

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Slavica J. Porobić

**SINTEZA, STRUKTURA I SVOJSTVA NOVIH
AZO BOJA NA BAZI
6-HIDROKSI-4-METIL-2-OKSO-1,2-
DIHIDROPIRIDIN-3-KARBOKSAMIDA**

-Doktorska disertacija-

Beograd, 2020.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Slavica J. Porobić

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND
PROPERTIES OF NOVEL AZO DYES BASED
ON 6-HYDROXY-4-METHYL-2-OXO-1,2-
DIHYDROPYRIDINE-3-CARBOXAMIDE**

-Doctoral Dissertation-

Belgrade, 2020.

Mentori:

.....

Dr Dušan Mijin, *redovni profesor*
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....

Dr Milena Marinović-Cincović, *naučni savetnik*
Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Institut od nacionalnog značaja
za Republiku Srbiju

Članovi komisije:

.....

Prof. dr Nataša Valentić, *vanredni profesor*
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....

Prof. dr Slobodan Petrović, *profesor emeritus*
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....

Dr Dragana Jovanović, *naučni savetnik*
Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Institut od nacionalnog značaja
za Republiku Srbiju

.....

Dr Željko Vitnik, *viši naučni saradnik*
Univerziteta u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za hemiju

.....

Dr Jelena Ladarević, *naučni saradnik*
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Datum odbrane:

Zahvalnica

Ova disertacija je urađena na Katedri za Organsku hemiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu i u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerziteta u Beogradu.

Prije svega se zahvaljujem svom mentoru profesoru dr Dušanu Mijinu na strpljenju, podršci i razumjevanju tokom svih godina naše saradnje, kao i na svim stručnim savjetima i kritikama.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj mentorki dr Mileni Marinović-Cincović koja je bila moja najveća podrška, inspiracija, i prije svega veliki prijatelj. Bez Vas ne bih uspjela da budem ono što jesam ni na naučnom ni na ličnom planu.

Zahvaljujem se svim članovima komisije na savjetima i sugestijama. Hvala profesorki dr Nataši Valentić na pomoći i stručnim savjetima. Hvala profesoru dr Slobodanu Petroviću na sugestijama i podršci.

Veliko hvala dr Dragani Jovanović na stručnoj i nesebičnoj pomoći i podršci ne samo tokom izrade ove disertacije već i tokom naše svakodnevne saradnje.

Zahvaljujem se dr Željku Vitniku na pomoći tokom obrade eksperimentalnih rezultata, analize kvantno-hemijskih proračuna kao i na korisnim savjetima tokom pisanja naučnih radova i disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem dr Jeleni Mirković, na nesebičnoj pomoći i ogromnoj podršci u svakom segmentu izrade ove teze.

Veliku zahvalnost dugujem kolegama Laboratorije za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“ na stručnoj i prijateljskoj pomoći kao i kolegama dr Bojanu Božiću i dr Vesni Vitnik koji su mi puno pomogli oko obrade eksperimentalnih rezultata.

Hvala mom Đurici koji je podnio najteži teret ove disertacije, uspjeli smo zajedno!

I na kraju želim da se zahvalim mojoj porodici na podršci, ljubavi i razumjevanju koju su mi pružali i izdaleka se radovali mojim uspjesima i vjerovali u mene svim srcem!

Ovu disertaciju posvećujem mojim sestrićima i sestričinama sa željom da neko od njih krene mojim stopama.

Slavica Porobić

Rezime

Heterociklične azo boje sa piridonovim jezgrom predstavljaju značajnu klasu organskih azo boja jer pokazuju visoki molarni ekstinkcioni koeficijent i dobru postojanost na razne vidove obrade. Sintezom 2-piridona sa amidnom grupom u položaju 3, i kuplovanjem dobijenog piridona sa supstituisanim i disupstituisanim diazonijumovim solima dobijene su dvije serije novih azo boja. Struktura novosintetisanih boja na bazi 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamida je potvrđena elementalnom analizom, FT-IR i NMR spektroskopijom. Termička stabilnost boja je ispitana TG/DTA i DSC metodama, i upoređena sa bojama slične hemijske strukture. Amidna grupa u strukturi sintetisanih boja dovodi do drugačije uređenosti molekula u odnosu na jedinjenja ranije poznate strukture, što je predstavljalo veliki izazov za detaljnu analizu njihove stabilnosti i ponašanja. U ovoj disertaciji je prvi put urađeno detaljno ispitivanje termičke stabilnosti i određivanje kinetičkih i termodinamičkih parametara termički aktiviranih procesa degradacije arilazo piridonskih boja. Tehnološki procesi u kojima se azo boje koriste zahtjevaju povišenu temperaturu pa je termička stabilnost od velikog značaja za implementaciju sintetisanih boja. Nova saznanja o odnosu elektronske strukture i svojstava sintetisanih boja dobijena su ispitivanjem uticaja rastvarača različitih svojstava na apsorpcione i fluorescentne spektre boja. Korelacijom apsorpcionih i fluorescentnih frekvenci izvršena je kvantitativna procjena uticaja dipolarnosti, polarizabilnosti, proton-donorskih i proton-akceptorskih karakteristika rastvarača na položaje apsorpcionih i fluorescentnih maksimuma ispitivanih azo boja. Kvantno-hemijski proračuni su primjenjeni za analizu strukture novosintetisanih boja. DFT metodom je analiziran uticaj supstituenata i rastvarača, promjene u osnovnom i pobuđenom stanju kao i oblik i energije graničnih molekularskih orbitala (HOMO, LUMO i E_{gap}). Poređenje eksperimentalnih i izračunatih vrijednosti strukture i svojstava ispitivanih jedinjenja govori o uspješnosti primjenjenih metoda. Za arilazo piridonske boje je karakteristična i komercijalno značajna azo-hidrazon tautomerija. Snimanjem apsorpcionih i fluorescentnih spektara pri različitim pH vrijednostima i primjenom DFT metode analiziran je uticaj prirode i položaja supstituenata u arilazo komponenti, kao i uticaj rastvarača na položaj azo-hidrazon ravnoteže kod ovih boja.

Filmovi na bazi poli(vinil-alkohola) i arilazo piridonskih boja su sintetisani u cilju dobijanja novih dozimetrijskih sistema za detekciju gama zračenja. Dobijeni filmovi su ozračeni različitim dozama gama zračenja Co^{60} u INNV, a promjene do kojih je došlo nakon izlaganja γ -zracima praćene su spektrofotometrijski snimanjem refleksionih spektara ozračenih i neozračenih filmova, kao i FT-IR analizom. Prednost polimernih obojenih filmova u odnosu na komercijalno poznate dozimetre je vizuelno uočavanje promjene boje nakon izlaganja γ -zracima što ih čini jednostavnim za upotrebu. Promjene boje mogu se objasniti raskidanjem glavnog lanca polimera, nastajanjem slobodnih radikala i njihovim reakcijama sa molekulom boje.

Ključne riječi: piridon; azo boje; termička stabilnost; kinetika; solvatohromna svojstva; DFT; dozimetri.

Naučna oblast: Hemijske nauke

Uža naučna oblast: Organska hemija

Abstract

Heterocyclic azo dyes with a pyridone moiety represent a significant class of organic azo dyes because of its high molar extinction coefficient and good resistance to various types of processing. Synthesis of 2-pyridone with the amide group in position 3, and coupling of the obtained pyridone with substituted and disubstituted diazonium salts gave two series of new azo dyes.

The structure of newly synthesized dyes based on 6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide was confirmed by elemental analysis, FT-IR and NMR spectroscopy. The thermal stability of the dyes was performed by TG/DTA and DSC methods and compared with dyes of similar chemical structure. The amide group in the structure of the synthesized dyes leads to a different arrangement of the molecules in relation to the compounds of the previously known structure, which posed a great challenge for a detailed analysis of their stability and behavior.

In this dissertation, for the first time, a detailed examination of thermal stability and determination of kinetic and thermodynamic parameters of thermally activated degradation processes of arylazo pyridone dyes was performed. Technological processes in which azo dyes are used require elevated temperature, so thermal stability is of great importance for the implementation of synthesized dyes. New knowledge about the relationship between the electronic structure and the properties of synthesized dyes was obtained by examining the influence of solvents of different properties on the absorption and fluorescent spectra of dyes. By correlating the absorption and fluorescent frequencies, a quantitative assessment of the influence of dipolarity, polarizability, proton-donor and proton-acceptor characteristics of the solvent on the positions of absorption and fluorescent maxima of the investigated azo dyes was performed. Quantum chemical calculations were applied to analyze the structure of newly synthesized dyes. The influence of substituents and solvents, changes in the ground and the excited state, as well as the shape and energy of boundary molecular orbitals (HOMO, LUMO i E_{gap}), were analyzed by the DFT method. A comparison of experimental and calculated values of the structure and properties of the tested compounds indicates the success of the applied methods. Arylazo pyridone dye is characterized by commercially significant azo-hydrazone tautomerism. The influence of the nature and position of the substituents in the arylazo component, as well as the influence of solvent properties on the position of the azo-hydrazone equilibrium in these dyes were analyzed by recording the absorption and fluorescence spectra at different pH values and applying the DFT method.

Films based on poly(vinyl alcohol) and arylazo pyridone dyes were synthesized in order to obtain new dosimetric systems for gamma radiation detection. The obtained films were irradiated with different doses of gamma radiation Co^{60} in INN V, and the changes that occurred after exposure to γ -rays were monitored spectrophotometrically by recording the reflection spectra of irradiated and non-irradiated films, as well as FT-IR analysis. The advantage of polymer colored films over commercially known dosimeters is the visual detection of color change after exposure to γ -rays which makes them easy to use. The color changes can be explained by the breaking of the main polymer chain, the formation of free radicals and their reactions with the dye molecule.

Keywords: pyridone; azo dyes; thermal stability; kinetics; solvatochromic properties; DFT; dosimeters.

Academic Expertise: Chemical sciences

Major in: Organic chemistry

Spisak skraćenica i simbola

- ^{13}C NMR - Nuklearno-magnetna rezonantna spektroskopija ugljenika (engl. *C-13 Nuclear Magnetic Resonance*)
- DTA - Diferencijalna Termička Analiza (eng. *Differential thermal analysis*)
- DSC - Diferencijalna Skenirajuća Kalorimetrija (eng. *Differential Scanning Calorimetry*)
- DFT - Teorija funkcionala gustine (engl. *Density Functional Theory*)
- DMSO - Dimetil-sulfoksid
- DMSO- d_6 - Deuterisani dimetil-sulfoksid
- DMF - *N,N*-dimetilformamid
- FT-IR - Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (engl. *Fourier Transform-Infrared Spectroscopy*)
- ^1H NMR - Nuklearno-magnetna rezonantna spektroskopija vodonika (engl. *Protonic Nuclear Magnetic Resonance*)
- HBD - atomska grupa ili atom koji daje proton prilikom uspostavljanja vodonične veze (engl. *Hydrogen-Bonding Donor*)
- HBA - atomska grupa ili atom koji prima proton prilikom uspostavljanja vodonične veze (engl. *Hydrogen-Bonding Acceptor*)
- HOMO - Najviša popunjena molekulska orbitala (engl. *Highest Occupied Molecular Orbital*)
- ICT - Intramolekulski prelaz naelektrisanja (engl. *Intramolecular Charge Transfer*)
- LSEER - Linearna korelacija energije solvatacije (engl. *Linear Solvation Energy Relationship*)
- LFER - Linearna korelacija slobodne energije (engl. *Linear Free Energy Relationships*)
- LUMO - Najniža nepopunjena molekulska orbitala (engl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
- TG - Termogravimetrijska analiza (eng. *Thermogravimetry analysis*)
- UV/Vis - Ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija (engl. *Ultraviolet-Visible Spectroscopy*)
- XRD - Rendgeno strukturna analiza (engl. *X-ray Diffraction*)

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Istorija boja	3
2.2. Azo boje	4
2.2.1. Azo piridonske boje	5
2.3. Primjena azo boja	5
2.3.1. Azo boje za bojenje sintetičkih vlakana	5
2.3.2. Azo boje u medicini	6
2.3.3. Azo boje u prehrambenoj industriji	6
2.3.4. Azo boje u optičkoj industriji - NIR (Near-infrared) infracrvene boje	6
2.3.5. Fluorescentne boje	9
2.3.6. Filmovi na bazi polimera i azo boja u dozimetriji	11
2.4. Sinteza arilazo piridonskih boja	11
2.5. Tautomerija kod arilazo piridonskih boja	13
2.5.1. Azo-hidrazon tautomerija kod arilazo piridonskih boja	13
2.6. Termička analiza	14
2.6.1. Termogravimetrijska analiza	14
2.6.2. Diferencijalna termička analiza	15
2.6.3. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)	16
2.7. Hemijska kinetika reakcija u čvrstom stanju	17
2.7.1. Metode zasnovane na promjeni brzine zagrijavanja	18
2.7.1.1. Kisindžerova metoda	18
2.7.1.2. Ozavina metoda	19
2.7.2. Izokonverziona metode	20
2.7.2.1. FWO metod	20
2.7.2.2. KAS metod	20
2.8. UV/Vis i fluorescentna spektroskopija	21
2.9. Solvatohromizam	23
2.9.1. Višeparametarski pristup u procjeni efekata rastvarača	24
2.9.2. Uticaj supstituenata na UV/Vis apsorpcione i fluorescentne spektre	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO	27
3.1. Hemikalije	27
3.2. Sinteza	28
3.2.1. Sinteza 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitrila	29
3.2.2. Sinteza 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamida	29
3.2.3. Priprema diazonijumovih soli	29
3.2.4. Sinteza boja na bazi 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitrila	30
3.2.5. Sinteza mono- i disupstituisanih boja na bazi 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamida	30
3.3. Karakterizacija novosintetisanih jedinjenja	31
3.3.1. Elementalna analiza, FTIR, ¹ H NMR i ¹³ C NMR	31
3.3.2. Refleksioni spektri	36
3.3.3. Rendgeno difrakciona analiza (XRD)	37
3.3.4. Termogravimerijska analiza	37
3.3.5. Gasna hromatografija-masena spektrometrija (GC-MS)	37

3.3.6. UV/Vis i fluorescentna spektroskopija	37
3.3.7. Kvantno-hemijski proračuni (DFT analiza)	38
3.4. Sinteza polimernih obojenih filmova	38
4. REZULTATI I DISKUSIJA	39
4.1. Strukturna analiza novosintetisanih boja 1-16	39
4.2. Termička svojstva boja	39
4.2.1. Termogravimetrijska i diferencijalno-termička analiza	39
4.2.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija	45
4.3. Kinetika termičke degradacije azo boja	46
4.3.1. Izokonverzione metode	49
4.4. Solvatomizam	54
4.4.1. Uticaj prirode i broja supstituenata na apsorpcione i fluorescentne spektre	55
4.4.2. Uticaj rastvarača na apsorpcione i fluorescentne spektre	57
4.4.3. Višeparametarski pristup u procjeni efekta rastvarača	58
4.4.3.1. Monosupstituisane boje	58
4.4.3.2. Disupstituisane boje	65
4.4.4. Uticaj supstituenata na UV/Vis apsorpcione i fluorescentne spektre	67
4.4.5. Uticaj pH vrijednosti sredine na azo-hidrazon tautomeriju	70
4.5. Kvantno-hemijski proračuni	72
4.5.1. Konformaciona analiza	72
4.5.2. Vibraciona analiza	75
4.5.3. NMR spektralna analiza	76
4.5.4. Izračunati UV/Vis i fluorescentni spektri ispitanih arilazo piridonskih boja	77
4.6. Polimerni obojeni filmovi	81
5. ZAKLJUČAK	83
6. LITERATURA	85
7. PRILOG	95
BIOGRAFIJA KANDIDATA	104
IZJAVA O AUTORSTVU	107
IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE	108
IZJAVA O KORIŠĆENJU	109
Ocena izveštaja o proveri originalnosti doktorske disertacije	111

1. Uvod

Azo boje predstavljaju najznačajniju klasu organskih boja. Koriste se u različitim oblastima nauke i tehnologije. Najviše se koriste u tekstilnoj, farmaceutskoj, prehrambenoj, grafičkoj i elektronskoj industriji. Arilazo piridonske boje, koje se koriste kao disperzne boje za bojenje poliestarskih i poliamidnih vlakana, se ubrajaju u ova jedinjenja.

Ova doktorska disertacija obuhvata sintezu i ispitivanje novih arilazo piridonskih boja. Arilazo piridonske boje su sintetske disperzne organske boje čiju kuplujuću komponentu čini derivat piridona, a diazo komponentu karbociklično ili heterociklično jedinjenje. Ove boje karakteriše veliki molarni ekstinkcioni koeficijent i postojanost na spoljašnje faktore kao što su voda i svjetlost. Prvi korak je bila sinteza derivata piridona, koji u položaju 3 ima amidnu grupu. Nakon toga, dobijeni piridon je kuplovan sa mono- i disupstituisanim anilinima kako bi se dobile dvije serije boja. Prvu seriju čine monosupstituisane boje koje u položaju 4 fenilnog jezgra, sadrže različite elektron-donorske i elektron-akceptorske grupe, dok drugu seriju boja čine disupstituisane boje koje u položajima 2 i 4, 2 i 6, i 3 i 5, imaju supstituente različitih elektronskih uticaja. Struktura boja je potvrđena na osnovu rezultata elementalne analize, FTIR, ^1H i ^{13}C NMR spektroskopije. Optička svojstva novosintetisanih boja su definisana na osnovu UV/Vis spektroskopije snimanjem refleksionih spektara i određivanjem položaja obojenosti u dijagramu hromatičnosti. XRD analizom su dobijene informacije o strukturnoj uređenosti boja i prisustvu kristalnih komponenti u molekulu. Nakon potvrde strukture jedinjenja njihovom detaljnom karakterizacijom, pristupilo se definisanju potencijalne primjene novosintetisanih boja. Da bi se odredila primjena, ponašanje boja je posmatrano u čvrstom stanju i u rastvaračima različite polarnosti. Termička stabilnost je osnovni zahtjev za primjenu boja u visoko temperaturnim procesima kao što su bojenje, štampanje i u elektro-optičkim uređajima. Termička analiza boja daje informacije o termičkoj stabilnosti i temperaturnom opsegu u kojem boje mogu da se koriste bez strukturnih promjena. Termička stabilnost azo boja je određena pomoću TG/DTA i DSC metoda.

U cilju uspostavljanja veze između strukture boja i termičkog ponašanja urađena je kinetička analiza termičke degradacije boja. Kinetička analiza termički indukovanih promjena u strukturi boja je značajna prije pokušaja njihove funkcionalizacije, jer nam omogućava predviđanje termičkog ponašanja jedinjenja na različitim temperaturnim uslovima čime se postiže značajna ušteda u smislu dobijanja informacije bez izvođenja eksperimenta.

Uzimajući u obzir da je boje uglavnom potrebno rastvoriti kako bi se kombinovale sa drugim materijalima, poznavanje njihovog ponašanja u rastvorima je od velikog značaja, te se stoga pristupilo snimanju apsorpcionih i fluorescentnih spektara rastvora boja u rastvaračima različite polarnosti.

Uticaj rastvarača na reaktivnost organskih jedinjenja, kao i na njihove apsorpcione i fluorescentne spektre je veoma složen. Kvalitativno sagledavanje uticaja rastvarača je moguće zahvaljujući polarnosti rastvarača. Polarnost rastvarača se ne može izraziti jednim fizičko-hemijskim parametrom, te je neophodno uvesti empirijske skale polarnosti rastvarača, koje su formirane na osnovu poznatih reakcija osjetljivih na rastvarače. Parametrima rastvarača se mogu odrediti tip i jačina interakcija između molekula rastvarača i rastvorene supstance. Uticaj polarnosti i sposobnosti građenja vodoničnih veza rastvarača ispitan je LSER analizom korišćenjem Kamlet-Taftove jednačine. Za kvantitativnu procjenu uticaja supstituenata na apsorpcione i fluorescentne maksimume talasnih dužina korišćena je Hametova jednačina za seriju monosupstituisanih boja. Za analizu uticaja supstituenata na konjugaciju i intramolekularni prenos

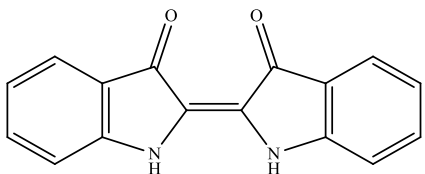
naelektrisanja korišćene su kvantno-hemijske metode. Primjenom kvantno-hemijskih proračuna metodom DFT izvršena je optimizacija geometrije svih novosintetisanih jedinjenja, proučen prenos elektronskih efekata i izračunati teorijski FT-IR, NMR i apsorpcioni spektri. Teorijski spektri su izračunati da bi se utvrdilo na koji način promjene u strukturi molekula dovode do promjena mjerenih fizičko-hemijskih svojstava.

Izabrana novosintetisana boja je poslužila za sintezu polimernih obojenih filmova na bazi poli(vinil-alkohola) i arilazo piridonske boje u cilju dobijanja novih dozimetrijskih sistema za detekciju gama zračenja. Sintetisani filmovi su ozračeni različitim dozama gama zračenja Co^{60} , a zatim su snimljeni refleksioni i FT-IR spektri ozračenih i neozračenih filmova, kako bi se analizirale promjene do kojih je došlo nakon izlaganja različitim dozama γ -zračenja. Polimerni obojeni filmovi su jeftini i laki za upotrebu, što ih čini dobrim potencijalnim dozimetrijskim sistemima. Promjene boje do kojih dolazi usled izlaganja filmova gama zračenju potiču od reakcija slobodnih radikala nastalih raskidanjem polimernog lanca sa molekulom boje.

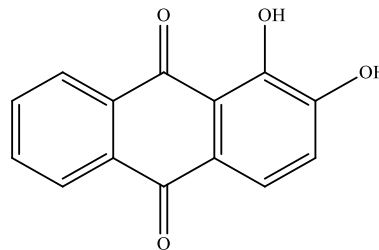
2. Teorijski dio

2.1. Istorija boja

Do druge polovine 19. vijeka koristile su se samo prirodne boje (neorganske soli, prirodna jedinjenja biljaka, insekata i slično). Pomoću ovih boja bojili su se prirodni materijali, a sam proces bojenja je podrazumjevao pravljenje vodenog rastvora boje. Indigo plava boja (slika 2.1a) je jedna od najpoznatijih i najranije korišćenih boja, a takođe je i jedna od najstabilnijih organskih boja na svjetu [1]. Alizarin crvena boja (slika 2.1b) je najčešće korišćena crvena boja u istoriji [2].

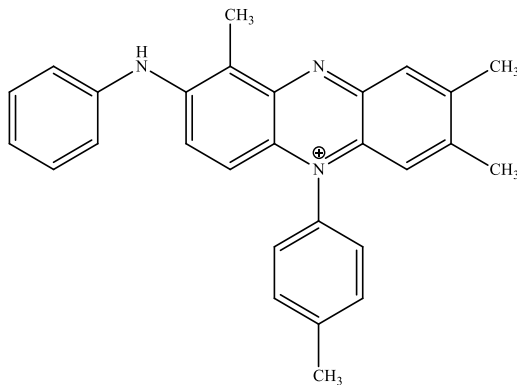


Slika 2.1a. Indigo (iz biljke sač-*Isatis tinctorium*)



Slika 2.1b. Alizarin (iz biljke broć-*Rubia tinctorium*)

Prvu sintetsku boju, movein (slika 2.1c), dobio je 1856. godine Perkin (*William Henry Perkin*) u laboratoriji oksidacijom anilin sulfata sa $K_2Cr_2O_7$. Od tada počinje razvoj industrijskog dobijanja boja [3].



Slika 2.1c. Movein

Veliki izazov u industriji boja predstavlja otkriće sintetskih vlakana kao što su najlon, poliestri i poliakrilonitrili. Otkriće reaktivnih boja 1954. godine i njihova komercijalna upotreba koja je otpočela 1956. godine, predstavlja najveću prekretnicu u bojenju pamučnih tkanina. Kriza sedamdesetih godina uslovlila je poskupljenje sirovina za proizvodnju boja, što je za posledicu imalo povećanu potrebu za proizvodnjom jeftinijih boja uz poboljšanje samog procesa proizvodnje i zamenu slabih hromofora boja, kao što je antrahinon, jačim, kao što su heterociklične azo i benzodifuranonske hromofore. Pored ovih zahtjeva, koji se još uvek intenzivno ispituju i usavršavaju, aktuelne teme u proizvodnji boja su i bezbednost proizvodnje, kvalitet i zaštita životne sredine [4]. Ubrzan napredak industrije boja povezuje se sa razvojem tekstilne industrije

[5,6]. Pamučna i poliestarska vlakna se najviše koriste u industriji tekstila, što zahtjeva velika ulaganja u proizvodnju boja potrebnih za bojenje ovih vlakana.

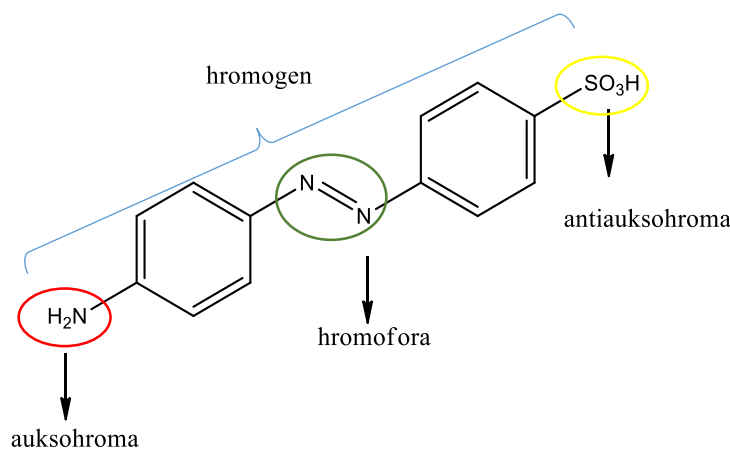
Disperzne boje su nejonska jedinjenja koja se ograničeno rastvaraju u vodi na sobnoj temperaturi i u strukturi sadrže grupe sa afinitetom prema hidrofobnim vlaknima kao što su poliestar, najlon, acetat i akrilna vlakna koja se obično boje finom vodenom disperzijom. Disperzne boje moraju biti postojane na uslove bojenja, pH vrijednost i temperaturu [7].

Značajan uticaj na razvoj proizvodnje boja ima i njihova primjena u elektronskim uređajima. Danas se sintetske boje proizvode u svim djelovima svijeta [8]. Po obimu proizvodnje, azo boje čine 70 % svih organskih boja proizvedenih u svijetu.

2.2. Azo boje

Boje se definišu kao supstance koje pri nanošenju na supstrat daju obojenost supstratu tako što bar privremeno narušavaju kristalnu strukturu supstrata koji se boji [3]. Obojenost boje zavisi od njene sposobnosti da apsorbuje svjetlost u vidljivom djelu elektromagnetnog spektra. Boje i pigmenti su obojene supstance koje imaju sposobnost da apsorbuju vidljivu svjetlost (400-700 nm) [9].

Da bi neko jedinjenje bilo obojeno mora u strukturi imati određene grupe: hromofore, auksohrome i antiauksohrome. Hromofore uključuju linearne ili ciklične konjugovane sisteme dvostrukih veza, auksohrome obuhvataju elektron-donorske grupe, dok antiauksohrome podrazumjevaju elektron-akceptorske grupe. Ove tri grupe se zajedno nazivaju hromogenom (slika 2.2) [10].



Slika 2.2. Primjer strukture azo boje

Azo boje u svojoj strukturi mogu da sadrže jednu (monoazo), dvije (disazo), tri (trisazo) ili više (poliazoo) azo grupa (-N=N-). Sa jedne strane azo grupe je aromatični ili heteroaromatični prsten, a sa druge strane karbociklični, heterociklični ili alifatični prsten. Azo grupa (-N=N-) je vezana za sp^2 hibridizovan C-atom.

Zbog jednostavne metode pripreme i velikog broja različitih struktura, azo boje imaju široku oblast primjene. Pamuk, svila, papir, koža i vuna se mogu bojiti ovim bojama. Postoje i azo boje kojima se boje vlakna na bazi poliestra, poliamida, poliolefina, viskoze i acetata celuloze. Koriste se u završnim lakovima, grafičkim bojama, u farmaceutskoj i industriji kozmetičkih preparata, kao i za izradu fotografija u boji. Bitno je naglasiti i da azo boje pokrivaju cijeli spektar boja [11,12].

Azo boje su fotokromna, pH-osjetljiva jedinjenja, sklona redoks reakcijama i posjeduju sposobnost tautomerije. Zahvaljujući ovim svojstvima, azo jedinjenja su našla primjenu ne samo u klasičnim sintezama boja i pigmentata i prethodno pomenutim oblastima, već i u raznim biološkim reakcijama u kojima pokazuju herbicidna, antiinflamatorna, antimikrobna i mnoga druga hemoterapeutska svojstva [13,14].

2.2.1. Azo piridonske boje

Arilazo piridonske boje su sintetske organske boje čiju kuplujuću komponentu čini derivat piridona, a diazo komponentu neko karbo- ili heterociklično jedinjenje. Ove boje imaju specifična svojstva kao što su visoki molarni ekstinkcioni koeficijent i dobra postojanost na mokre obrade i svjetlost [15].

Koriste se kao disperzne boje, najčešće za bojenje poliamidnih i poliestarskih vlakana. Značaj disperznih boja je porastao usled razvoja novih poliestarskih vlakana, poli(etilen-tereftalata) (PET) i poli(trimetilen-tereftalata) (PTT) [16].

Bazne azo piridonske boje se primjenjuju za akrilna vlakna [17], a reaktivne za bojenje celuloznih i poliamidnih vlakana [18,19]. Azo piridonske boje se, takođe, primjenjuju u računarskoj tehnologiji i inkjet grafičkim bojama [20,21].

Apsorpcioni maksimumi arilazo piridonskih boja se nalaze u vidljivom djelu spektra, između žute i narandžaste, zbog slabe delokalizacije elektrona u heterocikličnom prstenu piridona, međutim postoje i boje sa jačim obojenjem kao što su crvena i ljubičasta [18,22].

2.3. Primjena azo boja

2.3.1. Azo boje za bojenje sintetičkih vlakana

Hidrofilna sintetička vlakna kao što su pamuk, vuna i svila se boje pomoću boja koje se rastvaraju u vodi kao što su direktne, kisele, bazne, azoik i sumporne boje. Kada su se hidrofilna sintetička vlakna pojavila na tržištu, najveći problem je predstavljao nedostatak sredstava za bojenje. Potraga za sredstvom za bojenje je dovela do razvoja disperznih boja. Od najvećeg interesa je bojenje poliestara, acetata celuloze, najlona kao i akrilnih vlakana [23,24]. Disperzne boje su uglavnom boje koje sadrže azo grupu, nitrodifenilamin, antrahinon i heterociklični prsten. Tako se karbociklična azo boja *C.I. Disperse Yellow 3* koristi za bojenje poliestarskih vlakana, *C.I. Basic Red 33* za bojenje akrilnih vlakana, dok se pomoću *C.I. Acid Red 38* boje najlon i vuna. Heterociklične azo boje sadrže kuplujuću komponentu koja u strukturi ima neki heteroatom, najčešće atom azota, kao na primjer indol, pirazon i piridon. Ove boje se koriste za bojenje različitih supstrata. Tipične heterociklične boje su azopirazolonska *C.I. Acid Yellow 23* i azopiridonske *C.I. Disperse Yellow 119* i *C.I. Disperse Yellow 114* [25].

2.3.2. Azo boje u medicini

Dobro zdravlje je osnovni cilj svakog pojedinca. Razvoj novih industrija i povećanje zagađenosti životne sredine, kao i povećanje obima posla i stresa dovode do razvoja novih bolesti pa tako i do razvoja medicine. Nažalost, razvoj novih tehnologija za ranu dijagnostiku različitih oboljenja i sinteza novih lijekova ne uspijevaju da prevaziđu razvoj novih oboljenja. Neophodno je značajno ulaganje u napredak medicine. Možda nije naglašeno, ali i boje imaju svoju ulogu u razvoju medicine, s obzirom na to da se većina savremene farmaceutske industrije zasniva na primjeni boja i njihovoj interakciji sa tkivom [26-28].

Prisustvo bakterijskih ćelija i definisanje vrste (gram-pozitivne ili gram-negativne) se vrši primjenom mikroskopske analize uz pomoć boja. Terapije za bakterijsku infekciju su obično antibiotici. Da bi se olakšala konzumacija antibiotika, npr. amoksicilina, u njihovu proizvodnju su uključeni razni aditivi za ukus kao i boja hinolin žuto (*Quinoline Yellow*). Kapsula amoksicilina je obično obojena crveno-žutim azoik bojama. Boje su značajne i u fotodinamičkoj terapiji, gdje se primjenju kao tumor markeri [29,30]. Hinolin i njegovi derivati su značajni intermedijeri u organskim sintezama. Derivati hinolina pokazuju aktivnost protiv nekih vrsta karcinoma. Na primjer, helidonin, heleritrin i derivati sanguinarina su efikasni u lečenju karcinoma pluća i pankreasa. Neki derivati hinolina imaju antiinflamatornu i antihipertenzivnu aktivnost [31].

2.3.3. Azo boje u prehrambenoj industriji

Boja hrane je često povezana sa kvalitetom jer doprinosi prepoznavanju ukusa naročito kod proizvoda koji bi inače bili bezbojni npr. slatkiši, sladoled i bezalkoholna pića. Mnoge namirnice su sezonski proizvodi i kao takvi su podložni promjeni boje, a te promjene se mogu smanjiti dodatkom prehrambene boje čime se dobija uniforman proizvod tokom cjele godine. Boja se u hranu dodaje da bi se vratila prirodna boja izgubljena tokom obrade i skladištenja, smanjila varijacija boje od serije do serije, dala boja inače bezbojnim namirnicama, kao i da bi proizvodi bili atraktivniji potrošačima. Među bojama koje se koriste u prehrambenoj industriji nalaze se i azo boje (*Tartazin, Azorubin, Yellow 2G, Amarant*) [32].

2.3.4. Azo boje u optičkoj industriji - NIR (Near-infrared) infracrvene boje

NIR (Near-infrared) boje su boje koje apsorbuju u bliskom infracrvenom djelu spektra. One se koriste u različitim oblastima kao što su laserski optički zapisi, lasersko štampanje, laserski termički pisari, infracrvena fotografija i biološko/medicinska primjena. Posebnu primjenu su našle u oblasti optoelektronike [33-35].

Azo boje generalno apsorbuju u vidljivom djelu spektra (350-650 nm) i nisu pogodne za NIR boje. Međutim, moguće je modifikovati strukturu azo boje i postići apsorpciju u infracrvenom djelu spektra. To su uradili Grifits (*Griffiths*) i saradnici [36] uvodeći novu azo boju koja ima jak ICT sistem u svojoj strukturi. Ovi tipovi boja apsorbuju iznad 700 nm. Kada se uvede heterociklični tiazolov prsten umjesto benzenovog prstena dolazi do velikog batohromnog pomjeraja ka infracrvenom regionu. Povećanje batohromnog pomjeraja je moguće uvođenjem neke elektron-akceptorske grupe npr. cijano, i proširenjem π -konjugacije u molekulu. Grifits je opisao uticaj elektron-donorskih grupa na promjenu talasne dužine i na molarni apsorpcioni koeficijent [37].

Primjena:

Optički zapisi - optičko snimanje podataka ili optičko čuvanje podataka je tehnika za čuvanje i preuzimanje podataka pomoću optičkih svojstava. Uglavnom se za skladištenje podataka koriste diskovi, ali kako bi se povećala količina podataka po jedinici razvijen je novi metod koji koristi optička svojstva. Tehnika snimanja podataka uključuje poluprovodnički laser koji ispisuje podatke na površinu diska i slabiji laser koji čita podatke. Optički disk ima tanak uniformni film (1,0-0,1 μm) boje na poli(metil-metakrilatu) [38].

Apsorpcija toplote - Energija sunčeve svjetlosti pokriva 50 % vidljivog djela spektra i 50 % infracrvenog spektra. Infracrveno svjetlo se obično smatra ekvivalentom toplotne energije. Da bi se apsorbirala ili odbila infracrvena svjetlost potrebno je da bude pokriven širok opseg od 750 do 2000 nm. Derivati ftalocijanina apsorbiraju svjetlost na 880 nm i time odbijaju toplotnu energiju [39]. U drugom slučaju, boje mogu da promjene raspodjelu sunčeve energije tako što apsorbiraju svjetlost na jednoj talasnoj dužini, a kasnije emituju na drugoj, većoj, talasnoj dužini koristeći mogućnost fluorescencije. Neki od primjera su filmovi na vjetrobranima automobila i prozorima. Da bi se zadovoljila ova potražnja potrebna je visoka postojanost na svjetlost naročito u dugotrajnim i teškim uslovima [40].

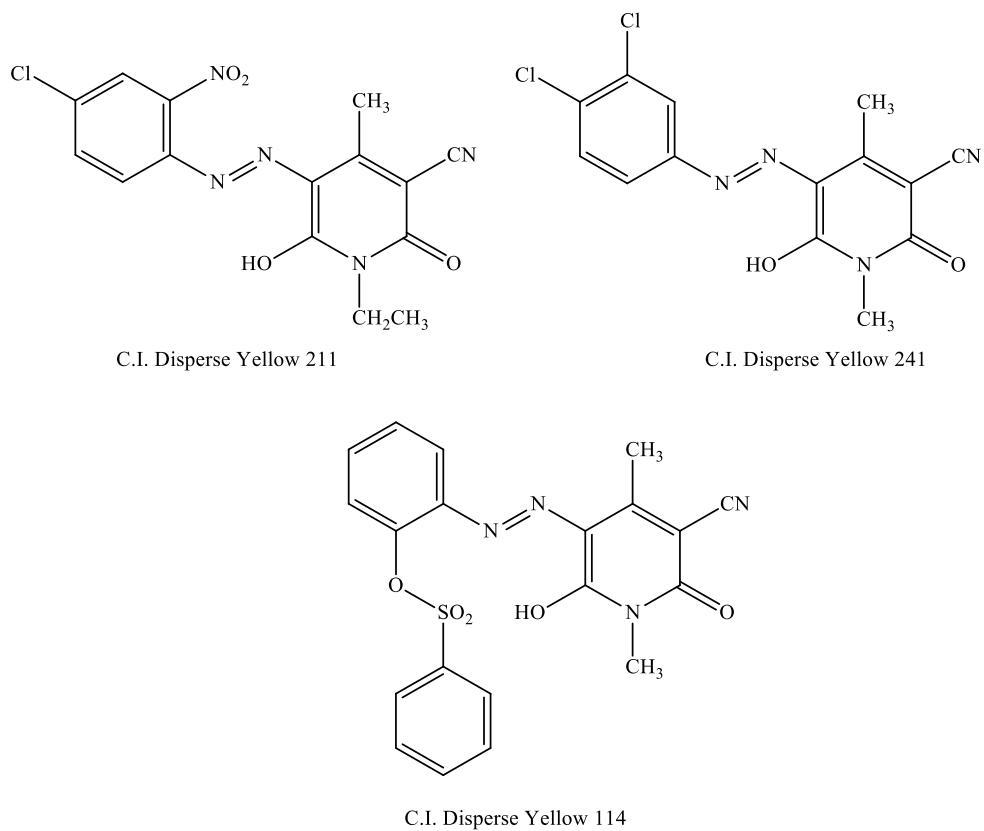
NIR boje se uglavnom koriste dispergovane u polimernom matriksu poli(metil-metakrilata), polikarbonata, poli(etilen-tereftalata).

Laserski štampači - Kao izvor svjetlosti u laserskim štampačima se trenutno koristi poluprovodnički diodni laser koji emituje blisku infracrvenu svjetlost na oko 800 nm. Da bi odgovorile na NIR svjetlost, infracrveno apsorbirajuće boje se koriste kao foto-prijemnici [41].

Ključni materijal u laserskim štampačima je organski foto provodnik (*Organic photoconductor-OPC*) koji se sastoji od dva sloja: materijal za generaciju punjenja (*Charge generation material-CGM*) i materijal za transport punjenja (*Charge transportation material-CTM*). Kao CGM i CTM slojevi mogu da se koriste razne boje npr. disazo, trisazo, ftalocijanini i druge.

Hemosenzori - optički hemosenzori koji koriste NIR boje kao što su indoanilin, feniliminohinolin, cijanin i nitrozo, privlače posebnu pažnju istraživača. Najčešće se koriste ftalocijaninske boje zbog stabilnosti i proširene konjugacije π -elektronskog sistema, naročito ako se uvede neka elektron-donorska grupa [42,43].

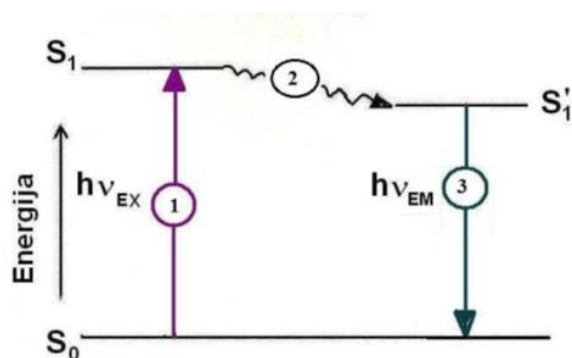
Disperzne boje se koriste i kao inkdžet grafičke boje i kao žute boje u štampačima sa direktnim zagrijavanjem. Takođe, disperzne boje se upotrebljavaju kao gel mastila za štampanje, koja su na visokim temperaturama u tečnom stanju a na sobnoj temperaturi u čvrstom stanju. Time je moguće štampanje na velikom broju podloga i to bez curenja [44]. Neke od ovih boja na bazi piridona su komercijalno dostupne (slika 2.3): *C.I. Disperse Yellow 211*, *C.I. Disperse Yellow 241*, *C.I. Disperse Yellow 114* i *C.I. Disperse Yellow 126*.



Slika 2.3. *Primjeri komercijalno dostupnih disperznih azo boja*

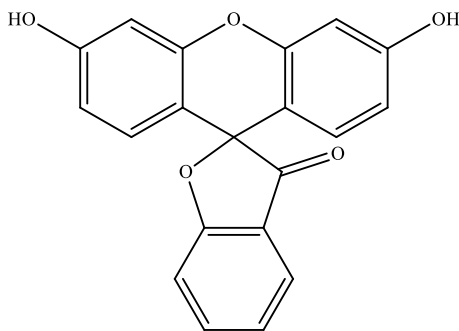
2.3.5. Fluorescentne boje

Fluorescencija podrazumjeva apsorpciju ultraljubičaste ili vidljive svjetlosti i emisiju svjetlosti na višim talasnim dužinama (slika 2.4). Najranije zapažanje fluorescencije se najčešće pripisuje španskom botaničaru i ljekaru Monardesu [45] koji je 1565. godine prijavio emisiju plave svjetlosti od drveta (*Lignum nephriticum*). Pojam fluorescencije je prvi upotrebio Stoks (*Sir George Gabriel Stokes*) sredinom 19. vijeka da opiše emisiju vidljive svjetlosti iz mineralnog fluorita (CaF_2) kada se zrači „nevidljivim“ UV svjetlom. On je ustanovio da je svjetlost koju emituje fluorescentni materijal na višim talasnim dužinama od apsorbovane svjetlosti, čime je i uveden pojam Stoksovog pomjeraja (razlika između emitovane i apsorbovane talasne dužine) [46].

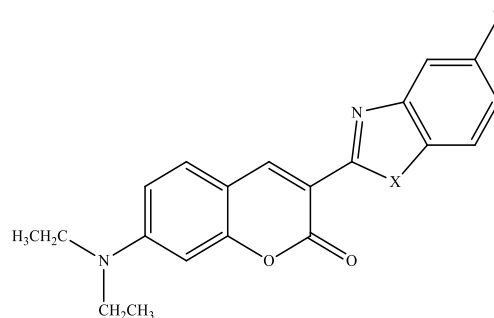


Slika 2.4. Šematski prikaz nastajanja fluorescencije

Postoji nekoliko ranih izvještaja o neobičnom fluorescentnom sjaju određene boje primjenjene na prirodnom tekstilnom vlaknu, naročito svili [47,48]. Zelenkasto-žuti fluorescein (slika 2.5a)) i njegovi crvenkasti halogeni derivati se pojavljuju u ranoj literaturi. Njihova praktična primjena je ograničena zbog slabe postojanosti. Strukturno slični, plavičasto crveni rodamani, su pokazali bolja svojstva. Rodamini se smatraju najvažnijom klasom fluorescentnih boja zbog široke primjene. Na slici 2.5b) je prikazana struktura fluorescentnih boja na bazi kumarina.



Slika 2.5a. Struktura fluoresceina



- 1: X=NH, Y=H
- 2: X=O, Y=H
- 3: X=S, Y=H
- 4: X=O, Y=Cl

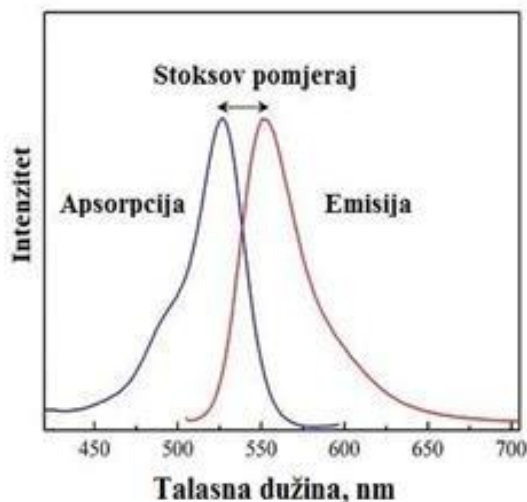
Slika 2.5b. Struktura fluorescentnih boja na bazi kumarina

Najpogodniji nosioci fluorescencije su molekuli ili djelovi molekula (fluorofore) koji posjeduju veliki: kvantni prinos, molarni apsorpcioni koeficijent, Stoksov pomjeraj i energiju emisije. To su uglavnom aromatični ugljovodonici bez supstituenata (benzen, antracen), planarni molekuli sa zatvorenim prstenovima (rodamin B, fluorescein), kao i molekuli koji sadrže šestociklične ili tetraciklične prstenove smještene između benzenovih prstenova (piron, oksazin, tiazin). Od bioloških supstanci sposobnost da fluoresciraju imaju: B2 vitamin, hlorofil, neke bilirubinske soli, pojedini alkaloidi i slično [49,50].

Poznato je da fluorescentne boje, koje apsorbuju i emituju svjetlost, imaju izuzetno krut i proširen π -sistem elektrona [51]. Fluorescentne boje imaju različite primjene: za obilježavanje biomolekula, za čvrste laserske sisteme bojenja, optička vlakna i bojenje polimera [52,53].

Supstituenti mogu značajno da utiču na fluorescenciju [54, 55]. Prisustvo atoma broma, hlora, nitro i azo grupe može umanjiti fluorescentna svojstva molekula [56]. Azobenzeni se generalno svrstavaju u nefluorescentne boje za razliku od rodamina i fluoresceina koji predstavljaju visoko fluorescentne molekule. Međutim, neki derivati kao što su 2-borilazobenzeni su fluorescentni [57,58]. Fluorescentne azo boje su rjetke, i postoji mali broj radova o fluorescentnom ponašanju boja sa azo grupom u molekulu [59-61]. Fluorescentno ponašanje je zapaženo i kod nekih arilazo piridonskih boja, npr. kod boja na bazi 3-cijano-6-hidroksi-1-(2-hidroksietil)-4-metil-2-piridona [62].

Kod karakterizacije organskih molekula određivanjem maksimuma u apsorpcionim spektrima može se na jednostavan način odrediti talasna dužina pobuđivanja radi dobijanja efikasne emisije svjetlosti. Emisioni spektar je pomjeren ka većim talasim dužinama u odnosu na apsorpcioni spektar (Stoksov pomjeraj), zbog doprinosa vibracione relaksacije ukupnoj energiji koja se oslobađa tokom relaksacije. Oni uglavnom izgledaju kao predmet i lik u ogledalu, što se vidi na slici 2.6.



Slika 2.6. Stoksov pomjeraj

2.3.6. Filmovi na bazi polimera i azo boja u dozimetriji

Ozračivanje materijala izaziva različite promjene u strukturi materijala. Te promjene mogu biti fizičke (zagrijavanje ozračenog materijala), hemijske (promjena boje), a kod živih organizama i biološke [63,64].

Radijaciona hemija se bavi ispitivanjem hemijskih efekata izazvanih apsorpcijom jonizujućeg zračenja. Pod jonizujućim zračenjem podrazumjeva se radioaktivno zračenje (α , β i γ), naelektrisane čestice velikih energija (elektroni, protoni), kao i rendgensko zračenje (X-zraci).

Neki od najčešće korišćenih izvora jonizujućeg zračenja visokih energija su:

- kobalt - 60 (^{60}Co), izvor gama zračenja energije od 1,17 do 1,33 MeV,
- cezijum - 137 (^{137}Cs), izvor gama zračenja energije od 0,66 MeV,
- akceleratori elektrona energije od 0,1 do 10 MeV,
- zračenje iz akceleratora energije 0,1 do 10 MeV.

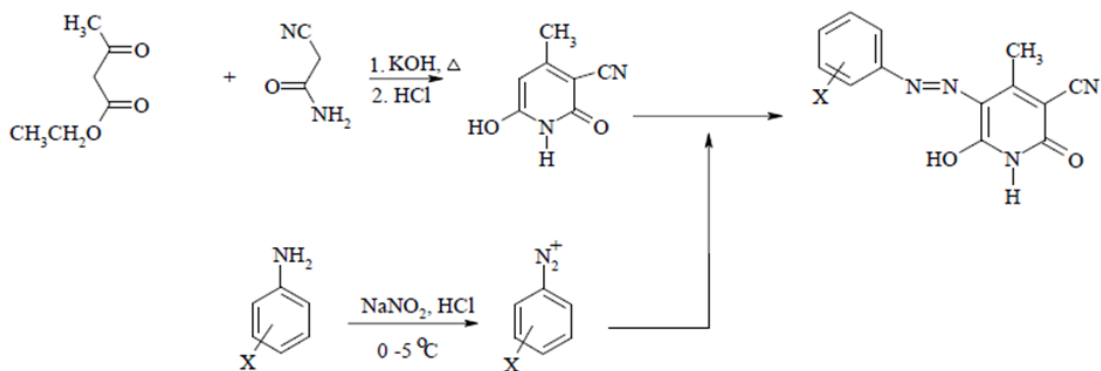
Apsorbovana doza zračenja je mjera apsorbovane energije zračenja po jedinici mase. Osnovna jedinica je Grej (Gy), ($1\text{ Gy}=1\text{ J/kg}$). S obzirom da je apsorbovana doza direktna mjera transfera energije na ozračeni materijal, ona zavisi kako od sastava materijala, tako i od vrste zračenja. Veličina promjene u materijalu pod dejstvom jonizujućeg zračenja zavisi i od vremena za koje je određena doza apsorbovana. Mjera uticaja vremena apsorbovanja neke doze je veličina koja se naziva jačina apsorbovane doze (brzina doze) i definiše se kao apsorbovana doza u jedinici vremena. Njena osnovna SI jedinica je Gy/s, mada se mnogo češće koristi Gy/h ($1\text{ Gy/s}=1\text{ W/kg}$) [65,66]. Radijacioni procesi se koriste za zračenje hrane, sterilizaciju hirurške opreme, umrežavanje polimera [67-69].

Dozimetrija ima važnu ulogu u kontroli kvaliteta procesa zračenja. Većina materijala, koji se koriste kao indikatori, zahtjeva upotrebu uređaja kao što su UV/Vis spektrofotometar, ESR, NMR, IR kako bi se vidjela promjena do koje je došlo tokom izlaganja izvoru zračenja. Stoga je poželjno imati dozimetre koji mogu biti direktno očitani bez primjene pomoćnih uređaja, npr. jednostavnim uočavanjem promjene boje. Polimerni obojeni filmovi se najčešće koriste kao indikatori, dozimetri i za praćenje apsorbovane doze gama zraka. Polimerni filmovi su lagani i prenosivi detektori koji se lako mogu postaviti na bilo koju lokaciju [70-73].

Da bi se procijenila ukupna primljena doza neophodno je kalibrisati sistem koristeći spektrofotometar, stoga je korisno imati polimerne dozimetre koji će ukazati na promjenu boje vizuelno, što može biti u korelaciji sa količinom apsorbovane doze.

2.4. Sinteza arilazo piridonskih boja

Arilazo piridonske boje se dobijaju reakcijom kuplovanja piridona i diazonijumovih soli koje su prethodno pripremljene reakcijom diazotovanja anilina. Na primjeru sinteze 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona prikazan je postupak koji se najčešće koristi za dobijanje monoazo piridonskih boja (slika 2.7).



Slika 2.7. Šema sinteze azo piridonskih boja

Reakcijom etil-acetoacetata i cijanoacetamida dobija se 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon. Dobijeni piridon se kupluje sa diazonijumovom soli, koja se dobija djelovanjem azotaste kiseline na supstituisane aniline ili na druga heterociklična jedinjenja (reakcija diazotovanja). Kuplovanjem piridona i diazonijumove soli nastaje odgovarajuća azo boja [74].

Kako je kuplovanje reakcija elektrofilne aromatične supstitucije komponente za kuplovanje moraju imati aktivan atom vodonika vezan za atom ugljenika koji može učestvovati u reakcijama supstitucije. Promjenom strukture piridona koji se kupluje mogu se dobiti različite boje, od žute i narandžaste preko crvene, do plave i ljubičaste. U sintezi piridonskih azo boja, kao komponente za kuplovanje koriste se različiti derivati 2-piridona. Pored anilina mogu se primjenjivati različiti amini kao što su derivati tiofena, sulfonamida, kumarina, pirazola, izoksazola za dobijanje arilazo piridonskih boja [75].

Karci (*Karci*) i saradnici [16] su sintetisali disperzne disazo boje diazotovanjem 5-amino-4-arilazo-3-metil-1H-pirazola i kuplovanjem sa 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridonom, a zatim ispitali njihovu antimikrobnu aktivnost. Dobijeni rezultati su pokazali da ove boje posjeduju antimikrobno dejstvo.

Božić je sa grupom istraživača [76] sintetisao deset novih 5-arilazo-6-hidroksi-4-(4-nitrofenil)-3-cijano-2-piridona klasičnom reakcijom kuplovanja i detaljno prikazao analizu strukture i solvatohromnih svojstava dobijenih boja.

Alimari (*Alimari*) je sa saradnicima [77] sintetisao jedanaest novih 5-arilazo-6-hidroksi-4-(4-metoksifenil)-3-cijano-2-piridona, sa različitim elektron-donorskim i elektron-akceptorskim grupama na fenilnoj komponenti i detaljno analizirao solvatohromna svojstva sintetisanih boja u rastvaračima različite polarnosti. Dobijeni rezultati pokazuju da je uticaj rastvarača na apsorpcione spektre veoma kompleksan i da zavisi od prirode supstituenata na arilazo komponenti.

Mijin je sa saradnicima sintetisao nove boje diazotovanjem 4-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)anilina i kuplovanjem dobijenih diazonijumovih soli sa supstituisanim 3-cijano-2-piridonima i ispitalo njihovu biološku aktivnost [78].

Nove arilazo piridonske boje su sintetisali Ajaj i saradnici kuplovanjem 3 ili 4 supstituisanih benzodiazonijumovih soli sa tautomernom smešom 6(2)-hidroksi-4-metil-2(6)-okso-1-fenil-1,2(1,6)-dihidropiridin-3-karbonitrila [79] i pomoću kvantno-mehaničkog modela odredili položaj tautomerne ravnoteže. Lađarević je sa grupom istraživača uradila sintezu i karakterizaciju nove serije boja 5-(4-supstituisanih fenilazo)-1-karboksimetil-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona [80].

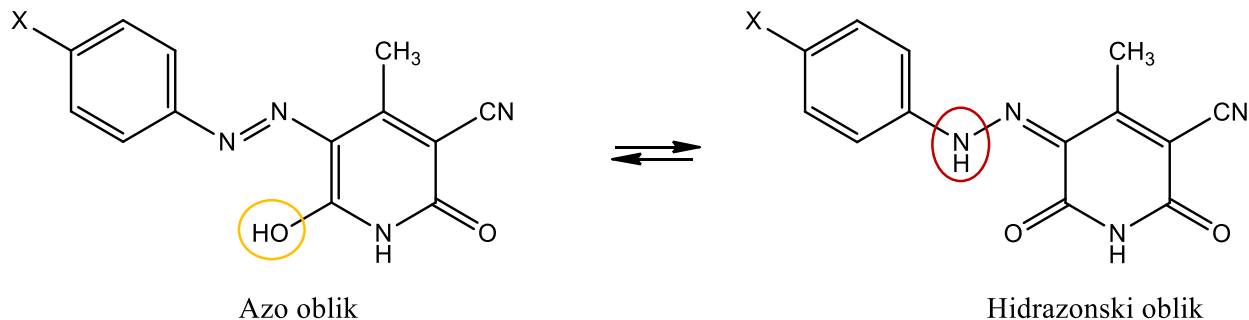
Pregledom literature može se zaključiti da se arilazo piridonske boje uglavnom sintetišu gore opisanom reakcijom diazotovanja i kuplovanja koja je korišćena i za sintezu boja u ovoj disertaciji.

2.5. Tautomerija kod arilazo piridonskih boja

Prema Mihailoviću [74]: „Tautomerija podrazumjeva postojanje dva ili više različitih strukturnih izomera, koji se nalaze u ravnoteži i koji se međusobno 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, naziva se tautomerija. U većini slučajeva mobilni atom je vodonik, pa se u tom slučaju tautomerija definiše kao intramolekulska prototropija ili prototropna tautomerija”. Ispitivanjem strukture i ponašanja arilazo piridonskih boja primjećeno je da se pored keto-enolne tautomerije kod njih javlja i azo-hidrazon tautomerija [75].

2.5.1. Azo-hidrazon tautomerija kod arilazo piridonskih boja

Azo-hidrazon tautomerija se pojavljuje kod azo boja koje sadrže labilni proton hidroksilne grupe u piridonskom prstenu ili azo komponenti (slika 2.8).



Slika 2.8. Ravnoteža azo i hidrazon tautomernih oblika

Važnost proučavanja azo-hidrazon tautomerije kod azo piridonskih boja se ogleda u tome što obojenost, kao i mnoge druge karakteristike zavise od toga koji tautomer preovlađuje. Veliki broj azo piridonskih boja pokazuje različito obojenje pri različitim koncentracijama vodonikovih jona. Azo-hidrazon tautomerija je veoma važan fenomen i tipična je za arilazo piridonske boje. Položaj tautomerne ravnoteže određuje svojstva boja. Fizička, optička svojstva (postojanost na svjetlost), toksikološka svojstva boja, njihova obojenost i tinktorijalna moć zavise od azo-hidrazon tautomerije. Sa stanovišta tržišta azo-hidrazon tautomerija je veoma važna. Cjenu komercijalne boje najviše određuje upravo tinktorijalna moć pa je poželjno da se sve boje nalaze u tinktorijalno najjačem tautomernom obliku. Hidrazonski oblik je obično komercijalno značajniji. Primjećeno je da što je veći udio hidrazonskog oblika to je boja postojanija [81]. Prisustvo intramolekulske vodonične veze kod azo boja u slučaju hidrazonskog tautomera daje bolja tehnička svojstva bojama. Azo-hidrazon tautomerija dovodi do smanjenja elektronske gustine na azo grupi čime se smanjuje osjetljivost boje na fotohemijske reakcije koje nisu poželjne kod azo boja. Pored toga, vezivanje vodonika smanjuje kiselost hidroksilne grupe čime se povećava otpornost boje na prisustvo baze [82]. Takođe, u poređenju sa azo-oblikom, hidrazonski oblik apsorbuje svjetlost na

višim talasnim dužinama i ima veći molarni ekstinkcioni koeficijent (tinktorijalnu moć). Iz ovoga proističe da je istraživanje azo-hidrazon tautomerije, kao i faktora koji na nju utiču, od teoretskog i industrijskog značaja.

Elektronski uticaj i priroda supstituenta značajno utiče na položaj ravnoteže azo-hidrazon tautomerije. Azo grupa ($-N=N-$) je elektron-akceptorska grupa pa je azo oblik stabilizovan u prisustvu elektron-donorskih grupa, dok je $-NH-$ grupa hidrazonskog oblika elektron-donorska pa je hidrazonski oblik stabilizovan prisustvom elektron-akceptorskih grupa. Elektron-akceptorske grupe u diazo komponenti pomjeraju apsorpcione maksimume ka nižim talasnim dužinama u hidrazonskom obliku, dok u azo obliku pomjeraju ka višim talasnim dužinama, dok elektron-donorski supstituenti djeluju suprotno [83].

Promjena boje pri različitim pH vrijednostima kod piridonskih azo boja je posledica prisustva kiselog protona u molekulu. U kiseloj i neutralnoj sredini arilazo piridonske boje se uglavnom pojavljuju u hidrazonskom obliku, a u baznoj sredini se usled deprotonovanja molekula boje, dobija anjon, koji se može predstaviti kao rezonancioni hibrid azo i hidrazo rezonancione strukture. Vrijednost pH pri kojoj dolazi do promjene boje zavisi od kiselosti same arilazo piridonske boje. Na osnovu UV/Vis spektara, može se vidjeti ravnoteža između hidrazonskog i anjonskog oblika azo piridonskih boja u različitim rastvaračima, kao i pri različitim vrijednostima pH sredine [83].

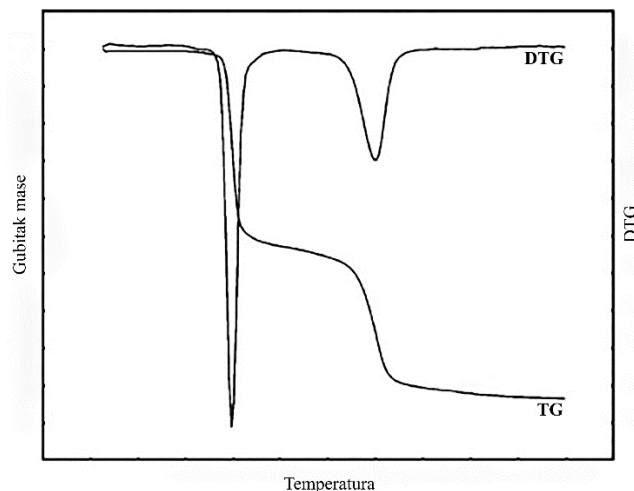
2.6. Termička analiza

Termička analiza obuhvata grupu tehnika kod kojih se temperatura uzorka programirano mjenja pri čemu se prate svojstva uzorka u zavisnosti od vremena ili temperature. Svojstva uzorka koja se mogu pratiti su: temperatura, masa, toplotni fluks. Generalno, termička analiza se izvodi tako što se supstanca koja se ispituje smjesti u atmosferu kontrolisanog sastava i zagrijava ili hladi po unaprijed zadatom programu. Promjene koje se tada pojavljuju u materijalu pretvaraju se u električni signal. Ovaj signal se pomoću računara pojačava i obrađuje, a zatim se predstavlja u funkciji vremena ili temperature [84,85].

Ekperimentalne tehnike termičke analize koje se najčešće koriste su: termogravimetrija (TG), diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC). Da bi se dobili relevantni rezultati moraju se uzeti u obzir faktori kao što su brzina zagrijavanja, atmosfera u peći, oblik i sastav posude u kojoj se nalazi uzorak, osjetljivost detektora, priroda, masa, usitnjenost i pakovanje uzorka.

2.6.1. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrija (TG) je tehnika kojom se određuje promjena mase uzorka u funkciji temperature ili vremena, u kontrolisanoj atmosferi. Najčešće se primjenjuje program u kojem se temperatura linearno mjenja sa vremenom ($\beta = \frac{dT}{dt} = const.$, pri čemu je β brzina zagrijavanja) ili pri izotermalnim uslovima ($T = const.$) [84]. Podaci očitani sa TG krive mogu se upotrebiti za određivanje termičke stabilnosti uzorka, mehanizma razgradnje neorganskih i organskih jedinjenja, izučavanje kinetike, oksidacione i redukcione stabilnosti. Da bi se preciznije odredio gubitak mase koristi se diferencijalna termogravimetrijska analiza (DTG). DTG krive predstavljaju prvi izvod promjene mase u zavisnosti od temperature ili vremena i zbog veće osjetljivosti na promjene mase uzorka omogućavaju da se bolje uoče i razumiju pojedini procesi [86]. Karakterističan izgled uporednih TG i DTG krivih dat je na slici 2.9.



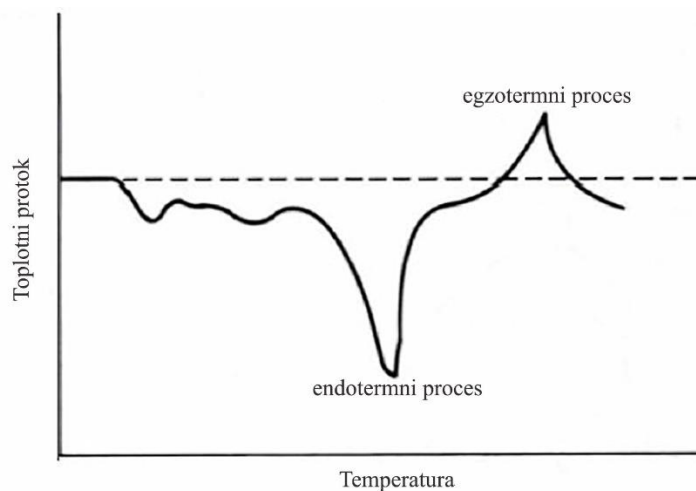
Slika 2.9. Uporedno TG i DTG kriva

2.6.2. Diferencijalna termička analiza

Diferencijalna termička analiza (DTA) je tehnika kod koje se prati razlika u temperaturi između uzorka i referentnog materijala, dok im se dovodi ista količina energije. Razlika između temperature uzorka i referentnog materijala ($\Delta T = T_{\text{uzorka}} - T_{\text{ref}}$) predstavlja izlazni signal.

DTA signal daje negativne ΔT vrijednosti za endotermne procese (npr. dehidracija, redukcija, disocijacija) (slika 2.10), a pozitivne ΔT vrijednosti za egzotermne procese (kristalizacija, oksidacija) (slika 2.10) [84].

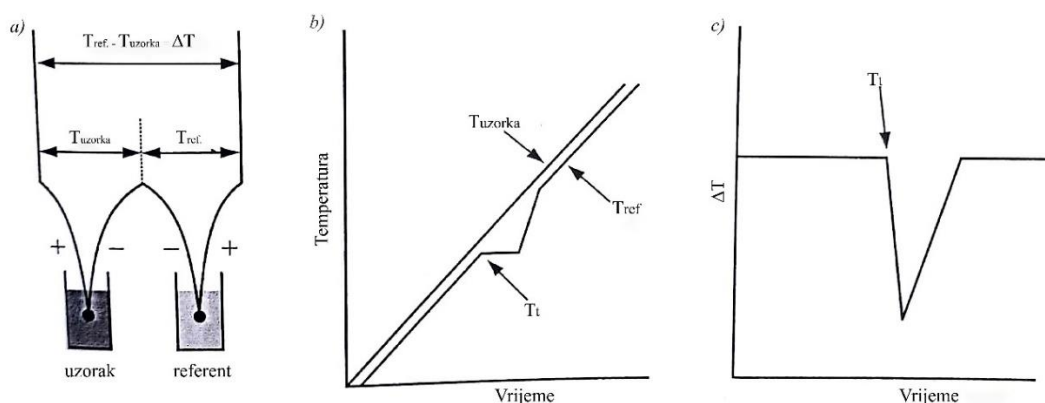
DTA metodom se mogu pratiti fazni prelazi, entalpija prelaza i toplotni kapacitet. Prednosti DTA metode su velika osjetljivost instrumenata i mogućnost rada na visokim temperaturama.



Slika 2.10. DTA kriva

Princip rada DTA se može objasniti pomoću primjera na slici 2.11. U dvije posude unutar peći nalaze se uzorak koji se ispituje i referentni termički inertni uzorak, a u neposrednom kontaktu sa njima su dva termoelementa. Termoelementi su spojeni tako da omogućavaju mjerenje razlike u temperaturi između uzorka i referentnog uzorka prilikom zagrijavanja konstantnom brzinom.

Razlike u temperaturi se javljaju kao posledica entalpijskih efekata (endotermnih i egzotermnih) usled raznih faznih transformacija i reakcija koje se odvijaju pri porastu temperature u uzorku, a do kojih ne dolazi u referentnom uzorku. Kod materijala sa neuređenom strukturom prvo dolazi do endoternog efekta omekšavanja, zatim do kristalizacije postojećih strukturnih elemenata praćenih oslobađanjem toplote, i na kraju do topljenja i dekompozicije materijala. Na slici 2.11b) se može vidjeti porast temperature u referentnom uzorku, kod kog nema odstupanja od prave linije i u ispitivanom uzorku gdje u toku topljenja temperatura stagnira, a nakon završetka tog procesa se ponovo vraća na početnu pravolinijsku zavisnost. Na slici 2.11c) je prikazana razlika temperatura ΔT u toku topljenja uzorka, a površina A ispod endoternog maksimuma odgovara entalpiji topljenja $\Delta H = KA = K \int \Delta T dt$. Konstanta K uračunava više faktora uključujući i termička svojstva uzorka [87].

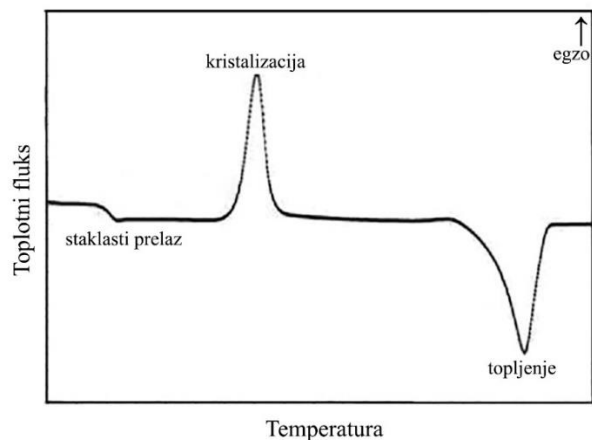


Slika 2.11. Princip rada DTA uređaja

2.6.3. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je tehnika koja prati razliku toplotnog fluksa između uzorka i referentne supstance, odnosno energije koja je potrebna da temperatura uzorka i referentnog uzorka bude ista, tokom zagrijavanja ili hlađenja uzorka, kontrolisanom brzinom. Temperaturna razlika između uzorka i referentnog uzorka nastaje kada se u uzorku javi proces izazvan promjenom entalpije [88]. DSC signal koji se dobija označava protok toplote u funkciji temperature ili vremena. Egzotermni i endotermni procesi se uočavaju kao pikovi na odgovarajućoj strani u odnosu na baznu liniju [85]. Izgled DSC krive prikazan je na slici 2.12. Endotermni procesi koji se analiziraju DSC tehnikom su: topljenje, sublimacija i desolvacija, a egzotermni procesi su: kristalizacija i dekompozicija, dok se staklasti prelaz vidi kao promjena nagiba DSC krive.

DSC i DTA tehnike imaju sličnu primjenu. Razlika između DTA i DSC tehnike u odnosu na TG tehniku je što DTA i DSC ne prate samo promjene kod kojih dolazi do gubitka mase, već i promjene termodinamičkih parametara procesa [89,90].



Slika 2.12. DSC kriva

2.7. Hemijska kinetika reakcija u čvrstom stanju

Hemijska kinetika je oblast fizičke hemije čiji je cilj mjerenje i određivanje parametara brzine nekog procesa. Određivanje brzine reakcije u funkciji od promjenljivih (temperatura, koncentracija, pritisak) korisno je za predviđanje brzine reakcije pri određenim uslovima, bez obzira da li je brzina mjerena na tim uslovima ili nije. Osim toga hemijska kinetika pruža mogućnost za istraživanje reakcionih mehanizama [90].

Brzina ispitivanog procesa u čvrstom stanju se može opisati kinetičkom jednačinom (1) koju čine dvije funkcije, $k(T)$ i $f(\alpha)$:

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

gdje je $k(T)$ konstanta brzine reakcije koja zavisi od temperature, α stepen konverzije, $f(\alpha)$ funkcija stepena konverzije čiji oblik zavisi od mehanizma reakcije i t je vrijeme.

Jednačina je izvedena za izotermske uslove, ali se uspješno primjenjuje i kod neizotermских metoda ako se za reakciju koja se odvija u neizotermским uslovima pretpostavi da se u nekom beskonačno malom vremenskom periodu odigrava izotermски. Zavisnost k od T je data poznatom Arenijusovom jednačinom (2):

$$k = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

gdje je A predeksponencijalni faktor, E_a energija aktivacije procesa (J/mol), R univerzalna gasna konstanta ($R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$).

Kada uvrstimo jednačinu (2) u jednačinu (1) dobijamo

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

Za neizotermска mjerenja pri konstantnoj brzini zagrijavanja, $\beta = \frac{dT}{dt}$, dobija se

$$\beta = \frac{dT}{dt} = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (4) \quad \text{odnosno} \quad \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} dT \quad (5)$$

Integracijom jednačine (5) dobija se

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{E_a}{RT}} dT \quad (6)$$

gdje veličine E_a , A , $f(\alpha)$ čine kinetički triplet koji opisuje vremenski tok fizičke ili hemijske promjene.

2.7.1. Metode zasnovane na promjeni brzine zagrijavanja

Ove metode se zasnivaju na funkcionalnoj povezanosti brzine zagrijavanja (β) i temperature maksimuma pika (T_{maks}), tj. visine pika DTG, DSC i DTA krivih. Dvije najpoznatije i najjednostavnije metode su:

- ✓ Kisindžerova (*Kissinger*) metoda i
- ✓ Ozavina (*Ozawa*) metoda

2.7.1.1. Kisindžerova metoda

Kisindžerova metoda [91] se zasniva na funkcionalnoj zavisnosti brzine zagrijavanja (β) i pomjeranja temperaturnog maksimuma DSC ili DTG pika (T_{maks}). Ova metoda se može primjeniti na reakciju bilo kog reda



Uz pretpostavku da je ekstremna tačka DSC, odnosno DTG pika (T_{maks}) proporcionalna maksimalnoj brzini reakcije (v_{maks}), odnosno

$$\frac{d\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{dT} = 0, \quad \text{za } T = T_{maks} \quad (7)$$

Polazeći od pretpostavke da se većina reakcija može opisati konverzionom funkcijom oblika:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (8)$$

gdje je n odgovarajuća konstanta, dobija se sledeća jednačina:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{E_a}{RT}} dT \quad (9)$$

Rješavanjem jednačine (9) Kisindžer je dobio izraz:

$$\frac{\beta}{T_{maks}^2} = \frac{AR}{E_a} \cdot e^{\frac{E_a}{RT_{maks}}} \quad (10)$$

Čijim se logaritmovanjem dobija:

$$\log\left(\frac{\beta}{T_{maks}^2}\right) = \log\frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{2,303 \cdot RT_{maks}} \quad (11)$$

Grafik zavisnosti $\log\frac{\beta}{T_{maks}^2} = f\left(\frac{1}{T_{maks}}\right)$ je prava linija iz čijeg nagiba se može odrediti energija aktivacije (E_a), a iz odsječka prave na y-osi dobija se vrijednost predeksponencijalnog faktora (A). Da bi se izračunali ovi parametri potrebno je snimiti nekoliko DSC ili DTG krivih pri različitim brzinama zagrijavanja i za svaku krivu očitati T_{maks} . β je brzina zagrijavanja, $f(\alpha)$ je funkcija konverzije, A - predeksponencijalni faktor, T - temperatura u Kelvinima.

$$A = \frac{\beta \cdot E_a}{R \cdot T_{maks}} \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (12)$$

Na osnovu vrijednosti E_a i A može da se odredi konstanta brzine reakcije:

$$k = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (13)$$

2.7.1.2. Ozavina metoda

Ozava [92] je jednačinu (9) rješio pomoću aproksimacije:

$$\int_{T_0}^T \frac{E_a}{RT} dT = \int_0^T e^{\frac{E_a}{RT}} dT \quad (14)$$

Aproksimacija se bazira na tome da je brzina reakcije mala pri niskim temperaturama. Za rješavanje aproksimacije Ozava je koristio funkciju $p(x)$ koja je dobijena integracijom temperaturski zavisne konstante brzine u intervalu od 0 do T i definisana je na sledeći način:

$$\int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = p(x) = \frac{e^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx \quad (15)$$

gdje je $x = \frac{E_a}{RT}$

Jednačina (15) nema analitičko rešenje, ali je moguće razviti je na više načina u redove koji predstavljaju dobru aproksimaciju, kao što je razvoj u Tejlorov red za $x > 10$ ili razvoj koji je predložio Dojl:

$$\text{Za } 20 < x < 60 \quad p(x) = e^{-2,315 - 0,4567 \cdot x} \quad (16)$$

Korišćenjem jednačine (16) rešenje temperaturskog integrala koji figuriše u jednačini (14) je:

$$\int_0^T e^{\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{E_a}{RT} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{E_a}{R} p(x) = \frac{E_a}{R} \cdot 10^{-2,315 - 0,4567 \cdot \frac{E_a}{RT}}$$

$$\log\beta = \log \frac{A E_a}{R} - 2.315 - 0.4567 \left(\frac{E_a}{RT_{maks}} \right) \quad (17)$$

Ozavina jednačina (17) daje linearnu zavisnost $\log\beta = f\left(\frac{1}{T_{maks}}\right)$ pa se energija aktivacije izračunava iz nagiba prave. Takođe je potrebno snimiti više krivih pri različitim brzinama zagrijavanja. I Kisindžerova i Ozavina metoda važe pod uslovom da stepen transformacije na T_{maks} bude konstantan u odnosu na stepen napredovanja reakcije i da se mjenja sa promjenom brzine zagrijavanja.

2.7.2. Izokonverzione metode

U novije vrijeme se koristi i niz izokonverzionih metoda baziranih na određivanju efektivne energije aktivacije kao funkcije napredovanja reakcije (stepena konverzije). U ovoj disertaciji su korišćene: FWO (*Flynn-Wall-Ozawa*) metod i KAS (*Kissinger-Akahira-Sunose*) metod.

2.7.2.1. FWO metod

Izokonverzioni integralni metod FWO [93] se zasniva na jednačini:

$$\log\beta = \log \frac{A \cdot E_a}{R \cdot f(\alpha)} - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (18)$$

Za $\alpha = const$ zavisnost $\ln(\beta) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ bi trebala da bude prava iz čijeg nagiba određujemo energiju aktivacije.

2.7.2.2. KAS metod

KAS metod [94] je zasnovan na izrazu:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln \frac{A \cdot R}{E_a \cdot f(\alpha)} - \frac{E_a}{RT} \quad (19)$$

za $\alpha = const$ zavisnost $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ bi trebala da bude prava iz čijeg nagiba određujemo energiju aktivacije.

2.8. UV/Vis i fluorescentna spektroskopija

UV/Vis spektroskopija je metoda koja se zasniva na mjerenju intenziteta elektromagnetnog zračenja propuštenog kroz uzorak. Ova metoda se koristi za kvantitativno i kvalitativno određivanje prelaznih metala i organskih komponenti u rastvoru. Organske komponente apsorbiraju svjetlost u vidljivom i UV djelu spektra.

Koncentracija analiziranog uzorka određuje se preko Lamber-Berovog zakona [95]:

$$A = -\log(I/I_0) = \varepsilon \cdot c \cdot L \quad (20)$$

A - apsorbancija

I_0 - intenzitet upadnog svjetla

I - intenzitet propuštenog svjetla

ε - konstanta (molarna apsorptivnost)

c - tražena koncentracija

L - dužina puta (debljina kivete u kojoj se snima uzorak).

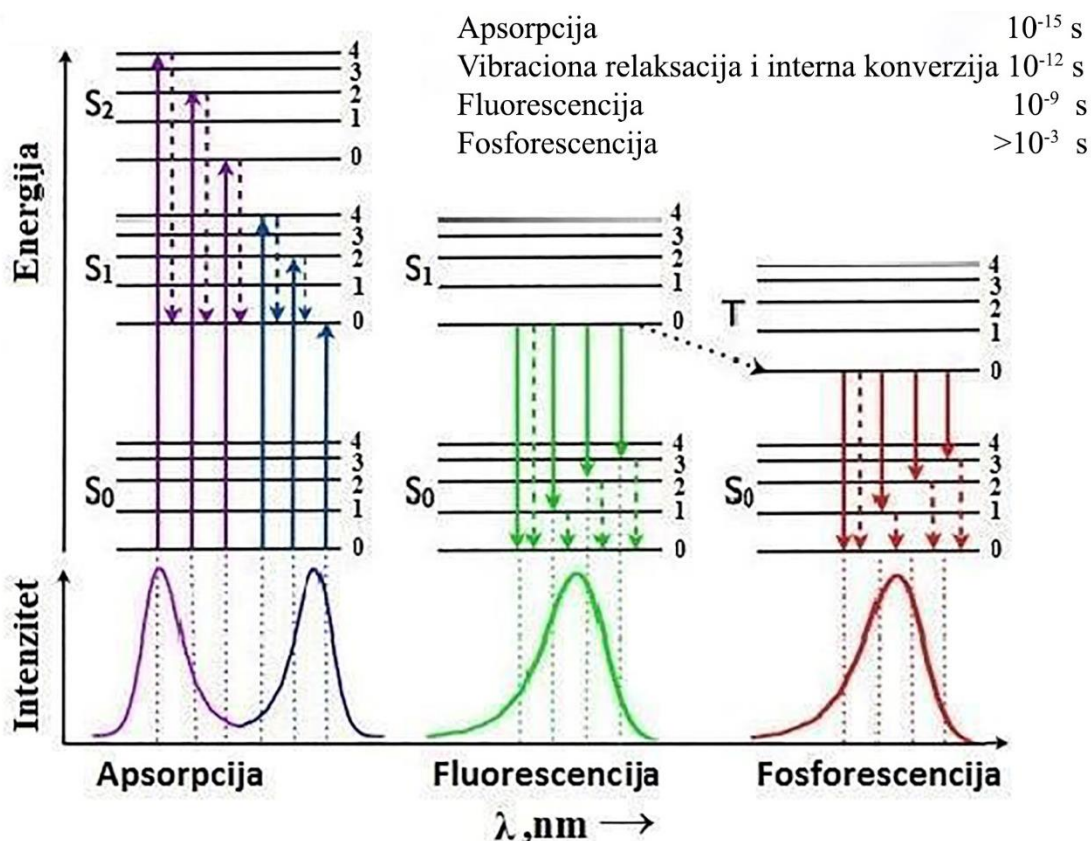
Dovođenjem energije atomu jedan ili više elektrona u atomu može preći u energetski više, dozvoljeno, pobuđeno stanje. Potrebna energija se može dobiti sudarom sa brzom česticom, povećanjem temperature ili od elektromagnetnog zračenja. Prelazi koji dovode do apsorpcije u UV/Vis djelu elektromagnetnog spektra (210-900 nm) su prelazi između elektronskih energetskih nivoa. Najvjerojatiji prelaz je iz najviše popunjene molekulske orbitale (HOMO) do najniže nepopunjene molekulske orbitale (LUMO).

Ukoliko se energija povećava dejstvom elektromagnetnog zračenja, za svaki dozvoljeni prelazak elektrona u slobodnu orbitalu elektron mora da primi foton odgovarajuće energije. U stanju više energije, pobuđenom stanju, elektron ostaje kratkotrajno, oko 10^{-8} sekunde, a zatim se vraća u stanje niže energije, emitujući dio ranije apsorbovane energije.

Apsorbovana svjetlost može se emitovati kao toplota u tzv. neradijacionim prelazima, kada ekscitovani molekuli gube višak energije prilikom sudara sa molekulima okoline. Drugi način oslobađanja energije su radijacioni prelazi tokom kojih se apsorbovana energija emituje najčešće u obliku svjetlosti većih talasnih dužina, odnosno manjih energija u odnosu na apsorbovanu svjetlost. Ova pojava se naziva fotoluminiscencija.

Na slici 2.13 je prikazan Jablonski dijagram kojim se slikovito mogu predstaviti karakteristični mehanizmi za emitovanje vidljive svjetlosti. Horizontalnim linijama su označeni različiti vibracioni nivoi osnovnog elektronskog stanja (S_0), kao i vibracioni nivoi ekscitovanog singletnog elektronskog stanja (S_1 i S_2). T je oznaka za tripletno stanje. Apsorpcijom svjetlosti molekul iz osnovnog elektronskog stanja S_0 prelazi u različite vibracione nivoe pobuđenog elektronskog stanja S_1 ili S_2 . Ukoliko prilikom prelaska elektrona u više energetsko stanje elektron zadržava orijentaciju spina, nastaje fluorescencija. Ukoliko dolazi do obrtanja spina elektron prelazi u tripletno stanje i nastaje fosforescencija.

Zavisno od vrste radijacionog procesa vrijednosti srednjeg vremena života pobuđenih stanja se razlikuju, pa se često u literaturi fotoluminiscencija djeli na fluorescenciju kao kraći proces i fosforescenciju kao duži proces. Fotoluminiscencija koja nije trajala duže od ozračivanja supstance bi prema tome bila fluorescencija, a ona koja traje i nakon prestanka ozračivanja se naziva fosforescencija [96].



Slika 2.13. Jablonski dijagram

Fluorescentna spektroskopija je kvantitativna i kvalitativna metoda kojim se određuju organske i neorganske supstance. Ovom metodom se mogu detektovati veoma niske koncentracije supstance (10^{-12} mol/dm³), tako da se fluorescentna spektroskopija često koristi za analizu farmaceutskih, medicinskih i biokemijskih uzoraka [96].

Kvantitativna analiza se bazira na linearnoj zavisnosti fluorescencije ispitivane supstance od koncentracije:

$$I_f = Q \cdot I_0 \cdot [1 - 10^{-a \cdot b \cdot c}] \quad (21)$$

gdje je:

I_f - intenzitet fluorescencije

Q - kvantni prinos fluorescencije

I_0 - intenzitet upadne svjetlosti

a - molarni apsorpcioni koeficijent koji je konstantan za datu supstancu i talasnu dužinu upadne svjetlosti

b - debljina sloja supstance

c - koncentracija.

2.9. Solvatohromizam

Solvatohromizam je pojam koji opisuje uticaj rastvarača na UV/Vis apsorpcione i fluorescentne spektre. Koristi se da opiše promjenu u položaju apsorpcionih i emisionih maksimuma (ν_{max}) nekog jedinjenja u različitim rastvaračima [97]. Solvatohromizam je predstavljen kao jednostavno i korisno sredstvo za posmatranje uticaja polarnosti sredine u kojoj se odvija reakcija, na brzinu i ravnotežu reakcije, kao i na fizičko-hemijska svojstva molekula. Apсорpcioni i fluorescentni spektri nam daju informacije o strukturi organskog jedinjenja. Kada zrak elektromagnetnog zračenja prolazi kroz neko jedinjenje, dolazi do djelimične apsorpcije što je uslovljeno frekvencijom zraka i strukturom jedinjenja. Elektromagnetno zračenje predstavlja energiju, pa molekul apsorpcijom elektromagnetnog zraka povećava količinu svoje energije što za posledicu ima povećanje vibracione i rotacione energije atoma ili prelazak elektrona u više energetske stanje. Apсорpcija je definisana Plankovim (*Planck*) zakonom:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (22)$$

gdje je ΔE - povećanje energije u Džulima, h - Plankova konstanta, $6,6 \cdot 10^{-34}$ J·s, ν - frekvencija u Hz.

Svaka apsorpciona traka ima karakterističan položaj, intenzitet i oblik i njen izgled je povezan sa strukturom posmatranih supstanci. Na izgled apsorpcionih traka utiče promjena polarnosti rastvarača u kome je rastvoreno ispitivano jedinjenje. Prilikom rastvaranja nekog organskog jedinjenja dolazi do promjena kako u samom jedinjenju tako i u rastvaraču. Između molekula rastvarača i rastvorene supstance dolazi do narušavanja postojećih molekulskih veza i do formiranja novih.

Intermolekulske interakcije rastvorena supstanca-rastvarač kao što su jon-dipol, dipol-dipol i vodonične veze utiču na promjenu energije između osnovnog i ekscitovanog stanja jedinjenja koje apsorbuje zračenje [98]. Apсорpcijom UV/Vis zračenja dolazi do pobuđivanja elektrona u vezama atoma u molekulu (σ -vezama, π -vezama i nevezujućim elektronima) i njihovog prelaska u orbitalu višeg energetskog sadržaja. To može biti σ -elektron, π -elektron ili n-elektron. Shodno tome, mogući su sledeći elektronski prelazi:

$n \rightarrow \pi^*$, kada elektron slobodnog elektronskog para prelazi u manje stabilnu antivezujuću 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 antivezujuću σ^* orbitalu.

Kod organskih molekula apsorpcija energije u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti se javlja zbog prisustva hromofora ili hromofornih grupa. To su atomi ili atomske grupe koje imaju delokalizovan sistem elektrona. Organska jedinjenja sa hromoforama se klasifikuju u tri grupe na osnovu njihove π -elektronske stukture, a to su: aromatična jedinjenja, polieni i polimetini. Vrijednost talasne dužine na kojoj se nalazi maksimum apsorpcije karakteristična je za svaku hromoforu, dok ostatak molekula može da utiče na položaj apsorpcionog maksimuma. Eksperimentalno je utvrđeno da organski molekuli kod kojih se dipolni momenti u osnovnom (μ_g) i pobuđenom stanju (μ_e) razlikuju stvaraju solvatohromni efekat.

Solvatohromni efekat može biti:

1. **Batohromni** („crveno“ pomjeranje) koji označava pomjeranje apsorpcionih maksimuma ka većim talasnim dužinama sa povećanjem polarnosti rastvarača. Naziva se i pozitivni solvatohromizam. Izazivaju ga elektron-donorski supstituenti kao što su: alkil, hidroksi, alkoksi i amino grupa.

2. **Hipsohromni** („plavo“ pomjeranje) koji označava pomjeranje apsorpcionih maksimuma ka manjim talasnim dužinama sa povećanjem polarnosti rastvarača. Obično se označava kao negativni solvatohromizam. Izazivaju ga elektron-akceptorski supstituenti kao što su: nitro, cijano, karboksilna grupa i atomi halogena (Cl, Br).

Hipsohromni efekat se pojavljuje kada je osnovno stanje molekula veći dipol od ekscitovanog stanja ($\mu_g > \mu_e$), a batohromni efekat kada je ekscitovano stanje veći dipol od osnovnog stanja ($\mu_g < \mu_e$). Sa porastom polarnosti rastvarača veća je stabilizacija dipolarne strukture bilo da je takva struktura u osnovnom ili ekscitovanom stanju. Uticaj rastvarača na spektre organskih jedinjenja se može iskoristiti za određivanje parametara rastvarača (ovi parametri izražavaju polarnost rastvarača) i za određivanje mehanizma reakcije odnosno definisanje prelaznog stanja i intermedijara u reakciji [99].

2.9.1. Višeparametarski pristup u procjeni efekata rastvarača

Uticaj rastvarača na reaktivnost organskih jedinjenja, kao i na njihove apsorpcione i fluorescentne spektre je veoma složen [100,101]. Kvalitativno sagledavanje uticaja rastvarača moguće je zahvaljujući svojstvu polarnosti rastvarača. Polarnost rastvarača se ne može izraziti jednim fizičko-hemijskim parametrom. S obzirom da uticaj rastvarača nije moguće kvantitativno izraziti preko fizičkih konstanti, neophodno je uvesti empirijske skale polarnosti rastvarača.

Empirijske skale polarnosti rastvarača su formirane na osnovu poznatih reakcija osjetljivih na rastvarače. Parametrima rastvarača moguće je odrediti tip i jačinu interakcija ukoliko se efekti rastvarača klasifikuju prema različitim mehanizmima interakcije između molekula rastvarača i rastvorene supstance.

Interakcije rastvarač-rastvorena supstanca podrazumjevaju specifične i nespecifične interakcije. Specifične interakcije su hemijske interakcije između hromofora i rastvarača i podrazumjevaju lokalizovane interakcije tipa donor-akceptor. To su kiselo-bazne interakcije koje uključuju vodonično vezivanje, proton-donorske interakcije (HBD) i proton-akceptorske (HBA), ili interakcije koje uključuju premještanje naelektrisanja kao i stvaranje kompleksa. Vezuju se za molekulsku strukturu jedinjenja. Ova vrsta interakcija može izazvati značajnu promjenu u elektronskom spektru molekula [102]. Nespecifične interakcije podrazumjevaju elektrostatičko dejstvo rastvarača (polarizabilnost/dipolarnost). Potiču od djelovanja rastvarača kao dielektričnog kontinuuma. To su sile elektrostatičke prirode i podrazumjevaju dipol-dipol, dipol-indukovani dipol i jon-dipol interakcije [103].

Kamlet i Taft su postavili četvoroparametarsku solvatohromnu jednačinu, koja predstavlja linearnu korelaciju energija solvatacije odnosno solvatohromnih efekata. Kamlet-Taftov pristup se koristi za uspješno razdvajanje specifičnih od nespecifičnih interakcija.

Kamlet -Taftova jednačina glasi:

$$A=A_0+s(\pi^*+d\delta) + a\alpha+ b\beta \quad (23)$$

gdje je:

A - veličina koja predstavlja fizičko-hemijsko svojstvo rastvorene supstance čija se zavisnost od rastvarača ispituje.

A_0 - ekstrapolisana vrijednost svojstva rastvorene supstance u cikloheksanu kao referentnom rastvaraču.

π^* - parametar koji predstavlja mjeru polarizabilnosti i polarnosti rastvarača. Funkcija je njegovog dipolnog momenta $\mu = -0,1 + 4,3 \pi^*$. Slabo utiče na kiselost i baznost rastvarača. Vrijednosti parametra π^* se kreću od 0,00 za cikloheksan do 1,00 za dimetil-sulfoksid.

$d\delta$ - parametar koji služi za korekciju polarizabilnosti. Ovaj parametar se koristi zbog zapažanja da su razlike u polarizabilnosti rastvarača značajno veće između tri grupe rastvarača, nego unutar jedne grupe. Opseg vrijednosti kreće se od 0,00 za nehlorovane alifatične rastvarače, 0,50 za polihlorosupstituisane alifatične rastvarače do 1,00 za arome.

α - parametar koji opisuje sposobnost rastvarača da bude donor protona (odnosno akceptor elektronskog para) u vodoničnoj vezi. Izražava kiselost rastvarača (HBD). Njegove vrijednosti se kreću od 0,00 za nepolarne aprotične rastvarače (heksan) do 1,00 za metanol.

β - parametar koji opisuje sposobnost rastvarača da primi proton (odnosno da preda elektronski par) u vodoničnoj vezi. Izražava baznost rastvarača (HBA). Njegove vrijednosti kreću se od 0,00 za nepolarne aprotične rastvarače (kao n-heksan) do 1,00 za triamid heksametilfosforne kiseline.

s , d , a , b - koeficijenti koji predstavljaju relativne osjetljivosti apsorpcionih frekvencija na koeficijente rastvarača. Zbog definisanja vrijednosti α , β , π^* skala (od 0,00 do 1,00), uzima se da količnici a/s , b/s ili a/b govore o kvantitativnoj mjeri relativnog doprinosa jednog određenog parametra u odnosu na drugi.

2.9.2. Uticaj supstituenata na UV/Vis apsorpcione i fluorescentne spektre

Elektronski uticaj supstituenata na tok i brzinu hemijske reakcije, kao i na položaj ravnoteže kod povratnih reakcija je značajan kada se određuje kvantitativni odnos strukture i reaktivnosti organskih molekula. Hamet (*Hammett*) je postavio jednačinu koja predstavlja linearnu zavisnost slobodnih energija (LFER), i kojom je moguće efikasno predvidjeti mehanizam raznih organskih reakcija. Hametova jednačina se koristi za izračunavanje konstanti brzine i ravnoteže hemijskih reakcija, kao i za proučavanje prirode prelaznih stanja. Hametovom jednačinom se mogu korelisati različiti fizički parametri, a najčešće su to spektroskopski podaci.

Hametova jednačina (24) glasi [104]:

$$v_{max} = v_0 + \rho\sigma_p^+ \quad (24)$$

gdje je ρ konstanta proporcionalnosti koje označava osjetljivost apsorpcionih i emisionih frekvencija na promjenu supstituenta, σ je konstanta supstituenta, v_{max} vrijednost koja zavisi od promjene supstituenta: apsorpciona ili emisiona frekvencija ili Stoksov pomjeraj, v_0 je odsječak (opisuje nesupstituisanog predstavnika serije boja). Velike vrijednosti reakcione konstante ρ znače da supstituenti imaju veliki uticaj na reakciju i da dolazi do velike promjene naelektrisanja na

centralnom atomu funkcionalne grupe. Povećanjem negativnog naelektrisanja na centralnom atomu, reakciona konstanta je veća od nule, a reakcija biva usporena elektron-donorskim supstuentima dok je elektron-akceptorski supstituenti ubrzavaju. Suprotno je u slučaju pozitivnog naelektrisanja na centralnom atomu tokom prelaznog stanja, i u tom slučaju je reakciona konstanta manja od nule a reakcija biva usporena elektron-akceptorskim supstuentima a ubrzana elektron-donorskim supstuentima.

Elektron-donorski supstituenti stabilizuju pobuđeno stanje jer dovode do proširene konjugacije π -sistema elektrona, čime dolazi do crvenog pomjeranja u apsorpcionim i fluorescentnim spektrima [73].

3. Eksperimentalni dio

3.1. Hemikalije

1. 4-Aminofenol, >97 %, Fluka
2. *p*-Anizidin, >98 %, Fluka
3. *p*-Toluidin, >99 %, Fluka
4. Anilin, >98 %, Fluka
5. 4-Hloranilin, >97 %, Fluka
6. 4-Bromanilin, >95 %, Fluka
7. 4-Aminobenzoeva kiselina, 99%, Fluka
8. 4-Aminobenzonitril, 98 %, Sigma Aldrich
9. *p*-Nitroanilin, Fluka tehnička
10. 2,4-Dimetoksianilin, Fluka
11. 2,4-Dimetilanilin, Fluka
12. 2,6-Dimetilanilin, 99 %, Acros
13. 3,5-Dimetilanilin, 98 %, Acros
14. 2,6-Dihloranilin, Fluka
15. 3,5-Dihloranilin, Fluka
16. 2,4-Dinitroanilin, Fluka
17. Hlorovodonična kiselina, p.a., Merck
18. Natrijum-nitrit, p.a., Hemoss
19. Kalijum-hidroksid, p.a., Hemoss
20. Metanol, >99,99 %, Acros
21. Aceton, 99,5 % Zorka Šabac
22. 2-Cijanoacetamid, 99 %, Acros
23. Sumporna kiselina, p.a. Zorka Šabac
24. Etanol, 96,4 %, Hemoss
25. Sirćetna kiselina, glac., Acetik
26. Etil-acetoacetat, Kemika Zagreb
27. Etanol, HPLC, Fisher Chemical
28. Metanol, HPLC, J.T. Baker
29. Aceton, 99,98 %, Fisher Chemical
30. Acetonitril, 99,5 %, Centrohem
31. Benzil-alkohol, 99,5 %, Merck
32. 2-Propanol, 99,96 %, Fisher
33. n-Pentanol, 98 %, J.T. Baker
34. DMSO, >97 %, Merck
35. DMF 99,9 %, Carlo Erba
36. Etilen-glikol, > 99,0 %, Sigma-Aldrich
37. Dioksan, 99,5 %, Merck
38. Propan-1-ol, 99,95 %, Fisher
39. *terc*-Butanol, 99,5 %, Acros
40. Butan-1-ol, 99,5 %, Carlo Erba
41. Cikloheksanol, 99 %, Reanal
42. Poli(vinil-alkohol) (PVA), 87-89 % hidrolizovan, M=13,000 - 23,000, Acros

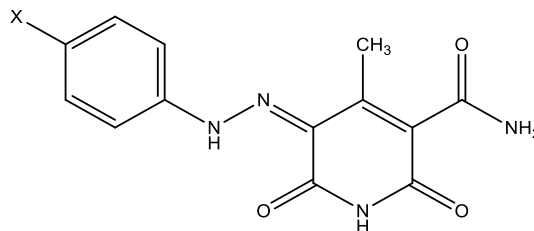
3.2. Sinteza

Boje su dobijene reakcijom diazotovanja odgovarajućih anilina i diazo-kuplovanjem dobijenih diazonijumovih soli sa 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamidom. Dobijena jedinjenja su prekrystalisana iz *N,N*-dimetilformamida [105].

U ovom radu sintetisano je 16 jedinjenja, od kojih je 15 jedinjenja novosintetisano:

➤ Monosupstituisane boje 1-9

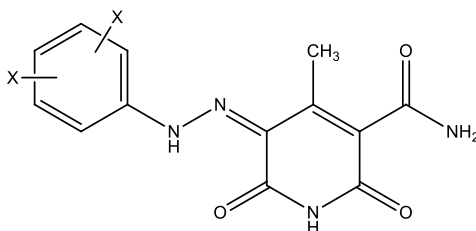
1. 5-(4-hidroksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid (1)
2. 5-(4-metoksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid (2)
3. 5-(4-metilfenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid (3)
4. 5-fenilazo-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid (4) [106]
5. 5-(4-hlorfenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid (5)
6. 5-(4-bromfenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid (6)
7. 5-(4-karboksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid (7)
8. 5-(4-cijanofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid (8)
9. 5-(4-nitrofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid (9)



Slika 3.1. Struktura boja 1-9: X = -OH (1), -OCH₃ (2), -CH₃ (3), -H (4), -Cl (5), -Br (6), -COOH (7), -CN (8), -NO₂ (9)

➤ Disupstituisane boje 10-16

10. 5-(2,4-dimetoksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid (10)
11. 5-(2,4-dimetilfenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid (11)
12. 5-(2,6-dimetilfenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid (12)
13. 5-(3,5-dimetilfenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid (13)
14. 5-(2,6-dihlorfenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid (14)
15. 5-(3,5-dihlorfenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid (15)
16. 5-(2,4-dinitrofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid (16)



Slika 3.2. Struktura boja **10-16**: X= 2,4-(OCH₃)₂ (**10**), 2,4-(CH₃)₂ (**11**), 2,6-(CH₃)₂ (**12**), 3,5-(CH₃)₂ (**13**), 2,6-Cl₂ (**14**), 3,5-Cl₂ (**15**), 2,4-(NO₂)₂ (**16**)

3.2.1. Sinteza 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitrila

6-Hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril je pripremljen po ranije poznatoj proceduri [99]: 5 g (0,06 mol) 2-cijanoacetamida, 7,8 g (0,06 mol) etil-acetoacetata i 3,92 g (0,07 mol) kalijum-hidroksida je rastvoreno u metanolu (120 ml). Homogena smeša je zagrijavana 8 sati uz mješanje u balonu sa Alinovim (*Ahlin*) hladnjakom. Radi održavanja konstantne temperature zagrijavanje se vrši na uljanom kupatilu. Filtracijom na Bihnerovom (*Buchner*) lijevku odvoji se čvrsta supstanca koja se zatim rastvori u vodi. U dobijeni rastvor se doda hlorovodonična kiselina kako bi se piridon preveo u nerastvoran oblik. Konačno, filtracijom na Bihnerovom lijevku i sušenjem na vazduhu dobija se bjeli prah 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitrila: t.t. 315-317 °C (lit. t.t. 315-320°C [99]), prinos 58 %; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3295 (OH), 2224 (CN), 1592 (C=O); ¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 2,52 (3H, s, CH₃), 5,62 (1H, s, C₅).

3.2.2. Sinteza 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamida

Kiselom hidrolizom se 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril prevodi u 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid [107]: 6,67 mmol 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitrila (1,0 g) se pažljivo doda u 10 cm³ pušljive sumporne kiseline (sa 15 % SO₃). Temperatura reakcije se održava ispod 100 °C mješanjem 30 minuta na vodenom kupatilu, nakon čega se dobijena smješa izlije na usitnjen led. Filtracijom i sušenjem na vazduhu se dobijaju kristali 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamida. Struktura 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamida je potvrđena na osnovu sledećih rezultata: bjela kristalna supstanca: t.t. 196-197 °C, prinos 42 %; FT-IR (KBr, v/cm⁻¹): 3482 (NH), 3419 (OH), 1670, 1623 (C=O), 1557 (NH), 1430 (C-N), 708 (NH); ¹H NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 2,38 (3H, s, CH₃), 5,52 (1H, s, C₅); ¹³C NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm): 169,97, 164,70, 159,37, 156,14, 101,74, 99,82, 23,14.

3.2.3. Priprema diazonijumovih soli

Odgovarajući anilin se rastvori u koncentrovanoj hlorovodoničnoj kiselini (2,5 ml) i ohladi do 0 °C. Natrijum-nitrit (11 mmol) se rastvori u hladnoj vodi (4 ml) i polako ukapava u rastvor anilina, nakon čega se dobijeni rastvor mješa sat vremena kako bi se dobila diazonijumova so odgovarajućeg anilina uz održavanje temperature u opsegu od 0 do 5 °C [108].

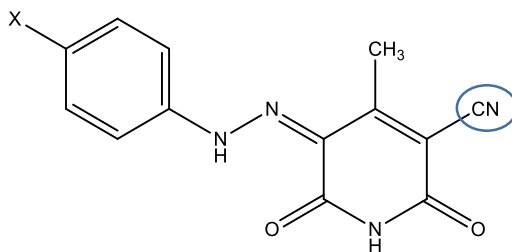
3.2.4. Sinteza boja na bazi 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitrila

Tri boje na bazi 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitrila, poznate u literaturi [103], su sintetisane kuplovanjem sa diazonijumovim solima. Ove boje su sintetisane kako bi se uporedio uticaj cijano grupe u odnosu na amidnu grupu u položaju 3 piridonovog prstena na ponašanje arilazo piridonskih boja na povišenim temperaturama. U nastavku teksta data je FT-IR i ^1H NMR karakterizacija za cijano boje (slika 3.3) koje su označene sa **1***, **4*** i **6*** radi lakšeg poređenja sa novosintetisanim bojama koje će biti detaljno okarakterisane u poglavlju 3.3.

5-(4-hidroksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril (1)* Crvena boja; prinos: 33 %; t.t. 283-287 °C (lit. t.t. 282-287 °C [109]); FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3153 (NH hidrazonskog oblika), 3385 (NH na piridonu), 2224 (CN), 1688, 1648 (C=O); ^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , δ / ppm): 2,50 (3H, s, CH_3), 6,88 (2H, d, $J = 9$ Hz, Ar-H), 7,55 (2H, d, $J = 9$ Hz, Ar-H), 11,93 (1H, s, N-H na piridonu), 14,87 (1H, s, N-H hidrazonskog oblika).

5-fenilazo-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril (4)* Narandžasta boja; prinos: 33 %; t.t. 285 °C (lit. t.t. 285-286 °C [109]); FT-IR (KBr, v/cm^{-1}): 3153 (NH hidrazonskog oblika), 3390 (NH na piridonu), 2230 (CN), 1670, 1656 (C=O); ^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , δ / ppm): 2,76 (3H, s, CH_3), 7,55 (5H, m, Ar-H), 11,89 (1H, s, N-H na piridonu), 14,55 (1H, s, N-H hidrazonskog oblika).

5-(4-bromfenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril (6)* Narandžasta boja; prinos: 53 %; t.t. 307-310 °C (lit. t.t. 308-209 °C [109]); FTIR (KBr, v/cm^{-1}): 3141 (NH hidrazonskog oblika), 3385 (NH na piridonu), 2227 (CN), 1674, 1665 (C=O); ^1H NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , δ / ppm): 2,50 (3H, s, CH_3), 7,51 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, Ar-H), 7,67 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, Ar-H), 11,99 (1H, s, N-H na piridonu), 14,45 (1H, s, N-H hidrazonskog oblika).



Slika 3.3. Struktura boja: X = -OH (**1***), -H (**4***), -Br (**6***)

3.2.5. Sinteza mono- i disupstituisanih boja na bazi 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamida

6-Hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid (10 mmol) se rastvori u vodenom rastvoru kalijum-hidroksida i ohladi do 0 °C. Nakon toga, diazonijumova so odgovarajućeg anilina se pola sata ukapava u rastvor piridona, a zatim mješa tri sata uz održavanje niske temperature (0-5 °C). Dobijena smješa se ostavi da stoji u frižideru tokom noći, potom filtrira, ispere vodom i suši na sobnoj temperaturi. Sve boje su prekrystalisane iz *N,N*-dimetilformamida, i osušene na vazduhu [110,111].

3.3. Karakterizacija novosintetisanih jedinjenja

U okviru ove doktorske disertacije sintetisano je 16 jedinjenja. U tabeli 3.1 je data osnovna karakterizacija novosintetisanih jedinjenja.

Tabela 3.1. Osnovna karakterizacija novosintetisanih boja

Boja	Supstituenti	Molarna masa, g mol ⁻¹	Obojenost	Prinos,%
1	4-OH	288	Crvena	36
2	4-OCH ₃	302	Braon	32
3	4-CH ₃	286	Crveno-narandžasta	45
4	4-H	272	Narandžasta	35
5	4-Cl	307	Žuta	39
6	4-Br	351	Žuta	43
7	4-COOH	316	Žuta	48
8	4-CN	297	Žuta	40
9	4-NO ₂	317	Žuta	41
10	2,4-(OCH ₃) ₂	333	Ljubičasto-crvena	30
11	2,4-(CH ₃) ₂	301	Crveno-narandžasta	50
12	2,6-(CH ₃) ₂	301	Crveno-narandžasta	46
13	3,5-(CH ₃) ₂	301	Narandžasta	75
14	2,6-Cl ₂	342	Žuta	37
15	3,5-Cl ₂	342	Žuta	46
16	2,4-(NO ₂) ₂	363	Žuta	30

3.3.1. Elementalna analiza, FTIR, ¹H NMR i ¹³C NMR

Elementalna analiza je urađena na instrumentu Vario EL III. FT-IR spektri su snimljeni pomoću infracrvenog spektrofotometra sa Furijeovom transformacijom Bomem MB-Series 100 u obliku KBr tableta. ¹H i ¹³C podaci su dobijeni pomoću Varian Gemini 2000 (200 Hz i 50 Hz, redom) u deuterisanom dimetil-sulfoksidu (DMSO-*d*₆) i trifluorsirćetnoj kiselini (CF₃COOD) sa tetrametilsilanom kao internim standardom (TMS). Sva mjerenja su urađena na sobnoj temperaturi (25 °C). Temperatura topljenja je određena na automatskom sistemu za mjerenje temperature topljenja Stuart SMP30.

U nastavku su prikazani rezultati elementalne analize, kao i karakteristične FT-IR, ¹H NMR i ¹³C NMR trake za sve sintetisane boje.

Tabela 3.2. Elementalna analiza i karakteristične FT-IR trake za sve sintetisane boje

Boja	Elementalna analiza	IR (KBr), v (cm ⁻¹)	
		ν _{NH}	ν _{CO}
1	Izračunato za C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₄ : C, 54,17; H, 4,20; N, 19,44. Dobijeno: C, 54,01; H, 4,10; N, 19,11.	3129 (NH hidrazonskog oblika), 3436 (NH piridon)	1670, 1643

2	Izračunato za $C_{14}H_{14}N_4O_4$: C, 55,63; H, 4,67; N, 18,53. Dobijeno: C, 55,39; H, 4,50; N, 17,82.	3168 (NH hidrazonskog oblika), 3453 (NH piridon)	1660, 1644
3	Izračunato za $C_{14}H_{14}N_4O_3$: C, 58,73; H, 4,93; N, 19,57. Dobijeno: C, 58,13; H, 4,80; N, 18,99.	3453 (NH piridon)	1660, 1642
4	Izračunato za $C_{13}H_{12}N_4O_3$: C, 57,35; H, 4,44; N, 20,58. Dobijeno: C, 56,81; H, 4,31; N, 19,77.	3164 (NH hidrazonskog oblika), 3457 (NH piridon)	1673, 1656
5	Izračunato za $C_{13}H_{11}ClN_4O_3$: C, 50,91; H, 3,61; N, 18,27. Dobijeno: C, 50,00; H, 3,50; N, 18,01.	3141 (NH hidrazonskog oblika), 3451 (NH piridon)	1680, 1654
6	Izračunato za $C_{13}H_{11}BrN_4O_3$: C, 44,46; H, 3,16; N, 15,95. Dobijeno: C, 44,11; H, 3,20; N, 16,12.	3148 (NH hidrazonskog oblika), 3445 (NH piridon)	1673, 1653
7	Izračunato za $C_{14}H_{12}N_4O_5$: C, 53,17; H, 3,82; N, 17,71. Dobijeno: C, 52,66; H, 3,70; N, 17,63.	3154 (NH hidrazonskog oblika), 3463 (NH piridon)	1695, 1654
8	Izračunato za $C_{14}H_{11}N_5O_3$: C, 56,56; H, 3,73; N, 23,56. Dobijeno: C, 56,08; H, 3,62; N, 22,95.	3190 (NH hidrazonskog oblika), 3483 (NH piridon), 2221 (CN)	1671, 1640
9	Izračunato za $C_{13}H_{11}N_5O_5$: C, 49,22; H, 3,49; N, 22,07. Dobijeno: C, 48,91; H, 3,38; N, 21,67.	3110 (NH hidrazonskog oblika), 3484 (NH piridon)	1671, 1640
10	Izračunato za $C_{15}H_{16}N_4O_5$: C, 54,21; H, 4,85; N, 16,86. Dobijeno: C, 54,51; H, 4,92; N, 21,37.	3180 (NH hidrazonskog oblika), 3373 (NH piridon)	1666, 1630
11	Izračunato za $C_{15}H_{16}N_4O_3$: C, 59,99; H, 5,37; N, 18,66. Dobijeno: C, 60,08; H, 5,26; N, 19,03.	3154 (NH hidrazonskog oblika), 3408 (NH piridon)	1685, 1648
12	Izračunato za $C_{15}H_{16}N_4O_3$: C, 59,99; H, 5,37; N, 18,66. Dobijeno: C, 60,12; H, 5,43; N, 18,73.	3162 (NH hidrazonskog oblika), 3384 (NH piridon)	1672, 1643

13	Izračunato za C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₃ : C, 59,99; H, 5,37; N, 18,66. Dobijeno: C, 60,23; H, 5,18; N, 18,52.	3122 (NH hidrazonskog oblika), 3425 (NH piridon)	1673
14	Izračunato za C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ N ₄ O ₃ : C, 45,77; H, 2,95; N, 16,42. Dobijeno: C, 46,25; H, 3,01; N, 16,03.	3172 (NH hidrazonskog oblika), 3383 (NH piridon)	1673, 1641
15	Izračunato za C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ N ₄ O ₃ : C, 45,77; H, 2,95; N, 16,42. Dobijeno: C, 45,87; H, 2,93; N, 16,39.	3443 (NH piridon)	1680, 1640
16	Izračunato za C ₁₃ H ₁₀ N ₆ O ₇ : C, 43,10; H, 2,78; N, 23,20. O, 30,92. Dobijeno: C, 43,22; H, 2,81; N, 31,03.	3196 (NH hidrazonskog oblika), 3447 (NH piridon)	1667, 1630

Tabela 3.3. Karakteristične trake ¹H NMR i ¹³C NMR spektara za sve sintetisane boje

Boja	¹ H NMR (200 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , δ/ppm)	¹³ C NMR (50 MHz), DMSO- <i>d</i> ₆ , δ/ppm)
1	2,23 (3H, s, CH ₃), 6,85 (2H, d, <i>J</i> = 8,0 Hz, Ar-H), 7,41 (2H, d, <i>J</i> = 8,0 Hz, Ar-H), 7,48 (1H, s, NH ₂), 7,68 (1H, s, NH ₂), 9,68 (H, s, OH), 11,56 (1H, s, NH na piridonu), 14,48 (1H, s, NH hidrazonskog oblika)	166,9 (CONH ₂), 162,2 (Py), 162,0 (Py), 156,1 (Ar), 146,1 (Py), 134,1 (Ar), 124,0 (Py), 122,6 (Py), 118,1 (Ar), 116,5 (Ar), 14,5 (CH ₃)
2	2,23 (3H, s, CH ₃), 3,78 (3H, s, OCH ₃), 7,02 (2H, d, <i>J</i> = 8,0 Hz, Ar-H), 7,48 (1H, s, NH ₂), 7,52 (2H, d, <i>J</i> = 10,0 Hz, Ar-H), 7,68 (1H, s, NH ₂), 11,60 (1H, s, NH piridon), 14,40 (1H, s, NH hidrazonskog oblika)	166,8 (CONH ₂), 162,2 (Py), 160,0 (Py), 157,5 (Ar), 145,9 (Py), 135,5 (Ar), 125,0 (Py), 123,1 (Py), 117,9 (Ar), 115,2 (Ar), 55,6 (OCH ₃), 14,5 (CH ₃)
3	(CF ₃ COOD): 2,56 (3H, s, CH ₃), 3,02 (3H, s, Ar-CH ₃), 7,50 (2H, d, <i>J</i> = 8,0 Hz, Ar-H), 7,73 (2H, d, <i>J</i> = 8,0 Hz, Ar-H), 15,48 (1H, s, NH hidrazonskog oblika)	(CF ₃ COOD): 166,1 (CONH ₂), 164,6 (Py), 162,5 (Py), 143,8 (Py), 139,2 (Ar), 139,0 (Ar), 131,9 (Ar), 123,5 (Py), 119,6 (Ar), 20,9 (CH ₃), 16,4 (CH ₃)
4	2,23 (3H, s, CH ₃), 7,20 (1H, t, <i>J</i> = 7,0 Hz, Ar-H), 7,36-7,60 (5H, m, NH ₂ +Ar-H), 7,71 (1H, s, NH ₂), 11,68 (1H, s, NH na piridonu), 14,25 (1H, s, NH hidrazonskog oblika);	166,6 (CONH ₂), 162,2 (Py), 162,0 (Py), 145,6 (Py), 142,0 (Ar), 129,9 (Ar), 126,0 (Py), 125,5 (Ar), 124,0 (Py), 116,3 (Ar), 14,5 (CH ₃)

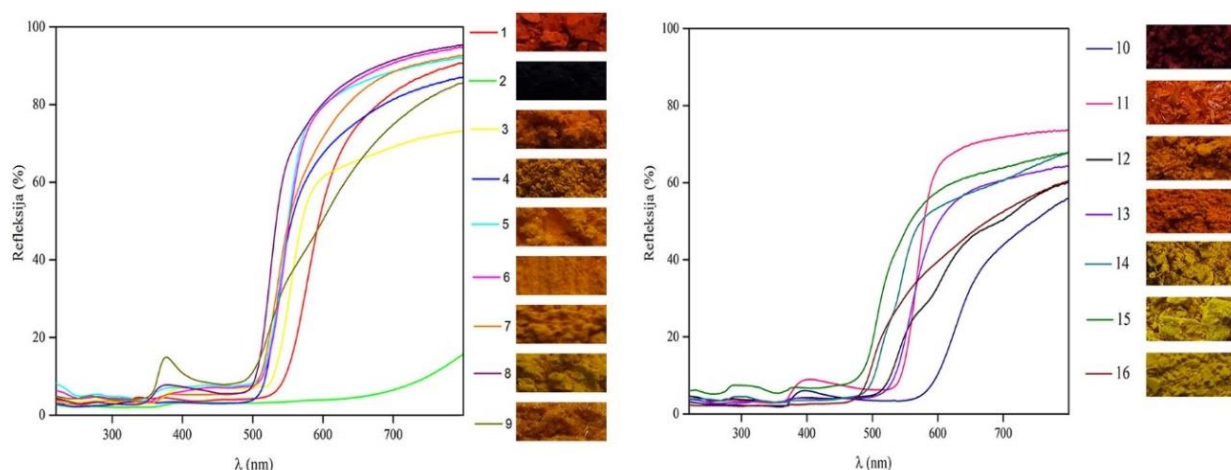
5	2,21 (3H, s, CH ₃), 7,45 (2H, d, $J = 10,0$ Hz, Ar–H), 7,53 (1H, s, NH ₂), 7,56 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar–H), 7,69 (1H, s, NH ₂), 11,69 (1H, s, NH piridon), 14,15 (1H, s, NH hidrazonskog oblik)	166,5 (CONH ₂), 162,2 (Py), 161,9 (Py), 145,4 (Py), 141,1 (Ar), 129,7 (Ar), 129,0 (Ar), 126,5 (Py), 124,5 (Py), 117,9 (Ar), 14,5 (CH ₃)
6	2,21 (3H, s, CH ₃), 7,50 (2H, d, $J = 10,0$ Hz, Ar–H), 7,51 (1H, s, NH ₂), 7,60 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar–H), 7,69 (1H, s, NH ₂), 11,70 (1H, s, NH piridon), 14,14 (1H, s, NH hidrazonskog oblika)	166,5 (CONH ₂), 162,2 (Py), 161,9 (Py), 145,3 (Py), 141,5 (Ar), 132,6 (Ar), 126,5 (Py), 124,6 (Py), 118,3 (Ar), 117,2 (Ar), 14,5 (CH ₃)
7	2,22 (3H, s, CH ₃), 7,55 (1H, s, NH ₂), 7,60 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar–H), 7,70 (1H, s, NH ₂), 7,97 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar–H), 11,75 (1H, s, NH piridon), 14,18 (1H, s, NH hidrazonskog oblika)	167,0 (COOH), 166,4 (CONH ₂), 162,2 (Py), 161,9 (Py), 145,5 (Ar), 145,2 (Py), 131,3 (Ar), 127,1 (Py), 126,9 (Ar), 125,6 (Py), 115,9 (Ar), 14,5 (CH ₃)
8	2,20 (3H, s, CH ₃), 7,56 (1H, s, NH ₂), 7,67 (3H, d, $J = 10,0$ Hz, Ar–H+NH ₂), 7,85 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar–H), 11,78 (1H, s, NH piridon), 14,05 (1H, s, NH hidrazonskog oblika)	166,3 (CONH ₂), 162,2 (Py), 161,7 (Py), 145,8 (Ar), 144,9 (Py), 134,1 (Ar), 127,7 (Py), 126,2 (Py), 119,2 (CN), 116,7 (Ar), 106,4 (Ar), 14,5 (CH ₃)
9	2,20 (3H, s, CH ₃), 7,59 (1H, s, NH ₂), 7,69 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar–H), 7,72 (1H, s, NH ₂), 8,24 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar–H), 11,82 (1H, s, NH piridon), 14,09 (1H, s, NH hidrazonskog oblika)	166,3 (CONH ₂), 162,2 (Py), 161,7 (Py), 147,5 (Ar), 144,8 (Py), 143,4 (Ar), 128,1 (Py), 127,0 (Py), 125,9 (Ar), 116,3 (Ar), 14,5 (CH ₃)
10	2,30 (3H, s, CH ₃), 3,56 (3H, s, OCH ₃), 4,00 (3H, s, OCH ₃), 6,72 (2H, d, $J = 8,8$ Hz, Ar–H), 6,81 (1H, s, Ar–H), 7,51 (1H, s, NH ₂), 7,66 (2H, d, $J = 8,8$ Hz, Ar–H), 7,72 (1H, s, NH ₂), 11,60 (1H, s, NH piridon), 14,67 (1H, s, NH hidrazonskog oblika)	166,9 (CONH ₂), 162,4 (CO Py), 162,3 (CO Py), 158,8 (Ar), 149,6 (Ar), 146,1 (Py), 124,9 (Ar), 124,7 (Py), 123,9 (Py), 115,9 (Ar), 107,0 (Ar), 99,6 (Ar), 56,8 (OCH ₃), 56,1 (OCH ₃), 14,7 (CH ₃)

11	2,24 (3H, s, CH ₃), 2,29 (3H, s, CH ₃), 2,31 (3H, s, CH ₃), 7,12 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar-H), 7,15 (1H, s, Ar-H), 7,50 (1H, s, NH ₂), 7,59 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar-H), 7,69 (1H, s, NH ₂), 11,72 (1H, s, NH piridon), 14,62 (1H, s, NH hidrazonskog oblika)	166,8 (CONH ₂), 162,6 (CO Py), 162,4 (CO Py), 145,9 (Py), 137,8 (Ar), 135,0 (Py), 132,0 (Ar), 128,6 (Ar), 125,8 (Py), 125,4 (Ar), 124,5 (Ar), 114,8 (Ar), 20,9 (CH ₃), 16,8 (CH ₃), 14,7 (CH ₃)
12	2,24 (3H, s, CH ₃), 2,48 (6H, s, CH ₃), 7,16 (1H, t, $J = 8,0$ Hz, Ar-H), 7,24 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar-H), 7,55 (1H, s, NH ₂), 7,75 (1H, s, NH ₂), 11,75 (1H, s, NH piridon), 14,62 (1H, s, NH hidrazonskog oblika)	166,9 (CONH ₂), 162,3 (CO Py), 146,1 (Ar), 138,4 (Py), 130,1 (Ar+Py), 129,2 (Ar), 126,3 (Ar), 125,5 (Py), 124,3 (Ar), 19,7 (CH ₃), 15,1 (CH ₃)
13	2,31 (3H, s, CH ₃), 2,38 (6H, s, CH ₃), 6,92 (1H, s, Ar-H), 7,22 (2H, s, Ar-H), 7,57 (1H, s, NH ₂), 7,76 (1H, s, NH ₂), 11,74 (1H, s, NH piridon), 14,36 (1H, s, NH hidrazonskog oblika)	166,8 (CONH ₂), 162,4 (CO Py), 162,3 (CO Py), 145,9 (Ar), 142,0 (Py), 139,6 (Ar), 127,5 (Ar), 126,0 (Py), 114,2 (Ar), 21,4 (CH ₃), 14,7 (CH ₃)
14	2,22 (3H, s, CH ₃), 7,38 (1H, t, $J = 8,0$ Hz, Ar-H), 7,61 (1H, s, NH ₂), 7,69 (2H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar-H), 7,78 (1H, s, NH ₂), 11,90 (1H, s, NH piridon), 14,29 (1H, s, NH hidrazonskog oblika)	166,5 (CONH ₂), 162,3 (CO Py), 162,3 (CO Py), 145,3 (Ar), 135,7 (Py), 130,4 (Ar), 127,9 (Py), 127,4 (Ar), 126,9 (Ar), 126,2 (Py), 14,8 (CH ₃)
15	2,21 (3H, s, CH ₃), 7,35 (1H, s, Ar-H), 7,55 (1H, s, NH ₂), 7,63 (2H, s, Ar-H), 7,71 (1H, s, NH ₂), 11,77 (1H, s, NH piridon), 13,97 (1H, s, NH hidrazonskog oblika)	166,5 (CONH ₂), 162,4 (CO Py), 161,9 (CO Py), 145,2 (Ar), 144,9 (Py), 135,5 (Ar), 127,8 (Ar), 126,1 (Py), 124,1 (Ar), 115,1 (Ar), 14,8 (CH ₃)
16	2,26 (3H, s, CH ₃), 7,12 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, Ar-H), 8,18 (1H, dd, $J = 10,0, 8,0$ Hz, Ar-H), 8,40 (2H, bs, NH ₂), 8,80 (1H, d, $J = 4,0$ Hz, Ar-H), 12,08 (1H, s, NH piridon), 15,43 (1H, s, NH hidrazonskog oblika)	165,9 (CONH ₂), 162,3 (CO Py), 161,5 (CO Py), 150,3 (Ar), 143,1 (Ar), 135,6 (Py), 131,5 (Ar), 130,7 (Py), 129,8 (Ar), 129,2 (Py), 123,9 (Ar), 120,2 (Ar), 14,8 (CH ₃)

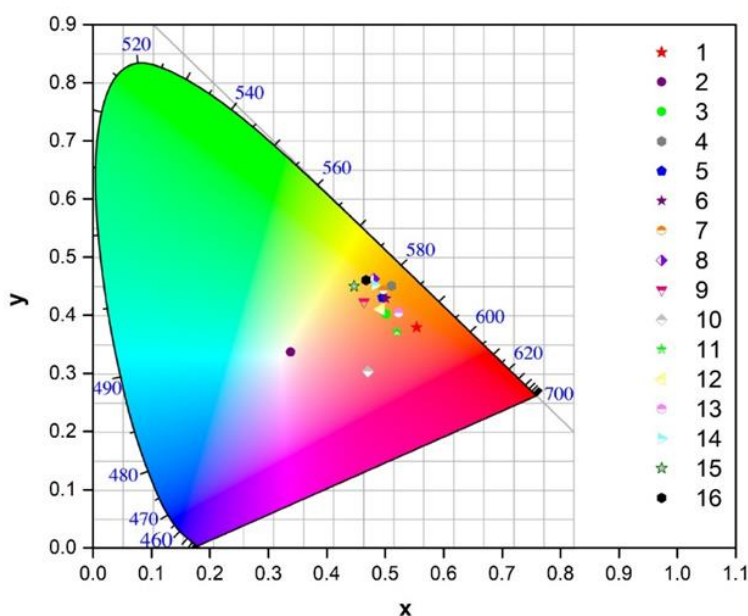
3.3.2. Refleksioni spektri

Refleksioni spektri boja su snimljeni na spektrofotometru Shimadzu 2600 u opsegu 220-1350 nm. Na slici 3.4 su prikazani refleksioni spektri svih sintetisanih boja dobijeni snimanjem praha boje na UV/Vis spektrofotometru. Osim toga, mogu se vidjeti i fotografisane boje i njihova vizuelna obojenost.

Na slici 3.5 je prikazan položaj svih 16 sintetisanih boja u CIE lab kolorimetrijskom sistemu. U tabeli 7.1. (Prilog) su date koordinate boja u CIE lab dijagramu. Kolorni sistemi se koriste za objektivno određivanje boje cjelokupnog spektra. CIE lab kolorni sistem određuje boju na osnovu dominantne talasne dužine i srednje reflektance [112].



Slika 3.4. Refleksioni spektri za boje 1-16



Slika 3.5. CIE lab koordinate za boje 1-16

3.3.3. Rendgeno difrakciona analiza (XRD)

Svih šesnaest boja je okarakterisano pomoću XRD metode. XRD mjerenja su urađena pomoću Rigaku (Japan) SmartLab difraktometra sa lampom sa X-zracima koja radi na 40V/30 mA. Difrakcioni spektri su snimljeni u opsegu 2θ od 10° do 60° sa korakom $0,02^\circ$. XRD metoda pruža informacije o molekulskim konformacijama, dužinama veza i uglova.

Difraktogrami svih sintetisanih boja (slike 7.1 i 7.2, Prilog), pokazuju relativno intenzivne oštre pikove što ukazuje na to da su boje tokom sinteze dobro iskristalisale, i da nije potreban dodatni termički tretman. Aziz (Aziz) i grupa istraživača [113] su takođe potvrdili kristalnu strukturu azo boja pomoću XRD analize. Arilazo piridonske boje generalno kristališu u hidrazonskom obliku [114-116]. Formiranje slojevitih struktura je posledica formiranja vodoničnih veza i π - π interakcija. Promjena supstituenta na fenilnom jezgru prouzrokuje promjenu diedralnog ugla između ravni piridonovog i fenilnog jezgra i dovodi do drugačijeg pakovanja molekula.

3.3.4. Termogravimetrijska analiza

Termička stabilnost uzoraka je analizirana TGA/DTG i DTA tehnikom, koristeći Setaram Setsys Evolution 1750 instrument (Francuska). Uzorci su zagrijavani od 30 do 800°C brzinama $\beta = 2,5, 5, 10$ and $20^\circ\text{C min}^{-1}$ u atmosferi čistog argona (Ar) sa protokom $\varphi = 20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Za termičku karakterizaciju su korišćene krive dobijene brzinom zagrijavanja $10^\circ\text{C min}^{-1}$, dok su krive dobijene zagrijavanjem ostalim brzinama korišćene za proučavanje kinetičke termičke degradacije. Masa uzoraka korišćena za ova mjerenja je iznosila oko 4 mg.

3.3.5. Gasna hromatografija-masena spektrometrija (GC-MS)

Za GC/MS analizu je korišćen gasni hromatograf Agilent Technologies 7890B kuplovan sa masenim detektorom 5977 MSD. Gasni hromatograf je opremljen kapilarnom kolonom HP-5 MS Inertni ((5 % fenil)-metilpolisiloksan, $30\text{ m} \times 0,25\text{ mm}$, debljine filma $0,25\text{ }\mu\text{m}$ od Agilent technologies-a). Za analizu podataka je korišćen softver Mass Hunter Qualitative analysis takođe od Agilent Technologies-a. Temperatura injektora je 280°C . Temperatura kolone je programirana da raste od 150°C do 305°C brzinom $5^\circ\text{C po minutu}$, a zatim se održava 10 minuta na 305°C . Helijum je korišćen kao noseći gas (protok $0,9\text{ ml min}^{-1}$). Zapremina uzorka koji se injektuje je iznosila $1\text{ }\mu\text{l}$. Uzorci boja su rastvoreni u dimetilformamidu (DMF) (1:1000) i injektovani režimom bez razdvajanja (*splitless*). Maseni detektor koristi energiju jonizacije 70 eV u opsegu $40\text{-}550\text{ amu}$, prag na 150 amu i brzina snimanja $1,56\text{ u/s}$.

3.3.6. UV/Vis i fluorescentna spektroskopija

UV/Vis apsorpcioni spektri su snimljeni na spektrofotometru Shimadzu 2600, dok su fluorescentni spektri snimljeni na Fluorescentnom spektrofotometru Perkin Elmer precisely (*LS 45 Luminescence Spectrometer*).

3.3.7. Kvantno-hemisjki proračuni (DFT analiza)

Proračuni teorije funkcionala gustine DFT (*Density Functional Theory*) su urađeni koristeći Gaussian 09 paket program [117] sa B3LYP i M06-2X metodom i 6-311++G(d,p) osnovnim setom orbitala. Zadati kriterijumi konvergencije korišćeni su bez ikakvih ograničenja na geometriji. Stabilnost optimizovane geometrije je potvrđena računanjem frekvencija, i dobijene su realne vrijednosti za sve frekvencije. Optimizovani strukturni parametri su korišćeni za računanje vibracionih frekvenci, elektronskih svojstava i izotropnog hemijskog pomjeranja.

Harmonijske frekvencije su izračunate B3LYP/6-311++G(d,p) metodom, a zatim skalirane faktorom skaliranja od 0,968 [118]. Dodjeljivanju izračunatih talasnih brojeva pomogla je opcija animacije programa GaussView 5.0 [119] iz Gaussijanovog paketa programa, pomoću koje su vizuelno prikazani oblici vibracionih traka.

Proračuni hemijskog pomjeraja u nuklearnoj magnetnoj rezonanciji (NMR) su izračunati pomoću *Gauge-Independent Atomic Orbital* (GIAO) metode, na istom teorijskom nivou u DMSO kao rastvaraču. ^1H i ^{13}C izotropna hemijska pomjeranja su navedena u odnosu na odgovarajuće vrijednosti za TMS. Uticaj rastvarača je simuliran pomoću solvacionog modela *Conductor Polarizable Continuum Model* (CPCM). U cilju korekcije izračunatih ^1H NMR pomjeraja vodonika u odnosu na eksperimentalnih odstupanja u N–H grupama u DMSO- d_6 rastvaraču, tri DMSO molekula su eksplicitno dodati u položaje koji omogućuju formiranje vodoničnih veza sa proučavanim molekulom.

UV/Vis apsorpcione i fluorescentne talasne dužine boja su izračunate TD-DFT metodom koristeći prethodno optimizovanu geometriju u etanolu. Analiza graničnih molekulskih orbitala (*Frontier Molecular Orbitals* - FMO) je korišćena da se objasni pomjeranje naelektrisanja kroz molekul boje prilikom apsorpcije.

3.4. Sinteza polimernih obojenih filmova

Polimerni obojeni filmovi na bazi poli(vinil-alkohola) (PVA) i boje **1** su dobijeni metodom izlivanja rastvora (*solvent casting method*) [120]. PVA je prvo rastvoren u DMSO-u mješanjem 3h na $T=50\text{ }^\circ\text{C}$. Boja **1** je takođe rastvorena u DMSO, a zatim je 6 ml rastvora PVA/DMSO pomješano sa 4 ml rastvora boje u DMSO i mješano 3h na $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$. Ova smješa je nakon postizanja homogene boje izlivena u Petrijevu šolju i sušena na $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 12h. Dobijeni su filmovi debljine 0,4 mm. Filmovi su ozračeni dozama zračenja (10, 50, 100 i 200 kGy) na izvoru γ -zračenja Co^{60} . Nakon izlaganja γ -zracima dolazi do promjene obojenosti polimernih filmova, tačnije do izbjeljivanja. Refleksija ozračenih filmova je snimljena na UV/Vis spektrofotometru i poređenjem sa spektrom neozračenog filma je potvrđeno da dolazi do promjene boje i time potvrđena ideja za primjenu ovih sistema kao indikatora povećanja γ -zračenja.

4. Rezultati i diskusija

4.1. Strukturna analiza novosintetisanih boja 1-16

U ovom radu sintetisane su dvije serije arilazo piridonskih boja na bazi 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamida. Struktura novosintetisanih mono- i disupstituisanih boja je prikazana u poglavlju 3.3 (Eksperimentalni dio) na slikama 3.1 i 3.2. Strukturna analiza boja urađena je na osnovu rezultata elementalne analize, FT-IR i NMR analize, koji su prikazani u tabelama 3.2 i 3.3 (Eksperimentalni dio).

FT-IR i ^1H NMR spektri boja jasno pokazuju postojanje hidrazonskog oblika u čvrstom stanju i u DMSO-*d*₆. FT-IR spektri pokazuju karakteristične vibracije istežanja dvije karbonilne grupe u oblasti između 1630-1695 cm^{-1} ukazujući na hidrazonski tautomerni oblik. N–H vibracije istežanja amidne grupe na C3 piridonovom jezgru se pojavljuju u oblasti 3408-3484 cm^{-1} .

^1H NMR spektri (tabela 3.3) pokazuju širok signal u oblasti 13,97-15,48 ppm. Ovaj signal odgovara protonu N–H hidrazonskog oblika. Ovi podaci su u skladu sa prethodno dobijenim podacima za boje slične strukture [109,121].

^{13}C NMR spektri boja (tabela 3.3) takođe potvrđuju prisustvo hidrazonskog oblika. Pikovi u oblasti 166,0-167,0 ppm su pripisani karbonilnoj grupi amida na C3 piridonovom prstenu, dok pikovi u oblasti 161,5-162,6 ppm potiču od karbonilnih grupa na C2 i C6 piridona.

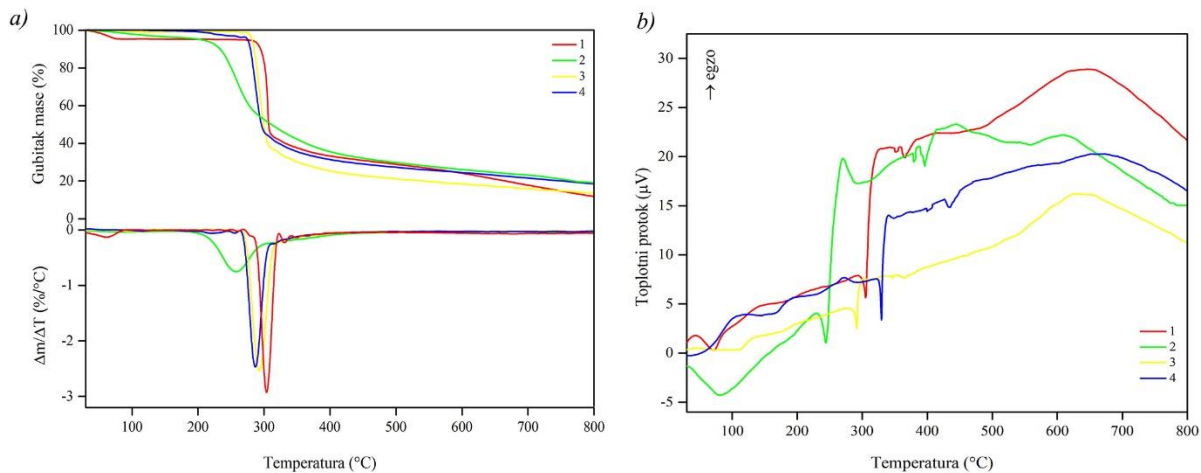
4.2. Termička svojstva boja

Rezultati termičke analize arilazo piridonskih boja daju korisne informacije o njihovoj termičkoj stabilnosti i definišu temperaturni opseg u kom boje mogu da se koriste bez promjene u strukturi, obojenosti i svojstvima.

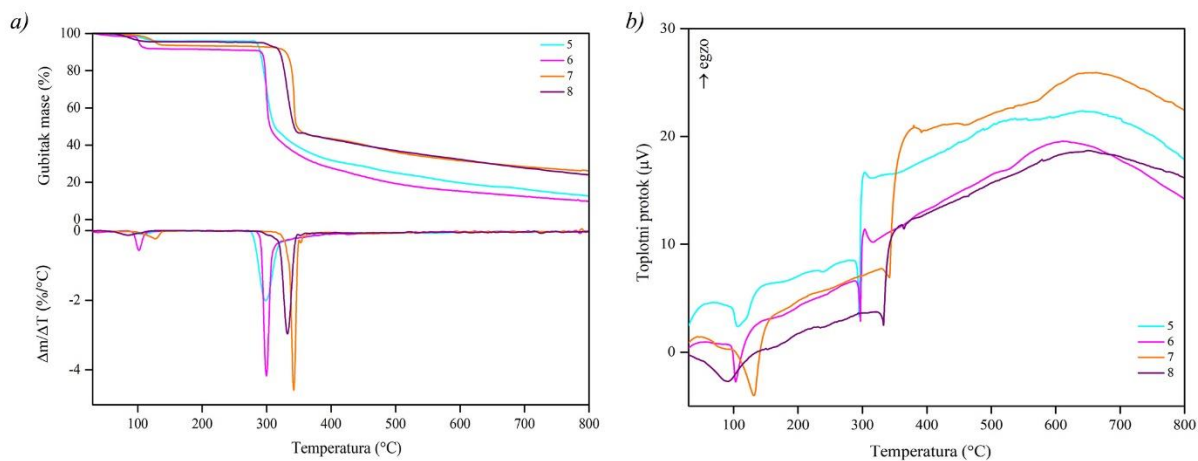
Termička stabilnost je osnovni zahtjev za primjenu boja u visoko-temperaturnim procesima kao što su bojenje, štampanje i u oblastima visoke tehnologije, kao što su laseri i elektro-optički uređaji [122-130].

4.2.1. Termogravimetrijska i diferencijalno-termička analiza

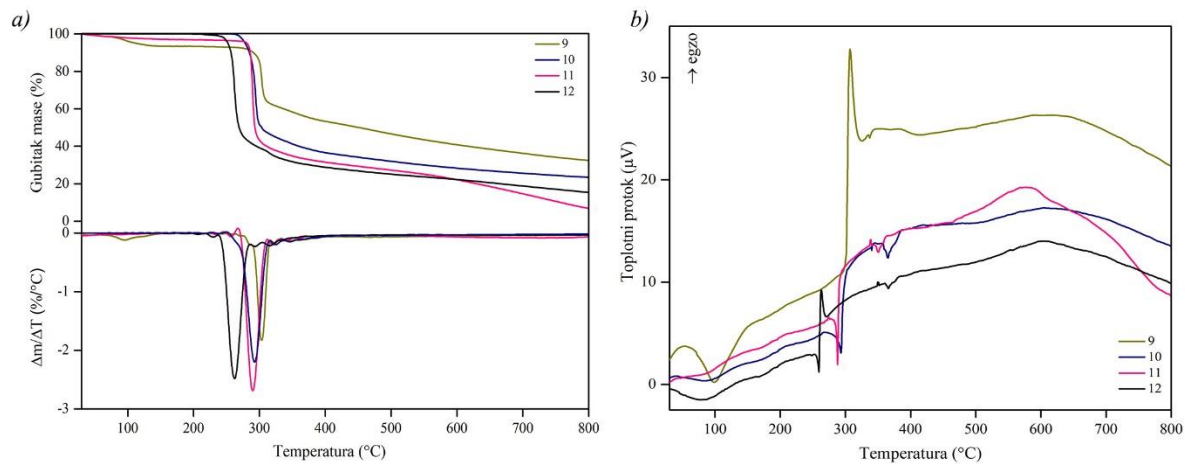
TG, DTG i DTA krive svih 16 boja su prikazane na slikama 4.1-4.4. Na osnovu TG/DTG i DTA krivih se može vidjeti da na temperaturi od oko 100 °C dolazi do dehidracije boja tj. gubitka vlage ili vezane vode. Proces razgradnje boja počinje na oko 300 °C, i te temperature predstavljaju temperature degradacije boja. U tabeli 4.1 su prikazane vrijednosti maksimuma DTG pika za sve ispitane boje. Najveću vrijednost temperature na kojoj se nalazi maksimum DTG pika ima boja 7, koja u *p*-položaju kuplujuće komponente ima -COOH grupu. Karboksilna grupa dovodi do formiranja vodoničnih veza i time povećava termičku stabilnost ove boje.



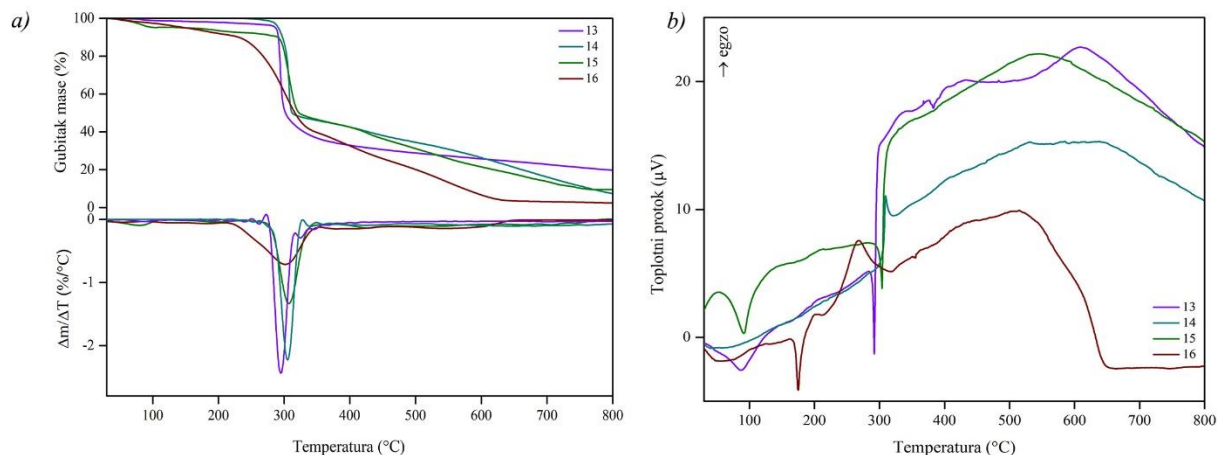
Slika 4.1. TG/DTG (a) i DTA (b) krive za boje 1-4



Slika 4.2. TG/DTG (a) i DTA (b) krive za boje 5-8



Slika 4.3. TG/DTG (a) i DTA (b) krive za boje 9-12

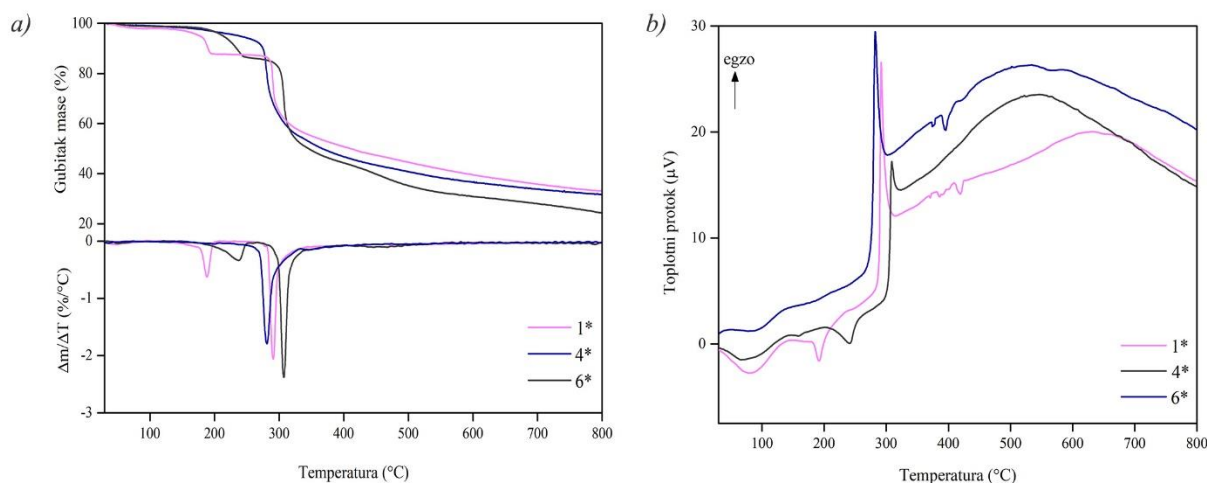


Slika 4.4. TG/DTG (a) i DTA (b) krive za boje 13-16

Tabela 4.1. Temperature maksimuma DTG pikova za boje 1-16

Boja	1	2	3	4	5	6	7	8
DTG_{max}, °C	304	258	293	287	298	299	343	332
Boja	9	10	11	12	13	14	15	16
DTG_{max}, °C	303	292	290	262	295	305	307	302

Tri karakteristične boje (**1**, **4** i **6**) su detaljno analizirane i na osnovu njihovih TG/DTG krivih i masenih spektara pretpostavljen je tok termičke degradacije. Masena fragmentacija je dobijena GC/MS analizom. Degradacija ovih boja je upoređena sa degradacijom boja **1***, **4*** i **6*** koje u položaju 3 piridonovog prstena imaju cijano grupu (slika 4.5), a koje su prethodno sintetisane [109]. Maseni spektri prikazani su na slikama 4.6-4.8, a dobijeni fragmenti su u saglasnosti sa masenim gubicima na TG krivama. Karakteristični fragment i m/z vrijednosti date su u tabeli 7.2 (Prilog).



Slika 4.5. TG/DTG (a) i DTA (b) krive za boje **1***, **4*** i **6***

Tabela 4.2. Pregled rezultata dobijenih termičkom analizom

Boja	Interval temperature degradacije (°C)	DTG pik (°C)	Gubitak mase (%)	Ukupan gubitak mase (%)	DTA pik (°C)	
					Endo	Egzo
1	50,0-80,0	70,0	4	88	71,0	/
	277,0-400,0	305,6	63		305,0	
	400,0-800,0		21		365,0	
	180,0-270,0		4			
4	270,0-425,0	285,8	65,9	82	283,6	294,0
	425,0-800,0		12,1			
6	70,0-95,0		2	90	103,3	303,7
	100,0-120,0	101,5	7,5			
	290,0-500,0	299,6	71,5			
	500,0-800,0		9			
1*	80,0		2	63	192,0	291,7
	130,0-195,0	192,1	10			
	275,0-700,0	291,6	51			
4*	/	85,0		72	79,5	311,1
	190,0-240,0	228,7	10			
	288,0-350,0	308,2	36			
	350,0-800,0		26,4			
6*	85,0		3	63	/	282,1
	260,0-320,0	280,7	37			
	320,0-700,0		23			

TGA kriva (slika 4.1a) za boju **1** pokazuje da se termička degradacija odvija u tri koraka, Prvi korak (na 50-80 °C) predstavlja isparavanje adsorbovane vode (4 %) a ovaj proces se može vidjeti i na DTA krivoj (slika 4.1b) u vidu pika na 71 °C. Drugi korak predstavlja gubitak $C_6H_6ON_2^+$, CO i NO (Eksper. % = 63, Izrač. = 62,5 %) i treći korak (na 400-800 °C) predstavlja fragmentaciju zaostalog piridona $C_5H_5NO^+$. Ovi gubici mase se mogu vidjeti na DTG krivoj (slika 4.1a) kao pikovi na 70 i 305,6 °C, i na DTA krivoj kao endotermni pikovi na 71, 305 i 365 °C (slika 4.1b), redom.

Boja **4** pokazuje tri koraka degradacije (slika 4.1a): u prvom koraku (na 180-270 °C) dolazi do gubitka hemijski vezane vode (4 %), u drugom koraku (na 270-425 °C) se izdvajaju $C_6H_5N_2^+$, CO_2 , NO (Eksper. % = 65,9, Izrač. = 65,8 %) a treći korak je fragmentacija zaostalog piridonovog prstena $C_5H_4NO^-$. Ovi maseni gubici se vide na DTG krivoj kao pik na 285,8 °C (slika 4.1a) i na DTA krivoj kao endotermni pik na 283,6 °C (slika 4.1b).

Boja **6** pokazuje četiri koraka degradacije (slika 4.2a): prvi korak (na 70-95 °C) čini gubitak adsorbovane vode (2 %), drugi korak (na 100-120 °C) podrazumjeva izdvajanje HCN (Eksper. % = 7,5, Izrač. = 7,7 %), treći korak (na 290-500 °C) izdvajanje $C_6H_4BrN_2^+$ i CO_2 (Eksper. % = 71,5,

Izrač. = 71,0 %). Četvrti korak (na 500-800 °C) predstavlja gubitak preostalih gasnih komponenti. Ovi gubici mase se vide na DTG krivoj na 101,5 i 299,6 °C (slika 4.2a) i na DTA krivoj kao dva endotermna pika na 103,3 i 296,9 °C (slika 4.2b).

Degradacija boje **1*** se odigrava u tri koraka (slika 4.5a): prvi korak (na oko 80 °C) je izdvajanje slobodne adsorbovane vode (2 %), drugi korak (na 130-195 °C) je gubitak hidroksilne grupe iz hemijski vezane vode (10 %), a treći korak (na 275-700 °C) je izdvajanje $C_6H_5N_2^+$, HCN i CH_4 (Eksper. % = 51, Izrač. = 50 %). Ovi gubici mase se vide kao dva pika na DTG krivoj (slika 4.5a) na 192,1 i 291,6 °C, i na DTA krivoj kao endotermni pikovi na 80 i 192 i egzotermni pik na 291,7 °C (slika 4.5b).

Boja **4*** termički degradira u tri koraka (slika 4.5a): u prvom koraku (na 190-240 °C) se izdvaja hidroksilna grupa iz hemijski vezane vode (10 %), u drugom koraku (na 288-350 °C) se izdvaja $C_6H_5N^+$ (Eksper. % = 36, Izrač. = 35,8 %), dok u trećem koraku (na 350-800 °C) dolazi do degradacije zaostalog piridona $C_7H_5N_3O^+$. Ovi maseni gubici se vide kao tri pika na DTG krivoj (slika 4.5a) na 85 °C (slobodna adsorbovana voda), 228,7 i 308,2 °C, i na DTA krivoj kao endotermni pikovi na 79,5 i 234,6 °C, i jedan egzotermni pik na 311,1 °C (slika 4.5b).

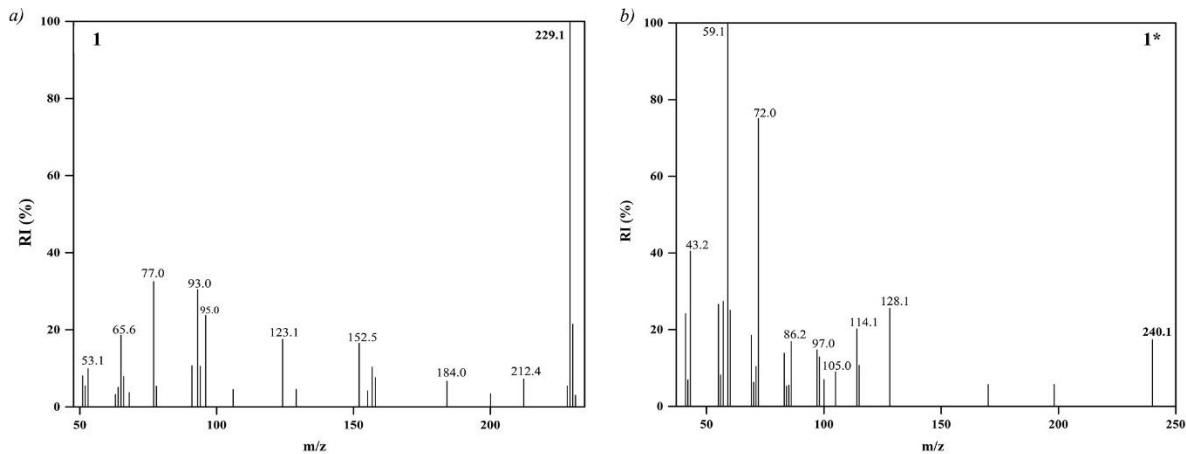
Boja **6*** pokazuje tri koraka degradacije (slika 4.5a): prvi korak na oko 85 °C predstavlja izdvajanje slobodne adsorbovane vode (3 %), drugi korak (na 260-320 °C) predstavlja gubitak HBr, HCN i OH (Eksper. % = 37, Izrač. = 37,5 %) i treći korak (320-700 °C) predstavlja gubitak C_6H_6 (Eksper. % = 23, Izrač. = 23,4 %). Ovi gubici mase se vide na DTG krivoj kao pik na 280,7 °C (slika 4.5a) i na DTA krivoj kao egzotermni pik na 282,1 °C (slika 4.5b).

Pojava endotermnih pikova na DTA krivama je posledica hemijskih reakcija izdvojenih gasova sa zaostalom supstancom. U svim ispitanim bojama, prvi korak degradacije je povezan sa eliminacijom adsorbovanih molekula vode. Do degradacije boja dolazi u drugom koraku (na oko 250 °C). Preostalih 10-30 % predstavlja nedegradabilne produkte boja.

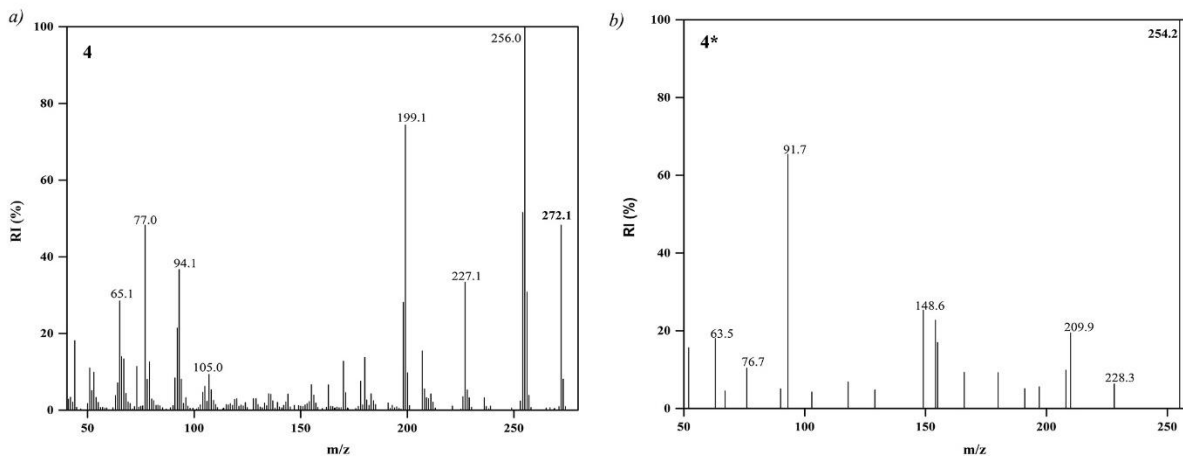
Na osnovu ovih rezultata (slike 4.1-4.5 i tabela 4.2), može se zaključiti da na termičku stabilnost boja utiče i hemijska struktura grupe u položaju 3 piridonovog jezgra, i promjena supstituenata u *p*-položaju benzenovog prstena kuplujuće komponente. U odnosu na boje **1** i **6**, boja **4** ima nižu temperaturu degradacije (270 °C), vjerovatno zbog odsustva supstituenta u *p*-položaju fenilnog jezgra, dok boja **1** ima najveću temperaturu degradacije (290 °C).

Što se tiče boja **1***, **4*** i **6***, boja **6*** ima najnižu temperaturu degradacije (260 °C), dok boja **4*** ima najveću temperaturu degradacije (288 °C). Razlika u termičkoj stabilnosti između ove dvije grupe boja je posledica njihove različite hemijske strukture, posebno ako se uzme u obzir formiranje intramolekulske vodonične veze između karbonilne grupe i vodonika iz amidne grupe kod jedinjenja **1**, **4** i **6**. Generalno, kontinualna i spora degradacija molekulske strukture koja uključuje tri do četiri degradaciona koraka sa ostatkom od oko 20 % na kraju procesa je zajedničko svojstvo svih ispitanih boja tokom termičke razgradnje u inertnoj atmosferi. Termo-analitičke krive su kompleksne, što se može pripisati samoj strukturi ispitivanih boja i velikoj molarnoj masi (~300 g mol⁻¹). Razlike u samom procesu degradacije su posledica i prirode supstituenata (hidroksilna grupa i atom broma). Takođe i položaj supstituenata utiče na proces degradacije [131]. Uzimajući u obzir temperaturu početka degradacije, može se izvesti sledeći niz za termičku stabilnost analiziranih boja: boje **1** > **6** > **4**, i boje **4*** > **1*** > **6***.

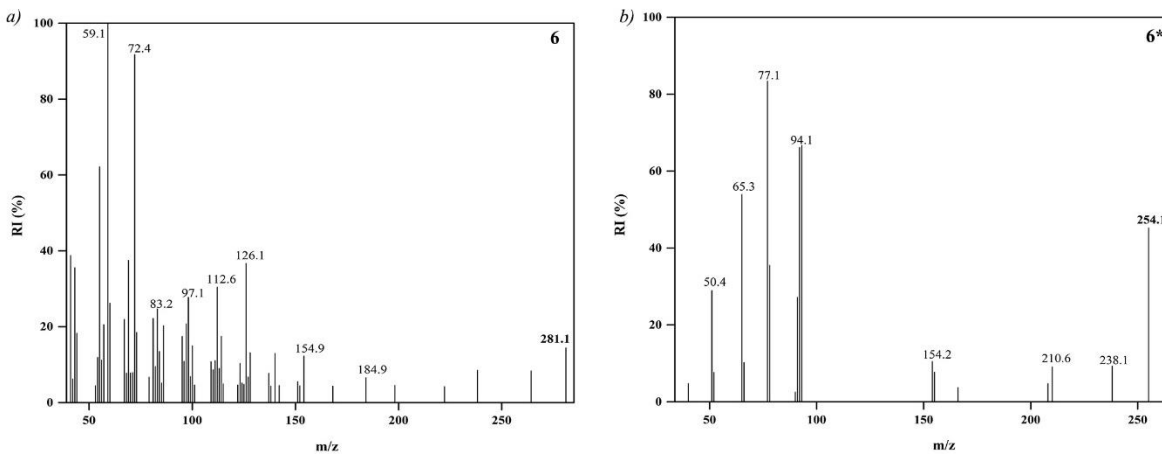
Na osnovu svih gore prikazanih rezultata može se zaključiti da boje sa amidnom grupom **1**, **4** i **6** imaju veću termičku stabilnost od boja sa cijano grupom **1***, **4*** i **6***. Poboljšana termička stabilnost boja sa amidnom grupom je vjerovatno posledica mogućnosti formiranja intra-molekulskih vodoničnih veza između kiseonika karbonilne grupe i vodonika iz amidne grupe [132].



Slika 4.6. Maseni spektar boje 1 (a) i boje 1* (b)



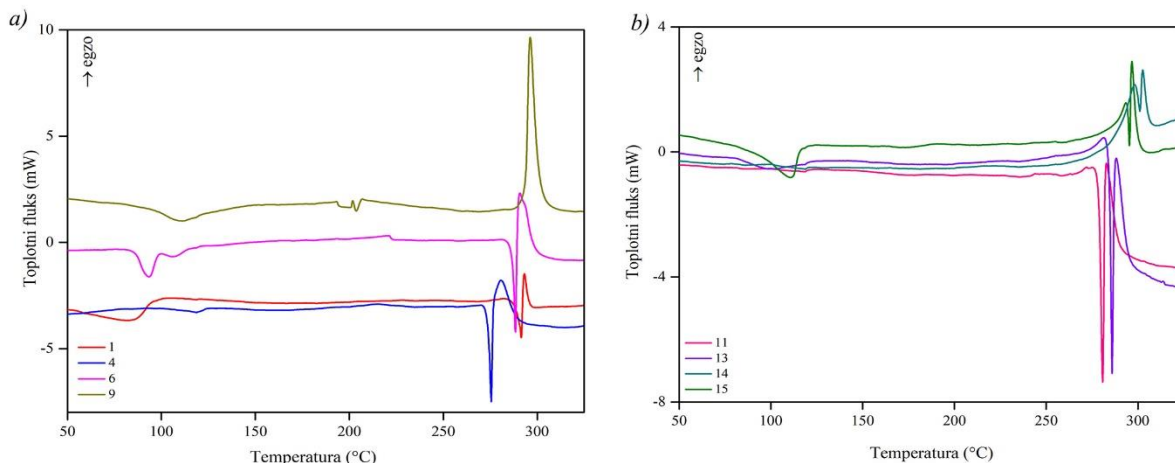
Slika 4.7. Maseni spektar boje 4 (a) i boje 4* (b)



Slika 4.8. Maseni spektar boje 6 (a) i boje 6* (b)

4.2.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

DSC tehnikom su ispitane mono i disupstituisane boje u cilju određivanja temperature i entalpije topljenja. Na slici 4.9 su prikazane DSC krive za izabrane mono i disupstituisane boje pri brzini zagrijavanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Slika 4.9. DSC krive za boje 1, 4, 6, 9 (a) i 11, 13, 14, 15 (b)

Većina boja na temperaturi oko $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ na DSC krivoj ima endotermni pik koji ukazuje na dehidraciju adsorbovane vode. Budući da dehidracija adsorbovane vode ne narušava strukturu boje, ovaj pik nije detaljnije razmatran. DSC krive pokazuju endotermni pik koji predstavlja topljenje boje, i nalazi se u oblasti od 250 do $323\text{ }^{\circ}\text{C}$. Topljenje boje je praćeno razgradnjom molekula što je dokazano egzotermnim pikom koji se nalazi na temperaturi par stepeni većoj od temperature topljenja. U tabeli 4.3 su prikazane vrijednosti maksimuma endoternog pika tj. temperature topljenja dobijene DSC tehnikom za svih šesnaest boja, kao i vrijednosti entalpije topljenja.

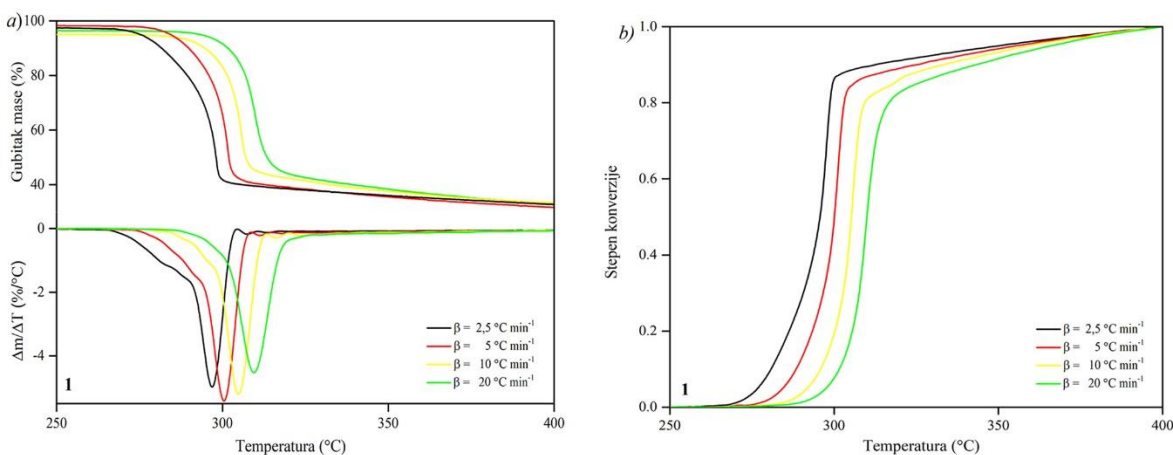
Tabela 4.3. Vrijednosti temperature i entalpije topljenja za boje 1-16

Boja	1	2	3	4	5	6	7	8
$T_t, ^{\circ}\text{C}$	292	238	280	275	287	288	323	321
$\Delta H, \text{J/g}$	40	14	22	59	52	49	18	45
Boja	9	10	11	12	13	14	15	16
$T_t, ^{\circ}\text{C}$	294	282	281	252	286	301	295	/
$\Delta H, \text{J/g}$	-328	20	53	22	41	10	16	111

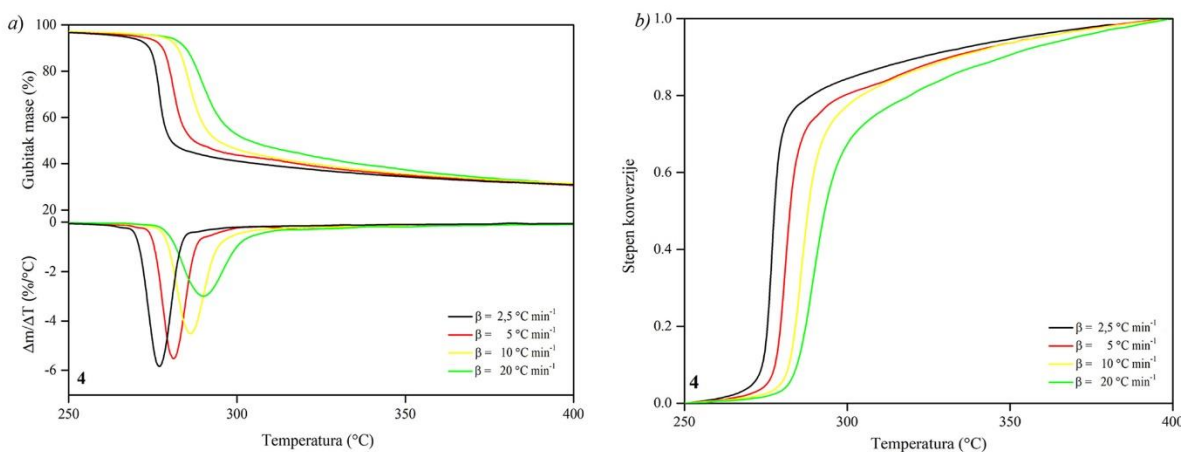
4.3. Kinetika termičke degradacije azo boja

Kinetička analiza termički indukovanih promjena u strukturi boja je neophodna i značajna prije pokušaja funkcionalizacije ovih jedinjenja. Kinetički rezultati nam omogućavaju predviđanje termičkog ponašanja pri različitim temperaturnim uslovima čime se postiže značajna ušteda u smislu dobijanja informacija bez izvođenja eksperimenta [133,134].

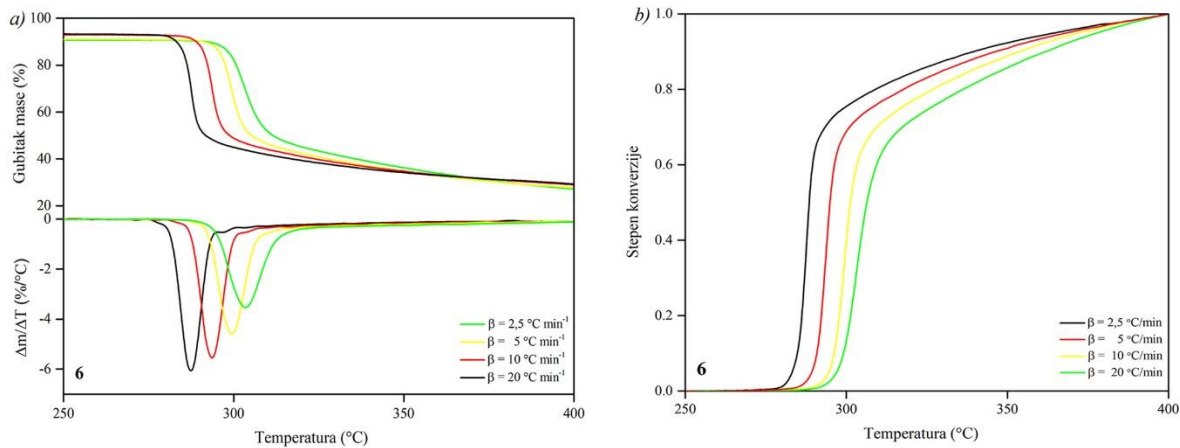
Kinetički parametri na različitim brzinama zagrijavanja (2,5, 5, 10 i 20 °C min⁻¹) za drugi stupanj degradacije, tj. za proces razgradnje molekulske strukture (250-400 °C) su određeni pomoću „model-free“ metode za boje **1**, **4** i **6** i upoređeni sa bojama koje u položaju 3 piridonovog jezgra sadrže cijano grupu (**1***, **4*** i **6***) (slika 3.3). Boje **1***, **4*** i **6*** su razmatrane kako bi se pored uticaja supstitutuenata na fenilnom jezgru vidio uticaj elektron-akceptorske grupe u položaju 3 na piridonu. Na slikama 4.10-4.15 su prikazane TG/DTG krive i stepen konverzije za boje **1**, **4**, **6** i **1***, **4***, **6***.



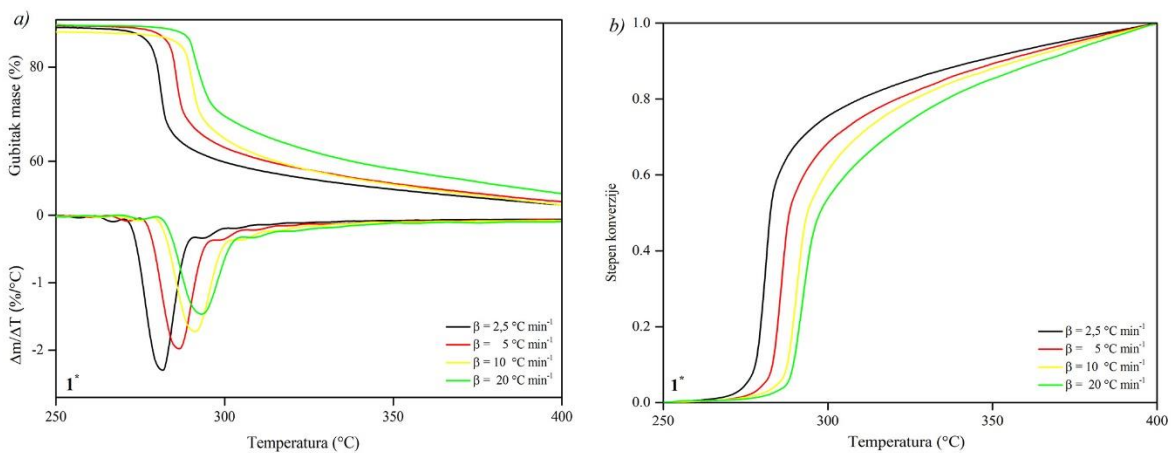
Slika 4.10. TG/DTG krive (a) i zavisnost stepena konverzije od temperature (b) za boju **1** pri različitim brzinama zagrijavanja



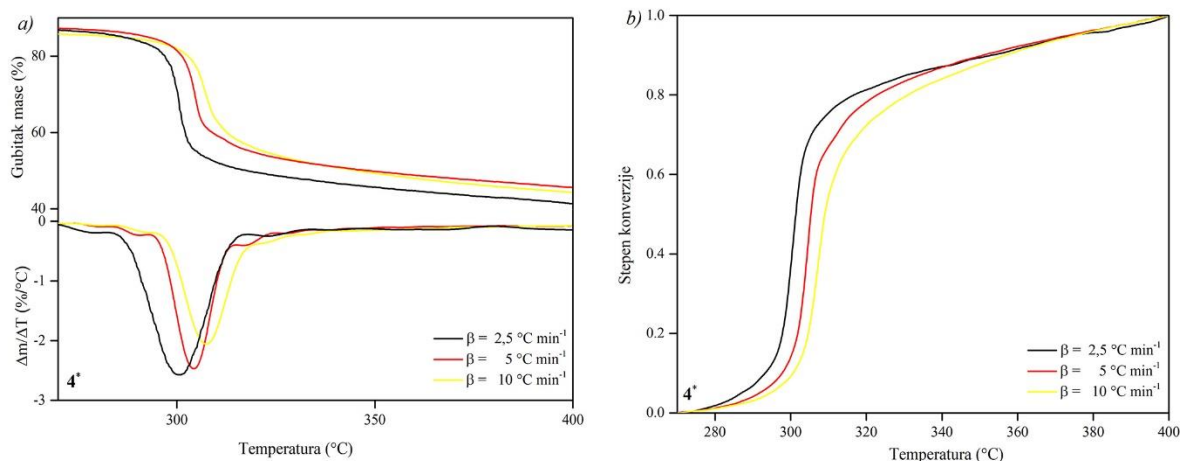
Slika 4.11. TG/DTG krive (a) i zavisnost stepena konverzije od temperature (b) za boju **4** pri različitim brzinama zagrijavanja



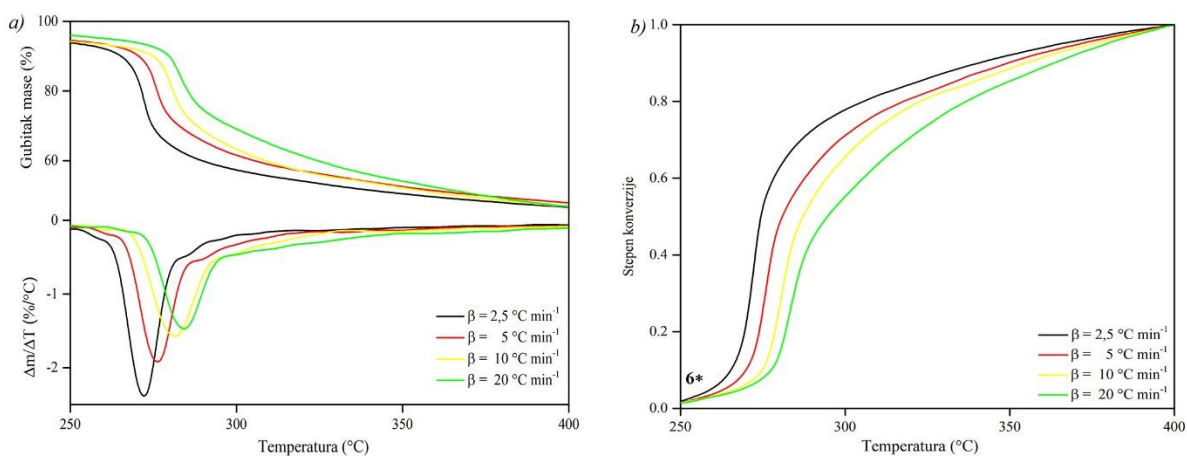
Slika 4.12. TG/DTG krive (a) i zavisnost stepena konverzije od temperature (b) za boju 6 pri različitim brzinama zagrijavanja



Slika 4.13. TG/DTG krive (a) i zavisnost stepena konverzije od temperature (b) za boju 1* pri različitim brzinama zagrijavanja



Slika 4.14. TG/DTG krive (a) i zavisnost stepena konverzije od temperature (b) za boju 4^* pri različitim brzinama zagrijavanja



Slika 4.15. TG/DTG krive (a) i zavisnost stepena konverzije od temperature (b) za boju 6^* pri različitim brzinama zagrijavanja

Metod „model-free“ podrazumjeva određivanje energije aktivacije procesa bez pretpostavljanja kinetičkog modela [135]. Primjena ovih metoda se zasniva na TG/DTG krivama koje su snimljene na 4 različite brzine zagrijavanja.

Prividna energija aktivacije i predeksponencijalni faktor za prvi stupanj degradacije za boje **1, 4, 6 i 1***, **4***, **6*** su izračunati Kisindžerovom (11) i Ozavinom metodom (17). Kao što je rečeno u teorijskom djelu ove metode se zasnivaju na pomjeranju pika degradacije T_{max} sa promjenom brzine zagrijavanja β . Energija aktivacije i predeksponencijalni faktor (tabela 4.4) su izračunati iz linearne zavisnosti $\log \beta - 1/T_{max}$ pomoću vrijednosti nagiba i odsječka.

Tabela 4.4. Vrijednosti E_a i A određene Kisindžerovom i Ozavinom metodom za boje **1**, **4**, **6** i **1***, **4***, **6***

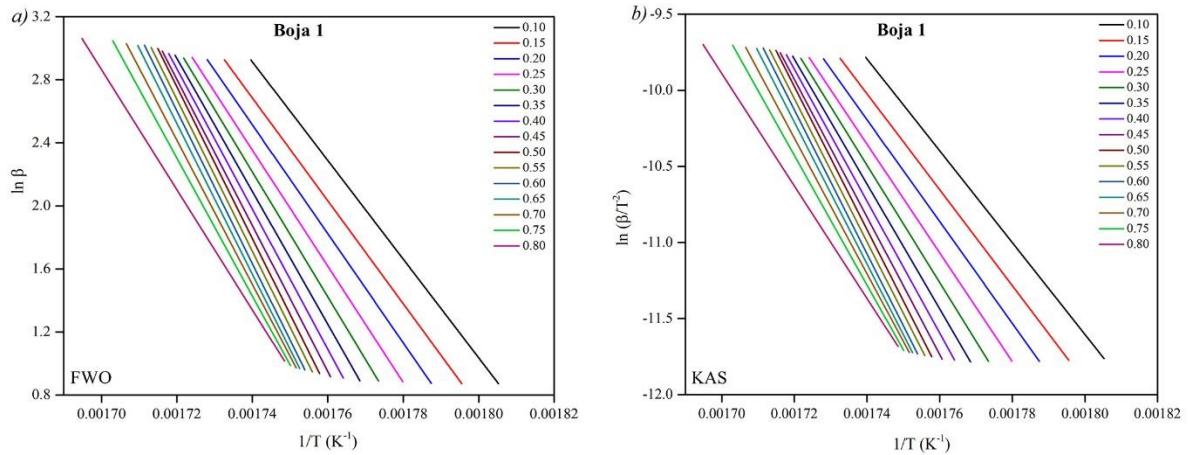
Boja	Kisindžerova metoda		Ozavina metoda	
	E_a , kJ/mol	A , min ⁻¹	E_a , kJ/mol	A , min ⁻¹
1	456,06 (R=0,996)	$2,21 \cdot 10^{41}$	442,74 (R= 0,996)	$3,85 \cdot 10^{40}$
4	408,33 (R=0,998)	$2,34 \cdot 10^{38}$	397,03 (R=0,998)	$4,72 \cdot 10^{37}$
6	346,64 (R=0,979)	$5,61 \cdot 10^{31}$	338,57 (R=0,979)	$1,63 \cdot 10^{31}$
1*	474,69 (R=0,942)	$2,11 \cdot 10^{55}$	442,46 (R=0,940)	$6,21 \cdot 10^{41}$
4*	580,16 (R=0,978)	$3,67 \cdot 10^{63}$	542,48 (R=0,978)	$6,77 \cdot 10^{49}$
6*	483,65 (R=0,980)	$8,78 \cdot 10^{56}$	451,14 (R=0,979)	$2,56 \cdot 10^{43}$

4.3.1. Izokonverziona metode

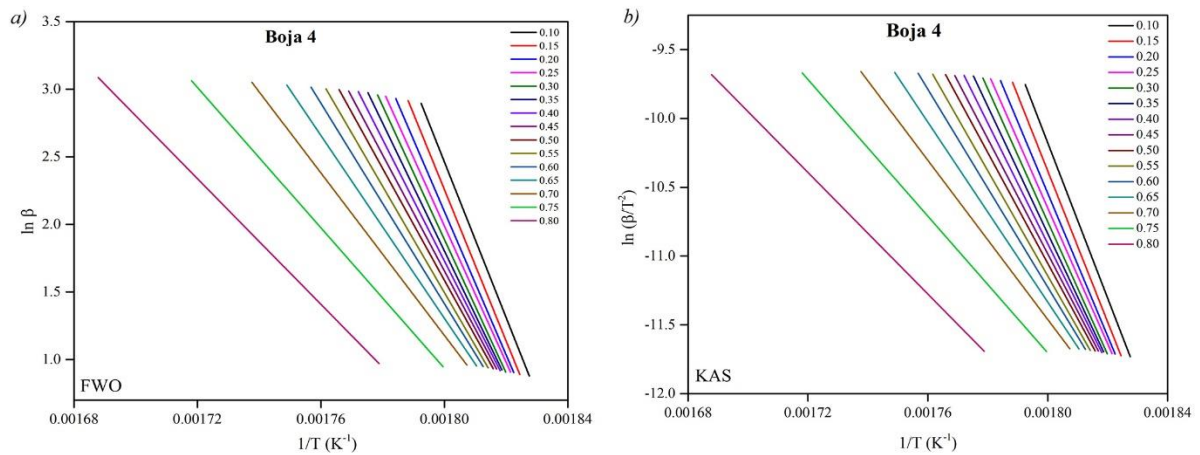
Za određivanje energije aktivacije pri različitim stepenima konverzije korišćene su integralne izokonverziona metode FWO i KAS, prema jednačinama (18) i (19).

Vrijednosti energija aktivacije se dobijaju iz nagiba prave $\ln \beta = f(1/T)$ za FWO metodu i iz nagiba prave $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$ za KAS metodu, bez poznavanja $f(\alpha)$, ali uzimajući u obzir vrijednosti β i T za različite α vrijednosti. Promjena energije aktivacije u funkciji stepena konverzije je prikazana na slikama 4.16-4.21.

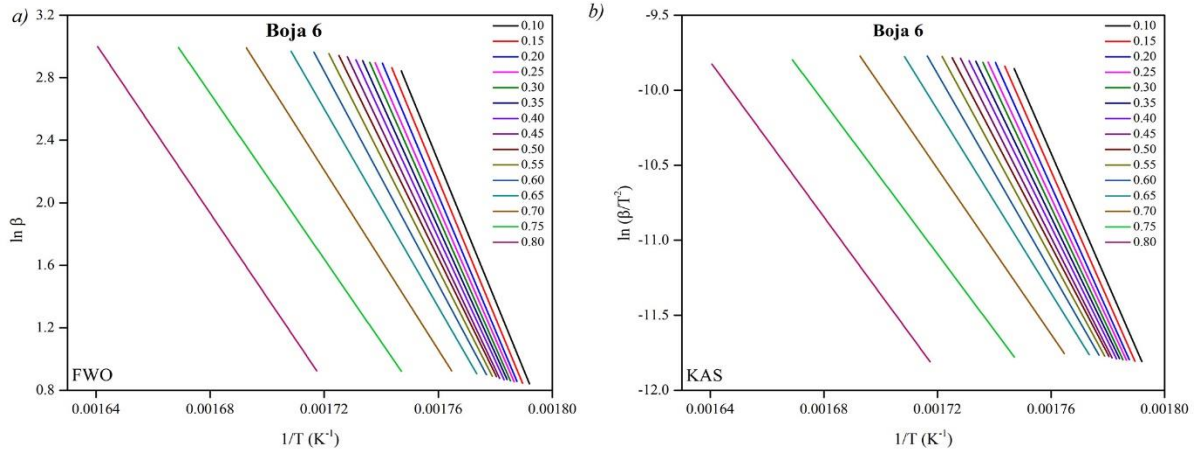
Uticaj različitih temperaturnih režima na termičko ponašanje ispitivanih boja daje kinetičke parametre koji ukazuju na promjenu reakcionog toka. Kompleksnost procesa degradacije se ogleda u zavisnosti energije aktivacije od stepena konverzije [136]. Kada se E_a ne mjenja sa napredovanjem konverzije α , znači da se odigravaju samo jednostavne reakcije i da mogu biti opisane kinetičkim tripletom (E_a , A , α). Ako se energija aktivacije mjenja napredovanjem konverzije, proces je složen. U slučaju porasta E_a sa povećanjem α , proces degradacije uključuje paralelne reakcije, dok u slučaju smanjenja E_a napredovanjem konverzije α i konkavnog oblika krive ove zavisnosti, proces uključuje reverzibilne reakcije. Konveksni oblik ukazuje na promjenu graničnih stanja u procesu. Slike 4.16-4.21 jasno pokazuju da se vrijednosti prividne energije aktivacije mjenjaju povećanjem stepena konverzije, implicirajući da su procesi termičke degradacije svih posmatranih boja složeni i da uključuju više neelementarnih procesa.



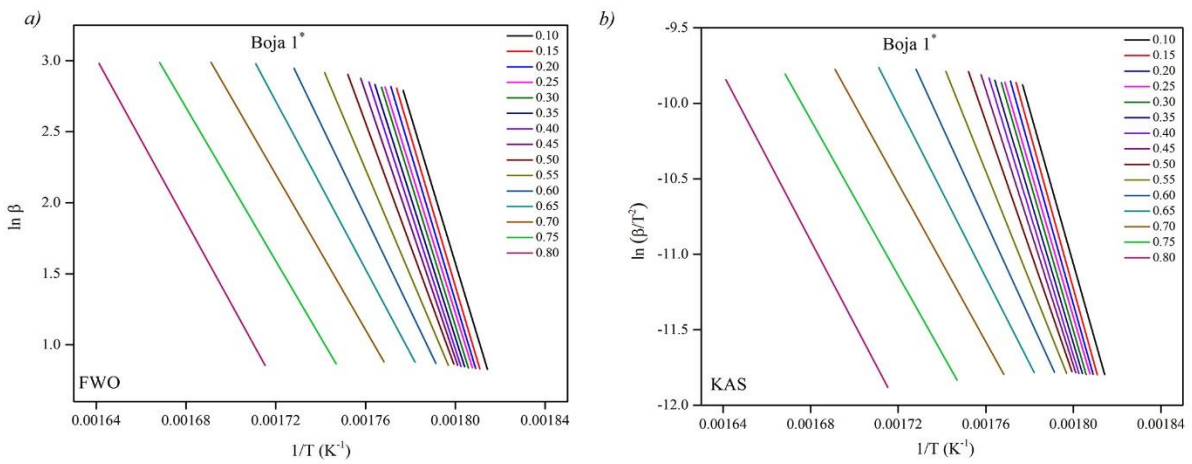
Slika 4.16. Zavisnost energije aktivacije u funkciji stepena konverzije izračunata metodama FWO (a) i KAS (b) za boju 1



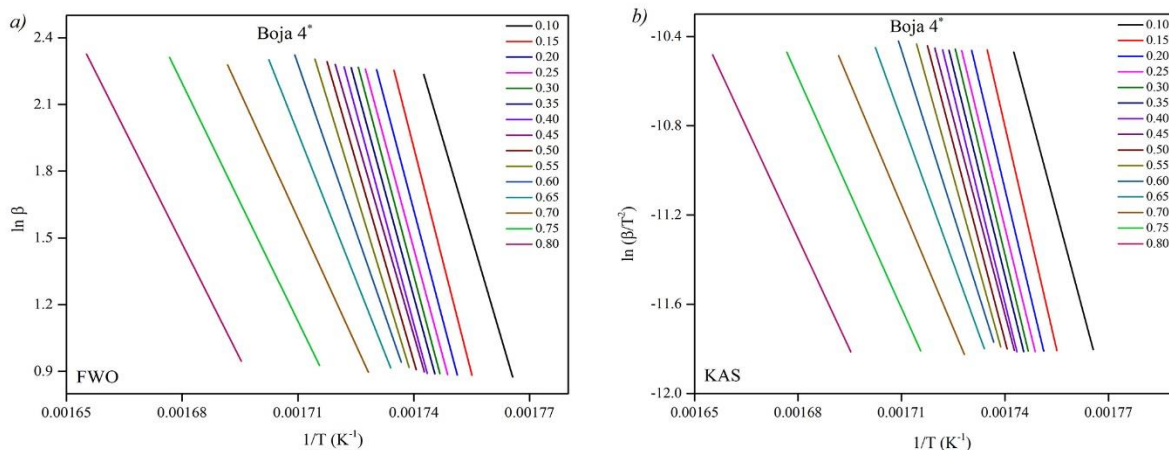
Slika 4.17. Zavisnost energije aktivacije u funkciji stepena konverzije izračunata metodama FWO (a) i KAS (b) za boju 4



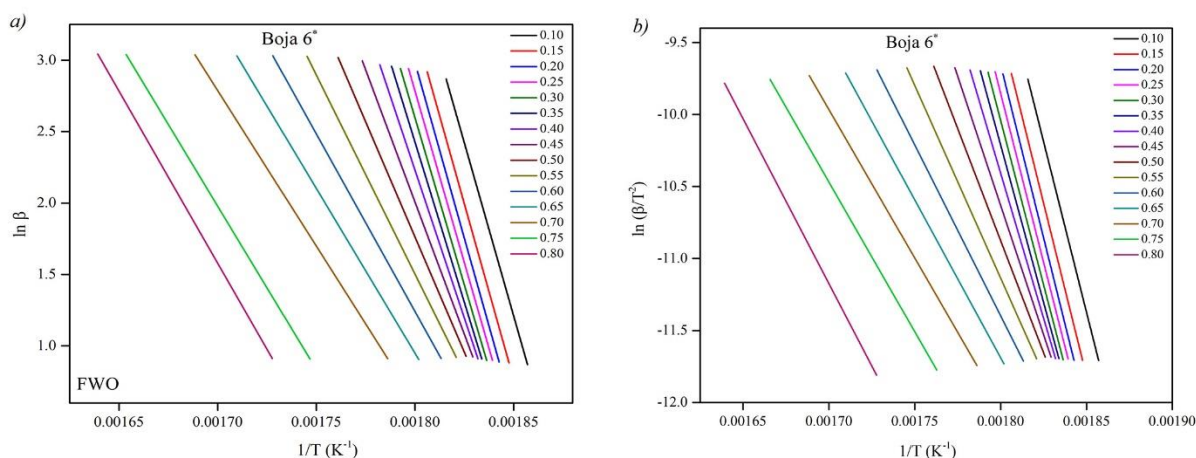
Slika 4.18. Zavisnost energije aktivacije u funkciji stepena konverzije izračunata metodama FWO (a) i KAS (b) za boju 6



Slika 4.19. Zavisnost energije aktivacije u funkciji stepena konverzije izračunata metodama FWO (a) i KAS (b) za boju 1*

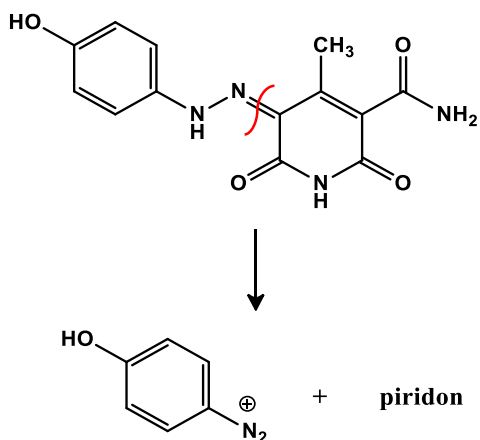


Slika 4.20. Zavisnost energije aktivacije u funkciji stepena konverzije izračunata metodama FWO (a) i KAS (b) za boju 4*



Slika 4.21. Zavisnost energije aktivacije u funkciji stepena konverzije izračunata metodama FWO (a) i KAS (b) za boju 6*

Za boju 1 porast energije aktivacije ($0,45 < \alpha < 0,65$) do oko 390 kJ mol^{-1} (FWO i KAS) može biti posledica pojavljivanja paralelnih reakcija u procesu degradacije. Ove reakcije obuhvataju heterolitičko raskidanje azo veze [136], pri čemu se derivat fenola u obliku $\text{C}_6\text{H}_6\text{ON}_2^+$ oslobađa zajedno sa drugim naelektrisanim hemijskim grupama (slika 4.22). Pomenute reakcije su u saglasnosti sa pretpostavljenim procesom degradacije.



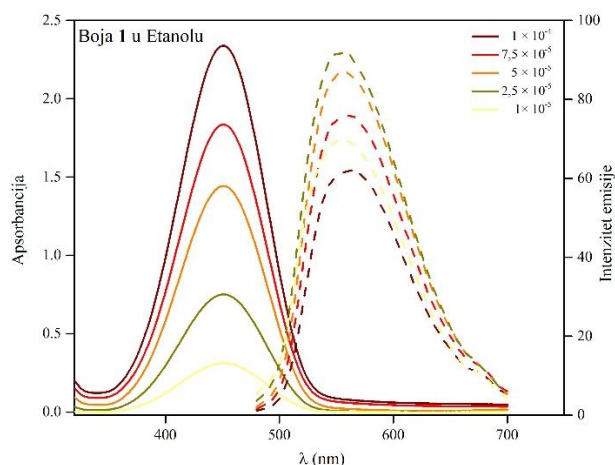
Slika 4.22. Šema degradacije boje 1

Smanjenje energije aktivacije sa napredovanjem konverzije za boje **4**, **6**, **1***, **4*** i **6*** se pripisuje oslobađanju energije prilikom formiranja gasovitih proizvoda. Kod ovih boja oblik krivih zavisnosti $E_a-\alpha$ je konveksan što ukazuje da degradacioni proces mjenja granična stanja [137]. Variranje vrijednosti E_a u opsegu konverzije $0,75 < \alpha < 0,9$ objašnjava se raskidanjem veza pri oslobađanju gasovitih CO_2 i NO . Vrijednosti energije aktivacije dobijene Kisindžerovom, Ozavinom, FWO i KAS metodom su uporedive i usaglašene.

Razlike u vrijednostima energije aktivacije posmatranih boja ukazuju na uticaj prirode supstituenata kuplujuće komponente na termičko ponašanje azo boja, kao i na uticaj strukture piridonovog jezgra. Generalno, proces termičke degradacije azo boja je izuzetno složen.

4.4. Solvatomizam

Apsorpcioni i fluorescentni spektri boja **1-9** su snimljeni u 15 rastvarača različite polarnosti, dok su spektri disupstituisanih boja **10-16** snimljeni u 10 rastvarača različite polarnosti zbog slabije rastvorljivosti. Rastvori boja u etanolu su snimljeni pri različitim koncentracijama kako bi se odredila optimalna koncentracija za snimanje u ostalim rastvaračima. Na slici 4.23 su prikazani apsorpcioni i fluorescentni spektri boje **1** u etanolu za pet koncentracija. Zavisnost apsorpcionog maksimuma od koncentracije je u skladu sa Lamber-Berovim zakonom. Kod fluorescentnih spektara je primjećeno da intenzitet emisije raste do koncentracije $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, a zatim počinje da opada. Koncentracija $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ je izabrana za dalje eksperimente. Smanjenje intenziteta emisije je vjerovatno posledica koncentracionog kvenčinga koji nastaje usled formiranja agregata u rastvoru. Generalno, veliki broj organskih luminescentnih materijala pokazuje luminescentni kvenčing zbog agregacije molekula boje u rastvaračima kao što su etanol ili metanol [138,139].



Slika 4.23. UV/Vis i fluorescentni spektri boje **1** u rastvoru etanola različitih koncentracija

Kvantni prinos fluorescencije [140] i molarni ekstinkcioni koeficijenti su izračunati za sve boje u etanolu i prikazani u tabeli 4.5. Visoke vrijednosti kvantnog prinosa potiču od delokalizacije π -elektrona, i kao što se vidi u tabeli 4.5 najveću vrijednost kvantnog prinosa ima boja **1** kod koje elektron-donorska $-\text{OH}$ grupa u p -položaju formira proširenu konjugaciju.

Kvantni prinos sintetisanih boja **1-16** je izračunat pomoću jednačine (25) [141]:

$$\Phi = \Phi_{ref} \frac{A_{ref} I}{I_{ref} A} \frac{n^2}{n_{ref}^2} \quad (25)$$

gdje je: Φ -kvantni prinos fluorescencije, Φ_{ref} -kvantni prinos referentnog standarda (Rodamin B, $\Phi_{ref}=0,7$ na sobnoj temperaturi u etanolu, I -površina integrala ispod krive intenziteta fluorescencije, A -apsorbanca na talasnoj dužini ekscitacije, n -indeks refrakcije korišćenog i referentnog rastvarača (korekcija za rastvarač).

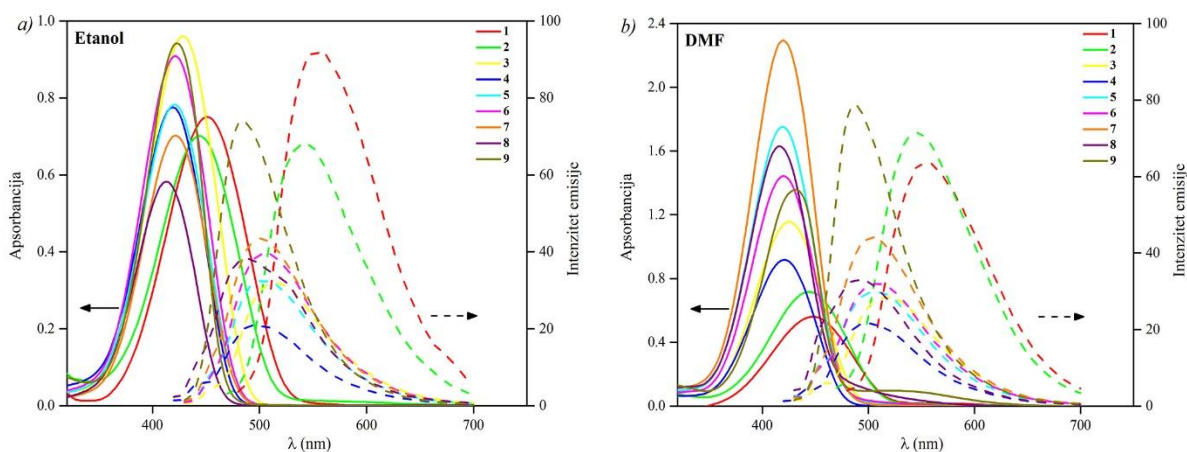
Tabela 4.5. Molarni ekstinkcioni koeficijenti i kvantni prinos fluorescencije monosupstituisanih boja **1-9** i disupstituisanih boja **10-16** u etanolu

Boja	1	2	3	4	5	6	7	8
$\log \varepsilon$, $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$	4,48	4,44	4,59	4,49	4,50	4,56	4,49	4,50
Φ , %	5,3	6,7	3,4	2,2	2,1	3,8	2,6	2,3
Boja	9	10	11	12	13	14	15	16
$\log \varepsilon$, $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$	4,56	3,86	4,43	4,48	4,70	4,33	4,62	4,46
Φ , %	2,9	5,2	2,5	1,3	1,3	1,2	1,3	4,6

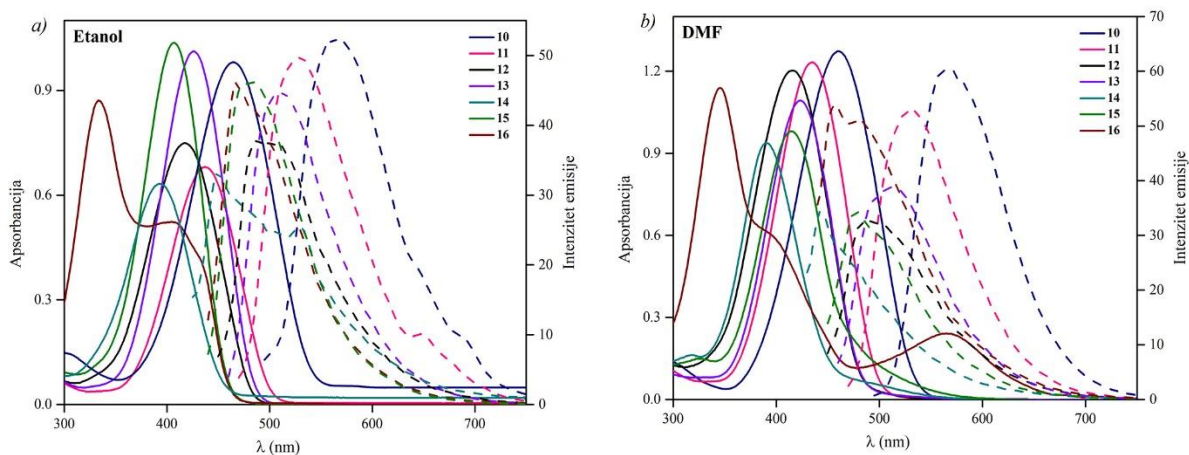
4.4.1. Uticaj prirode i broja supstituenata na apsorpcione i fluorescentne spektre

Apsorpcioni i fluorescentni spektri novosintetisanih boja su snimljeni u rastvaračima različitih svojstava kako bi se vidio uticaj supstituenata i rastvarača na položaj apsorpcionih i fluorescentnih maksimuma, kao i na oblik traka. Apsorpcioni spektri boja **1-9** su snimljeni u opsegu 300 do 700 nm, a apsorpcioni spektri boja **10-16** u opsegu 300-800 nm. Opseg snimanja fluorescentnih spektara zavisi od talasne dužine maksimuma apsorpcije koji je ujedno i vrijednost talasne dužine ekscitacije. Najjača apsorpciona traka u etanolu se vidi u regionu od 350 do 550 nm, za sve analizirane boje i odgovara π - π^* prelazu što ukazuje na konjugaciju π elektrona duž cijelog molekula sa velikim udjelom intramolekulskog transfera naelektrisanja. Na slici 4.24 su prikazani apsorpcioni i fluorescentni spektri boja **1-9** u etanolu i DMF-u. Može se vidjeti da elektron-donorski supstituenti u *p*-položaju na benzenovom prstenu (**1-3**) pomjeraju apsorpcioni i fluorescentni maksimum ka većim talasnim dužinama, dok elektron-akceptorski supstituenti (**5-9**) pomjeraju maksimume ka manjim ili većim talasnim dužinama u zavisnosti od svojstava rastvarača.

Elektronski spektri potvrđuju da položaji apsorpcionih i fluorescentnih maksimuma zavise od prirode supstituenata na fenilnom jezgru kuplujuće komponente, kao i od svojstava rastvarača.

**Slika 4.24.** Apsorpcioni i fluorescentni spektri boja **1-9** u etanolu (a) i DMF-u (b)

Na slici 4.25 su prikazani apsorpcioni i fluorescentni spektri boja **10-16** u etanolu i DMF-u. Boja **10** koja u položajima 2 i 4 ima elektron-donorsku metoksi grupu ima najvišu vrijednost maksimuma apsorpcije i fluorescencije, dok boja **16** koja u položajima 2 i 4 ima elektron-akceptorsku nitro grupu ima najnižu vrijednost maksimuma talasne dužine u svim rastvaračima.



Slika 4.25. Apсорpcioni i fluorescentni spektri boja **10-16** u etanolu (a) i DMF-u (b)

Kako bi mogao da se uporedi uticaj supstituenata na fenilnom jezgru na položaj apsorpcionih maksimuma, apсорpcioni maksimumi hidrazonskog oblika u izabranim rastvaračima za boje **2, 3, 5, 9, 10-16** i nesupstituisanu boju **4**, prikazani su u tabeli 4.6.

Tabela 4.6. UV-Vis apсорpcioni maksimumi hidrazonskog oblika jedinjenja **2, 3, 5, 9, 10-16** i nesupstituisane boje **4**

Boja	10 (2,4- (OCH ₃) ₂)	11 (2,4- (CH ₃) ₂)	13 (3,5- (CH ₃) ₂)	12 (2,6- (CH ₃) ₂)	2 (4- OCH ₃)	3 (4- CH ₃)	4 H	5 4- Cl	9 4- NO ₂	14 (2,6- Cl ₂)	15 (3,5- Cl ₂)	16 (2,4- (NO ₂) ₂)
Metanol	464,8	437,6	425,3	415,6	442,9	429,2	418,4	420,9	423,9	392,4	407,6	334,3
DMF	460	434,6	423	416,5	445,2	425,4	420,5	418,9	431,8	391,3	415,2	345,8

Elektron-donori
Elektron-akceptori

Iz tabele 4.6 se može zaključiti da najveći batohromni efekat, oko 46 nm, u odnosu na nesupstituisanu boju (**4**) ima jedinjenje **10**. Razlog tome je jak elektron-donorski efekat metoksi grupa u *orto*- i *para*- položajima fenilnog jezgra koji pospješuje konjugaciju. Elektron-donori smanjuju pozitivno naelektrisanje na atomu azota i na taj način pospješuju delokalizaciju elektrona i stabilizuju molekul. Dimetil-supstituisane boje u zavisnosti od položaja metil grupa pokazuju različita pomjeranja. Batohromno pomjeranje u odnosu na nesupstituisanu boju uočeno je kod disupstituisanih derivata kod kojih su metil grupe u *orto*- i *para*- (**11**) i *meta*- položajima (**13**) jer metil grupa pospješuje delokalizaciju pozitivnim induktivnim efektom (+I). Kod jedinjenja **12**, apсорpcioni maksimumi su pomjereni ka nižim talasnim dužinama u odnosu na nesupstituisanu boju **4** zbog sternih smetnji metil grupa u *orto*- položajima koji dovode do odstupanja molekula od planarnosti i samim tim se smanjuje stepen delokalizacije. Boja **2** ima veći „crveni“ pomjeraj u odnosu na dimetil-derivate jer je metoksi grupa jači elektron-donor u odnosu na metil grupu.

Boje **5** i **9** koje imaju jednu akceptorsku grupu ne pokazuju hipsohromni efekat u odnosu na nesupstituisanu boju **4**, dok boje **14**, **15** i **16** koje imaju dvije akceptorske grupe pokazuju značajan hipsohromni efekat.

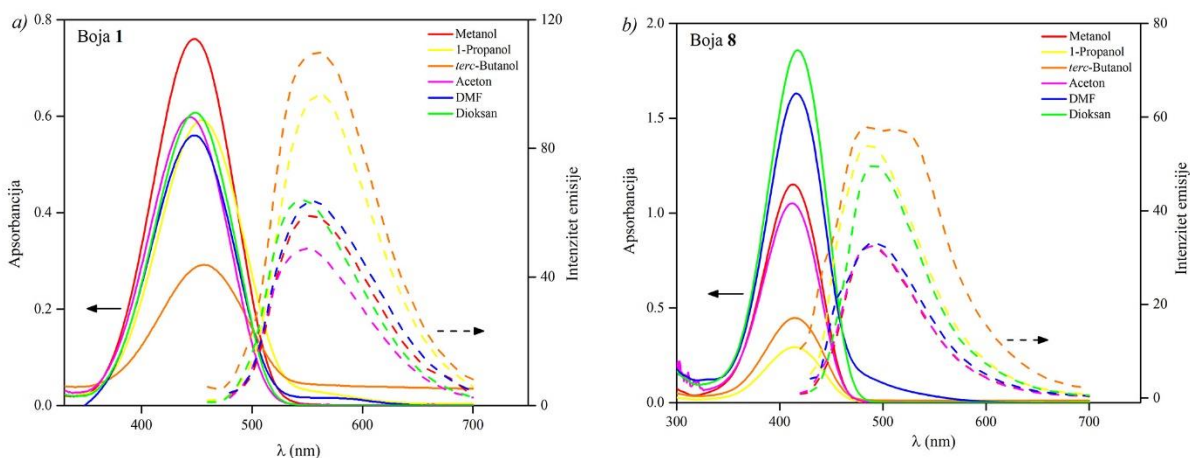
Apsorpcioni maksimumi dihlor supstituisanih jedinjenja **14** i **15** pokazuju izraženo hipsohromno pomjeranje u odnosu na nesupstituisanu boju (**8**). Najveće hipsohromno pomjeranje uočeno je kod *orto*- disupstituisanog derivata (**14**) kod koga hlor u ovim položajima ispoljava jak induktivni negativni efekat, ali i pozitivan rezonacioni efekat. Jak induktivni efekat utiče na dodatnu destabilizaciju pozitivnog naelektrisanja azota i pomjeranje apsopcionihih maksimuma ka nižim talasnim dužinama. U slučaju hlor disupstituisanog jedinjenja **15** hipsohromno pomjeranje je manje u odnosu na **14**, jer u ovom slučaju hlor učestvuje samo svojim induktivnim efektom koji je slabiji nego u slučaju boje **15**. Dinitro supstituisana boja (**16**) pokazuje značajno hipsohromno pomjeranje (oko 84 nm) u odnosu na nesupstituisanu s obzirom na elektron-akceptorsku prirodu nitro grupe. Kod boje **16** nitro grupa djeluje i negativnim rezonacionim efektom (–R) pri čemu povlači elektrone sa atoma azota N–H grupe čime značajno destabilizuje molekul. Isto ponašanje je uočeno i u slučaju fluorescentnih maksimuma.

4.4.2. Uticaj rastvarača na apsorpcione i fluorescentne spektre

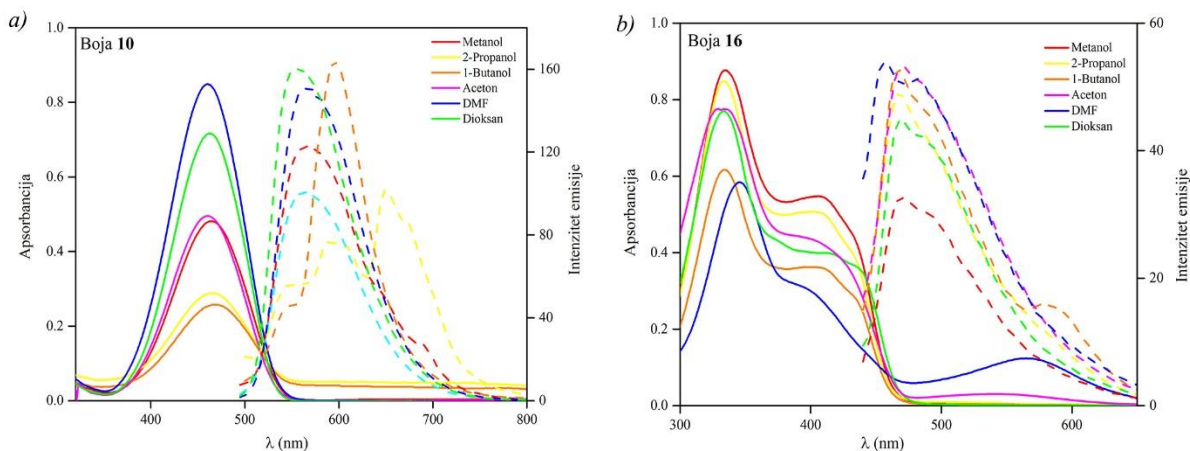
Na slici 4.26 su prikazani apsorpcioni i fluorescentni spektri za boje **1** i **8** u rastvaračima različite polarnosti, kako bi se vidio uticaj prirode rastvarača na položaj apsorpcionihih maksimuma i oblik traka. Na slici 4.27 su takođe prikazani apsorpcioni i fluorescentni spektri za izabrane disupstituisane boje **10** i **16**.

UV-Vis apsorpcioni spektri u rastvaračima pokazuju da su boje prisutne u hidrazonskom obliku u svim rastvaračima, osim u slučaju jedinjenja **16** kod koga je prisutna kiselo-bazna ravnoteža u svim rastvaračima, odnosno ravnoteža između hidrazonskog i anjonskog oblika. Jake apsorpcione trake u UV-Vis spektrima odgovaraju hidrazonskom obliku, odnosno π - π^* prelazu koji podrazumjeva π -konjugovani sistem cjelog molekula sa velikim udjelom transfera naelektrisanja. ICT je očigledan na osnovu širine traka, osjetljivosti na prirodu rastvarača i na elektronske efekte supstituenata [142].

Generalno, za sve analizirane boje može se zaključiti da je uticaj supstituenta na položaj apsorpcionihih maksimuma značajniji od uticaja rastvarača.



Slika 4.26. Apsorpcioni i fluorescentni spektri boja **1** (a) i **8** (b) u rastvaračima različite polarnosti



Slika 4.27. Apsorpcioni i fluorescentni spektri boja **10** (a) i **16** (b) rastvaračima različite polarnosti

4.4.3. Višeparametarski pristup u procjeni efekta rastvarača

4.4.3.1. Monosupstituisane boje

U tabeli 4.7 su prikazane vrijednosti apsorpcionih maksimuma za boje **1-9** u rastvaračima različite polarnosti. Supstituenti u *p*-položaju fenilnog prstena izazivaju batohromno ili hipsokromno pomjeranje u odnosu na nesupstituisanu boju **4**.

Tabela 4.7. Vrijednosti apsorpcionih maksimuma za boje **1-9** u različitim rastvaračima

Rastvarači/Boje	λ (nm)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Metanol	448	442,9	429,2	418,4	420,9	422,8	423	413,4	423,9
Etanol	451,3	443,7	436,3	420,2	422,1	420,3	421,9	412,9	422,8
1-Propanol	455	445,6	429,9	419,8	422,1	422,8	429,9	414,9	424,6
2-Propanol	455,4	445,8	429,9	419,5	422,8	422,7	425,4	414,4	423
1-Butanol	457,2	448,6	432,3	422,8	424,4	424,8	430,8	414,8	425,4
<i>terc</i> -Butanol	457	445,8	430,8	421,2	423,7	423,7	420,7	415,5	424,4
1-Pentanol	459,6	448,4	433,3	423,0	424,4	425,2	430,5	416,3	424,8
Benzil-alkohol	464,3	459,3	442,7	433,3	438	435,2	431,8	425,9	434,2
Cikloheksanol	460,8	449,4	434	424,8	426,4	427	425,4	417,9	428,4
Etilen-glikol	455,2	451,5	436,9	425,5	427,4	427,9	430,1	419,6	431,8
Aceton	444,2	440,9	426,1	417	418,6	419,3	416,3	412	424,8
Acetonitril	441,7	440,9	427,2	417,9	419,1	419,6	419,5	412,9	424,3
Dioksan	448,8	445,8	431,6	421,9	424,8	425,4	421,9	418,1	427,2
DMF	448	445,2	425,4	420,5	418,9	420,2	420,2	416,8	431,8
DMSO	449,4	443,7	427,5	420,9	421,9	422,7	421,1	417,2	434,2

Hidroksilna grupa (**1**) usled jakog pozitivnog rezonacionog efekta (+R) dodatno stabilizuje molekul boje i pokazuje najizraženiji pozitivni solvatohromizam u odnosu na boju **4**, dok cijano grupa (**8**) negativnim induktivnim efektom (–I) destabilizuje molekul boje i pokazuje najizraženije plavo pomjeranje. Halogeni derivati (**5** i **6**) dovode do blagog crvenog pomjeranja zbog slabog pozitivnog rezonacionog efekta (+R) i jakog negativnog induktivnog efekta (–I). Batohromni efekat je uglavnom izraženiji u polarnim protičnim rastvaračima za sve monosupstituisane boje. U tabeli 4.8 su prikazane vrijednosti fluorescentnih maksimuma za boje **1-9** u 15 različitih rastvarača. Trend crvenog i plavog pomjeranja je u skladu sa gore opisanim pomjeranjem kod apsorpcionih spektara.

Tabela 4.8. Vrijednosti fluorescentnih maksimuma za boje **1-9** u različitim rastvaračima

Rastvarači/Boje	λ (nm)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Metanol	553,7	544,4	518,4	498,3	507,1	511,2	504,5	488	486,1
Etanol	554,9	544,1	515,2	499	503,8	506,6	500,3	490,7	485
1-Propanol	562,7	552,8	512,6	495,5	504	506,6	518,7	486,4	480,3
2-Propanol	551,6	542,6	512,6	493,3	504,5	505,1	533,0	520,3	482,4
1-Butanol	554,3	539,7	514,7	496,3	506,3	504,8	534,2	517,6	483,6
<i>terc</i> -Butanol	559,3	535,9	510,7	490,4	500,8	501,5	529,9	487,8	482,2
1-Pentanol	556,5	547,6	517,1	564,7	506,6	507,1	533,6	527,1	479,4
Benzil-alkohol	557,7	549,1	514,9	498	509,4	510,5	498	492,6	497,5
Cikloheksanol	539,7	526,3	490,4	478,5	488,3	478,5	458,9	466,9	460,4
Etilen-glikol	551,3	553,1	523	503,3	511,8	516,5	505,1	488,5	490
Aceton	549,1	546,1	516,5	499,3	506,3	507,9	490,4	486,4	486,1
Acetonitril	566,9	558,7	520,3	490,0	504,0	505,1	567,9	485,9	484,5
Dioksan	546,7	542,6	516,0	495,3	505,1	506,1	499,3	490,0	489,2
DMF	555,2	546,1	517,1	499,8	505,3	507,9	503,8	490,9	488,3
DMSO	566,6	546,1	518,7	482,4	493,1	496,3	490,9	479,8	490,4

U tabeli 4.9 su prikazane izračunate vrijednosti Stoksovog pomjeraja. Usled gubitaka energije koji se pojavljaju prije fluorescencije, fluorescentni spektar je pomjeren ka većim talasnim dužinama u odnosu na apsorpcioni spektar, pri čemu se ova dva spektra odnose kao predmet i lik u ogledalu, a razlika između fluorescentne i apsorpcione energije predstavlja Stoksov pomjeraj [143].

Tabela 4.9. Vrijednosti Stoksovog pomjeraja za boje 1-9 u različitim rastvaračima

Rastvarači/Boje	$\Delta\lambda$, nm								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Metanol	105,7	101,5	89,2	79,8	86,2	88,4	81,5	74,6	62,2
Etanol	103,7	100,4	78,9	78,8	81,7	86,2	78,3	77,8	62,1
1-Propanol	107,8	107,2	82,6	75,7	81,9	83,8	88,7	71,4	55,7
2-Propanol	96,2	96,8	82,6	73,9	81,7	82,4	107,7	105,9	59,4
1-Butanol	97,1	91,0	82,3	73,4	81,9	80,0	103,3	102,8	58,2
<i>terc</i> -Butanol	102,2	90,1	79,9	69,2	77,0	77,8	109,2	72,3	57,7
1-Pentanol	96,9	99,2	83,8	141,6	82,1	81,9	103,1	110,8	54,6
Benzil-alkohol	93,5	89,8	72,3	64,7	71,4	75,3	66,2	66,7	63,3
Cikloheksanol	78,8	76,9	56,4	53,7	61,8	51,5	33,6	49,0	32,0
Etilen glikol	96,1	101,6	86,1	77,7	84,4	88,6	74,9	68,9	58,2
Aceton	104,9	105,2	90,5	82,2	87,7	88,6	74,1	74,4	61,3
Acetonitril	125,2	117,7	93,1	72,1	84,9	85,4	148,4	73,0	60,2
Dioksan	97,9	96,8	84,4	73,4	80,2	80,7	77,3	71,9	62,1
DMF	107,2	100,9	91,7	79,2	86,4	87,7	83,6	74,1	56,5
DMSO	117,1	102,5	91,1	61,5	71,2	73,6	69,9	62,7	56,2

Uticaj dipolarnosti/polarizabilnosti rastvarača i sposobnosti građenja vodoničnih veza na apsorpcione i fluorescentne spektre je opisan pomoću LSER analize korišćenjem Kamlet-Taftove solvatohromne jednačine (23) [144].

Kao što je rečeno u teorijskom djelu, Kamlet-Taftova jednačina uključuje parametre koji opisuju dipolarnost/polarizabilnost rastvarača (π^*), baznost rastvarača (β) i kiselost rastvarača (α) [145,146]. Koeficijenti regresione analize s , b i a u Kamlet-Taftovoj jednačini određuju relativnu osjetljivost frekvencija apsorpcije i fluorescencije na pomenute parametre. Parametri rastvarača koji su korišćeni u jednačini (23) su prikazani u tabeli 4.10.

Tabela 4.10. Parametri rastvarača korišćeni u Kamlet-Taftovoj jednačini

Rastvarači	α	β	π^*
Metanol	0,98	0,66	0,60
Etanol	0,86	0,75	0,54
1-Propanol	0,84	0,90	0,52
2-Propanol	0,76	0,84	0,48
1-Butanol	0,84	0,84	0,40
<i>terc</i> -Butanol	0,42	0,93	0,41
1-Pentanol	0,84	0,86	0,4
Cikloheksanol	0,66	0,84	0,45
Benzil-alkohol	0,6	0,52	0,98
Etilen-glikol	0,9	0,52	0,92
Aceton	0,08	0,43	0,71
Acetonitril	0,19	0,40	0,75
Dioksan	0	0,37	0,55
DMF	0	0,69	0,88
DMSO	0	0,76	1

Korelacija apsorpcionih i fluorescentnih frekvencija i Stoksovog pomjeraja je urađena multiparametarskom regresionom analizom. Dobijeni rezultati regresione analize za apsorpcione frekvencije su prikazani u tabeli 4.11, dok su rezultati za fluorescentne frekvencije dati u tabeli 4.12, a za Stoksov pomjeraj u tabeli 4.13. Odgovarajući procentualni udjeli specifičnih i nepecifičnih efekata su dati u tabeli 4.14 za apsorpcione frekvencije, tabeli 4.15 za fluorescentne frekvencije i tabeli 4.16 za Stoksov pomjeraj.

Na osnovu tabele 4.11 mogu da se izvedu zaključci o uticaju specifičnih i nespecifičnih interakcija rastvarača sa molekulima boja na položaj apsorpcionih maksimuma. Naime, povećanje polarnosti/polarizabilnosti rastvarača izaziva hipsohromno pomjeranje apsorpcionih maksimuma kod **1**, **2** i **4** što se ogleda kroz pozitivnu vrijednost koeficijenta s . Kod ostalih monosupstituisanih boja ova vrijednost je negativna i ukazuje na batohromno pomjeranje, što znači da je dipolni moment u pobuđenom stanju veći od dipalnog momenta u osnovnom stanju. Kada je u pitanju uspostavljanje vodoničnih veza sa rastvaračem, može se zaključiti da se povećanjem kiselosti rastvarača apsorpcioni maksimumi jedinjenja **1**, **2**, **4**, **8** i **9** pomjeraju hipsohromno, dok se kod ostalih u okviru ove serije javlja batohromni pomjeraj. Što se tiče baznosti rastvarača, njegovim povećanjem dolazi do batohromnog pomjeraja apsorpcionih maksimuma kod svih jedinjenja i najizraženiji je kod jedinjenja **1** i **8**. U slučaju fluorescentnih maksimuma (tabela 4.12), može se zaključiti da povećanje polarnosti/polarizabilnosti rastvarača kod boja sa elektron-donorskim supstituentima (**1-3**) i kao i kod boje **9** izaziva batohromni efekat, dok kod ostalih jedinjenja dolazi do hipsohromnog pomjeraja fluorescentnih maksimuma. Na osnovu vrijednosti koeficijenta a može se zaključiti da povećanjem kiselosti dolazi da batohromnog pomjeraja kod svih monosupstituisanih boja osim kod **1** i **9**. Negativna vrijednost koeficijenta b za sve boje ukazuje na batohromno pomjeranje povećanjem baznosti rastvarača.

Analizom Stoksovog pomjeraja korišćenjem Kamlet-Taftove jednačine zaključeno je da koeficijent (β) koji predstavlja baznost rastvarača i koeficijent (π^*) koji predstavlja dipolarnost/polarizabilnost imaju veći uticaj na spektralna svojstva u odnosu na koeficijent (α) koji predstavlja kiselost rastvarača. Odstupanje postoji kod boja **3** i **4** gdje je malo veći uticaj parametra α u odnosu na parameter π^* . Koeficijent koji predstavlja sposobnost rastvarača za vezivanje vodonika ima najveću vrijednost za boje **1** i **7** što znači da atom vodonika hidroksilne i karboksilne grupe ima najveći uticaj na interakciju sa molekulima rastvarača [147,148].

Za boju **2**, baznost rastvarača (β) se pokazala kao dominantno izražena, dok ostali parametri α i π statistički ne daju zadovoljavajuće vrijednosti.

Tabela 4.11. Regresioni solvatohromni parametri koristeći apsorpcione frekvencije za jedinjenja 1-9

Boja	X	$\nu_0 \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$a \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$b \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$s \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	R^a	S^b	F^c	n^d
1	OH	22,15 ($\pm 0,16$)	0,46 ($\pm 0,11$)	-1,47 ($\pm 0,17$)	1,29 ($\pm 0,20$)	0,97	0,08	50	12
2	OCH ₃	22,22 ($\pm 0,11$)	0,55 ($\pm 0,12$)	-0,91 ($\pm 0,15$)	1,01 ($\pm 0,17$)	0,96	0,05	20	9
3	CH ₃	23,74 ($\pm 0,11$)	-0,67 ($\pm 0,05$)	-0,21 ($\pm 0,09$)	-0,16 ($\pm 0,09$)	0,99	0,04	66	7
4	H	23,96 ($\pm 0,18$)	0,22 ($\pm 0,10$)	-0,83 ($\pm 0,14$)	0,43 ($\pm 0,19$)	0,96	0,05	16	8
5	Cl	24,43 ($\pm 0,15$)	-0,48 ($\pm 0,06$)	-0,01 ($\pm 0,12$)	-0,69 ($\pm 0,12$)	0,97	0,05	21	8
6	Br	24,43 ($\pm 0,09$)	-0,47 ($\pm 0,04$)	-0,02 ($\pm 0,08$)	-0,72 ($\pm 0,09$)	0,99	0,04	50	8
7	COOH	25,05 ($\pm 0,23$)	-1,08 ($\pm 0,11$)	-0,46 ($\pm 0,19$)	-1,01 ($\pm 0,18$)	0,97	0,09	42	11
8	CN	26,68 ($\pm 0,31$)	0,21 ($\pm 0,10$)	-1,89 ($\pm 0,29$)	-2,30 ($\pm 0,25$)	0,98	0,07	31	8
9	NO ₂	24,56 ($\pm 0,18$)	0,13 ($\pm 0,08$)	-0,70 ($\pm 0,13$)	-1,02 ($\pm 0,17$)	0,97	0,06	37	11

Tabela 4.12. Regresioni solvatohromni parametri koristeći fluorescentne frekvencije za jedinjenja 1-9

Boja	X	$\nu_0 \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$a \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$b \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	$s \cdot 10^{-3}$ (cm^{-1})	R^a	S^b	F^c	n^d
1	OH	19,02 ($\pm 0,13$)	0,13 ($\pm 0,06$)	-1,11 ($\pm 0,12$)	-0,54 ($\pm 0,10$)	0,96	0,06	27	11
2	OCH ₃	18,60 ($\pm 0,11$)	-0,15 ($\pm 0,04$)	0,34 ($\pm 0,10$)	-0,56 ($\pm 0,08$)	0,96	0,05	26	11
3	CH ₃	19,53 ($\pm 0,07$)	-0,15 ($\pm 0,03$)	0,38 ($\pm 0,06$)	-0,52 ($\pm 0,065$)	0,97	0,04	45	12
4	H	19,72 ($\pm 0,18$)	-0,54 ($\pm 0,08$)	0,91 ($\pm 0,17$)	0,25 ($\pm 0,14$)	0,96	0,08	23	10
5	Cl	19,32 ($\pm 0,12$)	-0,52 ($\pm 0,06$)	0,90 ($\pm 1,22$)	0,23 ($\pm 0,10$)	0,96	0,06	27	11
6	Br	19,42 ($\pm 0,14$)	-0,44 ($\pm 0,07$)	-0,77 ($\pm 0,13$)	0,10 ($\pm 0,01$)	0,95	0,06	21	10
7	COOH	19,86 ($\pm 0,34$)	-0,67 ($\pm 0,16$)	-1,41 ($\pm 0,33$)	1,40 ($\pm 0,26$)	0,98	0,17	51	10
8	CN	19,92 ($\pm 0,34$)	-0,57 ($\pm 0,17$)	-1,20 ($\pm 0,35$)	1,64 ($\pm 0,29$)	0,98	0,18	40	10
9	NO ₂	20,49 ($\pm 0,13$)	0,05 ($\pm 0,01$)	0,49 ($\pm 0,12$)	-0,44 ($\pm 0,09$)	0,96	0,06	27	11

Tabela 4.13. Regresioni solvatohromni parametri koristeći Stoksov pomjeraj za jedinjenja **1-9**

Boja	X	$\nu_0 \cdot 10^{-3}, \text{cm}^{-1}$	$a \cdot 10^{-3}, \text{cm}^{-1}$	$b \cdot 10^{-3}, \text{cm}^{-1}$	$s \cdot 10^{-3}, \text{cm}^{-1}$	R^a	S^b	F^c	n^d
1	OH	6,90 (±0,63)	-0,64 (±0,19)	-2,23 (±0,52)	-1,28 (±0,478)	0,93	0,18	11	9
2	OCH ₃	5,48 (±0,19)	~ 0 [#]	-1,82 (±0,25)	~ 0 [#]	0,94	0,11	52	9
3	CH ₃	4,28 (±0,27)	-0,32 (±0,11)	-0,43 (±0,22)	~ 0 [#]	0,90	0,11	10	11
4	H	4,02 (±0,19)	0,53 (±0,09)	-0,71 (±0,18)	-0,48 (±0,18)	0,94	0,10	16	10
5	Cl	4,59 (±0,21)	0,25 (±0,08)	-0,86 (±0,17)	-0,53 (±0,15)	0,94	0,07	15	10
6	Br	4,82 (±0,27)	0,20 (±0,11)	-1,17 (±0,23)	-0,41 (±0,22)	0,91	0,11	10	10
7	COOH	3,83 (±0,61)	-0,62 (±0,27)	2,06 (±0,59)	-1,51 (±0,53)	0,92	0,26	13	11
8	CN	4,43 (±0,31)	0,33 (±0,17)	1,44 (±0,33)	-2,24 (±0,27)	0,98	0,17	54	10
9	NO ₂	3,41 (±0,14)	0,13 (±0,06)	-0,41 (±0,13)	-0,55 (±0,11)	0,91	0,07	11	11

[#] statistički nerelevantna vrednost

Tabela 4.14. Udjeli solvatohromnih parametara određenih pomoću Kamlet-Taftove jednačine u procentima koristeći apsorpcione parametre za boje **1-9**

Boja	X	$P_\alpha, \%$	$P_\beta, \%$	$P_{\pi^*}, \%$
1	OH	14,29	45,65	40,06
2	OCH₃	22,24	36,86	40,91
3	CH₃	53,09	9,27	37,64
4	H	14,75	56,35	28,90
5	Cl	40,73	0,94	58,33
6	Br	39,33	1,48	59,19
7	COOH	42,26	18,03	39,71
8	CN	4,77	43,05	52,19
9	NO₂	7,14	37,87	55,00

Tabela 4.15. Udjeli solvatohromnih parametara određenih pomoću Kamlet-Taftove jednačine u procentima koristeći fluorescentne parametre za boje **1-9**

Boja	X	P_{α} , %	P_{β} , %	P_{π^*} , %
1	OH	7,43	62,27	30,30
2	OCH₃	14,69	32,16	53,15
3	CH₃	14,60	35,64	49,76
4	H	31,97	53,24	14,79
5	Cl	31,63	54,25	14,12
6	Br	33,63	58,70	7,67
7	COOH	19,27	40,52	40,20
8	CN	16,81	35,24	47,96
9	NO₂	5,40	49,65	44,95

Tabela 4.16. Udjeli solvatohromnih parametara određenih pomoću Kamlet-Taftove jednačine u procentima koristeći Stoksov pomjeraj za boje **1-9**

Boja	X	P_{α} , %	P_{β} , %	P_{π^*} , %
1	OH	15,51	53,77	30,72
2	OCH₃	~ 0	~ 100	~ 0
3	CH₃	42,67	57,33	~ 0
4	H	30,90	41,11	27,99
5	Cl	15,12	52,32	32,56
6	Br	11,45	65,49	23,06
7	COOH	14,91	49,09	36,00
8	CN	8,26	35,95	55,79
9	NO₂	11,62	37,45	50,92

4.4.3.2. Disupstituisane boje

U ovom poglavlju su prikazani rezultati apsorpcione i fluorescentne spektroskopije za disupstituisane boje u različitim rastvaračima. U tabeli 4.17 su prikazani apsorpcioni maksimumi za boje **10-16**, u tabeli 4.18 fluorescentni maksimumi a u tabeli 4.19 vrijednosti Stoksovog pomjeraja. Rezultati dobijeni multiparametarskom regresijom koristeći vrijednosti Stoksovog pomjeraja su prikazani u tabeli 4.20, dok su odgovarajući procentualni udjeli specifičnih i nepecifičnih efekata za boje **10-16** su dati u tabeli 4.21.

Tabela 4.17. Vrijednosti apsorpcionih maksimuma za boje **10-16** u različitim rastvaračima

Rastvarači/Boje	λ (nm)						
	10	11	12	13	14	15	16
Metanol	464,8	437,6	415,6	425,3	392,4	407,6	334,3
Etanol	464,7	437,9	417	425,6	392,8	407,6	333
2-Propanol	466	438,4	419,5	426,9	393,7	407,4	334,3
<i>terc</i> -Butanol	467,4	440	420,1	428,8	396,1	409,5	334,3
Aceton	460,5	435,5	414,3	423,3	390,6	406,8	335,7
Acetonitril	460,4	435,7	414,5	424,7	390,2	407,9	336,4
DMSO	462,8	437,1	416,7	426,8	391,2	412,3	350
DMF	460	434,6	416,5	423	391,3	415,2	345,8
Dioksan	462,2	439	417,6	429,4	394,3	411,5	333,8
Etilen-glikol	473,9	445,7	424	432,5	397,2	413	345,1

Tabela 4.18. Vrijednosti fluorescentnih maksimuma za boje **10-16** u različitim rastvaračima

Rastvarači/Boje	λ (nm)						
	10	11	12	13	14	15	16
Metanol	565	533	497	512	468	480	469
Etanol	567	531,5	496	514	449	483	468
2-Propanol	590,5	529	493	510,5	446,5	479,5	467,5
<i>terc</i> -Butanol	595,5	529	489	508	450	481,5	467
Aceton	560,5	532	502,5	510	447	483,5	470,5
Acetonitril	569,5	563	494,5	505	443	476	468
DMSO	566,5	531,5	504	513,5	446,5	479,5	481,5
DMF	558,5	533	504,5	511,5	443	477	457,5
Dioksan	570,5	528,5	497	512	449	478	469
Etilen-glikol	565	536	496	518,5	470	481	475

Tabela 4.19. Vrijednosti Stoksovog pomjeraja za boje **10-16** u različitim rastvaračima

Rastvarači/Boje	λ (nm)						
	10	11	12	13	14	15	16
Metanol	100,2	95,4	81,4	86,7	75,6	72,4	134,7
Etanol	102,3	93,6	79	88,4	56,2	75,4	135
2-Propanol	124,5	90,6	73,5	83,6	52,8	72,1	133,2
<i>terc</i> -Butanol	128,1	89	68,9	79,2	53,9	72	132,7
Aceton	100	96,5	88,2	86,7	56,4	76,7	134,8
Acetonitril	126,6	127,3	80,5	80,3	52,8	68,1	131,6
DMSO	106,7	94,4	77,8	86,7	55,3	67,2	131,5
DMF	106,5	98,4	73,5	88,5	51,7	61,8	111,7
Dioksan	96,3	89,5	86,4	82,6	54,7	66,5	135,2
Etilen-glikol	96,6	90,3	80,5	86	72,8	68	129,9

Tabela 4.20. Regresioni solvatohromni parametri koristeći Stoksov pomjeraj za boje **10-16**

Boj a	Supstituenti	$\nu_0 \cdot 10^{-3}$, cm^{-1}	$a \cdot 10^{-3}$, cm^{-1}	$b \cdot 10^{-3}$, cm^{-1}	$s \cdot 10^{-3}$, cm^{-1}	R^a	S^b	F^c	n^d
10	2,4-(OCH ₃) ₂	3,64 (±0,27)	-0,29 (0,13)	1,76 (±0,30)	-0,87 (±0,25)	0,96	0,13	17	8
11	2,4-(CH ₃) ₂	7,66 (±0,47)	-0,95 (±0,16)	-2,67 (±0,38)	-1,66 (±0,34)	0,97	0,13	26	8
12	2,6-(CH ₃) ₂	4,42 (±0,26)	0,44 (±0,20)	-1,99 (±0,36)	0,79 (±0,36)	0,95	0,12	12	8
13	3,5-(CH ₃) ₂	3,02 (±0,17)	0,70 (±0,19)	-0,77 (±0,29)	1,82 (±0,30)	0,98	0,06	15	6
14	2,6-Cl ₂	2,93 (±0,12)	0,67 (0,06)	-1,08 (±0,14)	1,00 (±0,11)	0,99	0,06	56	8
15	3,5-Cl ₂	4,48 (±0,47)	0,29 (±0,13)	-0,65 (±0,31)	-1,03 (±0,35)	0,95	0,11	8	7
16	2,4-(NO ₂) ₂	11,22 (±0,47)	0,63 (±0,20)	-2,34 (±0,50)	-2,79 (0,44)	0,96	0,19	18	9

Tabela 4.21. Udjeli solvatohromnih parametara određenih pomoću Kamlet-Taftove jednačine u procentima koristeći Stoksov pomjeraj za boje **10-16**

Broj	Supstituenti	P_α , %	P_β , %	P_{π^*} , %
10	2,4-(OCH ₃) ₂	9,9	60,3	29,8
11	2,4-(CH ₃) ₂	18,0	50,6	31,4
12	2,6-(CH ₃) ₂	13,7	61,8	24,5
13	3,5-(CH ₃) ₂	21,3	23,4	55,3
14	2,6-Cl ₂	24,4	39,3	36,4
15	3,5-Cl ₂	14,7	33,0	52,3
16	2,4-(NO ₂) ₂	10,9	40,6	48,4

Na osnovu tabele 4.20 može se zaključiti da pozitivne vrednosti koeficijenta a za sva jedinjenja osim **10** i **11**, ukazuju na hipsokromno pomjeranje povećanjem kiselosti rastvarača. Negativna vrijednost koeficijenta b za sva jedinjenja osim **10** znači da povećanjem baznosti rastvarača dolazi da batohromnog pomjeranja. Negativna vrednost nezavisnog koeficijenta s za jedinjenja **10**, **11**, **15** i **16** ukazuje na batohromno pomjeranje povećanjem polarnosti/polarizabilnosti rastvarača što ukazuje na stabilizaciju pobuđenog stanja u odnosu na osnovno stanje. Kod jedinjenja **12–14**, uočen je suprotan efekat.

Analizom uticaja rastvarača na Stoksove pomjeraje (tabela 4.21) može se uočiti da nespecifične interakcije imaju dominantan efekat za jedinjenja **13**, **15** i **16** dok je kod ostalih disustituisanih boja dominantan parametar koji ukazuje na baznost rastvarača.

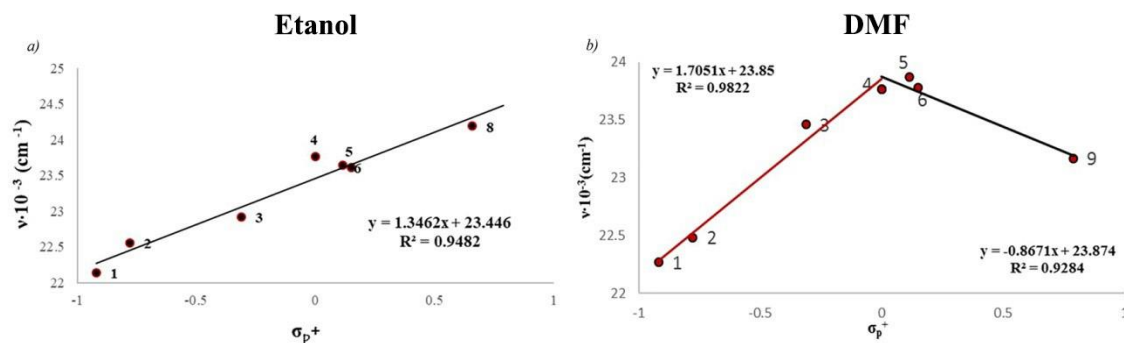
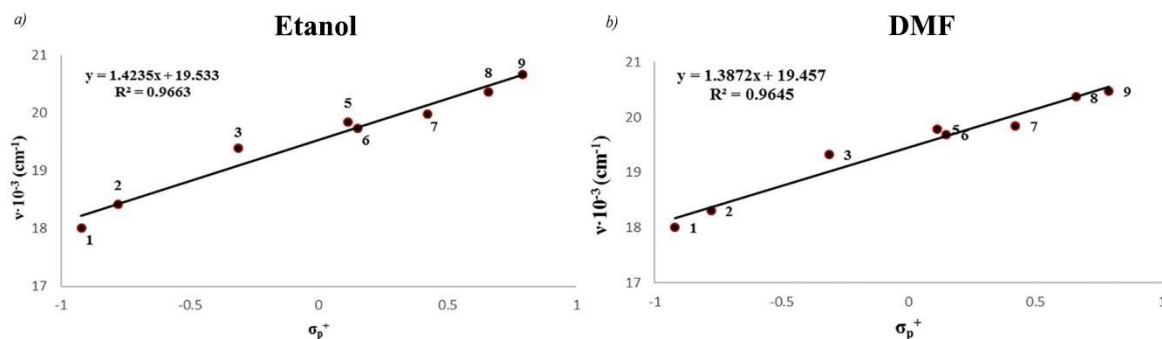
4.4.4. Uticaj supstituenata na UV/Vis apsorpcione i fluorescentne spektre

Za analizu uticaja supstituenata na apsorpcione i emisone spektre i na Stoksov pomjeraj monosupstituisanih boja (**1-9**) u rastvaračima različite polarnosti korišćena je Hametova jednačina. Hametova jednačina (24) je efikasan način za predviđanje brzina raznih organskih reakcija. Konstanta proporcionalnosti ρ označava osjetljivost apsorpcionih i emisijonih frekvencija na promjenu supstituenta, ν_{max} vrijednost koja zavisi od promjene supstituenta: apsorpciona ili emisijona frekvencija ili Stoksov pomjeraj, ν_0 je odsječak (opisuje nesupstituisanog predstavnika serije boja).

Apsorpcioni i fluorescentni spektri boja sa elektron-donorskim grupama izazivaju batohromno pomjeranje u svim ispitanim rastvaračima u odnosu na nesupstituisanu boju **4**, dok boje sa elektron-akceptorskim supstituentima izazivaju hipsokromno ili batohromno pomjeranje u zavisnosti od prirode rastvarača. Idealna zavisnost apsorpcionih i fluorescentnih maksimuma od Hametove konstante σ_p^+ je linearna, bez obzira na povećanje elektronske gustine induktivnim i rezonacionim efektima supstituenata. Zadovoljavajuća linearnost je dobijena za korelaciju σ_p^+ i emisijonih maksimuma (tabela 4.23, slika 4.29) kao i za korelaciju σ_p^+ sa Stoksovim pomjerajem (tabela 4.24). Linearna zavisnost je dobijena i za korelaciju σ_p^+ sa apsorpcionim maksimumima (tabela 4.22, slika 4.28), osim za korelaciju u aprotičnim rastvaračima (DMSO i DMF). Nelinearna korelacija u aprotičnim rastvaračima ukazuje na promjenu elektronske gustine azo grupe usled uticaja elektron-donorskih i elektron-akceptorskih supstituenata. U ostalim rastvaračima, apsorpcioni maksimumi daju linearnu zavisnost sa pozitivnom vrijednošću konstante proporcionalnosti.

Bolja korelacija je dobijena sa σ_p^+ nego sa σ_p (osim za korelaciju sa Stoksovim pomjerajem), što ukazuje na proširenu delokalizaciju na arilazo grupi. Odgovarajuća linearna zavisnost sa pozitivnim nagibom potvrđuje prisustvo hidrazonskog oblika u svim rastvaračima [149,150].

Kod disupstituisanih boja (**10-16**) nije moguće primjeniti Hametovu jednačinu za objašnjenje uticaja supstituenata.

Slika 4.28. Korelacija između ν_{max} (ap) and σ_p^+ u etanolu (a) i DMF (b)Slika 4.29. Korelacija između ν_{max} (em) i σ_p^+ u etanolu (a) i DMF (b)Tabela 4.22. Rezultati korelacije ν_{max} apsorpcije i σ_p^+ za boje 1-9

Rastvarač	ν_{max} vs. σ_p^+	Boje isključene iz korelacije ^a
Metanol	$\nu_{max} = 23,49 + 1,125\sigma_p^+$ ($R = 0,943$, $n = 7$)	7, 9
Etanol	$\nu_{max} = 23,45 + 1,346\sigma_p^+$ ($R = 0,973$, $n = 7$)	7, 9
1-Propanol	$\nu_{max} = 23,36 + 1,346\sigma_p^+$ ($R = 0,965$, $n = 7$)	7, 9
2-Propanol	$\nu_{max} = 23,33 + 1,296\sigma_p^+$ ($R = 0,934$, $n = 8$)	9
1-Butanol	$\nu_{max} = 23,32 + 1,269\sigma_p^+$ ($R = 0,925$, $n = 8$)	9
terc-Butanol	$\nu_{max} = 23,42 + 1,725\sigma_p^+$ ($R = 0,948$, $n = 7$)	7, 9
1-Pentanol	$\nu_{max} = 23,34 + 1,408\sigma_p^+$ ($R = 0,939$, $n = 8$)	9
Cikloheksanol	$\nu_{max} = 23,36 + 1,409\sigma_p^+$ ($R = 0,948$, $n = 8$)	9
Benzil alkohol	$\nu_{max} = 23,33 + 0,414\sigma_p^+$ ($R = 0,954$, $n = 6$)	4, 7, 9
Etilen-glikol	$\nu_{max} = 23,38 + 0,400\sigma_p^+$ ($R = 0,933$, $n = 5$)	3, 4, 7, 9
Aceton	$\nu_{max} = 23,67 + 1,181\sigma_p^+$ ($R = 0,968$, $n = 8$)	9
Acetonitril	$\nu_{max} = 23,65 + 1,038\sigma_p^+$ ($R = 0,961$, $n = 8$)	9
Dioksan	$\nu_{max} = 23,79 + 1,536\sigma_p^+$ ($R = 0,987$, $n = 8$)	9
DMF	D: $\nu_{max} = 23,85 + 1,705\sigma_p^+$ ($R = 0,991$, $n = 4$) A: $\nu_{max} = 23,87 - 0,867\sigma_p^+$ ($R = 0,963$, $n = 3$)	7, 8
DMSO	D: $\nu_{max} = 23,82 + 1,617\sigma_p^+$ ($R = 0,994$, $n = 4$) A: $\nu_{max} = 23,82 - 1,151\sigma_p^+$ ($R = 0,977$, $n = 4$)	7

Tabela 4.23. Rezultati korelacije v_{max} fluorescencije i σ_p^+ za boje 1-9

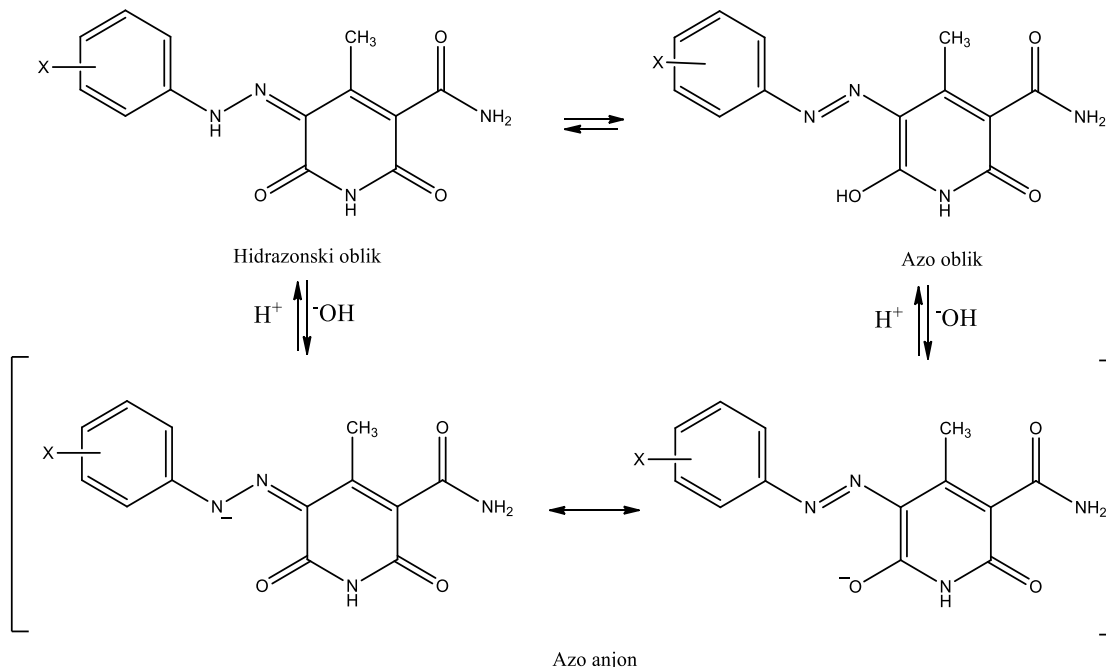
Rastvarač	v_{max} vs. σ_p^+	Boje isključene iz korelacije ^a
Metanol	$v_{max} = 19,54 + 1,434\sigma_p^+$ (R = 0,966, n = 7)	7, 8
Etanol	$v_{max} = 19,53 + 1,423\sigma_p^+$ (R = 0,983, n = 8)	4
1-Propanol	$v_{max} = 19,70 + 1,623\sigma_p^+$ (R = 0,953, n = 7)	7, 8
2-Propanol	$v_{max} = 19,70 + 1,570\sigma_p^+$ (R = 0,954, n = 7)	7, 8
1-Butanol	$v_{max} = 19,68 + 1,557\sigma_p^+$ (R = 0,957, n = 7)	7, 8
<i>terc</i> -Butanol	$v_{max} = 19,84 + 1,662\sigma_p^+$ (R = 0,935, n = 7)	7, 8
1-Pentanol	$v_{max} = 19,70 + 1,552\sigma_p^+$ (R = 0,956, n = 7)	7, 8
Cikloheksanol	$v_{max} = 19,73 + 1,572\sigma_p^+$ (R = 0,952, n = 7)	7, 8
Benzil alkohol	$v_{max} = 19,51 + 1,498\sigma_p^+$ (R = 0,958, n = 9)	/
Etilen - glikol	$v_{max} = 19,40 + 1,377\sigma_p^+$ (R = 0,964, n = 9)	/
Aceton	$v_{max} = 19,63 + 1,396\sigma_p^+$ (R = 0,950, n = 9)	/
Acetonitril	$v_{max} = 19,60 + 1,401\sigma_p^+$ (R = 0,956, n = 9)	/
Dioksan	$v_{max} = 19,63 + 1,273\sigma_p^+$ (R = 0,952, n = 9)	/
DMF	$v_{max} = 19,46 + 1,387\sigma_p^+$ (R = 0,982, n = 8)	4
DMSO	$v_{max} = 19,79 + 1,881\sigma_p^+$ (R = 0,923, n = 8)	9

Tabela 4.24. Rezultati korelacije Stoksovog pomjeraja i σ_p za boje 1-9

Rastvarač	v_{max} vs. σ_p	Boje isključene iz korelacije
Metanol	$v_{max} = 3,69 - 0,938\sigma_p$ (R = 0,975)	5, 6, 7, 8
Etanol	$v_{max} = 3,64 - 0,919\sigma_p$ (R = 0,994)	5, 6, 7, 8
1-Propanol	$v_{max} = 3,51 - 0,773\sigma_p$ (R = 0,955)	5, 6, 7, 8
2-Propanol	$v_{max} = 3,60 - 0,889\sigma_p$ (R = 0,999)	5, 6, 7, 8
1-Butanol	$v_{max} = 3,59 - 0,847\sigma_p$ (R = 0,992)	5, 6, 7, 8
<i>terc</i> -Butanol	$v_{max} = 3,58 - 0,990\sigma_p$ (R = 0,939)	5, 6, 7, 8
1-Pentanol	$v_{max} = 3,61 - 0,840\sigma_p$ (R = 0,988)	5, 6, 7, 8
Cikloheksanol	$v_{max} = 3,62 - 0,948\sigma_p$ (R = 0,990)	5, 6, 7, 8
Benzil alkohol	$v_{max} = 3,68 - 1,099\sigma_p$ (R = 0,913)	5, 6
Etilen glikol	$v_{max} = 3,62 - 1,147\sigma_p$ (R = 0,964)	5, 6, 8
Aceton	$v_{max} = 4,23 - 1,616\sigma_p$ (R = 0,918)	4, 8
Acetonitril	$v_{max} = 4,17 - 1,516\sigma_p$ (R = 0,924)	4, 6
Dioksan	$v_{max} = 4,59 - 2,068\sigma_p$ (R = 0,989)	3, 4, 8, 6
DMF	$v_{max} = 3,83 - 1,397\sigma_p$ (R = 0,971)	4, 7, 8
DMSO	$v_{max} = 3,68 - 1,297\sigma_p$ (R = 0,914)	4, 7, 8

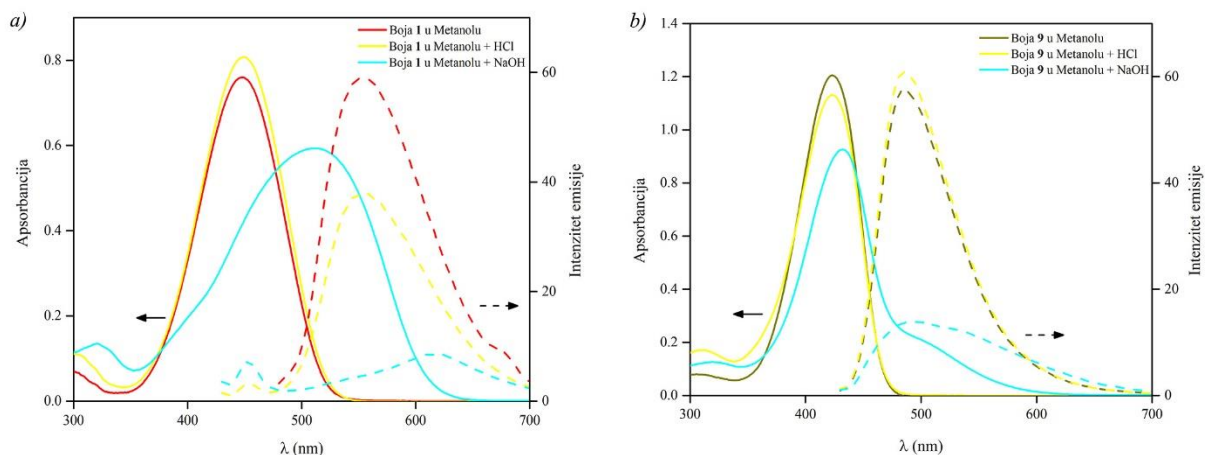
4.4.5. Uticaj pH vrijednosti sredine na azo-hidrazon tautomeriju

Arilazo piridonske boje koje su analizirane u okviru ove doktorske disertacije mogu da se pojave u dva tautomerna oblika (slika 4.30). Na osnovu FT-IR i NMR spektara, zaključeno je da se boje nalaze u hidrazonskom obliku u čvrstom stanju i u DMSO- d_6 . Poznato je da na azo-hidrazon tautomeriju i azo anjon-hidrazon ravnotežu može da se utiče promjenom rastvarača i pH vrijednosti sredine [151,152]. Ispitan je uticaj pH vrijednosti sredine na azo hidrazon tautomeriju dodatkom kiseline i baze u rastvor boja **1** i **9** u metanolu. Snimljeni su UV/Vis apsorpcioni i fluorescentni spektri pomenutih rastvora i prikazani na slici 4.31.



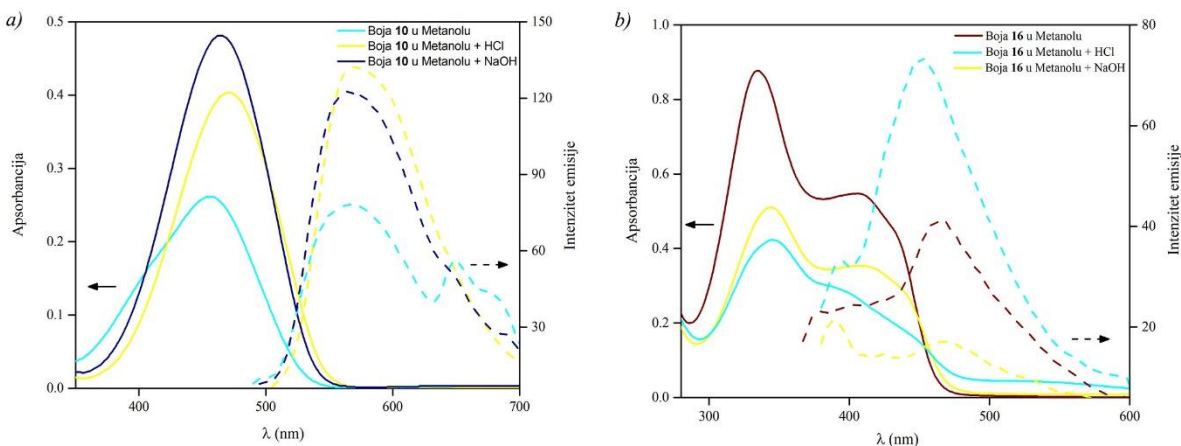
Slika 4.30. Azo-hidrazon tautomerija i kiselobazna ravnoteža ispitivanih boja

Kao što se vidi na slici 4.31, izabrane monosupstituisane boje imaju slično ponašanje u rastvoru metanola i zakišljenog metanola u apsorpcionim i na fluorescentnim spektrima što ukazuje da se nalaze u hidrazonskom obliku. Kada se zaalkališe rastvor boje **1** dodatkom natrijum-hidroksida, dolazi do značajnog batohromnog pomjeranja u apsorpcionim spektrima što znači da se formirao azo anjon [152]. Apsorpcioni spektri boje **9** u baznoj sredini, ukazuju na ravnotežu hidrazonskog oblika i azo anjona, sa dominacijom hidrazonskog oblika. Za boju **1**, azo anjon je dominantan. Sa druge strane, intenzitet fluorescencije u baznoj sredini je mnogo manji nego u čistom metanolu i u kiseljoj sredini.



Slika 4.31. UV/Vis i fluorescentni spektri boja **1** (a) i **9** (b) metanolu, kiseloj i baznoj sredini

Na slici 4.32 su prikazani spektri disupstituisanih boja **10** (4.32a) i **16** (4.32b) u metanolu i metanolu sa dodatkom kiseline i baze. Dodavanjem kiseline u rastvor boje **10** u metanolu dolazi do malog batohromnog pomjeraja. Kod boje **16** dodatkom baze povećava se udio azo anjonskog oblika, dok se dodatkom kiseline udeo ovog oblika smanjuje. Anjonski oblik azo piridonske boje **16** koja na fenilnoj komponenti ima nitro grupe se pojavljuje na višim talasnim dužinama usled elektron-akceptorskih karakteristika ove grupe čime se stabilise negativno naelektrisanje anjona. Intenzitet fluorescencije boje **16** značajno opada sa dodatkom baze, jer se narušava struktura molekula povoljna za fluorescenciju a raste sa dodatkom kiseline, a kod boje **10** intenzitet fluorescencije je veći i u kiseloj i u baznoj sredini u odnosu na čist metanol.



Slika 4.32. UV/Vis i fluorescentni spektri boja **10** (a) i **16** (b) metanolu, kiseloj i baznoj sredini

4.5. Kvantno-hemijski proračuni

4.5.1. Konformaciona analiza

Zbog prisustva dva kisela vodonikova atoma, koji mogu da migriraju između sedam položaja pogodnih za njihovo vezivanje, ispitani molekuli mogu da postoje u više tautomernih oblika. Na osnovu prethodnih analiza sličnih sistema [115,152,153] ustanovljeno je da najstabilniji tautomerni oblici odgovaraju azo i hidrazonskom obliku.

Ispitani molekuli imaju amidnu grupu koja može da učestvuje i u intra- i u intermolekulskoj vodoničnoj vezi (sa susjednom karbonilnom grupom i/ili molekulima rastvarača) i formira najmanje dvije različite konformacije, sa ili bez intermolekulske vodonične veze.

Ciljevi ovog istraživanja su: odrediti najstabilniji tautomer, odrediti geometriju najstabilnijeg konformera kao i njihovu povezanost sa elektronskim svojstvima osnovnog i ekscitovanog stanja ispitanih molekula.

Polazni tautomeri su definisani na osnovu prethodnih rezultata za slične molekule [153] u kojima je identifikovano devet tautomera. S obzirom na to da molekuli koji se analiziraju u ovoj disertaciji imaju amidnu grupu, za razliku od prethodno ispitanih, postoji dodatno mjesto pogodno za migraciju kiselog vodonika.

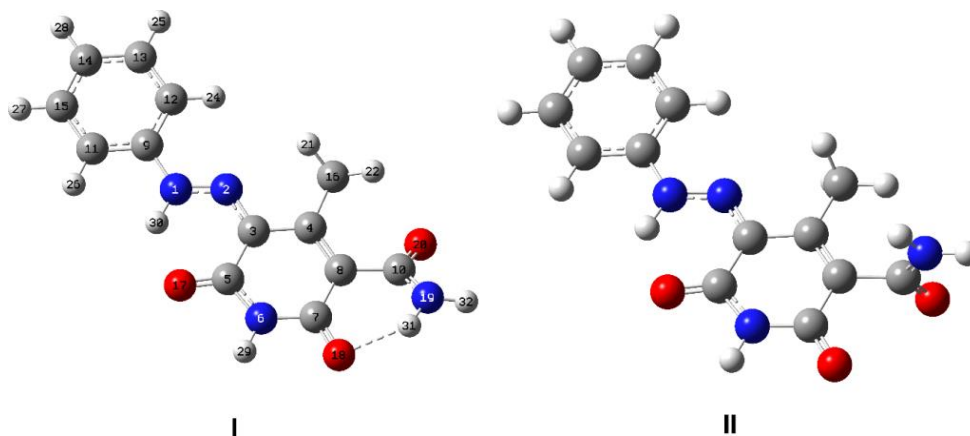
Dodatna četiri tautomera mogu nastati kada se atom vodonika premjesti na kiseonik ili azot amidne grupe. Ovi tautomeri su detaljno proučavani kako bi se odredila njihova stabilnost u odnosu na najstabilniji tautomer i provjerila mogućnost njihovog prisustva u smješi tautomera.

Na osnovu CPCM(etanol)/M06-2X/6-311++G(d,p) proračuna za sve definisane tautomere boje **4** može se vidjeti da je prvi set od devet tautomera identifikovan i potvrđeno stabilan, a odnos energija je sličan kao u prethodnim istraživanjima [153]. Najstabilnija geometrija odgovara hidrazonskom tautomernom obliku (slika 4.33) dok je drugi najstabilniji oblik azo tautomer. Razlika u energiji između ova dva oblika je 7,2 kcal/mol. Dobijeni rezultati su u skladu sa prethodno objavljenim [152,109,154]. Osim toga, rezultati pokazuju da migracija kiselog vodonika na atom azota amidne grupe ne može formirati stabilan tautomerni oblik dok migracija na atom kiseonika daje stabilne tautomere sa energijom većom od 11 kcal/mol, u odnosu na najstabilniji hidrazonski tautomer.

Stoga su samo geometrije hidrazonskog oblika korišćene za dalje proučavanje geometrije i elektronskih svojstava svih analiziranih molekula.

S obzirom na orijentaciju amidne grupe u odnosu na ostatak molekula većina tautomera može postojati u dva konformaciona oblika. Prvi, kada se amidna grupa nalazi paralelno u odnosu na molekul i formira intramolekulsku vodoničnu vezu sa susjednom karbonilnom grupom i drugi kada je amidna grupa normalna na ravan molekula i ne formira intramolekulsku vodoničnu vezu. Proračun potvrđuje da najstabilniji tautomer može postojati u oba konformaciona oblika a razlika u energiji između njih je samo ~0,19 kcal/mol. Može se zaključiti da su oba konformera prisutna u ekvimolarnom odnosu u rastvoru, na sobnoj temperaturi. Geometrije oba konformera najstabilnijeg hidrazonskog tautomera boje **4** su optimizovane sa M06-2X/6-311++G(d,p) i prikazana na slici 4.33.

Energije (E), relativne energije (ΔE) i statistički Bolcmanov udio (ω) za sve izomere boje **4** su dati u tabeli 7.3 (Prilog).



Slika 4.33. Geometrije konformera **I** i **II** najstabilnijeg hidrazonskog oblika boje **4**

Kako ovi rezultati nisu u korelaciji sa ^1H NMR rezultatima koji ukazuju na prisustvo još jednog konformera, dodatno su ispitani razlozi ove protivrječnosti.

Intramolekulska vodonična veza u ispitivanim bojama se može klasifikovati kao slaba ili vrlo slaba vodonična veza jer je amino grupa slab donor vodonične veze i prema Jeffrey-ov klasifikaciji [155] energija stabilizacije za slabu vodničnu vezu je 1-4 kcal/mol. Prethodna istraživanja sličnih sistema [156] pokazala su da različita sredina (rastvarači) može jako uticati na prirodu i strukturu vodonične veze.

Istovremeno, postoji mnogo dokaza da standardni kontinuum modeli za simulaciju rastvarača ne mogu adekvatno tretirati donor/akceptor efekte rastvarača na geometriju rastvorene supstance.

Kontinuum dielektrični modeli rastvarača samo implicitno oponašaju vodonične veze između rastvorene supstance i rastvarača.

Ovaj odgovor je kvalitativno tačan, ali izračunata energija stabilizacije za rastvorenu supstancu/rastvarač je neodgovarajuća. Da bi se odredila prava promjena slobodne energije u slučaju rastvaranja polarne rastvorne supstance u protičnom rastvaraču, neophodno je uzeti u obzir intermolekulska vodonična veza [157]. Kako bi se ovo istražilo, promjena potencijalne energije (PES- *Potential Energy Scan*) za rotaciju amidne grupe je analizirana pomoću B3LYP i M06-2X metoda i 6-311++G(d,p) osnovnog seta orbitala. Uticaj implicitnog rastvarača (etanola i DMSO) je simuliran sa CPCM modelom za simulaciju rastvarača, a jedan eksplicitan molekul etanola ili DMSO je dodat u blizini amidne N–H veze za simulaciju intermolekulske vodonične veze.

Kombinacija implicitnog modela i modela sa eksplicitnim molekulom rastvarača je takođe analizirana. Tokom proračuna, svi geometrijski parametri su optimizovani dok je vrijednost torzionog ugla C7–C8–C10–N19 varirana od 0 do 360° sa korakom 5°.

Isečci PES-a iz B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) izračunavanja u vakuumu i etanolu prikazani su na slici 4.34. Kompletni PES-ovi za B3LYP i M06-2X proračun u vakuumu, etanolu i DMSO su prikazani na slici 7.3 (Prilog).

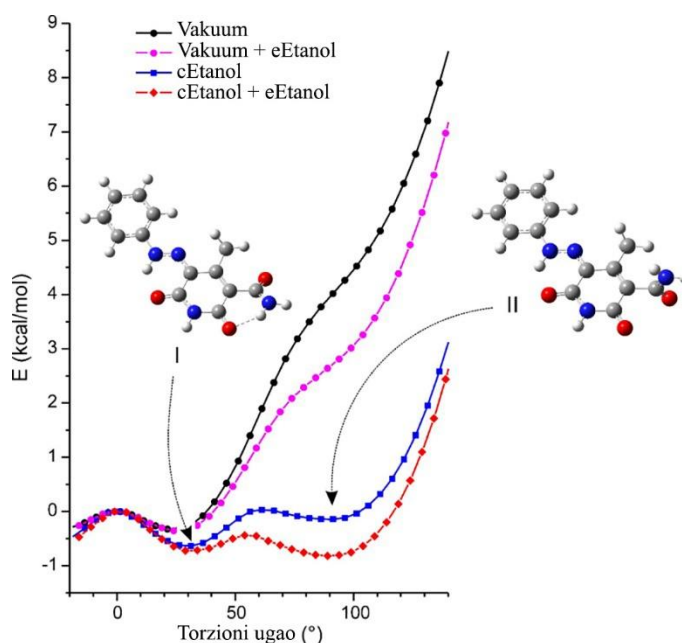
Sa slike 4.34 se vidi da proračun B3LYP u vakuumu ne može da odredi konformer bez intramolekulske vodonične veze (II). Eksplicitno dodavanje jednog molekula rastvarača neznatno poboljšava ponašanje PES-a u odnosu na izračunavanja u vakuumu. Logična je pretpostavka da bi za pravilno tretiranje konformera, kada se koristi proračun u vakuumu, morala da bude definisana i potpuna solvataciona sfera oko rastvorenog molekula a to je veoma zahtevan zadatak za kvantno-hemijske metode. Dakle, pomoću ovog modela moguće je pravilno tretirati samo molekule u gasnoj fazi i u nepolarnim rastvaračima.

PES, dobijen sa B3LYP proračunom u kom je CPCM model (implicitan rastvarač) korišćen za simulaciju etanola kao rastvarača, pokazuje značajno bolje ponašanje i ukazuje na to da je takav metod pogodan za lociranje geometrije sa intramolekulskom vodoničnom vezom kao i geometrije bez ove veze, iako je stabilizaciona energija usled solvatacije takvog konformera nezadovoljavajuća.

Uvođenje eksplicitnog rastvarača u obliku jednog molekula etanola mjenja odnos energija među konformerima, tj. smanjuje energiju konformera **II** u odnosu na konformer **I** za 0,51 kcal/mol, tj. 0,55 kcal/mol u DMSO (energija je data kao razlika između ZPE korigovanih energija za kompletno optimizovane geometrije).

Broj eksplicitnih molekula rastvarača uzetih u obzir za prvi solvatacioni omotač je od velikog značaja [158-160]. Prvi solvatacioni omotač oko amidne i karbonilne grupe uključene u formiranje intramolekulske veze zahtjeva četiri molekula etanola (ili dva molekula DMSO) da bi se predstavile sve energetski značajne interakcije rastvorena supstanca-rastvarač za konformer **II** [160].

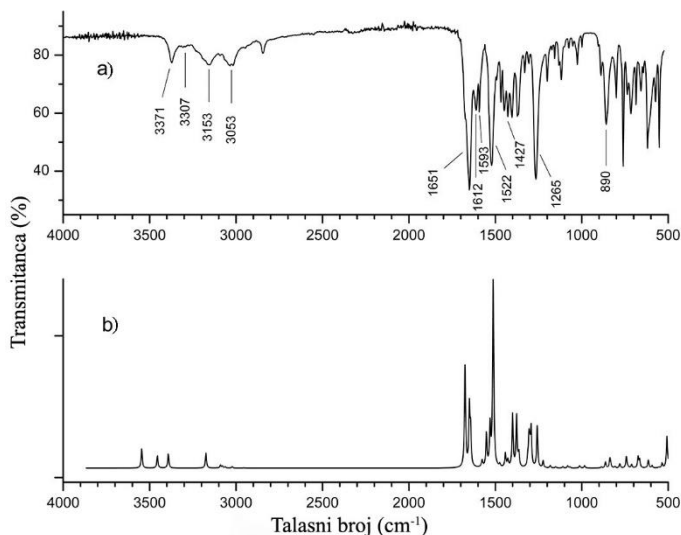
Ovo bi sigurno dovelo do dodatne stabilizacije konformera **II**. Istovremeno, uvođenje dodatnog eksplicitnog molekula dovelo bi do problema sa grupisanjem molekula rastvarača, i time do pogrešnog tretiranja odnosa energije sistema sa neadekvatnim brojem vodoničnih veza između rastvarača i rastvorene supstance. Međutim, na osnovu pretpostavljene tendencije za povećanjem stabilizacije sa uspostavljanjem dodatnih intermolekulskih vodoničnih veza, može se reći da konformer **II** predstavlja dominantan konformacioni oblik molekula **4** u rastvaračima koji mogu učestvovati u formiranju vodoničnih veza kao donori i/ili akceptori, kao što su etanol i DMSO.



Slika 4.34. PES rotacija amidne grupe iz B3LYP/6-311++G(d,p) proračuna u vakuumu i etanolu

4.5.2. Vibraciona analiza

Detaljna analiza eksperimentalnih i izračunatih infracrvenih spektara nesupstituisane boje **4** je urađena da bi se razjasnila struktura ove boje. Najznačajniji talasni brojevi su prikazani u tabeli 7.4 (Prilog), a uporedni eksperimentalni i izračunati spektri su prikazani na slici 4.35. Numeracija boje **4** je data na slici 4.33.



Slika 4.35. Poređenje eksperimentalnih (a) i teorijskih (b) IR spektara boje **4**

Kao što je potvrđeno strukturnom analizom, najstabilniji tautomerni oblik ispitanih boja je hidrazonski oblik. U nastavku analize, vibracione frekvencije hidrazonskog tautomernog oblika za boju **4** su izračunate na B3LYP/6-311++G(d,p) nivou i upoređene sa eksperimentalnim.

Na eksperimentalnom spektru, dvije široke trake na 3153 i 3371 cm^{-1} su pripisane simetričnim i asimetričnim vibracijama istezanja amidne N19H₂ grupe, što je u skladu sa teorijskim vrijednostima 3397 i 3551 cm^{-1} (mod broj 88 i 90).

Najznačajnije trake u regionu 2800–3600 cm^{-1} su trake istezanja N1–H30 i N6–H29 grupe na 3053 i 3307 cm^{-1} koje odgovaraju hidrazonskom obliku i piridonovom prstenu i u dobroj su korelaciji sa izračunatim vrijednostima 3178 i 3459 cm^{-1} (B3LYP mod broj 87 i 89) kao i sa literaturnim podacima [151].

Trake na 3026 i 3034 cm^{-1} na FT-IR spektrima su pripisane aromatičnim C–H asimetričnim i simetričnim vibracijama istezanja. U ovoj oblasti dvije trake na 2845 i 2947 cm^{-1} potiču od simetričnih i asimetričnih vibracija istezanja metil C15H₃ grupe i u dobroj su korelaciji sa izračunatim vrijednostima 2958 i 3026 cm^{-1} , redom.

Najznačajnije trake na 1593, 1612 i 1651 cm^{-1} su pripisane vibracijama istezanja karbonilne grupe C5=O17, C7=O18 i C10=O20, redom, i u korelaciji su sa izračunatim vrijednostima 1645, 1652 i 1678 cm^{-1} (mod broj. 76, 77 i 78).

Pojavljivanje ovih traka na FT-IR spektru potvrđuje prisustvo hidrazonskog tautomernog oblika za boju **4**. Trake na 552 cm^{-1} i 890 cm^{-1} na FT-IR spektru su pripisane savijanju u ravni tri karbonilne grupe, a odgovarajuće izračunate vrijednosti su 508 i 863 cm^{-1} .

Druge dvije karakteristične vibracije hidrazonske grupe su istezanje C3=N2 i savijanje N1–H30.

One se očekuju u oblasti 1300-1500 cm^{-1} . Trake na 1331-1522 cm^{-1} potiču od C3=N2 istežanja i N1-H30 savijanja u ravni i dobro se slažu sa izračunatim vrijednostima na 1294-1514 cm^{-1} . Izračunati talasni brojevi 1013 i 1083 cm^{-1} prikazani u tabeli 7.4 su dodeljeni ljuljajućim vibracijama C15H₃ i N19H₂ grupe, redom a odgovarajuće eksperimentalne vrijednosti su 1026 i 1157 cm^{-1} .

Trake na 687 i 858 cm^{-1} su identifikovane kao vibracije savijanja van ravni N6-H29 i N1-H30 grupe, i pokazuju dobru saglasnost sa izračunatim vrijednostima. Ova analiza potvrđuje postojanje boje **4** u hidrazonskom tautomernom obliku.

4.5.3. NMR spektralna analiza

NMR spektralna analiza je potvrdila postojanje hidrazonskog tautomernog oblika. Potpuna optimizacija geometrije boje **4** je urađena pomoću B3LYP/6-311++G(d,p) metode, a zatim su proračuni hemijskog pomjeranja (GIAO) urađeni na istom nivou.

¹H i ¹³C hemijsko pomjeranje je izmjereno u DMSO-*d*₆ i prikazano u tabelama 7.5 i 7.6 (Prilog). Snimljeni ¹H i ¹³C NMR spektri boje **4** su prikazani na slikama 7.4 i 4.38 (Prilog). Na ¹H NMR spektru vrijednosti hemijskog pomjeranja za vodonik H21, H22 i H23 metil grupe su 2,41, 2,13 i 2,44 ppm (uzimajući u obzir TMS) i u dobroj su korelaciji sa eksperimentalnim singletom na 2,23 ppm. Aromatični C-H signal se vidi na 7,2-7,53 ppm a izračunate vrijednosti su u oblasti 7,45-8,97 ppm. ¹H hemijsko pomjeranje dva protona NH₂ grupe je primjećeno na 7,57 i 7,71 ppm i slaže se sa izračunatim vrijednostima 8,97 i 8,98 ppm. NH vodonik sa piridonovog prstena se pojavljuje na 11,68 ppm, i potvrđen je računom na 12,57 ppm. Singlet na 14,25 ppm je pripisan vodoniku H30 hidrazon grupe, koji je izračunat na 14,42 ppm.

Rastvarač DMSO-*d*₆ se može tretirati kao akceptor vodonika, što dovodi do promjena u hemijskom pomjeranju određene grupe protona, kao što je NH₂ grupa [158]. Snimljeni spektri ispitanih uzoraka u ovom rastvaraču nisu pokazali značajan promjenu u ¹H NMR spektru. Ovaj pomjeraj je značajniji za NH₂ grupu. Do ove pojave dolazi zbog snažnog vezivanja vodonika polarne amidne CONH₂ grupe sa kiseonikom iz sulfoksida, što istovremeno otkriva amino protone i ometa brzu izmenu protona i samim tim sprečava pojavu spin-spin cepanja.

U alifatičnom regionu ¹³C NMR spektra, signal na 14,52 može se pripisati atomu ugljenika metil grupe C16H₃. Pikovi u oblasti 116,32-129,92 ppm potiču od aromatičnih atoma ugljenika i u korelaciji su sa izračunatim pomjerajem u oblasti 120,36-137,72 ppm. Dva atoma ugljenika C4 i C8 piridonovog prstena pojavljuju se na 145,59 i 125,49 ppm na ¹³C NMR spektru i u dobroj su saglasnosti sa izračunatim vrijednostima 134,62 i 158,17 ppm, u rastvoru DMSO. Ugljenikov atom C3 hidrazonske grupe se pojavljuje na 125,08 ppm, a izračunata vrijednost je na 131,29 ppm. Dva pika na 162,00 i 162,25 ppm dodjeljena su karbonilnom ugljenikovom atomu C5 i C7, a izračunate vrijednosti su na 170,03 i 172,26 ppm. Pik na 166,63 ppm potiče od druge karbonilne grupe, koja je dio amidne grupe boje **4**. Vrijednost ovog signala u izračunatom spektru je na 177,98 ppm.

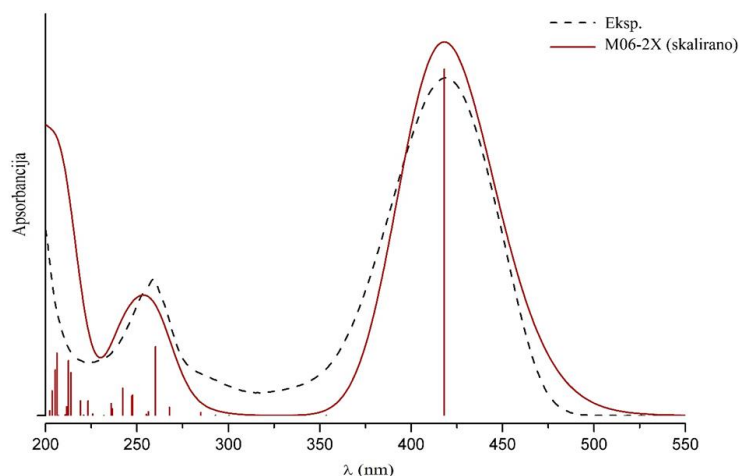
4.5.4. Izračunati UV/Vis i fluorescentni spektri ispitanih arilazo piridonskih boja

Analiza računom dobijenih apsorpcionih i fluorescentnih spektara je urađena kako bi se dobio uvid u elektronsku strukturu ispitivanih molekula. Tabele 4.25 i 4.26 opisuju relativne energije, intenzitete i talasne dužine apsorpcije ispitanih boja izračunatih pomoću B3LYP i M06-2X/6-311++G(d,p) modela, redom. Položaj traka fluorescentnih spektara izračunatih B3LYP/6-311++G(d,p) modelom je prikazan u tabeli 4.27 zajedno sa eksperimentalnim položajima traka radi poređenja. Konformaciona analiza pokazuje da je konformer bez intramolekulske vodonične veze (**II**) u etanolu kao rastvaraču stabilniji od konformera sa intramolekulskom vodoničnom vezom (**I**). Radi poređenja, izračunati su UV/Vis i fluorescentni spektri za oba konformera za boje **1-9**.

Slike 7.6 i 7.7 (Prilog), prikazuju eksperimentalne podatke UV/Vis apsorpcije konformera **I** i **II** boja **1-9** naspram izračunatih podataka B3LYP i M06-2X metodom, dok slika 7.8 (Prilog) prikazuje uporedo eksperimentalne i izračunate (B3LYP) emisije maksimume. Sa slika 7.6-7.8 se može zaključiti da UV/Vis apsorpcioni maksimumi izračunati različitim metodama DTF-a imaju gotovo iste opsege greškaka. Generalno, podaci za UV/Vis, izračunat M06-2X metodom, pokazuju bolju korelaciju između eksperimentalnih i izračunatih vrijednosti (tabela 4.26 i slika 4.36). Linearna regresija izračunatih naspram eksperimentalnih UV/Vis rezultata pokazuje skoro isti koeficijent korelacije (R^2) za oba konformera **I** i **II** (tabele 4.25 i 4.26). Linearno fitovanje izračunatih apsorpcionih spektara naspram eksperimentalnih za konformer **II** (slike 7.6 i 7.8) daje vrijednosti korelacionih koeficijenata od 0,9773 za M06-2X metod i 0,8462 za B3LYP metod.

Izračunati fluorescentni maksimumi pomoću DFT/B3LYP metode za konformere **I** i **II** (sa i bez intramolekulske vodonične veze), pokazuju mala odstupanja od eksperimentalnih, sa korelacionim koeficijentima 0,9536 i 0,9483, redom. Eksperimentalni UV/Vis spektri pokazuju da je položaj apsorpcionih maksimuma boja **1-9** u etanolu na 413-451 nm. Teorijski rezultati dobijeni TD-DFT/M06-2X metodom daju vrijednosti u opsegu od 366-391 nm. Ovi rezultati daju veliki korelacioni koeficijent (R^2), ali istovremeno pokazuju najveća odstupanja u odnosu na eksperimentalne vrijednosti.

Kako ova odstupanja predstavljaju sistematsko odstupanje talasnih dužina, mogu se lako poništiti korišćenjem odgovarajućeg faktora skaliranja. Na slici 4.36 dat je primjer skaliranog izračunatog UV/Vis spektra boje **4** u odnosu na eksperimentalni spektar u etanolu.



Slika 4.36. Eksperimentalni i izračunati UV/Vis spektri boje **4** in etanolu. Simulacija izračunatih spektara je urađena CPCM/M062-X/6311++G(d,p) metodom i skalirana sa faktorom 1.14.

Uticaj supstituenta na apsorpcione maksimume u izračunatim UV/Vis spektrima prati isti trend kao u eksperimentalnim spektrima.

Bathohromno pomjeranje se dobija pojačavanjem elektron-donorskog svojstva diazo komponente. U seriji monosupstituisanih boja, uvođenje elektron-donorskog supstituenta u *p*-položaj fenilnog prstena dovodi do značajnog batohromnog pomjeraja u apsorpcionim i fluorescentnim spektrima u odnosu na nesupstituisanu boju **4** u etanolu kao rastvaraču (tabele 4.25-4.27). Uvođenjem elektron akceptorskih supstituenta u *p*-položaju fenilnog prstena, dolazi do hipsokromnog pomjeraja maksimuma apsorpcije i emisije u odnosu na nesupstituisanu boju **4**.

Optimizovana geometrija konformera **I**, pokazuje odstupanje ravni amidne grupe od ravni molekula za $\sim 25^\circ$. Ovo odstupanje smanjuje delokalizaciju gustine elektrona između ova dva dela molekula, što se može videti iz FMO orbitala boje **4**, slika 4.37. Dodatnim povećanjem torzionog ugla amidne grupe smanjuje se mogućnost preklapanja njegove π -orbitale sa π -sistemom fenilazo-piridonskog prstena, što potpuno sprječava delokalizaciju u slučaju konformera **II**. Stoga se može reći da se uticaj amidne grupe na apsorpcione maksimume ispitivanih boja manifestuje samo kroz induktivni efekat, dok je rezonancijski efekat veoma mali, kod konformera **I**, ili je potpuno odsutan, u konformeru **II**.

U tabelama 4.25-4.27 se vidi da je ukupan uticaj amidne grupe na apsorpcione i emisijske spektre slab, a razlika između konformera **I** i **II** je manja od 7 nm. Na osnovu ovih korelacije se ne može sa sigurnošću reći koji je konformer dominantan u smješi.

Tabela 4.25. Eksperimentalni i B3LYP izračunati apsorpcioni maksimumi konformera **I** i **II** hidrazon tautomera arilazo piridonskih boja (**1-9**) u etanolu kao rastvaraču

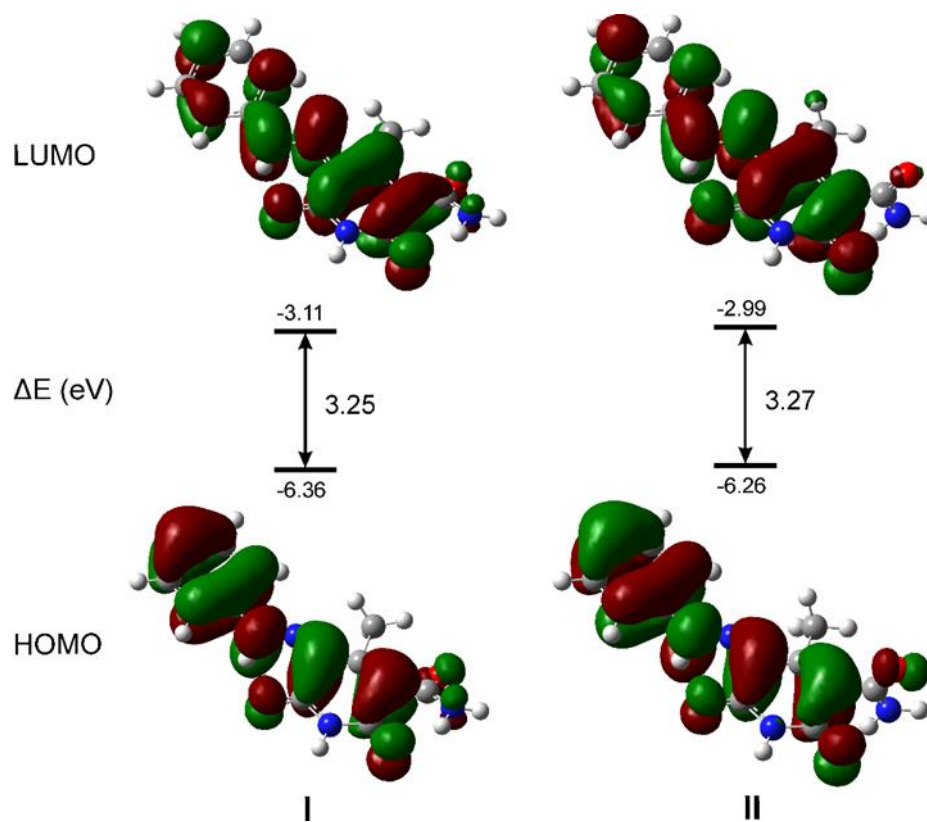
	Konformer I			Konformer II			Eksp.
	E_{aps} (eV)	λ_{max} (nm)	f	E_{aps} (eV)	λ_{max} (nm)	f	λ_{max} (nm)
1	2,780	459,1	0,9863	2,818	452,9	0,9351	450,6
2	2,720	454,3	0,9963	2,760	447,7	0,9446	443,7
3	2,896	428,1	1,0367	2,932	422,9	0,9891	428,9
4	2,990	414,6	0,9852	3,024	410,0	0,9448	418,7
5	2,933	422,8	1,0526	2,971	417,3	1,0124	422,2
6	2,910	426,1	1,0748	2,950	420,2	1,0363	422,9
7	2,977	416,3	1,1756	3,000	413,2	1,1422	421,9
8	2,980	416,0	1,1710	3,011	411,7	1,1476	413,0
9	2,851	434,9	1,1989	2,854	434,4	1,1748	422,8
R^2		0,8945			0,8462		

Tabela 4.26. Eksperimentalni i M06-2X izračunati apsorpcioni maksimumi konformera I i II hidrazon tautomera arilazo piridonskih boja (I-9) u etanolu kao rastvaraču

	Konformer I			Konformer II			Eksp.
	E_{aps} (eV)	λ_{max} (nm)	f	E_{aps} (eV)	λ_{max} (nm)	f	λ_{max} (nm)
1	3,171	398,2	1,0809	3,226	391,0	1,0336	450,6
2	3,140	394,1	1,1036	3,195	387,2	1,0558	443,7
3	3,256	380,8	1,1273	3,309	374,7	1,0836	428,9
4	3,327	372,6	1,0741	3,381	366,7	1,0342	418,7
5	3,301	375,6	1,1543	3,356	369,5	1,1149	422,2
6	3,294	376,4	1,1914	3,349	370,2	1,1528	422,9
7	3,323	373,0	1,2492	3,373	367,5	1,2229	421,9
8	3,339	371,3	1,2708	3,390	365,7	1,2445	413,0
9	3,299	375,8	1,3161	3,338	371,4	1,2996	422,8
R^2		0,9778			0,9773		

Tabela 4.27. Eksperimentalni i B3LYP izračunati emisijski maksimumi konformera I i II hidrazon tautomera arilazo piridonskih boja (I-9) u etanolu kao rastvaraču

	Konformer I			Konformer II			Eksp.
	E_{em} (eV)	λ_{max} (nm)	f	E_{em} (eV)	λ_{max} (nm)	f	λ_{max} (nm)
1	2,371	536,5	0,9114	2,387	532,9	0,8585	555,0
2	2,317	531,6	0,9255	2,333	527,8	0,8783	544,2
3	2,451	506,0	0,9406	2,469	502,2	0,8907	515,2
4	2,550	486,3	0,8993	2,569	482,6	0,8635	499,1
5	2,482	499,5	0,9694	2,504	495,2	0,9251	503,8
6	2,459	504,1	0,9948	2,483	499,3	0,9494	506,5
7	2,560	484,0	1,0645	2,588	478,6	1,0471	500,3
8	2,565	483,5	1,0807	2,593	478,2	1,0569	490,7
9	2,586	479,5	1,2303	2,595	477,8	1,2056	484,8
R^2		0,9536			0,9483		



Slika 4.37. Površine molekularnih orbitala i energije za HOMO i LUMO boje 4 izračunate B3LYP/6-311++G(d,p) metodom u etanolu

U tabeli 7.7 (Prilog) su prikazane vrijednosti energija HOMO i LUMO orbitala, i energetske razlike HOMO-LUMO orbitala (eV) dobijene B3LYP metodom za boje 1-9 u etanolu.

4.6. Polimerni obojeni filmovi

Polimerni obojeni filmovi su potencijalni fotoaktivni materijali koji se koriste za optičko skladištenje sa velikim kapacitetom, za holografiju i nelinearne optičke uređaje. Pored toga, polimerni obojeni filmovi mogu da se koriste za pravljenje dozimetara za Gama zračenje. Potencijalni dozimerijski sistemi su napravljeni u formi filmova na bazi poli(vinil-alkohola) (PVA) sa dodatkom azo boje i ozračeni gama zracima na izvoru Co^{60} .

Dozimetri apsorbuju dozu zračenja kojoj su izloženi i dovode do vizuelne transformacije u vidu promjene boje koja je posledica fizičkih i hemijskih promjena u polimernom lancu. Kriterijumi koje dozimetri moraju da ispune su: stabilnost, jednostavnost, lako rukovanje i niski troškovi proizvodnje.

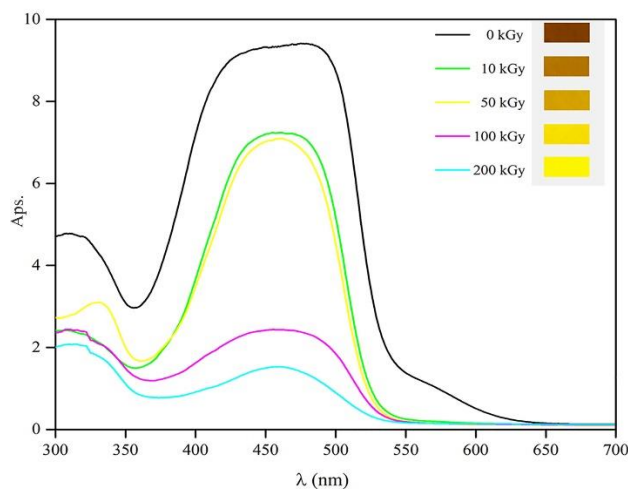
Takođe, važan kriterijum je trajna promjena boje [161-166]. S obzirom da je prethodnim istraživanjima potvrđena stabilnost boja na visokim temperaturama, pristupljeno je sintezi polimernih filmova sa dodatkom boje **1**.

Polimer PVA je izabran zbog pristupačne cijene i dobre rastvorljivosti u DMSO koji je izabran kao rastvarač jer se arilazo piridonske boje najbolje rastvaraju u polarnim aprotičnim rastvaračima. Osnovna prednost polimernih filmova na bazi azo boja je lako rukovanje i vizuelna promjena boje nakon izlaganja gama zracima, što ih čini jednostavnim za upotrebu.

PVA filmovi sa dodatkom boje **1** su sintetisani u cilju ispitivanja njihove primjene kao polimernih detektora u dozimetriji. Obojeni PVA filmovi su ozračeni različitim dozama γ -zračenja (10, 50, 100 i 200 kGy). Promjena obojenosti je praćena spektrofotometrijski, a filmovi su okarakterisani FT-IR spektrima. Optička svojstva su analizirana na osnovu refleksionih spektara.

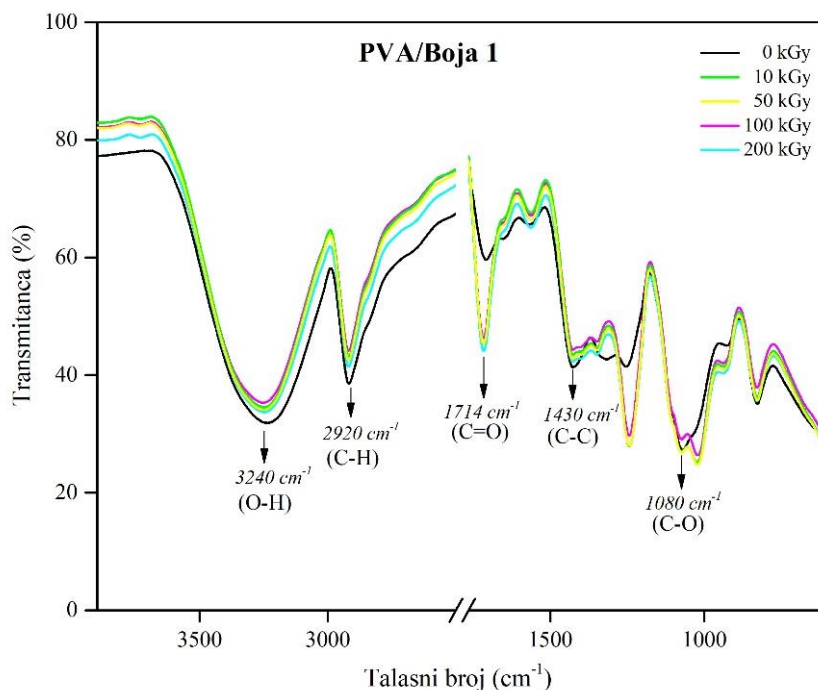
Sa povećanjem doze zračenja dolazi do promjene obojenosti u svjetliju, od tamno narandžaste do žute. Izlaganjem polimernog obojenog filma γ -zracima oslobađaju se radikali iz PVA filma koji redukuju molekul boje i dovode do izbjeljivanja. Radikali koji se usled γ -zračenja oslobađaju iz PVA mogu da redukuju i azo grupu $-\text{N}=\text{N}-$ i time razgrade hromoforu boje, što takođe rezultuje izbjeljivanjem početne boje [167]. Promjene obojenosti se mogu objasniti raskidanjem glavnog lanca polimera, nastajanjem slobodnih radikala i njihovim reakcijama sa molekulima boje.

Na slici 4.38 su prikazani apsorpcioni spektri filmova dobijeni snimanjem refleksije, koji su zatim Kubelka-Munk transformacijom prevedeni u apsorpcione.



Slika 4.38. Apsorpcioni spektri za sistem PVA/boja **1** u funkciji doze zračenja

Na slici 4.39 su prikazani FT-IR spektri za sistem PVA/boja **1** u funkciji doze zračenja. Dobijeni FT-IR spektri su u saglasnosti sa ranije objavljenim rezultatima za ozračene PVA filmove [168, 169]. Trake koje se vide na 1080, 1714, 2920 i 3240 cm^{-1} potiču od vibracija istezanja C–O, C=O, C–H, i O–H veza, dok traka na 1430 cm^{-1} odgovara savijanju C–C veza. Široka traka na 3240 cm^{-1} potiče od istezanja O–H u hidroksilnoj grupi, što predstavlja hidrofилна svojstva PVA. Nakon izlaganja zračenju dolazi do manjih promjena u FT-IR spektrima. Traka na 1714 cm^{-1} se intenzivira kao posledica oksidacije karbonilne grupe. Glavna hromofora boje –N=N– stupa u interakciju sa hidrofилnim PVA i indukuje reakciju konjugacije i prenosa elektrona što se vidi u vidu manjih promjena na FT-IR spektru [166].



Slika 4.39. FT-IR spektri za sistem PVA/boja **1** u funkciji doze zračenja

5. Zaključak

U ovoj doktorskoj disertaciji urađena je sinteza 16 azo boja (15 novosintetisanih) na bazi 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamida. Struktura boja je potvrđena rezultatima elementalne analize, FTIR, ^1H i ^{13}C NMR spektroskopije. Termička svojstva boja analizirana su TG/DTA i DSC metodama, dok su optička svojstva ispitana pomoću UV/Vis i fluorescentne spektroskopije.

Na osnovu dobijenih rezultata gore pomenutim analizama, izvedeni su sledeći zaključci:

- FT-IR i NMR spektralni podaci potvrđuju da se sve boje nalaze u hidrazonskom obliku u čvrstom stanju i u DMSO- d_6 .
- Refleksioni spektri i CIE lab koordinate pokazuju da se boje nalaze u opsegu između žute i narandžaste, osim boje **2** koja je tamno braon i boje **10** koja je ljubičasta.
- Difraktogrami svih sintetisanih boja pokazuju relativno intenzivne oštre pikove što ukazuje na to da su boje tokom sinteze dobro iskristalisale, i da nije potreban dodatni termički tretman.
- Termička stabilnost piridonskih azo boja je urađena prvi put u okviru ove doktorske disertacije pomoću metoda TG/DTG, DTA i DSC. Termička analiza pokazuje da su ove boje stabilne do temperature od 250 °C. Analizom ponašanja boja na povišenim temperaturama zaključeno da su ove boje pogodne za primjenu u visoko temperaturnim procesima. Posmatrajući stupanj degradacije koji se odnosi na degradaciju molekulske strukture boje može se isvesti zaključak da stabilnost boja na povišenim temperaturama opada u sledećem nizu: **1** > **6** > **4**.
- Poređenjem termičke stabilnosti novosintetisanih piridonskih boja sa amidnom-grupom i prethodno sintetisanih boja sa cijano-grupom u položaju 3 piridonovog jezgra vidi se da osim supstituenata na fenilnom jezgru na termičko ponašanje boja utiče i akceptorska grupa na piridonu. Razlika u termičkoj stabilnosti između ove dvije grupe boja je posledica njihove različite hemijske strukture, posebno ako se uzme u obzir formiranje intramolekulske vodonične veze između karbonilne grupe i vodonika iz amidne-grupe kod jedinjenja **1**, **4** i **6**.
- Generalno, kontinualna i spora degradacija molekulske strukture koja uključuje tri do četiri degradaciona koraka sa ostatkom od oko 20 % na kraju procesa je zajedničko svojstvo svih ispitanih boja tokom termičke razgradnje u inertnoj atmosferi.
- Kinetika termičke degradacije boja je analizirana pomoću izokonverzionih metoda čiji rezultati pokazuju da se vrijednosti prividne energije aktivacije mjenjaju sa napredovanjem konverzije, što znači da su procesi termičke degradacije svih posmatranih boja složeni i da uključuju više neelementarnih procesa.
- Analizom UV/Vis spektara, potvrđeno je da se sintetisane piridonske boje u svim rastvaračima pojavljuju u hidrazonskom tautomernom obliku sa izuzetkom boje **16**, 5-(2,4-dinitrofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamid, kod koje se uočava prisustvo ravnoteže azo anjonskog i hidrazonskog tautomera u svim rastvaračima.
- Proučavanjem UV/Vis i fluorescentnih spektara uočeno je da se najveće batohromno pomjeranje apsorpcionih i fluorescentnih maksimuma u odnosu na nesupstituisanu boju **4** u svim rastvaračima pojavljuje kod jedinjenja **10**, dok se najznačajnije hipsohromno pomjeranje uočava kod jedinjenja **16**. Generalno, prisustvo elektron-donorskih grupa u

piridonovom jezgru izaziva batohromno pomjeranje apsorpcionih i fluorescentnih maksimuma u odnosu na nesupstituisanu boju **4**, dok elektron-akceptorski supstituenti dovode do hipsokromnog ili batohromnog pomjeraja u zavisnosti od prirode rastvarača, broja i položaja supstituenata.

- Uticaj supstituenta na položaj apsorpcionih i fluorescentnih maksimuma je značajniji od uticaja rastvarača, jer različiti supstituenti u fenilnom jezgru boja u istom rastvaraču izazivaju veća pomjeranja u odnosu na pomjeranja istog jedinjenja u različitim rastvaračima.
- Uticaj supstituenata kod monosupstituisanih boja je proučavan pomoću Hametove jednačine. Dobijena je odgovarajuća linearna zavisnost sa pozitivnim nagibom što potvrđuje prisustvo hidrazonskog oblika u korišćenim rastvaračima.
- Izabrane monosupstituisane boje **1** i **9** imaju skoro isti UV/Vis spektar u metanolu i metanolu sa dodatkom kiseline što takođe potvrđuje prisustvo hidrazonskog oblika. Alkalisanjem rastvora metanola i boje **1** dolazi do značajnog batohromnog pomjeranja koje ukazuje na formiranje azo anjona.
- Rezultati konformacione analize pomoću metode CPCM(etanol)/M06-2X/6-311++G(d,p) pokazuju da najstabilnija geometrija ispitanih boja odgovara hidrazonskom tautomernom obliku. Najstabilniji tautomerni oblik u zavisnosti od orijentacije amidne-grupe može postojati u dva konformaciona oblika: sa (I) i bez (II) intramolekulske vodonične veze i odnos konformera u smješi zavisi od svojstava rastvarača.
- Izračunati apsorpcioni i fluorescentni spektri su analizirani u cilju proučavanja elektronske strukture nosintetisanih boja.
- Odlična korelacija između izračunatih i eksperimentalnih rezultata pokazuje da su korišćene metode uspješno urađene.
- PVA filmovi sa dodatkom boje **1** su sintetisani kao potencijalni polimerni dozimetri. Obojeni PVA filmovi su ozračeni različitim dozama γ -zračenja (10, 50, 100 i 200 kGy). Promjena obojenosti je praćena spektrofotometrijski, a filmovi su okarakterisani FT-IR spektrima. Optička svojstva su analizirana pomoću refleksionih spektara.
- Povećanje doze zračenja dovodi do promjene obojenosti u svjetliju, od tamno narandžaste do žute. Izlaganjem polimernog obojenog filma γ -zracima oslobađaju se radikali iz PVA filma koji redukuju molekul boje i dovode do obezbojavanja. Radikali koje se usled γ -zračenja oslobađaju iz PVA mogu da redukuju i azo grupu $-N=N-$ i time razgrade hromoforu boje, što takođe rezultuje gubitku obojenosti početne boje. Dobijeni rezultati pokazuju da sistem PVA/piridonska azo boja predstavlja potencijalni dozimetrijski sistem za detekciju γ -zračenja.

6. Literatura

1. A. Gurses, M. Acikyildiz, K. Gunes, M.S. Gurses, Historical Development of Colorants, Dyes and pigments, Springer Briefs in Molecular Science, 2016, 2.
2. M.V. Orna, The Chemical History of Color, Springer: Heidelberg, 2013, 15.
3. A. Bafana, S.S. Devi, T. Chakrabarti, Azo dyes: past, present and the future, Environmental Reviews, 19 (2011) 350-371.
4. P.J.T. Morris, A.S. Travis, A history of the international dyestuff industry, American Dyestuff Reporter 81 (1992) 11.
5. C.M. Carliell, S.J. Barclay, C. Shaw, A.D. Wheatley, C.A. Buckley, The effect of salts used in textile dyeing on microbial decolourisation of a reactive azo dye, Environmental Technology 19 (1998) 1133-1137.
6. M. Berradi, R. Hsissou, M. Khudhair, M. Assouag, O. Cherkaoui, A. El Bachiri, A. El Harfi, Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs, Heliyon 5 (2019) 2711.
7. K. Sathishkumar, M.S. AlSalhi, E. Sanganyado, S. Devanesan, A. Arulprakash, A. Rajasekar, Sequential electrochemical oxidation and bio-treatment of the azo dye Congo red and textile effluent, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 200 (2019) 111655.
8. J.R. Aspland, A Series on Dyeing, Chapter 9: The Structure and Properties of Disperse Dyes and Related Topics, Textile Chemist and Colorist 25 (1993) 21-25.
9. M. Radojković-Veličković, D. Mijin, Organske boje i pigmenti, TMF, Beograd, 2001.
10. S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi, Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes, Heliyon 6 (2020) 3271.
11. G.S. Shankarling, P.P. Deshmukh, A.R. Joglekar, Process intensification in azo dyes, Journal of Environmental Chemical Engineering 5 (2017) 3302-3308.
12. M. Shah, Effective treatment systems for azo dye degradation: a joint venture between physico-chemical and microbiological process, International journal of environmental bioremediation and biodegradation 2 (2014) 231-242.
13. R.J. Chudgar, J. Oakes, Dyes, Azo, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, wiley.com, 2003.
14. N. Patni, M. Patni, Diazotization and coupling reactions of differently substituted aromatic amines and investigation of their solvatochromic behaviour, Der Chemica Sinica 7 (2016) 93-100.
15. N. Seto, Y. Kato, T. Fujimori, Colored curable compositions containing phthalocyanine and pyridone azo dyes and manufacture of color filters using them with excellent light and heat resistance, JP 2006071822, 2006.
16. F. Karci, F. Karci, A. Demirçalı, M. Yamac, Synthesis, solvatochromic properties and antimicrobial activities of some novel pyridone-based disperse disazo dyes, Journal of Molecular Liquids 187 (2013) 302-308.
17. J. Dostanić, D. Lončarević, M. Zlatar, F. Vlahović, D.M. Jovanović, Quantitative structure-activity relationship analysis of substituted arylazo pyridone dyes in photocatalytic system: Experimental and theoretical study, Journal of Hazardous Materials 316 (2016) 26-33.
18. M.S. Yen, I.J. Wang, A facile syntheses and absorption characteristics of some monoazo dyes in bis-heterocyclic aromatic systems part I: syntheses of polysubstituted-5-(2-pyridino-5-yl and 5-pyrazolo-4-yl)azo-thiophene derivatives Dyes and Pigments 62 (2004) 173-180.
19. M. Greve, Basic azo dyes free of sulfonic acid groups, DE 2752282, 1978.
20. J. Dannheim, Brilliant yellow reactive azo dyes containing a fluorotriazine group, their production and their use for dyeing materials containing hydroxy and amide groups, EP 1054041, 2000.

21. D.R. Vines, R.P. Pedemonte, Pyridone-based disazo reactive dyes, US 5811529, 1998.
22. J.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, TMF, Beograd, 2015.
23. R.D. Kale, Microfibre: processing and applications, *Journal of the Textile Association* 70 (2010) 233-239.
24. S.M. Burkinshaw, *Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing*, London, UK. Chapman and Hall, 1995.
25. K. Hunger, *Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Applications* Wiley-VCH, Weinheim, Cambridge, 2003, 648.
26. Vinodkumar, J. Keshavayya, Synthesis, structural investigations and in vitro biological evaluation of N, N-dimethyl aniline derivatives based azo dyes as potential pharmacological agents, *Journal of Molecular Structure* 1186 (2019) 404-412.
27. A. Momotake, T. Mizuguchi, M. Hishida, Y. Yamamoto, M. Yasui, M. Nuriya, Monitoring the morphological evolution of giant vesicles by azo dye-based sum-frequency generation (SFG) microscopy, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 186 (2020) 110716.
28. Y. Zhangad, Y. Liu, X. Ma, X. Ma, B. Wang, H. Lic, Y. Huang, C. Liu, An environmentally friendly approach to the green synthesis of azo dyes with aryltriazenes via ionic liquid promoted C-N bonds formation, *Dyes and Pigments* 158 (2018) 438-444.
29. J. Williams, J. Stamp, R. Devonshire, G. Fowler, Methylene blue and the photodynamic therapy of superficial bladder cancer, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 4 (1989) 229-232.
30. M. Wolf, U. Bauder-Wust, R. Pipkorn, H. Eskerski, M. Eisenhut, Fluorophor-labeled spermidine derivatives as fluorescent markers in optical tumor imaging, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* 16 (2006) 3193-3196.
31. N. Sener, H.J.A. Mohammed, S. Yerlikay, Y.C. Altunoglu, M. Gur, M.C. Baloglu, I. Sener, Anticancer, Antimicrobial, and DNA Protection Analysis of Novel 2,4-Dihydroxyquinoline Dyes, *Dyes and Pigments* 157 (2018) 11-19.
32. J. Coulson, *Synthetic organic colours for food*, *Developments in Food Colours*, 1, Ed. Walford J, Applied Science Publishers, London 1980.
33. M.A. Salvador, P. Almeida, L.V. Reis, P.F. Santos, Near-infrared absorbing delocalized cationic azo dyes, *Dyes and Pigments* 82 (2009) 118-123.
34. N. Hayashi, K. Machida, K. Otawara, A. Hasegawa, N. Kosaka, Polymer-soluble thermostable phosphate-ester copper complexes for near-infrared absorbing dyes with weak absorbance in the visible region, *Optical Materials* 77 (2018) 111-116.
35. J. Chin, H.J. Kim, Near-infrared fluorescent probes for peptidases, *Coordination Chemistry Reviews* 354 (2018) 169-181.
36. K.A. Bello, J. Griffiths, Azo dyes with absorption bands in the near infrared, *Journal of the Chemistry Society, Chemical Communications* (1986) 1639-1640.
37. M. Matsuoka, *Infrared Absorbing Dyes*, Plenum Press, New York, 1990.
38. H. Oba, M. Abe, M. Umehara, T. Sato, Y. Ueda, M. Kunikane, Organic dye materials for optical recording media, *Applied Optics* 25 (1986) 4023-4026.
39. S. Daehne, U. Resch-Genger, O.S. Wolfbeis, *Near-Infrared Dyes for High Technology Application*, Kluwer Academic Publishers, London 1998.
40. J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer-Verlag, Berlin, 1980.

41. J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka, Near-infrared absorbing dyes, *Chemical Reviews* 92 (1992) 1197-1226.
42. O. Arslan, B. Aydin, E. Yalcin, B. Babur, N. Seferoglu, Z. Seferoglu, 8-Hydroxyquinoline based push-pull azo dye: Novel colorimetric chemosensor for anion detection, *Journal of Molecular Structure* 1149 (2017) 499-509.
43. M. Orojloo, S. Amani, Naked-eye detection of cyanide ions in aqueous media based on an azo-azomethine chemosensor, *Comptes Rendus Chimie* 20 (2017) 415-423.
44. J.D. Mayo, J.M. Duff, Multi-chromophoric azo pyridine colorant, US 7754862, 2010.
45. E. Beltrami, M.D. Bernardi, G. Fronza, G. Mellerio, G. Vidair, P.V. Finzi, Coatline A and B, two C-glucosyl- α -hydroxydihydrochalcones from *Eysenhardtia polystachya*, *Phytochemistry* 21 (1982) 2931-2933.
46. E.N. Harvey, *A History of Luminescence: From the Earliest Times until 1900*, Dover Publications, New York, USA 2005.
47. J.T. Hummell, *The Dyeing of Textile Fabrics*, Cassell, London, UK 1893.
48. A.R.J. Ramsay, H.C. Weston, *Artificial Dyestuffs*, Routledge, London, UK 1917.
49. P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford, Oxford University Press, 1998.
50. B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH., 2001.
51. S. Tang, C. Zhao, G. Chen, G. Sun, A study on computerized selection of fluorescent dyes for environmentally friendly textile applications, *Dyes and Pigments* 165 (2019) 253-263.
52. M.R. Maliyappa, J. Keshavayya, M. Mahanthappa, Y. Shivaraj, K.V. Basavarajappa, 6-Substituted benzothiazole based dispersed azo dyes having pyrazole moiety: Synthesis, characterization, electrochemical and DFT studies, *Journal of Molecular Structure* 1199 (2020) 126959.
53. S.T. Abdel-Halim, Effect of solvent on absorption and fluorescence spectra of a typical fluorinated azo dye for its acidic and basic structures, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 82 (2011) 253-259.
54. P.P. Kasture, Y.A. Sonawane, R.N. Rajule, G.S. Shankarling, Synthesis and characterisation of benzothiazole-based solid-state fluorescent azo dyes, *Coloration Technology* 126 (2010) 348-352.
55. S. Abou-Hatab, V.A. Spata, S. Matsika, Substituent Effects on the Absorption and Fluorescence Properties of Anthracene, *The Journal of Physical Chemistry A* 121 (6) (2017) 1213-1222.
56. J. Yoshino, A. Furuta, T. Kambe, H. Itoi, N. Kano, T. Kawashima, Y. Ito, M. Asashima, Intensely Fluorescent Azobenzenes: Synthesis, Crystal Structures, Effects of Substituents, and Application to Fluorescent Vital Stain, *Chemistry: A European Journal* 16 (2010) 5026-5035.
57. J. Yoshino, N. Kano, T. Kawashima, Fluorescent azobenzenes and aromatic aldimines featuring an N-B interaction, *Dalton Transactions* 42 (2013) 15826.
58. M.A. Satam, R.K. Raut, N. Sekar, Fluorescent azo disperse dyes from 3-(1,3-benzothiazol-2-yl)naphthalen-2-ol and comparison with 2-naphthol analogs, *Dyes and Pigments* 96 (2013) 92-103.
59. T. Aysha, M. El-Sedik, S.A. El Megied, H. Ibrahim, Y. Youssef, R. Hrdina, Synthesis, spectral study and application of solid state fluorescent reactive disperse dyes and their antibacterial activity, *Arabian Journal of Chemistry* 12 (2016) 225-235.
60. S. Shinde, N. Sekar, Synthesis, spectroscopic characteristics, dyeing performance and TD-DFT study of quinolone based red emitting acid azo dyes, *Dyes and Pigments* 168 (2019) 12-27.

61. J.M. Mirković, B.Đ. Božić, D.R. Mutavdžić, G.S. Ušćumlić, D.Ž. Mijin, Solvent and structural effects on the spectral shifts of 5-(substitutedphenylazo)-3-cyano-6-hydroxy-1-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-2-pyridones, *Chemical Physics Letters* 615 (2014) 62-68.
62. I. Draganić, *Radioaktivni izotopi i zračenja I i II*, Naučna knjiga, Beograd, 1968.
63. J. Stanković, *Osnovi radiološke fizike u radioterapiji*, Univerzitetska knjiga, Beograd, 1997.
64. J.W.T. Spinks, R.J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, 1976.
65. H.J. Arnikaar, *Osnovi nuklearne hemije*, Univerzitet u Beogradu, PMF, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1992.
66. E.M. Antar, M.R. Saadany, M.S. El- Nagdy, Dosimetry Characteristics of Dyed polyvinyl alcohol films for Medical Applications, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 4 (2011) 1389-1397.
67. C. Mazzuca, M. Carbone, R. Cancelliere, S. Prati, G. Sciutto, R. Mazzeo, L. Tositti, R. Regazzi, D. Mostacci, L. Micheli, A new analytical approach to characterize the effect of γ -ray sterilization on wood, *Microchemical Journal* 143 (2018) 493-502.
68. K.M.B.G. Porto, C.M. Napolitano, S.I. Borrelly, Gamma radiation effects in packaging for sterilization of health products and their constituents paper and plastic film, *Radiation Physics and Chemistry* 142 (2018) 23-28.
69. F. Munarin, S. Bozzini, L. Visai, M.C. Tanzi, P. Petrini, Sterilization treatments on polysaccharides: Effects and side effects on pectin, *Food Hydrocolloids* 31 (2013) 74-84.
70. S.M. Gafar, M.A. El-Ahdal, Dosimetric characteristics of 2,6-dinitrophenol for high dose dosimetry, *Dyes and Pigments* 109 (2014) 67-71.
71. N.A. El-Ghamaz, A.Z. El-Sonbati, M.A. El-Mogazy, Effect of γ -radiation on the structural and optical properties of poly(3-allyl-5-[(4-nitrophenyl)diazenyl]-2-thioxothiazolidine-4-one) thin films, *Journal of Molecular Liquids* 248 (2017) 556-563.
72. F. Qiu, Y. Cao, H. Xu, Y. Jiang, Y. Zhou, J. Liu, Synthesis and properties of polymer containing azo-dye chromophores for nonlinear optical applications, *Dyes and Pigments* 75 (2007) 454-459.
73. H. Zollinger, *Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*, Wiley-VCH, New York, USA, 1991.
74. M.L. Mihailović, *Osnovi teorijske organske hemije i stereo hemije*, Građevinska knjiga, Beograd, 1972.
75. D.Ž. Mijin, G. Ušćumlić, N. Valentić, A. Marinković, Synthesis of azo pyridone dyes, *Hemijska Industrija* 65 (2011) 517-532.
76. B.Đ. Božić, A.S. Alimmari, D.Ž. Mijin, N.V. Valentić, G.S. Ušćumlić, Synthesis, structure and solvatochromic properties of novel dyes derived from 4-(4-nitrophenyl)-3-cyano-2-pyridone, *Journal of Molecular Liquids* 196 (2014) 61-68.
77. A. Alimmari, B. Božić, D. Mijin, A. Marinković, N. Valentić, G. Ušćumlić, Synthesis, structure and solvatochromic properties of some novel 5-arylazo-6-hydroxy-4-(4-methoxyphenyl)-3-cyano-2-pyridone dyes: Hydrazone-azo tautomeric analysis, *Arabian Journal of Chemistry* 8 (2015) 269-278.
78. D. Mijin, B.B. Nedeljković, B. Božić, I. Kovrlija, J. Lađarević, G. Ušćumlić, Synthesis, solvatochromism, and biological activity of novel azo dyes bearing 2-pyridone and benzimidazole moieties, *Turkish Journal of Chemistry* 42 (2018) 896-907.
79. I. Ajaj, F.O. Assaleh, J. Markovski, Milica Rančić, Danijela Brković, Miloš Milčić, Aleksandar D. Marinković, Solvatochromism and azo-hydrazone tautomerism of novel arylazo pyridone dyes: Experimental and quantum chemical study, *Arabian Journal of Chemistry* 12 (2019) 3463-3478.

80. J. Lađarević, B. Božić, L. Matović, B.B. Nedeljković, D. Mijin, Role of the bifurcated intramolecular hydrogen bond on the physico-chemical profile of the novel azo pyridone dyes, *Dyes and Pigments* 162 (2019) 562-572.
81. V. Deneva, A. Lyčka, S. Hristova, A. Crochet, K.M. Fromm, L. Antonov, Tautomerism in azo dyes: Border cases of azo and hydrazo tautomers as possible NMR reference compounds, *Dyes and Pigments* 165 (2019) 157-163.
82. R.M. Christie, *Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2001.
83. T. Iijima, E. Jojima, L. Antonov, S. Stoyanov, T. Stoyanova, Aggregation and tautomeric properties of CI Acid Red 138, *Dyes and Pigments* 37 (1998) 81-92.
84. I.J. Wang, P.Y. Wang, Photofading of Azo Pyridone Dyes in Solution: Part II: Substituent Effects on the UV Absorption Spectra and Photostability of 3-(mono- and di-substituted arylazo)-2-hydroxy-4-methyl-5-cyano-6-pyridone in *N,N*-dimethylformamide, *Textile Research Journal* 60 (1990) 519-524.
85. S. Vyazovkin, in *The Handbook of Thermal Analysis & Calorimetry, Vol. 5: Recent Advances, Techniques and Applications*, M. E. Brown, P. K. Gallagher, Eds., Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2008, 503.
86. W. Hemminger, S.M. Sarge, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, u: M.E. Brown, P.K. Gallagher (Eds.), Principles and practice, Elsevier 1, 1998, 7-21.
87. P.J. Haines, *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems*, Springer Science & Business Media, 286, 2012, 69-73.
88. S. Mentus, U. Mioč, *Odabrane metode fizičko-hemijske analize*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1993, 41-67.
89. P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Chapter 1: A Practical Introduction to Differential Scanning Calorimetry, 2007, 1-50.
90. S. Vyazovkin, C.A. Wight, Kinetics in solids, *Annual Review of Physical Chemistry* 48 (1997) 125-149.
91. H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Analytical Chemistry* 29 (1957) 1702-1706.
92. T. Ozawa, Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer*, 12 (1971) 150.
93. J.H. Flynn, L.A. Wall, A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* 4 (1966) 323-328.
94. T. Akahira, T. Sunose, Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials, *Research Report, Chiba Institute of Technology* 16 (1971) 22-31.
95. S.M. Milosavljević, *Strukturne instrumentalne metode*, Hemijski fakultet, Beograd, 1997.
96. K. Velašević, K. Nikolić, *Osnovi spektroskopskih metoda*, Farmaceutski fakultet, Beograd, 1986.
97. W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*, 2nd edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, 2007.
98. C.E.A. de Melo, C.R. Nicoletti, L.G. Nandi, F.S.S. Schneider, R.S. Oliboni, G.F. Caramori, V.G. Machado, Solvatochromism of new substituted 4-[(E)-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenolate dyes, *Journal of Molecular Liquids* 301 (2020) 112330.
99. J.M. Dostanic, D.R. Loncarevic, P.T. Bankovic, O.G. Cvetkovic, D.M. Jovanovic, D.Z. Mijin, Influence of process parameters on the photodegradation of synthesized azo pyridone dye in TiO₂ water suspension under simulated sunlight, *Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 46 (2011) 70-79.
100. H. Song, K. Chen, H. Tian, Synthesis of novel dyes derived from 1-ethyl-3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-5-amino-2-pyridone, *Dyes and Pigments* 53 (2002) 257-262.

101. S.M. Milosavljević, Strukturne instrumentalne metode, Hemijski fakultet, Beograd, 1997.
102. G. Ušćumlić, V. Krstić, Rastvarači i njihov značaj u organskoj hemiji, TMF, Beograd, 2000.
103. C. Reichardt, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Second ed. Wiley-VCH, Weinheim, 1990.
104. F. Gillanders, L. Giordano, S.A. Díaz, T.M. Jovin, E.A. Jares-Erijman, Photoswitchable fluorescent diheteroarylethenes: Substituent effects on photochromic and solvatochromic properties, *Photochemistry and Photobiology* 13 (2014) 603.
105. S.J. Porobić, A.D. Krstić, D.J. Jovanović, J.M. Lađarević, Đ.B. Katnić, D.Ž. Mijin, Milena Marinović-Cincović, Synthesis and thermal properties of arylazo pyridone dyes, *Dyes and Pigments* 170 (2019) 107602.
106. Y. Murai, Y. Hasegawa, W. Hasegawa, A. Mashida, K. Mukumoto, T. Toyoda, M. Kawamura, C. Nishiura, M. Seki, M. Hirose, Compound having azo skeleton structure, pigment dispersant, pigment composition, pigment dispersion, and toner, WO2015030260, 2015.
107. N.V. Valentić, Sinteza i reaktivnost šestočlanih heterocikličnih sistema sa azotom kao heteroatomom, Magistarski rad, TMF, Beograd, 1997.
108. J.M. Bobbit, D.A. Scola, Synthesis of Isoquinoline Alkaloids. II. The Synthesis and Reactions of 4-Methyl-3-pyridinecarboxaldehyde and Other 4-Methyl-3-substituted Pyridines, *Journal of Organic Chemistry* 25 (1960) 560-564.
109. J. Dostanić, D. Mijin, G. Ušćumlić, D.M. Jovanović, M. Zlatar and D. Lončarević, Spectroscopic and quantum chemical investigations of substituent effects on the azo-hydrazone tautomerism and acid-base properties of arylazo pyridone dyes, *Spectrochimica Acta A* 123 (2014) 37-45.
110. U. Basu, *Journal of the Indian Chemical Society* 12 (1935) 299.
111. Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, Veb Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976, 655-659.
112. T. Smith, J. Guild, The C.I.E. colorimetric standards and their use, *Transactions of the Optical Society* 33 (1932) 77-134.
113. M.S. Aziz, H.M. El-Mallah, A.N. Mansour, Optical properties of azo dye (1-phenylazo-2-naphthol) thin films, *The European Physical Journal Applied Physics* 48 (2009) 20401.
114. Y. Peng, X. Zhao, D. Xu, H. Qian, W. Huang, In situ metal-ion complexation and H₂O₂ oxidation for a pyridine-2,6-dione based disperse yellow dye, *Dyes and Pigments* 136 (2017) 559-568.
115. J. Mirković, J. Rogan, D. Poleti, V. Vitnik, Ž. Vitnik, G. Ušćumlić, Dušan Mijin, 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.
116. J. Mirković, B. Božić, V. Vitnik, Ž. Vitnik, J. Rogan, D. Poleti, G. Ušćumlić, D. Mijin, Structural, spectroscopic and computational study of 5-(substituted phenylazo)-3-cyano-1-ethyl-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridones, *Coloration Technology* 134 (2018) 33-43
117. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg,

- S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc.; 2009.
118. M.P. Andersson, P. Uvdal, New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- ζ Basis Set 6-311+G(d,p), *The Journal of Physical Chemistry A* 109 (12) (2005) 2937-2941.
119. R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 5.0.9. Shawnee Mission, KS: Semichem Inc.; 2009.
120. E.M. Antar, M.R. Saadany, M.S. El- Nagdy, Dosimetry Characteristics of Dyed poly(vinyl-alcohol) films for Medical Applications, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 4 (2011) 1389-1397.
121. Q. Peng, M. Li, K. Gao, L. Cheng, Hydrazone-azo tautomerism of pyridone azo dyes: Part II: Relationship between structure and pH values, *Dyes and Pigments* 15(4) (1991) 263-274.
122. M.A. Zayed, Gehad G. Mohamed, M.A. Fahmey, Thermal and mass spectral characterization of novel azo dyes of p-acetoamidophenol in comparison with Hammett substituent effects and molecular orbital calculations, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 107 (2012) 763-776.
123. H. Deligoz, O. Ozen, G.C. Koyundereli, H. Cetisli, A study on the thermal behaviours of parent calix[4]arenes and some azocalix[4]arene derivatives, *Thermochimica Acta* 426 (2005) 33-38.
124. A.M.F. Oliveira-Campos, M.J. Oliveira, L.M. Rodrigues, M.M. Silva, M.J. Smith, Thermal analysis of a polymorphic azo dye derived from 2-amino-5-nitrothiazole, *Thermochimica Acta* 453 (2007) 52-56.
125. K. Wojciechowski, J. Szadowski, Thermal analysis of amide derivatives of *N,N*-dialkylaminobenzene, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 31 (1986) 297-303.
126. A. Tupys, J. Kalembkiewicz, Y. Ostapiuk, V. Matiichuk, O. Tymoshuk, E. Woznicka, L. Byczynski, Synthesis, structural characterization and thermal studies of a novel reagent 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 127 (2017) 2233-2242.
127. A. Moanta, A. Samide, P. Rotaru, C. Ionescu. B. Tutunaru, Synthesis and characterization of novel furoate azo dye using spectral and thermal methods of analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 119 (2015) 1139-1145.
128. M.S. Masoud, E.A. Khalil, E. El-Sayed El-Shereafy, S.A. El-Enein, Thermal and electrical behaviour of nickel (II) and copper (II) complexes of 4-acetyl-amino-2-hydroxy-5-methylazobenzene, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 36 (1990) 1033-1038.
129. W.H. Mahmoud, M.M. Omar, F.N. Sayed, Synthesis, spectral characterization, thermal, anticancer and antimicrobial studies of bidentate azo dye metal complexes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 124 (2016) 1071-1089.
130. M. Badea, R. Olar, E. Cristurean, D. Marinescu, A. Emandi, P. Budrugaec, E. Segal, Thermal stability of some azo-derivatives and their complexes Part 2. New azo-derivative pigments and their Cu (II) complexes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 77 (2004) 815-824.
131. A.I. Burescu, I. Sava, M. Bruma, G. Lisa, Study of the thermal decomposition of some azopolyimides, *High Performance Polymers* 26 (2014) 81-88.
132. P.I. Nagy, Competing intramolecular vs. intermolecular hydrogen bonds in solution, *International Journal of Molecular Sciences* 15 (2014) 19562-19633.
133. A.A. Joraid, A.A. Abu-Sehly, S.N. Alamri, S.Y. Al-Raqa, P.O. Shipmanc, P.R. Shipley, A.S. Abd-El-Aziz, Kinetics analysis of degradation of polynorbornene containing aryl or hetaryl azo dye, *Thermochimica Acta* 529 (2012) 22-24.

134. A. Rotaru, A. Moan, P. Rotaru, E. Segal, Thermal decomposition kinetics of some aromatic azomonoethers Part III. Non-isothermal study of 4-[(4-chlorobenzyl)oxy]-4'-chloroazobenzene in dynamic air atmosphere, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 95 (2009) 161-166.
135. E. Moukhina, Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 109 (2012) 1203-1214.
136. M. Gur, H. Kocaokutgen, M. Tas, Synthesis, spectral, and thermal characterisations of some azo-ester derivatives containing a 4-acryloyloxy group, *Dyes and Pigments* 72 (2007) 101-108.
137. S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers, *Macromolecular Rapid Communications* 27 (2006) 1515-1532.
138. A. Saeed, G. Shabir, New fluorescent symmetrically substituted perylene-3,4,9,10-dianhydride-azohybrid dyes: Synthesis and spectroscopic studies, *Spectrochimica Acta Part A* 133 (2014) 7-12.
139. X. Ma, R. Sun, J. Cheng, J. Liu, F. Gou, H. Xiang, X. Zhou, Fluorescence Aggregation-Caused Quenching versus Aggregation-Induced Emission: A Visual Teaching Technology for Undergraduate Chemistry Students, *Journal of Chemical Education* 93 (2016) 345-350.
140. D. Magde, G.E. Rojas, P.G. Seybold, Solvent Dependence of the Fluorescence Lifetimes of Xanthene Dyes, *Photochemistry and Photobiology* 70 (1999) 737-744.
141. M.R. Maliyappa, J. Keshavayya, M. Mahanthappa, Y. Shivraj, K.V. Basavarajappa, 6-Substituted benzothiazole based dispersed azo dyes having pyrazole moiety: Synthesis, characterization, electrochemical and DFT studies, *Journal of Molecular Structure* 1199 (2020) 126959.
142. G. Briegleb, *Electron donor-acceptor complex*, Springer V.; Berlin, 1961.
143. M.G. Brik, I. Sildos, V. Kiisk, *Introduction to spectroscopy of atoms, molecules and crystals*, Tartu University Press, Tartu, 2008.
144. J.M. Abboud, M.J. Kamlet, R.W. Taft, The solvatochromic comparison method. 6. The π^* scale of solvent polarities, *Journal of the American Chemical Society* 99 (1977) 6027-6038.
145. M.J. Kamlet, R.W. Taft, The solvatochromic comparison method. I. The β -scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities, *Journal of the American Chemical Society* 98 (1976) 377-383.
146. M.J. Kamlet, R.W. Taft, Linear solvation energy relationships. Part 3. Some reinterpretations of solvent effects based on correlations with solvent π^* and α values, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (1979) 349-356.
147. Y. Smortsova, H. Oher, F.A. Miannay, R. Vanel, J. Dubois, O. Kalugin, A. Idrissi, Solvatochromic effects on a class of indoline derivatives organic photosensitizers: About the influence of hydrogen-bond acceptor and donor abilities parameters, *Journal of Molecular Liquids* 245 (2017) 76-84.
148. S.J. Porobić, B.Đ. Božić, M.D. Dramićanin, V. Vitnik, Ž. Vitnik, M. Marinović-Cincović, D.Ž. Mijin, Absorption and fluorescence spectral properties of azo dyes based on 3-amido-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone: Solvent and substituent effects, *Dyes and Pigments* 175 (2020) 108139.
149. A.S. Alimmari, A.D. Marinković, D.Ž. Mijin, N.V. Valentić, N. Todorović, G.S. Ušćumlić, Synthesis, structure and solvatochromic properties of 3-cyano-4,6-diphenyl-5-(3- and 4-substituted phenylazo)-2-pyridones, *Journal of the Serbian Chemical Society* 75 (2010) 1019-1032.
150. A.G. Gilani, V. Taghvaei, E.M. Rofchahi, M. Mirzaei, Tautomerism, solvatochromism, preferential solvation, and density functional study of some heteroarylazo dyes, *Journal of Molecular Liquids* 273 (2019) 392-407.

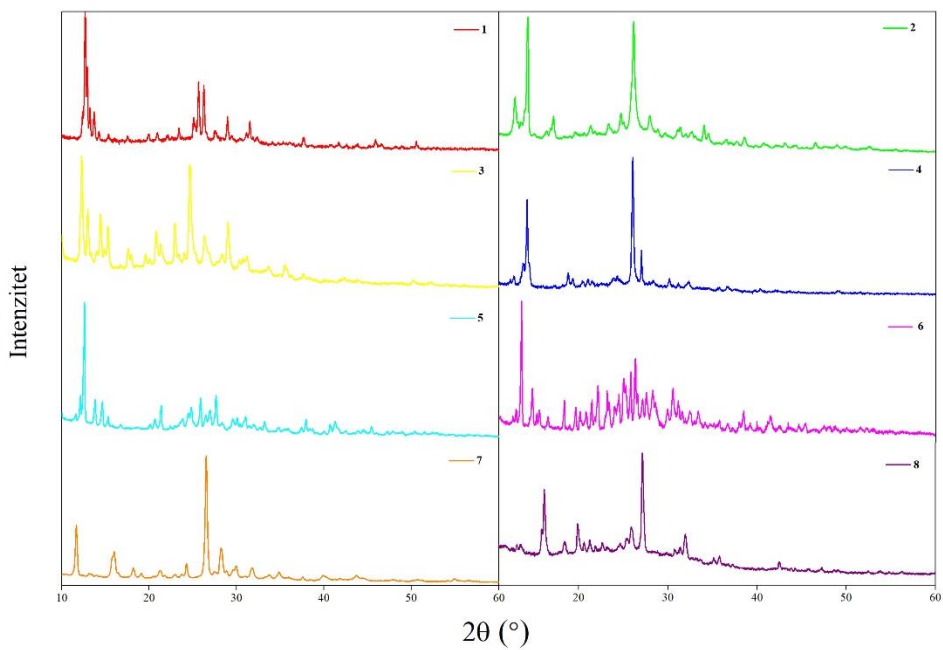
151. R. Karpicz, V. Gulbinas, A. Undzenas, Picosecond Spectroscopic Studies of Tautomers of a Bisazo Compound in Solutions, *Journal of the Chinese Chemical Society* 47 (2000) 589-595.
152. V.D. Vitnik, Ž.J. Vitnik, B.Đ. Božić, N.V. Valentić, S.P. Dilber, D.Ž. Mijin, G.S. Ušćumlić, Experimental and theoretical insight into the electronic properties of 4-aryl-5-aryazo-3-cyano-6-hydroxy-2-pyridone dyes, *Coloration Technology* 133 (2017) 223-233.
153. D. Mijin, B. Božić, J. Lađarević, L. Matović, G. Ušćumlić, V. Vitnik, Ž. Vitnik, Solvatochromism and quantum mechanical investigation of disazo pyridone dye, *Coloration Technology* 134 (2018) 478-490.
154. N. Ertan, F. Eyduran, The synthesis of some hetarylazopyridone dyes and solvent effects on their absorption spectra, *Dyes and Pigments* 27 (1995) 313-320.
155. G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, 1997.
156. V.M. Arsovski, B.Đ. Božić, J.M. Mirković, V.D. Vitnik, Ž.J. Vitnik, W.M.F. Fabian, S.D. Petrović, D.Ž. Mijin, Spectroscopic and quantum mechanical investigation of N,N'-bisarylmalonamides: solvent and structural effects, *Journal of Molecular Modeling* 20 (2014) 1-16.
157. P.I. Nagy, Competing Intramolecular vs. Intermolecular Hydrogen Bonds in Solution, *International Journal of Molecular Sciences* 15 (2014) 19562-19633.
158. C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Implicit Solvation Models: Equilibria, Structure, Spectra, and Dynamics, *Chemical Reviews* 99 (1999) 2161-2200.
159. C.P. Kelly, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Adding Explicit Solvent Molecules to Continuum Solvent Calculations for the Calculation of Aqueous Acid Dissociation Constants, *The Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006) 2493-2499.
160. E.F. da Silva, H.F. Svendsen, K.M. Merz, Explicitly Representing the Solvation Shell in Continuum Solvent Calculations, *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009) 6404-6409.
161. J.M.G. Laranjeira, H.J. Khoury, W.M. De Azevedo, E.A. De Vasconcelos, E.F. Da Silva, Polyaniline nanofilms as a monitoring label and dosimetric device for gamma radiation, *Materials Characterization* 50 (2003) 127-130.
162. C. Artandi, A.A. Stonehill, Rigid vinyl film dosimeter, *Nuclear Instruments and Methods* 6 (1960) 279-282.
163. P.R. Oberoi, C.B. Maurya, P.A. Mahanwar, Study the effect of control radiation on optical and structural properties of polymeric gel dosimeter, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 455 (2019) 21-27.
164. S. Akhtar, T. Hussain, A. Shahzad, Q. Islam, Feasibility of reactive dye in PVA films as high dosimeter, *Journal of Basic and Applied Sciences* (2013) 420-423.
165. A. Kovács, M. Baranyai, L. Wojnárovits, I. Slezsák, W.L. McLaughlin, A. Miller, A. Moussa, Dose determination with nitro blue tetrazolium containing radiochromic dye films by measuring absorbed and reflected light, *Radiation Physics and Chemistry* 57 (2000) 711-716.
166. P.R. Oberoi, C.A. Fuke, C.B. Maurya, P.A. Mahanwar, Comparative study of two azo dyes using Triphenyl-Tetrazolium Chloride (TTC) on gamma irradiation induced film dosimeter, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 466 (2020) 82-89.
167. N.V. Bhat, M.M. Nate, R.M. Bhat, B.C. Bhatt, Effect of γ -irradiation on polyvinyl alcohol films doped with some dyes and their use in dosimetric studies, *Indian Journal of Pure and Applied Physics* 45 (2007) 545-548.
168. M. Harahap, P. Widodo, Y. Priasetyono, A. Listyarini, D. Djuhana, C. Imawan, A simple gamma dosimeter using a film label made of polyvinyl alcohol and bark of *Peltophorum ferrugineum* extract, *Materials Science and Engineering* 496 (2019) 012041.

169. A.K. Sonker, K. Rathore, R.K. Nagarale, V. Verma, Crosslinking of Polyvinyl Alcohol (PVA) and Effect of Crosslinker Shape (Aliphatic and Aromatic) Thereof, *Journal of Polymers and the Environment* 26 (2018) 1782-1794.

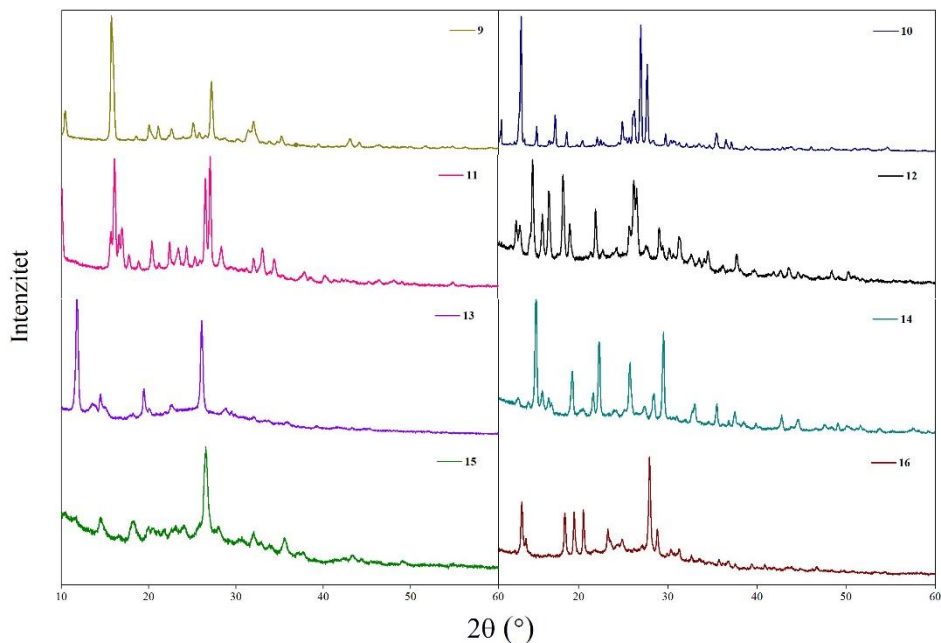
7. Prilog

Tabela 7.1. CIE lab koordinate boje 1-16

1		2		3		4	
x	y	x	y	x	y	x	y
0,554	0,379	0,338	0,337	0,501	0,402	0,511	0,450
5		6		7		8	
x	y	x	y	x	y	x	y
0,495	0,430	0,501	0,429	0,497	0,443	0,480	0,462
9		10		11		12	
x	y	x	y	x	y	x	y
0,464	0,423	0,470	0,303	0,502	0,371	0,492	0,410
13		14		15		16	
x	y	x	y	x	y	x	y
0,523	0,404	0,482	0,452	0,447	0,449	0,467	0,460



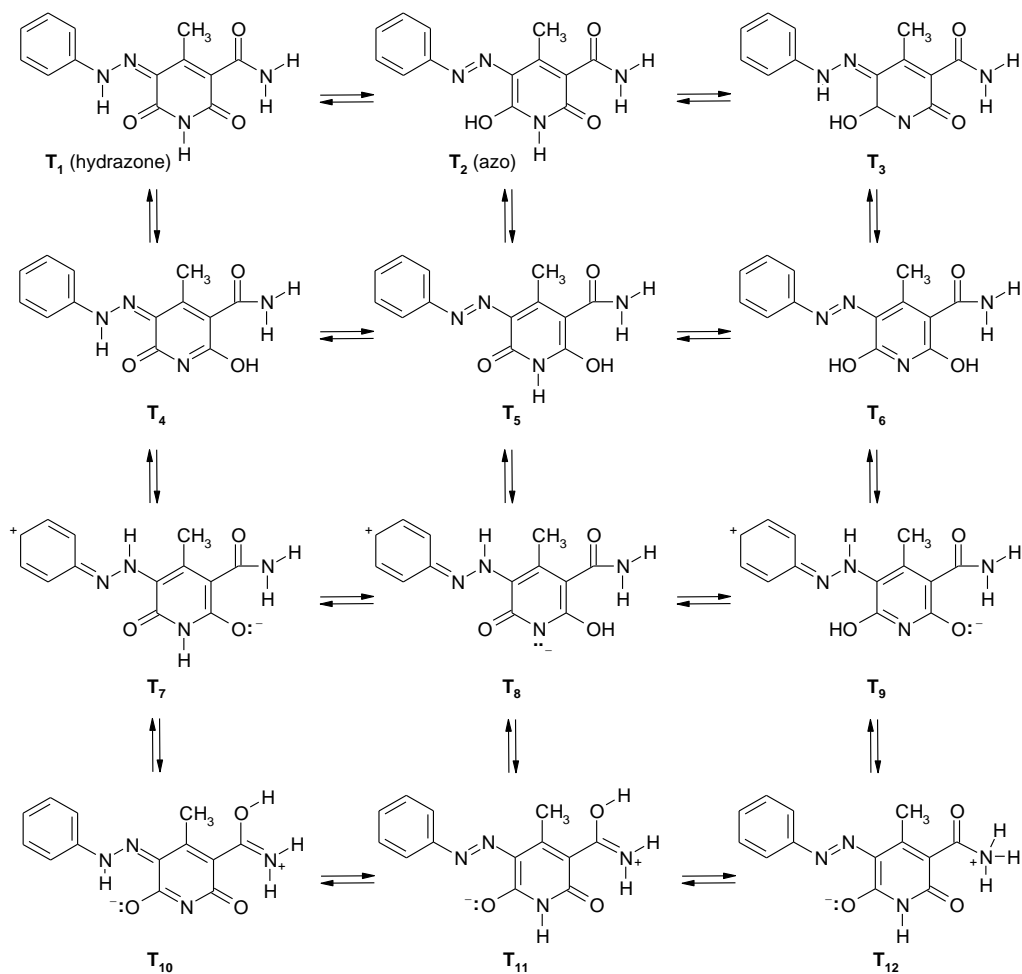
Slika 7.1. XRD difraktogrami za boje 1-8



Slika 7.2. XRD difraktogrami za boje 9-16

Tabela 7.2. Karakteristične m/z vrijednosti i odgovarajući fragmenti

Boja	m/z (eksp.)	m/z (teor.)	Hemijska formula	Molarna masa $g\ mol^{-1}$
1	229,1	229,1	$C_{12}H_{11}N_3O_2$	229,2
	123,1	123,0	$C_6H_6N_2O^+$	122,1
	95,0	95,04	$C_5H_5NO^+$	95,1
	77,0	77,0	$C_6H_5^+$	77,1
4	272,1	272,1	$C_{13}H_{12}N_4O_3$	272,3
	256,0	256,1	$C_{13}H_{12}N_4O_2$	256,3
	227,1	227,1	$C_{12}H_{11}N_4O^-$	227,2
	199,1	199,1	$C_{11}H_9N_3O$	199,2
	105,0	105,0	$C_6H_5N_2^+$	105,1
	94,1	94,0	$C_5H_4NO^-$	94,1
6	281,1	281,0	$C_{11}H_{10}BrN_3O$	280,1
	184,9	184,9	$C_6H_4BrN_2^+$	184,0
	154,9	154,9	$C_6H_4Br^+$	156,0
	97,1	97,0	C_5H_7NO	97,1
1*	240,0	240,1	$C_{13}H_{12}N_4O$	240,1
	105,0	105,04	$C_6H_5N_2^+$	105,1
4*	254,2	254,1	$C_{13}H_{10}N_4O_2$	254,2
	91,7	91,0	$C_6H_5N^+$	91,1
6*	254,1	254,1	$C_{13}H_{10}N_4O_2$	254,2
	238,1	238,1	$C_{13}H_{10}N_4O$	238,2
	77,1	77,0	$C_6H_5^+$	77,1
	94,1	94,0	$C_5H_4NO^-$	94,1

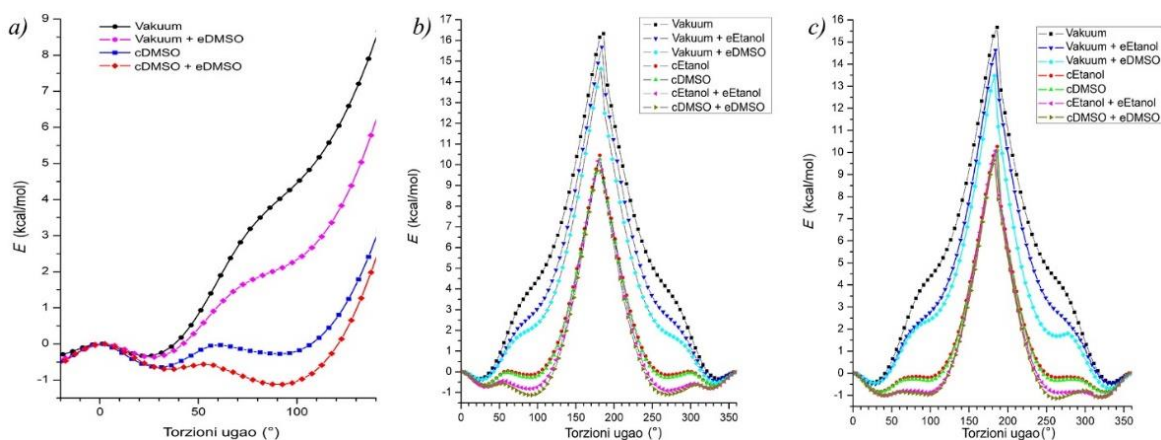


Šema P1. Mogući tautomerni oblici analiziranih azo boja

Tabela 7.3. Relativne energije (E_{rel}), statistički Bolcmanov udio (ω) i dihedralni ugao 7-8-10-19 amidne grupe (θ) svih stabilnih molekula za boju 4 dobijeni M06-2X/6-311++G(d,p) metodom u etanolu kao rastvaraču (numeracija atoma data na slici 4.33).

Tautomer	Konformer I			Konformer II		
	E_{rel} kcal/mol	ω %	θ °	E_{rel} kcal/mol	ω %	θ °
T ₁	0,00	58,71	-35,4	0,19	41,29	100,3
T ₁	10,86	--	-33,5	10,68	--	79,8
T ₂	7,14	0,00011	-27,1	8,49	0,00001	100,5
T ₂	14,88	--	-34,3	15,33	--	92,0
T ₂	21,18	--	-31,2	-	-	-
T ₂	21,40	--	-31,1	22,05	--	97,1
T ₃	17,09	--	-34,9	17,14	--	95,2
T ₃	22,92	--	-40,7	22,60	--	82,5
T ₃	23,59	--	-38,8	23,34	--	81,6
T ₃	26,89	--	-30,7	27,65	--	102,4
T ₄	12,48	--	-50,3	12,56	--	104,4
T ₄	15,51	--	-48,4	11,18	--	151,2
T ₄	25,35	--	59,2	25,26	--	-105,3
T ⁴	29,04	--	43,9	25,76	--	144,3
T ₅	18,51	--	-40,7	12,49	--	164,0
T ₅	19,51	--	-41,6	13,61	--	161,9
T ₅	21,30	--	-49,6	21,83	--	112,1
T ₅	22,07	--	-50,0	22,89	--	110,4
T ₆	11,09	--	-46,2	11,62	--	103,8
T ₆	13,60	--	-46,6	9,56	--	153,5
T ₆	16,62	--	-53,5	16,62	--	77,8
T ₆	18,34	--	-46,3	18,80	--	105,4
T ₆	18,47	--	-50,8	18,75	--	104,3
T ₆	18,97	--	-49,8	15,20	--	150,6
T ₆	20,43	--	-46,8	16,59	--	152,9
T ₆	20,63	--	-48,3	16,71	--	151,5
T ₇	16,34	--	-33,7	-	-	-
T ₇	20,66	--	-32,6	-	-	-
T ₈	27,84	--	-50,3	27,97	--	54,6
T ₈	30,89	--	-47,4	26,67	--	150,6
T ₈	33,40	--	-48,2	33,76	--	102,4
T ₈	36,57	--	-47,3	32,81	--	147,5
T ₉	31,29	--	-34,5	31,64	--	89,6
T ₉	31,53	--	-38,4	-	-	-
T ₉	31,64	--	-34,3	-	-	-
T ₉	34,21	--	-32,4	-	-	-
T ₁₀	23,38	--	-14,3	11,26	--	151,1
T ₁₀	25,23	--	6,2	33,67	--	113,4
T ₁₁	19,11	--	-6,8	27,66	--	144,3
T ₁₁	19,26	--	-13,6	12,70	--	170,9
T ₁₂	22,70	--	-2,2	36,24	--	147,2

$E_R = E_{ZPE}(i) - E_{ZPE}(0)$; $E_{ZPE} - ZPE$ ispravljena energija; $E_{ZPE}(0)$ – energija najstabilnijeg konformera- nestabilnog izomera; -- mala vrijednost ω

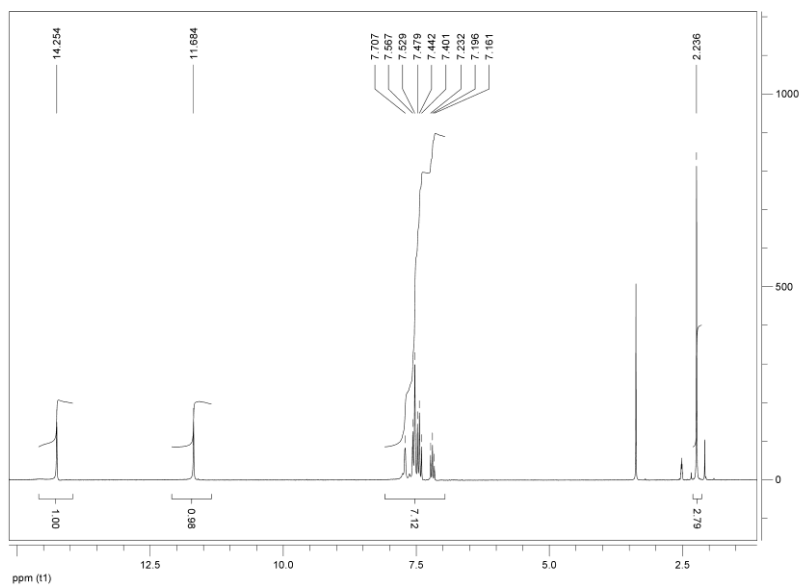


Slika 7.3. PES za rotaciju amidne grupe iz B3LYP/6-311++G(d,p) proračuna u vakuumu i DMSO (a), B3LYP/6-311++G(d,p) proračuna u vakuumu, etanolu i DMSO (b) i M06-2X/6-311++G(d,p) proračuna u vakuumu, etanolu i DMSO (c)

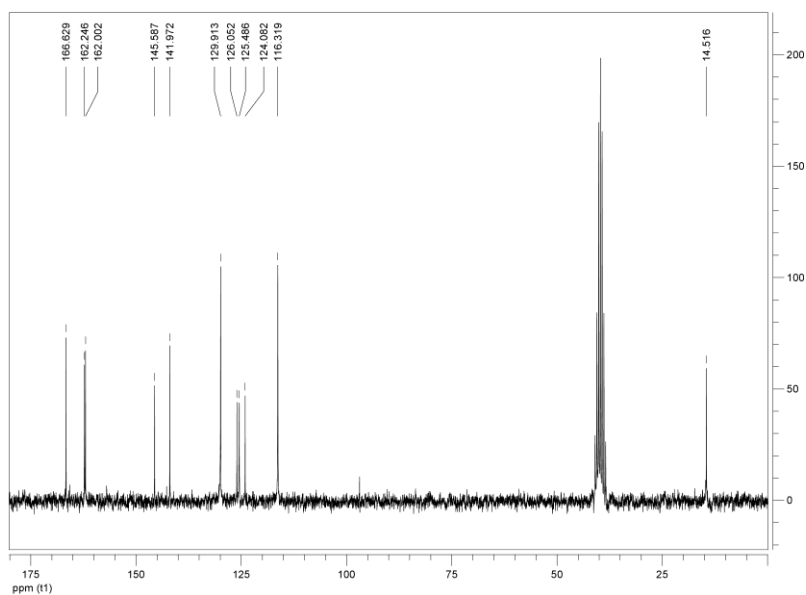
Tabela 7.4. Dobijeni FT-IR i frekvencije izračunate B3LYP/6-311++G(d,p) metodom za hidrazonski tautomer boje 4 [harmonijske frekvencije (cm^{-1}), IR_{int} (K mmol^{-1})].

Mod no.	IR eksp cm^{-1}	Neskalirani B3LYP	Skalirani B3LYP	$\text{IR}_{\text{int}}^{\text{a}}$	Oznaka vibracije
90	3371	3668	3551	118,05	$\nu_{\text{asy}}\text{N19H}_2$
89	3307	3573	3459	75,62	$\nu\text{N6-H29}$
88	3153	3509	3397	87,35	$\nu_{\text{sym}}\text{N19H}_2$
87	3053	3283	3178	91,74	$\nu\text{N1-H30}$
85	3034	3196	3094	18,43	$\nu_{\text{sym}}\text{CH}$
84	3026	3184	3082	11,89	$\nu_{\text{asy}}\text{CH}$
80	2947	3126	3026	8,92	$\nu_{\text{asy}}\text{C15H}_3$
79	2845	3056	2958	1,45	$\nu_{\text{sym}}\text{C15H}_3$
78	1651	1733	1678	621,72	$\nu\text{C10=O20}$
77	1612	1707	1652	364,42	$\nu\text{C7=O18}$
76	1593	1699	1645	214,90	$\nu\text{C5=O17}$
71		1564			$\beta\text{N1-H30} + \nu\text{C4=C8} + \nu\text{C3=N2} + \psi\text{N19H}_2$
	1522		1514	1204,6	
69	1448	1492	1444	85,21	$\nu\text{C-C} + \nu\text{C3=N2} + \beta\text{CH} + \delta_{\text{as}}\text{C15H}_3$
66	1427	1448	1402	326,61	$\nu\text{C3=N2} + \beta\text{N1-H30} + \beta\text{N6-H29}$
65	1373	1424	1378	314,96	$\beta\text{N1-H30} + \beta\text{N6-H29} + \delta_{\text{s}}\text{C15H}_3$
59	1331	1337	1294	231,21	$\beta\text{N1-H30} + \nu\text{N1-N2}$
58	1265	1301	1259	254,46	$\beta\text{N6-H29} + \beta\text{CH}$
55	1157	1119	1083	14,24	ρN19H_2
49	1026	1047	1013	12,43	ρC15H_3
42	890	892	863	36,32	$\beta\text{C5=O17} + \beta\text{C7=O18} + \beta\text{N6-H29}$
41	858	866	838	54,82	$\gamma\text{N1-H30}$
33	687	698	676	32,04	$\gamma\text{N6-H29}$
29	619	636	616	47,12	ωN19H_2
24	552	525	508	188,97	$\beta\text{C10=O20}$

^a IR_{int} – IR intenzitet; K mmol^{-1} ; ν – istezanje; ν_{sym} simetrično istezanje; ν_{asy} – asimetrično istezanje; β – savijanje u ravni; γ – savijanje van ravni; δ_{s} – simetrične deformacije; δ_{as} – asimetrične deformacije; ψ – raskidanje; ρ – ljuljanje; ω – njihanje;



Slika 7.4. ^1H NMR spektar boje **4** u DMSO- d_6 na sobnoj temperaturi



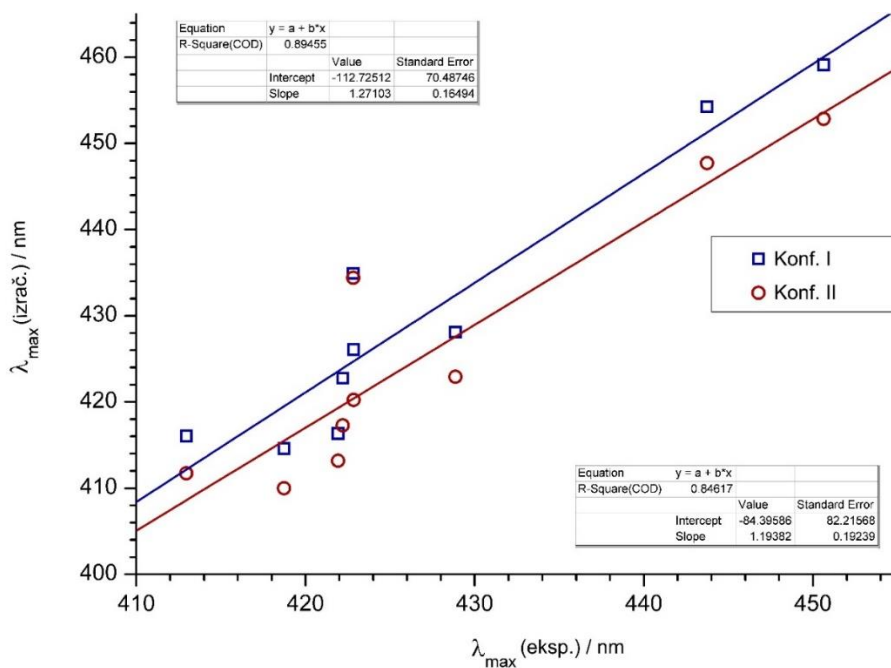
Slika 7.5. ^{13}C NMR spektar boje **4** u DMSO- d_6 na sobnoj temperaturi

Tabela 7.5. Eksperimentalna i izračunata ^1H NMR izotropna hemijska pomjeranja (u TMS i DMSO rastvoru) za boju **4** (numeracija atoma data na slici 4.33).

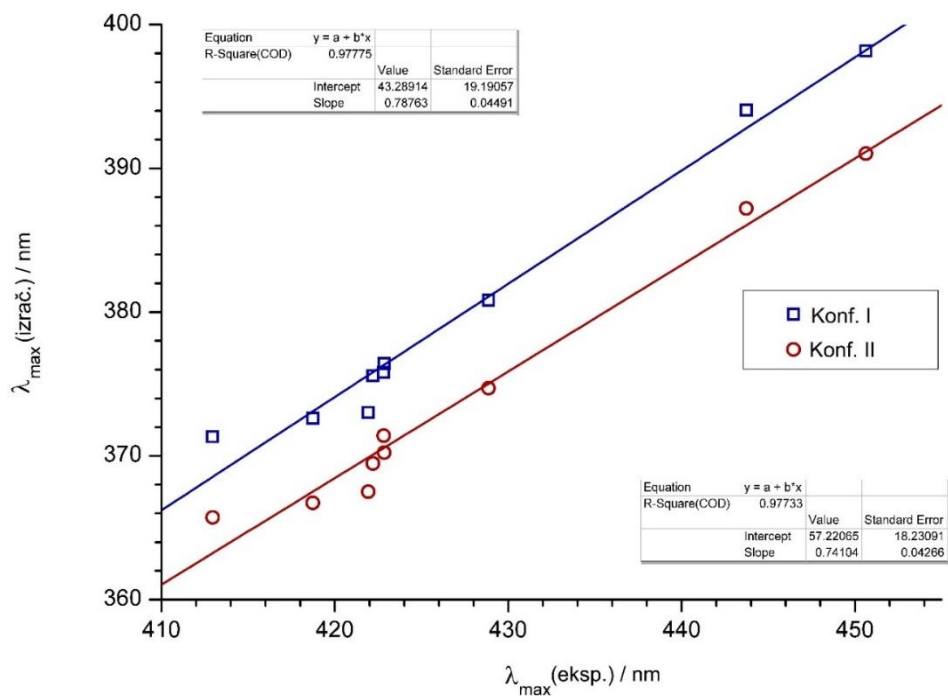
	H21	H22	H23	H24	H25	H26	H27	H28	H29	H30	H31	H32
Izrač.	2,41	2,13	2,44	8,19	7,82	7,45	7,71	7,54	12,57	14,42	8,97	8,98
Eksp.	2,23	2,23	2,23	7,53	7,48	7,2	7,48	7,44	11,68	14,25	7,57	7,71

Tabela 7.6. Eksperimentalna i izračunata ^{13}C NMR izotropna hemijska pomjeranja (u TMS i DMSO rastvoru) za boju **4** (numeracija atoma data na slici 4.33).

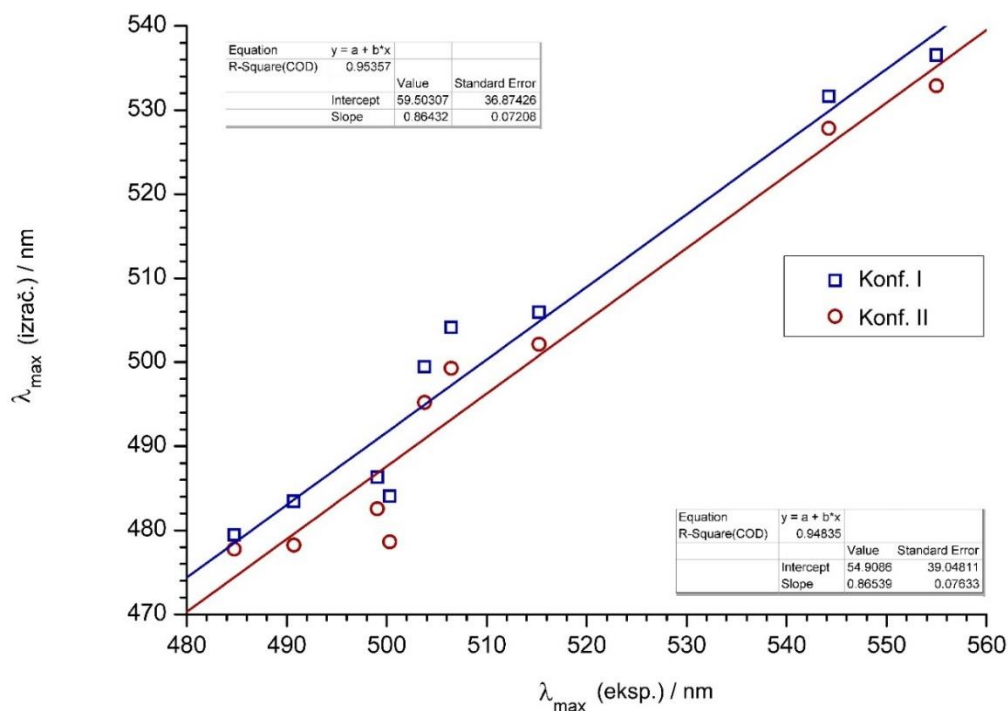
	C3	C4	C5	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16
Izrač.	131,29	158,17	170,03	172,26	134,62	150,68	177,98	125,24	120,36	137,72	133,25	137,21	18,90
Eksp.	124,08	145,59	162,00	162,25	125,49	141,97	166,63	116,32	116,32	129,91	125,49	129,91	14,52



Slika 7.6. Korelacija eksperimentalno određenih UV-Vis apsorpcionih maksimuma i izračunatih B3LYP/6-311++G(d,p) metodom za konformere **I** i **II** u etanolu



Slika 7.7. Korelacija eksperimentalno određenih UV-Vis apsorpcionih maksimuma i izračunatih M06-2X/6-311++G(d,p) metodom za konformere **I** i **II** u etanolu



Slika 7.8. Korelacija eksperimentalno određenih UV-Vis fluorescentnih maksimuma i izračunatih B3LYP/6-311++G(d,p) metodom za konformere **I** i **II** u etanolu

Tabela 7.7. Energije HOMO i LUMO orbitala, i HOMO-LUMO energetske procjep (eV) dobijen B3LYP metodom za boje **1-9** u etanolu

Boja	Konformer I			Konformer II			
	HOMO eV	LUMO eV	LUMO eV	HOMO eV	LUMO eV	LUMO eV	
1	OH	-6,02	-2,97	3,05	-6,02	-2,97	3,05
2	OCH ₃	-5,97	-2,96	3,01	-5,97	-2,97	3,00
3	CH ₃	-6,23	-3,07	3,16	-6,13	-2,94	3,19
4	H	-6,36	-3,11	3,25	-6,26	-2,99	3,27
5	Cl	-6,37	-3,16	3,20	-6,27	-3,04	3,23
6	Br	-6,36	-3,17	3,19	-6,27	-3,05	3,22
7	COOH	-6,59	-3,32	3,26	-6,59	-3,33	3,26
8	CN	-6,58	-3,33	3,25	-6,49	-3,21	3,28
9	NO ₂	-6,69	-3,55	3,14	-6,61	-3,47	3,14

Biografija kandidata

Slavica J. Porobić, rođena je 28.01.1993. godine u Kotoru, Crna Gora. Osnovnu školu i gimnaziju završila je u Herceg Novom, Crna Gora. Na Tehnološko-metalurški fakultet, Univerziteta u Beogradu, studijski program Biohemijsko inženjerstvo i biotehnologija, upisala se oktobra 2011. godine, gdje je diplomirala u septembru 2015. godine. Diplomski rad odbranila je sa ocjenom 10. Master akademske studije upisala je 2015/16. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, studijski program Hemijsko inženjerstvo i završila ih u septembru 2016. godine odbranivši master rad sa ocjenom 10.

Doktorske studije upisala je 2016. godine, takođe na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, studijski program Hemija. Zaposlena je od januara 2017. godine u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“, pod mentorstvom dr Milene Marinović-Cincović. U martu 2017. godine stekla je zvanje istraživač pripravnik, a u decembru 2019. godine zvanje istraživač saradnik.

Slavica Porobić je autor/koautor 13 naučnih radova, i to četiri rada u međunarodnim časopisima izuzetnih vrijednosti (kategorija M21a), sedam radova u istaknutim međunarodnim časopisima (kategorija M22) i dva rada u međunarodnim časopisima (kategorija M23). Dio rezultata svog istraživačkog rada Slavica Porobić je predstavila u okviru pet saopštenja na skupovima međunarodnog značaja kategorije M34 i jedno saopštenje na skupu nacionalnog značaja u kategoriji M64. Na konferenciji STED 2019 (*International Conference on Social and Technological Development*) u Trebinju je osvojila nagradu za najbolji rad pod nazivom: „5-(4-cyanophenyl)-3-amido-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone/PVA films: spectrophotometric, thermal and radiation properties“. Slavica Porobić je završila letnju školu Kalorimetrije 2017. godine u Lionu, Francuska. Posjeduje sertifikat o završenom kursu Grafičkog dizajna. Govori engleski i italijanski jezik.

Od januara 2017. godine angažovana je na projektima Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod nazivom „Materijali redukovane dimenzijalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije“ i „Uticaj veličine, oblika i strukture nanočestica na njihova svojstva i svojstva nanokompozita“. Slavica Porobić je angažovana na projektu pod nazivom: „Development of Radiation-Grafted Membranes for Cleaner and Sustainable Energy“ (F22072) koji finansira Međunarodna agencija za atomsku energiju, Beč, Austrija.

Član je naučno-istraživačkom tima iz Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ pri EU COST akciji (CA18103: *Innovation with Glycans: New Frontiers from Synthesis to New Biological Targets*), u periodu od 2019. do 2023. godine.

Slavica Porobić je položila sve ispite predviđene programom doktorskih studija na studijskom programu Hemija sa prosječnom ocjenom 9,55. Dana 15.06.2018. godine je odbranila završni ispit na temu „Sinteza, karakterizacija i primjena novih azo boja na bazi 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karboksamida“ sa ocjenom 10, pred komisijom u sastavu: dr Dušan Mijin, red. prof., dr Gordana Ušćumlić, red. prof. i dr Enis Džunuzović, van. prof.

Radovi u međunarodnim časopisima izuzetnih vrijednosti (M21a)

1. S. Samaržija-Jovanović, V. Jovanović, B. Petković, S. Jovanović, G. Marković, S. Porobić, M. Marinović-Cincović, Radiation stability and thermal behaviour of modified UF resin using biorenewable raw material-furfuryl alcohol, *Composites Part B*, 167 (2018) 161-166. (IF₂₀₁₉=7,635, ISSN:1359-8368)
2. S.D. Dolić, D.J. Jovanović, K. Smits, B. Babić, M. Marinović-Cincović, S. Porobić, M.D. Dramićanin, A comparative study of photocatalytically active nanocrystalline tetragonal zircon-type and monoclinic scheelite-type bismuth vanadate, *Ceramics International*, 44 (2018) 17953–17961. (IF₂₀₁₉=3,830, ISSN:0272-8842)
3. S.J. Porobić, A.D. Krstić, D.J. Jovanović, J.M. Lađarević, Đ.B. Katnić, D.Ž. Mijin, M. Marinović-Cincović, Synthesis and thermal properties of arylazo pyridone dyes, *Dyes and Pigments* 170 (2019) 107602. (IF₂₀₁₉=4,613, ISSN:0143-7208)
4. S.J. Porobić, B.Đ. Božić, M.D. Dramićanin, V. Vitnik, Ž. Vitnik, M. Marinović-Cincović, D.Ž. Mijin, Absorption and fluorescence spectral properties of azo dyes based on 3-amido-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone: Solvent and substituent effects, *Dyes and Pigments* 175 (2020) 108139. (IF₂₀₁₉=4,613, ISSN:0272-8842)

Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima (M22)

1. B. Milićević, S. Kuzman, S.J. Porobić, M. Marinović-Cincović, M.D. Dramićanin, Non-isothermal crystallization kinetics of the heavy-group lanthanide dititanates, *Optical Materials*, 74, (2017) 86-92. (IF₂₀₁₉=2,779, ISSN:0925-3467)
2. V. Jovanović, S. Jovanović, G. Marković, S. Samaržija-Jovanović, S. Porobić, J. Budinski-Simendić, M. Marinović Cincović, The Properties of Elastomeric Composites Based on Three Network Precursors, *Polymer Composites* 40 (2019) 1307-1314. (IF₂₀₁₉=2,265, ISSN:0272-8397)
3. S.J. Porobić, G. Marković, I. Ristić, S. Samaržija-Jovanović, V. Jovanović, J. Budinski-Simendić, M. Marinovic-Cincović, Hybrid Materials Based on Rubber Blend Nanocomposites, *Polymer Composites* 40 (2019) 3056-3064. (IF₂₀₁₉=2,265, ISSN:0272-8397)
4. M. Janković, B. Janković, M. Marinović-Cincović, S. Porobić, J. Krneta Nikolić, N. Sarap, Experimental study of low-rank coals using simultaneous thermal analysis (TG–DTA) techniques under air conditions and radiation level characterization, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2020) 1-18. (IF₂₀₁₉=2,731, ISSN:1388-6150)
5. V. Jovanović, S. Samaržija-Jovanović, B. Petković, S. Jovanović, G. Marković, S. Porobić, M. Marinović-Cincović, Nano-silica-based urea–formaldehyde composite with some derivatives of coumarin as formaldehyde scavenger: hydrolytical and thermal stability, *Polymer Bulletin* (2020) 1-15. (IF₂₀₁₉=2,014, ISSN:0170-0839)
6. A. Zarubica, R. Ljupković, J. Papan, I. Vukoje, S. Porobić, S.P. Ahrenkiel, J.M. Nedeljković, Visible-light-responsive Al₂O₃ powder: Photocatalytic study, *Optical Materials* 106 (2020) 110013. (IF₂₀₁₉=2,779, ISSN:0925-3467)
7. S. Samaržija-Jovanović, V. Jovanović, B. Petković, T. Jovanović, G. Marković, S. Porobić, J. Papan, M. Marinović-Cincović, Hydrolytic, thermal, and UV stability of urea-formaldehyde resin/thermally activated montmorillonite nanocomposites, *Polymer Composites* (2020) <https://doi.org/10.1002/pc.25644> (IF₂₀₁₉=2,265, ISSN:0272-8397)

Radovi u međunarodnim časopisima (M23)

1. I.D. Smičiklas, V.M. Lazić, Lj.S. Živković, S.J. Porobić, S.P. Ahrenkiel, J.M. Nedeljković, Sorption of divalent heavy metal ions onto functionalized biogenic hydroxyapatite with caffeic acid and 3,4-dihydroxybenzoic acid, *Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 54 (2019) 899-905. (IF₂₀₁₉=1,724, ISSN:1532-4117)
2. A. Tomašević, A. Marinković, D. Mijin, M. Radišić, S. Porobić, N. Prlainović, S. Gašić, A study of photocatalytic degradation of methomyl and its commercial product Lannate-90, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* (2020) 2. (IF₂₀₁₉=0,720, ISSN:1451-9372) <https://doi.org/10.2298/CICEQ190424002T>

Saopštenja sa skupa međunarodnog značaja štampana u izvodu (M34)

1. M. Marinović-Cincović, B. Janković, B. Milićević, S.J. Porobić, M.D. Dramićanin, Structure, morphology and kinetic analysis of Gd₂Ti₂O₇ nanopowders, *Book of Abstracts, 13th multinational congress on microscopy, Rovinj* (2017) 621-622.
2. M. Marinović-Cincović, S. Porobić, D. Mijin, S. Jugović, V. Đorđević, M. Dramićanin, Optical and thermal properties of arylazo dyes based on 6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide, *Book of Abstracts, The 5th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, Igalo* (2018) 263.
3. M.M. Janković, B.Ž. Janković, M.T. Marinović-Cincović, S.J. Porobić, J.D. Krneta Nikolić, N.B. Sarap, D.J. Todorović, Experimental study of low-rank coals using simultaneous TG-DTA techniques under air conditions and radiation level characterization, *Book of Abstracts, JTACC, Budapest* (2019) 469.
4. S.J. Porobić, B.Ž. Janković, M.M. Janković, D.J. Jovanović, Đ.B. Katnić, D.Ž. Mijin, M.T. Marinović-Cincović, Thermal degradation kinetics of newly synthesized arylazo pyridone dyes, *Book of Abstracts, JTACC, Budapest* (2019) 512.
5. S. Porobić, M. Marinović-Cincović, D. Jovanović, D. Mijin, Radiation, thermal and optical properties of PVA films containing arylazo pyridone dyes, *Book of Abstracts, Seventh International Conference on Radiation in Various Fields of Research (RAD), Herceg Novi* (2019) 198.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M64)

1. S.J. Porobić, V.R. Đorđević, M.D. Dramićanin, J.M. Lađarević, B.Đ. Božić, G.S. Ušćumlić, D.Ž. Mijin, Solvatochromic properties of 5-(4-substitutedphenylazo)-3-amido-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridones, *Book of Abstracts, 5th Conference of Young Chemists of Serbia, Belgrade* (2017) 83.

Patentna prijava (M94)

1. D. Mijin, S. Porobić, J. Mirković, B. Božić, G. Ušćumlić, Novel azo dyes from 3-amido-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone, *Patentna prijava P-2016/0746* (2018).

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora Slavica Porobić
Broj indeksa 4014/2016

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Sinteza struktura i svojstva novih azo boja na bazi
6-hidroksi-4-nitro-2-okso-1,2-dihidroperidin-3-karboksamida

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u cjelini ni u djelovima nije bila predložena sa sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam krišila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu, 24. 07. 2020.

Potpis autora

Slavica Porobić

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije

Ime i prezime autora Slavica Porobić
Broj indeksa 4044/2016
Studijski program Hevija
Naslov rada Sinteza, struktura i svojstva novih azo boja na bazi 6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidroperidin-3-karbonsamide
Mentor Prof. dr Dušan Hijić i Dr Hilera Hakinović Ananović

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala radi pohranjivanja u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva 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.

U Beogradu, 24.07.2020.

Potpis autora

Slavica Porobić

Izjava o korišćenju

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

Sinteza struktura i svojstva novih azo boja na bazi
6-hidroksi-4-metil-2-okso-1,2-dihidropiridin-5-karboksamida

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom format pogodnom za trajno arhiviranje.

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

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA) (Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci. Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

U Beogradu, 24.07.2020

Jop Sutliabusa Potpis autora

1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.

**ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ
ДИСЕРТАЦИЈЕ**

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Синтеза, структура и својства нових азо боја на бази 6-хидрокси-4-метил-2-оксо-1,2-дихидропиридин-3-карбоксамида”, аутора Славице Поробић, констатујемо да утврђено подударане текста износи 15%. Овај степен подударности последица је општих места, цитата, односно употребе стручних термина и података који се тичу обрађене теме, као и навођења дефиниција различитих појмова и објашњења параметара који се налазе у релацијама наведеним у тези. Део подударности се односи на претходно публиковане резултате докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

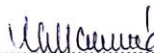
На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

23.07.2020.

Ментори



.....
Др Душан Мијинић, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металурички факултет



.....
Др Милена Мариновић-Џицковић, научни саветник
Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“, Институт од
националног значаја за Републику Србију