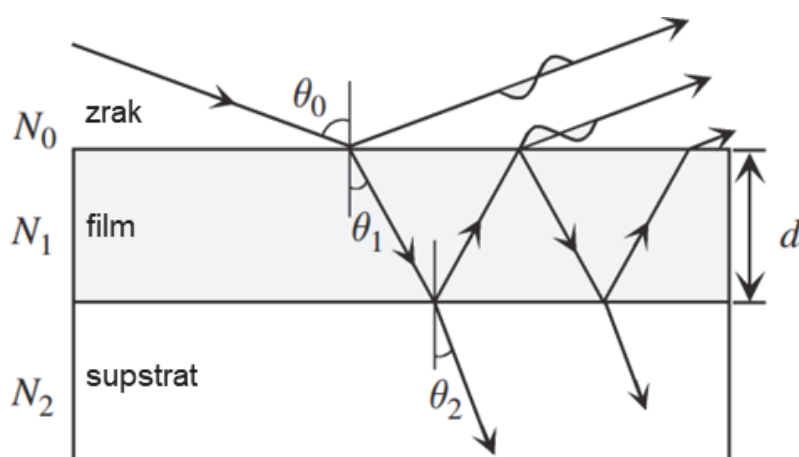
Ukoliko do refleksije dolazi na čistom, nepokrivenom supstratu, tada se Ψ i Δ mogu izraziti jednadžbama 3 i 4 gdje su r_p i r_s Fresnelovi koeficijenti za odgovarajuće komponente svjetlosti, a δ_{rp} i δ_{rs} fazni pomaci reflektiranih komponenti svjetlosti p i s .⁹⁶ Promjena polarizirane svjetlosti nakon refleksije s nepokrivenog supstrata može se izmjeriti preko kompleksnog refleksijskog koeficijenta, ρ , koji se za model zrak-supstrat može prikazati jednadžbom (5).

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (3)$$

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad (4)$$

$$\rho = \tan(\Psi)e^{(i\Delta)} = \frac{r_p}{r_s} \quad (5)$$

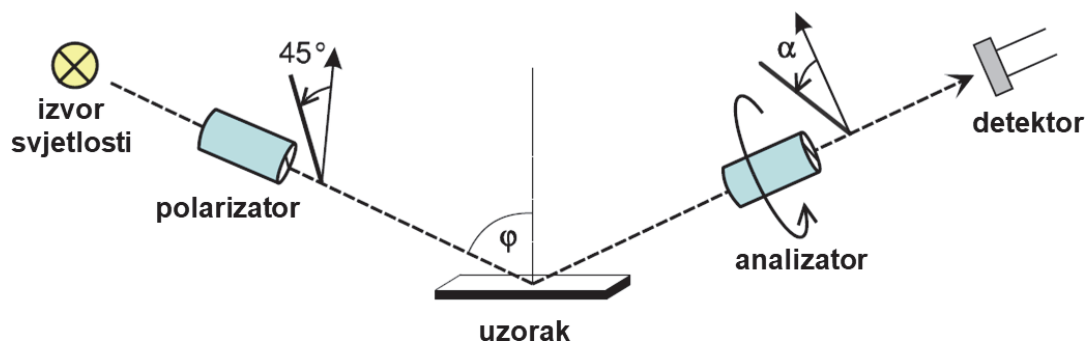
Slika 29 prikazuje optički model koji se sastoji od zraka–tankog filma–supstrata.⁹⁵ Kod ovog modela kompleksni refleksijski koeficijent ρ se može prikazati jednadžbom 6 gdje je N_0 kompleksni indeks loma zraka, N_1 filma, a N_2 supstrata. λ je valna duljina upadne svjetlosti, d debljina filma, a θ_0 upadni kut svjetlosti.⁹⁶ Parametri N_0 , N_2 , kut θ_0 i λ su obično poznati od prije, a vrijednosti N_1 i debljina filma mogu se odrediti iz izmjerenih vrijednosti Ψ i Δ na temelju prikladnog modela.



Slika 29. Optički model koji se sastoji od zraka, filma i supstrata. Preuzeto i prilagođeno prema ref.⁹⁵

$$\rho = f(N_0, N_1, N_2, \lambda, d, \theta_0) \quad (6)$$

Shematski prikaz glavnih dijelova elipsometra prikazan je na slici 30. Svaki elipsometar sastoji se od pet glavnih dijelova, a to su: izvor svjetlosti, polarizator, uzorak, analizator i detektor.⁹² Postoji nekoliko različitih vrsta izvedbi samog elipsometra. Najčešće korišteni je elipsometar s rotirajućim analizatorom. On se sastoji od dvije ruke koje se mogu pomicati ovisno o željenom upadnom kutu svjetlosne zrake na uzorak. Upadni kut svjetlosne zrake jednak je kutu reflektirane zrake te je najčešće u rasponu od 45° do 90° . Na lijevoj ruci nalazi se izvor svjetlost i polarizator, a na desnoj ruci rotirajući analizator i detektor.



Slika 30. Shematski prikaz elipsometra s rotirajućim analizatorom. Preuzeto i prilagođeno prema ref.⁹⁴

Izvor svjetlosti može biti monokromatski (npr. laser) ili polikromatski (npr. ksenonska lampa).⁹² Monokromatski izvori svjetlosti emitiraju svjetlost samo jedne određene valne duljine, dok polikromatski izvori svjetlosti mogu emitirati širi raspon valnih duljina. Za elipsometrijska mjerenja mogu se koristiti valne duljine od infracrvenog do ultraljubičastog dijela spektra. Polarizator i analizator su optički instrumenti koji mijenjaju polarizaciju svjetlosne zrake kako ona prolazi kroz njih. Polarizator nepolariziranu svjetlost pretvara u linearno polariziranu svjetlost koja onda pod određenim kutom pada na uzorak. Ukoliko se nakon polarizatora postavi dodatni element, kompenzator, tada se svjetlost kružno polarizira. Kako se polarizirana svjetlosna zraka reflektira s uzorka, tako ona postane eliptično polarizirana. Eliptično polarizirana svjetlost reflektira se prema analizatoru koji se rotira najčešće na brzini između 10 i 60 Hz. Rotirajući analizator omogućuje prolazak svjetlosti u diskretnim intervalima rotacije motora koji generiraju pulseve čiji intenzitet mjeri detektor. Detektor pretvara svjetlosne signale u elektronički signal kako bi se odredila polarizacija reflektiranog svjetla. Polarizacija reflektiranog svjetla se uspoređuje s polarizacijom upadnog svjetla te se na temelju izmjerenih razlika određuje promjena polarizacije koju uzrokuje refleksija s uzorka. Iz eksperimentalno određenih podataka Ψ i Δ mogu se odrediti nepoznata optička svojstva ispitivanog uzorka korištenjem prikladnog modela.⁹⁷

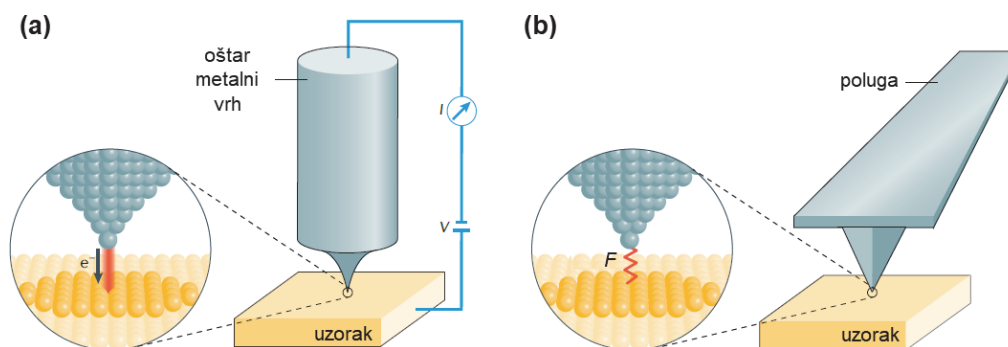
Elipsometrija je standardna tehnika za određivanje debljine nastalih SAM-ova na površini zlata, kao i za određivanje kinetike nastanka SAM-ova, ali i za proučavanje nastanka samoudruženih višeslojeva organskih molekula na površini zlata.^{98–104}

2.2.4.2. Mikroskopija s pretražnim sondama (SPM)

Razvoj mikroskopa s pretražnim sondama (engl. *scanning probe microscope*, SPM) omogućio je znanstvenicima ostvarenje dugo iščekivanog sna, a to je vizualizaciju atoma na površinama. Prvi proizvedeni SPM bio je pretražni tunelirajući mikroskop (engl. *scanning tunneling microscope*, STM) kojeg su 1982. godine u istraživačkom laboratoriju IBM u Zürichu izumili znanstvenici G. Binnig i H. Rohrer te su za taj izum dobili Nobelovu nagradu iz fizike 1986. godine.¹⁰⁵ Osim STM-a, u mikroskope s pretražnim sondama se ubraja i mikroskop atomskih sila (engl. *atomic force microscope*, AFM), ali i mnoge druge inačice AFM-a i STM-a koje su se razvile tokom godina.¹⁰⁶

Osnovni dijelovi svakog SPM-a su oštar vrh, skener izgrađen od piezoelektričnog materijala te upravljačka elektronika.^{105–107} Pomicanjem oštrog vrha po površini uzorka skupljaju se određene informacije koje omogućuju uvid u elektronska, vibracijska, optička, magnetska, (bio)kemijska i mehanička svojstva uzorka. Vrh je najčešće pričvršćen na skener koji omogućava kretanje vrha u x -, y - i z -smjeru po površini. Skener je izgrađen od piezoelektričnog materijala koji se pod utjecajem određenog napona produljuje ili skraćuje u određenom smjeru te na taj način omogućava pomicanje vrha. Primjena određenog napona kontrolirana je upravljačkom elektronikom te je to vrlo osjetljiv sustav koji omogućava precizno pomicanje vrha za 0,1 pm.

I STM i AFM koriste oštar vrh za oslikavanje površine (slika 31), a glavna razlika između ta dva mikroskopa su različiti povratni signali koji se prikupljaju tokom snimanja i služe za održavanje stalnih interakcija između vrha i uzorka.^{105–107} STM mjeri struju koja tunelira između vrha i uzorka tokom snimanja (slika 31a), dok AFM detektira silu koja se javlja između vrha i uzorka (slika 31b). Detaljniji opis STM-a i AFM-a bit će dan u poglavljima koja slijede.



Slika 31. Osnovni modeli SPM-a: (a) STM i (b) AFM. Oba mikroskopa koriste oštre vrhove za oslikavanje površine, ali različite povratne signale. STM mjeri tunelirajuću struju između vrha i uzorka, dok AFM detektira sile koje se javljaju između vrha i uzorka. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁰⁶

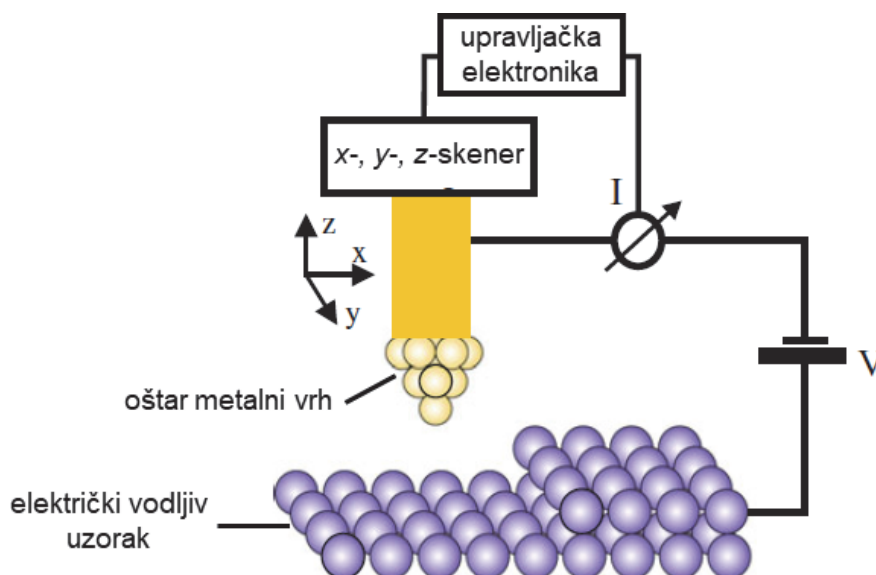
Razvoj mikroskopije s pretražnim sondama bila je ključna inovacija za razvoj nanotehnologije te je danas standardna tehnika karakterizacije uzoraka na nanometarskoj i atomskoj skali u inženjerstvu, fizici, kemiji, biologiji i znanosti o materijalima. Osim karakterizacije uzoraka, SPM se može koristiti i za modifikiranje same površine uzorka. Oštri vrhovi mogu poslužiti kao male nanoručice koje mogu pomicati pojedinačne atome ili molekule po površini uzorka.^{108–110}

2.2.4.3. Pretražna tunelirajuća mikroskopija (STM)

Pretražni tunelirajući mikroskop može se koristiti samo za karakterizaciju uzoraka koji provode električnu struju jer se oslikavanje površine uzorka kod STM-a temelji na struji tuneliranja koja se javlja između vrha i uzorka.^{105–107,111} Vrhovi koji se koriste u STM-u su također napravljeni od materijala koji provode električnu struju, najčešće volframa ili legure platina-iridij. Shematski prikaz STM-a s metalnim vrhom prikazan je na slici 32. U većini uređaja oštar metalni vrh pričvršćen je na piezoelektrični skener koji omogućava približavanje vrha na vrlo malu udaljenost od uzorka, ali i pomicanje vrha iznad površine uzorka tijekom snimanja. Uzorak i vrh se nalaze pod naponom i kad se vrh približi uzorku na udaljenost od oko 0,3 do 1 nm, omogućava se preskok elektrona s uzorka na vrh i obrnuto, tj. dolazi do pojave struje tuneliranja. Jakost struje tuneliranja (I) je najčešće u nanoamperskim veličinama, a sa smanjenjem udaljenosti između uzorka i vrha (d), dolazi do eksponencijalnog povećanja jakosti struje, što se može prikazati aproksimacijom:

$$I \sim e^{-2kd}$$

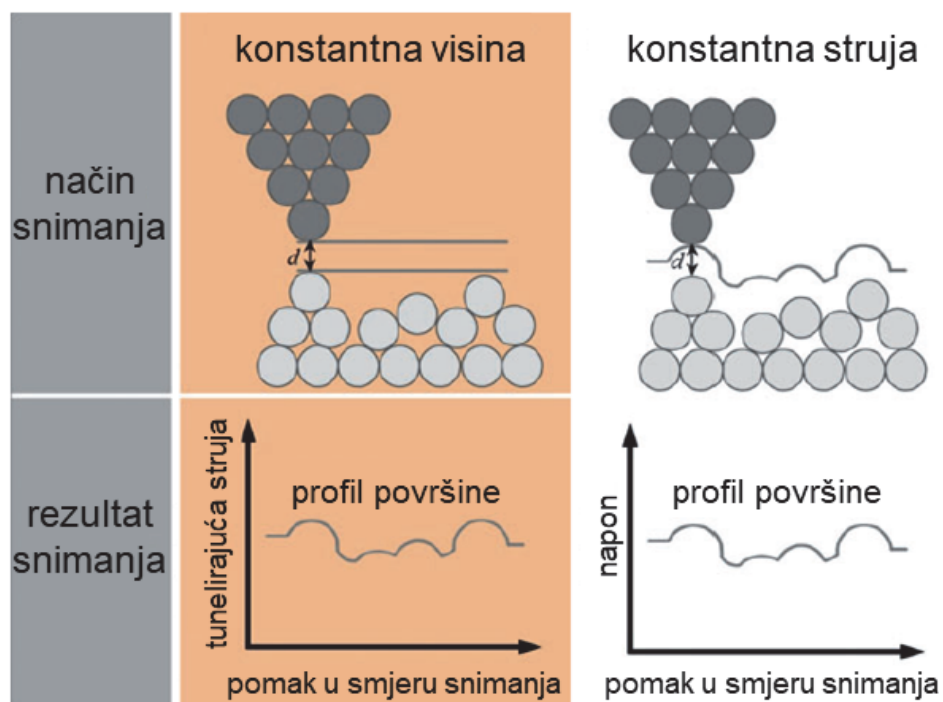
gdje je k konstanta. Na temelju te aproksimacije može se iz jačine struje tuneliranja vrlo precizno odrediti udaljenost između uzorka i vrha.



Slika 32. Shematski prikaz STM-a. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁰⁷

Snimanje STM-om se može provoditi u dva načina rada, a to su način konstantne visine i način konstantne struje. U prvom načinu rada vrh se pomiče iznad uzorka na konstantnoj visini, a promjene na površini uzorka uzrokuju promjene u struji tuneliranja (slika 33). Te promjene u jakosti struje tuneliranja, koje se javljaju kako vrh prelazi po površini uzorka, se koriste za generiranje topografske slike površine uzorka. Ovaj način snimanja je vrlo brz, ali može se koristiti samo za pretežno ravne površine jer u protivnom može doći do oštećenja vrha i uzorka ako se na površini uzorka pojavi neka uzvisina.

U uobičajenom načinu rada konstantne struje koriste se povratni signali kako bi se stalno namještala udaljenost između uzorka i vrha tako da jakost struje tuneliranja između njih ostane konstantna (slika 33). Povratni signali su zapravo napon koji je potrebno primijeniti na piezoelektrični skener u z-smjeru kako bi se održala prikladna udaljenost između vrha i uzorka. Na temelju primijenjenog napona, tj. promjene visine vrha tokom snimanja površine konstruira se topografska slika površine uzorka. Prednost ovog načina snimanja je što se može koristiti i za snimanje nepravilnih uzoraka jer se udaljenost između vrha i uzorka stalno korigira tijekom snimanja, a nedostatak da je snimanje nešto sporije.



Slika 33. Dva osnovna načina rada STM-a: način konstantne visine i način konstantne struje. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹¹¹

Primjene STM-a su zaista raznovrsne, a najvažnija karakteristika ovog uređaja je što omogućava karakterizaciju površina uzoraka s atomskim razlučivanjem u stvarnom prostoru i vremenu. Od izuma mikroskopa pa sve do danas, snimanje s STM-om je znatno napredovalo te se može provoditi u vakuumu, na zraku, pod raznim plinovima, ali i u otopinama. Snimanje se može provoditi na temperaturama od nekoliko kelvina pa sve do 400-tinjak kelvina, a za mjerenje se može istovremeno koristiti i više vrhova.^{112–114} STM se najčešće koristi za karakterizaciju elektronskih svojstva čvrstih površina, određivanje strukture tankih slojeva organskih poluvodiča, proučavanje površinskih dinamičkih procesa na atomskoj skali, manipulaciju atomima na površini i dr.¹¹¹ Neke od mana STM-a su što može snimati samo uzorke koji provode električnu struju te što je vrlo osjetljiv na vibracije iz okoline.

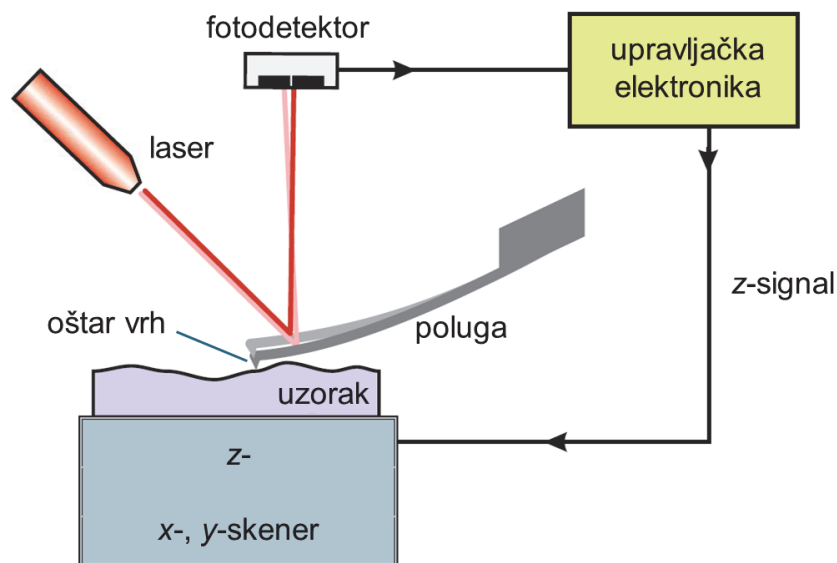
STM je ključan alat i za proučavanje samoudruživanja raznih organskih molekula na površini zlata. Koristi se za proučavanje dinamike vezanja molekula na površinu Au(111), određivanje kompleksnih struktura nastalih SAM-ova, proučavanje utjecaja različitih terminalnih skupina na samoudruživanje molekula, karakterizaciju mješovitih SAM-ova, ali i

pojedinačnih molekula na površini Au(111), proučavanje nastalih adatomska zлата, utjecaj temperature na nastajanje SAM-ova, za litografiju i dr.¹¹⁵⁻¹³⁰

2.2.4.4. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

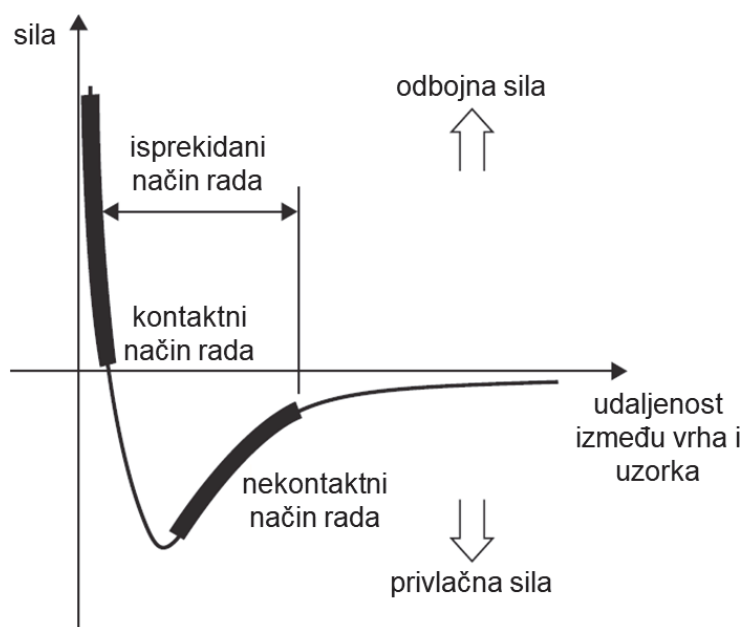
Mikroskop atomskih sila (engl. *atomic force microscope*, AFM) izumili su 1985. godine znanstvenici G. Binnig, C. F. Quate i Ch. Gerber zbog potrebe karakterizacije šireg spektra uzoraka na nanometarskim i atomskim skalama.¹³¹ Mjerenja AFM-om, kao i STM-om, mogu se provoditi u vakuumu, pri ambijentalnim uvjetima, pod raznim plinovima i u tekućinama, kao i na visokim i niskim temperaturama.¹⁰⁶ No, za razliku od STM-a, AFM može snimati različite vrste uzoraka, neovisno o tome provode li električnu struju ili ne. Razlog tome je što AFM mjeri sile koje se javljaju između vrha i uzorka, a ne struju tuneliranja.

Na slici 34 su prikazani osnovni dijelovi AFM-a, a to su poluga ili sonda koja ima oštar vrh na jednom kraju, piezoelektrični skener, laser, fotodetektor i upravljačka elektronika.^{105,106} Oštri vrhovi koji se koriste kod AFM mjerenja su obično dugi nekoliko μm , a široki manje od 10 nm te su pričvršćeni na slobodan kraj poluge duge oko 100 do 200 μm . I vrhovi i poluge su izgrađeni od kemijski inertnih materijala, najčešće od Si, SiO₂ ili Si₃N₄. Uzorak je obično pričvršćen na piezoelektrični skener koji omogućava vrlo precizno pomicanje uzorka u x-, y- i z-smjeru. Približavanjem vrha površini uzorka dolazi do otklona poluge zbog utjecaja privlačnih ili odbojnih sila između uzorka i vrha. Otkloni poluge mjere se fotodetektorom koji detektira refleksije laserske zrake sa stražnjeg djela poluge. Izmjereni otkloni poluge koriste se za generiranje topografske slike površine uzorka.



Slika 34. Shematski prikaz AFM-a. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁰⁷

Sile koje se javljaju između vrha i uzorka, ovisno o njihovoj udaljenosti, prikazane su na slici 35.¹⁰⁵ Ukoliko se vrh i uzorak nalaze na velikoj udaljenosti, sila između njih je nemjerljiva. Približavanjem vrha i uzorka između njih se javlja privlačna sila, dok na vrlo malim udaljenostima sila između uzorka i vrha postaje odbojna.



Slika 35. Krivulja sila interakcija između uzorka i vrha. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁰⁵

Budući da se AFM poluga ponaša kao opruga i otklanja se proporcionalno primijenjenoj sili, moguće je na temelju Hook-ovog zakona izračunati silu između vrha i uzorka prema jednadžbi 7:

$$F = -k \times z \quad (7)$$

gdje je F sila, k konstanta opruge, tj. poluge, a z mjera za otklon poluge.¹⁰⁷ Otklon poluge z mjeri se pomoću laserske zrake koja se reflektira s njene poleđine na fotodetektor. Ovisno o vrsti sile koja se detektira postoje tri načina rada AFM-a: kontakti, nekontakti i tapkajući način rada (slika 35).^{105–107}

U kontaktnom načinu rada vrh ostvaruje mehanički kontakt s površinom uzorka, tj. vrh se održava na udaljenosti manjoj od nekoliko Å od površine uzorka. Na toj udaljenosti između uzorka i vrha javljaju se odbojne sile te dolazi do konstantnog otklona poluge koji se mijenja ovisno o topografiji površine. Na temelju povratnih informacija, stalno se mijenja pozicija z -skenera kako bi sila, a samim time i udaljenost između vrha i površine uzorka bila konstantna. Iz stalnih promjena pozicije z -skenera određuje se topografija površine uzorka.

Kod nekontaktnog načina rada poluga, tj. opruga vibrira u blizini površine uzorka na rezonantnoj frekvenciji od oko 100 do 400 Hz i s amplitudom od 10 do 100 Å. Kako se vrh približava površini uzorka, mijenja se rezonancijska frekvencija opruge, a samim time i amplituda opruge. Prilikom snimanja mjere se ili vibracijska amplituda ili rezonancijska frekvencija opruge te se one pokušavaju održati konstantnima. To se postiže stalnim namještanjem udaljenosti između vrha i uzorka, tj. namještanjem visine skenera. Na temelju povratnih signala koji se koriste za namještanje stalne udaljenosti između vrha i uzorka dobiva se topografska slika površine uzorka. Kod nekontaktnog načina snimanja prevladavaju privlačne sile između uzorka i vrha. Snimanje je obično sporije nego u kontaktnom načinu rada, ali je nekontakti način bolji za snimanje mekih uzoraka, kao što su polimeri ili biološki uzorci, ali i tekući uzorci.

Tapkajući ili isprekidani način rada je zapravo hibrid dva prethodna načina rada te se kod snimanja ovim načinom izmjenjuju privlačne i odbojne sile između uzorka i vrha. Tapkajući način rada je vrlo sličan nek kontaktnom načinu. Slika površine uzorka se također generira praćenjem vibracijske amplitude ili promjenama u rezonantnoj frekvenciji opruge koje se kontroliraju stalnim namještanjem udaljenosti između vrha i uzorka. Jedina razlika je što se vrh kod tapkajućeg načina prilikom vibriranja opruge dovodi puno bliže površini uzorka te je gotovo dodiruje. Prednosti tapkajućeg načina rada su da će teže doći do oštećenja vrha nego

kod kontaktnog načina te da je efikasniji za snimanje površina s većim promjenama u visini od nekontaktnog načina rada.

Pomoću AFM-a teže je postići atomsko ili molekulsko razlučivanje nego STM-om, ali suvremeni AFM uređaji su toliko razvijeni da je moguće simultano proučavanje različitih fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava u živim i neživim uzorcima.^{132–134} Zbog toga je AFM jedan od najzastupljenijih mikroskopa u raznim istraživačkim laboratorijima diljem svijeta, ali i industrijskim pogonima. AFM se također uvelike koristi kod proučavanja samoudruživanja organskih molekula na površini zlata, a najčešće za određivanje topografskih karakteristika i strukture nastalih SAM-ova organskih molekula na površini Au(111).^{117,135–137}

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i metode

3.1.1. Materijali

U eksperimentalnom dijelu doktorske disertacije korištene su sljedeće kemikalije:

4-nitroacetofenon ($M_r = 165,15$; *Sigma*); tionil-klorid ($M_r = 118,97$; *Sigma*); dietil-eter (*J.T. Baker*); etanol (*LabExpert*); tetrahidrofuran (THF; *Fisher Chemical*); dimetilformamid (DMF; *Lach-Ner*); natrijev hidroksid (NaOH; $M_r = 39,997$; *T.T.T.*); cink u prahu ($M_r = 65,38$; *Gram mol*); klorovodična kiselina (HCl; *Gram mol*); aceton (*Gram mol*); kalijev hidroksid (KOH; $M_r = 56,106$; *Gram mol*); 1,4-fenilendiamin (benzen-1,2-diamin; $M_r = 108,14$; *Sigma*); benzidin (1,1'-bifenil-4,4'-diamin; $M_r = 184,24$; *Kemika*); 4,4'-diaminodifenilmetan (4,4'-metilendianilin; $M_r = 198,27$; *Fluka*); 4,4'-oksidianilin (bis(4-aminofenol)-eter; $M_r = 200,36$; *Aldrich*); 4,4'-diaminodifeniletan (4-[2-(4-aminofenil)etil]anilin; $M_r = 212,29$; *Sigma*); 4,4'-diaminobenzofenon (bis(4-aminofenil)metanon, $M_r = 212,25$; *Aldrich*); 4,4'-diaminodifenilsulfid (4-(4-aminofenil)sulfanilanilin; $M_r = 216,30$; *Aldrich*); 4-nitrobenzonitril ($M_r = 148,12$; *Merck-Sobuehardt*); trifluormetansulfonska kiselina ($M_r = 150,05$; *Fischer Chemical*); dimetil-sulfoksid (DMSO; *Gram mol*); 10 % Pd/C (*Aldrich*); 1,4-dioksan (*Merck*); hidrazin-hidrat ($M_r = 32,05$; *Fluka*); natrijev tetrahidridoborat (NaBH₄; $M_r = 37,83$; *Scharlau*); toluen (*Gram mol*); bakrov(I) bromid ($M_r = 143,45$; *Thermo Scientific*); piridin (*Sigma-Aldrich*); 4-nitrobenzaldehyd ($M_r = 151,12$; *Tokyo Chemical Industry*); amonijev acetat ($M_r = 77,08$; *Gram mol*); ledena octena kiselina (*LabExpert*); tris(4-nitrofenil)amin ($M_r = 380,32$; *BLDpharm*); dimeća dušična kiselina (*Honeywell*); 1,1,2,2-tetrafeniletan ($M_r = 332,42$; *chemPUR*); diklormetan (DCM; $M_r = 84,93$; *Carlo Erba Reagents*); Raney nikal (*Gilman*); acetanhidrid ($M_r = 102,09$; *Carlo Erba*); propionska kiselina (*Carlo Erba*); pirol ($M_r = 67,09$; *Tokyo Chemical Industry*); kositrov(II) klorid dihidrat ($M_r = 225,65$; *VWR Chemicals*); amonijak (*Gram mol*); cinkov(II) acetat dihidrat ($M_r = 219,51$; *VWR Chemicals*); kloroform (*Gram mol*); natrijev sulfat ($M_r = 142,04$; *Gram mol*); metanol (*Gram mol*); 1,3,5-triazin-2,4,6-triamin (melamin; $M_r = 126,12$; *Merck-Sobuehardt*); benzen (*T.T.T.*); 1-bromadamantan ($M_r = 215,13$; *Thermo Scientific*); aluminijev(III) klorid ($M_r = 133,34$; *Sigma-Aldrich*); tert-butilbromid ($M_r = 137,02$; *Sigma-Aldrich*); 4-nitrobenzojeva kiselina ($M_r = 167,12$; *Sigma-Aldrich*);

natrijev hidrid ($M_r = 32,05$; *Fluka*); 1,3-dibromopropan ($M_r = 201,88$; *Merck KGaA*); amonijev klorid ($M_r = 53,49$; *Kemika*); etil-acetat (*Carlo Erba*); petroleter (*Carlo Erba*); kalijev tiocijanat ($M_r = 97,181$; *ReagentPlus*[®]); 1,2-dimetoksietan (*Alfa Aesar*); željezov(III) klorid heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$; $M_r = 162,2$; *Kemika*); 1,6-dibromheksan ($M_r = 243,97$; *Sigma-Aldrich*); *Oxone*[®] ($M_r = 307,38$; *Sigma-Aldrich*); natrijev klorid; natrijev hidrogenkarbonat ($M_r = 84,01$; *Kemika*); koncentrirana sumporna kiselina (*Merck*); 30%-tni vodikov peroksid (*Gram mol*).

Sve korištene kemikalije bile su analitičke čistoće te su korištene bez daljnjeg pročišćavanja. Tijek reakcija praćen je tankoslojnom kromatografijom na pločicama silikagela 60F₂₅₄ (*Merck*), a detekcija je provedena pomoću joda i UV zračenja. Za pročišćavanje produkata korištena je kromatografija na stupcu sa silikagelom veličine zrnaca 0,0063–0,200 mm (*Sigma-Aldrich*).

3.1.2. Tehnike za strukturnu karakterizaciju spojeva

Za strukturnu karakterizaciju sintetiziranih spojeva korištene su tehnike IR spektroskopija i spektroskopija NMR u otopini i čvrstom stanju.

IR spektri snimani su na *PerkinElmer UATR Two* spektrometru u području od 4000 do 400 cm^{-1} uz spektralno razlučivanje od 4 cm^{-1} tehnikom prigušene totalne refleksije (engl. *attenuated total reflectance*, ATR). Konačni spektar dobiven je uprosječivanjem rezultata 10 uzastopnih mjerenja.

Otopinski spektri ¹H NMR i ¹³C NMR snimani su na uređaju *Bruker Avance III HD 400 MHz* pri temperaturi od 298 K u cjevčicama promjera 5 mm. Kao otapalo su korišteni deuterirani kloroform (CDCl_3) i deuterirani dimetil-sulfoksid (DMSO-d_6), a kao unutarnji standard tetrametilsilan (TMS).

Spektri NMR krutih uzoraka snimani su na spektrometru *Bruker Avance Neo 400 MHz*, *Bruker Avance III HD 400 MHz* i *Bruker Avance Neo 600 MHz* pri brzini vrtnje od 10, 12 odnosno 15 kHz tehnikom ¹³C CP/MAS. Spektri ¹³C CP/MAS NMR referirani su prema heksametilbenzenu kao vanjskom standardu.

,

3.2. Sinteza poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama

Za sintezu poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama (azo polimera) korištene su tri različite sintetske metode: reakcije redukcije aromatskih nitro monomera uz cink ili natrijev tetrahidridoborat kao reducens, reakcije oksidacije aromatskih amino monomera uz bakrov(I) bromid i reakcije kondenzacije aromatskih nitro i amino monomera u bazičnim uvjetima. Kao polazni monomeri za sintezu azo polimera korišteni su različiti aromatski nitro i/ili amino derivati s trifunkcionaliziranim (trifenilbenzen, trifeniltriazin, trifenilpiridin, trifenilamin) i tetrafunkcionaliziranim (tetrafeniletan, tetrafenilporfirin, tetrafeniladamantan) središnjim jedinicom. Svi navedeni monomeri, osim komercijalno dostupnog nitro monomera s trifenilaminskom središnjom jedinicom, sintetizirani su iz odgovarajućih komercijalno dostupnih spojeva. U reakcijama kondenzacije, osim prethodno navedenih tri- i tetrafunkcionaliziranih monomera, korišteni su i strukturno različiti komercijalno dostupni aromatski diamino (1,4-fenilendiamin, benzidin, 4,4'-diaminodifenilmetan, 4,4'-oksidianilin, 4,4'-diaminodifeniletan, 4,4'-diaminobenzofenon, 4,4'-diaminodifenilsulfid) i triamino (melamin) derivati.

Identifikacija sintetiziranih spojeva provedena je pomoću IR spektroskopije i spektroskopije NMR u otopini i/ili čvrstom stanju. Porozni organski polimeri dodatno su okarakterizirani i elementnom analizom koja je provedena u Laboratoriju za analitičke usluge Instituta Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska (uređaj: *Perkin Elmer, 2400 Series II CHNSO Analyzer*) i u Geokemijskom laboratoriju Hrvatskog geološkog instituta, Zagreb, Hrvatska (uređaj: *CN analizator Thermo Fischer Scientific Flash 2000*).

3.2.1. Sinteza spojeva s benzenskom središnjom jedinicom

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

Spoj **TNPB** sintetiziran je prema modificiranom literaturnom postupku.¹³⁸ 4-Nitroacetofenon (10 g; 0,061 mol) otopi se u 18 mL etanola te se smjesa zagrije do refluksa. Zatim se u reakcijsku smjesu dokapa 7,6 mL tionil-klorida (0,105 mol) te se smjesa nastavi refluksirati još 3 sata. Po završetku reakcije, reakcijska smjesa se ohladi i profiltrira preko sinter lijevka, a zatim se talog temeljito ispere s vodom, dietil-eterom i etanolom. Dobiveno je 5,61 g žuto-narančastog praškastog spoja **TNPB** uz iskorištenje reakcije od 64 %.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 1663; 1592; 1508; 1341; 1105; 841; 748; 689.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 145,7; 138,6; 129,9; 127,8; 125,8; 121,8.

3.2.1.2. *Sinteza azo polimera AZO-B-P1*

Sinteza azo polimera **AZO-B-P1** provedena je prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.¹⁴ Spoj **TNPB** (500 mg; 1,13 mmol) otopi se u smjesi otapala THF-a (7 mL) i DMF-a (8 mL). U reakcijsku smjesu se zatim doda otopina NaOH (723 mg u 1,5 mL de-ionizirane vode) i aktivirani cink (665 mg; 10,2 mmol). Zatim se reakcijska smjesa zagrijava 36 sati na temperaturi od 65 °C. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, smjesa se ulije u 100 mL HCl ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$) i miješa 1 sat. Zatim se profiltrira te se talog ispere s vodom, acetonom i THF-om. Nakon sušenja na 140 °C pod vakuumom 5 sati dobiveno je 394 mg spoja **AZO-B-P1** u obliku crvenog krutog produkta uz iskorištenje reakcije od 50 %.

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3356; 1593; 1509; 1448; 1392; 1346; 841.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 151,9; 142,7; 127,7; 123,3; 115,0.

Elementna analiza: 69,93 %C (izračunato: 83,46); 10,14 %N (izračunato: 12,17).

3.2.1.3. *Sinteza azo polimera AZO-B-P2–AZO-B-P8*

Azo polimeri **AZO-B-P2–AZO-B-P8** sintetizirani su prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.⁹ Sinteze su provedene prema istom općenitom postupku, a razlikuju se samo po polaznim diamino spojevima (tablica 1). Spoj **TNPB** (500 mg; 1,13 mmol), diamino spoj (1,70 mmol) i KOH (634 mg; 11,3 mmol) otope se u 50 mL DMF-a. Reakcijska smjesa se zagrije do refluksa u atmosferi dušika te se nastavi refluksirati u inertnoj atmosferi 24 sata. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, reakcijska smjesa se ulije u 300 mL destilirane vode te se nastavi miješati 1 sat na sobnoj temperaturi, a zatim se profiltrira te se talog ispere s vrućom destiliranom vodom, acetonom i THF-om. Dobiveni kruti produkt se potom suši na 140 °C pod vakuumom 5 sati.

Tablica 1. Popis polaznih amino spojeva, mase i boje izoliranih azo polimera te iskorištenja reakcija.

| Azo polimer | Amino spoj | Masa polimera (mg) | Boja polimera | Iskorištenje reakcije (%) |
|--------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------------------|
| AZO-B-P2 | 1,4-fenilendiamin | 396 | crna | 78 |
| AZO-B-P3 | benzidin | 242 | crna | 41 |
| AZO-B-P4 | 4,4'-diaminodifenilmetan | 175 | crna | 29 |
| AZO-B-P5 | 4,4'-oksidianilin | 430 | crna | 70 |
| AZO-B-P6 | 4,4'-diaminodifeniletan | 384 | crna | 61 |
| AZO-B-P7 | 4,4'-diaminobenzofenon | 241 | crna | 39 |
| AZO-B-P8 | 4,4'-diaminodifenilsulfid | 197 | crna | 31 |

AZO-B-P2

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3356; 1591; 1509; 1446; 1390; 1342; 1106; 841; 748; 690.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 151,7; 146,2; 139,6; 128,0; 123,1; 115,3.

Elementna analiza: 57,84 %C (izračunato 80,16); 9,59 %N (izračunato 15,58).

AZO-B-P3

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3361; 3030; 1590; 1513; 1441; 1388; 1342; 833.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 151,5; 146,3; 141,6; 127,3; 115,5.

Elementna analiza: 71,26 %C (izračunato 82,26); 10,35 %N (izračunato 13,32).

AZO-B-P4

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3358; 1590; 1510; 1443; 1388; 1341; 832.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 151,5; 146,4; 141,6; 128,5; 123,8; 115,4; 40,1.

Elementna analiza: 71,88 %C (izračunato 82,35); 10,46 %N (izračunato 12,98).

AZO-B-P5

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3353; 1590; 1494; 1444; 1390; 1341; 827.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 151,9; 146,5; 142,8; 127,6; 123,3; 115,8.

Elementna analiza: 70,55 %C (izračunato 79,83); 11,12 %N (izračunato 12,93).

AZO-B-P6

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3359; 2923; 2851; 1590; 1512; 1441; 1390; 1342; 825.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 151,7; 146,5; 141,2; 128,4; 123,8; 115,3; 37,0.

Elementna analiza: 72,44% C (izračunato 82,44); 10,64 %N (izračunato 12,65).

AZO-B-P7

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3342; 1587; 1512; 1434; 1391; 1346; 829.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 194,7; 151,9; 141,5; 129,8; 114,2.

Elementna analiza: 74,64 %C (izračunato 80,27), 11,23 %N (izračunato 12,65).

AZO-B-P8

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3364; 1590; 1510; 1444; 1391; 1341; 840.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 151,5; 145,9; 139,6; 127,5; 124,1; 116,3.

Elementna analiza: 71,77 %C (izračunato 77,54); 10,58 %N (izračunato 12,56).

3.2.2. Sinteza spojeva s triazinskom središnjom jedinicom**3.2.2.1. Sinteza 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (TNPT)**

Sinteza spoja **TNPT** provedena je prema literaturnom postupku.¹³⁹ Smjesa 4-nitrobenzoni-trila (4,0 g; 33,6 mmol) i trifluormetansulfonske kiseline (4 mL) zagrije se do temperature vrenja te se nastavi zagrijavati na toj temperaturi 18 sati. Reakcijska smjesa se zatim ulije u 100 mL destilirane vode pri čemu dolazi do taloženja produkta. Nastali talog se profiltrira i ispere s destiliranom vodom i vrućim DMSO-om te se osuši pod vakuumom. Dobiveno je 3,39 g svjetlo sivog krutog spoja **TNPT** uz iskorištenje reakcije od 85 %.

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 1531; 1414; 1334; 1105; 1010; 824; 743; 684.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 169,3; 149,8; 140,0; 131,0; 123,2.

3.2.2.2. Sinteza 2,4,6-tris(4-aminofenil)-1,3,5-triazina (TAPT)

Sinteza spoja **TAPT** provedena je prema modificiranom literaturnom postupku.¹³⁹ Smjesa **TNPT** (2,0 g; 4,5 mmol), 10 % Pd/C (0,247 g), 61 mL 1,4-dioksana i 31 mL etanola zagrije se do refluksa pod atmosferom dušika. Zatim se u reakcijsku smjesu dokapa 10 mL hidrazin-hidrata te se smjesa nastavi refluksirati još 24 sata. Nakon završetka reakcije, smjesa se ohladi

na sobnu temperaturu, profiltrira te se filtrat ulije u 300 mL destilirane vode pri čemu dolazi do taloženja produkta. Talog se profiltrira, ispere s destiliranom vodom i osuši pod vakuumom.

Izolirano je 1,21 g žutog krutog spoja **TAPT** uz iskorištenje reakcije od 76 %.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3460; 3319; 3208; 1604; 1493; 1428; 1362; 1177; 1147; 1128; 811; 722; 676.

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ / ppm: 8,35 (d, 6H, $J = 8,6$ Hz); 6,68 (d, 6H, $J = 8,6$ Hz); 5,90 (s, 6H).

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 169,3; 151,4; 131,1; 123,4; 114,3.

3.2.2.3. Sinteza azo polimera **AZO-T-P9**

Sinteza azo polimera **AZO-T-P9** provedena je prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.¹⁰ U smjesu **TNPT**-a (500 mg; 1,13 mmol) i DMF-a (30 mL) polako se dokapa otopina NaBH_4 (128 mg; 3,39 mmol) u DMF-u (20 mL). Reakcijska smjesa se zagrije na temperaturu od 85 °C te se nastavi zagrijavati na toj temperaturi 24 sata. Potom se profiltrira i ispere s DMF-om, HCl-om, vodom i THF-om. Nakon sušenja na 140 °C pod vakuumom 5 sati dobiveno je 295 mg narančastog krutog spoja **AZO-T-P9** uz iskorištenje reakcije od 37 %.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3384; 1584; 1509; 1437; 1410; 1359; 819.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 170,0; 154,3; 137,8; 129,3; 122,7.

Elementna analiza: 70,55 %C (izračunato 72,40); 22,95 %N (izračunato 24,12).

3.2.2.4. Sinteza azo polimera **AZO-T-P10**

Sinteza azo polimera **AZO-T-P10** provedena je prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.¹⁵ Spoj **TAPT** (100 mg; 0,28 mmol) otopi se u smjesi otapala THF-a (11 mL) i toluena (11 mL). U reakcijsku smjesu se potom dodaju bakrov(I) bromid (20,2 mg; 0,141 mmol) i piridin (80,4 mg; 1,02 mmol). Reakcijska smjesa se miješa 24 sata na sobnoj temperaturi, 12 sati na 60 °C i 12 sati na 80 °C. Zatim se profiltrira te se talog ispere s THF-om i vodom. Nakon ispiranja, talog se prebaci u 100 mL HCl ($c = 4 \text{ mol dm}^{-3}$) na 24 sata. Zatim se opet profiltrira i ispere s vodom, 200 mL NaOH ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), vodom i etanolom. Nakon sušenja na 140 °C pod vakuumom 5 sati dobiveno je 103 mg tamno smeđeg krutog spoja **AZO-T-P10** uz iskorištenje reakcije od 52 %.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3353; 1583; 1504; 1435; 1409; 1359; 816.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 170,0; 154,0; 137,9; 129,5; 122,7; 114,1.

Elementna analiza: 60,72 %C (izračunato 72,40); 18,84 %N (izračunato 24,12).

3.2.2.5. *Sinteza azo polimera AZO-T-P11*

Sinteza azo polimera **AZO-T-P11** provedena je prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.⁹ Spojevi **TNPT** (499 mg; 1,12 mmol), **TAPT** (398 mg; 1,12 mmol) i **KOH** (628 mg; 11,2 mmol) otopi se u 50 mL DMF-a. Reakcijska smjesa se zagrije do refluksa u atmosferi dušika te se nastavi refluksirati u inertnoj atmosferi 24 sata. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, reakcijska smjesa se ulije u 300 mL destilirane vode te se nastavi miješati 1 sat na sobnoj temperaturi, a zatim se profiltrira te se talog ispere s vrućom destiliranom vodom, acetonom i THF-om. Nakon sušenja na 140 °C pod vakuumom 5 sati dobiveno je 293 mg crnog krutog spoja **AZO-T-P11** uz iskorištenje reakcije od 75 %.

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 1580; 1492; 1429; 1408; 1354; 809.

¹³C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm : 169,3; 153,0; 149,8; 144,8; 137,8; 129,1; 114,0.

Elementna analiza: 32,84 %C (izračunato 72,40); 2,00 %H (izračunato 3,47); 9,91 %N (izračunato 24,12).

3.2.2.6. *Sinteza azo polimera AZO-T-P12– AZO-T-P15*

Sinteza azo polimera **AZO-T-P12– AZO-T-P15** provedena je prema postupku opisanom za sintezu azo polimera **AZO-T-P11**, a jedine razlike su bile u množini (1,70 mmol) i vrsti polaznog diamino spoja (tablica 2).

Tablica 2. Popis polaznih amino spojeva, mase i boje izoliranih azo polimera te iskorištenja reakcija.

| Azo polimer | Amino spoj | Masa polimera (mg) | Boja polimera | Iskorištenje reakcije (%) |
|------------------|--------------------------|--------------------|---------------|---------------------------|
| AZO-T-P12 | 1,4-fenilendiamin | 360 | crna | 70 |
| AZO-T-P13 | benzidin | 410 | crna | 69 |
| AZO-T-P14 | 4,4'-diaminodifenilmetan | 321 | crna | 52 |
| AZO-T-P15 | 4,4'-oksidianilin | 334 | crna | 54 |

AZO-T-P12

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3376; 1583; 1492; 1406; 1356; 1336; 811.

^{13}C CP/MAS NMR (600 MHz) δ / ppm : 169,0; 153,0; 149,5; 137,6; 128,6; 122,5; 115,1.

Elementna analiza: 67,64 %C (izračunato 71,67); 20,04 %N (izračunato 24,76).

AZO-T-P13

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3368; 1582; 1503; 1494; 1435; 1407; 1358; 812.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm : 169,6; 154,0; 137,1; 128,7; 122,5; 114,9.

Elementna analiza: 70,36 %C (izračunato 74,99); 20,63 %N (izračunato 21,20).

AZO-T-P14

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3344; 1582; 1495; 1435; 1407; 1355; 811.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm : 170,1; 154,0; 145,6; 138,2; 129,6; 122,6; 115,5; 40,2.

Elementna analiza: 67,72 %C (izračunato 75,26); 16,73 %N (izračunato 20,65).

AZO-T-P15

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3384; 1601; 1493; 1409; 1336; 824.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm : 169,5; 150,4; 139,7; 130,2; 123,4; 116,9.

Elementna analiza: 71,59 %C (izračunato 72,78); 18,03 %N (izračunato 20,58).

3.2.3. Sinteza spojeva s piridinskom središnjom jedinicom**3.2.3.1. Sinteza 2,4,6-tris(4-nitrofenil)piridina (TNPP)**

Sinteza spoja **TNPP** provedena je prema literaturnom postupku.¹⁴⁰ Spojevi 4-nitrobenzaldehyd (2,27 g; 0,015 mol), 4-nitroacetofenon (4,96 g; 0,03 mol) i amonijev acetat (15 g, 0,145 mol) otope se u 38 mL ledene octene kiseline. Reakcijska smjesa se zagrije do temperature vrenja te se na toj temperaturi zagrijava 3 sata. Po završetku reakcije, smjesa se ohladi na sobnu temperaturu i profiltrira te se talog ispere s octenom kiselinom, hladnim etanolom i vrućim DMF-om. Nakon sušenja izolirano je 3,03 g spoja **TNPP** u obliku svijetložute praškaste krutine uz iskorištenje reakcije od 50 %.

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3080; 1669; 1590; 1550; 1514; 1428; 1341; 1106; 846.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 155,5; 152,2; 147,5; 143,6; 140,2; 129,3; 125,9; 121,8; 118,0.

3.2.3.2. *Sinteza 2,4,6-tris(4-aminofenil)piridina (TAPP)*

Sinteza spoja **TAPP** provedena je prema modificiranom literaturnom postupku.¹⁴⁰ Spojevi **TNPP** (500 mg; 1,13 mmol) i 10% Pd/C (109 mg) otope se u smjesi otapala 1,4-dioxana (14,4 mL) i etanola (7,2 mL) te se smjesa zagrije do refluksa pod atmosferom dušika. Zatim se u reakcijsku smjesu polako dokapa 2,44 mL hidrazin-hidrata te se smjesa nastavi refluksirati još 18 sati. Nakon završetka reakcije smjesa se profiltrira te se filtrat upari. Nakon sušenja dobiveno je 349 mg žutog praškastog produkta **TAPP** uz iskorištenje reakcije od 88 %.

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3401; 3299; 3203; 1594; 1540.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm: 7,97 (m, 4H); 7,68 (m, 4H); 6,68 (m, 6H); 5,44 (s, 2H); 5,37 (s, 4H).

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm: 156,7; 150,3; 150,1; 149,1; 128,0; 127,4; 125,4; 114,4; 114,0; 111,6.

3.2.3.3. *Sinteza azo polimera AZO-P-P16*

Sinteza azo polimera **AZO-P-P16** provedena je prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.¹⁰ U smjesu **TNPP**-a (500 mg; 1,13 mmol) i DMF-a (30 mL) polako se dokapa otopina NaBH_4 (128 mg; 3,39 mmol) u DMF-u (20 mL). Reakcijska smjesa se zagrije na temperaturu od 85 °C te se nastavi zagrijavati na toj temperaturi 24 sata. Potom se profiltrira i ispere s DMF-om, HCl-om, vodom i THF-om. Nakon sušenja na 140 °C pod vakuumom 5 sati dobiveno je 311 mg crveno-smeđeg krutog spoja **AZO-P-P16** uz iskorištenje reakcije od 79 %.

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3366; 3036; 1591; 1517; 1454; 1422; 1386; 1356; 1225; 1179; 1010; 832.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 153,1; 148,2; 140,7; 127,6; 122,9; 115,0.

Elementna analiza: 73,41 %C (izračunato 79,75); 4,52 %H (izračunato 4,07); 15,64 %N (izračunato 16,17).

3.2.3.4. *Sinteza azo polimera AZO-P-P17*

Sinteza azo polimera **AZO-P-P17** provedena je prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.¹⁵ Spoj **TAPP** (100 mg; 0,284 mmol) otopi se u smjesi otapala THF-a (11 mL) i toluena (11 mL). U reakcijsku smjesu se dodaju bakrov(I) bromid (20,0 mg; 0,142 mmol) i

piridin (79,0 mg; 9,94 mmol). Potom se reakcijska smjesa miješa 24 sata na sobnoj temperaturi, 12 sati na 60 °C i 12 sati na 80 °C. Zatim se profiltrira te se talog ispere s THF-om i vodom. Nakon ispiranja, talog se prebaci u 100 mL HCl ($c = 4 \text{ mol dm}^{-3}$) na 24 sata. Zatim se opet profiltrira i ispere s vodom, 200 mL NaOH ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), vodom i etanolom. Nakon sušenja na 140 °C pod vakuumom 5 sati dobiveno je 120 mg tamnocrvenog krutog spoja **AZO-P-P17** uz iskorištenje reakcije od 61 %.

IR (ATR) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 3367; 3206; 3035; 2920; 1593; 1541; 1518; 1454; 1422; 1387; 1232; 1181; 1010; 836.

^{13}C CP/MAS NMR (600 MHz) δ / ppm : 153,4; 140,9; 127,2; 122,7; 114,4.

Elementna analiza: 76,60 %C (izračunato 79,75); 14,61 %N (izračunato 16,17).

3.2.3.5. Sinteza azo polimera **AZO-P-P18**

Sinteza azo polimera **AZO-P-P18** provedena je prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.⁹ Spojevi **TNPP** (500 mg; 1,13 mmol), 1,4-fenilendiamin (184 mg; 1,70 mmol) i KOH (634 mg; 11,3 mmol) otope se u 50 mL DMF-a. Reakcijska smjesa se zagrije do refluksa u atmosferi dušika te se nastavi refluksirati u inertnoj atmosferi 24 sata. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, reakcijska smjesa se ulije u 300 mL destilirane vode te se nastavi miješati 1 sat na sobnoj temperaturi, a zatim se profiltrira te se talog ispere s vrućom destiliranom vodom, acetonom i THF-om. Nakon sušenja na 140 °C pod vakuumom 5 sati dobiveno je 429 mg crnog krutog spoja **AZO-P-P18** uz iskorištenje reakcije od 84 %.

IR (ATR) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 3363; 3207; 3050; 1590; 1513; 1425; 1386; 1338; 1235; 1106; 834.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm : 152,8; 147,8; 140,1; 127,6; 123,8; 115,8.

Elementna analiza: 67,70 %C (izračunato 80,16); 3,89 %H (izračunato 4,26); 14,79 %N (izračunato 15,58).

3.2.4. Sinteza spojeva s aminskom središnjom jedinicom

3.2.4.1. Sinteza azo polimera **AZO-A-P19**

Sinteza azo polimera **AZO-A-P19** provedena je prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.¹⁴ Spoj tris(4-nitrofenil)amin (500 mg; 1,31 mmol) otopi se u smjesi otapala THF-a (7 mL) i DMF-a (8 mL). U reakcijsku smjesu se zatim doda otopina NaOH (828 mg u 1,7 mL de-ionizirane vode) i aktivirani cink (771 mg; 11,8 mmol). Reakcijska smjesa se zagrijava 36 sati na temperaturi od 65 °C. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, smjesa se ulije

u 100 mL HCl ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$) i miješa 1 sat. Zatim se profiltrira te se talog ispere s vodom, acetonom i THF-om. Nakon sušenja na $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pod vakuumom 5 sati dobiveno je 267 mg spoja **AZO-A-P19** u obliku crvenog krutog produkta uz iskorištenje reakcije od 72 %.

IR (ATR) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 1584; 1497; 1458; 1412; 1337; 1309; 1276; 1160; 835.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm : 147,9; 142,6; 124,6; 116,6.

Elementna analiza: 65,96 %C (izračunato 76,04); 4,16 %H (izračunato 4,25); 17,74 %N (izračunato 19,71).

3.2.4.2. Sinteza azo polimera **AZO-A-P20**

Sinteza azo polimera **AZO-A-P20** provedena je prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.¹⁰ U smjesu tris(4-nitrofenil)amina (500 mg; 1,31 mmol) i DMF-a (30 mL) polako se dokapa otopina NaBH_4 (149 mg; 3,73 mmol) u DMF-u (20 mL). Reakcijska smjesa se zagrije na temperaturu od $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ te se nastavi zagrijavati na toj temperaturi 24 sata. Potom se profiltrira i ispere s DMF-om, HCl-om, vodom i THF-om. Nakon sušenja na $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pod vakuumom 5 sati dobiveno je 337 mg crvenog krutog spoja **AZO-A-P20** uz iskorištenje reakcije od 90 %.

IR (ATR) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 1583; 1491; 1457; 1409; 1340; 1308; 1279; 1159; 1110; 836.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm : 148,2; 142,4; 124,5; 117,0.

Elementna analiza: 60,21 %C (izračunato 76,04); 3,83 %H (izračunato 4,25); 15,97 %N (izračunato 19,71).

3.2.4.1. Sinteza azo polimera saminskom središnjom jedinicom reakcijama kondenzacije

Sinteze azo polimera saminskom središnjom jedinicom reakcijama kondenzacije provedene su prema sličnom postupku kao i sinteza azo polimera **AZO-B-P2**–**AZO-B-P8** uz optimizaciju reakcijskih uvjeta kako je prikazano u tablici 3. Za sintezu azo polimera saminskom središnjom jedinicom reakcijama kondenzacije korišteno je 1,31 mmola spoja tris(4-nitrofenil)amina otopljenog u 50 mL DMF-a i 1,97 mmola odgovarajućeg diamino spoja (1,4-fenilendiamina, benzidina, 4,4'-diaminobenzofenona i 4,4'-diaminodifenilsulfida) te kalijev hidroksid (13,1 mmol). Reakcije su provođene u trajanju od 24 sata ili 48 sati. Međutim, reakcijama kondenzacije nije uspješno sintetiziran ni jedan od željenih azo polimera saminskom središnjom jedinicom.

Tablica 3. Pregled reakcijskih uvjeta prilikom kondenzacijskih reakcija spoja tris(4-nitrofenil)amina (1,31 mmol) s odgovarajućim diamino spojem (1,97 mmol) u bazičnim uvjetima i uz DMF kao otapalo.

| Diamino spoj | Vrijeme reakcije (sati) | Izoliran azo produkt |
|---------------------------|-------------------------|----------------------|
| 1,4-fenilendiamin | 24 | – |
| benzidin | 24 | – |
| | 48 | – |
| 4,4'-diaminodifenilsulfid | 24 | – |
| | 48 | – |
| 4,4'-diaminobenzofenon | 24 | – |

3.2.5. Sinteza spojeva s etenskom središnjom jedinicom

3.2.5.1. Sinteza 1,1,2,2-tetrakis(4-nitrofenil)etena (TNPE)

Spoj **TNPE** pripremljen je prema postupku ranije opisanom u literaturi.¹⁴¹ Smjesa koncentrirane dušične kiseline (30 mL) i ledene octene kiseline (30 mL) ohladi se na 0 °C te se u nju polagano doda 1,1,2,2-tetrafeniletan (3 g; 9,03 mmol). Reakcijska smjesa se miješa 3 sata na sobnoj temperaturi. Tijek reakcije prati se tankoslojnom kromatografijom uz diklormetan kao eluens. Nakon završetka reakcije, reakcijska smjesa se prelije u hladnu vodu. Nastali žuti talog se filtrira i ispere vodom. Potom se talog zagrije u maloj količini 1,4-dioksana, filtrira i osuši. Dobiveno je 3,87 g krutog žutog spoja **TNPE** uz iskorištenje reakcije od 84 %.

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3103, 3070, 1597, 1513, 1342, 1107.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ / ppm : 8,11 (d, 8H, $J = 8,9 \text{ Hz}$); 7,37 (d, 8H, $J = 8,9 \text{ Hz}$).

¹³C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm : 147,7; 143,7; 141,5; 135,6; 131,4; 124,3.

3.2.5.2. Sinteza 1,1,2,2-tetrakis(4-aminofenil)etena (TAPE)

Spoj **TAPE** pripremljen je prema postupku ranije opisanom u literaturi.¹⁴¹ Spoj **TNPE** (1 g; 1,95 mmol) otopi se u 20 mL THF-a u inertnoj atmosferi dušika. U smjesu se potom doda 6 g Raney nikla i 2 mL hidrazin-hidrata te se reakcijska smjesa zagrije do 66 °C i nastavi zagrijavati

na toj temperaturi 3 sata. Nakon završetka reakcije, reakcijska smjesa se ohladi i profiltrira te se filtrat upari pri sniženom tlaku. Nakon uparavanja dobiveno je 0,72 g crvenog krutog produkta **TAPE** uz iskorištenje reakcije od 94 %.

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3433; 3343; 3212; 1605; 1509; 1270; 1175.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm : 6,57 (d, 8H, $J = 8,5$ Hz); 6,25 (d, 8H, $J = 8,5$ Hz); 4,90 (s, 8H).

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm : 145,7; 132,9; 122,2; 114,7.

3.2.5.3. Sinteza azo polimera **AZO-E-P21–AZO-E-P23**

Azo polimeri **AZO-E-P21–AZO-E-P23** sintetizirani su prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.⁹ Sinteze su provedene prema istom općenitom postupku, a razlikuju se samo po polaznim amino spojevima (tablica 4). Spoj **TNPE** (500 mg; 0,98 mmol), amino spoj (0,98 mmol) i KOH (550 mg; 9,8 mmol) otope se u 50 mL DMF-a. Reakcijska smjesa se zagrije do refluksa u atmosferi dušika te se nastavi refluksirati u inertnoj atmosferi 24 sata. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, reakcijska smjesa se ulije u 300 mL destilirane vode te se nastavi miješati 1 sat na sobnoj temperaturi, a zatim se profiltrira te se talog ispere s vrućom destiliranom vodom, acetonom i THF-om. Dobiveni kruti produkt se potom suši na 140 °C pod vakuumom 5 sati.

Tablica 4. Popis polaznih amino spojeva, mase i boje izoliranih azo polimera te iskorištenja reakcija.

| Azo polimer | Amino spoj | Masa polimera (mg) | Boja polimera | Iskorištenje reakcije (%) |
|------------------|--------------------------|--------------------|---------------|---------------------------|
| AZO-E-P21 | TAPE | 270 | crna | 72 |
| AZO-E-P22 | 1,4-fenilendiamin | 238 | crna | 50 |
| AZO-E-P23 | 4,4'-diaminodifenilmetan | 238 | crna | 42 |

AZO-E-P21

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3362; 1590; 1509; 1450; 1403; 1340; 1279.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm : 151,2; 146,2; 131,9; 122,9; 114,8.

Elementna analiza: 69,38 %C (izračunato 81,23); 4,64 %H (izračunato 4,20); 11,85 %N (izračunato 14,57).

AZO-E-P22

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3367; 1589; 1505; 1454; 1403; 1339; 1300; 1278.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm : 151,2; 146,3; 131,7; 122,9; 115,6.

Elementna analiza: 69,77 %C (izračunato 78,67); 4,63 %H (izračunato 4,13); 14,69 %N (izračunato 17,20).

AZO-E-P23

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3352; 3215; 3028; 1664; 1590; 1509; 1454; 1404; 1340; 1279.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm : 151,1; 146,3; 131,7; 122,7; 115,0.

Elementna analiza: 72,77 %C (izračunato 80,95); 4,81 %H (izračunato 4,53); 13,21 %N (izračunato 14,52).

*3.2.6. Sinteza spojeva s porfirinskom središnjom jedinicom**3.2.6.1. Sinteza 5,10,15,20-tetrakis(4-nitrofenil)-21H,23H-porfirina (TNPPR)*

Sinteza spoja **TNPPR** provedena je prema postupku ranije opisanom u literaturi.¹⁴² Spojevi *p*-nitrobenzaldehyd (5,5 g; 36,4 mmol) i acetanhidrid (6 mL; 63,5 mmol) otope se u 150 mL propionske kiseline te se reakcijska smjesa zagrije do refluksa. Zatim se u reakcijsku smjesu polaka dokapa 2,5 mL pirola (36,0 mmol). Smjesa se nastavi refluksirati još 30 minuta. Po završetku reakcije, reakcijska smjesa se ohladi i profiltrira. Talog se ispere s vodom i metanolom. Zaostali crni praškasti talog otopi se u 40 mL piridina te se reakcijska smjesa refluksira 1 sat. Po završetku reakcije, reakcijska smjesa se ohladi, profiltrira te se talog ispere acetonom. Dobiveno je 1,17 g tamnoljubičastog praškastog produkta **TNPPR** uz iskorištenje reakcije od 16 %.

IR (ATR) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 3321; 1594; 1557; 1514; 1474; 1400; 1343; 1107; 966; 863; 845.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm : 8,92 (s, 8H); 8,70 (d, 8H, $J = 8,7$ Hz); 8,53 (d, 8H, $J = 8,7$ Hz); -2,91 (s, 2H).

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm : 150,0; 147,3; 143,6; 134,2; 130,1; 119,6; 117,2.

3.2.6.2. Sinteza 5,10,15,20-tetrakis(4-aminofenil)-21H,23H-porfirina (TAPPR)

Sinteza spoja **TAPPR** provedena je prema modificiranom postupku opisanom u literaturi.¹⁴² Spoj **TNPPR** (1,0 g; 1,3 mmol) otopi se u 122 mL vruće klorovodične kiseline (70 °C), a zatim se u smjesu doda kositrov(II) klorid dihidrat (4,36 g; 19,3 mmol). Reakcijska smjesa se

zagrijava 3 sata na temperaturi od 70 °C. Po završetku reakcije, reakcijska smjesa se ohladi na 0 °C, neutralizira koncentriranim amonijakom i profiltrira. Talog se prebaci u Soxhletov ekstraktor te se kontinuirano ekstrahira pomoću acetona. Po završetku ekstrakcije, filtrat se upari pri sniženom tlaku. Dobiveno je 0,46 g crno-ljubičastog praškastog produkta **TAPPR** uz iskorištenje reakcije od 54 %.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3321; 3207; 2967; 1701; 1601; 1512; 1467; 1284; 1176; 965; 800.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm: 8,87 (s, 8H); 7,86 (d, 8H, $J = 8,3$ Hz); 7,01 (d, 8H, $J = 8,3$ Hz), 5,60 (s, 8H), -2,73 (s, 2H).

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm: 149,0; 136,1; 129,3; 121,1; 113,3.

3.2.6.3. *Sinteza 5,10,15,20-tetrakis(4-nitrofenil)-21H,23H-porfirina-Zn(II) (TNPPR-Zn)*

Sinteza spoja **TNPPR-Zn** provedena je prema modificiranom literaturnom postupku.¹⁴³ Spojevi **TNPPR** (0,40 g; 0,5 mmol) i cinkov(II) acetat dihidrat (0,44 g; 2,0 mmol) otope se u smjesi otapala: metanol (20 mL), kloroform (90 mL) i dimetilformamid (30 mL). Reakcijska smjesa se propuše dušikom te se zagrije na 80 °C. Smjesa se nastavi refluksirati 48 sati pod inertnim uvjetima. Po završetku reakcije, reakcijska smjesa se ohladi i ekstrahira tri puta sa 100 mL vode. Organske frakcije se spoje, osuše na natrijevom sulfatu te upare pod sniženim tlakom. Dobiveno je 0,30 g ljubičasto-crnog produkta **TNPPR-Zn** uz iskorištenje reakcije od 69 %.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 1652; 1590; 1511; 1336; 1205; 1106; 994; 846; 794; 481.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm: 8,84 (s, 8H); 8,67 (d, 8H, $J = 8,7$ Hz), 8,47 (d, 8H, $J = 8,7$ Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ / ppm: 149,7; 147,8; 132,7; 122,5; 119,4.

3.2.6.4. *Sinteza azo polimera AZO-PR-P24*

Sinteza azo polimera **AZO-PR-P24** provedena je prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.¹⁰ U smjesu **TNPPR**-a (500 mg; 0,63 mmol) i DMF-a (30 mL) polako se dokapa otopina NaBH_4 (95 mg; 2,52 mmol) u DMF-u (20 mL). Reakcijska smjesa se zagrije na temperaturu od 85 °C te se nastavi zagrijavati na toj temperaturi 24 sata. Potom se profiltrira i ispere s DMF-om, HCl-om ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$), vodom i THF-om. Nakon sušenja na 140 °C pod vakuumom 5 sati, dobiveno je 250 mg tamnoljubičastog krutog spoja **AZO-PR-P24** uz iskorištenje reakcije od 51 %.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 1592; 1516; 1451; 1398; 1342; 1282; 1178; 964; 845; 793; 708.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 146,9; 131,4; 119,9.

Elementna analiza: 53,62 %C (izračunato 77,91); 3,27 %H (izračunato 3,92); 11,50 %N (izračunato 18,17).

3.2.6.5. *Sinteza azo polimera AZO-PR-P25*

Sinteza azo polimera **AZO-PR-P25** provedena je prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.¹⁴ U smjesi THF-a (7 mL) i DMF-a (8 mL) otopi se spoj **TNPPR-Zn** (0,30 g; 0,35 mmol). U reakcijsku smjesu se doda 1,5 mL vodene otopine natrijeva hidroksida (0,227 g; 5,7 mmol) i aktivirani cink (0,208 g; 3,2 mmol). Reakcijska smjesa se refluksira 36 sati na temperaturi vrenja THF-a (65 °C). Potom se ohladi na sobnu temperaturu, ulije u 100 mL HCl ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$) i miješa 1 sat te se profiltrira. Talog se prvo ispere vodom, acetonom i THF-om na sinter lijevku, a zatim se prebaci u Soxhletov ekstraktor te se kontinuirano ispere vodom (48 sati) i THF-om (48 sati). Nakon sušenja 5 sati pod vakuumom na 140 °C dobiveno je 0,11 g crnog krutog spoja **AZO-PR-P25** uz iskorištenje reakcije od 43 %.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 1592; 1514; 1447; 1399; 1337; 1280; 1177; 993; 791; 715; 528.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 148,3; 131,9; 119,8.

Elementna analiza: 65,41 %C (izračunato 77,37); 4,31 %H (izračunato 4,81); 13,54 %N (izračunato 10,02).

3.2.6.6. *Sinteza azo polimera AZO-PR-P26*

Sinteza azo polimera **AZO-PR-P26** provedena je prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.¹⁵ Spoj **TAPPR** (135 mg; 0,2 mmol) otopi se u smjesi otapala THF-a (11 mL) i toluena (11 mL). U reakcijsku smjesu se dodaju bakrov(I) bromid (19,0 mg; 0,132 mmol) i piridin (80,7 mg; 1,02 mmol). Potom se reakcijska smjesa miješa 24 sata na sobnoj temperaturi, 12 sati na 60 °C i 12 sati na 80 °C. Zatim se profiltrira te se talog ispere s THF-om i vodom. Nakon ispiranja, talog se prebaci u 100 mL HCl ($c = 4 \text{ mol dm}^{-3}$) na 24 sata. Zatim se opet profiltrira i ispere s vodom, 200 mL NaOH ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), vodom i etanolom. Nakon sušenja na 140 °C pod vakuumom 5 sati dobiveno je 89 mg tamnocrvenog krutog spoja **AZO-PR-P26** uz iskorištenje reakcije od 67 %.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3335; 1605; 1503; 1471; 1402; 1344; 1281; 1177; 998; 797; 714.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 150,2; 140,4; 122,7; 112,5.

Elementna analiza: 68,08 %C (izračunato 77,91); 13,60 %N (izračunato 18,17); 4,88 %H (izračunato 3,92).

3.2.6.7. Sinteza azo polimera **AZO-PR-P27–AZO-PR-P32**

Azo polimeri **AZO-PR-P27–AZO-PR-P32** sintetizirani su prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.⁴⁰ Sinteze su provedene prema istom općenitom postupku, a razlikuju se samo po polaznim amino spojevima (tablica 5). Spoj **TNPPR** (238 mg; 0,29 mmol), amino spoj (0,29 mmol) i KOH (163 mg; 2,9 mmol) otope se u 15 mL DMF-a. Reakcijska smjesa se zagrije do refluksa u atmosferi dušika te se nastavi refluksirati u inertnoj atmosferi 24 sata. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, reakcijska smjesa se profiltrira te se talog ispere s vodom, DMF-om, acetonom, THF-om i metanolom. Zatim se talog prebaci u Soxhletov ekstraktor te se kontinuirano ispire s acetonom (24 sata), kloroformom (24 sata) i metanolom (24 sata). Dobiveni kruti produkt se potom suši na 140 °C pod vakuumom 5 sati.

Tablica 5. Popis polaznih amino spojeva, mase i boje izoliranih azo polimera te iskorištenja reakcija.

| Azo polimer | Amino spoj | Masa polimera (mg) | Boja polimera | Iskorištenje reakcije (%) |
|--------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------------------|
| AZO-PR-P27 | 4,4'-diaminodifenilmetan | 170 | crna | 66 |
| AZO-PR-P28 | 4,4'-diaminodifeniletan | 180 | crna | 69 |
| AZO-PR-P29 | 4,4'-diaminobenzofenon | 233 | crna | 92 |
| AZO-PR-P30 | 4,4'-diaminodifenilsulfid | 250 | crno-smeđa | 97 |
| AZO-PR-P31 | melamin | 120 | crno-smeđa | 53 |
| AZO-PR-P32 | TAPP | 241 | crno-smeđa | 82 |

AZO-PR-P27

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 1596; 1517; 1471; 1400; 1346; 1283; 1179; 966; 859; 796; 731.

¹³C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 150,9; 144,3; 130,6; 118,0; 112,8.

Elementna analiza: 69,99 %C (izračunato 79,52); 4,23 %H (izračunato 4,21); 15,18 %N (izračunato 16,27).

AZO-PR-P28

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 1597; 1515; 1470; 1400; 1347; 1283; 1179; 966; 859; 796; 732.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 151,8; 144,6; 130,9; 118,1; 114,1.

Elementna analiza: 68,65 %C (izračunato 79,61); 4,46 %H (izračunato 4,38); 14,94 %N (izračunato 16,01).

AZO-PR-P29

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3313; 1595; 1518; 1470; 1400; 1346; 1179; 966; 859; 795.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 152,0; 144,4; 130,7; 118,3; 113,6.

Elementna analiza: 87,75 %C (izračunato 78,25); 4,96 %H (izračunato 3,92); 18,59 %N (izračunato 16,01).

AZO-PR-P30

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3380; 3313; 1595; 1516; 1470; 1399; 1346; 1283; 1179; 965; 859; 795.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 151,7; 144,4; 130,3; 118,5; 112,7.

Elementna analiza: 55,04 %C (izračunato 76,52); 2,99 %H (izračunato 3,90); 11,64 %N (izračunato 15,93).

AZO-PR-P31

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3315; 1596; 1516; 1470; 1400; 1346; 1283; 1179; 966; 859; 795; 730.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 152,1; 144,2; 130,2; 117,5; 113,0.

Elementna analiza: 63,27 %C (izračunato 71,38); 4,18 %H (izračunato 3,82); 13,30 %N (izračunato 24,80).

AZO-PR-P32

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3316; 1598; 1515; 1470; 1400; 1347; 1283; 1179; 966; 859; 796.

^{13}C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 151,4; 144,4; 130,5; 118,2; 113,6.

Elementna analiza: 55,29 %C (izračunato 79,43); 3,03 %H (izračunato 3,98); 11,60 %N (izračunato 15,59).

3.2.7. Sinteza spojeva s adamantanskom središnjom jedinicom

3.2.7.1. Sinteza 1,3,5,7-tetrafeniladamantana (TPAD)

Sinteza spoja **TPAD** provedena je prema postupku ranije opisanom u literaturi.¹⁴⁴ U 100 mL benzena otopi se 1-bromadamantan (5,0 g; 2,32 mol) pod atmosferom dušika. Zatim se u reakcijsku smjesu dodaju aluminijev(III) klorid (1,0 g; 7,49 mmol) i *tert*-butil-bromid (5,3 mL; 4,72 mol). Reakcijska smjesa refluksira se 6 sati na temperaturi od 75 °C. Po završetku reakcije, reakcijska smjesa se ohladi i ulije u 150 mL hladne destilirane vode. Zatim se uz miješanje u reakcijsku smjesu doda oko 200 mL dietil-etera prilikom čega dolazi do taloženja bijelog taloga. Reakcijska smjesa se profiltrira te se talog ispere s kloroformom i dietil-eterom. Nakon sušenja pod vakuumom dobiveno je 4,73 g bijelog praškastog spoja **TPAD** uz iskorištenje reakcije od 95 %.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3021; 2920; 2851; 1598; 1494; 1443; 1356; 1079; 1032; 760; 746; 700; 631; 570; 528.

3.2.7.2. Sinteza 1,3,5,7-tetrakis(4-nitrofenil)adamantana (TNPAD)

Sinteza spoja **TNPAD** provedena je prema modificiranom postupku opisanom u literaturi.¹⁴¹ U ohlađenu smjesu (-5 °C) dimeće dušične kiseline (15 mL) i ledene octene kiseline (15 mL) doda se spoj **TPAD** (2,5 g; 5,67 mmol). Smjesa se nastavi miješati još 3 sata pri sobnoj temperaturi. Po završetku reakcije, reakcijska smjesa se ulije u 300 mL hladne destilirane vode te se stavi u hladnjak na 30 minuta. Zatim se reakcijska smjesa profiltrira te se talog ispere ledenom octenom kiselinom i metanolom. Dobiveno je 3,12 g bijelog praškastog spoja **TNPAD** uz iskorištenje reakcije od 88 %.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 2920; 2848; 1672; 1593; 1507; 1493; 1445; 1340; 1107; 855; 747; 699.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ / ppm: 8,23 (d, 8H, *J* = 8,9 Hz); 7,93 (d, 8H, *J* = 8,9 Hz); 2,24 (s, 12H).

¹³C CP/MAS NMR (400 MHz) δ / ppm: 157,6; 149,7; 147,0; 145,8; 130,1; 129,1; 127,1; 124,6; 51,3; 45,1; 40,5; 39,1.

3.2.7.3. Sinteza azo polimera AZO-AD-P33

Sinteza azo polimera **AZO-AD-P33** provedena je prema literaturnom postupku opisanom za slične spojeve.¹⁴ U smjesi THF-a (7 mL) i DMF-a (8 mL) otopi se spoj **TNPAD** (0,5 g; 0,81 mmol). U reakcijsku smjesu se doda 1,5 mL vodene otopine NaOH (0,52 g; 12,9 mmol) i

aktivirani cink (0,47 g; 7,25 mmol). Reakcijska smjesa se refluksira 36 sati na temperaturi vrenja THF-a (65 °C). Potom se ohladi na sobnu temperaturu, ulije u 100 mL HCl ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$) i miješa 1 sat te se profiltrira. Talog se prvo ispere vodom, acetonom i THF-om na sinter lijevku, a zatim se prebaci u Soxhletov ekstraktor te se kontinuirano ispere vodom (48 sati) i THF-om (48 sati). Nakon sušenja 5 sati pod vakuumom na 140 °C dobiveno je 0,38 g žuto-narančastog azo polimera **AZO-AD-P33** uz iskorištenje reakcije od 48 %.

IR (ATR) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 2921; 2852; 1665; 1597; 1516; 1496; 1452; 1408; 1345; 1110; 1012; 853; 748; 702; 570.

^{13}C CP/MAS NMR (100 MHz) δ / ppm : 151,6; 146,6; 142,7; 125,0; 44,4; 39,6.

Elementna analiza: 69,15 %C (izračunato 80,51); 5,19 %H (izračunato 5,41); 9,50 %N (izračunato 14,08).

3.2.7.4. *Sinteza azo polimera s adamantanskom središnjom jedinicom reakcijama kondenzacije*
Sinteze azo polimera s adamantanskom središnjom jedinicom reakcijama kondenzacije provedene su prema sličnom postupku kao i sinteza azo polimera **AZO-B-P2–AZO-B-P8** uz optimizaciju pojedinih reakcijskih uvjeta navedenih u tablici 6. Za sintezu azo polimera s adamantanskom središnjom jedinicom pomoću reakcija kondenzacije korišteno je 0,81 mmola spoja **TNPAD** otopljenog u 50 mL otapala, odgovarajući diamino ili triamino spoj (1,4-fenilendiamin, 4,4'-diaminodifenilmetan, 4,4'-oksidianilin, 4,4'-etilendianilin ili melamin) te kalijev hidroksid (8,1 mmol). Za optimizaciju reakcijskih uvjeta mijenjane su količine diamino i triamino spojeva, vrijeme reakcije i vrsta otapala. Međutim, reakcijama kondenzacije nije uspješno sintetiziran ni jedan od željenih azo polimera s adamantanskom središnjim jedinicom.

Tablica 6. Pregled reakcijskih uvjeta prilikom kondenzacijskih reakcija spoja TNPAD (0,81 mmol) s odgovarajućim diamino ili triamino spojem u bazičnim uvjetima.

| amino spoj | <i>n</i> (amino reaktanta) (mmol) | vrijeme reakcije (sati) | otapalo | izoliran azo produkt |
|--------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|---------|----------------------------|
| 1,4-fenilendiamin | 0,81 (1 ekv.) | 48 | DMF | - |
| | 0,81 (1 ekv.) | 96 | DMF | - |
| | 1,62 (2 ekv.) | 48 | DMF | - |
| | 3,24 (4 ekv.) | 48 | DMF | - |
| | 3,24 (4 ekv.) | 48 | THF/DMF | - |
| | 0,81 (1 ekv.) | 48 | DMF | - |
| 4,4'-diaminodifenilmetan | 0,81 (1 ekv.) | 48 | DMF | - |
| 4,4'-oksidianilin | 0,81 (1 ekv.) | 48 | DMF | - |
| 4,4'-etilendianilin | 0,81 (1 ekv.) | 48 | DMF | - |
| melamin | 1,62 (2 ekv.) | 48 | DMF | - |
| | 1,62 (2 ekv.) | 48 | THF/DMF | - |
| | 3,24 (4 ekv.) | 48 | DMF | - |

3.3. Instrumentne metode za karakterizaciju poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama

Za karakterizaciju poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama, osim ranije navedenih tehnika, IR spektroskopije, spektroskopije NMR i elementne analize, korištene su i sljedeće tehnike: difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, termogravimetrijska analiza te mjerenja adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika.

3.3.1. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Difraktogrami polikristalnih uzoraka snimljeni su na rendgenskom difraktometru *PANalytical AERIS* s rendgenskom cijevi s bakrenom anodom kao izvorom zračenja (valne duljine zračenja $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,5405980 \text{ \AA}$ i $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,5444260 \text{ \AA}$, omjer intenziteta $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2} = 0,5$). Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, a struja grijanja katode 40 mA. Maksimumi su bilježeni u području kutova 2θ od 5° do 35° .

3.3.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza provedena je na termogravimetru *Mettler Toledo TGA/DSC 3+*. Za snimanje uzoraka korištene su posudice od aluminijevog oksida volumena $70 \mu\text{L}$ uz protok zaštitnog plina (N_2) 50 mL/min . Raspon temperatura mjerenja iznosio je $25\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ uz brzinu zagrijavanja od $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Na temperaturi od $800 \text{ }^\circ\text{C}$ uzorak je zagrijavan pri izotermnim uvjetima 15 minuta.

Termogravimetrijska mjerenja su provođena i u atmosferi CO_2 u intervalima od 20 minuta pri ~ 303 ili $\sim 306 \text{ K}$ uz brzinu protoka CO_2 od 100 ili 150 mL min^{-1} . Snimanje i analizu podataka proveo je dr. sc. Mladen Borovina.

3.3.3. Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika

Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika mjerene su pomoću uređaja *Micromeritics ASAP-2000* na 77 K u Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Prije analize provedeno je otplinjavanje uzoraka pri $150 \text{ }^\circ\text{C}$ do postizanja vakuuma od 7 mPa . Iz prikupljenih adsorpcijskih podataka izračunata je specifična površina korištenjem Brunauer-Emmett-Teller (BET) modela, a Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodom je određena raspodjela veličine pora i prosječni promjer pora.

3.4. Sinteza derivata aromatskih C-nitrozo spojeva

3.4.1. Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (spoj 1)

Sinteza nitrozo spoja **1** provedena je prema postupku ranije opisanom u literaturi.²¹

Sinteza 3-brompropil-4-nitrobenzoata (1a)

4-Nitrobenzojeva kiselina (0,81 g; 4,86 mmol) otopi se u 35 mL DMF-a te se smjesa ohladi na 0 °C. Potom se u reakcijsku smjesu, uz stalno miješanje, doda natrijev hidrid (0,25 g, 60 % disperzija u mineralnom ulju). Tako dobivena suspenzija se miješa 1 sat na 0 °C, a zatim se u nju doda 1,3-dibrompropan (3,0 mL; 29,19 mmol). Smjesa se potom nastavi miješati 24 sata na sobnoj temperaturi. Nakon 24 sata, reakcija se zaustavi dodatkom 20 mL zasićene otopine amonijeva klorida. Reakcijska smjesa se ekstrahira tri puta s 20 mL etil-acetata. Organski ekstrakti se spoje, osuše na bezvodnom natrijevom sulfatu i upare pri sniženom tlaku. Smjesa, zaostala nakon uparavanja otapala, pročisti se kromatografijom na stupcu silikagela. U početku se kao eluens koristi smjesa petroletera i diklormetana u omjeru 3:1 dok ne izađe sav 1,3-dibrompropan što se prati detekcijom jodom na TLC-u. Nakon što izađe sav 1,3-dibrompropan, eluacija se nastavlja čistim diklormetanom. Nakon uparavanja otapala dobiveno je 1,3 g spoja **1a** u obliku žutog ulja koje se pri čuvanju u zamrzivaču skrutne ($\eta = 93\%$).

IR (ATR) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 3116; 3079; 3056; 2971; 1715; 1599; 1523; 1346; 1270; 1102.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ / ppm : 8,33 (m, 2H); 8,24 (m, 2H); 4,55 (t, 2H, $J = 6,2$ Hz); 3,58 (t, 2H, $J = 6,2$ Hz); 2,39 (m, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ / ppm : 164,5; 150,6; 135,4; 130,7; 123,6; 63,7; 31,6; 29,1.

Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrobenzoata (1b)

U otopinu spoja **1a** (1,3 g; 4,51 mmol) u etanolu (10 mL) doda se kalijev tiocijanat (0,68 g; 6,98 mmol) te se smjesa refluksira 4 sata uz miješanje. Nakon završetka reakcije, smjesa se profiltrira te se iz filtrata upari etanol. U ostatak filtrata se doda 10 mL destilirane vode te se dobivena otopina ekstrahira tri puta s 20 mL dietil-etera. Spojeni organski ekstrakti se osuše na bezvodnom natrijevom sulfatu i profiltriraju. Nakon uparavanja otapala, dobiveno je 1,15 g spoja **1b** u obliku žutog ulja koji čuvanjem u hladnjaku prelazi u krutinu ($\eta = 96\%$).

IR (ATR) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 3110; 3081; 3051; 2958; 2920; 2850; 2151; 1722; 1607; 1520; 1348; 1271; 1121; 1102.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ / ppm : 8,32 (m, 2H); 8,22 (m, 2H); 4,57 (t, 2H, $J = 6,0$ Hz); 3,16 (t, 2H, $J = 6,9$ Hz); 2,40 (m, 2H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 164,5; 150,7; 135,0; 130,8; 123,6; 63,0; 30,7; 29,1.

Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (nitrozo derivat 1)

Spoj **1b** (0,30 g; 1,13 mmol) otopi se u 7 mL 1,2-dimetoksietana, a zatim se u otopinu doda otopina amonijevog klorida (0,212 g; 3,96 mmol) u 4 mL destilirane vode. U smjesu se potom doda prethodno aktivirani cink (0,30 g; 4,52 mmol) u malim obrocima uz snažno miješanje. Nakon dodatka aktiviranog cinka, smjesa se nastavi miješati još 30 minuta na sobnoj temperaturi. Zatim se reakcijska smjesa profiltrira. U ohlađeni filtrat ($-5\text{ }^\circ\text{C}$) se doda ledeno hladna otopina $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,611 g; 2,26 mmol) u 4,5 mL vode i 2 mL etanola. Otopina se miješa uz hlađenje 5–10 min, a zatim se ekstrahira 3 puta s 10 mL etil-acetata. Izdvojeni organski ekstrakti se spoje i osuše na bezvodnom natrijevom sulfatu, zatim se profiltriraju i upare pri sniženom tlaku. Dobiveno je narančasto ulje koje je odmah pročišćeno kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens. Nakon kromatografije, dobiveno je 0,11 g zelenog uljastog nitrozo spoja **1** koji čuvanjem u zamrzivaču prelazi u krutinu žute boje ($\eta = 39\%$).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3105; 3075; 2963; 2153; 1714; 1602; 1263; 1252; 1103.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 8,29 (m, 2H); 7,95 (m, 2H); 4,55 (t, 2H, $J = 6,0$ Hz); 3,13 (t, 2H, $J = 7,1$ Hz); 2,37 (m, 2H).

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 164,0; 163,1; 133,6; 130,1; 119,4; 110,5; 61,9; 29,7; 28,0.

3.4.2. Sinteza 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata (spoj 2)

Sinteza nitrozo spoja **2** provedena je prema postupku opisanom za sintezu nitrozo spoja **1**.

Sinteza 6-bromheksil-4-nitrobenzoata (2a)

4-Nitrobenzojeva kiselina (1,01 g; 6 mmol) otopi se u 35 mL DMF-a te se smjesa ohladi na $0\text{ }^\circ\text{C}$. Potom se u reakcijsku smjesu, uz stalno miješanje, doda natrijev hidrid (0,3 g, 60 % disperzija u mineralnom ulju). Tako dobivena suspenzija se miješa 1 sat na $0\text{ }^\circ\text{C}$, a zatim se u nju doda 1,6-dibromheksan (5,6 mL; 36 mmol). Smjesa se potom nastavi miješati 24 sata na sobnoj temperaturi. Nakon 24 sata, reakcija se zaustavi dodatkom 20 mL zasićene otopine amonijeva klorida. Reakcijska smjesa se ekstrahira tri puta s 20 mL etil-acetata. Organski ekstrakti se spoje, osuše na bezvodnom natrijevom sulfatu i upare pri sniženom tlaku. Tekuća smjesa, zaostala nakon uparavanja otapala, pročisti se kromatografijom na stupcu silikagela. U

početku se kao eluens koristi smjesa petroletera i diklormetana u omjeru 3:1 dok ne izađe sav 1,6-dibromheksan što se prati detekcijom jodom na TLC-u. Nakon što izađe sav 1,6-dibromheksan, elucija se nastavlja čistim diklormetanom. Nakon uparavanja otapala dobiveno je 1,24 g spoja **2a** u obliku žutog ulja koje se pri čuvanju u zamrzivaču skrutne ($\eta = 63\%$).

IR (ATR) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 3114; 2937; 2860; 1719; 1603; 1523; 1348; 1272; 1118; 1103.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 8,30 (m, 2H); 8,22 (m, 2H); 4,40 (t, 2H, $J = 6,7$ Hz); 3,44 (t, 2H, $J = 6,7$ Hz); 1,88 (m, 4H); 1,54 (m, 4H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 164,7; 150,5; 135,8; 130,7; 123,6; 65,8; 33,7; 32,6; 28,5; 27,8; 25,2.

Sinteza 6-tiocijanatoheksil-4-nitrobenzoata (**2b**)

U otopinu spoja **2a** (1,24 g; 3,76 mmol) u etanolu (10 mL) se doda kalijev tiocijanat (0,58 g; 6,02 mmol) te se smjesa refluksira 4 sata. Nakon završetka reakcije, smjesa se profiltrira te se iz filtrata upari etanol. U ostatak filtrata se doda 10 mL destilirane vode te se dobivena otopina ekstrahira tri puta s 20 mL dietil-etera. Spojeni organski ekstrakti se osuše na bezvodnom natrijevom sulfatu i profiltriraju. Nakon uparavanja otapala, dobiveno je 0,88 g spoja **2b** u obliku žutog ulja koji čuvanjem u hladnjaku prelazi u krutinu ($\eta = 76\%$).

IR (ATR) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 3111; 2938; 2861; 2153; 1720; 1607; 1525; 1348; 1270; 1117; 1102.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 8,31 (m, 2H); 8,22 (m, 2H); 4,40 (t, 2H, $J = 6,7$ Hz); 2,98 (t, 2H, $J = 7,3$ Hz); 1,88 (m, 4H); 1,54 (m, 4H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 164,7; 150,6; 135,7; 130,7; 123,6; 65,7; 33,9; 29,8; 28,4; 27,6; 25,4.

Sinteza 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata (spoj **2**)

Spoj **2b** (0,30 g; 0,98 mmol) otopi se u 7 mL 1,2-dimetoksietana, a zatim se u tu otopinu doda otopina amonijevog klorida (0,185 g; 3,43 mmol) u 4 mL destilirane vode. U smjesu se potom doda prethodno aktivirani cink (0,26 g; 3,92 mmol) u malim obrocima uz snažno miješanje. Nakon dodatka aktiviranog cinka, smjesa se nastavi miješati još 30 minuta na sobnoj temperaturi. Zatim se reakcijska smjesa profiltrira. U ohlađeni filtrat ($-5\text{ }^\circ\text{C}$) se doda ledeno hladna otopina $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,530 g; 1,96 mmol) u 4,5 mL vode i 2 mL etanola. Otopina se miješa uz hlađenje 5–10 min, a zatim se ekstrahira 3 puta s 10 mL etil-acetata. Izdvojeni organski ekstrakti se spoje i osuše na bezvodnom natrijevom sulfatu, zatim se profiltriraju i

upare pri sniženom tlaku. Dobiveno je narančasto ulje koje se odmah pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens. Nakon kromatografije, dobiveno je 0,10 g zelenog uljastog nitrozo spoja **2** koji čuvanjem u zamrzivaču prelazi u krutinu žute boje ($\eta = 35\%$).

IR (ATR) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 2934; 2859; 2153; 1717; 1461; 1268; 1172; 1107.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 8,29 (m, 2H); 7,94 (m, 2H); 4,38 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz); 2,96 (t, 2H, $J = 7,2$ Hz); 1,86 (m, 4H); 1,54 (m, 4H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 165,2; 164,4; 135,4; 131,0; 120,4; 112,2; 65,5; 33,8; 29,7; 28,4; 27,6; 25,4.

3.4.3. Sinteza 4,4'-dinitrozobifenila (spoj **3**)

Sinteza dinitrozo spoja **3** provedena je prema postupku ranije opisanom u literaturi.²⁶ U ledom hlađenu otopinu benzidina (200 mg; 1,1 mmol) u diklormetanu (10 mL) u atmosferi dušika, dokapa se 20 mL vodene otopine *Oxone*-a (667 mg; 2,2 mmol). Nakon završetka dokapavanja vodene otopine *Oxone*-a reakcijska smjesa se miješa još 5 minuta na magnetskoj miješalici. Potom se odvoje slojevi i vodeni sloj se ekstrahira tri puta s 15 mL diklormetana. Organski ekstrakti se spoje i isperu prvo s destiliranom vodom, a zatim vodenom otopinom natrijeva klorida te se osuše na bezvodnom natrijevom sulfatu. Otapalo se upari, a sirovi produkt se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz kloroform kao eluens. Dobiveno je 14,0 mg dinitrozo spoja **3** u obliku zelenih kristalića koji brzo promijene boju u svijetlo žutu ($\eta = 6\%$).

IR (ATR) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 3104; 3073; 1595; 1484; 1249; 1112; 814.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 8,03 (d, 4H, $J = 8,5$ Hz); 7,91 (d, 4H, $J = 8,5$ Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 164,3; 145,9; 128,7; 121,8.

3.4.4. Sinteza bis(4-nitrozofenil)metana (spoj **4**)

Sinteza dinitrozo spoja **4** provedena je prema postupku ranije opisanom u literaturi.²⁷ U čeličnu posudu za mlin (*Retsch MM 200*) s dvije čelične kuglice promjera 7 mm doda se 4,4'-diaminodifenilmetan (100 mg; 0,5 mmol), *Oxone* (615 mg; 2,0 mmol) i natrijev hidrogenkarbonat (336 mg; 4,0 mmol). Posuda za mlin se čvrsto zategne te se smjesa melje 1 sat bez dodatka otapala na frekvenciji 25 Hz. Nakon mljevenja, smjesa se ispere nekoliko puta s kloroformom te se odvoji organski dio. Otapalo se upari, a sirovi produkt se pročisti

kromatografijom na stupcu silikagela u sustavu otapala petroleter:etil-acetat = 7:3. Dobiveno je 28,6 mg dinitrozo spoja **4** u obliku zelenih kristalića ($\eta = 25\%$).

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3049; 2928; 2857; 1592; 1504; 1448; 1413; 1116.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 7,86 (d, 4H, $J = 8,3$ Hz); 7,43 (d, 4H, $J = 8,3$ Hz); 4,15 (s, 2H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 165,0; 147,5; 129,8; 121,5; 42,0.

3.4.5. Sinteza 4,4'-oksibis(nitrozobenzena) (spoj **5**)

Sinteza dinitrozo spoja **5** provedena je prema postupku ranije opisanom u literaturi.²⁷ U čeličnu posudu za mlin s dvije čelične kuglice promjera 7 mm doda se 4,4'-oksidianilin (100 mg; 0,5 mmol), *Oxone* (615 mg; 2,0 mmol) i natrijev hidrogenkarbonat (336 mg; 4,0 mmol). Posuda za mlin se čvrsto zategne te se smjesa melje 1 sat bez dodatka otapala na frekvenciji 25 Hz. Nakon mljevenja, smjesa se ispere nekoliko puta s kloroformom te se odvoji organski dio. Otapalo se upari, a sirovi produkt se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela u sustavu otapala petroleter:etil-acetat = 9:1. Dobiveno je 18,3 mg dinitrozo spoja **5** u obliku plavo-zelenih kristalića ($\eta = 16\%$).

IR (ATR) δ / cm^{-1} : 3067; 3047; 1586; 1491; 1416; 1382; 1119.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 7,99 (d, 4 H, $J = 8,9$ Hz); 7,26 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 163,5; 161,2; 123,8; 119,2.

3.5. Priprava filmova aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111)

Svo suđe korišteno za pripravu jednoslojeva i višeslojeva aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111) prethodno je oprano *piranha* otopinom, tj. vrućom smjesom koncentrirane sumporne kiseline i 30 %-tnog vodikovog peroksida u omjeru 3:1. Nakon ispiranja *piranha* otopinom, suđe je dodatno isprano destiliranom vodom i acetonom. Kao podloga za pripravu slojeva korišteni su komercijalni filmovi zlata (111) debljine 150 do 200 nm napareni na podlogu tinjca (*Phasis*). Kako bi se povećao broj ravnih terasa i uklonile nečistoće, površina zlata je prije svakog mjerenja obrađena metodom opuštanja plamenom (engl. *flame annealing*). Ovaj postupak izveden je na način da se brzo prelazi plamenom preko supstrata zlata do pojave crvenog obojenja, a zatim se supstrat zlata ohladi pod strujom argona.

3.5.1. Priprava jednoslojeva i dvoslojeva aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111)

Za pripravu jednoslojeva i dvoslojeva nitrozo spojeva na površini Au(111) korištene su dvije različite koncentracije otopina nitrozo spojeva **1** i **2** ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i $c = 1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$), pet različitih vremena adsorpcije (5 min, 30 min, 6 sati, 15 sati i 24 sata) i dvije različite temperature (sobna temperatura i 323 K).

Najprije su pripremljene otopine spojeva **1** i **2** u smjesi otapala etanol i kloroform (omjer 1:1) koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Zatim je supstrat zlata uronjen u prethodno pripremljenu otopinu nitrozo spoja **1** ili **2** na određeno vrijeme (5 min, 30 min, 6 sati, 15 sati i 24 sata) pri sobnoj temperaturi. Nakon isteka određenog vremena, supstrat zlata izvađen je iz otopine, temeljito je ispran otapalom i osušen u struji argona.

Potom su pripremljene otopine spojeva **1** i **2** u smjesi otapala etanol i kloroform (omjer 1:1) koncentracije $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Zatim je supstrat zlata uronjen u prethodno pripremljenu otopinu nitrozo spoja **1** ili **2** na 24 sata pri sobnoj temperaturi. Nakon isteka određenog vremena, supstrat zlata izvađen je iz otopine, temeljito je ispran otapalom i osušen u struji argona.

Posljednji način priprave slojeva nitrozo spojeva **1** i **2** na površini Au(111) proveden je na način da je supstrat zlata uronjen u otopinu poznate koncentracije ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) nitrozo spoja **1** ili **2** na 24 sata pri sobnoj temperaturi, a zatim je ta ista otopina s uronjenim supstratom zlata zagrijavana još 1 sat na temperaturi od 323 K. Potom je supstrat zlata izvađen iz otopine, temeljito ispran otapalom i osušen u struji argona.

3.5.2. Priprava azodioksidnih filmova na površini Au(111)

Azodioksidni filmovi dinitrozo spojeva **3**, **4** i **5** na površini Au(111) pripremljeni su na način da je najprije čisti supstrat Au(111) uronjen u otopinu nitrozo spoja **1** (otapalo: kloroform:etanol = 1:1), koncentracije 1×10^{-3} mol dm⁻³ na 1 sat. Nakon sat vremena, supstrat zlata je izvađen iz otopine, temeljito ispran otapalom i osušen u struji argona. Tako pripremljeni modificirani supstrat zlata je potom uronjen u otopinu dinitrozo spoja **3**, **4** ili **5** (otapalo: kloroform:etanol = 1:1), koncentracije 1×10^{-3} mol dm⁻³ na 24 sata ili 72 sata. Po isteku određenog vremena, supstrat zlata je izvađen iz otopine, temeljito ispran otapalom i osušen u struji argona.

3.6. Instrumentne metode za karakterizaciju filmova aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111)

Karakterizacija nastalih jednoslojeva i dvoslojeva nitrozo spojeva **1** i **2** na površini Au(111) provedena je pomoću elipsometrije, AFM mikroskopije i STM mikroskopije. Karakterizacija azodioksidnih filmova nitrozo spojeva **3**, **4** i **5** na površini Au(111) provedena je pomoću elipsometrije i AFM mikroskopije.

3.6.1. Elipsometrija

Elipsometrijska mjerenja provedena su na elipsometru *L116B (Gaertner Scientific)* s rotirajućim analizatorom i NeHe laserom valne duljine 632,8 nm i upadnim kutom svjetlosti postavljenim na 70°. Sva mjerenja su provedena na zraku pri sobnoj temperaturi, a za upravljanje elipsometrom je korišten računalni program *GEMP*. Optičke konstante za zlato (realni indeks refrakcije N_s i ekstinkcijska vrijednost indeksa refrakcije K_s) mjerene su za svaki supstrat zlata nakon postupka opuštanja plamenom na minimalno pet točaka. Za mjerenje debljine molekulskih slojeva derivata aromatskih C-nitrozo spojeva korišten je indeks refrakcije (N_f) 1,55 od ranije poznatog strukturnog analoga heksil-3,5-dinitrobenzoata.²² Debljine molekulskih slojeva spojeva **1** i **2** mjerene su na minimalno dva posebno pripremljena uzorka i na minimalno pet različitih točaka na svakom uzorku. Debljine filmova spojeva **3**, **4** i **5** također su mjerene na minimalno dva posebno pripremljena uzorka i na minimalno petnaest različitih točaka na svakom uzorku.

3.6.2. AFM mikroskopija

AFM mjerenja su provedena na uređaju *MultiMode 8 (Bruker)* korištenjem tapkajućeg načina rada sa sondama izrađenim od silicija (*Bruker*, NCHV-A, nominalna konstanta opruge 40 N/m, nominalna frekvencija 320 kHz). Sva mjerenja su provedena na zraku pri sobnoj temperaturi. Za obradu i analizu slika korišten je program *NanoScope Analysis 2.0 (Bruker)*.

3.6.3. STM mikroskopija

STM mjerenja su provedena na uređaju *MultiMode 8 (Bruker)* korištenjem komercijalno dostupnih Pt/Ir sonde. Sve STM slike su dobivene u načinu konstantne struje uz struje tuneliranja u rasponu od 10 do 50 pA i prednaponom u rasponu od 0,5 do 1 V. Sva mjerenja su provedena na zraku pri sobnoj temperaturi.

Za obradu i analizu slika korišten je program *NanoScope Analysis 2.0 (Bruker)*.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Sinteza i karakterizacija poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama

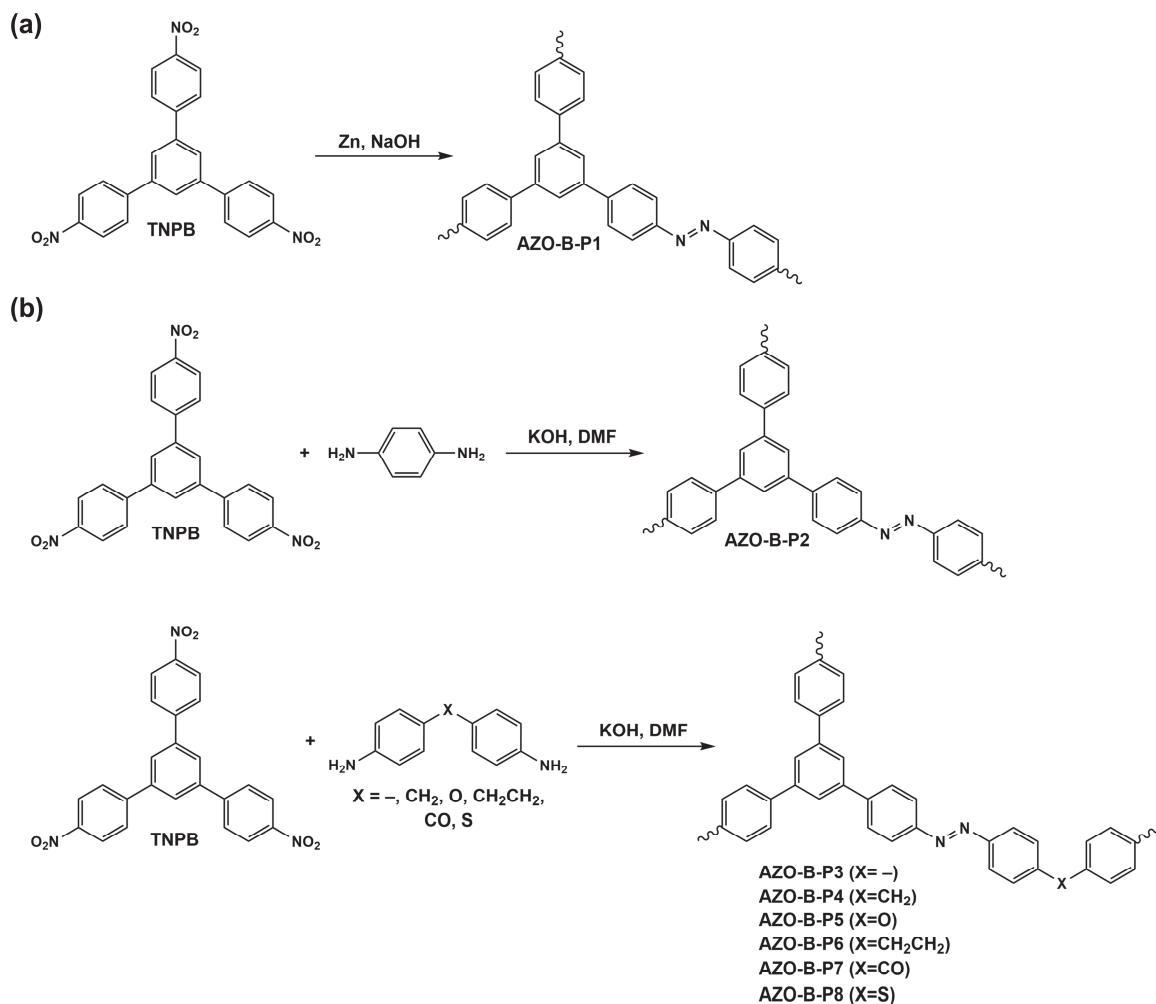
Kao što je već spomenuto, jedna od najvažnijih primjena azo poroznih organskih polimera je selektivno razdvajanje i skladištenje CO₂ nastalog izgaranjem fosilnih goriva. Razlog tome je prisustvo atoma dušika iz azo veza u njihovoj strukturi koji značajno povećavaju afinitet polimera za vezanje molekula CO₂ zbog uspostavljanja povoljnih interakcija dipol-kvadrupol između atoma dušika i molekula CO₂. Iz dosad provedenih istraživanja može se zaključiti da su azo polimeri, neovisno o vrsti sinteze i polaznim građevnim monomerima, kemijski i termički stabilni spojevi, amorfne strukture i netopljivi u uobičajenim organskim otapalima. Međutim, odabir polaznih građevnih monomera i reakcijskih uvjeta tijekom sinteze azo polimera uvelike utječe na njihova strukturna i funkcionalna svojstva kao što su specifična površina, veličina pora, kapacitet za skladištenje CO₂ i selektivnost CO₂/N₂.

Kako bi se pobliže istražio utjecaj metode sinteze i polaznih monomernih građevnih jedinica na poroznost i afinitet azo polimera za vezanje CO₂, u sklopu ove disertacije je sintetiziran i okarakteriziran cijeli niz novih azo polimera. Za sintezu azo polimera korištene su tri različite metode sinteze: reakcije redukcije aromatskih nitro monomera uz cink ili natrijev tetrahidridoborat kao reducens, reakcije oksidacije aromatskih amino monomera katalizirane bakrovim(I) bromidom i reakcije kondenzacije aromatskih nitro i amino monomera u bazičnim uvjetima. Kako bi se ispitao utjecaj različitih građevnih jedinica na strukturna i funkcionalna svojstva azo polimera, kao polazni monomeri korišteni su različiti 2D i 3D aromatski nitro i/ili amino derivati s trifunkcionaliziranim (trifenilbenzen, trifeniltriazin, trifenilpiridin i trifenilamin) i tetrafunkcionaliziranim (tetrafeniletan, tetrafenilporfirin i tetrafeniladamantan) središnjim jedinicama. Osim navedenih monomera, koji su korišteni kao osnovne građevne jedinice, dodatno su za sintezu azo polimera korišteni i strukturno različiti diamino (1,4-fenilendiamin, benzidin, 4,4'-diaminodifenilmetan, 4,4'-oksidianilin, 4,4'-diaminodifeniletan, 4,4'-diaminobenzofenon i 4,4'-diaminodifenilsulfid) i triamino (melamin) derivati. Uvođenjem različitih diamino i triamino derivata kao poveznica između osnovnih građevnih jedinica, omogućena je veća kemijska i strukturna raznolikost azo polimera (npr. uvođenje 4,4'-

diaminodifenilmetana ili 4,4'-diaminodifeniletana omogućuje povezivanje središnjih jedinica fleksibilnim poveznicama, dok 4,4'-oksidianilin i 4,4'-diaminodifenilsulfid, uz fleksibilnost, omogućuju i uvođenje dodatnih heteroatoma u strukturu azo polimera). Utjecaj različitih monomernih građevnih jedinica i metoda sinteze na strukturalna i funkcionalna svojstva sintetiziranih azo polimera istražen je IR spektroskopijom, spektroskopijom NMR u čvrstom stanju, difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, elementnom analizom, termogravimetrijskom analizom te mjerenjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma N₂ pri 77 K.

4.1.1. Azo polimeri s benzenskom središnjom jedinicom

Za sintezu azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom (**AZO-B-P1**–**AZO-B-P8**) korištene su dvije različite metode sinteze, a kao polazni aromatski nitro spoj s trifunkcionaliziranom središnjom benzenskom jedinicom korišten je 1,3,5-tris(4-nitrofenil)benzen (**TNPB**). Spoj **TNPB** sintetiziran je prema postupku opisanom u literaturi te je njegova struktura potvrđena IR spektroskopijom i spektroskopijom ¹³C CP/MAS NMR (slike D1 i D2).¹³⁸ Prva metoda sinteze koja je korištena za pripravu azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom bila je redukcija aromatskog nitro monomera **TNPB** uz cink kao reducens u bazičnim uvjetima (slika 36a). Nakon izolacije, pročišćavanja i sušenja dobiven je azo polimer **AZO-B-P1** u obliku krutog produkta uz iskorištenje reakcije od 50 %. Osim redukcije **TNPB** s cinkom, isprobana je i sinteza azo polimera reakcijom redukcije spoja **TNPB** s NaBH₄ kao reducensom, međutim nakon obrade reakcijske smjese izoliran je samo polazni spoj. Druga metoda koja je korištena za sintezu azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom uključivala je reakcije kondenzacije između aromatskog nitro spoja **TNPB** i komercijalno dostupnih diamino spojeva: 1,4-fenilendiamina (**AZO-B-P2**), benzidina (**AZO-B-P3**), 4,4'-diaminodifenilmetana (**AZO-B-P4**), 4,4'-oksidianilina (**AZO-B-P5**), 4,4'-diaminodifeniletana (**AZO-B-P6**), 4,4'-diaminobenzofenona (**AZO-B-P7**) i 4,4'-diaminodifenilsulfida (**AZO-B-P8**) u bazičnim uvjetima, bez upotrebe metalnog katalizatora (slika 36b). Ovom sintetskom metodom ukupno je sintetizirano sedam novih azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom (**AZO-B-P2**–**AZO-B-P8**) uz iskorištenje reakcije od 29 do 78 %. Azo polimer s benzenskom središnjom jedinicom (**ALP-4**) sintetiziran reakcijom oksidacije aromatskog spoja 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzena (**TAPB**) uz bakrov(I) bromid je ranije opisan u literaturi.¹⁵

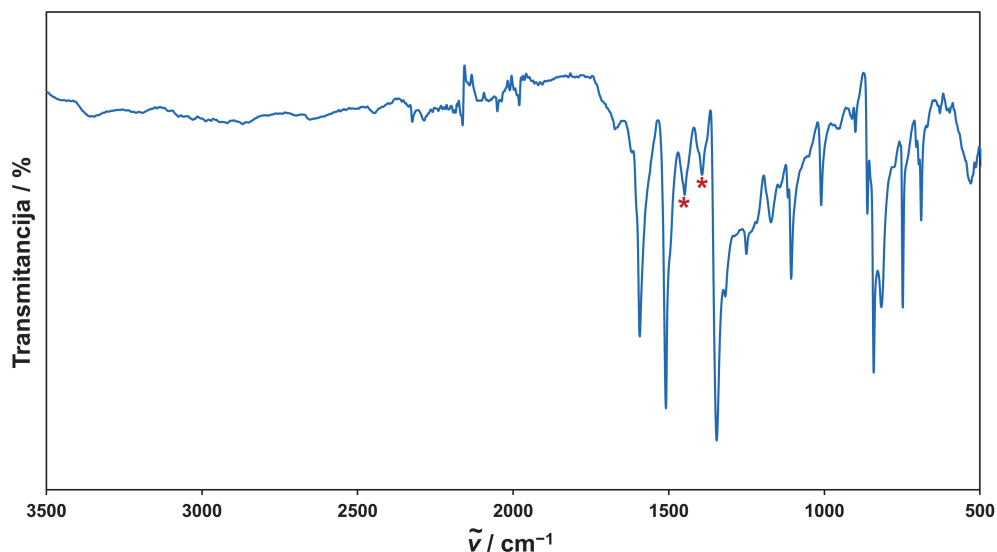


Slika 36. Shema sinteze azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom (a) redukcijom nitro spoja **TNPB** i (b) kondenzacijom nitro spoja **TNPB** i diamino spojeva.

Svi sintetizirani azo polimeri s benzenskom središnjom jedinicom su krutine crvene (**AZO-B-P1**) ili crne (**AZO-B-P2**–**AZO-B-P8**) boje, netopljive u uobičajenim organskim otapalima kao što su aceton, kloroform, diklormetan, THF, DMF ili DMSO. Nastanak azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom potvrđen je IR spektroskopijom, spektroskopijom ¹³C CP/MAS NMR, difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i elementnom analizom, a termička stabilnost sintetiziranih azo polimera određena je termogravimetrijskom analizom. Parametri poroznosti sintetiziranih azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom određeni su mjerenjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika.

Na slici 37 prikazan je IR spektar azo polimera **AZO-B-P1** sintetiziranog reakcijom redukcije polaznog nitro spoja **TNPB** uz cink kao reducens. U usporedbi s IR spektrom

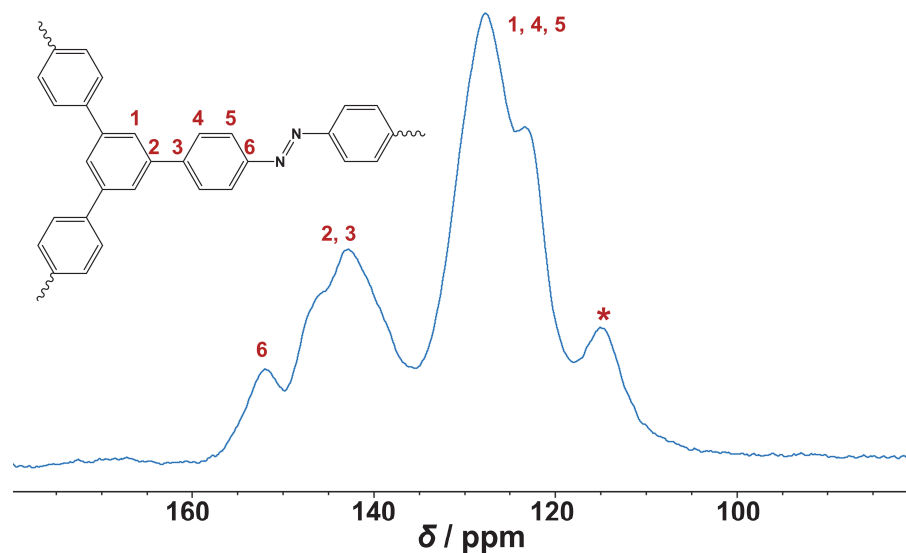
polaznog spoja **TNPB** (slika D1), u IR spektru azo polimera **AZO-B-P1** mogu se uočiti dvije nove vrpce pri 1448 i 1392 cm^{-1} koje su pripisane istezanju azo ($-\text{N}=\text{N}-$) veze. U IR spektru azo polimera **AZO-B-P1** mogu se uočiti i druge karakteristične vrpce, kao što je vrpca pri 1593 cm^{-1} koja odgovara istezanju $\text{C}=\text{C}$ veze u aromatskim prstenovima te vrpce pri 1509 i 1346 cm^{-1} koje se mogu pripisati antisimetričnom i simetričnom istezanju $\text{N}-\text{O}$ veza terminalnih nitro skupina. U IR spektrima azo polimera **AZO-B-P2**–**AZO-B-P8** (slike D5–11) također se mogu uočiti dvije nove vrpce u području od 1448 do 1388 cm^{-1} koje vjerojatno odgovaraju istezanju azo veze, kao i vrpca istezanja $\text{C}=\text{C}$ veza aromatskih prstenova (u području od 1593 do 1587 cm^{-1}), vrpce antisimetričnog i simetričnog istezanja $\text{N}-\text{O}$ veza terminalnih nitro skupina (na oko 1510 i 1340 cm^{-1}) te vrpce istezanja $\text{N}-\text{H}$ veza terminalnih amino skupina (u području od 3361 do 3342 cm^{-1}).



Slika 37. IR spektar azo polimera **AZO-B-P1**. Zvezdicama označene vrpce pripisane su istezanju azo ($-\text{N}=\text{N}-$) veze.

Budući da su vrpce istezanja azo veza relativno malog intenziteta u IR spektru, dodatna potvrda nastanka azo veze dobivena je karakterizacijom azo polimera spektroskopijom ^{13}C CP/MAS NMR. Na slici 38 prikazan je spektar ^{13}C CP/MAS NMR azo polimera **AZO-B-P1**. Signal pri $\delta = 151,9$ ppm (**6**) može se pripisati ugljikovom atomu direktno vezanom na dušik iz azo veze ($-\text{C}-\text{N}=\text{N}-$). U spektru se također mogu uočiti i drugi signali u području od $\delta = 123$ – 143 ppm koji odgovaraju ugljikovim atomima iz fenilnih prstenova (**1**–**5**). Signal pri ~ 115 ppm, označen s *, može se pripisati ugljikovom atomu CH skupine uz terminalnu amino skupinu.^{8,9}

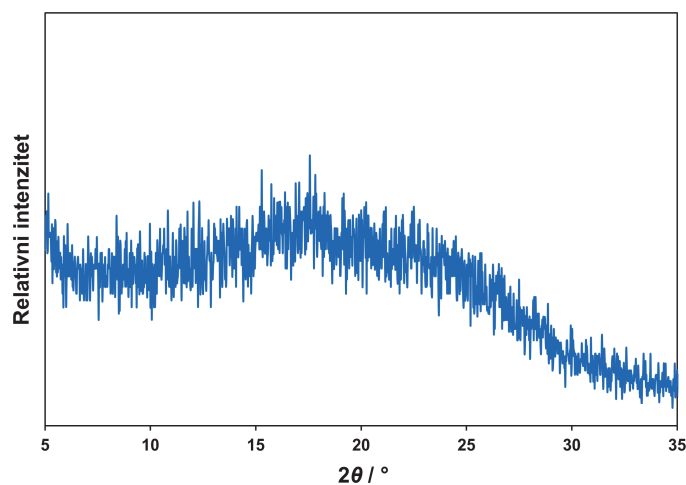
Karakterističan signal na $\delta \sim 151$ ppm može se uočiti i u spektrima ^{13}C CP/MAS NMR azo polimera **AZO-B-P2**–**AZO-B-P8** (slike D13–D19). Također se mogu uočiti i signali koji odgovaraju ugljikovim atomima iz fenilnih prstenova (u području od $\delta = 114$ – 147 ppm) te drugi signali karakteristični za ugljikove atome iz poveznica korištenih u sintezi, npr. signali metilenskih, etilenskih i karbonilnih ugljikovih atoma.



Slika 38. Spektar ^{13}C CP/MAS NMR azo polimera **AZO-B-P1**. Signal označen s * pripisan je ugljikovom atomu CH skupine uz terminalnu amino skupinu.

Literaturno je poznato da su porozni organski polimeri premošteni azo vezama amorfni spojevi, tj. da ne posjeduju uređenu strukturu zbog ireverzibilnog nastanka azo veze.^{8,10,12,14,15,40,42,50,53} Unatoč tome, karakterizacija azo polimera difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku daje vrijedne informacije o nastanku nove polimorfne faze, tj. o nastanku novog produkta. Usporedbom difraktograma azo polimera **AZO-B-P1** (slika 39) i difraktograma polaznog spoja **TNPB** (slika D21) može se uočiti značajna razlika. Dok su u difraktogramu spoja **TNPB** prisutni oštri difrakcijski maksimumi koji ukazuju da je **TNPB** kristalan materijal, u difraktogramu azo polimera **AZO-B-P1** nema oštrih difrakcijskih maksimuma, već je prisutan samo jedan široki difrakcijski maksimum u području od 5 do 35° što ukazuje na nastajanje novog produkta neuređene, tj. amorfne strukture. Budući da u difraktogramu azo polimera **AZO-B-P1** nisu prisutni oštri difrakcijski maksimumi polaznog spoja **TNPB**, može se zaključiti da je reakcija bila uspješna, tj. da u dobivenom polimeru nema zaostalog neizreagirano polaznog spoja. Difraktogrami azo polimera **AZO-B-P2**–**AZO-B-P8** (slika

D22) također prikazuju samo jedan široki difrakcijski maksimum u području od 5 do 35° što ukazuje na amorfnu strukturu novosintetiziranih azo polimera. Usporedbom difraktograma sintetiziranih azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom s difraktogramima polaznog nitro spoja **TNPB** i polaznih diamino spojeva (slika D20) može se zaključiti da su uspješno sintetizirani novi azo polimeri.

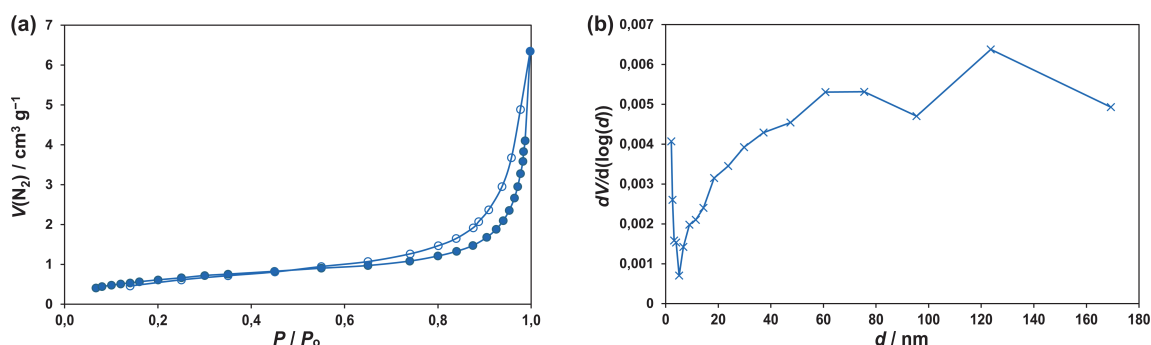


Slika 39. Difraktogram azo polimera **AZO-B-P1**.

Termička stabilnost azo polimera **AZO-B-P1–AZO-B-P8** određena je termogravimetrijskom analizom te je utvrđeno da su azo polimeri s benzenskom središnjom jedinicom stabilni do najmanje 220 °C u atmosferi dušika (slika D23–D30). Provedena elementna analiza sintetiziranih azo polimera **AZO-B-P1–AZO-B-P8** pokazala je određena odstupanja od teorijskih vrijednosti, koja su opisana u literaturi za slične sustave azo polimera, a mogu se pripisati nepotpunoj polimerizaciji ili adsorbiranoj vlazi.^{15,42,145}

Poroznost sintetiziranih azo polimera **AZO-B-P1–AZO-B-P8** ispitana je mjerenjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika pri 77 K. Iz dobivenih adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika određena je specifična površina azo polimera kao i raspodjela veličina pora. Za određivanje specifične površine korišten je BET model, dok je raspodjela veličine pora određena pomoću BJH metode. Specifične površine svih azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom prikazane su u tablici 7. Specifična površina azo polimera **AZO-B-P1**, koji je sintetiziran redukcijom aromatskog nitro monomera **TNPB** uz Zn kao reducens, iznosi 2,40 m² g⁻¹. Vrijednosti specifičnih površina za azo polimere **AZO-B-P2–AZO-B-P8**, sintetizirane reakcijama kondenzacije aromatskog nitro monomera **TNPB** i različitih diamino

spojeva, su vrlo niske, neovisno o polaznom diamino spoju, te se kreću od 0,41 do 0,83 m² g⁻¹. Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika i raspodjela veličina pora za azo polimer **AZO-B-P1** prikazane su na slici 40a. Iz grafa raspodjele veličina pora (slika 40b) može se zaključiti da su u strukturi azo polimera **AZO-B-P1** u najvećem udjelu prisutne mezopore ($d = 2-50$ nm) te se **AZO-B-P1** može klasificirati kao mezoporozni materijal. Unutar strukture **AZO-B-P1** prisutan je i određeni udio makropora ($d > 50$ nm). Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dobivene za azo polimer **AZO-B-P1** mogu se prema IUPAC-u klasificirati kao izoterme tipa IV koje karakterizira pojava adsorpcijske histereze. Izoterme tipa IV karakteristične su za mezoporozne materijale, a histereze tipa H3 ukazuju na prisustvo makropora u strukturi materijala koje nisu u potpunosti ispunjene kondenziranim plinom.⁵⁷⁻⁵⁹ Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dobivene za azo polimere **AZO-B-P2**–**AZO-B-P8** (slika D31) se također mogu većinom klasificirati kao izoterme tipa IV.



Slika 40. (a) Adsorpcijske (puni kružići) i desorpcijske (prazni kružići) izoterme dušika izmjerene pri 77 K te (b) raspodjela veličina pora za azo polimer **AZO-B-P1**.

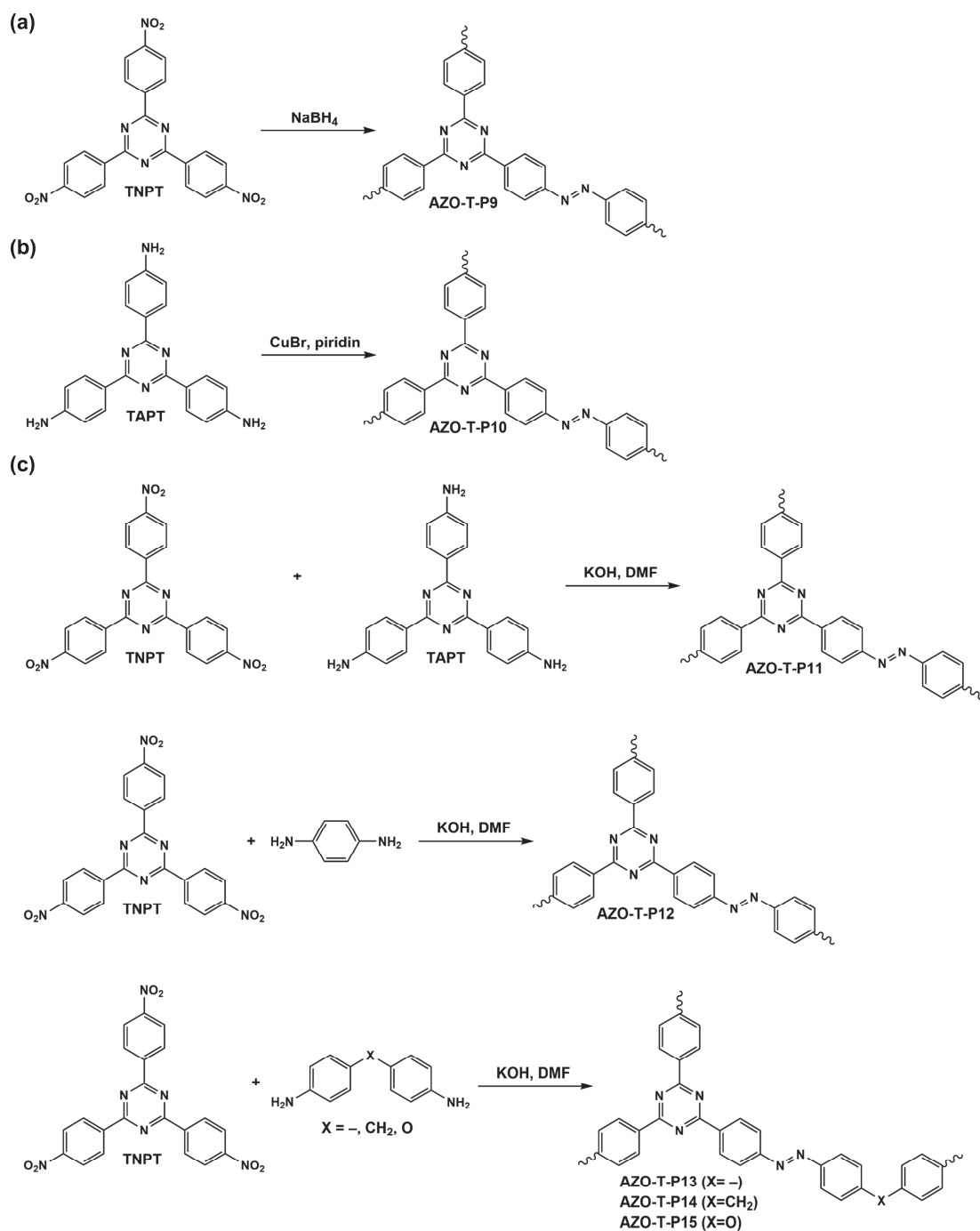
Tablica 7. Vrijednosti BET specifičnih površina za azo polimere s benzenskom središnjom jedinicom.

| Azo polimer s benzenskom središnjom jedinicom | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) |
|---|---|
| AZO-B-P1 | 2,40 |
| AZO-B-P2 | 0,74 |
| AZO-B-P3 | 0,43 |
| AZO-B-P4 | 0,42 |
| AZO-B-P5 | 0,83 |
| AZO-B-P6 | 0,60 |
| AZO-B-P7 | 0,63 |
| AZO-B-P8 | 0,41 |

4.1.2. Azo polimeri s triazinskom središnjom jedinicom

Azo polimeri s triazinskom središnjom jedinicom (AZO-T-P9–AZO-T-P15) pripremljeni su korištenjem tri različite metode sinteze: redukcijom aromatskog nitro monomera 2,4,6-tris(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina (TNPT), oksidacijom aromatskog amino monomera 2,4,6-tris(4-aminofenil)-1,3,5-triazina (TAPT) te reakcijama kondenzacije aromatskog nitro spoja TNPT i strukturno različitih amino spojeva u bazičnim uvjetima. Polazni aromatski nitro i amino spojevi s trifunkcionaliziranom središnjom triazinskom jedinicom, TNPT i TAPT, sintetizirani su prema ranije opisanom literaturnom postupku te je njihova struktura potvrđena IR spektroskopijom i spektroskopijom NMR u čvrstom stanju i/ili u otopini (slika D32–D36).¹³⁹ Kod sinteze azo polimera AZO-T-P9 redukcijom aromatskog nitro monomera TNPT kao redukcijsko sredstvo korišten je NaBH_4 (slika 41a). Nakon izolacije, pročišćavanja i sušenja dobiven je kruti produkt uz iskorištenje reakcije od 37 %. Također je isprobana i reduktivna kondenzacija spoja TNPT uz Zn kao reducens, međutim reakcija nije bila uspješna. Azo polimer AZO-T-P10 sintetiziran je oksidacijom aromatskog amino spoja TAPT kataliziranom bakrovim(I) bromidom uz iskorištenje reakcije od 52 % (slika 41b). Azo polimeri AZO-T-P11–AZO-T-P15 sintetizirani su reakcijama kondenzacije nitro spoja TNPT i amino spojeva: TAPT (AZO-T-P11), 1,4-fenilendiamina (AZO-T-P12), benzidina (AZO-T-P13), 4,4'-diaminodifenilmetana (AZO-T-P14) i 4,4'-oksidianilina (AZO-T-P15) (slika 41c). Reakcijama kondenzacije u bazičnim uvjetima i bez prisustva metalnih katalizatora ukupno je

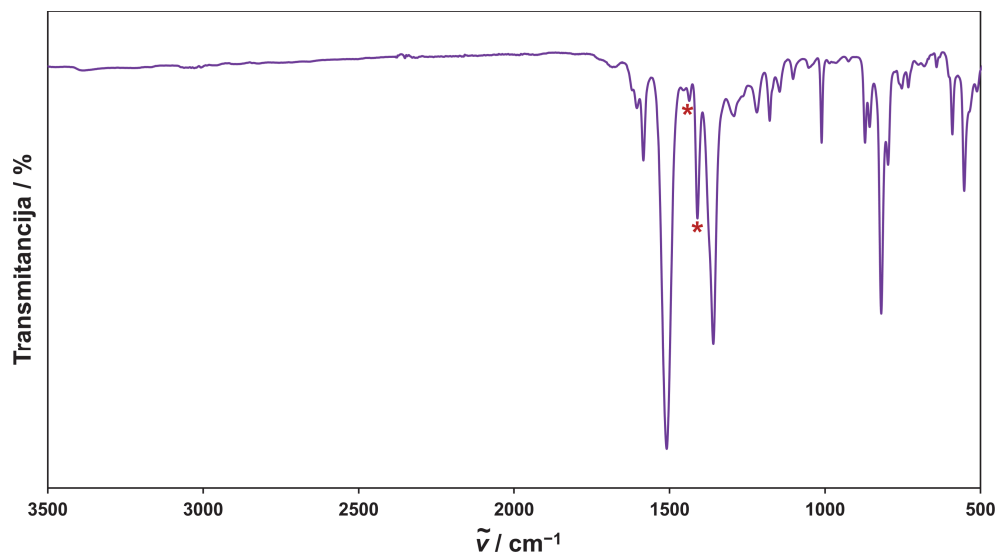
sintetizirano pet novih azo polimera s triazinskom središnjom jedinicom uz iskorištenja reakcija od 52 do 75 %.



Slika 41. Shema sinteze azo polimera s triazinskom središnjom jedinicom: (a) redukcijom nitro spoja **TNPT**; (b) oksidacijom amino spoja **TAPT** i (c) kondenzacijom nitro spoja **TNPT** i amino spojeva.

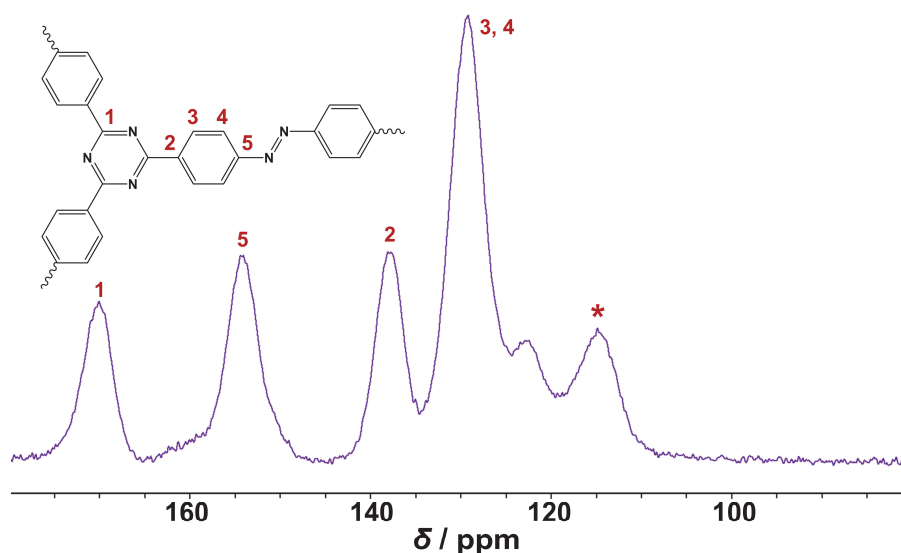
Svi sintetizirani azo polimeri s triazinskom središnjom jedinicom su također krutine narančaste (AZO-T-P9), smeđe (AZO-T-P10) ili crne boje (AZO-T-P11–AZO-T-P15), netopljivi u uobičajenim organskim otapalima. Karakterizacija azo polimera s triazinskom središnjom jedinicom provedena je na isti način kao i karakterizacija azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom.

Na slici 42 prikazan je IR spektar azo polimera AZO-T-P9 sintetiziranog redukcijom nitro spoja TNPT s triazinskom središnjom jedinicom uz NaBH₄ kao reducens. U IR spektru AZO-T-P9 mogu se uočiti dvije nove vrpce pri 1437 i 1410 cm⁻¹ koje vjerojatno odgovaraju istežanju azo (–N=N–) veze. Osim vrpce istežanja azo veze, u IR spektru azo polimera AZO-T-P9 mogu se uočiti i druge karakteristične vrpce za azo polimere. Vrpca pri 1584 cm⁻¹ odgovara istežanju C=C veze u aromatskim prstenovima, a vrpce pri 1509 i 1359 cm⁻¹ mogu se pripisati antisimetričnom i simetričnom istežanju N–O veza terminalnih nitro skupina. U IR spektrima azo polimera AZO-T-P10–AZO-T-P15 (slike D38–D43) također se mogu uočiti karakteristične vrpce za azo polimere. Vrpce koje vjerojatno odgovaraju istežanju azo veze javljaju se u području od 1435 do 1407 cm⁻¹, dok se vrpca istežanja C=C veza aromatskih prstenova može uočiti u području od 1601 do 1580 cm⁻¹. Vrpce istežanja N–H veza terminalnih amino skupina mogu se uočiti u području od 3384 do 3344 cm⁻¹, dok se vrpce istežanja antisimetričnog i simetričnog istežanja N–O veza terminalnih nitro skupina javljaju oko 1500 i 1355 cm⁻¹.



Slika 42. IR spektar azo polimera AZO-T-P9. Zvezdicama označene vrpce pripisane su istežanju azo (–N=N–) veze.

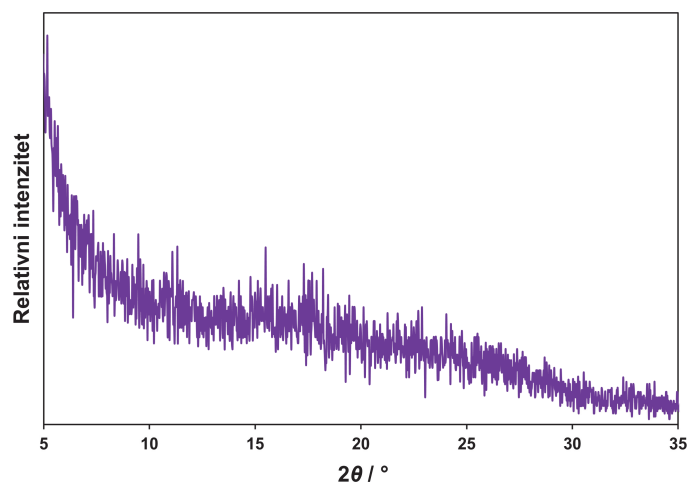
Nastanak azo polimera s triazinskom središnjom jedinicom dodatno je potvrđen i pomoću spektroskopije ^{13}C CP/MAS NMR. Spektar ^{13}C CP/MAS NMR azo polimera **AZO-T-P9** prikazan je na slici 43. Signal pri $\delta = 154,3$ ppm (**5**) može se pripisati ugljikovom atomu direktno vezanom na dušik iz azo veze ($-\text{C}-\text{N}=\text{N}-$). U području od $\delta = 122-138$ ppm mogu se uočiti signali koji odgovaraju ugljikovim atomima iz fenilnih prstenova (**2-4**), dok se signal ugljikovog atoma iz triazinskog prstena (**1**) može uočiti na $\delta = 170,0$ ppm. Signal pri ~ 115 ppm, označen s *, može se pripisati ugljikovom atomu CH skupine uz terminalnu amino skupinu.^{8,9} Karakterističan signal na $\delta \sim 154$ ppm, koji se pripisuje ugljikovom atomu direktno vezanom za azo vezu, može se uočiti i u spektrima ^{13}C CP/MAS NMR azo polimera **AZO-T-P10-AZO-T-P15** (slike D45-D50). Osim navedenog signala, u spektrima ^{13}C CP/MAS NMR azo polimera **AZO-T-P10-AZO-T-P15** može se na $\delta \sim 170$ ppm uočiti karakteristični signal ugljikovog atoma iz triazinskog prstena, kao i signali koji odgovaraju ugljikovim atomima iz fenilnih prstenova (u području od $\delta = 113-150$ ppm).



Slika 43. Spektar ^{13}C CP/MAS NMR azo polimera **AZO-T-P9**. Signal označen s * pripisan je ugljikovom atomu CH skupine uz terminalnu amino skupinu.

U difraktogramu azo polimera **AZO-T-P9**, prikazanom na slici 44, može se uočiti jedan široki difrakcijski maksimum u području od 5 do 35°. Oštri difrakcijski maksimumi polaznog spoja TNPT (slika D21) nisu prisutni u difraktogramu azo polimera **AZO-T-P9** čime je potvrđeno da je dobiven novi produkt amorfne strukture. Difraktogrami azo polimera **AZO-T-P10-AZO-T-P15** (slika D51) također prikazuju samo jedan široki difrakcijski maksimum u području od 5

do 35° te se može zaključiti da su svi novosintetizirani azo polimeri s triazinskom središnjom jedinicom amorfni spojevi.



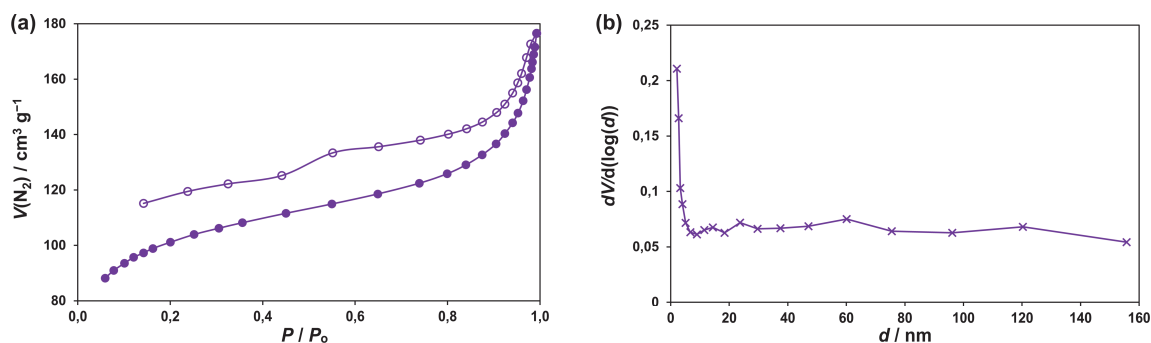
Slika 44. Difraktogram azo polimera **AZO-T-P9**.

TGA analizom provedenom na polimerima **AZO-T-P9**–**AZO-T-P15** utvrđeno je da su stabilni do najmanje 250 °C u atmosferi dušika (slika D52–D58). Rezultati elementne analize provedene na polimerima **AZO-T-P9**–**AZO-T-P15**, slično kao i u slučaju azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom, prikazuju određena odstupanja od teorijskih vrijednosti koja se pripisuju nepotpunoj polimerizaciji ili adsorbiranoj vlazi.^{15,42,145}

Poroznost sintetiziranih azo polimera **AZO-T-P9**–**AZO-T-P15** određena je na isti način kao i poroznost azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom. Specifične površine izračunate BET modelom za polimere **AZO-T-P9**–**AZO-T-P15** prikazane su u tablici 8. Najveće vrijednosti BET specifične površine kod azo polimera s triazinskom središnjom jedinicom dobivene su za polimere **AZO-T-P9** i **AZO-T-P10** te iznose 350,9 i 50,8 m² g⁻¹. Iako su oba navedena polimera građena od istih strukturnih jedinica, njihove specifične površine se značajno razlikuju, što se može pripisati različitim metodama sinteze azo polimera. Polimer **AZO-T-P9** sintetiziran je reduktivnim sprežanjem aromatskog nitro spoja **TNPT** uz NaBH₄ kao reducens, dok je **AZO-T-P10** sintetiziran oksidativnim sprežanjem aromatskog amino spoja **TAPT**. **AZO-T-P9** (slika 45) i **AZO-T-P10** (slika D59) mogu se na temelju izmjerenih adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika i raspodjele veličina pora klasificirati kao mezoporozni materijali koji u svojoj strukturi, uz mezopore, imaju i određeni udio mikropora i makropora. Izmjerene adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika za oba polimera mogu se prema IUPAC-u klasificirati kao izoterme tipa IV, tipične za mezoporozne materijale,

koje karakterizira pojava histereza. Na temelju izgleda histereza, može se zaključiti da su u azo polimeru **AZO-T-P9** prisutne pore s uskim rascjepima (histereze tipa H4), dok su u azo polimeru **AZO-T-P10** prisutne pore u obliku zarezata (histereze tipa H3).^{57–59}

Azo polimeri s triazinskom središnjom jedinicom (**AZO-T-P11**–**AZO-T-P15**) sintetizirani reakcijama kondenzacije aromatskog nitro spoja **TNPT** i diamino i triamino spojeva u bazičnim uvjetima imaju vrlo niske vrijednosti BET specifičnih površina (0,05–0,45 m² g⁻¹), slično kao i azo polimeri s benzenskom središnjom jedinicom koji su sintetizirani istom metodom sinteze.



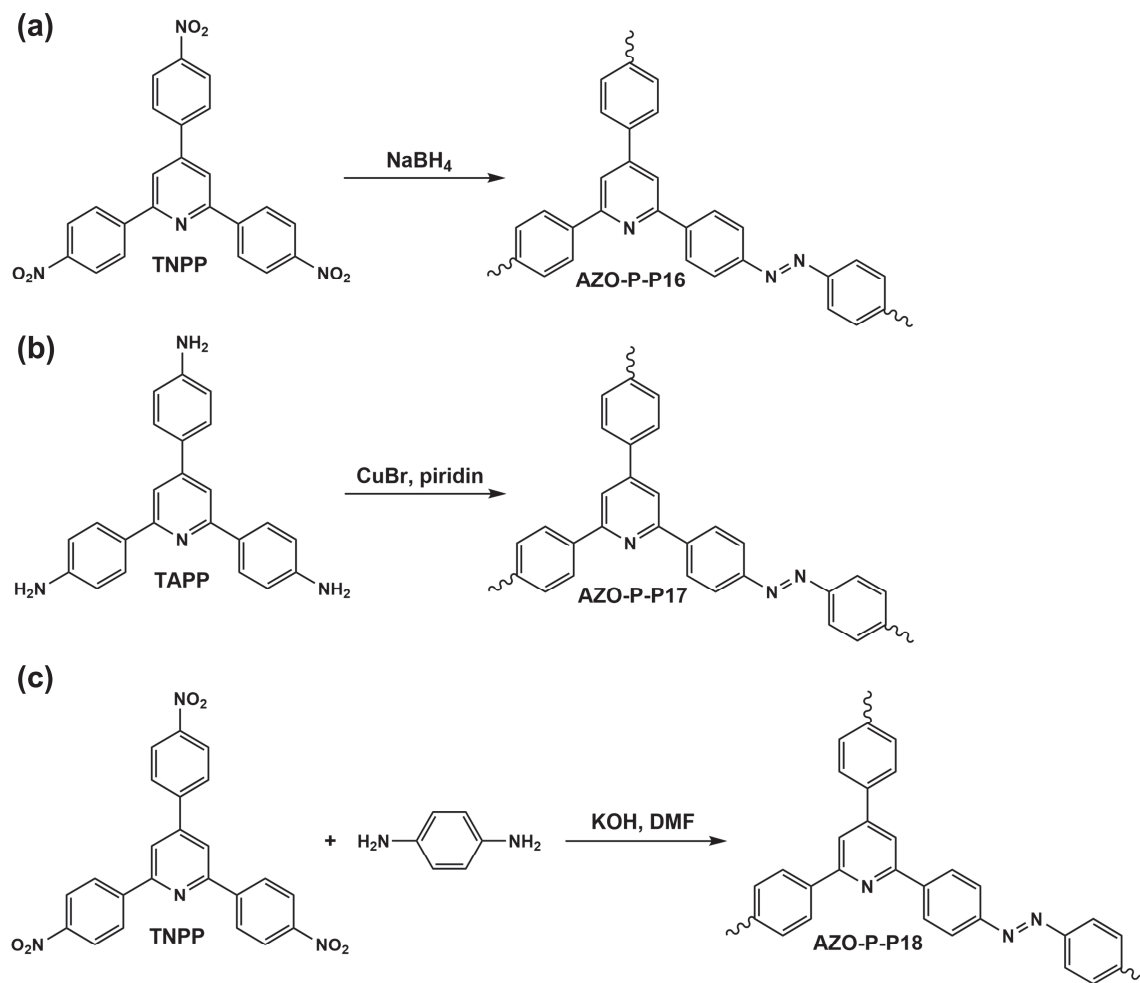
Slika 45. (a) Adsorpcijske (puni kružići) i desorpcijske (prazni kružići) izoterme dušika izmjerene pri 77 K te (b) raspodjela veličina pora za azo polimer **AZO-T-P9**.

Tablica 8. Vrijednosti BET specifičnih površina za azo polimere s triazinskom središnjom jedinicom.

| Azo polimeri s triazinskom središnjom jedinicom | S_{BET} (m ² g ⁻¹) |
|---|--|
| AZO-T-P9 | 350,9 |
| AZO-T-P10 | 50,8 |
| AZO-T-P11 | 0,38 |
| AZO-T-P12 | 0,44 |
| AZO-T-P13 | 0,05 |
| AZO-T-P14 | 0,20 |
| AZO-T-P15 | 0,45 |

4.1.3. Azo polimeri s piridinskom središnjom jedinicom

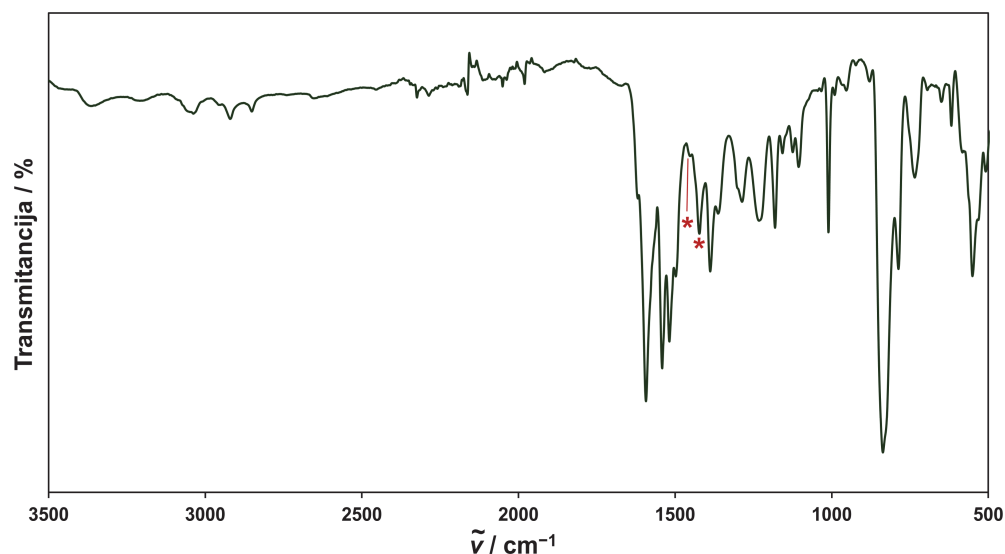
Sinteza azo polimera s piridinskom središnjom jedinicom (**AZO-P-P16**–**AZO-P-P18**) također je provedena pomoću tri različite sintetske metode, a polazni aromatski nitro i amino spojevi, 2,4,6-tris(4-nitrofenil)piridin (**TNPP**) i 2,4,6-tris(4-aminofenil)piridin (**TAPP**), sintetizirani su prema ranije opisanom literaturnom postupku.¹⁴⁰ Osim navedenih spojeva, u sintezi azo polimera s piridinskom središnjom jedinicom, kao polazni spoj korišten je i komercijalno dostupan diamino spoj 1,4-fenilendiamin. Azo polimer **AZO-P-P16** sintetiziran je redukcijom aromatskog nitro spoja **TNPP** uz NaBH₄ kao reducens uz iskorištenje reakcije od 79 % (slika 46a). Osim redukcije **TNPP** s NaBH₄, isprobana je i sinteza azo polimera redukcijom **TNPP** uz Zn kao reducens, no reakcija nije bila uspješna. Azo polimer **AZO-P-P17** sintetiziran je oksidacijom aromatskog amino spoja **TAPP** kataliziranom bakrovim(I) bromidom uz iskorištenje reakcije od 61 % (slika 46b). Sinteza polimera **AZO-P-P18** provedena je trećom sintetskom metodom, reakcijama kondenzacije aromatskog nitro spoja **TNPP** i diamino spoja 1,4-fenilendiamina u bazičnim uvjetima uz iskorištenje reakcije od 84 % (slika 46c). Treća sintetska metoda korištena je za sintezu samo jednog azo polimera s piridinskom središnjom jedinicom jer se na prethodno isprobanim sličnim sustavima s trifunkcionaliziranim središnjim jedinicama (trifenilbenzenskoj i trifeniltriazinskoj) nije pokazala učinkovitom za pripremu azo polimera dobre poroznosti.



Slika 46. Shema sinteze azo polimera s piridinskom središnjom jedinicom (a) redukcijom nitro spoja **TNPP**; (b) oksidacijom amino spoja **TAPP** i (c) kondenzacijom nitro spoja **TNPP** i 1,4-fenilendiamina.

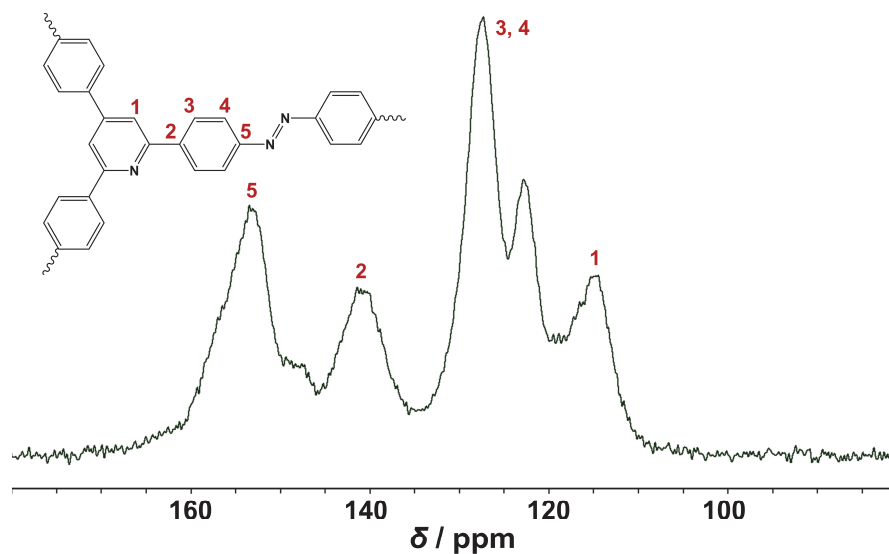
Sintetizirani azo polimeri s piridinskom središnjom jedinicom su krutine crveno-smeđe (**AZO-P-P16**), tamnocrvene (**AZO-P-P17**) ili crne boje (**AZO-P-P18**) te su netopljivi u uobičajenim organskim otapalima. Karakterizacija novosintetiziranih azo polimera s piridinskom središnjom jedinicom provedena je na isti način kao i karakterizacija azo polimera s benzenskom i triazinskom središnjom jedinicom. Kako bi se potvrdio nastanak azo veze, polimeri su najprije okarakterizirani IR spektroskopijom. IR spektar azo polimera **AZO-P-P17**, sintetiziranog oksidacijom aromatskog amino spoja **TAPP** uz bakrov(I) bromid, prikazan je na slici 47. U IR spektru polimera **AZO-P-P17** mogu se uočiti dvije vrpce slabog intenziteta pri 1453 i 1422 cm^{-1} koje se mogu pripisati istežanju azo ($-\text{N}=\text{N}-$) veze. Osim vrpce istežanja azo veze, u IR

spektrom mogu se uočiti i vrpce koje odgovaraju istezanju C=C (1518 cm^{-1}) i C=N (1541 cm^{-1}) veza iz piridinskih prstenova kao i C=C (1593 cm^{-1}) veza iz aromatskih prstenova. Uz to, mogu se uočiti i vrpce pri 3367 i 3206 cm^{-1} pripisane vibracijama istezanja N–H veza iz terminalnih amino skupina. Nove vrpce, slabijeg intenziteta, u području od 1454 do 1422 cm^{-1} koje vjerojatno odgovaraju istezanju azo veza mogu se uočiti i u IR spektrima azo polimera **AZO-P-P16** i **AZO-P-P18** (slike D65 i D67) kao i ostale karakteristične vrpce azo polimera s piridinskom središnjom jedinicom.

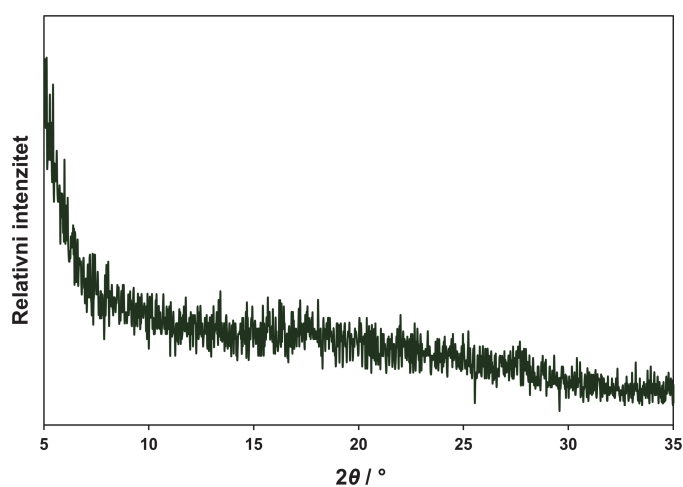


Slika 47. IR spektar azo polimera **AZO-P-P17**. Zvezdicama označene vrpce pripisane su istezanju azo ($-\text{N}=\text{N}-$) veze.

Polimeri **AZO-P-P16**–**AZO-P-P18** dodatno su okarakterizirani i spektroskopijom ^{13}C CP/MAS NMR. Na slici 48 je prikazan spektar ^{13}C CP/MAS NMR azo polimera **AZO-P-P17** s označenim signalom na $\delta = 153,4\text{ ppm}$ (**5**) koji se može pripisati ugljikovom atomu direktno vezanom na dušik iz azo veze ($-\text{C}-\text{N}=\text{N}-$). Ostali signali u području od $\delta = 114$ – 150 ppm odgovaraju ugljikovim atomima iz fenilnih i piridinskih prstenova (**1**–**4**). U spektrima ^{13}C CP/MAS NMR polimera **AZO-P-P16** i **AZO-P-P18** (slike D68 i D70) također je prisutan signal na $\delta \sim 153\text{ ppm}$ koji odgovara ugljikovom atomu direktno vezanom na azo vezu, dok se signali ugljikovih atoma iz fenilnih i piridinskih prstenova javljaju u području od $\delta = 115$ – 150 ppm .

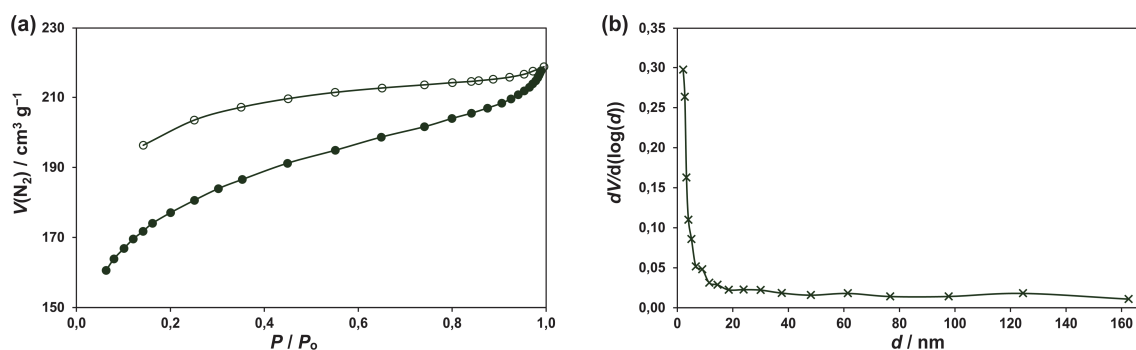
Slika 48. Spektar ^{13}C CP/MAS NMR azo polimera **AZO-P-P17**.

Azo polimeri s piridinskom središnjom jedinicom **AZO-P-P16–AZO-P-P18**, slično polimerima s benzenskom i triazinskom središnjom jedinicom, imaju neuređenu, amorfnu strukturu što je potvrđeno analizom njihovih difraktograma u kojima nisu prisutni oštri difrakcijski maksimumi (slike 49 i D71). Polimeri **AZO-P-P16–AZO-P-P18** termički su stabilni do najmanje 220 °C u atmosferi dušika (slike D72–D74). Rezultati elementne analize provedene na azo polimerima s piridinskom središnjom jedinicom ukazali su na relativno dobro slaganje s teorijskim vrijednostima.

Slika 49. Difraktogram azo polimera **AZO-P-P17**.

Specifične površine azo polimera **AZO-P-P16–AZO-P-P18** određene su iz izmjerenih adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika (slika D75) pomoću BET modela (tablica 9). Najveću BET specifičnu površinu od $606,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ima polimer **AZO-P-P17** sintetiziran oksidacijom aromatskog amino spoja **TAPP**. Azo polimer **AZO-P-P16**, građen od istih jedinica kao i azo polimer **AZO-P-P17**, ali sintetiziran redukcijom aromatskog nitro spoja **TNPP**, ima malu BET specifičnu površinu od $2,09 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Polimer **AZO-P-P18**, sintetiziran reakcijama kondenzacije spojeva **TNPP** i 1,4-fenilendiamina, također ima vrlo malu BET specifičnu površinu ($0,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), slično ranije opisanim azo polimerima s benzenskom i triazinskom središnjom jedinicom koji su sintetizirani istom metodom sinteze.

U adsorpcijsko-desorpcijskim izotermama dušika polimera **AZO-P-P17** vidljiva je brza adsorpcija dušika pri niskim tlakovima praćena postepenim povećanjem adsorpcije dušika pri višim tlakovima uz pojavu histereze što ukazuje na prisutnost mikropora i mezopora u strukturi polimera (slika 50a).^{57,59} Iz grafa raspodjele veličina pora polimera **AZO-P-P17** također je vidljivo da su u strukturi polimera prisutne najvećim dijelom mikropore uz mezopore i makropore u manjem udjelu (slika 50b).



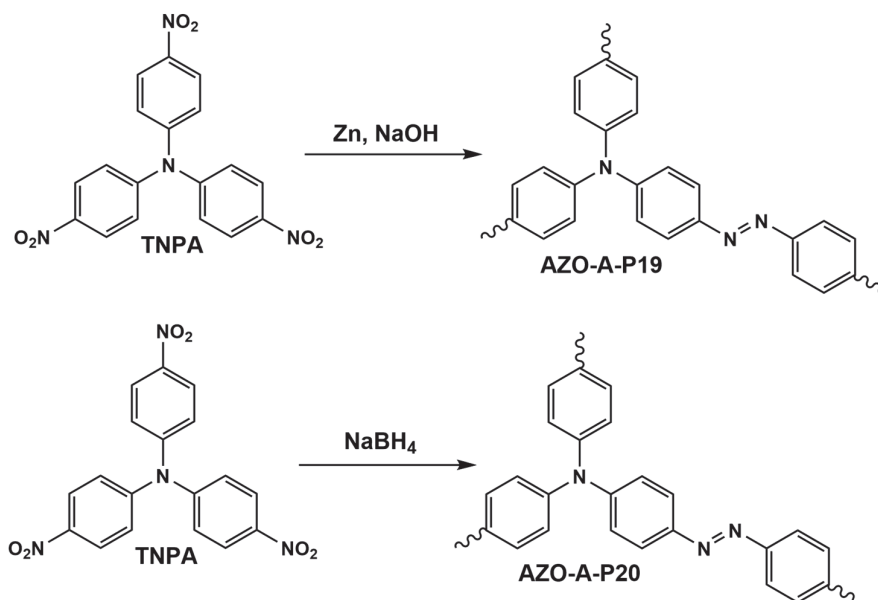
Slika 50. (a) Adsorpcijske (puni kružići) i desorpcijske (prazni kružići) izoterme dušika izmjerene pri 77 K te (b) raspodjela veličina pora za azo polimer **AZO-P-P17**.

Tablica 9. Vrijednosti BET specifičnih površina za azo polimere s piridinskom središnjom jedinicom.

| Azo polimeri s piridinskom središnjom jedinicom | $S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$ |
|---|--|
| AZO-P-P16 | 2,09 |
| AZO-P-P17 | 606,2 |
| AZO-P-P18 | 0,80 |

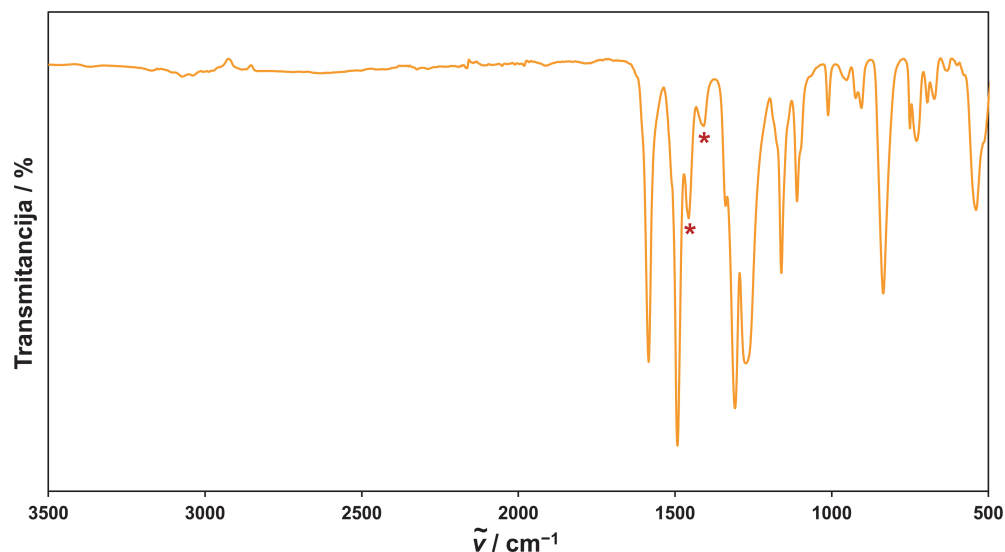
4.1.4. Azo polimeri s aminskom središnjom jedinicom

Kako bi se ispitaio utjecaj neplanarnih središnjih jedinica na poroznost azo polimera, kao monomer s trifunkcionaliziranom središnjom jedinicom upotrijebljen je aromatski nitro spoj tris(4-nitrofenil)amin (TNPA). Ukupno su sintetizirana dva azo polimera s aminskom središnjom jedinicom, a za njihovu sintezu korištene su reakcije redukcije aromatskog nitro spoja TNPA. Azo polimer AZO-A-P19 sintetiziran je redukcijom spoja TNPA uz cink kao reducens, dok je azo polimer AZO-A-P20 sintetiziran redukcijom spoja TNPA uz korištenje NaBH₄ kao reducensa (slika 51). Oba azo polimera s aminskom središnjom jedinicom sintetizirana su uz vrlo dobra iskorištenja od 72 %, odnosno 90 %. Također je isprobana i sinteza azo polimera s aminskom središnjom jedinicom reakcijama kondenzacije spoja TNPA i različitih diamino spojeva (1,4-fenilendiamina, benzidina, 4,4'-diaminobenzofenona i 4,4'-diaminodifenilsulfida) u bazičnim uvjetima, međutim tom metodom nisu uspješno izolirani željeni azo polimeri, neovisno o vrsti polaznog amino spoja i reakcijskim uvjetima. Azo polimer s aminskom središnjom jedinicom (ALP-7) sintetiziran oksidacijom polaznog tris(4-aminofenil)amina je literaturno poznati spoj.⁴²



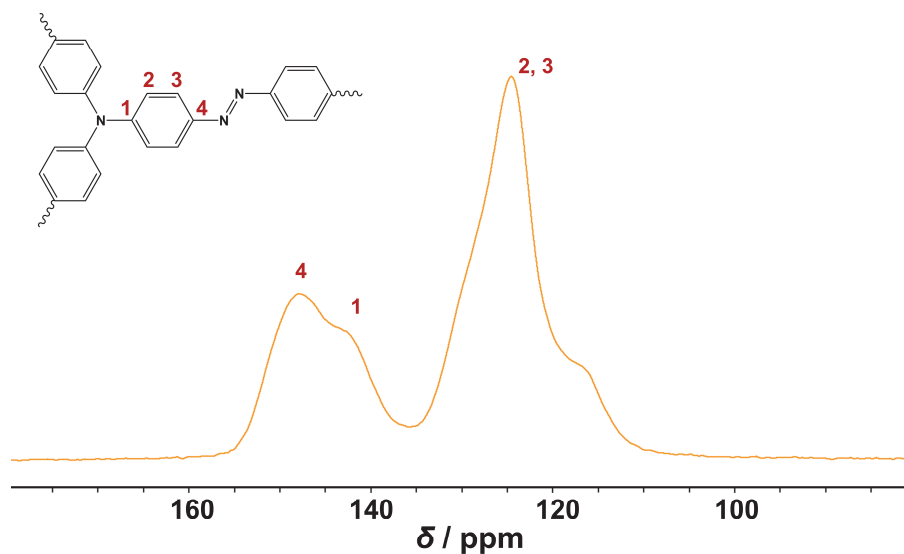
Slika 51. Shema sinteze azo polimera s aminskom središnjom jedinicom redukcijom nitro spoja TNPA.

Oba azo polimera, **AZO-A-P19** i **AZO-A-P20**, su krutine crvene boje, netopljive u uobičajenim organskim otapalima. IR spektar azo polimera **AZO-A-P19** prikazan je na slici 52. U spektru se mogu uočiti dvije nove vrpce na 1458 i 1414 cm^{-1} koje se mogu pripisati istežanju azo ($-\text{N}=\text{N}-$) veze. Osim vrpce istežanja azo veza, u IR spektru polimera **AZO-A-P19** mogu se uočiti i druge karakteristične vrpce za azo polimere s aaminskom središnjom jedinicom. Intenzivna vrpca pri 1309 cm^{-1} može se pripisati istežanju veze $\text{C}-\text{N}$ dok se vrpca pri 1584 cm^{-1} može pripisati istežanju $\text{C}=\text{C}$ veze iz fenilnih prstenova. U spektru se također mogu uočiti i vrpce pri 1497 i 1337 cm^{-1} koje odgovaraju istežanju $\text{N}-\text{O}$ veza iz terminalnih nitro skupina. Budući da je za sintezu azo polimera **AZO-A-P19** i **AZO-A-P20** korišten isti polazni spoj (**TNPA**), te su oba azo polimera građena od istih jedinki, ne iznenađuje da je IR spektar azo polimera **AZO-A-P20** (slika D78) gotovo identičan IR spektru azo polimera **AZO-A-P19**.



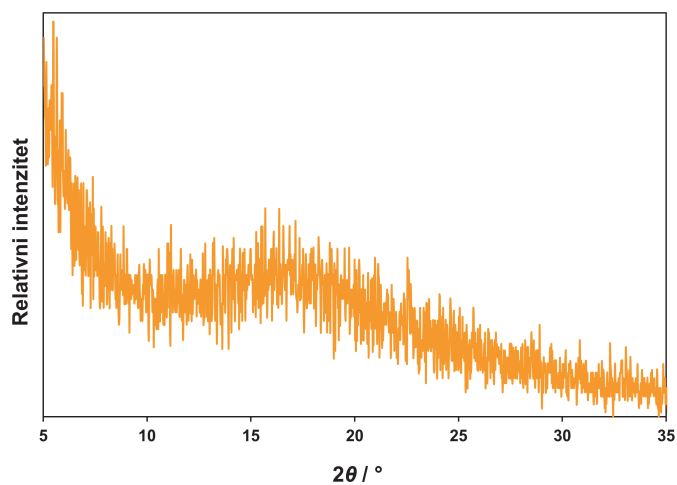
Slika 52. IR spektar azo polimera **AZO-A-P19**. Zvezdicama označene vrpce pripisane su istežanju azo ($-\text{N}=\text{N}-$) veze.

Za dodatnu potvrdu nastanka azo veze snimljeni su spektri ^{13}C CP/MAS NMR polimera **AZO-A-P19** (slika 53) i **AZO-A-P20** (slika D80). Spektri ^{13}C CP/MAS NMR ova dva polimera su, slično IR spektrima, gotovo identični. Kod polimera **AZO-A-P19** signal (4), koji se može pripisati ugljikovom atomu direktno vezanom na dušik iz azo veze ($-\text{C}-\text{N}=\text{N}-$), nalazi se na $\delta = 147,9$ ppm. Ostali signali u području od $\delta = 116-143$ ppm mogu se pripisati ugljikovim atomima iz fenilnih prstenova (1–3).



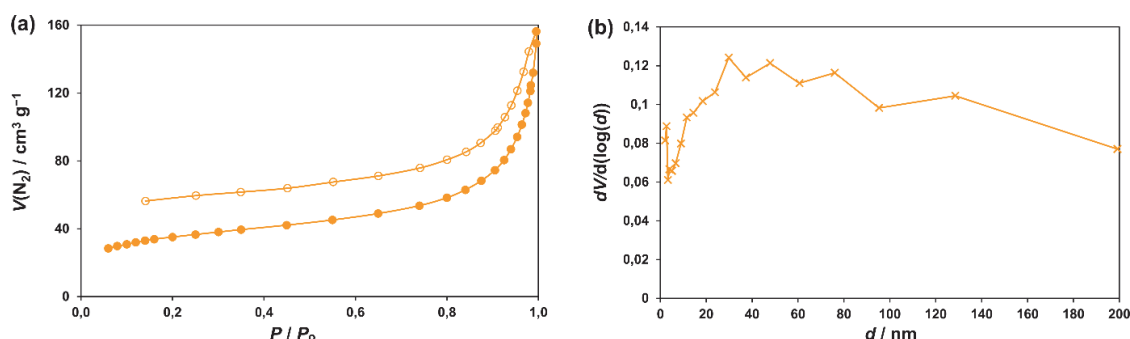
Slika 53. Spektar ^{13}C CP/MAS NMR azo polimera **AZO-A-P19**.

Difraktogrami polikristalnih uzoraka azo polimera **AZO-A-P19** (slika 54) i **AZO-A-P20** (slika D81) ukazali su na njihovu amorfnu prirodu. Termičkom analizom u struji dušika određeno je da su oba polimera **AZO-A-P19** i **AZO-A-P20** (slike D82 i D83) stabilni do približno 250 °C. Rezultati elementne analize za oba azo polimera s aaminskom središnjom jedinicom pokazuju manja odstupanja od teorijskih vrijednosti vjerojatno zbog nepotpune polimerizacije ili zaostale adsorbirane vlage u njihovoj strukturi.



Slika 54. Difraktogram azo polimera **AZO-A-P19**.

Specifične površine izračunate BET modelom za azo polimere s aminskom središnjom jedinicom iznose $125,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za azo polimer **AZO-A-P19** i $72,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za azo polimer **AZO-A-P20** (tablica 10). Iako su oba polimera sintetizirana redukcijom **TNPA** i građena od istih jedinki, različiti eksperimentalni uvjeti tijekom sinteze očito imaju značajan utjecaj na poroznost finalnih polimera. Dulje vrijeme reakcije (36 sati) pri nižoj temperaturi ($65 \text{ }^\circ\text{C}$) te cink kao reducens poboljšavaju poroznost azo polimera s aminskom središnjom jedinicom u odnosu na kraće vrijeme reakcije (24 sata) na višoj temperaturi ($85 \text{ }^\circ\text{C}$) i uz NaBH_4 kao reducens. Na temelju izmjerenih adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika i raspodjele veličina pora (slika 55 i slika D84), polimeri **AZO-A-P19** i **AZO-A-P20** mogu se klasificirati kao mezoporozni materijali koji u svojoj strukturi sadrže određeni udio mikropora. U izotermama oba azo polimera može se uočiti i pojava histereza tipa H3 iz čega se može zaključiti da su unutar njihove strukture prisutne pore u obliku zarezata.



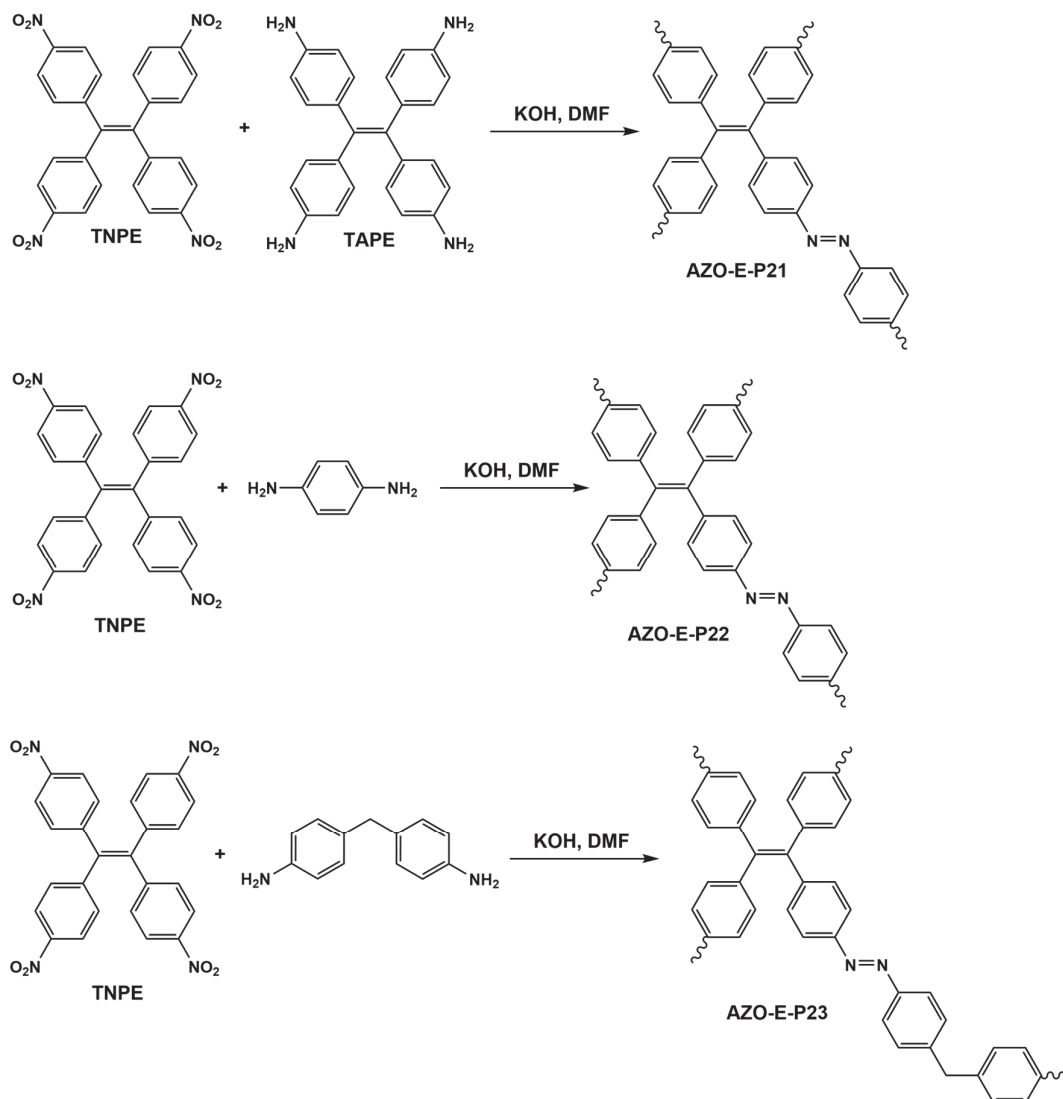
Slika 55. (a) Adsorpcijske (puni kružići) i desorpcijske (prazni kružići) izoterme dušika izmjerene pri 77 K te (b) raspodjela veličina pora za azo polimer **AZO-A-P19**.

Tablica 10. Vrijednosti BET specifičnih površina za azo polimere s aminskom središnjom jedinicom.

| Azo polimeri s aminskom središnjom jedinicom | $S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$ |
|--|--|
| AZO-A-P19 | 125,4 |
| AZO-A-P20 | 72,5 |

4.1.5. Azo polimeri s etenskom središnjom jedinicom

Osim polaznih monomera s trifunkcionaliziranim središnjim jedinicama, za sintezu azo polimera korišteni su i polazni monomeri s tetrafunkcionaliziranim središnjim jedinicama. Prvi takav monomer bio je spoj 1,1,2,2-tetrakis(4-nitrofenil)eten (**TNPE**), sintetiziran prema postupku ranije opisanom u literaturi te okarakteriziran IR spektroskopijom i spektroskopijom NMR u otopini i čvrstom stanju (slika D85–D87).¹⁴¹ Sinteza azo polimera s etenskom središnjom jedinicom (**AZO-E-P21–AZO-E-P23**) provedena je reakcijama kondenzacije aromatskog nitro spoja **TNPE** i strukturno različitih amino spojeva, 1,1,2,2-tetrakis(4-aminofenil)etena (**TAPE**) (**AZO-E-P21**), 1,4-fenilendiamina (**AZO-E-P22**) i 4,4'-diaminodifenilmetana (**AZO-E-P23**) u bazičnim uvjetima (slika 56). Azo polimeri s etenskom središnjom jedinicom sintetizirani reakcijama oksidacije i redukcije u kojima su središnje tetrafeniletenske jedinice direktno povezane azo vezama su ranije opisani u literaturi.^{10,14,15}

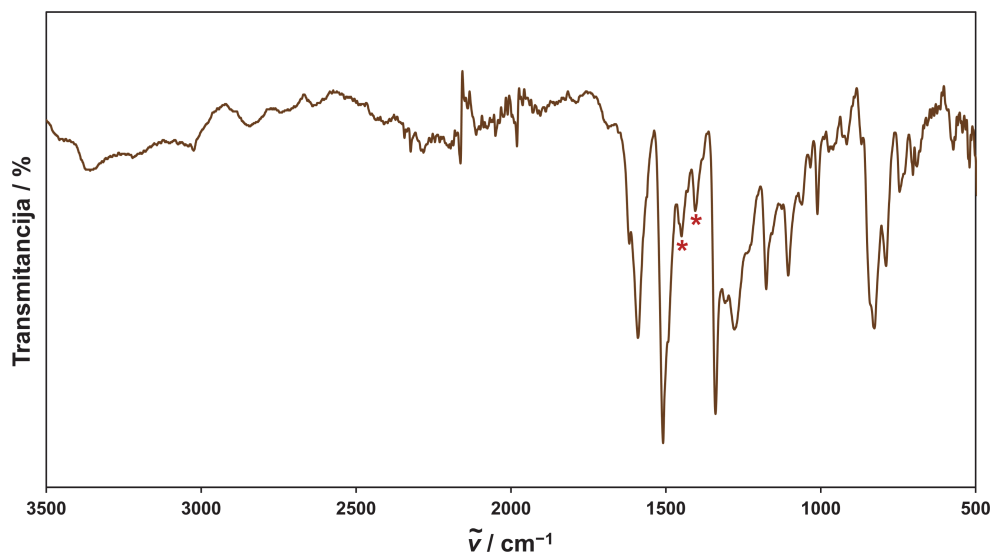


Slika 56. Shema sinteze azo polimera s etenskom središnjom jedinicom.

Azo polimeri **AZO-E-P21**–**AZO-E-P23** izolirani su kao kruti produkti crne boje, slično kao i prethodno opisani azo polimeri sintetizirani reakcijama kondenzacije u bazičnim uvjetima, a dobiveni su u iskorištenju od 42 do 72 %. Polimeri **AZO-E-P21**–**AZO-E-P23** su netopljivi u uobičajenim organskim otapalima te su okarakterizirani istim metodama kao i ranije opisani azo polimeri.

Prva metoda korištena za potvrdu nastanka azo polimera s etenskom središnjom jedinicom bila je IR spektroskopija. Na slici 57 prikazan je IR spektar azo polimera **AZO-E-P21** sintetiziranog reakcijom kondenzacije polaznog nitro spoja **TNPE** i amino spoja **TAPE** u bazičnim uvjetima. U odnosu na IR spektre polaznih spojeva (slike D85 i D88), u IR spektru

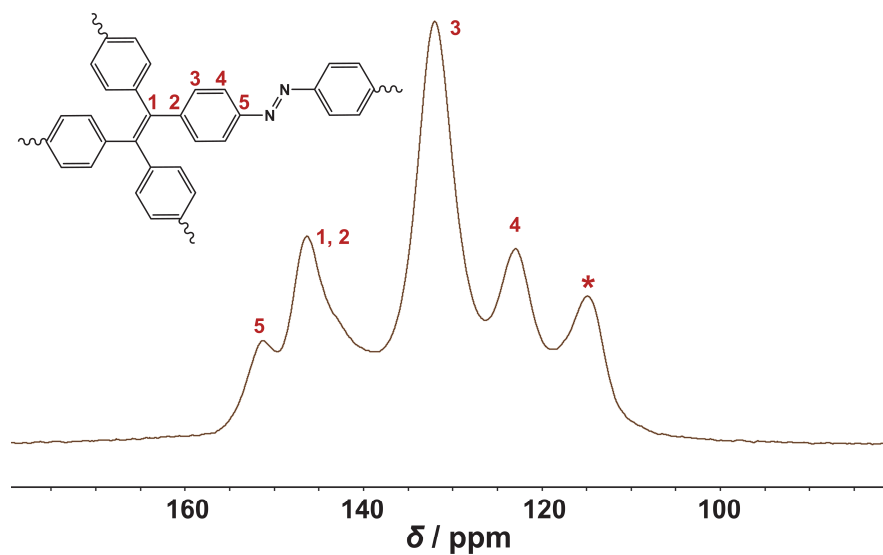
produkta **AZO-E-P21** mogu se uočiti dvije nove vrpce pri 1450 i 1403 cm^{-1} koje su pripisane vibracijama istezanja azo ($-\text{N}=\text{N}-$) veze. Osim vrpce istezanja azo veza, u IR spektru azo polimera **AZO-E-P21** može se uočiti i vrpca pri 1590 cm^{-1} koja se može pripisati istezanju $\text{C}=\text{C}$ veza iz aromatskih prstenova i iz središnje etenske jedinice. Također se mogu uočiti i vrpce pri 1509 i 1340 cm^{-1} koje odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istezanju $\text{N}-\text{O}$ veza terminalnih nitro skupina kao i vrpca pri 3362 cm^{-1} koja se može pripisati istezanju $\text{N}-\text{H}$ veza iz terminalnih amino skupina. U IR spektrima azo polimera **AZO-E-P22** i **AZO-E-P23** (slike D92 i D93) također se mogu uočiti dvije nove vrpce na približno 1454 i 1403 cm^{-1} koje vjerojatno odgovaraju istezanju azo veza, vrpca pri 1590 cm^{-1} koja odgovara istezanju $\text{C}=\text{C}$ veza kao i vrpce istezanja terminalnih nitro (na približno 1507 i 1340 cm^{-1}) i amino skupina (u području od 3367 do 3215 cm^{-1}).



Slika 57. IR spektar azo polimera **AZO-E-P21**. Zvezdicama označene vrpce pripisane su istezanju azo ($-\text{N}=\text{N}-$) veze.

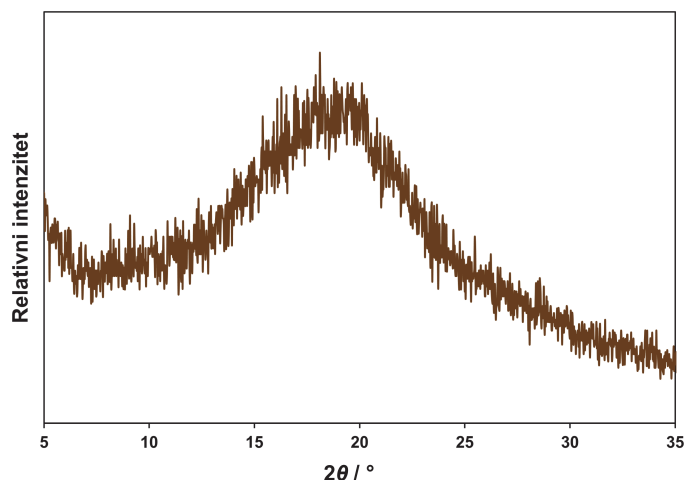
Za konačnu potvrdu nastanka azo veza korištena je spektroskopija ^{13}C CP/MAS NMR. Signal pri $\delta = 151,2$ ppm (**5**) prisutan u spektru ^{13}C CP/MAS NMR azo polimera **AZO-E-P21** (slika 58) može se pripisati ugljikovom atomu direktno vezanom na dušik iz azo veze ($-\text{C}-\text{N}=\text{N}-$). U spektru se također mogu uočiti i drugi signali u području od $\delta = 122-146$ ppm koji odgovaraju ugljikovim atomima iz etenskih jedinica (**1**) i fenilnih prstenova (**2-4**), kao i signal na ~ 115 ppm koji se može pripisati ugljikovom atomu CH skupine uz terminalnu amino skupinu.^{8,9} Karakterističan signal na $\delta \sim 151$ ppm može se uočiti i u spektrima ^{13}C CP/MAS NMR azo

polimera **AZO-E-P22** i **AZO-E-P23** (slike D95 i D96) kao i signali koji odgovaraju ugljikovim atomima iz fenilnih prstenova (u području od $\delta = 115$ – 146 ppm).



Slika 58. Spektar ^{13}C CP/MAS NMR azo polimera **AZO-E-P21**. Signal označen s * pripisan je ugljikovom atomu CH skupine uz terminalnu amino skupinu.

Azo polimeri s etenskom središnjom jedinicom su, slično dosad opisanim azo polimerima, amorfni spojevi što se može vidjeti iz njihovih difraktograma (slike 59 i D97), dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, u kojima je prisutan samo jedan široki difrakcijski maksimum u području od 5 do 30° . TGA analizom provedenom na polimerima **AZO-E-P21**–**AZO-E-P23** utvrđeno je da su oni stabilni do najmanje 200°C u atmosferi dušika (slike D98–D100). Rezultati elementne analize provedene na azo polimerima **AZO-E-P21**–**AZO-E-P23** također prikazuju određena odstupanja od teorijskih vrijednosti, koja su opisana u literaturi za slične sustave azo polimera, a mogu se pripisati nepotpunoj polimerizaciji ili adsorbiranoj vlazi.^{15,42,145}

Slika 59. Difraktogram azo polimera **AZO-E-P21**.

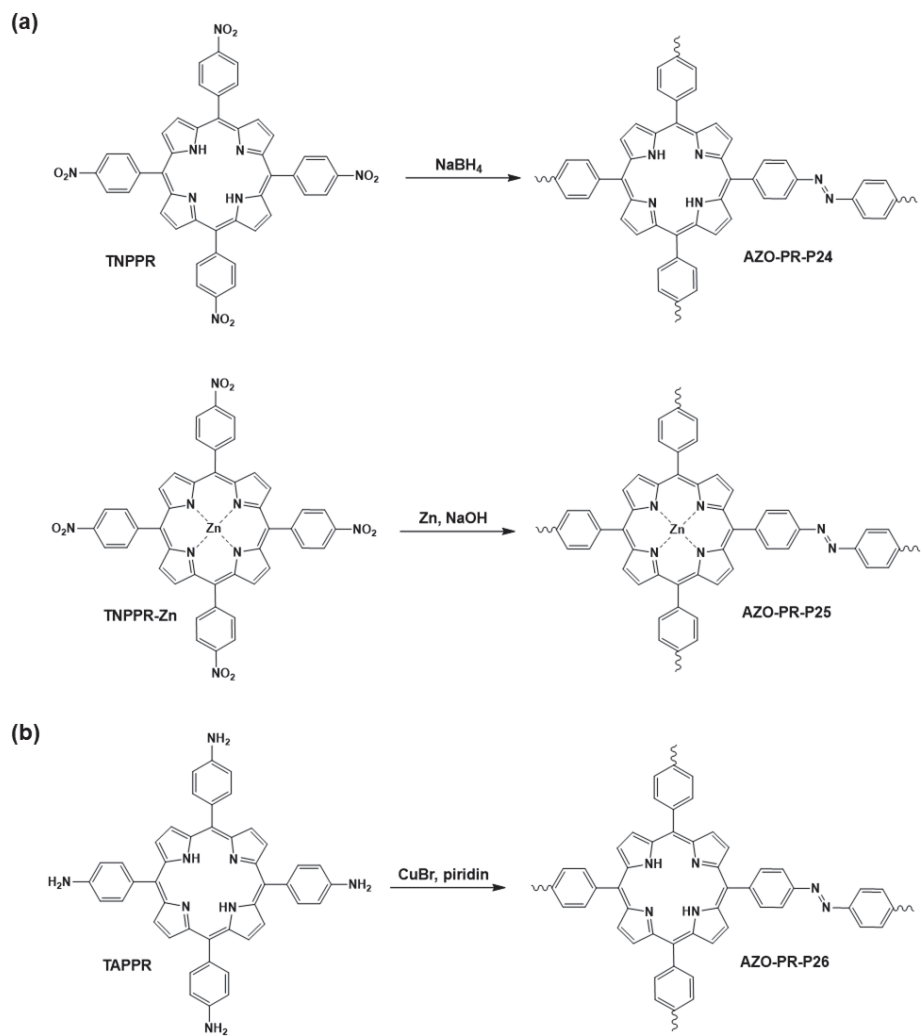
Parametri poroznosti polimera **AZO-E-P21–AZO-E-P23** analizirani su na isti način kao i parametri poroznost prethodno sintetiziranih azo polimera te su njihove specifične površine izračunate BET modelom prikazane u tablici 11. Specifične površine sintetiziranih azo polimera s etenskom središnjom jedinicom **AZO-E-P21–AZO-E-P23** su vrlo niske (0,11 do 0,35 m² g⁻¹), slično kao i specifične površine azo polimera s trifunkcionaliziranim središnjim jedinicama (trifenilbenzenskom, trifeniltriazinskom i trifenilpiridinskom) sintetiziranih istom metodom. Budući da sintetizirani polimeri imaju vrlo malu poroznost i nemaju značajan volumen pora nije bilo moguće odrediti raspodjelu veličina pora azo polimera **AZO-E-P21–AZO-E-P23**.

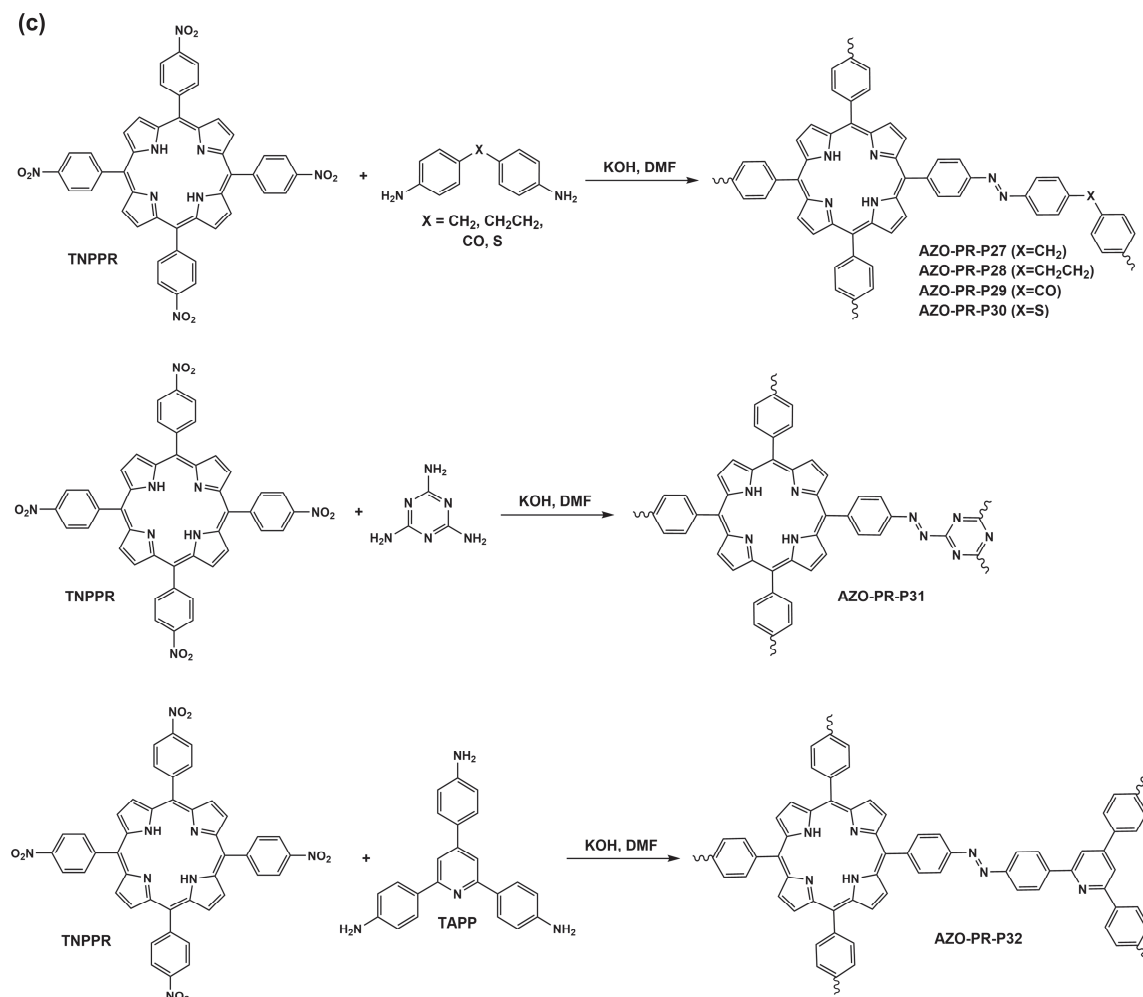
Tablica 11. Vrijednosti BET specifičnih površina za azo polimere s etenskom središnjom jedinicom.

| Azo polimeri s etenskom središnjom jedinicom | S_{BET} (m ² g ⁻¹) |
|--|--|
| AZO-E-P21 | 0,35 |
| AZO-E-P22 | 0,11 |
| AZO-E-P23 | 0,24 |

4.1.6. Azo polimeri s porfirinskom središnjom jedinicom

Azo polimeri s porfirinskom središnjom jedinicom (**AZO-PR-P24–AZO-PR-P32**) sintetizirani su korištenjem tri različite metode sinteze: redukcijom aromatskih nitro monomera 5,10,15,20-tetrakis(4-nitrofenil)-21*H*,23*H*-porfirina (**TNPPR**) i 5,10,15,20-tetrakis(4-nitrofenil)-21*H*,23*H*-porfirina-Zn(II) (**TNPPR-Zn**), oksidacijom aromatskog amino monomera 5,10,15,20-tetrakis(4-aminofenil)-21*H*,23*H*-porfirina (**TAPPR**) te reakcijama kondenzacije između aromatskog nitro spoja **TNPPR** i strukturno različitih amino spojeva u bazičnim uvjetima. Polazni aromatski nitro i amino spojevi s tetrafunkcionaliziranom središnjom porfirinskom jedinicom, **TNPPR** i **TAPPR**, sintetizirani su prema ranije opisanom literaturnom postupku.¹⁴² Osim navedenih polaznih spojeva, dodatno je sintetiziran i aromatski nitro derivat **TNPPR-Zn** s koordiniranim atomom cinka unutar porfirinske središnje jedinice. Uspješna sinteza svih polaznih spojeva s porfirinskom središnjom jedinicom potvrđena je IR spektroskopijom i spektroskopijom NMR u otopini i/ili čvrstom stanju (slike D101–D109). Sinteza azo polimera **AZO-PR-P24** provedena je redukcijom spoja **TNPPR** uz NaBH₄ kao reducens, dok je za sintezu azo polimera **AZO-PR-P25** kao polazni spoj korišten **TNPPR-Zn** te cink kao reducens (slika 60a). Azo polimer **AZO-PR-P26** sintetiziran je oksidacijom spoja **TAPPR** kataliziranom bakrovim(I) bromidom (slika 60b). Azo polimeri **AZO-PR-P27–AZO-PR-P32** sintetizirani su reakcijama kondenzacije spoja **TNPPR** i različitih amino spojeva: 4,4'-diaminodifenilmetana (**AZO-PR-P27**), 4,4'-diaminodifeniletana (**AZO-PR-P28**), 4,4'-diaminodifenilsulfida (**AZO-PR-P29**), 4,4'-diaminobenzofenona (**AZO-PR-P30**), melamina (**AZO-PR-P31**) i spoja **TAPP** (**AZO-PR-P32**) u bazičnim uvjetima (slika 60c). Svi sintetizirani azo polimeri s porfirinskom središnjom jedinicom su kruti spojevi tamne boje, netopljivi u uobičajenim organskim otapalima te su izolirani u dobrom iskorištenju (od 43 % do 97 %).



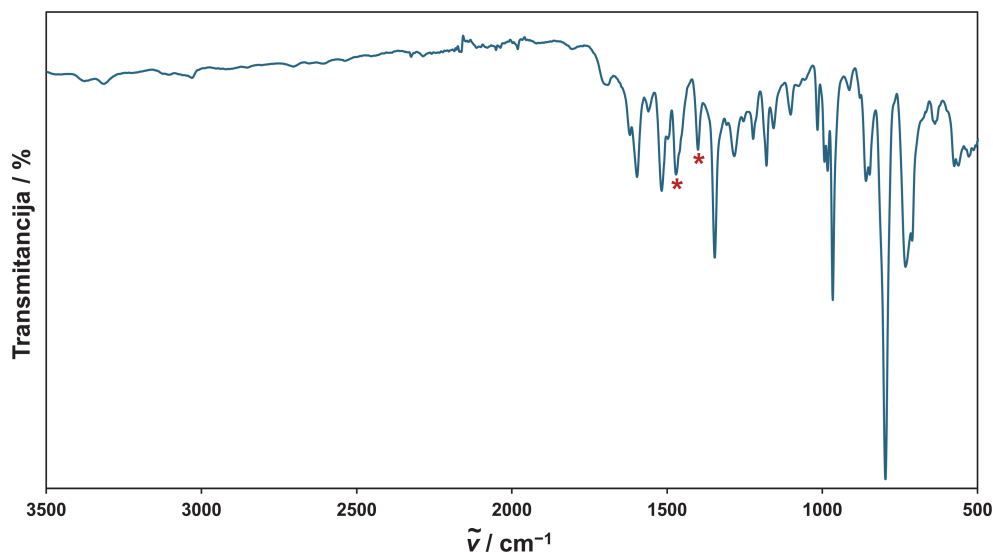


Slika 60. Shema sinteze azo polimera s porfirinskom središnjom jedinicom (a) redukcijom nitro spojeva **TNPPR** i **TNPPR-Zn**; (b) oksidacijom amino spoja **TAPPR** i (c) kondenzacijom nitro spoja **TNPPR** i amino spojeva.

Nastanak azo polimera s porfirinskom središnjom jedinicom potvrđen je IR spektroskopijom, spektroskopijom ¹³C CP/MAS NMR, difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i elementnom analizom, dok je termička stabilnost sintetiziranih azo polimera određena termogravimetrijskom analizom u struji dušika. Poroznost azo polimera s porfirinskom središnjom jedinicom određena je mjerenjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma N₂ pri 77 K.

Na slici 61 je prikazan IR spektar azo polimera **AZO-PR-P27** koji je sintetiziran reakcijom kondenzacije spoja **TNPPR** i 4,4'-diaminodifenilmetana u bazičnim uvjetima. Usporedbom IR spektra azo polimera **AZO-PR-P27** s IR spektrima polaznih spojeva (slike D3 i D101) može se uočiti da se u IR spektru produkta javljaju dvije nove vrpce pri 1471 i 1400 cm⁻¹ koje se

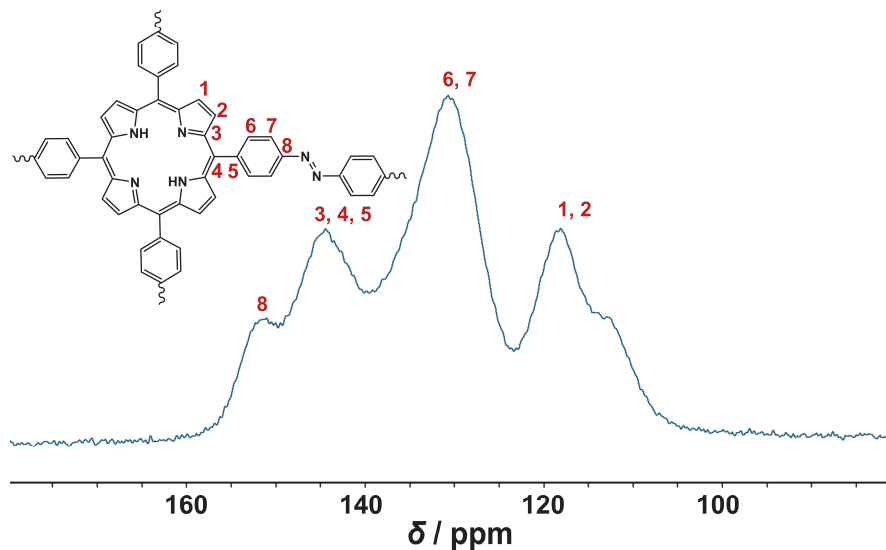
mogu pripisati istežanju azo ($-N=N-$) veze. U IR spektru polimera **AZO-PR-P27** mogu se uočiti i druge karakteristične vrpce. Vrpca pri 1596 cm^{-1} odgovara istežanju $C=C$ veze u aromatskim prstenovima, vrpce pri 1517 i 1346 cm^{-1} odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju $N-O$ veza iz terminalnih nitro skupina dok se vrpca pri 1283 cm^{-1} može pripisati istežanju $C-N$ veza iz porfirinskih prstenova. U IR spektrima azo polimera **AZO-PR-P24–AZO-PR-P32** (slike D110–D118) također se mogu uočiti dvije nove vrpce u području od 1471 do 1399 cm^{-1} koje su pripisane istežanju azo veze, kao i vrpca istežanja $C=C$ veza aromatskih prstenova (u području od 1605 do 1592 cm^{-1}), vrpce antisimetričnog i simetričnog istežanja $N-O$ veza terminalnih nitro skupina (na približno 1510 i 1340 cm^{-1}), a kod polimera **AZO-PR-P26** i **AZO-PR-P29–AZO-PR-P32** mogu se uočiti i vrpce istežanja $N-H$ veza terminalnih amino skupina (u području od 3380 do 3313 cm^{-1}).



Slika 61. IR spektar azo polimera **AZO-PR-P27**. Zvezdicama označene vrpce pripisane su istežanju azo ($-N=N-$) veze.

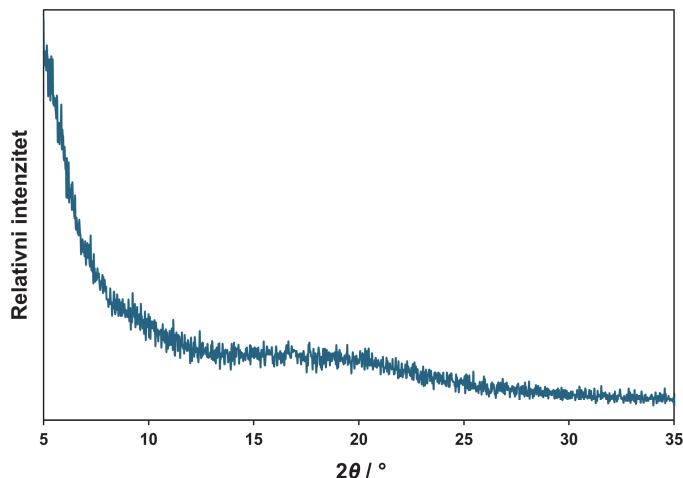
Nastanak azo polimera s porfirinskom središnjom jedinicom dodatno je potvrđen spektroskopijom ^{13}C CP/MAS NMR. Spektar ^{13}C CP/MAS NMR azo polimera **AZO-PR-P27** prikazan je na slici 62. Signal na $\delta = 150,9\text{ ppm}$ (**8**) može se pripisati ugljikovom atomu direktno vezanom na dušik iz azo veze ($-C-N=N-$). U području od $\delta = 112-145\text{ ppm}$ mogu se uočiti signali koji odgovaraju ugljikovim atomima iz fenilnih (**5–7**) i porfirinskih prstenova (**1–4**). Karakterističan signal na $\delta \sim 150\text{ ppm}$, koji se pripisuje ugljikovom atomu direktno vezanom na azo vezu, može se uočiti i u spektrima ^{13}C CP/MAS NMR azo polimera **AZO-PR-P24–**

AZO-PR-P32 (slike D119–D127). Osim navedenog signala, u spektrima ^{13}C CP/MAS NMR polimera **AZO-PR-P24–AZO-PR-P32** mogu se uočiti i signali u području od $\delta = 112$ – 145 ppm koji odgovaraju ugljikovim atomima iz fenilnih i porfirinskih prstenova.

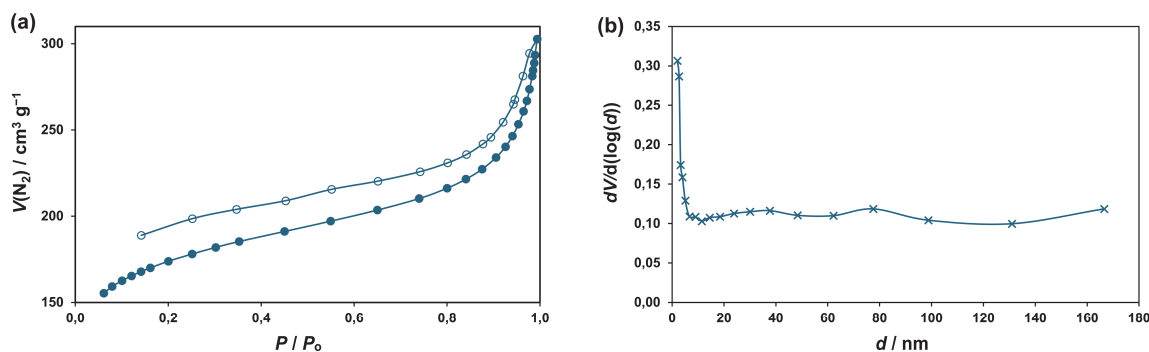


Slika 62. Spektar ^{13}C CP/MAS NMR azo polimera **AZO-PR-P27**.

Difraktogrami polikristalnih uzoraka polimera **AZO-PR-P24–AZO-PR-P32** (slike 63 i D128) ukazuju da su azo polimeri s porfirinskom središnjom jedinicom amorfni spojevi, neuređene kristalne strukture. Termičkom analizom u struji dušika ustanovljeno je da su polimeri **AZO-PR-P24–AZO-PR-P32** (slike D129–D137) stabilni do minimalno $260\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dobiveni eksperimentalni rezultati elementne analize provedene na azo polimerima s porfirinskom središnjom jedinicom pokazuju određena odstupanja od teorijskih vrijednosti vjerojatno zbog nepotpune polimerizacije ili zaostale adsorbirane vlage u strukturi polimera.

Slika 63. Difraktogram azo polimera **AZO-PR-P27**.

Specifične površine izračunate BET modelom za azo polimere s porfirinskom središnjom jedinicom iznose od 0,25 do 608,0 m² g⁻¹ (tablica 12). Na temelju dobivenih rezultata može se uočiti da su znatno veće specifične površine (469,3–608,0 m² g⁻¹) dobivene za azo polimere **AZO-PR-P27–AZO-PR-P32** sintetizirane reakcijama kondenzacije spoja **TNPPR** i različitih amino spojeva, nego za azo polimere **AZO-PR-P24–AZO-PR-P26** (0,25–23,2 m² g⁻¹) koji su sintetizirani reakcijama redukcije polaznih nitro spojeva **TNPPR** i **TNPPR-Zn** i reakcijama oksidacije polaznog amino spoja **TAPPR**. Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika izmjerene za azo polimer **AZO-PR-P27** prikazane su na slici 64a. Na temelju dobivenih izoterma može se uvidjeti da dolazi do brže adsorpcije dušika pri niskim tlakovima koju prati postepeno povećanje adsorpcije dušika pri višim tlakovima uz pojavu adsorpcijske histereze. Iz navedenog se može zaključiti da azo polimer **AZO-PR-P27** u svojoj strukturi sadrži i mikropore i mezopore. Graf raspodjele veličina pora, prikazan na slici 64b, potvrđuje zaključak da su u strukturi azo polimera **AZO-PR-P27** prisutne većinom mikropore te mezopore i makropore u manjem udjelu. Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika i grafovi raspodjele veličine pora za polimere **AZO-PR-P24–AZO-PR-P32** također uglavnom ukazuju na prisustvo mikropora i mezopora u strukturi azo polimera (slika D138).



Slika 64. (a) Adsorpcijske (puni kružići) i desorpcijske (prazni kružići) izoterme dušika izmjerene pri 77 K te (b) raspodjela veličina pora za azo polimer **AZO-PR-P27**.

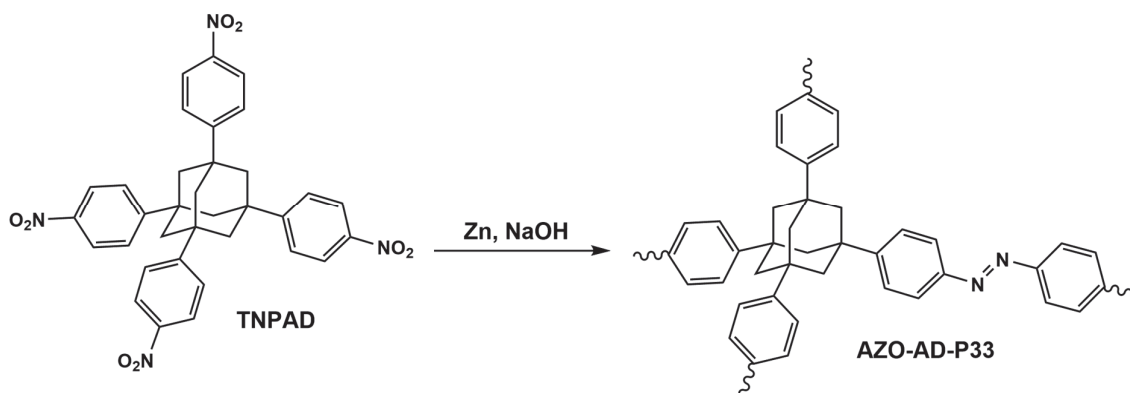
Tablica 12. Vrijednosti BET specifičnih površina za azo polimere s porfirinskom središnjom jedinicom.

| Azo polimeri s porfirinskom središnjom jedinicom | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) |
|--|---|
| AZO-PR-P24 | 0,25 |
| AZO-PR-P25 | 3,1 |
| AZO-PR-P26 | 23,2 |
| AZO-PR-P27 | 597,9 |
| AZO-PR-P28 | 593,6 |
| AZO-PR-P29 | 469,3 |
| AZO-PR-P30 | 586,2 |
| AZO-PR-P31 | 608,0 |
| AZO-PR-P32 | 500,2 |

4.1.7. Azo polimeri s adamantanskom središnjom jedinicom

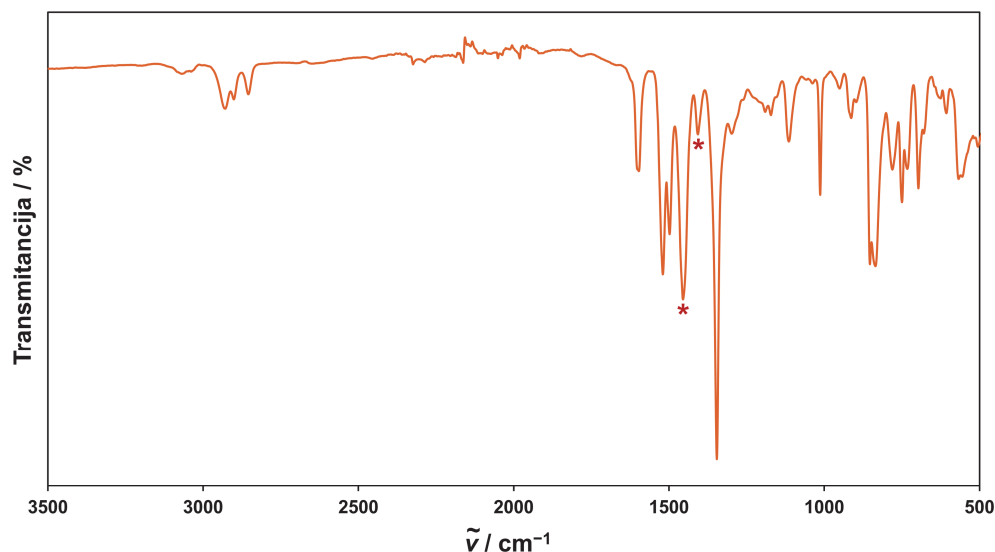
Azo polimer s adamantanskom središnjom jedinicom (**AZO-AD-P33**) sintetiziran je reakcijom redukcije polaznog nitro spoja 1,3,5,7-tetrakis(4-nitrofenil)adamantana (**TNPAD**) uz cink kao reducens (slika 65). Polazni aromatski nitro spoj **TNPAD** s tetrafunkcionaliziranom adamantanskom središnjom jedinicom sintetiziran je prema modificiranom literaturnom postupku te je njegova struktura potvrđena pomoću IR spektroskopije i spektroskopije NMR u otopini i čvrstom stanju (slike D139–D141).¹⁴¹ Osim reakcije redukcije, isprobana je i sinteza azo polimera s adamantanskom središnjom jedinicom reakcijama kondenzacije nitro spoja

TNPAD i različitih diamino (1,4-fenilendiamin, 4,4'-diaminodifenilmetan, 4,4'-oksidianilin i 4,4'-diaminodifeniletan) i triamino (melamin) spojeva u bazičnim uvjetima. Unatoč tome što je provedena optimizacija reakcijskih uvjeta korištenjem različitih količina diamino i triamino spojeva, vremena reakcije i vrste otapala (tablica 6), reakcijama kondenzacije nije uspješno sintetiziran ni jedan od željenih azo polimera s adamantanskom središnjom jedinicom, već je u većini slučajeva izoliran samo polazni spoj **TNPAD**. Azo polimer s adamantanskom središnjom jedinicom sintetiziran reakcijom oksidacije aromatskog amino spoja 1,3,5,7-tetrakis(4-aminofenil)adamantana (**TAPAD**), kao i azo polimer sintetiziran reakcijom redukcije aromatskog nitro spoja **TNPAD** uz NaBH_4 kao reducens, ranije su opisani u literaturi.^{10,15}



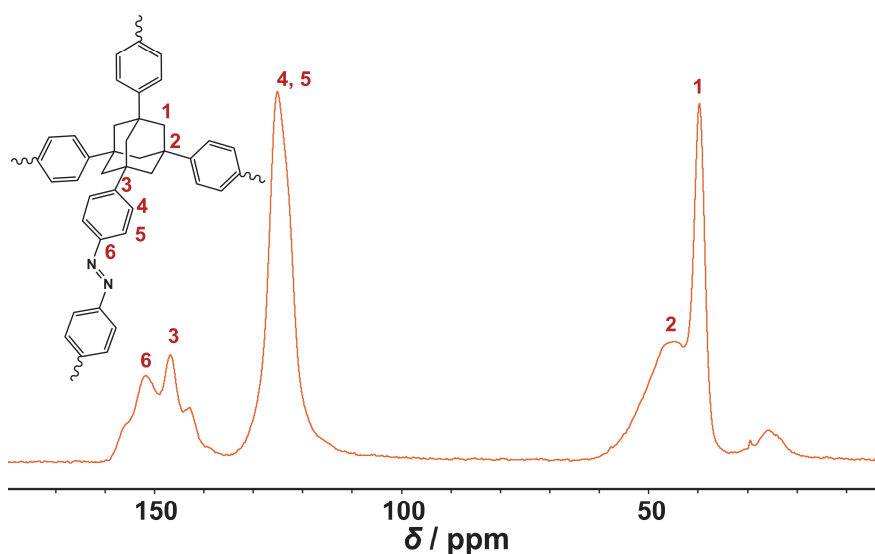
Slika 65. Shema sinteze azo polimera s adamantanskom središnjom jedinicom.

Azo polimer **AZO-AD-P33** izoliran je kao krutina žuto-narančaste boje u iskorištenju od 48 %, a budući da je netopljiv u uobičajenim organskim otapalima, kao i prethodno opisani azo polimeri, okarakteriziran je na isti način. U IR spektru azo polimera **AZO-AD-P33** (slika 66) uočene su dvije nove vrpce pri 1452 i 1408 cm^{-1} koje su pripisane istezanju azo ($-\text{N}=\text{N}-$) veze. Osim vrpce istezanja azo veze, u IR spektru mogu se uočiti i vrpce koje odgovaraju istezanjima C–H veza iz adamantanskog prstena pri 2921 i 2852 cm^{-1} kao i vrpce istezanje C=C veza iz aromatskih prstenova pri 1597 i 1496 cm^{-1} . U IR spektru polimera **AZO-AD-P33** također se mogu vidjeti i vrpce na 1516 i 1345 cm^{-1} koje odgovaraju antisimetričnom, odnosno simetričnom istezanju N–O veza iz terminalnih nitro skupina.



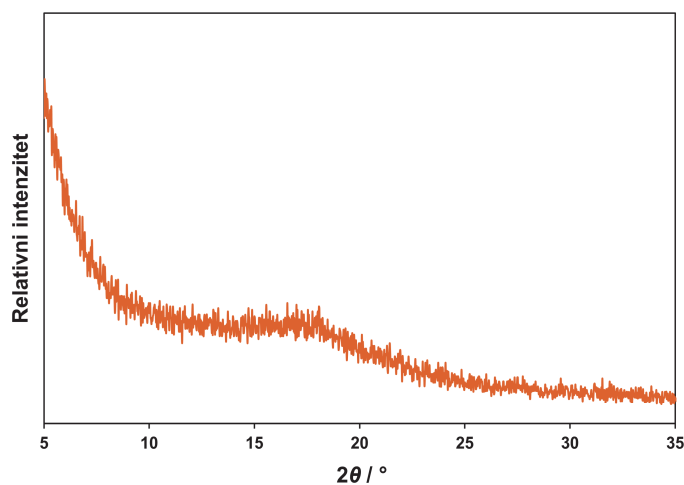
Slika 66. IR spektar azo polimera **AZO-AD-P33**. Zvezdicama označene vrpce pripisane su istežanju azo ($-\text{N}=\text{N}-$) veze.

Prisustvo azo veza u polimeru **AZO-AD-P33** potvrđeno je spektroskopijom ^{13}C CP/MAS NMR. Signal u spektru ^{13}C CP/MAS NMR azo polimera **AZO-AD-P33** (slika 67) koji odgovara ugljikovom atomu direktno vezanom na dušik iz azo veze ($-\text{C}-\text{N}=\text{N}-$) nalazi se na $\delta = 151,6$ ppm (**6**). Signali u području od $\delta = 125\text{--}147$ ppm (**3–5**) pripisuju se ugljikovim atomima iz fenilnih prstenova dok se signali ugljikovih atoma iz adamantanskih prstenova nalaze na $\delta = 44,4$ i $39,6$ ppm (**1, 2**).



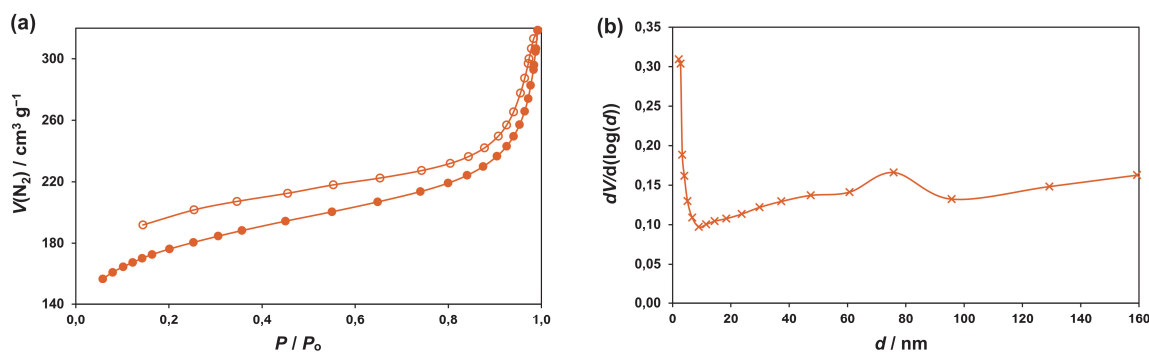
Slika 67. Spektar ^{13}C CP/MAS NMR azo polimera **AZO-AD-P33**.

Azo polimer **AZO-AD-P33** ima amorfnu strukturu što je vidljivo iz njegovog difraktograma prikazanog na slici 68. U difraktogramu se može uočiti samo jedan široki difrakcijski maksimum u području od 5 do 35°. TGA analizom izmjereno je da je azo polimer **AZO-AD-P33** stabilan do 280 °C u atmosferi dušika (slika D144). Eksperimentalni rezultati elementne analize provedene na polimeru **AZO-AD-P33** pokazuju određena odstupanja od teorijskih vrijednosti, a razlog tome je vjerojatno nepotpuna polimerizacija ili zaostala adsorbirana vlaga u strukturi polimera.



Slika 68. Difraktogram azo polimera **AZO-AD-P33**.

Izmjerene adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika i graf raspodjele veličina pora za azo polimer **AZO-AD-P33** (slika 69) ukazuju da se radi o mezoporoznom materijalu koji u svojoj strukturi sadrži i određeni udio mikropora i mezopora. Iz izmjerenih izoterma dušika određena je BET specifična površina koja iznosi $606,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ te se može zaključiti da polimer **AZO-AD-P33** ima dobru poroznost (tablica 13).



Slika 69. (a) Adsorpcijske (puni kružići) i desorpcijske (prazni kružići) izoterme dušika izmjerene pri 77 K te (b) raspodjela veličina pora za azo polimer **AZO-AD-P33**.

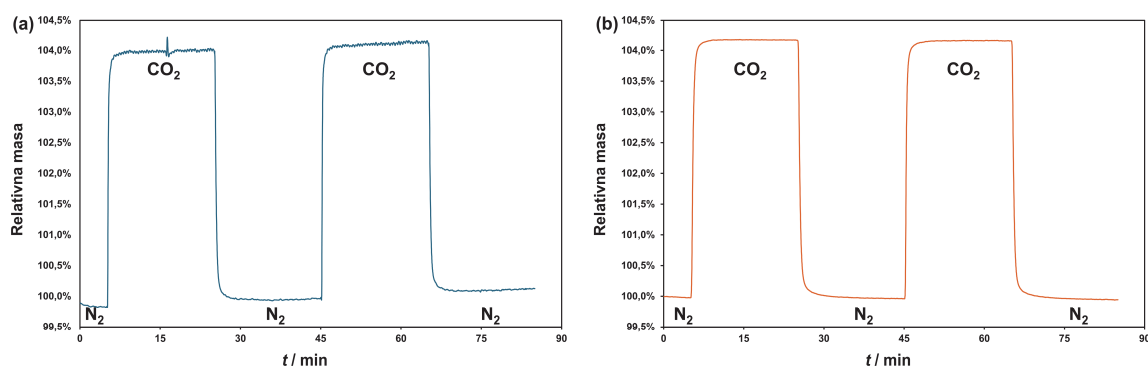
Tablica 13. Vrijednost BET specifične površine za azo polimer s adamantanskom središnjom jedinicom.

| Azo polimer s adamantanskom središnjom jedinicom | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) |
|--|---|
| AZO-AD-P33 | 606,4 |

4.2. Kapacitet azo polimera za vezanje CO_2

Od ukupno 33 sintetizirana azo polimera s različitim središnjim jedinicama, izdvojeno je njih 16 koji su se nametnuli kao potencijalno dobri CO_2 adsorbensi te im je izmjeren kapacitet vezanja CO_2 termogravimetrijskom analizom. Kao potencijalni CO_2 adsorbensi odabrani su svi azo polimeri koji imaju umjerene ili visoke vrijednosti specifičnih površina, a dodatno je izmjeren i kapacitet vezanja CO_2 azo polimerima s piridinskom (**AZO-P-P16**) i porfirinskom (**AZO-PR-P24** i **AZO-PR-P25**) središnjom jedinicom koji su sintetizirani reakcijama redukcije polaznih nitro spojeva **TNPP**, **TNPPR** i **TNPPR-Zn**. Rezultati su pokazali da svi odabrani azo polimeri adsorbiraju CO_2 , te im se vrijednosti kapaciteta adsorpcije CO_2 kreću od 15 do 42 mg g^{-1} . Najveći kapacitet za adsorpciju CO_2 pokazuju azo polimeri s porfirinskom (**AZO-PR-P27**) i adamantanskom (**AZO-AD-P33**) središnjom jedinicom, čiji su termogravimetrijski profili adsorpcije i desorpcije CO_2 prikazani na slici 70. Termogravimetrijskom analizom adsorpcije CO_2 utvrđeno je povećanje mase uzorka od 2,38 mg do 2,57 mg za azo polimer **AZO-PR-P27** (4,1 %) te od 11,60 do 11,68 mg za azo polimer **AZO-AD-P33** (4,17 %). Navedena povećanja masa uzoraka odgovaraju vrijednostima

kapaciteta adsorpcije CO₂ od 41 mg g⁻¹ (0,93 mmol g⁻¹) za azo polimer **AZO-PR-P27**, odnosno 42 mg g⁻¹ (0,95 mmol g⁻¹) za azo polimer **AZO-AD-P33**. Osim azo polimera **AZO-PR-P27**, dobre vrijednosti kapaciteta adsorpcije CO₂ pokazuju i ostali azo polimeri s porfirinskom središnjom jedinicom (**AZO-PR-P28–AZO-PR-P32**) koji su sintetizirani reakcijama kondenzacije te se njihove vrijednosti kreću od 28 do 38 mg g⁻¹. Nešto niža vrijednost kapaciteta adsorpcije CO₂ od 15 mg g⁻¹ određena je za azo polimer **AZO-PR-P26** koji je sintetiziran oksidacijom polaznog amino spoja **TAPPR**. Bolje vrijednosti kapaciteta adsorpcije CO₂ dobivene su za azo polimere s porfirinskom središnjom jedinicom koji su sintetizirani metodom redukcije polaznih nitro spojeva **TNPPR** i **TNPPR-Zn** te one iznose 22 mg g⁻¹ za polimer **AZO-PR-P24** i 28 mg g⁻¹ za polimer **AZO-PR-P25**. Nešto veća vrijednost dobivena za azo polimer **AZO-PR-P25** mogla bi se objasniti pozitivnim utjecajem atoma cinka, koji je koordiniran u porfirinski prsten polaznog nitro monomera, na vezanje CO₂. Vrlo dobra vrijednost kapaciteta adsorpcije CO₂ od 32 mg g⁻¹ opažena je i za piridinski polimer **AZO-P-P17** koji je sintetiziran metodom oksidacije, dok je za polimer **AZO-P-P16**, sintetiziran metodom redukcije, dobivena vrijednost od 24 mg g⁻¹. Izmjereni kapaciteti adsorpcije CO₂ za azo polimere s triazinskom središnjom jedinicom iznose 22 mg g⁻¹ za polimer **AZO-T-P9**, odnosno 21 mg g⁻¹ za polimer **AZO-T-P10**, dok su vrijednosti određene za azo polimere s aminskom središnjom jedinicom 26 mg g⁻¹ za polimer **AZO-A-P19** i 19 mg g⁻¹ za **AZO-A-P20**. Vrijednosti BET specifičnih površina i kapaciteta adsorpcije CO₂ za sve odabrane azo polimere prikazane su u tablici 14.



Slika 70. Termogravimetrijski profili adsorpcije i desorpcije CO₂ pri ~306 K i brzini protoka CO₂ od 150 mL min⁻¹ za azo polimere (a) **AZO-PR-P27** i (b) **AZO-AD-P33**.

Tablica 14. Vrijednosti BET specifičnih površina i kapaciteta adsorpcije CO₂ određenog termogravimetrijskom analizom za odabrane azo polimere.

| Azo polimer | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | Kapacitet adsorpcije CO ₂ (mg g ⁻¹) | Kapacitet adsorpcije CO ₂ (mmol g ⁻¹) |
|-------------|--|--|--|
| AZO-T-P9 | 350,9 | 22 ^a | 0,50 ^a |
| AZO-T-P10 | 50,8 | 21 ^a | 0,47 ^a |
| AZO-P-P16 | 2,09 | 24 ^a | 0,55 ^a |
| AZO-P-P17 | 606,2 | 32 ^b | 0,72 ^b |
| AZO-A-P19 | 125,4 | 26 ^a | 0,59 ^a |
| AZO-A-P20 | 72,5 | 19 ^a | 0,44 ^a |
| AZO-PR-P24 | 0,25 | 22 ^a | 0,5 ^a |
| AZO-PR-P25 | 3,1 | 28 ^a | 0,64 ^a |
| AZO-PR-P26 | 23,2 | 15 ^a | 0,35 ^a |
| AZO-PR-P27 | 597,9 | 41 ^a | 0,93 ^a |
| AZO-PR-P28 | 593,6 | 38 ^a | 0,86 ^a |
| AZO-PR-P29 | 469,3 | 30 ^a | 0,69 ^a |
| AZO-PR-P30 | 586,2 | 29 ^a | 0,66 ^a |
| AZO-PR-P31 | 608,0 | 38 ^a | 0,86 ^a |
| AZO-PR-P32 | 500,2 | 28 ^a | 0,64 ^a |
| AZO-AD-P33 | 606,4 | 42 ^a | 0,95 ^a |

^a Adsorpcija CO₂ mjerena na ~306 K uz protok CO₂ od 150 mL min⁻¹

^b Adsorpcija CO₂ mjerena na ~303 K uz protok CO₂ od 100 mL min⁻¹

4.3. Utjecaj metode sinteze i polaznih građevnih jedinki na strukturalna i funkcionalna svojstva sintetiziranih azo polimera

4.3.1. Strukturne karakteristike i termička stabilnost sintetiziranih azo polimera

Utjecaj odabira metode sinteze i polaznih građevnih jedinki na strukturne karakteristike sintetiziranih azo polimera istražen je IR spektroskopijom, spektroskopijom NMR u čvrstom stanju te difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Analiza IR spektara pokazala je da se kod svih novosintetiziranih azo polimera javljaju dvije nove vrpce slabijeg intenziteta u području od 1470 do 1390 cm^{-1} koje se mogu pripisati vibracijama istezanja azo veza. Ovisno o vrsti središnje jedinice, valni brojevi na kojima se javljaju vrpce istezanja azo veza malo variraju. Kod azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom vrpce istezanja azo veza javljaju se u području od 1448 do 1388 cm^{-1} , kod azo polimera s triazinskom središnjom jedinicom od 1435 do 1407 cm^{-1} , kod azo polimera s piridinskom središnjom jedinicom od 1454 do 1422 cm^{-1} , dok se kod azo polimera saminskom, etenskom i adamantanskom središnjom jedinicom vibracije azo veza javljaju u području od 1460 do 1410 cm^{-1} . Kod azo polimera s porfirinskom središnjom jedinicom vrpce istezanja azo veza prisutne su u području od 1471 do 1399 cm^{-1} . Usporedba IR spektara azo polimera sintetiziranih u ovom radu s IR spektrima literaturno poznatih azo polimera koji imaju iste središnje jedinice, ali su sintetizirani drugačijim metodama, upućuje na dobro slaganje rezultata. Naime, kod literaturno poznatih azo polimera s benzenskom,aminskom, etenskom, porfirinskom i adamantanskom središnjom jedinicom vrpce istezanja azo veza također se javljaju u području od 1470 do 1390 cm^{-1} .^{10,14,15,37,40-42,50,146}

Budući da su vrpce istezanja $-\text{N}=\text{N}-$ veza obično vrlo slabog intenziteta u IR spektrima, konačna i nedvojbeno potvrda nastanka azo veza dobivena je snimanjem spektara ^{13}C CP/MAS NMR. U spektrima ^{13}C CP/MAS NMR svih sintetiziranih azo polimera može se uočiti novi signal na $\delta \sim 150$ ppm koji odgovara ugljikovom atomu direktno vezanom na dušik iz azo veze ($-\text{C}-\text{N}=\text{N}-$). Kod azo polimera s benzenskom, etenskom i adamantanskom središnjom jedinicom navedeni signal nalazi se na $\delta \sim 151$ ppm, dok je kod azo polimera s porfirinskom središnjom jedinicom prisutan na $\delta \sim 150$ ppm. Kod azo polimera s triazinskom i piridinskom središnjom jedinicom signal ugljikovog atoma direktno vezanog na dušik iz azo veze javlja se pri nešto višim kemijskim pomacima, tj. na $\delta \sim 154$ ppm kod triazina, odnosno na $\delta \sim 153$ ppm kod piridina, dok se kod azo polimera saminskom središnjom jedinicom javlja na $\delta \sim 148$ ppm.

Spektri ^{13}C CP/MAS NMR novოსინთეზირаних азо полимера показују сличне карактеристике као и спектри литератрно познатих сличних азо полимера.^{8–11,14,15,40–42,45,50,53}

Kao i azo porozni organski polimeri ranije opisani u literaturi, svi azo polimeri sintetizirani u sklopu ovog doktorskog rada su amorfni materijali, što je potvrđeno rendgenskom difrakcijom na polikristalnom uzorku.^{8,10,12,14,15,42,50,53} Iako se u difraktogramima sintetiziranih azo polimera može uočiti samo jedan široki difrakcijski maksimum u području od 5 do 35°, oni pružaju vrijedne informacije o nastanku novih produkata. Usporedbom difraktograma polaznih monomera i difraktograma dobivenih produkata može se zaključiti je li došlo do polimerizacije, tj. do nastanka nove polimorfne faze. Difraktogrami polaznih građevnih monomera uglavnom sadrže oštre, intenzivne difrakcijske maksimume. Pojava širokog difrakcijskog maksimuma u difraktogramima produkata, te izostanak oštih difrakcijskih maksimuma polaznih monomera, ukazuju da je polimerizacija bila uspješna te da su uklonjene sve neizreagirane monomerne jedinice iz izoliranih produkata.

Na temelju rezultata dobivenih karakterizacijom azo polimera IR spektroskopijom, spektroskopijom ^{13}C CP/MAS NMR i difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku može se zaključiti da različite polazne monomerne građevne jedinice i reakcijski uvjeti nemaju značajnog utjecaja na strukturalna svojstva sintetiziranih azo polimera. Termogravimetrijskom analizom je utvrđeno da svi sintetizirani azo polimeri imaju dobru termičku stabilnost u atmosferi dušika. Azo polimeri s etenskom središnjom jedinicom stabilni su do najmanje 200 °C, azo polimeri s benzenskom i piridinskom središnjom jedinicom do najmanje 220 °C, dok su azo polimeri s triazinskom i aaminskom središnjom jedinicom stabilni do najmanje 250 °C. Najveću termičku stabilnost pokazuju porfirinski i adamantanski polimeri, a ona iznosi najmanje 260 °C za azo polimere s porfirinskom središnjom jedinicom te 280 °C za azo polimer s adamantanskom središnjom jedinicom. Do najvećeg gubitka mase za većinu azo polimera dolazi na temperaturama od 350 do 450 °C. Dobiveni rezultati su u vrlo dobrom slaganju s literaturnim podacima dostupnim za slične sustave. Termički raspad literatрно познатих азо полимера s benzenskom i aaminskom središnjom jedinicom događa se na oko 400 °C,^{15,42} dok se azo polimeri s piridinskom središnjom jedinicom termički raspadaju na oko 450 °C.⁴³ Azo polimeri s etenskom i adamantanskom središnjom jedinicom termički se raspadaju u rasponu od 210 do 400 °C,^{10,14,15,42} dok se termički raspad azo polimera s porfirinskom središnjom jedinicom odvija na temperaturama od 200 do 320 °C.^{40,41,50,146}

4.3.2. Utjecaj metode sinteze i polaznih građevnih jedinica na svojstva poroznosti sintetiziranih azo polimera

Svim sintetiziranim azo polimerima **AZO-B-P1–AZO-AD-P33** izmjerene su adsorpcijsko-desorpcijske krivulje dušika te su za većinu azo polimera dobivene izoterme tipa IV što je u skladu s literaturnim podacima za slične sustave.^{14,15,42,50} Izoterme tipa IV javljaju se uslijed brže adsorpcije dušika pri nižim tlakovima koju prati postepeno povećanje adsorpcije pri višim tlakovima te ih karakterizira pojava histereza. Tipične su kod materijala koji u svojoj strukturi sadrže mikropore i mezopore što je u skladu s grafovima raspodjele veličine pora. Iz izmjerenih adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika BET modelom određene su specifične površine azo polimera **AZO-B-P1–AZO-AD-P33** koje se kreću u rasponu od 0,05 do 608 m² g⁻¹. Na temelju dobivenog širokog raspona BET specifičnih površina može se zaključiti da polazne građevne monomerne jedinice kao i metode sinteze imaju značajan utjecaj na poroznost finalnih azo polimera.

Kod azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom korištene su dvije različite metode sinteze: redukcija polaznog nitro spoja **TNPB** uz cink kao reducens (**AZO-B-P1**) te reakcije kondenzacije nitro spoja **TNPB** i strukturno različitih diamino spojeva u bazičnim uvjetima (**AZO-B-P2–AZO-B-P8**). Azo polimeri **AZO-B-P2–AZO-B-P8**, sintetizirani reakcijama kondenzacije, imaju vrlo niske BET specifične površine u rasponu od 0,41 do 0,83 m² g⁻¹, neovisno o diamino spoju korištenom za njihovu sintezu. Azo polimer **AZO-B-P1** pripremljen reakcijom redukcije nitro spoja **TNPB** uz cink kao reducens ima nešto višu BET specifičnu površinu od 2,40 m² g⁻¹. Ukoliko se dobiveni rezultati usporede s literaturno poznatim azo polimerom **ALP-4** koji je pripremljen trećom metodom sinteze, odnosno oksidacijom amino monomera **TAPB** uz bakrov(I) bromid kao katalizator, a čija BET specifična površina iznosi 862 m² g⁻¹, može se zaključiti da odabir metode sinteze ima značajan utjecaj na poroznost azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom.¹⁵ Iako su azo polimeri **AZO-B-P1** i **ALP-4** građeni od istih monomernih građevnih jedinica s benzenskom središnjom jedinicom, vrijednosti njihovih BET specifičnih površina se značajno razlikuju.

Slični rezultati dobiveni su i za azo polimere s triazinskom središnjom jedinicom za čiju sintezu su korištene sve tri metode sinteze: redukcija **TNPT** s NaBH₄ (**AZO-T-P9**), oksidacija **TAPT** (**AZO-T-P10**) katalizirana bakrovim(I) bromidom te reakcije kondenzacije **TNPT** i različitih diamino i triamino spojeva (**AZO-T-P10–AZO-T-P15**). BET specifična površina azo polimera **AZO-T-P9** iznosi 350,9 m² g⁻¹, dok je za **AZO-T-P10** dobivena vrijednost od 50,8

$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ što je još jedan pokazatelj utjecaja metode sinteze na poroznost finalnih polimera. **AZO-T-P9** i **AZO-T-P10** građeni su od istih građevnih jedinki s triazinskom središnjom jedinicom, međutim polimer **AZO-T-P9** koji je pripremljen metodom redukcije ima značajnu višu BET specifičnu površinu od polimera **AZO-T-P10** koji je pripremljen metodom oksidacije. Ukoliko se dobiveni rezultati usporede s prethodno opisanim rezultatima za azo polimere s benzenskom središnjom jedinicom, može se uočiti i utjecaj vrste građevnih jedinki na poroznost azo polimera. Kod azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom viša vrijednost specifične površine dobivena je za polimer sintetiziran metodom oksidacije, dok je u slučaju azo polimera s triazinskom središnjom jedinicom bolji rezultat postignut uz metodu redukcije. Vrijednosti BET specifičnih površina azo polimera **AZO-T-P10**–**AZO-T-P15**, sintetiziranih metodom kondenzacije nitro spoja **TNPT** i različitih diamino i triamino spojeva, nalaze se u rasponu od 0,05 do $0,45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, te se slično kao i kod azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom kondenzacijske reakcije nisu pokazale kao obećavajuća metoda sinteze triazinskih azo polimera dobre poroznosti.

Isti trend može se uočiti i na primjeru azo polimera **AZO-P-P18** s piridinskom središnjom jedinicom koji je sintetiziran reakcijom kondenzacije nitro spoja **TNPP** i diamino spoja 1,4-fenilendiamina, a čija BET specifična površina iznosi $0,80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Slično kao i kod azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom, metodom redukcije nitro spoja **TNPP** dobiven je polimer **AZO-P-P16** s nešto višom vrijednosti BET specifične površine od $2,09 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Također, i u slučaju azo polimera s piridinskom središnjom jedinicom kao najbolja metoda sinteze pokazala se oksidacija amino spoja **TAPP** kojom je sintetiziran azo polimer **AZO-P-P17**. Vrijednost BET specifične površine polimera **AZO-P-P17** iznosi $606,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Poroznost azo polimera **AZO-P-P17** je znatno veća u usporedbi sa sličnim sustavima sintetiziranima u ovoj disertaciji koji su građeni od trifunkcionaliziranih planarnih benzenskih i triazinskih središnjih jedinica. Međutim, vrijednost BET specifične površine azo polimera **AZO-P-P17** ipak je niža od vrijednosti dobivene za sličan sustav, literaturno poznati azo polimer **ALP-4** ($862 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) s benzenskom središnjom jedinicom koji je sintetiziran istom metodom sinteze.¹⁵

Sinteza i karakterizacija azo polimera saminskom središnjom jedinicom provedena je kako bi se ispitao utjecaj trifunkcionaliziranih neplanarnih građevnih jedinki na poroznost dobivenih polimera. Uspješno su sintetizirana dva azo polimera saminskom središnjom jedinicom, a sinteza oba polimera provedena je metodom redukcije nitro spoja **TNPA**. Azo polimer **AZO-A-P19** sintetiziran je redukcijom **TNPA** s Zn, dok je azo polimer **AZO-A-P20** sintetiziran

redukcijom TNPA s NaBH₄. Određene vrijednosti BET specifičnih površina za azo polimere iznose 125,4 m² g⁻¹ za AZO-A-P19 i 72,5 m² g⁻¹ za AZO-A-P20. Iako su oba polimera sintetizirana redukcijom istog polaznog spoja te su samim time sastavljeni od istih građevnih jedinki, očito je da male varijacije u sintezi kao što su vrsta reducensa ili temperatura reakcijske smjese imaju značajan utjecaj na poroznost finalnih azo polimera. Osim reakcija redukcije, za sintezu azo polimera s aminskom središnjom jedinicom isprobane su i reakcije kondenzacije nitro spoja TNPA s različitim diamino spojevima u bazičnim uvjetima. Iako navedena metoda sinteze nije rezultirala visokim vrijednostima specifičnih površina kod azo polimera s planarnim trifunkcionaliziranim središnjim jedinicama, u literaturi je opisano nekoliko sličnih azo polimernih sustava koji sadrže neplanarne središnje jedinice te pokazuju dobre vrijednosti BET specifičnih površina (do 729,6 m² g⁻¹).^{8,9} Iz tog razloga provedene su reakcije kondenzacije TNPA i različitih diamino spojeva, koje, nažalost, nisu dale željene azo polimere s aminskom središnjom jedinicom. Priprava azo polimera s aminskom središnjom jedinicom metodom oksidacije odgovarajućeg polaznog amino spoja ranije je opisana u literaturi. BET specifična površina tako dobivenog polimera ALP-7 iznosi 412 m² g⁻¹,⁴² što ukazuje da se metoda oksidacije pokazala kao najbolja metoda za pripravu azo polimera dobre poroznosti koji sadrže aminsku središnju jedinicu.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da se bolja poroznost azo polimera temeljenih na trifunkcionaliziranim središnjim jedinicama postiže ukoliko se za njihovu sintezu koristi metoda redukcije polaznih nitro ili metoda oksidacije polaznih amino spojeva. Tim metodama sinteze nastaju polimeri u kojima su osnovne građevne jedinice direktno povezane azo vezama. Kod azo polimera s triazinskom središnjom jedinicom najveću BET specifičnu površinu ima polimer sintetiziran metodom redukcije polaznog nitro spoja, dok se za pripravu azo polimera dobre poroznosti s benzenskom, piridinskom i aminskom središnjom jedinicom kao najbolja pokazala metoda oksidacije odgovarajućih polaznih amino spojeva.

Kako bi se dobio bolji uvid utjecaja različitih monomernih građevnih jedinki na svojstva poroznosti azo polimera, osim trifunkcionaliziranih središnjih jedinica, kao osnovni građevni monomeri korištene su i tetrafunkcionalizirane građevne jedinice. Azo polimeri s etenskom središnjom jedinicom (AZO-E-P21–AZO-E-P23), sintetizirani metodom kondenzacije polaznog nitro spoja TNPE i različitih amino spojeva, slično sustavima temeljenima na trifunkcionaliziranim jedinkama, imaju vrlo niske BET specifične površine u rasponu od 0,11 do 0,35 m² g⁻¹, neovisno o vrsti korištenog diamino spoja u sintezi. Usporedbom dobivenih

rezultata s literaturno dostupnim rezultatima, može se zaključiti da se bolja poroznost azo polimera s etenskom središnjom jedinicom postiže korištenjem metode oksidacije polaznog amino spoja **TAPE** pri čemu je dobiven azo polimer **ALP-8** čija vrijednost BET specifične površine iznosi $517 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.⁴² Dobre vrijednosti BET specifičnih površina dobivene su i za azo polimere **azo-POF-2** ($439 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i **AZO-POP-3** ($497 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) koji su sintetizirani metodom redukcije polaznog nitro spoja **TNPE** s Zn (**azo-POF-2**), tj. s NaBH_4 (**AZO-POP-3**).^{10,14}

Za sintezu azo polimera s porfirinskom središnjom jedinicom korištene su tri različite metode: redukcija polaznog nitro spoja **TNPPR** uz NaBH_4 kao reducens (**AZO-PR-P24**) i redukcija polaznog nitro spoja **TNPPR-Zn** uz Zn kao reducens (**AZO-PR-P25**), metoda oksidacije polaznog amino spoja **TAPPR** (**AZO-PR-P26**) uz bakrov(I) bromid kao katalizator te reakcije kondenzacije nitro spoja **TNPPR** i strukturno različitih diamino i triamino spojeva u bazičnim uvjetima (**AZO-PR-P27–AZO-PR-P32**). Najnižu vrijednost BET specifične površine od $0,25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ima azo polimer **AZO-PR-P24**. Nešto viša vrijednost BET specifične površine u iznosu $3,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dobivena je za azo polimer **AZO-PR-P25**, međutim uvođenje cinka u središnji porfirinski prsten polaznog nitro spoja **TNPPR** prije reakcije redukcije te promjena reducensa nisu doveli do značajnog povećanja specifične površine. Reakcijom oksidacije polaznog amino spoja **TAPPR** sintetiziran je azo polimer **AZO-PR-P26** s nešto višom vrijednosti BET specifične površine od $23,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ u usporedbi s njegovim strukturnim analogom **AZO-PR-P24**. Suprotno rezultatima dobivenima za azo polimere s trifunkcionaliziranim i tetrafunkcionaliziranom etenskom središnjom jedinicom, najveće vrijednosti BET specifičnih površina u rasponu od $469,3$ do $608 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dobivene su za azo polimere s porfirinskom središnjom jedinicom **AZO-PR-P27–AZO-PR-P32**, sintetizirane reakcijama kondenzacije polaznog nitro spoja **TNPPR** i različitih diamino i triamino spojeva u bazičnim uvjetima. Usporedbom dobivenih rezultata može se zaključiti da najviše vrijednosti BET specifičnih površina imaju azo polimeri **AZO-PR-P27** ($597,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), **AZO-PR-P28** ($593,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i **AZO-PR-P30** ($586,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), koji u svojoj strukturi sadrže fleksibilne poveznice (CH_2 ; CH_2CH_2 ; S) kao i azo polimer **AZO-PR-P31** ($608,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) koji sadrži melamin. Azo polimeri **AZO-PR-P29** i **AZO-PR-P32**, koji u svojim strukturama sadrže rigidnije poveznice, imaju nešto niže vrijednosti BET specifičnih površina od $469,3$, odnosno $500,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Dobiveni rezultati su usporedivi ili bolji u usporedbi s literaturno poznatim azo polimerima s porfirinskom središnjom jedinicom, sintetiziranim sličnom metodom, čije se vrijednosti BET specifičnih površina kreću u rasponu od 197 do $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^{40,41,50,146} Veće

vrijednosti BET specifičnih površina kod literaturno opisanih azo polimera s porfirinskom središnjom jedinicom također su dobivene za polimere koji u svojoj strukturi sadrže fleksibilne poveznice (eterska poveznica, $S_{BET}(\text{Azo-CPP-5}) = 563 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) u odnosu na sličan sustav s nefleksibilnom bifenilnom poveznicom ($S_{BET}(\text{Azo-CPP-3}) = 514 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Uobičajeno se smatra da fleksibilne poveznice smanjuju specifičnu površinu polimera tako što omogućuju veću konformacijsku slobodu polimernih lanaca uslijed čega dolazi do povećane međusobne isprepletenosti lanaca te smanjenja ukupne poroznosti polimera. No, unatoč tome što fleksibilne poveznice, kao što su eterske veze omogućuju slobodnu rotaciju polimernih lanaca azo polimera, one također uklanjaju ograničenje slaganja u ravnini prisutno u slučaju rigidnih bifenilnih poveznica čime se objašnjava povećanje specifične površine azo polimera s fleksibilnim poveznicama.^{9,40,147–149}

Azo polimer **AZO-AD-P33**, sintetiziran redukcijom polaznog nitro spoja s adamantanskom središnjom jedinicom (**TNPAD**) uz Zn kao reducens, ima vrijednost BET specifične površine od $606,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Dobiveni rezultat usporediv je s vrijednošću BET specifične površine literaturno poznatog azo polimera **AZO-POP-2** ($608 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), sintetiziranog redukcijom nitro spoja **TNPAD** uz NaBH_4 kao reducens.¹⁰ Međutim, slično kao i kod većine azo polimera proučavanih u sklopu ove disertacije, i kod azo polimera s adamantanskom središnjom jedinicom najveća vrijednost BET specifične površine dobivena je za literaturno poznat azo polimer **ALP-3** ($975 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), sintetiziran reakcijom oksidacije odgovarajućeg polaznog amino spoja.¹⁵ S obzirom na vrlo dobre vrijednosti specifičnih površina azo polimera s porfirinskom središnjom jedinicom sintetiziranih reakcijama kondenzacije, te literaturno poznatih azo polimera s tetraedarskom središnjom jedinicom priređenih istom metodom sinteze,^{8,9} u okviru ovog rada isprobana je priprava azo polimera s adamantanskom središnjom jedinicom reakcijama kondenzacija nitro spoja **TNPAD** i različitih amino spojeva u bazičnim uvjetima. Međutim, reakcije kondenzacije nisu se pokazale uspješnima za sintezu azo polimera s adamantanskom središnjom jedinicom.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da odabir monomernih građevnih jedinica kao i metode sinteze ima značajan utjecaj na poroznost sintetiziranih azo polimera. Najveće vrijednosti BET specifičnih površina dobivene su za azo polimere s piridinskom ($606,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), porfirinskom ($608 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i adamantanskom središnjom jedinicom ($606,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Usporedba s literaturnim podacima je pokazala da je najbolja metoda sinteze većine azo polimera dobre poroznosti oksidacija odgovarajućih amino spojeva. Iznimka su azo polimeri s triazinskom i

porfirinskom središnjom jedinicom. Za azo polimere s triazinskom središnjom jedinicom najviša vrijednost specifične površine dobivena je za polimer sintetiziran redukcijom polaznog nitro monomera **TNPT** uz NaBH_4 kao reducens, dok su polimeri s porfirinskim središnjim jedinicama najbolje poroznosti pripremljeni reakcijama kondenzacije nitro monomera **TNPPR** s različitim diamino i triamino spojevima u bazičnim uvjetima.

4.3.3. Utjecaj metode sinteze i polaznih građevnih jedinki na kapacitet adsorpcije CO_2 sintetiziranih azo polimera

Provedenom termogravimetrijskom analizom adsorpcije CO_2 na temperaturama od ~ 303 K i ~ 306 K i 1 bar izmjeren je kapacitet adsorpcije CO_2 za odabrane azo polimere te su dobivene vrijednosti od 15 do 42 mg g^{-1} (tablica 14). Najveće vrijednosti kapaciteta adsorpcije CO_2 dobivene su za azo polimere s porfirinskom središnjom jedinicom, **AZO-PR-P27**, **AZO-PR-P28** i **AZO-PR-P31**, čiji kapaciteti adsorpcije CO_2 redom iznose 41, 38 i 38 mg g^{-1} te za azo polimer s adamantanskom središnjom jedinicom, **AZO-AD-P33**, čiji kapacitet adsorpcije CO_2 iznosi 42 mg g^{-1} . Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da vrsta polaznih građevnih monomera i metoda sinteze, osim na poroznost azo polimera, imaju utjecaja i na njihov kapacitet adsorpcije CO_2 . Sva četiri navedena azo polimera imaju visoke vrijednosti BET specifičnih površina (593,6–608 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) što svakako pridonosi većem kapacitetu polimera za adsorpciju CO_2 . Međutim, poznato je iz literature da visoke vrijednosti BET specifičnih površina ne moraju nužno biti osnovni preduvjet za postizanje dobrog kapaciteta adsorpcije CO_2 .^{6,9,36} Afinitet za adsorpciju CO_2 može se povećati uvođenjem heteroatoma (npr. atoma dušika iz azo veza) u strukturu polimera.^{6,7,10,11,13,39} Taj efekt se može uočiti i na primjeru azo polimera s triazinskom, piridinskom,aminskom i porfirinskom središnjom jedinicom, sintetiziranih u ovom radu. Iako triazinski azo polimer **AZO-T-P9** ima znatno višu BET specifičnu površinu (350,9 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) od njegovog strukturnog analoga **AZO-T-P10** (50,8 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), njihovi kapaciteti za adsorpciju CO_2 su gotovo jednaki te iznose 22 mg g^{-1} za azo polimer **AZO-T-P9**, odnosno 21 mg g^{-1} za azo polimer **AZO-T-P10**. Razlog tome je vjerojatno uspostavljanje povoljnih interakcija atoma dušika iz azo veza, ali i iz triazinskih prstenova, s molekulama CO_2 čime se povećava kapacitet vezanja CO_2 . Slično je opaženo i kod azo polimera s piridinskom,aminskom i porfirinskom središnjom jedinicom gdje polimeri građeni od istih monomernih jedinki pokazuju usporedive vrijednosti kapaciteta adsorpcije CO_2 , unatoč razlikama u BET specifičnim površinama.

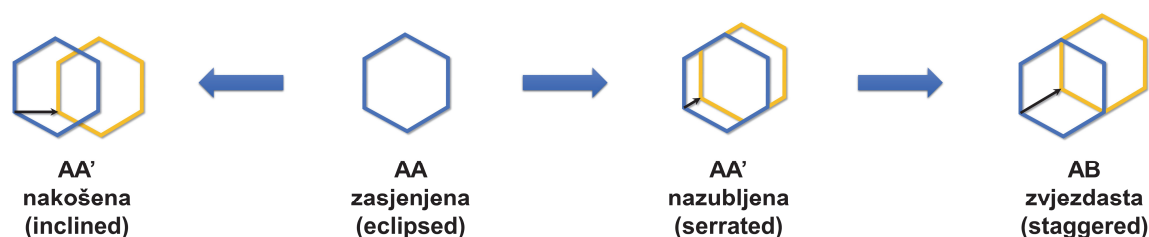
Kapaciteti adsorpcije CO₂ određeni u sklopu ovog rada uspoređeni su s literaturno dostupnim podacima za slične azo polimerne sustave. Vrijednosti kapaciteta adsorpcije CO₂ azo polimera s porfirinskim središnjim jedinicama koje iznose od 15 do 41 mg g⁻¹ (pri ~ 306 K i 1 bar) su u vrlo dobrom slaganju s literaturnim kapacitetima adsorpcije CO₂ sličnih azo sustava koji iznose od 39,9 do 55,4 mg g⁻¹ (pri 303 K i 1 bar).⁴⁰ Međutim, literaturno su opisani i slični azo sustavi s porfirinskim središnjim jedinicama čije su vrijednosti kapaciteta adsorpcije CO₂ više te iznose od 66,0 do 89,7 mg g⁻¹ (pri 298 K i 1 bar).¹⁴⁶ Vrijednosti kapaciteta adsorpcije CO₂ određene za azo polimere s aaminskom i adamantanskom središnjom jedinicom iznose 26 mg g⁻¹ odnosno 42 mg g⁻¹ (pri ~ 306 K i 1 bar), te su znatno niže u usporedbi s vrijednostima dobivenima za literaturno poznate azo polimere s aaminskom i adamantanskom središnjom jedinicom koji su pripremljeni drugačijom metodom sinteze. Kapacitet adsorpcije CO₂ za literaturno poznat aaminski azo polimer iznosi 68 mg g⁻¹ (pri 298 K), a za adamantanski 101 mg g⁻¹ (pri 298 K).^{15,42} Potrebno je naglasiti da su mjerenja kapaciteta adsorpcije CO₂ za literaturno poznate azo polimere s porfirinskom, aaminskom i adamantanskom središnjom jedinicom provedena na nešto nižim temperaturama od onih u ovome radu čime se mogu objasniti njihove više vrijednosti. Naime, dobro je poznato da se kapacitet adsorpcije CO₂ poroznih organskih polimera znatno smanjuje s povećanjem temperature.^{39,150,151} Porast temperature za 20 K može uzrokovati smanjenje kapaciteta adsorpcije CO₂ za 50 % i više.^{8,9,14,15,40,42} Osim utjecaja temperature na afinitet azo polimera za adsorpciju CO₂, u nekim slučajevima znatno veće literaturne vrijednosti mogu se pripisati i utjecaju metode sinteze na nastanak polimera bolje poroznosti. Literaturno poznati azo polimeri pripremljeni metodom oksidacije odgovarajućih amino spojeva imaju znatno više vrijednosti BET specifičnih površina što utječe i na njihov povećani kapacitet adsorpcije CO₂. Uz to, potrebno je napomenuti da su kapaciteti adsorpcije CO₂ azo polimera opisanih u literaturi određeni drugačijim metodama (najčešće volumetrijskim) u odnosu na termogravimetrijsku analizu kapaciteta adsorpcije CO₂ azo polimera provedenu u ovoj disertaciji, čemu se također može pripisati odstupanje u rezultatima.

4.3.4. Usporedba eksperimentalnih i računalnih rezultata

U sklopu HRZZ projekta „Od aromatskih spojeva s dušikom do novih funkcionalnih organskih materijala“, izv. prof. dr. sc. Ivan Kodrin i Tea Frey, mag. chem. proveli su računalna istraživanja na odabranim modelnim poroznim organskim polimerima premoštenim azo vezama te je u nastavku dana usporedba eksperimentalnih i računalnih rezultata.

Budući da su pripremljeni azo polimeri amorfni spojevi koje je teško modelirati, računalna istraživanja provedena su na odabranim modelnim sustavima u kojima su pretpostavljene visoko uređene porozne strukture. Periodičke strukture istraživanih azo polimera izvedene su iz literaturno dostupnih kristalnih struktura (eksperimentalno ili računski određenih) za slične sustave u kojima su iste građevne jedinice povezane u 2D slojeve najčešće iminskim vezama. Takve konfiguracije obično sadrže 2D slojeve karakterističnih heksagonskih oblika čijim povezivanjem duž treće dimenzije najčešće nastanu heksagonske pore. Računalnim istraživanjima proučeni su parametri poroznosti, kapacitet adsorpcije CO₂ kao i selektivnost vezanja CO₂/N₂ na odabranim modelnim sustavima s benzenskom, triazinskom, piridinskom,aminskom i porfirinskom središnjom jedinicom.

Prije određivanja optimiziranih geometrija poroznih organskih polimera te izračuna specifičnih površina i adsorpcije vezanja CO₂ i N₂, provedeni su izračuni energija vezanja molekula CO₂ i N₂ na manjim fragmentima poroznih organskih polimera. Energije interakcija izračunate su na istoj razini teorije (B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP) na kojoj su provedene i optimizacije u programu Gaussian16.¹⁵² Dobiveni rezultati su potvrdili jače vezanje molekula CO₂ na fragmente polimera u usporedbi s molekulama N₂. Također je ustanovljeno da se molekule CO₂ jače vežu za središnje benzenske, triazinske i piridinske prstenove, dok su kod azo polimera s aaminskom i porfirinskom središnjom jedinicom jače vezane na azo vezu. Potom je za sve proučavane sustave (benzen, triazin, piridin, amin, porfirin) provedena potpuna optimizacija položaja atoma i parametara jediničnih ćelija periodičkim DFT metodama u programu CRYSTAL17 na PBE-D3/pob-TZVP-rev2 razini teorije.^{153–156} Ovisno o relativnom pomaku između dva susjedna sloja, slaganjem slojeva moguće je dobiti četiri konfiguracije (slika 71): zasjenjenu (AA, engl. *eclipsed*), nakošenu (AA', engl. *inclined*), nazubljenu (AA', engl. *serrated*) i zvjezdastu (AB, engl. *staggered*). Nakon što su geometrije optimizirane, adsorpcijski parametri izračunati su Monte Carlo simulacijama korištenjem velikokanonskog ansambla (engl. *grand-canonical Monte Carlo*, GCMC) pri različitim temperaturama i tlakovima u programu RASPA.¹⁵⁷



Slika 71. Shematski prikaz različitih načina slaganja 2D slojeva kod azo polimera: nakošena (AA', engl. *inclined*), zasjenjena (AA, engl. *eclipsed*), nazubljena (AA', engl. *serrated*) i zvjezdasta (AB, engl. *staggered*). Preuzeto i prilagođeno prema ref.³⁰

Za polimer s direktno povezanim trifunkcionaliziranim benzenskim središnjim jedinicama preko azo veza (**AZO-B**) kao najstabilnija konfiguracija pokazala se AA (zasjenjena) te njena izračunata vrijednost specifične površine iznosi 1957 m² g⁻¹. Dobivena vrijednost je znatno viša od eksperimentalno dobivene vrijednosti za azo polimer **AZO-B-P1** (2,40 m² g⁻¹), koji je sintetiziran redukcijom **TNPB**, ali i u usporedbi s literaturno poznatim azo polimerom **ALP-4** (862 m² g⁻¹), sintetiziranim oksidacijom **TAPB**.¹⁵ Značajne razlike u vrijednostima specifičnih površina mogu se objasniti činjenicom da je u računalnim istraživanjima pretpostavljena uređena struktura, dok eksperimentalni rezultati za oba polimera potvrđuju njihovu amorfnu prirodu. Nadalje, računalnim istraživanjem je određeno da se molekula CO₂ najvjerojatnije veže za azo veze uz zidove heksagonskih pora azo polimera **AZO-B**. Izračuni potvrđuju činjenicu da kapacitet adsorpcije CO₂ kod svih azo polimera opada s povećanjem temperature.^{30,158} Izračunati kapacitet adsorpcije CO₂ za azo polimer **AZO-B** iznosi 32 mg g⁻¹ pri 273 K i 1 bar te 20 mg g⁻¹ pri 298 K i 1 bar.¹⁵⁸ Dobivene vrijednosti su niže od eksperimentalnih vrijednosti određenih za azo polimer **ALP-4** čiji kapacitet vezanja CO₂ iznosi 155 mg g⁻¹ (pri 273 K i 1 bar) te 81 mg g⁻¹ (pri 298 K i 1 bar). Također je utvrđeno da selektivnost vezanja CO₂ naspram N₂ opada s porastom temperature, s 5,3 (pri 273 K) na 4,9 (pri 298 K), što je suprotno od rezultata dobivenih za neke slične azo polimerne porozne sustave,^{8,9} međutim u dobrom je slaganju s eksperimentalnim rezultatima za azo polimer **ALP-4**, čija selektivnost iznosi 30 (pri 273 K) i 28 (pri 298 K).¹⁵

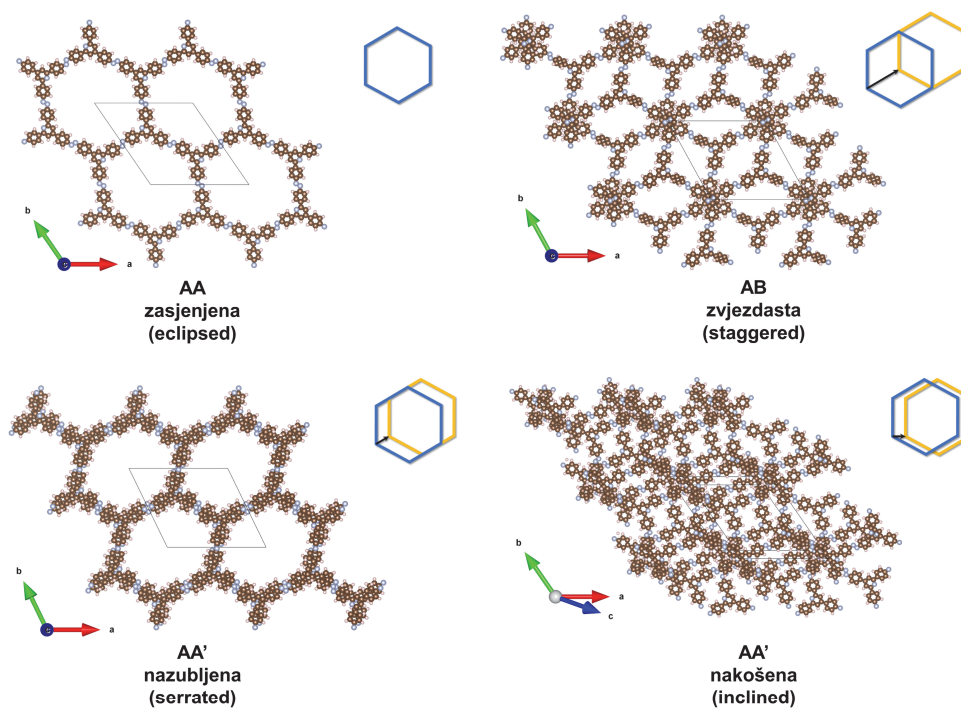
Računalna istraživanja provedena su i na azo polimerima s benzenskom središnjom jedinicom premoštenom fenilnim (**AZO-B-PPD**) i bifenilnim (**AZO-B-BZD**) poveznicama.²⁹ Azo polimeri **AZO-B-PPD** i **AZO-B-BZD** strukturno odgovaraju sintetiziranim azo polimerima **AZO-B-P2** i **AZO-B-P3**. Međutim, u odnosu na azo polimere **AZO-B-P2** (0,74 m² g⁻¹) i **AZO-B-P3** (0,43 m² g⁻¹), koji imaju manje specifične površine od azo polimera **AZO-B-P1**, računalna istraživanja ukazuju na povećanje specifične površine uvođenjem rigidnih poveznica. Izračunata specifična površina za azo polimer **AZO-B-PPD** iznosi 2237 m² g⁻¹, a za azo polimer **AZO-B-BZD** 2306 m² g⁻¹. No, uvođenje rigidnih poveznica i povećanje specifične površine nije dovelo do poboljšanja kapaciteta vezanja CO₂ ni porasta selektivnosti

CO₂/N₂. Kapacitet adsorpcije CO₂ za oba azo polimera, **AZO-B-PPD** i **AZO-B-BZD** iznosi oko 19 mg g⁻¹ (pri 298 K i 1 bar), dok im je selektivnost vezanja CO₂/N₂ oko 4 (pri 298 K).

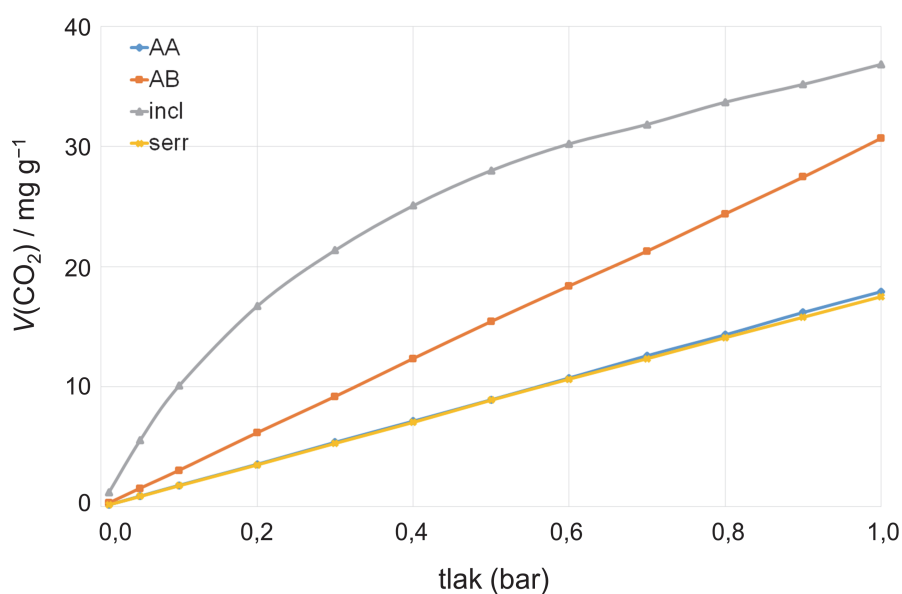
Za azo polimere s triazinskim središnjim jedinicama kao najstabilnije konfiguracije dobivene su također AA, a preferirano mjesto vezanja molekula CO₂ nalazi se između dvije azo veze.^{29,158} Izračunata specifična površina za polimer s triazinskim središnjim jedinicama direktno povezanim preko azo veza (**AZO-T**) iznosi 1828 m² g⁻¹ što je ponovno mnogo viša vrijednost od specifičnih površina određenih za sintetizirane azo polimere **AZO-T-P9** (351 m² g⁻¹) i **AZO-T-P10** (51 m² g⁻¹). Vrijednosti kapaciteta adsorpcije CO₂ azo polimera **AZO-T-P9** (22 mg g⁻¹, ~ 306 K, 1 bar) i **AZO-T-P10** (21 mg g⁻¹, ~ 306 K, 1 bar) više su u odnosu na računalno izračunat kapacitet adsorpcije CO₂ za azo polimer **AZO-T** (14 mg g⁻¹, 298 K, 1 bar). Određena je i selektivnost vezanja CO₂/N₂ azo polimera **AZO-T** te ona iznosi 4 (pri 298 K). Uvođenjem rigidnih fenilnih (**AZO-T-PPD**) i bifenilnih (**AZO-T-BZD**) poveznica u strukturu azo polimera s triazinskim središnjim jedinicama također dolazi do povećanja specifične površine na 2127 m² g⁻¹ (**AZO-T-PPD**), odnosno 2207 m² g⁻¹ (**AZO-T-BZD**), što je i u ovom slučaju suprotno od eksperimentalno dobivenih rezultata za azo polimere **AZO-T-P12** (0,44 m² g⁻¹) i **AZO-T-P13** (0,05 m² g⁻¹). Slično kao i kod azo sustava s benzenskom središnjom jedinicom, računalna istraživanja ukazuju da uvođenje poveznica u strukturu azo polimera s triazinskom središnjom jedinicom nema značajnog utjecaja na povećanje kapaciteta adsorpcije CO₂ i selektivnosti CO₂/N₂.²⁹

Nazubljene AA' (*serrated*) i nakošene AA' (*inclined*) konfiguracije pokazale su se stabilnije u odnosu na zasjenjene AA (*eclipsed*) i zvjezdaste AB (*staggered*) konfiguracije (slika 72) kod polimera s piridinskim središnjim jedinicama direktno povezanim azo vezama (**AZO-P**). Njihove izračunate specifične površine iznose 1783 (AA' nazubljena), 132 (AA' nakošena), 1880 (AA zasjenjena) i 1893 m² g⁻¹ (AB zvjezdasta). Eksperimentalno određena specifična površina azo polimera **AZO-P-P16** i **AZO-P-P17**, koji su također građeni od izravno povezanih piridinskih središnjih jedinica azo vezama, iznose 2,09 i 606 m² g⁻¹ te se može zaključiti da se vrijednost specifične površine azo polimera **AZO-P-P17** bolje slaže s vrijednosti izračunatom za azo polimer **AZO-P**. Izračunate vrijednosti kapaciteta adsorpcije za sve četiri konfiguracije azo polimera **AZO-P** prikazane su na slici 73 te iznose od 18 do 37 mg g⁻¹ pri 298 K i 1 bar. Eksperimentalno određeni kapacitet adsorpcije CO₂ za azo polimer **AZO-P-P17** mjeran na približno 303 K i pri 1 baru iznosi 32 mg g⁻¹. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da su eksperimentalno i računalno određene vrijednosti kapaciteta adsorpcije

CO₂ za azo polimere **AZO-P-P17** i azo polimer **AZO-P** u izvrsnom slaganju. Izračunati kapacitet adsorpcije CO₂ za azo polimer **AZO-P** iznosi 37 mg g⁻¹ za AA' nakošenu te 31 mg g⁻¹ za AB zvjezdastu konfiguraciju, pri 298 K i 1 bar. Izračunata selektivnost vezanja CO₂/N₂ za azo polimer **AZO-P** (AA' nakošena konfiguracija) iznosi 37.



Slika 72. Periodičke DFT (PBE-D3/pob-TZVP-rev2) optimizirane strukture za četiri pretpostavljena načina slaganja 2D slojeva **AZO-P**. Preuzeto i prilagođeno prema ref.³⁰



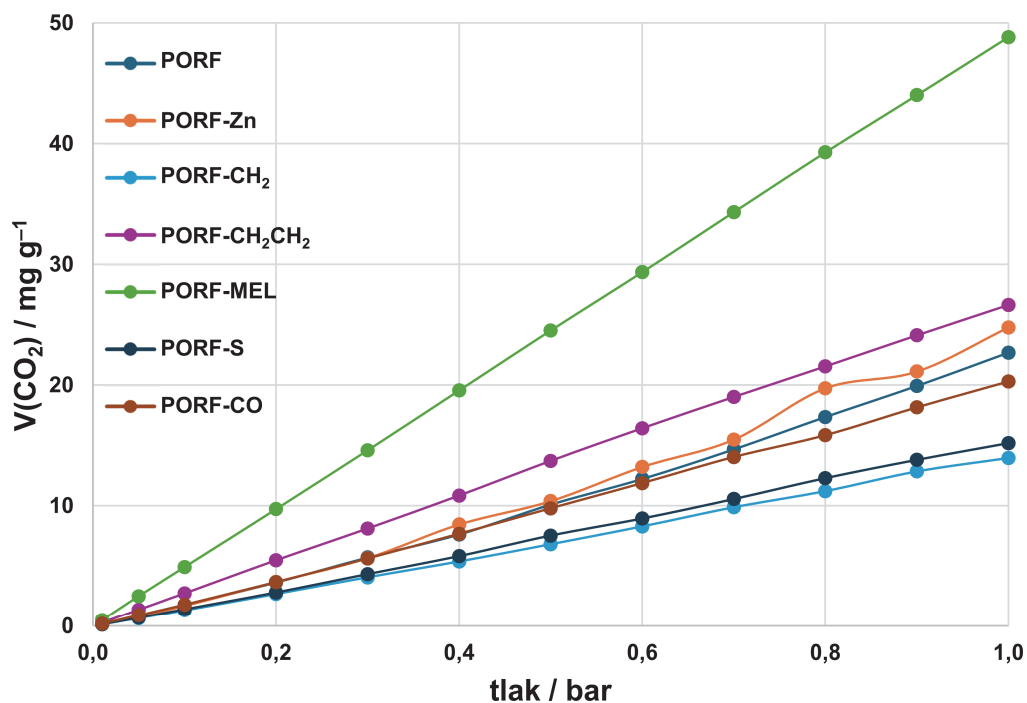
Slika 73. GCMC simulirane adsorpcijske CO₂ izoterme pri 298 K za četiri pretpostavljena načina slaganja 2D slojeva **AZO-P**. Preuzeto i prilagođeno prema ref.³⁰

Kao i kod većine ovdje istraživanih azo polimera, i kod polimera s aaminskim središnjim jedinicama direktno povezanih azo vezama (**AZO-A**) najstabilnija je AA (zasjenjena) konfiguracija te njena izračunata vrijednost specifične površine iznosi 1858 m² g⁻¹.³⁰ Dobivena vrijednost je i u ovom slučaju znatno veća od eksperimentalno određenih specifičnih površina za azo polimere **AZO-A-P19** (125 m² g⁻¹) i **AZO-A-P20** (73 m² g⁻¹), kao i od literaturno poznatog azo polimera **ALP-7** (412 m² g⁻¹).⁴² Međutim, izračunata vrijednost kapaciteta adsorpcije CO₂ od 24 mg g⁻¹ (pri 298 K i 1 bar) za azo polimer **AZO-A** je u vrlo dobrom slaganju s eksperimentalno određenim vrijednostima koje iznose 26 mg g⁻¹ za **AZO-A-P19** i 19 mg g⁻¹ za **AZO-A-P20** (pri ~ 306 K i 1 bar), ali je niža od literaturno određene vrijednosti za azo polimer **ALP-7** od 68 mg g⁻¹ (pri 298 K i 1 bar). Izračunata selektivnost CO₂/N₂ za azo polimer **AZO-A** (AA zasjenjena konfiguracija) iznosi 6 (pri 298 K) te je znatno niža od literaturno poznate vrijednosti za azo polimer **ALP-7** koja iznosi 56 (pri 298 K).

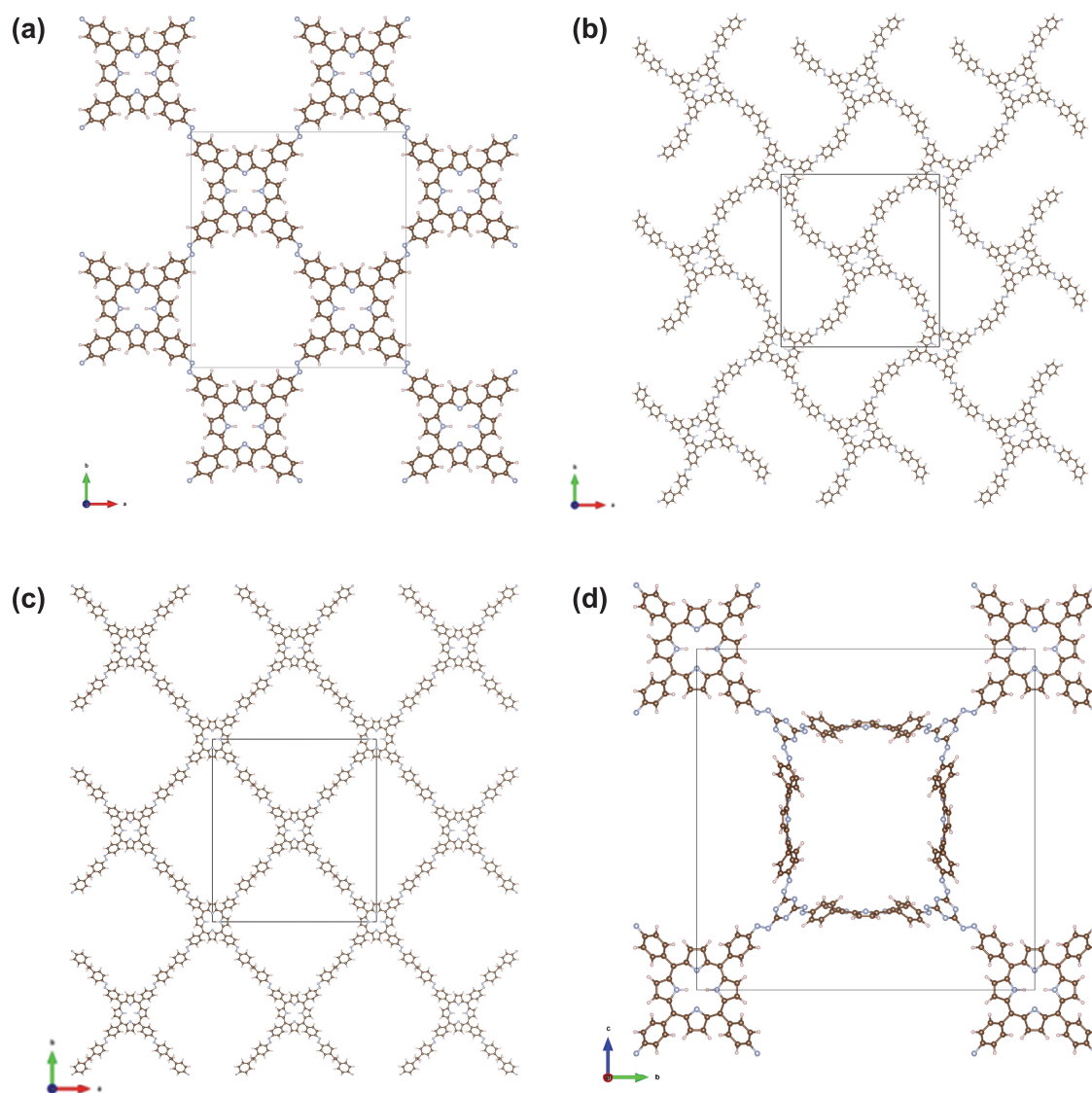
Računalno određene vrijednosti specifičnih površina za AA konfiguracije svih sintetiziranih azo polimera s porfirinskim središnjim jedinicama iznose od 1195 do 6777 m² g⁻¹, što je znatno više od eksperimentalno određenih specifičnih površina polimera **AZO-PR-P24–AZO-PR-P32** koje su u rasponu od 0,25 do 608 m² g⁻¹, kao i od vrijednosti dobivenih za slične azo polimere poznate iz literature (197–750 m² g⁻¹).^{40,41,50,146} Kao i u prethodnim primjerima, značajne razlike izračunatih i eksperimentalnih vrijednosti specifičnih površina mogu se objasniti činjenicom da je u računalnim istraživanjima pretpostavljena uređena struktura, dok eksperimentalni rezultati za sve azo polimere s porfirinskom središnjom jedinicom potvrđuju njihovu amorfnu prirodu. Međutim, računalno određeni kapaciteti adsorpcije CO₂ azo polimera s porfirinskom središnjom jedinicom iznose od 13 do 49 mg g⁻¹ pri 298 K i 1 bar (slika 74) te su u vrlo dobrom slaganju s eksperimentalno određenim vrijednostima koje su u rasponu od 15 do 41 mg g⁻¹ (pri ~ 306 K i 1 bar). Najbolje podudaranje rezultata može se primijetiti kod azo polimera s izravno povezanim porfirinskim središnjim jedinicama (**PORF**) za koji računalno određen kapacitet adsorpcije CO₂ iznosi 23 mg g⁻¹ (pri 298 K i 1 bar) dok je eksperimentalno određena vrijednost za azo polimer **AZO-PR-P24** 22 mg g⁻¹ (pri ~ 306 K i 1 bar). Vrlo dobro podudaranje rezultata može se uočiti i kod azo polimera građenih od izravno povezanih porfirinskih središnjih jedinica s koordiniranim atomom cinka unutar porfirinskih prstenova

(**PORF-Zn**) čija računalno određena vrijednost kapaciteta adsorpcije CO₂ iznosi 25 mg g⁻¹ (pri 298 K i 1 bar), dok je eksperimentalna vrijednost kapaciteta adsorpcije za azo polimer **AZO-PR-P25** 28 mg g⁻¹ (pri ~ 306 K i 1 bar). Izračunati kapaciteti adsorpcije CO₂ za azo polimere s porfirinskim središnjim jedinicama premoštenim različitim poveznicama (difenilmetanskom (**PORF-CH₂**), difeniletanskom (**PORF-CH₂CH₂**), melaminskom (**PORF-MEL**), difenilsulfanskom (**PORF-S**) i benzofenonskom (**PORF-CO**) poveznicom) pokazuju određena odstupanja u odnosu na eksperimentalno određene vrijednosti, iako se, uz iznimku **PORF-CH₂**, opaža sličan trend povećanja afiniteta prema CO₂ s povećanjem fleksibilnosti (**PORF-CH₂CH₂**) i uvođenjem melamina (**PORF-MEL**) u strukturu polimera. Najveće odstupanje izračunatog kapaciteta adsorpcije CO₂ u usporedbi s eksperimentalno određenim vrijednostima uočeno je kod azo polimera s difenilmetanskom poveznicom. Eksperimentalno određeni kapacitet adsorpcije CO₂ kod azo polimera **AZO-PR-P27** koji je pripremljen kondenzacijom nitro spoja **TNPPR** i amino spoja 4,4'-diaminodifenilmetana iznosi 41 mg g⁻¹ (pri ~ 306 K i 1 bar) dok je računalno određena vrijednost za **PORF-CH₂** 13 mg g⁻¹ (pri 298 K i 1 bar). Znatno odstupanje u računalno određenom kapacitetu adsorpcije CO₂ kod azo polimera **PORF-CH₂** u odnosu na druge porfirinske azo polimere moglo bi se objasniti razlikama u optimiziranim strukturama. Kod polimera **PORF-CH₂** dobivena je optimizirana struktura s porama pravokutnog oblika (slika 75 b), dok optimizirane strukture azo polimera **PORF** i **PORF-CH₂CH₂** imaju pore rompskog oblika (slike 75a i 75c) što vjerojatno utječe na razlike u vezanju molekula CO₂. Polimeri **PORF-S** i **PORF-CO** također imaju pore pravokutnog oblika, ali njihove vrijednosti kapaciteta adsorpcije CO₂ pokazuju manja odstupanja od eksperimentalno određenih vrijednosti u odnosu na polimer **PORF-CH₂**. Računalno određene vrijednosti kapaciteta adsorpcije CO₂ za polimere **PORF-S** i **PORF-CO** iznose 15 i 20 mg g⁻¹ (pri 298 K i 1 bar), dok su im eksperimentalno određene vrijednosti 29 i 30 (pri ~ 306 K i 1 bar). Razlog manjih odstupanja je vjerojatno prisustvo heteroatoma (S i O) u strukturi polimera **PORF-S** i **PORF-CO** koji doprinose boljim interakcijama s molekulama CO₂. Najveću računalno određenu vrijednost kapaciteta adsorpcije CO₂ ima azo polimer koji je pripremljen kondenzacijom nitro spoja **TNPPR** i melamina (**PORF-MEL**) te ona iznosi 49 mg g⁻¹ (pri 298 K i 1 bar), dok je eksperimentalno određena vrijednost za **AZO-PR-P31** 38 mg g⁻¹ (pri ~ 306 K i 1 bar). Azo polimer **PORF-MEL** također ima i najveću računalno određenu vrijednost specifične površine (6777 m² g⁻¹) te je prvi azo polimer s 3D optimiziranom strukturom (slika 75d). Računalno određene selektivnosti CO₂/N₂ za azo polimere s porfirinskom središnjom

jedinicom iznose od 4 do 7 (pri 298 K), a najbolja vrijednost dobivena je za azo polimer s izravno povezanim porfirinskim središnjim jedinicama (**PORF**). Izračunate vrijednosti selektivnosti CO_2/N_2 su znatno niže od literaturno poznatih selektivnosti za slične azo polimere s porfirinskim središnjim jedinicama koje iznose od 31 do 107 (pri 303 K).⁴⁰



Slika 74. GCMC simulirane adsorpcijske CO_2 izoterme pri 298 K za predložene AA zasjenjene konfiguracije azo polimera s porfirinskim središnjim jedinicama.

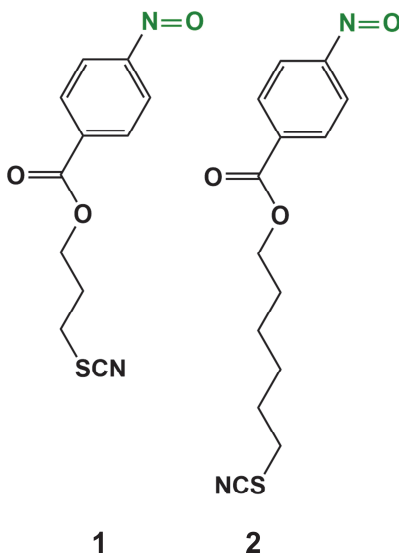


Slika 75. Periodičke DFT (PBE-D3/pob-TZVP-rev2) optimizirane strukture za pretpostavljene 2D (AA) slojevite strukture porfirinskih azo polimera: (a) **PORF**, (b) **PORF-CH₂** i (c) **PORF-CH₂CH₂** te (d) 3D (AA) struktura porfirinskog azo polimera **PORF-MEL**.

4.4. Samoudruženi jednoslojevi i dvoslojevi aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111)

U svrhu provođenja preliminarnih istraživanja mogućeg povezivanja aromatskih dinitrozo spojeva u azodioksidne filmove na površini zlata, u drugom dijelu disertacije prvo je istražen utjecaj različitih eksperimentalnih uvjeta i strukturnih parametara na nastajanje samoudruženih jednoslojeva i dvoslojeva aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111). Iz prethodnih istraživanja poznato je da se aromatski C-nitrozo spojevi javljaju u dva oblika, kao monomeri te kao azodioksidi koji mogu biti *Z*- ili *E*-konfiguracije. U čvrstom stanju obično se nalaze u obliku *E*-azodioksida, dok se u otopini uspostavlja ravnoteža nitrozo monomer-azodioksid. Svojstvo dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva može se upotrijebiti za dizajn azodioksidnih dvoslojeva na površinama. U prijašnjim istraživanjima je ustanovljeno da adsorpcijom derivata nitrozobenzena sa sumporom na površinu Au(111) dolazi do nastanka različitih domena koje su pripisane nitrozo jednoslojevima i azodioksidnim dvoslojevima.^{21,22,85} Ukoliko se u strukturi aromatskih C-nitrozo spojeva nalazi dvije ili više nitrozo skupina, one se preko azodioksidnih veza mogu spontano povezivati u oligomere ili polimere. Zbog tog svojstva su aromatski dinitrozo spojevi dobri potencijalni kandidati za proučavanje nastanka azodioksidnih filmova na metalnim površinama s potencijalnom primjenom u organskim elektroničkim uređajima.

Kao što je već navedeno, nastanak samoudruženih slojeva iz otopine je dinamički proces koji ovisi o raznim eksperimentalnim uvjetima kao što su vrsta adsorbata, vrijeme adsorpcije, koncentracija otopine, vrsta otapala, vrsta supstrata, temperatura otopine i dr. Kako bi se istražio utjecaj različitih strukturnih parametara na samoudruživanje i dimerizaciju aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111), sintetizirana su dva derivata nitrozobenzena, 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoat (spoj **1**) i 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoat (spoj **2**), prema ranije opisanom literaturnom postupku.²¹ U nitrozo spojevima **1** i **2** ugljikovodični lanci različitih duljina vezani su u *para*-položaju s obzirom na nitrozo skupinu, a na njihovim krajevima nalazi se tiocijanatna skupina koja im omogućava vezanje na površinu zlata preko kovalentne veze sumpor–zlato (slika 76). Strukturna karakterizacija sintetiziranih nitrozo spojeva **1** i **2** provedena je pomoću IR spektroskopije i spektroskopije NMR u otopini (slike D145–D150).



Slika 76. Strukture nitrozo spojeva 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (spoj **1**) i 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata (spoj **2**).

Osim strukturnih parametara, praćen je i utjecaj koncentracije otopine, vremena adsorpcije te temperature na nastanak samoudruženih jednoslojeva i dvoslojeva nitrozo spojeva **1** i **2** na površini Au(111). Elipsometrijom je određena prosječna debljina filmova, dok su njihove morfološke i topografske karakteristike istražene AFM i STM mikroskopijom.

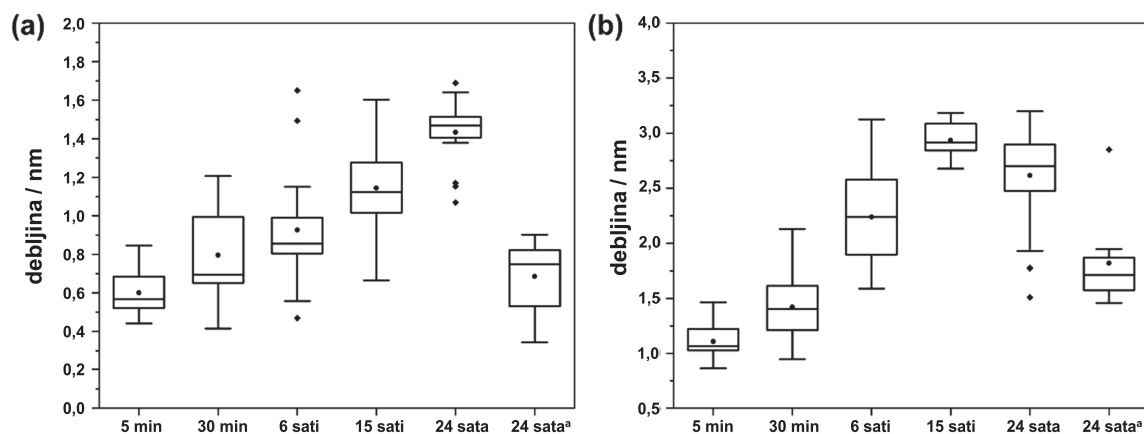
4.4.1. Elipsometrija

Elipsometrijom je određena prosječna debljina filmova nitrozo spojeva **1** i **2** na površini Au(111) nastalih iz različitih koncentracija otopina i pri različitim vremenima adsorpcije. Najprije su izmjerene prosječne debljine filmova nastalih nakon uranjanja čistog supstrata Au(111) u otopinu nitrozo spojeva **1** ili **2** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na 24 sata. Prosječne debljine tako pripremljenih filmova su u rasponu od 1,1 do 1,7 nm za spoj **1** te od 1,5 do 3,2 nm za spoj **2** (slika 77). Ukoliko se dobiveni rezultati usporede s teorijskim duljinama molekula **1** (1,1 nm) i **2** (1,6 nm), može se zaključiti da vjerojatno dolazi do nastanka jednoslojeva i dvoslojeva nitrozo spojeva **1** i **2** na površini Au(111). Dobiveni rezultati se slažu s literaturno dostupnim rezultatima za spoj **1** prema kojima je AFM i STM mikroskopijom utvrđeno da uranjanjem supstrata Au(111) u otopinu spoja **1** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na 24 sata dolazi do nastanka jednoslojeva i dvoslojeva.²¹

Kako bi se ispitalo utjecaj koncentracije na nastanak jednoslojeva i dvoslojeva, izmjerene su prosječne debljine filmova nastalih uranjanjem čistog supstrata Au(111) u otopinu nitrozo

spojeva **1** ili **2** koncentracije 1×10^{-6} mol dm⁻³ na 24 sata. Rezultati su ukazali da smanjenjem koncentracije otopine dolazi i do smanjenja prosječnih debljina filmova, a dobivene vrijednosti većinom su u rasponu od 0,3 do 0,9 nm za spoj **1** te od 1,5 do 1,9 nm za spoj **2** (slika 77). Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da iz otopina nižih koncentracija većinom nastaju jednoslojevi spojeva **1** i **2** na površini Au(111). Međutim, veće prosječne debljine filmova izmjerene na nekim područjima, posebice kod spoja **2**, ukazuju i na nastanak dvoslojeva. Također je moguće da smanjenje koncentracije otopine dovodi do nastanka slabije uređenih domena jednoslojeva i dvoslojeva nitrozo spojeva **1** i **2** u kojima su molekule polegnute na površini Au(111).

U svrhu ispitivanja utjecaja vremena adsorpcije na nastajanje jednoslojeva i dvoslojeva, izmjerene su prosječne debljine filmova nastalih nakon uranjanja supstrata zlata u otopinu spoja **1** ili **2** koncentracije 1×10^{-3} mol dm⁻³ na 5 minuta, 30 minuta, 6 sati i 15 sati (slika 77). Izmjerene srednje vrijednosti debljina filmova nitrozo spoja **1** (označene s ● na slici 77a) rastu s porastom vremena adsorpcije iz čega se može zaključiti da duljim stajanjem supstrata Au(111) u otopini nitrozo spoja **1** nastaje veći udio dvoslojeva na površini Au(111) te da se s porastom vremena formiraju uspravniji, uređeniji jednoslojevi i dvoslojevi. Isto se može zaključiti i usporedbom elipsometrijski određenih debljina filmova spoja **2** nastalih uranjanjem supstrata zlata u otopinu spoja **2** na 5 minuta, 30 minuta, 6 sati i 15 sati. Međutim, srednja vrijednost debljine filma spoja **2** (označena s ● na slici 77b) nakon 24 sata je nešto manja u odnosu na debljinu filma nastalog nakon 15 sati. Širi raspon izmjerenih elipsometrijskih debljina filmova spoja **2**, kao i izmjerene vrijednosti koje su manje od prosječnih (označene s ◆ na slici 77b), razlog su smanjenja srednje vrijednosti debljine filmova spoja **2** nastalih na površini Au(111) nakon 24 sata. Kako bi se potvrdilo da izmjerene niže vrijednosti elipsometrijskih debljina nisu posljedica oksidacije spoja **2** u odgovarajući nitro derivat uslijed duljeg stajanja u otopini, snimljen je spektar ¹H NMR spoja **2** nakon što je supstrat Au(111) bio uronjen u otopinu spoja **2** koncentracije 1×10^{-3} mol dm⁻³ na 24 sata pri sobnoj temperaturi. Analizom spektra ¹H NMR utvrđeno je da su u spektru prisutni samo signali koji odgovaraju početnom nitrozo spoju **2**. Moguće je da se molekule spoja **2** na površini Au(111) povezuju u dvoslojeve preko Z-azodioksidnih veza te da je to razlog nižih vrijednosti elipsometrijskih debljina.



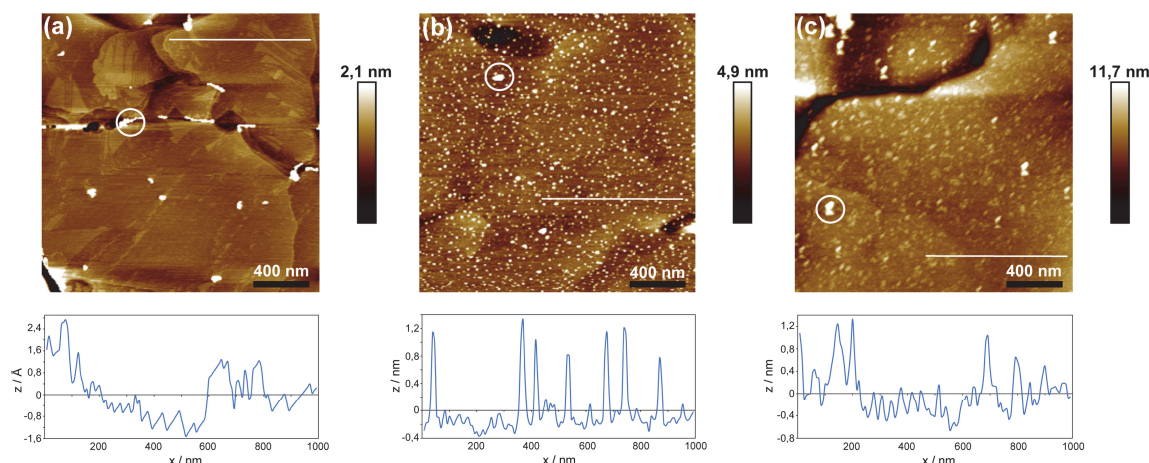
Slika 77. Elipsometrijske debljine filmova nitrozo spojeva (a) **1** i (b) **2** na površini Au(111) određene nakon uranjanja supstrata zlata u otopinu spoja **1** ili **2** koncentracije 1×10^{-3} mol dm^{-3} na 5 minuta, 30 minuta, 6 sati, 15 sati i 24 sata te u otopinu spoja **1** ili **2** koncentracije 1×10^{-6} mol dm^{-3} na 24 sata. Srednje vrijednosti označene su s \bullet , a vrijednosti koje odstupaju od prosječnih s \blacklozenj . Preuzeto i prilagođeno prema ref.³¹

4.4.2. AFM mikroskopija

AFM mikroskopijom proučena je morfologija i topografija nastalih filmova spojeva **1** i **2** na površini Au(111) na nanometarskoj skali. Filmovi spojeva **1** i **2** na površini Au(111) za AFM mjerenja pripremljeni su na isti način kao i za elipsometrijska mjerenja. Prije snimanja AFM slika filmova spojeva **1** i **2** na Au(111), snimljena je površina svježe pripremljenog, čistog supstrata zlata. Kao što se može vidjeti na slici 78a, morfologija čistog supstrata zlata je tipična za (111) površinu te se mogu vidjeti atomski ravne terase, uglavnom veće od 100 nm. Na terasama se može uočiti nekoliko viših, svjetlijih izbočina (označene bijelim krugom na slici 78a), najčešće na rubovima terasa, a njihova pojava je vjerojatno povezana s kontaminacijom površine u ambijentalnim uvjetima te s pripremom podloge zlata (111).^{22,159} Nakon uranjanja supstrata zlata u otopinu spojeva **1** ili **2** koncentracije 1×10^{-3} mol dm^{-3} na 24 sata može se uočiti značajna promjena morfologije površine Au(111). Na slici 78b prikazana je AFM slika filmova spoja **2**. Osim pojave velikog broja otočića, koji se pripisuju nastalim dvoslojevima spoja **2** na Au(111), dolazi i do povećanja vrijednosti RMS hrapavosti s 0,31 nm (čisti supstrat zlata) na 2,65 nm. Iz presjeka preko profila određene su prosječne visine i širine nastalih otoka. Promjeri otoka većinom iznose između 15 i 30 nm, dok su prosječne visine otoka 1,3 nm (tablica 15). Izmjerena visina otoka zapravo predstavlja razliku u visini nastalih dvoslojeva i jednoslojeva spoja **2** te je u relativno dobrom slaganju s teorijskom duljinom molekule **2** koja

iznosi 1,6 nm. Mala odstupanja od teorijske vrijednosti su očekivana jer su molekule unutar slojeva vjerojatno nagnute. Ista opažanja mogu se primijetiti i na AFM slici filmova spoja **1** (slika D151) kod kojih je izmjerena prosječna visina otoka 0,9 nm što je također u vrlo dobrom slaganju s teorijskom duljinom molekule **1** (1,1 nm). Rezultati dobiveni interpretacijom AFM slika filmova spojeva **1** i **2** na površini zlata, nastalih uranjanjem supstrata zlata u otopinu određenog spoja ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) na 24 sata, podudaraju se s rezultatima dobivenim iz elipsometrijskih mjerenja koji su ukazali na znatno veće prosječne debljine filmova u odnosu na očekivane debljine jednoslojeva spojeva **1** i **2** na površini Au(111).

AFM slika filmova nastalih nakon uranjanja čistog supstrata Au(111) u otopinu spoja **2** koncentracije $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ na 24 sata prikazana je na slici 78c. Smanjenjem koncentracije otopine može se uočiti značajna promjena morfologije površine. U usporedbi s filmovima spoja **2** nastalima iz otopine veće koncentracije (slika 78b), RMS hrapavost površine smanjila se s 2,65 na 2,51 nm, prisutan je manji broj otoka pripisanih dvoslojevima, te oni sada imaju drugačiji, izduženiji oblik. Promjer otoka kreće se od 20 do 40 nm, a visina im iznosi približno 1,3 nm (slika 78c i tablica 15). Usporedbom dobivenih rezultata s elipsometrijskim podacima, koji su također ukazali na veće debljine filmova na pojedinim područjima te na nastanak dvoslojeva, otoci na AFM slikama vjerojatno također odgovaraju dvoslojevima spoja **2**. Slični rezultati su uočeni i nakon uranjanja čistog supstrata Au(111) u otopinu spoja **1** koncentracije $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ na 24 sata (slika D151). Opaženi otoci na AFM slikama filmova spoja **1** imaju prosječnu visinu od 0,9 nm (tablica 15). Smanjenje broja otoka nastalih nakon uranjanja čistog supstrata Au(111) u otopine spojeva **1** i **2** niže koncentracije ($c = 1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) na 24 sata može se pripisati smanjenoj tendenciji spojeva **1** i **2** da tvore dimere pri tim uvjetima.



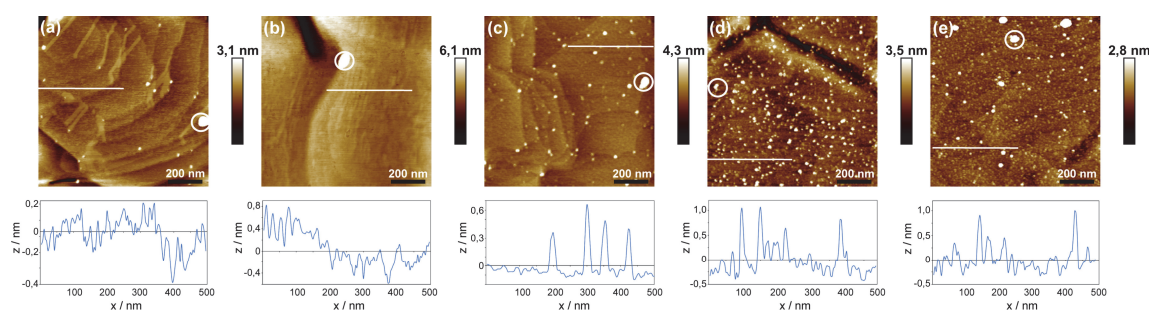
Slika 78. $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ AFM slike (a) površine čistog supstrata Au(111), (b) filмова nastalih uranjanjem čistog supstrata Au(111) u otopinu spoja **2** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na 24 sata i (c) filмова nastalih uranjanjem čistog Au(111) u otopinu spoja **2** koncentracije $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ na 24 sata. Ispod svake AFM slike prikazani su presjeci preko profila. Svjetlije izbočine (označene bijelim krugom) pripisuju se kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima te pripremi površine. Vrijednosti RMS hrapavosti, određene na površini $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ unutar terase iznose (a) $\text{RMS} = 0,31 \text{ nm}$, (b) $\text{RMS} = 2,65 \text{ nm}$ i (c) $\text{RMS} = 2,51 \text{ nm}$.

Preuzeto i prilagođeno prema ref.³¹

Na slici 79 su prikazane AFM slike snimljene prije uranjanja (slika 79a) i nakon uranjanja čistog supstrata Au(111) u otopinu spoja **1** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na 5 min (slika 79b), 30 min (slika 79c), 6 sati (slika 79d) i 15 sati (slika 79e). Nakon uranjanja supstrata Au(111) na samo 5 minuta u otopinu spoja **1** može se uočiti promjena morfologije površine te povećanje RMS hrapavosti s $0,54 \text{ nm}$ (čisti supstrat zlata) na $0,78 \text{ nm}$. Na AFM slici se mogu uočiti svjetlija i tamnija područja, čije razlike u visini iznose oko $0,5 \text{ nm}$ (slika 79b). Svjetlija područja se mogu pripisati nastalim neuređenim jednoslojevima i/ili dvoslojevima spoja **1** dok tamnija područja vjerojatno prikazuju nepokrivenu površinu zlata ili se na njima nalaze molekule spoja **1** polegnute na površinu. S povećanjem vremena adsorpcije može se uočiti sve veća pokrivenost površine otocima. Nakon uranjanja supstrata Au(111) u otopinu spoja **1** na 30 min, dolazi do povećanja RMS hrapavosti na $0,86 \text{ nm}$ te pojave izoliranih otoka promjera između 15 i 30 nm i prosječne visine oko $0,8 \text{ nm}$ (slika 79c). Na temelju ranije dobivenih rezultata, nastali otoci su i u ovom slučaju pripisani dvoslojevima spoja **1** dok je ostatak površine zlata vjerojatno pokriven jednoslojevima spoja **1**.^{21,22,85} S povećanjem vremena adsorpcije, povećava se i broj

nastalih otoka kao i njihova visina (slike 79d i 79e, tablica 15). Dobro slaganje visina otoka s teorijskom duljinom molekule **1** je dodatna potvrda da otoci vjerojatno odgovaraju nastalim dvoslojevima spoja **1**. Također se može uočiti i povećanje RMS hrapavosti na 1,26 nm pri vremenu adsorpcije od 6 sati te na 1,29 nm pri vremenu adsorpcije od 15 sati.

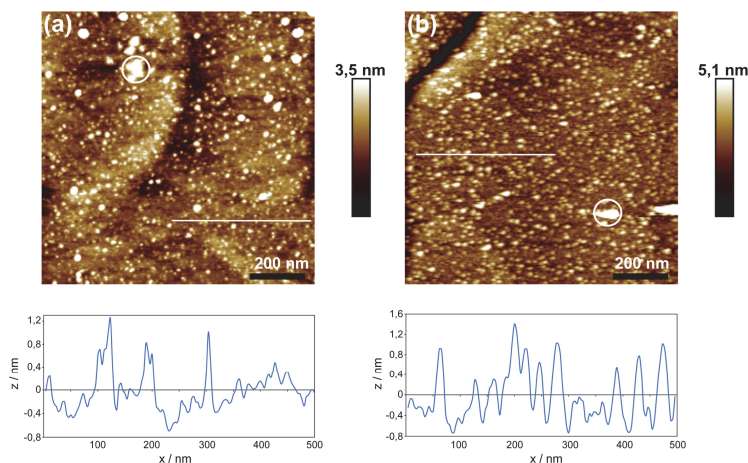
Slični rezultati dobiveni su i nakon uranjanja čistog supstrata Au(111) u otopinu spoja **2** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na 5 minuta, 30 minuta, 6 sati i 15 sati (slika D152). S porastom vremena adsorpcije, može se uočiti sve veći broj otoka čije visine su u dobrom slaganju s teorijskom vrijednosti duljine molekule spoja **2** (tablica 15) te se mogu pripisati nastalim dvoslojevima. Dobiveni rezultati su također u dobrom slaganju s rezultatima određenim elipsometrijskim mjerenjima.



Slika 79. Usporedba $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ AFM slika (a) čistog supstrata Au(111) i filmova nastalih uranjanjem čistog supstrata Au(111) u otopinu spoja **1** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na (b) 5 min, (c) 30 min, (d) 6 sati i (e) 15 sati. Ispod svake AFM slike prikazani su presjeci preko profila. Svjetlije izbočine (označene bijelim krugom) pripisuju se kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima te pripremi površine. Vrijednosti RMS hrapavosti, određene na površini $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ unutar terase iznose (a) $\text{RMS} = 0,54 \text{ nm}$, (b) $\text{RMS} = 0,78 \text{ nm}$, (c) $\text{RMS} = 0,86 \text{ nm}$, (d) $\text{RMS} = 1,26 \text{ nm}$ i (e) $\text{RMS} = 1,29 \text{ nm}$. Preuzeto i prilagođeno prema ref.³¹

U nastavku je istražen utjecaj temperature na morfologiju površine filmova spojeva **1** i **2** na Au(111). Nakon uranjanja čistog supstrata Au(111) u otopinu spoja **1** ili **2** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na 24 sata pri sobnoj temperaturi, nastali film je dodatno zagrijavan 1 sat u otopini na temperaturi od 323 K. AFM slike nastalih filmova spojeva **1** i **2** prikazane su na slici 80. Može se primijetiti da nije došlo do značajne promjene u morfologiji površine uslijed zagrijavanja. Na AFM slikama se ponovno mogu uočiti otoci čiji promjeri iznose između 15 i

30 nm dok su njihove visine u dobrom slaganju s teorijskim duljinama molekula **1** i **2** (slika 80 i tablica 15) iz čega se može zaključiti da nastali otoci vjerojatno odgovaraju domenama dvoslojeva. Vrijednosti RMS hrapavosti filmova spojeva **1** i **2** nastalih nakon zagrijavanja na 323 K nisu značajno veće od RMS vrijednosti filmova pripremljenih bez zagrijavanja te iznose 2,82 nm za spoj **1** odnosno 2,88 nm za spoj **2**, što je dodatna potvrda da povišena temperatura nema značajnog utjecaja na karakteristike filmova spojeva **1** i **2** na Au(111).



Slika 80. 1 μm x 1 μm AFM slike filmova nastalih nakon uranjanja čistog supstrata Au(111) u otopinu spoja (a) **1** i (b) **2** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na 24 sata na sobnoj temperaturi te 1 sat na 323 K. Ispod svake AFM slike prikazani su presjeci preko profila. Svjetlije izbočine (označene bijelim krugom) pripisuju se kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima te pripremi površine. Vrijednosti RMS hrapavosti, određene na površini $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ unutar terase iznose (a) $\text{RMS} = 2,82 \text{ nm}$ i (b) $\text{RMS} = 2,88 \text{ nm}$. Preuzeto i prilagođeno prema ref.³¹

Tablica 15. Prosječne visine otoka određene iz presjeka preko profila na AFM slikama filmova spojeva **1** i **2** na Au(111). Filmovi su pripremljeni uranjanjem čistog supstrata Au(111) u otopinu spoja **1** ili **2** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na 5 min, 30 min, 6 sati, 15 sati i 24 sata te u otopinu spojeva **1** ili **2** koncentracije $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ na 24 sata.

| vrijeme | spoj 1 | spoj 2 |
|----------------------|-------------|-------------|
| | visina (nm) | visina (nm) |
| 30 min | 0,8 | 1,1 |
| 6 sati | 0,9 | 1,2 |
| 15 sati | 0,9 | 1,4 |
| 24 sata | 0,9 | 1,3 |
| 24 sata ^a | 0,9 | 1,3 |
| 24 sata ^b | 1,0 | 1,4 |

^a Filmovi spojeva **1** i **2** pripremljeni su uranjanjem čistog supstrata Au(111) u otopinu koncentracije $c = 1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

^b Filmovi spojeva **1** i **2** pripremljeni su uranjanjem čistog supstrata Au(111) u otopinu koncentracije $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na 24 sata nakon čega su zagrijavani 1 sat na 323 K

4.4.3. STM mikroskopija

Kako bi se detaljnije proučile lokalne strukturne karakteristike filmova i utjecaj vremena na nastajanje jednoslojeva i dvoslojeva nitrozo spojeva **1** i **2** na površini Au(111), provedena su mjerenja STM mikroskopijom. Filmovi nitrozo spoja **1** na površini Au(111) dobiveni nakon uranjanja supstrata zlata u otopinu spoja **1** ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) na 24 sata istraženi su uz pomoć STM mikroskopije ranije.²¹ Na snimljenim STM slikama jasno su opažene domene različitih visina koje su pripisane jednoslojevima i dvoslojevima spoja **1** na Au(111). Uspješno je postignuto molekulsko razlučivanje unutar domena jednoslojeva i dvoslojeva te je ustanovljeno da se molekule spoja **1** organiziraju u heksagonsku rešetku. Unutar jednoslojeva je uočena Moiré superstruktura s periodičnosti od 1,5 nm te je predložena heksagonska $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ struktura. U slučaju dvoslojeva spoja **1** na Au(111) također je uočeno samoudruživanje u heksagonske strukture, ali s manjom periodičnosti u usporedbi s jednoslojevima.

Filmovi nitrozo spojeva **1** i **2** na Au(111) su za STM mjerenja pripremljeni na isti način kao i za elipsometrijska i AFM mjerenja. Čisti supstrat Au(111) uronjen je u otopinu spoja **1** ili **2**, $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, na 5 minuta, 30 minuta, 6 sati, 15 sati i 24 sata. Po isteku određenog vremena, supstrat je izvađen iz otopine, temeljito ispran otapalom, osušen pod strujom argona te je proučavan STM mikroskopijom. Reprezentativne STM slike filmova spoja **2** na Au(111),

nastalih nakon uranjanja supstrata zlata u otopinu na 5 minuta, 30 minuta, 6 sati, 15 sati i 24 sata prikazane su na slici 81. Na slikama 81a i 81b, koje prikazuju STM slike filmova spoja **2** nastalih nakon 5 minuta, mogu se uočiti domene različitih visina, slično kao i kod slika dobivenih AFM mikroskopijom. Više domene javljaju se kao otoci (slika 81a) visina većih od 2,4 Å (slika 81c). Iz literature je poznato da adsorpcijom organosumporovih molekula (npr. alkantiola) na površinu Au(111) dolazi do rekonstrukcije površine Au(111) i nastanka adatomska zlata visine 2,4 Å, što odgovara monoatomske stepenici na Au(111).¹¹⁶ Budući da su nastale domene viših visina od adatomska zlata, one vjerojatno odgovaraju nastalim adatomima zlata na koje su vezane molekule spoja **2**. Iz presjeka preko profila (slika 81c) vidljiva je dodatna korugacija, što je još jedan pokazatelj da se na njihovoj površini vjerojatno nalaze vezane molekule spoja **2**. Tamnije domene, tj. područja nižih visina, vjerojatno odgovaraju nepokrivenoj površini Au(111) ili molekulama spoja **2** polegnutima na površinu Au(111).

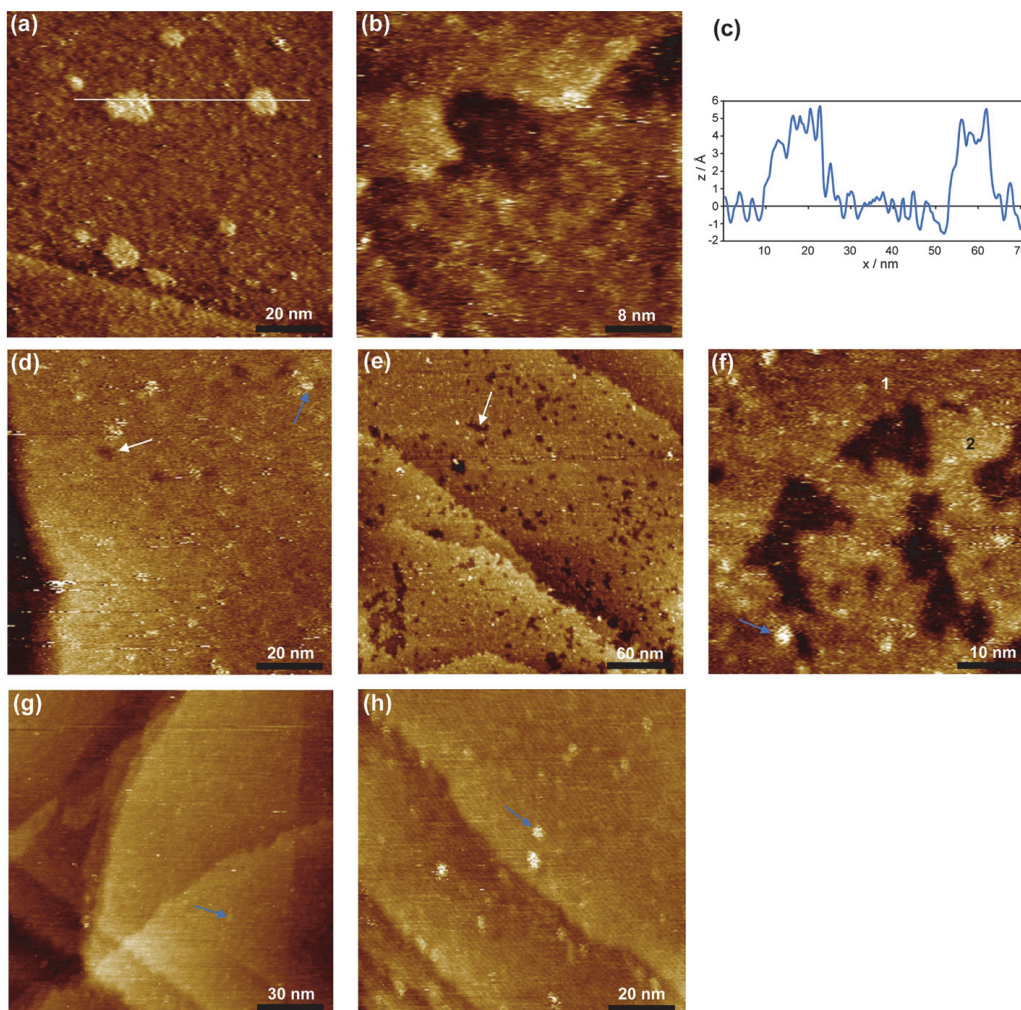
Na slikama 81d, 81e i 81f prikazane su STM slike filmova spoja **2** na površini Au(111) nastalih nakon 30 minuta (slika 81d) i 6 sati (slike 81e i 81f). Na STM slikama se mogu uočiti male praznine u sloju zlata, tj. vakancije (označene bijelom strelicom na slikama 81d i 81e), promjera 2 do 7 nm te dubine od oko 2,4 Å. Pojava takvih defekata karakteristična je kod vezanja molekula s tiocijanatnom, disulfidnom ili tiolnom skupinom na površinu zlata preko kemijske veze S–Au pri čemu dolazi do rekonstrukcije površine Au(111).¹⁶⁰ Slično kao i nakon 5 minuta, nakon 30 minuta i 6 sati također se mogu uočiti domene viših visina (označene s plavom strelicom), koje se mogu pripisati adatomima zlata prekrivenim molekulama spoja **2**. Na slici 81f prikazana je STM slika filmova spoja **2** nastalih nakon 6 sati, snimljena na jednoj terasi zlata. Na slici se jasno mogu vidjeti domene različitih visina, označene s brojevima **1** i **2**. Slična morfologija površine opažena je i ranije na STM slikama filmova aromatskih nitrozo i dinitrozo spojeva na Au(111).^{21,22} U skladu s navedenim literaturnim rezultatima, domene **1** mogu se pripisati samoudruženim jednoslojevima spoja **2** na površini Au(111) dok se domene **2** mogu pripisati samoudruženim dvoslojevima spoja **2** na Au(111).²¹ Dodatno se mogu uočiti i domene više od 2,4 Å (označene s plavom strelicom) koje vjerojatno odgovaraju adatomima zlata na koje su dodatno vezane monomerne i dimerne molekule spoja **2**.

Na STM slikama snimljenim nakon uranjanja supstrata Au(111) u otopinu spoja **2** na 15 sati i 24 sata (slike 81g i 81h), više se ne uočavaju praznine u molekulskom sloju iz čega se može zaključiti da nakon duljeg vremena adsorpcije dolazi do potpune prekrivenosti površine Au(111) s molekulama spoja **2**. Također se mogu uočiti izolirane domene većih visina

(označene plavim strelicama) koje vjerojatno odgovaraju dvoslojevima molekula spoja **2**, budući da su nižih visina od 2 Å.

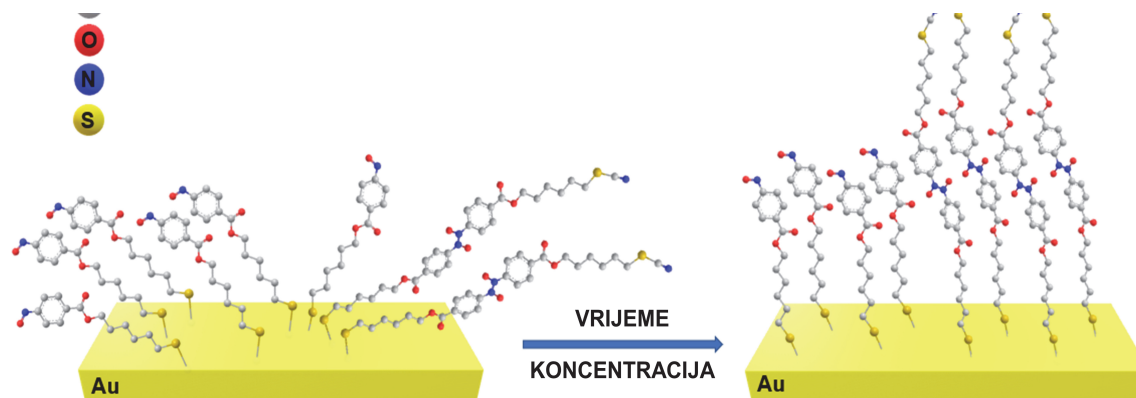
Iako molekule spoja **2** sadrže dugačke ugljikovodične lance te je bilo očekivano da će tvoriti uređene strukture jednoslojeva i dvoslojeva na površini Au(111), nažalost STM mikroskopijom nije postignuto molekulsko razlučivanje, usprkos mnogobrojnim pokušajima. Moguće je da je došlo do pomicanja drugog, slabije vezanog molekulskog sloja uslijed interakcija s STM vrhom tijekom snimanja, unatoč tome što su snimanja provedena pri niskim strujama tuneliranja. Uz to, snimanja su provedena pri ambijentalnim uvjetima pri čemu je STM vrh bio podložan utjecaju visoke buke, toplinskom pomaku i ostalim vanjskim efektima što značajno umanjuje mogućnost postizanja molekulskog razlučivanja. Međutim, dobiveni rezultati su u vrlo dobrom slaganju s rezultatima dobivenim elipsometrijskim i AFM mjerenjima te ukazuju da dolazi do nastanka i jednoslojeva i dvoslojeva spojeva **1** i **2** na površini Au(111).

STM mikroskopija je korištena i kako bi se dodatno istražio utjecaj temperature na strukturne karakteristike i morfologiju filmova spojeva **1** i **2** na površini Au(111), budući da je iz literature poznato da naknadno zagrijavanje (engl. *post-annealing*) filmova može smanjiti defekte i povećati njihovu kvalitetu.^{120,161,162} Eksperimenti su provedeni na isti način kao i za AFM mjerenja, a dobiveni rezultati su vrlo slični. Usporedbom STM slika filmova spojeva **1** i **2** na površini Au(111) nastalih uranjanjem supstrata zlata u otopinu odgovarajućeg spoja na 24 sata uz dodatno zagrijavanje filmova u otopini 1 sat na 323 K i STM slika filmova bez dodatnog zagrijavanja nije uočena značajna razlika u morfologiji površine.



Slika 81. Reprezentativne STM slike filmova nastalih nakon uranjanja čistog supstrata Au(111) u otopinu spoja **2** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na (a) 5 minuta (veličina slike $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$), (b) 5 minuta (veličina slike $40 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$), (d) 30 minuta (veličina slike $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$), (e) 6 sati (veličina slike $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$), (f) 6 sati (veličina slike $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$), (g) 15 sati (veličina slike $150 \text{ nm} \times 150 \text{ nm}$) i (h) 24 sata (veličina slike $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$). Presjek preko profila (bijela crta) prikazan je pod (c). Bijele strelice prikazuju vakancije na površini zlata, dok plave strelice prikazuju adatome zlata. Oznaka **1** označuje područje jednoslojeva spoja **2**, dok oznaka **2** označuje područje dvoslojeva spoja **2** na površini Au(111). Preuzeto i prilagođeno prema ref.³¹

Na temelju rezultata dobivenih elipsometrijom te AFM i STM mikroskopijom predložen je model nastanka jednoslojeva i dvoslojeva aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111) (slika 82) u ovisnosti o koncentraciji otopine i vremenu adsorpcije. Dobiveni rezultati dovode do zaključka da duljim vremenom adsorpcije i pri višim koncentracijama nastaju uređeniji jednoslojevi aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111) te da se povećava tendencija nitrozo spojeva da dimeriziraju, tj. da tvore dvoslojeve na površini Au(111).



Slika 82. Predloženi model nastanka jednoslojeva i dvoslojeva aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111). Prema modelu, do nastanka uređenijih jednoslojeva, ali i većeg udjela dvoslojeva dolazi s povećanjem koncentracije otopine te s duljim vremenom adsorpcije. Preuzeto i prilagođeno prema ref.³¹

4.5. Azodioksidni filmovi na površini Au(111)

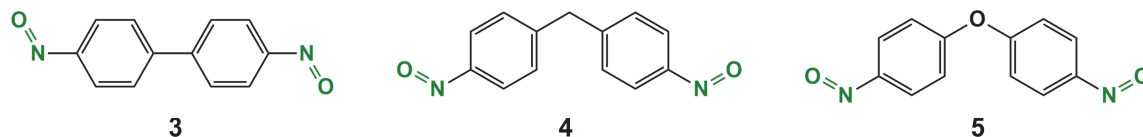
Kao što je ranije opisano, aromatski C-nitrozo spojevi koji u svojoj strukturi sadrže dvije ili više nitrozo skupina mogu se međusobno povezivati u azodioksidne polimerne lance ili mreže. S obzirom da je nedavno ustanovljeno da neki aromatski dinitrozo spojevi imaju zanimljiva elektronska svojstva, povezivanjem dinitrozo spojeva u azodioksidne filmove na površini Au(111) mogli bi se dizajnirati novi funkcionalni materijali s potencijalnom primjenom u organskim elektroničkim uređajima.^{19,20} U svrhu provođenja preliminarnih istraživanja mogućeg nastanka azodioksidnih filmova na površini Au(111), ranije opisani rezultati istraživanja nastanka jednoslojeva i dvoslojeva aromatskih C-nitrozo spojeva na Au(111) u ovisnosti o različitim eksperimentalnim uvjetima iskorišteni su za pripremu modificiranog supstrata zlata na koji je vezan jednosloj nitrozo spoja **1**.

Modificirani supstrat zlata pripremljen je na način da je čisti supstrat Au(111) uronjen u otopinu spoja **1**, koncentracije 1×10^{-3} mol dm⁻³, na 1 sat, a potom je izvađen iz otopine, temeljito ispran otapalom i osušen u struji argona. Tako pripremljeni modificirani supstrat zlata trebao bi sadržavati uglavnom jednoslojeve spoja **1**, s molekulama vezanima na površinu Au(111) preko kovalentne veze S–Au te sa slobodnim nitrozo skupinama na svojim krajevima. Slobodne nitrozo skupine omogućuju interakcije s molekulama dinitrozo spojeva iz otopine preko azodioksidnih veza.

Za dizajn azodioksidnih filmova na površini Au(111), koji bi mogli nastati interakcijama slobodnih nitrozo skupina jednosloja spoja **1** na Au(111) i aromatskih dinitrozo spojeva, odabrana su tri različita dinitrozo derivata: 4,4'-dinitrozobifenil (spoj **3**), bis(4-nitrozofenil)metan (spoj **4**) i 4,4'-oksibis(nitrozobenzen) (spoj **5**) (slika 83), koji su sintetizirani prema ranije opisanom literaturnom postupku te je njihova struktura potvrđena IR spektroskopijom i spektroskopijom NMR u otopini (slike D153–D161).^{26,27} Iz snimljenih IR spektara dinitrozo spojeva **3–5** može se zaključiti da je spoj **3** u čvrstom stanju izoliran u obliku *E*-azodioksida, spoj **4** kao monomer, a spoj **5** kao smjesa monomera i *Z*-azodioksida. Spektri ¹H i ¹³C NMR dinitrozo spojeva **3–5** pokazali su da se sva tri spoja u otopini pri sobnoj temperaturi nalaze u obliku monomera.

Azodioksidni filmovi dinitrozo spojeva na Au(111) pripremljeni su na način da je modificirani supstrat zlata uronjen u otopinu spoja **3**, **4** ili **5**, koncentracije 1×10^{-3} mol dm⁻³, na 24 sata ili 72 sata. Po isteku određenog vremena, supstrat zlata izvađen je iz otopine,

temeljito ispran otapalom, osušen u inertnoj atmosferi, a zatim su debljina i morfologija nastalih filmova proučavane elipsometrijom i AFM mikroskopijom.



Slika 83. Strukture dinitrozo spojeva 4,4'-dinitrozobifenila (spoj **3**), bis(4-nitrozofenil)metana (spoj **4**) i 4,4'-oksibis(nitrozobenzena) (spoj **5**).

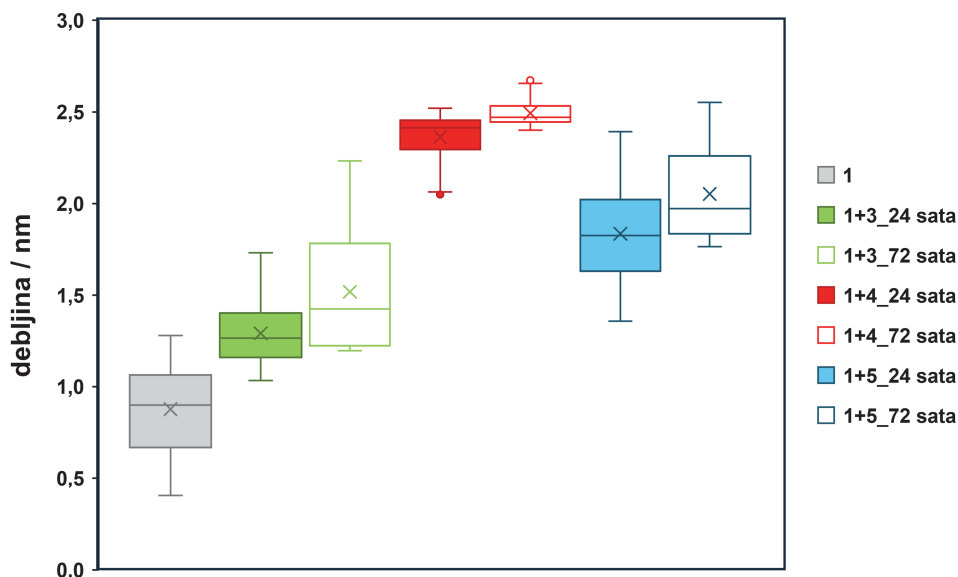
4.5.1. Elipsometrija

Prosječna debljina nastalih filmova na površini Au(111) mjerena je elipsometrijom. Prvo su izmjerene elipsometrijske debljine filmova spoja **1** na površini Au(111) nastalih nakon uranjanja supstrata zlata u otopinu spoja **1**, $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, na 1 sat (modificirani supstrat zlata). Izmjerene vrijednosti kreću se od 0,4 do 1,3 nm, a srednja vrijednost iznosi 0,9 nm (slika 84). Određene elipsometrijske debljine su u vrlo dobrom slaganju s teorijskom duljinom molekule **1** iz čega se može zaključiti da se molekule spoja **1** na modificiranom supstratu zlata vjerojatno većinom nalaze u obliku nitrozo monomera. Međutim, veće debljine filmova izmjerene na pojedinim područjima, kao i rezultati opisani u prethodnom poglavlju, ukazuju na mogućnost nastanka azodioksidnih dvoslojeva spoja **1** na pojedinim područjima.

Debljine filmova nastalih uranjanjem modificiranog supstrata zlata u otopinu aromatskih dinitrozo spojeva **3**, **4** i **5** na 24 sata također su određene elipsometrijom (slika 84). Iz dobivenih rezultata može se vidjeti da su debljine filmova sva tri dinitrozo spoja veće od debljine izmjerene za modificirani supstrat zlata s vezanim nitrozo spojem **1**. Na temelju izmjerenih vrijednosti može se zaključiti da slobodne nitrozo skupine jednoslojeva spoja **1** na površini Au(111) vjerojatno tvore azodioksidne veze sa slobodnim molekulama spojeva **3–5** iz otopine, tj. da dolazi do nastanka azodioksidnih oligomera ili polimera na površini Au(111).

Kako bi se dodatno ispitao utjecaj vremena na nastanak azodioksidnih filmova na površini Au(111), izmjerena je i elipsometrijska debljina filmova nastalih nakon uranjanja modificiranog supstrata zlata u otopinu spojeva **3–5** na 72 sata. Za sve istraživane dinitrozo spojeve dobivene su veće vrijednosti debljina filmova nakon 72 sata u odnosu na 24 sata (slika 84), iz čega se može zaključiti da duljim vremenom adsorpcije dolazi do povezivanja većeg broja molekula dinitrozo spojeva u azodioksidne filmove na površini Au(111). Usporedbom izmjerenih debljina filmova dinitrozo spojeva **3–5** na površini Au(111) može se primijetiti da

su najveće vrijednosti dobivene za spoj **4**, a najmanje za spoj **3**. Budući da je IR spektroskopijom utvrđeno da je spoj **4** i u čvrstom stanju prisutan kao monomer, njegova topljivost u otopini pri sobnoj temperaturi je vjerojatno puno bolja u odnosu na topljivost spoja **3** koji se u čvrstom stanju nalazi u obliku *E*-azodioksida pa samim time molekule spoja **4** lakše dolaze u interakciju sa slobodnim nitrozo skupinama spoja **1**. IR spektroskopijom također je utvrđeno da se spoj **5** u čvrstom stanju, osim u dominantnom monomernom obliku, nalazi i u obliku *Z*-azodioksida. Veći udio monomernog oblika može se objasniti elektron-donirajućim supstituentom, tj. atomom kisika kojim su povezana dva fenilna prstena u strukturi spoja **5**. Zbog elektron-donirajućeg supstituenta u *para*-položaju u odnosu na nitrozo skupinu, dimerizacija spoja **5** može biti otežana zbog utjecaja kinoidne rezonancijske strukture. No, vrijednosti izmjerenih debljina filmova spoja **5** na površini Au(111) dovode do zaključka da spoj **5** ipak tvori azodioksidge na površini Au(111). Dobiveni rezultati su u slaganju s literaturnim podacima prema kojima spoj **5** može tvoriti azodioksidge u čvrstom stanju i u otopini.²⁷ Međutim, izmjerene elipsometrijske debljine azodioksidnih filmova spojeva **3–5** na površini Au(111) su relativno niske te iznose od 1,0 do 2,7 nm. Navedeni rezultati upućuju na činjenicu da su nastali azodioksidni filmovi vjerojatno građeni od manjeg broja dinitrozo podjedinica ili da su oligomerni lanci značajno nagnuti u odnosu na normalu na površinu. Također, potrebno je napomenuti da su elipsometrijom izmjerene samo prosječne debljine nastalih filmova, na području od oko 1 μm x 1 μm. Kako bi se dobio uvid u morfologiju i topografiju nastalih azodioksidnih filmova na površini Au(111) na nanoskali dodatno su provedena i AFM mjerenja.

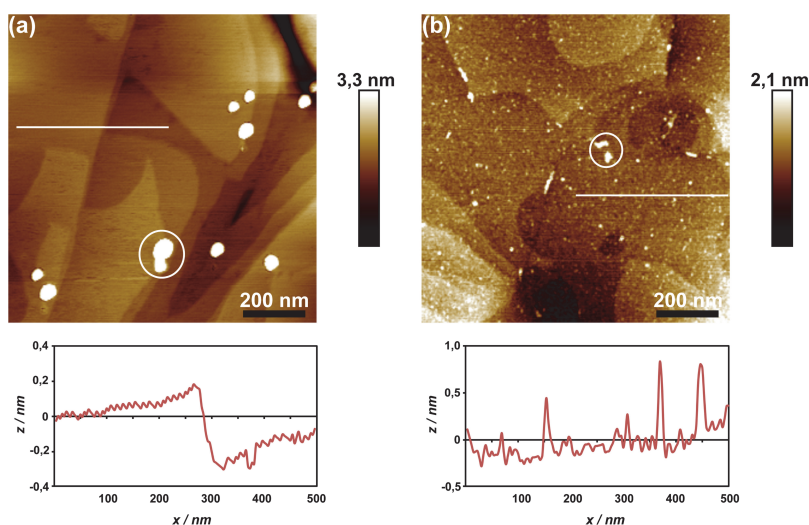


Slika 84. Elipsometrijske debljine filmova nastalih nakon uranjanja čistog supstrata zlata u otopinu spoja **1** ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) na 1 sat (modificirani supstrat zlata) te nakon uranjanja modificiranog supstrata zlata u otopinu dinitrozo spojeva **3** (**1 + 3**), **4** (**1 + 4**) ili **5** (**1 + 5**) koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na 24 i 72 sata. Srednje vrijednosti označene su s **x**, a vrijednosti koje odstupaju od prosječnih s **o**. Preuzeto i prilagođeno prema ref.³²

4.5.2. AFM mikroskopija

AFM mikroskopijom je prvo istražena morfologija i topografija površine modificiranog supstrata zlata. Usporedbom morfologije čistog supstrata Au(111) (slika 85a) i morfologije modificiranog supstrata Au(111) (slika 85b), može se uočiti značajna razlika. Kod čistog supstrata Au(111) vidljive su ravne terase zlata, karakteristične za (111) površinu. Na terasama se može uočiti samo nekoliko viših izbočina (označene bijelim krugom na slici 85a) koje se mogu pripisati kontaminaciji površine pri ambijentalnim uvjetima te pripremi podloge zlata. Na AFM slici modificiranog supstrata zlata, snimljenoj nakon uranjanja čistog supstrata Au(111) u otopinu spoja **1** ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) na 1 sat, može se uočiti pojava manjih otoka (slika 85b). Na temelju prethodnih istraživanja filmova spoja **1** na površini Au(111) u ovom radu, ali i literaturno dostupnih rezultata, nastali otoci mogu se pripisati dvoslojevima spoja **1**, dok su područja između otoka vjerojatno prekrivena jednoslojevima spoja **1**.²¹ Iz presjeka preko profila određena je prosječna visina otoka te je ona u vrlo dobrom slaganju s ranije navedenom pretpostavkom, tj. odgovara teorijskoj duljini molekule spoja **1**. Također se može primijetiti da je površina modificiranog supstrata zlata rjeđe pokrivena otocima te da su nastali otoci manjih

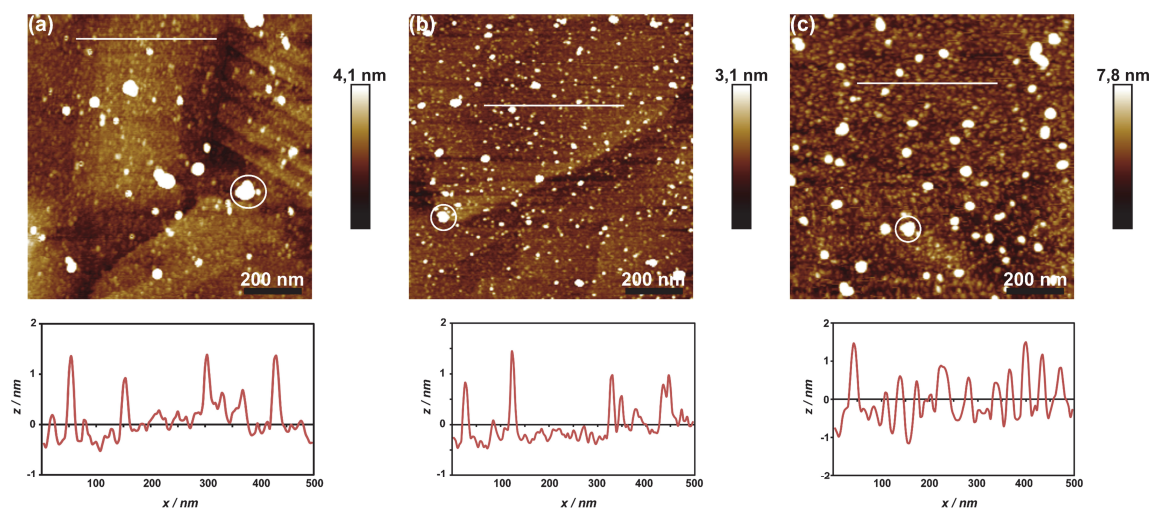
promjera nego u slučaju duljeg vremena adsorpcije (npr. 6 sati ili 15 sati, slika 79). RMS hrapavost filma (0,84 nm) dobivenog uranjanjem supstrata zlata u otopinu spoja **1** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na 1 sat veća je u odnosu na čisto zlato (0,38 nm), a manja u odnosu na RMS hrapavost filmova nastalih duljim vremenom uranjanja supstrata Au(111) u otopinu spoja **1** (slika 79). Navedeni rezultati dovode do zaključka da je uspješno pripremljen modificirani supstrat zlata koji uglavnom sadrži jednoslojeve spoja **1** sa slobodnim nitrozo skupinama na međupovršini.



Slika 85. $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ AFM slike (a) površine čistog supstrata Au(111) i (b) filmova spoja **1** pripremljenih uranjanjem čistog supstrata Au(111) u otopinu spoja **1** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na 1 sat (modificirani supstrat zlata). Presjeci preko profila označenih bijelim linijama prikazani su ispod svake AFM slike. Svjetlije izbočine (označene bijelim krugom) pripisuju se kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima te pripremi površine. RMS hrapavosti, određene na površini $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ unutar terase iznose (a) $\text{RMS} = 0,38 \text{ nm}$ i (b) $\text{RMS} = 0,84 \text{ nm}$. Preuzeto i prilagođeno prema ref.³²

AFM slike azodioksidnih filmova spojeva **3–5** pripremljenih uranjanjem modificiranog supstrata zlata u otopinu odgovarajućeg dinitrozo spoja ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) na 24 sata prikazane su na slici 86. Na AFM slikama se može uočiti značajna promjena u morfologiji površine u odnosu na modificirani supstrat zlata, što se može vidjeti i iz RMS hrapavosti koje za azodioksidne filmove spojeva **3–5** redom iznose 3,66 nm, 4,47 nm i 4,05 nm. U usporedbi s AFM slikom modificiranog supstrata zlata (slika 85b), na AFM slikama azodioksidnih filmova

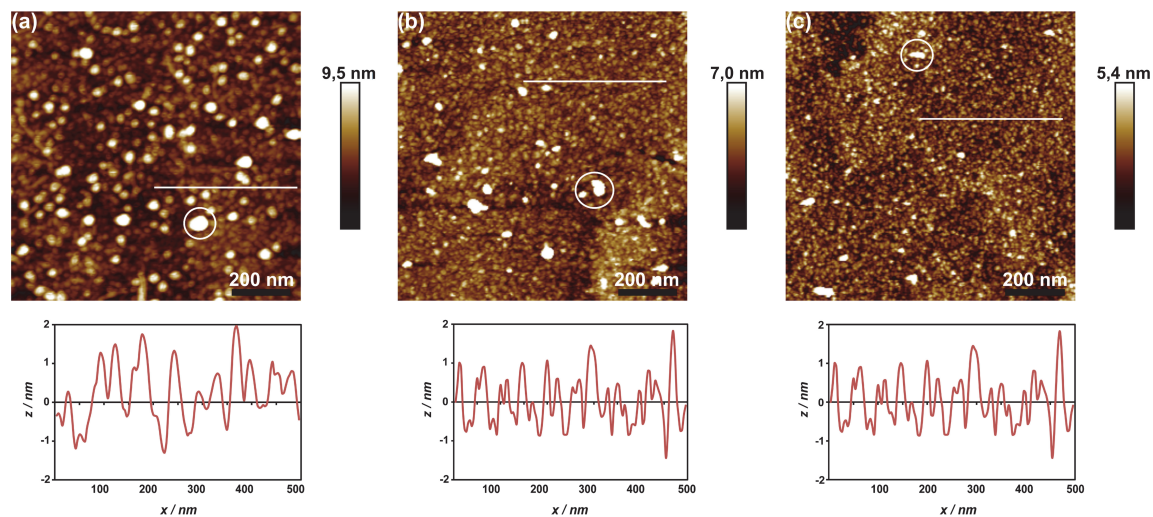
spojeva **3–5** (slika 86) može se uočiti značajno povećanje broja nastalih otoka. Iz presjeka preko profila ustanovljeno je da su otoci viši (od 1 do 2 nm), kao i šireg promjera u odnosu na otoke sa slike 85b. Dobiveni rezultati su u dobrom slaganju s elipsometrijskim rezultatima te se može zaključiti da otoci vjerojatno odgovaraju nastalim azodioksidnim oligomerima spojeva **3–5** na površini Au(111). Na slikama 86a–86c također se mogu uočiti izbočine viših visina (označene bijelim krugom), kao i u prethodnim primjerima, koje se mogu pripisati kontaminaciji površine pri ambijentalnim uvjetima te pripremi podloge zlata.



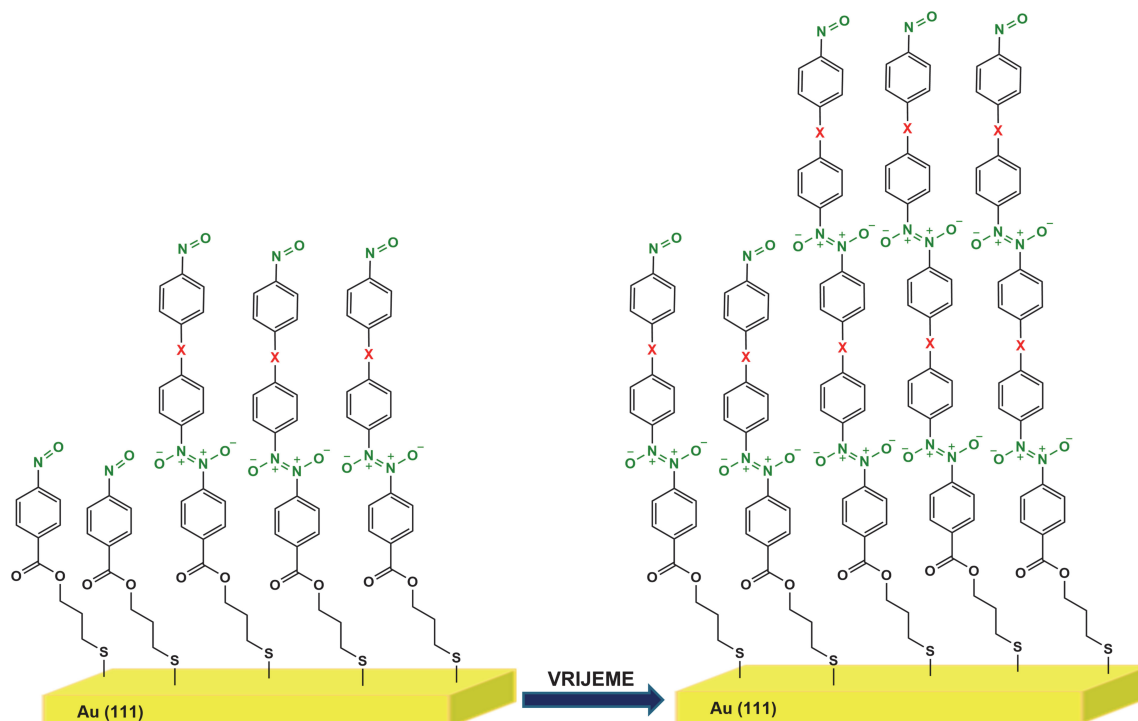
Slika 86. 1 μm x 1 μm AFM slike filmova pripremljenih uranjanjem modificiranog supstrata zlata u otopinu spoja (a) **3**, (b) **4** ili (c) **5** koncentracije 1×10^{-3} mol dm^{-3} na 24 sata. Ispod svake AFM slike prikazani su presjeci preko profila. Svjetlije izbočine (označene bijelim krugom) pripisuju se kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima te pripremi površine. RMS hrapavosti, određene na površini $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ unutar terase iznose (a) RMS = 3,66 nm, (b) RMS = 4,47 nm i (c) RMS = 4,05 nm. Preuzeto i prilagođeno prema ref.³²

Nakon uranjanja modificiranog supstrata zlata u otopinu dinitrozo spojeva **3** (slika 87a), **4** (slika 87b) i **5** (slika 87c) koncentracije 1×10^{-3} mol dm^{-3} na 72 sata, može se uočiti još značajnija promjena u morfologiji površine. Na AFM slikama tako pripremljenih filmova može se opaziti gotovo potpuna prekrivenost površine zlata otocima. Iz presjeka preko profila određen je raspon visina otoka te on iznosi od 1 do 3 nm. Vrijednosti RMS hrapavosti azodioksidnih filmova nastalih nakon uranjanja modificiranog supstrata zlata u otopinu odgovarajućeg dinitrozo spoja na 72 sata, također su se povećale u odnosu na RMS vrijednosti filmova formiranih nakon 24 sata te redom iznose 5,08 nm, 6,84 nm i 6,16 nm. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da

se duljim vremenom adsorpcije povećava tendencija aromatskih dinitrozo spojeva **3–5** da tvore azodioksidne oligomere na površini Au(111) što je u skladu s elipsometrijskim podacima. Predloženi model nastanka azodioksidnih filmova na površini Au(111) prikazan je na slici 88.



Slika 87. $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ AFM slike filmova pripremljenih uranjanjem modificiranog supstrata zlata u otopinu spoja (a) **3**, (b) **4** ili (c) **5** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na 72 sata. Ispod svake AFM slike prikazani su presjeci preko profila. Svjetlije izbočine (označene bijelim krugom) pripisuju se kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima te pripremi površine. RMS hrapavosti, određene na površini $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ unutar terase iznose (a) $\text{RMS} = 5,08 \text{ nm}$, (b) $\text{RMS} = 6,84 \text{ nm}$ i (c) $\text{RMS} = 6,16 \text{ nm}$. Preuzeto i prilagođeno prema ref.³²



X = -, CH₂ ili O

Slika 88. Predloženi model nastanka azodioksidnih filmova na površini Au(111). Prema modelu, s porastom vremena povećava se i tendencija nastanka azodioksidnih filmova na površini Au(111).

§ 5. ZAKLJUČAK

U prvom dijelu ove doktorske disertacije istražen je utjecaj različitih metoda sinteza i polaznih građevnih jedinki na strukturalna i funkcionalna svojstva novosintetiziranih poroznih organskih polimera premoštenih azo vezama. Ukupno su sintetizirana i okarakterizirana 33 nova azo polimera (**AZO-B-P1–AZO-AD-P33**). Kako bi se ispitaio utjecaj različitih građevnih jedinki na finalna svojstva azo polimera, kao polazni monomeri u sintezi korišteni su različiti 2D i 3D aromatski nitro i/ili amino derivati s trifunkcionaliziranim (trifenilbenzen, trifeniltriazin, trifenilpiridin i trifenilamin) i tetrafunkcionaliziranim (tetrafeniletan, tetrafenilporfirin i tetrafeniladamantan) središnjim jedinicama. Za sintezu azo polimera **AZO-B-P1–AZO-AD-P33** korištene su tri različite sintetske metode: redukcija aromatskih nitro monomera uz cink ili natrijev tetrahidridoborat kao reducens, oksidacija aromatskih amino monomera katalizirana bakrovim(I) bromidom i reakcije kondenzacije aromatskih nitro i amino monomera u bazičnim uvjetima. Kod pripreme azo polimera reakcijama kondenzacije, osim osnovnih aromatskih nitro derivata s trifunkcionaliziranim i tetrafunkcionaliziranim središnjim jedinicama, korišteni su i strukturalno različiti, komercijalno dostupni, amino derivati: 1,4-fenilendiamin, benzidin, 4,4'-diaminodifenilmetan, 4,4'-oksidianilin, 4,4'-diaminodifeniletan, 4,4'-diaminobenzofenon, 4,4'-diaminodifenilsulfid i melamin.

Strukturalne karakteristike sintetiziranih azo polimera istražene su IR spektroskopijom, spektroskopijom NMR u čvrstom stanju te difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Analizom IR spektara ustanovljeno je da se kod svih azo polimera javljaju dvije nove vrpce slabijeg intenziteta koje se mogu pripisati vibracijama istezanja azo ($-N=N-$) veza. Iako njihov položaj malo varira, ovisno o vrsti polaznih građevnih jedinki, vrpce istezanja $-N=N-$ veza se kod svih novosintetiziranih azo polimera javljaju u području od 1470 do 1390 cm^{-1} . Nastanak azo veze dodatno je potvrđen spektroskopijom ^{13}C CP/MAS NMR. U spektrima ^{13}C CP/MAS NMR svih azo polimera javlja se signal pri približno $\delta \sim 150$ ppm koji odgovara ugljikovom atomu direktno vezanom na dušik iz azo veze ($-C-N=N-$). Analizom snimljenih difraktograma azo polimera **AZO-B-P1–AZO-AD-P33** ustanovljeno je da su svi sintetizirani polimeri amorfni spojevi. Dobiveni rezultati ukazuju da različite polazne građevne jedinice korištene za sintezu polimera kao i drugačiji reakcijski uvjeti tijekom sinteze nemaju značajnog utjecaja na strukturalna svojstva sintetiziranih azo polimera.

Termogravimetrijskom analizom polimera **AZO-B-P1-AZO-AD-P33** ustanovljeno je da svi azo polimeri imaju dobru termičku stabilnost te da se ona malo razlikuje ovisno o vrsti polaznih građevnih jedinica. Najbolju termičku stabilnost imaju polimeri s porfirinskom i adamantanskom središnjom jedinicom koji su stabilni do najmanje 260 °C, odnosno 280 °C, a najmanju polimeri s etenskom središnjom jedinicom koji su stabilni do najmanje 200 °C.

Vrijednosti specifičnih površina polimera **AZO-B-P1-AZO-AD-P33**, određene BET metodom iz snimljenih adsorpcijsko-desorpcijskih krivulja dušika, iznose od 0,05 do 608 m² g⁻¹. Dobiveni rezultati ukazuju na značajan utjecaj metode sinteze i vrste građevnih jedinica na svojstva poroznosti azo polimera. Kod azo polimera građenih od trifunkcionaliziranih središnjih jedinica, najbolji rezultati su dobiveni za azo polimere s piridinskom (**AZO-P-P17**; $S_{\text{BET}} = 606,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i triazinskom (**AZO-T-P9**; $S_{\text{BET}} = 350,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) središnjom jedinicom. Kao najbolja metoda za pripremu piridinskih azo polimera dobre poroznosti pokazala se oksidacija amino spoja **TAPP** uz bakrov(I) bromid kao katalizator, dok se kao najbolja metoda za pripremu poroznih triazinskih polimera pokazala redukcija nitro spoja **TNPT** uz NaBH₄ kao reducens. Metoda redukcije pokazala se dobrom i za sintezu azo polimera s aaminskom središnjom jedinicom čije vrijednosti BET specifičnih površina iznose do 125,4 m² g⁻¹, dok su vrijednosti specifičnih površina svih azo polimera s benzenskom središnjom jedinicom sintetiziranih u sklopu ove disertacije vrlo male, neovisno o vrsti sinteze ($S_{\text{BET}} = 0,41\text{--}2,40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Najveće vrijednosti BET specifičnih površina azo polimera građenih od tetrafunkcionaliziranih središnjih jedinica dobivene su za sustave s porfirinskim središnjim jedinicama (do 608 m² g⁻¹) te za azo polimer s adamantanskom središnjom jedinicom (**AZO-AD-P33**; $S_{\text{BET}} = 606,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Slično kao i kod azo polimera građenih od trifunkcionaliziranih središnjih jedinica, kao najbolja metoda sinteze azo polimera s adamantanskom središnjom jedinicom se u sklopu ove disertacije pokazala redukcija **TNPAD** uz Zn kao reducens. Reakcije kondenzacije nitro spoja **TNPAD** i različitih amino spojeva nisu se pokazale uspješnim za sintezu azo polimera s adamantanskom središnjom jedinicom, dok su reakcijama kondenzacije nitro spoja **TNPE** i različitih amino spojeva uspješno pripremljeni azo polimeri s etenskom središnjom jedinicom, međutim s vrlo malim vrijednostima specifičnih površina ($S_{\text{BET}} = 0,11\text{--}0,35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Suprotno očekivanjima temeljenim na prethodno opisanim rezultatima, metode redukcije nitro spojeva i oksidacije amino spojeva nisu se pokazale prikladnim za pripremu porfirinskih azo polimera dobre poroznosti. Tim reakcijama sintetizirani su azo polimeri **AZO-**

PR-P24–AZO-PR-P26 čije vrijednosti BET specifičnih površina iznose od 0,25 do 23,2 m² g⁻¹. Za sintezu azo polimera s porfirinskim središnjim jedinicama kao najbolje su se pokazale reakcije kondenzacije nitro spoja **TNPPR** i različitih amino spojeva pri bazičnim uvjetima. Tom metodom sintetizirani su azo polimeri **AZO-PR-P27–AZO-PR-P32** čije vrijednosti BET specifičnih površina iznose od 469,3 do 608 m² g⁻¹. Najveće vrijednosti su dobivene za azo polimer **AZO-PR-P27** (597,9 m² g⁻¹), **AZO-PR-P28** (593,6 m² g⁻¹) i **AZO-PR-P30** (586,2 m² g⁻¹), koji u svojoj strukturi sadrže fleksibilne poveznice (difenilmetansku, difeniletansku i difenilsulfonsku) te za azo polimer **AZO-PR-P31** (608,0 m² g⁻¹) koji sadrži melamin.

Zaključno, navedeni rezultati potvrđuju da odabir građevnih jedinki kao i metode sinteze ima značajan utjecaj na poroznost sintetiziranih azo polimera, čime je potvrđena jedna od temeljnih hipoteza istraživanja. Najveće vrijednosti BET specifičnih površina dobivene su za azo polimere s piridinskom (**AZO-P-P17**; 606,2 m² g⁻¹), porfirinskom (**AZO-PR-P31**; 608 m² g⁻¹) i adamantanskom središnjom jedinicom (**AZO-AD-P33**; 606,4 m² g⁻¹) dok su se kao najbolje metode za sintezu azo polimera dobre poroznosti u većini slučajeva pokazale metode redukcije odgovarajućih nitro spojeva ili oksidacije odgovarajućih amino spojeva. Iznimka su azo polimeri s porfirinskom središnjom jedinicom kod kojih su se kao najbolje pokazale reakcije kondenzacije nitro spoja **TNPPR** i različitih amino spojeva. U usporedbi s računalno određenim specifičnim površinama, eksperimentalno određene vrijednosti specifičnih površina sintetiziranih azo polimera su znatno manje. Velika odstupanja u vrijednostima eksperimentalno i računalno određenih specifičnih površina mogu se objasniti činjenicom da svi sintetizirani azo polimeri imaju amorfnu strukturu, dok računalna istraživanja pretpostavljaju uređene strukture.

Osim na poroznost azo polimera, odabir polaznih građevnih jedinki i metode sinteze utječu i na kapacitet azo polimera za adsorpciju CO₂. Odabranim azo polimerima izmjeren je kapacitet adsorpcije CO₂ te on iznosi od 15 do 42 mg g⁻¹ (pri ~ 306 K i 1 bar). Najveće vrijednosti dobivene su za azo polimere s porfirinskom središnjom jedinicom, **AZO-PR-P27** (41 mg g⁻¹), **AZO-PR-P28** (38 mg g⁻¹) i **AZO-PR-P31** (38 mg g⁻¹) te za azo polimer s adamantanskom središnjom jedinicom, **AZO-AD-P33** (42 mg g⁻¹). Dobar kapacitet adsorpcije CO₂ navedenih azo polimera vjerojatno je posljedica njihovih visokih vrijednosti BET specifičnih površina koje iznose od 593,6 do 608 m² g⁻¹. Međutim, izmjerene vrijednosti kapaciteta adsorpcije CO₂ kod pojedinih azo polimera s triazinskom, piridinskom,aminskom i porfirinskom središnjom jedinicom ukazuju da visoke vrijednosti BET specifičnih površina nisu nužan preduvjet za

dobar kapacitet adsorpcije CO₂. Na primjeru tih polimera vidljivo je da ukoliko su azo polimeri građeni od istih građevnih jedinki, njihov afinitet za adsorpciju CO₂ je sličan, neovisno o značajnim razlikama u vrijednostima BET specifičnih površina. To se može najbolje uočiti na primjeru azo polimera **AZO-T-P9** ($S_{\text{BET}} = 350,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i **AZO-T-P10** ($S_{\text{BET}} = 50,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), čiji su kapaciteti adsorpcije CO₂ gotovo jednaki te iznose 22 mg g^{-1} za **AZO-T-P9** i 21 mg g^{-1} za **AZO-T-P10**, unatoč vrlo različitim specifičnim površinama. Razlog tome je vjerojatno prisustvo heteroatoma (atoma dušika iz azo veza i triazinskih prstenova) u strukturi polimera koji doprinose uspostavljanju povoljnih interakcija između polimera i molekula CO₂. Računalno određene vrijednosti kapaciteta adsorpcije CO₂ za većinu azo polimera su u vrlo dobrom slaganju s eksperimentalno određenim vrijednostima, a najbolje podudaranje rezultata može se uočiti kod azo polimera s direktno povezanim piridinskim i porfirinskim središnjim jedinicama.

S obzirom na veliku specifičnu površinu i dobar kapacitet adsorpcije CO₂, nekoliko azo polimera sintetiziranih u sklopu ove disertacije (**AZO-PR-P27**, **AZO-PR-P28**, **AZO-PR-P31** i **AZO-AD-P33**) mogu se izdvojiti kao potencijalni kandidati za daljnja istraživanja selektivne adsorpcije CO₂ u odnosu na N₂ te za dizajn novih CO₂ adsorbensa s primjenom u industrijskim pogonima.

U drugom dijelu disertacije istražen je utjecaj koncentracije otopine, vremena adsorpcije i temperature na nastanak jednoslojeva i dvoslojeva aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111) elipsometrijom, AFM mikroskopijom i STM mikroskopijom. Za proučavanje nastanka jednoslojeva i dvoslojeva aromatskih C-nitrozo spojeva na Au(111) pripremljeni su nitrozo spojevi **1** i **2** s različitim duljinama ugljikovodičnih lanaca u *para*-položaju s obzirom na nitrozo skupinu. Prosječna debljina nastalih filmova na površini Au(111) određena je elipsometrijom. Ustanovljeno je da se debljina filmova povećava s porastom vremena adsorpcije iz čega se može zaključiti da uranjanjem supstrata Au(111) u otopinu nitrozo spojeva na dulje vrijeme nastaju uredniji filmovi, ali i da se povećava tendencija nitrozo spojeva da dimeriziraju u azodioksidi na površini Au(111). S druge strane, smanjenjem koncentracije otopine, dolazi i do smanjenja debljine nastalih filmova, što ukazuje na manju tendenciju nitrozo spojeva da dimeriziraju na površini Au(111) ili na nastanak slabo uredjenih azodioksidnih dvoslojeva s molekulama polegnutima na površini.

Zaključci doneseni na osnovu elipsometrijskih mjerenja dodatno su potkrijepljeni analizom AFM topografskih slika filmova derivata nitrozobenzena na površini Au(111) koja je ukazala

da se pri višim koncentracijama i duljim vremenima adsorpcije može uočiti veći broj otoka koji su pripisani azodioksidnim dvoslojevima na Au(111).

STM mikroskopija također je ukazala na razlike u strukturnim karakteristikama filmova derivata nitrozobenzena na površini Au(111) pripremljenih pri različitim vremenima adsorpcije. Na STM slikama filmova nastalih pri kraćim vremenima adsorpcije mogu se uočiti djelomično uređene ili neuređene domene s adsorbiranim molekulama, ali i nepokrivena površina zlata. Duljim vremenom adsorpcije dolazi do nastajanja sve uređenijih domena, različitih visina, koje su pripisane jednoslojevima i dvoslojevima nitrozo spojeva na Au(111). STM i AFM mikroskopijom je ustanovljeno da naknadno zagrijavanje filmova u otopini nema značajnog utjecaja na njihovu morfologiju.

Iz svega navedenog može se zaključiti da nastanak jednoslojeva i dvoslojeva aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111) ovisi o koncentraciji otopine i vremenu adsorpcije, što potvrđuje jednu od glavnih hipoteza istraživanja. Duljim vremenom adsorpcije i pri višim koncentracijama nastaju uređeniji jednoslojevi aromatskih C-nitrozo spojeva na površini Au(111) te se ujedno povećava tendencija nitrozo spojeva da dimeriziraju, tj. da tvore azodioksidne dvoslojeve na površini Au(111).

Dobiveni rezultati su iskorišteni za provođenje preliminarnih istraživanja moguće polimerizacije strukturno različitih aromatskih dinitrozo spojeva **3–5** na supstratu zlata prethodno modificiranog jednoslojem nitrozo spoja **1**. Utjecaj različitih strukturnih parametara i vremena adsorpcije na nastanak oligomernih ili polimernih azodioksidnih filmova na površini Au(111) istražen je elipsometrijom i AFM mikroskopijom.

Rezultati dobiveni elipsometrijskim mjerenjima su ukazali da uranjanjem modificiranog supstrata zlata u otopinu odgovarajućeg dinitrozo spoja na 24 sata dolazi do povećanja debljine nastalih filmova u odnosu na debljinu filma nitrozo spoja **1** pripremljenog uz vrijeme adsorpcije od 1 sata. Duljim vremenom adsorpcije (72 sata) povećava se debljina filmova dinitrozo spojeva iz čega se može zaključiti da tendencija njihove oligomerizacije ili polimerizacije na površini Au(111) raste s vremenom. Međutim, relativno niske vrijednosti elipsometrijskih debljina nastalih azodioksidnih filmova upućuju na zaključak da su oni građeni od malog broja monomernih podjedinica ili da ne poprimaju uspravnu, uređenu konformaciju, čak ni nakon duljeg vremena adsorpcije. Usporedba elipsometrijskih debljina azodioksidnih filmova dinitrozo spojeva **3–5** ukazuje da, osim vremena adsorpcije, strukturni parametri također imaju utjecaj na nastanak azodioksidnih filmova na površini Au(111).

Elipsometrijski rezultati dodatno su potvrđeni AFM mikroskopijom. Na AFM slikama snimljenim nakon uranjanja modificiranog supstrata zlata u otopinu odgovarajućeg dinitrozo spoja na 24 sata uočena je pojava velikog broja otoka koji su pripisani azodioksidnim oligomerima spojeva **3–5** na površini Au(111). S povećanjem vremena adsorpcije (72 sata) opažen je značajan porast broja otoka što je dodatan pokazatelj da se s porastom vremena povećava i tendencija nastanka azodioksidnih filmova na površini Au(111).

Na temelju provedenih elipsometrijskih i AFM mjerenja može se zaključiti da dolazi do spontanog povezivanja slobodnih nitrozo skupina spoja **1** prethodno vezanog na površinu Au(111) i dinitrozo molekula iz otopine u azodioksidne oligomerne strukture na površini zlata čime je potvrđena jedna od temeljnih hipoteza istraživanja. Ovi rezultati pokazuju da su dinitrozo spojevi **3–5** dobri kandidati za dizajn azodioksidnih filmova na površini Au(111). Kako bi se dobio bolji uvid u nastanak azodioksidnih filmova, potrebno je istražiti veću skupinu strukturno različitih dinitrozo spojeva, s potencijalno zanimljivim elektronskim svojstvima, te provesti detaljniju karakterizaciju nastalih filmova.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

| | |
|---------------------|---|
| 2D | dvodimenzijski |
| 3D | trodimenzijski |
| AFM | mikroskopija atomskih sila (engl. <i>atomic force microscopy</i>) |
| ATR | prigušena totalna refleksija (engl. <i>attenuated total reflectance</i>) |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| BJH | Barrett-Joyner-Halenda |
| CDCl ₃ | deuterirani kloroform |
| CP/MAS | križna polarizacija uz vrtnju pri magičnom kutu (engl. <i>cross-polarization magic angle spinning</i>) |
| DFT | teorija funkcionala gustoće (engl. <i>density functional theory</i>) |
| DMF | dimetilformamid |
| DMSO | dimetil-sulfoksid |
| DMSO-d ₆ | deuterirani dimetil-sulfoksid |
| IR | infracrveno (engl. <i>infrared</i>) |
| IUPAC | Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (engl. <i>International union for pure and applied chemistry</i>) |
| NMR | nuklearna magnetska rezonancija (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>) |
| PXRD | difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. <i>powder X-ray diffraction</i>) |
| RMS | srednja vrijednost kvadrata (engl. <i>root mean square</i>) |
| SAM | samoudruženi jednosloj (engl. <i>self-assembled monolayer</i>) |
| SPM | mikroskop s pretražnom sondom (engl. <i>scanning probe microscope</i>) |
| STM | pretražna tunelirajuća mikroskopija (engl. <i>scanning tunneling microscopy</i>) |
| TGA | termogravimetrijska analiza (engl. <i>thermogravimetric analysis</i>) |
| THF | tetrahidrofur |
| TLC | tankoslojna kromatografija (engl. <i>thin layer chromatography</i>) |
| UV | ultraljubičasto (engl. <i>ultraviolet</i>) |
| Vis | vidljivo (engl. <i>visible</i>) |

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 8328–8344.
2. K. Wang, K. Amin, Z. An, Z. Cai, H. Chen, H. Chen, Y. Dong, X. Feng, W. Fu, J. Gu, Y. Han, D. Hu, R. Hu, D. Huang, F. Huang, F. Huang, Y. Huang, J. Jin, X. Jin, Q. Li, T. Li, Z. Li, Z. Li, J. Liu, J. Liu, S. Liu, H. Peng, A. Qin, X. Qing, Y. Shen, J. Shi, X. Sun, B. Tong, B. Wang, H. Wang, L. Wang, S. Wang, Z. Wei, T. Xie, C. Xu, H. Xu, Z.-K. Xu, B. Yang, Y. Yu, X. Zeng, X. Zhan, G. Zhang, J. Zhang, M. Q. Zhang, X.-Z. Zhang, X. Zhang, Y. Zhang, Y. Zhang, C. Zhao, W. Zhao, Y. Zhou, Z. Zhou, J. Zhu, X. Zhu, B. Z. Tanget, *Mater. Chem. Front.* **4** (2020) 1803–1915.
3. F. J. Martin-Martinez, K. Jin, D. López Barreiro, M. J. Buehler, *ACS Nano* **12** (2018) 7425–7433.
4. H. Bin Yao, H. Y. Fang, X. H. Wang, S. H. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3764–3785.
5. Z. Hassan, Y. Matt, S. Begum, M. Tsotsalas, S. Bräse, *Adv. Funct. Mater.* **30** (2020) 1907625.
6. W. Wang, M. Zhou, D. Yuan, *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 1334–1347.
7. M. G. Mohamed, A. F. M. El-Mahdy, M. G. Kotp, S. W. Kuo, *Mater. Adv.* **3** (2022) 707–733.
8. H. A. Patel, S. Hyun Je, J. Park, D. P. Chen, Y. Jung, C. T. Yavuz, A. Coskun, *Nat. Commun.* **4** (2013) 1357.
9. H. A. Patel, S. H. Je, J. Park, Y. Jung, A. Coskun, C. T. Yavuz, *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 772–780.
10. J. X. Zhou, X. S. Luo, X. Liu, Y. Qiao, P. Wang, D. Mecerreyes, N. Bogliotti, S. L. Chen, M. H. Huang, *J. Mater. Chem. A* **6** (2018) 5608–5612.
11. R. Bera, M. Ansari, A. Alam, N. Das, *ACS Appl. Polym. Mater.* **1** (2019) 959–968.
12. M. M. Abdelnaby, T. A. Saleh, M. Zeama, M. A. Abdalla, H. M. Ahmed, M. A. Habib, *ACS Omega* **7** (2022) 14535–14543.
13. S. K. Das, P. Bhanja, S. K. Kundu, S. Mondal, A. Bhaumik, *ACS Appl. Mater. Interfaces*

- 10** (2018) 23813–23824.
14. J. Lu, J. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 13831–13834.
15. P. Arab, M. G. Rabbani, A. K. Sekizkardes, T. İslamoğlu, H. M. El-Kaderi, *Chem. Mater.* **26** (2014) 1385–1392.
16. D. K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J. V. Yakhmi, D. Vuillaume, *Anal. Chim. Acta* **568** (2006) 84–108.
17. D. V. Talapin, M. Engel, P. V. Braun, *MRS Bull.* **45** (2020) 799–806.
18. A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, F. Faupel, *Adv. Colloid Interface Sci.* **170** (2012) 2–27.
19. G. Gallo, A. Mihanović, I. Rončević, R. Dinnebier, H. Vančik, *Polymer* **214** (2021) 123235.
20. L. Matasović, B. Panić, M. Bubaš, H. Vančik, I. Biljan, I. Rončević, *J. Mater. Chem. C* **10** (2022) 5433–5446.
21. I. Biljan, M. Kralj, T. M. Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 20267–20273.
22. T. Klačić, K. Varga, M. Kralj, I. Delač Marion, H. Vančik, I. Biljan, *Colloids Surfaces A* **552** (2018) 110–117.
23. H. Vančik, *Aromatic C-nitroso compounds*, Springer-Verlag, New York, 2013.
24. D. Beaudoin, J. D. Wuest, *Chem. Rev.* **116** (2016) 258–286.
25. P. Bibulić, I. Rončević, K. Varga, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **1104** (2016) 85–90.
26. P. Bibulić, I. Rončević, M. Špadina, I. Biljan, H. Vančik, *J. Phys. Chem. A* **124** (2020) 10726–10735.
27. I. Rončević, P. Bibulić, H. Vančik, I. Biljan, *Struct. Chem.* **29** (2018) 1489–1497.
28. S. Casalini, C. A. Bortolotti, F. Leonardi, F. Biscarini, *Chem. Soc. Rev.* **46** (2017) 40–71.
29. B. Panić, T. Frey, M. Borovina, K. Konopka, M. Samolec, I. Kodrin, I. Biljan, *Polymers* **15** (2023) 229.
30. T. Frey, B. Panić, P. Štalo, M. Borovina, I. Biljan, I. Kodrin, *CrystEngComm* **25** (2023) 3870–3884.
31. B. Panić, M. Koprivnjak, T. Marić, K. Majerová Varga, I. Biljan, *Colloids Interface Sci. Commun.* **45** (2021) 100539.

32. L. Nuić, B. Panić, L. K. Pereković, I. Šrut Rakić, M. Kralj, A. Mihanović, H. Vančik, I. Biljan, *Polymer* **271** (2023) 125795.
33. S. Das, P. Heasman, T. Ben, S. Qiu, *Chem. Rev.* **117** (2017) 1515–1563.
34. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **66** (1994) 1739–1758.
35. Z. Li, T. He, Y. Gong, D. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **53** (2020) 1672–1685.
36. R. Dawson, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Prog. Polym. Sci.* **37** (2012) 530–563.
37. D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **112** (2012) 3959–4015.
38. K. O. Yoro, M. O. Daramola, u M. R. Rahimpour (ur.), M. Farsi (ur.), M. A. Makarem (ur.) *Advances in Carbon Capture*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2020, str. 3–28.
39. K. S. Song, P. W. Fritz, A. Coskun, *Chem. Soc. Rev.* **51** (2022) 9831–9852.
40. L. Tao, F. Niu, D. Zhang, J. Liu, T. Wang, Q. Wang, *RSC Adv.* **5** (2015) 96871–96878.
41. Y. Hou, E. Zhang, J. Gao, S. Zhang, P. Liu, J. C. Wang, Y. Zhang, C. X. Cui, J. Jiang, *Dalt. Trans.* **49** (2020) 7592–7597.
42. P. Arab, E. Parrish, T. İslamoğlu, H. M. El-Kaderi, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 20586–20594.
43. D. Prakash, S. N. Jaisankar, *Adv. Mater. Proc.* **1** (2016) 161–164.
44. E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3835–3853.
45. G. Ji, Z. Yang, H. Zhang, Y. Zhao, B. Yu, Z. Ma, Z. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) 9685–9689.
46. Z. Wang, M. He, B. Chen, B. Hu, *J. Chromatogr. A* **1616** (2020) 460793.
47. D. Chen, D. Luo, Y. He, J. Tian, Y. Yu, H. Wang, J. L. Sessler, X. Chi, *J. Am. Chem. Soc.* **144** (2022) 16755–16760.
48. Y. K. Xiong, P. Du, S. J. Huang, S. F. He, X. Li, J. Yang, Y. Yang, *ACS Appl. Polym. Mater.* **6** (2024) 5674–5683.
49. C. Zhang, N. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 6174–6177.
50. X. Jiang, Y. Liu, J. Liu, Y. Luo, Y. Lyu, *RSC Adv.* **5** (2015) 98508–98513.
51. R. Zhao, C. Tan, Y. Xie, C. Gao, H. Liu, Y. Jiang, *Tetrahedron Lett.* **52** (2011) 3805–3809.
52. D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press,

- Cambridge, 1991, str. 191–211.
53. Z. Ma, Z. Yang, H. Zhang, Z. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.* **296** (2020) 109992.
54. P. Novak, T. Jednačak, *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, TIVA Tiskara Varaždin, Varaždin, 2013, str. 58–61.
55. G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, *Handbook of spectroscopy*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
56. D. O. Ojwang, J. Grins, G. Svensson, *Microporous Mesoporous Mater.* **272** (2018) 70–78.
57. R. Bardestani, G. S. Patience, S. Kaliaguine, *Can. J. Chem. Eng.* **97** (2019) 2781–2791.
58. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **87** (2015) 1051–1069.
59. Z. A. Allothman, *Materials* **5** (2012) 2874–2902.
60. C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 1805–1834.
61. M. Singh, N. Kaur, E. Comini, *J. Mater. Chem. C* **8** (2020) 3938–3955.
62. A. Kühnle, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **14** (2009) 157–168.
63. S. A. DiBenedetto, D. Frattarelli, M. A. Ratner, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 7528–7529.
64. S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **21** (2009) 1407–1433.
65. J. J. Gooding, S. Ciampi, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 2704–2718.
66. C. S. Park, R. Colorado, A. C. Jamison, T. R. Lee, *Thiol-based self-assembled monolayers: formation, organization, and the role of adsorbate structure. Reference module in materials science and materials engineering*. Elsevier, 2016.
67. L. Newton, T. Slater, N. Clark, A. Vijayaraghavan, *J. Mater. Chem. C* **1** (2013) 376–393.
68. R. Yi, Y. Mao, Y. Shen, L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **143** (2021) 12897–12912.
69. L. Zheng, F. Guo, T. Kang, J. Yang, Y. Liu, W. Gu, Y. Zhao, H. Lin, Y. Shen, W. Lu, L. Chen, *Nano Res.* **13** (2020) 1324–1331.
70. F. Guo, T. Kang, Z. Liu, B. Tong, L. Guo, Y. Wang, C. Liu, X. Chen, Y. Zhao, Y. Shen, W. Lu, L. Chen, Z. Peng, *Nano Lett.* **19** (2019) 6377–6384.
71. R. Otero, J. M. Gallego, A. L. V. De Parga, N. Martín, R. Miranda, *Adv. Mater.* **23** (2011)

- 5148–5176.
72. K. Xu, S. Xie, *Instrum. Sci. Technol.* **48** (2020) 86–111.
73. R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4481–4483.
74. L. Kankate, A. Turchanin, A. Götzhäuser, *Langmuir* **25** (2009) 10435–10438.
75. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **105** (2005) 1103–1169.
76. N. Garg, J. M. Friedman, T. R. Lee, *Langmuir* **16** (2000) 4266–4271.
77. K. Varga, J. Volarić, H. Vančik, *CrystEngComm* **17** (2015) 1434–1438.
78. K. Varga, N. Lešić, B. Bogović, M. PISAČIĆ, B. Panić, I. Biljan, I. Novak, H. Vančik, *ChemistrySelect* **4** (2019) 4709–4717.
79. B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 797–809.
80. N. Cindro, Ž. Car, V. Petrović Peroković, M. Borovina, B. Panić, I. Kodrin, I. Biljan, *Heliyon* **9** (2023) e21781.
81. D. Beaudoin, T. Maris, J. D. Wuest, *Nat. Chem.* **5** (2013) 830–834.
82. K. Varga, I. Biljan, V. Tomišić, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Phys. Chem. A* **122** (2018) 2542–2549.
83. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, I. Čaleta, E. Meštrović, S. Milovac, K. Mlinarić-Majerski, J. Veljković, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1576–1580.
84. I. Biljan, H. Vančik, *Kem. Ind.* **61** (2012) 427–434.
85. I. Biljan, T. Medančić, M. Kralj, T. M. Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **86** (2013) 83–94.
86. J. W. Ciszek, M. P. Stewart, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 13172–13173.
87. J. W. Ciszek, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **17** (2005) 5684–5690.
88. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1998) 797–803.
89. J. Liu, B. Schüpbach, A. Bashir, O. Shekhah, A. Nefedov, M. Kind, A. Terfort, C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 4459–4472.
90. N. Garg, E. Carrasquillo-Molina, T. R. Lee, *Langmuir* **18** (2002) 2717–2726.
91. C. Vericat, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005) 3258–3268.
92. N. J. Podraza, G. E. Jellison, u J. C. Lindon (ur.), G. E. Tranter (ur.), D. W. Koppenaal (ur.), *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Academic Press, Cambridge, 2016, 482–489.

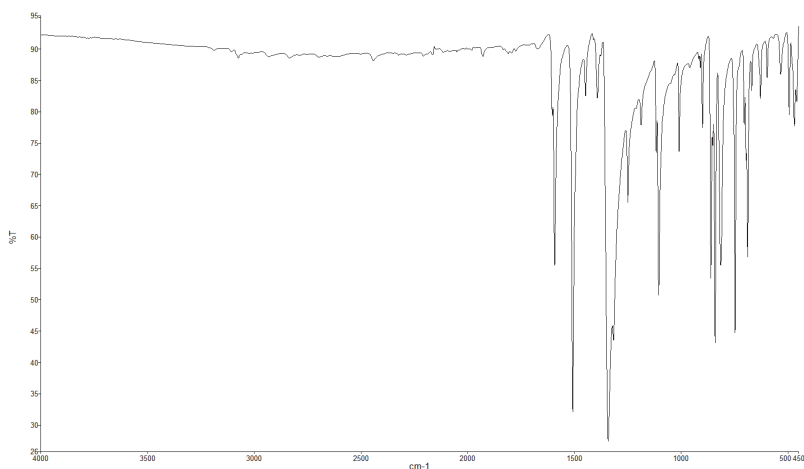
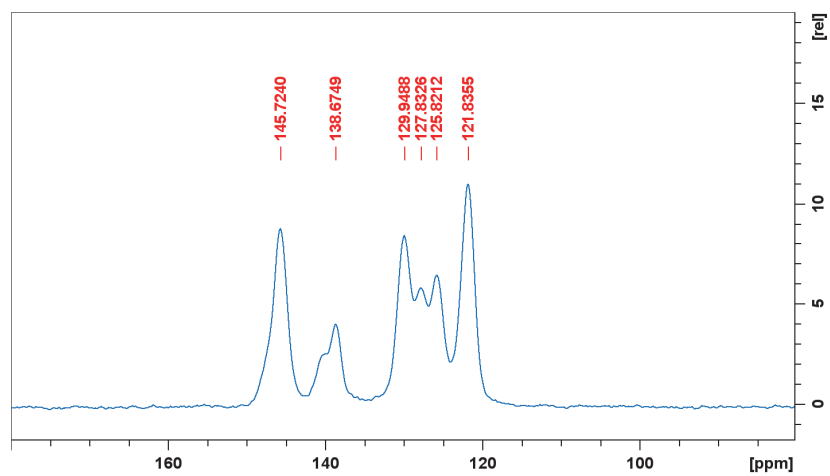
93. M. Sastry, *Bull. Mater. Sci.* **23** (2000) 159–163.
94. C. Cobet u K. Hinrichs, K. J. Eichhorn (ur.), *Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films*, Springer Cham, New York, 2014, str. 1–27.
95. H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2007.
96. D. Gonçalves, E. A. Irene, *Quim. Nova* **25** (2002) 794–800.
97. H. G. Tompkins, J. N. Hilfiker, *Spectroscopic Ellipsometry: Practical Application to Thin Film Characterization*, Momentum Press, New York, 2016.
98. C. W. Meuse, *Langmuir* **16** (2000) 9483–9487.
99. T. Ohtsuka, Y. Sato, K. Uosaki, *Langmuir* **10** (1994) 3658–3662.
100. Z. G. Hu, P. Prunici, P. Patzner, P. Hess, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 14824–14831.
101. M. Prato, M. Alloisio, S. A. Jadhav, A. Chincarini, T. Svaldo-Lanero, F. Bisio, O. Cavalleri, M. Canepa, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 20683–20688.
102. M. Godin, P. J. Williams, V. Tabard-Cossa, O. Laroche, L. Y. Beaulieu, R. B. Lennox, P. Grütter, *Langmuir* **20** (2004) 7090–7096.
103. M. Canepa, G. Maidecchi, C. Toccafondi, O. Cavalleri, M. Prato, V. Chaudhari, V. A. Esaulov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 11559–11565.
104. A. Hatzor, T. Moav, H. Cohen, S. Matlis, J. Libman, A. Vaskevich, A. Shanzer, I. Rubinstein, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 13469–13477.
105. R. E. Smallman, A. H. W. Ngan, *Modern Physical Metallurgy*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2013, str. 229–243.
106. K. Bian, C. Gerber, A. J. Heinrich, D. J. Müller, S. Scheuring, Y. Jiang, *Nat. Rev. Methods Prim.* **1** (2021) 36.
107. B. Voigtländer, *Scanning probe microscope: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy*, Springer, Berlin, 2015.
108. D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **344** (1990) 524–526.
109. L. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 697–700.
110. H. J. Lee, W. Ho, *Science* **286** (1999) 1719–1722.
111. S. Chatti, L. Laperrière, G. Reinhart, T. Tolio, *CIRP Encyclopedia of Production Engineering*, Springer, 2014.
112. M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science* **262** (1993) 218–220.
113. B. Eren, D. Zhrebetsky, L. L. Patera, C. H. Wu, H. Bluhm, C. Africh, L. W. Wang, G.

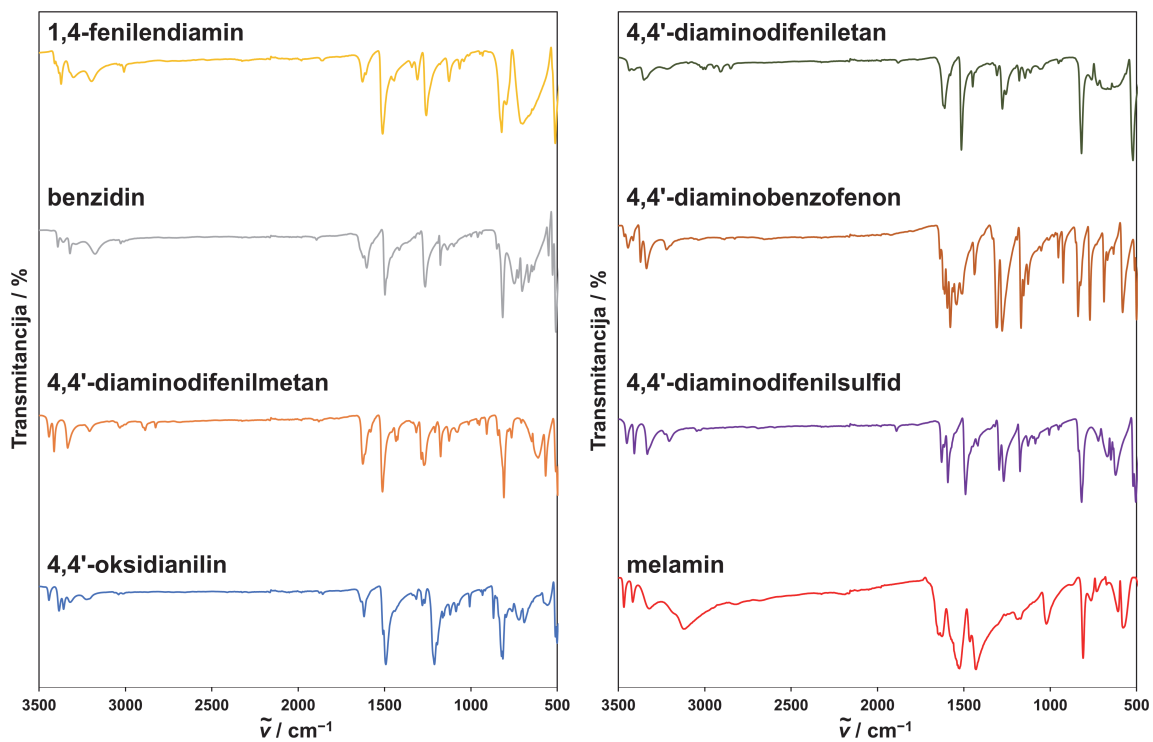
- A. Somorjai, M. Salmeron, *Science* **351** (2016) 475–478.
114. B. Voigtländer, V. Cherepanov, S. Korte, A. Leis, D. Cuma, S. Just, F. Lüpke, *Rev. Sci. Instrum.* **89** (2018) 101101.
115. J. Noh, H. S. Kato, M. Kawai, M. Hara, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 2793–2797.
116. G. Yang, G. Y. Liu, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 8746–8759.
117. P. Maksymovych, O. Voznyy, D. B. Dougherty, D. C. Sorescu, J. T. Yates, *Prog. Surf. Sci.* **85** (2010) 206–240.
118. Y. Wang, Q. Chi, N. S. Hush, J. R. Reimers, J. Zhang, J. Ulstrup, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 19601–19608.
119. H. Kang, T. Park, I. Choi, Y. Lee, E. Ito, M. Hara, J. Noh, *Ultramicroscopy* **109** (2009) 1011–1014.
120. R. Yamada, H. Wano, K. Uosaki, *Langmuir* **16** (2000) 5523–5525.
121. Y. Qian, G. Yang, J. Yu, T. A. Jung, G. Y. Liu, *Langmuir* **19** (2003) 6056–6065.
122. C. B. Gorman, R. L. Carroll, Y. He, F. Tian, R. Fuieler, *Langmuir* **16** (2000) 6312–6316.
123. H. Klein, W. Blanc, R. Pierrisnard, C. Fauquet, P. Dumas, *Eur. Phys. J. B* **14** (2000) 371–376.
124. J. Noh, M. Hara, *Langmuir* **18** (2002) 1953–1956.
125. Q. Guo, F. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 19074–19090.
126. Q. M. Xu, L. J. Wan, C. Wang, C. L. Bai, Z. Y. Wang, T. Nozawa, *Langmuir* **17** (2001) 6203–6206.
127. C. B. Gorman, Y. He, R. L. Carroll, *Langmuir* **17** (2001) 5324–5328.
128. B. Lüssem, L. Müller-Meskamp, S. Karthäuser, R. Waser, M. Homberger, U. Simon, *Langmuir* **22** (2006) 3021–3027.
129. B. Li, C. Zeng, Q. Li, B. Wang, L. Yuan, H. Wang, J. Yang, J. G. Hou, Q. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 972–984.
130. K. Kitagawa, T. Morita, S. Kimura, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 15090–15095.
131. G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930–933.
132. Y. F. Dufrêne, T. Ando, R. Garcia, D. Alsteens, D. Martinez-Martin, A. Engel, C. Gerber, D. J. Müller, *Nat. Nanotechnol.* **12** (2017) 295–307.
133. Y. F. Dufrêne, D. Martínez-Martín, I. Medalsy, D. Alsteens, D. J. Müller, *Nat. Methods* **10** (2013) 847–854.
134. M. Krieg, G. Fläschner, D. Alsteens, B. M. Gaub, W. H. Roos, G. J. L. Wuite, H. E.

- Gaub, C. Gerber, Y. F. Dufrêne, D. J. Müller, *Nat. Rev. Phys.* **1** (2019) 41–57.
135. C. O'Dwyer, G. Gay, B. Viaris De Lesegno, J. Weiner, *Langmuir* **20** (2004) 8172–8182.
136. S. Chen, L. Li, C. L. Boozer, S. Jiang, *Langmuir* **16** (2000) 9287–9293.
137. J. Liang, L. G. Rosa, G. Scoles, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 17275–17284.
138. G. Li, Z. Wang, *Macromolecules* **46** (2013) 3058–3066.
139. A. Halder, S. Kandambeth, B. P. Biswal, G. Kaur, N. C. Roy, M. Addicoat, J. K. Salunke, S. Banerjee, K. Vanka, T. Heine, S. Verma, R. Banerjee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) 7806–7810.
140. W. Chen, W. Yan, S. Wu, Z. Xu, K. W. K. Yeung, C. Yi, *Macromol. Chem. Phys.* **211** (2010) 1803–1813.
141. L. Ascherl, T. Sick, J. T. Margraf, S. H. Lapidus, M. Calik, C. Hettstedt, K. Karaghiosoff, M. Döblinger, T. Clark, K. W. Chapman, F. Auras, T. Bein, *Nat. Chem.* **8** (2016) 310–316.
142. M. Yuasa, K. Oyaizu, A. Yamaguchi, M. Kuwakado, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 11128–11129.
143. M. Lv, X. Ren, R. Cao, Z. Chang, X. Chang, F. Bai, Y. Li, *Polymers* **14** (2022) 4893.
144. P. Tian, Z. Ai, H. Hu, M. Wang, Y. Li, X. Gao, J. Qian, X. Su, S. Xiao, H. Xu, F. Lu, Y. Gao, *Molecules* **27** (2022) 5161.
145. F. M. Wisser, K. Eckhardt, D. Wisser, W. Böhlmann, J. Grothe, E. Brunner, S. Kaskel, *Macromolecules* **47** (2014) 4210–4216.
146. Y. Xu, Z. Li, F. Zhang, X. Zhuang, Z. Zeng, J. Wei, *RSC Adv.* **6** (2016) 30048–30055.
147. J. X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimiyak, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 7710–7720.
148. D. Wang, W. Yang, S. Feng, H. Liu, *Polym. Chem.* **5** (2014) 3634–3642.
149. X. Zhao, Y. Qi, J. Li, Q. Ma, *Polymers* **14** (2022) 370.
150. H. Gao, Q. Li, S. Ren, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **16** (2019) 33–38.
151. Z. Zhang, Y. Chen, K. Chai, C. Kang, S. B. Peh, H. Li, J. Ren, X. Shi, X. Han, C. Dejoie, S. J. Day, S. Yang, D. Zhao, *Nat. Commun.* **14** (2023) 3789.
152. M. A. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, G. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, J. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, H. P. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, D. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, B. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini,

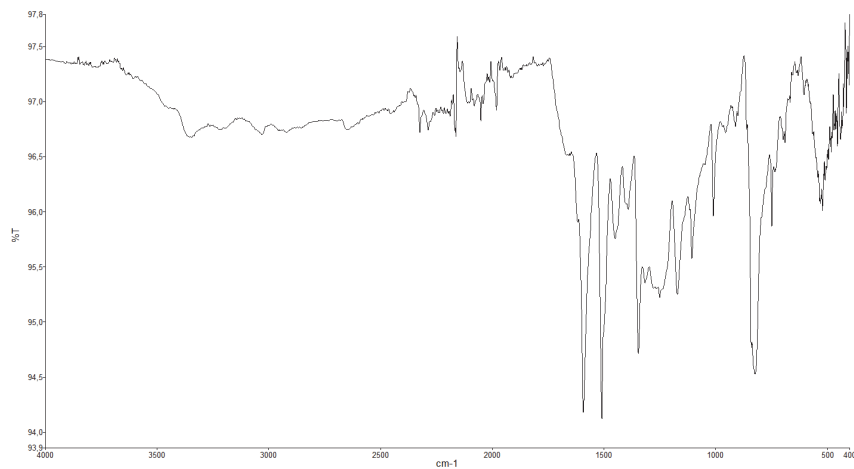
- F. Egidi, J. Goings, V. G. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, M. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, T. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, K. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, M. J. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, V. N. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, K. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, J. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, R. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, O. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, J. B. F., D. J. F. Farkas, *Gaussian 16, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
153. R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **8** (2018) e1360.
154. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 6671–6687.
155. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 154104.
156. D. Vilela Oliveira, J. Laun, M. F. Peintinger, T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **40** (2019) 2364–2376.
157. D. Dubbeldam, S. Calero, D. E. Ellis, R. Q. Snurr, *Mol. Simul.* **42** (2016) 81–101.
158. P. Šutalo, M. Pisačić, I. Biljan, I. Kodrin, *CrystEngComm* **24** (2022) 4748–4763.
159. E. N. Athanasopoulou, N. Nianias, Q. K. Ong, F. Stellacci, *Nanoscale* **10** (2018) 23027–23036.
160. S. Y. Lee, Y. Choi, E. Ito, M. Hara, H. Lee, J. Noh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 3609–3617.
161. S. Kwon, J. Choi, H. Lee, J. Noh, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **313–314** (2008) 324–327.
162. W. Azzam, A. Al-Rashdi, A. Subaihi, M. Rohwerder, M. Zharnikov, A. Bashir, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** (2020) 13580–13591.

§ 8. DODATAK

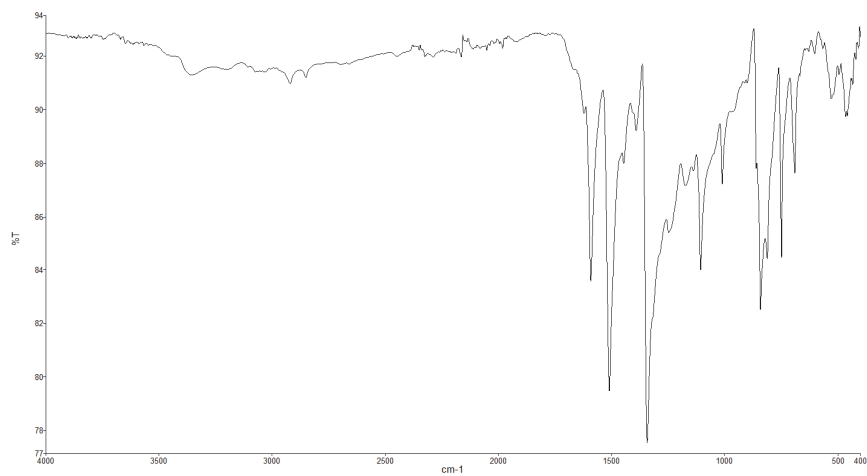
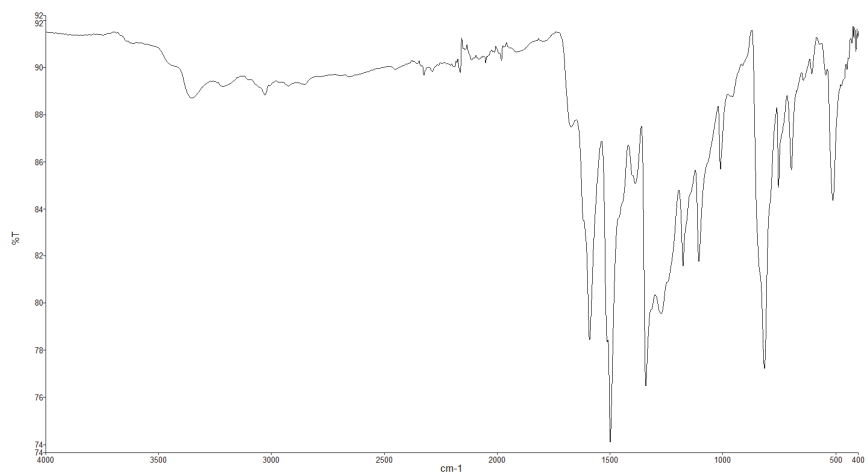
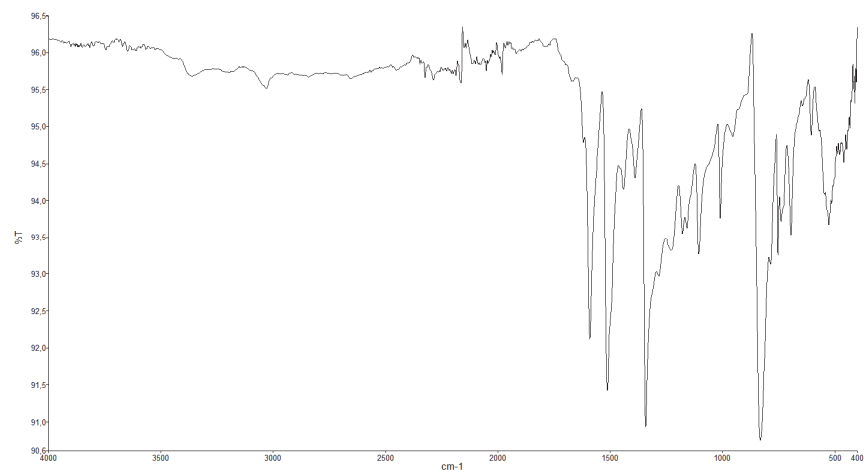
Slika D1. IR spektar spoja **TNPB**.Slika D2. ^{13}C CP/MAS NMR spektar spoja **TNPB**.

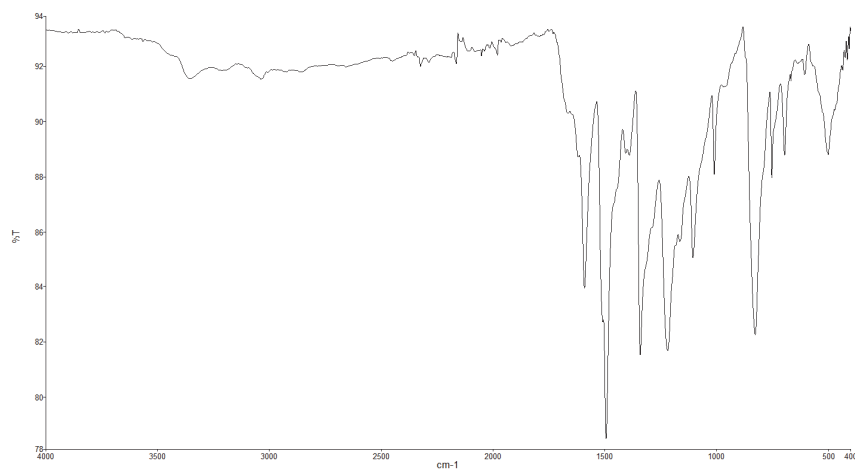
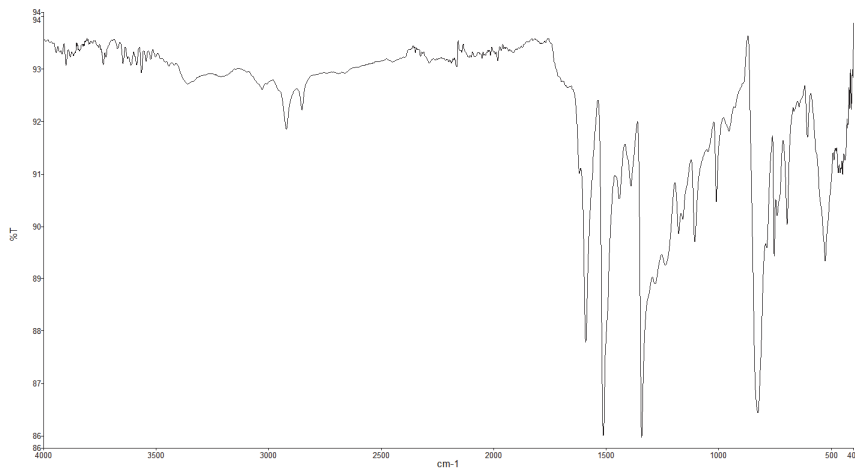
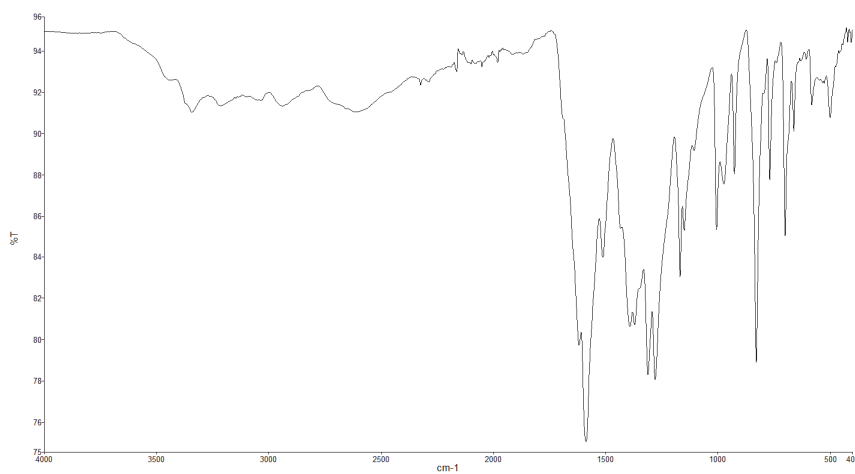


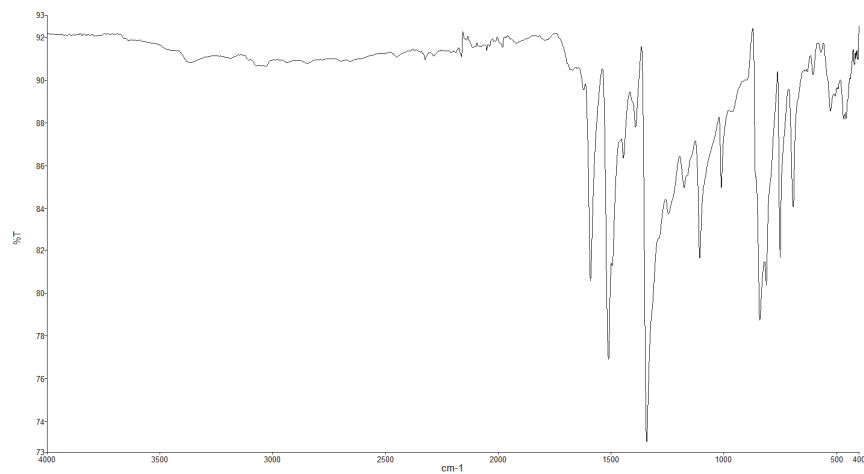
Slika D3. IR spektri komercijalno dostupnih amino spojeva.



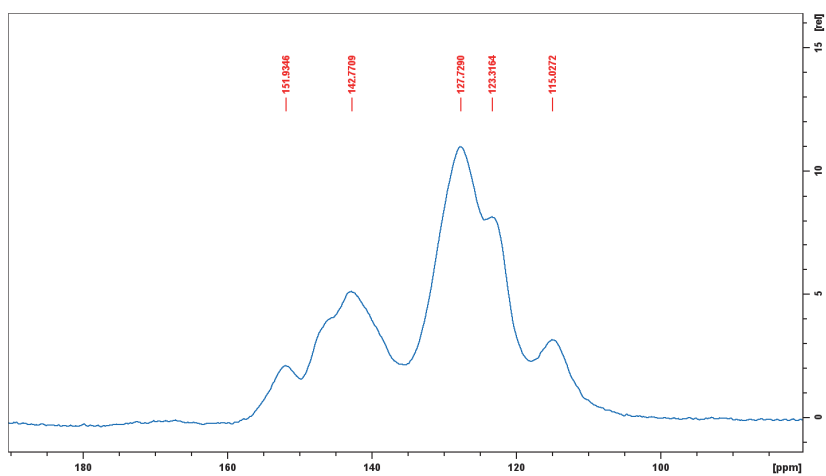
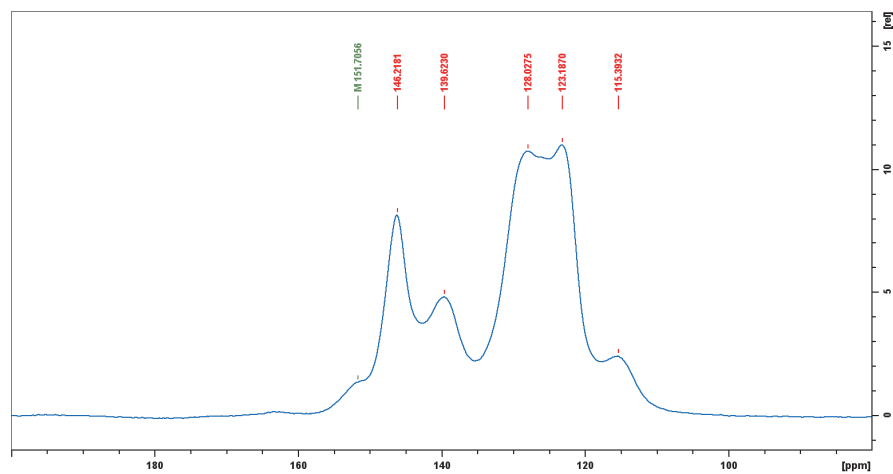
Slika D4. IR spektar azo polimera AZO-B-P1.

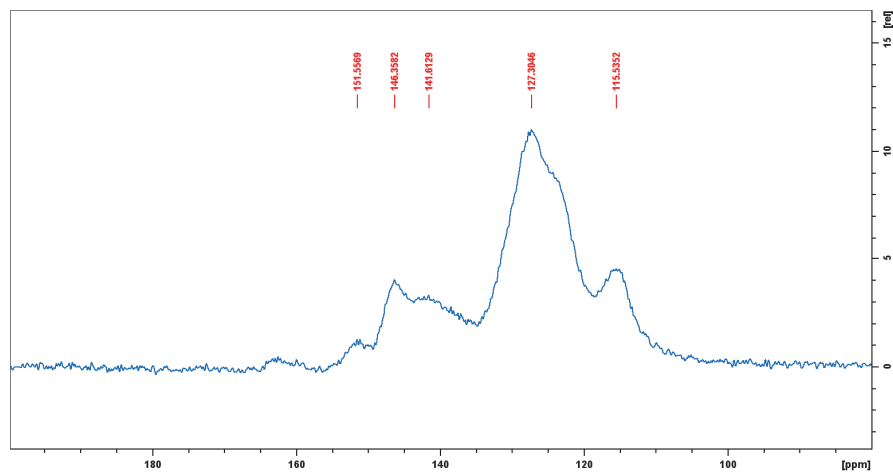
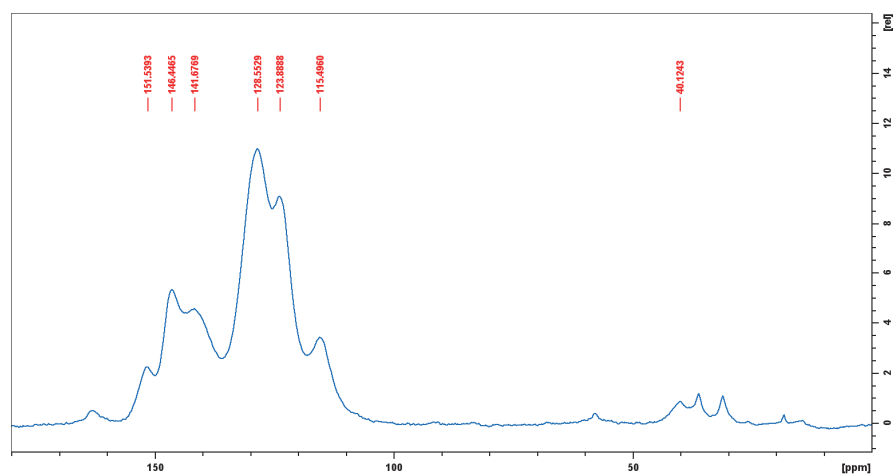
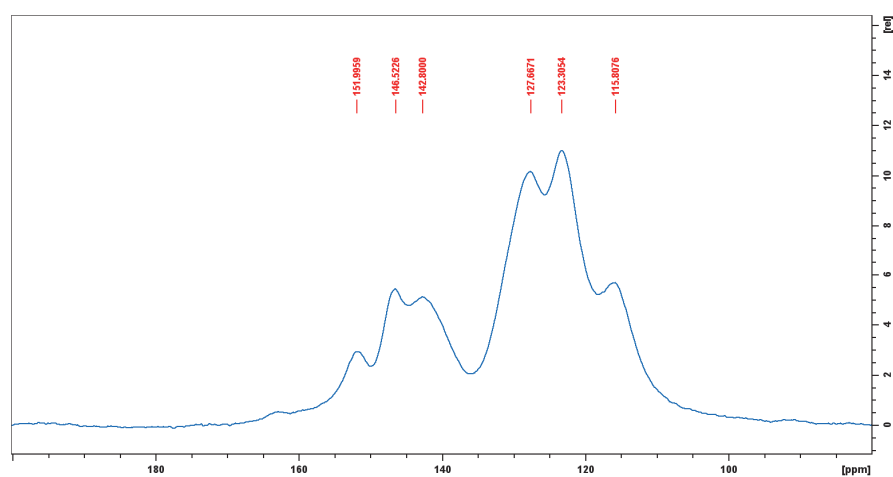
Slika D5. IR spektar azo polimera **AZO-B-P2**.Slika D6. IR spektar azo polimera **AZO-B-P3**.Slika D7. IR spektar azo polimera **AZO-B-P4**.

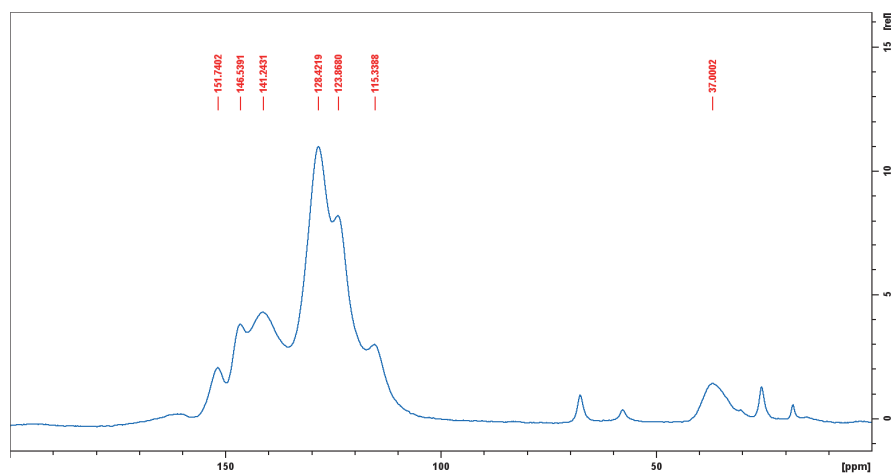
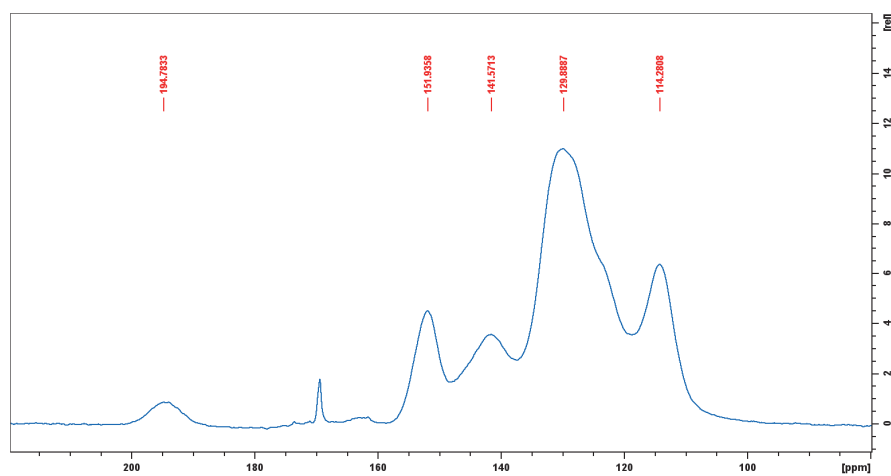
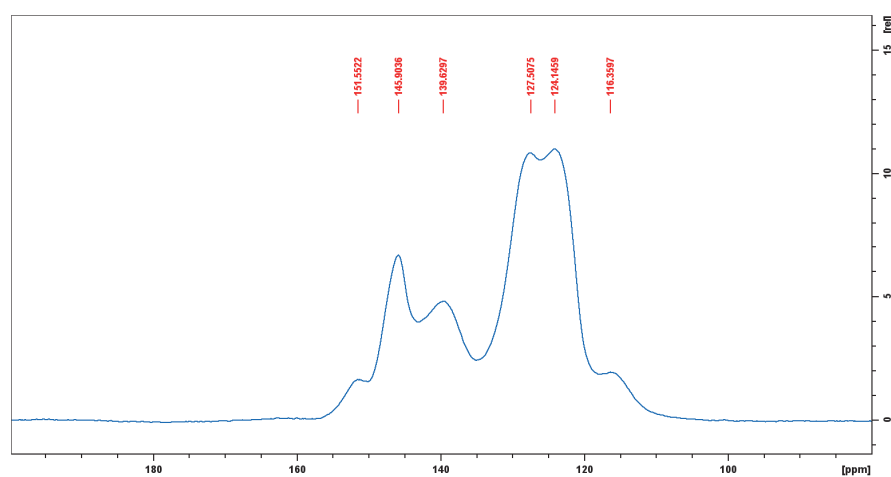
Slika D8. IR spektar azo polimera **AZO-B-P5**.Slika D9. IR spektar azo polimera **AZO-B-P6**.Slika D10. IR spektar azo polimera **AZO-B-P7**.

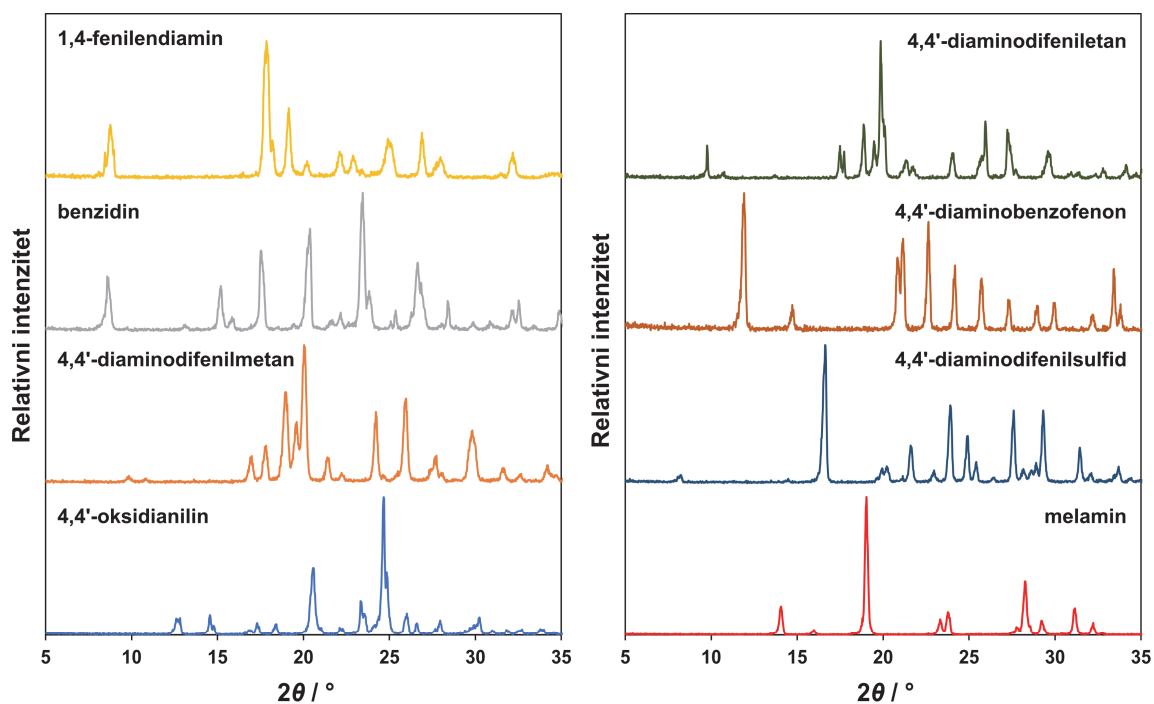


Slika D11. IR spektar azo polimera AZO-B-P8.

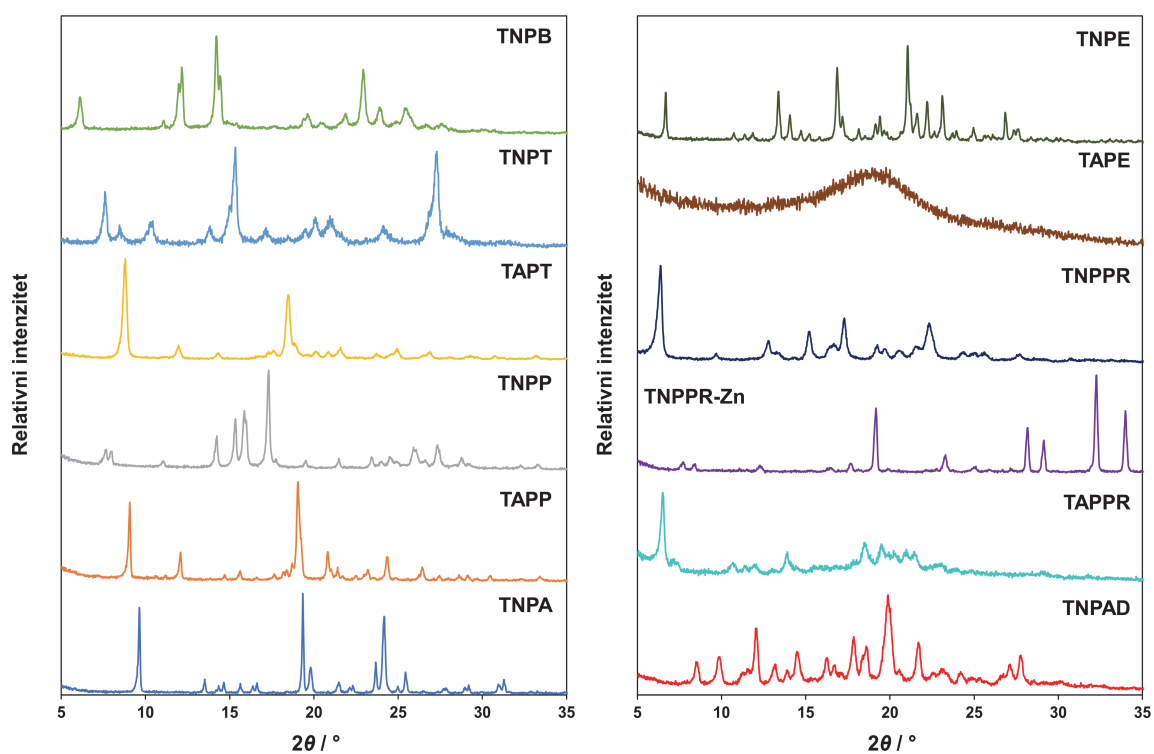
Slika D12. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-B-P1.Slika D13. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-B-P2.

Slika D14. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-B-P3.Slika D15. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-B-P4.Slika D16. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-B-P5.

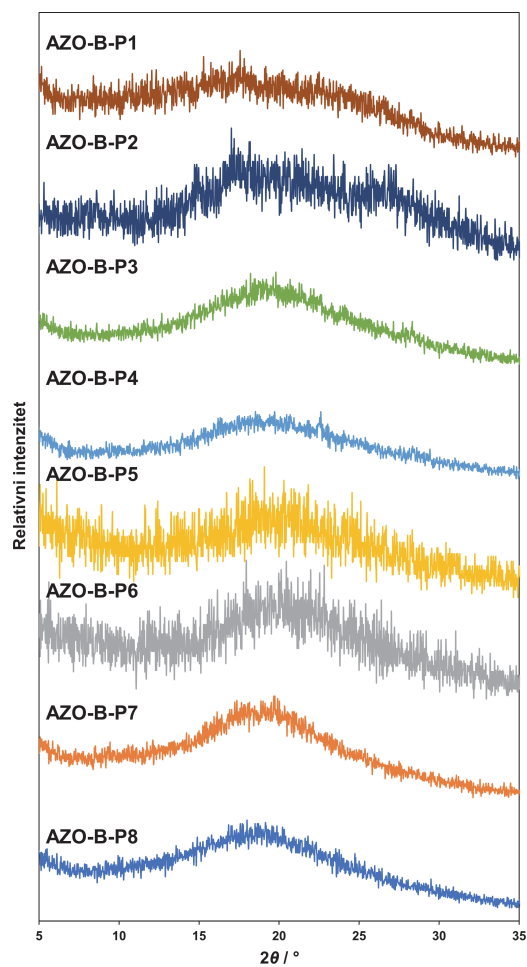
Slika D17. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-B-P6.Slika D18. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-B-P7.Slika D19. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-B-P8.



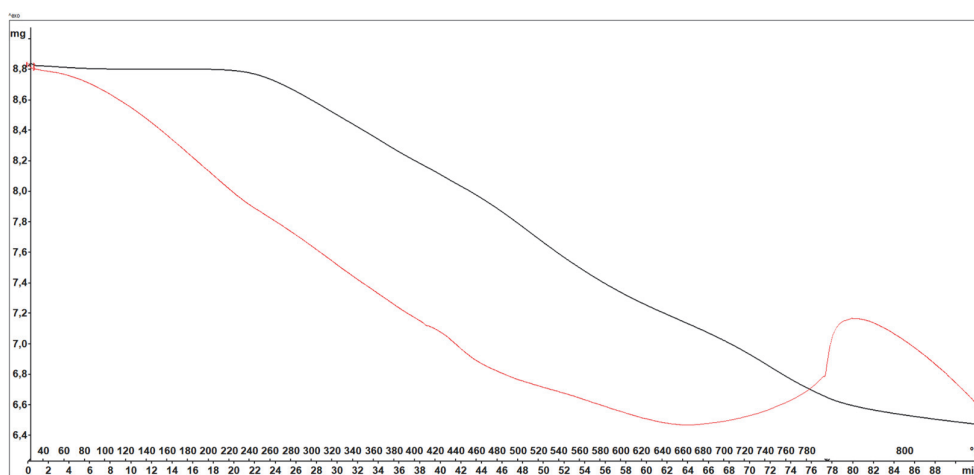
Slika D20. Difraktogrami komercijalno dostupnih amino spojeva.



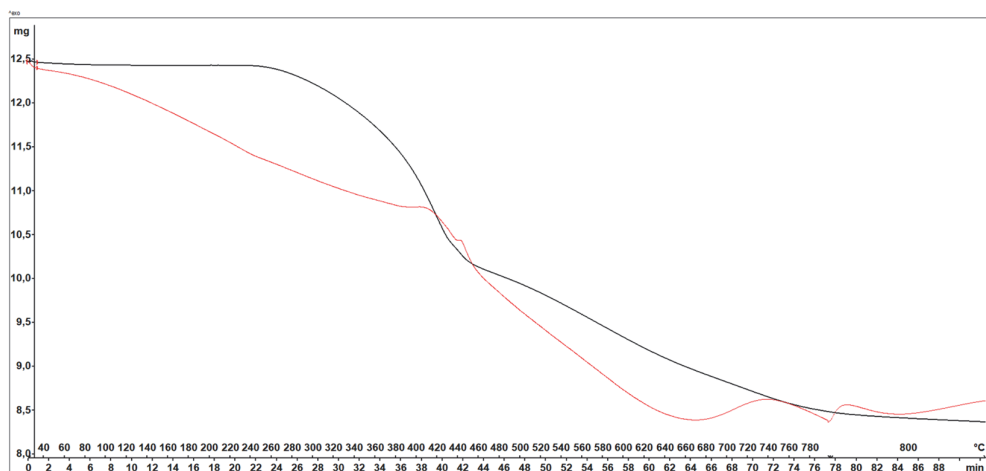
Slika D21. Difraktogrami trifunkcionaliziranih i tetrafunkcionaliziranih polaznih građevnih jedinica.



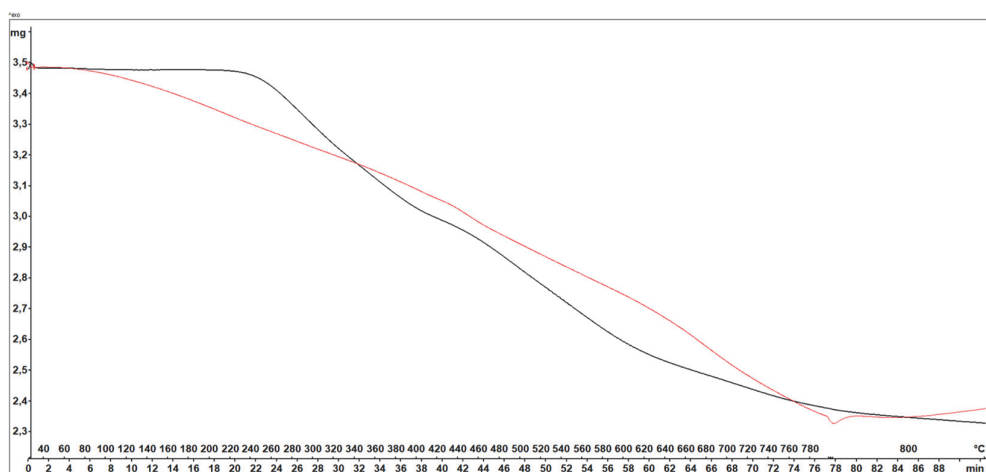
Slika D22. Difraktogrami azo polimera AZO-B-P1– AZO-B-P8.



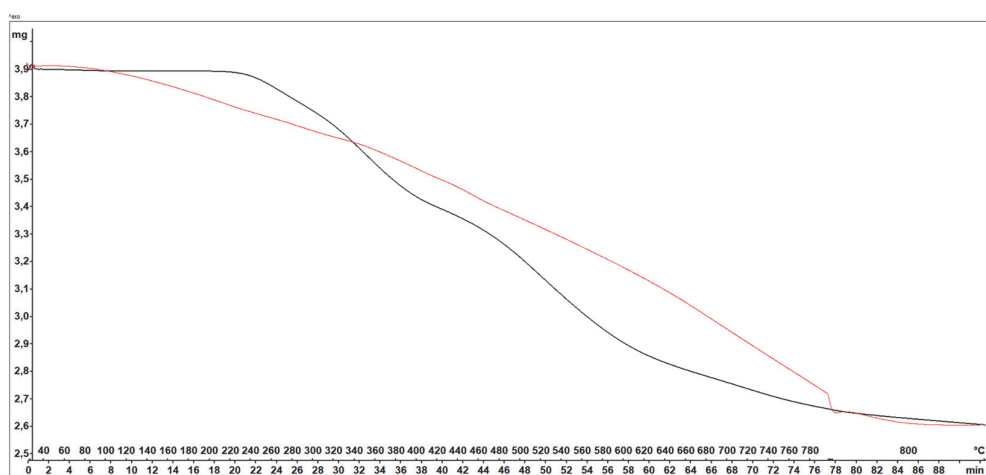
Slika D23. Termogram azo polimera AZO-B-P1.



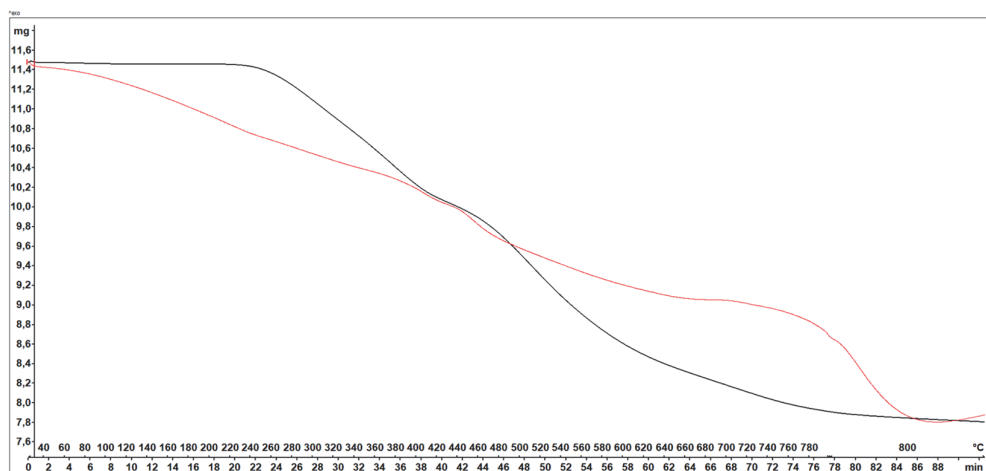
Slika D24. Termogram azo polimera AZO-B-P2.



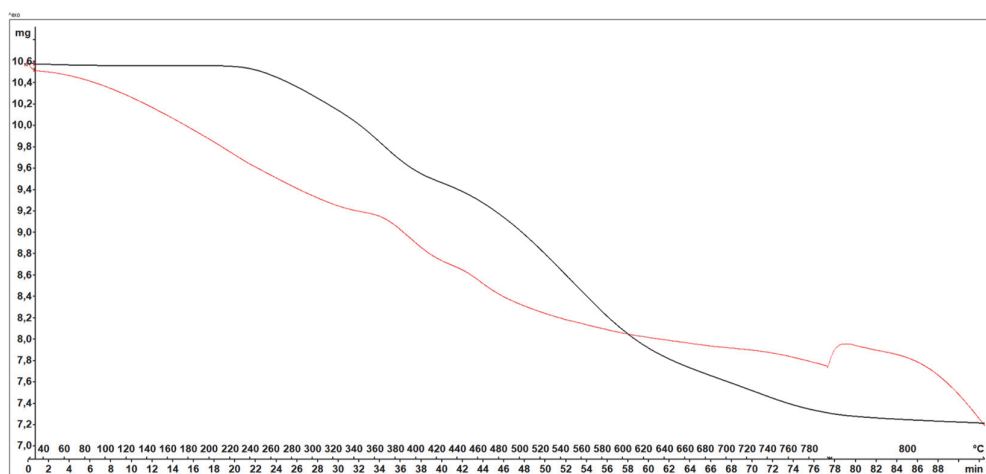
Slika D25. Termogram azo polimera AZO-B-P3.



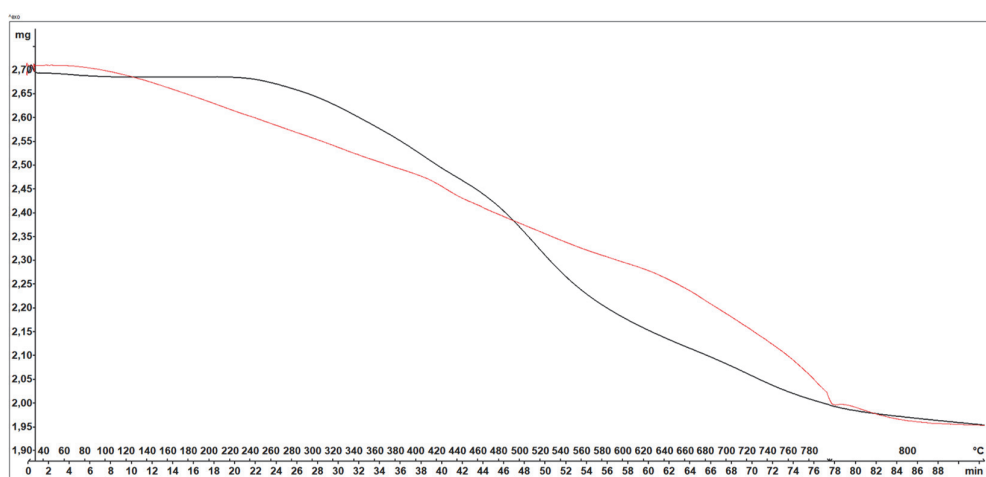
Slika D26. Termogram azo polimera AZO-B-P4.



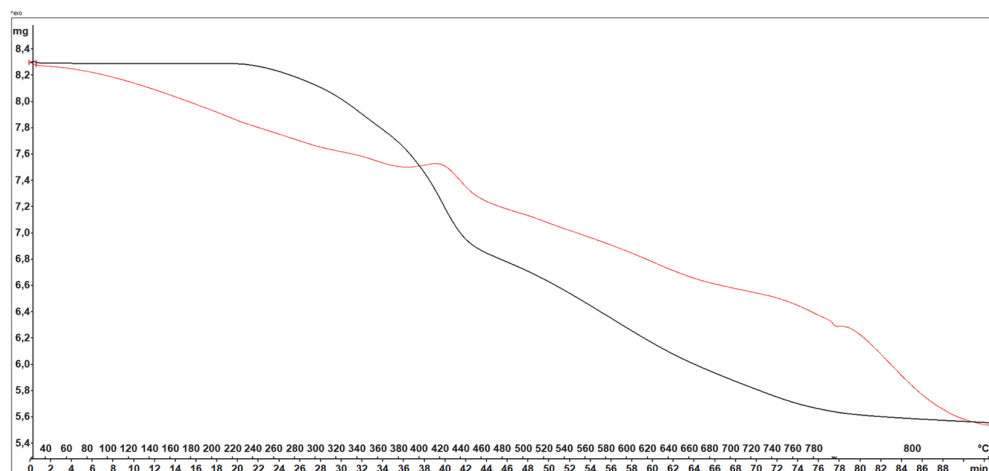
Slika D27. Termogram azo polimera AZO-B-P5.



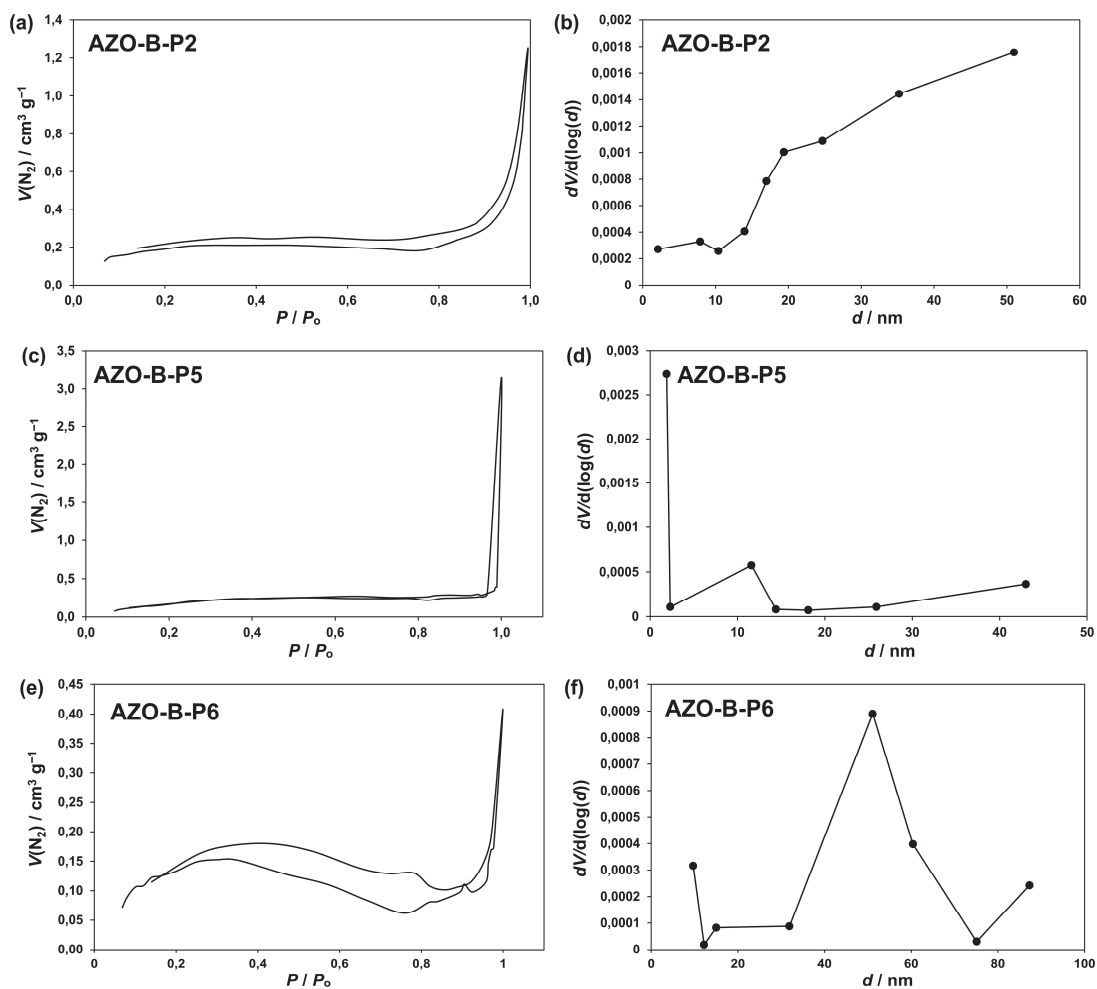
Slika D28. Termogram azo polimera AZO-B-P6.



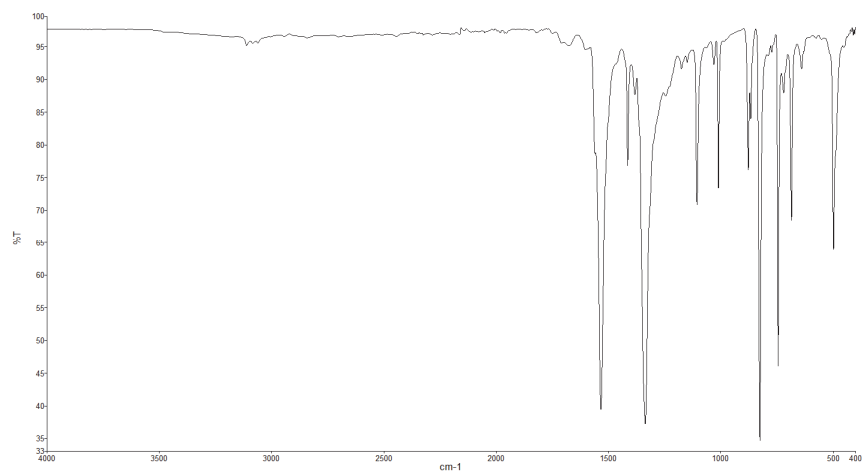
Slika D29. Termogram azo polimera AZO-B-P7.



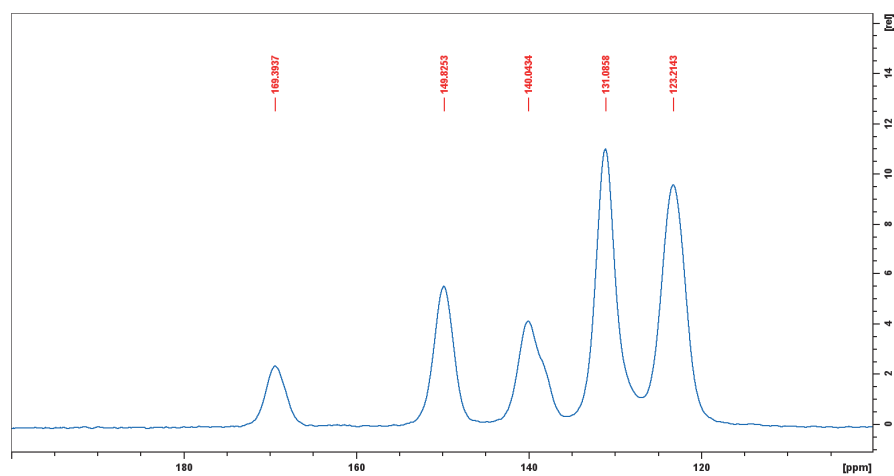
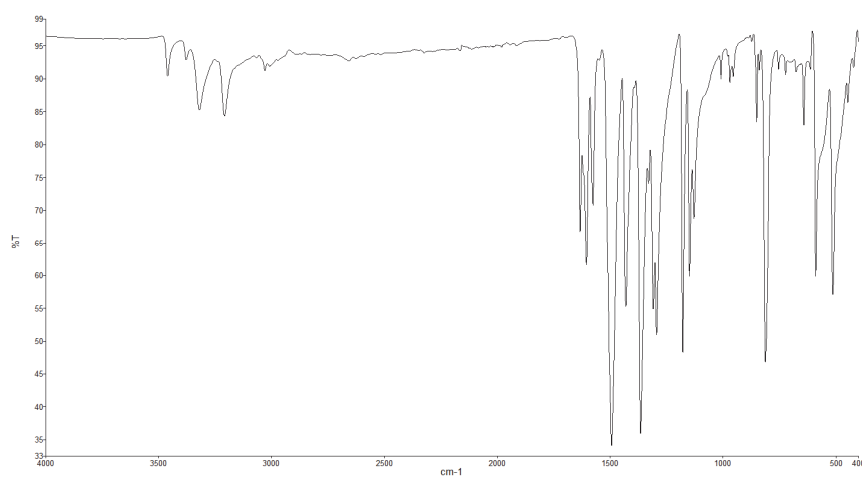
Slika D30. Termogram azo polimera AZO-B-P8.



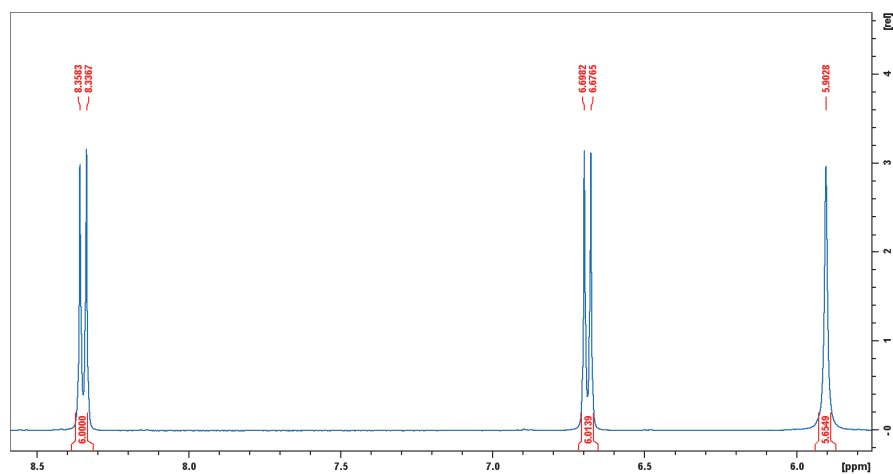
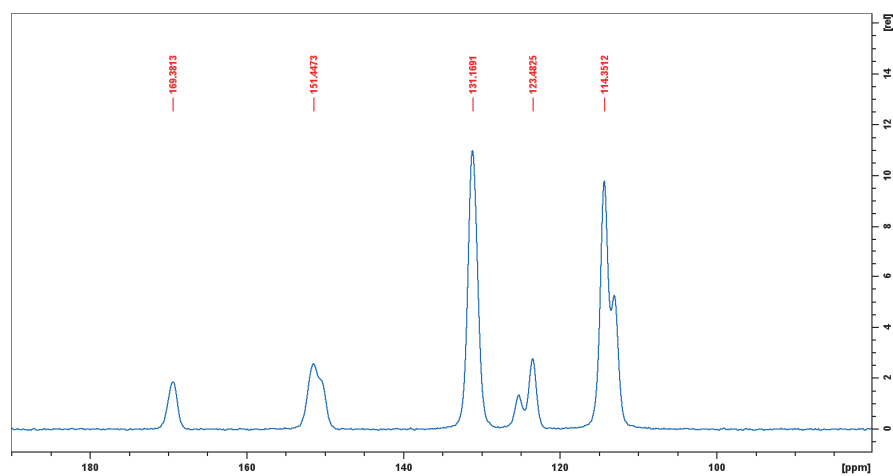
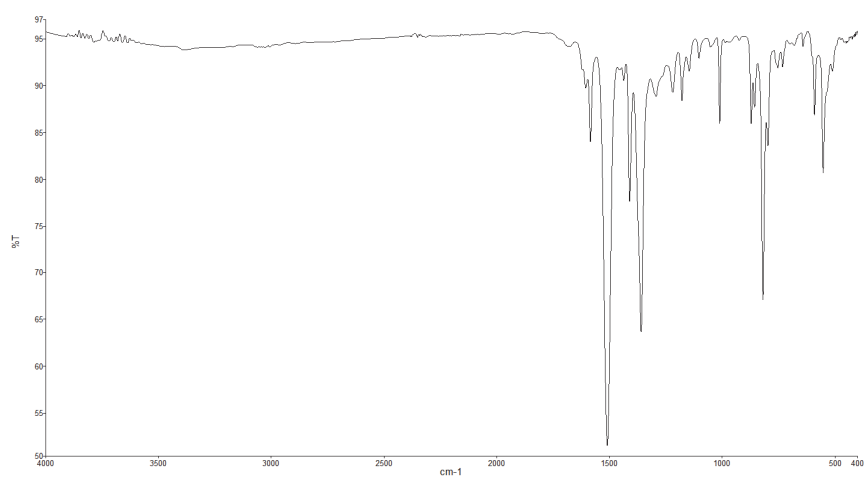
Slika D31. Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika izmjerene pri 77 K (a, c, e) i raspodjela veličina pora (b, d, f) za azo polimere s benzenskom središnjom jedinicom.



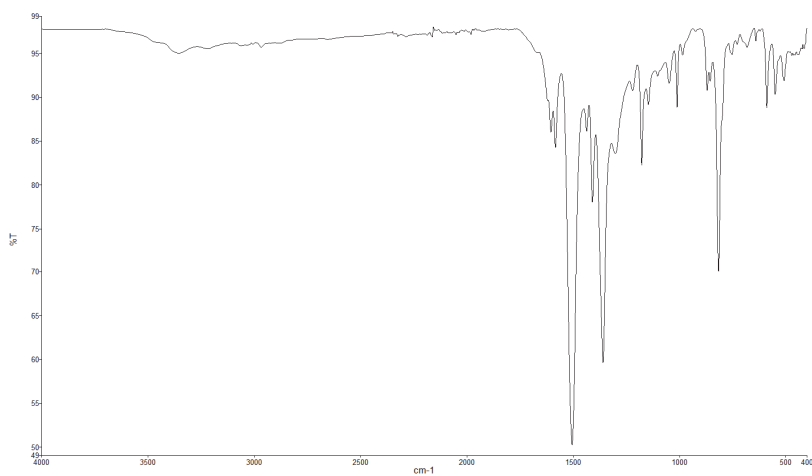
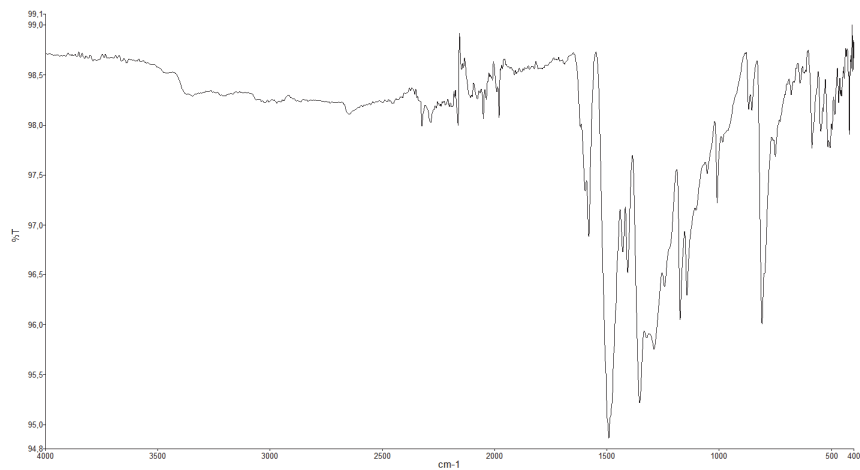
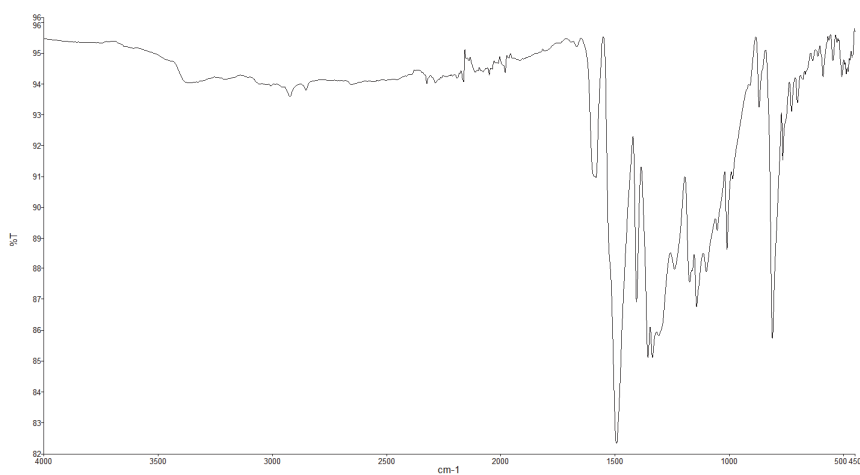
Slika D32. IR spektar spoja TNPT.

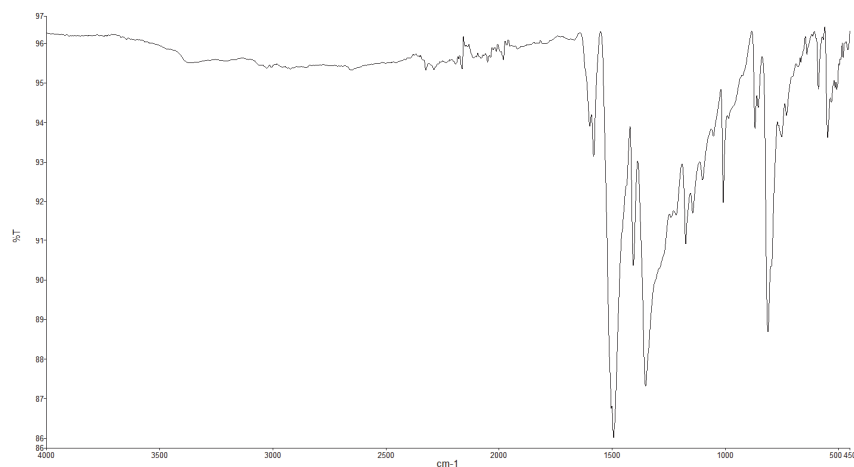
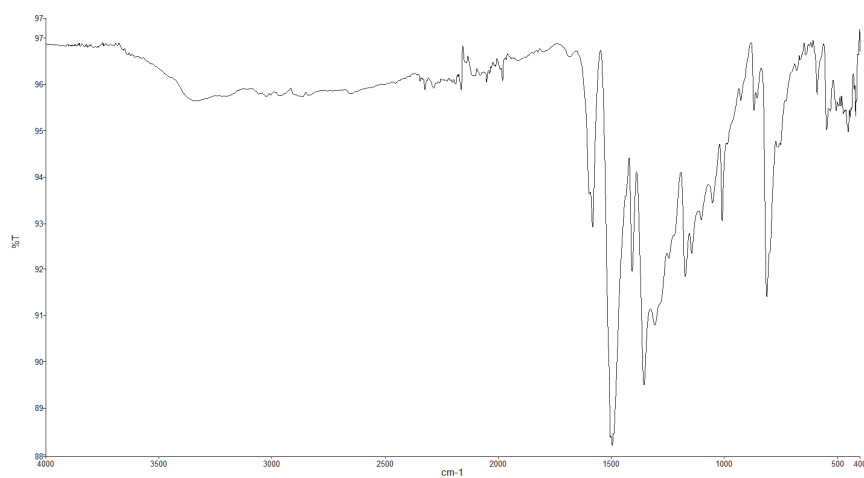
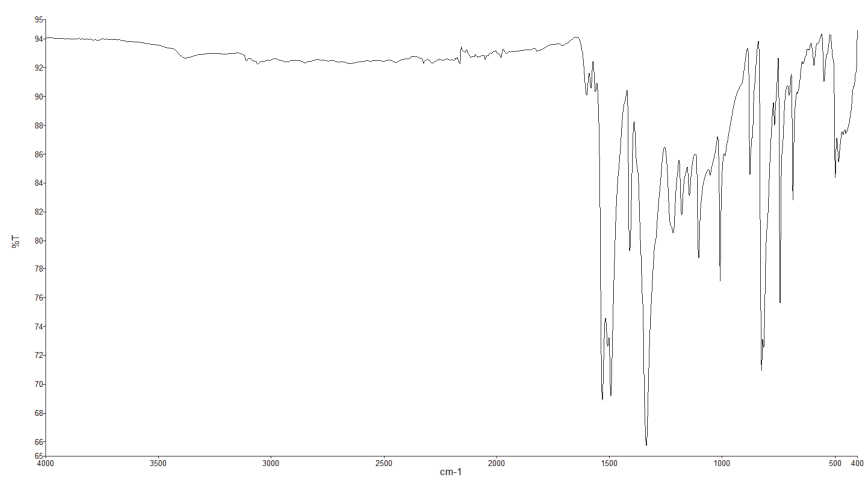
Slika D33. ^{13}C CP/MAS NMR spektar spoja TNPT.

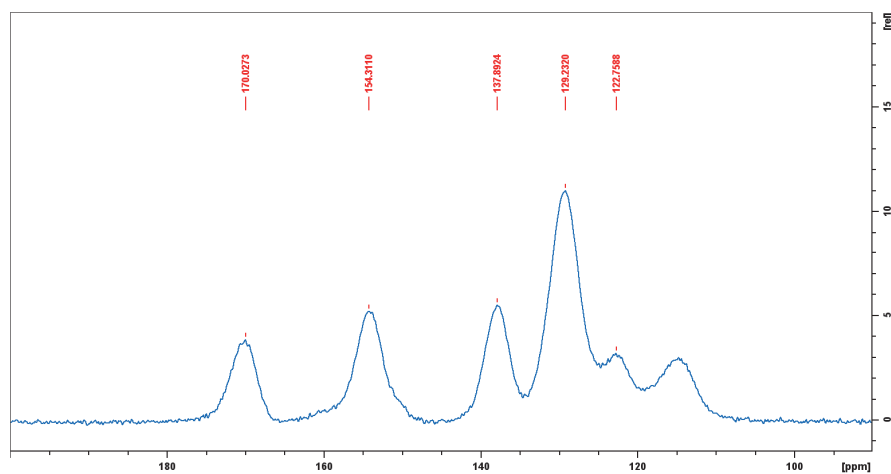
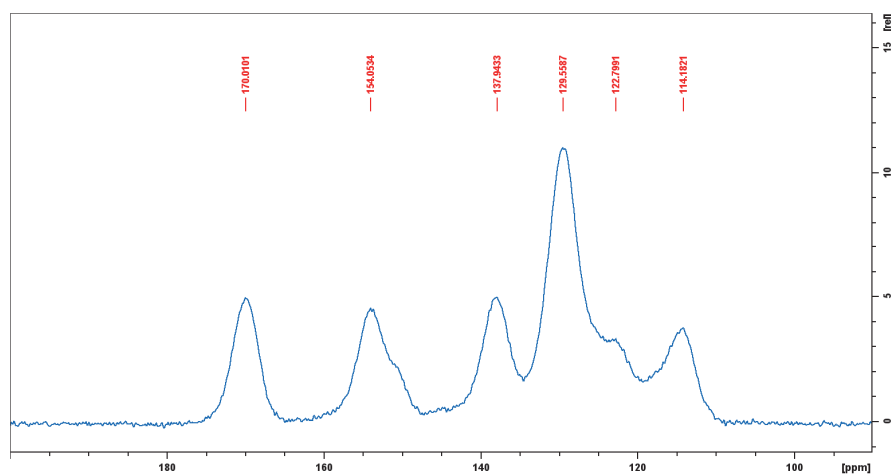
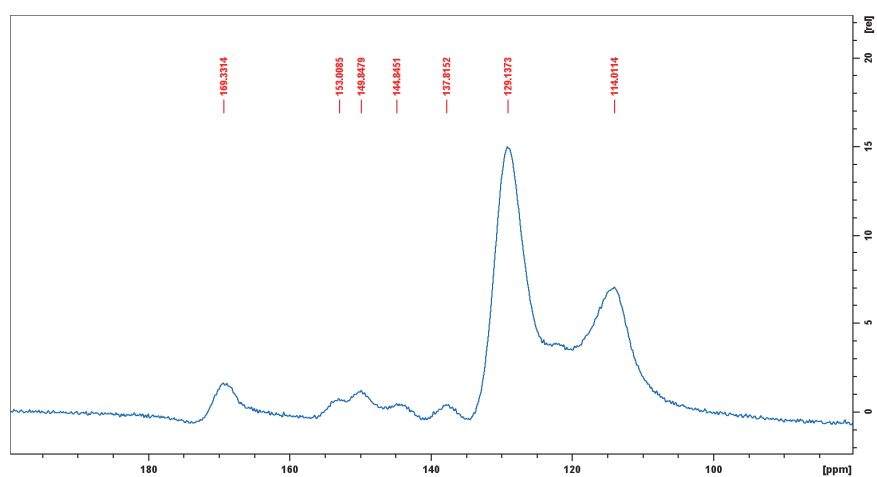
Slika D34. IR spektar spoja TAPT.

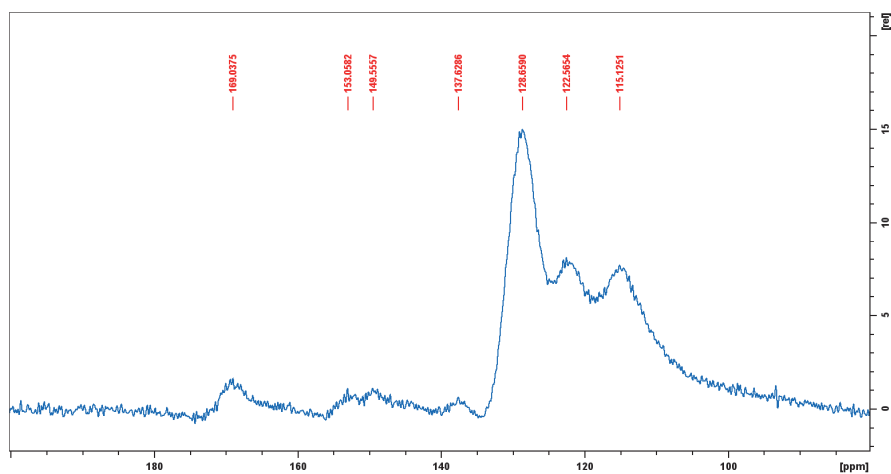
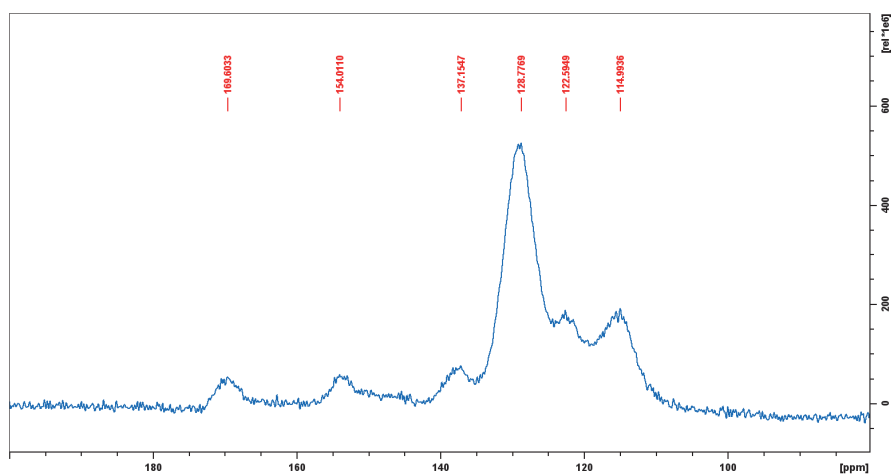
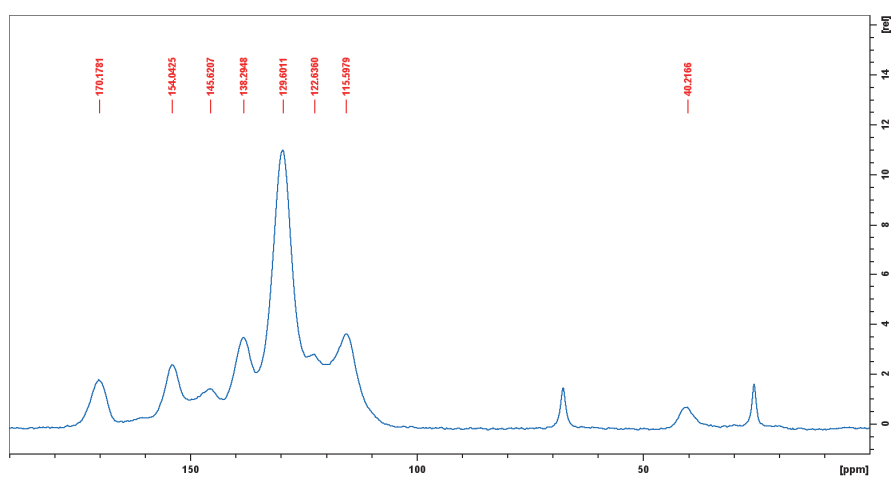
Slika D35. ^1H NMR spektar spoja TAPT.Slika D36. ^{13}C CP/MAS NMR spektar spoja TAPT.

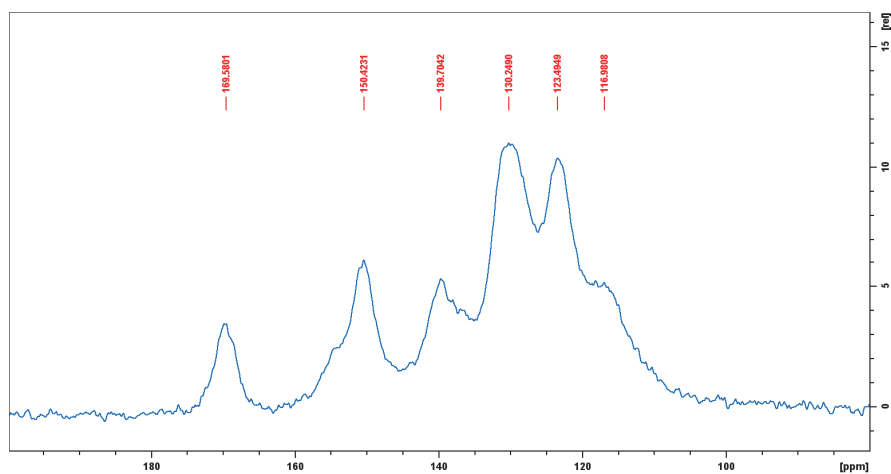
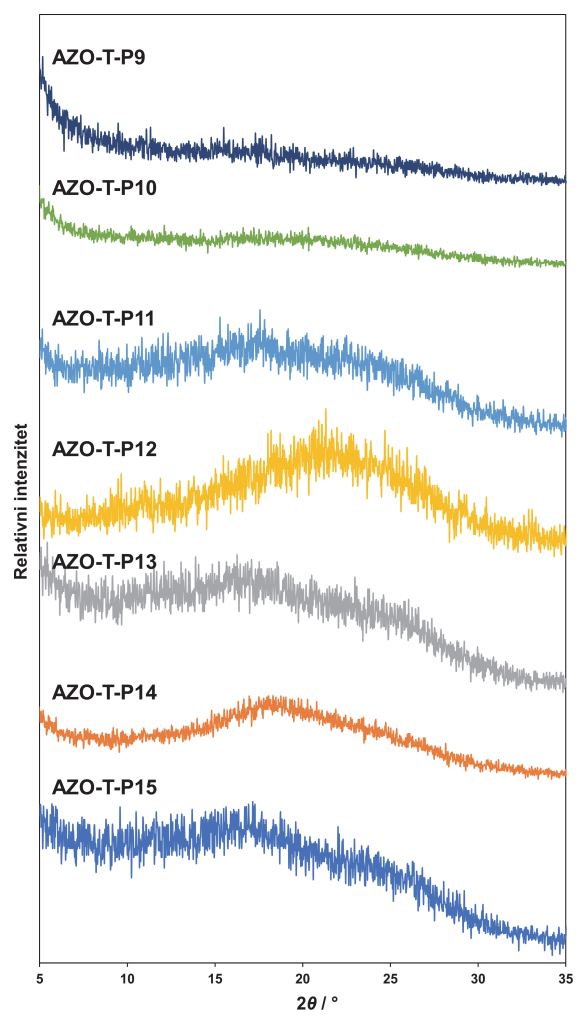
Slika D37. IR spektar azo polimera AZO-T-P9.

Slika D38. IR spektar azo polimera **AZO-T-P10**.Slika D39. IR spektar azo polimera **AZO-T-P11**.Slika D40. IR spektar azo polimera **AZO-T-P12**.

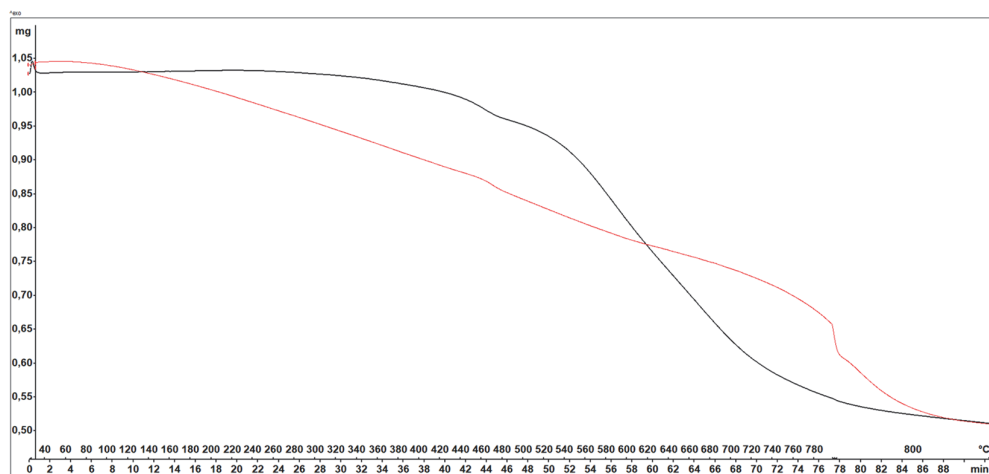
Slika D41. IR spektar azo polimera **AZO-T-P13**.Slika D42. IR spektar azo polimera **AZO-T-P14**.Slika D43. IR spektar azo polimera **AZO-T-P15**.

Slika D44. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-T-P9.Slika D45. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-T-P10.Slika D46. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-T-P11.

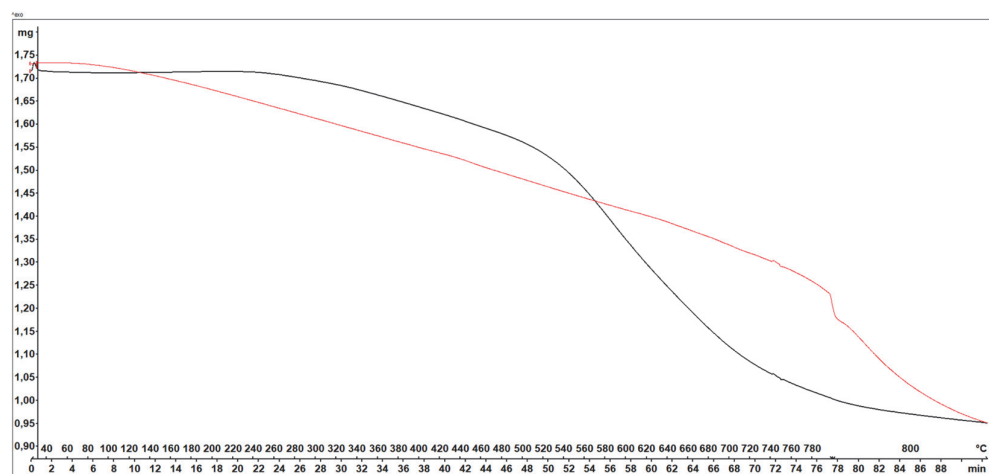
Slika D47. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-T-P12.Slika D48. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-T-P13.Slika D49. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-T-P14.

Slika D50. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-T-P15.

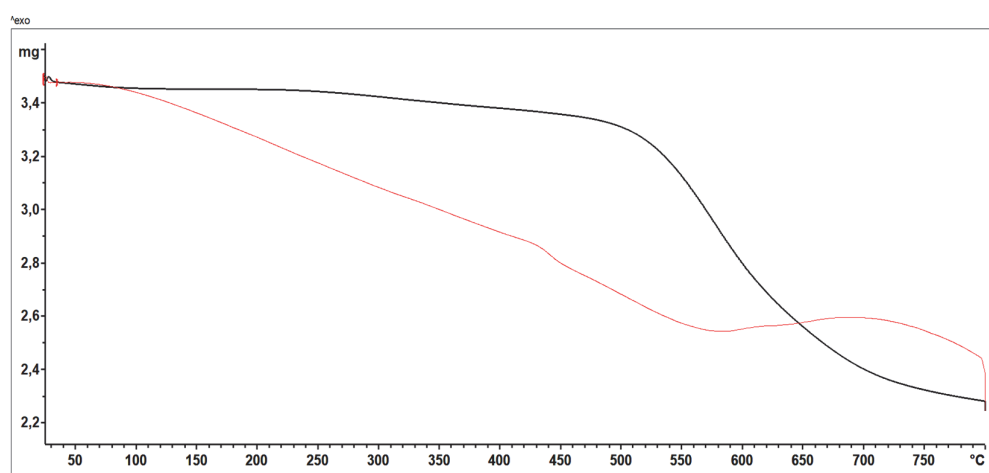
Slika D51. Difraktogrami azo polimera AZO-T-P9– AZO-T-P15.



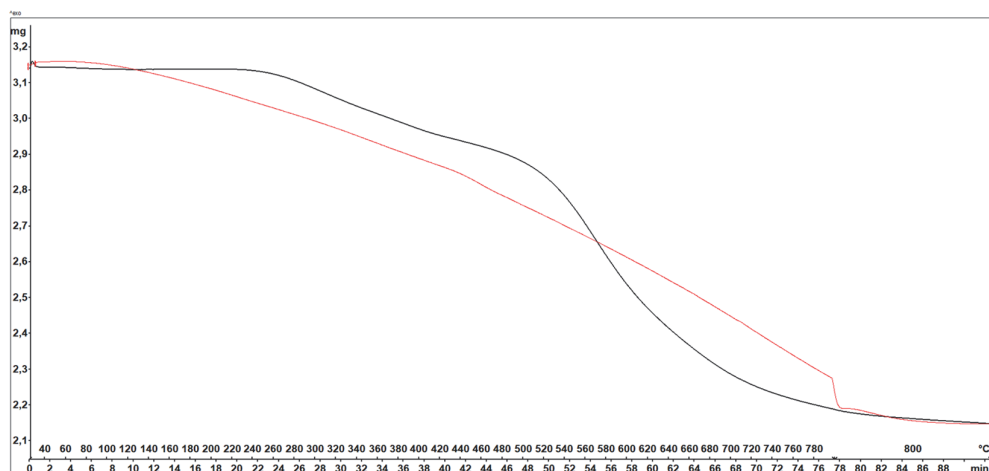
Slika D52. Termogram azo polimera AZO-T-P9.



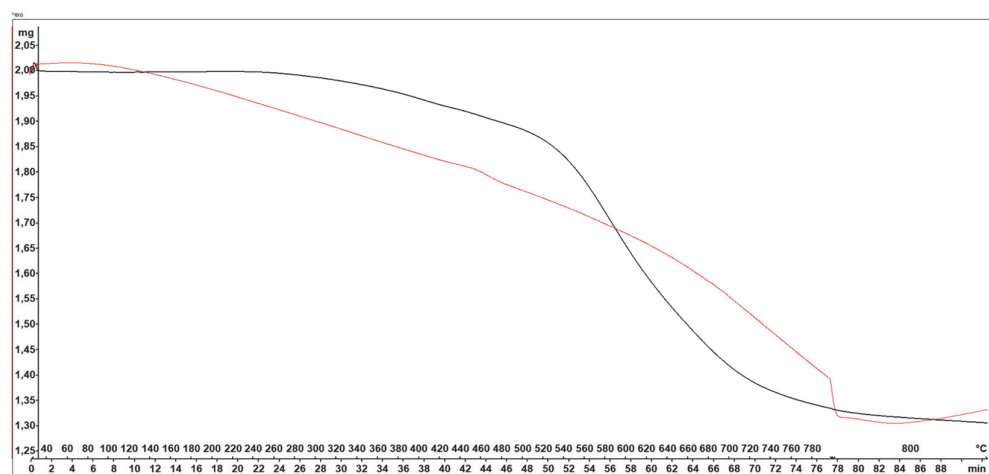
Slika D53. Termogram azo polimera AZO-T-P10.



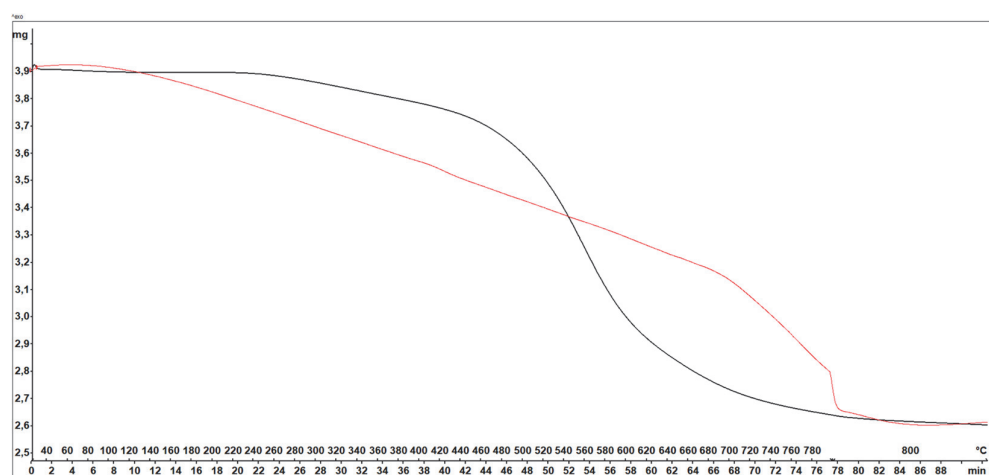
Slika D54. Termogram azo polimera AZO-T-P11.



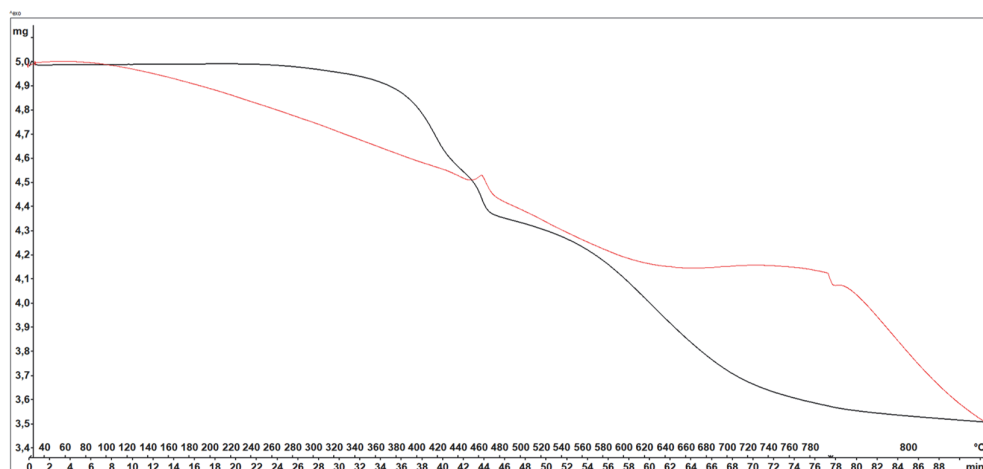
Slika D55. Termogram azo polimera AZO-T-P12.



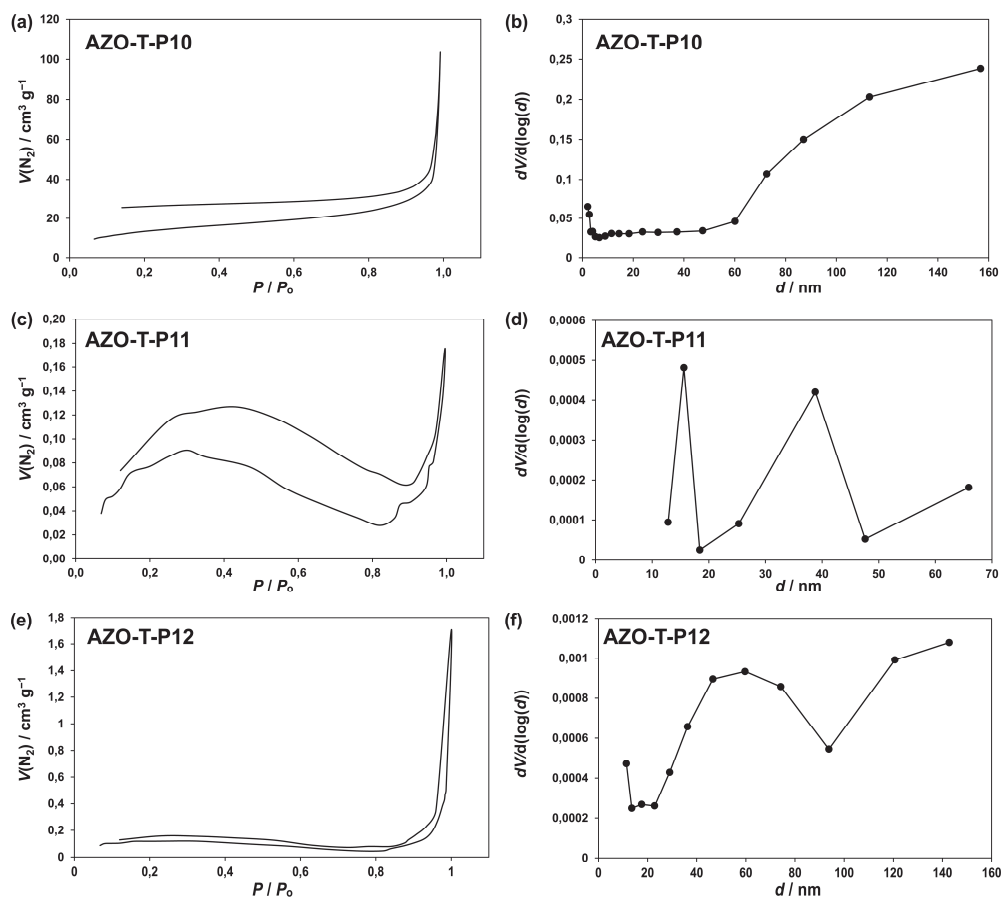
Slika D56. Termogram azo polimera AZO-T-P13.



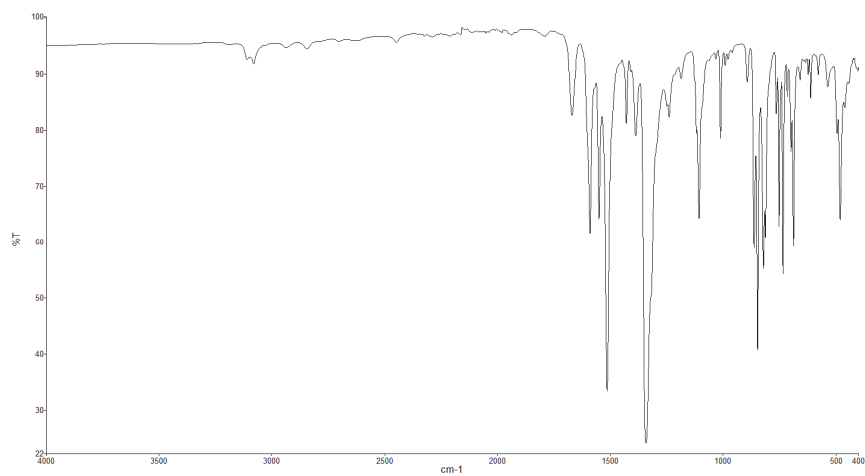
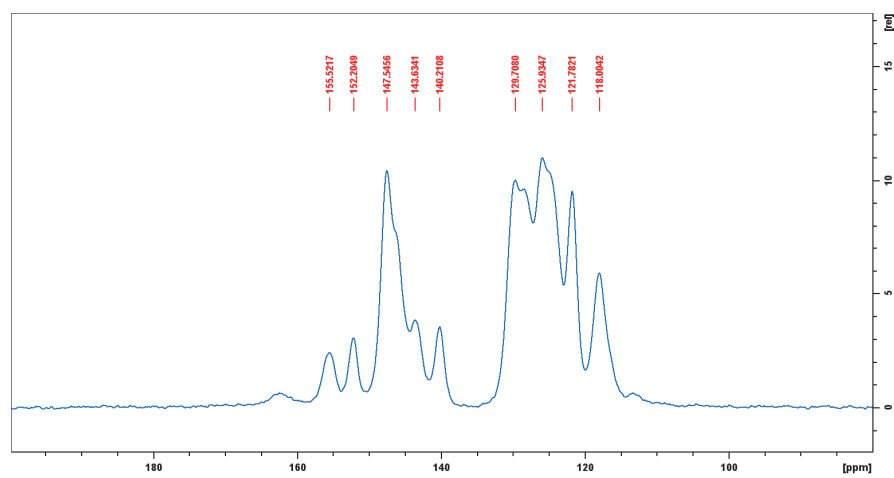
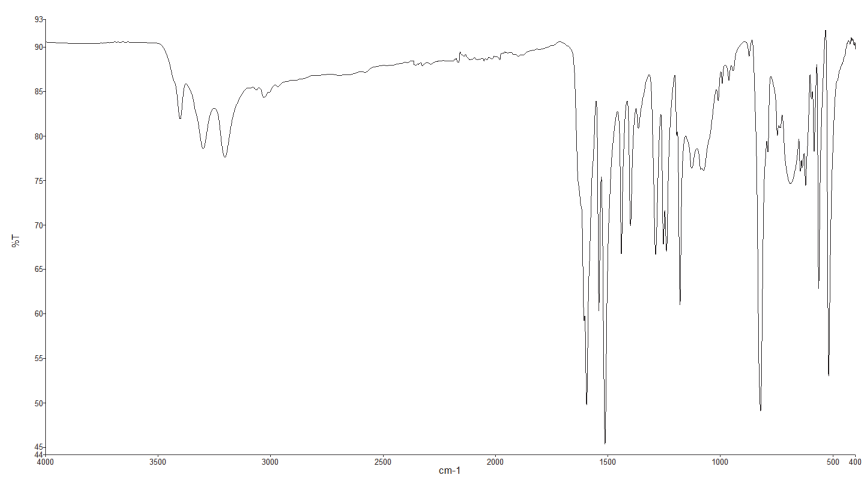
Slika D57. Termogram azo polimera AZO-T-P14.

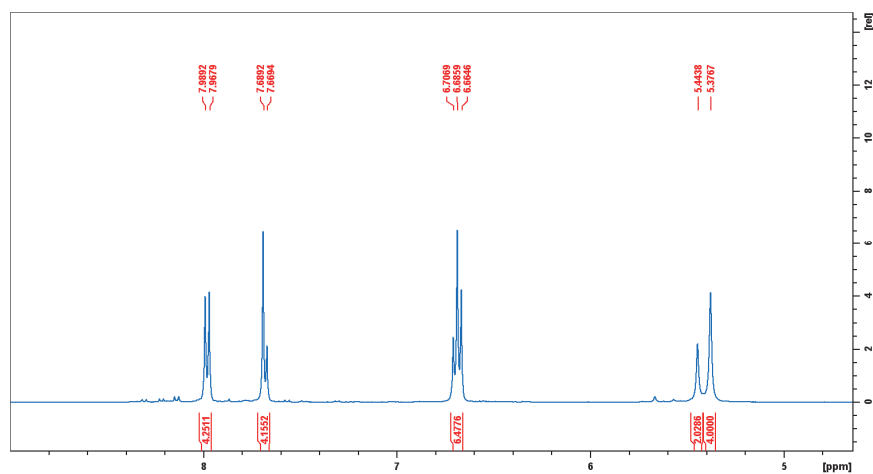
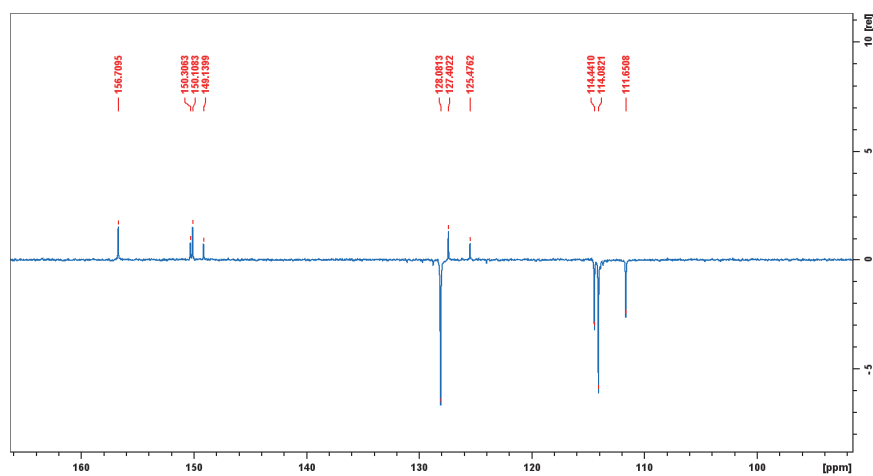
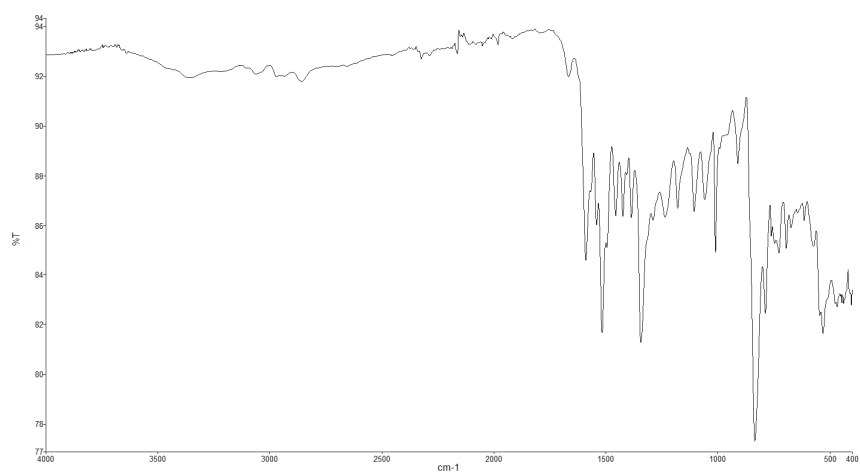


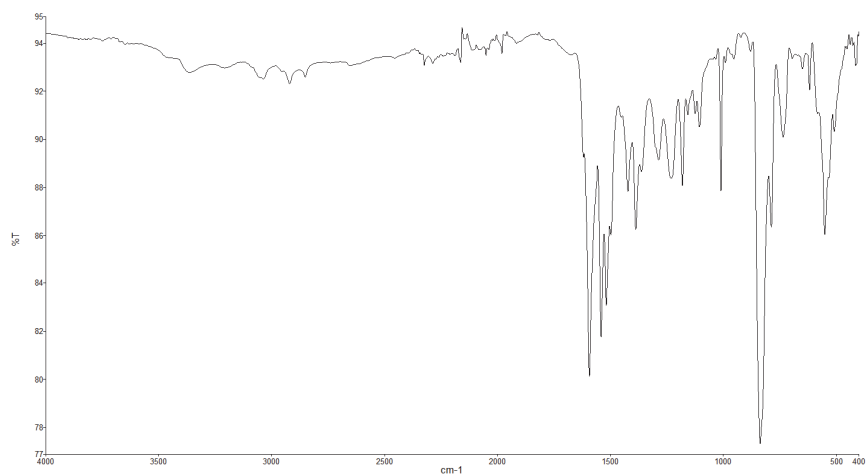
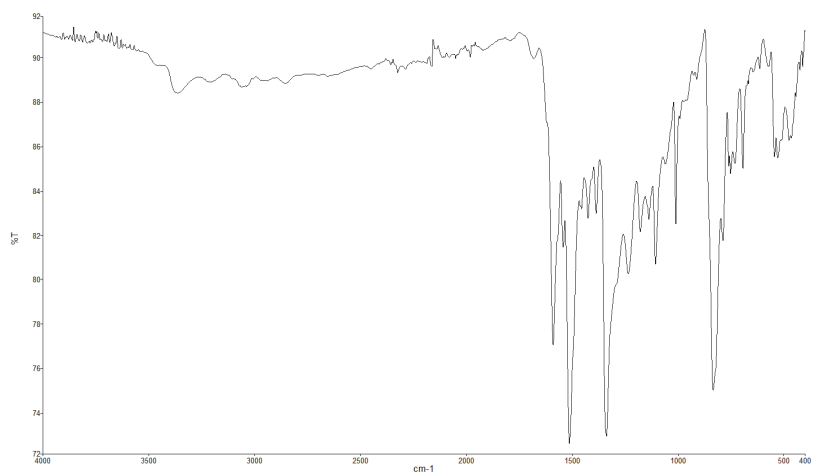
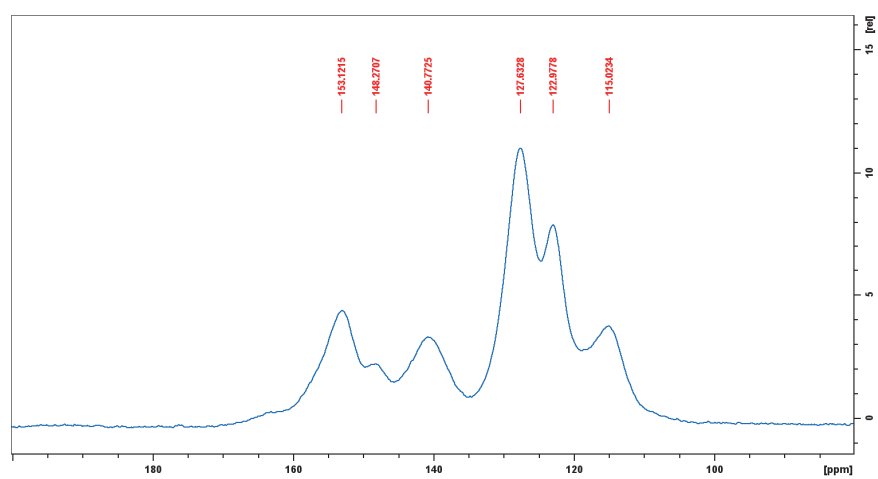
Slika D58. Termogram azo polimera AZO-T-P15.

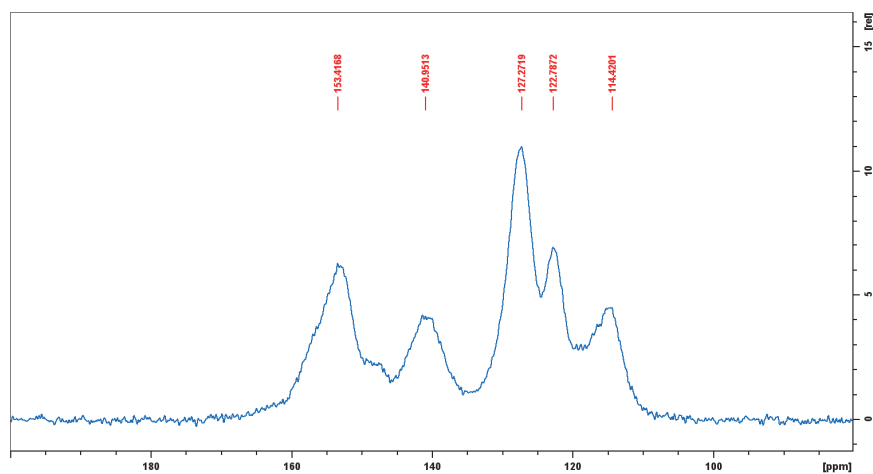
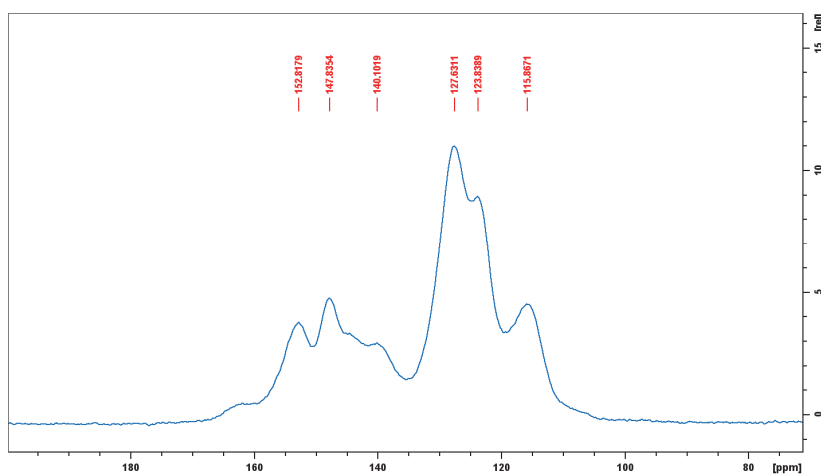
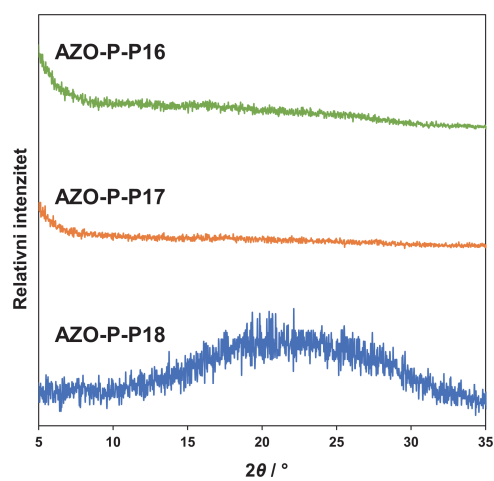


Slika D59. Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika izmjerene pri 77 K (a, c, e) i raspodjela veličina pora (b, d, f) za azo polimere s triazinskom središnjom jedinicom.

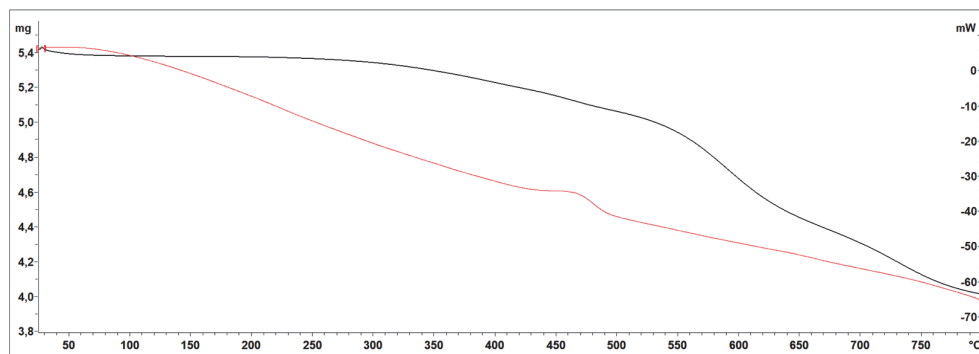
Slika D60. IR spektar spoja **TNPP**.Slika D61. ^{13}C CP/MAS NMR spektar spoja **TNPP**.Slika D62. IR spektar spoja **TAPP**.

Slika D63. ^1H NMR spektar spoja **TAPP**.Slika D64. ^{13}C NMR spektar spoja **TAPP**.Slika D65. IR spektar azo polimera **AZO-P-P16**.

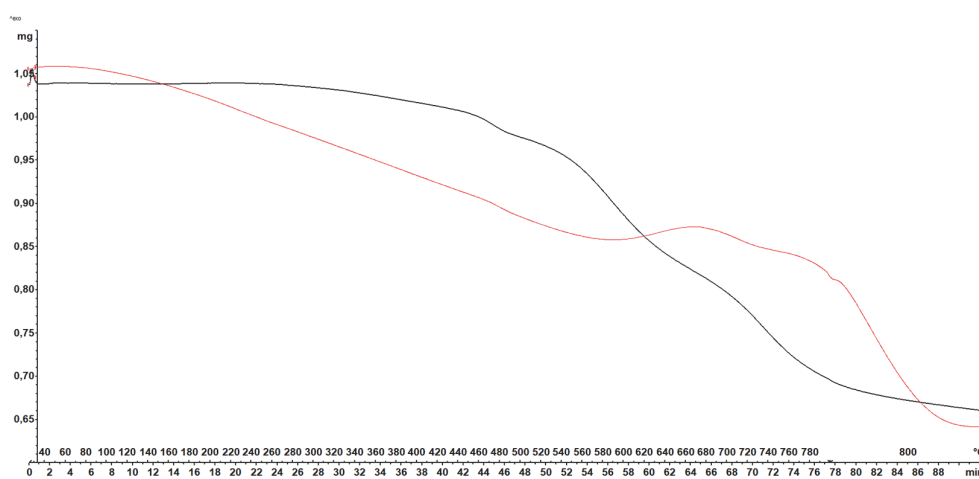
Slika D66. IR spektar azo polimera **AZO-P-P17**.Slika D67. IR spektar azo polimera **AZO-P-P18**.Slika D68. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera **AZO-P-P16**.

Slika D69. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-P-P17.Slika D70. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-P-P18.

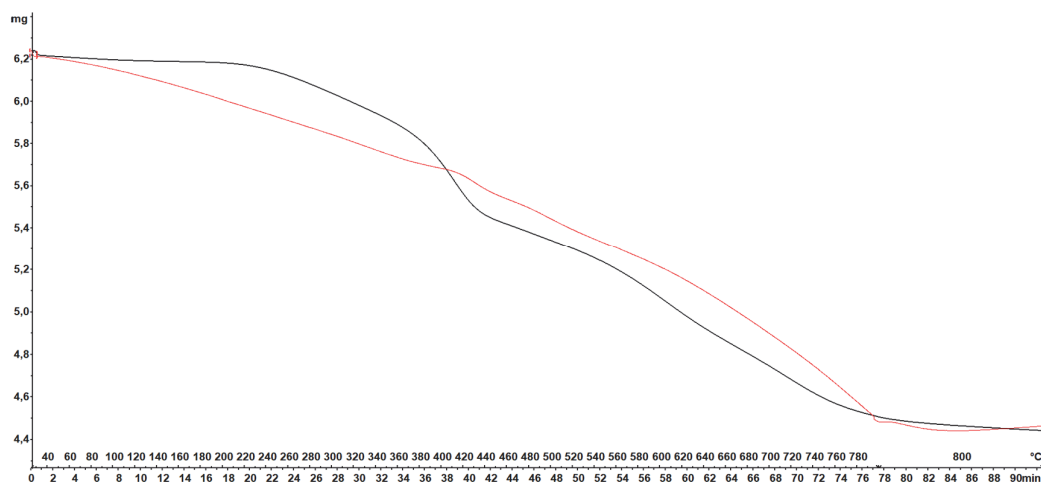
Slika D71. Difraktogrami azo polimera AZO-P-P16– AZO-P-P18.



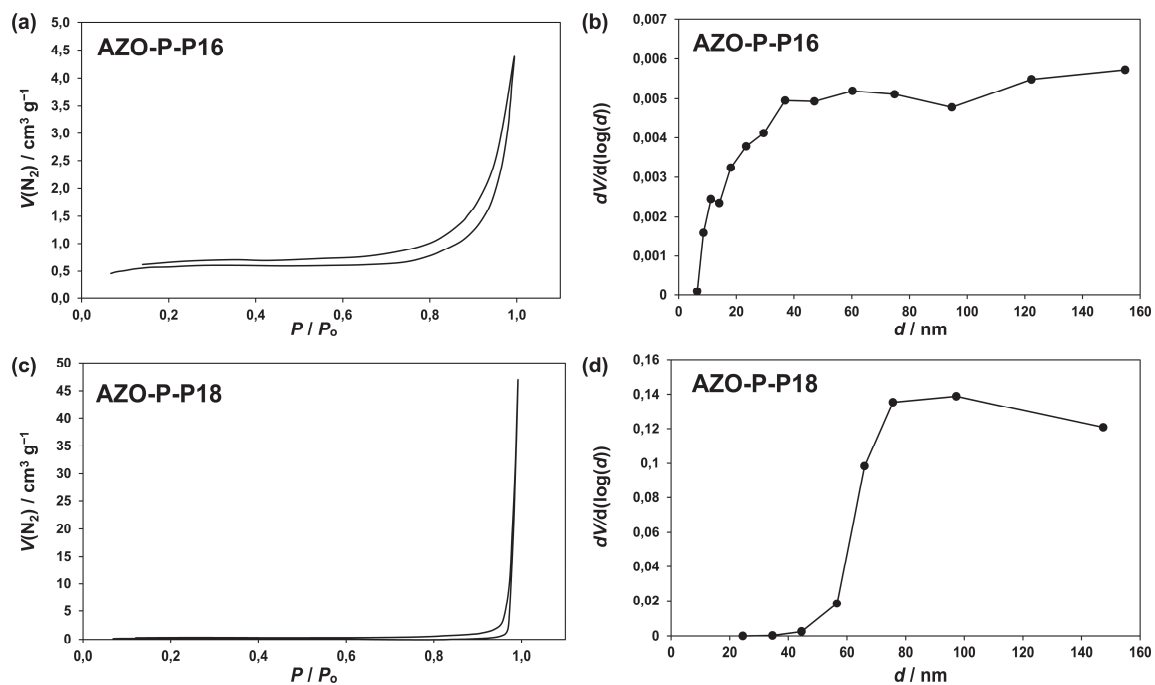
Slika D72. Termogram azo polimera AZO-P-P16.



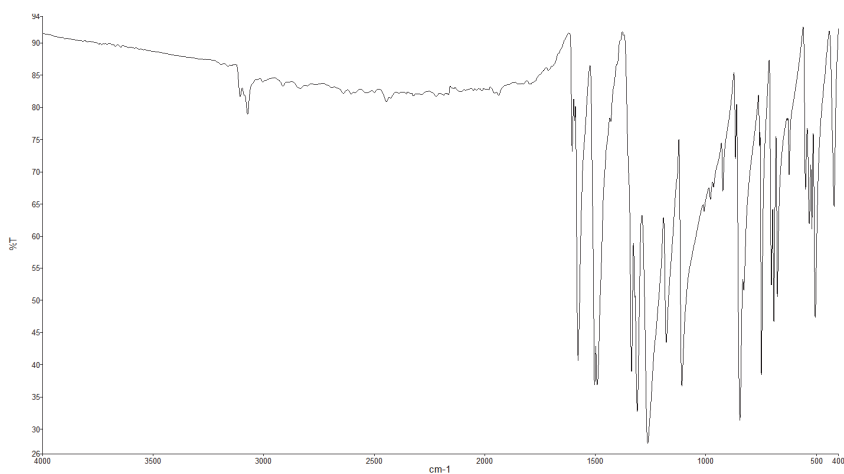
Slika D73. Termogram azo polimera AZO-P-P17.



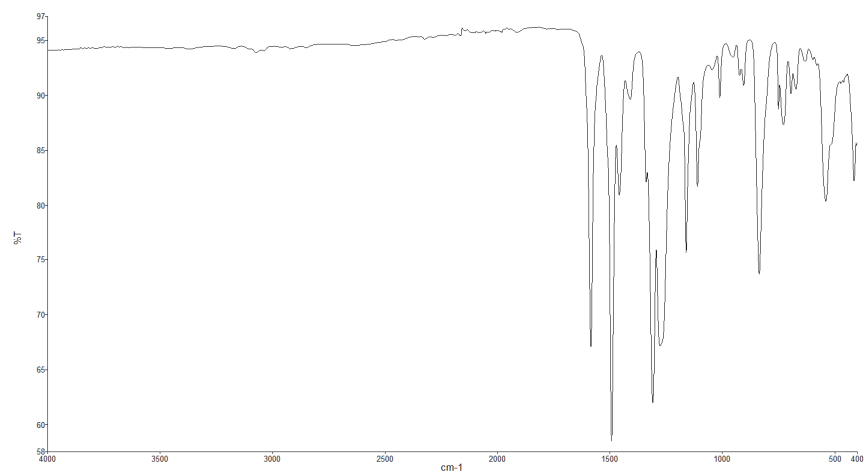
Slika D74. Termogram azo polimera AZO-P-P18.



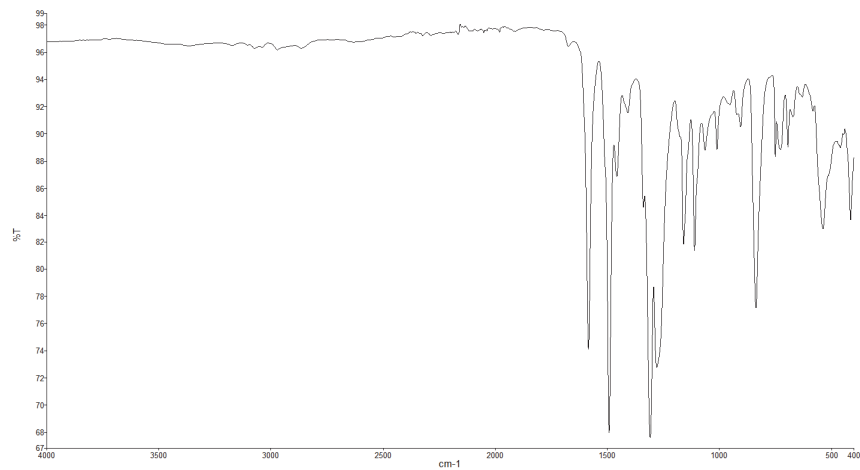
Slika D75. Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika izmjerene pri 77 K (a, c) i raspodjela veličina pora (b, d) za azo polimere s piridinskom središnjom jedinicom.



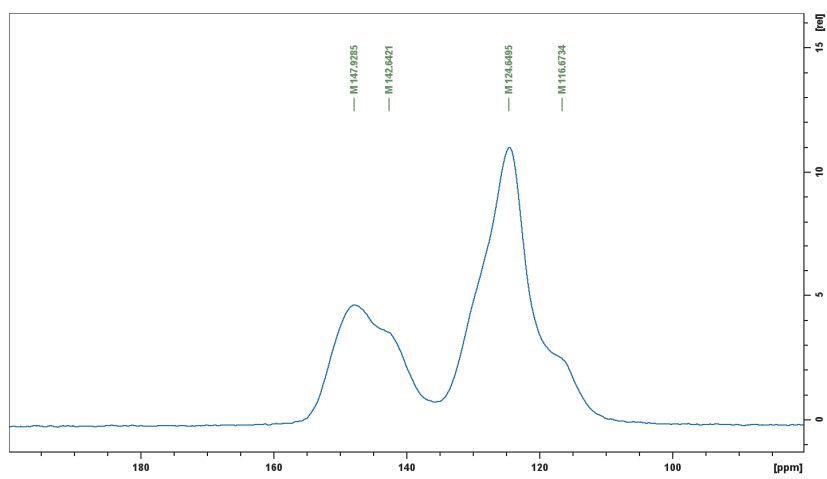
Slika D76. IR spektar spoja TNPA.

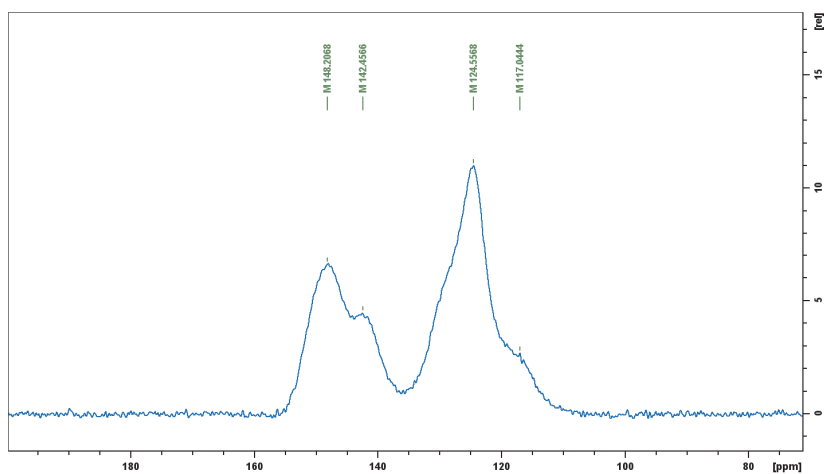
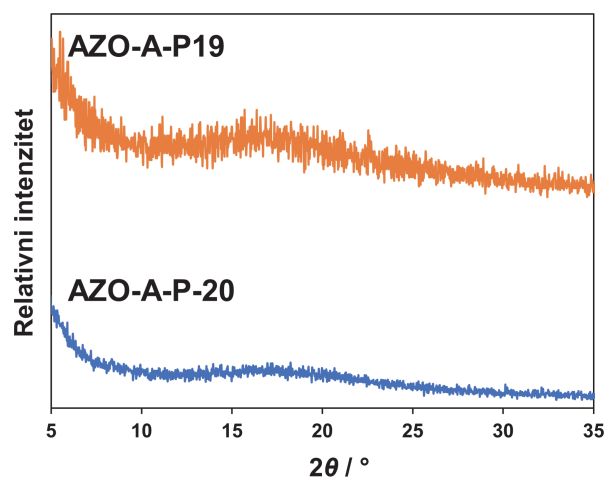


Slika D77. IR spektar azo polimera AZO-A-P19.

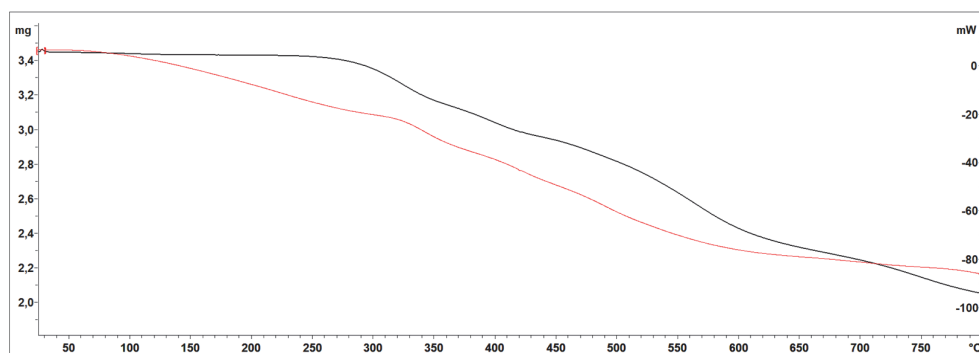


Slika D78. IR spektar azo polimera AZO-A-P20.

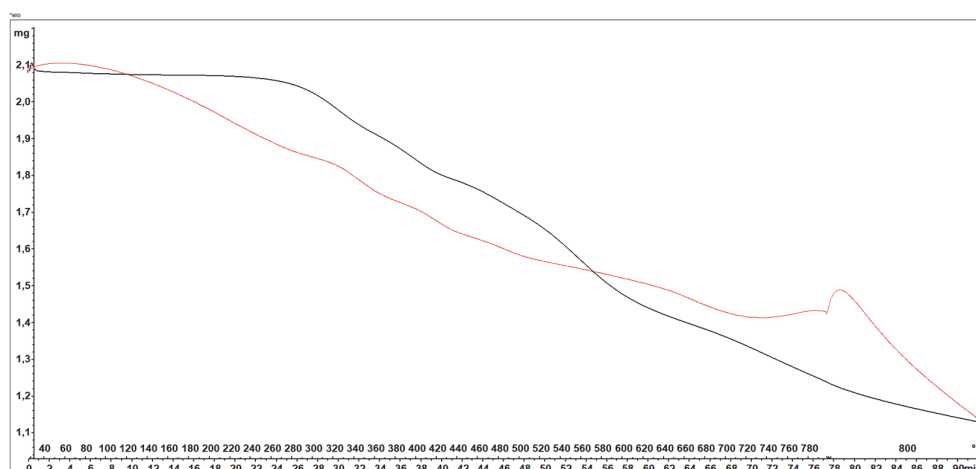
Slika D79. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-A-P19.

Slika D80. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-A-P20.

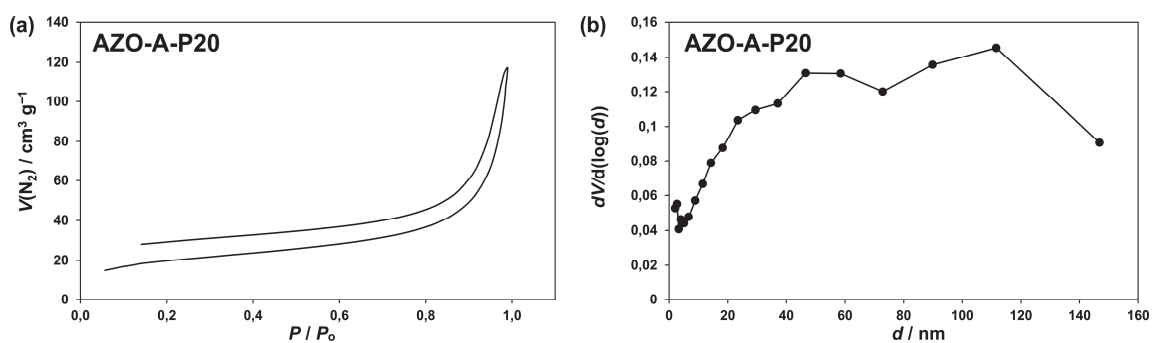
Slika D81. Difraktogrami azo polimera AZO-A-P19 i AZO-A-P20.



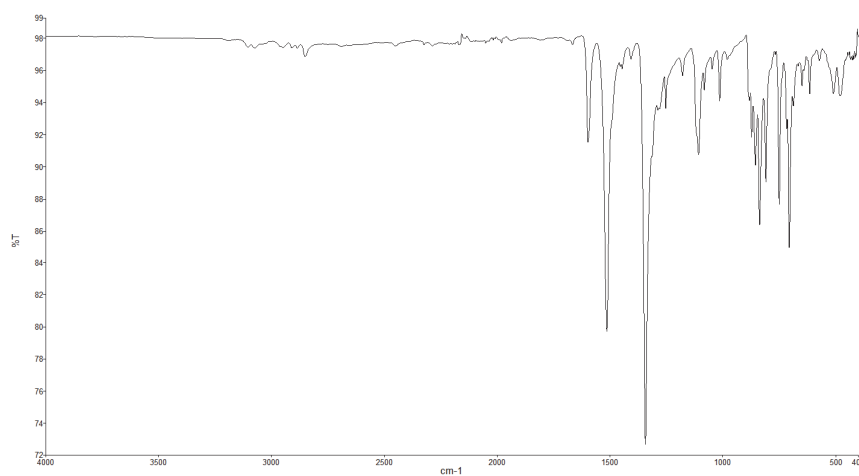
Slika D82. Termogram azo polimera AZO-A-P19.



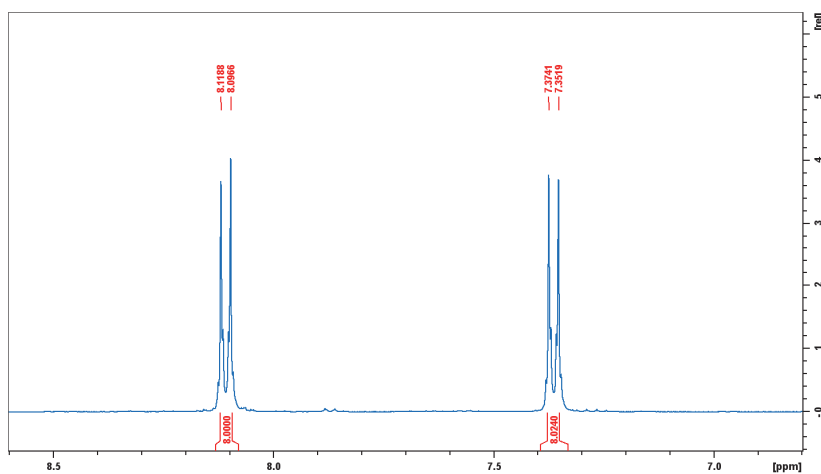
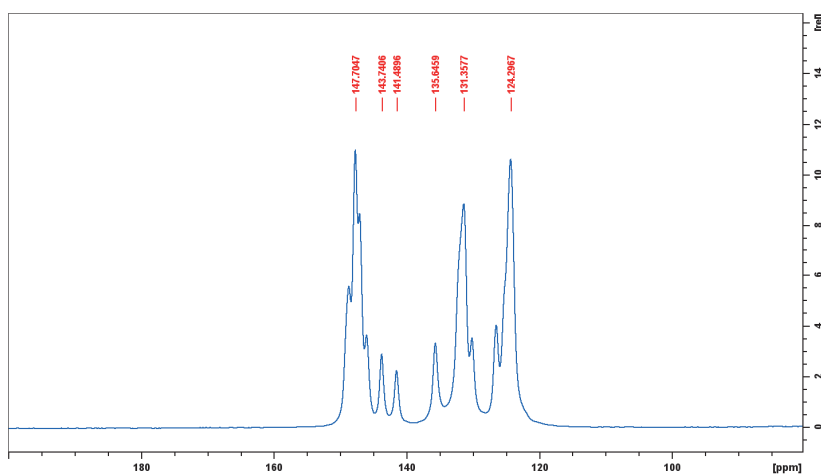
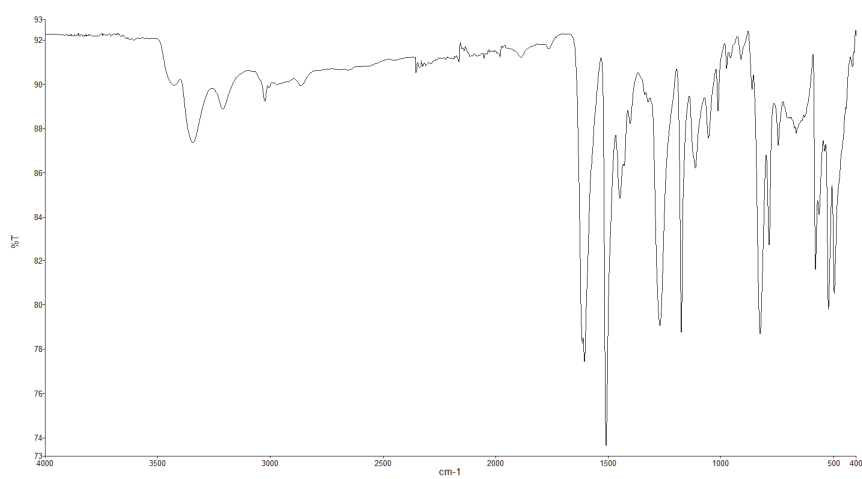
Slika D83. Ternogram azo polimera AZO-A-P20.



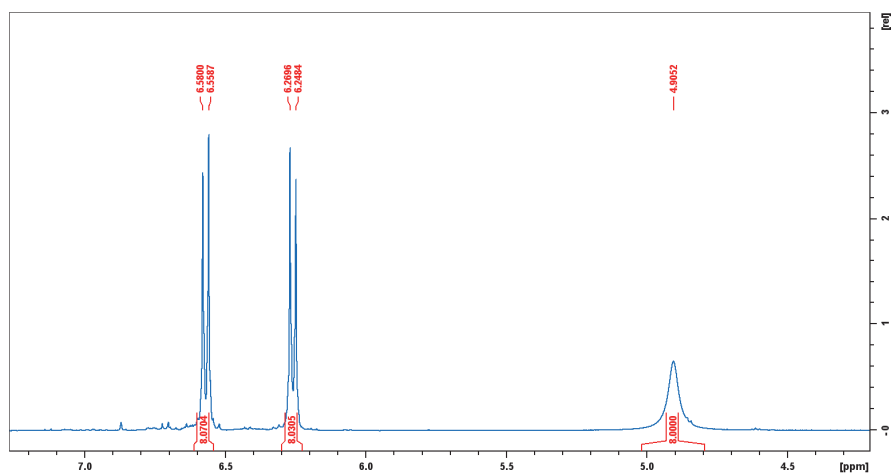
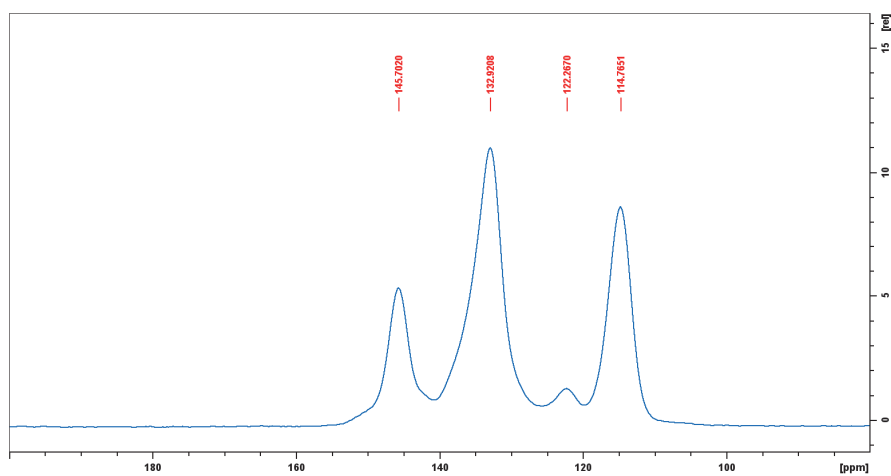
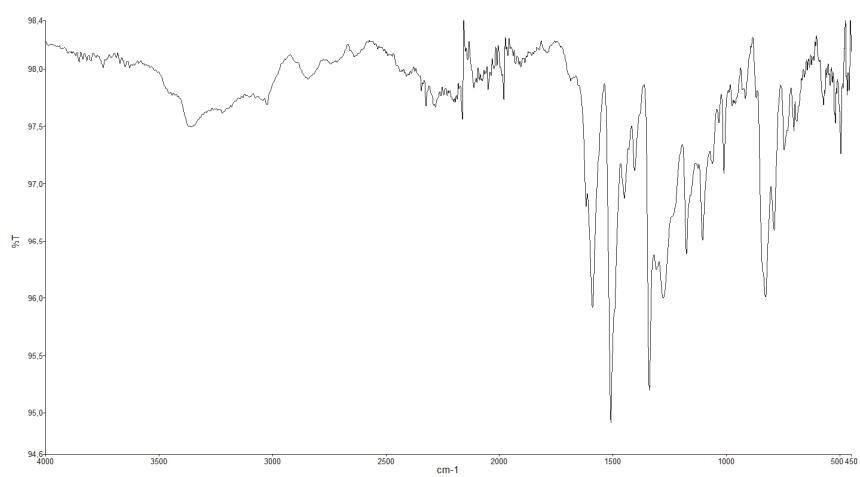
Slika D84. Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika izmjerene pri 77 K (a) i raspodjela veličina pora (b) za azo polimer AZO-A-P20.



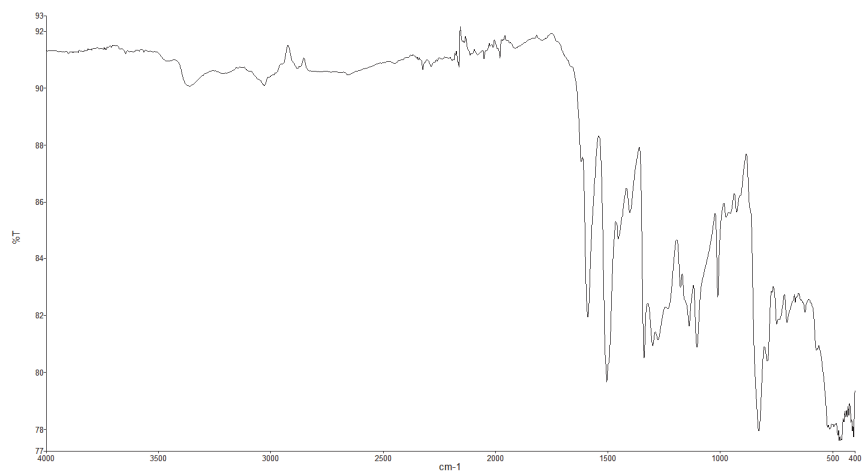
Slika D85. IR spektar spoja TNPE.

Slika D86. ^1H NMR spektar spoja TNPE.Slika D87. ^{13}C CP/MAS NMR spektar spoja TNPE.

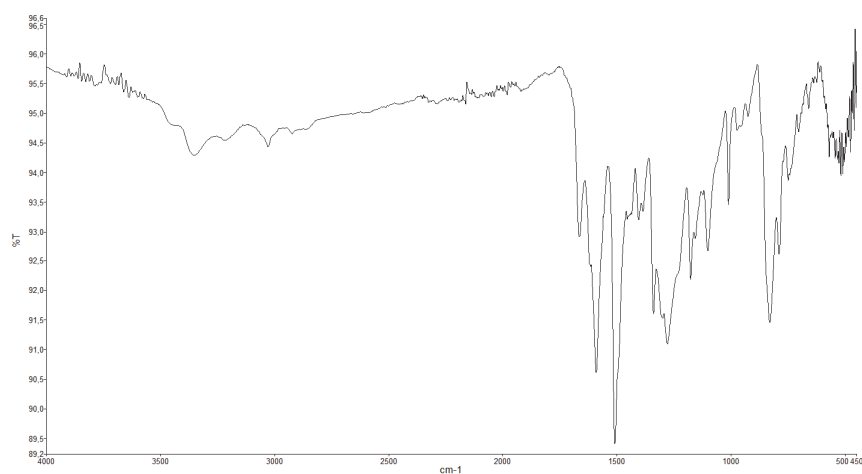
Slika D88. IR spektar spoja TAPE.

Slika D89. ^1H NMR spektar spoja TAPE.Slika D90. ^{13}C CP/MAS NMR spektar spoja TAPE.

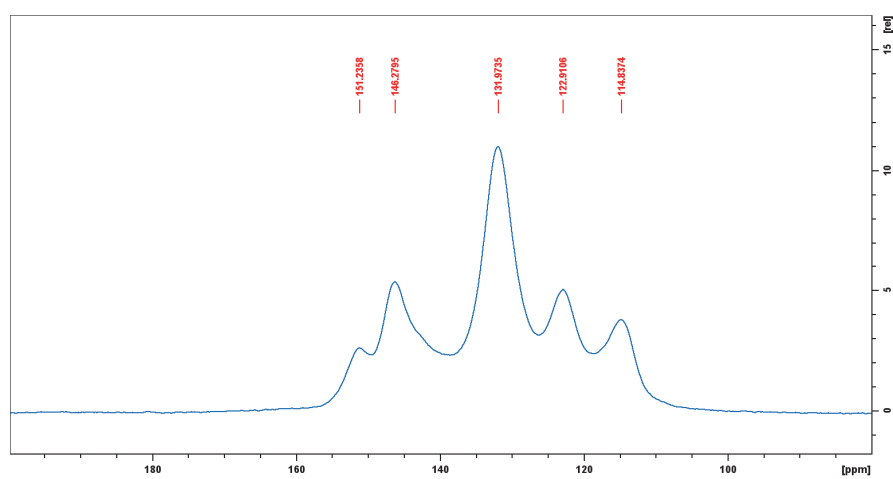
Slika D91. IR spektar azo polimera AZO-E-P21.

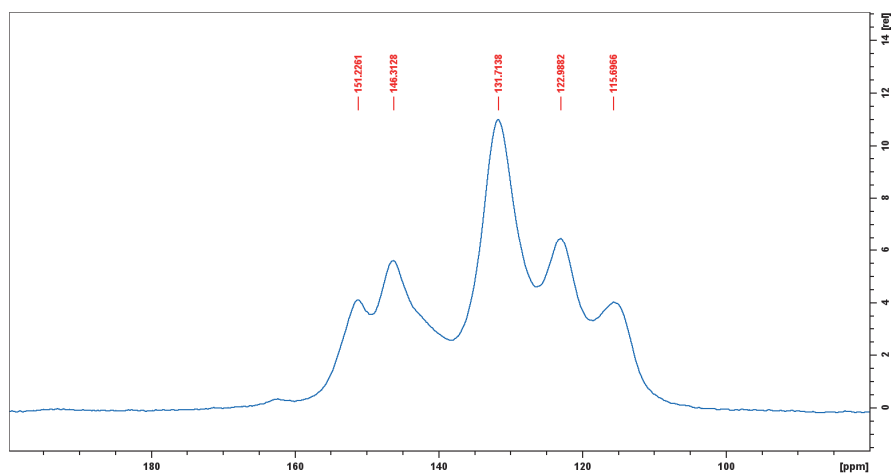
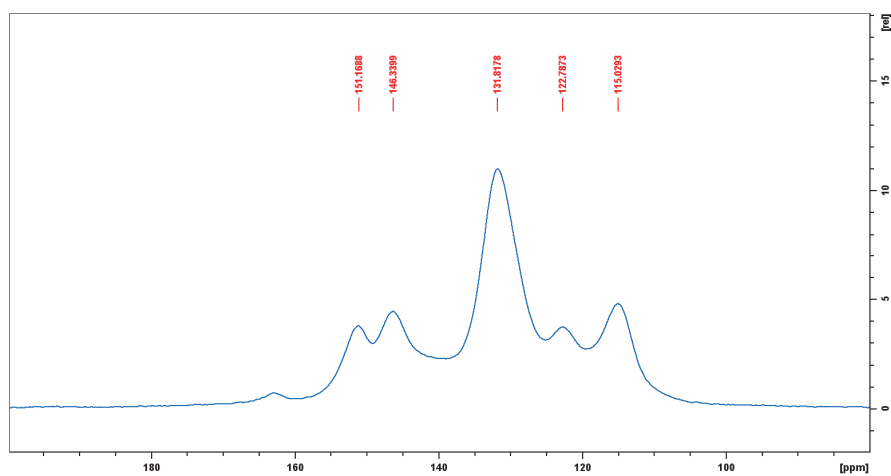
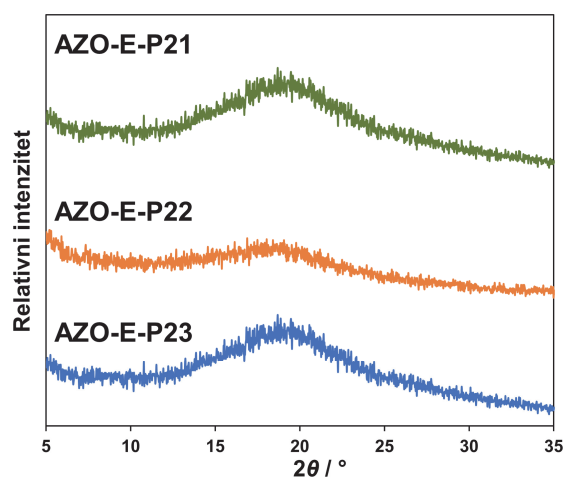


Slika D92. IR spektar azo polimera AZO-E-P22.

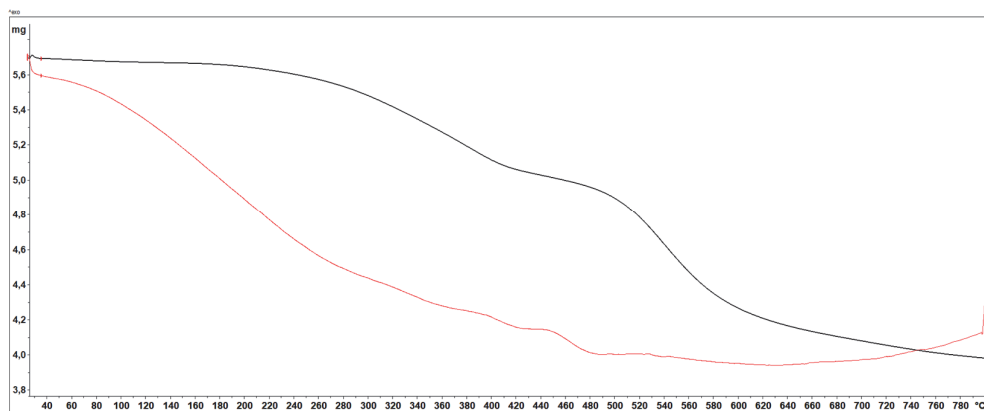


Slika D93. IR spektar azo polimera AZO-E-P23.

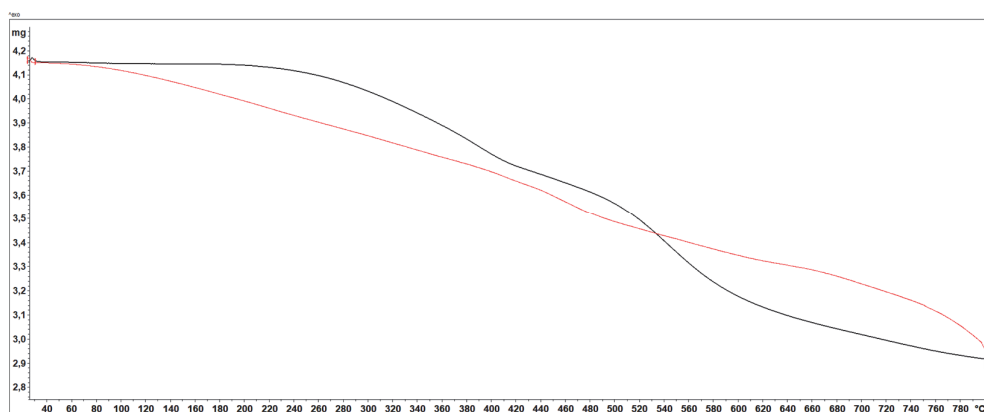
Slika D94. ¹³C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-E-P21.

Slika D95. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-E-P22.Slika D96. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-E-P23.

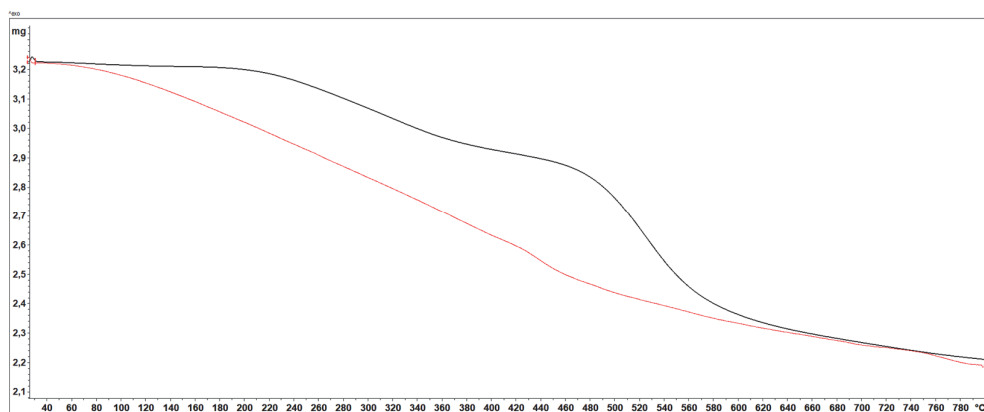
Slika D97. Difraktogrami azo polimera AZO-E-P21– AZO-E-P22.



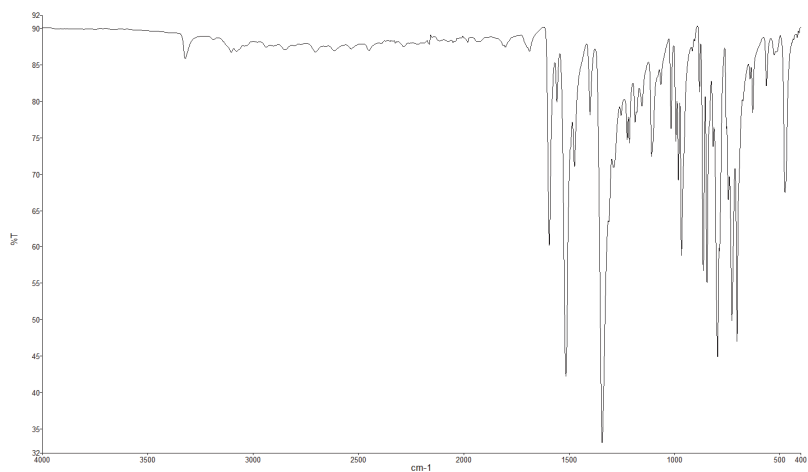
Slika D98. Termogram azo polimera AZO-E-P20.



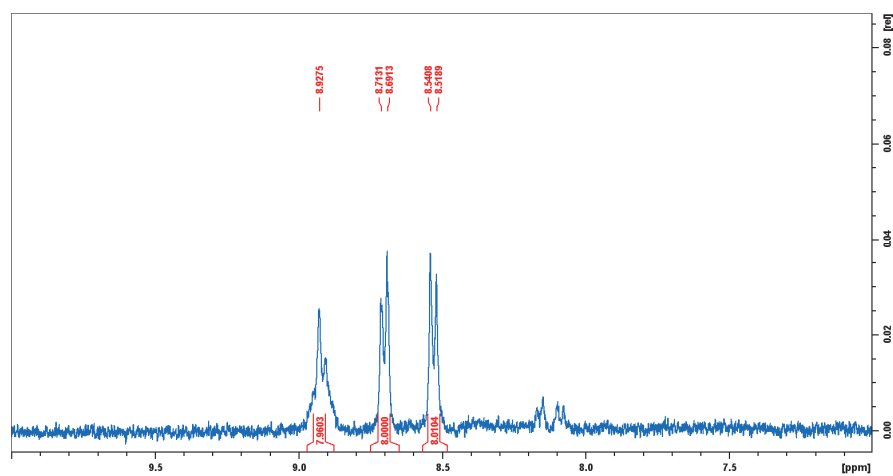
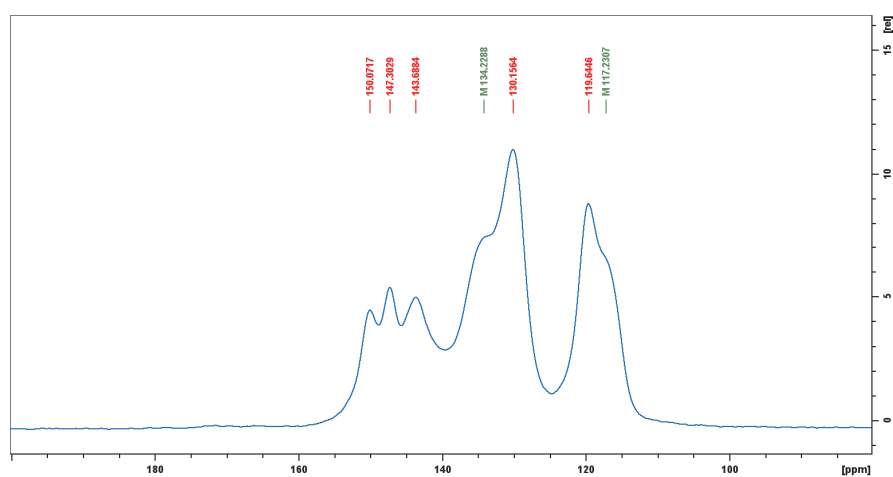
Slika D99. Termogram azo polimera AZO-E-P21.

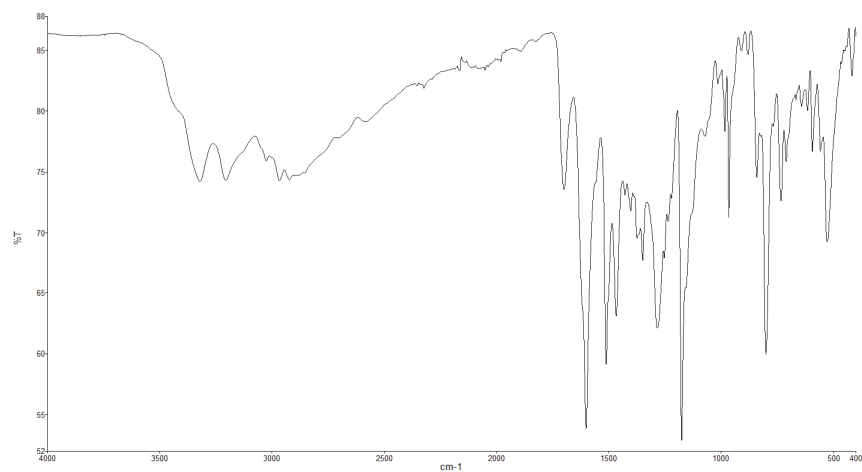


Slika D100. Termogram azo polimera AZO-E-P22.

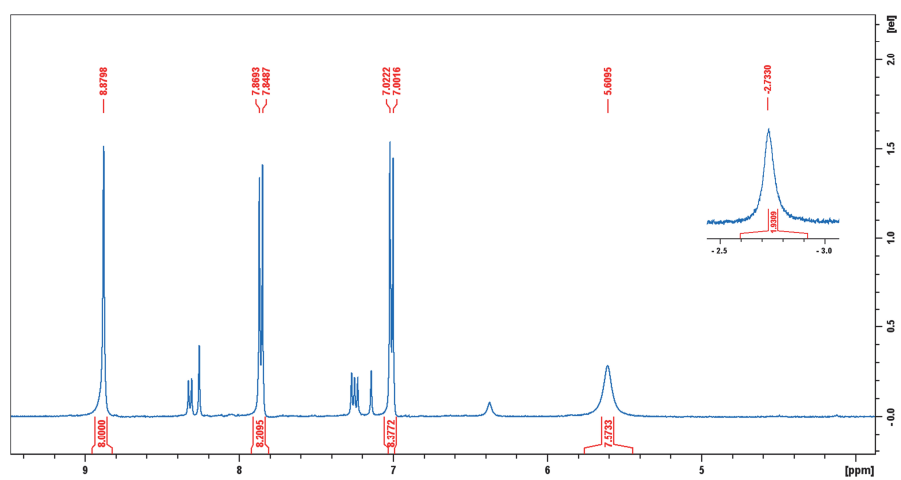
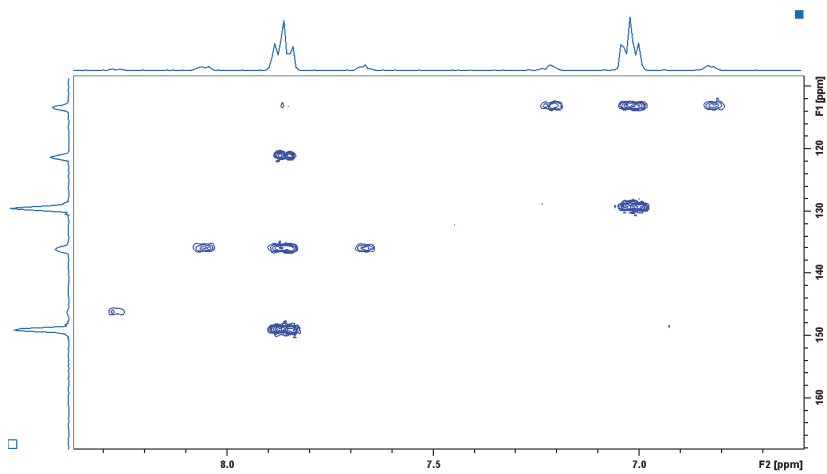


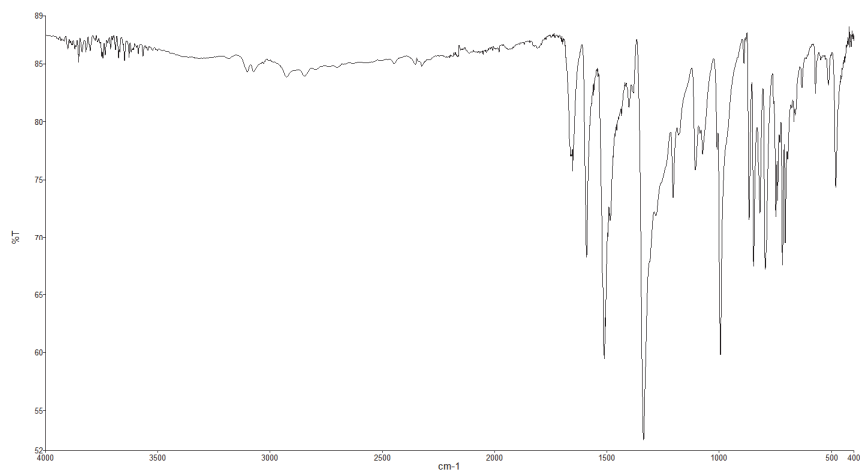
Slika D101. IR spektar spoja TNPPR.

Slika D102. ¹H NMR spektar spoja TNPPR.Slika D103. ¹³C CP/MAS NMR spektar spoja TNPPR.

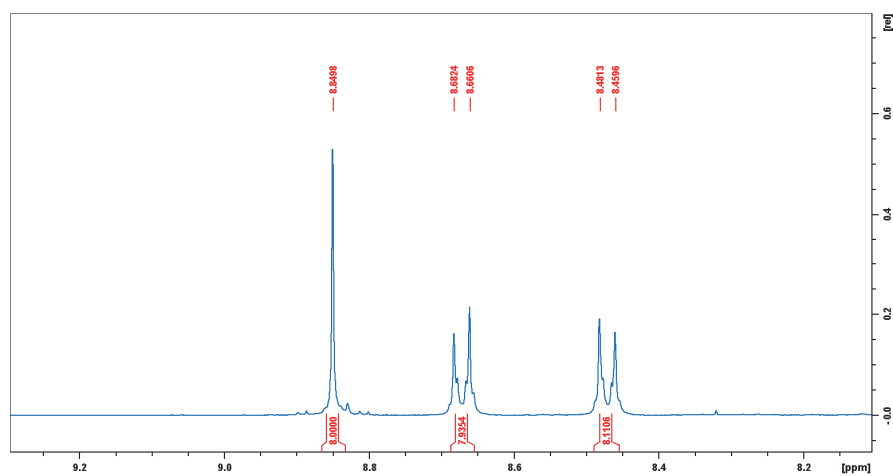
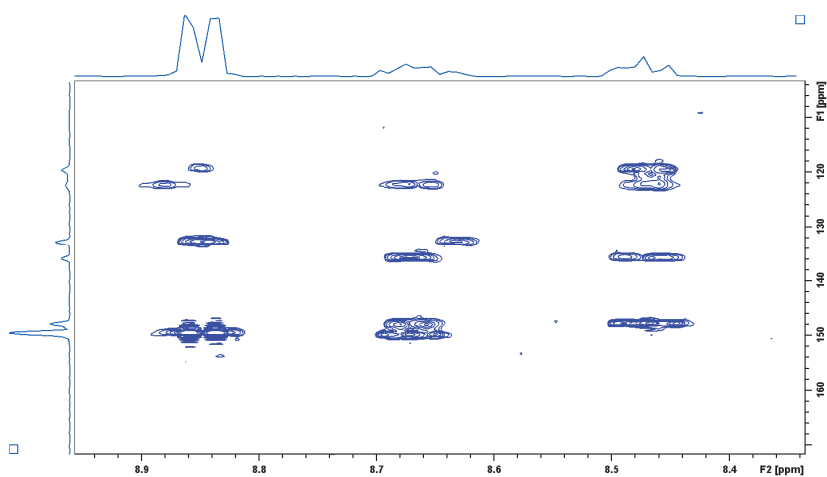


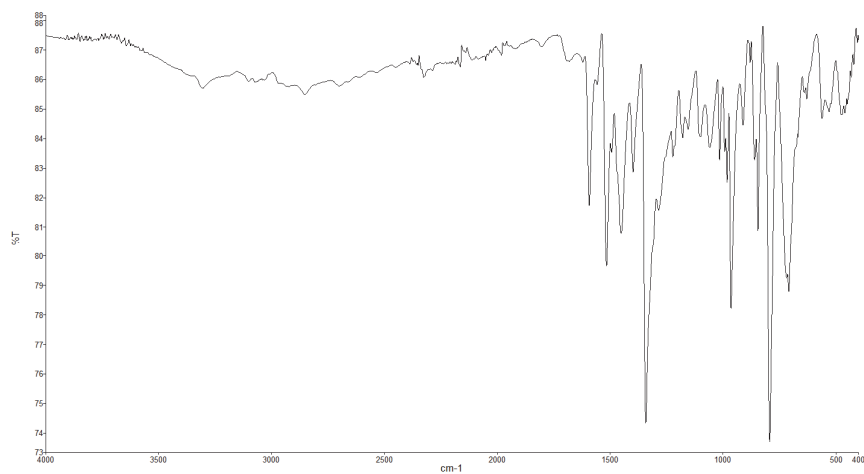
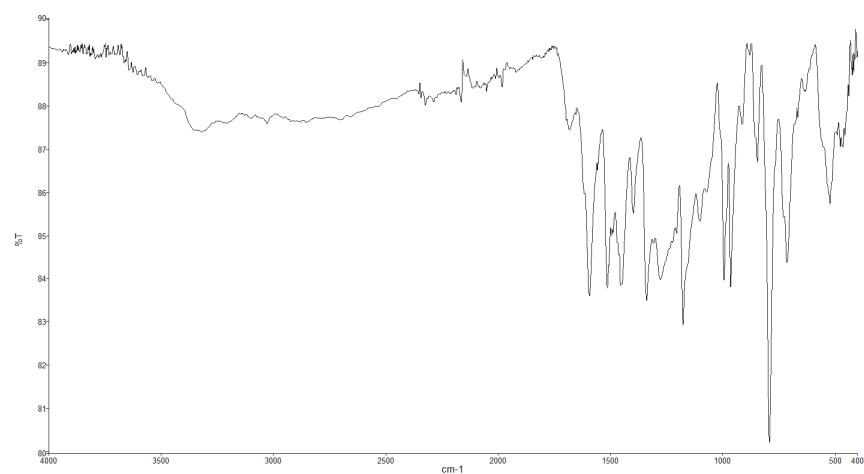
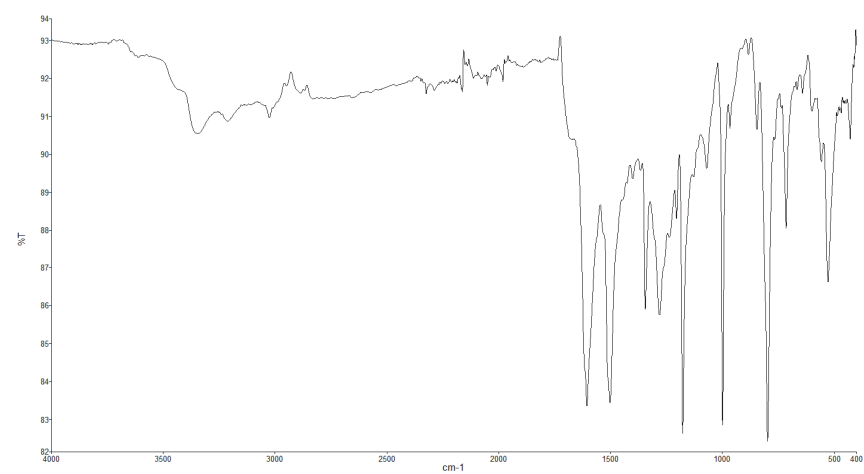
Slika D104. IR spektar spoja TAPPR.

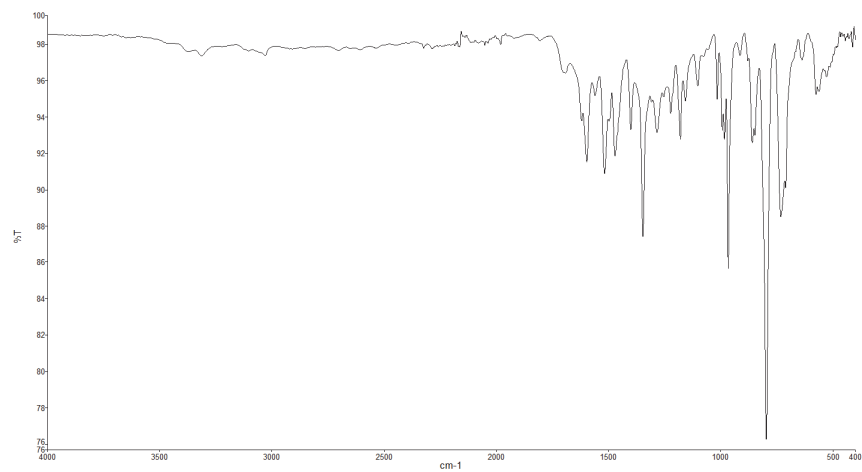
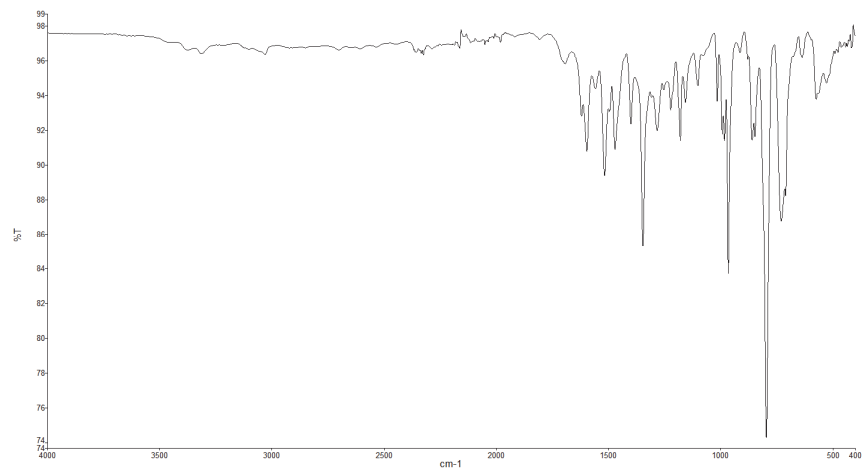
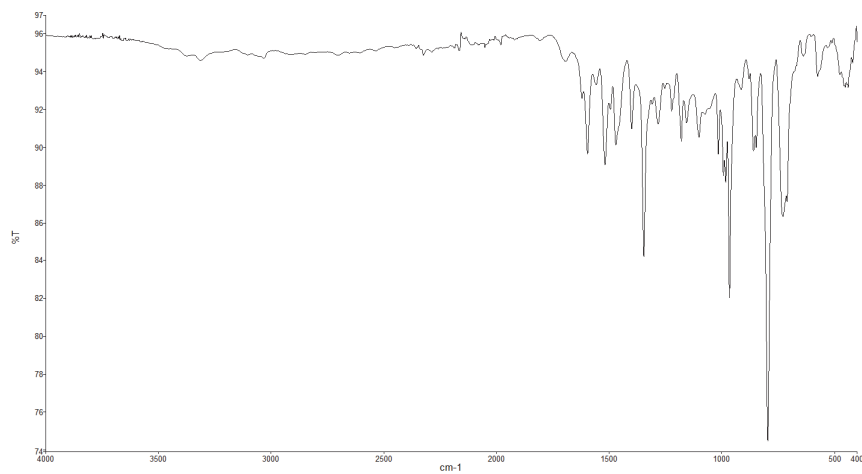
Slika D105. ¹H NMR spektar spoja TAPPR.Slika D106. ¹H-¹³C HMBC spektar spoja TAPPR.

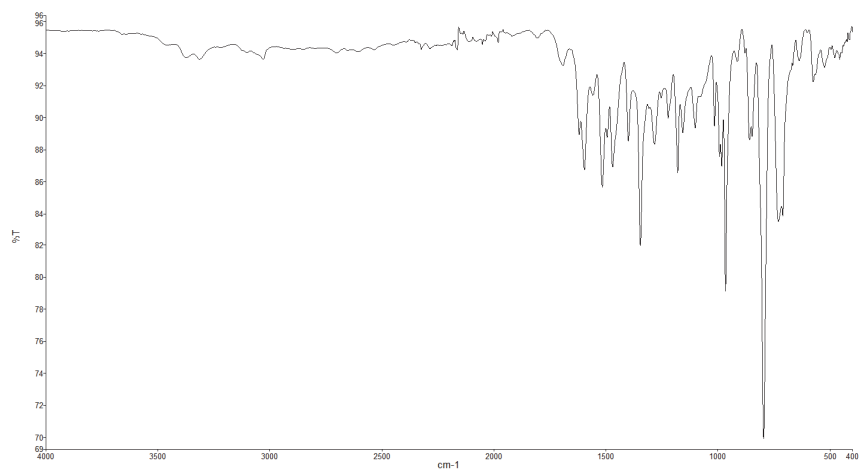
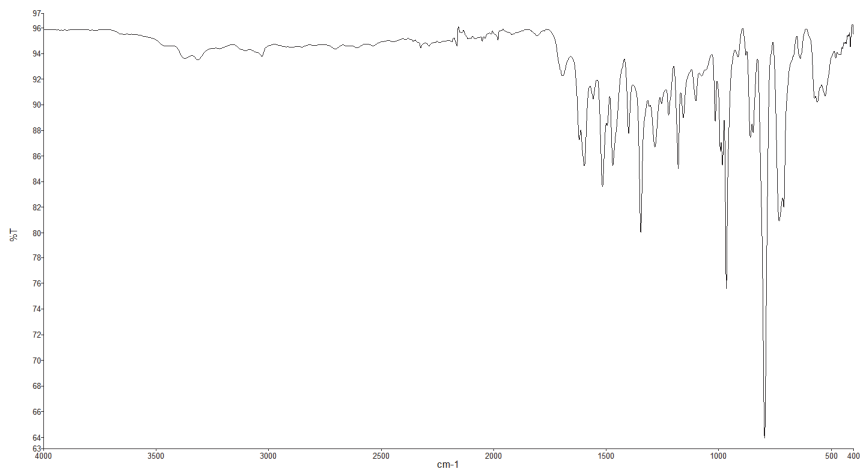
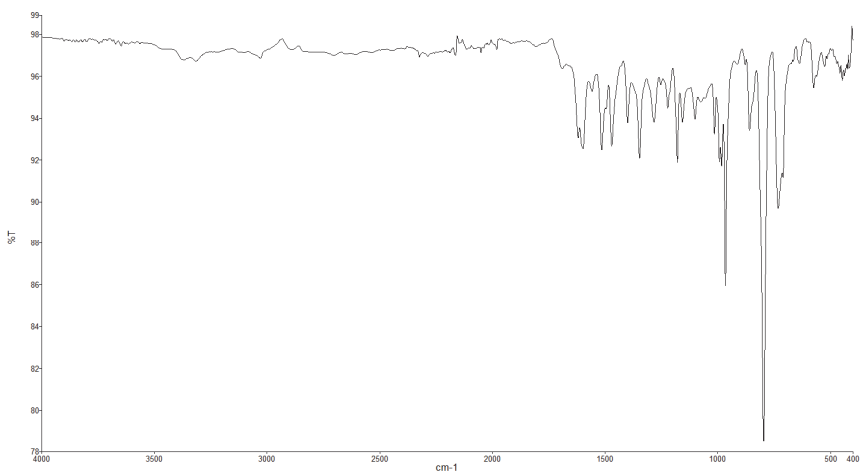


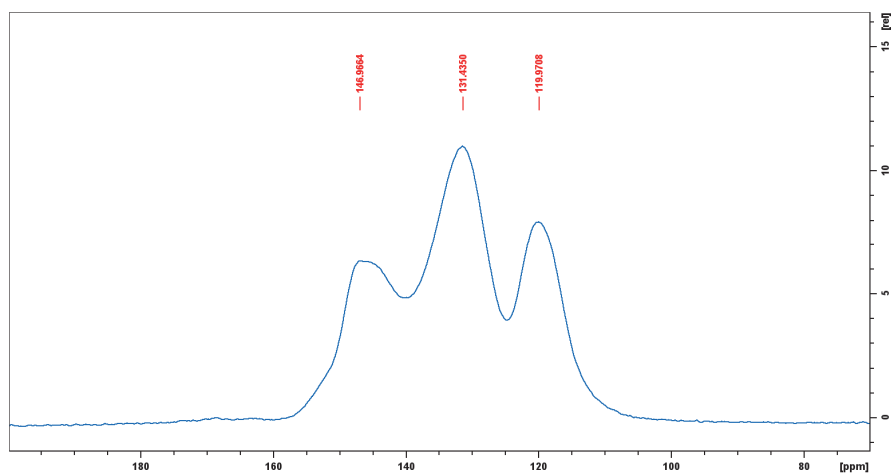
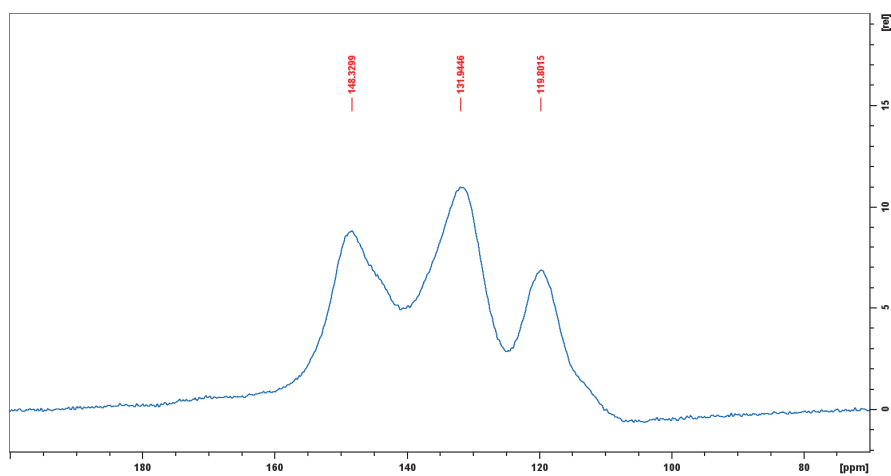
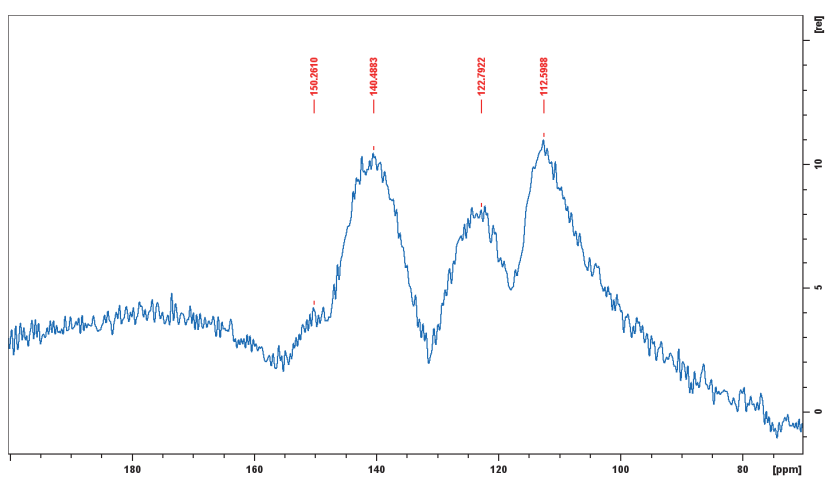
Slika D107. IR spektar spoja TNPPR-Zn.

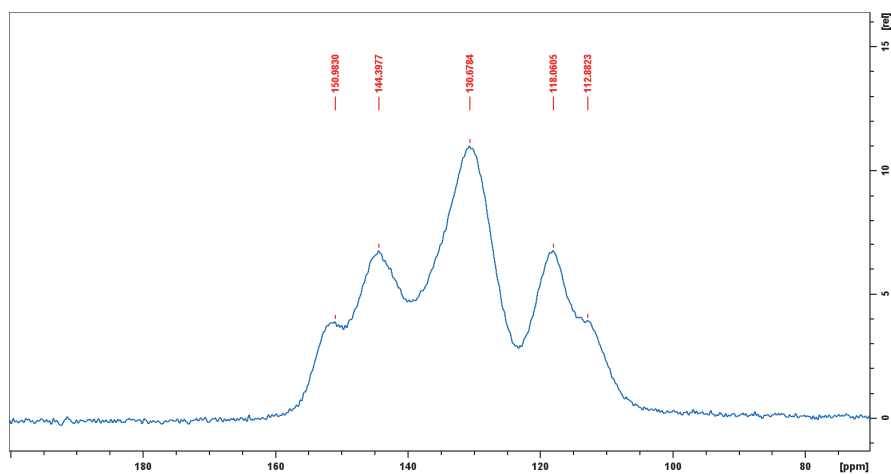
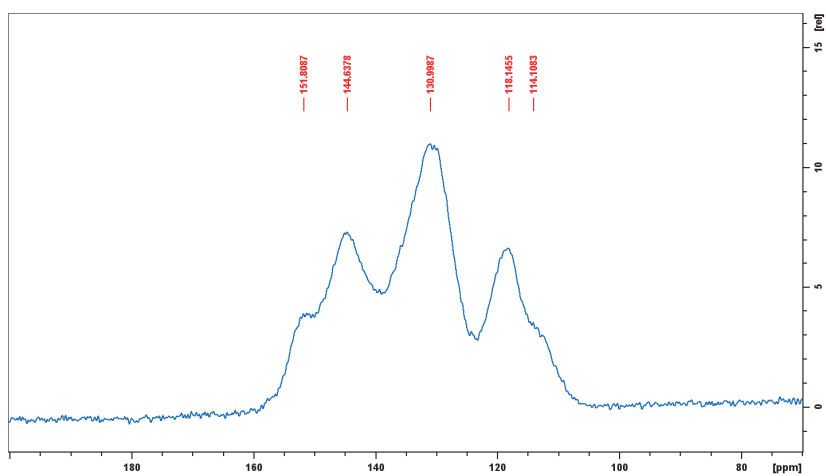
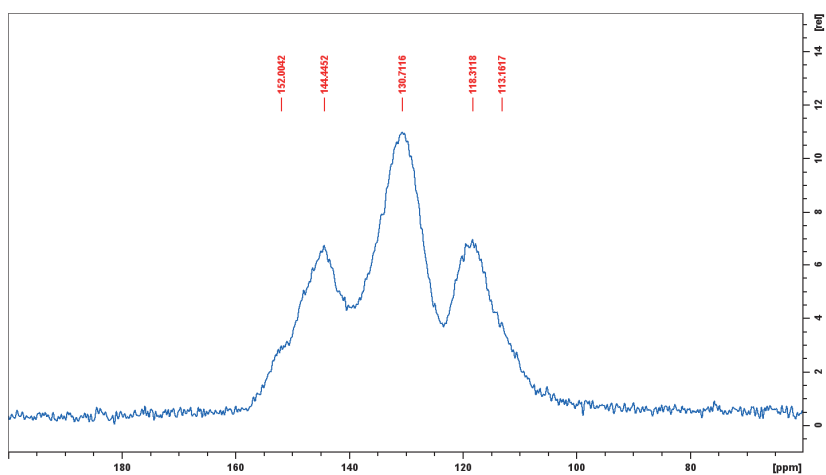
Slika D108. ¹H NMR spektar spoja TNPPR-Zn.Slika D109. ¹H-¹³C HMBC spektar spoja TNPPR-Zn.

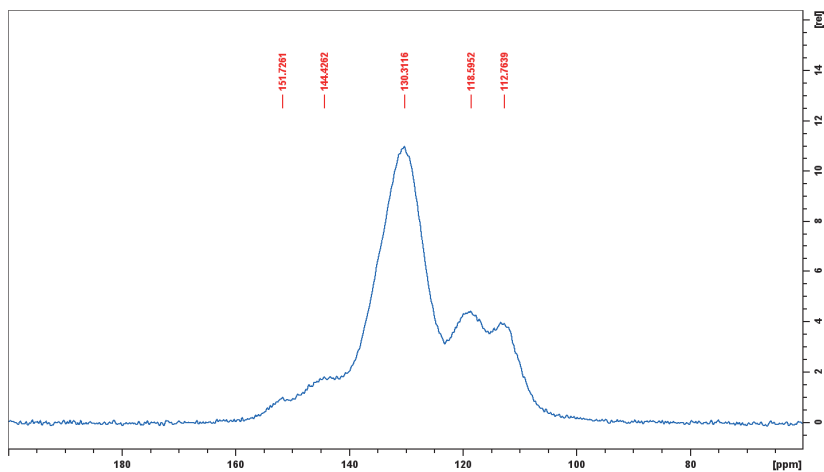
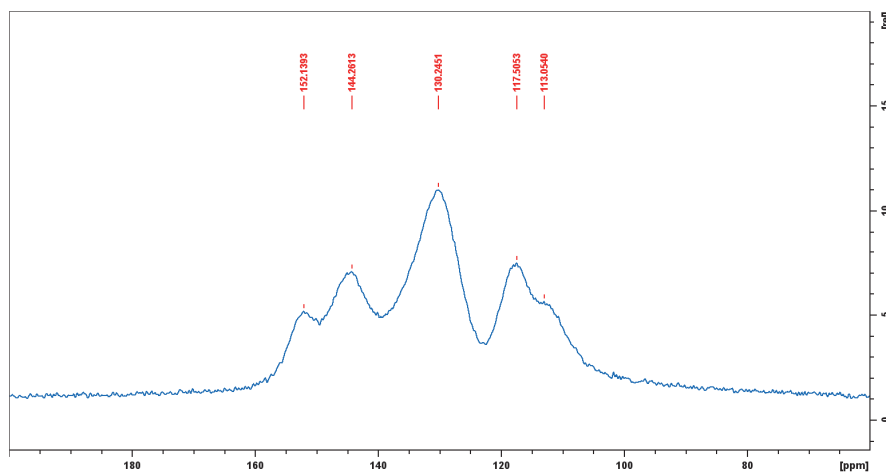
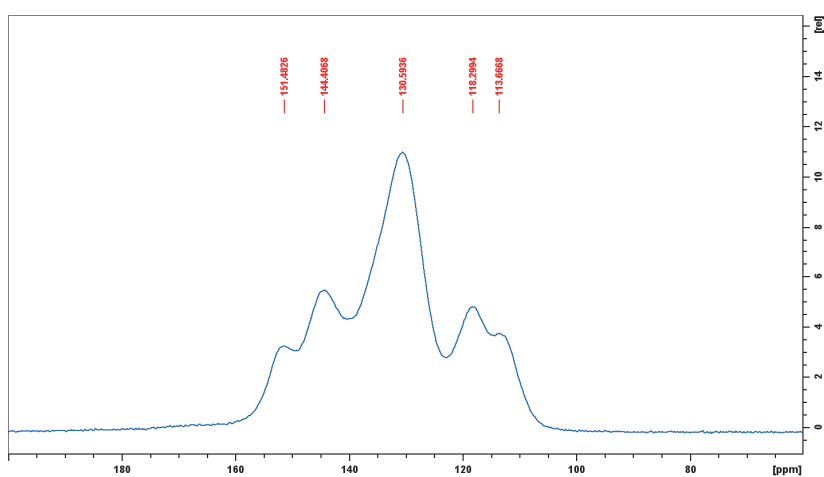
Slika D110. IR spektar azo polimera **AZO-PR-P24**.Slika D111. IR spektar azo polimera **AZO-PR-P25**.Slika D112. IR spektar azo polimera **AZO-PR-P26**.

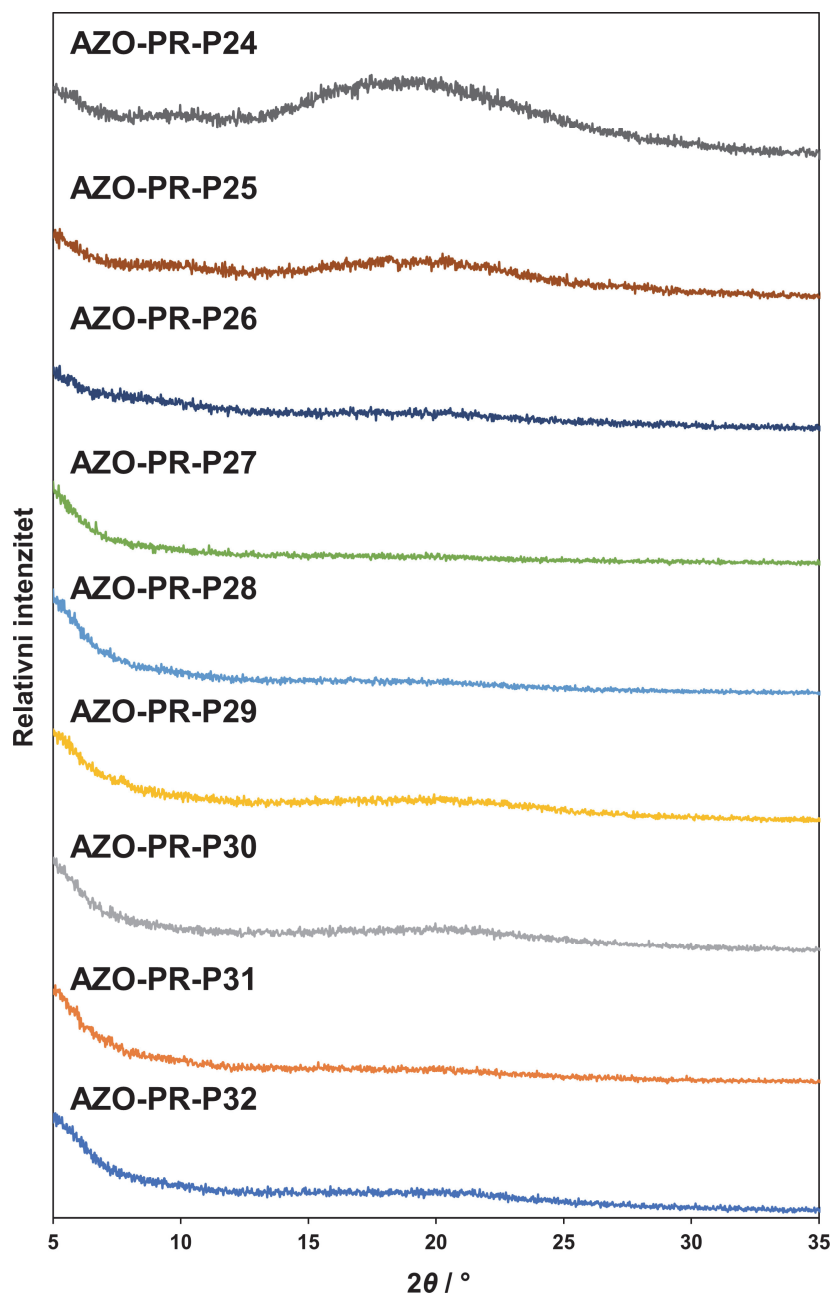
Slika D113. IR spektar azo polimera **AZO-PR-P27**.Slika D114. IR spektar azo polimera **AZO-PR-P28**.Slika D115. IR spektar azo polimera **AZO-PR-P29**.

Slika D116. IR spektar azo polimera **AZO-PR-P30**.Slika D117. IR spektar azo polimera **AZO-PR-P31**.Slika D118. IR spektar azo polimera **AZO-PR-P32**.

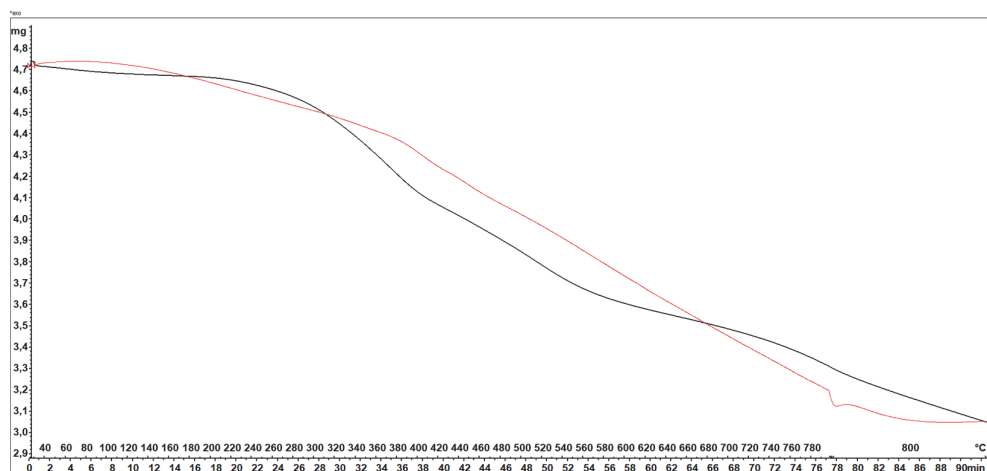
Slika D119. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-PR-P24.Slika D120. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-PR-P25.Slika D121. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-PR-P26.

Slika D122. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-PR-P27.Slika D123. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-PR-P28.Slika D124. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-PR-P29.

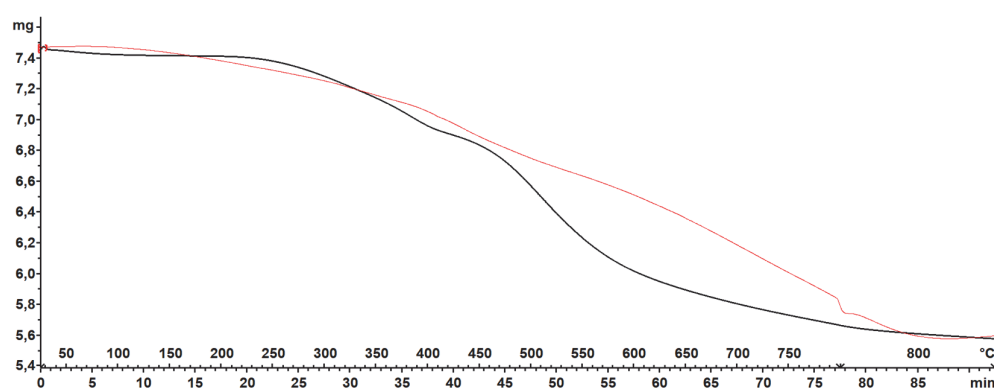
Slika D125. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-PR-P30.Slika D126. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-PR-P31.Slika D127. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-PR-P32.



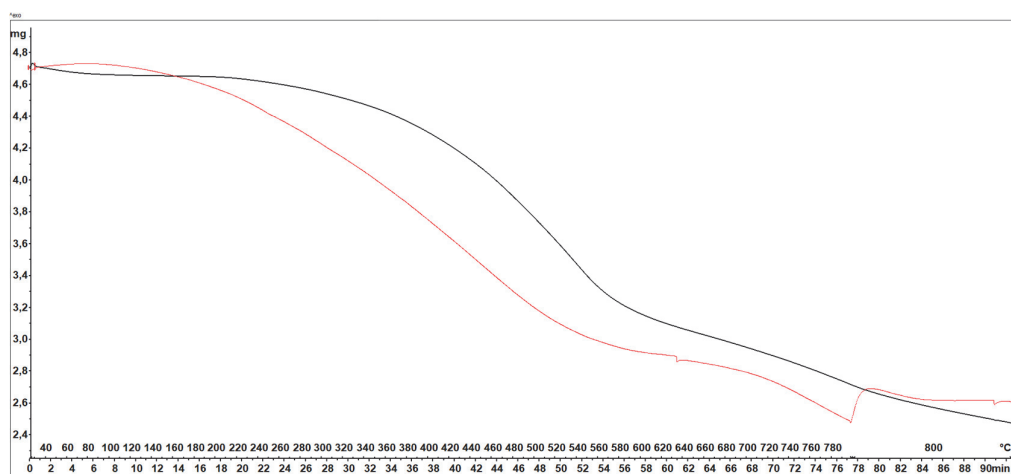
Slika D128. Difraktogrami azo polimera **AZO-PR-P24**– **AZO-PR-P32**.



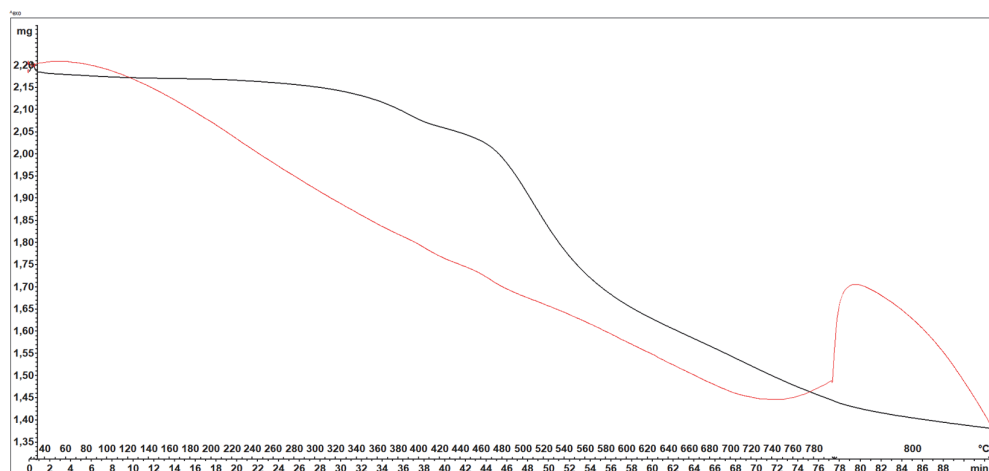
Slika D129. Termogram azo polimera AZO-PR-P24.



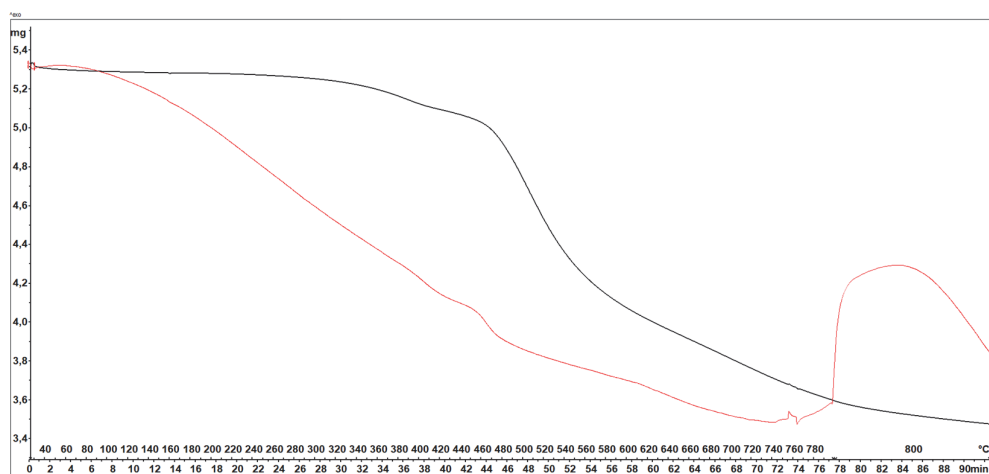
Slika D130. Termogram azo polimera AZO-PR-P25.



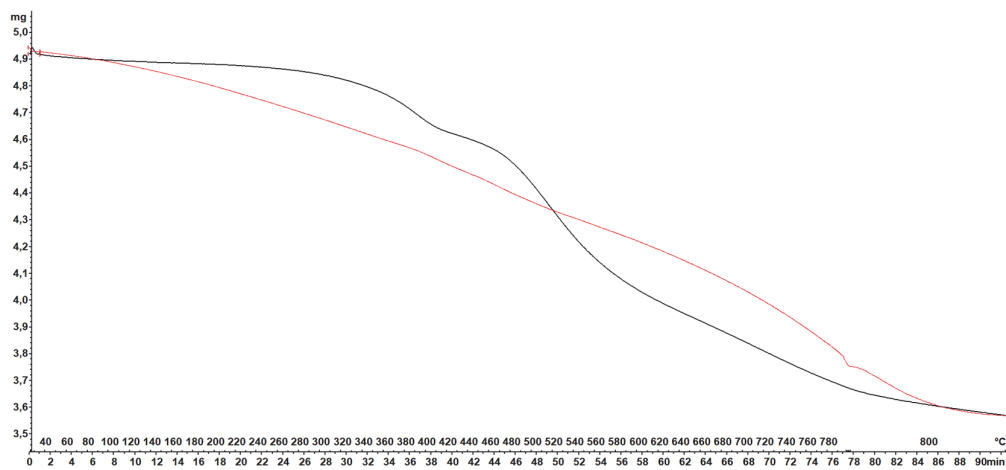
Slika D131. Termogram azo polimera AZO-PR-P26.



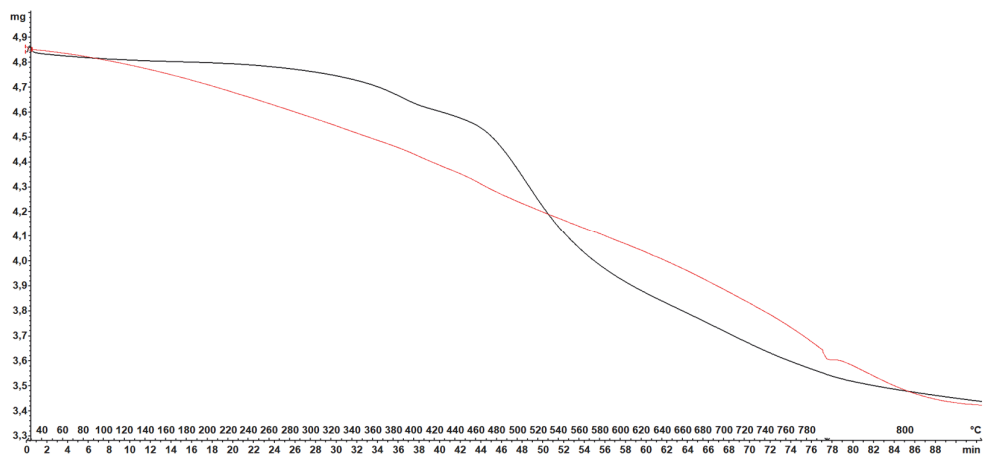
Slika D132. Termogram azo polimera AZO-PR-P27.



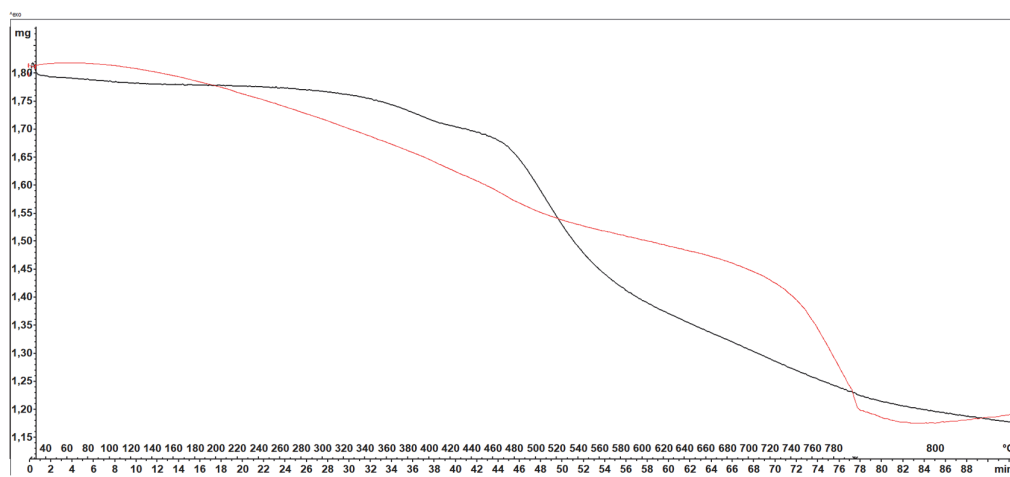
Slika D133. Termogram azo polimera AZO-PR-P28.



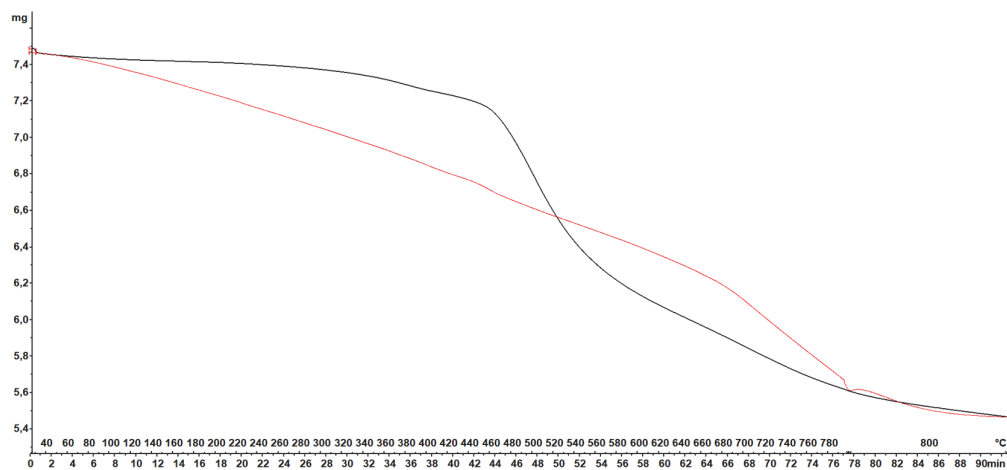
Slika D134. Termogram azo polimera AZO-PR-P29.



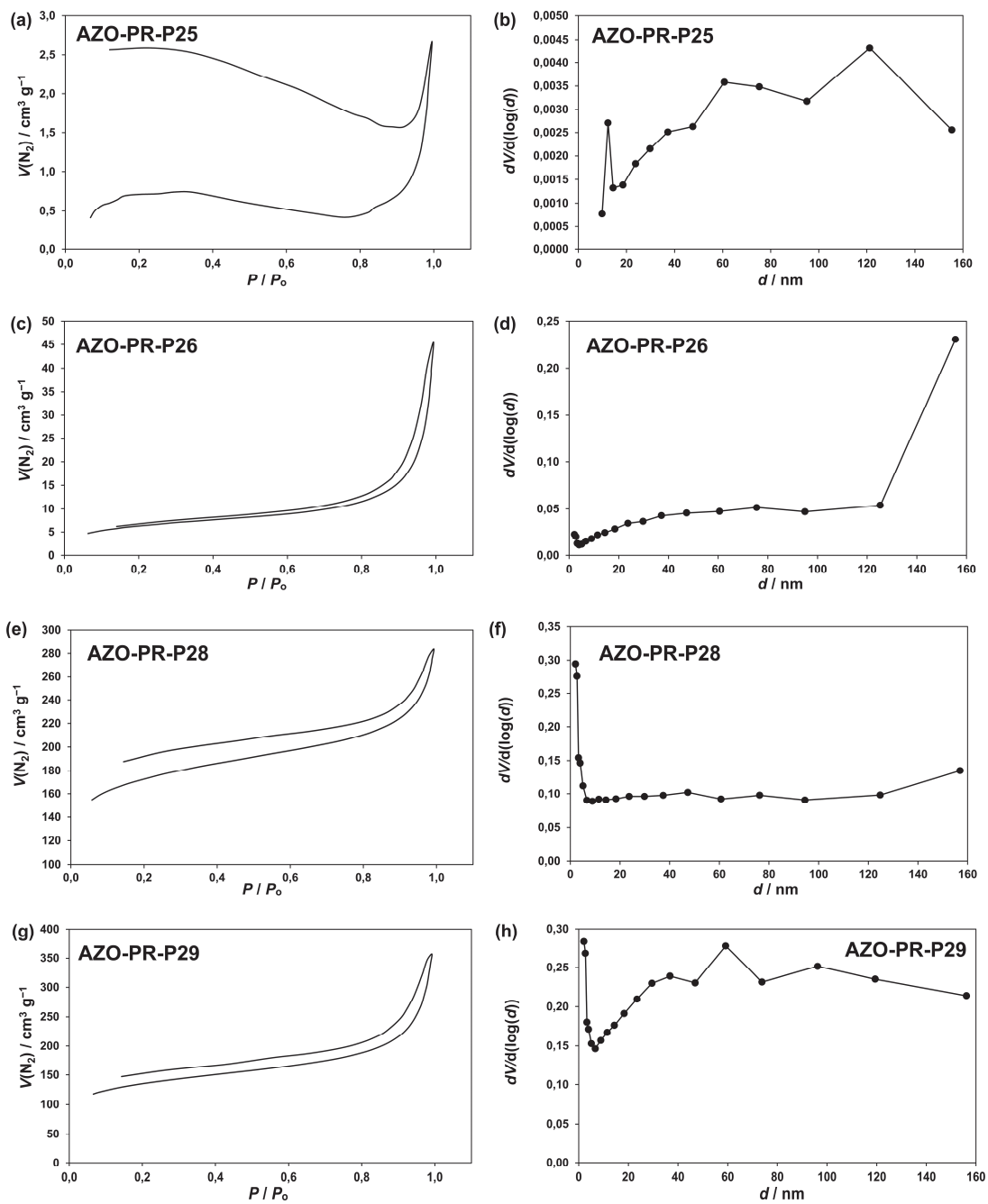
Slika D135. Termogram azo polimera AZO-PR-P30.

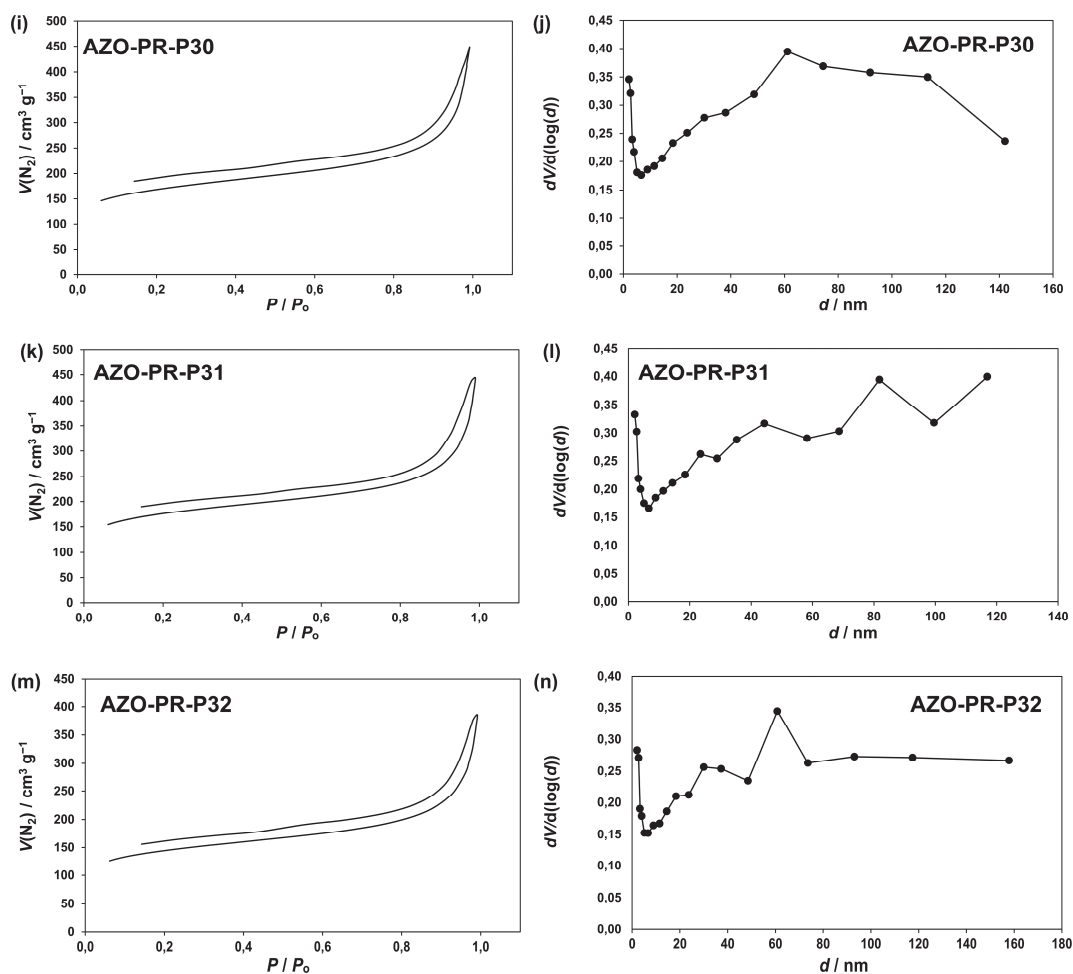


Slika D136. Termogram azo polimera AZO-PR-P31.

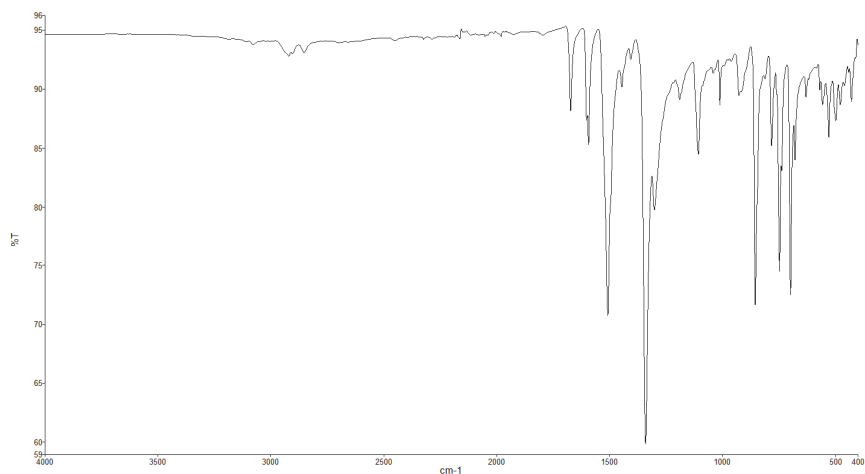


Slika D137. Termogram azo polimera AZO-PR-P32.

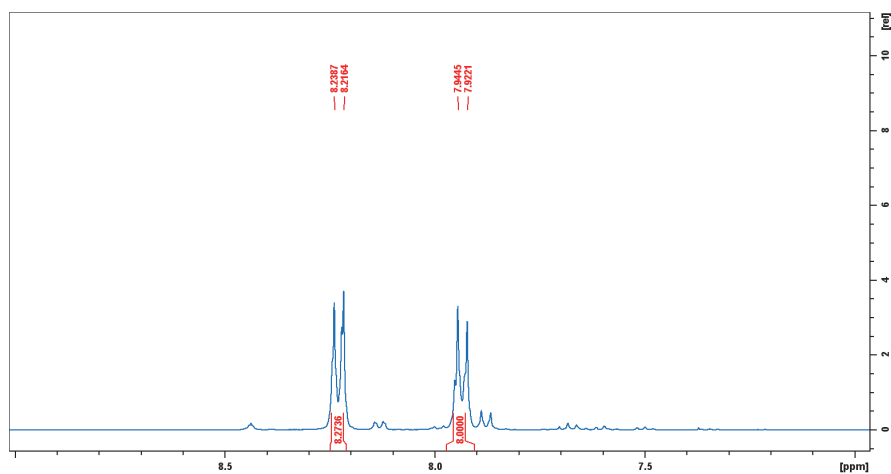
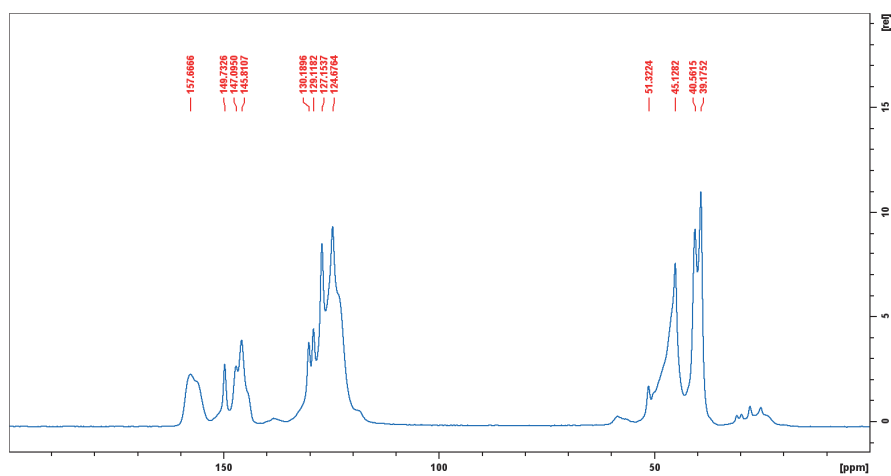
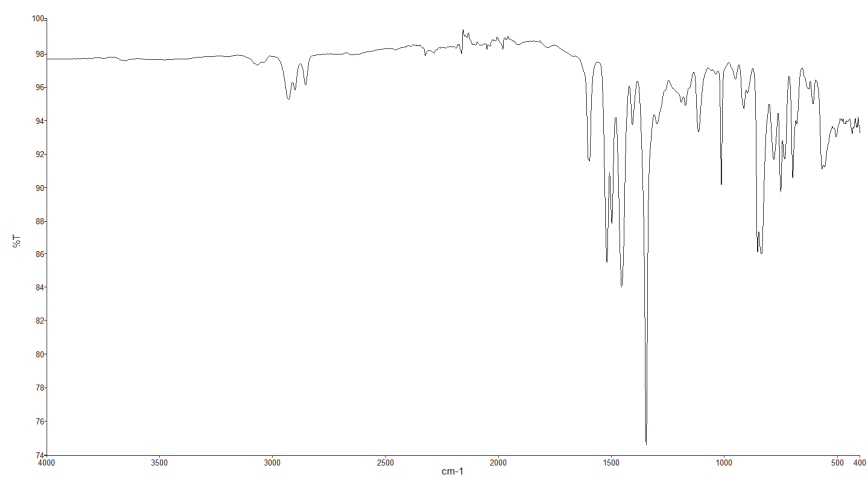




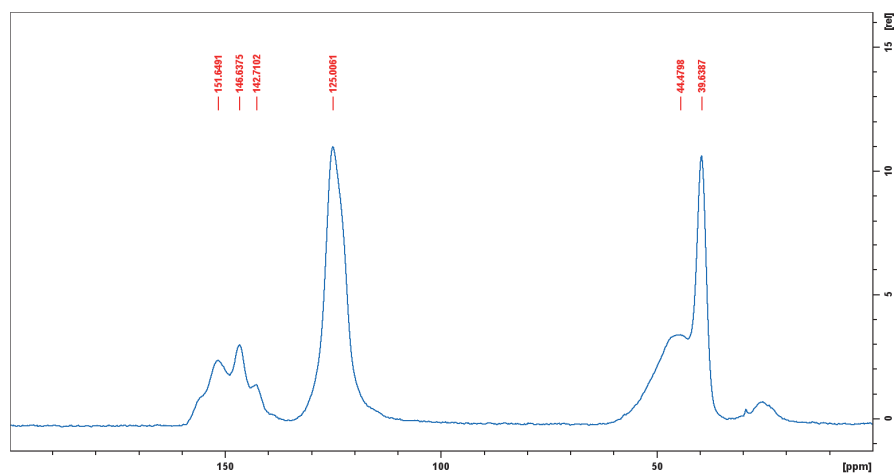
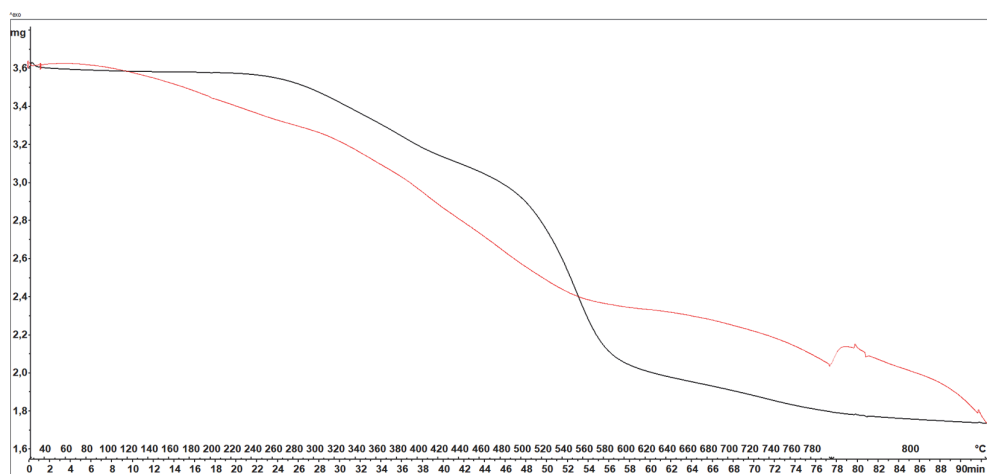
Slika D138. Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika izmjerene pri 77 K (a, c, e, g, i, k, m) i raspodjela veličina pora (b, d, f, h, j, l, n) za azo polimere s porfirinskom središnjom jedinicom.



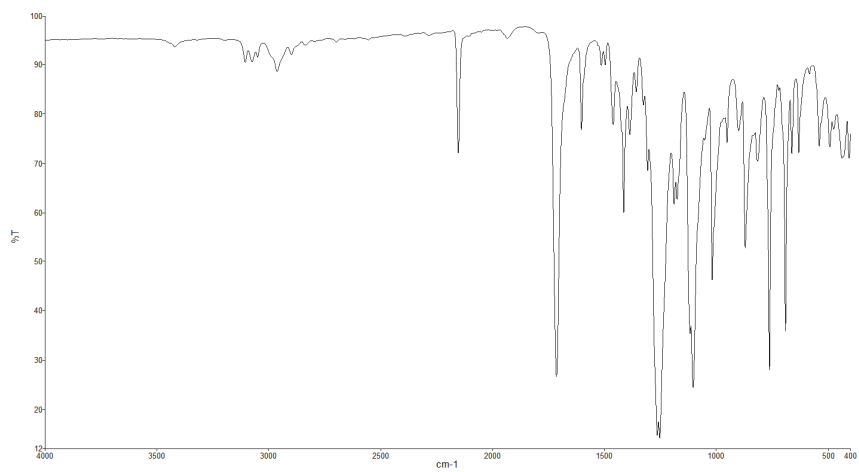
Slika D139. IR spektar spoja TNPAD.

Slika D140. ^1H NMR spektar spoja TNPAD.Slika D141. ^{13}C CP/MAS NMR spektar spoja TNPAD.

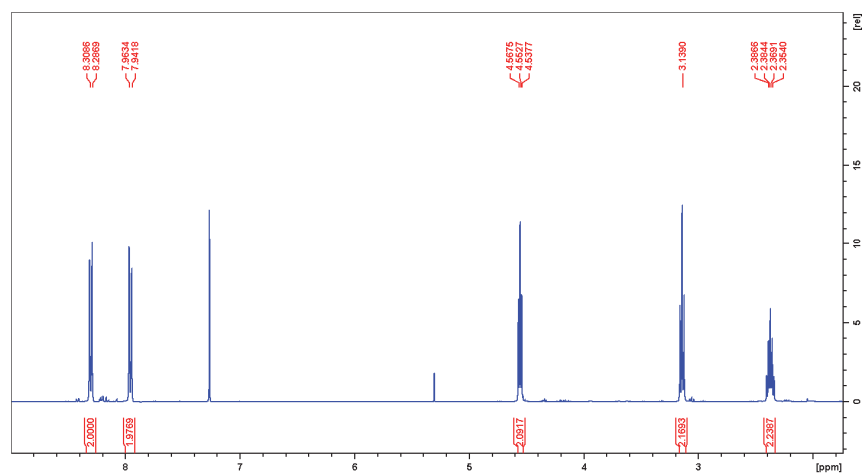
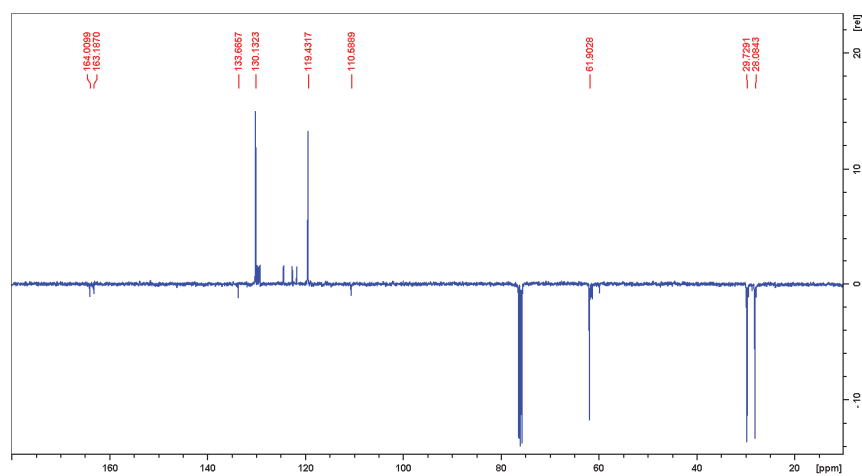
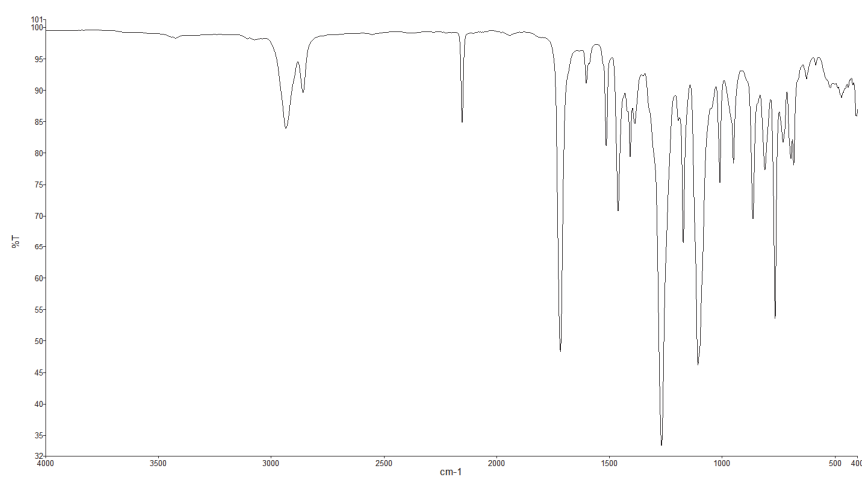
Slika D142. IR spektar azo polimera AZO-AD-P33.

Slika D143. ^{13}C CP/MAS NMR spektar azo polimera AZO-AD-P33.

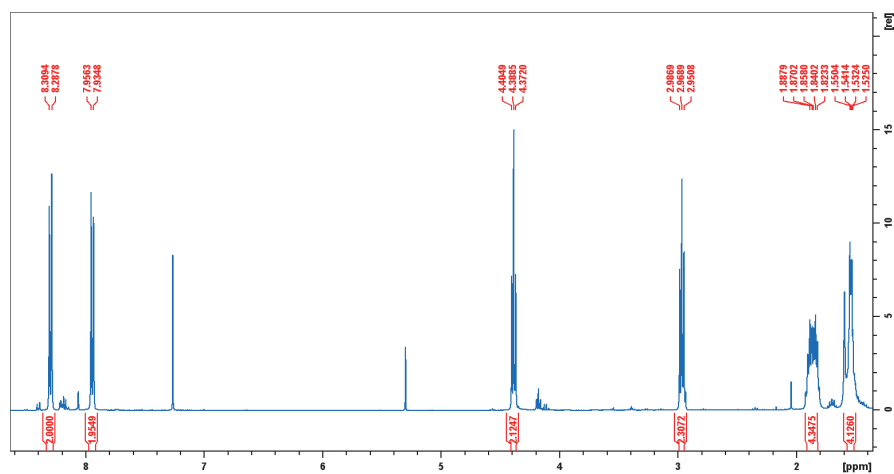
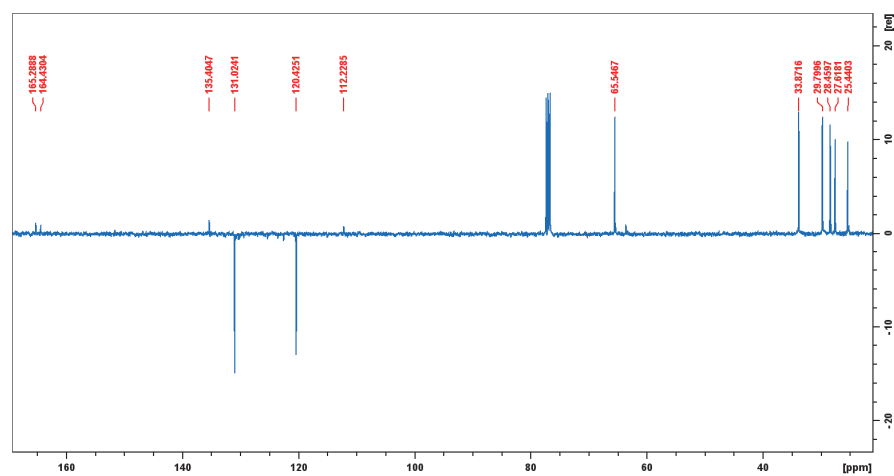
Slika D144. Termogram azo polimera AZO-PR-P33.

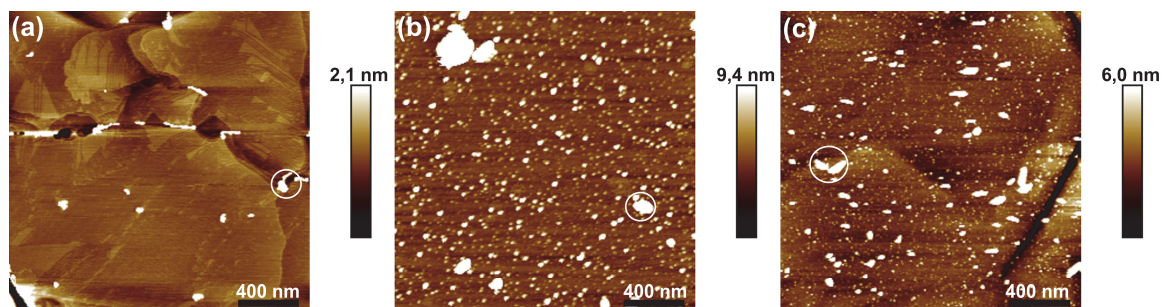


Slika D145. IR spektar nitrozo spoja 1.

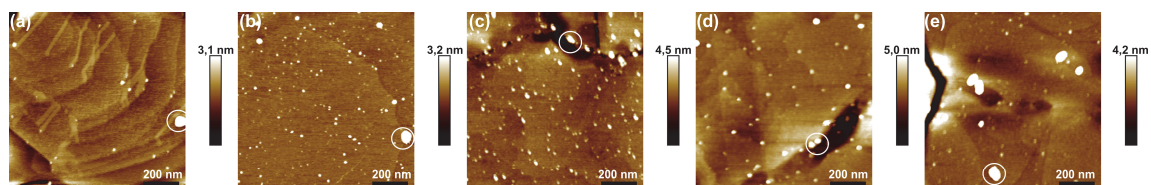
Slika D146. ^1H NMR spektar nitrozo spoja 1.Slika D147. ^{13}C NMR spektar nitrozo spoja 1.

Slika D148. IR spektar nitrozo spoja 2.

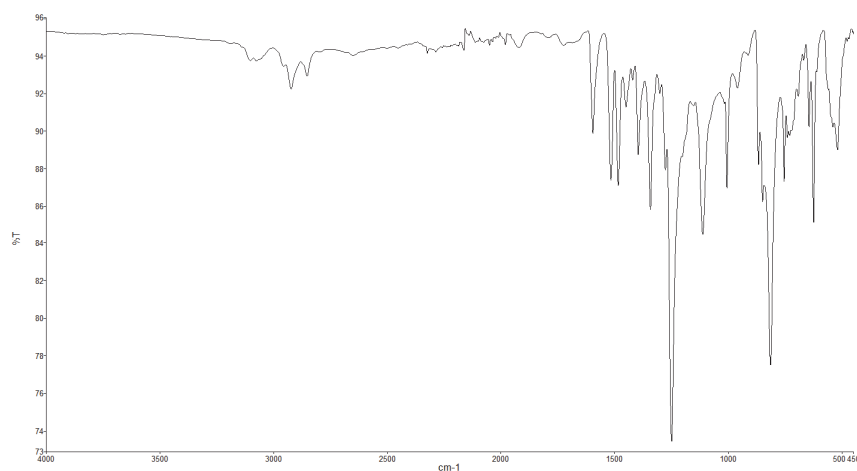
Slika D149. ^1H NMR spektar nitrozo spoja **2**.Slika D150. ^{13}C NMR spektar nitrozo spoja **2**.



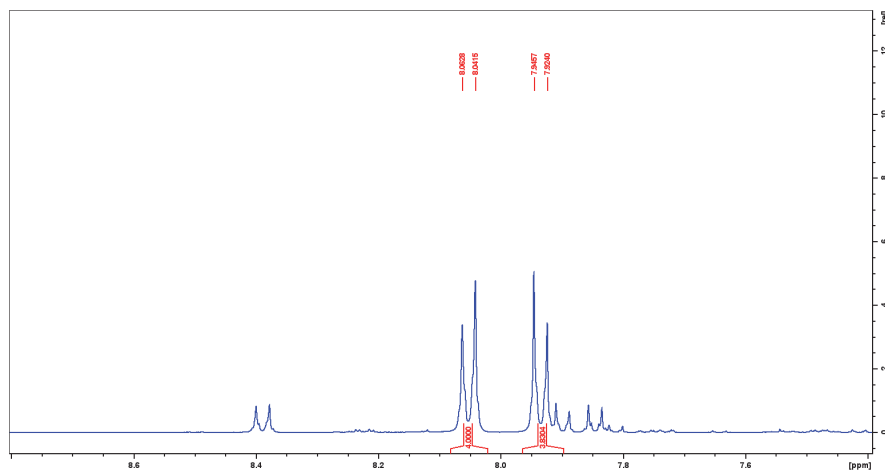
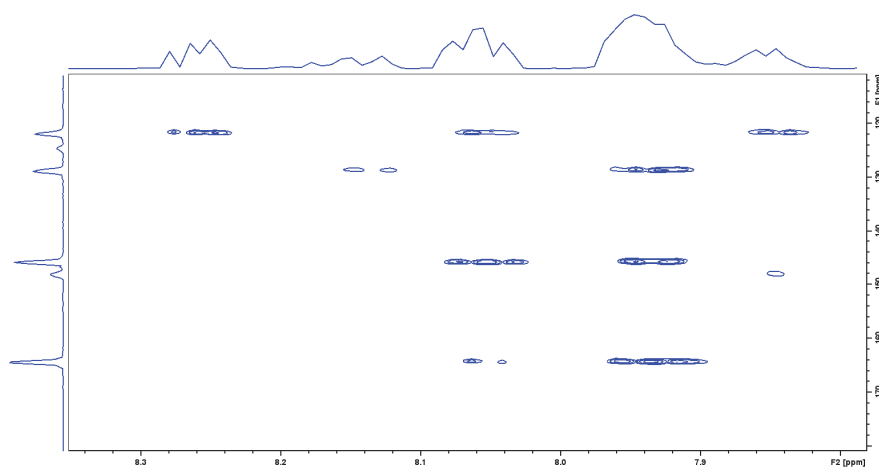
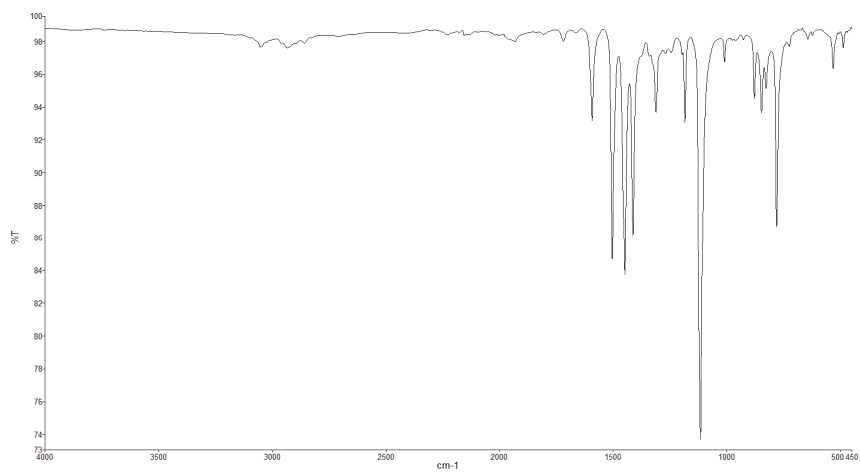
Slika D151. 2 μm x 2 μm AFM slike (a) površine čistog supstrata Au(111), (b) filmova nastalih uranjanjem čistog Au(111) u otopinu spoja **1** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na 24 sata i (c) filmova nastalih uranjanjem čistog Au(111) u otopinu spoja **1** koncentracije $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ na 24 sata. Svjetlije izbočine (označene bijelim krugom) pripisuju se kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima te pripremi površine.



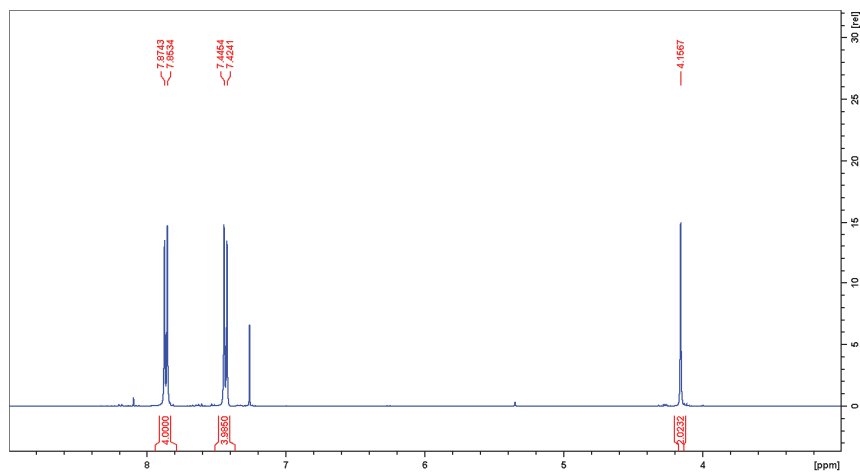
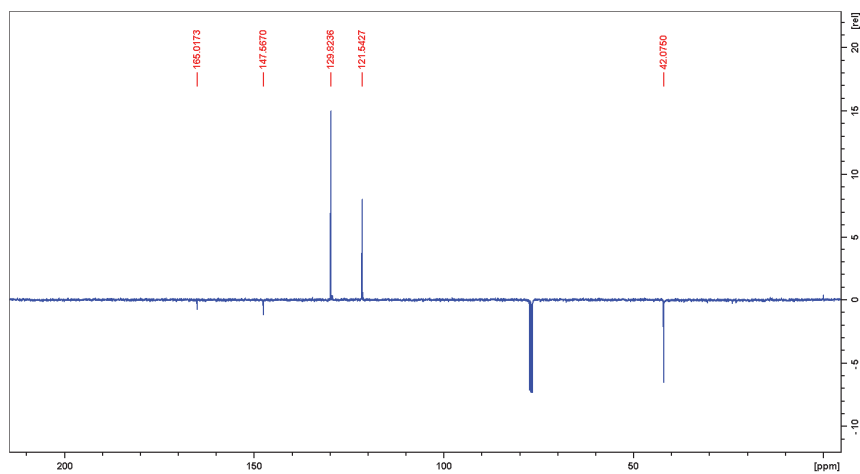
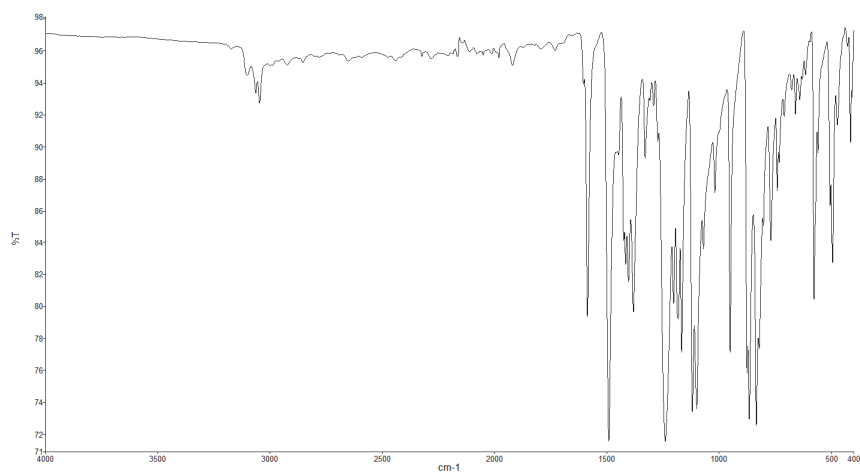
Slika D152. Usporedba 1 μm x 1 μm AFM slika (a) čistog supstrata Au(111) i filmova nastalih uranjanjem čistog Au(111) u otopinu spoja **2** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na (b) 5 min, (c) 30 min, (d) 6 sati i (e) 15 sati. Svjetlije izbočine (označene bijelim krugom) pripisuju se kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima te pripremi površine.



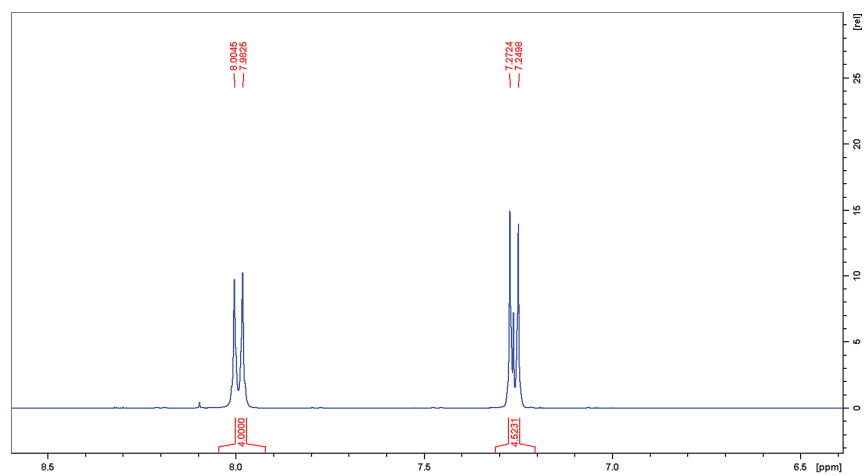
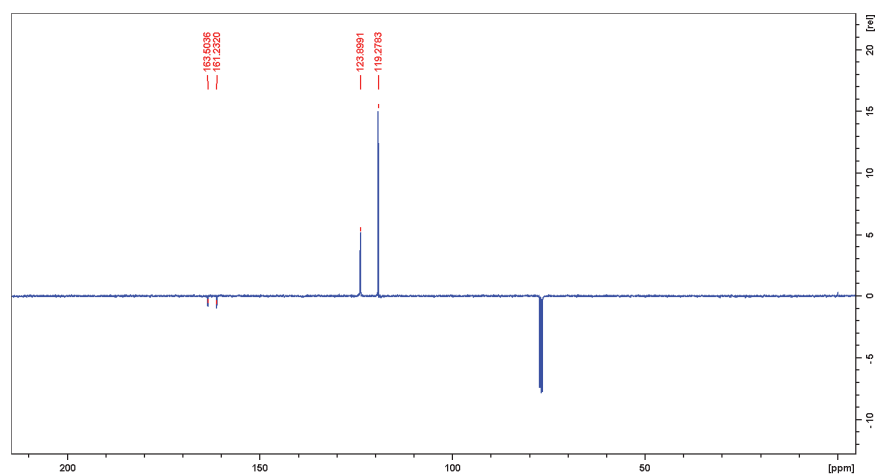
Slika D153. IR spektar nitrozo spoja **3**.

Slika D154. ^1H NMR spektar nitrozo spoja 3.Slika D155. ^1H - ^{13}C HMBC spektar nitrozo spoja 3.

Slika D156. IR spektar nitrozo spoja 4.

Slika D157. ^1H NMR spektar nitrozo spoja 4.Slika D158. ^{13}C NMR spektar nitrozo spoja 4.

Slika D159. IR spektar nitrozo spoja 5.

Slika D160. ^1H NMR spektar nitrozo spoja 5.Slika D161. ^{13}C NMR spektar nitrozo spoja 5.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Barbara Panić

Datum rođenja: 26.4.1993.

Mjesto rođenja: Koprivnica

Obrazovanje

- 2020.–danas Poslijediplomski studij organske kemije
Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet
Zagreb, Hrvatska
mentor: izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan
- 2016.–2019. Diplomski studij kemije
Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet
Zagreb, Hrvatska
magistra kemije (mag. chem.)
mentor: izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan
- 2012.–2016. Preddiplomski studij kemije
Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet
Zagreb, Hrvatska
mentor: prof. dr. sc. Željka Soldin
- 2008.–2012. Gimnazija Fran Galović, Koprivnica, Hrvatska

Radno iskustvo

- 2024.–danas Stručni suradnik
Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Kemijski odsjek, Zavod za organsku kemiju, Zagreb, Hrvatska
- 2020.–2024. Asistent
Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Kemijski odsjek, Zavod za organsku kemiju, Zagreb, Hrvatska

2019.–2020. Tehnolog u proizvodnji krutih oralnih oblika
Belupo lijekovi i kozmetika d.o.o., Koprivnica, Hrvatska

Nastavne aktivnosti

- Organska kemija (seminar i laboratorijske vježbe)
- Organska kemija 1 (seminar)
- Praktikum organske kemije 1 (laboratorijske vježbe)
- Osnovni praktikum organske kemije (laboratorijske vježbe)
- Viši praktikum kemije (laboratorijske vježbe)

Neposredni voditelj

- 5 diplomskih radova
- 1 završni rad

Znanstveni rezultati

- 7 objavljenih znanstvenih radova
- 22 priopćenja na znanstvenim skupovima

Sudjelovanje na znanstveno istraživačkim projektima

1.1.2021. – suradnik na projektu *Od aromatskih spojeva s dušikom do novih funkcionalnih organskih materijala* (Hrvatska zaklada za znanost, IP-2020-02-4467, voditelj: izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan)

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2020.–2023. Sudjelovanje u organizaciji događaja „Dan i noć na PMF-u“
2016., 2017., 2022. Predstavljanje Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta na „Smotri sveučilišta u Zagrebu”
2014.–2018. Sudjelovanje u organizaciji događaja „Otvoreni dan kemije“

Profesionalno članstvo

- Hrvatsko kemijsko društvo (HKD)

Znanstvene publikacije

1. N. Cindro, Ž. Car, V. Petrović Peroković, M. Borovina, **B. Panić**, I. Kodrin, I. Biljan, *Heliyon* **9** (2023) e21781.
2. T. Frey, **B. Panić**, P. Šutalo, M. Borovina, I. Biljan, I. Kodrin, *CrystEngComm* **25** (2023) 3870–3884.
3. L. Nuić, **B. Panić**, L.-K. Pereković, I. Šrut Rakić, M. Kralj, A. Mihanović, H. Vančik, I. Biljan, *Polymer* **271** (2023) 125795.
4. **B. Panić**, T. Frey, M. Borovina, K. Konopka, M. Samolec, I. Kodrin, I. Biljan, *Polymers* **15** (2023) 229.
5. L. Matasović, **B. Panić**, M. Bubaš, H. Vančik, I. Biljan, I. Rončević, *J. Mater. Chem. C* **10** (2022) 5433–5446.
6. **B. Panić**, M. Koprivnjak, T. Marić, K. Majerová Varga, I. Biljan, *Colloid Interface Sci. Commun.* **45** (2021) 100539.
7. K. Varga, N. Lešić, B. Bogović, M. Pisačić, **B. Panić**, I. Biljan, I. Novak, H. Vančik, *ChemistrySelect* **4** (2019) 4709–4717.

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. **B. Panić**, P. Ištoković, I. Kodrin, I. Biljan, NMR insights into the structural features of new azo-bridged porous organic polymers, *CEUM 2024*, Rijeka, 18.9.–19.9.2024. (poster)
2. **B. Panić**, I. Kodrin, I. Biljan, Synthesis and characterization of new azo-bridged porous organic polymers for CO₂ adsorption, *Poly-char*, Madrid, 27.5.–31.5.2024. (poster)
3. L. Nuić, **B. Panić**, I. Šrut Rakić, M. Kralj, I. Biljan, Insights into the self-assembly and interactions of aromatic C-nitroso derivatives on gold surface, *European Winter School on Physical Organic Chemistry*, Bressanone, 4.2.–9.2.2024. (poster)
4. L. Nuić, **B. Panić**, I. Šrut Rakić, M. Kralj, I. Biljan, From self-assembled monolayers and bilayers of aromatic C-nitroso derivatives to azodioxy polymer films on gold

- surface, *VI Symposium on Supramolecular Chemistry*, Zagreb, 6.12.2023. (predavanje)
5. P. Ištoković, **B. Panić**, I. Biljan, Synthesis and characterization of porphyrinic and adamantane porous organic polymers with azo linkages, *8th Symposium of Chemistry Students*, Zagreb, 21.10.2023. (predavanje)
 6. **B. Panić**, I. Kodrin, I. Biljan, Azo-bridged porous organic polymers based on benzene, triazine and pyridine building units, *5th European Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers*, Granada, 24.9.–27.9.2023. (poster)
 7. L. Nuić, **B. Panić**, I. Šrut Rakić, M. Kralj, I. Biljan, Polymerization of aromatic C-nitroso derivatives on Au(111) surface: ellipsometry, AFM and nano-FTIR study, *Solid-State Science & Research Meeting*, Zagreb, 28.6.–30.6.2023. (predavanje)
 8. L. Nuić, **B. Panić**, I. Šrut Rakić, M. Kralj, H. Vančik, I. Biljan, Self-assembly and interactions of aromatic C-nitroso derivatives on Au(111) surface: from nitroso monolayers to azodioxy polymer films, *Self-Assembly and Supramolecular Chemistry Gordon Research Conference*, Les Diablerets, 14.5.–19.5.2023. (poster)
 9. **B. Panić**, I. Biljan, I. Kodrin, Synthesis and characterization of porous organic polymers with different organic building units bridged by azo bonds, *28HSKIKI*, Rovinj, 28.3.–31.3.2023. (usmeno priopćenje)
 10. I. Biljan, L. Nuić, **B. Panić**, I. Šrut Rakić, M. Kralj, Insights into the polymerization of aromatic dinitroso derivatives initiated by nitroso-terminated monolayer on Au(111) surface, *28HSKIKI*, Rovinj, 28.3.–31.3.2023. (poster)
 11. I. Kodrin, T. Frey, P. Šutalo, **B. Panić**, I. Biljan, Pyridine and amine-based porous organic materials with azo, azoxy and azodioxy linkages for selective CO₂ adsorption, *28HSKIKI*, Rovinj, 28.3.–31.3.2023. (poster)
 12. V. Petrović Peroković, Ž. Car, N. Cindro, **B. Panić**, I. Kodrin, I. Biljan, Synthesis and characterization of aromatic trinitroso compounds – potential building blocks for new porous organic polymers, *28HSKIKI*, Rovinj, 28.3.–31.3.2023. (poster)
 13. **B. Panić**, L. Nuić, I. Šrut Rakić, M. Kralj, I. Biljana, Self-Assembly, Dimerization and Polymerization of Aromatic C-Nitroso Derivatives on Gold Surface, *V Symposium on Supramolecular Chemistry*, 8.12.2022. (usmeno priopćenje)

14. Ž. Car, N. Cindro, V. Petrović Peroković, **B. Panić**, I. Kodrin, I. Biljan, Synthesis, characterization and polymerization of aromatic trinitroso compounds, *8th EuChemS Chemistry Congress*, Lisabon, 28.8.–1.9.2022. (poster)
15. **B. Panić**, M. Sambolec, I. Biljan, NMR insights into the structural features of triazine-based porous organic polymers, *Magnetic Moments in Central Europe 2022*, Primošten, 1.6.–4.6.2022. (poster)
16. L. Nuić, **B. Panić**, L. K. Pereković, I. Biljan, Design and characterization of azodioxy multilayers on gold surface, *PhD Student Symposium PMF 2022*, Zagreb, 23.4.–24.4.2022. (poster)
17. I. Kodrin, P. Šutalo, **B. Panić**, I. Biljan, Computational study of nitrogen-containing covalent organic polymers, *27HSKIKI*, Veli Lošinj, 5.10.–8.10.2021. (usmeno priopćenje)
18. P. Šutalo, **B. Panić**, I. Biljan, I. Kodrin, Nitrogen-containing covalent organic polymers: Synthesis, characterization and computational study, *27HSKIKI*, Veli Lošinj, 5.10.–8.10.2021. (poster)
19. **B. Panić**, M. Koprivnjak, T. Marić, I. Biljan, Study of the growth process of nitrosobenzene adlayers on gold surface, *27HSKIKI*, Veli Lošinj, 5.10.–8.10.2021. (poster)
20. **B. Panić**, K. Konopka, I. Biljan, Insights Into Structural Features of Azo-bridged Porous Organic Polymers by Using Solid-state NMR Spectroscopy, *Adriatic NMR Conference*, Primošten, 13.9.–15.9.2021. (poster)
21. **B. Panić**, I. Kodrin, I. Biljan, Design and characterization of azo-linked porous organic polymers, *Solid-State Science & Research 2021*, Zagreb, 10.6.–11.6.2021. (poster)
22. **B. Panić**, M. Koprivnjak, T. Marić, I. Biljan, Influence of structural and experimental parameters on self-assembly of nitrosobenzene derivatives on gold surface, *PhD Student Symposium PMF 2021*, Zagreb, 24.4.–25.4.2021. (poster)