

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jelena M. Mirković

STRUKTURNE I SOLVATOHROMNE
KARAKTERISTIKE 5-(ARILAZO)-3-
-CIJANO-6-HIDROKSI-4-METIL-1-
-SUPSTITUISANIH-2-PIRIDONA:
EKSPERIMENTALNA I
KVANTNO-HEMIJSKA PROUČAVANJA

doktorska disertacija

Beograd, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jelena M. Mirković

STRUCTURAL AND SOLVATOCHROMIC
PROPERTIES OF 5-(ARYLAZO)-3-
-CYANO-6-HYDROXY-4-METHYL-1-
SUBSTITUTED-2-PYRIDONES:
EXPERIMENTAL AND
QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATIONS

Doctoral Disertation

Belgrade, 2015.

MENTOR:

Dr Dušan Ž. Mijin, redovni profesor
Tehnološko-metalurškog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE:

Dr Gordana S. Ušćumlić, redovni profesor
Tehnološko-metalurškog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

Dr Željko J. Vitnik, naučni saradnik
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju
Univerziteta u Beogradu

Dr Jelena R. Rogan, vanredni profesor
Tehnološko-metalurškog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

Dr Milka Avramov Ivić, naučni savetnik
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju
Univerziteta u Beogradu

Dr Branimir N. Grgur, redovni profesor
Tehnološko-metalurškog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

DATUM ODBRANE: _____

ZAHVALNICA

Ova disertacija je urađena na Katedri za organsku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Profesoru dr Dušanu Mijinu, mentoru, neizrecivo se zahvaljujem za sve stručne savete, trud, razumevanje, podršku i strpljenje koje je pokazao tokom izrade ove disertacije.

Profesorki dr Gordani Ušćumlić, zahvaljujem se na korisnim savetima, dobronamernim sugestijama i nesebičnoj pomoći kako u izradi i pisanju disertacije, tako i u rešavanju svakodnevnih problema.

Posebno bih želala da se zahvalim dr Željku Vitniku na aktivnom učestvovanju u realizaciji dela doktorske disertacije koji se odnosi na kvantno-hemijske proračune, analizi dobijenih rezultata, kao i na značajnim savetima u svim segmentima naučno-istraživačkog rada.

Sa ogromnim zadovoljstvom bih se zahvalila profesorki dr Jeleni Rogan koja je svojim znanjem i iskustvom nesebično doprinela povećanju kvaliteta ove disertacije. Takođe bih se zahvalila na divnoj saradnji i optimizmu kojim me je uvela u svet kristalografije.

Dr Milki Avramov Ivić se zahvaljujem na iscrpnom trudu i korisnim savetima koje mi je uputila u toku izrade eksperimenata i disertacije.

Profesoru dr Branimiru Grguru zavaljujem se na prijatnoj saradnji i velikoj pomoći i stručnim savetima tokom izučavanja elektrohemijaskog obezbojavanja boja.

Takođe, želela bih da se zahvalim profesoru dr Dejanu Poletiju koji je učestvovao u ispitivanjima kristalne strukture jedinjenja i na taj način značajno unapredio naučni nivo disertacije.

Dr Vesni Vitnik i dr Jeleni Lović se zahvaljujem na uspešnoj i prijatnoj saradnji.

Neizmerno bih se zahvalila kolegama sa katedre dr Bojanu Božiću na profesionalnoj i prijateljskoj pomoći u najtežim trenucima i dr Neveni Prlainović na podršci, razumevanju i dobroj radnoj atmosferi. Takođe bih se zahvalila dr Nebojši Banjcu i Violeti Arsovski za iskreno i prijatno druženje tokom izrade disertacije.

Na kraju bih se zahvalila svojoj porodici i prijateljima na podršci, a najiskrenije bih se zahvalila Bobanu koji je poneo najveći teret disertacije.

Strukturne i solvatochromne karakteristike 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-1-supstituisanih-2-piridona: eksperimentalna i kvantno-hemijska proučavanja

IZVOD

U okviru disertacije, sintetisane su tri serije arilazo piridonskih boja: 5-(arilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridoni, 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridoni i 5-(4-arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridoni. Predmet istraživanja je potpuna strukturna i solvatochromna karakterizacija sintetisanih jedinjenja kombinacijom eksperimentalnih tehnika i kvantno-hemijskih proračuna. Eksperimentalne metode podrazumevaju rendgensku strukturnu analizu i FT-IR, NMR i UV-Vis spektroskopiju.

Energija, geometrijske strukture i vibracioni talasni brojevi 5-(metoksi supstituisanih fenilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona dobijeni su kvantno-hemijskim proračunom, korišćenjem B3LYP, M06 i M06-2X modela, a stabilnost ovih molekula, kao posledica hiperkonjugativnih interakcija i delokalizacije naelektrisanja, izučavana je pomoću NBO analize. Optimizovane geometrije 5-(arilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona u vakuumu dobijene su pomoću B3LYP/6-311++G(d,p) metode. UV-Vis apsorpcione energije za ista jedinjenja dobijene su pomoću vremenski zavisne DFT metode (TD-DFT). Simulacija je izvedena pomoću četiri modela: B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X i PBE0.

UV-Vis spektralna svojstva jedinjenja i tautomerija detaljno su ispitani u dva rastvarača i to u etanolu i *N,N*-dimetilformamidu. Analizirani su UV-Vis apsorpcioni spektri u različitim rastvaračima i ispitivan je njihov uticaj na položaj apsorpcionih maksimuma. Takođe, ispitivan je uticaj prirode i položaja supstituenata u fenilnom jezgru i različitih supstituenata u položaju 1 piridonovog jezgra na apsorpcione spektre. Za kvantitativnu ocenu uticaja rastvarača na apsorpcione maksimume svih jedinjenja, primenjeni su principi LSER analize, i to Kamlet-Taft-ov i Catalán-ov model. Kvantitativna analiza uticaja supstituenata na apsorpcione maksimume 5-(4-arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridona urađena je pomoću LFER modela i to primenom Hammett-ove jednačine. Pored toga, LFER model je primenjen i u ispitivanju uticaja elektronskih efekata supstituenata na ^1H and ^{13}C NMR pomeraje,

primenom jednostavne i proširene Hammett-ove jednačine, kao i Swain-Lupton-ove jednačine.

Elektrohemijska svojstva šest boja i njihovih 1:1 inkluzionih kompleksa sa (2-hidroksipropil)- β -ciklodekstrinom ispitivani su cikličnom voltametrijom i voltametrijom sa pravougaonim impulsima u 0,1 M rastvoru NaOH na elektrodi od zlata. Ispitivan je uticaj supstituenata koji se nalaze u položaju 1 piridonovog jezgra, kao i supstituenata na fenilnom jezgru azo boja. Njihov uticaj interpretiran je na osnovu promena u voltamogramima i predložen je mehanizam elektroksidacije ispitivanih arilazo piridonskih boja.

Elektrokatalitičko obezbojavanje arilazo piridonskih boja ispitivano je u prisustvu natrijum-hlorida u razblaženom rastvoru natrijum-hidroksida korišćenjem DSA Ti/PtOx elektrode. Proces obezbojavanja je ispitivan variranjem uslova: koncentracije natrijum-hidroksida u opsegu od 40 mg dm⁻³ do 4 g dm⁻³, koncentracije natrijum-hlorida od 15 do 40 g dm⁻³, brzine mešanja od 150 do 500 ob min⁻¹, jačine struje od 100 do 250 mA i koncentracije boje od 5 do 20 mg dm⁻³. Na osnovu dobijenih rezultata dobijeni su optimalni uslovi elektrolize. Pored toga, ispitivan je uticaj supstituenata na brzinu elektrohemijskog obezbojavanja arilazo piridonskih boja.

Ključne reči: Piridoni · Azo boje · Azo-hidrazon tautomerija · Kvantno-hemijski proračun · Solvatochromizam · Uticaj supstituenata · Voltometrija · Elektroliza.

Naučna oblast: Hemijske nauke

Uža naučna oblast: Organska hemija

UDK broj: 547.556.33:547.82

Structural and solvatochromic properties of 5-(arylo)-3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-1-substituted-2-pyridones: experimental and quantum-chemical investigations

ABSTRACT

In this thesis, three series of arylazo pyridone dyes 5-(substituted phenylazo)-3-cyano-1-ethyl-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridones, 5-(substituted phenylazo)-3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone and 5-(4-substituted phenylazo)-3-cyano-6-hydroxy-1-hydroxyethyl-4-methyl-2-pyridone have been synthesized. The purpose of this research is a combined experimental and theoretical characterization of the synthesised dyes. Experimental methods include X-ray single-crystal analysis, as well as FT-IR, NMR and UV-Vis spectroscopy.

Quantum chemical calculations of energies, geometrical structure and vibrational wavenumbers of 5-(methoxy substituted phenylazo)-3-cyano-1-ethyl-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridones have been performed using B3LYP, M06 and M06-2X models. Stability of these molecules arising from hyperconjugative interactions and charge delocalization has been analyzed using natural bond orbital analysis. Optimized geometries in vacuum for 5-(substituted phenylazo)-3-cyano-1-ethyl-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridones have been obtained using B3LYP/6-311++G(d,p) model. UV-Vis absorption energies have been calculated using TD-DFT using B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X and PBE0 models.

UV-Vis spectral properties and tautomerism have been thoroughly investigated in ethanol and *N,N*-dimethylformamide. The effects of the nature and the position of the substituents in phenyl ring on UV-Vis spectra in different solvents have been examined, as well as the impact of different substituents in the position 1 of pyridone ring. Furthermore, solvent effects on absorption spectra have been analysed. For quantitative evaluation of the solvent effects on the UV-Vis absorption maxima, the principles of the linear solvation energy relationships are used, *i.e.* models proposed by Kamlet–Taft and Catalán. Linear free energy relationships are applied to the UV-Vis absorption spectra and correlation of absorption frequencies with Hammett substituent constants are performed. Furthermore, the influence of the electronic nature of the substituents on ^1H

and ^{13}C NMR shifts is investigated by simple and extended Hammett equations, as well as by Swain-Lupton equation.

The electrochemical behavior of six arylazo pyridone dyes and their 1:1 inclusion complexes with (2-hydroxypropyl)- β -cyclodextrin have been studied using cyclic and square wave voltammetry in 0.1 M NaOH on a gold electrode. Substituent effects have been interpreted by changes in voltammograms. The electrooxidation mechanism of the investigated arylazo pyridone dyes have been also proposed.

Electrocatalytic decolorization of the arylazo pyridone dyes has been investigated in the presence of sodium chloride using DSA Ti/PtOx electrode in the diluted sodium hydroxide. Electrochemical decolorization has been investigated for the different sodium hydroxide concentration in the range from 40 mg dm⁻³ to 4 g dm⁻³, sodium chloride concentration in the range from 15 to 40 g dm⁻³, agitation speed in the range from 150 to 500 rpm, currents in the range of 100 to 250 mA, and dye concentration from 5 to 20 mg dm⁻³. The optimum electrolysis conditions have been suggested. The effects of substituents on the reaction rate have also been studied.

Key words: Pyridones · Azo dyes · Azo-hidrazone tautomerism · Quantum-chemical calculations · Solvatochromism · Substituent effect · Voltammetry · Electrolysis.

Academic Expertise: Chemical Sciences

Major in: Organic Chemistry

UDC number: 547.556.33:547.82

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

^{13}C NMR – Nuklearna magnetna rezonanca ugljenika

^1H NMR – Protonska nuklearna magnetna rezonanca

CD – Ciklodekstrin

CDCl_3 – Deuterisani hloroform

CF_3COOD – Deuterisana trifluorsirćetna kiselina

CV – Ciklična voltometrija (engl. Cyclic Voltammetry)

DFT – Teorija funkcionala gustine (engl. Density Functional Theory)

DMSO – Dimetil-sulfoksid

$\text{DMSO-}d_6$ – Deuterisani dimetil-sulfoksid

DMF – *N,N*-dimetilformamid

DMA – *N,N*-dimetilacetamid

FT-IR – Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

$\text{HP}\beta\text{CD}$ – (2-hidroksipropil)- β -ciklodekstrin

HBA – atom ili atomska grupa koja prima proton pri uspostavljanju vodonične veze (engl. Hydrogen-Bonding Acceptor)

HBD – atom ili atomska grupa koja daje proton pri uspostavljanju vodonične veze (engl. Hydrogen-Bonding Donor)

HOMO – Najviša popunjena molekulska orbitala (engl. Highest Occupied Molecular Orbital)

ICT – Intramolekulski prelaz naelektrisanja (engl. Intramolecular Charge Transfer)

LFER – Linearna korelacija slobodne energije (engl. Linear Free Energy Relationships)

LSER – Linearna korelacija energije solvatacije (engl. Linear Solvation Energy Relationship)

LUMO – Najniža nepopunjena molekulska orbitala (engl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

NBO – engl. Natural Bond Orbital

SCE – Zasićena kalomelova elektroda

SWV – Voltometrija sa pravougaonim impulsima (engl. Square Wave Voltammetry)

UV-Vis – Ultravioletna-vidljiva spektroskopija

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. Struktura i klasifikacija boja	3
2.2. Fizička i hemijska svojstva boja.....	6
2.3. Azo boje	9
2.3.1. Disperzne azo boje	10
2.3.2. Piridonske azo boje	11
2.3.2.1. Svojstva arilazo piridonskih boja.....	12
2.3.2.2. Sinteza arilazo piridonskih boja.....	14
2.4. Izomerija kod azo boja.....	16
2.4.1. Azo-hidrazon tautomerija.....	17
2.4.1.1. Primena kvantno-hemijskih proračuna u ispitivanju azo-hidrazon tautomerije.....	22
2.5. Tautomerija kod arilazo piridonskih boja	25
2.5.1. 2-Piridon/2-hidroksipiridin tautomerija	25
2.5.2. Azo-hidrazon tautomerija.....	26
2.5.2.1. Primena UV-Vis spektroskopije u ispitivanju azo-hidrazonske tautomerije piridonskih boja	27
2.5.2.2. Primena NMR spektroskopije u ispitivanju azo-hidrazonske tautomerije piridonskih boja.....	31
2.6. Primena rendgenske strukturne analize u ispitivanju azo-hidrazon tautomerije	33
2.6.1. Uvod u rendgensku strukturnu analizu.....	33
2.7. Uticaj rastvarača na UV-Vis apsorpcione spektre.....	39
2.7.1. Empirijski parametri polarnosti rastvarača.....	41
2.7.1.1. Kamlet-Taft-ova skala polarnosti.....	42
2.7.1.2. Catalán-ova skala polarnosti	43
2.8. Linearne zavisnosti slobodnih energija.....	44
2.9. Elektrohemijske metode u ispitivanju organskih molekula	48
2.9.1. Voltometrija	49
2.9.1.1. Ciklična voltometrija	51
2.9.1.2. Voltometrija sa pravougaonim impulsima.....	54

2.10. Elektrohemijaska oksidacija boja.....	55
3. EKSPERIMENTALNI DEO	59
3.1. Materijali.....	59
3.2. Sinteza arilazo piridonskih boja	60
3.2.1. Sinteza piridona kao kuplujuće komponente u sintezi piridonskih azo boja..	61
3.2.1.1. Sinteza 3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona.....	61
3.2.1.2. Sinteza 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona	62
3.2.1.3. Sinteza 3-cijano-6-hidroksi-1-(2-hidroksietil)-4-metil-2-piridona	63
3.2.2. Sinteza piridonskih azo boja.....	63
3.3. Karakterizacija sintetisanih jedinjenja.....	64
3.4. Rendgenska strukturna analiza.....	74
3.5. Kvantno-hemijaski proračuni.....	75
3.6. Ciklična voltometrija.....	75
3.7. Voltometrija sa pravougaonim impulsima	76
3.8. Elektrohemijasko obezbojavanje arilazo piridonskih boja	76
4. REZULTATI I DISKUSIJA	78
4.1. Strukturna i spektralna analiza 5-(arilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona (1–10).....	78
4.1.1. Rendgenska strukturna analiza	79
4.1.2. Optimizovana geometrija	88
4.1.3. Vibraciona i NMR analiza.....	95
4.1.4. NBO analiza.....	97
4.1.5. UV-Vis spektralna analiza.....	101
4.1.5.1. UV-Vis spektri u etanolu.....	101
4.1.5.2. UV-Vis spektri u <i>N,N</i> -dimetilformamidu.....	106
4.1.6. Solvatohromna svojstva jedinjenja	111
4.1.6.1. LSER analiza	116
4.2. Spektralna analiza 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona (11–20)	120
4.2.1. Solvatohromna svojstva jedinjenja	120
4.2.2. LSER analiza	121

4.3. Spektralna analiza 5-(4-arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridona (21–30).....	126
4.3.1. Solvatohromna svojstva jedinjenja	127
4.3.2. LSER analiza	128
4.3.3. LFER analiza	131
4.4. Elektrohemijska svojstva arilazo piridonskih boja.....	138
4.4.1. Ciklična voltometrija	138
4.4.2. Mogući mehanizam elektrooksidacije boja	140
4.4.3. Voltometrija sa pravougaonim impulsima.....	142
4.4.4. Inkluzioni kompleksi boja sa (2-hidroksipropil)- β -ciklodekstrinom sa analizom njihovog elektrohemijskog ponašanja	143
4.5. Uticaj supstituenata na elektrohemijsko obezbojavanje arilazo piridonskih boja	147
4.5.1. Kinetika hemijske reakcije	147
4.5.2. Uticaj brzine mešanja	149
4.5.3. Uticaj početne koncentracije elektrolita	150
4.5.4. Uticaj početne koncentracije boje	152
4.5.5. Uticaj struje.....	152
4.5.6. Uticaj strukture boje	153
5. ZAKLJUČAK	156
6. LITERATURA.....	159
7. PRILOG	170
8. BIOGRAFIJA KANDIDATA.....	179
9. IZJAVA O AUTORSTVU	183
10. IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE	184
11. IZJAVA O KORIŠĆENJU	185

1. UVOD

Tokom dugog niza godina, azo bojama se posvećuje dosta pažnje, kako u industriji, tako i u načnim krugovima, usled njihovih interesantnih svojstava i široke komercijalne upotrebe. Pored tradicionalne uloge u tekstilnoj, kozmetičkoj i prehrambenoj industriji, poslednjih decenija, azo boje su našle primenu u fotografskim i elektrofotografskim sistemima, komercijalnim aparatima za kopiranje, u izradi LCD ekrana, kao i za optičko skladištenje podataka. Najaktuelnija istraživanja su pokazala da azo boje predstavljaju odlične kandidate u izradi solarnih ćelija.

Arilazo piridonske boje, koje spadaju u grupu disperznih azo boja, najviše se koriste u tekstilnoj industriji za bojenje sintetskih poliestarskih i poliamidnih vlakana, ali se koriste u LCD ekranima i inkdžet grafičkim bojama. Veliki značaj ovih boja posledica je njihovih specifičnih svojstava, kao što su visoki molarni ekstinkcioni koeficijent i dobra postojanost na mokre obrade i svetlost. Interesovanje za ove boje je značajno poraslo, što pokazuju i njihove primene kod štampača sa direktnim zagrevanjem i gel mastilima za štampanje.

Azo-hidrazon tautomerija, koja je karakteristična za ovu klasu jedinjenja, interesantna je kako sa komercijalnog tako i sa naučnog stanovišta, jer tautomeri komercijalnih boja imaju različita optička i fizička svojstva, toksikološka svojstva i kao najvažnije, različitu obojenost. Iz tog razloga je strukturna i funkcionalna karakterizacija ovih jedinjenja, i azo boja uopšte, tema velikog broja radova.

U okviru ove disertacije urađena je eksperimentalna i teorijska analiza strukture piridonskih azo boja. Sintetisano je trideset jedinjenja u okviru tri serije polazeći od tri različita piridona koji se razlikuju prema supstituentu u položaju 1 i to: 3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridon, 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon, i 3-cijano-6-hidroksi-1-(2-hidroksietil)-4-metil-2-piridon. U okviru prve i druge serije, boje se razlikuju po prirodi (OMe, NO₂, Cl, H) i položaju supstituenata (*orto*-, *meta*- i *para*-) na fenilnom jezgru. U okviru treće serije jedinjenja, sintetisane boje se razlikuju po prirodi supstituenta u *para*-položaju fenilnog jezgra. Struktura jedinjenja je potvrđena na osnovu elementarne analize, UV-Vis, FT-IR, ¹H i ¹³C NMR spektara.

U okviru prve serije jedinjenja, 5-(arilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona, urađena je detaljna eksperimentalna i teorijska analiza strukture i svojstava

boja. Fizička svojstva tri jedinjenja (*para*-metoksi, *meta*-nitro i *para*-hlor supstituisane boje) ispitana su primenom rendgenske strukturne analize. Kvantno-hemijskim proračunom dobijeni su optimizovani geometrijski parametri, kao i teorijski NMR, FT-IR i UV-Vis spektri.

Spektralna svojstva, solvatohromizam i tautomerija ispitivani su UV-Vis spektroskopijom, a uticaj polarnosti i sposobnosti građenja vodoničnih veza rastvarača sa molekulima boja ispitan je za sva sintetisana jedinjenja LSER analizom, korišćenjem Kamlet-Taft-ove i Catalán-ove skale polarnosti.

U okviru treće serije jedinjenja, 5-(4-arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-etilhidroksi-4-metil-2-piridona, kvantitativno je ispitan uticaj supstituenata na UV-Vis i NMR spektre primenom LFER analize.

U nastavku istraživanja ispitivano je elektrohemijsko ponašanje pojedinih boja. Uticaji supstituenata, u fenilnom jezgru i položaju 1 piridonovog jezgra, na elektrohemijska svojstva boja ispitivani su cikličnom voltametrijom i voltametrijom sa pravougaonim impulsima u 0,1 M rastvoru NaOH na elektrodi od zlata. Dodatno su ispitana i elektrohemijska svojstva inkluzionih kompleksa boja sa (2-hidroksipropil)- β -ciklodekstrinom. Dobijeni rezultati se mogu upotrebiti za razvoj novih analitičkih metoda za identifikaciju azo boja i njihovih kompleksa.

U daljem radu, ispitivano je elektrohemijsko obezbojavanje pojedinih sintetisanih boja u vodi indirektnom elektrohemijskom oksidacijom, kao i uticaj supstituenata na brzinu reakcije. Uticaji različitih operativnih uslova analizirani su u cilju dobijanja optimalnih uslova elektrohemijskog obezbojavanja koji mogu biti značajni u tretmanu otpadnih obojenih voda u tekstilnoj industriji i samim tim očuvanju životne sredine.

2. TEORIJSKI DEO

Boje su supstance koje se karakterišu sposobnošću apsorpcije vidljive svetlosti. Boje se, generalno, mogu podeliti na organske i neorganske. Obe grupe se dalje dele u podgrupe, i to na prirodna i sintetska jedinjenja, mada podela nema previše smisla ako se uzme u obzir činjenica da se neka prirodna jedinjenja danas dobijaju sintetskim putem. Još jedna podela obojenih supstanci može biti na boje i pigmente. Idealni pigmenti se karakterišu nerastvorljivošću u medijumu u kome se nanose na supstrat, a za supstrat se vezuju pomoću dodatnih jedinjenja (npr. polimeri). Boje se, sa druge strane, u potpunosti ili delimično rastvaraju u medijumu iz koga se nanose i poseduju specifičan afinitet prema supstratu.^{1,2}

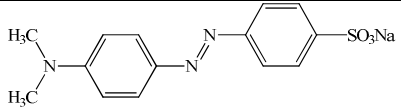
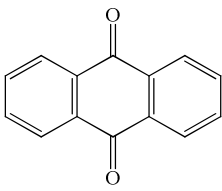
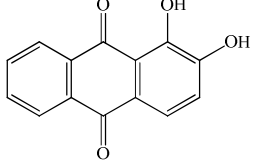
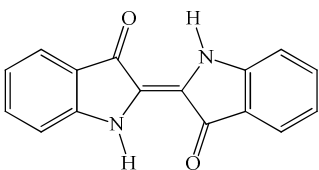
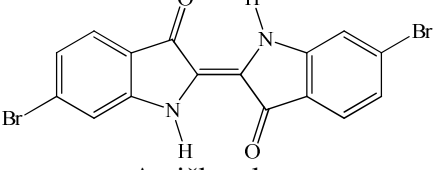
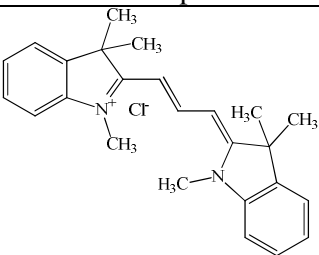
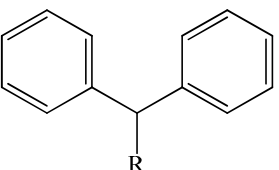
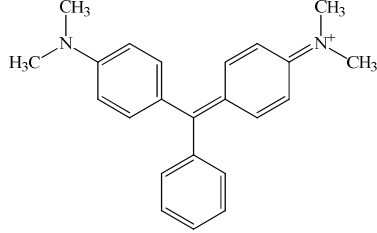
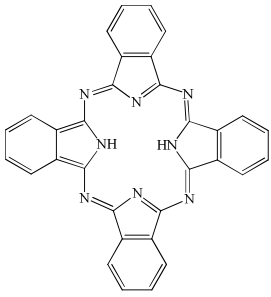
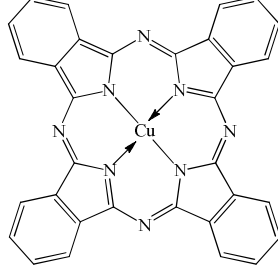
Boje, biljnog ili životinjskog porekla, koristile su se za bojenje kože i tekstila još u praistorijskom periodu. Značajan događaj u istoriji boja jeste hemijska sinteza anilin ljubičaste boje (Mauveine) od strane Perkin-a 1856. godine, koja predstavlja osnovu prve industrijske proizvodnje boja. Na prelazu iz 19. u 20. vek, proizvodnja boja je postala značajan deo industrije u većini ekonomski vodećih država. Postalo je jasno da su tekstilne sintetičke boje jeftinije, jednostavnije za upotrebu i da imaju bolje obojenje i tehničke performanse od prirodnih boja primenjivanih na tradicionalni način. Kao posledica toga, samo pedeset godina nakon Perkin-ovog pronalaska, oko 90 % tekstilnih boja bilo je sintetskog porekla, a azo boje su se nametnule kao dominantna grupa.

Veliki i brz napredak industrije boja povezan je sa tekstilnom industrijom. U tekstilnoj industriji najviše se proizvode pamuk i poliestar, što za posledicu ima velika ulaganja u proizvodnju boja koje se koriste za bojenje ovih vlakana. Značajan uticaj na razvoj proizvodnje boja ima i njihova primena u elektronskim sistemima.²⁻⁴

2.1. Struktura i klasifikacija boja^{4,5}

Klasifikacija boja se može izvršiti na dva načina: na osnovu hemijske strukture, odnosno hromofore i na osnovu primene ili upotrebe. U praksi se najčešće koristi kombinovana terminologija.

Tabela 2.1. Klasifikacija boja prema hemijskoj strukturi sa primerima.

Grupa boja	Karakteristična struktura	Primeri
Azo	$R-N=N-R$	 Metil oranž
Antrahinonske		 Alizarin
Indigoidne		 Antičko plavo
Polimetinske	$R-N^+ \equiv C - (CH=CH)_n - C \equiv N-R$	 Astrofloksin FF (cijanin)
Di- i trifenilmetinske		 Malahitno zeleno
Ftalocijaninske		 Monastral plavo

U tabeli 2.1 data je klasifikacija boja prema hemijskoj strukturi zajedno sa karakterističnim predstavnicima. *Azo boje* predstavljaju najznačajniju grupu boja, dok

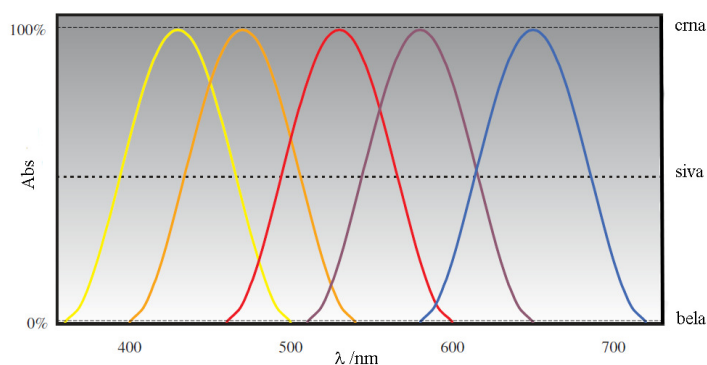
se na drugom mestu nalaze *antrahinonske boje*, koje se za razliku od prethodne grupe mogu naći u prirodi. Osnovne prednosti ovih boja su dobar sjaj i dobra postojanost, naročito na svetlost, ali su skupe i imaju slabu moć bojenja. Najstariju grupu organskih boja predstavljaju *indigoidne boje* čiji je predstavnik indigo, plava boja koja se koristi za bojenje tekstila. *Polimetinske boje* se karakterišu lancem metinskih grupa koje formiraju sistem konjugovanih dvostrukih veza. U okviru ove grupe, značajne podgrupe su karotenoidi i cijaninske boje koje imaju značajnu komercijalnu upotrebu za optičko skladištenje podataka. Razgrante polimetinske boje čine grupu *di- i trifenilmetinskih boja*. Ove boje su jake i svetle, ali nisu postojane na uticaj svetlosti zbog čega se koriste za bojenje papira. *Ftalocijaninske boje* kao osnovnu strukturnu jedinicu imaju ftalocijanin koji gradi komplekse sa velikim brojem metala, a njihova obojenja idu od zelene do plave. Pored pomenutih grupa, boje se mogu klasifikovati i u *nitro i nitrozo boje, hinoftalonske, stilbenske, formazanske i trifendioksazonske boje*.

Klasifikacija prema primeni ili upotrebi zasnovana je na osnovnim principima Colour Index (C.I.) sistema. S obzirom da su osnovna tekstilna vlakna pamuk i poliestar, najvažnije grupe boja su one koje se koriste za bojenje ovih vlakana, a to su disperzne i reaktivne boje. *Disperzne boje* predstavljaju nejonska jedinjenja, nerastvorna u vodi koja se koriste za bojenje hidrofobnih vlakana u vodenim disperzijama, najčešće poliestara. Za *reaktivne boje* karakteristično je da formiraju kovalentne veze sa OH, NH i SH grupama u vlaknima, a koriste se za bojenje pamuka, a u manjoj meri se koriste za bojenje vune, svile i najlona. Ove boje su jednostavnijih struktura, imaju svetlije nijanse i njihovi apsorpcioni spektri pokazuju uže apsorpcione trake u odnosu na disperzne boje. *Direktne boje* su anjonske boje, rastvorne u vodi. Bojenje ovim jedinjenjima se vrši u neutralnim ili slabo alkalnim rastvorima koji sadrže dodatne elektrolite. Najviše se koriste za bojenje celuloznih vlakana, pamuka, papira i kože, a u manjoj meri najlona. *Vodonepropusne boje* su u vodi nerastvorna jedinjenja. Rastvorljivost se obezbeđuje redukcijom pri čemu se formiraju leuko bezbojni oblici, visokog afiniteta prema celulozi. Nakon vezivanja za vlakno, leuko oblici se reoksiduju u nerastvorne keto oblike. Služe za bojenje pamuka, vune i viskoze. *Sumporne boje* predstavljaju polimerna aromatična jedinjenja koja sadrže sumporna heterociklična jedinjenja i služe za bojenje pamuka i viskoze. *Bazne boje* su u vodi rastvorne katjonske boje koje se koriste za bojenje papira, poliakrilonitrila, modifikovanih najlona i poliestara. Takođe

su našle primenu u mastilima i kao antiseptici u medicini. *Kisele boje* su anjonske, u vodi rastvorne boje i primenjuju se za bojenje najlona, vune, svile i modifikovanih akrilnih vlakana. *Rastvorne boje* su nerastvorne u vodi, ali su rastvorne u organskim rastvaračima. Koriste se za bojenje voskova, ulja, sredstava za podmazivanje, polimernih materijala i mastila. *Azoik boje* predstavljaju azo jedinjenja kod kojih se kuplujuća komponenta vezuje za vlakno koje se dalje tretira rastvorom stabilizovane diazonijumove soli. Služe za bojenje pamuka, viskoze, celulozno acetatnih vlakana i poliestara. *Moćilske boje* zahtevaju prisustvo dodatnih materija koje se vezuju i za boju i za vlakno, kao što je npr. taninska kiselina. Po svojoj strukturi su azo i antrahinonska jedinjenja i koriste se za bojenje vune, kože, papira, svile i modifikovane celuloze i aluminijuma. Pored ovih grupa, boje se prema primeni mogu podeliti i na *fluorescentne osveživače, prehrambene boje i boje za lekove i kozmetiku, oksidacione baze* itd.

2.2. Fizička i hemijska svojstva boja

Vidljiva svetlost obuhvata deo elektromagnetnog zračenja na koje je ljudsko oko osetljivo i odgovara zračenju u opsegu talasnih dužina 360–780 nm. S obzirom da je osetljivost oka slaba na graničnim talasnim dužinama, u praksi se za vidljivi spektar uzima opseg vrednosti od 380 do 720 nm. Iznad 780 nm nalazi se infracrvena oblast (IR), a ispod 360 nm nalazi se ultraljubičasta oblast (UV). Svetlost pri kontaktu sa fizičkim telom može biti potpuno ili delimično apsorbovana. Neapsorbovana svetlost može se odbijati (refleksija) ili prolaziti kroz telo (u slučaju transparentnih tela).^{3,6} Ukoliko svetlost u potpunosti prolazi kroz telo ili se reflektuje od njega, oko registruje belu boju. Oko vidi crnu boju u slučaju kad telo u potpunosti apsorbuje svetlost. Ukoliko telo apsorbuje konstantnu frakciju svetlosti u celom opsegu vidljive svetlosti, oko vidi sivu boju. Ove tri boje se predstavljaju ahromatske boje (slika 2.1). Obojena tela selektivno apsorbuju određeni opseg elektromagnetnog zračenja, a obojenje tela odgovara komplementarnoj boji apsorbovane svetlosti (tabela 2.2). Ovakve boje su poznate pod nazivom hromatske boje i imaju jednu ili više traka, odnosno apsorpcione maksimume i minimume u vidljivom spektru (slika 2.1). Na primer, ako boja ili pigment apsorbuje svetlost u plavoj oblasti, ona će se na dnevnoj svetlosti videti kao žuta boja.^{1,2}



Slika 2.1. Shematski prikaz apsorpcije svetlosti od strane obojenih tela (isprekidana linija se odnosi na ahromatske, a puna linija na hromatske boje).²

Tabela 2.2. Veza između opažene boje i talasne dužine apsorbovane svetlosti.

Apsorbovana svetlost		Opažena komplementarna boja
Talasna dužina (nm)	Boja	
400-435	Ljubičasta	zeleno-žuta
435-480	plava	žuta
480-490	zeleno-plava	narandžasta
490-500	plavo-zelena	crvena
500-560	zelena	purpurna
560-580	zeleno-žuta	ljubičasta
580-595	žuta	plava
595-605	narandžasta	zeleno-plava
605-750	crvena	plavo-zelena

Jedinjenje je obojeno ukoliko u svojoj strukturi ima određene grupe i to: hromofore, auksohrome i antiauksohrome. Hromofore predstavljaju linearne ili ciklične sisteme konjugovanih dvostrukih veza, auksohrome podrazumevaju elektron-donorske, a antiauksohrome elektron-akceptorske grupe. Ove tri strukturne grupe se često zajedno nazivaju hromogen.¹

Elektronska spektroskopija, koja najčešće podrazumeva UV-Vis spektroskopiju, predstavlja korisnu instrumentalnu tehniku za karakterisanje obojenja boja i pigmentata. Apsorpcijom energije elektroni u molekulu prelaze iz nižeg energetskeg stanja (osnovno stanje) u više energetske stanje (pobuđeno ili ekscitovano stanje). Razlika između osnovnog i pobuđenog stanja prilikom elektronskog prelaza, data je Plankovom jednačinom:

$$\Delta E = h\nu \quad (2.1)$$

gde je h Plankova konstanta, a ν frekvencija apsorbovane svetlosti. Izražena preko talasne dužine (λ), jednačina (2.1) se može prikazati:

$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda} \quad (2.2)$$

gde je c brzina svetlosti. Iz jednačine se može zaključiti da je razlika energije osnovnog i pobuđenog stanja obrnuto proporcionalna talasnoj dužini koja se apsorbuje. Kao posledica toga, kod žute boje, koja apsorbuje plavu svetlost niske talasne dužine, potrebno je više energije za pobuđivanje nego što je to slučaj kod crvenih boja (apsorbuju plavo-zelenu svetlost).³

Za određivanje boje u rastvoru, značajna su sledeća svojstva: obojenje, intenzitet i sjaj. Obojenje zavisi od talasne dužine apsorbovane svetlosti. Pomeranje apsorpcionih traka ka višim talasnim dužinama (odnosno promena boje u sledećem smeru žuto → narandžasto → crveno → ljubičasto → plavo → zeleno), kao posledica, na primer, strukturnih promena, predstavlja batohromno pomeranje. Obrnuti proces, odnosno pomeranje ka nižim talasnim dužinama, predstavlja hipsohromno pomeranje. Povećanje i smanjenje vrednosti ekstinkcionih koeficijenata (apsorpcije) poznati su kao hiperhromni i hipohromni efekat.^{1,3}

Kao mera intenziteta obojenja, koristi se molarni ekstinkcioni koeficijent (ε) na maksimalnoj talasnoj dužini (λ_{max}). Ova fizička veličina može se dobiti na osnovu UV-Vis apsorpcionih spektara, korišćenjem Lamber-Berovog zakona:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2.3)$$

gde je A apsorbansa na određenoj talasnoj dužini, c koncentracija boje i l dužina puta (najčešće 1 cm). Lamber-Berov zakon važi za razblažene rastvore, dok pri većim koncentracijama može doći do agregacije molekula i odstupanja od zakona. Kvalitativno, jačina obojenosti se može posmatrati kao površina ispod pika u apsorpcionom spektru. Boje za tehničku upotrebu imaju ε vrednosti u opsegu od 10^4 do 10^5 L mol⁻¹ cm⁻¹ i više. Supstance koje imaju visoke ekstinkcione koeficijente (npr. trifrnilmetske $\varepsilon \geq 100\,000$) su efikasne i stoga ekonomičnije za upotrebu.^{1,3}

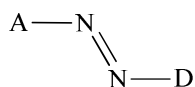
Mera sjaja supstance, sa stanovišta UV-Vis spektara, posmatra se kao oblik apsorpcione trake. Jedinjenja koja imaju sjajnija obojenja, imaju uže apsorpcione

spektre, dok su široke apsorpcione trake karakteristične za jedinjenja tamnih nijansi, kao što su mrka, teget i maslinasto zelena.³

Jedna od važnih svojstava boja jeste njihova postojanost, koja predstavlja sposobnost boje da se suprotstavi promeni pod dejstvom različitih uslova (svetlost, toplota, ispiranje, rastvarači, kiseline i baze).³

2.3. Azo boje

Azo boje su sintetske organske boje koje u svojoj strukturi imaju azo grupu ($-N=N-$). Prema broju azo grupa, mogu se podeliti na monoazo, disazo, trisazo i poliazo boje. Na jednom kraju azo grupe nalazi se aromatični ili heteroaromatični ostatak, a na drugom karbociklični, heterociklični ili alifatični ostatak.⁷ Ostaci su u međusobnom *trans*-položaju (slika 2.2) u kome su uglovi veze 120° i atomi azota sp^2 hibridizovani. Grupa A na slici 2.2 najčešće sadrži elektron-akceptorsku grupu, a grupa D elektron-donorsku, najčešće hidroksilnu ili amino-grupu.



Slika 2.2. Struktura azo boja.

Ako boje sadrže samo aromatična jezgra, na primer benzen ili naftalen, poznate su kao karbociklične boje. Ako sadrže jednu ili više heterocikličnih grupa, nazivaju se heterociklične azo boje.⁴ Ove boje se ne mogu naći u prirodi, mada postoji nekoliko prirodnih azoksi boja ($-N=N(O)-$).¹

Prema IUPAC-u, azo jedinjenja se definišu kao: „Derivati diazena (diimida), $HN=NH$, kod kojih su oba atoma vodonika supstituisana ugljovodoničnim grupama, npr. $PhN=NPh$ je azobenzen ili difenildiazen“.⁸

Sa ekonomskog stanovišta, azo boje predstavljaju najobimniju i najznačajniju klasu organskih boja. U Kirk-Othmer enciklopediji iz 2003. godine, navedeno je da ukupan broj komercijalnih boja i pigmenata iznosi više od 10000. Od tog broja 4500 je u upotrebi, od kojih 50 % čine azo jedinjenja.⁷

Azo boje imaju najširu primenu u poređenju sa drugim bojama, što je uzrokovano velikim brojem različitih struktura, jednostavnim metodama pripreme, kao i postupcima primene koji, generalno, nisu složeni.¹ Azo boje imaju intenzivna obojenja

(odnosno visoke ekstinkcione koeficijente), skoro dva puta jača nego u slučaju antrahinonskih boja. Imaju dobru postojanost na svetlost, toplotu i mokre obrade, mada manju u odnosu na druge klase jedinjenja, posebno u pogledu postojanosti na svetlost. One, praktično, pokrivaju ceo opseg boja, iako su žuta, narandžasta i crvena komercijalno značajnije od plave i zelene.³

Azo boje se koriste za bojenje prirodnih supstrata, kao što su pamuk, papir, svila, vuna i koža, kao i sintetskih supstrata, koji podrazumevaju poliamide, poliestre, akrile, poliolefine i celulozno acetatna vlakna. Ulaze u sastav grafičkih boja i lakova, i služe za bojenje polimernih materijala i gume.⁷

Azo boje predstavljaju predmet savremenih medicinskih i bioloških istraživanja, jer poseduju antimikrobnu i antioksidativnu aktivnost.⁹⁻¹² Hidrazoni, tautomerni oblici azo boja, poznati su kao farmakološki aktivna sintetska jedinjenja. Određeni hidrazoni predstavljaju potencijalne antituberkulozne lekove,¹³ a za neke se tvrdi da poseduju antiinflamatornu aktivnost.¹⁴ Novija istraživanja azo boja odnose se na njihovu upotrebu u fotodinamičkoj terapiji kao fototermalnih senzora.¹⁵ Azo boje se koriste u farmaceutskoj industriji, kao što je to slučaj sa sulfasalazinom koji se koristi kao antibakterijski i antiinflamatorni lek.¹⁶

Koriste se kao fotosenzitivne vrste u fotografskim i elektrofotografskim sistemima, kao i dominantna organska fotokonduktivna jedinjenja u komercijalnim aparatima za kopiranje.¹ Poznata je njihova primena u LCD ekranima¹⁷, kao i za optičko skladištenje podataka.^{18,19} Takođe se koriste u nelinearnim optičkim materijalima.²⁰ Najnovija istraživanja pokazala su da azo boje predstavljaju odlične kandidate za solarne ćelije indukovane bojama (DSSC engl. dye-sensitized solar cells).^{21,22} Ove ćelije predstavljaju uređaje kod kojih jednoslojni film boje na poluprovodnom oksidu (obično TiO₂) stimuliše električnu struju i na taj način oponašaju prirodni proces fotosinteze.²²

Azo boje se još primenjuju i u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji, a koriste se i kao pH indikatori.⁴ Novija istraživanja su pokazala da heterociklične azo boje imaju značajnu ulogu u analitičkim istraživačkim procedurama.²³

2.3.1. Disperzne azo boje

Disperzne boje predstavljaju u vodi nerastvorna jedinjenja, koja su u svojoj koloidnoj formi pogodna za bojenje hidrofobnih vlakana i tkanina.⁴ Ove boje čine drugu

najveću proizvodnu grupu u tekstilnoj industriji i služe za bojenje poliestarskih i poliamidnih vlakana. U manjem obimu koriste se za bojenje najlona, celuloze, poliamida, polimernih materijala, celulozno acetatnih i akrilnih vlakana. U 2006. godini proizvedeno je 125 000 t disperznih boja. Značaj i upotreba ovih boja raste zajedno i sa upotrebom polietilentereftalata (PET) i razvojem novih poliestara za čije bojenje se koriste.²⁴

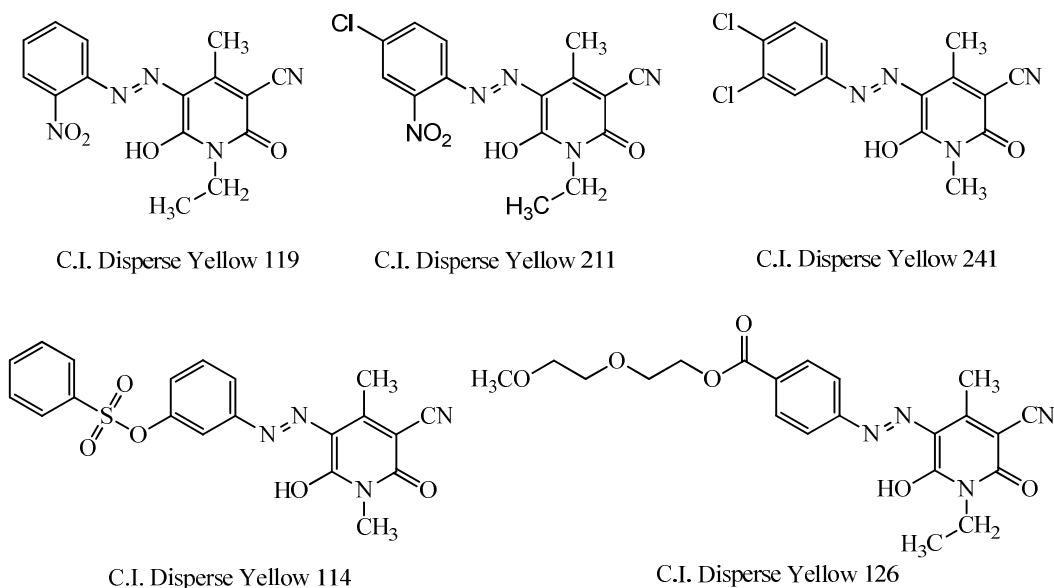
Molekuli disperznih boja su mali, planarni i nejonski sa polarnim funkcionalnim grupama (hidroksialkil-, nitro, cijano). Oblik molekula omogućava lako prodiranje kroz gusta vlakna polimera, a polarne grupe poboljšavaju rastvorljivost, pojačavaju dipolarne interakcije sa polimerima i utiču na obojenje.²⁴

Azo boje čine oko 60 % ukupnog broja disperznih boja, a zatim slede antrahinonske (25 %), dok ostatak čine hinoftalonske, metinske, naftalimidske, naftohinonske i nitro boje. Najviše se koriste azo boje, zbog jednostavne proizvodnje, kao i velikog broja kombinacija kuplujućih i diazo komponenti. Disperzne azo boje pokrivaju skoro ceo opseg boja za razliku od drugih disperznih grupa.⁴ Značajnu podgrupu disperznih boja čine boje koje u svojoj strukturi imaju heterociklične prstenove, na mestu kuplujuće komponente (derivati pirazola, indola, imidazola, piridona i barbiturne kiseline) ili kao diazo komponente (derivati tiazola, benzotiazola, pirazola, diazola, triazola).¹ U početku su se sintetisale žute boje bazirane na pirazolonu, aminopirazolu i 4-hidroksihinolonu kao kuplujućim komponentama, koje su kasnije prevaziđene pojavom piridonskih boja koje su svetlije, postojanije i imaju bolju sposobnost bojenja.⁴

2.3.2. Arilazo piridonske boje

Arilazo piridonske boje su sintetske organske boje kod kojih je kuplujuća komponenta derivat piridona, a diazo komponenta može biti karbociklično ili heterociklično jedinjenje. Najviše se koriste za bojenje sintetskih vlakana. Veliki značaj ovih boja i njihova široka upotreba u poslednjih nekoliko decenija posledica je njihovih specifičnih svojstava, kao što su visoki molarni ekstinkcioni koeficijenti i dobra postojanost na mokre obrade i svetlost.^{1,4,25,26} Poznata je njihova primena u LCD ekranima i ink-džet grafičkim bojama.²⁷⁻²⁹ Koriste se, takođe, i kao žute boje u štampačima sa direktnim zagrevanjem.⁴ Najnovija primena ovih boja podrazumeva gel

mastila za štampanje, koja su na sobnoj temperaturi u čvrstom stanju, a na povišenim temperaturama u tečnom stanju. Na ovaj način omogućeno je štampanje na skoro svim podlogama, a uz to se izbegava curenje.³⁰ Primeri piridonskih azo boja koje su komercijalno dostupne, date su na slici 2.3.³¹⁻³⁴



Slika 2.3. Primeri komercijalno dostupnih piridonskih boja.

2.3.2.1. Svojstva arilazo piridonskih boja

Apsopcioni maksimumi piridonskih azo boja nalaze se u vidljivom delu spektra u opsegu između žute i narandžaste, što je posledica slabe delokalizacije elektrona u piridonskom heterocikličnom prstenu, ali postoje i boje koje imaju jače obojenje kao što su crvena i ljubičasta.³⁵ Na poliestarskim vlaknima, arilazo piridonske daju žuta i zeleno-žuta obojenja.^{36,37}

Piridonske azo boje se, generalno, karakterišu dobrom postojanošću na svetlost i mokre obrade, a stabilnost zavisi od strukture arilazo komponente, kao i piridonskog jezgra. Mnogi autori su razmatrali postojanost piridonskih boja na različitim materijalima u zavisnosti od grupa prisutnih u molekulu. Pokazano je da 5-(4-arilazo)-1,4-dialkylsupstituisani-6-hidroksi-3-cijano-2-piridoni imaju veliki afinitet prema poliestarskim vlaknima i odličan intenzitet obojenja, kao i dobru postojanost na svetlost i odličnu postojanost na mokre obrade, samim tim što su ove boje po svojoj prirodi hidrofobne.³⁸ Arilazo piridonske boje sa etil-grupama u položajima 1 i 4, imaju odličnu

postojanost na mokre obrade i znoj, dok je postojanost na svetlost umerena u zavisnosti od grupa u fenilnom jezgru. Prisustvo elektron-akceptorskih grupa znatno povećava stabilnost na svetlost, dok je kod boja sa elektron-donorskim grupama ova stabilnost smanjena.³⁹ Uvođenjem metil-grupe u položaj 4 i metil-, etil- i propil-grupa u položaj 1 piridonskog jezgra, dobijaju se boje koje su postojanije na svetlost.⁴⁰⁻⁴² Piridonske boje dobijene iz 3-cijano-4,6-dimetil-2-piridona i 3-cijano-6-fenil-4-metil-2-piridona postojane su na mokre obrade, svetlost, trenje i znoj na poliestarskim i poliamidnim tkaninama. Prisustvo fenil-grupe u položaju 6 povećava stabilnost ovih boja.⁴³ 5-(2 i 4-disupstituisani fenilazo)-1-alkil-supstituisani-6-hidroksi-3-cijano-4-metil-2-piridoni nisu pogodni za bojenje najlonskih vlakana.⁴⁴ Sa druge strane, boje iz *N*-alkil supstituisaih piridona i *p*-sulfatoetilsulfonilanilina su se pokazale kao dobre za bojenje mešavine pamučnih i poliestarskih vlakana.⁴⁵

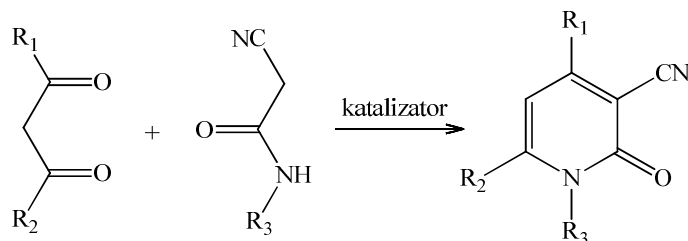
Wang i saradnici su ispitivali fotostabilnost i fotodegradaciju 5-(4- i 2-supstituisanih fenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona u amidnim rastvaračima. Brzina fotodegradacije je veća u prisustvu elektron-akceptorskih supstituenata na arilazo komponenti i povećava se u nizu formamid < DMA < DMF.⁴⁶ Daljim proučavanjem fotostabilnosti ovih jedinjenja u *N,N*-dimetilformamidu, utvrđeno je da prisustvo dve elektron-akceptorske grupe u arilazo komponenti utiče na porast brzine degradacije, dok prisustvo alkilol-grupa na piridonu, u položaju 1, izaziva smanjenje brzine degradacije. Priroda alkilol-grupe u položaju 1 ne utiče značajno na brzinu degradacije.⁴⁷ Bojenjem poliestara ovim bojama, pokazano je da značajniji uticaj imaju hemijska struktura i položaj supstituenata piridonske boje, nego fizičko stanje boje u kome se ona vezuje za supstrat. Uvođenjem elektron-akceptorskih grupa u *para*-položaj diazo komponente, povećava se postojanost boje na svetlost, dok uvođenje β -hidroksietil-grupe u položaj 1 piridonskog jezgra smanjuje postojanost.^{48,49}

Pored direktne fotodegradacije, ispitivana je i katalitička fotodegradacija 5-(4-sulfofenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona u prisustvu komercijalnog TiO₂ u vodenoj sredini u prisustvu sunčeve svetlosti. Nakon 140 min, ispitivani rastvor boje je bio 100 % obezbojen, dok je samo 54 % boje mineralizovano, što ukazuje na značajnu stabilnost boje.⁵⁰

2.3.2.2. Sinteza arilazo piridonskih boja

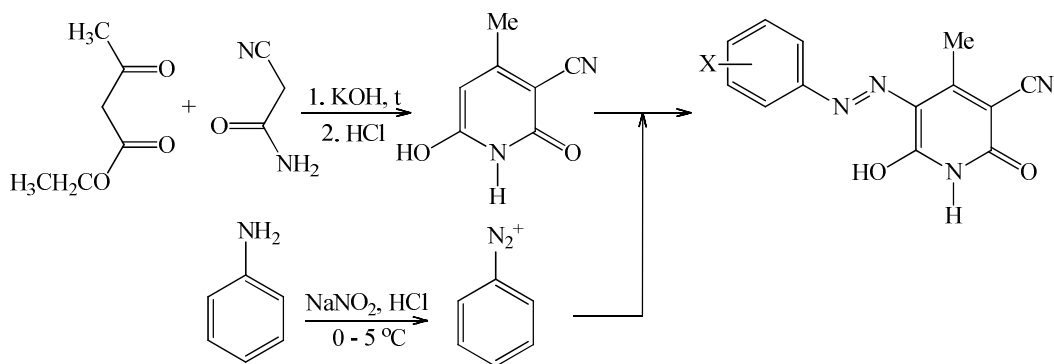
Azo boje se, uopšteno, dobijaju u reakciji koja se sastoji iz dve faze: diazotovanja i kuplovanja. Diazotovanje predstavlja tretiranje primarnih amina (diazokomponente) natrijum-nitritom na niskim temperaturama i pri kontrolisnom pH, pri čemu se formira diazonijumova so. U drugoj fazi (reakcija azo kuplovanja), nestabilna diazonijumova so reaguje sa kuplujućom komponentom (fenoli, aromatični amini ili derivati β -keto kiselina) dajući azo boju.¹ Zajedničko svojstvo svih komponenti za kuplovanje jeste prisustvo aktivnog atoma vodonika vezanog za atom ugljenika, koji učestvuje u reakciji supstitucije.⁵¹ Oko 60 % svih komercijalnih azo boja se dobija na ovaj način.⁷

Arilazo piridonske boje se dobijaju iz molekula piridona, kao komponente za kuplovanje, i različitih diazonijumovih soli pripremljenih reakcijom diazotovanja.⁵ Derivati 2-piridona se mogu pripremiti u reakciji različitih β -diketona sa odgovarajućim *N*-supstituisanim cijanoacetamidima (shema 2.1). Reakcija se može vršiti konvencionalnim putem i pomoću mikrotalasnog zračenja⁵²⁻⁵⁵, u cilju postizanja ili većeg prinosa ili kraćeg vremena, ili i jednog i drugog.⁵⁶



Shema 2.1. Uopšteni princip dobijanja 2-piridona.

Najčešći način dobijanja monoazo piridonskih boja, na primeru 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona, prikazan na shemi 2.2. Polazeći od etil-acetoacetata (acetsirćetnog estra) i cijanoacetamida prvo se dobija komponenta za kuplovanje, 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon. Paralelno se vrši priprema diazonijumove soli, tretiranjem supstituisanih anilina ili drugih heterocikličnih jedinjenja azotastom kiselinom na hladno. Dobijena diazonijumova so se kupluje prethodno pripremljenim 2-piridonom pri čemu nastaje odgovarajuća azo boja.⁵¹



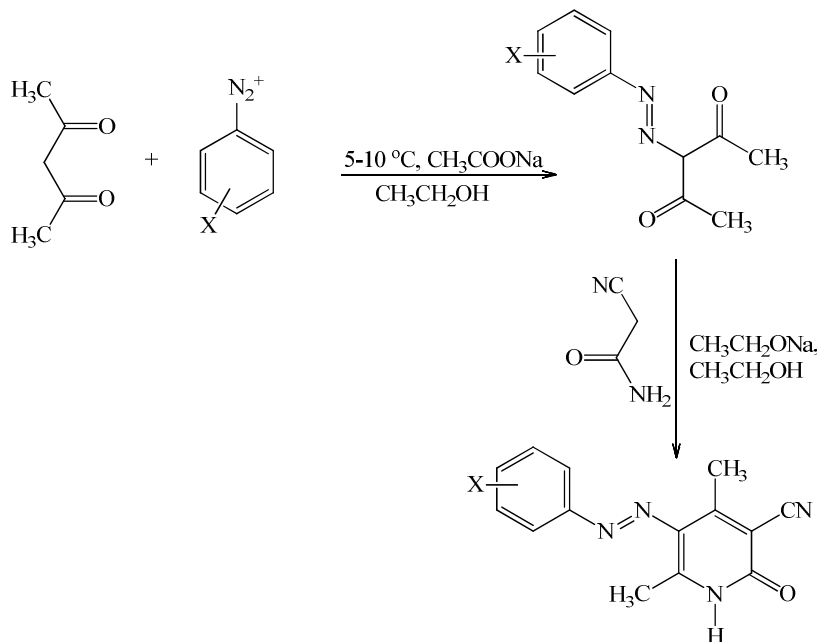
Shema 2.2. Sinteza arilazo piridonskih boja.

Variranjem strukture kuplujućeg piridona dobijaju se boje različite obojenosti, od žute i narandžaste preko crvene, do ljubičaste i plave boje. Kao komponente za kuplovanje u sintezi piridonskih azo boja koriste se derivati 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona supstituisani različitim grupama u položaju 1 (alkil-, supstituisana fenil-, alkeniloksi-, alkiniloksi-, alkoksi-). Takođe, različite grupe se mogu naći u položaju 4 (fenil-, trifluormetil- ili karboksi grupa) i položaju 6 (fenil-grupa). Umesto cijano grupe u položaju 3 može biti piridinijum- ili amidna grupa. Pored supstituisanih anilina, za sintezu arilazo piridonskih boja koriste se heterociklični amini, i to derivati tiofena, kumarina, sulfonamida, benzotiazola, izoksazola, 1,2,4-triazola, pirazola i 5-amino-izoindol-1,3-diona.⁵¹

Drugi način dobijanja arilazo piridonskih boja podrazumeva kuplovanje diazonijumove soli sa diketonima ili ketoestrima uz ciklizaciju nastalih proizvoda u cilju dobijanja piridonskog prstena. Na shemi 2.3 prikazano je dobijanje 5-(arilazo)-3-cijano-4,6-dimetil-2-piridona polazeći od acetilacetona i diazonijumove soli. Kuplovanjem se dobija diketo arilazo jedinjenje, koje daljom ciklizacijom sa cijanoacetamidom, u prisustvu natrijum-etoksida, daje arilazo piridonsku boju.^{36,57} Umesto diketona kao kuplujuće komponente mogu se koristiti i ketoestri, kao što je acetsirćetni ester.⁵⁸ Preko diketo intermedijara, pripremljene su piridonske boje koje u položaju 4 piridonskog jezgra imaju metil- ili fenil-grupu, a u položaju 6 hidroksi- i fenilamino-grupu.⁵⁹ Piridonske boje dobijene na ovaj način ne sadrže polazni piridon, dok su i prinosi veći.

Za ovaj način sinteze arilazo piridonskih boja može se koristiti mikrotalasna tehnika, konkretno za stupanj ciklizacije.⁶⁰ Reakcija se izvodi u prisustvu kalijum-hidroksida i etanola u toku 5 minuta. Prinosi u sintezi boja polazaći od 3-cijano-4,6-

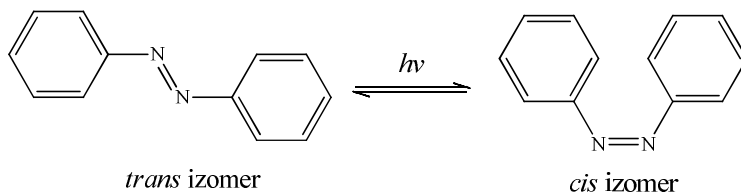
dimetil-2-piridona su skoro kvantitativni. Analogne boje sa fenil-grupama u položajima 4 i 6 dobijaju se u nižem prinosu (72 – 83 %). Dobijeni prinosi u sintezi 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona su, takođe, niži (47 – 93 %), što je posledica manje reaktivnosti β -keto estara u odnosu na 1,3-diketone. Osnovna prednost primene ove tehnike jesu visoki prinosi u kratkim reakcionim vremenima, koje nije moguće postići tradicionalnim načinom sinteze naročito kad su u pitanju 4,6-difenilsubstituisane piridonske boje.



Shema 2.3. Sinteza arilazo piridonske boje preko fenildiazonijum diketo intermedijara.

2.4. Izomerija kod azo boja

Za azo boje karakteristična su dva oblika izomerije: geometrijska izomerija i tautomerija.³ Kod azo boja jednostavnije strukture, usled ograničene rotacije oko azo veze, može doći do pojave stereoizomerije. Na shemi 2.4 data je foto-indukovana geometrijska izomerija na primeru najjednostavnije azo boje, azobenzena.



Shema 2.4. Foto-indukovana geometrijska izomerija azobenzena.

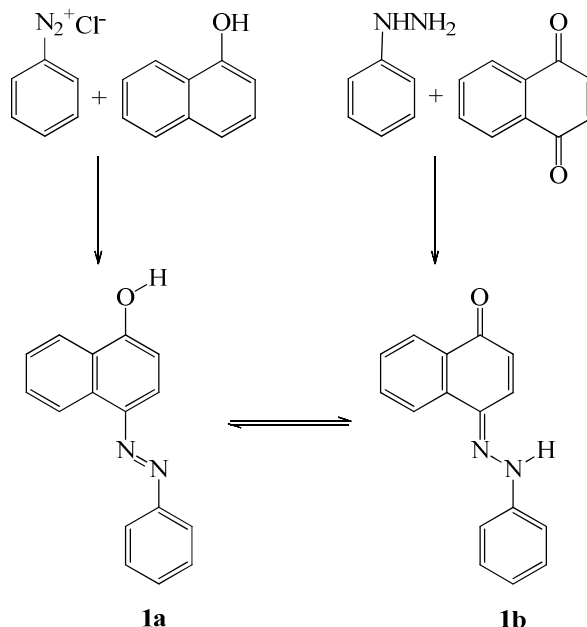
Drugo značajno svojstvo azo jedinjenja jeste mogućnost postojanja tautomerije. Tautomerija označava, u najopštijem smislu, reverzibilna intramolekulska premeštanja u organskim molekulima, pri čemu se promena elektronske gustine na pojedinim atomima ili atomskim grupama vrši relativno velikom brzinom. Drugim rečima, pod tautomerijom se podrazumeva postojanje dva ili više različitih strukturnih izomera, koji se nalaze u ravnoteži i koji se među sobom razlikuju samo u rasporedu elektronske gustine i položaju relativno mobilne grupe ili atoma. Nazivaju se tautomeri, a proces pretvaranja jednog tautomernog oblika u druge oblike, do uspostavljanja ravnotežnog stanja, označava se kao tautomerija. U većini slučajeva mobilni atom je vodonik, pa se u tom slučaju tautomerija definiše kao intramolekulska prototropija ili prototropna tautomerija.⁶¹

2.4.1. Azo-hidrazon tautomerija

U teoriji, azo boje mogu da pokazuju različite oblike tautomerije: azo-hidrazon kod hidroksiazo boja, azo-imino kod aminoazo boja i azonijum-amonijum kod protonovanih azo boja.⁴ Azo-hidrazon tautomerija je otkrivena 1884. godine. Zincke je u dve različite reakcije dobio isti proizvod narandžaste boje i to u reakciji kuplovanja benzendiazonijum-hlorida i 1-naftola, sa jedne strane, i kondenzacijom fenilhidrazina sa 1,4-naftohinonom, sa druge strane. U prvom slučaju očekivalo se azo jedinjenje (**1a**, shema 2.5), a u drugom hidrazonsko jedinjenje (**1b**, shema 2.5), ali je u oba slučaja proizvod bio isti i to smeša azo i hidrazonskog tautomera.^{3,4}

Fenomen azo-hidrazon tautomerije je veoma značajan jer tautomeri komercijalnih boja imaju različita optička i fizička svojstva (postojanost na svetlost), toksikološka svojstva i kao najvažnije, različitu obojenost. Apsorpcioni maksimumi hidrazonskih tautomera batohromno su pomereni u odnosu na maksimume azo oblika i imaju veće molarne ekstinkcione koeficijente.³

Osnovni strukturni uslov za postojanje azo-hidrazon tautomerije je prisustvo labilnog protona u molekulu koji može intramolekulski da se razmenjuje. Ovaj zahtev se manifestuje kod azo boja koje sadrže OH i NHR grupe konjugovane sa azo grupom, odnosno u *orto*- i *para*-položaju prema njoj, a tautomerija može da postoji u rastvorima i u čvrstom stanju. 92 % ukupnog broja monoazo boja u Indeksu boja (C. I.), teorijski zadovoljava ovaj uslov.⁶²⁻⁶⁴

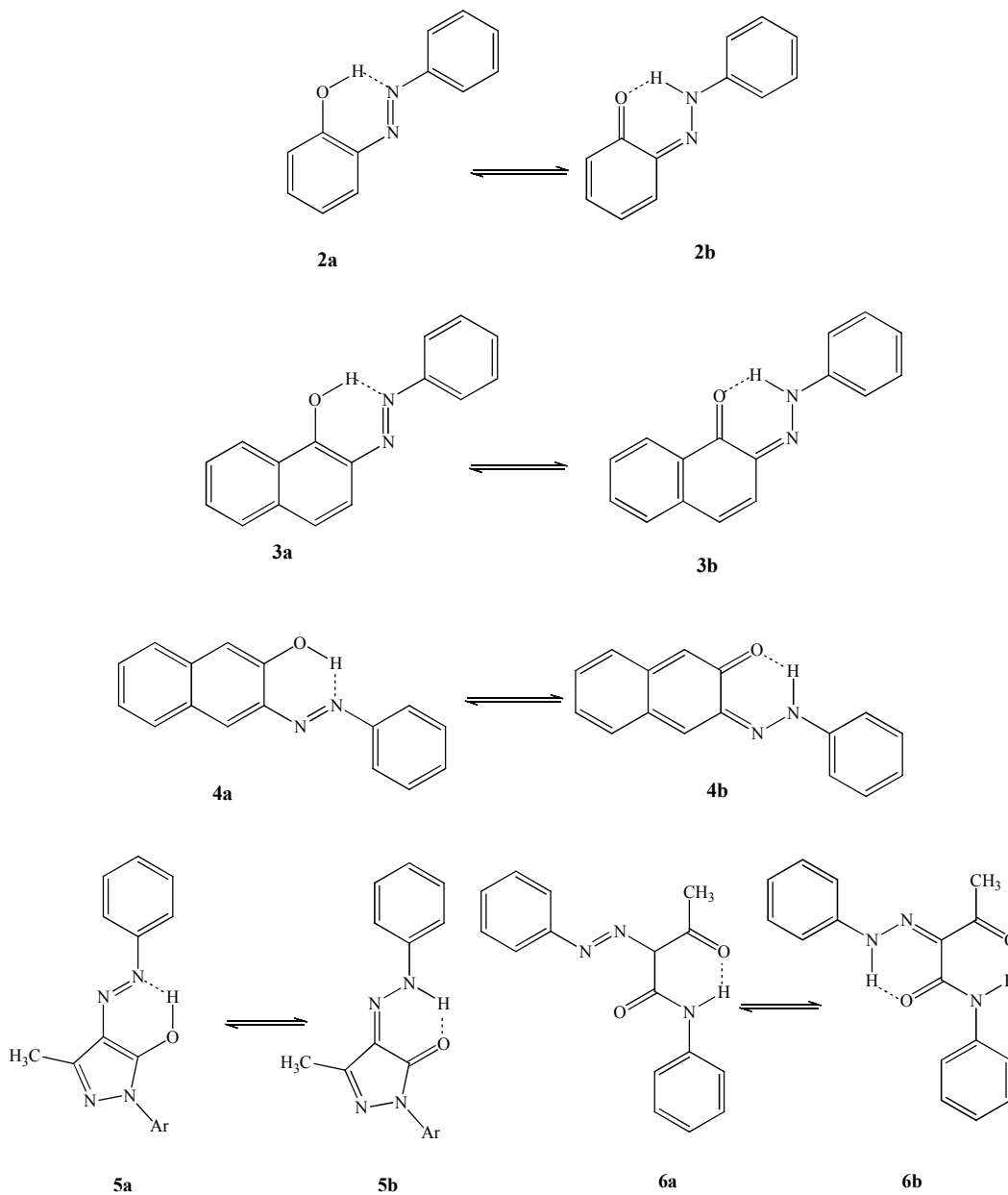


Shema 2.5. Reakciona shema dobijanja azo-hidrazon tautomera: 4-fenilazonaftola i 1,4-naftohinon fenilhidrazona.

U rastvorima, tautomeri se nalaze u ravnoteži, a relativan odnos tautomera zavisi od više faktora (kao što su priroda rastvarača, temperatura, koncentracija, agregacija monomernih molekula itd), ali, u principu, najviše od termodinamičke stabilnosti svih tautomera.^{63,65}

Na shemi 2.6 prikazana je azo-hidrazon tautomerija pojedinih azo jedinjenja. U slučaju 2-fenilazofenola (**2**), azo tautomer (**2a**) je dominantan. Ukoliko se posmatra samo suma teorijskih energija veza u molekulu, hidrazonski oblik je stabilniji. Međutim, ovo nije slučaj kod ovog jedinjenja, jer je rezonanciona energija značajno smanjena u hidrazonskom obliku (**2b**) usled gubitka aromatičnog karaktera prstena. U slučaju hidroksiazonaftalena, 4-fenilazo-1-naftola (**1**) i 1-fenilazo-2-naftola (**3**) smanjenje rezonancione energije u hidrazonskom obliku (**1b** i **3b**) posledica je gubitka aromatičnosti samo u jednom prstenu naftalena. Destabilizacija prstena je manja nego u slučaju azo boja sa benzenovim prstenom (**2**), a dva tautomera imaju približno sličnu stabilnost. Zbog toga, položaj ravnoteže kod hidroksiazonaftalena u velikoj meri zavisi od sredine u kojoj se molekul nalazi, odnosno od prirode rastvarača. Interesantno je da je kod 3-fenilazo-2-naftola (**4**) ravnoteža u potpunosti pomerenka ka azo obliku usled nestabilnosti hidrazonskog oblika (**4b**) u kome je došlo do potpunog narušavanja

aromatičnosti naftalenskog prstena. U slučaju azo boja koje imaju heterociklična jedinjenja (pirazoloni, **5**) ili β -keto derivate kiselina (acetoacetanilidi, **6**) kao kuplujuće komponente, jedinjenja postoje isključivo u hidrazonskom obliku.³



Shema 2.6. Azo-hidrazon tautomerna ravnoteža pojedinih azo jedinjenja.³

Kod *o*-hidroksi jedinjenja, u oba tautomerna oblika postoji snažna intramolekulska vodonična veza (shema 2.6). S obzirom da je ova veza jača u hidrazonskom obliku nego u azo tautomeru, hidrazonski tautomer je više stabilisan. Ovo

može biti objašnjenje zašto je u slučaju 1-fenilazo-2-naftola (**3**) dominantan hidrazonski oblik, za razliku od 4-fenilazo-1-naftola (**1**) kod koje nema intramolekulske vodonične veze i kod koga su oba tautomerna oblika slične stabilnosti.

U većini slučajeva, prisustvo intramolekulske vodonične veze kod azo boja utiče na poboljšanje tehničkih svojstava boja. Na primer, postojanost na svetlost je najčešće poboljšana, što se objašnjava smanjenjem elektronske gustine na azo grupi što uzrokuje manju osetljivost na fotohemijske oksidacije. Takođe, vodonično vezivanje smanjuje kiselost hidroksilne grupe i na taj način povećava postojanost boja na alkalije.³

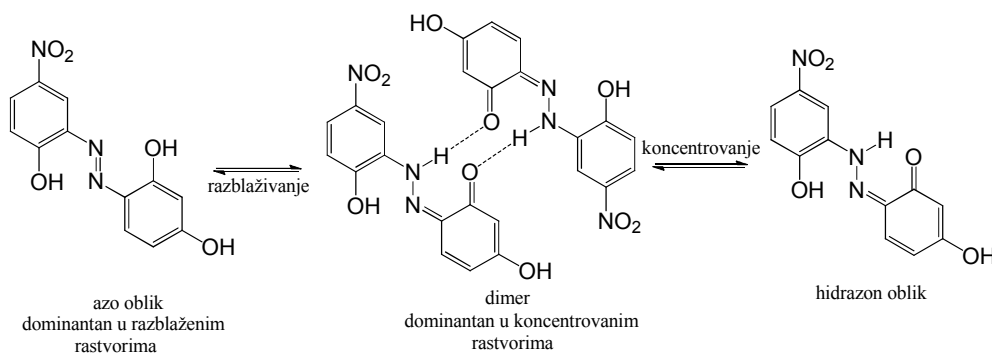
Priroda rastvarača značajno utiče na položaj azo-hidrazon tautomerije. Generalno, polarniji rastvarači favorizuju hidrazonski oblik, dok manje polarni rastvarači favorizuju azo oblik.⁶⁶ U skladu sa ovim je činjenica da je pri bojenju ravnoteža pomerenka ka hidrazonskom ili azo obliku u zavisnosti od hidrofilnog odnosno hidrofobnog karaktera supstrata. Procenat hidrazo tautomera je veći pri bojenju vune, nego u slučaju najlona i poliestara.¹

Azo-hidrazon ravnoteža je, takođe, uslovljena sposobnošću rastvarača da formira vodonične veze sa odgovarajućim tautomerima, čija stabilnost zavisi od stepena formiranja ovih veza. Hidroksi-grupa u azo obliku (**1a–6a**) formira jaču vodoniču vezu od imino-grupe u hidrazonskom obliku (**1b–6b**) u proton-akceptorskim rastvaračima kao što su piridin, aceton i dimetil-sulfoksidu. Sa druge strane, bazni –NH– proton imino-grupe je stabilizovan u proton-donorskim rastvaračima kao što su sirćetna kiselina i voda.⁶⁷

Prisustvo različitih supstituenata značajno utiče na položaj ravnoteže. U slučaju fenilazonaftola (**1**, **2**), elektron-donorske grupe u položaju 4' pomeraju ravnotežu ka hidrazonskom obliku, dok elektron-akceptorske grupe pomeraju ravnotežu u suprotnom smeru, ka azo tautomeru. Poznato je da je azo grupa (–N=N–) akceptor elektrona i stoga je azo tautomer stabilizovan u prisustvu elektron-donorskih grupa. Kod hidrazonskog tautomera, prisustvo elektron-donorske grupe (–NH–) za posledicu ima stabilizaciju ovog oblika u prisustvu elektron-akceptorskih grupa.⁶⁷ Elektron-akceptorski supstituenti u diazo komponenti pomeraju apsorpcione maksimume u hidrazonskom obliku ka nižim talasnim dužinama, a u azo obliku pomeraju ka višim, dok elektron-donorski supstituenti imaju suprotan efekat.¹ Jedno od objašnjenja je i to da je C–NH veza hidrazonskog oblika polarizabilnija od C–NN veze azo oblika, pa je smanjena

elektronska gustina na C atomu uzrokovana elektron-akceptorskim grupama bolje stabilisana u hidrazonskom nego u azo obliku.⁶⁸

Pri visokim koncentracijama boja, može doći do agregacije nekih *o*-hidroksi i *o,o'*-hidroksi azo boja koja može značajno da utiče na samu azo-hidrazon ravnotežu.^{65,69} Na primeru 2-hidroksi-4-nitrofenilazorezorcinola (shema 2.7) u DMSO-u i DMF-u, pokazano je da je pri niskim koncentracijama dominantan azo tautomer. Povećanjem koncentracije i dostizanjem njene kritične vrednosti dolazi do dimerizacije polarnijeg hidrazonskog oblika.



Shema 2.7. Interkonverzija azo, hidrazon i dimernog oblika 2-hidroksi-4-nitrofenilazorezorcinola u DMSO-u.

U rastvoru, u uslovima visoke koncentracije, postoji ravnoteža između dimera i hidrazonskog tautomera. Drugim rečima, u rastvorima 2-hidroksi-4-nitrofenilazorezorcinola različitih koncentracija mogu se uočiti dva fenomena: azo-hidrazon tautomerija i dimerizacija hidrazonskog oblika. Ispitivanjem kinetike i mehanizma, utvrđeno je da je formiranje hidrazonskog tautomera katalizovano količinom dimera u rastvoru.⁶⁵

U literaturi postoji veliki broj radova koji se bave azo-hidrazon tautomerijom azo boja. Ponašanje tautomera i položaj ravnoteže mogu se ispitivati različitim spektroskopskim metodama (FT-IR, UV-Vis, ¹H, ¹⁵N, ¹⁴N i ¹³C NMR), kao i rendgenskom strukturnom analizom. Osnovni problem kod kvantitativnog određivanja konstante ravnoteže (K_t) jeste to što se individualni tautomeri ne mogu fizički odvojiti. Stoga se koriste semiempirijski pristupi rešavanju ovog problema, čija tačnost zavisi od pouzdanosti matematičkih i spektralnih pretpostavki.⁷⁰ U slučaju UV-Vis spektroskopije, konstanta ravnoteže (K_t) se ne može direktno dobiti jer se molarni

ekstinkcioni koeficijenti individualnih tautomera ne mogu izračunati usled preklapanja pikova. ^1H NMR spektroskopija je nepodesna za određivanje položaja ravnoteže, zato što se razmena protona između atoma kiseonika i azota odvija jako brzo (tautomeri postoje oko 0,2 ms) u odnosu na NMR vremensku skalu. Kvantitativno se tautomerna ravnoteža može uspešno odrediti pomoću ^{15}N , ^{14}N i ^{13}C NMR spektara.^{63,70,71} Usled preklapanja pikova kod jednodimenzionih spektara koriste se dvodimenzione NMR tehnike (npr. N–H, H–H, C–H COSY, H–H NOESY, H–H COSYLR) za nedvosmisleno tumačenje signala.^{63,72,73}

2.4.1.1. Primena kvantno-hemijskih proračuna u ispitivanju azo-hidrazon tautomerije

Kvantno-hemijski proračuni predstavljaju moćnu tehniku u ispitivanju azo-hidrazon tautomerije, jer daju informacije o geometriji i relativnoj stabilnosti različitih tautomera, transferu nalektrisanja kroz molekule kao i mogućnosti formiranja vodoničnih veza. Kvantno-hemijski proračuni se obično odnose na gasnu fazu, koji iako značajni, nisu adekvatni za opisivanje tautomerne ravnoteže u rastvoru, jer se svojstva tautomera razlikuju u gasnoj fazi i rastvoru. Interakcije između molekula boje i rastvarača prvobitno su modelovane tako što je rastvarač posmatran kao kontinulani medijum uniformne dielektrične konstante.⁷⁴ Međutim, nepostajanje veze između konstanti ravnoteže i razlike u relativnim energijama tautomera u različitim rastvaračima, za pojedina jedinjenja, ukazivalo je na prisustvo specifičnih interakcija između rastvarača i rastvorene supstance. Iz tog razloga, dalja istraživanja su podrazumevala modelovanje specifičnih interakcija uključivanjem molekula rastvarača i njihovih interakcija sa odgovarajućim tautomerima.⁷⁵

U tabeli 2.3 dati su termodinamički podaci i relativne energije za 2-fenilazofenol (**2**) i 1-fenilazo-2-naftol (**3**) (shema 2.6), za azo (a) i hidrazonski oblik (b) izračunate pomoću DFT B3LYP/6-31+G(d,p) modela.⁷⁶ Na osnovu tabele se može zaključiti da je azo tautomer 2-fenilazonaftola (**2a**) stabilniji u odnosu na hidrazonski tautomer (**2b**) za 3,3 kcal mol⁻¹. Sa druge strane, zamenom fenilnog jezgra naftolom, ravnoteža se pomera ka hidrazonskom obliku. Može se uočiti da su u slučaju naftola, tautomeri bliskih energija. S obzirom da atom azota ima veći afinitet prema protonu nego što je to atom kiseonika, N–H...O veza je stabilnija od N...H–O vodonične veze i češće se

uočava kod ovakvih sistema. Na osnovu toga se očekuje da je hidrazonski oblik stabilniji od azo, što i jeste slučaj kod 1-fenilazo-2-naftola (**3**). Sa druge strane, hidrazonski oblik je destabilisan gubitkom rezonancione energije naftalenskog jezgra od 25 kcal mol⁻¹. Kao posledica, dva tautomerna oblika postaju energetski bliska, što je i uočeno kod 1-fenilazo-2-naftola (**3**) kod koga je razlika između tautomernih oblika 1,1 kcal mol⁻¹. Na sličan način, hidrazonski oblik bi trebalo da bude stabilisan i kod 2-fenilazofenola (**2**). Međutim, u ovom slučaju stabilizacija rezonancijom benzenovog jezgra (36 kcal mol⁻¹) utiče na pomeranje ravnoteže ka azo obliku.

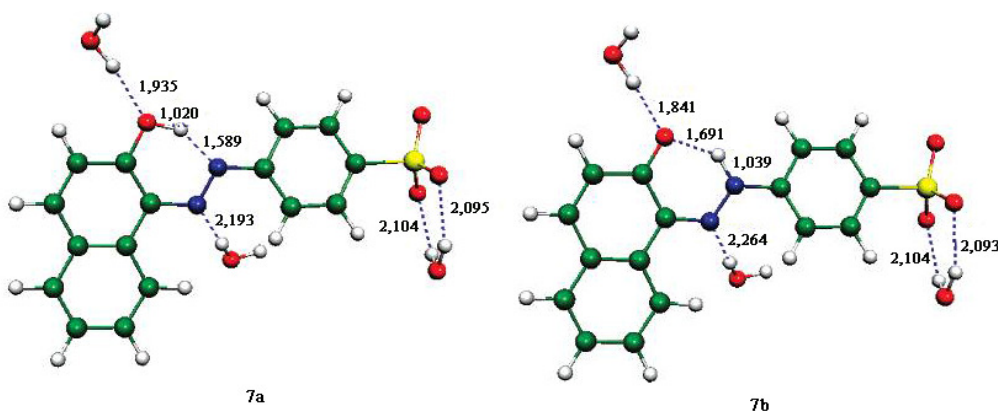
Tabela 2.3. Termodinamička svojstva u gasnoj fazi za azo (a) i hidrazo (b) tautomer 2-fenilazofenola (**2**) i 1-fenilazo-2-naftola (**3**). Relativne energije su date u kcal mol⁻¹.

	ΔE	$\Delta H(298\text{ K})$	$\Delta G(298\text{ K})$	% (298 K)	ΔE_{voda}
2a	-4,98	-2,17	-2,82	99,8	-3,82
2b	-1,71	0,98	0,53	0,2	-2,26
3a	-2,57	0,17	-0,46	18,2	-1,86
3b	-3,70	-0,71	-1,35	81,8	-4,45

U prisustvu vode, koji se posmatra kao uniformni polarizabilni medijum, trend se, generalno, ne menja (tabela 2.3).⁷⁶ Na osnovu tabele može se zaključiti da je hidrazonski oblik stabilizovan u vodi, dok je azo oblik destabilisan prisustvom rastvarača. Kao posledica toga, razlika energija među tautomerima se smanjuje kod 2-fenilazofenola (**2**) na 1,6 kcal mol⁻¹, a u slučaju 1-fenilazo-2-naftola (**3**) raste (2,6 kcal mol⁻¹). Međutim, ovakav proračun ne uključuje specifične interakcije između odgovarajućeg tautomera i rastvarača. Optimizovana geometrija azo (**7a**) i hidrazo oblika (**7b**) 1-(4'-sulfofenilazo)-2-naftola u interakciji sa po tri molekula vode data je na slici 2.4.

U tabeli 2.4 dati su termodinamički podaci u gasnoj fazi i vodenom rastvoru molekula 1-(4'-sulfofenilazo)-2-naftola (**7**) bez rastvarača i sa eksplicitno uključena tri molekula rastvarača. Azo i hidrazon tautomeri su energetski bliski (1 kcal mol⁻¹). Uključivanjem molekula vode u proračun, ova razlika se povećava na 2,7 kcal mol⁻¹. Ova vrednost je još veća u prisustvu rastvarača kao polarizabilnog medijuma (3,9 kcal mol⁻¹). Na osnovu toga, zaključeno je da specifične interakcije pojačavaju efekat elektrostatičkog kontinuuma. Među specifičnim interakcijama, kooperativno vodonično vezivanje tautomernog kiseonika sa molekulima rastvarača ima najveći uticaj na promenu stabilnosti tautomernih oblika, ali ne menja položaj ravnoteže. Kod

azo oblika, intermolekulska vodonična veza između molekula vode i kiseonika, slabi H–O vezu i jača intramolekulsku N···H vezu i na taj način destabilišuje azo tautomer.



Slika 2.4. Optimizovana geometrija azo i hidrazon tautomera 1-(4'-sulfofenilazo)-2-naftola sa eksplicitno uključena tri molekula vode. Isprekidanim linijama prikazane su vodonične veze i njihove dužine u Å.⁷⁶

U hidrazonskom obliku, intramolekulska O···H veza slabi, zato što kiseonik učestvuje i u intermolekularnoj vodoničnoj vezi sa molekulom vode. Međutim, u ovom slučaju negativni kooperativni efekat nije izražen kao kod azo tautomera, jer je kiseonik dvostruki donator, za razliku od azo oblika u kome je kiseonik ujedno i donator i akceptor. Vodonična veza između tautomernog kiseonika i vode predstavlja najjaču intermolekulsku interakciju, pri čemu je jača u hidrazonskom tautomeru za 1,6–1,8 kcal mol⁻¹ za jedinjenja 2, 3 i 7.

Tabela 2.4. Termodinamička svojstva u gasnoj fazi za azo (a) i hidrazo (h) tautomer 1-(4'-sulfofenilazo)-2-naftola (7) bez rastvarača i sa uključena tri molekula rastvarača. Relativne energije su date u kcal mol⁻¹.

	ΔE	$\Delta H(298\text{ K})$	$\Delta G(298\text{ K})$	% (298 K)	ΔE_{voda}
7a	-2,45	0,20	-0,06	22,9	-1,49
7b	-3,43	-0,44	-0,78	77,1	-4,52
7a (3H₂O)	-1,40	1,07	0,15	3,4	-1,18
7b (3H₂O)	-4,12	1,10	1,88	96,6	-5,04

Vodonična interakcija između neprotonovanog azota i vodonika u molekulu vode je slabija zbog sternih smetnji i manje utiče na jačinu intramolekulske veze. U slučaju hidrazonskog tautomera, intermolekulska H–N–N···H–OH utiče na stabilizaciju

intramolekulske $O \cdots H-N-N$ vodonične veze jer pod ovim uslovima neprotonovani azot može da se ponaša kao elektron-akceptorska grupa. Na taj način smanjuje se elektronska gustina na tautomernom kiseoniku, i samim tim slabi veza sa vodonikom, a ujedno jača veza vodonika sa tautomernim kiseonikom.⁷⁶

U tabeli 2.5, date su vrednosti Gibsovih slobodnih energija izračunatih za konverziju azo→hidrazon tautomera u gasovitoj fazi, kao i u rastvaračima različite polarosti za 1-fenilazo-2-naftol (**3**). Iz tabele se vidi da je u svim rastvaračima, kao i u gasovitoj fazi, favorizovan hidrazonski oblik i da je njegov procenat veći povećanjem dielektrične konstante rastvarača.⁷⁷

Tabela 2.5. Gibsove slobodne energije ($kcal\ mol^{-1}$) za proces konverzije azo→hidrazon tautomera izračunate za 1-fenilazo-2-naftol (**3**) pomoću B3LYP/6-311++G(d,p) modela u gasnoj fazi i različitim rastvaračima.

	ΔG_{sol}	% hidrazonskog oblika
gasna faza	-1,05	85
heksan	-1,46	92
etar	-1,82	96
hloroform	-1,85	96
etil-acetat	-1,92	96
dihlormetan	-2,00	97
etanol	-2,12	97

Uzimajući u obzir činjenicu da su rezultati kvantno-hemijskih proračuna samo u okviru teorije, za potpunu karakterizaciju tautomera, proračuni se kombinuju sa eksperimentalnim tehnikama, najčešće sa rendgenskom strukturnom analizom i spektroskopijom.⁷⁸⁻⁸¹

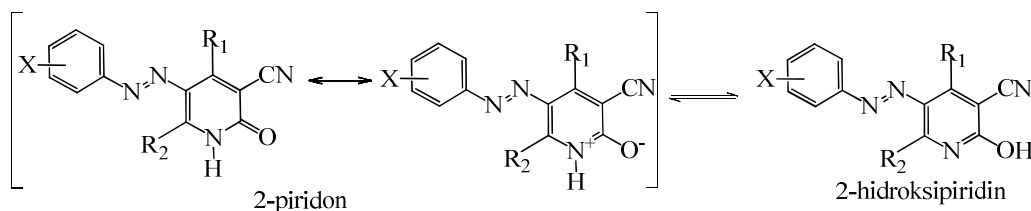
2.5. Tautomerija kod arilazo piridonskih boja

Prethodna proučavanja svojstava i strukture piridonskih azo boja pokazuju da se kod njih pojavljuju dve vrste tautomerije: keto-enolna i azo-hidrazon.

2.5.1. 2-Piridon/2-hidroksipiridin tautomerija

Keto-enolna tautomerija se pojavljuje kod 4,6-disupstituisanih piridonskih azo boja kad su supstituenti alkil- ili aril-grupe i kod kojih je azot u položaju 1 piridonskog jezgra nesupstituisan (shema 2.8). Proučavanje 2-piridon/2-hidroksipiridin tautomerije

kod 5-(3- i 4-supstituisanih arilazo)-4,6-dimetil-3-cijano-2-piridona i 5-(3- i 4-supstituisanih arilazo)-4,6-difenil-3-cijano-2-piridona pokazalo je da jake elektron-donorske grupe i umerene elektron-akceptorske grupe u protičnim i nepolarnim aprotičnim rastvaračima stabilizuju piridonski oblik, dok jake elektron-akceptorske grupe favorizuju stvaranje 2-hidroksipiridinskog oblika i u tom slučaju postoji smeša tautomera.^{82,83}



Shema 2.8. Keto-enolna tautomerija arilazo piridonskih boja.

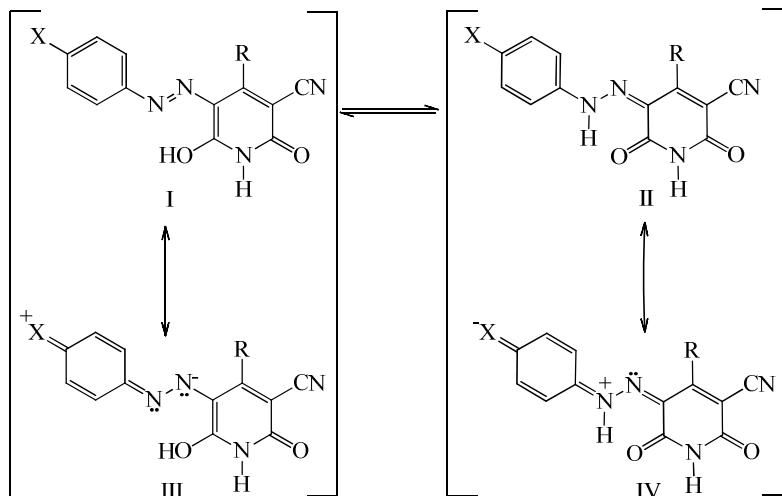
Izučavanjem ravnoteže 2-piridon/2-hidroksipiridin u rastvaračima različite polarnosti utvrđeno je da povećanje polarnosti rastvarača pomera tautomernu ravnotežu ka piridonskom obliku.^{84,85} Ovaj oblik je polarniji od hidroksi oblika, što je posledica razdvajanja naelektrisanja u rezonacionom hibridu 2-piridona (shema 2.8). Što se tiče proton-donorskih i proton-akceptorskih svojstava rastvarača, HBD rastvarači stabilizuju okso oblik, dok HBA rastvarači stabilizuju hidroksi oblik.^{82,83}

2.5.2. Azo-hidrazon tautomerija

Drugi vid tautomerije prisutne kod arilazo piridonskih boja je azo-hidrazon tautomerija, koja se pojavljuje kada se OH grupa nalazi u *orto*- ili *para*-položaju u odnosu na azo vezu (shema 2.9). S obzirom da je azo grupa elektron-akceptorska, ona je stabilizovana u prisustvu donora elektrona (struktura III, shema 2.9), dok imino-grupu hidrazonskog tautomera stabilizuju elektron-akceptor zato što je ona donor elektrona (struktura IV, shema 2.9).⁸⁶

5-(supstituisani fenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-2-piridoni u čvrstom stanju postoje, uglavnom, u hidrazonskom obliku, što je zaključeno na osnovu FT-IR spektara. Hidrazonski oblik u ovim spektrima pokazuje dva karakteristična pika u opsegu 1620 – 1680 cm⁻¹, koja pripadaju vibracijama karbonilnih grupa. Dodatni dokaz o postojanju hidrazonskog tautomernog oblika jeste i pik na oko 3400 cm⁻¹, koji je posledica vibracije imino-grupe, N–H, hidrazonskog oblika. U slučaju nesupstituisanog azota na

piridonu, pojavljaju se vibracije oko 3100 cm^{-1} , koje potiču on N–H grupe piridonskog jezgra. Karakteristična vibracija cijano grupe ovih boja javlja se u opsegu od $2260\text{--}2220\text{ cm}^{-1}$.^{37,86–90}



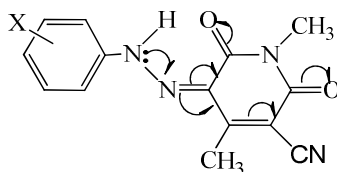
Shema 2.9. Ravnoteža između azo (I) i hidrazonskog (II) tautomera i njihovih rezonantnih struktura (III i IV) kod arilazo piridonskih azo boja.

Ispitivanja azo-hidrazon tautomerije u rastvorima, pokazala su da je ravnoteža ili u potpunosti pomerenka ka hidrazonskom obliku ili postoji ravnoteža između ova dva oblika, pri čemu je hidrazonski oblik dominantan.^{86–89,91}

2.5.2.1. Primena UV-Vis spektroskopije u ispitivanju azo-hidrazonske tautomerije piridonskih boja

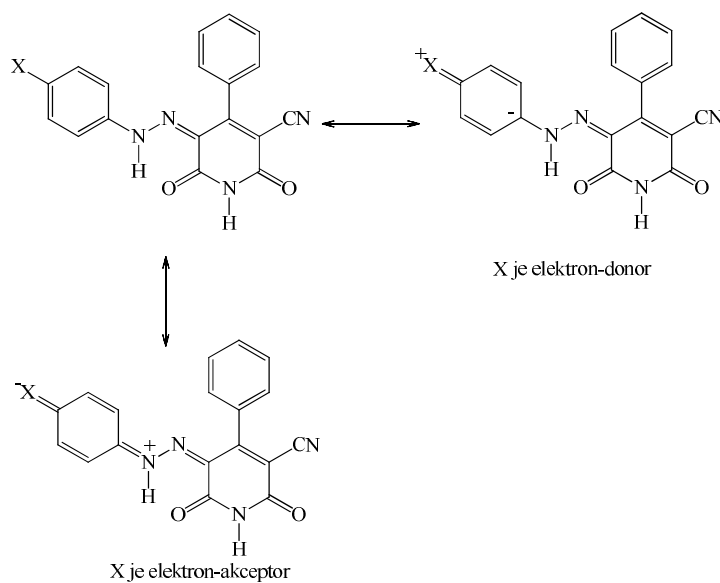
Ispitivanje tautomerije u rastvorima, najčešće, podrazumeva primenu UV-Vis spektroskopije. Prvi izučavani UV-Vis spektri piridonskih boja odnosili su se na boje dobijene iz 1,4-dimetil-6-hidroksi-3-cijano-2-piridona. Njihovi apsorpcioni maksimumi u toluenu, u zavisnosti od supstituenata, kreću se u opsegu od 423 do 457 nm. Ovi apsorpcioni maksimumi pripisani su hidrazonskom tautomernom obliku. Glavnu hromoforu ovog tautomera predstavljaju piridonski prsten i hidrazonski ostatak, a pretpostavljeno je da se elektronska gustina prenosi sa hidrazonske imino (–NH) grupe ka karbonilnim grupama piridonovog prstena (slika 2.5).²⁵ U skladu sa tim, elektron-donorske grupe u *para*-položaju fenilnog jezgra, usled svog pozitivnog rezonacionog efekta (+R), utiču na značajno batohromno pomeranje apsorpcionih maksimuma. Elektron-akceptorske grupe bi trebalo da imaju hipsohromni efekat, i to je potvrđeno u

slučaju *meta*-supstituenata. Grupe sa negativnim rezonancionim efektom u *para*-položaju (–R), zapravo, indukuju mala batohromna pomeranja što može biti posledica „suprotstavljanja” elektronskog efekta ove grupe proširenoj konjugaciji elektrona. Hlor i brom u *para*-položaju, kao supstituenti sa slabim pozitivnim rezonancionim efektom (+R), izazivaju batohromno pomeranje UV-Vis apsorpcionih maksimuma, bez obzira na njihov jak negativan induktivni efekat (–I). Kao što se očekuje, ovi supstituenti u *meta*-položaju imaju hipsokromni efekat. Supstituenti u *orto*-položaju pokazuju sličan trend kao *para*-supstituenti. Najznačajniji sterni efekat je u slučaju 2,6-dihloro-4-nitro derivata, kod koga se zapaža značajno hipsokromno pomeranje apsorpcionih maksimuma.²⁵



Slika 2.5. Prenosnje elektronske gustine u hidrazon tautomeru arilazo piridonske boje.²⁵

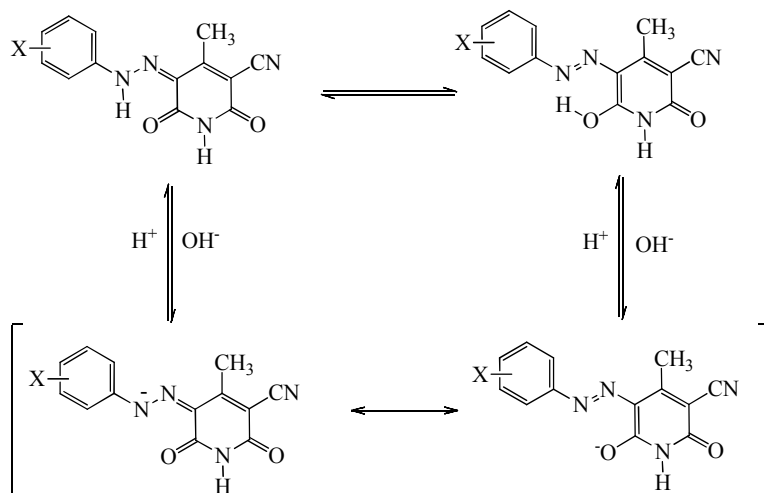
Rezonancioni efekti elektron-donorskih i elektron-akceptorskih supstituenata u *para*-položaju diazo komponente hidrazonskog oblika na primeru 5-(4-arilazo)-3-cijano-4-fenil-6-hidroksi-2-piridona dati su na shemi 2.10.



Shema 2.10. Rezonancioni efekat elektron-donorskih i elektron-akceptorskih supstituenata u arilazo komponenti hidrazonskog tautomera.

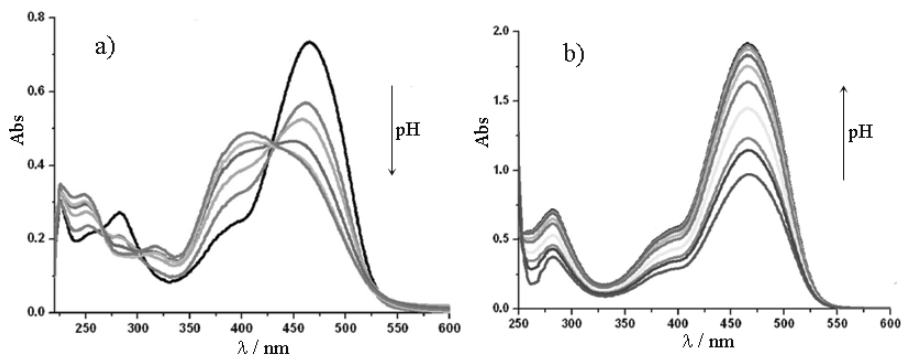
Jake elektron-donorske grupe u fenilnom jezgru omogućavaju delokalizaciju kroz ceo molekul hidrazonskog tautomera i utiču na veliko batohromno pomeranje apsorpcionih maksimuma. Elektron-akceptorske grupe imaju suprotan efekat, jer dolazi do destabilizacije strukture zbog pozitivnog naelektrisanja na azotu i na taj način indukuju neznatno pomeranje ka nižim ili višim talasnim dužinama.⁸⁸

Mnoge arilazo piridonske boje pokazuju različito obojenje pri različitim koncentracijama H^+ -jona. Promena boje je posledica prisustva kiselog protona u molekulu. U kiseljoj i neutralnoj sredini arilazo piridonske boje se u velikoj meri nalaze u hidrazonskom obliku, a u baznoj sredini deprotonovanjem molekula boje, dobija se zajednički anjon, koji predstavlja rezonancioni hibrid azo i hidrazo anjona (shema 2.11). Vrednost pH pri kojoj dolazi do promene boje zavisi od kiselosti same arilazo piridonske boje.⁹²



Shema 2.11. Azo-hidrazon i kiselobazna ravnoteža mogućih oblika arilazo piridonskih boja.

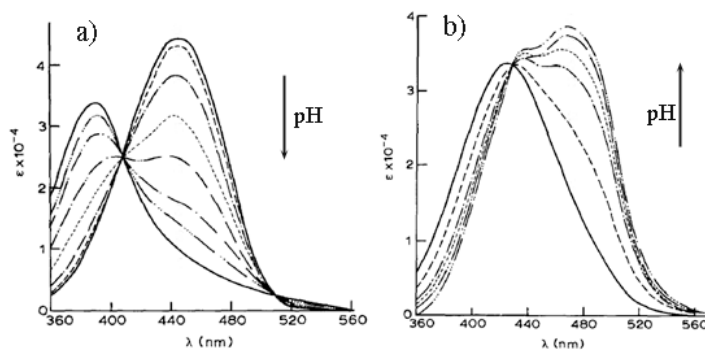
Apsorpcioni spektri se značajno menjaju na različitim pH-vrednostima, implicirajući da dolazi do promena u samom konjugovanom sistemu. Dodavanjem amonijaka u rastvor 5-(4-metoksi-2-nitrofenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1,4-dimetil-2-piridona u metanolu, dolazi do promene intenziteta pikova na 465 nm (pripisan hidrazonskom obliku) i 409 nm (pripisan deprotonovanom obliku), tako što prvi postaje manje intenzivan, a drugi pojačava intenzitet povećanjem vrednosti pH (slika 2.6 a). Hidrazonski oblik je dominantan u neutralnoj sredini, a procenat deprotonovanog oblika raste povećanjem pH-vrednosti.



Slika 2.6. UV-Vis apsorpcioni spektri 5-(4-metoksi-2-nitrofenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1,4-dimetil-2-piridona u rastvoru metanola na različitim pH vrednostima: a) dodavanjem amonijaka; b) dodavanjem sirćetne kiseline.⁹³

Deprotonovani oblik postaje dominantan na vrednostima pH većim od 9. Karakteristično za spektre snimljene na različitim pH vrednostima jeste prisustvo izozbestične tačke (slika 2.6 a). Dodavanjem sirćetne kiseline u rastvor boje u metanolu, ne dolazi do značajnih promena u samim UV-Vis spektrima (slika 2.6 b), osim što dolazi do razblaženja rastvora. Naizmeničnim dodavanjem natrijum-hidroksida i hlorovodonične kiseline pokazano je da je proces ravnoteže između deprotonovanog i hidrazonskog oblika reverzibilan.⁹³

Anjonski oblik može da se pojavi na višim ili nižim talasnim dužinama u odnosu na hidrazonski oblik u zavisnosti od diazo komponente, kao i prisutnih supstituenata.^{91,92,94} U slučaju arilazo piridonskih boja dobijenih iz 3-cijano-6-hidroksi-1-metil-2-piridona, anjonski oblik se pojavljuje na nižim talasnim dužinama (slika 2.7a).



Slika 2.7. Apсорpcioni spektri na različim pH vrednostima a) (4-metilfenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-metil-2-piridona; b) 5-(2-etiltio-1,3,4-tiazolidil)-3-cijano-6-hidroksi-1-metil-2-piridona.⁹²

Izuzetak je *p*-NO₂ derivat kod koga se deprotonovni oblik javlja na višim talasnim dužinama, jer nitro grupa može da delokalizuje negativno naelektrisanje u anjonskom obliku i na taj način dodatno stabilizuje anjon.⁹² Kada su diazo komponente heterociklična jedinjenja (tiazoli, tiadiazoli, benzotiazoli), anjonski oblik se pojavljuje na višim talasnim dužinama (slika 2.7b).^{92,94} U poređenju sa arilazo piridonskim bojama, heteroaril piridonske boje su kiseliye usled elektronegativne prirode heterocikličnog ostatka koji u anjonskoj strukturi može da stabilizuje negativno naelektrisanje.

2.5.2.2. Primena NMR spektroskopije u ispitivanju azo-hidrazon tautomerije piridonskih boja

Peng i saradnici su ispitivali NMR spektre piridonskih azo boja dobijenih kuplovanjem 3-cijano-6-hidroksi-1,4-dimetil-2-piridona sa diazotovanim anilinima.⁹⁵ ¹H i ¹³C NMR spektri su snimani u CDCl₃ i DMSO-*d*₆ i utvrđeno je da boje u ovim rastvaračima postoje u hidrazonskom obliku. Hemijski pomeraji protona imino grupe hidrazonskog oblika u ¹H NMR spektrima arilazo piridonskih boja su između 14,3–16,1 ppm u zavisnosti od supstituenta (tabela 2.6).

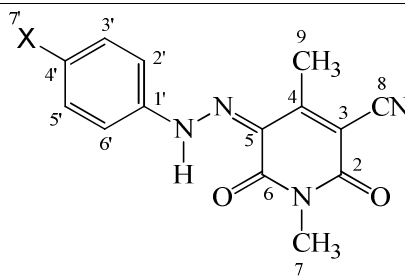
Tabela 2.6. ¹H NMR hemijski pomeraji imino grupe 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1,4-dimetil-2-piridona u DMSO-*d*₆.

Supstituent u diazo komponenti	δ _{NH} (ppm)
4-NO ₂	14,89
2-NO ₂	15,51
4-Cl	14,30
3-Cl	14,30
2-Cl	15,05
H	14,53
4-CH ₃	14,53
2-CH ₃	14,94
4-OCH ₃	14,74
2-OCH ₃	14,89
4-SO ₃ K	14,55
2-SO ₃ K	15,23
4-COOK	14,44
2-COOK	16,09
2-SO ₃ K, 4-OCH ₃	15,30

Dodatkom piperidina u rastvor boje (CDCl_3 ili $\text{DMSO-}d_6$) menja se obojenje i pik imino grupe se pomera ka nižim ppm vrednostima (δ 3,6–8,0) i preklapa se sa NH protonskim pikom piperidina. Ovaj fenomen je objašnjen kao transfer vodonika sa imino grupe na hidroksi-grupu. Dodatak anhidrovanog natrijum-karbonata ima isti efekat na tautomeriju kao piperidin u $\text{DMSO-}d_6$.

Hemijska pomeranja odgovarajućih atoma ugljenika arilazo piridonskih boja su približno ista u CDCl_3 i $\text{DMSO-}d_6$. Nakon dodavanja anhidrovanog natrijum-karbonata dolazi do pomeranja pikova pojedinih C atoma kao što je prikazano u tabeli 2.7.

Tabela 2.7. Hemijska pomeranja atoma ugljenika 5-(4-metoksifenilazo)-3-cijano-1,4-dimetil-6-hidroksi-2-piridona i 3-cijano-5-fenilazo-1,4-dimetil-6-hidroksi-2-piridona u ^{13}C NMR spektrima.



Broj atoma ugljenika	Hemijska pomeranja, ppm			
	X = OCH_3		X = H	
	$\text{DMSO-}d_6$	$\text{DMSO}d_6+\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{DMSO-}d_6$	$\text{DMSO}d_6+\text{Na}_2\text{CO}_3$
2	160,4	162,2	160,3	162,2
3	98,8	83,0	97,5	82,8
4	157,9	153,8	158,4	157,3
5	121,7	123,9	122,6	123,5
6	159,7	156,4	159,7	155,7
7	25,2	25,4	25,5	25,5
8	114,4	119,1	114,5	119,3
9	15,5	16,6	15,8	16,8
1'	134,1	148,6	140,7	154,6
2'	118,6	121,9	116,9	120,6
3'	114,8	113,8	129,3	128,4
4'	158,4	158,7	126,6	126,7
5'	114,8	113,8	129,3	128,4
6'	118,6	121,9	116,9	120,6
7'	55,2	55,1	–	–

Ispitivanja koja su sprovedeli Lyčka i Hansen⁹⁶ pokazala su da se hemijska pomeranja C atoma koji su direktno vezani za azo grupu razlikuju za 11 ppm u odnosu na hidrazonski oblik u ¹³C spektrima arilazonaftola. Kod arilazo piridonskih boja ova razlika je još veća. Kada se rastvoru DMSO-*d*₆ doda anhidrovani natrijum-karbonat pikovi C1' su pomereni ka nižem polju za 13,9–14,5 ppm, C2' i C6' se pomeraju oko 3,3–3,5 ppm, dok se C3', 4' i 5' praktično ne pomeraju. Posmatrajući tabelu 2.7, može se uočiti da su hemijska pomeranja za C6 i C2 u deuterisanom DMSO slična (razlika je manja od 1 ppm). Dodatkom natrijum-karbonata ova razlika raste i iznosi oko 6 ppm. C2 pik se pomera ka nižem polju za 1,8 (X = OCH₃) i 1,9 ppm (X = H), a C6 pik se pomera ka višem polju za 3,3 i 4 ppm, kako se menja iz karbonilne u hidroksilnu. Pik C3 se pomera za oko 15 ppm, što je posledica toga što se nalazi u *para*-položaju u odnosu na hidroksilnu grupu. Na osnovu ¹H i ¹³C NMR podataka došlo se do zaključka da boje u CDCl₃ ili DMSO-*d*₆ postoje u hidrazonskom obliku, a dodavanjem male količine piperidina i natrijum-karbonata, tautomerna ravnoteža pomerana je ka azo obliku.

2.6. Primena rendgenske strukturne analize u ispitivanju azo-hidrazon tautomerije

Rendgenska strukturna analiza je veoma korisna metoda za ispitivanje tautomera jer omogućava dobijanje detaljnih informacija o molekulskim konformacijama, dužinama veza i uglova, kao i o međumolekularnim interakcijama u čvrstom stanju.^{78,81,97–99}

2.6.1. Uvod u rendgensku strukturnu analizu¹⁰⁰

Kristal se može definisati kao čvrsto stanje supstance sa periodičnim razmeštanjem motiva u kristalnoj rešetki, pri čemu strukturni motiv može biti atom (jon), skup atoma, molekul, grupa molekula ili njihova kombinacija. Jedno od glavnih svojstava kristala je da imaju glatke, pravilno oblikovane površine koje se nazivaju pljosni kristala. Pljosni se završavaju oštrim, ravnim ivicama i rogljevima. Koordinatni sistem kristala (*x,y,z*) čine tri zamišljene prave koje se seku u središtu kristala i biraju se da budu paralelne postojećim ili mogućim ivicama kristala.

Uočeno je da kristali iste supstance ispoljavaju izvesnu međusobnu sličnost i poseduju određene elemente simetrije, te ih je moguće klasifikovati prema dužini kristalografskih osa i veličini uglova na šest kristalnih familija i sedam kristalnih

sistema (tabela 2.8). Svaka familija sadrži istoimeni kristalni sistem, izuzetak je heksagonalna familija koja sadrži dva sistema: heksagonalni i romboedarski. Za svaki kristalni sistem karakterističan je minimalni broj elemenata simetrije. Kristal se uvek može klasifikovati u triklinični sistem, ali je suština da se utvrdi najviša simetrija i u skladu sa time izvrši podela.

Tabela 2.8. Klasifikacija kristala prema dužini kristalografskih osa i veličini uglova između njih sa datim minimalnim brojem elemenata simetrije.

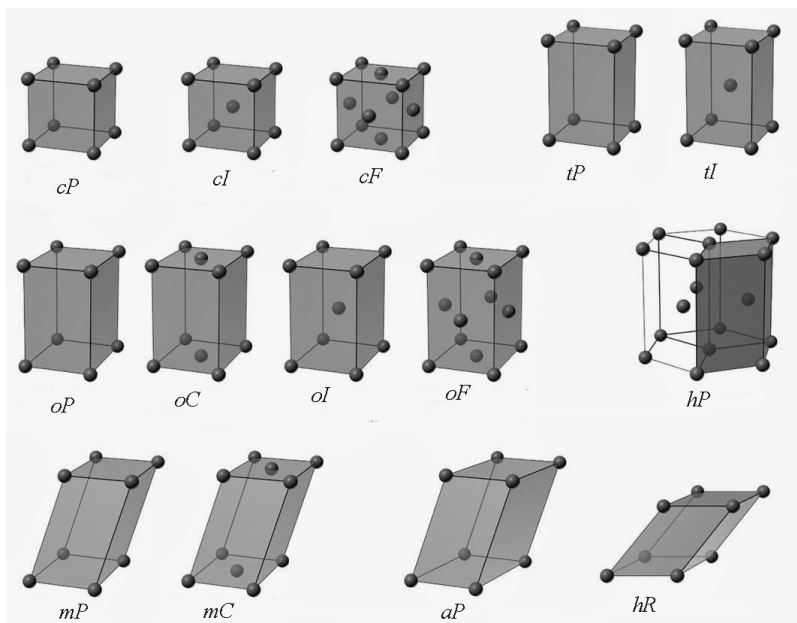
Sistem i oznaka	Ose i osni uglovi	Minimalni broj elemenata simetrije
Triklinični, a (anortični)	Tri ose različitih dužina koje nisu međusobno upravne $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	osa prvog reda
Monoklinični, m	Tri ose različitih dužina, jedan par osa nije upravan $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta > 90^\circ$	osa drugog reda ili ravan simetrije
Rombični, o (ortorombični)	Tri međusobno upravne ose različitih dužina $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tri ose drugog reda ili dve ravni simetrije u čijem preseku leži osa drugog reda
Tetragonalni, t	Tri međusobno upravne ose od kojih su dve jednake dužine $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	osa rotacije ili inverzije četvrtog reda
Romboedarski, r (trigonalni)	Tri ose jednake dužine sa jednakim uglovima koji su različiti od 90° $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	osa rotacije ili inverzije trećeg reda
Heksagonalni, h	Dve komplanarne ose jednake dužine pod uglom od 120° i treća osa koja je upravna na njih i različite dužine $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	osa rotacije ili inverzije šestog reda
Teseralni, c (kubni)	Tri međusobno upravne ose jednake dužine $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	četiri ose trećeg reda i tri ose drugog reda

Jedinična ćelija je zamišljeni paralelopiped koji sadrži bar jedan strukturni motiv. Slaganjem tih paralelopipeda u prostoru izgrađuje se čitava struktura. Drugim rečima, jedinična ćelija predstavlja najmanji mogući element zapremine koji ima potpunu simetriju cele strukture. Oblik i dimenzije jedinične ćelije određeni su uglovima između vektora translacije (u čijim pravcima se vrši translacija motiva) i dužinama tih vektora. Ove veličine određuju parametre jedinične ćelije: kristalografske ose a , b , c , koje se polapaju sa x -, y - i z -osama kristala, i uglovi γ (u ravni ab , nasuprot

c -ose), β (u ravni ac) i α (u ravni bc). Jedinične ćelije se takođe svrstavaju u sedam postojećih kristalnih sistema (tabela 2.8).

Položaj atoma se definiše frakcionim koordinatama atoma, koje predstavljaju odnos koordinate atoma i dužine odgovarajuće ose. Izračunavaju se kao $x = p/a$, $y = q/b$ i $z = r/c$, gde p , q , r predstavljaju koordinate atoma. Mogući raspon koordinata atoma je između 0 i 1. Frakcione koordinate definišu i položaje ekvivalentnih atoma u prostoru. U opštem slučaju, koordinate atoma su $x \pm k$, $y \pm l$, $z \pm m$, gde su k , l , $m = 0, 1, 2, \dots, \infty$.

Braveove rešetke nastaju kao rezultat kombinacije kristalnih sistema i mogućih translacija strukturnog motiva (slika 2.8). Najjednostavnije rešetke nazivaju se primitivne i označavaju se sa P , sa izuzetkom romboedarske koja se obeležava sa R . Kod ove vrste rešetke translacija se isključivo vrši za dužinu kristalografske ose, a tačke rešetke nalaze se na rogljevima jedinične ćelije. Svaka tačka na roglju istovremeno je tačka osam susednih jediničnih ćelija i svakoj P -rešetki, ukupno gledano, pripada samo jedna tačka.



Slika 2.8. Jedinične ćelije 14 Braveovih rešetki sa odgovarajućim oznakama kristalne familije (malo slovo) i Braveove rešetke (veliko slovo).

Rešetke kod kojih se translacija vrši za polovinu dužine jedne ili više osa su centrirane. One se mogu shvatiti kao kombinacija najmanje dve identične primitivne rešetke koje su pomerene jedna u odnosu na drugu. Zavisno od vektora translacije one

se mogu podeliti na pljosno ili površinski centrirane (F), bazno centrirane (C) i zapreminski centrirane (I).

Asimetrična jedinica se definiše kao elementarni deo prostora za koji važi da primenom operacija simetrije može u potpunosti upotpuniti prostor. Primenom operacija simetrije na asimetričnu jedinicu dobija se sadržaj jedinične ćelije, a slaganjem jediničnih ćelija u prostoru izgrađuje se kristalna struktura.

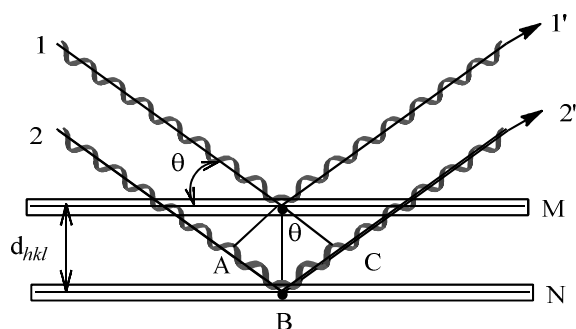
Kada elementi simetrije označeni kao elementi simetrije tačkaste grupe (centar simetrije, ravan simetrije, osa simetrije i osa inverzije) deluju na jedinične ćelije moguće su samo 32 kombinacije, koje se označavaju kao tačkaste grupe simetrije (tačkaste grupe). Zavrtnajska osa predstavlja kombinaciju rotacije i translacije paralelne sa osom, dok klizne ravni predstavljaju kombinaciju refleksije i translacije. Kombinacijom Bravaisovih rešetaka, tačkastih grupa, zavrtnajskih osa i kliznih ravni dobija se 230 kristalografskih prostornih grupa. Oznake prostornih grupa počinju simbolom Bravaisove rešetke nakon čega slede jedna, dve ili tri oznake prisutnih osa i ravni.

Kristalna rešetka se može opisati kao pravilan, beskonačan razmeštaj tačaka u prostoru u kome svaka pojedinačna tačka ima jednako okruženje. Ako se svakoj tački kristalne rešetke pridruži strukturni motiv, dobija se kristalna struktura. Kroz kristalnu rešetku mogu se postaviti različiti nizovi ekvidistantnih ravni između kojih je rastojanje jednako i naziva se međupljosno rastojanje (d). Ravni rešetke se obeležavaju Millerovim indeksima, koji su celi brojevi i definišu se kao recipročne vrednosti odsečaka tih ravni na kristalografskim osama i označavaju se sa hkl .

Osnovni uslov koji treba ispuniti da bi došlo do difrakcije elektromagnetnog zračenja pri rendgenskom zračenju, jeste da talasna dužina zračenja i dimenzija rešetke budu bliske. Ovaj uslov je zadovoljen, jer rendgenski zraci imaju talasnu dužinu oko 1 \AA , dok su međupljosna rastojanja reda veličine $1\text{--}10 \text{ \AA}$. Kada rendgenski zraci padnu na niz tačaka (atoma), oni postaju izvori sekundarnog zračenja i dolazi do rasipanja u svim pravcima, pri čemu se rasipanje odnosi na elektronski omotač. Između rasutih zraka dolazi do interakcije pri čemu se deo talasa pojačava, a deo slabi ili čak poništava.

Na slici 2.9 prikazani su snopovi rendgenskih zraka koji padaju na susedne ravni M i N . Da bi zraci $1'$ i $2'$ bili u istoj fazi, odnosno da bi došlo do konstruktivne interferencije, očigledno je da $22'$ zrak treba da pređe duži put od $11'$ zraka i to za

dužinu ABC. Razlika ovih puteva mora biti jednaka celom broju talasnih dužina, tj. $ABC = n\lambda$.



Slika 2.9. Grafički prikaz Bragovog zakona.

Pošto je $AB = BC = d \sin\theta$, izvodi se Bragov zakon ili Bragova jednačina:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{gde je } n = 1, 2, 3.. \quad (2.4)$$

Ukoliko je upadni ugao različit od Bragovog dolazi do destruktivne interferencije, zraci nisu u fazi i poništavaju se. Kod realnih kristala do ovoga dolazi kada upadni ugao odstupa od Bragovog za nekoliko desetih delova stepena. Na osnovu jednačine 4 može se zaključiti da za korišćeno rendgensko zračenje λ nastaje više difraktovanih zraka. Snopovi difraktovanih zraka su konusnog oblika, a vrh konusa se poklapa sa uzorkom.

Za sve eksperimentalne tehnike neophodan je izvor rendgenskog zračenja (najčešće monohromatsko), detektor difraktovanih zraka (film ili brojač) i uzorak (monokristalni ili polikristalni). Difrakciona slika uzorka sadrži informacije o strukturi jedinjenja koje se mogu dobiti indiciranjem difraktograma, koje podrazumeva određivanje Milerovih parametara i parametara jedinične ćelije.

Nakon određivanja faza jednog dela ili svih refleksija, izračunavaju se različite mape na kojima je približna struktura jedinjenja, a koordinate su približno tačne. Njih treba utaćniti i za to se koristi metoda najmanjih kvadrata. Naizmeničnom primenom ove metode i izračunavanjem mapa moguće je locirati sve atome i utaćniti njihove koordinate i termalne parametre. Kao opšti pokazatelji slaganja stvarnog i pretpostavljenog strukturnog modela koriste se različiti pokazatelji indeksi pouzdanosti: R-faktor (R) i težinski faktor (R_w).

Kao primarni rezultati određivanja kristalne strukture dobijaju se koordinate atoma i njihovi termalni parametri. Parametri pomeranja atoma se dobijaju kao

posledica vibracija atoma, najčešće usled promene temperature. Izotropni termalni parametri, B i U , su značajan pokazatelj tokom utičnjavanja kristalne strukture. B može da ima vrednosti između 1 i 10 \AA^2 . Vrednosti koje odstupaju od ovog opsega ukazuju na grešku u strukturnom modelu. Utačnjavanje izotropnih termalnih parametara podrazumeva da su vibracije izotropne, odnosno jednake u svim pravcima a atomi se prikazuju kao sfere. Međutim, vibracije atoma kod molekulskih jedinjenja su, po pravilu, anizotropne i mogu se prikazati kao elipsoidi. Nakon utičnjavanja strukture sa izotropnim parametrima, vrši se utičnjavanje anizotropnim parametrima B_{ij} i U_{ij} , kojih ima po šest.

Na osnovu koordinata atoma dobijaju se međuatomska rastojanja (dužine veza) i uglovi. Koordinate atoma su date u koordinatnom sistemu kristala, koje se radi jednostavnosti prevode u ortogonalne koordinate. Dobijena rastojanja i uglovi se porede sa literaturnim podacima. U tabeli 2.9 su date odabrane dužine veza i uglova u organskim jedinjenjima.

Tabela 2.9. Odabrane dužine veza (\AA) i uglova ($^\circ$) u organskim jedinjenjima. Brojke označavaju broj suseda posmatranog atoma.^{100,101}

VEZE			
jednostruke			
C–H	1,06–1,09	C4–O2	1,43
N–H	0,99–1,01	C2–C2	1,38
O–H	0,96	N3–N3	1,45
C4–C4	1,54	N3–O2	1,36
C4–C2	1,46	N2–N2	1,45
C4–N3	1,47	N2–O2	1,41
Dvostruke			
C3–C3	1,34	C2–O1	1,16
C3–N2	1,31	N3–O1	1,24
C3–O1	1,22	N2–N2	1,25
Trostruke			
C2–C2	1,20	N1–N1	1,10
C2–N1	1,16		
Aromatične			
C3–C3	1,40	C2–N2	1,34
Uglovi			
sp^3 hibridizacija		109,47	
sp^2 hibridizacija		120	
sp hibridizacija		180	

Na osnovu rezultata, mogu se dobiti torzioni uglovi, značajani geometrijski parametri koji opisuju konformaciju molekula, srednje ravni kroz grupu atoma, kao i ugao između dve ravni. Torzioni uglovi su značajni u analizi neplanarnih molekula, a srednje ravni u analizi jedinjenja koja sadrže aromatične, planarne prstenove.

Kristalna struktura, pored koordinata atoma podrazumeva i pakovanje strukturnih motiva u kristalnoj rešetki. Kod organskih molekula pakovanje zavisi od međumolekulskih sila (van der Valsove i vodonične veze). Dužina vodonične veze u kojoj je kiseonik donor iznosi 2,73 Å. Kada su veze jake i kratke, najčešće intramolekulskog tipa, mogu iznositi samo 2,3 Å. Maksimalno rastojanje dva atoma O za koje se može reći da grade vodoničnu vezu je 3,1 Å. Uobičajna dužina vodonične veze između N i O je oko 2,9 Å.

2.7. Uticaj rastvarača na UV-Vis apsorpcione spektre

Brzina i položaj hemijske reakcije, kao i položaj i intenzitet UV-Vis, NMR i FT-IR traka, u velikoj meri zavisi od prirode rastvarača. Razlog tome jeste različita solvatacija: reaktanata i proizvoda reakcije (u slučaju brzine hemijske reakcije), reaktanata i aktivacionih kompleksa (u slučaju hemijske ravnoteže) i molekula u osnovnom i pobuđenom stanju (u slučaju apsorpcije elektromagnetnog zračenja). Stepem različite solvatacije je posledica različitih intramolekulskih interakcija između rastvarača i rastvorene supstance.¹⁰²

Solvatohromizam predstavlja izraženu promenu položaja UV-Vis apsorpcionih traka promenom polarnosti rastvarača.^{103,104} Solvatohromni efekat može biti:

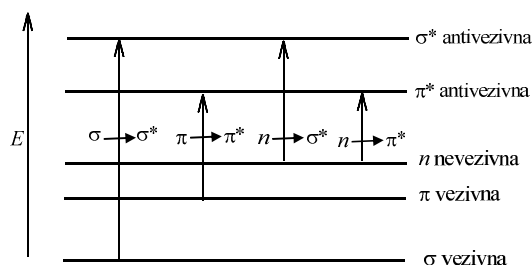
- hipsoromni (plavo pomeranje), sa porastom polarnosti rastvarača opada talasna dužina apsorpcionih maksimuma (negativni solvatohromizam)
- batohromni (crveno pomeranje), sa porastom polarnosti rastvarača raste talasna dužina apsorpcionih maksimuma (pozitivni solvatohromizam).

Uticaj rastvarača na UV-Vis spektre, koji je rezultat određenih elektronskih prelaza, zavisi prvenstveno od same hromofore i prirode prelaza. Mogući prelazi su (slika 2.10):

- $n \rightarrow \pi^*$ kada elektron iz slobodnog elektronskog para prelazi u manje stabilnu antivezivnu π^* orbitalu;
- $\pi \rightarrow \pi^*$ kada elektron prelazi iz stabilne π orbitale u nestabilnu π^* orbitalu;

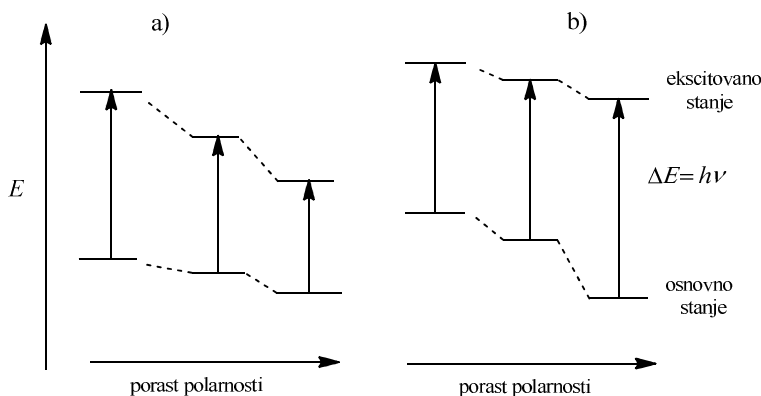
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ kada vezujući σ elektroni prelaze u manje stabilnu antivezivnu σ^* orbitalu.

Elektronski prelazi od posebnog značaja su $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ i apsorpcija uzrokovana transferom naelektrisanja.



Slika 2.10. Mogući elektronski prelazi.

Eksperimentalno je utvrđeno da molekuli kod kojih se znatno razlikuje raspored naelektrisanja (samim tim i dipolni moment) u osnovnom i pobuđenom elektronskom stanju pokazuju izražen solvatohromizam (slika 2.11).



Slika 2.11. Grafički prikaz uticaja rastvarača na energije elektronskih prelaza,

a) $\mu_g < \mu_e$, b) $\mu_g > \mu_e$.

Ukoliko se vrednost dipolnog momenta povećava prilikom ekscitacije ($\mu_g < \mu_e$), kao što je slučaj kod $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza, pobuđeno stanje je bolje solvatisano i na taj način bolje stabilisano u odnosu na osnovno stanje. Ova stabilizacija pobuđenog stanja će dovesti do batohromnog pomeranja povećanjem polarosti rastvarača, a veličina tog pomeraja zavisi od promene dipolnog momenta rastvorene supstance izazvane ekscitacijom, vrednosti dipolnog momenta rastvarača i od jačine interakcije između rastvorene supstance i rastvarača. Suprotno, ukoliko dipolni moment rastvorene

supstance opada pobuđivanjem, to će pobuđeno stanje biti manje stabilisano u odnosu na osnovno stanje ($\mu_g > \mu_e$), usled teže orijentacije molekula rastvarača. Povećanjem polarnosti rastvarača, energija osnovnog stanja je više stabilizovana od pobuđenog, rezultirajući hipsokromno pomeranje. Ovakav slučaj je najčešći kod $n \rightarrow \pi^*$ prelaza.¹⁰⁴

Uticao rastvarača na spektralna svojstva jedinjenja može se podeliti u dve kategorije: nespecifične i specifične interakcije između rastvorene supstance i rastvarača. Nespecifične interakcije obuhvataju elektrostatičke interakcije (jon/ion, dipol/dipol, jon/dipol) i polarizacione interakcije (jon/indukovani dipol, dipol/indukovani dipol, disperzne sile). Specifične interakcije obuhvataju vodonične veze kao donor elektronskog para/akceptor elektronskog para interakcije. Ove interakcije mogu da dovedu do značajnih promena u elektronskom rasporedu molekula. U prisustvu rastvarača donora vodonične veze, pozitivno polarizovani atom vodonika rastvarača interaguje sa slobodnim elektronskim parom baznog atoma rastvorene supstance i na taj način smanjuje energiju, ili osnovnog ili pobuđenog stanja. Prilikom eksitacije, ukoliko se elektronska gustina kreće od baznog atoma nasuprot formiranja vodonične veze, kao rezultat se javlja hipsokromno pomeranje. Veličina ovog pomeranja je utoliko veća, ukoliko je veća sposobnost rastvarača da formira vodonične veze. Obrnuto, ukoliko se elektronska gustina kreće ka baznom atomu prilikom ekscitacije pojavljuje se batohromno pomeranje.¹⁰⁴

2.7.1. Empirijski parametri polarnosti rastvarača^{102,104,105}

Smatra se da je polarnost rastvarača njegovo glavno svojstvo kojim rastvarač utiče na neku hemijsku reakciju. Međutim, ona se dugo izražavala samo preko njegovih fizičkih parametara, dielektrične konstante ili dipolnog momenta. Kako se pokazalo da sposobnost rastvarača da solvatiše prisutne molekule i jone ne zavisi samo od polarnosti rastvarača, već i od svih intermolekularnih interakcija, jedan makroskopski fizički parametar nije mogao da obuhvati sve te interakcije. Nemogućnost da se polarnost rastvarača izrazi pomoću neke fizičke konstante dovela je do potrebe za korišćenjem empirijskih skala rastvarača baziranih na dobro poznatim referentnim reakcijama osetljivim na rastvarače.

Primenom jednoparametarskih empirijskih skala rastvarača, pretpostavljeno je da su interakcije rastvarača sa bojom-indikatorom iste kao kod posmatranog jedinjenja.

Međutim u većini slučajeva, situacija je znatno kompleksnija. Da bi se prevazišao ovaj problem, uvedene su višeparametarske korelacione jednačine kod kojih se svaki parametar odnosi na određenu interakciju u ukupnoj solvataciji molekula.

2.7.1.1. Kamlet-Taft-ova skala polarnosti

Kamlet i Taft su 1976. godine razvili prvu višeparametarsku korelacionu jednačinu zasnovanu na linearnoj korelaciji solvatohromnih energija (LSER) u kojoj su uspešno razdvojene nespecifične interakcije (elektrostatički efekti-dipolarnost/polarizabilnost) i specifične interakcije (vodonične veze).¹⁰⁶ Primenjena na UV-Vis apsorpcione frekvence jednačina izgleda:

$$\nu_{max} = \nu_0 + a\alpha + b\beta + s\pi^* \quad (2.5)$$

Parametar π^* predstavlja polarnost/polarizabilnost i zasnovan je na pomeranjima apsorpcionih frekvenci $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza nekoliko referentnih jedinjenja.¹⁰⁷ Vrednosti π^* parametra su normalizovane tako da je π^* za cikloheksan 0, a za DMSO 1. Skala polarnosti π^* je napravljena tako da predstavlja nespecifične interakcije između rastvorene supstance i rastvarača, u odsustvu vodoničnih veza. Pri određivanju ove skale kao standardna jedinjenja korišćeni su nitroanilini. Parametar α predstavlja sposobnost rastvarača da bude donor protona u vodoničnoj vezi (HBD svojstvo), odnosno, uopšteno, kiselost.¹⁰⁸ Njegove vrednosti se kreću od 0 kod nepolarnih aprotičnih rastvarača (*n*-heksan) do 1 za metanol. Parametar β opisuje sposobnost rastvarača da bude akceptor protona u vodoničnoj vezi (HBA svojstvo), odnosno, uopšteno baznost.¹⁰⁹ Vrednosti se kreću od 0 (nepolarni aprotični rastvarači) do 1 kod triamid- heksametilfosforne kiseline. Korelacioni koeficijenti a , b i s odražavaju individualne doprinose solvatohromnih efekata na UV-Vis apsorpcione frekvence. Vrednost ν_0 predstavlja apsorpcionu frekvencu rastvorene supstance u referentnom sistemu. Vrednost ν_{max} predstavlja apsorpcionu frekvencu jedinjenja u određenom rastvaraču.

Iako Kamlet-Taft-ov pristup ima značajan uspeh u kvalitativnoj proceni efekata rastvarača na apsorpcione spektre, postoji nekoliko nedostataka ove metode. Prvi nedostatak je to što su dipolarnost i polarizabilnost predstavljene jednim, π^* parametrom, zbog čega ovaj pristup ima ograničenu primenu u proučavanju solvatohromnih svojstava nepolarnih supstanci. Korekcionni parametar polarizabilnosti

$d\delta$ uveden je kako bi se ovaj nedostatak prevazišao, i razlikuje alifatične ($\delta = 0$), halogenovene ($\delta = 0,5$) i aromatične ($\delta = 1$) rastvarače.¹⁰⁷ Međutim, uvođenje ovog parametra nije dalo zadovoljavajuće rezultate pošto ne omogućava razlikovanje efekata polarizabilnosti dva srodna rastvarača, npr. aromatičnih i halogenovanih ugljovodonika. Drugi nedostatak Kamlet-Taft-ovih parametara je što njihove vrednosti nisu dobijene na osnovu definisanog referentnog sistema, već usrednjavanjem rezultata merenja različitih referentnih jedinjenja.^{110,111}

2.7.1.2. Catalán-ova skala polarnosti

U novije vreme, Catalán i saradnici su uveli tri alternativne skale polarnosti: *SA*, *SB* i *SPP*, koje formalno odgovaraju Kamlet-Taft-ovim parametrima α , β i π^* .¹¹² Osnovna prednost Catalán-ovog koncepta jeste određivanje svakog solvatohromnog parametra rastvarača zasnovano na dobro definisanim hromofornim solvatohromnim jedinjenjima. 2004. godine Catalán i Hopf su pokazali da jedinjenje ttBP9 (3,20-di-*terc*-butil-2,2,21,21-tetrametil-5,7,9,11,13,15,17,19-dokozanonaen) osetljivo isključivo na polarizabilnost medijuma, a neosetljivo na kiselost, baznost i polarnost rastvarača i koristeći ga kao standard, razvili empirijsku skalu polarizabilnosti (*SP*).¹¹³ Međutim, ukazano je da *SPP* i *SP* skale nisu međusobno nezavisne i za kvantitativno opisivanje solvatohromnih efekata može se koristiti samo jedan od ova dva parametra. Zbog toga je uvedena dopunska skala polarnosti, *SdP*, koja opisuje dipolarnost rastvarača. Skala *SdP* je dobijena korišćenjem ttBP9 i 2-*N,N*-dimetilamino-nitrofluoren (DMANF) kao standardnih jedinjenja i njihovim međusobnim upoređivanjem.¹¹⁴ Na ovaj način razvijena je višeparametarska jednačina zasnovana na dve specifične (*SA* i *SB*) i dve nezavisne nespecifične skale polarnosti (*SP* i *SdP*).

$$v_{\max} = v_0 + bSA + cSB + dSP + eSdP \quad (2.6)$$

Koeficijenti b , c , d i e predstavljaju regresione koeficijente koji opisuju osetljivost apsorpcionih frekvenci na različite tipove interakcija između molekula rastvorene supstance i rastvarača. Ova jednačina predstavlja prvu uspešnu jednačinu u kojoj su specifične interakcije odvojene na dva nezavisna parametra: dipolarnost i polarizabilnost. Parametri rastvarača koji su korišćeni u ovom radu dati su u tabeli 2.10.

Tabela 2.10. Kamlet-Taft-ovi¹¹⁵ i Catalán-ovi¹¹⁴ parametri rastvarača.

Broj	Rastvarač	Kamlet-Taft			Catalán			
		π^*	β	α	SP	SdP	SB	SA
1	Etilen-glikol	0,92	0,52	0,9	0,777	0,91	0,534	0,717
2	Metanol	0,6	0,66	0,98	0,608	0,904	0,545	0,605
3	Etanol	0,54	0,75	0,86	0,633	0,783	0,658	0,4
4	1-Propanol	0,52	0,90	0,84	0,658	0,748	0,782	0,367
5	2-Propanol	0,48	0,84	0,76	0,633	0,808	0,83	0,283
6	1-Butanol	0,47	0,84	0,84	0,674	0,655	0,809	0,341
7	1-Pentanol	0,4	0,86	0,84	0,687	0,587	0,86	0,319
8	Acetonitril	0,75	0,40	0,19	0,645	0,974	0,286	0,044
9	DMSO	1	0,76	0	0,83	1	0,647	0,072
10	DMF	0,88	0,69	0	0,759	0,977	0,613	0,031
11	DMA	0,88	0,76	0	0,763	0,987	0,65	0,028
12	Aceton	0,71	0,43	0,08	0,651	0,907	0,475	0
13	Hloroform	0,58	0,10	0,20	0,783	0,614	0,071	0,047
14	Etil-acetat	0,55	0,45	0	0,656	0,603	0,542	0
15	Metil-acetat	0,6	0,42	0	0,645	0,637	0,527	0
16	Tetrahidrofuran	0,58	0,55	0	0,714	0,634	0,591	0
17	Sirćetna kiselina	0,64	0,45	1,12	0,651	0,676	0,39	0,689
18	Diizopropil-etar	0,27	0,49	0	0,625	0,324	0,657	0
19	1,4-Dioksan	0,55	0,37	0	0,737	0,312	0,444	0
20	Piridin	0,87	0,64	0	0,842	0,761	0,581	0,033
21	Formamid	0,97	0,48	0,71	0,814	1,006	0,414	0,549
22	Dihlormetan	0,81	0,1	0,13	0,761	0,769	0,178	0,04
23	Dietil-etar	0,27	0,47	0	0,617	0,385	0,562	0
24	Voda	1,09	0,47	1,17	0,681	0,997	0,025	1,062

2.8. Linearne zavisnosti slobodnih energija

Uticaj molekulske strukture na reaktivnost najjednostavnije se može posmatrati kao uticaj strukture na raspodelu elektronske gustine u molekulu, kako u osnovnom stanju, tako i u toku reakcije. Raspodela elektronskog naelektrisanja u molekulu može biti posledica delovanja tri efekta: polarnog (induktivni efekat i efekat polja),

rezonancionog i sternog efekta. Pri određivanju kvantitativnog odnosa strukture i reaktivnosti organskih molekula, veoma je bitan elektronski uticaj supstituenata na brzinu i tok reakcije, odnosno položaj ravnoteže kod povratnih reakcija.

Hammett je 1937. godine pretpostavio da se efekti supstituenata mogu odrediti proučavanjem reakcije funkcionalnih grupa u *meta*- i *para*-položaju u odnosu na reakcioni centar. Kao model reakcija uzeta je disocijacija benzojeve kiseline u vodi na 25 °C.¹¹⁶ Kvantitativna mera elektronskih efekata supstituenata je predstavljena razlikom pK_a vrednosti nesupstituisane i supstituisane benzojeve kiseline odnosno konstantom supstituenta, σ na sledeći način:

$$\sigma_x = \log K - \log K_0 = -pK_a + (pK_a)_0 = \log \frac{K}{K_0} \quad (2.7)$$

gde je K konstanta ravnoteže supstituisane benzojeve kiseline, a K_0 konstanta ravnoteže nesupstituisane kiseline. Elektronski efekat supstituenta se posmatra u odnosu na vodonik u *meta*- ili *para*-položaju benzenovog jezgra i tada je reč o σ_m i σ_p parametrima i nezavisni su od prirode reakcije.

Tabela 2.11. pK_a vrednosti nekih benzojevih kiselina (H_2O , 25 °C).

Supstituent	pK_a (<i>meta</i>)	pK_a (<i>para</i>)	σ_m	σ_p
H	4,21	4,21	0	0
NO ₂	3,50	3,43	0,71	0,78
CH ₃	4,28	4,38	-0,07	-0,17

Supstituenti koji privlače elektrone, kao NO₂ grupa, povećavaju konstantu ravnoteže K stabilizujući karboksilatni-anjon, a σ konstanta ima pozitivnu vrednost (tabela 2.11). Elektron-donorske grupe, kao CH₃ grupa, smanjuju konstantu ravnoteže, a njihove σ vrednosti su negativne. Sličan uticaj supstituenti imaju i na brzinu hemijske reakcije, npr. alkalne hidrolize etil estara benzojevih kiselina. Hammet-ova jednačina koja se odnosi na brzinu hemijske reakcije je data izrazom:

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma \quad (2.8)$$

u kojoj je k konstanta brzine reakcije funkcionalne grupe u bočnom nizu *meta*- ili *para*-supstituisanih derivata benzena, a k_0 konstanta brzine nesupstituisanog jedinjenja za istu

reakciju. Hammett-ova jednačina predstavlja linearnu zavisnost slobodnih energija (LFER).

Parametar ρ se naziva reakciona konstanta i predstavlja osetljivost reakcije ili ravnoteže na elektronske efekte supstituenata u poređenju sa osetljivošću disocijacije benzoeve kiseline u vodi na 25 °C ($\rho = 1$). Velike vrednosti ove konstante ukazuju na veliki uticaj supstituenata, odnosno veliku promenu naboja na centralnom atomu funkcionalne grupe. U slučajevima kada u prelaznom stanju dolazi do povećanja negativnog naboja na tom atomu, ρ će biti veće od nule, ovakve reakcije će biti ubrzane elektron-akceptorskim supstituentima, a usporene elektron-donorskim supstituentima. Kod reakcija kod kojih se javlja pozitivno naelektrisanje u prelaznom stanju, reakciona konstanta će imati negativnu vrednost i reakcija će biti ubrzana elektron-donorskim supstituentima, a usporena elektron-akceptorskim supstituentima.¹¹⁷

U izvesnim slučajevima nije moguće u potpunosti primeniti Hammett-ovu jednačinu. To je najčešće slučaj kod onih jedinjenja kod kojih postoji rezonantna interakcija između supstituenata i reakcionog centra, što podrazumeva uvođenje nukleofilne i elektrofilne konstante supstituenata.¹¹⁸ Nukleofilne konstante (σ^-) se koriste u slučajevima interakcije funkcionalne grupe koja daje elektrone i supstituenta koje ih rezonanciono povlače. Obrnuta situacija, u interakcijama u kojima supstituenti rezonanciono odaju elektrone mogu direktno da konjuguju sa reakcionim centrom koji prima elektrone, bilo na samom jezgri, bilo na bočnom nizu mogu se opisati elektrofilnim konstantama supstituenata (σ^+).¹¹⁹ Razlika između konstanti σ i σ^+ su velike kada je u *para*-položaju grupa sa +R efektom kao što je OCH₃, koja lako stupa u rezonancionu interakciju sa electron-deficitarnim centrom. Razlika između konstanti σ i σ^+ su neznatne ili jednake nuli ako je grupa u *para*-položaju sa -R efektom, tj. ako privlači elektrone, jer u tom slučaju nije moguća interakcija kao u prethodnom slučaju. Korišćenje σ^+ i σ^- konstanti supstituenata omogućuje širu primenu Hammett-ove jednačine i često ukazuje na prirodu prelaznog stanja kod pojedinih reakcija. Potreba korišćenja σ^+ i σ^- vrednosti ukazuje na proširenu delokalizaciju elektrona. Hamett-ovi parametri supstituenata korišćeni u ovom radu su dati u tabeli 2.12.

Tabela 2.12. Vrednosti Hammett-ovih parametara supstituenata.^{119,120}

Supstituent	σ_p	σ_p^+
OH	-0,37	-0,92
OMe	-0,27	-0,78
Me	-0,17	-0,31
H	0	0
Cl	0,23	0,11
Br	0,23	0,15
COCH ₃	0,5	0,5
COOH	0,45	0,42
CN	0,66	0,66
NO ₂	0,78	0,79

Primena Hammett-ove jednačine je široka. Koristi se za izračunavanje nepoznatih konstanti ravnoteže i konstanti brzine hemijske reakcije. Daleko važnija primena jeste u proučavanju prirode prelaznih stanja, odnosno mehanizama hemijskih reakcija. Hammett-ova jednačina se može koristiti za korelisanje različitih fizičkih svojstava, među kojima spektroskopski podaci predstavljaju najznačajniju i najdostupniju grupu. Mogu se korelisati FT-IR, UV-Vis i NMR podaci.^{117,121} Primenjena na apsorpcione frekvence Hammett-ova jednačina data izrazom:

$$v_{max} = v_0 + \rho \cdot \sigma \quad (2.9)$$

gde je ρ konstanta proporcionalnosti koja reflektuje osetljivost v_{max} na elektronske efekte supstituenata, v_0 predstavlja frekvencu nesupstituisanog člana serije, a σ odgovarajuću konstantu supstituenta.

U ¹H i ¹³C NMR spektroskopiji korelisanjem efekata supstituenata kod aromatičnih i heteroaromatičnih jedinjenja, koriste se jednoparametarske jednačine (engl. mono substituent parameter equation, MSP) i dvoparametarske jednačine (engl. dual substituent parameter equation, DSP), koje su prilagođene korelaciji hemijskih pomaka.¹²¹

Kao jednoparametarska jednačina koristi se jednostavna Hammett-ova jednačina¹¹⁶:

$$SCS(N) = \rho \sigma + h \quad (2.10)$$

gde je: SCS (N) - korelisani hemijski pomak, a h odsečak. SCS (substituent chemical shift) je hemijsko pomeranje posmatranog atoma ugljenika izazvano prisutnim

supstituentom, i to je zapravo relativna vrednost hemijskog pomeranja određenog atoma u odnosu na nesupstituisano jedinjenje.

Kao dvoparametarska jednačina koristi se proširena Hammett-ova jednačina, koju su predložili Taft i Lewis, i koja podrazumeva odvojeno posmatranje induktivnog i rezonacionog elektronskog efekta¹²²:

$$SCS(N) = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R + h \quad (2.11)$$

gde je $SCS(N)$ - korelisani hemijski pomak, σ_I induktivna konstanta, σ_R rezonanciona konstanta, ρ_I i ρ_R predstavljaju relativne udele induktivnog, odnosno rezonacionog efekta i h je odsečak.

Dvoparametarska jednačina koja odvojeno razmatra efekat polja i rezonacioni efekat je Swain-Lupton-ova jednačina^{123,124}:

$$SCS(N) = fF + rR + h \quad (2.12)$$

gde je $SCS(N)$ - korelisani hemijski pomak, F konstanta polja, R rezonanciona konstanta, f i r predstavljaju relativne udele efekta polja, odnosno rezonacionog efekta i h je odsečak. Parametri supstituenata korišćenih u proširenoj Hammett-ovoj i Swain-Lupton-ovoj jednačini dati su u tabeli 2.13.

Tabela 2.13. Vrednosti različitih parametara supstituenata.

Supstituent	σ_R	σ_I	R	F
OH	-0,62	0,29	-0,7	0,33
OMe	-0,58	0,27	-0,56	0,29
Me	-0,16	-0,04	-0,18	0,01
H	0	0	0	0,03
Cl	-0,25	0,47	-0,19	0,42
Br	-0,25	0,5	-0,3	0,45
COCH ₃	0,2	0,29	0,17	0,33
COOH	0,11	0,39	0,11	0,34
CN	0,08	0,53	0,15	0,51
NO ₂	0,1	0,76	0,13	0,65

2.9. Elektrohemijske metode u ispitivanju organskih molekula

Osnovu elektrohemije čine hemijske reakcije u kojima je aktivan učesnik elektron kao osnovna čestica elektriciteta i električne struje. Interakcijom elektrona sa molekulima ili jonima dolazi do redukcije ukoliko supstanca prima elektron ili oksidacije ukoliko ga odaje. Elektroodna reakcija se uvek odigrava na graničnoj površini elektroda-elektrolit.¹²⁵

Osnovni element elektrohemijuskog sistema je elektrohemijuska ćelija koja sadrži najmanje dve elektrode (katodu i anodu) i rastvor elektrolita. Na katodi se odigrava elektoredukcija, a na anodi elektrooksidacija. Rastvor elektrolita služi kao nosilac supstance koja reaguje, ali i kao prenosilac električne energije u delu električnog kola koje čini ćelija.¹²⁵ Elektroanalitičke metode se uopšteno dele na faradejske i nefaradejske. Kod faradejskih metoda dolazi do direktne razmene elektrona između elektroaktivne vrste i radne elektrode, a naziv faradejske potiče od toga što kroz elektrolitičku ćeliju protiče struja (faradejska struja) određenog intenziteta kao posledica oksidacije ili redukcije analita. Kod nefaradejskih metoda, prema pravilu, nema direktne razmene elektrona između elektroaktivne vrste i indikatorske elektrode.

2.9.1. Voltometrija

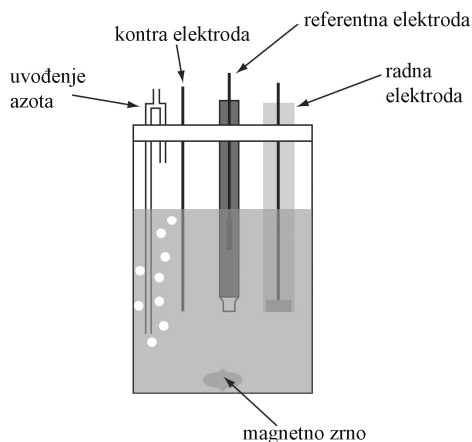
Voltometrija je faradejska elektroanalitička metoda koji se zasniva na promeni potencijala stacionarne radne elektrode u toku vremena sa promenom i merenjem struje kao posledice oksido-redukcionih procesa u elektrohemijuskim ćelijama. Ona obuhvata sve metode u kojima se koriste stacionarne ili fiksne radne elektrode kao što su npr. kapljuća živina elektroda (engl. hanging mercury drop electrode, HMDE), elektroda prevučena tankim filmom žive (engl. thin mercury film electrode, TMFE), elektroda od staklastog ugljenika (engl. glassy carbon electrode, GCE), elektroda od ugljenične paste (engl. carbon paste electrode, CPE), elektroda od zlata, elektroda od platine, elektroda od srebra itd.¹²⁶

U voltometriji se promenljivi potencijal, koji se naziva ekscitacijski signal, dovodi na radnu elektrodu. Ekscitacijski signal stvara odgovor struje (faradejske) koja protiče kroz ćeliju na radnoj elektrodi.¹²⁷ Struja koja teče kroz radnu elektrodu se sastoji iz dve komponente: faradejske struje i nefaradejske (kapacitivne ili kondezatorske struje) koja nastaje usled pražnjenja elektrohemijuskog dvostrukog sloja na površini radne elektrode jer se radna elektroda ponaša kao kondenzator.¹²⁷ Jednu ploču tog kondenzatora čini naelektrisanje na površini radne elektrode, a drugu suprotno naelektrisani joni ili dipoli rastvarača neposredno uz samu elektrodu. Ovo predstavlja električni ili elektrohemijuski dvojni sloj.¹²⁵

Voltometrija se može podeliti u više različitih tehnika u zavisnosti na koji način se zadaje potencijal radnoj elektrodi.¹²⁷

- Voltometrija sa linearnom promenom potencijala;
- Cilikčna voltometrija;
- Voltometrija sa taloženjem i rastvaranjem (engl. stripping voltammetry);
- Diferencijalna pulsna voltometrija i normalna pulsna voltometrija;
- Voltometrija sa pravougaonim impulsima (SWV engl. square wave voltammetry).

Voltometrijski sistem sastoji se od tri elektrode uronjene u rastvor analita i osnovnog elektrolita koji ne reaguje (slika 2.12). Radna elektroda je elektroda na kojoj se ispituje željena pojava.¹²⁵ Na njoj se potencijal održava na određenoj poznatoj vrednosti ili se kao u voltometriji sa linearnom promenom potencijala menja sa vremenom.¹²⁷ Elektroda je male površine čime se povećava njena sklonost ka polarizaciji. Često je napravljena od inertnih plemenitih metala (zlato, platina) ili staklastog ugljenika i pirolitičkog grafita.¹²⁷



Slika 2.12. Prikaz voltometrijske ćelije.

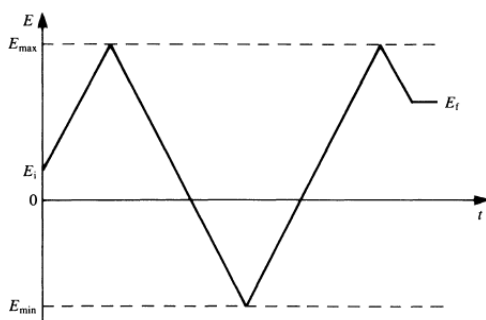
Druga elektroda je referentna elektroda čiji je potencijal poznat i stabilan.¹²⁷ Referentna elektroda se u ćeliju uvodi preko Luginove kapilare. Vrh elektrode treba da se postavi na što je moguće kraće rastojanje od radne elektrode kako bi otpornost elektrolita između elektrode i vrha kapilare mogla da se svede na zanemarljivu vrednost, s obzirom na to da kada teče struja dolazi do pada potencijala na tom rastojanju koji se sabira sa potencijalom elektrode, te mereni potencijal ne odgovara vrednosti elektrodnog potencijala koji se želi meriti ili nametnuti elektrodi. Referentna elektroda

treba da se odvoji od rastvora koji se nalazi u ćeliju pomoću elektrolitičkog mosta, da elektrolit iz ćelije ne bi prodirao u elektrolit referentne elektrode i obrnuto.¹²⁵

Treća elektroda je kontra elektroda (pomoćna elektroda) koja je često žica od platine ili zlata i omogućava tok struje od izvora kroz rastvor do radne elektrode.¹²⁵ Kontra elektroda se stavlja na veću ili manju udaljenost od radne elektrode. Na slici 2.12 prikazan je voltametrijska ćelija.

2.9.1.1. Ciklična voltametrija

Ciklična voltametrija predstavlja metodu koja se široko koristi za sagledavanje elektrohemijškog sistema u celini, svih procesa koji se u njemu odigravaju u širokom opsegu potencijala. To se postiže jednostrukim korišćenjem ili višestrukim ponavljanjem trougaonog pulsa potencijala. Snimanje cikličnih voltamograma se sastoji od reverzne promene potencijala od vrednosti E_1 do vrednosti E_2 , pa ponovo do vrednosti E_1 odgovarajućom brzinom skeniranja (slika 2.13).



Slika 2.13. Promena potencijala sa vremenom kod ciklične voltametrije, E_i početni potencijal, E_f krajnji potencijal, E_{min} najmanji potencijal, E_{max} najveći potencijal.¹²⁶

Kada se dostigne potencijal na kome određeni proces može da se odigrava primetnom brzinom, struja počinje naglo (eksponencijalno) da raste. Sa nastupanjem difuzione polarizacije dolazi do usporavanja tog procesa, da bi se dostigao maksimum posle koga struja za taj proces opada na nulu, ali registrovana struja zadržava neku minimalnu vrednost (određenu kapacitetom elektrohemijškog dvosloja koji se puni usled stalne promene potencijala) ukoliko se nije dostigao potencijal započinjanja sledećeg procesa.¹²⁵

Za proces oksidacije obično se polazi od elektrodnog potencijala na kome nema oksidacije i u toku snimanja elektrodni potencijal se menja ka pozitivnijim vrednostima. Obrnuto, za proces redukcije polazi se od elektrodnog potencijala na kome nema redukcije i elektrodni potencijal se menja ka negativnijim vrednostima.

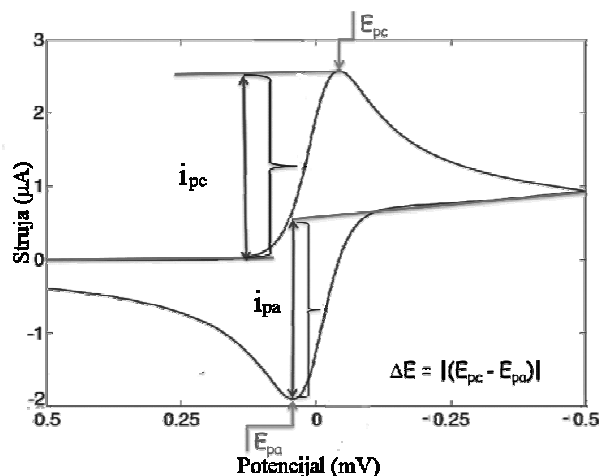
Elektrodni potencijal u određenom trenutku ima vrednost:

$$E(t) = E_i + vt \quad (2.13)$$

Nakon postizanja konačne vrednosti elektrodnog potencijala koja se za primer oksidacije postavlja obično na vrednost nešto manju od potencijala oksidacije rastvarača ili osnovnog elektrolita, elektrodni potencijal se vraća na početnu vrednost, a elektrodni potencijal u određenom trenutku ima vrednost:

$$E(t) = E_i - vt \quad (2.14)$$

Prilikom povratka potencijala redukuje se deo vrste koja je oksidovana u direktnom sweepu. Brzina promene potencijala v , brzina polarizacije ili brzina skeniranja kreće se u najvećem broju slučajeva u intervalu od $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ do $1,0 \text{ V s}^{-1}$. Tipičan ciklični voltamogram za reverzibilni proces dat je na slici 2.14.

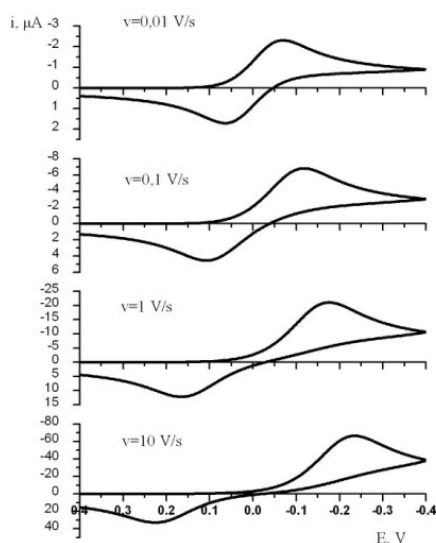


Slika 2.14. Izgled cikličnog voltamograma reverzibilnog procesa.

Svaki proces karakterišu potencijal vrha maksimuma struje i strujni vrh na voltamogramu. Za ciklične voltamograme tj. za mnoge reakcije koje se ispituju cikličnom voltametrijom karakteristična je veća ili manja naspramnost pikova. U tome se razlikuju povratni (reverzibilni) i nepovratni (ireverzibilni) procesi.¹²⁵

Povratnim (Nernstovskim) procesom smatra se proces koji ima dovoljnu vrednost konstante brzine da se za korišćenu brzinu promene potencijala (engl. sweep rate) na svakom postignutom potencijalu uspostavi ravnoteža između reaktanta i produkta u prielektrodnom sloju čija je koncentracija određena isključivo difuzijom. U takvom slučaju je rastojanje između anodnog i katodnog vrha određeno isključivo brojem elektrona razmenjenih u svakom pojedinačnom koraku elektrohemijske reakcije.¹²⁵ Struja pika zavisi od: koncentracije elektroaktivne vrste, difuzionog koeficijenta, broja izmenjenih elektrona, veličine površine elektrode i brzine promene potencijala.

Kada je brzina prenosa elektrona nedovoljna da omogući površinsku ravnotežu i oblik cikličnih voltamograma se menja i zavisi od brzine polarizacije. Pri nižim vrednostima brzine polarizacije prenos elektrona je brži od masenog transporta elektroaktivne vrste što se manifestuje dobijanjem cikličnog voltamograma kao za reverzibilni proces. Međutim, sa porastom brzine polarizacije raste i brzina masenog transporta tako da ove dve veličine postaju uporedive i dolazi do remećenja ravnoteže na površini elektrode. Najvidljiviji efekat ovakvog ireverzibilnog ponašanja je povećanje razlike potencijala katodnog i anodnog pika sa povećanjem brzine polarizacije (slika 2.15).¹²⁵

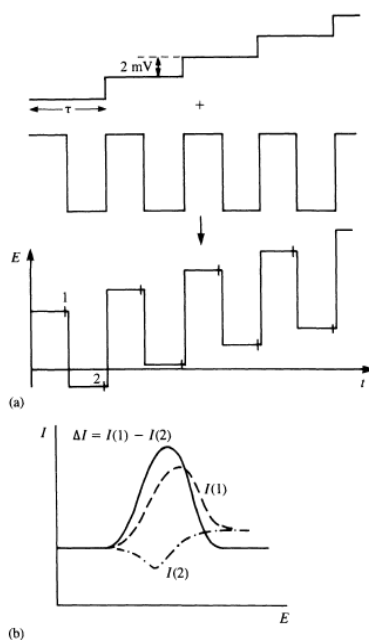


Slika 2.15. Ciklični voltamogrami ireverzibilnog procesa za različite brzine promene potencijala.¹²⁵

Moguće je da se isti elektrodni proces pri nižim brzinama promene potencijala ponaša kao reverzibilni, a da pri većim brzinama postaje ireverzibilan. Između ta dva slučaja postoji oblast u kojoj se elektrohemijski proces odvija kao kvazireverzibilan. Kvazireverzibilni proces se pojavljuje kada postoji ograničenje u brzini prenosa naelektrisanja. Najsigurnija identifikacija ireverzibilnog procesa je odsustvo reverzibilnog pika na cikličnom voltamogramu.

2.9.1.2. Voltometrija sa pravougaonim impulsima

Metoda poznata pod imenom voltometrija sa pravougaonim impulsima je u literaturi obično opisana na primeru kapljuce živine elektrode¹²⁶. Celokupan postupak merenja odigrava na jednoj živinoj kapi sa relativno velikom amplitudom $\Delta E_A = 50 \text{ mV}$ i sa brзом promenom potencijala. Trajanje potencijalnog stepena je identično sa dužinom trajanja pulsa pravougaonog talasa i iznosi 5–10 ms tj. na svaki stepen potencijala dodata je samo jedna oscilacija potencijala pravougaonog talasa sa relativnom velikom amplitudom (slika 2.16).¹²⁶ Razlika između izmerenih vrednosti struja u tačkama 1 i 2 (za vrlo kratka vremena merenja) prikazuje se u zavisnosti od potencijala i dobija se kriva struja-potencijal.



Slika 2.16. Voltometrija sa pravougaonim impulsima: a) Shema promene potencijala;

b) Zavisnost struja-potencijal: $E_{st} \sim 2 \text{ mV}$; $t_{min} = 2 \text{ ms}$.¹²⁶

Voltometrija sa pravougaonim impulsima se vrlo uspešno primenjuje na radnim elektrodama od zlata, platine, staklastog ugljenika i sl. tokom elektrohemijskog ispitivanja različitih lekova, pesticida, boja i drugih organskih molekula prirodnog i sintetičkog porekla.

2.10. Elektrohemijska oksidacija boja

Otpadne vode različitih industrija sadrže značajne količine sintetskih organskih boja i predstavljaju izvor značajnog zagađenja životne sredine. S obzirom da većina tradicionalnih postrojenja ne mogu da razgrade većinu ovih zagađivača, javila se potreba za razvojem efikasnih metoda dekontaminacije otpadnih voda. Metode koje se koriste za uklanjanje organskih boja iz otpadnih voda mogu biti fizičko-hemijske, hemijske, mikrobiološke, enzimske i elektrohemijske. U prethodnih deset godina elektrohemijske metode su se nametnule kao značajne u prečišćavanju otpadnih voda. Elektrohemijske metode mogu biti elektrokoagulacija, elektrohemijska redukcija i elektrohemijska oksidacija, fotokatalizovane elektrohemijske metode, kao i njihova kombinacija.^{128,129}

Elektrohemijska oksidacija organskih zagađivača u vodenim rastvorima može se vršiti direktnom ili indirektnom anodnom oksidacijom. Priroda materijala od kojeg je napravljena elektroda utiče na selektivnost i efikasnost same oksidacije, a prenos mase postaje značajan proces, često značajniji od brzine oksidacije. Koriste se različiti anodni materijali za oksidaciju organskih molekula i podeljeni su u dve grupe prema ponašanju u direktnim elektrolitičkim procesima. Anode koje oksiduju organske molekule pod blagim uslovim nazivaju se aktivne elektrode, dok neaktivne anode podrazumevaju agresivnije uslove pod kojima se organski molekuli lako mineralizuju.¹³⁰ Za obe vrste elektroda, prva reakcija (2.15) podrazumeva oksidaciju molekula vode na površini elektrode koja vodi do stvaranja adsorbovanih hidroksilnih radikala:^{131,132}



Elektrohemijska i hemijska reaktivnost adsorbovanih hidroksilnih radikala zavisi od vrste materijala od koje je elektroda napravljena. Aktivne elektrode se karakterišu snažnom interakcijom između elektrode (M) i hidroksilnog radikala ($\cdot OH$). Adsorbovani radikal može da formira oksid (MO) sa anodom:



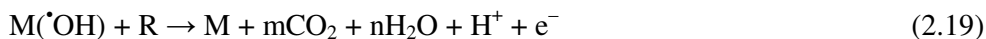
Redukcioni par MO/M učestvuje u selektivnoj oksidaciji organskih molekula (R), bez njihovog potpunog sagorevanja (jednačina 2.17).



Sporedna reakcija je stvaranje kiseonika (jednačina 2.18), kao rezultat hemijske razgradnje oksida (MO), koja se dešava uporedo sa reakcijom datom jednačinom 2.17.



Neaktivne elektrode se karakterišu slabom interakcijom između hidroksilnog radikala i površine elektrode. U ovom slučaju, oksidacija organskih molekula se odvija posredstvom hidroksilnog radikala (jednačina 2.19) i može da dovede do potpune mineralizacije organskih molekula.



Ova reakcija se odvija paralelno sa sporednom reakcijom hidroksilnih radikala u kojoj nastaje kiseonik:



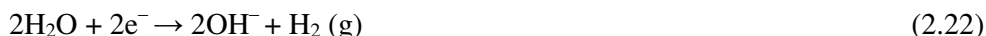
Treba naglasiti da neaktivna elektroda ne učestvuje u anodnim reakcijama i ne obezbeđuje katalitička mesta za adsorpciju organskih jedinjenja ili njihovih proizvoda reakcije.¹³¹

Indirektna oksidacija se zasniva na homogenoj reakciji između oksidujuće vrste koja se formira na anodi i organskog molekula.^{129,133} Mogu se koristiti različite oksidativne vrste (Fentonov reagens, ozon).¹³⁴ Najčešće se u rastvor kao elektrolit dodaje 50–80 g dm⁻³ natrijum-hlorida ili natrijum-sulfata.¹²⁹ S obzirom da pri bojenju disperznim bojama nije potrebno dodavati so u toku samog procesa, pre elektrohemijskog tretmana potrebno je dodati elektrolit u otpadnu vodu, najčešće natrijum-hlorid. Tokom elektrolize, u zavisnosti od uslova, na anodi se stvaraju jaka oksidaciona sredstva - hlor, hipohlorasta kiselina ili hipohlorit-jon.

U procesu elektrohemijske sinteze hipohlorita, prvo se odvija direktna oksidacija hlorida do solvatisanog hlora na anodi:^{128,129}

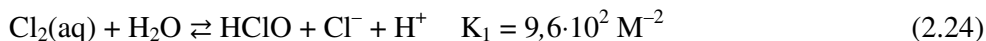


dok na katodi dolazi do redukcije vode:



Ukoliko je koncentracija hlora veća od njegove rastvorljivosti dolazi da stvaranja mehurića gasa. Dobijeni hlor u rastvoru može da reaguje sa hloridnim jonima i

tom prilikom se stvaraju trihloridni joni (2.23) ili može da se brzo da hidrolizuje do hipohloraste kiseline i hloridnog jona (2.24)^{129,135}:



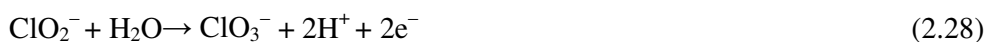
U rastvoru dobijena kiselina je u ravnoteži sa ClO^- jonima:



U zavisnosti od pH vrednosti, u rastvoru postoje različite vrste jedinjenja hlora. Na pH ~ 4 u rastvoru postoji mala količina Cl_3^- , dok je na pH ~ 3 dominantna vrsta $\text{Cl}_2(\text{aq})$. Na višim pH vrednostima (pH > 6), hipohlorasta kiselina može da disosuje i na taj način formira hipohlorit- i H^+ -jon. Smeša ovih jedinjenja obično se naziva „aktivni hlor”.^{129,135} S obzirom da se elektroliza najčešće dešava u baznoj sredini, mineralizacija boja se pripisuje hemijskoj reakciji sa ClO^- :



Koncentracija ClO^- može biti ograničena usled anodne reakcije ovih jona do ClO_2^- jona (2.27) i dalje oksidacije do ClO_3^- (2.28) i ClO_4^- (2.29):



Koncentracija ClO^- se, takođe, može smanjivati redukcijom do Cl^- na katodi (2.30) ili reakcijama u rastvoru (2.31–2.33):



Brzine elektrodnih reakcija datih jednačinama 2.21 i 2.27–2.30 zavise od elektrokatalitičke aktivnosti anode, koncentracije hloridnih jona, katjona upotrebljene soli, brzine mešanja, temperature i jačine struje. Suprotno tome, homogena hemijska reakcija 2.26 zavisi od brzine difuzije organskog molekula do rastvora, temperature i pH rastvora, dok su sporedne reakcije (2.31–2.33) znatno ubrzane povišenjem temperature.^{128,129}

Reakcije organskih jedinjenja sa hipohlorastom kiselinom podrazumevaju oksidaciju, adiciju i elektrofilnu supstituciju, ali sa kinetičkog stanovišta, obično je

samo elektrofilna supstitucija značajna. Reaktivnost hipohloraste kiseline ograničena je na određene funkcionalne grupe kao što su amini, redukovani sumporni delovi molekula i aktivirani aromatični prstenovi.¹³⁶

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Materijali

Hemikalije korišćene za sintezu arilazo piridonskih boja su:

- etil-acetoacetat, $\geq 97\%$, Acros Organics
- cijanoacetamid, $\geq 98\%$, Fluka
- etil-cijanoacetat, $> 98\%$, Sigma-Aldrich
- kalijum-hidroksid, $> 98\%$, Sigma-Aldrich
- hlorovodonična kiselina, p.a., Merck
- etilamin, $> 70,0\%$, Fluka
- etanol, $> 99,5\%$, Hemos
- etanolamin, $> 97\%$, Cewe
- natrijum-nitrit, $> 98\%$, Acros Organics
- *p*-anizidin, $> 98\%$, Fluka
- *m*-anizidin, $> 98\%$, Fluka
- *o*-anizidin, $> 98\%$, Fluka
- 4-nitroanilin, $> 98\%$, Fluka
- 3-nitroanilin, $> 98\%$, Fluka
- 2-nitroanilin, $> 98\%$, Fluka
- 4-hloranilin, $> 97\%$, Fluka
- 3-hloranilin, $> 97\%$, Fluka
- 2-hloranilin, $> 97\%$, Fluka
- anilin, $> 98\%$, Fluka
- *p*-aminofenol, $> 97\%$, Fluka
- 4-aminoacetofenon, $> 97\%$, Fluka
- *p*-toluidin, $> 99\%$, Fluka
- 4-aminobenzoeva kiselina, $> 99\%$, Fluka
- 4-bromanilin, $> 98\%$, Fluka
- 4-aminobenzonitril, $> 97\%$, Fluka

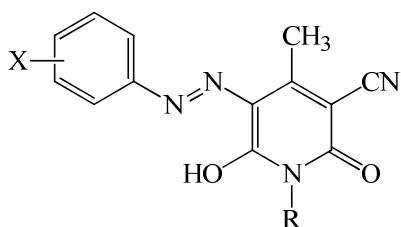
Rastvarači korišćeni za snimanje UV-Vis spektara:

- etanol, $> 99,8\%$, Zorka Pharma

- metanol, > 99,99 %, Acros
- etil-acetat, > 99,98 %, Acros
- hloroform, > 99,5 %, Fluka
- 1-propanol, > 99,0 %, Fluka
- *N,N*-dimetilformamid, > 99,9 %, Riedel-de Haën
- metil-acetat, > 99,0 %, Riedel-de Haën
- tetrahidrofuran, > 99,9 %, Sigma-Aldrich
- 2-propanol, > 99,5 %, Sigma-Aldrich
- acetonitril, > 99,99 %, J.T. Baker
- *N,N*-dimetilacetamid, > 99,0 %, Sigma-Aldrich
- 1-butanol, > 99,5 %, Fluka
- etilen-glikol, > 99,0 %, Sigma-Aldrich
- 1,4-dioksan, > 98,0 %, Fluka
- dimetil-sulfoksid, > 97 %, Merck
- aceton, > 99,96 %, Acros
- 1-pentanol, > 99,0 %, Sigma-Aldrich
- sirćetna kiselina, ≥ 98 %, Fluka
- diizopropil-etar, ≥ 98 %, Fluka
- formamid, > 97 %, Fluka
- piridin, > 99,0 %, Sigma-Aldrich
- dihlormetan, > 97 %, Fluka
- dietil-etar, > 99,0 %, Sigma-Aldrich

3.2. Sinteza arilazo piridonskih boja

Azo boje u ovom radu dobijene su klasičnom sintezom diazo kuplovanja prema postupku poznatom u literaturi¹³⁷ pri čemu su prethodno sintetisane kuplujuće komponente: 3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridon, 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon i 3-cijano-6-hidroksi-1-(2-hidroksietil)-4-metil-2-piridon. U prvoj fazi sinteze boja vrši se diazotovanje odgovarajućeg anilina. Dobijena diazonijumova so se kupluje sa piridonom dajući arilazo piridonsku boju. Struktura sintetisanih 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-1-supstituisanih-2-piridona prikazana je na slici 3.1.



R = CH ₂ CH ₃		R = H		R = CH ₂ CH ₂ OH	
Boja	X	Boja	X	Boja	X
1	4-OCH ₃	11	4-OCH ₃	21	4-OH
2	3-OCH ₃	12	3-OCH ₃	22	4-OCH ₃
3	2-OCH ₃	13	2-OCH ₃	23	4-CH ₃
4	4-NO ₂	14	4-NO ₂	24	4-H
5	3-NO ₂	15	3-NO ₂	25	4-Cl
6	2-NO ₂	16	2-NO ₂	26	4-Br
7	4-Cl	17	4-Cl	27	4-COOH
8	3-Cl	18	3-Cl	28	4-COCH ₃
9	2-Cl	19	2-Cl	29	4-CN
10	H	20	H	30	4-NO ₂

Slika 3.1. Struktura sintetisanih 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-1-
-supstituisanih-2-piridona.

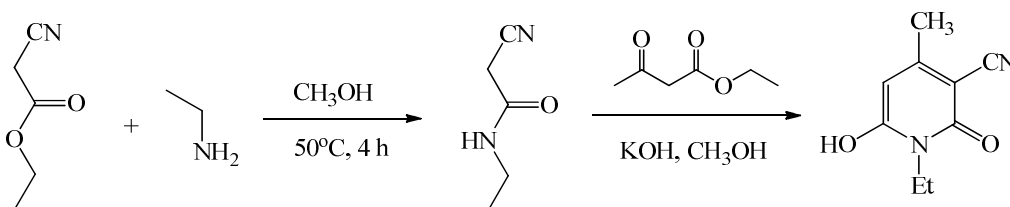
3.2.1. Sinteza piridona kao kuplujuće komponente u sintezi piridonskih azo boja

U prvom koraku, sintetisani su odgovarajući piridoni. Struktura sintetisanih jedinjenja potvrđena je temperaturom topljenja, FT-IR i ¹H spektroskopijom, koji su u skladu sa literaturnim podacima.

3.2.1.1. Sinteza 3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona

Sinteza 3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona se vrši u dva koraka. U prvom koraku se sintetiše *N*-etilcijanoacetamid.⁵⁵ U balon opremljen povratnim hladnjakom sipa se 50 ml metanola, i doda 0,064 mol (7,2 g) etil-cijanoacetata i 0,064 mol (5,16 ml) etilamina. Smeša se zagreva 4h uz refluks na 50 °C u vodenom kupatilu. Nakon zagrevanja, smeša se ohladi do sobne temperature, a nastali talog filtrira i ispere sa nekoliko kapi metanola. Prekristalizacija se vrši iz etanola. Temperatura topljenja kristala je 73–74 °C (literaturna temperatura topljenja 74 °C¹³⁸). Dobijeni *N*-etilcijanoacetamid se dalje koristi za sintezu piridona.¹³⁹ U balon, opremljen povratnim kondenzatorom, sipa se 0,06 mol (6,72 g) *N*-etilcijanoacetamida, 0,06 mol (7,8 g) etil-acetoacetata, 0,07 mol (3,92 g) kalijum-hidroksida i 120 ml metanola. Smeša se zagreva uz mešanje oko 8 h. Potom se odvoji talog i rastvori u vreloj vodi, doda

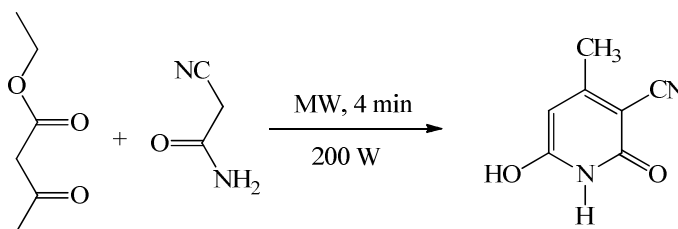
aktivni ugalj i procedi na toplo. Ohlađeni rastvor se zakiseli razblaženom hlorovodoničnom kiselinom i filtrira. Dobijena je bela supstanca, a prinos je iznosio 57 %; t.t. 278–280 °C (lit. t.t. 279–281 °C¹⁴⁰); FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3420 (OH), 2224 (CN), 1640 (C=O); ¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 1,10 (3H, t, $J = 7,0$ Hz, CH_3CH_2), 2,20 (3H, s, CH₃), 3,93 (2H, q, $J = 7,0$ Hz, $\text{CH}_3\text{—CH}_2$), 5,62 (1H, s, C₅), 9,76 (1H, bs, OH).



Shema 3.1. Sinteza 3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona.

3.2.1.2. Sinteza 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona⁵⁰

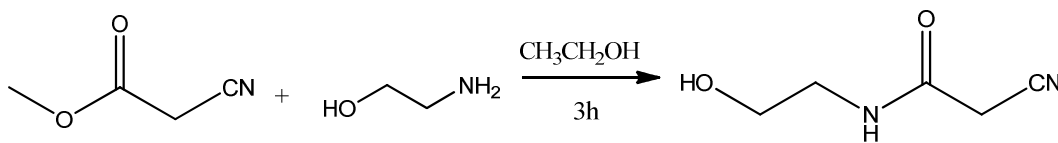
Etil-acetoacetat (0,02 mol, 2,6 g), cijanoacetamid (0,02 mol, 1,68 g) i sveže sprášeni kalijum-hidroksid (0,02 mol, 1,12g) pomešaju se u epruveti i zagrevaju mikrotalasnim zračenjem u toku 4 min u komercijalnoj mikrotalasnoj pećnici na 200 W. Nastala reakciona smeša se tretira sa 10 ml H₂O tri puta uz blago zagrevanje dok se talog u potpunosti ne rastvori. Posle hlađenja, rastvor se filtrira, a filtrat zakiseli koncentrovanom HCl pri čemu se izdvaja beo talog. Proizvod se odvoji filtracijom, ispire vodom (2 puta po 5 ml) i suši na vazduhu. Dobijena je bela supstanca, uz prinos od 60 %; t.t. 315–316 °C (lit. t.t. 315–320 °C¹³⁹). FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3294 (OH), 2223 (CN), 1593 (C=O); ¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 2,51 (3H, s, CH₃), 5,61 (1H, s, C₅).



Shema 3.2. Mikrotalasna sinteza 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona.

3.2.1.3. Sinteza 3-cijano-6-hidroksi-1-(2-hidroksietil)-4-metil-2-piridona

Sinteza ovog piridona se vrši u dva koraka. U prvom koraku se sintetiše *N*-(2-hidroksietil)cijanoacetamid, koji je prekursor u daljoj sintezi piridona. Sinteza *N*-(2-hidroksietil)cijanoacetamida se vrši prema postupku opisanom u literaturi.¹⁴¹ Rastvor etil-cijanoacetata (0,29 mol, 32,8 g) i etanolamina (0,25 mol, 15,3 g) u apsolutnom etanolu (50 ml) se zagreva 3 h uz refluks. Nakon toga, rastvarač se otpari na vakuum uparivaču. Dobijeni talog se profiltrira i osuši. Temperatura topljenja kristala je 61–62 °C (lit. t. t. 59–62 °C¹⁴²).



Shema 3.3. Sinteza *N*-(2-hidroksietil)cijanoacetamida.

Dobijeni *N*-(2-hidroksietil)cijanoacetamid se koristi za sintezu 3-cijano-6-hidroksi-1-(2-hidroksietil)-4-metil-2-piridona koji je sintetisan prema postupku opisanom u poglavlju 3.2.1.2. Dobijena je bela supstanca sa prinosom od 45 %; t.t. 172–174 °C (lit. t.t. 171–172 °C¹⁴³); FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3367, 3268 (OH), 2223 (CN), 1663 (C=O); ¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 2,21 (3H, s, CH₃), 3,51 (2H, t, *J* = 6,6 Hz, CH₂CH₂OH), 3,99 (2H, t, *J* = 6,6 Hz, CH₂CH₂OH), 5,61 (1H, s, C₅), 6,93 (1H, bs, CH₂CH₂OH).

3.2.2. Sinteza piridonskih azo boja

Odgovarajući anilin (10 mmol) se rastvori u koncentrovanoj hlorovodoničnoj kiselini (2,5 ml) i ohladi do –5 °C. Natrijum-nitrit (1,23 g, 11 mmol) se rastvori u hladnoj vodi (4 ml) i u kapima se dodaje u rastvor anilina. Smeša se meša 1 h pri čemu se dobija diazonijumova so odgovarajućeg anilina. Odgovarajući piridon (10 mmol) se rastvori u vodenom rastvoru (4 ml) kalijum-hidroksida (0,56 g, 10 mmol) i ohladi se na –5 °C. Diazonijumova so se dodaje u kapima u rastvor piridona koji se meša u toku 0,5 h. Smeša se meša dodatnih 3 h, a temperatura se održava u opsegu 0–5 °C. Nakon tog vremena smeša se ostavi u frižideru preko noći, nakon čega se cedi, ispira vodom i suši. Jedinjenja **1–3** i **11–13** su prekrystalisana iz hloroforma, dok su ostala jedinjenja prekrystalisana iz DMF-a (**4–10**, **14–20**) ili etanola (**21–30**).

3.3. Karakterizacija sintetisanih jedinjenja

Struktura sintetisanih arilazo piridonskih boja potvrđena je temperaturom topljenja, elementarnom analizom (u slučaju novih jedinjenja), FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR i UV-Vis spektroskopijom. Temperature topljenja su određene na Stuart SMP30 aparatu. C, H, N analize rađene su klasičnim mikroanalitičkim metodama na Elemental Vario EL III mikroanalizeru. Infracrveni spektri jedinjenja snimani su na instrumentu Bomem MB 100 spektrofotometru u oblasti $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ u formi KBr tableta. ^1H i ^{13}C NMR spektri su snimljeni na Varian Gemini 2000 (200 MHz i 50 MHz) u DMSO- d_6 i CF_3COOD . NMR spektri jedinjenja **16** nisu snimljeni usled slabe rastvorljivosti ovog jedinjenja. Svi spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi. Hemijska pomeranja (δ) su izražena u ppm u odnosu na tetrametilsilan (TMS) kao interni standard. Apsorpcioni spektri jedinjenja su snimljeni na spektrofotometru Shimadzu 1700.

Od trideset sintetisanih jedinjenja, četrnaest jedinjenja je poznato u literaturi (**1**, **4**, **11**, **13–15**, **17–20**, **23**, **24**, **25**, **30**), a jedinjenje **6** je komercijalno dostupna boja pod nazivom C.I. Disperse Yellow 119. Jedinjenja **5**, **7**, **8**, **9**, **10**, **16** i **21** se nalaze u patentnoj literaturi, ali o njima nema nikakvih eksperimentalnih i analitičkih podataka.^{144–146}

5-(4-metoksifenilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**1**).⁹¹ Crvena supstanca; prinos: 73 %; t.t. $215,6\text{--}217,2\text{ }^\circ\text{C}$; $M = 312,3\text{ g mol}^{-1}$; Izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3$ (%): C, 61,53; H, 5,16; N, 17,94; Nađeno (%): C, 61,39; H, 5,10; N, 17,82; FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3433 (NH hidrazon oblika), 2223 (CN), 1672, 1627 (C=O na piridonu); ^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 1,13 (3H, t, $J = 7,0\text{ Hz}$, CH_3CH_2), 2,50 (3H, s, CH_3), 3,80 (3H, s, OCH_3), 3,89 (2H, q, $J = 7,0\text{ Hz}$, CH_3CH_2), 7,06 (2H, d, $J = 9,0\text{ Hz}$, Ar-H), 7,71 (2H, d, $J = 9,0\text{ Hz}$, Ar-H), 14,81 (1H, s, NH hidrazon oblika); ^{13}C NMR (50 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 161,8 (Py), 161,2 (Py), 160,6 (Py), 158,9 (Ar), 134,8 (Ar), 122,9 (Py), 119,5 (Ar), 115,4 (Ar), 115,3 (CN), 99,6 (Py), 55,8 (OCH_3), 34,5 (CH_3CH_2), 16,6 (CH_3), 12,9 (CH_3CH_2); UV-Vis (EtOH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ)): 460,0 (4,19).

5-(3-metoksifenilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**2**). Tamno narandžasta supstanca; prinos: 67 %; t.t. $211,0\text{--}211,5\text{ }^\circ\text{C}$; $M = 312,3\text{ g mol}^{-1}$; Izračunato

za $C_{16}H_{16}N_4O_3$ (%): C, 61,53; H, 5,16; N, 17,94; Nađeno (%): C, 61,64; H, 5,08; N, 17,86; FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3434 (NH hidrazon oblika), 2223 (CN), 1676, 1628 (C=O na piridonu); 1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 1,14 (3H, t, $J = 7,1$ Hz, $\underline{CH_3}CH_2$), 2,50 (3H, s, CH_3), 3,81 (3H, s, OCH_3), 3,88 (2H, q, $J = 7,5$ Hz, $CH_3\underline{CH_2}$), 6,87 (1H, d, $J = 8,4$ Hz, Ar-H), 7,27–7,44 (3H, m, Ar-H), 14,54 (1H, s, NH hidrazon oblika); ^{13}C NMR (50 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 161,0 (Py), 160,6 (Py), 160,1 (Py), 159,4 (Ar), 142,7 (Ar), 131,0 (Ar), 123,3 (Py), 115,3 (CN), 113,0 (Ar), 109,9 (Ar), 103,2 (Ar), 101,1 (Py), 55,6 (OCH_3), 34,6 (CH_3CH_2), 16,7 (CH_3), 12,9 (CH_3CH_2); UV-Vis (EtOH) (λ_{max}/nm (log ϵ): 436,0 (4,37).

5-(2-metoksifenilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**3**). Crveno-narandžasta supstanca; prinos: 58 %; t.t. 271,1–273,3 °C; $M = 312,3$ g mol $^{-1}$; Izračunato za $C_{16}H_{16}N_4O_3$ (%): C, 61,53; H, 5,16; N, 17,94; Nađeno (%): C, 61,42; H, 5,19; N, 17,85; FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3441 (NH hidrazon oblika), 2223 (CN), 1676, 1624 (C=O na piridonu); 1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 1,13 (3H, t, $J = 7,0$ Hz, $\underline{CH_3}CH_2$), 2,51 (3H, s, CH_3), 3,89 (2H, q, $J = 6,7$ Hz, $CH_3\underline{CH_2}$), 3,99 (3H, s, OCH_3), 7,12 (1H, t, $J = 6,7$ Hz, Ar-H), 7,26 (1H, t, $J = 6,7$ Hz, Ar-H), 7,47 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, Ar-H), 7,85 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, Ar-H), 14,95 (1H, s, NH hidrazon oblika); ^{13}C NMR (50 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 161,4 (Py), 160,9 (Py), 160,0 (Py), 149,0 (Ar), 142,3 (Ar), 131,0 (Ar), 128,2 (Ar), 122,1 (Py), 121,5 (Ar), 115,7 (CN), 112,6 (Ar), 101,0 (Py), 56,6 (OCH_3), 34,5 (CH_3CH_2), 16,5 (CH_3), 12,9 (CH_3CH_2); UV-Vis (EtOH) (λ_{max}/nm (log ϵ): 454,5 (4,53).

5-(4-nitrofenilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**4**). Tamno narandžasta supstanca; prinos: 29 %; t.t. 306,3–307,4 °C (lit. t.t. 310,9 °C¹⁴⁷); $M = 327,3$ g mol $^{-1}$; FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3434 (NH hidrazon oblika), 2223 (CN), 1677, 1638 (C=O na piridonu); 1H NMR (200 MHz, CF_3COOD , δ/ppm): 1,32 (3H, t, $J = 7,0$ Hz, $\underline{CH_3}CH_2$), 2,77 (3H, s, CH_3), 4,18 (2H, q, $J = 7,0$ Hz, $CH_3\underline{CH_2}$), 7,85 (2H, d, $J = 9,0$ Hz, Ar-H), 8,49 (2H, d, $J = 9,0$ Hz, Ar-H), 15,10 (1H, s, NH hidrazon oblika); ^{13}C NMR (50 MHz, CF_3COOD , δ/ppm): 164,5 (Py), 163,6 (Py), 161,8 (Py), 147,4 (Ar), 147,0 (Ar), 127,2 (Py), 124,1 (CN), 118,5 (Ar), 112,9 (Ar), 107,3 (Py), 37,4 (CH_3CH_2), 16,6 (CH_3), 12,3 (CH_3CH_2); UV-Vis (EtOH) (λ_{max}/nm (log ϵ): 432,0 (3,74).

5-(3-nitrofenilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (5). Narandžasta supstanca; prinos: 46 %; t.t. 275,2–276,1 °C; M = 327,3 g mol⁻¹; Izračunato za C₁₅H₁₃N₅O₄ (%): C, 55,05; H, 4,00; N, 21,40; Nađeno (%): C, 55,15; H, 3,93; N, 21,33; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3441 (NH hidrazon oblika), 2228 (CN), 1680, 1637 (C=O na piridonu); ¹H NMR (200 MHz, CF₃COOD, δ/ppm): 1,13 (3H, t, J = 7,0 Hz, CH₃CH₂), 2,60 (3H, s, CH₃), 3,99 (2H, q, J = 7,0 Hz, CH₃CH₂), 7,56 (1H, t, J = 8,4 Hz, Ar-H), 7,88 (1H, d, J = 8,4 Hz, Ar-H), 8,07 (1H, d, J = 8,4 Hz, Ar-H), 8,42 (1H, s, Ar-H), 15,00 (1H, s, NH hidrazon oblika); ¹³C NMR (50 MHz, CF₃COOD, δ/ppm): 163,5 (Py), 162,7 (Py), 161,8 (Py), 150,3 (Ar), 143,2 (Ar), 132,3 (Py), 125,1 (Ar), 124,1 (CN), 123,6 (Ar), 118,5 (Ar), 112,9 (Ar), 107,2 (Py), 37,4 (CH₃CH₂), 16,6 (CH₃), 12,3 (CH₃CH₂); UV-Vis (EtOH) (λ_{max}/nm (log ε)): 416,5 (4,13).

5-(2-nitrofenilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (6).⁹⁰ Narandžasta supstanca; prinos: 45 %; t.t. 284,5–285,6 °C; M = 327,3 g mol⁻¹; Izračunato za C₁₅H₁₃N₅O₄ (%): C, 55,05; H, 4,00; N, 21,40; Nađeno (%): C, 54,98; H, 4,05; N, 21,32; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3432 (NH hidrazon oblika), 2227 (CN), 1687, 1645 (C=O na piridonu); ¹H NMR (200 MHz, CF₃COOD, δ/ppm): 1,31 (3H, t, J = 7,0 Hz, CH₃CH₂), 2,77 (3H, s, CH₃), 4,19 (2H, q, J = 7,3 Hz, CH₃CH₂), 7,49 (1H, t, J = 7,3 Hz, Ar-H), 7,87 (1H, t, J = 7,3 Hz, Ar-H), 8,26 (1H, d, J = 8,0 Hz, Ar-H), 8,38 (1H, d, J = 8,0 Hz, Ar-H), 16,10 (1H, s, NH hidrazon oblika); ¹³C NMR (50 MHz, CF₃COOD, δ/ppm): 164,4 (Py), 163,6 (Py), 162,7 (Py), 138,9 (Ar), 129,3 (Py), 128,4 (Ar), 127,9 (Ar), 125,1 (CN), 120,2 (Ar), 119,4 (Ar), 113,8 (Ar), 108,1 (Py), 38,4 (CH₃CH₂), 17,7 (CH₃), 13,3 (CH₃CH₂); UV-Vis (EtOH) (λ_{max}/nm (log ε)): 438,0 (4,16), 361,0 (3,47).

5-(4-hlorfenilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (7). Narandžasta supstanca; prinos: 65 %; t.t. 284,2–285,3 °C; M = 316,7 g mol⁻¹; Izračunato za C₁₅H₁₃ClN₄O₂ (%): C, 56,88; H, 4,14; N, 17,69; Nađeno (%): C, 56,94; H, 4,09; N, 17,58; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3446 (NH hidrazon oblika), 2228 (CN), 1683, 1636 (C=O na piridonu); ¹H NMR (200 MHz, CF₃COOD, δ/ppm): 1,09 (3H, t, J = 7,0 Hz, CH₃CH₂), 2,51 (3H, s, CH₃), 3,94 (2H, q, J = 7,2 Hz, CH₃CH₂), 7,25 (2H, d, J = 9,0 Hz, Ar-H), 7,40 (2H, d, J = 9,0 Hz, Ar-H), 15,00 (1H, s, NH hidrazon oblika); ¹³C NMR (50 MHz, CF₃COOD, δ/ppm): 163,6 (Py), 162,7 (Py), 161,9 (Py), 140,1 (Ar),

136,6 (Ar), 131,4 (Py), 124,1 (CN), 118,5 (Ar), 112,9 (Ar), 107,2 (Py), 37,3 (CH₃CH₂), 16,5 (CH₃), 12,4 (CH₃CH₂); UV-Vis (EtOH) (λ_{\max}/nm (log ϵ)): 433,0 (4,63).

5-(3-hlorfenilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**8**). Žuta supstanca; prinos: 57 %; t.t. 280,1–280,9 °C; M = 316,7 g mol⁻¹; Izračunato za C₁₅H₁₃ClN₄O₂ (%): C, 56,88; H, 4,14; N, 17,69; Nađeno (%): C, 56,79; H, 4,20; N, 14,75; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3439 (NH hidrazon oblika), 2227 (CN), 1680, 1636 (C=O na piridonu); ¹H NMR (200 MHz, CF₃COOD, δ/ppm): 1,09 (3H, t, $J = 7,0$ Hz, CH₃CH₂), 2,53 (3H, s, CH₃), 3,95 (2H, q, $J = 7,0$ Hz, CH₃CH₂), 7,14 (1H, t, $J = 8,0$ Hz, Ar-H), 7,23 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar-H), 7,31 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar-H), 7,47 (1H, s, Ar-H), 14,90 (1H, s, NH hidrazon oblika); ¹³C NMR (50 MHz, CF₃COOD, δ/ppm): 163,6 (Py), 162,8 (Py), 161,9 (Py), 142,7 (Ar), 137,7 (Ar), 132,1 (Py), 130,1 (Ar), 124,1 (CN), 118,7 (Ar), 118,5 (Ar), 112,9 (Ar), 107,2 (Py), 37,3 (CH₃CH₂), 16,6 (CH₃), 12,4 (CH₃CH₂); UV-Vis (EtOH) (λ_{\max}/nm (log ϵ)): 424,0 (4,56).

5-(2-hlorfenilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**9**). Narandžasta supstanca; prinos: 35 %; t.t. 308,1–309,4 °C; M = 316,7 g mol⁻¹; Izračunato za C₁₅H₁₃ClN₄O₂ (%): C, 56,88; H, 4,14; N, 17,69; Nađeno (%): C, 56,94; H, 4,17; N, 17,65; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3446 (NH hidrazon oblika), 2228 (CN), 1674, 1635 (C=O na piridonu); ¹H NMR (200 MHz, CF₃COOD, δ/ppm): 1,12 (3H, t, $J = 7,0$ Hz, CH₃CH₂), 2,54 (3H, s, CH₃), 4,50 (2H, q, $J = 7,0$ Hz, CH₃CH₂), 7,08–7,32 (3H, m, Ar-H), 7,72 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar-H), 15,30 (1H, s, NH hidrazon oblika); ¹³C NMR (50 MHz, CF₃COOD, δ/ppm): 163,5 (Py), 162,6 (Py), 161,8 (Py), 138,2 (Ar), 131,4 (Ar), 130,5 (Ar), 129,8 (Py), 125,5 (Ar), 124,1 (CN), 118,5 (Ar), 112,9 (Ar), 107,2 (Py), 37,4 (CH₃CH₂), 16,6 (CH₃), 12,4 (CH₃CH₂); UV-Vis (EtOH) (λ_{\max}/nm (log ϵ)): 429,5 (4,66).

3-cijano-1-etil-5-fenilazo-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**10**). Tamno narandžasta supstanca; prinos: 64 %; t.t. 272,4–273,5 °C; M = 282,3 g mol⁻¹; Izračunato za C₁₅H₁₄N₄O₂ (%): C, 63,82; H, 5,00; N, 19,85; Nađeno (%): C, 63,90; H, 5,06; N, 19,91; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3438 (NH hidrazon oblika), 2223 (CN), 1671, 1630 (C=O na piridonu); ¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 1,10 (3H, t, $J = 7,0$ Hz, CH₃CH₂), 2,51 (3H, s, CH₃), 3,93 (2H, q, $J = 7,0$ Hz, CH₃CH₂), 7,28 (1H, t, $J = 7,2$ Hz, Ar-H), 7,47 (2H, t, $J = 7,6$ Hz, Ar-H), 7,69 (2H, d, $J = 7,6$ Hz, Ar-H), 14,45 (1H, s, NH

hidrazon oblika); ^{13}C NMR (50 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 160,3 (Py), 159,7 (Py), 158,4 (Py), 140,7 (Ar), 129,3 (Ar), 126,6 (Ar), 122,6 (Py), 116,9 (Ar), 114,5 (CN), 97,5 (Py), 34,5 (CH_3CH_2), 16,7 (CH_3), 12,9 (CH_3CH_2); UV-Vis (EtOH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$)): 431,0 (4,63).

5-(4-metoksifenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**11**). Tamno crvena supstanca; prinos: 59 %; t.t. 270,3–271,1 °C (lit. t.t. 272–273 °C^{47,48}, 270–271 °C⁵⁸); $M = 284,3 \text{ g mol}^{-1}$; FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3433 (NH hidrazon oblika), 3121 (NH na piridonu), 2221 (CN), 1675, 1630 (C=O on na piridonu); ^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 2,50 (3H, s, CH_3), 3,80 (3H, s, OCH_3), 7,06 (2H, d, $J = 8,4 \text{ Hz}$, Ar–H), 7,65 (2H, d, $J = 8,4 \text{ Hz}$, Ar–H), 11,96 (1H, s, NH na piridonu), 14,78 (1H, s, NH hidrazon oblika); ^{13}C NMR (50 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 161,7 (Py), 161,1 (Py), 160,5 (Py), 158,8 (Ar), 134,7 (Ar), 122,8 (Py), 119,2 (Ar), 115,5 (CN), 115,3 (Ar), 99,5 (Py), 55,7 (OCH_3), 16,6 (CH_3); UV-Vis (EtOH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$)): 457 (3,99).

5-(3-metoksifenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**12**). Tamno crvena supstanca; prinos: 33 %; t.t. 287,3–288,1 °C; $M = 284,3 \text{ g mol}^{-1}$; Izračunato za $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$ (%): C, 59,15; H, 4,25; N, 19,71; Nađeno (%): C, 59,05; H, 4,29; N, 19,68; FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3436 (NH hidrazon oblika), 3137 (NH na piridonu), 2226 (CN), 1668, 1649 (C=O na piridonu); ^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 2,50 (3H, s, CH_3), 3,80 (3H, s, OCH_3), 6,81 (1H, d, $J = 8,4 \text{ Hz}$, Ar–H), 7,18–7,20 (2H, m, Ar–H), 7,34 (1H, t, $J = 8,2 \text{ Hz}$, Ar–H), 12,01 (1H, s, NH na piridonu), 14,44 (1H, s, NH hidrazon oblika); ^{13}C NMR (50 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 161,7 (Py), 161,0 (Py), 160,7 (Py), 160,6 (Ar), 142,5 (Ar), 131,0 (Ar), 123,8 (Py), 115,2 (CN), 112,8 (Ar), 109,7 (Ar), 102,8 (Ar), 101,1 (Py), 55,6 (OCH_3), 16,7 (CH_3); UV-Vis (EtOH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$)): 435,6 (4,51).

5-(2-metoksifenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**13**). Crvena supstanca; prinos: 61 %; t.t. 317,1–318,5 °C (lit. t.t. 324–325 °C⁴⁷, 314–315 °C⁵⁸); $M = 284,3 \text{ g mol}^{-1}$; FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3436 (NH hidrazon oblika), 3143 (NH na piridonu), 2221 (CN), 1669, 1650 (C=O na piridonu); ^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 2,50 (3H, s, CH_3), 3,92 (3H, s, OCH_3), 7,00–7,33 (2H, m, Ar–H), 7,61 (1H, d, $J = 7,2 \text{ Hz}$, Ar–H), 7,75 (1H, d, $J = 7,4 \text{ Hz}$, Ar–H), 12,06 (1H, s, NH na piridonu), 14,91 (1H, s, NH hidrazon oblika); ^{13}C NMR (50 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 161,4 (Py),

160,9 (Py), 160,0 (Py), 149,0 (Ar), 142,3 (Ar), 131,0 (Ar), 128,2 (Ar), 122,1 (Py), 121,5 (Ar), 115,7 (CN), 112,6 (Ar), 101,0 (Py), 56,6 (OCH₃), 16,6 (CH₃); UV-Vis (EtOH) (λ_{\max}/nm (log ϵ)): 453,0 (4,01).

5-(4-nitrofenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**14**). Tamno narandžasta supstanca; prinos: 54 %; t.t. 326,2–327,8 °C (lit. t.t. 326–327 °C^{47,48}, 324 °C³⁷, 326–328 °C¹⁴⁸, > 320 °C⁵⁸); M = 299,2 g mol⁻¹; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3446 (NH hidrazon oblika), 3110 (NH na piridonu), 2229 (CN), 1680, 1638 (C=O na piridonu); ¹H NMR (200 MHz, CF₃COOD, δ/ppm): 2,89 (3H, s, CH₃), 7,92 (2H, d, $J = 9,0$ Hz, Ar–H), 8,53 (2H, d, $J = 9,0$ Hz, Ar–H), 8,56 (1H, s, Ar–H), 11,4 (1H, s, NH na piridonu), 14,87 (1H, s, NH hidrazon oblika); ¹³C NMR (50 MHz, CF₃COOD, δ/ppm): 163,9 (Py), 162,4 (Py), 161,5 (Py), 147,2 (Ar), 146,5 (Ar), 126,8 (Py), 123,8 (CN), 118,1 (Ar), 112,5 (Ar), 106,9 (Py), 16,7 (CH₃); UV-Vis (EtOH) (λ_{\max}/nm (log ϵ)): 432 (4,36).

5-(3-nitrofenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**15**). Narandžasto-žuta supstanca; prinos: 52 %; t.t. 275,3–276,6 °C (lit. t.t. 279–280 °C¹⁴⁸); M = 299,2 g mol⁻¹; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3447 (NH hidrazon oblika), 3089 (NH na piridonu), 2224 (CN), 1692, 1645 (C=O na piridonu); ¹H NMR (200 MHz, CF₃COOD, δ/ppm): 2,80 (3H, s, CH₃), 7,74 (1H, t, $J = 8,0$ Hz, Ar–H), 8,01 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar–H), 8,26 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar–H), 8,56 (1H, s, Ar–H), 11,3 (1H, s, NH na piridonu), 14,87 (1H, s, NH hidrazon oblika); ¹³C NMR (50 MHz, CF₃COOD, δ/ppm): 163,5 (Py), 162,6 (Py), 161,8 (Py), 150,3 (Ar), 142,8 (Ar), 132,5 (Py), 125,2 (Ar), 124,2 (Ar), 124,1 (CN), 118,5 (Ar), 112,9 (Ar), 107,2 (Py), 17,0 (CH₃); UV-Vis (EtOH) (λ_{\max}/nm (log ϵ)): 415,5 (4,16).

5-(2-nitrofenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**16**). Narandžasta supstanca; prinos: 44 %; t.t. 288,5–289,6 °C; M = 299,2 g mol⁻¹; Izračunato za C₁₃H₉N₅O₄ (%): C, 52,18; H, 3,03; N, 23,40; Nađeno (%): C, 52,21; H, 3,09; N, 23,45; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3447 (NH hidrazon oblika), 3157 (NH na piridonu), 2227 (CN), 1673, 1654 (C=O na piridonu); UV-Vis (EtOH) (λ_{\max}/nm (log ϵ)): 433,5 (3,85).

5-(4-hlorfenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**17**). Narandžasta supstanca; prinos: 61 %; t.t. 300,2–301,7 °C (lit. t.t. 301–302 °C^{47,48}, 288–289 °C¹⁴⁸, 302–303 °C⁵⁸); M = 288,7 g mol⁻¹; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3446 (NH hidrazon oblika), 3132 (NH na

piridonu), 2228 (CN), 1680, 1641 (C=O na piridonu); ^1H NMR (200 MHz, CF_3COOD , δ/ppm): 2,60 (3H, s, CH_3), 7,31 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar-H), 7,43 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar-H), 11,4 (1H, s, NH na piridonu), 14,84 (1H, s, NH hidrazon oblika); ^{13}C NMR (50 MHz, CF_3COOD , δ/ppm): 163,8 (Py), 162,9 (Py), 162,1 (Py), 139,8 (Ar), 137,7 (Ar), 131,6 (Py), 124,1 (CN), 118,5 (Ar), 112,9 (Ar), 107,2 (Py), 17,0 (CH_3); UV-Vis (EtOH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ)): 433,5 (4,39).

5-(3-hlorfenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (18). Narandžasta supstanca; prinos: 33 %; t.t. 295,3–296,8 °C (lit. t.t. 288–290 °C¹⁴⁸, 298–300 °C⁵⁸); $M = 288,7$ g mol⁻¹; FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3436 (NH hidrazon oblika), 3105 (NH na piridonu), 2227 (CN), 1680, 1636 (C=O na piridonu); ^1H NMR (200 MHz, CF_3COOD , δ/ppm): 2,81 (3H, s, CH_3), 7,39–7,55 (3H, m, Ar-H), 7,71 (1H, s, Ar-H), 11,3 (1H, s, NH na piridonu), 14,91 (1H, s, NH hidrazon oblika); ^{13}C NMR (50 MHz, CF_3COOD , δ/ppm): 163,8 (Py), 162,8 (Py), 161,9 (Py), 142,3 (Ar), 137,7 (Ar), 132,2 (Py), 130,9 (Ar), 124,1 (CN), 118,7 (Ar), 118,5 (Ar), 112,9 (Ar), 107,2 (Py), 16,9 (CH_3); UV-Vis (EtOH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ)): 423,5 (4,39).

5-(2-hlorfenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (19). Narandžasta supstanca; prinos: 42 %; t.t. 345,6–346,9 °C (lit. t.t. 347–348 °C⁴⁷, > 320 °C⁵⁸); $M = 288,7$ g mol⁻¹; FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3430 (NH hidrazon oblika), 3141 (NH na piridonu), 2228 (CN), 1670, 1629 (C=O na piridonu); ^1H NMR (200 MHz, CF_3COOD , δ/ppm): 2,83 (3H, s, CH_3), 7,38–7,57 (3H, m, Ar-H), 7,98 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, Ar-H), 11,3 (1H, s, NH na piridonu), 15,29 (1H, s, NH hidrazon oblika); ^{13}C NMR (50 MHz, CF_3COOD , δ/ppm): 163,7 (Py), 162,9 (Py), 162,0 (Py), 137,9 (Ar), 131,5 (Ar), 131,4 (Ar), 129,8 (Py), 126,3 (Ar), 124,1 (CN), 118,5 (Ar), 112,9 (Ar), 107,2 (Py), 16,9 (CH_3); UV-Vis (EtOH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ)): 429,5 (4,06).

3-cijano-5-fenilazo-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (20). Narandžasta supstanca; prinos: 42 %; t.t. 280,6–281,9 °C (lit. t.t. 288,1 °C³⁷, 278–279 °C^{47,48}, 278–280 °C¹⁴⁸, 285–286 °C⁵⁸); $M = 254,2$ g mol⁻¹; FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3447 (NH hidrazon oblika), 3149 (NH na piridonu), 2229 (CN), 1688, 1647 (C=O na piridonu); ^1H NMR (200 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ/ppm): 2,51 (3H, s, CH_3), 7,29 (1H, t, $J = 7,2$ Hz, Ar-H), 7,48 (2H, t, $J = 7,5$ Hz, Ar-H), 7,66 (2H, d, $J = 7,2$ Hz, Ar-H), 12,04 (1H, s, NH na piridonu), 14,55 (1H, s, NH hidrazon oblika); ^{13}C NMR (50 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ/ppm): 160,4 (Py),

159,7 (Py), 158,4 (Py), 140,6 (Ar), 129,3 (Ar), 126,7 (Ar), 122,6 (Py), 116,8 (Ar), 114,5 (CN), 97,8 (Py), 16,9 (CH₃); UV-Vis (EtOH) (λ_{\max}/nm (log ϵ)): 431,0 (4,72).

5-(4-hidroksifenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridon (21). Crvena supstanca; prinos: 45 %; t.t. 272,2–272,4 °C; M = 314,3 g mol⁻¹; Izračunato za C₁₅H₁₄N₄O₄ (%): C, 57,32; H, 4,49; N, 17,83; Nađeno (%): C, 57,46; H, 4,58; N, 17,71; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3494 (OH na fenilnom prstenu), 2221 (CN), 1661, 1618 (C=O na piridonu); ¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 2,50 (3H, s, CH₃), 3,54 (2H, t, *J* = 6,2 Hz, CH₂CH₂OH), 3,95 (2H, t, *J* = 6,2 Hz, CH₂CH₂OH), 4,82 (1H, bs, CH₂CH₂OH), 6,87 (2H, d, *J* = 9,0 Hz, Ar-H), 7,57 (2H, d, *J* = 9,0 Hz, Ar-H), 9,99 (1H, s, OH na fenilnom prstenu), 14,84 (1H, s, NH hidrazon oblika); ¹³C NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 161,0 (Py), 160,5 (Py), 159,0 (Py), 157,7 (Ar), 133,4 (Ar), 121,9 (Py), 119,7 (Ar), 116,6 (Ar), 115,8 (CN), 98,7 (Py), 57,7 (CH₂CH₂OH), 41,5 (CH₂CH₂OH), 16,4 (CH₃); UV-Vis (EtOH) (λ_{\max}/nm (log ϵ)): 466,5 (4,52).

5-(4-metoksifenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridon (22). Crvenonarandžasta supstanca; prinos: 38 %; t.t. 232,8–233,3 °C; M = 328,1 g mol⁻¹; Izračunato za C₁₅H₁₄N₄O₂ (%): C, 58,53; H, 4,91; N, 17,06; Nađeno (%): C, 58,35; H, 5,01; N, 16,95; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3459 (NH hidrazon oblika), 2221 (CN), 1667, 1630 (C=O na piridonu); ¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 2,50 (3H, s, CH₃), 3,54 (2H, t, *J* = 6,2 Hz, CH₂CH₂OH), 3,79 (3H, s, OCH₃), 3,94 (2H, t, *J* = 6,2 Hz, CH₂CH₂OH), 7,04 (2H, d, *J* = 9,0 Hz, Ar-H), 7,67 (2H, d, *J* = 9,0 Hz, Ar-H), 14,75 (1H, s, NH hidrazon oblika); ¹³C NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 160,9 (Py), 160,5 (Py), 159,1 (Py), 158,9 (Ar), 134,7 (Ar), 122,2 (Py), 119,4 (Ar), 115,6 (CN), 115,3 (Ar), 99,3 (Py), 57,6 (CH₂CH₂OH), 55,7 (OCH₃), 41,5 (CH₂CH₂OH), 16,4 (CH₃); UV-Vis (EtOH) (λ_{\max}/nm (log ϵ)): 460,0 (4,42).

5-(4-metilfenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridon (23). Narandžasta supstanca; prinos: 52 %; t.t. 231,2–231,9 °C (lit. t.t. 235,2 °C³⁷); M = 312,3 g mol⁻¹; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3420 (NH hidrazon oblika), 2223 (CN), 1676, 1627 (C=O na piridonu); ¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 2,31 (3H, s, CH₃ na fenilnom prstenu), 2,48 (3H, s, CH₃ na piridonu), 3,54 (2H, t, *J* = 6,2 Hz, CH₂CH₂OH), 3,93 (2H, t, *J* = 6,2 Hz, CH₂CH₂OH), 4,83 (1H, bs, CH₂CH₂OH), 7,26 (2H, d, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 7,56 (2H, d, *J* = 8,6 Hz, Ar-H), 14,59 (1H, s, NH hidrazon oblika);

^{13}C NMR (50 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 160,9 (Py), 160,4 (Py), 159,2 (Py), 139,0 (Ar), 137,2 (Ar), 130,5 (Ar), 122,7 (Py), 117,6 (Ar), 115,4 (CN), 100,1 (Py), 57,6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 41,6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 20,9 (CH_3 na fenilnom prstenu), 16,6 (CH_3 na piridonu); UV-Vis (EtOH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$)): 441 (4,57).

3-cijano-5-fenilazo-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridon (**24**). Žuto-narandžasta supstanca; prinos: 48 %; t.t. 227,2–227,8 °C (lit. t.t. 237,0 °C³⁷); $M = 298,3 \text{ g mol}^{-1}$; FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3447 (NH hidrazo oblika), 2225 (CN) 1671, 1626 (C=O na piridonu); ^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 2,51 (3H, s, CH_3), 3,55 (2H, t, $J = 6,2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3,94 (2H, t, $J = 6,2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4,29 (1H, bs, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 7,28 (1H, t, $J = 7,6 \text{ Hz}$, Ar–H), 7,47 (2H, t, $J = 7,6 \text{ Hz}$, Ar–H), 7,69 (2H, d, $J = 7,6 \text{ Hz}$, Ar–H), 14,54 (1H, s, NH hidrazo oblika); ^{13}C NMR (50 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 160,9 (Py), 160,3 (Py), 159,3 (Py), 141,3 (Ar), 130,0 (Ar), 127,2 (Ar), 123,1 (Py), 117,6 (Ar), 115,3 (CN), 100,7 (Py), 57,6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 41,6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 16,5 (CH_3); UV-Vis (EtOH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$)): 428,5 (4,56).

5-(4-hlorfenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridon (**25**). Narandžasta supstanca; prinos: 55 %; t.t. 246,8–247,2 °C (lit. t.t. 270–271 °C^{47,48}); $M = 332,7 \text{ g mol}^{-1}$; FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3447 (NH hidrazon oblika), 2227 (CN), 1677, 1626 (C=O na piridonu); ^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 2,49 (3H, s, CH_3), 3,53 (2H, t, $J = 6,4 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3,94 (2H, t, $J = 6,4 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4,80 (1H, bs, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 7,49 (2H, d, $J = 9,0 \text{ Hz}$, Ar–H), 7,68 (2H, d, $J = 9,0 \text{ Hz}$, Ar–H), 14,43 (1H, s, NH hidrazo oblika); ^{13}C NMR (50 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 160,7 (Py), 160,3 (Py), 158,7 (Py), 142,2 (Ar), 131,1 (Ar), 129,7 (Ar), 123,7 (Py), 119,9 (Ar), 116,1 (CN), 100,2 (Py), 57,8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 41,5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 16,7 (CH_3); UV-Vis (EtOH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$)): 430,5 (4,44).

5-(4-bromfenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridon (**26**). Žuta supstanca; prinos: 52 %; t.t. 258,0–258,6 °C; $M = 377,2 \text{ g mol}^{-1}$; Izračunato za $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrN}_4\text{O}_3$ (%): C, 47,76; H, 3,47; N, 14,85; Nađeno (%): C, 47,88; H, 3,59; N, 14,98; FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3491 (NH hidrazon oblika), 2227 (CN), 1679, 1633 (C=O na piridonu); ^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , δ/ppm): 2,50 (3H, s, CH_3), 3,55 (2H, t, $J = 6,2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3,94 (2H, t, $J = 6,2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4,60 (1H, bs, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 7,55–7,74 (4H, m, Ar–H), 14,41 (1H, s, NH hidrazon oblika); ^{13}C NMR

(50 MHz, DMSO- d_6 , δ /ppm): 160,7 (Py), 160,3 (Py), 159,3 (Py), 140,8 (Ar), 132,8 (Ar), 123,6 (Py), 119,6 (Ar), 119,4 (Ar), 115,2 (CN), 101,3 (Py), 57,6 ($\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$), 41,6 ($\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$), 16,6 (CH_3); UV-Vis (EtOH) (λ_{max} /nm (log ϵ): 435,5 (4,60).

5-(4-acetilfenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridon (**27**). Tamno žuta supstanca; prinos: 35 %; t.t. 229,7–230,9 °C; M = 340,3 g mol⁻¹; Izračunato za C₁₇H₁₆N₄O₄ (%): C, 59,99; H, 4,74; N, 16,46; Nađeno (%): C, 59,84; H, 4,84; N, 16,57; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3509 (NH hidrazon oblika), 2224 (CN), 1679, 1636 (C=O na piridonu); ¹H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , δ /ppm): 2,51 (3H, s, CH₃), 2,56 (3H, s, COCH₃), 3,56 (2H, t, J = 6,0 Hz, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$), 3,94 (2H, t, J = 6,0 Hz, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$), 4,83 (1H, bs, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$), 7,78 (2H, d, J = 9,0 Hz, Ar–H), 8,02 (2H, d, J = 9,0 Hz, Ar–H), 14,41 (1H, s, NH hidrazon oblika); ¹³C NMR (50 MHz, DMSO- d_6 , δ /ppm): 196,8 ($\underline{\text{COCH}_3}$), 160,6 (Py), 160,2 (Py), 159,3 (Py), 144,9 (Ar), 134,5 (Ar), 130,2 (Ar), 124,5 (Py), 117,3 (Ar), 115,0 (CN), 102,1 (Py), 57,6 ($\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$), 41,7 ($\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$), 26,8 ($\underline{\text{COCH}_3}$), 16,6 (CH_3); UV-Vis (EtOH) (λ_{max} /nm (log ϵ): 439 (4,55).

5-(4-karboksifenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridon (**28**). Žuta supstanca; prinos: 41 %; t.t. 289,8–290,9 °C; M = 342,3 g mol⁻¹; Izračunato za C₁₆H₁₄N₄O₅ (%): C, 56,14; H, 4,12; N, 16,37; Nađeno (%): C, 55,98; H, 4,23; N, 16,50; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3410 (NH hidrazon oblika), 2227 (CN), 1684, 1635 (C=O na piridonu); ¹H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , δ /ppm): 2,50 (3H, s, CH₃), 3,56 (2H, t, J = 6,2 Hz, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$), 3,94 (2H, t, J = 6,2 Hz, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$), 4,46 (1H, bs, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$), 7,72 (2H, d, J = 8,6 Hz, Ar–H), 7,96 (2H, d, J = 8,6 Hz, Ar–H), 12,90 (1H, bs, COOH), 14,39 (1H, s, NH hidrazo oblika); ¹³C NMR (50 MHz, DMSO- d_6 , δ /ppm): 166,8 (COOH), 160,7 (Py), 160,2 (Py), 159,3 (Py), 144,7 (Ar), 131,2 (Ar), 128,4 (Ar), 124,3 (Py), 117,3 (Ar), 115,1 (CN), 102,0 (Py), 57,6 ($\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$), 41,7 ($\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$), 16,6 (CH_3); UV-Vis (EtOH) (λ_{max} /nm (log ϵ): 433 (4,54).

5-(4-cijanofenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridon (**29**). Žuta supstanca; prinos: 44 %; t.t. 279,1–280,9 °C; M = 323,3 g mol⁻¹; Izračunato za C₁₆H₁₃N₅O₃ (%): C, 59,44; H, 4,05; N, 21,66; Nađeno (%): C, 59,61; H, 4,16; N, 21,77; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3423 (NH hidrazon oblika), 2229 (CN na piridonu), 2219 (CN na fenilnom prstenu), 1683, 1641 (C=O na piridonu); ¹H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , δ /ppm): 2,51 (3H, s, CH₃), 3,56 (2H, t, J = 6,2 Hz, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$), 3,94 (2H, t,

$J = 6,2$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4,82 (1H, bs, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 7,83 (2H, d, $J = 9,0$ Hz, Ar-H), 7,90 (2H, d, $J = 9,0$ Hz, Ar-H), 14,28 (1H, s, NH hidrazon oblika); ^{13}C NMR (50 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ/ppm): 160,5 (Py), 160,1 (Py), 159,2 (Py), 145,0 (Ar), 134,1 (Ar), 124,9 (Py), 118,9 (Ar), 118,0 (Ar), 114,9 (CN na piridonu), 108,2 (CN na fenilnom prstenu), 102,8 (Py), 57,6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 41,8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 16,6 (CH_3); UV-Vis (EtOH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ)): 427 (4,48).

5-(4-nitrofenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridon (**30**). Žuta supstanca; prinos: 54 %; t.t. 279,6–280,4 °C (lit. t.t. 288,6 °C³⁷); $M = 343,3$ g mol⁻¹; FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3467 (NH hidrazon oblika), 2227 (CN), 1675, 1630 (C=O na piridonu); ^1H NMR (200 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ/ppm): 2,52 (3H, s, CH_3), 3,56 (2H, t, $J = 6,2$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3,94 (2H, t, $J = 6,2$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4,80 (1H, bs, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 7,90 (2H, d, $J = 9,0$ Hz, Ar-H), 8,29 (2H, d, $J = 9,0$ Hz, Ar-H), 14,32 (1H, s, NH hidrazon oblika); ^{13}C NMR (50 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ/ppm): 160,5 (Py), 160,1 (Py), 159,3 (Py), 146,7 (Ar), 144,6 (Ar), 125,7 (Ar), 125,6 (Py), 117,8 (Ar), 114,8 (CN), 103,3 (Py), 57,5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 41,8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 16,6 (CH_3); UV-Vis (EtOH) ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ)): 429 (4,44).

3.4. Rendgenska strukturna analiza

Monokristali boje **1** dobijeni su iz rastvora hloroforma sporim uparavanjem rastvarača u frižideru. Monokristali jedinjenja **5** i **7** dobijeni su na isti način, samo što je u ovom slučaju rastvarač bio DMF. Monokristali su snimani na Oxford Gemini S difraktometru sa Sapphire 3 CCD detektorom, korišćenjem monohromatskog $\text{Cu } K\alpha$ zračenja ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) i multi-sken korekcijom za apsorpciju. Strukture su rešene direktnim metodima (SIR 97¹⁴⁹ za jedinjenja **1** i **7** i SIR 92¹⁵⁰ za jedinjenje **5**) i utaćnjavane metodom najmanjih kvadrata korišćenjem programa SHELXL97¹⁵¹ i WinGX.¹⁵² Parametri pomeranja svih atoma, osim atoma vodonika, utaćnjeni su anizotropno. Položaji atoma vodonika vezanih za atome ugljenika su smešteni u geometrijski izračunate položaje i utaćnjeni korišćenjem modela „jašućeg atoma” pri čemu je $U_{\text{iso}} = 1,5U_{\text{eq}}(\text{C})$ za metil-grupu i $U_{\text{iso}} = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$ za ostale atome vodonika. Atom H2 vezan za atom N1 kod jedinjenja **1** nađen je u ΔF mapi i utaćnjen je izotropnim parametrima pomeranja.

3.5. Kvantno-hemijski proračuni

Kvantno-hemijski proračuni su izvršeni korišćenjem Gaussian 09 Revision D.01 programskog paketa¹⁵³ pomoću sledećih metoda: B3LYP¹⁵⁴, M06 i M06-2X.¹⁵⁵ Harmonijske vibracione frekvence dobijene su iz numeričkih vrednosti drugog izvoda i korišćene su za dobijanje doprinosa Gibsove energije na 298,15 K i standardnom pritisku. Vrednosti dužina veza dobijene su direktno iz podataka geometrijske optimizacije. Usled nedostatka B3LYP metode u proračunu aktivacione energije¹⁵⁶, azo tautomer nije mogao da bude lociran. Da bi se prevazišao ovaj problem korišćene su M06 i M06-2X sa osnovnim setom 6-311++G(d,p). Na taj način bilo je moguće uporediti razliku u energiji između energije kristalne strukture jedinjenja **1** i energije optimizovane strukture azo i hidrazonskog oblika za jedinjenja **1–3**.

Harmonijske frekvence dobijene su korišćenjem DFT B3LYP/6-311++G(d,p).¹⁵⁷ Proračuni NMR pomeraja dobijeni su korišćenjem Gauge-Invariant Atomic Orbital (GIAO) metode¹⁵⁸ sa osnovnim setom funkcija B3LYP/6-311++G(d,p) i sa SMD modelom¹⁵⁹ za simulaciju rastvarača (DMSO). ¹H i ¹³C NMR izotropni pomeraji su izračunati u odnosu na odgovarajuće vrednosti TMS, koje su izračunate istom metodom. NBO proračuni (engl. natural bonding orbitals)¹⁶⁰ su urađeni pomoću NBO 3.1 programa u okviru Gaussian 09 paketa¹⁵³ korišćenjem osnovnog seta funkcija B3LYP/6-311++G(d,p) da bi se objasnile različite interakcije drugog reda između popunjenih i praznih orbitala ispitivanih molekula, koji predstavljaju meru intramolekulske delokalizacije i hiperkonjugacije.

UV-Vis apsorpcione energije jedinjenja **1–10** dobijene su pomoću vremenski zavisne DFT metode (TD-DFT). Simulacija je izvedena pomoću četiri modela B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X i PBE0. Energije HOMO i LUMO orbitala izračunate su istim metodama. Za vizuelnu prezentaciju oblika vibracionih traka, molekularnih orbitala i UV spektara korišćen je Gauss View 5.0 grafički interfejs.¹⁶¹

3.6. Ciklična voltametrija

Za elektrohemijaska proučavanja korišćena je staklena ćelija sa tri elektrode. Radna elektroda je elektroda od zlata (Gamry, prečnik 3 mm), pomoćna elektroda je žica od zlata (kontra) i kao referentna korišćena je zasićena kalomelova elektroda (SCE). Svi potencijali dati su prema zasićenoj kalomelovoj elektrodi (vs. SCE). Pre

dodavanja ispitivanih jedinjenja, rastvor elektrolita je degaziran provođenjem azota (30 minuta). Svi eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperaturi na PGZ 402 Volta Lab (Radiometer Analytical, Lyon, France). Pre početka rada polikristalna elektroda od zlata polirana je dijamantskom pastom, očišćena mešavinom 18 M Ω vode i sumporne kiseline u ultrazvučnom kupatilu i na kraju isprana 18 M Ω vodom. Ispolirana elektroda je, nakon toga, elektrohemijski očišćena cikliziranjem u oblasti potencijala između -0,95 i 0,8 V u 0,1 M rastvoru NaOH pri promeni brzine potencijala od 50 mV s⁻¹ dok nije dobijen karakterističan ciklični voltamogram čiste elektrode od zlata.¹⁶² Pripremanje rastvora svih boja je izvršeno na isti način i to rastvaranjem 5 mmol boje u 150 ml 0,1 M rastvora NaOH u ultrazvučnom kupatilu. Dobijeni rastvori su zatim prebačeni u elektrohemijsku ćeliju i degazirani provođenjem azota pre elektrohemijske analize. Kompleksi boja sa ciklodekstrinom su pripremljeni mešanjem rastvora boje (5 mmol u 100 ml 0,1 M rastvora NaOH) sa rastvorom HP β CD (5 mmol u 50 ml 0,1 M rastvora NaOH) da bi se dobilo 150 ml rastvora 1:1 kompleksa boja:CD u 0,1 M NaOH. Dobijena smeša je snažno mešana i ostavljena na sobnoj temperaturi u toku 30 min da bi se uspostavila ravnoteža pre elektrohemijske analize.

3.7. Voltometrija sa pravougaonim impulsima

Akumulacija boja i inkluzionih kompleksa na radnoj elektrodi je izvedena na potencijalu od +0,1 V tokom 220 s. Voltometrija sa pravougaonim impulsima je urađena na PGZ 402 Volta Lab (Radiometer Analytical, Lyon, France). Instrumentalni parametri koji su korišćeni za snimanje odgovarajućih voltamograma su: veličina pulsa: 25 mV; frekvencija: 8 Hz; veličina koraka: 2 mV i brzina promene potencijala: 15 mV s⁻¹.

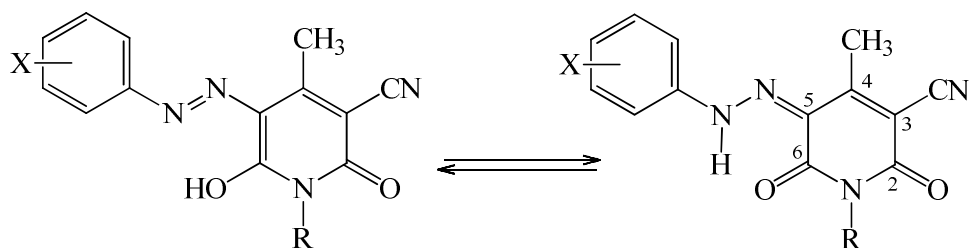
3.8. Elektrohemijsko obezbojavanje arilazo piridonskih boja

Proces elektrohemijskog obezbojavanja je vršen u cilindričnoj staklenoj elektrohemijskoj ćeliji sa zapreminom elektrolita od 500 cm³. Za pripremu elektrolita korišćena je destilovana voda, natrijum-hlorid i odgovarajuća boja. Kao anoda korišćena je DSA Ti/PtOx površine 5 cm², dobijena termalnom razgradnjom H₂PtCl₆ u 2-propanolu sa 1 mg cm⁻² platine, dok je kao katoda korišćena pločica površine 10 cm² napravljena od austenit 18Cr/8Ni nerđajućeg čelika serije 304. Elektrode su uronjene u elektrolit uz razmak od 3 mm. Za elektrolizu rastvora korišćen je PAR M273

potenciostat/galvanostat. Mešanje elektrolita je vršeno magnetnom mešalicom. Tokom elektrolize, u određenim vremenskim razmacima mikropipetom je uzimano po 3 cm³ rastvora i odmah su snimani UV-Vis spektri. Promene koncentracije boja praćene su snimanjem apsorpcije rastvora korišćenjem UV-Vis spektrofotometra (Shimadzu 1700).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

U okviru rada, sintetisane su tri serije arilazo piridonskih boja polazeći od tri različita piridona koji se razlikuju prema supstituentu u položaju 1 i to: 3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**1–10**), 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**11–20**), i 3-cijano-6-hidroksi-1-(2-hidroksietil)-4-metil-2-piridon (**21–30**). U okviru prve (**1–10**) i druge serije (**11–20**), boje se razlikuju prema prirodi (OMe, NO₂, Cl, H) i položaju supstituenta (*orto*-, *meta*- i *para*-) na fenilnom jezgru. U okviru treće serije jedinjenja (**21–30**), sintetisane boje se razlikuju prema prirodi supstituenta u *para*-položaju fenilnog jezgra. Usled prisustva hidroksi-grupe u *orto*-položaju u odnosu na azo vezu, sintetisane boje mogu da se nalaze u dva tautomerna oblika: azo i hidrazon (shema 4.1).



Shema 4.1. Azo-hidrazon tautomerija kod sintetisanih arilazo piridonskih boja.

4.1. Strukturna i spektralna analiza 5-(arilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona (**1–10**)

Na osnovu FT-IR podataka može se zaključiti da se 5-(arilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridoni (**1–10**) u čvrstom stanju nalaze u obliku hidrazonskog tautomera. Zaključak je dobijen na osnovu intenzivnih traka u opsegu 1624–1645 cm⁻¹, koje pripadaju C2 karbonilnim grupama i 1671–1687 cm⁻¹ koje pripadaju C6 karbonilnim grupama (shema 4.1). Dodatni dokaz jesu široke trake u opsegu 3433–3446 cm⁻¹, koje potiču od vibracija imino grupe hidrazonskog tautomera. Trake koje potiču od vibracija istezanja cijano grupe nalaze se između 2223–2228 cm⁻¹.

NMR spektri jedinjenja jasno ukazuju na prisustvo hidrazonskog oblika. NMR spektri su snimljeni u DMSO-*d*₆, osim u slučaju jedinjenja **4–9** čiji su spektri, usled slabe rastvorljivosti u ovom rastvaraču, snimljeni u rastvoru CF₃COOD. ¹H NMR hemijski pomeraji pripisani N–H protonu hidrazonskog oblika nalaze se u opsezima 14,45–14,95 ppm u DMSO-*d*₆ (**1–3,10**) i 14,90–16,10 ppm u CF₃COOD (**4–9**).

Rezultati su u skladu sa literaturnim podacima koji se odnose na N–H proton hidrazonskog oblika sličnih arilazo piridonskih boja.^{88,93,95,148} N–H signali *orto*-supstituisanih boja su pomereni ka višim ppm vrednostima, ukazujući na prisustvo intramolekulske vodonične veze (**2**, **5** i **8**). Signali dve karbonilne grupe koji potiču od karbonilnih grupa hidrazonskog tautomera, mogu se uočiti, u ¹³C NMR spektrima, u opsezima 159,7–161,8 ppm u DMSO-*d*₆ (**1–3**, **10**) i 162,6–164,5 ppm u CF₃COOD (**4–9**). Peng sa saradnicima je pokazao da se hemijski pomeraji atoma ugljenika fenilne-grupe, koji su direktno vezani za azo vezu, razlikuju za 14 ppm kod azo i hidrazonskog tautomera arilazo piridonskih boja i da su kod hidrazonskog oblika ove vrednosti u opsegu 134,1–140,7 ppm.⁹⁵ Vrednosti dobijene za jedinjenja čiji su ¹³C NMR spektri snimljeni u DMSO-*d*₆ (**1–3**, **10**), u skladu su sa ovim vrednostima (134,8–142,7 ppm), takođe upućujući na hidrazonski oblik. Signali koji potiču od ugljenika piridonovog jezgra, direktno vezanog za azo vezu, C=N, su u opsegu 122,1–123,3 ppm u DMSO-*d*₆, što je u skladu sa literaturom (tabela 2.7), dok je u CF₃COOD hemijski pomeraj koji odgovara ovom ugljeniku u opsegu između 127,2–132,2 ppm.

4.1.1. Rendgenska strukturalna analiza

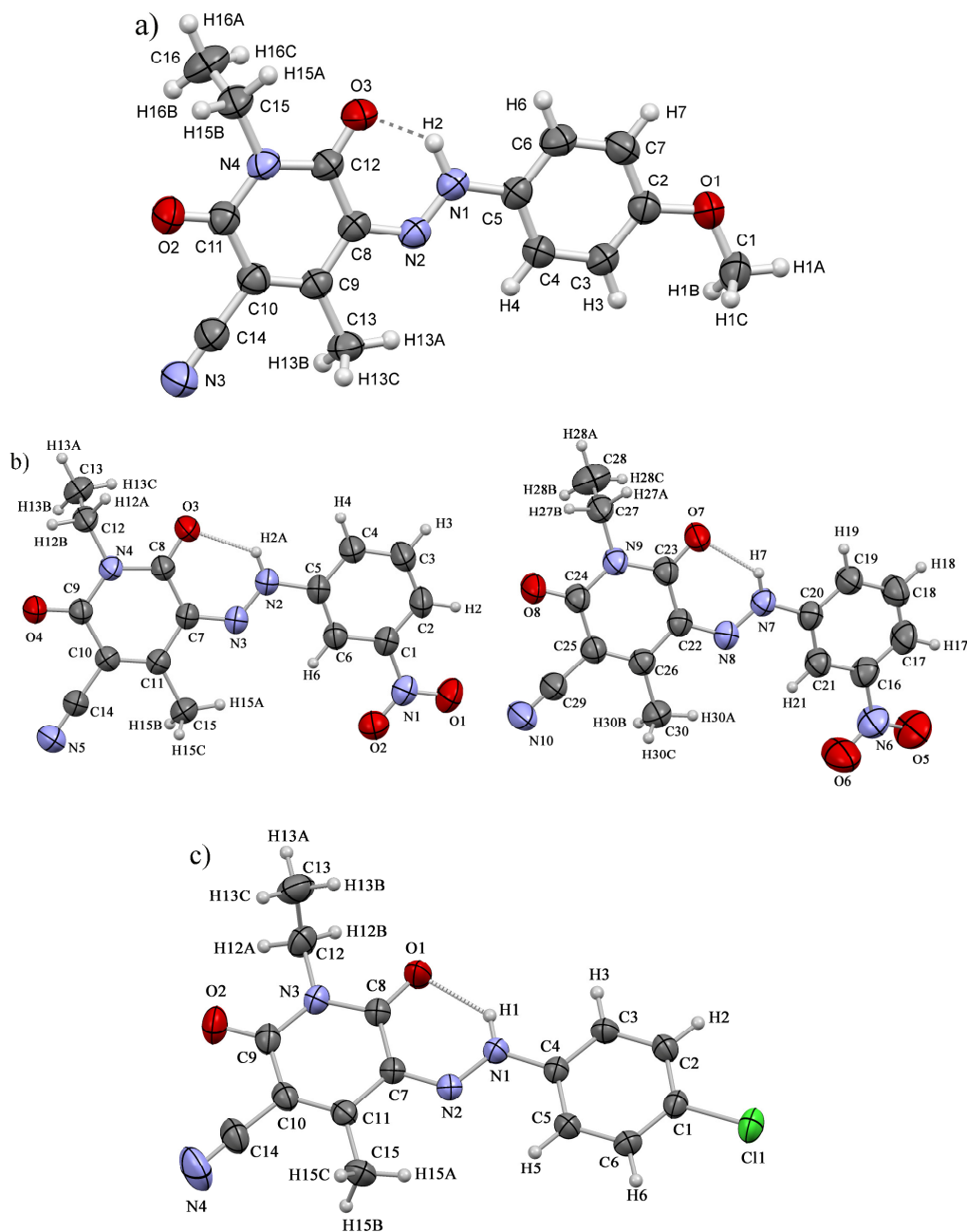
Kristalografski podaci i rezultati utučnjavanja za jedinjenja **1**, **5** i **7** dati su u tabeli 4.1. Molekulske strukture sa odgovarajućim oznakama atoma date su na slici 4.1. Jedinjenje **1** kristališe u rombičnoj prostornoj grupi *P*₂₁₂₁₂₁, dok jedinjenja **5** i **7** kristališu u monokliničnim *P*₂₁/*n* prostornim grupama. U slučaju jedinjenja **5**, dva hemijski identična, a kristalografski različita molekula čine asimetričnu jedinicu. Osnovno strukturalno svojstvo sva tri molekula (**1**, **5** i **7**) jeste njihova planarnost, sa očekivanim izuzetkom terminalne metil-grupe u okviru etil-grupe. Ugao između benzenovog i piridonovog jezgra iznosi samo 1,2 i 3,3 ° kod jedinjenja **7** i **1**, redom, dok odgovarajući uglovi kod jedinjenja **5** iznose 6,0 ° i 12,9 °.

Izabrane dužine veza, kao i uglovi između pojedinih veza za ova jedinjenja dati su u tabelama 4.2 i 4.3. Jedinjenja **1**, **5** i **7** kristališu u hidrazonskom obliku. To se može zaključiti na osnovu položaja tautomernog atoma vodonika vezanog za azot, a ne za kiseonik, i na osnovu dužina veza C12–O3 i C8–N2 za jedinjenje **1**, C8–O3 i C7–N3, odnosno C23–O7 i C22–N8 za jedinjenje **5**, kao i na osnovu dužina veza C8–O1 i C7–N2 za jedinjenje **7**. Sve veze imaju karakter dvostruke veze (tabela 2.9) koja se očekuje

u hidrazonskom obliku. Još jedan pokazatelj prisustva hidrazonskog oblika jeste značajna razlika između dužine veze ugljenika fenilnog jezgra i azota, sa jedne strane, i piridonovog jezgra i azota azo grupe, sa druge (C5–N1 i N2–C8 za **1**, C5–N2 i C7–N3 i C20–N7 i C22–N8 za **5**, C4–N1 i C7–N2 za **7**), gde prva veza ispoljava karakter jednostruke, a druga karakter dvostruke veze.

Tabela 4.1. Kristalografski podaci za jedinjenja **1**, **5** i **7**.

	1	5	7
Empirijska formula	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₃	C ₁₅ H ₁₃ N ₅ O ₄	C ₁₅ H ₁₃ ClN ₄ O ₂
<i>M</i> / g mol ⁻¹	312,33	327,3	316,74
Kristalni sistem	rombični	monoklinični	monoklinični
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	7,5800 (8)	10,44300 (10)	7,20800 (10)
<i>b</i> /Å	10,1990 (8)	21,8020 (3)	13,7650 (2)
<i>c</i> /Å	19,753 (2)	14,0180 (2)	15,2560 (2)
<i>α</i> ^o	90	90	90
<i>β</i> ^o	90	103,9540 (10)	100,5490 (10)
<i>γ</i> ^o	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	1527,1 (2)	3097,41 (7)	1488,09 (4)
<i>Z</i>	4	8	4
<i>ρ</i> _c / g cm ⁻³	1,359	1,404	1,414
<i>μ</i> /mm ⁻¹	0,800	0,888	2,392
<i>F</i> (000)	656	1360	656
Opseg <i>θ</i> pri skupljanju podataka ^o	4,48–70,06	3,83–70,06	4,36–70,07
Granični Milerovi indeksi	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Izmerene refleksije	3777	20538	12067
Nezavisne refleksije (<i>R</i> _{int})	2511 (0,0216)	5882 (0,0186)	2823 (0,0200)
Primećene refleksije/ ograničenja/ parametri utičnjavanja	2511/0/212	58852/0/434	2823/0/200
<i>S</i>	1,044	1,028	1,075
<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0464, <i>wR</i> ₂ = 0,1217	<i>R</i> ₁ = 0,0459, <i>wR</i> ₂ = 0,1343	<i>R</i> ₁ = 0,0398, <i>wR</i> ₂ = 0,1154
<i>R</i> (svi podaci)	<i>R</i> ₁ = 0,0558, <i>wR</i> ₂ = 0,1309	<i>R</i> ₁ = 0,0520, <i>wR</i> ₂ = 0,1417	<i>R</i> ₁ = 0,0414, <i>wR</i> ₂ = 0,1174
Δ <i>ρ</i> _{max} , Δ <i>ρ</i> _{min} / e Å ³	0,246, -0,196	0,313, -0,244	0,359, -0,281



Slika 4.1. ORTEP prikaz jedinjenja **1** (a), **5** (b) i **7** (c) sa oznakama atoma. Elipsoidi su prikazani sa verovatnoćom od 50 % i H atomi su prikazani kao sfere proizvoljnog prečnika. Intramolekulska vodonična veza prikazana je isprekidanom linijom.

Dužina veze N1–N2 iznosi 1,294(3) Å za jedinjenje **1**, što je kraće od N–N jednostruke veze (tabela 2.9), ali i duža od dvostruke, ukazujući na proširenu delokalizaciju elektronske gustine sa elektron-donorske metoksi-grupe na piridonsko

jezgro kroz hidrazonski deo molekula. To može biti jedan od razloga planarnosti molekula. Za jedinjenje **5** ove dužine veza iznose 1,299(2) i 1,303(2) Å, dok kod jedinjenja **7** ova dužina iznosi 1,308(2) Å, takođe ukazujući na proširenu delokalizaciju kroz molekul.

Tabela 4.2. Izabrane dužine veza za jedinjenja **1**, **5** i **7**.

Dužina veza / Å							
1		5				7	
C5–N1	1,411(3)	C5–N2	1,408(2)	C20–N7	1,402(2)	C4–N1	1,402(2)
C8–N2	1,331(3)	C7–N3	1,317(2)	C22–N8	1,322(2)	C7–N2	1,318(2)
C8–C9	1,429(4)	C7–C11	1,435(2)	C22–C26	1,437(2)	C7–C11	1,442(2)
C8–C12	1,461(4)	C7–C8	1,466(2)	C22–C23	1,469(2)	C7–C8	1,467(2)
C9–C10	1,354(4)	C10–C11	1,361(2)	C25–C26	1,356(2)	C10–C11	1,355(2)
C10–C11	1,470(4)	C9–C10	1,469(2)	C24–C25	1,468(2)	C9–C10	1,469(2)
C11–O2	1,212(3)	C9–O4	1,217(2)	C24–O8	1,217(2)	C9–O2	1,213(2)
C11–N4	1,396(3)	C9–N4	1,389(2)	C24–N9	1,390(2)	C9–N3	1,399(2)
C12–O3	1,230(3)	C8–O3	1,225(2)	C23–O7	1,227(2)	C8–O1	1,230(2)
C12–N4	1,380(3)	C8–N4	1,387(2)	C23–N9	1,377(2)	C8–N3	1,377(2)
N1–N2	1,294(3)	N2–N3	1,299(2)	N7–N8	1,303(2)	N1–N2	1,308(2)

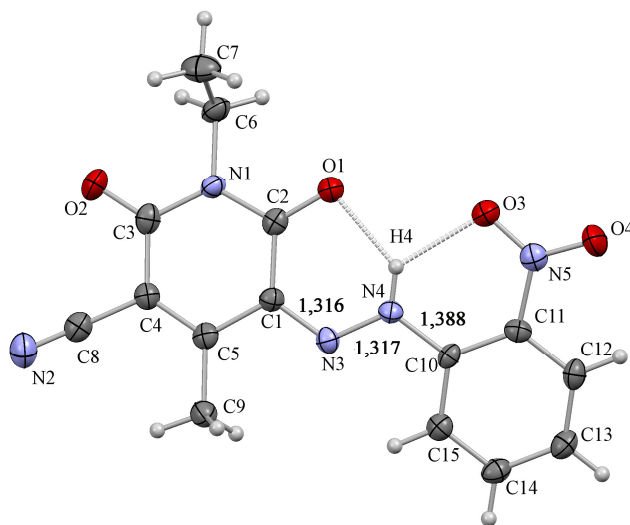
Tabela 4.3. Izabrane vrednosti uglova za jedinjenja **1**, **5** i **7**.

Jedinjenje	Uglovi veza / °			
1	C5–N1–N2	120,0(2)	C8–N2–N1	121,2(2)
5	C5–N2–N3	118,4(1)	C7–N3–N2	122,0(1)
	C20–N7–N8	119,2(1)	C22–N8–N7	121,1(1)
7	C4–N1–N2	119,6(1)	C7–N2–N1	120,5(1)

Kristalna struktura jedinjenja **6** je poznata u literaturi³², i prikazana je na slici 4.2. Jedinjenje, takođe, kristališe u hidrazonskom obliku i to u rombičnoj *Pbca* prostornoj grupi. Ugao između fenilnog i piridonovog jezgra iznosi 16,2 °.

Poređenjem dužina veza ispitivanih molekula može se doneti zaključak o uticaju različitih grupa na dužine veza. Različiti supstituenti ispoljavaju najveći uticaj na dužine veza u segmentu C=N–N(H)–C. Poređenjem *para*-metoksi boje (**1**) sa ostalim

ispitivanim jedinjenjima (**5**, **6** i **7**), može se uočiti da je N1–N2 veza kraća, odnosno da je udeo dvostruke veze veći kod ovog jedinjenja. Veze C5–N1 i N2–C8 kod jedinjenja **1** su duže u odnosu na odgovarajuće dužine veza jedinjenja **5**, **6** i **7**, što znači da je u slučaju C=N veze veći udeo jednostruke veze. Skraćenje N1–N2 i produženje C=N kod **1** ukazuje na značajniji uticaj metoksi-grupe na delokalizaciju u odnosu na ostale supstituente. Najduža N–N veza stoji se kod *orto*-nitro derivata (**6**), što može biti posledica jakog elektron-akceptorskog efekta nitro-grupe koji se suprotstavlja transferu naelektrisanja kroz molekul. Ako se razmatra *meta*-nitro derivat (**7**), ova veza je kraća u odnosu na *orto*-jedinjenje, jer u ovom slučaju nitro-grupa učestvuje u delokalizaciji samo svojim induktivnim efektom i u manjoj meri utiče na delokalizaciju. Uticaj sternih smetnji na C–N–N ugao se uočava kod *orto*-nitro derivata kod koga je ovaj ugao veći i iznosi 16,9°, dok je manji uticaj kod *meta*-nitro (12,9 i 6,0°), što je i očekivano.



Slika 4.2. ORTEP prikaz jedinjenja **6** sa oznakama atoma i dužinama pojedinih veza.

Elipsoidi su prikazani sa verovatnoćom od 50 % i H atomi su prikazani kao sfere proizvoljnog prečnika.³²

U skladu sa hidrazonskom strukturom proučavanih molekula, kod molekula **1**, **5** i **7** prisutna je intramolekulska kratka N–H···O vodonična veza u opsegu 2,571–2,609 Å (tabela 4.4). Vodoničnom vezom nastaje i zatvara se pseudo šestočlani prsten koji može biti, takođe, razlog planarnosti molekula. Pojedini autori smatraju da je intramolekulska vodonična veza razlog stabilizacije hidrazonskog oblika u čvrstom stanju.^{32,34} Za jedinjenje **6** karakteristično je prisustvo razgranate vodonične veze između N–H protona

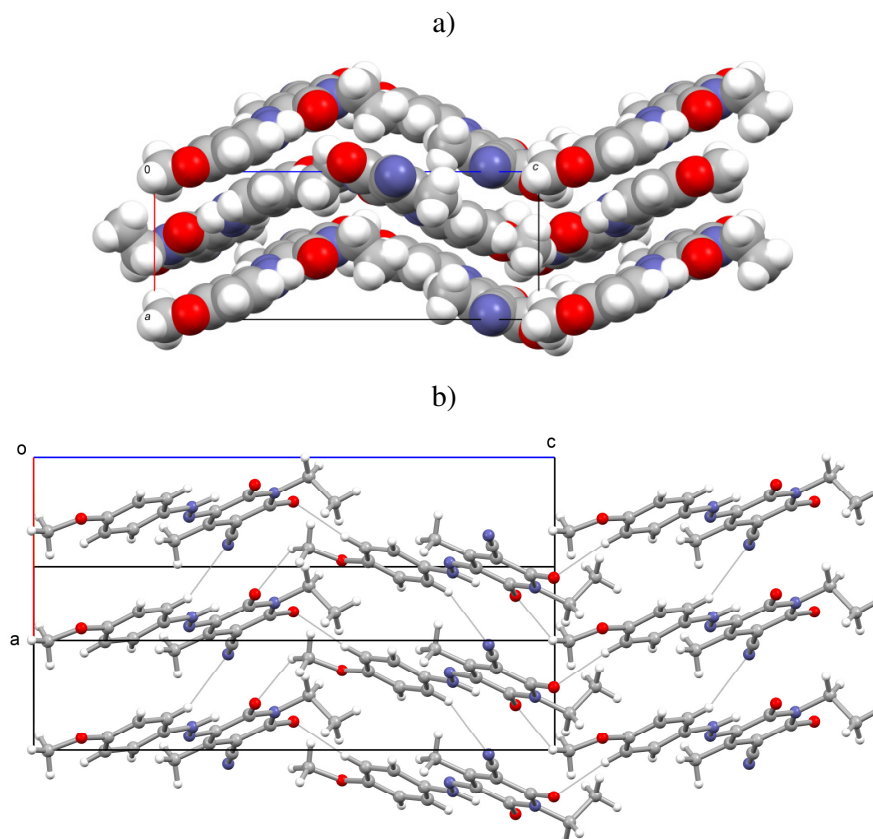
hidrazonske grupe i kiseonika na piridonu, sa jedne strane i kiseonika nitro-grupe, sa druge strane. Na taj način, formiraju se dva susedna šestočlana pseudo-prstena koji utiču na dodatnu stabilizaciju hidrazonskog oblika ovog molekula.

Tabela 4.4. Geometrija intramolekulskih vodoničnih veza u molekulima **1**, **5**–**7**.

Jedinjenje	D–H...A	$d(\text{D–H}) / \text{Å}$	$d(\text{H...A}) / \text{Å}$	$d(\text{D...A}) / \text{Å}$	$\angle(\text{DHA}) / ^\circ$
1	N1–H2...O3	0,97(4)	1,82(4)	2,602(3)	136(3)
5	N2–H2A...O3	0,86(1)	1,963(1)	2,609(2)	131(1)
	N7–H7...O7	0,86(1)	1,937(1)	2,588(2)	131(1)
7	N1–H1...O1	0,86(1)	1,903(1)	2,571(2)	133(1)
6^a	N4–H4...O1	0,86	1,93	2,582(3)	132
	N4–H4...O3	0,86	2,00	2,614(3)	127

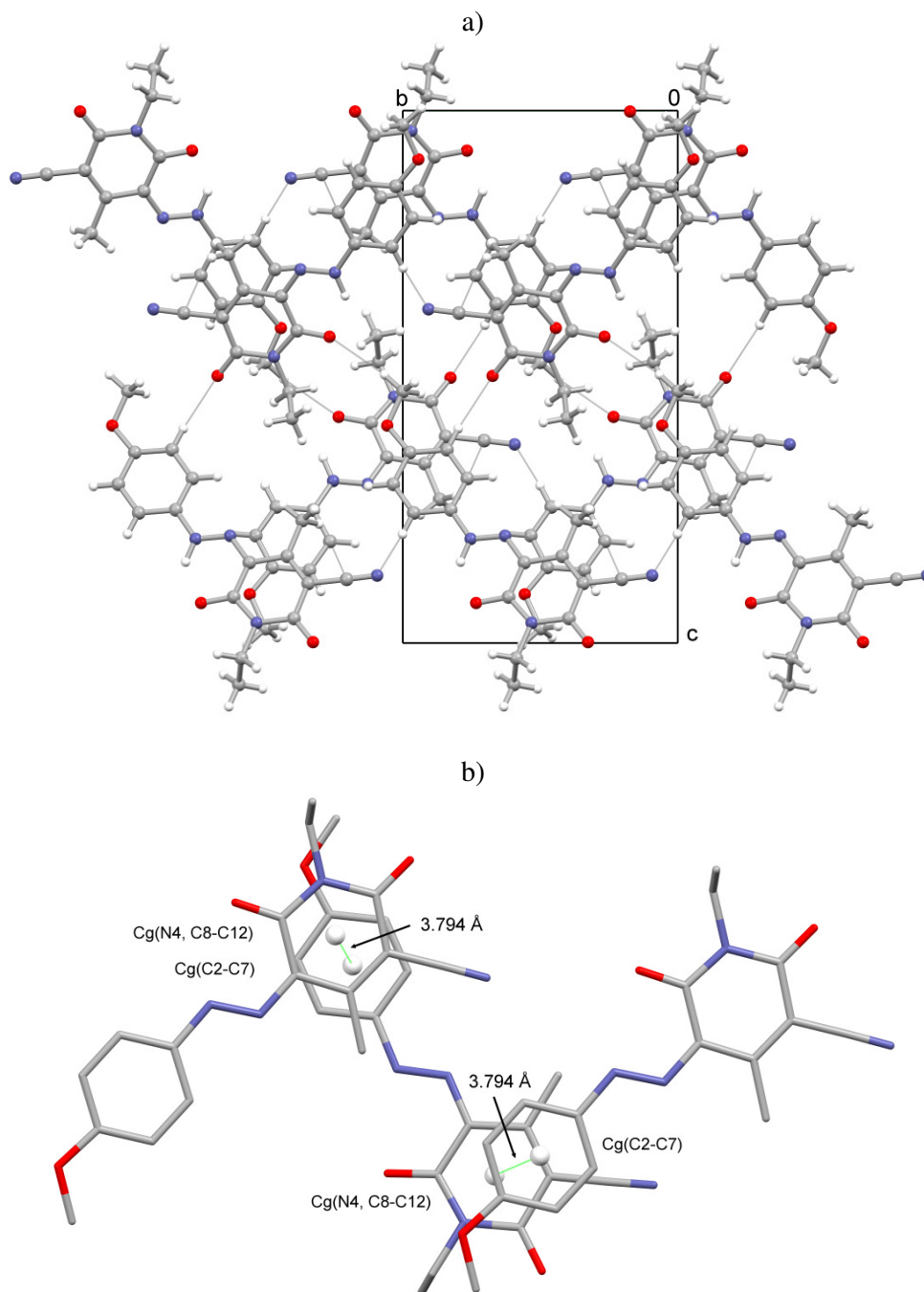
^a preuzeto iz literature.³²

U čvrstom stanju, kristalno pakovanje molekula jedinjenja **1** i **7** određeno je složenim sistemom vodoničnih veza, π - π i van der Valsovim interakcijama, prvo gradeći dvodimenzionalne slojeve, a daljim pakovanjem trodimenzionalnu mrežu. U čvrstom stanju, molekuli jedinjenja **1** su povezani van der Valsovim silama gradeći cik-cak pseudolance duž *b*-ose (slika 4.3a). Unutar svakog individualnog segmenta sloja, molekuli su orjentisani na isti način i povezani C–H...N/O kontaktima i to: C1–H1A...O3, C3–H3...O2 i C6–H6...N3 (slika 4.3b). Sa druge strane, ako se posmatra pakovanje duž *bc*-ravni može se uočiti još jedna grupa slojeva orijentisana normalno na *c*-osu, sa delimično preklapljenim aromatičnim prstenovima (slika 4.4a). Slojevi su povezani kontaktima između dva od tri atoma vodonika metil-grupe u okviru metoksi-supstituenta: C1–H1B...O2, C1–H1C...O2 i C13–H13C...N1. Svi kratki kontakti oko C1H₃ metil-grupe koncentrisani su u jednoj hemisferi, zbog čega C1 atom odstupa od srednje ravni skeletnih atoma. U okviru ovih paralelnih slojeva, postoje π - π interakcije između piridonovog i susednog fenilnog jezgra (slika 4.4b). Ugao između srednje ravni fenilnog i piridonskog prstena susednih molekula iznosi 10,6°. Kao posledica toga, C...C rastojanja variraju od 3,532(4) Å za C10...C4 do 4,117(4) Å za C12...C7 kontakte. Ove vrednosti ukazuju na slabe π - π interakcije.

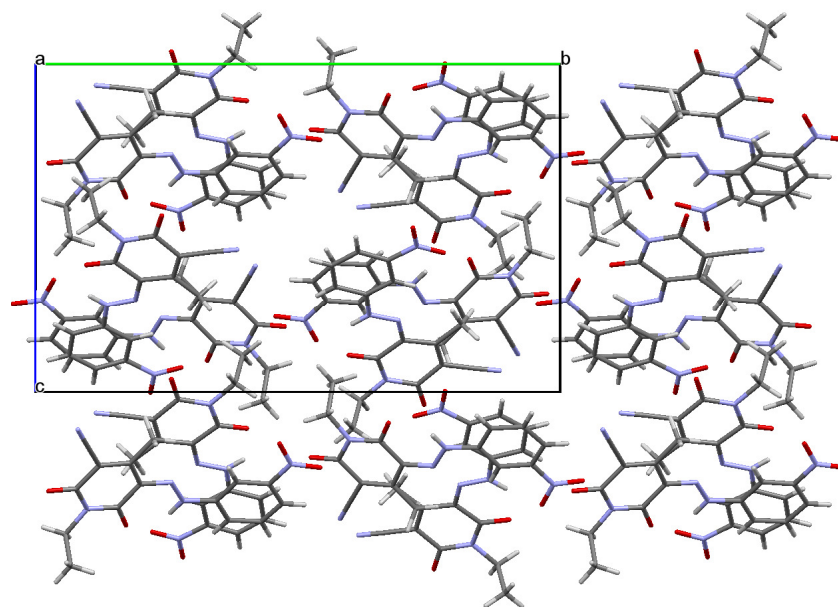


Slika 4.3. Kristalno pakovanje jedinjenja **1**. a) Projekcija duž *b*-ose. b) Projekcija koja prikazuje C–H...N/O kontakte među slojevima kao tanke linije.

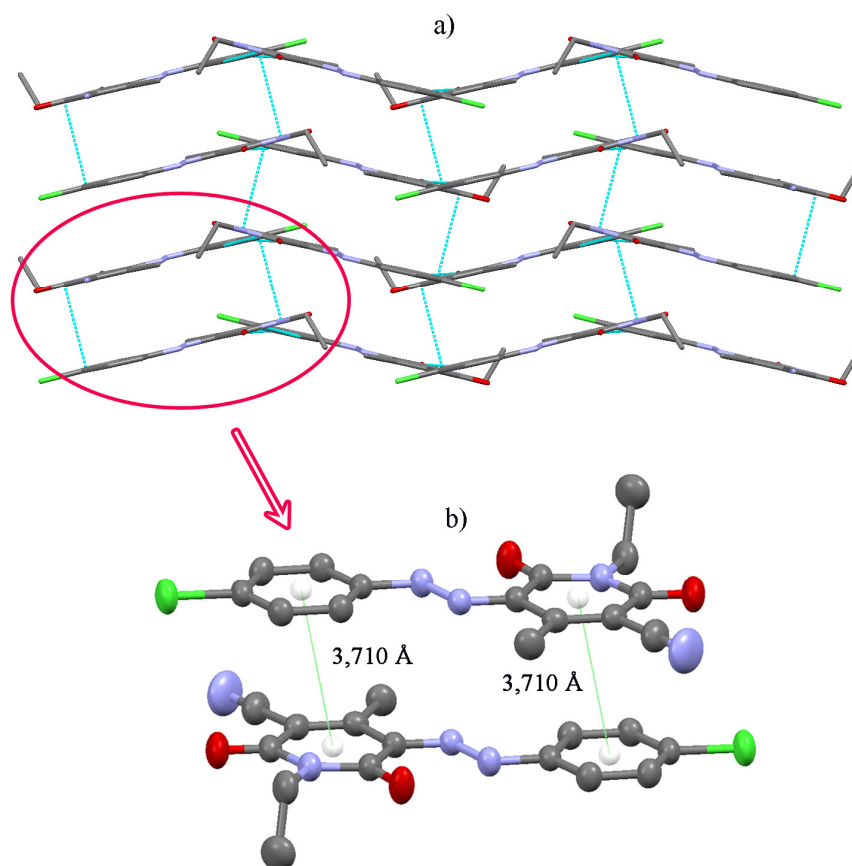
Kristalno pakovanje jedinjenja **5** dato je na slici 4.5. Za razliku od pakovanja koje je zastupljeno kod molekula **1** i **7**, u ovom slučaju ne postoje π – π interakcije između susednih molekula. Za pakovanje su odgovorne slabe, ali brojne intermolekulske C–H...N/O interakcije, koje uslovljavaju nastanak trodimenzionalne mreže. U slučaju jedinjenja **7**, molekuli su, takođe, povezani van der Valsovim silama gradeći cik-cak pseudolance duž *c*-ose (slika 4.6). Pseudolanci su međusobno povezani slabim π – π interakcijama (Cg–Cg rastojanje iznosi 3,710 Å) između fenil- i piridonskih prstenova iz molekula susednih lanaca, dok su metil-grupe u okviru etil-grupa orijentisane ka spoljašnjim stranama lanaca. U pakovanju molekula, postoje dve grupe različito orijentisanih paralelnih slojeva. Slojevi su međusobno povezani slabim intermolekulskim C2–H2...O1, C13–H13A...O2 i C5–H5...N4 kontaktima gradeći trodimenzionalnu mrežu.



Slika 4.4. a) Projekcija jedinjenja 1 duž bc -ravni sa prikazom intra- i intermolekulskih $C-H \cdots N/O$ vodoničnih veza; b) prikaz π - π interakcija (centroidi, Cg , prikazani su kao bele sfere proizvoljnog prečnika).



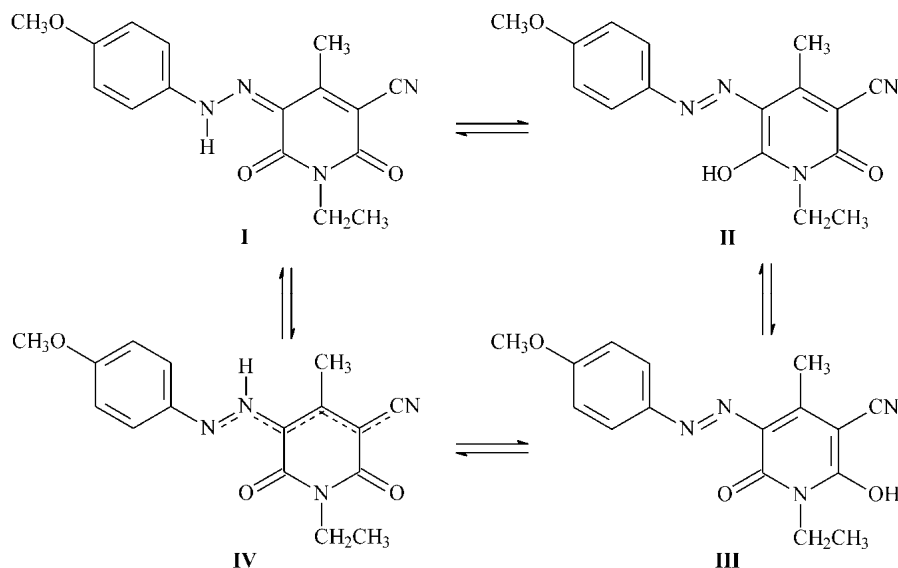
Slika 4.5. Kristalno pakovanje jedinjenja 5 duž *a*-ose.



Slika 4.6. a) Kristalno pakovanje jedinjenja 7 duž *c*-ose; b) prikaz π - π interakcija. Centroidi su prikazani kao bele sfere proizvoljnog prečnika.

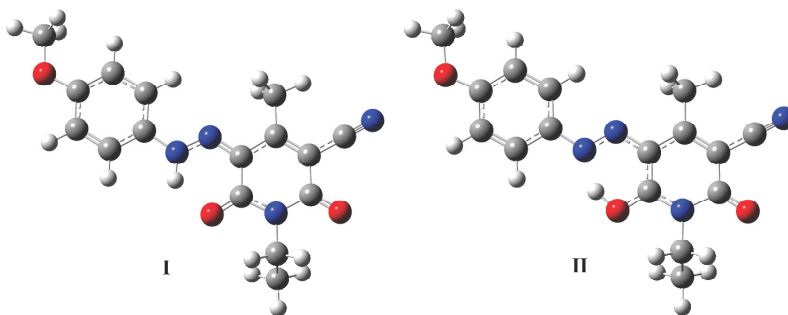
4.1.2. Optimizovana geometrija

Mogući izomeri u čvrstom stanju za jedinjenje **1** optimizovani su pomoću DFT B3LYP/6-311++G(d,p) metode. Dobijena su 24 stabilna izomera, odnosno četiri tautomera sa odgovarajućim brojem rotacionih konformera (shema 4.2).



Shema 4.2. Mogući tautomerni oblici ispitivanog jedinjenja **1**.

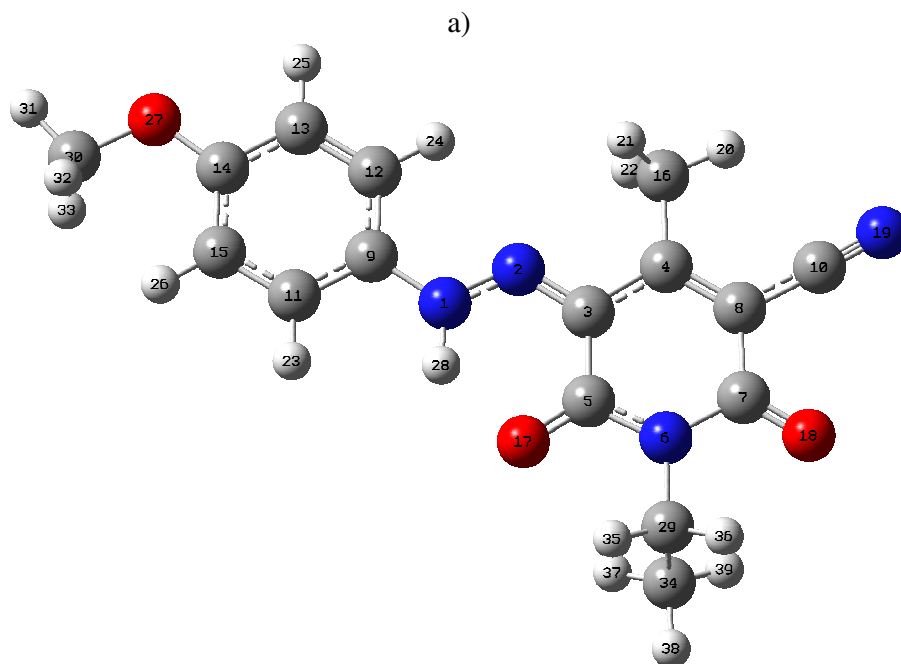
Dobijeni rezultati pokazuju da od četiri tautomerna oblika jedinjenja **1** postoje samo dva oblika, i to piridin-2,6-dionska struktura, hidrazonski tautomer (I, slika 4.7), i 2-hidroksi-6-piridon, azo tautomer (II, slika 4.7). Ovi rezultati se slažu sa podacima dobijenim za 5-(arilazo)-6-hidroksi-4-fenil-3-cijano-2-piridone.⁸⁸ U skladu sa tim, za dalje proračune energije i geometrije korišćena su samo ova dva tautomerna oblika, a njihove najstabilnije geometrije za jedinjenje **1** prikazane su na slici 4.7.

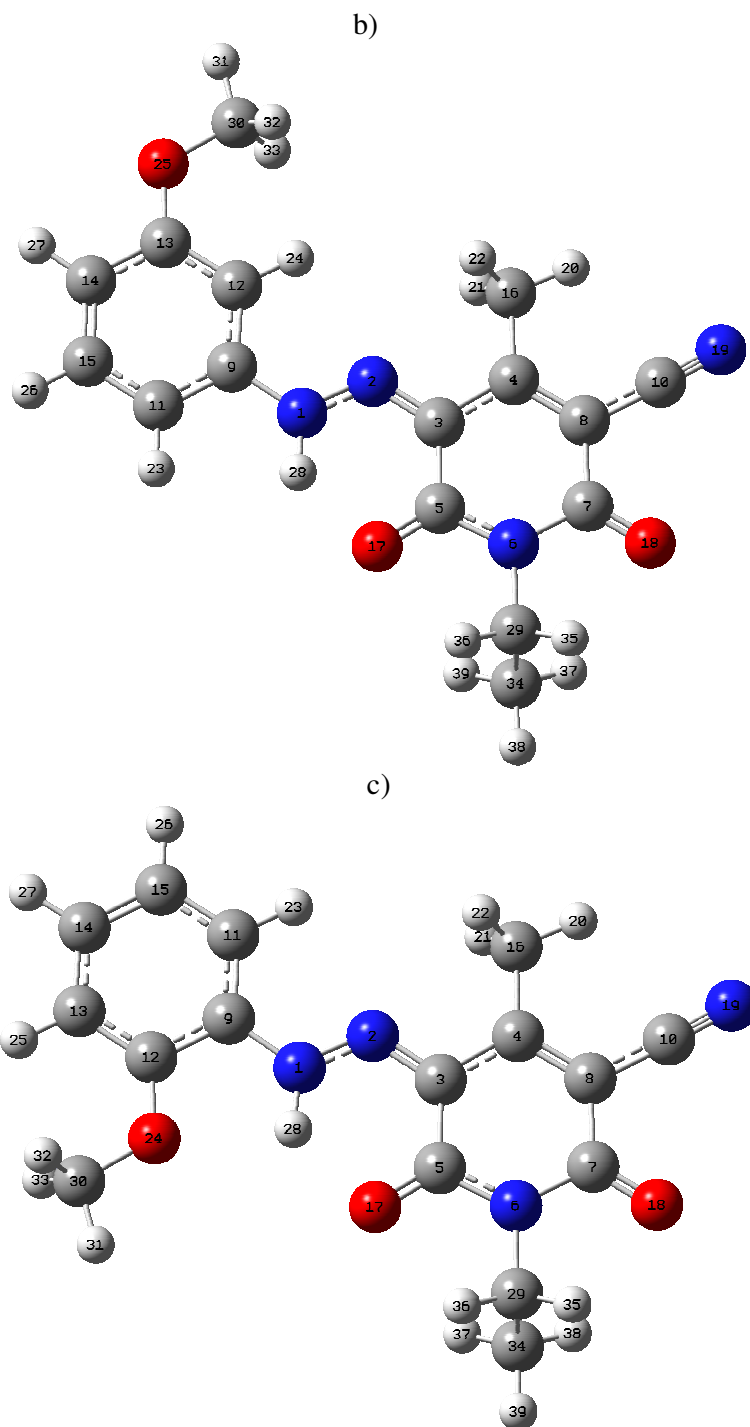


Slika 4.7. Najstabilnije geometrije jedinjenja **1**: hidrazonski (I) i azo (II) tautomer.

Gibsova energija i Bolcmanova statistička raspodela optimizovanih geometrija metoksi-supstituisanih boja (**1–3**) u čvrstom stanju dobijenih pomoću B3LYP, M06 i M06-2X metoda date su u tabeli 6.1 u prilogu. Sve metode pokazuju da je u čvrstom stanju prisutan samo hidrazonski oblik, dok azo oblik nije prisutan više od 0,0014 % za jedinjenje **1**, 0,0002 % za jedinjenje **2** i 0,0001 % za jedinjenje **3** na osnovu M06-2X metode. Sve metode su pokazale da su prisutna po dva konformera za jedinjenja **1** i **3** i četiri za jedinjenje **2**, u zavisnosti od orijentacije metoksi-grupe oko fenilnog jezgra i fenilne grupe oko azo jedinice. Metode se slažu oko najstabilnijeg konformera *orto*-metoksi boje (**3**), ali daju različite raspodele za jedinjenja **1** i **2**. Najstabilnije konformacije u čvrstom stanju dobijene za jedinjenja **1–3** na osnovu modela M06-2X date su na slici 4.8.

U tabeli 4.5 date su izračunate dužine veza za jedinjenja **1–3** zajedno sa eksperimentalnim podacima za jedinjenje **1**. Optimizovane dužine veza ovih jedinjenja korelisane su sa podacima dobijenim rendgenskom strukturnom analizom za jedinjenje **1**. Rezultati daju odlično slaganje između eksperimentalnih i izračunatih vrednosti za sve teške atome u slučaju svih primenjenih DFT metoda ($R^2 > 0,985$). Jednačine između izračunatih i eksperimentalnih vrednosti sa odgovarajućim R^2 i RMSD vrednostima date su u tabeli 4.6.





Slika 4.8. Geometrije najstabilnijih konformera hidrazonskog oblika u čvrstom stanju metoksi-supstituisanih boja a) 1; b) 2; c) 3 dobijenih pomoću M06-2X sa odgovarajućim oznakama atoma.

Tabela 4.5. Eksperimentalna dužina veza određena pomoću rendgenske strukturne analize za jedinjenje **1** i izračunate vrednosti za jedinjenja **1–3** za najstabilniji hidrazonski izomer određen pomoću B3LYP, M06 i M06-2X modela (dužine veza su u Å, odgovarajuća oznaka atoma je data na slici 4.8).

Jedinjenje	1			2			3			
	Veza	Eksp.	B3LYP	M06	M06-2X	B3LYP	M06	M06-2X	B3LYP	M06
R(1,2)	1,294(3)	1,2961	1,2887	1,2883	1,2979	1,2911	1,2910	1,2985	1,2912	1,2912
R(1,9)	1,411(3)	1,4053	1,4037	1,4087	1,4073	1,4040	1,4079	1,4024	1,3997	1,4029
R(1,28) ^a	0,970(4)	1,0297	1,0289	1,0246	1,0289	1,0282	1,0282	1,0285	1,0283	1,0248
R(2,3)	1,331(3)	1,3289	1,3185	1,3174	1,3260	1,3152	1,3143	1,3261	1,3159	1,3149
R(3,4)	1,429(4)	1,4409	1,4384	1,4448	1,4435	1,4407	1,4467	1,4431	1,4399	1,4468
R(3,5)	1,461(4)	1,4724	1,4672	1,4713	1,4739	1,4695	1,4741	1,4738	1,4691	1,4739
R(4,8)	1,354(4)	1,3699	1,3627	1,3591	1,3694	1,3616	1,3579	1,3698	1,3621	1,3583
R(4,16)	1,499(4)	1,5017	1,4896	1,4979	1,5012	1,4890	1,4978	1,5016	1,4894	1,4978
R(5,6)	1,380(3)	1,3810	1,3787	1,3773	1,3807	1,3780	1,3774	1,3835	1,3804	1,3796
R(5,17)	1,230(3)	1,2379	1,2281	1,2286	1,2385	1,2272	1,2270	1,2359	1,2255	1,2257
R(6,7)	1,396(3)	1,4118	1,4073	1,4052	1,4120	1,4071	1,4043	1,4102	1,4057	1,4030
R(6,29)	1,487(3)	1,4788	1,4695	1,4717	1,4801	1,4701	1,4725	1,4794	1,4695	1,4716
R(7,8)	1,470(4)	1,4737	1,4671	1,4752	1,4743	1,4681	1,4766	1,4745	1,4679	1,4762
R(7,18)	1,212(3)	1,2145	1,2080	1,2071	1,2151	1,2073	1,2066	1,2158	1,208	1,2075
R(8,10)	1,439(4)	1,4256	1,4230	1,4306	1,4262	1,4234	1,4307	1,4261	1,4233	1,4307
R(9,11)	1,380(4)	1,4020	1,3950	1,3880	1,3935	1,3867	1,3888	1,3940	1,3868	1,3878
R(9,12)	1,382(4)	1,3945	1,3872	1,3976	1,4029	1,3959	1,3967	1,4121	1,4049	1,4055
R(10,19)	1,142(4)	1,1556	1,1544	1,1504	1,1558	1,1543	1,1504	1,1559	1,1544	1,1504
R(11,15)	1,383(4)	1,3826	1,3775	1,3921	1,3941	1,3889	1,3931	1,3916	1,3864	1,3910
R(12,13)	1,384(4)	1,3910	1,3867	1,3798	1,3947	1,3892	1,3908	1,3932	1,3874	1,3887
R(13,14)	1,384(4)	1,4001	1,3938	1,4000	1,4016	1,3961	1,4007	1,3959	1,3905	1,3945
R(14,15)	1,384(4)	1,4017	1,3957	1,3934	1,3880	1,3817	1,3823	1,3924	1,3861	1,3880

Tabela 4.5. Nastavak

Jedinjenje	1			2			3				
	Veza	eksp.	B3LYP	M06	M06-2X	B3LYP	M06	M06-2X	B3LYP	M06	M06-2X
R(29,34)		1,506(5)	1,5276	1,5140	1,5228	1,5276	1,5138	1,5225	1,5277	1,5139	1,5227
R(C-OMe) ^b		1,363(3)	1,3584	1,3501	1,3544	1,3599	1,3493	1,3529	1,3611	1,3517	1,3564
R(O-Me) ^b		1,424(4)	1,4228	1,4074	1,4132	1,4232	1,4074	1,4139	1,4253	1,4096	1,4157

^a dužine veza nisu uključene u korelaciju.

^b grupa u odgovarajućem položaju fenilnog jezgra.

Tabela 4.6. Korelacione jednačine koje povezuju izračunate i eksperimentalne dužine veza za jedinjenja 1–3.

Jedinjenje	B3LYP	M06	M06-2X
1	$d_{izr.} = 0,9896d_{eksp.} + 0,0202$ ($R^2 = 0,9883$, RMSD = 0,0098)	$d_{izr.} = 0,9789d_{eksp.} + 0,0283$ ($R^2 = 0,9869$, RMSD = 0,0103)	$d_{izr.} = 1,0100d_{eksp.} - 0,0121$ ($R^2 = 0,9883$, RMSD = 0,0100)
2	$d_{izr.} = 0,9910d_{eksp.} + 0,0188$ ($R^2 = 0,9892$, RMSD = 0,0094)	$d_{izr.} = 0,9825d_{eksp.} + 0,0234$ ($R^2 = 0,9865$, RMSD = 0,0105)	$d_{izr.} = 1,0143d_{eksp.} - 0,0179$ ($R^2 = 0,9878$, RMSD = 0,0103)
3	$d_{izr.} = 0,9913d_{eksp.} + 0,0186$ ($R^2 = 0,9878$, RMSD = 0,0101)	$d_{izr.} = 0,9817d_{eksp.} + 0,0246$ ($R^2 = 0,9860$, RMSD = 0,0107)	$d_{izr.} = 1,0127d_{eksp.} - 0,0156$ ($R^2 = 0,9875$, RMSD = 0,0104)

Rezultati Gibsovih energija i dipolnih momenata za jedinjenja **1–3** određenih M06-2X metodom sumirani su u tabeli 4.7. Oni pokazuju da postoji velika razlika u energijama monokristala i najstabilnije proračunate strukture hidrazonskog oblika ($158,05 \text{ kcal mol}^{-1}$ za **1**), što može biti posledica formiranja vodoničnih veza, kao i π - π interakcija među molekulima koje stabilizuju strukturu u čvrstom stanju. Rezultati, takođe, pokazuju da je hidrazonski tautomer termalno stabilniji u odnosu na azo tautomer. Ova razlika iznosi $6,21 \text{ kcal mol}^{-1}$ za **1**, što može biti teorijsko objašnjenje za kristalizaciju molekula u hidrazonskom obliku. Rezultati za jedinjenje **2** i **3** pokazuju još veću razliku u energijama ($7,11$ za **2** i $7,61 \text{ kcal mol}^{-1}$ za **3**) između ovih tautomera. Najveća razlika u energijama azo i hidrazonskog tautomera za *orto*-supstituisanu boju (**3**), kao i razlika u energijama konformera sa različitom orijentacijom *orto*-metoskifenil-grupe oko Ph–N veze ($5,84 \text{ kcal mol}^{-1}$), posledica je intramolekulske vodonične veze između metoksi- i imino grupe.

Tabela 4.7. Izračunate Gibsove energije (ΔG u a.u.) i dipolni momenti (p u D) za jedinjenja **1–3** dobijene M06-2X metodom.

Struktura	Jedinjenje					
	1		2		3	
	ΔG	p	ΔG	p	ΔG	p
Monokristal	-1063,3555	9,09	–	–	–	–
Najstabilnija hidrazonska struktura (DFT)	-1063,6073	10,05	-1063,6088	6,97	-1063,6085	10,08
Najstabilnija azo struktura (DFT)	-1063,5974	10,50	-1063,5974	7,27	-1063,5964	10,54

Na osnovu iznetog, može se zaključiti da proračuni i geometrije i energija molekula pokazuju prisustvo hidrazonskog oblika u čvrstom stanju. Dobijeni rezultati se, takođe, slažu sa rezultatima koji se odnose na arilazo piridonske boje sličnih struktura.^{32–34}

Optimizovanjem geometrije jedinjenja **1–10** u vakuumu pomoću B3LYP/6-311++G(d,p) metode, dobijeno je da se u ovim slučajevima azo oblik praktično ne pojavljuje i da je dominantan hidrazonski oblik. U tabeli 4.8 date su energije i udeli odgovarajućih konformera hidrazonskog oblika, koji se razlikuju prema orijentaciji supstituenata, a geometrije odgovarajućih oblika date su na slici 6.1 u prilogu.

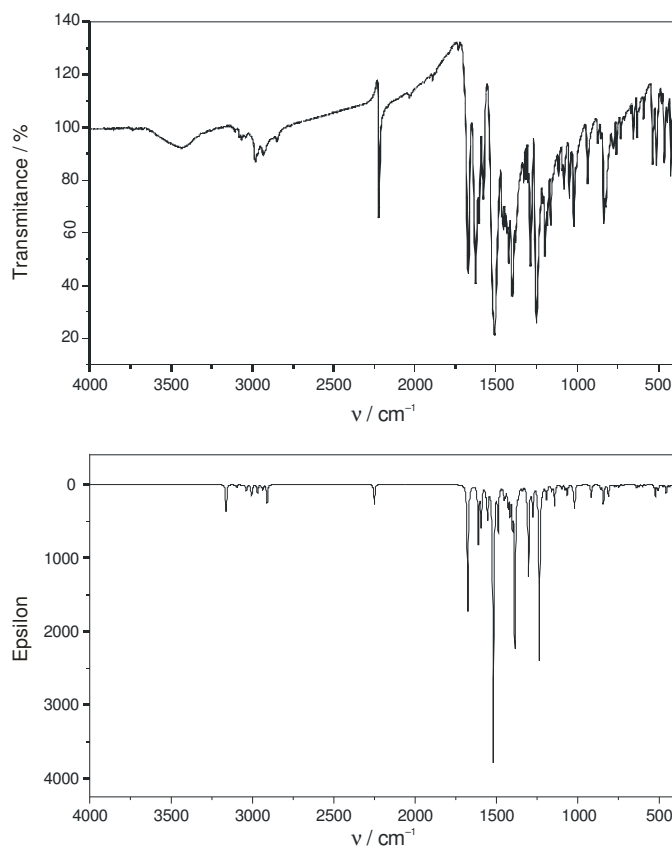
Tabela 4.8. Gibsove energije (ΔG), relativne Gibsove ($\Delta\Delta G$) energije i statističke Bolcmanove raspodele (ω) jedinjenja **1–10** za hidrazonski oblik određeni pomoću B3LYP/6-311++G(d,p) modela u vakuumu.

Jedinjenje– konformer	ΔG (a.u.)	$\Delta\Delta G$ (kcal mol ⁻¹)	ω (%)
1a	-1063,989492	0	48,60
1b	-1063,989573	-0,033497	51,40
2a	-1063,990349	0	32,20
2b	-1063,989592	0,31037	19,13
2c	-1063,990008	0,139646	25,48
2d	-1063,989872	0,195652	23,19
3a	-1063,980506	0	0,19
3b	-1063,989591	-3,724604	99,81
4	-1154,024675	0	100,00
5a	-1154,022841	0	49,80
5b	-1154,022852	-0,004674	50,20
6a	-1154,018139	0	99,09
6b	-1154,01132	2,795667	0,91
7	-1409,096204	0	100,00
8a	-1409,095999	0	44,55
8b	-1409,096318	-0,130544	55,45
9a	-1409,093988	0	99,48
9b	-1409,086352	3,130883	0,52
10	-949,4652081	0	100,00

Na osnovu tabele 4.8 može se videti da kod **4**, **7** i **10** postoji samo jedan konformer hidrazonskog tautomera, dok kod ostalih jedinjenja postoje po dva konformera u zavisnosti od toga da li se grupa nalazi sa iste strane NH protona ili sa suprotne. U slučaju *meta*-metoksi supstituisane boje, postoje četiri različita konformera kod kojih i metil-grupa u okviru metoksi-grupe može da se orijentiše sa iste ili suprotne strane hidrazonskog protona. Kod ostalih *meta*-supstituisanih boja postoje po dva konformera koji su zastupljeni u približnim udelima. Najstabilniji *meta*-konformeri su oni kod kojih je supstituent sa suprotne strane hidrazonskog protona. Karakteristično za *orto*-supstituisane boje jeste da su konformeri kod kojih je supstituent orijentisan ka protonu, prisutni skoro 99 %.

4.1.3. Vibraciona i NMR analiza

Harmonijske vibracione frekvence za jedinjenje **1** izračunate su pomoću DFT 6-311++G(d,p) modela. Da bi se uporedile sa eksperimentalnim vrednostima, sve izračunate vrednosti pomnožene su faktorom 0,9668 i ove vrednosti, zajedno sa eksperimentalnim vrednostima, prikazane su na slici 4.9.



Slika 4.9. Poređenje eksperimentalnog (gore) i teorijskog (dole) FT-IR spektra jedinjenja **1**.

Neke karakteristične frekvence za jedinjenja **1–3** date su u tabeli 4.9. Široki signal na 3433 cm^{-1} , koji je pripisan je N–H vibracijama istezanja, pokazuje odstupanje od 273 cm^{-1} u odnosu na teorijsku vrednost od 3160 cm^{-1} dobijenu pomoću DFT modela. Odstupanje može da bude posledica intramolekulske N1–H2...O3 vodonične veze (slika 4.1a). Dok su C=O i C=N vibracije istezanja uočene na $1672, 1627\text{ cm}^{-1}$ i 1398 cm^{-1} , redom, iste trake u teorijskom spektru su dobijene na $1676, 1612\text{ cm}^{-1}$ i 1386 cm^{-1} , redom, pokazujući veoma dobro slaganje između izračunatih i

eksperimentalno dobijenih vrednosti. Dobijeni rezultati su u skladu sa literaturnim podacima.¹⁶³

Tabela 4.9. Karakteristične FT-IR apsorpcione trake za jedinjenja 1-3. Harmonijske frekvence su date u cm^{-1} .

Eksperimentalni talasni brojevi			B3LYP	B3LYP Skal.	Vibracije ^a
1	2	3	1	1	
3433	3434	3441	3269	3160	v N–H
3067	3071	2919	3216	3109	v C–H (arom.)
2980	2940	2850	3151	3046	v C–H (alif.)
2223	2223	2223	2327	2250	v C≡N
1672	1676	1676	1734	1676	v C2=O
1627	1628	1624	1667	1612	v C6=O
1533	1550	1537	1607	1554	v N–N
1583	1599	1587	1571	1519	β N–H
1506	1495	1514	1541	1490	β C–H (arom.)
1398	1490	1479	1434	1386	v C=N
1303	1394	1398	1332	1288	β C–C
914	935	935	950	918	β N–N
897	911	872	941	910	γ C–H (arom.)
839	890	846	871	842	γ N–H
689	745	758	775	749	γ C2=O
684	697	708	771	745	γ C6=O
628	650	600	718	694	γ C–C
459	450	450	473	457	β C≡N
419	422	422	428	414	γ C=N

^av –vibracije istezanja, β – vibracije savijanja u ravni, γ – vibracije savijanja izvan ravni.

Dobar način da se predvidi i interpretira struktura azo i hidrazon tautomera jeste da se međusobno kombinuju kompjuterska simulacija i NMR metode. Eksperimentalne i teorijske vrednosti ¹H i ¹³C NMR hemijskih pomeraja za jedinjenja 1–3 data su u tabelama 4.10 i 4.11. ¹H NMR spektri dobijeni u DMSO-*d*₆ imaju karakterističan singlet na 2,5 ppm koji potiče od CH₃ grupe u položaju 4. Teorijski izračunate vrednosti se kreću u opsegu 2,57–2,83 ppm. Dva signala, triplet i kvartet, na 1,13–1,14 ppm, odnosno 3,88–3,99 ppm pripadaju vodoncima iz etil-grupe (tabela 4.10). Teorijski dobijene vrednosti se kreću u opsezima 1,26–1,34 ppm i 4,17–4,62 ppm. Eksperimentalni hemijski pomeraji atoma vodonika aromatičnog prstena se nalaze između 7,06 i 8,38 ppm i dobro se slažu sa DFT proračunom. Hemijski pomeraj atoma vodonika koji potiče iz N–H grupe nalazi se u opsegu 14,54–14,95 ppm, dok je teorijski izračunato 14,56–14,76 ppm.

Tabela 4.10. Eksperimentalni i izračunati ^1H NMR hemijski pomeraji za jedinjenja **1–3** u odnosu na TMS. Vrednosti pomeraja su date u ppm.

Atomi	1		2		3	
	Eksp.	DFT	Eksp.	DFT	Eksp.	DFT
CH_3CH_2	1,13	1,26	1,14	1,26	1,13	1,27
		1,28		1,29		1,31
		1,32		1,34		1,34
CH_3	2,5	2,61	2,5	2,57	2,51	2,59
		2,76		2,79		2,82
		2,81		2,81		2,83
OCH_3	3,8	3,96	3,81	3,95	3,89	4,16
		4,03		3,97		4,17
		4,15		4,19		4,19
CH_3CH_2	3,89	4,17	3,88	4,21	3,99	4,26
		4,33		4,25		4,62
Ar-H	7,06	7,35	6,87	7,26	7,12	7,41
		7,41		7,27-7,44		7,26
		7,71	7,67	7,81	7,47	7,72
		8,38	7,89	7,85	8,34	
N-H	14,81	14,72	14,54	14,56	14,95	14,76

U ^{13}C NMR spektrima, pikovi koji potiču od karbonilnih ugljenika nalaze se u opsezima 160,6–161,2 ppm i 161,0–161,8 ppm, dok su teorijski izračunate vrednosti u opsezima 168,93–169,59 i 172,49–173,54 ppm. Ugljenikov atom C=N ima pik na 122,1–123,3 ppm u eksperimentalnom spektru za jedinjenja **1–3**, koji pokazuju dobro slaganje sa teorijski dobijenim vrednostima u opsegu 129,39–130,93 ppm. Ostali ^{13}C NMR pokazuju dobro slaganje sa eksperimentalnim vrednostima (tabela 4.11).

4.1.4. NBO analiza

Da bi se objasnili ICT, rehibridizacija i delokalizacija elektronske gustine u molekulu, urađena je NBO analiza za jedinjenje **1**. Važne interakcije između popunjenih NBO orbitala Luisovog tipa (vezivnih ili slobodnih elektronskih parova) i nepopunjenih NBO orbitale ne-Luisovog tipa (nevezujuće ili Ridbergove) za jedinjenje **1** prikazane su u tabeli 4.12.

Tabela 4.11. Eksperimentalni i izračunati ^{13}C NMR hemijski pomeraži za jedinjenja **1–3** u odnosu na TMS. Vrednosti pomeraža su date u ppm.

Atomi	1		2		3	
	Eksp.	DFT	Eksp.	DFT	Eksp.	DFT
$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2$	12,9	13,90	12,9	13,97	12,9	13,98
CH_3	16,6	19,85	16,7	19,33	16,5	19,29
$\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2$	34,5	39,60	34,6	39,47	34,5	39,41
OCH_3	55,8	58,23	55,6	58,17	56,6	59,14
Py	99,6	101,23	101,1	104,76	101,0	104,23
CN	115,3	126,14	115,3	125,94	115,7	126,08
Ar	115,4	117,32	113,0	122,88	128,2	127,47
Ar	115,4	122,94	103,2	107,70	112,6	116,91
Ar	119,5	124,80	109,9	111,63	121,5	121,75
Ar	119,5	128,93	131,0	138,07	131,0	136,28
C=N (Py)	122,9	129,39	123,3	130,25	122,1	130,93
Ar	134,8	142,05	142,7	150,56	142,3	137,13
Ar	158,9	169,59	159,4	169,76	149,0	158,27
Py	160,6	168,79	160,1	168,86	160,0	168,66
Py	161,2	169,59	160,6	168,93	160,9	168,97
Py	161,8	172,49	161,0	173,93	161,4	173,54

NBO analiza predstavlja značajan metod u izučavanju intra i intermolekulskih veza, kao i pogodnu metodu za ispitivanje transfera naelektrisanja u molekulu. Što je veća vrednost $E(2)$, jače su interakcije između donora i akceptora elektrona.

Intramolekulske interakcije u molekulu **1** nastaju preklapanjem vezujućih orbitala N–N, C–C, C–N i C–H sa nevezujućim C=N i C=O orbitalama, što rezultuje ICT koji stabilizuje sistem. Intramolekulske hiperkonjugativne interakcije su prisutne između $\sigma(\text{N1–N2})$ sa koje se elektronska gustina prenosi na $\sigma^*(\text{N1–C5}, \text{N2–C8}, \text{C8–C9}$ i $\text{C4–C5})$, vodeći stabilizaciji od 0,9–2 kcal mol $^{-1}$ (tabela 4.12). Interakcije tipa $\pi \rightarrow \pi^*$ između $\pi(\text{N1–C5})$ i $\pi^*(\text{N2–C8}, \text{C3–C4}$ i $\text{C6–C7})$ stabilišu sistem za 6,8–32,7 kcal mol $^{-1}$. Sličan tip interakcije je dobijen između $\pi(\text{N2–C8})$ sa $\pi^*(\text{N1–C5}, \text{N2–C8}, \text{C9–C10}$ i $\text{C12–O3})$ koji stabilišu sistem za 6,7–18 kcal mol $^{-1}$. Ove interakcije ukazuju na transfer naelektrisanja kroz molekul. Na osnovu podataka iz tabele 4.12, može se reći da postoji elektron-donorska interakcija metoksi-grupe u molekulu, $\text{SP}(2)\text{O1} \rightarrow \text{SP}(1)\text{C2}$, kao i elektron akceptorska interakcija CN grupe, $\pi(\text{C9–C10}) \rightarrow \pi^*(\text{N3–C14})$, sa vrednostima $E(2)$ od 57,1 i 19,61 kcal mol $^{-1}$, redom.

Tabela 4.12. Rezultati NBO analize za jedinjenje **1**. SP označava slobodan elektronski par. Odgovarajuće oznake atoma date su na slici 4.1a.

Donor (<i>i</i>)	Tip	EG (<i>i</i>) (e)	Akceptor (<i>j</i>)	Tip	EG (<i>j</i>) (e) ^a	E(2) ^b kcal mol ⁻¹	E(<i>j</i>)-E(<i>i</i>) ^c a.u.	F(<i>i,j</i>) ^d a.u.
N1–N2	σ	1,98751	N1–C5	σ*	0,03501	1,45	1,36	0,04
N1–N2	σ		N2–C8	σ*	0,0173	0,91	1,47	0,033
N1–N2	σ		C8–C9	σ*	0,03305	2,09	1,45	0,049
N1–N2	σ		C4–C5	σ*	0,02238	1,34	1,5	0,04
N1–C5	π	1,70978	N2–C8	π*	0,42287	32,66	0,32	0,095
N1–C5	π		C3–C4	π*	0,31646	7,61	0,37	0,048
N1–C5	π		C6–C7	π*	0,35373	6,78	0,37	0,045
N2–C8	π	1,77816	N1–C5	π*	0,85359	8,15	0,28	0,051
N2–C8	π		N2–C8	π*	0,42287	6,68	0,31	0,043
N2–C8	π		C9–C10	π*	0,25426	18,14	0,36	0,073
N2–C8	π		C12–O3	π*	0,36362	18,07	0,32	0,071
C9–C10	π	1,77465	N2–C8	π*	0,42287	15,23	0,25	0,058
C9–C10	π		N3–C14	π*	0,01637	19,61	0,4	0,082
C3–C4	π	1,7199	C2	SP(1)	0,97497	49,02	0,14	0,091
C3–C4	π		N1–C5	π*	0,85359	28,69	0,21	0,082
C6–C7	π	1,70557	C2	SP(1)	0,97497	53,51	0,14	0,094
C6–C7	π		N1–C5	π*	0,85359	30,22	0,21	0,083
N4	SP(1)	1,59816	C12–O3	π*	0,36362	65,38	0,25	0,116
N4	SP(1)		C11–O2	π*	0,28715	47,37	0,28	0,106
C2	SP(1)	0,97497	C3–C4	π*	0,31646	58,79	0,15	0,104
C2	SP(1)		C6–C7	π*	0,35373	62,55	0,15	0,105
O3	SP(1)	1,96932	N1–H2	σ*	0,06198	3,89	1,08	0,058
O3	SP(2)	1,86526	N1–H2	σ*	0,06198	12,5	0,67	0,083
O3	SP(2)		C8–C12	σ*	0,06693	13,36	0,72	0,089
O3	SP(2)		N4–C12	σ*	0,07436	22,95	0,72	0,117
O2	SP(2)	1,85972	N4–C11	σ*	0,0935	27,86	0,65	0,122
O2	SP(2)		C10–C11	σ*	0,06989	19,32	0,69	0,105
O1	SP(2)	1,83237	C2	SP(1)	0,97497	57,1	0,19	0,122

^a EG. predstavlja elektronsku gustinu.

^b E(2) se odnosi na hiperkonjugativne interakcije.

^c Razlika energija između donora i akceptora *i* i *j* NBO orbitala.

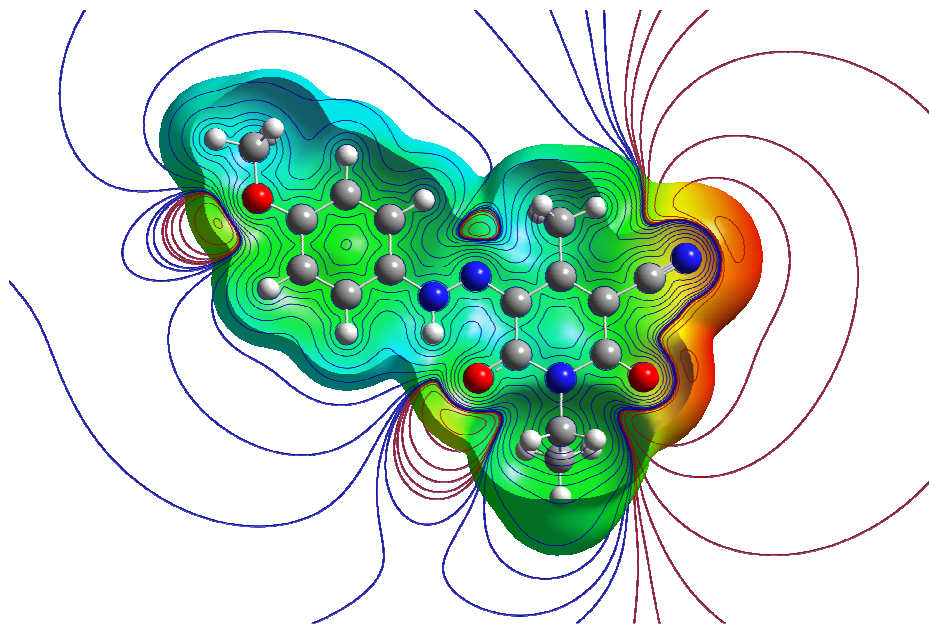
^d F(*i,j*) je Fokov matriks elemenata između *i* i *j* NBO orbitala.

Energija interakcije elektron-donorskih slobodnih parova SP(2)O2 i SP(2)O3 sa piridonskim prstenom, σ*(N4–C11, C10–C11) i σ*(N4–C12, C8–C12) vodi stabilizaciji sistema za 13–28 kcal mol⁻¹. Ove interakcije potvrđuju prisustvo transfera

naelektrisanja u molekulu jedinjenja **1**. Najveće interakcione energije su između $SP(1)N4 \rightarrow \pi^*(C11-O2)$ i $SP(1)N4 \rightarrow \pi^*(C12-O3)$ i iznose 47,37 i 65,38 kcal mol⁻¹.

Intramolekulska N–H···O vodonična veza se formira preklapanjem orbitala između slobodnog para elektrona $SP(O)$ i $\sigma^*(N-H)$ usled čega ICT utiče na stabilizaciju vodonične veze. Stoga, prisustvo vodonične veze povećava elektronsku gustinu (EG) N–H nevezujuće orbitale. Energija stabilizacije $E(2)$ koja se odnosi na hiperkonjugativne interakcije $SP(1)O3 \rightarrow \sigma^*(N1-H2)$ i $SP(2)O3 \rightarrow \sigma^*(N1-H2)$ iznose 3,89 i 12,5 kcal mol⁻¹, redom, što pokazuje kvantitativni doprinos intramolekulske vodonične veze, uzrokujući stabilizaciju hidrazonskog tautomera.

Na slici 4.10 data je elektrostatička potencijalna mapa za jedinjenje **1** na osnovu kojih se može uočiti da se najveća elektronska gustina nalazi na cijano grupi i karbonilnoj C2 grupi, odnosno da se elektronska gustina prenosi sa metoksi-grupe na piridonovo jezgro. Elektronska gustina na karbonilnoj C6 grupi je značajno manja, ukazujući da ova grupa ne učestvuje u velikoj meri u ICT. Elektrostatičke potencijalne mape jedinjenja **2** i **3** su date u prilogu na slici 6.2.

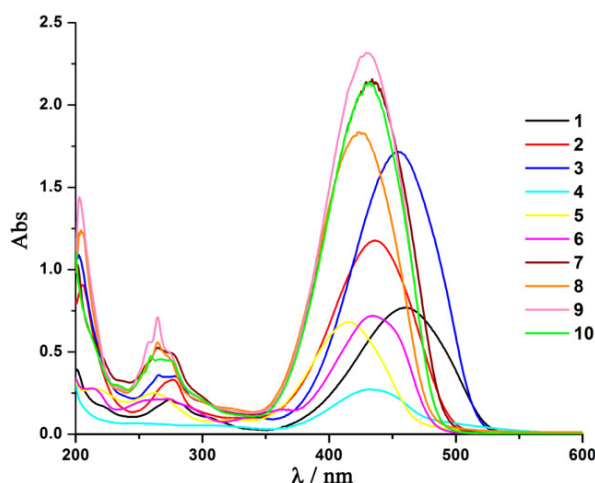


Slika 4.10. Elektrostatička potencijalna mapa jedinjenja **1** dobijena pomoću B3LYP/6-311++G(d,p) modela i nacrtana na izopovršima od 0,0004 a.u. elektronske gustine; oznaka boja: crvena (jako negativno), narandžasta (negativno), žuta (slabo negativno), zelena (neutralno), tirkizna (slabo pozitivno), svetloplava (pozitivno), tamnoplava (jako pozitivno).

4.1.5. UV-Vis spektralna analiza

4.1.5.1. UV-Vis spektri u etanolu

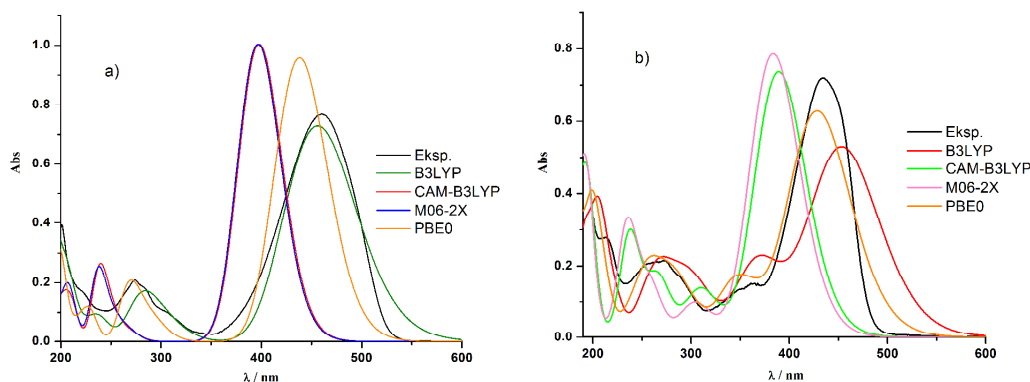
UV-Vis apsorpcioni spektri u etanolu jedinjenja **1–10** dati su na slici 4.11. U etanolu, jaka apsorpciona traka koja se pojavljuje u opsegu 416,5–460,0 nm za sva ispitivana jedinjenja pripisana je hidrazonskom tautomernom obliku, odnosno $\pi-\pi^*$ prelazu koji podrazumeva π -konjugovani sistem celog molekula sa značajnim udelom transfera naelektrisanja. ICT karakter je očigledan na osnovu širine traka, osetljivosti na elektronske efekte supstituenata i prirode rastvarača.¹⁶⁴



Slika 4.11. UV-Vis apsorpcioni spektri jedinjenja **1–10** u etanolu.

Teorijski UV-Vis spektri za jedinjenja **1–10** određeni su pomoću četiri TD-DFT metode: B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X i PBE0. Na slici 4.12, dati su UV-Vis spektri sa poređenjem eksperimentalnih i izračunatih UV-Vis spektara za 5-(4-metoksifenilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**1**) i 5-(2-nitrofenilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**6**) u etanolu. Sa slike se vidi da je slaganje između eksperimentalnih i teorijskih spektara dobro, s tim što CAM-B3LYP i M06-2X daju vrednosti niže od eksperimentalnih. Najbolje direktno slaganje za jedinjenje **1** dobijeno je B3LYP metodom, dok je u slučaju jedinjenja **6** to dobijeno PBE0 metodom. Međutim, kada su eksperimentalne vrednosti korelisane sa teorijskim vrednostima, najbolje korelacije su dobijene pomoću M06-2X, kao i CAM-B3LYP metode. Kako ovo ukazuje na sistematsko podcenjivanje izračunatih vrednosti moguće je korigovati

izračunate vrednosti množenjem sa faktorom skaliranja. Na ovaj način se dobijaju izračunati UV-Vis spektri koji se gotovo idealno slažu sa eksperimentalno dobijenim.

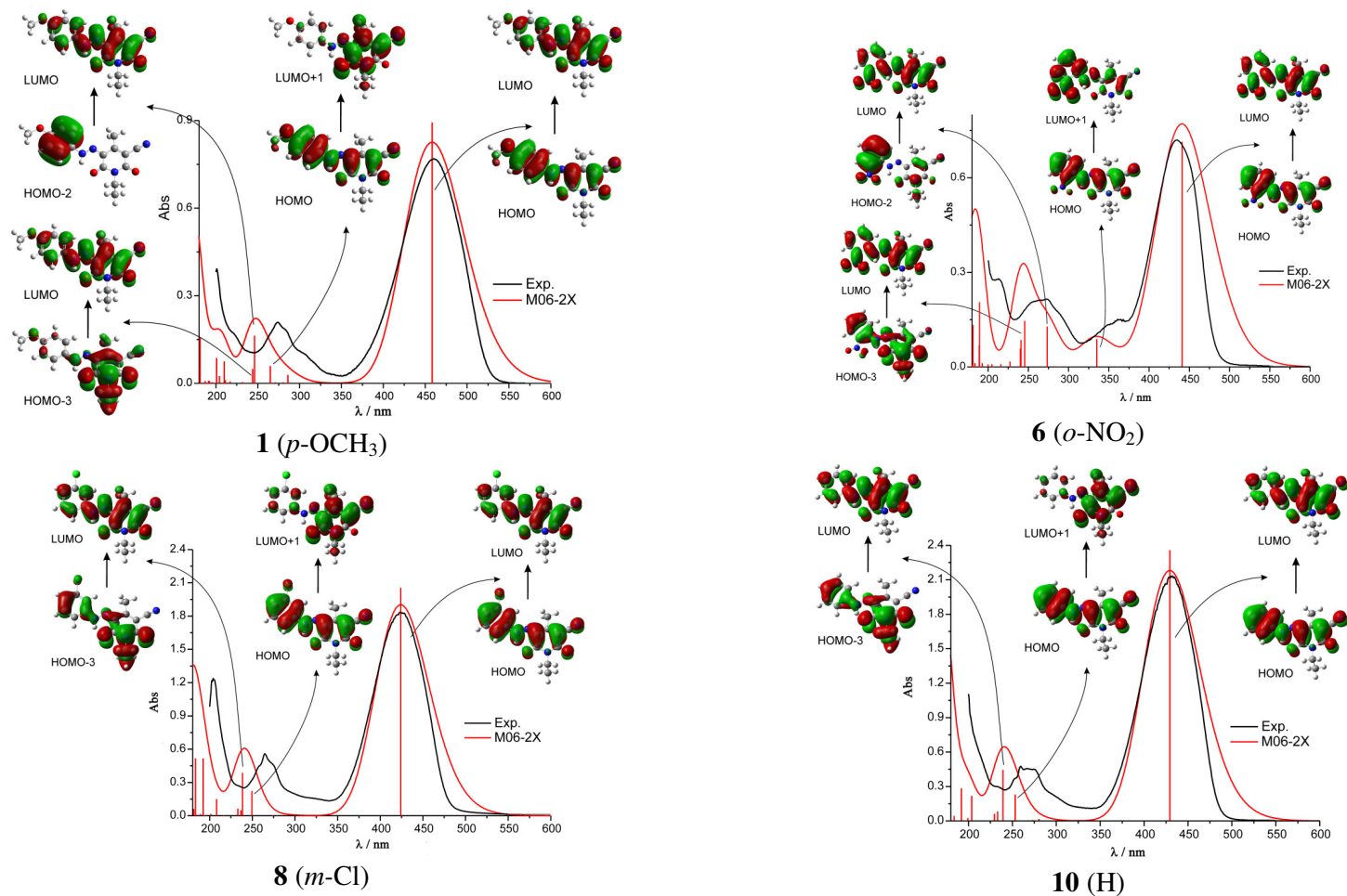


Slika 4.12. Eksperimentalni i teorijski izračunati UV-Vis spektri u etanolu za:

a) **1** (*p*-OCH₃); b) **6** (*o*-NO₂).

Na slici 4.13 dati su eksperimentalni spektri i skalirani teorijski spektri za hidrazonski oblik dobijeni pomoću M06-2X metode za jedinjenja **1**, **6**, **8** i **10** sa odgovarajućim elektronskim prelazima u etanolu kao primeri *orto*-, *meta*- i *para*-supstituisanih boja, kao i nesupstituisane boje. Karakteristično za ovu grupu jedinjenja jeste da se kod svih jedinjenja, osim kod *orto*-nitro boje (**6**), u etanolu pojavljuju po dva maksimuma od kojih intenzivan maksimum predstavlja prelaz iz HOMO u LUMO orbitalu. Drugi maksimum se javlja na nižoj talasnoj dužini kod svih jedinjenja, oko 270 nm, i predstavlja kombinaciju HOMO-3 → LUMO, HOMO-2 → LUMO i HOMO → LUMO+1 prelaza. U slučaju jedinjenja *orto*-supstituisane boje (**6**) pojavljuje se, pored prethodno pomenutih prelaza, i dodatni maksimum na 361 nm koji odgovara prelazu iz HOMO orbitale u LUMO+1 orbitalu (slika 4.13). Na nižim talasnim dužinama kod ovog jedinjenja u eksperimentalnom spektru, kao i kod ostalih jedinjenja, pojavljuju se trake na 271 nm i 259 nm. Prvom prelazu odgovara prelaz iz HOMO-2 u LUMO, a drugom HOMO-3 u LUMO prelaz.

U tabeli 4.13 date su energije HOMO i LUMO orbitala za jedinjenja **1–10** u vakuumu, a na slici 4.14 date su grafičke prezentacije ovih orbitala sa energijama u etanolu. Na osnovu njih, može se uočiti da su razlike u energijama između HOMO i LUMO orbitala neznatno manje u etanolu, kao posledica uticaja rastvarača. Energije HOMO i LUMO orbitala grubo predstavljaju meru elektron-donorskih odnosno, elektron-akceptorskih sposobnosti molekula, a razlika među njima ukazuje da položaj



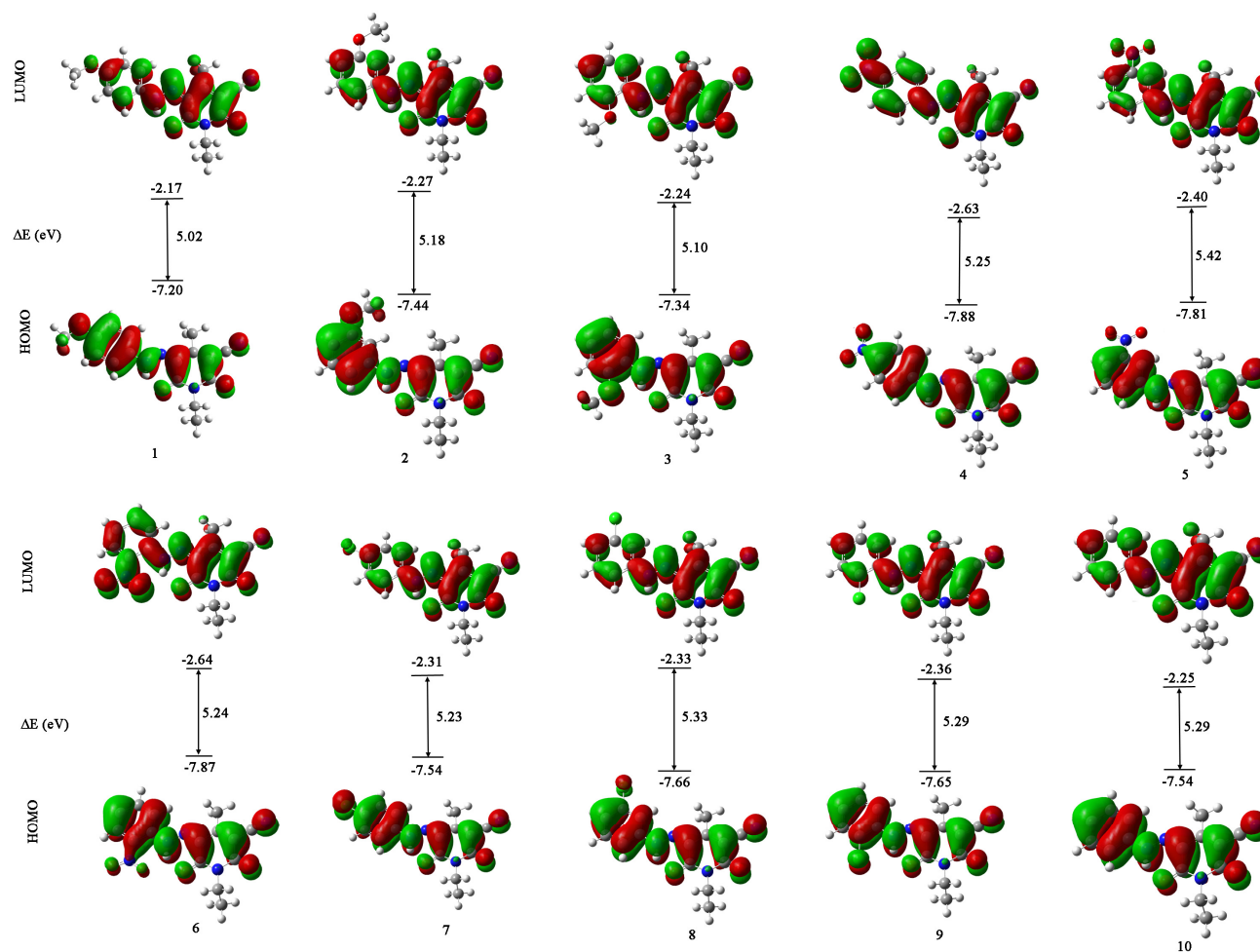
Slika 4.13. Eksperimentalni i skalirani teorijski spektri sa odgovarajućim prelazima u etanolu dobijeni pomoću M06-2X modela za jedinjenja **1**, **6**, **8** i **10**.

apsorpcionih maksimuma značajno zavisi od položaja i prirode supstituenta u fenilnom jezgru. Prisustvo elektron-akceptorske metoksi-grupe dovodi do smanjenja razlike energija jedinjenja **1–10** u odnosu na nesupstituisanu boju i samim tim dovodi do batohromnog pomeranja apsorpcionih maksimuma u etanolu. Do značajnog povećanja ΔE dolazi kod jedinjenja **5** (0,15 eV), a do malog povećanja kod **8** (0,04 eV) izazivajući značajan, odnosno mali hipsokromni pomeraj.

Tabela 4.13. Energije HOMO i LUMO orbitala, kao i njihove razlike za jedinjenja **1–10** u vakuumu dobijene pomoću M06-2X modela.

Jedinjenje	E (HOMO)	E (LUMO)	ΔE
1	-7,30	-2,21	5,08
2	-7,54	-2,35	5,19
3	-7,39	-2,22	5,17
4	-8,20	-2,89	5,32
5	-8,10	-2,67	5,44
6	-8,08	-2,76	5,33
7	-7,71	-2,48	5,24
8	-7,84	-2,49	5,35
9	-7,77	-2,36	5,29
10	-7,66	-2,25	5,29

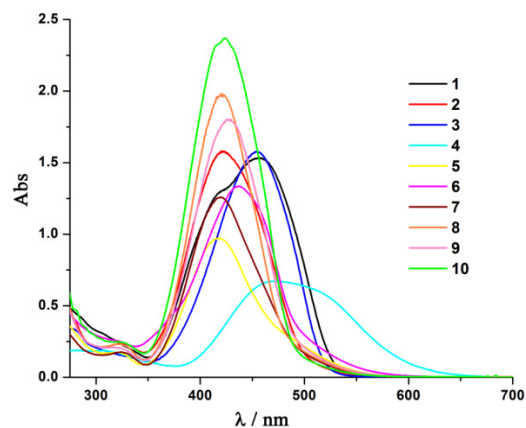
Vrednost ΔE kod ostalih boja je neznatno manja nego u slučaju nespustitisanе boje, ukazujući na mali batohromni pomeraj apsorpcionih maksimuma u etanolu. U okviru serije istih supstituentata, najveća HOMO-LUMO razlika energija je kod *meta*-supstituenata, što je i očekivano, jer u ovom položaju supstituenti učestvuju svojim induktivnim efektom i ne dolazi do rezonancione stabilizacije, kao u slučaju *para*- i *orto*-supstituisanih boja. Najveća razlika između energija HOMO i LUMO orbitala je kod 5-(3-nitrofenilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona (**5**) i iznosi 5,42 eV, dok je najmanja razlika (5,02 eV) uočena kod 5-(4-metoksifenilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona (**1**). To je u skladu sa eksperimentalnim vrednostima apsorpcionih maksimuma od 416,5 i 460 nm, redom. Sa slike 4.14 jasno se može videti da se elektronska gustina pri HOMO-LUMO prelazu prenosi sa fenilnog jezgra na piridonovo jezgro i da etil-grupa, kao i azot za koji je vezana ne učestvuju u ovom prelazu.



Slika 4.14. Molekularne orbitale i HOMO-LUMO razlike energija za najstabilnije geometrije hidrationskog oblika jedinjenja 1–10 u etanolu određenih M06-2X modelom.

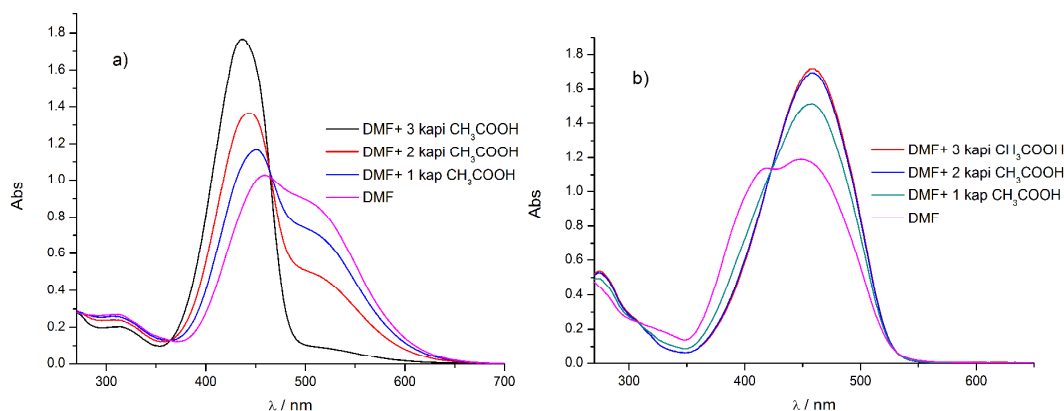
4.1.5.2. UV-Vis spektri u *N,N*-dimetilformamidu

Na slici 4.15, dati su spektri jedinjenja **1–10** u DMF-u sa kojih se jasno može videti da u ovom rastvaraču postoje dva različita oblika boje.



Slika 4.15. UV-Vis apsorpcioni spektri jedinjenja **1–10** u DMF-u.

Da bi se odredio položaj hidrazonskog oblika, postepeno je dodavana kiselina u rastvor DMF-a, što je za jedinjenja **4** i **1** prikazano na slici 4.16. Dodavanjem kiseline favorizuje se hidrazonski oblik, koji se pojavljuje na nižoj talasnoj dužini (438 nm) u slučaju boje **4** (slika 4.16a), a na višoj (458 nm) u slučaju boje **1** (slika 4.16b). U toku eksperimenta sa bojom **4** dolazi do promene boje rastvora iz roze u žutu, ukazujući na značajnu promenu u samom sistemu i direktno u izgledu apsorpcionih spektara.

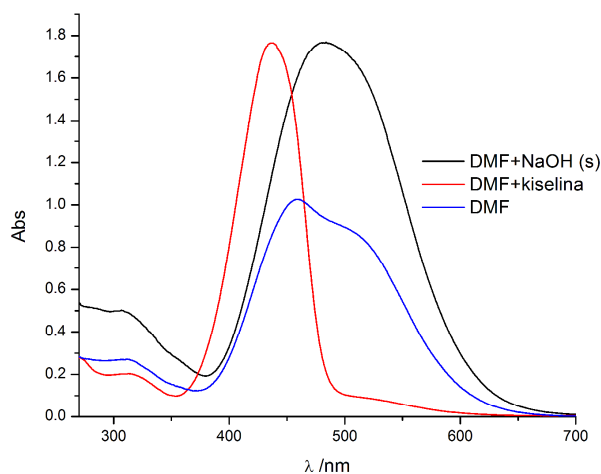


Slika 4.16. UV-Vis apsorpcioni spektri u DMF-u uz dodatak kiseline za jedinjenje:
a) **4**; b) **1**.

Kvantno-hemijski proračun je pokazao da drugi pik koji postoji u spektrima DMF-a kod ovih jedinjenja potiče od anjonskog oblika, a ne od azo oblika, i da u ovom rastvaraču, zapravo, postoji hidrazon-azo anjon ravnoteža što je u skladu sa literaturom.

Peng i saradnici su pokazali da u rastvorima piridonskih boja postoji hidrazon-azo anjon ravnoteža u nekim alkoholima, DMSO-u i DMF-u, pri čemu je dominantan hidrazonski oblik.⁹¹ Takođe je pokazano da tiadiazol i tiazolil piridonske boje lakše disosuju do azo anjona nego što je to slučaj sa supstituisanim fenilazo piridonskim bojama.^{91,94}

Da bi se odredio tačan položaj anjonskog oblika u apsorpcionom spektru, ovaj oblik je favorizovan dodatkom čvrstog NaOH. Na slici 4.17 dati su UV-Vis spektri u DMF-u sa dodatkom kiseline i baze. Pik koji potiče od anjonskog oblika nalazi se na 483 nm, dok je teorijski dobijena vrednost 485,55 nm. Dakle, i eksperimentom i proračunom je potvrđeno da u rastvoru DMF-a postoji ravnoteža između hidrazonskog i anjonskog oblika.



Slika 4.17. UV-Vis apsorpcioni spektri u DMF-u za jedinjenje 4 uz dodatak kiseline i čvrstog NaOH.

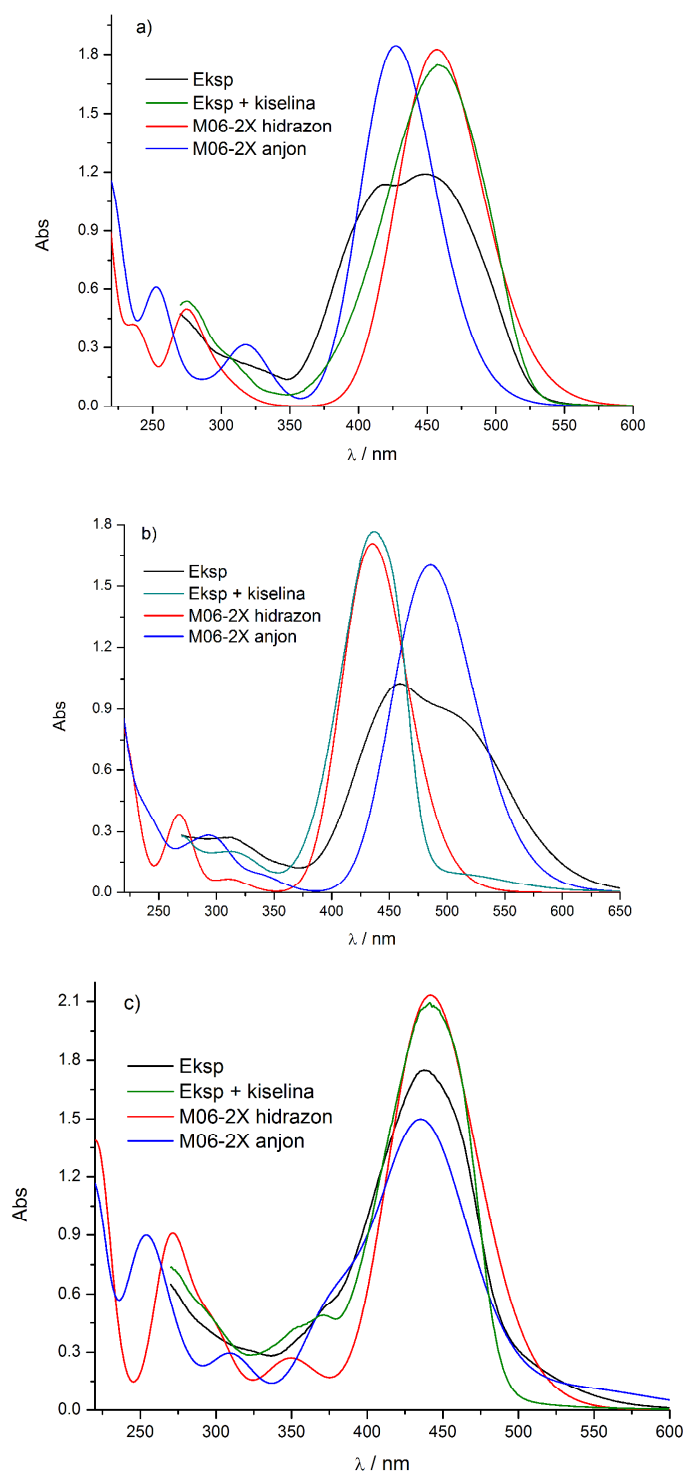
U tabeli 4.14 date su vrednosti neskalinanih i skaliranih apsorpcionih maksimuma hidrazonskog i anjonskog oblika dobijenih TD-DFT proračunom pomoću M06-2X/6-311++G(d,p) metode. Iz tabele se može videti da se anjonski oblik kod nekih jedinjenja u DMF-u pojavljuje na višim talasnim dužinama (**4**, **5**, **8**, **9**) u odnosu na hidrazonski oblik, dok se kod ostalih jedinjenja pojavljuje na nižim talasnim dužinama. Ovo je u skladu sa eksperimentalno dobijenim spektrima u DMF-u uz dodatak kiseline i baze (slike 4.16 i 4.17). Najizraženija razlika između hidrazonskog i anjonskog oblika je kod *p*-nitro supstituisane boje (**4**) što je i pokazano na slici 4.17.

Tabela 4.14. Neskaliirani i skalirani UV-Vis apsorpcioni maksimumi hidrazonskog i anjonskog oblika i njihova razlika ($\Delta\lambda = \lambda_{anjon} - \lambda_{hid}$) u DMF-u dobijeni M06-2X metodom.

	neskaliirani spektri			skalirani spektri		
	λ_{hid}	λ_{anjon}	$\Delta\lambda$	λ_{hid}	λ_{anjon}	$\Delta\lambda$
1	399,09	372,91	-26,18	457,08	427,21	-32,87
2	382,01	373,83	-8,18	437,59	428,26	-9,33
3	397,23	370,07	-27,16	454,96	423,97	-30,99
4	379,96	424,05	44,09	435,26	485,55	50,29
5	366,97	379,23	12,26	420,44	434,42	13,98
6	385,77	381,76	-4,01	441,88	437,31	-4,57
7	380,64	377,11	-3,53	436,03	432,00	-4,03
8	373,14	376,94	3,8	427,48	431,81	4,33
9	377,56	377,75	0,19	432,52	432,73	0,21
10	377,2	371,29	-5,91	432,11	425,37	-6,74

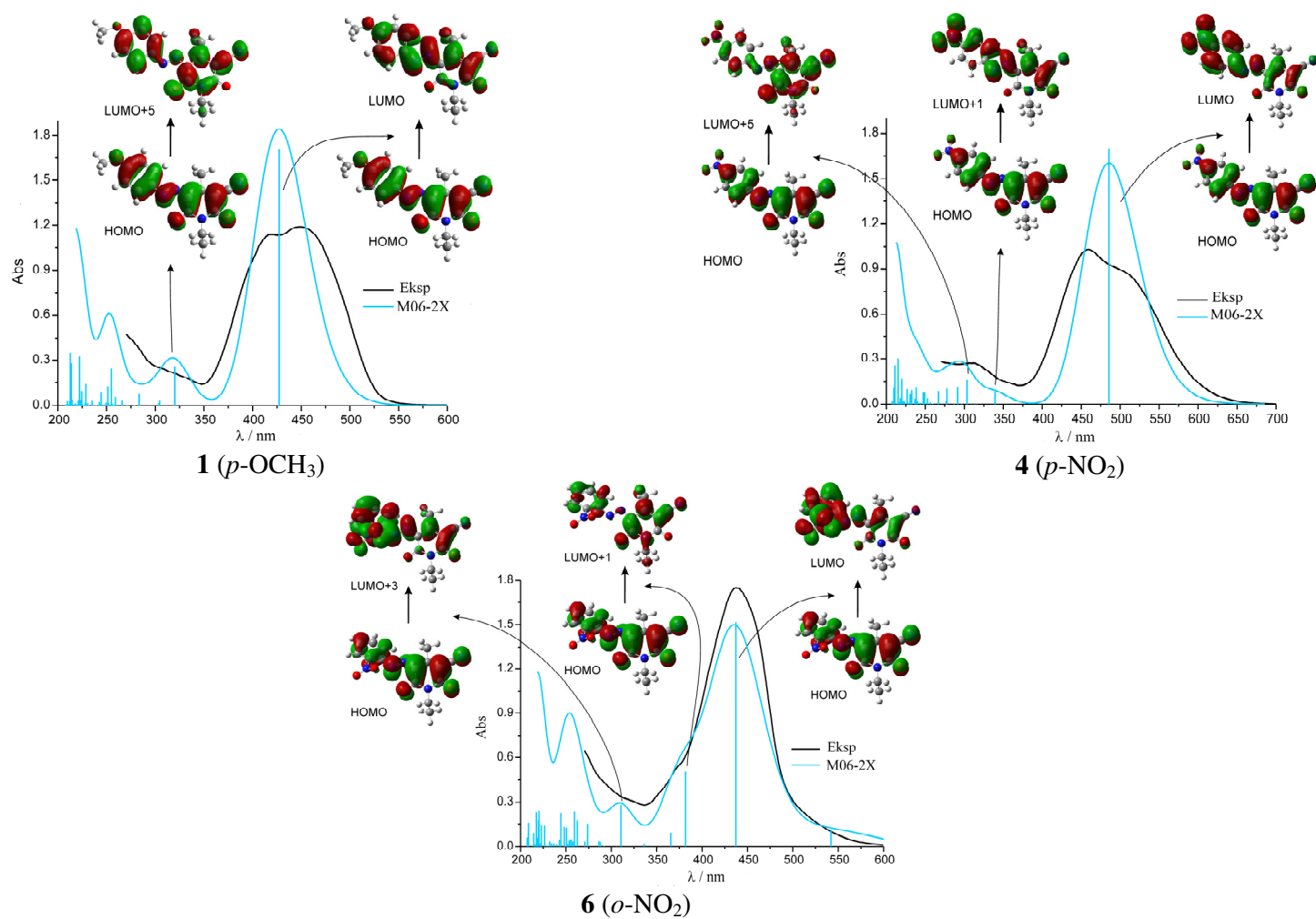
Na slici 4.18 a-c, dati su eksperimentalni spektri boja u DMF-u i uz dodatak kiseline (čist hidrazonski oblik), kao i izračunatih skaliranih spaktara hidrazonskog i anjonskog oblika M06-2X metodom za jedinjenja **1**, **4** i **6**. Sa slika se može videti se spektri izračunatog i eksperimentalnog hidrazonskog oblika odlično slažu, i da se superpozicijom spektara anjonskog i hidrazonskog oblika dobija oblik eksperimentalnog spektra u čistom DMF-u.

Tipovi prelaza odgovarajućih maksimuma hidrazonskog oblika u DMF-u i etanolu su identični. Stoga su na slici 4.19 dati samo eksperimentalni i skalirani izračunati spektri anjonskog oblika sa odgovarajućim elektronskim prelazima za **1**, **4** i **6** u DMF-u. Spektri se razlikuju u odnosu na spektre hidrazonskih oblika odgovarajućih boja, jer imaju jasno izražen maksimum između 300–340 nm, koga nema u hidrazonskom obliku. Prisustvo ovog maksimuma u eksperimentalnom spektru jedinjenja u DMF-u jeste znak da je u rastvoru prisutna značajna količina anjonskog oblika. U spektru anjonskog oblika jedinjenja **6**, kao i u hidrazonskom obliku, pojavljuje se dodatni pik na 363 nm kao posledica prelaza iz HOMO u LUMO+1 orbitalu. U prilogu su date tabele 6.2 i 6.3 sa prikazom svih prelaza dobijenih TD-DFT proračunom pomoću M06-2X/6-311++G(d,p) metoda za DMF za hidrazonski i anjonski oblik za jedinjenja **1–10**.



Slika 4.18. Eksperimentalni i teorijski izračunati UV-Vis spektri u DMF-u za:

a) **1** (p -OCH₃); b) **4** (p -NO₂); c) **6** (o -NO₂).



Slika 4.19. Eksperimentalni i skalirani izračunati UV-Vis spektri za anjonski oblik u DMF-u za jedinjenja **1**, **4** i **6**.

4.1.6. Solvatohromna svojstva jedinjenja

Apsorpcioni maksimumi hidrazonskog oblika u 21 rastvaraču za jedinjenja **1–10** dati su u tabeli 4.15.

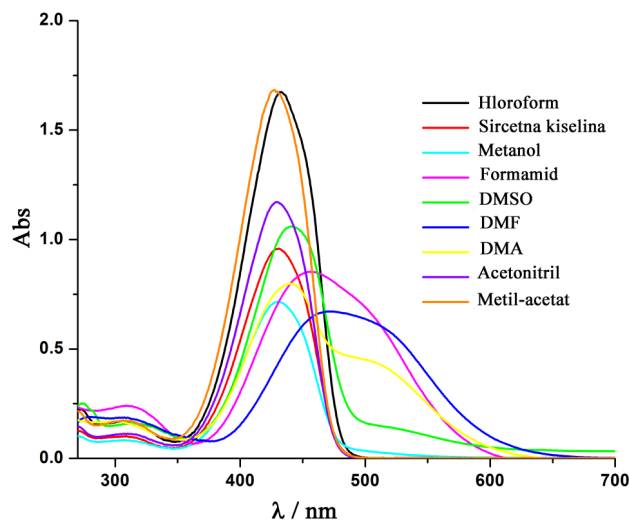
Tabela 4.15. Apsorpcioni maksimumi hidrazonskog oblika jedinjenja **1–10** u različitim rastvaračima.

Rastvarač	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Etilen-glikol	464,6	440,0	460,0	427,5	415,5	434,0	430,5	423,0	428,5	428,0
Metanol	460,0	436,0	454,5	432,0	416,5	434,0	434,0	424,0	429,5	431,5
Etanol	460,0	436,0	454,5	432,0	416,5	438,0	433,0	424,0	429,5	431,0
1-Propanol	462,4	438,2	455,6	438,0	415,0	435,5	430,5	424,0	430,5	431,5
2-Propanol	459,8	436,4	454,6	421,0	410,0	426,5	426,5	418,0	422,5	423,0
1-Butanol	461,8	437,4	456,2	434,0	416,0	436,0	435,0	426,0	430,5	432,0
1-Pentanol	462,4	440,4	455,6	425,5	410,5	428,0	426,5	419,0	424,0	424,0
Acetonitril	454,8	432,2	451,2	430,0	417,5	437,0	430,5	423,5	428,0	428,0
DMSO	463,2	440,0	459,0	441,5	424,5	443,5	438,0	428,5	433,5	433,5
DMF	458,0	437	454,5	438,0	421,5	442,0	433,5	426,5	431,5	433,0
DMA	455,0	433,0	451,5	432,5	419,0	440,0	430,5	424,0	427,5	429,0
Aceton	456,0	434,2	451,0	430,0	417,0	436,0	430,0	422,5	427,5	428,0
Hloroform	463,4	440,6	458,4	433,0	422,0	441,0	439,0	431,0	435,0	435,0
Etil-acetat	454,4	432,5	449,5	427,5	416,0	433,5	429,5	421,5	426,5	428,0
Metil-acetat	454,6	432,2	449,0	428,0	415,0	434,0	428,5	422,5	427,0	427,0
Tetrahidrofuran	457,0	435,0	452,0	430,0	417,5	436,5	432,5	424,5	428,0	429,0
Sirćetna kiselina	459,0	435,5	454,0	431,5	419,5	436,5	434,5	426,5	430,0	431,0
Diizopropil- etar	453,0	432,0	447,5	423,0	415,0	428,0	431,0	422,5	427,5	428,0
1,4-Dioksan	455,6	434,0	450,0	430,5	417,0	436,5	432,5	425,0	428,5	428,5
Piridin	464,5	441,0	460,0	441,0	425,5	448,5	438,5	432,0	436,0	436,0
Formamid	465,5	441	463,0	443,0	426,5	450,0	440,5	433,5	438,5	438,0

Iz tabele se može videti da metoksi-grupa na fenilnom jezgru ima najveći uticaj na UV-Vis apsorpcione spektre ispoljavajući veliki pozitivni solvatohromizam u odnosu na nesupstituisanu boju u svim rastvaračima (**10**). Razlog tome je jak donorski efekat metoksi-grupe koji pospešuje produženu konjugaciju. UV-Vis maksimumi *meta-*

metoksi supstituisane boje (2) su hipsohromno pomerene u odnosu na *para*-(1) i *orto*-boje (3), s obzirom da u ovom slučaju metoksi-grupa učestvuje u transferu naelektrisanja samo svojim induktivnim efektom. Ovakav trend se uočava za sve *meta*-(5, 8) supstituisane boje u poređenju sa svojim *para*- i *orto*-derivatima. Apsorpcioni maksimumi *orto*-metoksi boje (3) su pomerene hipsohromno u odnosu na *para*-metoksi derivat (1) kao posledica sternih efekata koje sprečavaju piridonsko i fenilno jezgro da leže u istoj ravni inhibirajući produženu konjugaciju. Sličan efekat je uočen kod odgovarajućih *orto*- i *para*-hlor supstituisanih boja (7, 9). Prisustvo elektron-akceptorske grupe u *meta*-položaju fenilnog jezgra utiče na hipsohromno pomeranje apsorpcionih maksimuma u svim rastvaračima. Nitro-grupa u *orto*-(6) i *para*- položaju (4), zapravo, utiču na neznatno batohromno ili zanemarljivo (hipsohromno ili batohromno) pomeranje što može biti posledica „suprotstavljanja” nitro grupe produženoj konjugaciji. Hlorni derivati boja (7–9), svojim slabim pozitivnim rezonacionim efektom i jakim negativnim induktivnim efektom, u *para*-položaju (7) izazivaju, generalno, mali batohromni pomeraj, dok hlor u *meta*-položaju ispoljava samo negativan induktivni efekat izazivajući batohromni efekat u odnosu na nesupstituisanu boju (10).

Najjači batohromni efekat kod svih jedinjenja pojavljuje se u najpolarnijem rastvaraču, formamidu. Najizraženiji hipsohromni efekat za jedinjenja 1–3 je u diizopropil-etru, dok se kod ostalih jedinjenja najveće hipsohromno pomeranje pojavljuje u 2-propanolu. Solvatochromizam je najjači kod nitro derivata, i to *para*- (4) i *orto*-derivata (6) i iznose 22 i 23,5 nm. Apsorpcioni spektri jedinjenja 4 data su na slici 4.20. Sa slike se može videti da se u rastvaračima kao što su DMF, DMA i formamid prisutna dva oblika, od kojih je pik na višim talasnim dužinama za ovo jedinjenje pripisan anjonskom obliku, a na nižim hidrazonskom obliku, kao u slučaju DMF-a (poglavlje 4.1.5.2).



Slika 4.20. UV-Vis spektri jedinjenja **4** u izabranim rastvaračima.

U tabeli 4.16, date su vrednosti eksperimentalnih apsorpcionih maksimuma zajedno sa neskalinim izračunatim apsorpcionim maksimumima za najstabilnije konformacije hidrazonskog oblika u različitim rastvaračima. Iz tabele se može videti da je za jedinjenja **1–4** dobijeno najbolje slaganje eksperimentalnih i direktno izračunatih vrednosti B3LYP metodom, dok su za ostala jedinjenja ovom metodom dobijene niže vrednosti, ali ujedno i više u odnosu na ostale metode. Izuzetak jeste jedinjenje **6** kod koga B3LYP metoda daje veće vrednosti od eksperimentalno dobijenih. M06-2X i CAM-B3LYP sistematski podcenjuju vrednosti izračunatih talasnih dužina.

Međutim, kada su eksperimentalne vrednosti korelisane sa teorijskim vrednostima najbolje korelacije su dobijene pomoću M06-2X gde se korelacioni faktori kreću oko 99 %. Dobre korelacije su dobijene i pomoću CAM-B3LYP, dok su najlošije dobijene za B3LYP metodu. Korelacioni faktori su dati u tabeli 4.16. Ako se posmatra rastvarač, najbolje korelacije su dobijene za DMF i formamid, a najlošije za hloroform i sirćetnu kiselinu.

Tabela 4.16. Eksperimentalni UV-Vis apsorpcijski maksimumi i izračunate vrednosti za najstabilniji konformer hidrazonskog oblika za jedinjenja 1–10 određeni pomoću metoda B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X i PBE0 u različitim rastvaračima.

Hloroform						DMF					DMSO				
Br.	Eksp.	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	PBE0	Eksp.	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	PBE0	Eksp.	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	PBE0
1	463,4	456,47	398,33	397,14	438,59	458	459,3	400,26	399,09	441,07	463,2	458,88	399,92	398,76	440,67
2	440,6	440,72	382,26	381,5	421,36	437	442,27	382,54	382,01	422,33	440	441,96	382,19	381,66	421,98
3	458,4	452,81	396,15	395	435,23	454,5	456,85	398,41	397,23	438,55	459	456,54	398,09	396,89	438,23
4	433	432,45	380,14	377,98	414,68	438	435,86	382,19	379,96	416,89	441,5	435,51	381,89	379,65	416,53
5	422	402,42	366,06	365,8	392,78	421,5	402,83	366,96	366,97	393,69	424,5	402,47	366,64	366,67	393,42
6	441	450,99	388,1	382,93	427,24	442	456,34	391,39	385,77	431,01	443	456,15	391,16	385,52	430,75
7	439	426,98	379,45	379,98	413,03	433,5	427,07	379,89	380,64	413,07	438	426,65	379,53	380,3	412,68
8	431	414,52	372,47	372,19	401,15	426,5	414,95	373,2	373,14	401,44	428,5	414,55	372,86	372,81	401,05
9	435	419,81	375,84	376,55	406,62	431,5	420,6	376,67	377,56	407,25	433,5	420,22	376,34	377,24	406,87
10	435	417,59	376,43	376,17	403,93	433	418,39	377,27	377,2	404,52	433,5	417,98	376,92	376,86	404,12
R		0,8784	0,9644	0,9903	0,9308		0,9262	0,9868	0,9918	0,9640		0,9070	0,9735	0,9884	0,9546
Etanol						Formamid					Tetrahidrofurano				
Br.	Eksp.	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	PBE0	Eksp.	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	PBE0	Eksp.	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	PBE0
1	460	456,18	397,8	396,71	438,14	465,5	460,31	400,93	399,85	442	457	456,22	398,04	396,85	438,28
2	436	440	380,46	379,88	420,06	441	442,97	383,08	382,58	422,98	435	440,28	381,37	380,73	420,68
3	454,5	454,03	396,04	394,8	435,83	463	457,91	399,19	398,01	439,52	452	453,18	396,05	394,84	435,37
4	432	433	379,99	377,77	414,27	443	436,85	382,9	380,67	417,72	430	432,56	379,97	377,79	414,38
5	416,5	400,63	364,97	364,98	391,75	426,5	403,4	367,53	367,57	394,28	417,5	401,59	365,49	365,36	392,14

Tabela 4.16. Nastavak

Etanol						Formamid					Tetrahidrofur				
Br.	Eksp.	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	PBE0	Eksp.	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	PBE0	Eksp.	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	PBE0
6	438	453,86	389,29	383,66	428,67	450	457,37	392,19	386,54	431,91	436,5	452,13	388,54	383,16	427,76
7	433	424,58	377,8	378,53	410,68	440,5	427,7	380,42	381,21	413,67	432,5	425,83	378,66	379,26	411,92
8	424	412,53	371,14	371,05	399,13	433,5	415,59	373,76	373,74	402,04	424,5	413,55	371,8	371,61	400,17
9	429,5	418,16	374,62	375,47	404,91	438,5	421,27	377,24	378,16	407,88	428	418,99	375,26	376	405,77
10	431	415,8	375,1	375,02	402,06	438	419,1	377,88	377,83	405,18	429	416,7	375,74	375,58	403,01
R		0,8921	0,9695	0,9944	0,9422		0,9213	0,9893	0,9940	0,9609		0,8992	0,9752	0,9948	0,9484
Aceton						Acetonitril					Sirćetna kiselina				
	Eksp.	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	PBE0	Eksp.	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	PBE0	Eksp.	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	PBE0
1	456	455,91	397,58	396,49	437,88	454,8	455,68	397,39	396,85	437,65	459	454,46	396,63	396,85	436,62
2	434,2	439,84	380,35	379,77	419,91	432,2	439,64	379,98	380,73	419,62	435,5	439,03	380,3	380,73	419,48
3	451	453,69	395,82	394,61	435,56	451,2	453,71	395,68	394,84	435,5	454	451,44	394,59	394,84	433,73
4	430	432,7	379,8	377,58	414,04	430	432,62	379,66	377,79	413,84	431,5	430,86	378,74	377,79	412,92
5	417	400,55	364,83	364,83	391,59	417,5	400,15	364,58	365,36	391,42	419,5	400,51	364,44	365,36	391,05
6	436	453,51	389,07	383,46	428,4	437	453,76	389,12	383,16	428,46	436,5	450,41	387,21	383,16	426,27
7	430	424,46	377,69	378,4	410,58	430,5	423,99	377,34	379,26	410,13	434,5	424,61	377,58	379,26	410,75
8	422,5	412,4	371,01	370,91	399,01	423,5	411,99	370,71	371,61	398,61	426,5	412,34	370,75	371,61	399,02
9	427,5	418,02	374,49	375,33	404,79	428	417,65	374,2	376	404,42	430	417,73	374,14	376	404,58
10	428	415,65	374,96	374,87	401,93	428	415,26	374,66	375,58	401,53	431	415,38	374,6	375,58	401,76
R		0,8999	0,9724	0,9935	0,9496		0,8972	0,9767	0,9947	0,9478		0,8721	0,9632	0,9902	0,9283

4.1.6.1. LSER analiza

Uticaj specifičnih i nespecifičnih interakcija rastvarača na položaje apsorpcionih maksimuma hidrazonskog tautomera jedinjenja **1–10** analiziran je linearnim korelacijama solvatohromnih energija (LSER), i to Kamlet-Taft-ovom¹⁰⁶ (2.5) i Catalán-ovom¹¹⁴ (2.6) jednačinom. Za korelaciju jedinjenja **1–20** korišćeni su rastvarači 1–21 (tabela 2.10). Rezultati regresione analize Kamlet-Taft-ovim modelom za jedinjenja **1–10** dati su u tabelama 4.17 i 4.18.

Tabela 4.17. Rezultati regresione analize dobijeni Kamlet-Taft-ovom jednačinom (**1–10**)

Jedinjenje	$\nu_0 \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$s \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$b \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$a \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	R^a	sd^c	F^b	n^d
1	22,491 ($\pm 0,097$)	-0,588 ($\pm 0,095$)	-0,440 ($\pm 0,113$)	-0,179 ($\pm 0,047$)	0,937	0,072	29	16
2	23,518 ($\pm 0,085$)	-0,512 ($\pm 0,085$)	-0,349 ($\pm 0,114$)	-0,123 ($\pm 0,043$)	0,932	0,065	22	14
3	22,761 ($\pm 0,076$)	-0,582 ($\pm 0,080$)	-0,447 ($\pm 0,089$)	-0,168 ($\pm 0,038$)	0,949	0,059	39	17
4	23,721 ($\pm 0,156$)	-1,226 ($\pm 0,192$)	0,673 ($\pm 0,187$)	-0,311 ($\pm 0,103$)	0,934	0,120	20	13
5	24,486 ($\pm 0,114$)	-1,255 ($\pm 0,139$)	0,544 ($\pm 0,113$)	-0,123 ($\pm 0,061$)	0,947	0,091	35	16
6	23,508 ($\pm 0,132$)	-1,468 ($\pm 0,162$)	0,688 ($\pm 0,171$)	-0,280 ($\pm 0,105$)	0,944	0,123	30	15
7	23,420 ($\pm 0,132$)	-1,023 ($\pm 0,155$)	0,638 ($\pm 0,139$)	-0,182 ($\pm 0,083$)	0,938	0,097	22	13
8	23,839 ($\pm 0,117$)	-0,978 ($\pm 0,143$)	0,696 ($\pm 0,119$)	-0,166 ($\pm 0,063$)	0,938	0,092	24	14
9	23,660 ($\pm 0,116$)	-1,044 ($\pm 0,145$)	0,729 ($\pm 0,128$)	-0,303 ($\pm 0,075$)	0,937	0,092	24	14
10	23,646 ($\pm 0,115$)	-1,035 ($\pm 0,145$)	0,673 ($\pm 0,127$)	-0,252 ($\pm 0,078$)	0,939	0,091	22	13

^a Korelacioni koeficijent.

^b Standardna devijacija.

^c Fišerov test.

^d Broj rastvarača uključenih u korelaciju.

Na osnovu tabele 4.17 vidi se da je najdominantniji efekat na solvatohromizam ovih jedinjenja imaju nespecifične interakcije izražene kroz visoku negativnu vrednost nezavisnog koeficijenta s za sva jedinjenja. Negativna vrednost ukazuje na pozitivan solvatohromizam povećanjem polarnosti rastvarača. To znači da se tokom pobuđivanja dipolni moment povećava, zbog čega je cviter-jonska rezonantna struktura dominantna u pobuđenom stanju i stoga bolje solvatisana polarnim molekulima rastvarača u odnosu na osnovno stanje u kome je dominantna neutralna struktura.

Tabela 4.18. Procentualni udeli solvatohromnih parametara određenih pomoću Kamlet-Taft-ove jednačine (1–10).

Jedinjenje	P_{π^*} (%)	P_{β} (%)	P_{α} (%)
1	48,7	36,5	14,8
2	52,0	35,4	12,6
3	48,6	37,4	14,0
4	55,5	30,4	14,1
5	65,3	28,3	6,4
6	60,2	28,3	11,5
7	55,5	34,6	9,9
8	53,1	37,9	9,0
9	50,3	35,1	14,6
10	52,8	34,3	12,9

Na osnovu znaka koeficijenta b , može se zaključiti da se povećanje HBA svojstava rastvarača dovodi do batohromnog pomeranja apsorpcionih maksimuma za metoksi-derivate (**1–3**) ($b < 0$) i do hipsohromnog pomeranja za nitro- i hlor-supstutuisane derivate (**4–9**) i nesupstutuisani derivat (**10**) ($b > 0$). Usled formiranja vodoničnih veza sa molekulima rastvarača, na azotu N–H hidrazonske grupe smanjuje se elektronska gustina, a samim tim i raspoloživost slobodnog elektronskog para u ukupnoj delokalizaciji. Elektron-donorska metoksi-grupa kompenzuje to smanjenje i na taj način stabilise molekul i samim tim izaziva batohromno pomeranje. Uticaj HBD sposobnosti rastvarača je manja i koeficijent a je za sva jedinjenja negativan. Kao posledica interakcije vodonikovog atoma protičnog rastvarača i piridonovih karbonilnih grupa, elektronska gustina na kiseoniku je smanjena usled čega se pojačavaju akceptorska

svojstva karbonilnih grupa i samim tim pojačava CT. Na osnovu tabele 4.18, može se zaključiti da je procentualni udeo nespecifičnih interakcija dominantan, naročito u slučaju nitro-derivata (4–6). Takođe se može uočiti da je uticaj baznosti rastvarača kod ove grupe jedinjenja značajniji od uticaja kiselosti rastvarača.

S obzirom da su nespecifične interakcije dominantne u interakciji rastvarača i molekula arilazo piridonskih boja, u daljem istraživanju je ispitan uticaj dipolarnosti i polarizabilnosti odvojno, primenom Catalán-ove jednačine. Rezultati regresione analize su dati u tabeli 4.19.

Tabela 4.19. Rezultati regresione analize dobijeni Catalán-ovom jednačinom (1–10).

Broj	$v_0 \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$c \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$d \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$b \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$a \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	R^a	sd^c	F^b	n^d
1	23,331 ($\pm 0,147$)	-1,508 ($\pm 0,196$)	-0,180 ($\pm 0,075$)	-0,470 ($\pm 0,090$)	-0,404 ($\pm 0,056$)	0,961	0,058	42	19
2	24,446 ($\pm 0,123$)	-1,564 ($\pm 0,163$)	-0,132 ($\pm 0,062$)	-0,468 ($\pm 0,075$)	-0,276 ($\pm 0,047$)	0,965	0,048	47	19
3	23,751 ($\pm 0,134$)	-1,769 ($\pm 0,178$)	-0,294 ($\pm 0,068$)	-0,331 ($\pm 0,082$)	-0,385 ($\pm 0,051$)	0,973	0,053	62	19
4	25,526 ($\pm 0,312$)	-3,501 ($\pm 0,434$)	-0,342 ($\pm 0,149$)	0,726 ($\pm 0,208$)	-0,231 ($\pm 0,113$)	0,955	0,120	28	16
5	25,718 ($\pm 0,156$)	-2,462 ($\pm 0,205$)	-0,251 ($\pm 0,078$)	0,260 ($\pm 0,082$)	-0,235 ($\pm 0,063$)	0,971	0,058	49	17
6	25,221 ($\pm 0,212$)	-3,244 ($\pm 0,302$)	-0,310 ($\pm 0,103$)	0,315 ($\pm 0,153$)	-0,236 ($\pm 0,089$)	0,972	0,081	46	16
7	24,532 ($\pm 0,222$)	-2,490 ($\pm 0,315$)	0,261 ($\pm 0,127$)	0,336 ($\pm 0,117$)	-0,362 ($\pm 0,098$)	0,946	0,083	23	16
8	24,989 ($\pm 0,157$)	-2,428 ($\pm 0,221$)	0,196 ($\pm 0,089$)	0,238 ($\pm 0,085$)	-0,383 ($\pm 0,066$)	0,963	0,061	39	17
9	24,572 ($\pm 0,182$)	-2,194 ($\pm 0,252$)	0,211 ($\pm 0,105$)	0,238 ($\pm 0,102$)	-0,532 ($\pm 0,091$)	0,952	0,069	27	16
10	24,456 ($\pm 0,157$)	-1,970 ($\pm 0,218$)	0,179 ($\pm 0,081$)	0,136 ($\pm 0,058$)	-0,543 ($\pm 0,079$)	0,957	0,060	30	16

^a Korelacioni koeficijent.

^b Standardna devijacija.

^c Fišerov test.

^d Broj rastvarača uključenih u korelaciju.

Procentualni udeo solvatohromnih parametara dat je u tabeli 4.20. Korelacioni koeficijent je veći od 0,95, a najmanji broj rastvarača uključenih u korelaciju je 16, što znači da su dobijene bolje korelacije primenom Catalán-ove jednačine, u smislu korelacionog koeficijenta (R) i broja rastvarača (n), nego u slučaju Kamlet-Taft-ove jednačine. Ova dva modela se slažu po pitanju znaka svih nezavisnih koeficijenata.

Na osnovu tabele 4.20, može se uočiti da je uticaj polarizabilnosti na UV-Vis apsorpcione maksimume značajniji od uticaja dipolarnosti. Za sva jedinjenja nezavisni koeficijent c je negativan, ukazujući na batohromno pomeranje povećanjem polarizabilnosti rastvarača. Koeficijent d je negativan za jedinjenja **1–6** izazivajući batohromno pomeranje, dok je za **7–10** pozitivan i ima suprotan efekat. Polarizabilnost i dipolarnost imaju najveći uticaj na nitro-supstituisane boje izražene kao najveće apsolutne vrednosti koeficijenata c i d .

Tabela 4.20. Procentualni udeli solvatohromnih parametara određenih pomoću Catalán-ove jednačine (**1–10**).

Jedinjenje	P_{SP} (%)	P_{SDP} (%)	P_B (%)	P_A (%)
1	58,9	7,0	18,3	15,8
2	64,1	5,4	19,2	11,3
3	63,7	10,6	11,9	13,8
4	73,0	7,1	15,1	4,8
5	76,7	7,8	8,1	7,3
6	79,0	7,6	7,7	5,7
7	72,2	7,6	9,7	10,5
8	74,8	6,0	7,4	11,8
9	69,1	6,6	7,5	16,8
10	69,7	6,3	4,8	19,2

Analiza Catalán-ovim modelom pokazala je značajno veći procentualni udeo nespecifičnih interakcija u poređenju sa Kamlet-Taft-ovim modelom, i manji uticaj HBD svojstva rastvarača na apsorpcione maksimume. Analizom rezultata iz tabele 4.20 može se uočiti da je kod pojedinih jedinjenja Catalán-ovim modelom doprinos α veći od β (**3, 7–10**), dok je Kamlet-Taft-ovom analizom dobijen značajniji uticaj baznosti rastvarača za sva jedinjenja (tabela 4.18). U oba slučaja dobijene su odlične linearne zavisnosti izračunatih talasnih brojeva od eksperimentalnih vrednosti, što znači da su izabrani dobri modeli. Zavisnosti su date sledećim jednačinama:

Kamlet-Taft-ov model: $v_{izr} = 0,986 v_{eksp} + 0,322$ (R = 0,993, n = 145)

Catalán-ov model: $v_{izr} = 0,991 v_{eksp} + 0,185$ (R = 0,995, n = 171).

4.2. Spektralna analiza 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona (11–20)

Na osnovu FT-IR podataka može se zaključiti da se i ova serija piridonskih boja u čvrstom stanju, takođe, nalazi u obliku hidrazonskog tautomera. Spektri ovih jedinjenja imaju izražene pikove koji potiču od karbonilnih grupa u opsezima 1629–1650 cm^{-1} i 1669–1692 cm^{-1} . Široke trake koje potiču od –NH– vibracija hidrazonskog oblika nalaze se u opsegu 3433–3447 cm^{-1} , dok se trake koje potiču od –NH– piridonovog jezgra nalaze u opsegu 3089–3157 cm^{-1} . NMR spektri ovih jedinjenja snimljeni su u DMSO- d_6 (**11–13**, **20**) i CF_3COOD (**14**, **15**, **17–19**), dok spektri jedinjenja **16** nisu snimljeni usled slabe rastvorljivosti ovog jedinjenja u raspoloživim NMR rastvaračima. ^1H NMR hemijski pomeraji pripisani N–H protonu hidrazonskog oblika nalaze se u opsezima 14,44–14,91 ppm u DMSO- d_6 i 14,87–15,29 ppm u CF_3COOD . Rezultati su u skladu sa literaturnim podacima,^{88,93,95,148} kao i u skladu rezultatima dobijenim u seriji 5-(arilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona.

UV-Vis apsorpcioni spektri ove serije jedinjenja u etanolu ne pokazuju značajnu razliku u odnosu na jedinjenja koja kao komponentu imaju 3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**1–10**). Intenzivan pik u oblasti između 415,5–457 nm pripisan je π – π^* prelazu hidrazonskog tautomera.

4.2.1. Solvatomna svojstva jedinjenja

Ispitivanje solvatomnih svojstava jedinjenja **11–20** izvršeno je u 21 rastvaraču različite polarnosti i sposobnosti građenja vodoničnih veza i date su u tabeli 4.21. Uticaj grupe u položaju 1 piridonovog jezgra može se utvrditi upoređivanjem apsorpcionih spektara dve serije piridonskih boja i to 5-(arilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona (**1–10**) i 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona (**11–20**). S obzirom da ne postoji značajna razlika apsorpcionih maksimuma ove dve serije boja u različitim rastvaračima, može se zaključiti da grupa u položaju 1 ne utiče na položaje apsorpcionih maksimuma. Do ovog zaključka se došlo i na osnovu kvantno-hemijskog proračuna za jedinjenja **1–10** i može se videti na osnovu grafičkih prezentacija HOMO i LUMO orbitala (slika 4.14). Najznačajnija razlika u vrednostima

apsorpcionih maksimuma u spektrima ove dve serije jedinjenja je u sirćetnoj kiselini i to za *orto*-metoksi boje (**3** i **13**) i iznosi svega 6 nm. Na osnovu toga zaključci o uticaju supstituenta za seriju **1–10**, mogu se primeniti i na ovu seriju piridonskih boja. U rastvaračima kao što su DMF, DMA i formamid pojavljuju se po dva oblika i po analogiji sa prethodnom serijom pripisani su hidrazonskom i anjonskom obliku.

Tabela 4.21. Apsorpcioni maksimumi hidrazonskog oblika jedinjenja **11–20** u različitim rastvaračima.

Rastvarač	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Etilen-glikol	464	440,4	460	429,5	414	437	432	424	430	428,5
Metanol	456,8	435,6	453,5	432	415,5	434	434	424	429,5	431
Etanol	457	435,6	453	432	415,5	433,5	433,5	423,5	429,5	431
1-Propanol	455	433	455,5	433	414	435,5	431,5	422	431,5	432,5
2-Propanol	456,4	434	443	423	408,5	425	426	419	424,5	423,5
1-Butanol	455,8	435,4	454	434	416,5	434	434,5	425	430,5	432,5
1-Pentanol	460	438,4	450	426	410,5	427	426,5	418	424,5	425
Acetonitril	456,8	433,4	452	430,5	416,5	436,5	431	425	428,5	429
DMSO	461,2	439,2	459	443,5	424	444	435	427,5	433	432
DMF	458	436,5	453,5	437	422,5	441,5	433	426	430	429
DMA	455	432,5	450,5	431,5	420	439,5	430	424	426	428
Aceton	456,3	432,6	451,5	430,5	415,5	434,5	430,5	423	426,5	428,5
Hloroform	467,4	443	462	434,5	423	440	441,5	433	438,5	436
Etil-acetat	453,6	431	449,5	428	414	432	429	421	426,5	427
Metil-acetat	455,2	431,6	449	428	416	432	428,5	422	427	427,5
Tetrahidrofuran	455,8	435	451	431	416	434	430,5	424	427,5	430
Sirćetna kiselina	462,5	441	460	434,5	421,5	438	438,5	430	433,5	435,5
Diizopropil- etar	452	431	446	425	413,5	428	430,5	420,5	429	426,5
1,4-Dioksan	453,4	433,2	449,5	436	418	435	433	426	427,5	429,5
Piridin	462	441,5	458	442	425,5	445,5	438,5	432,5	435,5	436,5
Formamid	467,5	444	464	441,5	426,5	450,5	441	433	438	438

4.2.2. LSER analiza

Za korelaciju jedinjenja **11–20** korišćeni su rastvarači 1–21 (tabela 2.10). Rezultati regresione analize Kamlet-Taft-ovim modelom za jedinjenja **11–20** dati su u tabeli 4.22. Procentualni udeli solvatohromnih parametara za ova jedinjenja dati su u tabeli 4.23.

Tabela 4.22. Rezultati regresione analize dobijeni Kamlet-Taft-ovom jednačinom (11–20).

Broj	$\nu_0 \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$s \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$b \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$a \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	R^a	sd^c	F^b	n^d
11	22,427 ($\pm 0,101$)	-0,899 ($\pm 0,101$)	0,222 ($\pm 0,110$)	-0,250 ($\pm 0,042$)	0,956	0,066	36	14
12	23,289 ($\pm 0,117$)	-0,685 ($\pm 0,104$)	0,262 ($\pm 0,131$)	-0,188 ($\pm 0,053$)	0,933	0,080	20	13
13	22,478 ($\pm 0,114$)	-0,739 ($\pm 0,112$)	0,408 ($\pm 0,153$)	-0,360 ($\pm 0,051$)	0,951	0,082	34	15
14	23,570 ($\pm 0,143$)	-0,969 ($\pm 0,173$)	0,605 ($\pm 0,154$)	-0,254 ($\pm 0,076$)	0,930	0,108	19	13
15	24,478 ($\pm 0,108$)	-1,385 ($\pm 0,131$)	0,701 ($\pm 0,107$)	-0,136 ($\pm 0,058$)	0,966	0,085	51	15
16	23,839 ($\pm 0,143$)	-1,841 ($\pm 0,174$)	0,639 ($\pm 0,146$)	-0,168 ($\pm 0,076$)	0,956	0,115	43	16
17	23,630 ($\pm 0,143$)	-0,999 ($\pm 0,137$)	0,549 ($\pm 0,140$)	-0,382 ($\pm 0,059$)	0,945	0,085	28	14
18	23,883 ($\pm 0,122$)	-0,979 ($\pm 0,127$)	0,678 ($\pm 0,129$)	-0,240 ($\pm 0,056$)	0,947	0,082	29	14
19	23,836 ($\pm 0,107$)	-1,002 ($\pm 0,113$)	0,394 ($\pm 0,117$)	-0,270 ($\pm 0,048$)	0,957	0,070	33	13
20	23,459 ($\pm 0,101$)	-0,822 ($\pm 0,125$)	0,788 ($\pm 0,103$)	-0,295 ($\pm 0,055$)	0,950	0,080	31	14

^a Korelacioni koeficijent.

^b Standardna devijacija.

^c Fišerov test.

^d Broj rastvarača uključenih u korelaciju.

Na osnovu tabela 4.22 i 4.23, može se zaključiti da položaji UV-Vis apsorpcionih maksimuma mnogo više zavise od promene polarnosti/polarizabilnosti rastvarača nego od promene HBA i HBD sposobnosti rastvarača. Procentualni udeo dipolarnosti/polarizabilnosti nesupstituisane boje (**20**) je smanjen u odnosu na supstituisane boje (tabela 4.23), ukazujući da su supstituenti na fenilnom jezgru kod ovih jedinjenja odgovorni za nespecifične interakcije između molekula boje i rastvarača. Regresiona analiza je pokazala da su nezavisni koeficijenti s i a uvek negativni ukazujući na batohromni pomeraj povećanjem polarnosti i sposobnosti rastvarača da

gradi vodonične veze. Na osnovu toga, može se zaključiti da je kao rezultat solvatacije, pobuđeno stanje više stabilisano u odnosu na osnovno. Pozitivna vrednost koeficijenta b za sva jedinjenja ukazuje na hipsokromno pomeranje povećanjem HBD sposobnosti rastvarača.

Tabela 4.23. Procentualni udeli solvatohromnih parametara određenih pomoću Kamlet-Taft-ove jednačine (11–20).

Jedinjenje	P_{π^*} (%)	P_{β} (%)	P_{α} (%)
11	65,6	16,2	18,2
12	60,4	23,0	16,6
13	49,1	27,1	23,9
14	53,0	33,1	13,9
15	62,3	31,6	6,1
16	69,5	24,1	6,4
17	51,8	28,4	19,8
18	51,6	35,7	12,7
19	60,1	23,7	16,2
20	43,2	41,3	15,5

Ukoliko se uporede rezultati regresione analize dobijene Kamlet-Taft-ovim parametrima za ova jedinjenja (11–20) sa serijom koja kao kuplujuću komponentu ima piridon sa etil-grupom u položaju 1 (tabele 4.17 i 4.18), mogu se doneti značajni zaključci o uticaju rastvarača na UV-Vis apsorpcione maksimume arilazo piridonskih boja. Procentualni udeo proton-akceptorskih svojstava rastvarača je značajno veći kod jedinjenja 11–20, što može biti posledica interakcije rastvarača sa N–H protonom piridonovog jezgra, koje nema kod jedinjenja 1–10. Usled vodoničnih interakcija N–H grupa piridonovog jezgra i hidrazonske grupe sa rastvaračem, dolazi do smanjenja elektronske gustine na azotu izazivajući pomeranje ka većim energijama. Jasna razlika se uočava u procentualnim udelima koeficijenta b kod nesupstituisanih boja (10 i 20), gde je u slučaju jedinjenja 10 procentualni udeo značajan i skoro jednak sa udelom nespecifičnih interakcija. Takođe se uočava razlika kod metoksi-supstituisanih boja, gde je kod 1–3, nezavisni koeficijent b negativan, a kod 11–13 pozitivan. Na osnovu toga može se zaključiti da je interakcija proton-akceptorskih rastvarača značajnija sa protonom piridonovog jezgra nego sa protonom imino grupe. Razlog tome može biti i

intramolekulska vodonična veza koja postoji između N–H imino grupe i karbonilnog kiseonika piridonovog jezgra, zbog čega je interakcija sa protonom rastvarača smanjena. Poređenjem procentualnog udela nespecifičnih interakcija kod prve (**1–10**) i druge serije boja (**11–20**) u tabelama 4.18 i 4.23, može se uočiti da je udeo dipolarnosti/polarizabilnosti veći kod 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona (**11–20**) usled veće polarizabilnosti molekula, što je značajno za njihovu primenu u elektronskim sistemima. Rezultati regresione analize ovih jedinjenja dobijenih Catalán-ovim modelom dati su u tabelama 4.24 i 4.25.

Tabela 4.24. Rezultati regresione analize dobijeni Catalán-ovom jednačinom (**11–20**).

Broj	$v_0 \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$c \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$d \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$b \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$a \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	R^a	sd^c	F^b	n^d
11	22,996 ($\pm 0,172$)	-1,481 ($\pm 0,227$)	-0,244 ($\pm 0,088$)	0,271 ($\pm 0,113$)	-0,374 ($\pm 0,065$)	0,953	0,068	32	18
12	24,340 ($\pm 0,202$)	-2,359 ($\pm 0,280$)	0,253 ($\pm 0,110$)	0,292 ($\pm 0,101$)	-0,617 ($\pm 0,085$)	0,948	0,079	29	18
13	23,356 ($\pm 0,200$)	-1,939 ($\pm 0,268$)	-0,209 ($\pm 0,100$)	0,557 ($\pm 0,115$)	-0,465 ($\pm 0,077$)	0,963	0,079	38	17
14	25,638 ($\pm 0,290$)	-3,600 ($\pm 0,426$)	-0,275 ($\pm 0,132$)	0,421 ($\pm 0,193$)	-0,437 ($\pm 0,127$)	0,952	0,100	24	15
15	25,907 ($\pm 0,172$)	-2,803 ($\pm 0,231$)	-0,153 ($\pm 0,083$)	0,228 ($\pm 0,096$)	-0,184 ($\pm 0,086$)	0,973	0,065	52	17
16	25,166 ($\pm 0,269$)	-3,478 ($\pm 0,371$)	-0,338 ($\pm 0,129$)	0,895 ($\pm 0,167$)	-0,297 ($\pm 0,113$)	0,964	0,104	42	18
17	24,200 ($\pm 0,223$)	-2,240 ($\pm 0,309$)	0,353 ($\pm 0,125$)	0,537 ($\pm 0,114$)	-0,626 ($\pm 0,093$)	0,946	0,086	27	18
18	24,951 ($\pm 0,202$)	-2,609 ($\pm 0,286$)	0,245 ($\pm 0,115$)	0,534 ($\pm 0,104$)	-0,486 ($\pm 0,080$)	0,970	0,069	47	17
19	24,362 ($\pm 0,215$)	-2,304 ($\pm 0,298$)	0,412 ($\pm 0,121$)	0,499 ($\pm 0,114$)	-0,508 ($\pm 0,091$)	0,947	0,083	26	17
20	24,281 ($\pm 0,195$)	-1,904 ($\pm 0,275$)	0,250 ($\pm 0,110$)	0,317 ($\pm 0,112$)	-0,576 ($\pm 0,083$)	0,944	0,075	23	16

^a Korelacioni koeficijent.

^b Standardna devijacija.

^c Fišerov test.

^d Broj rastvarača uključenih u korelaciju.

Korelacioni koeficijent je veći od 0,94, a najmanji broj rastvarača uključenih u korelaciju je 15. Rezultati regresione analize ovim modelom su bolji nego u slučaju analize Kamlet-Taft-ovom jednačinom. Na osnovu tabela 4.24 i 4.25 može se zaključiti da najveći uticaj rastvarača na solvatohromna svojstva ispitivanih jedinjenja jeste njegova polarizabilnost, dok dipolarnost ima veoma mali uticaj. Nezavisni koeficijenti c , d i a imaju isti znak i skoro isti procentualni udeo kao u slučaju 5-(arilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona (**1–10**) i samim tim isti uticaj na apsorpcione maksimume. Razlika između ove dve serije je u znaku nezavisnog koeficijena b , koji je za jedinjenja **11–13** pozitivan, dok je za analogna jedinjenja iz prve serije (**1–3**) negativan, što je posledica interakcije proton-akceptorskih rastvarača sa N–H protonom piridonovog jezgra kod jedinjenja **11–13**.

Tabela 4.25. Procentualni udeli solvatohromnih parametara određenih pomoću Catalán-ove jednačine (**11–20**).

Jedinjenje	P_{SP} (%)	P_{SDP} (%)	P_B (%)	P_A (%)
11	62,5	10,3	11,4	15,8
12	67,0	7,2	8,3	17,5
13	61,2	6,6	17,6	14,7
14	76,1	5,8	8,9	9,2
15	83,2	4,5	6,8	5,5
16	69,4	6,7	17,9	5,9
17	59,6	9,4	14,3	16,7
18	67,3	6,3	13,8	12,5
19	61,9	11,1	13,4	13,6
20	62,5	8,2	10,4	18,9

Znaci koeficijenata dobijenih Kamlet-Taft-ovom i Catalán-ovom modelima su saglasni. Za razliku od korelacionih rezultata dobijenih Kamlet-Taft-ovim modelom, nespecifične interakcije su u većoj meri odgovorne za solvatohromizam ovih boja prema Catalán-ovom modelu, a udeo baznosti rastvarača je manji.

U oba slučaja dobijene su odlične linearne zavisnosti izračunatih talasnih brojeva od eksperimentalnih vrednosti i date su sledećim jednačinama:

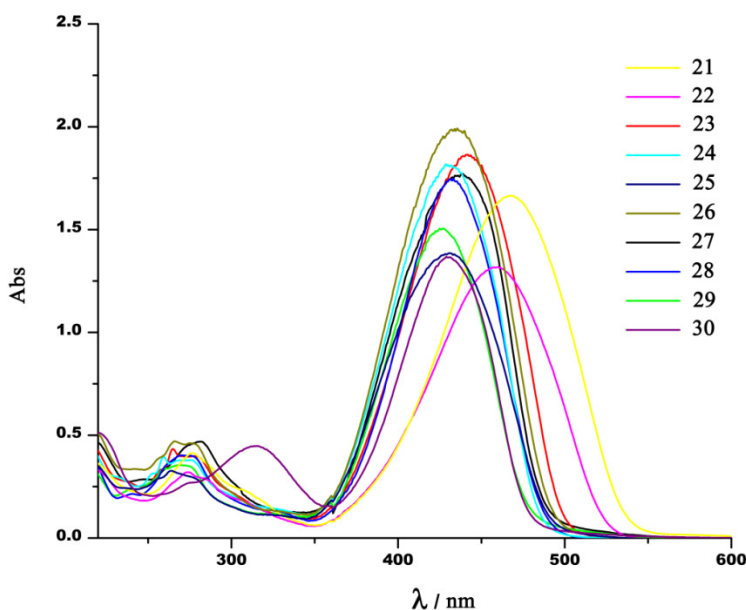
$$\text{Kamlet-Taft-ov model: } \nu_{izr} = 0,987 \nu_{eksp} + 0,292 \quad (R = 0,993, n = 141)$$

$$\text{Catalán-ov model: } \nu_{izr} = 0,988 \nu_{eksp} + 0,263 \quad (R = 0,994, n = 171).$$

4.3. Spektralna analiza 5-(4-arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridona (21–30)

Na osnovu FT-IR podataka, ova serija boja se u čvrstom stanju nalazi u hidrazonskom obliku. Zaključak je dobijen na osnovu dve intenzivne trake koje pripadaju vibracijama karbonilnih grupa u opsezima $1618\text{--}1641\text{ cm}^{-1}$ i $1661\text{--}1684\text{ cm}^{-1}$ i na osnovu širokih traka u opsegu $3410\text{--}3509\text{ cm}^{-1}$ pripisanih vibracijama N–H grupe. ^{13}C NMR pomeraji karbonilnih grupa ($160,1\text{--}161,0\text{ ppm}$) u piridonovom jezgru i ^1H NMR pomeraji u opsegu $14,28\text{--}14,84\text{ ppm}$ pripisani N–H hidrazonskom protonu nesumnjivo potvrđuju prisustvo hidrazonskog oblika ovih boja u $\text{DMSO-}d_6$.

UV-Vis spektri jedinjenja (21–30) u etanolu dati su na slici 4.21. Intenzivan pik koji se za ova jedinjenja pojavljuje u opsegu $427,0\text{--}466,5\text{ nm}$ pripisan je intramolekulskom transferu naelektrisanja hidrazonskog oblika. Elektron-akceptorski supstituenti u fenilnom jezgru izazivaju hipsokromno pomeranje apsorpcionih maksimuma u odnosu na nesupstituisanu boju (24), dok elektron-donorski supstituenti pomeraju apsorpcione maksimume batohromno.



Slika 4.21. UV-Vis spektri ispitivanih jedinjenja (21–30) u etanolu.

Ravnoteža između dva tautomerna oblika je pomerena u potpunosti ka hidrazonskom obliku u svim izabranim rastvaračima, osim u jako polarnim rastvaračima kao što su DMF, DMA i formamid, u kojima su prisutni i hidrazonski i anjonski oblik.

4.3.1. Solvatomna svojstva jedinjenja

Apsorpcioni maksimumi ispitivanih jedinjenja (**21–30**) u dvadeset dva rastvarača dati su u tabeli 4.26.

Tabela 4.26. Apsorpcioni maksimumi hidrazonskog oblika jedinjenja **21–30** u različitim rastvaračima.

Rastvarač	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Etilen-glikol	465,0	463,0	445,0	434,5	437,0	438,5	439,0	440,0	429,5	438,5
Metanol	463,5	459,0	440,0	431,5	431,5	433,5	431,0	432,0	423,5	431,0
Etanol	466,5	460,0	441,0	431,5	430,5	435,5	437,5	433,0	427,0	429,0
1-Propanol	468,5	460,5	445,0	434,0	433,5	437,0	434,0	435,5	425,0	434,0
2-Propanol	469,5	459,5	441,0	430,0	428,0	432,0	431,0	432,5	424,5	431,5
1-Butanol	470,5	461,5	443,0	432,0	430,5	435,5	432,5	437,5	426,0	432,0
Acetonitril	456,0	455,5	438,5	428,5	428,0	432,0	430,5	428,0	422,5	430,5
DMSO	472,0	460,0	442,0	434,5	431,5	434,5	437,0	433,5	430,5	441,0
DMF	467,5	459,5	442,0	432,0	434,0	436,0	434,5	433	428,0	435,5
DMA	464,5	458,0	439,0	429,5	431,5	433,5	431,5	432,5	425,0	432,5
Aceton	460,0	458,0	442,0	430,0	430,0	431,0	432,0	429,5	423,0	433,0
Hloroform	460,5	465,0	447,5	437,0	440,5	441,5	439,0	437,5	430,5	433,5
Etil-acetat	457,5	455,0	437,5	427,5	430,0	430,0	431,0	427,0	423,0	427,0
Metil-acetat	457,5	451,0	437,0	426,5	429,0	431,0	428,0	426,0	422,0	427,5
Tetrahidrofuran	463,5	460,0	442,0	431,5	434,0	435,0	435,0	433,0	429,0	431,5
Sirćetna kiselina	463,5	460,5	442,5	432,0	436,5	435,5	433,5	431,0	426,5	431,5
Diizopropil- etar	457,5	451,5	436,5	426,0	430,5	432,0	429,0	433,0	422,0	426,5
1,4-Dioksan	457,0	455,0	440,5	429,0	432,0	433,0	433,0	430,5	426,0	431,0
Formamid	470,0	466,0	449,0	438,5	440,5	442,5	441,0	440,0	434,0	442,0
Dihlormetan	457,0	463,0	445,0	435,0	438,5	439,0	437,0	433,5	429,5	434,0
Dietil-etar	457,0	453,5	437,0	427,0	430,0	430,5	429,5	427,5	422,5	425,5
Voda	467,0	450,0	444,0	435,0	444,0	441,0	437,0	439,5	430,5	446,0

Na osnovu tabele 4.26 može se zaključiti da priroda supstituenta ima veći uticaj na UV-Vis apsorpcione spektre nego što to ima priroda rastvarača i kao i da elektron-donorski supstituenti utiču na značajno batohromno pomeranje apsorpcionih

maksimuma u svim rastvaračima. Batohromni efekat opada kako opada njihov elektro-donorski efekat idući od OH do Me grupe. Upoređivanjem apsorpcionih maksimuma hlor- (25), brom- (26), karboksi- (27), acetil- (28) i nitro- (30) derivata sa nesupstitisanom bojom (24) može se zaključiti da su sličnih solvatochromnih svojstava i da uvođenje odgovarajućih supstituenata u fenilno jezgro nema velikog uticaja na promenu položaja apsorpcionih maksimuma ovih piridonskih boja. Analizom dobijenih rezultata može se zaključiti da uvođenje cijano grupe u *para*-položaj fenilnog jezgra (29) izaziva hipsokromno pomeranje apsorpcionih maksimuma u svim rastvaračima. Što se tiče uticaja rastvarača, može se zaključiti da polarni rastvarači izazivaju najveći batohromni efekat (formamid), dok u nepolarnim rastvaračima apsorpcioni maksimumi imaju najnižu vrednost (dietil-etar, diizopropil-etar, metil-acetat i etil-acetat).

Upoređivanjem metoksi- (22), hlor- (25) i nitro- (30) supstituisane boje, kao i nesupstituisane boje (24) sa odgovarajućim bojama iz prve i druge serije boja, može se uočiti da nema značajnih razlika u apsorpcionim spektrima ovih boja, potvrđujući još jednom da grupa u položaju 1 piridonovog jezgra ne utiče značajno na apsorpcione spektre. Bitna razlika između ovih serija jedinjenja jeste njihova rastvorljivost, pri čemu su boje sa 3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridonom najviše rastvorne (21–30), malo manje rastvorne su boje sa 3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridonom (1–10), dok su najmanje rastvorne boje sa 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridonom (11–20).

4.3.2. LSER analiza

Za korelaciju jedinjenja 21–30 korišćeni su rastvarači 1–7, 8–19 i 21–24 (tabela 2.10). Rezultati regresione analize Kamlet-Taft-ovim modelom za jedinjenja 21–30 dati su u tabeli 4.27. Procentualni udeo solvatochromnih parametara za ova jedinjenja dati su u tabeli 4.28. Negativni znaci koeficijenata s za sva ispitivana jedinjenja (21–30) ukazuju na batohromno pomeranje apsorpcionih maksimuma povećanjem dipolarnosti i polarizabilnosti, ukazujući na bolju solvataciju i stabilizaciju pobuđenog stanja u odnosu na osnovno stanje. Sva jedinjenja pokazuju pozitivan solvatochromizam povećanjem HBA i HBD svojstava rastvarača, osim u slučaju hlor- (25) i brom- (26) derivata kod kojih pozitivan znak koeficijenta b ukazuje na hipsokromno pomeranje povećanjem baznih svojstava rastvarača.

Tabela 4.27. Rezultati regresione analize dobijeni Kamlet-Taft-ovom jednačinom (21–30)

Broj	$\nu_0 \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$s \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$b \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$a \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	R^a	s^b	F^c	n^d
21	22,364 ($\pm 0,101$)	-0,632 ($\pm 0,134$)	-0,602 ($\pm 0,147$)	-0,145 ($\pm 0,071$)	0,930	0,102	21	14
22	22,309 ($\pm 0,051$)	-0,370 ($\pm 0,050$)	-0,238 ($\pm 0,068$)	-0,246 ($\pm 0,029$)	0,974	0,044	61	14
23	23,115 ($\pm 0,072$)	-0,277 ($\pm 0,066$)	-0,250 ($\pm 0,099$)	-0,185 ($\pm 0,037$)	0,956	0,053	28	12
24	23,765 ($\pm 0,077$)	-0,445 ($\pm 0,075$)	-0,355 ($\pm 0,101$)	-0,121 ($\pm 0,040$)	0,939	0,062	30	16
25	23,391 ($\pm 0,154$)	-0,619 ($\pm 0,158$)	0,511 ($\pm 0,153$)	-0,304 ($\pm 0,069$)	0,918	0,106	18	14
26	23,281 ($\pm 0,110$)	-0,509 ($\pm 0,119$)	0,371 ($\pm 0,144$)	-0,187 ($\pm 0,058$)	0,924	0,087	16	12
27	23,563 ($\pm 0,037$)	-0,474 ($\pm 0,032$)	-0,260 ($\pm 0,050$)	-0,042 ($\pm 0,018$)	0,986	0,029	96	12
28	24,030 ($\pm 0,109$)	-0,602 ($\pm 0,102$)	-0,500 ($\pm 0,110$)	-0,267 ($\pm 0,041$)	0,953	0,068	30	13
29	24,153 ($\pm 0,111$)	-0,552 ($\pm 0,098$)	-0,402 ($\pm 0,140$)	-0,121 ($\pm 0,051$)	0,931	0,075	20	13
30	24,140 ($\pm 0,135$)	-1,160 ($\pm 0,137$)	-0,394 ($\pm 0,148$)	-0,139 ($\pm 0,068$)	0,952	0,102	32	14

^a Korelacioni koeficijent.

^b Standardna devijacija.

^c Fišerov test.

^d Broj rastvarača uključenih u korelaciju.

Razlike u znacima b koeficijenata metoksi- (**22**), nitro- (**30**) supstituisanih boja i nesupstituisane boje (**24**) odgovarajućih boja iz prethodne dve serije može biti posledica interakcija OH grupe na etil-grupi u položaju 1 piridonovog jezgra sa proton-akceptorskim rastvaračima. Usled toga smanjena je interakcija ovih rastvarača sa N–H grupama, pa su i koeficijenti negativni, izazivajući batohromno pomeranje apsorpcionih maksimuma povećanjem polarnosti rastvarača.

Procentualni udeli solvatohromnih parametara dati su u tabeli 4.28, i na osnovu nje može se zaključiti da najveći uticaj na solvatohromizam ovih jedinjenja ima dipolarnost/polarizabilnost rastvarača, kao i kod prve dve serije boja.

Tabela 4.28. Procentualni udeli solvatohromnih parametara određenih pomoću Kamlet-Taft-ove jednačine (21–30).

Broj	P_{π^*} (%)	P_{β} (%)	P_{α} (%)
21	45,81	43,66	10,52
22	43,30	27,88	28,81
23	38,96	35,03	26,02
24	48,34	38,56	13,10
25	43,18	35,61	21,21
26	47,68	34,76	17,56
27	61,08	33,47	5,45
28	43,98	36,53	19,49
29	51,32	37,44	11,24
30	69,06	23,48	7,46

Uticaj rastvarača je, dodatno, analiziran primenom Catalán-ove solvatohromne jednačine (tabela 4.29). Rezultati regresione analize dobijene Catalán-ovom metodom, pokazuju isti trend kao rezultati dobijeni Kamlet-Taft-ovom metodom, s tim što su dobijene bolje korelacije u smislu broja rastvarača, korelacionih koeficijenata i Fišerovog testa. Povećanjem dipolarnosti i polarizabilnosti rastvarača, apsorpcioni maksimumi se pomeraju ka većim talasnim dužinama, što se ispoljava kroz negativne vrednosti koeficijenata c i d . Izuzetak su pozitivne vrednosti d za metil- (**23**), hlór- (**25**) i karboksi- (**27**) derivate kod kojih je prisutno malo hipsokromno pomeranje povećanjem dipolarnosti rastvarača. Procentualni udeo solvatohromnih parametara dat je u tabeli 4.30. Na osnovu tabele može se zaključiti da je, za sva jedinjenja, najveći uticaj na pomeranje apsorpcionih maksimuma ima polarizabilnost rastvarača. HBA i HBD svojstva rastvarača imaju umeren uticaj, dok polarizabilnost ima veoma mali solvatohromni uticaj.

Tabela 4.29. Rezultati regresione analize dobijeni Catalán-ovom jednačinom (21–30).

Broj	$\nu_0 \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$c \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$d \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$b \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$a \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	R^a	s^b	F^c	n^d
21	23,542 ($\pm 0,212$)	-1,606 ($\pm 0,309$)	-0,308 ($\pm 0,096$)	-0,922 ($\pm 0,095$)	-0,557 ($\pm 0,070$)	0,961	0,078	45	20
22	22,720 ($\pm 0,218$)	-0,632 ($\pm 0,312$)	-0,239 ($\pm 0,102$)	-0,299 ($\pm 0,135$)	-0,401 ($\pm 0,080$)	0,916	0,081	16	17
23	24,284 ($\pm 0,252$)	-1,992 ($\pm 0,363$)	0,342 ($\pm 0,117$)	-0,494 ($\pm 0,125$)	-0,703 ($\pm 0,095$)	0,935	0,070	19	16
24	24,373 ($\pm 0,194$)	-1,209 ($\pm 0,283$)	-0,209 ($\pm 0,086$)	-0,193 ($\pm 0,089$)	-0,303 ($\pm 0,059$)	0,933	0,065	20	17
25	23,577 ($\pm 0,250$)	-1,531 ($\pm 0,369$)	0,545 ($\pm 0,138$)	0,589 ($\pm 0,104$)	-0,486 ($\pm 0,080$)	0,935	0,097	26	20
26	24,025 ($\pm 0,251$)	-1,862 ($\pm 0,358$)	0,253 ($\pm 0,127$)	0,326 ($\pm 0,100$)	-0,322 ($\pm 0,075$)	0,930	0,085	18	16
27	24,386 ($\pm 0,247$)	-1,377 ($\pm 0,404$)	-0,176 ($\pm 0,111$)	-0,304 ($\pm 0,148$)	-0,355 ($\pm 0,080$)	0,922	0,086	14	15
28	25,313 ($\pm 0,290$)	-2,472 ($\pm 0,396$)	0,315 ($\pm 0,146$)	-0,883 ($\pm 0,189$)	-0,710 ($\pm 0,096$)	0,947	0,083	24	16
29	26,138 ($\pm 0,285$)	-3,556 ($\pm 0,388$)	-0,142 ($\pm 0,062$)	-0,208 ($\pm 0,100$)	-0,234 ($\pm 0,093$)	0,942	0,076	25	18
30	25,440 ($\pm 0,207$)	-2,683 ($\pm 0,276$)	-0,437 ($\pm 0,095$)	-0,180 ($\pm 0,096$)	-0,194 ($\pm 0,075$)	0,967	0,073	50	19

^a Korelacioni koeficijent.^b Standardna devijacija.^c Fišerov test.^d Broj rastvarača uključenih u korelaciju.

U oba slučaja dobijene su odlične linearne zavisnosti izračunatih talasnih brojeva od eksperimentalnih vrednosti koju su date sledećim jednačinama:

$$\text{Kamlet-Taft-ov model: } \nu_{izr} = 0,989 \nu_{eksp} + 0,246 \quad (R = 0,994, n = 134)$$

$$\text{Catalán-ov model: } \nu_{izr} = 0,988 \nu_{eksp} + 0,255 \quad (R = 0,994, n = 174).$$

4.3.3. LFER analiza

Koncept Linearne korelacije slobodnih energija primenjen je na apsorpcione frekvence boja **21–30** da bi se dobio uvid u faktore odgovorne za pomeranja

Tabela 4.30. Procentualni udeli solvatohromnih parametara određenih pomoću Catalán-ove jednačine (21–30).

Broj	Supstituent	P _{SP} (%)	P _{SdP} (%)	P _B (%)	P _A (%)
21	OH	47,34	9,07	27,18	16,41
22	OCH ₃	40,20	15,23	19,02	25,54
23	CH ₃	56,42	9,68	13,99	19,91
24	H	63,19	10,90	10,09	15,82
25	Cl	48,60	17,30	18,69	15,41
26	Br	67,39	9,16	11,80	11,65
27	COCH ₃	62,26	7,95	13,75	16,05
28	COOH	56,43	7,19	20,17	16,22
29	CN	85,89	3,44	5,03	5,64
30	NO ₂	76,78	12,52	5,16	5,55

apsorpcionih maksimuma. Prenošenje elektronskih efekata ispitivano je korišćenjem Hammett-ove jednačine (2.9). Bolje korelacije dobijene su korišćenjem elektrofilne konstante supstituenta, σ_p^+ , ukazujući na proširenu delokalizaciju u arilazo grupi boja, a rezultati korelacije ovom konstantom su dati u tabeli 4.31. Za sve rastvarače, dobijene su linearne zavisnosti apsorpcionih frevenci od elektrofilnih konstanti susptituenata sa zadovoljavajućim korelacionim koeficijentom. Za sve rastvarače konstanta proporcionalnosti, ρ , je pozitivna što znači da se elektronski efekti prenose na isti način u različitim rastvaračima kroz molekul. Najmanja vrednost konstante proporcionalnosti, ρ , dobijena je za nepolarne rastvarače, ukazujući na najmanju osetljivost apsorpcionih maksimuma na elektronske efekte supstituenata u ovim rastvaračima. U alkoholima je primećeno je da se povećanjem polarnosti smanjuje osetljivost prenošenja elektronskih efekata supstituenata.

Usled velike osetljivosti hemijskih pomeraja na raspodelu elektronske gustine, ¹H i ¹³C NMR supstituent indukovana hemijska pomeranja (SCS) korišćena su u jednoparametarskim (MSP) i dvoparametarskim (DSP) LFER modelima da bi se odredio mehanizam prenošenja elektronskih efekata supstituenata kroz molekul.^{120,121} Kao MSP model korišćena je prosta Hammet-ova jednačina¹¹⁶ (2.10) pri čemu su korišćene σ_p i σ_p^+ konstante supstituenta, a kao DSP modeli korišćene su proširena Hammet-ova (2.11) i Swain-Lupton-ova (2.12) jednačina.^{122–124}

Tabela 4.31. Rezultati korelacije v_{\max} sa σ_p^+ za ispitivane boje (21–30).

Rastvarač	v_{\max} vs. σ_p^+	Boje ^b
Etilen-glikol	$v_{\max} = 22,52 + 1,004\sigma_p^+$ (R = 0,943, n = 8)	24, 30
Metanol	$v_{\max} = 22,80 + 1,048\sigma_p^+$ (R = 0,919, n = 10)	
Etanol	$v_{\max} = 22,76 + 1,109\sigma_p^+$ (R = 0,922, n = 9)	27
1-Propanol	$v_{\max} = 22,69 + 1,212\sigma_p^+$ (R = 0,951, n = 9)	30
2-Propanol	$v_{\max} = 22,84 + 1,301\sigma_p^+$ (R = 0,926, n = 9)	30
1-Butanol	$v_{\max} = 22,72 + 1,251\sigma_p^+$ (R = 0,920, n = 9)	30
Dihlormetan	$v_{\max} = 22,62 + 0,863\sigma_p^+$ (R = 0,922, n = 10)	
Acetonitril	$v_{\max} = 22,99 + 1,075\sigma_p^+$ (R = 0,943, n = 9)	30
DMSO	$v_{\max} = 22,74 + 1,270\sigma_p^+$ (R = 0,927, n = 8)	27,30
DMF	$v_{\max} = 22,73 + 1,144\sigma_p^+$ (R = 0,934, n = 9)	30
DMA	$v_{\max} = 22,85 + 1,153\sigma_p^+$ (R = 0,930, n = 9)	30
Aceton	$v_{\max} = 22,90 + 1,162\sigma_p^+$ (R = 0,945, n = 9)	30
Hloroform	$v_{\max} = 22,51 + 0,911\sigma_p^+$ (R = 0,941, n = 10)	
Etil-acetat	$v_{\max} = 23,00 + 1,086\sigma_p^+$ (R = 0,938, n = 9)	30
Metil-acetat	$v_{\max} = 23,06 + 1,082\sigma_p^+$ (R = 0,951, n = 9)	30
Tetrahidrofuran	$v_{\max} = 22,65 + 0,977\sigma_p^+$ (R = 0,947, n = 9)	24
Sirćetna kiselina	$v_{\max} = 22,71 + 1,025\sigma_p^+$ (R = 0,933, n = 10)	
Dietil-etar	$v_{\max} = 22,99 + 0,981\sigma_p^+$ (R = 0,932, n = 10)	
Diizopropil-etar	$v_{\max} = 22,91 + 0,926\sigma_p^+$ (R = 0,947, n = 9)	24
Formamid	$v_{\max} = 22,42 + 1,055\sigma_p^+$ (R = 0,942, n = 9)	30
1,4-Dioksan	$v_{\max} = 22,89 + 0,975\sigma_p^+$ (R = 0,934, n = 9)	30
Voda	/ ^a	

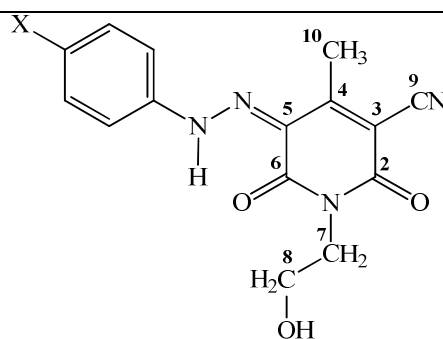
^a Odstupanje od Hametove jednačine.

^b Boje isključene iz korelacije.

SCS podaci za N–H, C2, C3, C5, C6, C7 i C9 su dati u tabeli 4.32 i prikazani kao razlika u odnosu na odgovarajući hemijski pomeraj nesupstituisanog molekula (**24**) u DMSO-*d*₆. Elektron-donorski supstituenti povećavaju elektronsku gustinu na N–H protonu (pomeranje ka višem polju), dok elektron-akceptori smanjuju elektronsku gustinu na ovom atomu (pomeranje ka nižem polju). Kada je u fenilnom jezgru prisutna

elektron-akceptorska grupa, C3, C5 i C7 pikovi se pomeraju ka nižim ppm vrednostima (povećanje elektronske gustine), dok su C2, C6 i C9 pikovi pomereni ka višim ppm vrednostima (smanjenje elektronske gustine). Suprotan efekat je prisutan u bojama sa OH, OCH₃ i CH₃ supstituentima, izuzimajući C2 hemijski pomeraj koji je praktično nepromenjen u prisustvu različitih donorskih grupa.

Tabela 4.32. ¹H i ¹³C SCS podaci u odnosu na nesupstituisanu boju (**24**).



Broj	X	N–H	C2	C3	C5	C6	C7	C9
21	OH	–0,3	–0,1	2	1,2	–0,2	0,1	–0,5
22	OMe	–0,21	0	1,4	0,9	–0,2	0,1	–0,3
23	Me	–0,05	0	0,6	0,4	–0,1	0	–0,1
24	H ^a	14,54	160,9	100,7	123,1	160,3	41,6	115,3
25	Cl	0,11	0,2	–0,1	–0,6	0	0,1	0,2
26	Br	0,13	0,2	–0,6	–0,5	0	0	0,1
27	CH ₃ CO	0,13	0,3	–1,4	–1,4	0,1	–0,1	0,3
28	COOH	0,15	0,2	–1,3	–1,2	0,1	–0,1	0,2
29	CN	0,26	0,4	–2,1	–1,8	0,2	–0,2	0,4
30	NO ₂	0,22	0,4	–2,6	–2,5	0,2	–0,2	0,5

^a Hemijski pomeraj nesupstituisane boje (**24**) u odnosu na TMS.

Primenom ovih modela na SCS dobijeni su odlični rezultati (tabela 4.33–4.35) koji impliciraju da je uticaj supstituenata na NMR pomeraje potiče od elektronskih efekata. Na osnovu tabele 4.33 može se uočiti da su približno isti rezultati dobijeni korelacijom ¹³C NMR pomeraja sa σ_p i σ_p^+ konstantama za C3, C5 i C6, s tim što je sa σ_p dobijena veća osetljivost. Bolji korelacioni koeficijenti su dobijeni sa σ_p^+ za C9 pomeraje, ukazujući na to da cijano grupa učestvuje u proširenoj delokalizaciji kao akceptor elektrona. Sa druge strane, za C2 i C7 pomeraje dobijena je bolja korelacija sa σ_p konstantom ukazujući da ove grupe ne učestvuju u ICT. Korelacijom N–H protona sa σ_p^+ dobijen je znatno bolji rezultat upućujući na to da azot za koji je vezan ovaj proton

učestvuje u proširenoj delokalizaciji. Vrednosti ρ_I i ρ_R (tabela 4.34) i f i r (tabela 4.35) ukazuju da je rezonancijski efekat dominantan u odnosu na induktivni i efekat polja, za N–H i sve ugljenikove atome. Izuzetak je C2, kod koga je obrnuta situacija, što ukazuje da ovaj atom ne učestvuje u ICT procesu i u ovom slučaju se pretpostavlja da se elektronski efekat polja prenosi kroz medijum rastvarača. Hemijski pomeraji koji potiču od C3 i C5 atoma su najosetljiviji na elektronske efekte, što se ispoljava kroz najviše vrednosti konstanti proporcionalnosti u svim ispitivanim jednačinama ukazujući da ovi atomi učestvuju u ICT procesu. Takođe, značajan uticaj supstituenata se uočava na cijano grupi (C9). Najmanji uticaj supstituenti imaju na pomeraje koje potiču od C7 atoma u okviru etil-grupe u položaju 1 piridonovog jezgra, dok je malo veći uticaj na karbonilnu grupu C6.

Tabela 4.33. Korlacioni rezultati dobijeni Hammett-ovom jednačinom.

SCS	ρ	h	R ^a	s ^b	F ^c	n ^d
$\delta_{H(N-H)}$	σ_p : 0,31 ($\pm 0,024$)	-0,04 ($\pm 0,023$)	0,942	0,065	63	10
	σ_p^+ : 0,31 ($\pm 0,024$)	0,03 ($\pm 0,013$)	0,975	0,043	157	10
$\delta_{C(2)}$	σ_p : 0,43 ($\pm 0,037$)	0,07 ($\pm 0,016$)	0,972	0,044	139	10
	σ_p^+ : 0,28 ($\pm 0,041$)	0,14 ($\pm 0,023$)	0,925	0,071	48	10
$\delta_{C(3)}$	σ_p : -3,68 ($\pm 0,216$)	0,34 ($\pm 0,093$)	0,986	0,258	290	10
	σ_p^+ : -2,52 ($\pm 0,148$)	-0,25 ($\pm 0,082$)	0,986	0,257	291	10
$\delta_{C(5)}$	σ_p : -2,99 ($\pm 0,104$)	I^e	0,995	0,124	820	10
	σ_p^+ : -2,01 ($\pm 0,161$)	-0,42 ($\pm 0,089$)	0,975	0,280	156	10
$\delta_{C(6)}$	σ_p : 0,36 ($\pm 0,027$)	-0,06 ($\pm 0,011$)	0,978	0,032	177	10
	σ_p^+ : 0,25 ($\pm 0,014$)	I^e	0,986	0,025	287	10
$\delta_{C(7)}$	σ_p : -0,26 ($\pm 0,028$)	I^e	0,961	0,033	84	9
	σ_p^+ : -0,18 ($\pm 0,021$)	-0,04 ($\pm 0,012$)	0,951	0,037	66	9
$\delta_{C(9)}$	σ_p : 0,76 ($\pm 0,068$)	-0,08 ($\pm 0,029$)	0,969	0,081	124	10
	σ_p^+ : 0,53 ($\pm 0,033$)	0,05 ($\pm 0,018$)	0,985	0,057	259	10

^a Korelacioni koeficijent.

^b Standardna devijacija.

^c Fišerov test.

^d Broj rastvarača uključenih u korelaciju.

^e Zanemarljiva vrednost sa visokom standardnom devijacijom.

Na shemi 4.3 date su moguće rezonantne strukture piridonovog jezgra u slučajevima kada su akseptori cijano (a) i karbonilna C6 (b) grupa. Na osnovu LFER analize, može se pretpostaviti način prenošenja elektronskih efekata supstituenata u hidrazonskim oblicima ispitivanih molekula (**21–30**). Favorizovan način prenošenja elektronske gustine je onaj sa N–H hidrazonske grupe do cijano akceptora (shema 4.3 a), dok je udeo prenošenja elektronske gustine do karbonilne C6 grupe u ukupnoj

delokalizaciji neznatan. To je u skladu za brojem rezonantnih struktura, kojih ima više u prvom slučaju kada je cijano grupa akceptor elektrona. Donori elektrona smanjuju pozitivno naelektrisanje na azotu i na taj način pospešuju ICT i stabilizuju molekul. Pretpostavljeni mehanizam je u skladu sa prethodnim DFT proračunom za prvu seriju jedinjenja **1–10**, što se jasno može videti na slici 4.10. Suprotno tome, elektron-akceptoru mogu da interaguju sa slobodnim elektronskim parom na azotu i na taj način da se „suprotstavljaju” produženoj konjugaciji i utiču na destabilizaciju molekula.

Tabela 4.34. Koralcioni rezultati dobijeni dobijeni proširenom Hammett-ovom jednačinom.

SCS	ρ_R	ρ_I	h	R^a	s^b	F^c	n^d
$\delta_{H(N-H)}$	0,48 ($\pm 0,085$)	0,31 ($\pm 0,102$)	l^e	0,936	0,073	25	10
$\delta_{C(2)}$	0,37 ($\pm 0,067$)	0,47 ($\pm 0,080$)	l^e	0,960	0,057	41	10
$\delta_{C(3)}$	-4,04 ($\pm 0,292$)	-2,86 ($\pm 0,349$)	l^e	0,989	0,249	157	10
$\delta_{C(5)}$	-3,04 ($\pm 0,168$)	-2,68 ($\pm 0,201$)	l^e	0,994	0,143	312	10
$\delta_{C(6)}$	0,41 ($\pm 0,032$)	0,25 ($\pm 0,039$)	l^e	0,986	0,028	120	10
$\delta_{C(7)}$	-0,29 ($\pm 0,044$)	-0,19 ($\pm 0,053$)	l^e	0,958	0,037	34	9
$\delta_{C(9)}$	0,84 ($\pm 0,110$)	0,57 ($\pm 0,132$)	l^e	0,964	0,094	46	10

^a Korelacioni koeficijent.

^b Standardna devijacija.

^c Fišerov test.

^d Broj rastvarača uključenih u korelaciju.

^e Zanemarljiva vrednost sa visokom standardnom devijacijom.

Tabela 4.35. Koralcioni rezultati dobijeni Swain-Lupton-ovom jednačinom.

SCS	r	f	h	R^a	s^b	F^c	n^d
$\delta_{H(N-H)}$	0,48 ($\pm 0,078$)	0,33 ($\pm 0,121$)	l^e	0,940	0,071	27	10
$\delta_{C(2)}$	0,37 ($\pm 0,049$)	0,56 ($\pm 0,076$)	l^e	0,976	0,044	69	10
$\delta_{C(3)}$	-3,92 ($\pm 0,293$)	-3,18 ($\pm 0,457$)	l^e	0,987	0,266	137	10
$\delta_{C(5)}$	-2,99 ($\pm 0,141$)	-3,04 ($\pm 0,220$)	l^e	0,995	0,128	390	10
$\delta_{C(6)}$	0,40 ($\pm 0,026$)	0,28 ($\pm 0,041$)	l^e	0,989	0,024	163	10
$\delta_{C(7)}$	-0,28 ($\pm 0,033$)	-0,22 ($\pm 0,052$)	l^e	0,973	0,030	54	9
$\delta_{C(9)}$	0,83 ($\pm 0,088$)	0,62 ($\pm 0,137$)	l^e	0,974	0,079	66	10

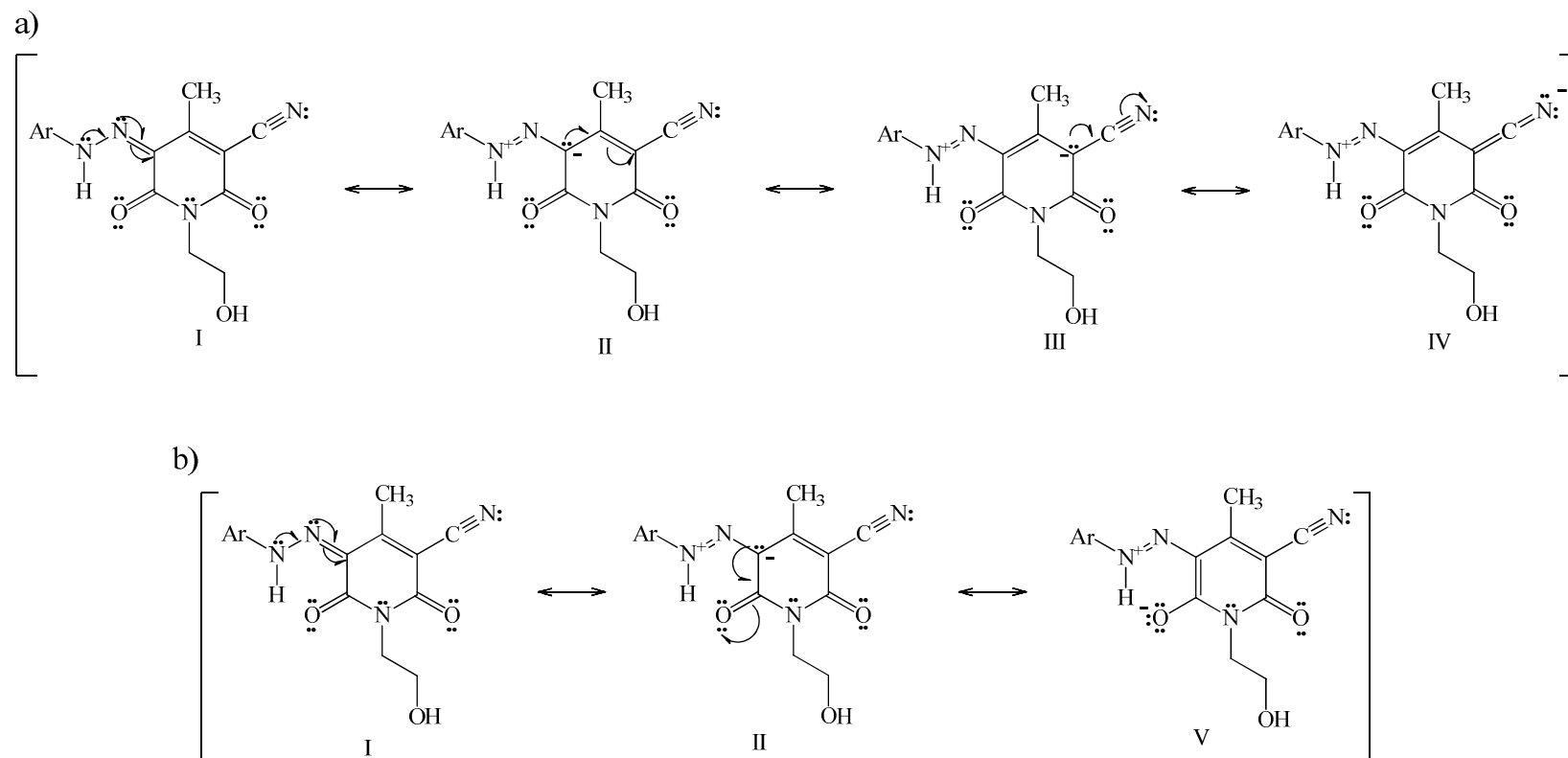
^a Korelacioni koeficijent.

^b Standardna devijacija.

^c Fišerov test.

^d Broj rastvarača uključenih u korelaciju.

^e Zanemarljiva vrednost sa visokom standardnom devijacijom.



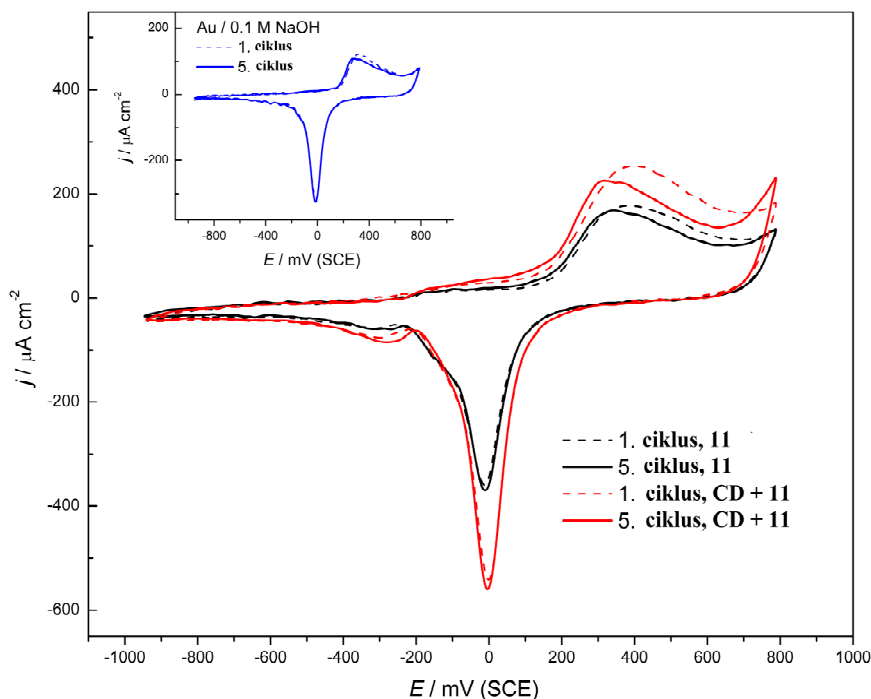
Shema 4.3. Moguće rezonantne strukture u molekulima jedinjenja 21–30.

4.4. Elektrohemijska svojstva arilazo piridonskih boja

Utjecaji supstituenata na elektrohemijska svojstva boja ispitivani su cikličnom voltametrijom i voltametrijom sa pravougaonim impulsima u 0,1 M rastvoru NaOH na elektrodi od zlata. Uticaj supstituenata u položaju 1 piridonovog jezgra, kao i supstituenata na fenilnom jezgru azo boja, interpretiran je na osnovu analize cikličnih voltamograma snimljenih pod identičnim eksperimentalnim uslovima.

4.4.1. Ciklična voltometrija

Da bi se razumeli elektrohemijski procesi koji se dešavaju na elektrodi od zlata, ciklična voltometrija je prvo snimljena za 5-(4-metoksifenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon (**11**). Na slici 4.22, prikazani su ciklični voltamogrami boje **11** i njenog inkluzionog kompleksa i to prvi ciklus (isprekidana linija) i peti ciklus (puna linija).

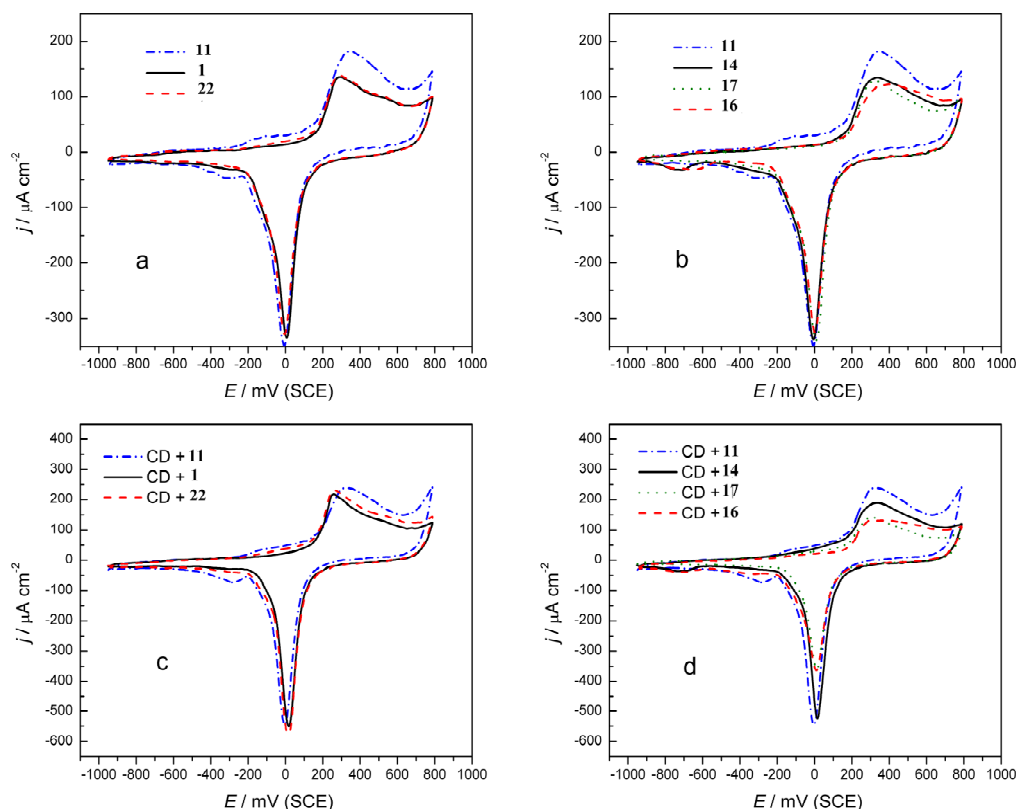


Slika 4.22. Ciklični voltamogrami elektrode od zlata u rastvoru boje **11**, prvi ciklus, crna isprekidana linija, peti ciklus, puna crna linija. U rastvoru inkluzionog kompleksa boje **11**, prvi ciklus, isprekidana crvena linija, peti ciklus, puna crvena linija. Insert: ciklični voltamogram elektrode od zlata u 0,1 M rastvoru NaOH (prvi ciklus, isprekidana linija, peti ciklus, puna linija).
Brzina promene potencijala: 50 mVs^{-1} .

Sa slike 4.22 se može videti da je prvi ciklus u rastvoru boje kao i njenog inkluzionog kompleksa promenjen u odnosu na čistu elektrodu. Zapaža se malo povećanje intenziteta struje u anodnom pravcu, u oblasti pre formiranja oksida zlata, i značajno povećanje u oblasti formiranja oksida. Strujni pik koji potiče od redukcije oksida takođe raste u poređenju sa strujnim pikom redukcije oksida u čistom elektrolitu. Na čistoj elektrodi od zlata, cikliziranjem se zapaža strmiji početak formiranja oksida na zlatu i prema literaturnim podacima dolazi do potpunog formiranja monosloja oksida.¹⁶⁵ Stoga je očekivano da se promene tokom kontinualnog cikliziranja u rastvoru boje **11** mogu dovesti u vezu sa površinom formiranog oksida. Tokom cikliziranja elektrode u rastvoru ove boje, između prvog i petog ciklusa, anodne struje neznatno opadaju a anodni pikovi se pomeraju ka manje pozitivnim potencijalima. Tokom narednih pet ciklusa, voltamogrami su nepromenjeni.

Uzimajući u obzir elektrohemijisku aktivnost 5-(4-metoksifenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona (**1**), cikličnom voltametrijom su okarakterisane i druge boje koje se razlikuju po prirodi supstituenta u fenilnom jezgru (*p*-NO₂ (**14**), *p*-Cl (**17**) i *o*-NO₂ (**16**)) i u položaju 1 piridonovog jezgra (-CH₂CH₃ (**1**) i -CH₂CH₂OH (**22**)). Na slici 4.23 a) prikazani su ciklični voltamogrami boja koje u svojoj strukturi imaju 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon i različite supstituente u fenilnom jezgru i njihovih inkluzionih kompleksa (c), a na slici 4.23 b) dati su ciklični voltamogrami jedinjenja sa metoksi-grupom u *para*-položaju fenilnog jezgra i njihovih inkluzionih kompleksa (d).

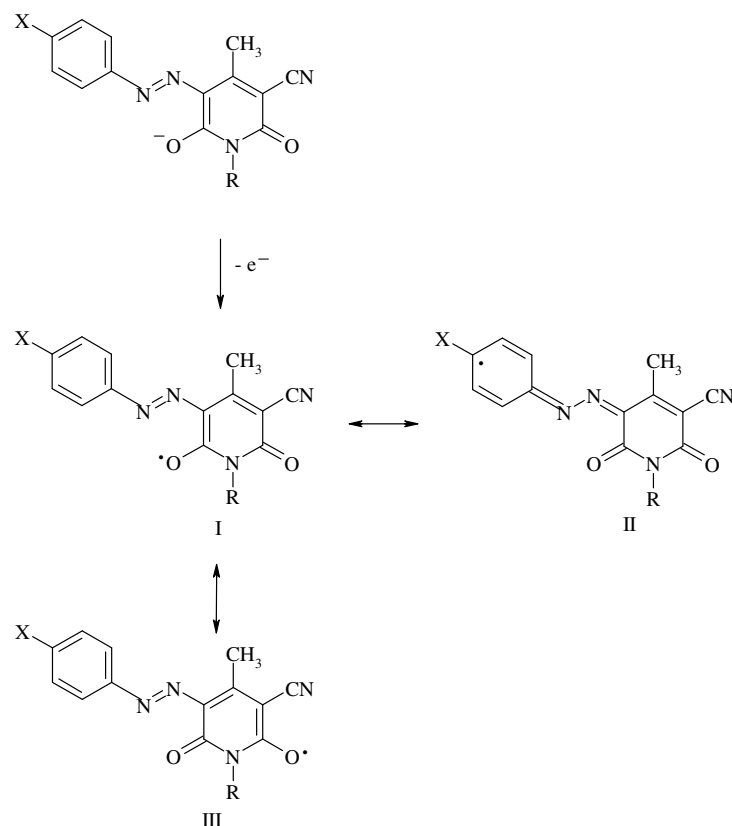
U skladu sa istraživanjima koje je sproveo Osugi,¹⁶⁶ može se pretpostaviti da se elektrooksidacija disperznih boja odvija u jednom koraku. To je slučaj kod svih ispitivanih boja koje pokazuju sličnu elektrohemijisku aktivnost, osim u slučaju jedinjenja **11**. Jedinjenje **11** pokazuje očiglednu anodnu reakciju od -0,2 do 0,05 V sa odgovarajućim redukcionim pikom od -0,2 do -0,4 V ukazujući na mogućnost razmatranja ove reakcije kao kvazireverzibilne. Može se pretpostaviti da se elektrooksidacija jedinjenja **11** odvija u dva koraka. Prisustvo redukcionog pika od -0,6 do -0,8 V za jedinjenja **14** i **16** može se pripisati redukciji nitro grupe.¹⁶⁷



Slika 4.23. Ciklični voltamogrami rastvora boja u 0,1 M NaOH na elektrodi od zlata boja koje u svojoj strukturi imaju 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon i različite supstituente u fenilnom jezgru (a) i njihovih inkluzionih kompleksa (c), i boja sa metoksi-grupom u para-položaju fenilnog jezgra (b) i njihovih inkluzionih kompleksa (d). Brzina promene potencijala: 50 mV s^{-1} .

4.4.2. Mogući mehanizam elektrooksidacije boja

Mehanizam elektrooksidacije ispitivanih arilazo piridonskih boja može se pretpostaviti na osnovu elektrooksidacije sličnih azo boja. S obzirom da se elektrooksidacija odvija u 0,1 M rastvoru NaOH, korak deprotonovanja se ne dešava, kao što je predložio Yu sa saradnicima,¹⁶⁸ jer se piridonske boje već nalaze u anjonskom obliku u baznoj sredini. Pretpostavljeno je da je jedan elektron uključen u anodnu oksidaciju. Na osnovu toga, mehanizam elektrooksidacije arilazo piridonskih boja može se prikazati kao na shemi 4.4. Azo anjon gubi elektron pri čemu se dobija odgovarajući radikal (struktura I, shema 4.4) koji je stabilizovan rezonancijom (strukture II i III, shema 4.4).

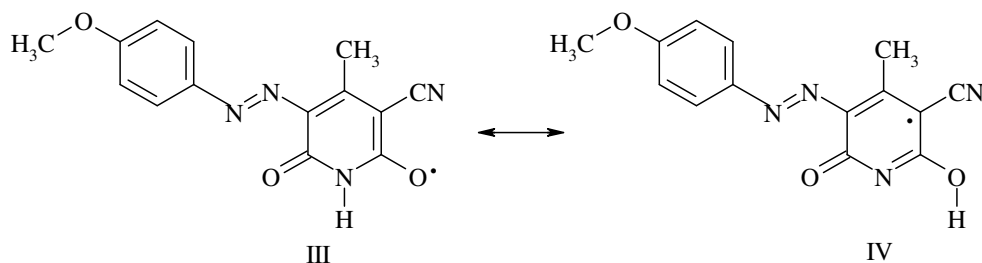


Shema 4.4. Mehanizam elektrooksidacije arilazo piridonskih boja u 0,1 M rastvoru NaOH na elektrodi od zlata.

Elektrooksidativno ponašanje arilazo piridonskih boja može se povezati sa odgovarajućim supstituentima. Ispitivanje boja sa različitim funkcionalnim grupama u fenilazo grupi i istom strukturom piridona (**11**, **14**, **17** i **16**) pokazuje značaj elektronskih efekata supstituenata. U prisustvu elektron-donorskih supstituenata, kao što je metoksi-grupa, elektroni se lakše otpuštaju, dok sa druge strane, u prisustvu akceptorske grupe (nitro- i hlor), elektroni se teže otpuštaju.¹⁶⁹ Tako je među bojama **11**, **14**, **17** i **16**, najveća elektrohemijaska aktivnost u anodnim reakcijama zabeležena kod jedinjenja sa metoksi-grupom (**11**). Manju, ali sličnu aktivnost, pokazuju i druge tri boje sa elektron-akceptorskim grupama. Stoga, elektron-donorske grupe povećavaju brzinu elektrohemijske oksidacije arilazo piridonskih boja i brzinu formiranja radikala. Sterni efekti kod jedinjenja **16** u poređenju sa jedinjenjem **14** nemaju uticaja na elektrohemijisku aktivnost boje.

Elektrohemijsko ponašanje boja koje imaju metoksi-grupu u *para*-položaju fenilazo komponente i različite supstituente u položaju 1, je, takođe, ispitivano (**11**, **1** i

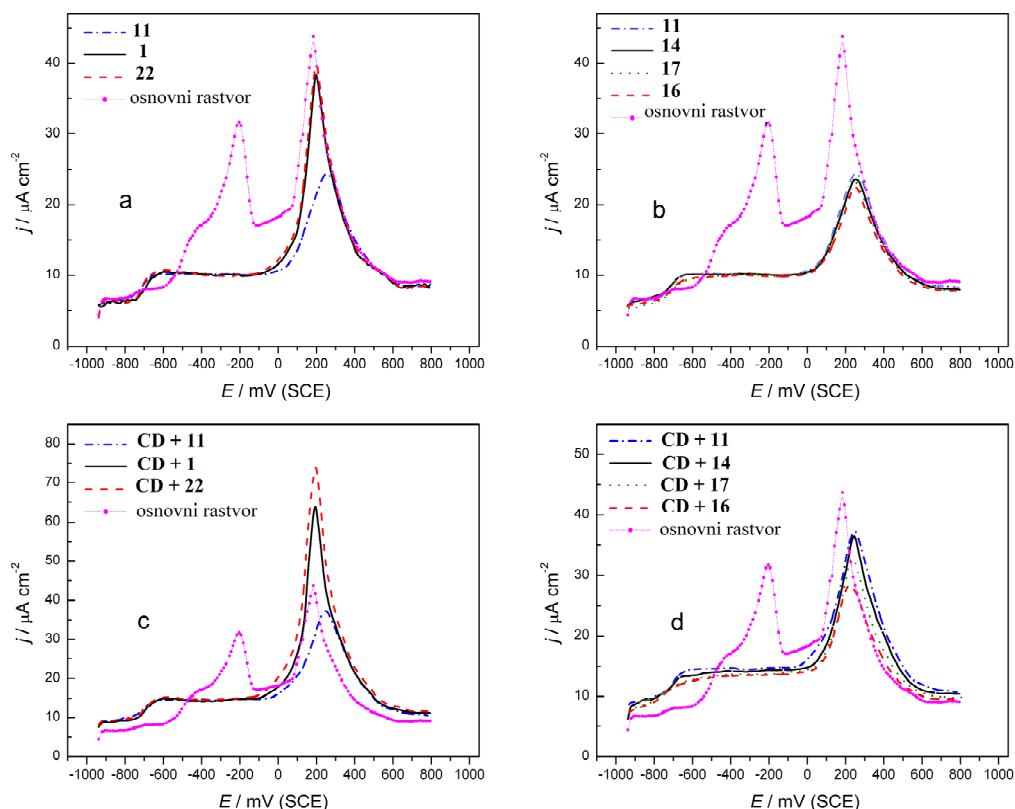
21) i povezano je sa prisustvom i odsustvom vodonikovog atoma u položaju 1 piridonovog jezgra. Boje sa etil- (**1**) i 2-hidroksietil-grupama (**22**) su manje elektrohemijski aktivne nego boje sa vodonikom na azotu na osnovu potenciodinamičkih merenja. Moguće objašnjenje može biti labilan proton koji može da pređe na kiseonik (struktura IV, shema 4.5) i na taj način stabilizuje formirani radikal, što nije moguće kod jedinjenja **1** i **22**.



Shema 4.5. Dodatna stabilizacija radikala boje **11**.

4.4.3. Voltometrija sa pravougaonim impulsima

Rezultati dobijeni cikličnom voltametrijom ukazuju na to da se može primeniti i voltetrija sa pravougaonim impulsima u analizi boja. Voltamogrami boja koje sadrže nesupstituisani piridon i različite supstituente u fenilnom jezgru (**11**, **14**, **17** i **16**) i boja koje sadrže metoksi-grupe (**11**, **1** i **21**), zabeleženi ovom metodom, dati su na slici 4.24. Ova tehnika dala je oštrije anodne pikove ispitivanih boja u poređenju sa potenciodinamičkim merenjima. Veće gustine struja SWV signala (oko 2 puta) su dobijene za boje **1** i **22**, a pikovi su pomereni ka manje pozitivnim potencijalima u poređenju sa bojama koje nisu supstituisane u položaju 1 piridonovog jezgra (**11**, **14**, **17** i **16**). Može se pretpostaviti da akumulaciono vreme utiče na aktivaciju funkcionalnih grupa u položaju 1 piridona i znatno smanjuje uticaj supstituenata u fenilazo komponenti. Ovo ukazuje na to da je mehanizam elektrooksidacije boja **1** i **22** drugačiji pri eksperimentalnim uslovima voltetrije sa pravougaonim impulsima i ciklične voltetrije. Ovakvo ponašanje se takođe može pripisati i samom režimu po kome se odvija voltetrija sa pravougaonim impulsima.



Slika 4.24. Voltametrijia sa pravouganim impulsima u rastvoru boja na elektrodi od zlata u 0,1M NaOH, boje koje se razlikuju prema supstituentu u fenilazo komponenti (a) i njihovi inkluzioni kompleksi (c), i, boje koje se razlikuju prema supstituentu u položaju 1 piridonovog jezgra i njihovi inkluzioni kompleksi (d). Vreme akumulacije: 220 s na $E = 0,1 \text{ V}$; veličina koraka: 2 mV; veličina pulsa: 25 mV; frekvencija: 8 Hz; brzina promene potencijala: 15 mV s^{-1} .

4.4.4. Inkluzioni kompleksi boja sa (2-hidroksipropil)- β -ciklodekstrinom sa analizom njihovog elektrohemijskog ponašanja

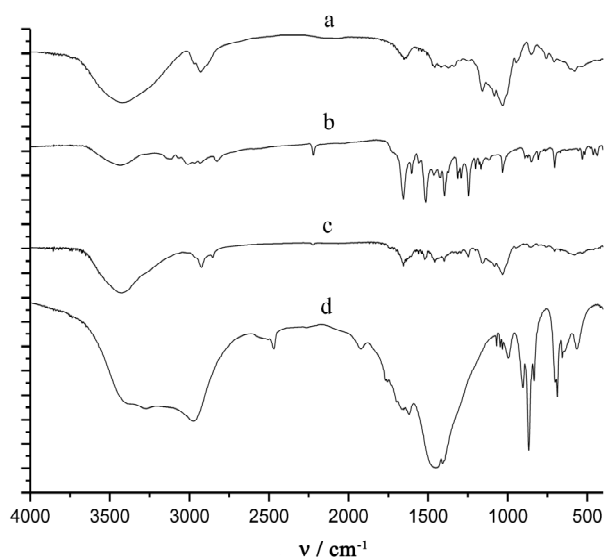
Inkluzioni kompleksi predstavljaju posebnu grupu kompleksa koji se zasnivaju na principu domaćin- i gost-molekul. Molekuli-domaćini predstavljaju jedinjenja koja u svojoj kristalnoj strukturi, ili njenim agregatima, imaju šupljinu dovoljno veliku u koju molekul drugog jedinjenja (molekul-gost) može da se inkorporira. Veoma značajnu grupu molekula-domaćina čine ciklodekstrini (CD), čija je veličina šupljine od 500 do 800 pm. Uobičajno je da jedan molekul gost smešta u šupljinu ciklodekstrina i tada se formira 1:1 inkluzioni kompleks.¹⁷⁰ Različiti organski molekuli se mogu inkorporirati u

šupljinu ciklodekstrina stvarajući inkluzione komplekse pri čemu se poboljšavaju fizička i hemijska svojstva inkorporiranih molekula, kao što su rastvorljivost, fotoosetljivost, stabilnost, miris i dr.^{171,172}

Potrebno je naglasiti da je od svih ciklodekstrina, β -ciklodekstrin (β -CD) najčešće upotrebljava.¹⁷³ Rastvorljivost β -CD u vodi je mala (1,8 %), zbog čega se češće koristi (2-hidroksipropil)- β -ciklodekstrin za pripremanje kompleksa u vodenim rastvorima jer je njegova rastvorljivost 60 %. Ciklodekstrini se koriste za kompleksiranje različitih azo boja,¹⁷⁴⁻¹⁷⁷ usled čega se značajno poboljšavaju svojstva boja potrebna za uspešno bojenje.

Elektrohemijsko ponašanje inkluzionih kompleksa boja sa HP β CD je ispitano cikličnom i voltametrijom sa pravougaonim impulsima u 0,1 M rastvoru NaOH na elektrodi od zlata. Formiranje inkluzionih kompleksa je potvrđeno UV-Vis i FT-IR spektroskopijom. Kod UV-Vis spektra dolazi do hipohromnog pomeranja apsorpcionih maksimuma. Ovakvo ponašanje je isto kao u slučaju interakcije CD sa kiselim azo bojama, ukazujući na formiranje inkluzionih kompleksa.¹⁷⁴

Na slici 4.25, dati su FT-IR spektri HP β CD, 5-(4-metoksifenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona (**11**), kao i njihove fizičke smeše i inkluzionog kompleksa.



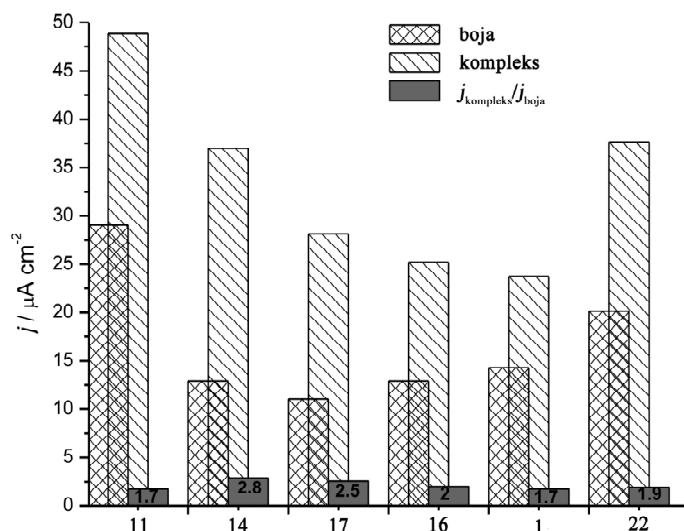
Slika 4.25. FT-IR spektri: a) HP β CD; b) boje **11**; c) fizičke smeše HP β CD i boje **11** i d) inkluzionog kompleksa HP β CD i boje **11**.

FT-IR spektar HP β CD (slika 4.25a) ima karakterističnu široku traku na 3447 cm⁻¹, koja potiče od vibracija OH grupe i na 2968 i 2924 cm⁻¹ koje potiču od vibracija istezanja CH grupe. Deformacione vibracije u ravni CH grupe su pripisane trakama na 1457 i 1374 cm⁻¹. Trake na 946 i 852 cm⁻¹ ukazuju da konformacija glukopiranozne jedinice pripada konformaciji stolice C1. FT-IR spektar boje **11** jasno ukazuje na prisustvo hidrazonskog oblika (slika 4.25b). Na FT-IR spektru fizičke smeše HP β CD i boje **11** (slika 4.25c) mogu se uočiti karakteristične trake HP β CD i boje **11**, što se može posmatrati kao jednostavno umešavanje molekula domaćina i molekula gosta. Sa druge strane, u FT-IR spektru na slici 4.25d može se uočiti da je traka hidroksilne grupe HP β CD na 3347 cm⁻¹ znatno šira, što je značajan pokazatelj formiranja inkluzionog kompleksa.¹⁷⁸ Druge promene u spektru inkluzionog kompleksa (smanjenje intenziteta i pomeranje traka, na primer karbonilne grupe sa 1654 cm⁻¹ na 1663 cm⁻¹) su posledica formiranja vodoničnih veza i prisustva van der Valsovih interakcija između CD i boje.¹⁷⁹ Trake na 1451 cm⁻¹ i na 850–868 cm⁻¹ potiču od NaOH. Kao posledica velike količine NaOH u uzorku, pojedine trake nisu jasno izražene.

Na slici 4.23 c i d prikazani su karakteristični ciklični voltamogrami inkluzionih kompleksa HP β CD i odgovarajućih boja. Voltamogrami pokazuju da inkluzioni kompleksi boja imaju veću elektrohemijsku aktivnost u odnosu na čiste boje. To se vidi na osnovu povećanih gustina struja, kao i pomeranje početnog potencijala reakcije ka negativnim potencijalima za ~ 50 mV.

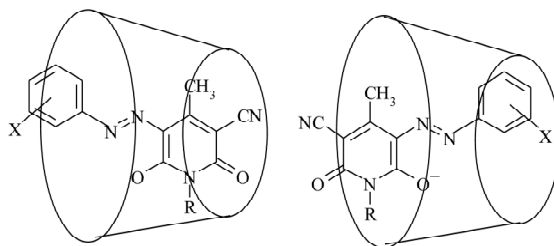
Vrednosti gustina struje dobijenih cikličnom voltametrijom na 0 V za ispitivane arilazo piridonske boje i njihove komplekse kao i njihovi odnosi, dati su na slici 4.26. Najveća gustina struje se uočava za boju **11** i njen inkluzioni kompleks, dok je najveća razlika u elektrohemijском ponašanju između piridonske boje i inkluzionog kompleksa uočena za boju **14**. Sa slike 4.26 se može uočiti da je razlika gustina struja na 0 V između inkluzionih kompleksa i boje najizraženija u prisutvu elektron-akceptorskih grupa u fenilazo komponenti (**14**, **16** i **17**), ukazujući na njihovu bolju inkluzionu sposobnost. To je u saglasnosti sa činjenicom da je glavni faktor koji utiče na inkluzionu sposobnost jedinjenja kompatibilnost u smislu veličine molekula domaćina i molekula gosta, kao i hidrofobnost molekula gosta.¹⁸⁰ Nitro-grupa i hlor svojim elektro-

akceptorskim svojstvima utiču na smanjenje polarnosti ovih molekula, odnosno svojom hidrofobnošću utiču na povećanje inkluzione sposobnosti arilazo boja.



Slika 4.26. Grafikon gustina struja dobijenih elektrooksidacijom boja i njihovih inkluzionih kompleksa na 0 V (sa slike 4.24)

Voltometrija sa pravougaonim impulsima je, takođe, pokazala bolju elektrohemijsku aktivnost inkluzionih kompleksa u odnosu na arilazo piridonske boje (slika 4.24 c i d). Struja je jača u slučaju kompleksa, ali su položaji pikova potencijala nepromenjeni. Rezultati pokazuju da najveću elektrohemijsku aktivnost imaju inkluzioni kompleksi jedinjenja **1** i **22**, kao i u slučaju čistih boja. Moguće objašnjenje za povećanu elektrohemijsku aktivnost mogu da budu vodonične veze formirane između azo anjona i HP β CD, koje mogu da utiču na lakše formiranje i stabilnost radikala nastalog tokom elektrohemijskog procesa. Moguće strukture inkluzionih kompleksa HP β CD sa arilazo piridonskim bojama u 0,1 M NaOH prikazane su na slici 4.27.



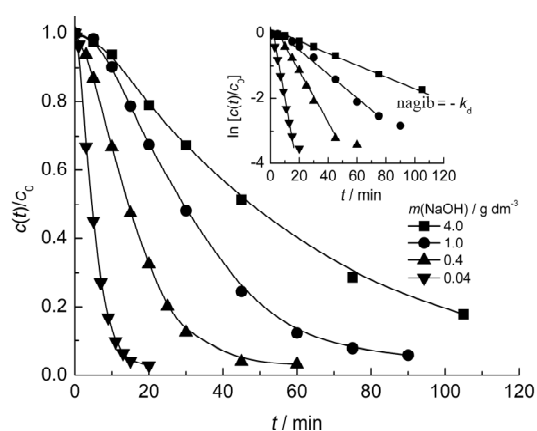
Slika 4.27. Moguće strukture inkluzionih kompleksa HP β CD sa arilazo piridonskim bojama u 0,1M NaOH

4.5. Uticaj supstituenata na elektrohemijsko obezbojavanje arilazo piridonskih boja

U daljem radu, ispitivano je elektrohemijsko obezbojavanje u vodi pojedinih sintetisanih boja (**1**, **11**, **21–30**) indirektnom elektrohemijskom oksidacijom, kao i uticaj grupa u položaju 1 piridonovog jezgra i položaju 4 fenilnog jezgra na brzinu obezbojavanja. Uticaji različitih operativnih faktora analizirani su u cilju dobijanja optimalnih uslova elektrohemijskog obezbojavanja.

4.5.1. Kinetika hemijske reakcije

Arilazo piridonske boje su slabo rastvorne u vodi, pa je kinetika reakcije ispitivana u baznoj sredini u kojoj je rastvorljivost veća. Boje **21–30** se odlikuju boljom rastvorljivošću u odnosu na druge ispitivane boje, pa je 5-(4-metoksifenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridon (**22**) korišćen kao model jedinjenje za ispitivanje uticaja koncentracije natrijum-hidroksida na brzinu obezbojavanja (slika 4.28).



Slika 4.28. Zavisnost relativne koncentracije boje **22** od vremena za različite koncentracije natrijum-hidroksida. Isečak: Logaritamska zavisnost relativne koncentracije boje od vremena za različite koncentracije natrijum-hidroksida. Uslovi: $c(\text{boja}) = 10 \text{ mg dm}^{-3}$ ($30,4 \text{ }\mu\text{M}$), $c(\text{NaCl}) = 20 \text{ g dm}^{-3}$, $\omega = 250 \text{ ob min}^{-1}$, $I = 200 \text{ mA}$.

Koncentracija natrijum-hidroksida se menjala u opsegu 4 g dm^{-3} ($0,1 \text{ M}$) do 40 mg dm^{-3} (1 mM). Koncentracija natrijum-hlorida (20 g dm^{-3}) i jačina struje

(200 mA) korišćene u eksperimentima su preuzete iz literature.¹³³ Brzina hemijske reakcije obezbojavanja boje **22** se može izraziti na sledeći način:

$$r = -\frac{dc_d(\text{boja})}{dt} = k c(\text{boja})^m c(\text{Cl}_2)^n c(\text{Cl}^-)^p \quad (4.1)$$

gde je k konstanta brzine, a m , n i p predstavljaju stehiometrijske koeficijente. Testiranjem različitih kinetičkih modela pseudo- n reda, najbolji rezultati su dobijeni za pseudo-prvi red. Vrednost konstante je dobijena na osnovu nagiba logaritamske zavisnosti relativne koncentracije boje od vremena (slika 4.28), u skladu sa kinetičkom jednačinom:

$$\ln \frac{c(t)}{c_0} = -k_d t \quad (4.2)$$

gde je k_d konstanta brzine obezbojavanja pseudo-prvog reda izražena u min^{-1} . Za sve koncentracije natrijum-hidroksida nakon 20 minuta procenat razgrađene boje (CR , engl. color removal) definisan na sledeći način:

$$CR = \frac{\left(\frac{c(t)}{c_0}\right)_{t=0} - \left(\frac{c(t)}{c_0}\right)_{t=20\text{min}}}{\left(\frac{c(t)}{c_0}\right)_{t=0}} \times 100 \quad (4.3)$$

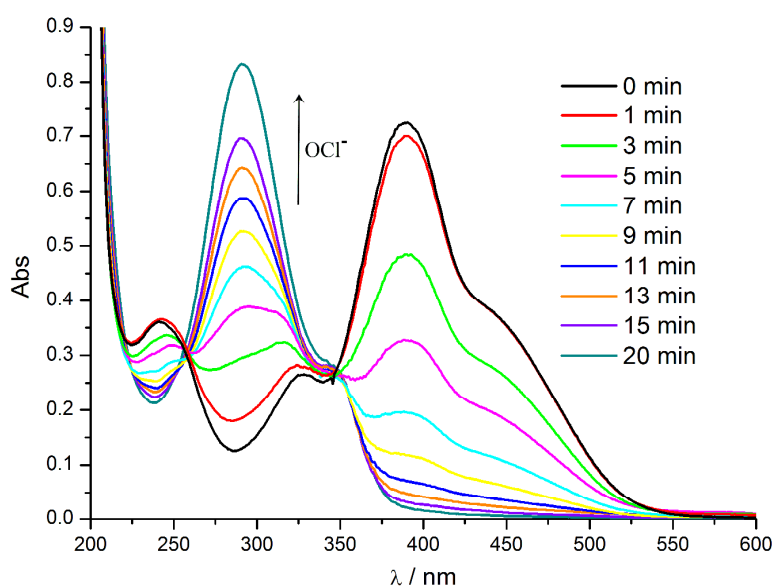
zavisi od koncentracije natrijum-hidroksida između 21 i 97 %. Vrednosti k_d , CR kao i odgovarajući regresioni koeficijenti dati su u tabeli 4.36.

Tabela 4.36. Uticaj koncentracije natrijum-hidroksida na k_d , sa odgovarajućim regresionim koeficijentima i procentima razgrađene boje (CR).

$m(\text{NaOH}) / \text{g dm}^{-3}$	k_d / min^{-1}	R^2	$CR\%$
0,04	0,221	0,9938	97
0,4	0,0740	0,9871	67
1,0	0,0366	0,9843	33
4,0	0,0171	0,9958	21

Na osnovu slike 4.28 i table 4.36, može se uočiti da povećanjem koncentracije NaOH (pH rastvora), opada konstanta brzine reakcije. Promene u apsorpcionom spektru boje **22** ($c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mM}$) tokom elektrohemijskog obezbojavanja prikazane su na slici 4.29. U baznim uslovima boja **22** ima dominantan pik na 389 nm, dok rame na

~470 nm potiče od hidrazonskog oblika. Smanjanje apsorpcionog pika, zapravo, predstavlja obezbojavanje boje tokom vremena, do koga skoro u potpunosti dolazi nakon 20 min. Apсорpcioni pik na 292 nm pripisan je hipohlorit-jonu.¹⁸¹ Dodatno, pH-vrednost reakcione smeše je određivana tokom elektrolize boje. Pokazano je da tokom elektrohemijskog obezbojavanja dolazi do povećanja pH.¹³³ Povećanje pH rastvora smanjuje konstantu brzine reakcije, što se može povezati sa disocijacijom hipohloraste kiseline do hipohlorit-jona. U slučaju boje **22**, početna vrednost pH je bila 10,3 i tokom reakcije ova vrednost se nije značajno menjala. Povećanje koncentracije hipohlorit-jona je očigledno na osnovu UV-Vis spektara (slika 4.29).

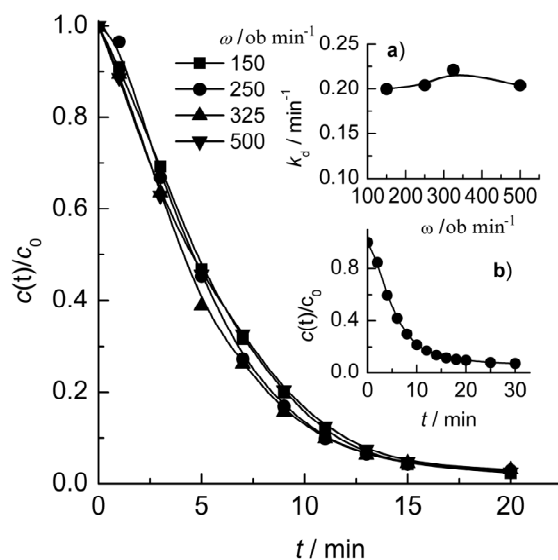


Slika 4.29. Promena UV-Vis spektra boje **22** u vodenom rastvoru ($c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mM}$) tokom elektrohemijskog obezbojavanja. Uslovi: $c(\text{boja}) = 10 \text{ mg dm}^{-3}$ ($30,4 \text{ }\mu\text{M}$), $c(\text{NaCl}) = 20 \text{ g dm}^{-3}$, $\omega = 325 \text{ ob min}^{-1}$, $I = 200 \text{ mA}$.

4.5.2. Uticaj brzine mešanja

Uticaj brzine mešanja na brzinu obezbojavanja prikazan je na slici 4.30. Dobijeni rezultati pokazuju skoro zanemarljiv uticaj promene brzine mešanja na obezbojavanje boje **22**. S obzirom da brzine heterogenih i homogenih reakcija oksidacije u velikoj meri zavise od hidrodinamičkih uslova, jedino objašnjenje može biti da je stupanj koji određuje ukupnu reakciju aktivaciono kontrolisan. Jedina aktivaciono kontrolisana reakcija može biti oksidacija hloridnih anjona do hlora (jednačina 2.21), praćena brzim dispropocionisanjem hlora do HOCl (jednačina 2.24) i njenom

disocijacijom do OCI^- (jednačina 2.25). Da bi se odredilo koje je jedinjenje aktivna vrsta, sproveden je sledeći eksperiment: 10 g NaCl u 450 ml vode elektrolizovano je 5 minuta strujom od 200 mA, nakon čega je dodat rastvor boje **22** (5 mg u 50 ml vode sa 20 mg NaOH). Obezbojavanje se desilo praktično istom brzinom kao tokom elektrolize (slika 4.30b). S obzirom da je pH bio konstantan ~ 10 , može se zaključiti da je aktivna vrsta hipohlorit-jon.



Slika 4.30. Zavisnost relativne koncentracije boje **22** od vremena za različite brzine mešanja. Isečak: a) konstanta brzine obezbojavanja za različite brzine mešanja. Uslovi: $c(\text{boja}) = 10 \text{ mg dm}^{-3}$ ($30,4 \text{ }\mu\text{M}$), $c(\text{NaCl}) = 20 \text{ g dm}^{-3}$, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mM}$, $I = 200 \text{ mA}$. b) promena normalizovane koncentracije od vremena nakon dodatka boje rastvoru hipohlorita ($\omega = 325 \text{ ob min}^{-1}$).

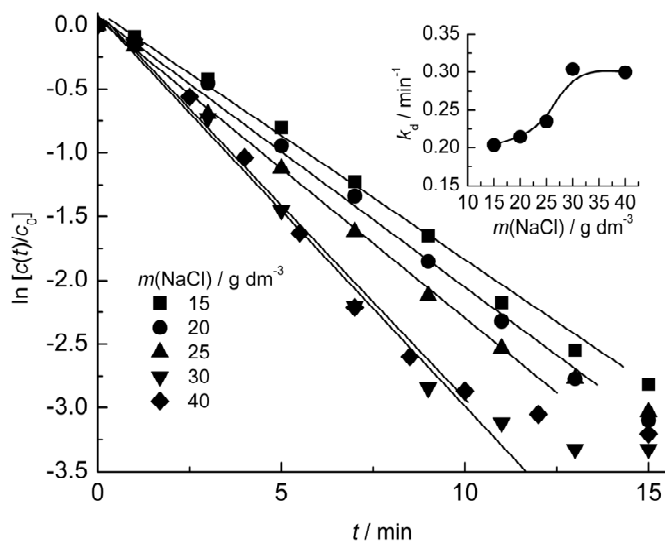
4.5.3. Uticaj početne koncencracije elektrolita

Uticaj početne koncentracije natrijum-hlorida na reakcionu brzinu obezbojavanja izučavan je u opsegu od 15 do 40 g dm^{-3} rastvora sa koncentracijom boje od 10 mg dm^{-3} (slika 4.31). Može se uočiti da konstanta brzine raste sa porastom koncentracije soli do vrednosti 30 g dm^{-3} . Pri višim koncentracijama, na 40 g dm^{-3} , opaža se malo opadanje brzine reakcije. Prema Faradejevom zakonu, količina formiranog hipohlorit-jona trebalo bi da bude proporcionalna struji i brzina bi trebalo da ostane konstantna, odnosno primenom iste struje na različite rastvore, ista količina hipohlorit-jona bi trebalo da se formira i brzina reakcije bi trebalo da bude nezavisna od

početne koncentracije elektrolita. Jedno od objašnjenja za promenu brzine reakcije promenom koncentracije elektrolita može biti to da se stvaranje hipohlorit-jona (jednačine 2.21, 2.23 i 2.24) dešava uporedo sa izdvajanjem kiseonika:



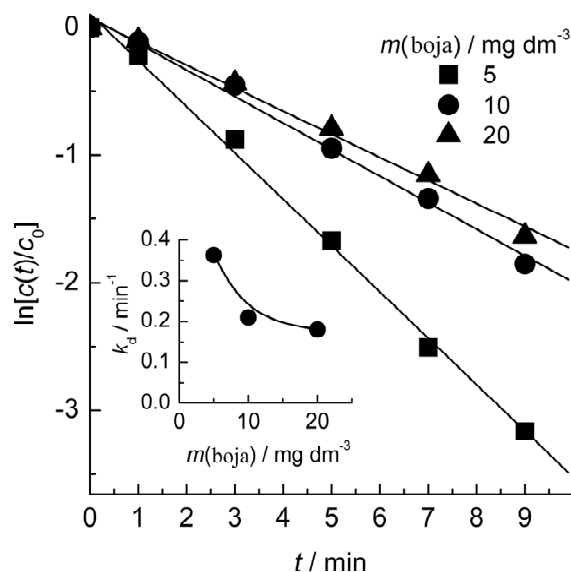
Ukoliko je to tačno, viša koncentracija hlorida će povećati procentualni udeo reakcije formiranjem hipohlorit-jona i smanjiti relativno stvaranje kiseonika.¹⁸² Ovo je povezano sa iskorišćenjem struje pri produkciji hipohlorit-jona. Naime, Kraft i saradnici¹³⁵ su odredili da u koncentracionom opsegu NaCl od 1 do 20 g dm⁻³ efikasnost struje pri dobijanju hipohlorit-jona na Ti/PtOx elektrodi linearno raste od 10 do 70 %. Stoga je u rastvoru niže koncentracije NaCl količina izdvojenog kiseonika veća. U rastvorima više koncentracije elektrolita, stacionarni uslovi su postignuti i količina stvorenog hipohlorit-jona postaje konstantna. Na osnovu ovoga, optimalna koncentracija NaCl je ~30 g dm⁻³. Međutim, iz ekonomskih razloga, koncentracija od 20 g dm⁻³ korišćena je za dalje eksperimente.



Slika 4.31. Zavisnost relativne koncentracije boje 22 od vremena za različite koncentracije natrijum-hlorida. Isečak: Konstanta brzine obezbojavanja za različite koncentracije natrijum-hlorida. Uslovi: $c(\text{boja } 22) = 10 \text{ mg dm}^{-3}$ ($30,4 \mu\text{M}$), $\omega = 325 \text{ ob min}^{-1}$, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mM}$, $I = 200 \text{ mA}$.

4.5.4. Uticaj početne koncentracije boje

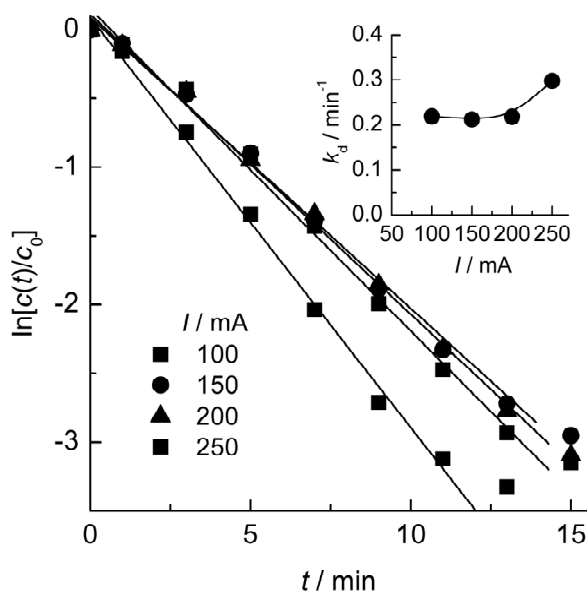
Na slici 4.32, prikazan je uticaj različitih početnih koncentracija boje **22** na brzinu obezbojavanja ($5\text{--}20\text{ mg dm}^{-3}$). Kao što se može videti sa slike, povećanjem početne koncentracije boje, smanjuje se brzina reakcije, dok koncentracije preko 20 mg dm^{-3} boje dovode do neznatnog smanjenja brzine obezbojavanja.



Slika 4.32. Zavisnost relativne koncentracije boje **22** od vremena za različite koncentracije boje. Isečak: Konstanta brzine obezbojavanja za različite koncentracije boje. Uslovi: $c(\text{NaCl}) = 20\text{ g dm}^{-3}$, $\omega = 325\text{ ob min}^{-1}$, $c(\text{NaOH}) = 1\text{ mM}$, $I = 200\text{ mA}$.

4.5.5. Uticaj struje

Brzina elektrohemijskog obezbojavanja ispitivana je pri različitim jačinama struja (100, 120, 200 i 250 mA), pri koncentraciji natrijum-hlorida od 20 g dm^{-3} i koncentraciji boje od 10 mg dm^{-3} (slika 4.33). Na osnovu slike može se zaključiti da je konstanta brzine $\sim 0,21\text{ min}^{-1}$ praktično nezavisna od struje u opsegu od 100 do 200 mA. Preko 200 mA, konstanta brzine odstupa od linearnosti što može biti posledica direktne oksidacije boje na površini elektrode.¹³² Stoga je za dalje eksperimente kao optimalna vrednost jačine struje uzeto 200 mA.



Slika 4.33. Zavisnost relativne koncentracije boje **22** od vremena za različite vrednosti jačine struje. Isečak: Konstanta brzine obezbojavanja za različite vrednosti jačine struje. Uslovi: $c(\text{boja } 22) = 10 \text{ mg dm}^{-3}$ ($30,4 \mu\text{M}$), $c(\text{NaCl}) = 20 \text{ g dm}^{-3}$, $\omega = 325 \text{ ob min}^{-1}$, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mM}$.

4.5.6. Uticaj strukture boje

Da bi se dobilo više informacija o reakcionom mehanizmu, serija 5-(4-arilazo)-3-cijano-1-(2-hidroksietil)-6-hidroksi-4-metil-2-piridona (**21**, **23–30**) je podvrgnuta elektrohemijском obezbojavanju uz sledeće uslove: koncentracija boje od $30,4 \mu\text{M}$, koncentracija natrijum-hlorida od 20 g dm^{-3} , brzina mešanja od 325 ob min^{-1} , koncentracija natrijum-hidroksida od 1 mM i jačina struje je iznosila 200 mA . Radi lakšeg eksperimentalnog rada, izabrana je niža koncentracija natrijum-hlorida, jer se na taj način dobijaju sporije reakcije. Dobijeni rezultati su dati u tabeli 4.37. Uticaj supstituenata je interpretiran korelacijom reakcionih konstanti Hammet-ovim konstantama supstituenata, σ_p i σ_p^- koji se odnose na elektronske efekte supstituenata u *para*-položaju.^{116,120}

Bolja korelacija reakcionih konstanti je dobijena sa σ_p^- konstantama za elektron-akceptorske supstituente, nego sa σ_p konstantama (izuzimajući Cl, Br i COO^- grupe kao supstituente sa negativnim induktivnim i pozitivnim rezonacionim efektom) ukazujući na produženu konjugaciju negativnog naelektrisanja na reakcionom centru. Rezultati korelacije su prikazani na slici 4.34 i može se zaključiti da je jedinjenje prisutno u

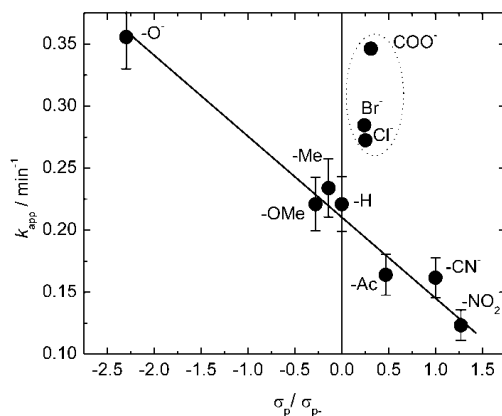
obliku hidrazonskog tautomera u prelaznom stanju reakcije. Elektron-akceptorske grupe inhibiraju reakciju, dok donori povećavaju brzinu reakcije.

Tabela 4.37. Uticaj supstituenata na elektrohemijsko obezbojavanje boja 21–30.

Boja	X	λ_{max} / nm	k_d / min ⁻¹	σ_p/σ_p^-
21	O ⁻	460	0,3557	-2,30 ^b
22	OCH ₃	389	0,221	-0,28 ^a
23	CH ₃	389	0,234	-0,14 ^a
24	H	388	0,21	0,00 ^a
25	Cl	390	0,2724	0,24 ^a
26	Br	390	0,2847	0,26 ^a
27	CH ₃ CO	412	0,171	0,47 ^a
28	COO ⁻	398	0,3463	0,31 ^b
29	CN	411	0,158	1,00 ^a
30	NO ₂	434	0,1233	1,27 ^a

^a preuzeto iz literature¹⁸³

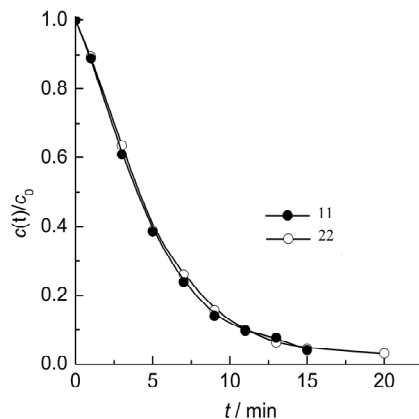
^b preuzeto iz literature¹²¹



Slika 4.34. Zavisnost k_d od σ_p/σ_p^- za ispitivane boje (21–30).

Da bi se ispitaio uticaj supstituenata u položaju 1 piridonovog jezgra na brzinu obezbojavanja, boje **1** i **11** podvrgnute su istim uslovima kao jedinjenja **21–30**. Boja **1** je slabo rastvorna pod ovim uslovima, tako da je obezbojavanje postignuto samo kod jedinjenja **11**. Rezultati su prikazani na slici 4.35 odakle se vidi da grupe u položaju 1

nemaju značajan uticaj na brzinu obezbojavanja. To znači da supstituenti na fenilnom jezgru imaju veći uticaj na reakcioni centar tokom elektrohemijskog obezbojavanja boja.



Slika 4.35. Zavisnost relativne koncentracije jedinjenja **11** i **22** u toku vremena. Uslovi:

$$c(\text{boja}) = 10 \text{ mg dm}^{-3} (30,4 \mu\text{M}), c(\text{NaCl}) = 20 \text{ g dm}^{-3}, \omega = 325 \text{ ob min}^{-1},$$

$$c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mM}, I = 200 \text{ mA}.$$

Kanazawa i Onami smatraju da je konverzija hidrazonskog tautomera (u ovom slučaju anjona) do hidrazon hlorida (N(Cl)-N=) korak koji određuje ukupnu brzinu reakcije.¹⁸⁴ Takođe, Omura je predložio da je elektrofilni napad hloronijum jona (Cl^+) na atom azota hidrazonskog tautomera boje najsporiji korak i da je zbog toga brzina degradacije azo boje prvog reda u odnosu na koncentraciju boje.¹⁸⁵ Tako se može pretpostaviti da će hidrazonski anjon biti napadnut od strane hloronijum jona. Nakon toga OCl^- napada imino grupu hidrazon hlorida dajući jednostruku vezu između dva azota i na taj način izaziva obezbojavanje azo boje. S obzirom da je predloženo da je najsporiji korak elektrofilni napad hloronijum jona na atom azota hidrazonskog anjona, očigledno je zašto elektron-akceptori usporavaju, a donori ubrzavaju reakciju obezbojavanja. Donori povećavaju elektronsku gustinu na atomu azota hidrazonskog anjona i na taj način smanjuju energetska barijeru za elektrofilni napad.

5. ZAKLJUČAK

U cilju proučavanja strukturnih i solvatohromnih svojstava arilazo piridonskih boja, sintetisane su tri serije boja 5-(arilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridoni (**1–10**), 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridoni (**11–20**) i 5-(4-arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-(2-hidroksietil)-4-metil-2-piridona (**21–30**). U okviru prve (**1–10**) i druge serije (**11–20**), boje se razlikuju prema prirodi (OMe, NO₂, Cl, H) i položaju supstituenata (*orto*-, *meta*- i *para*-) na fenilnom jezgru, dok se u okviru treće serije sintetisane boje različito supstituisane u *para*-položaju fenilnog jezgra. Od trideset sintetisanih jedinjenja, šesnaest jedinjenja je nepoznato u literaturi ili nije okarakterisano. Na osnovu FT-IR i NMR spektralnih podataka zaključeno je da sve boje postoje u hidrazonskom obliku u čvrstom stanju i u DMSO-*d*₆.

Rendgenska strukturna analiza *para*-metoksi (**1**), *meta*-nitro (**5**) i *para*-hlor (**7**) supstituisanih boja u okviru prve serije boja, pokazala je da ova jedinjenja kristališu u hidrazonskom obliku, a osnovna strukturna karakteristika je planarnost molekula. U skladu sa dobijenom hidrazonskom strukturom proučavanih molekula, kod svih molekula je prisutna intramolekulska kratka N–H...O vodonična veza. Molekuli se pakuju u kristalnu rešetku kompleksnim sistemom vodoničnih veza, π - π i van der Valsovih interakcija, sa izuzetkom jedinjenja **5** kod koga nisu uočene π - π interakcije.

Optimizacijom geometrije u čvrstom stanju za jedinjenja **1–3**, dobijeno je da najstabilnija geometrija pripada hidrazonskom obliku, a da azo oblik nije prisutan više od 0,0014 %. Rezultati, takođe, pokazuju da je hidrazonski oblik termalno stabilniji od azo oblika. Velika razlika između energije monokristalne strukture **1** i najstabilnije hidrazonske strukture (158,05 kcal mol⁻¹) može biti posledica formiranja vodoničnih veza, kao i π - π interakcija među molekulima koje stabilizuju strukturu u čvrstom stanju. Proračuni harmonijskih vibracionih frekvenci i NMR pomeraja za jedinjenja **1–3** slažu se sa eksperimentalno dobijenim vrednostima. NBO analiza je potvrdila da prisustvo transfera naelektrisanja u molekulu **1** i intramolekulska vodonična veza utiču na stabilizaciju hidrazonskog oblika. Optimizacijom geometrije u vakuumu za sva jedinjenja prve serije, dobijeno je da najstabilnija struktura pripada hidrazonskom tautomeru. TD-DFT proračunom UV-Vis apsorpcionih spektara pokazano je da u etanolu postoji hidrazonski oblik, dok u *N,N*-dimetilformamidu postoji ravnoteža

između anjonskog i hidrazonskog oblika. Intenzivni maksimumi u spektrima hidrazonskog i anjonskog oblika pripisani su HOMO→LUMO prelazima u molekulima. Položaj anjonskog oblika zavisi od prirode supstituenta i može se naći na višim (**4**, **5**, **8**, **9**) ili nižim talasnim dužinama u odnosu na hidrazonski oblik. Dobijeni rezultati su u skladu sa eksperimentalnim podacima.

Analizom UV-Vis apsorpcionih spektara došlo se do zaključka da donori elektrona utiču na značajno batohromno pomeranje apsorpcionih maksimuma u odnosu na nesupstituisane boje, dok elektron-akceptorski supstituenti imaju neznatan batohromni ili hipsohromni uticaj, u zavisnosti od prirode rastvarača. U okviru prve dve serije boja, *meta*-supstituisane boje su hipsohromno pomerene u odnosu na odgovarajuće *para*- i *orto*-supstituisane boje, jer u tom slučaju supstituenti učestvuju samo svojim induktivnim efektom u ukupnom ICT. Apsorpcioni maksimumi *orto*-derivata boja se nalaze na nižim talasnim dužinama u odnosu na maksimume odgovarajućih *para*-supstituisanih derivata boja, kao posledica sternog efekta. Elektronski efekti supstituenata u položaju 1 piridonovog jezgra ne utiču na položaje apsorpcionih maksimuma.

Korelacija UV-Vis apsorpcionih frekvenci Kamlet-Taft-ovom i Catalán-ovom skalom polarnosti pokazala je da dominantan uticaj na solvatochromizam svih jedinjenja imaju nespecifične interakcije između molekula boja i rastvarača, s tim što je Catalán-ov model u svim slučajevima pokazao procentualno veći udeo dipolarnosti/polarizabilnosti. Bolje korelacije su dobijene Catalan-ovim modelom za sva jedinjenja. S obzirom da supstituenti u položaju 1 ne utiču na položaj UV-Vis apsorpcionih maksimuma, to se apsorpcioni spektri tri serije ispitivanih boja ne razlikuju mnogo. Najveća razlika je posledica specifičnih interakcija molekula rastvarača i boje, konkretno vodoničnog vezivanja sa HBA rastvaračima. U slučaju jedinjenja **1–10** to su interakcije sa N–H hidrazonskog oblika, kod serije **11–20** postoji i interakcija sa N–H grupom piridonovog jezgra, dok kod treće serije boja postoje interakcija OH grupe na etil-grupi u položaju 1. Interakcije sa N–H grupom i OH grupom su značajnije nego sa protonom hidrazonske grupe. Sa druge strane, procentualni udeli specifičnih interakcija su veći kod druge serije u odnosu na prvu usled veće polarizabilnosti molekula.

LFER analiza UV-Vis, ^1H i ^{13}C NMR spektara boja **21–30** dala je odlične rezultate ukazujući da uticaj supstituenata na spektralna pomeranja potiče od elektronskih efekata. Bolje korelacije apsorpcionih frevenci dobijene su sa elektrofilnim konstantama, σ_p^+ , nego sa σ_p konstantom ukazujući na produženu delokalizaciju u molekulu. Na osnovu rezultata utvrđeno je da je rezonantni efekat značajniji u odnosu na induktivni efekat i efekat polja, ukazujući da u molekulu postoji značajan ICT. Na osnovu toga, predložen je mehanizam prenošenja efekata supstituenata kroz molekule arilazo piridonskih boja.

Ispitivanje uticaja prirode supstituenata u fenilnom jezgru na elektrooksidativno ponašanje boja dobijeno cikličnom voltametrijom, pokazalo je da elektron-donorski supstituenti povećavaju elektrohemijsku aktivnost, dok je elektron-akceptorski supstituenti smanjuju. Analiza uticaja grupa u položaju 1 piridonovog jezgra je ukazala na efekat da boje sa nesupstituisanim piridonom daju veće gustine struja u odnosu na boje sa supstituisanim piridonom. U skladu sa tim, najveću elektrohemijsku aktivnost ima boja **11**. Voltametrijom sa pravougaonim impulsima je dobijena značajna aktivnost u slučaju boja sa etil- i hidroksietil-grupama u položaju 1 piridonovog jezgra, što je pripisano uticaju akumulacionog vremena. Inkluzioni kompleksi svih boja sa HP β CD pokazuju veću elektrohemijsku aktivnost u odnosu na čiste boje, a zapaženi efekat je naročito izražen kod boja sa elektron-akceptorskim grupama u fenilnom jezgru (NO_2 i Cl) ukazujući na bolju inkluzionu sposobnost ovih arilazo piridonskih boja.

Elektrohemijsko obezbojavanje arilazo piridonskih boja je pripisano indirektnoj oksidaciji ispitivanih boja pomoću hipohlorita nastalog elektrohemijskom oksidacijom hlorida. Proces obezbojavanja je ispitivan variranjem različitih uslova. Konstanta brzine reakcije značajno raste povećanjem koncentracije natrijum-hlorida do vrednosti od 30 g dm^{-3} , dok je na višim (40 g dm^{-3}) zabeleženo smanjenje brzine reakcije. Povećanjem koncentracije boje usporava se reakcija, dok je pri koncentracijama većim od 10 mg dm^{-3} ovaj uticaj zanemarljiv. Uticaj brzine mešanja je zanemarljiv u opsegu između 150 i 500 ob min^{-1} . Pri jačini struje od 200 mA , konstanta brzine odstupa od linearnosti kao posledica direktne oksidacije boje na površini elektrode. Dobijeni optimalni uslovi su korišćeni za dalje ispitivanje uticaja strukture boje i zaključeno je da elektron-akceptorski supstituenti usporavaju reakciju, dok elektron-donorski ubrzavaju brzinu elektrokatalitičkog obezbojavanja arilazo piridonskih boja.

6. LITERATURA

- (1) Zollinger, H. *Color Chemistry Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*; VCH: Weinheim, 1987.
- (2) Zollinger, H. *Color A Multidisciplinary Approach*, Wiley-VCH.; Weinheim, 1999.
- (3) Christie, R. M. *Colour Chemistry*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2001.
- (4) Hunger, K. *Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH.; Weinheim, 2003.
- (5) Radojković-Veličković, M.; Mijin, D. *Organske boje i pigmenti*; TMF: Beograd, 2001.
- (6) Allen, R. L. M. *Colour Chemistry*; Appleton Century Crofts: New York, 1971.
- (7) Chudgar, R. J.; Oakes, J. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, www.onlinelibrary.wiley.com; 2003.
- (8) IUPAC. Compendium of Chemical Terminology Gold Book, <http://goldbook.iupac.org>.
- (9) Yazdanbakhsh, M. R.; Yousefi, H.; Mamaghani, M.; Moradi, E. O.; Rassa, M.; Pouramir, H.; Bagheri, M. *Journal of Molecular Liquids* **2012**, *169*, 21–26.
- (10) Mohammadi, A.; Ghafoori, H.; Ghalami-Choobar, B.; Rohinejad, R. *Journal of Molecular Liquids* **2014**, *198*, 44–50.
- (11) Yahyazadeh, A.; Yousefi, H. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, *117*, 696–701.
- (12) Rizk, H. F.; Ibrahim, S.; El-Borai, M. *Dyes and Pigments* **2015**, *112*, 86–92.
- (13) Vavříková, E.; Polanc, S.; Kočevár, M.; Horváti, K.; Bosze, S.; Stolaříková, J.; Vávrová, K.; Vinšová, J. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2011**, *46*, 4937–4945.
- (14) Moldovan, C. M.; Oniga, O.; Pârvu, A.; Tiperciuc, B.; Verite, P.; Pîrnău, A.; Crișan, O.; Bojiță, M.; Pop, R. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2011**, *46*, 526–534.
- (15) Isak, S. J.; Eyring, E. M.; Spikes, J. D.; Meekins, P. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2000**, *134*, 77–85.
- (16) Wainwright, M. *Dyes and Pigments* **2008**, *76*, 582–589.

- (17) Guo, Q.; Srivastava, S. K.; Chigrinov, V. G.; Kwok, H. S. *Liquid Crystals* **2014**, *41*, 1465–1472.
- (18) Geng, Y.; Gu, D.; Gan, F. *Optical Materials* **2004**, *27*, 193–197.
- (19) Geng, Y.; Gu, D.; Gan, F. *Materials Science and Engineering: B* **2004**, *110*, 115–118.
- (20) Raposo, M. M. M.; Castro, M. C. R.; Belsley, M.; Fonseca, M. C. *Dyes and Pigments* **2011**, *91*, 454–465.
- (21) Mikroyannidis, J. A.; Tsagkournos, D. V.; Balraju, P.; Sharma, G. D. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 4152–4161.
- (22) Zhang, L.; Cole, J. M.; Liu, X. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 26316–26323.
- (23) Lemos, V. A.; Santos, E. S.; Santos, M. S.; Yamaki, R. T. *Microchimica Acta* **2007**, *158*, 189–204.
- (24) Clark, M. *Handbook of textile and industrial dyeing Volume 1: Principles, processes and types of dyes*; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, 2011.
- (25) Lubai, C.; Xing, C.; Konyu, G.; Jiazhen, H. *Dyes and Pigments* **1986**, *7*, 373–388.
- (26) Neubauer, S. Azopyridone disperse dyes, their preparation and use. US 8696766, 2014.
- (27) Oberholzer, M. Concentrated storage-stable aqueous dye solution without any solubilizer content. WO 2005116143, 2005.
- (28) Seto, N.; Kato, Y.; Fujimori, T. Colored curable compositions containing phthalocyanine and pyridone azo dyes and manufacture of color filters using them with excellent light and heat resistance. JP 2006071, 2006.
- (29) Tanaka, M.; Kawamura, M.; Murai, Y.; Hirose, M.; Miyazak, T. Colorant compound and ink including the colorant compound. US 8211221, 2012.
- (30) Mayo, J. D.; Duff, J. M. Multi-chromophoric azo pyridne colorant. US 7754862, 2010.
- (31) Qian, H.-F.; Huang, W. *Acta Crystallographica. Section C* **2006**, *62*, o62–o64.
- (32) Huang, W. *Dyes and Pigments* **2008**, *79*, 69–75.
- (33) Huang, W.; Qian, H. *Dyes and Pigments* **2008**, *77*, 446–450.

- (34) You, W.; Zhu, H.-Y.; Huang, W.; Hu, B.; Fan, Y.; You, X.-Z. *Dalton Transactions* **2010**, 39, 7876–7880.
- (35) Yen, M. S.; Wang, I. J. *Dyes and Pigments* **2004**, 62, 173–180.
- (36) Mijin, D.; Ušćumlić, G.; Perišić-Janjić, N.; Trkulja, I.; Radetić, M.; Jovančić, P. *Journal of the Serbian Chemical Society* **2006**, 71, 435–444.
- (37) Chen, C. C.; Wang, I. J. *Dyes and Pigments* **1991**, 15, 69–82.
- (38) Mohammed, S. A.-M.; El-Asasery, M. A.; Elnagdi, M. H. *European Journal of Chemistry* **2014**, 5, 192–200.
- (39) Al-Etaibi, A.; El-Asasery, M. A.; Mahmoud, H.; Al-Awadi, N. *European Journal of Chemistry* **2014**, 5, 321–327.
- (40) Matusi, M.; Joglekar, B.; Ishigure, Y.; Shibata, K.; Muramatsu, H.; Murata, Y. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1993**, 66, 1790–1794.
- (41) Sakoma, K. J.; Bello, K. A.; Yakubu, M. K. *Open Journal of Applied Sciences* **2012**, 2, 54–59.
- (42) Ashkar, S. M.; El-Asasery, M. A.; Touma, M. M.; Elnagdi, M. H. *Molecules* **2012**, 17, 8822–8831.
- (43) Helal, M. H. *Pigment & Resin Technology* **2004**, 33, 165–171.
- (44) Okada, Y.; Hihara, T.; Hirose, M.; Morita, Z. *Coloration Technology* **2010**, 126, 215–230.
- (45) Lee, J. J.; Han, N. K.; Lee, W. J.; Choi, J. H.; Kim, J. P. *Coloration Technology* **2003**, 119, 134–139.
- (46) Wang, I. J.; Wang, P. Y. *Textile Research Journal* **1990**, 60, 297–300.
- (47) Wang, Y. P.; Wang, I. J. *Textile Research Journal* **1990**, 60, 519–524.
- (48) Wang, P. Y.; Wang, I. J. *Textile Research Journal* **1991**, 61, 162–168.
- (49) Wang, P. Y.; Wang, I. J. *Textile Research Journal* **1992**, 62, 15–20.
- (50) Dostanić, J. M.; Lončarević, D. R.; Branković, P. T.; Cvetković, O. G.; Jovanović, D. M.; Mijin, D. Ž. *Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* **2011**, 46, 70–79.
- (51) Mijin, D.; Ušćumlić, G.; Valentić, N.; Marinković, A. *Hemijaska Industrija* **2011**, 65, 517–532.

- (52) Mijin, D. Z.; Mišić-Vuković, M. M. *Journal of the Serbian Chemical Society* **1994**, *59*, 969–975.
- (53) Mišić-Vuković, M. M.; Mijin, D. Ž.; Radojković-Veličković, M.; Valentić, N. V.; Krstić, V. *Journal of the Serbian Chemical Society* **1998**, *63*, 585–599.
- (54) Mijin, D.; Marinković, A. *Synthetic Communications* **2006**, *36*, 193–198.
- (55) Mijin, D. Ž.; Milić, B. D.; Mišić-Vuković, M. M. *Indian Journal of Chemistry* **2006**, *45B*, 993–1003.
- (56) Mijin, D. Ž.; Petrović, S. D. *Hemijska Industrija* **2005**, *59*, 224–229.
- (57) Elgemeie, G. E. H.; El-Zanate, A. M.; Mansour, A. K. E. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1993**, *66*, 555–561.
- (58) Dostanić, J.; Valentić, N.; Ušćumlić, G.; Mijin, D. *Journal of the Serbian Chemical Society* **2011**, *76*, 499–504.
- (59) Bahreini, Z. *Pigment & Resin Technology* **2009**, *38*, 298–304.
- (60) Mijin, D. Z.; Baghbanzadeh, M.; Reidlinger, C.; Oliver Kappe, C. *Dyes and Pigments* **2010**, *85*, 73–78.
- (61) Mihailović, M. L. *Osnovi teorijske organske hemije i stereo hemije*; Građevinska knjiga: Beograd, 1972.
- (62) Adegoke, O. A. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Bomolecular Spectroscopy* **2011**, *83*, 504–510.
- (63) Hassanzadeh, A.; Zeini-Isfahani, A.; Habibi, M. H.; Poor Heravi, M. R. A.; Abdollahi-Alibeik, M. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Bomolecular Spectroscopy* **2006**, *63*, 247–254.
- (64) Cheon, K.-S.; Park, Y. S.; Kazmaier, P. M.; Buncel, E. *Dyes and Pigments* **2002**, *53*, 3–14.
- (65) Dakiky, M.; Kanan, K.; Khamis, M. *Dyes and Pigments* **1999**, *41*, 199–209.
- (66) Hihara, T.; Okada, Y.; Morita, Z. *Dyes and Pigments* **2003**, *59*, 25–41.
- (67) Kishimoto, S.; Kitahara, S.; Manabe, O.; Hiyama, H. *Journal of Organic Chemistry* **1978**, *43*, 3883–3886.
- (68) Burawoy, A.; Salem, A. G.; Thompson, A. R. *Journal of the Chemical Society* **1952**, 4793–4798.
- (69) Iijima, T.; Jojima, E.; Antonov, L.; Stoyanov, S.; Stoyanova, T. *Dyes and Pigments* **1998**, *37*, 81–92.

- (70) Nedeltcheva, D.; Antonov, L.; Lyčka, A.; Damyanova, B.; Popov, S. *Current Organic Chemistry* **2009**, *13*, 217–240.
- (71) Claramunt, R. M.; López, C.; Santa María, M. D.; Sanz, D.; Elguero, J. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2006**, *49*, 169–206.
- (72) Lyčka, A.; Vrba, Z.; Vrba, M. *Dyes and Pigments* **2000**, *47*, 45–51.
- (73) Lyčka, A. *Dyes and Pigments* **1999**, *43*, 27–32.
- (74) Antonov, L.; Kawauchi, S.; Satoh, M.; Komiyama, J. *Dyes and Pigments* **1998**, *38*, 157–164.
- (75) Antonov, L.; Kawauchi, S.; Satoh, M.; Komiyama, J. *Dyes and Pigments* **1999**, *40*, 163–170.
- (76) Ozen, A. S.; Doruker, P.; Aviyente, V. *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 13506–13514.
- (77) Ferreira, G. R.; Garcia, H. C.; Couri, M. R. C.; Dos Santos, H. F.; Oliveira, L. F. C. *Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 642–649.
- (78) Antonov, L.; Kurteva, V.; Crochet, A.; Mirolo, L.; Fromm, K. M.; Angelova, S. *Dyes and Pigments* **2012**, *92*, 714–723.
- (79) Matazo, D. R. C.; Ando, R. A.; Borin, A. C.; Santos, P. S. *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 4437–4443.
- (80) Fabian, W. M. F.; Antonov, L.; Nedeltcheva, D.; Kamounah, F. S.; Taylor, P. J. *Journal of Physical Chemistry* **2004**, *108*, 7603–7612.
- (81) Racané, L.; Mihalić, Z.; Cerić, H.; Popović, J.; Tralić-Kulenović, V. *Dyes and Pigments* **2013**, *96*, 672–678.
- (82) Alimmari, A. S.; Marinkovic, A. D.; Mijin, D. Ž.; Valentić, N. V.; Todorović, N.; Ušćumlić, G. S. *Journal of the Serbian Chemical Society* **2010**, *75*, 1019–1032.
- (83) Mijin, D. Ž.; Ušćumlić, G. S.; Perišić-Janjić, N. U.; Valentić, N. V. *Chemical Physics Letters* **2006**, *418*, 223–229.
- (84) Beak, P.; Fry, F. S.; Lee, J.; Steele, F. *Journal of American Chemical Society* **1976**, *98*, 171–179.
- (85) Beak, P.; Covington, J. B.; White, J. M. *Journal of Organic Chemistry* **1980**, *45*, 1347–1353.
- (86) Ušćumlić, G. S.; Mijin, D. Ž.; Valentić, N. V.; Vajs, V. V.; Sušić, B. M. *Chemical Physics Letters* **2004**, *397*, 148–153.

- (87) Alimmari, A.; Božić, B.; Mijin, D.; Marinković, A.; Valentić, N.; Ušćumlić, G. *Arabian Journal of Chemistry* **2015**, *8*, 269–278.
- (88) Alimmari, A.; Mijin, D.; Vukićević, R.; Božić, B.; Valentić, N.; Vitnik, V.; Vitnik, Ž.; Ušćumlić, G. *Chemistry Central Journal* **2012**, *6*, 71.
- (89) Božić, B. Đ.; Alimmari, A. S.; Mijin, D. Ž.; Valentić, N. V.; Ušćumlić, G. S. *Journal of Molecular Liquids* **2014**, *196*, 61–68.
- (90) Cee, A.; Horakova, B.; Lyčka, A. *Dyes and Pigments* **1988**, *9*, 357–369.
- (91) Peng, Q.; Li, M.; Gao, K.; Cheng, L. *Dyes and Pigments* **1992**, *18*, 271–286.
- (92) Peng, Q.; Li, M.; Gao, K.; Cheng, L. *Dyes and Pigments* **1991**, *15*, 263–274.
- (93) Chen, X.-C.; Tao, T.; Wang, Y.-G.; Peng, Y.-X.; Huang, W.; Qian, H.-F. *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 11107–11115.
- (94) Ertan, N.; Eyduran, F. *Dyes and Pigments* **1995**, *27*, 313–320.
- (95) Peng, Q.; Li, M.; Gao, K.; Cheng, L. *Dyes and Pigments* **1990**, *14*, 89–99.
- (96) Lyčka, A.; Hensen, P. E. *Organic Magnetic Resonance* **1984**, *22*, 569–572.
- (97) Geng, J.; Tao, T.; Fu, S.-J.; You, W.; Huang, W. *Dyes and Pigments* **2011**, *90*, 65–70.
- (98) Pavlović, G.; Racané, L.; Čičak, H.; Tralić-Kulenović, V. *Dyes and Pigments* **2009**, *83*, 354–362.
- (99) Seferoğlu, Z.; Ertan, N.; Kickelbick, G.; Hökelek, T. *Dyes and Pigments* **2009**, *82*, 20–25.
- (100) Karanović, L.; Poleti, D. *Rendgenska strukturna analiza; Zavod za udžbenike i nastavna sredstva*, 2003.
- (101) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1987**, S1–S19.
- (102) Reichardt, C. *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 2319–2358.
- (103) Ušćumlić, G. S.; Krstić, V. V. *Rastvarači i njihov značaj u organskoj hemiji*; TMF: Beograd, 2000.
- (104) Reichardt, C. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- (105) Nigam, S.; Rutan, S. *Applied Spectroscopy* **2001**, *55*, 362A–370A.
- (106) Kamlet, M. J.; Abboud, J.-L. M.; Abraham, M. H.; Taft, R. W. *Journal of Organic Chemistry* **1983**, *48*, 2877–2887.

- (107) Kamlet, M. J.; Abboud, J.-L. M.; Taft, R. W. *Journal of American Chemical Society* **1977**, *99*, 6027–6038.
- (108) Taft, R. W.; Kamlet, M. J. *Journal of American Chemical Society* **1976**, *98*, 2886–2894.
- (109) Kamlet, M. J.; Taft, R. W. *Journal of American Chemical Society* **1976**, *98*, 377–382.
- (110) Riedel, F.; Spange, S. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2012**, *25*, 1261–1268.
- (111) Hofmann, K.; Schreiter, K.; Seifert, A.; Ruffer, T.; Lang, H.; Spange, S. *New Journal of Chemistry* **2008**, *32*, 2180–2188.
- (112) Catalán, J.; Díaz, C. *European Journal of Organic Chemistry* **1999**, 885–891.
- (113) Catalán, J.; Hopf, H. *European Journal of Organic Chemistry* **2004**, 4694–4702.
- (114) Catalán, J. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 5951–5960.
- (115) Marcus, Y. *Chemical Society Reviews* **1993**, *22*, 409–416.
- (116) Hammett, L. P. *Journal of American Chemical Society* **1937**, *59*, 96–103.
- (117) Jeffe, H. H. *Chemical Reviews* **1953**, *53*, 191–261.
- (118) Krygowski, T. M.; Stepien, B. T. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 3482–3512.
- (119) Brown, H.; Okamoto, Y. *Journal of American Chemical Society* **1958**, *80*, 4979–4987.
- (120) Charton, M. *Progress in Physical Organic Chemistry* **1981**, *13*, 119–251.
- (121) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, W. *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 165–195.
- (122) Taft, R. W.; Lewis, C. I. *Journal of American Chemical Society* **1958**, 2436–2443.
- (123) Swain, C. G.; Unger, S. H.; Rosenquist, N. R.; Swain, M. S. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 492–502.
- (124) Swain, C. G.; Lupton, E. C. *Journal of American Chemical Society* **1968**, *90*, 4328–4337.
- (125) Despić, A. *Elektrohemijske tehnike i tehnologije*; Srpska akademija nauke i umetnosti: Beograd, 2005.
- (126) Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O. *Electrochemistry Principles, Methods and Applications*; Oxford University Press: New York, 1994.

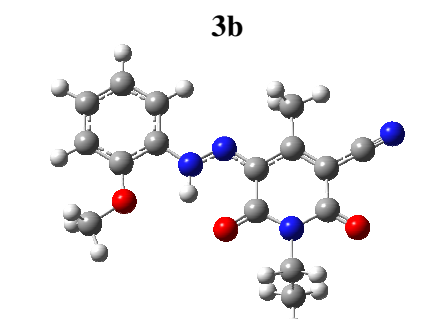
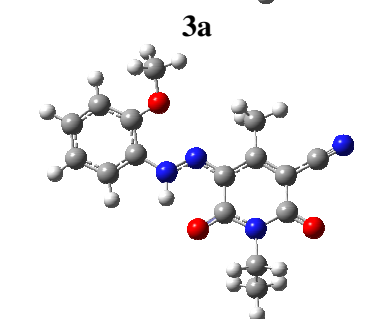
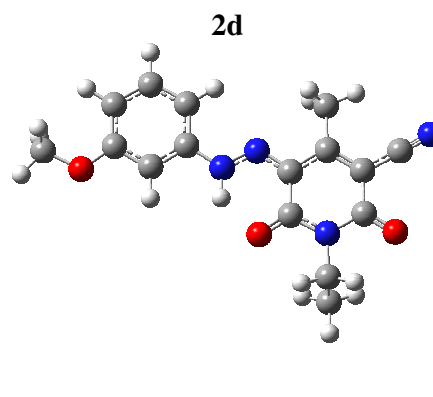
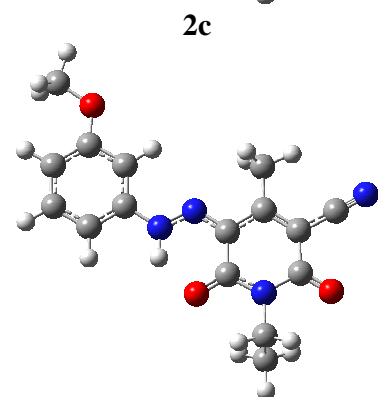
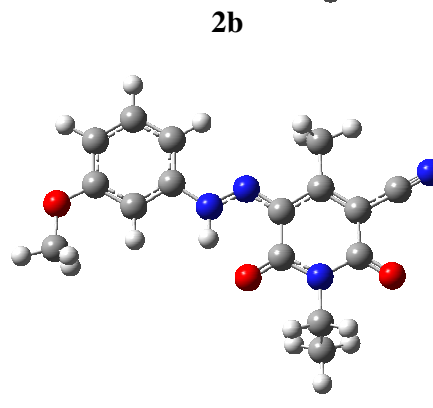
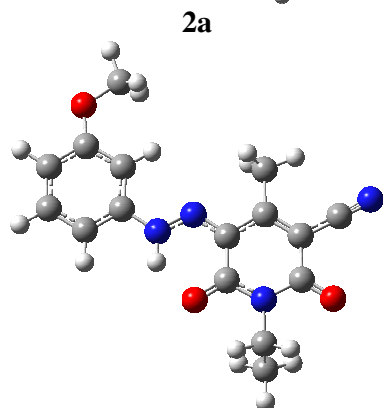
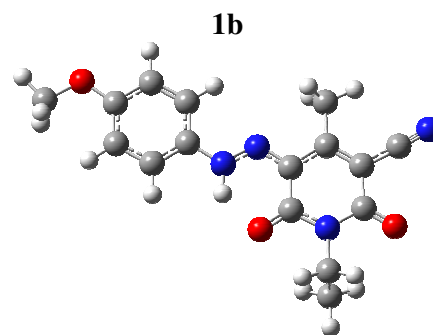
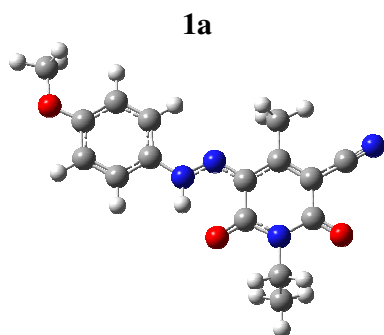
- (127) Scoog, A.; West, D. M.; Holler, F. J. *Analytical Chemistry*; Saunders College Publishing: Philadelphia, 1991.
- (128) Brillas, E.; Martínez-Huitle, C. A. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *166-167*, 603–643.
- (129) Martínez-Huitle, C. A.; Brillas, E. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *87*, 105–145.
- (130) Barrera-Díaz, C.; Cañizares, P.; Fernández, F. J.; Natividad, R.; Rodrigo, M. A. *Journal of the Mexican Chemical Society* **2014**, *58*, 256–275.
- (131) Martinez-Huitle, C. a.; Ferro, S. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 1324.
- (132) Awad, H. S.; Abo Galwa, N. *Chemosphere* **2005**, *61*, 1327–1335.
- (133) Mijin, D. Ž.; Avramov Ivić, M. L.; Onjia, A. E.; Grgur, B. N. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *204-206*, 151–157.
- (134) Parsa, J. B.; Abbasi, M. *Journal of Applied Electrochemistry* **2012**, *42*, 435–442.
- (135) Kraft, A.; Stadelmann, M.; Blaschke, M.; Kreysig, D.; Sandt, B.; Schröder, F.; Rennau, J. *Journal of Applied Electrochemistry* **1999**, *29*, 861–868.
- (136) Deborde, M.; Gunten, U. von. *Water Research* **2008**, *42*, 13–51.
- (137) *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4th ed.; Longman: London, 1978.
- (138) Shukla, J. S.; Bhatia, P. *Journal of the Indian Chemical Society* **1978**, *55*, 281–283.
- (139) Bobbit, J. M.; Scola, D. A. *Journal of Organic Chemistry* **1960**, *25*, 560–564.
- (140) Quadbeck-Seeger, H. J. 3-Cyano-2-pyridones. DE 2531035, 1977.
- (141) Osdene, T. S.; Santilli, A. A.; McCardle, L. E.; Rosenthale, M. E. *Journal of Medicinal Chemistry* **1967**, *10*, 165–171.
- (142) Proenca, F.; Costa, M. *Green Chemistry* **2008**, *10*, 995–998.
- (143) Tilak, B. D.; Ayyangar, N. R.; Rao, U. S. *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry* **1984**, *23*, 18–23.
- (144) Young, E. Azo dye-containing paints and printing inks. DE 2216207 A, 1972.
- (145) Buehler, A.; Fasciati, A.; Schlumpf, K. Dyeing and printing of leather. CH 563495, 1975.
- (146) Komorowski, K. Disperse azo dye. DE 2340569, 1975.
- (147) Koh, J.; Kim, S.; Kim, J. P. *Coloration Technology* **2004**, *120*, 241–246.

- (148) Ertan, N.; Gurkan, P. *Dyes and Pigments* **1997**, *33*, 137–147.
- (149) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32*, 115–119.
- (150) Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M. *Journal of Applied Crystallography* **1994**, *27*, 435–436.
- (151) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallographica. Section A, Foundations of Crystallography* **2008**, *64*, 112–122.
- (152) Farrugia, L. J. *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32*, 837–838.
- (153) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Jr., J. E. P.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01*, 2009.
- (154) Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648–5652.
- (155) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theoretical Chemistry Accounts* **2007**, *120*, 215–241.
- (156) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 157–167.
- (157) Scott, A. P.; Radom, L. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *41*, 16502–16513.
- (158) Ditchfield, R. *Journal of Chemical Physics* **1972**, *56*, 5688–5691.
- (159) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- (160) Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *NBO Version 3.1*, 1998.

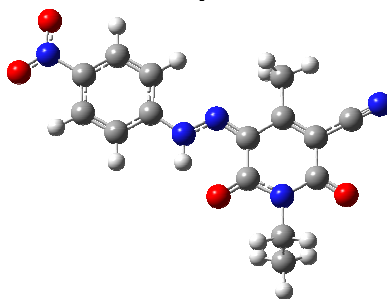
- (161) Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. GaussView, Version 5.0.9, 2009.
- (162) Drljević-Djurić, K. M.; Jović, V. D.; Lacnjevac, U. Č.; Avramov Ivić, M. L.; Petrović, S. D.; Mijin, D. Ž.; Djordjević, S. B. *Electrochimica Acta* **2010**, *56*, 47–52.
- (163) Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed.; Wiley-VCH: New York, 2005.
- (164) Briegleb, G. *Electron donor-acceptor complex*, Springer V.; Berlin, 1961.
- (165) Rincón, A.; Pérez, M. C.; Gutiérrez, C. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 3152–3156.
- (166) Osugi, M. E.; Rajeshwar, K.; Ferraz, E. R. A.; Oliveira, D. P. de; Araújo, Â. R.; Zanoni, M. V. B. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 2086–2093.
- (167) Vijay, M.; Sahay, B.; Gupta, M.; Sharma, I. K.; Verma, P. S. *Asian Journal of Experimental Sciences* **2007**, *21*, 377–383.
- (168) Yu, J.; Jia, J.; Ma, Z. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2004**, *51*, 1319–1324.
- (169) Bhuvaneshwari, D. S.; Elango, K. P. *Verlag der Zeitschrift fur Naturforschung* **2006**, *61b*, 1254–1260.
- (170) Del Valle, E. M. M. *Process Biochemistry* **2004**, *39*, 1033–1046.
- (171) Nikolić, V.; Stanković, M.; Kapor, A.; Cvetković, D.; Stamenković, J. *Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences* **2004**, *59*, 845–848.
- (172) Rajewski, R. A.; Stella, V. J. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1996**, *85*, 1142–1169.
- (173) Challa, R.; Ahuja, A.; Ali, J.; Khar, R. K. *AAPS PharmSciTech* **2005**, *6*, E329–E357.
- (174) Iijima, T.; Karube, Y. *Dyes and Pigments* **1998**, *36*, 305–311.
- (175) Barbiric, D. J.; Castro, E. A.; Rossi, R. H. De. *Journal of Molecular Structure: Theochem* **2000**, *532*, 171–181.
- (176) Guo, Y.-J.; Pan, J.-H.; Li, X.-M.; Lu, F. *Dyes and Pigments* **2006**, *70*, 27–30.
- (177) Parlati, S.; Gobetto, R.; Barolo, C.; Arrais, A.; Buscaino, R.; Medana, C.; Savarino, P. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2007**, *57*, 463–470.

- (178) Sambasevam, K. P.; Mohamad, S.; Sarih, N. M.; Ismail, N. A. *International Journal of Molecular Sciences* **2013**, *14*, 3671–3682.
- (179) Hamdi, H.; Abderrahim, R.; Meganem, F. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2010**, *75*, 32–36.
- (180) Guo, Y. *Dyes and Pigments* **2004**, *63*, 65–70.
- (181) Adam, L. C.; Fhbibn, I.; Suzuki, K.; Gordon, G. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 3534–3541.
- (182) Lorimer, J. P.; Mason, T. J.; Plattes, M.; Phull, S. S.; Walton, D. J. *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 1957–1968.
- (183) Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry - Reactions, Mechanisms, and Structure*; John Wiley & Sons: Hoboken, New York, 2007.
- (184) Kanazawa, H.; Onami, T. *Coloration Technology* **2001**, *117*, 323–327.
- (185) Omura, T. *Dyes and Pigments* **1994**, *26*, 33–50.

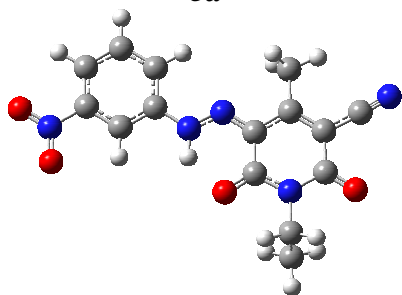
7. PRILOG



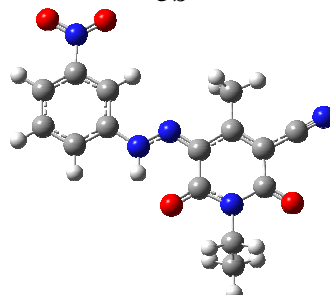
4



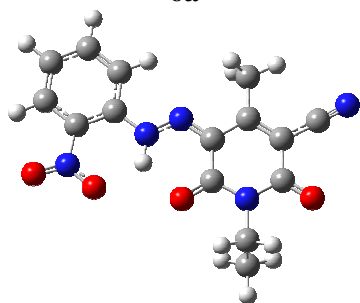
5a



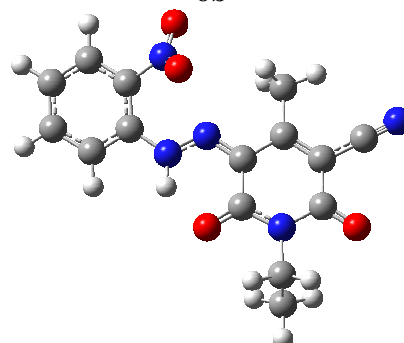
5b



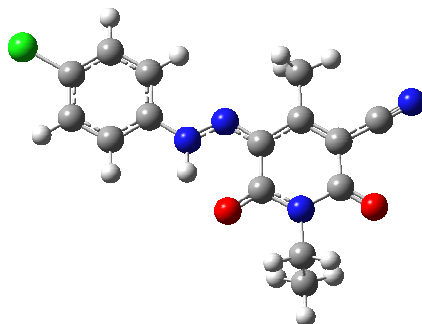
6a

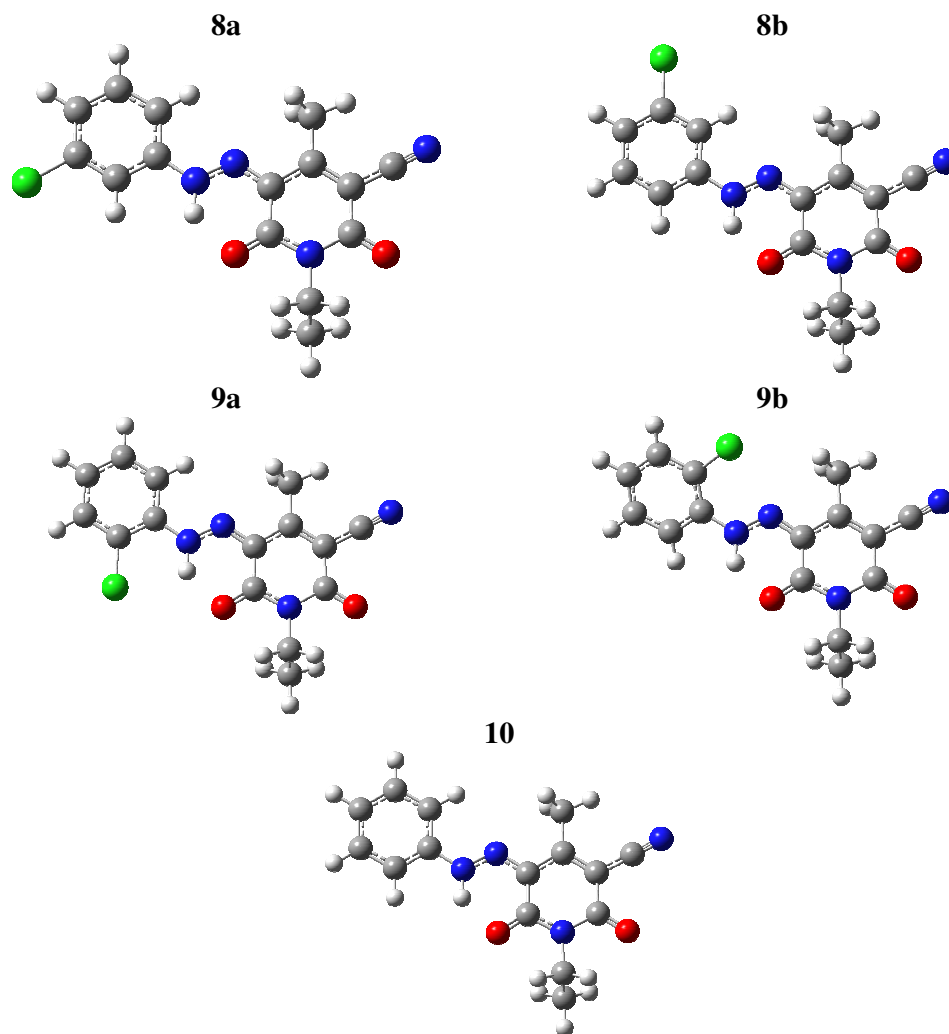


6b

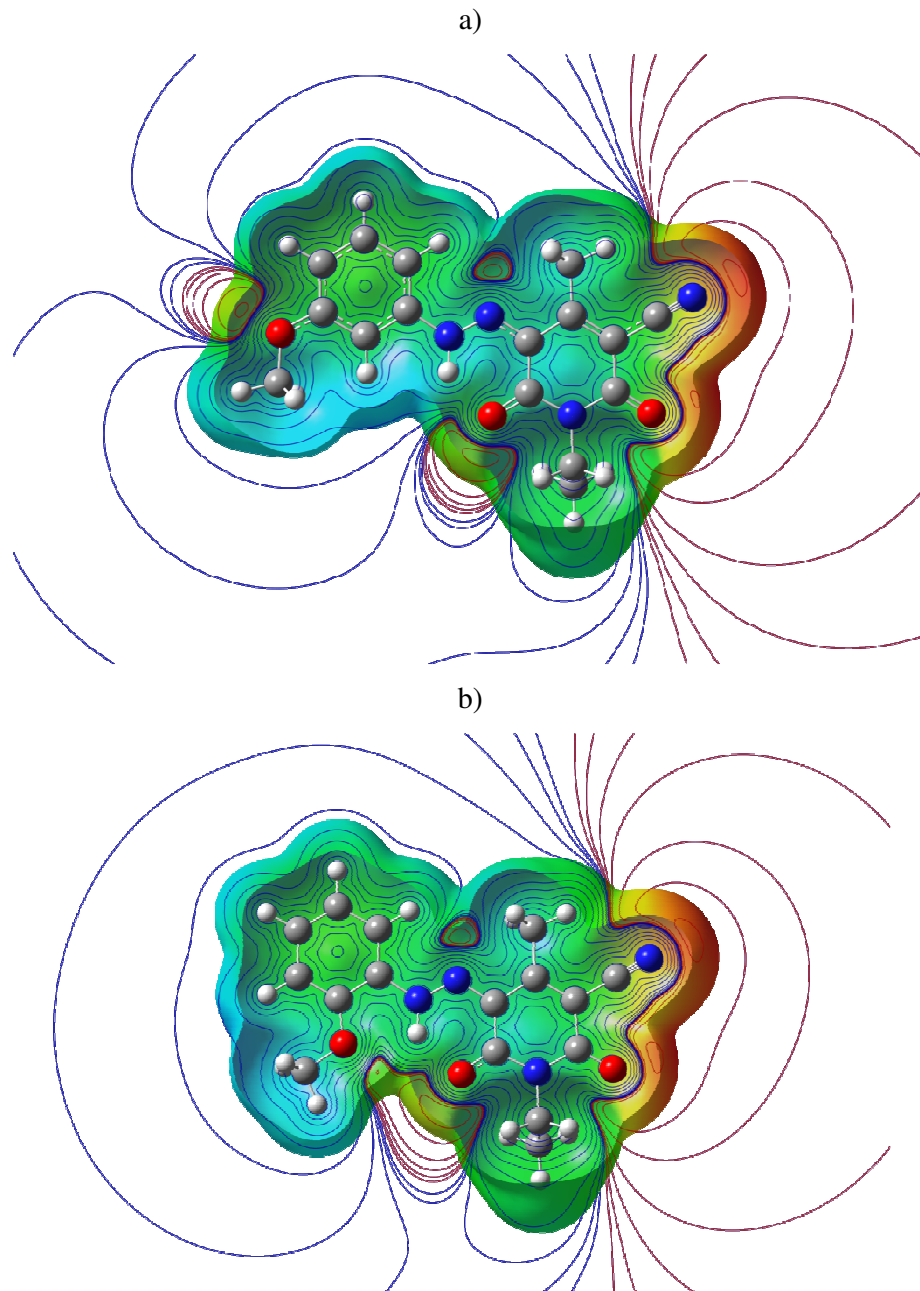


7





Slika 6.1. Geometrije najstabilnijih konformera hidrazonskih oblika jedinjenja 1–10 u vakuumu određeni pomoću B3LYP/6-311++G(d,p) metode.



Slika 6.2. Elektrostatičke potencijalne mape jedinjenja 2 (a) i 3 (b) dobijene pomoću B3LYP/6-311++G(d,p) modela i nacrtane na izopovršima od 0,0004 a.u. elektronske gustine; oznaka boja: crvena (jako negativno), narandžasta (negativno), žuta (slabo negativno), zelena (neutralno), tirkizna (slabo pozitivno), svetloplava (pozitivno), tamnoplava (jako pozitivno).

Tabela 6.1 . Gibsove energije (ΔG), relativne Gibsove ($\Delta\Delta G$) energije i statističke Bolcmanove raspodele (ω) hidrazonskog (I) i azo (II) tautomera za jedinjenja 1–3 dobijenih B3LYP, M06 i M06-2X metodom.

Tautomer– Konformer	B3LYP			M06			M06-2X		
	ΔG (a.u.)	$\Delta\Delta G$ (kcal mol ⁻¹)	ω (%)	ΔG (a.u.)	$\Delta\Delta G$ (kcal mol ⁻¹)	ω (%)	ΔG (a.u.)	$\Delta\Delta G$ (kcal mol ⁻¹)	ω (%)
1									
I-1	-1064,041854	0,00	50,20	-1063,321687	0,00	62,67	-1063,606141	0,75	19,99
I-2	-1064,041847	0,004	49,80	-1063,321239	0,28	37,33	-1063,607340	0,00	80,01
II-1	-1064,030326	7,23	0,0001	-1063,307858	8,68	0,000	-1063,596913	6,54	0,0005
II-2	-1064,030463	7,15	0,0001	-1063,307517	8,89	0,000	-1063,597448	6,21	0,0009
2									
I-1A	-1064,042494	0,00	32,17	-1063,322336	0,09	27,39	-1063,608772	0,00	37,12
I-1B	-1064,042013	0,30	18,44	-1063,322478	0,00	32,28	-1063,608254	0,33	20,39
I-2A	-1064,042303	0,12	25,79	-1063,322418	0,04	30,12	-1063,608401	0,23	24,17
I-2B	-1064,042226	0,17	23,59	-1063,321483	0,62	10,21	-1063,608162	0,38	18,33
II-1A	nestabilan	–	–	-1063,309304	8,27	0,00	-1063,597420	7,12	0,0001
II-1B	nestabilan	–	–	-1063,308010	9,08	0,00	-1063,597078	7,34	0,00
II-2A	nestabilan	–	–	-1063,308846	8,55	0,00	-1063,596855	7,48	0,00
II-2B	nestabilan	–	–	-1063,307998	9,09	0,00	-1063,597439	7,11	0,0001
3									
I-A	-1064,033125	5,47	0,004	-1063,312526	6,61	0,001	-1063,599237	5,84	0,002
I-B	-1064,041837	0,00	99,996	-1063,323067	0,00	99,999	-1063,608549	0,00	99,998
II-A	nestabilan	–	–	-1063,298405	15,48	0,000	-1063,588309	12,70	0,000
II-B	nestabilan	–	–	nestabilan	–	–	-1063,596417	7,61	0,0001

Konformeri 1 i 2 se razlikuju prema orijentaciji OMe grupe oko Ph-OMe veze.

Konformeri A i B se razlikuju prema orijentaciji fenilne grupe oko Ph-N veze.

Tabela 6.2. Talasne dužine eksperimentalno određenih (λ_{eksp}), izračunatih ($\lambda_{\text{izr.}}$) i izračunatih skaliranih ($\lambda_{\text{izr.}}(\text{skal})$) UV maksimuma, oscilatorna snaga (f), doprinos jednoelektronskih prelaza između pojedinih orbitala ukupnom elektronskom prelazu (OC) za hidrazonski tautomer jedinjenja **1–10** dobijenih TD-DFT proračunom pomoću M06-2X/6-311++G(d,p) metoda za DMF kao rastvarač.

Eksc. Stanje ^a	1			2			3			4			5		
	$\lambda_{\text{eksp.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{izr.}}$ (nm) $\lambda_{\text{izr.}}$ (skal) OC (%) ^b	f	$\lambda_{\text{eksp.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{izr.}}$ (nm) $\lambda_{\text{izr.}}$ (skal) OC (%) ^b	f	$\lambda_{\text{eksp.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{izr.}}$ (nm) $\lambda_{\text{izr.}}$ (skal) OC (%) ^b	f	$\lambda_{\text{eksp.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{izr.}}$ (nm) $\lambda_{\text{izr.}}$ (skal) OC (%) ^b	f	$\lambda_{\text{eksp.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{izr.}}$ (nm) $\lambda_{\text{izr.}}$ (skal) OC (%) ^b	f
S1	458	399,09 457,08 H→L (97,1)	1,2083	437	382,01 437,59 H→L (95,2)	1,1492	454,5	397,23 454,96 H→L (97,5)	1,0940	438	379,96 435,26 H→L (96,5)	1,3909	421,5	366,97 420,44 H→L (97,7)	1,1509
S3													352,5	309,9 355,34 H→L+1 (87,3)	0,0668
S4										317,5	273,78 314,14 H-1→L (18,4) H→L+1 (69,6)	0,0376			
S6	295	252,16 289,47 H-1→L (24,8) H→L+1 (60,6)	0,0816	277	244,48 280,71 H-2→L (19,9) H→L+1 (64,8)	0,1044	279	247,27 283,90 H-2→L (27,7) H→L+1 (58,9)	0,1045						
S7	276	238,15 273,49 H-3→L (7,7) H-2→L (55,9) H→L+3 (32,1)	0,2182	^c	233,68 268,39 H-3→L (67,1) H-2→L (11,8)	0,1529	^c	233,11 267,74 H-3→L (65,6)	0,1528						
S8		236,34 271,43 H-3→L (70,8)	0,0726							298,5	260,45 298,93 H-2→L (20,3) H-1→L (32,2)	0,0016	^c	244,05 280,22 H-2→L+1 (62,9) H-1→L+1 (13,5)	0,1828
S9										272,5	235,4 270,36 H→L+2 (69,5) H→L+3 (15,1)	0,1402	^c	237,62 272,89 H-1→L (11,1) H→L+2 (74,5)	0,1391
S10										^c	233,29 267,95 H-3→L (62,9)	0,1302	^c	234,92 269,81 H-2→L (65,6) H-1→L (8,7)	0,1512

Tabela 6.2. Nastavak.

	6			7			8			9			10		
	$\lambda_{exp.}$ (nm)	$\lambda_{calc.}$ (nm) $\lambda_{calc.}$ (scal) OC (%) ^b	f	$\lambda_{exp.}$ (nm)	$\lambda_{calc.}$ (nm) $\lambda_{calc.}$ (scal) OC (%) ^b	f	$\lambda_{exp.}$ (nm)	$\lambda_{calc.}$ (nm) $\lambda_{calc.}$ (scal) OC (%) ^b	f	$\lambda_{exp.}$ (nm)	$\lambda_{calc.}$ (nm) $\lambda_{calc.}$ (scal) OC (%) ^b	f	$\lambda_{exp.}$ (nm)	$\lambda_{calc.}$ (nm) $\lambda_{calc.}$ (scal) OC (%) ^b	f
S1	442	385,77 441,88 H→L (97,1)	1,0400	433,5	380,64 436,03 H→L (97,4)	1,2277	426,5	373,14 427,48 H→L (97,4)	1,1614	431,5	377,56 432,52 H→L (97,7)	1,1176	433	377,2 432,11 H→L (97,9)	1,1421
S4	363	304,95 349,69 H→L+1 (89,5)	0,1283												
S6				283	243,57 279,68 H-1→L (15,8) H→L+1 (69,5)	0,0826	f^c	240,53 276,21 H-2→L (11,5) H→L+1 (76,5)	0,1321	f^c	241,02 276,77 H-2→L (10,8) H→L+1 (77,9)	0,1379	273,5	243,3 279,37 H-2→L (19,5) H→L+1 (68,6)	0,1153
S7				272	235,92 270,95 H-3→L (58,8) H-1→L (13,2)	0,2587	f^c	232,29 266,81 H-3→L (38,2) H→L+2 (12,4) H→L+3 (16,8)	0,2198	f^c	232,29 266,81 H-3→L (52,5) H-2→L (10,8) H→L+3 (12,2)	0,1930	f^c	232,84 267,44 H-3→L (56,3) H→L+3 (13,7)	0,2157
S8	289,5	258,85 297,11 H-2→L (71,0) H-2→L+1 (9,7)	0,1903												
S9	271,5	237,52 272,77 H-4→L (11,3) H-3→L (49,5) H-2→L+1 (10,4)	0,2166												
S10	f^c	234,15 268,93 H→L+2 (77,2)	0,1389												

^a Vertikalni jedoelektronski prelaz iz osnovnog S_0 stanja na označeno ekscitovano stanje.

^b H se odnosi na najvišu popunjenu molekulsku orbitalu (HOMO) a L na najnižu nepopunjenu molekularnu orbitalu (LUMO). Broj u zagradi odgovara procentualnom udelu odgovarajućih elektronskih prelaza u ukupnom prelazu.

^c Maksimalni u eksperimentalnom spektru nisu očitani zbog apsorpcije rastvarača.

Tabela 6.3. Talasne dužine eksperimentalno određenih (λ_{eksp}), izračunatih ($\lambda_{izr.}$) i izračunatih skaliranih ($\lambda_{izr.}(skal)$) UV maksimuma, oscilatorna snaga (f), doprinos jednoelektronskih prelaza između pojedinih orbitala ukupnom elektronskom prelazu (OC) za anjonski tautomer jedinjenja **1–10** dobijenih TD-DFT proračunom pomoću M06-2X/6-311++G(d,p) metoda za DMF kao rastvarač.

Eksc. Stanje ^a	1		2		3		4		5		6	
	$\lambda_{izr.}$ (nm)	f	$\lambda_{izr.}$ (nm)	f	$\lambda_{izr.}$ (nm)	f	$\lambda_{izr.}$ (nm)	f	$\lambda_{izr.}$ (nm)	f	$\lambda_{izr.}$ (nm)	f
	$\lambda_{izr.}(skal)$ OC (%) ^b		$\lambda_{izr.}(skal)$ OC (%) ^b		$\lambda_{izr.}(skal)$ OC (%) ^b		$\lambda_{izr.}(skal)$ OC (%) ^b		$\lambda_{izr.}(skal)$ OC (%) ^b		$\lambda_{izr.}(skal)$ OC (%) ^b	
S1	466,30	0,0009	476,05	0,001	479,2	0,0259	500,64	0,0033	476,62	0,0014	473,54	0,0576
	533,74		544,86		548,46		572,91		545,52		542,00	
	H-1→L (85,0)		H-1→L (85,5)		H-1→L (70,9)		H-1→L (60,3) H-1→L+1 (27,0)		H-1→L+1 (85,7)		H-1→L+1 (41,6) H-1→L+2 (32,0)	
S2	372,91	1,221	373,83	1,1453	370,07	1,1092	424,05	1,304	379,23	1,0681	381,76	0,7975
	427,21		428,26		423,97		485,55		434,42		437,31	
	H→L (96,9)		H→L (96,7)		H→L (90,3)		H→L (89,3)		H→L+1 (95,1)		H→L (80,0)	
S3	278,89	0,1857	277,26	0,0732	279,16	0,0943			361,27	0,1016	333,1	0,2667
	319,96		318,11		320,27				413,94		381,80	
	H→L+4 (33,9) H→L+5 (34,6)		H-2→L (33,4) H→L+4 (48,8)		H-2→L (21,0) H→L+4 (54,4)		H→L (91,7)		H-1→L (9,7) H→L+1 (64,7)			
S4			271,11	0,1222	267,78	0,0832	295,97	0,064				
			311,09		307,29		339,45					
	H-2→L (45,1) H→L+4 (25,4)		H-2→L (49,1) H→L+4 (15,2)		H→L+1 (81,3)							
S6									272,36	0,1488	270,69	0,1483
							312,52		310,61			
									H→L+3 (37,4)		H→L+3 (41,0)	
									H→L+4 (29,6)		H→L+4 (21,3)	
										H→L+5 (16,1)	H→L+6 (12,5)	
S8							264,57	0,124				
					303,63							
							H-3→L (13,2) H→L+6 (45,2)					

Tabela 6.3. Nastavak.

Eksc. Stanje ^a	7		8		9		10	
	$\lambda_{izr.}$ (nm)	f	$\lambda_{izr.}$ (nm)	f	$\lambda_{izr.}$ (nm)	f	$\lambda_{izr.}$ (nm)	f
	$\lambda_{izr.}$ (skal)	OC (%) ^b	$\lambda_{izr.}$ (skal)	OC (%) ^b	$\lambda_{izr.}$ (skal)	OC (%) ^b	$\lambda_{izr.}$ (skal)	OC (%) ^b
S1	476,97	0,0014	478,08	0,0007	484,85	0,0038	478,49	0,001
	545,9149		547,1811		554,9036		547,6487	
	H-1→L (85,2)		H-1→L (85,8)		H-1→L (85,0)		H-1→L (85,5)	
S2	377,11	1,2096	376,94	1,1396	377,75	1,1347	371,29	1,1256
	432,0046		431,8107		432,7346		425,3657	
	H→L (96,6)		H→L (96,8)		H→L (96,5)		H→L (96,7)	
S3	275,39	0,1738	274,01	0,1634	274,02	0,1419	275,18	0,1719
	315,9726		314,3984		314,4098		315,733	
	H→L+2 (20,2)		H→L+2 (28,1)		H→L+2 (18,1)		H→L+2 (11,1)	
	H→L+4 (8,4)		H→L+4 (18,8)		H→L+4 (17,3)		H→L+4 (62,2)	
	H→L+5 (48,0)				H→L+5 (29,5)			

^a Vertikalni jednoelektronski prelaz iz osnovnog S_0 stanja na označeno ekscitovano stanje

^b H se odnosi na najvišu popunjenu molekulsku orbitalu (HOMO) a L na najnižu nepopunjenu molekularnu orbitalu (LUMO). Broj u zagradi odgovara procentualnom udelu odgovarajućih elektronskih prelaza u ukupnom prelazu.

8. BIOGRAFIJA KANDIDATA

Jelena Mirković rođena je 19.04.1985. godine u Kraljevu. Osnovnu školu i gimnaziju završila je u Trsteniku. Osnovne studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu započela je 2004/2005. školske godine, smer Biohemijско inženjerstvo i biotehnologija. Diplomirala je 2010. godine sa prosečnom ocenom 9,89. Diplomski rad pod nazivom „Ispitivanje kinetičkih parametara i mehanizma enzimske sinteze 4-etoksimetil-6-metil-3-cijano-2-piridona“ odbranila je sa ocenom 10. Školske 2010/11. upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Hemija na Katedri za organsku hemiju. U okviru doktorskih studija, položila je sve ispite, sa prosečnom ocenom 10.

Dobila je nagradu Panta S. Tutundžić za postignute izvanredne rezultate u toku studiranja (za školsku 2004/2005. godinu). U toku studiranja bila je stipendista Republičke fondacije za razvoj naučnog i umetničkog podmlatka (2007-2010) i Fonda za mlade talente Ministarstva za omladinu i sport (2008-2009). Dobitnik je diplome u okviru projekta „Investiramo u evropske vrednosti“ Eurobank EFG (2009). 2011. godine dobila je Specijalno priznanje Srpskog hemijskog društva za izuzetan uspeh tokom studija.

Od 1. februara 2010. godine zaposlena je na Tehnološko-metalurškom fakultetu na projektu osnovnih istraživanja pod nazivom „Proučavanje sinteze, strukture i aktivnosti organskih jedinjenja prirodnog i sintetskog porekla“ (evidencioni broj 172 013). 26. maja 2011. izabrana je u zvanje istraživač pripravnik, a od 26. septembra 2013. stiče zvanje istraživač saradnik.

Jelena Mirković je koautor osam radova objavljenih u časopisima međunarodnog značaja (M21- 3 rada, M22- 1 rad, M23- 4 rada), dva saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u izvodu (M34) i devet saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampana u izvodu (M64).

1. Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu – M21

1. Jelena Mirković, Jelena Rogan, Dejan Poleti, Vesna Vitnik, Željko Vitnik, Gordana Ušćumlić, Dušan Mijjin, On the structures of 5-(4-, 3- and 2-methoxyphenylazo)-3-cyano-1-ethyl-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone: An experimental and theoretical study, *Dyes and Pigments*, 104 (2014) 160–168

2. Jelena Mirković, Jelena Lović, Milka Avramov Ivić, Dušan Mijin, Electrooxidative Behavior of Arylazo Pyridone Dyes and Their Inclusion Complexes on Gold Electrode in 0.1 M NaOH, *Electrochimica Acta* 137 (2014) 705–713

3. Violeta M. Arsovski, Bojan Đ. Božić, Jelena M. Mirković, Vesna D. Vitnik, Željko J. Vitnik, Walter M. F. Fabian, Slobodan D. Petrović, Dušan Ž. Mijin, Spectroscopic and quantum mechanical investigation of N,N'-bisarylmalonamides: solvent and structural effects, *Journal of Molecular Modeling* 20 (2014) 2384

2. Rad u istaknutom međunarodnom časopisu– M22

1. Jelena M. Mirković, Bojan Đ. Božić, Dragosav R. Mutavdžić, Gordana S. Ušćumlić, Dušan Ž. Mijin, Solvent and structural effects on the spectral shifts of 5-(substituted phenylazo)-3-cyano-6-hydroxy-1-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-2-pyridones, *Chemical Physics Letters* 615 (2014) 62–68

3. Rad u međunarodnom časopisu – M23

1. Jelena M. Mirković, Nevena Ž. Prlainović, Gordana S. Ušćumlić, Branimir N. Grgur, Dušan Ž. Mijin, Optimization of electrochemical decolorization of certain arylazo pyridone dyes, *Journal of the Serbian Chemical Society* 79 (2014) 1523–1536

2. Aleksandar Marinković, Dušan Mijin, Jelena Mirković, Veselin Maslak, C. Oliver Kappe, A microwave approach to the synthesis of certain 4-(substituted phenyl)-6-phenyl-3-cyano-2-pyridones, *Journal of the Serbian Chemical Society* 79 (2014) 759–765

3. Jelena Mirković, Gordana Ušćumlić, Aleksandar Marinković, Dušan Mijin, Azo-hidrazon tautomerija arilazo piridonskih boja, *Hemijska industrija* 67 (2013) 1–15.

4. Jelena Mirković, Dušan Mijin, Slobodan Petrović, Milrinon – svojstva i sinteza, *Hemijska industrija* 67 (2013) 17–25.

4. Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu – M64

1. Jelena Mirković, Aleksandar Marinković, Dušan Mijin, Veselin Maslak, C. Oliver Kappe, Sinteza 4-(supstituisanih fenil)-6-fenil-3-cijano-2-piridona iz etil-2-cijanoakrilata i acetofenona u mikrotalasnom reaktoru, 49. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Kragujevac, Srbija, 13. i 14. Maj 2011. Program i kratki izvodi radova str. 132

2. Jelena Mirković, Aleksandar Marinković, Gordana Ušćumlić, Dušan Mijin, Uticaj rastvarača i supstituenata na položaj azo-hidrazon tautomerije kod metoksifenilazo piridonskih boja, 50. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, Srbija, 14. i 15. Juni 2012. Program i kratki izvodi radova str. 162

3. Jelena Mirković, Jelena Marković, Aleksandar Marinković, Gordana Ušćumlić, Dušan Mijin, Uticaj rastvarača na azo-hidrazon tautomeriju kod tiazolilazo piridonskih boja, Prva Konferencija mladih hemičara Srbije, Beograd, Srbija, 19. i 20 oktobar 2012. Program i kratki izvodi radova str. 57

4. Jelena Marković, Nemanja Trišović, Jelena Mirković, Aleksandar Marinković, Proučavanje solvatohromnog ponašanja 2,6-bis[(E)-2-(3-etoksi-4-hidroksifenil)etenil]piridina, Prva Konferencija mladih hemičara Srbije, Beograd, Srbija, 19. i 20 oktobar 2012. Program i kratki izvodi radova str. 55

5. Jelena Mirković, Nemanja Trišović, Jelena Rogan, Dejan Poleti, Gordana Ušćumlić, Dušan Mijin, Struktura 5-(4-metoksifenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona u čvrstom stanju i rastvorima, XX Konferencija Srpskog kristalografskog društva, Beograd, Srbija, 13. jun –15. jun 2013. Izvodi radova str. 71

6. Jelena M. Mirković, Bojan Đ. Božić, Gordana S. Ušćumlić, Dušan Ž. Mijin, Uticaj rastvarača i supstituenata na položaj azo-hidrazon tautomerije 5-(4-supstituisanih fenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridona, 51. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Niš, Srbija, 5 – 7. juni 2014. Program i kratki izvodi radova str. 101

7. Violeta M. Arsovski, Bojan Đ. Božić, Jelena M. Mirković, Vesna D. Vitnik, Željko J. Vitnik, Slobodan S. Petrović, Dušan Ž. Mijin, Spektroskopsko proučavanje N,N'-

bisarilmalonamida: uticaj rastvarača i strukture, 51. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Niš, Srbija, 5 – 7. juni 2014. Program i kratki izvodi radova str. 89

8. Jelena M. Mirković, Bojan Đ. Božić, Vesna D. Vitnik, Željko J. Vitnik, Gordana S. Ušćumlić, Dušan Ž. Mijin, Eksperimentalna i kvantno-hemijska UV-Vis apsorpciona analiza 5-(supstituisanih fenilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona u etanolu i *N,N*-dimetilformamidu, 52. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, Srbija, 29. i 30. maj 2015. Program i kratki izvodi radova str. 132

9. Violeta M. Arsovski, Bojan Đ. Božić, Jelena M. Mirković, Vesna D. Vitnik, Željko J. Vitnik, Slobodan S. Petrović, Dušan Ž. Mijin, Spektroskopsko proučavanje *N,N'*-bisarilmalonamida, 52. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, Srbija, 29. i 30. maj 2015. Program i kratki izvodi radova str. 130

5. Saopštenje sa skupa međunarodnog značaja štampano u izvodu – M34

1. Jelena Mirković, Gordana Ušćumlić, Dušan Mijin, Solvent and substituent effects on azo-hydrazone tautomerism of some arylazo pyridone dyes, 8th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European countries, Beograd, Srbija, 27. jun – 29. jun 2013. Book of Abstracts p. 30

2. Jelena Mirković, Nevena Prlainović, Gordana Ušćumlić, Branimir Grgur, Dušan Mijin, A kinetic study of electrochemical decolorization of arylazo pyridone dyes, 8th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European countries, Beograd, Srbija, 27. jun – 29. jun 2013. Book of Abstracts p. 124

9. IZJAVA O AUTORSTVU

Potpisani-a JELENA Mirković

broj upisa 4023/2010 (studenti upisuju br. indeksa, a doktoranti koji su direktno prijavili doktorsku disertaciju ostavljaju prazno)

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

STRUKTURNE I SOLVATOHROMNE KARAKTERISTIKE 5-(ARILAZO)-3-CIJANO-6-HIDROKSI-4-METIL-1-SUBSTITUISANIH-2-PIRIDONA : EKSPERIMENTALNA I KVANTNO-HEMIJSKA PROUČAVANJA

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 29.06.2015.

Mirković Jelena

10. IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE

Ime i prezime autora JELENA NIKKOVIĆ

Broj upisa 4023/2010

Studijski program HEMIJA

Naslov rada STRUKTURNE I SOLVATOHROMNE KARAKTERISTIKE 5-(ARILAZO)-3-CIJAN
-6-HIDROKSI-4-METIL-1-SUBSTITUISANIH-2-PIRIDONA: EKSPERIMENTALNA
I KVANTNO-HEMIJSKA PROJEKCIJA

Mentor DR. DUŠAN MIJIN

Potpisani JELENA NIKKOVIĆ

izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 29.06.2015.

Nirković Jelena

11. IZJAVA O KORIŠĆENJU

Ovlašćujem Univerzitetu biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

STRUKTURNE I SOLVATOHROMNE KARAKTERISTIKE 5-(ARILAZO)-3-CIJANO-6-HIDROKSI-4-METIL-1-SUBSTITUISANIH-2-PIRIDONA: EKSPERIMENTALNA I Kvantno-HEMIJSKA Proučavanja
koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

U Beogradu, 29. 06. 2015.

Potpis doktoranda

Mirnović Jeleuci