Kinetika dimerizacije monomera i disocijacije dimera p-halogennitrozobenzena u čvrstom stanju

Lešić, Nikolina

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:792191

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Nikolina Lešić

KINETIKA DIMERIZACIJE MONOMERA I DISOCIJACIJE DIMERA *p*-HALOGENNITROZOBENZENA U ČVRSTOM STANJU

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistre kemije

Zagreb, 2018.

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.

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

Zahvale

Iznimno se zahvaljujem svojoj dragoj mentorici doc. dr. sc. Ivani Biljan na pruženoj stručnoj pomoći pri izradi ovoga rada kako pisanog tako i eksperimentalnog dijela. Zahvaljujem se radi svih savjeta usmjerenih prema usavršavanju ovoga rada, a također i na strpljenju te predanom vodstvu.

Zahvaljujem se svim članovima Zavoda za organsku kemiju na pruženoj motivirajućoj atmosferi i susretljivosti čime mi je omogućen ugodan eksperimentalni rad. Posebice bih se zahvalila *prof. dr. sc. Hrvoju Vančiku na toploj podršci te hvale vrijednim stručnim savjetima kad god su bili potrebni.*

Velike zahvale Petru Bibuliću, mag. chem. radi strpljivog i korisnog savjetovanja koje je doprinijelo mojem napretku.

Zahvalila bih se svojoj dragoj prijateljici Josipi koja je uvijek spremna pomoći, koja je uvijek bila tu za mene i osmijehom mi olakša dan.

Također se zahvaljujem svim kolegama i prijateljima s kojima sam prolazila nezaboravna iskustva, koji su mi nesebično pomagali i pružali toplu podršku, a posebice Anđeli i Mateji.

Naposljetku bih se od srca zahvalila svojoj obitelji. Njihova toplina i budna brižnost, neprestana podrška i ljubav omogućili su mi lagodno i sigurno studiranje koje je doprinijelo mojem samorazvitku, ali i izazovnom napretku. Uz njih je život topao, bezbrižan i zaigran.

Sadržaj

SAŽETAK ..... **VI**
ABSTRACT ..... **VII**
§ 1. UVOD **1**
§ 2. LITERATURNI PREGLED **3**
2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi **3**
2.2. Spektroskopske metode za proučavanje aromatskih C-nitrozo spojeva **7**
2.2.1. Infracrvena spektroskopija (IR) *7*
2.2.2. Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR) *8*
2.2.3. UV/Vis spektroskopija *9*
2.3. Sinteza aromatskih C-nitrozo spojeva **10**
2.3.1. Otopinska sinteza *10*
2.3.2. Mehanokemijska sinteza *12*
2.4. Reakcije organskih molekula u čvrstom stanju **15**
2.4.1. Fotokemijske reakcije u čvrstom stanju *15*
2.4.2. Termičke reakcije u čvrstom stanju *16*
2.5. Kinetika reakcija u čvrstom stanju **16**
2.5.1. Avrami-Erofeyev model *19*
2.6. Dimerizacija aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju **21**
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO **26**
3.1. Materijali **26**
3.2. Instrumentne metode **27**
3.2.1. IR spektroskopija *27*
3.2.2. Spektroskopija NMR *27*
3.2.3. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) *27*
3.3. Priprava *p*-halogennitrozobenzena **28**
*3.3.1. Priprava p-jodnitrozobenzena (**1**)* *28*
*3.3.1.1. Priprava monomernog oblika spoja **1** u čvrstom stanju* *28*
*3.3.1.2. Priprava dimernog oblika spoja **1** u čvrstom stanju* *29*
*3.3.2. Priprava p-klornitrozobenzena (**2**)* *30*
3.4. Priprava monomera *p*-halogennitrozobenzena 1 i 2 u čvrstom stanju fotolizom dimera pri kriogenim uvjetima **30**

3.5. Priprava monomera *p*-klornitrozobenzena (2) kriogenom depozicijom na pločicu cezijeva jodida....31

3.6. Kinetička mjerenja 32

*3.6.1. Kinetika dimerizacije monomera p-halogennitrozobenzena **1** i **2** u čvrstom stanju 33*

*3.6.2. Kinetika termičke disocijacije E-dimera p-jodnitrozobenzena (**1**) u čvrstom stanju 33*

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA 35

4.1. Priprava *p*-halogennitrozobenzena 1 i 2 35

4.2. Kinetika dimerizacije *p*-halogennitrozobenzena 1 i 2 nakon fotolize dimera pri kriogenim uvjetima....36

*4.2.1. p-Jodnitrozobenzen (**1**) 36*

*4.2.2. p-Klornitrozobenzen (**2**)....41*

4.3. Depozicija para monomera *p*-klornitrozobenzena (2) u čvrstom stanju pri kriogenim uvjetima....46

4.4. Kinetika termičke disocijacije *p*-jodnitrozobenzena (1) u čvrstom stanju 47

4.5. Termička istraživanja *p*-halogennitrozobenzena 1 i 2 51

4.6. Usporedba rezultata kinetičkih mjerenja 52

§ 5. ZAKLJUČAK 54

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA 56

§ 7. LITERATURNI IZVORI 57

§ 8. ŽIVOTOPIS LXI

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

KINETIKA DIMERIZACIJE MONOMERA I DISOCIJACIJE DIMERA *p*-HALOGENNITROZOBENZENA U ČVRSTOM STANJU

Nikolina Lešić

U ovom radu je istražena kinetika reakcija dimerizacije *p*-jod- i *p*-klornitrozobenzena te disocijacije *E*-dimera *p*-jodnitrozobenzena u čvrstom stanju. *p*-Jod- i *p*-klornitrozobenzen pripravljeni su oksidacijom odgovarajućih amino derivata mehanokemijski odnosno u otopini. *E*-dimer *p*-jodnitrozobenzena pripravljen je kristalizacijom iz otopine. Kinetika dimerizacije *p*-jod- i *p*-klornitrozobenzena istražena je nakon fotodisocijacije dimera u KBr pastili pri kriogenim uvjetima. Također je istražena mogućnost dimerizacije *p*-klornitrozobenzena nakon kriogene depozicije para monomera na pločicu cezijeva jodida. Kinetike reakcija dimerizacije i disocijacije praćene su pri različitim temperaturama vremenski razlučenom IR spektroskopijom. Iz temperaturne ovisnosti koeficijenata brzina reakcija određeni su aktivacijski parametri za reakciju dimerizacije monomera i disocijacije dimera *p*-halogennitrozobenzena.

(60 stranica, 33 slike, 8 tablica, 74 literaturna 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-nitrozo spojevi, dimerizacija, disocijacija, kinetika, čvrsto stanje, *p*-halogennitrozobenzeni

Mentor: doc. dr. sc. Ivana Biljan

Ocjenitelji:
1. doc. dr. sc. Ivana Biljan
2. prof. dr. sc. Tajana Preočanin
3. izv. prof. dr. sc. Snežana Miljanić

Zamjena: prof. dr. sc. Hrvoj Vančik

Datum diplomskog ispita: 23. veljače 2018.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

KINETICS OF DIMERIZATION OF MONOMERS AND DISSOCIATION OF DIMERS OF *p*-HALOGENONITROSOBENZENES IN SOLID STATE

Nikolina Lešić

In this work, kinetics of dimerization reactions of *p*-iodo- and *p*-chloronitrosobenzene and dissociation of *E*-dimer of *p*-iodonitrosobenzene in solid state were studied. *p*-Iodo- and *p*-chloronitrosobenzene were prepared by oxidation of corresponding amino derivatives by mechanochemical synthesis and in a solution. *E*-dimer of *p*-iodonitrosobenzene was prepared by crystallization from the solution. Kinetics of dimerization of *p*-iodo- and *p*-chloronitrosobenzene was investigated after photodissociation of dimers in KBr pellet under cryogenic conditions. In addition, the possibility of dimerization of *p*-chloronitrosobenzene after cryogenic deposition of monomer molecules on the cesium iodide surface was studied. Kinetics of dimerization and dissociation reactions were followed at different temperatures by using time-resolved IR spectroscopy. From the temperature dependence of the reaction rate constants, the activation parameters for the reaction of dimerization of monomers and dissociation of dimers of *p*-halogenonitrosobenzenes were estimated.

(60 pages, 33 figures, 8 tables, 74 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, dissociation, kinetics, solid state, *p*-halogenonitrosobenzenes

Mentor: Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor
Reviewers:
1. Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor
2. Dr. Tajana Preočanin, Professor
3. Dr. Snežana Miljanić, Associate Professor
Substitute: Dr. Hrvoj Vančik, Professor

Date of exam: 23rd February 2018

§ 1. UVOD

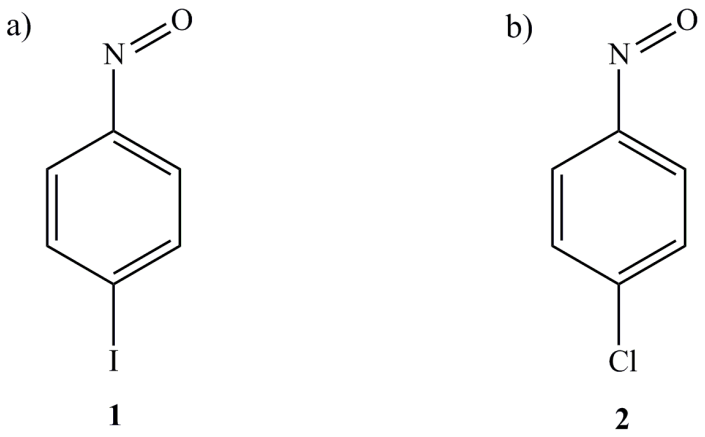
C-nitrozo spojevi poznati su više od stotinu godina,[1,2] a do danas je priređen velik broj njihovih alifatskih i aromatskih derivata. Ovi spojevi, a ponajviše aromatski, otkrivaju širok raspon reakcija koje se primjenjuju u organskoj sintezi, kristalnom inženjeringu, kao i za proučavanje bioloških i medicinskih procesa. Aromatski C-nitrozo spojevi mogu postojati u monomernom obliku ili kao *E*- odnosno *Z*-azodioksidi (dimeri). U čvrstom stanju je većina aromatskih C-nitrozo spojeva prisutna u obliku dimera dok je u otopini ravnoteža pomaknuta prema monomerima.[3,4,5,6]

Reakcije u čvrstom stanju vrlo su zanimljive zbog svoje široke primjene u razvoju sintetskih metoda bez otapala te radi dizajna novih inteligentnih materijala ciljanih svojstava. Stoga se posljednjih desetljeća velika važnost pridodaje proučavanju interakcija organskih molekula, reakcijskih mehanizama i faznih pretvorbi u čvrstom stanju.[6] Međutim, prilikom istraživanja ovih mehanizama javljaju se teškoće jer se reakcije u čvrstom stanju sastoje od dvije vrste međusobno povezanih promjena: kemijske reakcije u kojoj dolazi do kidanja i nastajanja kemijskih veza te fazne pretvorbe u kristalnoj strukturi koja uključuje nastajanje novih čvrstih faza. Prikladnim izborom načina mjerenja ove je procese moguće pratiti neovisno.[7,8]

Reakcija dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva pokazala se kao prikladan model za proučavanje mehanizama kemijskih reakcija u čvrstom stanju. Model je jednostavan jer uključuje nastajanje, odnosno kidanje samo jedne kemijske veze između dva atoma dušika tijekom dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva u azodiokside ili njihove disocijacije u nitrozo monomere. Reakcije dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva u azodiokside te njihova disocijacija u monomere mogu biti potaknute promjenom tlaka, temperature ili primjenom ultraljubičastog zračenja pri niskim temperaturama.[9,10,11,12]

p-Jodnitrozobenzen u čvrstom stanju može postojati u obliku monomera ili *E*-dimera. Reakcija dimerizacije nakon sublimacije odvija se vrlo sporo i sa zanemarivim prinosom.[13] Nemogućnost dimerizacije može se protumačiti načinom pakiranja molekula monomera u kristalnoj rešetci u kojoj se nitrozo skupine nalaze u susjedstvu atoma joda. Kristalizacijom iz otopine može se dobiti *E*-dimer *p*-jodnitrozobenzena koji se zagrijavanjem vraća u kristale monomera.[14] *p*-Klornitrozobenzen je u čvrstom stanju prisutan u obliku *E*-dimera.

Cilj ovog rada je istražiti kinetiku i mehanizam reakcije dimerizacije monomera te disocijacije dimera *p*-halogennitrozobenzena u čvrstom stanju. U tu svrhu pripravljeni su *p*-jod- i *p*-klornitrozobenzen, spojevi **1** i **2** (slika 1), oksidacijom odgovarajućih amino spojeva mehanokemijski odnosno u otopini. Monomeri spojeva **1** i **2** pripravljeni su fotodisocijacijom njihovih dimernih oblika pri kriogenim uvjetima te je vremenski razlučenom IR spektroskopijom praćena kinetika reakcije redimerizacije pri različitim temperaturama. Proučena je i kinetika termičke disocijacije *E*-dimera spoja **1** u čvrstom stanju. Iz temperaturne ovisnosti koeficijenata brzina reakcija određeni su aktivacijski parametri za reakcije dimerizacije *p*-halogennitrozobenzena **1** i **2** te disocijacije dimera spoja **1**. Također je istražena mogućnost dimerizacije spoja **2** nakon depozicije para monomera na pločicu cezijeva jodida pri kriogenim uvjetima.



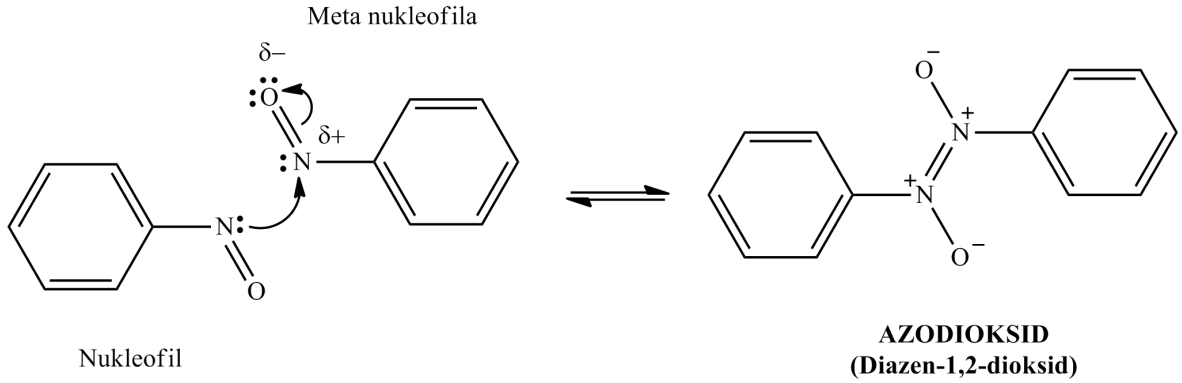
1 **2**

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

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi

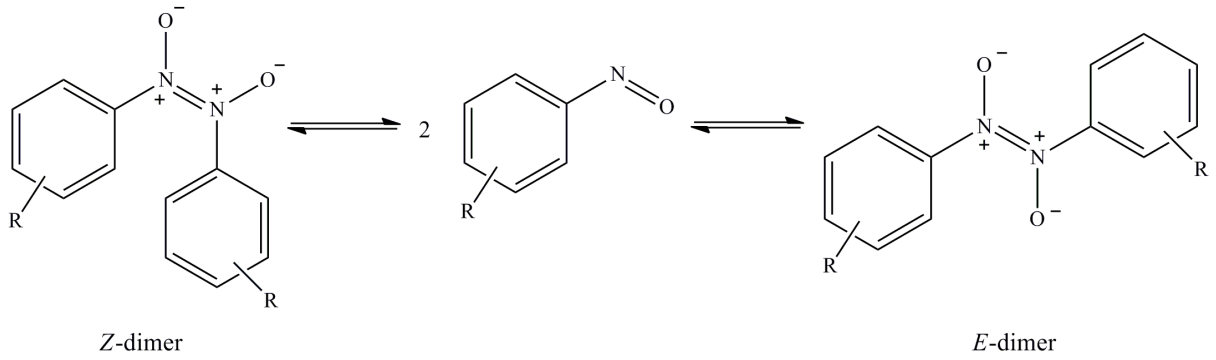
U posljednjih stotinjak godina pripravljen je i proučavan velik broj alifatskih i aromatskih C-nitrozo spojeva. C-Nitrozo skupina specifična je po svojoj reaktivnosti, ambivalentnim svojstvima te sposobnosti dimerizacije. Nitrozo skupina se u kemijskim reakcijama može ponašati kao nukleofil, ali može biti i meta nukleofilnog napada. Atom dušika sa svojim *n* elektronima djeluje kao nukleofil, a zbog blizine elektronegativnijeg kisika te parcijalno pozitivnog naboja može primiti elektronski par od nukleofila (slika 2). Upravo zbog tih svojstava dvije nitrozo skupine mogu reagirati, prilikom čega nastaje dimer, azodioksid (diazen-1,2,-dioksid). Zbog svojstva dimerizacije aromatski C-nitrozo spojevi mogu poslužiti kao modeli za praćenje mehanizama i kinetike reakcija u čvrstom stanju.[7]



Slika 2. Ambivalentna priroda nitrozo skupine tijekom reakcije dimerizacije.

Azodioksidna veza, koja nastaje između dva atoma dušika nitrozo skupina, slabija je od kovalentne veze, ali je jača od vodikove veze (prosječna energija azodioksidne veze iznosi 120 kJ mol^{-1}). Azodioksidna veza dijelom posjeduje karakter dvostruke veze – njena duljina iznosi otprilike 1,31 Å, što je manje od jednostruke N−N veze, ali dulje od dvostruke N=N veze. Kontroliranjem uvjeta reakcije dimerizacije ili variranjem strukture (mijenjanjem supstituenata na benzenskoj jezgri) moguće je pomicati ravnotežu prema monomerima ili dimerima. Na to koji će oblik prevladati, monomerni ili dimerni, izrazito utječu otapalo, tlak, temperatura, kristalna faza, supramolekulska samoorganizacija itd.[7]

Monomerni i dimerni oblik C-nitrozo spojeva su različito obojeni.[15] Upravo to svojstvo razlikuje C-nitrozo spojeve od analognih N-nitrozo, O-nitrozo, S-nitrozo i halogen-nitrozo spojeva.[16] Aromatski C-nitrozo spojevi uglavnom su zelene ili plave boje u obliku monomera, a žute ili bijele kad su u obliku dimera. Dimeri mogu biti *E*- (*trans*) ili *Z*-konfiguracije (*cis*). Također je pokazano da se izomerizacija između *E*- i *Z*-dimera u otopini odvija isključivo preko monomera, tj. disocijacijom dimera, a nakon toga rekombinacijom molekula monomera u drugi izomer (slika 3).[17] Budući da se izomerizacija ne odvija rotacijom oko N=N dvostruke veze, ovo nije prava *E*/*Z* izomerija. Ustanovljeno je da dimerizacija monomera u *E*- i/ili *Z*-dimer prati kinetiku prvog reda.



Slika 3. Ravnoteža između monomera i dimera kod aromatskih C-nitrozo spojeva.

Tijekom sinteze nastaju prvo monomerni produkti, a struktura konačnog produkta ovisi o temperaturi, koncentraciji monomera, otapalu, prirodi supstituenata na benzenskoj jezgri te topljivosti pojedinih monomernih i dimernih oblika.[18] U čvrstom stanju ravnoteža je pomaknuta prema *E*-dimeru, vjerojatno zbog njegove centrosimetričnosti, te je većina spojeva izolirana u tom obliku.[19] No, postoje spojevi kod kojih je stabilniji *Z*-dimer u čvrstom stanju, kao npr. nitrozobenzen, 3–fluoronitrozobenzen, 3–metilnitrozobenzen i 3,5-dimetilnitrozobenzen.

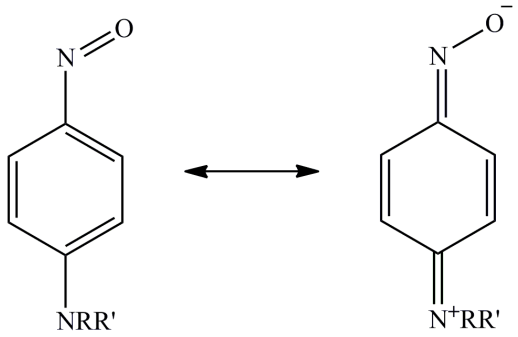
U otopinama na sobnoj temperaturi prevladava nitrozo monomer, a hlađenjem otopine uspostavlja se ravnoteža između monomera i dimera, pri čemu je ustanovljeno da *Z*-dimera ima više nego *E*-dimera. To je vidljivo kod 4-klornitrozobenzena, kod kojeg u ohlađenoj otopini prevladava *Z*-dimer, a u čvrstom stanju *E*-dimer.[17] Termodinamika monomer-dimer ravnoteža u otopini istražena je pomoću spektroskopije NMR.

Na niskim temperaturama (–80 °C) molekule monomera dimeriziraju u kinetički stabilniji *Z*-dimer, dok na višim temperaturama dolazi do prelaska *Z*-dimera u termodinamički

povoljniji *E*-dimer.[18] Mijenjanjem uvjeta kristalizacije neki aromatski C-nitrozo spojevi, koji su stabilni u dimernom obliku, mogu se izolirati kao monomeri (*p*-bromnitrozobenzen), a spojevi koji su stabilni u monomernom obliku, mogu se izolirati kao dimeri (*p*-jodnitrozobenzen).[14]

Aromatski C-nitrozo spojevi mogu tvoriti i miješane dimere, odnosno heterodimere u čvrstom stanju i u otopini s različitom selektivnošću.[20,21] Heterodimeri nastaju stvaranjem azodioksidne veze između aromatskih C-nitrozo spojeva s različitim supstituentima. Nedavno je opaženo da nastajanje heterodimera u čvrstom stanju može biti potaknuto i mehanokemijski.[22]

Pokazalo se da neki aromatski C-nitrozo spojevi mogu postojati samo kao monomeri. Oni ne podliježu reakciji dimerizacije, bez obzira na temperaturu, koncentraciju ili otapalo.[23] Tako se ponašaju spojevi koji imaju u *para*-položaju supstituente s jakim elektron-donorskim djelovanjem (-OR ili -NR_2), primjerice *p*-nitrozoanilin i *p*-metoksinitrozobenzen. Kod njih je uočeno da imaju višu energijsku barijeru za rotaciju nitrozo skupine oko C−N veze od ostalih *p*-supstituiranih aromatskih C-nitrozo spojeva[24] što se može pripisati velikom doprinosu kinoidne rezonantne strukture (slika 4).[23] Aromatski C-nitrozo spojevi koji sadrže *p*-supstituente sa slabim elektron-donorskim ili elektron-akceptorskim utjecajem preferiraju stvaranje dimera.



Slika 4. Rezonantne strukture *p*-supstituiranih aromatskih C-nitrozo spojeva.

Jedno od vrlo zanimljivih svojstava aromatskih C-nitrozo spojeva je da pokazuju fotokromni i termokromni učinak u čvrstom stanju. Fotokromizam je pojava promjene boje neke tvari uzrokovana elektromagnetskim zračenjem. Ukoliko do promjene boje dolazi termičkim procesom, govorimo o termokromizmu.[25]

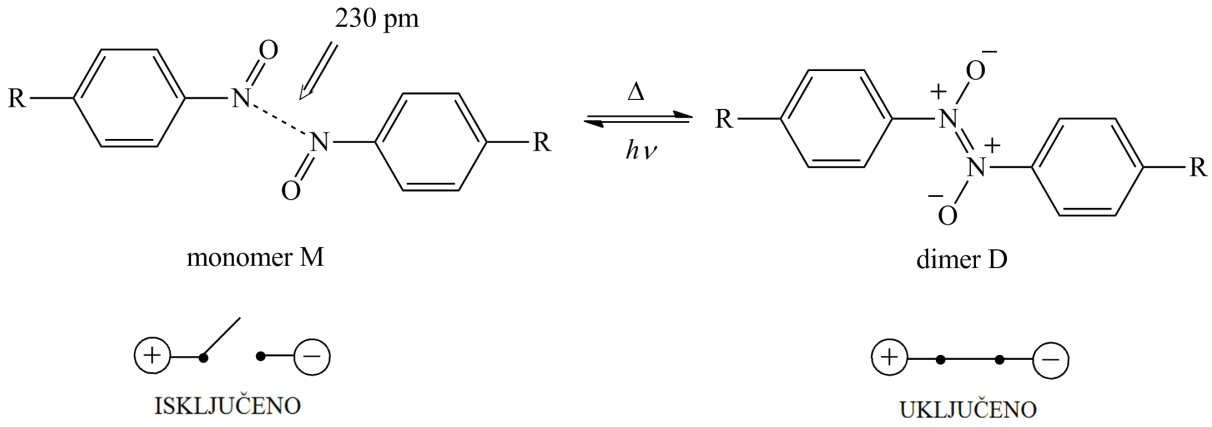
Fotokromni i termokromni sustavi mogu se podijeliti na šest glavnih vrsta:[26]

1) Triplet-triplet apsorpcija

2) *E*/*Z* izomerija
3) Pericikličke reakcije
4) Tautomerizacija
5) Disocijacije veza
6) Redoks-reakcije.

Fotokromizam se kod aromatskih C-nitrozo spojeva očituje u reverzibilnoj pretvorbi različito obojenih monomera (zeleni ili plavi, apsorbiraju oko 650 nm) i dimera (žuti ili bijeli, apsorbiraju oko 290 nm).

Ukoliko se dimer C-nitrozo spoja pri kriogenim uvjetima (13 K) ozrači UV svjetlom, dolazi do fotodisocijacije, odnosno cijepanja azodioksidne veze, te nastaju monomeri. Postupnim zagrijavanjem molekule monomera ponovno dimeriziraju. Prikazane reakcije u čvrstom stanju mogu se ponoviti više puta te se stoga ovakvi sustavi ponašaju kao fotokromni/termokromni molekulski prekidač „UKLJUČI-ISKLUČI“ kojim se može kidati i stvarati kemijska veza između dva dušikova atoma (slika 5).[10] Takvi sustavi imaju potencijalnu primjenu u područjima kao što su nanoelektronika i molekularna logika.



Slika 5. Fotokromni i termokromni učinak kod aromatskih C-nitrozo spojeva. Fototermički upravljano stvaranje i cijepanje kemijske veze: molekulski prekidač „UKLJUČI-ISKLJUČI”.[25]

Ustanovljeno je da osvjetljavanjem monomera pri kriogenim uvjetima vidljivim svjetlom također dolazi do reverzibilne reakcije, ali zbog niskih apsorpcija u vidljivom dijelu spektra reakcija nije baš učinkovita. No, ako se dimer ozrači UV svjetlom na sobnoj temperaturi, ne dolazi do nastanka monomera.[19]

2.2. Spektroskopske metode za proučavanje aromatskih C-nitrozo spojeva

Ravnotežu između monomera i dimera aromatskih C-nitrozo spojeva, odnosno reakcije dimerizacije i disocijacije, moguće je proučavati spektroskopskim metodama od kojih se najčešće koriste infracrvena spektroskopija (IR), spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR) te UV/VIS spektroskopija.

2.2.1. Infracrvena spektroskopija (IR)

Infracrvena spektroskopija proučava interakcije tvari i elektromagnetskog zračenja u rasponu valnih brojeva 12500 – 10 cm^{-1}. IR spektar pokazuje ovisnost apsorbancije ili transmitancije o valnom broju ili valnoj duljini. Za organske spojeve najzanimljivije je srednje područje infracrvenog spektra (4000 – 400 cm^{-1}). Metoda se temelji na vibracijama u molekuli do kojih dolazi uslijed apsorpcije elektromagnetskog zračenja u infracrvenom dijelu spektra. U IR spektru će biti aktivne samo one vibracije kod kojih dolazi do promjene dipolnog momenta molekule. Ovisno o strukturi molekule i interakcijama, vrpce u IR spektru će imati različitu širinu, intenzitet i položaj.[27]

IR spektroskopija najčešće je primjenjivana metoda za razlikovanje monomernih i dimernih oblika C-nitrozo spojeva. Pomoću ove metode dokazano je postojanje *E*- i *Z*-dimera.[28] Karakteristične vibracije monomera i dimera aromatskih C-nitrozo spojeva navedene su u tablici 1. Simetrično istezanje *E*-azodioksidne veze dimera nije aktivno u IR spektru, ali se može opaziti u Ramanovom spektru.

Tablica 1. Karakteristične vibracije monomera i dimera aromatskih C-nitrozo spojeva.[29]

Oblik aromatskog C-nitrozo spoja	Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
Monomer	1100 – 1150	istezanje C–N veze
	1490 – 1510	istezanje N=O veze
***E*-dimer**	1250 – 1300	asimetrično istezanje ON=NO veze
***Z*-dimer**	1380 – 1400	simetrično istezanje ON=NO veze
	1405 – 1415	asimetrično istezanje ON=NO veze

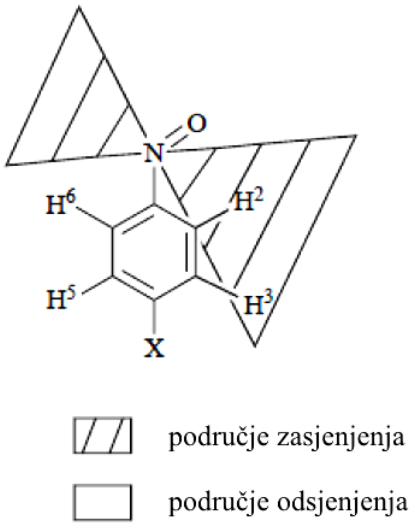
Osim vrpci navedenih u tablici, značajna je i vrpca istezanja jednostruke C–N veze dimera koja se javlja oko 845 cm^{-1}. U spektru su također vidljive deformacije CNO kuta oko 474 cm^{-1} kod monomera te oko 418 cm^{-1} kod dimera.[14]

2.2.2. Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR)

^{1}H i ^{13}C NMR spektroskopija važne su metode za određivanje strukture molekula te proučavanje interakcija među molekulama. Spektroskopijom NMR mogu se proučavati jezgre koje imaju nuklearni spin različit od nule, kao što su ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F i ^{31}P.

Nitrozo spojevi proučavani su spektroskopijom NMR u različitim otapalima i pri različitim temperaturama. U otopinama pri sobnim temperaturama prevladavaju signali monomera, dok se na nižim temperaturama javljaju i signali dimera koji su u ravnoteži s monomerom. Pritom, ravnoteža je znatno pomaknuta prema *Z*-dimeru u odnosu na *E*-dimer.[19]

Zadnjih desetljeća istraživana je rotacija nitrozo skupine oko C–N veze u aromatskim C-nitrozo spojevima.[24] Pri niskim temperaturama u otopini (223 K) rotacija je izrazito usporena te se mogu razlikovati *ortho*-atomi vodika na benzenskom prstenu jer su različito zasjenjeni (slika 6). Vodikovi atomi koji su na istoj strani kao nitrozo skupina (u *syn*-položaju) pokazuju izrazito niske vrijednosti kemijskog pomaka jer su zasjenjeni (H^{2}, slika 6), a oni koji su na suprotnoj strani u odnosu na nitrozo skupinu (u *anti*-položaju) pokazuju visoke vrijednosti kemijskog pomaka zbog odsjenjenja (H^{6}, slika 6).[17] Značajna razlika u kemijskim pomacima posljedica je velike magnetske anizotropije N=O skupine.



Slika 6. Efekt zasjenjenja kod aromatskih C-nitrozo spojeva.

Otkriveno je da nitrozobenzeni koji imaju različite *ortho*-supstituente mogu postojati kao stabilni konformeri.[30] Kod njih je također vidljiv efekt zasjenjenja.
Kod vodikovih atoma u *meta*-položaju u odnosu na nitrozo skupinu efekt nije toliko izražen.[17]

NMR spektroskopija čvrstog stanja (^{13}C CP-MAS) vrlo je korisna metoda za proučavanje stupnja polimerizacije kod aromatskih C-nitrozo spojeva koji imaju više nitrozo skupina na benzenskom prstenu. Ovom metodom također je moguće razlikovati homo- i heterodimere nitrozobenzena u čvrstom stanju.[20,21]

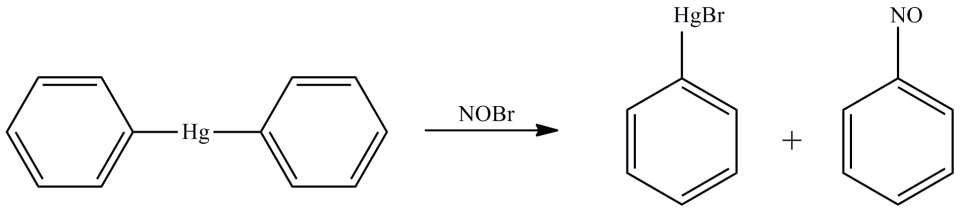
2.2.3. UV/Vis spektroskopija

Jedna od prvih spektroskopskih metoda koja je korištena za identifikaciju nitrozo spojeva te praćenje njihove ravnoteže u otopinama bila je spektroskopija u ultraljubičastom i vidljivom (UV/Vis) području elektromagnetskog zračenja.[28] UV/Vis spektroskopija proučava elektronske prijelaze u molekuli do kojih dolazi prilikom pobude elektromagnetskim zračenjem valnih duljina od 800 nm do 200 nm.[31]

Otopina aromatskih C-nitrozo spojeva u organskim otapalima je plave ili zelene boje. Obojenje je posljedica elektronskih prijelaza u vidljivom dijelu spektra. Apsorpcijski spektar otopine nitrozobenzena u organskom otapalu pokazuje tri apsorpcijska maksimuma: dva u ultraljubičastom području (pri 280 nm i 305 nm) i jedan u vidljivom području spektra (pri 730 nm). Apsorpcijski maksimum pri otprilike 730 nm potječe od $n \rightarrow \pi^*$ prijelaza neveznog elektronskog para lokaliziranog na dušikovom atomu i uzrokuje plavu ili zelenu boju monomera nitrozo spojeva.[32] Ove apsorpcijske vrpce nema u UV/Vis spektru dimera jer je taj nevezni elektronski par upotrijebljen za stvaranje azodioksidne veze u dimeru, zbog čega su oni obično bijele ili žute boje. U ultraljubičastom području spektra javlja se $n \leftarrow \pi^*$ prijelaz pri otprilike 305 nm, koji odgovara prijelazima neveznih elektronskih parova kisikova atoma, te apsorpcijski maksimum pri otprilike 280 nm koji odgovara $\pi \leftarrow \pi^*$ prijelazu N=O skupine.[7]

2.3. Sinteza aromatskih C-nitrozo spojeva

Godine 1874. njemački kemičar Adolf Baeyer sintetizirao je nitrozobenzen, roditeljski aromatski C-nitrozo spoj, reakcijom difenilžive s nitrozil-bromidom (slika 7).[33]



Slika 7. Sinteza nitrozobenzena.

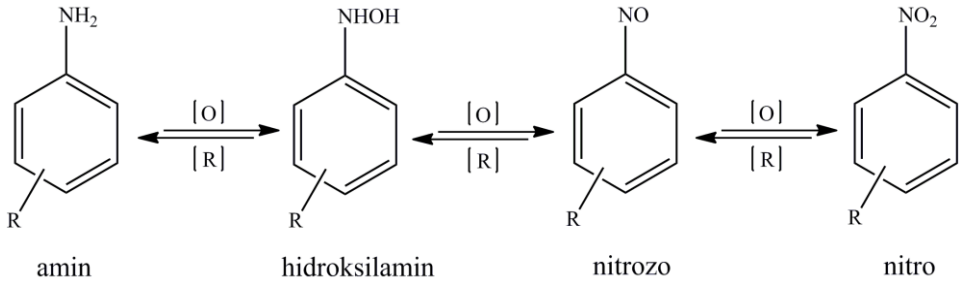
Aromatski C-nitrozo spojevi imaju važnu ulogu u sintetskim reakcijama jer služe kao prekursori za pripravu heterocikličkih spojeva. Također imaju važnu ulogu i u brojnim metaboličkim procesima. Zbog toga postoji veliki interes za njihovo istraživanje, kao i za razvoj novih metoda njihove priprave.[34]

Aromatske C-nitrozo spojeve je moguće pripraviti brojnim sintetskim metodama, kao što su oksidacijsko-redukcije metode u otopini, oksidacija u čvrstom stanju, izravno nitroziranje, enzimski katalizirana oksidacija, razne elektrokemijske i fotokemijske metode te brojne druge.[7]

2.3.1. Otopinska sinteza

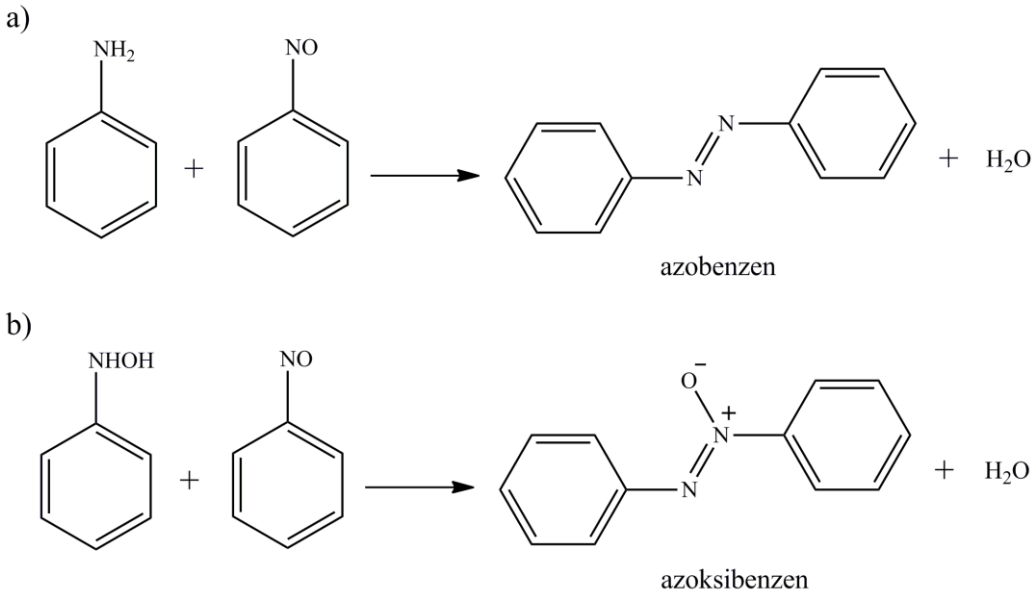
Aromatski C-nitrozo spojevi najčešće se pripremaju oksidacijskim i redukcijskim metodama u otopini. Oksidacijske metode uključuju oksidaciju odgovarajućeg amina ili hidroksilamina, dok redukcijske metode uključuju redukciju odgovarajućeg nitro spoja.

Aromatski C-nitrozo spojevi su međuprodukti na redoks skali između krajnjih amino i nitro spojeva, stoga je vrlo važno kontrolirati uvjete reakcije kako bi se reakcija zaustavila na željenom nitrozo spoju (slika 8).[35]



Slika 8. Sinteza aromatskih C-nitrozo spojeva oksidacijsko-redukcijskim metodama.

Aromatski C-nitrozo spojevi su vrlo reaktivni te se javljaju problemi prilikom njihove sinteze zbog mogućnosti nastanka različitih nusprodukata, poput azo i azoksi derivata, koji smanjuju prinos reakcije (slika 9). U reakcijama oksidacije može doći do kondenzacije polaznog amina (anilina) s nitrozobenzenom prilikom čega nastaje azobenzen. Također, oksidacijom hidroksilamina (arilhidroksilamina) prejakim oksidansima nastaju derivati nitrobenzena i nusprodukt azoksibenzen. Reakcije nastanka nusprodukata su ireverzibilne.[35] Međutim, velika reaktivnost nitrozobenzena učinila ih je korisnim reagensima u kemiji materijala, prije svega kao prekursora u sintezi fotoaktivnih nesimetričnih azobenzena.[36]



Slika 9. Sporedne reakcije prilikom sinteze nitrozobenzena:
a) nastajanje azobenzena; b) nastajanje azoksibenzena.

Kako bi se povećao prinos reakcije i dobio čišći produkt, razvijene su brojne sintetske metode za pripravu aromatskih nitrozo spojeva, od kojih su neke već ranije navedene.

Oksidacijske metode sinteze nitrozo spojeva su praktičnije od redukcijskih metoda zbog velikog izbora povoljnih oksidansa kojima se amini mogu prevesti u nitrozo spojeve.[37] Vrlo je važno odabrati dobro oksidacijsko sredstvo i prilagoditi reakcijske uvjete kako bi se oksidacija zaustavila na odgovarajućem nitrozo spoju. Oksidacijska sredstva koja se često koriste u sintezi su peroksokiseline, poput Carove kiseline (peroksomonosumporna kiselina, H_2SO_5), *m*-klorperoksobenzojeve kiseline (MCPBA), peroctene kiseline i peroksomravlje kiseline. Također se koristi vodikov peroksid u kombinaciji s organometalnim katalizatorom ili nekom anorganskom soli, a moguće je koristiti i uobičajene oksidanse kao što je kalijev

permanganat (s formaldehidom u sumpornoj kiselini). Vrlo često se koristi smjesa kalijeva peroksohidrogensulfata, kalijeva hidrogensulfata i kalijeva sulfata ($2KHSO_5 \times KHSO_4 \times K_2SO_4$), poznatija pod komercijalnim imenom *Oxone*®, čijom su primjenom dobiveni najbolji rezultati.[34,38] Nitrozo spojevi se također mogu pripremiti oksidacijom polazeći od hidroksilamina.[39,40]

Redukcijske metode sinteze nitrozo spojeva polaze iz odgovarajućeg derivata nitro spoja. Prvo se nitro spoj reducira u odgovarajući hidroksilamin. Redukcijska sredstva koja se pritom najčešće koriste su različiti metali i metalni oksidi (najčešće smjesa cinka u prahu i amonijevog klorida).[41] Zatim se, bez izoliranja iz reakcijske smjese, hidroksilamin oksidacijom prevodi u odgovarajući nitrozo spoj.[17] Oksidacijska sredstva koja se najčešće koriste su željezov(III) klorid i otopina natrijevog bikromata u sumpornoj kiselini.[42,43] Također se koriste blagi oksidansi poput perjodatne kiseline, perjodata i srebrovog karbonata. Korištenjem amalgama alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala u suhim organskim otapalima moguća je direktna redukcija.[44] Kao i kod oksidacijske metode sinteze, ovdje je također važno odabrati pogodna redukcijska i oksidacijska sredstva te kontrolirati reakcijske uvjete. Ukoliko se koriste prejaki reducensi (Sn; $SnCl_2$ + HCl; Fe + HCl; H_2 + Pt), ne nastaje hidroksilamin, nego odmah nastaje amin.[41] Isto tako, korištenjem prejakih oksidansa prilikom oksidacije hidroksilamina nastaje nitro spoj ili azoksi nusprodukt.[45]

2.3.2. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemija obuhvaća kemijske i fizikalno-kemijske pretvorbe tvari koje su uzrokovane djelovanjem mehaničke sile.[46] Povijest mehanokemijske sinteze vrlo je duga, čak postoje zapisi iz 4. stoljeća prije Krista. U 19. stoljeću je opaženo da mljevenjem reaktanata u tarioniku nastaju drugačiji produkti od onih dobivenih termičkom obradom. No, pravi razvoj mehanokemija doživljava krajem 20. stoljeća u području supramolekulske kemije i organske sinteze.[47]

Mehanokemija obuhvaća sintezu u svim agregacijskim stanjima. Tijekom prošlog desetljeća naglo je povećan interes za mehanokemijskom sintezom u čvrstom stanju. Takva se sinteza odvija bez prisustva otapala što je vrlo prihvatljivo s ekološkog i ekonomskog stajališta jer se na taj način izbjegava prekomjerna upotreba otapala i količina energije koja je potrebna za kvantitativnu pretvorbu reaktanata u produkte. Osim toga, produkti

mehanokemijske sinteze mogu se lako izolirati sublimacijom, pri čemu se cijeli put od kemijske sinteze do izolacije produkata odvija bez prisutnosti otapala.

Međutim, iako postoje brojne prednosti, sinteza u čvrstom stanju ima i nekoliko nedostataka. Prvo, razvoj metoda za interkonverziju funkcionalnih skupina, što je osnova u organskoj sintezi, do sada nije riješen na odgovarajući način. Drugo, iako se brojne mehanokemijske reakcije odvijaju uz kvantitativne prinose i njihovi se produkti mogu analizirati metodama bez otapala, primjerice pomoću difrakcije rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (prahu), organske reakcije nakon sinteze često zahtijevaju pročišćavanje koje uključuje upotrebu otapala.[35] Unatoč nedostacima, iz literaturnih izvora je poznato da su neke reakcije u čvrstom stanju puno uspješnije i selektivnije u odnosu na reakcije u otopini.[48,49]

Kod mehanokemijske sinteze u čvrstom stanju reaktanti se usitnjavaju i miješaju mljevenjem. Mljevenje se može provoditi ručno, u tarioniku ili kugličnom mlinu. Ako se mljevenje provodi u mlinu, odvija se u posebnim čeličnim ili teflonskim posudicama u koje se, osim polaznih spojeva, stavljaju i kuglice određenog promjera. Kuglice miješaju reaktante te prijenosom mehaničke energije potiču kemijsku reakciju. Mljevenje je vrlo važno jer se time reaktantima povećava dodirna površina, a dobivaju i energiju potrebnu za kretanje kako bi došlo do kemijske reakcije.[50] Tijekom mehaničkog mljevenja krutina može doći do različitih procesa, kao što je usitnjavanje čestica do vrlo malih dimenzija, stvaranje novih površina, stvaranje dislokacija i defekata u kristalnoj strukturi, faznih pretvorbi, kemijskih reakcija (oksidacijsko-redukcijski procesi, ionska izmjena, raspad, stvaranje kompleksa) itd.[51]

Razvijene su tri glavne teorije i modela kojima se opisuju mehanokemijske reakcije: model difuzije čestica, teorija vruće točke (engl. *hot spot theory*) i magma-plazma model.[52]

Prema *modelu difuzije čestica*, kada se dva reaktanta nađu jedan pokraj drugog, dolazi do difuzije molekula kroz slojeve reaktanata, a na dodirnoj površini se stvara sloj produkata. Mljevenjem se homogenizira uzorak te se povećava dodirna površina što dovodi do ubrzanja reakcije. Kretanjem molekula uklanjaju se nastali produkti s površine čestice reaktanata, čime se povećava uspješnost difuzije i omogućava daljnja reakcija.

Teorija vruće točke se oslanja na trenje. Tijekom mljevenja dolazi do naglog povećanja temperature na površini; mogu se postići temperature i preko 1000 K u kratkom vremenskom periodu (od 10^{-4} do 10^{-3} s) na površinama od oko 1 μm^2. Molekule mogu postići vrlo velike

vibracijske energije pri čemu se na području sudara kruta tvar deformira ili tali. To može dovesti do pucanja veza ili pregradnje molekula.

Magma-plazma model uzima u obzir direktne sudare reaktanata i kuglica, a ne trenje. U trenutku sudara oslobađa se velika količina energije koja je odgovorna za stvaranje posebnog plazmatskog stanja. Povećava se temperatura na površini što dovodi do pucanja ili pregradnji kemijskih veza.

Postoji nekoliko različitih metoda koje se koriste u mehanokemijskoj sintezi. Jedna od njih je NG metoda (engl. *neat grinding*), mljevenje bez dodatka otapala.[47,53] Druga metoda je LAG (engl. *liquid assisted grinding*), mljevenje uz dodatak katalitičke količine tekućine.[54,55,56] Smatra se da ova metoda ima dva efekta. Prvi je katalitički te, ovisno o vrsti otapala i tipu reakcije, otapalo može utjecati na pakiranje kristala što dovodi do većeg iskorištenja. Također, sloj otapala stvara sloj oko kristala i time povećava dodirnu površinu s drugim kristalom (reaktantom) čime omogućava bolje prianjanje te difuziju molekula reaktanata. Treća je ILAG metoda (engl. *ion and liquid assisted grinding*), mljevenje uz dodatak katalitičke količine tekućine i jednostavnih ionskih spojeva.[56,57] Četvrta metoda je SEAG (engl. *seeding assisted grinding*), mljevenje uz dodatak klice željenog produkta koja dalje usmjerava povezivanje molekula produkata prema željenom polimorfu.[58] Peta metoda je AAG (engl. *annealing assisted grinding*), mljevenje uz termičku obradu reakcijske smjese.[59,60,61]

Mehanokemijska oksidacija *p*-supstituiranih anilina uz korištenje NG metode pokazala se vrlo dobrom za pripravu *p*-supstituiranih nitrozobenzena.[35] Kao početni spoj autori rada uzeli su odgovarajući *p*-supstituirani anilin, a kao oksidans je korišten *Oxone*®. Osim što su prinosi slični onima iz sinteze u otopini, ova metoda izbjegava prekomjerno trošenje organskih otapala, a kruti produkt dobiva se u jednom koraku te je moguće pročišćavanje sublimacijom. Aromatski C-nitrozo spojevi sublimiraju pri povišenoj temperaturi i sniženom tlaku. Međutim, pročišćavanje sublimacijom moguće je isključivo kod aromatskih C-nitrozo spojeva koji imaju visok tlak para. Jedino onečišćenje nakon sublimacije je odgovarajući nitrobenzen. Prinos reakcije i čistoća produkta mogu biti značajno poboljšani dodavanjem ekvimolarne količine $NaHCO_3$ u reakcijsku smjesu (tablica 2). On služi kao baza koja neutralizira kisele vrste koje nastaju tijekom oksidacije te se time sprječava kiselinom katalizirana reakcija između nitrozobenzena i hidroksilamina ili amina.[35]

Tablica 2. Usporedba prinosa (u %) i čistoće (u %, u zagradama) produkata nastalih mehanokemijskom sintezom u čvrstom stanju, sa i bez dodatka $NaHCO_3$.[35]

$NaHCO_3$	*p*-Cl	*p*-Br	*p*-I
da	70 (80)	80 (90)	85 (92)
ne	≈ 8 (≈ 65)	≈ 15 (≈ 60)	≈ 12 (≈ 80)

2.4. Reakcije organskih molekula u čvrstom stanju

Reakcije u čvrstom stanju sve više pobuđuju interes znanstvenika zbog široke primjene u razvoju sintetskih metoda bez prisutnosti otapala, ali i zbog dizajna inteligentnih materijala željenih svojstava. Kako bismo razumjeli strukturne promjene koje se događaju na molekulskoj razini, vrlo je važno proučiti interakcije organskih molekula, reakcijske mehanizme i fazne pretvorbe u čvrstom stanju.

Kod reakcija u čvrstom stanju produkti nastaju na mjestima dodira dviju krutina, a nastanak faze produkta ovisi o defektima u kristalnoj rešetci. Takve reakcije u kristalu mogu biti potaknute fotokemijski ili termički. U velikom je broju znanstvenih radova objašnjen mehanizam fotokemijskih reakcija, dok se o mehanizmu termičkih reakcija u čvrstom stanju još uvijek vrlo malo zna.

2.4.1. Fotokemijske reakcije u čvrstom stanju

Fotokemijske reakcije su reakcije koje napreduju pod utjecajem elektromagnetskog zračenja, najčešće iz ultraljubičastog dijela spektra. Cohen i Schmidt su šezdesetih godina prošlog stoljeća počeli proučavati mehanizme organskih reakcija u čvrstom stanju na reakciji fotokemijske [2+2] cikloadicije *trans*-cimetne kiseline koja postoji u dvije polimorfne forme, α i β. Produkti fotodimerizacije su izomeri, α- i β-truksilična kiselina.[62,63] Zaključili su da ishod reakcije ovisi o tome koji se polimorf ozrači jer su molekule reaktanata drugačije pakirane u kristalnoj rešetci. Time su uveli topokemijski princip koji govori o povoljnom pakiranju molekula u kristalu reaktanta za nastajanje produkata kod reakcija u čvrstom stanju.[63]

2.4.2. Termičke reakcije u čvrstom stanju

Termičke reakcije u čvrstom stanju su reakcije koje teku pri povišenoj temperaturi. Paul i Curtin su sedamdesetih godina prošlog stoljeća otkrili da je nužan uvjet za pokretanje reakcija u čvrstom stanju „opuštanje“ molekula u kristalnoj rešetci.[64] Predložili su mehanizam termičkih reakcija u čvrstom stanju koji uključuje četiri koraka (slika 10):

1) „opuštanje“ molekula u kristalnoj rešetci – molekule su u kristalnoj strukturi čvrsto pakirane te ih je potrebno „opustiti“ kako bi došlo do reakcije
2) kemijska pretvorba takve „slobodne“ molekule – nastajanje molekula produkta
3) nastajanje čvrste otopine molekula produkata u kristalnoj fazi reaktanta – produkt se nakuplja kao čvrsta otopina u kristalu reaktanta sve do trenutka u kojem je topljivost produkta premašena pa nukleacija potiče kristalizaciju faze produkta
4) izdvajanje čiste faze produkta.



Slika 10. Predloženi mehanizam termičkih reakcija u čvrstom stanju.[64]

2.5. Kinetika reakcija u čvrstom stanju

Kemijska kinetika je područje fizikalne kemije, a bavi se proučavanjem brzina i mehanizama kemijskih reakcija. Cilj kinetičkog istraživanja je pronaći mehanizam kojim se neka reakcija odvija. Brzina reakcije opisuje napredovanje kemijske reakcije s vremenom, dok mehanizam reakcije predstavlja slijed događaja na molekulskoj, atomskoj i ionskoj razini kojima reaktanti prelaze u produkte reakcije.[65]

Mehanizmi reakcija u čvrstom stanju vrlo su složeni i ne mogu se tumačiti preko klasičnih koncepata jer se značajno razlikuju od reakcija u otopinama. Ključnu ulogu u kinetici reakcija u čvrstom stanju i strukturi produkta imaju različite fazne pretvorbe. Mehanizam reakcija u čvrstom stanju obuhvaća dva događaja. Prvi je kidanje i nastajanje kemijskih veza, pri čemu

nastaju nove kemijske vrste. Drugi uključuje nastajanje novih čvrstih faza te opis svih faznih pretvorbi u kristalnoj strukturi međuprodukata.[66] Upravo se zbog toga javljaju teškoće u istraživanju reakcijskih mehanizama u čvrstom stanju.

Ako želimo opisati reakciju u čvrstom stanju, moramo identificirati sve međuprodukte i produkte reakcije te okarakterizirati svaki stupanj reakcije. Najčešće eksperimentalne metode koje se koriste za proučavanje kinetike reakcija u čvrstom stanju su vremenski razlučena IR spektroskopija (TR-FTIR), termogravimetrija (TG), razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) i vremenski razlučena difrakcija na praškastom uzorku (TR-XRPD). Neovisno o tome koja se eksperimentalna tehnika koristi za praćenje kinetike, parametri odziva moraju se moći preračunati na stupanj reakcije α zbog primjene u jednadžbama koje opisuju različite kinetičke modele.[25]

Pretpostavimo da jednadžba reakcije u čvrstom stanju ima oblik (1):

$$\nu_A A(s) \rightarrow \nu_B B(s) \tag{1}$$

pri čemu su ν_A i ν_B stehiometrijski koeficijenti reaktanta A i produkta B.

Dinamika reakcije u čvrstom stanju prati se promjenom stupnja reakcije α u vremenu t. Stupanj reakcije α definira se kao omjer dosega reakcije $\zeta(t)$ u vremenu t i najvećeg mogućeg dosega ζ_m (2).

$$\alpha(t) = \frac{\zeta(t)}{\zeta_m} \tag{2}$$

Brzina reakcije v (3) definirana je kao vremenska derivacija stupnja reakcije.

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{d}{dt}\frac{\zeta(t)}{\zeta_m} = \frac{1}{\zeta_m}\frac{d\zeta(t)}{dt} \tag{3}$$

Ako se reakcija odvija pri stalnoj temperaturi, a pritom je pretpostavljena stalnost koeficijenta brzine reakcije k, kinetički se može opisati jednadžbom (4):

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

pri čemu $f(\alpha)$ predstavlja funkcijsku ovisnost brzine kemijske reakcije o njenom napretku. Ovaj izraz može se napisati i u proširenom obliku (5):

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

gdje je A predeksponencijalni član, E_a energija aktivacije, T termodinamička temperatura, a R opća plinska konstanta.

Ukoliko k ne ovisi o stupnju reakcije α, jednadžba (4) u integriranom obliku poprima oblik (6).

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

Analogno, izraz u proširenom obliku (5) možemo napisati u obliku jednadžbe (7).

$$g(\alpha) = A\mathrm{e}^{-(E_a/RT)}t \tag{7}$$

Prema funkciji $g(\alpha)$, odnosno $f(\alpha)$, razlikuju se modeli kojima se opisuju reakcije u čvrstom stanju. Brojni od njih temelje se na mehanizmima reakcija, stoga je vrlo važno odrediti koeficijent brzine reakcije jer se pomoću njega opisuje napredovanje reakcije.[25]

Postoji nekoliko teorijskih modela kojima se opisuju reakcije u čvrstom stanju.[67] S obzirom na oblik kinetičkih krivulja koje prikazuju ovisnost stupnja reakcije α o vremenu t (ili brzine reakcije o stupnju reakcije), postoje četiri tipa kinetičkih modela:

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 je na početku i kraju mala, a najveća je u točki infleksije sigmoide koja je uglavnom oko $\alpha = 0{,}5$.

Kinetički modeli prema mehanizmu reakcija u čvrstom stanju mogu se podijeliti na:

1) modele nukleacije i rasta
2) modele s površinskom nukleacijom
3) difuzijske modele
4) modele prema redu reakcije.

Modeli prema redu reakcije su najjednostavniji modeli jer je brzina reakcije proporcionalna n-toj potenciji udjela preostale početne faze. Stoga se svi modeli mogu izvesti iz općenitog izraza (8):

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k(1-\alpha)^n \tag{8}$$

gdje je k koeficijent brzine reakcije, a n red reakcije.

Prout i Tompkins su 1944. godine predložili model za opisivanje autokatalitičkih reakcija.[68] Autokataliza se kod reakcija u čvrstom stanju događa kada rastuća zrna nove faze potiču stvaranje novih nukleacijskih centara u neizreagiranoj fazi reaktanta tijekom stvaranja defekata i pukotina na granici nove i početne faze. Stvaranje novih nukleacijskih centara naziva se „grananje“ (engl. *branching*). Ovakve se reakcije s vremenom autokatalitički ubrzavaju jer što je više nukleacijskih centara, to će ih više nastajati za vrijeme grananja. Model Prouta i Tompkinsa prati sigmoidalnu kinetiku, a opisuje se jednadžbom (9):

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = k_b t + C \tag{9}$$

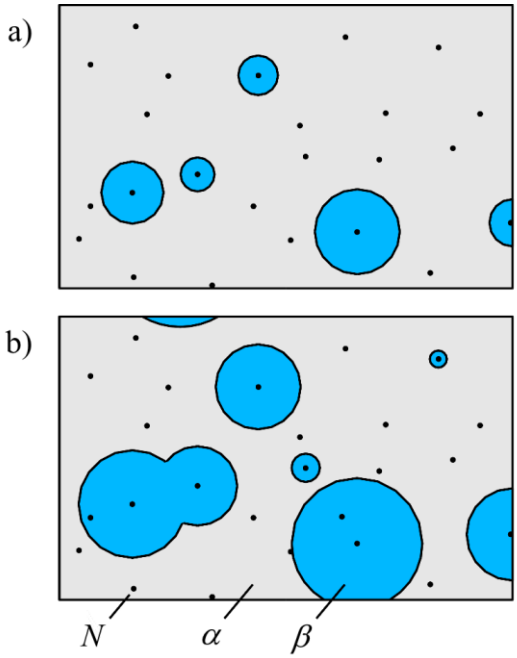
gdje je k_b konstanta brzine grananja, a C konstanta integriranja.

Mnoge reakcije u čvrstom stanju, kao npr. reakcije kristalizacije, fazne pretvorbe u kristalima, raspadi, adsorpcije, hidratacije i desolvatacije, opisane su nukleacijskim modelom, i to najčešće Avrami-Erofeyevim modelom. Nukleacija je nastajanje nove čvrste faze produkta na reaktivnim mjestima početne čvrste faze reaktanta. Reaktivna mjesta u kristalu nastaju na mjestima defekata u kristalnoj rešetci, a mogu se pojaviti i na rubnim dijelovima i površini kristala. Nastanak reaktivnih mjesta može potaknuti prisutnost nečistoća. Mjesto unutar početne faze reaktanta gdje započinje rast nove faze produkta zove se klica. Mehanizam fazne pretvorbe u čvrstom stanju, koji počinje nukleacijom, postavio je Mnyukh i nazvao ga kontaktni mehanizam. Prema tom mehanizmu, nukleacijom nove faze pojavljuje se granica između početne čvrste faze reaktanta i čvrste faze produkta te takav sustav postaje (najmanje) dvofazan. Fazna pretvorba, odnosno reakcija, napreduje prijelazom molekula iz početne faze preko granice faza, a zatim se ugrađuje u novu čvrstu fazu produkta. Opaženo je da nukleacija kod dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva u kristalima započinje na površini kristala monomera.[69]

2.5.1. Avrami-Erofeyev model

Avramijeva teorija opisuje promjene koje se odvijaju u čvrstom stanju, pri stalnoj temperaturi, tijekom promjene jedne faze u drugu. Avramijeva jednadžba (također poznata i pod nazivom Johnson-Mehl-Avrami-Erofeyev-Kolmogorov jednadžba) opisuje kinetiku kristalizacije, ali moguće ju je primijeniti i na ostale reakcije u čvrstom stanju.

Fazne se pretvorbe često mogu opisati sigmoidalnom krivuljom kod koje je promjena na početku i kraju spora, a u sredini brza. Prvi, spori dio, pripisuje se vremenu potrebnom za formiranje i početak rasta nukleacijskih centara (slika 11a). Nakon toga slijedi brzi, središnji dio, u kojem se odvija rast novonastale faze, β, koja se širi na početnu fazu, α (slika 11b). Na kraju je pretvorba opet spora jer dolazi do spajanja granica rastućih čestica i zaustavljanja rasta te ostaje manji udio početne faze u kojoj mogu nastati novi nukleacijski centri.[70]



Slika 11. Shematski prikaz fazne pretvorbe. *N* označava nukleacijske centre, α početnu fazu, a β novu fazu. a) Formiranje i rast nukleacijskih centara; b) nastajanje granice između dvije fronte rasta nove faze za bliske nukleacijske centre.[70]

Avrami-Erofeyev model pretpostavlja da se nukleacijske jezgre homogeno raspoređuju u uzorku te da je brzina pretvorbe jednaka u svim smjerovima. Ove pretpostavke znatno pojednostavljuju jednadžbu za opis kinetike pretvorbe. Ako su ti uvjeti zadovoljeni, pretvorba iz faze α u fazu β odvija se na nukleacijskim mjestima, kojih ima N po jedinici volumena, brzinom v. Zatim se uvodi udio pretvorbe f prema izrazu (10):

$$f = \frac{V}{V_u} \tag{10}$$

gdje je V volumen nove faze β, a V_u je ukupni volumen. Analogno se mogu definirati udjeli pretvorbe za liniju (jednodimenzijski proces) i površinu (dvodimenzijski proces).

Avrami i Erofeyev su istovremeno, neovisno jedan o drugom i koristeći malo drugačije pristupe, došli do izraza (11):

$$-\ln(1-f) = \frac{4}{3}\pi N v^3 t^3 \tag{11}$$

gdje je f udio pretvorbe koji ovisi o vremenu t, N je broj nukleacijskih centara koji se smanjuje u vremenu, a v je brzina rasta izoliranih nukleacijskih centara koja je konstantna u vremenu. Logaritmiranjem te zapisom u općem obliku dobije se Sharp-Hancockova jednadžba (12):

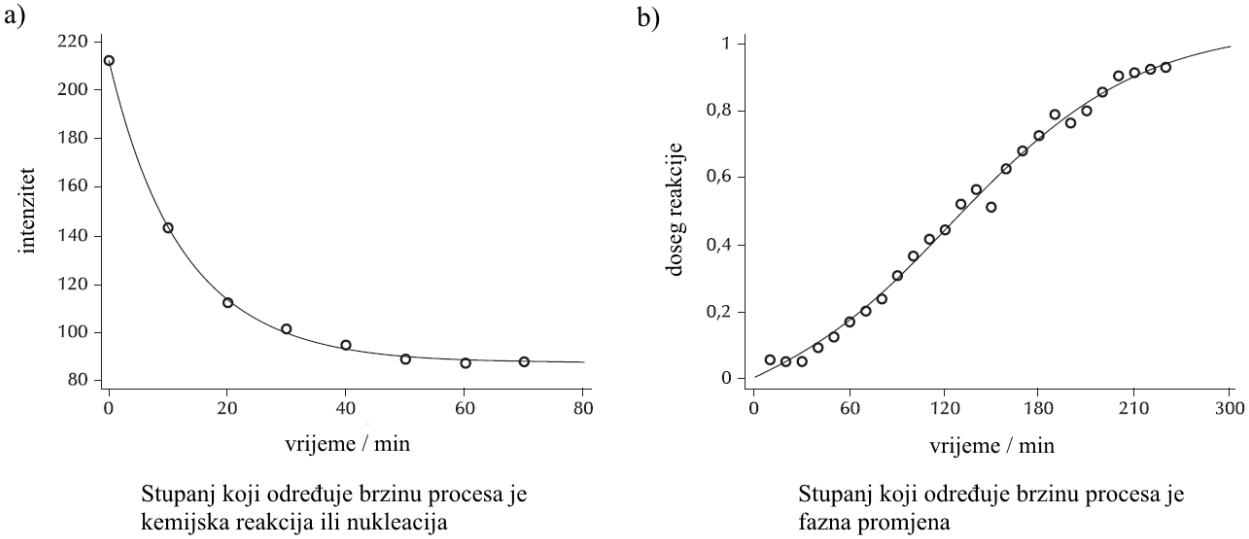
$$\ln(-\ln(1-f)) = \ln(k) + n\ln(t) \tag{12}$$

pri čemu su korištene relacije $n = 3$ i $k = \frac{4}{3}\pi N v^3$. Jednadžba (12) pogodna je za grafički prikaz podataka jer daje pravac s nagibom n i odsječkom $\ln(k)$. Parametar n obično se interpretira kao dimenzionalnost procesa fazne pretvorbe. Iz njega je moguće dobiti informaciju o obliku čestica β faze, pri čemu vrijednost $n = 1$ odgovara česticama u obliku štapa, $n = 2$ česticama u obliku diska, a $n = 3$ sfernim česticama. Međutim, vrijednost parametra n često nije cijeli broj, što je rezultat nastajanja novih nukleacijskih centara istovremeno s rastom postojećih. Za procese u kojima je prisutna nukleacija parametar n može se rastaviti na dva doprinosa: λ, koji ovisi o dimenzionalnosti procesa, te β koji ovisi o procesu nukleacije. Parametar β iznosi 0 za procese kod kojih je nukleacija vrlo brza i događa se trenutno, 1 za konstantnu brzinu nukleacije, a između 0 i 1 za nukleaciju koja se usporava tijekom vremena. Parametar k predstavlja koeficijent brzine rasta i ovisi o temperaturi.[71,72,73]

2.6. Dimerizacija aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju

Reakcije u čvrstom stanju sastoje od dvije vrste međusobno povezanih promjena: kemijske reakcije u kojoj dolazi do kidanja i nastajanja kemijskih veza te fazne pretvorbe u kristalnoj strukturi koja uključuje nastajanje jedne ili više novih čvrstih faza. Prikladnim izborom načina mjerenja ova dva procesa moguće je pratiti neovisno. Kemijska reakcija može se pratiti vremenski razlučenom IR spektroskopijom, mjerenjem intenziteta karakteristične vrpce produkta, a za praćenje fazne pretvorbe pogodna je vremenski razlučena kristalografija praha.[11,12] Karakteristična vibracija *E*-azodioksida je asimetrično istezanje ON=NO veze, koje

se pojavljuje kao intenzivna vrpca u spektralnom području oko 1260 cm^{-1}, dok su karakteristične vibracije *Z*-azodioksida simetrično i asimetrično istezanje ON=NO veze oko 1380 cm^{-1} odnosno 1410 cm^{-1}. Iako su brzine kemijske reakcije i fazne pretvorbe približno istog reda veličine, ipak su dovoljno različite da opaženom kinetikom dominira jedan od ta dva procesa. Kemijska reakcija i fazna pretvorba mogu se razlikovati na temelju oblika kinetičkih krivulja (slika 12). Eksponencijalan oblik kinetičke krivulje ukazuje na to da je kemijska reakcija proces koji određuje brzinu reakcije, odnosno spori stupanj reakcije, u kojem nastaje nova veza između dušikovih atoma te karakterizira kemijsku reakciju pseudoprvog reda. Sigmoidalan oblik kinetičke krivulje govori da je fazna pretvorba proces koji određuje brzinu reakcije. Takav oblik krivulje karakterističan je za autokatalitičke reakcije.[8]



Slika 12. Kinetičke krivulje za procese u čvrstom stanju u kojem brzinu određuje: a) kemijska reakcija ili nukleacija; b) fazna promjena.[8]

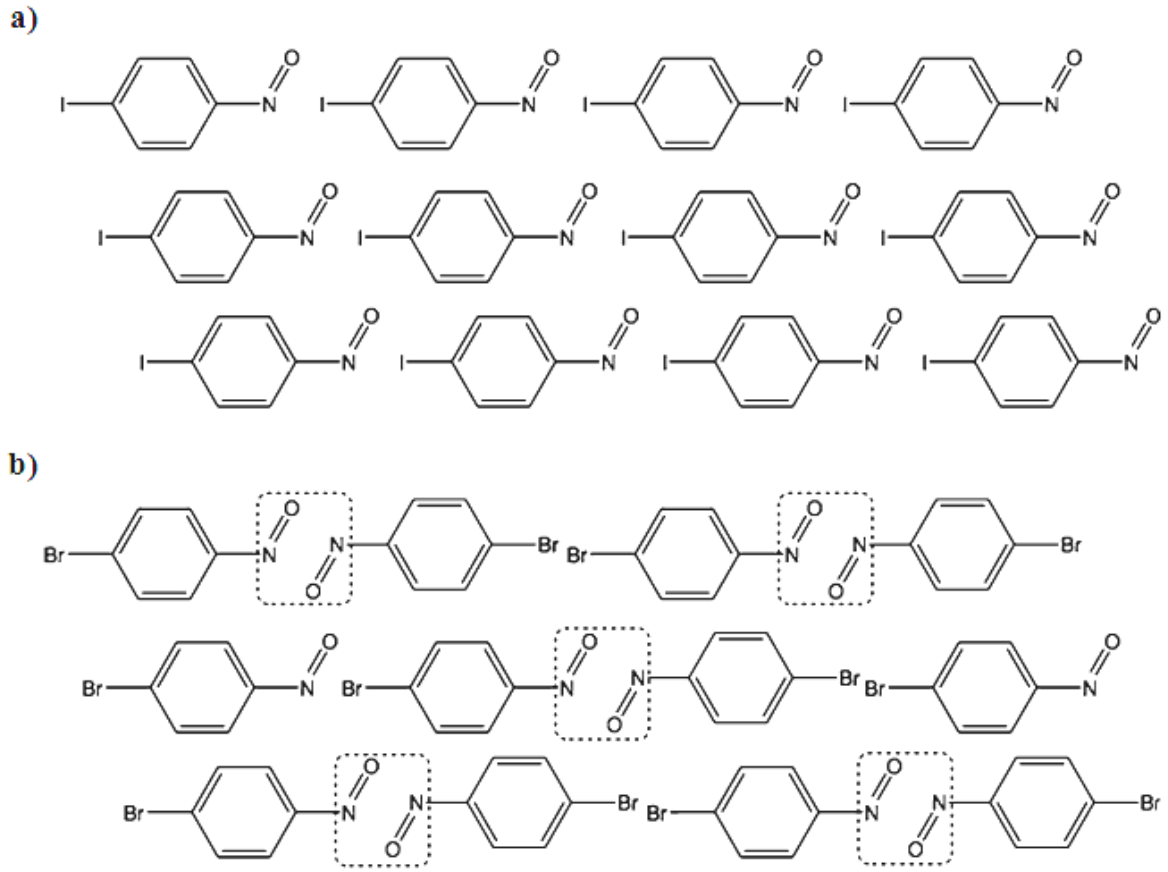
Reakcija dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva pokazala se pogodnom metodom za proučavanje kinetike reakcija u čvrstom stanju te za proučavanje odnosa kemijske reakcije i prateće fazne pretvorbe. Produkti ove reakcije, dimeri (azodioksidi), se pod različitim uvjetima mogu disocirati na molekule nitrozo monomera. Reakcije disocijacije i spontane dimerizacije mogu biti potaknute promjenom tlaka, temperature ili ultraljubičastim zračenjem na niskoj temperaturi. Budući da se stvaranje i rast kristala razlikuju u svakom uzorku, broj i raspored defekata u kristalnoj rešetci, a posebno na njegovoj površini, jako će utjecati na brzinu i prirodu kemijskih procesa u kristalima. Nedavno je uočeno da pojava površinskih

defekata, koji nastaju sublimacijom, uzrokuje „opuštanje“ molekula u kristalima, a to je nužan uvjet za pokretanje reakcija u čvrstom stanju.[9] Osim stvaranja defekata u kristalnoj rešetci, za odvijanje reakcija u čvrstom stanju potrebno je zadovoljiti topokemijski uvjet kako bi se aktivirao kemijski proces. Topokemijski uvjet je određen odgovarajućom orijentacijom molekula i blizinom reakcijskih središta kako bi moglo doći do nastajanja pripadajućeg prijelaznog stanja.

Topokemijske se reakcije u čvrstom stanju odvijaju u kristalnoj rešetci spoja i često su potaknute ozračivanjem UV svjetlom ili zagrijavanjem uzorka. Za odvijanje takvih reakcija reaktivne skupine moraju biti u međusobno povoljnom položaju i udaljene manje od 4,2 Å što odgovara topokemijskom uvjetu. Budući da se reakcije u čvrstom stanju odvijaju uz minimalne pomake atoma, moguće je predvidjeti tijek i stereokemiju reakcije na temelju konfiguracije i geometrije najbližeg monomera u kristalnoj rešetci. Upravo zbog toga što organizacija molekula reaktanata određuje stereokemiju produkata, topokemijske reakcije u čvrstom stanju često su selektivnije od tih istih reakcija u tekućoj fazi te je moguće dobiti molekule i polimere koje je inače nemoguće sintetizirati u otopini. Pretpostavlja se da topokemijski efekti nemaju previše utjecaja u reakcijama ionskih sustava koji imaju visoku simetriju, ali postaju značajni kada molekula i kristalna rešetka nemaju visoku simetriju, što je slučaj kod organskih spojeva.[8]

Kako bi se mogla pratiti kinetika dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju, potrebni su kristali monomera i uvjeti u kojima je vrijeme polureakcije pogodno za precizno praćenje brzine nastajanja dimera. Istraživanja su pokazala da *p*-supstituirani nitrozobenzeni sublimacijom daju dovoljno stabilne kristale monomera koji na sobnoj temperaturi spontano dimeriziraju. Dimerizacija se događa takvom brzinom da se kinetika nastajanja azodioksidne veze može pratiti IR spektroskopijom i vremenski razlučenom kristalografijom praha, a pritom je opažen utjecaj topokemijskog efekta. Utjecaj topokemije na kinetiku dimerizacije može se opaziti na reakcijama dimerizacije *p*-brom- i *p*-jodnitrozobenzena nakon sublimacije. Svježe sublimirani *p*-bromnitrozobenzen lako dimerizira na sobnoj temperaturi, dok je reakcija dimerizacije *p*-jodnitrozobenzena vrlo spora i zanemarivog prinosa. Nemogućnost dimeriziranja *p*-jodnitrozobenzena posljedica je nepovoljne orijentacije molekula u kristalnoj rešetci za reakciju dimerizacije jer se nitrozo skupina jednog monomera nalazi u susjedstvu atoma joda drugog monomera pa ne može doći do nastajanja azodioksidne veze između atoma dušika (slika 13a). S druge strane, molekule

p-bromnitrozobenzena su povoljno orijentirane jer su susjedne nitrozo skupine okrenute jedna prema drugoj (slika 13b).[8,9]



Slika 13. Orijentacija molekula monomera a) *p*-jodnitrozobenzena i b) *p*-bromnitrozobenzena u kristalu. Zaokružene nitrozo skupine u povoljnom su položaju za nastajanje azodioksidne veze.[8]

Ukoliko se monomeri aromatskih C-nitrozo spojeva priprave fotolizom dimera pomoću UV zračenja pri kriogenim uvjetima, reakcija dimerizacije znatno je brža nego nakon sublimacije jer su molekule monomera povoljnije orijentirane za dimerizaciju. Istraživanja su pokazala da fotolizom stabilnog monokristala *E*-dimera *p*-bromnitrozobenzena pri 100 K, koja se provodila 9 sati u difraktometru, nastaje metastabilni monokristal monomera *p*-bromnitrozobenzena (engl. *single-crystal-to-single-crystal transformation*).[12] Iz kristalne strukture nastalog monomera utvrđeno je da dušikovi atomi nakon cijepanja azodioksidne veze ostaju na udaljenosti od samo 2,30 Å, odnosno 23,3 % bliže nego što iznosi zbroj njihovih van der Waalsovih radijusa. Molekule monomera ponovno dimeriziraju već pri vrlo

niskim temperaturama, od otprilike 170 K, a to se može objasniti blizinom susjednih dušikovih atoma u *in situ* pripravljenim kristalima monomera.

U svrhu ispitivanja utjecaja topokemije na brzinu reakcije dimerizacije, monomer *p*-bromnitrozobenzena priređen je na tri različita načina: sublimacijom na sobnoj temperaturi, fotolizom dimera pri kriogenim uvjetima i depozicijom para monomera na pločicu cezijeva jodida pri kriogenim uvjetima.[13] Mjerenjem kinetike dimerizacije monomera priređenih sublimacijom dobivene su energije aktivacije slične onima u otopini. To ukazuje da je pokretljivost monomernih jedinica u kristalu i na njegovoj površini približno jednaka kao u otopini. Ovdje je topokemijski uvjet samo djelomično ispunjen. S druge strane, kod monomera priređenih fotolizom dimera pri kriogenim uvjetima prisutan je jak topokemijski efekt. Depozicijom para monomera pri kriogenim uvjetima molekule su nasumično orijentirane te nije zadovoljen topokemijski uvjet. Zbog toga je reakcija dimerizacije vrlo spora i djelomična.

Također, ustanovljeno je da reakciju dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva najbolje opisuju modeli reakcije prvog reda i modeli s površinskom nukleacijom.[7,9]

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su sljedeći komercijalno dostupni reagensi, kemikalije i otapala:

- *p*-jodanilin, C_6H_6NI, 99% (Acros Organics)
- *p*-kloranilin, C_6H_6NCl, > 99% (Ferak Berlin)
- *Oxone*®, $2KHSO_5 \times KHSO_4 \times K_2SO_4$ (Sigma-Aldrich)
- natrijev hidrogenkarbonat, $NaHCO_3$ (Kemika)
- diklormetan, CH_2Cl_2 (Carlo Erba Reagents)
- klorovodična kiselina, HCl, 37% (Carlo Erba Reagents)
- bezvodni natrijev sulfat, Na_2SO_4 (Gram-Mol)
- kalijev bromid, KBr (Sigma-Aldrich)
- etil-acetat, $C_4H_8O_2$ (Fisher Chemical)
- heksan, C_6H_{14} (Fisher Chemical)

Svi upotrijebljeni reagensi i kemikalije bili su analitičke čistoće. Sva korištena otapala pročišćena su prema standardnim literaturnim postupcima[41] ili su korištena bez prethodne obrade.

Za praćenje i kontrolu tijeka reakcija u otopini, sastava frakcija te čistoće spojeva korištena je tankoslojna kromatografija (TLC) na pločicama silikagela (60 Å, 200 μm, 254 nm, Fluka), a detekcija je provedena ultraljubičastim zračenjem.

Za pročišćavanje spojeva korištena je kromatografija na stupcu uz kruti adsorbens silikagel (90 Å, φ 720–230, Sigma-Aldrich). Također je korištena i sublimacija pri sniženom tlaku.

3.2. Instrumentne metode

Pripravljeni spojevi karakterizirani su instrumentnim metodama: IR spektroskopijom, spektroskopijom NMR te razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC).

3.2.1. IR spektroskopija

Infracrveni spektri su snimljeni na FT-IR spektrometru *PerkinElmer Spectrum Two* u području od 4000 do 400 cm^{-1} uz spektralno razlučivanje od 4 cm^{-1}, a dobiveni spektar je uprosječeni rezultat 10 uzastopnih snimaka. Uzorci su pripremljeni tehnikom KBr pastile. Prikupljeni podaci analizirani su u programu *Perkin Elmer Spectrum V10*.

3.2.2. Spektroskopija NMR

^{1}H i ^{13}C DEPT-Q NMR spektri 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 ($CDCl_3$).

3.2.3. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)

Termička istraživanja provedena su na način da se uzorak prvo preša, a potom se stavi u posudicu (40 μL) koja se začepi aluminijskim poklopcem. Poklopac se probuši na nekoliko mjesta kako bi se spriječilo naglo povećanje tlaka uslijed grijanja uzorka. Zatim se posudica prebaci u komoru razlikovnog pretražnog kalorimetra (DSC) *Mettler Toledo DSC823*. Mjerenja su provedena u temperaturnom rasponu od 25 do 250 °C u dinamičkoj atmosferi dušika uz protok od 150 cm^3 min^{-1}. Brzina zagrijavanja spoja **1** bila je 1 °C min^{-1} u temperaturnom području od 25 do 50 °C, 0,5 °C min^{-1} u području od 50 do 70 °C te 10 °C min^{-1} u području od 70 do 250 °C. Brzina zagrijavanja spoja **2** iznosila je 1 °C min^{-1} u temperaturnom području od 25 do 70 °C, 0,5 °C min^{-1} u području od 70 do 90 °C te 10 °C min^{-1} u području od 90 do 250 °C. Za prikupljanje podataka te njihovu obradu korišten je program *STAR^e SW 14.00*.

3.3. Priprava *p*-halogennitrozobenzena

*3.3.1. Priprava p-jodnitrozobenzena (**1**)*

p-Jodnitrozobenzen (spoj **1**) pripravljen je mehanokemijskom sintezom korištenjem NG metode (mljevenjem bez dodatka otapala).

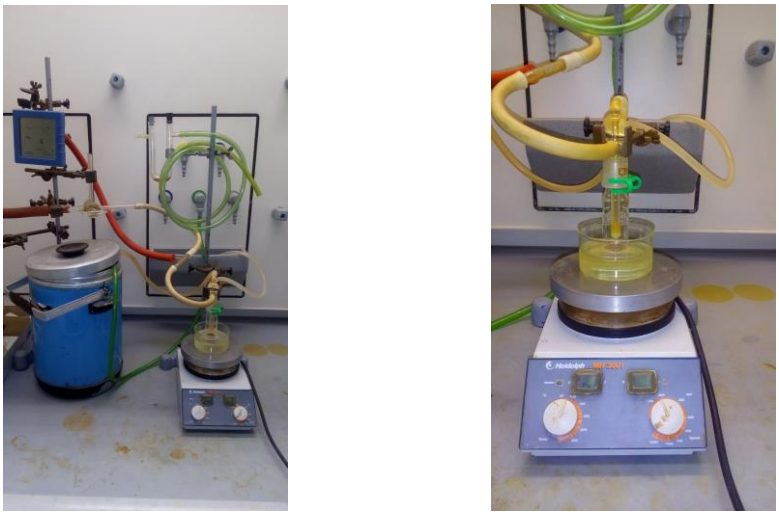
Sinteza je provedena u dvije posudice od nehrđajućeg čelika, volumena 10 cm^3, s dvije metalne kuglice od nehrđajućeg čelika, promjera 7 mm i mase 2 g. U svaku od posudica stave se *p*-jodanilin (100 mg; 0,46 mmol), *Oxone*® (614 g; 1,00 mmol) i $NaHCO_3$ (200 mg; 2,38 mmol). Mljevenje se provodi 30 min u kugličnom mlinu *Retsch MM200* pri frekvenciji od 25 Hz. Dobivena je smjesa smeđe boje.

3.3.1.1. Priprava monomernog oblika spoja **1** u čvrstom stanju

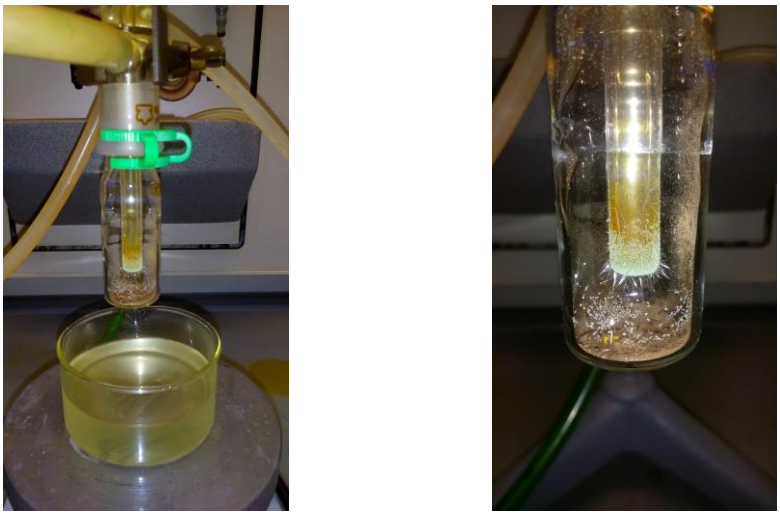
Sirovi produkt **1**, dobiven mehanokemijskom sintezom, pročišćen je sublimacijom pri sniženom tlaku. Aparatura kojom je provedena sublimacija prikazana je na slici 14. Dobivena smjesa stavljena je u sublimator tek toliko da se prekrije dno posudice. Mehaničkom rotacijskom pumpom spušten je tlak u sublimatoru ($p \approx 6$ mbar). Prst sublimatora hlađen je vodom iz slavine koja je dodatno ohlađena propuštanjem kroz smjesu leda i vode čija je temperatura između 10 i 15 °C. Posudica sa sirovim produktom **1** zagrijavana je na uljnoj kupelji čija je temperatura iznosila između 60 i 80 °C. Nakon 15 min na hladnom prstu sublimatora dolazi do kristalizacije zelenih kristala (slika 15). Ukoliko počnu kristalizirati žuti ili smeđi kristali, sublimacija se zaustavi ranije. Nakon toga se s prsta sublimatora skinu zeleni kristali, u posudicu se ponovno stavi sirovi produkt **1** tako da se prekrije dno te se ponovi sublimacija. Postupak se ponavlja dok se ne potroši sva smjesa dobivena mehanokemijskom sintezom.

Dobiveni monomer spoja **1** nakon sublimacije dodatno je pročišćen kromatografijom na stupcu silikagela, pri čemu je kao eluens korišten sustav otapala heksan:etil-acetat = 50:1. Dobiveno je 67,6 mg (η = 63%) zelenih kristala čistog monomera spoja **1**.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 2924, 1579, 1482, 1439, 1392, 1114, 1046, 824.
^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ / ppm: 7,60 (d, 2H, J = 8,6 Hz); 8,03 (d, 2H, J = 8,6 Hz).
^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ / ppm: 105,3; 121,7; 138,7; 164,4.



Slika 14. Aparatura za sublimaciju pri sniženom tlaku.



Slika 15. Hladni prst sublimatora s pripravljenim zelenim kristalima monomera spoja **1**.

3.3.1.2. Priprava dimernog oblika spoja **1** u čvrstom stanju

Dimerni oblik spoja **1** pripravljen je otapanjem zelenih kristala monomera **1** u diklormetanu tako da koncentracija otopine bude 0,25–0,30 mol dm^{-3}. Tako pripravljena otopina ostavljena je u hladnjaku pri temperaturi od otprilike 5 °C do kristalizacije žutih kristala *E*-dimera spoja **1**.[14]

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 3085, 2924, 1571, 1474, 1393, 1283, 1259, 1106, 1051, 1006, 855, 804.

*3.3.2. Priprava p-klornitrozobenzena (**2**)*

p-Klornitrozobenzen (spoj **2**) pripravljen je sintezom u otopini, oksidacijom *p*-kloranilina.

U otopinu *Oxonea*® (4,65 g; 7,56 mmol) u destiliranoj vodi (47 cm^3) uz miješanje se doda $NaHCO_3$ (1,58 g; 18,9 mmol). Zatim se dokapa otopina *p*-kloranilina (0,5 g; 3,92 mmol) u diklormetanu (12 cm^3). Organski sloj nakon nekoliko minuta poprimi zelenu boju. Dvofazna reakcijska smjesa miješa se u atmosferi dušika pri sobnoj temperaturi. Tijek reakcije prati se TLC-om. Reakcija je zaustavljena nakon 30 min kada je uz pomoć TLC-a uočeno da je gotovo sav *p*-kloranilin izreagirao. Nakon završetka reakcije slojevi se odvoje, a vodeni sloj se ekstrahira tri puta s diklormetanom (V = 10 cm^3). Spojeni organski ekstrakti isperu se dva puta (V = 10 cm^3) s klorovodičnom kiselinom (c = 1 mol dm^{-3}), zasićenom otopinom $NaHCO_3$ te destiliranom vodom, a zatim se suše na bezvodnom natrijevom sulfatu. Nakon sušenja diklormetan se upari na rotacijskom uparivaču. Dobivena žuta krutina pročišćena je kromatografijom na stupcu silikagela, pri čemu je kao eluens korišten sustav otapala heksan:etil-acetat = 50:1. Dobiveno je 188 mg (η = 34%) svijetložutih kristala *E*-dimera *p*-klornitrozobenzena.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}: 3098, 1580, 1482, 1404, 1290, 1257, 1091, 1014, 857, 819.
^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ / ppm: 7,60 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,85 (d, 2H, J = 8,7 Hz).
^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ / ppm: 122,1; 129,6; 142,4; 164,0.

3.4. Priprava monomera *p*-halogennitrozobenzena 1 i 2 u čvrstom stanju fotolizom dimera pri kriogenim uvjetima

Monomeri *p*-jodnitrozobenzena (**1**) i *p*-klornitrozobenzena (**2**) u čvrstom stanju pripravljeni su fotolizom dimernih oblika pri kriogenim uvjetima.

Dimerni uzorci pripravljeni su tehnikom KBr pastile, miješanjem dimera i KBr-a u omjeru 1:100. Pastila je prešana pod tlakom od približno 10 t, a zatim je pričvršćena između dvije pločice cezijeva jodida na nosač kriostata (slika 16a). Sva mjerenja su provedena na *Leybold RW-2* kriostatu uz plinoviti helij čija je uloga hlađenje glave kriostata u kojoj je smješten nosač s uzorkom dimera (slika 16b). Kada je uz pomoć mehaničke i difuzijske pumpe postignut dovoljno nizak tlak u sustavu ($p \approx 10^{-6}$ mbar), uključeno je hlađenje. Nakon što je postignuta temperatura od 13 K provedena je fotoliza dimera. Fotoliza je provođena

ozračivanjem KBr pastile niskotlačnom živinom lampom valne duljine zračenja od 254 nm (ultraljubičasto područje). Živina lampa je postavljena na otprilike 1 cm od kvarcnog prozora smještenog na glavi kriostata. Fotoliza uzorka provodila se do prestanka rasta intenziteta vrpce koja odgovara vibraciji istezanja N=O veze monomera, pri 1492 cm^{-1} za spoj **1** odnosno pri 1502 cm^{-1} za spoj **2** (oko 60 min).

a)  b) 

Slika 16. a) Nosač kriostata s KBr pastilom dimera spoja **1** pričvršćenog između dvije pločice cezijeva jodida; b) glava kriostata u kojoj je smješten nosač s uzorkom dimera.

3.5. Priprava monomera *p*-klornitrozobenzena (2) kriogenom depozicijom na pločicu cezijeva jodida

Još jedan način priprave monomera aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju je depozicija para monomera na pločicu cezijeva jodida pri kriogenim uvjetima. Na taj je način pripravljen monomer spoja **2**.

Mjerenja su, kao i fotolitički eksperimenti, provedena na *Leybold RW-2* kriostatu uz hlađenje plinovitim helijem. U staklenu tikvicu L-oblika, koja je smještena izvan glave kriostata, stavljeno je približno 4 mg dimera spoja **2** (slika 17a). Kada je uz pomoć mehaničke i difuzijske pumpe postignut dovoljno nizak tlak u sustavu ($p \approx 10^{-6}$ mbar), uključeno je hlađenje kako bi se postigla temperatura od 13 K. Za vrijeme hlađenja sustava uzorak u tikvici se hladi smjesom leda i soli kako ne bi došlo do preuranjene sublimacije (slika 17b). Nakon što je sustav ohlađen na 13 K uzorak je zagrijan do približno 25 °C te je na toj

temperaturi ostavljen 5 min, a potom je snimljen IR spektar. Zatim je uzorak zagrijan na uljnoj kupelji do približno 38 °C, zadržan na postignutoj temperaturi 5 min te je ponovno snimljen IR spektar kako bi se utvrdilo je li odsublimiralo dovoljno uzorka. Iz IR spektra je opaženo da je došlo do sublimacije i depozicije para monomera na pločicu cezijeva jodida koja je pričvršćena na nosač smješten u glavi kriostata.

a)  b) 

Slika 17. a) Staklena tikvica L-oblika smještena izvan glave kriostata; b) hlađenje uzorka u tikvici smjesom leda i soli.

3.6. Kinetička mjerenja

Kinetika dimerizacije monomera spojeva **1** i **2** i disocijacije dimera spoja **1** u čvrstom stanju praćena je vremenski razlučenom IR spektroskopijom. Uzorci su pripravljeni tehnikom KBr pastile. IR spektri su snimani na FT-IR spektrometru *PerkinElmer Spectrum Two* uz spektralno razlučivanje od 4 cm^{-1} u području od 4000 do 400 cm^{-1}, a dobiveni spektar je uprosječeni rezultat 10 uzastopnih snimaka. Prikupljeni podaci analizirani su pomoću programskog paketa *Perkin Elmer Spectrum V10*. Kinetička analiza temelji se na vremenskoj promjeni maksimuma intenziteta karakterističnih vrpci, a to je istezanje N=O veze monomera (u području od 1490 do 1510 cm^{-1}) te asimetrično istezanje ON=NO veze *E*-dimera (u području od 1250 do 1300 cm^{-1}) aromatskih C-nitrozo spojeva.[29] Kinetički podaci obrađeni su korištenjem programa *OriginPro 9.0* i *Wolfram Mathematica® 9.*

*3.6.1. Kinetika dimerizacije monomera p-halogennitrozobenzena **1** i **2** u čvrstom stanju*

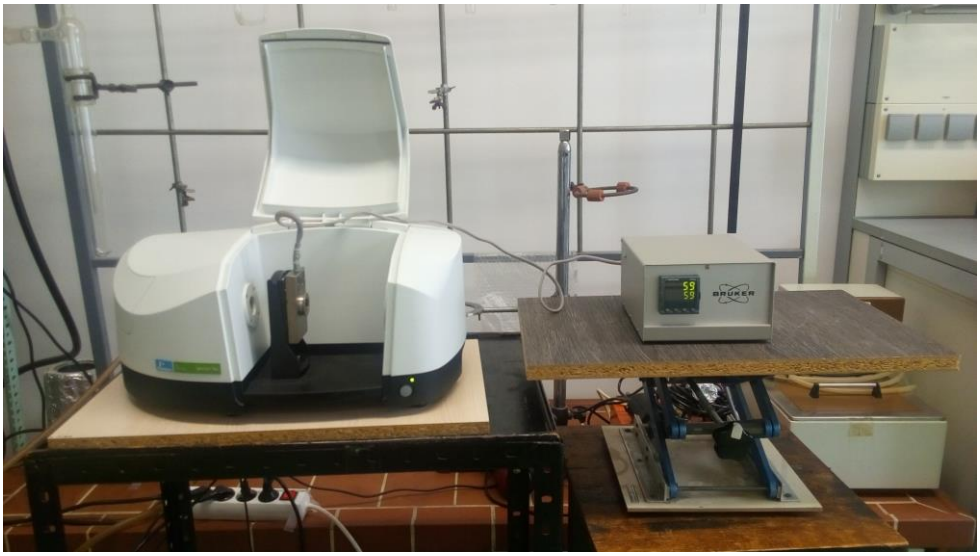
Nakon što su priređeni monomeri spojeva **1** i **2** u čvrstom stanju fotolizom dimera pri 13 K vremenski razlučenom IR spektroskopijom praćena je brzina ponovnog nastajanja dimernih oblika spojeva **1** i **2**.

Uzorci su zagrijani na željenu temperaturu na kojoj su provedena izotermička kinetička mjerenja. Nakon toga započinje snimanje IR spektara, kao i praćenje porasta intenziteta karakteristične vrpce *E*-dimera spojeva **1** i **2**. Temperatura u sustavu kontrolirana je pomoću uređaja *Model 9700* (*Scientific Instruments*) koji je povezan na Si diodu i jedinicu za grijanje. Za svaki su uzorak provedena višestruka mjerenja pri različitim temperaturama. Spektri su snimani približno svakih 65 s, a na pojedinoj temperaturi je snimljeno od 80 do 100 spektara. Za praćenje kinetike na odgovarajućoj temperaturi svaki put je ponovljen cijeli postupak: dimerni uzorak je pripremljen tehnikom KBr pastile, nakon hlađenja na 13 K dimer je fotoliziran niskotlačnom živinom lampom, a zatim je na odabranoj temperaturi praćena kinetika redimerizacije.

*3.6.2. Kinetika termičke disocijacije E-dimera p-jodnitrozobenzena (**1**) u čvrstom stanju*

Vremenski razlučenom IR spektroskopijom praćena je brzina nastajanja molekula monomera spoja **1** termičkom disocijacijom *E*-dimera u čvrstom stanju.

Za snimanje IR spektara pri različitim temperaturama (u rasponu od 28 do 68 °C) korišten je termoblok *Bruker Eurotherm 2216e*. Pripremljena KBr pastila dimera spoja **1** postavljena je u nosač termobloka te je sve zajedno preneseno u utor FT-IR spektrometra (slika 18). Na termobloku se namjesti temperatura na kojoj se želi pratiti kinetika te se pričeka par minuta kako bi se temperatura ustalila. Nakon toga započinje snimanje IR spektara, kao i praćenje porasta intenziteta karakteristične vrpce istezanja N=O veze monomera. Za svaki uzorak provedena su višestruka mjerenja te je postupak ponovljen pri različitim temperaturama. Spektri su snimani približno svakih 65 s, a za pojedinu temperaturu je snimljeno od 80 do 100 spektara. Za praćenje kinetike na odgovarajućoj temperaturi svaki put je tehnikom KBr pastile pripremljen novi uzorak dimera spoja **1**.



Slika 18. Nosač termobloka s KBr pastilom uzorka dimera spoja **1** u FT-IR spektrometru.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U okviru ovoga rada istražene su kinetike reakcija dimerizacije *p*-jod- (**1**) i *p*-klornitrozobenzena (**2**) te disocijacije *E*-dimera spoja **1** u čvrstom stanju. *p*-Halogennitrozobenzeni **1** i **2** pripravljeni su oksidacijom odgovarajućih amino spojeva mehanokemijski te u otopini. Kako bi se mogla pratiti kinetika reakcije redimerizacije, pripravljeni su monomeri spojeva **1** i **2** fotodisocijacijom dimera u KBr pastili pri kriogenim uvjetima. U svrhu praćenja kinetike termičke disocijacije u čvrstom stanju pripravljen je *E*-dimer spoja **1** kristalizacijom iz otopine. Kinetike reakcija dimerizacije i disocijacije praćene su pri različitim temperaturama vremenski razlučenom IR spektroskopijom. Iz temperaturne ovisnosti koeficijenata brzine reakcije određeni su aktivacijski parametri za reakcije dimerizacije i disocijacije. Također je istražena mogućnost dimerizacije spoja **2** nakon kriogene depozicije para monomera na pločicu cezijeva jodida pri kriogenim uvjetima.

4.1. Priprava *p*-halogennitrozobenzena 1 i 2

p-Jod- (**1**) i *p*-klornitrozobenzen (**2**) pripravljeni su oksidacijom mehanokemijski odnosno u otopini. U oba je slučaja kao početni spoj korišten odgovarajući *p*-supstituirani anilin, a kao oksidans je korišten *Oxone*®.

Mehanokemijska sinteza spoja **1** provedena je NG metodom (mljevenjem bez dodatka otapala). Iz literature je poznato da NG metoda daje bolje prinose i veću čistoću aromatskih C-nitrozo spojeva u usporedbi s LAG metodom (mljevenjem uz dodatak katalitičke količine tekućine)[35] koja olakšava nastajanje nusprodukata, kao što su azobenzen i azoksibenzen.

Za pročišćavanje spojeva **1** i **2** korištena je kromatografija na stupcu silikagela u prikladnom sustavu otapala. Prije kromatografije na stupcu spoj **1** je pročišćen sublimacijom pri sniženom tlaku.

Spoj **1** u čvrstom stanju može postojati u obliku monomera ili *E*-dimera. Pri sobnoj temperaturi u čvrstom stanju nakon sublimacije prisutan je u monomernom obliku. Reakcija dimerizacije nakon sublimacije odvija se vrlo sporo i sa zanemarivim prinosom što se može protumačiti načinom pakiranja u kojem se nitrozo skupine nalaze u susjedstvu

atoma joda.[11,12] *E*-dimer spoja **1** pripravljen je kristalizacijom iz diklormetana. Spoj **2** je u čvrstom stanju pri sobnoj temperaturi izoliran u obliku *E*-dimera.

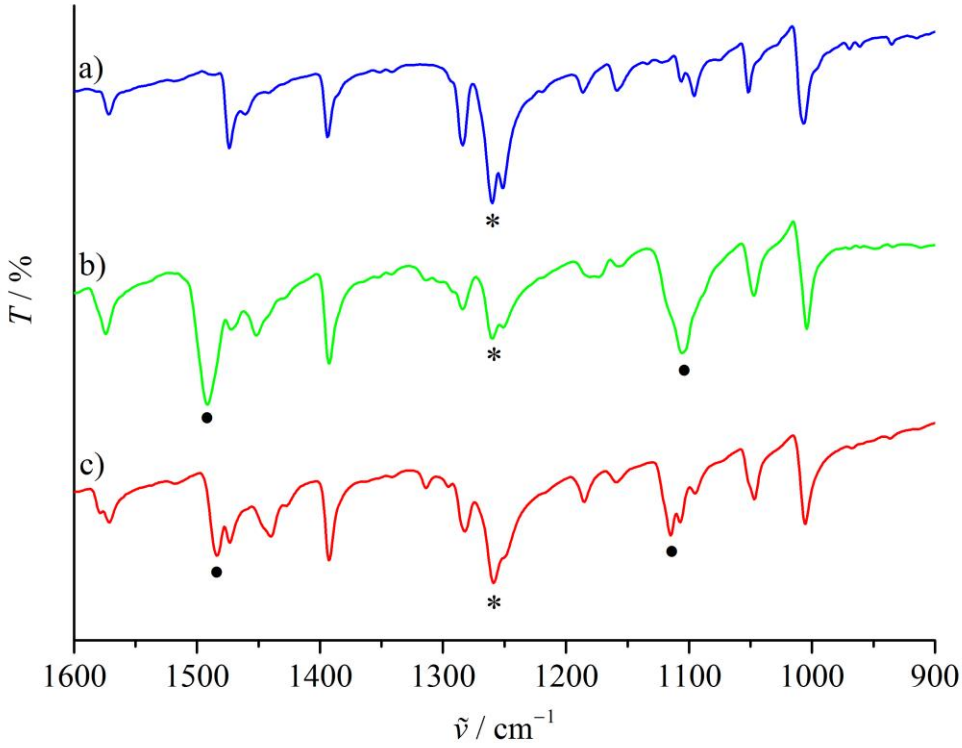
4.2. Kinetika dimerizacije *p*-halogennitrozobenzena 1 i 2 nakon fotolize dimera pri kriogenim uvjetima

Pripravljeni *E*-dimeri spojeva **1** i **2** u čvrstom stanju fotolizirani su ozračivanjem UV svjetlom u KBr pastili pri temperaturi od 13 K. Na taj način priređeni su monomerni oblici istraživanih spojeva te je vremenski razlučenom IR spektroskopijom praćena kinetika redimerizacije.

*4.2.1. p-Jodnitrozobenzen (**1**)*

Tijekom fotolize dimera i redimerizacije monomera spoja **1** praćen je intenzitet vrpce pri 1259 cm^{-1} (∗), koja odgovara asimetričnom istezanju ON=NO veze *E*-dimera, te intenziteti vrpci pri 1492 i 1106 cm^{-1} (●) koje odgovaraju istezanju N=O odnosno C–N veze monomera. Prije fotolize u IR spektru opaža se intenzivna vrpca *E*-dimera pri 1259 cm^{-1} dok vrpce monomera nisu prisutne (slika 19a). Tijekom ozračivanja uzorka u KBr pastili intenzitet vrpce *E*-dimera se smanjuje, a pojavljuju se nove vrpce pri 1492 i 1106 cm^{-1} (slika 19b). Takve promjene u IR spektrima ukazuju da je pri kriogenim uvjetima došlo do fotolitičkog cijepanja *E*-azodioksidne veze pri čemu su nastali nitrozo monomeri spoja **1**. Zagrijavanjem uzorka do sobne temperature ponovno dolazi do povećanja intenziteta vrpce *E*-dimera pri 1259 cm^{-1}, a karakteristične vrpce monomera se smanjuju (slika 19c). Međutim, u IR spektru snimljenom na sobnoj temperaturi uz karakterističnu vrpcu *E*-dimera i dalje su prisutne vrpce monomera spoja **1** što ukazuje da je došlo samo do djelomične redimerizacije.

Molekule monomera spoja **1** dobivene kriogenom fotolizom dimera počinju ponovno dimerizirati na temperaturi od približno 85 K. Kinetika redimerizacije praćena je na pet različitih temperatura u rasponu od 85 do 110 K, a pritom je praćen intenzitet vrpce *E*-dimera pri 1259 cm^{-1}.

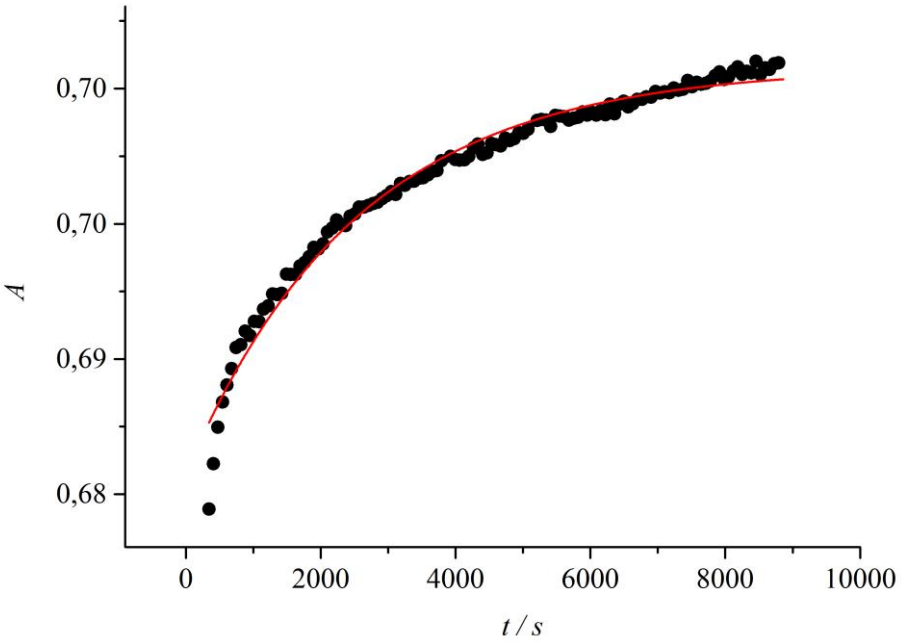


Slika 19. IR spektri spoja **1** u KBr pastili a) prije ozračivanja UV svjetlom pri 13 K; b) nakon 60 min ozračivanja UV svjetlom pri 13 K; c) nakon zagrijavanja na 298 K. Karakteristična vrpca asimetričnog istezanja ON=NO veze *E*-dimera označena je zvjezdicom (∗), a karakteristične vrpce istezanja N=O i C–N veze monomera označene su crnim kružićem (●).

Ovisnost apsorbancije karakteristične vrpce *E*-dimera pri 1259 cm^{-1} o vremenu može se aproksimirati eksponencijalnom jednadžbom oblika (13) koja opisuje reakciju prvog reda:

$$A_t = A_\infty - (A_\infty - A_0)\, e^{-kt} \qquad (13)$$

gdje je A_t apsorbancija *E*-ON=NO vrpce dimera u vremenu t, A_∞ apsorbancija na kraju reakcije, A_0 apsorbancija na početku reakcije, a k je koeficijent brzine reakcije dimerizacije. Slika 20 prikazuje eksponencijalnu kinetičku krivulju reakcije dimerizacije spoja **1** nakon kriogene fotolize dimera pri 85 K. Izračunate vrijednosti koeficijenata brzine reakcije dimerizacije spoja **1** pri različitim temperaturama dane su u tablici 3.



Slika 20. Ovisnost apsorbancije *E*-ON=NO vrpce dimera spoja **1** pri 1259 cm^{-1} o vremenu na temperaturi od 85 K.

Tablica 3. Koeficijenti brzine (*k*) reakcije dimerizacije spoja **1** pri različitim temperaturama izračunati iz eksponencijalne ovisnosti apsorbancije o vremenu.

***T* / K**	**10^4 *k* / s^{-1}**
85	3,93 ± 0,15[a]
95	5,97 ± 0,34
100	6,84 ± 0,30
105	7,05 ± 0,63
110	9,63 ± 0,31

[a] Standardna pogreška

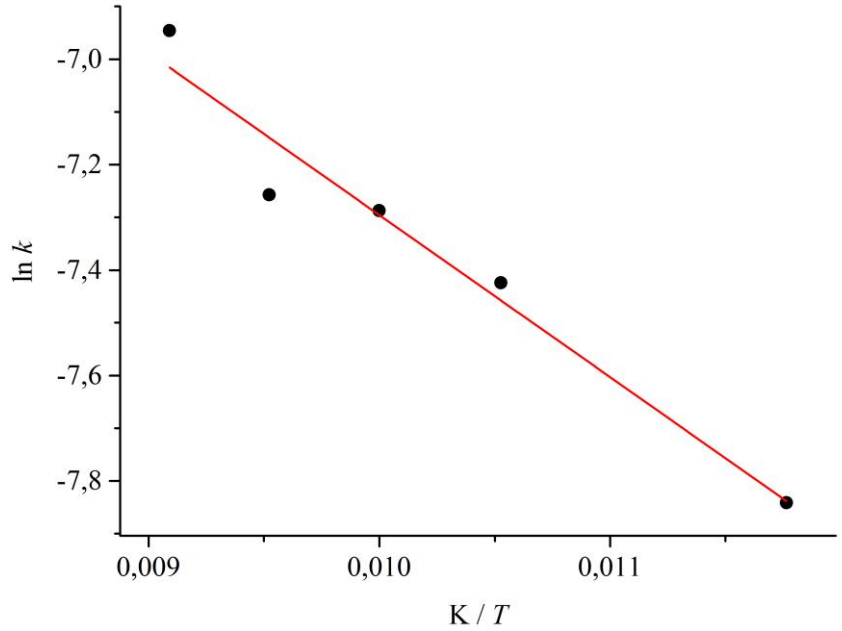
Arrheniusova jednadžba (14) opisuje temperaturnu ovisnost koeficijenta brzine reakcije:

$$k = A\ \mathrm{e}^{-E_\mathrm{a}/RT} \qquad (14)$$

gdje je k koeficijent brzine reakcije, A predeksponencijalni član, E_a energija aktivacije, R opća plinska konstanta, a T temperatura. Arrhenius je pretpostavio da su energija aktivacije i predeksponencijalni član neovisni o temperaturi. Ukoliko se podaci iz tablice 3 uvrste u logaritamski oblik Arrheniusove jednadžbe (15):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad , \tag{15}$$

iz nagiba pravca (slika 21) može se izračunati energija aktivacije za reakciju redimerizacije spoja **1** nakon kriogene fotolize dimera u čvrstom stanju koja je prikazana u tablici 4.



Slika 21. Logaritamska ovisnost koeficijenta brzine reakcije redimerizacije spoja **1** o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz tablice 3.

Iz Eyringove jednadžbe (16) izračunati su ostali aktivacijski parametri (standardna entalpija aktivacije, $\Delta^{\neq}H^{\circ}$; standardna entropija aktivacije, $\Delta^{\neq}S^{\circ}$; standardna Gibbsova energija aktivacije, $\Delta^{\neq}G^{\circ}$) za reakciju dimerizacije:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \, e^{-\Delta^{\neq}G^{\circ}/RT} \tag{16}$$

gdje je κ transmisijski faktor, k_B Boltzmannova konstanta, h Planckova konstanta, a $\Delta^{\neq}G^{\circ}$ standardna Gibbsova energija aktivacije. Transmisijski faktor govori o razlici između

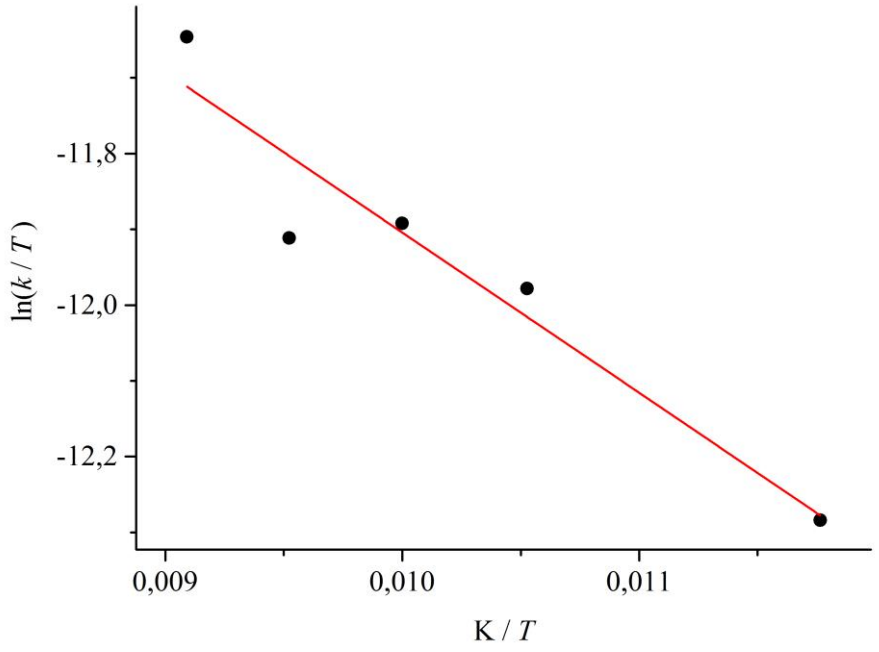
teorijske i eksperimentalne vrijednosti. Ne može se teorijski predvidjeti pa se često uzima da je $\kappa \approx 1$ te se može izostaviti. Standardna Gibbsova energija aktivacije definirana je preko izraza (17):

$$\Delta^{\neq}G^{\circ} = \Delta^{\neq}H^{\circ} - T\Delta^{\neq}S^{\circ} \tag{17}$$

pri čemu je $\Delta^{\neq}H^{\circ}$ standardna entalpija aktivacije, a $\Delta^{\neq}S^{\circ}$ standardna entropija aktivacije. Uvrštavanjem izraza (17) u jednadžbu (16) te logaritmiranjem dobije se jednadžba (18).

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \frac{-\Delta^{\neq}H^{\circ}}{R}\frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k_{\mathrm{B}}}{h}\right) + \frac{\Delta^{\neq}S^{\circ}}{R} \tag{18}$$

Ukoliko su $\Delta^{\neq}H^{\circ}$ i $\Delta^{\neq}S^{\circ}$ u danom temperaturnom području neovisni o temperaturi, iz linearnog oblika Eyringove jednadžbe (18) mogu se izračunati aktivacijski parametri ($\Delta^{\neq}H^{\circ}$ i $\Delta^{\neq}S^{\circ}$). Uvrštavanjem podataka iz tablice 3 u jednadžbu (18) dobiven je pravac (slika 22) te je iz nagiba pravca izračunata $\Delta^{\neq}H^{\circ}$, a iz odsječka $\Delta^{\neq}S^{\circ}$. Iz dobivenih vrijednosti prema izrazu (17) izračunata je $\Delta^{\neq}G^{\circ}$ pri temperaturi od 100 K. Dobivene vrijednosti aktivacijskih parametara za reakciju dimerizacije spoja **1** prikazane su u tablici 4.



Slika 22. Logaritamska ovisnost omjera koeficijenta brzine reakcije redimerizacije spoja **1** nakon kriogene fotolize dimera i termodinamičke temperature o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz tablice 3.

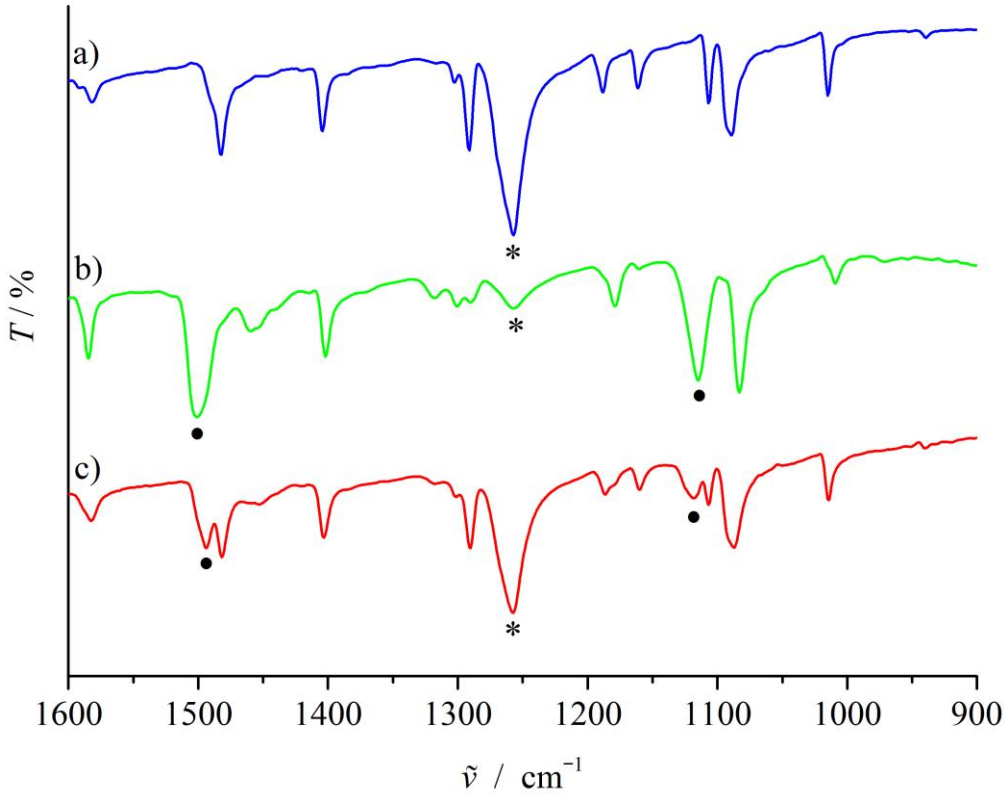
Tablica 4. Aktivacijski parametri za reakciju redimerizacije spoja **1** nakon kriogene fotolize dimera. Standardna Gibbsova energija aktivacije izračunata je pri temperaturi od 100 K.

$\boldsymbol{E}_\mathbf{a}$	2,56 kJ mol^{-1}
$\Delta^{\neq}\boldsymbol{H}^{\circ}$	1,76 kJ mol^{-1}
$\Delta^{\neq}\boldsymbol{S}^{\circ}$	−278,93 J K^{-1} mol^{-1}
$\Delta^{\neq}\boldsymbol{G}^{\circ}$	29,65 kJ mol^{-1}

*4.2.2. p-Klornitrozobenzen (**2**)*

Kao i kod spoja **1**, za vrijeme fotolize dimera i redimerizacije monomera spoja **2** praćen je intenzitet vrpce pri 1257 cm^{-1} (∗), koja odgovara asimetričnom istezanju ON=NO veze *E*-dimera, te intenziteti vrpci pri 1502 i 1114 cm^{-1} (●) koje odgovaraju istezanju N=O odnosno C–N veze monomera. U IR spektru prije fotolize prisutna je intenzivna vrpca *E*-dimera pri 1257 cm^{-1} dok vrpce monomera nisu prisutne (slika 23a). Tijekom ozračivanja uzorka UV svjetlom intenzitet vrpce *E*-dimera se smanjuje, a dolazi do pojavljivanja novih vrpci pri 1502 i 1114 cm^{-1}, karakterističnih za monomerni oblik (slika 23b), što ukazuje da je pri kriogenim uvjetima došlo do fotodisocijacije dimera spoja **2**. Zagrijavanjem uzorka do sobne temperature intenzitet karakteristične vrpce *E*-dimera pri 1257 cm^{-1} se povećava, a karakteristične vrpce monomera se smanjuju (slika 23c).

Do ponovne dimerizacije molekula monomera spoja **2** nastalih fotolizom dimera dolazi povišenjem temperature na približno 220 K. Kinetika redimerizacije praćena je na pet različitih temperatura u rasponu od 220 do 240 K, a pritom je praćen intenzitet vrpce *E*-dimera pri 1257 cm^{-1}.



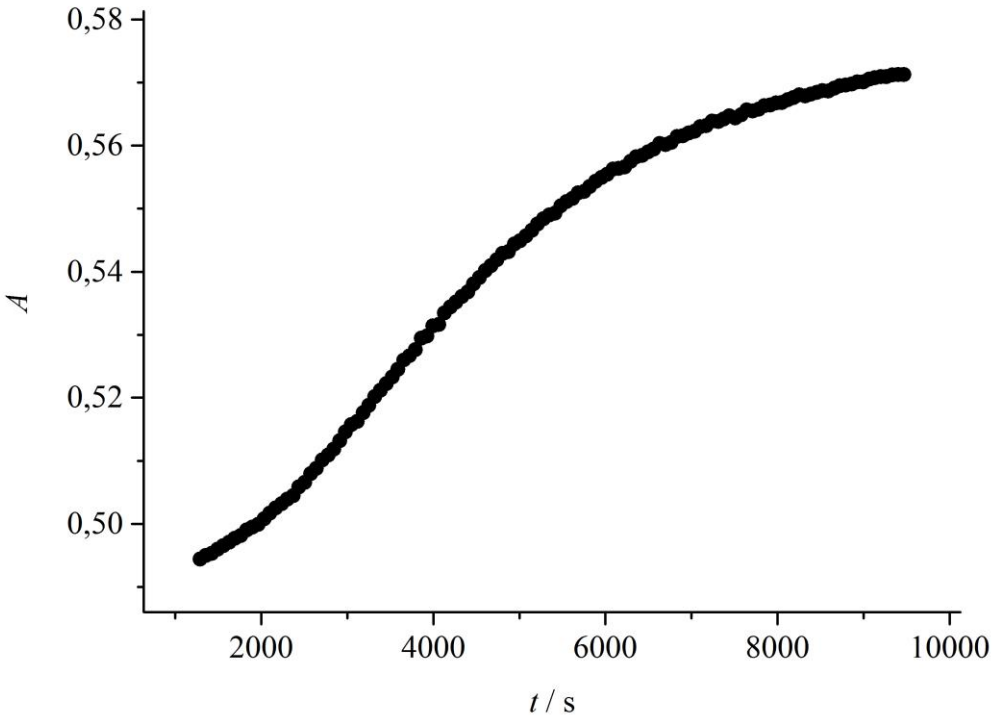
Slika 23. IR spektri spoja **2** u KBr pastili a) prije ozračivanja UV svjetlom pri 13 K; b) nakon 60 min izlaganja UV zračenju pri 13 K; c) nakon zagrijavanja na 298 K. Karakteristična vrpca asimetričnog istezanja ON=NO veze *E*-dimera označena je zvjezdicom (∗), a karakteristične vrpce istezanja N=O i C–N veze monomera označene su crnim kružićem (●).

Ovisnost apsorbancije karakteristične vrpce *E*-dimera pri 1257 cm^{-1} o proteklom vremenu je sigmoidalnog oblika (slika 24). Stoga je za opis kinetike dimerizacije spoja **2** korišten Avrami-Erofeyev model. Vremenska ovisnost apsorbancije karakteristične vrpce *E*-dimera pri 1257 cm^{-1} može se opisati funkcijom oblika (19):

$$A_t = A_\infty - (A_\infty - A_0)\, e^{-kt^n} \qquad (19)$$

gdje je A_t apsorbancija *E*-ON=NO vrpce dimera u vremenu *t*, A_∞ apsorbancija na kraju reakcije, A_0 apsorbancija na početku reakcije, *k* koeficijent brzine reakcije dimerizacije, a

parametar *n* je dimenzionalnost procesa fazne pretvorbe. Prikaz kinetičke krivulje za redimerizaciju spoja **2** pri 230 K dan je na slici 24.



Slika 24. Ovisnost apsorbancije *E*-ON=NO vrpce dimera spoja **2** pri 1257 cm^{-1} o vremenu na temperaturi od 230 K.

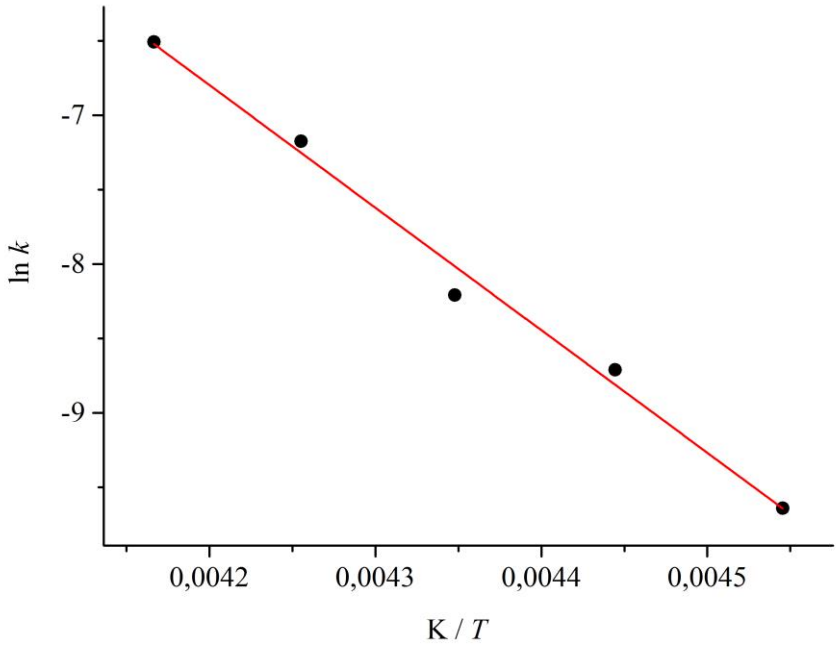
Procijenjene vrijednosti koeficijenata brzine reakcije redimerizacije spoja **2** nakon kriogene fotolize dimera pri različitim temperaturama prikazane su u tablici 5. U tablici 5 su također prikazane vrijednosti parametra *n* pri različitim temperaturama. Vrijednost parametra *n* ovisi o obliku kristala i nukleacijskom procesu. Na temperaturama pri kojima je praćena kinetika dimerizacije dobivena je vrijednost $n \approx 1{,}5$ koja se može interpretirati kao rast kristala u jednoj dimenziji s usporavajućom nukleacijom.

Tablica 5. Koeficijenti brzine (*k*) i vrijednosti parametra (*n*) za reakciju dimerizacije spoja **2** nakon kriogene fotolize dimera pri različitim temperaturama izračunati iz sigmoidalne ovisnosti apsorbancije o vremenu.

T / K	$10^4\ k$ / s^{-1}	n
220	0,65 ± 0,01[a]	1,51 ± 0,01[a]
225	1,65 ± 0,02	1,65 ± 0,01
230	2,73 ± 0,01	1,58 ± 0,01
235	7,67 ± 0,02	1,56 ± 0,01
240	14,94 ± 0,06	1,41 ± 0,01

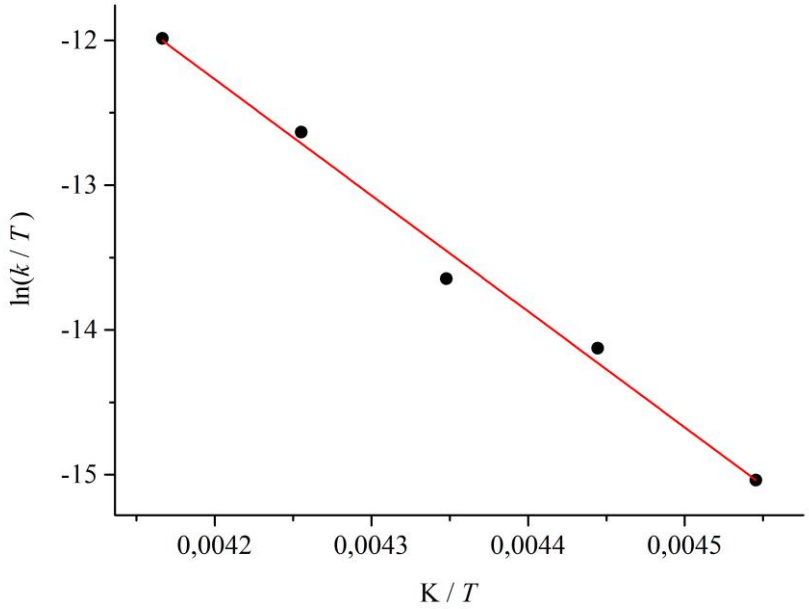
[a] Standardna pogreška

Uvrštavanjem podataka iz tablice 5 u logaritamski oblik Arrheniusove jednadžbe (15) iz nagiba pravca (slika 25) izračunata je energija aktivacije (tablica 6).



Slika 25. Logaritamska ovisnost koeficijenta brzine reakcije dimerizacije spoja **2** nakon kriogene fotolize o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz tablice 5.

Iz linearnog oblika Eyringove jednadžbe (18) mogu se izračunati ostali aktivacijski parametri. Uvrštavanjem podataka iz tablice 5 dobiven je pravac (slika 26) te je iz nagiba pravca izračunata $\Delta^{\neq}H^{\circ}$, a iz odsječka $\Delta^{\neq}S^{\circ}$. Iz dobivenih vrijednosti prema izrazu (17) izračunata je $\Delta^{\neq}G^{\circ}$ pri temperaturi od 230 K. Dobivene vrijednosti aktivacijskih parametara za reakciju dimerizacije spoja **2** u čvrstom stanju prikazane su u tablici 6.



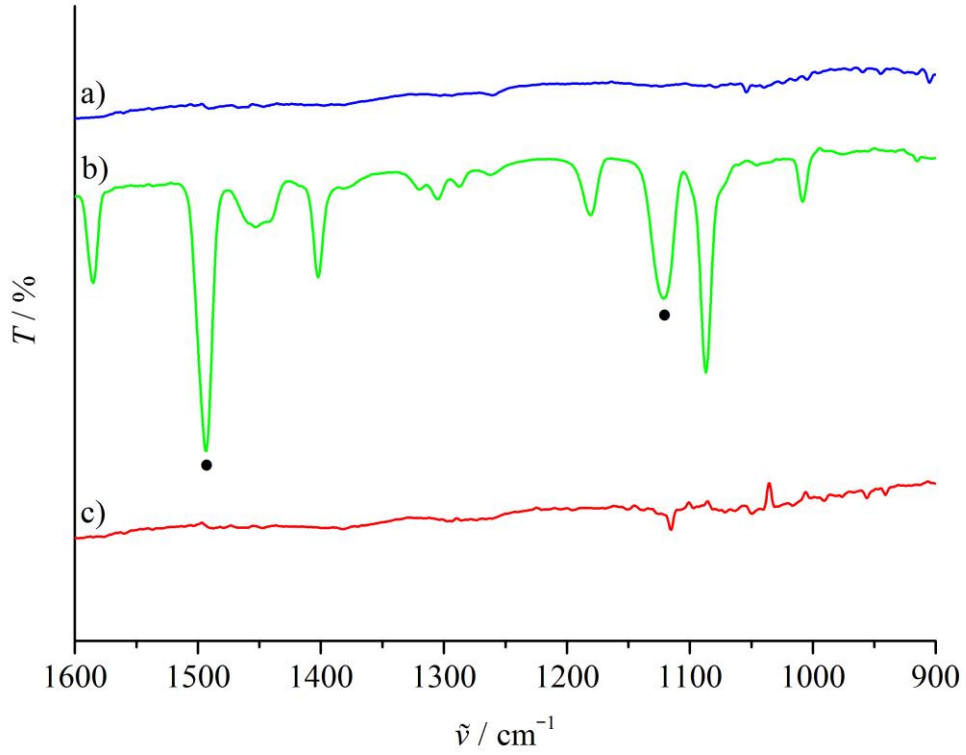
Slika 26. Logaritamska ovisnost omjera koeficijenta brzine reakcije dimerizacije spoja **2** nakon kriogene fotolize dimera i termodinamičke temperature o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz tablice 5.

Tablica 6. Aktivacijski parametri za reakciju dimerizacije spoja **2** nakon kriogene fotolize dimera u čvrstom stanju. Standardna Gibbsova energija aktivacije izračunata je pri temperaturi od 230 K.

$\boldsymbol{E}_{\mathbf{a}}$	68,55 kJ mol^{-1}
$\Delta^{\neq}\boldsymbol{H}^{\circ}$	66,64 kJ mol^{-1}
$\Delta^{\neq}\boldsymbol{S}^{\circ}$	−19,65 J K^{-1} mol^{-1}
$\Delta^{\neq}\boldsymbol{G}^{\circ}$	71,16 kJ mol^{-1}

4.3. Depozicija para monomera *p*-klornitrozobenzena (2) u čvrstom stanju pri kriogenim uvjetima

IR spektar snimljen je prije (slika 27a) i nakon depozicije para monomera spoja **2** na pločicu cezijeva jodida pri kriogenim uvjetima (slika 27b). Nakon 10 min zagrijavanja uzorka na uljnoj kupelji u IR spektru se mogu opaziti karakteristične vrpce nitrozo monomera pri 1502 i 1114 cm^{-1} (●) koje odgovaraju istezanju N=O odnosno C–N veze. Opisane promjene u IR spektrima ukazuju da je došlo do sublimacije i deponiranja monomernih molekula spoja **2** na pločicu cezijeva jodida. Postepenim povišenjem temperature u IR spektru se opažaju samo karakteristične vrpce nitrozo monomera što ukazuje da, za razliku od monomera pripravljenih kriogenom fotolizom dimera spoja **2**, u ovom slučaju ne dolazi do reakcije dimerizacije. Iz IR spektra prikazanog na slici 27c, u kojem se ne uočavaju karakteristične vrpce monomernog i/ili dimernog oblika spoja **2**, može se zaključiti da uslijed povišenja temperature na sobnu vjerojatno dolazi do sublimacije uzorka u okolni vakuum.

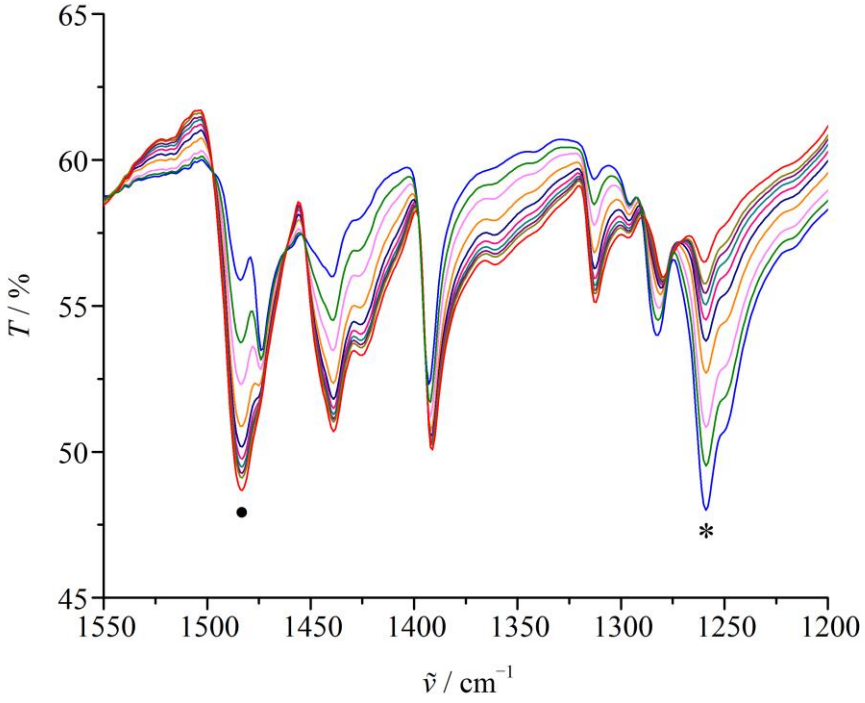


Slika 27. IR spektri spoja **2** snimljeni a) prije depozicije na pločicu cezijeva jodida pri 13 K; b) nakon 10 min depozicije pri 13 K; c) nakon zagrijavanja na 298 K. Karakteristične vrpce istezanja N=O i C–N veze monomera označene su crnim kružićem (●).

4.4. Kinetika termičke disocijacije *p*-jodnitrozobenzena (1) u čvrstom stanju

Uzorak *E*-dimera spoja **1**, pripravljen u obliku KBr pastile, zagrijavan je u termobloku te je vremenski razlučenom IR spektroskopijom praćena kinetika termičke disocijacije. Mjerenja su provedena nekoliko puta na pet različitih temperatura u rasponu od 328 do 336 K.

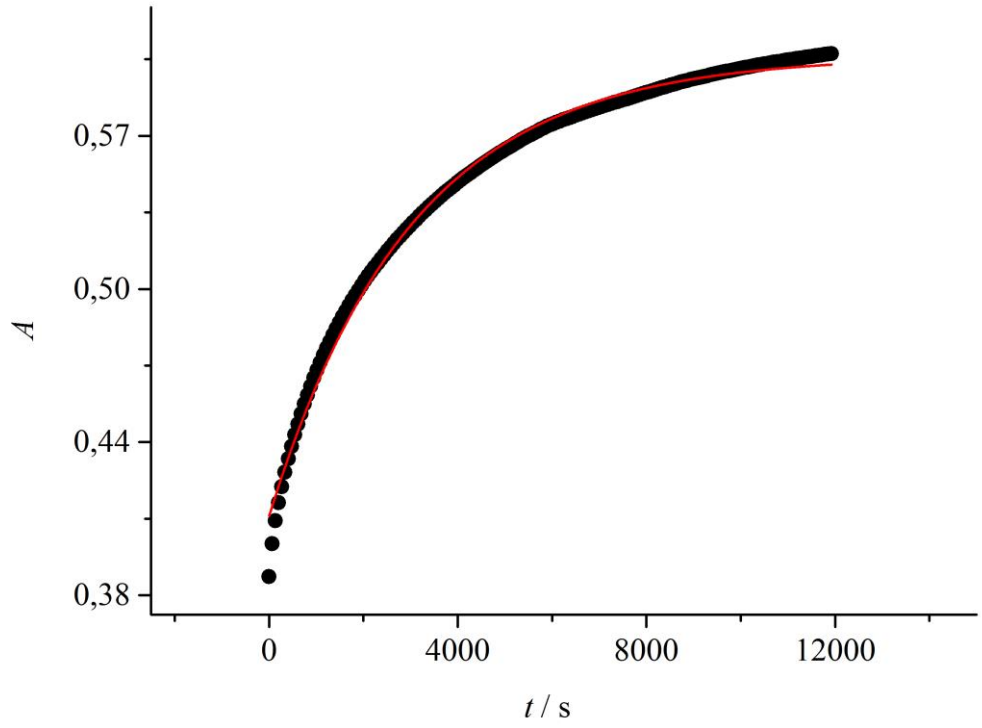
Tijekom termičke disocijacije *E*-dimera spoja **1** praćeni su intenziteti vrpci pri 1483 i 1106 cm^{-1}, koje odgovaraju istezanju N=O odnosno C–N veze nitrozo monomera, te intenzitet vrpce pri 1259 cm^{-1} koja odgovara asimetričnom istezanju ON=NO veze *E*-dimera. U IR spektru prije zagrijavanja prisutna je intenzivna vrpca *E*-dimera pri 1259 cm^{-1} dok vrpce monomera nisu prisutne. Tijekom zagrijavanja uzorka intenzitet vrpce *E*-dimera (∗) se smanjuje, a pojavljuju se nove vrpce (npr. pri 1483 cm^{-1} (●)) što ukazuje da je zagrijavanjem došlo do disocijacije *E*-azodioksidne veze, odnosno nastanka nitrozo monomera spoja **1** (slika 28**)**.



Slika 28. Vremenski razlučeni IR spektri snimljeni tijekom termičke disocijacije *E*-dimera spoja **1** u KBr pastili pri 332 K. Karakteristična vrpca asimetričnog istezanja ON=NO veze *E*-dimera označena je zvjezdicom (∗), a karakteristična vrpca istezanja N=O veze monomera označena je crnim kružićem (●).

Molekule dimera počinju disocirati na temperaturi od približno 328 K. Ovisnost apsorbancije karakteristične vrpce monomera spoja **1** pri 1483 cm^{-1} o vremenu može se aproksimirati eksponencijalnom jednadžbom (13) koja odgovara reakciji prvog reda. Kinetička krivulja eksponencijalnog oblika za reakciju termičke disocijacije *E*-dimera spoja **1** pri 330 K prikazana je na slici 29. U tablici 7 prikazane su izračunate vrijednosti koeficijenata brzine za reakciju termičke disocijacije *E*-dimera spoja **1** pri različitim temperaturama.

Također je proučeno što se događa ponovnim hlađenjem uzorka spoja **1** na sobnu temperaturu nakon reakcije termičke disocijacije *E*-dimera. Budući da pritom nije opažen porast intenziteta karakteristične vrpce *E*-dimera pri 1259 cm^{-1}, može se zaključiti da hlađenjem monomera spoja **1** ne dolazi do reakcije redimerizacije.



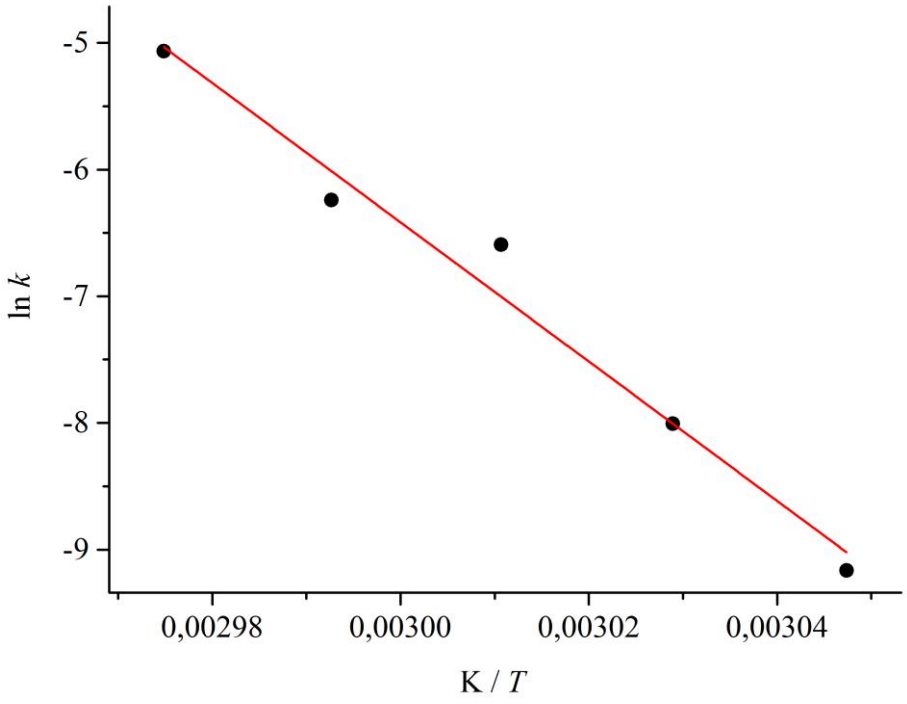
Slika 29. Ovisnost apsorbancije N=O vrpce monomera spoja **1** pri 1483 cm^{-1} o vremenu na temperaturi od 330 K.

Tablica 7. Koeficijenti brzine reakcije (k) za termičku disocijaciju *E*-dimera spoja **1** pri različitim temperaturama izračunati iz eksponencijalne ovisnosti apsorbancije o vremenu.

T / K	$10^4\ k$ / s^{-1}
328	1,05 ± 0,01[a]
330	3,33 ± 0,05
332	13,70 ± 0,57
334	19,50 ± 0,29
336	63,00 ± 0,88

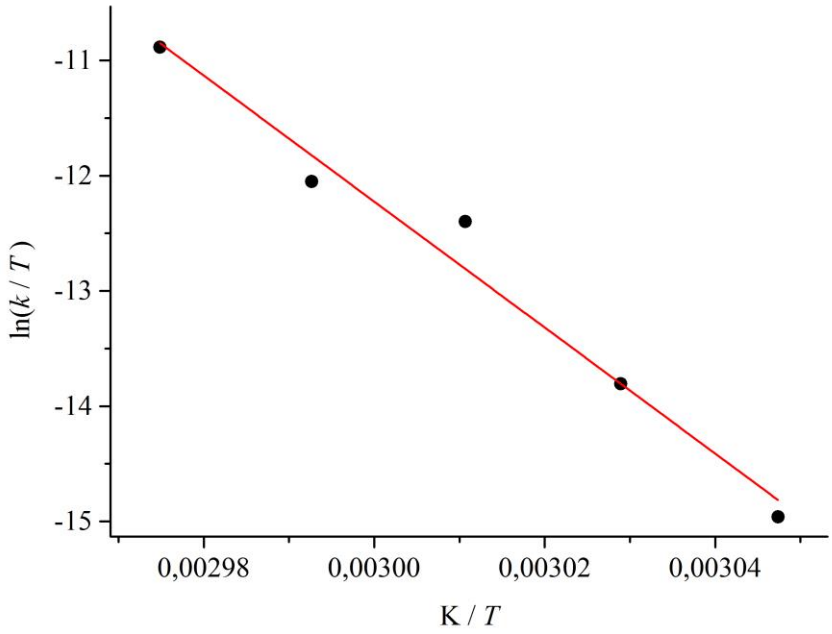
[a] Standardna pogreška

Uvrštavanjem koeficijenata brzine reakcije iz tablice 7 u logaritamski oblik Arrheniusove jednadžbe (15), iz nagiba pravca (slika 30) dobivena je energija aktivacije koja je prikazana u tablici 8.



Slika 30. Logaritamska ovisnost koeficijenta brzine reakcije termičke disocijacije *E*-dimera spoja **1** o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz tablice 7.

Uvrštavanjem koeficijenata brzine reakcije iz tablice 7 u linearni oblik Eyringove jednadžbe (18) dobiven je pravac (slika 31) iz kojeg su izračunati aktivacijski parametri. Iz nagiba pravca izračunata je $\Delta^{\neq}H^{\circ}$, iz odsječka $\Delta^{\neq}S^{\circ}$, a nakon toga je iz dobivenih vrijednosti prema izrazu (17) izračunata $\Delta^{\neq}G^{\circ}$ pri temperaturi od 332 K. Dobivene vrijednosti aktivacijskih parametara za reakciju termičke disocijacije *E*-dimera spoja **1** u čvrstom stanju prikazane su u tablici 8.



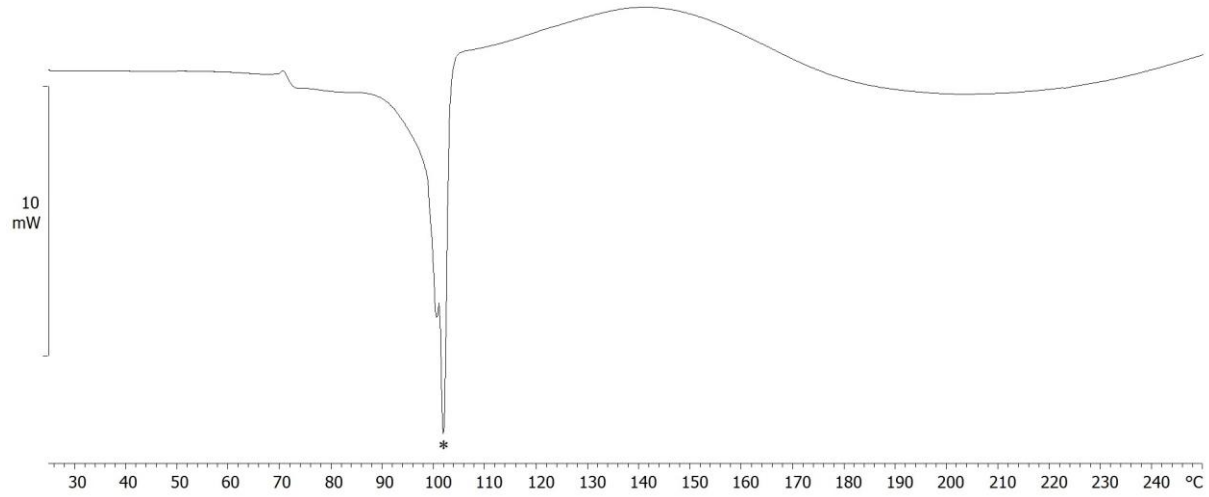
Slika 31. Logaritamska ovisnost omjera koeficijenta brzine reakcije termičke dimerizacije *E*-dimera spoja **1** i termodinamičke temperature o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz tablice 7.

Tablica 8. Aktivacijski parametri za reakciju termičke disocijacije *E*-dimera spoja **1** u čvrstom stanju. Standardna Gibbsova energija aktivacije izračunata je pri temperaturi od 332 K.

$\boldsymbol{E}_{\mathbf{a}}$	457,28 kJ mol^{-1}
$\Delta^{\neq}\boldsymbol{H}^{\circ}$	454,51 kJ mol^{-1}
$\Delta^{\neq}\boldsymbol{S}^{\circ}$	1064,35 J K^{-1} mol^{-1}
$\Delta^{\neq}\boldsymbol{G}^{\circ}$	100,99 kJ mol^{-1}

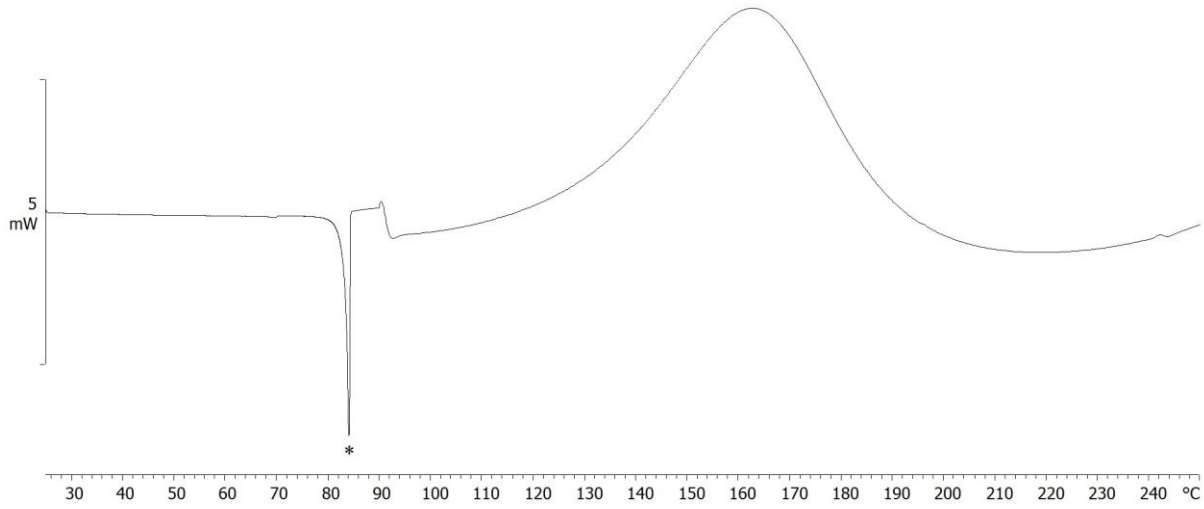
4.5. Termička istraživanja *p*-halogennitrozobenzena 1 i 2

Termička analiza spojeva **1** i **2** provedena je razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). DSC krivulja spoja **1** sadrži oštar endotermni signal s početkom pri 102 °C (∗) koji odgovara temperaturi početka taljenja (slika 32). U temperaturnom području u kojem je IR spektroskopijom opažena reakcija disocijacije *E*-dimera spoja **1** (od 55 do 63 °C) DSC analizom nisu uočene fazne promjene.



Slika 32. DSC krivulja spoja **1**. Signal koji odgovara faznom prijelazu taljenja označen je zvjezdicom (∗).

DSC krivulja spoja **2** sadrži oštar endotermni signal pri 84 °C (∗) koji odgovara temperaturi početka taljenja spoja **2** (slika 33). U temperaturnom području prije temperature taljenja DSC analizom nisu uočene fazne promjene.



Slika 33. DSC krivulja spoja **2**. Signal koji odgovara faznom prijelazu taljenja označen je zvjezdicom (∗).

4.6. Usporedba rezultata kinetičkih mjerenja

Energija aktivacije za reakciju dimerizacije *p*-jodnitrozobenzena (**1**) nakon kriogene fotolize dimera u čvrstom stanju iznosi 2,56 kJ mol^{-1}, a standardna entalpija aktivacije 1,76 kJ mol^{-1}. Niske vrijednosti aktivacijskih parametara E_a i $\Delta^{\neq}H^{\circ}$ te visoke vrijednosti koeficijenata brzine reakcije mogu se protumačiti jakim topokemijskim efektom, odnosno povoljnom orijentacijom nitrozo skupina molekula monomera spoja **1** za reakciju redimerizacije. Naime, nakon fotolitičke disocijacije *E*-azodioksidne veze spoja **1** pri kriogenim uvjetima parovi nitrozo skupina ostaju međusobno blizu što dovodi do brze reakcije dimerizacije povišenjem temperature. Sličan utjecaj topokemije opažen je nedavno prilikom istraživanja kinetike dimerizacije *p*-bromnitrozobenzena i polimerizacije 1,4-dinitrozobenzena.[13,74] Kinetička krivulja reakcije dimerizacije spoja **1** nakon fotolize dimera ima eksponencijalni oblik pri svim temperaturama na kojima su provedena mjerenja. To ukazuje da je u ovom slučaju kemijska reakcija, kojom nastaje nova veza između dušikovih atoma, proces koji određuje brzinu reakcije, odnosno spori stupanj reakcije. Standardna entropija aktivacije za reakciju dimerizacije spoja **1** od −278,93 J K^{-1} mol^{-1} ima očekivano negativnu vrijednost s obzirom da

se radi o reakciji asocijacije. Relativno visoka apsolutna vrijednost $\Delta^{\neq}S^{\circ}$ ukazuje da važan doprinos entropiji potječe iz promjena u rasporedu molekula u čvrstom stanju.

Za razliku od *p*-halogennitrozobenzena **1** i ranije istraživanog *p*-bromnitrozobenzena[13], kinetička krivulja reakcije dimerizacije *p*-klornitrozobenzena (**2**) nakon kriogene fotolize dimera ima sigmoidalan oblik pri svim temperaturama na kojima su provedena mjerenja. Sigmoidalna kinetika ukazuje da je prilikom dimerizacije spoja **2** u čvrstom stanju dominantan proces fazna pretvorba, a ne kemijska reakcija. Ovo je zasad jedini primjer *p*-halogennitrozobenzena čija se kinetika dimerizacije nakon kriogene fotolize može opisati sigmoidalnom krivuljom koja je karakteristična za procese fazne pretvorbe.

Kako bi se dodatno istražio utjecaj topokemije na reakciju dimerizacije, provedena je depozicija para monomera spoja **2** na pločicu cezijeva jodida pri kriogenim uvjetima. Postepenim povišenjem temperature u IR spektru opažene su samo karakteristične vrpce nitrozo monomera spoja **2**. Za razliku od monomera pripravljenih kriogenom fotolizom dimera spoja **2**, u ovom slučaju ne dolazi do reakcije redimerizacije. Uzrok tome mogla bi biti nasumična orijentacija molekula nitrozo monomera **2** nakon depozicije na pločici cezijeva jodida, odnosno nepovoljna orijentacija za reakciju dimerizacije.

Za razliku od ostalih *p*-halogennitrozobenzena (npr. *p*-klor- (**2**) i *p*-bromnitrozobenzena), *p*-jodnitrozobenzen (**1**) može postojati u obliku stabilnog monomera i stabilnog *E*-dimera u čvrstom stanju. Zagrijavanjem iznad 50 °C *E*-dimer podliježe reakciji disocijacije pri čemu nastaje monomerni oblik spoja **1**. Na temelju kinetičkih mjerenja na različitim temperaturama određeni su aktivacijski parametri za reakciju termičke disocijacije *E*-dimera spoja **1**. Pritom je opažena vrlo visoka vrijednost standardne entropije aktivacije od 1064,35 J K^{-1} mol^{-1} koja upućuje na značajnu reorijentaciju molekula u prijelaznom stanju. Vjerojatno iz tog razloga hlađenjem nastalog monomera spoja **1** ne dolazi do reakcije redimerizacije u polazni *E*-dimer. Eksponencijalni oblik kinetičke krivulje za reakciju termičke disocijacije *E*-dimera spoja **1** ukazuje da disocijacija nije potaknuta faznom pretvorbom. Također, DSC analizom spoja **1** nisu uočene fazne promjene u temperaturnom rasponu u kojem je reakcija disocijacije opažena IR spektroskopijom.

§ 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovoga rada proučene su kinetike reakcija dimerizacije *p*-jod- (**1**) i *p*-klornitrozobenzena (**2**) te disocijacije *E*-dimera spoja **1** u čvrstom stanju. *p*-Halogennitrozobenzeni **1** i **2** pripravljeni su oksidacijom odgovarajućih amino spojeva mehanokemijski odnosno u otopini. Spoj **1** izoliran je u obliku monomera, a spoj **2** u obliku *E*-dimera. *E*-dimer spoja **1** pripravljen je kristalizacijom iz otopine diklormetana. Kako bi se mogla pratiti kinetika reakcije redimerizacije, fotodisocijacijom dimera u KBr pastili pri kriogenim uvjetima pripravljeni su monomeri spojeva **1** i **2**. Također je istražena i mogućnost dimerizacije spoja **2** nakon kriogene depozicije para monomera na pločicu cezijeva jodida pri kriogenim uvjetima. Kinetike reakcija dimerizacije monomera spojeva **1** i **2** te disocijacije *E*-dimera spoja **1** praćene su vremenski razlučenom IR spektroskopijom pri različitim temperaturama. Iz temperaturne ovisnosti koeficijenata brzine reakcije određeni su aktivacijski parametri za reakcije dimerizacije i disocijacije.

Kinetička krivulja reakcije redimerizacije spoja **1** nakon kriogene fotolize dimera ima eksponencijalni oblik što ukazuje da je kemijska reakcija proces koji određuje brzinu reakcije. Niske vrijednosti energije aktivacije i standardne entalpije aktivacije ukazuju na povoljnu orijentaciju parova susjednih nitrozo skupina molekula monomera **1** za reakciju dimerizacije, odnosno na jak topokemijski efekt.

Za razliku od spoja **1**, kinetička krivulja reakcije dimerizacije spoja **2** nakon fotolize dimera pri kriogenim uvjetima ima sigmoidalan oblik što upućuje da je u ovom slučaju fazna pretvorba proces koji određuje brzinu reakcije. Nadalje, ustanovljeno je da depozicijom para monomera spoja **2** na pločicu cezijeva jodida pri kriogenim uvjetima ne dolazi do reakcije dimerizacije te da povišenjem temperature do sobne dolazi do sublimacije spoja **2** u visokom vakuumu. Nemogućnost dimerizacije nakon kriogene depozicije spoja **2** može se protumačiti nasumičnom orijentacijom molekula monomera na pločici cezijeva jodida koja je nepovoljna za reakciju. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako topokemija molekula ima značajan utjecaj na mogućnost i brzinu dimerizacije monomera *p*-halogennitrozobenzena **1** i **2** u čvrstom stanju.

Spoj **1** je također poslužio kao model za istraživanje termičke disocijacije dimera u čvrstom stanju. Vrlo visoka vrijednost standardne entropije aktivacije za reakciju disocijacije

E-dimera spoja **1** ukazuje da dolazi do značajne reorijentacije molekula te vjerojatno iz tog razloga hlađenjem ne dolazi do ponovne dimerizacije.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

1 – *p*-jodnitrozobenzen

2 – *p*-klornitrozobenzen

AAG – mljevenje uz termičku obradu reakcijske smjese (engl. *annealing assisted grinding*)

$CDCl_3$ – deuterirani kloroform

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

DEPT-Q – engl. *distortionless enhancement by polarization transfer for quaternary carbons*

DCM – diklormetan

DSC – razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry*)

FT – Fourierova transformacija

ILAG – mljevenje uz dodatak katalitičke količine tekućine i ionskih spojeva (engl. *ion and liquid assisted grinding*)

IR – infracrveno (engl. *infrared*)

KBr – kalijev bromid

LAG – mljevenje uz dodatak katalitičke količine tekućine (engl. *liquid assisted grinding*)

$NaHCO_3$ – natrijev hidrogenkarbonat

NG – mljevenje bez dodatka otapala (engl. *neat grinding*)

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

MCPBA – *m*-klorperoksobenzojeva kiselina

SEAG – mljevenje uz dodatak klice produkta (engl. *seeding assisted grinding*)

TG – termogravimetrija (engl. *thermogravimetric*)

TLC – tankoslojna kromatografija (eng. *thin layer chromatography*)

TMS – tetrametilsilan

TR-FTIR – vremenski razlučena infracrvena spektroskopija uz Fourierovu transformaciju (engl. *time-resolved Fourier transform infrared spectroscopy*)

TR-XRPD – vremenski razlučena rendgenska difrakcija na praškastom uzorku (engl. *time-resolved X-ray powder diffraction*)

UV – ultraljubičasto (engl. *ultraviolet*)

Vis – vidljivo (engl. *visible*)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. E. Bamberger, *Chem. Ber.* **28** (1895) 245.
2. E. Bamberger, *Chem. Ber.* **36** (1903) 685.
3. H. Zarbi, S. Sukumar, A. V. Arthur, D. M. Zanca, M. Barbacid, *Nature* **315** (1985) 381.
4. W. G. Rice, C. A. Schaeffer, B. Harten, F. Villinger, T. L. South, M. F. Summers, L. E. Henderson, L. O. Bess, J. W. Arthur, J. S. McDougal, S. L. Orloff, J. Mendeleyev, E. Kun, *Nature* **361** (1993) 473.
5. G. L. López, L. Moreno, A. Cogolludo, M. Galisteo, M. Ibarra, J. Duarte, F. Lodi, J. Tamargo, F. Perez-Vizcaino, *Mol. Pharmacol.* **65** (2004) 851.
6. G. Rothenberg, A. P. Downie, C.L Raston, J. L Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 8701–8708.
7. H. Vančik, *Aromatic C-nitroso compounds*, Springer, New York, 2013.
8. I. Biljan, I. Halasz, S. Milovac, H. Vančik, *Kem. Ind.* **61** (2012) 427–434.
9. I. Halasz, H. Vančik, *CrystEngComm* **13** (2011) 4307–4310.
10. H. Vančik, V. Šimunović - Mežnarić, I. Ćaleta, E. Meštrović, S. Milovac, K. Mlinarić-Majerski, J. Veljković, *J. Phys. Chem.* **106** (2002) 1576–1580.
11. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, E. Meštrović, I. Halasz, *J. Org. Chem* **69** (2004) 4829–4834.
12. I. Halasz, E. Meštrović, H. Čičak, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 8461–8467.
13. K. Varga, J. Volarić, H. Vančik, *CrystEngComm* **17** (2015) 1434–1438.
14. 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.
15. B. G. Gowenlock, W. Lüttke, *Quart. Rev.* (1958) 321.
16. G. B. Richter-Addo, *Acc. Chem. Res.* **32** (1999) 529.
17. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1997) 2201–2205.
18. A. J. W. Wajer, J. de Boer, *Recueil* **91** (1972) 565.
19. V. Šimunić-Mežnarić, H. Vančik, *Kem. Ind.* **54** (2005) 11–18.

20. I. Halasz, I. Biljan, P. Novak, E. Meštorović, J. Plavec, G. Mali, V. Smrečki, H. Vančik, *J. Mol. Struc.* **918** (2009) 19–25.
21. 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.
22. A. Maganjić, I. Šolić, S. Milovac, I. Halasz, I. Biljan, H. Vančik, *J. Phys. Org. Chem.* **27** (2014) 177–182.
23. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1998) 797.
24. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, V. Šik, *Magn. Reson. Chem*. **33** (1995) 561.
25. K. Varga, *Kinetika dimerizacije C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
26. H. Dürr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 413.
27. B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, 2004.
28. K. Nakamoto, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 1113.
29. E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, *Tablice za određivanje strukture organskih spojeva spektroskopskim metodama,* SKTH/"*Kemija u industriji*", Zagreb, 1982.
30. B. G. Gowenlock, M. Cameron, A. S. F. Boyd, B. M. Al-Tahou, P. McKenna, *Can. J. Chem.* **72** (1994) 514.
31. B. J. Clark, T. Frost, M. A. Russel, *UV Spectroscopy: Techniques, instrumentation and data handling*, Chapman & Hall, London, 1993.
32. W. Luttke, P. N. Skancke, M. Traetteberg, *Theor. Chim. Acta* **87** (1994) 321.
33. A. Baeyer, *Chem. Ber.* **7** (1874) 1638–1640.
34. B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Rev.* **104** (2004) 3315–3340.
35. I. Huskić, I. Halasz, T. Friščić, H. Vančik, *Green Chem.* **14** (2012) 1597–1600.
36. G. W. Lee, N.-K. Kim, K.-S. Jeong, *Org. Lett*. **12** (2010) 2634.
37. R. R. Holmes, R. P. Bayer, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 3454.
38. B. Priewisch, K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 2350–2352.
39. F. J. Alway, *Ber.* **36** (1903) 2303.
40. T. Emery, J. B. Neilands, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 4903.

41. B. S. Furniss, A. J. Hannaford, V. Rogers, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman, London, New York, 1978, str. 723–724.
42. K. G. Orrell, D. Stephenson, J. H. Verlaque, J. *Chem. Soc., Perkin Trans*. **2** (1990) 1297.
43. G. H. Coleman, C. M. McCloskey, F. A. Stuart, *Org. Synth*. **3** (1955) 668–672.
44. S. Kobayashi, Y. Aoyama, Japan Patent 4329, 1953.
45. E. Bamberger, *Ber.* **33** (1900) 1941–1953.
46. L. Takacs, *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 4987.
47. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
48. I. Brekalo, D. Cinčić i B. Kaitner*; Mechanochemical synthesis of metaloorganic salts and coordination compounds of copper(II)*, 20th Croatian-Slovenian Crystalographic Meeting, Book of abstracts, Zagreb, 2011, str. 20.
49. X. Gao, T. Friščić, L. R. MacGillivray, *Angew. Chem. Ind. Ed*. **43** (2004) 232–236.
50. T. Friščić, W. Jones, *Cryst. Growth. Des.* **9** (2009) 1621−1637.
51. J. F. Fernádez-Bertran, *Pure Appl. Chem.* **71** (1999) 581−586.
52. P. Balaž, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering,* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008, str. 1−16.
53. T. Oshita, D. Nakajima, A. Tsukamoto, N. Tsuchiya, T. Isobe, M. Senna, N. Yoshioka, H. Inoue, *Ann. Chim. Sci. Mater.* **27** (2002) 91−101.
54. T. Friščić, A. V. Trask, W. Jones, W. D. S. Motherwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 7546−7550.
55. G. A. Bowmaker, N. Chaichit, C. Pakawatchai, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* (2008) 2926−2928.
56. T. Friščić, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 7599–7605.
57. T. Friščić, D. G. Reid, I. Halasz, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, M. J. Duer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 712−715.
58. D. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, *Cryst. Growth. Des.* **12** (2012) 44−48.
59. Y. Chen, M. J. Conway, J. D. Fitzgerald, *Appl. Phys. A.* **76** (2003) 633−636.
60. J. Yoshida, S. Nishikiori, R. Kuroda, *Chem.-Eur. J.* **14** (2008) 10570–10578.

61. E. Barea, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 473–481.
62. M. D.Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **14** (1975) 386–392.
63. G. M. Schmidt, *Pure Appl. Chem*. **27** (1971) 647–678.
64. I. C. Paul, D. Y. Curtin, *Acc. Chem. Res.* **6** (1973) 217–225.
65. T. Cvitaš, *Fizikalna kemija* (rukopis)
66. S. Ašperger, *Kemijska kinetika i anorganski reakcijski mehanizmi*, Zagreb, 1999, str.19–35.
67. A. Khawam, D. R. Flanagan, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 17315–17328.
68. E. G. Prout, F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.* **40 (**1944) 488–498.
69. Y. Mnyukh, *Fundamentals of Solid State Phase Transformations, Ferromagnetism and Ferroelectricity*, 1stBooks, 2001, str. 37–161.
70. P. Bibulić, *Polimerizacija 1,4-dinitrozobenzena,* Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
71. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103–1112.
72. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8** (1940) 212–224.
73. M. Avrami, *J. Chem. Phys*. **9** (1941) 177–184.
74. P. Bibulić, I. Rončević, K. Varga, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **1104** (2016) 85–90.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Nikolina Lešić

Datum rođenja: 7. kolovoza 1993.

Mjesto rođenja: Vinkovci

Obrazovanje

2000. – 2008.	Osnovna škola Ivana Mažuranića Vinkovci (1. – 7. razreda) Osnovna škola Zrinskih Nuštar (8. razred)
2008. – 2012.	Gimnazija Matije Antuna Reljkovića Vinkovci smjer: prirodoslovno-matematički
2012. – 2015.	Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, tema Završnog rada: *Supravodljivost* (mentorica: doc. dr. sc. Marijana Đaković)
2015. – danas	Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, smjer: istraživački, grane: fizikalna i organska kemija
2017.	Međunarodna studentska razmjena (CEEPUS, Zdravstveni fakultet, Sveučilište u Ljubljani, Slovenija)

Nagrade i priznanja

2013.	Posebna Rektorova nagrada za sudjelovanje na 6. otvorenom danu Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu (Fizikalni zavod – Ulica elektrike)
2017.	Rektorova nagrada, tema: *Nanočestice cerijeva dioksida – sinteza, karakterizacija i adsorpcija polielektrolita* (mentor: prof. dr. sc. Davor Kovačević, neposredni voditelj: dr. sc. Zlatko Brkljača)
2017.	Nagrada Kemijskog odsjeka za znanstveno-istraživački rad studenata

Akademski i znanstveno-istraživački rad

2013. – 2014. Demonstratorica kolegija Matematika 1 i Matematika 2

2014. – 2015. Institut Ruđer Bošković (volontiranje, mentorica: dr. sc. Ivana Capan)
Institut za fiziku (volontiranje, mentor: dr. sc. Nikša Krstulović)

2015. – 2016. Demonstratorica kolegija Osnovni praktikum fizikalne kemije
Božićno predavanje Kemijskog odsjeka (PO Entropija)
Sudjelovanje u pripremama učenika srednjih škola – EUSO 2016 (Prirodoslovna olimpijada Europske unije)

2016. – 2017. Sudjelovanje u pripremama učenika srednjih škola za međunarodne prirodoslovne olimpijade – IJSO 2016 (Međunarodna prirodoslovna olimpijada mladih) i EUSO 2017 (Prirodoslovna olimpijada Europske unije)

2017. – 2018. Prva radionica HDKI-HKD
PLIVA d.o.o., Savski Marof (MS & T, student kemičar)

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013. – 2017. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu (Fizikalni zavod – Ulica elektrike, PO Entropija)

2013. – danas Znanstvene čarolije (predavanja s pokusima u vrtićima i školama, sudjelovanje na Znanstvenom pikniku, Festivalu znanosti i sl.)
PO Entropija (predavanja s pokusima u školama)

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. Popularizacijski odred Entropija, 3. simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2016., Knjiga sažetaka, str. 11. (predavanje s pokusima)
2. N. Lešić, Z. Brkljača, D. Kovačević, *Nanočestice cerijeva dioksida – sinteza, karakterizacija i adsorpcija polielektrolita*, 4. simpozij studenata kemičara, Zagreb, 2017., Knjiga sažetaka, str. 24. (usmeno izlaganje)

Članstva

Hrvatsko kemijsko društvo

Znanstvene čarolije

PO Entropija

Posteri

1. N. Lešić, O. Budimlija, N. Krstulović, P. Umek, I. Capan, *ZnO nanoparticles produced by pulsed laser ablation in water media for UV protective coatings*, 22nd International Scientific Meeting on Vacuum Science and Technique, Osilnica, Slovenija, 2015.
2. N. Lešić, O. Budimlija, N. Krstulović, P. Umek, J. Dobrinić, T. Bajan, I. Capan, *Comparative study of the pulsed laser synthesis of pure ZnO and Al_2O_3 doped ZnO nanostructures in water media*, E-MRS Spring Meeting, Lille, Francuska, 2016.
3. I. Biljan, N. Lešić, P. Bibulić, H. Vančik, *Solid-state chemistry of p-iodonitrosobenzene*, 25. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, 2017.
4. N. Lešić, Z. Brkljača, J. Salopek, T. Preočanin, D. Kovačević, *Adsorption of polyelectrolytes on cerium oxide nanoparticles*, 25. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, 2017.