Sinteza, karakterizacija i konformacijska analiza novih derivata aromatskih trinitrozo i azo spojeva

Pisačić, Mateja

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:616454

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Mateja Pisačić

SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I KONFORMACIJSKA ANALIZA NOVIH DERIVATA AROMATSKIH TRINITROZO I AZO SPOJEVA

Diplomski rad

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

Zagreb, 2017.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivane Biljan i doc. dr. sc. Ivana Kodrina.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta HRZZ pod nazivom Organic molecules in condensed phase: interactions and modeling (7444).

Zahvale

Mojim dragim mentorima, doc. dr. sc. Ivani Biljan i doc. dr. sc. Ivanu Kodrinu, ponajprije hvala na izboru zanimljive teme i stručnom vodstvu. Neizmjerno veliko hvala na strpljenju, podršci, savjetima, izdvojenom vremenu i svoj pruženoj pomoći prilikom izrade eksperimentalnog i pisanog dijela ovog rada, ali i šire.

Zahvaljujem svim članovima Zavoda za organsku kemiju na susretljivosti i ugodnoj radnoj atmosferi, a posebice prof. dr. sc. Hrvoju Vančiku na korisnim raspravama i savjetima. Petru Bibuliću, mag. chem., hvala na strpljenju i pruženoj nesebičnoj pomoći kad god je trebalo.

Mojoj predivnoj prijateljici Barbari… Hvala što vjeruje u mene, što me bodri i uvijek pronađe prave riječi kad su najpotrebnije.

Zahvaljujem svim prijateljima i kolegama na nezaboravnim druženjima, a posebice Ani i Barbari B. na odličnom raspoloženju prilikom izrade ovog rada.

Na kraju, ponajviše hvala predivnim roditeljima, majci Marijanki i ocu Siniši, te sestrama Vjeri i Maji na bezuvjetnoj ljubavi, potpori i razumijevanju kroz sve ove godine.

Mateja Pisačić

Sadržaj

SAŽETAK ..... **VI**

ABSTRACT ..... **VII**

§ 1. UVOD **8**

§ 2. LITERATURNI PREGLED **10**

2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi **10**

2.1.1. Svojstva aromatskih C-nitrozo spojeva *10*

2.1.2. Sinteza aromatskih C-nitrozo spojeva *12*

2.1.3. Spektroskopske metode za strukturnu karakterizaciju aromatskih C-nitrozo spojeva *13*

2.1.4. Aromatski dinitrozo i polinitrozo spojevi *15*

2.1.5. Kinetika reakcije dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju *18*

2.2. Aromatski azo spojevi **22**

2.2.1. Svojstva aromatskih azo spojeva *22*

2.2.2. Sinteza aromatskih azo spojeva *23*

2.3. Kovalentno-organske mreže **25**

2.4. Konformacijska analiza **28**

2.4.1. Molekularna mehanika *28*

2.4.2. Teorija funkcionala gustoće *30*

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO **32**

3.1. Priprava i karakterizacija aromatskih nitrozo i azo spojeva **32**

*3.1.1. Priprava 1,3,5- tris(4-nitrozofenil)benzena (**1**)* *32*

*3.1.2. Priprava aromatskih azo spojeva **2-6*** *33*

3.1.2.1. Priprava azo spoja **2** 34

3.1.2.2. Priprava azo spoja **3** 35

3.1.2.3. Priprava azo spoja **4** 35

3.1.2.4. Priprava azo spoja **5** 36

3.1.2.5. Priprava azo spoja **6** 37

3.1.3. Difrakcija rentgenskog zračenja na praškastom uzorku *37*

3.2. Fotoliza spoja 1 pri kriogenim uvjetima **38**

3.3. Kinetička mjerenja **38**

3.4. Konformacijska analiza modelnih spojeva molekularno-mehaničkim metodama **39**

3.5. Optimizacija odabranih geometrija kvantno-mehaničkim metodama **42**

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA **43**

4.1. Aromatski trinitrozo spoj 43
*4.1.1. Priprava i karakterizacija spoja **1** 43*
*4.1.2. Kriogena fotoliza spoja **1** u čvrstom stanju 45*
*4.1.3. Kinetika repolimerizacije monomernog oblika spoja **1** u čvrstom stanju 46*
4.2. Aromatski azo spojevi 51
4.3. Konformacijska analiza modelnih spojeva 54
4.3.1. Odabir modelnih spojeva 54
4.3.2. Odabir prikladne vrste atoma u molekularnoj mehanici za opis azodioksidne i azo veze 54
4.4. Usporedba rezultata kvantno-mehaničkih metoda 56
4.4.1. Usporedba optimiziranih geometrija s geometrijama molekula iz kristala 56
4.4.2. Usporedba energija najstabilnijih konformera kod azdioksida 59
4.4.3. Konformacijska analiza polimernih azodioksidnih i azo derivata 62
4.4.3.1. Aromatski trinitrozo spoj **1** 62
4.4.3.2. Aromatski azo spojevi **2** i **4** 67
4.4.3.3. Aromatski azo spojevi **3** i **5** 68
4.4.3.4. Aromatski azo spoj **6** 71
4.4.4. Općenite smjernice za modeliranje azodioksidnih i azo derivata modelnih spojeva 73
§ 5. ZAKLJUČAK 75
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA 77
§ 7. LITERATURNI IZVORI 79
§ 8. DODATAK VIII
§ 9. ŽIVOTOPIS XV

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I KONFORMACIJSKA ANALIZA NOVIH DERIVATA AROMATSKIH TRINITROZO I AZO SPOJEVA

Mateja Pisačić

U sklopu ovog rada provedena je sinteza, karakterizacija i konformacijska analiza novih derivata aromatskih trinitrozo i azo spojeva. Aromatski trinitrozo spoj pripravljen je reakcijom redukcije iz odgovarajućeg trinitro spoja te su IR spektroskopijom proučene fototermičke reakcije polimernog oblika u čvrstom stanju pri kriogenim uvjetima. Kinetika polimerizacije monomernog oblika trinitrozo spoja u čvrstom stanju, pripravljenog kriogenom fotodisocijacijom polimera, praćena je vremenski razlučenom IR spektroskopijom. Aromatski azo spojevi priređeni su Millsovom reakcijom između aromatskog trinitrozo spoja i aromatskih diamino spojeva te aromatskog triamino spoja i aromatskih dinitrozo spojeva. Pripravljeni spojevi karakterizirani su IR spektroskopijom te difrakcijom rentgenskih zraka na praškastom uzorku.

Dobiveni produkti proučavani su metodama računalne kemije. Na modelnim spojevima s azodioksidnom i azo vezom odabrane su molekularno i kvantno-mehaničke metode koje dobro reproduciraju njihove eksperimentalno određene geometrije. Provedena je pretraga konformacijskog prostora pretpostavljenih modela novosintetiziranih spojeva kojom su analizirane njihove optimizirane geometrije. Dane su smjernice za daljnji dizajn sličnih spojeva.

(83 stranice, 53 slike, 13 tablica, 70 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: aromatski azo spojevi, aromatski C-nitrozo spojevi, čvrsto stanje, fototermičke reakcije, kinetika, konformacijska analiza

Mentori: doc. dr. sc. Ivana Biljan
doc. dr.sc. Ivan Kodrin

Ocjenitelji:
1. doc. dr. sc. Ivana Biljan
2. doc. dr. sc. Ivan Kodrin
3. doc. dr. sc. Marijana Đaković
4. izv. prof. dr. sc. Snežana Miljanić

Zamjena: izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković

Datum diplomskog ispita: 19. rujna 2017.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CONFORMATIONAL ANALYSIS OF NEW DERIVATIVES OF AROMATIC TRINITROSO AND AZO COMPOUNDS

Mateja Pisačić

Synthesis, characterization and conformational analysis of new derivatives of aromatic trinitroso and azo compounds was performed. Aromatic trinitroso compound was prepared by reduction of trinitro derivative, and solid-state cryogenic photothermal reactions of polymeric form were studied by IR spectroscopy. Kinetics of solid-state polymerization of monomeric trinitroso compound, produced by cryogenic photodissociation of polymer, was monitored by time-resolved IR spectroscopy. Aromatic azo compounds were synthesized by Mills reaction between aromatic trinitroso compound and aromatic diamino derivatives, and aromatic triamino compound and aromatic dinitroso derivatives. Compounds were characterized by IR spectroscopy and powder X-ray diffraction.

The products were investigated by computational chemistry methods. Models with azodioxide and azo bonds were used to find molecular and quantum-mechanical methods enabling reproduction of the experimentally determined geometries. Conformational space search of the assumed models of new compounds was performed and the obtained geometries were analyzed. Guidelines for future design of similar compounds were provided.

(83 pages, 53 figures, 13 tables, 70 references, original in Croatian)

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

Keywords: aromatic azo compounds, aromatic C-nitroso compounds, conformational analysis, kinetics, photothermal reactions, solid state

Mentor: Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor
Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor

Reviewers:
1. Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor
2. Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor
3. Dr. Marijana Đaković, Assistant Professor
4. Dr. Snežana Miljanić, Associate Professor

Substitute: Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor

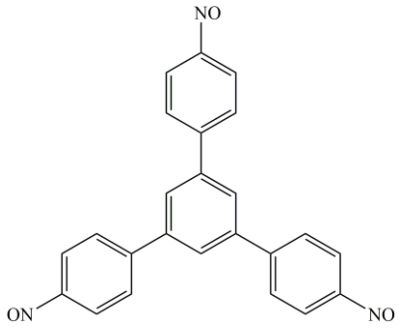
Date of exam: 19th September 2017

§ 1. UVOD

Dizajn novih materijala željenih struktura i svojstava povezivanjem prethodno dobro definiranih molekularnih građevnih podjedinica od velikog je interesa zbog mogućnosti njihove široke primjene u područjima kao što su pohrana plinova i energije, kataliza, optička elektronika i slično.[1,2] Aromatski C-nitrozo spojevi mogu udruživanjem preko azodioksidnih veza tvoriti dimerne, odnosno oligomerne i polimerne strukture.[3] Također, pokazano je da mogu poslužiti kao dobar model za proučavanje niza kemijskih fenomena i koncepata kao što su reakcijski mehanizmi u čvrstom stanju, selektivnost, fotokromizam i samoudruživanje. Polimerizacija aromatskih C-nitrozo spojeva s dvije ili više nitrozo skupina mogla bi se upotrijebiti za pripravu novih kovalentno povezanih uređenih struktura.

Aromatski azo spojevi nalaze primjenu u područjima kao što su industrija pigmenata i boja, kao dodaci prehrani, indikatori te lijekovi.[4] Visoka kemijska i termička stabilnost, te postojanje dva izomerna oblika, *E*- i *Z*-, karakteristike su aromatskih azo spojeva koje se mogu iskoristiti u dizajnu novih funkcionalnih materijala.[5] Svojstvo reverzibilne izomerizacije između *E*- i *Z*- oblika, koja se može potaknuti ozračivanjem, moglo bi se primijeniti u molekularnoj elektronici za dizajn „uključi-isključi“ prekidača te u biološkim procesima za modifikaciju aktivnosti enzima.

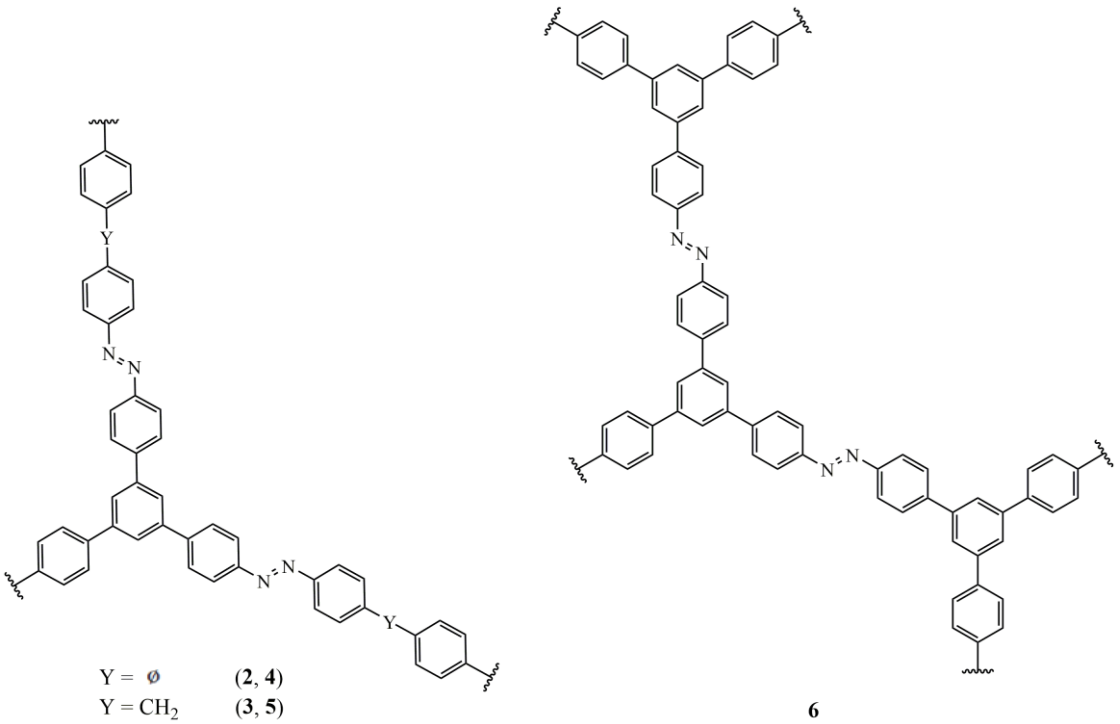
Cilj ovog rada bila je sinteza, karakterizacija i konformacijska analiza novih derivata aromatskih trinitrozo i azo spojeva. Sintetiziran je aromatski trinitrozo spoj, 1,3,5-tris-(4-nitrozofenil)benzen (**1**) (Slika 1) te su IR spektroskopijom proučene fototermičke reakcije polimernog oblika spoja **1** u čvrstom stanju pri kriogenim temperaturama. Nadalje, istražena je i kinetika polimerizacije monomernog oblika trinitrozo spoja u čvrstom stanju, pripravljenog kriogenom fotolizom polimera, pomoću vremenski razlučene IR spektroskopije. Također, sintetizirani su aromatski azo spojevi (**2**–**6**) (Slika 2) reakcijama odgovarajućih aromatskih nitrozo i amino derivata u kiselim uvjetima.



1

Slika 1. Struktura 1,3,5-tris-(4-nitrozofenil)benzena (spoj **1**).

Kako bi se dobio bolji uvid u povezivanje molekula novopriređenih derivata provedena je konformacijska analiza modelnih geometrija pretpostavljenih na temelju literaturno poznatih podataka o strukturama sličnih spojeva. Ispitano je nekoliko molekularno i kvantno-mehaničkih metoda kako bi se odredio prikladan računski model. Usporedbom geometrija najstabilnijih konformera modelnih spojeva predložene su smjernice za daljnje istraživanje koje bi obuhvatilo proučavanje konformacijski rigidnih sustava u dizajnu derivata s azodioksidnim i azo vezama.



Slika 2. Sintetizirani aromatski azo spojevi **2**–**6**.

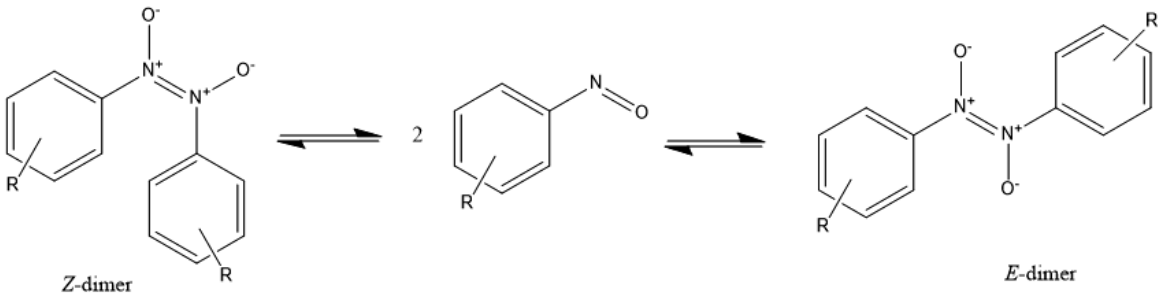
§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi

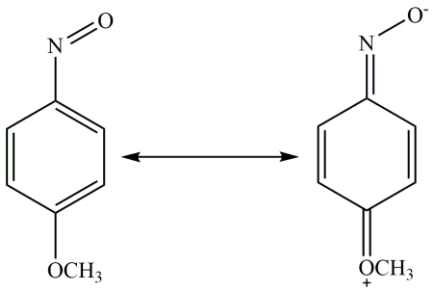
2.1.1. Svojstva aromatskih C-nitrozo spojeva

Nitrozobenzen, roditeljski aromatski C-nitrozo spoj, prvi je sintetizirao Adolf Baeyer 1874. godine.[3] Od tada je priređen čitav niz aromatskih i alifatskih C-nitrozo spojeva. Nitrozo skupina može sudjelovati kao nukleofil i elektrofil u kemijskim reakcijama. Ambivalentna priroda nitrozo skupine posebno se ističe u procesu dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva. Prilikom dimerizacije, jedna nitrozo skupina djeluje kao nukleofil, dok je druga meta nukleofilnog napada pri čemu nastaje azodioksidna veza. Shodno tome, aromatski C-nitrozo spojevi mogu se pojaviti u dva oblika, kao monomeri koji su obično zelene ili plave boje, te kao dimeri, azodioksidi, koji su bijeli ili žuti. Azodioksidna veza je po svojoj jakosti između vodikove i kovalentne veze, a dimerizacijom aromatskih C-nitrozo spojeva mogu nastati dimeri *E*- ili *Z*-konfiguracije.

U otopini postoji ravnoteža između monomernog te *E*- i *Z*-dimernog oblika aromatskog C-nitrozo spoja, pri čemu je ravnoteža kod sobne temperature pomaknuta na stranu monomera (Slika 3). Hlađenjem otopine ravnoteža se pomiče na stranu dimernog oblika.[6] U čvrstom stanju većina aromatskih C-nitrozo spojeva kristalizira u obliku dimera, pri čemu je kod većine spojeva preferirano nastajanje *E*-azodioksida. Također je poznato da ukoliko se u *para*-položaju relativno prema nitrozo skupini nalazi jaki π-elektrondavateljski supstituent (npr. metoksi ili amino skupina) aromatski C-nitrozo spoj će i u čvrstom stanju biti prisutan u obliku monomera. Takvo ponašanje tumači se velikim doprinosom kinoidne strukture rezonantnoj stabilizaciji (Slika 4).



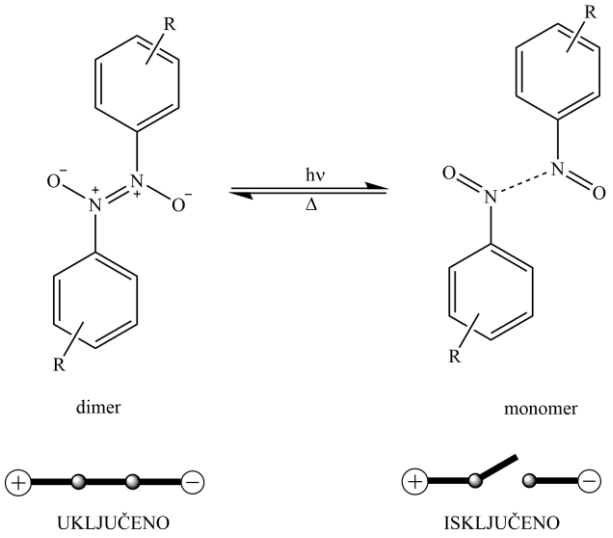
Slika 3. Monomer-dimer ravnoteža aromatskih C-nitrozo spojeva.



Slika 4. Rezonantne strukture *p*-metoksinitrozobenzena.

Reakcijom dva derivata nitrozobenzena s različitim supstituentima u *p*- ili *m*-položaju mogu nastati miješani dimeri (ili heterodimeri) u čvrstom stanju i otopini.[7,8] Mogućnost stvaranja heterodimera i selektivnost u takvim reakcijama različita je u otopini i čvrstom stanju što ukazuje na utjecaj rasporeda molekula u kristalnoj rešetci na nastajanje azodioksida (topokemijski efekt). Također, pokazano je da nastajanje heterodimera u čvrstom stanju može biti potaknuto i mehanokemijskim mljevenjem.[9]

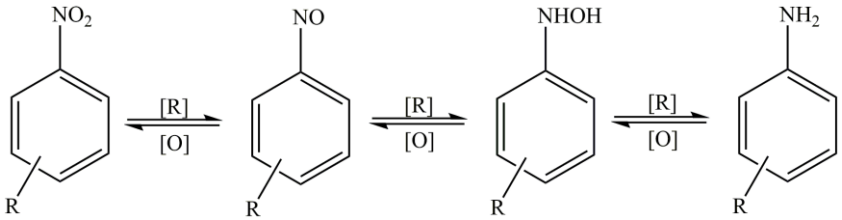
Fotokromni i termokromni učinak u čvrstom stanju su važna svojstva koja pokazuju aromatski C-nitrozo spojevi. Ako se dimer pri kriogenim uvjetima ozrači UV svjetlom, dolazi do fotodisocijacije, odnosno cijepanja azodioksidne veze te nastanka monomernog oblika. Postupnim povišenjem temperature molekule monomera ponovno dimeriziraju.[10] Fotolitička disocijacija te termička dimerizacija mogu se ponoviti više puta te takve reakcije zapravo predstavljaju „uključi-isključi“ sustave s potencijalnom mogućom u područjima kao što su nanoelektronika i molekulska logika (Slika 5).



Slika 5. Fototermički upravljano stvaranje i cijepanje kemijske veze: molekulski prekidač „UKLJUČI-ISKLJUČI“.

2.1.2. Sinteza aromatskih C-nitrozo spojeva

Do danas je razvijeno mnogo metoda priprave aromatskih C-nitrozo spojeva. Sintezu aromatskih C-nitrozo spojeva moguće je provesti izravnom supstitucijom vodika ili nekih funkcionalnih skupina nitrozo skupinom, adicijom nitrozil-halogenida na ugljik-ugljik dvostruku vezu te elektrokemijskim i fotokemijskim metodama.[11] Najčešće korištene metode priprave aromatskih C-nitrozo spojeva temelje se na redukciji odgovarajućeg nitro spoja, odnosno blagoj oksidaciji odgovarajućeg amina (Slika 6). Pritom je potrebno pomno odabrati reakcijske uvjete kako bi se reakcija zaustavila na nitrozo spoju te kako bi se smanjio broj neželjenih produkata.



Slika 6. Priprava aromatskih C-nitrozo spojeva redukcijom odgovarajućeg nitro odnosno oksidacijom amino derivata.

Oksidacijske metode priprave aromatskih C-nitrozo spojeva često se koriste zbog velikog raspona dostupnih reagensa za oksidaciju polaznih amina. Pritom je jako važno kontrolirati reakciju oksidacije te izabrati pogodan oksidans kako bi se spriječila oksidacija polaznog amina do nitro spoja. Carova kiselina, odnosno peroksomonosumporna kiselina (H_2SO_5),[12] *m*-klorperoksobenzojeva kiselina,[13] kalijev permanganat[14,15] i peroctena kiselina[16] samo su neka od često korištenih oksidacijskih sredstava. Na malim skalama, do otprilike 10 mmol, najbolji prinosi dobivaju se korištenjem vodikovog peroksida uz prisutnost renija, volframa i molibdena.[11] Na većim skalama najbolji rezultati su dobiveni primjenom smjese kalijeva peroksohidrogensulfata, kalijeva hidrogensulfata i kalijeva sulfata ($2KHSO_5 \times KHSO_4 \times K_2SO_4$), poznatije pod komercijalnim imenom *Oxone*®.[17] Pritom se, oksidacija korištenjem *Oxonea*® može, osim u otopini, provoditi i u čvrstom stanju odnosno mehanokemijski.[18]

Ukoliko se kao polazni spoj za sintezu derivata nitrozobenzena koristi odgovarajući nitro spoj, govorimo o redukcijskim metodama. Redukcijska metoda priprave aromatskih C-nitrozo spojeva sastoji se od dva koraka. Najprije se nitro spoj prevodi u *N*-fenilhidroksilamin uz korištenje odgovarajućeg redukcijskog sredstva (metala, metalnog amalgama ili metalnog oksida), a zatim se u drugom koraku oksidira do nitrozo spoja. Za oksidaciju *N*-fenilhidroksilamina se najčešće koristi željezov(III) klorid ili kalijev bikromat. Moguće je provesti i direktnu redukciju, u samo jednom koraku, što se najčešće provodi uz korištenje barijevog oksida ili natrijevih, kalijevih, kalcijevih, stroncijevih, magnezijevih, cinkovih i aluminijevih amalgama u suhim organskim otapalima.[19]

2.1.3. Spektroskopske metode za strukturnu karakterizaciju aromatskih C-nitrozo spojeva

Za strukturnu karakterizaciju monomernih i dimernih oblika aromatskih C-nitrozo spojeva najviše se koriste IR, NMR i UV/VIS spektroskopija.

Najčešće korištena metoda za strukturnu analizu aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju jest IR spektroskopija. U IR spektru javlja se nekoliko vrpci karakterističnih za monomerni te *E*- i Z-dimerni oblik aromatskih C-nitrozo spojeva (Tablica 1).[20]

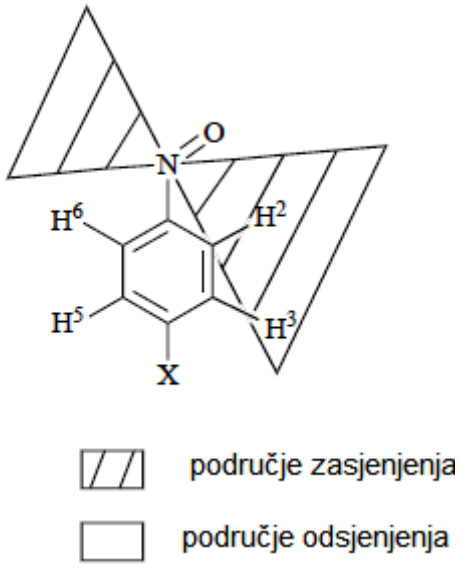
Tablica 1. Karakteristične vrpce vibracija monomera te *E*- i *Z*-dimera aromatskih C-nitrozo spojeva.[20]

Oblik aromatskog C-nitrozo spoja	Način vibracije i valni broj / cm^{-1}
monomer	istezanje –N=O veze 1490-1510 istezanje –C–N veze 1100-1150
E-dimer	asimetrično istezanje ON=NO veze 1250-1300
Z-dimer	simetrično istezanje ON=NO veze 1380-1400 asimetrično istezanje ON=NO veze 1405-1415

UV/VIS spektroskopija koristi se za proučavanje aromatskih C-nitrozo spojeva u otopini. Tri su apsorpcijska maksimuma prisutna u spektru nitrozobenzena u organskom otapalu. Maksimumi u ultraljubičastom dijelu spektra pri 280 i 305 nm pripisuju se $\pi \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \pi^*$ prijelazu neveznih elektronskih parova kisikovog atoma. Apsorpcijski maksimum u vidljivom dijelu spektra pri 730 nm odgovara $n \rightarrow \pi^*$ prijelazu koji potječe od pobude neveznog elektronskog para dušikovog atoma u protuveznu π^*orbitalu.[3]

Tehnike spektroskopije NMR pogodne su za proučavanje struktura i molekulskih interakcija aromatskih C-nitrozo spojeva u otopini i čvrstom stanju.[6] Budući da su pri sobnoj temperaturi u otopini prisutni pretežno monomerni oblici, takvi NMR spektri su relativno jednostavni. Međutim, sniženjem temperature otopine pojavljuju se i *E*- i *Z*-dimeri nitrozo spojeva što spektre čini složenijima. Osim toga, sniženje temperature otopine na oko 170 K dovodi do usporavanja rotacije nitrozo skupine oko C–N veze te se može opaziti utjecaj zasjenjenja i odsjenjenja pojedinih vodikovih atoma u benzenskom prstenu. *Ortho*-vodici u *syn*-položaju s obzirom na nitrozo skupinu su značajno zasjenjeni, dok su oni u *anti*-položaju izrazito odsjenjeni (Slika 7).

Za razlikovanje homo- i heterodimera nitrozobenzena u čvrstom stanju te za proučavanje stupnja polimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva koji sadrže više nitrozo skupina na benzenskom prstenu može se koristiti spektroskopija NMR u čvrstom stanju (^{13}C CP-MAS).[7,8]



Slika 7. Utjecaj zasjenjenja nitrozo skupine kod aromatskih C-nitrozo spojeva.[6]

2.1.4. Aromatski dinitrozo i polinitrozo spojevi

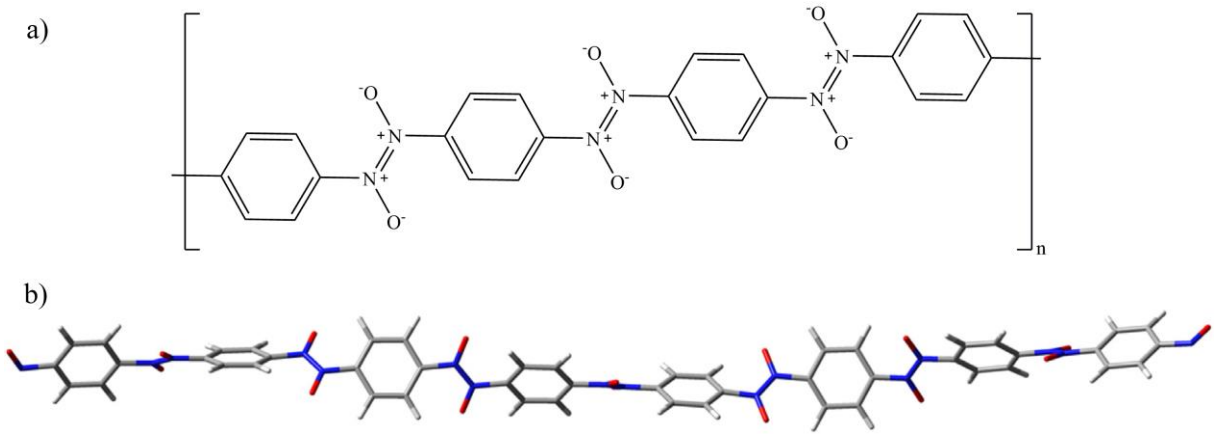
Uvođenje dodatnih nitrozo skupina u molekule može dovesti do nastajanja aromatskih dinitrozo, odnosno polinitrozo spojeva.[21] Ovakvi spojevi u čvrstom stanju mogu tvoriti polimerne strukturne motive nastale povezivanjem preko azodioksidnih veza. Ukoliko u molekuli postoje dvije nitrozo skupine, govorimo o dinitrozo spojevima. Aromatske dinitrozo spojeve možemo podijeliti u tri skupine:

1. spojevi u kojima nitrozo skupine nisu u međusobnoj interakciji
2. spojevi u kojima postoje intramolekulske interakcije između nitrozo skupina pri čemu dolazi do nastajanja cikličkih *Z*-azodioksida ili benzofuroksana
3. spojevi u kojima dolazi do intermolekulske reakcije između dviju ili više molekula stvaranjem *E*- ili *Z*-azodioksidnih veza, odnosno do nastajanja dimernih, oligomernih ili polimernih struktura.

Posebno zanimljiva je posljednja skupina spojeva kod kojih dolazi do međusobne interakcije među molekulama, pri čemu nastaju višestruke azodioksidne veze. Reverzibilna dimerizacija pri blagim uvjetima omogućuje potencijalnu primjenu aromatskih dinitrozo i polinitrozo spojeva u područjima kao što su nanoelektronika i molekularna logika. Također, mogućnost stvaranja polimernih struktura kao i kovalentno-organskih mreža (COF, engl. *covalent-organic frameworks*) visoke uređenosti omogućuje sintezu novih funkcionalnih

materijala. Ovisno o broju i razmještaju nitrozo skupina mogu nastati jednodimenzijske (1D), dvodimenzijske (2D) i trodimenzijske (3D) polimerne strukture.[22]

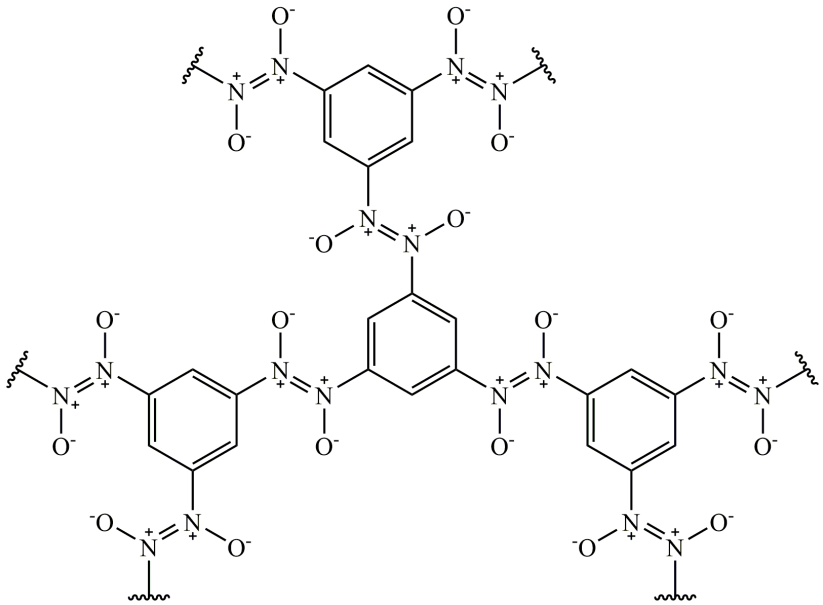
Povezivanje molekula 1,4-dinitrozobenzena intermolekulskom reakcijom nitrozo skupina jednostavan je primjer stvaranja lančastih, 1D polimernih struktura (Slika 8).[23]



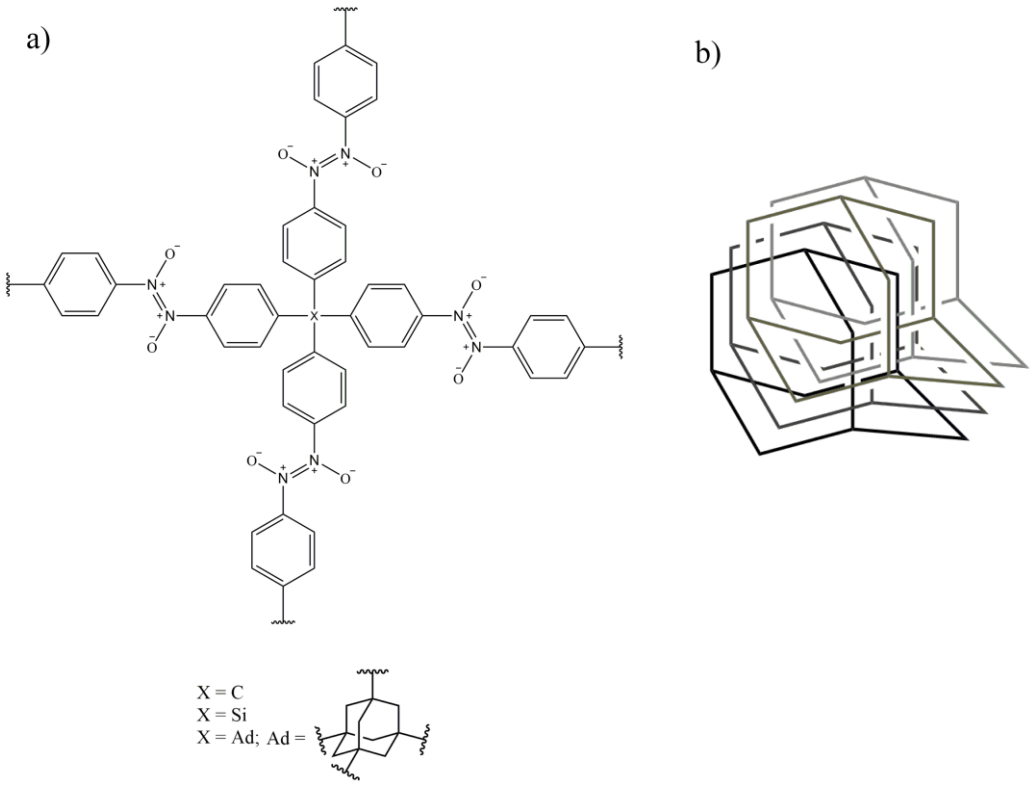
Slika 8. a) Polimerna struktura 1,4-dinitrozobenzena i b) 1D oktamerna struktura 1,4-dinitrozobezena dobivena računalnim metodama.[23]

Ukoliko bi se na benzen uvela još jedna nitrozo skupina kao kod 1,3,5-trinitrozobenzena moglo bi doći do stvaranja 2D polimernih mreža (Slika 9). Na sličan način je u literaturi opisano nastajanje 2D kovalentno-organskih mreža povezivanjem molekula pomoću imino veze.[24]

Nedavno je Wuest sa suradnicima sintetizirao tri nova tetranitrozo spoja u kojima su nitrozo skupine usmjerene u vrhove tetraedra.[22] Polimerizacijom tetranitrozo spojeva preko *E*-azodioksidnih veza nastaju 3D kovalentno-organske mreže kojima je rješavanjem strukture iz monokristala određena dijamantoidna struktura (Slika 10).



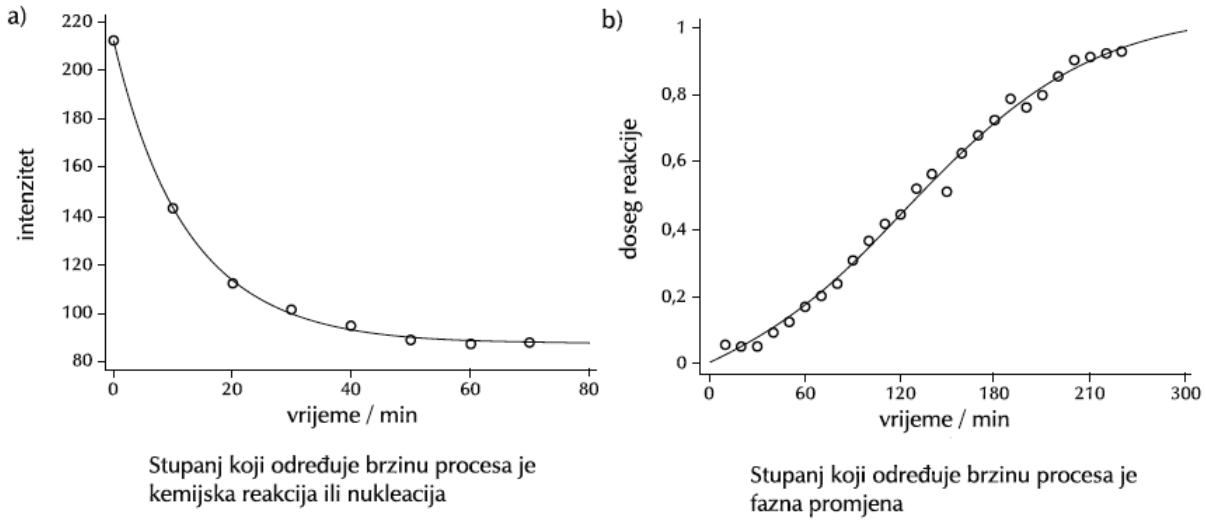
Slika 9. Pretpostavljena polimerna struktura 1,3,5-trinitrozobenzena.



Slika 10. a) Polimerna struktura tetranitrozo spojeva; b) prikaz slojevite dijamandoidne strukture monokristalnih tetranitrozo spojeva.

2.1.5. Kinetika reakcije dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju

Reakcije u čvrstom stanju mogu se razmatrati kao odvijanje dviju promjena, kemijske reakcije, odnosno kidanja i nastajanja kemijskih veza te fazne promjene u kristalnoj strukturi koja uključuje nastajanje jedne ili više novih čvrstih faza.[25] Iz tog razloga, mehanizmi reakcija u čvrstom stanju ne mogu se tumačiti pomoću klasičnih pristupa jer ključnu ulogu u njihovoj kinetici kao i na strukturu samog produkta ima fazna promjena. Odabirom pogodne metode može se pratiti pojedina promjena. Za praćenje fazne promjene prikladna je vremenski razlučena kristalografija praha, dok je vremenski razlučena IR spektroskopija pogodna metoda za praćenje kemijske reakcije. Prilikom praćenja kemijske reakcije mjeri se promjena intenziteta karakteristične vrpce koja odgovara vibraciji određene skupine produkta (kod *E*-azodioksida to je asimetrično istezanje ON=NO veze, koje se pojavljuje u spektralnom području oko 1260 cm^{-1}, a kod *Z*-azodioksida simetrično i asimetrično istezanje ON=NO veze koje se pojavljuje u spektralnom području oko 1380 odnosno 1410 cm^{-1}).[26,27] Ovisno koji proces dominira, moguće je opaziti dva oblika kinetičke krivulje. Ukoliko je oblik kinetičke krivulje eksponencijalan tada je korak koji određuje brzinu kemijska reakcija ili nukleacija, dok sigmoidalna krivulja ukazuje na to da je brzina reakcije određena faznom promjenom (Slika 11).

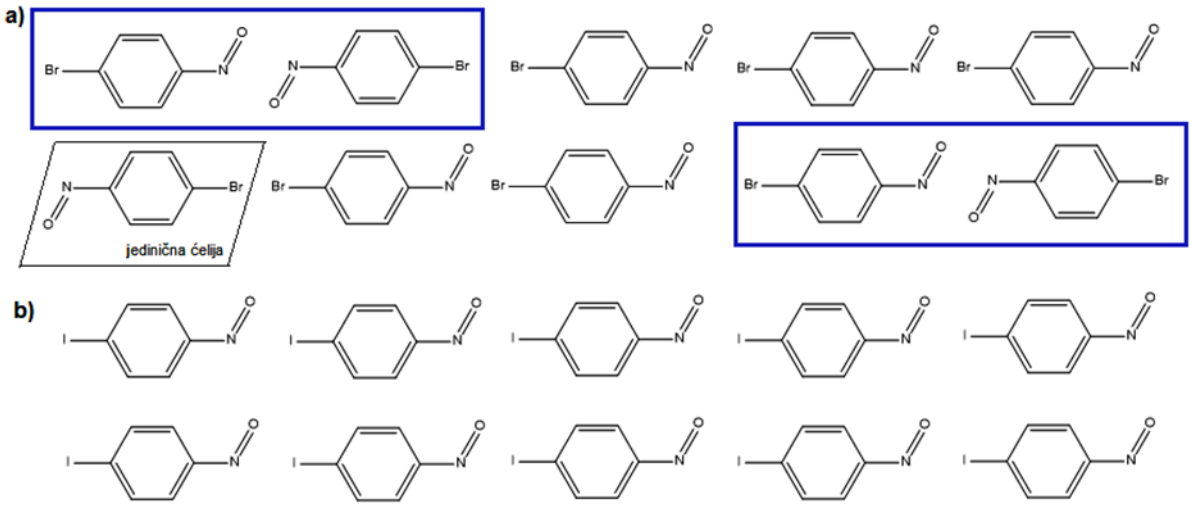


Slika 11. Kinetičke krivulje za procese u čvrstom stanju u kojem brzinu određuje (a) kemijska reakcija ili nukleacija i (b) fazna promjena.[25]

Preduvjet za promatranje kinetike reakcije dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju je postojanje kristala monomera i uvjeta pri kojima reakcija traje dovoljno dugo da bi se mogla precizno pratiti brzina nastajanja dimera. Kristale monomera moguće je prirediti na nekoliko načina:

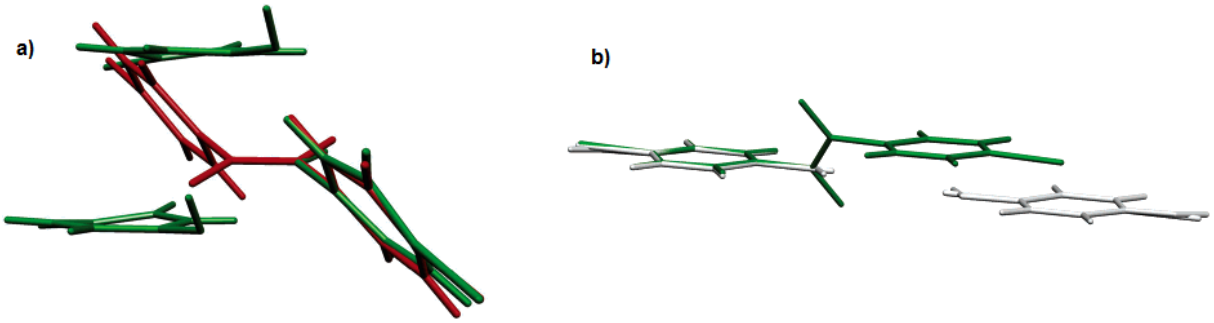
1. sublimacijom
2. kriogenom fotolizom dimera
3. kriogenom depozicijom para monomera na pločicu cezijeva jodida.

p-Supstituirani nitrozobenzeni sublimacijom daju kristale monomera koji na sobnoj temperaturi spontano dimeriziraju, ali takvom brzinom da se može pratiti kinetika nastajanja azodioksidne veze IR spektroskopijom te vremenski razlučenom kristalografijom praha. Svježe sublimirani *p*-bromnitrozobenzen lako dimerizira na sobnoj temperaturi zbog povoljne orijentacije molekula odnosno blizine susjednih nitrozo skupina u kristalnoj rešetci (Slika 12a), dok je reakcija dimerizacije sublimiranog *p*-jodnitrozobenzena vrlo spora i sa zanemarivim prinosom. Razlog tome je nepovoljna orijentacija molekula *p*-jodnitrozobenzena u kristalnoj rešetci za dimerizaciju budući da su nitrozo skupine u susjedstvu atoma joda te ne može doći do nastanka azodioksidne veze između atoma dušika (Slika 12b).[28]



Slika 12. Prikaz rasporeda molekula u sublimiranom a) *p*-bromnitrozobenzenu i b) *p*-jodnitrozobenzenu. Plavo zakružene molekule u povoljnom su položaju za nastajanje azodioksidne veze.[28]

Ukoliko se nitrozo monomeri priprave fotolizom dimernog uzorka pomoću UV svjetla pri kriogenim uvjetima, reakcija dimerizacije je znatno brža nego nakon sublimacije. Razlog tome je povoljnije pakiranje molekula monomera nakon fotolize za reakciju dimerizacije. Fotolizom stabilnog monokristala dimera *p*-bromnitrozobenzena pri 100 K, koja se provodila 9 sati u difraktometru, nastao je metastabilni monokristal monomera *p*-bromnitrozobenzena (engl. *single-crystal-to-single-crystal transformation*).[27] Kristalna struktura nastalog monokristala monomera pokazala je da dušikovi atomi nakon cijepanja azodioksidne veze ostaju na udaljenosti od samo 2,30 Å tj. 23,3 % bliže nego što iznosi zbroj njihovih van der Waalsovih radijusa. Bliski kontakti susjednih dušikovih atoma nitrozo skupina u *in situ* pripravljenim kristalima monomera razlog su brze ponovne dimerizacije već pri vrlo niskim temperaturama od otprilike 170 K (Slika 13).



Slika 13. a) Usporedba kristalnih struktura dimera, reaktanta (crvene boje) i monomera, produkta (zelene boje) *p*-bromnitrozobenzena; b) usporedba kristalnih struktura sublimiranog monomera, reaktanta (sive boje) i dimera, produkta (zelene boje) *p*-bromnitrozobenzena.[27]

Utjecaj topokemije na brzinu kemijske reakcije dimerizacije ispitan je kod *p*-halogennitrozobenzena.[29] Monomer *p*-bromnitrozobenzena priređen je na tri različita načina: sublimacijom, kriogenom fotolizom dimera i depozicijom para monomera na pločicu cezijevog jodida pri kriogenim uvjetima. Energija aktivacije dobivena mjerenjem kinetike dimerizacije *p*-bromnitrozobenzena pri nekoliko temperatura nakon sublimacije približno je jednaka onoj dobivenoj u otopini, što ukazuje da je pokretljivost monomernih jedinica u kristalu i na njegovoj površini približno jednaka kao i u otopini. Za razliku od monomera priređenih sublimacijom kod kojih je topokemijski uvjet samo djelomično ispunjen, kod onih priređenih fotolizom pri kriogenim uvjetima prisutan je jak topokemijski efekt. „Labavije“

pakiranje molekula monomera nakon sublimacije očituje se i u 10^8 puta manjoj konstanti brzine reakcije dimerizacije procijenjenoj ekstrapolacijom konstanti brzina sublimiranog monomera na temperaturu od 170 K. Kod monomera pripravljenih kriogenom depozicijom molekule su nasumično orijentirane te topokemijski uvjet nije zadovoljen. Kao posljedica toga, reakcija dimerizacije je vrlo spora i samo djelomična.

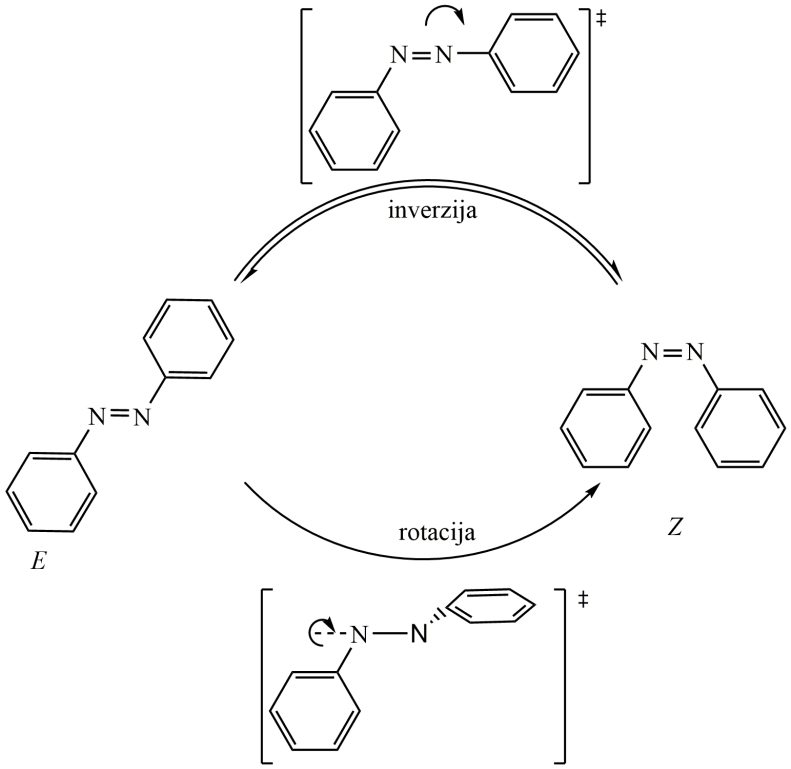
Proučavanje polimerizacije 1,4-dinitrozobenzena pri različitim topokemijskim uvjetima pokazalo je da je kod monomera pripravljenih fotolizom na kriogenim temperaturama prisutan jak topokemijski efekt te oni ponovno polimeriziraju pri temperaturi od oko 150 K tvoreći azodioksidne veze *E*-konfiguracije.[23] U slučaju kriogene depozicije para monomera 1,4-dinitrozobenzena molekule su nasumično orijentirane na pločici cezijevog jodida te stoga topokemijski uvjet nije zadovoljen, a reakcijom nastaju kinetički povoljniji *Z*-oligomeri u matrici neizreagiranih monomera.

2.2. Aromatski azo spojevi

2.2.1. Svojstva aromatskih azo spojeva

Aromatski azo spojevi, zbog svoje obojenosti, glavnu primjenu nalaze u industriji pigmenata i boja. Također, pokazuju potencijal za primjenu u nelinearnoj optici i optičkoj pohrani te kao kemijski senzori i fotokemijski molekularni prekidači.[4] Uz to, aromatski azo spojevi mogu se upotrijebiti za konstrukciju fotoosjetljivih nanostrojeva.[5,30,31]

Roditeljski aromatski azo spoj, azobenzen, može postojati u dva izomerna oblika, kao *E*- i *Z*-azobenzen, pri čemu je *E*-izomer stabilniji od *Z*-izomera za otprilike 50 kJ mol^{-1}. Mehanizam *E*-*Z* izomerizacije azobenzena još nije u potpunosti razjašnjen te ovisi o eksperimentalnim uvjetima kao što su polarnost otapala i viskoznost.[32] Predložena su dva mehanizma *E*-*Z* izomerizacije azobenzena i njegovih derivata. Prijelaz iz *E*- u *Z*-izomer može se potaknuti ozračivanjem UV svjetlom te do fotoizomerizacije dolazi rotacijom i/ili inverzijom, dok se termička izomerizacija iz *Z*- u *E*-izomer odvija inverzijom (Slika 14).[33] Svojstvo reverzibilne izomerizacije azobenzena može se primijeniti u molekularnoj elektronici za dizajn „uključi-isključi“ prekidača te u biološkim procesima za modifikaciju aktivnosti enzima.



Slika 14. Predloženi mehanizam *E*-*Z* izomerizacije azobenzena.

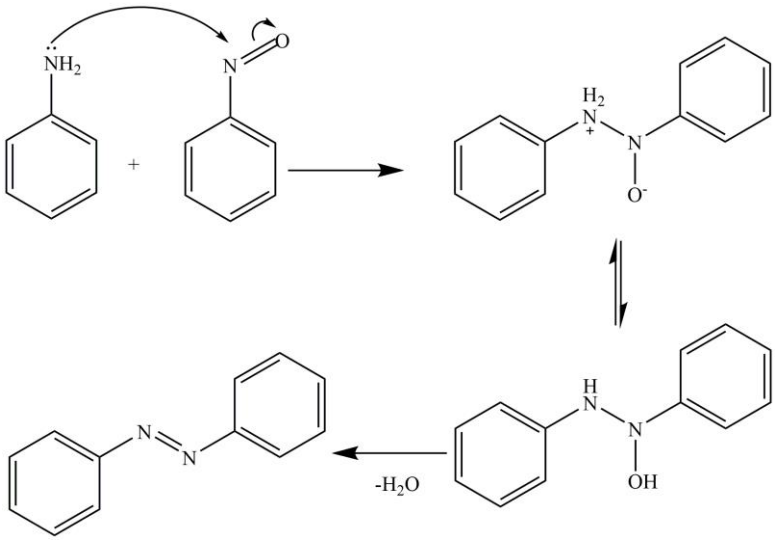
Različit prostorni raspored fenilnih skupina oko dušik-dušik dvostruke veze za posljedicu ima i različita fizikalna i kemijska svojstva *E*- i *Z*-izomera. Izomerizacijom iz *E*- u *Z*-oblik dolazi do promjene dipolnog momenta koji određuje njihova hidrofobna, odnosno hidrofilna svojstva. Također, UV-VIS apsorpcijski spektri dva izomera se razlikuju. Apsorpcijski spektar *E*-izomera sadrži tri glavna apsorpcijska maksimuma pri 228, 318 i 420 nm. Maksimumi pri 228 i 318 nm odgovaraju $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelazu fenilnih skupina, odnosno simetrijski dozvoljenom $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelazu elektrona na dušikovim atomima azo skupine dok se maksimum pri 420 nm pripisuje simetrijski zabranjenom $n \rightarrow \pi^*$ prijelazu. S druge strane, *Z*-izomer ima apsorpcijski maksimum pri 260 nm koji odgovara simetrijski dozvoljenom $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelazu, a koji se kod *E*-izomera nalazi pri 318 nm.

2.2.2. Sinteza aromatskih azo spojeva

Razvijene su mnogobrojne metode sinteze aromatskih azo spojeva. Najvažnije i najčešće korištene su reakcije kondenzacije,[34] Millsova reakcija[35] i Wallachova reakcija.[36] Tim reakcijama moguće je pripraviti asimetrične aromatske azo spojeve. Metode za pripravu simetričnih azo spojeva uključuju oksidaciju primarnih amina, koja se najčešće provodi aktiviranim manganovim dioksidom,[37] te redukciju nitro spojeva koju je moguće provesti uz cink u bazičnom mediju (najčešće se koristi etanolna otopina natrijeva hidroksida).[38]

Reakcija kondenzacije bazira se na stvaranju diazonijeve soli koja potom reagira s nukleofilom pri čemu nastaje azo spoj. Nukleofil može biti neki derivat fenola ili anilina. Reakcija je izrazito ovisna o pH vrijednosti sredine koju je potrebno pažljivo kontrolirati prilikom provođenja reakcije. Visoki prinosi i relativno kratko trajanje reakcije dobre su karakteristike koje ovu reakciju čine vrlo povoljnom i često korištenom metodom priprave azo spojeva.

Priprava aromatskog azo spoja reakcijom aromatskog C-nitrozo spoja s aminom uz prisutnost ledene octene kiseline naziva se Millsova reakcija. Mehanizam te reakcije uključuje nukleofilni napad amina na derivat aromatskog nitrozo spoja u kiselom mediju, uslijed čega, nakon dehidratacije nastalog međuproduka, nastaje aromatski azo spoj (Slika 15).



Slika 15. Mehanizam Millsove reakcije.

Wallachovom reakcijom dolazi do pretvorbe azoksibenzena, djelovanjem jake kiseline, u aromatski azo spoj. Mehanizam te reakcije uključuje najprije nastajanje dikationskog međuprodukta protoniranjem i dehidratacijom, nakon čega nukleofil napada dikation. Ovisno o skupinama na aromatskim prstenovima može doći do raznih pregradnji i eliminacija, pri čemu nastaje i nekoliko različitih aromatskih azo produkata.

2.3. Kovalentno-organske mreže

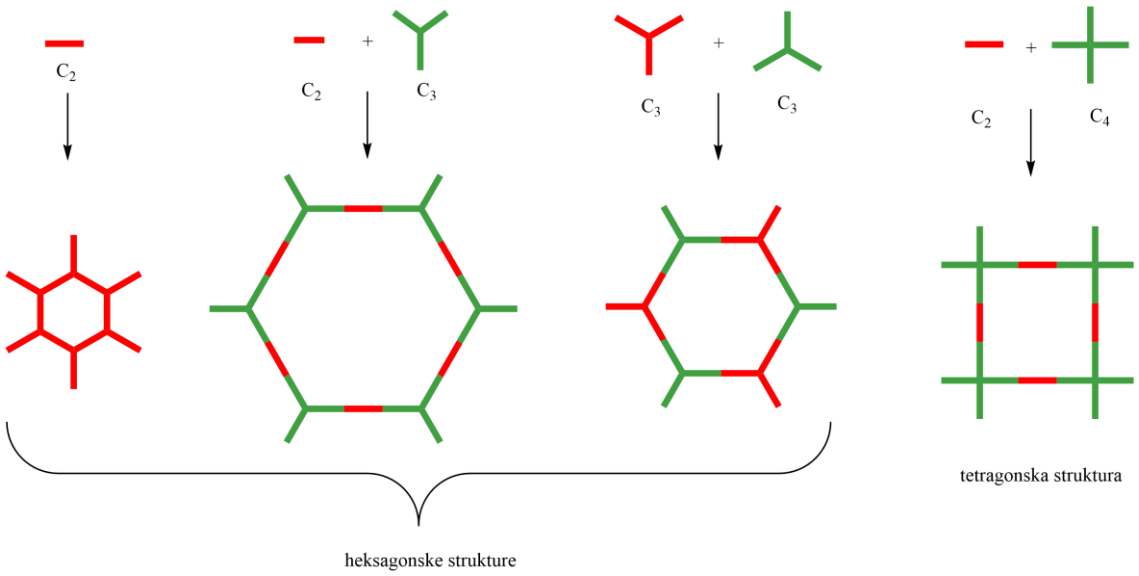
Posljednjih godina izrazito je porastao interes za sintezom poroznih nanomaterijala zbog mogućnosti njihove široke primjene, kao npr. za skladištenje i odvajanje plinova, kao katalizatora, pretvornika i pohranjivača energije.[39] Međutim, rani pristupi sintezi organskih poroznih materijala naišli su na probleme jer nije bilo jednostavno sintetizirati organski polimer s točno određenom veličinom pora. Rješenje tog problema bila je sinteza spojeva koji tvore mrežaste strukture. Kod takvih spojeva sinteza se temelji na topološki dobro definiranim molekularnim građevnim blokovima. Prve takve strukture su bile metalo-organske mreže (MOF, engl. *metal-organic frameworks*). Kod metalo-organskih mreža postoji metalni ion koji povezuje organske fragmente te tako tvori porozne mrežaste strukture.

Sljedeći korak u sintezi polimernih mrežastih struktura bila je sinteza potpuno organskog, poroznog, kristaliničnog materijala, odnosno kovalentno-organske mreže. Sintezu prve kovalentno-organske mreže, dobivene kondenzacijom fenildiborne kiseline i heksahidroksitrifenilena, opisao je Yaghi sa suradnicima 2005. godine.[40] Dobivene polimerne strukture, COF-1 i COF-5, bile su nalik na strukturu grafena, u obliku šesteročlanih prstenova sa dvije različite veličine pora.

Budući da su sastavljene od atoma koji su povezani jakim kovalentnim vezama, kovalentno-organske mreže imaju malu gustoću te izrazitu termičku stablinost. S obzirom na način povezivanja mogu se podijeliti na 2D i 3D mreže. 1D strukture ne mogu se svrstati u prave kovalentno-organske mreže budući da se radi o lancima. Međutim, njihovim ispreplitanjem mogu nastati 3D strukture slične kovalentno-organskim mrežama. Takve strukture, nalik na kovalentno-organske mreže mogu tvoriti različite motive, npr. poput tkanja (engl. *Weaving frameworks*) ili neki drugi motiv ispreplitanja (engl. *Interlocking frameworks*).[41] 1D strukture su zapravo makromolekule nastale povezivanjem manjih organskih jedinica kao što su alkeni, amini i kiseline. Pritom su najpoznatiji 1D polimeri, kao što su najlon, polietilen i polistiren našli primjenu u svakodnevnom životu. U posljednje vrijeme sve se više stavlja naglasak na sintezu polimera s mikroporama.

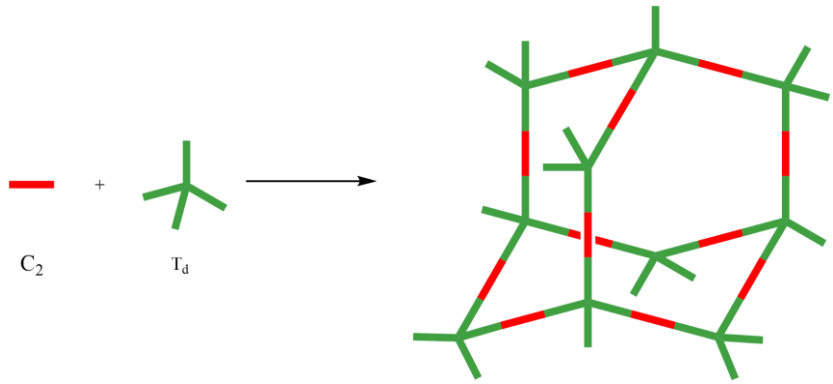
2D kovalentno-organske mreže rasprostiru se kroz dvije dimenzije pri čemu mogu nastati slojevite strukture koje potencijalno pokazuju specifična svojstva koja se mogu iskoristiti za π-elektronske i fotofunkcionalne materijale u optičkoj elektronici i fotonaponskim sustavima.[40] Takve kovalentno-organske mreže nastaju kondenzacijskim reakcijama između

različitih građevnih jedinica te mogu tvoriti heksagonske, koje su najčešće, te tetragonske slagaline (Slika 16). U literaturi je zabilježena i sinteza 2D mreže koja ima trigonsku strukturu.[42]



Slika 16. Prikaz mogućih građevnih blokova i nastalih struktura 2D kovalentno-organskih mreža.

Za razliku od 2D, 3D kovalentno-organske mreže se protežu i u treću dimenziju. Na taj način mogu nastati mreže adamantanskog tipa, a jedinice koje ih tvore sadrže sp^3 hibridiziran ugljik ili silicij (Slika 17).



Slika 17. Struktura 3D kovalentno-organskih mreža sastavljenih od linearnih i tetraedarskih građevnih blokova.

3D kovalentno-organske mreže sadrže veliku specifičnu površinu, male su gustoće (manje od 0,17 g cm^{-3}) i idealne su za pohranu plinova.

Razvijeno je nekoliko metoda sinteze kovalentno-organskih mreža:

1. Solvotermalna sinteza
2. Ionotermalna sinteza
3. Mikrovalna sinteza
4. Sinteza pri sobnoj temperaturi

Klasičnom solvotermalnom sintezom reakcije se obično provode od 2 do 9 dana uz zagrijavanje (80–120 °C) u zapečaćenoj posudi. Pritom tlak izrazito utječe na tijek reakcije te ga je potrebno regulirati. Na brzinu reakcije i strukturnu uređenost dobivenih kovalentno-organskih mreža utječe i izbor otapala. Međutim, solvotermalna sinteza često daje praškaste kovalentno-organske mreže, što ograničava njihovu primjenjivost. Nedavno je provedena solvotermalna sinteza kovalentno-organske mreže u obliku filma na grafenu čime se poboljšala kristaliničnost dobivenog produkta u odnosu na klasičnu solvotermalnu sintezu. Ta reakcija provedena je kondenzacijom fenildiborne kiseline i heksahidroksitrifenilena u smjesi mesitilena i dioksana (1:1) pri 90°C uz prisutnost SLG/Cu.[43] Pritom je, u samo 30 minuta provođenja reakcije dobiven sloj kovalentno-organske mreže na grafenu. Osim na grafen, uređene monoslojeve kovalentno-organskih mreža je moguće nanijeti i na metalne površine, npr. depozicijom para monomera na Ag(III), a stvaranje slojeva može se izravno pratiti pretražnom tunelirajućom mikroskopijom (STM-om).[44]

Gotovo kvantitativni prinosi čine ionotermalnu sintezu vrlo privlačnom metodom sinteze kovalentno-organskih mreža. Thomas i suradnici su proveli ionotermalnu sintezu kovalentno-organskih mreža zagrijavanjem smjese rastaljenog $ZnCl_2$ i odgovarajućih nitrila u kvarcnim ampulama pri 400 °C.[45] Osim ionotermalne sinteze, vrlo je uspješna i mikrovalno potpomognuta sinteza kovalentno-organskih mreža koju su razvili Cooper i suradnici.[46] Prednost takve sinteze u usporedbi sa solvotermalnom jest puno kraće vrijeme reakcije. Dok se reakcija solvotermalnom metodom mora provoditi 3 dana, mikrovalno potpomognutim putem je gotova za 20 minuta. Nadalje, pronađeno je da se kovalentno-organske mreže koje se temelje na stvaranju Schiffovih baza mogu sintetizirati pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku što znatno olakšava sintezu.

S obzirom na strukturna svojstva, jedna od mogućih podjela kovalentno-organskih mreža je u tri osnovne skupine, one koje sadrže bor, koje kao bazu imaju triazin i koje su temeljene na Schiffovim bazama.

2.4. Konformacijska analiza

Danas se računalna kemija sve češće koristi za analizu molekularnih sustava, objašnjavanje eksperimentalnih rezultata, u dizajnu novih materijala, itd. Modeliranje molekularnih sustava daje bolji uvid u reakcijske mehanizme, molekulske interakcije te povezivanje strukture s makroskopskim svojstvima novih materijala.[47] Teorijska istraživanja nezaobilazan su korak u dizajnu novih lijekova u farmaceutskoj industriji. Ubrzani razvoj snage računala omogućio je da se i dimenzije sustava koji se proučavaju u računalnoj kemiji povećaju pa se danas relativno lako mogu analizirati i modelirati veliki molekularni sustavi.

Metode modeliranja molekularnih sustava mogu se podijeliti na klasične metode u kojima je energija dana analitički putem parametrizacije (molekularna mehanika) i kvantno-mehaničke metode kod kojih se energija dobiva rješavanjem Schrödingerove jednadžbe (*ab-initio,* DFT i semiempirijske metode) uvođenjem određenih aproksimacija. Ovisno o veličini sustava i informacijama koje želimo dobiti biramo metode molekularne mehanike, odnosno kvantno-mehaničke metode.

Pronalazak stabilnih struktura na plohi potencijalne energije, odnosno konformacijska analiza, predstavlja izazov posebice ukoliko je proučavani sustav relativno velik. Danas se za velike sustave najčešće koriste Monte-Carlo metode i metode molekularne dinamike.

2.4.1. Molekularna mehanika

Molekularna mehanika je matematička procedura za računanje energije molekularnih sustava kao funkcije njihove geometrije pri čemu se atomi u molekuli promatraju kao točkaste mase. Jednadžbe i parametri koji definiraju energiju sustava nazivaju se polje sila. Polje sila uključuje nekoliko članova od kojih se najčešće koriste oni koji opisuju energiju istezanja veza u molekuli (E_I), savijanja kuteva (E_S), torzije (E_T), van der Waalsove interakcije (E_{VDW}) i elektrostatske interakcije (E_{ES}) (1).

$$E_{FF} = E_I + E_S + E_T + E_{VDW} + E_{ES} \qquad (1)$$

Optimalno polje sila trebalo bi biti prikladno za opis velikog broja sustava, što vrlo često nije slučaj jer najbolje opisuje sustave koji su slični onima korištenima u pramaterizaciji. Ako se usredotočimo većinom na organske molekule, odnosno najčešće atome od kojih su sastavljene (npr. C, H, O, Cl, Br, I, F, Si), može se primijetiti kako neki od ovih atoma mogu biti povezani na više od jednog načina s drugim atomima. Na primjer, ako promatramo ugljik-ugljik vezu možemo primijetiti da je moguće stvoriti najmanje četiri različite vrste veze između ta dva atoma: jednostruku, dvostruku, trostruku i aromatsku vezu. Svojstva ugljikovih atoma koji se nalaze u svakoj od te četiri veze nisu jednaka i jasno je kako ona u tim vezama ne mogu biti vjerno prikazana samo na temelju atomskog broja. Stoga, danas najčešće korištena polja sila nude određeni broj različitih vrsta atoma za pojedini element kako bi što bolje opisale takve razlike. Najčešće korištena polja sila za organske molekule, MM3 i MMFF imaju 153, odnosno 99 tipova atoma.[47]

OPLS (engl. *Optimized potentials for liquid simulations*) porodica polja sila koristi oblik kojim je energija sustava opisana kao zbroj doprinosa koji dolaze od energija istezanja veza, savijanja kuteva, torzija i neveznih interakcija.[48] OPLS polje sila jedno je od prvih polja sila koje se bazira na optimizaciji parametara za što bolju reprodukciju termodinamičkih svojstava tekućina za velik broj malih organskih molekula. U kasnijim verzijama OPLS polja dodani su novi parametri koji pokrivaju velik raspon organskih funkcijskih skupina. OPLS3 polje sila predstavlja poboljšanje u usporedbi s prijašnjim verzijama budući da bolje opisuje torzijske parametre, ne samo za male molekule, već i za velike strukture kao što su proteinske okosnice, bočni lanci i nukleinske kiseline.[49] Također, kako bi što vjernije opisala nevezne parove elektrona i pravu elektrostatsku prirodu kemijske okoline molekula koje inače nisu dobro predstavljene pomoću parcijalnih naboja lokaliziranih na atomima, OPLS3 polje sila koristi parcijalne naboje koji nisu centrirani na atomima već se nalaze na takozvanim „virtualnim mjestima“ (tzv. *off-atom centered* pristup). Taj pristup vodi do poboljšanih rezultata za energije i geometrije sustava. Osim toga, OPLS3 polje sila daje točnija predviđanja solvatacijskih energija te manje pogreške u procjenama energija vezanja.

Za pretragu konformacijskog prostora dostupno je mnogo metoda, a jedna od najčešće korištenih je Monte Carlo metoda. Kombinirana MCMM/LMCS (engl. *Monte Carlo Multiple Minimum/Low mode conformational search*) metoda pokazala se prikladnom za proučavanje konformacijskog prostora niza molekularnih sustava.[50] Dok je MCMM metoda dobra za

globalno pretraživanje jer uključuje pretragu bliskih i udaljenih područja plohe potencijalne energija mijenjanjem torzijskih kuteva,[51,52] LMCS metoda pogodna je za analizu nepoznatih sustava pri čemu istražuje vlastite vektore koji odgovaraju malim frekvencijama za koje se očekuje da slijede 'mekane' stupnjeve slobode poput torzija.[53] Stoga, definiranjem ključnih torzija i/ili položaja molekula koje se žele mijenjati prilikom provođenja MCMM koraka, u kombinaciji s LMCS koracima, MCMM/LMCS metoda pokazala se bržom i efikasnijom od ostalih dostupnih metoda.

2.4.2. Teorija funkcionala gustoće

Teorija funkcionala gustoće (DFT, engl. *Density Functional Theory*), temelji se na činjenici da je energija sustava jednoznačno definirana njegovom elektronskom gustoćom.[47,54] Elektronska gustoća $\rho(\vec{r})$, nenegativna je funkcija triju prostornih varijabli, koja u beskonačnosti iščezava, a definirana je kao integral po spinskim (ω) i prostornim ($\vec{r}$) koordinatama svih elektrona ($\vec{x}$=($\vec{r}$,ω)):

$$\rho(\vec{r})=N\int \dots \int|\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\dots,\vec{x}_N)|^2\, d\omega_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \qquad (2).$$

Integriranjem elektronske gustoće po cijelom prostoru, dobiva se ukupan broj elektrona (3):

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N \qquad (3)$$

Prvi model u teoriji fukcionala gustoće temelji se na Thomas-Fermijevoj metodi (1927. godina) prema kojem su elektroni jednoliko raspoređeni kao u plinu. Potom dolazi do primjene Hohenberg-Kohnovog teorema,[55,56,57] koji dokazuje kako elektronska gustoća jedinstveno određuje hamiltonijan sustava. Poznavanje tog funkcionala omogućilo bi dobivanje prave elektronske gustoće i energije.

U Kohn-Shamovom pristupu funkcional za energiju sastoji se od tri člana: funkcionala za interakciju elektrona s vanjskim potencijalom (s jezgrama atoma), funkcionala za kinetičku energiju elektrona i funkcionala za međusobnu interakciju elektrona. Posljednja dva funkcionala nisu poznata te Kohn i Sham tom problemu pristupaju na način da promatraju hipotetski sustav koji se sastoji od *N* neinteragirajućih elektrona. Taj sustav je opisan jednodeterminantnom valnom funkcijom sastavljenom od *N* "orbitala" (Kohn-Shamove orbitale), koje daju elektronsku gustoću identičnu gustoći realnog sustava.

Većina današnjih funkcionala temelji se na nekoliko osnovnih aproksimacija. Dvije najčešće aproksimacije koje korigiraju osnovnu energiju su aproksimacija lokalne gustoće

(LDA aproksimacija) i generalizirana aproksimacija gradijenta (GGA aproksimacija). Dok kod LDA aproksimacije funkcional ovisi samo o elektronskoj gustoći na mjestu gdje se izračunava, GGA aproksimacija u korekcije uvodi i njezin gradijent kako bi u obzir uzela nehomogenost elektronske gustoće koja se mijenja dalje od navedene koordinate.

Glavni nedostatak danas još uvijek vrlo popularnog hibridnog DFT funkcionala B3LYP je neprikladan opis disperznih interakcija. Međutim, navedeno je moguće popraviti dodatkom empirijskih korekcija za disperzne interakcije, koje se naknadno dodaju izračunatoj vrijednosti energije. Tako na primjer postoji Grimmeova D2 korekcija kasnije zamijenjena D3 korekcijom. U D3 pristupu se disperzijski koeficijent za par atoma, koji ovisi o strukturi molekule, računa *ab-initio* pristupom. U posljednjoj verziji Grimme u korekciju dodaje Becke-Jonsonovu funkciju prigušenja, D3(BJ), pri čemu postoji konstantni doprinos disperzne interakcije dva bliska atoma ukupnoj korelacijskoj energiji.

Međutim, postoje i funkcionali koji inherentno dobro opisuju disperzne interakcije. M06-2X funkcional Trularove grupe je hibridni meta-GGA funkcional koji u članu koji opisuje energiju izmjene sadrži 54% Hartree-Fockove energije izmjene. M06-2X funkcional se pokazao dobrim u računanju nekovalentnih interakcija, termodinamičkih veličina i kinetičkih parametara.[58]

Funkcional ωB97X-D sadrži Grimmeov D2 model za opis disperznih interakcija. U određenim slučajevima pokazano je kako navedeni funkcional daje bolje rezultate u usporedbi s ostalim hibridnim GGA i meta-GGA funkcionalima.[59]

Osnovni skup sastoji se od osnovnih funkcija koje se linearnom kombinacijom slažu u molekulske orbitale. U pravilu bi veći i potpuniji osnovni skup trebao dati i točnije rezultate. Primjer sve češće korištenih skupova su dobro usklađeni Ahlrichsovi/Karlsruhe osnovni skupovi (Def2-XVP oblika) koji se mogu koristiti za sve elemente od vodika do renija. Vrlo često se koriste SVP i TZVP osnovni skupovi koji su dizajnirani na način da daju slične pogreške kroz cijeli periodni sustav elemenata.

U mnogim kvantno-mehaničkim programskim paketima obično su unaprijed definirani funkcionali i osnovni skupovi. Ponekad je vrlo teško odrediti kombinaciju funkcionala i osnovnog skupa koja će najbolje opisivati istraživani sustav i njegova svojstva. Iz tog razloga često se provede preliminarno istraživanje kojim se odredi optimalni računski model.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava i karakterizacija aromatskih nitrozo i azo spojeva

Svi upotrijebljeni reagensi i kemikalije bili su analitičke čistoće. Sva korištena otapala pročišćena su prema standardnim literaturnim postupcima ili su korištena bez dodatnog pročišćavanja. Tijek reakcija praćen je tankoslojnom kromatografijom na pločicama silikagela 60 F254 (*Merck*). Za pročišćavanje spojeva korištena je preparativna tankoslojna kromatografija i kromatografija na stupcu silikagela. Preparativna tankoslojna kromatografija provedena je na pločama silikagela G-25/UV_{254} (*Macherey-Nagel*). Za provedbu kromatografije na stupcu korišten je silikagel veličine zrna 0,063-0,200 mm (*Sigma-Aldrich*).

Pripravljeni spojevi karakterizirani su pomoću FT-IR i NMR spektroskopije. IR spektri snimljeni su na FT-IR spektrometru PerkinElmer Spectrum Two te analizirani pomoću programskog paketa *Perkin Elmer Spectrum V10*. Uzorci su pripremani tehnikom KBr pastile. Spektri su snimani uz spektralno razlučivanje od 4 cm^{-1} u području od 4000 do 400 cm^{-1}, a dobiveni spektar je uprosječeni rezultat 10 uzastopnih snimaka. ^{1}H i ^{13}C DEPT-Q NMR spektri spojeva snimljeni su na Bruker Ascend 400 spektrometru pri konstantnom magnetskom polju od 9,4 T u NMR cjevčicama promjera 5 mm pri 298 K. Spektri su snimljeni prema TMS-u kao unutarnjem standardu, a kao otapalo je korišten deuterirani kloroform ($CDCl_3$).

*3.1.1. Priprava 1,3,5- tris(4-nitrozofenil)benzena (**1**)*

*Priprava 1,3,5-tris (4-nitrofenil)benzena (**1a**)*

Tris-1,3,5-(4-nitrofenil)benzen pripravljen je prema postupku ranije opisanom u literaturi.[60,61] 4-nitroacetofenon (10 g; 0,06 mol) se pomiješa sa bezvodnim etanolom (17,5 cm^3) u trogrloj tikvici. U otopinu se, uz stalno miješanje magnetskom mješalicom, polagano dokapava tionil-klorid (7,30 cm^3; 0,06 mol). Nakon što se doda sav tionil-klorid, smjesa se miješa još 1 sat pri temperaturi vrenja. Nakon toga smjesa se profiltrira, a zaostala krutina se ispere s destiliranom vodom, dietil-eterom i etanolom. Dobiveno je 7,5 g (85%) spoja **1a** u obliku žute krutine.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 1662, 1594, 1512, 1346, 1269, 1209, 1110.

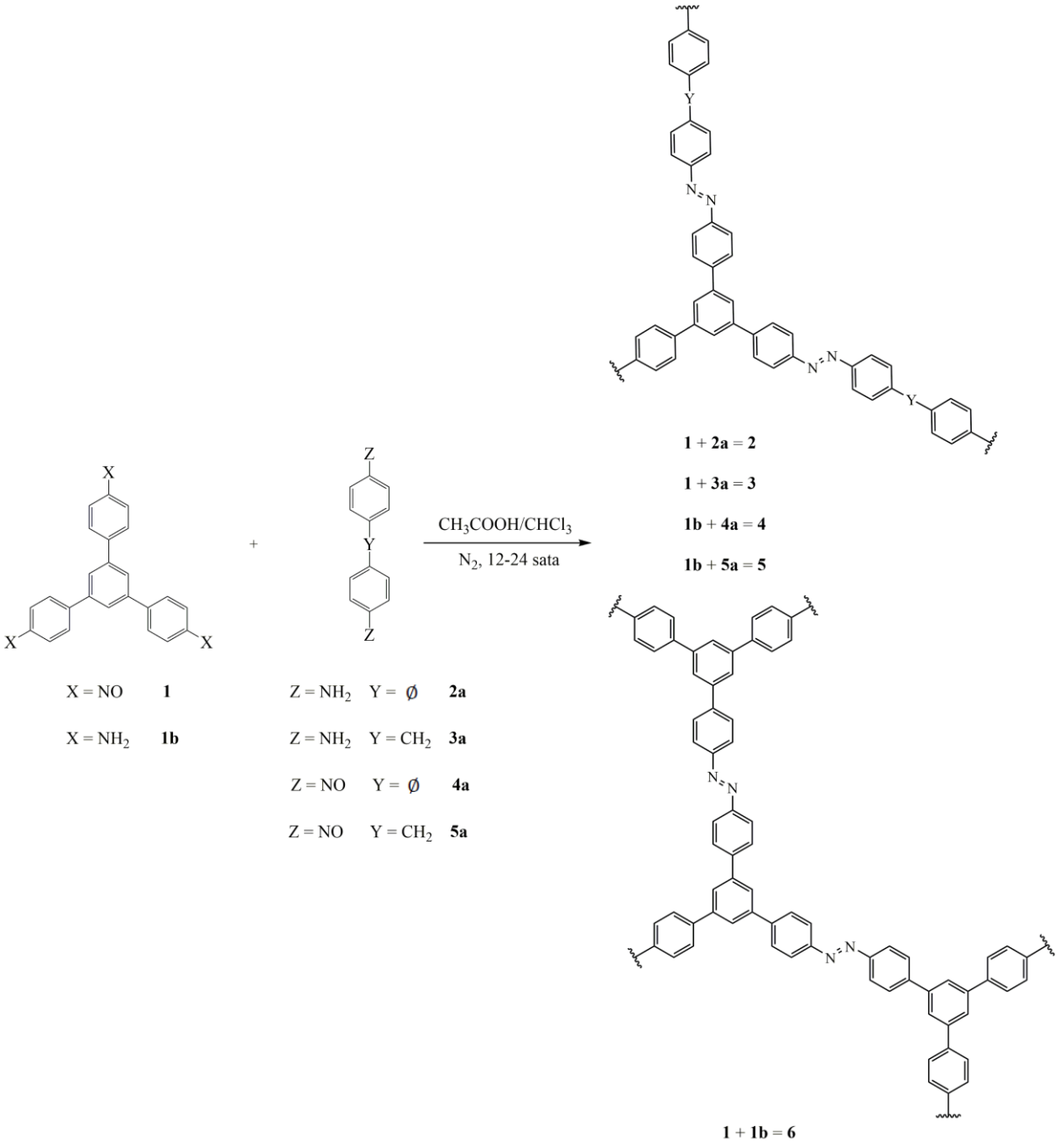
*Priprava 1,3,5- tris(4-nitrozofenil)benzena (**1**)*

U otopinu spoja **1a** (0,20 g; 0,45 mmol) u dimetoksietanu (5 cm^3) doda se otopina amonijevog klorida (0,24 g; 4,50 mmol) u 5 cm^3 destilirane vode. Uz snažno miješanje pri sobnoj temperaturi polagano se dodaje cink u prahu (0,75 g; 11,5 mmol) koji je prethodno aktiviran klorovodičnom kiselinom (1,00 mol dm^{-3}). Nakon što je sav cink dodan, miješanje se nastavi kroz idućih 45 minuta, nakon čega se reakcijska smjesa profiltrira. Filtrat se ohladi u ledenoj kupelji te se u njega brzo, uz miješanje, doda ledeno hladna otopina željezovog(III) klorida heksahidrata (1,75 g; 6,50 mmol) u 8 cm^3 destilirane vode i 4 cm^3 etanola. Reakcijska smjesa se miješa uz hlađenje ledom oko 5 min, a nakon toga se ekstrahira tri puta sa po 10 cm^3 etil-acetata. Spojeni organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu. Nakon toga se otapalo upari do volumena od oko 1 cm^3 te se smjesa pročisti preparativnom tankoslojnom kromatografijom uz smjesu otapala petroleter:etil-acetat = 8:2 kao eluens. Dobiveno je 16 mg (η = 9 %) spoja **1** u obliku svjetložute krutine.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 1657, 1605, 1497, 1412, 1259, 1213, 1112.

*3.1.2. Priprava aromatskih azo spojeva **2-6***

Aromatski azo spojevi priređeni su Millsovom reakcijom između odgovarajućih aromatskih amino i nitrozo derivata (Slika 18).



Slika 18. Prikaz sinteze aromatskih azo spojeva **2**-**6**.

3.1.2.1. Priprava azo spoja **2**

Otopini 1,3,5-tris(4-nitrozofenil)benzena (**1**) (15 mg; 0,04 mmol) u 2 cm^3 kloroforma doda se 5 cm^3 ledene octene kiseline i 4,4'-diaminobifenil (**2a**) (11,7 mg; 0,06 mmol). Nakon 12 sati miješanja u atmosferi dušika, reakcija se prekine te se otapalo upari na rotacijskom uparivaču. Dobiven je spoj **2** u obliku crvene krutine.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 3435, 3028, 1594, 1523, 1490, 1433, 1271.

3.1.2.2. Priprava azo spoja **3**

U otopinu 1,3,5-tris(4-nitrozofenil)benzena (**1**) (15 mg; 0,04 mmol) u 2 cm^3 kloroforma doda se 5 cm^3 ledene octene kiseline i 4,4'-diaminodifenilmetan (**3a**) (12,9 mg; 0,07 mmol). Smjesa se miješa 12 sati u atmosferi dušika, nakon čega se otapalo upari, a u tikvici zaostane spoj **3** u obliku narančasto-crvene krutine.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 3881, 3434, 3032, 1647, 1624, 1514, 1500, 1498, 1456, 1271, 1263.

3.1.2.3. Priprava azo spoja **4**

*Priprava 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benzena (**1b**)*

1,3,5-tris-(4-aminofenil)benzen (**1b**) pripravljen je prema ranije opisanom postupku.[62] Smjesi spoja **1a** (6,00 g; 13,6 mmol), etanola (69 cm^3) i Pd/C (1,08 g) zagrijanoj do vrenja polagano se doda 13,7 cm^3 hidrazin hidrata. Smjesa se zagrijava pri temperaturi vrenja 10 sati, nakon čega se vruća profiltrira, a filtrat se ohladi do sobne temperature. Upari se dio otapala, prilikom čega dolazi do taloženja svjetložutog taloga. Dobivena smjesa se profiltrira, a talog se sakupi. Dobiveno je 0,71 g spoja **1b** (η = 15%) u obliku svjetložutog taloga.

IR(KBr) $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}: 3434, 3354, 3027, 1621, 1607, 1515, 1280.

*Priprava 4,4'-dinitrozobifenila (**4a**)*

Otopini spoja **2a** (0,20 g; 1,10 mmol) u 10 cm^3 diklormetana doda se otopina *Oxonea* (0,67 g; 2,20 mmol) u 20 cm^3 vode uz stalno miješanje u atmosferi dušika. Reakcija se zaustavi nakon 5 minuta, odvoje se slojevi, a vodeni sloj se ekstrahira dva puta s 10 cm^3 diklormetana. Spojeni organski ekstrakti se isperu s HCl (1,00 mol dm^{-3}), zasićenom vodenom otopinom $NaHCO_3$, destiliranom vodom te zasićenom vodenom otopinom natrijeva klorida. Potom se organski sloj, koji je zelene boje, osuši na natrijevom sulfatu, otapalo se upari do približnog

volumena od 1 cm^3, a produkt se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz kloroform kao eluens. Nakon što se otapalo upari, dobije se produkt **4a** (m = 15 mg; η = 6,5 %) u obliku žute krutine.

IR (KBr) $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3104, 3070, 1595, 1515, 1255, 1114.
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8,03 (d, 4H); 7,91 (d, 4H).

Priprava azo spoja **4**

Otapalo iz frakcija spoja **4a** (9,20 mg; 0,04 mmol), sakupljenih kromatografijom na stupcu silikagela uz kloroform kao eluens, upari se do volumena od oko 2 cm^3 te se u ostatak doda 5 cm^3 ledene octene kiseline. U smjesu se uz miješanje u atmosferi dušika doda spoj **1b** (8,50 mg; 0,02 mmol) te se miješanje nastavi još 12 sati, nakon čega se reakcija zaustavi. Otapalo se upari pri čemu zaostane produkt **4** u obliku crvene krutine.

IR (KBr) $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3368, 3437, 3043, 1620, 1514, 1489, 1417, 1263.

3.1.2.4. Priprava azo spoja **5**

*Priprava 4,4'-dinitrozodifenilmetana (**5a**)*

Sinteza spoja **5a** provedena je mehanokemijski, u dvjema posudicama od nehrđajućeg čelika, volumena 10 cm^3, s dvije metalne kuglice od nehrđajućeg čelika promjera 7 mm i mase 2 g. U svaku od posudica je stavljen spoj **3a** (0,10 g; 0,50 mmol), *Oxone* (0,62 g; 2,00 mmol) i $NaHCO_3$ (0,34 g; 4,00 mmol). Mljevenje je provedeno u Retch MM200 mlinu pri frekvenciji od 25 Hz u trajanju od 60 minuta. Nakon mljevenja, smjesa je isprana s diklormetanom, a produkt je pročišćen kromatografijom na stupcu silikagela uz smjesu otapala petroleter : etil-acetat = 7:3 kao eluens. Dobiven je produkt **5a** (m = 10 mg; η = 8,5 %) u obliku zeleno-žute krutine.

IR (KBr) $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3055, 3038, 1592, 1503, 1421, 1397, 1115.
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7,89 (d, 4H); 7,46 (d, 4H); 4,18 (s, 2H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 42,1; 121,5; 129,8; 147,6; 165,1.

*Priprava azo spoja **5***

Otapalo iz frakcija spoja **5a** (10,0 mg; 0,04 mmol), sakupljenih kromatografijom na stupcu silikagela uz kloroform kao eluens, upari se do volumena od 2 cm^3 te se u ostatak doda 5 cm^3 ledene octene kiseline. Uz miješanje u atmosferi dušika u smjesu se doda spoj **1b** (8,62 mg; 0,03 mmol) te se miješanje nastavi još 24 sata. Nakon filtriranja i sušenja na zraku dobiven je narančasto-crveni talog spoja **5**.

IR (KBr) $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3043, 1596, 1507, 1456, 1114.

3.1.2.5. Priprava azo spoja **6**

Otopini spoja **1** (15,0 mg; 0,04 mmol) u 2 cm^3 kloroforma doda se 5 cm^3 ledene octene kiseline i spoj **1b** (11,1 mg; 0,03 mmol) uz snažno miješanje u atmosferi dušika. Nakon 12 sati miješanja, reakcija se zaustavi te upari otapalo pri čemu zaostane spoj **6** u obliku crvene krutine.

IR (KBr) $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3451, 3361, 3028, 1619, 1515, 1453, 1394, 1314, 1280, 1114.

3.1.3. Difrakcija rentgenskog zračenja na praškastom uzorku

Difraktogrami praškastih uzoraka snimljeni su na rentgenskom difraktometru *PHILLIPS PW 1840*. Za upravljanje difraktometrom i prikupljanje podataka korišten je programski paket *Philips X'Pert Data Collector© 1.3e.*[63] Uzorci su naneseni na izjetkanu staklenu pločicu, poravnati pomoću predmetnog stakalca te umetnuti u uređaj. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa rentgenskog zračenja $\lambda(K_{\alpha 1})$ = 1,54056 Å i $\lambda(K_{\alpha 2})$ = 1,54439 Å. Omjer intenziteta *Kα1/Kα2* iznosio je 0,5. Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, a katoda je grijana strujom jakosti od 40 mA. Maksimumi su bilježeni u području kuteva 2θ od 3° do 50°. Ukupno vrijeme snimanja iznosilo je 140 minuta. Obrada i usporedba izmjerenih difraktograma načinjena je uporabom seta programa *DiffractWD.Ink, PowDLL Converter.Ink* te programom *OriginPro 2015*.

3.2. Fotoliza spoja 1 pri kriogenim uvjetima

Monomer spoja **1** u čvrstom stanju pripravljen je fotolizom polimernog oblika pri temperaturi od 13 K. Polimerni uzorak pripravljen je tehnikom KBr pastile miješanjem spoja **1** i KBr-a u omjeru 1:100. Priređena pastila je zatim pričvršćena između pločica cezijeva jodida na nosač kriostata.

Sva mjerenja provedena su na Leybold-Heraeus ROK 10-300 kriostatu uz plinoviti helij čija je uloga hlađenje glave kriostata u kojoj je smješten nosač s uzorkom spoja **1**. U trenutku kada je uz pomoć dviju pumpi, mehaničke i difuzijske, postignut dovoljno nizak tlak u sustavu (približno 10^{-6} mbar), uključeno je hlađenje. Nakon što je postignuta temperatura od 13 K, provedena je fotoliza polimernog uzorka **1** ozračivanjem KBr pastile pomoću niskotlačne živine lampe valne duljine zračenja od 254 nm. Fotoliza uzoraka provodila se do prestanka porasta intenziteta vrpce koja odgovara vibraciji istezanja N=O veze monomernog oblika pri 1508 cm^{-1} (oko 120 minuta).

3.3. Kinetička mjerenja

Sva kinetička mjerenja polimerizacije monomernog oblika spoja **1** u čvrstom stanju nakon kriogene fotolize provedena su pomoću vremenski razlučene IR spektroskopije. Uzorci su pripremani tehnikom KBr pastile, a svi spektri snimani su na FT-IR spektrometru PerkinElmer Spectrum Two te analizirani pomoću programskog paketa *Perkin Elmer Spectrum V10*. Spektri su snimani uz spektralno razlučivanje od 4 cm^{-1} u području od 4000 do 400 cm^{-1}, a dobiveni spektar je uprosječeni rezultat 10 uzastopnih snimaka. Uzorak je zagrijan na željenu temperaturu na kojoj su zatim provedena izotermička kinetička mjerenja. Temperatura je kontrolirana modulom za regulaciju niskih temperatura Model 9700 (*Scientific Instruments*) povezanim na Si diodu i jedinicu za grijanje. Za svaki uzorak su provedena višestruka mjerenja pri različitim temperaturama kako bi se mogli izračunati aktivacijski parametri za reakciju repolimerizacije. Spektri su snimani približno svakih 65 s i reakcija je praćena u periodu od 1 do 2 sata.

Prilikom mjerenja brzine repolimerizacije praćena je promjena intenziteta vrpce koja odgovara vibraciji asimetričnog istezanja ON=NO veze *E*–azodioksida pri 1261 cm^{-1}.

Korekcija bazne linije provedena je korištenjem *airPLS* algoritma,[64] a kinetički podaci obrađeni su korištenjem programskog paketa *OriginPro2015*.

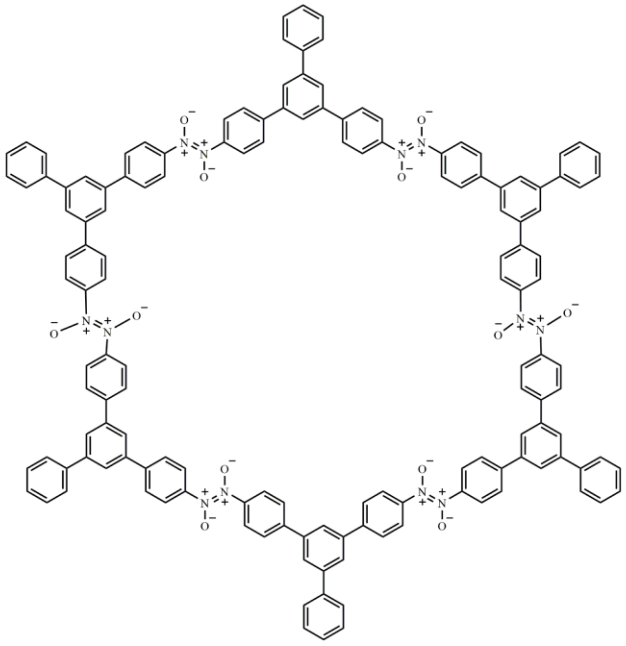
3.4. Konformacijska analiza modelnih spojeva molekularno-mehaničkim metodama

Početne geometrije spojeva kojima je bila unaprijed poznata kristalna struktura dobivene su pomoću programa Mercury te naknadno popravljene pomoću Maestra 9.7[65] i GaussViewa 5.0.[66] Sve ostale početne geometrije također su nacrtane pomoću navedenih programa. Optimizacije i konformacijska analiza molekularno-mehaničkim metodama provedene su u programu MacroModel 10.3.[67] Preliminarni računi i konformacijska analiza provedeni su korištenjem OPLS3 polja sila. Korišteni kriteriji konvergencije za pronalazak minimuma uključuju PRCG metodu, uz maksimalan broj iteracija ograničen na 20 000, te prag konvergencije koji iznosi 0,005. Konformacijska pretraga provedena je MTLMS metodom sa maksimalnim brojem koraka od 100 000, te energijskim prozorom od 50 kJ mol^{-1}.

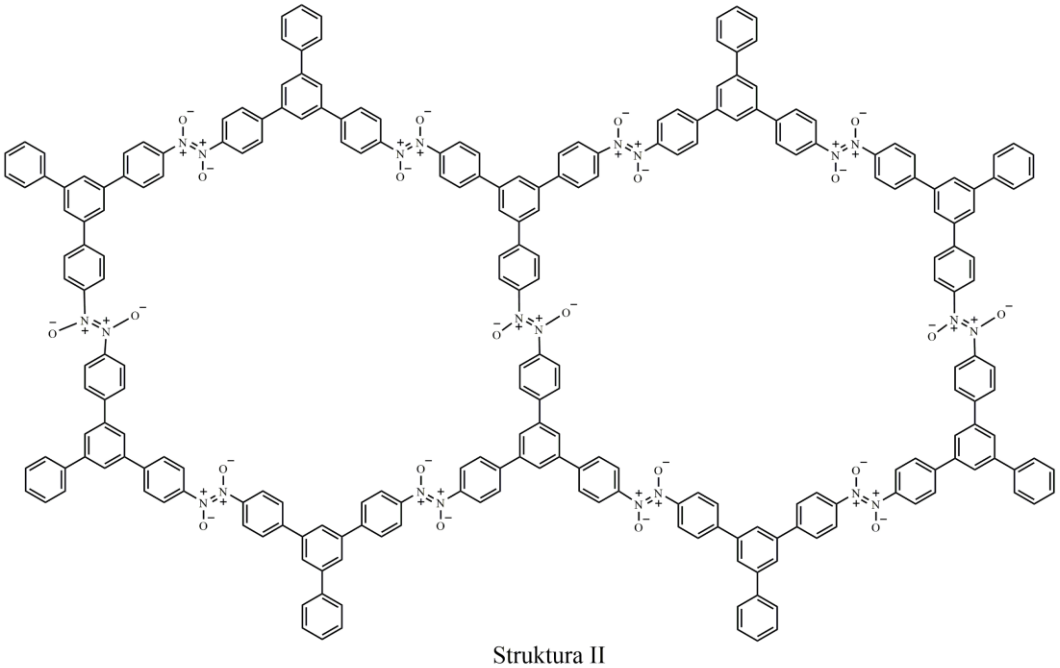
U svrhu pronalaska odgovarajućih tipova atoma koji najbolje opisuju azodioksidnu, odnosno azo vezu u sintetiziranim spojevima, provedena su ispitivanja na modelnim spojevima. Za azodioksidnu vezu korišteni su azodioksidi *p*-bromnitrozobenzena, nitrozobenzena i 2-nitrozopiridina, dok su za azo vezu korišteni *p*-bromazobenzen, *p*-klorazobenzen, azobenzen i 2-azopiridin, budući da su njihove kristalne strukture dostupne i preuzete iz kristalografske baze podataka CSD (engl. *Cambridge Structural Database*).[68] Mijenjanjem tipova atoma dušika (N4, N2, NP, GE) i kisika (OM, O2, OA) za svaki od navedenih spojeva te njihovom optimizacijom, a potom superpozicijom optimiziranih geometrija s geometrijama koje postoje u kristalnim strukturama utvrđeno je koji tipovi atoma najbolje opisuju azodioksidnu i azo vezu. Potom su modelni spojevi podvrgnuti konformacijskoj analizi. Svakom od dobivenih konformera, koji je strukturom najsličniji strukturi koja postoji u kristalu određen je diedarski kut između dviju ravnina kojim je moguće opisati rotaciju oko azodioksidne, odnosno azo veze. Geometrije optimiziranih konformera preklopljene su s geometrijom koja postoji u kristalu te su određene RMSD vrijednosti (za sve atome i samo za teške atome).

Provedena je optimizacija i konformacijska analiza modelnih spojeva za koje je procijenjeno da dobro predstavljaju dobivene produkte **1**–**6** (Slika 19). Pretpostavljeni modeli su pojednostavljeni na način da ne sadrže krajnje slobodne amino i nitrozo skupine kako bi se

skratilo vrijeme potrebno za konformacijsku analizu i optimizaciju geometrija. Stoga, spojeve **2** i **4** koji nastaju reakcijom spoja **1** i spoja **2a**, odnosno reakcijom spoja **1b** i **4a**, predstavlja isti model. Također, isti model predstavlja i spojeve **3** i **5**, koji se dobiju reakcijom spojeva **1** i **3a**, odnosno **1b** i **5a**.

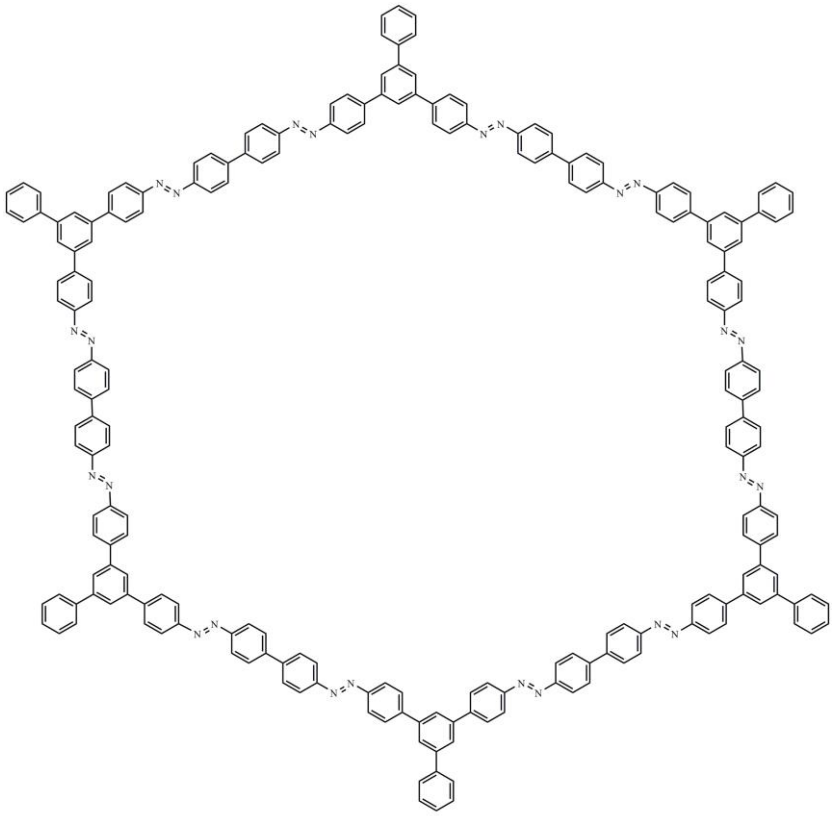


Struktura I



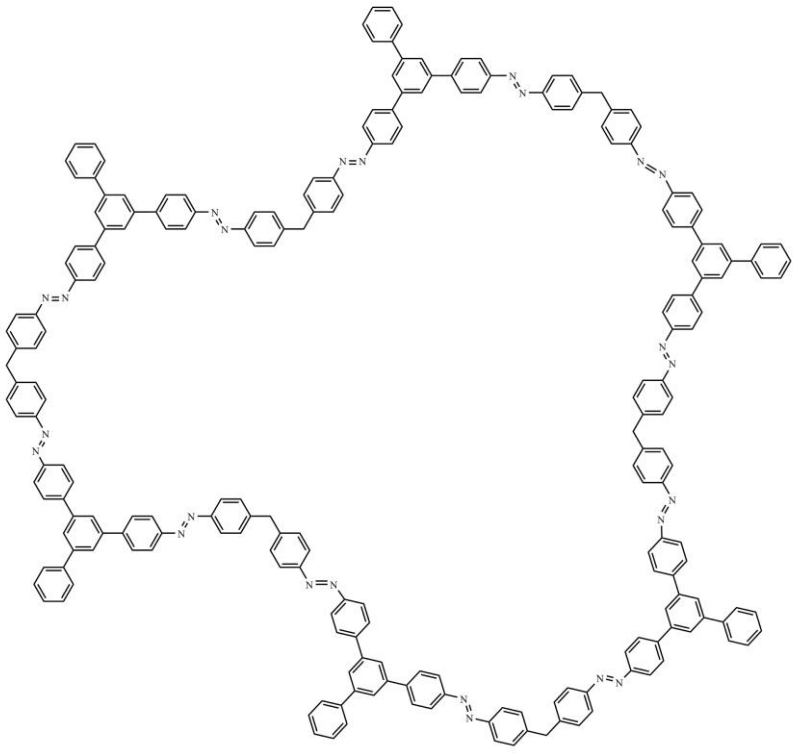
Struktura II

Spoj **1**



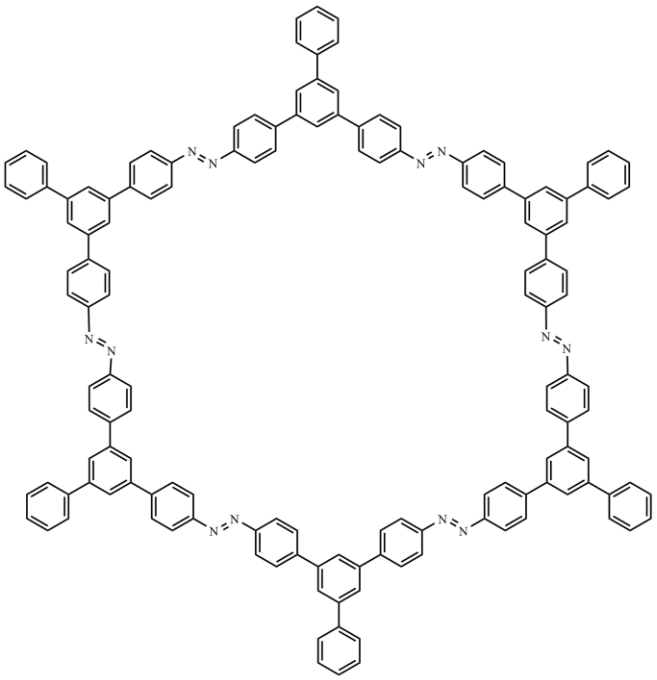
Struktura I

Spojevi **2** i **4**



Struktura I

Spojevi **3** i **5**



Struktura I

Spoj **6**

Slika 19. Pretpostavljeni modeli koji predstavljaju spojeve **1**–**6**.

3.5. Optimizacija odabranih geometrija kvantno-mehaničkim metodama

Geometrije konformera modelnih spojeva kojima je poznata kristalna struktura (iz CSD baze podataka) dobivene konformacijskom analizom pomoću molekularne mehanike optimizirane su na višim razinama teorije i to korištenjem tri funkcionala: B3LYP-D3, M06-2X i ωB97-XD, i dva osnovna skupa: def2-SVP i def2-TZVP. Računom frekvencija optimizirane geometrije potvrđene su kao minimumi na plohi potencijalne energije. Frekvencijskom analizom korigirane su i vrijednosti energija za energiju nulte točke te su izračunate standardne Gibbsove energije bez i s kvaziharmoničkom aproksimacijom.[69] Kvaziharmoničkom aproksimacijom sve frekvencije manje od 100 cm^{-1} korigirane su na vrijednost od 100 cm^{-1} i kao takve korištene u računu vibracijske particijske funkcije.

Usporedbom dobivenih geometrija i pripadajućih diedarskih kuteva i RMSD vrijednosti, izračunatih na višim razinama teorije s onima u kristalnim strukturama, odabrana je optimalna razina teorije koja je dalje korištena za opis geometrija velikih molekulskih sustava, poput onih pretpostavljenih u produktima **1–6**.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu je prikazana sinteza i karakterizacija novog aromatskog trinitrozo derivata i aromatskih azo spojeva, te je provedena konformacijska analiza njihovih pretpostavljenih struktura. Trinitrozo spoj **1** pripravljen je reakcijom redukcije iz odgovarajućeg trinitro spoja te su IR spektroskopijom proučene fototermičke reakcije polimernog oblika spoja **1** u čvrstom stanju pri kriogenim uvjetima. Također, istražena je kinetika polimerizacije monomernog oblika spoja **1** pripravljenog kriogenom fotodisocijacijom polimera u čvrstom stanju pri kriogenim temperaturama pomoću vremenski razlučene IR spektroskopije. Iz konstanti brzina određenih pri različitim temperaturama izračunati su aktivacijski parametri. Aromatski azo spojevi **2–6** pripravljeni su Millsovom reakcijom aromatskog trinitrozo spoja **1** s aromatskim diamino spojevima **2a** i **3a**, aromatskog triamino spoja **1b** s aromatskim dinitrozo spojevima **4a** i **5a** te reakcijom aromatskog trinitrozo spoja **1** i triamino spoja **1b**.

Aromatskim azo spojevima **2–6** snimljeni su IR spektri koji su uspoređeni s IR spektrima polaznih spojeva. Također, snimljeni su i uspoređeni difraktogrami praškastih uzoraka polaznih spojeva i azo produkata.

Polazni spojevi i dobiveni produkti proučavani su metodama računalne kemije. Konformacijski prostor je pretražen metodama molekularne mehanike, a najstabilniji konformeri su dodatno analizirani kvantno-mehaničkim metodama kako bi se dobio bolji uvid u povezivanje molekula.

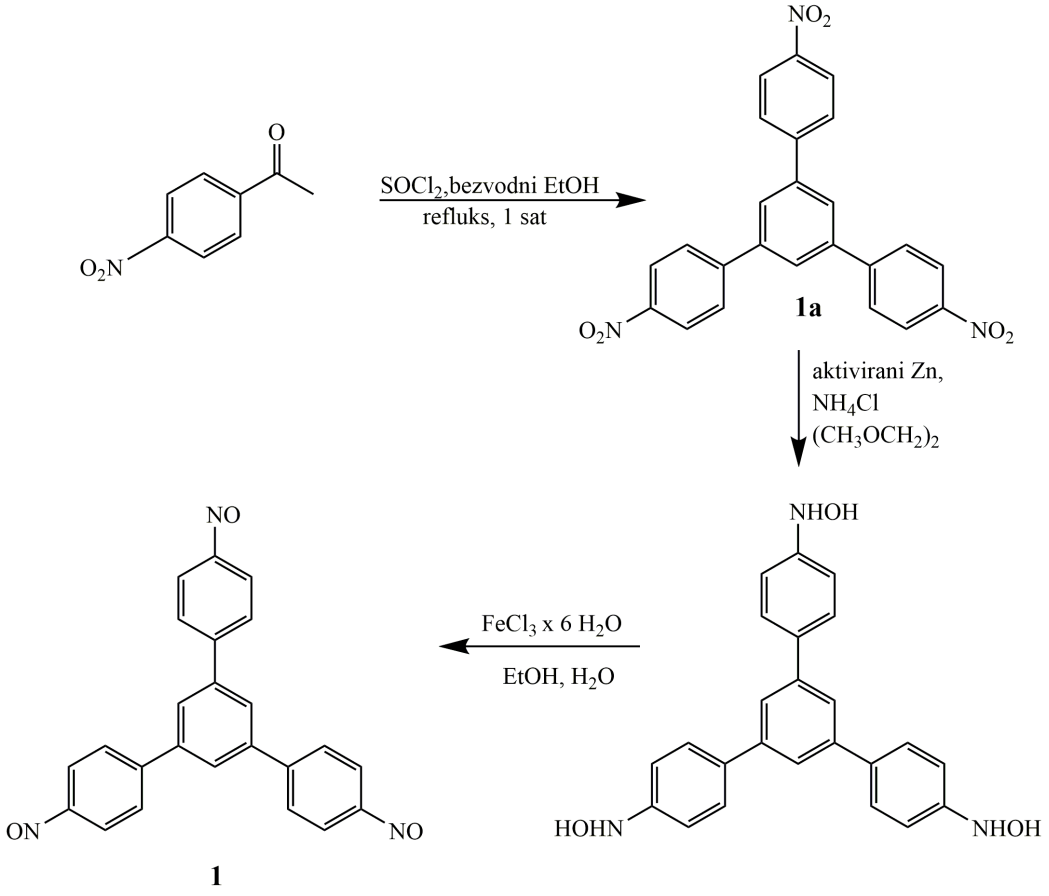
4.1. Aromatski trinitrozo spoj

*4.1.1. Priprava i karakterizacija spoja **1***

Aromatski trinitrozo spoj, tris-1,3,5-(4-nitrozofenil)benzen (**1**), sintetiziran je reakcijom redukcije odgovarajućeg trinitro spoja, tris-1,3,5-(4-nitrofenil)benzena (**1a**), koji je pripravljen reakcijom 4-nitroacetofenona s tionil-kloridom u bezvodnom etanolu. Sinteza spoja **1** iz spoja **1a** odvija se u dva koraka. U prvom koraku se korištenjem cinka spoj **1a** reducira do odgovarajućeg hidroksilamina koji se potom bez prethodne izolacije oksidira otopinom željezova(III) klorida heksahidrata do nitrozo spoja **1** (Slika 20). Za pročišćavanje aromatskog

trinitrozo spoja **1** korištena je preparativna tankoslojna kromatografija budući da je opaženo da se spoj **1** raspada tijekom kromatografije na stupcu silikagela. Nakon pročišćavanja i uparavanja otapala, spoj **1** je izoliran u obliku žute krutine netopljive u organskim otapalima kao što su metanol, etanol, aceton, dimetoksietan, etil-acetat, petroleter, kloroform, diklormetan, toluen i mesitilen. IR spekar spoja **1** pokazuje intenzivnu vrpca pri 1261 cm^{-1} koja se može pripisati asimetričnom istezanju *E*-azodioksidne veze. Budući da u spektru nisu vidljive vrpce karakteristične za monomerni oblik može se zaključiti da se spoj **1** u čvrstom stanju nalazi u obliku polimera u kojem su molekule povezane *E*-azodioksidnim vezama. Netopljivost spoja **1** u organskim otapalima nakon izolacije može se pripisati njegovoj polimernoj strukturi.

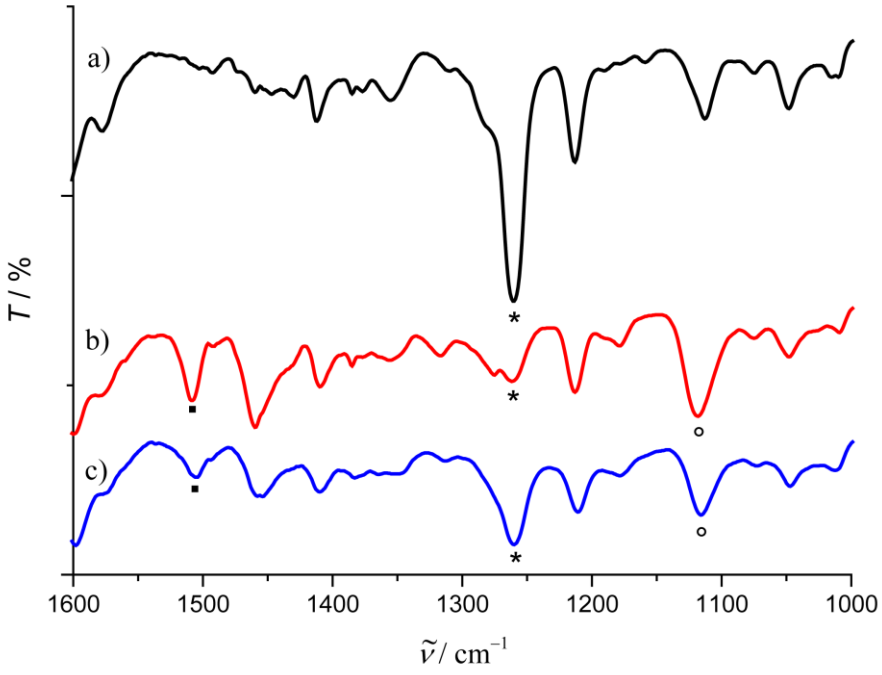
Nizak prinos reakcije priprave aromatskog trinitrozo spoja **1** vjerojatno potječe od nestabilnosti samog spoja koji u dodiru s kisikom iz zraka može oksidirati u nitro spoj. Također, razlog lošijeg prinosa može biti i paralelno odvijanje sporednih reakcija prilikom redukcije nitro spoja u nitrozo, a uslijed kojih mogu nastati azo i azoksi nusprodukti.



Slika 20. Prikaz sinteze aromatskog trinitrozo spoja **1**.

*4.1.2. Kriogena fotoliza spoja **1** u čvrstom stanju*

Polimerni oblik spoja **1** podvrgnut je fotolizi pri kriogenim uvjetima u čvrstom stanju. Uzorak spoja **1**, pripravljen u obliku KBr pastile, ohlađen je uz pomoć kriostata na temperaturu od 13 K te je provedena fotoliza UV svjetlom u trajanju od dva sata. U IR spektru uzorka prije početka fotolize može se opaziti vrpca pri 1261 cm^{-1} (Slika 21a), karakteristična za asimetrično istezanje *E*-ON=NO veze, dok vrpce nitrozo monomera nisu prisutne u spektru. Nakon ozračivanja uzorka **1** UV svjetlom došlo je do smanjenja intenziteta vrpce *E*-azodioksidne skupine te pojave novih vrpci pri 1508 i 1118 cm^{-1} koje se mogu pripisati istezanju N=O odnosno C-N veze nitrozo monomera (Slika 21b). Opažene promjene u IR spektrima ukazuju da je došlo do fotolitičkog cijepanja *E*-azodioksidne veze i nastanka monomernih vrsta. Postupnim zagrijavanjem uzorka do sobne temperature intenzitet vrpce pri 1261 cm^{-1} se povećava, dok se intenzitet karakterističnih vrpci monomera smanjuje. U IR spektru uzorka nakon vraćanja na sobnu temperaturu opaža se intenzivna vrpca pri 1261 cm^{-1}, ali su i dalje prisutne vrpce monomera pri 1508 i 1118 cm^{-1} što ukazuje da nije došlo do potpune repolimerizacije (Slika 21).



Slika 21. IR spektar spoja **1** u KBr pastili a) prije ozračivanja UV svjetlom pri 13 K; b) nakon 120 min ozračivanja UV svjetlom pri 13 K; c) nakon zagrijavanja na 298 K. Karakteristična vrpca asimetričnog istezanja *E*-azodioksidne veze označena je zvjezdicom, a karakteristične

vrpce istezanja N=O i C–N veze nitrozo monomera označene su crnim kvadratićem, odnosno kružićem.

*4.1.3. Kinetika repolimerizacije monomernog oblika spoja **1** u čvrstom stanju*

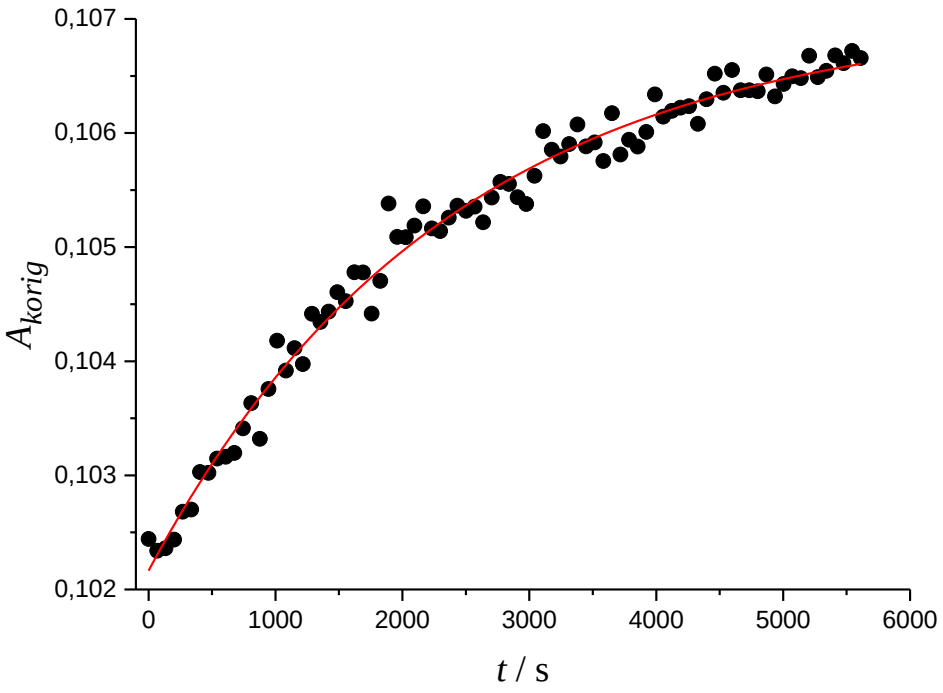
Monomeri nastali kriogenom fotolizom polimernog oblika spoja **1** počinju ponovno polimerizirati povišenjem temperature na oko 120 K. Kinetika reakcije repolimerizacije mjerena je praćenjem promjene intenziteta vrpce asimetričnog istezanja *E*-ON=NO veze pri 1261 cm^{-1} na šest različitih temperatura u rasponu između 120 i 155 K (Slika 22).

Vremenska ovisnost korigiranih apsorbancija vrpce pri 1261 cm^{-1} može se aproksimirati eksponencijalnom jednadžbom oblika (4) koja odgovara zakonu brzine za reakciju prvog reda

$$A(t) = A_\infty + Ae^{kt} \qquad (4)$$

pri čemu *A(t)* predstavlja apsorbanciju asimetričnog istezanja *E*-ON=NO veze spoja **1** u vremenu *t*, A_∞ apsorbanciju asimetričnog istezanja *E*-ON=NO veze spoja **1** na kraju reakcije, *A* predeksponencijalni faktor, dok *k* predstavlja konstantu brzine reakcije polimerizacije u čvrstom stanju.

Izračunate vrijednosti konstanti brzina, *k*, reakcije polimerizacije spoja **1** u čvrstom stanju pri različitim temperaturama prikazane su u Tablici 2.



Slika 22. Ovisnost korigirane apsorbancije karakteristične vrpce *E*–azodioksidne skupine spoja **1** pri 1261 cm^{-1} o proteklom vremenu na temperaturi od 135 K.

Tablica 2. Konstante brzine, *k*, reakcije polimerizacije spoja **1** nakon kriogene fotolize pri različitim temperaturama izračunate iz eksponencijalne ovisnosti korigirane apsorbancije o vremenu.

T / K	$10^4\ k$ / s^{-1}
120	1,49 ± 0,80[a]
130	2,31 ± 0,21
135	4,25 ± 0,20
140	4,60 ± 0,79
145	5,22 ± 0,48
155	12,3 ± 0,62

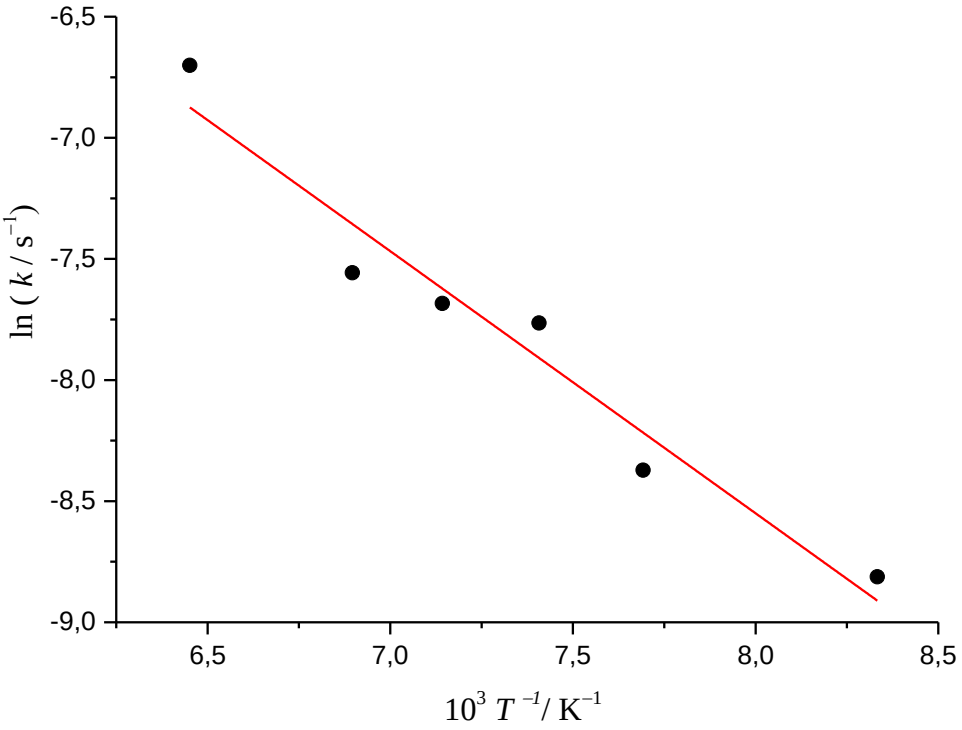
[a]Standardna devijacija

Dobivene konstante brzina uvrštene su u logaritamski oblik Arrheniusove jednadžbe (5) :

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A) \qquad (5)$$

gdje je k konstanta brzine reakcije, A predeksponencijalni faktor, E_a energija aktivacije, R opća plinska konstanta, a T termodinamička temperatura.

Iz nagiba pravca koji prikazuje logaritamsku ovisnost konstante brzine reakcije polimerizacije spoja **1** o recipročnoj temperaturi (Slika 23) izračunata je energija aktivacije (Tablica 3).



Slika 23. Logaritamska ovisnost konstante brzine reakcije polimerizacije spoja **1** o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz Tablice 2.

Kako bi se odredili ostali aktivacijski parametri za reakciju polimerizacije spoja **1** podaci iz Tablice 2 uvršteni su u logaritamski oblik Eyringove jednadžbe (6):

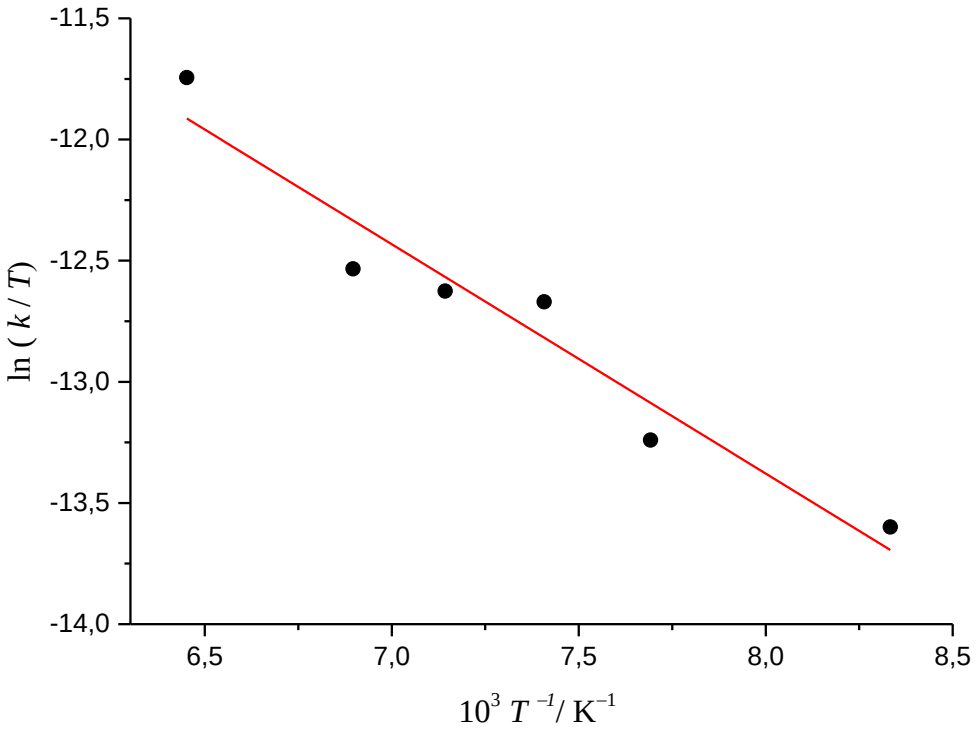
$$ln\,\frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^{\neq}}{R} \cdot \frac{1}{T} + ln\,\frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R} \qquad (6)$$

gdje je k konstanta brzine reakcije polimerizacije pri određenoj temperaturi, T termodinamička temperatura, $\Delta H^{\neq}$ entalpija aktivacije, R opća plinska konstanta, k_B Boltzmannova konstanta, h Planckova konstanta, a $\Delta S^{\neq}$ entropija aktivacije.

Iz nagiba i odsječka pravca koji opisuje ovisnost ln (k/T) o 1/T (Slika 24) izračunate su vrijednosti entalpije i entropije aktivacije, a Gibbsova energija aktivacije ($\Delta G^{\neq}$) izračunata je prema jednadžbi (7):

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} \qquad (7)$$

Vrijednosti aktivacijskih parametara prikazane su u Tablici 3.



Slika 24. Logaritamska ovisnost kvocijenta konstante brzine reakcije polimerizacije spoja **1** i termodinamičke temperature o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz Tablice 2.

Tablica 3. Aktivacijski parametri za reakciju polimerizacije spoja **1** u čvrstom stanju nakon kriogene fotolize.

Spoj	E_a / kJ mol^{-1}	$\Delta H^{\neq}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta S^{\neq}$ / J K^{-1} mol^{-1}	$\Delta G^{\neq}$ [a] / kJ mol^{-1}
1	8,99 ± 1,02	7,87 ± 1,01	−245,8 ± 7,4	41,05 ± 0,01

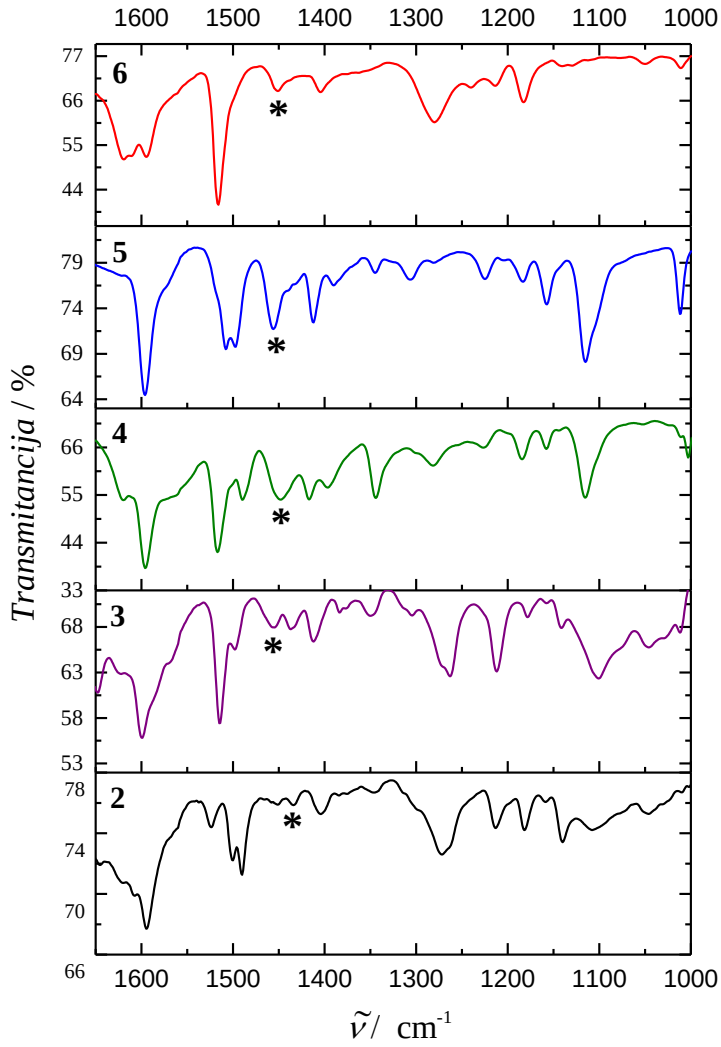
[a] Pri temperaturi od 135 K

Relativno visoke konstante brzine reakcije (reda veličine 10^{-4}) te niske vrijednosti energije i entalpije aktivacije mogu se pripisati jakom topokemijskom efektu, odnosno povoljnoj orijentaciji molekula monomera spoja **1** za polimerizaciju. Naime, nakon fotodisocijacije polimera pri 13 K, parovi nitrozo skupina susjednih molekula monomera vjerojatno ostaju međusobno blizu, što dovodi do brze reakcije polimerizacije povišenjem temperature u čvrstom stanju. Opisani utjecaj topokemije na kinetiku polimerizacije i dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju primijećen je nedavno kod 1,4-dinitrozobenzena[23] te *p*-bromnitrozobenzena.[29] Pokazano je da ukoliko su nitrozo monomeri pripravljeni sublimacijom ili kriogenom depozicijom, molekule se nasumično slažu, te samim time nisu u najpovoljnijem položaju za stvaranje azodioksidne što se očituje u većoj vrijednosti energije aktivacije. Dobiveno je da energija aktivacije za reakciju dimerizacije *p*-bromnitrozobenzena nakon sublimacije u čvrstom stanju iznosi 59,27 ± 0.44 kJ mol^{-1}.

Entropija aktivacije očekivano ima negativnu vrijednost budući da se radi o reakciji asocijacije. Velika apsolutna vrijednost entropije aktivacije mogla bi ukazivati da važan doprinos entropiji proizlazi iz promjena u rasporedu molekula u kristalnoj rešetci.

4.2. Aromatski azo spojevi

Aromatski azo spojevi **2** i **3** pripravljeni su Millsovom reakcijom između trinitrozo derivata **1** te diamino derivata **2a** i **3a**, dok su azo spojevi **4** i **5** pripravljeni reakcijom triamino derivata **1b** i dinitrozo derivata **4a** i **5a**. Azo spoj **6** pripravljen je reakcijom između trinitrozo derivata **1** i triamino derivata **1b**. Svi dobiveni azo produkti su narančaste ili crvene boje, što je jedna od indikacija da je reakcijama nastao azo spoj. U IR spektrima aromatskih azo spojeva **2–6** može se primijetiti vrpca slabog intenziteta u području oko 1450 cm^{-1} koja se može pripisati istezanju azo (R)N=N(R) veze (Slika 25).



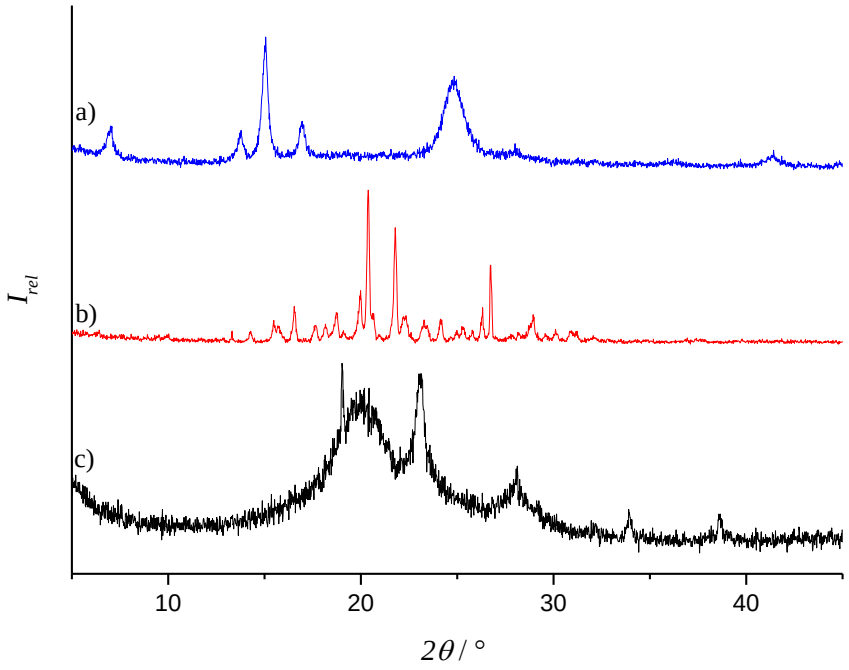
Slika 25. IR spektri aromatskih azo spojeva **2–6**. Vrpca koja je pripisana istezanju azo veze označena je zvjezdicom (*).

IR spektri spojeva **3**, **4** i **6** sadrže vrpcu karakterističnu za savijanje amino skupine u području oko 1620 cm^{-1}. Također, u spektrima se mogu opaziti vrpce pri 3350 i 3440 cm^{-1} koje odgovaraju istezanju N–H veze amino skupine. Ovi rezultati ukazuju da u polimernim strukturama dobivenih azo produkata postoje slobodne amino skupine na krajevima ili je u reakcijskoj smjesi zaostalo amino produkta. S druge strane, u IR spektru azo produkta **5** javlja se vrpca pri 1508 cm^{-1} koja odgovara istezanju N=O veze monomernog oblika nitrozo spoja, što ukazuje da u polimernoj strukturi postoje slobodne nitrozo skupine.

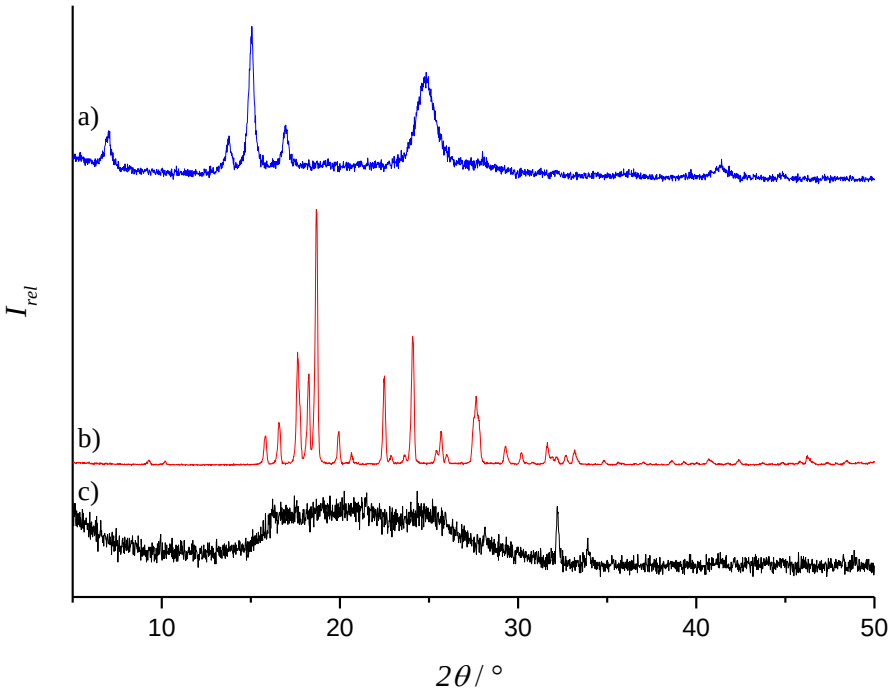
Rentgenski difraktogrami praškastih uzoraka sirovih produkata **2** i **3** uspoređeni su s difraktogramima odgovarajućih reaktanata. U difraktogramu praškastog uzorka spoja **2** (Slika 26) opaža se nekoliko oštrih difrakcijskih signala što ukazuje da bi taj spoj mogao tvoriti kristalinične strukture. Usporedbom difraktograma uzorka spoja **2** s difraktogramima odgovarajućih reaktanata (spojevi **1** i **2a**), može se uočiti da se oštri difrakcijski signali ne poklapaju. Difraktogram uzorka spoja **2** u području od 15° do 25° sadrži široki signal koji bi potencijalno mogao sadržavati neke signale koji odgovaraju reaktantima. Međutim u istom području vide se oštri difrakcijski signali koji ne postoje u difraktogramima ni jednog od reaktanata. Također, u području od 25° do 40° postoje tri difrakcijska signala koji se ne opažaju u difraktogramima reaktanata. Ovi rezultati ukazuju na nastanak novog produkta, koji bi mogao biti željeni azo spoj **2**. Difraktogram trinitrozo reaktanta **1** sadrži oštre signale te se može zaključiti da on tvori kristalinične strukture (Slika 26a).

U difraktogramu praškastog uzorka azo spoja **3** (Slika 27) javlja se vrlo širok signal u području od 15° do 30° što ukazuje na amorfnost ovog uzorka. Također se mogu uočiti dva oštra signala u području od 30° do 40° koji nisu prisutni u difraktogramima reaktanata što ukazuju na nastanak novog produkta.

Difraktogrami praškastih uzoraka spojeva **4–6** pokazuju da se radi o amorfnim uzorcima.



Slika 26. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka a) reaktanta **1**, b) reaktanta **2a** te c) azo spoja **2**.



Slika 27. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka a) reaktanta **1**, b) reaktanta **3a** te c) azo spoja **3**.

4.3. Konformacijska analiza modelnih spojeva

4.3.1. Odabir modelnih spojeva

Pretraživanjem kristalografske baze podataka odabrane su strukture spojeva koje sadrže azodioksidnu i azo vezu između dvaju aromatskih prstenova. Kao model za *E*-azodioksidnu vezu odabran je dimer *p*-bromnitrozobenzena (BNTBED01), a za modeliranje *Z*-azodioksidne veze dimeri 2-nitrozopiridina (XAHBIR) i nitrozobenzena (CAZBZO10). Za modeliranje azo veze izabrani su azobenzen (AZOBEN12), *p*-bromazobenzen (AZBNBT02), *p*-klorazobenzen (CLAZBZ02) i azopiridin (SIQZAT).

4.3.2. Odabir prikladne vrste atoma u molekularnoj mehanici za opis azodioksidne i azo veze

U molekularnoj mehanici najprije je potrebno ispravno definirati vrste atoma. S obzirom da nismo znali kojim vrstama atoma točno opisati azodioksidnu i azo vezu isprobano je nekoliko kombinacija dostupnih u komercijalnom programu MacroModel. Zatim je provedeno ispitivanje na svakom pojedinom modelnom spoju. Mijenjanjem tipova atoma (Tablica 4) dušika i kisika azodioksidne veze te preklapanjem optimiziranih geometrija s geometrijama jediničnih molekula u kristalnim strukturama određene su RMSD vrijednosti. Pritom su uspoređeni položaji svih atoma (oznaka: RMSD Svi atomi), te svih atoma osim vodika (oznaka: RMSD Svi osim vodika). Druga usporedba je rađena iz razloga što u kristalnim strukturama spojeva obično nisu precizno određeni položaji vodikovih atoma s obzirom da vodikovi atomi ne difraktiraju dobro rentgensko zračenje. U prvom slučaju, usporedba je rađena na geometrijama s normiranim vrijednostima za položaj atoma vodika.

Na temelju izračunatih RMSD vrijednosti (Tablica 5), može se zaključiti kako su najsličnije geometrije dobivene kombinacijom dušika N4 (sp^2 hibridizirani dušikov atom, naboj +1) s kisikom OM (alkoksidni ili karboksilatni kisikov atom, naboj −1, Slika 28). Na to ukazuje i činjenica da je upotrebom drugih tipova atoma prilikom automatskog ispravljanja predloženih postavki također došlo do zamjene tih vrsta atoma s N4 (NP i GE) i O2 (OM). Slični rezultati dobiveni su i na drugim modelnim spojevima za azodioksidnu vezu.

Tablica 4. Korišteni tipovi atoma za modeliranje azodioksidne i azo veze u programu MacroModel.

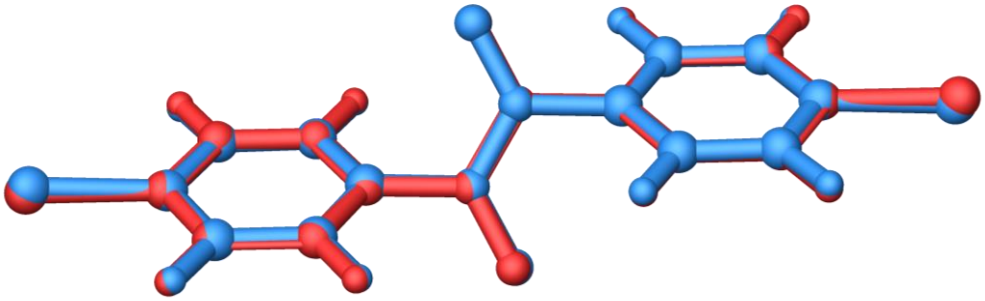
Simbol	Opis
N2	Dušikov sp^2 hibridizirani atom
N4	sp^2 hibridizirani dušikov atom, naboj +1
NP	sp^2 hibridizirani dušikov atom, naboj –1
GE	Trigonski, trikoordinirani atom
OM	alkoksidni ili karboksilatni kisikov atom, naboj –1
O2	Kisikov atom vezan dvostrukom vezom
OA	Ujedinjeni kisikov atom

Tablica 5. Usporedba RMSD vrijednosti za različite tipove dušikovog i kisikovog atoma prilikom preklapanja geometrija za dimer *p*-bromnitrozobenzena.

Tip atoma		RMSD	
N	O	Svi atomi	Svi osim vodika
N4	OM	0,0587	0,0560
N4	O2	0,2229	0,2160
N2	OM	0,1478	0,1534
NP	OM	-	-
GE	O2	-	-
GE	OA	-	-

Za modeliranje azo veze najbolje preklapanje geometrija na svim modelnim spojevima dobiveno je u slučaju N2 vrste atoma.

U svim modelnim spojevima za ugljikove atome benzenskih jezgi korištena je C2 (ugljikov sp^2 hibridizirani ugljikov atom), a za vodikove atome na benzenu H1 (neutralni vodikov atom) vrsta atoma.



Slika 28. Preklapanje optimizirane geometrije (crvene boje) s geometrijom jedinične molekule u kristalu (plave boje) dimera *p*-bromnitrozobenzena. Atomi u azodioksidnoj vezi definirani su kao N4 i OM (RMSD vrijednost za sve atome iznosi 0,0587).

Kod svih modelnih spojeva s azodioksidnom vezom, azodioksida nitrozobenzena i 2-nitrozopiridina te u pretpostavljenom modelu spoja **1**, korištene su N4 i OM vrste atoma za njen opis. Za optimizaciju modelnih azo spojeva, *p*-bromazobenzena, *p*-klorazobenzena, azobenzena i 2-nitrozoazobenzena, te pretpostavljenih modela azo spojeva **2–6** korištena je N2 vrsta atoma za dušikove atome u azo vezi.

4.4. Usporedba rezultata kvantno-mehaničkih metoda

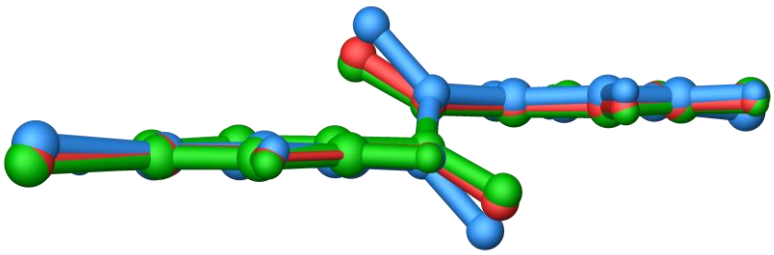
Konformeri dobiveni molekularnom mehanikom optimizirani su na višim razinama teorije korištenjem 3 različita funkcionala, B3LYP-D3, M06-2X i ωB97-XD, i dva osnovna skupa, def2-SVP i def2-TZVP.

4.4.1. Usporedba optimiziranih geometrija s geometrijama molekula iz kristala

Nakon optimizacije kvantno-mehaničkim metodama dobivene geometrije uspoređene su s geometrijama u kristalu. Najsličnije strukture su preklopljene i određene su RMSD vrijednosti i geometrijski parametri. Prema rezultatima dobivenim za azodioksid *p*-bromnitrozobenzena (Tablica 6) i za azobenzen (Tablica 7), te za ostale modelne spojeve (Tablica D1-Tablica D6) može se zaključiti da funkcional M06-2X u kombinaciji s većim osnovnim skupom daje relativno slabije slaganje geometrija nego druga dva funkcionala. Geometrije optimizirane tim funkcionalom malo više odstupaju od geometrija prisutnih u kristalima. To odstupanje može se vidjeti na temelju RMSD vrijednosti. Ukoliko uspoređujemo položaje svih atoma osim

vodika, za azodioksid *p*-bromnitrozobenzena RMSD vrijednost iznosi 0,2796 za funkcional M06-2X, dok za druga dva funkcionala, B3LYP-D3 i ωB97-XD RMSD vrijednosti su 0,2112 i 0,1984.

U svim slučajevima, korištenjem def2-SVP osnovnog skupa su dobivena lošija slaganja geometrija u usporedbi s def2-TZVP osnovnim skupom, što je očekivano s obzirom da je def2-SVP manji osnovni skup. Općenito se kod svih metoda javlja trend smanjenja kuteva, relativno prema onima u kristalnoj strukturi kao u slučaju optimizacije *p*-bromnitrozobenzena (Slika 29). Ukoliko se promatra slaganje sa strukturom koja postoji u kristalu (RMSD vrijednosti i kutevi), te vremenom koje je potrebno za račun (računi s B3LYP-D3 su bili brži od računa provedenih s ostalim funkcionalima), kao najbolji računski model pokazao se B3LYP-D3/def2-TZVP. Međutim, s obzirom da se radi o relativno velikom osnovnom skupu za sustave s većim brojem molekula uz isti funkcional, B3LYP-D3, kao relativno dobar osnovni skup za opis geometrija se može koristiti i def2-SVP.



Slika 29. Preklapanje geometrija optimiziranih B3LYP-D3/def2SVP (zelene boje) i B3LYP-D3/def2TZVP(crvene boje) metodom s geometrijom jedinične molekule u kristalu (plave boje) dimera *p*-bromnitrozobenzena.

Geometrija dobivena molekularnom mehanikom gotovo je jednaka geometriji u kristalu, a podudaranje torzijskih kutova je bolje nego u slučaju isprobanih kvantno-mehaničkih metoda. Može se zaključiti da je OPLS3 polje sila relativno dobro isparametrizirano za opis azodioksidnih veza.

Tablica 6. Usporedba rezultata dobivenih molekularnom mehanikom i različitim kvantno-mehaničkim metodama za dimer *p*-bromnitrozobenzena.

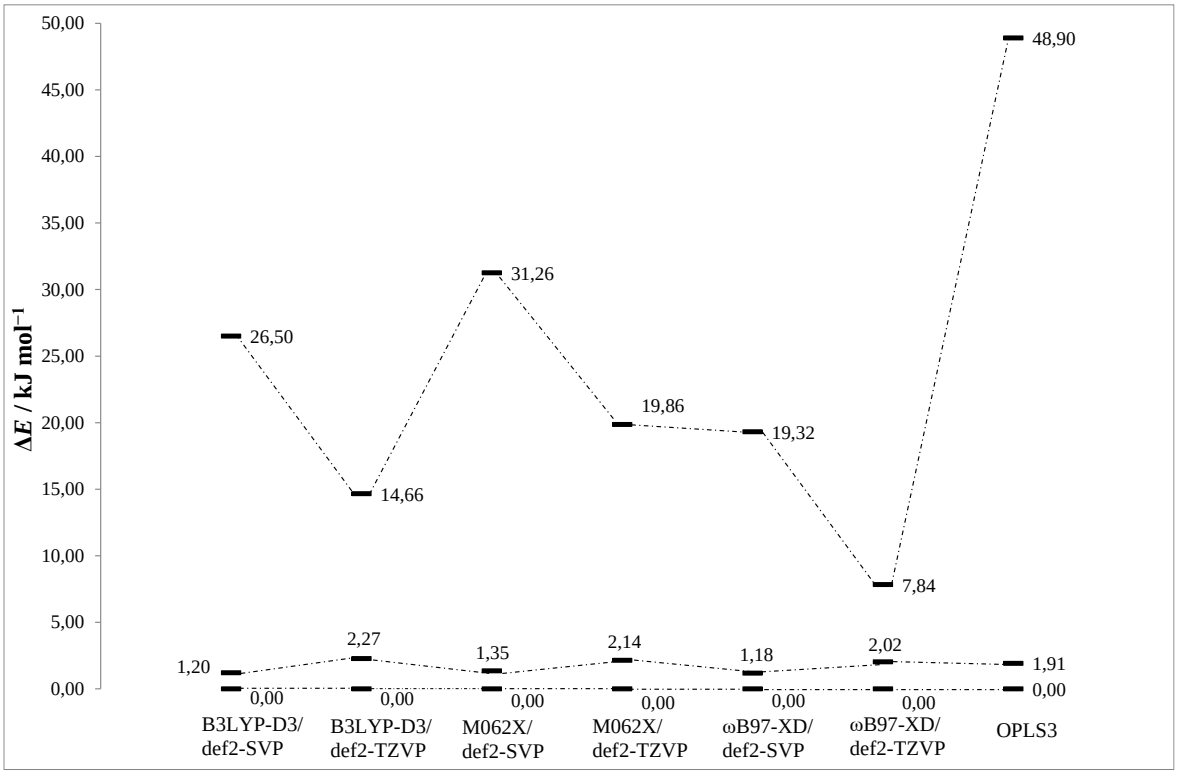
	Kut 1 / °	Kut 2 / °	RMSD Svi atomi	RMSD Svi osim vodika
B3LYP-D3/ def2-SVP	32,5	–32,6	0,2601	0,2617
B3LYP-D3/ def2-TZVP	38,4	–38,4	0,2110	0,2112
M06-2X/ def2-SVP	29,3	–29,3	0,2767	0,2796
M06-2X/ def2-TZVP	33,4	–33,4	0,2435	0,2451
ωB97-XD/ def2-SVP	33,1	–33,1	0,2497	0,2510
ωB97-XD/ def2-TZVP	39,3	–39,3	0,1986	0,1984
OPLS 3	57,1	–57,1	0,0586	0,0567
Kut u kristalu	58,6	–58,6	-	-

Tablica 7. Usporedba rezultata dobivenih molekularnom mehanikom i različitim kvantno-mehaničkim metodama za azobenzen.

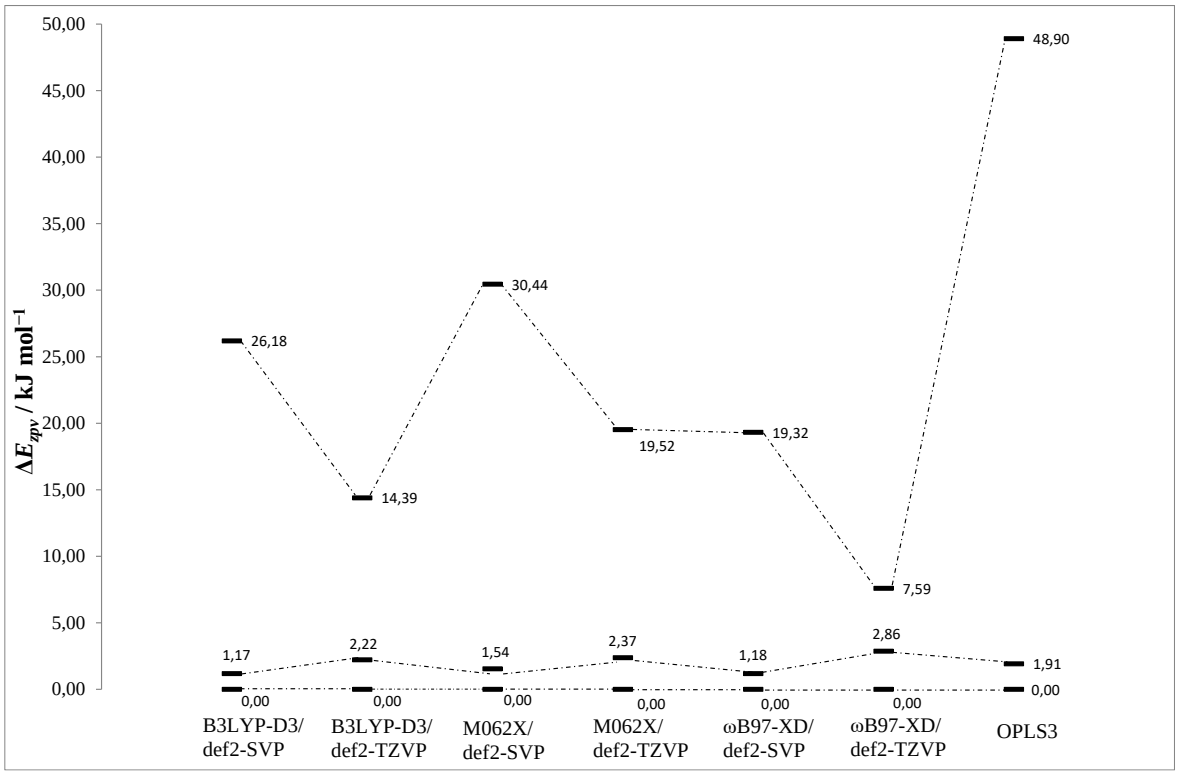
	Kut 1 / °	Kut 2 / °	RMSD Svi atomi	RMSD Svi osim vodika
B3LYP-D3/ def2-SVP	0,003	0,003	2,0257	0,0346
B3LYP-D3/ def2-TZVP	0,004	0,004	2,0215	0,0327
M06-2X/ def2-SVP	0,004	0,004	2,0207	0,0355
M06-2X/ def2-TZVP	0,002	0,002	2,0173	0,0368
ωB97-XD/ def2-SVP	0,004	0,004	2,0211	0,0348
ωB97-XD/ def2-TZVP	0,005	0,005	1,9140	0,0373
OPLS 3	0,0	0,0	2,0282	0,0428
Kut u kristalu	2,3	–2,3	-	-

4.4.2. Usporedba energija najstabilnijih konformera kod azdioksida

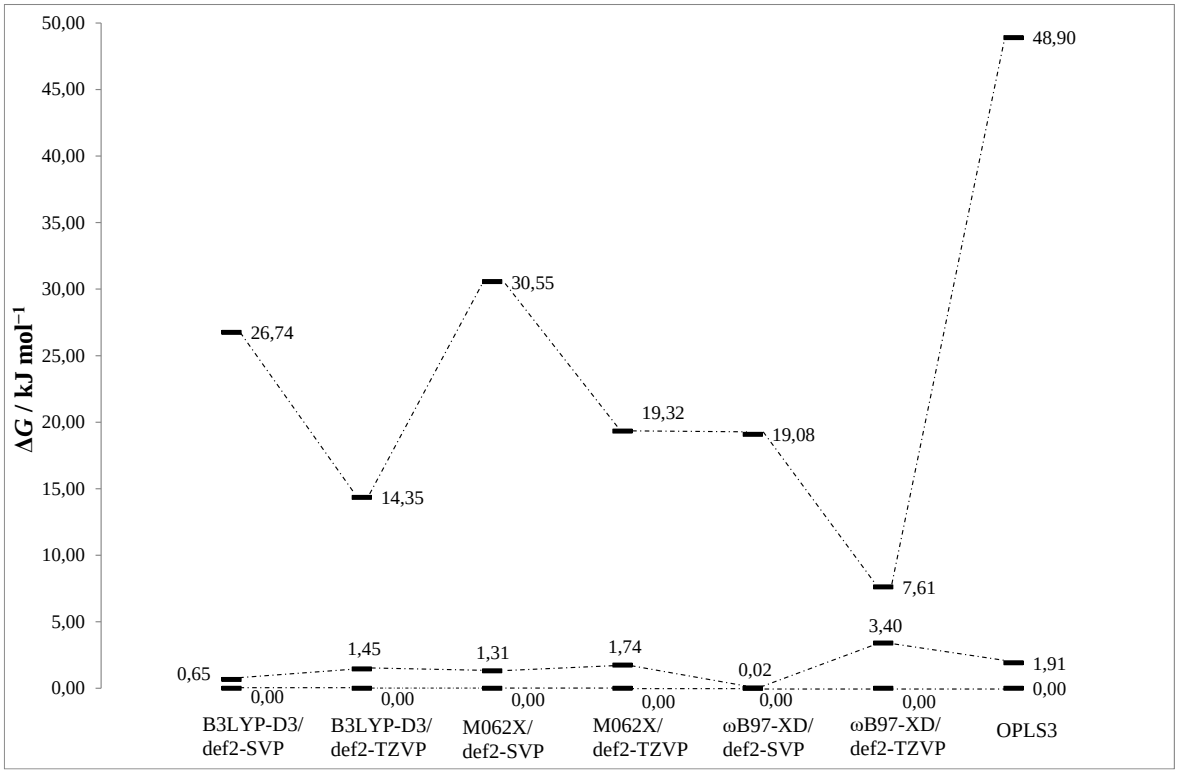
Raspodjele konformera prema izračunatoj energiji (Slika 30, Slika D1, Slika D5), te energiji korigiranoj za energiju nulte točke (Slika 31, Slika D2, Slika D6), Gibbsovoj energiji (Slika 32, Slika D3, Slika D7) i Gibbsovoj energiji uz kvaziharmoničku aproksimaciju (Slika 33, Slika D4, Slika D8) uspoređena je s rezultatima dobivenim molekularnom mehanikom. Može se primijetiti da je najstabilniji konformer dobiven molekularnom mehanikom ostao najstabilniji konformer prilikom optimizacije i na višim razinama teorije. Pritom su uspoređene energije za azodioksid *p*-bromnitrozobenzena i nitrozobenzena. Razlika u energiji između drugog i trećeg konformera po stabilnosti postaje manja s povećanjem osnovnog skupa neovisno o korištenom funkcionalu. Na temelju dobivenih rezulata možemo zaključiti kako molekularna mehanika dobro opisuje promatrane modelne sustave i može se koristiti za preliminarno pretraživanje konformacijskog prostora u slučajevima kada nas zanima moguća geometrija sustava.



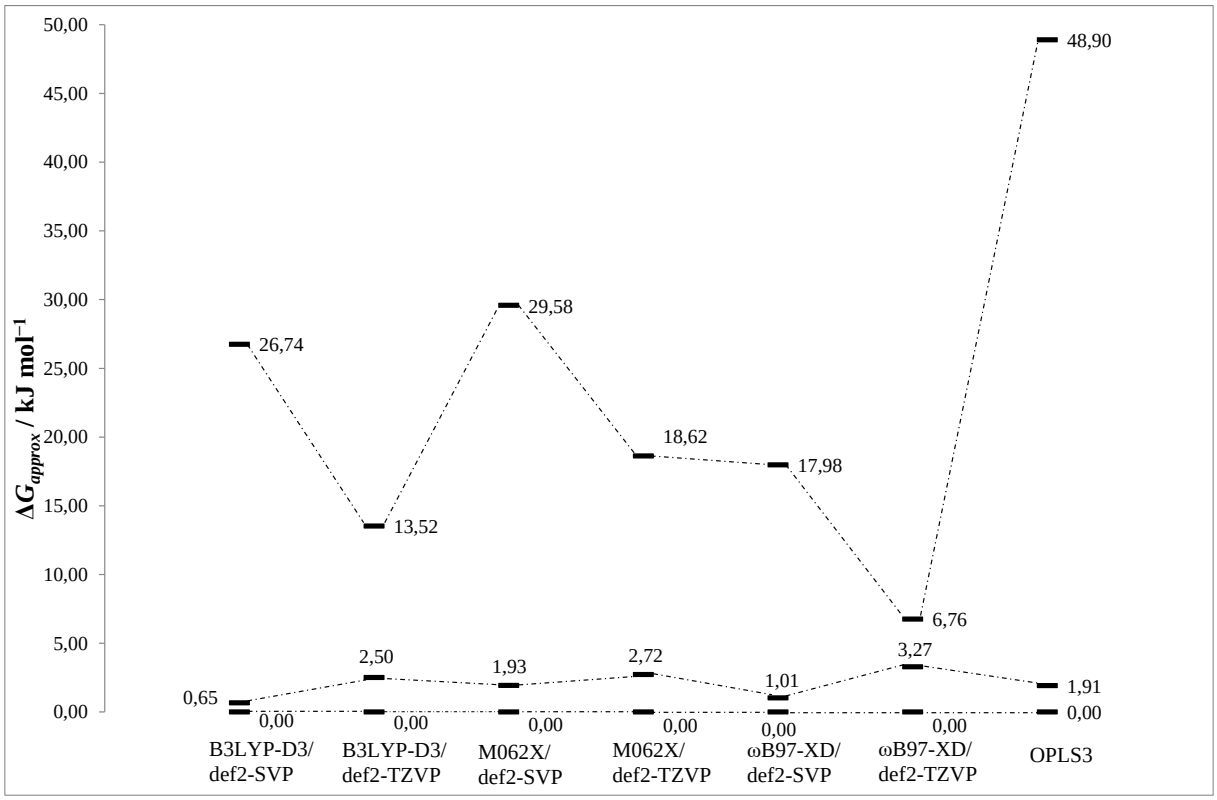
Slika 30. Relativne energije konformera azodioksida *p*-bromnitrozobenzena izračunate na različitim razinama teorije.



Slika 31. Relativne energije konformera azodioksida *p*-bromnitrozobenzena korigirane za energiju nulte točke izračunate na različitim razinama teorije.



Slika 32. Relativne Gibbsove energije konformera azodioksida *p*-bromnitrozobenzena izračunate na različitim razinama teorije.



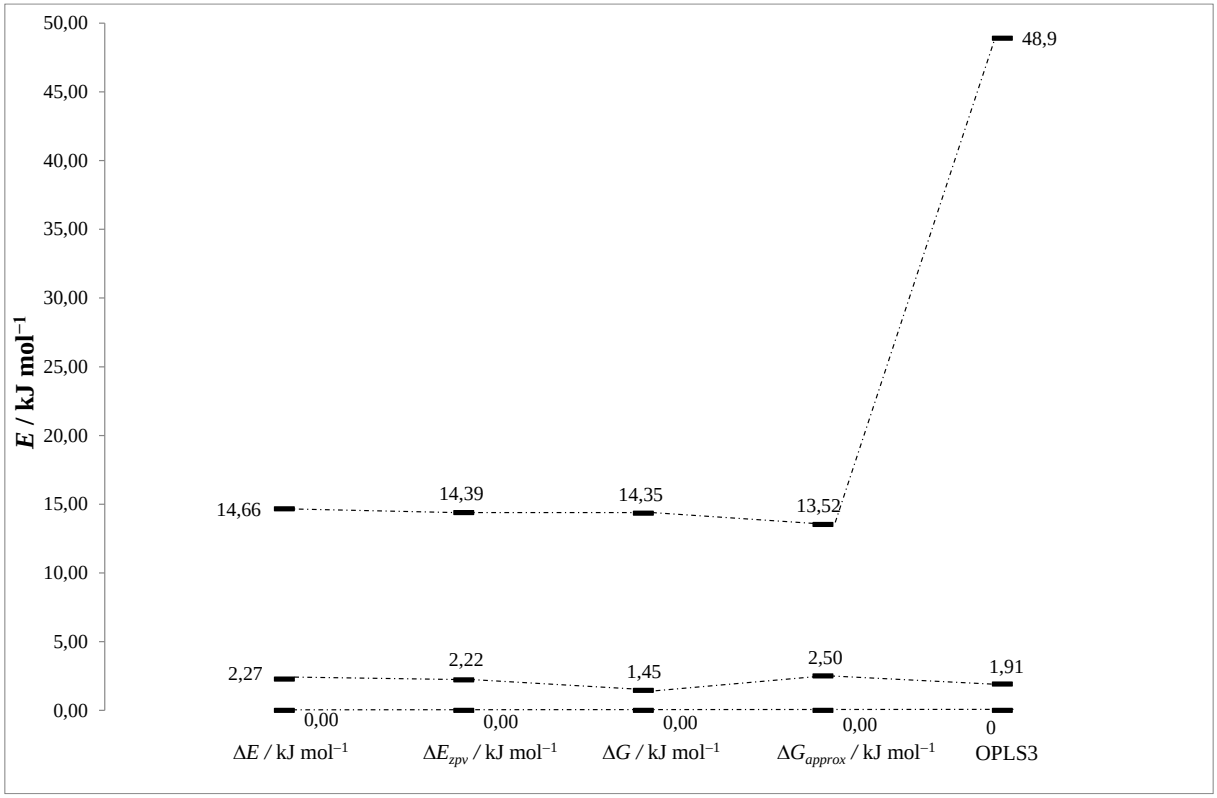
Slika 33. Relativne Gibbsove energije uz kvazianharmoničku aproksimaciju konformera azodioksida *p*-bromnitrozobenzena izračunate na različitim razinama teorije.

U slučaju azodioksida 2-nitrozopiridina dobiveni trend je drugačiji. Konformer dobiven molekularnom mehanikom koji je prema energiji četvrti po stabilnosti, optimizacijom na višim razinama teorije postao je najstabilniji konformer (Slika D5-Slika D8) te njegova geometrija odgovara onoj u kristalu. Također, dolazi i do različite raspodjele konformera prema stabilnosti, ovisno o razini teorije na kojoj su konformeri optimizirani. Moguće objašnjenje je dodatna interakcija između dušikovog atoma piridinskog prstena i nitrozo skupine.[70] Molekularna mehanika, na temelju provedenih analiza, ovakvu interakciju ne modelira uspješno.

Na svim grafovima se primjećuje jednak trend u kojem se razlika u energijama između konformera smanjuje primjenom većeg osnovnog skupa (uz isti funkcional).

Ukoliko uspoređujemo ΔE, ΔE_{zvp}, ΔG i ΔG_{approx} za azodioksid *p*-bromnitrozobenzena (Slika 34), na B3LYP-D3/def2-TZVP razini teorije, možemo primijetiti da su razlike u relativnim energijama relativno slične. Ukoliko nas isključivo zanimaju geometrije promatranog modelnog sustava i strukturna svojstva, moguće je izostaviti račun frekvencija

kako bi se uštedilo računalno vrijeme ukoliko smo sigurni da se doista radi o minimumu na plohi potencijalne energije.



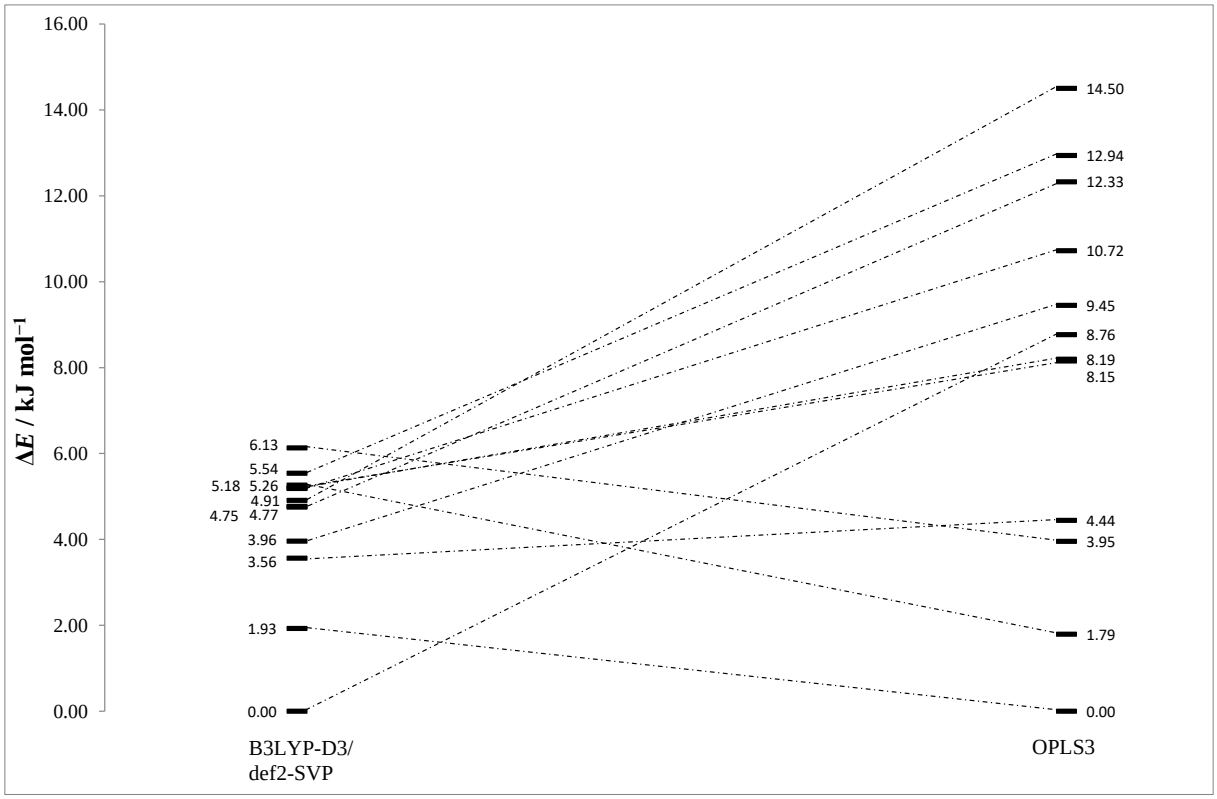
Slika 34. Usporedba razlika u energijama za azodioksid *p*-bromnitrozobenzena na B3LYP-D3/def2-TZVP razini teorije.

4.4.3. Konformacijska analiza polimernih azodioksidnih i azo derivata

4.4.3.1. Aromatski trinitrozo spoj **1**

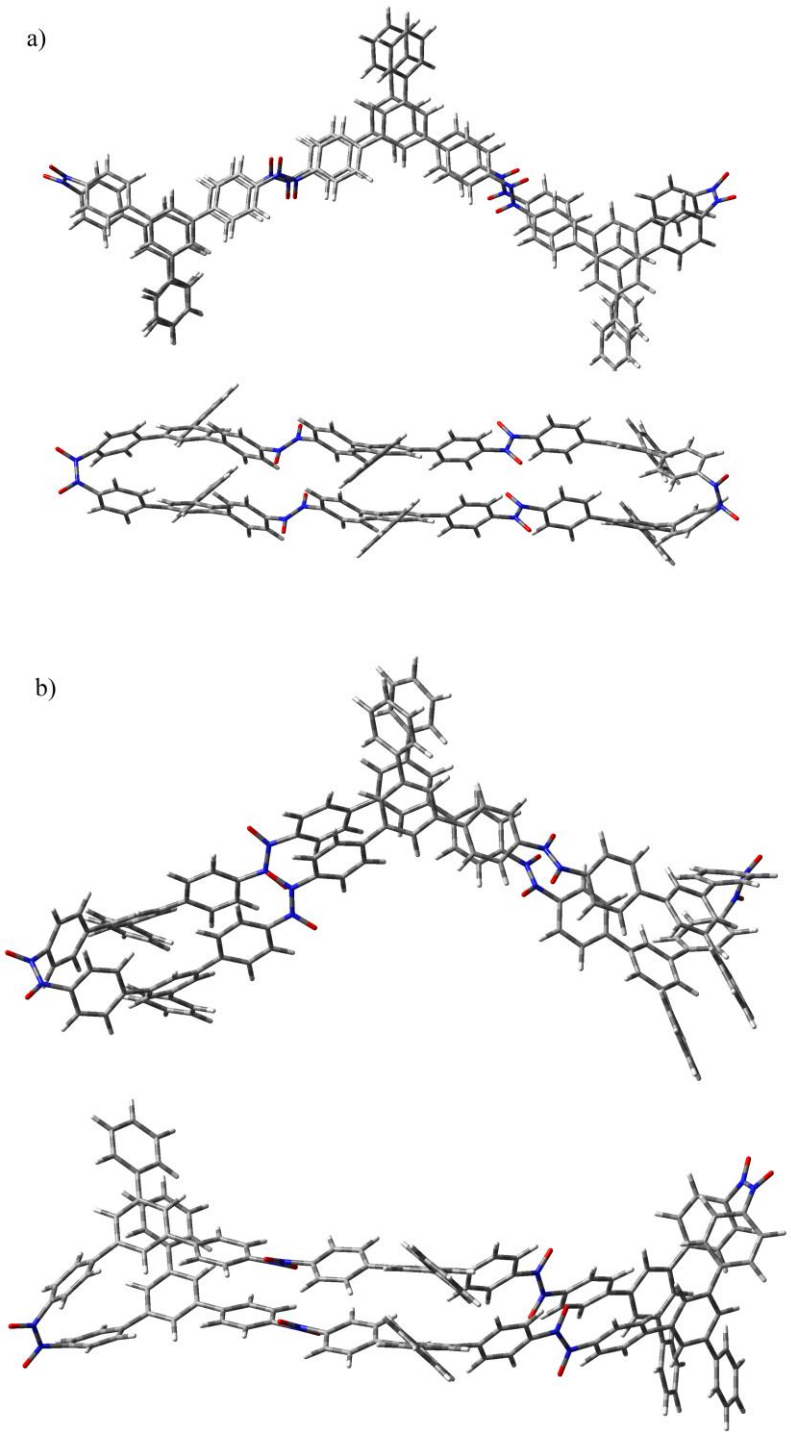
Aromatski trinitrozo spoj **1** predstavljaju dva pretpostavljena modela u kojima su jedinice povezane azodioksidnom vezom te tako tvore strukturu I, odnosno strukturu II (Slika 19). Iz tog razloga, provedena je konformacijska analiza oba pretpostavljena modela molekularnom mehanikom. Dobiveni konformeri za strukturu I dodatno su optimizirani na B3LYP-D3/def2-SVP razini teorije, te su uspoređene relativne energije dobivene molekularnom mehanikom i kvantno-mehaničkim računom (Slika 35). Najstabilniji konformer određen molekularnom mehanikom nije najstabilniji konformer dobiven kvantno-mehaničkim pristupom. Međutim,

ovdje su obrađeni samo podaci dobiveni korištenjem manjeg osnovnog skupa. Očekivano je da bi veći osnovni skup mogao bolje opisati disperzne interakcije, pogotovo u slučaju dobivenih geometrija u kojima postoji π-interakcija. Međutim, molekularnom mehanika kao najstabilniji konformer daje onaj koji je na višoj razini teorije pronađen kao drugi s relativnom energijom od 1,93 kJ mol^{-1}.

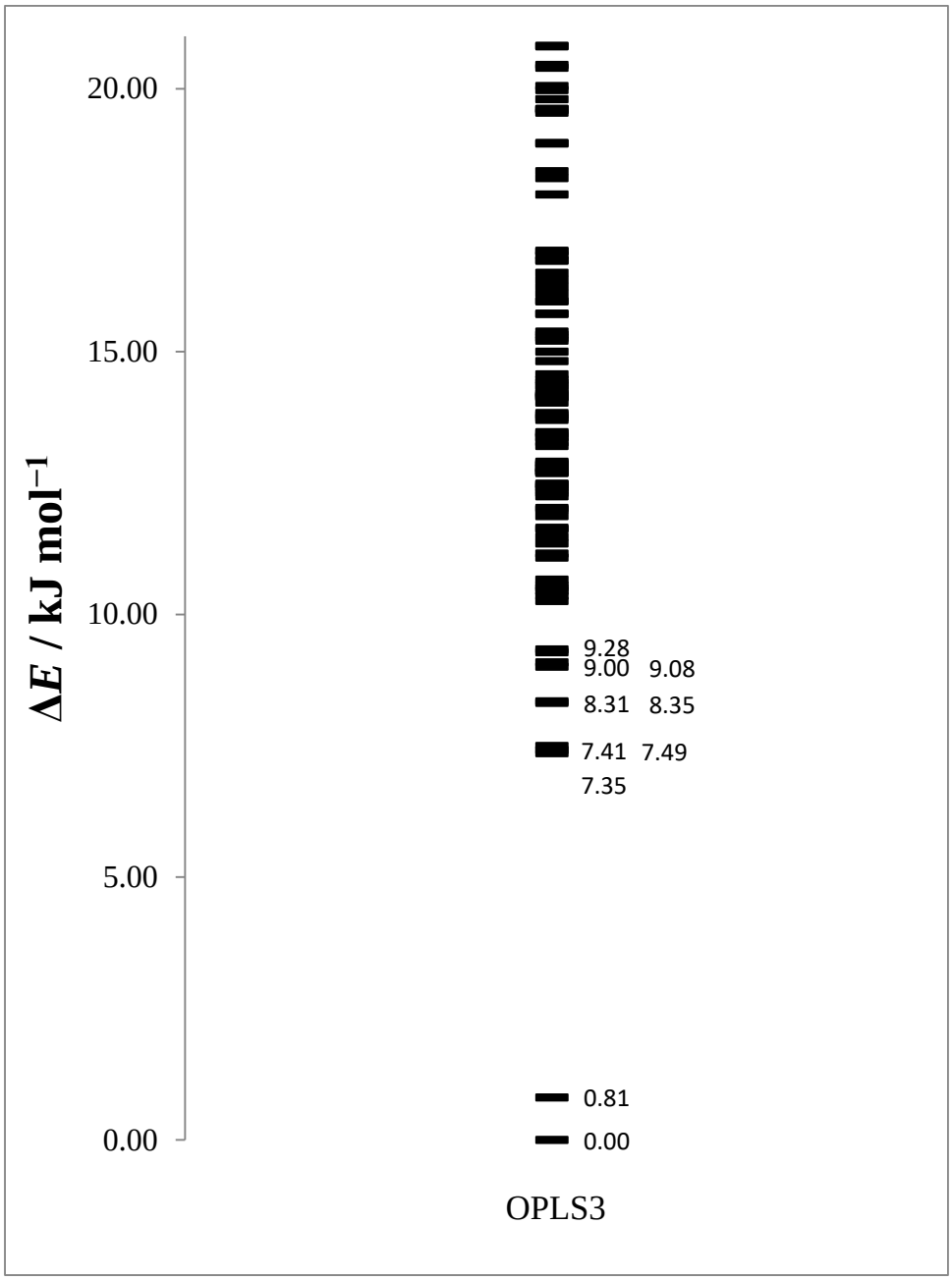


Slika 35. Relativne energije konformera strukture I spoja **1** izračunate na različitim razinama teorije.

Ukoliko usporedimo geometrije dobrivenih spojeva (Slika 36) vidimo da je energijski najpovoljniji konformer strukture I spoja **1**, dobiven molekularnom mehanikom, pravilnije strukture u kojoj su aromatski prstenovi smješteni jedan povrh drugoga. U oba slučaja najstabilniji konformeri nisu planarni ili približno paralelni, već je došlo do organiziranja strukture na način da se maksimalno poveća broj π-interakcija pri čemu su dvije azodioksidne veze zauzele *Z*-konfiguraciju.



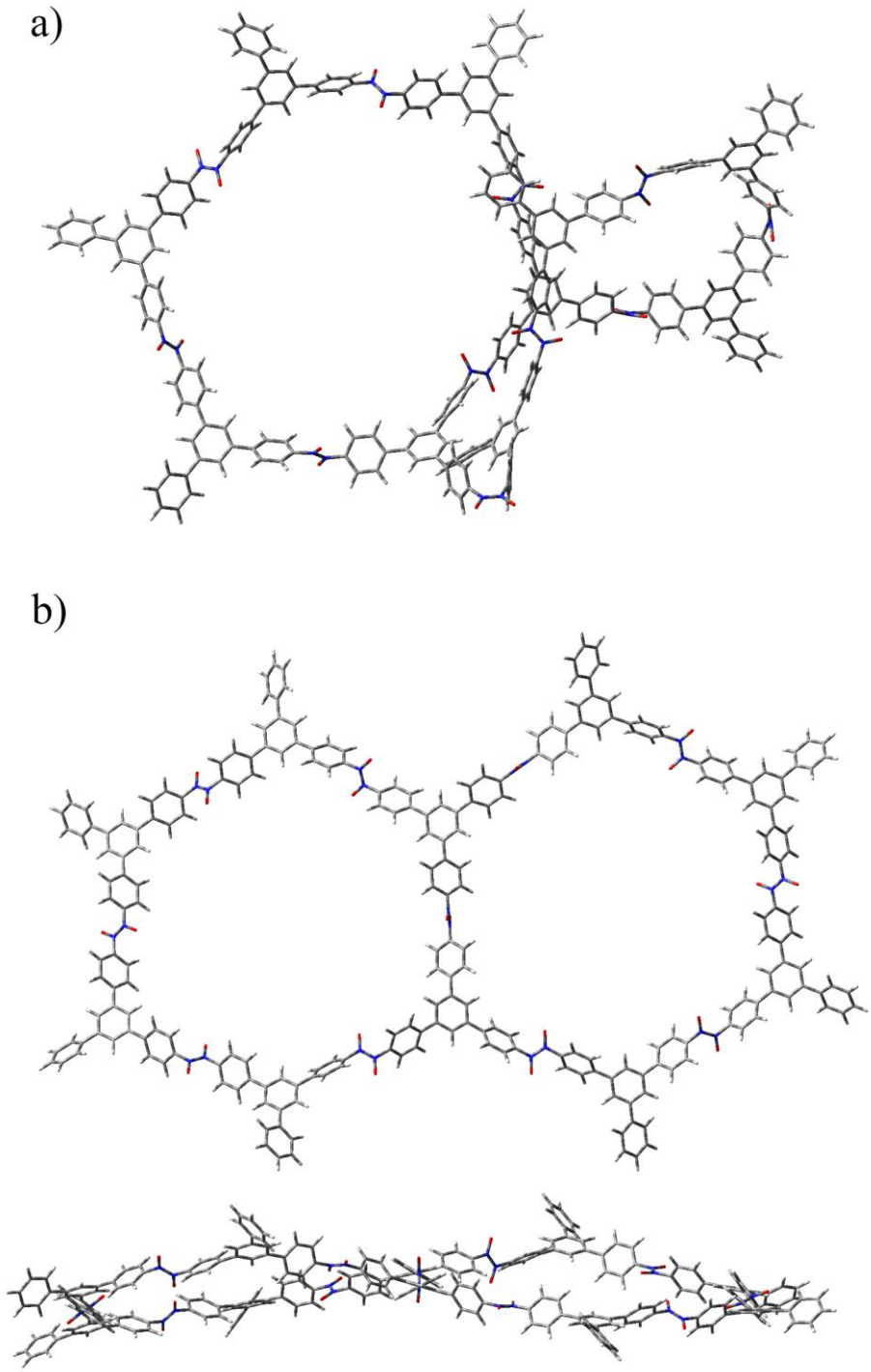
Slika 36. Geometrije najpovoljnijeg konformera strukture I spoja **1** dobivenog a) molekularnom mehanikom i b) B3LYP-D3/def2-SVP.



Slika 37. Relativne energije najpovoljnijih konformera strukture I spoja **1** dobivenih molekularnom mehanikom.

Razlog za odabir strukture **II** spoja **1** bila je pretpostavka prema kojoj bi organiziranje heksamera u dvije ili više sraštenih jedinica bio realniji sustav stvarne molekule u usporedbi prema samo jednom heksameru. Na taj način cijela struktura bila bi rigidnija što bi moglo uzrokovati zadržavanje gotovo planarnih prstenova u najstabilnijoj konformaciji. Raspored konformera prema energiji prikazuje Slika 37. Energijski najpovoljniji konformer sadrži dva šesteročlana prstena pri čemu je jedan približno planaran, dok je drugi savijen i tvori petlju.

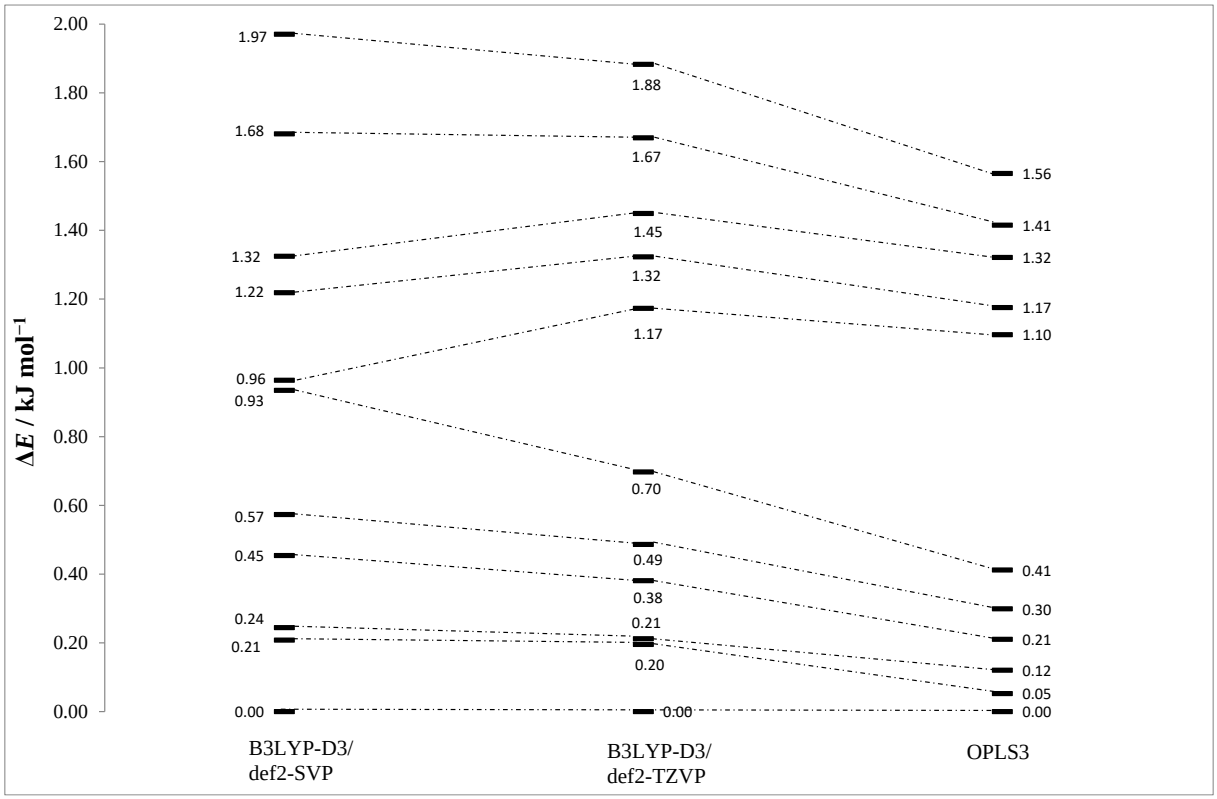
Konformer koji je drugi po stabilnosti strukturom je sličan prvom. Međutim, kod trećeg konformera s relativnom energijom od 7,35 kJ mol^{-1}, dolazi do izravnavanja drugog prstena (Slika 38). Zbog veličine sutava, računi na kvantno-mehaničkoj razini teorije nisu provedeni.



Slika 38. Geometrije konformera strukture II spoja **1** dobivenog molekularnom mehanikom: a) najpovoljnija struktura b) treći konformer s relativnom energijom 7,35 kJ mol^{-1}.

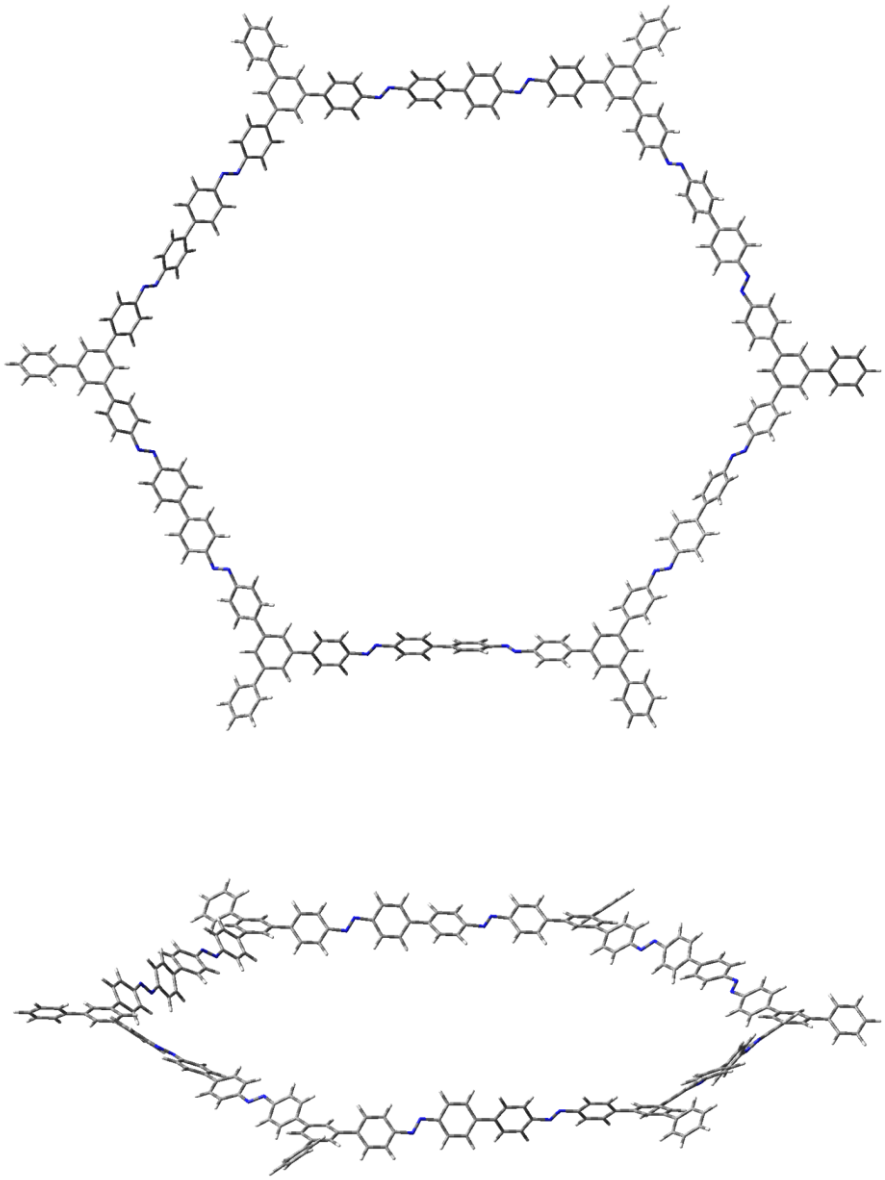
4.4.3.2. Aromatski azo spojevi **2** i **4**

Budući da su polimerni aromatski azo spojevi **2** i **4** sastavljeni od istih građevnih jedinica (samo dobiveni reakcijom različitih polaznih spojeva) njih predstavlja isti model. Provedena je konformacijska analiza pretpostavljenog modela, a odabrani konformeri su dodatno optimizirani B3LYP-D3 funkcionalom i to korištenjem dva različita osnovna skupa, def2-SVP i def2-TZVP. Usporedbom raspodjele konformera po stabilnosti, primijećeno je da je približno ista raspodjela konformera dobivena na sve tri razine teorije, što upućuje da kod azo derivata **2** odnosno **4** molekularna mehanika daje dobre geometrije najstabilnijih konformera (Slika 39).



Slika 39. Relativne energije konformera modela spoja **2** i **4** izračunate na različitim razinama teorije.

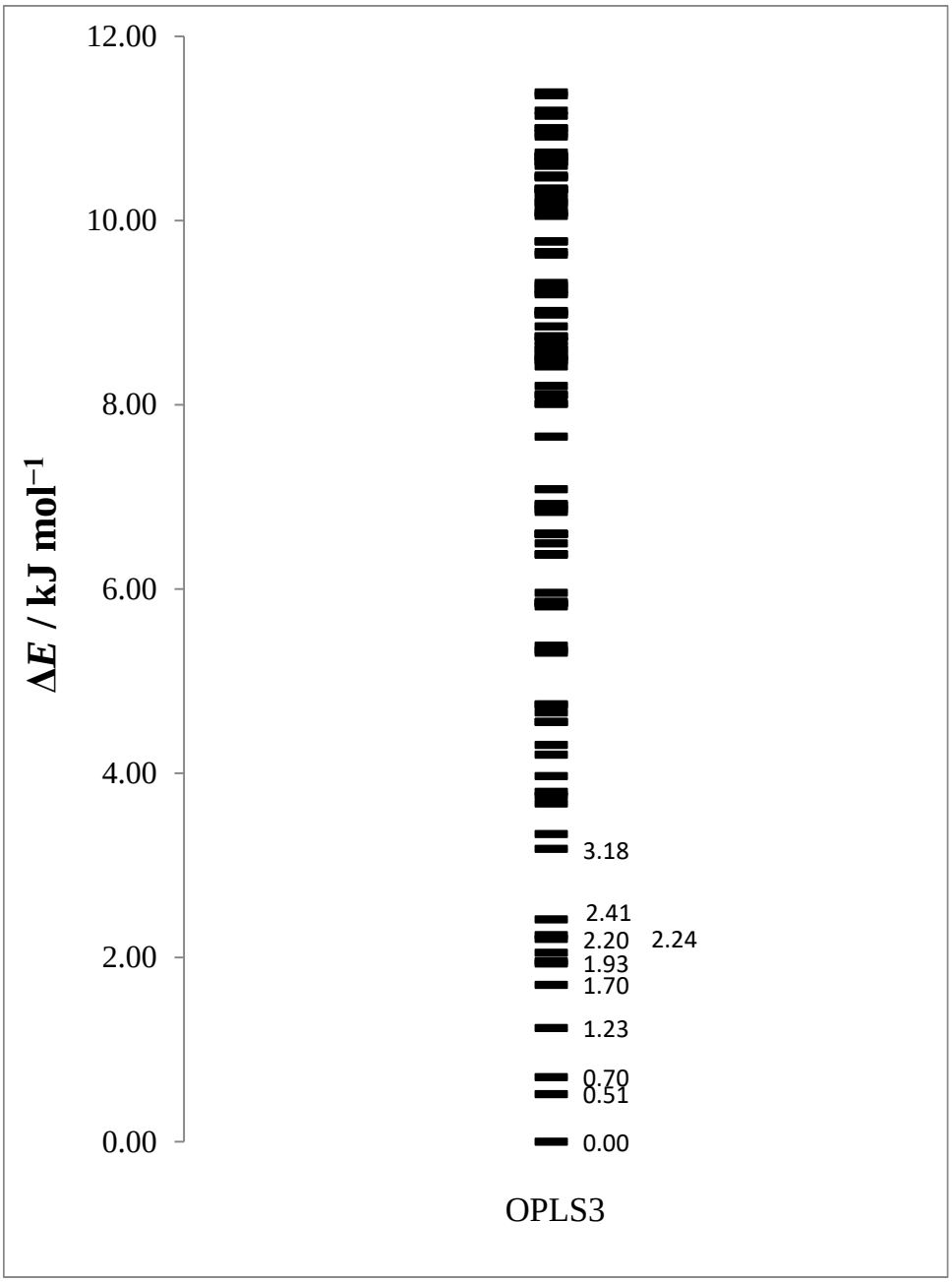
Ukoliko promotrimo strukturu najstabilnijeg konformera modelnog spoja možemo primjetiti da ne dolazi do izvijanja strukture **I** kao u slučaju spoja **1**, već prsten ostaje približno planaran (Slika 40). Najstabilniji konformeri većinom se razlikuju prema relativnoj orijentaciji aromatskih prstenova s obzirom na rotaciju oko veze koja ih izravno spaja.



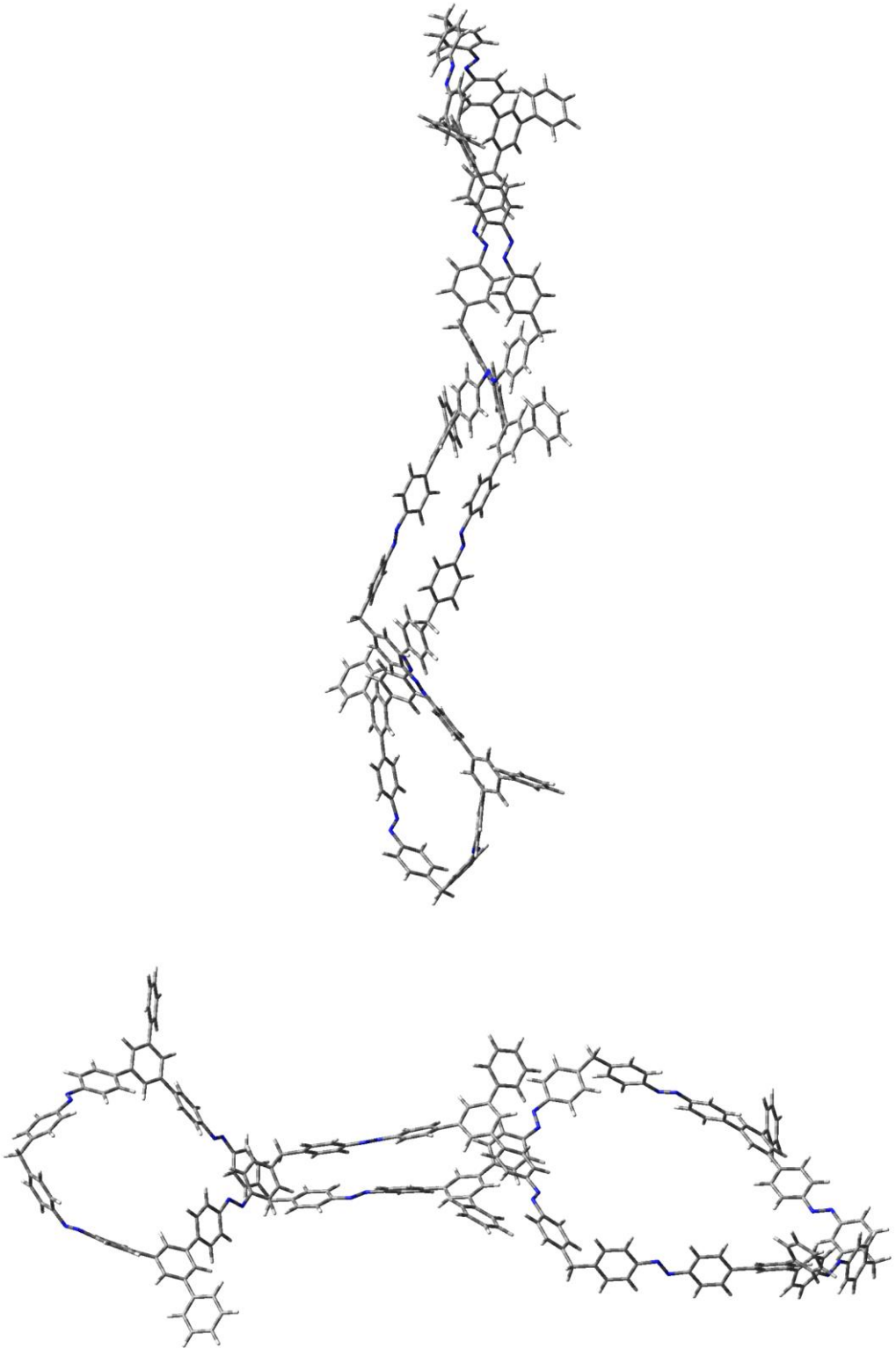
Slika 40. Struktura najstabilnijeg konformera strukture I azo spojeva **2** i **4**.

4.4.3.3. Aromatski azo spojevi **3** i **5**

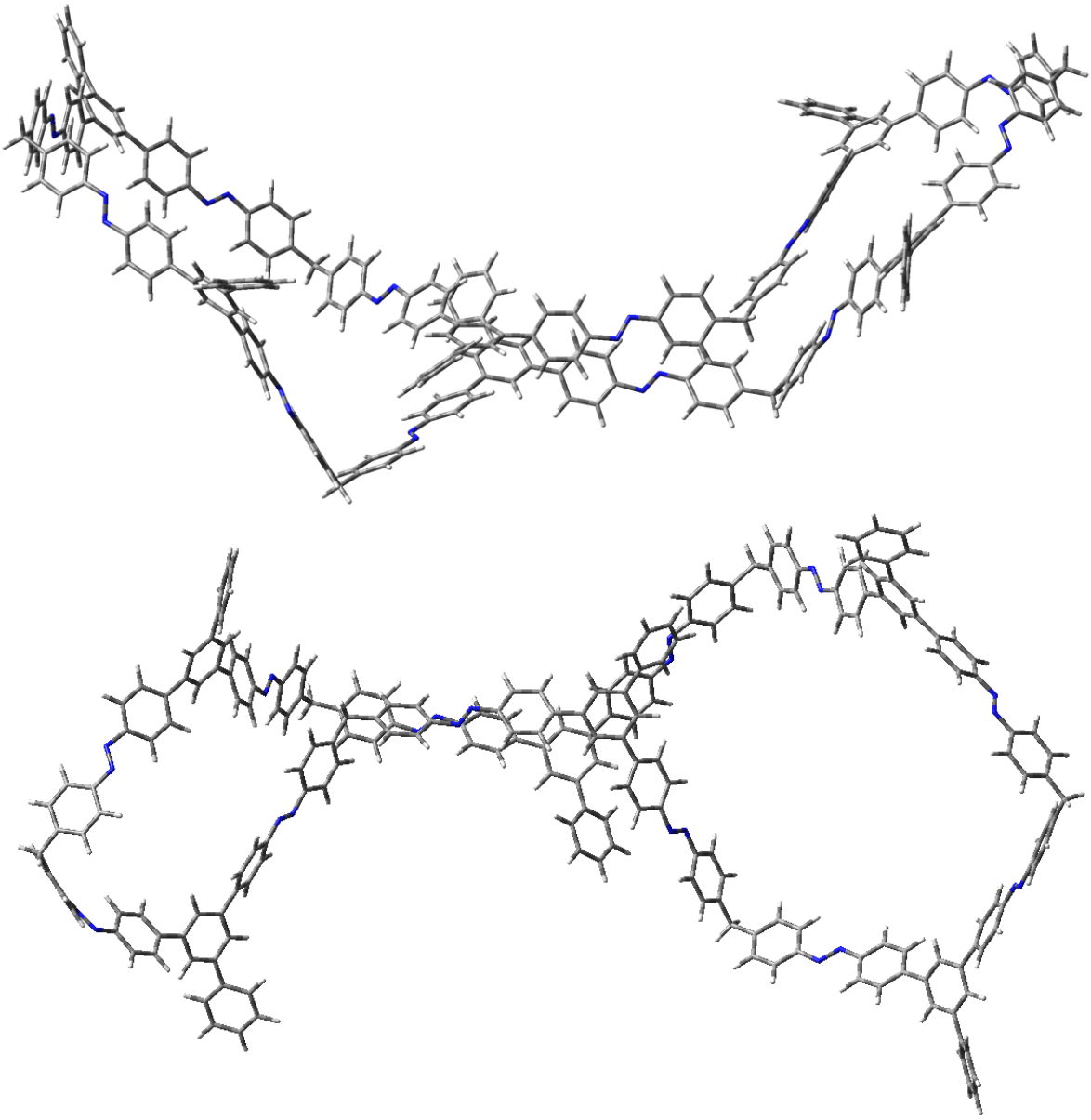
Jednako kao i u slučaju azo spojeva **2** i **4**, jedan model predstavlja polimerne azo spojeve **3** i **5**. Konformacijskom analizom dobiveni su konformeri, a raspodjelu prvih stotinu konformera po energiji prikazuje Slika 41. Ukoliko promotrimo geometriju najstabilnije strukture pretpostavljenog modela možemo opaziti da prsten nije planaran već dolazi do savijanja te molekula tvori strukturni motiv u obliku zavojnice (Slika 42). Već kod sljedećeg konformera, s relativnom energijom od 0,51 kJ mol^{-1} dolazi do znatne promjene u geometriji (Slika 43). Geometrija te strukture podsjeća na konformaciju izvijene kolijevke kod heksana.



Slika 41. Relativne energije najpovoljnijih konformera strukture I aromatskih azo spojeva **3** i **5** dobivenih molekularnom mehanikom.



Slika 42. Geometrija najstabilnijeg konformera strukture I azo spojeva **3** i **5**.

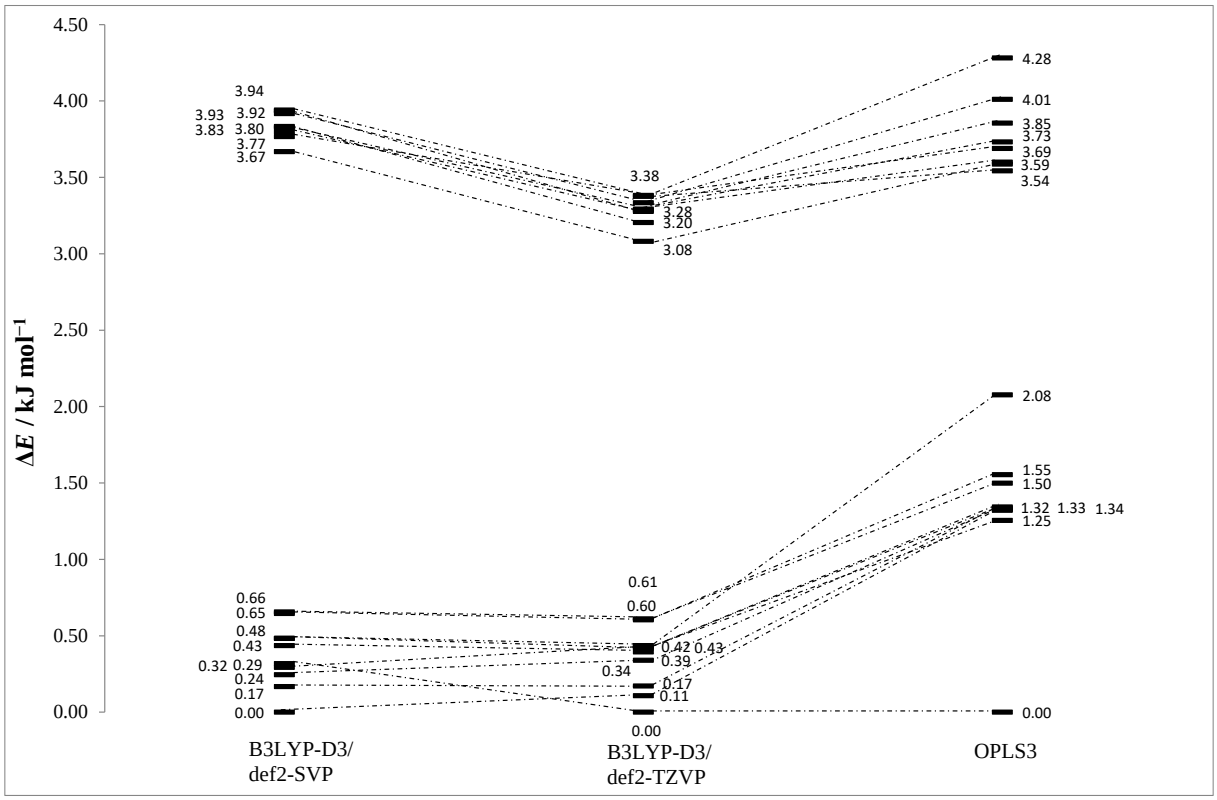


Slika 43. Geometrija konformera strukture I azo spojeva **3** i **5** s relativnom energijom od 0,51 kJ mol^{-1}.

4.4.3.4. Aromatski azo spoj **6**

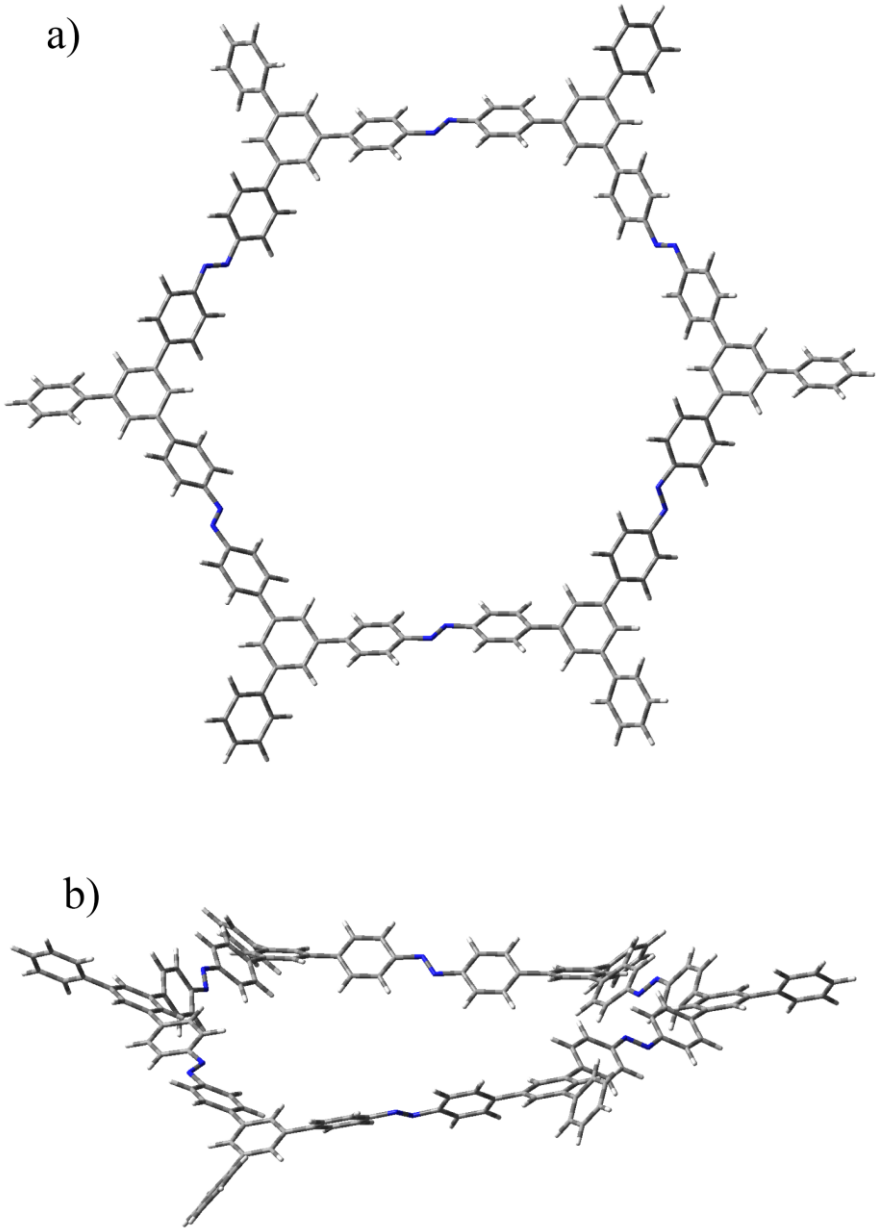
Usporedbom optimiziranih geometrija modelnog azo spoja **6** na različitim razinama teorije može se primijetiti da je energijski najpovoljniji konformer određen molekularnom mehanikom, također najniže energije i nakon optimizacije na B3LYP/def2-TZVP razini teorije. Nakon optimizacije na B3LYP/def2-SVP razini teorije ta struktura je četvrta po energiji (0,29 kJ mol^{-1}) (Slika 44). Međutim, obje geometrije pripadaju istoj porodici u

kojima je prsten gotovo planaran, a međusobno se razlikuju prema orijentaciji fenilnih skupina u prstenu. Također se mogu uočiti dvije porodice struktura različite energije pri čemu do križanja u njihovoj raspodjeli na različitim razinama teorije dolazi samo unutar tih grupa.



Slika 44. Relativne energije konformera strukture I spoja **6** izračunate na različitim razinama teorije.

Ukoliko usporedimo strukturu koja je najpovoljnija, te se nalazi u prvoj grupi struktura (ako se usredotočimo na rezultate dobivene molekularnom mehanikom i B3LYP/def2-TZVP) i strukturu iz druge, manje povoljne skupine struktura vidimo da je osnovna razlika u planarnosti prstenova (Slika 45). Najstabilniji konformer iz prve porodice je gotovo planaran dok su konformeri iz druge porodice izvijeni.



Slika 45. Geometrije konformera modelnog spoja **6** dobivene molekularnom mehanikom a) najpovoljnija struktura; b) jedanaesta po relativnoj energiji (3,54 kJ mol^{-1}).

4.4.4. Općenite smjernice za modeliranje azodioksidnih i azo derivata modelnih spojeva

Molekularna mehanika daje dobru raspodjelu konformera pogotovo kod azo derivata **2**, **4** i **6** koji predstavljaju rigidnije sustave. Kod fleksibilnih azo spojeva, kao što su spojevi **3** i **5**, koji u svojoj strukturi sadrže difenilmetan kao podjedinicu, dolazi do savijanja i tvorbe strukturnog motiva nalik na uzvojnicu. U slučaju azodioksida (struktura I) također dolazi do savijanja prstena koje se djelomično može izbjeći ukoliko se kao model koristi vše povezanih

prstenova (struktura II). Konformacijski najrigidniji sustavi, azo spojevi koji u svojoj strukturi sadrže izravno vezane prstenove (npr. bifenil, benzen) pokazuju dobar potencijal za vezanje na površine (npr. na zlato ili grafen) te istraživanje konformacijskih svojstava mikroskopskim tehnikama kao što su STM i AFM.

§ 5. ZAKLJUČAK

Aromatski trinitrozo spoj **1** pripravljen je reakcijom redukcije odgovarajućeg trinitro derivata **1a**. Priprava spoja **1** odvijala se u dva koraka. U prvom koraku nitro spoj reduciran je pomoću cinka u bazičnim uvjetima do hidroksilamina koji je u drugom koraku, bez prethodne izolacije, oksidiran do nitrozo spoja željezovim(III) kloridom heksahidratom. Nizak prinos reakcije redukcije može se pripisati nestabilnosti trinitrozo spoja **1** koji prilikom izloženosti kisiku iz zraka vjerojatno podliježe oksidaciji do nitro spoja. Također, tijekom sinteze spoja **1** moguće je odvijanje paralelnih sporednih reakcija pri čemu mogu nastati odgovarajući azo i azoksi nusprodukti. U IR spektru spoja **1** može se opaziti vrpca koja odgovara asimetričnom istezanju *E*-azodioksidne veze dok vrpce koje su karakteristične za monomerni oblik nitrozo spoja nisu prisutne. Na temelju toga može se zaključiti da spoj **1** u čvrstom stanju vjerojatno tvori polimerne strukture u kojima su molekule povezane *E*-azodioksidnim vezama dok je udio slobodnih N=O skupina malen. Netopljivost spoja **1** u organskim otapalima također se može pripisati njegovoj polimerizaciji.

Ozračivanjem polimernog oblika spoja **1** UV svjetlom pri 13 K dolazi do fotolitičke disocijacije azodioksidnih veza te nastanka nitrozo monomera koji grijanjem iznad 120 K počinju ponovno polimerizirati. Time je pokazano da spoj **1** pokazuje fotokromni i termokromni efekt u čvrstom stanju. Povišenjem temperature na sobnu u IR spektrima se opažaju vrpce karakteristične za *E*-azodioksidni, ali i za monomerni oblik nitrozo spojeva što ukazuje da reakcija repolimerizacije nije potpuna.

Praćenjem kinetike polimerizacije monomernog oblika spoja **1** u čvrstom stanju nakon kriogene fotolize pri različitim temperaturama određene su konstante brzina te aktivacijski parametri. Niske vrijednosti energije kao i entalpije aktivacije mogu se protumačiti utjecajem topokemije na brzinu reakcije repolimerizacije aromatskog trinitrozo spoja **1**. Naime, nakon kriogene fotolize parovi susjednih nitrozo skupina vjerojatno ostaju međusobno blizu, odnosno u povoljnom položaju za brzu reakciju repolimerizacije.

Aromatski azo spojevi **2–6** pripravljeni su Millsovom reakcijom između aromatskog trinitrozo spoja (**1**) i diamino derivata (**2a** i **3a**), aromatskog triamino spoja (**1b**) i dinitrozo derivata (**4a** i **5a**), te između aromatskog trinitrozo (**1**) i triamino (**1b**) spoja u prisutnosti octene kiseline. Izolirani produkti su narančasto-crvene ili crvene boje, što sugerira da su

reakcijom dobiveni azo spojevi. U IR spektrima pripravljenih spojeva može se opaziti vrpca slabog intenziteta oko 1450 cm^{-1} koja se može pripisati istezanju azo veze. U difraktogramima praškastih uzoraka spojeva **2** i **3** mogu se uočiti novi difrakcijski signali koji nisu prisutni u difraktogramima reaktanata što ukazuje da su reakcijama aromatskih nitrozo i amino derivata nastali novi spojevi. Difraktogrami praškastih uzoraka spojeva **4**–**6** pokazuju da se radi o amorfnim uzorcima.

Proučavanjem jednostavnih modelnih sustava, za koje je iz literature bila poznata kristalna struktura, određene su odgovarajuće vrste atoma koje dobro opisuju azodioksidnu, odnosno azo vezu u molekularnoj mehanici. Konformacijska analiza ovih sustava molekularno-mehaničkim i kvantno-mehaničkim metodama poslužila je za pronalazak optimalnih računskih modela za daljnje modeliranje novosintetiziranih spojeva. Na temelju literaturno dostupnih podataka o sličnim polimernim strukturama, pretpostavljene su moguće geometrije derivata koji sadrže azodioksidnu (**1**) i azo vezu (**2**–**6**). Kao osnovna građevna jedinica korištena je ciklička heksamerna struktura u kojoj su podjedinice povezane azodioksidnim ili azo vezama. Usporedbom geometrija najstabilnijih konformera može se zaključiti kako jedino rigidnije strukture (**2**, **4** i **6**) zadržavaju gotovo planarni oblik u usporedbi s relativno fleksibilnijim strukturama azodioksidnog derivata (**1**) i azo derivata (**3** i **5**). Prema tome, rigidniji sustavi s azo vezama (**2**, **4** i **6**) pokazuju potencijal za vezanje na površine te daljnje istraživanje konformacijskih svojstava naprednijim metodama poput STM i AFM mikroskopije.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

1	1,3,5-tris-(4-nitrozofenil)benzen
1a	1,3,5-tris-(4-nitrofenil)benzen
1b	1,3,5-tris-(4-aminofenil)benzen
2	azo spoj (1 + 2a)
2a	4,4'-diaminobifenil
3	azo spoj (1 + 3a)
3a	4,4'-diaminodifenilmetan
4	azo spoj (1b + 4a)
4a	4,4'-dinitrozobifenil
5	azo spoj (1b + 5a)
5a	4,4'-dinitrozodifenilmetan
6	azo spoj (1 + 1b)
1D	jednodimenzijski
2D	dvodimenzijski
3D	trodimenzijski
AFM	mikroskopija atomskih sila (engl. *atomic force microscopy*)
airPLS	engl. *adaptive iteratively reweighted penalized least squares*
COF	kovalentno-organska mreža (engl. *covalent-organic framework)*
CP-MAS	križna polarizacija uz vrtnju pri magičnom kutu (engl. c*ross-polarization magic angle spinning*)
DEPT-Q	engl. *distortionless enhancement by polarization transfer for quaternary carbons*
DFT	teorija funkcionala gustoće (engl. *density functional theory)*
FMO	engl. *fragment molecular orbital*
FT	Fourierova transformacija
IR	infracrveno (engl. *infrared*)
MCMM/LMCS	engl. *Monte Carlo Multiple Minimum/Low mode conformational search*
MOF	metalo-organska mreža (engl. *metal-organic framework*)

NMR	nuklearna magnetska rezonancija
OPLS	engl. *optimized potentials for liquid simulations*
Pd/C	paladij na ugljiku
RMSD	engl. *root-mean-square deviation*
SLG/Cu	monosloj grafena na bakru (engl. *single-layer graphene on cuprum)*
STM	pretražna tunelirajuća mikroskopija (engl. *scanning tunneling microscopy*)
SVP	engl. *split valence polarization*
TZVP	engl. *valence triple-zeta polarization*
UV	Ultraljubičasto (engl. *ultraviolet*)
VIS	vidljivo
$ZnCl_2$	cinkov(II) klorid

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. E. Marino, M. Ribagorda, *Beilstein J. Org. Chem.* **8** (2012) 1071–1090.
2. X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 6010–6022.
3. H. Vančik, *Aromatic C-nitroso compounds*, Springer, New York, 2013.
4. E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3835–3853.
5. J. Berna, D. A. Leigh, M. Lubomska, S. M. Mendoza, E. M. Perez, P. Rudolf, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *Nat. Mater.* **4** (2005) 704–710.
6. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1997) 2201–2205.
7. I. Biljan, G. Cvjetojević, V. Smrečki, P. Novak, G. Mali, J. Plavec, D. Babić, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **979** (2010) 22–26.
8. I. Halasz, I. Biljan, P. Novak, E. Meštrović, J. Plavec, G. Mali, V. Smrečki, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **918** (2009) 19–25.
9. A. Maganjić, I. Šolić, S. Milovac, I. Halasz, I. Biljan, H. Vančik, *J. Phys. Org. Chem.* **27** (2014) 177–182.
10. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, I. Ćaleta, E. Meštrović, S. Milovac, K. Mlinarić-Majerski, J. Veljković, *J. Phys. Chem.* **106** (2002) 1576–1580.
11. B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Rev.* **104** (2004) 3315–3340.
12. W. J. Mijis, S.E. Hoeskstra, R. M. Ulmann, E. Havinga, *Rec. Trav. Chim*. **77** (1958) 746–752.
13. E. C. Taylor, C. P. Tseng, J. B. Rampal, *J. Org. Chem*. **47** (1982) 552–555.
14. E. Bamberger, F. Tschirner, *Ber.* **32** (1899) 342.
15. M. Hedayatullah, F. Thevenet, L. Denivelle, *Tetrahedron Lett.* (1977) 1595.
16. R. R. Holmes, R. P. Bayer, *J. Am. Chem. Soc*. **82** (1960) 3454–3456.
17. B. Priewisch, K. R. Braun, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 2350–2352.
18. I. Huskić, I. Halasz, T. Friščić, H. Vančik, *Green Chem.* **14** (2012) 1957–1600.
19. S. Kobayashi, Y. Aoyama, Japan Patent (1953) 4329.

20. E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, *Tablice za određivanje strukture organskih spojeva spektroskopskim metodama*, SKTH/"*Kemija u industriji*", Zagreb, 1982.
21. B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 797–809.
22. D. Beaudoin, T. Maris, J.D. Wuest, *Nat. Chem.* **5** (2013) 830–834.
23. P. Bibulić, I. Rončević, K. Varga, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **1104** (2016) 85–90.
24. X.-H. Liu, Y.-P. Mo, J.-Y. Yue, Q.-N. Zheng, H.-J. Yan, D. Wang, L.-J. Wan, *Small* **10** (2014) 4934–4939.
25. I. Biljan, I. Halasz, S. Milovac, H. Vančik, *Kem. Ind.* **61** (2012) 427–434.
26. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, E. Meštrović, I. Halasz, *J. Org. Chem* **69** (2004) 4829–4834.
27. I. Halasz, E. Meštrović, H. Čičak, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 8461–8467.
28. I. Halasz, H. Vančik, *CrystEngComm* **13** (2011) 4307–4310.
29. K. Varga, J. Volarić, H. Vančik, *CrystEngComm* **17** (2015) 1434–1438.
30. T. Sasaki, J. M. Tour, *Org. Lett.* **10** (2008) 897–900.
31. G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek, J. Michl, *Chem. Rev.* **105** (2005) 1281–1376.
32. T. Asano, T. Okada, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 4387–4391.
33. G. R. Mitchell, N. R. King, *Macromol. Symp.* **137** (1999) 155–65.
34. K. Haghbeen, E. W. Tan, *J. Org. Chem*. **63** (1998) 4503–4505.
35. R. Zhao, C. Tan, Y. Xie, C. Gao, H. Liu, Y. Jiang, *Tetrahedron. Lett.* **52** (2011) 3805–3809.
36. C. O. Henke, O. W. Brown, *J. Phys. Chem.* **26** (1922) 324–348.
37. M. Hirano, S. Yakabe, H. Chikamori, J. H. Clarkb, T. Morimotoa, *J. Chem. Res.* **S** (1998) 770–771.
38. A. Khan, S.Hecht, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 4764–4776.
39. D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Corte´s, M. O'Keeffe, O. M. Yagh, **38** (2009) 1257–1283.
40. A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yagh, *Science* **310** (2005) 1166–1170.
41. C. S. Diercks, O. M. Yaghi, *Science* **355** (2017) 923–932.

42. S.-Q. Xu, T.-G. Zhan, Q. Wen, Z.-F. Pang, X. Zhao, *Macro Lett.* **5** (2016) 99v102.

43. J. W. Colson, A. R. Woll, A. Mukherjee, M. P. Levendorf, E. L. Spitler,V. B. Shields, M. G. Spencer, J. Park, W. R. Dichtel *Science* **332** (2011) 228–231.

44. N. A. A. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gigmes, D. Bertin, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 6678–6679.

45. P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47 (**2008) 3450–3453.

46. N. L. Campbell, R. Clowes, L. K. Ritchie, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* **21** (2009) 204.

47. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry,* John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2004

48. D. Shivakumar, E. Harder, W. Damm, R. A. Friesner, W. Sherman, *J. Chem. Theory Comput.* **8** (2012) 2553–2558.

49. Schrödinger Release 2017-2, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2017.

50. I. Kolossváry, W. C. Guida, *J. Comp. Chem*. **20** (1999), 1671–1684.

51. G. Chang, W. C. Guida, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4379–4386.

52. M. Saunders, K. N. Houk, Y.-D. Wu, C. W. Still, M. Lipton, G. Chang, W. C. Guida, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1419–1427.

53. I. Kolossváry, W. C. Guida, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 5011–5019.

54. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry,* 2. izd., John Wiely & Sons, Ltd, 2007.

55. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864.

56. W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.

57. W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71** (1998) 1253.

58. Y. Zhao, D. G. Thrullar, *Theor. Chem. Acc.* **120** (2008) 215–241.

59. Y. Minenkov, Å. Singstad, G. Occhipinti, V. R. Jensen, *Dalton Trans.* **41** (2012) 5526–5541.

60. G. Li, Z. Wang, *Macromolecules* **46** (2013) 3058–3066.

61. Z. Hu, J. Liu, G. Li, Z. Dong, W. Li, *J. Chin. Chem. Soc.* **51** (2004) 581–583.

62. C. Bao, R. Lu, M. Jing, P. Xue, C. Tan, T. Xu, G. Liu, Y. Zhao, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 3287–3294.

63. Philips X'Pert Data Collector 1.3e, Philips Analytical B. V. Nizozemska, 2001.

64. Z.-M. Zang, S. Chen, Y.-Z. Liang, *Analyst,* **135** (2010) 1138–1146.

65. Maestro, version 9.7, Schrödinger, New York, 2014.

66. R. Dennington, T. Keith, J. Millam, Semichem Inc., Shaw-nee Mission, KS, 2009

67. F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Henrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem*. **11** (1990), 440.

68. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst*. **B72** (2016) 171–179.

69. R. F. Ribeiro, A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J Phys. Chem. B* **49** (2011) 14556–14562.

70. K. Varga, M. Pisačić, I. Biljan, V. Tomišić, Z. Mihalić, H. Vančik (u postupku objavljivanja).

§ 8. DODATAK

Tablica D1. Usporedba rezultata dobivenih molekularnom mehanikom i različitim kvantno-mehaničkim metodama za azodioksid *p*-jodnitrozobenzena.

	Kut 1 / °	Kut 2 / °	RMSD Svi atomi	RMSD Svi osim vodika
B3LYP-D3/ def2-SVP	–32,5	32,5	0,3029	0,3031
B3LYP-D3/ def2-TZVP	38,4	–38,4	0,2544	0,2527
M06-2X/ def2-TZVP	33,6	–33,4	0,2860	0,2865
ωB97-XD/ def2-TZVP	39,3	–39,3	0,2435	0,2415
OPLS 3	57,4	–57,4	0,0997	0,0936
Kristal	65,2	–65,2	-	-

Tablica D2. Usporedba rezultata dobivenih molekularnom mehanikom i različitim kvantno-mehaničkim metodama za azodioksid nitrozobenzena.

	Kut 1 / °	Kut 2 / °	RMSD Svi atomi	RMSD Svi osim vodika
B3LYP-D3/ def2-SVP	44,2	44,2	0,4295	0,2926
B3LYP-D3/ def2-TZVP	50,9	50,9	0,3201	0,2152
M06-2X/ def2-TZVP	48,5	48,5	0,4082	0,2717
ωB97-XD/ def2-TZVP	56,1	56,1	0,2746	0,1814
OPLS 3	86,8	86,8	0,2590	0,2059
Kristal	59,2	62,6	-	-

Tablica D3. Usporedba rezultata dobivenih molekularnom mehanikom i različitim kvantno-mehaničkim metodama za azodioksid 2-nitrozopiridina.

	Kut 1 / °	Kut 2 / °	RMSD Svi atomi	RMSD Svi osim vodika
B3LYP-D3/ def2-SVP	–35,0	–35,0	0,2211	0,1564
B3LYP-D3/ def2-TZVP	–41,1	–41,1	0,2115	0,1538
M06-2X/ def2-TZVP	–40,3	–40,3	0,2163	0,1554
ωB97-XD/ def2-TZVP	–44,0	–44,0	0,2197	0,1633
OPLS 3	–40,6	–40,5	0,2266	0,1706
Kristal	–26,1	–47,3	-	-

Tablica D4. Usporedba rezultata dobivenih molekularnom mehanikom i različitim kvantno-mehaničkim metodama za *p*-klorazobenzen.

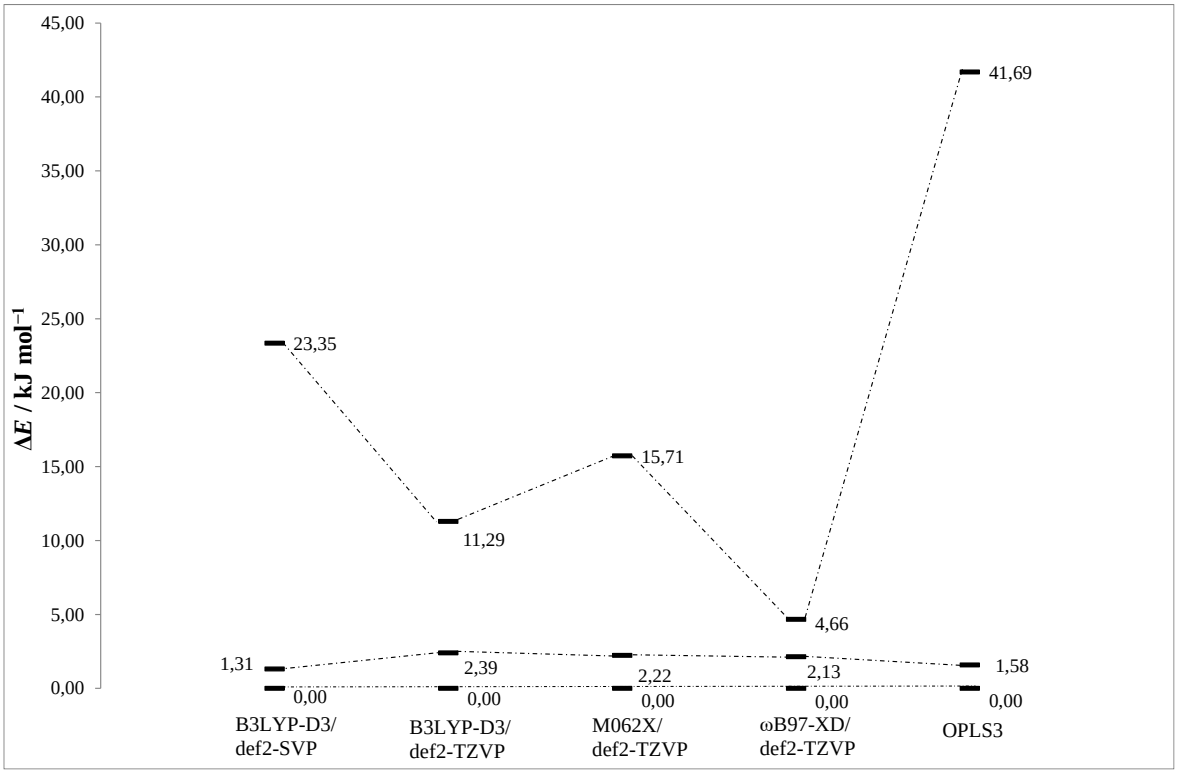
	Kut 1 / °	Kut 2 / °	RMSD Svi atomi	RMSD Svi osim vodika
B3LYP-D3/ def2-SVP	0,000	–0,001	0,0300	0,4983
B3LYP-D3/ def2-TZVP	0,001	0,001	0,0269	0,4947
M06-2X/ def2-TZVP	0,001	–0,001	0,0319	0,4959
ωB97-XD/ def2-TZVP	0,001	–0,001	0,0322	0,4955
OPLS 3	0,001	0,001	0,0396	0,0360
Kristal	1,1	–1,1	-	-

Tablica D5. Usporedba rezultata dobivenih molekularnom mehanikom i različitim kvantno-mehaničkim metodama za azobenzen.

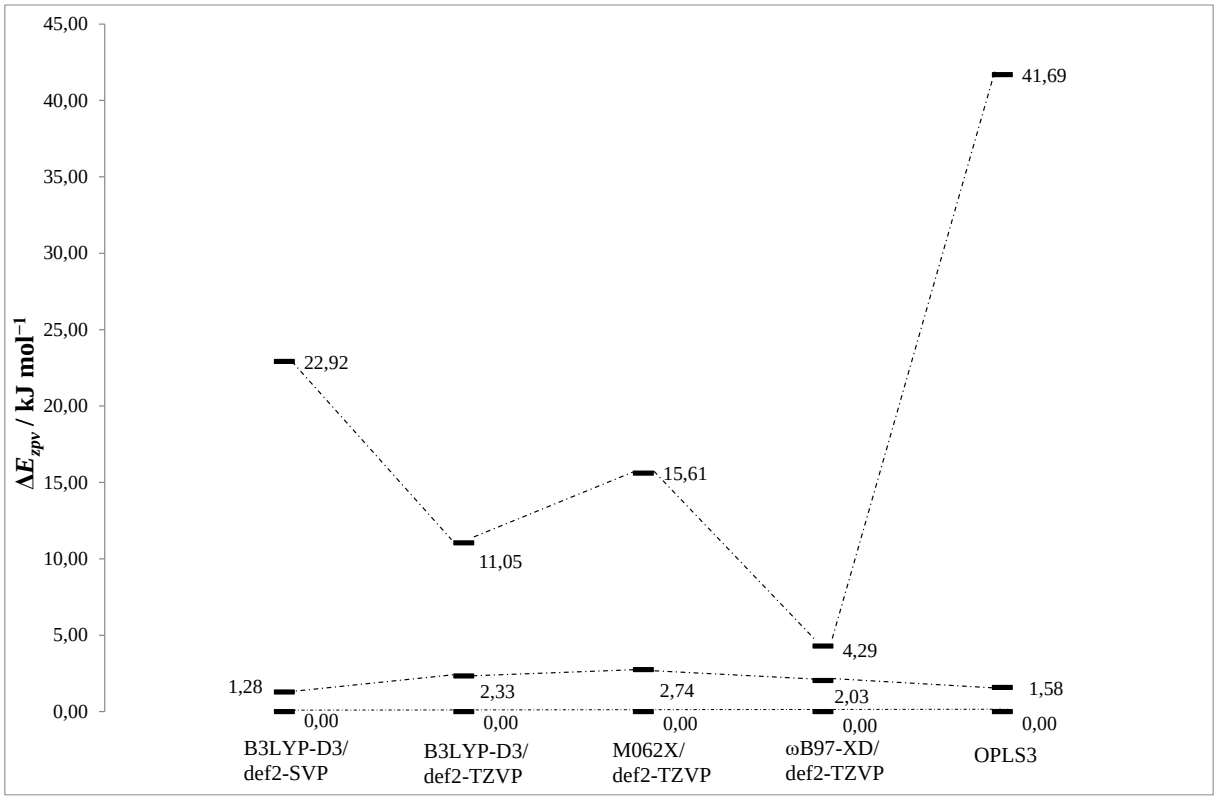
	Kut 1 / °	Kut 2 / °	RMSD Svi atomi	RMSD Svi osim vodika
B3LYP-D3/ def2-SVP	0,003	0,004	0,0421	0,0426
B3LYP-D3/ def2-TZVP	0,010	0,010	0,0428	0,0428
M06-2X/ def2-TZVP	0,006	0,004	0,0427	0,0426
ωB97-XD/ def2-TZVP	0,009	0,007	0,0428	0,0428
OPLS 3	0,007	0,007	0,0588	0,0542
Kristal	–9,7	9,7	-	-

Tablica D6. Usporedba rezultata dobivenih molekularnom mehanikom i različitim kvantno-mehaničkim metodama za 2-azopiridin.

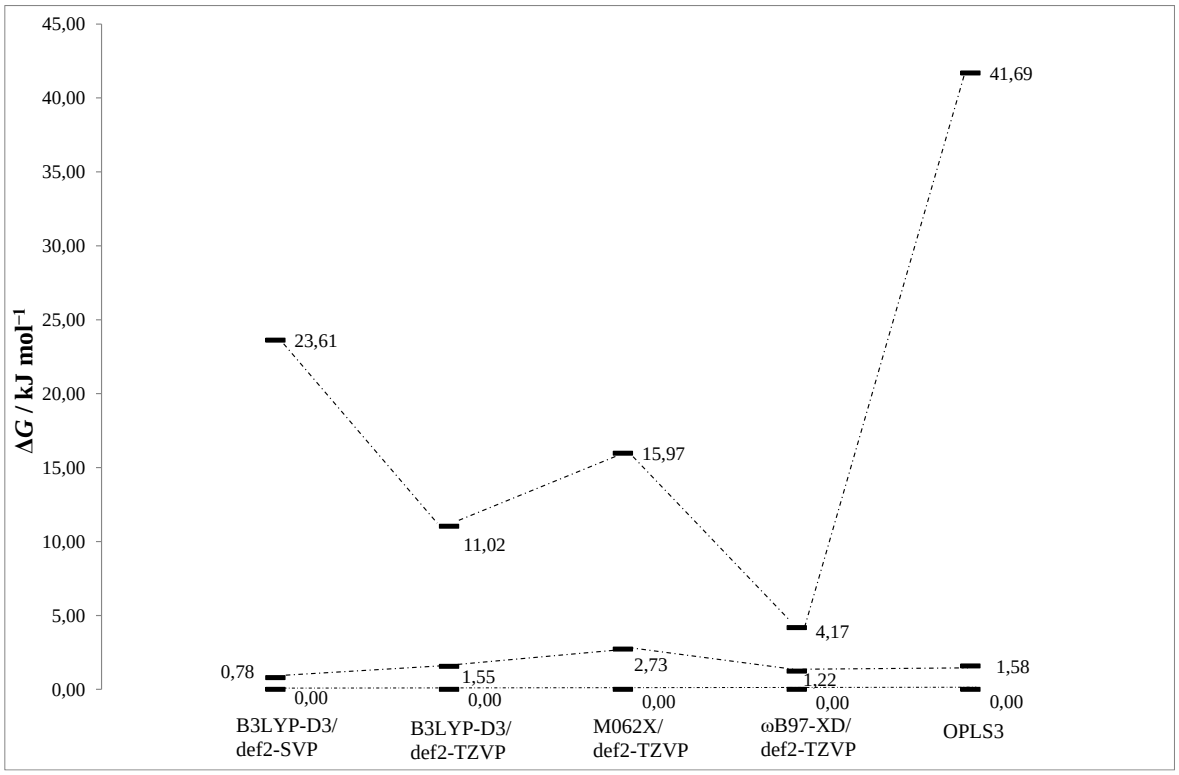
	Kut 1 / °	Kut 2 / °	RMSD Svi atomi	RMSD Svi osim vodika
B3LYP-D3/ def2-SVP	0,006	0,000	0,0238	0,0156
B3LYP-D3/ def2-TZVP	0,010	0,010	0,0172	0,0091
M06-2X/ def2-TZVP	0,006	0,004	0,0204	0,0120
ωB97-XD/ def2-TZVP	0,009	0,007	0,0575	0,0655
OPLS 3	0,007	0,007	0,0575	0,0493
Kristal	2,7	–2,7	-	-



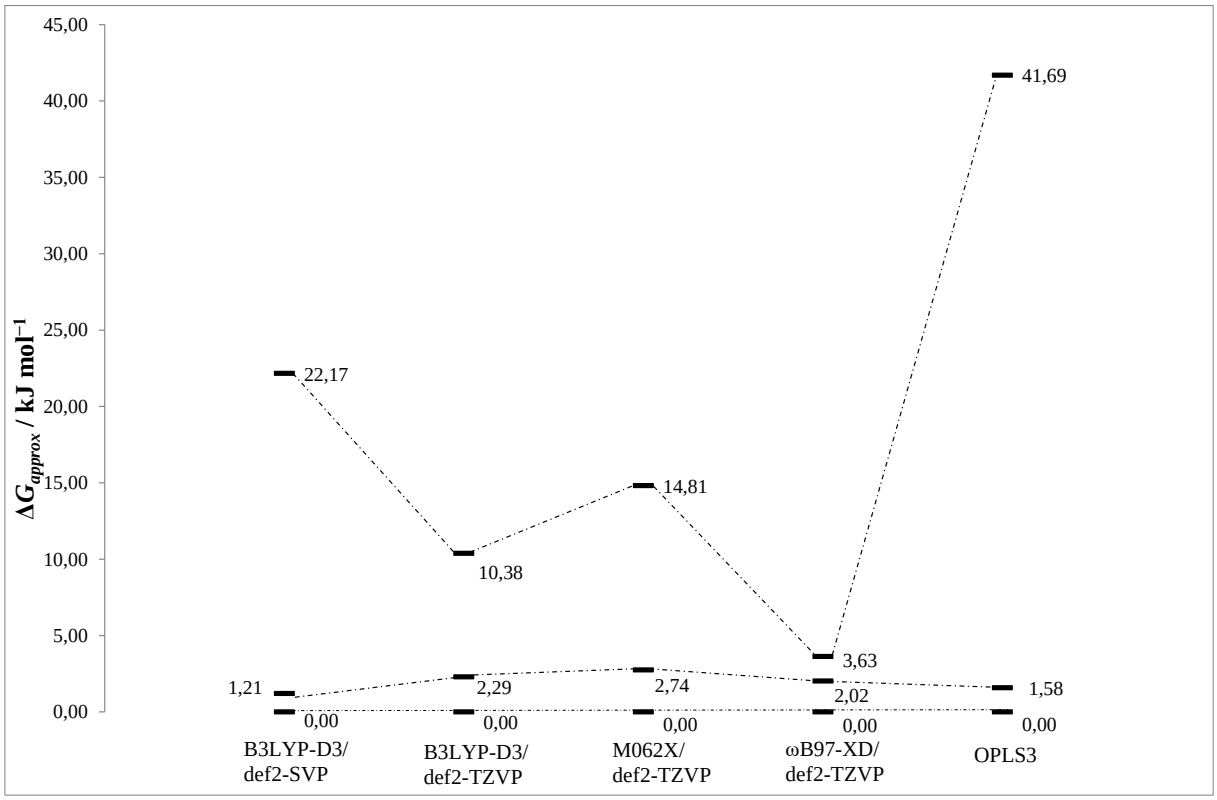
Slika D1. Relativne energije konformera azodioksida nitrozobenzena izračunate na različitim razinama teorije.



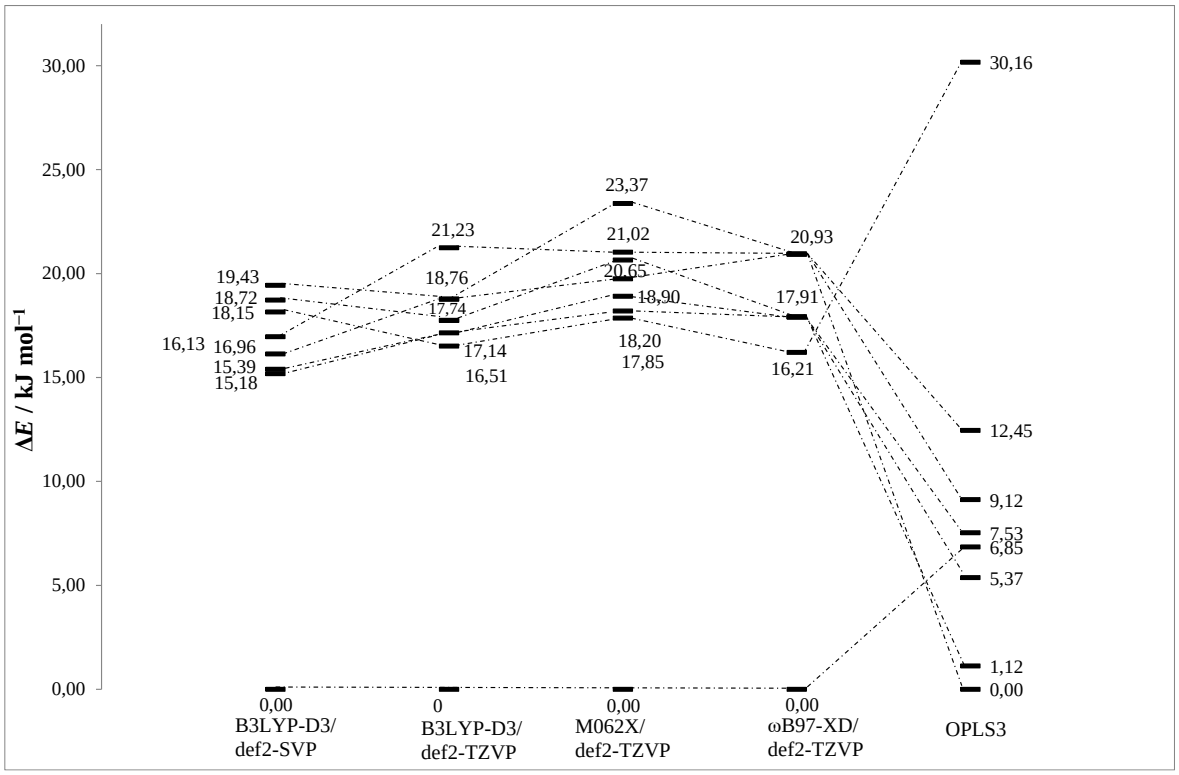
Slika D2. Relativne energije konformera azodioksida nitrozobenzena korigirane za energiju nulte točke izračunate na različitim razinama teorije.



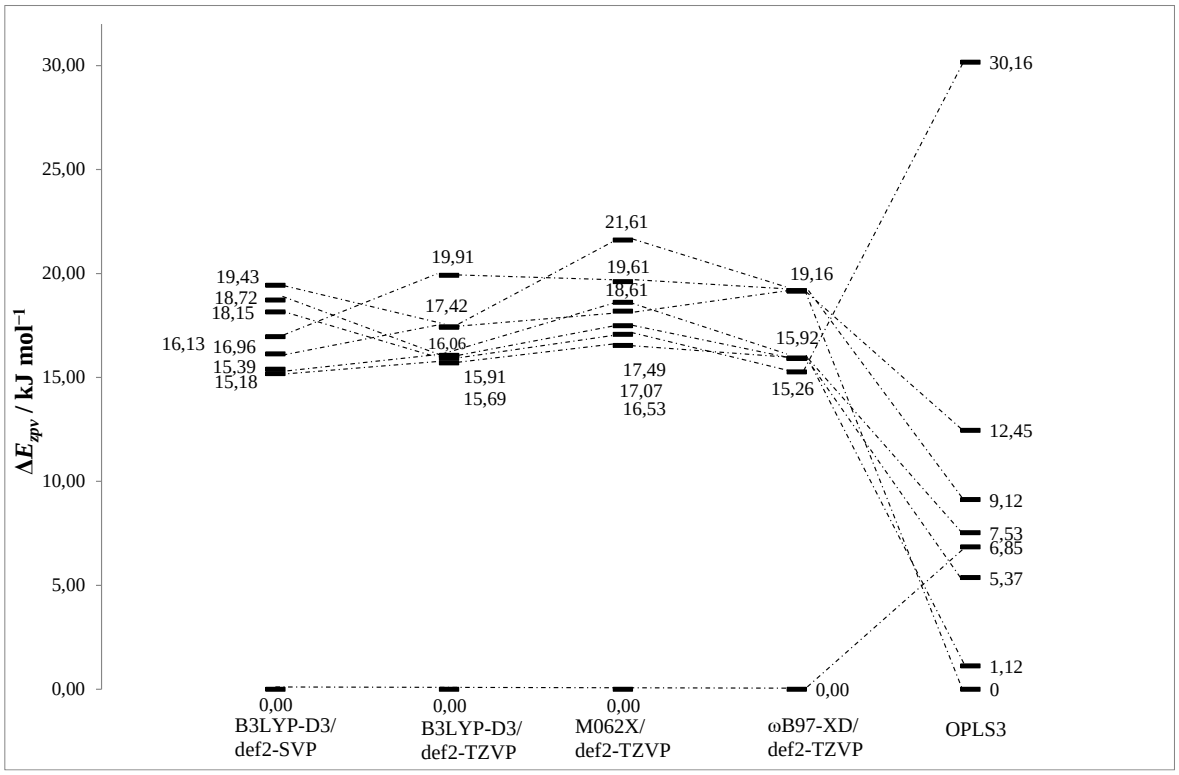
Slika D3. Relativne Gibbsove energije konformera azodioksida nitrozobenzena izračunate na različitim razinama teorije.



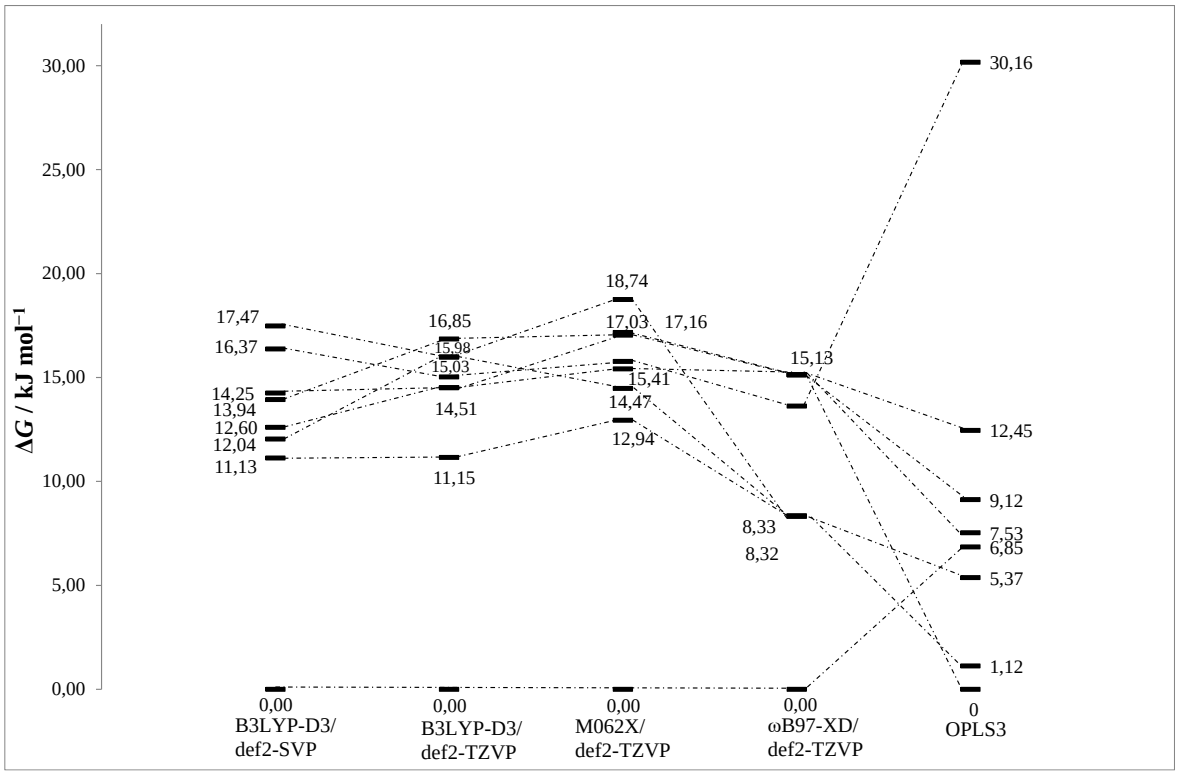
Slika D4. Relativne Gibbsove energije konformera azodioksida nitrozobenzena uz kvaziharmoničku aproksimaciju izračunate na različitim razinama teorije.



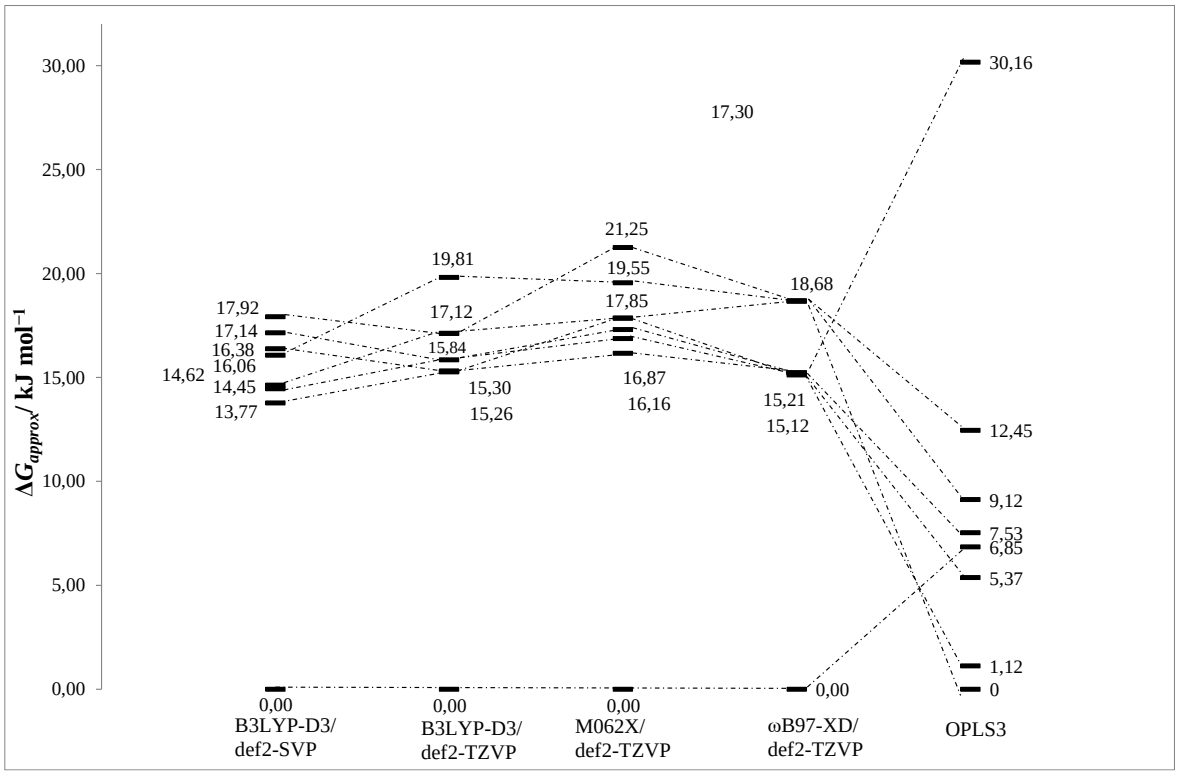
Slika D5. Relativne energije konformera azodioksida 2-nitrozopiridina izračunate na različitim razinama teorije.



Slika D6. Relativne energije konformera azodioksida 2-nitrozopiridina korigirane za energiju nulte točke na različitim razinama teorije.



Slika D7. Relativne Gibbsove energije konformera azodioksida 2-nitrozopiridina izračunate na različitim razinama teorije.



Slika D8. Relativne Gibbsove energije konformera azodioksida 2-nitrozopiridina uz kvazianharmoničku aproksimaciju izračunate na različitim razinama teorije.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Mateja Pisačić

Datum rođenja: 27. veljače 1994.

Mjesto rođenja: Koprivnica

Obrazovanje

2000. –2008. Osnovna škola Sidonije Rubido Erdödy, Gornja Rijeka

2008.–2012. Prirodoslovno-matematička gimnazija Ivana Zakmardija Dijankovečkoga Križevci, Križevci

2012.–2015. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Nagrade i priznanja

2017. Rektorova nagrada Sveučilišta u Zagrebu za individualni znanstveni rad pod nazivom „Kinetika dimerizacije 2-nitrozopiridina i njegovih derivata u čvrstom stanju“, mentor: doc. dr. sc. Ivana Biljan

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2015. –2017. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

2016./2017. Smotra sveučilišta

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. K. Varga, M. Pisačić, S. Milovac, V. Tomišić, Z. Mihalić, I. Biljan, H. Vančik, *Behaviour of 2-nitrosopyridines in solution and in solid state*, Math/Chem/Comp 2017, Dubrovnik, Hrvatska, 2017.

Publikacije

1. K. Varga, M. Pisačić, I. Biljan, V. Tomišić, Z. Mihalić, H. Vančik (u postupku objavljivanja)