

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Кристина Г. Гак Симић

**ФУНКЦИОНАЛНИ ТЕЧНОКРИСТАЛНИ
СИСТЕМИ НА БАЗИ АЗОБЕНЗЕНА И
СТИЛБЕНА**

докторска дисертација

Београд, 2025.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Kristina G. Gak Simić

**FUNCTIONAL LIQUID CRYSTAL SYSTEMS
BASED ON AZOBENZENE AND STILBENE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025

Ментор:

Др Немања Тришовић, ванредни професор
Универзитета у Београду, Технолошко металуршки факултет

Чланови комисије:

Др Наташа Валентић, ванредни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Душан Мијин, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Јелена Роган, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Мелина Калагасидис Крушић, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Ивана Ђорђевић, виши научни сарадник
Универзитета у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију,
Институт од националног значаја за Републику Србију

Датум одбране:_____

Захвалница

Експериментални део ове докторске дисертације који се односи на синтезу и структурно карактерисање једињења извршен је на Катедри за органску хемију Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду. Одређивање течнокристалних и фотофизичких својстава синтетисаних једињења вршено је на Институту за физику чврстог стања и оптику при Вигнеровом истраживачком центру за физику, Будимпешта, Мађарска. Структура течнокристалних фаза серије једињења течних кристала савијене молекулске геометрије проучавана је на Хемијском факултету Универзитета у Варшави, Пољска, док је њихово понашање под дејством UV-зрачења проучавано на Институту Јозеф Стефан у Љубљани, Словенија. Сви квантно-хемијски прорачуни су урађени у Центру за хемију Института за хемију, технологију и металургију, Института од националног значаја за Републику Србију.

Истраживање је засновано на идеји и дугогодишњем искуству др Немање Тришовића, ванредног професора на Катедри за органску хемију Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду. Драгом ментору се захваљујем за посвећеност, неизмерну подршку и драгоцене савете у сваком сегменту истраживања током наше дугогодишње сарадње.

Др Јелени Роган, редовној професорки на Катедри за општу и неорганску хемију Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду, дугујем велику захвалност на корисним саветима и помоћи при писању дисертације.

Др Наташи Валентић, ванредној професорки на Катедри за органску хемију Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду, др Душану Мијину, редовном професору на Катедри за органску хемију Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду и др Мелини Калагасидис Крушић, редовној професорки на Катедри за органску технологију, Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду захваљујем се на пруженим саветима током писања дисертације.

Велику захвалност дугујем др Горану Јањићу, научном саветнику Универзитета у Београду, Института за хемију, технологију и металургију, Института од националног значаја за Републику Србију и др Ивани Ђорђевић, вишем научном сараднику, Универзитета у Београду, Института за хемију, технологију и металургију, Института од националног значаја за Републику Србију, за помоћ око реализације око реализације и анализе теоријских прорачуна, као и за конструктивне савете и помоћ.

Драгим колегиницама др Лидији Радовановић, вишем научном сараднику Иновационог центра Технолошко-металуршког факултета, и др Александри Машуловић, научном сараднику Иновационог центра Технолошко-металуршког факултета захваљујем се за помоћ и савете приликом синтезе комплекса и интерпретације резултата рендгенске структурне анализе.

Велику захвалност дугујем др Тибору Тот-Катони (Tóth-Katona Tibor) и др Даниелу Дацу (Dániel Datz) са Института за физику чврстог стања и оптику, Вигнеров истраживачки центар за физику, Будимпешта, Мађарска, испитивање течнокристалних својстава течнокристалног димера и течних кристала савијене молекулске геометрије синтетисаних у оквиру ове дисертације.

Професору др Дамиану Поћехи (Damian Poćecha) и др Паулини Рибак (Paulina Rybak) са Хемијског факултета Универзитета у Варшави, Пољска, захваљујем се на

одређивању структуре течнокристалних фаза серије течних кристала савијене молекулске геометрије, док се професорки др Ирени Древенишек-Оленик (Irena Drevenšek-Olenik) са Факултета за математику и физику Универзитета у Љубљани, Словенија, и др Луки Цмоку (Luka Cmok) са Института Јозеф Стефан у Љубљани, Словенија, захваљујем на проучавању утицаја UV-зрачења на својства течнокристалних фаза ових једињења.

Др Оливијеу Жеанену (Olivier Jeannin) и др Франку Камерелу (Franck Camerel) са Института за хемијске науке у Рену Универзитета у Рену, Француска, захваљујем се на помоћи при одређивању кристалне структуре комплекса цинка са лигандима на бази азопиридина/азопиридина који су структурно сродни течнокристалним једињењима.

Проф. др Милошу Петковићу, ванредном професору Фармацеутског факултета Универзитета у Београду, захваљујем се на великој помоћи и ангажману око снимања NMR спектра.

Мојим драгим колегама др Анити Лазић, др Јелени Лађаревић, др Луки Матовићу, др Александри Машуловић, др Јулијани Стевановић, др Милицы Светозаревећ Арсовић и Марији Димитријевић захваљујем се на предивној радној атмосфери, дружењу и подршци.

На крају, неизмерно хвала мојој породици, мом Зорану, сину Андреју, мами Драгани и сестри Анђели што су мој неисцрпан извор љубави, снаге и мотивације да увек идем напред.

Хвала тати Горану на свим успоменама. Без њега је овај свет другачије место.

Ову докторску дисертацију, с љубављу, посвећујем својој породици.

У Београду, март 2025.

Кристина Гак Симић

Извод

Предмет истраживања ове дисертације обухвата синтезу и карактеризацију следећих једињења: *i*) течнокристалног димера који се састоји од две 4-нитростилбенске јединице повезане додекаметиленским ланцем; *ii*) серије течних кристала савијене геометрије од које свако једињење у својој структури има азоцинамоил јединицу у бочним крилима; *iii*) два Zn(II) комплекса са азопиридином или азопиримидином који садрже додецил-ланце. Структура синтетисаних једињења је потврђена FTIR, ^1H и ^{13}C NMR спектроскопским методама.

Спектроскопска својства симетричног течнокристалног димера **Ia** анализирана су UV-Vis и флуоресцентним техникама. Течнокристална фаза овог једињења одређена је применом поларизационе оптичке микроскопије (POM) и диференцијалне скенирајуће калориметрије (DSC). UV-Vis спектри појединачних изомера проучаваног једињења и приближно дефинисање механизма конверзије између њих анализирано је применом квантно-хемијских прорачуна (Теорије функционала густине (DFT методе)).

Течнокристалне фазе синтетисаних течнокристалних једињења савијене молекулске геометрије **IIa-IIe** одређене су применом поларизационе оптичке микроскопије (POM), диференцијалне скенирајуће калориметрије (DSC) и методе рендгенске дифракције (XRD). Проучаван је утицај супституената на централном прстену ових течних кристала на врсту течнокристалних фаза и ширину температурног опсега у коме се формирају течнокристалне фазе. Наиме, несупституисано матично једињење гради само кристалну фазу. Увођење метил-групе у положај 2 или атома хлора у положај 4 централног прстена, такође, онемогућава изградњу течнокристалних фаза. Са друге стране, једињење са електрон-акцепторском нитро-групом између бочних крила образује течнокристалну фазу В₇. Једињења која садрже атом брома или два атома хлора на централном прстену у непосредној близини везујућих естарских група граде течнокристалне фазе које су својствене једињењима линеарне молекулске геометрије и то нематичку фазу на вишим температурама и смектичку фазу на нижим температурама. Ови резултати су даље упоређени са онима за азобензоил-аналоге из литературе како би се поставиле смернице за утврђивање односа између молекулске структуре и течнокристалних својстава ових једињења.

Што се тиче треће серије једињења, рендгенском структурном анализом утврђено је да у мононуклеарном комплексу $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{L}^1)_2]$, **K1** ($\text{L}^1 = 2\text{-(4-додецилоксифенилазо)пиримидин}$), централни атом метала има деформисану октаедарску геометрију са два молекула 2-(4-додецилоксифенилазо)пиримидина повезана на бидентни начин, док су преостала координациона места заузета са два монодентатна нитратна анјона. Код комплекса $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L}^2)_2]$, **K2** ($\text{L}^2 = 2\text{-(4-додецилоксифенилазо)пиримидин}$) утврђен је линеарни распоред три атома цинка повезаних ацетатним јонима. Централни атом цинка, који је у центру инверзије, налази се у скоро идеалном октаедарском окружењу, док спољашњи атоми цинка имају деформисану октаедарску геометрију коју чине три ацетато-групе и један молекул 2-(4-додецилоксифенилазо)пиримидина повезан на бидентни начин. У комплексу **K1**, енантиомери локално дерацемизују тако да координационе јединке формирају хомохиралне траке, док се додецил-ланци из суседних трака преплићу тако да формирају слојеве. Једињење **K2** показује слично слојевито паковање. Теоријска истраживања различитих енергетских доприноса међумолекулских интеракција која одређују супрамолекулско уређење спроведена су DFT методом, квантном теоријом атома у молекулима (QTAIM) и анализом природних везивних орбитала (NBO). Квантификовање јачине поларних и хидрофобних интеракција показало је да $\text{H}\cdots\text{H}$ интеракције, хидрофобне по природи доминирају у кристалном паковању ових молекула.

Резултати остварени у оквиру ове дисертације указују да проучавани супрамолекулски системи пружају могућности за развој наредне генерације функционалних материјала за напредне технолошке примене.

Кључне речи: течни кристали савијене геометрије, течнокристални димери, фотоизомеризација, супрамолекулска организација.

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Органска хемија

Abstract

The present doctoral dissertation focuses on the synthesis and characterization of the following compounds: *i*) a liquid crystal dimer consisting of two 4-nitrostilbene units linked by a dodecamethylene chain; *ii*) a series of bent core liquid crystals, each containing an azocinamoid unit in its lateral wings; *iii*) two Zn(II) complexes with azopyridine or azopyrimidine bearing a dodecyl chain. The structure of synthesized compounds was confirmed by FTIR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy methods.

The spectroscopic properties of symmetric liquid crystal dimer **1a** were analyzed using UV-Vis and fluorescence techniques. The liquid crystalline phase of this compound was determined by applying polarized optical microscopy (POM) and differential scanning calorimetry (DSC). The UV-Vis spectra of individual isomers of the studied compound and an approximate definition of the conversion mechanism between them were analyzed using quantum chemical calculations (Density Functional Theory (DFT methods)).

The liquid crystal phases of the synthesized bent core liquid crystal compounds **IIa-IIe** were determined using Polarized Optical Microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) methods. The influence of the substituents of the central ring of these liquid crystals on the type of liquid crystal phases and the temperature range in which liquid crystal phases form was studied. Namely, the unsubstituted parent compound is purely crystalline, while the presence of a methyl group at position 2 or a chlorine atom at position 4 of the central ring inhibits LC phase formation. Introducing a strong electron-withdrawing nitro group between the side arms on the central ring induces a B7 phase. Compounds containing a bromine atom or two chlorine atoms near the ester groups develop LC phases characteristic for rod-like molecules: a nematic–smectic phase sequence. These findings are compared with those of azobenzoyl analogues.

Regarding the third series of compounds, the X-ray structural analysis revealed that in the mononuclear complex $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{L}^1)_2]$, **K1** ($\text{L}^1 = 2\text{-(4-dodecyloxyphenylazo)pyrimidine}$), the central metal atom has a distorted octahedral geometry with two molecules of 2-(4-dodecyloxyphenylazo)pyrimidine coordinated in a bidentate fashion, while the remaining coordination sites are occupied by two monodentate nitrate anions. In the complex $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L}^2)_2]$, **K2**, ($\text{L}^2 = 2\text{-(4-dodecyloxyphenylazo)pyridine}$), a linear arrangement of three zinc atoms linked by acetate ions was determined. The central zinc atom, which is at the inversion center, is in nearly ideal octahedral coordination, while the outer zinc atoms have a distorted octahedral geometry composed of three acetate groups and one molecule of 2-(4-dodecyloxyphenylazo)pyridine coordinated in a bidentate manner. In complex **K1**, the enantiomers locally deracemize so that the coordination units form homochiral strips, while the dodecyl chains form neighboring strips intertwine to form layers. The **K2** compound shows a similar layered packing arrangement. Theoretical studies of the various energetic contributions of intermolecular interactions that determine supramolecular arrangement were conducted using the DFT method, quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), and natural bonding orbital (NBO) analysis. Quantification of the strength of polar and hydrophobic interactions revealed that $\text{H}\cdots\text{H}$ interactions, which are hydrophobic in nature, dominate the crystal packing of these molecules.

The results achieved within this dissertation indicate that the studied supramolecular systems offer opportunities for the development of the next generation of functional materials for advanced technological applications.

Key words: bent core liquid crystals, liquid crystal dimers, photoisomerization, supramolecular organization

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Organic chemistry

Списак скраћеница и симбола

N – нематичка фаза (енгл. *Nematic phase*)

Sm – смектичка фаза (енгл. *Smectic phase*)

DMF – *N,N*-диметилформамид

^1H NMR – протонска нуклеарна магнетна резонанца (енгл. *Protonic nuclear magnetic resonance*)

^{13}C NMR – нуклеарна магнетна резонанца угљеника (енгл. *Nuclear magnetic resonance*)

FTIR-ATR – инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (енгл. *Attenuated Total Reflectance – Fourier Transform-Infrared Spectroscopy*)

TLC – танкослојна хроматографија (енгл. *Thin Layer Chromatography*)

HOMO – највиша попуњена молекулска орбитала (енгл. *Highest Occupied Molecular Orbital*)

LUMO – најнижа непопуњена молекулска орбитала (енгл. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

NBO – анализа природних везивних орбитала (енгл. *Natural Bond Orbital Analysis*)

UV-Vis – ултраљубичаста-видљива спектроскопија (енгл. *Ultraviolet-visible spectroscopy*)

SP – седласта тачка (енгл. *Saddle Point*)

POM – поларизациона оптичка микроскопија (енгл. *Polarized optical microscopy*)

DSC – диференцијална скенирајућа калориметрија (енгл. *Differential scanning calorimetry*)

SAXS – метода расипања рендгенских зрака на малим угловима (енгл. *Small-angle X-ray scattering*)

DFT – Теорија функционала густине (енгл. *Density Functional Theory*)

BCP – критичне тачке везивања (енгл. *Bond Critical Points*)

NAC – Природна атомска наелектрисања (енгл. *Natural Atomic Charges*)

NEC – Природна електронска конфигурација (енгл. *Natural Electron Configurations*)

QTAIM – квантна теорија атома у молекулу

XRD – метода рендгенске дифракције (енгл. *X-ray diffraction*)

NPA – природна популациона анализа (енгл. *Natural Population Analysis*)

QTAIM – Бадерова (енгл. *Bader*) анализа квантне теорије атома у молекулима (енгл. *Quantum Theory of Atoms in Molecules*)

CP – критична тачка (енгл. *Critical point*)

L¹ = 2-(4-додецилоксифенилазо)пиримидин

L² = 2-(4-додецилоксифенилазо)пиридин

Azpy – азопиридин

Azpm – азопиримидин

λ – таласна дужина (nm)

f – јачина осцилатора

Садржај

Увод	1
1. Теоријски део.....	3
1.1. Историјат развоја течних кристала.....	3
1.2. Класификација течних кристала	4
1.3. Течнокристалне фазе калмитичких течних кристала	6
1.3.1. Нематичка течнокристална фаза.....	7
1.3.2. Холестерична течнокристална фаза	8
1.3.3. Смектичка течнокристална фаза	9
1.4. Течнокристалне фазе дискотичних течних кристала.....	11
1.5. Металомезогени.....	11
1.5.1. Структурни дизајн калмитичких металомезогена	12
1.6. Течни кристали савијене молекулске геометрије.....	13
1.6.1. Молекулска структура течних кристала савијене молекулске геометрије.....	18
1.6.2. Резорцинол као централни прстен код течних кристала савијене молекулске геометрије.....	19
1.7. Течнокристални димери	23
1.8. Утицај азо-групе на течне кристале.....	26
1.9. Стилбени као градивне јединице у дизајнирању течних кристала	30
1.10. Методе карактеризације течних кристала	31
1.11. Физичка својства и примена течних кристала	32
2. Експериментални део	34
2.1. Материјали и методе	34
2.2. Поступак синтезе 1,12-бис(4-(2-(4-нитрофенил)етенил) фенокси)додекана, 1a	35
2.3. Општи поступак синтезе једињења IIa-IIe	36
2.3.1. Поступак синтезе метил-4-(4-хидроксифенилазо)цинамата, 2.1в и метил-4-(3-флуор-4-хидроксифенилазо)цинамата, 2.2в	37
2.3.2. Поступак синтезе 4-(4-додецилоксифенилазо)циметне киселине, 2.1д и 4-(3-флуоро-4-додецилоксифенилазо)циметне киселине, 2.2д	37
2.3.3. Поступак синтезе једињења IIa-IIe	38
2.4. Општи поступак синтезе комплекса $[Zn(NO_3)_2(L^1)_2]$, K1 и $[Zn(CH_3CO_2)_6(L^2)_2]$, K2	40
2.4.1. Поступак синтезе 4-(2-пиримидилазо)фенола, 3.1в и 4-(2-пиридилазо)фенола, 3.2в	40
2.4.2. Поступак синтезе лиганда 2-(4-додецилоксифенилазо)- пиримидина, L¹ и 2-(4-додецилоксифенилазо)пиридина, L²	41
2.4.3. Поступак синтезе комплекса $[Zn(NO_3)_2(L^1)_2]$, K1 и $[Zn(CH_3CO_2)_6(L^2)_2]$, K2	42

2.5. Методе карактеризације испитиваних једињења	42
2.5.1. Карактеризација течнокристалних својстава једињења Ia	42
2.5.2. Квантно-хемијски прорачуни за течнокристални димер Ia	43
2.5.3. Карактеризација течнокристалних својстава једињења IIa-IIe	43
2.5.4. Рендгенска структурна анализа комплекса $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{L}^1)_2]$, K1 и $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L}^2)_2]$, K2	44
2.5.5. Квантно-хемијски прорачуни за комплексе $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{L}^1)_2]$, K1 и $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L}^2)_2]$, K2	44
3. Резултати и дискусија	46
3.1. Течнокристална својства димера 1,12-бис(4-(2-(4-нитрофенил)етенил)фенокси)додекана, Ia	46
3.2. Течнокристална својства једињења савијене молекулске геометрије са цинамоил-групом у бочним крилима, IIa-IIe	57
3.2.1. Поређење синтетисаних течних кристала IIa-IIe са бензоил-аналозима савијене молекулске геометрије	62
3.2.2. Промене у течнокристалном уређењу изазване UV-зрачењем	63
3.3. Молекулска и супрамолекулска структура комплекса $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{L}^1)_2]$, K1 и $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L}^2)_2]$, K2	64
3.3.1. Симулирана молекулска структура	70
3.3.2. Квантификација ковалентних интеракција	72
3.3.3. Квантна теорија атома у молекулу (QTAIM)	75
3.3.4. Анализа Хиршфилдових површина	79
3.3.5. Супрамолекулско паковање	81
4. Закључак	97
Литература:	99

Увод

Течнокристално стање материје представља термодинамички стабилно стање које настаје између чврстог кристалног и изотропног течног стања код одређених једињења која се састоје од анизотропних градивних јединица [1]. Карактерише га јединствена комбинација молекулске уређености дугог домета, типичне за кристале и покретљивости својствене течностима. Ово отвара могућности за њихову примену у пољима информатичке технологије и технологије екрана равних панела.

Течни кристали савијене молекулске геометрије откривени су 1996. године као нови тип мезоморфних материјала. Течнокристалним фазама ових материјала својствени су поларна уређеност и хирална супрамолекулска структура, иако њихови молекули нису нужно хирални. Ове течнокристалне фазе се доста разликују од конвенционалних каламитичких фаза линеарних течних кристала и означавају се као В1–В8 према хронологији открића [2]. Последњих година посвећена је велика пажња симетричним и асиметричним течним кристалима савијене молекулске геометрије, димерима који комбинују линеарне јединице са јединицама савијене геометрије, молекуле кратког крутог језгра који садрже четири ароматична прстена и полимере код којих су ове јединице уведене као бочни ланци [3, 4]. До сада су синтетисани несиметрични течнокристални димери, који у својој структури имају азобензен или стилбен. У оквиру ове дисертације синтетисан је симетрични течнокристални димер 1,12-бис(4-(2-(4-нитрофенил)етенил) фенокси)додекан. Такође је проучаван утицај 4-нитростилбенске јединице на течнокристална својства димера.

Поред течнокристалног димера, синтетисана је серија течних кристала савијене геометрије код којих је азоцинамоил јединица уведена у оба бочна крила молекула. Дужина ланца је иста код свих једињења ($C_{12}H_{25}$), док су супституенти у централном и спољашњим прстеновима варијани. Испитивана је веза између молекулске структуре и течнокристалних својстава, као и утицај електрон-акцепторских група у централном прстену на формирање течнокристалних фаза. Добијени резултати су упоређени са резултатима за азобензил аналоге из литературе.

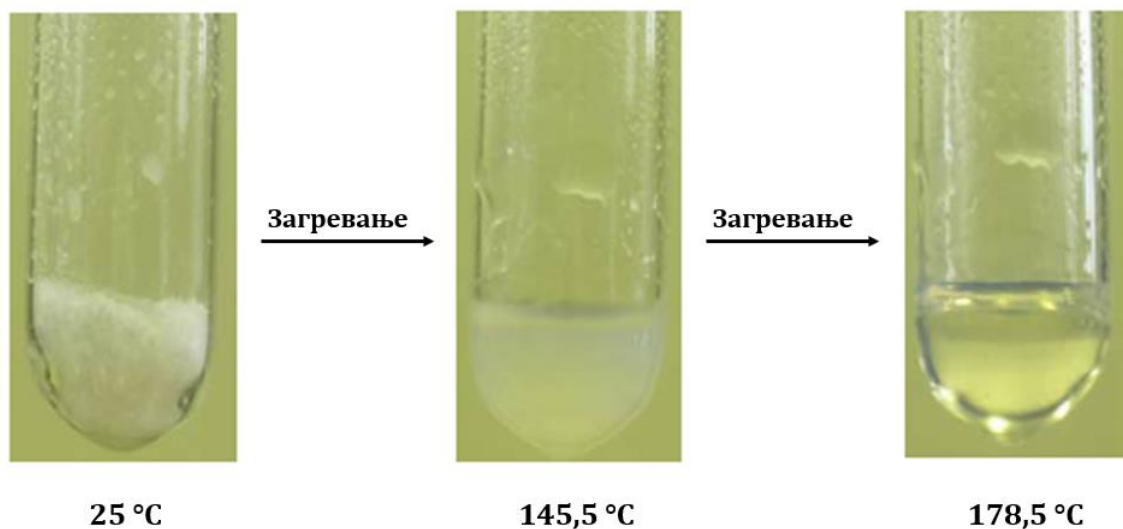
Самоорганизовање представља једну од најчешће примењиваних стратегија за изградњу комплексних супрамолекулских архитектура са оптимизованим својствима. Овај процес води ка образовању хијерархијски организованих структура које се успостављају преко интермолекулских интеракција [5, 6]. У овом контексту координација јона метала пружа одличне могућности за изградњу супрамолекулских архитектура [7, 8]. Широки спектар потенцијалних органских лиганда може се комбиновати са атомима метала, а различите координационе геометрије се могу генерисати око централног атома метала, иницирајући супрамолекулску организацију комплекса. Осим тога, атом метала није ограничен само на структурну улогу, већ утиче и на многа физичка својства, укључујући оптичка, електрична и магнетна својства [9]. Поред тога, координација метала проширује опсег могућих интрамолекулских интеракција, што обухвата и метал-метал и метал-лиганд интеракције, чиме се повећавају могућности за самоорганизовање, што доводи до образовања структура и функционалности које се не могу постићи у чистим органским системима [10–13]. Азопиридин (azpu) и азопиримидин (azpm) као лиганди координирају се за јоне метала и самоорганизују у специфичне структуре. Ови лиганди, када су функционализовани дугим алкил-ланцима, унапређују процес самоорганизовања. Предмет истраживања у оквиру ове дисертације су два $Zn(II)$ комплекса са azpu и azpm као лигандима који у структури имају додецил-ланце, при чему је пажња усмерена на то како се ови комплекси самоорганизују кроз различите типове интрамолекулских интеракција. Испитиван је утицај координације и алкил-ланаца на супрамолекулску организацију, као и улога

хидрофобних интеракција ($H\cdots H$) и поларних интеракција у кристалном паковању. Испитиван је утицај различитих анјона (нитратни и ацетатни) координираних у $Zn(II)$ -комплексима и да ли координација јона метала или структуре лиганда превалентно одређују самоорганизовање.

1. Теоријски део

1.1. Историјат развоја течних кристала

Ботаничар Фридрих Рајницер (нем. *Friedrich Reinitzer*) заслужан је за откриће течнокристалног стања материје [14]. Приликом извођења експеримента са супстанцом на бази холестерола, чији је циљ био одређивање структуре и моларне масе холестерола, приметио је да ова супстанца има две температуре топљења. На 145,5 °C чврсти кристал се отопи у мутну течност која остаје стабилна до 178,5 °C, након чега замућење изненада нестаје и формира се бистра течност (слика 1)[15].

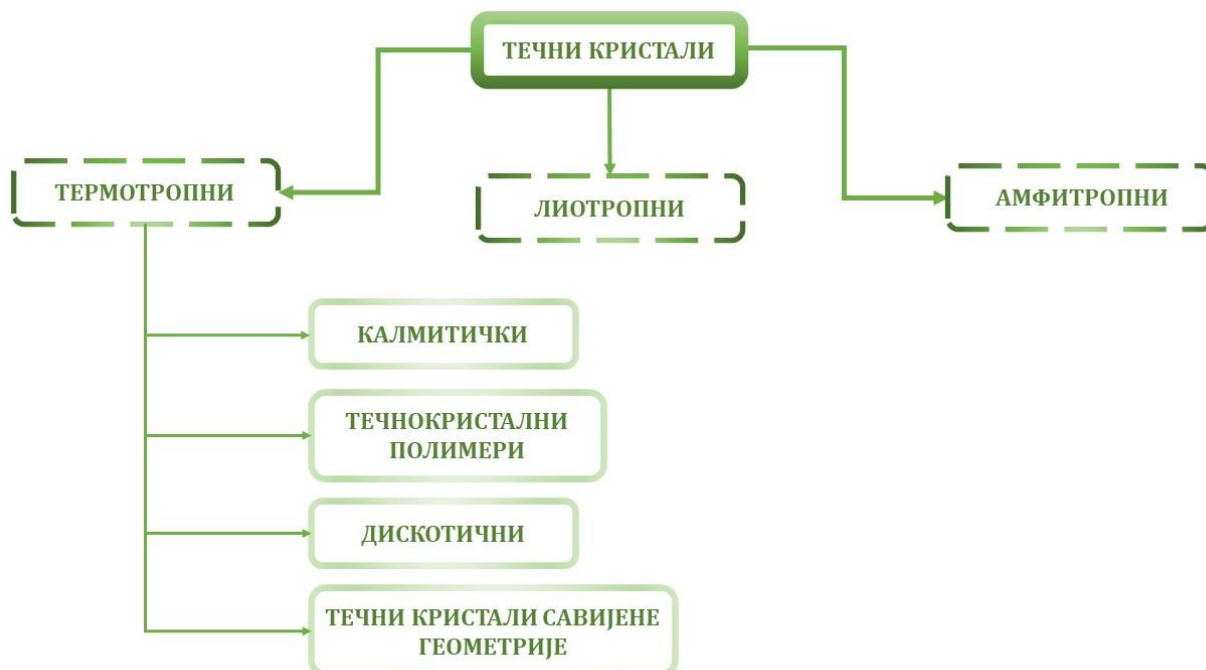


Слика 1. Физичке промене холестерил-бензоата при загревању [16].

Ото Леман (нем. *Otto Lehmann*) је спровео додатна испитивања на поларизационом микроскопу са контролом температуре, на основу којих је ову замућену течност назвао „течни кристал“ [17]. Године 1904. течне кристале је комерцијализовао Мерк (енгл. *Merck-AG*), док је Жорж Фридел (фр. *Georges Friedel*) први извршио класификацију течних кристала према врсти фаза које образују на нематичке, смектичке и холестеричне 1922. године [18], а Форлендер (нем. *Vorländer*) је открио да облик молекула одређује структуру и организацију течнокристалне фазе [19]. Холестерични течни кристали су 1960. године предложени као индикатори температуре, у дијагностици рака и неструктурном испитивању материјала. Данас се течни кристали широко примењују у технологији дисплеја, изради влакана високог модула и оптоелектронским уређајима [15].

1.2. Класификација течних кристала

Течнокристално стање представља термодинамички стабилно стање у коме се молекули самостално распоређују у организоване структуре са одређеном покретљивошћу и неуређеношћу. Класификација течних кристала приказана је на слици 2.



Слика 2. Класификација течних кристала.

Основна подела течних кристала врши се према начину на који се течнокристалне фазе формирају [20]:

- а) термотропни течни кристали који се формирају при промени температуре,
- б) лиотропни течни кристали који се добијају под утицајем одређених растварача;
- в) амфитропни течни кристали који настају загревањем у присуству одговарајућих растварача.

Течнокристалне фазе постоје у одређеном температурном опсегу или одређеном опсегу концентрације раствора, па се код оваквих материјала може разликовати:

- а) тачка топљења на којој термотропни течни кристал прелази из чврсте у течнокристалну фазу;
- б) температуре прелаза између различитих течнокристалних фаза;
- в) температура на којој долази до бистрења и течнокристална фаза прелази у изотропну течност.

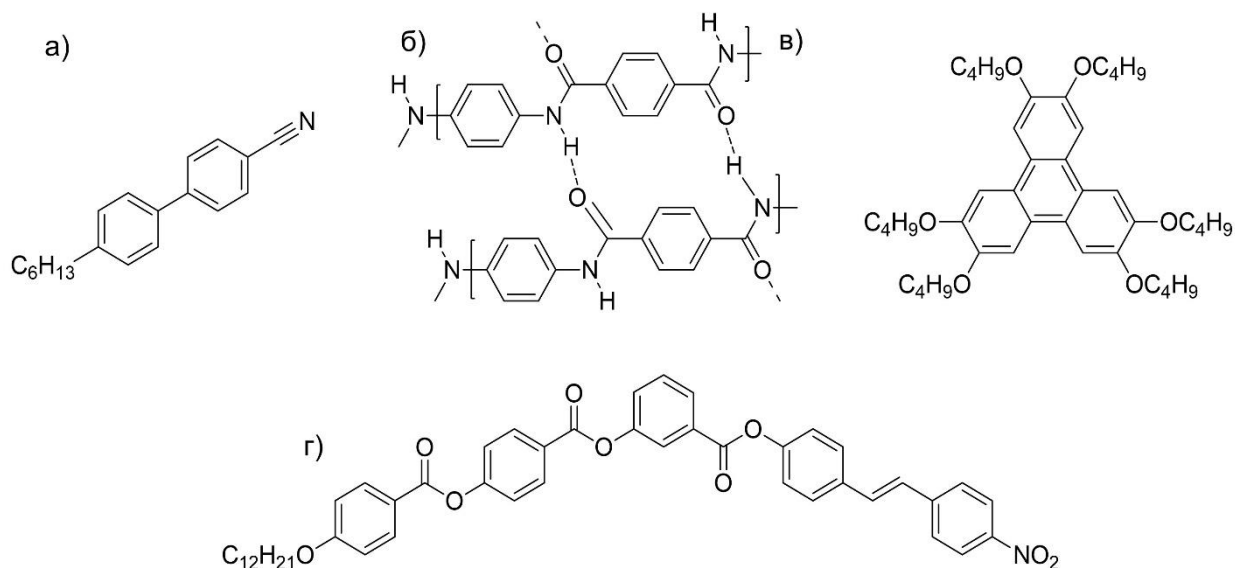
Термотропне течнокристалне фазе се деле на енантиотропне и монотропне. Енантиотропне течнокристалне фазе су термодинамички стабилне на различитим температурама и уочавају се и при грејању и хлађењу. Са друге стране, монотропне течнокристалне фазе су метастабилне природе и појављују се само при хлађењу.

Термотропни течни кристали се могу класификовати у четири главна типа:

- а) калмитички које формирају штапићасти молекули;
- б) дискотични које формирају молекули облика диска;
- в) поликатенарни течни кристали (течнокристални полимери) чији молекули садрже штапићасто централно језгро и неколико дугих алкил-ланаца;

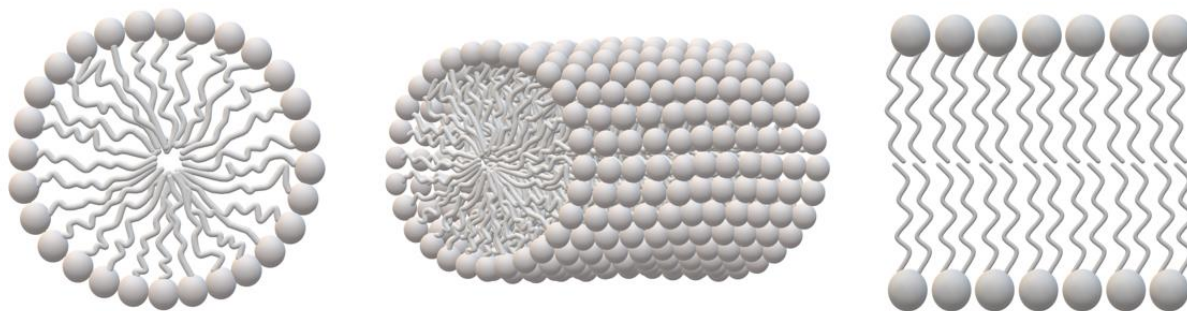
г) течни кристали савијене молекулске геометрије.

Примери различитих термотропних течних кристала приказани су на слици 3.



Слика 3. Примери термотропних течних кристала: а) калмитички; б) дискотични; в) полимерни течни кристали (илустровано на примеру Кевлара) и г) течни кристали савијене молекулске геометрије.

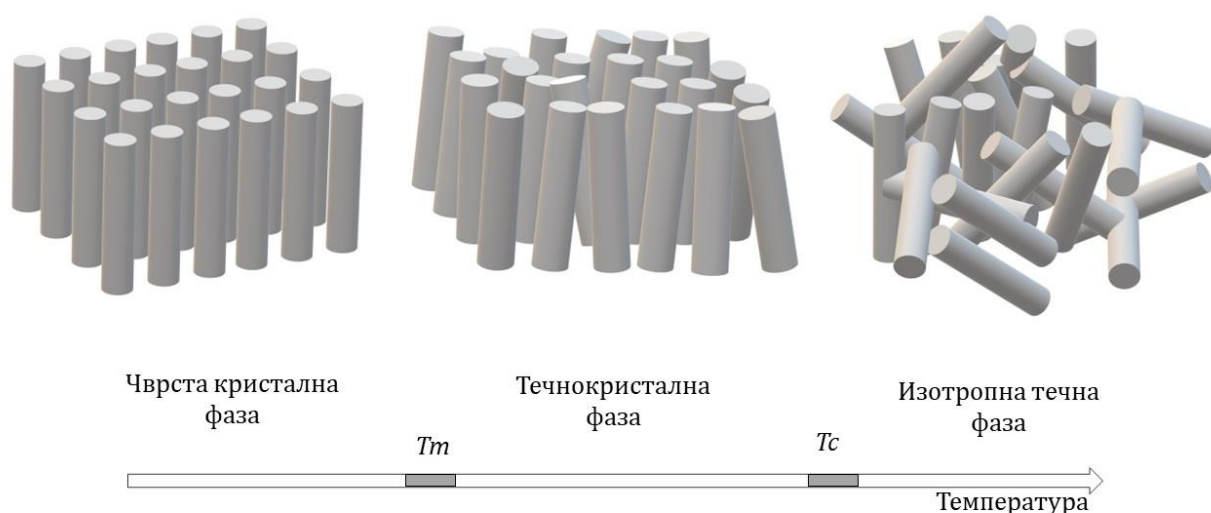
Лиотропни течни кристали, које обично формирају молекули површински активних материја у води, састоје се од поларне хидрофилне главе и једног или више хидрофобних алифатичних ланаца, који агрегацијом формирају мицеле у води. У зависности од температуре, концентрације и растварача, различите течнокристалне фазе се образују агрегацијом оваквих мицела. Различити примери мицела приказани су на слици 4 [20].



Слика 4. Примери лиотропних течних кристала [20].

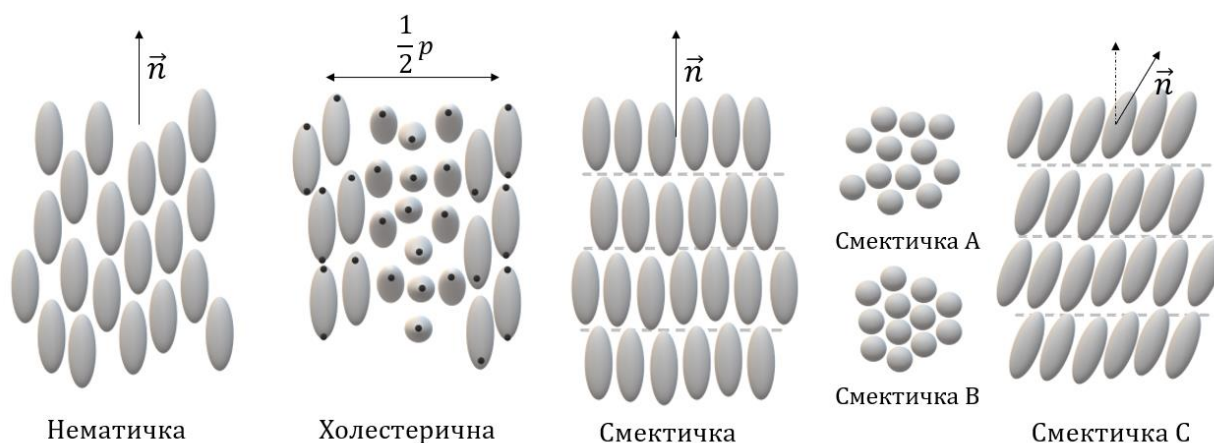
1.3. Течнокристалне фазе калмитичких течних кристала

Течни кристали су 1922. године класификовани као термотропни јер на различитим температурама долази до фазних прелаза, што су утврдили Ото Леман и Жорж Фридел. Чврст кристал се при порасту температуре топи, при чему настаје мутна анизотропна течност, а температура на којој се ово дешава назива се температура топљења (енгл. *Melting point*, T_m) која представља први фазни прелаз. Други фазни прелаз се одиграва са даљим порастом температуре, при чему долази до бистрења течности и њеног преласка у изотропну течност, а температура при којој се ово дешава је температура бистрења (температура изотропизације, енгл. *Clearing point*, T_c), што је приказано на слици 5 [21].



Слика 5. Утицај пораста температуре на фазне прелазе једињења [21].

Калмитички течни кристали представљају молекуле штапићастог облика који углавном образују нематичке, смектичке и хирално нематичке (холестеричне) течнокристалне фазе. Ове фазе карактерише оријентационо уређење и различити нивои позиционе уређености. Код нематичке фазе, молекули су међусобно паралелно оријентисани, али међу њима не постоји позициона уређеност, док се код смектичке фазе молекули распоређују у слојеве. Због својих јединствених структурних својстава и фазног понашања, калмитички течни кристали имају примену у технологијама дисплеја, влакнима високог модула и оптоелектронским уређајима [22, 23]. На слици 6 приказана су молекулска уређења својствена течнокристалним фазама које образују калмитички течни кристали.



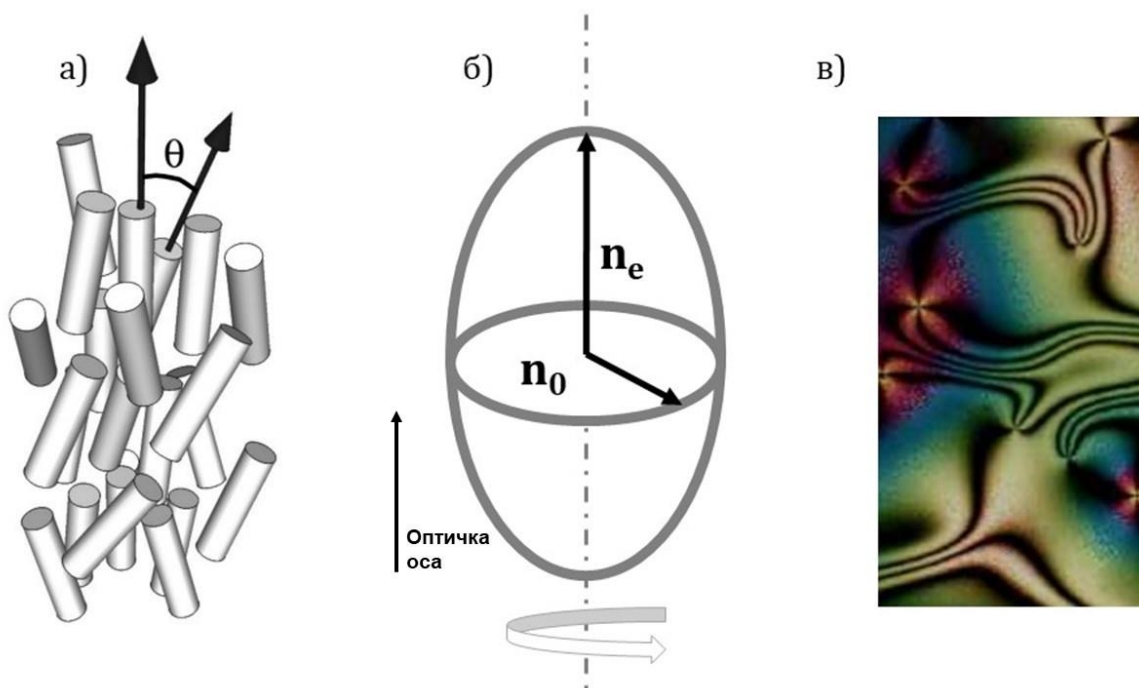
Слика 6. Типови молекулских уређења код калмитичких течних кристала [24].

1.3.1. Нематичка течнокристална фаза

Нематичку фазу (N), као најједноставнију течнокристалну фазу, карактерише оријентационо уређење молекула чије су главне молекулске осе усмерене дуж жељеног правца. Овај правац се назива водећи и означава се јединичним вектором $\vec{n}(r)$ који дефинише његову оријентацију, при чему је $\vec{n} = -\vec{n}$, јер правац може бити дефинисан у било ком од два супротна смера. Молекули могу ротирати око својих дугих оса, па због тога овај знак нема физичког значаја, а нематички течни кристал се понаша као једноосни материјал са центром симетрије. Водећи правац и молекулско уређење нематичке мезофазе приказани су на слици 6, као и анизотропни облик молекула који је приказан елипсама [24]. Један пример таквог уређења је ситуација када оловке у кутији теже да се хоризонтално поравнају када се кутија протресе [24, 25].

На слици 7а приказано је молекулско уређење нематичких течних кристала, при чему вертикална стрелица означава правац у ком су молекули усмерени, док стрелица која заклапа угао θ у односу на овај правац представља дугу осу појединачног молекула. Другим речима, угао θ омогућава разумевање оријентације молекула у односу на водећи правац у нематичкој фази. Издужени нематички молекул је оптички анизотропан, а карактерише га једноосни оптички индекс. Разлика између индекса преламања ($n_e - n_o$) у нематичким течним кристалима представља двојно преламање. Ова разлика зависи од оријентације молекула и примене напона.

На слици 7в приказан је пример карактеристичне текстуре нематичке течнокристалне фазе са површинским тачкастим дефектима, добијене оптичким микроскопом. Оваква текстура позната је као Шлиренова (нем. *Schlieren*) структура. Наиме, уколико дође до промене правца дугих оса молекула појављују се линије које се секу у одређеним тачкама [26]. Ове линије подсећају на нити, па је назив нематик изведен од грчке речи за конач.



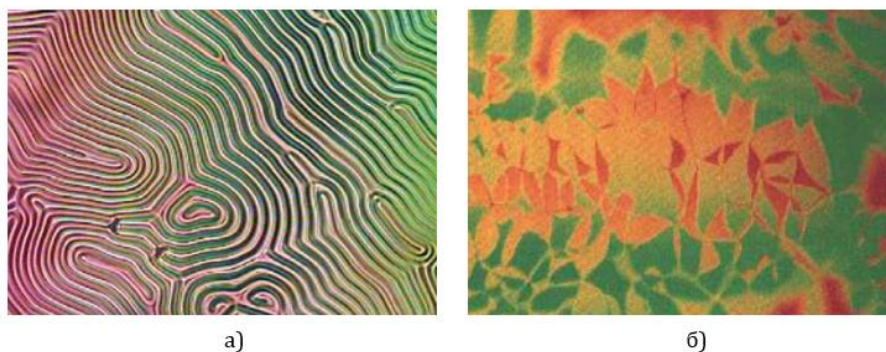
Слика 7. Нематичка фаза. а) Молекулско уређење [25]; б) индекси преламања; в) пример нематичке течнокристалне фазе добијене оптичким микроскопом [24].

1.3.2. Холестерична течнокристална фаза

Само име холестеричне течнокристалне фазе је историјског порекла, јер представља прву течнокристалну фазу коју је Рајницер уочио код деривата холестерола. Холестерична или хирално нематичка течнокристална фаза (N^*) веома је слична нематичкој фази. Има оријентационо уређење дугог домета, што значи да су молекули углавном усмерени у истом правцу, али њихови центри маса немају позиционо уређење дугог домета. Оно што холестеричну течнокристалну фазу разликује од нематичке је правац оријентације који се у холестеричној фази континуално мења кроз материјал, што би се могло објаснити као нематичка фаза у којој се молекули усмеравају дуж у-осе увијене око x -осе [27]. У било којој равни која је нормална на осу увијања, дуге осе молекула теже да се оријентишу у једном жељеном правцу, али тај правац ротира у низу паралелних равни. Растојање за које овај правац изврши ротацију од 360° назива се корак завојнице холестеричне фазе, p .

Код молекула који формирају холестеричну течнокристалну фазу спирално увијање се може одвијати улево или удесно. Мешање леворотаторног и десноротаторног енантиомера истог молекула у различитим односима доводи до повећања корака завојнице у односу на вредност корака завојнице за појединачне енантиомере. Рацемској смеси је својствена бесконачна вредност корака завојнице, па се она понаша као нематички кристал [25].

Корак завојнице обичних холестерика је реда величине неколико стотина нанометара, што се може упоредити са таласним дужинама видљиве светлости. Услед Брагове (енгл. *Bragg*) рефлексије, периодично спирално уређење даје карактеристична обојења и велику моћ ротирања холестеричним течним кристалима. Корак завојнице је осетљив на различите факторе као што су: температура, хемијски састав и примењено магнетно или електрично поље [28]. За разлику од нематичких течних кристала, холестерици су увек оптички активни и њихова структура се може значајно променити додатком одређених допаната. На слици 8 су дати примери текстура својствених холестеричним течнокристалним фазама.



Слика 8. Примери текстура холестеричне течнокристалне фазе [24].

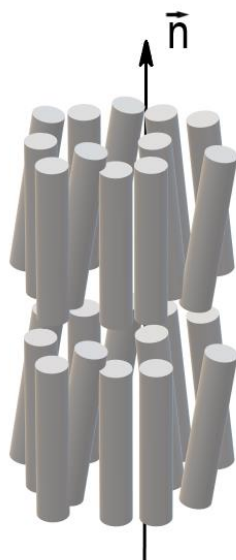
1.3.3. Сметичка течнокристална фаза

Назив сметичке течнокристалне фазе потиче од грчке речи „smecticus“ што означава да ови течни кристали имају својства слична сапуну [29]. Код сметичке фазе постоји и оријентационо и позиционо уређење, а молекули се оријентишу као у нематичкој течнокристалној фази, тако да су њихове главне молекулске осе приближно међусобно паралелне, али образују слојеве.

Сметичке течнокристалне фазе су подељене у различите групе на основу хронолошког редоследа њиховог открића заснованог на молекулском уређењу унутар слојева и степена корелације између слојева. Сметичке течнокристалне фазе означавају се словима А, В, С, D и Е. Сметичке течнокристалне фазе се даље деле на две групе у зависности да ли су слојеви постављени ортогонално у односу на правац оријентације (сметичка А фаза - SmA, сметичка В фаза - SmB и сметичка Е фаза - SmE) или су нагнуте (сметичка С фаза – SmC). Иако постоји велики број сметичких течнокристалних фаза, SmA и SmC се најчешће појављују, па су највише проучаване [17, 18].

Код сметичке А фазе молекули су распоређени у слојеве и померања молекула између слојева су минимална (слика 9). Молекули у овој течнокристалној фази су распоређени нормално на слојеве, без дугодометног кристалног уређења унутар њих.

Познате су и подфазе сметичке А фазе: SmA₂ (двослојна фаза), SmA_d (делимично двослојна фаза) и SmȦ (модулисана фаза). Сметичка А фаза може имати и биаксијалну симетрију, па се као таква онда назива биаксијална сметичка А фаза (SmA_b). Код ове фазе молекули су распоређени унутар нормалног слоја, али имају додатни правац оријентације у равни слоја.



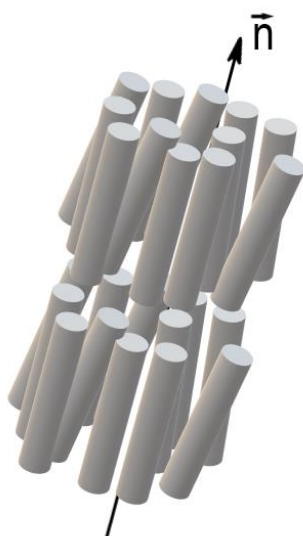
Слика 9. Сметичка А течнокристална фаза [25].

Сметичка фаза С се разликује од сметичке фазе А по томе што је правац оријентације у сваком слоју нагнут под одређеним углом који је различит од 90° и овај угао је у свим слојевима исти (слика 10). Поред тога, сметичка фаза А је генерално оптички једноосна, док је сметичка фаза С оптички биаксијална. Показано је да се угао нагиба у овој фази повећава са снижавањем температуре.

Такође постоји и хирална сметичка фаза С (SmC^*), коју образују оптички активни молекули. Спирала настаје као резултат постепене промене смера нагиба молекула (n) из слоја у слој, око осе нормалне на раван слоја [26].

Унутар слојева сметичке фазе В постоји хексагонално кристално уређење, што је приказано на слици 6. Код ове фазе слојеви могу клизити један преко другог, али не могу ротирати један око другог. Сметичка фаза В обично показује мозаичку текстуру када се посматра под микроскопом.

Нематичка течнокристална фаза настаје често на вишим температурама у односу на сметичку. Како температура опада, сметичке фазе настају следећим редоследом $A \rightarrow C \rightarrow B$ [9].



Слика 10. Сметичка течнокристална фаза С [25].

1.4. Течнокристалне фазе дискотичних течних кристала

Године 1977. група истраживача из Индије синтетисала је молекуле у облику диска који образују специфичне течнокристалне фазе. За разлику од калмитичких течних кристала, дискотични течни кристали састоје се од равних молекула облика диска који се оријентишу тако да оса, која је нормална на раван молекула тежи да се оријентише дуж одређеног правца. Нематичка дискотична фаза (N_D) представља најједноставнију дискотичну течнокристалну фазу. У овој фази постоји оријентационо, али не и позиционо уређење. Молекули су насумично распоређени, али оса нормална на раван сваког молекула тежи да се оријентише дуж одређеног правца што је приказано на слици 11. Друга позната фаза коју образују дискотични течни кристали је колумнарна или смектичко дискотична фаза код које постоји и оријентациона и позициона уређеност јер молекули осим што се оријентишу, теже да образују колоне. Ове колоне су организоване у хексагоналну решетку, а молекули унутар колона су насумично распоређени, па је позиционо уређење у овој кристалној фази дводимензионално [32].



Слика 11. Дискотични течни кристали. Нематичка и колумнарна дискотична течнокристална фаза [20].

1.5. Металомезогени

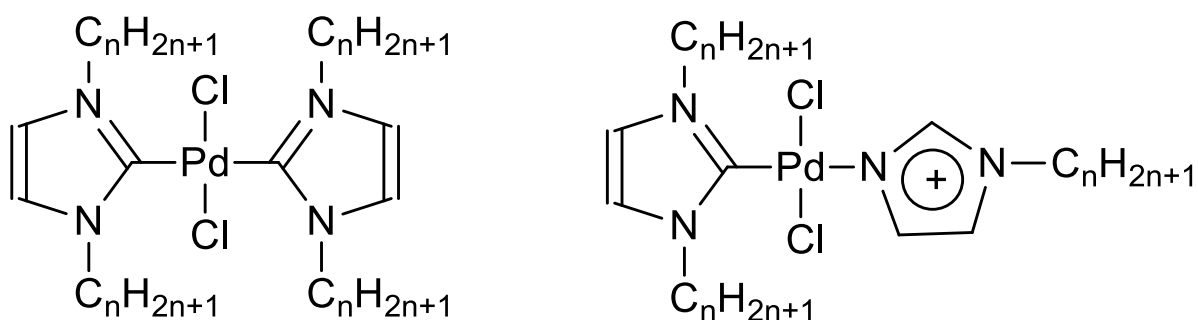
Металомезогени представљају класу течних кристала који у својој структури садрже јоне метала. Код ових једињења органски лиганди се координирају за металне центре, а њихово течнокристално стање зависи од облика, величине и електронске структуре како органске компоненте тако и избора метала. Једињења која у својој структури садрже јоне метала и која испољавају мезоморфизам, могу бити органометални или класични неоргански комплекси [33]. Увођењем металног центра у структуру течнокристалних материјала омогућавају се различите модификације одређених физичких својстава [34].

Форлендер је 1910. године синтетисао први термотропни течни кристал, који у својој структури садржи метал [35]. Открио је да карбоксилати алкалних метала $R(CH_2)_nC(O)ONa$ образују уобичајене ламеларне фазе које су карактеристичне за сапуне. Године 1923. овај научник је открио да диарил-жива Шифове базе $(RC_6H_4CH=NC_6H_4)_2Hg$ образује смектичке фазе [19]. Касније су Скулиос (енгл. *Skoulios*) и сарадници [36] окарактерисали преостале алкалне и земноалкалне соли карбоксилних киселина са организованим мезофазама. Термин металомезоген предложили су Жиру-Годкен (фр. *Giroud-Godquin*) и Маитлис (енгл. *Maitlis*) и односи се на течнокристалне материјале које садрже јоне метала у својој структури [37]. Они комбинују разноврсност координационе хемије са изузетним својствима течних кристала да граде комплексе метала организоване у течне фазе. Уграђивање јона метала у течнокристалне фазе појачава корисна својства као што су поларизабилност и двојно преламање светлости, модификује друга физичка својства као што су обојеност, електрична проводљивост,

луминисценција и магнетизам, што води ка новим материјалима са новим могућностима примене.

Пошто образовање течнокристалних фаза зависи од међумолекулских сила и садржаја координационе сфере метала које заузимају лиганди, својства металомезогена зависе од врсте лиганда и њиховог распореда. Тако на пример, дуги монодентатни лиганди или бидентатни лиганди са малим хелатним углом (угао који се формира између централног јона метала и две координативне везе са бидентатним лигандом) тежиће да образују нематичке и смектичке фазе својствене штапићастим молекулима [33].

Друга врста металомезогена су јонски течни кристали, који представљају јонска једињења са течнокристалним својствима и ниским тачкама топљења (испод 100 °C). Брус (енгл. *Bruce*) [38] и Шедон (енгл. *Seddon*) [39] су дизајнирали течне кристале на бази соли имидазола које у својој структури садрже метал, па се могу класификовати као органометални течни кристали због веза које успостављају атоми метала и угљеника. На слици 12 су дати примери ових једињења.

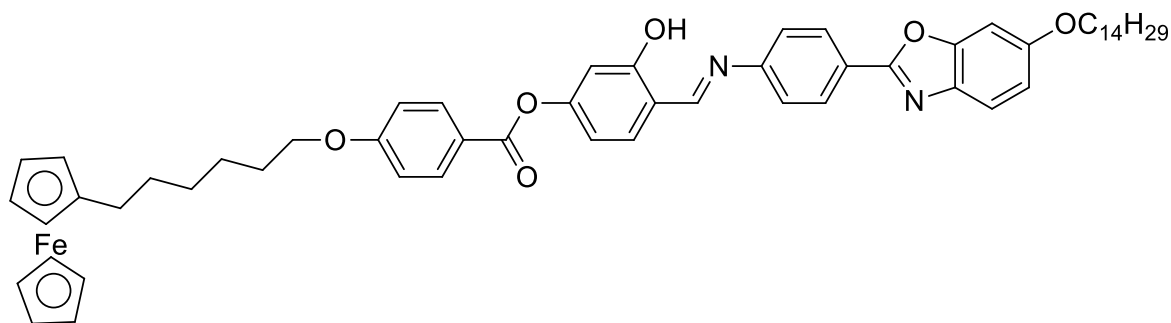


Слика 12. Примери металомезогена на бази соли имидазола [33].

Термичка стабилност ових једињења зависи од дужине ланца (што је ланац дужи, једињење је стабилније). Брус и сарадници показали су да се камитички материјали могу понашати као дискотични мезогени једноставном променом дужине ланца [33].

1.5.1. Структурни дизајн калмитичких металомезогена

Калмитички металомезогени су штапићастог облика и састоје се од крутих централних језгара који укључују атоме метала и везујуће групе у прстенастим структурама попут фенилних прстенова или хетероцикала. Дуж осе молекула протежу се флексибилни *n*-алкил- или *n*-алкокси-репови. Ова комбинација чврстог поларизабилног језгра и флексибилних крајева повећава молекулску анизотропију, што подстиче течнокристална својства [34]. На слици 13 дат је пример структуре калмитичког металомезогена [33].



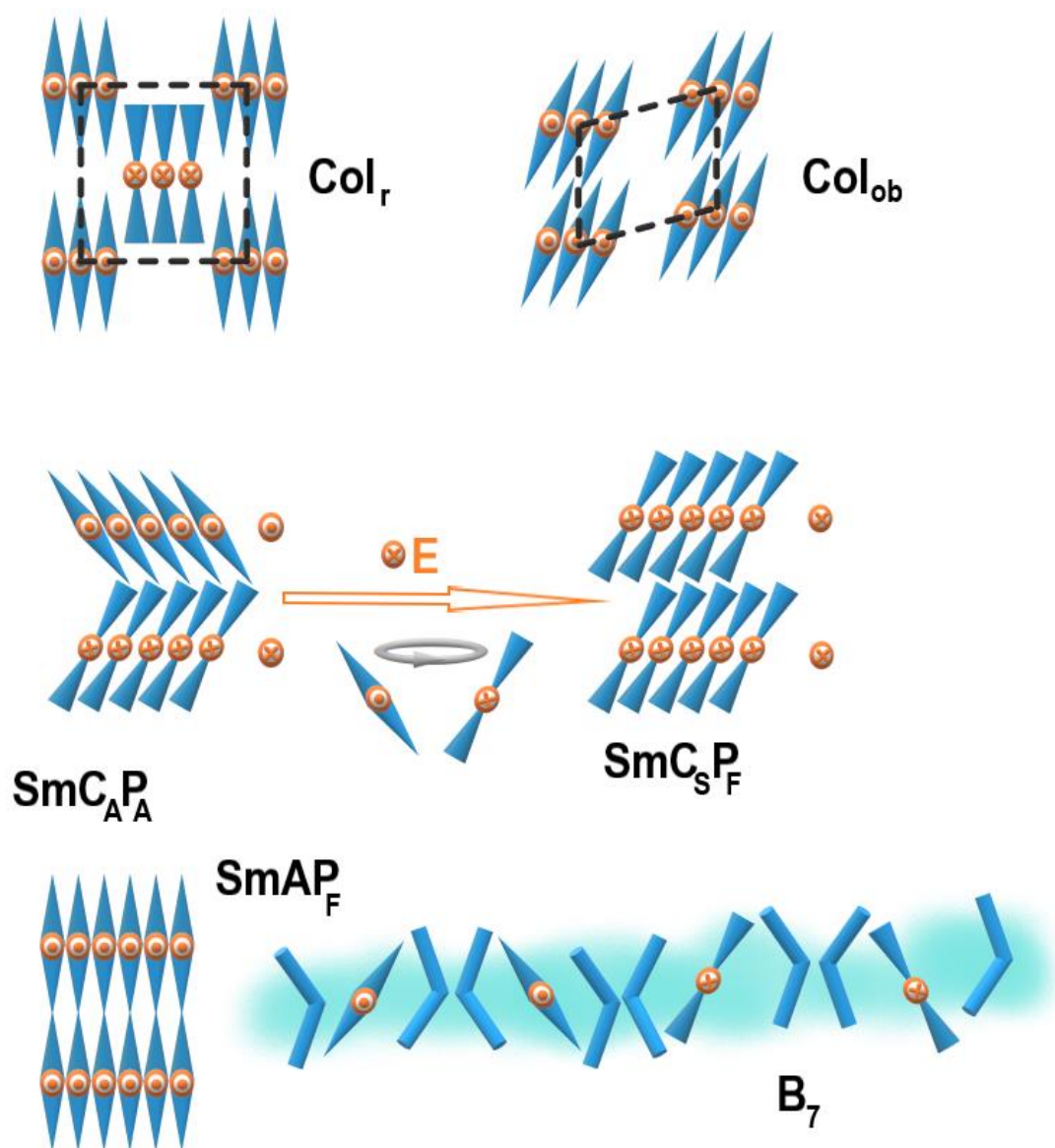
Слика 13. Пример структуре калмитичког металомезогена.

Важно је одржати равнотежу између слабих дипол-дипол интеракција и дисперзионих сила које повезују термотропне течне кристале. Ако су те силе превише слабе или превише јаке, губе се течнокристална својства. Због тога су молекулске карактеристике које омогућавају оптимална термотропна својства од кључног значаја [33].

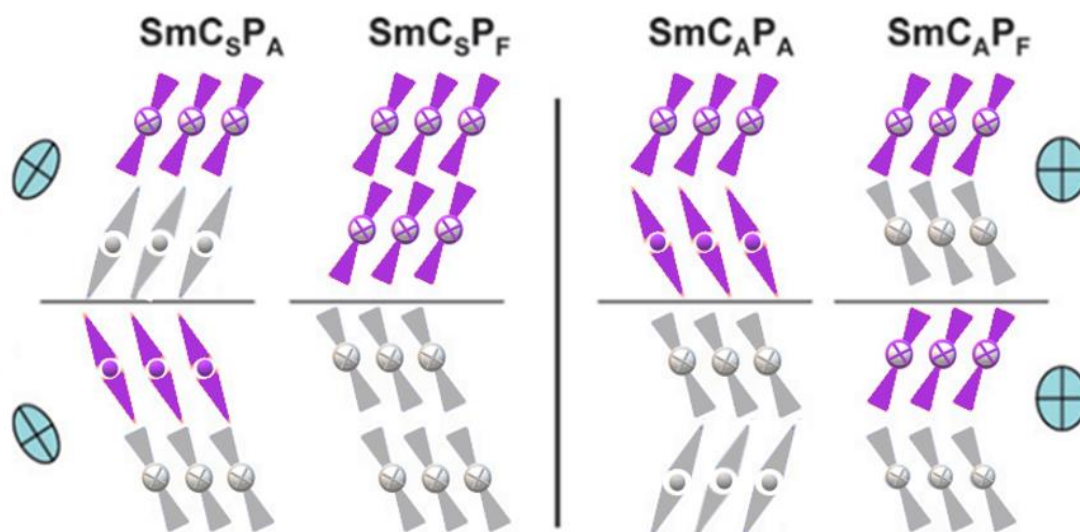
1.6. Течни кристали савијене молекулске геометрије

До данас је идентификовано осам различитих фаза течних кристала савијене молекулске геометрије и означене су као B1–B8 фазе на основу редоследа њиховог открића. Ознака „B“ потиче од речи *bent* или *banana*, што означава да су ови молекули савијеног облика или облика банане. Неконвенционална својства течних кристала савијене геометрије потичу од њиховог молекулског облика. Молекули се компактно пакују, што ограничава њихову слободу ротације и даље доводи до организовања у нове типове течнокристалних фаза. Предложени структурни начини за различите течнокристалне фазе карактеришу се слагањем у колоне или ламеларним уређењем. Фази може бити својствен и такав распоред у коме су молекули нагнуте, као и да густо паковање води до поларног уређења унутар слојева или колумни. Неке од ових фаза, штавише, показују супрамолекулску хиралност која се може мењати спољашњим стимулансима. Међу поменутим фазама, најчешће се среће она која настаје слагањем слојева молекула чије су осе нагнуте у односу на правац слагања, при чему унутар слојева не постоји посебно уређење. Иницијално се ова фаза означавала B2, али је касније добила ознаку SmCP фаза, због њеног ламеларног (смектичког C) и поларног (P) склопа [40].

На слици 14 су приказани основни структурни модели предложени за неке од фаза које образују течни кристали савијене геометрије. Дат је шематски приказ поларног процеса превођења течнокристалне фазе SmC_{AP} под дејством спољашњег електричног поља. Услед примене електричног поља, антифероелектрична организација се преводи у фероелектричну. SmCP течнокристалне фазе могу образовати четири различита типа супрамолекулског уређења, што је приказано на слици 15 [41].

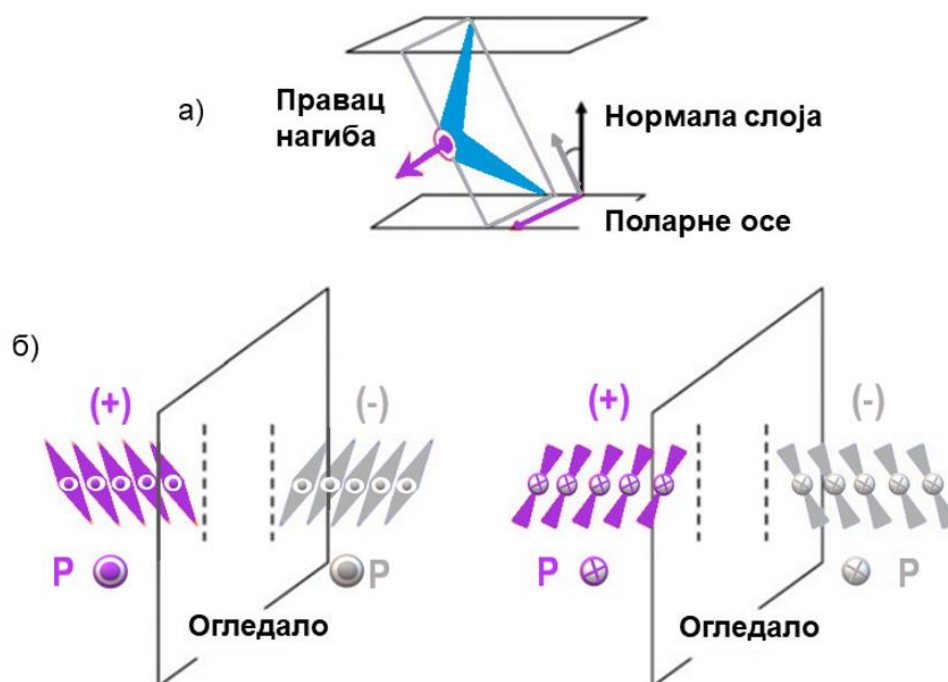


Слика 14. Основни структурни модели појединих фаза које образују течни кристали савијене геометрије [41].



Слика 15. Шематски приказ молекулског уређења која могу образовати SmCP течнокристалне фазе [41].

Карактеристична одлика течних кристала савијене геометрије је способност да се постигне спонтана макроскопска хиралност употребом ахиралних молекула. Код ових система, нагиб и поларно уређење ахиралних молекула доводе до образовања хиралне слојевите структуре (слика 16). Нормала слоја, правац нагиба и поларна оса дефинишу хирални систем који може бити десно оријентисан (+) или лево оријентисан (-).



Слика 16. а) Порекло хиралности слоја унутар смектичких фаза молекула савијене геометрије; б) десно оријентисан (+) и лево оријентисан (-) систем [41].

Течни кристали савијене геометрије могу се класификовати у три типа [40]:

1) молекули који садрже ригидно, савијено језгро кога сачињавају ароматични прстенови (слика 17а),

2) течнокристални димери који се састоје од две круте јединице повезане флексибилним алкил-ланцем са непарним бројем атома угљеника (слика 17б и в) [42],

3) молекули облика хокејашког штапа, где се алкил-ланац налази у *meta*-положају фенил-групе на једном крају крутог језгра (тип 1 молекула хокејашке палице, слика 17г) [39-41] и тип 2, где је ароматичан прстен повезан у *meta*-положају фенил-групе на једном крају крутог језгра (слика 17д).

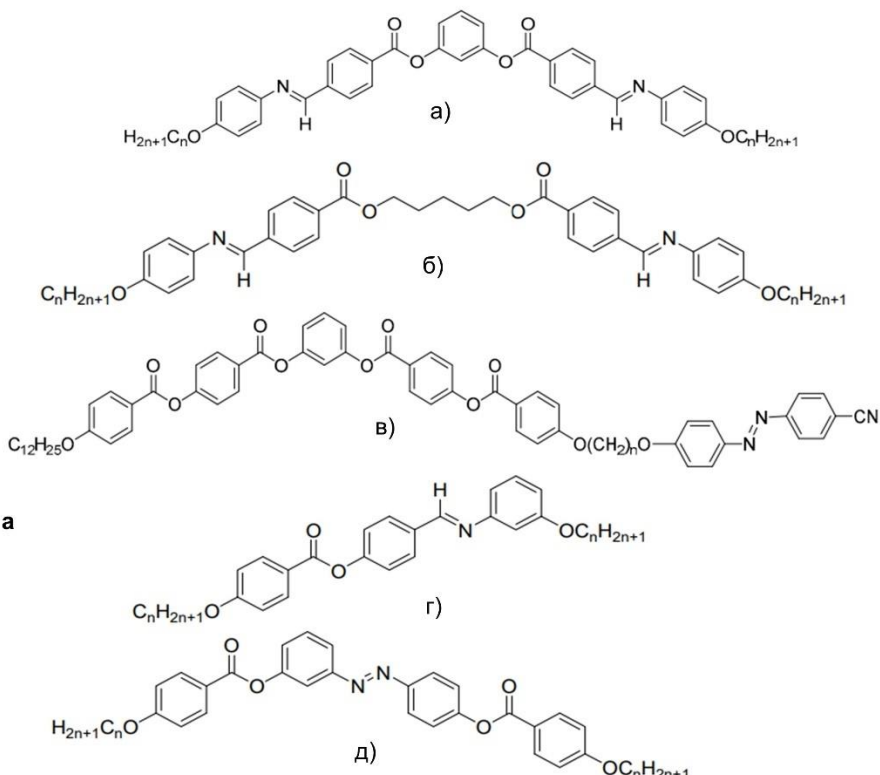
Молекул савијене геометрије



Течнокристални димер

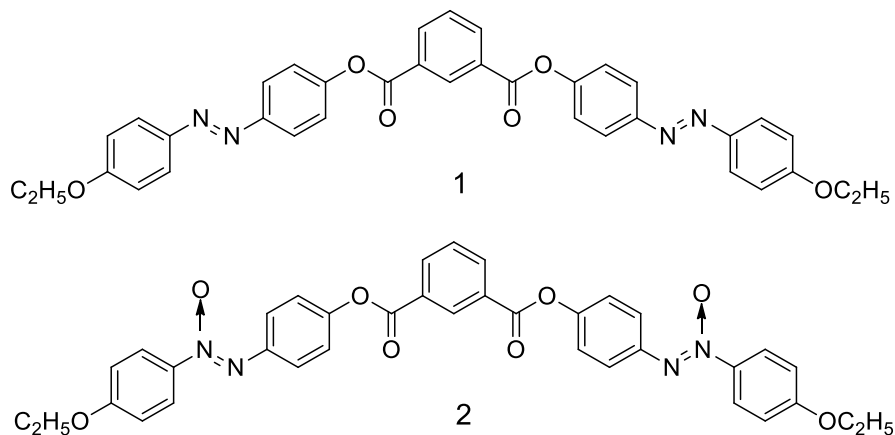


Молекул облика хокејашког штапа



Слика 17. Шематски приказ три типа течних кристала савијене геометрије и примери њихове хемијске структуре [42-44].

Немачки научник Форлендер је синтетисао први течни кристал савијене геометрије који садржи азо-групу (једињење **1**, слика 18) још 1929. године [49]. Прасад (енгл. *Prasad*) и сарадници су отпочели бројна истраживања течних кристала савијене геометрије на бази азобензена [46-48]. Године 1932. Форлендер и сарадници су синтетисали још један течни кристал савијеног језгра који садржи резорцинол као централни ароматични прстен у језгру и азокси-групе у бочним крилима (једињење **2**, слика 18) [53]. Овај течни кристал образује недефинисану смектичку фазу, за коју су каснија истраживања утврдила да је реч о фази B6.

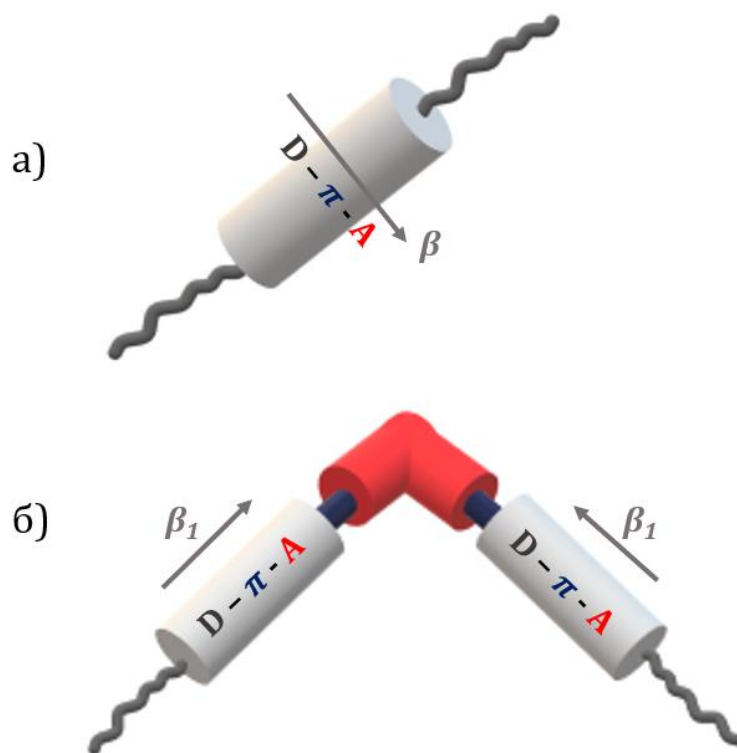


Слика 18. Хемијске структуре првосинтетисаних молекула савијене геометрије **1** и **2** које је синтетисао Форлендер [54].

Већина истраживача који се баве течним кристалима савијене геометрије фокусирани су на једињења мале моларне масе. Иако је постигнут одређени напредак према смањењу температура фазних прелаза за овај тип једињења, формулација течних кристала савијене геометрије који задовољавају комерцијални температурни опсег (од -40 до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) представљају и даље велики изазов.

Убрзо након што су откривени, течни кристали савијене геометрије су препознати као материјали за примену у нелинеарној оптици (енгл. *Nonlinear Optical applications*, NLO [51-53]).

Специфична геометрија молекула омогућава значајан електронски одговор дуж поларне осе што резултира релативно високом молекулском хиперполаризабилношћу, β , што је приказано на слици 19. На слици је дато шематско поређење молекулских структура а) штапићастог течнокристалног молекула и б) молекула течног кристала савијене геометрије. У оба случаја, β -јединице се састоје од електрон-донорских (D) и електрон-акцепторских група (A) повезаних системом коњугованих веза. Код једињења штапићастог облика, ова јединица мора бити уведена дуж поларне осе, односно мора бити нормална на дугу осу молекула. Пошто β расте са квадратом удаљености између донорских и акцепторских фрагмената, потребне су дуге трансверзалне групе како би се постигла добра NLO ефикасност. Овакви захтеви су, на жалост, у супротности са критеријумима да се постигну течнокристална својства, што поставља ограничење овакавом приступу. Насупрот томе, молекули течних кристала савијене геометрије могу да инкорпорирају велике β функционалне низове, укључујући гломазне донорске и акцепторске групе са два или више ароматичних прстенова који их повезују, а да се, при томе, течнокристална својства задрже [41].

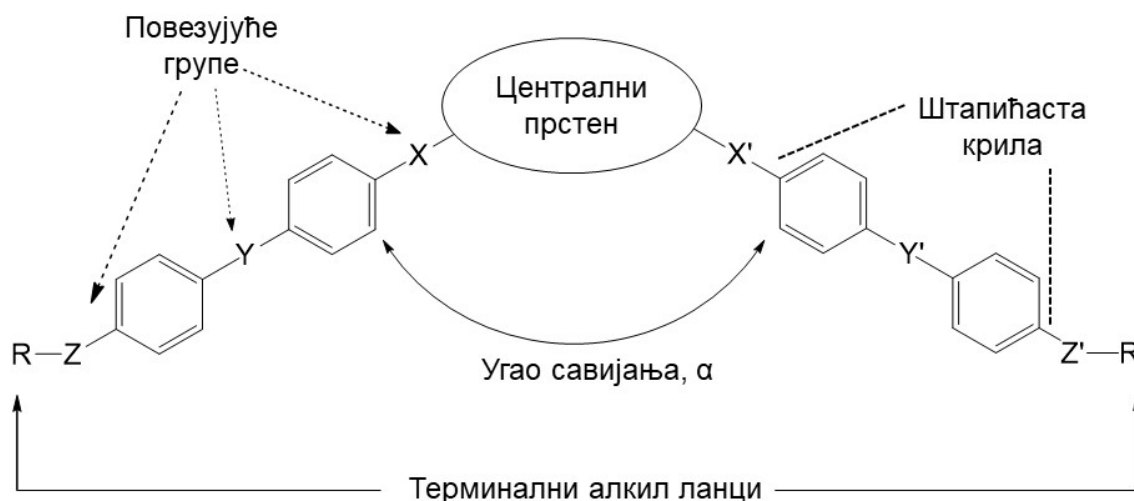


Слика 19. Шематски приказ молекулских структура штапићастог течног кристала (а) и молекула савијене геометрије (б) који садрже β -јединице састављени од електрон-донорских и електрон-акцепторских група повезаних коњугованим електронским системом (D- π -A) [41].

1.6.1. Молекулска структура течних кристала савијене молекулске геометрије

На постојање хиралности и поларног уређења у течнокристалним фазама течних кристала савијене геометрије снажно утичу молекулска структура и интермолекулске интеракције [46]. Течни кристали савијене геометрије се састоје од три основна дела: централног ароматичног прстена, повезујућих група и штапићастих крила. Општа молекулска структура течних кристала савијене геометрије приказана је на слици 20.

Приликом дизајнирања течних кристала савијене геометрије, избор централног ароматичног прстена је веома значајан. Угао савијања (α), односно угао који заклапају штапићаста крила повезана са централним ароматичним прстеном, као и целокупна дужина молекула, такође, су веома важни параметри који одређују формирање поларно уређених течнокристалних фаза. Овај угао савијања треба да буде у опсегу између 105° и 140° [46, 55]. Промена његове вредности може се извршити увођењем петочланих хетероциклических јединица [56, 57], уместо шесточланих прстенова или увођењем супституената у централни прстен у близини повезујућих група X и X' [46, 58, 59]. Естарска група се најчешће користи као повезујућа група (X, X') и обично повезује централни прстен са штапићастим крилима у циљу постизања хемијске стабилности [2, 60]. И друге групе као што су азометинска ($C=N$) и двострука веза ($C=C$) се могу користити за повезивање централног прстена са крилима [57]. Повезујуће групе (Y, Y') које се могу уметнути унутар самих штапићастих крила могу бити азометинска ($C=N$), азо ($N=N$), двострука ($C=C$) или трострука веза ($C\equiv C$) [46]. Функција повезујућих група (Y, Y') је да очувају одређен степен флексибилности како би се омогућило образовање течнокристалних фаза и спречила кристализација. Течнокристална својства течних кристала савијене геометрије могу се такође подешавати увођењем бочних супституената у штапићаста крила, варирањем типа и дужине терминалних ланаца као и бројем ароматичних јединица у молекулској структури [2, 46].

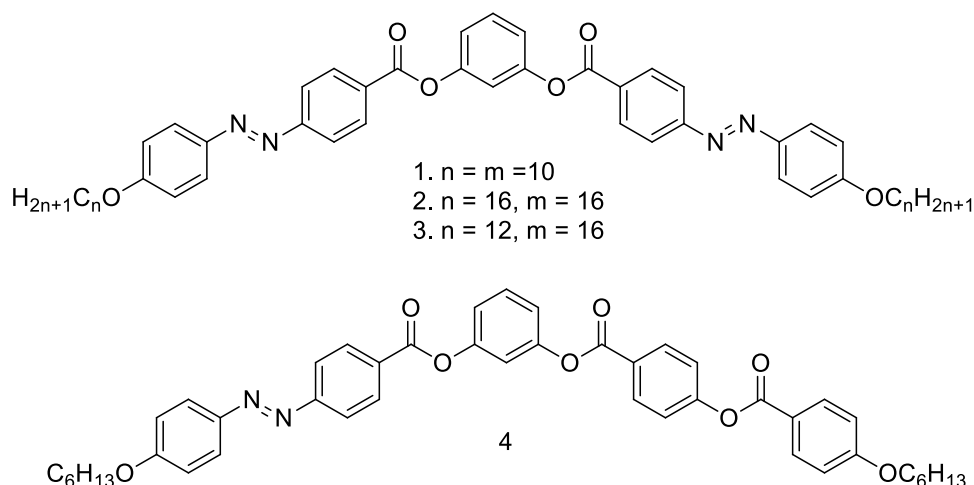


Слика 20. Општа молекулска структура течних кристала савијене молекулске геометрије.

1.6.2. Резорцинол као централни прстен код течних кристала савијене молекулске геометрије

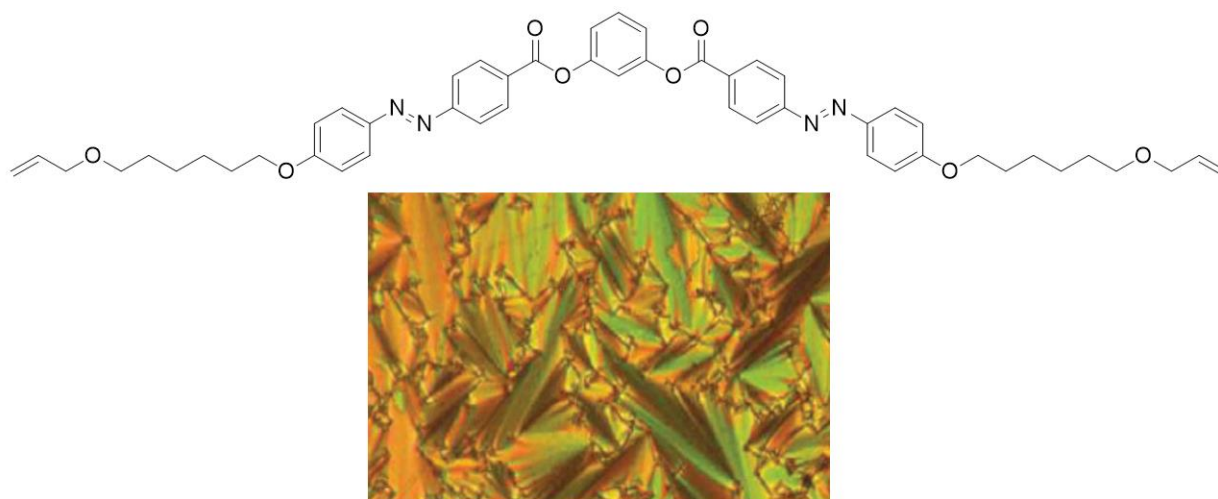
Резорцинол (1,3-дихидроксibenzen) и супституисани резорциноли најчешће се користе као централни прстен приликом дизајнирања течних кристала савијене геометрије. Уколико је 1,3-дисупституисани бензен централни прстен, угао савијања износи 120° . Ова вредност се може променити увођењем латералног супституента у централни прстен, близу повезујуће групе која индукује различите типове течнокристалних фаза.

Група истраживача на челу са Прасадом је 2001. године синтетисала молекул савијене геометрије који у својој структури садржи резорцинол као централни прстен и азобензен у бочним крилима молекула ($n = m = 10$) (једињење **1**, слика 21) [51]. Овај молекул не показује течнокристална својства. Иста група истраживача, је касније проучавала једињења која представљају хомологе овог једињења (слика 21), при чему се дужина алкил-ланца кретала од 12 атома угљеника и навише. Ови хомолози образују монотропну В1 фазу, која је присутна у веома уском опсегу температуре (око 2 К) за хомологе код којих дужину алкил-ланаца чине 14 и 16 атома угљеника, док за хомологе чију дужину ланца чини 18 атома угљеника, ова фаза прелази у енантиотропну течнокристалну фазу. Слична једињења са несиметричним алкил-ланцима, такође образују В1 фазу (једињење **3**, слика 21). Са друге стране, асиметричан молекул који има естарску везу уместо азо (једињење **4**, слика 21) не показује течнокристална својства, што се приписује кратким алкил-ланцима.



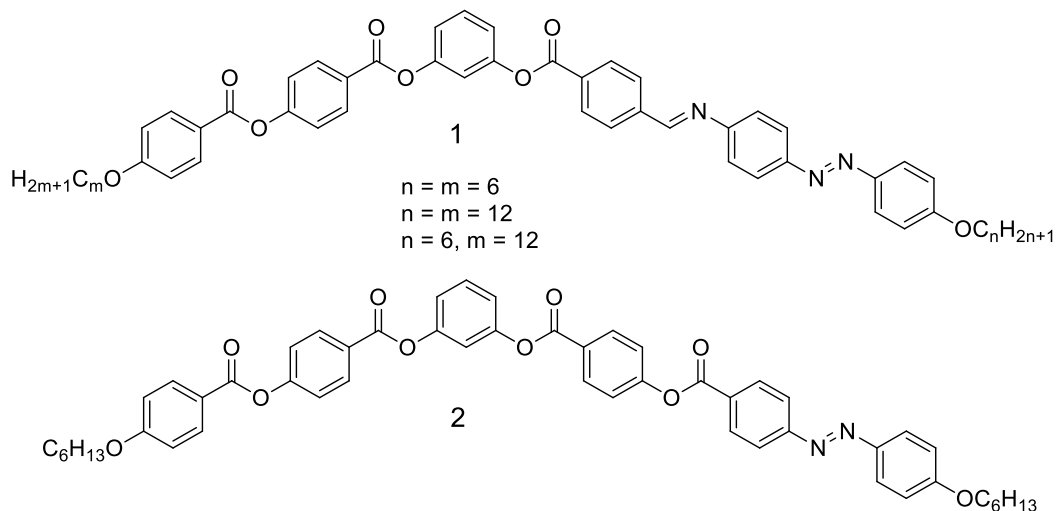
Слика 21. Примери течних кристала савијене геометрије са резорцинолом као централним прстеном и различитим дужинама алкил-ланаца.

Увођењем двоструких веза као полимеризујућих функционалних група на оба краја једињења **1**, приказаног на слици 21, настаје једињење чија је молекулска формула приказана на слици 22 (где је $n = 6$) [61]. Ова промена доводи до појаве течнокристалних својстава, при чему ово једињење показује В6 фазу (слика 22) у релативно широком температурном опсегу, што га чини стабилним у течнокристалном стању, за разлику од матичног једињења **1**.



Слика 22. Структурна формула једињења које има у својој структури резорцинол као централни прстен и које образује B6 течнокристалну фазу [2].

Резорцинол је такође коришћен за добијање несиметричних течних кристала савијене геометрије који се састоје од шест прстенова и истих или различитих алкил-ланаца (једињења **1** и **2**, приказана на слици 23)[62]. Код једињења **1** азометинска група је уведена у молекулску структуру, док је код једињења **2** имино-група замењена естарском групом. Хомолози једињења **1** са краћим алкил-ланцима ($n = m = 6$) образују B1 течнокристалну фазу, док хомолози са дужим алкил-ланцима ($n = m = 12$) образују антифероелектричну B2 фазу. Хомолози са несиметричним терминалним ланцима ($n = 6, m = 12$) образују B1 фазу, што је случај и код једињења **2**, али су температуре фазних прелаза ниже у односу на температуре фазних прелаза код једињења **1**.



Слика 23. Структурне формуле несиметричних течних кристала који имају резорцинол као централни прстен.

Као што је већ поменуто, промене у фазном понашању код течних кристала савијене геометрије настају услед малих модификација молекулске структуре. Једна од могућих модификација представља увођење бочног супституента у различите положаје централног прстена или у један од унутрашњих или спољашњих ароматичних прстенова штапићастих крила. 4-Супституисани резорцинол у великој мери утиче на угао савијања молекула савијене геометрије, што је резултат утицаја бочних група на конформацију суседне естарске групе. Тако се код 4-цијанорезорцинола [63] показало да увођење

цијано-групе у положају 4 прстена резорцинола доводи до појаве нових течнокристалних фаза [64, 65].

Аласар (енгл. *Alaasar*) и сарадници су синтетисали различите течне кристале савијене геометрије који показују различита својства, укључујући нове течнокристалне фазе, а као централни прстен имају 4-супституисани резорцинол [66–73]. Течни кристали савијене геометрије изведени из 4-цијанорезорцинола показују богат мезоморфизам, где се уочавају богате фазне секвенце укључујући нематичку и различите врсте смектичких С фаза, што зависи од дужине терминалних ланаца. Комбиновање 4-цијанорезорцинола са азобенzenом у бочним крилима (слика 24, једињење 1) омогућава формирање нове синклиничне SmC фазе, са побољшаном поларизабилношћу, а означава се SmC_sPr [*] (синклинична смектичка фаза под углом са насумичним поларним уређењем и могућности нарушавања огледалске симетрије) [2].

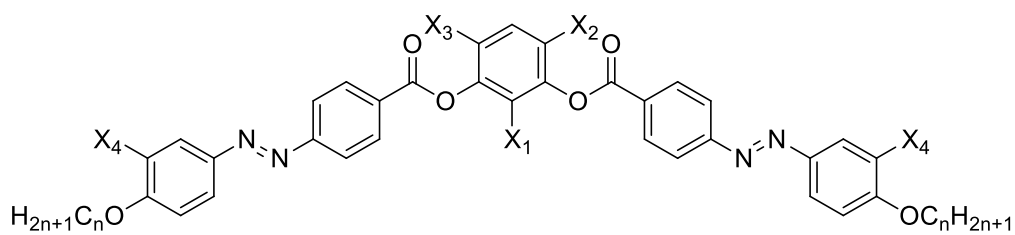
Употребом релативно великих супституената у положају 4 прстена резорцинола омогућава се образовање различитих врста тамних конгломератних фаза (енгл. DC phases), које се означавају као спиралне нанокристалне фазе (енгл. *helical nanocrystallite phases*, HNC) [66–73]. Течни кристали савијене геометрије изведени од 4-бромрезорцинола (слика 24, једињење 2) монотропно образују DC[*] фазе (хиралне фазе) на нижим температурама и нематичке фазе на вишим температурама, у зависности од дужина алкил-ланаца [66]. Уколико је дужина алкил-ланца $n = 8$, једињење образује B6 фазу, док са повећањем дужине ланца ($n = 12-18$) долази до формирања DC[*] фазе [66, 73]. Када се у положају 4 резорцинола уведе атом хлора (слика 24, једињење 3) долази до образовања B6 фазе за најкраће хомологе и нематичке фазе са повећањем дужине ланца, при чему не долази до образовања DC[*] фазе. Уколико се у положају 4 прстена резорцинола налази атом флуора или атом јода (слика 24, једињења 4 и 5), не долази до формирања течнокристалних фаза, независно од дужине ланца. Једињење 6 у положају 4 резорцинола садржи метил-групу, која је по величини слична брому, али је мање поларна. Ово једињење формира DC[*] фазе [2].

Увођењем атома флуора у бочна крила једињења 2-6 са слике 24, настају једињења 7-11, дата у табели, на слици 24. Једињење 7 образује DC[*] фазу, у ширем температурном опсегу у поређењу са једињењем 2. Једињења 8, 9 и 11 образују B2 фазу, док једињење 10 доводи до образовања DC[*] фаза, стабилних на собној температури [69].

Супституицијом у положају 2 прстена резорцинола метил- или нитро-групом (једињења 12 и 13, слика 24), не долази до формирања течнокристалних фаза, већ овакве структуре дају кристалне материјале [74].

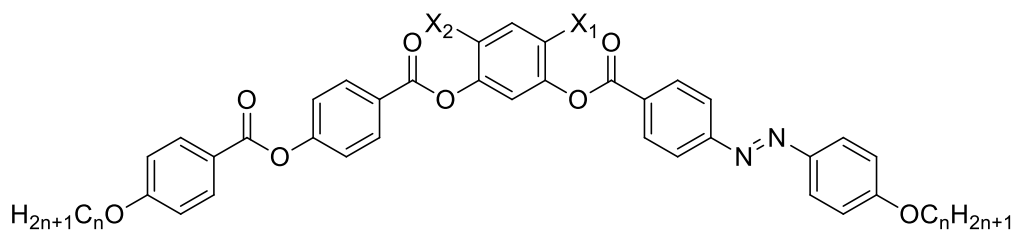
Када се у централни прстен уведу два атома хлора, што је приказано на слици 24, настају једињења 14-16. Једињење 14 образује нематичку течнокристалну фазу, док увођењем атома халогена (F или Br) у бочна крила молекула (једињења 15 и 16), течнокристална својства се губе [72].

Уколико се бочна крила молекула савијене геометрије разликују, односно једно бочно крило садржи естарску, а друго азо-групу (слика 25, једињења 1-4), долази до формирања хиралне DC[*] или ахиралне DC фазе. Код хомолога код којих је дужина алкил-ланца $n \geq 14$, долази до преласка из поларних SmC фаза у ахиралне DC фазе. Једињења 1 и 2, приказана на слици 25, разликују се по положају атома брома у односу на бочно крило. Тако једињење 2 доводи до губитка DC[*] фазе (коју образује једињење 1) и до формирања нематичке течнокристалне фазе. Са друге стране, уколико се у једињење 1, уместо атома брома, уведе атом хлора, који је мањи, настаје једињење 3 које не образује течнокристалне фазе. Међутим, променом положаја атома хлора у централном прстену (једињење 4, слика 25) уочава се формирање течнокристалних фаза [2].



Редни број	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	H	CN	H	H
2	H	Br	H	H
3	H	Cl	H	H
4	H	F	H	H
5	H	I	H	H
6	H	CH ₃	H	H
7	H	Br	H	F
8	H	Cl	H	F
9	H	F	H	F
10	H	I	H	F
11	H	CH ₃	H	F
12	CH ₃	H	H	H
13	NO ₂	H	H	H
14	H	Cl	Cl	H
15	H	Cl	Cl	F
16	H	Cl	Cl	Br

Слика 24. Општа структурна формула једињења 1-16 [2].



Редни број	X ₁	X ₂
1	Br	H
2	H	Br
3	Cl	H
4	H	Cl

Слика 25. Општа структурна формула једињења 1-4 [2].

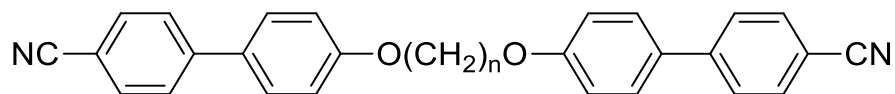
1.7. Течнокристални димери

Течнокристални димери представљају молекуле који се састоје од две мезогене јединице повезане флексибилним ланцем. Анизотропне интеракције између ригидних језгара које чине две фенил-групе повезане кратким незасићеним везама (-N=N-, -C=C-) индукују настајање течнокристалних својстава. Са друге стране, увођењем алкил-ланца у структуру једињења снижава се тачка топљења при чему се течнокристалне фазе уочавају на нижим температурама. Овакве структуре су се сматрале предусловом за формирање течнокристалне фазе све до 1980. године када је откривено да и молекули неконвенционалних структура образују течнокристалне фазе. Течнокристални димери се састоје од флексибилног језгра и заправо, представљају инверзију конвенционалног молекулског дизајна својственог за мезогене мале моларне масе [75].

На основу типа мезогених јединица димери се деле на:

- симетричне, чију структуру чине две идентичне мезогене јединице и
- несиметричне, код којих су мезогене јединице различите структуре.

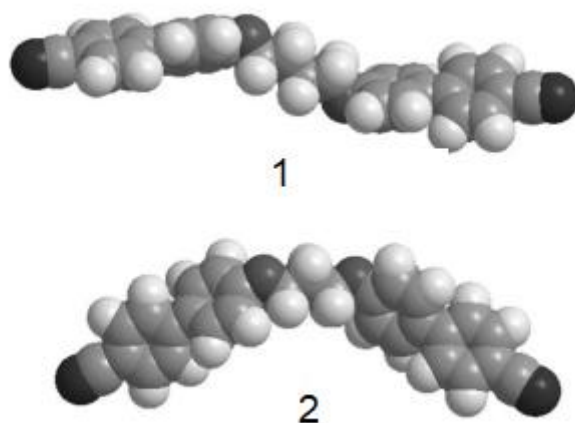
Течнокристална својства димера су углавном комплексна и не зависе од течнокристалних својстава њихових мономера. α,ω -Бис(4-цијанобифенил-4'-илокси)алкани представљају највише проучавану серију течнокристалних димера, код које је највећи распон дужине повезујућих алкил-ланаца (структура је приказана на слици 26). Серија обухвата димере који се састоје од алкил-ланаца које чине од 1 до 22 атома угљеника, али се углавном због синтетичких услова анализирају димери са алкил-ланцима између 3 и 12 атома угљеника [76, 77].



Слика 26. Општа структурна формула α,ω -бис(4-цијанобифенил-4'-илокси)алкана [75].

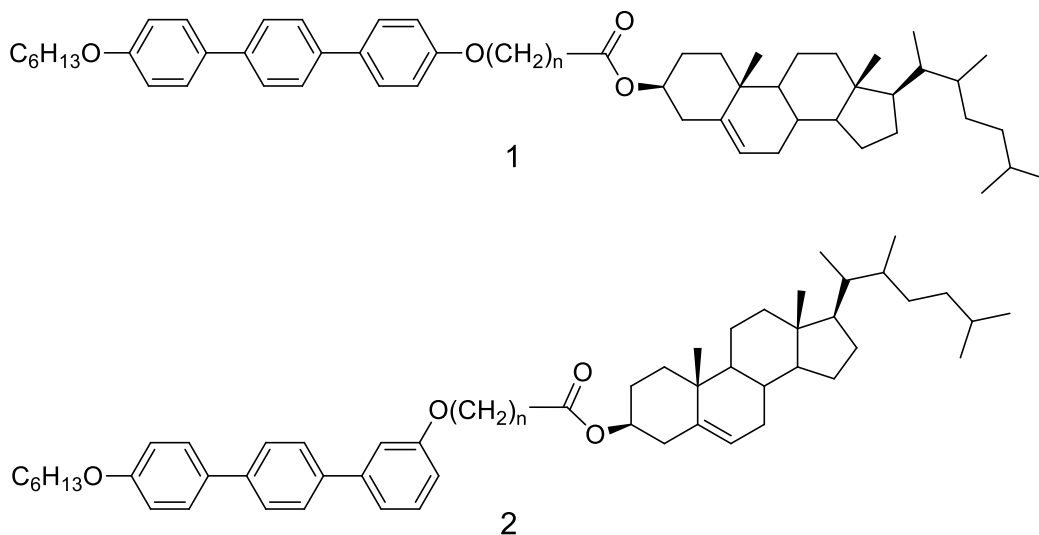
Промена температуре прелаза из нематичке у изотропну фазу следи одређену правилност: температуре су више у случају једињења код којих је број атома угљеника у ланцу паран и тренд се не губи са повећањем броја атома угљеника у алкил-ланцу.

Утицај пар-непар који се одражава на прелазна својстава димера и зависност од дужине алкил-ланца се најчешће приписују зависности молекулског облика од броја атома ланца који повезују две ригидне јединице, уколико се претпостави да је сваки атом угљеника у том ланцу у *trans*-конформацији, што је приказано на слици 27. Димери са парним бројем атома угљеника у алкил-ланцу имају цик-цак облик, где су мезогене јединице постављене антипаралелно једна у односу на другу, док су димери са непарним бројем угљеникових атома у алкил-ланцу савијеног облика и мезогене јединице су међусобно нагнуте [75].



Слика 27. Облик молекула **1** код ког алкил-ланац садржи паран број и облик молекула **2** код ког алкил-ланац садржи непаран број атома угљеника [75].

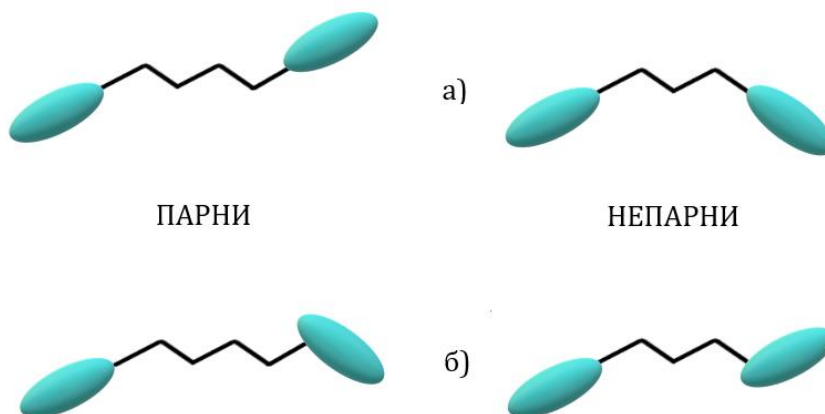
Структура димера код којих алкил-ланци садрже паран број атома угљеника сматра се компатибилнијом за постизање молекулске организације својствене нематичкој фази у односу на оне чији ланци имају непаран број атома угљеника. Код парних чланова уочавају се веће промене ентропије за прелаз из нематичке у изотропну фазу. Марцелис (енгл. *Marcelis*) и сарадници [78] су синтетисали две серије несиметричних димера који садрже јединицу на бази терфенила која је повезана алкил-ланцем са холестерил јединицом. Структуре ових једињења приказане су на слици 28, при чему је код једињења серије **1** ланац повезан у *para*-положају крајње фенил-групе терфенила у односу на остатак ове јединице, док је код једињења серије **2** ланац повезан у *meta*-положају.



Слика 28. Структурне формуле течнокристалних димера **1** и **2** [78].

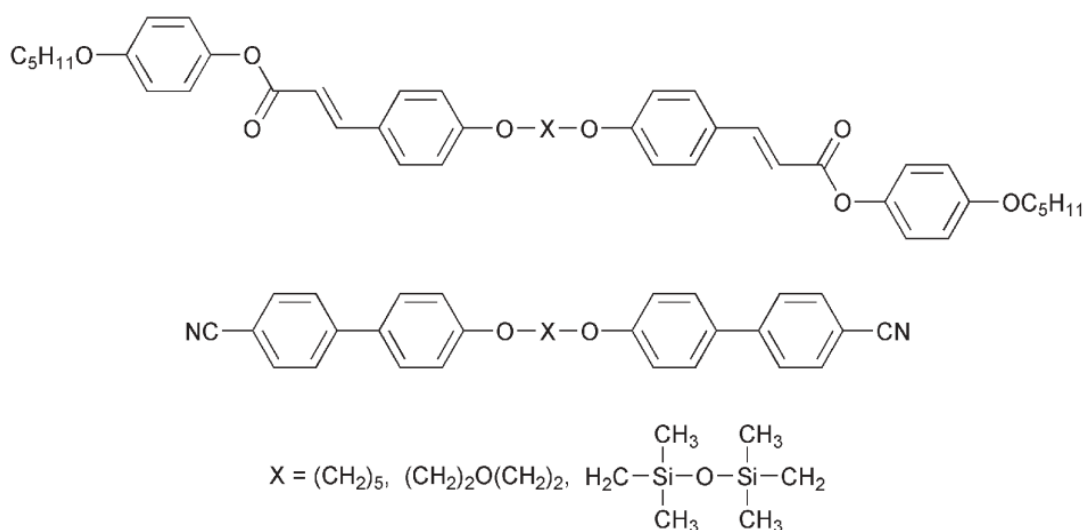
Код једињења серије **1**, чланови са парним бројем у серији имају више температуре бистрења, као и више вредности промене ентропије својствене овом фазном прелазу, што значи да материјали са парним бројем чланова у серији показују боља термичка и структурна својства. Са друге стране, код једињења серије **2**, чланови са непарним бројем имају више прелазне температуре и веће одговарајуће промене ентропије, у поређењу са члановима са парним бројем. Просечан молекулски облик ових молекула и промена положаја везивања доводе до веће разноликости у конформацијама

у молекулима са непарним бројем чланова у серији. Ове конформације боље одржавају два мезогена дела молекула паралелно, што резултира већим температурама прелаза и већим прелазним ентропијама у односу на материјале са парним бројем чланова у серији. На слици 29 је дат шематски приказ молекулских облика димера који садрже непарне и парне чланове и састоје се од а) два *para*-повезаних и б) *para*- и *meta*-повезаних мезогених група [75].



Слика 29. Шематски приказ разлике у молекулском облику димера који имају непарне и парне чланове и састоје се од а) два *para*-повезаних и б) *para*- и *meta*-повезаних мезогених група [75].

Већина течнокристалних димера у својој структури има флексибилан алкил-ланац, мада се могу користити и олиго(етилен-оксидни) и силоксански ланци. Студију зависности прелазних својстава течнокристалних димера од хемијске природе ланца извели су Крид (енгл. *Creed*) и сарадници, а са њом су обухваћене две серије димера чије су структуре дате на слици 30 [79]. За обе серије једињења температура бистрења показала се највишом код једињења са пентаметиленским ланцем и најнижом код дисилоксанских ланаца, што указује на инверзну везу између температуре бистрења и флексибилности ланца.

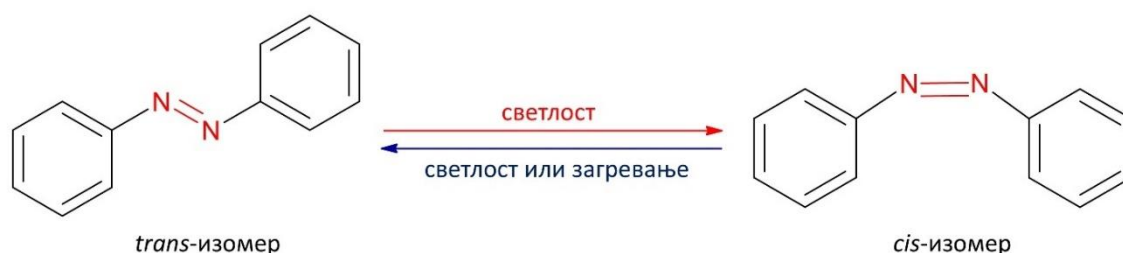


Слика 30. Молекулске структуре течнокристалних димера код којих је испитиван утицај ланца различите хемијске природе [79].

1.8. Утицај азо-групе на течне кристале

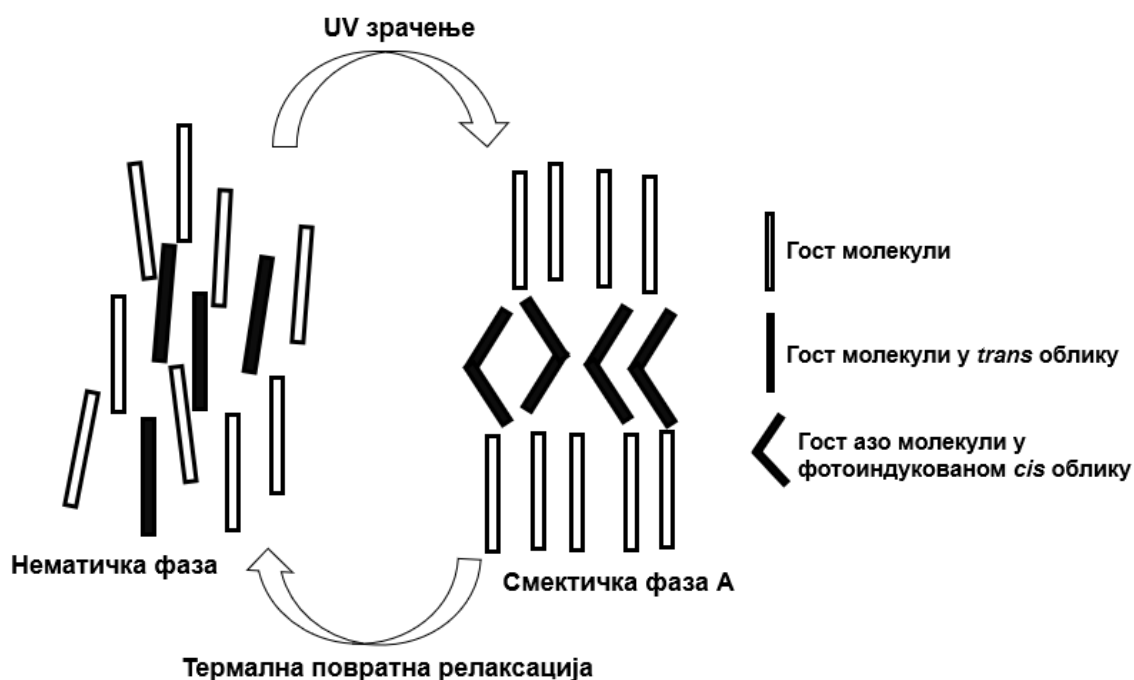
Велико интересовање да се азобензен уведе у структуру молекула течних кристала потиче од тога што молекулски фрагменти азобензена подлежу јединственој фотоизомеризацији што доводи до промене конформације молекула, а затим и до значајних промена у физичким својствима [50, 74, 80–82]. Стабилнији *trans*- или *E*-изомер јединице азобензена је линеаран и као такав пружа потпору структури течнокристалне фазе. Са друге стране, фотоиндуковани *cis*- или *Z*-изомер није линеаран и дестабилише течнокристалну фазу. Процес фотоизомеризације је реверзибилан под одговарајућим UV-Vis озрачивањем, што је приказано на слици 31. До фотоизомеризације може доћи и спонтано, уколико се ексцитовани *cis*-изомер држи на тамном месту. Овај процес се назива повратна релаксација, при којој се метастабилни *cis*-изомер враћа у термодинамички стабилнији облик [83]. Могућност да се молекулска конформација може подешавати светлошћу искоришћена је у појединим областима истраживања као што су холографски медији [84, 85], фотооријентисање течнокристалних система [86], фотохемијски молекулски прекидачи [85, 87]. Код молекула на бази азобензена, наелектрисање је делокализовано између електрон-акцепторског и електрон-донорског атома или групе атома којим је ова хромофора супституисана. Ово својство се може користити и за дизајнирање материјала са добрим нелинеарним оптичким својствима (NLO) [40].

Азо-група је ковалентно везана за одређени молекул или се азо боје користе као допанти у течнокристалним материјалима. Увођењем фотохромне азо-групе у овакве системе омогућавају се реверзибилне фотоиндуковане трансформације молекула. Код система фотоактивни гост-фотонеактивни домаћин, *trans*-облик штапићастог азо допанта повољан је за стабилизацију течнокристалне фазе. Са друге стране, савијени *cis*-облик делује као нечистоћа и на тај начин дестабилизује течнокристалну фазу. Другим речима, фотоизомеризацију из *trans*- у *cis*-облик изазива снижавање температуре фазних прелаза. На пример, када материјал показује нематичко-изотропни *N-I* прелаз и пошто се UV-озрачивање примени када је материјал у нематичкој фази, долази до снижавања температуре прелаза T_{NI} , и одиграва се изотермски *N-I* прелаз. Овакав фотохемијски индуковани прелаз је погодан за системе за оптичко складиштење слика [88].



Слика 31. Процес фотоизомеризације азобензена.

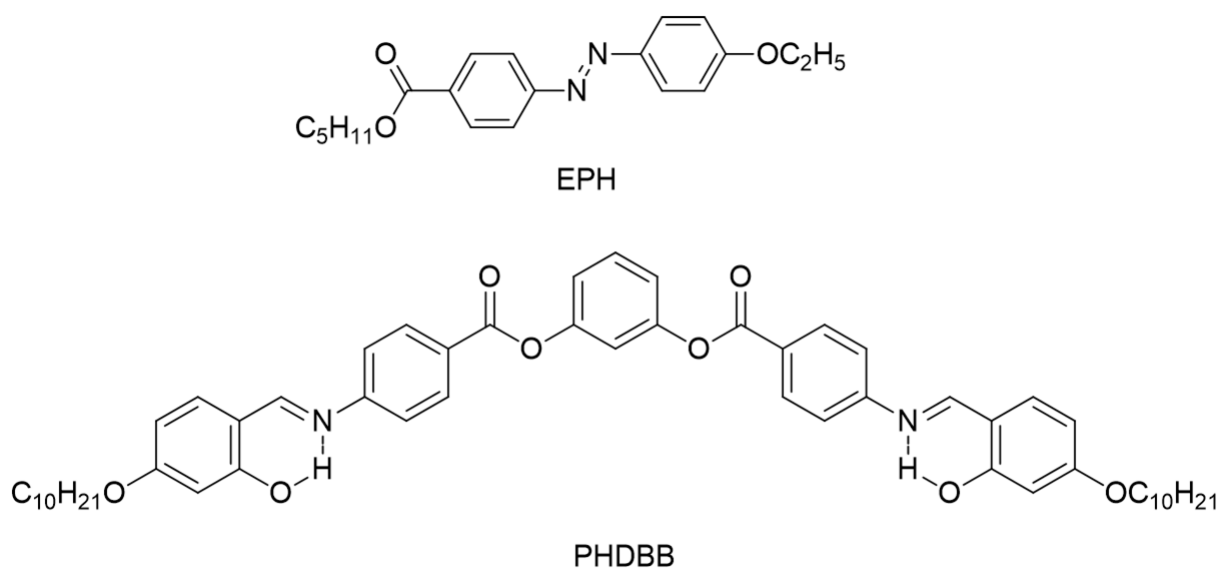
На слици 32 приказан је процес фазне сегрегације на нанометарском нивоу. Када је UV-зрачење одсутно, *trans*-изомери молекула су штапићастог облика и лако се пакују у смектичке слојеве, док у фотоиндукованом *cis*-облику, молекули су облика савијене геометрије и заузимају простор између слојева [88].



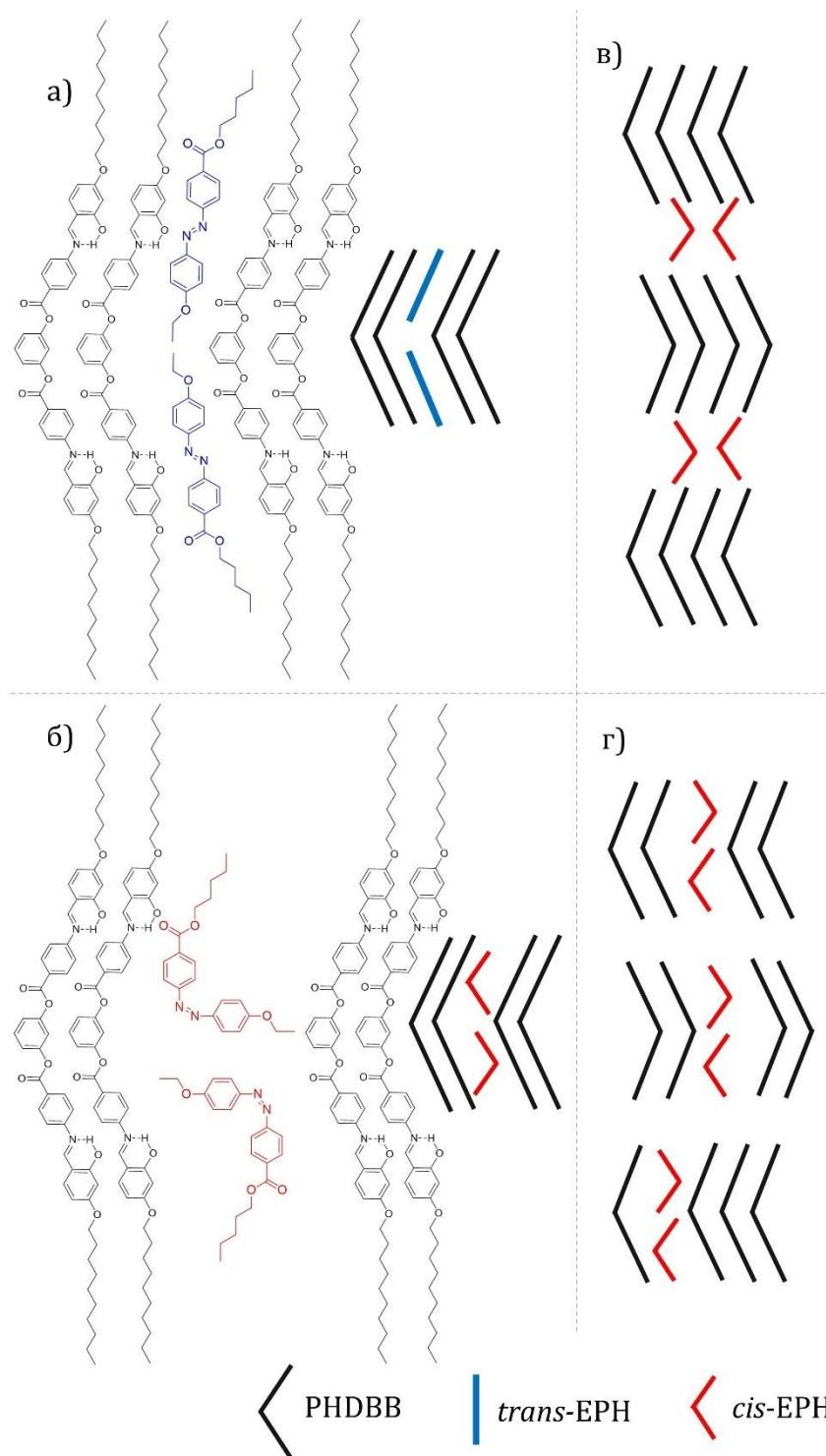
Слика 32. Шематски приказ фотоиндуковане фазне сегрегације на нанометарском нивоу и резултујућег *N-SmA* прелаза [88].

Када се посматра распоред фотонеактивних течних кристала савијене геометрије PHDBV [89] и фотоактивних EPN молекула (чије су структуре приказане на слици 33) у слоју B2 фазе, види се да је дужина PHDBV више него двоструко већа у односу на *trans*-облик EPN. *cis*-Облик EPN је због своје савијене природе за око 30% мањи у односу на *trans*-облик. У одсуству UV-зрачења, азобензенски EPN молекули заузимају штапићасти *trans*-облик. Два EPN молекула се могу сложити као што је приказано на слици 34а, тако да заузму простор између два суседна PHDBV молекула унутар истог слоја. Када се пар *trans*-EPN молекула упакује на овај начин, поларни карактер смектичког слоја се задржава. Током фотоизомеризације, EPN молекули заузимају савијени облик (*cis*). Ако дође до фазне сегрегације, као што је то случај код хиралне смектичке *C** фазе, *cis*-EPN молекули се избацују из смектичког слоја и заузимају простор између два смектичка слоја (слика 34ц), што резултира повећањем запремине система, а самим тим и смањењем диполног момента/запремине. Као последица, измерена густина поларизације (P_s , C/m²) је мања у односу на вредност пре UV-озрачивања. Код система који поседују EPN или сличне молекуле азобензена, током UV-озрачивања, максимално повећање растојања између слојева је око 0,05 nm [90]. Запремина се мења због повећања растојања међу слојевима што је проузроковано фазном сегрегацијом, што представља само 1% стварне запремине.

Могући алтернативни механизам приказан је на слици 34д. У овом случају, EPN молекули остају у смектичком слоју чак када се UV-зрачење примени. С обзиром да не долази до промене запремине, за разлику од PHDBV молекула савијене геометрије, поларна оса EPN молекула савијене геометрије унутар једног слоја усмерена је у произвољном смеру у односу на поларну осу смектичког слоја. Због антифероелектричног карактера оваквог уређења, поларни карактер слоја се смањује, а самим тим и вредности P_s [88].



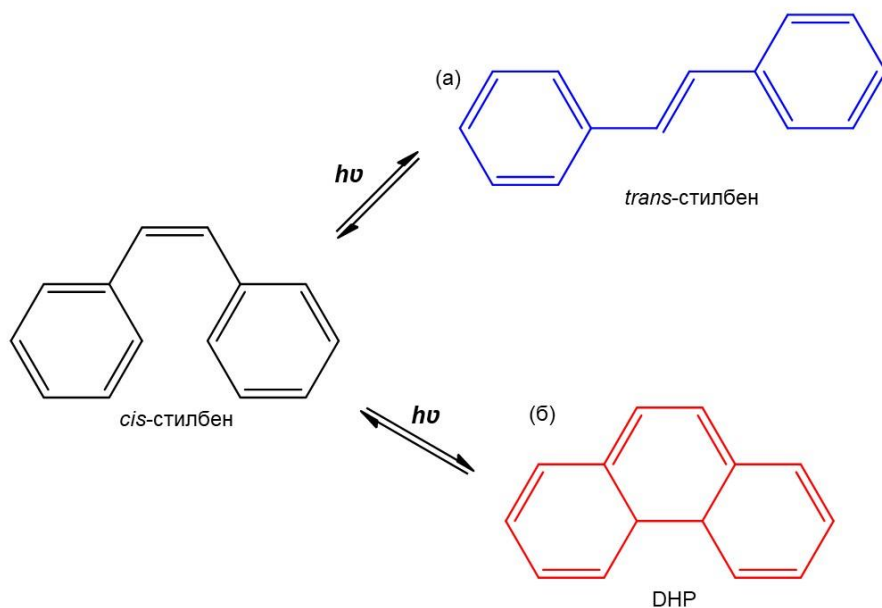
Слика 33. Структурне формуле молекула EPH и PHDBB [88, 89].



Слика 34. Шематски приказ а) диспозиције PHDBB (савијена структура приказана танком линијом) и EPH (права линија приказана задебљано) молекула пре излагања UV-зрачењу. Пар EPH молекула који су у *trans*-конформацији могу се слагати на приказан начин, јер су краћи у односу на PHDBB молекуле; б) савијена конформација EPH молекула у *cis*-облику индукована UV-зрачењем; в) и г) два могућа модела за уочено смањење P_s вредности при излагању UV-зрачењу [88].

1.9. Стилбени као градивне јединице у дизајнирању течних кристала

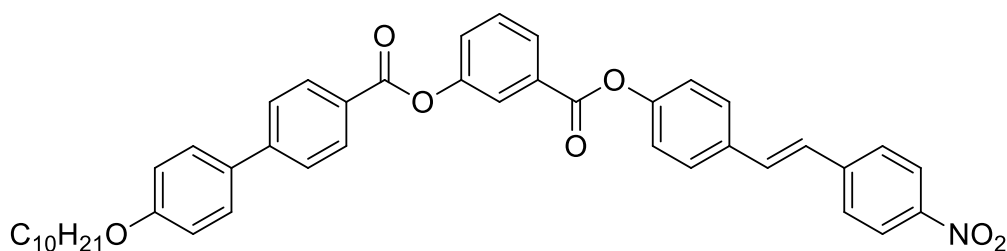
Стилбен (1,2-дифенилетилен) може постојати у два изомерна облика *cis* и *trans*, при чему се фотоекситовани *trans*-стилбен задржава неколико десетина пикосекунди у екситованом стању, док код мање стабилног *cis*-изомера долази до распада за свега неколико стотина фемтосекунди [91–96]. Фотохемијске реакције којима може да подлеже *cis*-стилбен су реакција фотоизомеризације до *trans*-стилбена и реакција фотоциклизације до 4а,4b-дихидрофенантрена (DHP), што је приказано на слици 35 [97]. Фотоциклизација *cis*-стилбена до DHP представља пример фотоиндуковане реакције затварања прстена. Мур (енгл. *Moore*) [98] и сарадници су предложили да је доминантни фотохемијски пут изомеризација *cis*-стилбена у *trans*-стилбен. Мањи део молекула подлеже циклизацији до DHP док се значајни део конвертује у *cis*-стилбен [97].



Слика 35. Процес (а) фотоизомеризације и (б) фотоциклизације *cis*-стилбена [97].

Стилбен и деривати стилбена погодни су за дизајнирање супрамолекулских архитектура захваљујући томе што се једноставно синтетишу, структурно се могу прилагођавати, поседују занимљива фотохемијска и фотофизичка својства [99–101]. Процес фотоизомеризације стилбена из *trans*- у *cis*-облик омогућава реверзибилну промену поларности и структуре унутар материјала, приликом осветљавања [102]. Стилбен и деривати стилбена могу бити део структуре течнокристалних молекула различитих облика. Пример су 4,4'-диалкокси-*trans*-стилбени који на вишим температурама формирају течнокристалне фазе [103]. Услед стерних сметњи, које стварају различити супституенти око двоструке везе, долази до повећања тачки топљења непланарних стилбена у односу на планарне аналоге.

Тришовић [104] и сарадници су синтетисали серију асиметричних течних кристала савијене геометрије, која у својој структури садржи јединицу стилбена у бочном крилу. Пример молекулске структуре из ове серије једињења је приказан на слици 36.



Слика 36. Пример молекулске структуре асиметричног течног кристала који садржи 4-нитростилбен у бочном крилу [104].

Ово једињење, које у својој структури у једном бочном крилу садржи бифенил јединицу, а у другом бочном крилу 4-нитростилбен образује SmCaPF фазу, док на нижим температурама образује SmA фазу. Ово једињење се топи до изотропне фазе, под дејством UV-зрачења, док се првобитна смектичка фаза поново појављује при доста нижим температурама након престанка дејства UV-зрачења. Снижавање температуре фазног прелаза од преко 10 °C указује да одзив материјала на осветљавање поларизованом светлошћу, може укључивати реакцију циклоадиције [2+2], у којој настаје циклобутан и на тај начин се постижу трајне промене. Једињења која имају оваква својства могу се употребити за добијање материјала се примењују за оптичко складиштење података или као UV-сензори [104].

1.10. Методе карактеризације течних кристала

Када је у питању карактеризација течних кристала, могу бити употребљене различите технике. Фактори који утичу на одабир технике су [105]:

- 1) позиционо уређење молекула
- 2) оријентационо уређење молекула
- 3) ред оријентације веза.

Употребом ових параметара могућа је идентификација како одговарајуће течнокристалне фазе, тако и интеракција између самих молекула. За идентификацију течнокристалних фаза се користе следеће технике [105]:

- Поларизациона оптичка микроскопија (енгл. *Polarized Optical Microscopy*, POM) - - Планарно поларизована светлост се користи у поларизационом оптичким микроскопима. Када је материјал који се анализира изотропан, односно када је оса његових молекула паралелна или нормална у односу на водећи правац, овај материјал се испод укрштених поларизатора појављује као црн. С друге стране, течни кристали, као анизотропни материјали, испод укрштених поларизатора приказују сјај због ротације поларизованог светла. За истраживање фазних прелаза, обично се користи постепено повећање температуре. Ова метода се примењује за одређивање текстура различитих течнокристалних фаза.
- Диференцијална скенирајућа калориметрија (енгл. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) – Ова метода се користи за одређивање промене енталпије фазних прелаза течних кристала.
- Рендгенска дифракција (енгл. *X-ray diffraction*, XRD) – пружа детаљне информације о структури и уређењу дугог домета течних кристала. Тродимензионално уређење може се идентификовати методом расипања рендгенских зрака на малим угловима (енгл. *Small-angle X-ray scattering*, SAXS).
- Трансмисиона електронска микроскопија (енгл. *Transmission electron microscopy*, TEM) – користи се за испитивање морфологије дискотичних течнокристалних

фаза, расподеле величине честица и ефикасности везивања код течних кристала који се користе за испоруку лекова од места примене до места деловања.

- Скенирајућа електронска микроскопија (енгл. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) – користи се најчешће за одређивање својстава течних кристала, као и термодинамичких својстава и фотомеханичких одговора нанокомполитних филмова.
- Микроскопија атомских сила (енгл. *Atomic Force Microscopy*, AFM) – за испитивање површинских и наноструктура које течни кристали образују.
- UV-Vis спектроскопија – за проучавање фотофизичких својстава (нпр. код течнокристалних полимера).

1.11. Физичка својства и примена течних кристала

Анизотропија физичких својстава представља основу за примену течнокристалних материјала. На пример, анизотропни индекси преламања воде до двоструког преламања, што представља примаран начин да се окарактерише течнокристална фаза. Друга физичка својства као што су линеарна поларизабилност, диелектрична пермитивност и дијамагнетизам могу показати анизотропију. Ова својства код термотропних течних кристала зависе од температуре [20].

Термохромно понашање нематичких течних кристала је коришћено за конструкцију сензора температуре. Ова технологија је и даље у употреби [20].

Главна примена течнокристалних материјала је у течнокристалним дисплејима (енгл. *Liquid Crystal Displays*, LCD) за равне екране [106, 107]. Прво су се користили LCD екрани са уврнутим нематичким фазним режимом, а накнадно су TFT-LCD (енгл. *Thin Film Transistor*) омогућили велики број сегмената (на пример 640 x 1024) и побољшали квалитет слике као што су адресабилност и контраст. Предности LCD екрана су мала тежина, заузимају мало простора, мала потрошња енергије, скоро да не емитују нежељено електромагнетно зрачење и могу се израдити у скоро свим величинама или облицима (до дијагонале од 205 cm) [20]. Због овога се користе у рачунарима, телевизијским мониторима, мобилним телефонима, системима за видео игре, навигационим системима и командним таблама аутомобила. Величина и перформансе екрана су побољшане добрим квалитетом боја, високом осветљеношћу и контрастом, у тој мери да су LCD екрани истиснули традиционалне мониторе са катодном цеви.

Металомезогени су једињења која су од великог интереса у науци о материјалима захваљујући својим оптичким, механичким, електричним и магнетним својствима, која су резултат комбиновања својстава јона метала са флуидношћу и самоорганизовањем течних кристала. Промене фаза својствене течним кристалима пружају могућност да се ова својства подешавају мењањем температуре.

До данас је значајан број луминисцентних, поготово фосфоресцентних металомезогена синтетисан и то углавном на бази лантаноида, платине, иридијума, паладијума и злата. Најефикаснија стратегија за њихово дизајнирање обухвата модификацију познатих хромофора у циљу увођења анизотропије која је неопходна да би се образовале течнокристалне фазе. Луминисценција се постиже не само у раствору или у чврстом стању, већ и у течнокристалној фази и може се подешавати променом температуре и агрегатног стања. Емитујући материјали на бази металомезогена могу се користити у LED (енгл. *Light Emitting Diodes*) - диодама које емитују светлост, за складиштење информација, у сензорима и оптоелектронским уређајима [20].

Различите интермолекулске интеракције, углавном Ван дер Валсове (хол. *van der Waals*), дипол-дипол и π - π интеракције, одређују како ће се течнокристална организација образовати. Ове интрамолекулске интеракције, заједно са геометријом

молекула, тежњом за ефикаснијим испуњавањем простора и хемијском некомпатибилношћу, доводе до наносегрегације. Сви ови ефекти производе различите течнокристалне морфологије. Молекули који уобичајено стварају ово меко стање материје су облика штапића или диска, а могу бити једињења мале моларне масе или макромолекулска једињења (полимери и дендримери). Сви ови материјали треба да испуне основне захтеве како би се постигло супрамолекулско течнокристално уређење [108, 109].

Иако су смернице за дизајн калмитичких нематичких мезогена добро утврђене, веома је изазовно добити молекуле савијеног језгра који формирају нематичке фазе на релативно ниским температурама [110, 111]. Наиме, течни кристали савијене геометрије ће теже заузети чврсто паковање у правцу савијања. Ове једнствене карактеристике доводе до широког спектра супрамолекулских организација које нису примећене код других група течних кристала. Данас је циљ многих истраживачких група да развију напредне материјале употребом течних кристала савијене геометрије, где се њихова својства могу прилагодити различитим спољашњим стимулансима, посебно применом светлости [109, 112].

2. Експериментални део

2.1. Материјали и методе

Хемикалије коришћене за синтезу:

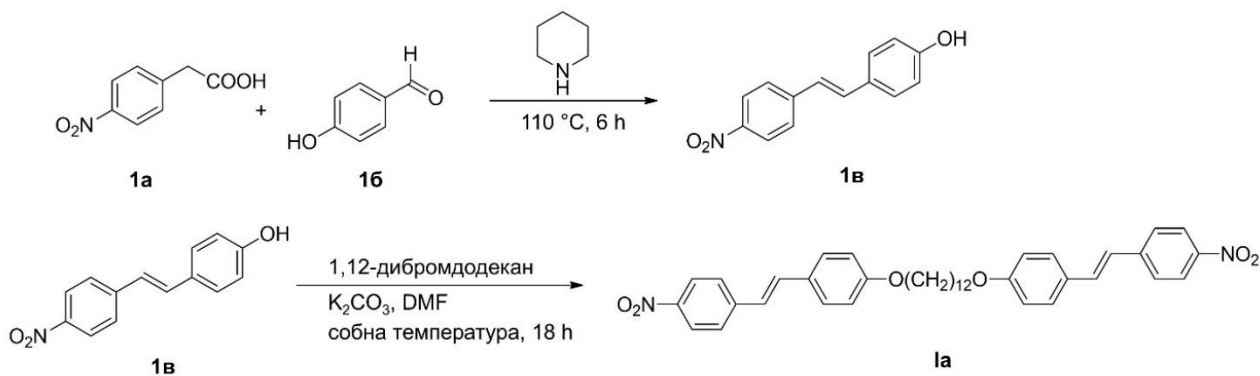
- 4-нитрофенилсирћетна киселина, 98,00%, Thermo Scientific Chemicals
- 4-хидроксibenзалдехид, 98,00 %, Sigma-Aldrich
- пиперидин, 99,00 %, Sigma-Aldrich
- *N,N*-диметилформамид, ≥ 99.8 %, Fisher Chemical
- калијум-карбонат, $\geq 98,00\%$, Sigma-Aldrich
- 1,12-дибромдодекан, 98,00 %, Sigma-Aldrich
- хлороводонична киселина, p.a., Merck
- фенол, $\geq 99,5$ %, Fluka
- 2-флуорфенол, 98,00 %, Sigma-Aldrich
- триетиламин, 99,00 %, Thermo Scientific Chemicals
- метанол, $>99,99$ %, Acros
- амонијум-хлорид, $\geq 99,70$ %, Carl Roth
- цинк, p.a., Merck
- натријум-нитрит, $\geq 97,00$ %, Carl Roth
- калијум-хидроксид, $>98,00$ %, Sigma-Aldrich
- хлороформ, $\geq 99,80\%$, Fisher Chemical
- калијум-јодид, $\geq 99,00$, Carl Roth
- натријум-хидроксид, $\geq 98,00$ %, Sigma-Aldrich
- 1-бромдодекан, 98,00%, Thermo Scientific Chemicals
- магнезијум-сулфат, анхидрован, Thermo Scientific Chemicals
- толуен, p.a. Carlo Erba
- оксалил-хлорид, 98,00%, Thermo Scientific Chemicals
- дихлорметан, $\geq 99,60\%$, Thermo Scientific Chemicals
- 2-хлорпиримидин, 95,00%, Sigma-Aldrich
- 2-хлорпиридин, 99,00%, Sigma-Aldrich
- етил-алкохол, $>99,50$ %, Hemos
- хидразин-хидрат, 100%, Fisher Chemical
- етил-ацетат, $\geq 99,00\%$, Thermo Scientific Chemicals
- бензохинон, 99,00%, Thermo Scientific Chemicals
- перхлорна киселина, 70,00%, Carl Roth
- мравља киселина, $\geq 98,00\%$, Carl Roth
- додецил-бромид, 97,00%, Sigma-Aldrich
- натријум-сулфат, $\geq 99,00\%$, Carl Roth
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98,00\%$, Sigma-Aldrich
- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98,00%, Sigma-Aldrich

Хемијске структуре синтетисаних једињења потврђене су:

- Елементалном анализом (CHN микроанализа) на Vario EL III елементалном анализатору. Добијени резултати су у складу са израчунатим вредностима ($\pm 0,3\%$).
- Инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом у опсегу од 4000 до 500 cm^{-1} на Nicolet™ iS™ 10 (Thermo Fisher Scientific) спектрофотометру са техником пригушене укупне рефлексije (ATR).
- NMR спектроскопијом, при чему су NMR спектри синтетисаних једињења снимљени на апаратима Bruker 300 и Bruker 400 на 400 MHz за ^1H NMR и 100 MHz за ^{13}C NMR спектре. Спектри су снимљени на собној температури у деутерисаном хлороформу (CDCl_3) употребом тетраметилсилана (TMS) као интерног стандарда. Хемијска померања (δ) су изражена у ppm вредностима у односу на TMS ($\delta_{\text{H}} = 0$ ppm) у ^1H NMR спектрима и резидуални сигнал растварача у ^{13}C NMR спектрима.

2.2. Поступак синтезе 1,12-бис(4-(2-(4-нитрофенил)етенил)фенокси)додекана, **1a**

Реакцијом кондензације између 4-нитрофенилсирћетне киселине, **1a** и 4-хидроксibenзалдехида, **1b**, у присуству пиперидина, добија се 4-хидрокси-4'-нитростилбен [113], **1в**. 4-Хидрокси-4'-нитростилбен, **1в** (0,48 g, 2,0 mmol) се раствори у DMF (30 mL) након чега се дода калијум-карбонат (1,38 g, 10 mmol). Након 30 мин мешања, 1,12-дибромдодекан (0,32 mg, 0,98 mmol) се дода и са мешањем се настави током 18 h на собној температури. Реакциона смеша се излије у воду (150 ml) при чему настаје 1,12-бис(4-(2-(4-нитрофенил)етенил)фенокси)додекан, **1a** (шема 1). Настали талог се филтрира и рекристалише из DMF.

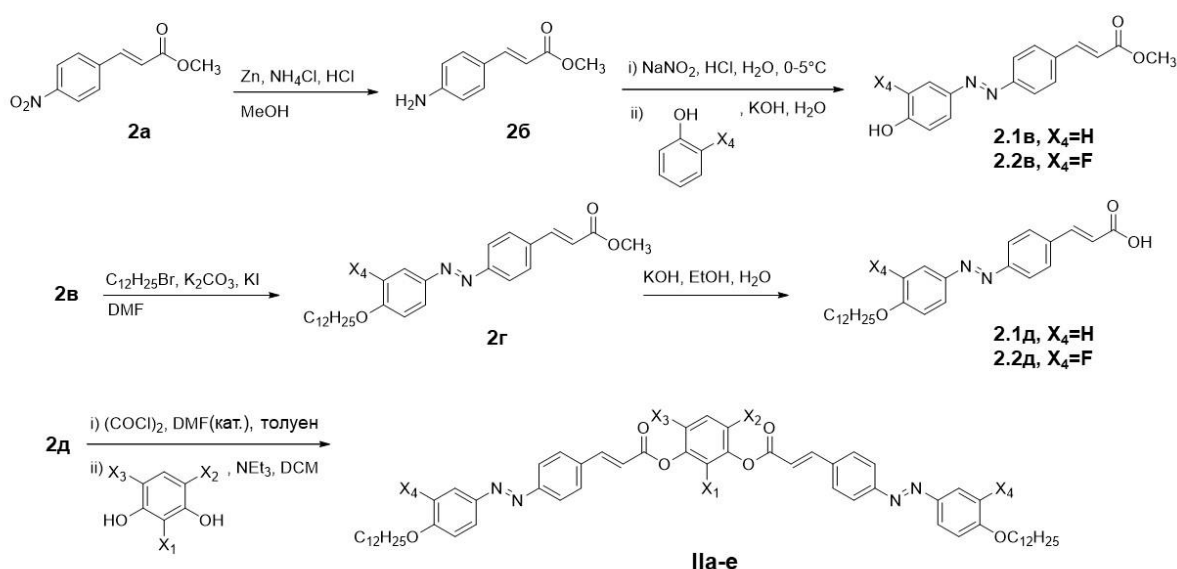


Шема 1. Реакциони низ синтезе 1,12-бис(4-(2-(4-нитрофенил)етенил)фенокси)додекана (**1a**).

1,12-бис(4-(2-(4-нитрофенил)етенил)фенокси)додекан (**1a**): Принос 0,49 g (38%). FTIR (ATR) ν 2920, 2850, 1587, 1572, 1505, 1473, 1334, 1323, 1269, 1246, 1173, 1108, 1033, 1004, 975, 952, 875, 841, 749, 716, 686, 630, 582, 530, 452 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 1,26–1,39 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1,44–1,51 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1,81 (quin, 4H, $J = 7,1$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 3,99 (t, 4H, $J = 6,6$ Hz, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6,92 (d, 4H, $J = 8,8$ Hz, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,0 (d, 2H, $J = 16,4$ Hz, $-\text{CH} = \text{CH}-$), 7,23 (d, 2H, $J = 16,4$ Hz, $-\text{CH} = \text{CH}-$), 7,49 (d, 4H, $J = 8,8$ Hz, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,60 (d, 4H, $J = 8,8$ Hz, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 8,21 (d, 4H, $J = 8,8$ Hz, $-\text{C}_6\text{H}_4-$). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 26,0; 29,2; 29,4; 29,5; 68,1; 114,9; 123,9; 124,2; 126,5; 128,4; 128,8; 133,0; 144,3; 146,4; 159,9; елементална анализа израчуната за $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6$: C 74,05; H 6,84; N 4,32; утврђено: C 74,08; H 6,80; N 4,38.

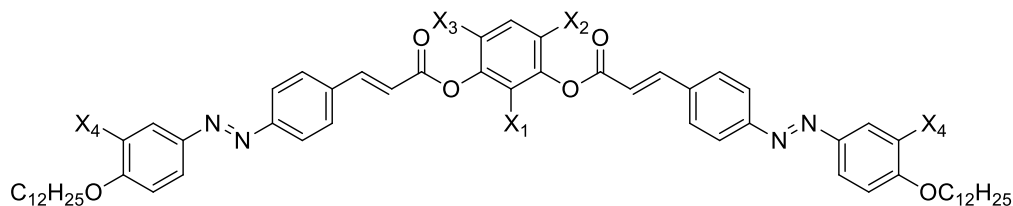
2.3. Општи поступак синтезе једињења IIa-IIe

Једињења **IIa-IIe** су синтетисана према реакционом низу приказаном на шеми 2. Најпре се врши редукција нитро-групе једињења **2a**, помоћу цинка у присуству хлороводоничне киселине, према раније описаној процедури [114]. Затим, према процедури Форлендера [115], једињење **26** се диазотује и диазонијум-со се куплује са фенолом или 2-флуорфенолом при чему настаје метил-4-(4-хидроксифенилазо)цинамат, **2.1в** или метил-4-(3-флуоро-4-хидроксифенилазо)цинамат, **2.2в**. Синтеза киселина **2.1д** и **2.2д** обухвата конвенционално алкиловање ових једињења и базно катализовану реакцију хидролизе естара. У последњем кораку, резорцинол или супституисани резорцинол се ацилује хлоридом киселине **2.1д** или **2.2д**, у присуству триетиламина, при чему настају једињења **IIa-IIe**.



Шема 2. Реакциони низ синтезе IIa-IIe.

Табела 1. Супституенти једињења IIa-IIe.



Редни број	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
IIa	H	H	H	H
IIб	CH ₃	H	H	H
IIв	NO ₂	H	H	H
IIг	H	Cl	H	H
IIд	H	Br	H	H
IIђ	H	Cl	Cl	H
IIе	H	Cl	Cl	F

2.3.1. Поступак синтезе метил-4-(4-хидроксифенилазо)цинамата, 2.1в и метил-4-(3-флуор-4-хидроксифенилазо)цинамата, 2.2в

Раствору метил-3-(4-нитрофенил)акрилата, **2а** (5,15 g, 14 mmol) у метанолу (100 ml) дода се вода (12 ml) и амонијум-хлорида (2,73 g, 24 mmol), а затим се уз мешање, у порцијама додаје Zn у праху (16,21 g). Мешање се наставља уз рефлукс током 2 h, након чега се још увек топла реакциона смеша цеди. Добијени жути раствор се потом хлади у леду при чему се издваја талог, након чега се врши цеђење под сниженим притиском. Настали метил-3-(4-аминофенил)акрилат, **2б** се рекристалише из етра.

Охлађени раствор натријум-нитрита (0,14 g, 2,03 mmol) у води (5 ml) додаје се у порцијама раствору једињења **2б** (0,50 g, 2,83 mmol) у 10% раствору хлороводоничне киселине (30 ml), уз мешање у леденом купатилу. Након мешања од 1 h на 0 °C, реакционој смеси се у порцијама додаје раствор фенола (0,31 g, 3,29 mmol) и калијум-хидроксида (0,54 g, 9,62 mmol) у води (20 ml) и наставља се са мешањем још 1 h на 0°C. Затим се мешање врши још 1 h на собној температури, након чега се подешава рН-вредност реакционе смеше до неутралне вредности. Након цеђења под сниженим притиском, настали метил-4-(4-хидроксифенилазо)цинат, **2.1в** се пречишћава хроматографијом на колони (3% MeOH у CHCl₃). Синтеза метил-4-(3-флуор-4-хидроксифенилазо)цинамата, **2.1в** се изводи према истој процедури употребом 2-флуорфенола (0,37 g, 3,29 mmol).

2.3.2. Поступак синтезе 4-(4-додецилоксифенилазо)циметне киселине, 2.1д и 4-(3-флуоро-4-додецилоксифенилазо)циметне киселине, 2.2д

У балон од 100 ml додаје се DMF (30 ml), калијум-карбонат (7,4 mmol), једињење **2.1в** или **2.2в** (2,48 mmol) и калијум-јодид у каталитичкој количини. Након 30 минута мешања на собној температури дода се 1-бромдодекан (2,7 mmol) и са мешањем се настави током 48 h. Реакциона смеша се излије у три пута већу запремину воде, екстрахује хлороформом, органски слој се испере 5% раствором натријум-хидроксида, водом и суши преко MgSO₄. Растварач се уклони, а заостали талог пречисти рекристализацијом из етил-алкохола.

Настало једињење **2г** се дода у раствор калијум-хидроксида (0,90 g, 16 mmol) у етил-алкохолу (35 ml) и води (5 ml) и реакциона смеша се загрева уз рефлукс током 4 h, при чему се ток реакције прати помоћу TLC (хлороформ је елуент). Реакциона смеша се након тога излије у три пута већу запремину воде и заокисели са 2 M HCl. Настали талог се издвоји филтрацијом и рекристалише из сирћетне киселине.

4-(4-Додецилоксифенилазо)циметна киселина (2.1д): Принос: 1,17g (93%), FTIR (ATR) ν : 2919, 2849, 2578, 1676, 1622, 1599, 1580, 1499, 1470, 1449, 1426, 1402, 1389, 1328, 1307, 1285, 1245, 1226, 1202, 1150, 1136, 1109, 1021, 988, 953, 841, 807, 786, 721, 706, 639, 546, 527, 514, 478 cm⁻¹; Једињење се не раствара ни у једном од расположивих деутерисаних растварача. Елементална анализа за C₂₇H₃₆N₂O₃: израчунато C 74,28; H 8,31; N 6,42; одређено: C 74,16; H 8,3; N 6,39%.

4-(3-Флуоро-4-додецилоксифенилазо)циметна киселина (2.2д): Принос: 1,16g (91%); FTIR (ATR) ν : 2917, 2849, 2679, 2593, 1677, 1624, 1614, 1584, 1511, 1501, 1471, 1424, 1405, 1392, 1321, 1305, 1275, 1215, 1099, 1044, 1020, 1001, 983, 943, 886, 840, 816, 798, 760, 728, 719, 696, 634, 620, 551, 524, 491 cm⁻¹; Једињење се не раствара ни у једном од расположивих деутерисаних растварача. Елементална анализа за C₂₇H₃₅FN₂O₃: израчунато: C 71,34; H 7,76; N 6,61; одређено: C 71,22; H 7,74; N 6,60%.

2.3.3. Поступак синтезе једињења IIa-IIe

У суспензију киселине (0,92 mmol) у толуену (30 ml) дода се оксалил-хлорид (4,6 mmol) и DMF у каталитичкој количини. Реакциона смеша се меша током ноћи на собној температури. Толуен и вишак оксалил-хлорида се након тога уклоне вакуум дестилацијом при чему у балону заостане хлорид киселине. Хлорид се раствори у дихлорометану (10 ml) и дода у претходно припремљен раствор резорцинола (0,46 mmol) и триетиламина (1,01 mmol) у дихлорометану (20 ml). Добијена реакциона смеша се меша 48 h на собној температури. Након тога се реакциона смеша испере 5% HCl (20 ml), водом, а затим суши преко MgSO₄. Пошто се средство за сушење уклони, органски растварач се упари, а заостали производ **IIa-IIe** пречишћава хроматографијом на колони (елуент CHCl₃).

1,3-Фенилен-бис(4-(4-додецилоксифенилазо)цинамат) (IIa): Принос 0,36 g (83%); FTIR (ATR) ν : 2918, 2850, 2160, 1720, 1637, 1600, 1584, 1560, 1473, 1420, 1321, 1246, 1198, 1169, 1107, 1023, 981, 843, 800, 720, 677, 643, 556 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0,81 (t, 6H, J = 7,2 Hz, -CH₃), 1,18–1,32 (m, 32H, -CH₂-), 1,41 (quin, 4H, J = 7,2 Hz, -CH₂-), 1,76 (quin, 4H, J = 6,8 Hz, -CH₂-), 3,98 (t, 4H, J = 6,8 Hz, -CH₂O-), 6,62 (d, 2H, J = 16,0 Hz, -CH=CH-), 6,94 (d, 4H, J = 8,8 Hz, Ar-H), 7,05 (d, 3H, J = 6,4 Hz, Ar-H), 7,38 (t, 1H, J = 8,8 Hz, Ar-H), 7,66 (d, 4H, J = 8,4 Hz, Ar-H), 7,86 (d, 2H, J = 16,0 Hz, -CH=CH-), 7,86 (d, 4H, J = 8,4 Hz, Ar-H), 7,87 (d, 4H, J = 8,8 Hz, Ar-H) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 14,1; 22,7; 26,0; 29,2; 29,3; 29,4; 29,5; 29,6; 29,6; 29,6; 29,7; 31,9; 68,4; 114,8; 117,9; 123,2; 125,1; 129,2; 135,7; 146,0; 146,9; 151,3; 154,0; 162,2; 164,8 ppm; Елементална анализа за C₆₀H₇₄N₄O₆: израчунато: C 76,08; H 7,87; N 5,91; одређено: C 76,16; H 7,91; N 5,93%.

2-Метил-1,3-фенилен-бис(4-(4-додецилоксифенилазо)цинамат) (IIб): Принос 0,35g (80%); FTIR (ATR) ν : 2955, 2918, 2871, 2850, 1785, 1721, 1644, 1601, 1582, 1497, 1466, 1418, 1393, 1319, 1303, 1240, 1197, 1147, 1139, 1107, 1071, 1023, 979, 964, 841, 801, 721, 699, 644, 553 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0,81 (t, 6H, J = 6,8 Hz, -CH₃), 1,18–1,31 (m, 32H, -CH₂-), 1,41 (quin, 4H, J = 7,2 Hz, -CH₂-), 1,76 (quin, 4H, J = 6,8 Hz, -CH₂-), 2,04 (s, 3H, -CH₃), 3,98 (t, 4H, J = 6,8 Hz, -CH₂O-), 6,67 (d, 2H, J = 16 Hz, -CH=CH-), 6,94 (d, 4H, J = 8,8 Hz, Ar-H), 7,01 (d, 2H, J = 8,0 Hz, Ar-H), 7,23 (t, 1H, J = 8,2 Hz, Ar-H), 7,67 (d, 4H, J = 8,4 Hz, Ar-H), 7,85–7,88 (m, 8H, Ar-H), 7,88 (d, 2H, J = 16 Hz, -CH=CH-) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 10,1; 14,1; 22,7; 26,0; 29,2; 29,3; 29,4; 29,5; 29,6; 29,6; 29,6; 29,7; 31,9; 68,4; 114,8; 117,7; 119,8; 123,2; 123,9; 125,1; 126,6; 129,2; 135,7; 146,0; 146,9; 150,2; 154,0; 162,2; 164,8 ppm; Елементална анализа за C₆₀H₇₆N₄O₆: израчунато: C 76,22; H 7,97; N 5,83; одређено: C 76,02; H 7,89; N 5,81%.

2-Нитро-1,3-фенилен-бис(4-(4-додецилоксифенилазо)цинамат) (IIв): Принос 0,37g (82%); FTIR (ATR) ν : 2953, 2920, 2849, 1742, 1632, 1602, 1583, 1499, 1467, 1419, 1359, 1315, 1304, 1246, 1191, 1121, 1104, 1021, 1005, 981, 958, 941, 912, 834, 806, 761, 720, 645, 574, 545 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0,81 (t, 6H, J = 7,2 Hz, -CH₃), 1,18–1,31 (m, 32H, -CH₂-), 1,41 (quin, 4H, J = 7,6 Hz, -CH₂-), 1,75 (quin, 4H, J = 7,6 Hz, -CH₂-), 3,98 (t, 4H, J = 6,8 Hz, -CH₂O-), 6,58 (d, 2H, J = 16,0 Hz, -CH=CH-), 6,94 (d, 4H, J = 8,0 Hz, Ar-H), 7,26 (d, 2H, J = 8,4 Hz, Ar-H), 7,55 (t, 1H, J = 8,4 Hz, Ar-H), 7,65 (d, 4H, J = 7,6 Hz, Ar-H), 7,84–7,88 (m, 10H, Ar-H overlapping with -CH=CH-) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 14,1; 22,7; 26,0; 29,2; 29,3; 29,4; 29,5; 29,6; 29,6; 29,6; 29,7; 31,9; 68,5; 114,8; 116,2; 121,6; 123,2; 125,2; 129,5; 131,6; 135,3; 137,5; 143,6; 146,9; 147,7; 154,2; 162,3; 163,6 ppm; Елементална анализа за C₆₀H₇₃N₅O₈: израчунато: C 72,63; H 7,42; N 7,06; одређено: C 72,46; H 7,20; N 7,03%.

4-Хлор-1,3-фенилен-бис(4-(4-додецилоксифенилазо)цинамат) (IIг): Принос: 0,34g (75%); FTIR (ATR) ν : 2955, 2919, 2851, 1728, 1634, 1602, 1583, 1528, 1497, 1472, 1418, 1393, 1319, 1301, 1243, 1199, 1162, 1151, 1133, 1106, 1055, 1022, 1005, 986, 888, 872, 842, 822, 720, 670, 641, 596, 551, 538 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0,81 (t, 6H, $J = 6,8$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1,19–1,27 (m, 32H, $-\text{CH}_2-$), 1,41 (quin, 4H, $J = 6,8$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 1,76 (quin, 4H, $J = 6,8$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 3,98 (t, 4H, $J = 6,8$ Hz, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6,60 (d, 1H, $J = 16,0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6,66 (d, 1H, $J = 16,0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6,94 (d, 4H, $J = 8,8$ Hz, Ar-H), 7,04 (dd, 1H, $J_1 = 8,8$ Hz, $J_2 = 2,8$ Hz, Ar-H), 7,13 (d, 1H, $J = 2,4$ Hz, Ar-H), 7,44 (d, 1H, $J = 8,8$ Hz, Ar-H), 7,65 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, Ar-H), 7,67 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, Ar-H), 7,83–7,87 (m, 9H, Ar-H преклапа се са $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7,91 (d, 1H, $J = 16,0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14,1; 22,7; 26,0; 29,2; 29,3; 29,4; 29,5; 29,6; 29,6; 29,6; 29,7; 31,9; 68,5; 114,8; 117,0; 117,5; 117,6; 117,6; 123,2; 125,1; 129,2; 129,3; 130,4; 135,6; 146,3; 146,7; 147,0; 149,7; 154,1; 162,2; 163,8; 164,6 ppm; Елементална анализа за $\text{C}_{60}\text{H}_{73}\text{ClN}_4\text{O}_6$: израчунато: C 73,41; H 7,50; N 5,71; одређено: C 73,39; H 7,47; N 5,70%.

4-Бром-1,3-фенилен-бис(4-(4-додецилоксифенилазо)цинамат) (IIд): Принос: 0,38 g, 82%; FTIR (ATR) ν : 2920, 2851, 1737, 1724, 1633, 1602, 1583, 1497, 1473, 1465, 1318, 1300, 1244, 1200, 1161, 1151, 1106, 1021, 987, 843, 821, 720, 641, 615, 593, 558, 551 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0,89 (t, 6H, $J = 6,8$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1,24–1,40 (m, 32H, $-\text{CH}_2-$), 1,49 (quin, 4H, $J = 7,2$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 1,84 (quin, 4H, $J = 6,8$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 4,06 (t, 4H, $J = 6,8$ Hz, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6,68 (d, 1H, $J = 16,0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6,74 (d, 1H, $J = 16,0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7,02 (d, 4H, $J = 8,8$ Hz, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,07 (dd, 1H, $J_1 = 8,8$ Hz, $J_2 = 2,6$ Hz, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 7,20 (d, 1H, $J = 2,4$ Hz, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 7,68 (d, 1H, $J = 8,8$ Hz, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 7,73 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,76 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, Ar-H), 7,91–7,95 (m, 9H, Ar-H преклапа се са $-\text{CH}=\text{CH}-$), 8,00 (d, 1H, $J = 16,0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14,1; 22,7; 26,0; 29,2; 29,3; 29,4; 29,6; 29,6; 29,6; 29,7; 31,9; 68,5; 112,9; 114,8; 117,1; 117,5; 117,7; 120,7; 123,2; 125,1; 129,3; 129,3; 133,4; 135,6; 146,4; 146,8; 146,9; 148,7; 150,4; 154,1; 162,2; 163,9; 164,5 ppm; Елементална анализа за $\text{C}_{60}\text{H}_{73}\text{BrN}_4\text{O}_6$: израчунато: C 70,23; H 7,17; N 5,46; одређено: C 70,15; H 7,18; N 5,43%.

4,6-Дихлор-1,3-фенилен-бис(4-(4-додецилоксифенилазо)цинамат) (IIђ): Принос: 0,36g (79%); FTIR (ATR) ν : 2917, 2849, 1727, 1631, 1597, 1581, 1498, 1466, 1382, 1321, 1303, 1242, 1192, 1122, 1090, 1024, 992, 983, 958, 902, 877, 837, 770, 743, 722, 644, 548 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0,81 (t, 6H, $J = 6,8$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1,20–1,31 (m, 32H, $-\text{CH}_2-$), 1,41 (quin, 4H, $J = 6,8$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 1,76 (quin, 4H, $J = 6,8$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 3,98 (t, 4H, $J = 6,8$ Hz, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6,64 (d, 2H, $J = 16,0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6,94 (d, 4H, $J = 8,8$ Hz, Ar-H), 7,54 (s, 1H, Ar-H), 7,67 (d, 4H, $J = 8,4$ Hz, Ar-H), 7,85–7,92 (m, 11H, $-\text{CH}=\text{CH}-$ преклапа се са Ar-H) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14,1; 22,7; 26,0; 29,2; 29,3; 29,4; 29,6; 29,6; 29,6; 29,7; 31,9; 68,5; 114,8; 116,6; 119,3; 123,2; 125,0; 125,1; 129,4; 130,8; 135,4; 146,0; 146,9; 147,1; 154,1; 162,3; 163,7 ppm; Елементална анализа за $\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6$: израчунато: C 70,92; H 7,14; N 5,51; одређено: C 70,89; H 7,13; N 5,48%.

4,6-Дихлор-1,3-фенилен-бис(4-(3-флуор-4-додецилоксифенилазо)цинамат) (IIе): Принос: 0,38g (80%); FTIR (ATR) ν : 2955, 2922, 2850, 1738, 1625, 1571, 1498, 1464, 1405, 1380, 1331, 1317, 1301, 1265, 1208, 1154, 1098, 1088, 1020, 1001, 976, 952, 885, 842, 829, 810, 800, 758, 729, 618, 525 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0,81 (t, 6H, $J = 7,2$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1,19–1,32 (m, 32H, $-\text{CH}_2-$), 1,43 (quin, 4H, $J = 7,2$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 1,80 (quin, 4H, $J = 6,8$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 4,06 (t, 4H, $J = 6,8$ Hz, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6,65 (d, 2H, $J = 16,0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7,02 (t, 2H, $J = 8,8$ Hz, Ar-H), 7,55 (s, 1H, Ar-H), 7,62–7,74 (m, 9H, Ar-H), 7,83–7,94 (m, 6H, $J = 8,4$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$ преклапа се са Ar-H) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14,1; 22,7; 25,9; 29,3; 29,5; 29,6; 29,6; 29,6; 29,7; 31,9; 69,6; 107,7; 107,9; 113,5; 116,9; 119,3; 123,4; 123,4; 125,0; 129,4; 130,8; 135,9; 146,0; 146,5; 146,6; 146,9; 150,4; 150,5; 151,7; 153,8; 154,2; 163,6 ppm; Елементална анализа за $\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_6$: израчунато: C 68,4; H 6,71; N 5,33; одређено: C 68,51; H 6,68; N 5,34%.

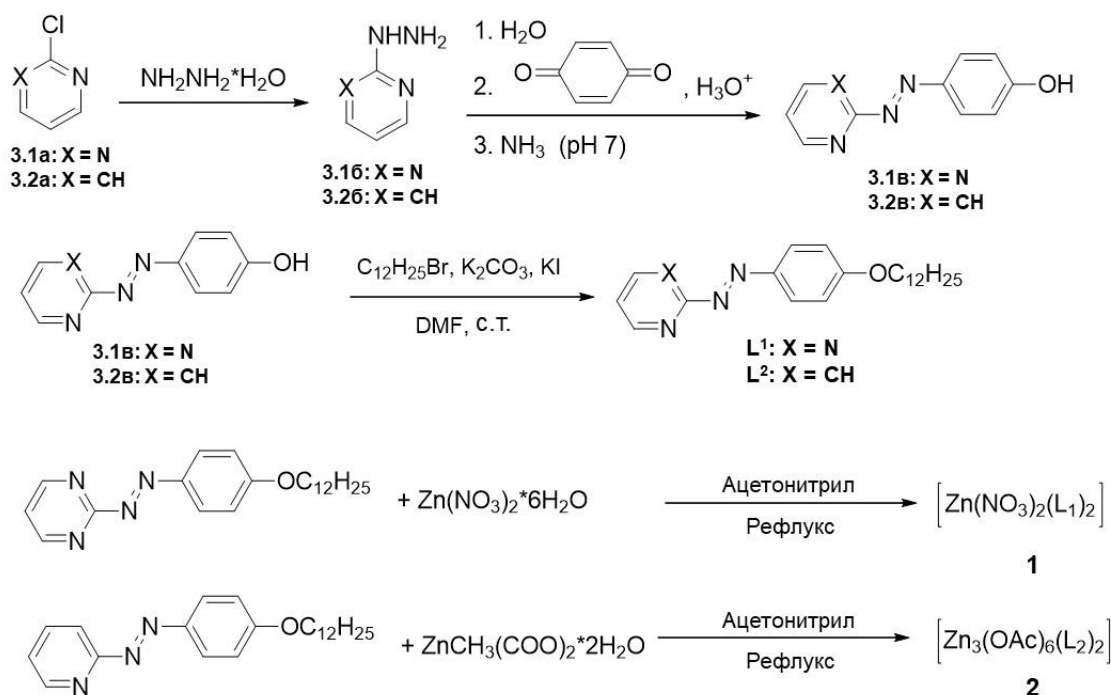
2.4. Општи поступак синтезе комплекса $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{L}^1)_2]$, **K1** и $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L}^2)_2]$, **K2**

Реакциони низ синтезе лиганада 2-(4-додецилоксифенилазо)пиримидина, **L¹** и 2-(4-додецилоксифенилазо)пиридина, **L²** и одговарајућих $\text{Zn}(\text{II})$ комплекса приказан је на шеми 3. Једињења 4-(2-Пиримидилазо)фенол и 4-(2-пиридилазо)фенол су синтетисана према процедури из литературе [116]. Лиганди **L¹** и **L²** добијени су алкиловањем ових прекурсора са додецил-бромидом према Вилијамсоновој (енгл. *Williamson*) методи. $\text{Zn}(\text{II})$ комплекси $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{L}^1)_2]$, **K1** и $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L}^2)_2]$, **K2** синтетисани су реакцијом лиганада са $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у ацетонитрилу као растварачу, уз загревање.

2.4.1. Поступак синтезе 4-(2-пиримидилазо)фенола, **3.1в** и 4-(2-пиридилазо)фенола, **3.2в**

Синтеза 4-(2-пиримидилазо)фенола, **3.1в** и 4-(2-пиридилазо)фенола, **3.2в** приказана је на шеми 3. У балону од 50 ml раствори се 2-хлорпиримидин, **3.1а** или 2-хлорпиридин, **3.2а** (5,0 mmol) у етил-алкохолу (6 ml) [117]. Добијеном раствору додаје се хидразин-хидрат (98% у води) (50 mmol). Реакциона смеша се затим меша на 110 °C током 24 h. Реакција се прати уз TLC и након завршетка, реакциона смеша се охлади до собне температуре и етил-алкохол упари. Реакциона смеша се потом екстрахује етил-ацетатом (15 ml x 5) и органски слој испира водом. Органски слој се суши преко MgSO_4 , филтрира, упарава и без додатног пречишћавања сирови производ се користи за следећи корак реакције.

Бензохинон (4,56 mmol) се раствори у смеси која се добија мешањем 60% перхлорне киселине (3,6 ml) и воде (50 ml) [118]. Хидразин-пиримидин, **3.1б** или хидразин-пиридин, **3.2б** (4,62 mmol), се раствори у 8 ml воде, додаје у капима раствору бензохинона, при чему раствор постепено мења боју до мрко-наранџасте. Раствор се меша на собној температури 1 h, а затим филтрира, при чему настаје наранџасти талог који се раствори у 25 ml метанола и 1,5 ml мравље киселине и гасовити амонијак се пропушта кроз смешу док не дође до таложења. Добијени производ, **3.1в** или **3.2в** се филтрира и суши на вакууму.



Шема 3. Реакциони низ синтезе лиганата **L¹** и **L²** и одговарајућих Zn(II) комплекса **K1** и **K2**.

2.4.2. Поступак синтезе лиганата 2-(4-додецилоксифенилазо)-пиримидина, **L¹** и 2-(4-додецилоксифенилазо)пиридина, **L²**

4-(2-Пиримидилазо)фенол (**3.1в**) или 4-(2-пиридилазо)фенол (**3.2в**) (5,0 mmol), калијум-карбонат (2,07 g, 15,0 mmol) и калијум-јодид (83,1 mg, 0,5 mmol) додају се у DMF (40 ml). Након 30 минута мешања дода се и додецил-бромид (1,37 g, 1,32 ml, 5,5 mmol). Реакциона смеша се загрева на 80 °C током 72 h. Реакциона смеша се потом излива у три пута већу запремину воде и екстрахује дихлорметаном. Органски слој се затим испира 5% воденим раствором натријум-хидроксида и водом и суши преко анхидрованог натријум-сулфата. Органски растварач се уклони и заостали производ **L¹** или **L²** се пречисти хроматографијом на колони (елуент: хлороформ:метил-алкохол 98:2).

2-(4-Додецилоксифенилазо)пиримидин (L¹): Наранџасти прах. Принос: 0,79 g (43%); FTIR (ATR): ν 3045, 2920, 2849, 2664, 2583, 2496, 2360, 2341, 1602, 1578, 1564, 1541, 1498, 1471, 1421, 1380, 1333, 1300, 1251, 1198, 1141, 1109, 1035, 1018, 1004, 935, 858, 840, 822, 799, 766, 721, 685, 669, 640, 629 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8,90 (d, 2H, J = 4,8 Hz, Pm), 8,08 (d, 2H, J = 9,2 Hz, Ph), 7,30 (t, 1H, J = 4,8 Hz, Pm), 6,96 (d, 2H, J = 8,8 Hz, Ph), 4,00 (t, 2H, J = 6,0 Hz, -CH₂O), 1,76 (quin, 2H, J = 7,0 Hz, C₁₂H₂₅O), 1,41 (quin, 2H, J = 7,2 Hz, C₁₂H₂₅O), 1,35–1,20 (m, 16 H, C₁₂H₂₅O), 0,81 (t, 3H, J = 6,8 Hz, CH₃-) ppm; ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 166,9; 163,7; 59,0; 146,9; 126,6; 120,6; 114,9; 68,5; 31,9; 29,6; 29,6; 29,6; 29,5; 29,3; 29,1; 26,0; 22,7; 14,1 ppm.

2-(4-Додецилоксифенилазо)пиридин (L²): Црвени прах. Принос: 0,86 g (47%), FTIR (ATR): ν 3093, 3068, 3050, 2999, 2954, 2920, 2847, 2741, 2657, 2566, 2474, 2360, 2341, 1604, 1582, 1540, 1498, 1463, 1412, 1385, 1316, 1297, 1247, 1182, 1149, 1138, 1115, 1088, 1070, 1043, 1016, 997, 990, 958, 915, 893, 867, 847, 809, 789, 761, 738, 723, 669, 650, 635, 618 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.65 (d, 1H, J = 4,0 Hz, Py), 7,98 (d, 2H, J = 9,2 Hz, Ph), 7,81 (t, 1H,

$J = 6,8 \text{ Hz}$, Py), 7,72 (d, 1H, $J = 8,0 \text{ Hz}$, Py), 7,29 (t, 1H, $J = 5,6 \text{ Hz}$, Py), 6,95 (d, 2H, $J = 8,8 \text{ Hz}$, Ph), 3,98 (t, 2H, $J = 6,6 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 1,75 (quin, 2H, $J = 7,0 \text{ Hz}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$), 1,41 (quin, 2H, $J = 7,2 \text{ Hz}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$), 1,35–1,20 (m, 16 H, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$), 0,81 (t, 3H, $J = 6,6 \text{ Hz}$, CH_3-) ppm; ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 163,2; 162,7; 149,5; 146,7; 138,2; 125,7; 124,6; 115,2; 114,8; 68,5; 31,9; 29,6; 29,6; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,1; 26,0; 22,7; 14,1 ppm.

2.4.3. Поступак синтезе комплекса $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{L}^1)_2]$, K1 и $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L}^2)_2]$, K2

$[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{L}^1)_2]$, K1. Раствор 2-(4-додецилоксифенилазо)пиримидина (368,5 mg, 1,0 mmol) у ацетонитрилу (40 ml) се благо загреје, а затим се дода раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (148,8 mg, 0,5 mmol) у минималној запремини истог растварача (око 3- 5 ml). Реакциона смеша се загрева уз рефлукс, 24 h. По истеку овог времена, реакциона смеша се остави да се охлади до собне температуре при чему се образују жути кристали производа.

$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L}^2)_2]$, K2. Комплекс K2 синтетише се применом исте процедуре као за комплекс 1 при чему се полази од лиганда L^2 (367,5 mg, 1,0 mmol) и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (109,8 mg, 0,5 mmol). Изолују се тамноцрвени кристали.

2.5. Методе карактеризације испитиваних једињења

Поред поменутих експерименталних техника за потврду хемијских структура синтетисаних једињења (FTIR, ^1H и ^{13}C NMR спектроскопија, елементална анализа), физичко-хемијска својства испитиваних једињења одређена су применом следећих техника:

- POM за идентификацију течнокристалних фаза;
- DSC за одређивање температуре и промене енталпије фазних прелаза као и термичке стабилности испитиваних једињења;
- SAXS метода за утврђивање врсте мезофазе;
- апсорпциона и емисиона спектроскопија.

2.5.1. Карактеризација течнокристалних својстава једињења Ia

POM текстуре једињења Ia су добијене употребом Zeiss Axio Imager A1 поларизационог микроскопа. Узорци се постављају у течнокристалне ћелије са slabим планарним поравнањем (које се постиже једносмерним трљањем стаклених плоча) са грејном плочом Instec. POM текстуре су посматране током веома спорог циклуса грејања и хлађења, при брзини од $\sim \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. DSC је одређен употребом TAQ 20. Узорци су добијени директно након рекристализације и мерени при брзини грејања и хлађења од $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

UV-Vis спектри су снимљени у DMF при концентрацијама од $5 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$, на Ocean Optics QE65 Pro спектрофотометру са волфрамовом и халогеном лампом. Емисиони спектри снимљени су на Horiba Nanolog спектрофлуориметру, са ексцитацијом од 384 nm и 405 nm дугопропусног филтера.

2.5.2. Квантно-хемијски прорачуни за течнокристални димер Ia

Сви прорачуни су изведени употребом Gaussian 09 пакета програма [119]. Три изомера једињења Ia су оптимизована коришћењем B3LYP функционала, 6-31G(d,p) скупа функција и SMD модела солватације за DMF растварач. Симулације мапа електростатичког потенцијала молекула (енгл. *Molecular Electrostatic Potential Surface*, MEPS) изведене су на истом теоријском нивоу. Коришћена је временски зависна Теорија функционала густине (TD-DFT) за израчунавање UV-Vis спектра. За ове калкулације, упоредна студија је спроведена употребом BMK и CAM-B3LYP функционала, 6-31G(d,p) и def2-TZVP скупа функција, PCM и SMD модела солватације за DMF растварач.

Предикција механизма конверзије између три форме изомера су изведене на B3LYP/6-31G(d,p) теоријском нивоу. Општи протокол који је коришћен за испитивање механизма: одређивање структуре прелазног стања (коришћењем прорачуна прелазног стања (енгл. *transition state*, TS)) и валидација TS помоћу IRC (унутрашње реакционе координате (енгл. *intrinsic reaction coordinate*) прорачуна. IRC прорачуни су потврдили претпостављени реакциони пут, који је праћен у два правца од прелазне структуре до равнотежне геометрије реактаната и производа.

2.5.3. Карактеризација течнокристалних својстава једињења IIa-IIc

Температуре фазних прелаза и промене енталпија одређиване су диференцијалном скенирајућом калориметријом (DSC) изведеном са TA DSC Q200 калориметром. DSC криве су снимљене при протоку азота од 50 l/min и са линеарним повећањем температуре од 10 K/min. За анализу су коришћени суви узорци масе 1-3 mg.

Посматрање карактеристичних оптичких текстура течнокристалних фаза вршено је употребом Zeiss Axio Imager A2m поларизационог светлосног микроскопа опремљеним Linkam грејном плочом. Узорци се постављају или између две необрађене стаклене плочице или у стаклене ћелије са планарним поравнањем које производи танки унутрашњи слој полимера. Ћелије се пуне материјалом у изотропној течној фази помоћу капиларе. Узорци са једном слободном површином се такође користе како би се произвело хомеотропно поравнање.

Оптичко двоструко преламање светлости је мерено помоћу система који обухвата: фотоеластичне модулаторе (PEM-90, Hinds) који раде при фреквенцији модулације од 50 kHz, халогену лампу (Hamamatsu LC8) опремљену филтером уског опсега (532 nm) и фотодиоду (FLC Electronics PIN-20). Временски зависан интензитет пропуштене светлости је обрађен помоћу фазно осетљивог појачивача (EG&G 7265) како би се добила вредност заостајања светлости индикованог узорком.

Дифратограми су добијени помоћу Bruker D8 GADDS система (CuK α упадни сноп формиран помоћу Goebel огледала и колиматора са тачкастим снопом, Vantec 2000 детектора површине и модификоване Linkam грејне плоче). Температурна зависност од дебљине смектичког слоја одређена је малим углом XRD анализом извођеном на Bruker D8 Discover систему (CuK α упадни сноп који формира Goebel огледала, сцинтилациони бројач, Anton Paar DCS350 грејна плоча). Узорци за рендгенску дифракцију припремају се у виду капљица или танких филмова на загрејаној површини.

Снимљени дифратограми су анализирани употребом софтверског пакета Topas 3, који омогућава прецизно одређивање положаја појединачних дифракционих пикова и периодичности структуре (нпр. дебљина слоја у SmC фази), према томе геометријских параметара кристалне решетке.

Експерименти са UV-зрачењем извођени су на узорцима у планарним течнокристалним ћелијама (Instec 8 μ m дебљине). Експериментална поставка

самостално је израђена и укључује комерцијалну грејну плочу (Instec MK1) која је надограђена додавањем UV-лампе за осветљивање (таласне дужине 365 nm LedEngin LED) што пружа хомогено осветљивање целокупног узорка. Измерена оптичка снага износи 40 mW (Coherent LabMax TOP са PM1) на површини течнокристалне ћелије. Посматрања и мерења су вршена помоћу РОМ микроскопа (Nikon Optiphot II) са опцијом снимања.

2.5.4. Рендгенска структурна анализа комплекса $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{L}^1)_2]$, **K1** и $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L}^2)_2]$, **K2**

Прикупљање података за комплексе **K1** и **K2** извршено је на дифрактометру D8 Venture Bruker-AXS употребом $\text{MoK}\alpha$ зрачења ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) при температурама од 295 и 150 K, редом. Структуре су решене помоћу алгоритма за простор са двоструком резолуцијом коришћењем програма SHELXT [120, 121] и утачњене методом F^2 најмањих квадрата са пуним матрицама. Сви неводоникови атоми су утачњени са параметрима анизотропног атомског померања. Атоми водоника су на крају укључени у израчунате позиције и утачњени су коришћењем модела „јашућег атома“. Кристалографски подаци и резултати утачњавања за комплексе **K1** и **K2** су приказани у табели 6 (одељак Резултати и дискусија). Наведени кристалографски подаци су депоновани у Cambridge Crystallographic Data Center под бројевима: CCDC 2373254 и CCDC 2373255.

2.5.5. Квантно-хемијски прорачуни за комплексе $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{L}^1)_2]$, **K1** и $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L}^2)_2]$, **K2**

Сви квантно-механички прорачуни изведени су помоћу Gaussian 16 C.01 пакета програма [122]. Прорачуни хемије чврстог стања укључујући дистрибуцију почетних димерних мотива, анализу Хиршфилдове површине (енгл. *Hirshfeld*) и графичке приказе „отиска прста“ једињења уређени су помоћу програма CrystalExplorer 21.5. [123]. Две врсте прорачуна су извршене употребом DFT прорачуна. Примењена је потпуна структурна релаксација за кристалографски одређене мономерне јединице комплекса метала и за генерисане структуре слободних лиганада. Ове симулиране структуре су даље употребљене за анализе природних везивних орбитала (енгл. *Natural Bond Orbital Analysis*, NBO) и квантну теорију атома у молекулу QTAIM, имплементиране у Gaussian 16 и WFN програмима [124]. Приликом извођења QTAIM анализа, разматране су само (3, -1) критичне тачке везивања (енгл. *Bond Critical Points*, BCP). Енергија водоничних веза и осталих нековалентних интеракција израчунате су према формули $E = V(r)/2$, који су предложили Еспиноса (енгл. *Espinosa*) и сарадници [125]. Делимична оптимизација изведена је за све парове димера при чему су атоми водоника подвргнути потпуној оптимизацији, док су положаји осталих атома остали непромењени. Енергије интеракција (ΔE) између оваквих димера су израчунате као разлике између енергије димерног мотива и збира енергија мономера. Примењена је корекција грешке суперпозиције скупа функција (BSSE) помоћу методе Counterpoise. Декомпозиција енергије интеракције димерних мотива урађена је применом новоразвијене EDA-FF анализе [126] са претходном параметризацијом типа атома према ABER force field [127] и израчунатим природним атомским наелектрисањима (енгл. *Natural Atomic Charges*, NAC) за сваки димерни мотив појединачно. Оптимизације обе структуре изведене су применом подразумеваних критеријума конвергенције и без ограничења симетрије. Коришћен је стандардни протокол израчунавања вибрационих фреквенција, чиме је потврђено да су оптимизоване структуре стварни глобални минимуми.

Након упоредне студије са различитим нивоима теорије, одабран је САМ-В3LYP функционал који садржи корекције дугог домета и 6-311G(d,p) скуп функција за све структурне оптимизације. Коначне вредности енергија интеракција добијене су применом вишег нивоа теорије која садржи корекције дугог домета уз додатну примену D3 верзије Гримове дисперзије (енгл. *Grimme*) са Бек-Џонсовом функцијом одбацивања одређених нумеричких вредности (енгл. *Becke-Johnson damping function*), спречавајући да енергија постане неразумно велика (GD3BJ).

3. Резултати и дискусија

У оквиру ове дисертације синтетисан је и структурно окарактерисан симетричан течнокристални димер (**Ia**) који се састоји од две 4-нитростилбенске јединице повезане додекаметиленским ланцем. Течнокристална својства овог димера испитана су помоћу POM. Изведени су теоријски прорачуни у циљу анализе UV-Vis спектроскопских својстава појединачних изомера овог једињења и предлога механизма конверзије између њих.

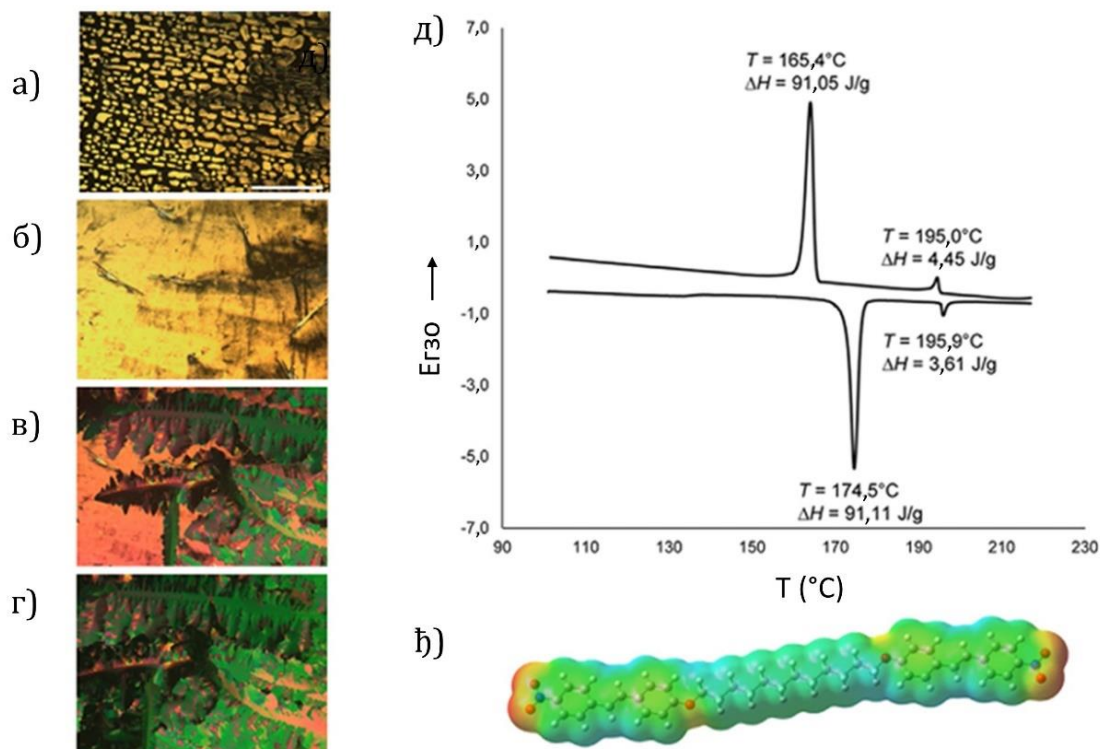
Такође је синтетисана и окарактерисана серија течних кристала савијене молекулске геометрије (**IIa-IIe**) код којих је азоцинамоил-група уведена у оба бочна крила. На овај начин је постигнуто да се две фотосензитивне групе комбинују у једном молекулу. Иста дужина ланца је задржана код свих молекула ($C_{12}H_{25}$), док су супституенти у централном и спољашњим прстеновима варирани како би произвели различите електронске и стерне ефекте. Као резултат повећане ригидности и веће делокализације наелектрисања, испитивана су различита течнокристална својства ових једињења и упоређена са аналозима који садрже азобензоил јединице у својој структури. Комбиновањем резултата добијених помоћу поларизационе оптичке микроскопије (POM), диференцијалне скенирајуће калориметрије (DSC) и рендгенске дифракције (XRD) дефинисане су фазне секвенце једињења (**IIa-IIe**) и утврђене су температуре фазних прелаза.

У наставку истраживања извршена је синтеза и структурна карактеризација два Zn(II) комплекса (**K1** и **K2**) са *azpy*/*azmp* лигандима који садрже додецил-ланце. Испитана је координација атома цинка у зависности од типа лиганда (*azpy* или *azmp*) и утицај координационих анјона (нитратни, ацетатни). У циљу утврђивања да ли координација јона метала или интеракције у којима учествују дуги алкил-ланци доминантно одређују супрамолекулску организацију, извршене су детаљне теоријске студије димерних мотива екстрахованих из кристалног паковања ових комплекса.

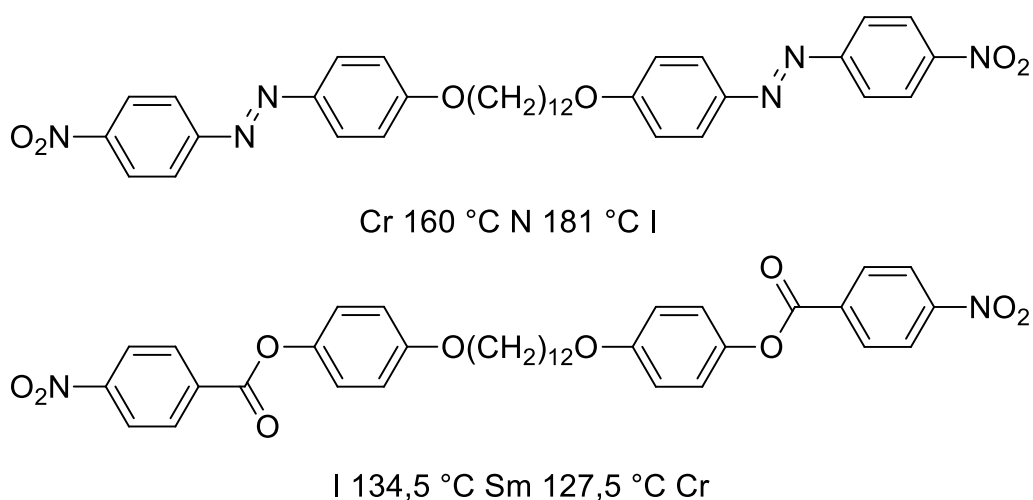
3.1. Течнокристална својства димера 1,12-бис(4-(2-(4-нитрофенил)етенил)фенокси)додекана, **Ia**

Испитивано једињење је енантиотропни течни кристал (слика 37a-e), које образује конвенционалну нематичку фазу и то у опсегу температура од 20 °C при грејању и 30 °C при хлађењу (слика 37). Атард (енгл. *Attard*) и сарадници [128] су синтетисали течнокристални димер сродне структуре који се састоји од две јединице 4-нитроазобензена премोшћене додецил-ланцем (слика 38). Ово једињење такође образује енантиотропну нематичку фазу, али је његова температура бистрења нижа за 20 °C у односу на проучавано једињење. Течнокристални димер код кога су две 4-(4-нитробензоилокси)фенокси-групе повезане додекаметиленским ланцем, формира монотропну смектичку фазу у уском температурном опсегу, што је приказано на слици 38 [129]. Очигледно, овакав тренд указује да су интеракције које укључују трансфер наелектрисања између две 4-нитростилбенске јединице веће него између две 4-нитроазобензенске јединице или 4-(4-нитробензоилокси)фенилне јединице [130]. Слика 37f представља потенцијалну површину у молекулу једињења **Ia** која утиче на интеракције мезогена. Мапе показују да се најнегативнији потенцијал (црвена боја) појављује изнад атома кисеоника нитро-групе. Неутрални потенцијал (зелена боја) се појављује изнад ароматичних прстенова. Средишњи део молекула, изнад алифатичног ланца, као и део изнад C-H група ароматичних прстенова, представља регију са позитивним потенцијалом (плава боја). Како у молекулу не постоје класични донори водоничне везе, може се очекивати да интеракције ароматичних фрагмената дају највећи допринос стабилности. Осим тога, интеракције између алифатичних и

ароматичних фрагмената такође треба да дају значајан допринос стабилности, услед великог доприноса електростатичких интеракција између њих [131].

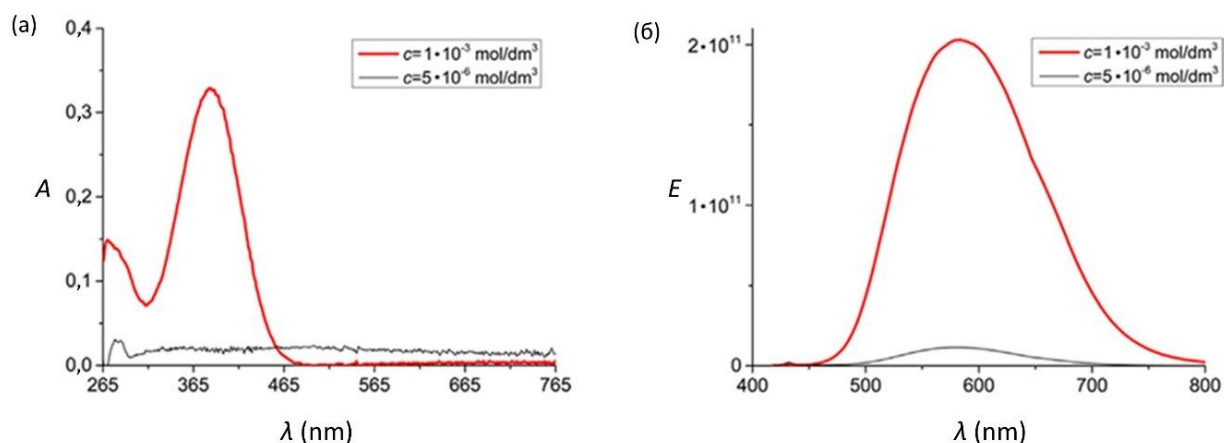


Слика 37. Текстуре добијене помоћу поларизационог оптичког микроскопа, под укрштеним поларизаторима при хлађењу на а) 199,2 °C (прелаз), б) 198,5 °C, в) 167,2 °C и г) 87,0 °C. Мерна скала код а) означава 300 μm . д) Резултати диференцијалне скенирајуће калориметрије током другог циклуса загревања и хлађења. ђ) Површина електронског потенцијала молекула испитиваног једињења **Ia** (обе двоструке везе су *trans*). Црвене регије указују на повећање електронске густине, док плаве указују на смањење електронске густине [131].



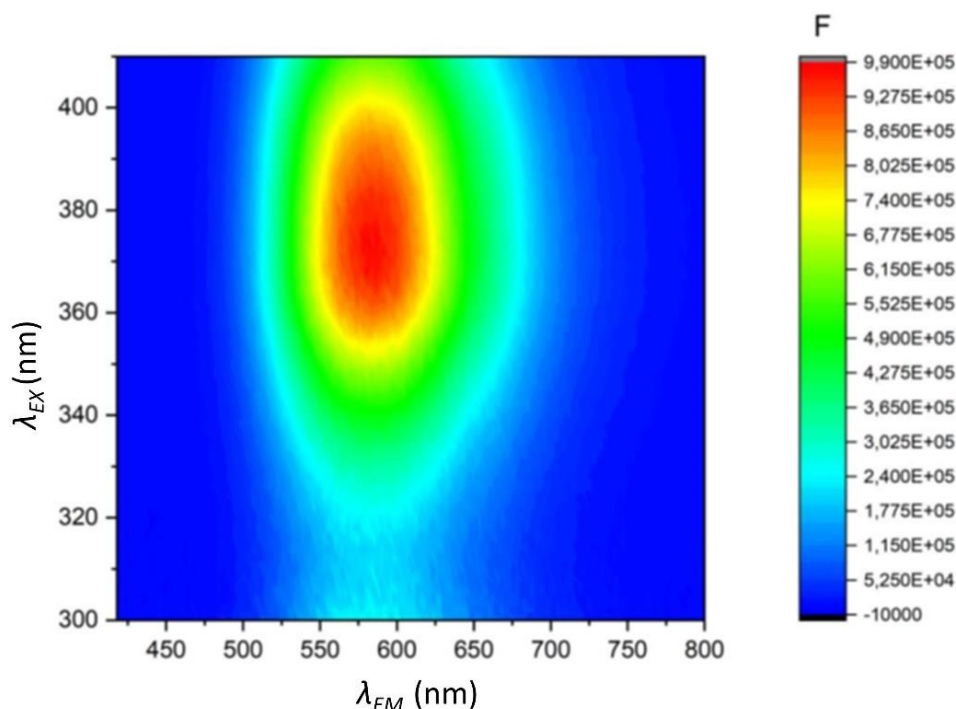
Слика 38. Структурно повезани течнокристални димери и њихове фазне секвенце (температуре фазних прелаза) [128].

Апсорпциони и емисиони спектри испитиваног течнокристалног димера **Ia** у DMF представљени су на слици 39 при две различите концентрације. DMF је одабран пошто се проучавано једињење лоше раствара у већини органских раствара. Апсорпциони спектар састоји се од једне интензивне траке на 383 nm, док се трака нижег интензитета појављује на приближно 265 nm и преклапа се са апсорпцијом растварача (*cut off*). Емисиони спектар је широк и без јасно дефинисане структуре са максимумом апсорпције на око 600 nm. Мањи пик који потиче од C–H вибрација растварача уочава се на приближно 432 nm.



Слика 39. а) Апсорпциони и б) емисиони спектар испитиваног течнокристалног димера **Ia** (побуђивање на 384 nm) у DMF.

Детаљна мапа фотолуминисценције снимана је у интервалима од 2 nm и за побуђивање (EX) и за емисију (ЕМ). Мапа одређена при концентрацији од $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ приказана је на слици 40.

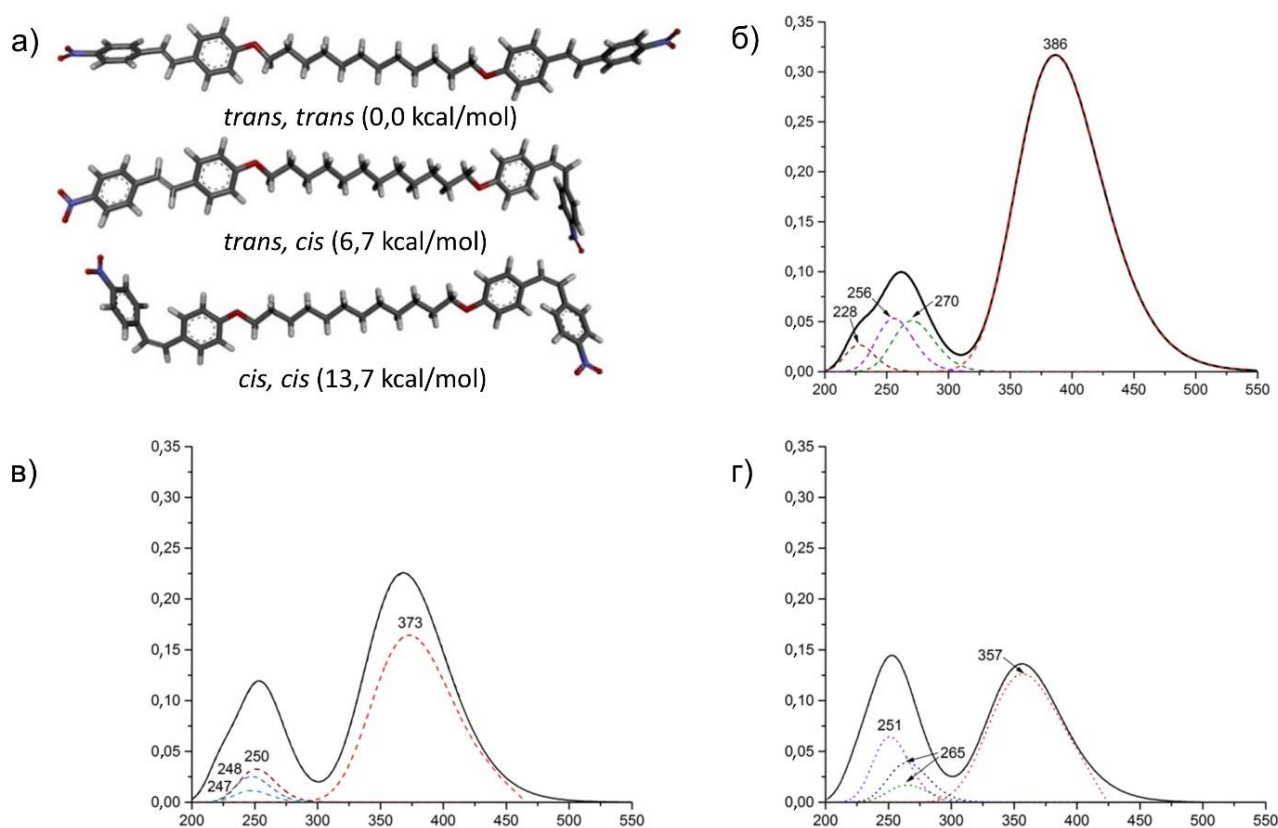


Слика 40. Мапа фотолуминисценције течнокристалног димера **Ia** у DMF.

Теоријски прорачуни изведени коришћењем пакета Gaussian 09 [119] омогућили су анализу UV-Vis спектра појединачних изомера проучаваног једињења и приближно дефинисање механизма конверзије између њих. У зависности од стереохемијског распореда фенил-група унутар појединачних 4-нитростилбенских јединица, ово једињење може постојати у следећим облицима: *trans,trans*; *trans,cis* и *cis,cis*. (слика 41а). Структуре три могућа изомера предвиђене су на теоријском нивоу B3LYP/6-31G(d,p) и моделу солватације SMD. Како би се постигао баланс између рачунарске прецизности и уложеног рачунарског времена, извршене су оптимизације употребом уобичајене хибридне методе B3LYP, док је мањи скуп функција 6-31G(d,p) коришћен за све атоме. Како би се побољшала тачност прорачуна, коришћени су строги критеријуми конвергенције. На основу енергија оптимизованих структура, показано је да је *trans,trans*-изомер најстабилнији (слика 41а), док је *trans,cis*-изомер мање стабилан за 6,7 kcal/mol, а *cis,cis*-изомер је мање стабилан за око 13,5 kcal/mol од *trans,trans*-изомера. Иако је *trans* C=C веза стабилнија из стерних разлога, формирање интермолекулске C–H... π интеракције између две фенил-групе је разлог мале разлике у енергијама изомера. С обзиром да је *trans,trans*-изомер најстабилнији, може се очекивати да је и највише заступљен у чврстом стању.

За теоријски UV-Vis спектар изведена је упоредна студија (табела 2) на оптимизованој структури код које је стереохемијски распоред фенил-група око обе двоструке везе *trans* (*trans,trans*-изомер) и то применом метода (BMK и CAM-B3LYP), скупа функција (6-31G(d,p) и def2-TZVP) и модела солватације (PCM and SMD). Резултати упоредне студије су показали да се теоријски UV-Vis спектар *trans,trans*-изомера, који је добијен коришћењем CAM-B3LYP/6-31G(d,p)/ SMD приступа, веома добро слаже са експериментално одређеним спектром (слика 41б и слика 39а).

Имајући у виду положаје апсорпционих максимума и интензитета израчунатих спектра, може се закључити да израчунати спектар *trans,trans*-изомера најбоље одговара експерименталном спектру изучаваних једињења. Положаји апсорпционих максимума у експериментално одређеном спектру (383 nm, слика 39) за траке више и ниже енергије (око 265 nm) усаглашени су са апсорпционим максимумима *trans,trans*-изомера (386 nm и 263 nm, слика 41б). У поређењу са траком највећег интензитета *trans,trans*-изомера ($\lambda = 386$ nm и $f = 2,347$), трака *trans,cis*-изомера је нижег интензитета ($f = 1,220$) и померена је ка нижим таласним дужинама ($\lambda = 373$ nm). Трака нижег интензитета је такође померена ка нижим таласним дужинама (апсорпциони максимум је на 250 nm) (слика 41в). Трака највећег интензитета *cis,cis*-изомера је још више померена ка нижим таласним дужинама ($\lambda = 357$ nm), са још израженијим падом интензитета ($f = 0,936$). За разлику од друга два изомера, пик на око 250 nm је мало већег интензитета од пика на већој таласној дужини (слика 41г).



Слика 41. Оптимизоване структуре три изомерна облика проучаваног једињења. **Ia** Теоријски UV-Vis спектар за б) *trans,trans*, в) *trans,cis*, и г) *cis,cis*. Пуна линија симулира UV-Vis спектар према Гаусовом (нем. *Johann Carl Friedrich Gauß*) облику траке, испрекидане линије представљају појединачне електронске прелазе.

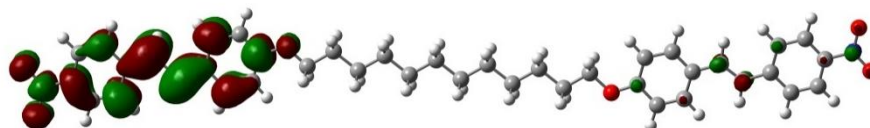
Табела 2. Резултати упоредне студије о структури једињења *trans,trans-Ia*.

Метода	Скуп функција	Модел солватације	λ/nm	f
BMK	6-31G(d,p)	SMD	416	2,102
BMK	6-31G(d,p)	PCM	417	2,090
BMK	def2-TZVP	SMD	421	2,304
CAM-B3LYP	6-31G(d,p)	SMD	386	2,347
CAM-B3LYP	6-31G(d,p)	PCM	387	2,337

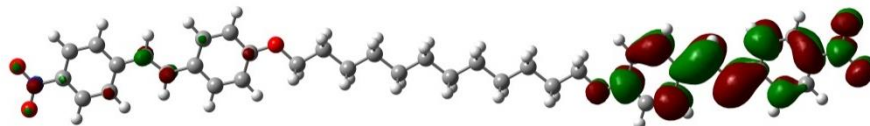
Положај, интензитет и природа прелаза највећег интензитета уочених у теоријским спектрима сва три изомера дати су у табели 3. У случају *trans,trans*- и *cis,cis*-изомера, највише попуњене молекулске орбитале (HOMO, HOMO-1) и најниже непопуњене орбитале (LUMO, LUMO+1) представљају главне молекулске орбитале (MO) које доприносе овом прелазу. Прелаз између HOMO и LUMO орбитале доприноси траци највећег интензитета код *trans,cis*-изомера. Орбитале попут HOMO, HOMO-n, LUMO, и LUMO-n (где је $n = 1, 2, 3, 4$ или 5) значајно доприносе електронским прелазима при нижим таласним дужинама (слике 42-44).

trans,trans-изомер

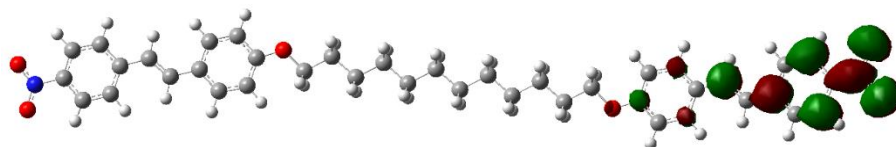
LUMO+3



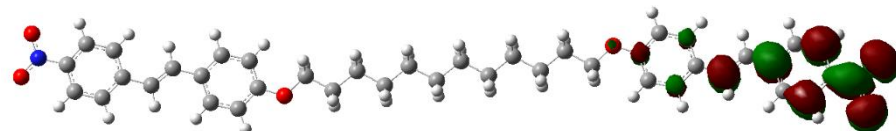
LUMO+2



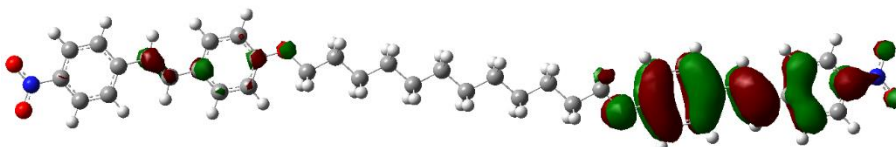
LUMO+1



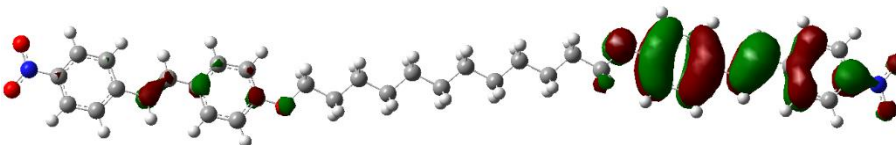
LUMO



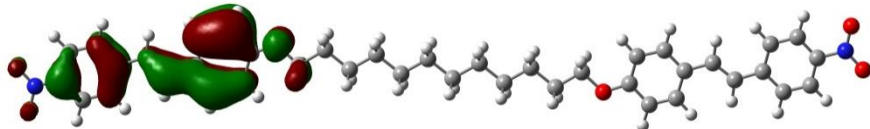
HOMO



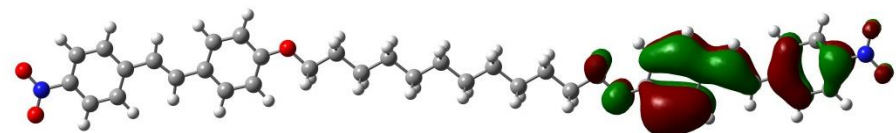
HOMO-1



HOMO-2



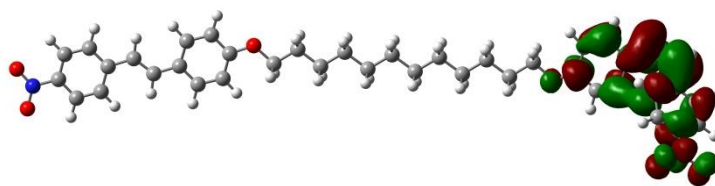
HOMO-3



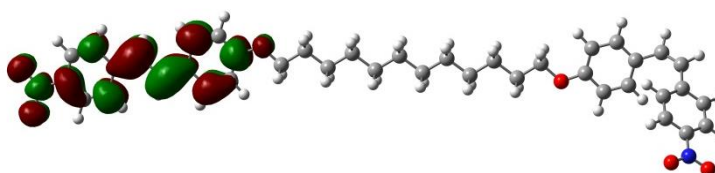
Слика 42. Графички прикази израчунатих молекулских орбитала код *trans,trans*-изомера проучаваног једињења **Ia**.

trans,cis-изомер

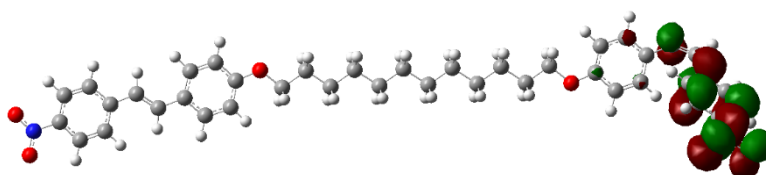
LUMO+3



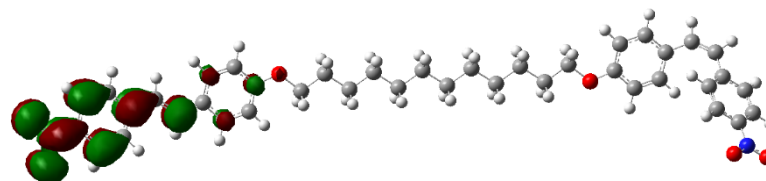
LUMO+2



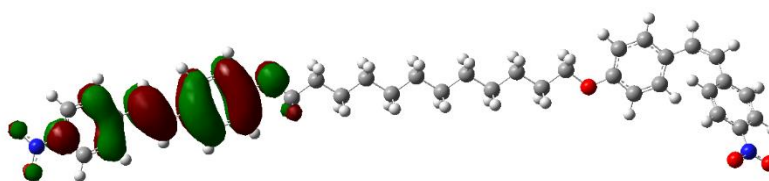
LUMO+1



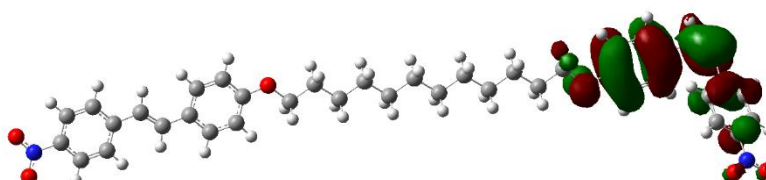
LUMO



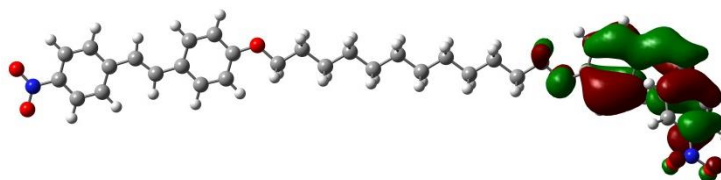
HOMO



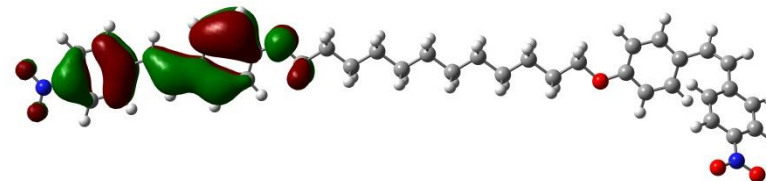
HOMO-1



HOMO-2



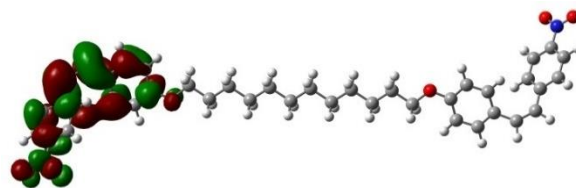
HOMO-3



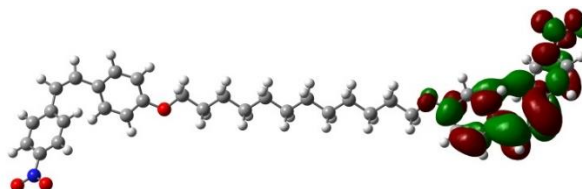
Слика 43. Грфички прикази израчунатих молекулских орбитала код *trans,cis*-изомера проучаваног једињења **Ia**.

cis,cis-изомер

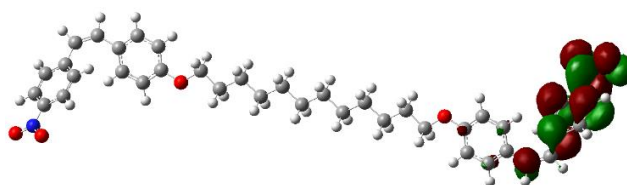
LUMO+3



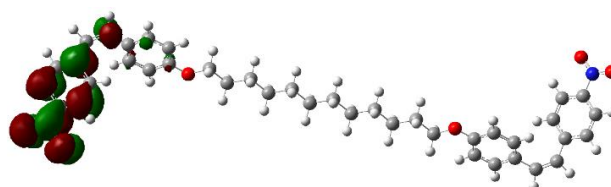
LUMO+2



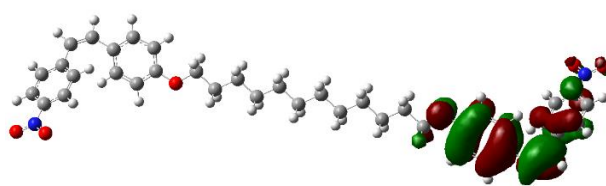
LUMO+1



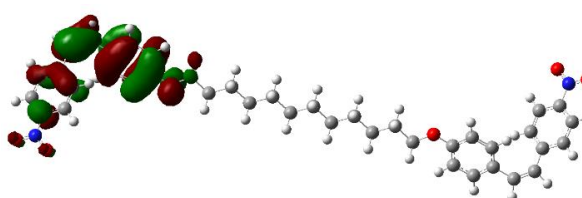
LUMO



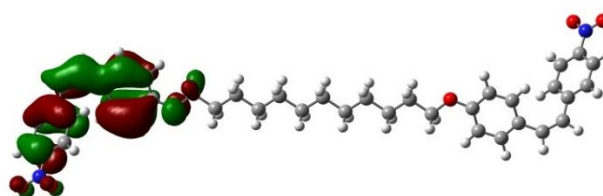
HOMO



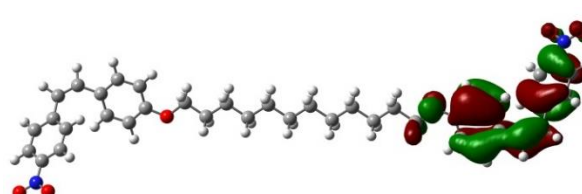
HOMO-1



HOMO-2



HOMO-3



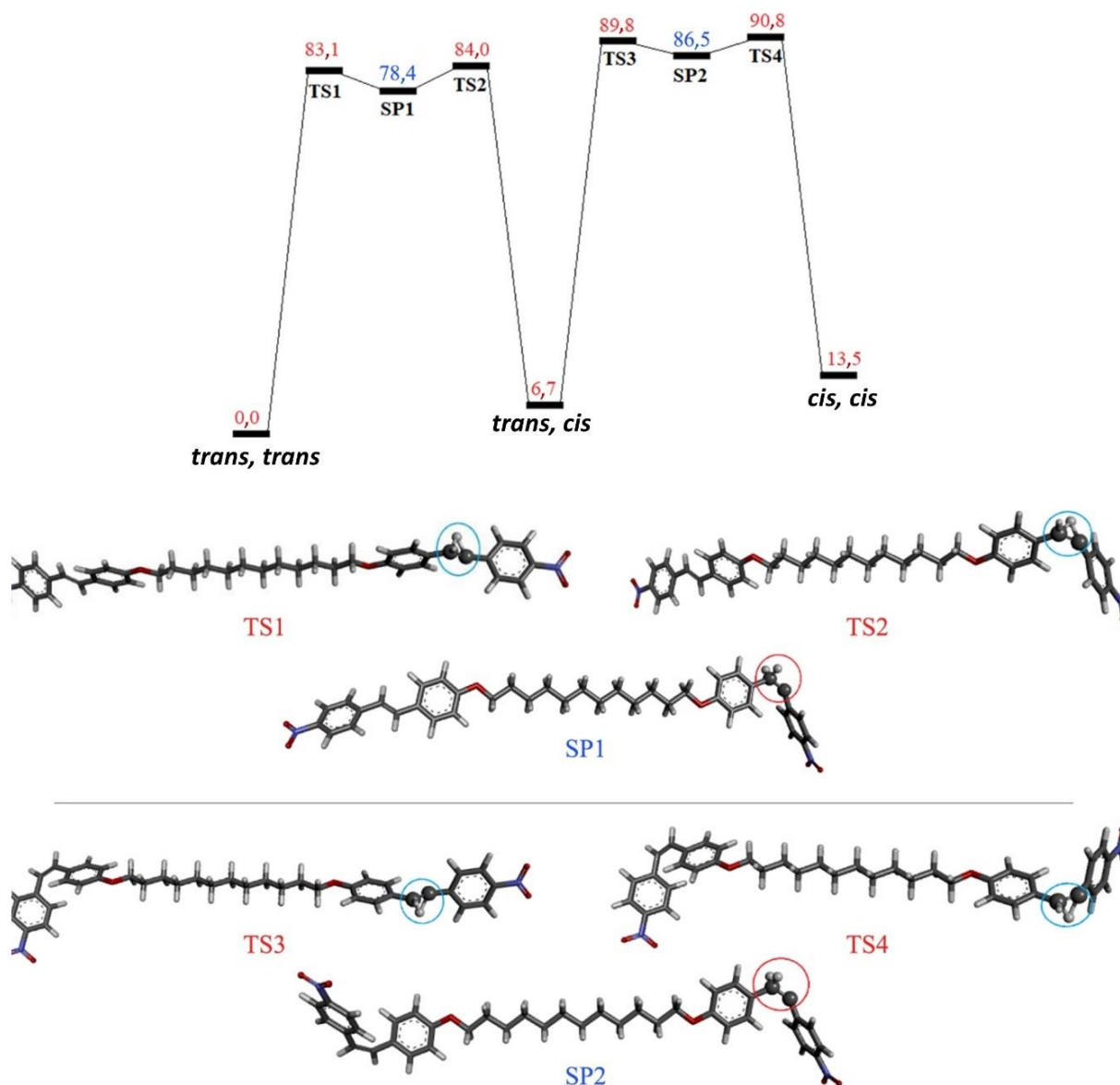
Слика 44. Графички прикази израчунатих молекулских орбитала код *cis,cis*-изомера проучаваног једињења **Ia**.

Грубо предвиђање механизма конверзије из најстабилнијег *trans,trans*-изомера до најнестабилнијег *cis,cis*-изомера (слика 45) је извршено на теоријском нивоу B3LYP/6-31G(d,p). Прорачуни показују да прелаз није директан, већ укључује интермедијарни *trans,cis*-облик и две седласте тачке (SP).

Могуће је разликовати два типа прелазних стања (слика 45б и в), а пример су карбени, врсте које садрже неутрални атом угљеника са валентношћу од два и два неподељена валентна електрона (синглетно стање). Карбени настају преласком атома водоника са једног од атома угљеника двоструке везе на други атом угљеника ове везе. Прелазна стања се разликују једино према стереохемијском распореду фенил-група око двоструке везе. Наиме, стереохемијски распоред фенил-група око двоструке везе је *trans* код SP1 (слика 45б), односно, *cis* код SP2 (слика 45в).

Конверзија из *trans,trans*- у *trans,cis*-изомер захтева енергију од око 83,1 kcal/mol (прва енергија активације, слика 45а). Ово значи да би једињење **1a** требало озрачити светлошћу од $\lambda = 344$ nm како би се постигло прво прелазно стање (TS1), које након релаксације, долази до прве седласте тачке (SP1). Целокупна путања обухвата четири прелазна стања, чије су структуре приказане на сликама 45б и 45в. На мапи енергетског потенцијала, енергетске баријере између прелазних стања (SP1 и SP2) и одговарајућег минимума су 5,6 и 3,3 kcal/mol, што указује на сличне тенденције ка суседним минимумима. Прелаз из *trans,cis*- у *cis,cis*-изомер такође захтева енергију од 83,1 kcal/mol (друга енергија активације, слика 45а).

На основу предложеног механизма конверзије (слика 45а), може се очекивати да ће *trans,trans*-изомер, када се изложи зрачењу, прећи у карбен са структуром означеном као SP1. Карбен се налази у плитком минимуму, са сличним вредностима реакционих баријера за прелазак у *trans,trans*- или *trans,cis*-изомер (границе су око 4,7 и 5,6 kcal/mol). Након завршетка зрачења може се очекивати да ће одређена количина SP1 карбена прећи у *trans,cis*-изомер, пошто је *trans,trans*-изомер стабилнији [131].



Слика 45. а) Механизам преласка *trans,trans*- у *cis,cis*-изомер проучаваног једињења **Ia** и одговарајуће енергије активације у kcal/mol. б) и в) Оптимизоване структуре прелазних стања (TS) и два карбена, који представљају седласте тачке (SP) у предвиђеном механизму конверзије.

Табела 3. Положај (λ у nm), интензитет f и природа најинтензивнијих прелаза уочених у теоријским спектрима сва три изомерна облика прочаваног једињења **1a**.

$\leftarrow \lambda$	f	Главни МО доприноси		
<i>trans,trans</i>				
386	2,347	H-1 $\rightarrow$ LUMO (42%)	HOMO $\rightarrow$ L + 1 (42%)	
270	0,379	H-1 $\rightarrow$ L + 3 (32%)	HOMO $\rightarrow$ L + 2 (32%)	
256	0,396	H-3 $\rightarrow$ L + 1 (17%)	H-2 $\rightarrow$ LUMO (18%)	H-1 $\rightarrow$ L + 3 (11%)
228	0,199	H-5 $\rightarrow$ L + 1 (34%)	HOMO $\rightarrow$ L + 6 (22%)	H-4 $\rightarrow$ LUMO (16%)
<i>trans,cis</i>				
373	1,220	HOMO $\rightarrow$ LUMO (88%)		
250	0,243	H-1 $\rightarrow$ L + 3 (69%)		
248	0,189	H-3 $\rightarrow$ LUMO (52%)	HOMO $\rightarrow$ L + 2 (20%)	HOMO $\rightarrow$ LUMO (10%)
247	0,088	H-1 $\rightarrow$ L + 7 (25%)	H-4 $\rightarrow$ L + 1 (16%)	H-1 $\rightarrow$ L + 4 (14%)
<i>cis,cis</i>				
357	0,936	HOMO $\rightarrow$ L + 1 (42%)	H-1 $\rightarrow$ LUMO (38%)	
265	0,125	H-2 $\rightarrow$ LUMO (64%)	H-4 $\rightarrow$ LUMO (10%)	
265	0,289	H-3 $\rightarrow$ L + 1 (64%)	H-5 $\rightarrow$ L + 1 (10%)	
251	0,478	H-1 $\rightarrow$ L + 3 (30%)	HOMO $\rightarrow$ L + 2 (39%)	

3.2. Течнокристална својства једињења савијене молекулске геометрије са цинамоил-групом у бочним крилима, **IIa-IIe**

Комбиновањем резултата добијених испитивањем на POM, DSC и XRD, утврђене су фазне секвенце једињења **IIa-e**. Температуре фазних прелаза и одговарајуће промене енталпије приказане су у табели 4 [132].

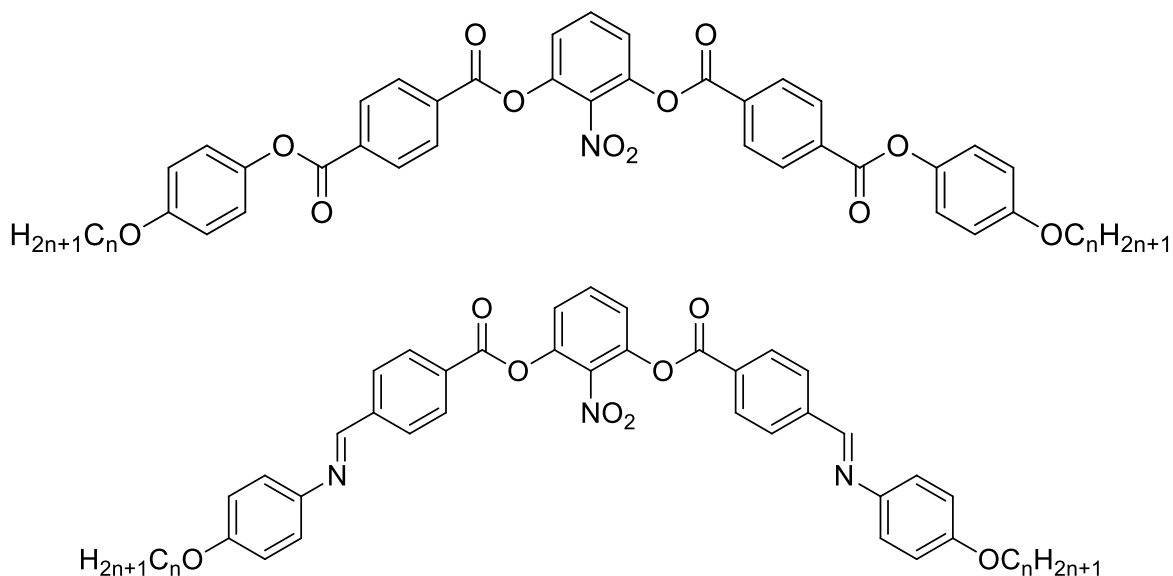
Табела 4. Температуре фазног прелаза (промене енталпије) и тип течнокристалне фазе испитиваних једињења **IIa-e**.

Број	$T_t, T / ^\circ\text{C} (\Delta H / \text{J g}^{-1})$	Фазна секвенца при хлађењу, $T / ^\circ\text{C} (\Delta H / \text{J g}^{-1})$
IIa	159,0 (14,7)	Iso 151,0 (25,8) Cr
IIб	176,5 (26,6)	Iso 168,6 (35,5) Cr
IIв	163,5 (30,3)	Iso 160,4 (18,0) B7 116,2 (10,0) Cr
IIг	142,4 (39,1)	Iso 134,4 (42,5) Cr
IIд	142,2 (56,5)	Iso 146,8 (1,0) N 131,3 (9,8) SmC 112,3 (30,7) Cr
IIђ	135,5 (48,8)	Iso 180,20 (3,6) N 129,3 (1,1) SmC 92,0 (47,4) Cr
IIе	97,4 (20,5)	Iso 169,6 (5,3) SmC 62,4 (24,3) Cr

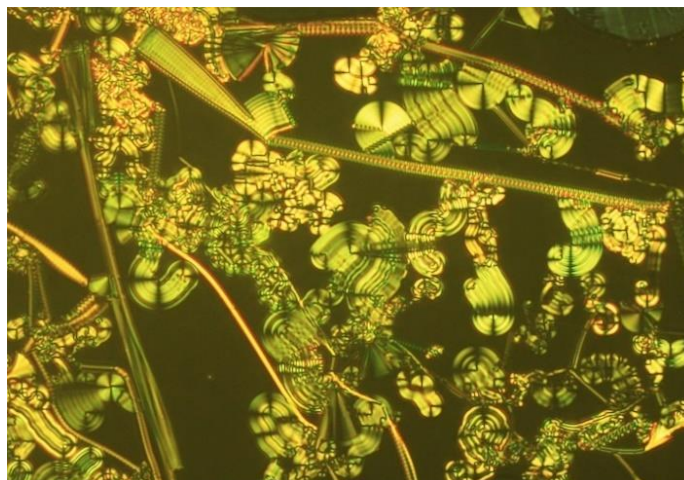
Iso – изотропна течност, **Cr** – кристално стање, **SmC** – смектичка C фаза, **N** – нематичка фаза

Једињења **IIa**, **IIб** и **IIг** не показују течнокристална својства, директно се топе у изотропну течност. При хлађењу кристалишу са малим хистерезисом, спречавајући образовање монотропних течнокристалних фаза.

Једињење **IIв** са нитро-групом у положају 2 централног прстена се такође директно топи до изотропне течности, међутим, приликом њеног хлађења уочава се течнокристално понашање. На основу оптичке структуре коју карактеришу спирални облици, кружни домени и фрагментоване лепезе (слика 47) фаза се може идентификовати као B7 [114], једна од фаза карактеристичних за течне кристале савијене геометрије. Ово се може и очекивати, када се узму у обзир примери из литературе који показују да увођење јаке електрон-акцепторске нитро-групе између крила молекула савијене геометрије доводи до формирања B7 фазе. Ова фаза је, заправо, уочена код течних кристала који имају естарске повезујуће групе између ароматичних прстенова [133] и код оних код којих су ароматични прстенови повезани естарским или азометинским групама (слика 46)[134].

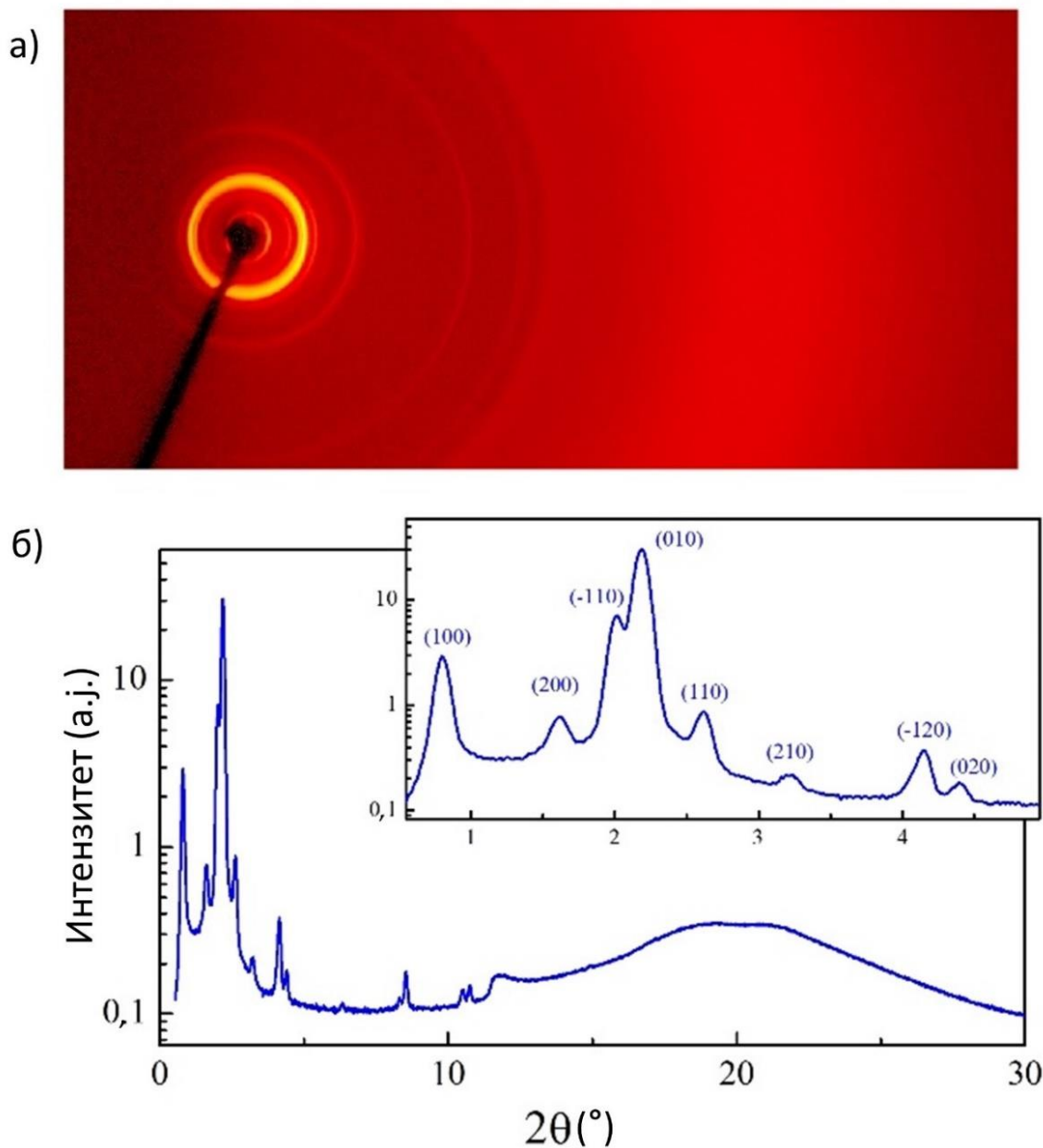


Слика 46. Примери једињења која образују В7 течнокристалну фазу.



Слика 47. Оптичка структура уочена за једињење **1c** између укрштених поларизатора при Iso-V7 фазном прелазу [132].

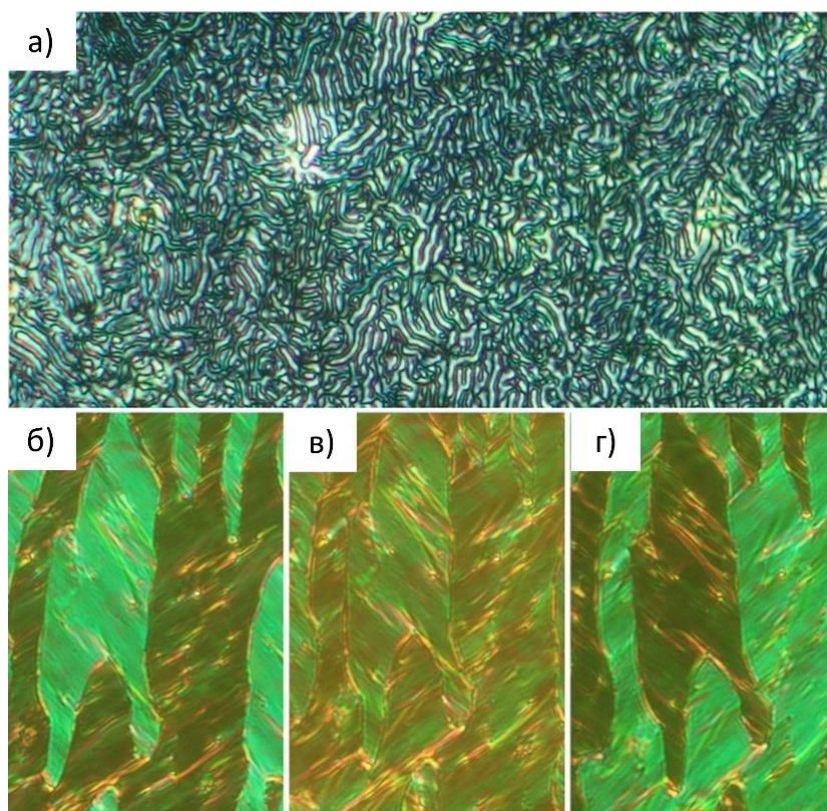
Фазна идентификација утврђена је рендгенском структурном анализом (XRD). На дифрактограму за В7 фазу (слика 48б) уочени су бројни оштри пикови при малим вредностима углова 2θ и веома широк пик на вредностима углова 2θ већим од 20° који указује на течнокристални карактер фазе. Такав дијаграм праха је резултат дводимензионих модулација електронске густине – структура фазе В7 може се представити као периодично таласасти (или изломљени) слојеви, са суседним молекулама унутар слојева који показују само позиционе корелације кратког домета. Сходно томе, присуство великог броја пикова на угловима 2θ у опсегу од $0\text{--}5^\circ$ потврђује да је кристална решетка дводимензионална, просторна група P2 са параметрима јединичне ћелије: $a = 116,9 \text{ \AA}$, $b = 43,5 \text{ \AA}$ и $\gamma = 113,5^\circ$ (слика 48б).



Слика 48. а) Дифракциона слика за једињење **Пв** у В7 фази на $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

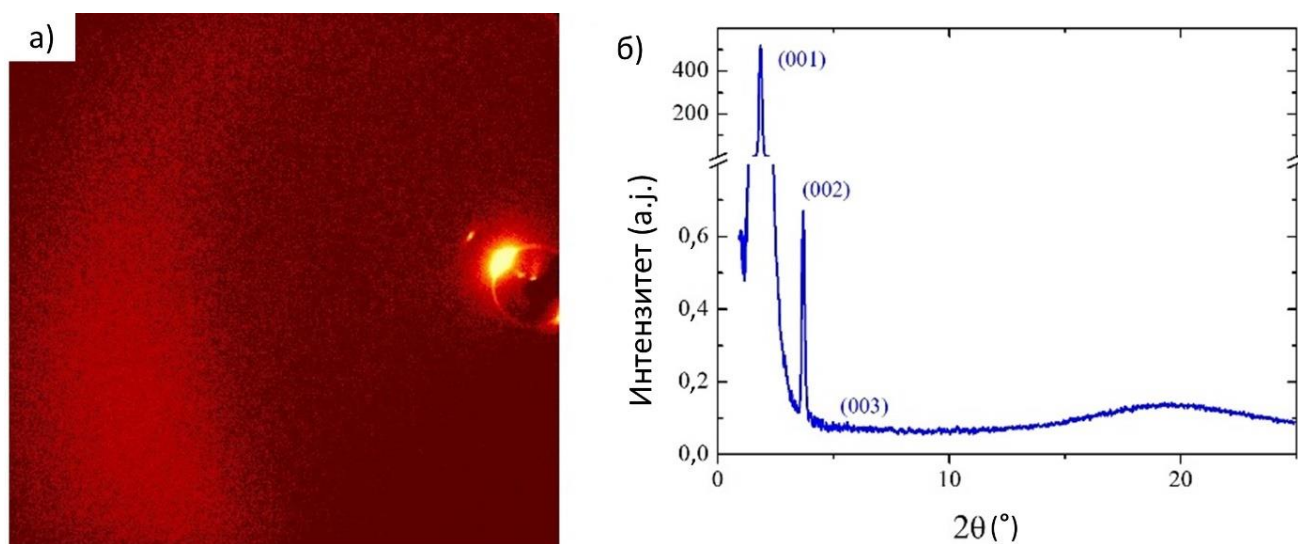
б) Дифрактограм једињења **Пв**. У уметнутом графику приказан је увећан дијаграм у опсегу $0-5\text{ }^{\circ} 2\theta$ са одговарајућим (hkl) индексима за пикове.

Једињења **Пд-е** показују енантиотропна мезоморфна својства и сва формирају течнокристалне фазе карактеристичне за штапићасте молекуле. **Пд** и **Пђ** испољавају секвенцу нематичка – смектичка фаза, док је код **Пе** нематичка фаза дестабилисана и смектичка фаза се формира директно из изотропне течности. Потребно је напоменути да је у једињењима **Пд** и **Пђ** смектичка фаза монотропна и може се уочити само у веома потхлађеним узорцима. На основу микроскопских студија, смектичка фаза је идентификована у свим једињењима **Пд-е** као нагнута С фаза: карактеристична текстура отиска прста примећена је код узорака са једном слободном површином на прелазу из нематичке фазе (слика 49а).



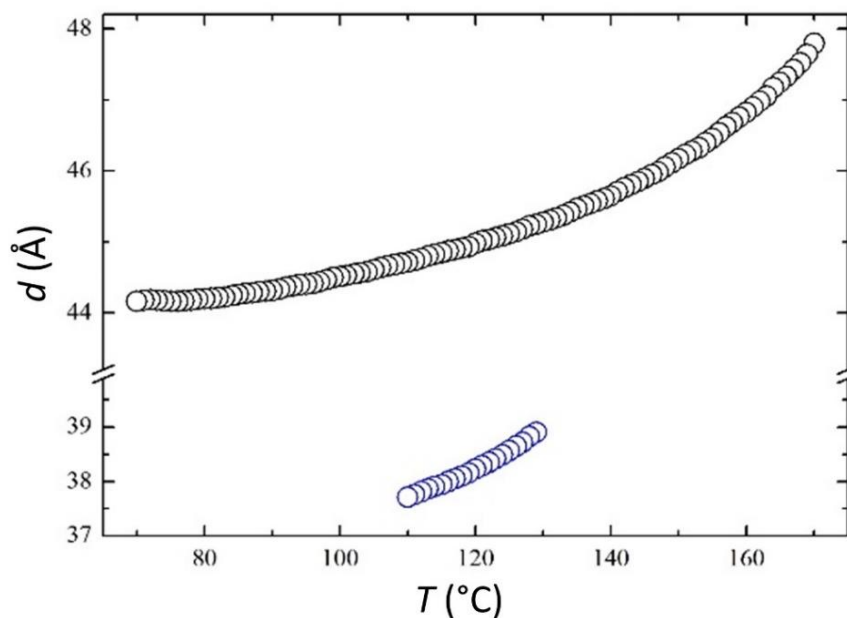
Слика 49. Оптичке текстуре добијене за а) једињење **Ид** у узорку са једном слободном површином при N-SmC фазном прелазу и б-г) једињење **Ић** у SmC фази у ћелији са планарним повезивањем, ћелија је ротирана за $\pm 7^\circ$ у односу на укрштене поларизаторе [132].

Смектичка фаза је потврђена рендгенском дифракцијом. Серија уских одговарајућих пикова при малим угловима 2θ примећени су на дифрактограму, што указује на добро дефинисану слојевиту структуру. Са друге стране, широки пик на великим угловима указује на уређење молекула унутар слојева налик течности (слика 50). Размак између слојева, d , у SmC фази опада при хлађењу (слика 51), због молекулског нагиба у односу на нормалу слоја. За једињење **Ид** није било могуће добити $d(T)$ зависност услед велике брзине фазне трансформације, вредност $d = 40 \text{ \AA}$ одређена је на 130°C . Занимљиво је да је дебљина слоја била другачија за једињења **Ид-Ие**, упркос сличној молекулској структури. Највероватније везивање различитих супституената на централном прстену има изражен утицај на молекулску конформацију (угао молекула савијене геометрије). Различите молекулске конформације могу, такође, бити одговорне за разлику оптичког двоструког преламања код нематичких фаза које формирају **Ид** и **Ић** једињења (слика 52), при чему су вредности Δn касније мерене биле више за $\sim 20\%$.

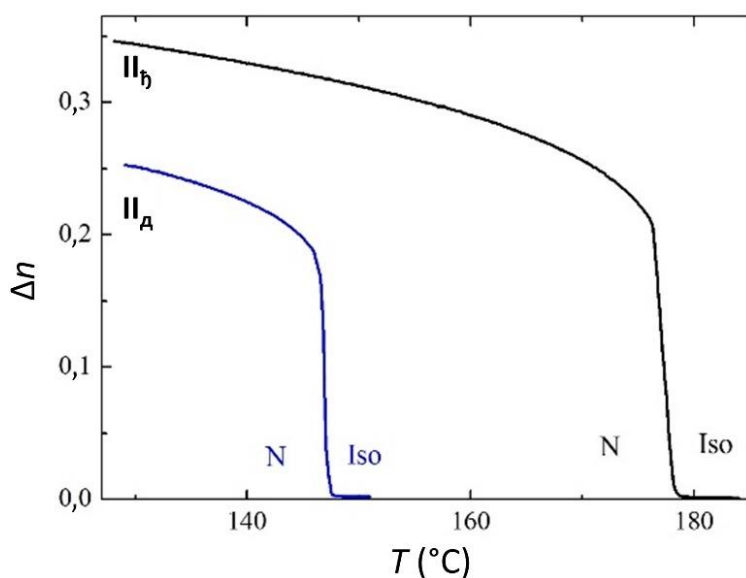


Слика 50. (а) Дифракциона слика у SmC фази једињења **IIe** на $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$. (б) Дифрактограм једињења **IIe**. Широки пик са центром на $\sim 4,5\text{ }\text{\AA}$ указује на молекулски ред сличан течности унутар смектичких слојева [132].

Треба напоменути да SmC фаза једињења **IIд-IIe**, иако је састављена од молекула савијене геометрије, није показала поларна својства, нити је примећена реполаризација применом електричног поља. Такође, мерења диелектричне константе су указала на неполарни карактер фазе.



Слика 51. Температурна зависност растојања између слојева у SmC фази за једињења **IIh** (плаво) и **IIe** (црно).

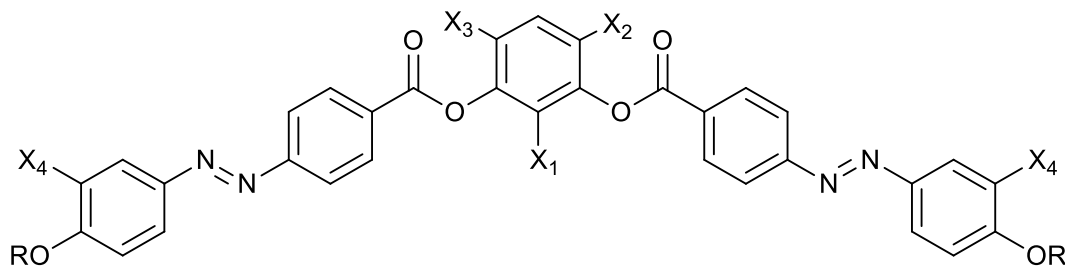


Слика 52. Оптичко двоструко преламање мерено зеленом светлошћу ($\lambda = 532 \text{ nm}$) у нематичкој фази једињења **IIд** (плаво) и **IIђ** (црно).

3.2.1. Поређење синтетисаних течних кристала **IIa-IIe** са бензоил-аналозима савијене молекулске геометрије

Температуре фазних прелаза и типови течнокристалних фаза бензоил-аналога савијене геометрије са истим или дужим алкил-ланцима који имају исти супституент у централном прстену, из литературе, наведени су у табели 5.

Табела 5. Температуре фазних прелаза и типови течнокристалних фаза аналога бензоила савијене геометрије.



Број	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	R	Фазна секвенца, T [°C]	Реф.
IIa	H	H	H	H	C ₁₂ H ₂₅	I 136,2 Cr	[30]
IIб	CH ₃	H	H	H	C ₁₆ H ₃₃	— ^a	[30]
IIв	NO ₂	H	H	H	C ₁₆ H ₃₃	— ^a	[30]
IIг	H	Cl	H	H	C ₁₂ H ₂₅	Iso 94 N 78 Cr	[31]
IIд	H	Br	H	H	C ₁₂ H ₂₅	Iso 89 N 83 Cr	[31]
IIђ	H	Cl	Cl	H	C ₁₂ H ₂₅	Iso 122 N 107 Cr	[32]
IIe	H	Cl	Cl	F	C ₁₆ H ₂₃	I 105 Cr	[32]

^a Једињења нису течни кристали, али температуре фазних прелаза нису дате.

Показано је да 1,3-фенилен-бис-(4-(4-додецилоксифенилазо)бензоат), **IIIa** као и виши хомолози оних са метил- (**IIIб**) или нитро-групом (**IIIв**) у положају 2 централног прстена, не показују течнокристалне фазе [135]. За разлику од једињења **IIIв**, увођење јаке електрон-акцепторске NO₂-групе између крила у централном прстену бензоил-аналога спречава образовање течнокристалне фазе.

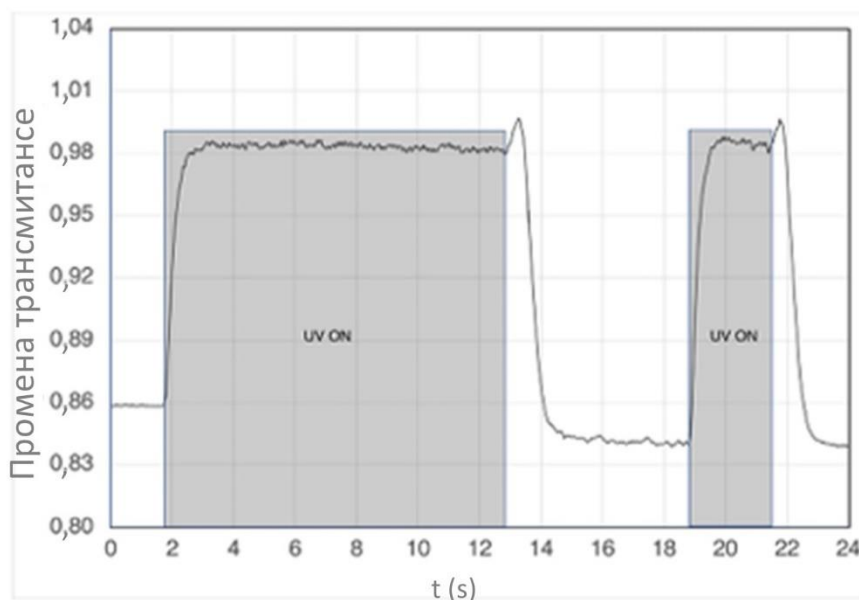
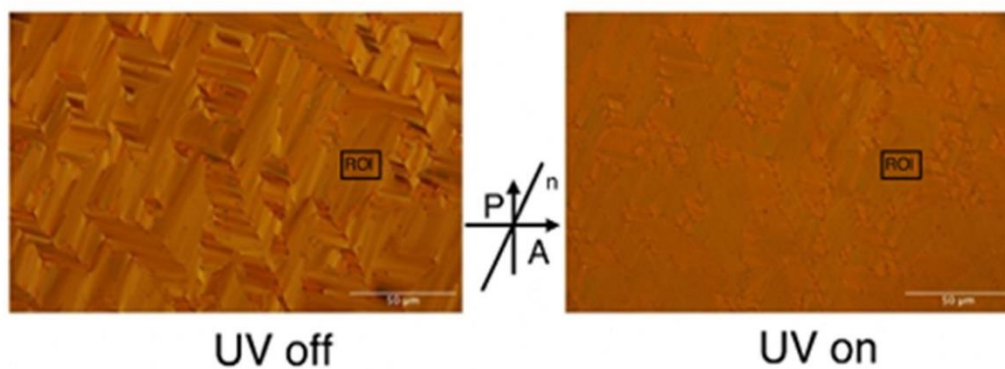
У поређењу са једињењима која имају халогене супституенте у централном прстену представљеним овде, течнокристална својства бензоил-аналога се такође разликују. Код једињења **IIIг** и **IIIд**, која имају атоме Cl и Br у положају 4 централног прстена, уочена је монотропна нематичка фаза [66]. Супституција атома H атомом Cl у положају 6 централног прстена, код једињења **IIIг**, довела је до једињења **IIIђ** које такође испољава монотропну нематичку фазу, али са нешто вишом температуром бистрења [72]. Очекује се да ће нематичке фазе у ова три једињења бити куботактичке нематичке фазе, које су уобичајене за течне кристале савијене геометрије [66, 72].

Конформација половине молекула савијене геометрије је претежно одређена геометријом естарске групе између централног прстена и бочних крила [136]. Приликом описивања течнокристалних својстава 4,6-дихлоро-1,3-фенилен бис(4-(4- *n*-алкилокси-фенилиминометил)бензоата, Вајсфлог (нем. *Weissflog*) је са сарадницима указао да када се број супституената у централном прстену у *orto*- положају повећава у односу на повезујуће естарске групе, молекул постаје више линеаран услед јаких деформација естарских група у прстену [137]. Евидентно је да етиленска група између фенилног прстена и карбоксилатне групе у цинамоил-јединицама додатно мења облик молекула, тако да резултујући течни кристали највероватније имају скоро истегнуту конформацију. На овај начин се може објаснити образовање течнокристалних фаза уобичајених за штапићасте течне кристале, односно нематичке или уобичајене смектичке фазе. У поређењу са бензоил-аналозима, ова истегнута конформација доводи до виших температура бистрења и ширих опсега течнокристалних фаза.

Када се разматрају ефекти супституената у спољашњим прстеновима, увођење атома флуора у структуру **IIe** снижава тачку бистрења и дестабилизује нематичку фазу, док у случају бензоил-аналога **IIIe**, долази до потпуног губитка течнокристалних својстава.

3.2.2. Промене у течнокристалном уређењу изазване UV-зрачењем

Приликом озрачивања узорка UV-зрацима (365 nm) долази до фотоизомеризације азо-група у крилима проучаваних молекула. Величина одговарајућих промена у течнокристалном начину паковања указује да ове промене утичу на течнокристалну фазу. Највећа промена је примећена у SmC фази једињења **IIд** и **IIIђ**, примери су приказани на слици 53. Карактеристична неуједначена структура SmC фазе у планарној јединици поново је поравната након осветљавања, тако да је правац оптичке осе постао уједначен у целој посматраној области. Зидови домена су, међутим, остали видљиви. Ове промене су биле брзе (switching-on time 160 ms, switching-off time 380 ms) и реверзибилне, што указује на оптички прелаз. Ова појава је примећена само код једињења која образују две сукцесивне фазе (нематичку и смектичку).

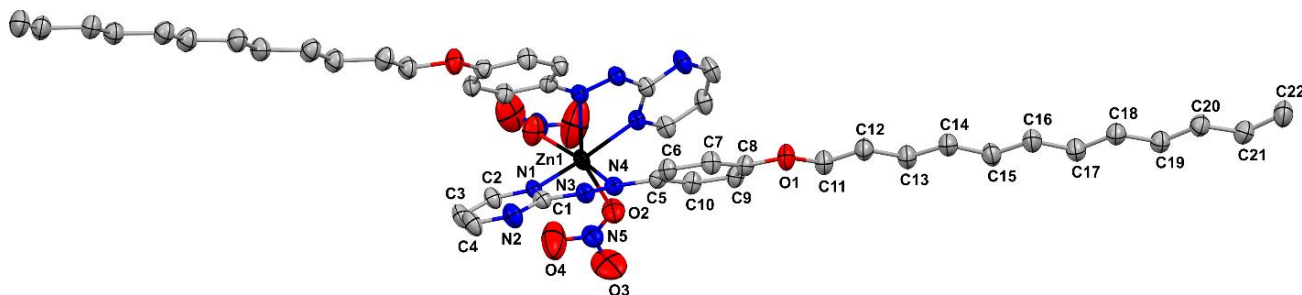


Слика 53. Промене текстуре под утицајем UV-зрачења, уочене POM снимањем за једињења **II** и **III**. Горe: POM слике посматране без и са UV-зрачењем. Доле: промене код оптичке трансмитансе током времена [132].

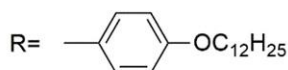
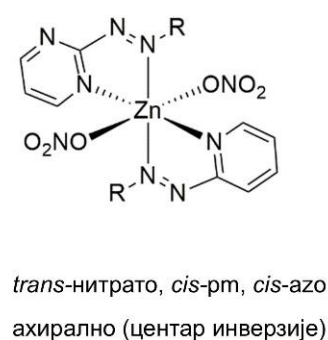
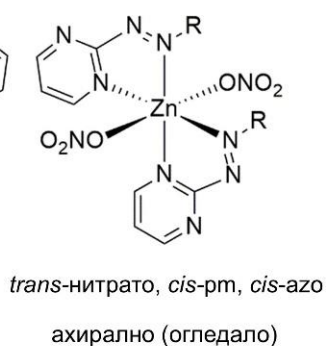
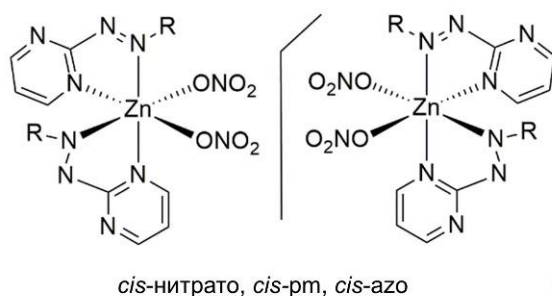
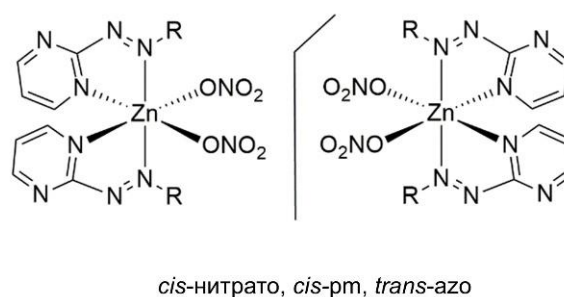
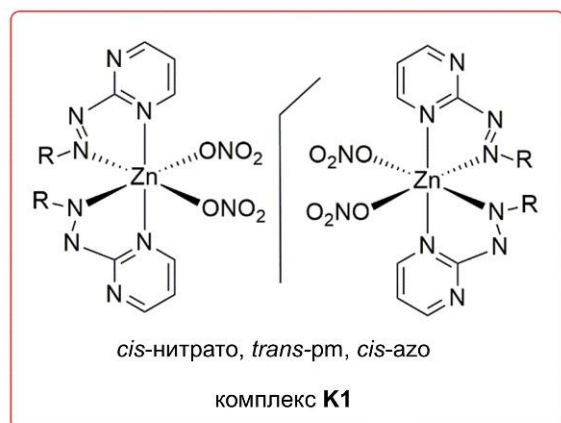
3.3. Молекулска и супрамолекулска структура комплекса $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{L}^1)_2]$, **K1** и $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L}^2)_2]$, **K2**

Комплекс $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{L}^1)_2]$, **K1** кристалише у центросиметричној просторној групи $C2/c$ при чему Zn^{2+} -јон лежи на оси симетрије другог реда. Два azpm лиганда су координирани за јон цинка(II) на бидентни начин са пиримидил-групама у *trans*-положају и атомима N азо-групе у *cis*-положају (слика 54). Координациона сфера Zn је комплетирана са још два нитрато анјона у *cis*-положају. За овај тип $\text{Ma}_2\text{b}_2\text{c}_2$ комплекса, могуће је пет изомера, три изомера са хомолигандима у *trans*-положају (тј. *trans*-pm, *trans*-азо и *trans*-нитрато-изомери), један изомер са свим хомолигандима у *cis*- и последњи са свим хомолигандима у *trans*-положају. Захваљујући хелатној координацији L^1 , која доводи до нарушавања симетрије, три од ових пет изомера су хирални, при чему *cis*-нитрато-

trans-пиримидил-, *cis*-азо-изомер добијен у комплексу **K1** представља један од три могућа изомерна облика (шема 4). Кристалографски подаци и параметри утацњавања једињења **K1** и **K2** дати су у табели 6 [138].



Слика 54. ORTEP приказ комплекса **K1**. Елипсоиди су приказани са вероватноћом од 30%, а атоми Н и ознаке за атоме еквивалентне симетрији ((*i*): $-x + 2, y, -z + 1,5$) су изостављени због јаснијег приказа.



Шема 4. Могући изомери за комплекс **K1**.

Табела 6. Кристалографски подаци и параметри утацњавања једињења **K1** и **K2**.

Једињење	K1	K2
Формула	C ₄₄ H ₆₄ N ₁₀ O ₈ Zn ₂	C ₅₈ H ₈₄ N ₆ O ₁₄ Zn ₃
<i>Mr</i> , g/mol	926,44	1285,48
Димензије кристала, mm ³	0,26 × 0,25 × 0,10	0,12 × 0,09 × 0,05
Кристални систем	Моноклинични	Триклинични
Просторна група	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	15,459(2)	9,8122(12)
<i>b</i> , Å	10,6509(13)	10,5321(13)
<i>c</i> , Å	30,001(4)	14,9799(17)
α , °	90	87,605(4)
β , °	103,017(6)	87,231(4)
γ , °	90	86,746(4)
<i>V</i> , Å ³	4812,8(11)	1542,6(3)
<i>Z</i>	4	1
<i>F</i> (000)	1968	676
μ , mm ⁻¹	0,57	1,223
ρ_c , g/cm ³	1,279	1,384
<i>T</i> , K	295(2)	150(2)
θ опсег, °	2,35–27,18	2,33–27,02
Опсег	–20→20	–12→12
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> вредности	–13→13	–13→13
	–38→38	–18→19
Број измерених рефлексија/број независних рефлексија	30275/5492	23386/7060
Број примећених рефлексија/ограничења/број утацњених параметара	4483/0/285	5577/0/371
<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> = 0,062, <i>R_w</i> = 0,1695*	<i>R</i> = 0,0343, <i>R_w</i> = 0,864**
<i>R</i> (сви подаци)	<i>R</i> = 0,0751, <i>R_w</i> = 0,1788	<i>R</i> = 0,0506, <i>R_w</i> = 0,096
Фактор слагања, <i>s</i>	1,088	0,948
<i>R_{int}</i>	0,0646	0,0488
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$, e Å ⁻³	0,7 –0,467	0,4 –0,44

**w* = 1 / [σ²(*F_o*²) + (0,0856 · *P*)² + 5,3972 · *P*] где је *P* = (*F_o*² + 2 · *F_c*²) / 3,

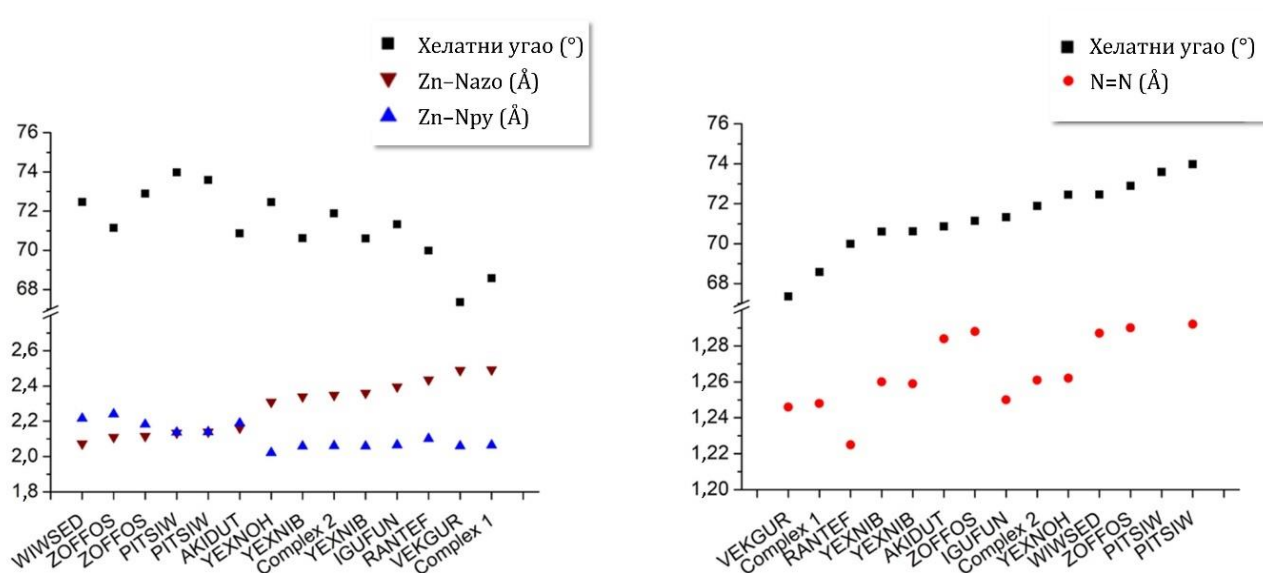
***w* = 1 / [σ²(*F_o*²) + (0,0600 · *P*)²] где је *P* = (*F_o*² + 2 · *F_c*²) / 3

У комплексу **K1**, окружење Zn је веома деформисано октаедарско што показују четири кратке везе M–L са нитрато O(2) и пиримидино атомима N(1) (*d*(Zn(1)–O(2)_{NO3}) = 2,0327(3) Å, *d*(Zn(1)–N(1)_{pm}) = 2,0646(3) Å). Овакав распоред клацкалице, употпуњавају дуже везе са атомима N азо-групе (*d*(Zn(1)–N(4)_{azo}) = 2,493 Å) (табела 7). Ова значајна разлика између Zn–N_{azo} веза и Zn–N_{pm} веза примећена је у Zn-структурама из литературе (слика 55). Поред тога, примећује се корелација између уочене разлике у дужинама веза $\Delta d(\text{Zn–N}_{\text{azo}}, \text{Zn–N}_{\text{pm}})$ и хелатног угла (N_{azo}–Zn–N_{pm}). Као што је приказано на слици 53, повећање разлике у дужинама веза (Δd) доводи до смањења хелатног угла

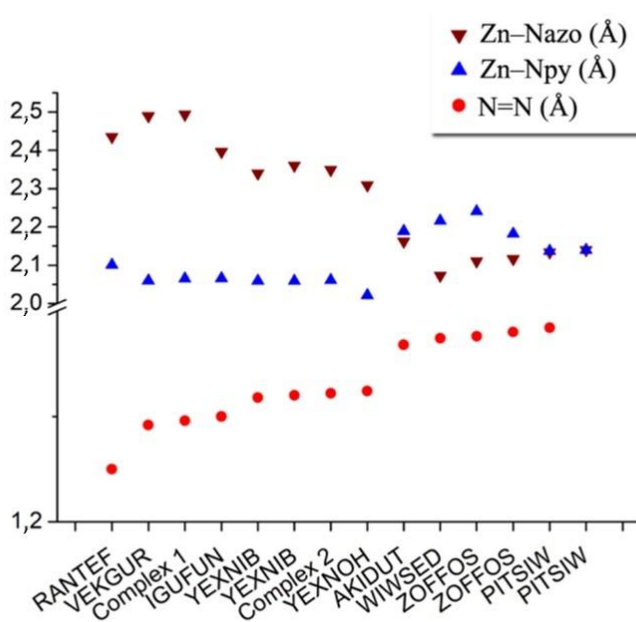
(N_{azo}-Zn-N_{pm}). Пажљивом анализом утврђено је да су варијације хелатног угла првенствено у корелацији са променама Zn-N_{azo} растојања (слика 56), што значи да дужа Zn-N_{azo} растојања смањују хелатни угао. Код комплекса **1**, хелатни угао од 68,58(1)° је најмањи угао уочен до сада, док је Zn-N_{azo} растојање најдуже у поређењу са другим структурама комплекса Zn са azpm или азру лигандима. Истовремено се N=N веза скраћује (1,2482(2) Å).

Табела 7. Одабране дужине веза (Å) и углови веза (°) за комплексе **K1** и **K2**.

Комплекс K1			
Веза		Угао	
Zn1-O2, O2_a	2,0327(3)	O2-Zn1-N1_a,	90,12(1)
Zn1-N1, N1_a	2,0646(3)	N1-Zn1-O2_a	
Zn1-N4, N4_a	2,4923(3)	O2-Zn1-N4_a,	152,70(1)
		N4-Zn1-O2_a	
Угао		N1-Zn1-N4,	68,58(1)
O2-Zn1-N1,	105,15(1)	N1_a-Zn1-N4_a	
O2_a-Zn1-N1_a		N1-Zn1-N4_a,	88,76(1)
O2-Zn1-N4,	88,27(1)	N4-Zn1-N1_a	
O2_a-Zn1-N4_a		N1-Zn1-N1_a	151,80(1)
O2-Zn1-O2_a	114,54(1)	N4-Zn1-N4_a	74,89(1)
Комплекс K2			
Веза		Угао	
Zn1-O1	2,0023(17)	O4-Zn1-N1	147,79(6)
Zn1-O3	2,4600(17)	O4-Zn1-N3	93,23(6)
Zn1-O4	2,0211(15)	O5-Zn1-N1	102,46(7)
Zn1-O5	1,9805(16)	O5-Zn1-N3	88,49(6)
Zn1-N1	2,0813(18)	N1-Zn1-N3	71,90(7)
Zn1-N3	2,3486(18)	O2-Zn2-O4,	91,18(6)
Zn2-O2, O2_a	2,1201(15)	O2_a-Zn2-O4_a	
Zn2-O4, O4_a	2,0936(14)	O2-Zn2-O6,	91,55(6)
Zn2-O6, O6_a	2,0846(15)	O2_a-Zn2-O6_a	
Угао		O2-Zn2-O2_a,	180,00
O1-Zn1-O3	95,03(6)	O4-Zn2-O4_a,	
O1-Zn1-O4	97,39(6)	O6-Zn2-O6_a	88,82(6)
O1-Zn1-O5	101,24(7)	O2-Zn2-O4_a,	
O1-Zn1-N1	92,31(7)	O4-Zn2-O2_a	88,45(6)
O1-Zn1-N3	163,05(6)	O2-Zn2-O6_a,	
O3-Zn1-O4	57,31(5)	O6-Zn2-O2_a	88,94(6)
O3-Zn1-O5	158,08(6)	O4-Zn2-O6,	
O3-Zn1-N1	91,37(6)	O4_a-Zn2-O6_a	91,06(6)
O3-Zn1-N3	79,64(6)	O4-Zn2-O6_a,	
O4-Zn1-O5	105,61(6)	O6-Zn2-O4_a	



Слика 55. Промена хелатног угла са Zn–N растојањем (лево) и промена N=N растојања са хелатним углом (десно) у Zn комплексима са azpm и azpy лигандима из Кембричке базе кристалографских података (Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC).



Слика 56. Промена N=N растојања са Zn–N_{azo} и Zn–N_{py} растојања у Zn комплексима са azpm и azpy лигандима из Кембричке базе кристалографских података (Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC).

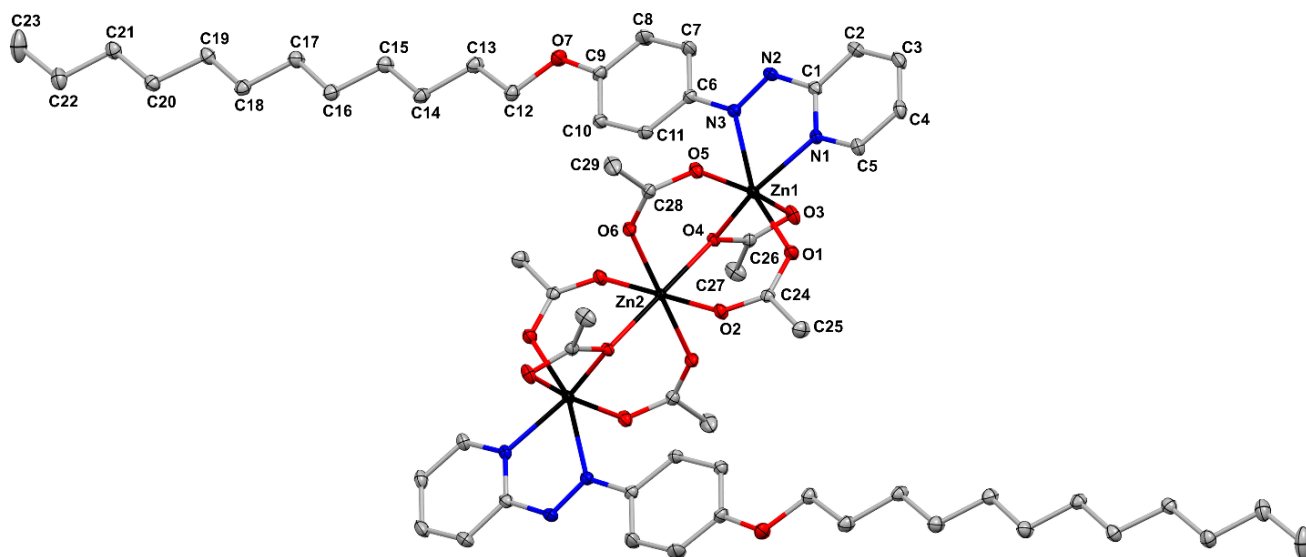
Чини се да је сам azpm лиганд флексибилан што сведочи и вредност угла 29,11(1)° између равни пиримидинског и фенилног прстена. Постоји и значајна стерна интеракција између фенилног прстена једног azpm лиганда и пиримидилног прстена другог, што је илустровано интермолекулском C10–H10... π интеракцијом ($d(\text{H}(10) \cdots \text{Cg}) = 3,127 \text{ \AA}$, где је Cg

центроид пиримидинског прстена, $i: -x + 2, y, -z + 1, 5$). Додецил-ланци се налазе у потпуној антиперипланарној орјентацији, при чему осе ланца међусобно заклапају угао $30,89(8)^\circ$.

Рендгенска структурна анализа показала је да је неутралном комплексу $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L}^2)_2]$, **K2** својствен линеарни распоред три атома цинка (слика 57). Овај комплекс кристалише у триклиничној $P\bar{1}$ просторној групи при чему је $Z = 1$. Асиметричну јединицу чини половина молекула, док друга половина настаје инверзијом око централног атома Zn2. Zn2 је повезан са два спољашња Zn1 преко два хелатна моста и четири *syn-syn* бидентна премошћујућа ацетато лиганда. Интрамолекулско растојање између Zn1 и Zn2 износи $3,3775 \text{ \AA}$, што је у очекиваном опсегу за метал-метал сегмент премошћен карбоксилатом [139–141].

Централни Zn(II) се налази у скоро идеалном октаедарском окружењу (табела 7). Спољашњи јони цинка имају деформисану октаедарску геометрију са четири атома O(5)_{ac}, O(1)_{ac}, O(4)_{ac} и N(1)_{py}, на кратким растојањима $1,981; 2,002; 2,021$ и $2,081 \text{ \AA}$ редом, у геометрији клацкалице и два атома N(3)_{azo} и O(3)_{ac}, на дужим растојањима ($2,349$ и $2,461 \text{ \AA}$). Бидентатни ацетатни јон премошћава атоме Zn, при чему су дужине веза C–O приближно једнаке (око $1,25 \text{ \AA}$). Међутим, релативно кратка C(26)_{ac}–O(3)_{ac} веза ($1,234 \text{ \AA}$) и разлика у дужинама веза C(26)_{ac}–O(3)_{ac} и C(26)_{ac}–O(4)_{ac} од $0,06 \text{ \AA}$ указују на локализацију двоструке везе код хелатног, мостовног ацетат-јона. Разлика између Zn(2)–O(4)_{ac}–C(26)_{ac} и Zn(1)–O(4)_{ac}–C(26)_{ac} углова је $37,3^\circ$, што указује на изражен нагиб овог ацетатног јона ка атому Zn(1). Растојање Zn(1)–N(3)_{azo} у комплексу **2** је веће у поређењу са комплексом **K1**, што је последица великог хелатног угла од $71,90^\circ$ и дуже N=N везе ($1,261 \text{ \AA}$).

Azpy лиганд је прилично планаран при чему угао између пиридинског и фенилног прстена износи $6,79^\circ$. Као и код комплекса **K1**, додецил-ланци се налазе у потпуно издуженој антиперипланарној конформацији, а осе ланца су међусобно паралелне [138].



Слика 57. ORTEP приказ комплекса **K2**. Елипсоиди су приказани са вероватноћом од 30%, а атоми H и ознаке за атоме еквивалентне симетрији ($(i): -x, -y + 1, -z + 2$) су изостављени због јаснијег приказа.

3.3.1. Симулирана молекулска структура

Структуре комплекса **K1** и **K2**, које су одређене рендгенском структурном анализом, коришћене су као почетне геометрије током DFT оптимизације. Као што је раније поменуто, комплекс **K1** показује значајно деформисану октаедарску геометрију услед присуства **L¹** и нитро-лиганада, а ове лиганде карактеришу различите флексибилности и донорске способности унутар координационе сфере. Стога је комплекс **K1** изабран као модел за процену одговарајућег нивоа теорије. Упоредна студија је осмишљена тако да процењује растојања између лиганада и Zn центра, при чему се елиминишу геометрије код којих постоје велика одступања од експерименталних вредности. Да би се проценио утицај функционала на симулирану геометрију комплекса **K1**, примењено је више функционала са различитим апроксимацијама за ефекте измене и корелације електроона: B3LYP, PBEh1PBE (такође познат као PBE0 или PBEh), BVP86, B3PW91, LC-wPBE, CAM-B3LYP и WB97XD, TPSSTPSS, mPW1PW91 и M06-2X, као што су имплементирани у Gaussian 16 програмском пакету [122]. Процена утицаја скупа функција за структуру комплекса **K1** је такође тестирана применом неколико скупова функција различите комплексности. Као што показују резултати у табели 8, примећена је тенденција повећања дужине везе са комплексношћу основног система, слично октаедарским Co(III) комплексима са хелатним лигандима [142, 143]. Након примене критеријума за дужине веза, даљи одабир симулираних геометрија заснивао се на експерименталним вредностима углова (табела 9). Због скоро идеалне октаедарске геометрије комплекса **K2** и веће структурне ригидности, са друге стране, било је потребно само неколико пробних оптимизација да би се одабрао теоријски ниво за симулацију структуре овог комплекса (табела 10). Узимајући у обзир добру усаглашеност између симулираних и кристалографски одређених структура, могућност њиховог поређења и потребу за корекцијама дугог домета услед постојања значајне делокализације у системима, CAM-B3LYP је одабран за даље прорачуне као добро избалансирано решење.

Табела 8. Дужине одабраних веза (Å) оптимизованих геометрија комплекса **K1** на различитим нивоима теорије упоређене са подацима добијеним из кристалне структуре као референтним вредностима^a.

Теоријски ниво / веза		Zn1-O2	Zn1-N1	Zn1-N4
		2,0327 ^a	2,0646 ^a	2,4923 ^a
1	PBE1PBE / 6-31G	2,0139	2,0991	2,4487
2	PBE1PBE / 6-311G	2,0453*	2,1140*	2,2778*
3	PBE1PBE / def2TZVP	2,0085	2,1455	2,5808
4	B3LYP / 6-31G	2,0205	2,1187	2,4992
5	B3LYP / 6-311G	2,0555*	2,1265*	2,3292*
6	B3LYP / lanl2dz	2,0701*	2,1717*	2,3889*
7	B3LYP / 6-31G(d,p) за C, O, N, H LanL2DZ за Zn	2,1366*	2,2508*	2,7967*
8	B3LYP / 6-31+G(d,p) за O 6-31G(d) за C, N 6-31G за H 6-311+G(d,p) за Zn	2,0240	2,1387*	2,5254*
9	B3LYP / 6-31+G(d,p) за O, N 6-31G(d) за C 6-31G за H 6-311+G(d,p) за Zn	2,0199	2,1544	2,6093
10	B3PW91 / 6-311G(d,p)	2,0016	2,1283	2,4203
11	BVP86 / 6-31G	2,0254*	2,1058*	2,4579*
12	TPSSTPSS / 6-31G	2,0172	2,0990	2,4419*
13	WB97XD / 6-31G	2,0080*	2,1052*	2,4517*
14	mPW1PW91 / 6-31G	2,0102	2,0976	2,4530
15	LC-wPBE / 6-31G	1,9955	2,0824	2,4407
16	LC-wPBE / 6-311G(d,p)	1,9853	2,1139	2,3907
17	M06-2X / 6-31G	2,0606*	2,1295*	2,4383*
18	CAM-B3LYP / 6-31G	2,0033*	2,0980*	2,4545*
19	CAM-B3LYP / 6-311G	2,0352	2,1115	2,2890*
20	CAM-B3LYP / 6-311G(d,p)	1,9902	2,1246	2,4144

* средња вредност

Табела 9. Вредности одабраних углова (Å) оптимизованих геометрија комплекса **K1** на различитим нивоима теорије упоређене са подацима добијеним из кристалне структуре као референтним вредностима^a.

Угао / Теоријски ниво			MPW1PW 91 6-31G	B3LYP 6-31G	BVP86 6-31G	TPSSTPSS 6-31G	CAM-B3LYP 6-311G(d,p)
N1-Zn1-N4, N1_a-Zn1-N4_a	<i>cis</i>	68,58 ^a	69,12	68,70	69,47	69,52	68,56
N4-Zn1-N4_a	<i>cis</i>	74,89 ^a	77,79	81,23	81,70	77,07	76,96
O2-Zn1-N4, O2_a-Zn1-N4_a	<i>cis</i>	88,27 ^a	88,20	87,71	87,30	87,28	85,92
N1-Zn1-N4_a, N4-Zn1-N1_a	<i>cis</i>	88,76 ^a	89,30	89,20	88,86	88,74	92,70
O2-Zn1-N1_a, N1-Zn1-O2_a	<i>cis</i>	90,12 ^a	84,99	85,15	84,20	84,10	86,97
O2-Zn1-N1_a, N1-Zn1-O2_a	<i>cis</i>	105,15 ^a	110,02	111,06	111,75	110,47	104,85
O2-Zn1-O2_a	<i>cis</i>	114,54 ^a	114,80	112,85	113,29	117,44	119,71
N1-Zn1-N1_a	<i>trans</i>	151,80 ^a	152,60	151,23	151,63	152,50	156,63
O2-Zn1-N4_a, N4-Zn1-O2_a	<i>trans</i>	152,70 ^a	150,43	151,59	151,52	149,31	149,02

Табела 10. Дужине одабраних веза (Å) оптимизованих геометрија комплекса **K2** на различитим нивоима теорије упоређене са подацима добијеним из кристалне структуре као референтним вредностима^a.

Веза / Теоријски ниво		B3LYP 6-31G	B3LYP 6-311G	B3LYP 6-311G(d,p)	B3LYP 6-311G, lanl2dz	CAM-B3LYP 6-311G(d,p)
Zn1-O1	2,0023 ^a	2,048	2,037	2,032	2,059	2,012
Zn1-O3	2,4600 ^a	2,748	2,578	2,330	2,401	2,411
Zn1-O4	2,0211 ^a	2,012	2,039	2,076	2,129	2,020
Zn1-O5	1,9805 ^a	1,988	1,996	1,999	2,037	1,979
Zn1-N1	2,0813 ^a	2,067	2,063	2,103	2,141	2,075
Zn1-N3	2,3486 ^a	2,333	2,319	2,346	2,383	2,315
Zn2-O2, O2_a	2,1201 ^a	2,127	2,113	2,104	2,152	2,098
Zn2-O4, O4_a	2,0936 ^a	2,011	2,039	2,077	2,129	2,020
Zn2-O6, O6_a	2,0846 ^a	2,113	2,111	2,104	2,136	2,083

3.3.2. Квантификација ковалентних интеракција

Природна популациона анализа (енгл. *Natural Population Analysis*, NPA) извршена је у циљу проучавања јачине и природе делокализације наелектрисања и тенденције донирања електрона различитих лиганата. Израчуната природна атомска наелектрисања (енгл. *Natural Atomic Charges*, NAC) и природне електронске конфигурације (енгл. *Natural Electron Configurations*, NEC) за хелирајуће атоме лиганда N и O (и у слободним и у координираним молекулима) као и за Zn катјон за комплексе **1** и **2** сумирани су у табелама 11 и 12, редом.

У слободним лигандима, попуњеност p -орбитала код N и O атома је већа од очекиване (нпр. очекивана електронска конфигурација N је $1s^2 2s^2 2p^3$) због делокализације електронске густине унутар молекула. Након координације са Zn(II) катјоном долази до благог смањења попуњености $2s$ -орбитала и повећања попуњености $2p$ -орбитала атома N и O, што омогућава дељење електронске густине са Zn(II) катјоном. Промене у наелектрисању везујућих атома нису драстичне, али су довољне да укажу на њихову опадајућу способност донирања електронске густине Zn(II) катјону према редоследу $O(2)_{NO3} > N(1)_{pm} > N(4)_{azo}$, што је у складу са јачином везе између атома Zn и лигаторских атома. Електронска конфигурација Zn(II) јона је $4s^0 3d^{10}$. Након формирања комплекса **K1**, попуњеност s -орбитале незнатно расте на $4s^{0,33}$, док је промена код d -орбитала занемарљива са вредношћу $3d^{9,96}$ (табела 11). Поред тога, формално наелектрисање Zn(II) катјона је $+2,000e$ и није се драстично променило услед комплексирања (табела 11, вредност $+1,6907e$), што указује на релативно слаб трансфер наелектрисања са лиганда [144, 145].

Табела 11. Израчуната природна атомска наелектрисања (NAC) и природне електронске конфигурације (NEC) у слободним молекулима/јонима у комплексу **K1**.

Атоми	Слободан молекул/јон	Комплекс 1 *
NACs		
L ¹ : N(1) _{pm}	-0,4826	-0,6421
L ¹ : N(4) _{azo}	-0,1445	-0,2181
O(2) _{NO3}	-0,5852	-0,7625
Zn(1)	/	+1,6907
NECs**		
L ¹ : N(1) _{pm}	[He]2s ^{1,37} 2p ^{4,10} 3p ^{0,01} 3d ^{0,01}	[He]2s ^{1,35} 2p ^{4,27} 3p ^{0,02}
L ¹ : N(4) _{azo}	[He]2s ^{1,40} 2p ^{3,72} 3s ^{0,01} 3p ^{0,01} 3d ^{0,01}	[He]2s ^{1,37} 2p ^{3,81} 3s ^{0,01} 3p ^{0,02} 3d ^{0,01}
O(2) _{NO3}	[He]2s ^{1,76} 2p ^{4,81}	[He]2s ^{1,77} 2p ^{4,98} 3p ^{0,01}
Zn(1)	/	[Ar]4s ^{0,33} 3d ^{9,96} 4p ^{0,01} 5s ^{0,01}

* Половина података је представљена узимајући у обзир симетричност комплекса или молекула

Некоординирани лиганд L² има сличне вредности наелектрисања за атоме N као L¹, при чему атом N пиридина носи нешто веће негативно наелектрисање (табела 12). Такође, ацетатни атоми O имају веће наелектрисање у односу на нитратне атоме O. Формирање тринуклеарног комплекса **K2** доводи до промена у попуњености s - и p -орбитала везујућих атома сличних онима који су уочени у комплексу **K1**. У комплексу **K2** се разликују два Zn(II) центра, при чему на сваки утичу различита лигандна поља. Zn(II) центар координиран са L² и ацетатним анјонима има нешто мање позитивно наелектрисање у односу на Zn(II) центар окружен само ацетат-јонима. Трансфер наелектрисања је, штавише, већи за Zn(II) центре окружене различитим лигандима у оба комплекса. Међутим, слично комплексу **K1**, смањење наелектрисања централног јона метала са $+2,000e$ на приближно $+1,7e$ указује на релативно слаб трансфер наелектрисања са лиганда на јон метала (LMCT).

Анализа природних везивних орбитала (енгл. *Natural Bond Analysis*, NBO) примењена је у циљу квантификовања делокализације електронске густине између лиганда и јона метала.

Табела 12. Израчуната природна атомска наелектрисања (NAC) и природне електронске конфигурације (NEC) у слободним молекулима/јонима у комплексу **K2**.

Атоми	Слободан молекул/јон	Комплекс 2*
NACs		
L ² : N(1) _{py}	-0,4506	-0,6140
L ² : N(3) _{azo}	-0,1461	-0,2156
O(3) _{ac}	-0,7979	-0,7135
O(5) _{ac}	-0,8084	-0,8696
O(4) _{ac}	-0,8084	-0,9814
Zn(1)	/	+1,6826
O(6) _{ac}		-0,8298
O(2) _{ac}		-0,8160
Zn(2)	/	+1,7313
NECs**		
L ² : N(1) _{py}	[He]2s ^{1,35} 2p ^{4,08} 3p ^{0,01} 3d ^{0,01}	[He]2s ^{1,34} 2p ^{4,25} 3p ^{0,02}
L ² : N(3) _{azo}	[He]2s ^{1,39} 2p ^{3,73} 3s ^{0,01} 3p ^{0,01} 3d ^{0,01}	[He]2s ^{1,36} 2p ^{3,81} 3s ^{0,01} 3p ^{0,02} 3d ^{0,01}
O(4) _{ac}	[He]2s ^{1,71} 2p ^{5,08}	[He]2s ^{1,70} 2p ^{5,16} 3p ^{0,01}
O(3) _{ac}	[He]2s ^{1,71} 2p ^{5,07}	[He]2s ^{1,70} 2p ^{5,00}
O(5) _{ac}	[He]2s ^{1,71} 2p ^{5,08}	[He]2s ^{1,70} 2p ^{5,16} 3p ^{0,01}
Zn(1)	/	[Ar]4s ^{0,33} 3d ^{9,97} 4p ^{0,01}
Zn(2)	/	[Ar]4s ^{0,28} 3d ^{9,98} 4p ^{0,01}

* Половина података је представљена узимајући у обзир симетричност комплекса или молекула

На основу прорачуна који су дати у табели 13, све везе између Zn(II) центра и лиганада у комплексу **K1** могу се описати као електрон-донорске, при чему се пренос наелектрисања одвија са орбитале слободног електронског пара (LP) координираних атома лиганда (LP*) у празну орбиталу Zn центра. Орбитале N(1)_{pm} и O(2)_{noz} атома су настале комбиновањем приближно 24% s- и 76% p-атомских орбитала. N(4)_{azo} атоми учествују у метал-лиганд интеракцијама са приближно 33% s и 67% p-атомских орбитала, док атом Zn доприноси са (99,85%) атомске орбитале доминантно s-карактера. Јачина енергија интеракције (E^2 , табела 13) између донор-акцептор орбитала потврђује трендове у експериментално одређеним дужинама веза (табела 7) и израчунате електронске густине (табела 14).

Слично томе, Zn(II) центри су координирани са атомима азота и кисеоника преко истог типа електрон-донорских орбитала везујућих атома (LP) и електрон-акцепторских орбитала атома метала (LP*). Највећа разлика између Zn центара у комплексима **K1** и **K2** је већи број лиганада кисеоника који окружују Zn центре у комплексу **K2**. Према табели 13, енергије интеракција између атома Zn и кисеоника из ацетатних лиганада су нешто ниже.

Иако делокализоване, π^* активезујуће орбитале пиридин/пиримидинског прстена могу деловати као акцептори електронске густине метала и формирати интеракције са јонима метала преко π -повратног везивања. Међутим, енергије ових интеракција су у оба комплекса занемарљиво мале.

Различита електронска густина коју донирају лигаторски атоми и растојање између атома цинка и повезујућих атома су последице стерних сметњи, деформације хелатног прстена, енергије стабилизације и електростатичке енергије. Ови комбиновани доприноси дефинисали су општи хемијски профил координативних веза.

Табела 13. Одабране донорске NBO(i) и акцепторске NBO(j) орбитале у комплексима **K1** и **K2**, попуњеност орбитале (Осс.), проценат атомских орбитала које доприносе NBOs (АО%) пертурбационе енергије другог реда E^2 (kcal/mol) које одговарају донор-акцептор интеракцијама у комплексима.

NBO(i)	Донор		NBO(j)	Акцептор		E^2
	Осс.	АО%		Осс.	АО%	
комплекс 1						
LP(2) O(2) _{NO3}	1,9075	s(24,00)p(75,98)	LP*(6)Zn	0,3293	s(99,85)p(0,01)d(0,13)	38,67
LP(1) O(2) _{NO3}	1,9665	s(54,29)p(45,69)	LP*(6)Zn	0,3293	s(99,85)p(0,01)d(0,13)	9,89
LP(1) N(1) _{pm}	1,8941	s(24,33)p(75,65)	LP*(6)Zn	0,3293	s(99,85)p(0,01)d(0,13)	30,14
LP(1) N(4) _{azo}	1,9277	s(33,21)p(66,76)	LP*(6)Zn	0,3293	s(99,85)p(0,01)d(0,13)	17,88
комплекс 2				Zn(1) центар		
LP(1) N(1) _{py}	1,8891	s(23,69)p(76,29)	LP*(6)Zn	0,3330	s(99,90)p(0,07)d(0,03)	32,83
LP(1) N(3) _{azo}	1,9273	s(32,68)p(67,29)	LP*(6)Zn	0,3330	s(99,90)p(0,07)d(0,03)	21,22
LP(1) O(1) _{ac}	1,9516	s(48,54)p(51,43)	LP*(6)Zn	0,3330	s(99,90)p(0,07)d(0,03)	13,10
LP(2) O(4) _{ac}	1,8911	s(10,26)p(89,72)	LP*(6)Zn	0,3330	s(99,90)p(0,07)d(0,03)	30,61
LP(2) O(4) _{ac}	1,8955	s(16,33)p(83,65)	LP*(6)Zn	0,3330	s(99,90)p(0,07)d(0,03)	30,95
LP(1) O(4) _{ac}	1,9381	s(44,41)p(55,58)	LP*(6)Zn	0,3330	s(99,90)p(0,07)d(0,03)	4,63
LP(1) O(3) _{ac}	1,9684	s(56,03)p(43,95)	LP*(6)Zn	0,3330	s(99,90)p(0,07)d(0,03)	4,68
LP(2) O(5) _{ac}	1,8871	s(12,37)p(87,61)	LP*(6)Zn	0,3330	s(99,90)p(0,07)d(0,03)	34,10
LP(1) O(5) _{ac}	1,9540	s(46,32)p(53,66)	LP*(6)Zn	0,3330	s(99,90)p(0,07)d(0,03)	12,51
				Zn(2) центар		
LP(1) O(2) _{ac}	1,9493	s(53,05)p(46,93)	LP*(6)Zn	0,2827	s(99,99)d(0,01)	17,32
LP(2) O(2) _{ac}	1,8950	s(4,76)p(95,21)	LP*(6)Zn	0,2827	s(99,99)d(0,01)	16,17
LP(1) O(4) _{ac}	1,9381	s(44,41)p(55,58)	LP*(6)Zn	0,2827	s(99,99)d(0,01)	23,79
LP(1) O(6) _{ac}	1,9490	s(52,38)p(47,60)	LP*(6)Zn	0,2827	s(99,99)d(0,01)	17,50
LP(2) O(6) _{ac}	1,8963	s(5,17)p(94,81)	LP*(6)Zn	0,2827	s(99,99)d(0,01)	16,45

LP(1) и (2) означавају прву и другу орбиталу слободног електронског пара

LP*(6) означавају орбиталу шесто-центрирану орбиталу са антивезујућим карактером.

3.3.3. Квантна теорија атома у молекулу (QTAIM)

Бадерова (енгл. *Bader*) анализа квантне теорије атома у молекулима (енгл. *Quantum Theory of Atoms in Molecules*, QTAIM) је од великог значаја за проучавање различитих врста хемијских интеракција заснованих на топологији електронске густине [146–149]. У последње време QTAIM се све више примењује за анализу различитих врста интеракција у кристалном паковању које су слабе и компликоване за одређивање, али, када су присутне у великом броју, значајно утичу на кристално паковање [150–152].

Како би се одредиле слабе интеракције, уобичајени критеријум је поређење удаљености између атома и збира њихових Ван дер Валсових радијуса. Када је растојање мање од збира Ван дер Валсових радијуса, постоји извесна могућност да ће се интеракција успоставити, мада је ова процена квалитативна. QTAIM нуди прецизнији квантитативни опис специфичних интеракција, врши процену природе хемијских веза и интеракција коришћењем параметара као што су електронска густина $\rho(r)$, Лапласијан електронске густине $\nabla^2\rho(r)$, густина потенцијалне енергије $V(r)$, густина кинетичке енергије $G(r)$, и густина укупне енергије електрона $H(r)$ на критичној тачки везивања (BCP).

Вредност електронске густине $\rho(r)$ на BCP се обично користи као мера јачине интеракције везе, посебно за σ -интеракцију. Већа електронска густина на BCP указује на већу структурну стабилност. Лапласијан електронске густине, $\nabla^2\rho(r)$ означава области у којима је електронска густина смањена или акумулирана. Овај оператор има негативну

вредност на ВСП за интеракције са поделом електронских омотача (као што су ковалентне интеракције), док је његова вредност позитивна за интеракције између излованих електронских омотача (као што су јонске везе, водоничне везе, Ван дер Валсове интеракције).

Комбиновано поређење густина укупне енергије електрона, $H(r)$ и Лапласијана електронске густине, $\nabla^2\rho(r)$ представља практичан приступ приликом карактеризације природе хемијских веза. Уопштено, код ковалентних интеракција, електрони су више локализовани са релативно већим густинама потенцијалне енергије $V(r)$, стога је $|V(r)| > G(r)$, што резултира негативном вредношћу за $H(r)$. Супротно томе, интеракције између изолованих електронских омотача (затворене љуске) карактерише брже кретање електрона, што доводи до $|V(r)| < G(r)$ и позитивне вредности $H(r)$ [153, 154]. Боље разумевање интеракција у распону од слабих до јаких постиже се разматрањем односа $|V(r)|$ и $G(r)$ (означено као $k(r) = |V(r)| / G(r)$) [154, 155]. Већа вредност $k(r)$ указује на већи утицај $V(r)$ у односу на $G(r)$. За $k(r) > 2$, регион дељених електронских омотача је индикативан, типичан за ковалентне везе. Вредност $k(r) < 1$, означава област изолованих електронских омотача, што је карактеристично за јонске везе. Вредности између 1 и 2 указују на јонске везе са одређеним степеном ковалентности (прелазна област, почетно формирање ковалентне везе), укључујући координативне везе.

За оба слободна лиганда, L^1 и L^2 , уочене су веома сличне вредности и то у опсегу од 0,3458–0,3537 а.у. за $C=N$ хетероциклични прстен, 0,2983–0,3046 а.у. за $C-N$ азо-групе, 0,3136–0,3159 а.у. за $C=C$ везе и 0,4765–0,4767 а.у. за $N=N$ везу. Ове вредности су у складу са вредностима за дужине веза у симулираним структурама L^1 и L^2 . Сви релевантни параметри (негативна вредност Лапласијана електронске густине, $|V(r)| > G(r)$ и негативна вредност за $H(r)$, и $k(r) > 2$) за класификацију интеракција недвосмислено указују на интеракције са поделом електронских омотача, типичан ковалентни карактер веза у лигандима. Након координације са централним јонима метала, поларизациони ефекат $Zn(II)$ јона изазива прераспodelу електронске густине у критичним тачкама у лигандима.

Према $\rho(r)$ вредностима, које су наведене у табели 14 за комплекс **K1**, јачина везе опада у низу $Zn(1)-O(2)_{NO_3} > Zn(1)-N(1)_{pm} > Zn(1)-N(4)_{azo}$, што је у сагласности са дужинама веза (табела 14). Даље, знак Лапласијана електронске густине у ВСП указује на интеракцију јонске природе (позитивне вредности), док густина укупне енергије електрона, $H(r)$ (негативне вредности) указује на ковалентни карактер. Стога, $Zn(II)$ везе са лигандима показују ниску електронску густину, делимично јонског, делимично ковалентног карактера, што је уобичајено за координативне везе. На основу појединачних вредности $\nabla^2\rho(r)$ и $H(r)$ за сваки тип везе у комплексу **K1**, јонска природа опада према следећем редоследу: $Zn(1)-O(2)_{NO_3} > Zn(1)-N(1)_{pm} > Zn(1)-N(4)_{azo}$. Према вредностима $k(r)$, све интеракције између Zn^{2+} јона и лиганда показале су $1 < k(r) < 2$, што указује на прелазну област и почетно формирање ковалентне везе.

У молекулу **2**, примећено је смањење електронске густине на свим ВСП, док $N=N$ и $N(4)_{azo}-C(5)_{ph}$ везе показују иста својства (табела 15). Везивне интеракције између $Zn1$ центра и координираних атома лиганда у комплексу **K2** имају сличне вредности QTAIM параметара као у комплексу **K1**. Само $Zn(1)-O(3)_{ac}$ веза има значајно нижу електронску густину, што је у складу са уоченим повећањем њене дужине. Електронска густина на ВСП око $Zn(2)$ је израженија са смањеном разликом између параметара $V(r)$ и $G(r)$ ($|V(r)| \geq G(r)$). На основу вредности $k(r)$, интеракције између Zn и ацетатног лиганда су сличне онима између Zn и нитрата координираних преко атома кисеоника. Међутим, расподела електронске густине, потенцијална енергија и кинетички профили се разликују између ових интеракција.

Табела 14. Тополошки параметри електронске густине за слободни лиганд **L¹** и комплекс **K1**: електронска густина ($\rho(r)$), Лапласијан електронске густине ($\nabla^2\rho(r)$), густина потенцијалне енергије ($V(r)$), густина кинетичке енергије ($G(r)$), и густина укупне енергије електрона ($H(r)$) на критичним тачкама везе (3, -1). Сви параметри су изражени у атомским јединицама (a.u) осим $k(r) = |V(r)| / G(r)$.

Веза	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$k(r)$
L¹						
C(1) _{pm} -N(1) _{pm}	0,3536	-1,0811	-0,5044	-0,7384	0,2341	3,1547
N(1) _{pm} -C(2) _{pm}	0,3472	-1,0032	-0,5059	-0,7609	0,2551	2,9833
C(2) _{pm} -C(3) _{pm}	0,3173	-0,9158	-0,3325	-0,4361	0,1036	4,2101
C(3) _{pm} -C(4) _{pm}	0,3173	-0,9162	-0,3326	-0,4361	0,1035	4,2129
C(4) _{pm} -N(2) _{pm}	0,3479	-1,0044	-0,5077	-0,7643	0,2566	2,9786
N(2) _{pm} -C(1) _{pm}	0,3537	-1,0927	-0,5055	-0,7377	0,2323	3,1760
C(1) _{pm} -N(3) _{azo}	0,3046	-0,9296	-0,3474	-0,4624	0,1150	4,0212
N(3) _{azo} -N(4) _{azo}	0,4767	-1,2475	-0,6052	-0,8984	0,2933	3,0634
N(4) _{azo} -C(5) _{ph}	0,2991	-0,8885	-0,3708	-0,5195	0,1487	3,4936
комплекс 1						
Zn(1)-N(1) _{pm}	0,0654	0,2469	-0,0134	-0,0885	0,0751	1,1781
Zn(1)-N(4) _{azo}	0,0348	0,1170	-0,0049	-0,0391	0,0342	1,1435
Zn(1)-O(2) _{NO3}	0,0779	0,4021	-0,0091	-0,1188	0,1097	1,0834
C(1) _{pm} -N(1) _{pm}	0,3488	-1,0233	-0,5032	-0,7507	0,2474	3,0339
N(1) _{pm} -C(2) _{pm}	0,3375	-0,8770	-0,4963	-0,7733	0,2770	2,7915
C(2) _{pm} -C(3) _{pm}	0,3190	-0,9307	-0,3360	-0,4394	0,1034	4,2505
C(3) _{pm} -C(4) _{pm}	0,3186	-0,9247	-0,3350	-0,4389	0,1039	4,2255
C(4) _{pm} -N(2) _{pm}	0,3458	-1,0010	-0,5038	-0,7573	0,2535	2,9872
N(2) _{pm} -C(1) _{pm}	0,3612	-1,1293	-0,5217	-0,7611	0,2394	3,1794
C(1) _{pm} -N(3) _{azo}	0,3023	-0,9026	-0,3405	-0,4553	0,1148	3,9652
N(3) _{azo} -N(4) _{azo}	0,4736	-1,2308	-0,5969	-0,8861	0,2892	3,0640
N(4) _{azo} -C(5) _{ph}	0,2964	-0,8378	-0,3879	-0,5664	0,1785	3,1734

Табела 15. Тополошки параметри електронске густине за слободни лиганд **L²** и комплекс **K2**: електронска густина ($\rho(r)$), Лапласијан електронске густине ($\nabla^2\rho(r)$), густина потенцијалне енергије ($V(r)$), густина кинетичке енергије ($G(r)$), и густина укупне енергије електрона ($H(r)$) на критичним тачкама везе (3, -1). Сви параметри су изражени у атомским јединицама (a.u) осим $k(r) = |V(r)| / G(r)$.

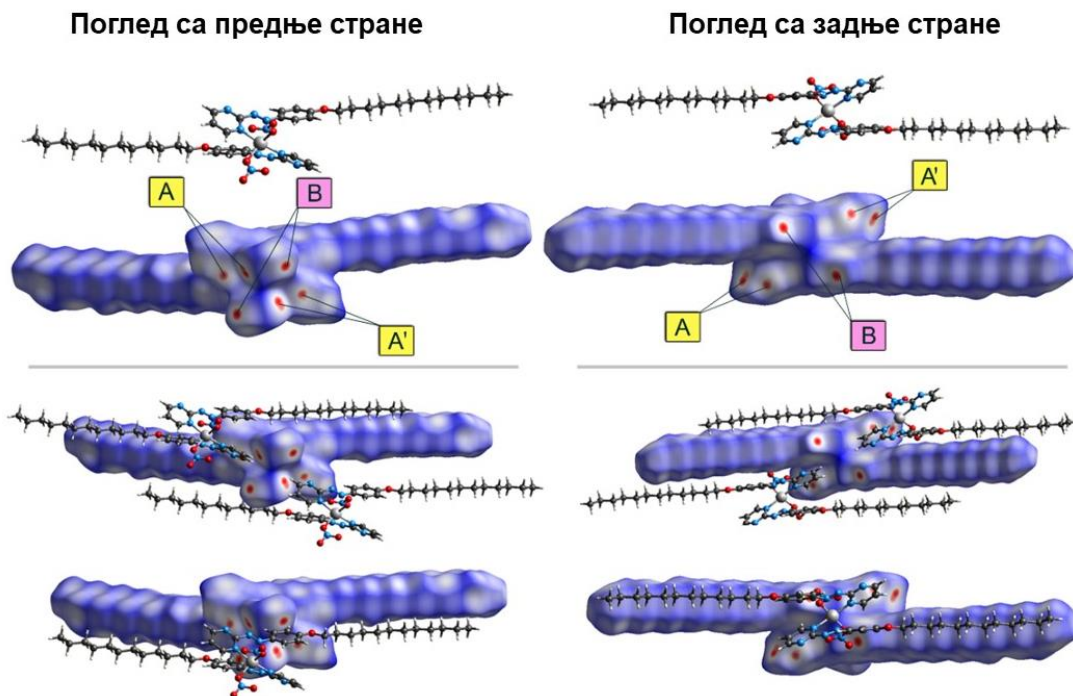
Веза	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$k(r)$
L²						
C(1) _{py} -N(1) _{py}	0,3502	-1,0395	-0,5045	-0,7491	0,2446	3,0624
N(1) _{py} -C(5) _{py}	0,3458	-0,9559	-0,5074	-0,7759	0,2685	2,8901
C(5) _{py} -C(4) _{py}	0,3146	-0,8999	-0,3262	-0,4275	0,1012	4,2220
C(4) _{py} -C(3) _{py}	0,3136	-0,8961	-0,3259	-0,4279	0,1019	4,1977
C(3) _{py} -C(2) _{py}	0,3158	-0,9085	-0,3306	-0,4341	0,1035	4,1949
C(2) _{py} -C(1) _{py}	0,3159	-0,9091	-0,3280	-0,4287	0,1007	4,2562
C(1) _{py} -N(2) _{azo}	0,2983	-0,8915	-0,3432	-0,4635	0,1203	3,8522
N(2) _{azo} -N(3) _{azo}	0,4765	-1,2491	-0,6039	-0,8956	0,2917	3,0707
N(3) _{azo} -C(6) _{ph}	0,2995	-0,8911	-0,3689	-0,5149	0,1461	3,5251
комплекс 2						
Zn(1)						
Zn(1)-N(1) _{py}	0,0725	0,2930	-0,0015	-0,1027	0,0880	1,1672
Zn(1)-N(3) _{azo}	0,0436	0,1457	-0,0078	-0,0520	0,0442	1,1763
Zn(1)-O(3) _{ac}	0,0304	0,1203	-0,0022	-0,0345	0,0323	1,0681
Zn(1)-O(4) _{ac}	0,0740	0,3603	-0,0102	-0,1105	0,1003	1,1017
Zn(1)-O(5) _{ac}	0,0785	0,4154	-0,0092	-0,1222	0,1130	1,0810
Zn(1)-O(1) _{ac}	0,0727	0,3683	-0,0087	-0,1094	0,1007	1,0859
Zn(2)						
Zn(2)-O(6) _{ac}	0,0592	0,2840	-0,0068	-0,0847	0,0779	1,0879
Zn(2)-O(4) _{ac}	0,0597	0,2912	-0,0071	-0,0871	0,0799	1,0893
Zn(2)-O(2) _{ac}	0,0571	0,2704	-0,0066	-0,0807	0,0742	1,0886
Zn(2)-O(2) _{ac}	0,0570	0,2693	-0,0066	-0,0804	0,0739	1,0888
Zn(2)-O(6) _{ac}	0,0590	0,2828	-0,0068	-0,0844	0,0775	1,0882
Zn(2)-O(4) _{ac}	0,0598	0,2920	-0,0071	-0,0873	0,0801	1,0891
L²						
C(1) _{py} -N(1) _{py}	0,3440	-0,9760	-0,4988	-0,7535	0,2548	2,9577
N(1) _{py} -C(5) _{py}	0,3359	-0,8367	-0,4943	-0,7795	0,2852	2,7336
C(5) _{py} -C(4) _{py}	0,3166	-0,9148	-0,3305	-0,4323	0,1018	4,2460
C(4) _{py} -C(3) _{py}	0,3143	-0,9015	-0,3273	-0,4291	0,1019	4,2124
C(3) _{py} -C(2) _{py}	0,3158	-0,9101	-0,3303	-0,4331	0,1028	4,2136
C(2) _{py} -C(1) _{py}	0,3192	-0,9314	-0,3359	-0,4390	0,1031	4,2588
C(1) _{py} -N(2) _{azo}	0,3042	-0,9171	-0,3539	-0,4786	0,1247	3,8392
N(2) _{azo} -N(3) _{azo}	0,4697	-1,2062	-0,5866	-0,8717	0,2851	3,0578
N(3) _{azo} -C(6) _{ph}	0,2966	-0,8260	-0,3912	-0,5758	0,1847	3,1181

3.3.4. Анализа Хиршфилдових површина

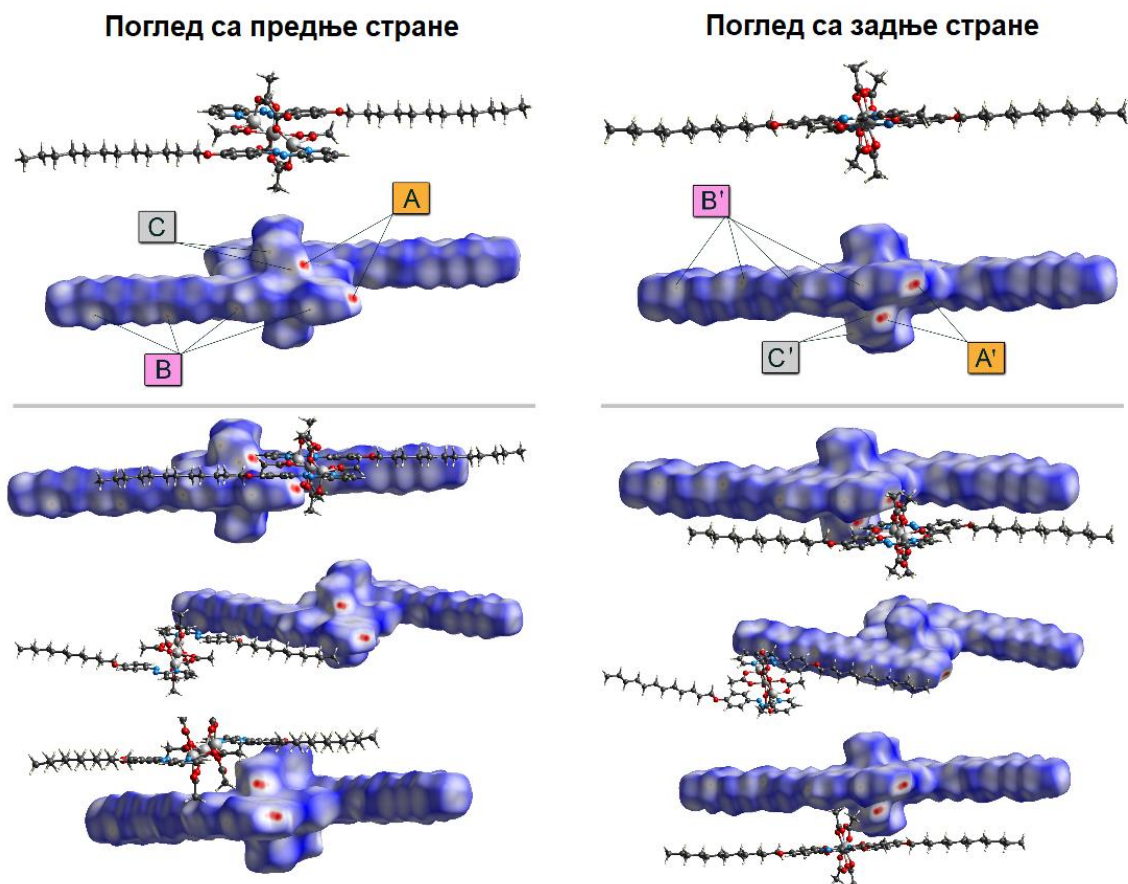
Анализа Хиршфилдових површина користи се за идентификацију произвољног блиског контакта у кристалном паковању испитиваних једињења путем мапирања d_{norm} . Ово мапирање се постиже узимањем у обзир нормализованих растојања d_e и d_i од дате тачке на површини до најближег спољашњег или унутрашњег атома, редом [156]. Квалитативна процена јачине блиских контаката може се извршити преко интензитета црвених тачака уочених на површини (слике 58 и 59) или путем контактеног растојања $d_e + d_i$, које је приказано на разложеним дијаграмима „отиска прста“ за појединачне врсте контаката (слике 60 и 61).

Јаркоцрвене тачке означене као А и А' на d_{norm} површини комплекса **K1** (слика 57) представљају $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ контакте приписане $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--H}\cdots\text{N}$ водоничним везама које укључују некоординирани атом $\text{N}(2)_{\text{pm}}$ као акцептор. Светлоцрвене тачке означене као В представљају $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ контакте који се приписују $\text{C--H}\cdots\text{O}$ водоничним везама где некоординирани атоми О нитрато лигананда делују као акцептори.

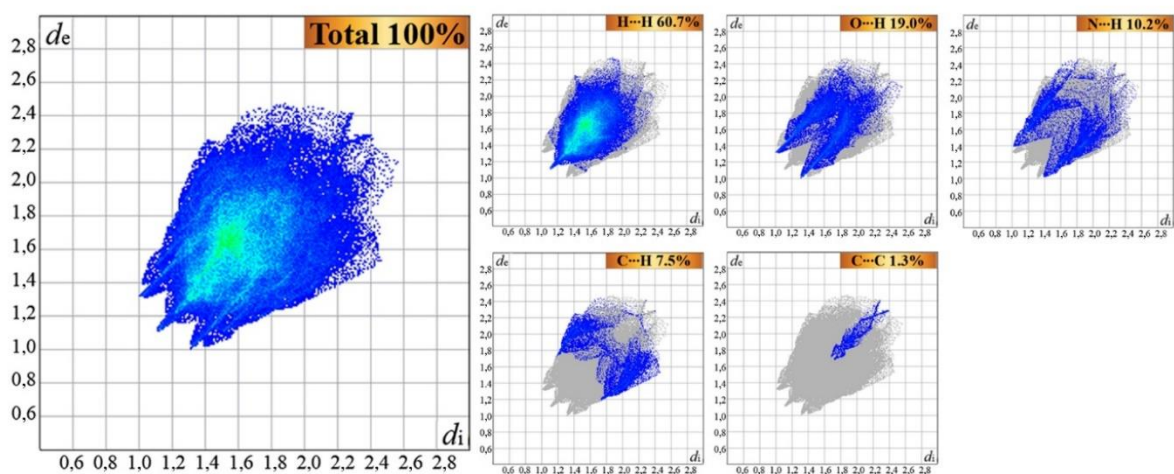
Укупни дијаграм „отиска прста“ и разложени дијаграми за специфичне контакте приказани су на сликама 59 и 60 за једињења **K1** и **K2**. Кратки међуатомски $\text{H}\cdots\text{H}$ контакти могу се уочити у средишту расутих тачака на дијаграму „отиска прста“ са минимумом $d_e + d_i$ од 2,0–2,2 Å. Као што је очекивано, ацетатни мостови код комплекса **K2** доводе до повећања удела $\text{H}\cdots\text{H}$ контаката у поређењу са комплексом **K1**. Значајно својство дијаграма „отиска прста“ су оштри пикови на $d_e + d_i = 2,6$ Å који потичу од $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ контакта. Интермолекулске $\text{C--H}\cdots\pi$ интеракције су приказане као крила расута у опсегу $(d_e, d_i) \sim (1,2 \text{ Å}, 1,8 \text{ Å})$ и $\sim (1,8 \text{ Å}, 1,2 \text{ Å})$. $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ и $\text{C}\cdots\text{C}$ контакти такође дају одређени допринос и приказани су као бледоплаве области на дијагонали на $d_e = d_i \approx 1,7\text{--}2,3$ Å за **K1** и $d_e = d_i \approx 1,7\text{--}2,0$ Å за **2** које одговарају $\pi\cdots\pi$ интеракцијама слагања [138].



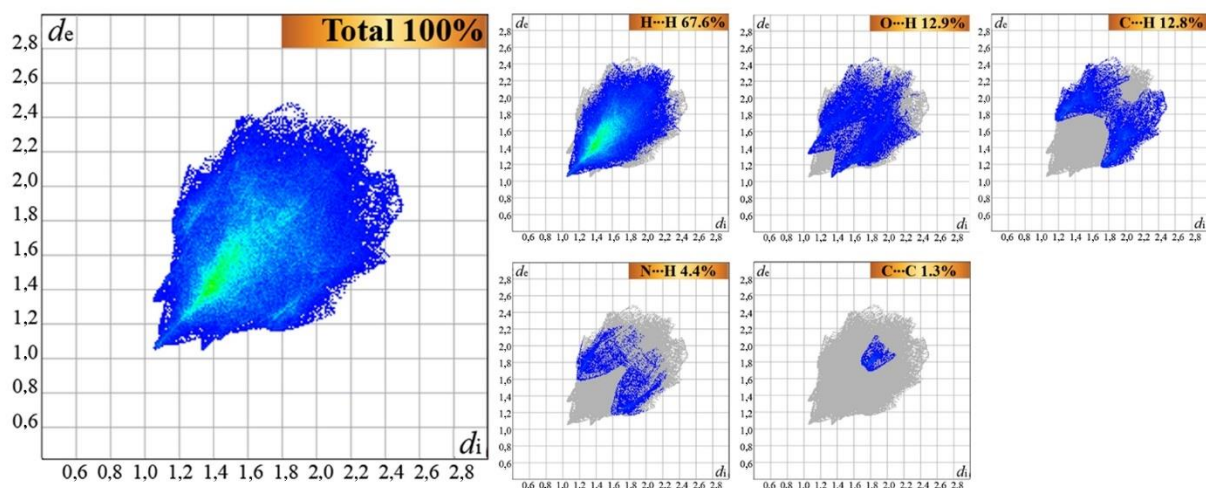
Слика 58. Прикази Хиршфилдових површина мапирани преко d_{norm} за **K1**. Ознаке А и В одговарају тачкама контакта које указују на различите међумолекулске интеракције. Ознаке А и А' представљају контакте између пара молекула (постављених са различитих страна у односу на централни молекул).



Слика 59. Прикази Хиршфилдових површина мапирани преко d_{norm} за **K2**. Ознаке А–С одговарају тачкама контакта које указују на различите међумолекулске интеракције. Ознаке А и А', В и В', С и С' представљају контакте између пара молекула (постављених са различитих страна у односу на централни молекул.



Слика 60. Графички прикази отиска једињења, разложени на доприносе специфичних интермолекулских атом-атом контаката за **K1**. На сваком графику, сива површина означава укупни отисак.



Слика 61. Графички прикази отиска једињења, разложени на доприносе специфичних интермолекулских атом-атом контаката за **K2**. На сваком графику, сива површина означава укупни отисак.

3.3.5. Супрамолекулско паковање

Супрамолекулски распоред ових једињења одређује паковање додецил-ланаца. Квантитативна анализа је извршена за димерне мотиве (слике 62 и 64) који описују различите начине препознавања у кристалној структури комплекса **K1** и **K2**. Програм CrystalExplorer 21.5 је коришћен за иницијални преглед расподеле енергија интеракција између парова молекула. Пошто молекули садрже дуге алкил-ланце, где се очекује изражен утицај невезујућих, дисперзионих сила, коначне вредности енергија интеракција добијене су применом вишег нивоа теорије који садржи корекције дугог домета уз додатну употребу дисперзионе функције CAM-B3LYP-GD3BJ/6-311G(d,p). Декомпозиција енергије интеракција (ΔE) одређена је применом EDA-FF анализе (табеле 16 и 17).

Табела 16. Анализа декомпозиције укупне енергије интеракција (ΔE) применом поља сила (EDA-FF) за комплекс **K1**. Све енергије су изражене у kcal/mol. ΔE је израчуната применом CAM-B3LYP функционала, 6-311G(d,p) скупа функција и GD3BJ корекције.

Димерни мотив	R, Å	Електростатичко привлачење	Одбијање	Дисперзија	E_{Total}	ΔE
D1_1	9,39	-10,63	12,85	-29,60	-27,38	-26,37
D2_1	24,64	0,54	6,99	-23,33	-15,80	-14,77
D3_1	19,99	-3,52	4,75	-15,96	-14,73	-12,31
D4_1	27,24	-4,99	4,78	-7,01	-7,22	-8,64
D5_1	10,65	-0,39	1,87	-9,55	-8,07	-6,45
D6_1	19,44	-2,56	1,89	-5,02	-5,69	-5,37

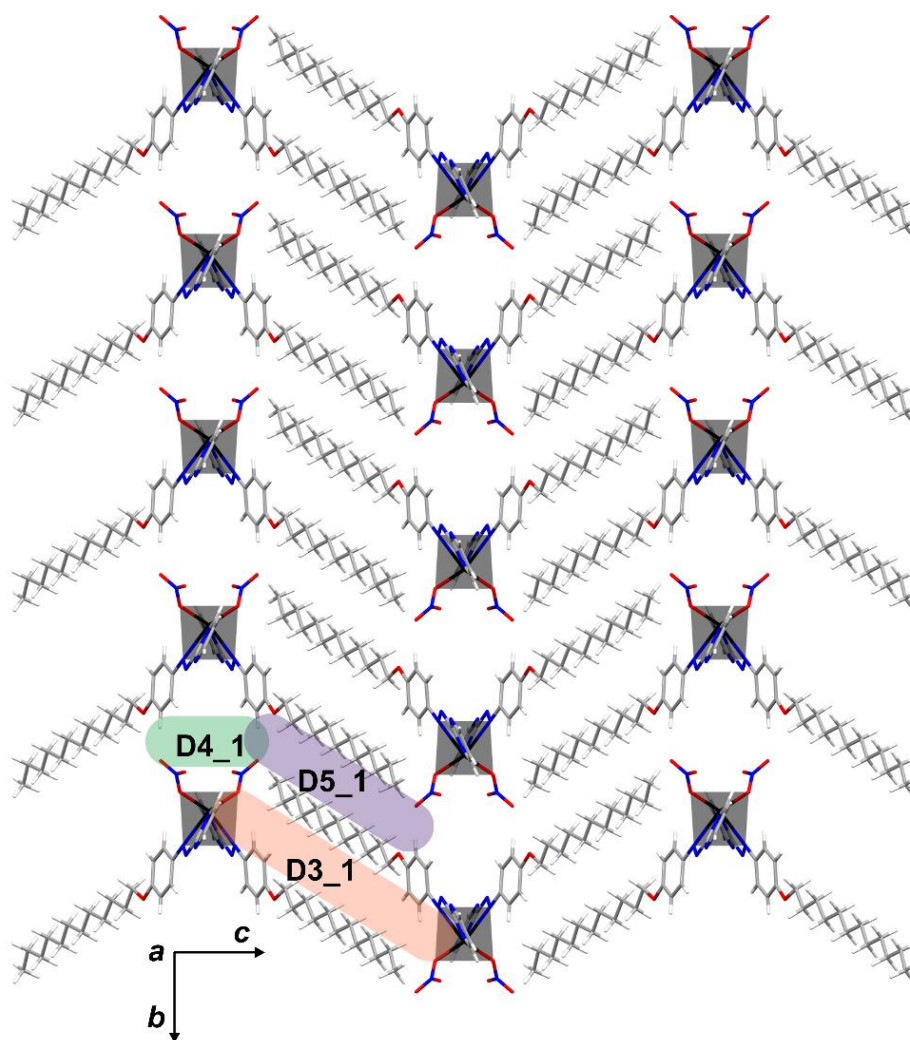
Табела 17. Анализа декомпозиције укупне енергије интеракција (ΔE) применом поља сила (EDA-FF) за комплекс **K2**. Све енергије су изражене у kcal/mol. ΔE је израчуната применом CAM-B3LYP функционала, 6-311G(d,p) скупа функција и GD3BJ корекције.

Димерни мотив	R, Å	Електростатичко привлачење	Одбијање	Дисперзија	E_{Total}	ΔE
D1_2	9,81	-9,86	27,57	-73,08	-55,37	-49,00
D2_2	13,98	-16,38	11,05	-17,47	-22,80	-20,61
D3_2	24,11	-2,70	7,83	-20,12	-14,99	-12,81
D4_2	20,39	0,01	6,42	-14,00	-7,58	-8,52
D5_2	10,53	1,77	6,31	-16,57	-8,48	-9,28
D6_2	26,50	-0,03	2,32	-8,81	-6,52	-6,00
D7_2	17,51	0,00	3,62	-9,83	-6,22	-5,98

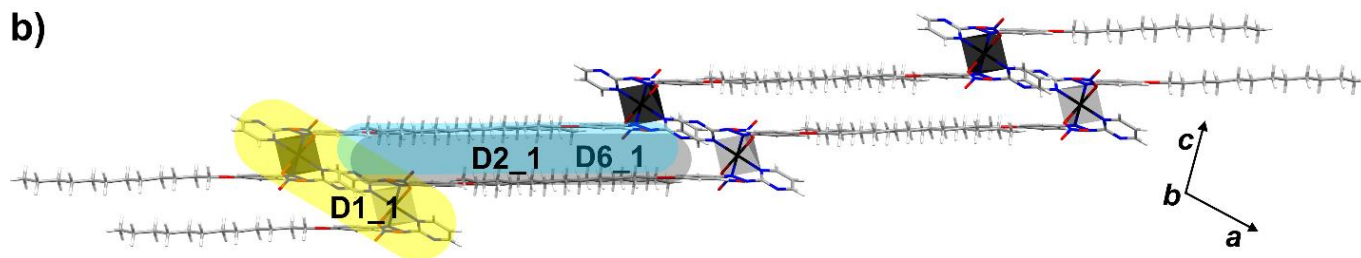
Једињења се пакују у слојеве, где ригидне координиране јединке и флексибилни додецил-ланци теже да се организују у различитим областима (слика 62a). Структуре димерних мотива изведених из кристалног паковања једињења **K1** и њихове енергије интеракција (ΔE) приказани су на слици 63. Овде се енантиомери дерацемизују, па координационе јединке образују хомохиралне траке повезане помоћу C(sp²)-H...O интеракција где некоординирани атом O(3)_{NO3} има улогу акцептора водоничне везе (мотив D4_1, В положај на слици 58 је индикативан за ове интеракције; ΔE = -8,64 kcal/mol). Антиперипланарна конформација додецил-ланаца омогућава ближи контакт између њих. Првенствено услед хидрофобног ефекта, ланци из суседних трака су међусобно испреплетани у виду укоснице, при чему формирају слојеве у молекулу (мотиви D3_1 и D5_1 са ΔE од -12,31 и -6,45 kcal/mol). Мада ови мотиви додатно укључују упарене C-H...O интеракције, хидрофобне интеракције преовладавају. Унутар слојева се наизменично смењују траке које чине координиране јединке различите хиралности и то Δ - Λ - Δ - Λ (слика 62a). Ови слојеви нису равни, већ имају степеничасту архитектуру (слика 62b).

Слојеви се слажу приближно дуж (101) правца комбинацијом мотива D1_1, D2_1 и D6_1 при чему растојање износи 4,59 Å између усредњених равни узастопних слојева (Слика 62b). Код D1_1 и D2_1 мотива, значајан допринос имају хидрофобне интеракције између додецил-ланаца (ΔE од -26,37 kcal/mol и -14,77 kcal/mol). Мотив D1_1 даље укључује бифурковане водоничне везе где некоординирани атом O(4)_{NO3} делује као акцептор за додецил C(sp³)-H и пиримидил C(sp²)-H група као доноре, као и C(sp²)-H...N интеракције са некоординованим атомима N(2)_{pm} и N(3)_{azo} који делују као акцептори (А и А' положаји на слици 54 су индикативни за ове интеракције). Осим тога, Cg1...Cg2 растојање између пиримидил прстена једног молекула и фенилног прстена суседног молекула од 4,56 Å заједно са углом од 28,95° између равни прстена указује на то да се ови π -системи не преклапају у потпуности. Код D2_1 мотива, молекули су упарени преко C(sp²)-H...N интеракција где некоординирани атоми N(2)_{pm} и N(3)_{azo} поново имају улогу акцептора. Просечно међумолекулско растојање између додецил метиленске групе и фенилног прстена је 3,35 Å, тако да су додатне C(sp²)-H... π интеракције слабе. Мотив D6_1 укључује пар релативно слабих C(sp²)-H...O интеракција (ΔE = -5,37 kcal/mol).

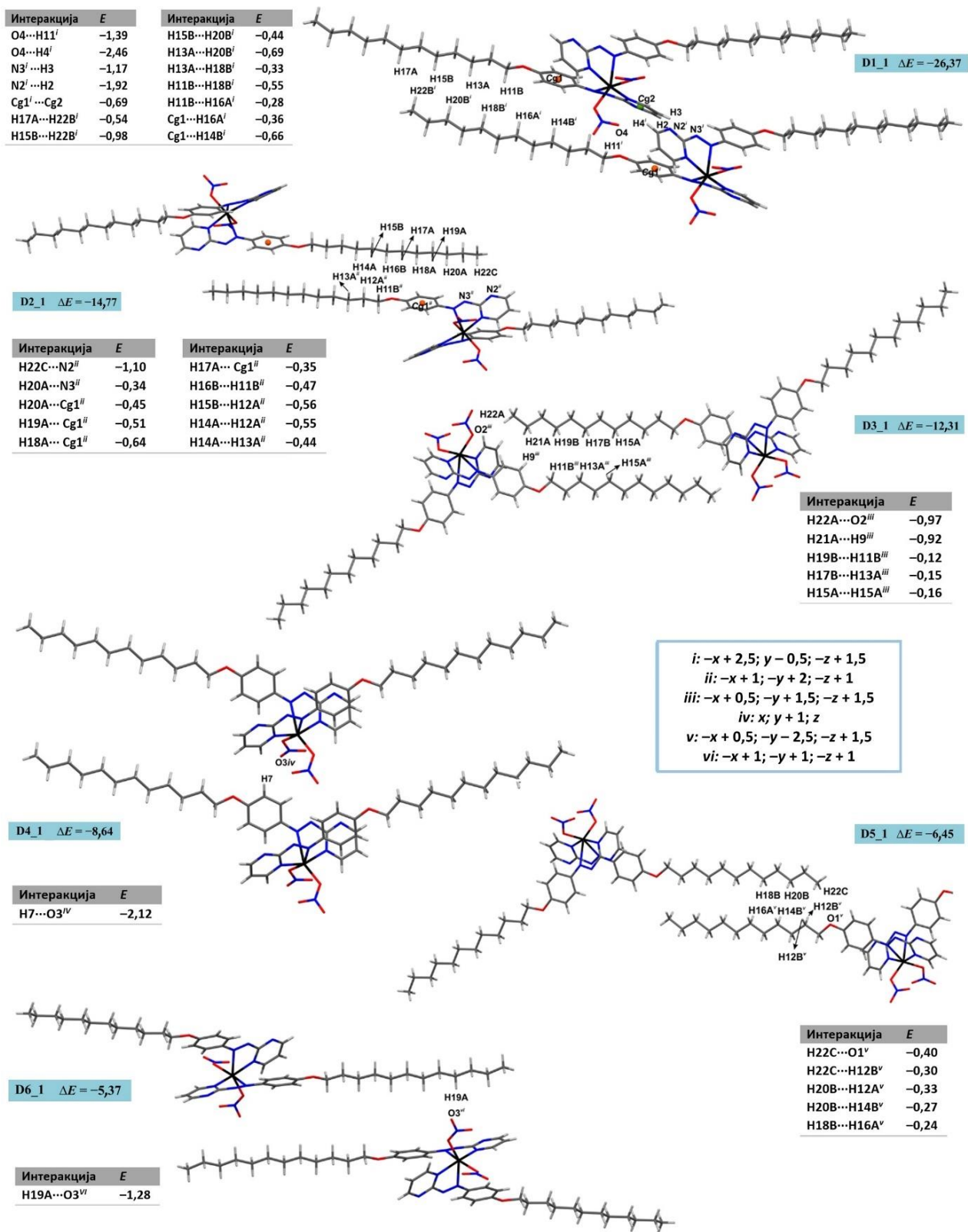
a)



b)



Слика 62. Део кристалне структуре **K1** који показује формирање слоја преплитањем додецил-ланаца (а) и слагањем слојева (б).

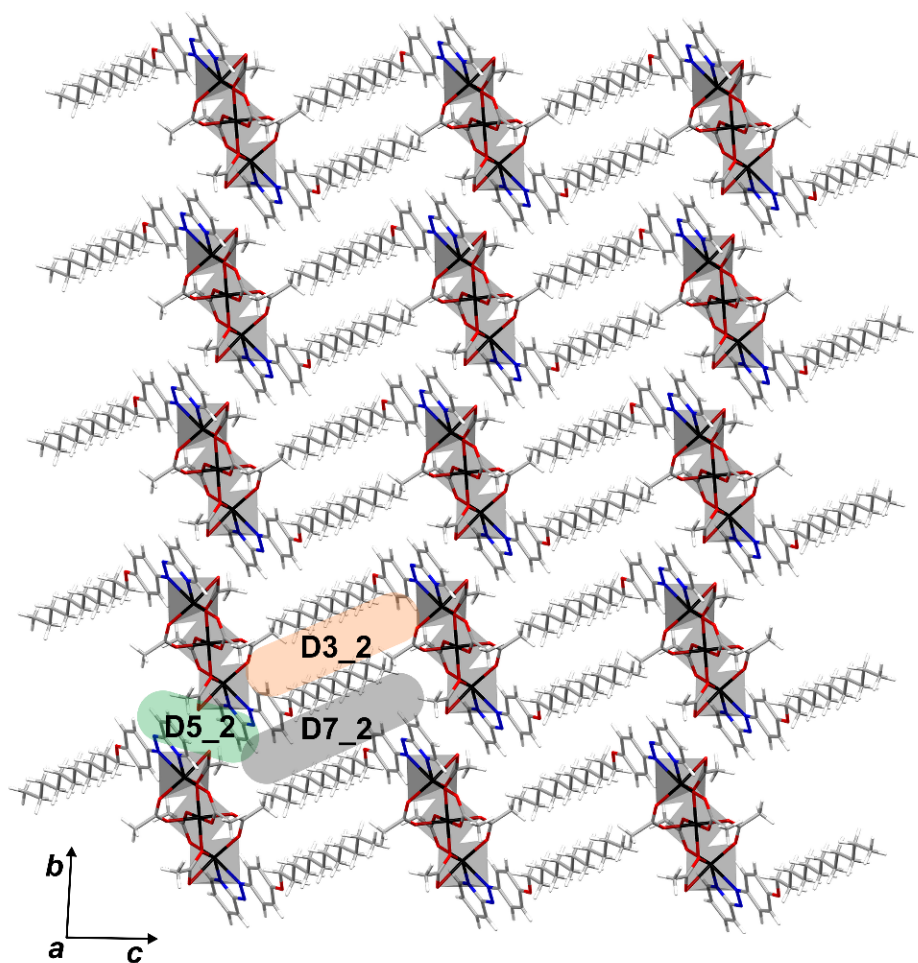


Слика 63. Димерни мотиви изоловани из кристалног паковања једињења **K1** са њиховим енергијама интеракција (kcal/mol); Cg1 (црвено): C5–C10, Cg2 (плаво): N1/C1/N2/C4/C3/C2 [138].

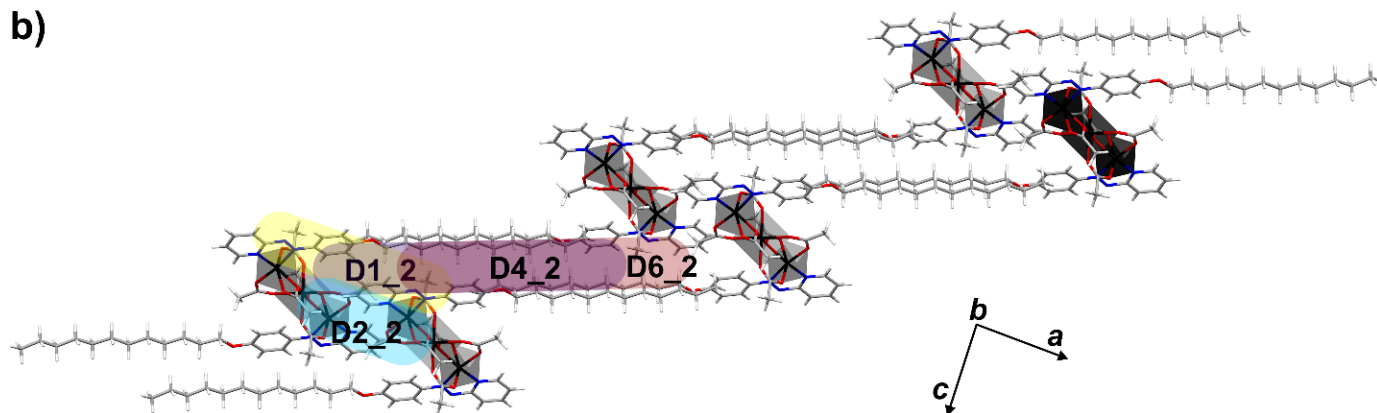
Једињење **K2** показује слично слојевито паковање као резултат самоорганизовања додецил-ланаца (слика 64а и б). Структуре димерних мотива преузетих из кристалног паковања **K2** и одговарајуће енергије интеракција представљене су на сликама 65 и 66. Координиране јединке повезане су у траке дуж *b*-осе које се пружају помоћу мотива D5_2 где ацетатна метил-група делује као дозор две слабе водоничне везе и то: C(sp³)-H...N и C(sp³)-H...O интеракције и укључена је у C(sp³)-H...π интеракцију са фенилним прстеном (C и C' положаји на слици 58 показују интеракције; Δ*E* = -9,28 kcal/mol). Са друге стране, хидрофобне интеракције су доминантне између испреплетених додецил-ланаца (мотиви D3_2 и D7_2 са Δ*E* од -12,81 и -5,98 kcal/mol); они раздвајају траке које граде координиране јединке, формирајући слој на тај начин. Оба мотива укључују додатне C(sp³)-H...O интеракције.

Слојеви се даље слажу транслацијом приближно у правцу *c*-осе при чему је растојање између усредњених равни узастопних слојева приближно 6,08 Å. Иако се растојање између слојева повећава у поређењу са **K1**, π-π интеракције се такође повећавају. Треба узети у обзир већу планарност азру лиганда. Код мотива D1_2 доминирају хидрофобне интеракције. Допринос бифуркованих C(sp³)-H...O водоничних веза усмерених ка атому O(5)_{ас} је значајан, док су релативни положаји фенилног и пиридил прстена такви да се успостављају нешто јаче π-π интеракције и C(sp³)-H...π интеракције између суседних молекула (Δ*E* = -49,00 kcal/mol). Мотив D2_2 се образује комбинацијом две раздвојене C(sp²)-H...O водоничне везе са атомом O(3)_{ас} као заједничким акцептором и π-π интеракцијама слагања између пиридил прстена, као и између пиридил и хелатног прстена (А и А' позиције на слици 59 су индикативне за ове интеракције; Δ*E* = -20,61 kcal/mol). Хидрофобне интеракције између додецил-ланаца су активне унутар мотива D4_2 и D6_2 (Δ*E* од -8,52 и -6,00 kcal/mol, редом; В и В' положаји на слици 58 приказују мотив D4_2).

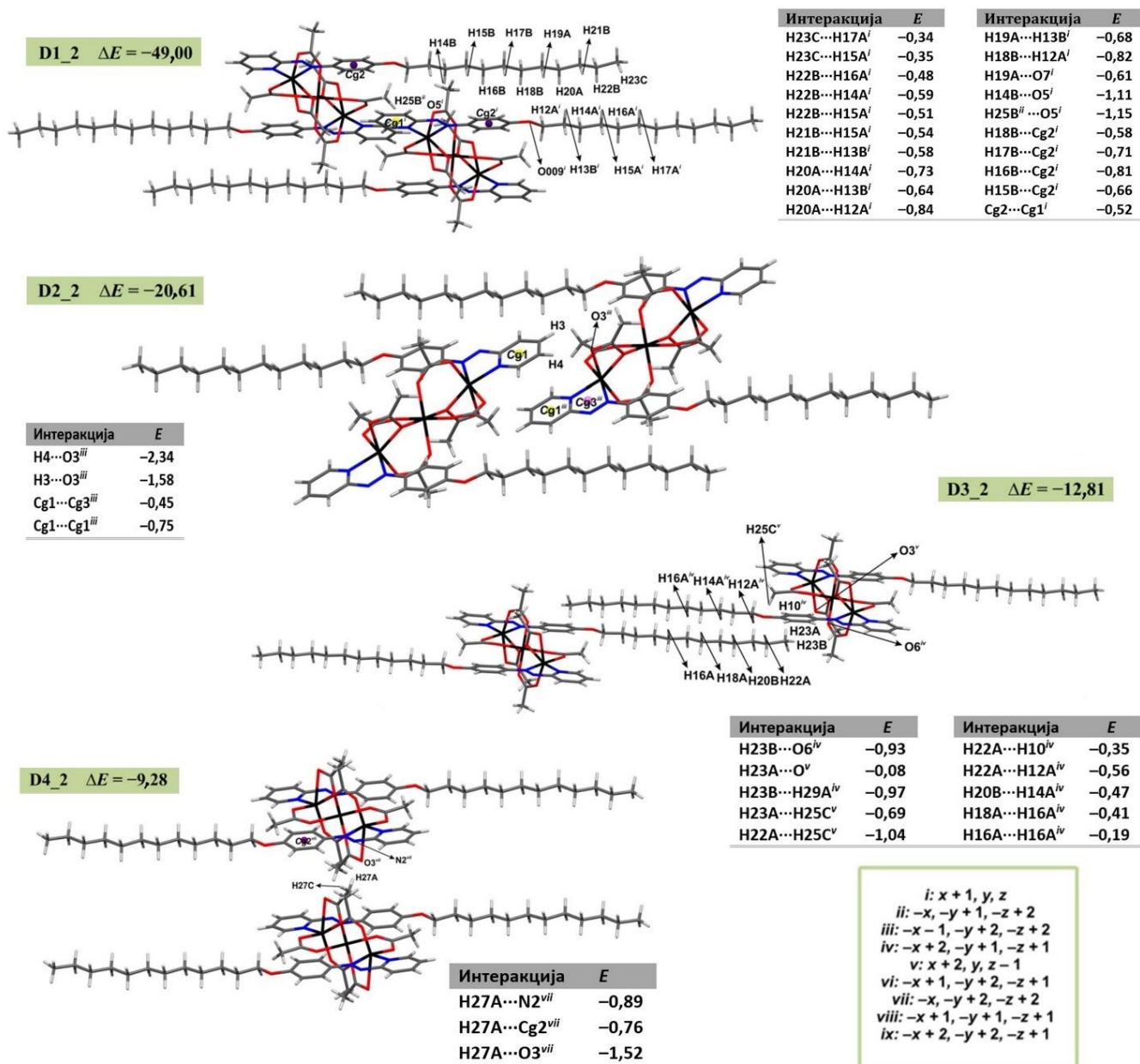
a)



b)



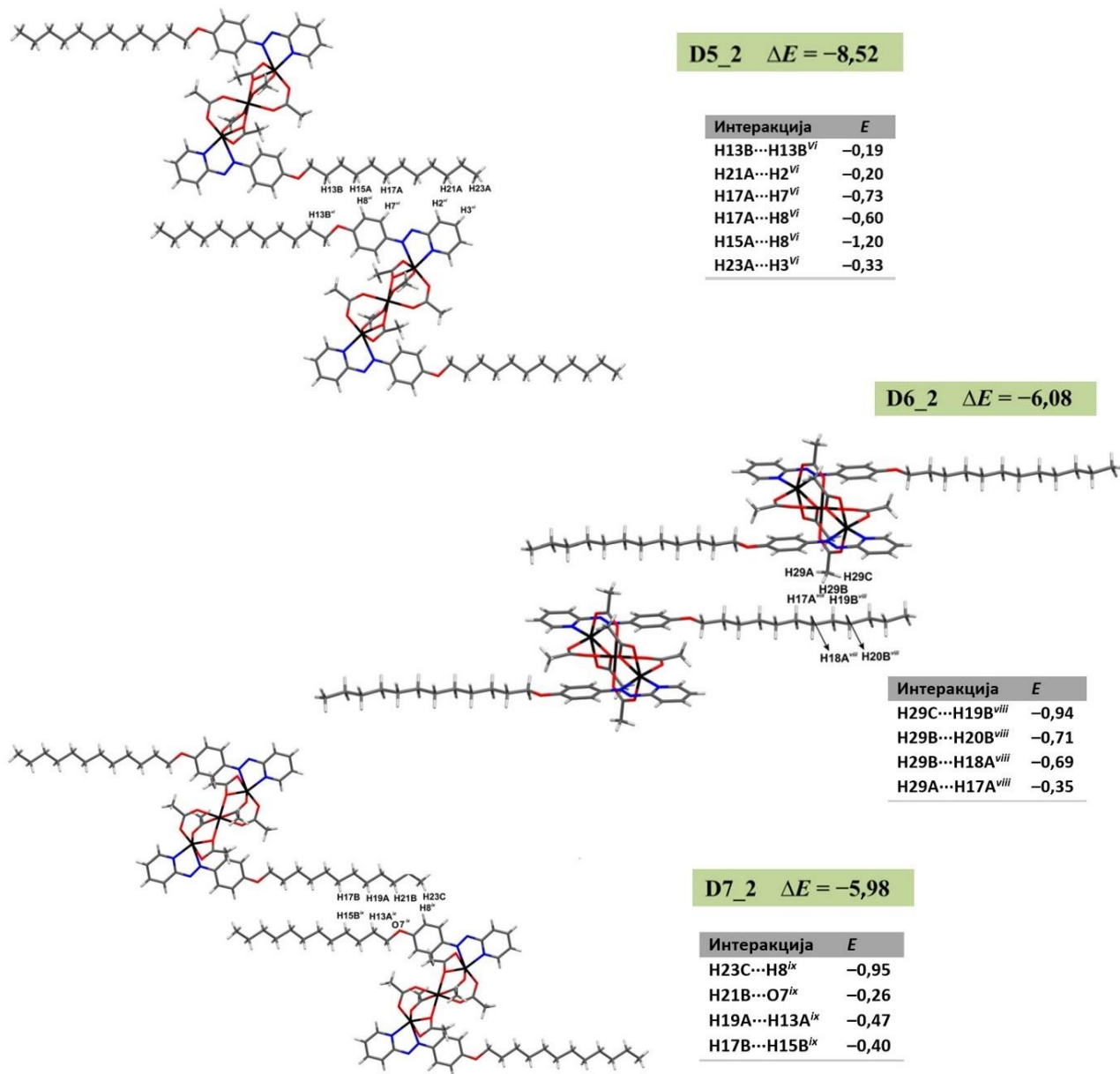
Слика 64. Део кристалне структуре **K2** који показује формирање слоја преплитањем додецил-ланаца (а) и слагањем слојева (б).



Слика 65. Димерни мотиви D1_2–D4_2 преузети из кристалног паковања једињења **K2** са њиховим енергијама интеракција (kcal/mol); Cg1 (жуто): N1/C1/C2/C3/C4//C5, Cg2 (зелено): C6–C1, Cg3 (розе): Zn1/N1/C1/N2/N3 [138].

Поред квантификације интрамолекуларских интеракција, QTAIM се све више користи за квантификацију различитих нековалентних интеракција као што су водоничне везе, Ван дер Валсове интеракције, интеракције метал-метал [157–160]. У Бадеровој QTAIM теорији, појава критичне тачке (3, -1) (CP) указује на локално агрегирану електронску густину која се може налазити дуж путање везе или између атома са привлачним интеракцијама. Резултати QTAIM анализа за нековалентне интеракције у димерним мотивима оба комплекса сумирани су у табелама од 19-31. Све нековалентне интеракције на BCP показале су ниску електронску густину (10^{-n} пута нижу од ковалентне везе, $n = 1-2$), што је у сагласности са њиховом јачином. На основу наведених критеријума ($\nabla^2\rho(r) > 0$, $H(r) > 0$, $V(r)$

< 0 and $k(r) < 1$) евидентно је да ове интеракције претежно, по својој природи представљају интеракције затворене љуске. Електронска густина, $\rho(r)$, је основна величина у теорији функционала густине (DFT) и, у принципу, сва хемијска својства материје могу се описати у функцији електронске густине. Да би се одредио тип нековалентних интеракција, Лапласијан електронске густине се разлаже на збир доприноса дуж три главне осе максималне варијације. Ове компоненте су три засебне вредности λ_i Хесове (нем. *Hesse*) матрице електронске густине (матрица другог извода), такве да је $\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, где је ($\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$). Знак λ_2 се може користити за утврђивање различитих врста нековалентних интеракција [72]. Функција реалног простора, дефинисана као производ знака λ_2 и $\rho(r)$, може се користити за ову сврху (табела 18).



Слика 66. Димерни мотиви D5_2–D7_2 преузети из кристалног паковања једињења **K2** са њиховим енергијама интеракција (kcal/mol), Cg1 (жуто): N1/C1/C2/C3/C4/C5, Cg2 (зелено): C6–C1, Cg3 (розе): Zn1/N1/C1/N2/N3.

Табела 18. Критеријуми за разликовање типова нековалентних интеракција.

$\leftarrow$ знак(λ_2) ρ опада		знак(λ_2) ρ расте $\rightarrow$
$\rho(r) > 0, \lambda_2 < 0$	$\rho(r) \approx 0, \lambda_2 \approx 0$	$\rho(r) > 0, \lambda_2 > 0$
Јако привлачење: Водоничне и халогене везе	Ван дер Валс	Јако одбијање: Нагомилавање стерних сметњи у присуству гломазних група

На основу вредности (λ_2) ρ у табели 18, могуће је идентификовати присуство јаке водоничне везе (нпр. CP1 $\text{sing}(\lambda_2)\rho = -1,22$ и $E = -2,46$ kcal/mol) и слабије Ван дер Валсове интеракције (нпр. CP10 $\text{sing}(\lambda_2)\rho = -0,23$ и $E = -0,33$ kcal/mol). Одабране нековалентне интеракције и њихове израчунате енергије су такође приказане на сликама 62 и 65 димерних мотива. На основу израчунатих енергија појединачних интеракција унутар сваког димерног мотива, може се закључити да ове интеракције значајно доприносе стабилизацији (привлачног карактера) и укупној енергији интеракција (ΔE). Други значајан закључак је да су слабије, неполарне интеракције бројније од поларних интеракција. Сходно томе, неполарне интеракције између дугих хидрофобних репова представљају доминантну силу која одређује начин и стабилност кристалног паковања.

Табела 19. QTAIM анализа нековалентних интеракција у димерном мотиву D1_1 комплекса **K1**.

CPs	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$k(\mathbf{r})$	$sign(\lambda_2)\rho^*$	интеракција	E_1
1	0,007100	0,021530	0,000481	-0,004421	0,004902	0,9019	-0,7099	O4...H11 ⁱ	-1,39
2	0,012177	0,044326	0,001617	-0,007847	0,009464	0,8291	-1,2177	O4... H4 ⁱ	-2,46
3	0,007466	0,021083	0,000770	-0,003731	0,004501	0,8289	-0,7466	N3 ⁱ ...H3	-1,17
4	0,010980	0,036439	0,001495	-0,006120	0,007615	0,8037	-0,0109	N2 ⁱ ...H2	-1,92
5	0,005038	0,015019	0,000779	-0,002196	0,002975	0,7380	-0,5038	Cg1...Cg2	-0,69
6	0,003522	0,010034	0,000390	-0,001728	0,002118	0,8157	-0,3522	H17A...H22B ⁱ	-0,54
7	0,006358	0,016104	0,000451	-0,003124	0,003575	0,8738	-0,6358	H15B...H22B ⁱ	-0,98
8	0,002937	0,008591	0,000377	-0,001393	0,001771	0,7870	-0,2937	H15B...H20B ⁱ	-0,44
9	0,004509	0,011393	0,000322	-0,002205	0,002526	0,8726	-0,4509	H13A...H20B ⁱ	-0,69
10	0,002333	0,007028	0,000359	-0,001039	0,001398	0,7434	-0,2333	H13A...H18B ⁱ	-0,33
11	0,003634	0,009616	0,000328	-0,001747	0,002075	0,8417	-0,3634	H11B...H18B ⁱ	-0,55
12	0,002076	0,006516	0,000000	-0,000907	0,001268	0,7151	-0,2076	H11B...H16A ⁱ	-0,28
13	0,002713	0,007290	0,000344	-0,001134	0,001478	0,7672	-0,2713	Cg1...H16A ⁱ	-0,36
14	0,004593	0,012114	0,000465	-0,002098	0,002563	0,8185	-0,4593	Cg1...H14B ⁱ	-0,66

*Вредности $(\lambda_2)\rho$ су помножене 10^{-2} ; Половина података је представљена узимајући у обзир симетричност молекула

Табела 20. QTAИМ анализа нековалентних интеракција у димерном мотиву D2_1 комплекса **K1**.

CPs	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$k(r)$	$sign(\lambda_2)\rho^*$	интеракција	E_1
1	0,006723	0,018535	0,000570	-0,003494	0,004064	0,8598	-0,6723	N2 ⁱⁱ ...H22C	-1,10
2	0,002005	0,007187	0,000360	-0,001077	0,001437	0,7496	-0,2005	N3 ⁱⁱ ...H20A	-0,34
3	0,003122	0,008957	0,000410	-0,001420	0,001830	0,7762	-0,3122	Cg1 ⁱⁱ ...H20A	-0,45
4	0,003529	0,010210	0,000459	-0,001634	0,002093	0,7805	-0,3529	Cg1 ⁱⁱ ...H19A	-0,51
5	0,004397	0,011793	0,000456	-0,002037	0,002493	0,8172	-0,4397	Cg1 ⁱⁱ ...H18A	-0,64
6	0,002337	0,007929	0,000438	-0,001107	0,001545	0,7167	-0,2337	Cg1 ⁱⁱ ...H17A	-0,35
7	0,002891	0,009273	0,000413	-0,001492	0,001905	0,7830	-0,2891	H16B...H11B ⁱⁱ	-0,47
8	0,003443	0,010351	0,000404	-0,001779	0,002184	0,8149	-0,3443	H15B...H12A ⁱⁱ	-0,56
9	0,003298	0,010590	0,000448	-0,001752	0,002200	0,7965	-0,3298	H14A...H12A ⁱⁱ	-0,55
10	0,002780	0,008821	0,000395	-0,001415	0,001810	0,7818	-0,2780	H14...H13 ⁱⁱ	-0,44

*Вредности $(\lambda_2)\rho$ су помножене 10^{-2} ; Половина података је представљена узимајући у обзир симетричност молекула

Табела 21. QTAИМ анализа нековалентних интеракција у димерном мотиву D3_1 комплекса **K1**.

CPs	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$k(r)$	$sign(\lambda_2)\rho^*$	интеракција	E_1
1	0,005411	0,016618	0,000532	-0,003090	0,003622	0,8530	-0,5411	O2 ⁱⁱⁱ ...H22A	-0,97
2	0,005708	0,017309	0,000703	-0,002922	0,003625	0,8062	-0,5708	H21A...H9 ⁱⁱⁱ	-0,92
3	0,001012	0,003576	0,000256	-0,000382	0,000638	0,5982	-0,1012	H19B...H11B ⁱⁱⁱ	-0,12
4	0,001237	0,004212	0,000284	-0,000485	0,000769	0,6304	-0,1237	H17B...HA ⁱⁱⁱ	-0,15
5	0,001256	0,004272	0,000285	-0,000497	0,000783	0,6353	-0,1256	H15A...HA ⁱⁱⁱ	-0,16

* Вредности $(\lambda_2)\rho$ су помножене 10^{-2} ; Половина података је представљена узимајући у обзир симетричност молекула

Табела 22. QTAИМ анализа нековалентних интеракција у димерном мотиву D4_1 комплекса K1.

CPs	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$k(r)$	$sign(\lambda_2)\rho^*$	интеракција	E_1
1	0,011046	0,038090	0,001386	-0,006750	0,008136	0,8296	-1,1046	O3 ^{iv} ...H7	-2,12

* Вредности $(\lambda_2)\rho$ су помножене 10^{-2} ; Половина података је представљена узимајући у обзир симетричност молекула

Табела 23. QTAИМ анализа нековалентних интеракција у димерном мотиву D5_1 комплекса K1.

CPs	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$k(r)$	$sign(\lambda_2)\rho^*$	интеракција	E_1
1	0,002380	0,009215	0,000509	-0,001286	0,001795	0,7165	-0,2380	O1 ^v ...H22C	-0,41
2	0,002143	0,007340	0,000439	-0,000957	0,001396	0,6855	-0,2143	H22C...H12B ^v	-0,30
3	0,002337	0,007904	0,000460	-0,001056	0,001516	0,6967	-0,2337	H20B...H12 ^v	-0,33
4	0,001926	0,006502	0,000388	-0,000850	0,001238	0,6867	-0,1926	H20B...H14B ^v	-0,27
5	0,001792	0,006081	0,000371	-0,000778	0,001149	0,6768	-0,1792	H18B...H16A ^v	-0,24

* Вредности $(\lambda_2)\rho$ су помножене 10^{-2} ; Половина података је представљена узимајући у обзир симетричност молекула

Табела 24. QTAИМ анализа нековалентних интеракција у димерном мотиву D6_1 комплекса K1.

CPs	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$k(r)$	$sign(\lambda_2)\rho^*$	интеракција	E_1
1	0,006858	0,022006	0,000703	-0,004095	0,004798	0,8534	-0,6858	O3 ^{vi} ...H19A	-1,28

* Вредности $(\lambda_2)\rho$ су помножене 10^{-2} ; Половина података је представљена узимајући у обзир симетричност молекула

Табела 25. QTAИМ анализа нековалентних интеракција у димерном мотиву D1_2 комплекса **K2**.

CPs	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$k(r)$	$sign(\lambda_2)\rho^*$	интеракција	E_1
1	0,002339	0,007204	0,000355	-0,001090	0,001446	0,7541	-0,2340	H23C...H17A ⁱ	-0,34
2	0,002231	0,007672	0,000396	-0,001127	0,001522	0,7402	-0,2231	H22C...H15A ⁱ	-0,35
3	0,002988	0,009242	0,000390	-0,001531	0,001921	0,7969	-0,2988	H22B...H16A ⁱ	-0,48
4	0,003632	0,010757	0,000402	-0,001885	0,002287	0,8241	-0,3632	H22B...H14A ⁱ	-0,59
5	0,002947	0,010411	0,000496	-0,001611	0,002107	0,7648	-0,2947	H22B...H15A ⁱ	-0,51
6	0,003353	0,010003	0,000391	-0,001719	0,002110	0,8147	-0,3353	H21B...H15A ⁱ	-0,54
7	0,003557	0,010825	0,000423	-0,001860	0,002283	0,8148	-0,3557	H21B...H13B ⁱ	-0,58
8	0,004431	0,012618	0,000419	-0,002317	0,002736	0,8470	-0,4431	H20A...H14A ⁱ	-0,73
9	0,003558	0,012963	0,000601	-0,002038	0,002639	0,7722	-0,3558	H20A...H13B ⁱ	-0,64
10	0,005033	0,014587	0,000489	-0,002670	0,003158	0,8453	-0,5033	H20A...H12A ⁱ	-0,84
11	0,004090	0,012232	0,000446	-0,002166	0,002612	0,8292	-0,4090	H19A...H13B ⁱ	-0,68
12	0,004950	0,013946	0,000431	-0,002626	0,003056	0,8591	-0,4950	H18B...H12A ⁱ	-0,82
13	0,003220	0,011947	0,000515	-0,001958	0,002472	0,7919	-0,3212	O7 ⁱ ...H19A	-0,61
14	0,006117	0,017832	0,000458	-0,003542	0,004000	0,8856	-0,6117	O5 ⁱ ...H14B	-1,11
15	0,006143	0,019799	0,000635	-0,003680	0,004315	0,8529	-0,6143	O5 ⁱ ...H25B ⁱⁱ	-1,15
16	0,004006	0,010622	0,000403	-0,001850	0,002253	0,8212	-0,4006	Cg2 ⁱ ...H18B	-0,58
17	0,004928	0,012660	0,000457	-0,002251	0,002708	0,8312	-0,4928	Cg2 ⁱ ...H17B	-0,71
18	0,005399	0,014307	0,000497	-0,002583	0,003080	0,8386	-0,5399	Cg2 ⁱ ...H16B	-0,81
19	0,004552	0,012346	0,000486	-0,002115	0,002601	0,8132	-0,4552	Cg2 ⁱ ...H15B	-0,66
20	0,004075	0,009773	0,000391	-0,001661	0,002052	0,8093	-0,4075	Cg1 ⁱ ...Cg2 ⁱ	-0,52

* Вредности $(\lambda_2)\rho$ су помножене 10^{-2} ; Половина података је представљена узимајући у обзир симетричност молекула

Табела 26. QTAИМ анализа нековалентних интеракција у димерном мотиву D2_2 комплекса **K2**.

CPs	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$k(r)$	$sign(\lambda_2)\rho^*$	интеракција	E_1
1	0,011341	0,043978	0,001769	-0,007456	0,009225	0,8082	-1,1341	O3 ⁱⁱⁱ ...H4	-2,34
2	0,007811	0,028860	0,001085	-0,005046	0,006130	0,8231	-0,7811	O3 ⁱⁱⁱ ...H3	-1,58
3	0,002611	0,010593	0,000610	-0,001428	0,002038	0,7007	-0,2611	Cg1...Cg3 ⁱⁱⁱ	-0,45
4	0,005306	0,015158	0,000701	-0,002388	0,003089	0,7731	-0,5306	Cg1...Cg1	-0,75
5	0,005304	0,015150	0,000700	-0,002387	0,003087	0,7732	-0,5304	Cg1...Cg1	-0,75

* Вредности $(\lambda_2)\rho$ су помножене 10^{-2} ; Половина података је представљена узимајући у обзир симетричност молекула

Табела 27. QTAИМ анализа нековалентних интеракција у димерном мотиву D3_2 комплекса **K2**.

CPs	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$k(r)$	$sign(\lambda_2)\rho^*$	интеракција	E_1
1	0,004923	0,016326	0,000566	-0,002950	0,003516	0,8391	-0,4924	O6 ^{iv} ...H23B	-0,93
2	0,000739	0,002886	0,000229	-0,000264	0,000493	0,5355	-0,0740	O3 ^v ...H23A	-0,08
3	0,005999	0,018606	0,000773	-0,003106	0,003879	0,8008	-0,5999	H23B...H29A ^{iv}	-0,97
4	0,005378	0,017729	0,000759	-0,002915	0,003674	0,7935	-0,5378	H23A...H25C ^v	-0,91
5	0,006301	0,018545	0,000660	-0,003317	0,003977	0,8341	-0,6301	H22A...H25C ^v	-1,04
6	0,002373	0,007741	0,000406	-0,001124	0,001529	0,7346	-0,2373	H22A...H10A ^{iv}	-0,35
7	0,003721	0,009804	0,000328	-0,001796	0,002124	0,8458	-0,3721	H22A...H12A ^{iv}	-0,56
8	0,003186	0,008571	0,000320	-0,001503	0,001823	0,8244	-0,3186	H20B...H14A ^{iv}	-0,47
9	0,002796	0,007793	0,000327	-0,001295	0,001621	0,7984	-0,2796	H18A...H16A ^{iv}	-0,41
10	0,001500	0,004924	0,000318	-0,000594	0,000913	0,6512	-0,1500	H16A...H16A ^{iv}	-0,19

* Вредности $(\lambda_2)\rho$ су помножене 10^{-2} ; Половина података је представљена узимајући у обзир симетричност молекула

Табела 28. QTAИМ анализа нековалентних интеракција у димерном мотиву D4_2 комплекса **K2**.

CPs	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$k(r)$	$sign(\lambda_2)\rho^*$	интеракција	E_1
1	0,001461	0,004922	0,000309	-0,000612	0,000922	0,6646	-0,1461	H13...H13B ^{vi}	-0,19
2	0,007652	0,021456	0,000777	-0,003809	0,004587	0,8305	-0,7652	H21A...H2 ^{vi}	-1,20
3	0,004526	0,013694	0,000543	-0,002338	0,002881	0,8117	-0,4526	H17A...H7 ^{vi}	-0,73
4	0,003685	0,012229	0,000567	-0,001923	0,002490	0,7723	-0,3685	H17A...H8 ^{vi}	-0,60
5	0,007906	0,021140	0,000722	-0,003840	0,004563	0,8417	-0,7906	H15A...H8 ^{vi}	-1,20
6	0,002288	0,007192	0,000369	-0,001059	0,001429	0,7415	-0,2288	H23A...H3 ^{vi}	-0,33

* Вредности $(\lambda_2)\rho$ су помножене 10^{-2} ; Половина података је представљена узимајући у обзир симетричност молекула

Табела 29. QTAИМ анализа нековалентних интеракција у димерном мотиву D5_2 комплекса **K2**.

CPs	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$k(r)$	$sign(\lambda_2)\rho^*$	интеракција	E_1
1	0,005262	0,017401	0,000764	-0,002823	0,003586	0,7871	-0,5262	N2 ^{vii} ...H27A	-0,89
2	0,004922	0,015563	0,000727	-0,002438	0,003164	0,7704	-0,4922	Cg2 ^{vii} ...H27C	-0,76
3	0,008249	0,025575	0,000782	-0,004829	0,005611	0,8606	-0,8249	O3 ^{vii} ...H27A	-1,52

* Вредности $(\lambda_2)\rho$ су помножене 10^{-2} ; Половина података је представљена узимајући у обзир симетричност молекула

Табела 30. QTAИМ анализа нековалентних интеракција у димерном мотиву D6_2 комплекса **K2**.

CPs	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$k(r)$	$sign(\lambda_2)\rho^*$	интеракција	E_1
1	0,005752	0,018175	0,000779	-0,002986	0,003765	0,7931	-0,5752	H29C...H19B ^{viii}	-0,94
2	0,004422	0,013302	0,000528	-0,002270	0,002798	0,8114	-0,4422	H29B...H20B ^{viii}	-0,71
3	0,004272	0,013477	0,000585	-0,002199	0,002784	0,7899	-0,4272	H29B...H18A ^{viii}	-0,69
4	0,002267	0,007645	0,000400	-0,001111	0,001511	0,7353	-0,2267	H29A...H17 ^{viii}	-0,35

* Вредности $(\lambda_2)\rho$ су помножене 10^{-2} ; Половина података је представљена узимајући у обзир симетричност молекула

Табела 31. QTAИМ анализа нековалентних интеракција у димерном мотиву D7_2 комплекса **K2**.

CPs	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$k(r)$	$sign(\lambda_2)\rho^*$	интеракција	E_1
1	0,006117	0,017273	0,000644	-0,003031	0,003675	0,8248	-0,6116	H23C...H8 ^{ix}	-0,95
2	0,001706	0,006695	0,000426	-0,000821	0,001248	0,6583	-0,1706	O7 ^{ix} ...H21B	-0,26
3	0,003132	0,009208	0,000401	-0,001500	0,001901	0,7889	-0,3132	H19A...H13A ^{ix}	-0,47
4	0,002752	0,008088	0,000370	-0,001283	0,001652	0,7762	-0,2752	H17B...H15B ^{ix}	-0,40

* Вредности $(\lambda_2)\rho$ су помножене 10^{-2} ; Половина података је представљена узимајући у обзир симетричност молекула

4. Закључак

Први део ове дисертације обухвата синтезу и карактеризацију симетричног течнокристалног димера, **Ia** који у својој структури има две 4-нитростилбенске јединице повезане додекаметиленским ланцем. Ово једињење образује енантиотропну нематичку фазу. Теоријском анализом молекула који се састоји од две идентичне изомерне јединице је утврђено да су *trans,cis*- и *cis,cis*-изомери мање стабилни од *trans,trans*-изомера за 6,7 и 13,5 kcal/mol, редом. Овај податак, такође, указује на доминацију *trans,trans*-изомера у кристалној и нематичкој фази. Даљом анализом утврђено је да механизам конверзије стабилнијег *trans,trans*-облика до најнестабилнијег *cis,cis*-облика није директан, већ иде преко *trans,cis*-облика и две седласте тачке које су карбенског типа.

У другом делу дисертације синтетисана је и окарактерисана серија течнокристалних једињења савијене геометрије (**IIa-IIe**), која у својој структури поседују азоцинамоил јединицу у бочним крилима. Течнокристална својства настају увођењем различитих супституената у централни и спољашње прстенове. Одређена веза између молекулске структуре и течнокристалних својства испитиваних једињења показује одређена слагања са резултатима за серију течнокристалних једињења која у својој структури садрже само естарске повезујуће групе између фенилних прстенова. Закључено је да несупституисано једињење и једињења која имају метил-групу у положају 2 или атом хлора у положају 4 централног прстена не показују течнокристална својства. Увођењем нитро-групе у положај 2, добија се једињење коме је својствен другачији тип течнокристалне фазе од оних које настају у мање поларним течнокристалним једињењима у оквиру ове серије, а то је B7 фаза. Друга једињења образују енантиотропне течнокристалне фазе уобичајене за штапићасте молекуле. Једињења која имају атом брома у положају 4 или атоме хлора у положајима 4 и 6 централног прстена показују нематичко-сметичке фазне секвенце. Са друге стране, увођење атома флуора у спољашње прстенове дестабилизује нематичку фазу, али се задржава течнокристални карактер. Када се упореде са бензоил-аналозима, закључује се да истегнута молекулска конформација ових течних кристала доводи до виших температура бистрења и ширег опсега течнокристалних фаза. Оптичко превођење примећено је код узорака који имају две сукцесивне течнокристалне фазе.

Трећи део дисертације обухвата синтезу два Zn(II) комплекса са азо лигандима, **L¹** и **L²**. Извршени су квантно-хемијски прорачуни енергетских профила за релевантне интеракције. Рендгенска структурна анализа је показала да у комплексу **K1**, централни атом метала има деформисану октаедарску геометрију са два молекула 2-(4-додецилоксифенилазо)пиримидина повезана на бидентни начин, док су преостала координациона места заузета са два монодентатна нитратна јона. Код комплекса **K2** примећен је линеарни распоред три атома цинка повезаних ацетатним јонима. Централни атом цинка, који се налази у центру инверзије, налази се у скоро савршеном октаедарском окружењу, док спољашњи атоми цинка имају деформисану октаедарску геометрију и у координацији су са три ацетатне групе и једним молекулом 2-(4-додецилоксифенилазо)пиридина везаним на бидентни начин.

Промене електронске густине лиганата и промене растојања између атома Zn и координираних атома лиганата последица су стерних сметњи, напона хелатног прстена, енергије стабилизације и електростатичке енергије. Ово дефинише општи хемијски профил координационих веза. Теоријска анализа ковалентних интеракција, употребом NBO

методологије, указала је на релативно слаб пренос електрона са лиганда на металне центре. Поред тога, QTAIM анализом је утврђено да донорска способност (јачина лигандног поља) према атому Zn(II) опада према следећем редоследу: $O_{NO3} > N_{pm} > N_{azo}$.

Код лиганда **L¹**, постоји више могућих донорских атома у односу на **L²**. Међутим, периферни атом N_{pm} у **L¹** није координиран за централни атом Zn(II) и може бити укључен у различите поларне интеракције. Штавише, анјони у координационом окружењу централног атома метала (два нитратна лиганда у једињењу **K1** у односу на шест ацетатних лиганда у једињењу **K2**) успостављају водоничне везе, што резултује различитом способношћу успостављања интрамолекулских интеракција код једињења **K1** и **K2**. Упркос овим разликама, оба комплекса задржавају сличну супрамолекулску организацију са координационим јединкама које формирају траке и додецил-ланцима који преплитањем формирају слојеве молекула. Ово указује да преплитање дугих алкил-ланаца, у чијој се основи налази хидрофобни ефекат, првенствено контролише образовање супрамолекулске структуре. Иако су $H \cdots H$ контакти слаби, када су бројни, њихов допринос укупној стабилизацији може постати доминантан. Закључено је да, чак и када релативна оријентација молекула унутар димерних мотива осигурава успостављање водоничног везивања (мотиви D1_1 и D2_1 са највишим ΔE) допринос дисперзионих интеракција ($H \cdots H$ контаката) је и даље највећи.

Добијени резултати доприносе значајном напретку када је у питању разумевање структурних и функционалних својстава супрамолекулских система на бази азобензена и стилбена. Ови резултати не само да доприносе дизајну нових функционалних материјала, већ постављају и чврсте основе за њихову примену у савременим технолошким решењима. Када се и једињења чији је молекулски дизајн близак оном који је својствен за течне кристале, користе као лиганди у комплексима прелазних метала, настају сложенији системи погодни за развој паметних материјала. Увођење фотосензитивних функционалних група у овакве системе даје додатну предност, омогућавајући контролисан одговор на светлост, чиме се значајно проширује спектар потенцијалних примена у напредним оптичким технологијама.

Литература:

- [1] Gimeno, N., Ros, M.B., Serrano, J.L., De la Fuente, M.R., Noncovalent Interactions as a Tool To Design New Bent-Core Liquid-Crystal Materials. *Chem. Mater.* **20** (2008). 1262–1271, doi: 10.1021/cm701930b.
- [2] Alaasar, M., Azobenzene-containing bent-core liquid crystals: an overview. *Liq. Cryst.* **43** (2016) 2208–2243, doi: 10.1080/02678292.2016.1175676.
- [3] Trišović, N., Antanasijević, J., Tóth-Katona, T., Kohout, M., Salamonczyk, M., Sprunt, S., Jákli, A., Fodor-Csorba, K., Azo-containing asymmetric bent-core liquid crystals with modulated smectic phases. *RSC Adv.* **5** (2015) 64886–64891, doi: 10.1039/C5RA09764A.
- [4] Trišović, N., Antanasijević, J., Rogan, J., Poleti, D., Tóth-Katona, T., Salamonczyk, M., Jákli, A., Fodor-Csorba, K., Investigation of supramolecular architectures of bent-shaped pyridine derivatives: from a three-ring crystalline compound towards five-ring mesogens. *New J. Chem.* **40** (2016) 6977–6985, doi: 10.1039/C6NJ01515H.
- [5] Berl, V., Krische, M.J., Huc, I., Lehn, J.-M., Schmutz, M., Template-Induced and Molecular Recognition Directed Hierarchical Generation of Supramolecular Assemblies from Molecular Strands. *Chemistry* **6** (1938) 1938–1946, doi: 10.1002/1521-3765(20000602)6:11<1938::aid-chem1938>3.0.co;2-y.
- [6] Amabilino, D.B., Smith, D.K., Steed, J.W., Supramolecular materials. *Chem. Soc. Rev.* **46** (2017) 2404–2420, doi: 10.1039/C7CS00163K.
- [7] Bilbeisi, R.A., Olsen, J.-C., Charbonnière, L.J., Trabolsi, A., Self-assembled discrete metal–organic complexes: Recent advances. *Inorganica Chim. Acta.* **417** (2014) 79–108, doi: 10.1016/j.ica.2013.12.015.
- [8] Shanmugaraju, S., Supramolecular Coordination Complexes: Design, Synthesis, and Applications. *Elsevier* (2022).
- [9] Goodby, J.W., Collings, P.J. Kato, Tschierske, T., C., Gleeson, H.F., Raynes P., Handbook of liquid crystals. 2nd edition, *Wiley-VCH*, Weinheim (2014).
- [10] Rozhkov, A.V., Ivanov, D.M., Novikov, A.S., Ananyev, I.V., Bokach, N.A., Kukushkin, V.Y., Metal-involving halogen bond Ar–I···[dz₂PtII] in a platinum acetylacetonate complex. *CrystEngComm.* **22** (2020) 554–563, doi: 10.1039/C9CE01568J.
- [11] Baykov, S.V., Filimonov, S.I., Rozhkov, A.V., Novikov, A.S., Ananyev, I.V., Ivanov, D.M., Kukushkin, V.Yu., Reverse Sandwich Structures from Interplay between Lone Pair– π -Hole Atom-Directed C···dz₂[M] and Halogen Bond Interactions. *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 995–1008, doi: 10.1021/acs.cgd.9b01334.
- [12] Tskhovrebov, A.G., Novikov, A.S., Odintsova, O.V., Mikhaylov, V.N., Sorokoumov, V.N., Serebryanskaya, T.V., Starova, G.L., Supramolecular polymers derived from the PtII and PdII schiff base complexes via C(sp²)–H ... Hal hydrogen bonding: Combined experimental and theoretical study. *J. Organomet. Chem.* **886** (2019) 71–75, doi: 10.1016/j.jorganchem.2019.01.023.
- [13] Adonin, S.A., Bondarenko, M.A., Novikov, A.S., Abramov, P.A., Plyusnin, P.E., Sokolov, M.N., Fedin, V.P., Halogen bonding-assisted assembly of bromoantimonate(V) and polybromide-bromoantimonate-based frameworks. *CrystEngComm.* **21** (2019) 850–856, doi: 10.1039/C8CE01944D.
- [14] Reinitzer, F., Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatsh. Chem.* **9** (1888) 421–441, doi: 10.1007/BF01516710.
- [15] An J.-G., Hina S., Yang Y., Xue M., Liu Y., Characterization of liquid crystals: A literature review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **44** (2016) 398–406.

- [16] Zihlerl, S., Pavlin, J., Susman, K., Glažar, S. A.; Čepić, M., Vaupotic, N., A teaching unit on liquid crystals. Socio-cultural and human values in science and technology education: proceedings (2010) 1–7.
- [17] Lehmann, O., Über fließende Krystalle. (1889), doi: 10.1515/zpch-1889-0434.
- [18] Friedel, G., Les états mésomorphes de la matière., *Ann. Phys.* **9** (1922) 273–474, doi: 10.1051/anphys/192209180273.
- [19] Vorländer, D., Die Erforschung der molekularen Gestalt mit Hilfe der kristallinen Flüssigkeiten. *Z. Für Phys. Chem.* **105U** (1923) 211–254, doi:10.1515/zpch-1923-10514.
- [20] Bardají, M., Coco, S., Organometallic Mesogens. In: Comprehensive Organometallic Chemistry IV. *Elsevier*, Valladoid (2022) 285–338.
- [21] Qing, A., Zhao, Y., Zhang, Z., Introduction to Liquid Crystals. In: Microwaves, Millimeter Wave and Terahertz Liquid Crystals. Modern Antenna, *Springer*, Singapore (2024) doi: 10.1007/978-981-99-8913-3_1.
- [22] Goodby, J.W., Materials and Phase Structures of Calamitic and Discotic Liquid Crystals. In: Chen, J., Cranton, W., and Fihn, M. (eds.) Handbook of Visual Display Technology. *Springer*, Berlin, Heidelberg (2012) 1243–1287.
- [23] Rugar, I., Mulligan, K.M., Roberts, J.C., Nonnenmacher, D., Giesselmann, F., Lemieux, R.P., Elucidating the smectic A-promoting effect of halogen end-groups in calamitic liquid crystals. *J. Mater. Chem. C* **1** (2013) 3729–3735, doi: 10.1039/C3TC30534A.
- [24] Andrienko, D., Introduction to liquid crystals. *J. Mol. Liq.* **267** (2018) 520–541, doi: 10.1016/j.molliq.2018.01.175.
- [25] Collings, P.J., Goodby, J.W., Introduction to liquid crystals: Chemistry and Physics. Second Edition. *CRC Press*, Boca Raton (2019).
- [26] Blinov, L.M., Structure and Properties of Liquid Crystals. *Springer*, Dordrecht (2011).
- [27] Stephen, M.J., Straley, J.P., Physics of liquid crystals. *Rev. Mod. Phys.* **46** (1974) 617–704, doi: 10.1103/RevModPhys.46.617.
- [28] Oswald, P., Pieranski, P., Nematic and Cholesteric Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments. *CRC Press*, Boca Raton (2005).
- [29] Mitov, M., Liquid-Crystal Science from 1888 to 1922: Building a Revolution. *Chemphyschem.* **15** (2014). 1245–1250, doi: 10.1002/cphc.201301064.
- [30] Safinya, C.R., Varady, W.A., Calamitic Liquid Crystals-Nematic and Smectic Mesophases. *Liq. Cryst.* **57** (1986) 43–77.
- [31] Jamain, Z., Azman, A.N.A., Razali, N.A., Makmud, M.Z.H., A Review on Mesophase and Physical Properties of Cyclotriphosphazene Derivatives with Schiff Base Linkage. *Crystals.* **12** (2022) 1174, doi: 10.3390/cryst12081174.
- [32] Collings, P.J.: Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase Of Matter. Second Edition, *Princeton University Press*, Princeton (2002).
- [33] Thomas, M.S., Complexes of thiophene derivatives as potential metallomesogens. PhD thesis, Faculty of Natural and Agricultural Science, University of Pretoria, Pretoria (2006).
- [34] Hudson, S.A., Maitlis, P.M., Calamitic metallomesogens: metal-containing liquid crystals with rodlike shapes. *Chem. Rev.* **93** (1993) 861–885, doi: 10.1021/cr00019a002.
- [35] D. Vorlander, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43** (1910) 3120.
- [36] Skoulios, A., Amphiphiles: organisation et diagrammes de phases. *Ann. Phys.* **3** (1978) 421–450, doi: 10.1051/anphys/197803030421.
- [37] Giroud-Godquin, A.-M., Maitlis, P.M., Metallomesogens: Metal Complexes in Organized Fluid Phases. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 375–402, doi: 10.1002/anie.199103751.

- [38] Bowlas, C.J., Bruce, D.W., Seddon, K.R., Liquid-crystalline ionic liquids. *Chem. Commun.* (1996) 1625–1626, doi: 10.1039/CC9960001625.
- [39] Hamill, J.T., Hardacre, C., Nieuwenhuyzen, M., Seddon, K.R., Thompson, S.A., Ellis, B., Comment on the preparation of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethanoate: a unique monomeric, homoleptic pentacoordinate lead ethanoate complex. *Chem. Commun.* (2000) 1929–1930, doi: 10.1039/B0050950.
- [40] Ting, T.X., Sarjadi, M.S., Rahman, M.L., Influences of Central Units and Terminal Chains on the Banana-Shaped Liquid Crystals. *Crystals*. **10** (2020) 857, doi: 10.3390/cryst10100857.
- [41] Etxebarria, J., Ros, M.B.: Bent-core liquid crystals in the route to functional materials. *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 2919–2926, doi: 10.1039/B803507E.
- [42] Takanishi, Y., Izumi, T., Watanabe, J., Ishikawa, K., Takezoe, H., Iida, A., Field-induced molecular reorientation keeping a frustrated structure in an achiral bent-shaped liquid crystal. *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 2771–2774, doi: 10.1039/A904774C.
- [43] Dingemans, T.J., Murthy, N.S., Samulski, E.T., Javelin-, Hockey Stick-, and Boomerang-Shaped Liquid Crystals. Structural Variations on *p*-Quinquephenyl. *J. Phys. Chem. B*. **105** (2001) 8845–8860, doi: 10.1021/jp010869j.
- [44] Stannarius, R., Li, J., Weissflog, W., Ferroelectric Smectic Phase Formed by Achiral Straight Core Mesogens., *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 025502, doi: 10.1103/PhysRevLett.90.025502.
- [45] Das, B., Grande, S., Weissflog, W., Eremin, A., Schröder, M.W., Pelzl, G., Diele, S., Kresse, H., Structural and conformational investigations in SmA and different SmC phases of new hockey stick-shaped compounds. *Liq. Cryst.* **30** (2003) 529–539, doi: 10.1080/0267829031000090832.
- [46] Reddy, R.A., Tschierske, C., Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems. *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 907–961, doi: 10.1039/B504400F.
- [47] Nagaveni, N.G., Prasad, V., Roy, A., Azo-functionalised liquid crystalline dimers composed of bent-core and rod-like moieties: synthesis and mesomorphic properties. *Liq. Cryst.* **40** (2013) 1001–1015, doi: 10.1080/02678292.2013.804128.
- [48] Monika, M., Prasad, V., Nagaveni, N. G., Hockey stick-shaped azo compounds: effect of linkage groups and their direction of linking on mesomorphic properties. *Liq. Cryst.* **42** (2015) 1490–1505, doi: 10.1080/02678292.2015.1066889.
- [49] Vorländer, D., Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Benzol-Abkömmlingen. *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.* **62** (1929) 2831–2835, doi: 10.1002/cber.19290621026.
- [50] Prasad, V., Rao, D.S.S., Prasad, S.K., A novel class of banana-shaped azo compounds exhibiting antiferroelectric switching behaviour. *Liq. Cryst.* **28** (2001) 643–646 doi: 10.1080/02678290010020887.
- [51] Prasad, V., Liquid crystalline compounds with V-shaped molecular structures: synthesis and characterization of new azo compounds. *Liq. Cryst.* **28** (2001) 145–150 doi: 10.1080/026782901462481.
- [52] Prasad, V., Bent - Shaped Achiral Azo Compounds Exhibiting Banana Mesophases. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **363** (2001) 167–179, doi: 10.1080/10587250108025267.
- [53] Vorländer, D., Apel, A., Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Benzolabkömmlingen (II.). *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.* **65** (1932) 1101–1109, doi: 10.1002/cber.19320650710.
- [54] Pelzl, G., Wirth, I., Weissflog, W. The first “banana phase” found in an original Vorländer substance. *Liq. Cryst.* **28** (2001) 969–972, doi: 10.1080/02678290110039480.

- [55] Wirth, I., Diele, S., Eremin, A., Pelzl, G., Grande, S., Kovalenko, L., Pancenko, N., Weissflog, W., New variants of polymorphism in banana-shaped mesogens with cyano-substituted central core. *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 1642–1650, doi: 10.1039/B100924I.
- [56] Gesekus, G., Dierking Corresponding author, I., Gerber, S., Wulf, M., Vill, V., Chiral banana liquid crystals derived from sugars. *Liq. Cryst.* **31** (2004) 145–152, doi: 10.1080/02678290310001639616.
- [57] Torgova, S.I., Geivandova, T.A., Francescangeli, O., Strigazzi, A., Banana-shaped 1,2,4-oxadiazoles. *Pramana.* **61** (2003) 239–248, doi: 10.1007/BF02708306.
- [58] Dingemans, T.J., Samulski, E.T., Non-linear boomerang-shaped liquid crystals derived from 2,5-bis(p-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole. *Liq. Cryst.* **27** (2000) 131–136, doi: 10.1080/026782900203308.
- [59] Pelzl, G., Diele, S., Weissflog, W., Banana-Shaped Compounds—A New Field of Liquid Crystals. *Adv. Mater.* **11** (1999) 707–724, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(199906)11:9<707::AID-ADMA707>3.0.CO;2-D.
- [60] Shen, D., Tschierske, C., Diele, S., Wirt, I., A novel class of non-chiral banana-shaped liquid crystals with ferroelectric properties. *Chem. Commun.* (1998) 2573–2574, doi: 10.1039/A807547F.
- [61] Rahman, L., Kumar, S., Tschierske, C., Israel, G., Ster, D., Hegde, G., Synthesis and photoswitching properties of bent-shaped liquid crystals containing azobenzene monomers. *Liq. Cryst.* **36** (2009) 397–407, doi: 10.1080/02678290902923428.
- [62] Vijaysrinivasan, M., Kannan, P., Roy, A., Dual switchable six-ring bent-core liquid crystals with azo linkages exhibiting B1 and B2 mesophases. *Liq. Cryst.* **39** (2012) 1465–1475, doi: 10.1080/02678292.2012.721904.
- [63] Keith, C., Lehmann, A., Baumeister, U., Prehm, M., Tschierske, C., Nematic phases of bent-core mesogens. *Soft Matter.* **6** (2010) 1704–1721, doi: 10.1039/B923262A.
- [64] Eremin, A., Floegel, M., Kornek, U., Stern, S., Stannarius, R., Nádasi, H., Weissflog, W., Zhu, C., Shen, Y., Park, C.S., MacLennan, J., Clark, N., Transitions between paraelectric and ferroelectric phases of bent-core smectic liquid crystals in the bulk and in thin freely suspended films. *Phys. Rev. E.* **86** (2012) 051701, doi: 10.1103/PhysRevE.86.051701.
- [65] Alaasar, M., Prehm, M., Poppe, M., Nagaraj, M., Vij, J.K., Tschierske, C., Development of polar order and tilt in lamellar liquid crystalline phases of a bent-core mesogen. *Soft Matter.* **10** (2014) 5003–5016, doi: 10.1039/C4SM00593G.
- [66] Alaasar, M., Prehm, M., Tschierske, C., Influence of halogen substituent on the mesomorphic properties of five-ring banana-shaped molecules with azobenzene wings. *Liq. Cryst.* **40** (2013) 656–668, doi: 10.1080/02678292.2013.767949.
- [67] Alaasar, M., Prehm, M., Nagaraj, M., Vij, J.K., Tschierske, C., A Liquid Crystalline Phase with Uniform Tilt, Local Polar Order and Capability of Symmetry Breaking. *Adv. Mater.* **25** (2013) 2186–2191, doi: 10.1002/adma.201205180.
- [68] Alaasar, M., Prehm, M., May, K., Eremin, A., Tschierske, C., 4-Cyanoresorcinol-Based Bent-Core Mesogens with Azobenzene Wings: Emergence of Sterically Stabilized Polar Order in Liquid Crystalline Phases. *Adv. Funct. Mater.* **24** (2014) 1703–1717, doi: 10.1002/adfm.201302295.
- [69] Alaasar, M., Prehm, M., Tschierske, C., A new room temperature dark conglomerate mesophase formed by bent-core molecules combining 4-iodoresorcinol with azobenzene units. *Chem. Commun.* **49** (2013) 11062–11064, doi: 10.1039/C3CC45938A.

- [70] Alaasar, M., Prehm, M., Brautzsch, M., Tschierske, C., Dark conglomerate phases of azobenzene derived bent-core mesogens – relationships between the molecular structure and mirror symmetry breaking in soft matter. *Soft Matter*. **10** (2014) 7285–7296, doi: 10.1039/C4SM01255K.
- [71] Alaasar, M., Prehm, M., Brautzsch, M., Tschierske, C., 4-Methylresorcinol based bent-core liquid crystals with azobenzene wings – a new class of compounds with dark conglomerate phases., *J. Mater. Chem. C*. **2** (2014) 5487–5501, doi: 10.1039/C4TC00533C.
- [72] Alaasar, M., Prehm, M., Tschierske, C., New azobenzene containing bent-core liquid crystals based on disubstituted resorcinol., *Liq. Cryst.* **41** (2014) 126–136, doi: 10.1080/02678292.2013.840393.
- [73] Alaasar, M., Prehm, M., Tschierske, C., Helical Nano-crystallite (HNC) Phases: Chirality Synchronization of Achiral Bent-Core Mesogens in a New Type of Dark Conglomerates. *Chem. – Eur. J.* **22** (2016) 6583–6597, doi: 10.1002/chem.201505016.
- [74] Prasad, V., Jákli, A., Achiral bent-core azo compounds: observation of photoinduced effects in an antiferroelectric tilted smectic mesophase. *Liq. Cryst.* **31** (2004) 473–479, doi: 10.1080/02678290410001660002.
- [75] Imrie, C.T., Henderson, P.A., Liquid crystal dimers and higher oligomers: between monomers and polymers. *Chem. Soc. Rev.* **36** (2007) 2096, doi: 10.1039/b714102e.
- [76] Emsley, J.W., Luckhurst, G.R., Shilstone, G.N., Sage, I., The Preparation and Properties of the α,ω -bis(4,4'-Cyanobiphenyloxy)Alkanes: Nematogenic Molecules with a Flexible Core. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **102** (1984) 223–233, doi: 10.1080/01406568408070532.
- [77] Luckhurst, G.R., Liquid crystals: a chemical physicist's view. *Liq. Cryst.* **32** (2005) 1335–1364, doi: 10.1080/02678290500423128.
- [78] Marcelis, A.T.M., Koudijs, A., Sudhölter, E.J.R., Dimer liquid crystals with bent mesogenic units. *Liq. Cryst.* **27** (2000) 1515–1523, doi: 10.1080/026782900750018681.
- [79] Creed, D., Gross, J.R.D., Sullivan, S.L., Griffin, A.C., Hoyle, C.E., Effect of Molecular Structure on Mesomorphism. 18.1 Twin Dimers Having Methylene, Ethylene Oxide and Siloxane Spacers. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **149** (1987) 185–193, doi: 10.1080/00268948708082979.
- [80] Prasad, V., Kang, S.-W., Kumar, S., Novel examples of achiral bent-core azo compounds exhibiting B1 and anticlinic–antiferroelectric B2 mesophases. *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 1259–1264, doi: 10.1039/B302018E.
- [81] Prasad, S.K., Nair, G.G., Hegde, G., Dynamic Self-Assembly of the Liquid-Crystalline Smectic A Phase. *Adv. Mater.* **17** (2005) 2086–2091, doi: 10.1002/adma.200500161.
- [82] Ikeda, T., Photomodulation of liquid crystal orientations for photonic applications. *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 2037–2057, doi: 10.1039/B306216N.
- [83] Bandara, H.M.D., Burdette, S.C., Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 1809–1825, doi: 10.1039/C1CS15179G.
- [84] Kim, D.Y., Tripathy, S.K., Li, L., Kumar, J., Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films. *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 1166–1168, doi: 10.1063/1.113845.
- [85] Rochon, P., Batalla, E., Natansohn, A., Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films. *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 136–138, doi: 10.1063/1.113541.
- [86] Ichimura, K., Photoalignment of Liquid-Crystal Systems. *Chem. Rev.* **100** (2000) 1847–1874, doi: 10.1021/cr980079e.

- [87] Saravanan, C., Senthil, S., Kannan, P., Click chemistry-assisted triazole-substituted azobenzene and fulgimide units in the pendant-based copoly(decyloxymethacrylate)s for dual-mode optical switches. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **46** (2008) 7843–7860, doi: 10.1002/pola.23090.
- [88] Krishna Prasad, S., Nair, G.G., Sandhya, K.L., Shankar Rao, D.S., Photoinduced Phase Transitions in Liquid Crystalline Systems. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **436** (2005) 83/[1037]-105/[1059], doi: 10.1080/15421400590954524.
- [89] Kumari, S., Singh, S., Influence of pressure on the B2I phase transition of a banana-shaped liquid crystal. *Liq. Cryst.* **41** (2014) 522–529, doi: 10.1080/02678292.2013.861193.
- [90] Krentsel Lobko, T.A., Lavrentovich, O.D., Kumar, S., In-Situ X-Ray Measurements of Light-Controlled Layer Spacing in a Smectic-A Liquid Crystal. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **304** (1997) 463–469, doi: 10.1080/10587259708046997.
- [91] Doany, F.E., Hochstrasser, R.M., Greene, B.I., Millard, R.R., Femtosecond-resolved ground-state recovery of cis-stilbene in solution. *Chem. Phys. Lett.* **118** (1985) 1–5, doi: 10.1016/0009-2614(85)85254-4.
- [92] Greene, B.I., Farrow, R.C., Subpicosecond time resolved multiphoton ionization: Excited state dynamics of cis-stilbene under collision free conditions. *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 3336–3338, doi: 10.1063/1.445201.
- [93] Todd, D.C., Jean, J.M., Rosenthal, S.J., Ruggiero, A.J., Yang, D., Fleming, G.R., Fluorescence upconversion study of cis-stilbene isomerization. *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 8658–8668, doi: 10.1063/1.459252.
- [94] Todd, D.C., Fleming, G.R., Cis-stilbene isomerization: Temperature dependence and the role of mechanical friction. *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 269–279, doi: 10.1063/1.464672.
- [95] Sension, R., Repinec, S., Szarka, A., Hochstrasser, R., Femtosecond laser studies of the cis-stilbene photoisomerization reactions. *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 6291–6315, doi: 10.1063/1.464824.
- [96] Greene, B.I., Hochstrasser, R.M., Weisman, R.B., Photoproperties of isolated cis and trans stilbene molecules. *Chem. Phys.* **48** (1980) 289–298, doi: 10.1016/0301-0104(80)80059-0.
- [97] Weir, H., Williams, M., Parrish, R.M., Hohenstein, E.G., Martínez, T.J., Nonadiabatic Dynamics of Photoexcited cis-Stilbene Using Ab Initio Multiple Spawning. *J. Phys. Chem. B.* **124** (2020) 5476–5487, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c03344.
- [98] Moore, W., Morgan, D., Stermitz, F., The Photochemical Conversion of Stilbene to Phenanthrene. The Nature of the Intermediate. *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 829–830, doi: 10.1021/ja00889a050.
- [99] Momotake, A., Arai, T., Photochemistry and photophysics of stilbene dendrimers and related compounds. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **5** (2004) 1–25, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2004.01.001.
- [100] Seki, T., New strategies and implications for the photoalignment of liquid crystalline polymers. *Polym. J.* **46** (2014) 751–768, doi: 10.1038/pj.2014.68.
- [101] Savyasachi, A.J., Kotova, O., Shanmugaraju, S., Bradberry, S.J., Ó'Máille, G.M., Gunnlaugsson, T., Supramolecular Chemistry: A Toolkit for Soft Functional Materials and Organic Particles. *Chem.* **3** (2017) 764–811, doi: 10.1016/j.chempr.2017.10.006.
- [102] Waldeck, D.H., Photoisomerization dynamics of stilbenes. *Chem. Rev.* **91** (1991) 415–436, doi: 10.1021/cr00003a007.

- [103] Young, W.R., Aviram, A., Cox, R.J., Stilbene derivatives. New class of room temperature nematic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 3976–3981, doi: 10.1021/ja00766a054.
- [104] Trišović, N., Matović, L., Tóth-Katona, T., Saha, R., Jákli, A., Mesomorphism of novel stilbene-based bent-core liquid crystals. *Liq. Cryst.* **48** (2021) 1054–1064, doi: 10.1080/02678292.2020.1839800.
- [105] Rabbi, A., Preparation, Characterization and Applications of Liquid Crystals: A Review. *IOSR-JAC* **13** (2020) 43.
- [106] Yang, D.-K., Wu, S.-T., Fundamentals of Liquid Crystal Devices. Second Edition. Wiley, Hoboken, New Jersey (2014).
- [107] Theme issue: liquid crystals beyond display applications. *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 2869–2871, doi: 10.1039/B808140A.
- [108] Castillo-Vallés, M., Martínez-Bueno, A., Giménez, R., Sierra, T., Ros, M.B., Beyond liquid crystals: new research trends for mesogenic molecules in liquids. *J. Mater. Chem. C.* **7** (2019) 14454–14470, doi: 10.1039/C9TC04179F.
- [109] Blanca Ros, M., Supramolecular Versatility of Bent-Shaped Molecules. In: Supramolecular Nanotechnology. Wiley, Weinheim (2023) 641–666, doi: 10.1002/9783527834044.ch24.
- [110] Gleeson, H., Kaur, S., Görtz, V., Belaïssaoui, A., The Nematic Phases of Bent-Core Liquid Crystals. *ChemPhysChem* **15** (2014) 1251–1260, doi: 10.1002/cphc.201400014.
- [111] Kumar, S., Gowda, A.N., The chemistry of bent-core molecules forming nematic liquid crystals. *Liq. Cryst. Rev.* **3** (2015) 99–145, doi: 10.1080/21680396.2015.1061958.
- [112] Tschierske, C., Photinos, D., Biaxial nematic phases. *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 4263–4294, doi: 10.1039/B924810B.
- [113] Vangda V., Bhogala B., Dey A., Desiraju G., Broder C., Smith P., Mondal R., Howard J., Wilson C., Correspondence between Molecular Functionality and Crystal Structures. Supramolecular Chemistry of a Family of Homologated Aminophenols. *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 14495–14509, doi: 10.1021/ja037227p.
- [114] Skinner, W., Schelstraete M., Baker, B., Potential Anticancer Agents. XLVIII.¹ Analogs of Chlorambucil. VI.² Ring Isomers. *J. Org. Chem.* **26** (1961) 1554–1557, doi: 10.1021/jo01064a060.
- [115] Vorländer, D., Krystallin flüssige Kombinationen von p-Azozimtsäure-estern mit p-Azophenol-Derivaten; ein Beitrag zur Kenntnis der Assoziations-Vorgänge (bearbeitet mit Richard Wilke, Ulrich Haberland und Karl Ost). *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.* **70** (1937) 2096–2108, doi: 10.1002/cber.19370701010.
- [116] Joy, S., Pal, P., Mondal, T.K., Talapatra, G.B., Goswami, S., Synthesis of Amphiphilic Azo-Anion-Radical Complexes of Chromium(III) and the Development of Ultrathin Redox-Active Surfaces by the Langmuir–Schaefer Technique. *Chem. Eur. J.* **18** (2012) 1761–1771, doi: 10.1002/chem.201102765.
- [117] Samanta, A., Behera, P., Chaubey, A., Mondal, A., Pal, D., Mohar, K., Roy, L., Srimani, D., Experimental and theoretical insights for designing Zn²⁺ complexes to trigger chemo-selective hetero-coupling of alcohols. *Chem. Commun.* **60** (2024) 4056–4059, doi:10.1039/D4CC00864B.
- [118] Dougan, S.J., Melchart, M., Habtemariam, A., Parsons, S., Sadler, P.J., Phenylazo-pyridine and Phenylazo-pyrazole Chlorido Ruthenium(II) Arene Complexes: Arene Loss, Aquation, and Cancer Cell Cytotoxicity. *Inorg. Chem.* **45** (2006) 10882–10894, doi: 10.1021/ic061460h.
- [119] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A.,

- Peralta, Jr. J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, Ö., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J., Gaussian 09 (Revision D.01. Wallingford CT, Gaussian, Inc., 2009).
- [120] Sheldrick, G.M., SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **71** (2015) 3–8, doi: 10.1107/S2053273314026370.
- [121] Lübben, J., Wandtke, C.M., Hübschle, C.B., Ruf, M., Sheldrick, G.M., Dittrich, B., Aspherical scattering factors for SHELXL – model, implementation and application. *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **75** (2019) 50–62, doi: 10.1107/S2053273318013840.
- [122] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J., Gaussian 16 (Revision C.01, Wallingford CT, Gaussian, Inc., 2016).
- [123] Spackman, P.R., Turner, M.J., McKinnon, J.J., Wolff, S.K., Grimwood, D.J., Jayatilaka, D., Spackman, M.A., CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *J. Appl. Crystallogr.* **54** (2021) 1006–1011, doi: 10.1107/S1600576721002910.
- [124] Lu, T., Chen, F., Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **33** (2012) 580–592, doi: 10.1002/jcc.22885.
- [125] Espinosa, E., Molins, E., Lecomte, C., Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chem. Phys. Lett.* **285** (1998) 170–173, doi: 10.1016/S0009-2614(98)00036-0.
- [126] Lu, T., Liu, Z., Chen, Q., Comment on “18 and 12 – Member carbon rings (cyclo[n]carbons) – A density functional study.” *Mater. Sci. Eng. B.* **273** (2021) 115425, doi: 10.1016/j.mseb.2021.115425.
- [127] Cornell, W.D., Cieplak, P., Bayly, C.I., Gould, I.R., Merz, K.M., Ferguson, D.M., Spellmeyer, D.C., Fox, T., Caldwell, J.W., Kollman, P.A., A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 5179–5197, doi: 10.1021/ja00124a002.
- [128] Attard, G.S., Garnett, S., Hickman, C.G., Imrie, C.T., Taylor, L., Asymmetric dimeric liquid crystals with charge transfer groups. *Liq. Cryst.* **7** (1990) 495–508, doi: 10.1080/02678299008033826.
- [129] Jin, J.-I., Kang, J.-S., Jo, B.-W., Lenz, R.W., Synthesis and Properties of Thermotropic Compounds with Two Terminal Mesogenic Units and a Central Spacer III. Homologous Series of α,ω -Bis[4-(p-nitrobenzoyloxy)phenoxy]alkanes. *Bull. Korean Chem. Soc.* **4** (1983) 176–180, doi: 10.5012/bkcs.1983.4.4.176.

- [130] Imrie, C.T., Non-symmetric liquid crystal dimers: how to make molecules intercalate. *Liq. Cryst.* **33** (2006) 1449–1485, doi: 10.1080/02678290601140498.
- [131] Gak Simić, K., Đorđević, I., Janjić, G., Datz, D., Tóth-Katona, T., Trišović, N., On the photophysical properties of a liquid crystal dimer based on 4-nitrostilbene: A combined experimental and theoretical study. *J. Mol. Liq.* **339** (2021) 116969, doi: 10.1016/j.molliq.2021.116969.
- [132] Gak Simić, K., Rybak, P., Pocięcha, D., Cmok, L., Drevenšek-Olenik, I., Tóth-Katona, T., Trišović, N., Introducing the azocinnamic acid scaffold into bent-core liquid crystal design: A structure–property relationship study. *J. Mol. Liq.* **366** (2022) 120182, doi: 10.1016/j.molliq.2022.120182.
- [133] Weissflog, W., Shreenivasa Murthy, H.N., Diele, S., Pelzl, G., Relationships between molecular structure and physical properties in bent-core mesogens. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **364** (2006) 2657–2679, doi: 10.1098/rsta.2006.1845.
- [134] Pelzl, G., Preliminary communication Helical superstructures in a novel smectic mesophase formed by achiral banana-shaped molecules. *Liq. Cryst.* **26** (1999) 135–139, doi: 10.1080/026782999205641.
- [135] Nagaveni, N.G., Roy, A., Prasad, V., Achiral bent-core azo compounds: effect of different types of linkage groups and their direction of linking on liquid crystalline properties. *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 8948–8959, doi: 10.1039/C2JM30709J.
- [136] Pelzl, G., Structural and electro-optical investigations of the smectic phase of chlorine-substituted banana-shaped compounds. *Liq. Cryst.* **26** (1999) 401–413, doi: 10.1080/026782999205182.
- [137] Weissflog, W., Lischka, Ch., Diele, S., Pelzl, G., Wirth, I., Grande, S., Kresse, H., Schmalfuss, H., Hartung, H., Stettler, A., Banana-Shaped or Rod-Like Mesogens? Molecular Structure, Crystal Structure and Mesophase Behaviour of 4,6-Dichloro-1,3-Phenylene Bis[4-(4-n-Subst.-Phenyliminomethyl) Benzoates]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **333** (1999) 203–235, doi: 10.1080/10587259908026006.
- [138] Gak Simić, K., Đorđević, I., Mašulović, A., Radovanović, L., Jeannin, O., Camerel, F., Trišović, N., Self-assembly properties of zinc(II) complexes with azo ligands grafted with dodecyl chains: towards supramolecular materials driven by coordination and hydrophobic effect. *CrystEngComm*. **26** (2024) 6448–6464 doi: 10.1039/D4CE00983E.
- [139] Bolotin, D., Il'in, M., Novikov, A., Bokach, N., Suslonov, V., Kukushkin, V., Trinuclear (aminonitrone)Zn^{II} complexes as key intermediates in zinc(II)-mediated generation of 1,2,4-oxadiazoles from amidoximes and nitriles. *New J. Chem.* **41** (2017) 1940–1952, doi: 10.1039/C6NJ03508F.
- [140] Hoog, P. de, Pachón, L.D., Gamez, P., Lutz, M., Spek, A.L., Reedijk, J., Solution-stable trinuclear zinc(II) cluster from 4-methyl-2-N-(2-pyridylmethylene)aminophenol (HPyrimol). *Dalton Trans.* (2004) 2614–2615, doi: 10.1039/B407637K.
- [141] Neels, A., Stoeckli-Evans, H., Trinuclear Zinc(II) Complexes and Polymeric Cadmium(II) Complexes with the Ligand 2,5-Bis(2-pyridyl)pyrazine: Synthesis, Spectral Analysis, and Single-Crystal and Powder X-ray Analyses. *Inorg. Chem.* **38** (1999) 6164–6170, doi: 10.1021/ic990843v.
- [142] Filipović, N.R., Elshafly, H., Grubišić, S., Jovanović, L.S., Rodić, M., Novaković, I., Malešević, A., Djordjević, I.S., Li, H., Šojić, N., Marinković, A., Todorović, T.R., Co(III) complexes of (1,3-selenazol-2-yl)hydrazones and their sulphur analogues. *Dalton Trans.* **46** (2017) 2910–2924, doi: 10.1039/C6DT04785H.

- [143] Djordjević, I.S., Vukašinović, J., Todorović, T.R., Filipović, N.R., Rodić, M.V., Lolić, A., Portalone, G., Zlatović, M., Grubišić, S., Synthesis, structures and electronic properties of Co(III) complexes with 2-quinolinecarboxaldehyde thio- and selenosemicarbazone: a combined experimental and theoretical study. *J. Serbian Chem. Soc.* **82** (2017) 825–839, doi: 10.2298/JSC170412062D.
- [144] Guelai, A., Brahim, H., Guendouzi, A., Boumediene, M., Brahim, S., Structure, electronic properties, and NBO and TD-DFT analyses of nickel(II), zinc(II), and palladium(II) complexes based on Schiff-base ligands. *J. Mol. Model.* **24** (2018) 301, doi: 10.1007/s00894-018-3839-9.
- [145] Ivanova, B., Spiteller, M., Crystallographic and theoretical study of the atypical distorted octahedral geometry of the metal chromophore of zinc(II) bis((1R,2R)-1,2-diaminocyclohexane) dinitrate. *J. Mol. Struct.* **1248** (2022) 131488, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.131488.
- [146] Bader, R.F.W., Bader, R.F., Atoms in Molecules: A Quantum Theory. *Clarendon Press* (1990).
- [147] Popelier, P.L.A., Non-covalent interactions from a Quantum Chemical Topology perspective. *J. Mol. Model.* **28** (2022) 276, doi: 10.1007/s00894-022-05188-7.
- [148] Vargas, S., Gee, W., Alexandrova, A., High-throughput quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) for geometric deep learning of molecular and reaction properties. *Digit. Discov.* **3** (2024) 987–998, doi: 10.1039/D4DD00057A.
- [149] Kubaib, A., Afroze, N. N., Imran, P. M., Natarajan, P., Balu, D., Ansari, A., Insights into the binding mechanism of 2,5-substituted 4-pyrone derivatives as therapeutic agents for fused dimeric interactions: A computational study using QTAIM, dynamics and docking simulations of protein–ligand complexes. *Int. J. Quantum Chem.* **124** (2024) e27330, doi: 10.1002/qua.27330.
- [150] Bader, R.F.W., Matta, C.F., Bonding to Titanium. *Inorg. Chem.* **40** (2001) 5603–5611, doi: 10.1021/ic010165o.
- [151] Duan, M., Li, P., Zhao, H., Xie, F., Ma, J., Organic Compounds of Actinyls: Systematic Computational Assessment of Structural and Topological Properties in $[\text{AnO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_n](2n-2)-$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}; n = 1-3$) Complexes. *Inorg. Chem.* **58** (2019) 3425–3434, doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b03538.
- [152] Grimme, S., Djukic, J.-P., Cation–Cation “Attraction”: When London Dispersion Attraction Wins over Coulomb Repulsion. *Inorg. Chem.* **50** (2011) 2619–2628, doi: 10.1021/ic102489k.
- [153] Cremer, D., Kraka, E., Chemical Bonds without Bonding Electron Density — Does the Difference Electron-Density Analysis Suffice for a Description of the Chemical Bond? *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 627–628, doi: 10.1002/anie.198406271.
- [154] Gatti, C., Chemical bonding in crystals: new directions. *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **220** (2005) 399–457, doi: 10.1524/zkri.220.5.399.65073.
- [155] Bianchi, R., Gervasio, G., Marabello, D., Experimental Electron Density Analysis of $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$: Metal–Metal and Metal–Ligand Bond Characterization. *Inorg. Chem.* **39** (2000) 2360–2366, doi: 10.1021/ic991316e.
- [156] Tan, S.L., Jotani, M.M., Tiekink, E.R.T., Utilizing Hirshfeld surface calculations, non-covalent inter-action (NCI) plots and the calculation of inter-action energies in the analysis of molecular packing. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **75** (2019) 308–318, doi: 10.1107/S2056989019001129.
- [157] Basak, T., Gomila, R.M., Frontera, A., Chattopadhyay, S., Differentiating intramolecular spodium bonds from coordination bonds in two polynuclear zinc(II) Schiff base complexes. *CrystEngComm.* **23** (2021) 2703–2710, doi: 10.1039/D1CE00214G.

- [158] Port, V.C., Zeoly, L.A., Coelho, F., Cormanich, R.A., Through space JFH spin-spin coupling constant transmission pathways in 2-(trifluoromethyl)thiophenol: formation of unusual stabilizing bifurcated CF...HS and CF...SH interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** (2021) 9080–9088, doi: 10.1039/D0CP05887D.
- [159] Pramanik, S., Hossain, A., Pathak, S., Chowdhury, S.G., Karmakar, P., Frontera, A., Mukhopadhyay, S.: Revealing the supramolecular features of two Zn(II) complexes derived from a new hydrazone ligand: a combined crystallographic, theoretical and antibacterial study. *CrystEngComm*. **25** (2023) 866–876, doi: 10.1039/D2CE01445A.
- [160] Gomila, R.M., Frontera, A., Tiekink, E.R.T., Te...I secondary-bonding interactions in crystals containing tellurium(II), tellurium(IV) and iodide atoms: supramolecular aggregation patterns, nature of the non-covalent interactions and energy considerations. *CrystEngComm*. **26** (2024) 2784–2795, doi: 10.1039/D4CE00305E.

Биографија

Кристина Гак Симић је рођена 4. децембра 1991. године у Београду, где је завршила основну школу и Фармацеутско-физиотерапеутску школу. Основне и мастер академске студије завршила је на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, на студијском програму Хемијско инжењерство. У периоду од јуна 2016. до августа 2017. године била је запослена у фармацеутској компанији Хемофарм А.Д. Вршац, на позицији Стручни сарадник интерних и екстерних провера, у сектору Обезбеђења квалитета. Докторске студије уписала је школске 2017/18. године на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Хемија, под менторством доц. др Немање Тришовића. Од марта 2019. године запослена је у Иновационом центру Технолошко-металуршког факултета у Београду. У звање истраживач сарадник изабрана је 28. 4. 2022. године. Активно је учествовала у пројектима промоције науке и Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду. Учествовала је у изради више завршних радова. Била је учесник у билатералном пројекту научно-технолошке сарадње између Републике Србије и Републике Словеније под називом „Нови течнокристални материјали за примену у дифракционим оптичким елементима” (337-00-21/2020-09/30) за период од 2020. до 2022. године, пројекта научно-технолошке сарадње између Републике Србије и Савезне Републике Немачке под називом „Халогено везивање као алатка за дизајнирање нових течних кристала савијене геометрије” за период од 2021. до 2022. године и пројекта научно-технолошке сарадње између Републике Србије и Републике Француске под називом „Луминесцентни комплекси метала d-блока са течнокристалним својствима као нови функционални материјали у оптоелектроници” (337-00-93/2023-05/6), за период од 2023. до 2024. године. Резултати досадашњег научноистраживачког рада Кристине Гак Симић објављени су у часописима међународног значаја, и то: пет радова из категорије M21, један рад из категорије M22, једанаест саопштења из категорије M33, четири саопштења из категорије M34 и девет саопштења из категорије M64. Члан је Српског хемијског друштва и Српског кристалографског друштва. Говори енглески језик.

Списак објављених научних радова

Рад у међународном часопису изузетних вредности (M21):

1. **Gak Simić K.**, Đorđević I., Mašulović A., Radovanović L., Jeannin O., Camerel F., Trišović N.: Self-assembly properties of zinc(II) complexes with azo ligands grafted with dodecyl chains: towards supramolecular materials driven by coordination and hydrophobic effect. *CrystEngComm*. Vol: 26, 2024, pp. 6448–6464; doi: 10.1039/D4CE00983E, ISSN: 14668033, IF (2022) = 3,1.
2. Lazić A., Radovanović L., **Gak Simić K.**, Rogan J., Trišović N., Đorđević I.: Unravelling conformational and crystal packing preferences of cyclohexane-5-spirohydantoin derivatives incorporating a halogenated benzoyl group. *CrystEngComm* Vol. 24, 2022, pp. 4106-4119, doi: 10.1039/D2CE00376G, ISSN: 14668033, IF (2021) = 3,756.
3. **Gak Simić K.**, Rybak P., Pocięcha D., Cmok L., Drevenšek-Olenik I., Tóth-Katona T., Trišović N.: Introducing the azocinnamic acid scaffold into bent-core liquid crystal design: A structure–property relationship study, *J. Mol. Liq.* Vol. 366, 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.120182, ISSN: 01677322, IF (2021) = 6,633.
4. **Gak Simić K.**, Đorđević I., Janjić G., Datz D., Tóth-Katona T., Trišović N.: On the photophysical properties of a liquid crystal dimer based on 4-nitrostilbene: A combined experimental and

theoretical study, *J. Mol. Liq.* Vol. 339, 2021, ID 116969; doi: 10.1016/j.molliq.2021.116969, ISSN: 0167-7322, IF (2021) = 6,633.

5. **Gak Simić K.**, Đorđević I., Lazić A., Radovanović L., Petković-Benazzouz M., Rogan J., Nemanja Trišović, Goran Janjić: On the supramolecular outcomes of fluorination of cyclohexane-5-spirohydantoin derivatives, *CrystEngComm* Vol. 23, 2021, pp. 2606-2622; doi: 10.1039/D0CE01841D, ISSN: 1466-8033, IF (2021) = 3,756.

Рад у истакнутом међународном часопису (M22):

1. Cmok L., Mattiazzi S., Drevensek-Olenik I., Sebastian N., **Gak Simić K.**, Trišović N., Vilfan M.: Optical switching of bent-core liquid crystals with azocinnamoyl units. *Liquid Crystals*, Vol. 50, 2023, pp. 7–10, 1599–1607, doi: 10.1080/02678292.2023.2179120, ISSN: 14668033, IF (2023) = 2,4.

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33):

1. Dimitrijević M., **Gak Simić K.**, Mašulović A., Matović L., Lađarević J., Banjac N., Trišović N., Lazić, A.: *Microvawe synthesis of disubstituted pyrrolidine-2,5-dione derivatives*, Proceedings of the 30th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary ,7-8. October 2024., pp. 335-339, ISBN: 978-963-688-009-5.
2. Lazić A., Đorđević I., **Gak Simić K.**, Matović L., Mašulović A., Lađarević J., Trišović N.: *Correlation of structure and potential pharmacological activity of spirohydantoins derived from α -tetralone*, 37th International Congress on Proces Industry-Procesing '24, Belgrade, Serbia, 29–31. May 2024., Proceedings pp. 279-288, ISBN: 978-86-85535-18-5.
3. Lazić A., Lađarević J., Mašulović A., **Gak Simić K.**, Matović L., Đorđević I., Trišović N.: *Evaluation of solvent and substituent effects on absorption spectra of spirohydantoins derived from α -tetralone*, 29th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, 13–14. November 2023., Proceedings pp. 202–207, ISBN: 978-963-306-963-9.
4. Lazić A., Matović L., Lađarević J., Mašulović L., **Gak Simić K.**, Valentić N.: *In vitro antioxident activity evaluation of ferrocenyl chalcones*, 36th International Congress on Proces Industry-Procesing'23, Šabac, Serbia, 1–2. June 2023., Proceedings, pp. 207–215, ISBN: 978-86-85535-15-4.
5. Lazić A., **Gak Simić K.**, Trišović N., Bačević M., Banjac N.: *Estimation of drug-likeness properties of selected disubstituted pyrrolidine-2,5-dione derivatives*, 14th Symposium with International Participation-Novel Technologies and Economic Development, Leskovac, Serbia, 22–23. October 2021, Proceedings pp. 31–37, ISBN: 978-86-89429-45-9.
6. Matović L., Mašulović A., Lađarević J., Gak K., Tadić J., Trišović N., Mijin D.: *PTZ based sensitizers with azo functionality*, 14th Symposium with International Participation-Novel Technologies and Economic Development, Leskovac, Serbia, 22–23. October 2021, Proceedings pp. 95-96 ISBN: 978-86-89429-44-2.
7. **Gak Simić K.**, Lazić A., Matović L., Trišović N., Valentić N.: *A reversible molecular switches based on halogen substituted benzylidenehydantoins*, 34th International Congress on Proces Industry-Procesing'21, Novi Sad, Serbia, 3–4. June 2021, Proceedings pp. 97–103, ISBN: 978-86-85535-08-6.
8. Lazić A., **Gak Simić K.**, Trišović N., Banjac N.: *Synthesis of disubstituted pyrrolidine-2,5-dione derivatives using the microwave procedure and evaluation of their pharmacokinetically relevant properties*, 34th International Congress on Proces Industry-Procesing'21, Novi Sad, Serbia, 3–4. June 2021, Proceedings pp. 89–96, ISBN: 978-86-85535-08-6.

9. **Gak K.**, Lazić A., Trišović N., Valentić N., *Solvatochromic study of novel benzylidenhydantoin as a molecular photochromic switch*, 33rd International congress on proces engineering-Procesing'20, Belgrade, Serbia, 10. September 2020, Proceedings pp. 31–38, ISBN: 978-86-85535-05-5.
10. Lazić A., **Gak K.**, Mijin D., Valentić N.: *Evaluation of solvent and substituent effects on absorption spectra of new synthetic colorants with pyridone core*, 33rd International congress on proces engineering-Procesing'20, Belgrade, Serbia, 10. September 2020., Proceedings pp. 23–30, ISBN: 978-86-85535-05-5.
11. Valentić N., Lazić A., **Gak K.**, Trišović N.: *Solvatochromic investigation of pyridine-containing azo dyes as building blocks for molecular switches*, 32nd International congress on proces engineering - Procesing'19, Belgrade, Serbia, 30–31. May 2019., Proceedings pp. 53–57, ISBN: 978-86-81505-94-6.

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34):

1. **Gak Simić K.**, Lazić A., Radovanović L., Rogan J., Đorđević I., Trišović N.: *Xanthene-1,8(2H)-dione as a building block in supramolecular chemistry*, „From Molecules to Materials: 1st Workshop on Benchmarking Solid State Properties”, 9 – 11 September 2024, Warsaw, Poland, Book of Abstracts pp. 19.
2. **Gak Simić K.**, Mašulović A., Đorđević I., Lazić A., Jeannin O., Camerel F., Radovanović L., Trišović N.: *Supramolecular assembly of zinc(II) complexes with pyridine/azo-based ligands carrying long carbon chains*, 3rd International Conference on Noncovalent Interactions, ICNI-III, June 17th - 21st 2024, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts pp. PS19.
3. Matović L., Mašulović A., Lazić A., **Gak Simić K.**, Milošević M., Trišović N., Mijin D.: *The application of novel compounds based on stilbazolium salts in dye-sensitized solar cells*, 37th International congress on proces engineering - Procesing '24, 29–31. May 2024, Book of Abstracts pp. 307-308, ISBN: 978-86-85535-18-5.
4. **Gak Simić K.**, Trišović N., Cmok L., Drevenšek-Olenik I.: *Photosensitive azocinnamoyl liquid crystals with a bent core*, 12. konferenca fizikov v osnovnih raziskavah, Terme Čatež, 11. november 2022, 31, ISBN: 978-961-6619-34-9.

Саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу (M64):

1. Dimitrijević M., **Gak Simić K.**, Lađarević J., Lazić A.: *The influence of the chemical structure on the antioxidant activity of acridine-1,8-dione derivatives*, Book of Abstracts of 10th Conference of the Young Chemists of Serbia, 26th October 2024, Belgrade, pp. 49, ISBN: 978-86-7132-087-0.
2. **Gak Simić K.**, Mašulović A., Đorđević I., Radovanović L., Camerel F., Jeannin O., Trišović N.: *Kompleks cinka(II) sa ligandom na bazi azopirimidina: kristalografska i kvantno-hemijska analiza*, XXIX Konferencija Srpskog kristalografskog društva, Ruma 2024. Izvodi radova, str. 108-109, ISSN: 0354-5741, ISBN: 978-86-912959-7-4.
3. Mašulović A., **Gak Simić K.**, Đorđević I., Radovanović L., Camerel F., Jeannin O., Trišović N.: *Kristalna struktura trinuklearnog cink(II)-acetato kompleksa sa ligandom na bazi azopiridina*, XXIX Konferencija Srpskog kristalografskog društva, Ruma 2024, Izvodi radova, str. 82-83, ISSN: 0354-5741, ISBN: 978-86-912959-7-4.
4. Matović L., Mašulović A., Lazić A., **Gak Simić K.**, Lađarević J., Trišović N., Mijin D.: *Solvatohromna svojstva novih boja na bazi stilbazolijum soli*, 59. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, Srbija, 1-2. jun 2023., Izvodi radova, str: 103, ISBN 978-86-7132-081-8.
5. **Gak Simić K.**, Lazić A., Radovanović L., Rogan J., Janjić G., Đorđević I., Trišović N.: *Supramolekulska organizacija 3-(4-hlorbenzoil)-1,3-diazaspiro[4.5]dekan-2,4-diona*, XXVII

Konferencija Srpskog kristalografskog društva, Kragujevac, 16-17. Septembar, 2021., str. 24-25, ISSN: 0354-5741, ISBN: 978-86-6009-085-2.

6. Mašulović A., Lađarević J., Radovanović L., **Gak Simić K.**, Trišović N., Rogan J., Mijin D.: *Samoorganizacija pakovanja dipol-jon piridona preko molekula vode*, XXVII Konferencija Srpskog kristalografskog društva, Kragujevac, 16-17. Septembar 2021., str. 10-11, ISBN: 978-86-6009-085-2.
7. Lazić A., **Gak K.**, Radovanović L., Đorđević I., *A crystallographic and theoretical study of intermolecular interactions newly synthesized spirohydantoins*, Sedma konferencija mladih hemičara Srbije, Beograd, Srbija, 2. novembar 2019., Izvodi radova, str. 90, ISBN 978-86-7132-076-4.
8. Đorđević I., Janjić G., Lazić A., **Gak K.**, Valentić N., Trišović N., Radovanović L., Rogan J.: *Uloga nekovalentnih interakcija fluora u pakovanju motiva: analiza kristalografskih podataka i kvantno-hemijski proračuni*, 26. Konferencija Srpskog kristalografskog društva, Srebrno jezero, Srbija 27-28. jun 2019. Izvodi radova, str. 38-39, ISBN 978-86-912959-5-0.
9. Lazić L., **Gak K.**, Valentić N., Rogan J., Radovanović L., Đukić M., Matović Z., Trišović N.: *Proučavanje kristalne strukture i interakcija 5-(3- i 4-supstituisanih)-5-metilhidantoina sa albuminom humanog seruma i DNK*, 56. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Niš, Srbija, 7-8. jun 2019., Izvodi radova, str. 92, ISBN 978-86-7132-073-3.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Кристина Гак Симић

Број индекса 4023/17

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Функционални течнокристални системи на бази азобензена и стилбена

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 20. 3. 2025.



Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Кристина Гак Симић _____

Број индекса _____ 4023/2017 _____

Студијски програм _____ Хемија _____

Наслов рада _____ Функционални течнокристални системи на бази азобензена и стилбена _____

Ментор др Немања Тришовић, ванредни професор Технолошко-металуршки факултета
Универзитета у Београду

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____ 20. 3. 2025. _____

 _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Кристина Гак Симић _____

Број индекса _____ 4023/2017 _____

Студијски програм _____ Хемија _____

Наслов рада _____ Функционални течнокристални системи на бази азобензена и стилбена _____

Ментор др Немања Тришовић, ванредни професор Технолошко-металуршки факултета
Универзитета у Београду

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____ 20. 3. 2025. _____

_____ 

1. **Ауторство.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

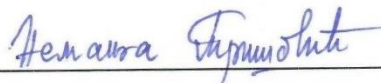
Оцена извештаја о провери оригиналности докторске дисертације

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 „Функционални течнокристални системи на бази азобензена и стилбена“ од 22.03.2025. године, аутора Кристине Гак Симић, константујем да утврђено подударане текста износи 15%. Овај степен подударности последица је употребе стручних термина, назива метода и објашњења појмова који се налазе у тези. Највећи проценат 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 Кристине Гак Симић, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

У Београду, 24.03.2025.

Ментор



Др Немања Тришовић, ванредни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет