

# Teorijski i eksperimentalni opis aminopropilsilantriola

---

**Petrić, Veronika**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2024**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:317989>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-15**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Veronika Petrić

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, lipanj 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja Veronika Petrić

Predala je izrađen diplomski rad dana: 29. svibnja 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović, Sveučilište u  
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
(zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog  
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 4. lipnja 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Veronika Petrić

**Teorijski i eksperimentalni opis aminopropilsilantriola**

DIPLOMSKI RAD

Mentor rada: doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, lipanj 2024.

*Zahvaljujem svojoj mentorici, doc. dr. sc. Ivi Movre Šapić na strpljenju, susretljivosti i razumijevanju tijekom izrade diplomskog rada.*

*Veliko hvala mojim roditeljima i cijeloj obitelji na podršci, svakom dobrom savjetu i bezuvjetnoj ljubavi.*

*Zahvaljujem se i svojim prijateljima na podršci i ohrabrenju te svima koji su uljepšali moje dane studiranje.*

## SAŽETAK

Glavni cilj ovog rada je analiza aminopropilsilantriola teorijski, kvantno mehaničkim proračunima uz primjenu teorije funkcionala gustoće i eksperimentalno uz primjenu infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR). Izračunom potencijalne energije u ovisnosti o torzijskom kutu SiCCC dobivene su dvije stabilne konformacije molekule, *trans* i *gauche*. Izračunata niža energija *trans* konformacije ukazuje da je to stabilnija konformacija od *gauche* konformacije. Za obje konformacije izračunate su optimalne geometrije i vibracijske frekvencije s infracrvenim intenzitetima. Izračuni su provedeni korištenjem programskog paketa Gaussian09 s B3LYP funkcionalom. Nakon što su dobiveni teorijski proračuni i eksperimentalni rezultati, napravljena je vibracijska i konformacijska analiza te su uspoređeni dobiveni infracrveni spektri.

Aminopropilsilantriol je spoj koji zbog svoje sposobnosti povezivanja organskih i anorganskih spojeva u današnje vrijeme nalazi sve širu industrijsku primjenu. Međutim, da bi se njegova primjena još više proširila, potrebno je detaljno poznavati njegovu strukturu, veze i energije vibracija. Aminopropilsilantriol je stabilan u vodenoj otopini pa se teško eksperimentalno mogu dobiti podaci o strukturi same molekule. Tu su od velike koristi teorijski proračuni strukture i drugih parametara. U ovom radu je napravljen izračun geometrije stabilnih konformacija i proračun vibracijskih frekvencija. Usporedba vibracijskih frekvencija dvaju konformacija ukazuje na većinski slične spektre s glavnim razlikom u području istezanja CC, CN i SiC veza što je posljedica različitog diedarskog kuta navedenih struktura. Usporedba geometrijskih parametara ukazuje na sličnost struktura dvaju konformacija s glavnim razlikom u diedarskom kutu SiCCC.

**Ključne riječi:** aminopropilsilantriol, DFT, *trans* konformacija, FTIR, *gauche* konformacija, vibracijski spektar

## SUMMARY

The main objective of this master thesis is to analyze aminopropylsilanetriol theoretically by means of quantum mechanical calculations using density functional theory and experimentally with the application of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). By calculating the potential energy depending on the torsion angle of SiCCC, two stable conformations of the molecule, *trans* and *gauche*, were obtained. The calculated lower energy of the *trans* conformation indicates that it is more stable than the *gauche* conformation. For both conformations, the optimal geometries and vibrational frequencies with infrared intensities were calculated. The calculations were performed using the Gaussian09 software package with the B3LYP functional. After obtaining the theoretical calculations and experimental results, a vibrational and conformational analysis was conducted, and the resulting infrared spectra were compared.

Aminopropylsilanetriol is a compound that is increasingly being used in various industrial applications due to its ability to connect organic and inorganic compounds. However, in order to expand its application even more, it is necessary to know in detail its structure, bonds and vibration energies. Aminopropylsilanetriol is stable in aqueous solution, making it difficult to experimentally obtain data on the structure of the molecule itself. Theoretical calculations of the structure and other parameters are therefore very useful. In this study, the geometry of stable conformations and vibrational frequencies were calculated. A comparison of the vibrational frequencies of the two conformations indicates mostly similar spectra with the main difference in the area of stretching of CC, CN and SiC bonds, which is a consequence of the different dihedral angle of the mentioned atoms. It has been shown that there are no significant differences between the observed conformations, but certain results indicate the stability of the *trans* conformation.

**Keywords:** aminopropylsilanetriol, DFT, *trans* conformation, FTIR, *gauche* conformation, vibrational spectrum

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	2
2.1 STRUKTURA ORGANOFUNKCIONALNIH SILANA .....	2
2.2 STRUKTURA I PRIMJENA AMINOPROPILSILANTRIOLA (APST) .....	4
2.3 TEORIJA FUNKCIONALNA GUSTOĆE (DFT).....	6
2.3.1 Početak teorije funkcionala gustoće .....	7
2.3.2 Teorem o egzistenciji .....	8
2.3.3 Varijacijski teorem .....	9
2.3.4 Kohn-Sham pristup.....	10
2.3.5 Aproksimacija lokalne gustoće (LDA – “local density approximation”).....	11
2.3.6 Generalizirana gradijentna aproksimacija ( GGA - “generalized gradient approximation ”) .....	12
2.3.7 Meta – GGA (“meta generalized gradient approximation“) .....	12
2.3.8 ACM metoda .....	13
2.4 FT-IR SPEKTROSKOPIJA .....	15
2.4.1 Princip rada FT-IR spektroskopije.....	18
2.4.2 Primjena FT-IR spektroskopije.....	20
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	22
3.1 FT-IR SPEKTROSKOPIJA .....	22
<b>4. RAČUNSKI DIO</b> .....	24
<b>5. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	25
5.1 Molekulska geometrija .....	25
5.2 Vibracijska analiza .....	28
<b>6. ZAKLJUČAK</b> .....	35
<b>7. LITERATURA</b> .....	36



# 1. UVOD

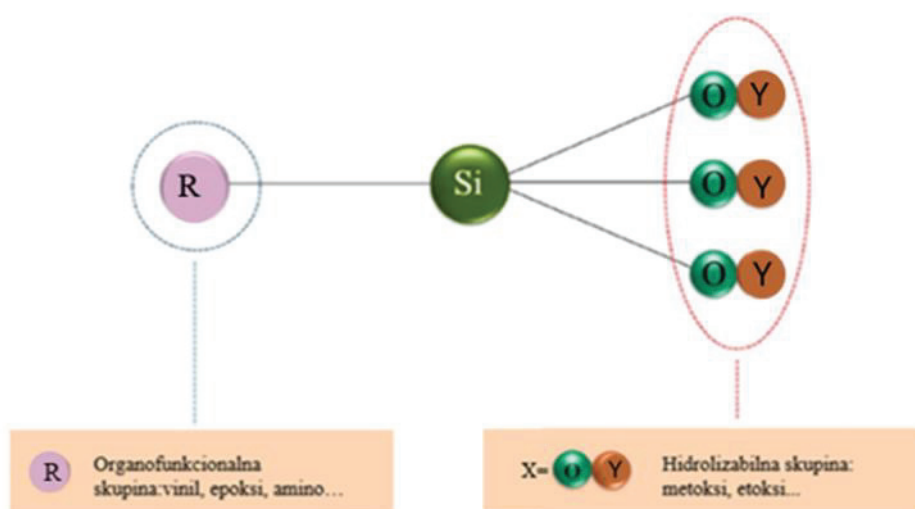
Razvoj organofunkcionalnih silana značajno je pridonio napredovanju različitih polja znanosti i tehnologije. Ovi hibridni materijali nastali su kombiniranjem silana s organskim funkcionalnim grupama. Zbog svoje jedinstvene strukture i raznolikih svojstava imaju široku primjenu, te omogućuju bolje povezivanje materijala i njihovu zaštitu. Jedna od glavnih prednosti je mogućnost povezivanja organskih i anorganskih materijala što ih čini jedinstvenima. Koriste se u mnogim industrijama i poboljšavaju performanse različitih proizvoda. Zbog visoke kiselosti i relativno visoke bazičnosti, silani stvaraju jake vodikove veze, kako sami tako i sa drugim molekulama. Zbog svoje međupovršinske kemije vezanja, organofunkcionalni silani su učinkovita adhezivna sredstva. Korisni su i u umrežavanju polimera. Struktura umrežena Si-O-Si vezama, koju proizvode organofunkcionalni silanoli, značajno doprinosi boljoj kemijskoj i dimenzionalnoj stabilnosti. Zbog svoje umreženosti koriste se kao kompozitni premazi, a zahvaljujući svojoj kemijskoj raznolikosti često se primjenjuju u biosenzorima i mikromrežama [1]. Ovoj grupi spojeva pripada i promatrani aminopropilsilantriol. Njihova sposobnost spajanja različitih materijala i modifikacije površina čini ih idealnim kandidatima za razvoj novih i inovativnih tehnologija.

Kako bi se dobro shvatila interakcija aminopropilsilantriola s organskim i anorganskim materijalima, potrebno je provesti vibracijsku i konformacijsku analizu. To je upravo ono što je napravljeno u ovom radu. Teorija funkcionala gustoće pruža najbolju osnovu za vibracijsku analizu izračunatog spektra, dok korišteni B3LYP funkcional predviđa najbolje rezultate molekularne geometrije i valnih brojeva. Osim valnih brojeva, izračunate su i optimizirane molekulske strukture te ovisnost potencijalne energije o torzijskim kutevima. Kako bi se napravila što bolja analiza aminopropilsilantriola, napravljena je usporedba njegovih dviju konformacija. Pri tome je korišten programski paket Gaussian09. Za eksperimentalnu analizu korištena je FT-IR spektroskopija. Spektar je snimljen uz pomoć spektrometra Perkin Elmer Spectrum One.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1 STRUKTURA ORGANOFUNKCIONALNIH SILANA

Opća formula organosilana  $R_n-Si-X_{4-n}$  prikazana je na slici 1. Sastoji se od organofunkcionalne skupine R (npr. vinil, epoksi, amino, sulfo skupina) koja je ključna za kemijske reakcije organofunkcionalnih silana i X liganda (npr. metoksi, etoksi, acetoksi skupina) koji se lako veže s vodom i otpada tijekom procesa koji se zove hidroliza [1].



Slika 1. Opća formula organofunkcionalnog silana [2]

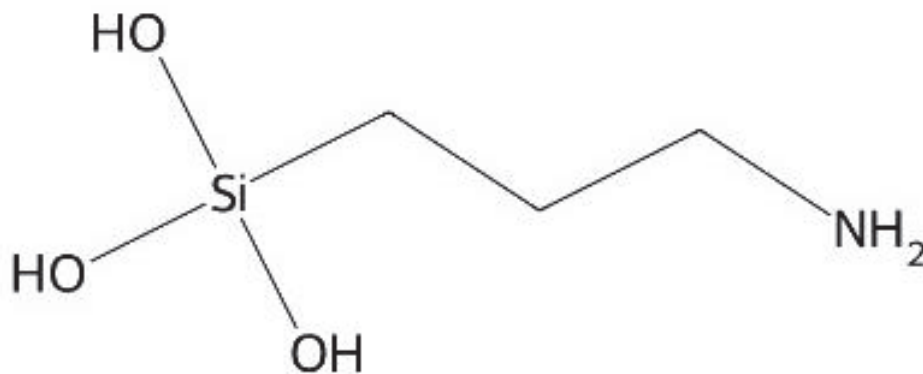
Organosilani su ekološki prihvatljive tvari koje nije moguće naći u prirodi te se uglavnom dobivaju iz silicijeva dioksida. Skloniji su reakcijama kondenzacije, što rezultira formiranjem struktura polisiloksana koje se značajno razlikuju u termičkoj stabilnosti od njihovih ugljikovih ekvivalenata. Ova svojstva ih razdvajaju od organskih materijala, jer polisiloksani imaju znatno bolju termičku stabilnost zbog izmjenjivanja atoma sa suprotnim električnim nabojima u siloksanskim vezama (Si-O-Si). Ugradnja polarnih funkcionalnih grupa u organske lance vezane za silicij povećava polaritet cijelog polimernog lanca. Ovo rezultira poboljšanim prijanjanjem premaza na podlogu, većom mehaničkom čvrstoćom i drugim korisnim svojstvima. Zbog toga se organosilani široko koriste u industriji boja kao umreživači koji stvaraju snažne veze između određenih slojeva premaza i kao hidrofobizatori površine. Dodatak male količine organosilana u obliku vodene otopine od 0,1 do 0,5% značajno poboljšava adheziju polimerne matrice prema staklenim vlaknima. Nakon tretiranja površine

organosilanima, njena hidrofobnost ovisi o tome kako su molekule orijentirane u formiranom sloju. Idealno je postići situaciju gdje su siloksanske veze okrenute prema površini materijala, a hidrokarbonski lanci orijentirani prema van te tu dolazi do formiranja hidrofobnog štita.

S obzirom na broj atoma silicija, organofunkcionalni silani mogu se podijeliti u 2 kategorije: monosilani (sadrže jedan atom silicija) i bis-silani (sadrže dva atoma silicija). Monosilani primarno imaju ulogu spojnih agensa (umreživači) za povezivanje organosilana, a bis-silani se koriste za stvaranje direktnih veza u umrežavanju silana [2].

## 2.2 STRUKTURA I PRIMJENA AMINOPROPILSILANTRIOLA

Aminopropilsilantriol (APST) je amino-funkcionalni silanski spoj koji se sastoji od dvije funkcionalne skupine (amino skupine, hidroksilne skupine) i atoma silicija. Molekula aminopropilsilantriola sastoji se od lanca triju ugljikovih atoma (propilni lanac), na koji su vezane spomenute funkcionalne skupine i silicij (Slika 2) [3]. On pripada novijoj skupini organosilanskih spojeva sa sve većom industrijskom primjenom zbog jednostavnih i dobrih kontaktnih svojstava ove supstance s različitim optičkim vlaknima, poluvodičkim supstratima i nanočesticama.



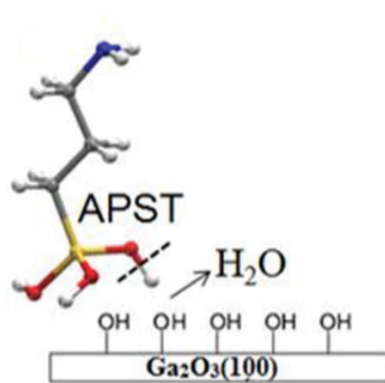
Slika 2. Strukturna formula aminopropilsilantriola [3]

Istraživanja su pokazala da postoje dvije moguće konformacije propilnih lanaca, *trans* i *gauche*. U vodenom okruženju, gdje se formiraju vodikovi spojevi između APST-a i molekula vode, najstabilnija je *trans* konformacija koja omogućuje formiranje ljestvičaste strukture tijekom procesa polimerizacije [4].

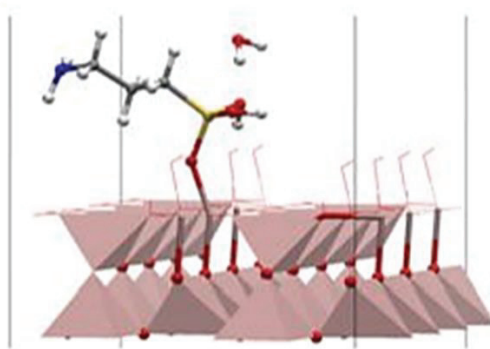
APST je proizvod hidrolize aminopropilalkoksisilana. Molekula je stabilna samo u vodenoj otopini, a kada voda iz otopine počne isparavati, započinje proces polimerizacije [4]. Što se tiče razgradnje APST-a, silanolne grupe mogu na visokim temperaturama doživjeti dehidrataciju. Pri dehidrataciji se otpušta voda, a formiraju se siloksanske veze [5]. Molekulu APST-a karakterizira reaktivnost prema drugim molekulama ili različitim funkcionalnim skupinama prisutnima na površinama. Na primjer, može reagirati s karboksilnim kiselinama tvoreći amidne veze, ili s epoksidima stvarajući kovalentne veze [6].

Svojstvo APST-a da formira jake kovalentne veze s raznim organskim i anorganskim materijalima otvara mnoštvo mogućnosti za njegovu primjenu. Zbog svojih amino skupina koristi se u modifikaciji površine te ima sposobnost vezanja na organske biomolekule (proteini, enzimi) i anorganske površine (staklo, silikonski oksid). To omogućuje istraživačima stvaranje biočipova i sličnih uređaja za proučavanje biomolekularnih interakcija i funkcija [3]. Sposobnost dobrog vezanja na organske biomolekule i anorganske površine, istraživana je uz pomoć amino-silanskih površinskih premaza koji su korišteni su kod modifikacije površine peptidima. Na predmetno staklo se zbog dobrog prijanjanja stavlja amino-silanski površinski premaz te dolazi do robotskog točkanja peptida [7].

Modifikacija površina s APST-om može utjecati i na ponašanje stanica. Amino skupina pruža pozitivan naboj, potiče prijanjanje i rast određenih tipova stanica, dok silanolne grupe mogu stvarati veze s komponentama izvanstanične matrice. To omogućuje istraživačima kontrolu rasta stanica za različite primjene, poput razvijanja lijekova. Kod upotrebe u lijekovima ova molekula nudi značajne prednosti jer sadrži amino skupinu koja služi za vezanje određenih molekula koje prepoznaju specifične receptore na bolesnim stanicama, dok silanolne grupe mogu olakšati adsorpciju molekula lijeka na sustav prijenosnika, čime se omogućava kontrolirano ispuštanje lijeka [3]. Jedan od primjera u kojem dolazi do spomenutog pozitivnog naboja i nastanka veza je istraživanje gdje je APST korišten kao premaz na  $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)$  B površini koja se sastoji od galij (III) oksida s orijentacijom kristala 100 gdje dolazi do reakcije kondenzacije (Slika 3). Zbog reaktivne silanolne grupe u molekuli APST-a formira se Si-O-Ga veza, što rezultira čvrstom adhezijom APST-a na površinu te nastanka silanskog sloja (Slika 4). Adheziju APST-a na površinu dodatno poboljšava pozitivan naboj amino skupine. Naboj nastaje prilikom prijelaza vodikovog atoma s  $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)$ B površine na amino skupinu, što dovodi do formiranja  $[\text{NH}_3]^+$  iona te se povećava stabilnost molekule [8].



Slika 3. Reakcije kondenzacije između molekule APST-a i  $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)$ B površine [8]



Slika 4. APST molekula vezana za površinu preko Si-O veze [8]

Također, APST se sve više koristi kao temeljni element u sintezi novih materijala sa specifičnim svojstvima, poput poboljšane adhezije, provodljivosti ili hidrofobnosti. Uz sve prednosti, može se koristiti i za razvoj biosenzora koji detektiraju razne analite, uključujući biomolekule i onečišćujuće tvari u okolišu [3].

## 2.3 TEORIJA FUNKCIONALNA GUSTOĆE

### 2.3.1 Početak teorije funkcionala gustoće

Teorija funkcionala gustoće (DFT) započinje 1926. godine objavljivanjem Schrödingerove jednadžbe koja predviđa ponašanje čestica u kvantnom sustavu. Ključna ideja Schrödingerove teorije je ta da su sve informacije o kvantnom sustavu sadržane u valnoj funkciji tog sustava. Schrödingerova valna funkcija zapravo je praktična matematička konstrukcija koja se može koristiti za izračunavanje ukupne energije i drugih svojstava atoma i molekula. Značenje valne funkcije raspravljano je od njenog nastanka, budući da nije izmjerena eksperimentalno. Sama funkcija temeljna je varijabla u Hartree-Fock i post-Hartree-Fock proračunima.

Max Born je 1927. godine interpretirao valnu funkciju na probabilistički način. Born je pokazao da gustoća vjerojatnosti određena kvadriranjem apsolutne vrijednosti amplitude valne funkcije daje vjerojatnost pojave kvantnog događaja.

Llewellyn Thomas i Enrico Fermi neovisno su objavili atomističke proračune koji nisu zahtijevali valnu funkciju, već su koristili gustoću elektrona kao temeljnu varijablu u Thomas-Fermijevoj (TF) teoriji 1927. godine. Thomas i Fermi pretpostavili su da je ukupna elektronska energija atoma ili molekule funkcija gustoće elektrona, iako nikada formalno nisu dokazali postojanje takve funkcije [9]. U ovom pristupu, sustav se gleda kao skup elektrona koji se ponašaju kao homogeni fluid, a energija tog sustava dijeli se na kinetičku i potencijalnu energiju. Potencijalna energija proizlazi iz privlačne interakcije između elektrona i jezgri te međusobne interakcije elektrona, pri čemu se elektroni modeliraju pomoću elektronske gustoće. Privlačenje između elektronske gustoće i jezgri može se prikazati kao

$$V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_k^{jezgre} \int \frac{Z_k}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_k|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1)$$

Interakcija između elektrona može se prikazati kao

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2)$$

gdje su  $r_1$  i  $r_2$  prividne integracijske varijable koje prolaze kroz sav prostor.

Kinetička energija računa se uz pomoć fermionske statističke mehanike. Može se zapisati kao

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3)$$

Ukupna energija, koja uključuje i potencijalnu i kinetičku, može se opisati kao funkcija gustoće elektrona [10]. Jedna od prednosti gustoće elektrona je ta što se može eksperimentalno izmjeriti, za razliku od Schrödingerove valne funkcije. Ovaj model daje loše kvantitativne prognoze za stvarne atome i molekule, jer je točan samo u granici beskonačnog nuklearnog naboja. Jedna od njegovih glavnih grešaka bila je nedostatak mogućnosti predviđanja strukture elektronskih ljuski atoma. Budući da smatra ukupnu energiju funkcijom gustoće elektrona, Thomas-Fermi model može se smatrati pretečom modernog DFT-a. Tijekom vremena, Bloch i Dirac napravili su neka poboljšanja na originalnom TF modelu. Tada se razvio Thomas – Fermi – Diracov model. Čak i s poboljšanjima model još uvijek daje lošu procjenu ukupne energije i ne uspijeva predvidjeti strukturu ljuski atoma.

Za razvitak modernog DFT-a zaslužni su Hohenberg – Kohn teorem i razvitak Kohn – Shamovog pristupa. U okviru teorije DFT-a, dva su teorema Hohenberga i Kohna postavila temelje za ovu moćnu metodu proučavanja elektronske strukture materijala: teorem o egzistenciji i varijacijski teorem [9].

### 2.3.2 Teorem o egzistenciji

U okviru teorije funkcionala gustoće, elektroni su pod utjecajem međusobnih interakcija i "vanjskog potencijala". Stoga, u slučaju uniformnog elektronskog plina, vanjski potencijal predstavlja ravnomjerno raspodijeljen pozitivni naboj, dok je vanjski potencijal u molekuli privlačna sila jezgri izražena uobičajenim izrazom. Kako bi se uspostavila ovisnost energije o gustoći, u Hohenberg-Kohn teoremu koristi se gustoća osnovnog stanja [9]. Dakle teorem o egzistenciji govori o tome kako gustoća elektrona u stvari jedinstveno određuje Hamiltonov operator i sve ostale osobine sustava. Za dokazivanje teorema o egzistenciji koristi se metoda „reductio ad absurdum“. To znači da se argument zasniva na pretpostavci koja, ako je ispraćena do kraja, vodi do kontradikcije [11]. Dokaz teorema o egzistenciji započinje analizom dvaju hipotetskih potencijala  $V_1(r)$  i  $V_2(r)$  što dovodi do postojanja dva hamiltonijana  $H_1$  i  $H_2$ . Pretpostavlja se da ova dva potencijala imaju istu nedegenerativnu gustoću osnovnog stanja  $\rho_0$ . Sa svakim hamiltonijanom bit će povezana valna funkcija osnovnog stanja  $\psi_{10}$  i  $\psi_{20}$  te njena pripadajuća svojstvena vrijednost  $E_{10}$  i  $E_{20}$ . Varijacijski teorem u molekularnoj orbitalnoj teoriji govori da je energija osnovnog stanja valne funkcije  $\psi_{10}$  manja od vrijednosti hamiltonijana  $H_2$  nad funkcijom  $\psi_{20}$ :

$$E_{10} < \langle \psi_{20} | H_1 | \psi_{20} \rangle \quad (4)$$

U nastavku je prikazan raspisani izraz



$$E_{10} < \langle \psi_{20} | H_1 - H_2 + H_2 | \psi_{20} \rangle$$

$$E_{10} < \langle \psi_{20} | H_1 - H_2 | \psi_{20} \rangle + \langle \psi_{20} | H_2 | \psi_{20} \rangle$$

$$E_{10} < \langle \psi_{20} | V_1 - V_2 | \psi_{20} \rangle + E_{20} \quad (5)$$

Budući da su potencijali  $V$  jednoelektronski operatori, integral u zadnjem redu dalje se može raspisati kao:

$$E_{10} < \int [V_1(\mathbf{r}) - V_2(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{20} \quad (6)$$

U skladu s tim vrijedi:

$$E_{20} < \int [V_2(\mathbf{r}) - V_1(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{10} \quad (7)$$

Zbrajanjem izraza (6) i (7) dobijemo

$$E_{10} + E_{20} < \int [V_2(\mathbf{r}) - V_1(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int [V_1(\mathbf{r}) - V_2(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{20} + E_{10}$$

$$E_{10} + E_{20} < \int [V_2(\mathbf{r}) - V_1(\mathbf{r}) + V_1(\mathbf{r}) - V_2(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{20} + E_{10}$$

$$E_{10} + E_{20} < E_{20} + E_{10} \quad (8)$$

gdje pretpostavka da su gustoće osnovnog stanja povezane s valnim funkcijama 1 i 2 iste omogućuje eliminaciju integrala jer se moraju sumirati na nulu. Međutim, dolazi do nemogućeg rezultata (zbroy dvije energije manji od same sebe), što jasno ukazuje da početna pretpostavka nije točna. Dakle, nedegenerativna gustoća osnovnog stanja mora odrediti potencijal, a time i hamiltonijan, te valnu funkciju. Kako hamiltonijan ne određuje samo valnu funkciju osnovnog stanja, već sve valne funkcije pobuđenih stanja, svojstva sustava određuju se uz pomoć gustoće [10].

### 2.3.3 Varijacijski teorem

U drugom teoremu, Hohenberg i Kohn pokazali su da gustoća slijedi varijacijski pristup, tj. varijacijski teorem govori o tome kako ni jedna elektronska gustoća ne može dati nižu ukupnu energiju od one koju daje egzaktna elektronska gustoća. Drugim riječima, kod teorema o egzistenciji za danu gustoću osnovnog stanja postoji jedinstveni vanjski potencijal i svojstva sustava, ali taj teorem ne pruža informacije o tome kako precizno odrediti gustoću ili energiju sustava. Te informacije možemo dobiti uz pomoć varijacijskog teorema [10]. Ovaj teorem

navodi da funkcional  $F_{HK}[\rho]$ , koji računa energiju osnovnog stanja sustava, daje najmanju energiju samo kada je unesena gustoća stvarno osnovno stanje, označeno s  $\rho_0$

$$E_0 \leq E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (9)$$

gdje  $T[\rho]$  označava kinetičku energiju,  $E_{ne}[\rho]$  označava privlačenje elektrona i jezgara, a  $E_{ee}[\rho]$  međuelektronsko odbijanje [11]. U načelu, mogu se birati različite gustoće, a one koje pružaju niže energije, bliže su ispravnima. Takav postupak je, naravno, prilično nezadovoljavajući, ne dolazi do pojednostavljenja problema, te na kraju opet dolazi do rješavanja Schrödingerove jednadžbe. DFT metoda počela je dobivati na značaju i pružati točne rezultate tek kada su se počele koristiti Kohn-Shamove orbitale.

#### 2.3.4 Kohn-Sham pristup

Tijekom proteklog desetljeća, Kohn-Shamova teorija razvila se u jedan od glavnih pristupa u kvantnoj kemiji. Primjenjuje se na različite probleme koji se odnose, između ostalog, na kemijsku strukturu i reaktivnost u različitim područjima poput organske kemije, obuhvaćajući plinske i kondenzirane faze, kao i čvrsto stanje [12].

Kohn i Sham predstavili su koncept razdvajanja funkcionala kinetičke energije te se njihova aproksimacija sastoji od dva dijela: točno izračunati dio i korekcija. Postavljaju hamiltonijan

$$H_\lambda = T + V_{ext} + \lambda E_{ee} \quad (10)$$

gdje je  $V_{ext}$  je vanjski potencijal, a parametar  $\lambda$  je između 0 i 1. U slučaju da je  $\lambda = 1$ , on je  $V_{ext} = V_{ne}$ .

Za slučaj  $\lambda = 0$ , sustav je hipotetski i ne postoje međuelektronska odbijanja ili privlačenja u sustavu. U takvoj situaciji, egzaktno rješenje Schrödingerove jednadžbe s  $H_\lambda$  je Slaterova determinanta koju čini niz molekulskih orbitala  $\phi_i$ . Ovim orbitalima možemo definirati funkcional kinetičke energije

$$T_s = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (11)$$

Osnovna zamisao Kohn-Shamove teorije je izračunavanje kinetičke energije pod pretpostavkom neinteragirajućih elektrona, dok izmjensko-korelacijski član (xc - „exchange-correlation“) predstavlja razliku između točne kinetičke energije i one koja je izračunata pod tom pretpostavkom. Na taj način, elektronska energija može se izraziti kao zbroj pojedinačnih elemenata

$$E_{DFT} = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (12)$$

gdje je  $E_{XC}[\rho]$  izmjenjsko-korelacijski član te uključuje sve elemente koje preostala tri člana nemaju. Ako se pretpostavi da je  $E = E_{DFT}$ , dobiva se novi izraz za izmjenjsko-korelacijski član:

$$E_{XC} = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (13)$$

gdje  $(T[\rho] - T_s[\rho])$  predstavlja kinetičku korelacijsku energiju, dok  $(E_{ee}[\rho] - J[\rho])$  predstavlja izmjenjsku i potencijalnu korelacijsku energiju.  $E_{XC}$  se sastoji od dva dijela: energija korelacije  $E_C$  i energija izmjene  $E_X$ . To se može zapisati kao

$$E_{XC} = E_X[\rho] + E_C[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_x[\rho(r)] dr + \int \rho(r) \varepsilon_c[\rho(r)] dr \quad (14)$$

gdje  $\varepsilon_x$  predstavlja energiju izmjene po elektronu u homogenom elektronskom plinu konstantne gustoće, dok  $\varepsilon_c$  predstavlja energiju korelacije. Energija izmjene ima znatno veći doprinos u izmjenjsko-korelacijskom članu [13]. Nedostatak Kohn-Sham pristupa je u tome što, iako je konceptualno jednostavan i omogućuje pristup rješavanju Schrödingerove jednadžbe za mnoge sustave, praktična primjena može biti izazovna. Glavni nedostatak leži u točnosti aproksimacija korištenih za izmjenjsko-korelacijski funkcional, jer ta aproksimacija može biti neprecizna za neke sustave. Osim toga, interpretacija rezultata može biti složena i zahtijevati dodatnu analizu.

### 2.3.5 Aproksimacija lokalne gustoće (LDA – “local density approximation”)

Najjednostavnija aproksimacija je aproksimacija lokalne gustoće (LDA), u kojoj energija ovisi samo o gustoći na mjestu gdje funkcional evaluira. LDA, koja u osnovi pretpostavlja da elektronska gustoća odgovara elektronskoj gustoći homogenog elektronskog plina, pokazala se kao poboljšanje u odnosu na prethodne metode. Kod homogenog elektronskog plina gustoća je jednaka u svakoj točki prostora. Kako bi se opisala energija izmjene homogenog elektronskog plina koristi se Diracova formula:

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_X \int \rho^{\frac{3}{4}}(r) dr \quad (15)$$

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho] = -C_X \rho^{\frac{1}{3}} \quad (16)$$

gdje je  $C_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$  [13]. U slučaju nejednolike gustoće spinova umjesto navedene aproksimacije koristi se aproksimacija spinske lokalne gustoće (LSDA – “local spin density approximation”). U tom slučaju energiju možemo prikazati kao

$$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r}),\zeta]=\varepsilon_x^0[\rho(\mathbf{r})]+\{\varepsilon_x^1[\rho(\mathbf{r})]-\varepsilon_x^0[\rho(\mathbf{r})]\}\left[\frac{(1+\zeta)^{4/3}+(1-\zeta)^{4/3}-2}{2(2^{1/3}-1)}\right] \quad (17)$$

gdje je  $\varepsilon_x$  energija izmjene po čestici,  $\varepsilon_x^0$  je energija izmjene po čestici za spin – nepolariziran sustav,  $\varepsilon_x^1$  energija izmjene po čestici samo za čestice određenog spina, a  $\zeta$  predstavlja spin polarizacije. Jedan od nedostataka ove aproksimacije je taj što u većini stvarnih sustava, elektronska gustoća nije uniformna, što znači da se elektronski sustav ne može jednostavno modelirati kao homogeni elektronski plin. Kada se koristi lokalna aproksimacija gustoće, rezultati mogu varirati u pogledu točnosti, ovisno o specifičnostima sustava [10].

### 2.3.6 Generalizirana gradijentna aproksimacija ( GGA - “generalized gradient approximation ”)

S obzirom na ograničenja aproksimacije lokalne gustoće, glavna prednost generalizirane gradijentne aproksimacije je ta što ona uključuje ovisnost ne samo o gustoći elektrona već i o njezinom gradijentu, omogućujući tako bolji opis nehomogenosti molekulskih gustoća [14]. Funkcional se sastoji od prvog dijela koji se odnosi na aproksimaciju lokalne gustoće, a drugi dio predstavlja korekcija koja sadržava gradijent

$$\varepsilon_{x/c}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_{x/c}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta\varepsilon_{x/c} \quad (18)$$

Jedan od prvih uvedenih funkcionala je onaj od Axel Dieter Becka nazvan „B“, tj. „B88“ funkcional koji glasi

$$\varepsilon_x^{B88}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta\varepsilon_x^{B88} \quad (19)$$

gdje je

$$\Delta\varepsilon_x^{B88} = -\beta\rho^{\frac{1}{3}}\frac{x^2}{1+6\beta\sinh^{-1}x} \quad (20)$$

Osim dobro poznatih LYP funkcionala koje su razvili Lee, Yang i Parr, postoje još PBE funkcionali koje su razvili Perdew, Wang i Ernzerhof [15].

### 2.3.7 Meta – GGA (“meta generalized gradient approximation“)

Meta-GGA (generalizirana gradijentna aproksimacija) funkcionali su naprednija klasa funkcionala u teoriji funkcionala gustoće koji nadilaze obične GGA funkcionale dodavanjem ovisnosti o drugoj derivaciji elektronske gustoće tj. laplasijanu  $\nabla^2\rho$ . Meta-GGA funkcionali uključuju informacije o gustoći i njenim derivacijama, što ih čini složenijim od običnih GGA funkcionala. Ovi funkcionali pokazuju poboljšanja u opisu kemijskih svojstava, uključujući

energije reakcija i strukturne parametre. Gustoća orbitalne kinetičke energije, definirana kao  $\tau$ , predstavlja mjerenje kinetičke energije elektrona u sustavu, uzimajući u obzir raspored elektrona u orbitalama te se ona definira kao

$$\tau(r) = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{okupirane orbitale}} |\nabla\phi_i(r)|^2 \quad (21)$$

Laplasijan gustoće i gustoća orbitalne kinetičke energije mogu se povezati kao

$$\tau(r) = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{okupirane orbitale}} \varepsilon_i |\nabla\phi_i(r)|^2 - V_{\text{eff}}(r)\rho(r) + \frac{1}{2}\nabla^2\rho(r) \quad (22)$$

Postoji više različitih meta-GGA funkcionala uključujući B95, B98, KCIS, ISM, PKZB,  $\tau$ HCTH, CSXC i TPSS, a najpoznatiji je B95 funkcional čija točnost i učinkovitost ovise o specifičnoj primjeni i svojstvima sustava koji se proučavaju. U praksi, često se provode usporedbe s drugim funkcionalima kako bi se odabrao najprikladniji za određenu primjenu [10].

### 2.3.8 ACM metoda

Adijabatska metoda spajanja („Adiabatic connection method“) je metoda koja se koristi u hibridnim funkcionalima te spaja različita stanja elektronske interakcije u molekuli. ACM metoda je relativno jednostavna za implementaciju i može biti učinkovita za rješavanje širokog spektra problema optimizacije. Međutim, kao i kod svake praktične metode, ne postoji garancija da će ACM metoda pronaći optimalno rješenje. Metoda se temelji na korištenju kombinacije jednostavnih Hartree – Fock i Kohn – Sham procedura računanja zajedno s aproksimacijama kao što su LDA i GGA. U tom slučaju se energija izmjene i korelacije računa kao

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \psi(\lambda) | V_{xc}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle d\lambda \quad (23)$$

gdje varijabla  $\lambda$  djeluje kao „prekidač“ za tu reakciju. Kod  $\lambda = 0$ , elektroni međusobno ne djeluju, a kod  $\lambda = 1$  dolazi do maksimalne interakcije.

U ranom razvoju hibridnih funkcionala, Becke je stvorio jedan od najpoznatijih funkcionala pod nazivom B3PW91 koji se može zapisati kao

$$E_{xc}^{B3PW91} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + E_c^{LSDA} + c\Delta E_c^{PW91} \quad (24)$$

gdje je  $a = 0,2$ ,  $b = 0,72$  i  $c = 0,81$ . Funkcional se sastoji od LSDA aproksimacije, HF metode te GGA aproksimacije. GGA aproksimacija koristi funkcional B za energiju izmjene te funkcional PW91 koji služi za korelaciju [10].

## 2.4 FT-IR SPEKTROSKOPIJA

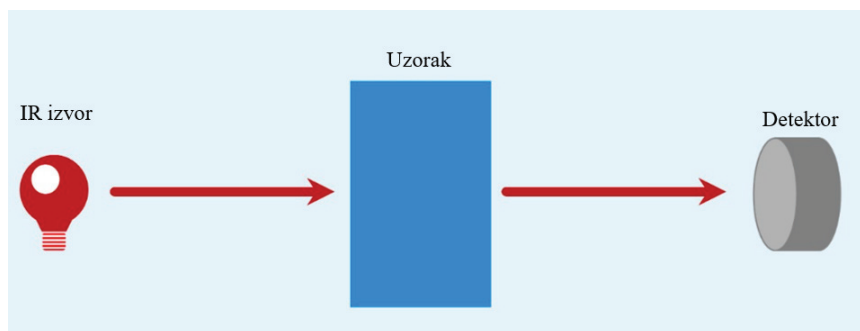
FT-IR, odnosno infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, predstavlja najčešću metodu za analizu materijala pomoću infracrvenog zračenja. Metoda funkcionira na način da se kroz uzorak propušta infracrveno zračenje. Molekule u tom uzorku apsorbiraju određene dijelove zračenja, dok neki dijelovi prolaze kroz njega. FT-IR se javlja kao zamjena infracrvene (IR) spektroskopije [16].

Infracrvena spektroskopija već više od sedamdeset godina predstavlja ključnu tehniku za analizu materijala u laboratorijskim uvjetima. To je napredna i široko korištena analitička tehnika kod koje se promatra interakcija infracrvene svjetlosti s materijom. Kad infracrveno (IR) zračenje prođe kroz uzorak, on apsorbira određene frekvencije IR svjetlosti. Apsorpcija ovog zračenja podiže elektrone unutar molekula na više energetske nivoe te dolazi do promjene oscilacije atoma unutar molekule. Infracrvena spektrometrija mjeri količinu zračenja koju molekula apsorbira te njegov intenzitet. Infracrveno područje leži između vidljivog i mikrovalnog dijela elektromagnetskog spektra. Ono se uglavnom dijeli na tri glavna dijela: bliski infracrveni ( $14000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ), srednji infracrveni ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) i daleki infracrveni dio ( $400\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ ) [17,18]. FTIR spektroskopija ima nekoliko prednosti nad disperzivnim metodama infracrvenog spektra: može se koristiti za analizu osjetljivih materijala, jednostavnost rukovanja, pouzdani rezultati bez učestale kalibracije instrumenta, veća brzina, povećana osjetljivost, tj. brzo snimljeni spektri mogu se kasnije kombinirati, čime se eliminira slučajni šum i poboljšava osjetljivost analize te bolji dizajn koji omogućava da više infracrvenog zračenja dospije do detektora, što rezultira boljim signalom [16].

Postoje 3 glavne tehnike mjerenja FT-IR spektroskopije: transmisija, prigušena totalna refleksija (ATR) i refleksija. Ove tehnike se razlikuju jer se svaka koristi za drugačiji proces analize uzorka te je prikladna za različite svrhe [17].

- *Transmisijska IR spektroskopija*

Tijekom detekcije transmisije, IR svjetlost prolazi kroz uzorak gdje se apsorbira. Za provođenje transmisije, IR svjetlost treba potpuno proći kroz uzorak te se uzorak priprema na određeni način. Ako je debljina uzorka prevelika, dolazi do prekomjerne apsorpcije od strane uzorka, što se naziva totalna apsorpcija. Totalna apsorpcija rezultira lošom kvalitetom spektra, s vrhovima koji se teško razlikuju. Na slici 5. prikazana je shema transmisijske IR spektroskopije [17].



Slika 5. Shema transmisijske IR spektroskopije [17]

Kako bi se spriječila totalna apsorpcija IR svjetlosti u uzorku, potrebno ga je razrijediti. To omogućuje prolaz IR zračenja kroz uzorak bez da ga u potpunosti apsorbira. Važno je da tvar za razrjeđivanje ne apsorbira IR svjetlost u istom rasponu valnih duljina kao i sam uzorak.

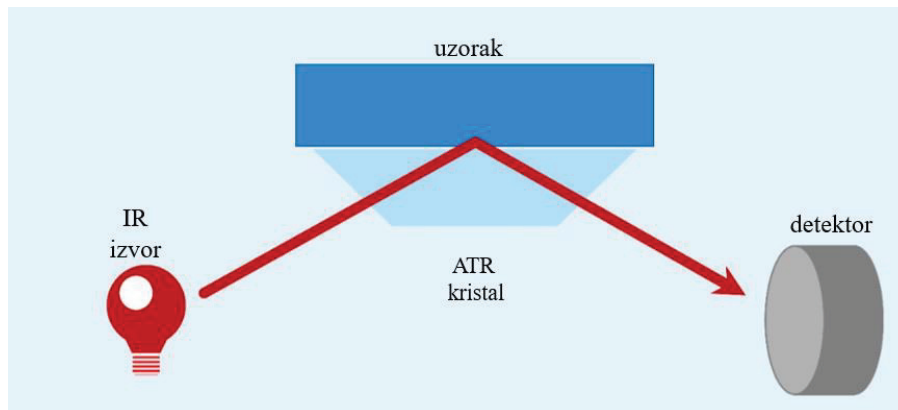
Prilikom analize tekućeg uzorka, potrebno je razrijediti tekućinu otapalom. Za to se većinom koristi tetraklorgljika ( $\text{CCl}_4$ ). Za analizu čvrstog uzorka, čvrsta tvar mora biti zdrobljena i pomiješana s drugom čvrstom tvari. Tvar je većinom pomiješana kalijevim bromidom (KBr), a njegova prednost je da on ne apsorbira svjetlost u srednjem IR rasponu. Dobivena smjesa stisne se u pelet za analizu. Osim razrjeđivanja, uzorak se još može jako tanko narezati i staviti na KBr prozor. Ovaj koraka pripreme može se izbjeći jedino u slučaju da je uzorak izuzetno tanak ( $< 15 \mu\text{m}$ ). Priprema uzorka za transmisijsku IR spektroskopiju vrlo je dugotrajna i zahtjeva puno truda. Također, ponekad uništi originalni uzorak. Zbog toga se uglavnom koristi za analizu određenih materijala poput tankih filmova, proteina i emulzija ulja u vodi. No, transmisijska metoda i dalje ima važnu ulogu u FT-IR mikroskopiji, a posebno je korisna u forenzici, analizi tkiva i detekciji mikroplastike [17].

- *Prigušena totalna refleksija*

Prigušena totalna refleksija, odnosno ATR postala je primarna tehnika mjerenja jer ovaj postupak uključuje minimalnu pripremu uzorka i tehnika nije destruktivna [17]. Prilikom izvođenja ove metode, uzorak se stavlja na vrh kristala, izrađenog od germanija, dijamanta ili cink selenida. IR svjetlost usmjerava se kroz kristal gdje je u manjoj mjeri apsorbirana od strane uzorka te zatim ponovno prolazi kroz kristal i detektira se. Tijekom ove tehnike, svjetlost prodire do prvih nekoliko mikrona u uzorku. Zbog minimalne apsorpcije svjetlosti kroz uzorak, priprema uzorka za ATR spektroskopiju je vrlo jednostavna, a u nekim slučajevima i potpuno nepotrebna. Prednost ove tehnike je jednostavnost izvođenja uz



proizvodnju visokokvalitetnih spektara bez obzira na to koji se uzorak koristi. Na slici 6. prikazana je shema prigušene totalne refleksije [17].



Slika 6. Shema prigušene totalne refleksije [17]

Kod ove metode važnu ulogu ima indeks refrakcije koji govori koliko svjetlo skreće pri prolazu kroz određeni materijal. Kristal koji se koristi ima viši indeks refrakcije od uzorka. Zbog toga se infracrveno zračenje interno odbija i vraća kroz kristal, umjesto da prođe kroz uzorak. Iako svjetlost često izgleda kao da putuje u obliku snopa, ona zapravo putuje kao val, a valovi imaju tendenciju da se šire u prostoru. To znači da iako se svjetlost koja prolazi kroz kristal interno reflektira, dio svjetlosti može donekle prodrijeti u uzorak. Ova svjetlost koja integrira s uzorkom često se naziva kratkotrajnim valom ili kratkotrajnim poljem. Intenzitet ovog polja brzo opada, te zbog tog razloga infracrveno svjetlo djeluje samo s prvih nekoliko mikrona uzorka, što nam omogućava dobivanje ATR FT-IR spektra. Dubina prodiranja kratkotrajnog vala ovisi o materijalu kristala [18]. Ona zapravo predstavlja udaljenost na kojoj je preostali intenzitet  $e^{-1}$  svoje početne vrijednosti te se računa uz pomoć sljedeće jednadžbe:

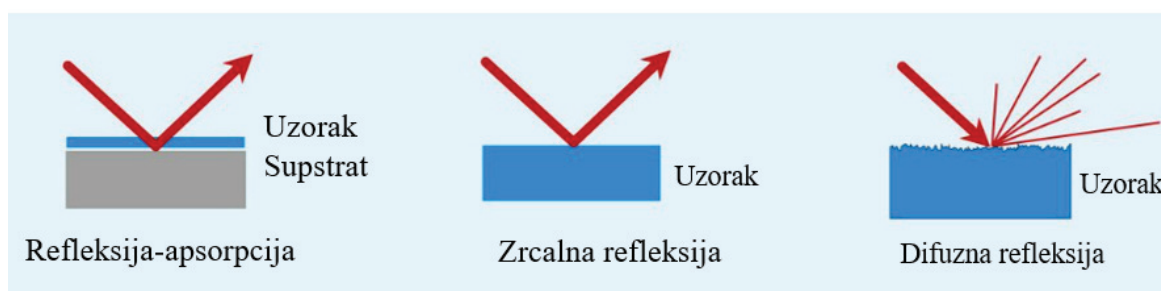
$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}} \quad (25)$$

gdje  $\lambda$  predstavlja valnu duljinu upadne svjetlosti u vakuumu,  $n_1$  je indeks loma ATR kristala (gusti medij),  $n_2$  je indeks loma uzorka (rijetki medij), a  $\theta$  je upadni kut. Dubina prodiranja podložna je promjenama ovisno o različitim valnim duljinama upadnog svjetla. Budući da infracrveni snop korišten u FTIR spektroskopiji sadrži široki raspon valnih duljina, dubina prodiranja različita je za svaku valnu duljinu [19].

Kao što je i ranije spomenuto, glavna prednost ATR spektroskopije je ta da može mjeriti spektre bez potrebe za bilo kakvom pripremom ili razrjeđivanjem uzorka te je zbog toga ova metoda pronašla primjenu u analizi čvrstih i tekućih materijala. Jedan od najranijih primjena ATR-a bilo je dobivanje infracrvenih spektara polimernih uzoraka i filmova. Prije otprilike 25 godina izumljen je DiComp dijamantni ATR, koji je proširio uporabu ATR-a na mnoge nove primjene, uključujući praćenje kemijskih reakcija [20].

- *Refleksijska IR spektroskopija*

S refleksijskom IR spektroskopijom detektira se IR svjetlost koja se reflektira s površine uzorka. Koristi se za pregled čvrstih uzoraka koji su teški ili nemogući za analizu pomoću prethodnih metoda. Postoji mnogo načina za provođenje refleksijske IR spektroskopije koji ovise o analiziranom uzorku. Refleksija-apsorpcija usmjerava IR svjetlost kroz vrlo tanki uzorak na reflektirajući supstrat. Ova tehnika korisna je za analizu tankih tkiva ili premaza. Zrcalna refleksija analizira IR svjetlost koja se odbija od reflektirajuće površine, što je korisno za pregled velikih uzoraka poput polimera, dragog kamena ili čak umjetničkih djela prije restauracije. Difuzna refleksija, gdje se svjetlost raspršuje na površini uzorka, koristi se u tehnici koja se naziva infracrvena Fourierova transformacijska spektroskopija difuzne refleksije (DRIFTS) [17, 21]. Sva 3 načina prikazana su na slici 7.



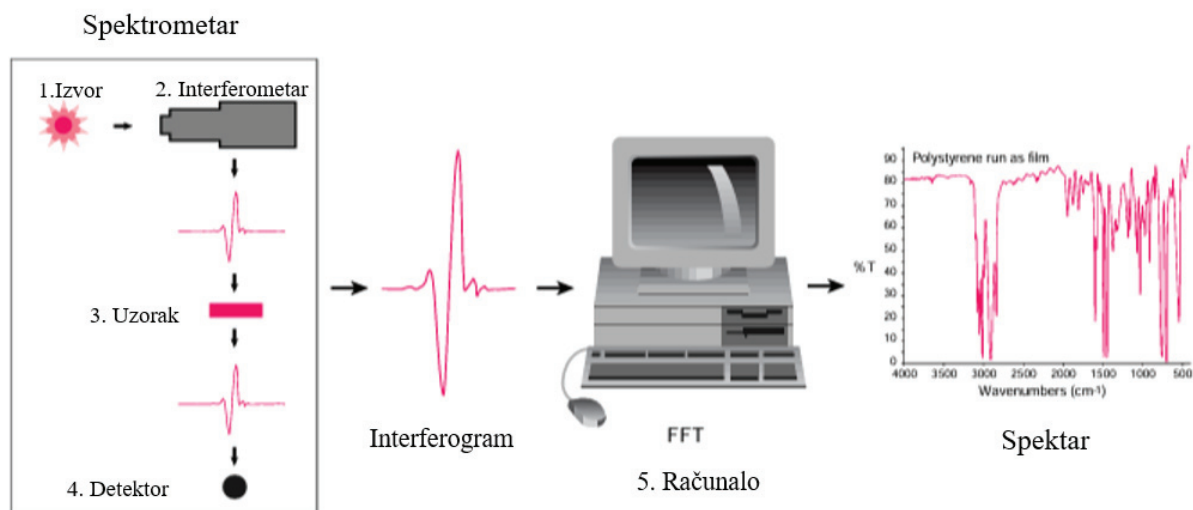
Slika 7. Načini provođenja refleksijske IR spektroskopije [17]

#### 2.4.1 Princip rada FT-IR spektroskopije

Spomenuto je da FT-IR spektroskopija omogućava bržu analizu uzorka što je njezina glavna prednost u odnosu na disperzivne metode. Kada se infracrveno zračenje propušta kroz uzorak, ono ne prolazi potpuno kroz njega, već molekule apsorbiraju određene frekvencije infracrvenog svjetla. Frekvencija infracrvenog svjetla mora odgovarati prirodnim vibracijskim

frekvencijama molekula u uzorku. Zbog apsorpcije infracrvenog zračenja dolazi do mijenjanja vibracije atoma unutar molekula. Način na koji ti atomi vibriraju ovisi o kemijskim vezama između njih. FT-IR spektrometri mjere upravo te frekvencije vibracija molekula. One se izražavaju kao valni brojevi ( $\text{cm}^{-1}$ ) i obično se kreću u opsegu od 4000 do 600  $\text{cm}^{-1}$ . Kako su valni brojevi izravno povezani s energijom i frekvencijom, omogućena je vrlo jednostavna interpretacija spektra. Prije same analize uzorka, snima se pozadina kako bi se izbjegle greške uzrokovane apsorpcijom zraka i vodene pare. Omjer pozadinskog spektra i spektra uzorka izravno je povezan s apsorpcijskim spektrom uzorka koji pokazuje različite vibracije veza prisutnih u molekuli uzorka. Dakle signal koji se dobije u detektoru predstavlja molekularni otisak uzorka, a svaka molekula sa svojom jedinstvenom strukturom i sastavom, stvara jedinstven spektralni otisak. To čini FT-IR spektroskopiju izvrsnom metodom za identifikaciju kemijskih spojeva [22]. Princip rada FT-IR spektroskopije prikazan je na slici 8 [16]. Proces se sastoji od:

1. izvor: infracrveno zračenje emitirano iz sjajnog crnog tijela. Zraka prolazi kroz otvor koji služi za regulaciju količine energije koja se prenosi na uzorak.
2. interferometar: Zraka dalje prolazi kroz interferometar gdje se događa "spektralno kodiranje".
3. uzorak: u komori uzorka zraka može ili proći kroz uzorak ili se može odbiti od površine što ovisi o vrsti provedene analize. U ovom području dolazi do apsorpcije specifičnih frekvencija svjetlosti, koje su jedinstvene za analizirani uzorak.
4. detektor: služi za mjerenje signala.
5. računalo: nakon interakcija zraka s uzorkom, dobiveni signal se pretvara u digitalni i šalje računalu gdje se provodi Fourierova transformacija.



Slika 8. Princip rada FT-IR spektroskopije [16]

#### 2.4.2 Primjena FT-IR spektroskopije

Jedna od glavnih primjena metode je kozmetička industrija gdje je potrebna vrlo brza identifikacija kozmetike zbog velike količine proizvoda koji svakodnevno dolaze. Kozmetički proizvodi sastavni su dio života mnogih ljudi, ali ono što se često ne zna je to da oni mogu imati i negativne utjecaje na naše zdravlje. Iako se općenito smatra da je kozmetika sigurna, postoje dokazi da može uzrokovati ozbiljne nuspojave, posebno uz dugoročnu upotrebu, iako to još uvijek nije u potpunosti istraženo. Zbog toga je neophodno razviti nove analitičke tehnike koje će pomoći da se dođe do preciznijih informacija o sastavu i potencijalnim rizicima kozmetičkih proizvoda te u tome pomaže FT-IR spektroskopija. FT-IR spektroskopija nudi brzu, pouzdanu i efikasnu analizu velikih serija uzoraka, što je čini idealnom za kontrolu kvalitete i procjenu sigurnosti kozmetičkih proizvoda [23].

FT-IR spektroskopija također je veoma značajna za analizu biomedicinskih uzoraka. Ova tehnika ima prednost u odnosu na druge metode snimanja kod karakterizacije biomedicinskih uzoraka jer otkriva specifične molekularne vibracije u kemijskim vezama molekula. Ne zahtjeva boje za označavanje ili vizualizaciju u različitim uzorcima, a primjena je uglavnom zabilježena u uzorcima medicinskog snimanja. Postoji nekoliko primjera koji pokazuju upotrebu FT-IR-a u medicinskim tehnikama snimanja. Na primjer, koristi se u studijama humanog kolorektalnog adenokarcinoma [23]. Slično tome, FT-IR spektroskopskom tehnikom

snimanja slika istraženo je i taloženje  $\beta$ -amiloidnog proteina u dijelovima ljudskog moždanog tkiva, što je komponenta Alzheimerove bolesti [24].

Ova tehnika još se koristi za analizu i identifikaciju materijala (smole, ljepila, boje, premazi), lijekova (farmaceutska industrija), širokog spektra organskih i neorganskih spojeva, kao i analizu polimera i njihovih smjesa [22].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1 FT-IR SPEKTROSKOPIJA

Za provedbu ove analize korišten je aminopropilsilantriol (ABC Company) prikazan na slici 9. Uzorak se nalazi u obliku 22-25% vodene otopine. Njegov CAS broji glasi 58160-99-9.



Slika 9. Aminopropilsilantriol

Za mjerenje infracrvenog spektra APST molekule korištena je tehnika prigušene totalne refleksije (ATR). Spektar je snimljen uz pomoć spektrometra **Perkin Elmer Spectrum One**, koji je prikazan na slici 10. Mjerenje je provedeno koristeći rezoluciju od  $4\text{ cm}^{-1}$  u rasponu valnih duljina od  $4000$  do  $650\text{ cm}^{-1}$ . Spektar je snimljen četiri puta te je na kraju uzeta srednja vrijednost dobivenih rezultata.



Slika 10. Spektrometar, Perkin Elmer, Spectrum One

## 4. RAČUNSKI DIO

Kvantno mehanički proračuni strukture i vibracija aminopropilsilantriola provedeni su pomoću teorije funkcionala gustoće s B3LYP funkcionalom (Beckeov troparametarski funkcional izmjene i Lee–Young–Parr funkcional korelacije) i 6-311G++(d,p) baznim skupom u okviru programskog paketa Gaussian09 [26]. Najprije je provedena optimizacija *trans* konformacije molekule aminopropilsilantriola.

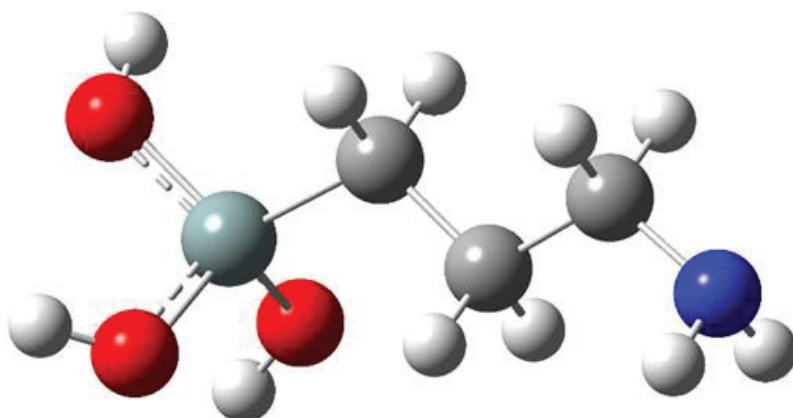
Nadalje su izračunate vibracijske frekvencije molekule te je provedeno skeniranje potencijalne energije u ovisnosti o diedarskom kutu. Za pronađen drugi minimum provedena je optimizacija geometrije molekule, izračun energije i vibracijskih frekvencija te odgovarajućih infracrvenih intenziteta.



## 5. REZULTATI I RASPRAVA

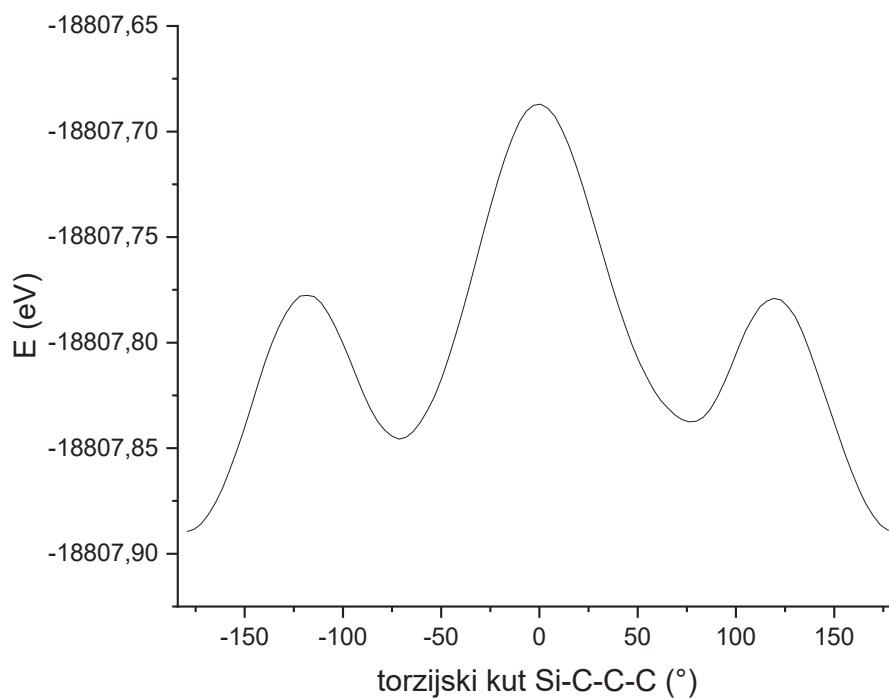
### 5.1 Molekulska geometrija

Polazna struktura aminopropilsilantriola dobivena je dodavanjem amino skupine na propilni lanac s jedne strane i  $\text{Si}(\text{OH})_3$  s druge strane. Minimum energije molekule dobiven je relaksacijom svih geometrijskih parametara istovremeno. Dobivena optimizirana struktura molekule prikazana je na slici 11.



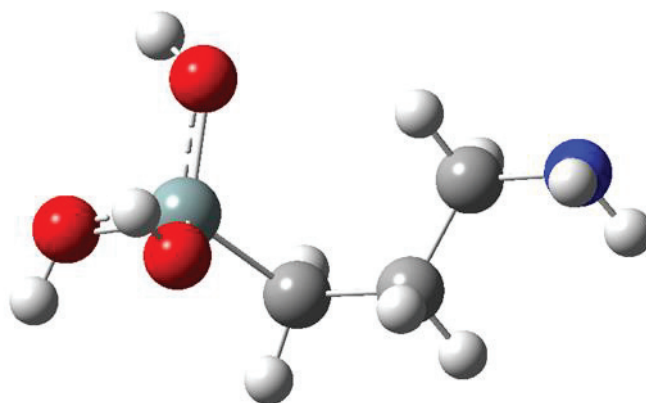
Slika 11. *Trans* konformacija molekule aminopropilsilantriola

Nakon što je provedena optimizacija *trans* konformacije APST molekule, vrijednost torzijskog Si-C-C-C kuta iznosi  $179,4^\circ$ . Kako bi se istražilo postoji li još neka stabilna konformacija APST molekule, skenirana je potencijalna energija u ovisnosti o promjeni torzijskog kuta Si-C-C-C. Dobivena je krivulja promjene potencijalne energije u ovisnosti o kutu Si-C-C-C prikazana na slici 12. Polazna struktura bila je optimirana molekula aminopropilsilantriola, a polazna vrijednost torzijskog kuta bila je  $-179,4^\circ$ , te je u 100 koraka kut promijenjen za  $3,6^\circ$  pri čemu se ostale varijable nisu mijenjale. Tako su dobivene dvije minimalne energije s različitim torzijskim kutom. Dakle, *trans* konformacija označava početnu točku na krivulji i njezina vrijednost Si-C-C-C kuta iznosi  $179,4^\circ$ , dok *gauche* konformacija označava prvi minimum i njezina vrijednost torzijskog kuta iznosi  $71,4^\circ$ .



Slika 12. Ovisnost potencijalne energije o torzijskom kutu Si-C-C-C

*Trans* konformacija ima energiju od -18 807,889 eV, a *gauche* -18 807,846 eV, što znači da je *trans* konformacija zbog niže energije stabilnija. Također je provedena optimizacija geometrije i za *gauche* konformaciju relaksacijom svih parametara (slika 13).



Slika 13. *Gauche* konformacija molekule aminopropilsilanetriola

Torzijski kut *gauche* konformacije nakon optimizacije iznosi 70,6°. Nakon što je završen korak optimizacije konformacija, najveća razlika vidljiva je u torzijskim kutovima, dok su ostali geometrijski parametri približno jednaki (Tablica 1).

Tablica 1. Geometrijski parametri *trans* i *gauche* konformacije

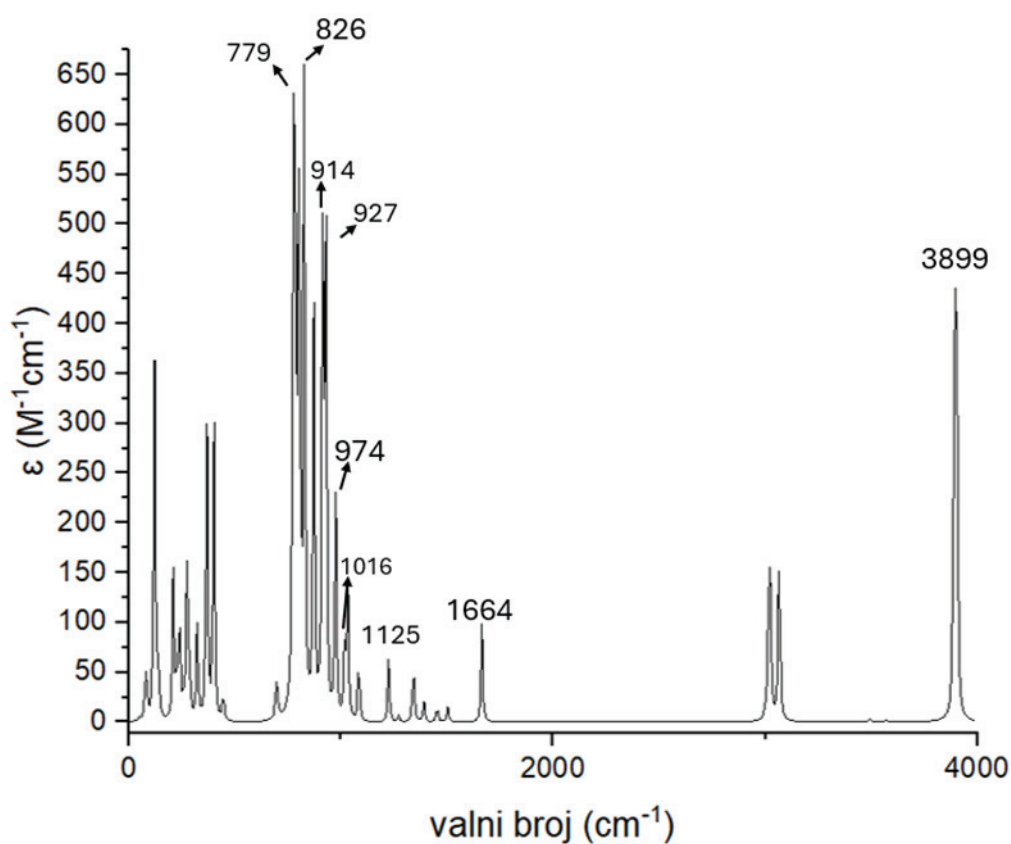
	<i>trans</i> konformacija	<i>gauche</i> konformacija
duljina veza/nm		
O-H veza	0,096	0,096
Si-OH veza	0,166	0,166
Si-C veza	0,186	0,187
C-C veza	0,154	0,154
C-H veza	0,109	0,109
C-N veza	0,146	0,147
N-H veza	0,102	0,102
kut/°		
Si-O-H veza	120,3	117,8
O-Si-C	112,7	114,9
Si-C-C	115,0	117,0
C-C-C	112,8	114,0
C-C-N	116,2	115,6
diedarski kut/°		
Si-C-C-C	-179,4	-70,6
H-O-Si-C(1)	63,7	60,0
H-O-Si-C(2)	110,4	107,0
H-O-Si-C(3)	164,3	165,9

Što se tiče usporedbe s eksperimentalnim podacima, u literaturi je jako malo podataka o strukturi silanola u plinovitom stanju, što otežava usporedbu s rezultatima DFT računa. Ipak nađeni su podaci za duljine Si-OH veza u anorganskim spojevima [26]. Eksperimentalno dobivene duljine Si-OH veza kreću se u rasponu od 0,1586 nm do 0,1703 nm, dok je DFT računom dobivena duljina Si-OH veze od 0,166 nm te je to unutar navedenog raspona. S druge strane kod duljina OH veza postoji mala razlika. Eksperimentalno dobivena vrijednost za duljinu OH veza iznosi 0,091 nm, dok je vrijednost dobivena računom 0,096 nm [26]. Eksperimentalno dobivena duljina C-C veza i C-H veza podudara se s podacima dobivenima DFT računom. U oba slučaja duljina C-C veza iznosi 0,154 nm, dok duljina C-H veza iznosi 0,109 nm [27]. Duljine N-H veza uspoređivane su s prosječnom duljinom veze u molekuli amonijaka. U amonijaku, prosječna duljina N-H veze iznosi 0,1017 nm, što se podudara s izračunatom vrijednošću od 0,102 nm [28].

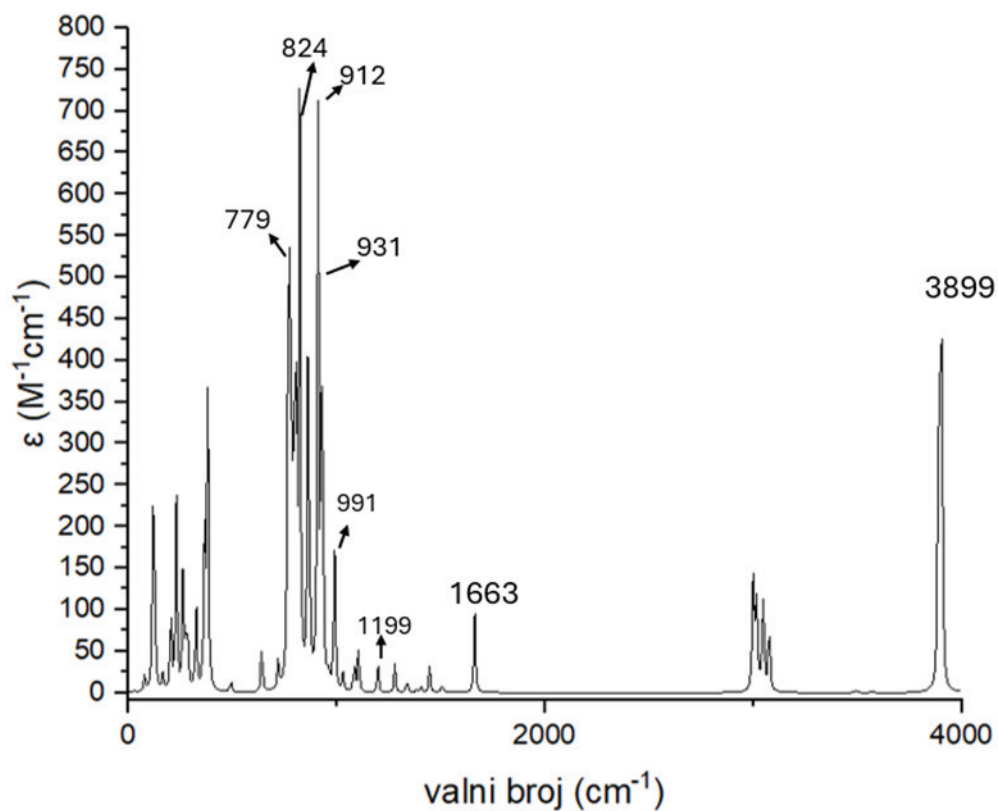
## 5.2 Vibracijska analiza

Vibracijska analiza pruža uvid u frekvencije i oblike vibracija atoma unutar molekula. Promatran je računski dobiveni infracrveni spektar *trans* i *gauche* konformacije, te su rezultati uspoređivani sa spektrom dobivenim FT-IR analizom.

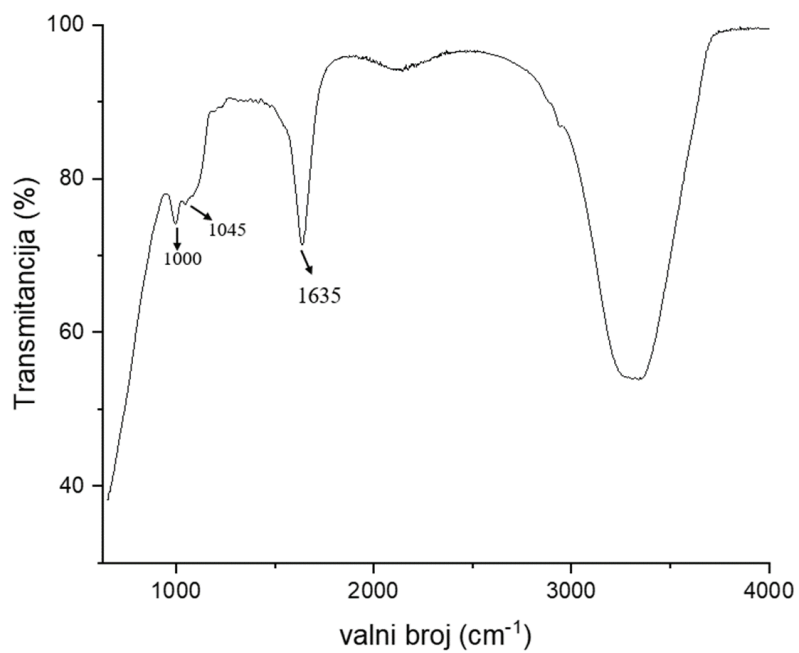
U nastavku su prikazani izračunati spektar *trans* i *gauche* konformacije te spektar dobiven FT-IR analizom (Slika 14, Slika 15 i Slika 16). Tablica 2 prikazuje najistaknutije frekvencije *trans* i *gauche* konformacije te njihove vibracije, dok Tablica 3 prikazuje najznačajnije frekvencije dobivene FT-IR analizom zajedno sa njihovim vibracijama.



Slika 14. Izračunati infracrveni spektar *trans* konformacije aminopropilsilantriola



Slika 15. Izračunati infracrveni spektar *gauche* konformacije aminopropilsilantriola



Slika 16. Infracrveni spektar aminopropilsilantriola

Tablica 2. Izračunate frekvencije konformacija i njihove vibracije

Frekvencija <i>trans</i> konformacije/cm <sup>-1</sup>	Frekvencije <i>gauche</i> konformacije/cm <sup>-1</sup>	Vibracije
693	643	SiC istezanje, SiO <sub>3</sub> istezanje, CH <sub>2</sub> zibanje
703	721	CH <sub>2</sub> zibanje, SiC istezanje, SiO <sub>3</sub> istezanje
773	770	CH <sub>2</sub> zibanje, SiO <sub>3</sub> istezanje, SiOH deformacije, NH <sub>2</sub> klaćenje
779	779	CH <sub>2</sub> zibanje, SiO <sub>3</sub> istezanje, SiOH deformacije
787	794	CH <sub>2</sub> zibanje, SiO <sub>3</sub> istezanje, SiOH deformacije, NH <sub>2</sub> klaćenje
802	805	SiO <sub>3</sub> istezanje SiOH deformacije, NH <sub>2</sub> klaćenje
826	824	NH <sub>2</sub> klaćenje, CN istezanje
872	866	SiO <sub>3</sub> istezanje, SiOH deformacije
914	912	SiO <sub>3</sub> istezanje, SiOH deformacije, NH <sub>2</sub> klaćenje
927	931	SiO <sub>3</sub> istezanje, SiOH deformacije, NH <sub>2</sub> klaćenje
974	963	SiO <sub>3</sub> istezanje, CH <sub>2</sub> zibanje, NH <sub>2</sub> zibanje
1016	991	CC istezanje, CH <sub>2</sub> uvojna vibracija
1030	1033	CC istezanje
1081	1085	CC istezanje, CN istezanje, NH <sub>2</sub> zibanje, CH <sub>2</sub> uvojna vibracija
1087	1106	CC istezanje, NH <sub>2</sub> zibanje, CH <sub>2</sub> klaćenje, CH <sub>2</sub> uvojna vibracija, CN istezanje
1225	1199	CH <sub>2</sub> uvojna vibracija, CH <sub>2</sub> klaćenje
1270	1280	CH <sub>2</sub> zibanje, NH <sub>2</sub> zibanje, CH <sub>2</sub> klaćenje, CH <sub>2</sub> uvojna vibracija
1335	1335	CH <sub>2</sub> uvojna vibracija, CH <sub>2</sub> klaćenje
1341	1341	CH <sub>2</sub> uvojna vibracija, CH <sub>2</sub> klaćenje
1385	1385	CH <sub>2</sub> uvojna vibracija, CH <sub>2</sub> klaćenje, NH <sub>2</sub> zibanje
1392	1406	CH <sub>2</sub> uvojna vibracija, CH <sub>2</sub> klaćenje
1452	1448	CH <sub>2</sub> strizna vibracija
1486	1491	CH <sub>2</sub> strizna vibracija
1504	1507	CH <sub>2</sub> strizna vibracija
1664	1663	NH <sub>2</sub> strizna vibracija
3004	2999	CH <sub>2</sub> istezanje
3011	3010	CH <sub>2</sub> istezanje
3020	3018	CH <sub>2</sub> istezanje
3032	3038	CH <sub>2</sub> istezanje
3044	3050	CH <sub>2</sub> istezanje
3067	3076	CH <sub>2</sub> istezanje
3493	3492	NH <sub>2</sub> istezanje
3572	3571	NH <sub>2</sub> istezanje
3892	3890	OH istezanje
3899	3899	OH istezanje
3906	3905	OH istezanje

Tablica 3. Frekvencije dobivene FT-IR analizom i odgovarajuće vibracije

Frekvencije dobivene FTIR analizom/cm <sup>-1</sup>	Vibracije
1000	CC istezanje
1045	CC istezanje
1170	CH <sub>2</sub> uvojna vibracija, CH <sub>2</sub> klaćenje, CH <sub>2</sub> zibanje
1500	CH <sub>2</sub> strizna vibracija
1635	NH <sub>2</sub> strizna vibracija
2990	CH <sub>2</sub> istezanje
3000	CH <sub>2</sub> istezanje
3300	NH <sub>2</sub> istezanje
3700	OH istezanje

Usporedbom frekvencija dobivenih računom uočene su razlike u vibracijama *trans* i *gauche* konformacija kod nižih frekvencija, dok je kod viših prisutno dosta sličnosti. Kod obje konformacije dolazi do OH istezanja između 3890 cm<sup>-1</sup> i 3906 cm<sup>-1</sup>. To su ujedno i najviše dobivene frekvencije. U literaturi je pronađen podatak za OH istezanja izoliranih silanolnih grupa koji iznosi 3750 cm<sup>-1</sup> [29]. Ovdje se APST molekula nalazi u vodenoj otopini te nije moguće opaziti OH istezanja izoliranih silanolnih grupa jer je u spektru široka vrpca oko 3300 cm<sup>-1</sup>. Ta široka vrpca dolazi od OH istezanja u vodi, a niže je od literaturnih vrijednosti zbog vodikovih veza koje snižavaju frekvenciju.

Frekvencije istezanja NH<sub>2</sub> skupine su vrlo slične u obje konformacije. Kod *trans* konformacije istezanje NH<sub>2</sub> skupine odvija se na 3493 cm<sup>-1</sup> i 3572 cm<sup>-1</sup>, dok kod *gauche* konformacije frekvencija iznosi 3492 cm<sup>-1</sup> i 3571 cm<sup>-1</sup>. Izračunati podaci slažu se s podacima u literaturi u kojima se navodi da frekvencija istezanja NH<sub>2</sub> skupine varira između 3300 cm<sup>-1</sup> i 3500 cm<sup>-1</sup> [30].

Istezanja CH<sub>2</sub> skupina također se odvijaju na sličnim frekvencijama kod obje konformacije (između 3000 i 3076 cm<sup>-1</sup>). Općenito se frekvencije kreću između 2800 cm<sup>-1</sup> i 3000 cm<sup>-1</sup> [31].

Sličnosti su uočene i na području frekvencija od približno 1448 cm<sup>-1</sup> do 1664 cm<sup>-1</sup>. Dobivene frekvencije pripadaju vibracijama CH<sub>2</sub> i NH<sub>2</sub> skupine. Vrpca koja se ističe na 1664 cm<sup>-1</sup>, tj. 1663 cm<sup>-1</sup> kod *gauche* konformera pripisuje se striznoj vibraciji NH<sub>2</sub> skupine. Na preostalim nižim frekvencijama odvijaju se strizne vibracije CH<sub>2</sub> skupine. Strizne vibracije NH<sub>2</sub> skupine obično se nalaze između 1550 cm<sup>-1</sup> i 1650 cm<sup>-1</sup> [32].

Veće razlike između *trans* i *gauche* konformacije uočene su kod nižih frekvencija. Na području između  $1199\text{ cm}^{-1}$  i  $1385\text{ cm}^{-1}$  kod obje konformacije izmjenjuje se klaćenje, zibanje i uvojna vibracija  $\text{CH}_2$  skupine te zibanje  $\text{NH}_2$  skupine. Razlika je ta što se kod *gauche* konformacije javlja veći broj vibracija na istoj frekvenciji. Na frekvenciji od  $1385\text{ cm}^{-1}$  kod *trans* konformera odvija se uvojna vibracija  $\text{CH}_2$  skupine i zibanje  $\text{NH}_2$  skupine, dok se kod *gauche* konformacije odvija i klaćenje  $\text{CH}_2$  skupine. Spomenute razlike javljaju se zbog različitog položaja amino skupine. Uspoređujući izračunate vrijednosti s podacima pronađenima u literaturi, dolazi do manjih odstupanja. Klaćenje  $\text{CH}_2$  skupine općenito je prisutno do  $1300\text{ cm}^{-1}$ , dok se u računu *gauche* konformacije odvija na frekvenciji od  $1385\text{ cm}^{-1}$ . Za zibanje  $\text{CH}_2$  skupine pronađena je donja granica od  $1350\text{ cm}^{-1}$ , a u računu se odvija pri nižim frekvencijama [23]. Kod uvojne vibracije  $\text{CH}_2$  skupine gornja granica frekvencije je  $1422\text{ cm}^{-1}$  [34]. Kod obje konformacije dobivene vibracije nalaze se na vrijednosti manjoj od  $1422\text{ cm}^{-1}$ , što je u skladu s literaturnim podatkom.

Razlika u vibracijama javlja se i na frekvenciji od  $1087\text{ cm}^{-1}$  kod *trans* konformacije, odnosno na  $1085\text{ cm}^{-1}$  kod *gauche* konformacije. Iako su frekvencije približno jednake, kod *trans* konformacije javlja se samo CN istezanje, dok se kod *gauche* konformacije uz CN istezanje javlja i CC istezanje. Razlika je posljedica promjene SiCCC torzijskog kuta. CN istezanje odgovara teorijskom intervalu istezanja od  $1040$  do  $1090\text{ cm}^{-1}$ , dok je za CC istezanje navedeno područje između  $700\text{ cm}^{-1}$  i  $1200\text{ cm}^{-1}$  [35] [36].

Istezanja  $\text{SiO}_3$  skupine kod *trans* konformacije započinju na  $974\text{ cm}^{-1}$ , dok kod *gauche* konformacije na  $963\text{ cm}^{-1}$ . Literaturni podaci ukazuju na vrijednost SiO istezanja u rasponu od približno  $830\text{ cm}^{-1}$  do  $920\text{ cm}^{-1}$  [37]. Do manjih odstupanja dolazi zbog kompleksnosti molekule i preciznosti metode.

Vibracije izračunate u rasponu od  $872\text{ cm}^{-1}$  do  $927\text{ cm}^{-1}$  kod *trans* konformacije pripisuju se istezanju  $\text{SiO}_3$  skupine i SiOH deformaciji (slika 14). Kod *gauche* konformacije vibracije se javljaju u rasponu od  $866\text{ cm}^{-1}$  do  $931\text{ cm}^{-1}$ . Osim istezanja  $\text{SiO}_3$  skupine i SiOH deformacije pojavljuje se i klaćenje  $\text{NH}_2$  skupine. Do razlike dolazi zbog već spomenutog različitog položaja amino grupe u konformerima. Općenito je klaćenje  $\text{NH}_2$  skupine karakteristično za navedena područja, odnosno u literaturi je navedeno područje frekvencije između  $665\text{ cm}^{-1}$  i  $910\text{ cm}^{-1}$  [38].

Vrlo jaka vibracija opaža se na  $826\text{ cm}^{-1}$  kod *trans* konformacije, odnosno na  $824\text{ cm}^{-1}$  kod *gauche* konformacije. Vibracije su pripisuju klaćenju  $\text{NH}_2$  skupine koje je i karakteristično za



to područje, dok se kod *trans* konformacije najvjerojatnije zbog miješanja modova javlja i CN istežanje.

Vrpca jakog intenziteta opažena je pri  $779\text{ cm}^{-1}$  kod obje konformacije. Karakteristične vibracije su SiOH deformacija i istežanje  $\text{SiO}_3$  skupine, dok se kod *gauche* konformacije pojavljuje još i zibanje  $\text{CH}_2$  skupine. Na preostalim nižim frekvencijama javljaju se različite torzije čitave molekule i ne mogu se istaknuti pojedine vibracije.

Prilikom analize dobivenog računa također se može uočiti da dolazi do pomicanja vrpce za određene vibracije. Kod *trans* konformacije dolazi do klaćenja  $\text{CH}_2$  skupine na  $1225\text{ cm}^{-1}$ , dok se kod *gauche* konformacije ista vibracija javlja na frekvenciji od  $1199\text{ cm}^{-1}$  te se još dodatno javlja uvojna vibracija  $\text{CH}_2$  skupine. Veću razliku vidimo i kod CC istežanja. Za *trans* konformaciju većinsko istežanje CC veze javlja se pri  $1016\text{ cm}^{-1}$ , dok se kod *gauche* konformacije taj mod javlja na  $991\text{ cm}^{-1}$ . Pomaknute vrpce označene su na slici 14 i slici 15. Preostali modovi javljaju se na približno istim frekvencijama i nema drastičnih pomicanja vrpca. Pomicanje vibracijskih vrpca u IR spektrima molekule dvaju konformacija potvrđuje promjene u geometriji molekule i interakcijama između atoma. Ove promjene su u skladu s očekivanjima za ove konformacije. Do navedenih vidljivih razlika između izračunatih vrijednosti i onih koje su prema literaturi eksperimentalno opažene dolazi i zbog korištene metode koja se temelji na aproksimaciji.

Na slici 12 prikazan je snimljeni infracrveni spektar vodene otopine APST-a. Nije bilo moguće snimiti IR spektar same molekule, jer je APST stabilan samo u vodenoj otopini. Na području manjem od  $650\text{ cm}^{-1}$  spektar nije snimljen.

Signal koji se ističe na frekvencijama većim od  $3000\text{ cm}^{-1}$  može se pripisati različitim istežanjima uključujući istežanje  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}_2$  i OH skupine. U području oko  $3300\text{ cm}^{-1}$  nalazi se široka vrpca OH istežanja vode. Široka vrpca prekriva NH i OH istežanja same molekule. Također, oko  $3000\text{ cm}^{-1}$  može se opaziti rame na toj širokoj vrpci koje odgovara CH istežanjima u samoj molekuli APST-a.

Na području od približno  $1800\text{ cm}^{-1}$  do  $2990\text{ cm}^{-1}$  nalazi se veći broj signala slabijeg intenziteta te se oni mogu pripisati višim harmonicima (overtones) vibracija. Harmonici pripadaju vrpca na području od  $900$  do  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

Na  $1635\text{ cm}^{-1}$  opaža se signal jačeg intenziteta koji dolazi od deformacijske vibracije vode. U tom području nalazi se strizna vibracija  $\text{NH}_2$  skupine, ali je ovdje „prekrivena“ vodom. Na

području frekvencija od približno  $1170\text{ cm}^{-1}$  do  $1500\text{ cm}^{-1}$  javlja se veći broj signala manjeg intenziteta pretežito zbog vibracija  $\text{CH}_2$  skupine gdje se izmjenjuju strizne i uvojne vibracije te klaćenje i zibanje. Još se mogu se uočiti dva slaba signala na  $1045\text{ cm}^{-1}$  i  $1000\text{ cm}^{-1}$  te se oni mogu pripisati CC istezanju.

## 6. ZAKLJUČAK

Provedenom konformacijskom i vibracijskom analizom aminopropilsilantriola utvrđeno je da molekula posjeduje dvije stabilne konformacije, *trans* i *gauche* te su analizirane razlike među njima. Glavna razlika je u strukturi konformacija, odnosno različitom torzijskom kutu Si-C-C-C. Nakon što su izračunate optimalne geometrijske strukture i odgovarajuće energije dvaju konformacija pokazalo se da *trans* konformacija ima nižu vrijednost energije od *gauche* konformacije, što znači da *trans* konformacija ima veću stabilnost. Analiza ukazuje i na to da dolazi do formiranja vodikovih veza između molekula APST-a, kao i između molekula APST-a i vode.

Kod vibracijske analize uspoređivani su izračunati infracrveni spektri *trans* i *gauche* konformacije. Promatrani su vibracijski modovi molekule i frekvencije pri kojima dolazi do tih vibracija. Na visokim frekvencijama kod obje konformacije dolazi do istih vibracija (CH<sub>2</sub> strizna vibracija, CH<sub>2</sub> i NH<sub>2</sub> i OH istezanje). Na nižim vrijednostima frekvencije dolazi do miješanja različitih vibracija što je vidljivo i na grafovima gdje se pojavljuju vrpce različitog intenziteta. Razlike se javljaju zbog različitog SiCCC diedarskog kuta koji posljedično uzrokuje i različite položaje preostalih skupina u molekuli. Usporedba rezultata dobivenih računom i onih dobivenih FTIR analizom pokazuje dobro poklapanje izračunatih i izmjerenih frekvencija. Dio izmjerenog spektra, zbog same prirode molekule, pokrivaju široke vrpce vode koje „pokriju“ i vrpce nekih vibracija pa se one nisu mogle opisati. Preostali dio spektra dobro se slaže s računima s tim da se primjećuje da su izračunate frekvencije nešto veće od izmjerenih. To je i karakteristično kod teorijskih izračuna jer su numerički modeli aproksimacije stvarnih sustava.

## 7. LITERATURA

- [1] Indumathy, B., Gunasekhar, R., Sathiyathan, P., Arun, A. P., Chemistry and Applications of Organosilanes – An Overview, *ECS Transactions*, **107** (2022), str. 14539.-14546.
- [2] Shapagina, N. A., Dushik, V. V., Application of Electrophoretic Deposition as an Advanced Technique of Inhibited Polymer Films Formation on Metals from Environmentally Safe Aqueous Solutions of Inhibited Formulations, *Materials (Basel)*, **16** (2023)
- [3] <https://www.smolecule.com/products/s571463> (pristup 21.ožujka 2024.)
- [4] Movre Šapić, I., Volovšek, V., Furić, K., Bistričić, L., Dananić, V, Raman Analysis of Polymerization of APST Molecule, *Macromol. Symp.*, **305** (2011), str. 122–125.
- [5] Plueddeman, E. P., *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, 1991.
- [6] [https://www.gelest.com/wp-content/uploads/Silane\\_Coupling\\_Agents.pdf](https://www.gelest.com/wp-content/uploads/Silane_Coupling_Agents.pdf) (pristup 21.ožujka 2024.)
- [7] Fu, J., Reinhold, J., Woodbury, N. W., Peptide-Modified Surfaces for Enzyme Immobilization, *Plos One*, **6** (2011), str.5.
- [8] Knorr, Jr., D. B., Williams, K. S., Baril, N. F., Weiland, C., Andzelm, J. W., Lenhart, J. L., Woicik, J. C., Fischer, D. A., Tidrow, M. Z., Bandara, S. V., Henry, N. C., Use of 3-aminopropyltriethoxysilane deposited from aqueous solution for surface modification of III-V materials, *Applied Surface Science*, **320** (2014), str. 414-428.
- [9] Baseden, K. A., Tye, J. W., Introduction to Density Functional Theory: Calculations by Hand on the Helium Atom, *J. Chem. Educ.*, **14** (2014), str. 2116 – 2123.
- [10] Cramer. C.J., *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Second Edition, West Sussex, John Wiley and Sons, (2004), str. 249-268.
- [11] Koch, W., Holthausen, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Second Edition, Weinheim, Wiley-VCH (2001), str. 33-39.
- [12] Bickelhaupt, F. M., Baerends, E. J., Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry, *Reviews in Computational Chemistry*, **15** (2000), str. 1-86.

- [13] Tandarić, T., Računalno istraživanje mehanizma ireverzibilne inhibicije enzima monoamin-oksidge B, 2021, str 26-29.
- [14] Orto, M., Pantazis, D. A., Neese, F., Density functional theory, *Photosynth Res*, **102** (2009), str. 443–453.
- [15] Perdew, J.P., Burke, K., Wang, Y., Generalized gradient approximation for the exchange – correlation hole of a many – electron system, *Phys. Rev.*, **54** (1996), str.16533 – 16539.
- [16] Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, <https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Fundamentals/FTIR%20principles.pdf> (pristup 01.04.2024.)
- [17] Guide to FT-IR Spectroscopy, Bruker, <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html> (pristup 01.04.2024.)
- [18] Attenuated Total Reflectance (ATR), Bruker, <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy/atr-attenuated-total-reflectance.html> (pristup 02.04.2024)
- [19] Attenuated total reflectance (ATR), <https://wiki.anton-paar.com/en/attenuated-total-reflectance-atr/> (pristup 02.04.2024.)
- [20] Fundamentals of Attenuated Total Reflectance (ATR), Mettler Toledo, [https://www.mt.com/in/en/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html](https://www.mt.com/in/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html) (pristup 02.04.2024)
- [21] Khoshhesab, Z., M., Reflectance IR Spectroscopy, *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*, (2012), str. 234-244.
- [22] Khan, S., A., Khan, S., B., Khan, L., U., Farooq, A., Akhtar, K., Asiri, A., M., Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization, *Handbook of Materials Characterization*, **9** (2018), str. 317-344.
- [23] Lasch, P., Boese, M., Pacifico, A., Diem, M., FT-IR spectroscopic investigations of single cells on the subcellular level, *Vibrational Spectroscopy*, **28** (2002), str.147–157.

- [24] Choo, L.-P., Wetzel, D. L., Halliday, W. C., Jackson, M., LeVine, S. M., Mantsch, H. H., In situ characterization of beta-amyloid in Alzheimer's diseased tissue by synchrotron Fourier transform infrared microspectroscopy. *Biophysical Journal*, **71** (1996) , str.1672–1679.
- [25] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [26] Nyfeler, D., Armbruster, T., Silanol groups in minerals and inorganic compounds, *Am. Mineral.* , **83** (1998), str.119-125.
- [27] Hunter, K.C., East, A.L.L., Properties of C-C Bonds in n-Alkanes: Relevance to Cracking Mechanisms, *J. Phys. Chem.*, **106** (2002), str. 1346-1356.
- [28] Nilsson, K.B., Coordination chemistry in liquid ammonia and phosphorous donor solvents, Uppsala, 2005, str. 8.
- [29] McDonald, R.S., Surface Functionality of Amorphous Silica by Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem.* **62** (1958), str. 1168-1178.
- [30] Cain, B. R., Freeman, J. M., Henshall, T., On the characteristic vibrations of the NH<sub>2</sub> group, *Canadian Journal of Chemistry*, **47** (1969), str. 2947-2952.
- [31] Günzler, H., Gremlich H.U., Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb (2006).
- [32] Spectroscopy Of Amines,  
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic\\_Chemistry/Organic\\_Chemistry\\_\(Morsch\\_et\\_al.\)/24%3A\\_Amines\\_and\\_Heterocycles/24.10%3A\\_Spectroscopy\\_of\\_Amines](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_(Morsch_et_al.)/24%3A_Amines_and_Heterocycles/24.10%3A_Spectroscopy_of_Amines) (pristup 01.05.2024)

- [23] Infrared Spectroscopy –Analytical chemistry laboratory, ICT Prague,  
<https://uanlch.vscht.cz/files/uzel/0052236/0003~~8wxSiDcyMDAHAA.pdf?redirected>  
(pristup 01.05.2024)
- [34] Lin-Vien, D., Colthup., N. B., Fateley, W. G., Grasselli, J. G., Alkanes, u: Lin-Vien, D.,  
Colthup., N. B., Fateley, W. G., Grasselli, The Handbook of Infrared and Raman  
Characteristic Frequencies of Organic Molecules, Elsevier Inc., 1991, str.9-28.
- [35] Lin-Vien, D., Colthup., N. B., Fateley, W. G., Grasselli, J. G., Compounds Containing  
- NH<sub>2</sub> , -NHR, and -NR<sub>2</sub> Groups, u: Lin-Vien, D., Colthup., N. B., Fateley, W. G., Grasselli,  
The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules,  
Elsevier Inc., 1991, str. 155-178.
- [36] Infrared Spectra of Some Common Functional Groups,  
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic\\_Chemistry/Map%3A\\_Organic\\_Chemistry\\_\(Wade\)\\_Complete\\_and\\_Semesters\\_I\\_and\\_II/Map%3A\\_Organic\\_Chemistry\\_\(Wade\)/11%3A\\_Infrared\\_Spectroscopy\\_and\\_Mass\\_Spectrometry/11.05%3A\\_Infrared\\_Spectra\\_of\\_Some\\_Common\\_Functional\\_Groups](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_(Wade)_Complete_and_Semesters_I_and_II/Map%3A_Organic_Chemistry_(Wade)/11%3A_Infrared_Spectroscopy_and_Mass_Spectrometry/11.05%3A_Infrared_Spectra_of_Some_Common_Functional_Groups) (pristup 06.05.2024)
- [37] Lin-Vien, D., Colthup., N. B., Fateley, W. G., Grasselli, J. G., Organosilicon Compounds,  
u: Lin-Vien, D., Colthup., N. B., Fateley, W. G., Grasselli, The Handbook of Infrared and  
Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules, Elsevier Inc., 1991, str. 155-178.
- [38] <https://www.orgchemboulder.com/Spectroscopy/irtutor/aminesir.shtml> (pristup  
06.05.2024.)