

Pristup sintezi 4-nitrozoazobenzena

Sokolović, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:244762>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-16**



Repository / Repozitorij:

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



MARIJA SOKOLOVIĆ

PRISTUP SINTEZI 4-NITROZOAZOBENZENA

Diplomski rad

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

Zagreb, 2016.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Hrvoja Vančika i neposrednim vodstvom dr. sc. Igora Rončevića.

Zahvaljujem,

mentoru prof. dr. sc. Hrvoju Vančiku na stručnom vodstvu i velikoj ljudskosti koju je pokazao prilikom izrade ovog Diplomskog rada.

Profesore, hvala Vam na svemu, prije svega na razumijevanju, pristupačnosti kad god je to trebalo, te ugodnoj atmosferi prilikom izrade Diplomskog rada. Svojim znanjem i ljudskosti pokazali ste da ste veliki čovjek. Zauvijek ćete mi ostati u lijepom sjećanju! “

Također se zahvaljujem neposrednom voditelju dr. sc. Igoru Rončeviću na svoj nesebičnoj pomoći, svom uloženom trudu i znanju prilikom izrade ovog Diplomskog rada.

Hvala Ivanu Nemetu na svoj pomoći tijekom studija, prijateljskom odnosu i podršci.

Zahvaljujem se prijateljima i kolegama koji su bili uz mene cijelo vrijeme, a najviše tebi Mateja. Takvu prijateljicu svatko može poželjeti.

Posebno hvala majci Ani, bratu Damiru što su bili uvijek uz mene i vjerovali u mene, ali najveće i posebno HVALA baki Mariji.

„Hvala ti bako na svemu što si me naučila od malih nogu, od tablice množenja do pisanja sastavaka, svoj pruženoj ljubavi i veselju, te onome najvažnijem, da sam zahvaljujući tebi postala savjesna, marljiva i poštena osoba. Volim te kao što ti svaki put kažem, najviše na svijetu!”

SADRŽAJ

SAŽETAK	VI
ABSTRACT	VII
1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. SVOJSTVA NITROZO SPOJEVA	2
2.1.1. Aromatski nitrozo spojevi	2
2.1.2. Alifatski nitrozo spojevi	3
2.1.3. Priprava nitrozo spojeva	4
2.2. AZO SPOJEVI	6
2.2.1. Aminoazobenzeni	7
2.3. SPEKTROSKOPSKE METODE U PROUČAVANJU NITROZO I AZO SPOJEVA	8
2.3.1. IR spektroskopija.....	8
2.3.2. UV/VIS spektroskopija	8
2.3.3. ^1H i ^{13}C NMR spektroskopija	9
2.4. FOTOKROMIZAM I TERMOKROMIZAM NITROZO I AZO-SPOJEVA	11
2.4.1. Fotokromizam i termokromizam nitrozo spojeva u čvrstom stanju	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
3.1. MATERIJALI.....	13
3.2. POKUŠAJI PRIPRAVE NITROZOAZOBENZENA	14
3.2.1. Priprava 4-nitronitrozobenzena	14
3.2.2. Priprava 4-nitroazobenzena	14
3.2.3. Redukcija 4-nitroazobenzena	14
3.2.4. Oksidacijski postupak sinteze.....	16
3.3. SPEKTROSKOPSKE METODE.....	18
3.3.1. Infracrvena spektroskopija (IR).....	18
3.3.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)	18
3.3.4. Spektrometrija masa (MS).....	18
3.4. KVANTNO-MEHANIČKI RAČUNI.....	19

SADRŽAJ

4. REZULTATI I RASPRAVA	20
4.1. PRIPRAVA NITROAZOBENZENA	20
4.2. Spektrometrija masa	22
4.3. RAČUNALNI DIO	23
4.3.1. Bazičnost 4-aminoazobenzena	23
4.3.2. Relativne stabilnosti mogućih međuprodukata oksidacije 4-aminoazobenzena	24
5. ZAKLJUČAK	28
6. LITERATURNI IZVORI	29
7. DODATAK	VIII
7.1. IR spektri	VIII
7.2. NMR spektri	IX
7.3. MS spektar	X
8. ŽIVOTOPIS	XI

SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

PRISTUP SINTEZI 4-NITROZOAZOBENZENA

MARIJA SOKOLOVIĆ

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zavod za organsku kemiju, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

U ovom radu istraženi su različiti sintetski pristupi pripreme 4-nitrozoazobenzena, poznatim metodama oksidacije i redukcije. Nijedan od pristupa sintetske pripreme nije dao 4-nitrozoazobenzen. Kao produkt sinteze oksidacijskom metodom nastajao je 4-nitroazobenzen, odnosno redukcijskom metodom 4-aminoazobenzen. Kako bi se razjasnio problem, pristupilo se računalnoj metodi. Izračunata je bazičnost aaminskih reaktanata s obzirom na mjesto protoniranja dušikovih atoma te relativna stabilnost mogućih produkata oksidacije 4-aminoazobenzena (odnosno redukcije 4-nitroazobenzena), kao i utjecaj supstituenata na stabilnost pojedinog spoja.

Dobivene vrijednosti su razjasnili bazičnost 4-aminoazobenzena s obzirom na mjesto protoniranja dušikovih atoma, te se ujedno dobio uvid u termodinamički najstabilniji oksidacijski put 4-aminoazobenzena.

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska.

(28 stranica, 26 slika, 3 tablice, 44 literaturna navoda; jezik izvornika: hrvatski)

Ključne riječi: aminoazobenzen, azobenzen, bazičnost, oksidacijska metoda, redukcijska metoda, relativna stabilnost, sinteza

Mentor: Prof. dr. sc. Hrvoj Vančik

Neposredni voditelj: Dr. sc. Igor Rončević

Ocjenjivači: Prof. dr. sc. Hrvoj Vančik

Prof. dr. sc. Predrag Novak

Prof. dr. sc. Željka Soldin

Zamjena: Prof. dr. sc. Zlatko Mihalić

Rad prihvaćen: 10. svibnja 2016.

ABSTRACT

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

APPROACH TO THE SYNTHESIS OF 4-NITROSOAZOBENZENE

MARIJA SOKOLOVIĆ

University of Zagreb, Faculty of Science, Department of Chemistry, Division of Organic Chemistry, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia

In this master thesis, the synthesis of 4-nitrosoazobenzene was attempted using different synthetic methods, such as oxidation and reduction methods. None of the attempted synthetic approaches gave 4-nitrosoazobenzene. The product of the oxidation method was 4-nitrosoazobenzene, while the reduction method yielded 4-aminoazobenzene. In order to clarify the problem, computational methods were used. The basicity of various nitrogen atoms of the amine reactant was estimated, as well as the relative stabilities of the possible products of oxidation of 4-aminoazobenzene (or the reduction of 4-nitroazobenzene). Also, the influence of substituents on the stability of investigated compounds was calculated.

The obtained values have clarified the preferred protonation location of the 4-aminoazobenzene, and also gave insight into its the most stable oxidation path.

This Thesis is deposited in the Central Chemical Library, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia.

(28 pages, 26 figures, 3 tables, 44 citations; original in Croatian)

Keywords: aminoazobenzene, azobenzene, basicity, oxidation method, reduction method, relative stability, synthesis

Mentor: Dr. Hrvoj Vančik, Professor

Direct supervisor: Dr. Igor Rončević

Reviewers: Dr. Hrvoj Vančik, Professor

Dr. Predrag Novak, Professor

Dr. Željka Soldin, Associate Professor

Substitute: Dr. Zlatko Mihalić, Professor

Thesis accepted: May 10th, 2016.

1. UVOD

Nitrozo spojevi vrlo su zanimljiva klasa spojeva za istraživanje jer bi mogli imati široku primjenu u molekulskoj elektronici i molekulskoj logici.¹ Osim toga, vrlo važna karakteristika ovih spojeva je da u čvrstom stanju pokazuju fotokromni i termokromni učinak, te stvaranje dimernih oblika (azodioksida). Dimerizacija u azodiokside i njihova povratna disocijacija u nitrozo-spojeve mogla bi se primijeniti za konstrukciju novih supramolekulskih struktura čije bi građevne jedinice bile nitrozo monomeri.²

Derivati azobenzena su zadnjih desetljeća intenzivno proučavani i eksperimentalno i teoretski, budući da imaju mogućnosti široke primjene u reverzibilnim optičkim uređajima za pohranu podataka (holografskim i digitalnim).² Osim ove primjene, derivati azobenzena korišteni su i kao spektrofotometrijske probe i kao kiselo-bazni indikatori u analitičkoj kemiji budući da protoniranjem, odnosno deprotoniranjem, dolazi do vidljivih promjena boje otopine.²

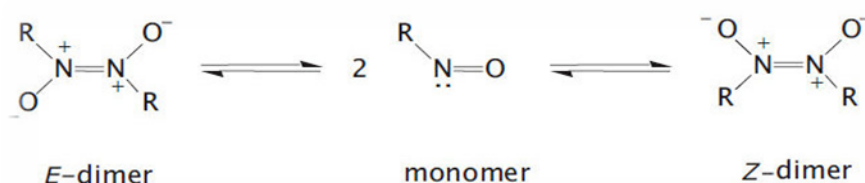
Kombinacija azo-skupine i nitrozo-skupine u istoj molekuli činile bi sustav u kojem bi se dimerizaciju i disocijaciju nitrozo funkcije moglo kontrolirati fotoizomerizacijom azo-skupine. Prva faza ovog istraživanja i cilj ovog rada bio je pristup sintetskoj pripravi nitrozoazobenzena, spoja s dvije fotokromne skupine, nitrozo i azo skupinom. Iskušani su raznovrsni sintetski pristupi, koji se temelje na oksidaciji amina. Budući da standardnim oksidacijskim metodama nije nastao djelomično oksidirani nitrozo već potpuno oksidirani nitro derivat, pokušali smo računalnim metodama rastumačiti razloge za takvo ponašanje. Izračunata je bazičnostaminskih reaktanata s obzirom na mjesto protoniranja dušikovih atoma te relativna stabilnost mogućih produkata oksidacije 4-aminoazobenzena (odnosno redukcije 4-nitroazobenzena), kao i utjecaj supstituenata na stabilnost pojedinog spoja.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. SVOJSTVA NITROZO SPOJEVA

2.1.1. Aromatski nitrozo spojevi

C-nitrozo spojevi poznati su više od stotinu godina u obliku plavih ili zelenih otopina, odnosno bezbojnih ili bijelih kristala. Pokazalo se da zapravo postoje dva različito obojena oblika istog spoja – monomer i dimer.² Razvitkom IR spektroskopije dokazano je postojanje i dva dimerna oblika aromatskih nitrozo spojeva: *trans*- tj. *E*-dimer i *cis*- tj. *Z*-dimer (Shema 1).³



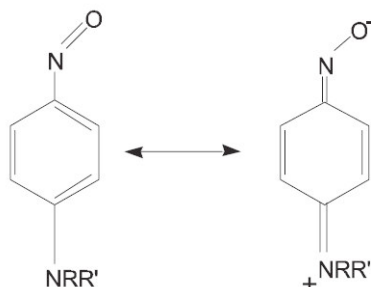
Shema 1. Dimerizacija nitrozo spojeva.

Prelazak jednog izomera u drugi se odvija preko monomernog oblika, što znači da ne dolazi do izravne *cis-trans* izomerizacije.⁴ *E*-dimer je najstabilniji u čvrstom stanju zbog svoje centrosimetričnosti.² U otopinama na sobnoj temperaturi prevladava plavi/zeleni monomer, a hlađenjem otopine uspostavlja se ravnoteža monomer-dimer pri čemu *Z*-dimera ima nešto više nego *E*-dimera.²

Nitrozo spojevi koji se u čvrstom stanju pojavljuju kao monomeri često su aromatski nitrozo spojevi sa supstituentima s jakim elektron-donorskim djelovanjem (–OR ili –NR₂) vezanima u *para*-položaj. Ostali *para*-supstituenti sa slabim elektron-donorskim ili elektron-akceptorskim utjecajem pospješuju stvaranje dimera. U *orto*-položaju su prisutne steričke smetnje supstituenata i kisika te dolazi do izvrtanja fenilnih prstenova izvan ON-NO ravnine ili ne dolazi do dimerizacije.

Glavni razlog što neki nitrozo-spojevi ne dimeriziraju, čak ni širokom varijacijom reakcijskih uvjeta, može se protumačiti velikim doprinosom rezonantne strukture opisane na Shemi 2. To tumačenje proizlazi iz istraživanja dinamičkom NMR spektroskopijom kojom se može izmjeriti rotacijska barijera za rotaciju oko C-N veze. Visoka rotacijska barijera posljedica je jednostruke CN veze s parcijalnim karakterom dvostruke veze kakva proizlazi iz

navedenih rezonantnih struktura. Za *N*-supstituirane 4-nitrozoaniline opaženo je da imaju višu energijsku barijeru za rotaciju nitrozo skupine oko veze C-N od ostalih 4-supstituiranih spojeva.⁵ Visoka energijska barijera za rotaciju nitrozo skupine ukazuje, dakle, na veliki doprinos kinoidne rezonantne strukture (Shema 2).⁶



Shema 2. Kinoidna rezonancijska struktura para-supstituiranih aromatskih nitrozo spojeva.

Neki od nitrozo-spojeva su i u čvrstom stanju postojani u više od jednog oblika, mogu se izolirati i kao monomer i kao dimer. Jedan od takvih spojeva je 4-jodnitrozobenzen.⁷ Razlog za monomerne kristale 4-jodnitrozobenzena je u načinu kristalnog pakiranja u kojem se u susjedstvu nalaze nitrozo skupina i atom joda, a ne dvije nitrozo skupine, što bi bio uvjet za dimerizaciju.

2.1.2. Alifatski nitrozo spojevi

Alifatski nitrozo spojevi, koji sadrže vodik na α -ugljikovom atomu uz nitrozo skupinu lako se pregrađuju u oksime.^{8,9} Tijekom te ireverzibilne termičke pregradnje dolazi do [1,3]-pomaka vodika na kisikov atom (Shema 3).



Shema 3. Pregradnja nitrozo spojeva u oksime.

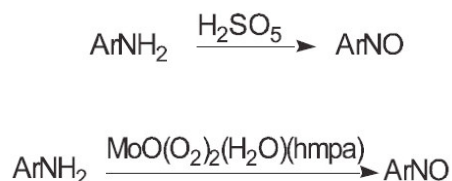
U oksime se, osim nitrozo-spojeva koji nemaju α -vodik uz NO skupinu, ne pregrađuju ni oni koji imaju velike alkilne skupine i nepovoljnu geometriju.¹⁰

2.1.3. Priprava nitrozo spojeva

Nitrozo spojevi vrlo su reaktivni. Iz tog razloga se npr. neki amino spoj oksidacijom u nitrozo, može vrlo lako dalje oksidirati u nitro spoj, prilikom čega dolazi do smanjenja iskorištenja reakcije. Stoga, vrlo je važan odabir oksidacijskog sredstva kao i uvjeti pod kojima se odvija sama reakcija. Sve navedeno je rezultiralo razvojem velikog broja metoda sinteze i uporabom različitih reagensa.¹¹

2.1.3.1. Oksidacijske metode

Korištenjem odgovarajućih reagensa, određeni primarni aromatski amini mogu se oksidirati u nitrozo spojeve. Neki od najčešće korištenih oksidansa su: Carova kiselina, tj. peroksimonosumporna kiselina (H_2SO_5) prikazana na Shema 4, zatim peroctena kiselina, kalijev permanganat, 3-kloroperoksibenzojeva kiselina (MCPBA) i peroksimravlja kiselina. Često se koristi i vodikov peroksid uz akvaheksametilfosforamidoksodiperokso molibden(VI), $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{hmpa})$ za aromatske amine.¹¹



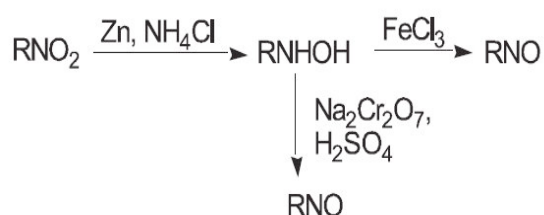
Shema 4. Dobivanje nitrozo spojeva oksidacijom amina.

Jedan od novijih i vrlo djelotvornih reagensa za oksidaciju je kompleks $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{hmpa})]$.¹² On se priređuje iz molibdenovog(VI)oksida, heksametilfosforamida i vodikovog peroksida.¹³ Za oksidaciju se mogu primijeniti i natrijev perborat¹⁴ ili $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$.¹⁵ Međutim, najbolji rezultat su dobiveni koristeći kalijev peroksimonosulfat, poznat pod nazivom *Oxone*, $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$.

2.1.3.2. Redukcijske metode

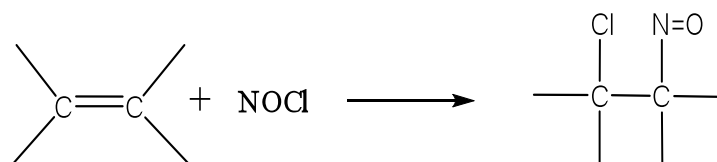
Aromatski nitro spojevi mogu se reducirati do amina jačim reducensima (Sn ; $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$; $\text{Fe} + \text{HCl}$; $\text{H}_2 + \text{Pt}$). Uporabom slabijih reducensa i kontroliranjem koncentracije pH otopine, mogu se izolirati i nitrozo spojevi i hidrosilamini kao produkti izravne redukcije ili sekundarnih reakcija.¹⁶

Odgovarajući nitro spojevi (RNO_2) mogu se reducirati uz pomoć cinka u prahu i amonijeva klorida do aril/alkilhidroksilamina (RNHOH).¹⁶ Bez izoliranja iz reakcijske smjese, dobiveni spojevi se kontroliranom reakcijom oksidiraju otopinom željezovog(III) klorida u derivate nitrozobenzena, pri čemu se još kao drugi oksidans može upotrijebiti i kisela otopina natrijevog bikromata (Shema 5), a moguće je koristiti i kalijev heksacianoferat(III) u natrijevoj lužini te perjodate ili srebrov karbonat (Ag_2CO_3 pokazuje jako dobra iskorištenja pri čemu se izbjegava stvaranje azoksi derivata reakcijom nitrozo spoja i zaostalog hidroksilamina).¹¹



Shema 5. Redukcija nitro spoja do hidroksilamina, nakon čega slijedi oksidacija hidroksilamina u odgovarajući nitrozo derivat.

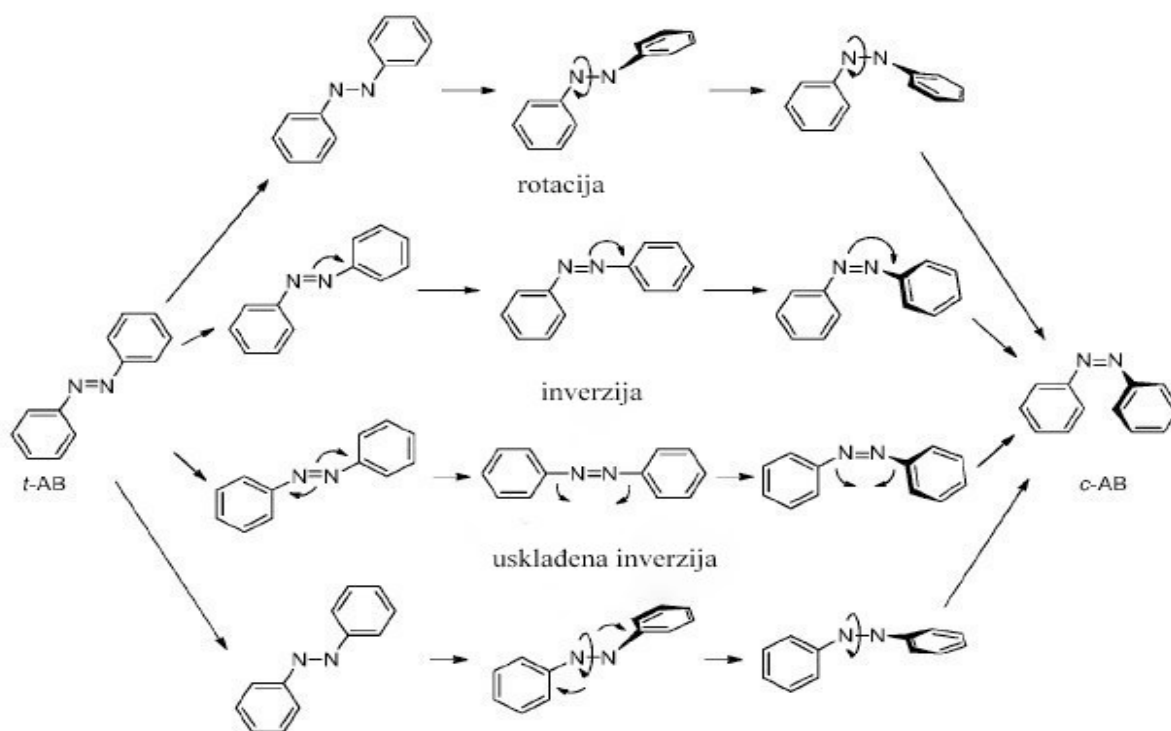
Također je moguća i priprava nitrozo spojeva metodom direktne adicije NO^+ iona. Jedna od takvih metoda je adicija NOX ili klornitrozo-adicija. Adicijom NOCl na alkene mogu se dobiti tri produkta.² Početni produkt uvijek je β -halonitrozo-spoj (Shema 6), koji je stabilan samo ukoliko ugljikov atom direktno vezan na dušik nema vodikovih atoma. U suprotnom, nitrozo-spoj tautomerizira u oksim. Kod određenih alkena, početni β -halonitrozo-spoj se oksidira s NOCl u β -halonitro-spoj. Reakcije adicije mogu se odvijati i uz druge funkcionalne skupine (npr. COOH , COOR , CN , OR) i to jednostavnom elektrofilnom adicijom, najčešće *anti*, iako su nađeni i slučajevi *syn* adicije.² Reakcija slijedi Markovnikovljevo pravilo, NO^+ odlazi na ugljik s više vodikovih atoma.



Shema 6. Priprava nitrozo spoja direktnom redukcijom.

2.2. AZO SPOJEVI

Izomeri azobenzena (*trans*- (*tAB*) i *cis*- (*cAB*)), kao i njihovi supstituirani derivati su zadnjih desetljeća proučavani i eksperimentalno i teoretski zbog svoje široke primjene. Pokazuju sposobnost *trans-cis* fotoizomerizacije. Četiri su moguća mehanizma: rotacija, inverzija, usklađena inverzija te inverzija uz pomoć rotacije (Shema 7), koja uključuje rotaciju (torziju ili izvijanje) oko centralne N=N veze uz nužno kidanje π veze. Rotacijom se mijenja C-N-N torzijski kut dok N-N-C kut ostaje fiksiran na oko 120° . U inverzijskom mehanizmu, N=N-C kut se povećava na 180° , dok C-N=N-C kut ostaje oko 0° , što rezultira u prijelaznom stanju s jednim *sp*-hibridiziranim azo dušikovim atomom. U usklađenoj inverziji, oba N=N-C vezna kuta se povećavaju na 180° uz generiranje linearnog prijelaznog stanja. U inverziji pomoću rotacije dolazi do velike promjene u C-N=N-C kutu i do manje, ali značajne istovremene promjene N=N-C kuta. Prijelazno stanje nastalo u usklađenoj inverziji nema ukupni dipolni moment, dok preostala tri mehanizma karakterizira polarno prijelazno stanje. Relaksacijom sva četiri prijelazna stanja može se dobiti *cis*- ili *trans*- izomer; dakle sva četiri mehanizma predvođena fotostacionarnim stanjem sadrže oba izomera. Eksperimentalna opažanja se u većini slučajeva objašnjavaju upravo tim više izomerizacijskim putevima.¹⁷

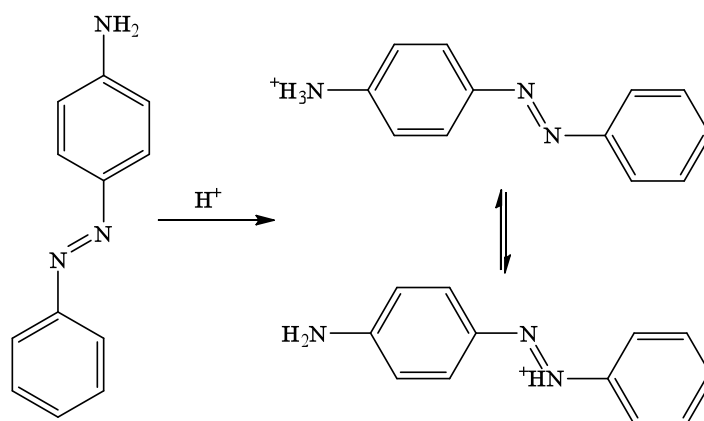


Shema 7. Mehanizmi izomerizacije azo spojeva.

2.2.1. Aminoazobenzeni

Većina derivata 4-aminazobenzena je intenzivno obojeno. To svojstvo im omogućuje primjenu u pripravi sintetičkih boja koje se koriste u proizvodnji tekstila kao i agrokemijskoj i farmaceutskoj industriji. Azobenzeni koji sadrže amino ili dialkilamino skupinu podložni su izrazitoj promjeni boje u otopini ili polimernom filmu uslijed protoniranja.

U molekuli 4-aminoazobenzena dva su glavna bazična centra na β dušiku i na amino dušiku. Rogers, Cambell i Maatmann¹⁸ su zaključili kako se tijekom protoniranja prvi proton adira na β dušik, dok su Klotz¹⁹ i suradnici ispitivanjem bazičnosti derivata 4-aminoazobenzena zaključili da se prvi proton adira na amino dušik (Shema 8). Dakle, ne postoji suglasje o relativnoj bazičnosti dušikovih atoma 4-aminoazobenzena.



Shema 8. Moguća mjesta protoniranja 4-aminoazobenzena.

2.3. SPEKTROSKOPSKE METODE U PROUČAVANJU NITROZO I AZO SPOJEVA

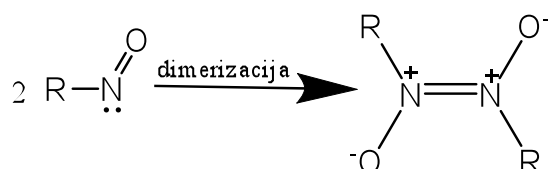
2.3.1. IR spektroskopija

Najčešće primjenjivana metoda za razlikovanje monomernih te *E*- i *Z*- dimernih oblika azodioksida je infracrvena spektroskopija.⁷ Alifatski nitrozo monomeri imaju karakteristične signale u području 1540-1585 cm⁻¹, dok aromatski spojevi imaju signale kod nižih valnih brojeva: 1490-1510 cm⁻¹. Aromatski *E*-dimeri mogu se karakterizirati vrlo jakom apsorpcijom u području 1250-1300 cm⁻¹ koja odgovara antisimetričnom rastezanju ON=NO skupine. Simetrično rastezanje nije aktivno u infracrvenom spektru, već se može vidjeti tek u Ramanovom spektru. Aromatski *Z*-dimer pokazivat će dva signala pri 1410 cm⁻¹ i 1395 cm⁻¹, koji odgovaraju simetričnom i antisimetričnom rastezanju N₂O₂ skupine.²⁵ Rastezanja jednostrukih C-N veza kod dimera javljaju se oko 845 cm⁻¹, a kod monomera oko 825 cm⁻¹. U IR spektru mogu se vidjeti i deformacije CNO kuta oko 474 cm⁻¹ kod monomera i oko 418 cm⁻¹ kod dimera.⁷ IR spektri aromatskih azo-spojeva mogu se okarakterizirati vrlo jakom apsorpcijom u području 1445 cm⁻¹, koja odgovara asimetričnom istezanju -N=N- skupine.

2.3.2. UV/VIS spektroskopija

Jedna od prvih metoda kojom su bili proučavani nitrozo spojevi i praćene njihove ravnoteže u otopini bila je UV/VIS spektroskopija. Plava, odnosno zelena boja nitrozo monomera potječe od $n \leftarrow \pi^*$ prijelaza slobodnog elektronskog para lokaliziranog na dušikovom atomu.²⁰

Apsorpcijske $n \leftarrow \pi^*$ vrpce u UV/VIS spektru azodioksi dimera nema, jer taj slobodni elektronski par tvori N=N vezu (Shema 9).



Shema 9. Nastajanje azodioksi dimera.

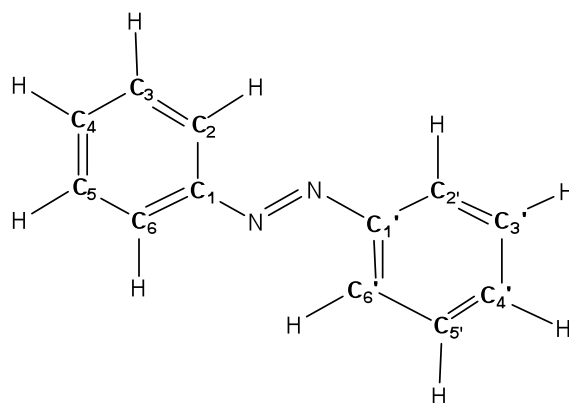
Svojstva azobenzena, odnosno azo skupine, u neutralnoj i kiselj sredini su istraživana UV/VIS spektroskopijom. Spektri protoniranih *trans*-AB i *cis*-AB se međusobno razlikuju. Protoniranjem vrpce nižih valnih brojeva koje odgovaraju $n \rightarrow \pi^*$ prijelazu nestaju dok druge

vrpce pokazuju crveni pomak. *Trans*- konjugirane kiseline azobenzena su planarne dok *cis*-izomeri gube C_2 os simetrije i postaju asimetrični. U slučaju *trans*- azobenzena i njegove konjugirane kiseline $tABH^*$, usporedbom geometrije zaključeno je da protoniranjem dolazi do produljenja $N=N$ veze, skraćivanja $C-N$ veze i promjene pridruženog vrnog kuta $C-N$ veze te različite zakrivljenosti fenilnih prstenova. Kod *cis*-azobenzena također dolazi do produljenja $N=N$ veze, ali se skraćuje samo N_2C_4 veza. Protoniranjem jedan benzenski prsten ostaje nepromijenjen, a torzijski kut između benzenskog prstena i $-N=N-$ veze ne mijenja se značajno, dok kod drugog benzenskog prstena se gotovo vidi koplanarnost s $N=N$ skupinom.²¹ Apsorpcijski spektar azobenzena u vidljivom i bliskom ultraljubičastom području određen je ($n \rightarrow \pi^*$) vrpama između 380 i 520 nm i ($\pi \rightarrow \pi^*$) vrpama na 330 nm (*trans*-) i 275 nm (*cis*-).²²

2.3.3. 1H i ^{13}C NMR spektroskopija

Nitrozo-spojevi proučavani su 1H i ^{13}C NMR spektroskopijom u različitim otapalima u širokom rasponu temperatura.⁶ Pri sobnim temperaturama u NMR spektrima se vide samo signali monomera, dok pri nižim temperaturama u otopinama postoje oba dimerna oblika u ravnoteži s monomerom. Zadnjih 30 godina intenzivno je bila istraživana ograničena rotacija nitrozo-skupine oko CN veze u aromatskim nitrozo spojevima.⁴ Na nižim temperaturama (223 K) rotacija je toliko usporena da se mogu razlikovati *ortho*-vodikovi atomi na $C2$ i $C6$ položajima u 1H NMR spektrima.²³ Otkriveno je i da nesimetrični *ortho*-supstituirani nitrozobenzeni mogu postojati kao stabilni konformeri.²⁴ Protoni koji su u *ortho*-, *meta*-, *para*- položaju na istoj strani prema nitrozo-skupini pokazuju neobično visoke vrijednosti kemijskog pomaka, a oni na suprotnoj strani izrazito niske vrijednosti kemijskog pomaka.²⁴

Nakon uspostavljanja ravnoteže, azobenzen postoji isključivo kao *trans*-izomer. To je vidljivo analizom NMR spektra, koji pokazuje tri skupa signala što odgovara protonima u položajima 4, 3 i 5 te 2 i 6. Brza rotacija oko $N-C_1$ veze čini atome u položajima 3 i 5 te 2 i 6 ekvivalentnima. Dva fenilna prstena azobenzena kemijski su ekvivalentni, a parovi protona i ugljikovih atoma dijele kemijske pomake (Slika 1).²⁵

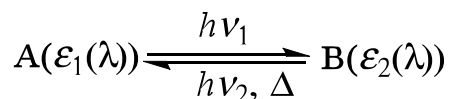


Slika 1. Magnetno ekvivalentni ugljikovi atomi azobenzena.

Utjecaj 1J sprezanja rezultira cijepanjem signala: signal za protone u položajima 4 i 4' je triplet intenziteta 2 s pomakom na 7,09 ppm, signal za protone u položaju 3 i 5 te 3' i 5' je triplet intenziteta 4 s pomakom na 7,17 ppm, a signal za protone u položajima 2 i 6 te 2' i 6' je dublet intenziteta 4 s pomakom na 8,02 ppm. Očekuje se da 1H NMR spektar *cis*-azobenzena bude identičan samo s različitim pomacima. Tako za protone u položajima 4 i 4' kemijski pomak iznosi 6,70 ppm, za protone u položajima 3 i 5 te 3' i 5' 6,81 ppm, dok za protone u položajima 2 i 6 te 2' i 6' kemijski pomak iznosi 6,68 ppm.

2.4. FOTOKROMIZAM I TERMOKROMIZAM NITROZO I AZO-SPOJEVA

Fotokromizam (od grč. *phos* (svjetlo) i *khroma* (boja)) je pojava promjene boje neke tvari prouzročena elektromagnetskim zračenjem.^{26,27} Taj se proces može opisati kao transformacija spojeva (Shema 10) koji imaju različite apsorpcijske spektre.

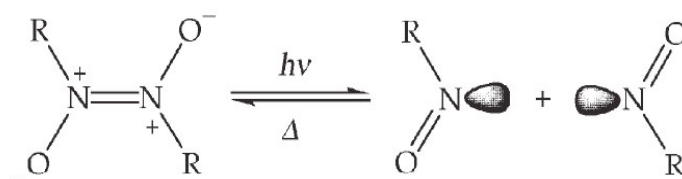


Shema 10. Fotokromizam.

Ako je ista pojava izazvana topline govore o termokromizmu (od grč. *therme*).³ Fotokromni i/ili termokromni učinak pojavljuje se u otopinama, no u čvrstoj fazi je rjeđi. Fotokromizam u kristalima i polikristalima je posebno zanimljiv jer bi se mogao primijeniti u optoelektronskim uređajima kao optičke memorije i optoelektronički prekidači. Otkriveno je da fotokromni i termokromni učinak u čvrstom stanju pokazuju različiti ciklički i biciklički spojevi. Aromatski nitrozo-spojevi također pokazuju takav efekt u različitim sustavima.^{27,28}

2.4.1. Fotokromizam i termokromizam nitrozo spojeva u čvrstom stanju

Nitrozo spojevi kao fotokromni sustavi bili su poznati u otopinama, stoga se pretpostavilo da će pokazivati fotokromno i termokromno ponašanje i u čvrstom stanju (Shema 11).²⁹



Shema 11. Fotokromno, odnosno termokromno ponašanje nitrozo spojeva.

Vidljivom razlikom u boji između monomera (plavi, apsorbira oko 650 nm) i dimera (žuti ili bezbojan, apsorbira oko 290 nm) zadovoljen je uvjet fotokromizma – reaktanti i produkti apsorbiraju pri bitno različitim valnim duljinama.³⁰⁻³² Ravnoteže monomer-dimer nitrozo-spojeva bile su proučavane u otopinama, a vizualnim praćenjem obojenja moguće je bilo utvrditi i nastanak monomera.³³ Većina nitrozo-spojeva se u čvrstom stanju nalazi u

obliku azodioksidnih dimera. Izuzetak su sterički ometani nitrozobenzeni i spojevi s jakom elektron-donirajućom skupinom u *para*- položaju. Tako se *N*-supstituirani nitrozoanilini u čvrstom stanju pojavljuju kao monomeri.⁴

Fotokromizam azobenzena u otopini ovisi o prirodi otapala i osjetljiv je na prisutnost katalitičkih spojeva. Ta osjetljivost se pripisuje supstituentskim skupinama na fenilnim prstenovima azobenzena. Primjerice, azobenzen i 4-aminoazobenzen imaju slična fotokromna svojstva u ugljikovodičnim i vrlo suhim alkoholima. No, ukoliko je nazočna veća količina vlage, mijenja se brzina *cis-trans* pretvorbe u tami. Aminoazobenzeni bez *N*-alkiliranih supstituenata nisu fotokromni u vodi i u vrlo jakim lužinama.³⁴ Otapala s hidroksilnim skupinama (voda, alkoholi i njihove smjese) destabiliziraju *cis*-izomere. Vjerojatan uzrok destabilizacije *cis*-oblika aminoazobenzena otapalima s hidroksilnom skupinom je nazočnost protona, a ne samo priroda otapala. Fotokromizam azobenzena ima vrlo široku primjenu, primjerice, za foto uređivanje u membranama i kontrolu viskoznosti polimera.³⁵

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Za sintezu nitrozoazobenzena korišteni su navedeni materijali:

1. 4-aminoazobenzen, $C_{12}H_{11}N_3$ (*Sigma–Aldrich*)
2. Oxone®, $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ (*Sigma–Aldrich*)
3. Natrijev hidrogenkarbonat, $NaHCO_3$ (*Kemika*)
4. Diklormetan, DCM
5. *p*-nitronitrozobenzen, $C_6H_4N_2O_3$
6. Anilin, C_6H_7N
7. Octena kiselina, $C_2H_4O_2$
8. *m*-klorperbenzojeva kiselina, $C_7H_5ClO_3$ (*Sigma–Aldrich*)
9. Bezvodni natrijev sulfat, Na_2SO_4 (*Kemika*)
10. Kalijev bromid, KBr (*Sigma–Aldrich*)

Za praćenje tijeka reakcija u otopini i uvid u čistoću spojeva korištena je tankoslojna kromatografija (TLC) na pločicama silikagela (60 Å, 200 µm, 254 nm, *Fluka*).

Za pročišćavanje spojeva kromatografijom na stupcu korišten je silikagel (90 Å, φ 70-230, *Sigma–Aldrich*).

3.2. POKUŠAJI PRIPRAVE NITROZOAZOBENZENA

3.2.1. Priprava 4-nitronitrozobenzena

Otopini Oxone-a (40,87 g; 66,05 mmol) u vodi (405 cm³) uz miješanje se dokapava otopina 4-nitroanilina (4,09 g; 29,6 mmol) u diklormetanu (105 cm³). Nakon 1,5 sat sav 4-nitroanilin je izreagirao te se miješanje zaustavi. Diklormetan se upari, a dobivena smjesa se dalje koristi za pripravu 4-nitroazobenzena (3.2.2.).

3.2.2. Priprava 4-nitroazobenzena

Pripravljena smjesa 4-nitronitrozobenzena (3,3706 g; 22,16 mmol) se otopi u octenoj kiselini (15 cm³) te se uz miješanje doda anilin (120 cm³). Reakcija se odvija 5 dana. Octena kiselina se upari. Pročišćava se 295 mg smjese kromatografijom na stupcu silikagela u diklormetanu (Slika 3). Dobiveno je 211,4 mg (49%) crvenonarančastih kristala 4-nitroazobenzena (Slika 2).



Slika 2. Sintetizirani 4-nitroazobenzen kondenzacijom anilina i p-nitronitrozobenzena.

Spektroskopska karakterizacija sintetiziranog spoja

IR (KBr) valni broj/ cm⁻¹: 687, 859, 1344, 1524.

3.2.3. Redukcija 4-nitroazobenzena

4-nitroazobenzen (167 mg; 0,7368 mmol) se otopi u vodi 1,2-dimetoksietanu (4,2 cm³) te se uz miješanje doda amonijev klorid (0,065 g; 1,22 mmol). Zatim se doda cink (0,28 g; 4,28 mmol) koji je prethodno aktiviran s 0,5 mol dm⁻³ HCl te ispran s vodom, etanolom, acetonom

i eterom. Reakcija se prati na TLC pločici u otapalu diklormetanu. Nakon 2h izreagira gotovo sav 4-nitroazobenzen. Zelenonarančasta smjesa se profiltrira i ispere s 1,2-dimetoksietanom kako bi se uklonio nastali bijeli talog cinkova oksida. U ohlađeni filtrat se doda otopina $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,26 g; 1,38 mmol). Nastala zelenosmeđa smjesa se ekstrahira tri puta diklormetanom. Sakupljeni organski ekstrakti se suše na bezvodnom natrijevom sulfatu. Nakon uparavanja diklormetana, dobivena smjesa produkata pročišćava se kromatografijom na stupcu silika-gela, a kao eluens se koristi diklormetan (Slika 3).



Slika 3. Odvajanje pripremljenih 4-nitroazobenzena (lijeva kolona), odnosno 4-aminoazobenzena (desna kolona) kromatografijom na stupcu silikagela.

Dobiveno je 46 mg zelenonarančastog spoja. Iskorištenje reakcije iznosi 27, 55 %.

Spektroskopska karakterizacija sintetiziranog spoja

IR (KBr) valni broj/ cm^{-1} : 770, 801, 1020, 1096, 1139, 1261, 1306, 1415, 1505, 1597, 1617, 2963, 3468. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 7,850; 7,505; 7,428; 7,284; 6,702; 4,032.

3.2.4. Oksidacijski postupak sinteze

a) U okrugloj tikvici se pomiješa 120 mg 4-aminoazobenzen i *Oxone*-a u omjeru 1:2. Prethodno se 4-aminoazobenzen otopi u diklormetanu, a zatim se doda natrijev hidrogenkarbonat te uz snažno miješanje dokapava *Oxone* otopljen u vodi. Reakcija se prati na TLC pločici. Nakon izreagiranog polaznog spoja, smjesa se profiltrira i ekstrahira tri puta diklormetanom. Organski sloj se suši na bezvodnom natrijevom sulfatu. Otapalo se upari. Dobiven je produkt narančaste boje. Dobiveno je 21 mg spoja. Iskorištenje reakcije iznosi 17,5 %. Intenzivan pik na 3343 cm^{-1} potječe od vlage.

Spektroskopska karakterizacija sintetiziranog spoja

IR (KBr) valni broj/ cm^{-1} : 687, 859, 1344, 1524. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 8,129; 8,076; 7,994; 7,578; 7,257. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 124,7; 129,3; 147,8 ; 152,4; 155,5.

b) Mehanokemijska sinteza obuhvaćala je metodu kojom se 4-aminoazobenzen i *Oxone* usitnili i miješali mljevenjem. Mljevene je provedeno u mlinu, u posebnim čeličnim ili teflonskim posudicama u koje se osim polaznog spoja stavljene i kuglice određenog promjera. Uloga kuglica je da miješaju reaktante te prijenosom mehaničke energije potiču reakciju. Proces usitnjavanja je bitan za mehanokemijsku sintezu jer jedan od modela kojim se objašnjavaju reakcije provedene mehanokemijski jest difuzija reaktanata. Kada se dva reaktanta nađu jedan kraj drugoga, dolazi do difuzije molekula kroz same slojeve reaktanata te se na dodirnoj površini stvara sloj produkta. Osim homogenizacije uzorka, uslijed mljevenja dolazi i do povećanja specifične površine reaktanata. Veća specifična površina ubrzava reakciju.³⁶ Osim modela difuzije čestica, još dva glavna modela koji pokušavaju opisati mehanokemijske reakcije su teorija vruće točke (eng. hot spot theory), koja se oslanja na trenje i magma-plazma model, koji uzima u obzir direktne udarce kuglica i metala, a ne trenje.³⁶

Nakon 30 min spoj je izoliran u diklormetanu. Nakon uparavanja diklormetana, dobivena smjesa produkata pročišćava se kromatografijom na stupcu silika-gela, a kao eluens se koristio diklormetan.

Spektroskopska karakterizacija sintetiziranog spoja

IR (KBr) valni broj/ cm^{-1} : 687, 859, 1344, 1524. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 8,129; 8,076; 7,994; 7,578; 7,257. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 124,7; 129,3; 147,8; 152,4; 155,5.

c) U okrugloj tikvici pomiješa se 4-aminoazobenzen i *m*-klorperbenzojeva kiselina (1:1) u diklormetanu. Reakcija se provodi 20 minuta, a tijekom reakcije se prati sustavom plinska kromatografija – spektrometrija masa na početku reakcije, nakon 5 min, 10 min i 20 min, spektrometrom masa. Dobiveni spektri uspoređeni su sa spektrima iz baze podataka.

Spektroskopska karakterizacija spoja

m/z : 227, 213, 197, 105, 92, 77, 65, 51.

3.3. SPEKTROSKOPSKE METODE

3.3.1. Infracrvena spektroskopija (IR)

IR spektri snimljeni su FTIR spektrometrom Perkin Elmer Spectrum Two te analizirani pomoću programskog paketa *Perkin Elmer Spectrum V10*. Uzorci su pripremani tehnikom KBr pastile (KBr:spoj = 100:1). KBr se pomiješao s uzorkom u navedenom omjeru i usitnio u ahatnom tarioniku, a zatim se prešao u pastilu. Spektri su snimani u području od 4000 do 400 cm^{-1} uz spektralno razlučivanje od 4 cm^{-1} .

3.3.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

NMR spektri 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 korišten je deuterirani kloroform (CDCl_3).

Za snimanje ^1H NMR spektara korištena je spektralna širina od 6 kHz, uz relaksacijsko vrijeme odgode od 1 s te vrijeme akvizicije u rasponu od 2,73 do 5,31 s. Broj pulseva po spektru bio je 32. Digitalno razlučivanje iznosilo je od 0,18 do 0,37 Hz po točki.

3.3.4. Spektrometrija masa (MS)

Za analizu produkta dobivenog oksidacijom s MCPBA korišten je vezani sustav plinska kromatografija-spektrometar masa. Uzorak otopljen u CH_2Cl_2 je injektiran u plinski kromatograf Varian 3800 GC. Kao plin nosioc korišten je He. Temperatura kolone varirala je u rasponu od 120-250 $^{\circ}\text{C}$, a protok je iznosio 1 mL/ min. Kao detektor je korišten spektrometar masa. Analiza je provedena na uređaju Saturn 2200 GC/MS/ MS.

3.4. KVANTNO-MEHANIČKI RAČUNI

Svi računi provedeni su korištenjem programskog paketa Gaussian 09.⁴¹ Optimizacije geometrija i frekvencijski računi provedeni su prvo na osnovnom skupu 6-31G(d,p), nakon čega su strukture reoptimizirane korištenjem osnovnog skupa 6-311+G(2d,p) uz ključnu riječ *int=ultrafine*. Gibbsove energije zatim su izračunate frekvencijskim računima provedenim na istoj razini teorije. Isprobani su B3LYP, M06-2X i ω B97X-D funkcionali. Kao model implicitnog otapala korišten je SMD.⁴² U slučajevima dodavanja jedne eksplicitne molekule vode, ona je dodana ručno na način da stupa u najjaču vodikovu interakciju s proučavanim spojem.

4. REZULTATI I RASPRAVA

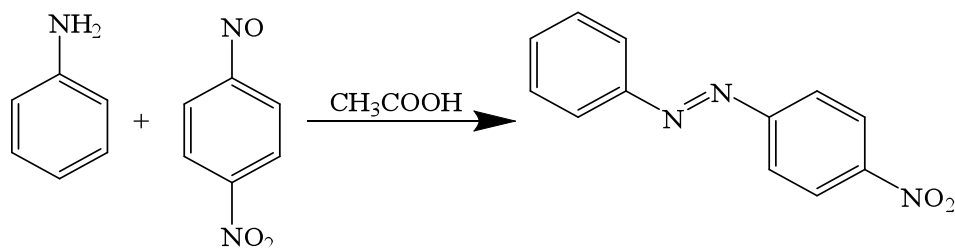
4.1. PRIPRAVA NITROAZOBENZENA

Jedan od osnovnih ciljeva ovog rada bio je istražiti mogućnosti sinteze nitroazobenzena. Korištene su i metode temeljene na redukciji i na oksidaciji, a svi iskušani sintetski pristupi prikazani su u Tablici 1. Osim *Oxone*-a, kao oksidans korištena je i *m*-klorperbenzojeva kiselina kao slabiji oksidans. Za redukciju je pripravljen 4-nitroazobenzen, kondenzacijom anilina i *p*-nitronitrozobenzena (Shema 12).

Tablica 1. Sinteze provedene tijekom ekperimentalnog rada. Prilikom ponavljanja istih eksperimenata varirano je vrijeme i omjer koncentracija reaktanata.

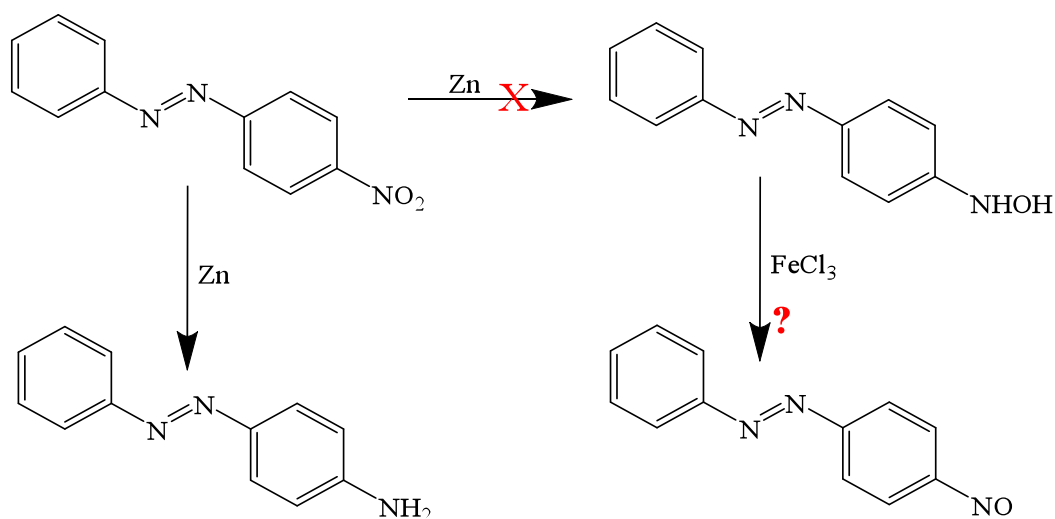
Broj i vrsta sinteze	Polazni spoj	Oksidacijsko (redukcijsko) sredstvo	Produkt(i) sinteze	<i>n</i> , <i>T</i> , komentar*
1. Otopinska sinteza	4-aminoazobenzen	<i>Oxone</i>	4-nitroazobenzen	3; 273
2. Mehanokemijska sinteza	4-aminoazobenzen	<i>Oxone</i> uz dodatak NaHCO ₃	4-nitroazobenzen	3; sobna
		<i>Oxone</i>	4-aminoazobenzen	3; sobna
3. Otopinska sinteza	4-aminoazobenzen	vodikov peroksid uz MoO ₃ kao katalizator	4-aminoazobenzen	1; sobna; prema ref. ⁴⁴
4. Otopinska sinteza	bromidna sol 4-aminoazobenzena	<i>Oxone</i>	4-nitroazobenzen, 4-aminoazobenzen (smjesa)	1; sobna; problematična izolacija
5. Otopinska sinteza	4-aminoazobenzen	<i>m</i> -klorperbenzojeva kiselina	4-nitroazobenzen, 4-aminoazobenzen (smjesa)	2; sobna i 273; problematična izolacija, analiza MS
6. Otopinska sinteza	4-nitroazobenzen	1. cink 2. željezov(III)klorid heksahidrat	1. 4-hidroksil-aminoazobenzen 2. 4-aminoazobenzen	4; 273; zeleno obojenje

**n* označava broj ponovljenih eksperimenata, a *T* temperaturu u Kelvinima. Otopinska sinteza s oksonom rađena u omjerima 1:4 i 1:2 u korist oksidansa, dok je u reakciji s 3-klorperbenzojevom omjer bio 1:1.



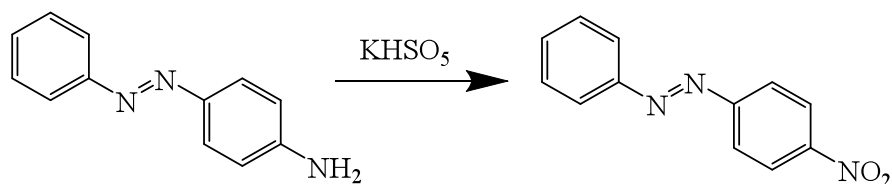
Shema 12. Nastajanje 4-nitroazobenzena kondenzacijom anilina s p-nitronitrozobenzenom.

Pripravljeni 4-nitroazobenzen dalje je reduciran kako bi se dobio željeni 4-nitrozoazobenzen. Redukcija se provodila cinkom do 4-hidroksilaminoazobenzena. Za daljnju oksidaciju do željenog 4-nitrozoazobenzena korišten je željezov(III)klorid heksahidrat. Smeđa otopina je oksidacijom poprimila zelenu boju, koja se vrlo brzo izgubila nakon čega je smjesa poprimila crveno-smeđu boju. Kao produkt sinteze dobiven je 4-aminoazobenzen (Shema 13).



Shema 13. Redukcijski pristup sintezi nitrozoazobenzena.

Drugi pristup sintezi nitrozoazobenzena bila je oksidacija 4-aminoazobenzena s Oxone-om kao oksidansom, dakle klasični oksidacijski postupak koji je u većini slučajeva uspješan. Produkt takve sinteze nije bio očekivani nitrozoazobenzen, već nitroazobenzen (Shema 14).



Shema 14. Nastajanje 4-nitroazobenzena reakcijom oksidacije 4-aminoazobenzena Oxone-om.

Budući da je sinteza s *Oxone*-om bila neuspješna, promijenjen je oksidans. Umjesto *Oxone*-a korištena je *m*-klorperbenzojeva kiselina. U takvoj sintezi kao glavni produkt dobiven je nitroazobenzen, isto kao i u slučaju s *Oxone*-om. Za razliku od prethodnih sinteza, u ovom radu je za uvid u strukturu spoja korišten vezani sustav GC-MS.

4.2. Spektrometrija masa

Spoj koji se želio analizirati se pri unošenju u kromatografski sustav preveo u plinovito stanje i ispirao s kromatografske kolone inertnim plinom. Pokretna faza je plin nosilac koji ne reagira s molekulama analita već ih samo prenosi kroz kolonu. Takvim sustavom sastojci smjese odjeljuju se plinskom kromatografijom, a detektiraju spektrometrom masa. Vrlo brza analiza uz pomoć spektrometra mase kao detektora, u vezanom sustavu GC-MS, potvrdila je nastanak 4-nitroazobenzena oksidacijom s MCPBA iz 4-aminoazobenzena kao polaznog spoja. Omjer m/z matičnog iona iznosio je 227, što odgovara molekulskoj masi dobivenog produkta. Snimljeni maseni spektar nalazi se u *prilogu 7.3*.

4.3. RAČUNALNI DIO

Računalni pristup korišten je s ciljem rješavanja dva problema. Prvo, procijeniti bazičnost pojedinih dušikovih atoma u 4-aminoazobenzenu, budući da dostupni podaci iz literature o tome daju oprečne rezultate (vidjeti 2.2.1.).^{18,19} Procjena relativnih bazičnosti vrlo je važna sa sintetskog aspekta, jer protoniranje nekog dušikovog atoma (i nastanak pozitivnog naboja) otežava njegovu oksidaciju.

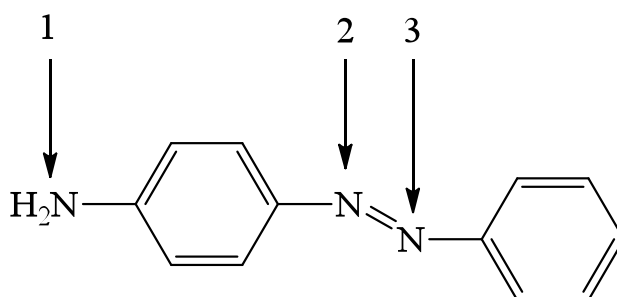
Drugo, analizirali smo relativne stabilnosti mogućih produkata oksidacije, utjecaj supstituenta, te utjecaj geometrije (*cis-trans* izomerije) na relativnu stabilnost mogućih produkata.

4.3.1. Bazičnost 4-aminoazobenzena

Prema istraživanju Rogersa bazičniji je β -dušikov atom¹⁸, dok je prema Klotzu¹⁹ bazičniji dušik amino skupine. U radu su proučavane sve tri moguće protonirane strukture, što je prikazano na Slici 4. Brojevi 1, 2 i 3 označavaju moguća mjesta protoniranja.

Za računanje pK_b vrijednosti korištena je metoda usporedbe s referentnom strukturom.³⁷ Kao referentni spoj korišten je anilin. Vrijednosti pK_b računate su prema jednadžbi (3).

$$pK_b(X) = pK_b(X)_{\text{rač}} - pK_b(\text{anilin})_{\text{rač}} + pK_b(\text{anilin})_{\text{eksp}} \quad (3)$$



Slika 4. Moguća mjesta protoniranja 4-aminoazobenzena.

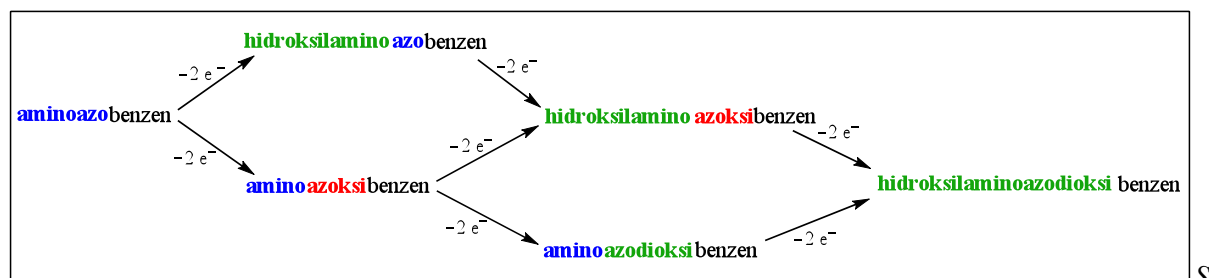
Izračunate pK_b vrijednosti prikazane su u Tablici 2. Dodatak jedne eksplicitne molekule vode nema veliki utjecaj na položajima 1 i 2, ali značajan je u slučaju položaja 3. Rezultati sugeriraju da su bazičnosti 1 i 3 slične (unutar 1,5 vrijednosti pK_b), što je očekivano s obzirom na protuslovne podatke iz literature.^{18,19} Promjena konformacije u *cis*- smanjuje sve pK_b vrijednosti u rasponu od 1- 1,7.

Tablica 2. Izračunate pK_b vrijednosti 4-aminoazobenzena.

Vrsta	SMD/M06-2X/6-311+G(2d,p)	SMD/M06-2X/6-311+G(2d,p) + 1 H ₂ O
Anilin	9.1	9.1
Aminoazobenzen (1)	11.5	11.5
Aminoazobenzen (2)	13.1	13.2
Aminoazobenzen (3)	9.1	10.2
<i>cis</i> - Aminoazobenzen (1)	10.5	
<i>cis</i> - Aminoazobenzen (2)	11.4	
<i>cis</i> - Aminoazobenzen (3)	7.5	

4.3.2. Relativne stabilnosti mogućih međuprodukata oksidacije 4-aminoazobenzena

Razmatramo li oksidaciju aminoazobenzena, moramo uzeti u obzir dvije mogućnosti, koje su prikazane na Slici 5.



Slika 5. Moguća mjesta protoniranja 4-aminoazobenzena. Svi spojevi u istom stupcu leže na istoj plohi potencijalne energije.

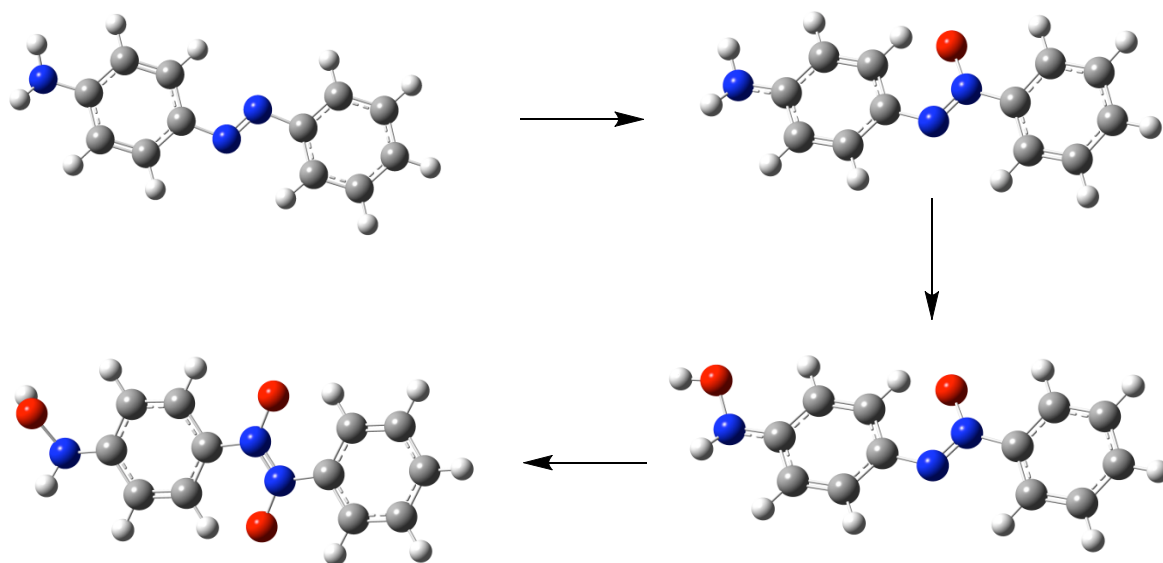
Kako bismo usporedili stabilnosti mogućih međuprodukata oksidacije aminoazobenzena, proveli smo niz računa na SMD/M06-2X/6-311+G(2d,p) razini teorije. Da bi detaljnije istražili problem oksidacije, modelirali smo i varijante spojeva sa supstituentom X (X = CF₃, OCH₃ i C≡CH) u *para*- položaju azobenzena. Dobivene vrijednosti relativnih standardnih Gibbsovih energija prikazane su u Tablici 3.

Tablica 3. Relativne stabilnosti mogućih produkata oksidacije 4-aminoazobenzena

Ime spoja	$\Delta G^{\circ}_{\text{rel}}/\text{kcal/mol}$			
	H	CF ₃	OCH ₃	C≡CH
aminoazoksi(2)benzen	0,20	0,00	0,11	0,00
aminoazoksi(3)benzen	0,00	0,60	0,00	0,43
Hidroksilaminoazobenzen	10,20	10,02	10,11	10,06
<i>cis</i> -hidroksilaminoazobenzen	20,33			
hidroksilaminoazoksi(2)benzen	0,19			
hidroksilaminoazoksi(3)benzen	0,00			
Aminoazodioksibenzen	8,02			

Dobiveni rezultati, odnosno relativne standardne Gibbsove energije pokazuju da se oksidacijom aminoazobenzena u slučaju termodinamičke kontrole dobiva aminoazoksibenzen, a ne hidroksilaminazobenzen. Taj rezultat sugerira da je oksidacija azo skupine u azoksi skupinu termodinamički povoljnija od oksidacije amino skupine u hidroksilaminsku, što je u skladu od poznatih eksperimentalnih podataka.² U drugom koraku preferencijalno će nastati hidroksilaminoazoksibenzen, a ne aminoazodioksibenzen. Termodinamički najpovoljniji reakcijski put prikazan je na Slici 6. Prema ovim rezultatima, za uspješnu sintezu nitrozoazobenzena trebalo bi odabrati oksidans, odnosno reducens koji bi stabilizirao prijelazno stanje te kinetički kontrolirao nastanak produkta.

Za supstitente su uzete u obzir elektron-izvlačeće i elektron-donirajuće skupine, s pretpostavkom da bi neke od njih mogle usmjeriti sintezu putem koji će dovesti do ciljnog produkta. Kao što je vidljivo iz Tablice 3, utjecaj supstituenata značajno ne mijenja odnos energija različitih međuprodukata.



Slika 6 . Termodinamički najstabilniji oksidacijski put 4-aminoazobenzena

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je pristup pripravi 4-nitrozoazobenzena. U skladu s dosadašnjim istraživanjima, sintezi takvog nitrozo spoja pristupilo se korištenjem oksidacijskih i redukcijskih metoda.² Prvi, oksidacijski pristup sintezi uključivao je oksidaciju komercijalno dostupnog 4-aminoazobenzena *Oxone*-om. Međutim, takav pristup nije dao željeni spoj, rezultirao je u nastanku nitro-, a ne nitrozo- derivata u širokom rasponu reakcijskih uvjeta.

Redukcijom nitroazobenzena dobiven je hidroksilaminoazobenzen. Njegovom daljnjom oksidacijom dobiva se aminoazobenzen, a ne željeni nitrozoazobenzen. Prema tome, ciljni nitrozo spoj je vjerojatno nestabilni reakcijski međuprodukt u redoks nizu, koji se velikom brzinom raspada zbog čega ga nije bilo moguće izolirati.

Da bi se razjasnila nemogućnost dobivanja nitrozo produkta oksidacijskim metodama pristupilo se računalnom pristupu. Korištenjem DFT metode, ispitana je bazičnost aminoazobenzena te relativna stabilnost i utjecaj supstituenata na moguće međuprodukte oksidacije. Izračunatom bazičnosti, na razini teorije SMD/M06-2X/6-311+G(2d,p) dobivena je pK_b vrijednost β -dušikovog atoma u iznosu od 10,2, čime je potvrđeno istraživanje Rogersa da je bazičniji β -dušikov atom.¹⁸ Drugi po bazičnosti je dušik amino skupine čija pK_b vrijednost iznosi 11,5. Dakle, može se zaključiti da će se ti dušikovi atomi vjerojatnije protonirati u kiseljoj otopini i na taj način onemogućiti oksidaciju.

Dobivene vrijednosti energija mogućih međuprodukata oksidacije pokazale su kako u uvjetima termodinamičke kontrole iz aminoazobenzena prvo nastaje aminoazoksibenzen, zatim hidroksilaminoazoksibenzen i konačno hidroksilaminoazodioksibenzen. Takav rezultat sugerira kako je za dobivanje 4-nitrozoazobenzena potreban specifičan oksidans, odnosno reducens.

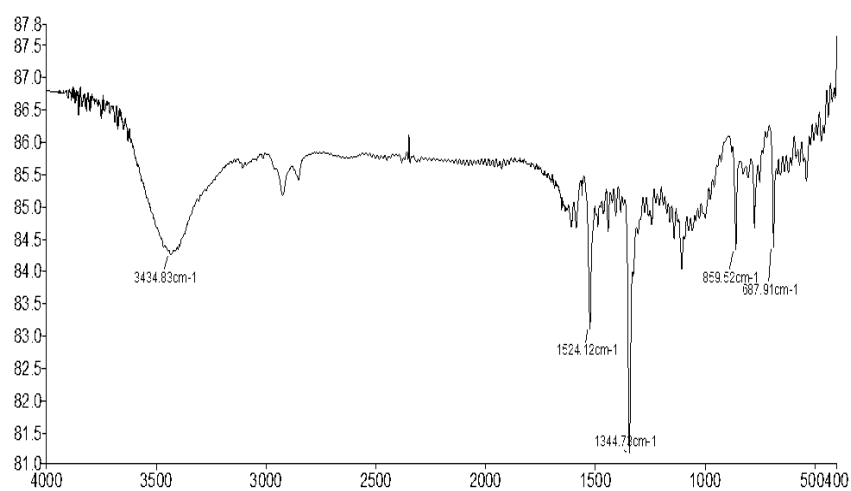
6. LITERATURNI IZVORI

1. V. Šimunić-Mežnarić, H. Vančik, O monomernim i dimernim oblicima nitrozo spojeva, *Kem Ind.* **54** (2005) 11-18.
2. H. Vančik, *Aromatic C-nitroso Compounds*, Springer, Dordrecht, New York, 2013.
3. K. Nakamoto, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 1113-1118.
4. K. G. Orrell, D. Stephenson, T. Rault, *Magn. Reson. Chem.* **27** (1989) 368-376.
5. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, V. Šik, *Magn. Reson. Chem.* **33** (1995) 561-569.
6. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2** (1998) 797-804.
7. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, V. Šik, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1996) 191-197.
8. B. G. Gowenlock, J. Trotman, *J. Chem. Soc.* (1955) 4190-4196.
9. M. L. Greer, H. Sarker, M. E. Mendicino, S. C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **11** (1995) 10460-10467.
10. J. W. Wajer, J. de Boer, *Recueil* **91** (1972) 565-577.
11. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem Rev.* **104** (2004) 3315-3340.
12. S. Tollari, M. Cuscela, F. Porta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 1510-1511.
13. Fieser and Fieser's "Reagents for Organic Synthesis", J. Wiley & Sons, New York, **4** (1984) 203-206
14. W. W. Zajac Jr., M. G. Darcy, A. P. Subong, J. H. Buzby, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 6495-6496.
15. E. J. Corey, A. W. Gross, *Org. Synth.* **65** (1987) 166-176.
16. B. S. Furniss, A. J. Hannaford, V. Rogers, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4th. ed., Longman, London, New York (1978) 723-724.
17. H. M. Dhammika Bandara, Shawn C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 1809-1825.
18. M. T. Rogers, T. W. Campbell, R. W. Maatman, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 5122-5124.
19. E. Sawicki, *J. Org. Chem.* **22** (1957) 363-367.
20. W. Lüttke, P. N. Skancke, M. Traetteberg, *Theor. Chim. Acta* **87** (1994) 321.
21. V. Stepanić, G. Baranović, V. Smrečki, *J. Mol. Struct.* **569** (2001) 89-109.
22. T. Nagele, R. Hoche, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Chem. Phys. Lett.* **272** (1997) 489-495.
23. E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, *Tablice za određivanje strukture organskih spojeva spektroskopskim metodama*, SKTH/"Kemija u industriji", Zagreb, 1982,
24. B. G. Gowenlock, M. Cameron, A. S. F. Boyd, B. M. Al-Tahou, P. McKenna, *Can. J. Chem.* **72** (1994) 514-518.
25. K. M. Tait, J. A. Parkinson, S. P. Bates, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **154** (2003) 179-188.
26. H. Dürr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 413-429.
27. H. Dürr, *Pure & Appl. Chem.* **62** (1990) 1477-1482.

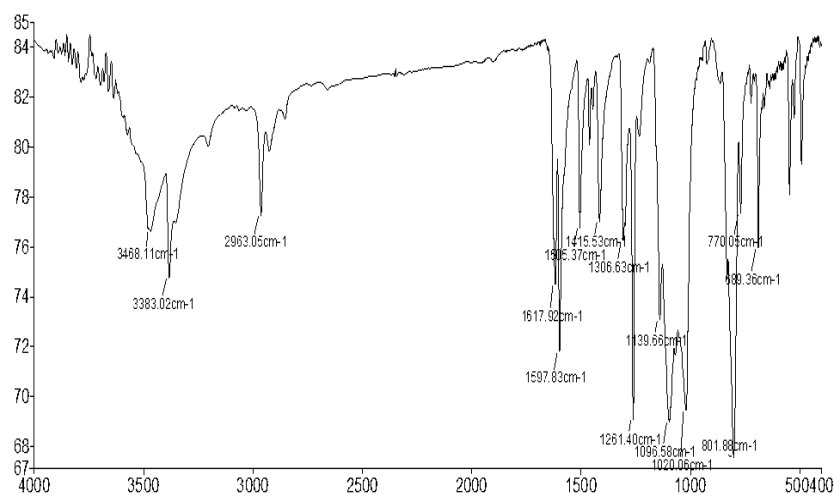
28. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, I. Čaleta, E. Meštrović, S. Milovac, K. Mlinarić-Majerski, J. Veljković, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1576-1580.
29. S. Milovac, V. Šimunić-Mežnarić, H. Vančik, A. Višnjevac, B. Kojić-Prodić, *Acta Cryst.* **E57** (2001) 218-219.
30. L. Bluhm, J. Weinstein, *Nature*, **215** (1967) 1478-1479.
31. G. M. J. Schmidt, *Solid State Photochemistry*, D. Ginsburg (Ed.) Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1976.
32. M. Irie, T. Lifka, S. Kobatake, N. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 4871-4876.
33. H. G. O. Becker, H. Böttcher, F. Dietz, D. Rehorek, G. Roewer, K. Schiller, H.-J. Timpe, *Einführung in die Photochemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaft: Berlin, 1991, 419-420.
34. J. W. Wajer, J. de Boer, *Recueil* **91** (1972) 565-577.
35. R. Lovrien, P. Pesheck, W. Tisel, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 244-248.
36. P. Balaž, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.
37. V. A. Marenich, J. C. Cramer, G. D. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 6378-6396.
38. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E.
39. S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerig, *J. Comp. Chem.* **32** (2011) 1456-1465.
40. Y. Zhao, G. D. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **120** (2008) 215-241.
41. Christopher. J. Cramer, *Essential of Computational of Chemistry Theories and Models*, Second edition (2004.)
42. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
43. M. Namazian, F. Kalantary-Fotooh, R. M. Noorbala, J. D. Searles, L. M. Coote, *J. Mol. Str. THEOCHEM* **758** (2006) 275-278.
44. A. Defoin, *Synthesis* (2004) 706-710.

7. DODATAK

7.1. IR spektri

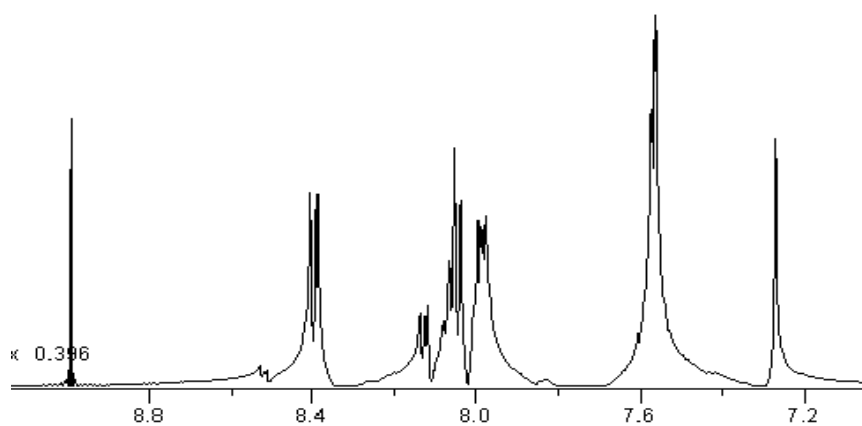


Slika 7.1.1. IR spektar 4-nitroazobenzena dobivenog oksidacijom 4-aminoazobenzena.

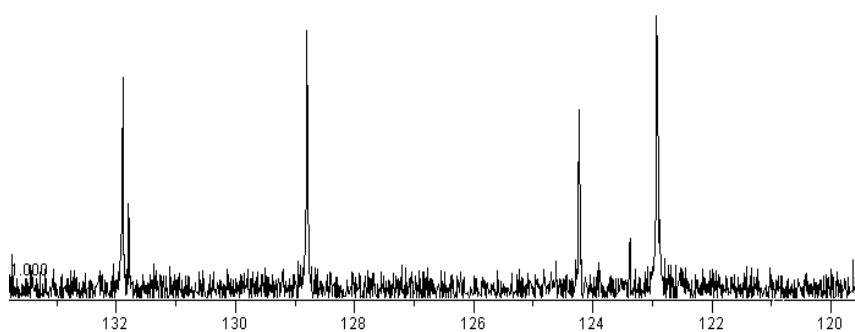


Slika 7.1.2. IR spektar 4-aminoazobenzena dobivenog redukcijom 4-nitroazobenzena.

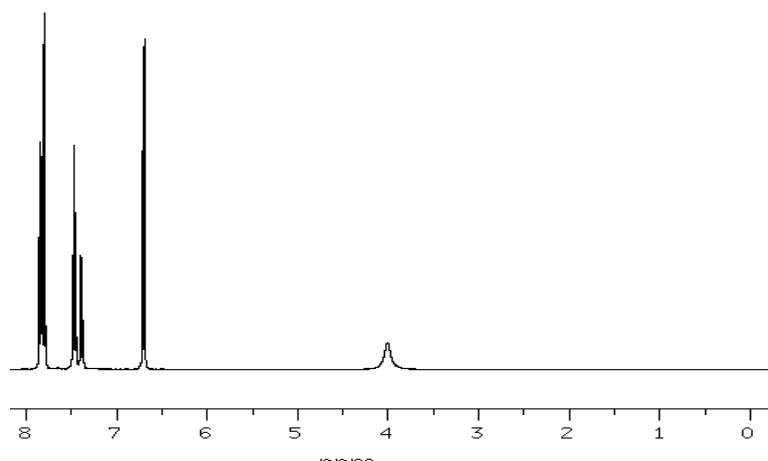
7.2. NMR spektri



Slika 7.2.1. ^1H NMR spektar 4-nitroazobenzena sintetiziranog oksidacijom 4-aminoazobenzena oksonom.

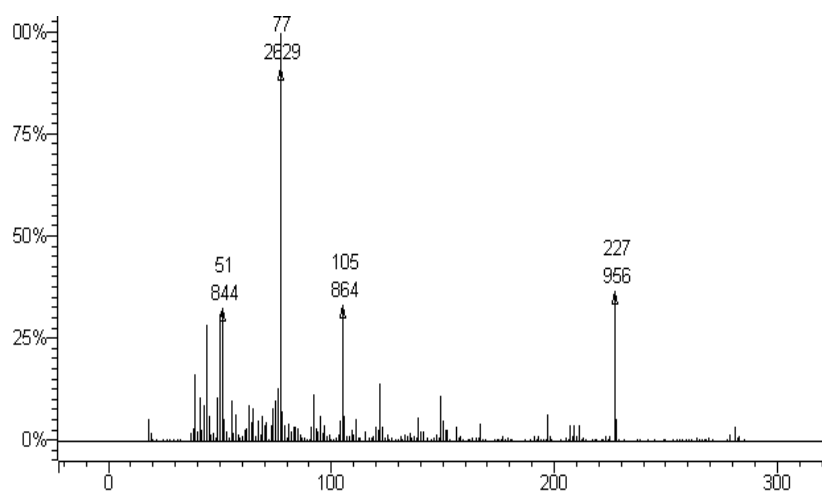


Slika 7.2.2. ^{13}C NMR spektar 4-nitroazobenzena sintetiziranog oksidacijom 4-aminoazobenzena oksonom.



Slika 7.2.3. ^1H NMR spektar 4-aminoazobenzena sintetiziranog redukcijom 4-nitroazobenzena.

7.3. MS spektar



Slika 7.3. Spektar masa nitroazobenzena dobiven ionizacijom elektronima uz kvadrupolnu stupicu za ione.

8. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 29. kolovoza 1989. godine u Zagrebu. Osnovnu školu Mate Lovraka završila sam 2004. godine s izvrsnim uspjehom. Nakon završene opće XII. Gimnazije u Zagrebu, s izvrsnim uspjehom, te oslobođenja od polaganja mature upisala sam Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu. Akademski stupanj Prvostupnice kemije stekla sam 2013. godine i iste godine upisala diplomski studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, istraživački smjer, grane organska i analitička kemija. Na istom fakultetu 2015. godine sam upisala nastavnički smjer kemije. Ove godine sudjelujem u znanstveno popularnoj manifestaciji pod nazivom Otvoreni dan kemije, gdje se na zanimljiv način prezentira kemija za učenike osnovnih i srednjih škola.