Sinteza i svojstva azobenzena

Hromin, Matija

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:222646

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-03**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Matija Hromin

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

SINTEZA I SVOJSTVA AZOBENZENA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za organsku kemiju

Mentor rada: doc.dr.sc. Ivana Biljan

Zagreb, 2019.

Datum predaje prve verzije Završnog rada: 25. lipnja 2019.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita: 6. rujna 2019.

Mentor rada: doc.dr.sc. Ivana Biljan Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK VII
§ 1. UVOD 1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME 2
2.1. Metode sinteze azobenzena 2
2.1.1. Reakcije sprezanja 2
2.1.2. Millsova reakcija 4
2.1.3. Wallachova reakcija 6
2.1.4. Redukcija azoksibenzena 10
2.1.5. Oksidacija anilina 10
2.1.6. Dehidrogenacija arilhidrazina 11
2.1.7. Dimerizacija diazonijevih soli 12
2.1.8. Termoliza azida 13
2.2. Fotoizomerizacija azobenzena 14
2.2.1. Fotoizomerizacijska svojstva azobenzena 16
2.2.2. Mehanizmi fotoizomerizacije azobenzena 16
2.2.3. Utjecaj polarnosti i viskoznosti otapala na fotoizoimerizaciju 18
2.2.4. Utjecaj temperature na fotoizomerizaciju 18
2.2.5. Termička izomerizacija cis-izomera azobenzena 18
2.2.6. Mikroskopska i makroskopska svojstva azobenzena 19
2.3. Primjena azobenzena 20
2.3.1. Azobenzeni u biološkim sustavima 20
2.3.2. Fotobiološki eksperimenti 21
2.3.3. Primjena pseudo-stilbena 22
§ 3. LITERATURNI IZVORI XXIII

§ Sažetak

Azobenzeni se koriste u mnogim područjima znanosti. S obzirom na njihova funkcionalna svojstva, često nailaze na primjenu, posebice u kemijskoj industriji. Iako postoje različite metode sinteze azobenzena, metoda sprezanja je najčešće korištena jer daje produkte s najvećim prinosom. Reakcija se temelji na diazotaciji aromatskih amina kako bi nastale elektrofilne vrste koje zatim reagiraju s aromatskim nukleofilima, supstituiranim arenima koji sadrže donorske skupine. Zbog dvostruke veze azobenzeni mogu postojati u dvije konfiguracije, *cis*- i *trans*- odnosno *Z*- i *E*-, od kojih je stabilniji *trans*-, odnosno *E*-izomer. Azobenzeni apsorbiraju u UV i vidljivom dijelu spektra. Zbog sposobnosti apsorpcije te fotoizomerizacije, azobenzeni nailaze na primjenu u biološkim sustavima, nelinearnoj optici te pohranjivanju podataka.

§ 1. UVOD

Azobenzeni su derivati diazena (HN=NH) kod kojih su vodikovi atomi zamijenjeni fenilnim skupinama. Standardne metode za sintezu azobenzena su: reakcije sprezanja u kojima se diazonijeve soli sprežu s aktiviranim aromatskim spojevima, Millsova reakcija u kojoj reagiraju aromatski nitrozo derivati i anilini te Wallachova reakcija u kojoj se u kiselom mediju azoksibenzeni transformiraju u hidroksiazo-derivate supstituirane u *para*-položaju. Postoje i druge metode pripreme azobenzena, no prethodno navedene daju produkte s najvećim prinosom reakcije.

Azobenzeni se odlikuju čistom i učinkovitom fotoizomerizacijom u kojoj pod utjecajem UV svjetla dolazi do geometrijske izomerizacije oko azo veze, pri čemu molekula prelazi iz *trans*- u *cis*-konfiguraciju. Ukoliko su izloženi vidljivoj svjetlosti, *cis*-azobenzeni prelaze u *trans*-izomere pri određenoj valnoj duljini. *Cis* → *trans* izomerizacija može se također odvijati termički u mraku. Mehanizam izomerizacije još uvijek nije dokučen do kraja. Poznato je da supstituenti na fenilnim prstenovima mijenjaju spektroskopska svojstva azobenzena i mehanizam izomerizacije.

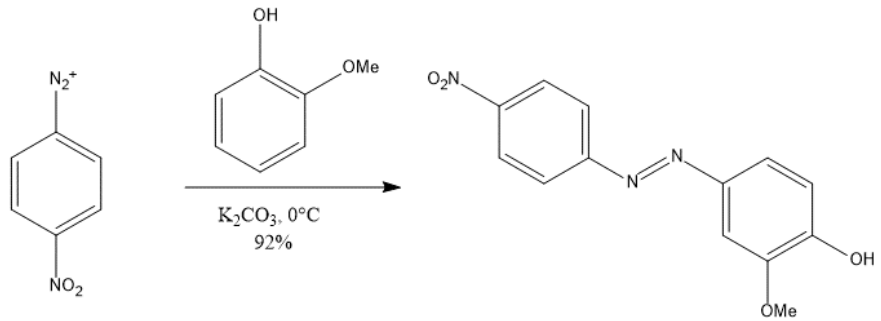
Fotokromatska svojstva azobenzena omogućuju njihovu primjenu u mnogim molekularnim uređajima i funkcionalnim materijalima. Različiti materijali i molekularni sustavi kao što su polimeri, dendrimeri i molekularna stakla sadrže kromofore azobenzena. Azo molekule mogu se ugrađivati u materijale i pritom utjecati na ponašanje materijala na svjetlu tako da mijenjaju njihova molekulska i makroskopska svojstva. Velik broj fotobioloških istraživanja je ukazao na korisnost interakcija kromofora azobenzena s enzimima i biopolimerima.[1-3]

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Metode sinteze azobenzena

2.1.1. Reakcije sprezanja

Metoda sprezanja vodeća je metoda sinteze azobenzena. Metoda se zasniva na početnoj diazotaciji aromatskih primarnih amina pri niskim temperaturama koji potom reagiraju s aromatskim nukleofilima. Reakcije su brze, kratke te imaju visok prinos. Sinteza azo spojeva reakcijom između diazonijeve soli i fenola pri 0 °C, uz K_2CO_3 kao bazu, daje prinos od 92 % (slika 1).[1]



Slika 1. Reakcija nastanka azobenzena iz diazonijeve soli i fenola

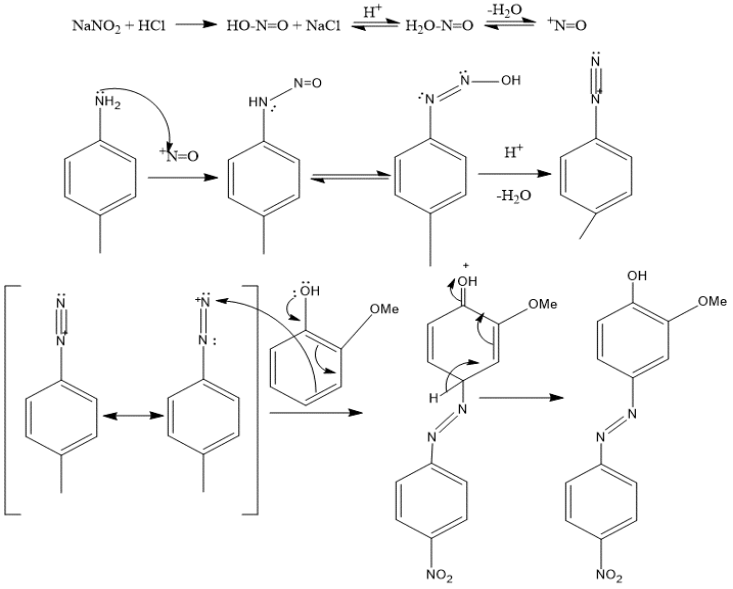
Diazonijeve soli slabi su elektrofili koji reagiraju s vrstama bogatim elektronima, kao što su aromatski nukleofili, kako bi dali azobenzene.[4] Aromatski nukleofil sadrži elektron-donorsku amino ili hidroksilnu skupinu. Supstitucijska reakcija se odvija u *para*-položaju s obzirom na elektron-donorsku skupinu na aktiviranom aromatskom prstenu. Ukoliko je *para*-položaj zauzet, susptitucija se odvija u *orto*-položaju.

Ova vrsta reakcije ovisi o pH vrijednosti sredine u kojoj se odvija. Prilikom nastajanja diazonijeve soli iz primarnog amina, potrebna je kiselina kako bi se dušikasta kiselina oslobodila iz $NaNO_2$. Potom slijedi protoniranje te dehidratacija koji daju nitrozirajući reagens NO^+. Njegova reakcija s aminom vodi do *N*-nitrozo derivata, koji je tautomer diazohidroksida. Sljedeće protoniranje i dehidratacija daju diazonijevu sol koja je stabilizirana rezonancijom (slika 2).

Neutralne vrste nisu dovoljno nukleofilne, pa fenoli reagiraju u ioniziranom obliku prilikom sprezanja. Umjereno lužnata sredina je potrebna jer se diazonijeva sol pretvara u diazohidroksid u prisutnosti baze što inhibira reakciju. Zbog toga se sprezanje fenola odvija u blago lužnatom mediju pri kontroliranoj pH vrijednosti, dok aromatski amini reagiraju u slabo

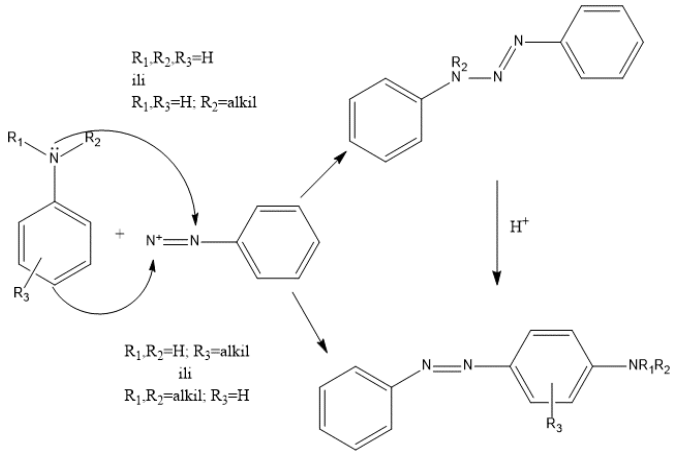
kiselom mediju kako bi se spriječilo *N*-sprezanje bez smanjenja nukleofilnosti dušika koji će se protonirati u jako kiseloj sredini.

Postoji nekoliko mehanizama koji objašnjavaju sprezanje, ali najprihvaćeniji je elektrofilna aromatska supstitucija fenola ili anilina s elektrofilnim dušikom diazonijeve soli. Maksimalna brzina sprezanja fenola je pri pH ≈ 10 (slika 2).



Slika 2. Mehanizam elektrofilne aromatske supstitucije fenola s diazonijevom soli

Ako su nukleofilni reagensi amini, dva su moguća načina nastajanja azobenzena. Prvi način je nastajane N-N veze čijom pregradnjom nastaje azobenzen. Drugi način je direktno nastajanje C-N veze kao posljedica povećanja reaktivnosti arilne skupine u prisutnosti elektron-donorskog supstituenta (slika 3).



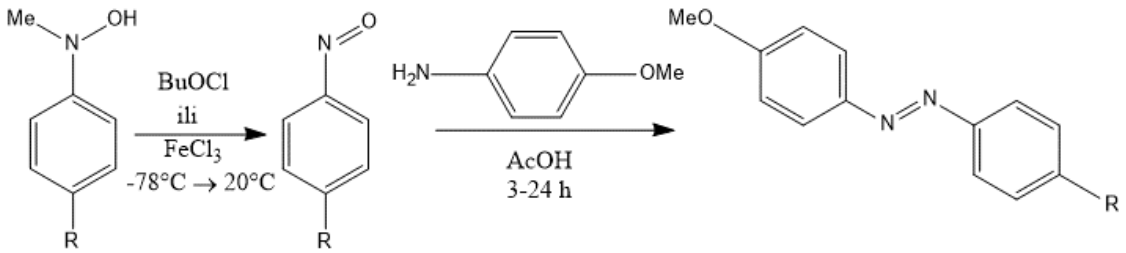
Slika 3. Reakcija anilina s diazonijevom soli

Reakcije sprezanja kojima nastaju azobenzeni mogu se odvijati i na čvrstoj fazi. Prilikom ovog procesa, diazonijeva sol prolazi kroz izmjenu aniona sa sulfonatnom skupinom koja je dion polistirena. Na taj način dobije se sol na polimernom držaču koja se spreže s aromatskom komponentom bogatom elektronima kako bi nastao azo spoj.

Protuioni imaju važnu ulogu u stabilnosti diazonijevih soli. Kloridi stvaraju nestabilne soli koje se potom eksplozivno raspadaju iznad 5 °C. Disulfonimidi, tetrafluorborati te heksafluorfosfati su stabilni u čvrstoj fazi i mogu biti pohranjeni tijekom dužeg vremena. Ove soli lako reagiraju s organometalnim reagensima adicijom organometala u otopini koja sadrži diazonijeve soli. Najveći prinos azobenzena uočen je u reakciji između arendi azonijevog tetrafluorborata i difenilcinka.[1]

2.1.2. Millsova reakcija

Reakcija između aromatskih nitrozo derivata i anilina u ledenoj octenoj kiselini daje visok prinos azobenzena (slika 4). Aromatski nitrozo derivati mogu se pripremiti oksidacijom aromatskih metilhidroksilamina s *tert*-butilhipokloritom. Reakcija se izvodi u jako razrijeđenoj sredini pri -78 °C. Kao oksidirajući reagensi mogu se koristiti željezov (III) klorid, monoperoksosumporna kiselina, kalijev dikromat ili sumporna kiselina.[5]



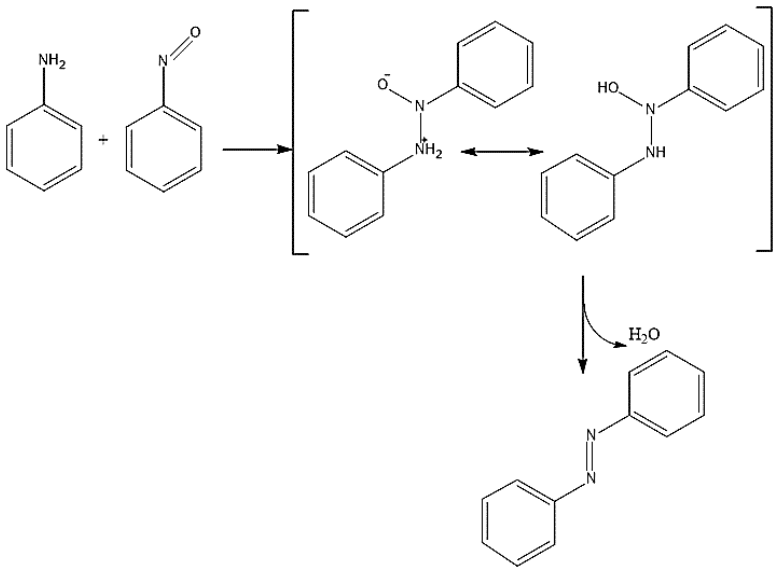
Slika 4. Reakcija anilina i nitrozo derivata u ledenoj octenoj kiselini

U prisutnosti renijevih ili molibdenovih katalizatora, vodikov peroksid daje nitrozoarene s visokim prinosom. Ostale heterogene pripreme, odnosno oksidacijske reakcije, daju niske prinose u slučajevima gdje početni hidroksilamin ili nitritni produkt nisu stabilni i raspadaju se tijekom reakcije. Moguća je pojava sporednih reakcija koje rezultiraju nusproduktima. Primjer takvih reakcija je nastajanje nitro i azoksi derivata prilikom oksidacije hidroksilamina. Nastajanje nitro i azoksi nusprodukata uzrokovano je daljnjom oksidacijom nitrozo spoja, odnosno kondenzacijskom reakcijom *N*-arilhidroksilaminskog međuprodukta i nitrozo spoja.

Dulje trajanje reakcije pogoduje sporednim reakcijama u kojima reagiraju anilini s elektron-induktivnim skupinama u *meta*- ili *para*-položaju.

Heterogeni sustavi sa dvije faze kao *Oxone* ($2KHSO_5*KHSO_4*K_2SO_4$) u H_2O/CH_2Cl_2 su učinkoviti u pripremi nitrozoarena koji reagiraju s anilinima kako bi dali azobenzene s visokim prinosom. Nitrozo spojevi su slabo topljivi u vodi. Prema tome, dvofazni sustavi omogućavaju njihovo odvajanje od *N*-arilhidroksilaminskih međuprodukata i prekursora anilina i tako se sprječavaju nepoželjne kondenzacijske reakcije.

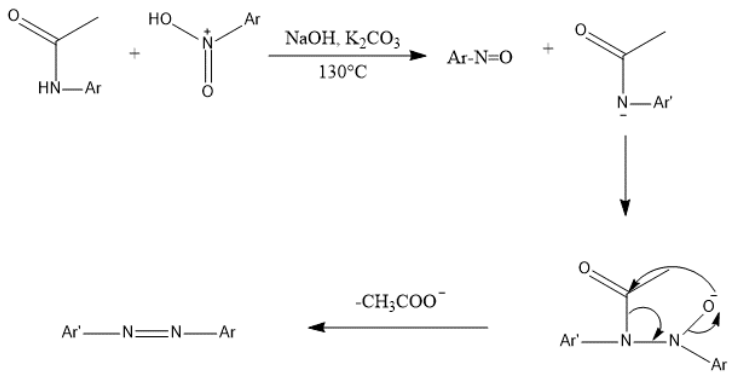
Mehanizam Millsove reakcije (slika 5) uključuje napad anilina na nitrozo derivate u kiselom mediju, a nakon dehidratacije intermedijera nastaje azobenzen.[1]



Slika 5. Mehanizam Millsove reakcije

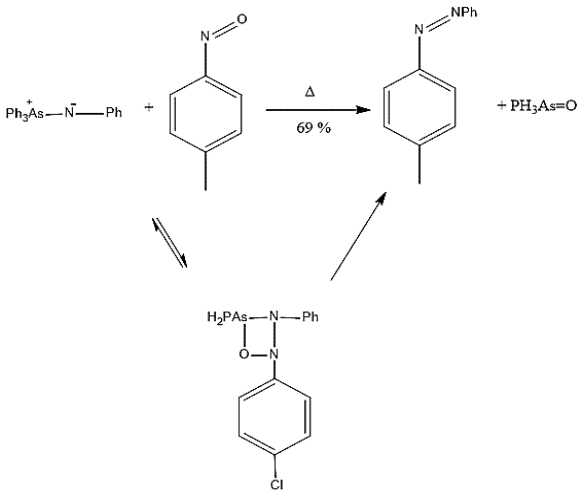
Ova metoda se može primijeniti za sintezu piridin-2,6-dikarboksiamida i 3-(fenilazo)azobenzena koji se udružuju u oligomere sastavljene od 4 do 8 azobenzenskih poveznica. Takav oligomer poprima strukturu zavojnice u čvrstom stanju. Dominantne nevezne interakcije u takvoj zavojnici su intramolekularne vodikove veze između NH skupine piridin-*N*-amida i susjednog azo dušika. Ukoliko nema kiralne perturbacije, konformacija zavojnice postoji kao interkonvergirajuća smjesa jednakih količina *M* i *P* zavojnice. Energetska barijera koja postoji kod interkonverzije povećava se s dužinom zavojnice.

Nitrozo derivati mogu se pripremiti deoksigenacijom nitrobenzena. Daljnjom reakcijom s anionom acetanilidne soli, koja nastaje u bazočnim uvjetima, nastaje N-N veza. Eliminacijom acetatnog iona nastaje azobenzen u dobrom prinosu. Ova reakcija omogućuje pripremu azobenzena u bazičnim uvjetima (slika 6).



Slika 6. Millsova reakcija u bazičnim uvjetima

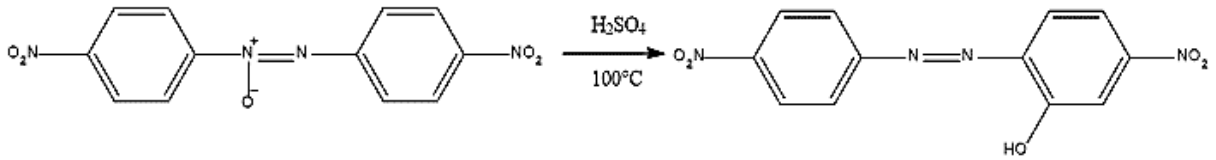
Trifenilarsinfenilimin se može koristiti kao nukleofil umjesto anilina. Zagrijavanjem organoarsenijevog reagensa s nitrozobenzenom nastaje azo spoj s prinosom reakcije od 69 %. Mehanizam ove reakcije sličan je mehanizmu Wittigove reakcije (slika 7). Nukleofilni napad arsinimina na dušikov atom nitrozo derivata odvija se istovremeno s napadom kisika nitrozo skupine na arsen. Ciklički intermedijer se raspada na arsenov oksid i azo spoj.[6]



Slika 7. Mehanizam reakcije priprave azobenzena s trifenilarsinfeniliminom kao nukleofilom

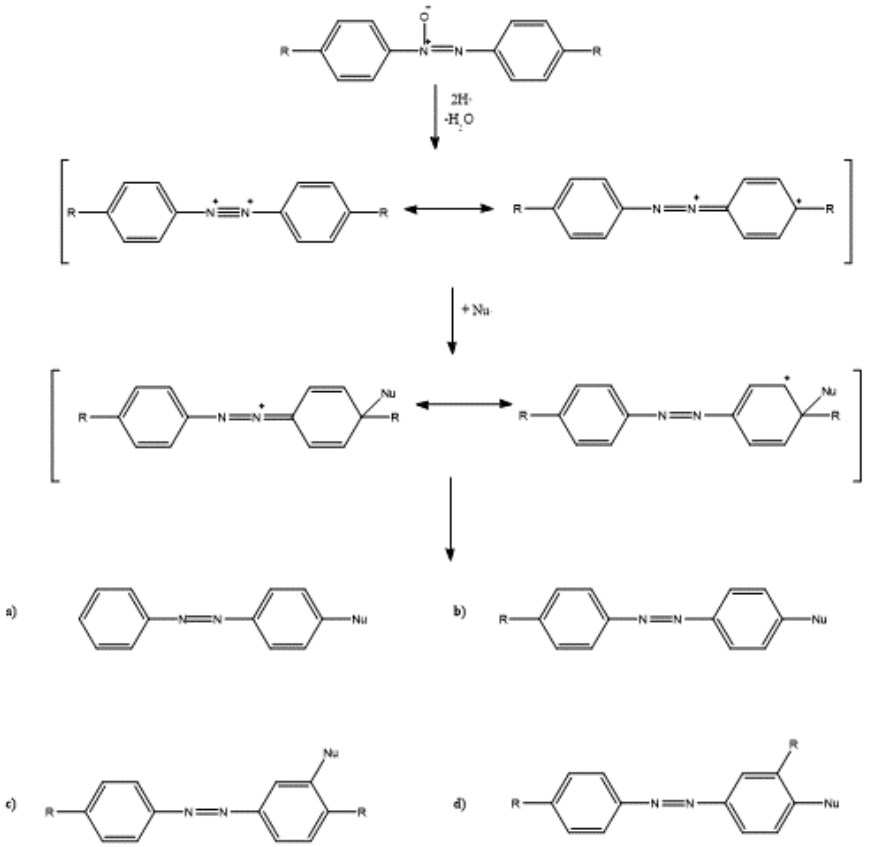
2.1.3. Wallachova reakcija

Wallachova reakcija uključuje pretvorbu azoksibenzena u azo derivat supstituiran u *para*- ili *orto*-položaju, uz djelovanje kiseline (slika 8). Azoksibenzen se može pripraviti redukcijom nitrobenzena s kalijevim hidroksidom/acetaldehidom, H_2/PbO ili oksidacijom anilina vodikovim peroksidom ili permanganatnom kiselinom/formaldehidom. 4-nitro derivat daje derivat 2-fenola kao glavni produkt.



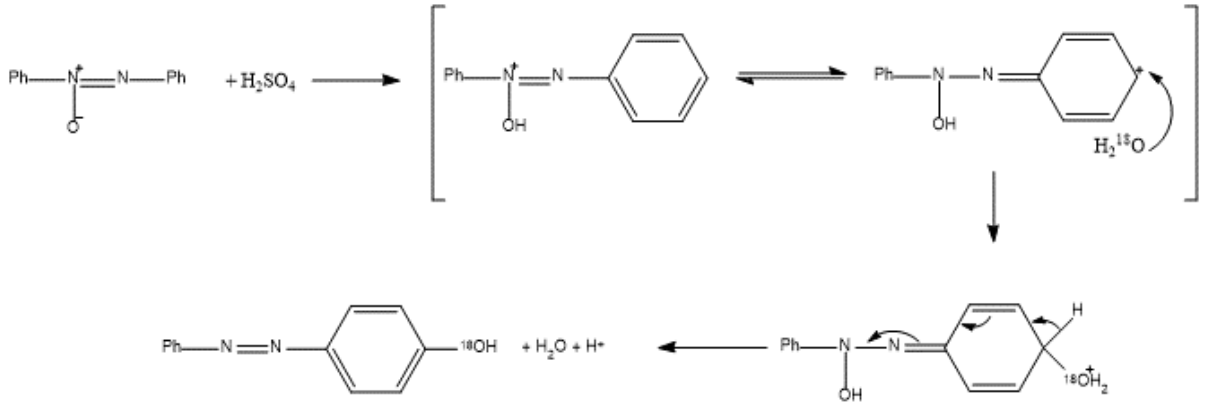
Slika 8. Wallachova reakcija

Reakcija 4,4'-dialkilazoksibenzena sa sumpornom kiselinom daje smjesu produkata. Vrsta alkilne skupine utječe na omjere dobivenih produkata. Izotopnim obilježavanjem uočena je intermolekularna pregradnja. Wallachovom pregradnjom se objašnjava nastajanje smjese produkata. Ukoliko je umjesto alkilne skupine 4,4'-dialkilazoksibenzena vodikov atom, nastaje 4-hidroksiazobenzen (slika 9a). Drugi spoj nastaje odvajanjem alkilnog karbokationa od intermedijera (slika 9b). Kako bi nastao prethodno navedeni produkt, karbokation mora biti stabilan. Stabilnosti karbokationa pridonose velike supstituirajuće skupine kao što su *tert*-butil i izopropil. Treći produkt (slika 9c) nastaje ukoliko nukleofilna skupina migrira u *orto*-položaj na intermedijeru. Ukoliko alkilna skupina migrira na orto poziciju, a potom se spoj deprotonira, nastaje četvrti produkt (slika 9d).[7]



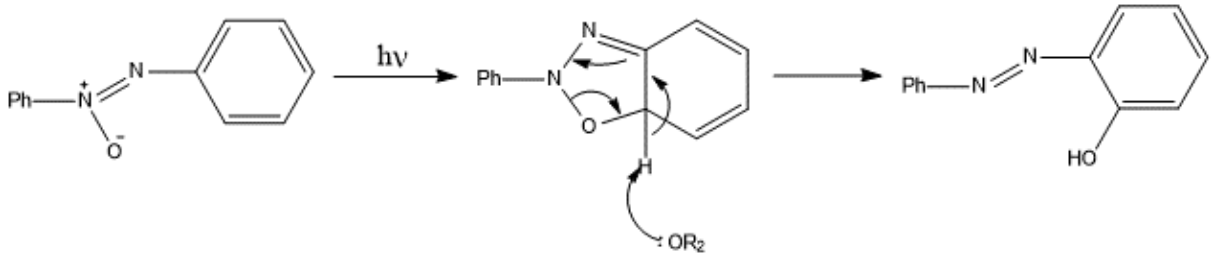
Slika 9. Mehanizam reakcije 4,4'-dialkilazoksibenzena sa sumpornom kiselinom koji daje smjesu produkata: a) 4-hidroksiazobenzen, b) R = ^{i}-Pr ili R = ^{t}-Bu, c) produkt pregradnje nukleofila, d) produkt pregradnje alkilne skupine

Preko monokationa ide još jedan mehanizam. U ovoj reakciji, nukleofilni napad vode odvija se na *para*-položaju aromatskog prstena (slika 10).



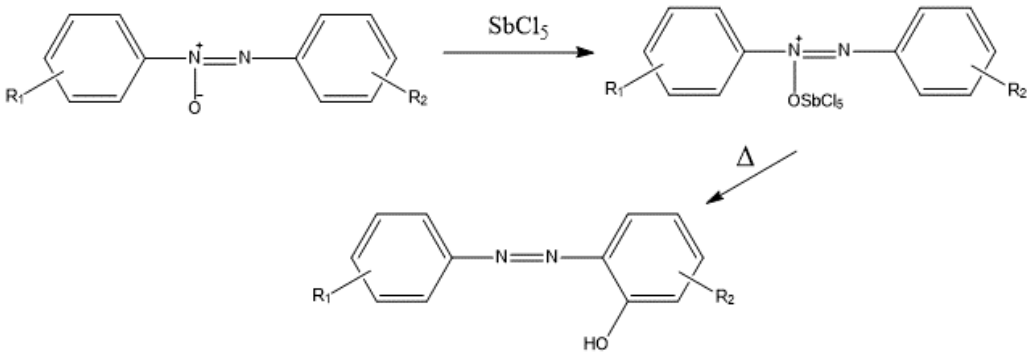
Sika 10. Nukleofilni napad vode na *para*-položaj aromatskog prstena

Ukoliko se otopina azoksibenzena u etanolu izloži UV svjetlu, nastaje 2-hidroksiazobenzen (slika 11). Kisikov atom azoksi skupine u azobenzenu se prenosi na benzenski prsten vezan na fragment –N= azoksi skupine nakon izlaganja svjetlu. Kisikov atom koji leži u ravnini N=N dvostruke veze je bliže *orto*-položaju benzenskog prstena koji nosi drugi atom dušika. S obzirom na navedeno, Wallachova transpozicija je intramolekularnog karaktera. U reakciji nastaje intermedijer tijekom pregradnje. Točan mehanizam koji vodi od intermedijera do produkta nije razjašnjen.



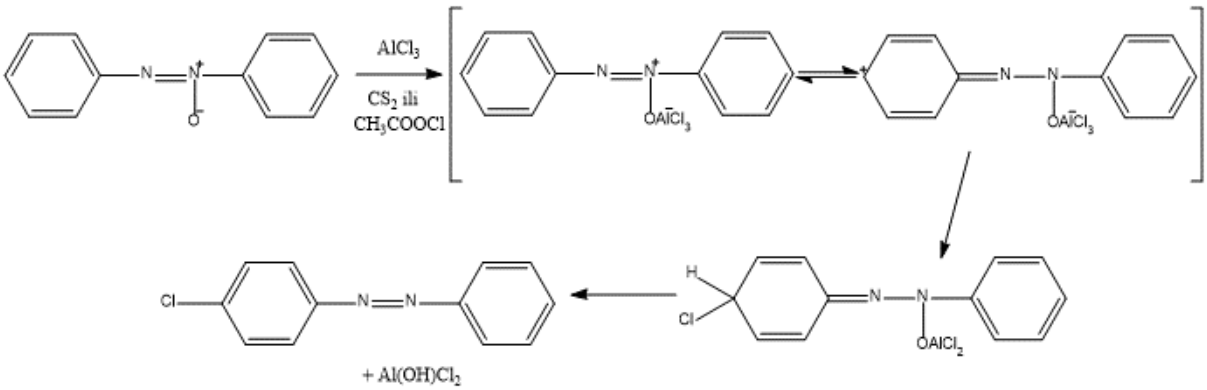
Slika 11. Nastajanje 2-hidroksiazobenzena izlaganjem azoksibenzena UV svjetlu

U reakciji azobenzena s Lewisovim kiselinama nastaje 1:1 kompleks s visokim prinosom. Takve tekućine su jako higroskopne, a njihova hidroliza vodi ka nastanku početnog azoksibezena. Termoliza nastalog kompleksa s $SbCl_5$ u nitrobenzenu dovodi do nastanka 2-hidroksi supstituiranih produkata s prinosima od 7-73 % (slika 12).



Slika 12. Reakcija termolize kompleksa azoksibenzena i $SbCl_5$

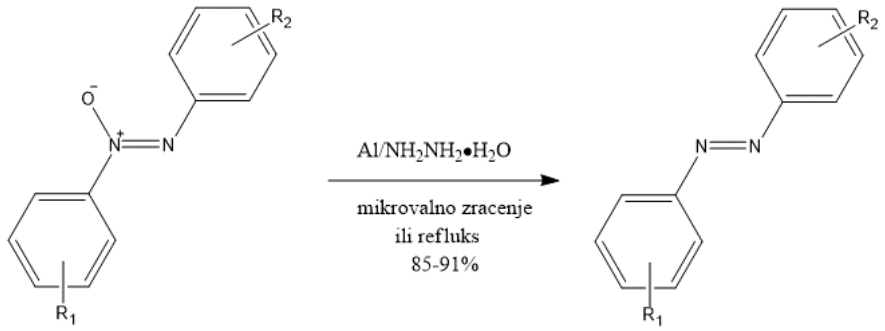
Reakcija ima maksimalan prinos pri 85 °C. Pri 245-250 °C Wallachova reakcija nije korisna u sintezi jer nastaje smjesa produkata: 2-hidroksiazobenzena, 2-hidroksiazoksibenzena, 4-hidroksiazobenzena i 4-hidroksiazoksibenzena. Ova reakcija se neće odvijati ukoliko azoksibenzen reagira s drugim Lewisovim kiselinama kao što su $TiCl_4$, $AlCl_3$ i $ZnBr_2$. Ako se u reakcijama koristi suvišak azoksibenzena u prisustvu Lewisovih kiselina, nastaje smjesa *p*-kloroazobenzena i azobenzena. Reakcija deoksigenacije daje azobenzene. No, reakcija azoksibenzena s $AlCl_3$ ili $FeCl_3$ u ugljikovom disulfidu ili acetil-kloridu daje 4-klorazobenzen kao glavni produkt reakcije, dok u tragovima nastaje i 2-hidroksiazobenzen (slika 13). Veći prinos ove reakcije je uz $AlCl_3$, čak 83 % u odnosu na 63 % kada se koristi $FeCl_3$.[1]



Slika 13. Reakcija azoksibenzena s $AlCl_3$ ili $FeCl_3$ kao Lewisovom kiselinom

2.1.4. Redukcija azoksibenzena

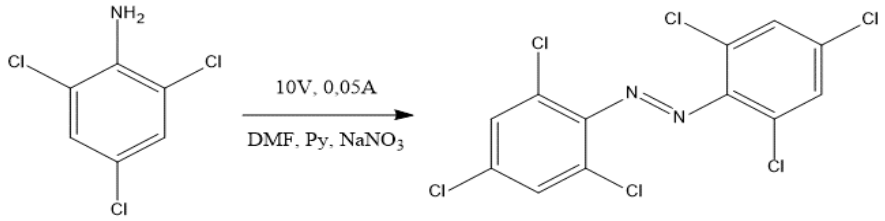
Azobenzeni se mogu dobiti redukcijom azoksibenzena. Azoksiareni reagiraju s hidrazin monohidratom u prisutnosti aluminija u metanolu. Reakcija se odvija uz refluks ili je potpomognuta mikrovalnim zračenjem (slika 14). Reakcija je brza, a azoareni nastaju s visokim prinosom. Za brzu i selektivnu redukciju azoksi spojeva koriste se otopine koje sadrže kvasac-NaOH u etanolu i vodi. Tercijarni fosfini se također koriste kao reducensi kad je reakcija katalizirana dikloromolibdenom(VI).[8]



Slika 14. Redukcija azoksibenzena potpomognuta mikrovalnim zračenjem

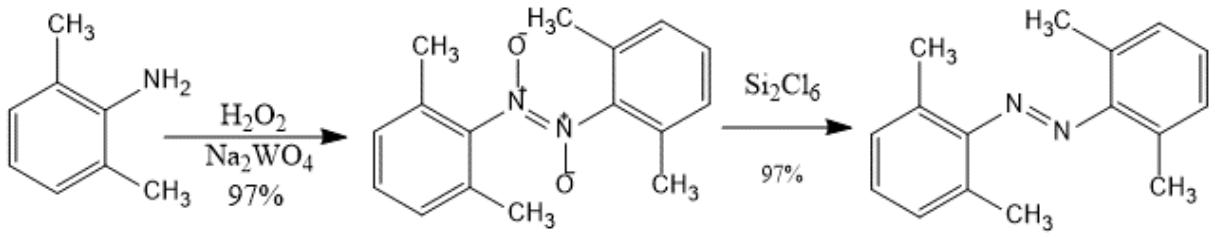
2.1.5. Oksidacija anilina

Kao metoda dobivanja azobenzena koristi se i elektrolitička oksidacija anilina. Međutim, ovaj postupak ne daje azobenzene s visokim prionosom. Prinos elektrolitičke oksidacije anilina s Pt elektrodom u dimetilformamidu, i uz prisutnost piridina, iznosi 48 % (slika 15).



Slika 15. Elektrolitička oksidacija anilina s Pt elektrodom

Mogu se koristiti i mnogi drugi oksidansi kao što su natrijev perborat/octena kiselina te kalijev permanganat zajedno s bakrovim (II) sulfatom pentahidratom. Kada se koristi H_2O_2/Na_2WO_4, u prvom se dijelu anilin oksidira do azo-dioksida, a potom se reducira s Si_2Cl_6. Nastaje azobenzen s visokim prinosom reakcije (slika 16).[1]

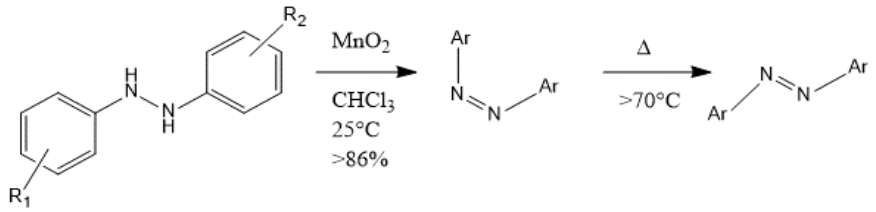


Slika 16. Oksidacija anilina uz H_2O_2/Na_2WO_4

Visok prinos ima i oksidacija etil-4-aminobenzoata s HgO i I_2 koja daje azobenzen s prinosom od 87 %.

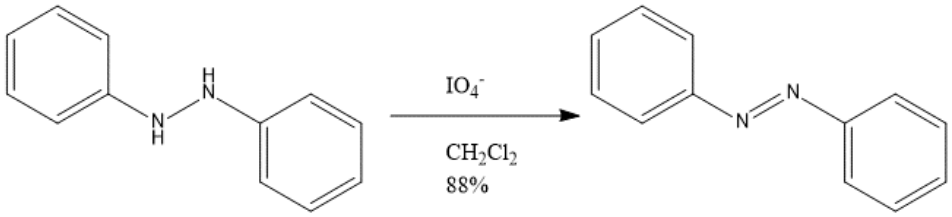
2.1.6. Dehidrogenacija arilhidrazina

Azo spojevi mogu se dobiti i dehidrogenacijom *N,N'*-diarilhidrazina. Kao oksidansi, koriste se $Pb(OAc)_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$, *N*-bromsukcinimid, cerijev (IV) nitrat, tri-*tert*-butilfenol i mnogi drugi. Ova vrsta reakcije daje azobenzene s dobrim prinosom, od 72-99 % u relativno kratkim reakcijama, od kojih neke traju pet minuta, a neke do dva sata. Ukoliko se kao oksidans koristi MnO_2, pri sobnoj temperaturi i bez prisutnosti svjetla, nastaju *cis*-azobenzeni s dobrim prinosom reakcije. Iznimke su sustavi koji u *para*-položaju imaju jake konjugiraće supstituente kao što su NHAc, OAc, OMe, kod kojih nastaju *trans*-azobenzeni. Termičkom izomerizacijom koja se odvija iznad 70 °C, *cis*-izomeri prelaze u *trans*-izomere azobenzena (slika 17).[9]



Slika 17. Nastajanje i termička izomerizacija *cis*-azobenzena u *trans*-azobenzene

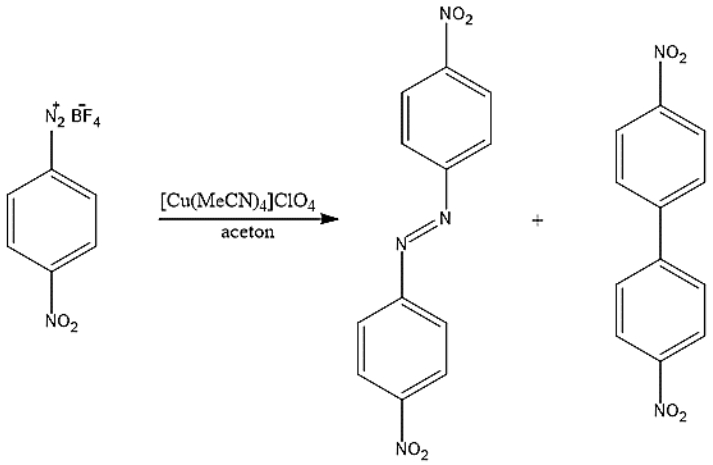
U zadnje vrijeme sinteza azobenzena provodi se iz hidrazobenzena uz pomoć perjodata na polietileniminskoj smoli (slika 18). Prinos ove reakcije iznosi 88 %.



Slika 18. Sinteza azobenzena iz hidrazobenzena s perjodatom

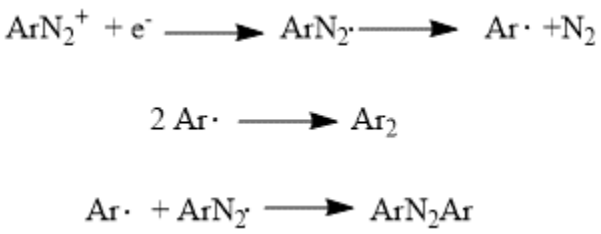
2.1.7. Dimerizacija diazonijevih soli

Ukoliko se diazonijevim solima doda metalni bakar i kiselina, ili bakrova (I) sol, nastati će aromatski azo spojevi. Proces ovisi o prirodi arilne skupine. Ukoliko aromatski prsten sadrži elektron-induktivni supstituent kao što je npr. NO_2, nastaje bifenil zbog nastanka C-C veze između aromatskih prstenova. No, ako se radi o elektron-donirajućoj skupini, nastaju azo spojevi (slika 19). Omjer bifenila i analognog azo spoja raste u korist azobenzena ukoliko se povećavaju koncentracije diazonijevih te bakrovih (II) soli, a smanjuje koncentracija bakrovih (I) soli.[10]



Slika 19. Reakcija dimerizacija diazonijevih soli

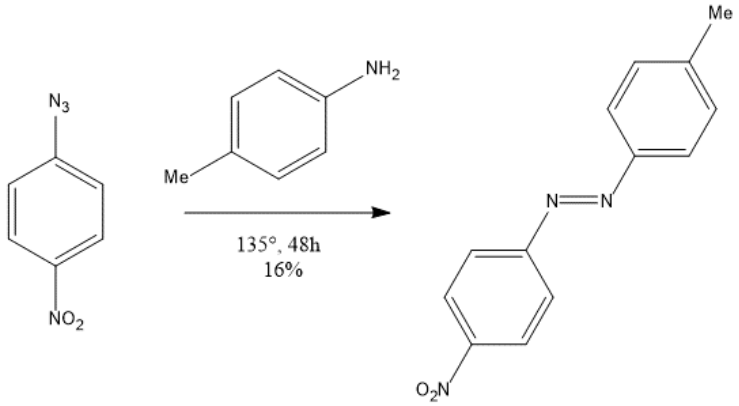
Mehanizam reakcije uključuje slobodne radikale koji nastaju početnim prijenosom jednog elektrona na diazonijevu sol. Eliminacijom dušika nastaje arilni radikal koji se spreže s drugim arilnim radikalom kako bi nastao bifenil, ili s diazonijevim radikalom kako bi nastao azo spoj (slika 20).



Slika 20. Mehanizam dimerizacije diazonijevih soli

2.1.8. Termoliza azida

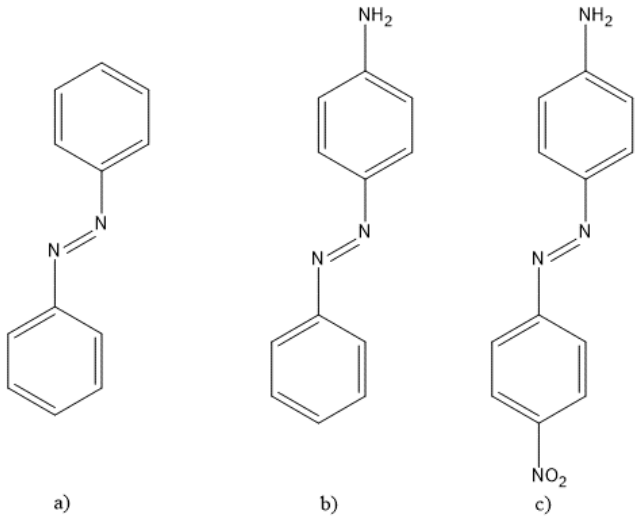
Reakcija zagrijavanja aromatskih azida u prisutnosti anilina daje asimetrične azo spojeve s niskim prinosom. Raspad 4-nitrofenilazida pri 135 °C u prisutnosti 4-metilanilina daje azobenzen s prinosom od 16 % (slika 21). Reakcija je učinkovitija kada se elektronski utjecaji supstituenta na dva prstena suprostavljaju. Pritom je priroda supstituenta bitnija kod azida nego kod anilina. S obzirom da su azidi eksplozivni spojevi, ograničena je uporaba ove metode.[11]



Slika 21. Termoliza azida

2.2. Fotoizomerizacija azobenzena

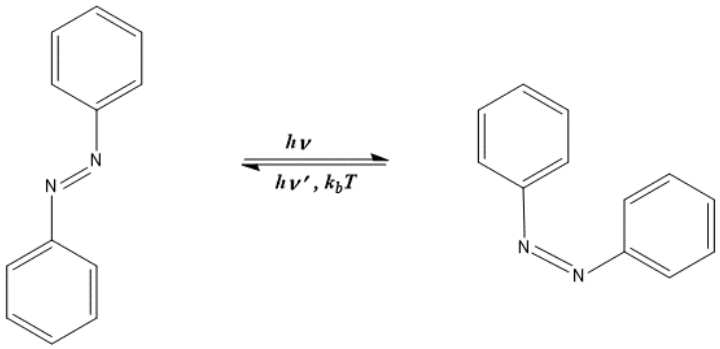
Azo spojevi se mogu podijeliti u tri skupine prema njihovim spektralnim svojstvima: u azobenzene, aminoazobenzene te pseudo-stilbene (slika 22). Pojam „azobenzeni“ odnosi se na nesupstituirane azobenzene koji apsorbiraju u UV dijelu elektromagnetskog spektra. Aminoazobenzeni su supstituirani na *orto*- ili *para*-položaju s elektron-donorskom amino skupinom. Odlikuju se jakom apsorpcijom u plavom području vidljivog dijela spektra. Karakteristika pseudo-stilbena je njihova asimetrična raspodjela elektrona zbog koje dolazi do supstitucije na 4 i 4', odnosno *para*-položajima s elektron-donorskim i elektron-induktivnim skupinama. Pseudo-stilbene karakterizira jaka apsorpcija u vidljivom dijelu spektra.[12]



Slika 22. Primjeri molekula azobenzena koje spadaju u tri različite spektroskopske klase: a) azobenzeni, b) aminoazobenzeni, c) pseudo-stilbeni

Fotokemijska izomerizacija je zajedničko svojstvo svih azobenzena. Azobenzeni mogu postojati u *cis*- i *trans*-konfiguraciji. *Cis*- i *trans*-konfiguracija označavaju se i kao *Z*- odnosno *E*-konfiguracija. Izomerizacija azobenzena iz *cis*- u *trans*-konfiguraciju se može odvijati pod utjecajem UV zračenja, vidljivog svjetla, mehaničkog stresa ili elektrostatske stimulacije. Azobenzeni se odlikuju visokom fotokemijskom stabilnošću što se odražava u neznatnom raspadanju prilikom duljeg izlaganja zračenju. Reakcija fotoizomerizacije je brza, učinkovita i potpuno reverzibilna. Nakon apsorpcije fotona, fenilni prstenovi započinju rotaciju oko N−N veze čime iz *trans*-izomera nastaje *cis*-izomer (slika 23). Kako bi došlo do rotacije oko N−N sigma veze, prvo mora doći do pucanja π veze.

Cis → *trans* izomerizacija odvija se spontano u mraku zbog termodinamičke stabilnosti *trans*-izomera, koji je termodinamički stabilniji za oko 50 kJ mol^{-1}. Energijska barijera za pobuđeno stanje iznosi oko 200 kJ mol^{-1} pa je *trans*-izomer prisutniji u uvjetima mraka i dnevnog svjetla. Na vremenskoj skali, vrijeme izomerizacije mjeri se u pikosekundama. No, iako dolazi do izomerizacije, vrijeme života *cis*-izomera nije dovoljno dugo da se sustav tretira kao da ima dva stanja.



Slika 23. Reverzibilna fotoizomerizacija *cis* i *trans* azobenzena

Mnoga istraživanja usmjerena su na stabilizaciju *cis*-izomera s ciljem produljivanja vremena života i njegove izolacije. Kako bi usporila izomerizacija *cis*-izomera u *trans*-, kao supstituenti na azobenzenu se koriste glomazne skupine kao što su poliuretan, peptidni segmenti itd. *Cis*-izomeri mogu biti stabilizirani tako da se potpuno spriječi izomerizacija u *trans*-izomere na različite načine: vezanjem za nosač, sintetiziranjem molekula u kojima kromofor azobenzena radi strukturu prstena, ili u slučaju nesupstituiranih azobenzena, kristalizacijom *cis*-izomera.[3,13]

Izomerizacija azobenzena uključuje rotaciju ili inverziju oko N−N veze, dok su fenilni prstenovi zakrenuti za 90° u odnosu na C-N=N-C ravninu. Izomerizacijom *trans*-izomera u *cis*, smanjuje se udaljenost između 4 i 4' krajeva na fenilnim prstenovima: udaljenost u *trans*-izomeru iznosi 0,99 nm, a u *cis*-izomeru 0,55 nm. Eksperimenti ukazuju da su potrebne velike geometrijske promjene u molekularnoj konfiguraciji kako bi došlo do izomerizacije.

Supstituenti na prstenovima uzrokuju značajne promjene u apsorpciji, emisiji i fotokemijskim svojstvima azobenzena. Ukoliko su prisutni supstituenti na fenilnim prstenovima, postoji mogućnost da *cis*-izomer bude termodinamički stabilniji u odnosu na *trans*-. U supstituirane klase spadaju derivati azobenzenzena u kojima su prstenovi supsituirani s različitim alkilnim, arilnim, halogenidnim, nitrilnim, esterskim, karboksilatnim te mnogim drugim skupinama.

2.2.1. Fotoizomerizacijska svojstva azobenzena

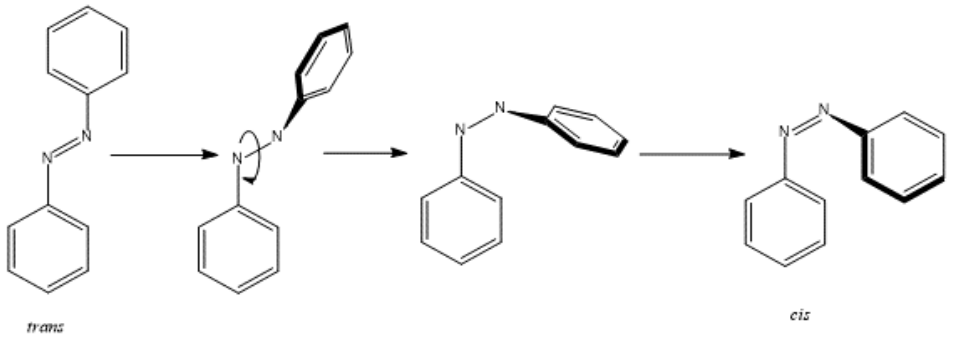
Osnovno stanje azobenzena je singletno stanje S_0, dok su S_1 i S_2 prvo, odnosno drugo pobuđeno stanje. *Trans*-izomeri zauzimaju planarnu strukturu C_{2h} simetrije, dok *cis*-izomeri zauzimaju konformaciju C_2 simetrije koja nije planarna. U plinovitom stanju, dva su fenilna prstena zakrenuta za 30°. Apsorpcijski spektrar *trans*-izomera sastoji se od dvije razvodjene vrpce u UV-VIS dijelu spektra. Jaka apsorpcijska vrpca uočljiva je u UV dijelu spektra pri 320 nm, a slaba apsorpcijska vrpca u vidljivom dijelu spektra pri 450 nm. Za *cis*-izomere vrijedi obrnuto: slaba apsorpcijska vrpca nalazi se u UV dijelu spektra pri 250 nm, a jača u vidljivom dijelu spektra pri 450 nm. *Cis* ↔ *trans* izomerizacija može se kontrolirati promjenom intenziteta monokromatskog izvora.

Apsorpcijski spektri susptituiranih azobenzena su slični spektrima nesupstituiranih analoga s dvije odvojene vrpce pri različitim valnim duljinama. Kao i za nesupstituirane molekule, potrebno je i UV i vidljivo svjetlo za *trans* → *cis* odnosno *cis* → *trans* izomerizaciju. Ukoliko su azobenzeni konjugirani s kelatnim ligandima, kao što je bipiridin, može se odvijati prijenos naboja s metala na ligand, tzv. „metal-ligand charge transfer“ (MLCT). Uz pomoć ovog fenomena, moguće je dobiti azobenzene kod kojih se može kontrolirati *cis* ↔ *trans* interkonverzija uz pomoć jednog izvora zračenja.[2]

2.2.2. Mehanizmi fotoizomerizacije azobenzena

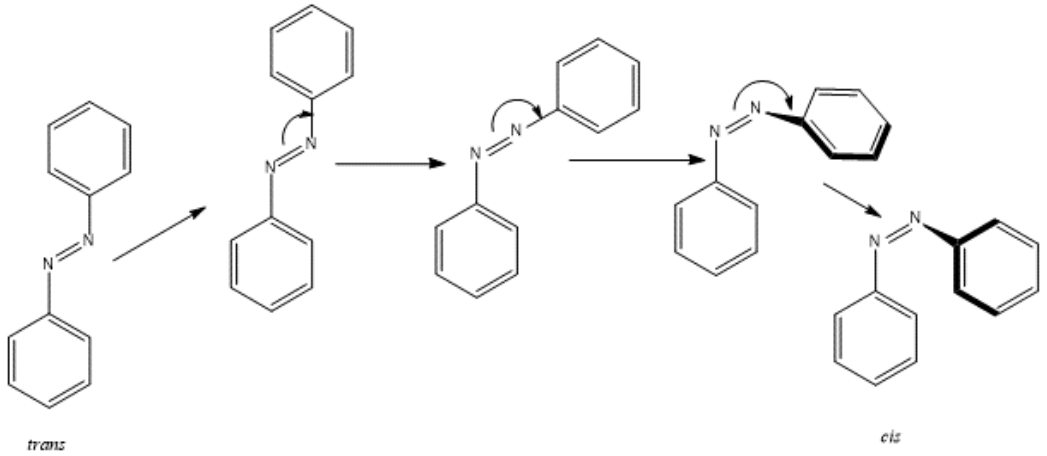
Mehanizam izomerizacije azobenzena tema je proučavanja otkad su izolirani *cis*-izomeri. Na mehanizam izomerizacije utječu: oblik izomera, način pobude (termički ili elektromagnetskim zračenjem), svojstva otapala, supstituenti na fenilnim prstenovima, temperatura i tlak. Za praktičnu primjenu značajnija je sposobnost izvođenja fotoizomerizacije između dva izomera u odnosu na poznavanje mehanizma kojim se odvija. Detaljan mehanizam izomerizacije je zahtjevan, a jedan ne može u potpunosti opisati ni zadovoljiti sve aspekte procesa.

Predložena su četiri mehanizma koja mogu objasniti put izomerizacije azobenzena: rotacija, inverzija, usklađena inverzija te rotacija potpomognuta inverzijom. U rotacijskom putu prvi korak je pucanje N=N π-veze kako bi rotacija oko N−N veze bila moguća. Rotacija mijenja diedarski kut C−N−N−C, dok kut N−N−C ostaje oko 120° (slika 24).



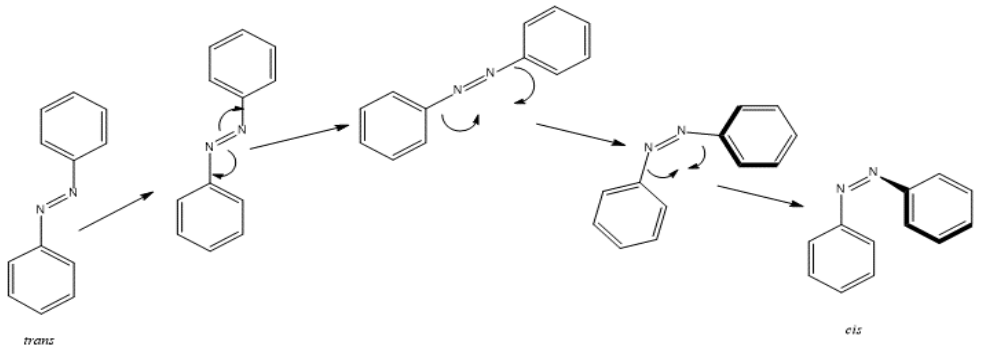
Slika 24. Izomerizacija *trans*-azobenzena u *cis*-izomer mehanizmom rotacije

U mehanizmu inverzije diedarski kut C−N=N−C se ne mijenja i ostaje fiksiran na 0°, a kut N=N−C se poveća na 180°. Na taj način nastaje prijelazno stanje s jednim sp hibridiziranim dušikovim atomom (slika 25).



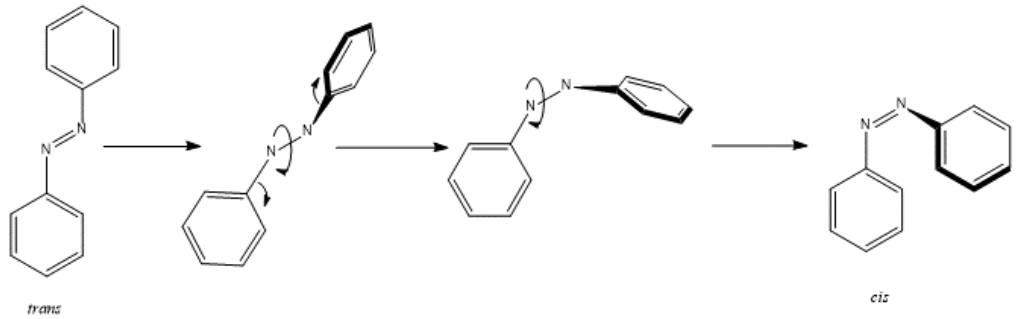
Slika 25. Fotoizomerizacija *trans*-azobenzena u *cis*-izomer mehanizmom inverzije

Mehanizmom usklađene inverzije postiže se linearno prijelazno stanje u kojem vrijednost oba kuta kuta N=N−C raste na 180° (slika 26).



Slika 26. Fotoizomerizacija *trans*-azobenzena u *cis*-izomer mehanizmom usklađene inverzije

U mehanizmu rotacije potpomognute inverzijom simultano se odvijaju velike promjene u C-N=N-C kutu te male promjene u N=N-C kutu (slika 27).



Slika 27. Fotoizomerizacija *trans*-azobenzena u *cis*-izomer mehanizom rotacije potpomognute inverzijom

Polarna prijelazna stanja postoje u svim mehanizmima osim kod mehanizma usklađene inverzije, kod kojeg prijelazno stanje ne posjeduje ukupni dipolni moment. Relaksacijom prijelazno stanje može rezultirati i *cis*- i *trans*-izomerom pa sva četiri mehanizma uključuju oba izomera.[14]

2.2.3. Utjecaj polarnosti i viskoznosti otapala na fotoizoimerizaciju

Trans → *cis* izomerizacija provodi se učinkovitije u polarnom otapalu, dok se učinkovitost *cis* → *trans* izomerizacije smanjuje porastom polarnosti otapala. Utjecaj viskoznosti otapala na učinkovitost izomerizacije nije uočen. Za usporedbu, viskoznost otapala utječe na *trans* → *cis* izomerizaciju kod stilbena, koja se odvija mehanzimom rotacije, tako da se učinkovitost izomerizacije značajno smanjuje povećanjem viskoznosti otapala. No, kod azobenzena, viskoznost i polarnost mogu utjecati na mehanizam izomerizacije: manje viskozna polarna otapala pogoduju rotaciji dok viskozna nepolarna otapala pogoduju inverziji.

2.2.4. Utjecaj temperature na fotoizomerizaciju

Temperatura ne utječe na *trans* → *cis* izomerizaciju, ali utječe na *cis* → *trans* izomerizaciju, čija učinkovitost opada s porastom temperature. Izomerizacija gotovo da se i ne odvija pri 110 K, što ukazuje na ovisnost o termičkim vibracijama.

2.2.5. Termička izomerizacija cis-izomera azobenzena

Termička *cis* → *trans* izomerizacija ima aktivacijsku barijeru od 95 kJ mol^{-1} u otopini i 105 kJ mol^{-1} u talini. U čvrstom stanju, energijska aktivacijska barijera je značajno viša (E = 233 kJ mol^{-1}). Rotacija i inverzija su mogući mehanizmi termičke izomerizacije. Zbog separacije

naboja, polarni međuprodukt može sniziti aktivacijsku energiju i pogodovati rotaciji. No, pokazalo se da brzina termičke izomerizacije *cis*-azobenzena nije ovisna o polarnosti otapala, iako bi se očekivalo da polarna otapala pogoduju nastajanju međuprodukata sa separacijom naboja.

Ab initio računom pokazano je da se termička izomerizacija supstituiranih azobenzena odvija mehanizmom usklađene inverzije. Supstituenti smanjuju aktivacijsku energiju termičke izomerizacije obrnuto proporcionalno broju supstituenata. Jake elektron-induktivne supstituirajuće skupine kao $–NO_2$ i –COOH značajno snižavaju energetsku barijeru izomerizacije pa azobenzeni s navedenim supstituentima brže izomeriziraju.

Termička izomerizacija aminoazobenzena brža je od izomerizacije nesupstituiranih azobenzena. Razlog tome je snižavanje energetske barijere termičke izomerizacije kod aminoazobenzena. Snižavanje energetske barijere posljedica je postojanja elektron-donorskih skupina koje povećavaju elektronsku gustoću. Na brzinu izomerizacije utječe polarnost otapala, dok viskoznost ne utječe. Postojanje intramolekularnih vodikovih veza smanjuje brzinu izomerizacije. Mehanizam izomerizacije ovisi o supstituentima i energetskim barijerama za pojedine mehanizme.

Termička izomerizacija pseudo-stilbena odvija se vrlo brzo unutar nekoliko milisekundi do nekoliko sekundi. Brzina procesa ovisi o polarnosti otapala pri čemu je proces puno brži u polarnijem otapalu. Uz polarna otapala, brzina izomerizacije povećava se povišenjem tlaka. Proces se odvija mehanizmom inverzije ili rotacije, ovisno o polarnosti otapala i prirodi supstituenata.[2]

2.2.6. Mikroskopska i makroskopska svojstva azobenzena

Fotokemijska izomerizacija azobenzena stvara geometrijsku promjenu molekularnih dimenzija. U nekim slučajevima, promjene u molekularnom gibanju mogu promijeniti i makroskopska svojstva materije. Azobenzeni su zbog robusnosti i prilagodljivosti uključeni u mnoge sustave: male molekule, polimere, supramolekulske komplekse i tekuće kristale. Azobenzene se najjednostavnije može uvesti u sustave na način da se kromofor kovalentno veže na okosnicu polimera.[3,15]

Molekularno gibanje azobenzena može dovesti do jedinstvenog načina foto-orijentacije. Proces je statistički, odvija se kad su azobenzeni izloženi zračenju s polariziranim svjetlom. Efekt je povećan u sustavima gdje su olakšane ponavljajuće izomerizacije, kao kod pseudo-

stilbena. Azo molekula apsorbira polarizirano svjetlo duž osi dipola molekule. Vjerojatnost apsorpcije fotona varira prema $\cos^2\varphi$, gdje je φ kut između polariziranog svjetla i osi dipola azo molekule. Molekule koje su orijentirane u smjeru polarizacije imaju veću mogućnost za apsorpciju od molekula koje se nalaze pod kutom od 90° u odnosu na smjer polarizacije. Svaki put kad kromofor prolazi kroz izomerizacijski ciklus *trans* → *cis* → *trans*, njegova pozicija će malo i nasumično varirati. Dakle, kromofori koji leže duž smjera polarizacije će apsorbirati i pritom će se reorijentirati, a neće se pomaknuti oni koji leže suprotno od smjera polarizacije. Foto-orijentacija je reverzibilna: izotropija se može povratiti koristeći kružno polarizacijsko svjetlo, ili se može izabrati novi smjer orijentacije tako da se odabere zračenje s različitim smjerom polarizacije od prethodnog.

Ukoliko azo spojevi imaju jaku asimetričnu raspodjelu elektorna, kao pseudo-stilbeni, imati će izražena nelinearna optička svojstva. Zbog svojih anizotropije i rigidnosti, azobenzeni mogu posjedovati svojstva tekućih kristala pa se mnogi sustavi koji sadrže azobenzene mogu naći u mezofazi tekućih kristala.[3]

2.3. Primjena azobenzena

Aromatski azo spojevi koriste se u kemijskoj industriji kao bojila, pigmenti, indikatori, indikatori reakcijskih radikala, aditivi prehrani te terapijski reagensi. Zbog svojih svojstava pokazuju mogućnost primjene u elektronici i transportu lijekova u tijelu. U zadnje vrijeme, azobenzeni se istražuju s ciljem primjene u područjima nelinearne optike, optičkim medijima za pohranu, kemosenzorima, fotokemijskim molekularnim sklopkama, transportu molekula, nanocijevima i u proizvodnji zaštitnih vidnih naočala i filtera. Razvijanje kromofora s odlikama visoke kemijske stabilnosti, termičke stabilnosti u velikom temperaturnom rasponu i postojanje dva oblika koji se mogu detektirati metodom koja ne uzrokuje ireverzibilne promjene u molekuli velik je izazov.

2.3.1. Azobenzeni u biološkim sustavima

Zbog sposobnosti fotoizomerizacije između *cis*- i *trans*-oblika, azobenzeni mogu utjecati na druge molekule i tako modulirati njihovo gibanje. Npr. gibanje jedne molekule koja sadrži azobenzensku skupinu može kontrolirati gibanje komplementarnog supstrata koji je nekovalentno asociran uz azobenzenski dio. U biološkim sustavima, odgovor azobenzena na svjetlost regulira aktivost enzima i polipeptida. Azo spojevi su predmet interesa i u

diagnosticiranju Alzhaimerove bolesti. Naime, zbog svoje fiziološke aktivnosti, azobenzeni se mogu koristiti kao dijagnostičke sonde koje vizualiziraju amiloidne plakove u mozgu pacijenta s rastućim mentalnim poteškoćama.[16]

Azobenzeni se mogu pronaći u proteinskim sondama i molekularnim mašinerijama gdje je prisutna nepovoljna, brza termička izomerizacija. Lanac azobenzena se koristio u reakcijama na svjetlu kako bi pokrenuo, ili ugasio aktivnost K^+ kanala. Vezanjem kvaternih amonijevih iona, koji supstituiraju fenilni prsten na azobenzenu, kanal K^+ je blokiran. Amonijev ion se može vezati na kanal, a duljina lanca pritom određuje u kolikoj je mjeri kanal blokiran. Ukoliko se želi postići kontrola nad duljinom lanca, u sam lanac potrebno je ugraditi 4,4'-diamidoazobenzen. Amidna skupina vezana na fenilni prsten zatim nosi kvaterni amonijev ion. Kad se struktura izloži zračenju valne duljine 500 nm, nastaje *trans*-izomer koji blokira poru K^+ kanala. *Cis*-izomer nastaje ukoliko se struktura izloži svjetlosnom zračenju valne duljine od 280nm. Pritom se skraćuje lanac što omogućava da ioni kalija prolaze kroz kanal. 4,4'-Diamidoazobenzen je stabilan pri fiziološkim uvjetima, pa se proces može ponavljati beskonačno puta.[17]

2.3.2. Fotobiološki eksperimenti

Jedan od najranijih eksperimenata u biološkim sustavima bio je pokušaj ugradnje azobenzena u membranski sustav. Zbog izomerizacije azobenzena došlo je do pucanja i pregradnje u membrani, a promijenila se i aktivnost enzima koji su bili vezani uz membranu. Azobenzeni su se također ugrađivali u polipeptidne lance na koje su imali utjecaj: poli (L-alanin), poli (L-glutamat) i poli (L-lizin). Ovisno o sustavu, fotoizomerizacija nije uzrokovala promjene ili je inducirala promjene u kojima se kiralna zavojnica s hijerarhijom transformirala u akiralnu zavojnicu koja nema hijerarhiju. Promjene su vidljive i u sadržaju α-zavojnice i u reverzibilnoj transformaciji α-zavojnice u β-nabranu ploču. Azobenzen može utjecati na aktivnost enzima tako da mijenja proteinsku strukturu svojom izomerizacijom. Na taj se način može kontrolirati aktivnost papaina i katalitička učinkovitost lizozima.[1]

2.3.3. Primjena pseudo-stilbena

Mnogi pseudostilbeni su intezivno obojeni pa se koriste u industriji kao boje. Odlikuju ih visoka polarizabilnost, veliki dipolni moment i brza termička izomerizacija, što ih čini idealnim kandidatima za primjenu u nelinearnoj optici, fotoreaktivnim materijalima, optičkom poliranju i pohranjivanju holografske memorije.

Ukoliko su ugrađeni u polimernu matricu, pseudo-stilbeni pokazuju nelinearna optička svojstva. U nelinearnim optičkim procesima, ukupni odgovor sustava nije jednak doprinosu svih pojedinačnih stimulansa. Pseudo-stilbeni se upotrebljavaju u nelinearnim procesima gdje se dva fotona koriste kako bi zajedno dali foton dvostruko veće energije. Nelinearni optički materijali mogu se koristiti za dobivanje lasera visoke frekvencije iz izvora zračenja niskih frekvencija. Priprema nelinearnih optičkih uređaja koji sadrže pseudo-stilbene kreće zagrijavanjem polimera koji sadrži njihove molekule iznad temperature faznog prijelaza, a potom se sustav hladi dok je istovremeno pod utjecajem električnog polja. Na taj način, kromofori se orijentiraju u jednom smjeru kako bi se dobila nelinearna optička svojstva. Uz pomoć polimerne matrice, spriječava se nasumična orijentacija kromofora pseudo-stilbena. Na taj način zadržavaju se nelinearna optička svojstva.

Materijali za pohranu holografske memorije sastoje se od pseudo-stilbena koji su ugrađeni u staklenu polimernu matricu. Ukoliko se materijal izloži snažnom polariziranom zračenju, dolazi do uspješne termičke izomerizacije i fotoizomerizacije pseudo-stilbena, a kromofori se orijentiraju u smjeru polarizacije svjetla. Posljedično, indeks loma materijala se mijenja, što dozvoljava da se podaci mogu unijeti ili izbrisati. Staklena polimerna matrica dozvoljava izomerizaciju, ali ne i nasumičnu orijentaciju pseudo-stilbena čime bi se podaci izgubili. Uređaji za pohranjivanje holografske memorije pohranjuju memoriju u tri dimenzije i imaju visok kapacitet u odnosu na standarne uređaje za pohranu podataka.[2]

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. E. Merino, *Chem. Soc. Rev*. **40** (2011) 3835–3853.
2. H. M. Dhammika Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev*. **41** (2012) 1809–1825.
3. K. G. Yager, C. J. Barrett, *J. Photoch. Photobio. A* **182** (2006) 250–261.
4. H. Zollinger, *Azo and Diazo Chemistry Aliphatic and Aromatic Compounds*, Interscience, New York, 1961, str. 294.
5. H. H. Davey, R. D. Lee, T. J. Marks, *J. Org. Chem.* **26** (1999) 4976–4979.
6. P. Froyen, *Acta Chem. Scand*. **25** (1971) 2781–2782.
7. I. Shimao, S. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **56** (1976) 2294–2297.
8. H. M. Nanjundaswamy, M. A. Pasha, *Synth. Commun*. **35** (2005) 2163–2168.
9. J. A. Hyatt, *Tetrahedron Lett*. **18** (1977) 141–142.
10. T. Cohen, R. J. Lewarchik, J. Z. Tarino, *J. Am. Chem. Soc*. **96** (1974) 7753–7760.
11. E. F. V. Scriven, H. Suschitzky, *Tetrahedron Lett.* **14** (1973) 103–106.
12. J. A. Delaire, K. Nakatani. *Chem. Soc. Rev*. **100** (2000) 1817–1846.
13. Y. Norikane, K. Kitamoto, N. Tamaoki, *J. Org. Chem*. **68** (2003) 8291–8304.
14. T. Fujino, S. Y. Arzhantsev, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 8123–8129.
15. N. K. Wiswanathan, D. Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L, Samuelson, J. Kumar, S. K. Triphaty, *J. Mater. Chem*. **9** (1999) 1941–1955.
16. W. Zhen, H. Han, M. Anguiano, C. Lemere, C.-G. Cho, P. T. Lansbury, *J. Med. Chem*. **43** (1999) 2805–2815.
17. M. Banghart, K. Borges, E. Isacoff, D. Trauner, R. H. Kramer, *Nat. Neurosci*. **7** (2004) 1381–1386.
18. I. Willner, S. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **35** (1996) 367–385.