

# Mehanokemijska priprava metaloorganskih katalizatora depolimerizacijom otpadnog poli(etilen-tereftalata)

---

Dorić, Stjepan

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:597591>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-25**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Stjepan Dorić

**Mehanokemijska priprava metaloorganskih  
katalizatora depolimerizacijom otpadnog  
poli(etilen-tereftalata)**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2022.



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Stjepan Dorić

**Mehanokemijska priprava metaloorganskih  
katalizatora depolimerizacijom otpadnog  
poli(etilen-tereftalata)**

**Diplomski rad**

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

Zagreb, 2022.





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

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



## Zahvale

*Veliku zahvalnost dugujem svome mentoru dr. sc. Vjekoslavu Štrukilu na pruženoj prilici, vrhunskom mentorstvu, uloženom trudu, strpljenju i brojnim stručnim savjetima koji su mi uvelike olakšali izradu ovoga diplomskoga rada i vratili veliku ljubav prema kemiji. Veliko hvala na neprocjenjivom stečenom iskustvu i znanju na području mehanokemije i organske sinteze, ugodnoj i poticajnoj atmosferi u labosu, nesebičnoj pomoći i svom posvećenom vremenu. Također, hvala što me naučio strpljenju i upornosti jer u kemiji nerijetko ne ide uvijek kako mi planiramo, ali uvijek postoji način.*

*Zahvaljujem svima iz Laboratorija za fizikalno-organsku kemiju instituta Ruđer Bošković na velikoj pomoći i stručnim savjetima savjetima u laboratoriju. Uz njihovu pomoć i ugodno društvo diplomski je uvelike olakšan.*

*Hvala svim mojim prijateljima i kolegama, a posebice laboratorijskim i klupskim kolegama Filipu, Matiji, Lauri, Marini, Davidu i Hasi na podršci, savjetima, svim uspomnama i najljepšim godinama studiranja.*

*Veliko hvala dragoj Ivani na nesebičnoj pomoći, strpljenju, požrtvovnosti, poticaju razumijevanju i na svim lijepim trenucima koje smo prošli studirajući.*

*Posebnu zahvalnost iskazujem cijeloj svojoj obitelji, bakama Marici i Slavici, bratu Domagoju, sestri Katarini, bratićima i teti Mirti, za razumijevanje i pomoć u teškim situacijama.*

*I na kraju, najveću zaslugu za ono što sam postigao pripisujem svojim roditeljima. Hvala im na razumijevanju, neizmjerne podršci, ljubavi i što su uvijek bili uz mene u lijepim i onim manje lijepim trenucima studiranja.*



# Sadržaj

|   |           |
|---|-----------|
| <b>SAŽETAK.....</b>   | <b>IX</b> |
| <b>ABSTRACT.....</b>  | <b>XI</b> |
| <b>§ 1. UVOD.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>§ 2. LITERATURNI PREGLED.....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>2.1. Polimeri i plastika .....</b>   | <b>3</b>  |
| 2.1.1. Svojstva polimera i plastike .....   | 3         |
| 2.1.2. Plastični otpad i recikliranje.....  | 5         |
| <b>2.2. Poli(etilen-tereftalat), PET .....</b>  | <b>9</b>  |
| 2.2.1. Svojstva i primjena poli(etilen-tereftalata) .....   | 9         |
| 2.2.2. Sinteza poli(etilen-tereftalata) .....   | 10        |
| 2.2.3. Recikliranje poli(etilen-tereftalata) .....  | 13        |
| 2.2.4. Mehanokemijska hidroliza otpadnog PET-a.....   | 18        |
| <b>2.3. Mehanokemija.....</b>   | <b>19</b> |
| <b>2.4. Metalorganske mreže (MOF).....</b>  | <b>22</b> |
| 2.4.1. Opće karakteristike, sinteza i primjena.....   | 22        |
| 2.4.2. Sintetizirani MOF-ovi .....  | 24        |
| <b>2.5. Kinoksalinski derivati.....</b>   | <b>28</b> |
| <b>2.6. Organske superbaze.....</b>   | <b>29</b> |
| <b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>   | <b>31</b> |
| <b>3.1. Materijali .....</b>  | <b>31</b> |
| 3.1.1. Kemikalije .....   | 31        |
| 3.1.2. Instrumenti .....  | 31        |
| <b>3.2. Sinteza metalorganskih mreža sastava <math>M_2(BDC)_2(L)</math> iz otpadnog PET-a .....</b> | <b>32</b> |
| <b>3.3. Katalitička aktivnost metalorganskih mreža.....</b>   | <b>35</b> |
| 3.3.1. Modelna reakcija sinteze 2-fenilkinoksalina ( <b>3a</b> ) .....                              | 35        |
| 3.3.2. Sinteza benzoina ( <b>2b</b> ) .....   | 37        |
| 3.3.3. Sinteza 2,3-difenilkinoksalina ( <b>3b</b> ).....  | 38        |
| 3.3.4. Sinteza 4,4'-difluorbenzoina ( <b>2c</b> ) .....   | 40        |
| 3.3.5. Sinteza 2,3-di(4-fluorfenil)kinoksalina ( <b>3c</b> ) .....                                  | 41        |
| 3.3.6. Reaktivnost 1,2-dihidro-2,3-difenilkinoksalina <b>4b</b> .....                               | 43        |
| <b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>  | <b>45</b> |
| <b>4.1. Sinteza i karakterizacija metalorganskih mreža.....</b>                                     | <b>45</b> |

---

|  |     |
|--|-----|
| 4.1.1. Mehanokemijska hidroliza otpadnog poli(etilen-tereftalata) .....  | 45  |
| 4.1.2. Metalorganske mreže .....   | 46  |
| 4.2. Katalitička aktivnost MOF-ova u reakcijama sinteze kinoksalina..... | 60  |
| § 5. ZAKLJUČAK .....   | 81  |
| § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....                                | 82  |
| § 7. LITERATURNI IZVORI.....   | 83  |
| § 8. DODATAK .....   | XV  |
| 8.1. NMR spektri .....   | xv  |
| 8.2. IR spektri .....  | xxi |
| § 9. ŽIVOTOPIS .....   | XXV |



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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### MEHANOKEMIJSKA PRIPRAVA METALOORGANSKIH KATALIZATORA DEPOLIMERIZACIJOM OTPADNOG POLI(ETILEN-TEREFTALATA)

Stjepan Dorić

Poli(etilen-tereftalat) je termoplastika izgrađena od tereftalne kiseline (benzen-1,4-dikarboksilne kiseline) i etilen-glikola koja se primjenjuje u proizvodnji plastičnih boca. U okviru diplomskog rada korištena je nedavno razvijena metoda mehanokemijske depolimerizacije otpadnog poli(etilen-tereftalata) u svrhu dobivanja natrijevog tereftalata korištenog za pripremu funkcionalnih metaloorganskih mreža, poroznih materijala iz skupine koordinacijskih polimera sa širokim područjem primjene. Pripravljene su koordinacijski polimeri  $M_2(BDC)_2(L)$  sa različitim metalnim centrima ( $M = Cu, Zn, Co, Ni$ ), 1,4-benzendikarboksilatnim ionom (BDC) i 4,4'-bipiridinom ili 1,8-diazabicyclo[2.2.2]oktanom kao premošćujućim ligandima (L). Ispitana je katalitička aktivnost pripremljenih metaloorganskih mreža na modelnoj reakciji pripreme 2-fenilkinoksalina iz 1,2-fenilendiamina i 2-hidroksiacetofenona, a nakon optimizacije uvjeta pripravljeno je nekoliko 2,3-diaril-supstituiranih kinoksalinskih derivata. Metaloorganske mreže okarakterizirane su infracrvenom spektroskopijom (IR) i termogravimetrijskom analizom (TGA), a pripravljene kinoksalinski derivati potvrđeni su spektroskopijom NMR ( $^1H$  i  $^{13}C$ ) i infracrvenom spektroskopijom.

(85 stranica, 77 slika, 6 tablica, 68 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: depolimerizacija, katalizatori, kinoksalini, mehanokemija, metaloorganske mreže, plastika, poli(etilen-tereftalat)

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

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković
  2. doc. dr. sc. Adriana Kendel
  3. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
- Zamjena: doc. dr. sc. Željka Car

Datum diplomskog ispita: 12. travnja 2022.







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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF METAL-ORGANIC CATALYSTS BY DEPOLYMERIZATION OF WASTE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

Stjepan Dorić

Polyethylene terephthalate (PET) is a thermoplastic made of terephthalic acid (benzene-1,4-dicarboxylic acid) and ethylene glycol used in the production of plastic bottles. In this diploma thesis, a recently developed method for the mechanochemical depolymerization of waste PET will provide sodium terephthalate as the source of ligand for the synthesis of functional metal-organic frameworks (MOFs), porous coordination polymers with a wide range of applications. Coordination polymers  $M_2(BDC)_2(L)$ , with different metal centers ( $M = Cu, Zn, Co, Ni$ ), 1,4-benzenedicarboxylate ion (BDC) and 4,4'-bipyridine or 1,8-diazabicyclo[2.2.2]octane as bridging ligands (L), have been prepared. The catalytic activity of the prepared MOFs was investigated on preparation of 2-phenylquinoxaline from 1,2-phenylenediamine and 2-hydroxyacetophenone as a model reaction, and after optimizing the reaction conditions, several 2,3-diaryl-substituted quinoxaline derivatives were prepared. MOFs were characterized by infrared spectroscopy (IR) and thermogravimetric analysis (TGA), and the prepared quinoxaline derivatives were confirmed by NMR spectroscopy ( $^1H$  and  $^{13}C$ ) and infrared spectroscopy.

(85 pages, 77 figures, 6 tables, 68 references, original in Croatian)

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

Keywords: catalysts, depolymerization, mechanochemistry, metal-organic frameworks, plastics, polyethylene terephthalate, quinoxalines

Mentor: Dr. Vjekoslav Štrukil  
Supervisor: Dr. Vesna Petrović Peroković, Professor

Reviewers:

1. Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor
  2. Dr. Adriana Kendel, Assistant Professor
  3. Dr. Biserka Prugovečki, Professor
- Substitute: Dr. Željka Car, Assistant Professor

Date of exam: 12th April 2022.



## § 1. UVOD

Polimeri su tvari izgrađene od makromolekula koje sadrže ponavljajuće male, jednostavne kemijske jedinice povezane primarno kovalentnim vezama. Polimeri mogu biti prirodnog i sintetskog podrijetla. Kada se govori o plastici, uglavnom se misli na prvu kategoriju sintetskih polimera, tj. termoplastiku. Radi se o linearnim ili razgrananim polimerima koji se zagrijavanjem tale, nakon čega se mogu oblikovati. To svojstvo naziva se plastična deformacija (skraćeno plastičnost), a po čemu je ova skupina sintetskih polimera i dobila ime. Zbog širokog spektra svojstava poput izdržljivosti, fleksibilnosti, prilagodljivosti, niske cijene proizvodnje i činjenice da je jako lagan materijal, plastika svoju primjenu pronalazi u svim sferama svakodnevnoga života, primjerice u pakiranju prehrambenih proizvoda, građevini, tekstilnoj industriji, elektronici itd. Od 1950.-ih, kada započinje tzv. plastično doba, proizvodnja i potražnja za plastičnim materijalima eksponencijalno raste. Kao posljedica toga, količina plastičnog otpada sve je veća. Taj porast još uvijek ne prati jednako visoka stopa recikliranja te značajna količina otpadne plastike završava u okolišu.<sup>1,2</sup>

U posljednje vrijeme, kao metoda komplementarna mehaničkom recikliranju, sve je značajnije tzv. kemijsko recikliranje plastike. Kemijskim recikliranjem polimerni se otpad razgrađuje na svoje sastavne dijelove – monomere koji se mogu upotrijebiti za ponovnu sintezu polimera sa svojstvima jednakim materijalu dobivenom iz monomera nastalih u petrokemijskoj industriji. Prednosti kemijskog recikliranja pred mehaničkom reciklažom su ogromna količina raspoloživih otpadnih polimera kao izvora monomera i mogućnost zbrinjavanja kontaminiranog otpada.<sup>3</sup>

Poli(etilen-tereftalat), skraćeno PET, homopolimerna je termoplastika izgrađena od ponavljajućih jedinica tereftalne kiseline (benzen-1,4-dikarboksilne kiseline) i etilen-glikola (etan-1,2-diola, EG) povezanih esterskom vezom. PET pripada obitelji poliester. Nezamjenjiv je u proizvodnji plastičnih boca i ostale prehrambene ambalaže te se smatra jednim od najvažnijih sintetskih polimera 21. stoljeća čija je proizvodnja u posljednjih 20 godina u neprestanom porastu. Poli(etilen-tereftalat) čini 8,1 % ukupne proizvodnje plastike, što iznosi oko 33 milijuna tona godišnje. Otpadni PET može se reciklirati mehanički i kemijski, a u kemijsko recikliranje ubrajamo pirolizu, solvolizu i hidrogenolizu. Kemijska depolimerizacija PET-a uključuje cijepanje esterske veze različitim nukleofilima pomoću katalizatora.<sup>2,4,5</sup> U

ovome radu kemijska depolimerizacija PET-a provodit će se mehanokemijskom metodom u svrhu dobivanja natrijevog tereftalata.

Metaloorganske mreže su porozni materijali iz skupine koordinacijskih polimera koji se sastoje od metalnih čvorova i organskih liganada međusobno povezanih kovalentnim vezama, čineći jedno-, dvo- i trodimenzijske mreže u prostoru. Materijali su s relativno malom gustoćom jer je njihova struktura prožeta šupljinama i porama. Tipična poroznost metaloorganskih mreža prelazi 50 % njegovog kristalnog volumena.<sup>6,7</sup> Zbog svoje visoke poroznosti posjeduju sposobnost zauzimanja, zadržavanja i oslobađanja molekula iz pora, što igra veliku ulogu u njihov primjeni. Primjenjuju se kao napredni materijali za pohranu i odvajanje plinova,<sup>8</sup> kao senzori<sup>9</sup> te kao heterogeni katalizatori.<sup>10</sup> U ovome diplomskom radu koristit će se nedavno razvijena metoda mehanokemijske depolimerizacije otpadnog poli(etilen-tereftalata) (PET) za pripremu funkcionalnih metaloorganskih mreža.<sup>11</sup> U prvom koraku, kvantitativna depolimerizacija PET-a mljevenjem rezultirat će nastankom natrijevog tereftalata, Na<sub>2</sub>BDC (BDC = 1,4-benzendikarboksilatni ion) koji će zatim, u drugom koraku, reagirati s odgovarajućim nitratnim solima M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (M = Cu, Zn, Co, Ni) i 4,4'-bipiridinom (BPY) ili 1,8-diazabiciklo[2.2.2]oktanom (DABCO) kao premošćujućim ligandima (L).

Cilj ovog rada je pokazati korisnost razvijene metode u recikliranju ambalaže i mogućnost prenamjene sirovine u komercijalne svrhe. Pripremljeni koordinacijski polimeri M<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(L) posjeduju katalitičku aktivnost u nizu organskih reakcija,<sup>12,13</sup> ali njihova katalitička aktivnost testirana je u sintezi heterocikličkih spojeva iz skupine kinoksalina. Kinoksalini, heterociklički spojevi koji sadrže benzen i pirazinski prsten u svojoj strukturi, važna su klasa organskih spojeva. Tvore korisne međuprodukte u organskoj sintezi i posjeduju izraženu biološku aktivnost. Dokazano je kako kinoksalinski derivati posjeduju antitumorsko, antimalarijsko i antibakterijsko djelovanje.<sup>14,15</sup> Uzorci metaloorganskih katalizatora dobivenih mljevenjem iz otpadnog poli(etilen-tereftalata) testirani su na modelnoj reakciji pripreve 2-fenilkinoksalina iz 1,2-fenilendiamina i 2-hidroxiacetofenona, uz praćenje kinetike reakcije plinskom kromatografijom. Najbolji katalizator iz serije pripremljenih metaloorganskih mreža korišten je u sintezi nekoliko različitih 2,3-diarilsupstituiranih kinoksalina.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

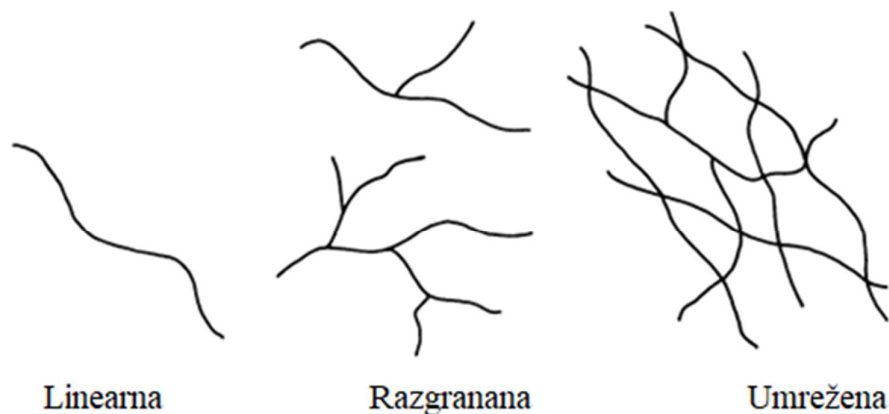
### 2.1. Polimeri i plastika

#### 2.1.1. Svojstva polimera i plastike

Polimeri su tvari izgrađene od makromolekula koje sadrže ponavljajuće male, jednostavne kemijske jedinice povezane primarno kovalentnim vezama. Makromolekule nastaju povezivanjem molekula monomera različitim kemijskim reakcijama u procesu poznatom kao polimerizacija. Reakcije polimerizacije dijele se na reakcije lančane polimerizacije (adicijske reakcije) i reakcije stupnjevite polimerizacije (polikondenzacije). Kod lančanih polimerizacija, rast lanca odvija se isključivo reakcijom između monomera i reaktivnog mjesta na kraju svakog stupnja rasta. Nasuprot njima, kod reakcija stupnjevite polimerizacije rast polimernog lanca odvija se reakcijama kondenzacije između molekula svih stupnjeva polimerizacije, pri čemu dolazi do oslobađanja malih molekula poput vode. Stupnjevita polimerizacija način je priprave poli(etilen-tereftalata) o kojemu će biti govora kasnije.<sup>1</sup>

Povezivanje monomera rezultira nastankom makromolekula koje mogu sadržavati i do 50 000 ponavljajućih jedinica.<sup>1</sup> Duljina lanca mora biti dovoljno velika, tako da promjena stupnja polimerizacije za nekoliko jedinica ne utječe na željena svojstva polimera.<sup>16</sup> Upravo su ti dugački lanci ono što razlikuje polimere od ostalih materijala i daje im njihova karakteristična svojstva.

Strukturno gledajući, makromolekule polimera mogu biti linearne i nelinearne. Od nelinearnih struktura razlikujemo razgranane i umrežene strukture. Razgranani polimeri posjeduju bočne lance koji su na točkama grananja vezani na glavni lanac. Za razliku od razgrananih, umreženi polimeri posjeduju trodimenzijsku strukturu kod koje je svaki lanac povezan s ostalim lancima nizom čvorišta. Varijacije u strukturi makromolekula polimera omogućuju promjenu fizikalnih svojstava samog polimera. Tako primjerice polimeri linearne strukture posjeduju višu temperaturu taljenja od razgrananih polimera, dok su čvrstoća i rigidnost strukture veći kod umreženih polimera.<sup>17</sup>



Slika 1. Različite strukture makromolekula polimera

Homopolimeri su vrsta polimera koja nastaje povezivanjem jedne vrste monomera i u svojoj strukturi sadrže jednu vrstu ponavljajućih jedinica. Primjerice, polistiren je homopolimer koji nastaje polimerizacijom stirena. Međutim, i poli(etilen-tereftalat) je homopolimer iako nastaje kondenzacijom iz dvije različite molekule monomera zato što nakon polimerizacije posjeduje samo jednu vrstu ponavljajuće jedinice. U odnosu na homopolimere, kopolimeri su vrsta polimera koja sadrži dvije ili više ponavljajućih jedinica. Postoji nekoliko kategorija kopolimera koje se razlikuju s obzirom na redosljed i razmještaj monomera. Kopolimeri mogu biti statistički, periodični, nasumični, alternirajući i blok-kopolimeri.<sup>17</sup>

Polimeri mogu biti prirodnog podrijetla ili sintetski. U prirodi postoji veliki broj polimernih materijala s različitim ulogom. Oni mogu biti gradivne jedinice poput celuloze i hitina,<sup>18</sup> služiti za skladištenje energije poput škroba,<sup>19</sup> za prijenos informacija poput DNA,<sup>20</sup> dok se ostali polimeri kao što su jantar i prirodna guma koriste u svakodnevne svrhe. Sintetski polimeri dijele se u tri glavne kategorije, a to su termoplastika, elastomeri i termoseti. Termoplastika se dodatno dijeli u dvije potkategorije, na kristalnu i amorfnu termoplastiku, ovisno o molekularnoj strukturi polimera.<sup>17</sup>

Kada se govori o plastici, uglavnom se misli na prvu kategoriju sintetskih polimera, tj. termoplastiku. Radi se o linearnim ili razgrananim polimerima koji se zagrijavanjem tale, nakon čega se mogu oblikovati pomoću raznih tehnika poput injekcijskog prešanja. To svojstvo naziva se plastična deformacija (skraćeno plastičnost), a po čemu je ova skupina sintetskih polimera i dobila ime. Termoplastike uglavnom ne kristaliziraju prilikom hlađenja, nego većina posjeduje amorfnu strukturu koja je karakterizirana temperaturom staklastog prijelaza ili staklištem ( $T_g$ ).

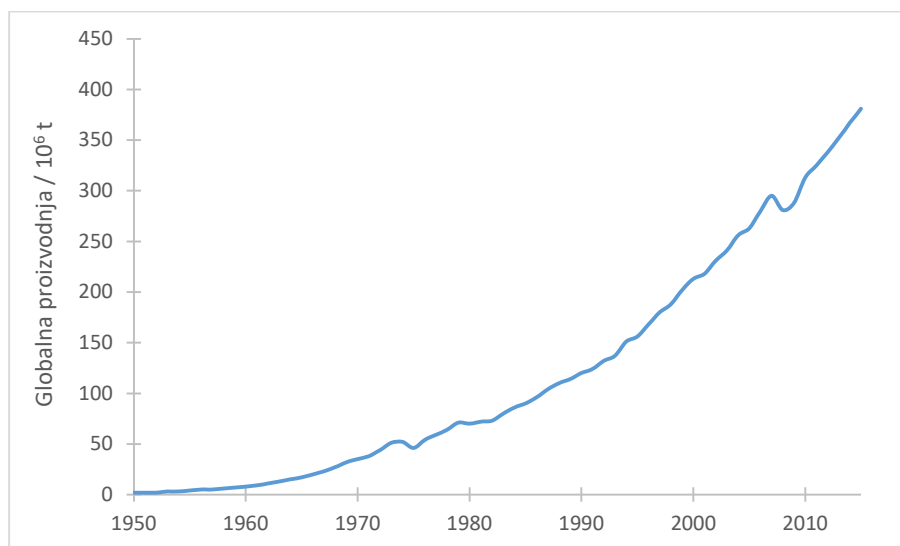
To je temperatura pri kojoj se polimer transformira iz staklastog (čvrstog) u gumenasto (mekano) stanje. Postoje i polimeri koji kristaliziraju, međutim posjeduju i kristalne i amorfne regije unutar molekularne strukture. Zbog toga se nazivaju polukristalnim termoplastikama koje se tale u karakterističnim rasponima temperatura taljenja. Najpopularniji primjeri termoplastika su poli(etilen-tereftalat) (PET), polietilen (PE), poli(vinil-klorid) (PVC) i drugi koji se koriste u svakodnevnome životu.<sup>17</sup>

Termoseti su čvrsti, rigidni sintetski polimerni materijali trodimenzijske umrežene strukture izdržljivi na visoke temperature gdje i pronalaze primjenu. Velika čvrstoća materijala posljedica je ograničenosti kretanja linearnih lanaca zbog visokog stupnja umreženosti i čvorišta unutar strukture polimera. Za razliku od termoplastike, termoseti nakon početnog oblikovanja više nisu pogodni za taljenje i preoblikovanje. Primjenom topline, pri dovoljno visokim temperaturama termoseti se raspadaju. Najpoznatiji termoset, a ujedno i prvi otkriveni sintetski polimer, je bakelit.<sup>17</sup>

Elastomeri (ili elastični polimeri) posljednja su vrsta sintetskih polimera poznata zbog svojstva elastičnosti po kojem su dobili ime. Oni su umreženi gumeni polimeri koji u normalnom stanju imaju definirani oblik, ali primjenom vanjske sile lako se rastežu pri čemu ne dolazi do izobličenja i promjene obika. Nakon djelovanja vanjske sile, vraćaju se u prvobitno definirani oblik. Svojstvo elastičnosti posljedica je njihove umrežene molekularne strukture, ali s puno manjim stupnjem umreženosti i čvorišta u odnosu na termosete. Svakodnevni primjer elastomera je polibutadien koji se koristi za proizvodnju automobilskih guma.<sup>17</sup>

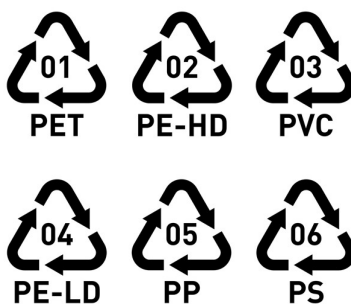
### *2.1.2. Plastični otpad i recikliranje*

Plastika je pružila pristup jeftinim i raznovrsnim materijalima s različitim korisnim svojstvima. Danas je nemoguće zamisliti svijet bez plastike i organskih sintetskih polimera iako se masovna proizvodnja i njihova upotreba pojavila tek 1950.-ih godina, kada započinje tzv. plastično doba. Od tada proizvodnja i potražnja za plastičnim materijalima eksponencijalno raste. Tako je primjerice samo 2015. godine proizvedeno oko 380 milijuna tona plastike. Zanimljiv je, a pomalo i zastrašujuć, statistički podatak kako je između 1950. i danas proizvedeno ukupno 8,3 milijardi tona plastike. Ukoliko se ovakav trend nastavi, predviđa se kako će do 2050. godine količina plastike u oceanima nadmašiti količinu ribe.<sup>2,21</sup>



Slika 2. Godišnja proizvodnja plastike od 1950. do 2015. godine

Svakodnevna robna plastika čini 70 % ukupne godišnje proizvodnje plastike u svijetu. Od velikog broja danas poznatih plastičnih materijala, robnim plastikama pripada samo šest različitih tipova plastike (slika 3), a to su: poli(etilen-tereftalat), skraćeno PET, polietilen visoke gustoće (engl. *high-density polyethylene*, HDPE), poli(vinil-klorid) poznat kao PVC, polietilen niske gustoće (engl. *low-density polyethylene*, LDPE), polipropilen (PP) i polistiren (PS). Poli(etilen-tereftalat), materijal koji se koristi u proizvodnji plastičnih boca, čini 8,1 % ukupne proizvodnje plastike, što iznosi oko 33 milijuna tona godišnje.<sup>2</sup>



Slika 3. Različite vrste robne plastike s pridruženim identifikacijskim brojem

Kao posljedica toga, količina plastičnog otpada sve je veća. Taj porast u proizvodnji još uvijek ne prati jednako visoka stopa recikliranja, te značajna količina otpadne plastike završava u okolišu. Tako se na razini EU 41 % plastičnog otpada spaljuje, 31 % mehanički reciklira, dok se 27 % pohranjuje na deponije. Drugim riječima, gotovo 70 % otpada ne podliježe nikakvoj



reciklaži.<sup>22</sup> Ukoliko se pogleda statistika na globalnoj razini, stanje je puno gore. Istraživanje je pokazalo kako je 60 % ukupne proizvedene plastike u svijetu odbačeno na deponije ili, još žalosnije, u prirodu i oceane. Svega 12 % ukupne globalne proizvedene plastike je spaljeno, a samo 10 % reciklirano. To neizbježno dovodi do akumuliranja mikroplastike u prirodi i oceanima, zagađenja okoliša i izvora pitkih voda itd.<sup>2</sup>

Promatrajući tzv. „piramidu prioriteta“ u gospodarenju polimernim otpadom, recikliranje dolazi tek na četvrtom mjestu, nakon izbjegavanja proizvodnje, smanjivanja proizvodnje i ponovne upotrebe. Međutim, ogromna količina plastike već je proizvedena i bitno je naći učinkovite, gospodarski isplative i ekološki prihvatljive načine recikliranja. Velika stabilnost i izdržljivost većine polimera otežavajuća su okolnost na tome putu. Cilj recikliranja je smanjiti upotrebu prirodnih resursa, poput fosilnih goriva, smanjiti količinu otpada u okolišu i time ga zaštititi. Recikliranje između ostalog uključuje i depolimerizaciju plastike na početne sirovine, monomere, iskorištenje energije nastale spaljivanjem otpada i prenamjenu sirovine (engl. *upcycling*).<sup>16,21</sup>

Danas postoje četiri dobro poznate metode recikliranja plastike, a to su primarno, sekundarno, tercijarno i kvaterno recikliranje. Primarno i sekundarno recikliranje plastike predstavlja mehaničko recikliranje plastike pri čemu se plastični materijal melje, usitanjava i potom tali, te oblikuje do završnog proizvoda. Prednost ovakvoga načina recikliranja leži u činjenici da nema korištenja opasnih i po okoliš štetnih kemikalija, a ujedno je i ekonomski isplativo. Glavna razlika između primarnog i sekundarnog recikliranja je porijeklo i oblik plastike koja se reciklira. Kod primarnog recikliranja, mehanički se usitnjava nekontaminirani postindustrijski polimerni otpad koji se potom tali i oblikuje u novi produkt. Tu postoji zatvoreni ciklus recikliranja. Problem takvog recikliranja jest taj da se u industrijskom otpadu nalaze polimerizacijski katalizatori koji degradiraju kvalitetu plastike prilikom taljenja.<sup>21,23</sup>

Sekundarno recikliranje plastike obuhvaća „postkonzumersku“ plastiku. Takva plastika često je kontaminira hranom, aditivima, ljepilima, bojama i drugom plastikom. Dakle, prije samoga recikliranja potrebno je oprati i odvojiti plastiku što bitno usporava i poskupljuje cijeli proces. Nečistoće u plastici dovode do cijepanja polimernih lanaca što rezultira smanjenjem intrizične viskoznosti polimera i molekulske mase. Kontinuirano procesiranje i mljevenje plastike drastično smanjuje kvalitetu polimera te ultimativno dovodi do degradacije polimera koji sudbinu pronalazi na deponiju. Sve navedeno generalno predstavlja glavni nedostatak mehaničkog recikliranja.<sup>21,23</sup>

Tercijarno recikliranje plastike poznato kao kemijsko recikliranje koristi kemijske reakcije za cijepanje otpadnog polimera u različite sirovine poput početnih monomera, goriva i kemikalija koje se mogu iskoristiti za prenamjenu (engl. *upcycling*). Prednosti kemijskog recikliranja su visoka iskorištenja reakcija, potpuna depolimerizacija plastičnog polimera i mogućnost ponovne upotrebe dobivenih monomera što smanjuje potrebu za proizvodnjom sirovina iz fosilnih goriva. Tipične metode katalitičkog kemijskog recikliranja su piroliza, solvoliza i hidrogenoliza. Piroliza koristi toplinu za cijepanje polimera u tekuće i plinovite male molekule koje se mogu iskoristiti kao pogonska goriva. Korištenjem katalizatora može se poboljšati iskoristivost i selektivnost reakcije i smanjiti velika potražnja za energijom. Prednost ove metode je što se svaka vrsta plastičnog otpada može podložiti pirolizi. Solvolitička depolimerizacija polimera temelji se na korištenju otapala kao nukleofila koji cijepa funkcionalne veze unutar polimera. Ovisno o tipu otapala (nukleofila) koji se koristi, tipične reakcije solvolize su glikoliza (etilen-glikol), hidroliza (voda), alkoholiza (metanol, etanol), aminoliza (amini) itd. Korištenjem katalizatora može se smanjiti vrijeme reakcije, povećati selektivnost i iskorištenje. Nedostatak metode je što se može koristiti samo za depolimerizaciju plastike koja posjeduje karbonilnu funkcijsku skupinu, poput poli(etilen-terefetalata), polikarbonata i poliuretana. Hidrogenoliza cijepa polimer na manje jedinice primjenom vodika i metalnih katalizatora. U odnosu na pirolizu, ova metoda je selektivnija i manje energijski zahtjevnija, te može depolimerizirati poliolefinske lance i polimere koji sadrže karbonilnu skupinu. U odnosu na mehaničko recikliranje ili spaljivanje, tercijarno recikliranje zahtijeva puno više energije, jer su često potrebne visoke temperature reakcija i ekstremni uvjeti. Zbog visokih cijena potrebnih katalizatora također je često ekonomski neisplativo. Zbog navedenih razloga značajni resursi se trenutno ulažu u razvoj novih metoda kemijskog recikliranja.<sup>21</sup>

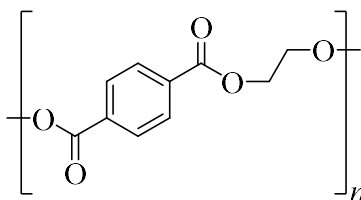
Današnji plastični materijali naftnoga su porijekla i posjeduju visoku kalorijsku vrijednost, što ih čini idealnim kandidatima za spaljivanje i obnovu energije.<sup>24</sup> Kvaterno recikliranje uključuje spaljivanje plastičnog otpada za proizvodnju energije u obliku struje, topline i vodene pare. Problem kvaternog recikliranja je taj što se prilikom spaljivanja plastičnog otpada oslobađa enormna količina ugljikovog dioksida, kao i ostalih dušikovih i sumporovih oksida koji imaju negativan efekt na atmosferu. Nadalje, dolazi do stvaranja kancerogenih i toksičnih supstanci poput polikloriranih dioksina (engl. *polychlorinated dibenzo-p-dioxins*, PCDD), furana (engl. *polychlorinated dibenzofurans*, PCDFs) i policikličkih aromatskih ugljikovodika (engl. *polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAHs).<sup>24,25</sup>

Također, veliki nedostatak je što se ovom metodom zapravo obnovi manje energije nego što je to slučaj s mehaničkim recikliranjem.<sup>26</sup> Spaljivanje plastičnoga otpada najefektivniji je način za uklanjanje nerazgradive plastike iz kemosfere, ali zbog velikog broja nedostataka, treba se koristiti kao zadnja opcija.

## 2.2. Poli(etilen-tereftalat), PET

### 2.2.1. Svojstva i primjena poli(etilen-tereftalata)

Poli(etilen-tereftalat), skraćeno PET, homopolimerna je termoplastika izgrađena od ponavljajućih jedinica tereftalne kiseline (benzen-1,4-dikarboksilne kiseline) i etilen-glikola (etan-1,2-diola) povezanih esterskom vezom (slika 4). Zbog takvog načina vezanja, PET pripada obitelji poliestera.<sup>4</sup>



Slika 4. Ponavljajuća jedinica poli(etilen-tereftalata)

Smatra se jednim od najvažnijih sintetskih polimera 21. stoljeća zbog ogromnog porasta proizvodnje u posljednjih 20 godina. Posjeduje svojstva poput izvrsne vlačne i udarne čvrstoće, kemijske otpornosti, prozirnosti, mogućnosti obojenja, termalne stabilnosti i lake obradivosti, zbog kojih lako pronalazi široku primjenu. Poli(etilen-tereftalat) postoji kao amorfna i polukristalna termoplastika, gdje amorfna ima bolju rastezljivost, a polukristalna bolju čvrstoću. Mala fleksibilnost i velika čvrstoća lanca PET-a rezultat je kratke etilenske skupine i prisutnosti *p*-fenilne skupine. Nezamjenjiv je u proizvodnji plastičnih boca i ostale prehrambene ambalaže, a danas pronalazi širu primjenu u automobilskoj i električnoj industriji, te u proizvodnji mikrovlakana.<sup>4</sup>

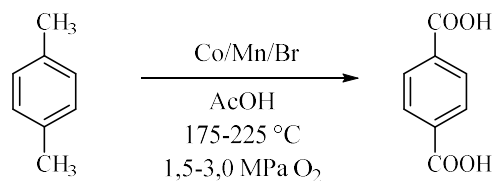
Komercijalni PET ima talište ( $T_m$ ) između 255-265 °C i staklište ( $T_g$ ) između 69-115 °C. Poznato je kako čisti PET ima vrlo sporu kristalizaciju, ali ovisno o brzini hlađenja može se postići željena razina kristalnosti. Brzim hlađenjem PET-a od taline do temperature ispod  $T_g$  nastaje prozirni, potpuno amorfni PET. Ukoliko se dopusti postepeno hlađenje materijala, može se postići 30 %-tna kristalnost i tako se dobiva djelomično kristalni PET koji je neproziran i

bijele boje.<sup>4,27,28</sup> Kada se govori o kvaliteti PET-a, jedna od najbitnijih karakteristika koja opisuje materijal je njegova intrinzična viskoznost  $[\eta]$ . Što su lanci u polimeru dulji, veća je zapetljanost između lanaca i time veća viskoznost. Komercijalni PET ima široki raspon intrinzičke viskoznosti  $[\eta]$  od 0,45 do 2,0 dL/g. U industrijske svrhe i u proizvodnji plastičnih boca koristi se PET srednje kvalitete s intrinzičnom viskoznošću od 0,8 dL/g. Prosječna molekularna masa komercijalnoga PET-a varira od 24 000 do 36 000 g/mol.<sup>4,29</sup>

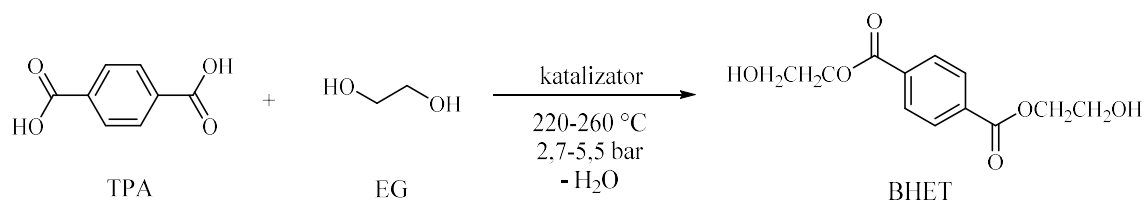
Iako je PET homopolimer, proizvođači PET ambalaže posljednjih godina sve češće posežu za sintezom PET-kopolimera kako bi promijenili određena svojstva. Najpoznatiji primjer PET-kopolimera je dodatak izoftalne kiseline (benzen-1,3-dikarboksilne kiseline) u PET, čime se postiže grananje unutar lanaca kako bi se narušila kristalnost i time povećala rastezljivost, obradivost i prozirnost materijala. Još jedan česti način modificiranja PET-a je dodatak 1,4-cikloheksandimetanola čime se dobiva PET-G (engl. *polyethylene terephthalate glycol-modified*), polimer narušene kristalnosti i manje temperature taljenja koji se koristi kao filament u 3D printanju.<sup>27</sup>

### 2.2.2. Sinteza poli(etilen-tereftalata)

Nemoguće je govoriti o sintezi poli(etilen-tereftalata), a da se ne spomene izvor i sinteza njegovog glavnog prekursora, tereftalne kiseline (TPA) na kojoj je bazirano 70 % globalne proizvodnje PET-a.<sup>29</sup> Cijela priča kreće s naftom koja se podvrgne procesu katalitičkog reformiranja, u kojem se cijepaju niskooktanski dugolančani ugljikovodici i konvertiraju u razgranate alkane, cikloalkane i visooktanske aromatske ugljikovodike.<sup>28,30</sup> Prilikom navedenog procesa nastaje *p*-ksilen (1,4-dimetilbenzen) koji se destilacijom i kristalizacijom odvaja od ostalih aromatskih spojeva poput *o*-ksilena, *m*-ksilena, toluena itd.<sup>31</sup> Nakon izolacije i pročišćavanja, *p*-ksilen postaje ulazna sirovina u tzv. Amoco procesu. To je proces u kojem se katalitičkom oksidacijom *p*-ksilen prevodi u tereftalnu kiselinu u octenoj kiselini uz kisik kao oksidans, kataliziran kobaltovim, manganovim i bromovim spojevima (slika 5). Cijeli proces provodi se pri visokoj temperaturi (iznad 175 °C) i tlaku (iznad 1,5 MPa) uz iskorištenje od 95 %.<sup>28,32-33</sup>

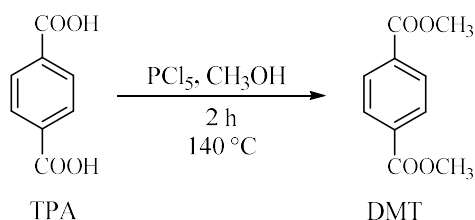
Slika 5. Shematski prikaz Amoco procesa konverzije *p*-ksilena u tereftalnu kiselinu

Sinteza poli(etilen-tereftalata) odvija se u dva ključna koraka. U prvome koraku reakcijom esterifikacije između tereftalne kiseline (TPA) i etilen-glikola (EG), u molarnom omjeru 1:2, pri temperaturi od 220–260 °C i tlaku od 2,7–5,5 bara nastaje bis(2-hidroksietil)tereftalat (BHET) (slika 6). Tijekom reakcije kontinuirano se destilacijom uklanja voda i omogućava direktna esterifikacija bez upotrebe katalizatora, iako se reakcija može ubrzati i korištenjem aminskih baza.<sup>27,34</sup>



Slika 6. Shematski prikaz prvog koraka u sintezi PET-a iz etilen-glikola i tereftalne kiseline

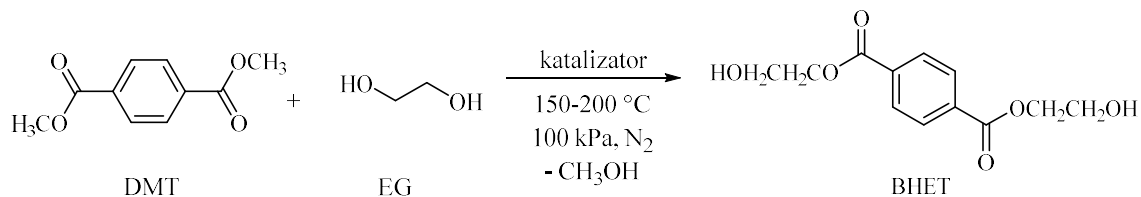
Alternativno, sinteza BHET-a i poliesterskog predkondenzata može se postići reakcijom transesterifikacije iz dimetil-tereftalata (DMT) i etilen-glikola (EG). Dimetil-tereftalat pripravlja se esterifikacijom iz tereftalne kiseline i metanola uz katalizator (slika 7).<sup>34,35</sup>



Slika 7. Shematski prikaz sinteze dimetil-tereftalata iz tereftalne kiseline i metanola

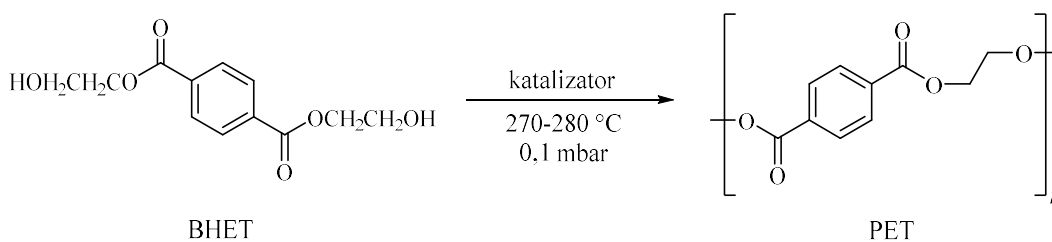
Reakcijom transesterifikacije između dimetil-tereftalata (DMT) i etilen-glikola (EG) u suvišku, pri temperaturi od 150-200 °C i tlaku od 100 kPa u atmosferi dušika, moguće je pripremiti bis(2-hidroksietil)tereftalat (BHET). U reakciji transesterifikacije ključna je upotreba katalizatora, primjerice slabih baza poput amina, metalnih oksida, alkoksida i acetata. U reakciji

transesterifikacije dolazi do oslobađanja metanola koji se iz reakcije uklanja destilacijom (slika 8).<sup>27,34</sup>



Slika 8. Shematski prikaz prvog koraka u sintezi PET-a iz etilen-glikola i dimetil-tereftalata

Drugi ključni korak u sintezi polimera je polikondenzacija. Postupnim povećanjem temperature u oba slučaja iznad 250 °C i smanjenjem tlaka na 0,02 bar dolazi do formiranja polieterskog predkondenzata brojčane molekulske mase ( $M_n$ ) od 100 do 2000 i oslobađanja etilen-glikola koji se iz reakcije uklanja destilacijom. Nakon formiranja predkondenzata i uklanjanja viška etilen-glikola vakuumskom destilacijom slijedi polikondenzacija, praćena povišenjem temperature na 270-280 °C i smanjenjem tlaka na 0,1 mbar (slika 9). Upotreba katalizatora (najčešće  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) nužna je tijekom reakcija polikondenzacije. Prednost korištenja DMT-a kao početnog spoja je ta da se može upotrijebiti katalizator korišten u transesterifikaciji u prvome koraku. Reakcija polikondenzacije zaustavlja se kada se postigne željena viskoznost koja se prati mješalicom.<sup>27,34</sup>



Slika 9. Shematski prikaz sinteze PET-a reakcijama polikondenzacije iz BHET-a

### 2.2.3. Recikliranje poli(etilen-tereftalata)

Kao što je već navedeno, poli(etilen-tereftalat) najčešće je korištena termoplastika iz obitelji poliestera. Posljednjih godina proizvodnja i upotreba PET-a ubrzano raste i prema podacima Fonda za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost, samo u Hrvatskoj se proda 490 milijuna plastičnih boca godišnje, što je dovoljno da se prekrije cijeli otok Silba.<sup>36</sup> Naravno, proizvodnja nije popraćena jednakim stupnjem recikliranja. Tako je 2015. godine svega 18 % PET-a reciklirano globalno.<sup>23</sup> Ohrabrujući je podatak da je 2017. godine recikliranje plastičnih boca unutar Europske Unije doseglo 57 % zahvaljujući EU regulativi i napretku mehaničkog recikliranja.<sup>37</sup>

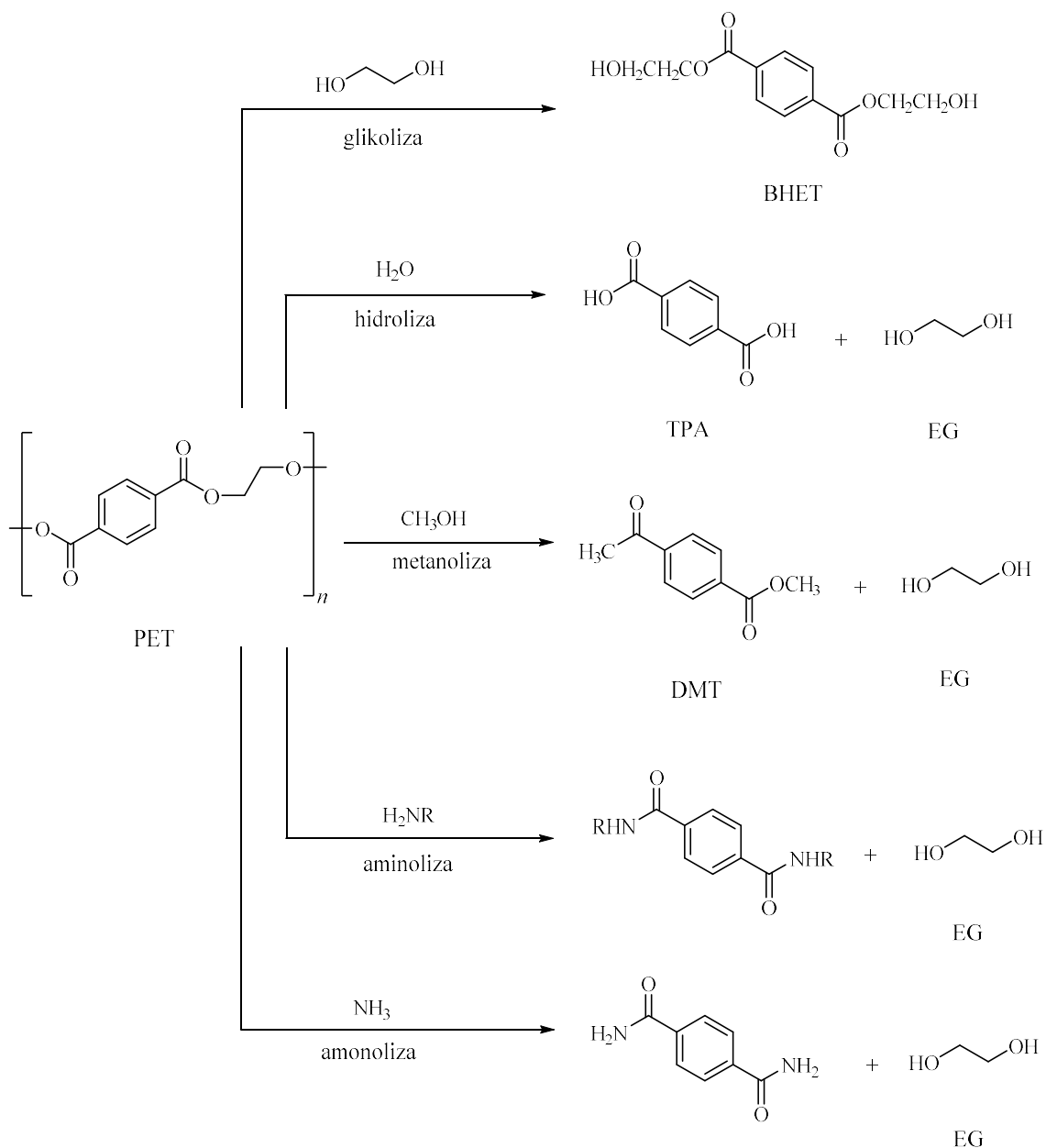
Poli(etilen-tereftalat) najviše je proučavani polimer za depolimerizaciju i recikliranje zbog velikog broja pristupa zahvaljujući esterskoj vezi. Otpadni PET može se reciklirati mehanički, pirolitički, hidrogenolitički i kemijski. Kemijska depolimerizacija uključuje cijepanje esterske veze različitim nukleofilima u prisutnosti katalizatora, pa tako razlikujemo reakcije hidrolize, glikolize, aminolize, amonolize i metanolize.<sup>21</sup>

Prije mehaničkog recikliranja, otpadni PET (npr. plastične boce) potrebno je obraditi i pročititi. Prvi korak uključuje odvajanje PET-a od ostalih plastika poput PP-a i HDPE-a jer tijekom mljevenja i taljenja, zbog kontaminiranosti, dolazi do degradacije PET-a. Navedeni polimeri različite su gustoće i moguće ih je odvojiti flotacijom. Sljedeći i glavni korak uključuje pranje PET-a od zemlje, nečistoća, bojila, ljepila, ostataka hrane i etiketa s ambalaže. Pranje se izvodi korištenjem natrijeve lužine i deterdženta nakon čega slijedi sušenje kako ne bi došlo do hidrolitičke degradacije polimera zbog zaostale vlage. Nakon obrade, slijedi mljevenje i drobljenje u sitne čestice koje se potom primjenom topline tale. Talina se ekstruzijom oblikuje u granule i potom u konačan proizvod. Prednost mehaničkog recikliranja je ta što su procesi relativno jednostavni i više ekonomski isplativiji. U odnosu na kemijsko, mehaničko recikliranje koristi konvencionalnu opremu i ima malo utjecaja na okoliš. Glavni nedostatak mehaničkog recikliranja PET-a je što dolazi do smanjenja intrizične viskoznosti polimera svakom sljedećom obradom. Komercijalni PET koji se koristi u proizvodnji plastičnih boca ima intrizičnu viskoznost od 0,8 dL/g, dok je intrizična viskoznost recikliranog PET-a prosječno oko 0,7 dL/g. Također, prilikom obrade teško je odvojiti polivinil-klorid od PET-a, koji pri uvjetima ekstruzije oslobađa klorovodičnu kiselinu, katalizirajući hidrolizu esterskih veza što bitno utječe na mehanička svojstva. Aditivi, adhezivi, vlaga i neuklonjene nečistoće dovode do termalne i oksidativne degradacije PET-a i požućenja polimera.<sup>4,5</sup>

Piroliza je obećavajuća metoda u recikliranju otpadnog PET-a. Toplina potrebna za pirolizu PET-a iznosi svega 5 % njegove kalorijske vrijednosti, što znači da je ovaj postupak izrazito energijski isplativ. Također, nije potrebno prethodno pročišćavati otpadni PET i ne dolazi do emisije toksičnih plinova u atmosferu kao što je to slučaj sa spaljivanjem.<sup>38</sup> Kenny i suradnici pokazali su kako se pirolizom PET-a pri 450 °C može dobiti tereftalna kiselina u iskorištenju od 75 %.<sup>39</sup> Drugi<sup>23</sup> su pak korištenjem CaO kao katalizatora u pirolizi PET-a dobili benzen visoke čistoće u visokom iskorištenju. Uz sve navedene prednosti i primjere, piroliza kao metoda za depolimerizaciju PET-a rijetko se koristi na industrijskoj skali zbog stvaranja tekućih i plinovitih nusprodukata koju smanjuju učinkovitost metode i otežavaju pročišćavanje produkta.

Poli(etilen-tereftalat) sadrži karbonilne skupine i estersku vezu i zbog toga ga je moguće podvrgnuti kemijskom recikliranju. Kemijskim recikliranjem dolazi do potpune depolimerizacije PET-a u monomere poput tereftalne kiseline (TPA), dimetil-tereftalata (DMT), etilen-glikola (EG), bis(2-hidroksietil)tereftalata (BHET) ili druge supstance ovisno o nukleofilu korištenom za cijepanje esterskih veza (slika 10). Kemijsko recikliranje najviše je proučavana metoda zbog velikog izbora mogućnosti. Tako se primjerice TPA i DMT mogu iskoristiti u ponovnoj sintezi PET-a, BHET se može iskoristiti u sintezi ostalih poliestera, a produkti aminolize za prenamjenu u industriji lijekova, boja, adheziva itd.<sup>5,21</sup>





Slika 10. Shematski prikaz različitih metoda kemijske depolimerizacije PET-a

Glikoliza PET-a je najjednostavnija i najstarija metoda za depolimerizaciju PET-a. Ona uključuje reakcije transesterifikacije PET-a u suvišku glikola pomoću katalizatora, pri temperaturi od 180-240 °C. Korištenjem etilen-glikola kao nukleofila produkt depolimerizacije je BHET koji se može ponovno iskoristiti u sintezi PET-a. Moguće je koristiti i druge glikole poput dietilen-glikola (DEG), propilen-glikola (PG), polietilen-glikola (PEG) koji depolimerizacijom PET-a daju različite poliole koji se mogu prenamjeniti i iskoristiti u sintezi

različitih poliestera i poliureatana. Reakcije zahtjevaju visoke temperature i spore su, zbog čega je nužno korištenje katalizatora koji aktiviraju karbonilnu skupinu kako bi olakšali nukleofilni napad. Katalizatori koji se koriste u depolimerizaciji su metalne soli (najčešće  $Zn(OAc)_2$  i titanijev(IV) fosfat), ionske tekućine (1-butil-3-metilimidazol-klorid [bmim]Cl), heterogeni katalizatori ( $\beta$ -zeoliti,  $\gamma$ -zeoliti) i ostali organski katalizatori (1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dek-5-en (TBD) i 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en (DBU)). Konverzija PET-a u većini slučajeva ide 100 %, ali generalni nedostaci glikolize su što zahtjeva žestoke reakcijske uvjete, teško je reciklirati katalizatore, katalizatori su obično preskupi i sintetski zahtjevni, neki su toksični i često je nezadovoljavajuća selektivnost prema BHET-u.<sup>5,21,23</sup>

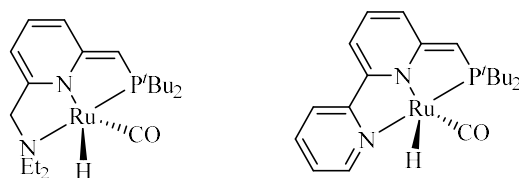
Hidoliza PET-a je reakcija depolimerizacije PET-a vodom pri visokom tlaku i temperaturi kojom nastaju monomeri tereftalna kiselina i etilen-glikol. Provodi se u kiselim, baznim ili neutralnim uvjetima uz pomoć katalizatora. U kiseloj hidrolizi kao katalizatori se koriste koncentrirana sumporna, dušična ili fosforna kiselina. Problemi kisele hidrolize su odvajanje EG-a iz kiselih otopina, sporost reakcije i dodatak ogromnih količina kiseline potrebnih za reakciju što ima utjecaj na okoliš i isplativost reakcije. Bazna hidroliza PET-a izvodi se korištenjem 4-20 %-tne vodene otopine NaOH pri čemu nastaju natrijev tereftalat i etilen-glikol. Nedostatak metode su žestoki uvjeti i dugo trajanje reakcije, ali se u posljednje vrijeme pokazalo kako je korištenjem PTC-a (engl. *phase-transfer catalyst*) poput tetraalkilamonijevih soli, moguće smanjiti temperaturu reakcije na 70-95 °C. Neutralna hidroliza koristi vodu ili vodenu paru za depolimerizaciju PET-a pomoću katalizatora  $Zn(OAc)_2$  pri visokoj temperaturi (200-300 °C) i tlaku (1-4 MPa). Osim potrebnih žestokih uvjeta reakcije, veliki nedostatak je što su produkti, monomeri, izrazito niske čistoće.<sup>5,21,23</sup>

Metanolizom dolazi do depolimerizacije PET-a pomoću metanola pri visokoj temperaturi (180-280 °C) i tlaku (20-40 atm) uz prisutnost katalizatora. Najčešće korišteni katalizatori u metanolizi su cinkov acetat, magnezijev acetat, kalcijev fosfat, aluminijev triizopropoksid itd. U posljednje vrijeme radi se na dizajnu ionskih tekućina koje koriste 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en kation (HDBU) i imidazolni anion. Produkti metanolize PET-a su etilen-glikol i DMT, što je odlično jer se DMT može koristiti u ponovnoj sintezi PET-a. Osim uvjeta visoke temperature i tlaka, glavni nedostatak metode je pročišćavanje DMT-a. Reakcija je osjetljiva na nečistoće i vodu pa tako sirovi produkt metanolize sadrži značajnu količinu različitih alkohola i ftalatnih derivata kojih se nije lako riješiti. Trenutno je cijena

sinteze DMT-a depolimerizacijom otpadnog PET-a dvostruko veća od njegove tržišne cijene, što je također veliki nedostatak.<sup>5,21,23</sup>

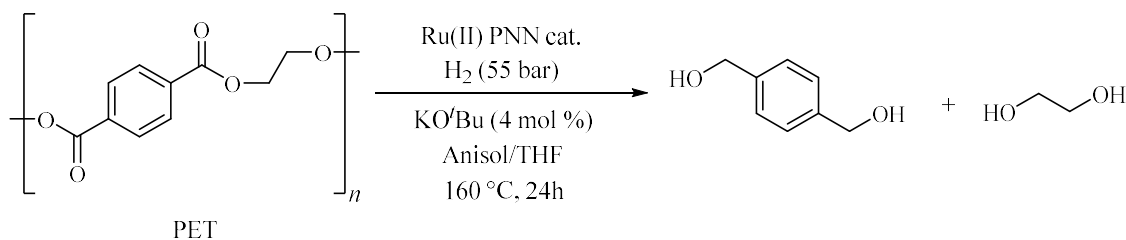
Aminoliza i amonoliza dvije su najmanje istražene metode za kemijsko recikliranje PET-a i trenutno ne pronalaze komercijalnu, odnosno industrijsku primjenu. Aminoliza je metoda za depolimerizaciju PET-a pomoću primarnog amina (metilamin, etilendiamin, etanolamin i butilamin) na temperaturama od 20-100 °C. Produkti reakcije aminolize su diamidi tereftalne kisline i etilen-glikol. Amonoliza koristi tekući amonijak ili kvaternu amonijevu sol za depolimerizaciju PET-a pri višim temperaturama (70-180 °C) i tlaku. Produkti reakcije amonolize su tereftalamid i etilen-glikol. Nedostatak metoda i razlog što ne pronalaze komercijalnu ulogu je u tome što nema puno dostupnih katalizatora, a amini potrebni za depolimerizaciju često su skupi i toksični.<sup>5,21,23</sup>

Selektivna katalitička hidrogenoliza posljednja je metoda depolimerizacije PET-a u kojoj se kao katalizator za depolimerizaciju koristi rutenijev(II) PNN kompleks (slika 11).



Slika 11. Strukturne formule molekula rutenij(II) PNN kompleksa za katalizu hidrogenolize PET-a

Reakcija se provodi u struji vodika pri visokom tlaku (55 bar) i temperaturi (160 °C) uz dodatak kalijevog *tert*-butoksida za aktivaciju katalizatora. Produkti reakcije hidrogenolize otpadnog PET-a su etilen-glikol i 1,4-benzendimetanol u visokom iskorištenju (>99 %) i visoke čistoće (slika 12). Ova metoda zbog kompleksnosti postupka također trenutno ne pronalazi industrijsku primjenu, ali svakako ima potencijala.<sup>5,21</sup>

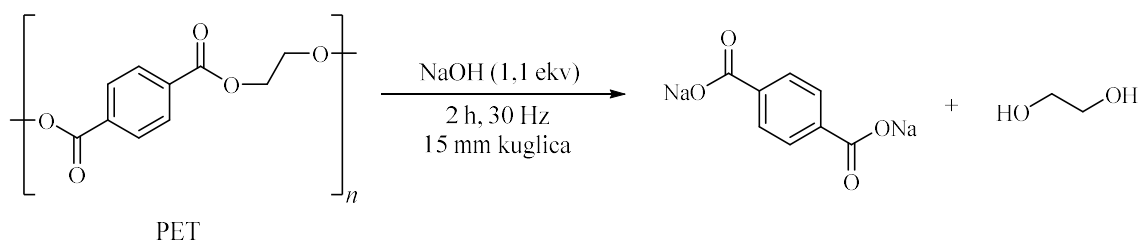


Slika 12. Shematski prikaz reakcije hidrogenolize za depolimerizaciju PET-a

#### 2.2.4. Mehanokemijska hidroliza otpadnog PET-a

Neki od glavnih problema kemijskog recikliranja PET-a su zahtjevni reakcijski uvjeti poput visoke temperature i tlaka, otežana izolacija produkata niske čistoće, potreba za skupim katalizatorima te nedovoljna selektivnost. Veliki napredak u kemijskom recikliranju PET-a postignut je 2021. godine na Institutu Ruđer Bošković, gdje je predstavljena nova metoda za hidrolizu (depolimerizaciju) otpadnog PET-a mehanokemijskim putem. Ova metoda nadilazi navedene nedostatke dok zadržava sve prednosti mehaničkog i kemijskog recikliranja.

Navedena metoda koristi prethodno mehanički obrađeni (mljeveni) otpadni PET za reakciju depolimerizacije uz dodatak NaOH (1,1 ekv. množine) u mehanokemijskom mlinu pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Produkti reakcije su natrijev tereftalat i etilen-glikol. Zakiseljavanjem vodene otopine dobivenog natrijevog tereftalata dolazi do taloženja tereftalne kiseline koja nakon filtriranja i sušenja daje produkt u visokom iskorištenju (99 %) i visoke čistoće. Osim visokog iskorištenja, provođenja postupka bez prisutnosti otapala i katalizatora, blagih reakcijskih uvjeta te jednostavnog pristupa, prednost ove metode je i potpuna konverzija otpadnog PET-a (>99 %). Reakciju je također moguće provesti i na većoj skali zbog čega, uz sve navedene prednosti, ima puno potencijala u industriji. Upravo ova metoda korištena je za dobivanje tereftalne kiseline u eksperimentalnome dijelu ovog diplomskog rada.<sup>11</sup>



Slika 13. Shematski prikaz reakcije depolimerizacije PET-a mehanokemijskim putem

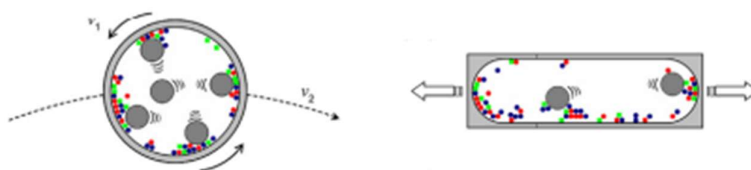
### 2.3. Mehanokemija

Mehanokemijska sinteza najčešće predstavlja reakcije krutina izazvane djelovanjem mehaničke energije, pri čemu dolazi do miješanja i ustinjavanja reaktanata mljevenjem.<sup>40</sup> Tradicionalno, mehanokemijske reakcije izvodile su se u tarioniku s tučkom i cijelo područje imalo je rubnu ulogu u sintezi. Međutim, 1960.-ih godina razvojem planetarnog i laboratorijskog kugličnog mlina kreće razvoj mehanokemijske sinteze.<sup>41</sup> U odnosu na ručno mljevenje u tarioniku, koji predstavlja otvoren sustav podložan promjenama pod utjecajem okoliša zbog čega je mljevenje nereproducibilno, kuglični mlin je zatvoreni sustav u kojem se mljevenje u pravilu provodi bez dodatka otapala s dobro definiranim parametrima. Prije reakcije u kugličnom mlinu potrebno je odabrati volumen i materijal reakcijske posudice, veličinu, broj i materijal od kojeg su izrađene kuglice, vrijeme mljevenja, odnosno vrijeme reakcije i frekvenciju mljevenja.<sup>42</sup>

Kao što je već spomenuto, dva glavna i najčešća instrumenta za izvođenje mehanokemijskih reakcija su vibracijski ili mikser kuglični mlin (engl. *shaker*) i planetarni kuglični mlin (slika 14). Kod vibracijskog mlina, reakcijske posudice napunjene reaktantima i kuglicom osciliraju naprijed-nazad pri definiranim frekvencijama u rasponu od 5-60 Hz (najčešće 30 Hz). Osciliranjem posudice dolazi do gibanja kuglice koja „melje“ reaktante i oni stupaju u reakciju. Takvi mlinovi uglavnom se koriste za manje reakcijske skale. Kod planetarnog mlina, reakcijska posudica s reaktantima rotira oko središnje osi mlina paralelno rotirajući i oko svoje osi u suprotnome smjeru. Takvo „planetarno“ gibanje, odakle i potječe naziv, stvara centrifugalne sile koje sudjeluju u mljevenju reaktanata. Ovaj tip mlina može obraditi veće količine materijala u odnosu na vibracijski mlin.<sup>42,43</sup>



Slika 14. Kuglični planetarni (lijevo) i vibracijski (desno) mlinovi za mehanokemijske reakcije<sup>45</sup>



Slika 15. Shematski prikaz načina rada planetarnog (lijevo) i vibracijskog (mikser) mlina (desno)<sup>45</sup>

Reakcijske posudice i kuglice najčešće su napravljene od nehrđajućeg čelika, cirkonijevog oksida, volframovog karbida, politetrafluoretilena (komercijalno poznat kao Teflon) i akrilnog stakla, odnosno polimetilmetakrilata (PMMA). Primjeri reakcijskih posudica prikazani su na slici 16. Nemetalne posudice i kuglice koriste se kao alternativa kako ne bi došlo do kontaminacije reakcijske smjese metalom tijekom dugotrajnog mljevenja. Ukoliko je poželjno primjeniti manju silu tijekom mljevenja, koriste se kuglice napravljene od materijala manjih gustoća.<sup>42</sup>



Slika 16. Različite vrste mehanokemijskih reakcijskih posudica (PMMA, teflon, nehrđajući čelik)<sup>42</sup>

Mljevenje krutih reaktanata bez dodatka otapala i drugih pomoćnih tvari najjednostavnija je tehnika mljevenja, tzv. suho mljevenje (engl. *neat grinding*, NG). Međutim, razvojem mehanokemije, razvile su se i različite tehnike mljevenja. Tako primjerice danas postoji parom potpomognuto mljevenje (engl. *vapor assisted grinding*, VAG), mljevenje potpomognuto polimerom (engl. *polymer assisted grinding*, POLAG), ionima i tekućinom

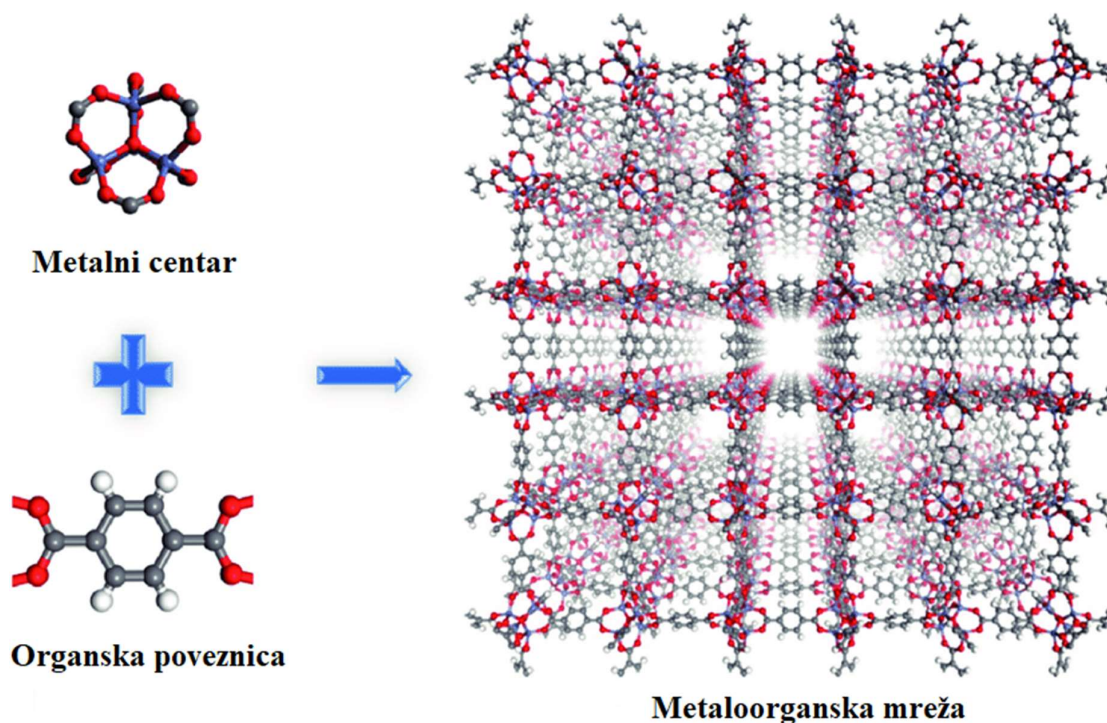
potpomognuto mljevenje (engl. *ion and liquid assisted grinding*, ILAG) i ono najpoznatije, tekućinom potpomognuto mljevenje (engl. *liquid assisted grinding*, LAG).<sup>43</sup> Tehnika LAG koristi katalitičku količinu dodane tekućine za ubrzanje kemijskih reakcija i za omogućavanje transformacija koje se u suprotnome ne bi odvijale.<sup>42</sup> Dodano otapalo služi kao lubrikant, stvarajući sloj na površini reakcijske smjese koji olakšava međusobnu interakciju čestica i difuziju molekula reaktanata.<sup>44</sup> Količina dodane tekućine karakterizirana je parametrom  $\eta$ , koji predstavlja omjer volumena dodane tekućine i ukupne mase reaktanata, izražen u  $\mu\text{g/mL}$ . Tehnika LAG ima vrijednosti parametra  $0 < \eta < 1$ , dok za vrijednosti  $\eta > 1$  reakcijska smjesa se smatra kašastom (engl. *slurry*), pri čemu do izražaja sve više dolaze efekti topljivosti na reaktivnost sustava.<sup>42</sup>

Na razvoj mehanokemije utjecala je tzv. zelena kemija, odnosno potreba za čistim, sigurnijim i efikasnijim transformacijama, pogotovo na industrijskim skalama. Ovisnost industrijske proizvodnje o otapalima neodrživa je pa tako 85 % korištenih kemikalija u industriji čine otapala, od kojih se samo 50-80 % reciklira. U odnosu na konvencionalne sinteze, prednosti mehanokemijske sinteze su povećana iskorištenja, izbjegavanje ogromnih količina otapala, poboljšana selektivost, kraće reakcijsko vrijeme i manja potrebna energija. Danas je mehanokemijskom sintezom moguće pripremiti različite anorganske spojeve, legure, kompozite, kokristale, farmaceutike i metaloorganske mreže.<sup>40</sup> Veliku primjenu mehanokemijska sinteza pronalazi i u organskoj sintezi, posebice u reakcijama nastajanja C-C veza (Suzukijeva, Michaelova, Knoevenagelova, Grignardova, Wittigove reakcija itd.) i C-N veza (sinteza imina, oksima, azina). Glavni nedostaci i izazovi na koje nailazi mehanokemija su otežana kontrola parametara tijekom reakcije, proučavanje reakcijske smjese *in situ* i određivanje mehanizma. Reakcije se mogu proučavati *in situ* korištenjem prozirnih posudica od PMMA i snimanjem Ramanovih spektara tijekom reakcije ili praćenjem reakcije pomoću difrakcije rendgenskog zračenja na prahu (PXRD).<sup>45,46</sup>

## 2.4. Metaloorganske mreže (MOF)

### 2.4.1. Opće karakteristike, sinteza i primjena

Metaloorganske mreže (engl. *metal-organic frameworks*, MOF) su porozni materijali iz skupine koordinacijskih polimera. Sastoje od metalnih kationa koji su čvorišta i organskih liganada koji čine poveznice između čvorišta. Međusobno su povezani kovalentnim vezama čineći jedno-, dvo- i trodimenzijske mreže u prostoru (slika 17).<sup>6</sup> MOF-ovi su materijali relativno male gustoće jer je njihova struktura prožeta šupljinama i porama. Tipična poroznost MOF-a prelazi 50 % njegovog kristalnog volumena. S obzirom na veličinu pora, razlikujemo materijale s makroporama (pore veće od 500 Å), mezoporama (veličina pora između 20 Å - 500 Å) i mikroporama (pore manje od 20 Å).<sup>7</sup> Ova vrsta materijala posjeduje i najveću poznatu specifičnu površinu koja iznosi od 1 000 do 10 000 m<sup>2</sup>/g, premašujući time zeolite. Zbog svoje visoke poroznosti posjeduju sposobnost zauzimanja, zadržavanja i oslobađanja molekula iz njihovih pora, što igra veliku ulogu u njihovoj primjeni.<sup>47</sup> Zbog svega navedenoga njihov broj eksponencijalno raste i do danas je sintetizirano preko 90 000 različitih MOF-ova.<sup>48</sup>

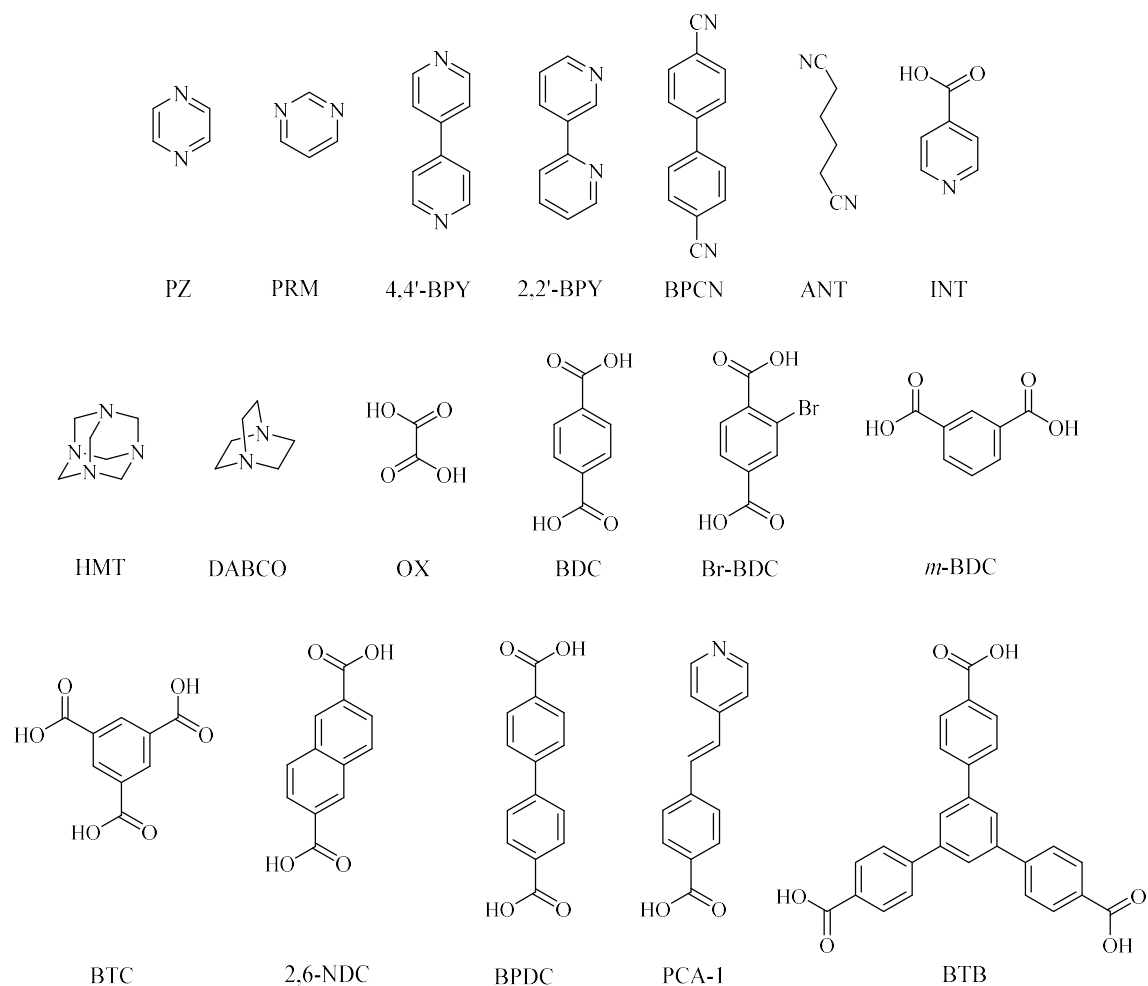


Slika 17. Shematski prikaz metaloorganske mreže sa Zn<sub>4</sub>O kao metalnim čvorištem i 1,4-benzodikarboksilatnim ionom (BDC) kao organskom poveznicom<sup>69</sup>



Kao metalna čvorišta najčešće se koriste kationi prijelaznih metala ili klastera metala kao što su Fe, Mn, Cu, Cr, Co, Zn i dr. Prijelazni metali vežu ligande na različite načine (koordinacijski broj) zbog čega u MOF-ovima susrećemo veliki broj različitih metaloorganskih motiva. Iako elektronska konfiguracija kationa najčešće definira energetski najpovoljniju geometriju, na konačan raspored, uz metalni centar, utječu i ligand i otapalo (ako je prisutno).<sup>49</sup>

Poveznice, odnosno organski ligandi mogu biti kationski, anionski i neutralni. Kationski ligandi zbog svojeg niskog afiniteta za vezanje s kationima metala gotovo se niti ne koriste. Neutralni i anionski ligandi podjednako su popularni, a biraju se oni koji imaju krutu okosnicu jer rigidnost okosnice olakšava predviđanje izgleda mreže i geometrije, postizanje točno određenih širina pora i doprinosi stabilnosti MOF-a.<sup>49</sup> Poveznice mogu biti di-, tri- te polidentatni organski ligandi i njihove najčešće strukture prikazuje slika 18.



Slika 18. Strukturne formule molekula najčešćih organskih liganada korištenih u sintezi MOF-ova i njihove kratice

Najčešća metoda pripreme MOF-ova je solvotermanalna sinteza. Ukoliko se reakcija provodi u vodenom mediju, tada govorimo o hidrotermalnoj sintezi. Solvotermanalna sinteza u organskom otapalu (npr. DMF-u) ili vodi provodi se na visokoj temperaturi i povišenom tlaku u zatvorenim posudama, tzv. autoklavima. Nedostatak solvotermanalne sinteze je što reakcije mogu trajati nekoliko dana pa čak i mjeseci, ovisno o željenoj strukturi MOF-a.<sup>50</sup>

Obećavajuća i danas sve popularnija metoda sinteze MOF-ova je mehanokemijska sinteza. Sinteza MOF-ova izvodi se u već navedenim kugličnim mlinovima. Prednosti mehanokemijske metode nad solvotermanalnom su jednostavnost, izostanak otapala, manja potrošnja energije, veća iskorištenja i kraće trajanje reakcija.<sup>51,52</sup> Od ostalih metoda sinteze MOF-ova spomenimo sintezu potpomognutu mikrovalnim zračenjem, sonokemijsku i elektrokemijsku.

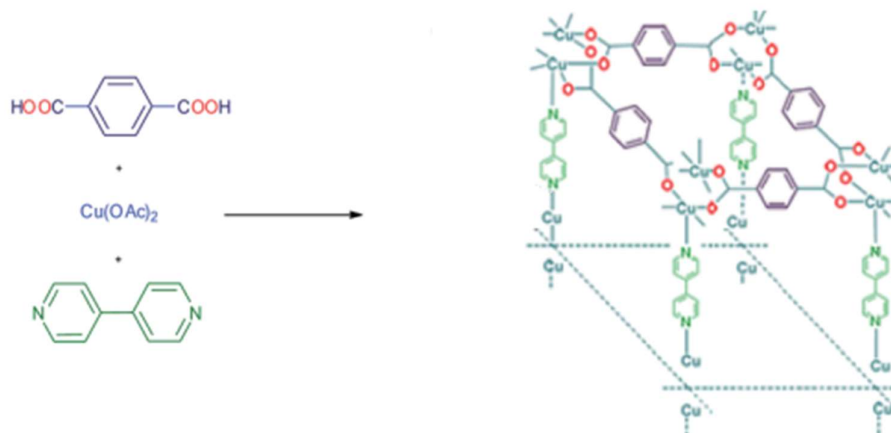
U usporedbi s drugim poroznim materijalima poput zeolita, MOF-ovi nisu zanimljivi samo zbog kemijske raznolikosti, već i zbog mogućnosti mijenjanja veličina i oblika pora. Zeoliti su ograničeni veličinom strukture i u njihovu strukturu nije moguće ugraditi željene skupine, kao što je to slučaj kod MOF-ova. Također, MOF-ovi su izrazito stabilni u organskim otapalima. Planiranom sintezom i uvođenjem funkcijskih skupina može se manipulirati veličinom pora, mijenjati svojstva i funkcionalnost.<sup>53</sup> Zbog svoje poroznosti i svih navedenih prednosti, MOF-ovi danas nalaze veliku primjenu kao napredni materijali za pohranu, adsorpciju i odvajanje plinova,<sup>8</sup> kao senzori<sup>9</sup> te kao heterogeni katalizatori.<sup>10</sup>

#### 2.4.2. Sintetizirani MOF-ovi

U sklopu ovog diplomskog rada bit će sintetizirano osam različitih metaloorganskih mreža mehanokemijskom sintezom. U prvom koraku, kvantitativna depolimerizacija PET-a mljevenjem rezultirat će nastankom natrijevog tereftalata, Na<sub>2</sub>BDC (BDC = 1,4-benzendikarboksilatni ion) koji će zatim, u drugom koraku, reagirati s odgovarajućim nitratnim solima M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (M = Cu, Zn, Co, Ni) i 4,4'-bipiridinom (BPY) ili 1,8-diazabiciklo[2.2.2]oktanom (DABCO) kao premošćujućim ligandima (L). Sintetizirani MOF-ovi bit će testirani kao katalizatori u modelnoj reakciji sinteze derivata kinoksalina.

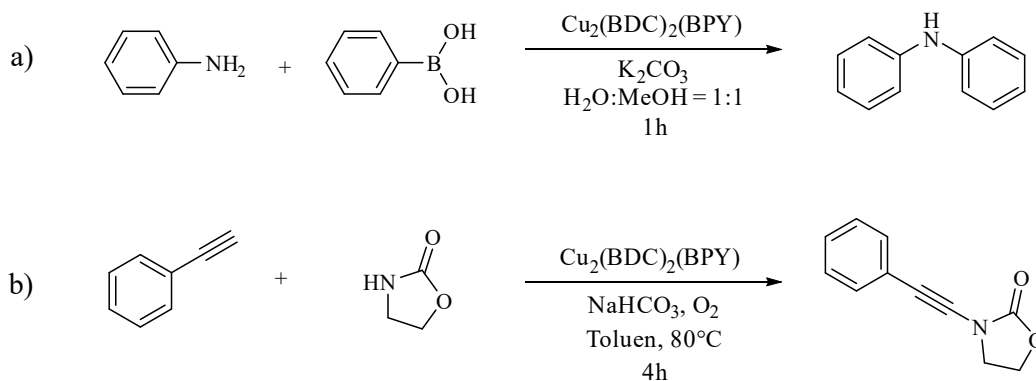
Cu<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(BPY) ima trodimenzijsku mrežnu strukturu sastavljenu od dvodimenzijskog sloja bakrova(II) karboksilata i BPY kao stupnim ligandima između dvodimenzijskih slojeva (slika 19). Koristi se kao katalizator u Chan-Lamovoj reakciji<sup>54</sup> i

reakcijama oksidativne amidacije terminalnih alkena<sup>55</sup> (slika 20). Produkti reakcija kataliziranih navedenim MOF-om dobivaju se u visokim iskorištenjima.



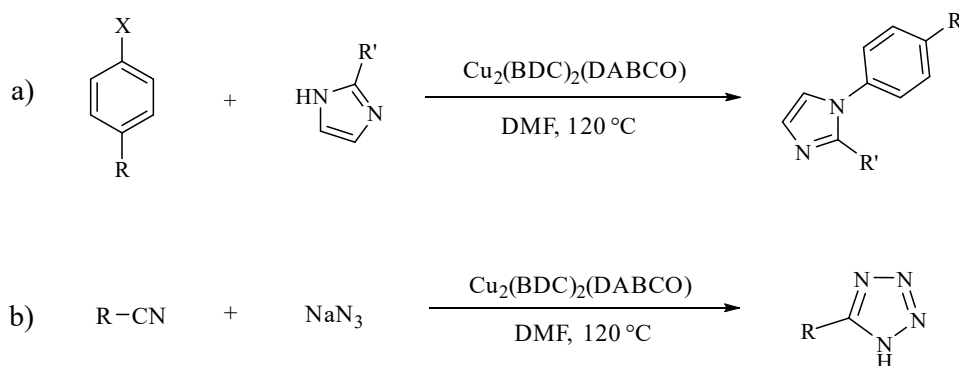
Slika 19. Trodimenzionalna struktura  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$ <sup>54</sup>

Ostali MOF-ovi posjeduju strukturu analognu  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$ , ali s drugačijim metalnim centrom ili stupnim ligandom, koji je u nekim slučajevima DABCO.



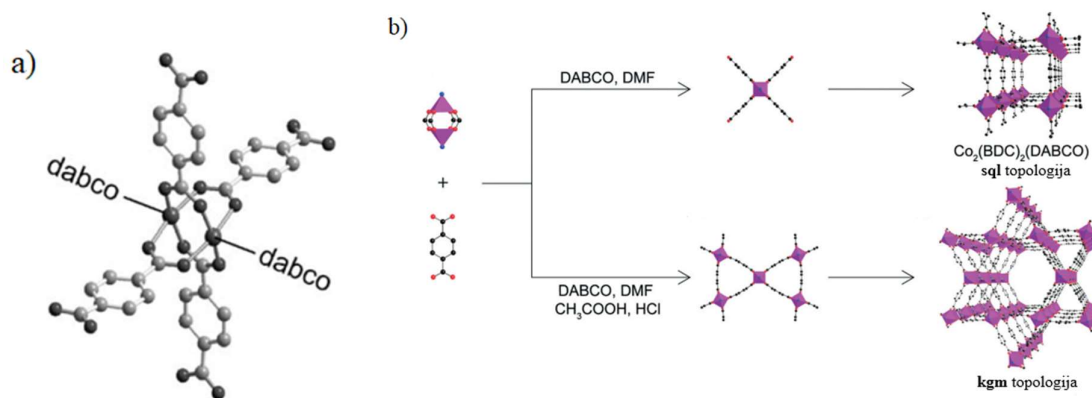
Slika 20. Shematski prikazi a) Chan-Lamove reakcije b) oksidativne amidacije terminalnih alkena

MOF analogan BPY derivatu jest  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ . U strukturi sadrži DABCO ligande umjesto BPY i koristi se kao katalizator u *N*-arilaciji aromatskih halogenida i imidazola<sup>53</sup> te u pripravi 5-supstituiranih-1*H*-tetrazola u visokim iskorištenjima (slika 21).<sup>56</sup> Autori navode da se katalizator može ponovno iskoristiti bez značajnog gubitka aktivnosti.



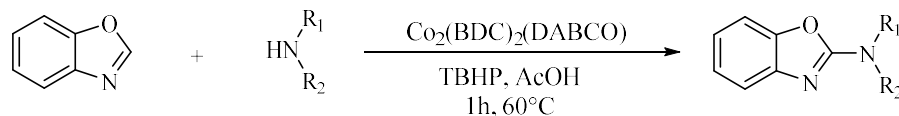
Slika 21. a) *N*-arilacija aromatskih halogenida b) sinteza tetrazola

Kobaltov analog  $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  (slika 22a) pojavljuje se u dvije različite topologije, tzv. sql „kvadratnoj“ i kgm „zvjezdastoj“ Kagome topologiji. Potonja se pripravlja dodatkom kiseline prilikom sinteze MOF-a.<sup>15</sup>



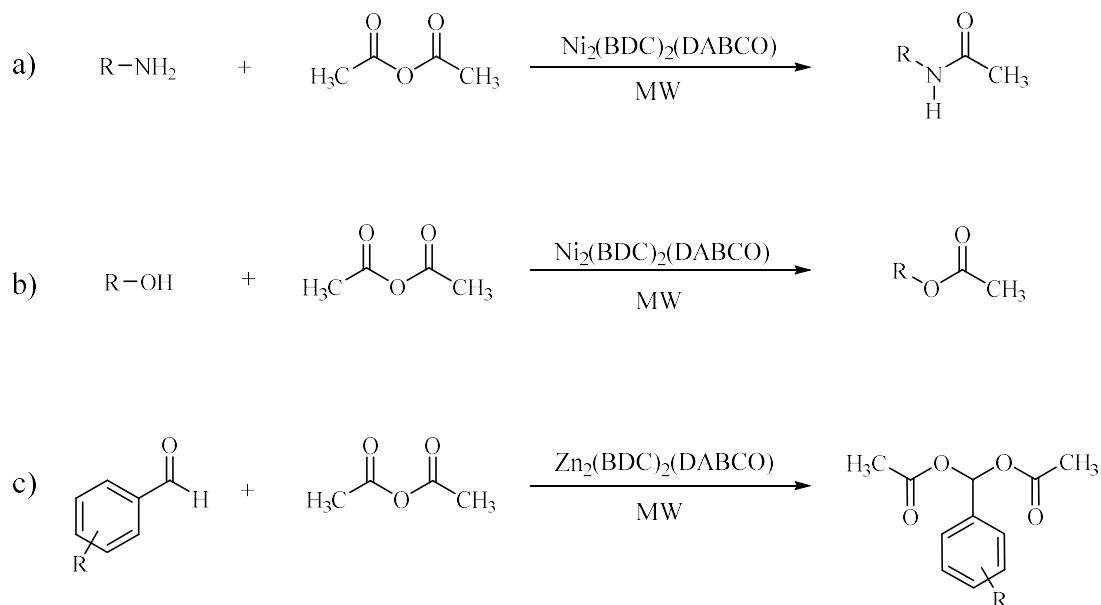
Slika 22. a) strukturalni prikaz  $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ <sup>70</sup>, b) različite topologije  $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ <sup>13</sup>

Ovaj MOF primjenu pronalazi kao heterogeni katalizator u aminaciji oksazola preko oksidativnog C-H/N-H vezanja (slika 23).<sup>13</sup>



Slika 23. Shematski prikaz primjene  $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  kao katalizatora u reakciji aminacije oksazola

$\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  i  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  MOF-ovi pokazuju izvrsnu katalitičku aktivnost u reakcijama zaštite funkcijskih skupina, odnosno reakcijama aciliranja alkohola, amina i benzaldehida pomoću acetanhidrida (slika 24). Reakcije se mogu provesti solvotermalno, mehanokemijski, ali najbolja iskorištenja dobivena su u uvjetima mikrovalno potpomognute sinteze.<sup>14</sup>

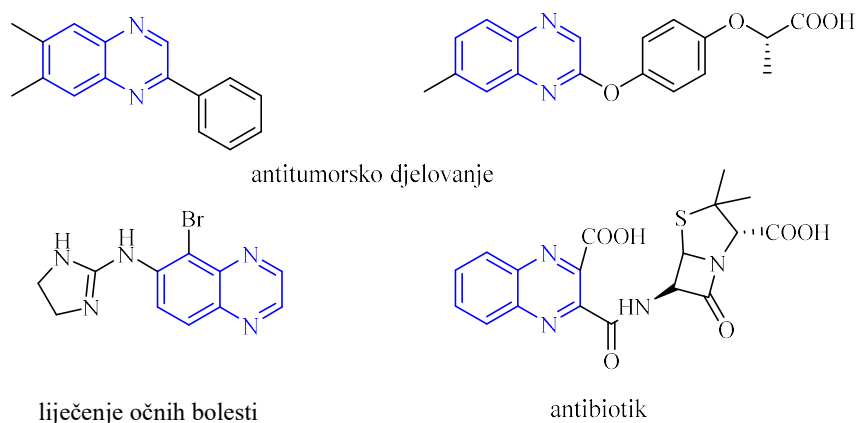


Slika 24. Shematski prikaz katalitičke aktivnosti  $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  i  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  u reakcijama aciliranja a) amina b) alkohola i c) benzaldehida u uvjetima mikrovalno potpomognute sinteze

Ostali derivati poput  $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$ ,  $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  i  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  pokazali se se korisni u odvajanju plinova, izomera alkana i u fiksaciji  $\text{CO}_2$  reakcijama cikloadicije.<sup>57</sup>

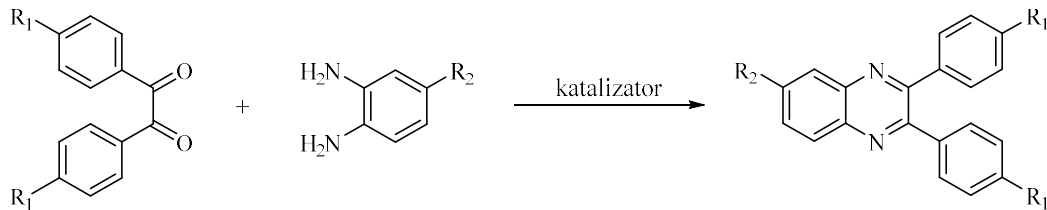
## 2.5. Kinoksalinski derivati

Kinoksalini, heterociklički spojevi koji sadrže benzen i pirazinski prsten u svojoj strukturi važna su klasa organskih spojeva jer tvore različite korisne međuprodukte u organskoj sintezi. Zbog izražene biološke aktivnosti kinoksalinska struktura osnovni je skelet u dizajnu mnogih heterocikličkih spojeva (slika 25). Dokazano je kako kinoksalinski derivati posjeduju antitumorsko, antimalarijsko, antibakterijsko, anti-HIV i antioksidacijsko djelovanje.<sup>12,13</sup> Također, primjenu pronalaze i u tehnologiji kao florescentna bojila, elektroluminiscentni materijali, kemijski prekidači i poluvodiči.<sup>12,58</sup> Kinoksalini imaju veliku ulogu i u farmaceutskoj industriji, zato što antibiotici ehinomicin, levomicin i aktinoleucin sadrže kinoksalin u svojoj strukturi.<sup>12,59</sup>



Slika 25. Strukturne formule molekula kinoksalinskih derivata koji posjeduju biološku aktivnost<sup>60</sup>

Zbog svih navedenih primjena kinoksalinskih derivata, sinteza kinoksalina područje je od velikoga interesa. Iako je razvijen veliki broj različitih metoda pripreme supstituiranih kinoksalina, niska iskorištenja, toksična otapala, žestoki reakcijski uvjeti i dugo trajanje reakcije i dalje su veliki problem. Najpouzdanije su reakcije katalizirane ciklokondenzacije 1,2-dikarbonila i supstituiranih diamina poput *o*-fenilendiamina (slika 26),<sup>14</sup> a također su opisane i sinteze kinoksalina iz diamina i diola pomoću katalizatora,<sup>61</sup> katalitičko oksidativno vezanje epoksida i alken-1,2-diamina i dr.<sup>58</sup>

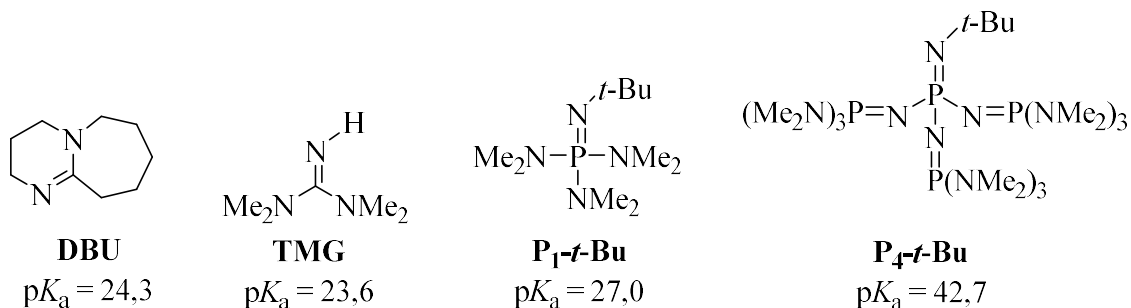


Slika 26. Shematski prikaz sinteze kinoksalina reakcijom ciklokondenzacije 1,2-diketona i *o*-fenilendiamina

## 2.6. Organske superbaze

U organskoj sintezi baze su široko korišteni spojevi sa širokom primjenom – od molekularne aktivacije deprotonacijom, ubrzanja reakcije pa sve do neutralizacije kiselih produkata. Za sve navedene procese uvijek su se tradicionalno koristile anorganske baze. Međutim, razvojem organske sinteze pojavile su se tzv. organske superbaze. Predstavljaju strukturnu kombinaciju bazičnih funkcijskih skupina u neutralnoj organskoj molekuli s bazičnošću većom od 1,8-bis(dimetilamino)naftalena ( $pK_a = 18,6$  u acetonitrilu), komercijalnog naziva *protonska spužva* (engl. *Proton sponge*®). Superbazičnost je povezana s određenim strukturnim motivima poput amidinske, gvanidinske i fosfazenske funkcijske skupine. Bazičnost glavnog iminskog dušika navedenih skupina modulira se dodatnim supstituentima, koji često sadržavaju amino-skupine ili kombinacijom različitih navedenih superbazičnih struktura.<sup>62</sup>

Amidinske superbaze posjeduju  $pK_a$  vrijednosti između 21-25 u acetonitrilu,  $pK_a$  vrijednost gvanidinskih superbaza varira između 23-26 u acetonitrilu, dok fosfazeni imaju  $pK_a$  vrijednost između 27-43 u acetonitrilu. Primjerice, jedna od najjačih fosfazenskih superbaza P<sub>4</sub>-*t*-Bu posjeduje  $pK_a$  vrijednost od 42,7 u acetonitrilu. Strukturne formule i  $pK_a$  vrijednosti najčešćih organskih superbaza prikazuje slika 27.<sup>63</sup>

Slika 27. Strukturne formule, skraćeni nazivi i  $pK_a$  vrijednosti najčešćih organskih superbaza

Organske superbaze komercijalno su dostupne i posjeduju  $pK_a$  vrijednosti slične anorganskim bazama. Prednosti organskih superbaza nad anorganskim bazama su bolja topljivost u organskim otapalima, smanjena nukleofilnost i generiranje protuiona protonirane konjugirane kiseline. Navedene prednosti omogućavaju široku upotrebu organskih superbaza u asimetričnoj katalizi, sintezi prirodnih spojeva, katalitičkoj polimerizaciji i ligaciji prijelaznih metala.<sup>62</sup>



## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

#### 3.1.1. Kemikalije

Svi reagensi i otapala korišteni u sintezi komercijalno su dostupni i analitičke su čistoće. Za depolimerizaciju otpadnog poli(etilen-tereftalata) i sintezu metaloorganskih mreža korišteni su: usitnjena otpadna PET ambalaža, natrijev hidroksid (T. T. T., 98 %), bakrov(II) nitrat hemi(pentahidrat) (Alfa Aesar, 98 %), kobaltov(II) nitrat heksahidrat (Kemika, 98 %), cinkov(II) nitrat heksahidrat (Sigma Aldrich, 99 %), niklov(II) nitrat heksahidrat (Kemika, 98 %), 4,4'-bipiridin (BPY, Alfa Aesar, 98 %) i 1,8-diazabiciklo[2.2.2]oktan (DABCO, Alfa Aesar, 98 %). Za tekućinom potpomognuto mljevenje prilikom sinteze metaloorganskih mreža korišten je acetonitril (predestiliran na kalcijevom hidridu, čuvan na 4 Å molekulskim sitima). Za ispiranje produkta korišteni su dimetilformamid (DMF, sušen i predestiliran na kalcijevom sulfatu, čuvan na 4 Å molekulskim sitima), metanol (Kemika) i dietileter (Kemika), bez prethodnog pročišćavanja.

Za modelnu reakciju sinteze 2-fenilkinoksalina korišteni su 2-hidroksiacetofenon (TCI, >98 %), *o*-fenilendiamin (*o*-PDA, Alfa Aesar, 99 %) i suhi toluen (predestiliran i čuvan na natriju). Za kintetička ispitivanja kao baze korišteni su trietilamin (Alfa Aesar, 99 %) i organska superbaza P<sub>1</sub>-*t*-Bu-fosfazen (Sigma Aldrich), a kao otapalo korišten je destilirani diklormetan (DCM). Za obradu reakcijske smjese korišten je etil-acetat (Fischer Scientific, 99,98 %), a za pročišćavanje kolonskom kromatografijom silikagel te etil-acetat i destilirani medicinski benzin (MB).

Za sintezu prekursora ostalih kinoksalinskih derivata korišteni su benzaldehid (Acros Organics, >99,5 %), 4-fluorbenzaldehyd (Acros Organics, > 98 %), natrijev cijanid (Kemika), etanol i destilirana voda.

#### 3.1.2. Instrumenti

Za mehanokemijske reakcije korišten je kuglični mlin Retsch MM400, pri frekvenciji mljevenja od 30 Hz. Posudica za mljevenje (10 mL) i kuglica promjera 15 mm izrađene su od nehrđajućeg čelika.

Za izolaciju dihidrokinoksalinskih međuprodukata korišten je 7924T Harrison Research kromatotron.

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

Za difrakciju rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku korišten je difraktometar Rigaku XtaLAB Synergy-S.

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

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

NMR spektri snimljeni su na spektrometru Bruker AV300 (magnet 7 T) i AV600 (magnet 14 T). Za snimanje 2D NMR spektara korištena je HSQC tehnika.

NMR spektri potencijalnih međuprodukata izračunati su računalnom metodom GIAO/SMD(CDC13)/B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) u programu Gaussian16, Revision A03.

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

### 3.2. Sinteza metaloorganskih mreža sastava $\text{M}_2(\text{BDC})_2(\text{L})$ iz otpadnog PET-a

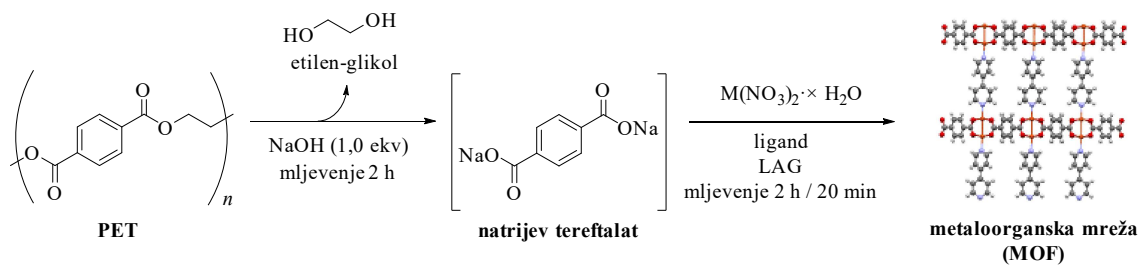
Sinteza se odvija u dva koraka. U prvome koraku samljeveni PET u prahu (500 mg, 2,6 mmol) i natrijev hidroksid (208,0 mg, 5,2 mmol) stave se u čeličnu posudu za mljevenje. Reakcijska smjesa melje se dva sata na kugličnom mlinu, pri frekvenciji od 30 Hz uz kuglicu od 15 mm. Dobiveni produkt bijele boje, natrijev tereftalat, sastruže se spatulom sa stijenki reakcijske posudice. Iskorištenje reakcija depolimerizacije PET-a je kvantitativno.

U drugome koraku, u reakcijsku posudicu s produktom depolimerizacije doda se metalna sol  $M(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (2,6 mmol,  $M = \text{Cu}$  ( $x = 2,5$ , 604,7 mg),  $\text{Zn}$  ( $x = 6$ , 773,5 mg),  $\text{Co}$  ( $x = 6$ , 756,7 mg),  $\text{Ni}$  ( $x = 6$ , 756,1 mg)), ligand 4,4'-bipiridin (203,1 mg, 1,3 mmol) ili 1,8-diazabiciklo[2.2.2]oktan (145,8 mg, 1,3 mmol) i acetonitril (LAG,  $\eta = 0,25 \mu\text{L mg}^{-1}$ ). Takva smjesa melje se dva sata na istoj frekvenciji i uz istu kuglicu. Dobiveni produkt je obojani prah koji se spatulom sastruže sa stijenki, prebaci u čašu od 100 mL te suspendira u 20 mL suhog DMF-a. Suspenzija se miješa preko noći na magnetskoj miješalici, nakon čega se profiltrira na sinter lijevku. Produkt se ispere s metanolom i dietil-eterom, te suši u sušioniku tri dana na 130 °C. Tablica 1 prikazuje reaktante, volumen dodane tekućine za LAG-a te iskorištenja reakcija. U drugom setu reakcija, ponovljene su sinteze MOF-ova gdje vrijeme mljevenja iznosi 20 minuta.

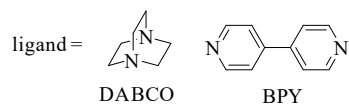
Tablica 1. Metalne soli, ligandi, volumen dodanog LAG-a i iskorištenja reakcija pripreve MOF-ova nakon sušenja, pri različitim vremenima mljevenja u drugome koraku

| Metalna sol   | Ligand <sup>1</sup> | V(LAG)<br>/ $\mu\text{L}$ | Produkt MOF                               | Iskorištenje <sup>2</sup> / % |        |
|---|---------------------|---------------------------|---|-------------------------------|--------|
|   |                     |                           |   | 2 h                           | 20 min |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ | DABCO               | 370                       | $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ | 99                            | 99     |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   | DABCO               | 400                       | $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ | 88                            | 94     |
| $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   | DABCO               | 410                       | $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ | 90                            | 93     |
| $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   | DABCO               | 410                       | $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ | 99                            | 99     |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ | BPY                 | 380                       | $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$   | 97                            | 99     |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   | BPY                 | 420                       | $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$   | 98                            | 94     |
| $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   | BPY                 | 420                       | $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$   | 98                            | 99     |
| $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   | BPY                 | 430                       | $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$   | 94                            | 98     |

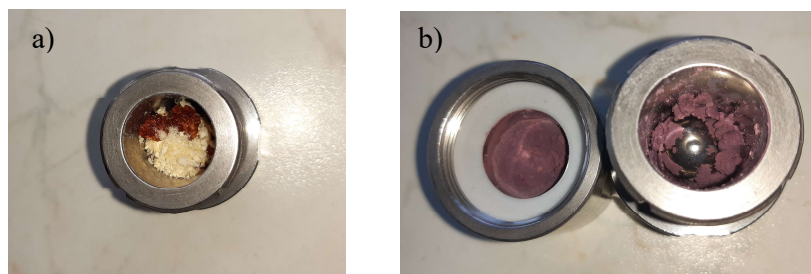
<sup>1</sup> DABCO = 1,8-diazabiciklo[2.2.2]oktan; BPY = 4,4'-bipiridin. <sup>2</sup> Iskorištenje reakcije nakon sušenja. Reakcijski uvjeti: 15 mm kuglica, frekvencija 30 Hz; vrijeme mljevenja: 2 h (depolimerizacija PET uz 1.0 eq NaOH) + 2 h ili 20 min (sinteza MOF-a, LAG acetonitril  $\eta = 0.25$ ).



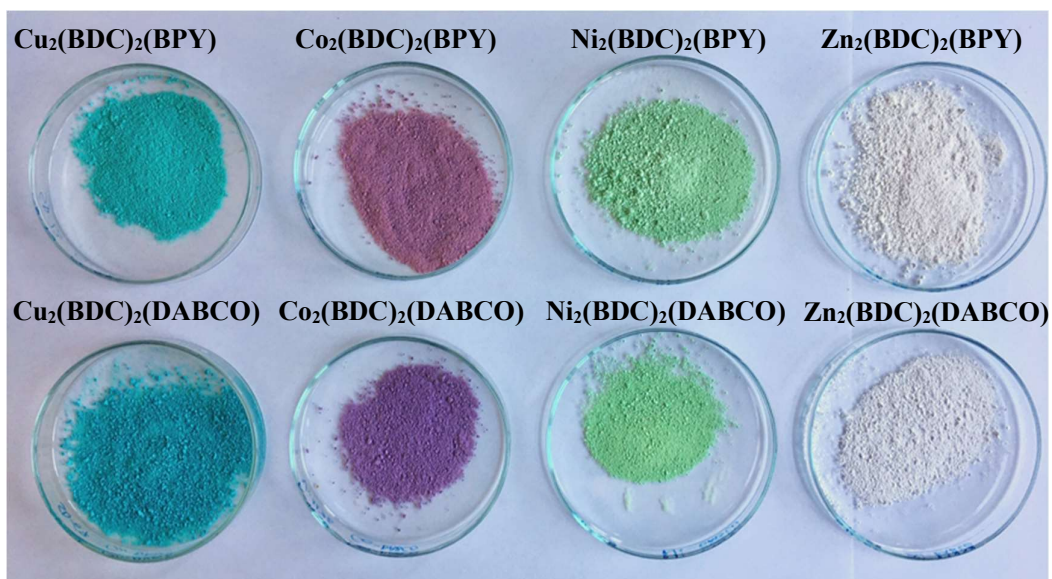
M = Cu (x = 2,5), Co (x = 6), Zn (x = 6), Ni (x = 6)



Slika 28. Općeniti shematski prikaz mehanokemijske sinteze metaloorganskih mreža iz otpadnog poli(etilen-tereftalata) u dva koraka



Slika 29. Reakcijska posudica: a) s ligandom, kobaltovim(II) nitratom i natrijevim tereftalom prije mljevenja b) sa sirovim kobaltovim produktom nakon mljevenja

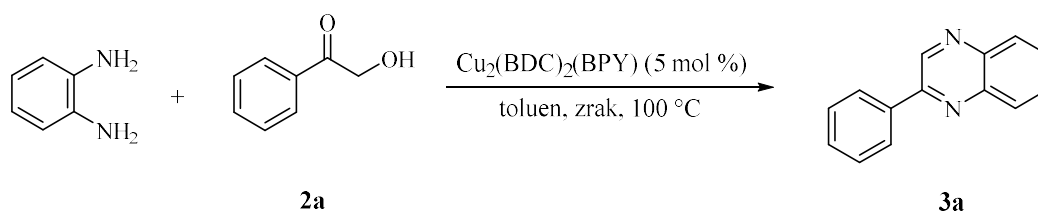


Slika 30. Metaloorganske mreže nakon 3 dana sušenja u sušioniku pri temperaturi od 130 °C

### 3.3. Katalitička aktivnost metaloorganskih mreža

#### 3.3.1. Modelna reakcija sinteze 2-fenilkinoksalina (**3a**)

U vialu se odvažuje 2-hidroksiacetofenon (136,2 mg, 1,0 mmol), *o*-fenilendiamin (119,0 mg, 1,1 mmol) i  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  (30,6 mg, 5 mol %). Nakon dodavanja toluena (4,0 mL), reakcijska smjesa kratko se promiješa na magnetskoj miješalici kako bi se homogenizirala. Viala se zatim zatvori probušenim čepom na koji je nataknuta staklena cjevčica za dovod zraka (slika 32) i potom uroni u uljnu kupelj zagrijanu na 100 °C. U roku od nekoliko minuta dolazi do tamnjenja reakcijske smjese i promjene boje iz tirkizne u tamnozelenu, te na kraju smečkastu. Napredovanje reakcije je analizirano pri dva različita vremena, 3 h i 18 h. Nakon toga, reakcijska smjesa se ohladi i profiltrira preko sinter lijevka. Viala se dodatno ispere s nekoliko mililitara etil-acetata. Profiltrirana smjesa se upari na rotacijskom uparivaču pri čemu zaostaje smeđi kruti sirovi produkt koji je adsorbiran na maloj količini silikagela prije pročišćavanja kolonskom kromatografijom (28 g silikagela,  $d_{\text{kolona}} = 2 \text{ cm}$ ,  $h_{\text{kolona}} = 27 \text{ cm}$ ) uz eluiranje smjesom medicinski benzin : etil-acetat = 95 : 5. Produkt **3a** je okarakteriziran FTIR-ATR i NMR spektroskopijom.  $R_f(\text{MB} : \text{EtOAc} = 4 : 1) = 0,37$ .



Slika 31. Shematski prikaz reakcije *o*-fenilendiamina i 2-hidroksiacetofenona.

Spektroskopski podatci za 2-fenilkinoksalin (**3a**):

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz, TMS)  $\delta$ / ppm: 9,34 (s, 1H, CH), 8,20 (td,  $J = 7,0 \text{ Hz}; 1,5 \text{ Hz}$ , 2H, Ar), 8,17 (dd,  $J = 8,2 \text{ Hz}; 1,1 \text{ Hz}$ , 1H, Ar), 8,13 (dd,  $J = 8,2 \text{ Hz}; 1,1 \text{ Hz}$ , 1H, Ar), 7,79 (dt,  $J = 7,6 \text{ Hz}; 1,5 \text{ Hz}$ , 1H, Ar), 7,75 (dt,  $J = 7,3 \text{ Hz}; 1,4 \text{ Hz}$ , 1H, Ar), 7,58 (tt,  $J = 7,6 \text{ Hz}; 1,4 \text{ Hz}$ , 2H, Ar), 7,53 (tt,  $J = 7,3 \text{ Hz}; 1,2 \text{ Hz}$ , 1H, Ar).

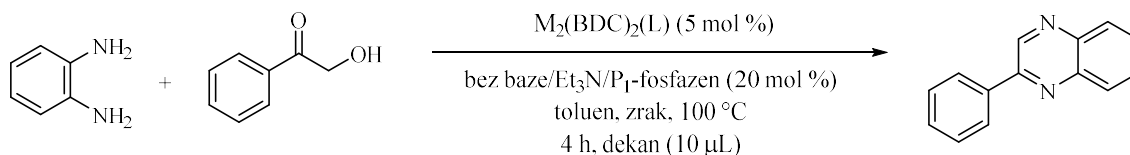
$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz, TMS)  $\delta$ / ppm: 151,9, 143,4, 142,4, 141,6, 136,8, 130,3, 130,2, 129,66, 129,55, 129,2, 127,6 (2 preklapljeni signala).

FTIR-ATR  $\tilde{\nu}$ /  $\text{cm}^{-1}$ : 3062, 1952, 1612, 1545, 1488, 1467, 1446, 1372, 1333, 1312, 1227, 1207, 1156, 1122, 1077, 1048, 1029, 955, 918, 796, 764, 748, 686, 669, 608, 561, 550, 484.



Slika 32. Prikaz aparature korištene za reakciju sinteze 2-fenilkinoksalina

Za praćenje utjecaja baze na reakciju, nakon odvage reaktanata, dodavanja toluena i homogeniziranja smjese na magnetskoj mješalici, u reakcijsku smjesu se doda trietilamin (28  $\mu\text{L}$ , 20 mol %) ili  $P_1$ -*t*-Bu-fosfazen (51  $\mu\text{L}$ , 20 mol %), pri čemu boja smjese odmah prelazi u tamnu uz taloženje crnosmeđe mase.

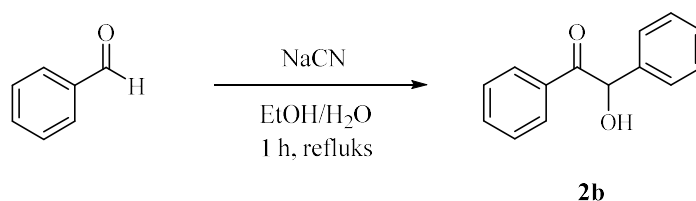


Slika 33. Općeniti shematski prikaz reakcija praćenih plinskom kromatografijom

Napredovanje reakcije uz različite katalizatore i baze praćeno je plinskom kromatografijom. U vialu se redom odvažu 2-hidroksiacetofenon, *o*-fenilendiamin i katalizator (30,6 mg  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$ , 28,4 mg  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ , 30,1 mg  $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$ , 27,9 mg  $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ , 30,1 mg  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$ , 27,9 mg  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ , 30,8 mg  $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  ili 28,6 mg  $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ , 5 mol %), te na kraju pipetom dodaju toluen (4,0 mL) i *n*-dekan (10  $\mu\text{L}$ ) kao unutarnji standard. Reakcijska smjesa zagrijavana je na 100 °C tijekom 4 h. Svakih 30 minuta alikvot reakcijske smjese (75  $\mu\text{L}$ ) razrijeđen je diklormetanom (500  $\mu\text{L}$ ) uz lagano mućkanje i filtriranje preko 0.45  $\mu\text{m}$  HPLC filtera (po potrebi). Za analizu se injektira uzorak od 1  $\mu\text{L}$ .

3.3.2. *Sinteza benzoina (2b)*

U okruglu tikvicu od 100 mL ulije se razrijeđeni 50 %-tni etanol (30 mL), natrijev cijanid (1,35 g, 0,03 mol) i benzaldehid (13,5 g, 0,13 mol), prethodno ispran sa zasićenom vodenom otopinom Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i pročišćen destilacijom pri sniženom tlaku. Reakcijska smjesa zagrijava se do vrenja u uljnoj kupljeli 1 h uz refluks. Hlađenjem u ledenoj kupelji nastaje žuti talog koji se profiltrira preko Büchnerovog lijevka i ispere s malo hladne vode. Sirovi produkt prekrystalizira se iz 95 mL etanola. Produkt se profiltrira preko Büchnerovog lijevka i ispere s hladnom smjesom voda/etanol (maseni omjer = 1:1). Dobiveno je 11,3 g (84 %) igličastih kristala blago žute boje.



Slika 34. Shematski prikaz reakcije sinteze benzoina iz benzaldehida pomoću natrijevog cijanida

Spektroskopski podatci za benzoin (**2b**):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz, TMS)  $\delta$ / ppm: 7,92 (dd,  $J = 8,2$  Hz; 1,0 Hz, 2H, Ar), 7,52 (t,  $J = 7,5$  Hz, 1H, Ar), 7,39 (t,  $J = 8,2$  Hz, 2H, Ar), 7,30-7,36 (m, 4H, Ar), 7,26-7,29 (m, 1H, Ar), 5,95 (d,  $J = 5,9$  Hz, 1H, CH), 4,55 (d,  $J = 6,2$  Hz, 1H, OH).

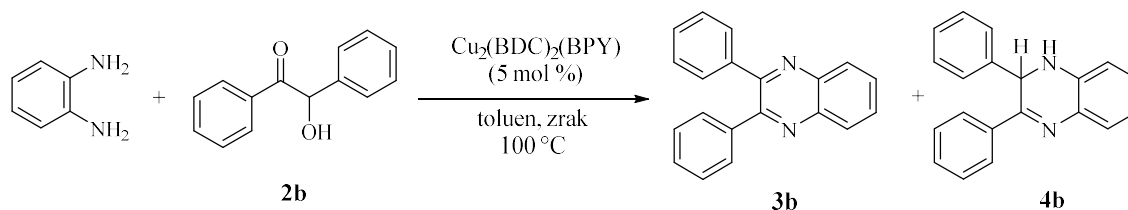
<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz, TMS)  $\delta$ / ppm: 198,9, 133,9, 133,5, 129,15, 129,13, 128,7, 128,6, 127,8, 76,2.

FTIR-ATR  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 3407, 2934, 1678, 1594, 1577, 1491, 1449, 1387, 1338, 1307, 1262, 1204, 1091, 1067, 1028, 1003, 976, 928, 831, 754, 695, 672, 595, 511

3.3.3. Sinteza 2,3-difenilkinoksalina (**3b**)

U vialu su odvažani benzoin **2b** (212,3 mg, 1,0 mmol), *o*-fenilendiamin (119,0 mg, 1,1 mmol) i  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  (30,6 mg, 5 mol %). Nakon dodavanja toluena (4,0 mL) i homogeniziranja smjese, viala se stavi u uljnu kupelj zagrijanu na 100 °C. U roku od nekoliko minuta dolazi do tamnjenja reakcijske smjese. Reakcije su provedene bez baze i uz prisustvo  $\text{P}_1$ -*t*-Bu-fosfazena (51  $\mu\text{L}$ , 20 mol %) tijekom 3 h, 6 h i 18 h.

Nakon reakcije, smjesa je ohlađena i profiltrirana preko sinter lijevka, uz ispranje etil-acetatom. Nakon uparavanja zaostaje smeđi kruti sirovi produkt produkta koji je adsorbiran na maloj količini silikagela, te pročišćen kolonskom kromatografijom (27 g silikagela,  $d_{\text{kolona}} = 2$  cm,  $h_{\text{kolona}} = 27$  cm) uz eluiranje smjesom medicinski benzin : etil-acetat = 9 : 1. Produkt **3b** je okarakteriziran FTIR-ATR i NMR spektroskopijom.  $R_f$  (MB : EtOAc = 4 : 1) = 0,49.



Slika 35. Shematski prikaz reakcije *o*-fenilendiamina i benzoina za dobivanje 2,3-difenilkinoksalina

Spektroskopski podatci za 2,3-difenilkinoksalin (**3b**):

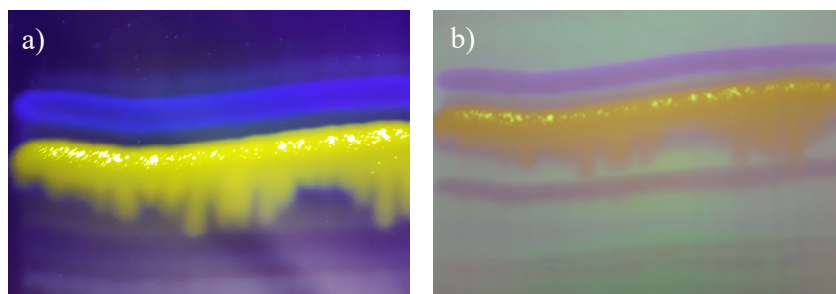
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz, TMS)  $\delta$ / ppm: 8,17-8,21 (m, 2H, Ar), 7,76-7,80 (m, 2H, Ar), 7,50-7,55 (m, 4H, Ar), 7,32-7,38 (m, 6H, Ar).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz, TMS)  $\delta$ / ppm: 153,5, 141,2, 139,1, 129,9, 129,8, 129,2, 128,8, 128,3.

FTIR-ATR  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3057, 1541, 1496, 1478, 1442, 1396, 1346, 1220, 1129, 1076, 1058, 978, 929, 802, 731, 598, 564, 539.



Prilikom svake kolonske kromatografije i pročišćavanja produkta **3b**, izoliran je i spoj koji fluorescira intenzivno žuto pri 365 nm. Sve frakcije izoliranog spoja iz različitih reakcija su spojene, otopljene u diklormetanu i nanešene na ploču za preparativnu kromatografiju (slika 36). Ploča je razvijena u sustavu otapala medicinski benzin : etil-acetat = 9 : 1 i žuta frakcija sastrugana s ploče spalutom u staklenu čašu. Produkt je izoliran sa silikagela suspendiranjem u diklormetanu, filtriranjem preko lijevka s vatom i uparavanjem na rotacijskom uparivaču. Međuprodukt je okarakteriziran FTIR-ATR i NMR spektroskopijom, kao i difrakcijom na jediničnom kristalu priređenim polaganim isparavanjem iz otopine diklormetan : *n*-heptan = 1 : 1.  $R_f$  (MB : EtOAc = 4 : 1) = 0,33.



Slika 36. Razvijena ploča nakon preparativne kromatografije prilikom izolacije dihidro-međuprodukta **4b** (žuto) pod UV svjetlom pri a) 365 nm i b) 254 nm

Spektroskopski podatci za 1,2-dihidro-2,3-difenilkinoksalin (**4b**):

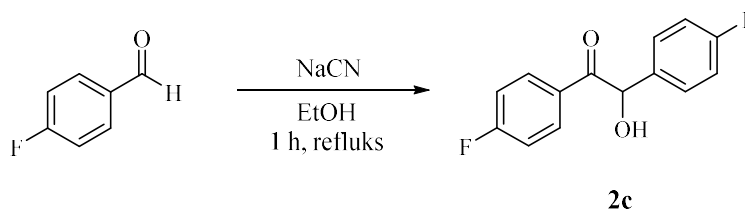
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz, TMS)  $\delta$  / ppm: 7,90-7,94 (m, 2H, Ar), 7,45 (dd,  $J = 7,8$  Hz; 1,3 Hz, 1H, Ar), 7,33-7,39 (m, 3H, prekriveni Ar), 7,21-7,29 (m, 5H, prekriveni Ar), 7,00 (td,  $J = 7,6$  Hz; 1,4 Hz, 1H, Ar), 6,80 (td,  $J = 7,6$  Hz; 1,2 Hz, 1H, Ar), 6,49 (dd,  $J = 7,8$  Hz; 1,1 Hz, 1H, Ar), 5,68 (s, 1H, CH), 4,43 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz, TMS)  $\delta$  / ppm: 157,7, 140,7, 137,1, 134,9, 133,1, 130,2, 129,2, 128,7, 128,4, 128,3, 128,1, 127,1, 126,6, 119,0, 113,8, 54,8.

FTIR-ATR  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3395, 3063, 2924, 1679, 1607, 1579, 1482, 1445, 1345, 1299, 1215, 1153, 1115, 1075, 1028, 923, 837, 759, 740, 690, 580, 558, 522.

3.3.4. Sinteza 4,4'-difluorbenzoina (**2c**)

U okruglu tikvicu od 100 mL ulije se razrijeđeni etanol (30 mL), natrijev cijanid (1,35 g, 0,03 mol) i 4-fluorbenzaldehyd (16,1 g, 0,13 mol). Reakcijska smjesa zagrijava se do vrenja u uljnoj kupljeli 1 h uz refluks. Hlađenjem u ledenoj kupelji nastaje žuti talog koji se profiltrira preko Büchnerovog lijevka i ispere s malo hladne vode. Sirovi produkt prekrizalizira se iz smjese metanol : voda = 1 : 1. Produkt se profiltrira preko Büchnerovog lijevka i ispere s nekoliko mililitara hladne smjese metanol : voda = 1 : 1. Dobiveno je 13,1 g kristala žute boje (isk. 81 %).



Slika 37. Shematski prikaz reakcije sinteze 4,4'-difluorbenzoina iz 4-fluorbenzaldehyda pomoću natrijevog cijanida

Spektroskopski podatci za 4,4'-difluorbenzoin (**2c**):

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz, TMS)  $\delta$ / ppm: 7,82-7,89 (m, 2H, Ar), 7,19-7,26 (m, 2H, Ar), 6,90-7,05 (m, 4H, Ar), 5,83 (d,  $J = 5,6$  Hz, 1H, CH), 4,46 (d,  $J = 5,6$  Hz, 1 H, OH).

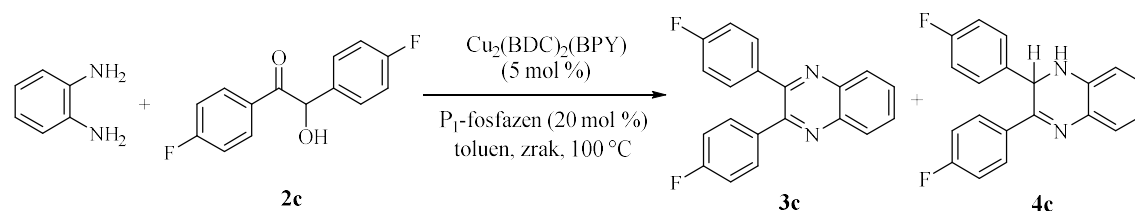
$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz, TMS)  $\delta$ / ppm: 197,1, 166,9 (d,  $J_{\text{C-F}} = 170,4$  Hz), 161,9 (d,  $J_{\text{C-F}} = 161,5$  Hz), 134,8, 134,7, 131,9 (d,  $J_{\text{C-F}} = 9,4$  Hz), 129,5 (d,  $J_{\text{C-F}} = 8,4$  Hz), 116,4 (d,  $J_{\text{C-F}} = 8,2$  Hz), 115,9 (d,  $J_{\text{C-F}} = 8,4$  Hz), 75,3.

FTIR-ATR  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3438, 1674, 1600, 1506, 1412, 1301, 1229, 1205, 1178, 1156, 1104, 1078, 1015, 978, 871, 824, 805, 788, 731, 671, 606, 564, 513.

3.3.5. Sinteza 2,3-di(4-fluorfenil)kinoksalina (**3c**)

U vialu su odvagani 4,4'-difluorbenzoin (248,3 mg, 1,0 mmol), *o*-fenilendiamin (119,0 mg, 1,1 mmol) i  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  (30,6 mg, 5 mol %). Nakon dodavanja toluena (4,0 mL) reakcijska smjesa kratko se promiješa na magnetskoj miješalici i doda  $\text{P}_1$ -*t*-Bu-fosfazen (51  $\mu\text{L}$ , 20 mol %). Viala se stavi u uljnu kupelj zagrijanu na 100 °C i sadržaj zagrijava tijekom 3 h, odnosno 18 h.

Nakon provedene reakcije reakcijska smjesa je ohlađena i profiltrirana preko sinter lijevak, a viala je dodatno isprana s nekoliko mililitara etil-acetata. Nakon uparavanja reakcijske smjese na rotacijskom uparivaču zaostaje smeđi kruti sirovi produkt koji je adsorbiran na maloj količini silikagela, te nanešen i pročišćen kolonskom kromatografijom (27 g silikagela,  $d_{\text{kolona}} = 2$  cm,  $h_{\text{kolona}} = 27$  cm) uz eluiranje smjesom medicinski benzin : etil-acetat = 95 : 5. Produkt **3c** je okarakteriziran FTIR-ATR i NMR spektroskopijom.  $R_f$  (MB : EtOAc = 4 : 1) = 0,50.



Slika 38. Shematski prikaz reakcije *o*-fenilendiamina i 4,4'-difluorbenzoina dobivanje 2,3-di(4-fluorfenil)kinoksalina

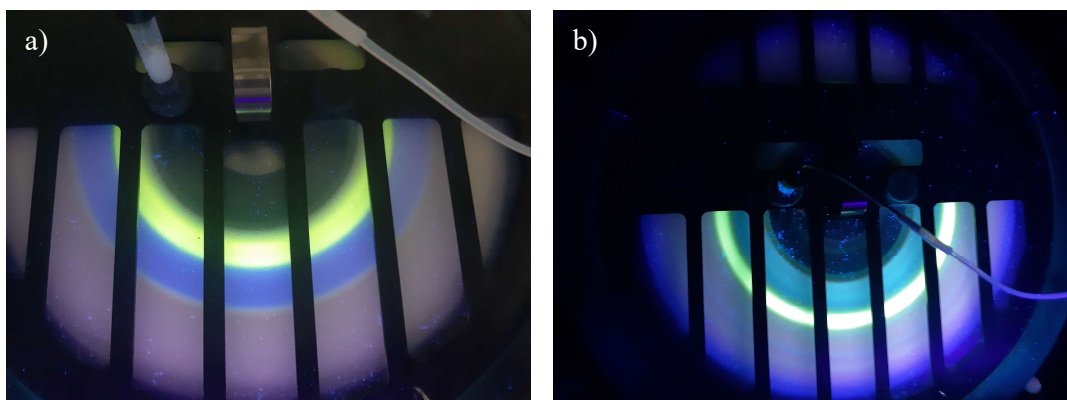
Spektroskopski podatci za 2,3-di(4-fluorfenil)kinoksalin (**3c**):

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz, TMS)  $\delta$ / ppm: 8,14-8,18 (m, 2H, Ar), 7,76-7,80 (m, 2H, Ar), 7,48-7,54 (m, 4H, Ar), 7,06 (t,  $J = 8,6$  Hz, 4H, Ar).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz, TMS)  $\delta$ / ppm: 162,40;164,05 ( $J = 250,0$  Hz), 152,2, 141,2, 134,99;135,01 ( $J = 3,2$  Hz), 131,75;131,80 ( $J = 8,2$  Hz), 130,2, 129,2, 115,46;115,60 ( $J = 21,9$  Hz).

FTIR-ATR  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3062, 2962, 1595, 1556, 1477, 1393, 1343, 1299, 1159, 1128, 1095, 1053, 1014, 979, 853, 838, 822, 810, 764, 752, 729, 663, 607, 591, 541, 526, 515.

Za izolaciju međuprodukta koji se pojavljuje u reakcijskoj smjesi nakon 3 h korišten je kromatotron. Nakon uparavanja na rotacijskom uparivaču zaostaje smeđi kruti sirovi produkt koji se otopi u diklormetanu i potom nanese na ploču kromatotrona. Na kromatotronu se pod UV svjetlom (365 nm) produkt vidi kao fluorescentno žuta pruga (slika 39). Na početku je spoj eluiran čistim medicinskim benzinom, a zatim uz postpuni gradijent u sustavu medicinski benzin : etil-acetat = 95 : 5, odnosno 9 : 1. Uparavanjem odgovarajućih frakcija izoliran je produkt 1,2-dihidro-2,3-di(4-fluorfenil)kinoksalin (**4c**).  $R_f$  (MB : EtOAc = 4 : 1) = 0,29.



Slika 39. Izolacija međuprodukta (žuto) na kromatotronu pod UV svjetlom (365 nm) a) početak eluiranja: dvije glavne linije su kinoksalin **3c** (plavoljubičasto) i dihidro-međuprodukt **4c** (žuto) bliske su i nerazdvojene, b) nakon pola sata eluiranja produkt **3c** je uspješno odvojen od međuprodukta **4c**

Spektroskopski podatci za 1,2-dihidro-2,3-di(4-fluorfenil)kinoksalin (**4c**)

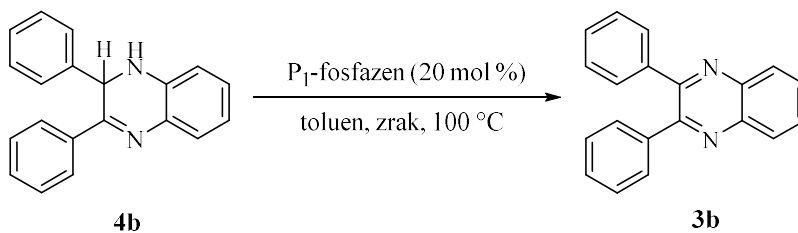
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz, TMS)  $\delta$ / ppm: 7,89-7,93 (m, 2H, Ar), 7,42 (dd,  $J = 7,8$  Hz; 1,1 Hz, 1H, Ar), 7,20-7,24 (m, 2H, Ar), 7,00-7,07 (m, 3H, prekriveni Ar), 6,94 (t,  $J = 8,6$  Hz, 2H, Ar), 6,82 (td,  $J = 7,6$  Hz; 1,1 Hz, 1H, Ar), 6,51 (dd,  $J = 7,8$  Hz; 1,1 Hz, 1H, Ar), 5,63 (s, 1H, CH), 4,40 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz, TMS)  $\delta$ / ppm: 163,24;164,91 ( $J = 252,2$  Hz), 161,87;163,51 ( $J = 247,6$  Hz), 156,2, 136,42;136,44 ( $J = 3,3$  Hz), 133,10;133,12 ( $J = 3,3$  Hz), 132,9, 129,11;129,18 ( $J = 8,8$  Hz), 128,9, 128,33;128,38 ( $J = 8,8$  Hz), 128,1, 119,3, 116,15;116,30 ( $J = 21,2$  Hz), 115,47;115,62 ( $J = 21,2$  Hz), 113,9, 54,0.

FTIR-ATR  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3889, 3067, 2927, 1602, 1506, 1484, 1408, 1344, 1300, 1224, 1157, 1099, 1014, 937, 837, 810, 751, 594, 528, 512.

### 3.3.6. Reaktivnost 1,2-dihidro-2,3-difenilkinoksalina **4b**

U dvije vialje odvagano je dihidro-međuprodukt **4b** (3,8 mg) i dodan toluen (2,0 mL), nakon čega je u jednu vialu dodano i 15  $\mu$ L P<sub>1</sub>-*t*-Bu-fosfazena. Reakcijske smjese su zagrijavane u uljnoj kupelji na 100 °C tijekom 18 h, te je sastav otopine analiziran <sup>1</sup>H NMR spektroskopijom.



Slika 40. Shematski prikaz reakcije pretvorbe dihidrokinoksalina **4b** u kinoksalin **3b**

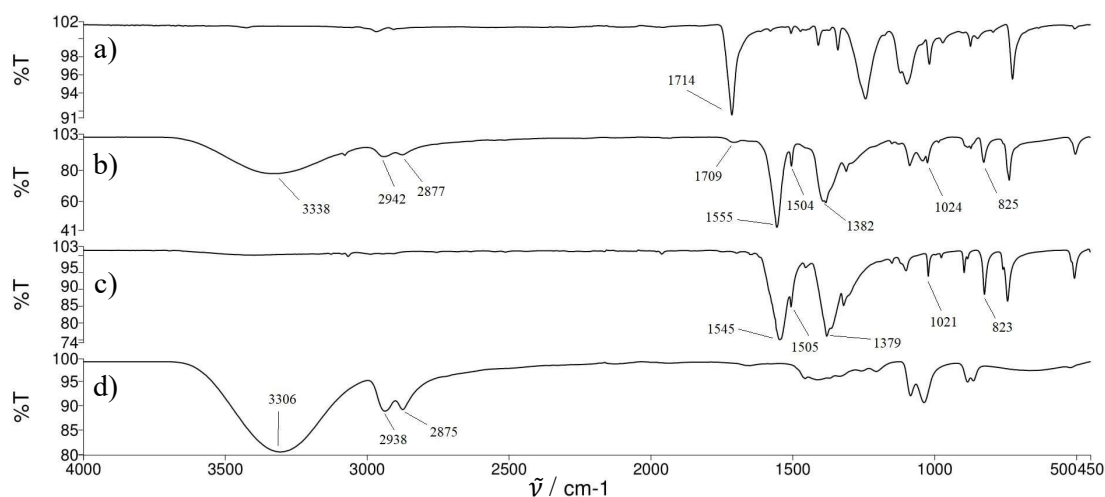


## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza i karakterizacija metaloorganskih mreža

#### 4.1.1. Mehanokemijska hidroliza otpadnog poli(etilen-tereftalata)

U prvome koraku sinteze MOF-a mehanokemijskom hidrolizom otpadnog PET-a nastaje smjesa etilen-glikola i natrijevog tereftalata, što je potvrđeno IR spektroskopijom (slika 41). U IR spektru reakcijske smjese na  $3338\text{ cm}^{-1}$  vidi se karakteristična vrpca istežanja O–H skupine, na  $2942\text{ cm}^{-1}$  nalazi se vrpca antisimetričnog istežanja  $\text{CH}_2$  skupine te na  $2877\text{ cm}^{-1}$  vrpca simetričnog istežanja  $\text{CH}_2$  skupine etilen-glikola. Od karakterističnih vrpca natrijevog tereftalata, na  $1555\text{ cm}^{-1}$  nalazi se vrpca antisimetričnog istežanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1504\text{ cm}^{-1}$  vrpca istežanja  $\text{C}=\text{C}$  veze u benzenskom prstenu, na  $1382\text{ cm}^{-1}$  vrpca simetričnog istežanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1024\text{ cm}^{-1}$  deformacija u ravni  $=\text{C}-\text{H}$  skupine benzenskog prstena te na  $825\text{ cm}^{-1}$  vrpca deformacija izvan ravni  $=\text{C}-\text{H}$  skupine benzenskog prstena. U IR spektru je vidljivo kako dolazi do potpune konverzije otpadnog PET-a zbog nestanka karakteristične vrpce istežanja na  $1714\text{ cm}^{-1}$   $\text{C}=\text{O}$  skupine.

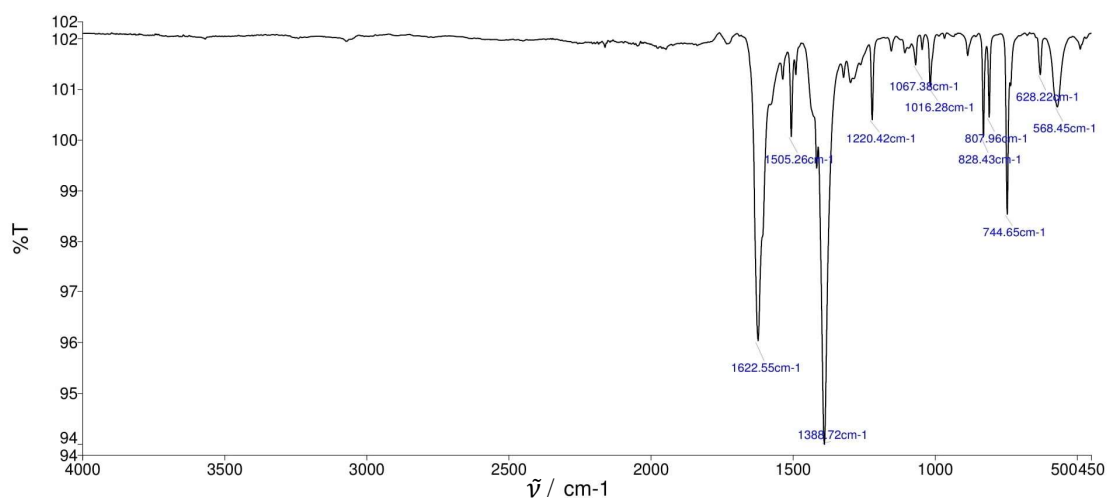


Slika 41. IR spektri: a) mljevenog otpadnog PET-a, b) produkta mehanokemijske depolimerizacije PET-a uz NaOH, c) tereftalne kiseline + NaOH (2 ekv. množine) i d) etilen-glikola

Optimirana metoda mehanokemijske hidrolize PET-a provodi se uz 1,1 ekvivalent NaOH,<sup>11</sup> međutim u ovome radu za depolimerizaciju PET-a korišten je 1,0 ekvivalent NaOH. Uočeno je kako suvišak baze utječe na stehiometriju reakcije što rezultira stvaranjem nepoželjnih hidroksi-formi MOF-ova koje nije moguće odvojiti od željenih produkata. S druge strane, smanjenje količine baze dovodi do nepotpune hidrolize i prisutnosti spojeva poput mono(2-hidroksietil)tereftalata (MHET-a) u reakcijskoj smjesi. Slabi signal koji se pojavljuje na  $1709\text{ cm}^{-1}$  nakon depolimerizacije dovodi se u vezu s vibracijom istezanja C=O skupine MHET-a. Navedeni signal pojavljuje se pri  $1700\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$  u IR spektrima pripremljenih MOF-ova, što sugerira da se MHET preko svoje slobodne karboksilne skupine može vezati na metalni centar.

#### 4.1.2. Metaloorganske mreže

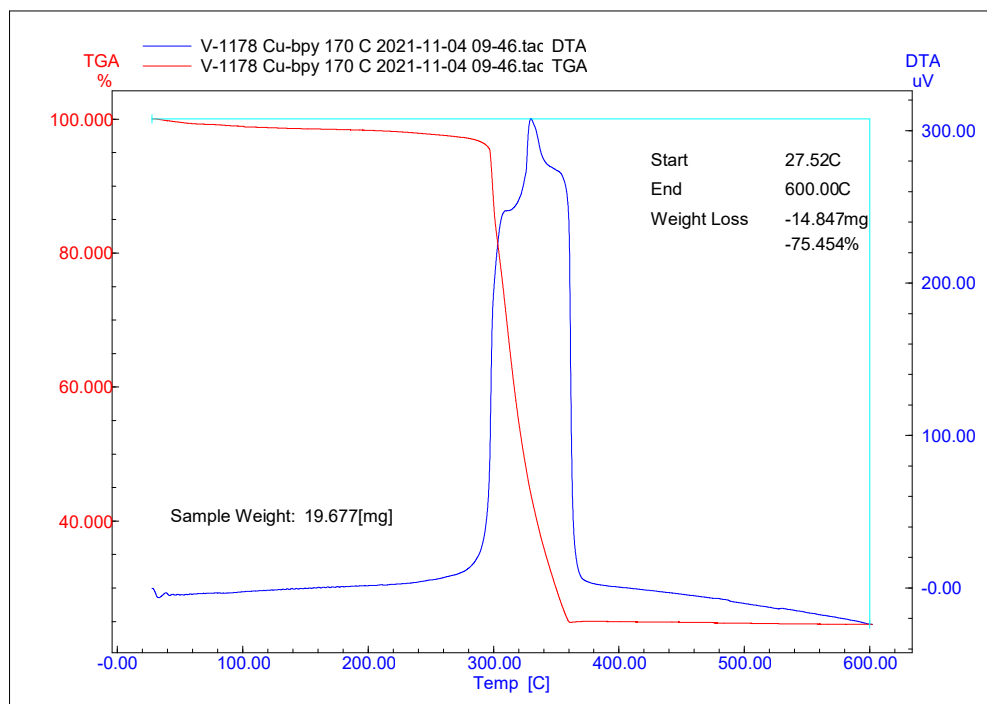
Mehanokemijskom sintezom prema postupku opisanom u eksperimentalnom dijelu depolimerizacijom iz otpadnog poli(etilen-tereftala) dobiven je  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  kao tirkizni prah u iskorištenju od 97 % nakon dva sata, odnosno 99 % prilikom mljevenja od 20 minuta. Produkt je identificiran pomoću IR spektroskopije. U IR spektru na  $1622\text{ cm}^{-1}$  vidi se karakteristična vrpca antisimetričnog istezanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1505\text{ cm}^{-1}$  vrpca istezanja C=C veze u benzenskom prstenu, na  $1389\text{ cm}^{-1}$  vrpca simetričnog istezanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1220\text{ cm}^{-1}$  vrpca istezanja C–N veze, na  $1016\text{ cm}^{-1}$  deformacija u ravnini =C–H skupine benzenskog prstena te na  $745\text{ cm}^{-1}$  vrpca deformacija izvan ravnine =C–H skupine benzenskog prstena (slika 42).



Slika 42. IR spektar  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$

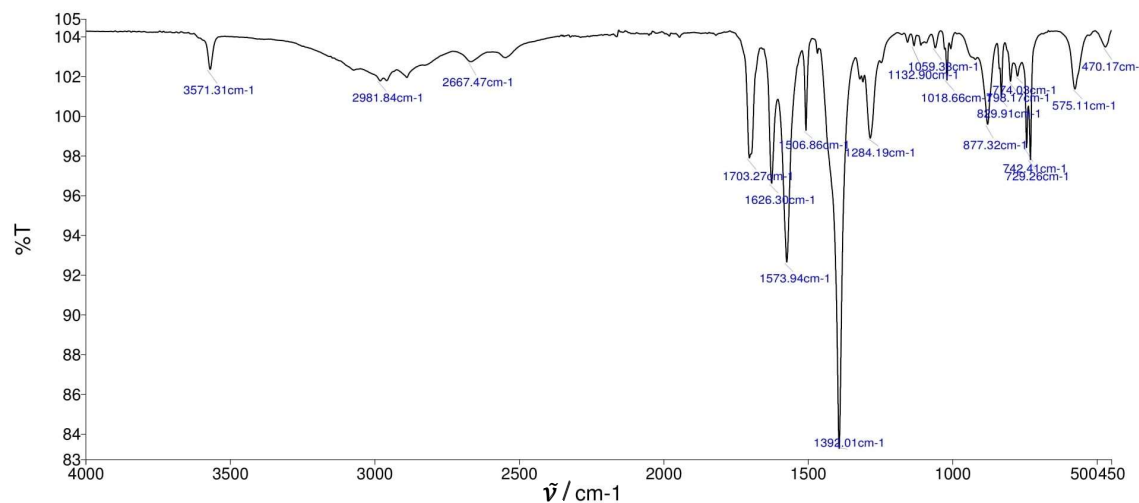


Prije provedene TG analize, ovaj MOF grijan je na 170 °C u sušioniku preko noći. Na TG krivulji vidljiv je jedan pad mase na 300 °C (slika 43) koji odgovara raspadu MOF-a. Budući da je mjerenje provedeno u struji kisika, spoj se raspada do bakrovog(II) oksida. Na temelju razlike u masi, određen je udio bakra u spoju koji iznosi 19,6 %, dok je teorijski udio 20,8 %.

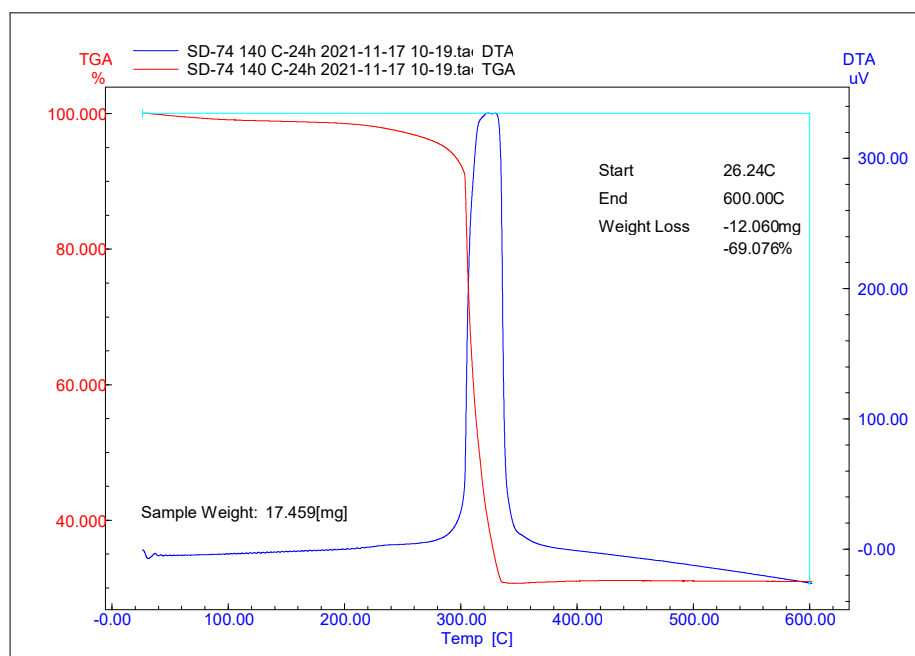


Slika 43. DTA i TGA krivulje spoja  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$

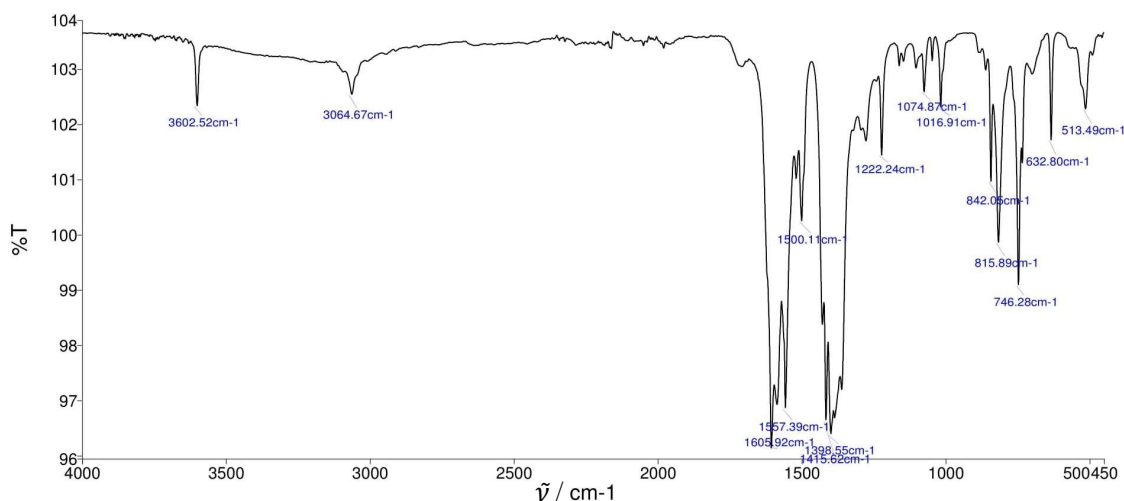
Na analogan način, depolimerizacijom iz otpadnog poli(etilen-tereftala) dobiven je i  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  kao tamniji tirkizni prah u iskorištenju od 99 %, pri oba vremena trajanja reakcije (2 h i 20 min). Produkt je identificiran pomoću IR spektroskopije. U IR spektru na  $2982\text{ cm}^{-1}$  vidljiva je karakteristična vrpca simetričnog C–H istezanja u DABCO-u, na  $1626\text{ cm}^{-1}$  vidi se karakteristična vrpca antisimetričnog istezanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1507\text{ cm}^{-1}$  vrpca istezanja C=C u benzenskom prstenu, na  $1392\text{ cm}^{-1}$  vrpca simetričnog istezanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1019\text{ cm}^{-1}$  deformacija u ravnini =C–H skupine benzenskog prstena te na  $742\text{ cm}^{-1}$  vrpca deformacija izvan ravnine =C–H skupine benzenskog prstena (slika 44).

Slika 44. IR spektar  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ 

Nakon ispiranja, ovaj MOF grijan je na 140 °C u sušioniku preko noći. Provedena je i TG analiza. Na TG krivulji vidljiv je jedan pad mase (slika 45) pri temperaturi od 300 °C i odgovara raspadu MOF-a. Analogno prvome MOF-u, mjerenje je provedeno u struji kisika i spoj se raspada do bakrovog(II) oksida. Na temelju razlike u masi, određen je udio bakra u spoju koji iznosi 24,7 %, dok je teorijski udio 22,4 %.

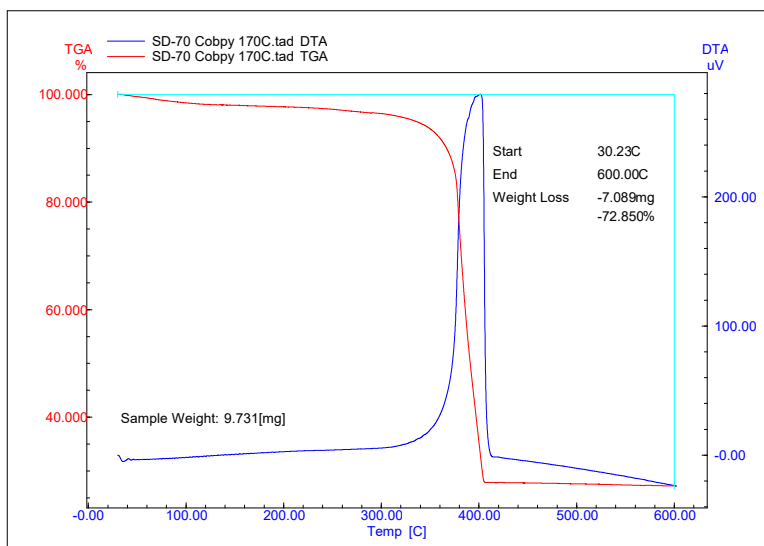
Slika 45. DTA i TGA krivulje spoja  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$

Mehanokemijskom depolimerizacijom iz otpadnog poli(etilen-tereftala) nakon dva sata mljevenja dobiven je i kobaltov analog MOF  $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  kao prah ružičaste boje u iskorištenju od 98 %. Mljevenjem u trajanju od 20 minuta dobiveno je 94 % produkta. Produkt je identificiran pomoću IR spektroskopije. U IR spektru na  $1606 \text{ cm}^{-1}$  vidi se karakteristična vrpca antisimetričnog istežanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1500 \text{ cm}^{-1}$  vrpca istežanja  $\text{C}=\text{C}$  u benzenskom prstenu, na  $1398 \text{ cm}^{-1}$  vrpca simetričnog istežanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1222 \text{ cm}^{-1}$  vrpca istežanja  $\text{C}-\text{N}$  veze, na  $1017 \text{ cm}^{-1}$  deformacija u ravnini  $=\text{C}-\text{H}$  skupine benzenskog prstena te na  $746 \text{ cm}^{-1}$  vrpca deformacija izvan ravnine  $=\text{C}-\text{H}$  skupine benzenskog prstena (slika 46).

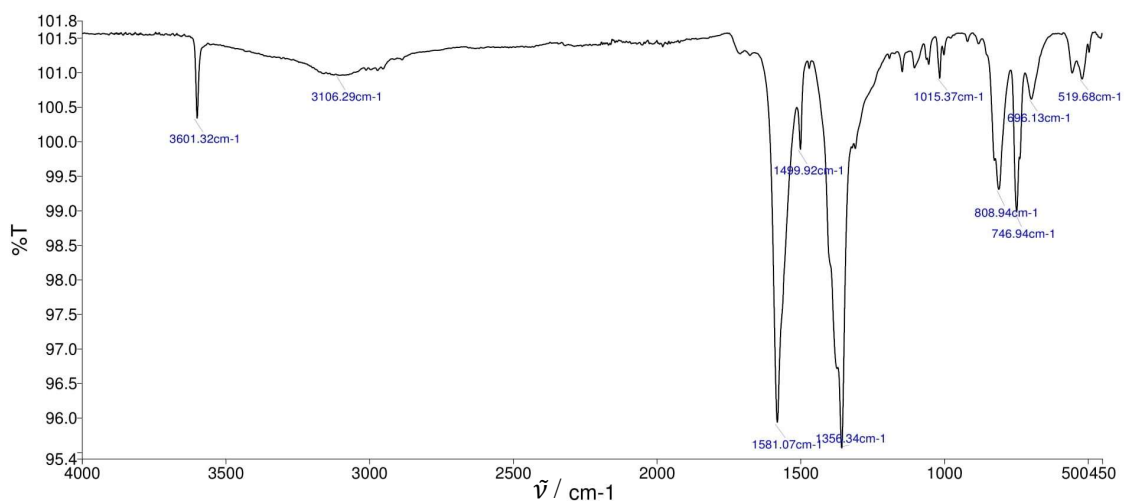


Slika 46. IR spektar  $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$

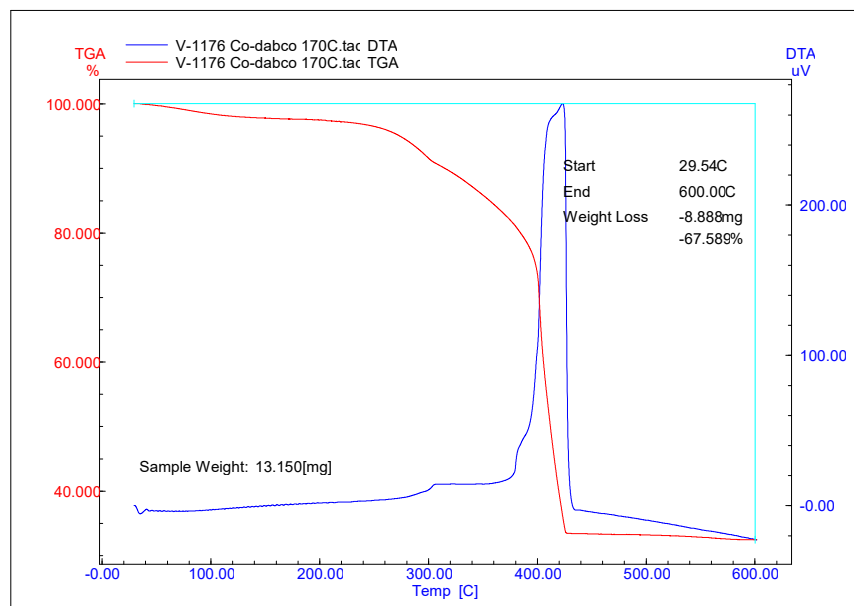
Nakon ispiranja ovaj MOF grijan je na  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  u sušioniku preko noći. Produkt je podložen termogravimetrijskoj analizi. Na TG krivulji (slika 47) vidljiv je jedan oštri pad mase na temperaturi od  $380 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kako u kristalnoj rešetki nema molekula otapala, pad mase odgovara raspadu MOF-a. Mjerenje je provedeno u struji kisika, pri čemu se spoj raspada do kobaltovog(II) oksida. Na temelju razlike u masi, određen je udio kobalta u spoju koji iznosi 21,4 %, dok je teorijski udio 19,6 %, što je dodatna potvrda identiteta spoja.

Slika 47. DTA i TGA krivulje spoja  $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$ 

Analogno je pripravljen i  $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ , prah ljubičaste boje u iskorištenju od 88 %. Za vrijeme mljevenja u trajanju od 20 minuta iskorištenje produkta iznosi 94 %. Produkt je identificiran pomoću IR spektroskopije. U IR spektru na  $1581 \text{ cm}^{-1}$  vidi se karakteristična vrpca antisimetričnog istezanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1500 \text{ cm}^{-1}$  vrpca istezanja  $\text{C}=\text{C}$  veze u benzenskom prstenu, na  $1356 \text{ cm}^{-1}$  vrpca simetričnog istezanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1015 \text{ cm}^{-1}$  deformacija u ravnini  $=\text{C}-\text{H}$  skupine benzenskog prstena te na  $747 \text{ cm}^{-1}$  vrpca deformacija izvan ravnine  $=\text{C}-\text{H}$  skupine benzenskog prstena (slika 48).

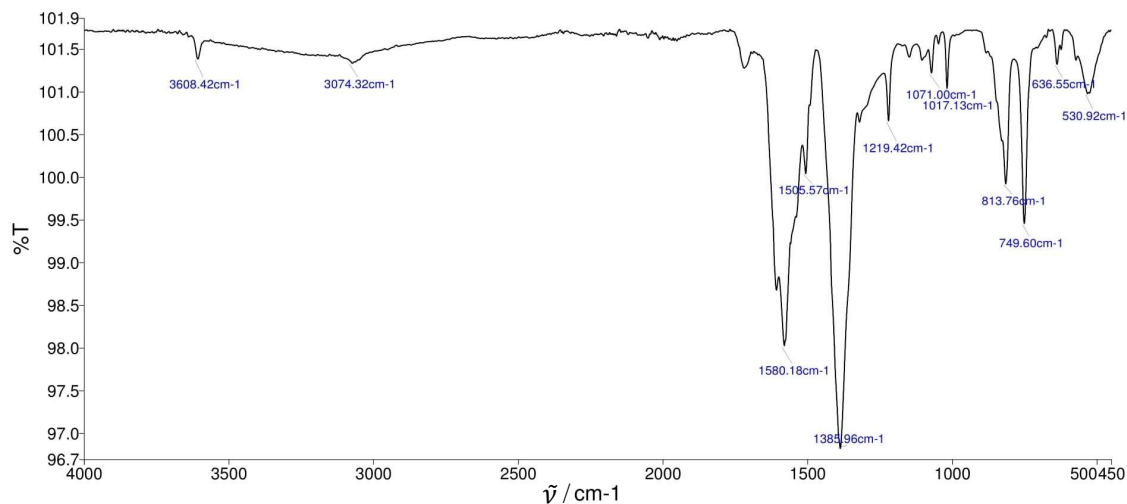
Slika 48. IR spektar  $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$

MOF je ispran DMF-om, profiltriran i grijan na 170 °C u sušioniku preko noći. Također je provedena i termogravimetrijska analiza radi potvrde identitea spoja. Na TG krivulji (slika 49) pri temperaturi od 380 °C vidljiv je jedan pad mase koji odgovara raspadu MOF-a. Analogno prvom kobaltovom spoju, i ovaj MOF se raspada do kobaltovog(II) oksida. Na temelju razlike u masi, određen je udio kobalta u spoju koji iznosi 25,5 %, dok je teorijski udio 21,1 %.

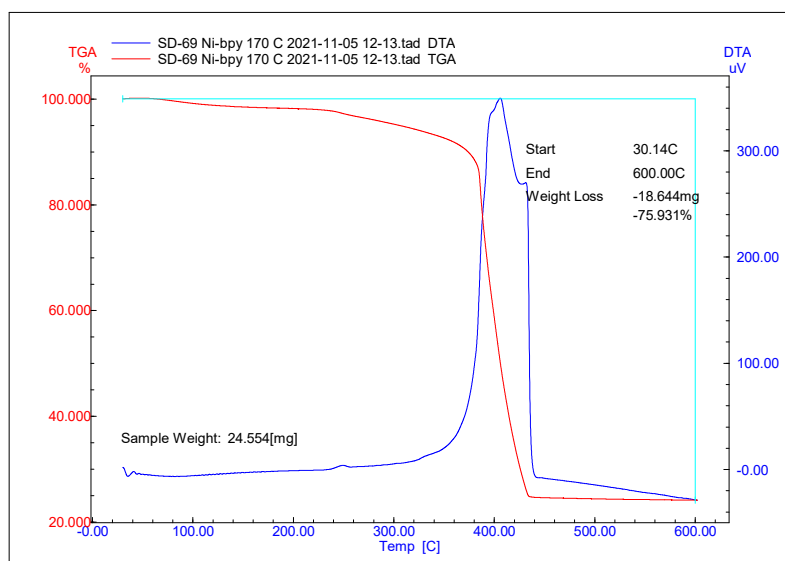


Slika 49. DTA i TGA krivulje spoja  $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$

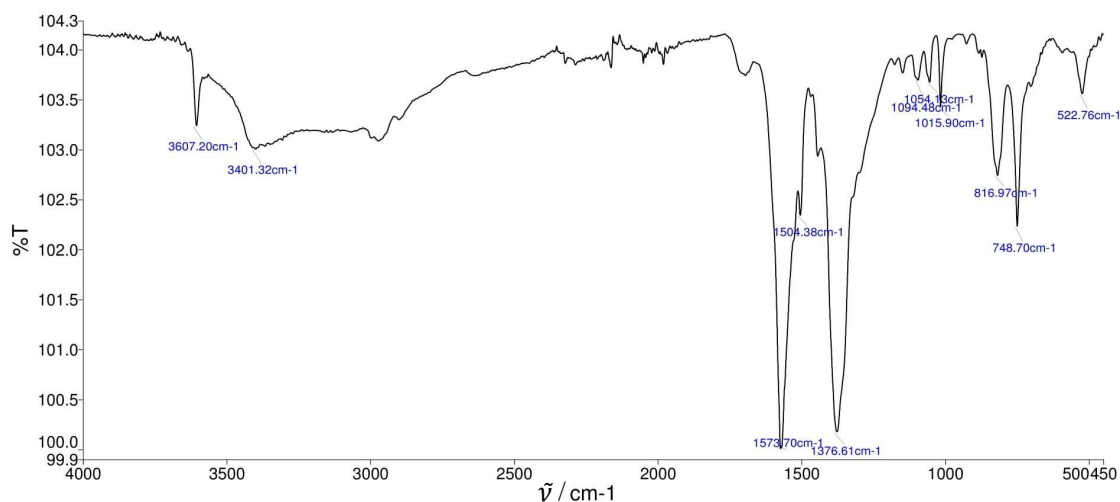
Već navedenom metodologijom, mehanokemijskom sintezom pripravljena je i niklova serija MOF-ova. Depolimerizacijom iz otpadnog poli(etilen-tereftala) dobiven je  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$ , prah svijetlo zelene boje u iskorištenju od 98 %. Pri mljevenju u trajanju od 20 minuta iskorištenje produkta je iznosilo 99 %. Produkt je potom identificiran pomoću IR spektroskopije. U IR spektru na  $1580 \text{ cm}^{-1}$  vidi se karakteristična vrpca antisimetričnog istežanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1505 \text{ cm}^{-1}$  vrpca istežanja  $\text{C}=\text{C}$  veze u benzenskom prstenu, na  $1386 \text{ cm}^{-1}$  vrpca simetričnog istežanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1219 \text{ cm}^{-1}$  vrpca istežanja  $\text{C}-\text{N}$  veze, na  $1017 \text{ cm}^{-1}$  deformacija u ravnini  $=\text{C}-\text{H}$  skupine benzenskog prstena te na  $750 \text{ cm}^{-1}$  vrpca deformacija izvan ravnine  $=\text{C}-\text{H}$  skupine benzenskog prstena (slika 50).

Slika 50. IR spektar  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$ 

MOF je ispran, profiltriran te grijan na 170 °C u sušioniku preko noći radi radi potpunog uklanjanja DMF korištenog za ispiranje. Provedena je i TG analiza i na krivulji (slika 51) vidljiv je pad mase na temperaturi od 350 °C. Navedeni pad mase predstavlja raspad MOF-a, a kako je analiza provedena u struji kisika, spoj se raspada do niklovog(II) oksida. Na temelju razlike u masi, određen je udio nikla u spoju koji iznosi 18,9 %, dok je teorijski udio 19,5 %, što je dodatna potvrda identiteta spoja.

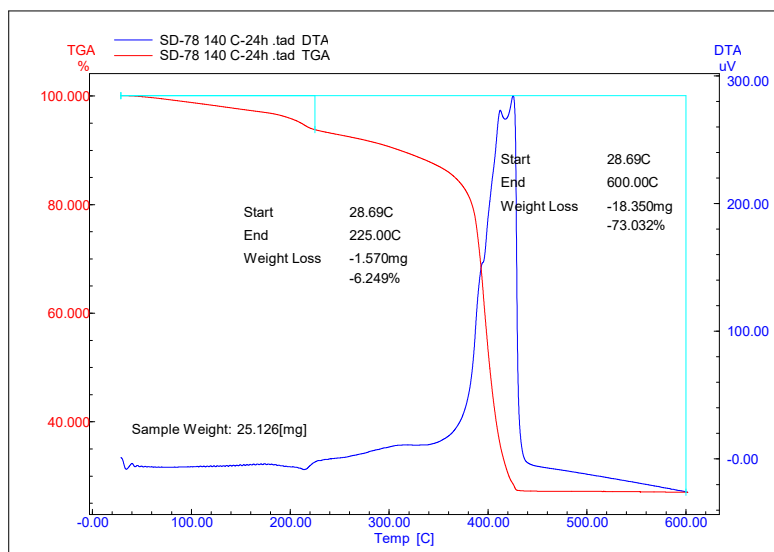
Slika 51. DTA i TGA krivulje spoja  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$

Analogno je pripremljen i  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ , prah svijetlo zelene boje u iskorištenju od 90 %, odnosno 93 % pri mljevenju u trajanju od 20 minuta. Produkt je identificiran pomoću IR spektroskopije. U IR spektru na  $1574 \text{ cm}^{-1}$  vidi se karakteristična vrpca antisimetričnog istežanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1504 \text{ cm}^{-1}$  vrpca istežanja  $\text{C}=\text{C}$  veze u benzenskom prstenu, na  $1377 \text{ cm}^{-1}$  vrpca simetričnog istežanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1016 \text{ cm}^{-1}$  deformacija u ravnini  $=\text{C}-\text{H}$  skupine benzenskog prstena te na  $749 \text{ cm}^{-1}$  vrpca deformacija izvan ravnine  $=\text{C}-\text{H}$  skupine benzenskog prstena (slika 52).

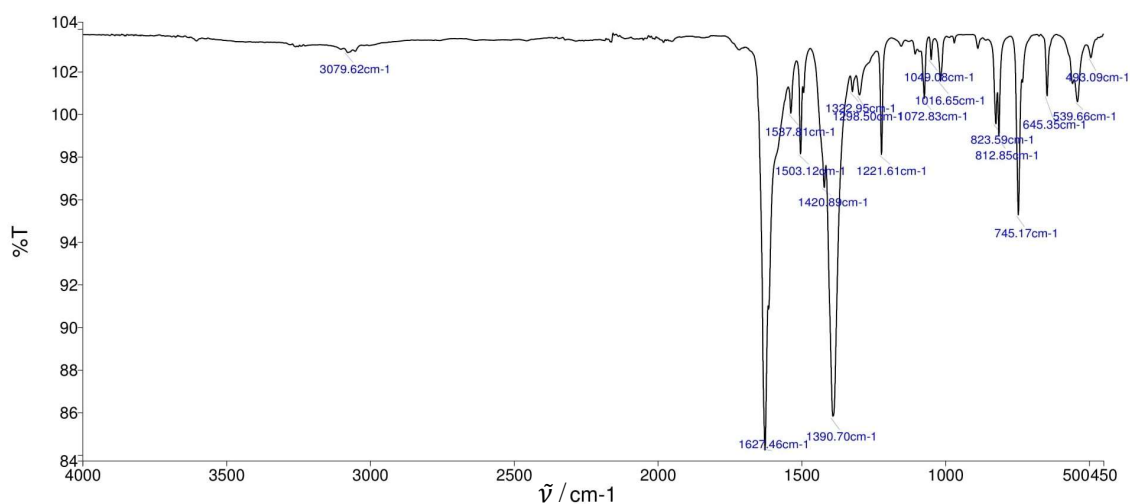


Slika 52. IR spektar  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$

Kako bi se uklonila otapala korištena za ispranje MOF-a, grijan je na  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  u sušioniku preko noći prije termogravimetrijske analize. Na TG krivulji (slika 53) pri temperaturi od  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  vidljiv je jedan pad mase. Kako je pad mase pri visokoj temperaturi, a otapala nema, on odgovara raspadu MOF-a. Mjerenje je provedeno u struji kisika i spoj se raspada do niklovog(II) oksida. Na temelju razlike u masi, određen je udio nikla u spoju koji iznosi 21,2 %, dok je teorijski udio 21,0 %, što je dodatna potvrda identiteta spoja.

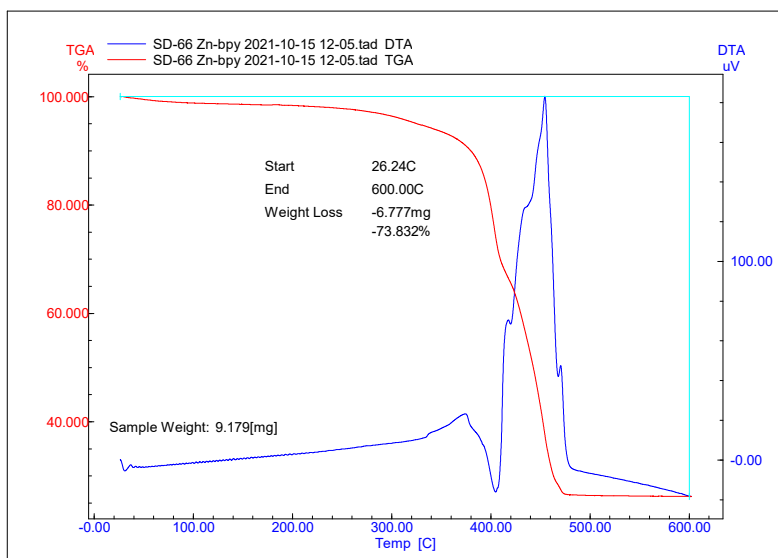
Slika 53. DTA i TGA krivulje spoja  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ 

Mehanokemijskom sintezom uz natrijev tereftalat dobiven depolimerizacijom PET-a pripravljena je i cinkova serija. Prvi MOF,  $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$ , prah bijele boje dobiven je u iskorištenju od 94 %, odnosno 98 % pri mljevenju u trajanju od 20 minuta. Produkt je identificiran pomoću IR spektroskopije. U IR spektru na  $1627\text{ cm}^{-1}$  vidi se karakteristična vrpca antisimetričnog istežanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1503\text{ cm}^{-1}$  vrpca istežanja  $\text{C}=\text{C}$  veze u benzenskom prstenu, na  $1390\text{ cm}^{-1}$  vrpca simetričnog istežanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1222\text{ cm}^{-1}$  vrpca istežanja  $\text{C}-\text{N}$  veze, na  $1017\text{ cm}^{-1}$  deformacija u ravnini  $=\text{C}-\text{H}$  skupine benzenskog prstena te na  $745\text{ cm}^{-1}$  vrpca deformacija izvan ravnine  $=\text{C}-\text{H}$  skupine benzenskog prstena (slika 54).

Slika 54. IR spektar  $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$

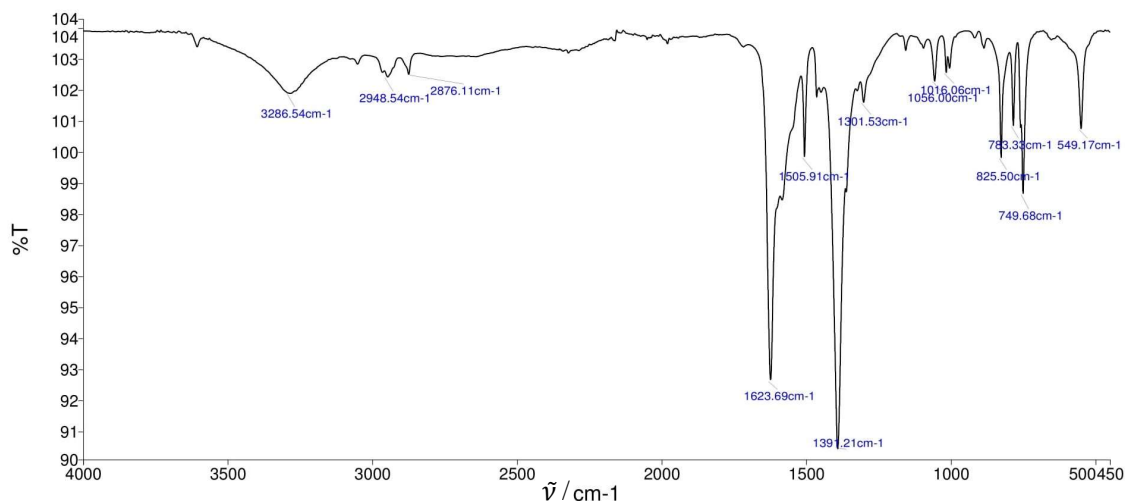


Ovaj MOF grijan je na 130 °C u sušioniku tri dana kako bi se potpuno uklonio zaostali DMF. Na TG krivulji (slika 55) vidljiv je jedan pad mase na 320 °C i odgovara raspadu MOF-a. Kako je mjerenje izvođeno u struji kisika, dolazi do potpunog raspada spoja na cinkov(II) oksid. Na temelju razlike u masi, određen je udio cinka u spoju koji iznosi 21,0 %, dok je teorijski udio 21,3 %, što je dodatna potvrda identiteta spoja.

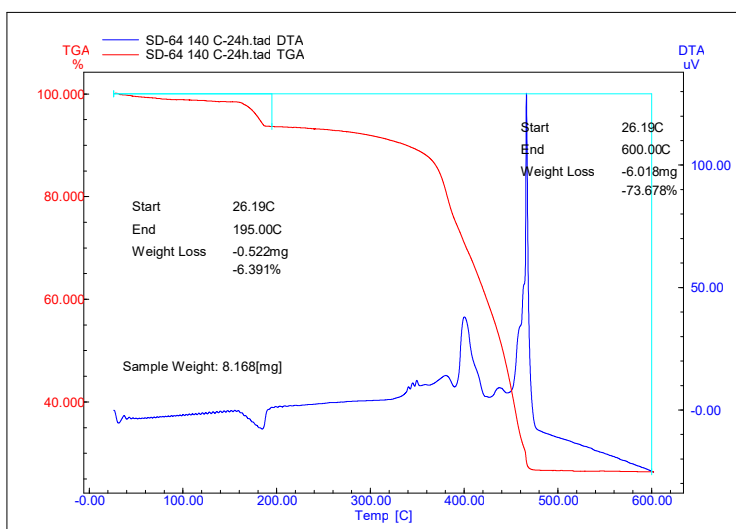


Slika 55. DTA i TGA krivulje spoja  $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$

Analogno je pripremljen i  $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ , prah bijele boje u iskorištenju od 99 % neovisno o trajanju mljevenja. Produkt je identificiran pomoću IR spektroskopije. U IR spektru na  $1624\text{ cm}^{-1}$  vidi se karakteristična vrpca antisimetričnog istežanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1506\text{ cm}^{-1}$  vrpca istežanja  $\text{C}=\text{C}$  veze u benzenskom prstenu, na  $1391\text{ cm}^{-1}$  vrpca simetričnog istežanja  $\text{COO}^-$  skupine, na  $1016\text{ cm}^{-1}$  deformacija u ravnini  $=\text{C}-\text{H}$  skupine benzenskog prstena te na  $750\text{ cm}^{-1}$  vrpca deformacija izvan ravnine  $=\text{C}-\text{H}$  skupine benzenskog prstena (slika 56).

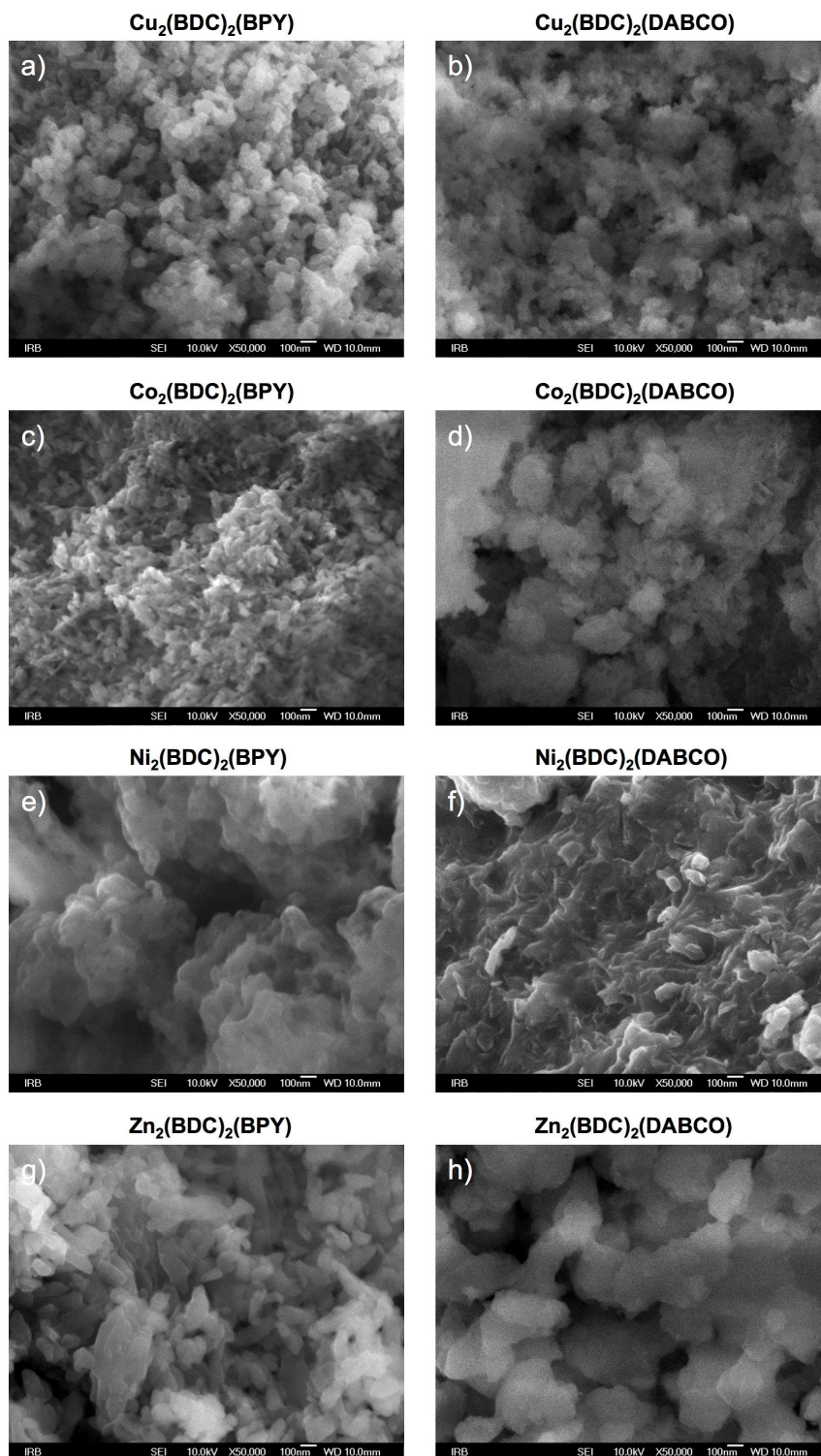
Slika 56. IR spektar  $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ 

Prije provedene TG analize, ovaj MOF grijan je na 140 °C u sušioniku preko noći. Na TG krivulji vidljiva su dva pada mase (slika 57). Prvi na 180 °C odgovara izlasku otapala iz strukture, a drugi na 320 °C odgovara raspadu MOF-a. Budući da je mjerenje provedeno u struji kisika, spoj se raspada do cinkovog(II) oksida. Na temelju razlike u masi, određen je udio cinka u spoju koji iznosi 21,1 %, dok je teorijski udio 22,9 %. Teorijski udio cinka u spoju koji sadrži pola molekule DMF-a po formulskoj jedinki iznosi 21,5 % što sugerira da bi prava formula pripremljenog MOF-a bila  $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})(1/2 \text{DMF})$ . To je u skladu i s opaženim prvim padom mase od 6,4 %, a što je u dobrom slaganju s masenim udjelom DMF-a u takvoj formuli (6,0 %).

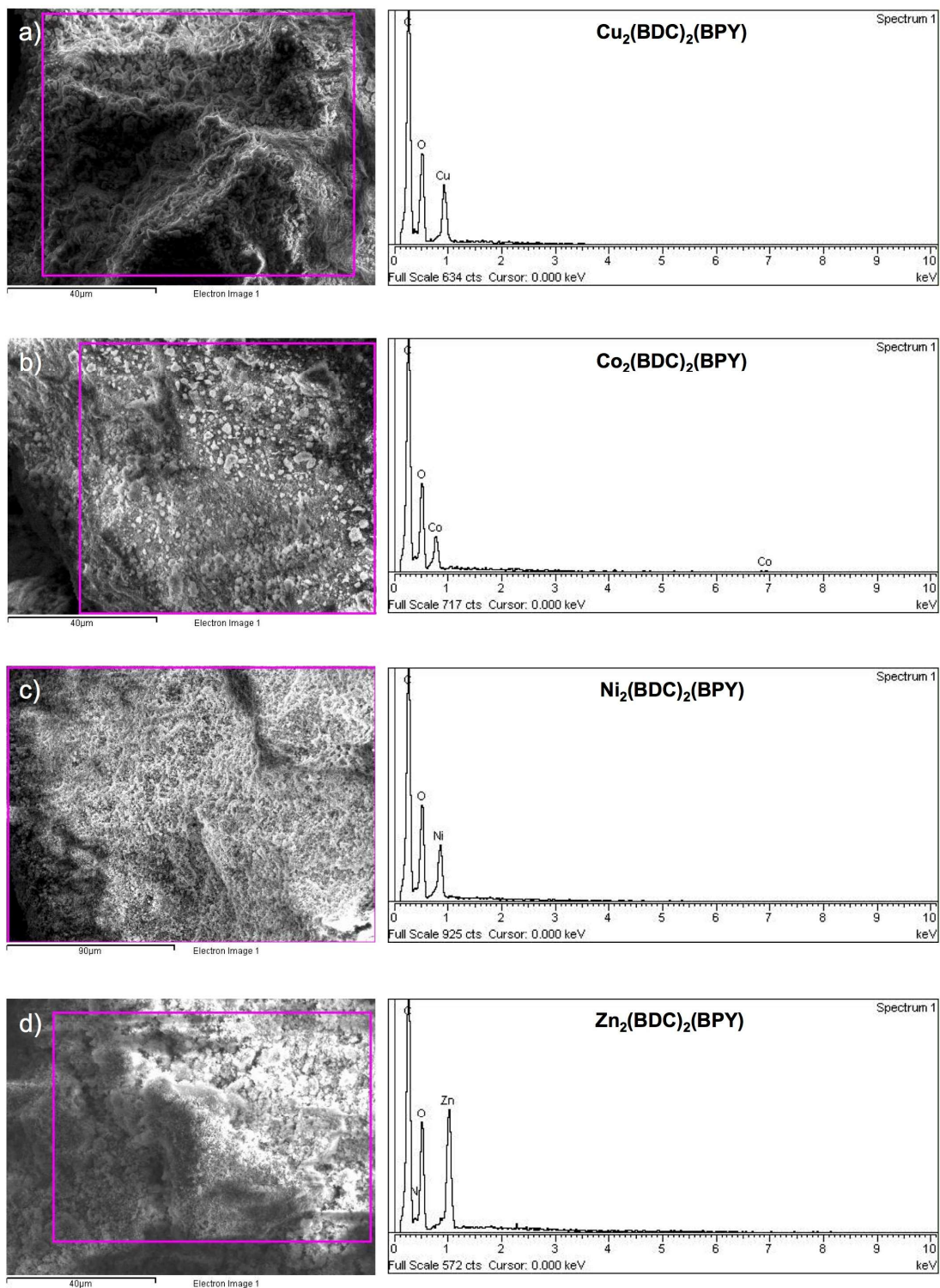
Slika 57. DTA i TGA krivulje spoja  $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$

Uzorci pripremljenih metaloorganskih mreža također su analizirani pretražnom elektronskom mikroskopijom (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) kako bi dobili bolji uvid u morfologiju čestica nakon mljevenja. MOF **Cu<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(BPY)** (slika 58a) sadrži čestice kuglaste morfologije i dobro definiranog oblika veličine ~100 nm. Za razliku od navedenog MOF-a, njegov analog **Cu<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(BPY)** (slika 58b) sadrži čestice znatno manje veličine (~50 nm). MOF **Co<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(BPY)** (slika 58c) sadrži najmanje čestice (~30 nm) nepravilne morfologije, dok njegov analog **Co<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(DABCO)** (slika 58d) ima nakupine kristalića u aglomerate prosječne veličine iznad 100 nm. Slično tome, kod MOF-a **Ni<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(BPY)** (slika 58e) vide se aglomerati veličine od 200-300 nm, dok analog **Ni<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(DABCO)** (slika 58f) posjeduje manje čestice (~100 nm), slabo izražene morfologije. MOF **Zn<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(BPY)** (slika 58g) sadrži čestice jasno definiranog oblika zrna riže prosječne veličine čestica oko 150 nm. U slučaju **Zn<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(DABCO)** (slika 58h), čestice su znatno veće (200-300 nm).

Elementni sastav MOF-ova dodatno je potvrđen EDS analizom (engl. *energy dispersive spectroscopy*, EDS) kojom se mjeri energija i raspodjela intenziteta rendgenskog zračenja do kojeg dolazi prilikom udara elektronske zrake iz mikroskopa na površinu uzorka. S obzirom da svaki kemijski element ima karakteristične energije pobuđivanja i emisije u spektralnom području rendgenskih zraka, ova tehnika omogućuje vrlo preciznu analizu elementnog sastava različitih uzoraka. Na slici 59. a-d prikazani su emisijski spektri za bipiridinsku seriju MOF-ova **M<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(BPY)**. Prema očekivanjima, jasno je potvrđeno prisutnost metala bakra, kobalta, nikla i cinka. Primjerice, u slučaju **Cu<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(BPY)**, karakteristična emisijska linija *Cu-L $\alpha$*  se uočava na 0,93 keV, dok su kod **Co<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(BPY)** vidljive dvije linije, *Co-L $\alpha$*  na 0,78 keV i *Co-K $\alpha$*  na 6,93 keV. Niklov analog **Ni<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(BPY)** pokazuje emisijsku liniju *Ni-L $\alpha$*  na 0,85 keV, a cinkov derivat **Zn<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(BPY)** liniju *Zn-L $\alpha$*  na 1,01 keV.



Slika 58. Uzorci a)  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  b)  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  c)  $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  d)  $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  e)  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  f)  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  g)  $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  h)  $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$  uvećani na SEM-u 50 000 puta

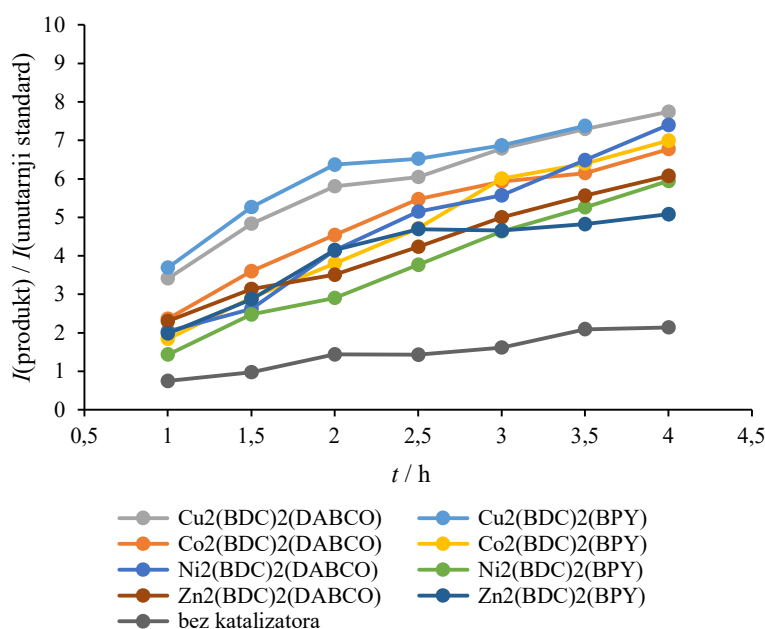


Slika 59. Emisijski spektri uzoraka a)  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  b)  $\text{Co}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  c)  $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  d)  $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  dobiveni EDS analizom

## 4.2. Katalitička aktivnost MOF-ova u reakcijama sinteze kinoksalina

Nakon provedene sinteze MOF-ova, ispitana je njihova katalitička aktivnost u reakcijama sinteze kinoksalinskih derivata. U tu je svrhu odabrana modelna reakcija *o*-fenilendiamina (**1**) i 2-hidroksiacetofenona (**2a**) u toluenu na 100 °C kojom nastaje 2-fenilkinoksalin (**3a**).<sup>64</sup> Napredovanje reakcije praćeno je tankoslojnom kromatografijom i plinskom kromatografijom uz dodatak *n*-dekana kao unutarnjeg standarda.

Najprije je ispitana katalitička aktivnost svih pripremljenih MOF-ova kako bi se utvrdilo koji katalizator je najučinkovitiji. Reakcija je praćena uzimanjem alikvota reakcijske smjese (75 µL) svakih 30 minuta nakon prvog sata reakcije. Iz grafa ovisnosti omjera površina ispod signala (površina ispod signala proporcionalna je množinskoj koncentraciji) 2-fenilkinoksalina i *n*-dekana o reakcijskom vremenu za različite katalizatore u odnosu na nekataliziranu reakciju (slika 60), vidljivo je kako svaki pripremljeni MOF pokazuje određenu razinu katalitičke aktivnosti. Najučinkovitija je bakrova serija MOF-ova (**Cu<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(BPY)** i **Cu<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(DABCO)**), nakon čega slijede **Ni<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(DABCO)** i kobaltovi MOF-ovi. Nešto slabija aktivnost može se primjetiti kod **Ni<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(BPY)** i **Zn<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(DABCO)**, dok se najlošijim katalizatorom pokazao **Zn<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(BPY)**.

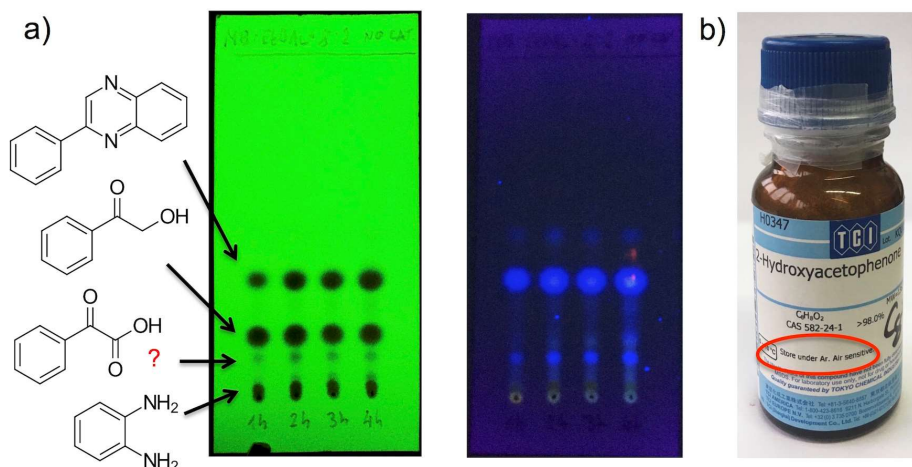


Slika 60. Ovisnost omjera površina ispod signala produkta (2-fenilkinoksalina) i unutarnjeg standarda (*n*-dekana) o reakcijskom vremenu za različite katalizatore (5 mol %)

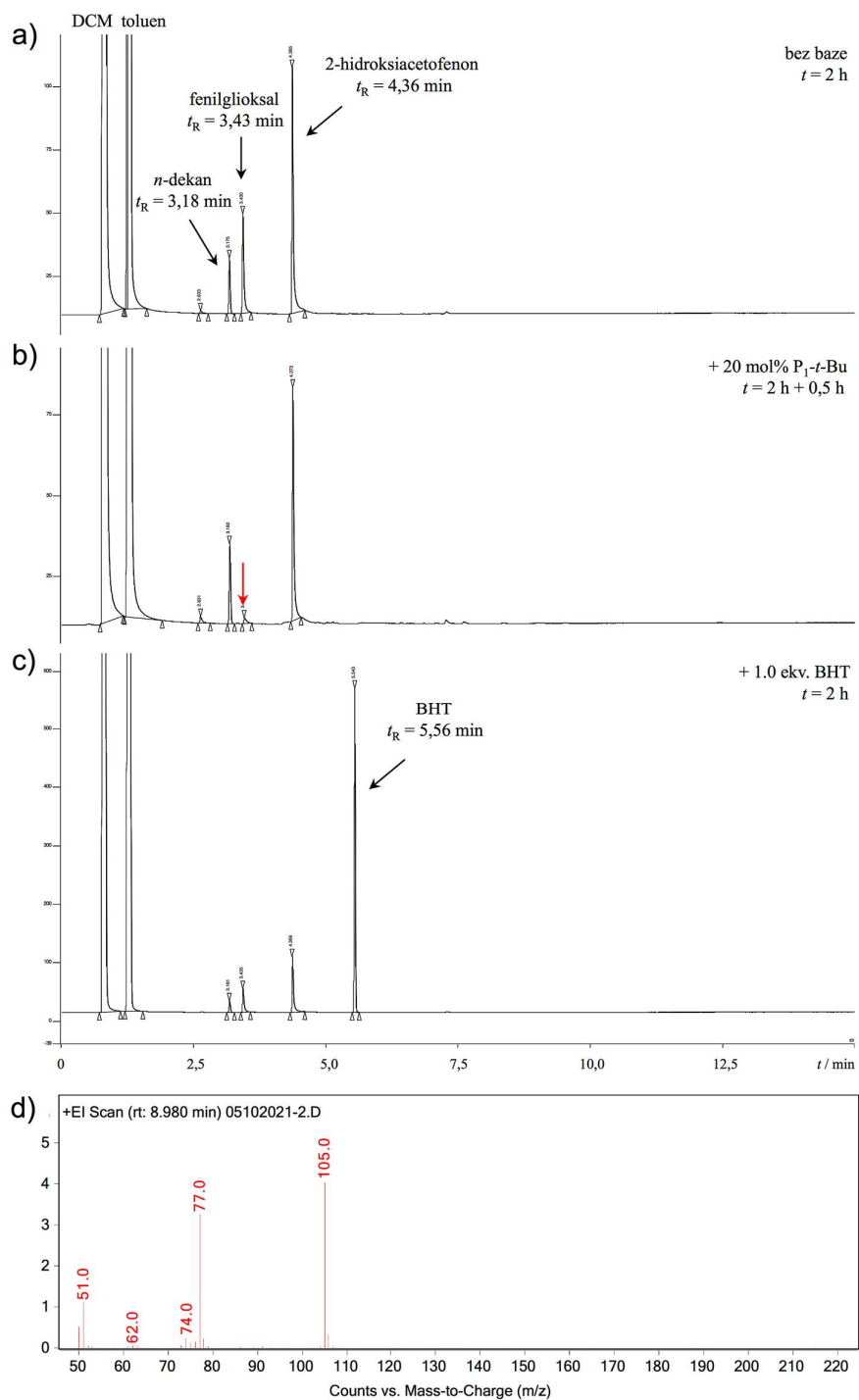


Iz grafa se vidi da najbolju katalitičku aktivnost pokazuje  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  zbog čega je izabran kao katalizator za daljnje eksperimente, te za pripravu 2,3-diaril-supstituiranih kinoksalinskih derivata.

Modelna reakcija sinteze 2-fenilkinoksalina (**3a**) bez katalizatora i uz  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  praćena je TLC-om nanošenjem uzorka reakcijske smjese svakih sat vremena. Iz grafičkog prikaza na slici 60, kao i prema TLC analizi na slici 61a, vidi se da reakcija ide i bez prisutnosti katalizatora. Iako su inteziteti mrlja reaktanata jako izraženi, uočava se postupni porast inteziteta tj. koncentracije produkta **3a** ( $R_f = 0,37$ ). Zanimljivo je primijetiti pojavljivanje mrlje s  $R_f$  vrijednošću 0,13 koja pri 365 nm fluorescira plavo, a čiji intezitet također raste s protokom vremena. Pretpostavka je da se radi o fenilglioksalnoj kiselini koja je polarnija od 2-hidroksiacetofenona ( $R_f = 0,17$ ) i sporije putuje po TLC pločici. Ta kiselina nastaje oksidacijom fenilglioksala (2-okso-2-fenilacetaldehida), međuproduktnog aldehida koji pri oksidativnim reakcijskim uvjetima i u prisutnosti jakog nukleofila (*o*-fenilendiamin) trenutno reagira zbog čega ga nije moguće detektirati u smjesi. Pri tome je važno napomenuti da je polazni spoj 2-hidroksiacetofenon (**2a**) osjetljiv na zrak/kisik zbog spontane oksidacije do aldehida i/ili kiseline („Store under Ar. Air sensitive“, slika 61b), te je posebnu pažnju potrebno posvetiti pravilnom rukovanju pod inertnim plinom. To objašnjava nastajanje produkta **3a** iako katalizator nije prisutan - mala količina alkohola oksidira u aldehyd koji s *o*-PDA pri reakcijskim uvjetima (toluen, 100 °C na zraku) kondenzacijom daje 2-fenilkinoksalin uz eliminaciju vode.



Slika 61. (a) TLC reakcijske smjese modelne reakcije bez katalizatora u smjesi medicinski benzin : etil-acetat = 8 : 2 pri 254 nm (lijevo) i 365 nm (desno), (b) bočica 2-hidroksiacetofenona

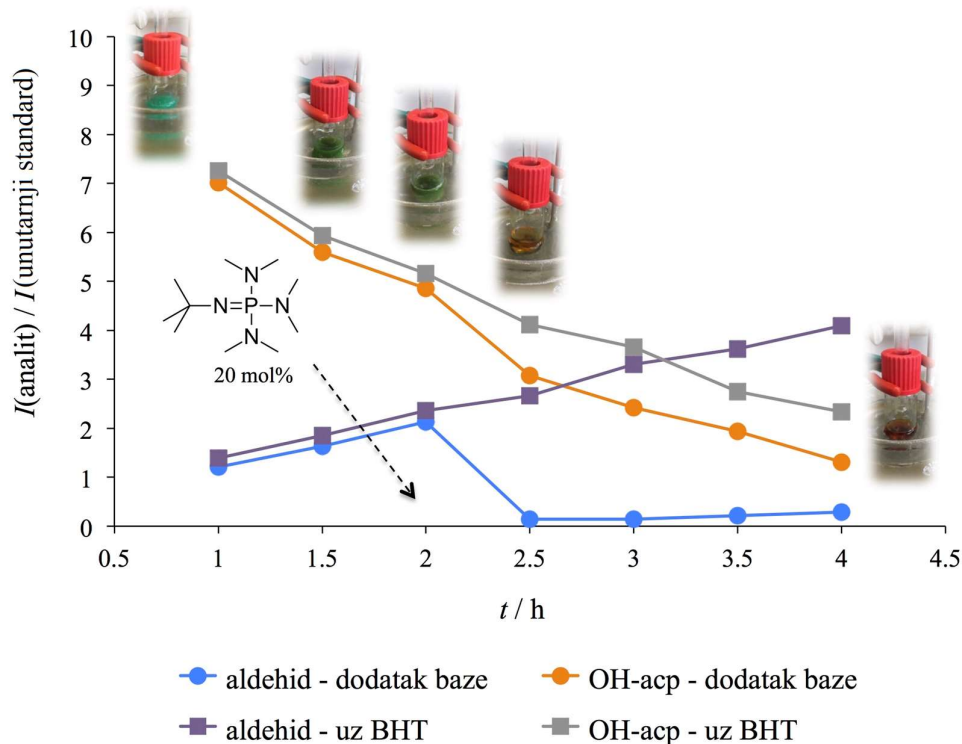


Slika 62. GC kromatogrami reakcijske smjese bez nukleofila i (a) baze, (b) uz 20 mol % fosfazena, (c) uz 1,0 ekv. BHT, (d) maseni spektar fenilglioksala



Međutim, ukoliko u bakrom kataliziranoj reakciji nije prisutan nukleofil već samo supstrat (2-hidroksiacetofenon), GC analiza uzorka nakon 2 sata reakcije pokazala je prisutnost spoja s retencijskim vremenom  $t_R = 3,43$  min (Slika 62a), za koji je naknadnom GC-MS analizom ustanovljeno da se radi upravo o fenilglioksalu. Rezultat je potvrđen usporedbom dobivenog masenog spektra sa spektrom dostupnim na web stranicama National Institute of Standards and Technology (NIST), pri čemu je podudaranje potpuno (Slika 62d). Iako se u masenom spektru ne uočava molekulski ion pri očekivanoj vrijednosti  $m/z = 134$ , njegova odsutnost nije neobična za  $\alpha$ -ketoaldehide. Signal na  $m/z = 105$  karakterističan je za glioksal i odgovara benzoilnom kationu  $C_6H_5CO^+$ . Dodatno, signali na  $m/z = 77$  i  $51$  potječu od fenilnog kationa  $C_6H_5^+$  i ciklobutadienilnog kationa  $C_4H_3^+$ . Iako bi se slični maseni spektar očekivao i za fenilglioksalnu kiselinu,  $C_6H_5C(O)COOH$ , nedostatak molekulskog iona pri  $m/z = 150$  u izmjerenom spektru, a koji je vidljiv u spektru u NIST bazi, sugerira da se zaista radi o aldehidu. Također, prilikom GC analize redosljed retencijskih vremena fenilglioksala ( $t_R = 3,43$  min, aldehid) i 2-hidroksiacetofenona ( $t_R = 4,36$  min, alkohol) isključuje fenilglioksalnu kiselinu kao polarniju i teže hlapljivu komponentu.

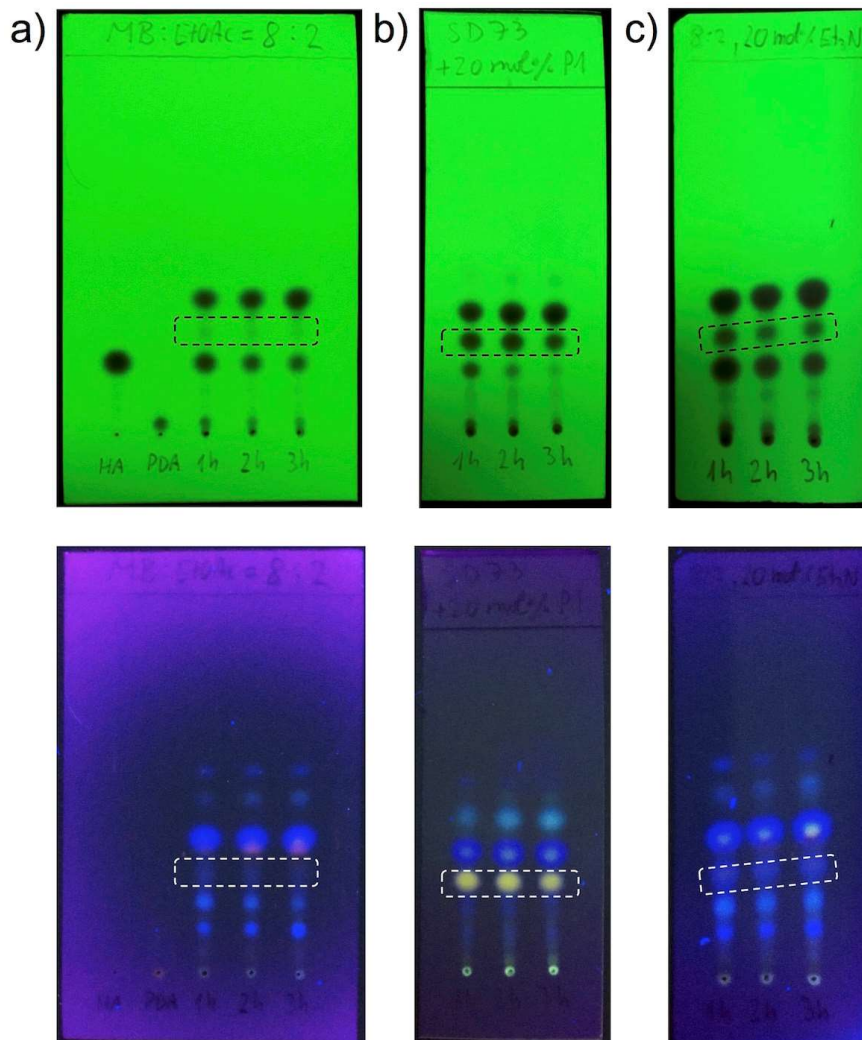
Dodatkom 1,0 ekvivalenta di(*tert*-butil)hidroksitoluena (BHT) kao radikalskog inhibitora u  $Cu_2(BDC)_2(BPY)$ -kataliziranu reakcijsku smjesu, također bez *o*-PDA kao nukleofila, nije primijećena razlika u brzini nastajanja fenilglioksala, odnosno nestajanja reaktanta **2a**. Ovaj eksperiment pokazao je da se bakrom-katalizirana oksidacija 2-hidroksiacetofenona vjerojatno ne odvija radikalskim mehanizmom, te da fenilglioksal može nastati kao međuprodukt u navedenim reakcijskim uvjetima (Slika 62c). Nasuprot tome, prisutnost 20 mol % neutralne organske superbaze fosfazena P1-*t*-Bu rezultiralo je gotovo kvantitativnom reakcijom fenilglioksala (Slika 62b) što objašnjava nemogućnost detekcije pri standardnim uvjetima reakcije (*o*-fenilendiamin kao nukleofil i baza). Promjene su se jasno mogle pratiti i vizualno. Početno tirkizna reakcijska smjesa postepeno je mijenjala boju u tamnozelenu, a nakon dodatka fosfazena boja smjese je trenutačno postala žutosmeđa uz popratno taloženje crne krutine. Uz fosfazen, polazni alkohol brže je reagirao što se vidi po promjeni nagiba krivulje u odnosu na oksidaciju s BHT, ali bez dodatka baze (Slika 63).



Slika 63. Ovisnost omjera koncentracije analita (2-hidroksiacetofenona, fenilglioksala) i unutarnjeg standarda (dekana) o reakcijskom vremenu uz BHT i dodatak fosfazena  $P_1-t\text{-Bu}$  nakon dva sata reakcije bez prisutnosti *o*-fenilendiamina (količina katalizatora je 5 mol %)

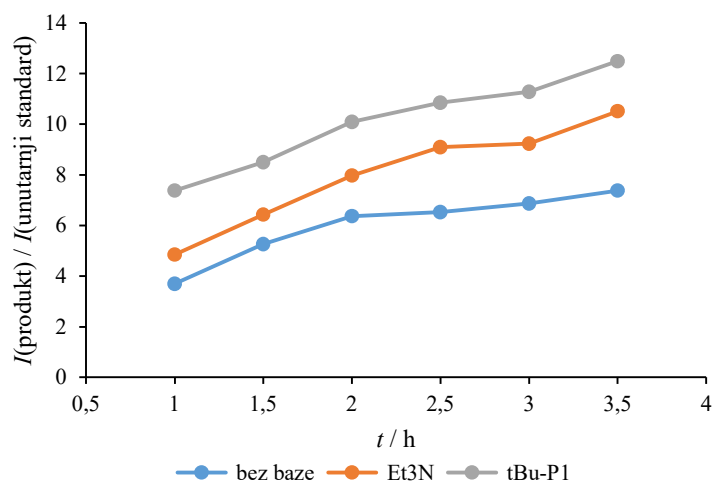
Na temelju ovog opažanja, dalje je istražen utjecaj prisutnosti baze na brzinu nastajanja 2-fenilkinoksalina (**3a**). Uz 5 mol %  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  katalizatora i odsutnost baze izgled TLC pločice kvalitativno je sličan nekataliziranoj reakciji (slika 64a): uočava se mrlja produkta **3a** kao i plavo fluorescentna mrlja vjerojatno od fenilglioksalne kiseline pri 365 nm na  $R_f = 0,13$ . Međutim, utjecaj katalizatora na brzinu reakcije je očit - inteziteti mrlja koje odgovaraju reaktantima znatno su manje izraženi. Također, primijećuje se i mrlja slabog inteziteta pri  $R_f$  vrijednosti 0,26.

U prisutnosti jake baze  $P_1-t\text{-Bu}$  fosfazena (20 mol %), kao i slabe organske baze trietilamina (TEA, 20 mol %), promjene su značajnije. Dodatak jake baze rezultira gotovo potpunom potrošnjom 2-hidroksiacetofenona i *o*-fenilendiamina već nakon 3 sata reakcije, dok je uz slabiju bazu TEA reaktivnost ipak manja (slika 64b i c). Osim toga, u oba slučaja intezitet mrlje pri  $R_f = 0,26$  je znatno porastao, pri čemu spoj intenzivno žuto fluorescira na 365 nm. Uz  $P_1$ -fosfazena je i mrlja na  $R_f = 0,13$  slabija, što sugerira da je reakcija čišća.



Slika 64. TLC analiza nakon 1 h, 2 h i 3 h u eluensu medicinski benzin : etil-acetat = 8 : 2 pri 254 nm (gore) i 365 nm (dolje) za reakcijske smjese (a) bez baze, (b) uz 20 mol % fosfazena  $P_1$ -*t*-Bu i (c) 20 mol % trietilamina

Dodatna potvrda katalitičkog efekta baze dobivena je GC analizom, uzimanjem alikvota smjesa tijekom prvih nekoliko sati reakcije i praćenjem promjene koncentracije produkta uz *n*-dekan kao unutrašnji standard (graf, slika 65). S obzirom na dobivene rezultate,  $P_1$ -*t*-Bu fosfazen u količini 20 mol % odabran je kao baza za sinteze ostalih derivata kinoksalina, a s ciljem smanjenja količine nusprodukta (oksidacija do kiseline) i povećanja iskorištenja reakcije.



Slika 65. Ovisnost omjera koncentracije produkta (2-fenilkinoksalina) i unutarnjeg standarda (dekana) o reakcijskom vremenu uz dodatak različitih baza

2-Fenilkinoksalin (**3a**) sintetiziran uz  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  kao katalizator izoliran je na koloni silikagela u visokoj čistoći, a iskorištenja reakcija pri različitim uvjetima prikazana su u tablici 2. Vidljivo je kako dodatak baze podiže iskorištenje s 56 % na visokih 84 % nakon 3 sata reakcije. Isti trend zabilježen je i za 18-satnu reakciju (porast s 82 % na 88 %), međutim tu je efekt znatno manje izražen s obzirom da je pri duljem reakcijskom vremenu vjerojatno dosegnut maksimum konverzije u produkt.

Tablica 2. Katalitička aktivnost  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  u modelnoj reakciji 2-hidroksiacetofenona i *o*-fenilendiamina pri različitim uvjetima

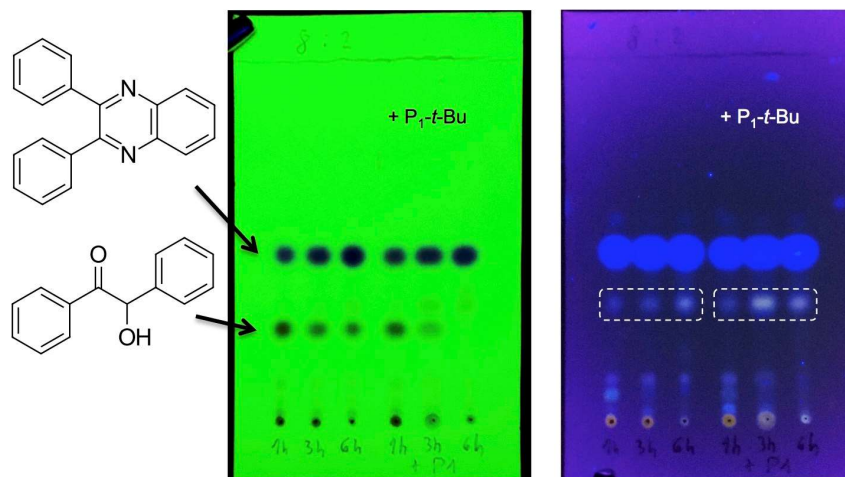
| Baza                                 | Vrijeme reakcije / h | Iskorištenje / % |
|--------------------------------------|----------------------|------------------|
| -                                    | 3                    | 56               |
| -                                    | 18                   | 82               |
| P1- <i>t</i> -Bu-fosfazen (20 mol %) | 3                    | 84               |
| P1- <i>t</i> -Bu-fosfazen (20 mol %) | 18                   | 88               |

Nakon ispitivanja katalitičke aktivnosti MOF-ova i utjecaja baze na modelnoj reakciji 2-hidroksiacetofenona (**2a**),  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  je kao najučinkovitiji katalizator u kombinaciji s bazom P<sub>1</sub>-fosfazenom upotrijebljen za sintezu dva 2,3-diaril-supstituirana derivata kinoksalina, polazeći iz *o*-fenilendiamina i benzoina (**2b**) odnosno 4,4'-difluorbenzoina (**2c**).

Prvo je provedena sinteza 2,3-difenilkinoksalina (**3b**) iz benzoina (**2b**) pri različitim uvjetima. Produkti sinteze izolirani su kolonskom kromatografijom, a iskorištenja produkata navedena su u tablici 3. Iskorištenje reakcije tijekom 6 sati povećalo se sa 75 % na 80 %, a također je i pri trajanju reakcije od 18 sati došlo do porasta iskorištenja s 84 % na visokih 95 %. TLC analiza reakcijskih smjesa nakon 6 sati pokazala je prisutnost reaktanta ukoliko baza nije korištena ( $R_f = 0,26$ ), dok je konverzija uz P<sub>1</sub>-fosfazen kvantitativna (slika 66a). U svakoj reakciji (osim pri 18 sati uz dodatak baze), na TLC pločicama reakcijskih smjesa pojavljivao se spoj s  $R_f$  vrijednošću 0,33, a koji fluorescira intenzivno žuto pri 365 nm. Kako nakon 18 sati reakcije TLC analiza pokazuje kvantitavnu pretvorbu benzoina u kinoksalin **3b**, a nepoznati spoj je nestao, pretpostavljeno je da se radi o međuproduktu koji je naknadno identificiran kao 1,2-dihidro-2,3-difenilkinoksalin (**4b**). Ovoj hipotezi u prilog idu i relativno mala izolirana iskorištenja spoja (< 10 %).

Tablica 3. Katalitička aktivnost  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  u reakciji benzoina i *o*-fenilendiamina pri različitim uvjetima

| Baza  | Vrijeme reakcije / h | Iskorištenje produkta / % | Iskorištenje međuprodukta / % |
|---|----------------------|---------------------------|-------------------------------|
| -   | 6                    | 75                        | 6                             |
| -   | 18                   | 84                        | 8                             |
| P <sub>1</sub> - <i>t</i> -Bu-fosfazen (20 mol %) | 3                    | 68                        | 2                             |
| P <sub>1</sub> - <i>t</i> -Bu-fosfazen (20 mol %) | 6                    | 80                        | 8                             |
| P <sub>1</sub> - <i>t</i> -Bu-fosfazen (20 mol %) | 18                   | 95                        | -                             |



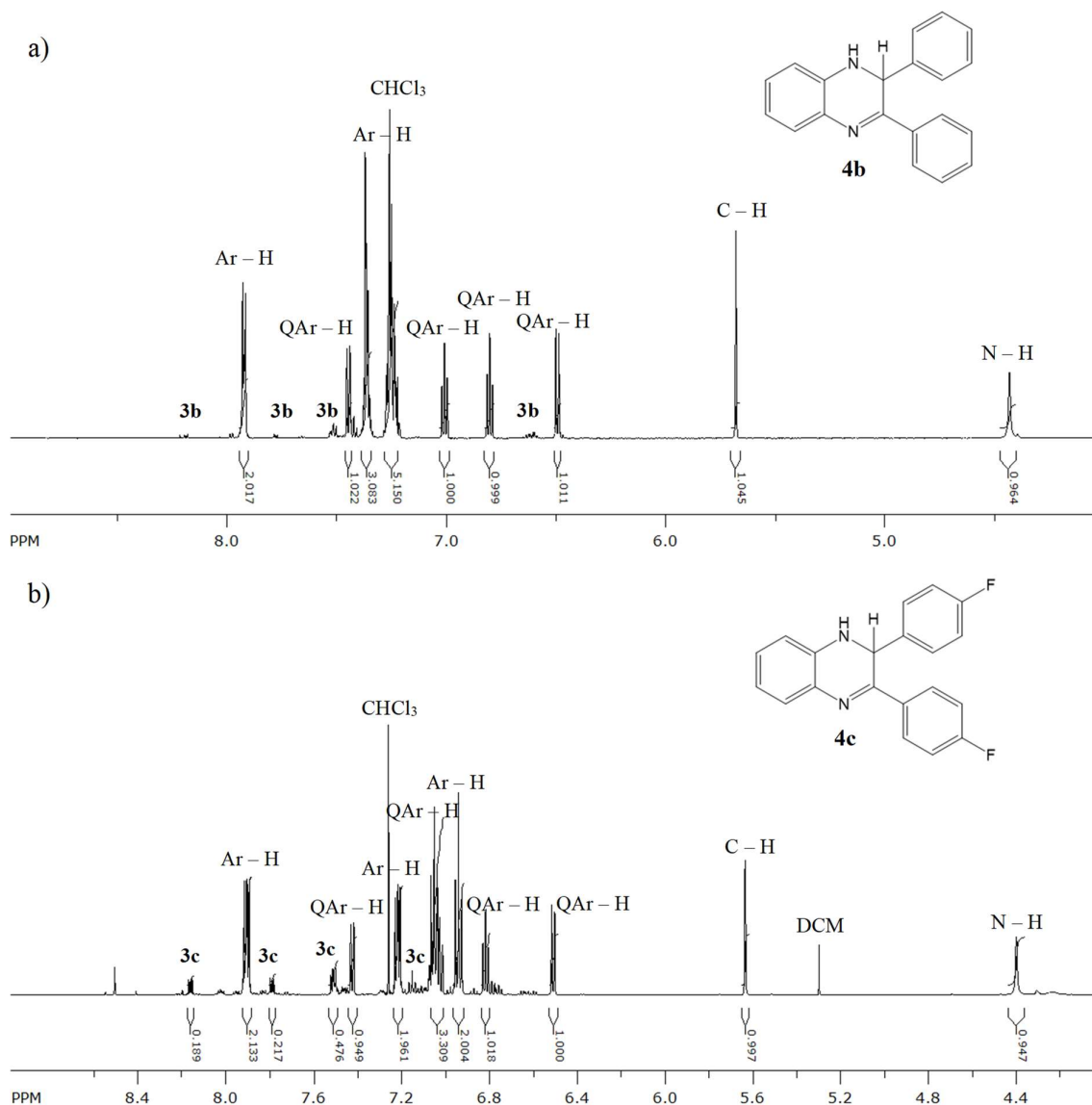
Slika 66. TLC reakcijske smjese bez baze i uz P<sub>1</sub>-fosfazen tijekom prvih šest sati reakcije benzoina i *o*-PDA u smjesi medicinski benzin : etil-acetat = 8 : 2 pri (a) 254 nm i (b) 356 nm

Iduća reakcija na kojoj je ispitana katalitička aktivnost **Cu<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(BPY)** je sinteza 2,3-di(4-fluorfenil)kinoksalina (**3c**) iz 4,4'-difluorbenzoina (**2c**) uz dodatak 20 mol % P<sub>1</sub>-*t*-Bu fosfazena. Nakon 3 sata, iskorištenje produkta izoliranog kolonskom kromatografijom bilo je 72 %, dok je produljenje reakcijskog vremena na 18 sati rezultiralo izvrsnim iskorištenjem od 91 %. Analogno sintezi spoja **3b**, i u ovom slučaju se nakon 3 h pojavila fluorescentna žuta mrlja spoja koji je izoliran u iskorištenju od 5 % i naknadno okarakteriziran kao 1,2-dihidro-2,3-di(4-fluorfenil)kinoksalin (**4c**).

Tablica 4. Katalitička aktivnost **Cu<sub>2</sub>(BDC)<sub>2</sub>(BPY)** u reakciji 4,4'-difluorbenzoina i *o*-fenilendiamina pri različitim uvjetima

| Baza  | Vrijeme reakcije / h | Iskorištenje produkta / % | Iskorištenje međuprodukta / % |
|---|----------------------|---------------------------|-------------------------------|
| P <sub>1</sub> - <i>t</i> -Bu-fosfazen (20 mol %) | 3                    | 72                        | 5                             |
| P <sub>1</sub> - <i>t</i> -Bu-fosfazen (20 mol %) | 18                   | 91                        | -                             |

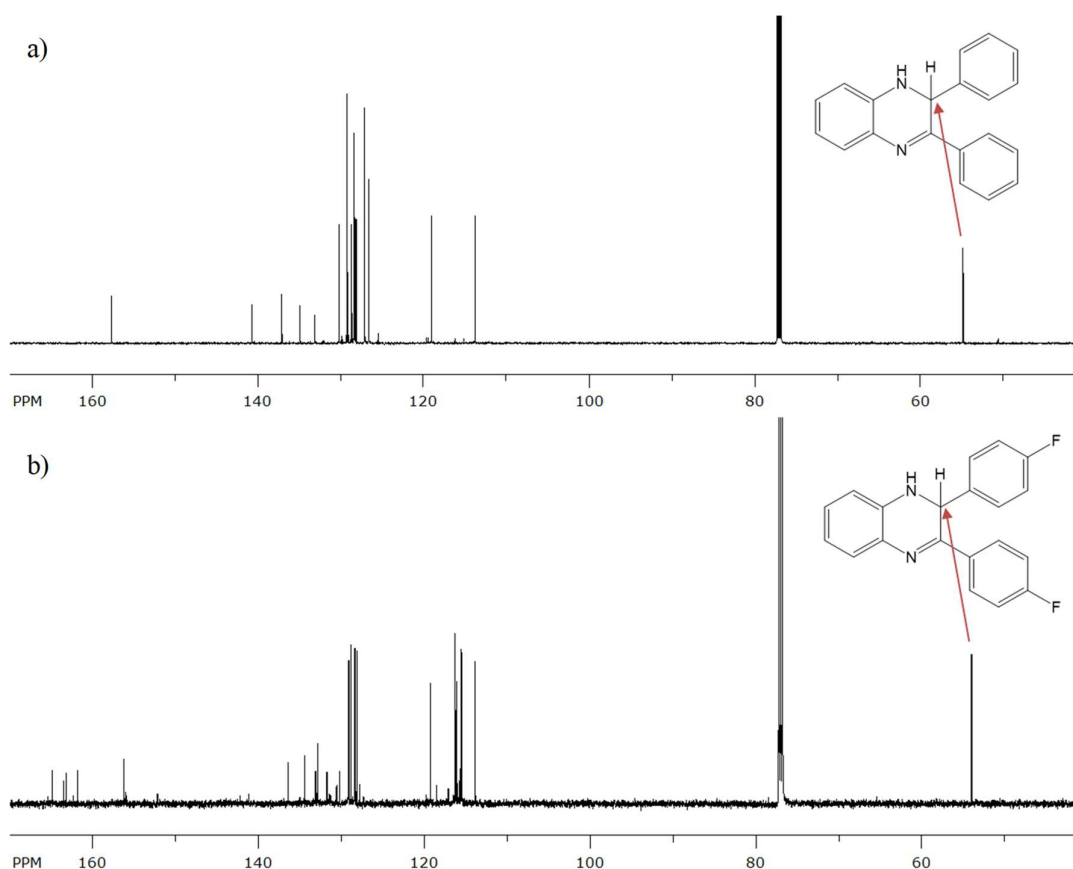
Da bi se utvrdila struktura nepoznatih spojeva (međuprodukata) izoliranih tijekom sinteze 2,3-diarilkinoksalina, provedena je detaljna  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR analiza potpomognuta kvantnokemijskim računima.



Slika 67.  $^1\text{H}$  NMR spektri međuprodukata (a) **4b** i (b) **4c** s pridruženim oznakama odgovarajućih protona (QAr – H – signali protona na kinoksalinskom skeletu, Ar – H – signali protona aromatskih supstituenata)

Na slici 67. prikazani su  $^1\text{H}$  NMR spektri međuprodukata. Empirijski je poznato kako su kemijski pomaci u klorofomu za OH i NH signale između 0,5-5 ppm, odnosno između 3-7

ppm ukoliko su vezani na aromatski sustav. U  $^1\text{H}$  spektrima oba spoja vidljiva su dva signala: jedan široki singlet pri  $\sim 4,4$  ppm s integralom 1 i drugi uski singlet pri  $\sim 5,6$  ppm također s integralom 1. Za široke singlete je poznato kako su posljedica izmjene protona s otapalom i u smislu kemijskih pomaka, navedeni singlet može predstavljati sljedeće vodikove atome: N–OH, N–H ili pak C–OH. Uski signal pri  $\sim 5,6$  ppm zbog visokog kemijskog pomaka također može predstavljati proton vezan na dušik koji je vezan na aromatski sustav ili pak C–H vezu na kiralnom ugljiku uz jako odsjenjenje zbog aromatskih supstituenata. U spektru su također vidljivi signali pojedinih protona s kinoksalinskog benzenskog prstena (QAr – H na slici 67): tri signala između 6,5–7,0 ppm (jedan signal spoja **4c** preklopljen je sa signalom protona aromatskih supstituenata pri 7,0 ppm) i jedan signal pri 7,5 ppm s točnim multiplicitetima. Činjenica da su ovi signali razdvojeni, dok kod kinoksalinskih produkata **3b** i **3c** nisu, ukazuje na desimetrizaciju kinoksalinske aromatske jezgre.

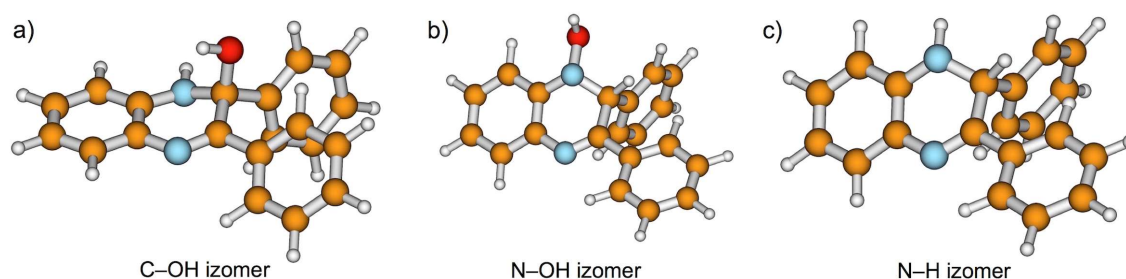


Slika 68.  $^{13}\text{C}$  NMR spektri međuprodukata (a) **4b** i (b) **4c**

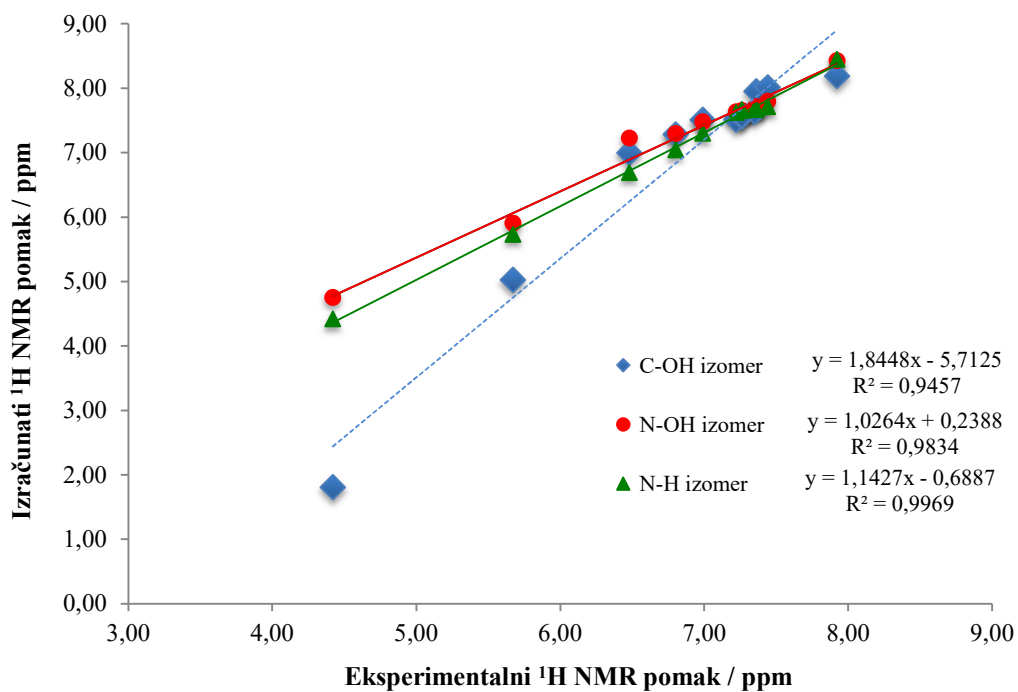


Na slici 68. prikazani su odgovarajući  $^{13}\text{C}$  NMR spektri. Kako kod kinoskalinskog produkta **3b** postoji samo osam signala (odnosno sedam za produkt **3c**), odmah se na prvi pogled može zaključiti kako zbog velikog broja signala imamo strukturu asimetričnog kinoskalina. U spektrima se također pojavljuje jedan novi signal pri  $\sim 55$  ppm. Empirijski, signali zasićenih C–OH ugljika nalaze se između 50–65 ppm, a signali zasićenih C–H ugljika između 10–45 ppm. Međutim, zbog susjednih aromata vjerojatno dolazi do odsjajenja signala. Valja primjetiti da je u spektru derivata **4c** broj signala bitno veći od pretpostavljenog broja atoma ugljika, što se objašnjava postojanjem sprege ugljik–fluor i posljedičnim cijepanjem signala kroz više veza. Za preciznije određivanje vezanja potrebna je korelacija s rezultatima kvantokemijskih računa.

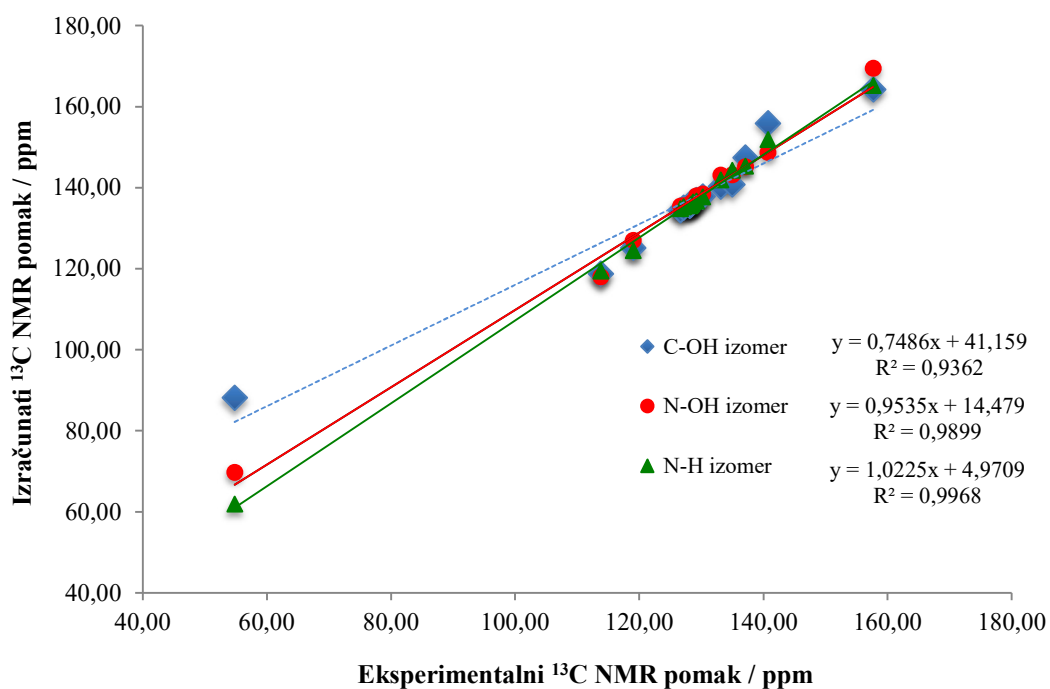
Na slici 69. prikazane su tri molekulske strukture u kojima broj i vrsta atoma vodika i ugljika odgovaraju podacima iz  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektara **4b** u smislu kemijskog pomaka i cijepanja signala (multiplicitet). Prva mogućnost je C–OH izomer u kojemu je na kiralnom centru smještena hidroksilna skupina, drugi izomer ima OH-skupinu na atomu dušika (N–OH izomer, tj. *N*-hidroksilamin), a treća opcija ne sadrži atom kisika već su na C=N vezu kinoksalina direktno vezana dva atoma vodika (N–H izomer). Strukture su optimirane u kloroformu kao otapalu, a kemijski pomaci atoma vodika i ugljika izračunati metodom GIAO/SMD(CDC13)/B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d). Izračunati kemijski pomaci su zatim korelirani s izmjerenim NMR podacima s ciljem pronalaska najboljeg slaganja teorije i eksperimenta.



Slika 69. Optimirane strukture mogućih izomera međuprodukta **4b** izračunate metodom GIAO/SMD(CDC13)/B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)



Slika 70. Korelacija eksperimentalnih i računalno izračunatih  $^1\text{H}$  NMR kemijskih pomaka za tri različita izomera spoja **4b**



Slika 71. Korelacija eksperimentalnih i računalno izračunatih  $^{13}\text{C}$  NMR kemijskih pomaka za tri različita izomera spoja **4b**

Na slikama 70. i 71. jasno se vidi najbolja korelacija za N–H izomer - u slučaju  $^1\text{H}$  pomaka vrijednost  $R^2$  iznosi 0,9969, a za  $^{13}\text{C}$  pomake 0,9968. Slaganje za N–OH izomer je nešto slabije, dok je najlošije za C–OH strukturu. Snimanje 2D HSQC spektra omogućilo je eliminaciju C–OH izomera iz daljnjeg razmatranja na temelju broja opaženih  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  koralacija. Naime, u HSQC spektru (slika D9) vidljivo je 11 signala što predstavlja 11 magnetski neekvivalentnih C–H veza (četiri na kinoksalinskom aromatu, jedna C–H veza na kiralnom ugljiku i po tri signala na svakom aromatskom supstituentu), dok C–OH struktura zahtijeva 10 signala.

Konačni odgovor na pitanje koja je prava struktura izoliranog međuprodukta dobiven je difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Ustanovljeno je da se radi o 1,2-dihidro-2,3-difenilkinoksalinu (**4b**), tj. N–H izomeru. Rendgenska strukturalna analiza je pokazala da spoj **4b** kristalizira u monoklinskom sustavu s četiri formulske jedinice u jediničnoj ćeliji ( $Z = 4$ ). Pri tome se u asimetričnoj jedinici nalaze dvije simetrijski neovisne molekule ( $Z' = 2$ ) slične konformacije, što daje ukupno osam molekula spoja u ćeliji (Tablica 5).

Tablica 5. Odabrani kristalografski podaci za **4b**.

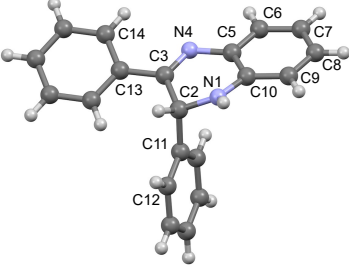
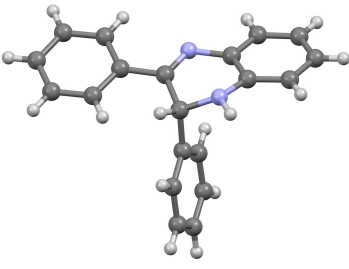
|   |   |  |
|---|---|--|
| Molekulska formula                                    | $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2$                    |  |
| Rel. molekulska masa                                  | 284,36  |  |
| Kristalni sustav                                      | Monoklinski   |  |
| Prostorna grupa                                       | $P2_1/c$  |  |
| Dimenzije jedinične ćelije (Å, °)                     | $a = 17,5772(5)$<br>$b = 9,44330(19)$<br>$c = 19,5865(5)$ | $\alpha = 90$<br>$\beta = 113,735(3)$<br>$\gamma = 90$ |
| Volumen ćelije (Å <sup>3</sup> )                      | 2976.11   |  |
| Broj molekula u jediničnoj ćeliji                     | $Z = 4, Z' = 2$   |  |
| Gustoća spoja (g cm <sup>-3</sup> )                   | 1,280   |  |
| Linearni apsorpcijski koeficijent (mm <sup>-1</sup> ) | 0,589   |  |
| Temperatura (K)                                       | 212   |  |
| Područje snimanja $\theta$ (°)                        | 4,6 - 76,5  |  |
| $R, wR, S$  | 0,054; 0,142; 1,03  |  |

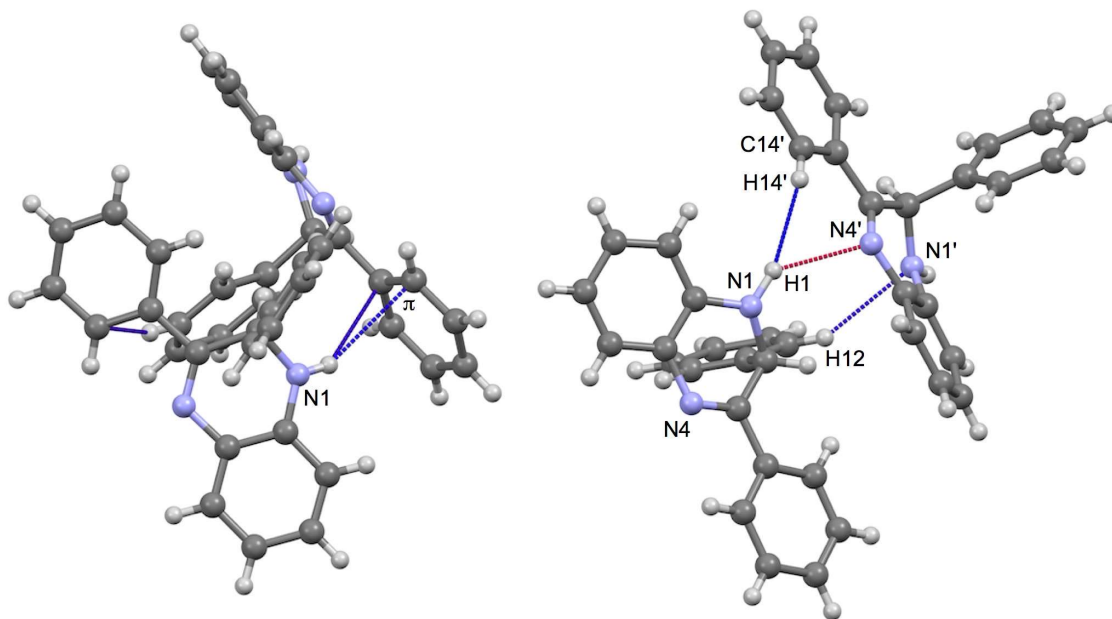
Strukturne razlike između konformera **4b-1** i **4b-2** vrlo su male o čemu svjedoče duljine veza i valentni kutevi navedeni u Tablici 6. Duljine veza u aromatskim prstenovima definiranim atomima ugljika C5, C6, C7, C8, C9 i C10 su u rasponu od 1,375(2) do 1,405(3) Å, što odgovara prosječnoj duljini delokalizirane ugljik–ugljik veze (1,39 Å). Manje razlike su prisutne u dihidrokinoksalinskim prstenovima definiranim atomima N1, C2, C3, N4, C5 i C10. Očekivano, duljina veze C3–N4 u **4b-1** (1,290(2) Å) i **4b-2** (1,277(2) Å) jasno upućuje na njen dvostruki karakter, dok je veza N1–C2 s 1,457(2) tj. 1,479(2) Å u rasponu tipične jednostruke ugljik( $sp^3$ )–dušik veze. Isto tako, veze N1–C10 i N4–C5 (1,376(2) do 1,422(2) Å) usmjerene prema aromatskom dijelu molekule nešto su kraće što je u skladu s delokalizacijom elektronske gustoće na atomima N1 i N4 u aromatski prsten kinoksalina. Veza C2–C3 u potpunosti odgovara jednostrukoj ugljik–ugljik vezi (1,54 Å).

Iz podataka o valentnim kutevima u dihidrokinoksalinskoj podjedinici, može se primijetiti da kut N1–C2–C3 približno odgovara tetraedarskom kutu karakterističnom za  $sp^3$ -hibridizirani atom ugljika C2, koji je ujedno i kiralni centar molekule. Vrijednosti ostalih kuteva u skladu su s deformiranim šesteročlanim prstenom koji iz planarnog razmještaja u 2,3-difenilkinoksalinu (**3b**)<sup>65</sup> prelazi u izvintutu konformaciju prisutnu u 1,2-dihidro-formi **4b**.

Konformeri **4b-2** međusobno su povezani trocentričnim međumolekulskim vodikovim vezama u smjeru *b* osi. Pri tome se N1–H1 skupina jedne molekule povezuje sa susjednom molekulom preko slobodnog elektronskog para kinoksalinskog atoma dušika N4' i atoma vodika iz aromatske C14'–H14' veze pokrajnjeg fenilnog supstituenta. Duljina veze N1–H1...N4' je 3,232 Å ( $d(N4'\cdots H1) = 2,393$  Å, vezni kut 138°), a veze C14'–H14'...H1–N1 2,362 Å. Osim toga, elektronski par na atomu dušika N1 donorske N–H skupine je stabiliziran interakcijom s aromatskom C12'–H12' vezom ( $d = 2,640$  Å) iz susjedne molekule. Nasuprot tome, konformeri **4b-1** ostvaruju slabije međumolekulske interakcije tipa N1–H1... $\pi_{\text{aromat}}$  (2,78–2,83 Å), također u smjeru *b* osi.

Tablica 6. Odabrane duljine veza i valentni kutevi u konformerima **4b-1** i **4b-2**.

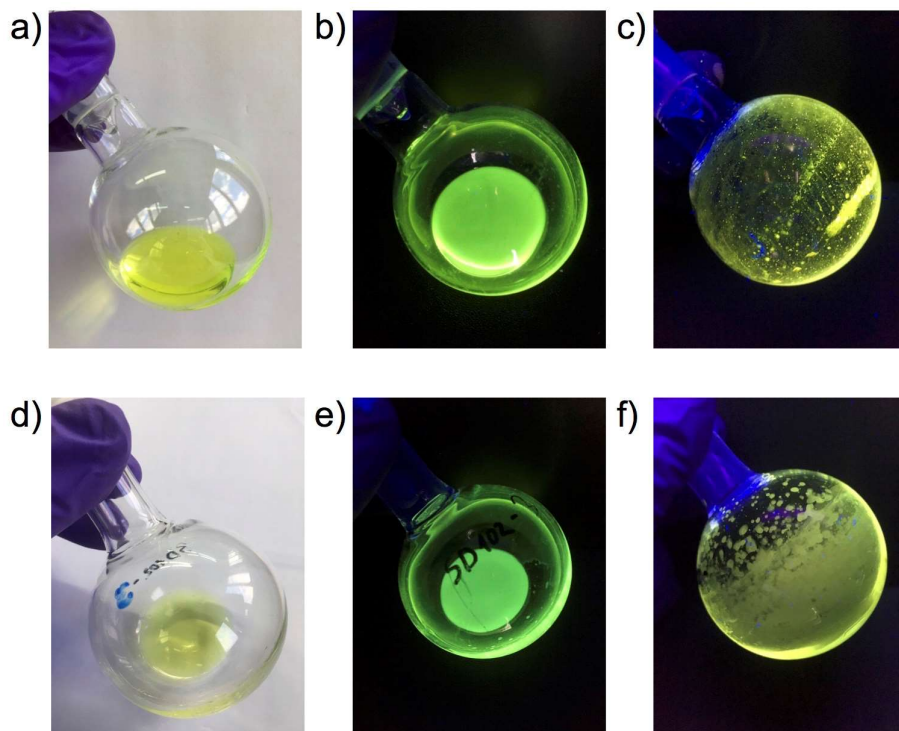
| Konformer |  |  |
|-----------|---|--|
|           | <b>4b-1</b>   | <b>4b-2</b>  |
| veza      | $d / \text{Å}$  |  |
| N1–C2     | 1,457(2)  | 1,479(2)   |
| C2–C3     | 1,533(3)  | 1,523(2)   |
| C3–N4     | 1,290(2)  | 1,277(2)   |
| N4–C5     | 1,404(2)  | 1,422(2)   |
| C5–C10    | 1,405(3)  | 1,402(3)   |
| N1–C10    | 1,376(2)  | 1,385(2)   |
| C5–C6     | 1,391(2)  | 1,378(3)   |
| C6–C7     | 1,381(3)  | 1,371(3)   |
| C7–C8     | 1,391(3)  | 1,381(3)   |
| C8–C9     | 1,375(2)  | 1,382(3)   |
| C9–C10    | 1,398(2)  | 1,403(2)   |
| C2–C11    | 1,526(2)  | 1,526(3)   |
| C3–C13    | 1,481(2)  | 1,489(2)   |
|           |   |  |
| kut       | $\theta / ^\circ$   |  |
| N1–C2–C3  | 107,9(1)  | 106,2(1)   |
| C2–C3–N4  | 123,5(1)  | 124,1(2)   |
| C3–N4–C5  | 119,2(1)  | 117,9(2)   |
| N4–C5–C10 | 120,9(2)  | 121,2(2)   |
| C5–C10–N1 | 117,7(2)  | 116,5(2)   |
| C2–N1–C10 | 120,2(1)  | 118,1(2)   |



Slika 72. Međumolekulske interakcije između konformera **4b-1** (lijevo) i **4b-2** (desno) u kristalnoj strukturi 1,2-dihidrokinoksalina **4b**

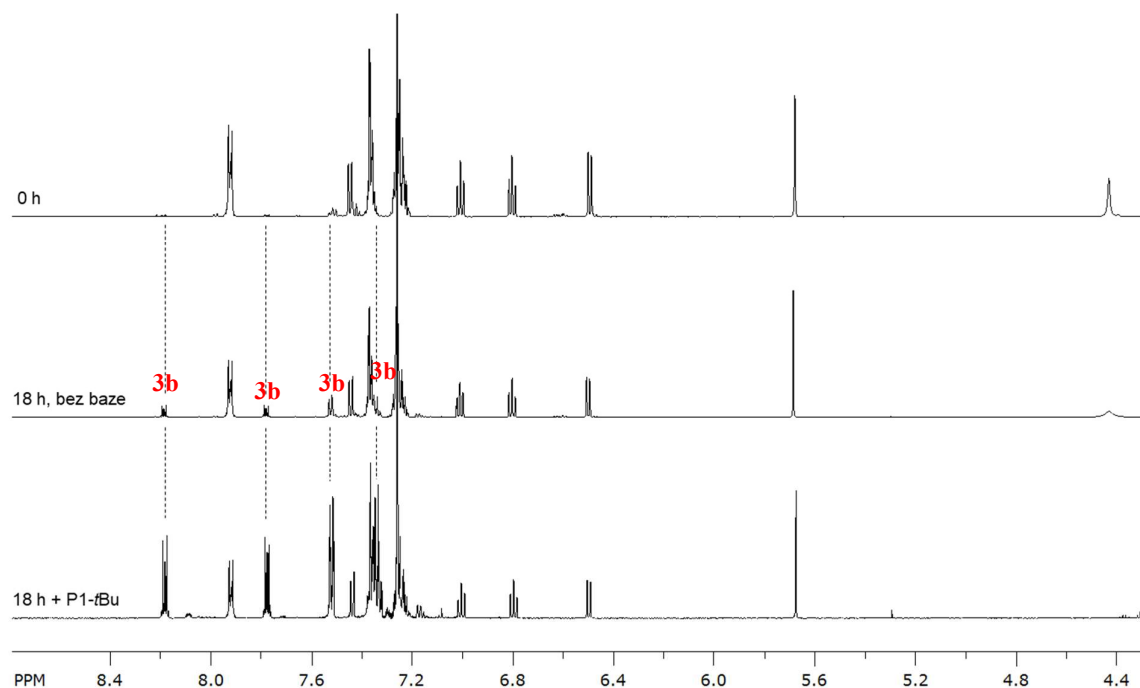
Karakteristično svojstvo izoliranih dihidrokinoksalina **4b** i **4c** je izrazita fluorescencija u otopini i čvrstom stanju. U razrijeđenoj otopini diklormetana oba derivata pokazuju žutozelenu fluorescenciju na vidljivom svjetlu, dok na ultraljubičastom svjetlu valne duljine 365 nm otopine fluoresciraju intenzivno zeleno. Iako u čvrstom stanju često dolazi do samogašenja fluorescencije, 1,2-dihidro-2,3-diarilkinoksalini **4b** i **4c** fluoresciraju žuto.

Za 1,2-dihidro-2,3-fenilkinoksalin (**4b**) poznato je kako posjeduje toliko intenzivno svojstvo fluorescencije da su ga Dwivedi i suradnici iskoristili za proizvodnju LED žarulje gdje navedeni spoj ekscitacijom koriste kao izvor svjetlosti. Ekscitacijom spoja **4b** laserom pri 355 nm, javlja se fluorescencijski maksimum pri 544,5 nm u čvrstom stanju, odnosno 574,8 nm u otopini etanola.<sup>66,67</sup> Navedene valne duljine nalaze se u žuto-zelenome dijelu vidljivoga spektra. Usporedbe radi, 1,2-dihidro-2,3-diarilkinoksalini pripremljeni u sklopu ovog diplomskog rada ekscitirani su pri 365 nm, što je blizu 355 nm, te također fluoresciraju žuto-zelenom bojom (slika 73).



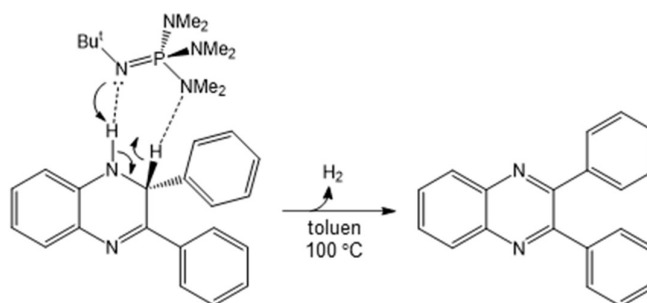
Slika 73. Fluorescencija 1,2-dihidro-2,3-difenilkinoksalina (**4b**) u otopini diklormetana na a) vidljivom svjetlu, b) 365 nm i c) u čvrstom stanju na 365 nm. Fluorescencija 1,2-dihidro-2,3-di(4-fluorfenil)kinoksalina (**4c**) u otopini diklormetana na d) vidljivom svjetlu, e) 365 nm i f) u čvrstom stanju na 365 nm

Kako bi se utvrdilo je li 1,2-dihidro-2,3-diarilkinoksalin doista međuprodukt i u kojem koraku mehanizma nastaje provedeno je nekoliko eksperimenata. U prvome od njih, opisanom u Eksperimentalnim podacima (3.3.6), testirana je reaktivnost 1,2-dihidro-2,3-difenilkinoksalina (**4b**) tijekom zagrijavanja u toluenu na 100 °C sa i bez baze fosfazena, oponašajući time stvarne reakcijske uvjete.



Slika 74. Pretvorba 1,2-dihidro-2,3-difenilkinoksalina u 2,3-difenilkinoksalin u toluenu pri 100 °C

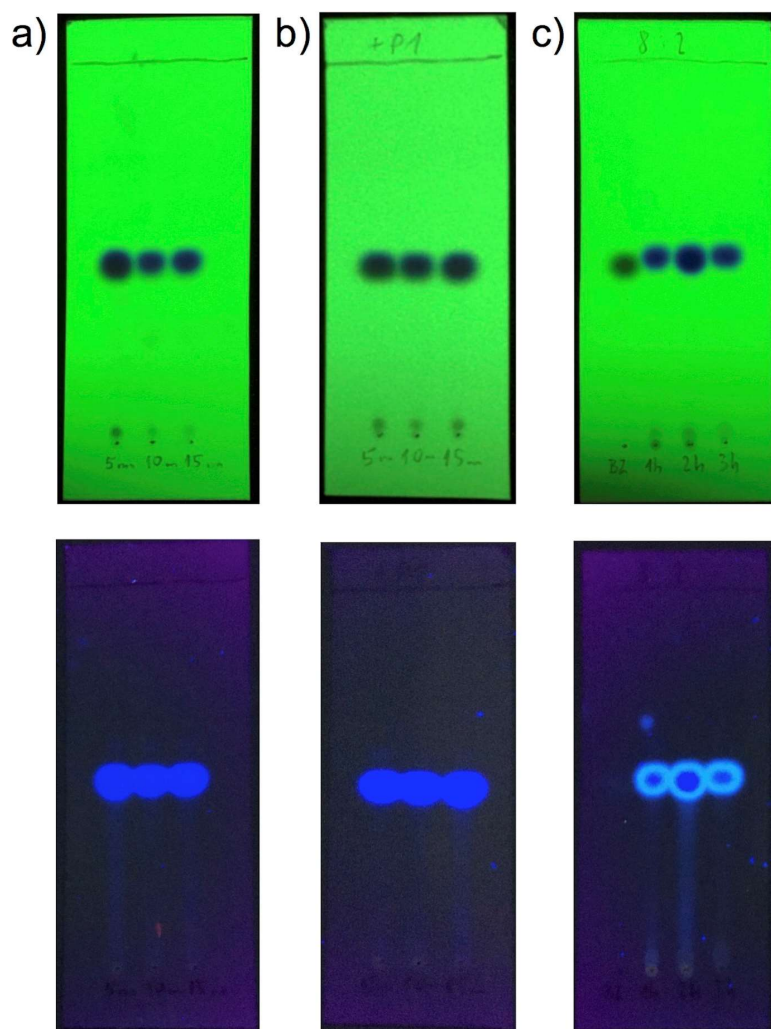
U spektrima  $^1\text{H}$  NMR reakcijskih smjesa nakon 18 h (slika 74), vidljivo je kako se pojavljuju karakteristični signali produkta **3b** na 7,52, 7,78 i 8,20 ppm. S obzirom na intezitet tih signala, jasno se uočava da organska baza znatno ubrzava tj. katalizira pretvorbu 1,2-dihidro-2,3-difenilkinoksalina (**4b**) u 2,3-difenilkinoksalin (**3b**). Pri tome treba primijetiti da je u slučaju dodatka P<sub>1</sub>-fosfazena singletni signal N–H skupine 1,2-dihidrokinoksalina **4b** pri 4,43 ppm potpuno nestao što upućuje na brzu izmjenu protona tipičnu za proces deprotoniranja. Stoga jaka organska baza, osim što katalizira oksidaciju polaznog alkohola, također sudjeluje i u sintezi kinoksalina **3b** iz dihidro-derivata **4b**, čiji je mehanizam pretvorbe prikazan na slici 75.<sup>68</sup>



Slika 75. Shematski prikaz mehanizma pretvorbe 1,2-dihidro-2,3-difenilkinoksalina u 2,3-difenilkinoksalin kataliziran P<sub>1</sub>-fosfazenom uz izlazak molekule vodika

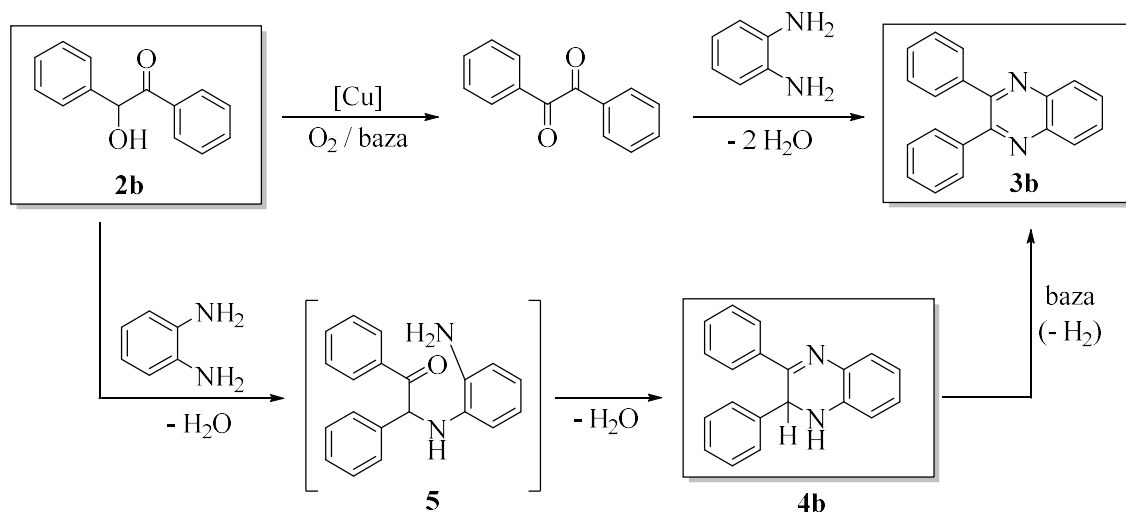


U drugome eksperimentu istražena je reaktivnost 1,2-diketona benzila s *o*-PDA. Analogno nastanku fenilglioksala kao međuproduktnog aldehida u slučaju 2-hidroksiacetofenona, tako je i benzil očekivani međuprodukt prilikom sinteze 2,3-difenilkinoksalina (**3b**) iz benzoina (**2b**). TLC analiza reakcijske smjese tijekom prvih 15 minuta (slika 76a i b) pokazuje, neovisno o dodatku 20 mol % baze P<sub>1</sub>-fosfazena, nastajanje produkta **3b** pri čemu su i dalje vidljive mrlje reaktanta benzila neposredno ispod mrlje produkta. Nakon tri sata reakcija je potpuna i vidi se samo čisti produkt (slika 76c). Karakteristična žuta fluorescencija dihidrokinoksalina **4b** nije detektirana pri 365 nm iz čega se može zaključiti da u mehanističkom smislu dihidro-derivat **4b** vjerojatno nastaje u prvoj fazi reakcije tj. tijekom oksidacije benzoina (**2b**).



Slika 76. TLC reakcije benzila i *o*-PDA pri različitim vremenima bez baze i uz fosfazena (20 mol %), pri 254 nm (gore) i 365 nm (dolje)

Na slici 77. prikazan je pretpostavljeni mehanizam nastanka 1,2-dihidro-2,3-diarilkinoksalina, a na temelju opažanja u prethodnim eksperimentima. Konačni produkt 2,3-diarilkinoksalin može nastati paralelnim reakcijskim putevima, kondenzacijom *o*-fenilendiamina i benzila, kao i oksidacijom dihidro-međuprodukta. U prvom putu, bakrom katalizirana oksidacija polaznog alkohola (benzoina) daje diketon benzil koji brzo reagira s prisutnim diaminom i uz eliminaciju vode stvara kinoksalinski produkt.



Slika 77. Shematski prikaz pretpostavljenog reakcijskog puta sinteze 2,3-difenilkinoksalina **3b** i 1,2-dihidro-2,3-difenilkinoksalina **4b**

Benzoin je također podložan reakciji s *o*-fenilendiaminom, što može rezultirati reaktivnim međuproduktom **5**, koji nakon ciklizacije i eliminacije molekule vode daje izolirani 1,2-dihidro-2,3-diarilkinoksalin. U prisutnosti jake neutralne baze, dihidro-spoj oksidativnom dehidrogeniranjem prelazi u kinoksalin.

## § 5. ZAKLJUČAK

Mehanokemijskom depolimerizacijom otpadnog poli(etilen-tereftalata) dobiven je natrijev tereftalat, koji je korišten za mehanokemijsku pripremu metaloorganskih mreža sastava  $M_2(\text{BDC})_2(\text{L})$  ( $M = \text{Cu}, \text{Cr}, \text{Zn}, \text{Ni}$ ;  $\text{BDC} = 1,4\text{-benzendikarboksilatni ion}$ ;  $\text{L} = 4,4'\text{-bipiridin (BPY)}$  ili  $1,8\text{-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO)}$  u kvantitativnom iskorištenju. Karakterizacijom produkata infracrvenom spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom potvrđen je sastav pripremljenih MOF-ova.

Ispitana je i katalitička aktivnost pripremljenih MOF-ova na modelnoj reakciji sinteze 2-fenilkinoksalina iz *o*-fenilendiamina i 2-hidroksiacetofenona uz praćenje reakcije plinskom kromatografijom. Pokazano je kako svaki pripremljeni MOF pokazuje katalitičku aktivnost i ubrzava nastanak produkta u odnosu na nekataliziranu reakciju. Najboljim katalizatorom pokazao se  $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$  koji je korišten u daljnim eksperimentima i u pripremi 2,3-diarilsupstituiranih kinoksalina. Ispitan je i utjecaj baze na modelnu reakciju pri čemu je korištena neutralna organska superbaza  $\text{P}_1$ -fosfazen. Korištenjem baze iskorištenja reakcija su veća, a vrijeme potrebno za potpunu konverziju je kraće.

Pripremljeni su 2,3-difenilkinoksalin i 2,3-di(4-fluorfenil)kinoksalin u visokim iskorištenjima i čistoći. Izolirani su i fluorescentni spojevi 1,2-dihidro-2,3-difenilkinoksalin i 1,2-dihidro-2,3-di(4-fluorfenil)kinoksalin koji se pojavljuju kao međuprodukti u paralelnom reakcijskom putu. Produkti potvrđeni su NMR spektroskopijom ( $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ ) i infracrvenom spektroskopijom, a međuprodukt **4b**, uz već navedene spektroskopske metode, dodatno je potvrđen 2D NMR spektroskopijom (HSQC) i difrakcijom na jediničnom kristalu.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

BDC = 1,4-benzendikarboksilatni ion

BHET = bis(2-hidroksietil)tereftalat

BPY = 4,4'-bipiridin

DABCO = 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan

DMF = dimetilformamid

DMT = dimetil-tereftalat

EDS = engl. *energy dispersive spectroscopy*

EU = Europska unija

EG = etilen-glikol

FTIR = infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

HDPE = polietilen visoke gustoće

LAG = tekućinski potpomognuto mljevenje

LDPE = polietilen niske gustoće

MHET = mono(2-hidroksietil)tereftalat

MOF = metaloorganska mreža

MS = spekrometrija masa

NMR = nuklearna magnetska rezonancija

*o*-PDA = *ortho*-fenilendiamin

PET = poli(etilen-tereftalat)

PMMA = polimetilmetakrilat

PP = polipropilen

PS = polistiren

PVC = poli(vinil-klorid)

$R_f$  = faktor retencije

SEM = pretražna elektronska mikroskopija

TGA = termogravimetrijska analiza

TLC = tankoslojna kromatografija

TPA = tefetalna kiselina

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. J. A. Brydson, *Plastics Materials (7th ed.)*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999, str. 19–23.
2. R. Geyer, J. R. Jambeck, K. Lavender Law, *Sci. Adv.* **3** (2017) e1700782.
3. J. Payne, M. D. Jones, *ChemSusChem* **14** (2021) 4041–4070.
4. L. N. Ji, *Appl. Mech. Mater.* **312** (2013) 406–410.
5. N. George, T. Kurian, *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** (2014) 14185–14198.
6. T. Stolar, K. Užarević, *CrystEngComm* **22** (2020) 4511–4525.
7. J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **73** (2004) 3–14.
8. H. Li, K. Wang, Y. Sun, C. T. Lollar, J. Li, H.-C. Zhou, *Mater. Today* **21** (2018) 108–121.
9. L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **112** (2012) 1105–1125.
10. A. Bavykina, N. Kolobov, I. S. Khan, J. A. Bau, A. Ramirez, J. Gascon, *Chem. Rev.* **120** (2020) 8468–8535.
11. V. Štrukil, *ChemSusChem* **14** (2021) 330–338.
12. S. Mahdian, M. R. Naimi-Jamal, L. Panahi, *ChemistrySelect* **3** (2018) 11223–11229.
13. T. N. Tu, K. D. Nguyen, T. N. Nguyen, T. Truong, N. T. S. Phan, *Catal. Sci. Technol.* **6** (2016) 1384–1392
14. D. M. Ruiz, J. C. Autino, N. Quaranta, P. G. Vazquez, G. P. Romanelli, *Sci. World J.* **2012** (2012) ID 174784.
15. A. M. S. E. Newahie, Y. M. Nissan, N. S. M. Ismail, D. A. A. E. Ella, S. M. Khojah, K. A. M. Abouzid, *Molecules* **24** (2019) 1175–1196.
16. Z. Hrnjak-Murgić, *Gospodarenje polimernim otpadom*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2016, str. 17–20., 70.
17. R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to Polymers (2nd ed.)*, Chapman & Hall, 1991, str. 3–11.
18. M. Kostag, O. A. El Seoud, *Carbohydr. Polym.* **2** (2021) 100079.
19. H. F. Zobel, *Starch/Starke* **40** (1988) 44–50
20. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemistry (5th edition)*, W. H. Freeman, 2002, str. 194.
21. S. C. Kosloski-Oh, Z. A. Wood, Y. Manjarrez, J. P. de los Rios, M. E. Fieser, *Mater. Horiz.* **8** (2021) 1084–1129.
22. Conversio: Global plastics flow 2018, izvor: [https://www.bkv-gmbh.de/files/bkv-neu/studien/Global\\_Plastics\\_Flow\\_Feb10\\_2020.pdf](https://www.bkv-gmbh.de/files/bkv-neu/studien/Global_Plastics_Flow_Feb10_2020.pdf)
23. T. Thiounn, R. C. Smith, *J Polym Sci.* **58** (2020) 1347–1364.

24. S. M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, *Waste Manag.* **29** (2009) 2625–2643.
25. R. U. Halden, *Annu. Rev. Public Health* **31** (2010) 179–194.
26. J. Morris, *J. Hazard. Mater.* **47** (1996) 277–293.
27. F. Awaja, D. Pavel, *Eur. Polym. J.* **41** (2005) 1453–1477.
28. L. De Vos, B. Van de Voorde, L. Van Daele, P. Dubruel, S. Van Vlierberghe, *Eur. Polym. J.* **161** (2021) 110840.
29. J. Scheirs, T. E. Long, *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, 2003, str. 35–36.
30. J. G. Speight, *The Refinery of the Future (2nd ed.)*, Gulf Professional Publishing, 2020, str. 43–84.
31. J. D. White, F. W. Rose, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **9** (1932) 711–720.
32. R. A. F. Tomas, J. C. M. Bordado, J. F. P. Gomes, *Chem. Rev.* **113** (2013) 7421–7469.
33. N. A. M. Fadzil, M. H. A. Rahim, G. P. Maniam, *Chinese J. Catal.* **35** (2014) 1641–1652.
34. H. Kopnick, M. Schmidt, W. Brugging, J. Ruter, W. Kaminsky, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Polyesters)*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012, str. 623–649.
35. W. M. Cumming, I. V. Hopper, T. S. Wheeler, *Systematic Organic Chemistry (3rd ed.)*, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1937, str. 262.
36. <https://lidermedia.hr/poslovna-scena/hrvatska/u-hrvatskoj-se-godisnje-proda-toliko-plasticnih-boca-da-se-moze-prekriti-otok-silba-128930> (datum pristupa 15. siječnja 2022.)
37. C. Jehanno, M. M. Perez-Madrigal, J. Demarteau, H. Sardon, A. P. Dove, *Polym. Chem.* **10** (2019) 172–186.
38. A. Brems, J. Baeyens, C. Vandecasteele, R. Dewil, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **61** (2011) 721–731.
39. S. H. Kenny, J. Nikodinovic Runic, W. Kaminsky, T. Woods, R. P. Babu, C. M. Keely, W. Blau, K. E. O'Connor, *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008) 7696–7701.
40. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
41. L. Takacs, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7649–7659.
42. J. L. Do, T. Friščić, *ACS Cent. Sci.* **3** (2017) 13–19.
43. S. Mateti, M. Mathesh, Z. Liu, T. Ramireddy, A. M. Glushenkov, W. Yang, *Chem. Commun.* **57** (2021) 1080–1092.
44. T. Friščić, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 7599–7605.
45. D. Margetić, V. Štrukil, *Mechanochemical Organic Synthesis*, Elsevier, Amsterdam, 2016, str. 22–55, 141.

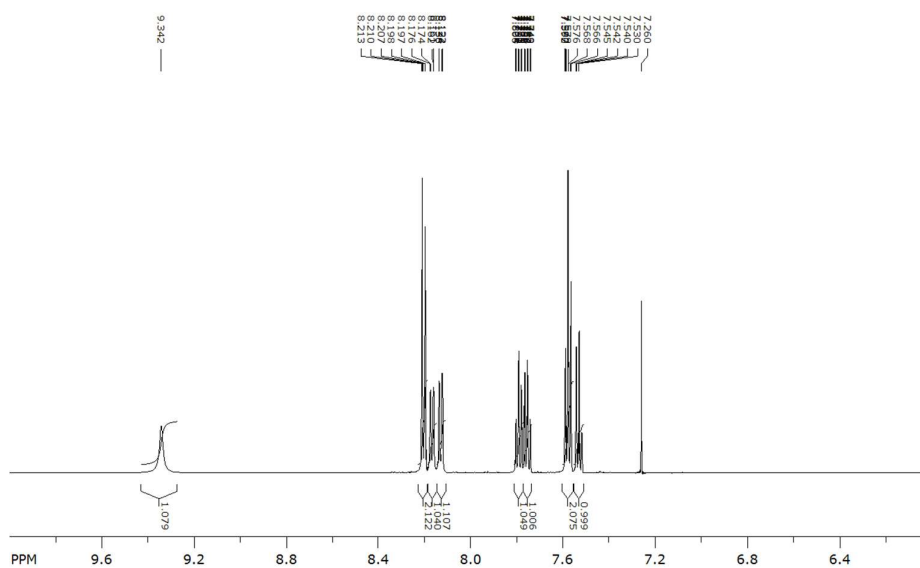
46. G. W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7668–7700.
47. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **341** (2012) 974–960.
48. S. M. Moosavi, A. Nandy, K. M. Jablonka, D. Ongari, J. P. Janet, P. G. Boyd, Y. Lee, B. Smit, H. J. Kulik, *Nat. Commun.* **11** (2020) 4068–4077.
49. L. Shen, *Synthesis, Characterization And Application Of Metal-Organic Frameworks*, Doktorska disertacija, University of Illinois, Urbana-Champaign, 2012, str. 1–7.
50. N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **112** (2012) 933–969.
51. C. A. Tao, J. F. Wang, *Crystals* **11** (2021) 15–36.
52. T. Friščić, D. G. Reid, I. Halasz, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, M. J. Duer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 712–715.
53. T. T. Nguyen, N. T. S. Phan, *Catal Lett.* **144** (2014) 1877–1883.
54. A. Khosravi, J. Mokhtari, M. R. Naimi-Jamal, S. Tahmasebia, L. Panahib, *RSC Adv.* **7** (2017) 46022–46027.
55. H. T. N. Le, T. V. Tran, N. T. S. Phan, T. Truong, *Catal. Sci. Technol.* **5** (2015) 851–859.
56. H. Tourani, M. R. Naimi-Jamal, M. G. Dekamin, *ChemistrySelect* **3** (2018) 8332–8337.
57. J. Noh, D. Kim, J. Lee, M. Yoon, M. H. Park, K. M. Lee, Y. Kim, M. Kim, *Catalysts* **8** (2018) 565–575.
58. H. A. Oskooie, M. M. Heravi, K. Bakhtiari, S. Taheri, *Monatsh. Chem.* **138** (2007) 875–877.
59. A. Dell, D. H. Williams, H. R. Morris, G. A. Smith, J. Feeney, G. C. K. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 2497–2502.
60. S. K. Bowroju, H. Marumamula, R. Bavanthula, *Org. Commun.* **14** (2021) 48–57.
61. A. K. Bains, V. Singh, D. Adhikari, *J. Org. Chem.* **85** (2020) 14971–14979.
62. T. R. Puleo, S. J. Sujansky, S. E. Wright, J. S. Bandar, *Chem. Eur. J.* **27** (2021) 4216–4229.
63. T. Ishikawa, *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*, John Willey & Sons Ltd, 2009, str. 10–37.
64. G. H. Dang, Y. T. H. Vu, Q. A. Dong, D. T. Le, T. Truong, N. T. S. Phan, *Appl. Catal. A: Gen.* **491** (2015) 189–195.
65. S. A. Cantalupo, H. Salvati, B. McBurney, R. Raju, N. M. Glagovich, G. Crundwell, *J. Chem. Cryst.* **36** (2006) 17–24.
66. Y. Dwivedi, S. Kant, R. N. Rai, S. B. Rai, *Appl. Phys. B* **101** (2010) 639–642.
67. Y. Dwivedi, S. Kant, R. N. Rai, S. B. Rai, *J. Fluoresc.* **21** (2011) 1255–1263.
68. T. Liu, K. Wu, L. Wang, Z. Yua, *Adv. Synth. Catal.* **361** (2019) 1–8.
69. D. S. Bell, *LC GC N. Am.* **36** (2018) 352–354.
70. H. Wang, J. Getzschmann, I. Senkovska, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **116** (2008) 653–657.



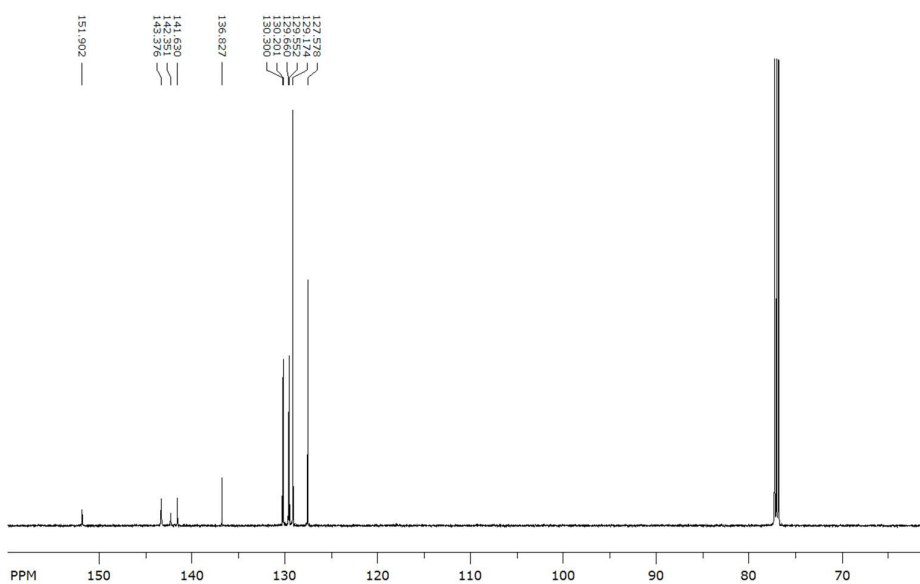


## § 8. DODATAK

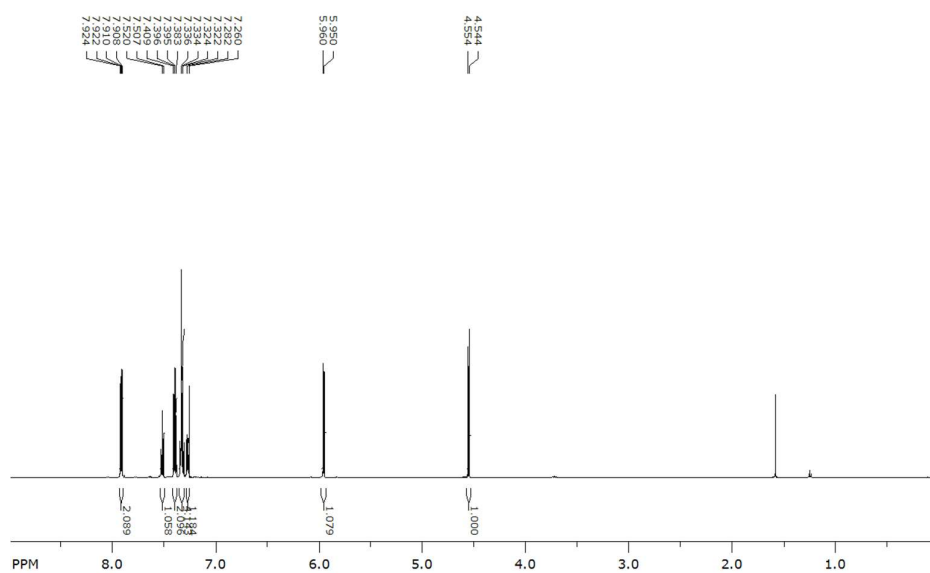
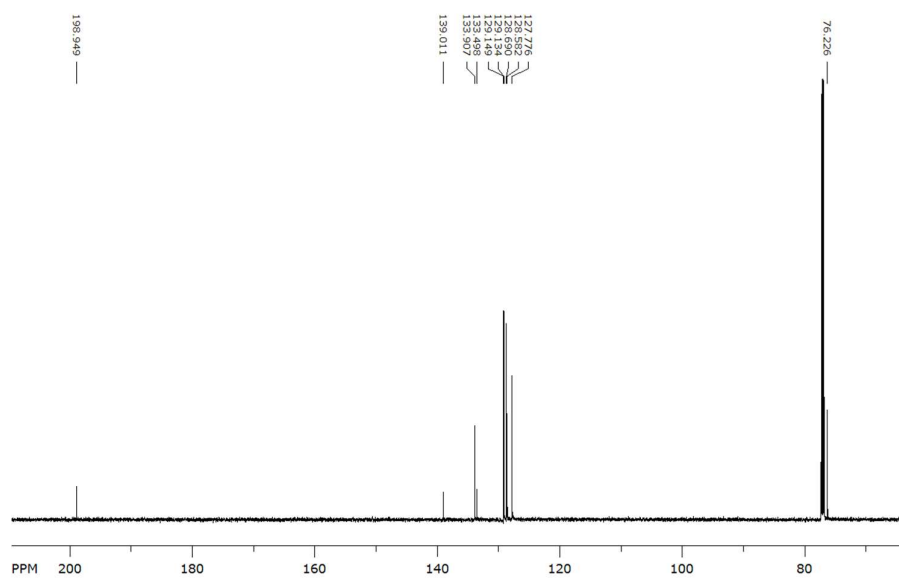
### 8.1. NMR spektri

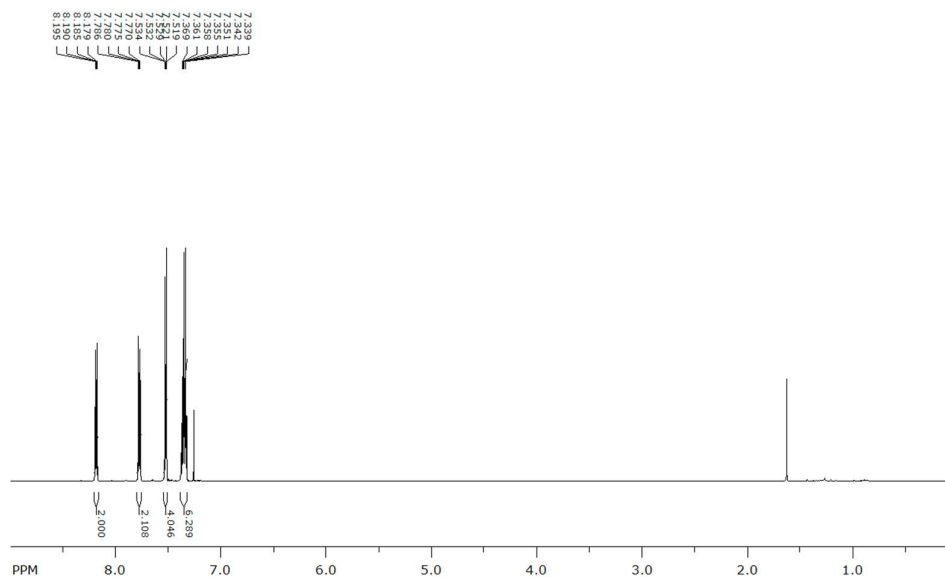


Slika D1.  $^1\text{H}$  NMR spektar 2-fenilkinoksalina (**3a**)

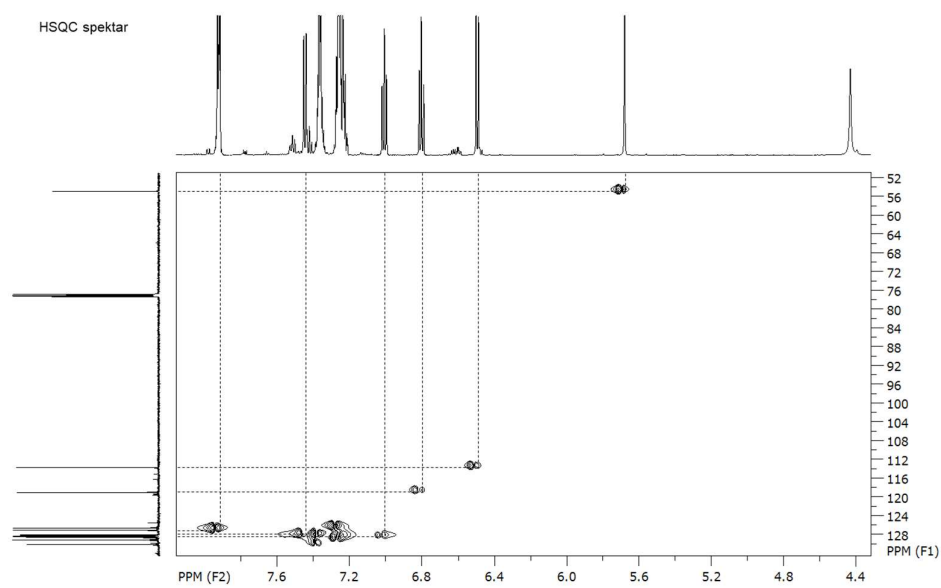
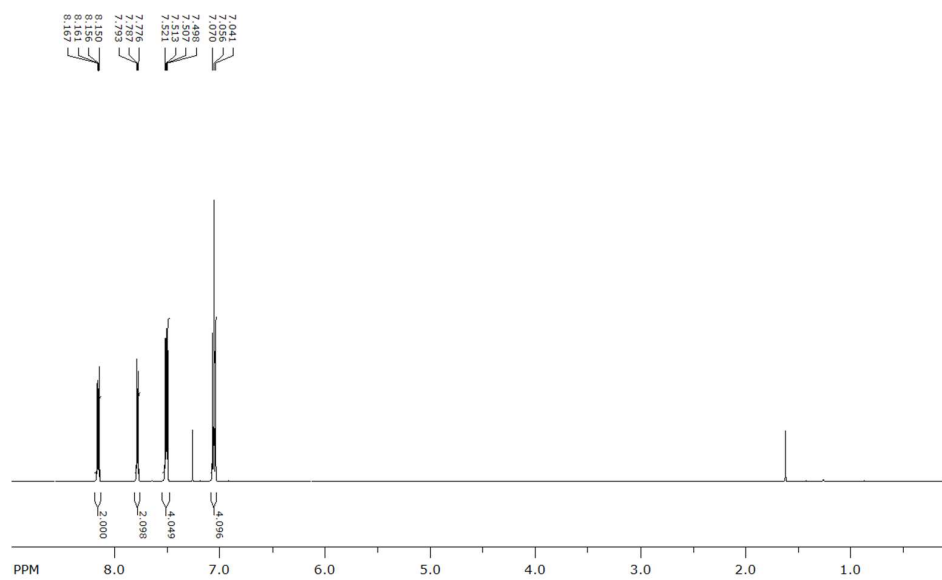


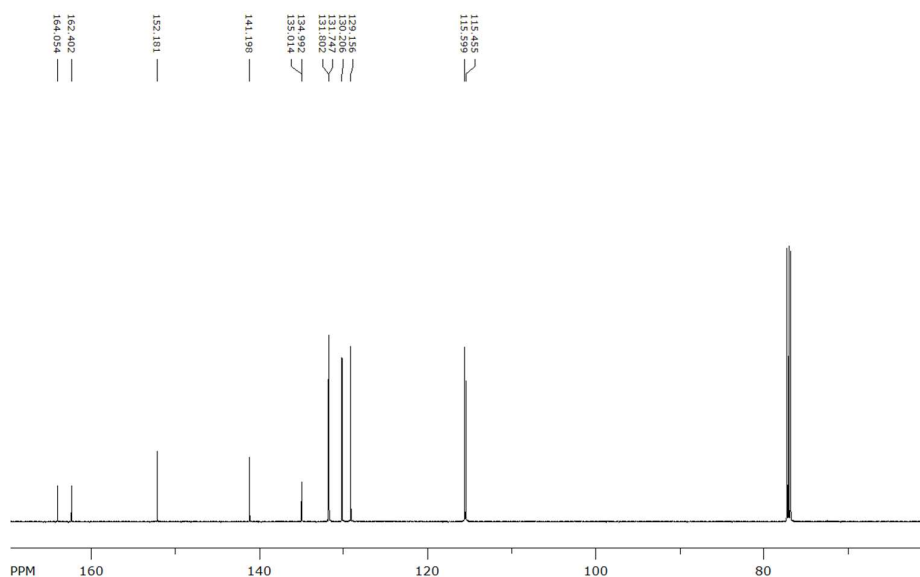
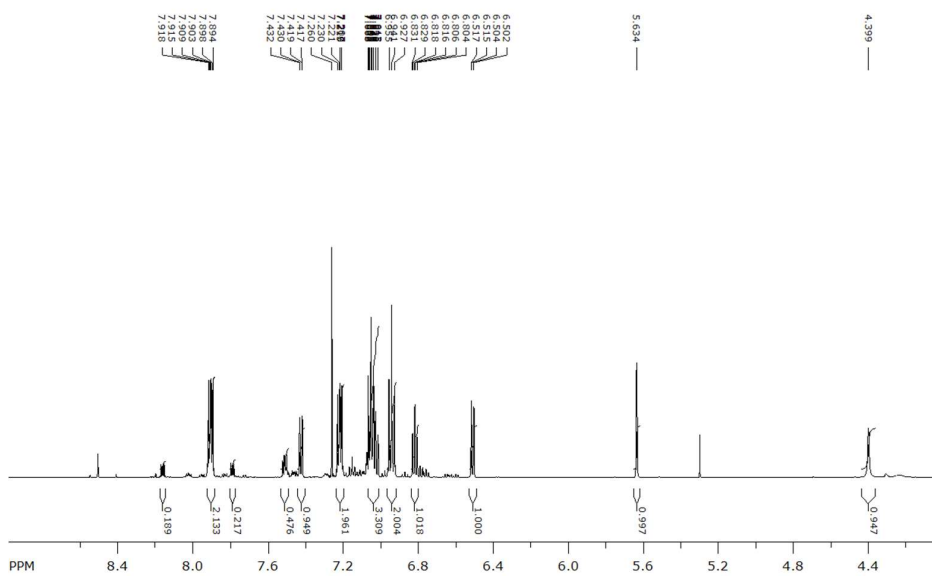
Slika D2.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar 2-fenilkinoksalina (**3a**)

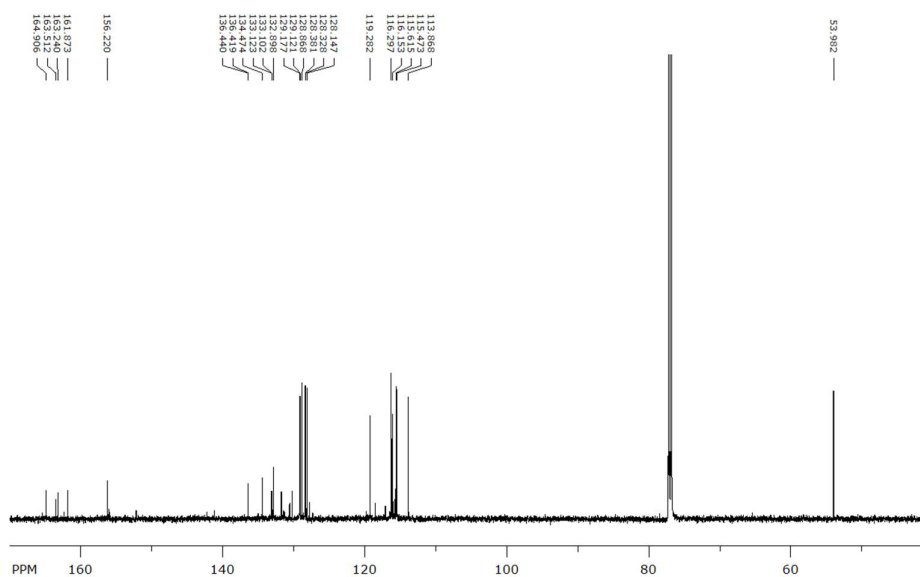
Slika D3. <sup>1</sup>H NMR spektar benzoina (**2b**)Slika D4. <sup>13</sup>C NMR spektar benzoina (**2b**)



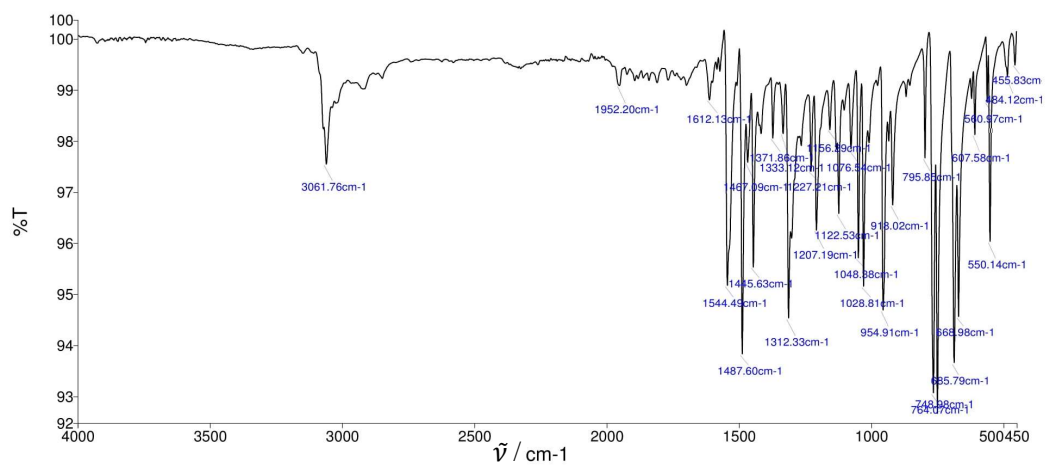


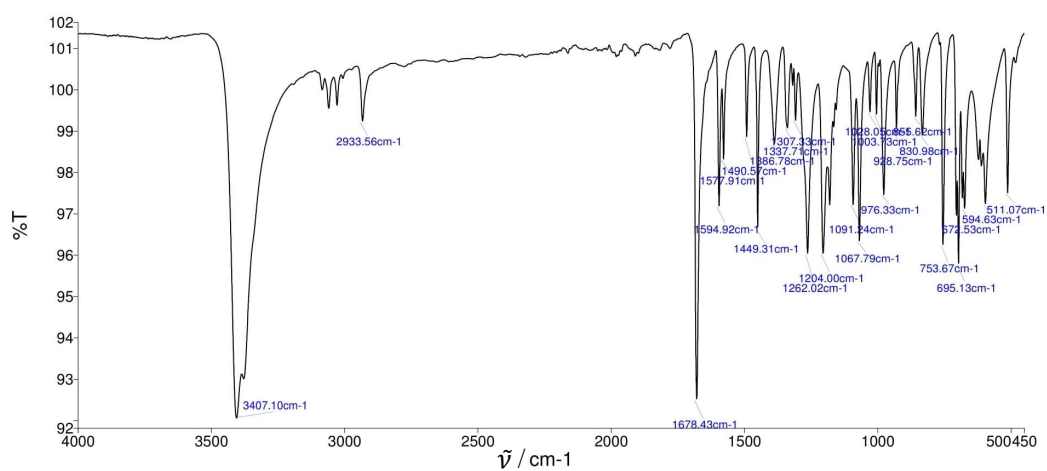
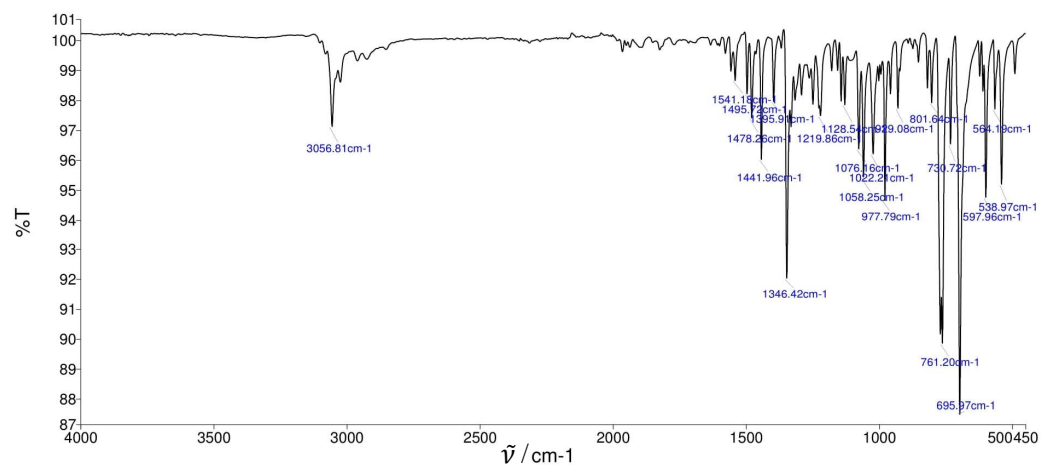
Slika D9. HSQC NMR spektar 1,2-dihidro-2,3-difenilkinoksalina (**4b**)Slika D10.  $^1\text{H}$  NMR spektar 2,3-di(4-fluorfenil)kinoksalina (**3c**)

Slika D11.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar 2,3-di(4-fluorfenil)kinoksalina (**3c**)Slika D12.  $^1\text{H}$  NMR spektar 1,2-dihidro-2,3-di(4-fluorfenil)kinoksalina (**4c**)

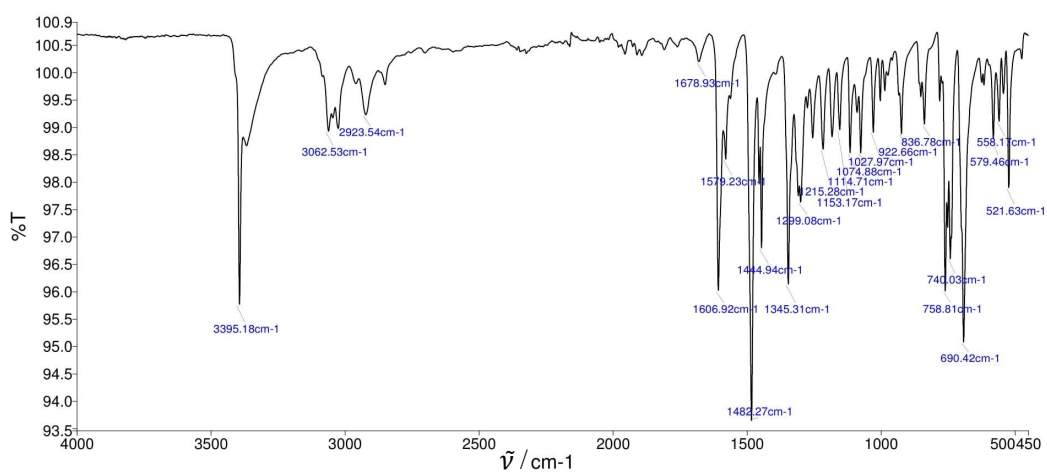
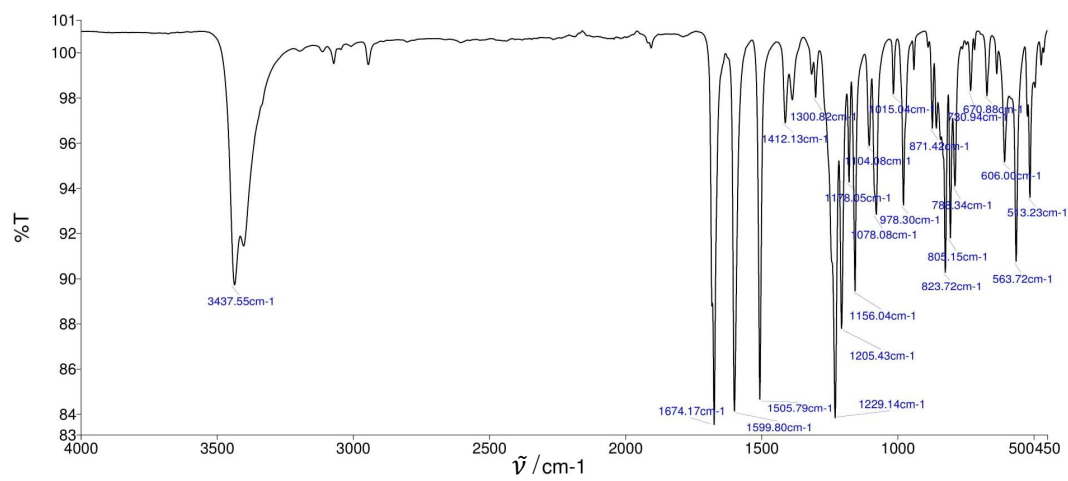
Slika D13.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar 1,2-dihidro-2,3-di(4-fluorofil)kinoksalina (**4c**)

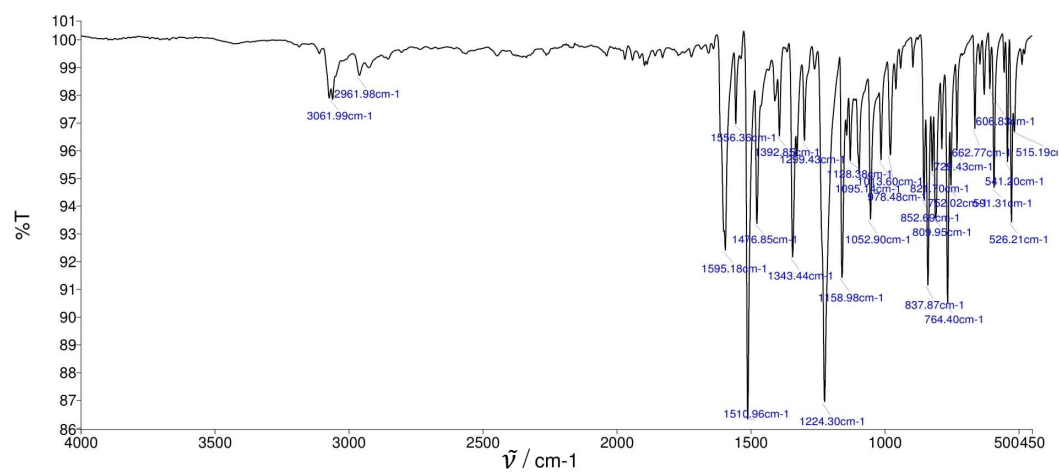
## 8.2. IR spektri

Slika D14. IR spektar 2-fenilkinoksalina (**3a**)

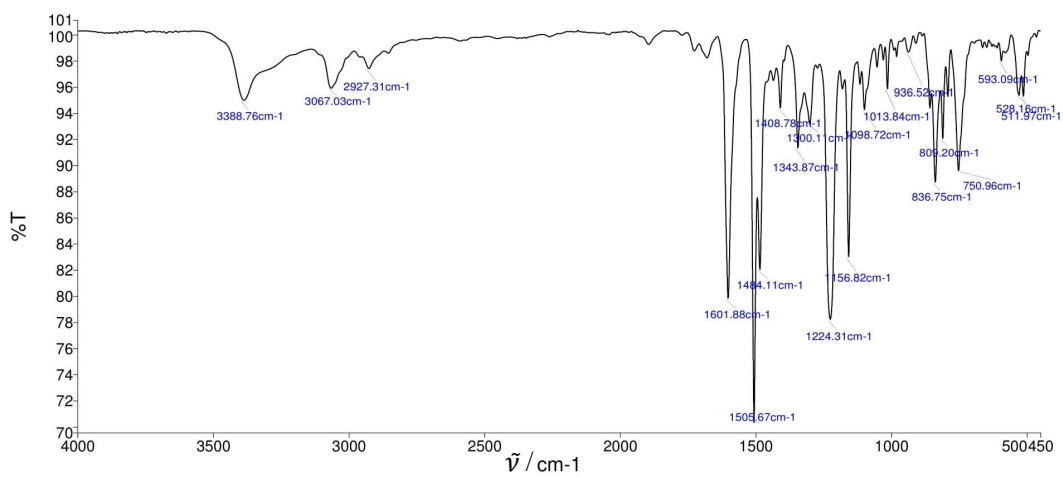
Slika D15. IR spektar benzoina (**2b**)Slika D16. IR spektar 2,3-difenilkinoksalina (**3b**)



Slika D17. IR spektar 1,2-dihidro-2,3-difenilkinoksalina (**4b**)Slika D18. IR spektar 4,4'-difluorbenzoina (**2c**)



Slika D19. IR spektar 2,3-di(4-fluorfenil)kinoksalina (3c)



Slika D20. IR spektar 1,2-dihidro-2,3-di(4-fluorfenil)kinoksalina (4c)

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Stjepan Dorić

Datum rođenja: 12. kolovoza 1995.

Mjesto rođenja: Osijek

### Obrazovanje

2002.–2010. Osnovna škola „Retfala“, Osijek

2010.–2014. Prva gimnazija, Osijek

2014.–2019. Preddiplomski sveučilišni studij Kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2019. Diplomski sveučilišni studij Kemija, istraživački smjer, grane: analitička i organska kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

### Nagrade i priznanja

2018. Rektorova nagrada za „Kinetičko proučavanje kiselinski katalizirane redukcije nitrobenzena“

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2015.–2019. Otvoreni dani kemije

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

Usmeno izlaganje na V. Simpoziju Studenata Kemičara 27. listopada 2018. (S. Dorić, H. Dumić „Kinetičko proučavanje kiselinski katalizirane redukcije nitrobenzena“)