

Dimerizacija m-halogennitrozobenzena u čvrstom stanju

Panić, Barbara

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:718736>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Barbara Panić

DIMERIZACIJA
***m*-HALOGENNITROZOBENZENA U**
ČVRSTOM STANJU

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2019.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za Organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivane Biljan i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Katarine Varge.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta HRZZ pod nazivom Organic molecules in condensed phase: interactions and modeling (7444).

Zahvale

Najveće hvala mojoj dragoj mentorici doc. dr. sc. Ivani Biljan na odabiru zanimljive teme, susretljivosti, strpljenju, pozitivnom pristupu te na svoj pruženoj pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela i na svakoj utrošenoj sekundi na ispravljanje pisanog dijela rada.

Veliko hvala dr. sc. Katarini Vargi i dr. sc. Petru Bibuliću na susretljivosti, strpljenju i pomoći koju su mi pružili prilikom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se svim djelatnicima Zavoda za organsku kemiju, a ponajviše prof. dr. sc. Hrvoju Vančiku. Marini i Petru hvala na uvijek zanimljivoj radnoj atmosferi u labosu 322.

Hvala svim mojim prijateljima i kolegama na nezaboravnim avanturama tijekom svih ovih godina. Posebno hvala mojoj predivnoj prijateljici Ani što je uvijek tu za mene, puna podrške, uvijek spremna pomoći.

Najdražoj Mateji od srca hvala na bezuvjetnom prijateljstvu od prvog praktikuma pa sve do danas. Hvala ti što uvijek vjeruješ u mene i tjeraš me da mislim pozitivno.

Mojoj najdražoj cimerici Mariji hvala na prekrasnih 2000 dana zajedničkog života.

Za kraj veliko hvala mojoj obitelji na svojoj podršci koju su mi pružili tijekom cijelog mog školovanja.

Barbara

Sadržaj

| | |
|---|------------|
| SAŽETAK | VI |
| ABSTRACT | VII |
| § 1. UVOD | 1 |
| § 2. LITERATURNI PREGLED | 3 |
| 2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi | 3 |
| 2.2. Sinteza aromatskih C-nitrozo spojeva | 9 |
| 2.2.1. <i>Redukcijske metode sinteze aromatskih C-nitrozo spojeva</i> | 9 |
| 2.2.2. <i>Oksidacijske metode sinteze aromatskih C-nitrozo spojeva</i> | 10 |
| 2.3. Instrumentne metode za karakterizaciju aromatskih C-nitrozo spojeva | 11 |
| 2.3.1. <i>UV/VIS spektroskopija</i> | 11 |
| 2.3.2. <i>IR spektroskopija</i> | 12 |
| 2.3.3. <i>Spektroskopija NMR</i> | 13 |
| 2.4. Organske reakcije u čvrstom stanju | 15 |
| 2.5. Kinetika reakcija u čvrstom stanju | 17 |
| 2.6. Kinetika dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju | 20 |
| § 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 27 |
| 3.1. Instrumentne tehnike za karakterizaciju spojeva | 27 |
| 3.1.1. <i>Spektroskopija NMR</i> | 27 |
| 3.1.2. <i>FT-IR spektroskopija</i> | 27 |
| 3.2. Sinteza aromatskih C-nitrozo spojeva | 27 |
| 3.2.1. <i>Sinteza m-klornitrozobenzena (1)</i> | 28 |
| 3.2.2. <i>Sinteza m-bromnitrozobenzena (2)</i> | 29 |
| 3.3. Priprava monomera m-halogennitrozobenzena u čvrstom stanju | 30 |
| 3.4. Priprava smjese Z- i E-dimera m-halogennitrozobenzena u čvrstom stanju | 31 |
| 3.5. Kinetička mjerenja | 32 |
| 3.5.1. <i>Kinetika dimerizacije monomera m-halogennitrozobenzena u čvrstom stanju</i> | 32 |
| § 4. REZULTATI I RASPRAVA | 33 |
| 4.1. Priprava m-halogennitrozobenzena 1 i 2 | 33 |
| 4.2. Kinetika dimerizacije m-klornitrozobenzena (1) u čvrstom stanju | 34 |
| 4.2.1. <i>Kinetika dimerizacije m-klornitrozobenzena (1) nakon fotolize E-dimera (1) pri kriogenim uvjetima</i> | 34 |

| | |
|---|------------|
| 4.2.2. Kinetika dimerizacije <i>m</i> -klornitrozobenzena (1) nakon fotolize smjese <i>Z</i> - i <i>E</i> -dimera (1) pri kriogenim uvjetima..... | 39 |
| 4.3. Kinetika dimerizacije <i>m</i>-bromnitrozobenzena (2) u čvrstom stanju..... | 43 |
| 4.3.1. Kinetika dimerizacije <i>m</i> -bromnitrozobenzena (2) nakon fotolize <i>E</i> -dimera (2) pri kriogenim uvjetima..... | 43 |
| 4.3.2. Kinetika dimerizacije <i>m</i> -bromnitrozobenzena (2) nakon fotolize smjese <i>Z</i> - i <i>E</i> -dimera (2) pri kriogenim uvjetima..... | 47 |
| 4.4. Usporedba rezultata kinetičkih mjerenja | 51 |
| § 5. ZAKLJUČAK | 53 |
| § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA..... | 55 |
| § 7. LITERATURNI IZVORI..... | LVI |
| § 8. ŽIVOTOPIS | LX |



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

DIMERIZACIJA *m*-HALOGENNITROZOBENZENA U ČVRSTOM STANJU

Barbara Panić

U okviru ovog rada istražena je kinetika reakcije dimerizacije *m*-halogenitrozobenzena u čvrstom stanju. *m*-Klor- i *m*-bromnitrozobenzene pripremljeni su oksidacijom odgovarajućih amino derivata te su izolirani u obliku *E*-dimera kristalizacijom iz otopine. Sublimacijom *m*-halogenitrozobenzena pri sniženom tlaku pripremljena je smjesa *Z*- i *E*-dimera. Fotodisocijacijom *E*-dimera te smjese *Z*- i *E*-dimera u KBr pastili pri kriogenim uvjetima pripremljeni su monomeri *m*-halogenitrozobenzena. Kinetike reakcija dimerizacije nakon kriogene fotodisocijacije dimera praćene su na nekoliko različitih temperatura vremenski razlučenom IR spektroskopijom. Iz temperaturne ovisnosti konstanti brzina reakcija određeni su aktivacijski parametri za reakciju dimerizacije monomera *m*-halogenitrozobenzena u čvrstom stanju.

(54 stranica, 38 slika, 9 tablica, 60 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: aromatski C-nitroso spojevi, čvrsto stanje, dimerizacija, kinetika, *m*-halogenitrozobenzeni, termička izomerizacija

Mentor: doc. dr. sc. Ivana Biljan
Neposredni voditelj: dr. sc. Katarina Varga

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Ivana Biljan
 2. izv. prof. dr. sc. Snežana Miljanić
 3. izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković
- Zamjena: doc. dr. sc. Ivan Kodrin

Datum diplomskog ispita: 15. veljače 2019.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

SOLID-STATE DIMERIZATION OF *m*-HALOGENONITROSOBENZENES

Barbara Panić

In this diploma thesis, kinetics of dimerization reactions of *m*-halogenonitrosobenzenes in solid state were studied. *m*-Chloro- and *m*-bromonitrosobenzene were prepared by oxidation of the corresponding amino derivatives and were isolated in the form of *E*-dimers by crystallization from the solution. Mixture of *Z*- and *E*-dimers was prepared by sublimation of *m*-halogenonitrosobenzenes under reduced pressure. Monomers of *m*-halogenonitrosobenzenes were prepared by cryogenic photodissociation of dimers in KBr pellet. Kinetics of dimerization reactions after cryogenic photodissociation were followed by using time-resolved IR spectroscopy at various temperatures. From the temperature dependence of the reaction rate constants, the activation parameters for the reaction of dimerization of *m*-halogenonitrosobenzenes monomers were estimated in solid state.

(54 pages, 38 figures, 9 tables, 60 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: aromatic C-nitroso compounds, dimerization, kinetics, *m*-halogenonitrosobenzenes, solid state, thermal isomerization

Mentor: Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor

Assistant mentor: Dr. Katarina Varga

Reviewers:

1. Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor
 2. Dr. Snežana Miljanić, Associate Professor
 3. Dr. Marijana Đaković, Associate Professor
- Substitute: Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor

Date of exam: 15th February 2019

§ 1. UVOD

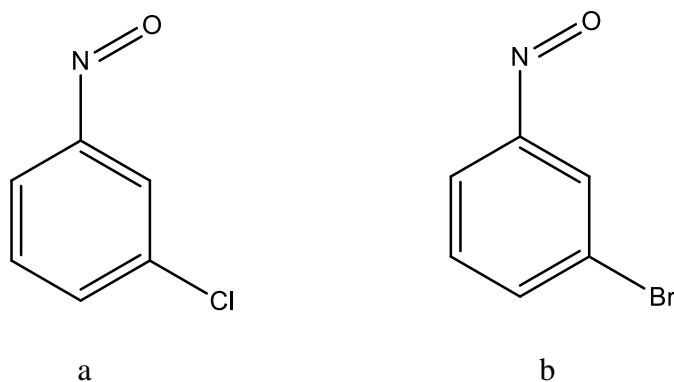
Reakcije u čvrstom stanju vrlo su popularne zadnjih nekoliko desetljeća zbog svoje mnogobrojne primjene u razvoju novih sintetskih metoda bez otapala, ali i u dizajnu novih inteligentnih materijala koji su od iznimne važnosti za mnoge grane industrije (elektronika, optika, komunikacije, računarstvo i slično). Reakcije u čvrstom stanju sastoje se od dva međusobno povezana procesa, a to su kemijska reakcija u kojoj dolazi do kidanja jedne ili više kemijskih veza i fazne promjene u kristalnoj strukturi koja uključuje nastajanje jedne ili više novih čvrstih faza. Zbog toga se mehanizam reakcija u čvrstom stanju ne može tumačiti preko klasičnih koncepata te je nužno pronalaženje novih modela za njegovo istraživanje.¹⁻³

Organske reakcije u čvrstom stanju gotovo uvijek su potpomognute fotokemijski ili termički. Fotokemijski potaknute reakcije u čvrstom stanju i njihovi mehanizmi dobro su istraženi.⁴⁻⁷ S druge strane, mehanizam termički induciranih reakcija u čvrstom stanju još uvijek nije u potpunosti razriješen iako su još prije 40 godina Paul i Curtin predložili neke osnovne karakteristike.⁸

Aromatski C-nitrozo spojevi dobar su model za proučavanje termički induciranih reakcija u čvrstom stanju jer se gotovo svi spojevi iz ove skupine javljaju u dvije forme, kao plavo ili zeleno obojeni monomeri te žuti ili bezbojni dimeri (azodioksidi). U otopini, pri sobnoj temperaturi, ravnoteža je pomaknuta na stranu monomera, dok se u čvrstom stanju gotovo svi aromatski C-nitrozo spojevi nalaze u obliku *Z*- ili *E*-azodioksida. Hlađenjem azodioksida na kriogenu temperaturu (10–14 K) te ozračivanjem UV svjetlom (254 nm) moguće je pripremiti monomerne oblike aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju. Zagrijavanjem monomera iznad 100 K dolazi do ponovne dimerizacije u azodioksidne spojeve. Budući da se kinetika ove reakcije može mjeriti u realnom vremenu, dimerizacija aromatskih C-nitrozo spojeva može poslužiti za istraživanje mehanizama termičkih organskih reakcija u čvrstom stanju. Tijekom disocijacije azodioksida te ponovne dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva dolazi do pucanja, tj. nastajanja samo jedne kemijske veze između dva atoma dušika što čini ovaj model jednostavnim i prikladnim za proučavanje reakcija u čvrstom stanju.⁹⁻¹¹

Cilj ovog rada je istražiti kinetike i mehanizam reakcije dimerizacije *m*-halogeninitrozobenzena u čvrstom stanju. Sintetizirani su *m*-klornitrozobenzen (spoj **1**) i *m*-

bromnitrozobenzen (spoj **2**) (slika 1) oksidacijom odgovarajućih amino spojeva u otopini. Dimeri spojeva **1** i **2** podvrgnuti su fotodisocijaciji pri kriogenim uvjetima u čvrstom stanju s ciljem da se pripreve monomerni oblici, a zatim je praćena kinetika njihove redimerizacije pri različitim temperaturama vremenski razlučenom IR spektroskopijom. Sublimacijom spojeva **1** i **2** dobivena je smjesa *Z*- i *E*-dimera. Tako pripremljeni dimeri također su disocirani na monomere fotolizom pri kriogenim uvjetima u čvrstom stanju te je na isti način praćena kinetika njihove redimerizacije. Iz temperaturnih ovisnosti konstanti brzina reakcija određeni su aktivacijski parametri za reakcije dimerizacije *m*-halogenitrozobenzena **1** i **2** u čvrstom stanju.



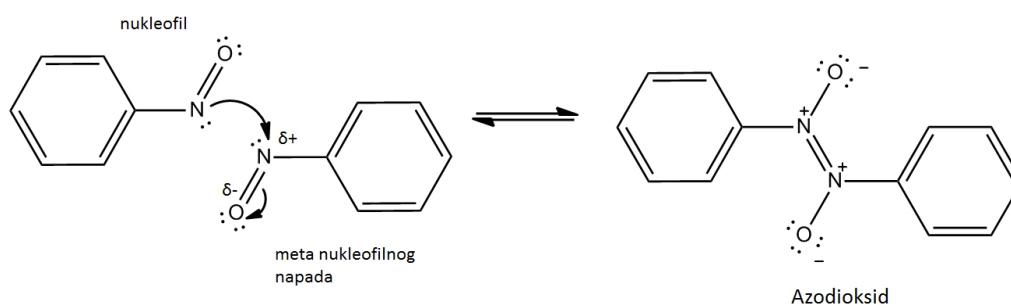
Slika 1. Strukture spojeva: a) *m*-klornitrozobenzen (spoj **1**); b) *m*-bromnitrozobenzen (spoj **2**)

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi

Aromatski C-nitrozo spojevi poznati su više od 140 godina, a prvi derivat nitrozobenzena sintetizirao je Adolf Baeyer 1874. godine. Reakcijom nitrozil-klorida s difenil-živosom pripremio je *N,N*-dimetil-*p*-nitrozoanilin.^{12,13} Kemija nitrozo spojeva je vrlo kompleksna što nam govori i činjenica da je prošlo gotovo stotinjak godina između njihove prve sinteze i razumijevanja osnovnih svojstava o njihovoj strukturi i ponašanju. Zadnjih nekoliko godina uvelike se povećalo zanimanje za aromatske C-nitrozo spojeve zbog njihove mnogobrojne upotrebe u sintetskoj organskoj kemiji kao i zbog njihove uloge reaktivnih metabolita i spinskih zamki. Napredak u razvoju kristalografije, spektroskopije i računalne kemije uvelike je zaslužan za bolje razumijevanje kemije nitrozo spojeva.¹⁴

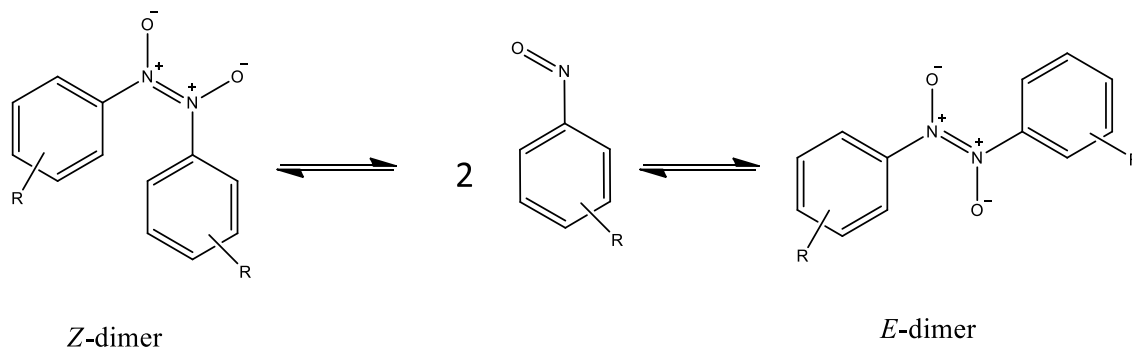
Reaktivnost nitrozo skupine usporediva je s ponašanjem karbonilne skupine. Mehanizam nukleofilne adicije na karbonilnu skupinu sličan je mehanizmu nukleofilne adicije na nitrozo skupinu u kojem je atom dušika meta nukleofilnog napada. No nitrozo skupina može i sama biti nukleofil jer ima dva nukleofilna centra, atom dušika i kisika. U reakciji dimerizacije nitrozo skupina pokazuje svoja ambivalentna svojstva. Atom dušika sa svojim *n* elektronima ponaša se kao nukleofil te napada atom dušika druge nitrozo molekule koji se nalazi u neposrednoj blizini elektronegativnijeg atoma kisika. Zbog toga se na njemu javlja parcijalno pozitivan naboj te on postaje meta nukleofilnog napada (slika 2). Tom reakcijom dolazi do nastanka azodioksidne veze između dva atoma dušika, tj. do nastanka diazen-1,2-dioksida. Azodioksidna veza posjeduje djelomičan karakter dvostruke veze. Njena duljina iznosi 1,31 Å što je čini kraćom od jednostruke N–N veze (1,447 Å), a duljom od dvostruke N=N veze (1,247 Å). Azodioksidna veza slabija je od kovalente, ali je jača od vodikove veze.¹¹



Slika 2. Predloženi mehanizam reakcije dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva

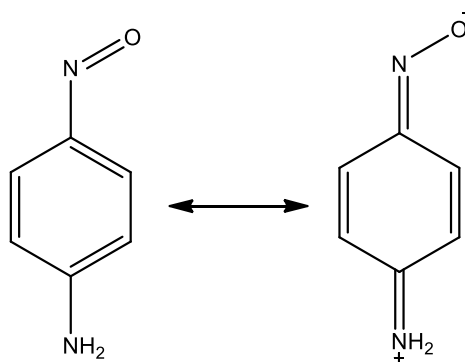
Aromatski C-nitrozo spojevi javljaju se u dvije forme, kao monomeri i dimeri (azodioksidi). Ovo zanimljivo svojstvo je rano otkriveno jer je razlika između dvije forme jasno vidljiva iz njihovih boja.¹⁵ Monomeri su uglavnom plave ili zelene boje dok su dimeri većinom bezbojni ili blijedožuti. Dimeri mogu biti *cis* (*Z*) i *trans* (*E*) konfiguracije. Prilikom sinteze najprije nastaju monomerni produkti što se opaža i po boji otopine (zelena ili plava). Struktura konačnog produkta ovisi o koncentraciji monomera, topljivosti monomera i dimera, otapalu i temperaturi.¹⁶ Većina aromatskih C-nitrozo spojeva u plinovitoj fazi i u otopini nalazi se u obliku monomera. Hlađenjem otopine uspostavlja se ravnoteža monomer-dimer s time da u otopini prevladava *Z*-dimer. U čvrstom stanju preferirana je *E*-konfiguracija. Ovo svojstvo lijepo je vidljivo na primjeru *p*-klornitrozobenzena koji se u ohlađenoj otopini nalazi u obliku *Z*-dimera dok je u čvrstom stanju prisutan kao *E*-dimer.¹⁷

Azodioksidi mogu spontano izomerizirati u otopini. *Z-E* pretvorba je proces koji se odvija u dva koraka: prvo dolazi do disocijacije jednog od dimera na monomere, a zatim do ponovne dimerizacije monomera u drugi izomer dimera (slika 3). Ovo nije pravi primjer *Z-E* izomerizacije jer se reakcija ne odvija direktnom rotacijom oko N=N azodioksidne veze. Računski je dokazano da je takav proces odnosno rotacija oko N=N veze kod azodioksida simetrijski zabranjen.^{10,18}

Slika 3. *Z-E* izomerizacija aromatskih C-nitrozo spojeva u otopini

Sublimacijom *m*-halogennitrozobenzena dolazi do nastanka *Z*-azodioksida na hladnom prstu sublimatora.¹⁰ Na sobnoj temperaturi dolazi do spontane izomerizacije *Z*-azodioksida u *E*-azodioksid u čvrstom stanju. Ove transformacije su vrlo zanimljive jer su termički inducirane *Z-E* izomerizacije u čvrstom stanju posebno rijetke te su obično potaknute UV ili vidljivim zračenjem. Točan mehanizam ove izomerizacije još nije u potpunosti razriješen, no nije opažen nastanak slobodnih monomernih oblika. Pretpostavka je da bi se *Z-E* izomerizacije azodioksida *m*-halogennitrozobenzena mogle odvijati preko para monomera koji se nalaze na vrlo bliskoj udaljenosti i imaju kratko vrijeme postojanja. Izomerizacija azodioksida *m*-halogennitrozobenzena može se aproksimirati kinetikom prvog reda.¹⁹

Neki aromatski C-nitrozo spojevi ne dimeriziraju u čvrstom stanju ili im je dimerizacija otežana. Razlog tome je priroda odnosno utjecaj supstituenata. Ako se u *para*-položaju nalaze elektron-donirajući supstituenti kao što su amidi ili eteri, oni stabiliziraju monomerni oblik preko rezonantne strukture kinoidnog tipa (slika 4). Dimerizacijom se gubi rezonantna stabilizacija pa stoga ne čudi činjenica da pojedini derivati nitrozobenzena sa jakim elektron-donirajućim supstituentima uopće ne podliježu dimerizaciji. Elektron-odvlačeći supstituenti pokazuju suprotan učinak. Oni potiču dimerizaciju jer zbog svoje prirode destabiliziraju monomernu strukturu. Ova svojstva se lijepo očituju na primjerima *p*-aminonitrozobenzena i 2-nitrozopiridina. Dok prvi spoj uopće ne dimerizira, drugi zadržava dimernu strukturu čak i u otopinama na temperaturama višim od 50 °C.^{9,20} Derivati nitrozobenzena koji imaju supstituente u *orto*-položaju preferiraju dimerni oblik, osim ako su supstituenti amini ili amidi, dok se oni sa supstituentima u *meta*-položaju uvijek nalaze u obliku dimera čak i kad je supstituent amid.¹⁴

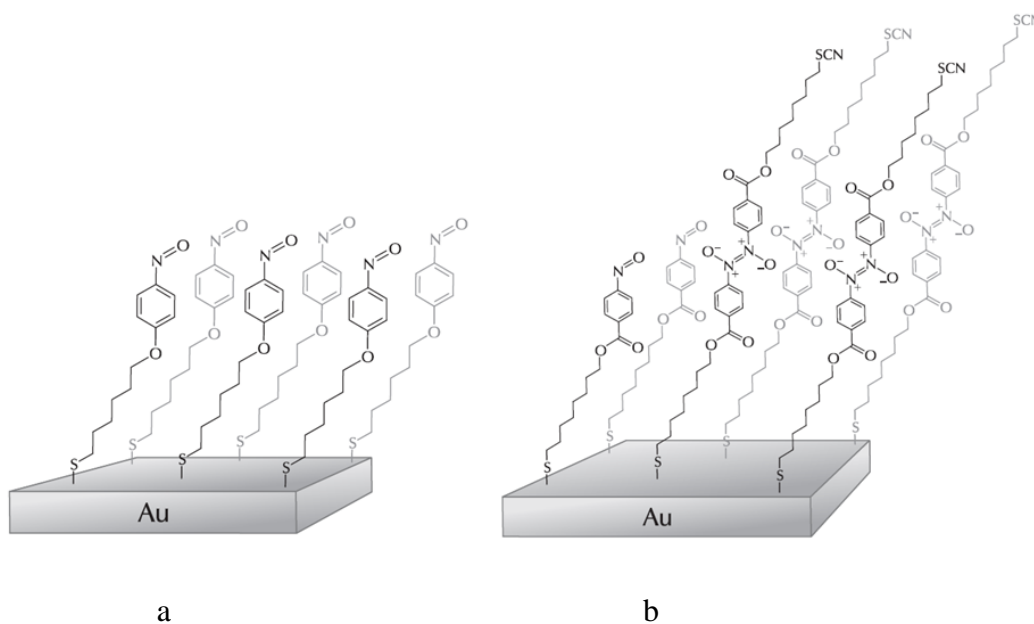
Slika 4. Rezonantne strukture *p*-aminonitrozobenzena

Aromatski C-nitrozo spojevi sa različitim supstituentima u *para*- ili *meta*-položaju mogu međusobno reagirati pri čemu nastaju mješoviti dimeri ili heterodimeri. Heterodimeri mogu nastati i u otopini i u čvrstom stanju, ali selektivnost prilikom dimerizacije se razlikuje. Elektron-donirajuće svojstvo supstituenata u *m*- i *p*-položaju utječe na selektivnost u oba medija, no u čvrstom stanju dodatni učinak ima raspored molekula u kristalnoj rešetci (topokemijski efekt). Variranjem supstituenata na benzenskoj jezgri može se kontrolirati doseg dimerizacije te se ovo svojstvo aromatskih C-nitrozo spojeva može iskoristiti za oblikovanje supramolekulskih struktura.^{21,22}

Unutar raznolike kemije aromatskih C-nitrozo spojeva, možemo pronaći i manji broj molekula koje sadrže dvije ili više nitrozo skupina (aromatski dinitrozo i polinitrozo spojevi). Takve spojeve možemo podijeliti u tri kategorije:

1. spojevi u kojima nitrozo skupine ne reagiraju. Takvi spojevi postoje samo u monomernom obliku.
2. spojevi u kojima dolazi do intramolekulskih interakcija između nitrozo skupina. Time nastaju ciklički azodioksidi ili benzofuroksani.
3. spojevi u kojima nitrozo skupine reagiraju intermolekulski tvoreći oligomerne ili polimerne azodioksidge. Ova skupina spojeva je najzanimljivija jer se nastajanjem višestrukih azodioksidnih veza mogu formirati jednodimenzijske i višedimenzijske polimerne strukture koje se mogu iskoristiti za sintezu novih funkcionalnih materijala. Također, reverzibilna dimerizacija polinitrozo spojeva ima potencijalnu primjenu u nanoelektronici i molekularnoj logici.^{23,14}

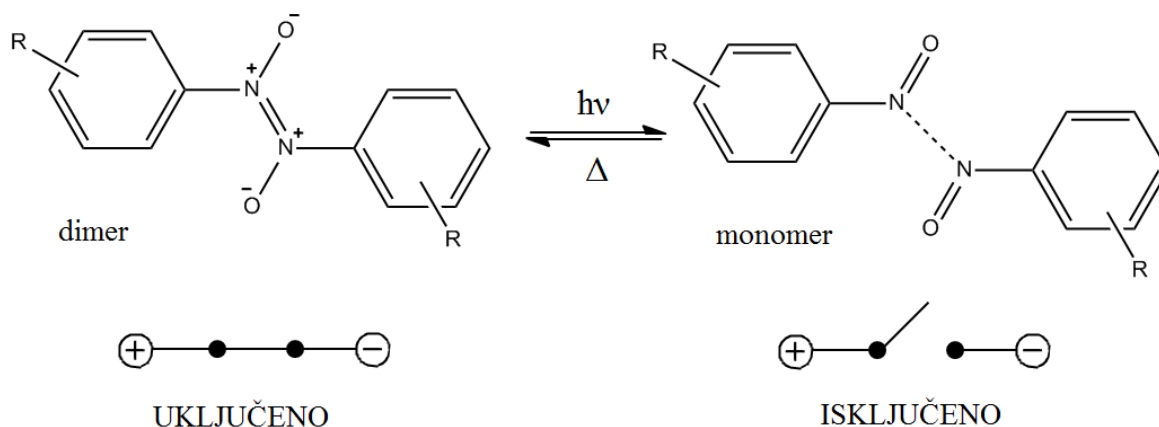
Samoudruživanje molekula na površini zlata još je jedno zanimljivo svojstvo koje posjeduju aromatski C-nitrozo spojevi. Ako u *para*-položaju imaju alkilni lanac koji završava funkcijskom skupinom koja omogućuje nastajanje veze Au–S, kao što je tiolna ili tiocijanatna skupina, aromatski C-nitrozo spojevi tvore samoudružene strukture na površini zlata (111). Ako je alkilni lanac na benzenu jezgru vezan preko kisikovog atoma, na površini zlata formiraju se samo monomolekulski slojevi (SAM-ovi, engl. *self-assembled monolayer*) jer alkoksidna skupina u *para*-položaju onemogućuje stvaranje dimera. No ako je alkilni lanac vezan preko ugljikovog atoma na benzenu jezgru, dolazi do nastanka azodioksidne veze između dvije nitrozo skupine te se na površini zlata formira samoudruženi dvosloj (SAB, engl. *self-assembled bilayer*) (slika 5). Time je dobiven novi uvid u dimerizaciju nitrozobenzena što je ujedno i primjer 2D kristalizacije. Takvi samoudruženi dvosloji mogli bi se primijeniti za dizajn sustava u kojem bi reaktivne sumporne skupine izložene na međupovršini imale ulogu metalnih kontakata u molekularnoj elektronici.^{24,25}



Slika 5. a) Samoudruženi monomolekulski slojevi (SAM) i b) samoudruženi bimolekulski slojevi (SAB) derivata nitrozobenzena na površini zlata (111)⁹

Aromatski C-nitrozo spojevi imaju mnoga zanimljiva svojstva što ih čini dobrim modelom za istraživanje niza osnovnih kemijskih koncepata, selektivnosti, samoorganiziranja, reakcijskih mehanizama u čvrstom stanju i slično. Jedno od njihovih najzanimljivijih svojstava je da pokazuju fotokromni i termokromni efekt u čvrstom stanju. Fotokromizam se definira kao

reverzibilna transformacija neke kemijske vrste između dva njena oblika koji imaju različite apsorpcijske spektre, a izazvana je elektromagnetskim zračenjem.²⁶ Ako je transformacija potaknuta termičkim procesom, onda se radi o termokromizmu. Većina aromatskih C-nitrozo spojeva se u čvrstom stanju nalaze u obliku azodioksidnih dimera koji su bezbojni ili žuto obojeni te apsorbiraju na 290 nm. Kad ih ozračimo UV svjetlom pri kriogenim uvjetima (10–14 K), dolazi do fotodisocijacije dimera, tj. cijepa se azodioksidna veza i nastaju monomeri. Monomeri su obojeni plavo ili zeleno te apsorbiraju na 660 nm čime ova transformacija zadovoljava definiciju fotokromizma. Zbog karakteristične boje monomera, ovaj proces se može pratiti i vizualno. Postupnim zagrijavanjem molekule monomera ponovno dimeriziraju (slika 6). Hlađenje i fotodisocijacija te zagrijavanje i termička dimerizacija praćena nastankom i nestankom karakteristične boje aromatskih C-nitrozo spojeva primjer je novog fotokromnog i termokromnog sustava u čvrstom stanju. Ove reakcije se mogu ponavljati više puta te se stoga mogu iskoristiti kao „uključiti-isključiti“ molekularni prekidači koji pronalaze svoju potencijalnu primjenu u molekularnoj logici i nanoelektronici. Prednost ovog sustava je u tome što dolazi do pucanja, tj. formiranja samo jedne veze između dva atoma dušika. Većina drugih primjera fotokromizma su kompliciraniji i uključuju formiranje odnosno pucanje više veza.^{27,28}

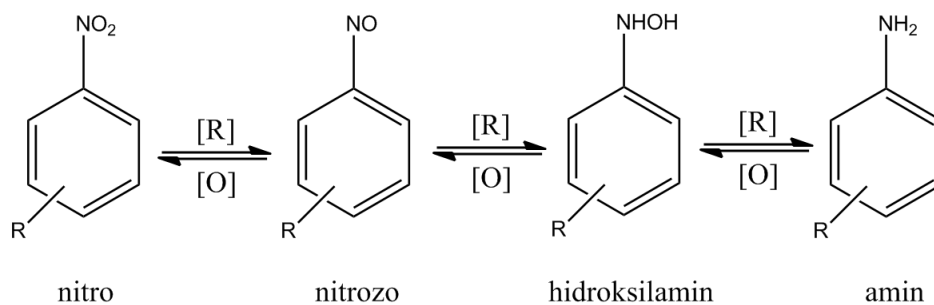


Slika 6. Fotokromni i termokromni učinak kod aromatskih C-nitrozo spojeva. Primjer „uključiti-isključiti“ molekularnog prekidača

2.2. Sinteza aromatskih C-nitrozo spojeva

Još od prve sinteze nitrozobenzena 1874. godine, aromatski C-nitrozo spojevi uvelike su zastupljeni u organskoj sintezi. Razlog tome je njihova velika reaktivnost te specifična struktura zbog koje su skloni raznim korisnim transformacijama kao što su nitrozo aldolna reakcija, nitrozo Alder-en reakcija, [2+2] i [4+2] cikloadicije, adicija Grignardovog reagensa i mnoge druge. No upravo velika reaktivnost aromatskih C-nitrozo spojeva kao i ravnoteža monomer-dimer otežava pripremu ovih spojeva.^{29,30} Iako su neke od metoda njihove pripreme poznate više od 100 godina, nova saznanja o utjecaju aromatskih C-nitrozo spojeva na razne metaboličke procese pridonijela su većem zanimanju za razvoj novih sintetskih metoda zadnjih nekoliko desetljeća.

S obzirom da se nitrozo spojevi nalaze na redoks skali između nitro i amino spojeva, najčešće metode pripreme su redukcija odgovarajućeg nitro spoja ili oksidacija odgovarajućeg amina (slika 7). Pritom je vrlo važno odabrati prikladne reakcijske uvjete kako bi se reakcija zaustavila na željenom produktu i kako bi se smanjio nastanak neželjenih nusprodukata. Uz oksidacijsko-redukcijske metode, za pripremu aromatskih C-nitrozo spojeva često se koristi i izravna supstitucija vodika ili neke druge funkcionalne skupine s nitrozo skupinom, adicija nitrozil-halogenida ili dušikovih oksida na C=C vezu, enzimski katalizirana sinteza, elektrokemijske i fotokemijske metode te sinteza u čvrstom stanju.^{11,31}



Slika 7. Priprava aromatskih C-nitrozo spojeva redukcijom odgovarajućih nitro odnosno oksidacijom amino derivata

2.2.1. Redukcijske metode sinteze aromatskih C-nitrozo spojeva

Polazni spoj za pripremu aromatskih C-nitrozo spojeva redukcijskom metodom je odgovarajući nitro derivat. Ako se kao redukcijsko sredstvo koristi barijev oksid ili amalgami

nekih metala (natrija, kalija, stroncija, magnezija ili aluminijsa) u suhim organskim otapalima, može se provesti redukcija nitro derivata do nitrozo spoja u jednom koraku.³¹ No češće se koristi metoda u dva koraka. Prvo se nitro spoj reducira do hidroksilamina za što se kao redukcijsko sredstvo najčešće koristi smjesa cinka u prahu i amonijevog klorida. U drugom koraku hidroksilamin se oksidira do željenog nitrozo spoja. Za oksidaciju hidroksilamina do nitrozo spoja može se koristiti željezov (III) klorid, natrijev bikromat, perjodatna kiselina, srebrov karbonat i piridinijev klorkromat.^{11,32} Glavni nedostatak ove metode je što često dolazi do sporedne reakcije između produkta reakcije (nitrozo spoja) i hidroksilamina pri čemu nastaje derivat azoksibenzena pa iskorištenje reakcije nije zadovoljavajuće.

2.2.2. Oksidacijske metode sinteze aromatskih C-nitrozo spojeva

Sinteza aromatskih C-nitrozo spojeva oksidacijom odgovarajućih anilina praktičnija je metoda od redukcije zbog većeg izbora dostupnih reagensa. Prilagodba reakcijskih uvjeta vrlo je važna kako bi se oksidacija zaustavila na nitrozo produktu. Također, važno je smanjiti udio neželjenih produkata kao što su derivati azobenzena nastali reakcijom polaznog spoja i nitrozo produkta. Za oksidaciju primarnog amina do željenog nitrozo produkta često korišteni reagensi su Carova kiselina (peroksomonosumporna kiselina, H_2SO_5), peroctena kiselina, *m*-klorperoksobenzojeva kiselina (MCPBA), kalijev permanganat i vodikov peroksid uz katalizatore kao što su renij, volfram i molibden. No najčešće korišteni reagens za oksidaciju odgovarajućih anilina u željene aromatske C-nitrozo spojeve je smjesa kalijevog perokso-sulfata, kalijevog sulfata i kalijevog hidrogensulfata ($K_2SO_5 \times K_2SO_4 \times KHSO_4$) poznatija pod komercijalnim imenom *Oxone*[®]. Uz oksidacijsko sredstvo *Oxone*[®] sinteza je povoljna i ekološki prihvatljiva te se postiže dobro iskorištenje i visoka čistoća i na većim skalama.^{11,30}

Oxone[®] se kao oksidacijsko sredstvo može primijeniti i u sintezi aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju, tj. mehanokemijski. Mehanokemija se u organskoj sintezi intenzivno koristi zadnjih desetak godina zbog svojih mnogobrojnih prednosti kao što su postizanje visoke učinkovitosti uz mali utrošak energije te smanjenje korištenja organskih otapala što je čini ekološki, ali i ekonomski, prihvatljivijom metodom od otopinske sinteze. Nedavno je uspješno razvijena brza i osjetljiva metoda za sintezu *p*-supstituiranih nitrozobenzena mehanokemijski bez upotrebe otapala. Kao početni spoj koristi se odgovarajući derivat anilina te *Oxone*[®] kao oksidacijsko sredstvo. Za poboljšanje prinosa

reakcije može se dodati natrijev hidrogenkarbonat kao sredstvo za neutralizaciju. Produkt, *p*-supstituirani nitrozobenzen, se iz reakcijske smjese izolira sublimacijom pri sniženom tlaku i povišenoj temperaturi.³³

2.3. Instrumentne metode za karakterizaciju aromatskih C-nitrozo spojeva

Za strukturnu karakterizaciju te proučavanje ravnoteže monomera i dimera aromatskih C-nitrozo spojeva najčešće se koriste spektroskopija u ultraljubičastom i vidljivom dijelu elektromagnetskog zračenja (UV/VIS), spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR) i infracrvena (IR) spektroskopija.

2.3.1. UV/VIS spektroskopija

UV/VIS spektroskopija proučava prijelaze elektrona u molekuli potaknute elektromagnetskim zračenjem valnih duljina 180–800 nm (180–380 nm UV, 380–800 nm VIS). Prolaskom zračenja kroz uzorak, dolazi do djelomične apsorpcije zračenja pri čemu intenzitet propuštenog zračenja slabi i nastaju apsorpcijski spektri. Dio molekule odgovoran za apsorpciju UV/VIS zračenja naziva se kromofor, a to su najčešće nezasićene organske funkcijske skupine. Utjecaj otapala, konjugacija te prisutnost drugih funkcijskih skupina vezanih na kromofor uzrokuju pomake apsorpcijskih maksimuma prema manjim (plavi pomak) ili većim valnim duljinama (crveni pomak). UV/VIS spektroskopija na temelju položaja i intenziteta apsorpcijskih maksimuma daje informacije o prisutnosti kromofora ili pojedinih strukturnih fragmenata, ali ne i neke detaljnije informacije za identifikaciju molekule. Njene prednosti su velika osjetljivost, jednostavnost, široka primjenjivost i brzina te se ona najviše primjenjuje u kvantitativnoj analizi.^{34,35}

Aromatski C-nitrozo spojevi već se dugi niz godina proučavaju pomoću UV/VIS spektroskopije. Otopine nitrozo spojeva u organskim otapalima pokazuju tri apsorpcijska maksimuma: dva maksimuma u ultraljubičastom dijelu spektra na približno 280 i 305 nm te jedan maksimum u vidljivom dijelu spektra na približno 730 nm. Plava ili zelena boja monomera posljedica je apsorpcijskog maksimuma u vidljivom dijelu spektra kojeg uzrokuju $n \rightarrow \pi^*$ prijelazi slobodnog elektronskog para dušikovog atoma. Ovog prijelaza nema u azodioksidima jer slobodni elektronski par sudjeluje u formiranju N=N veze pa se stoga gubi karakteristična boja monomera. Maksimumi u ultraljubičastom dijelu spektra na 280 i 305 nm

posljedica su $\pi \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \pi^*$ prijelaza slobodnih elektronskih parova kisikovog atoma. Ovisno o vrsti supstituenata na benzenskoj jezgri nitrozo spojeva, dolazi do pomaka apsorpcijskog maksimuma prema manjim ili višim valnim duljinama. Elektron-donirajući supstituenti uzrokuju plavi pomak, a elektron-odvlačeći crveni pomak.^{36,11}

2.3.2. IR spektroskopija

IR spektroskopija proučava interakcije tvari i elektromagnetskog zračenja u infracrvenom području spektra. Uslijed apsorpcije IR zračenja dolazi do vibracija u molekuli. IR spektroskopija detektira samo one vibracije tijekom kojih dolazi do promjene električnog dipolnog momenta molekule. IR spektar pokazuje ovisnost transmitancije ili apsorpcije o valnoj duljini ili valnom broju. Položaj, intenzitet i širina vrpce u spektru ovise o strukturi molekule i interakcijama. Područje IR spektra dijeli se na blisko ($12500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), srednje ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) i daleko ($400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$). Za identifikaciju uzorka najčešće se snimaju spektri u srednjem području IR spektra koje se može podijeliti na područje funkcijskih skupina ($4000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$) i područje otiska prsta ($1100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$).³⁷

IR spektroskopija je najčešće korištena metoda za identifikaciju aromatskih C-nitrozo spojeva te za proučavanje mehanizma reakcije dimerizacije u čvrstom stanju. U tablici 1 prikazane su karakteristične vrpce za monomere i dimere aromatskih C-nitrozo spojeva.³⁸ Budući da se vibracije istezanja azodioksidne veze kod *Z*- i *E*-dimera razlikuju, IR spektroskopija se također može koristiti za proučavanje *Z-E* izomerizacije azodioksida u čvrstom stanju.

Tablica 1. Karakteristične vrpce vibracija monomera i dimera aromatskih C-nitrozo spojeva³⁸

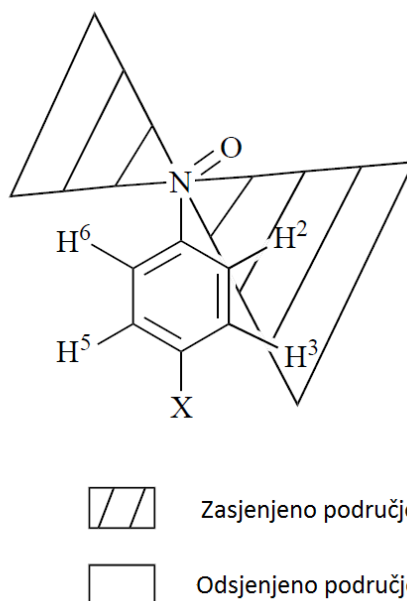
| Oblik aromatskog C-nitrozo spoja | Valni broj / cm^{-1} | Vrsta vibracije |
|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| monomer | 1510–1490 | istezanje N=O veze |
| | 1150–1100 | istezanje C–N veze |
| <i>Z</i> -dimer | 1415–1405 | asimetrično istezanje ON=NO veze |
| | 1400–1380 | simetrično istezanje ON=NO veze |
| <i>E</i> -dimer | 1300–1250 | asimetrično istezanje ON=NO veze |

2.3.3. Spektroskopija NMR

Spektroskopijom NMR mogu se proučavati jezgre koje posjeduju spin različit od nule, kao što su ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F i ^{15}N . Spektroskopija NMR koristi se za određivanje strukture organskih, anorganskih i bioloških molekula otopljenih u deuteriranim otapalima. Najčešće se snimaju jednodimenzijski ^1H i ^{13}C spektri NMR. Na temelju položaja i intenziteta signala može se utvrditi prisutnost određenih fragmenata i funkcijskih skupina u spoju.³⁹ Osim za karakterizaciju spojeva, spektroskopija NMR često se koristi za proučavanje raznih molekulskih interakcija. U tu svrhu najčešće se snimaju ^1H i ^{13}C spektri NMR u otopini te ^{13}C CP-MAS spektri NMR u čvrstom stanju.⁴⁰

Spektroskopija NMR omogućuje identifikaciju aromatskih C-nitrozo spojeva u otopini i čvrstom stanju. Iako su njihove strukture relativno jednostavne, spektri NMR nerijetko nisu. Razlog tome je što se ovi spojevi mogu u otopini i čvrstom stanju javiti u tri oblika: kao monomeri, *Z*-dimeri i *E*-dimeri. U spektrima NMR snimljenim u otopini pri sobnoj temperaturi uglavnom se opažaju samo signali monomernog oblika. No, ako se snizi temperatura otopine, spektri postaju znatno složeniji zbog pojave signala *Z*- i *E*-dimera.

^1H NMR je jednodimenzijska tehnika kojom se detektiraju signali kemijski neekvivalentnih protona u spoju. Kod aromatskih C-nitrozo spojeva, ^1H spektri NMR najčešće se snimaju u svrhu identifikacije spojeva te za proučavanje utjecaja supstituenta na slobodnu rotaciju nitrozo skupine oko C–N veze aromatskog prstena. Tako se došlo do spoznaje da snižavanjem temperature otopine, rotacija nitrozo skupine postaje zakočena te se mogu razlikovati svi protoni vezani na benzenski prsten. Ovo svojstvo se najbolje uočava kod nesupstituiranog nitrozobenzena te njegovih derivata supstituiranih nekom elektron-odvlačećom skupinom u *para*-položaju. Pritom se najviše razlikuju protoni u *orto*-položaju u odnosu na nitrozo skupinu (slika 8). Proton H_2 koji se nalazu u *syn*-položaju u odnosu na nitrozo skupinu je jako zasjenjen dok je proton u *anti*-položaju, H_6 , značajno odsjenjen. Utjecaj na *meta*-protone je manji. H_5 je također odsjenjen dok je utjecaj nitrozo skupine na H_3 zanemarivo zasjenjujuć.^{11,17}



Slika 8. Utjecaj zasjenjenja nitrozo skupine kod aromatskih C-nitrozo spojeva¹⁷

Tehnike ^{13}C spektroskopije NMR također su važne za strukturnu analizu organskih spojeva. Kod aromatskih C-nitrozo spojeva ^{13}C spektroskopija NMR se često primjenjuje za istraživanje utjecaja nitrozo skupine kao supstituenta. Nitrozo skupina je jak elektron-akceptor i djeluje rezonancijski. Jedan od zaključaka donesen na temelju analize ^{13}C spektara NMR je da kod *para*-supstituiranih nitrozobenzena C_4 uvijek ima najveći kemijski pomak bez obzira je li na njega vezan vodik, elektron-donirajući ili elektron-odvlačeći supstituent. Iz toga proizlazi da iako je nitrozo skupina jak elektron-akceptor, ona može ovisno o zahtjevima strukture djelovati i kao elektron-donor u svrhu rezonancijske stabilizacije.¹¹

^{13}C CP-MAS često je korištena tehnika za snimanje spektara NMR aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju. Ona se ponajviše koristi za razlikovanje homodimera i heterodimera aromatskih C-nitrozo spojeva te za proučavanje stupnja polimerizacije derivata nitrozobenzena s više nitrozo skupina na benzenskom prstenu.^{21,22}

2.4. Organske reakcije u čvrstom stanju

Kristalni organski spojevi posjeduju brojne zanimljive karakteristike što ih čini privlačnim kandidatima za primjenu u nelinearnoj optici, organskoj provodljivosti, senzorskim materijalima, organskom feromagnetizmu, sintezi bez otapala i sl. No, da bi se omogućila njihova generalna primjena u tim područjima, potrebno je razriješiti mnoge prepreke. Iako nam svakodnevna iskustva ukazuju da su kristalne tvari stabilne, poznato je da pod nekim uvjetima ipak dolazi do reakcija unutar kristala. Te reakcije su najčešće potaknute fotokemijski i termički.⁴¹

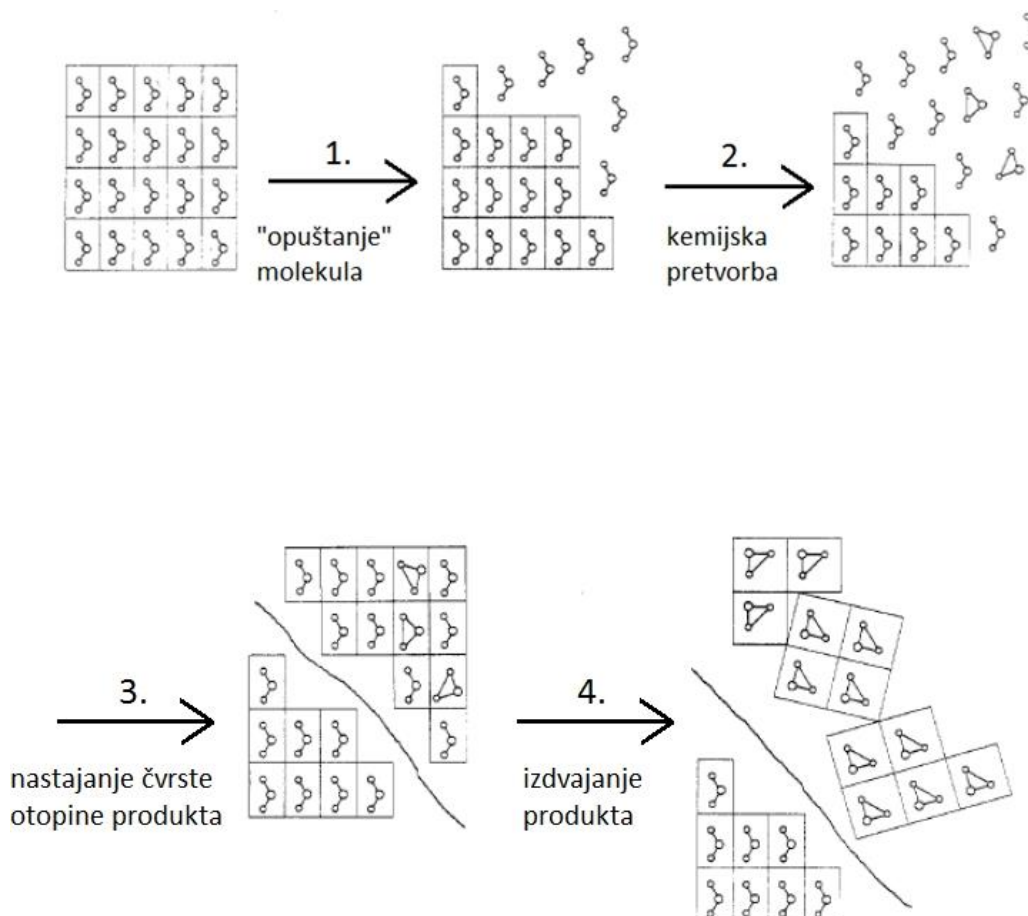
Početak 20. stoljeća započinje proučavanje organskih reakcija u čvrstom stanju i to ponajprije proučavanjem fotodimerizacije čvrstog antracena, kumarina i cimetine kiseline.⁴² Upravo na primjeru *trans*-cimetine kiseline koja se javlja u dvije polimorfne forme, α i β , Schmidt i Cohen u drugoj polovici 20. stoljeća dolaze do važnih spoznaja o fotokemijskim reakcijama u čvrstom stanju. Ovisno koji polimorf *trans*-cimetine kiseline se ozrači UV svjetlom nastaju različiti produkti fotokemijske reakcije. Schmidt i Cohen su ustanovili da su fenilne skupine kod β -forme *trans*-cimetine kiseline orijentirane jedna prema drugoj te ozračivanjem dolazi do glava-glava dimerizacije i nastanka β -truksilne kiseline. Ozračivanjem α -polimorfa dolazi do glava-rep dimerizacije i nastanka α -truksilne kiseline jer su fenilne skupine orijentirane na suprotne strane. Pritom dolaze do zaključka da je povoljna orijentacija reaktanata nužna da bi došlo do reakcije u čvrstom stanju čime ponovno skreću pozornost na topokemijski utjecaj koji je još 1919. predložio Kohlschütter. Prema topokemijskom načelu da bi došlo do reakcije u čvrstom stanju potrebna je odgovarajuća orijentacija molekula reaktanata i blizina reakcijskih središta. Pritom je moguće predvidjeti strukturu produkta i prijelaznog stanja jer postoji velika sličnost između njihovih struktura i strukture reaktanta.^{4,5,43}

Mehanizam termički induciranih reakcija u čvrstom stanju, za razliku od fotokemijskih, još uvijek nije u potpunosti razriješen. Paul i Curtin su 1973. godine predložili četiri osnovna koraka od kojih se sastoji mehanizam reakcija u čvrstom stanju (slika 9):

- 1) „opuštanje“ molekula u kristalnoj rešetci – da bi došlo do reakcije potrebno je „opustiti“ čvrsto pakirane molekule u kristalnoj strukturi
- 2) kemijska pretvorba takve „slobodne“ molekule – stvaranje molekula produkta koje su ugrađene u matricu molekula reaktanta

3) nastajanje čvrste otopine molekula produkta u kristalnoj fazi reaktanta – produkt se nakuplja kao čvrsta otopina u kristalu reaktanta sve dok se topljivost produkta ne premaši te nukleacija potiče kristalizaciju faze produkta

4) izdvajanje čiste faze produkta.⁸



Slika 9. Predloženi mehanizam termičkih reakcija u čvrstom stanju⁸

2.5. Kinetika reakcija u čvrstom stanju

Kemijska kinetika bavi se proučavanjem brzina i mehanizama kemijskih reakcija.⁴⁴ Brzina reakcije opisuje napredovanje kemijske reakcije s vremenom, a mehanizam reakcije predstavlja slijed događaja na molekularnoj razini kojima reaktanti prelaze u produkte reakcije. S obzirom da tijekom kemijske reakcije u čvrstom stanju osim kidanja i nastajanja novih veza dolazi i do faznih promjena, mehanizmi reakcija u čvrstom stanju ne mogu se razmatrati na klasične načine već se moraju osmisliti novi modeli.

Kinetika reakcija u čvrstom stanju prati se promjenom stupnja reakcije α u vremenu t . Pretpostavimo da jednadžbu reakcije u čvrstom stanju općenito možemo opisati kao (1):



gdje su v_A i v_B stehiometrijski koeficijenti reaktanta A i produkta B.

Stupanj reakcije α definira se kao omjer dosega reakcije $\xi(t)$ u vremenu t i najvećeg mogućeg dosega ξ_m (2):

$$\alpha(t) = \frac{\xi(t)}{\xi_m} \quad (2)$$

Brzina kemijske reakcije v definira se kao vremenska derivacija stupnja reakcije α (3):

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{\xi(t)}{\xi_m} = \frac{1}{\xi_m} \frac{d\xi(t)}{dt} \quad (3)$$

Ako se reakcija odvija pri stalnoj temperaturi i pretpostavi se stalnost reakcijske konstante k , tada se brzina kemijske reakcije kinetički može zapisati jednadžbom (4)

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

pri čemu je $f(\alpha)$ funkcijska ovisnost brzine reakcije o njenom napretku. Izraz (4) se može zapisati i u proširenom obliku (5)

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-(E_a/RT)} f(\alpha) \quad (5)$$

pri čemu je A predeksponencijalni faktor, E_a energija aktivacije, T termodinamička temperatura i R opća plinska konstanta.

Ako k nije funkcija od α , onda jednačba (4) u integriranom obliku poprima oblik (6):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha')} d\alpha' = kt \quad (6)$$

Jednačbu (6) također možemo zapisati u proširenom obliku (7):

$$g(\alpha) = Ae^{-(E_a/RT)}t \quad (7)$$

Prema funkciji $g(\alpha)$, odnosno $f(\alpha)$, razlikuju se modeli kojima se opisuju reakcije u čvrstom stanju. Model je teorijski, matematički opis procesa koji se odvija. Kod reakcija u čvrstom stanju, model može opisati određenu vrstu reakcije i matematički je prevesti u jednačbu brzine. Predloženo je više modela u kinetici čvrstog stanja koji su razvijeni na temelju određenih mehanističkih pretpostavki. Ti modeli se uglavnom dijele na dvije kategorije ovisno opisuju li mehanizam kojim se odvija reakcija ili s obzirom na oblik krivulje ovisnosti stupnja reakcije α o vremenu t .⁴⁵

Postoji četiri tipa kinetičkih modela s obzirom na oblik karakteristične kinetičke krivulje koje prikazuju ovisnost stupnja reakcije α o vremenu t (ili brzine reakcije o stupnju reakcije):

- 1) Ubrzavajući model – brzina reakcije monotono raste s vremenom
- 2) Usporavajući model – brzina reakcije monotono pada s vremenom
- 3) Linearan model – brzina reakcije je konstantna u vremenu
- 4) Sigmoidalan model – brzina reakcije najveća je u točki infleksije ($\alpha \sim 0,5$), a na početku i kraju reakcije brzina je manja.

Kinetički modeli s obzirom na tip mehanizma reakcija u čvrstom stanju dijele se na:

- 1) Modele nukleacije i rasta
- 2) Modele s površinskom nukelacijom
- 3) Difuzijske modele
- 4) Modele prema redu reakcije.

Najjednostavniji kinetički modeli su modeli prema redu reakcije. Kod njih brzina reakcije ovisi o n -toj potenciji udjela preostale početne faze te se svi modeli mogu izvesti prema općenitom izrazu (8)

$$\frac{d\alpha}{dt} = k (1 - \alpha)^n \quad (8)$$

pri čemu je k konstanta brzine reakcije, a n red reakcije.²

Kinetike mnogih reakcija u čvrstom stanju kao što su reakcije kristalizacije, fazne pretvorbe u kristalima, desolvatacije, hidratacije, raspadi i adsorpcije mogu se opisati nukleacijskim modelom i to najčešće Avrami-Erofeev modelom.⁴⁵ On opisuje promjene koje se događaju u čvrstom stanju, pri stalnoj temperaturi, uslijed promjene jedne faze u drugu. Iako se Avrami-Erofeev jednadžba (9) prvenstveno koristi za opis kinetike kristalizacije, često se primjenjuje i za opis ostalih kemijskih reakcija u čvrstom stanju koje uključuju faznu transformaciju.⁴⁶⁻⁴⁸

$$[-\ln (1 - \alpha)]^{1/n} = kt \quad (9)$$

Nukleacija je proces nastajanja nove faze produkta unutar reaktivnih mjesta početne faze reaktanta. Mjesta na kojima započinje rast nove faze produkta nazivamo klice, a one mogu biti prisutne od samog početka reakcije ili mogu nastati tijekom procesa rasta. Razlikujemo dvije vrste nukleacije prema mjestu njenog odvijanja, homogenu i heterogenu. Homogena nukleacija odvija se spontano i ne postoje preferirana mjesta za početak njenog procesa. Heterogena nukleacija je donekle predvidiva jer se odvija na nepravilnim mjestima unutar kristala, kao što su nečistoće i šupljine.⁴⁹

Fazne transformacije često opisuje sigmoidalna krivulja kod koje je brzina reakcije spora na početku te na kraju reakcije, a najveća u točki infleksije. Prvi, spori dio predstavlja vrijeme potrebno za formiranje i rast nukleacijskih centara. Zatim slijedi brzi dio u kojem se rast novonastale faze širi na početnu fazu. U zadnjem dijelu je brzina reakcije opet spora jer dolazi do spajanja granica rastućih čestica i zaustavljanja rasta te smanjenja udjela početne faze u kojoj bi bilo moguće nastajanje novih nukleacijskih centara.

Mnyukh prvi predlaže mehanizam fazne transformacije u čvrstom stanju koji se temelji na nukleaciji. Tijekom nukleacije nove faze pojavljuje se granica između početne čvrste faze reaktanta i čvrste faze produkta. Prijelazom molekula, iz početne čvrste faze reaktanta preko granice, i njihove ugradnje u novu čvrstu fazu produkta dolazi do fazne transformacije.⁵⁰

U reakcijama čvrstog stanja do autokatalize dolazi kad rastuća zrna nove faze potiču stvaranje nukleacijskih centara u još neizreagiranoj fazi reaktanta prilikom stvaranja pukotina i defekata na granici novonastale i početne faze. Stvaranje novih nukleacijskih centara naziva se „grananje“. Prout i Tompkins su 1944. godine predložili model za opisivanje autokatalitičkih reakcija koji prati sigmoidalnu kinetiku, a može se opisati jednačinom (10)

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = k_b t + C \quad (10)$$

gdje je k_b konstanta brzine grananja, a C konstanta integriranja.⁵¹

2.6. Kinetika dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju

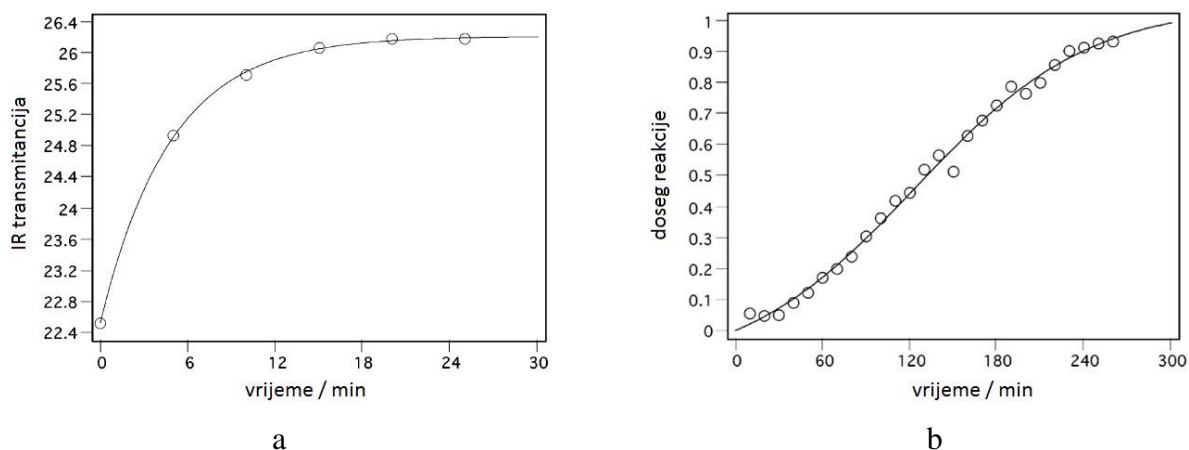
Većina derivata nitrozobenzena se u čvrstom stanju pri sobnoj temperaturi nalazi u obliku dimera (azodioksida) iz kojih se na više načina mogu pripremiti metastabilni monomeri. Budući da se reakcija dimerizacije tih istih monomera odvija u realnom vremenu, tj. može se mjeriti, ona predstavlja dobar model za istraživanje mehanizama reakcija u čvrstom stanju. Vremenski razlučena IR spektroskopija pogodna je metoda za mjerenje brzine reakcije dimerizacije jer se tijekom reakcije može pratiti smanjenje intenziteta karakterističnih vibracija monomera, tj. povećanje intenziteta karakterističnih vibracija dimera. Karakteristične vibracije monomera i dimera aromatskih C-nitrozo spojeva navedene su u tablici 1.

Otkad je otkriveno da aromatski C-nitrozo spojevi u čvrstom stanju pokazuju fotokromni i termokromni efekt, tj. da fotolizom pri kriogenim uvjetima disociraju na monomere koji povećanjem temperature redimeriziraju u azodioksidge, provedena su mnoga istraživanja s ciljem da se dobije što više informacija kako bi se mogao razriješiti mehanizam njihove dimerizacije, ali i dobiti što bolji uvid u mehanizam reakcija u čvrstom stanju. Dosadašnja istraživanja pokazala su da važan utjecaj na brzinu reakcije dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju imaju topokemijski efekt i defekti na površini kristala izazvani sublimacijom.^{28,52}

Kao i kod drugih primjera reakcija u čvrstom stanju, tako je i za dimerizaciju aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju ustanovljeno da se reakcija sastoji od dva procesa:

kemijske reakcije u kojoj dolazi do nastanka nove veze između dva atoma dušika i fazne promjene tijekom koje dolazi do nastanka jedne ili više novih čvrstih faza. Ta dva procesa mogu se pratiti neovisno jedan o drugom, ako se izaberu prikladne metode. Već je spomenuto da je vremenski razlučena IR spektroskopija prikladna metoda za praćenje kemijske reakcije. Najčešće se mjeri promjena intenziteta signala karakteristične vibracije nastajućeg produkta, u ovom slučaju karakteristične vibracije azodioksida. Prikladna metoda za mjerenje faznih transformacija je vremenski razlučena kristalografija praha.^{9,11}

Sublimacijom pripremljeni monomeri *p*-bromnitrozobenzena pokazali su se kao dobar model za praćenje reakcije dimerizacije prethodno navedenim metodama. Nastanak nove veze između dva atoma dušika može se opisati eksponencijalnom kinetičkom krivuljom dok fazne transformacije uglavnom slijede sigmoidalnu kinetičku krivulju karakterističnu za kinetike autokatalitičkog tipa (slika 10). Iako su brzine tih dvaju procesa vrlo slične (konstanta brzine za prvi proces iznosi $3,48 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a za drugi $3,17 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ na $15 \text{ }^\circ\text{C}$) ustanovljeno je da su ipak dovoljno različite da opaženom kinetikom dominira jedan od procesa. Iz oblika kinetičkih krivulja možemo predvidjeti koji proces je sporiji stupanj reakcije, tj. koji proces određuje brzinu reakcije.²⁷

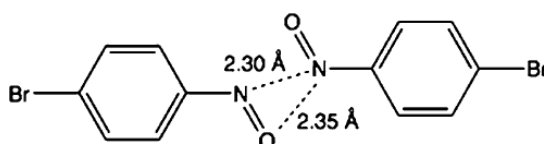


Slika 10. Kinetika dimerizacije *p*-bromnitrozobenzena u čvrstom stanju praćena a) vremenski razlučenom IR spektroskopijom (eksponencijalna kinetička krivulja) i b) vremenski razlučenom kristalografijom praha (sigmoidalna kinetička krivulja)¹⁰

Jedan od uvjeta koji treba zadovoljiti kako bi došlo do reakcije u čvrstom stanju je topokemijski uvjet. On nalaže da je potrebna povoljna orijentacija molekula reaktanata i odgovarajuća udaljenost, manja od $4,2 \text{ \AA}$, da bi bila omogućena kemijska reakcija u čvrstom

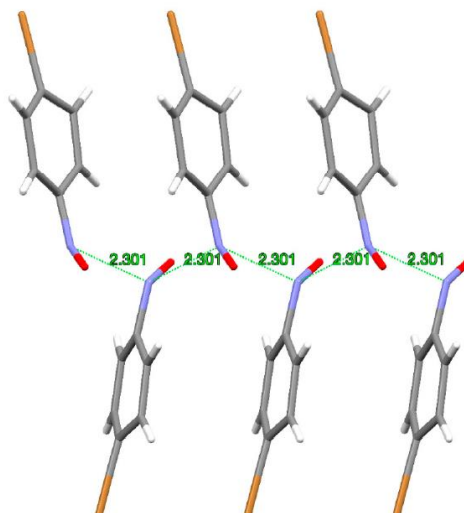
stanju. Također, da bi se mogla pratiti brzina dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva potrebno je pripremiti odgovarajuće monomere u čvrstom stanju. Poznata su tri načina njihove pripreme: sublimacijom, kriogenom fotolizom dimera i kriogenom depozicijom para monomera na pločicu cezijeva jodida. Ovisno o načinu pripreme monomera, razlikuju se njihove brzine redimerizacije što ukazuje na važnost topokemijskog utjecaja na reakcije u čvrstom stanju.¹⁰

Izrazito jak topokemijski utjecaj na brzinu dimerizacije uočava se kod monomera pripremljenih kriogenom fotolizom dimera u čvrstom stanju. Redimerizacija *p*-bromnitrozobenzena i u ovom slučaju pokazala se kao dobar model. S ciljem boljeg razumijevanja faznih pretvorbi do kojih dolazi tijekom fotolize dimera pri kriogenim uvjetima, Vančik i suradnici pripremili su monokristal dimera *p*-bromnitrozobenzena te ga podvrgli fotolizi pri 100 K u difraktometru. Nakon 9 sati ozračivanja UV lampom dobiven je metastabilan monokristal monomera *p*-bromnitrozobenzena, tj. uspješno je provedena monokristal-monokristal transformacija (engl. *single-crystal-to-single-crystal transformation*). Iz kristalne strukture dobivenog monomera ustanovljeno je da se atomi dušika nakon cijepanja azodioksidne veze i dalje nalaze na vrlo bliskoj udaljenosti, točnije udaljeni su 2,30 Å. Ta udaljenost manja je od zbroja van der Waalsovih radijusa dušikovih atoma za 23,3%. Slična, neobično bliska, udaljenost od 2,35 Å ustanovljena je i između dušikovog atoma jedne molekule monomera i kisikovog atoma druge molekule (slika 11).⁵³



Slika 11. Udaljenosti između atoma dušika i kisika dvije molekule monomera *p*-bromnitrozobenzena u monokristalnom uzorku⁵³

Zbog povoljne orijentacije molekula monomera i blizine reakcijskih središta, odnosno zbog jakog topokemijskog utjecaja (slika 12), ne čudi činjenica da je reakcija dimerizacije *p*-bromnitrozobenzena u čvrstom stanju vrlo brza ($k = 2,24 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ na 170 K).⁵²

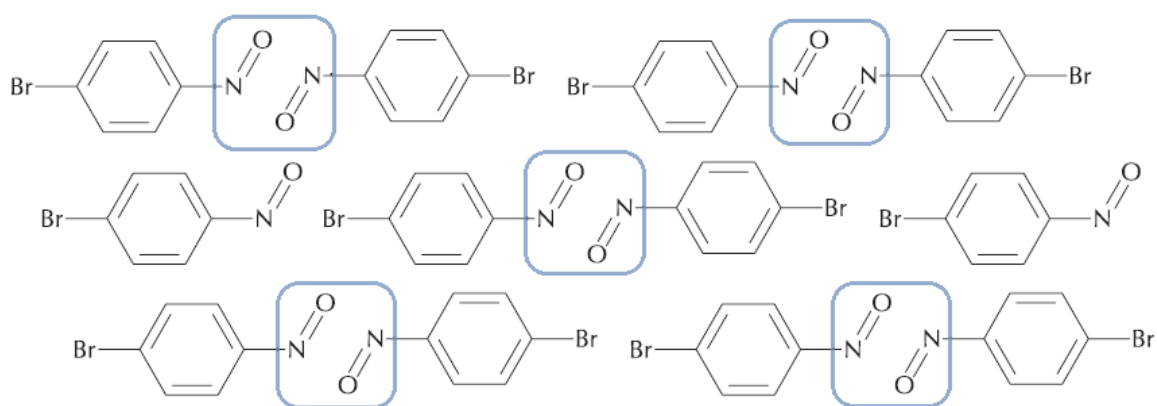


Slika 12. Raspored molekula monomera *p*-bromnitrozobenzena u kristalu nakon fotolize monokristalnog uzorka dimera na 100 K¹⁰

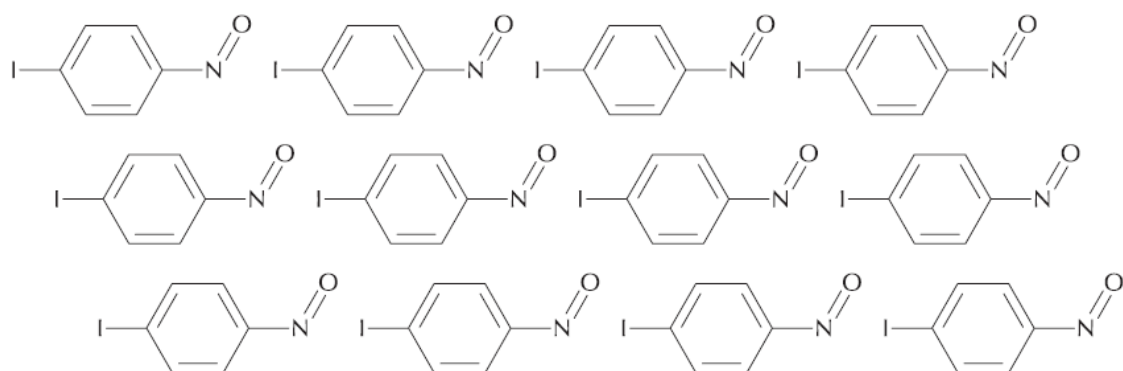
Kad se monomeri *p*-bromnitrozobenzena pripreme sublimacijom, topokemijski utjecaj je puno slabiji. Oko 50% molekula monomera nalazi se u povoljnoj orijentaciji za dimerizaciju tako da su susjedne molekule orijentirane s nitrozo skupinama usmjerenim jedna prema drugoj (slika 13). Uz to, udaljenost između dušikovih atoma je veća od zbroja njihovih van der Waalsovih radijusa. S obzirom da je u ovom slučaju smanjen utjecaj topokemijskog efekta i brzina reakcije dimerizacije je puno manja, točnije za 10^8 ($k = 4,44 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ pri 170 K). Kod kriogene depozicije para monomera na pločicu cezijeva jodida, topokemijski utjecaj nije postojan već su molekule monomera nasumično raspoređene. Povećanjem temperature neznatan broj molekula dimerizira, a većina ih sublimira u vakuumsku komoru.^{10,52} Još jedan primjer kod kojeg nema topokemijskog utjecaja pa time ne dolazi ni do reakcije dimerizacije uočen je kod monomera *p*-jodnitrozobenzena priređenih sublimacijom. Naime, gotovo sve molekule monomera se pakiraju na način da se nitrozo skupine nalaze u susjedstvu atoma joda pa time ne može doći do formiranja azodioksidne veze (slika 14). Kinetička mjerenja su pokazala da je reakcija dimerizacije *p*-jodnitrozobenzena deset puta sporija nego kod *p*-bromnitrozobenzena, pri čemu jako mali udio monomera dimerizira, dok ih većina ostaje netaknuta.⁵²

Ranije se smatralo da *meta*-derivati azodioksida ne podliježu fotodisocijaciji u čvrstom stanju,⁵⁴ no novija istraživanja su pokazala da to ipak nije tako. *meta*-Supstituirani azodioksidi te njihovi nitrozo monomeri baš kao i *para*-derivati pokazuju fotokromni i termokromni

učinak u čvrstom stanju. Fotolizom pri kriogenim uvjetima azodioksidi disociraju na monomere dok povećanjem temperature dolazi do ponovne dimerizacije. No, za razliku od *para*-supstituiranih nitrozobenzena, metastabilne monomere *meta*-derivata nije moguće izolirati sublimacijom. Monomeri *m*-supstituiranih aromatskih C-nitrozo spojeva nakon sublimacije dimeriziraju odmah pri dodiru s hladnim prstom sublimatora tvoreći *Z*-izomere koji čim se uklone s hladnog prsta postepeno izomeriziraju u *E*-izomer.¹⁹ Ovo zanimljivo svojstvo *m*-supstituiranih nitrozobenzena i njihovih azodioksida zasigurno treba dodatno istražiti.



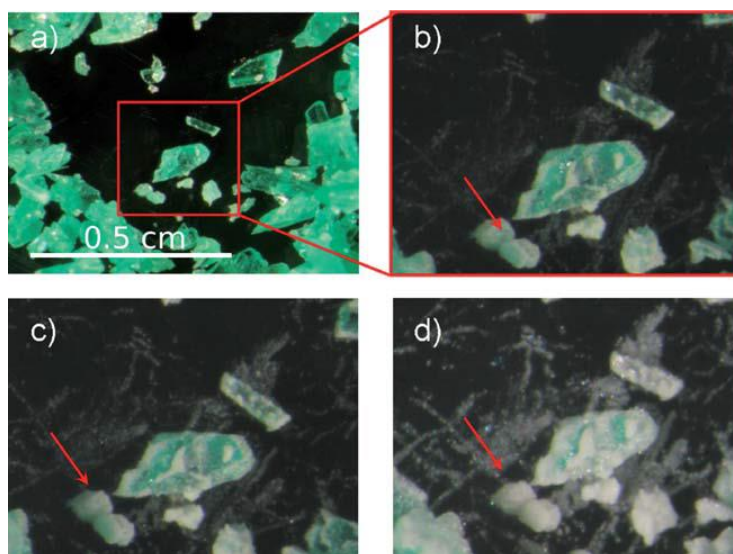
Slika 13. Orijentacija molekula monomera *p*-bromnitrozobenzena priređenih sublimacijom⁹



Slika 14. Orijentacija molekula monomera *p*-jodnitrozobenzena priređenih sublimacijom⁹

Reakcija dimerizacije u kristalima monomera aromatskih C-nitrozo spojeva započinje najprije na oštećenim mjestima kristala, a zatim na rubovima i površini te se odvija preko nukleacije i

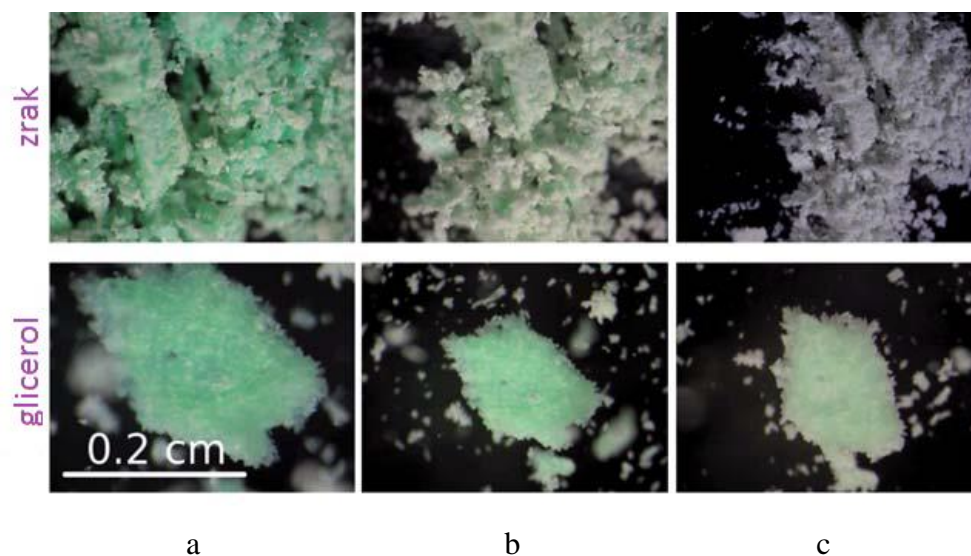
mehanizma rasta nove faze produkta. Do ovog zaključka došlo se proučavanjem dimerizacije monomera *para*-supstituiranih nitrozobenzena. Monomeri su pripremljeni sublimacijom te je nastanak produkta (azodioksida) proučavan optičkim mikroskopom na sobnoj temperaturi. Na slici 15 se može uočiti na primjeru kristala monomera *p*-bromnitrozobenzena kako do nastanka dimera najprije dolazi na oštećenim područjima i rubovima. Reakcija je također brža na malim kristalima.⁵⁵



Slika 15. Nukleacija i rast dimera *p*-bromnitrozobenzena najprije na oštećenim mjestima kristala monomera i rubovima, a zatim na površini. Crvena strelica pokazuje male kristale koji reagiraju brže nego veliki. Kristali nakon a) 2 min, b) 12 min, c) 30 min i d) 105 min⁵⁵

Nedavno se došlo do spoznaje da uz topokemijski utjecaj na induciranje dimerizacije u čvrstom stanju značajno utječu i defekti na površini kristala uzrokovani sublimacijom.⁵⁵ Pojava takvih praznina na površini kristala uzrokovanih sublimacijom molekula s površine u skladu je s teorijom koju su predložili Paul i Curtin. Naime, treba doći do „omekšanja“ molekulske strukture da bi došlo do termički inducirane reakcije u čvrstom stanju.⁸ Kako bi se razriješilo pitanje utjecaja sublimacije molekula s površine kristala na brzinu reakcije dimerizacije aromatskih C-nitroso spojeva, proučena je dimerizacija monomera *p*-supstituiranih nitrozobenzena pripremljenih sublimacijom u raznim okruženjima. Tako se došlo do zaključka da je reakcija dimerizacije sporija ako je sublimacija molekula s površine onemogućena npr. uranjanjem kristala monomera u glicerol (slika 16), u odnosu na brzinu dimerizacije kad se kristali nalaze na zraku. S druge strane, ako je sublimacija molekula s

površine potaknuta, kao npr. kad se uzorak nalazi u vakuumu, i reakcija dimerizacije je brža.⁵⁵ Budući da se brzina sublimacije molekula s površine kristala može kontrolirati i mjeriti, izotermnom termogravimetrijskom analizom (TGA) utvrđeno je da je kinetika nastajanja defekata u kristalu u korelaciji s kinetikom reakcije dimerizacije koja se odvija u istom kristalu. Kritičan broj defekata, uzrokovanih sublimacijom molekula s površine kristala, potreban da bi se potaknula reakcija dimerizacije odgovara gubitku mase od $1,0 \pm 0,5\%$.⁵²



Slika 16. Usporedba brzina dimerizacije *p*-bromnitrozobenzena na zraku i u glicerolu. Uzorci nakon a) 2 min, b) 75 min i c) 22 sata⁵⁵

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Instrumentne tehnike za karakterizaciju spojeva

3.1.1. Spektroskopija NMR

^1H spektri NMR spojeva snimljeni su na *Bruker Ascend 400* spektrometru pri konstantnom magnetskom polju od 9,4 T u NMR cjevčicama promjera 5 mm pri 298 K. Spektri su snimljeni prema TMS-u kao unutarnjem standardu, a kao otapalo je korišten deuterirani kloroform (CDCl_3).

3.1.2. FT-IR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija korištena je za identifikaciju pripremljenih spojeva te za praćenje kinetika reakcija dimerizacije *m*-halogenitrozobenzena u čvrstom stanju. Uzorci su pripremljeni u obliku KBr pastile te su snimani na FT-IR spektrometru *PerkinElmer Spectrum Two*, a dobiveni spektri analizirani su u programu *Perkin Elmer Spectrum VI*. Spektri su snimani u području od 4000 do 400 cm^{-1} uz spektralno razlučivanje od 4 cm^{-1} . Dobiveni spektar je uprosječni rezultat 10 uzastopnih snimaka.

3.2. Sinteza aromatskih C-nitrozo spojeva

Aromatski C-nitrozo spojevi korišteni u ovom radu pripremljeni su oksidacijom odgovarajućih amino spojeva u inertnoj atmosferi dušika pri sobnoj temperaturi. Kao oksidacijsko sredstvo korišten je *Oxone*[®], smjesa kalijevog peroksosulfata, kalijevog sulfata i kalijevog hidrogensulfata ($\text{K}_2\text{SO}_5 \times \text{K}_2\text{SO}_4 \times \text{KHSO}_4$).

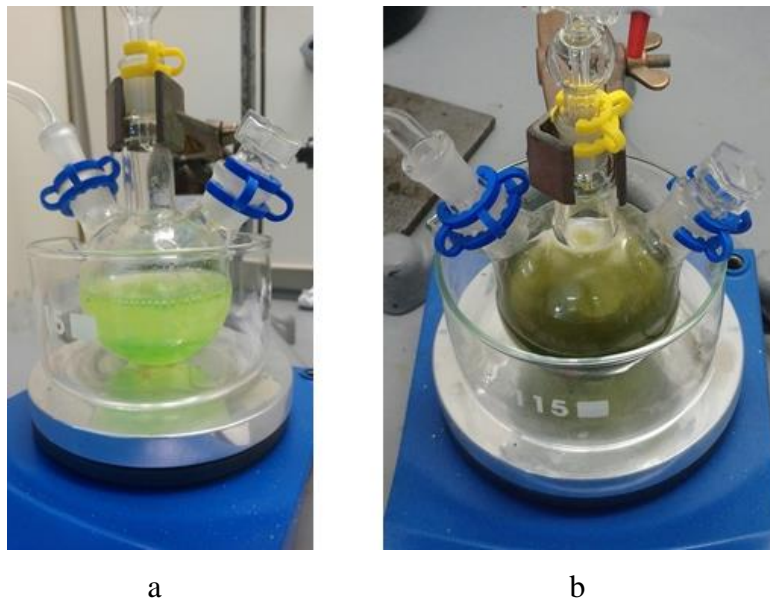
Svi reagensi i kemikalije korišteni u ovom radu bili su analitičke čistoće. Upotrebljena otapala pročišćena su standardnim literaturnim postupcima⁵⁶ ili su korištena bez dodatnog pročišćavanja. Tijek reakcija praćen je tankoslojnom kromatografijom na silikagel pločicama (60 Å, 200 μm , 254 nm), a detekcija je provedena pomoću ultraljubičastog zračenja. Za kromatografiju na stupcu korišten je silikagel veličine zrna 62–210 μm (Fluka). Pripravljene spojevi identificirani su IR spektroskopijom i spektroskopijom NMR.

3.2.1. Sinteza *m*-klornitrozobenzena (**1**)

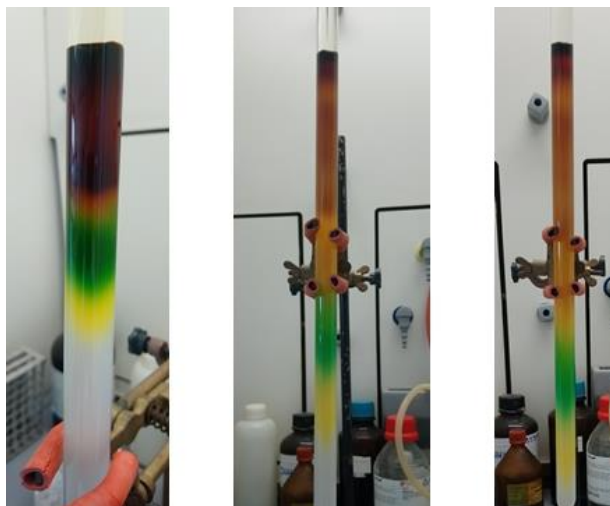
m-Klornitrozobenzen (spoj **1**) pripremljen je prema postupku ranije opisanom u literaturi.¹⁹ U trogloj tikvici otope se Oxone[®] (2,79 g; 0,013 mol) i NaHCO₃ (2,79 g; 0,033 mol) u 85,0 ml destilirane vode. U otopinu se, uz stalno miješanje u atmosferi dušika pri sobnoj temperaturi, dokapava otopina 3-kloranilina (0,88 g; 6,91 mmol) u diklormetanu (20,0 ml). Reakcijska smjesa nakon nekoliko minuta poprimi svjetlozelenu boju, a nakon 30-ak minuta tamnozelenu (slika 17). Reakcija je prekinuta nakon 3 sata. Odijeljeni su organski i vodeni sloj te je vodeni sloj ekstrahiran tri puta s diklormetanom. Organski slojevi su spojeni i isprani s 10% HCl, zatim sa zasićenom vodenom otopinom NaHCO₃ i na kraju s destiliranom vodom te su sušeni na bezvodnom Na₂SO₄ pola sata. Diklormetan je uparen na rotacijskom uparivaču. Dobivena svjetlosmeđa krutina je pročišćena pomoću kromatografije na stupcu silikagela pri čemu je kao eluens korišten diklormetan (slika 18). Dobiveno je 432 mg spoja **1** u obliku svjetložutih kristala ($\eta = 43\%$).

IR (KBr) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 3084, 1585, 1472, 1429, 1265, 1250, 1077, 787.

¹H NMR (CDCl₃) δ / ppm : 8,10–8,07 (m, 1H); 7,73–7,70 (m, 1H); 7,67–7,63 (m, 2H).



Slika 17. Sinteza spoja **1**: a) reakcijska smjesa nakon 10 min – pojava karakteristične zelene boje monomera aromatskih C-nitrozo spojeva; b) reakcijska smjesa nakon 30 min

Slika 18. Pročišćavanje spoja **1** kromatografijom na stupcu

3.2.2. Sinteza *m*-bromnitrozobenzena (**2**)

m-Bromnitrozobenzen (spoj **2**) pripremljen je prema postupku opisanom ranije u literaturi.¹⁹ U trogloj tikvici otope se Oxone[®] (2,79 g; 0,013 mol) i NaHCO₃ (2,79 g; 0,033 mol) u 85,0 ml destilirane vode. U otopinu se, uz stalno miješanje u atmosferi dušika pri sobnoj temperaturi, dokapava otopina 3-bromanilina (1,19 g; 6,92 mmol) u diklormetanu (20,0 ml). Reakcijska smjesa nakon desetak minuta poprimi svjetlozelenu boju, a zatim potamni. Reakcija je prekinuta nakon 2 sata. Odijeljeni su organski i vodeni sloj te je vodeni sloj ekstrahiran tri puta s diklormetanom. Organski slojevi se spoje i isperu s 10% HCl, zatim sa zasićenom vodenom otopinom NaHCO₃ i na kraju s destiliranom vodom te suše na bezvodnom Na₂SO₄ pola sata. Diklormetan je uparen na rotacijskom uparivaču. Dobivena svjetlosmeđa krutina je pročišćena pomoću kromatografije na stupcu silikagela pri čemu je kao eluens korišten diklormetan. Dobiveno je 347 mg spoja **2** u obliku blijedožutih kristala ($\eta = 27\%$).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3083, 1579, 1468, 1426, 1263, 1253, 1068, 788.

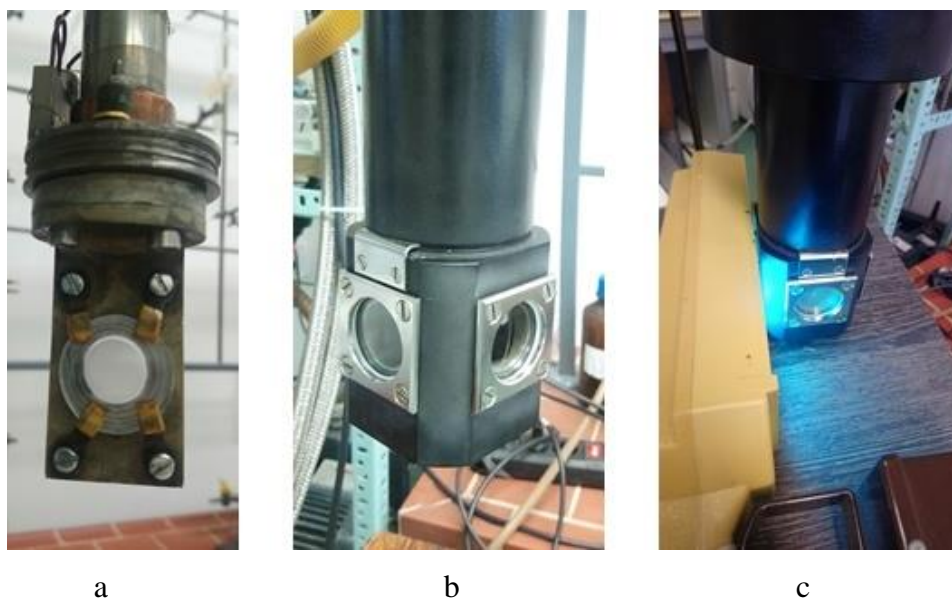
¹H NMR (CDCl₃) δ / ppm: 8,15–8,12 (m, 1H); 7,88–7,85 (m, 1H); 7,80 (t, $J = 1,9$ Hz, 1H); 7,59 (t, 1H, $J = 7,9$ Hz).

3.3. Priprava monomera *m*-halogenitrozobenzena u čvrstom stanju

Monomeri *m*-klornitrozobenzena i *m*-bromnitrozobenzena u čvrstom stanju pripremljeni su fotolizom *E*-dimera **1** i **2** pri kriogenim uvjetima.

Dimerni uzorci spojeva **1** i **2** pripremljeni su tehnikom KBr pastile. Za pripremu uzorka upotrijebljeno je između 1,4 i 1,6 mg dimera te 130 do 140 mg kalijevog bromida koji su prešani u tanke pastile pod tlakom od 10 t u trajanju od 60 sekundi. Pripremljene pastile pričvršćene su između dvije pločice cezijeva jodida na nosaču unutar glave kriostata Leybold-Heraeus ROK 10–300 na kojem su provedena sva mjerenja (slika 19). Za hlađenje glave kriostata koristio se plinoviti helij.

Kada je u sustavu postignut dovoljno nizak tlak (približno 10^{-5} mbar) pomoću mehaničke i difuzijske pumpe, uključeno je hlađenje. Nakon što se temperatura u kriostatu spustila na 14 K, KBr pastile su podvrgnute UV zračenju niskotlačnom živinom lampom valne duljine zračenja 254 nm kroz kvarcni prozor smješten na glavi kriostata (slika 19). Fotoliza dimera **1** i **2** se provodila 120 minuta, tj. do prestanka porasta intenziteta vrpce karakteristične za vibraciju istezanja N=O veze monomernog oblika spojeva **1** i **2** pri 1503 cm^{-1} .

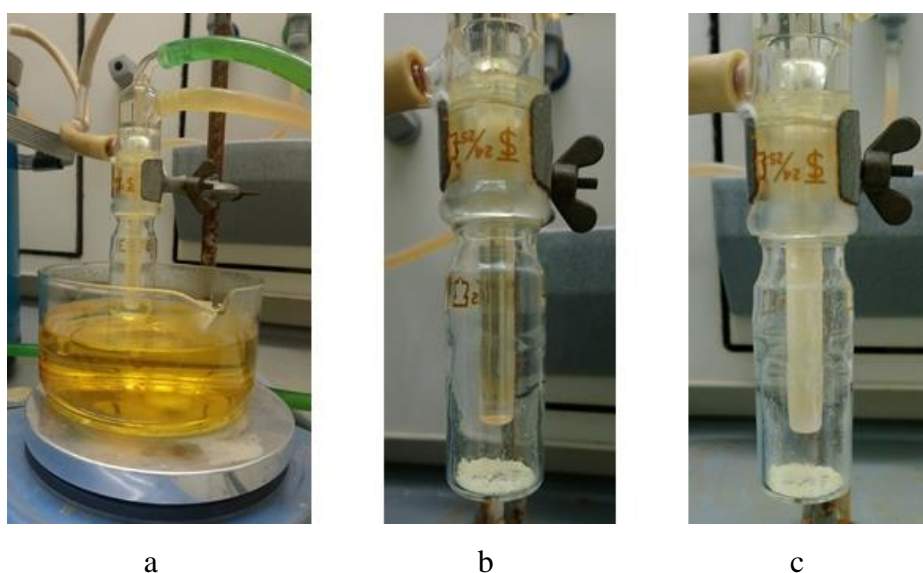


Slika 19. a) Nosač s uzorkom pričvršćenim između dvije pločice cezijeva jodida; b) glava kriostata s prozorima od KBr-a i kvarca; c) zračenje dimera niskotlačnom živinom lampom kroz prozor od kvarca

3.4. Priprava smjese *Z*- i *E*-dimera *m*-halogennitrozobenzena u čvrstom stanju

Spojevi **1** i **2** se pri sobnoj temperaturi u čvrstom stanju nalaze u obliku *E*-dimera. Da bi se dobila smjesa *Z*- i *E*-dimera provedena je sublimacija spojeva **1** i **2** pri sniženom tlaku.^{2,10} Aparatura za sublimaciju pod sniženim tlakom prikazana je na slici 20a. Hladni prst sublimatora hlađen je vodom iz slavine koja je prethodno bila propuštena kroz smjesu vode i leda (≈ 10 °C) kako bi se dodatno ohladila. Tlak u sublimatoru spušten je pomoću mehaničke rotacijske pumpe na približno 1 mbar. U sublimator je stavljen uzorak tako da prekrije dno (slika 20b) koji je zatim uronjen u uljnu kupelj zagrijanu na 65 °C za sublimaciju spoja **1**, odnosno na 85 °C za spoj **2**. Nakon 10–15 minuta na hladnom prstu kristaliziraju blijedožuti kristali. IR spektroskopijom potvrđeno je da je u oba slučaja (za spojeve **1** i **2**) dobivena smjesa *Z*- i *E*-dimera (slika 20c).

Uzorci su pripremljeni tehnikom KBr pastile, miješanjem smjese *Z*- i *E*-dimera i KBr-a u približnom omjeru 1:100 te su ohlađeni i podvrgnuti UV zračenju na prethodno opisan način. Fotoliza je zaustavljena nakon 120 minuta, tj. nakon prestanka porasta intenziteta vrpce vibracije istezanja N=O veze monomernog oblika pri 1489 cm^{-1} za spoj **1**, odnosno pri 1499 cm^{-1} za spoj **2**.



Slika 20. a) Aparatura za sublimaciju pri sniženom tlaku; b) prst sublimatora prije i c) nakon sublimacije

3.5. Kinetička mjerenja

Sva kinetička mjerenja dimerizacije monomernih oblika spojeva **1** i **2** u čvrstom stanju provedena su pomoću vremenski razlučene IR spektroskopije. Temperatura sustava regulirana je uređajem za regulaciju niskih temperatura Model 9700 (*Scientific Instruments*) koji je povezan na Si diodu i jedinicu za grijanje.

3.5.1. Kinetika dimerizacije monomera *m*-halogenitrozobenzena u čvrstom stanju

Svi uzorci dimera **1** i **2** pripremljeni su za kinetička mjerenja u obliku KBr pastile. Nakon što bi se postigla temperatura od 14 K u sustavu, uzorci su bili podvrgnuti kriogenoj fotolizi (2 sata) nakon koje je praćena kinetika redimerizacije na željenoj temperaturi. Za svaki uzorak provedeno je više mjerenja na različitim temperaturama. Reakcija je praćena u periodu od 3 do 4 sata, a spektri su snimani u prosjeku svakih 70 s.

Kinetika dimerizacije monomera temeljila se na vremenskoj promjeni maksimuma intenziteta karakterističnih vrpca. Kod redimerizacije monomera nastalih fotolizom *E*-dimera spojeva **1** i **2** praćene su vrpce istezanja N=O veze monomera (1503 cm^{-1}) te asimetrično istezanje O–N=N–O veze *E*-dimera ($1264\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$).

Prilikom mjerenja brzine redimerizacije monomera nastalih fotolizom smjese *Z*- i *E*-dimera spojeva **1** i **2**, također su praćene karakteristične vrpce za monomer i *E*-dimer te dodatne vrpce karakteristične za *Z*-dimer (asimetrično i simetrično istezanje O–N=N–O veze u području od $1411\text{--}1383\text{ cm}^{-1}$). Za obradu prikupljenih kinetičkih podataka korišten je programski paket *OriginPro2015*, a korekcija bazne linije provedena je korištenjem *airPLS* algoritma.⁵⁷

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu istražene su kinetike reakcije dimerizacije *m*-klornitrozobenzena (spoj **1**) i *m*-bromnitrozobenzena (spoj **2**) u čvrstom stanju. Spojevi **1** i **2** pripremljeni su oksidacijom odgovarajućih amino derivata u otopini te su izolirani u obliku *E*-dimera. Fotodisocijacijom dimera spojeva **1** i **2** pri kriogenim uvjetima pripremljeni su monomerni oblici ova dva spoja u svrhu praćenja kinetike dimerizacije u čvrstom stanju. Sublimacijom spojeva **1** i **2** pri sniženom tlaku dobivena je smjesa *Z*- i *E*-dimera. Tako pripremljena smjesa *Z*- i *E*-azodioksidnih stereoizomera također je disocirana na monomere fotolizom pri kriogenim uvjetima u čvrstom stanju. Kinetika dimerizacije pripremljenih monomera u čvrstom stanju praćena je vremenski razlučenom IR spektroskopijom. Iz temperaturnih ovisnosti konstanti brzina reakcije određeni su aktivacijski parametri za reakcije dimerizacije *m*-halogennitrozobenzena **1** i **2** u čvrstom stanju.

4.1. Priprava *m*-halogennitrozobenzena **1** i **2**

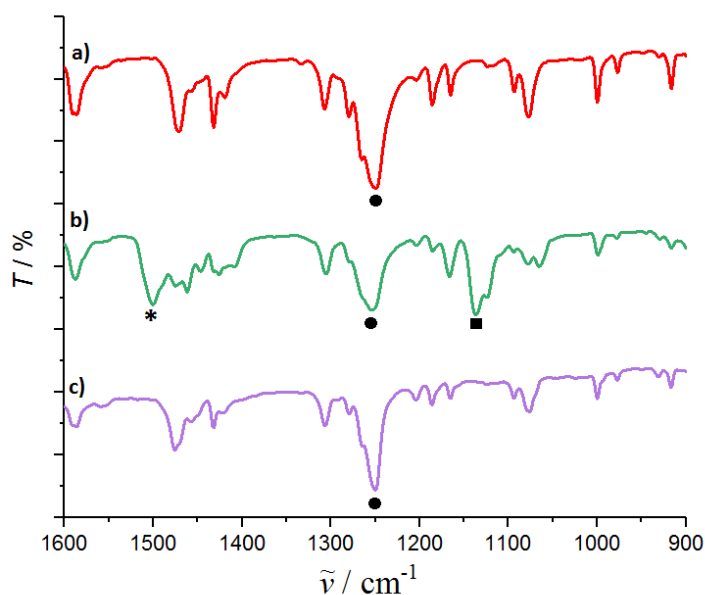
Spojevi **1** i **2** pripremljeni su oksidacijom odgovarajućih anilina u otopini. Oksidacija je provedena u jednom koraku, a kao oksidacijsko sredstvo korišten je *Oxone*[®]. Spojevi su pročišćeni kromatografijom na stupcu silikagela. Pritom se kao eluens koristio diklormetan koji se pokazao kao najbolje otapalo za odvajanje željenih nitrozo produkata i prisutnih nečistoća. Nakon pročišćavanja, otapalo je upareno, a spojevi **1** i **2** izolirani su u obliku svjetložutih krutina. Analizom ¹H spektara NMR spojeva **1** i **2** snimljenih u deuteriranom kloroformu potvrđeno je da su sintetizirani željeni *m*-halogennitrozobenzeni. Na temelju IR spektara je zaključeno da su spojevi **1** i **2** izolirani u obliku *E*-dimera u čvrstom stanju jer su u spektrima prisutne karakteristične vrpce asimetričnog istezanja *E*-azodioksidne veze pri 1250 cm⁻¹ kod spoja **1**, odnosno pri 1264 i 1253 cm⁻¹ kod spoja **2**. Vrpce karakteristične za monomere te *Z*-dimere nisu vidljive. Lošiji prinos reakcija vjerojatno je posljedica nastajanja nusprodukata kao što su *m*-halogennitrobenzeni i derivati azobenzena.

4.2. Kinetika dimerizacije *m*-klornitrozobenzena (**1**) u čvrstom stanju

4.2.1. Kinetika dimerizacije *m*-klornitrozobenzena (**1**) nakon fotolize *E*-dimera (**1**) pri kriogenim uvjetima

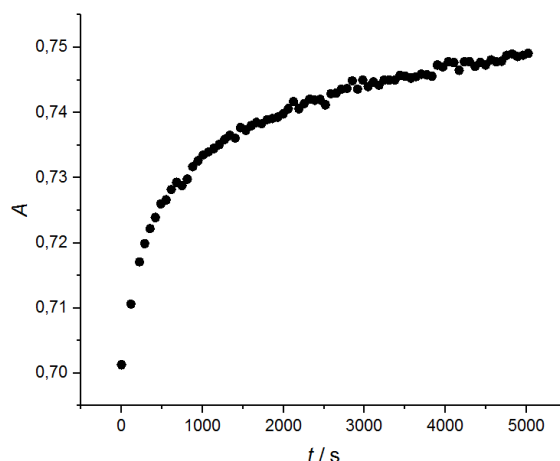
Uzorak *E*-dimera spoja **1** u čvrstom stanju je za kinetička mjerenja pripremljen u obliku KBr pastile. Iz prethodno provedenih istraživanja ustanovljeno je da postupak pripreme uzorka i prešanje KBr pastile ne utječe na reakciju dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva.²⁷ Prije fotodisocijacije dimera spoja **1**, uzorak je ohlađen na 14 K jer je poznato da ozračivanjem azodioksida UV svjetlom pri sobnoj temperaturi dolazi do njihovog raspada, najčešće uz izlazak NO. Uz to su reakcije dimerizacije na sobnoj temperaturi uglavnom prebrze da bi se mogle mjeriti.

U IR spektru snimljenom prije fotolize *E*-dimera spoja **1** opaža se intenzivna vrpca asimetričnog istezanja ON=NO veze pri 1250 cm^{-1} , a karakteristične vrpce monomera nisu prisutne (slika 21a). Nakon ozračivanja dimera spoja **1** UV svjetlom u trajanju od 2 sata, dolazi do smanjenja intenziteta vrpce *E*-azodioksidne veze pri 1250 cm^{-1} te do pojave novih vrpca pri 1503 i 1137 cm^{-1} koje odgovaraju istezanju N=O odnosno C–N veze nitrozo monomera (slika 21b). Na temelju uočenih promjena u IR spektrima može se zaključiti da je prilikom fotolize dimera spoja **1** došlo do cijepanja *E*-azodioksidne veze i nastanka monomera. Međutim, karakteristična vrpca *E*-azodioksidne skupine i dalje je prisutna u spektru što ukazuje da nije došlo do potpune fotodisocijacije. Postupnim zagrijavanjem uzorka ponovno dolazi do povećanja intenziteta vrpce *E*-azodioksidne veze pri 1250 cm^{-1} i smanjenja intenziteta vrpca monomera pri 1503 i 1137 cm^{-1} . U IR spektru snimljenom na sobnoj temperaturi, vrpca *E*-dimera pri 1250 cm^{-1} vrlo je intenzivna dok vrpce monomera više nisu prisutne što znači da je došlo do potpune redimerizacije spoja **1** (slika 21c).



Slika 21. IR spektar spoja **1** u KBr pastili a) prije ozračivanja UV svjetlom pri 14 K; b) nakon 2 sata ozračivanja UV svjetlom pri 14 K; c) nakon zagrijavanja na 298 K. Karakteristična vrpca asimetričnog istežanja *E*-azodioksidne veze označena je crnim kružićem (●), dok su vrpce istežanja N=O i C–N veze monomera označene zvjezdicom (*), odnosno kvadratićem (■)

Monomeri nastali kriogenom fotolizom *E*-dimera spoja **1** počinju ponovno dimerizirati na temperaturi od približno 150 K. Kinetika reakcije redimerizacije mjerena je praćenjem intenziteta vrpce asimetričnog istežanja *E*-ON=NO veze pri 1250 cm^{-1} na pet različitih temperatura u rasponu od 180 do 220 K. Na slici 22 prikazana je eksponencijalna kinetička krivulja reakcije dimerizacije spoja **1** nakon kriogene fotolize *E*-dimera pri 190 K.



Slika 22. Ovisnost apsorbancije karakteristične vrpce $E\text{-ON=NO}$ veze spoja **1** pri 1250 cm^{-1} o proteklom vremenu na temperaturi od 190 K

Vremenska ovisnost apsorbancije karakteristične vrpce E -dimera spoja **1** pri 1250 cm^{-1} može se aproksimirati eksponencijalnom jednačbom oblika (11) koja opisuje reakciju prvog reda

$$A(t) = A_{\infty} + Ae^{kt} \quad (11)$$

gdje $A(t)$ predstavlja apsorbanciju asimetričnog istežanja $E\text{-NO=NO}$ veze spoja **1** u vremenu t , A_{∞} apsorbanciju asimetričnog istežanja $E\text{-NO=NO}$ veze spoja **1** na kraju reakcije, A predeksponencijalni faktor i k konstantu brzine reakcije dimerizacije u čvrstom stanju.

Izračunate vrijednosti konstanti brzina, k , reakcije dimerizacije spoja **1** u čvrstom stanju pri različitim temperaturama prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Konstante brzine, k , reakcije dimerizacije spoja **1** nakon kriogene fotolize E -dimera pri različitim temperaturama izračunate iz eksponencijalne ovisnosti apsorbancije vrpce pri 1250 cm^{-1} (E -dimer) o vremenu

| T / K | $10^4 k (1250) / \text{s}^{-1}$ |
|----------------|---------------------------------|
| 180 | $1,55 \pm 0,08^a$ |
| 190 | $5,68 \pm 0,26$ |
| 200 | $7,72 \pm 0,43$ |
| 210 | $15,2 \pm 0,86$ |
| 220 | $19,7 \pm 1,07$ |

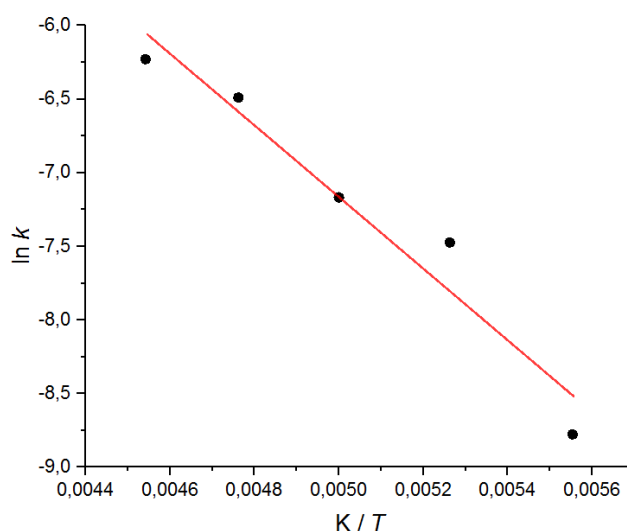
^aStandardna devijacija

Kako bi se izračunala energija aktivacije, dobivene konstante brzina uvrštene su u logaritamski oblik Arrheniusove jednadžbe (12)

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (12)$$

gdje je k konstanta brzine reakcije, E_a energija aktivacije, R opća plinska konstanta, T termodinamička temperatura i A predeksponencijalni faktor.

Energija aktivacije izračunata je iz nagiba pravca koji pokazuje logaritamsku ovisnost konstante brzine reakcije dimerizacije spoja **1** o recipročnoj temperaturi (slika 23).



Slika 23. Logaritamska ovisnost konstante brzine reakcije dimerizacije spoja **1** o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz tablice 2

Zatim su podaci iz tablice 2 uvršteni u logaritamski oblik Eyringove jednadžbe (13) kako bi se odredili ostali aktivacijski parametri za reakciju dimerizacije spoja **1**

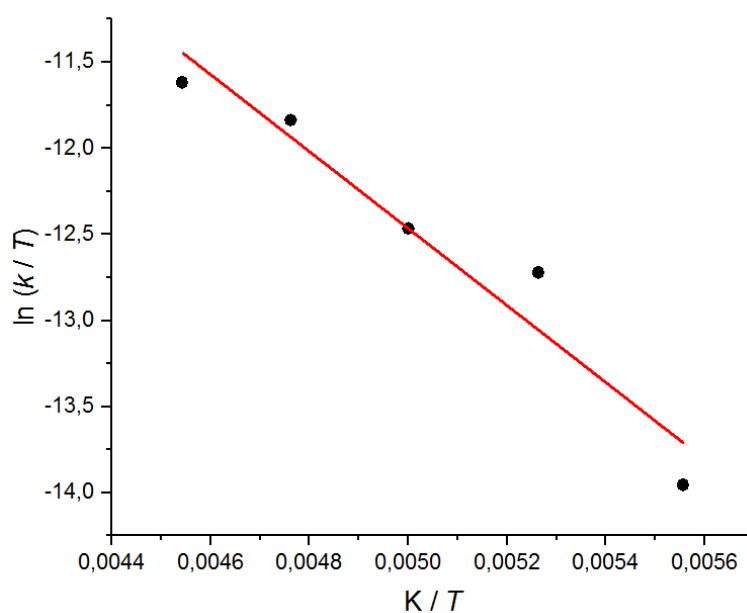
$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta^\ddagger H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R} \quad (13)$$

gdje je k konstanta brzine reakcije dimerizacije pri određenoj temperaturi, T termodinamička temperatura, $\Delta^\ddagger H^\circ$ standardna entalpija aktivacije, R opća plinska konstanta, k_B Boltzmannova konstanta, h Planckova konstanta, a $\Delta^\ddagger S^\circ$ standardna entropija aktivacije.

Iz nagiba i odsjeka pravca koji pokazuje ovisnost $\ln(k/T)$ o $1/T$ (slika 24) izračunate su standardna entalpija i entropija aktivacije. Standardna Gibbsova energija aktivacije ($\Delta^\ddagger G^\circ$) izračunata je prema jednadžbi (14) pri temperaturi od 190 K:

$$\Delta^\ddagger G^\circ = \Delta^\ddagger H^\circ - T\Delta^\ddagger S^\circ \quad (14)$$

Vrijednosti aktivacijskih parametara prikazane su u tablici 3.



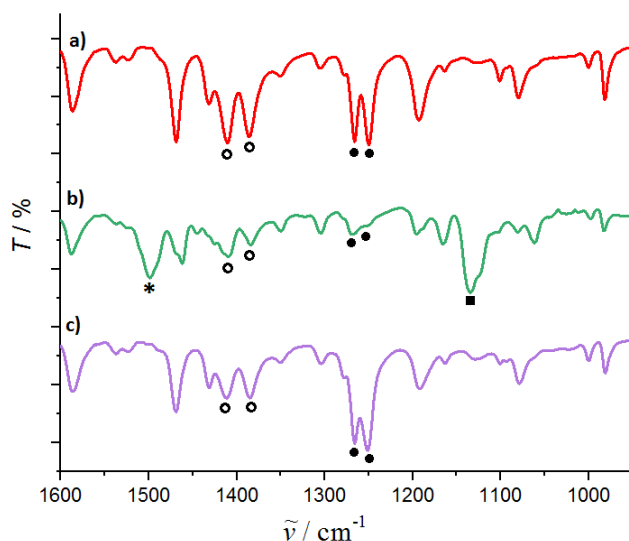
Slika 24. Logaritamska ovisnost kvocijenta konstante brzine dimerizacije spoja **1** i termodinamičke temperature o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz tablice 2

Tablica 3. Aktivacijski parametri za reakciju dimerizacije spoja **1** u čvrstom stanju nakon kriogene fotolize *E*-dimera. Gibbsova energija aktivacije izračunata je pri temperaturi od 190 K

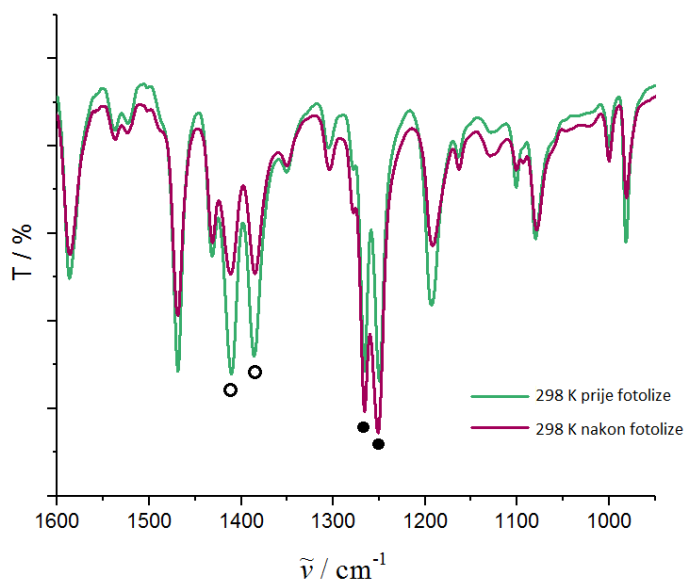
| $E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta^\ddagger H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta^\ddagger S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | $\Delta^\ddagger G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|----------------------------|--|---|--|
| $20,2 \pm 2,8$ | $18,6 \pm 2,8$ | -208 ± 14 | $58,2 \pm 3,9$ |

4.2.2. Kinetika dimerizacije *m*-klornitrozobenzena (**1**) nakon fotolize smjese *Z*- i *E*-dimera (**1**) pri kriogenim uvjetima

Sublimacijom spoja **1** pri sniženom tlaku pripravljena je smjesa *Z*- i *E*-dimera u čvrstom stanju. U IR spektru snimljenom prije kriogene fotolize smjese *Z*- i *E*-dimera spoja **1** pri 14 K prisutne su intenzivne vrpce asimetričnog i simetričnog istežanja *Z*-ON=NO veze pri 1411 cm^{-1} , odnosno 1386 cm^{-1} (slika 25a). Također su prisutne i vrpce asimetričnog istežanja *E*-ON=NO veze pri 1266 i 1250 cm^{-1} (slika 25a) dok karakteristične vrpce monomera nisu vidljive. U IR spektru snimljenom nakon kriogene fotolize može se opaziti značajno smanjenje intenziteta vrpce istežanja *Z*-ON=NO i *E*-ON=NO veza te se uočavaju dvije nove intenzivne vrpce karakteristične za monomere, vrpce istežanja N=O i C–N veze, pri 1489 i 1134 cm^{-1} (slika 25b). Postupnim zagrijavanjem uzorka dolazi do smanjenja intenziteta vrpce monomera i povećanja intenziteta vrpce *Z*- i *E*-dimera. Na sobnoj temperaturi vrpce monomera više nisu vidljive što ukazuje da je došlo do potpune redimerizacije spoja **1** (slika 25c). Uz to došlo je do promjena u intenzitetima vrpce istežanja *Z*-ON=NO i *E*-ON=NO veze u odnosu na početni spektar snimljen na sobnoj temperaturi prije fotolize spoja **1**. Intenzitet vrpce asimetričnog i simetričnog istežanja *Z*-ON=NO veze u odnosu na početni spektar se smanjio dok se intenzitet vrpce asimetričnog istežanja *E*-ON=NO veze povećao (slika 26). To može značiti da tijekom redimerizacije spoja **1** nastaje više *E*-dimera ili da podjednako nastaju *Z*- i *E*-dimer spoja **1**, ali *Z*-dimer naknadno izomerizira u *E*-dimer.

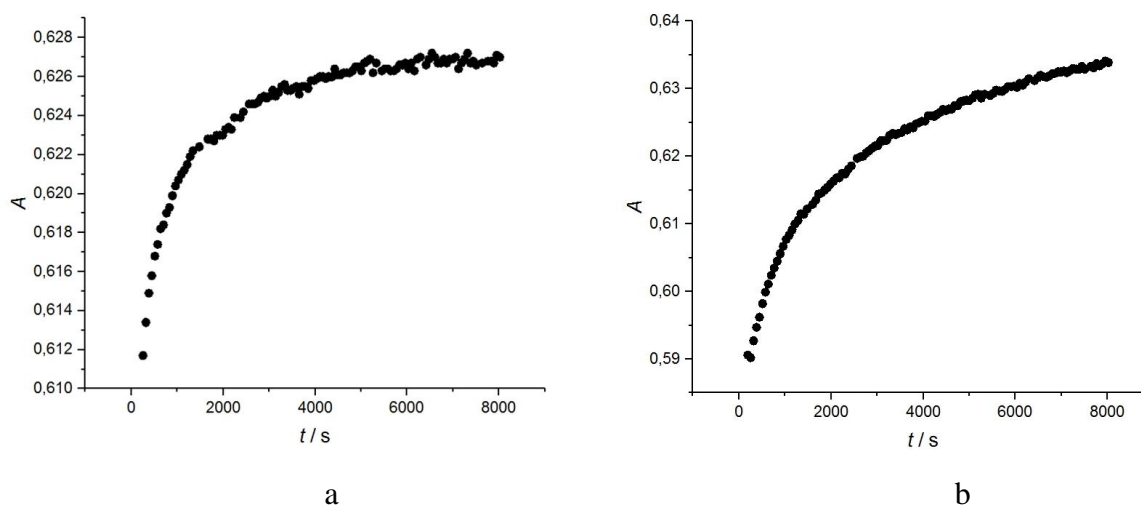


Slika 25. IR spektar spoja **1** nakon sublimacije snimljen u KBr pastili a) prije ozračivanja UV svjetlom pri 14 K; b) nakon 2 sata ozračivanja UV svjetlom pri 14 K; c) nakon zagrijavanja na 298 K. Karakteristične vrpce asimetričnog i simetričnog istezanja *Z*-azodioksidne veze označene su šupljim crnim kružićem (\circ), vrpce asimetričnog istezanja *E*-azodioksidne veze označene su crnim kružićem (\bullet), dok su vrpce istezanja N=O i C–N veze monomera označene zvjezdicom (*), odnosno kvadratićem (\blacksquare)



Slika 26. Usporedba IR spektara spoja **1** snimljenih pri sobnoj temperaturi nakon sublimacije i prije fotolize (zeleni spektar) te nakon fotolize (crveni spektar). Vrpce istezanja *Z*-azodioksidne veze označene su šupljim crnim kružićem (\circ), dok su vrpce istezanja *E*-azodioksidne veze označene punim crnim kružićem (\bullet)

Monomeri nastali kriogenom fotolizom smjese *Z*- i *E*-dimera spoja **1** počinju ponovno dimerizirati na temperaturi od približno 100 K. Kinetika reakcije redimerizacije mjerena je praćenjem intenziteta vrpce simetričnog istezanja *Z*-ON=NO veze pri 1386 cm^{-1} i asimetričnog istezanja *E*-ON=NO veze pri 1266 cm^{-1} na pet različitih temperatura u rasponu od 180 do 220 K. Na slici 27 su prikazane eksponencijalne kinetičke krivulje reakcija dimerizacije spoja **1** nakon kriogene fotolize *Z*- i *E*-dimera pri 190 K.



Slika 27. Ovisnost apsorbancije karakteristične vrpce a) *Z*-ON=NO skupine pri 1386 cm^{-1} i b) *E*-ON=NO skupine pri 1266 cm^{-1} spoja **1** o proteklom vremenu na temperaturi od 190 K

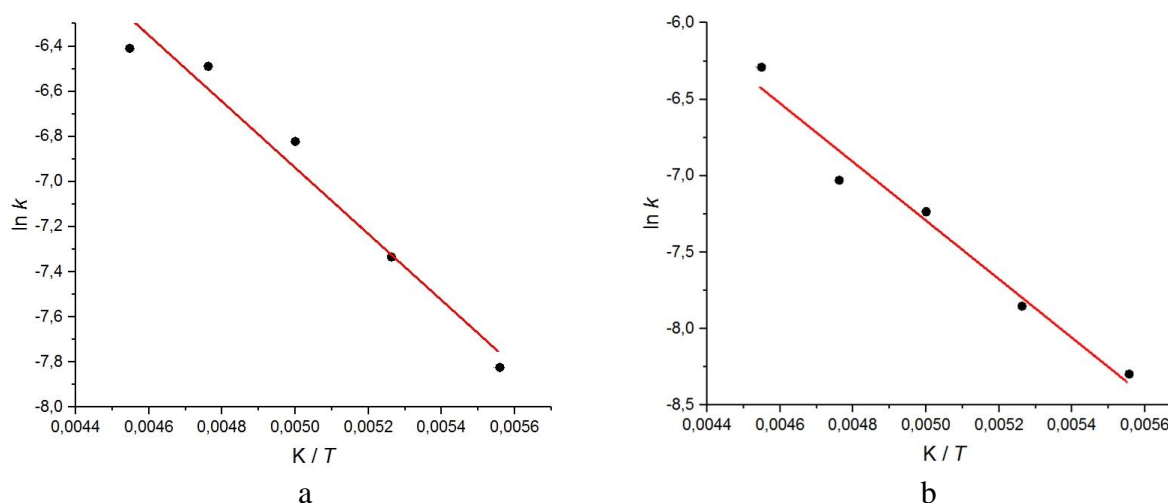
Konstante brzina reakcije dimerizacije spoja **1**, k , pri različitim temperaturama izračunate su iz eksponencijalne vremenske ovisnosti apsorbancija (11) za karakteristične dimerne vrpce pri 1386 i 1266 cm^{-1} te su prikazane u tablici 4.

Tablica 4. Konstante brzine, k , reakcije dimerizacije spoja **1** nakon kriogene fotolize smjese Z - i E -dimera spoja **1** pri različitim temperaturama izračunate iz eksponencijalne vremenske ovisnosti apsorbancija pri 1386 (Z -dimer) i 1266 cm^{-1} (E -dimer)

| T / K | $10^4 k (1386) / \text{s}^{-1}$ | $10^4 k (1266) / \text{s}^{-1}$ |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 180 | $4,01 \pm 0,14^a$ | $2,48 \pm 0,07^a$ |
| 190 | $6,53 \pm 0,21$ | $3,89 \pm 0,11$ |
| 200 | $10,9 \pm 0,54$ | $7,21 \pm 0,30$ |
| 210 | $15,2 \pm 0,79$ | $8,86 \pm 0,40$ |
| 220 | $16,4 \pm 0,55$ | $18,6 \pm 0,32$ |

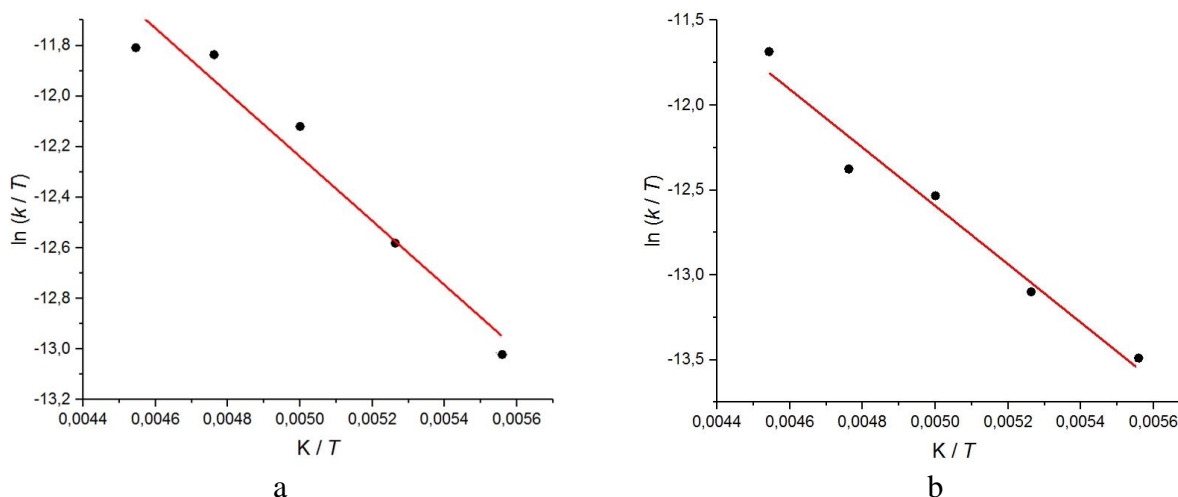
^aStandardna devijacija

Uvrštavanjem podataka iz tablice 4 u logaritamski oblik Arrheniusove jednadžbe (12) izračunate su energije aktivacije (tablica 5) iz nagiba pravaca (slika 28).



Slika 28. Logaritamska ovisnost konstante brzine reakcije dimerizacije spoja **1** o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz tablice 4. Vrijednosti konstanti brzina reakcije izračunate su iz vremenske ovisnosti apsorbancije pri a) 1386 cm^{-1} i b) 1266 cm^{-1}

Uvrštavanjem podataka iz tablice 4 u logaritamski oblik Eyringove jednadžbe (13) izračunate su standardne entalpije i entropije aktivacije iz nagiba i odsjeka pravaca (slika 29), a standardne Gibbsove energije aktivacije izračunate su prema jednadžbi (14) na temperaturi od 190 K. Izračunati aktivacijski parametri za reakciju dimerizacije spoja **1** nakon kriogene fotolize smjese Z - i E -dimera prikazani su u tablici 5.



Slika 29. Logaritamska ovisnost kvocijenta konstante brzine reakcije dimerizacije spoja **1** i termodinamičke temperature o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz tablice 4. Vrijednosti konstanti brzina reakcije izračunate su iz vremenske ovisnosti apsorbancije pri a) 1386 cm⁻¹ i b) 1266 cm⁻¹

Tablica 5. Aktivacijski parametri za reakciju dimerizacije spoja **1** u čvrstom stanju nakon kriogene fotolize smjese *Z*- i *E*-dimera. Standardna Gibbsova energija aktivacije izračunata je pri temperaturi od 190 K

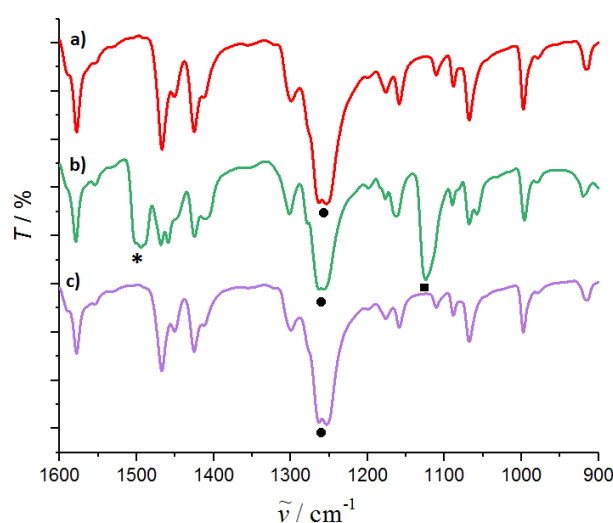
| valni broj / cm ⁻¹ | E_a / kJ mol ⁻¹ | $\Delta^\ddagger H^\circ$ / kJ mol ⁻¹ | $\Delta^\ddagger S^\circ$ / J K ⁻¹ mol ⁻¹ | $\Delta^\ddagger G^\circ$ / kJ mol ⁻¹ |
|-------------------------------|------------------------------|--|---|--|
| 1386 | 12,2 ± 1,3 | 10,5 ± 1,4 | -247 ± 7 | 57,4 ± 1,9 |
| 1266 | 15,9 ± 1,5 | 14,3 ± 1,5 | -231 ± 8 | 58,1 ± 2,1 |

4.3. Kinetika dimerizacije *m*-bromnitrozobenzena (**2**) u čvrstom stanju

4.3.1. Kinetika dimerizacije *m*-bromnitrozobenzena (**2**) nakon fotolize *E*-dimera (**2**) pri kriogenim uvjetima

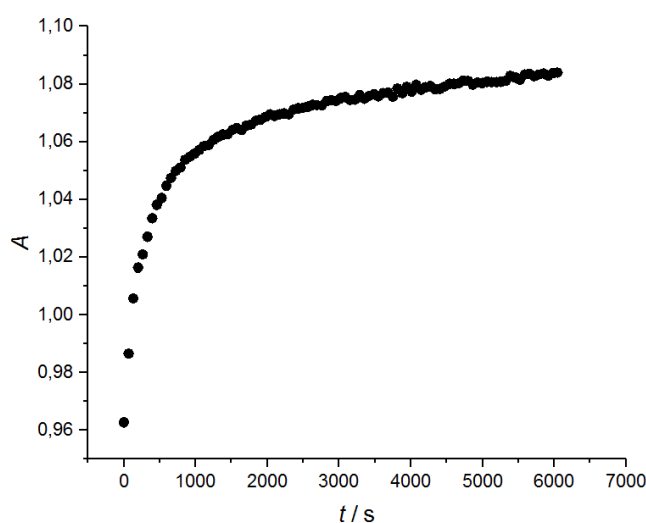
Uzorak *E*-dimera spoja **2**, pripremljen u obliku KBr pastile, također je podvrgnut kriogenoj fotolizi pri 14 K u čvrstom stanju. U IR spektru prije fotolize *E*-dimera spoja **2** prisutne se intenzivne vrpce asimetričnog istezanja *E*-ON=NO veze pri 1264 i 1253 cm⁻¹ dok karakteristične vrpce monomera nisu prisutne (slika 30a). Nakon ozračivanja dimera spoja **2** UV svjetlom u trajanju od 2 sata, u IR spektru se javljaju nove vrpce pri 1503 i 1124 cm⁻¹

koje se mogu pripisati istežanju N=O i C–N veze nitrozo monomera (slika 30b). Istovremeno, u spektru prikazanom na slici 30b opaža se smanjenje intenziteta vrpce *E*-azodioksidne skupine pri 1264 i 1253 cm⁻¹. Na temelju uočenih promjena u IR spektrima može se zaključiti da prilikom fotolize dimera spoja **2** dolazi do cijepanja *E*-azodioksidne veze i nastanka monomera. Postupnim zagrijavanjem uzorka ponovno dolazi do povećanja intenziteta vrpce *E*-azodioksidne skupine pri 1264 i 1253 cm⁻¹ i smanjenja intenziteta vrpce monomera pri 1503 i 1124 cm⁻¹. U IR spektru snimljenom na sobnoj temperaturi, vrpce *E*-dimera pri 1264 i 1253 cm⁻¹ vrlo su intenzivne dok vrpce monomera više nisu prisutne što ukazuje da je došlo do potpune redimerizacije spoja **2** (slika 30c).



Slika 30. IR spektar spoja **2** u KBr pastili a) prije ozračivanja UV svjetlom pri 14 K; b) nakon 2 sata ozračivanja UV svjetlom pri 14 K; c) nakon zagrijavanja na 298 K. Karakteristične vrpce asimetričnog istežanja *E*-azodioksidne veze označene su crnim kružićem (●), dok su vrpce istežanja N=O i C–N veze monomera označene zvjezdicom (*), odnosno kvadratićem (■)

Monomeri nastali kriogenom fotolizom *E*-dimera spoja **2** počinju ponovno dimerizirati na temperaturi od približno 120 K. Kinetika reakcije redimerizacije mjerena je praćenjem intenziteta vrpce asimetričnog istežanja *E*-ON=NO veze pri 1253 cm⁻¹ na pet različitih temperatura u rasponu od 150 do 190 K. Na slici 31 je prikazana eksponencijalna kinetička krivulja reakcije dimerizacije spoja **2** nakon kriogene fotolize *E*-dimera pri 170 K.



Slika 31. Ovisnost apsorbancije karakteristične vrpce E -ON=NO skupine spoja **2** pri 1253 cm^{-1} o proteklom vremenu na temperaturi od 170 K

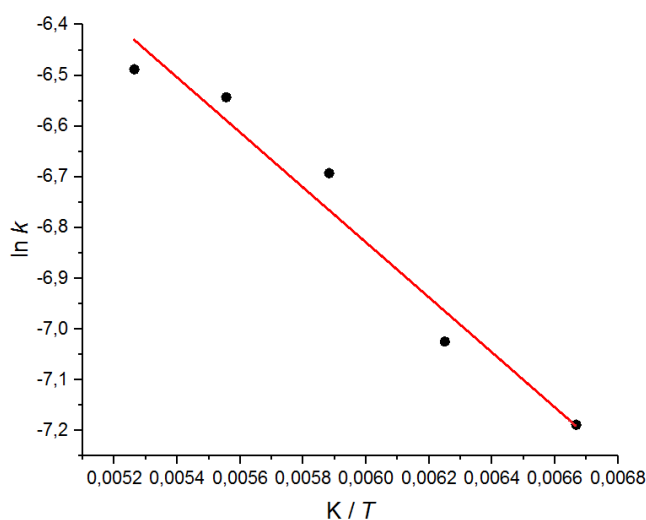
Vremenska ovisnost apsorbancije karakteristične vrpce E -dimera spoja **2** pri 1253 cm^{-1} može se aproksimirati prema jednadžbi (11). Izračunate vrijednosti konstanti brzina, k , reakcije dimerizacije spoja **2** u čvrstom stanju pri različitim temperaturama prikazane su u tablici 6.

Tablica 6. Konstante brzine, k , reakcije dimerizacije spoja **2** nakon kriogene fotolize E -dimera spoja **2** pri različitim temperaturama izračunate iz eksponencijalne ovisnosti apsorbancije vrpce pri 1253 cm^{-1} (E -dimer) o vremenu

| T / K | $10^4 k (1253) / \text{s}^{-1}$ |
|----------------|---------------------------------|
| 150 | $7,54 \pm 0,37^a$ |
| 160 | $8,90 \pm 0,51$ |
| 170 | $12,4 \pm 0,60$ |
| 180 | $14,4 \pm 0,69$ |
| 190 | $15,2 \pm 0,69$ |

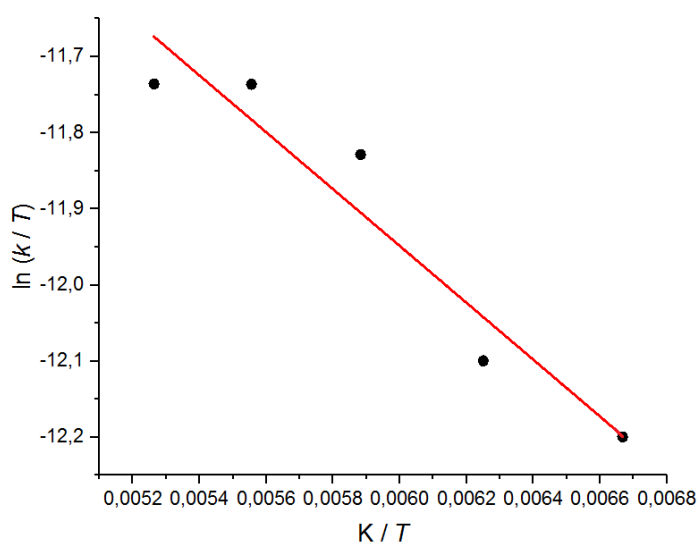
^aStandardna devijacija

Uvrštavanjem podataka iz tablice 6 u logaritamski oblik Arrheniusove jednadžbe (12), izračunata je energija aktivacije (tablica 7) za reakciju dimerizacije spoja **2** iz nagiba pravca prikazanog na slici 32.



Slika 32. Logaritamska ovisnost konstante brzine reakcije dimerizacije spoja **2** o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz tablice 6

Standardna entalpija i entropija aktivacije za reakciju dimerizacije spoja **2** nakon kriogene fotolize *E*-dimera spoja **2** izračunate su iz nagiba i odsječka pravca (slika 33) dobivenog uvrštavanjem podataka iz tablice 6 u logaritamski oblik Eyringove jednadžbe (13). Standardna Gibbsova energija aktivacije izračunata je prema jednadžbi (14) na temperaturi od 190 K, a dobivene vrijednosti aktivacijskih parametara prikazane su u tablici 7.



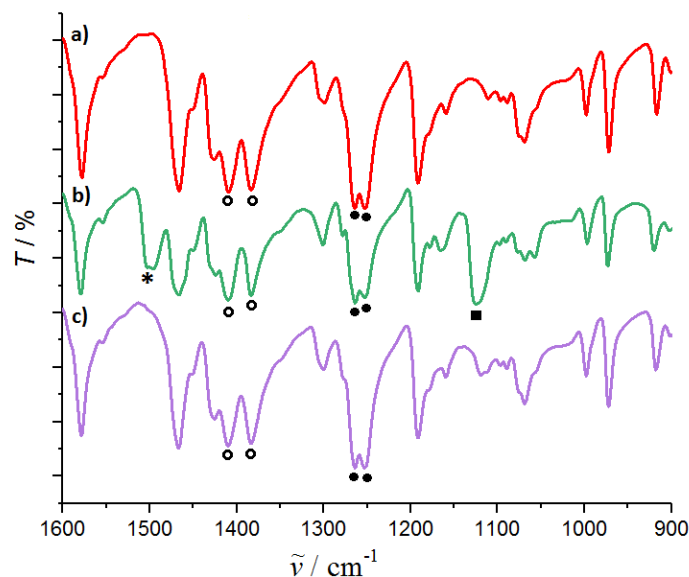
Slika 33. Logaritamska ovisnost kvocijenta konstante brzine dimerizacije spoja **2** i termodinamičke temperature o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz tablice 6

Tablica 7. Aktivacijski parametri za reakciju dimerizacije spoja **2** u čvrstom stanju nakon kriogene fotolize *E*-dimera spoja **2**. Standardna Gibbsova energija aktivacije izračunata je na temperaturi od 190 K

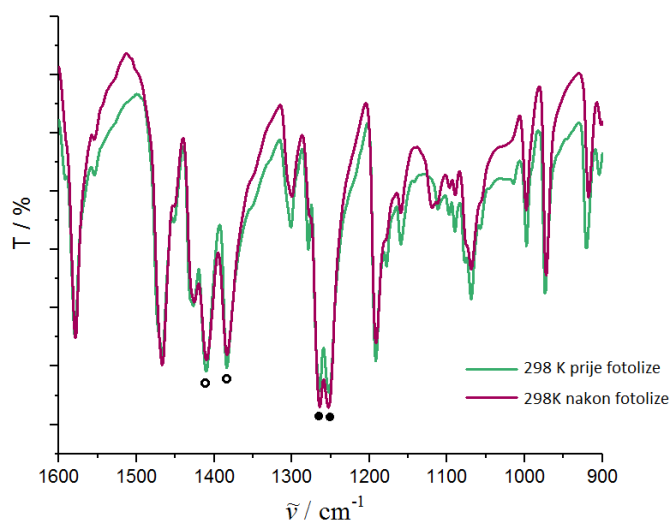
| $E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta^*H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta^*S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | $\Delta^*G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|----------------------------|--|---|--|
| $4,5 \pm 0,5$ | $3,1 \pm 0,5$ | -278 ± 3 | $56,0 \pm 0,7$ |

4.3.2. Kinetika dimerizacije *m*-bromnitrozobenzena (**2**) nakon fotolize smjese *Z*- i *E*-dimera (**2**) pri kriogenim uvjetima

Smjesa *Z*- i *E*-dimera spoja **2** pripremljena je sublimacijom pri sniženom tlaku. Uzorak je za kinetička mjerenja pripremljen u obliku KBr pastile. U IR spektru snimljenom prije ozračivanja uzorka UV svjetlom prisutne su karakteristične vrpce asimetričnog i simetričnog istežanja *Z*-azodioksidne veze pri 1410 i 1383 cm^{-1} i vrpce asimetričnog istežanja *E*-azodioksidne veze pri 1264 i 1252 cm^{-1} (slika 34a). Karakteristične vrpce monomera spoja **2** nisu vidljive u spektru. Uzorak je ohlađen na kriogenu temperaturu te je podvrgnut UV zračenju u trajanju od 2 sata. U IR spektru snimljenom nakon kriogene fotolize uočavaju se dvije nove vrpce pri 1499 i 1123 cm^{-1} koje odgovaraju istežanju N=O odnosno C–N veze nitrozo monomera. Karakteristične vrpce dimera i dalje su prisutne u spektru, ali su slabijeg intenziteta u usporedbi sa spektrom snimljenim prije fotolize. Na temelju toga, može se zaključiti da je došlo do cijepanja azodioksidne veze i nastanka monomera spoja **2**, no u uzorku su i dalje prisutni *Z*- i *E*-dimeri spoja **2** (slika 34b). Postupnim zagrijavanjem uzorka intenzitet karakterističnih vrpca monomera se smanjuje, a ujedno dolazi do povećanja intenziteta vrpca *Z*- i *E*-dimera što ukazuje da dolazi do redimerizacije spoja **2** (slika 34c). Iz IR spektara spoja **2** snimljenih na sobnoj temperaturi prije i nakon fotolize može se uočiti da se, slično kao i kod spoja **1**, udio *E*-dimera u uzorku povećava redimerizacijom nakon fotolize dok se udio *Z*-izomera smanjuje (slika 35).

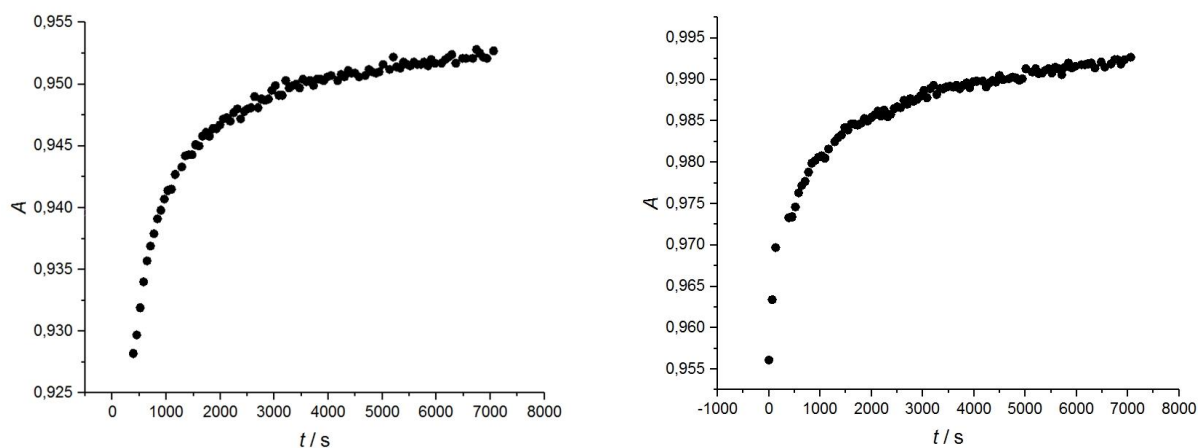


Slika 34. IR spektar spoja **2** nakon sublimacije snimljen u KBr pastili a) prije ozračivanja UV svjetlom pri 14 K; b) nakon ozračivanja 2 sata UV svjetlom pri 14 K; c) nakon zagrijavanja na 298 K. Karakteristične vrpce asimetričnog i simetričnog istežanja *Z*-azodioksidne veze označene su šupljim crnim kružićem (○), vrpce asimetričnog istežanja *E*-azodioksidne veze označene su punim crnim kružićem (●), dok su vrpce istežanja N=O i C–N veze monomera označene zvjezdicom (*), odnosno kvadratićem (■)



Slika 35. Usporedba IR spektara spoja **2** snimljenih pri sobnoj temperaturi nakon sublimacije i prije fotolize (zeleni spektar) te nakon fotolize (crveni spektar). Vrpce istežanja *Z*-azodioksidne veze označene su šupljim crnim kružićem (○), dok su vrpce istežanja *E*-azodioksidne veze označene punim crnim kružićem (●)

Monomeri nastali kriogenom fotolizom smjese *Z*- i *E*-dimera spoja **2** počinju ponovno dimerizirati na temperaturi od približno 130 K. Kinetika reakcije redimerizacije mjerena je praćenjem intenziteta vrpce simetričnog istezanja *Z*-ON=NO veze pri 1383 cm^{-1} i asimetričnog istezanja *E*-ON=NO veze pri 1252 cm^{-1} na pet različitih temperatura u rasponu od 160 do 200 K. Na slici 36 su prikazane eksponencijalne kinetičke krivulje reakcija dimerizacije spoja **2** nakon kriogene fotolize *Z*- i *E*-dimera pri 170 K.



Slika 36. Ovisnost apsorbancije karakteristične vrpce a) *Z*-ON=NO skupine pri 1383 cm^{-1} i b) *E*-ON=NO skupine pri 1252 cm^{-1} spoja **2** o proteklom vremenu na temperaturi od 170 K

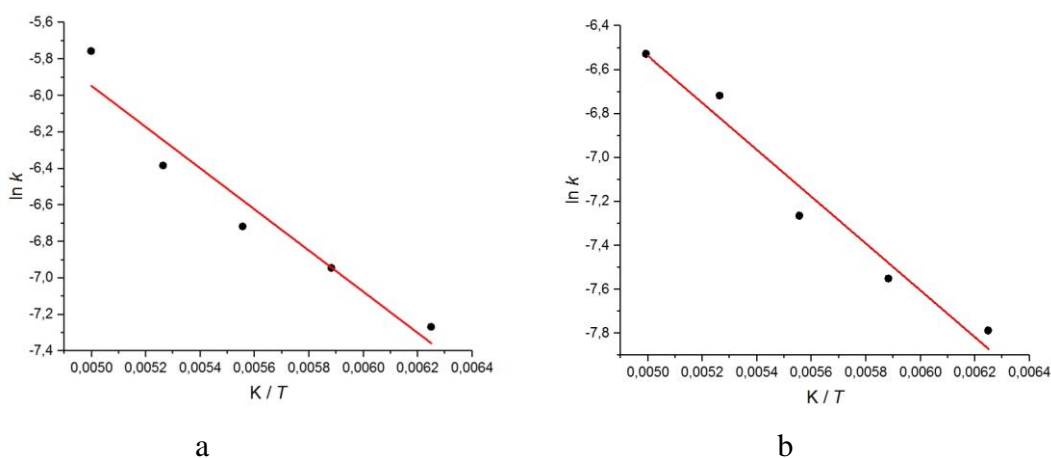
Vremenske ovisnosti apsorbancija karakterističnih vrpca *Z*- i *E*-dimera spoja **2** pri 1383 i 1252 cm^{-1} mogu se aproksimirati jednadžbom (11). Izračunate konstante brzina, k , reakcije dimerizacije spoja **2** u čvrstom stanju pri različitim temperaturama navedene su u tablici 8.

Tablica 8. Konstante brzine, k , reakcije dimerizacije spoja **2** nakon kriogene fotolize smjese *Z*- i *E*-dimera spoja **2** pri različitim temperaturama izračunate iz eksponencijalne vremenske ovisnosti apsorbancija pri 1383 (*Z*-dimer) i 1252 cm^{-1} (*E*-dimer)

| T / K | $10^4 k (1383) / \text{s}^{-1}$ | $10^4 k (1252) / \text{s}^{-1}$ |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 160 | $7,01 \pm 0,18^a$ | $4,17 \pm 0,15^a$ |
| 170 | $9,64 \pm 0,30$ | $5,26 \pm 0,26$ |
| 180 | $12,1 \pm 0,47$ | $7,0 \pm 0,29$ |
| 190 | $16,9 \pm 0,85$ | $12,1 \pm 0,62$ |
| 200 | $31,6 \pm 1,17$ | $14,7 \pm 0,55$ |

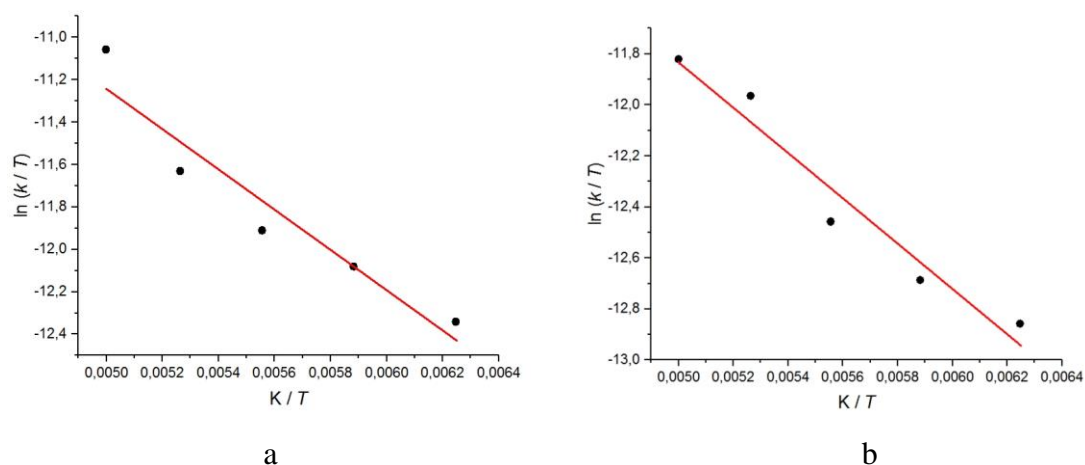
^aStandardna devijacija

Uvrštavanjem podataka iz tablice 8 u logaritamski oblik Arrheniusove jednadžbe (12) izračunate su energije aktivacije (tablica 9) iz nagiba pravaca (slika 37).



Slika 37. Logaritamska ovisnost konstante brzine reakcije dimerizacije spoja **2** o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz tablice 8. Vrijednosti konstanti brzina reakcije izračunate su iz vremenske ovisnosti apsorbancije pri a) 1383 cm^{-1} i b) 1252 cm^{-1}

Standardne entalpije i entropije aktivacije za reakciju dimerizacije spoja **2** nakon kriogene fotolize smjese *Z*- i *E*-dimera spoja **2** izračunate su iz nagiba i odsječka pravaca (slika 38) dobivenih uvrštavanjem podataka iz tablice 8 u logaritamski oblik Eyringove jednadžbe (13). Standardne Gibbsove energije aktivacije izračunate su prema jednadžbi (14) na temperaturi od 190 K, a dobivene vrijednosti aktivacijskih parametara prikazane su u tablici 9.



Slika 38. Logaritamska ovisnost kvocijenta konstante brzine reakcije dimerizacije spoja **2** i termodinamičke temperature o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz tablice 8. Vrijednosti konstanti brzina reakcije izračunate su iz vremenske ovisnosti apsorbancije pri a) 1383 cm^{-1} i b) 1252 cm^{-1}

Tablica 9. Aktivacijski parametri za reakciju dimerizacije spoja **2** u čvrstom stanju nakon kriogene fotolize smjese *Z*- i *E*-dimera spoja **2**. Standardna Gibbsova energija aktivacije izračunata je na temperaturi od 190 K

| valni broj / cm^{-1} | $E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta^\ddagger H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ | $\Delta^\ddagger S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | $\Delta^\ddagger G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|-------------------------------|----------------------------|--|---|--|
| 1383 | $9,4 \pm 1,4$ | $7,9 \pm 1,4$ | -252 ± 8 | $55,7 \pm 2,0$ |
| 1252 | $8,9 \pm 1,0$ | $7,4 \pm 1,0$ | -259 ± 5 | $56,6 \pm 1,4$ |

4.4. Usporedba rezultata kinetičkih mjerenja

Iz rezultata dobivenih nakon provedenih izotermičkih kinetičkih mjerenja jasno je vidljivo da se konstante brzina reakcije dimerizacije kod svih uzoraka povećavaju s porastom temperature. Dakle, reakcija dimerizacije monomera *m*-halogenitrozobenzena **1** i **2** znatno je brža pri višim temperaturama, što je i očekivano.

Visoke vrijednosti konstanti brzina reakcije dimerizacije spoja **1** pripremljenog kriogenom fotolizom *E*-dimera ($k = 0,16\text{--}1,97 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) praćene su niskim vrijednostima energije aktivacije ($20,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) i entalpije aktivacije ($18,6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Slični rezultati dobiveni su i kod mjerenja kinetike reakcije dimerizacije spoja **2** nakon kriogene fotolize *E*-dimera ($k = 0,75\text{--}1,52 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $E_a = 4,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta^\ddagger H^\circ = 3,1 \text{ kJ mol}^{-1}$). Visoke konstante brzina reakcije dimerizacije i izrazito niske vrijednosti energije i entalpije aktivacije mogu se pripisati jakom topokemijskom utjecaju. Naime, nakon fotodisocijacije *E*-dimera spojeva **1** i **2**, nastale molekule monomera vjerojatno ostaju na vrlo bliskoj udaljenosti, tj. reagirajuće nitrozo skupine se nalaze u povoljnom položaju za brzu reakciju dimerizacije u čvrstom stanju. Slični rezultati su dobiveni i kod nedavno istraživane dimerizacije *p*-brom⁵² i *p*-jodnitrozobenzena,⁵⁸ te polimerizacije dinitrozo⁵⁹ i trinitrozo derivata u čvrstom stanju.⁶⁰

Rezultati mjerenja kinetika reakcije dimerizacije monomera nakon kriogene fotolize smjese *Z*- i *E*-dimera spojeva **1** i **2**, vrlo su slični kinetičkim rezultatima nakon fotolize *E*-dimera. Vrijednosti konstanti brzina su visoke dok su energije i entalpije aktivacije niske što također ukazuje na jak topokemijski utjecaj. Zanimljiva činjenica je da su konstante brzina dimerizacije izračunate iz vremenske ovisnosti apsorbancije vrpce istežanja *Z*-azodioksidne veze gotovo pri svim temperaturama veće u odnosu na konstante brzina dimerizacije

izračunate za *E*-azodioksidnu vezu. Također, odgovarajuća eksponencijalna krivulja koja opisuje ovisnost apsorbancije *Z*-azodioksidne skupine o vremenu prije dosegne plato nego apsorbancija *E*-azodioksidne veze na istoj temperaturi. Međutim, iz IR spektara snimljenih na sobnoj temperaturi prije i nakon fotolize, vidljivo je da se udio *Z*-izomera smanjuje dok se udio *E*-izomera povećava. Očito je da tijekom redimerizacije spojeva **1** i **2**, pripremljenih fotolizom smjese *Z*- i *E*-dimera, nastaje više *E*-dimera. Jedna od mogućnosti je da se veći broj monomera tijekom dimerizacije vraća u oblik *E*-dimera. Druga mogućnost je da se monomeri podjednako vraćaju u *Z*- i *E*-dimer, ali *Z*-dimer naknadno izomerizira u *E*-dimer. Treća mogućnost je da se monomeri brže vraćaju u *Z*-dimer, ali onda *Z*-izomer naknadno izomerizira u *E*-dimer. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da brže nastaje *Z*-dimer koji zatim najvjerojatnije izomerizira u *E*-dimer. No, mehanizam izomerizacije azodioksida u čvrstom stanju još nije u potpunosti razriješen. Iz literature je poznato da se izomerizacija azodioksida u otopini odvija preko dva koraka uz monomere kao međuprodukte. Prvo dolazi do disocijacije jednog azodioksidnog izomera na nitrozo monomere, a zatim do njihove asocijacije u drugi izomer. Međutim, kod izomerizacije azodioksida spojeva **1** i **2** u čvrstom stanju nisu opaženi nitrozo monomeri kao međuprodukti. Moguće je da se *Z-E* izomerizacija azodioksida **1** i **2** u čvrstom stanju odvija preko monomera koji imaju vrlo kratko vrijeme života.

Entropije aktivacije za reakcije dimerizacije monomera **1** i **2**, pripremljene kriogenom fotolizom odgovarajućih *E*-dimera ili smjese *Z*- i *E*-dimera, imaju negativne vrijednosti. Budući da je reakcija dimerizacije zapravo reakcija asocijacije, negativna vrijednost entropije aktivacije je očekivana. Velike apsolutne vrijednosti entropija aktivacije u svim istraženim sustavima mogle bi značiti da promjene u rasporedu molekula u čvrstom stanju imaju značajan utjecaj na entropiju.

Kinetičke krivulje reakcije dimerizacije monomera **1** i **2** nakon fotolize *E*-dimera i smjese *Z*- i *E*-dimera na svim temperaturama, pri kojima su provedena mjerenja, imaju eksponencijalni oblik. Takav oblik kinetičkih krivulja ukazuje da je tijekom reakcije dimerizacije monomera **1** i **2** nastanak nove veze između dva atoma dušika spori stupanj reakcije, tj. kemijska reakcija je proces koji određuje brzinu reakcije.

§ 5. ZAKLJUČAK

Reakcije dimerizacije *m*-klornitrozobenzena (**1**) i *m*-bromnitrozobenzena (**2**) pokazale su se prikladnim modelom za proučavanje mehanizma reakcije dimerizacije te reakcije izomerizacije u čvrstom stanju. *m*-Halogenitrozobenzeni **1** i **2** pripremljeni su oksidacijom odgovarajućih amino derivata u otopini te su izolirani kristalizacijom iz otopine u obliku *E*-dimera. Sublimacijom spojeva **1** i **2** pri sniženom tlaku pripremljena je smjesa *Z*- i *E*-dimera.

Ozračivanjem dimera **1** i **2** UV svjetlom pri kriogenim uvjetima dolazi do fotodisocijacije azodioksidnih veza čime nastaju nitrozo monomeri koji povišenjem temperature iznad 100 K počinju ponovno dimerizirati. Hlađenje i disocijacija dimera spojeva **1** i **2** te termički potaknuta dimerizacija nastalih monomera primjer su fotokromnog i termokromnog sustava u čvrstom stanju. Na sobnoj temperaturi dolazi do potpune redimerizacije spojeva **1** i **2** te se reakcije disocijacije-dimerizacije mogu ponavljati više puta što znači da spojevi **1** i **2** mogu poslužiti kao prikladan model za razvoj molekulskih „uključ-i-isključ-i“ prekidača.

Vremenski razlučenom IR spektroskopijom praćene su kinetike dimerizacije monomera spojeva **1** i **2** pri različitim temperaturama te su iz vremenske ovisnosti konstanti brzina reakcija određeni aktivacijski parametri za reakcije dimerizacije u čvrstom stanju. Visoke vrijednosti konstanti brzina reakcije dimerizacije monomera **1** i **2** pripremljenih kriogenom fotolizom *E*-dimera ili smjese *Z*- i *E*-dimera te niske vrijednosti energije i entalpije aktivacije ukazuju na jak topokemijski utjecaj u čvrstom stanju odnosno na povoljnu orijentaciju molekula monomera za reakciju dimerizacije.

Jedan od rijetkih primjera termički inducirane izomerizacije u čvrstom stanju prisutan je kod azodioksida spojeva **1** i **2**. Sublimacijom iz *E*-dimera pri sniženom tlaku nastaje smjesa *Z*- i *E*-dimera te povećanjem temperature dolazi do izomerizacije *Z*-dimera u *E*-dimer. Ustanovljeno je da monomeri spojeva **1** i **2** nastali kriogenom fotolizom smjese *Z*- i *E*-dimera brže dimeriziraju u *Z*-izomer koji potom izomerizira u *E*-oblik. Pretpostavka je da se mehanizam reakcije izomerizacije azodioksida u čvrstom stanju odvija slično kao i u otopini odnosno preko nitrozo monomera kao međuprodukta. Međutim, budući da nitrozo monomeri **1** i **2** nisu detektirani tijekom *Z-E* izomerizacije njihovih azodioksida, potrebna su daljnja istraživanja kako bi se razjasnio mehanizam ove reakcije u čvrstom stanju.

Kinetičke krivulje reakcija dimerizacije spojeva **1** i **2** pri svim temperaturama imaju eksponencijalni oblik što ukazuje da je kemijska reakcija spori stupanj reakcije odnosno proces koji određuje brzinu reakcije.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

1 – *m*-klornitrozobenzen

2 – *m*-bromnitrozobenzen

2D – dvodimenzijski

CDCl₃ – deuterirani kloroform

CP-MAS – križna polarizacija uz vrtnju pri magičnom kutu (engl. *cross-polarization magic angle spinning*)

FT – Fourierova transformacija

H₂SO₅ – peroksomonosumporna kiselina

HCl – klorovodična kiselina

IR – infracrveno (engl. *infrared*)

KBr – kalijev bromid

MCPBA – *m*-klorperoksobenzojeva kiselina

NaHCO₃ – natrijev hidrogenkarbonat

Na₂SO₄ – natrijev sulfat

NMR – nuklearna magnetna rezonancija (engl. *nuclear magnetic resonance*)

SAB – samoudruženi dvosloj (engl. *self-assembled bilayer*)

SAM – samoudruženi monosloj (engl. *self-assembled monolayer*)

TGA – termogravimetrijska analiza (engl. *thermogravimetric analysis*)

UV – ultraljubičasto (engl. *ultraviolet*)

Vis – vidljivo (engl. *visible*)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. L. E. Smart, E. A. Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction*, 4th ed., CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2012.
2. K. Varga, *Kinetika dimerizacije C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
3. A. Stein, S. W. Keller, T. E. Mallouk, *Science* **259** (1993) 1558–1564.
4. M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **383** (1964) 1996–2000.
5. G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **27** (1971) 647–678.
6. G. Kaupp, *Top. Curr. Chem.* **254** (2005) 95–183.
7. F. Toda, *Top. Curr. Chem.* **254** (2005) 1–40.
8. D. Paul, Y. Curtin, *Acc. Chem. Res.* **6** (1973) 217–225.
9. I. Biljan, I. Halasz, S. Milovac, H. Vančik, *Kem. Ind.* **61** (2012) 427–434.
10. I. Biljan, H. Vančik, *Crystals* **7** (2017) 376.
11. H. Vančik, *Aromatic C-nitroso compounds*, Springer-Verlag, Dordrecht, Heidelberg, New York, 2013.
12. A. Baeyer, *Chem Ber* **7** (1874) 1638–1640.
13. B. G. Gowenlock, W. Lüttke, *Q. Rev. Chem. Soc.* **12** (1958) 321–340.
14. D. Beaudoin, J. D. Wuest, *Chem. Rev.* **116** (2014) 258–286.
15. R. Behrend, E. König, *Liebigs Ann. Chem.* **263** (1891) 175–223.
16. V. Šimunić-Mežnarić, H. Vančik, *Kem. Ind.* **54** (2005) 11–18.
17. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1997) 2201–2205.
18. T. Minato, S. Yamabe, H. Oda, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 2740–2748.
19. K. Varga, H. Vančik, *J. Phys. Org. Chem.* **29** (2015) 214–220.
20. B. G. Gowenlock, M. J. Maidment, K. G. Orrel, V. Šik, G. Mele, G. Vasapollo, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2** (2000) 2280–2286.
21. I. Halasz, I. Biljan, P. Novak, E. Meštorović, J. Plavec, G. Mali, V. Smrečki, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **918** (2009) 19–25.

22. I. Biljan, G. Cvjetojević, V. Smrečki, P. Novak, G. Mali, J. Plavec, D. Babić, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **979** (2010) 22–26.
23. B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 797–809.
24. I. Biljan, M. Kralj, T. Mišić Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 20267–20273.
25. I. Biljan, T. Medančić, M. Kralj, T. Mišić Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **86** (2013) 83–94.
26. M. Irie, *Chem. Rev.* **100** (2000) 1683–1684.
27. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, E. Meštrović, I. Halasz, *J. Org. Chem.* **69** (2004) 4829–4834.
28. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, I. Čaleta, E. Meštrović, S. Milovac, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1576–1580.
29. H. Yamamoto, N. Momiyama, *Chem. Commun.* **28** (2005) 3514–3525.
30. B. Priewisch, K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 2350–2352.
31. B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Rev.* **104** (2004) 3315–3340.
32. W. W. Wood, J. A. Wilkin, *Synthetic Commun.* **22** (1992) 1683–1686.
33. I. Huskić, I. Halasz, T. Friščić, H. Vančik, *Green Chem.* **14** (2012) 1597–1600.
34. P. J. Worsfold, E. Zagatto, P. J. Worsfold (ur.), A. Townshend (ur.), C. Poole (ur.), *Encyclopedia of Analytical Science*, 2th Edition, Elsevier, Oxford, 2005, str. 318–321.
35. D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6th Edition, Thompson Brooks/Cole, Belmont CA, 2007.
36. K. Nakamoto, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 1113–1118.
37. G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
38. E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, *Tablice za određivanje strukture organskih spojeva spektroskopskim metodama*, SKTH/“Kemija u industriji“, Zagreb, 1982.
39. P. Novak, T. Jednačak, *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, Tiva Tiskara Varaždin, Varaždin, 2013.
40. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, V. Šik, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1996) 191–197.

41. M. Garcia-Garibay, A. Constable, J. Jernelius, T. Choid, D. Cizmeciyan, S. Shin u L. Echegoyen (ur.), A. E. Kaifer (ur.), *Physical Supramolecular Chemistry*, Vol. 485, Kluwer Academic Publishers, Florida, 1996, str. 289–312.
42. G. Kaupp, Z. Wang (ur.), *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, 1th Edition, John Wiley & Sons, New Jersey, 2017, 737–816.
43. V. V. Boldyrev, *Reactivity of Solids*, **8** (1990) 231–246.
44. V. Patel, *Chemical kinetics*, InTech, Rijeka, 2012.
45. A. Khawam, D. R. Flanagan, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 17315–17328.
46. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103–1112.
47. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8** (1940) 212–224.
48. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 177–184.
49. P. Bibulić, *Struktura i samodruživanje aromatskih dinitrozo spojeva*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
50. Y. Mnyukh, *Fundamentals of Solid State Phase Transformations, Ferromagnetism and Ferroelectricity*, 1stBooks, 2001.
51. E. G. Prout, F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.* **40** (1944) 488–498.
52. K. Varga, J. Volarić, H. Vančik, *CrystEngComm* **17** (2015) 1424–1438.
53. I. Halasz, E. Meštrović, H. Čičak, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 8461–8467.
54. A. Knežević, T. Medančić, S. Milovac, I. Biljan, I. Halasz, K. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **84** (2011) 21–24.
55. I. Halasz, H. Vančik, *CrystEngComm* **13** (2011) 4307–4310.
56. B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman Scientific & Technical, Harlow, 1989.
57. Z.-M. Zang, S. Chen, Y.-Z. Liang, *Analyst*, **135** (2010) 1138–1146.
58. N. Lešić, *Kinetika dimerizacije monomera i disocijacije dimera p-halogennitrozobenzena u čvrstom stanju*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
59. P. Bibulić, I. Rončević, K. Varga, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **1104** (2016) 85–90.

-
60. M. Pisačić, *Sinteza, karakterizacija i konformacijska analiza novih derivata aromatskih trinitrozo i azo spojeva*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Barbara Panić

Datum rođenja: 26. travnja 1993.

Mjesto rođenja: Koprivnica

Obrazovanje

2000.–2004. Osnovna škola Legrad (1.– 4. razreda)

2004.–2008. Osnovna škola Donja Dubrava (5. – 8. razreda)

2008.–2012. Opća gimnazija Fran Galović, Koprivnica

2012.–2016. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

2016.–danas Diplomski studij kemije, smjer: istraživački, grane: analitička i organska kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2014.–2018. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

2016.–2017. Smotra sveučilišta

Publikacije

1. K. Varga, N. Lešić, B. Bogović, M. Pisačić, B. Panić, I. Biljan, I. Novak, H. Vančik, *The nature of thermally induced reactions of aromatic nitroso compounds in crystalline solids* (u postupku objavljivanja)