Aktivacijski parametri i kinetički izotopni efekt dimerizacije para-bromnitrozobenzena u kriogenim uvjetima

Bogović, Barbara

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:217:161890

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

Barbara Bogović

AKTIVACIJSKI PARAMETRI I KINETIČKI IZOTOPNI EFEKT DIMERIZACIJE *para*-BROMNITROZOBENZENA U KRIOGENIM UVJETIMA

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2018.

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Barbara Bogović

AKTIVACIJSKI PARAMETRI I KINETIČKI IZOTOPNI EFEKT DIMERIZACIJE *para*-BROMNITROZOBENZENA U KRIOGENIM UVJETIMA

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 prof. dr. sc. Hrvoja Vančika i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Katarine Varga.

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

Zahvale

Neizmjerno sam zahvalna svom mentoru, poštovanom prof. dr. sc. Hrvoju Vančiku, koji me uveo u prekrasan svijet nitrozo kemije, čemu su pridonijeli brojni razgovori i ugodne diskusije. Bila mi je neopisiva čast, velika sreća i privilegija izraditi diplomski rad pod njegovim mentorstvom. Iskreno mu zahvaljujem na susretljivosti, uloženom trudu, znanstvenom i stručnom usmjeravanju, iskazanom razumijevanju, dobronamjernosti, ljudskosti, ukazanom povjerenju, odvojenom vremenu, ustrajnoj vjeri u mene, kao i pruženoj potpori i poticanju za daljnji rad te na velikodušnoj pomoći i nesebičnom prijenosu znanja. Znanje i iskustvo koje mi je prenio je neprocjenjivo.

Mojoj neposrednoj voditeljici i dragoj prijateljici dr. sc. Katarini Varga, koja je vjerovala u moj potencijal od samog početka, pružila mi nadu i pokazala veliko zanimanje i preispitivanje oko svih mojih ideja i nedoumica, kako znanstvenih, tako i onih životnih, hvala je reći premalo…♥ Ona je u meni potakla istraživački duh i bila moj neiscrpni izvor motivacije, inspiracije, potpore i utjehe. Podarila mi je slobodu i poticaj da slijedim vlastitu znanstvenu znatiželju, što je u velikoj mjeri utjecalo na moj znanstveni razvoj, ali i onaj osobni. Hvala joj od srca na ukazanom povjerenju, uloženom trudu, nadasve stručnom usmjeravanju, vjeri u mene i u uspjeh izrade ovog rada, nesebičnom prijenosu znanja i iskustva, odvojenom vremenu, beskrajnom strpljenju i razumijevanju kao i bezuvjetnoj pomoći, brizi te prijateljskim riječima podrške u trenucima tuge i razočarenja. Posebno sam joj zahvalna na dragocjenom mi prijateljstvu. ♥ Neizmjerna sreća i privilegija bila je upoznati ju i učiti od nje.
Zasigurno, ne postoje riječi kojima bih joj se mogla u potpunosti zahvaliti što je svojom pojavom obogatila moj život…preostaje mi nadati se da ću joj već nekako svoju potpunu zahvalnost iskazati u godinama koje slijede…♥

Riječi nisu dovoljne da opišem zahvalnost koju osjećam prema mag. chem. Petru Bibuliću. Sigurna sam da bez njegovog doprinosa ne bi bilo moguće izraditi ovaj diplomski rad. Dugujem mu neizmjernu zahvalnost jer je uz sva svoja zaduženja uvijek našao vremena da me sasluša i pomogne mi na bilo koji način, pokazavši pritom beskrajno strpljenje i razumijevanje. Zahvaljujem mu od srca na brizi i prijateljskim riječima podrške u trenucima kada je to bilo najpotrebnije kao i brojnim ohrabrenjima, velikodušnoj pomoći, svom uloženom trudu i utrošenom vremenu, brojnim ugodnim diskusijama i konstruktivnim primjedbama te iskazanoj dobronamjernosti i utjehi u trenucima potpunog razočarenja i zasićenja. Neprocjenjiva sreća i privilegija bila je upoznati ga i surađivati s njim.

Hvala svim djelatnicima Zavoda za Organsku kemiju na susretljivosti i ugodnoj radnoj atmosferi, a posebno doc. dr. sc. Ivani Biljan i doc. dr. sc. Ivanu Kodrinu. Hvala im jer su svojom pojavom u velikoj mjeri doprinijeli stvaranju ugodnog i motivirajućeg radnog ozračja na trećem katu. Zahvaljujem im od srca na nesebičnom prijenosu znanja i iskustva, brizi, svakoj lijepoj riječi, osmjehu i vječnom optimizmu, kao i brojnim konstruktivnim diskusijama i dobronamjernim savjetima. Doc. dr. sc. Ivanu Kodrinu hvala jer je izvanredan profesor, jedan od najboljih od kojih sam imala prilikę učiti. Posebno me se dojmila njegova želja za prenošenjem znanja, strast prema znanosti i neiscrpna energija koju u sva svoja predavanja unosi, što je studiranje na PMF-u učinilo privilegijom.

Od srca zahvaljujem mojim dragim prijateljicama i kolegicama Mateji P. i Ani B. na dobrom raspoloženju prilikom izrade ovog rada. ♥ Zbog njihovog vedrog i veselog duha svakį dan bih se s osmjehom i puna entuzijazma vraćala na treći kat. ☺ Zahvaljujem im od srca na nezaboravnim druženjima i dragocjenom mi prijateljstvu ♥ koje je i dovelo do stvaranja vesele i motivirajuće radne atmosfera koja je doprinijela tome da mi vrijeme provedeno u laboratoriju 322 ostane kao jedno od najljepših sjećanja na dane mog studiranja.

Zahvaljujem članovima Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada, izv. prof. dr. sc. Ivi Juranović Cindrić i doc. dr. sc. Josipu Požaru na dobronamjernim primjedbama i sugestijama usmjerenim podizanju znanstvene razine rada. Zasigurno, to nije sve na čemu sam im zahvalna; njihova neiscrpna, pozitivna energija je nešto što me se posebno dojmilo, uz prijateljskį odnos prema studentima, pun uzajamnog poštovanja.

Stranica pisane riječi nikako nije dovoljna da se zahvalim najdražim mi ljudima, koje imam čast zvati prijateljima. Oni su moja druga obitelj, ona koju sam sama birala. ♥ Hvala im za sve lijepe trenutkę i osjećaje koji su unijeli veliku radost u moj život. Beskrajno sam sretna i zahvalna jer su bili uz mene sve ove godine. Preostaje mi nadati se da će i dalje biti moja najveća podrška, jer istinsko prijateljstvo neprocjenjivo je bogatstvo. Hvala im za sve naše znanstvene i neznanstvene rasprave te brojne interne šale, koje će mi uvijek iznova izmamiti osmjeh. ☺
Draga moja Snježana D. i Inka, naše prijateljstvo je nešto najdragocjenije što imam ♥…Ana B., Andrea B., Barbara K., Dajana, Darko, Filipa, Mateja P., Maja M., Monika, Natali, Sanja…moj svijet ne bi bio isti bez vas…da se zahvalim riječi je premalo…♥

Ovaj diplomski rad posvećen je mojoj obitelji, mami Vesnici i tati Božidaru, sestri Mariji, mojoj dragoj baki Barbari i Danici te mom dragom djedu Ivanu i Stjepanu (koji me čuvaju sa nebeskih balkona). Njima zasigurno dugujem najveću zahvalnost…♥ Oni su moj životni oslonac i najzaslužniji su za to što danas jesam. Posebno sam im zahvalna jer su me prije svega naučili moralnim principima koji su mi bili putokaz u teškim trenucima. Bez njihove podrške, razumijevanja, vjere u mene i sve što radim, bezuvjetne ljubavi te brojnih odricanja kako mi ništa ne bi nedostajalo sve ovo što sam do sad postigla ne bi bilo moguće. Beskrajno sam im zahvalna što su me nebrojeno puta motivirali i inspirirali da radim ono što volim, do čega mi je stalo i nikada ne odustajem. Hvala im što su mi omogućili da slijedim i ostvarim svoje snove…♥ ♥ ♥

Barbara

Sadržaj

SAŽETAK ..... **IX**
ABSTRACT ..... **X**
§ 1. UVOD **1**
§ 2. LITERATURNI PREGLED **4**
2.1. Priprava C-nitrozo spojeva **4**
2.1.1. Redukcijske metode sinteze *6*
2.1.2. Oksidacijske metode sinteze *7*
2.2. Svojstva C-nitrozo spojeva **12**
2.1.1. Strukture monomera i dimera nitrozo spojeva *13*
2.1.1. Mehanizam dimerizacije nitrozo spojeva *16*
2.1.1. Monomer-dimer ravnoteža u otopini i u čvrstom stanju *19*
2.1.1. Homodimerizacija i heterodimerizacija *28*
2.3. Fotokemijske i termičke reakcije u čvrstom stanju **31**
2.3.1. Novi sustav fotokromizma i termokromizma *34*
2.4. Kemijska kinetika **36**
2.4.1. Kinetički izotopni efekt *36*
2.4.2. Primarni kinetički izotopni efekt *41*
2.4.3. Izotopni efekt teških atoma *44*
2.5. Kinetika dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju **45**
2.6. Spektroskopske metode proučavanja nitrozo spojeva **57**
2.6.1. Infracrvena spektroskopija *57*
2.6.2. Ultraljubičasta i vidljiva spektroskopija *58*
2.6.3. Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije *60*

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO **63**
3.1. Materijali i metode **63**
3.2. Priprava i karakterizacija aromatskih nitrozo spojeva **64**
*3.2.1. Priprava p–bromnitrozobenzena **(1)*** *64*
*3.2.2. Priprava ^{15}N–p–bromnitrozobenzena **(2)*** *67*
3.3. Kinetička mjerenja **70**
*3.3.1. Priprava monomera spoja **1** u čvrstom stanju fotolizom dimera u kriogenim uvjetima* *72*
3.3.2. Priprava uzorka za određivanje kinetičkog izotopnog efekta u kriogenim uvjetima *73*

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA 74
4.1. Kinetika dimerizacije monomera *p*–bromnitrozobenzena (1) u KBr pastili nakon fotolize dimera u kriogenim uvjetima…….……...77
4.2. Kinetički izotopni efekt dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena u kriogenim uvjetima…....89
§ 5. ZAKLJUČAK 101
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA 104
§ 7. LITERATURNI IZVORI..... 105
§ 8. DODATAK XI
§ 9. ŽIVOTOPIS XVI

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

AKTIVACIJSKI PARAMETRI I KINETIČKI IZOTOPNI EFEKT DIMERIZACIJE *para*–BROMNITROZOBENZENA U KRIOGENIM UVJETIMA

Barbara Bogović

Istraživanje u okviru ovog rada usmjereno je na proširenje znanja o kinetici i mehanizmima reakcije dimerizacije aromatskih nitrozo spojeva u čvrstom stanju te na određivanje aktivacijskih parametara reakcije dimerizacije. Kao modelni spoj za kinetička istraživanja sintetiziran je *p*–bromnitrozobenzen, a radi određivanja kinetičkog izotopnog efekta sintetiziran je i ^{15}N izotopno obilježen analog *p*–bromnitrozobenzena. Praćena je kinetika dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena pri kriogenim temperaturama te je za dodatno pojašnjenje strukturnih promjena koje se događaju na molekulskoj razini određen i kinetički izotopni efekt za reakciju dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena u čvrstom stanju. Reakcija dimerizacije istražena je nakon kriogene fotodisocijacije dimera pri čemu su nastale molekule monomera u najpovoljnijoj topokemijskoj konfiguraciji za reakciju, a sve kinetike reakcija praćene su vremenski razlučenom infracrvenom spektroskopijom.

(110 stranica, 60 slika, 18 tablica, 133 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: aktivacijski parametri, aromatski C–nitrozo spojevi, čvrsto stanje, dimerizacija, fototermičke reakcije, kinetički izotopni efekt, topokemija

Mentor: prof. dr. sc. Hrvoj Vančik
Neposredni voditelj: dr. sc. Katarina Varga

Ocjenitelji:
1. prof. dr. sc. Hrvoj Vančik
2. izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
3. doc. dr. sc. Josip Požar

Zamjena: doc. dr. sc. Ivana Biljan

Datum diplomskog ispita: 13. srpnja 2018.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

ACTIVATION PARAMETERS AND KINETIC ISOTOPE EFFECT FOR DIMERIZATION OF *para*–BROMONITROSOBENZENE UNDER CRYOGENIC CONDITIONS

Barbara Bogović

The main goal of the research presented in the thesis was to find out more about the kinetics and mechanisms of dimerization of the aromatic nitroso compounds in solid state together with the estimation of the reaction activation parameters. *p*–bromonitrosobenzene was synthesized as a model compound for kinetic studies, while ^{15}N isotope labeled analogue of *p*–bromonitrosobenzene was prepared te estimate the kinetic isotope effect. The kinetics of the dimerization of *p*–bromonitrosobenzene was studied at cryogenic temperatures. For further explanation of the structural changes occurring at the molecular level kinetic isotopic effect for the studied dimerization in solid state was measured. Dimerization itself was investigated after cryogenic photodissociation of dimer molecules, where monomer molecules were formed in the most favorable topochemical reaction configuration. Kinetics of the reaction was monitored by time–depended infrared spectroscopy.

(110 pages, 60 figures, 18 tables, 133 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: activation parameters, aromatic C-nitroso compounds, dimerization, kinetic isotope effect, photothermal reactions, solid state, topochemistry

Mentor: Dr. Hrvoj Vančik, Full Professor

Reviewers:
1. Dr. Hrvoj Vančik, Full Professor
2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Associate Professor
3. Dr. Josip Požar, Assistant Professor

Substitute: Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor

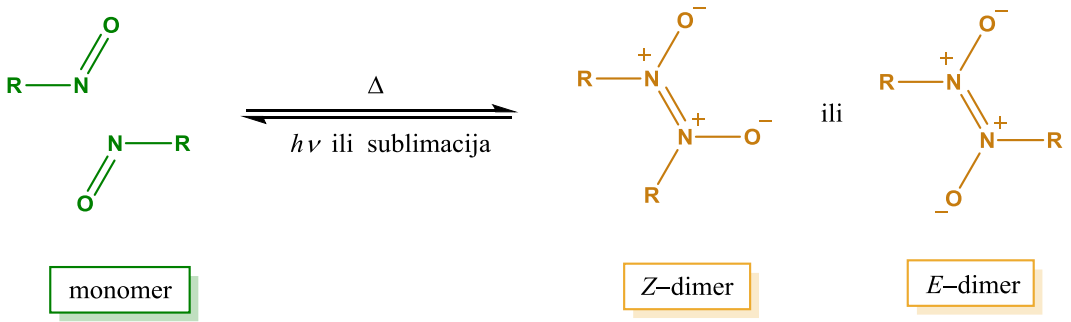
Date of exam: 13th July 2018.

§ 1. UVOD

Nitrozo spojevi poznati su više od stoljeća i do danas je priređen čitav niz njihovih aromatskih i alifatskih derivata,[1] ali i dalje predstavljaju glavni predmet istraživanja u mnogim znanstvenim područjima zbog njihove važne uloge u sintetskoj organskoj kemiji[2-5] te u brojnim metaboličkim procesima.[6-8] Jedno od najzanimljivijih svojstava ovih spojeva je da postoje dva različito obojena oblika istog spoja: monomer i dimer. Monomerni oblici nitrozo spojeva obično su zeleni ili plavi, dok su dimeri bijeli ili žuti. Razvojem IR i NMR spektroskopije opaženo je postojanje izomerije kod dimera nitrozo spojeva; *Z*–dimer (*cis*) i *E*–dimer (*trans*). Nitrozo skupina poznata je po svojoj reaktivnosti, ambivalentnim svojstvima te sposobnosti dimerizacije, koja C–nitrozo spojeve razlikuje od N–nitrozo, S–nitrozo i O–nitrozo spojeva.[9] U čvrstom stanju, pri sobnoj temperaturi C–nitrozo spojevi obično su prisutni u obliku azodioksi dimera stereokemije *Z* ili *E*. U čvrstom stanju najstabilniji je *E*–dimer, vjerojatno radi njegove centrosimetričnosti, stoga je većina nitrozo spojeva izolirana u tom obliku. Neki spojevi izolirani su kao smjesa dimera i monomera, dok određeni broj nitrozo spojeva u čvrstom stanju uopće ne dimerizira, već su izolirani isključivo kao monomeri. U otopini na sobnoj temperaturi prevladava monomerni oblik nitrozo spoja, bez obzira na strukturu molekule u čvrstom stanju. Hlađenjem otopine uspostavlja se ravnoteža između monomera i dimera, s time da *Z*–dimera ima znatno više nego *E*–dimera.[1,10]

Posljednjih desetljeća, kemija čvrstog stanja područje je znanosti koje se ubrzano razvija.[11] Zasigurno jedan od glavnih razloga tomu je njena široka primjena u razvoju sintetskih metoda bez korištenja otapala te dizajniranju novih inteligentnih materijala ciljanih svojstava. Stoga se velika važnost pridaje proučavanju interakcija organskih molekula, reakcijskih mehanizama i faznih promjena u čvrstom stanju radi boljeg razumijevanja strukturnih promjena koje se događaju na molekulskoj razini.[12] Poznato je da se reakcije u kristalnom stanju mogu razmatrati kao odvijanje dvaju međusobno povezanih procesa, kemijske reakcije (nastajanje nove kemijske veze) i fazne promjene iz kristalne faze reaktanta u kristalnu fazu produkta. Premda se u istom uzorku odvijaju oba procesa, prikladnim izborom načina mjerenja oni se mogu mjeriti neovisno.[13]

Prikladnim modelnim sustavom za proučavanje kinetike i mehanizama reakcija organskih molekula u čvrstom stanju pokazala se reakcija dimerizacije aromatskih C–nitrozo spojeva.[1,10,13-23] Ovaj sustav je jednostavan jer uključuje nastajanje i/ili kidanje samo jedne kemijske veze, one između dva atoma dušika prilikom dimerizacije C–nitrozo spojeva u *Z*– ili *E*–azodioksi dimere ili njihove ponovne disocijacije u polazne monomere. Azodioksidna veza između dva atoma dušika znatno je slabija od uobičajene kovalentne veze, ali ipak je nešto jača od vodikove veze,[24] stoga se ravnoteža između dimera i monomera može precizno podešavati mijenjajući supstituente na aromatskoj jezgri i/ili kontrolirajući uvjete. Pokazalo se da reakcija disocijacije i spontane dimerizacije može biti potaknuta promjenom tlaka, temperature ili izlaganjem UV zračenju pri niskim (kriogenim) temperaturama (Slika 1). Na postojeći oblik (monomer ili dimer) znatno utječe neposredna okolina molekula: otopina, kristalna faza, supramolekulska samoorganizacija i termički uvjeti.

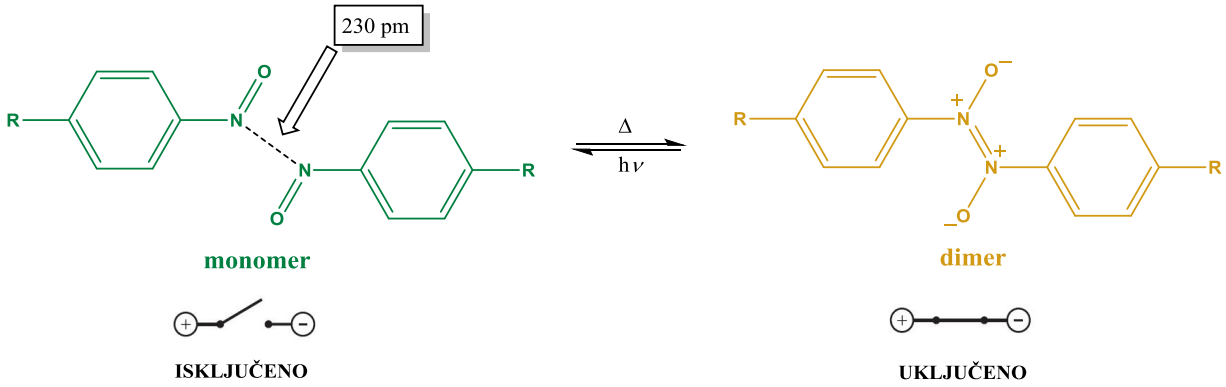


Slika 1. Dimerizacija C–nitrozo spojeva i disocijacija azodioksi dimera pri različitim uvjetima.[23]

Dimerizacija aromatskih nitrozo spojeva omogućila nam je cijeli spektar novih uvida u neke temeljne koncepte kao što su selektivnost, samooorganizacija, reakcijski mehanizmi u čvrstom stanju, fotokromizam i molekulska logika koja se manifestira kao logički sklop „uključi–isključi“.

Ukoliko se C–nitrozo spojevi u čvrstom stanju izlože djelovanju UV zračenja pri kriogenim temperaturama dolazi do kidanja N=N dvostruke veze azodioksidne skupine (O–N=N–O), a povišenjem temperature brzo dolazi do ponovne dimerizacije spoja. Spomenuti fototermički ciklus koji uključuje fotolitičku disocijaciju i termičku dimerizaciju moguće je uspješno ponoviti više puta[18] te bi se kao takav mogao primijeniti na tzv. „UKLJUČI–ISKLJUČI”

prekidače u molekulskoj elektronici (Slika 2), ali također može poslužiti kao dobar model za proučavanje osnovnih reakcijskih mehanizama u čvrstom stanju.



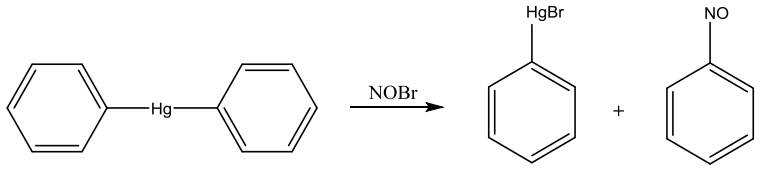
Slika 2. Fototermički upravljano stvaranje i cijepanje kemijske veze: molekulski prekidač UKLJUČI–ISKLJUČI.[13]

Cilj istraživanja u okviru ovog diplomskog rada usmjeren je na proširenje znanja o kinetici i mehanizmima reakcije dimerizacije nitrozo spojeva u čvrstom stanju te na određivanje aktivacijskih parametara reakcije dimerizacije. Pratit će se kinetika dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena te će se odrediti $^{14}N/^{15}N$ kinetički izotopni efekt za reakciju dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena u čvrstom stanju. Kao modelni spoj za kinetička istraživanja sintetizirat će se *p*–bromnitrozobenzen, a radi određivanja kinetičkog izotopnog efekta sintetizirat će se i ^{15}N izotopno obilježen analog *p*–bromnitrozobenzena, ^{15}N–*p*–bromnitrozobenzen. Reakcija dimerizacije istražit će se u različitim topokemijskim okolinama, a sve kinetike reakcija pratit će se vremenski razlučenom infracrvenom spektroskopijom.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

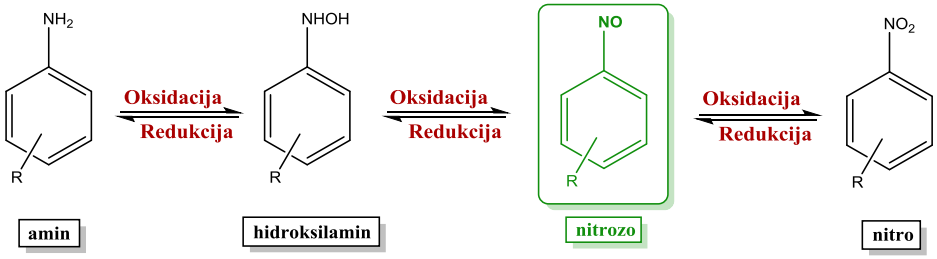
2.1. Priprava C–nitrozo spojeva

Nitrozobenzen, kao roditeljski aromatski nitrozo spoj, prvi je sintetizirao Adolf Baeyer 1874. godine reakcijom difenilžive i nitrozil bromida (NOBr).[1,25]



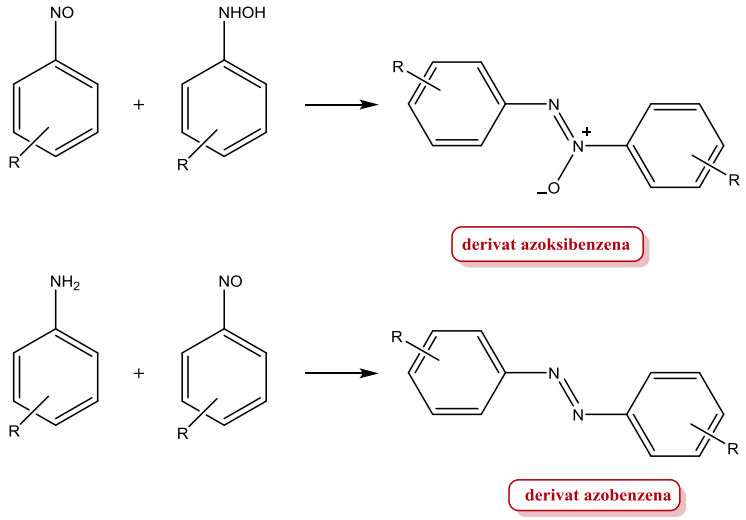
Slika 3. Sinteza nitrozobenzena reakcijom difenilžive i nitrozil bromida.[1]

Aromatski C–nitrozo spojevi su međuprodukti na redoks skali između krajnjih amino i nitro spojeva. Stoga se aromatski nitrozo spojevi najčešće pripremaju oksidacijsko–redukcijskim metodama: oksidacijom odgovarajućeg amino derivata ili redukcijom odgovarajućeg nitro derivata (Slika 4).



Slika 4. Oksidoredukcijske metode priprave nitrozo derivata.

Prilikom priprave C–nitrozo spojeva samo pomnim odabirom reakcijskih uvjeta neće doći do nastajanja neželjenog krajnjeg produkta redoks procesa (nitro ili amino spoja) već će se reakcija zaustaviti na nitrozo međuproduktu. Jedan od najvećih problema prilikom priprave C–nitrozo spjeva predstavljaju sporedne reakcije koje se mogu odvijati u reakcijskoj smjesi. Tako će primjerice međuprodukt hidroksilamina u reakciji s nitrozobenzenom dati odgovarajući derivat azoksibenzena, dok reakcija polaznog amina s prisutnim nitrozobenzenom dovodi do nastanka odgovarajućeg derivata azobenzena (Slika 5).



Slika 5. Nastajanje nusprodukata derivata azoksibenzena i azobenzena.

Kako bi se umanjila, odnosno u idealnom slučaju izbjegla mogučnost sporednih reakcija koje rezultiraju stvaranjem nusprodukata i samim time povećao prinos reakcije i dobio čišći željeni produkt, predložen je niz specifičnih reagensa te je razvijen velik broj sintetskih metoda priprave nitrozo spojeva.

Pored navedenih oksidacijsko–redukcijskih metoda određeni nitrozo spojevi mogu se pripraviti i elektrokemijskim te fotokemijskim metodama. Nadalje, razvijene su i metode sinteza u čvrstom stanju, kao i elektrofilne supstitucije s nitrozinijevim ionom (izravno nitroziranje) te enzimski katalizirana oksidacija.[1]

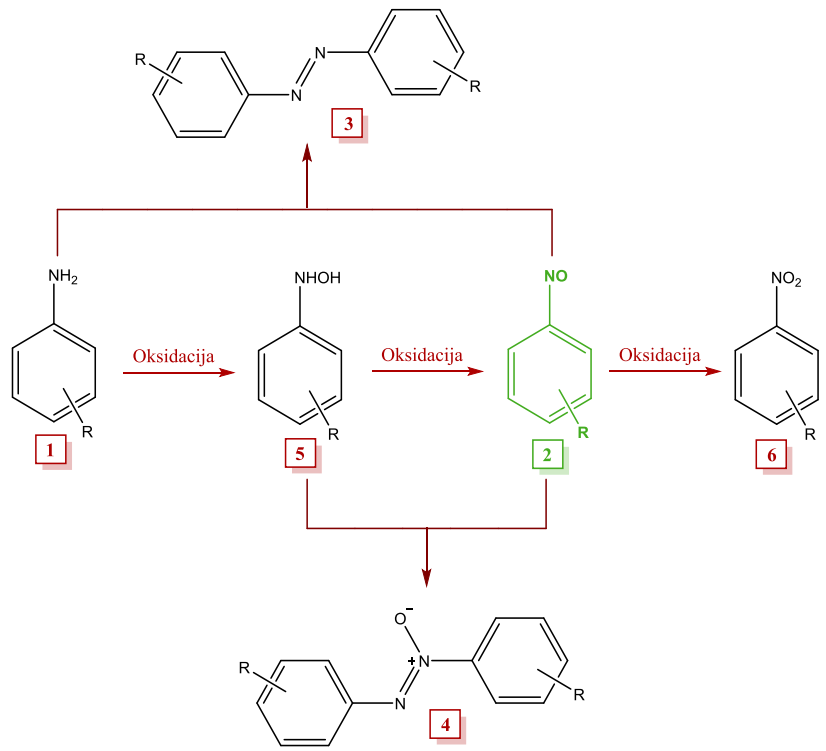
2.1.1. Redukcijske metode sinteze

Redukcijske metode sinteze nitrozo spojeva polaze iz odgovarajućih derivata nitro spojeva koji se uz povoljan redukcijski reagens prevode u hidroksilamine, koji se zatim bez izolacije iz reakcijske smjese kontroliranom oksidacijom prevode u željeni nitrozo spoj (Slika 4). Kao reagens za redukciju koriste se različiti metali, metalni amalgami i metalni oksidi (posebice manganov oksid). Najčešće se koristi cink u prahu koji u kontroliranim uvjetima kiselosti daje hidroksilamine. S obzirom da je cink blagi reducens, redukcija ne napreduje do amina. Jači reducensi, poput Sn, $SnCl_2$ + HCl, Fe + HCl, H_2 + Pt reducirat će nitro spoj do amina. Velik broj arilhidroksilamina izoliran je u visokom prinosu ukoliko se kao redukcijsko sredstvo koristi hidrazin hidrat ili rodij kao katalizator. Kontrolirana oksidacija *N*–alkilhidroksilamina, odnosno *N*–arilhidroksilamina najčešće se provodi otopinom željezova (III) klorida te otopinom natrijeva ili kalijeva bikromata u sumpornoj kiselini. Riječ je o laboratorijski široko primjenjivoj metodi prilikom sinteze nitrozoaromata. Međutim, prinosi dobiveni ovom metodom nisu uvijek zadovoljavajući zbog mogućnosti nastajanja nusprodukata, obično azoksida i nitroaromata. Također se koriste i drugi blagi oksidansi poput perjodatne kiseline, perjodata i srebrovog karbonata.[26] Prinos reakcije oksidacije hidroksilamina može se povećati korištenjem piridinijevog klorkromata (PCC) u tetrahidrofuranu (THF).[27] Isto tako ukoliko se oksidacija provede s *tert*–butilnim hipokloritom.[28]

Izravna redukcija nitrobenzena do nitrozobenzena privlači pažnju kemičara stotinama godina. Raniji primjeri priprave nitrozo spojeva uključivali su redukciju nitrobenzena barijevim oksidom i različitim amalgamima alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala (natrijev, kalijev, kalcijev, stroncijev, barijev, magnezijev, cinkov te aluminijev amalgam) u suhim organskim otapalima. Na taj način je 1905. godine reduciran 1,3–dinitrobenzen cinkom do 3–nitronitrozobenzena. 1990.-tih godina Ponec i suradnici proučavali su uvjete potrebne za selektivnu površinski kataliziranu deoksigenaciju nitrobenzena. Provedeno je istraživanje kojim su nastojali utvrditi najprikladniji način sinteze nitrozobenzena na industrijskoj skali, bez nastajanja nusprodukata koji proizlaze iz procesa redukcije do hidroksilamina i naknadne oksidacije do željenog nitrozo produkta. Ispitan je velik broj oksida mangana, a kao najpovoljniji katalizator pokazao se Mn_3O_4 (spinel).[26,29]

2.1.2. *Oksidacijske metode sinteze*

Oksidacijske metode sinteze C–nitrozo spojeva polaze iz odgovarajućih derivata amino spojeva. Oksidacijske metode mnogo su pristupačnije od reduktivnih metoda zbog vrlo velikog izbora povoljnih oksidansa koji prevode amine u nitrozo spojeve. Najveći problem koji se javlja prilikom oksidacijskih metoda priprave nitrozo spojeva predstavljaju sporedne reakcije. Sporednim reakcijama koje se mogu odvijati prilikom oksidacije odabranih amina **1** često nastaju nitro derivati **6** s obzirom da se oksidacija obično ne zaustavi na željenom nitrozo produktu već se nastavlja do krajnjeg produkta oksidacije (nitro spoja). Uz to, mogu se odvijati i kondenzacijske reakcije koje dovode do formiranja azobenzena **3** kao posljedica reakcije nitrozobenzena **2** i anilina **1** te azoksibezena **4** koji nastaje reakcijom međuprodukta *N*–arilhidroksilamina **5** i anilina **1** (Slika 6). Zbog toga je od velike važnosti pomni odabir oksidacijskih sredstava kao i samih uvjeta reakcije.[30]



Slika 6. Sinteza nitrozo produkta (2) oksidacijom polaznog amina (1) uz nastajanje azoksi (4) i azo nusprodukta (3), međuprodukta *N*–arilhidroksilamina (5) te krajnjeg produkta oksidacije (nitro spoj, 6).[30]

Velik broj perokso kiselina oksidira aromatske amine, naročito peroksomonosumporna kiselina (Carova kiselina, H_2SO_5), a često se koristi i peroctena kiselina,

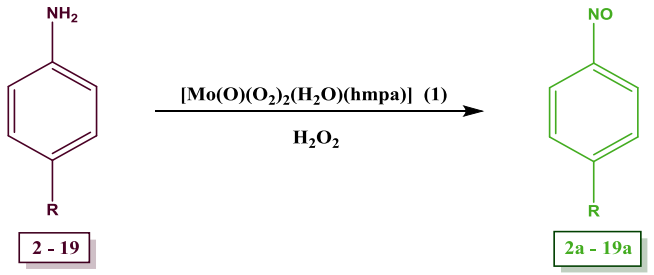
3–klorperoksibenzojeva kiselina te permravlja kiselina.[26] Carova kiselina jedna je od prvih oksidacijskih reagensa korištenih prilikom sinteza nitrozoarena, nitrozoalkana te nitrozocikloalkana.[31] Kao oksidacijsko sredstvo koristi se i kalijev permanganat u prisutnosti formaldehida u sumpornoj kiselini.[32]

Ukoliko se kao oksidacijsko sredstvo koristi vodikov peroksid uz različite katalizatore (organometalni spojevi molibdena, renija, volframa, kao i anorganske soli natrijevog volframata) u većini slučajeva uočeno je nastajanje nitrozo produkta u visokom prinosu. Na temelju provedenih istraživanja Tollari i suradnici utvrđuju kako do selektivne katalitičke oksidacije primarnih aromatskih amina **2 – 19** do odgovarajućih nitrozo derivata **2a – 19a** dolazi, ukoliko se kao oksidans koristi vodikov peroksid (H_2O_2) uz prisutnost [Mo(O)$(O_2)_2$(H_2O)(hmpa)] **1** kao katalizatora (Slika 7). U Tablici 1 dan je pregled najpovoljnijih reakcijskih uvjeta pri kojima su zabilježeni najveći prinosi željenog nitrozo produkta **2a – 19a** (postignuta je potpuna konverzija; koverzija amina: 100 %; prinos odgovarajućeg nitro derivata η = 0 %).[33]

Tablica 1. Prinos nitrozo derivata (2a – 19a) dobivenih katalitičkom oksidacijom aromatskih amina (2 – 19) vodikovim peroksidom kao oksidansom te [Mo(O)$(O_2)_2$(H_2O)(hmpa)] kao katalizatorom.[33]

R–$C_6H_4NH_2$ 2 – 19		Prinos nitrozo derivata 2a – 19a (%)	*t* / h
R = H	**2**	77,7	16
R = *p*–Me	**3**	73,0	18
R = *p*–Et	**4**	80,7	18
R = *p*–But	**5**	83,5	16
R = *p*–OMe	**6**	75,4	18
R = *p*–CO_2Me	**7**	79,3	72
R= NHCOMe	**8**	49,6	16
R = *p*–F	**9**	81,2	16
R = *p*–Cl	**10**	79,6	26
R = *p*–Br	**11**	76,2	72
R = *m*–Me	**12**	42,1	20
R = *m*–Cl	**13**	58,6	72
R = OMe	**14**	72,7	18
R = *o*–Me	**15**	65,0	17
R = *o*–Et	**16**	79,7	14
R= *o*–OMe	**17**	76,7	36
R = *p*–NO_2	**18**	10	72
R = *m*–CF_3	**19**	–	72

[a] **1** (0,1 mmol); H_2O_2 (5 mmol); **2–19** (1 mmol); otapalo, CH_2Cl_2 (5 mL). Prinosi izoliranih nitrozoderivata **2a–18a**. Konverzija je 100% za amine **2–17**.



Slika 7. Katalitička oksidacija aromatskih amina (2–19) vodikovim peroksidom (H_2O_2) kao oksidansom te $[Mo(O)(O_2)_2(H_2O)(hmpa)]$ (1) kao katalizatorom.[33]

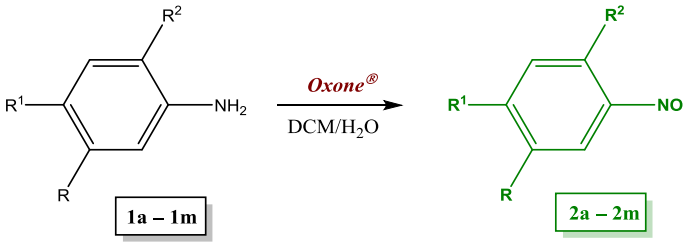
Pored toga, Porta i suradnici iznose rezultate svojih istraživanja katalitičke sinteze C–nitrozo spojeva kompleksom molibdena (VI), *cis*–$Mo(O)_2(acac)_2$. Ovim su istraživanjem navedeni autori utvrdili kako katalitičkom oksidacijom *orto*, *meta* i *para* monosupstituiranih anilina $RC_6H_4NH_2$ (R = 4–Me, 3–Me, 2–Me, 4–Et, 2–Et, 4–Br, 3–Br, 2–Br, 4–Cl, 3–Cl, 2–Cl, 4–F, 4–Pr^i, 4–Bu^t) vodikovim peroksidom (H_2O_2) uz prisutnost *cis*–$Mo(O)_2(acac)_2$ (acacH=$CH_3C(O)CH_2C(O)CH_3$), nastaju odgovarajući C–nitrozo derivati. U većini slučajeva uočena je visoka selektivnost i konverzija (Tablica 2).[34]

Tablica 2. Katalitička oksidacija amina (1–15) vodikovim peroksidom kao oksidansom te *cis*–$Mo(O)_2(acac)_2$ kao katalizatorom u sustavu otapala C_6H_{12} – H_2O.[34]

Amin R–$C_6H_4NH_2$ (1 – 15)		Konverzija (%) (1 – 15)	Prinos nitrozo derivata 1a – 15a (%)	*t* / h
R = H	**1**	100,0	77,7	16
R = 4–Bu^t	**15**	98,7	73,0	18
R = 4–Pr^i	**14**	97,6	80,7	18
R = 4–Et	**5**	100	83,5	16
R = 4–Me	**2**	98,2	75,4	18
R = 4–Br	**7**	100	79,3	72
R= 4–Cl	**10**	97,0	49,6	16
R = 4–F	**13**	82,7	81,2	16
R = 3–Me	**3**	96,0	79,6	26
R = 3–Br	**8**	61,2	76,2	72
R = 3–Cl	**11**	74,4	42,1	20
R = 2–Et	**6**	54,2	58,6	72
R = 2–Me	**4**	95,5	72,7	18
R = 2–Br	**9**	26,4	65,0	17
R = 2–Cl	**12**	6,3	79,7	14

Kao najbolje oksidacijsko sredstvo za pripravu aromatskih C–nitrozo spojeva oksidacijom odgovarajućih amina pokazao se reagens *Oxone*® koji je smjesa kalijeva peroksohidrogensulfata, kalijeva hidrogensulfata i kalijeva sulfata ($2KHSO_5 \times KHSO_4 \times K_2SO_4$).

Tako primjerice rezultati istraživanja koje su proveli Priewisch i suradnici ukazuju da su izborom *Oxone*®-a kao oksidacijskog sredstva, koji je ujedno i ekološki prihvatljiv te jeftin, postignuti najbolji rezultati u smislu kraćeg vremenskog perioda trajanja samog eksperimenta te visokog prinosa i čistoće dobivenog nitrozo produkta (Slika 8 i Tablica 3).[30]



Slika 8. Oksidacija aromatskih amina (1a – 1m) *Oxone*®-om.[30]

Tablica 3. Oksidacija aromatskih amina (1a – 1m) *Oxone*®-om kao oksidansom.[30]

Pristup	1 / 2	R	R^1	R^2	*t* / h	Prinos[a] (%)
1	**a**	H	CO_2Me	H	0,5	kvantitativan
2	**b**	H	CO_2H	H	1	kvantitativan
3	**c**	CO_2Me	H	H	3	kvantitativan
4	**d**	CO_2H	H	H	3,5	96
5	**e**	CN	H	H	3	96
6	**f**	H	Br	H	3,5	70
7	**g**	H	Et	H	12	65
8	**h**	H	SO_3H	H	4	b
9	**i**	H	SO_3NBu_4	H	0,5	97[b]
10	**j**	H	CH_2OH	H	1	b
11	**k**	H	CH_2CO_2H	H	4	b
12	**l**	H	CH_2NHBoc	H	9,5	60
13	**m**	CO_2Me	H	Me	3,5	96

[a] Prinos izoliranog produkta. [b] **2h** je preveden u **2i.** **2j** je izoliran kao smjesa nitro i nitrozo spoja (2:1) uz prinos od 40 %, reakcija je provedena pri sobnoj temperaturi korištenjem diklormetana kao otapala. Ukoliko se reakcija provede pri 0 °C u smjesi otapala kloroform/etanol, **2j** je izoliran u obliku nitrozo produkta s prinosom od 45 %. **2k** je izoliran u obliku nitro spoja s prinosom od 85 %.

Osim otopinske sinteze, reakcije s *Oxone*®-om provedene su i u čvrstom stanju mehanokemijski, mljevenjem bez korištenja otapala. Interes za mehanokemijsku sintezu uvelike se povećao u proteklom desetljeću prvenstveno zbog smanjenja utroška otapala te jednostavnosti izvedbe eksperimenta.[35] Za kemiju nitrozo spojeva, od bitnog značaja pokazala se mehanokemijska oksidacija *para*–supstituirani anilina *Oxone*®-om, kojom je dobiven čitav niz aromatskih C–nitrozo spojeva iz odgovarajućih anilina. Mljevenjem praškastog uzorka različito supstituiranih anilina s *Oxone*®-om nastaje nitrozo produkt koji se zatim može lako sublimirati iz reakcijske smjese. Kako bi se povećao prinos reakcije i dobio čišći željeni produkt u reakcijsku smjesu se doda ekvimolarna količina natrijevog hidrogenkarbonata ($NaHCO_3$) koji neutralizira kalijev hidrogensulfat te ostale prisutne kisele komponente. Aromatski C–nitrozo spojevi sublimirani su pri povišenoj temperaturi i sniženom tlaku. Međutim, metoda pročišćavanja sublimacijom moguća je isključivo s aromatskim C–nitrozo spojevima koji imaju visok tlak para. Rezultati oksidacije *para*–supstituiranih nitrozobenzena navedeni su u Tablici 4. Jedini nusprodukt prisutan nakon sublimacije bio je nitrobenzen.[36]

Tablica 4. Mehanokemijska sinteza *para*–supstituiranih nitrozobenzena, oksidacijom odgovarajućih anilina *Oxone*®-om.[16]

Supstituent	*p*–I	*p*–Br[a]	*p*–Cl	*p*–NO_2	*p*–Me
Prinos / %	85	80 (70)	70	26	52
Čistoća / %	92	90 (95)	80	90	69
Vrijeme mljevenja / min	20	20	20	30	20
Dodatak $NaHCO_3$	da	da	da	ne	da

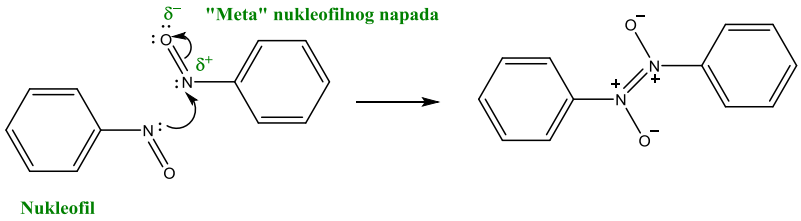
[a] brojevi u zagradi odnose se na otopinsku sintezu

Tablica 5. Usporedba prinosa (u %) i čistoće (u %, u zagradi) mehanokemijske sinteze *para*–supstituiranih nitrozobenzena uz te bez dodatka $NaHCO_3$.[36]

$NaHCO_3$	*p*–I	*p*–Br	*p*–Cl
Da	85 (92)	80 (90)	70 (80)
Ne	~12 (~80)	~15 (~60)	~8 (~65)

2.2. Svojstva C–nitrozo spojeva

Nitrozo skupina može reagirati ambivalentno, tj. kao nukleofil, međutim, može biti i meta nukleofilnog napada (elektrofil). Dušikov atom nitrozo skupine koji posjeduje *n*–elektrone, djeluje kao nukleofil, a zbog blizine elektronegativnijeg atoma kisika može se ponašati kao parcijalno pozitivno nabijeni atom spreman primiti elektronski par nukleofila. Zahvaljujući navedenim svojstvima, daljnjim ispitivanjima došlo se do saznanja da gotovo svi C–nitrozo spojevi formiraju azodioksi dimere (Slika 9).[1]



Slika 9. Dimerizacija monomera nitrozobenzena, od kojih jedan djeluje kao nukleofil, a drugi kao elektrofil, kojom nastaje dinitrozobenzen.[1]

Sustavna istraživanja kemijskog ponašanja C–nitrozo spojeva dovela su do saznanja kako taj molekulski sustav može poslužiti kao višestruki kemijski model za paralelno istraživanje niza temeljnih kemijskih koncepata kao što su selektivnost, samooorganizacija, reakcijski mehanizmi u čvrstom stanju, fotokromizam i molekulska logika koja se manifestira kao logički sklop „uključi–isključi“. Vođeni tim saznanjima, autori predlažu kako bi takav sustav također mogao otvoriti jedan od mogućih novih smjerova u razvoju molekulske elektronike.[13]

Opisana svojstva, reakcije i metode sinteze nitrozo spojeva mogu se iskoristiti za daljnja istraživanja i primjenu te klase spojeva kao molekulskih kemijskih prekidača i fotoosjetljivih supramolekulskih sustava. Pod utjecajem UV zračenja ili toplinske energije može doći do cijepanja i stvaranja kemijske veze između dva dušikova atoma, a taj fenomen je opisan u literaturi kao fotokromizam i termokromizam. Fotokromna i termokromna svojstva nitrozo spojeva u čvrstom stanju mogla bi se primjenjivati kao molekulski temelj za dizajniranje fotoelektronskih sklopova. Različita stereokemija aromatskih nitrozo spojeva omogućuje njihovo povezivanje (dimeriziranje, polimeriziranje) u *meta*– i *para*–položajima aromatskog sustava te stvaranje novih lančastih ili cikličkih struktura. Uvođenjem određenih funkcionalnih skupina na aromatsku jezgru nitrozo spojeva, mogle bi se oblikovati supramolekulske strukture željenih svojstava, npr. fotoosjetljive supramolekulske strukture.[10]

2.2.1. Strukture monomera i dimera nitrozo spojeva

1874. godine sintetizirani su prvi nitrozo spojevi: 2–nitro–2–nitrozopropan[37], 2–nitro–2–nitrozobutan[38], *p*–nitrodimetilanilin[39], nitrozobenzen i nitrozonaftalen[25] te *p*–nitrozofenol.[41] Nedugo nakon prvih sinteza uočeno je kako svi do tada pripravljeni C–nitrozo spojevi posjeduju jedno fascinantno svojstvo. Naime, otopine C–nitrozo spojeva su obojene, boja otopine se razlikovala ovisno o spoju, od smaragdno zelene do zelene ili bi poprimila plavo obojenje. Neki nitrozo spojevi zadržali su ranije spomenute boje i u kristalnom stanju, međutim većina ih je bila bijela ili svijetlo žuta, a plava boja pojavila se tek nakon što su otopljeni u pogodnom organskom otapalu.

Postavljalo se pitanje, kako bijela krutina može dati plavu otopinu? Prvi pokušaj objašnjenja na postavljeno pitanje daje Piloty 1898. godine. Naime, Piloty[42] predlaže da nitrozo spojevi mogu postojati u dva različita oblika, kao bijele bimolekularne krutine i plavi monomolekularni oblici u otopini, a u slučaju nastajanja plavih krutina pretpostavlja da se također radi o monomolekularnom obliku. Piloty do tih zaključaka dolazi na temelju ranijih saznanja dobivenih istraživanjem *ω*–nitrozotoluena[43], bijele kristalične krutine dimernog oblika, što je opaženo iz krioskopskih mjerenje u octenoj kiselini. Behrend i König[43] takve spojeve nazivaju "bisnitrozobenzili" i predlažu strukturu **1** kao ispravnu (Slika 11), uzevši u obzir da pod odgovarajućim uvjetima može doći do disocijacije "bisnitrozobenzila" u dvije molekule "nitrozobenzila“.

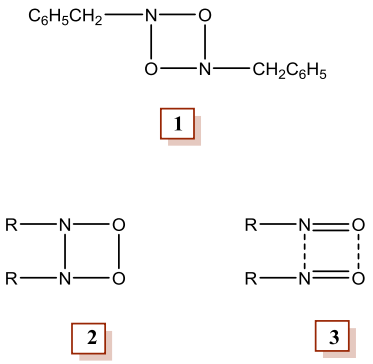
Uslijedila su opsežna istraživanja strukture nitrozo spojeva budući da točna struktura dimera još uvijek nije bila poznata. Uočeno je kako je disocijacija dimera do monomera spor proces koji ne dovodi do potpune disocijacije. Autori tada nisu bili svjesni da njihovi rezultati nedvojbeno ukazuju da disocijacija slijedi kinetiku prvog reda te da se na temelju provedenih mjerenje može odrediti i konstanta ravnoteže. U to vrijeme fizikalno-organska kemija se tek počela razvijati.

Predložena je slijedeća jednadžba:

$$2\ (RNO)_2 \longrightarrow 2\ RNO$$

dimer (žuti ili bijeli) — monomer (zeleni ili plavi)

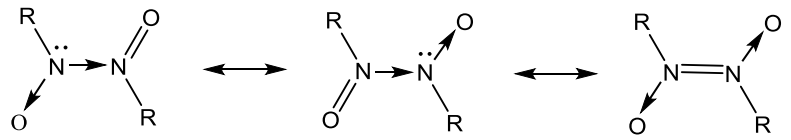
Struktura C–nitrozo dimera obično je pisana u obliku **$(RNO)_2$** unatoč tome što je je Piloty naglasio da se različitost funkcijskih skupina (**R**) prikazuju na način da se formula dimera zapisuje kao **$R{\cdot}NO_2{\cdot}R$**. Neki od autora prikazivali bi dimere u obliku cikličkog prstena strukture **1**[44,45] ili strukture **2**. Strukturu **2** prvi uvodi Kjellin[46], a potom i mnogi drugi[47,48] C–nitrozo dimere prikazuju pogrešnom strukturom **2**. Wieland[48] predlaže da se monomeri prikazuju u obliku **R–N=O**, dok za dimerne oblike koji lako disociraju predlaže strukturu **3** u kojoj dvostruka NO veza ostaje zadržana. Stabilniji dimeri prikazivali bi se strukturom **2**, a pretpostavljalo se da je ona nastala iz strukture **3**. Na Slici 10 prikazan je prvi primjer tumačenja strukture C–nitrozo dimera. Kao takav, bio je preteča mnogih drugih pokušaja rješavanja strukture dimera koji su se nastavili velik dio 20. stoljeća.



Slika 10. Prvi prikazi dimernih struktura.

1925. godine predložena je mezomerna stuktura[49] kako bi se pobliže objasnila reaktivnost monomernih nitrozo spojeva: 

S obzirom na njihovu visoku reaktivnost Pauling[50] predlaže da se nitrozo spojevi nalaze u tripletnom stanju i stoga su paramagnetični. Ova hipoteza je odbačena nakon što je utvrđeno da su nitrozo spojevi zapravo dijamagnetični.[51] Od 1930. godine mjerenje dipolnog momenta postaje važan alat za bolje razumijevanje strukture dimernih oblika C–nitrozo spojeva. Rezultati istraživanja koje su proveli Hammick i suradnici[52,53] ukazuju da se dobivene vrijednosti dipolnih momenata za različite nitrozo spojeve kreču u rasponu od 1 D do 1,6 D. Također je procijenjena i jakost veze između dva dušikova atoma u dimernim oblicima nitrozo spojeva. Na temelju tih opažanja i dotadašnjih saznanja predloženo je kako je strukturu dimerne molekule, nastale dimerizacijom C–nitrozo spoja **R–N=O** ispravno prikazati trima kanonskim strukturama (Slika 11).[54,55]

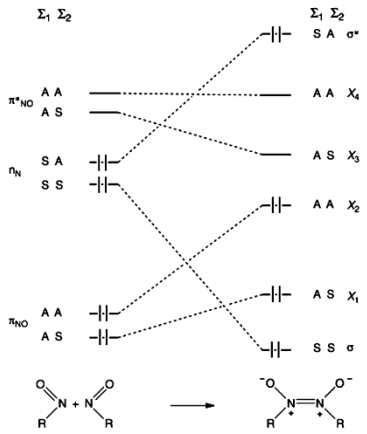


Slika 11. Predložen prikaz kanonskih struktura *trans*–dimera nitrozo spoja R–N=O.

Prve kristalne strukture dimera aromatskih nitrozo spojeva predložene su 1950. godine od strane Fenimorea, Darwina i Hodginsa za dimere 2,4,6–tribromnitrozobenzen[56] te 4–bromnitrozobenzena.[57] Utvrđeno je da se pojavljuju u obliku *trans*–azodioksidnih struktura, a procijenjena duljina veze između dva dušikovih atoma azodioksi dimera 2,4,6–tribromnitrozobenzena iznosila je 1,3 Å, odnosno 1,4 Å u slučaju 4–bromnitrozobenzena, što odgovara duljini veze karakterističnoj za dvostruku N=N vezu. S obzirom na dobivene rezultate utvrđeno je kako od tri predložene rezonantne strukture (Slika 12) najveći doprinos ima ona s dvostrukom vezom između dva dušikova atoma. Budući da je azodioksidni dio molekule nitrozo dimera planaran i sadrži dvostruku vezu između dva atoma dušika, javlja se mogučnost pojave geometrijske izomerije.[55] 1955. godine Gowenlock i Trotman iznose rezultate svojih istraživanja koji ukazuju da nitrozometan postoji u obliku *cis*–azodioksi dimera,[58] a nekoliko godina kasnije i Lüttke na temelju podataka dobivenih IR spektroskopijom utvrđuje prisutnost *cis*–azodioksi dimera aromatskih C–nitrozo spojeva u otopini.[59,60] Premda su raniji kristalografski podaci dobiveni od strane Fenimorea, Darwina i Crowforta doveli do zaključka da se dimeri pojavljuju isključivo u obliku *trans*–azodioksidnih struktura u čvrstome stanju,[56,57] daljnjim istraživanjima opaženo je da određeni nitrozo spojevi pokazuju preferenciju i prema *cis*–azodioksidnim strukturama. Tako je primjerice, kristalna struktura *cis*–azodioksibenzena prvi put određena 1970. godine.[61] Od vremena kad je Piloty predložio da je funkcionalna skupina N_2O_2 prisutna u svim dimernim oblicima nitrozo spojeva, više od pedeset godina je prošlo kako bi se utvrdila ispravna struktura dimernih oblika nitrozo spojeva, odnosno da se pojavljuju kao *trans*– ili *cis*–azodioksidne strukture s dvostrukom vezom između dva dušikova atoma te da se u konačnici odbaci ciklička struktura kao moguća. S obzirom da je ponašanje nitrozoarena veoma složeno, ne iznenađuje činjenica da je prošlo gotovo stoljeće između prvih sinteza tih spojeva te poznavanja i razumijevanja njihovih struktura, dimerizacije te drugih karakterističnih svojstava nitrozo spojeva. Razvoj i primjena spektroskopije, kristalografije, računalne kemije te mnogih drugih područja znanosti uvelike su utjecali na povećanje našeg današnjeg znanja o nitrozoarenima i azodioksidima.

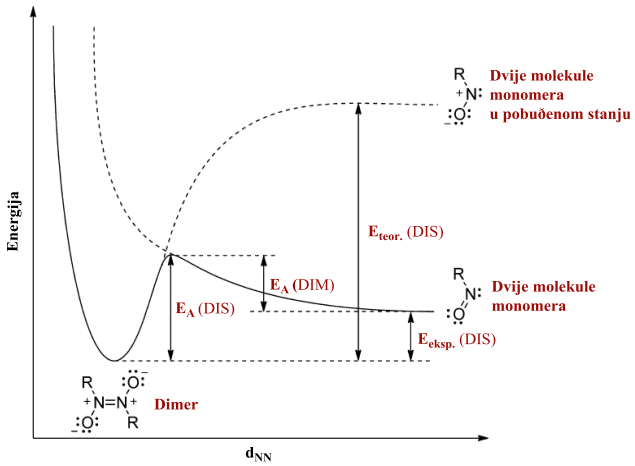
2.2.2. *Mehanizam dimerizacije nitrozo spojeva*

1959. godine Lüttke iznosi teorijsko objašnjenje jednostavnosti disocijacije azodioksida.[62] Lüttke predlaže da elektronska reorganizacija koja se odvija tijekom disocijacije azodioksida za posljedicu ima nisku energiju aktivacije. Glavna, polazna točka za razumijevanje prirode elektronske reorganizacije je detaljna analiza odabranih molekulskih orbitala i korelacija njihovih energijskih nivoa, kao što je prikazano na Slici 12 Orbitale od značaja koje svakako valja uzeti u obzir u slučaju monomera su n_N orbitale te π i π^* orbitale –N=O skupine, dok su za dimer značajne σ orbitala (N–N) i četiri π orbitale.



Slika 12. Korelacijski dijagram energijskih razina za dimerizaciju HNO monomera pri čemu nastaje *trans*–$(HNO)_2$ dimer. Prikazane su značajne orbitale HNO monomera i *trans*–$(HNO)_2$ dimera.[1]

Ključno za razumijevanje disocijacije azodioksida je odrediti potrebnu energiju za produživanje N=N veze u tijeku njenog pucanja, a kompenzaciju pruža simultano formiranje dvije N=O veze (Slika 13).



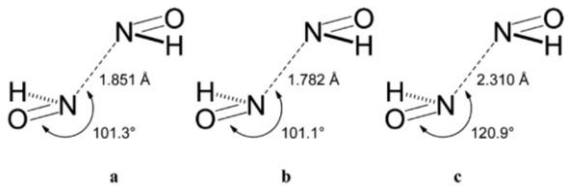
Slika 13. Dijagram prikazuje promjenu potencijalne energije tijekom konverzije *trans*-azodioksi dimera u dvije monomerne molekule C–nitrozo spoja, na način koji je predložio Lüttke. Na energijskom dijagramu d_{NN} predstavlja udaljenost između dva atoma dušika, E_A(DIS) energiju disocijacije dimerne molekule, E_A (DIM) energiju aktivacije za reakciju dimerizacije monomernih molekula, $E_{teor.}$(DIS) energiju disocijacije dimera koja zanemaruje doprinos elektronske reorganizacije, $E_{eksp.}$ (DIS) energiju disocijacije dimera određene eksperimentalno.

Predložena analiza usmjerena je na bolje razumijevanje neobičnog ponašanja C–nitrozo spojeva i pokušava razjasniti što je Hammicka i drugi autore u ranije provedenim istraživanjima navelo na odbacivanje azodioksida kao mogućih produkata reakcije dimerizacije. Analiza koju iznosi Lüttke je pronicljiva, ali previše pojednostavljuje transformaciju pretpostavkom da potencijalna energija ovisi samo o duljini veze između dva dušikova atoma (d_{NN}). Međutim, relativna prostorna orijentacija nitrozo fragmenata drastično utječe na energetiku reakcije. 1970. godine Hoffmann, Gleiter i Mallory[63] pokazuju kako je elektronska reorganizacija koja se odvija tijekom dimerizacije C–nitrozo spojeva simetrijski zabranjena ako nitrozo skupine prilaze jedna drugoj u istoj ravnini. Kao rezultat, očekuje se da bi takav proces imao veoma visoku energiju aktivacije. Stoga predlažu da se dimerizacija i disocijacija azodioksida ne odvija u istoj ravnini već nitrozo skupina u prijelaznom stanju jedne molekule stupa u reakciju u okomitoj ravnini u odnosu na drugu molekulu kako bi se omogućila povoljna HOMO–LUMO interakcija među orbitalama.

Koristeći prošireni Hückelovu metodologiju,[64] Hoffmann i suradnici optimizirali su trajektoriju dvije reaktivne molekule HNO koje se međusobno približavaju u orijentaciji koja rezultira formiranjem bilo *cis*– bilo *trans*–azodioksi dimera. Pri N–N udaljenosti od 2,50–3,50 Å, izračuni pokazuju preferenciju za približno okomite (104°–106°) orijentacije dušika jedne HNO molekule u odnosu na ravninu druge HNO molekule. Vođeni tim saznanjima zaključeno je da slobodni elektronski par na dušikovu atomu jedne nitrozo skupine stupa u interakciju s π^* orbitalom druge nitrozo skupine, slično kao u slučaju nukleofilnog napada na karbonilnu skupinu.[65]

Pojavom novih komputacijskih metoda u kvantnoj kemiji, ponovno je razmotrena tema dimerizacije HNO. 1994. godine Lüttke i suradnici[66] iznose izračune na dvije razine teorije (MP4(SDTQ)//MP2/6-31G* i QCISD(T)//QCISD/6-31G*), kojima su djelomično potvrdili ranije zaključke Hoffmanna i suradnika. Lüttke i suradnici procijenili su visoku energiju aktivacije; dobivena je vrijednost energije veće od 600 kJ mol^{-1} u slučaju kada reagirajuće molekule monomera međusobno prilaze u istoj ravnini. Međutim, ponovili su izračune na način da su optimizirali trajektorije i ponovno procijenili vrijednost energije aktivacije koja se u ovom slučaju kretala u rasponu vrijednosti od 45 do 46 kJ mol^{-1}. Ovi zaključci su kasnije podržani od strane Uggeruda i suradnika[67] koji su dobili vrijednost aktivacijske

energije od 44 kJ mol^{-1} uz korištenje MP4/6-311+G(2df,2dp)//MP2/6-31G(d,p) razine teorije, a kasnije 2011. godine i od strane Fehling i Friedrichs[68] koji su izračune proveli pri B3LYP/aug-cc-pVTZ razini teorije. Budući da je iz temperaturne ovisnosti konstante brzine za *trans* dimerizaciju HNO u plinskoj fazi eksperimentalno određena vrijednost energije aktivacije od samo 4–14 kJ mol^{-1}, Fehling i Friedrich predlažu kako je jedan od primarnih razloga izračunatih visokih vrijednosti energija aktivacija doprinos aktivacijske entropije koja proizlazi iz uređenosti prijelaznog stanja. Prijelazna stanja za *trans* dimerizaciju HNO molekula u plinovitoj fazi dobivena u nekoliko neovisno provedenih studija izuzetno su slična. Točnije, prijelazno stanje ima C_i simetriju, s reaktivnim molekulama HNO koje leže u paralelnim ravninama (Slika 14). Ovakva orijentacija omogućuje energetsku stabilizaciju koja se događa međusobnim $n–\pi^*$ interakcijama orbitala. Premda je orijentacija molekula ista, geometrija je različita, ovisno o korištenoj komputacijskoj metodi.



Slika 14. Prijelazno stanje *trans* dimerizacije HNO molekula u plinovitoj fazi dobiveno izračunom od strane (a) Lüttke-a i suradnika[66] (b) Uggerud-a i suradnika[67] i (c) Fehling-a i Friedrich-a.[68]

Objašnjenje je dano 1982. godine *ab initio* izračunima koje su proveli Minato, Yambe i Oda.[69] Njihova analiza molekulskih orbitala azodioksida pokazuje kako je unimolekularna *cis–trans* izomerizacija simetrijski zabranjena kod termalnih reakcija, ali simetrijski je dozvoljena u slučaju fotokemijski iniciranih reakcija. 1987. godine NMR ispitivanja koje su proveli Orell i suradnici potvrdili su općenitost mehanističkih zaključaka Wajera i de Boera.[70] Posebno, 2D EXSY eksperimentom se ustanovilo da je brzina unimolekularne konverzije *cis*–azodioksibenzena u odgovarajući *trans* izomer približno jedinaka nuli.

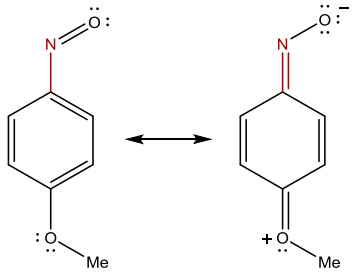
2.2.3. Monomer–dimer ravnoteža u otopini i u čvrstom stanju

Gotovo svi C–nitrozo spojevi mogu postojati u dva različito obojena oblika istoga spoja, monomernom koji poprima plavo ili zeleno obojenje te bijelom ili žutom dimernom obliku. Sposobnost nitrozo spojeva da se pojavljuju u jednom ili drugom obliku zasigurno ovisi o strukturi same molekule, ali znatno više o uvjetima neposrednog okruženja, otopini, kristalnoj fazi, supramolekulskoj samoorganizaciji te o termičkim uvjetima.[1]

Naime, ravnoteža između monomera i dimera ovisi o steričkim i elektronskim utjecajima. Stoga su nitrozo monomeri kod kojih je nepodijeljen elektronski par lokaliziran, odnosno kod kojih je elektronska gustoća povećana na atomu dušika reaktivniji. Smanjenjem elektronske gustoće na dušiku smanjuje se sposobnost formiranja azodioksida. Razlog slabije reaktivnosti takvih sustava je pojava delokalizacije elektronske gustoće kroz benzenski prsten, koja za posljedicu ima i planarizaciju geometrije. Delokalizacija može biti pojačana elektron donorskim skupinama u *para*–položaju te ovisi o preklapanju orbitala π sustava benzenske jezgre s π orbitalom nitrozo skupine, koje je najveće kada aromatski prsten i nitrozo skupina leže u istoj ravnini. Smanjenjem delokalizaije, bilo elektron odvlačećim skupinama u *para*–položaju ili voluminoznim skupinama u *orto*–položaju, povećava se reaktivnost monomera. Velike skupine u *orto*–položaju sterički ometaju nitrozo skupinu, čime se ona izvrće iz ravnine benzenskog prstena, a time dolazi do smanjenja delokalizacije.

Razmotrene su molekulske strukture različitih nitrozo spojeva. Za referentnu strukturu odabran je roditeljski aromatski nitrozo spoj, tj. nitrozobenzen. S prisutnošću supstituenata na benzenskom prstenu, osobito u *orto*–položaju sterički utjecaj supstituenta dolazi do izražaja i utječe na rotaciju nitrozo skupine u odnosu na ravninu benzenskog prstena. Općenito, *orto*–supstituenti nitrozoarena uvelike favoriziraju nastajanje azodioksida.[1] Međutim, prisutnost voluminoznih skupina u *orto*–položaju benzenskog prstena u odnosu na nitrozo skupinu, može spriječiti dimerizaciju. Pokazano je da se dimerizacija u otopini ne odvija ukoliko su u *orto*–položaju prisutne jedna ili dvije *tert*–butilne skupine,[71-73] dok primjerice 2,6–diizopropilnitrozobenzen kristalizira kao dimer unatoč znatnim steričkim smetnjama.[74] Zanimljivo je spomenuti da 2–*tert*–butilnitrozoareni mogu lako reagirati s drugim nitrozoarenima pri čemu nastaju azodioksidi, ukoliko druga molekula nitrozo monomera nije

sterički ometana.[75] Elektronski utjecaj supstituenata odražava se na kemijsku reaktivnost nitrozo skupine, a uvelike ovisi o prirodi *meta*– i *para*–supstituenata. Dok će elektron odvlačeći supstituenti povećati reaktivnost nitrozo skupine i na taj način pospješiti dimerizaciju, elektron donirajući supstituenti imaju suprotan učinak. Utjecaj elektron donora može se razjasniti razmatranjem rezonantnih struktura (Slika 15). C–N veza *p*–metoksinitrozobenzena postaje jača i kraća, zbog djelomičnog karaktera dvostruke veze. [1]



Slika 15. Rezonantne strukture *p*–metoksinitrozobenzena.

Za analizu kemijskog ponašanja nitrozo molekula, kao geometrijski parametri od značaja nedvojbeno su se pokazale duljine NO, CN i NN veza. U slučaju monomera kvantno-kemijskim izračunima dobivene su slijedeće vrijednosti: duljina NO veze kreće se u rasponu vrijednosti između 1,223 Å i 1,224 Å, dok je duljina CN veze iznosila od 1,436 Å do 1,441 Å. Međutim, određeni nitrozo spojevi, poput *p*–metoksinitrozobenezna te *p*–nitronitrozobenezna pokazuju odstupanje od prosječnih vrijednosti duljina CN i NO veza. Stoga, poznato je da *p*–metoksinitrozobenezn vrlo rijetko podliježe dimerizaciji i to samo u odabranim i strogo kontroliranim reakcijskim uvjetima, dok *p*–nitronitrozobenzen stvara dimere s velikim brojem ispitanih partnera nitrozo monomera.[1] U slučaju nitrozo dimera, NO veze su duže (1,256 Å – 1,259 Å u *Z*–dimerima, odnosno 1,268 Å – 1,274 Å u *E*–dimerima) nego u slučaju monomera, zbog karaktera jednostruke veze. Za razliku od monomera, odstupanja od prosječnih vrijednosti duljina CN i NO veza dobivenih za *p*–OCH_3 i *p*–NO_2 su manja, što znači da su dimeri vrlo vjerojatno manje osjetljivi na prirodu supstituenata. CN veze su samo malo duže nego u odgovarajućim monomerima i kreču se u uskom rasponu vrijednosti od 1,444 Å do 1,447 Å u slučaju *Z*–dimera. U *E*–dimerima, uočeno je kako *p*–metoksi derivati s duljinom CN veze od 1,447 Å, odstupaju od prosječnih vrijednosti koje se kreću u rasponu od 1,450 Å do 1,453 Å karakterističnih za *E*–dimere. Procijenjena je i duljina veze između dva dušikova atoma azodioksi dimera, a kreće se u rasponu vrijednosti od 1,332 Å do 1,334 Å i gotovo je neosjetljiva na promjenu supstituenata u *para*–položaju.[1]

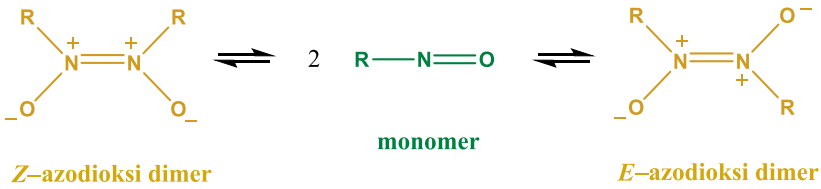
Geometrije molekula određene su i eksperimentalno. Provedene su kristalografske analize primjenom rendgenske difrakcijske, a dobiveni rezultati u pravilu se slažu s komputacijskim izračunima, međutim opažena su i neka odstupanja, koja su osobito izražena u slučaju monomera nitrozo spojeva. Razlog tomu je pakiranje molekula u kristalu, što se pokazalo kao jedan od najvažnijih utjecaja na svojstva, osobito na kemijsku reaktivnost i faznu promjenu nitrozobenzena.[1]

Na temelju provedenih kvantno-kemijskih izračuna na visokoj razini te kristalografskih mjerenja koja uključuju različito supstituirane derivate nitrozobenzena, utvrđeno je kako prisutnost elektron donirajućih supstituenata u *orto*– ili *para*–položaju aromatskog nitrozo spoja u odnosu na *meta*–položaj, dovodi do skraćivanje C–N veze između aromatskog prstena i nitrozo skupine te produživanje N–O veze (Tablica 6).

Tablica 6. Karakteristična strukturna svojstva derivata nitrozobenzena dobivena komputacijskim pristupom i/ili rendgenskom difrakcijom na temelju nekoliko neovisno provedenih studija.[1,76]

Ar–NO	Metoda	d_{CN} (Å)	d_{NO} (Å)
H	B3LYP/6-31G** B3LYP/6-311++G** B3LYP/6-311++G** 3-21G XRD	1,441 1,221 1,427 1,441 1,421(9)	1,223 1,214 1,221 1,223 1,240(7)
4–NEt_2	XRD	1,4375 1,4575	1,2526 1,2155
4–NMe_2	XRD	1,368(3)	1,241(3)
4–NH_2	3-21G	1,420	1,230
4–OMe	B3LYP/6-31G** XRD	1,428 1,3179	1,227 1,2168
4–Me	B3LYP/6-31G**	1,437	1,224
4–I	B3LYP/6-31G**	1,441	1,222
4–Br	B3LYP/6-31G**	1,440 1,46(2)	1,223 1,15(2)
4–Cl	B3LYP/6-31G**	1,440	1,223
3–CH=CHCO$_2$Et	XRD	1,451(4)	1,229(3)
4–F	B3LYP/6-31G**	1,470	1,197
4–CO_2Me	B3LYP/6-31G**	1,445	1,221
4–NO_2	B3LYP/6-31G**	1,450 1,4170(7)	1,219 1,22(1)
3–NH_2	3-21G	1,447	1,222
3–Cl	B3LYP/6-31G**	1,446	1,220
2–Me	XRD	1,416(8)	1,22(1)
2–NHMe–4–Me	XRD	1,370(2) 1,354(2)	1,254(2) 1,254(2)
2–NMe_2–4–NMe_2	XRD	1,3700	1,2378
3–CO_2H–4–OH	XRD	1,4255	1,2339
2–NHi–Pr–6–NH_2	XRD	1,349(4) 1,352(3)	1,281(4) 1,285(4)
3–Me–4–OMe	XRD	1,416(2)	1,232(2)

Otkrićem geometrijskih izomera od strane Gowenlocka i suradnika,[57] ravnoteže monomer–dimer različitih nitrozo spojeva sustavno su bile proučavane isključivo u otopinama, a njihove kinetike praćene su UV–VIS te ^{1}H i ^{13}C NMR spektroskopijom,[77–79] kao i IR spektroskopskim metodama. U pravilu, pokazalo se da se izomerizacija *E*– i *Z*–dimernog oblika odvija isključivo preko nitrozo monomera. Tijekom sinteze vjerojatno najprije nastaju monomerni produkti, a struktura konačnog produkta ovisit će o temperaturi, koncentraciji monomera, otapalu te topljivosti monomernih i dimernih oblika.[80,81] Termodinamički parametri određeni NMR spektroskopijom kao i rezultati dobiveni izračunom na B3LYP/6-31G** razini teorije pokazuju da je monomer zapravo međuprodukt na plohi potencijalne energije između dva minimuma (*Z* i *E* izomeri).[1]



Slika 16. Prikaz *E–Z* izomerizacije koja se odvija mehanizmom „disocijacija–asocijacija“.

Većina aromatskih nitrozo spojeva ne samo u plinskoj fazi već i u otopini pojavljuje se u obliku monomera. Neovisno o strukturi molekule u čvrstom stanju, u otopini na sobnoj temperaturi prevladavaju monomerni oblici. Hlađenjem otopine uspostavlja se ravnoteža monomer–dimer, s time da *Z*–dimera ima znatno više nego *E*–dimera. Međutim, postoje izuzeci, poput 2–nitrozopiridna, koji se u otopini pojavljuje kao *Z*–dimer pri sobnoj temperaturi.[80]

Premda se u kristalnom stanju većina supstituiranih nitozobenzena javlja u obliku *E*–dimera, neki derivati nitrozobenzena, poput roditeljskog nitrozobenzena, 3–fluornitrozobenzena, 3–metilnitrozobenzena i 3,5–dimetilnitrozobenezna kristaliziraja u *Z*–konfiguraciji. Neki od derivata nakon laganog uparavanja otapala kristaliziraju kao čisti *Z*–izomeri, ali pri sobnoj temperaturi prelaze u stabilniji *E*–izomer. Određeni broj nitrozo spojeva u čvrstom stanju ne dimerizira, već su izolirani isključivo u obliku monomera (primjerice, 3,4–dimetilnitrozobenzen). Tablica 7 daje pregled struktura različitih derivata nitrozobenzena u čvrstom stanju. Uočeno je kako su određeni nitrozo spojevi izolirani su u

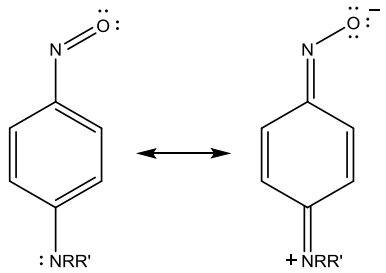
obliku dimera *E*– ili *Z*–konfiguracije, neki kao smjese različitih dimernih oblika ili pak smjese dimera i monomera, ali postoje i slučajevi kada su nitrozo spojevi izolirani isključivo u obliku monomera.[1]

Tablica 7. Strukturni oblici supstituiranih nitrozobenzena u čvrstom stanju.[1]

Supstituent	Izomer
4–F	*E*–dimer
4–Cl	*E*–dimer
4–Br	*E*–dimer, monomer
4–I	*E*–dimer, monomer
4–Me	*E*–dimer
4–OMe	*E*–dimer, monomer
3–F	*Z*–dimer
3–Cl	*E*–dimer, *Z*–dimer
3–Br	*E*–dimer, *Z*–dimer
3–I	*E*–dimer, *Z*–dimer
3–Me	*Z*–dimer
3–CH=CHCO$_2$Et	*E*–dimer, monomer
3,4–diMe	monomer
2,5–diMe	*Z*–dimer
2,4,5–triMe	*E*–dimer, monomer
3–CO$_2$H–4–OH	monomer

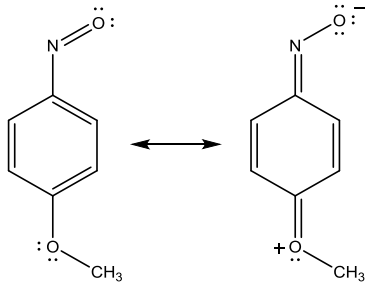
Što se tiče molekulske strukture, glavna smetnja dimerizaciji potječe od π–elektron donirajućeg učinka udaljenih skupina, a osobito se opaža kod π–supstituiranih nitrozobenzena. Tako je primjerice poznato da *p*–aminonitrozobenzen uopće ne dimerizira, dok *p*–metoksi derivat stvara azodiokside tek u tragovima.[79,82]

Fletcher, Gowenlock i Orrell[83] proučavali su aromatske nitrozo spojeve koji ne dimeriziraju i postoje isključivo u monomernom obliku, bez obzira na otapalo, koncentraciju ili temperaturu. Za *N*–supstituirane *p*–nitrozoaniline opaženo je da imaju višu energijsku barijeru za rotaciju nitrozo skupine oko C–N veze od ostalih *para*–supstituiranih spojeva.[84] Visoku energijsku barijeru za rotaciju nitrozo skupine pripisali su velikom doprinosu kinoidne rezonantne strukture (Slika 17).[83]



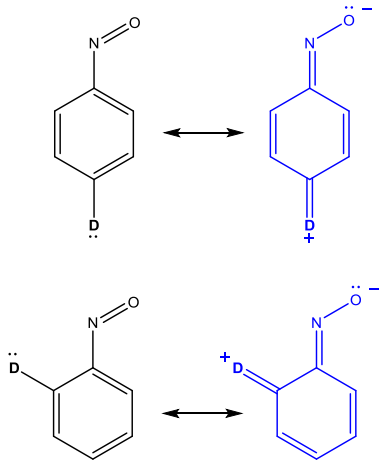
Slika 17. Prikaz rezonantnih struktura *N*–supstituiranih *p*–nitrozoanilina.

Nemogućnost dimerizacije *p*–metoksinitrozobenzena dobro je protumačena na temelju razmatranja rezonantnih struktura. Metoksi skupina u *para*–položaju kao donor elektrona stabilizira monomerni oblik, što je vidljivo iz rezonantne strukture kinoidnog tipa (Slika 18).



Slika 18. Prikaz rezonantnih struktura *p*–metoksinitrozobenzena.

Poznato je da elektron donirajući supstituenti u *orto*– ili *para*–položaju, stabiliziraju monomerni oblik aromatskog nitrozo spoja, što je vidljivo iz rezonantne strukture kinoidnog tipa. Nitrozo skupini, kao jednom od najjačih poznatih primatelja π–elektrona, kinoidna struktura daje velik doprinos rezonantnoj stabilizaciji (Slika 19).[13]



Slika 19. Prikaz rezonantnih struktura derivata nitrozobenzena u slučaju kada je elektron donirajuća skupina (D) smještene u *orto*– ili *para*–položaj u odnosu na elektron odvlačeću nitrozo skupinu. Kinoidna rezonantna struktura označena je plavo.

Suprotan učinak, poticanje dimerizacije, posljedica je strukturom izazvane destabilizacije monomernih oblika pa 2–nitrozopiridin u otopini zadržava dimernu strukturu čak kod temperature znatno iznad 50 °C.[4] Dimerizacija u kristalnom stanju očigledno je posljedica barem dvaju učinaka, energije kristalne rešetke i odgovarajuće orijentacije molekula do koje dolazi kod specifičnog pakiranja. Mijenjanjem dvaju parametara, molekulske strukture i uvjeta kristalizacije može se, prema tome, bitno utjecati na doseg i stereokemiju dimerizacije.

Doprinos rezonantnih struktura može se procijeniti mjerenjem energijskih barijera za rotaciju nitrozo skupine oko C–N veze, koja se povećava s doprinosom kinoidne rezonantne strukture.[85] Do danas je objavljen velik broj znanstvenih radova koji se bavi tom problematikom. Doprinos kinoidne strukture utječe na vibracijske frekvencije N=O istezanja, kao i na energijsku barijeru ograničene rotacije nitrozo skupine oko C–N veze. Energijska barijera povezana s rotacijom nitrozo skupine oko C–N veze određena je pri različitim temperaturama ^{1}H NMR spektroskopijom, a dobiveni rezultati navedeni su u Tablici 8.[1]

Tablica 8. Aktivacijski parametri za rotaciju oko arilne C–NO veze aromatskih C–nitrozo spojeva.[1,76]

Supstituent	Dimerizacija u otopini i/ili u čvrstom stanju	Otapalo	$\Delta H^{\neq}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta S^{\neq}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta G^{\neq}$ / kJ mol^{-1}
H	Da	CD_2Cl_2 Aceton–d_6 $(CD_3)_2O$	32,3 ± 0,3 – –	–7 ± 1 – –	34,3 ± 02 (298 K) 32,2 ± 1,7 (298 K) 31,8 ± 0,4 (163 K)
4–F	Da	CD_2Cl_2	35,1 ± 0,4	–2 ± 2	35,6 ± 0,4 (298 K)
4–Cl	Da	CD_2Cl_2 Aceton–d_6	35,0 ± 0,2 –	4 ± 1 –	33,9 ± 0,1 (298 K) 31,4 ± 1,7 (298 K)
4–Br	Da	CD_2Cl_2	34,3 ± 0,9	1 ± 5	34,0 ± 0,4 (298 K)
4–I	Da	CD_2Cl_2	33,7 ± 0,8	–2 ± 4	34,2 ± 0,4 (298 K)
4–Me	Da	CD_2Cl_2 Aceton–d_6	39,2 ± 1,0 –	12 ± 5 –	35,7 ± 0,4 (298 K) 34,3 ±1,7 (298 K)
4–OMe	Ne	$CDCl_3$	52,6 ± 1,0	39 ± 5	41,0 ± 0,3 (298 K)
2–Me–4–NMe_2	Ne	$CDCl_3$	57,2 ± 1,8	14 ± 7	52,9 ± 0,3 (298 K)
2,6–Me_2–4–NMe_2	Ne	$CDCl_3$	70,3 ± 1,7	107 ± 7	38,3 ± 0,5 (298 K)
3–OMe	Da	CD_2Cl_2	–	–	30,9 ± 0,7 (163 K)
3–Me	Da	CD_2Cl_2	34,3 ± 0,4	9 ± 2	31,6 ± 0,3 (298 K)
2,6–Me_2–3–OMe	Da	CD_2Cl_2	–	–	31,7 ± 0,5 (173 K)
3,5–Me_2	Da	CD_2Cl_2	35,8 ± 0,3	13 ± 2	32,0 ± 0,2 (298 K)
3–I	Da	CD_3CD_2OD	26,5 ± 0,9	–24 ± 6	33,6 ± 0,7 (298 K)
3,4–Me2	Da	CD_2Cl_2	40,0 ± 0,6	16 ± 4	35,1 ± 0,4 (298 K)
3,6–Me_2–4–OMe	Ne	CD_2Cl_2	–	–	37,6 ± 0,5 (213 K)
2–Me–4–OMe	Ne	CD_2Cl_2	–	–	39,0 ± 0,5 (203 K)
3–Me–4–OMe	Ne	CD_2Cl_2	–	–	43,3 ± 0,5 (243 K)
4–NHR	Ne	Aceton–d_6	70,7 ± 2,8	54 ± 10	54,2 ±0,8 (298 K)
4–NMe_2	Ne	$CDCl_3$	60,3 ± 0,3	25 ± 1	52,8 ± 0,1 (298 K)
4–NEt_2	Ne	$CDCl_3$ CD_3OD	73,2 ± 1,7 52,2 ± 0,4	61 ± 6 –16 ± 1	54,9 ± 0,1 (298 K) 57,0 ± 0,1 (298 K)
4–NR_2	Ne	CD_3OD $CDCl_3$ $CDCl_3$ Aceton–d_6 Aceton–d_6 Aceton–d_6 $C_6D_5CD_3$	52,2 ± 0,4 61,9 ± 0,2 61,1 ± 0,2 60,7 ± 2,5 60,5 ± 1,0 59,4 ± 1,0 63,5 ± 0,2	–16 ± 1 20 ± 6 25 ± 6 16,7 ± 8,4 20 ± 5 23 ± 5 38 ± 6	57,0 ± 0,1 (298 K) 55,8 ± 1,6 (298 K) 53,6 ±1,6 (298 K) 55,6 ± 2,5 (298 K) 54,5 ± 1,0 (298 K) 52,5 ± 1,0 (298 K) 52,1 ± 1,6 (298 K)
2,4,6–$(NR_2)_3$	Ne	$CDCl_3$	– – – – – – –	– – – – – – –	72,0 (331 K) 63,6 (296 K) 57,7 (270 K) 56,1 (264 K) 54,8 (257 K) 53,1 (250 K) 50,3 (273 K)

Podaci navedeni u Tablici 8 ukazuju, ukoliko je $\Delta G^{\neq}$ za rotaciju oko arilne C–NO skupine veći od ~38 kJ mol^{-1} pri 25 °C (298 K), tada aromatski C–nitrozo spojevi preferiraju monomerne strukture, kako u otopini tako i u čvrstom stanju. Dok su zabilježene niže vrijednosti energije povezane s pojavom dimernih oblika.[76]

Dobivene vrijednosti parametara $\Delta S^{\neq}$ uglavnom su relativno male ili negativne, što je i očekivano za razmatrane reakcije. Procijenjeni aktivacijski parametri $\Delta H^{\neq}$ i $\Delta G^{\neq}$ kreću se u sličnom intervalu vrijednosti. Mjerenja su provedena pri različitim temperaturama i u različitim otapalima pa to svakako valja uzeti u obzir prilikom razmatranja parametara prikazanih u Tablici 8. Uočeno je kako supstituenti u 3– i/ili 5–položaju (*meta*–položaj) dovode do vrlo malog, gotovo neznatnog snižavanja energijske barijere za rotaciju N=O skupine oko C–N veze. Za razliku od *meta*–supstituenata, supstituenti u 4–položaju (*para*–položaj) znatno više utječu na energijsku barijeru N=O rotacije, što uvelike ovisi o njihovoj elektronskoj prirodi. Tako su primjerice, razmatranjem derivata *p*–halogennitrozobenzena zabilježene energijske barijere koje su vrlo slične onima dobivenim za nitrozobenzen, što ukazuje na veoma slaba π–elektron akceptorska/donirajuća svojstva halogena. *p*–metoksinitrozobenzenima odgovaraju veće energije N=O rotacije, što je u skladu s jačom π–elekton donirajućom prirodom metoksi skupine.[1]

MP2/6-311G**//MP2/6-31G* izračunata vrijednost od 31,4 kJ mol^{-1} za roditeljski nitrozobenzen usporediva je s ovim mjerenjima.[1]

U čvrstom stanju barijera rotacije je samo malo viša nego u otopini. Uočeno je kako *n*–elektron donirajući supstituenti, poput dietilamino ili metoksi supstituenta povećavaju kinoidni rezonantni efekt, a posljedično tome odgovarajući nitrobenzenski derivati ne dimeriziraju do azodioksida. Takvu delokalizaciju elektrona dodatno potvrđuju pokazane dobre korelacije između $\Delta G^{\neq}$ parametara i Hammetovih konstanti supstituenata (σ_p^+).[1] Vrijednosti Hammettovih parametara σ_p^+ kreću se od jako negativnih (za jake π–elektron donore) do pozitivnih (za π–elektron akceptore) (Tablica 9).[83]

U ranije provedenim studijama Calder i Hammett[86] pokušali su pokazati korelaciju dobivenih $\Delta G^{\neq}$ vrijednosti karakterističnih za pojedine N=O rotacije s Hammattovim vrijednostima konstanti za *para*–supstituente. Međutim, zbog instrumentalnih i eksperimentalnih ograničenja, njihova korelacija bila je ograničena na uski raspon spojeva.

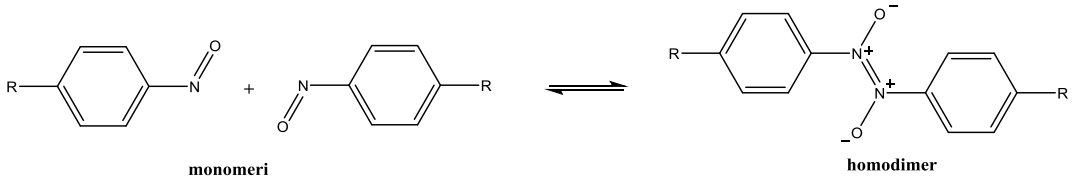
Tablica 9. Izračunate vrijednosti $\Delta G^{\neq}$ za ograničenu rotaciju *p*–supstituiranih nitrozobenzena i vrijednosti σ_p^+ karakteristične za pojedine supstituente.[83]

p–supstituent	$\Delta G^{\neq}$ (298,15 K) / kJ mol^{-1}	σ_p^+
NEt_2	57,0 ± 0,1 54,9 ± 0,1	–2,07
NHMe	54,2 ± 0,8 53,2 ± 0,8	–1,81
NMe_2	52,8 ± 0,1	–1,70
OMe	41,0 ± 0,3	–0,78
Me	35,7 ± 0,4	–0,31
F	35,6 ± 0,2	–0,07
H	34,3 ± 0,4	0,00
Cl	33,9 ± 0,1	0,11
I	34,2 ± 0,4	0,14
Br	34,0 ± 0,4	0,15

Na osnovu izmjerenih vrijednosti Hammettovih konstanti, potvrđeno je kako je nitrozo skupina jedna od najjačih poznatih elektron odvlačećih skupina. Hammettove σ vrijednosti su mjera induktivnog (σ_I) i rezonantnog efekta (σ_R). Dobivene su slijedeće vrijednosti σ_R= 0,33 (konstanta rezonancije) i σ_I= 0,34 (induktivna konstanta). Također, od osnovnih Hammettovih konstanti supstituenta (σ_p) koje su karakteristična za pojedine supstituente, nitrozo skupini pripisuje se gornja granica najviših vrijednosti σ_p= 0,91 (nitro skupina je slijedeća na popisu, s vrijednošću od σ_p= 0,78). Izmjeren je i parametar σ_p^- koji specifično opisuje rezonantni utjecaj elektron odvlačeće skupine, u ovom slučaju nitrozo skupine, a iznosi σ_p^- = 1,46. Zbog navedenih svojstava, nitrozo skupina zasigurno je jedan od najboljih modela za proučavanje utjecaja različitih supstituenata na elektronsku preraspodjelu u aromatskim, ali i antiaromatskim sustavima.[1]

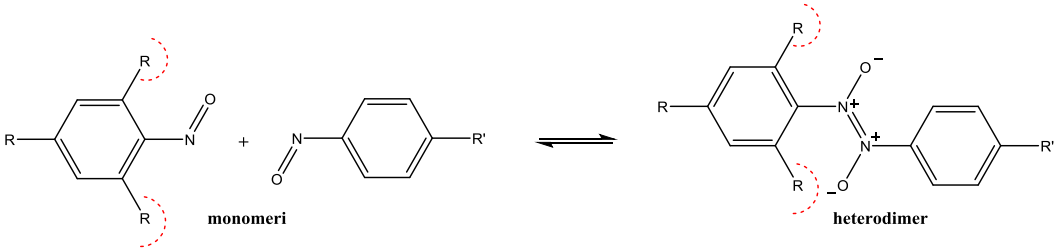
2.2.4. *Homodimerizacija i heterodimerizacija*

Poznato je da C–nitrozo spojevi mogu postojati u monomernom i dimernom obliku. Procesom homodimerizacije nastaje dimer izgrađen od dvije jednake monomerne jedinice, a naziva se homodimer (R=R' na Slici 20).



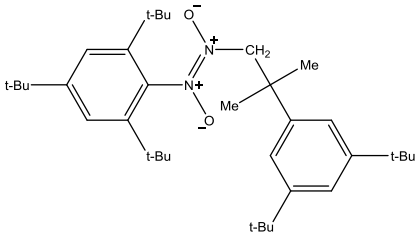
Slika 20. Homodimerizacija.

Procesom heterodimerizacije nastaje dimer izgrađen od dvije različite monomerne jedinice, a naziva se heterodimer (R≠R' na Slici 21). Miješani dimeri, odnosno heterodimeri, koji ne potječu iz istovjetnih nitrozo monomera, bili su opaženi tek u slučaju aromatskih nitrozo spojeva koji su bili supstituirani u *orto*–položaju zbog čega je dimerizacije među istovjetnim molekulama monomera bila sterički spriječena, a povezivanje s neometanim nitrozo partnerom olakšano.[87]



Slika 21. Heterodimerizacija.

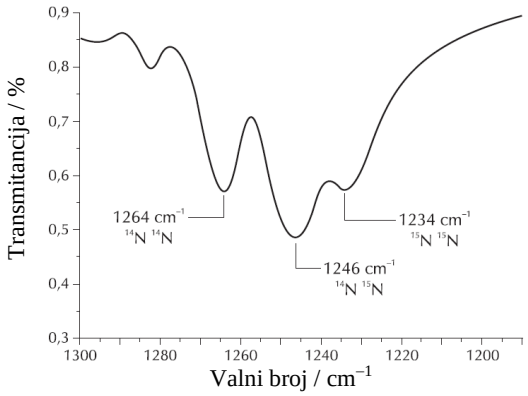
Pripravljen je velik broj takvih heterodimera, a jedan od primjera prikazan je u nastavku. Zbog prisutnosti voluminoznih *tert*–butilnih skupina u *orto*–položaju aromatskog prstena, homodimerizacija je sterički spriječena, dok je povezivanje s neometanim nitrozo partnerom olakšano.[88]



Sposobnost formiranja heterodimera iz različitih sterički neometanih nitrozo partnera pruža nam mogučnost da pobliže razmotrimo utjecaj elektronskih efekta na dimerizaciju. Poznata je

činjenica da *meta*– i *para*–supstituenti uvelike utječu na sposobnost dimerizacije aromatskih nitrozo spojeva, odnosno na nastajanje homodimera. Međutim, kombinacijom različito supstituiranih nitrozobenzena, otvara nam se mogučnost dubljeg uvida u koncept selektivnosti.

Pojava heterodimera u čvrstom stanju ispitana je i na temelju IR spektara produkata dimerizacije smjese dvaju različitih monomera od kojih je jedan od nitrozo partnera, točnije *p*–bromnitrozobenzen, bio obilježen izotopom ^{15}N. U FT–IR spektru opažena su tri signala karakteristična za nastale dimere, odnosno opažena je vibracijska apsorpcija asimetričnog istezanja dimerne O^{14}N=^{15}NO skupine pri 1246 cm^{-1} koja nedvojbeno ukazuje na nastajanje miješanog dimera, heterodimera, dobivenog iz ^{14}N–*p*–nitronitrozobenzena i ^{15}N–*p*–bromnitrozobenzena. Nadalje, opažena je vibracijska apsorpcija asimetričnog istezanja dimerne O^{14}N=^{14}NO skupine pri 1264 cm^{-1} koja ukazuje na nastajanje homodimera ^{14}N–*p*–nitronitrozobenzena te vibracijska apsorpcija asimetričnog istezanja O^{15}N=^{15}NO skupine pri 1234 cm^{-1} koja odgovara nastalom homodimeru ^{15}N–*p*–bromnitrozobenzena (Slika 22).[89,90]



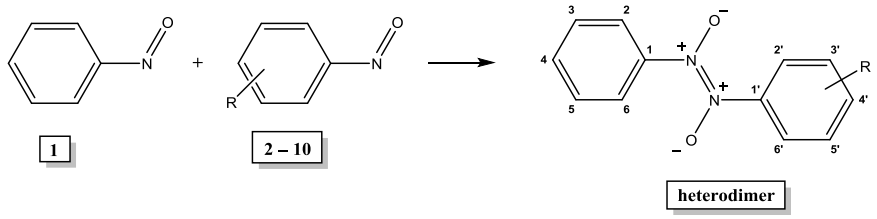
Slika 22. FT-IR spektar smjese dvaju homodimera iz ^{15}N–*p*–bromnitrozobenzena i ^{14}N–*p*–nitronitrozobenzena te heterodimera nastalog njihovom kombinacijom (signal pri 1246 cm^{-1}).[1]

Nastajanje velikog broja heterodimera u otopini istraženo je ^{1}H NMR spektroskopijom na niskim temperaturama (do –60 °C).[89,90]

Razmotrena je mogučnost nastajanja heterodimera iz monomera *p*–bromnitrozobenzena i *p*–nitronitrozobenzena. Naime, u otopini $CDCl_3$ pri 218 K ^{1}H COSY NMR spektroskopijom utvrđeno je postojanje dvaju homodimera, homodimera *p*–bromnitrozobenzena te

p–nitronitrozobenzena, kao i heterodimera dobivenog kombinacijom dvaju različitih nitrozo monomera. Uparavanjem otapala, preostala polikristalna krutina sadrži oba ranije spomenuta homodimera, kao i heterodimer, što je potvrđeno CP-MAS NMR spektroskopijom, kao i određivanjem strukture rendgenskom difrakcijom.[89]

Ukoliko se roditeljski nitrozobenzen zadrži kao referentna nitrozo molekula, dobivena je kvalitativna selektivnost različitih nitrozobenzena prema sposobnosti stvaranja heterodimera s nitrozobenzenom (Slika 23).[90]



Slika 23. Nastajanje heterodimera iz različitih kombinacija *m*– i *p*–supstituiranih nitrozobenzena.[1]

Na temelju podataka navedenih u Tablici 10 uočeno je kako je mogučnost nastajanja heterodimera u otopini i u čvrstom stanju različita, što očigledno upućuje na kritičnost utjecaja energije i strukture kristalne rešetke na nastajanje azodioksida.

Tablica 10. Nastajanje heterodimera iz različitih kombinacija *m*– i *p*–suspstituiranih nitrozobenzena.[1]

Kombinacija	Otopina	Čvrsto stanje
1 + 2	Ne	Da
1 + 3	Ne	Da
1 + 4	Ne	Da
1 + 5	Da	Da
1 + 6	Da	Da
1 + 7	Da	Da
1 + 8	Ne	Ne
1 + 9	Da	Da
1 + 10	Ne	Ne
2, R = *p*–CH_3; **3**, R = *p*–F; **4**, R = *p*–Cl; **5**, R = *p*–Br: **6**, R = *p*–I; **7**, R = *m*–Cl; **8**, R = *p*–OCH_3; **9**, R = *p*–NO_2; **10**, R = *p*–$COOCH_3$		

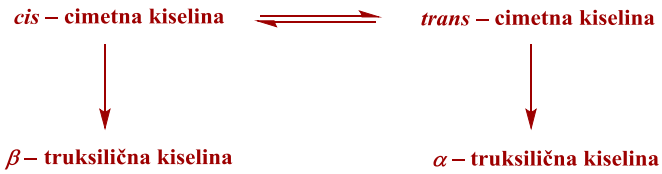
Ustanovljeno je da najmanju selektivnost pokazuje *p*–nitronitrozobenzen koji stvara dimere sa svim ispitanim molekulama nitrozo monomera, čak i sa *p*–metoksinitrozobenzenom za koji je poznato da u pravilu ne formira homodimere, a azodiokside oblikuje isključivo s *p*–nitronitrozobenzenom. Iz ovoga slijedi da se doseg dimerizacije može "dozirati" variranjem supstituenata na benzenskoj jezgri. Uz pretpostavku da se nastajanje azodioksidne veze može iskoristiti za oblikovanje supramolekulskih struktura, poznavanje ovakve selektivnosti od ključne je važnosti.[1]

2.3. Fotokemijske i termičke reakcije u čvrstom stanju

Danas je dostupan velik broj publiciranih radova u kojima su promatrane reakcije u čvrstom stanju, premda mnoge od njih još nisu u potpunosti istražene. Neki od primjera spomenutih reakcija su racemizacija, rezolucija optički aktivnih spojeva, fazna transformacija, prijenos protona, Diels-Alderova i druge elektrocikličke reakcije, kao i Wittigova pregradnja, migracija acila, nukleofilne supstitucijske reakcije, dekompozicije azo spojeva, razgradnje acil peroksida, *cis–trans* izomerizacije i mnoge druge.[91]

Početkom 1920.-tih godina otkriveno je da *trans*–cimetna kiselina postoji u dvije različite kristalne modifikacije koje daju različite produkte ozrače li se svjetlošću. Stoermer i suradnici[92] te Stobe i suradnici[93] iznose kako ozračivanjem *trans*–cimetne kiseline u suhim reakcijskim uvjetima, kao produkt nastaje uglavnom *α*–truksilična kiselina, dok se *cis*–cimetna kiselina prevodi u smjesu *α*–truksilične i *β*–truksilične kiseline.

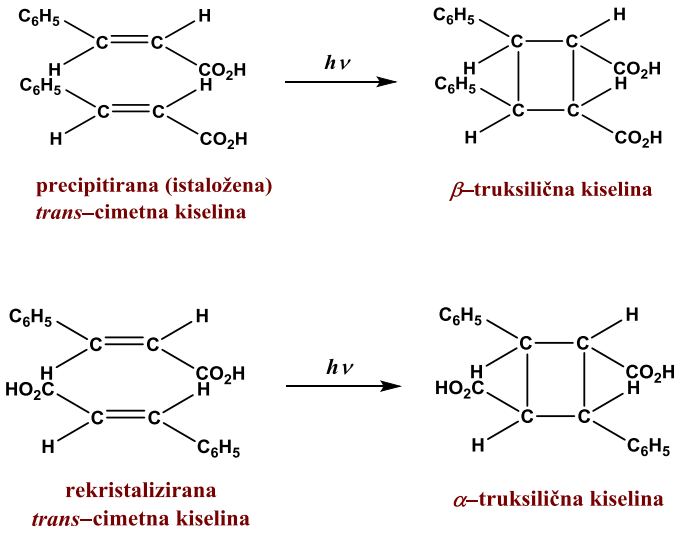
Stobe pokušava pobliže objasniti svoja opažanja pomoću slijedeće sheme:



De Jong[94] s druge strane uočava kako ozračivanjem svježe precipitirane (istaložene) *trans*–cimetne kiseline nastaje *β*–truksilična kiselina. De Jong uzima u obzir postojanje dviju polimorfnih formi *trans*–cimetne kiseline, metastabilne *β* i stabilne *α*.[95,96] Poznato je da obje forme imaju jednaku točku tališta. Pretpostavio je da *β*–forma izomerizira do *cis*–cimetne kiseline, koja potom u kombinaciji s molekulom *trans*–cimetne kiseline daje *β*–truksiličnu kiselinu, a *α*–truksilična kiselina potječe od dvije molekule *trans*–cimetne kiseline. Međutim iznesene pretpostavke nisu se pokazale točnima.

1943. godine Bernstein i Quimby uočavaju kako ozračivanjem komercijalno dostupne *trans*–cimetne kiseline, ali isto tako i brzo precipitirane *trans*–cimetne kiseline kao dimerizacijski produkt nastaje isključivo *β*–truksilična kiselina. *α*–truksilična kiselina kao

produkt dimerizacije uočena je samo u slučaju kada je *trans*–cimetna kiselina prije ozračivanja rekristalizirana (Slika 24).[97]



Slika 24. Fotodimerizacija *trans*–cimetne kiseline.[97]

Početkom 1970.-tih godina Schmidt i Cohen dobivši različite produkte fotodimerizacije, predlažu da su u *β*–formi fenilne skupine *trans*–cimetne kiseline orijentirane jedna prema drugoj na način koji pogoduje glava–glava dimerizaciji kojom nastaje *β*–truksilična kiselina, dok u *α*–kristalnoj formi nastaje glava–rep produkt dimerizacije, *α*–truksilična kiselina, jer su u *α*–kristalnoj strukturi fenilne skupine na suprotnim stranama. Stoga Cohen i Schmidt[96] zaključuju kako se u velikom broju fotokemijskih reakcija priroda produkta može objasniti povoljnim pakiranjem molekula reaktanata u kristalu, što znači da se spomenute fotokemijske reakcije odvijaju ukoliko su u kristalu molekule reaktanta u međusobno povoljnom položaju, odnosno pogodnoj orijentaciji i na odgovarajućoj udaljenosti, tj. udaljenje manje od 4,2 Å što odgovara topokemijskom uvjetu prema kojem je za aktivaciju kemijskog procesa potrebna odgovarajuća orijentacija molekula reaktanata i blizina reakcijskih središta da bi došlo do nastajanja pripadnog prijelaznog stanja.

Za bolje razumijevanje fotokemijskih reakcija u čvrstom stanju od velike je važnosti bilo uvođenje i provođenje detaljne analize topokemijskog postulata prema kojem se tijek reakcije u čvrstom stanju kao i geometrija fotodimera (ako postoji) može previdjeti prema konfiguraciji i geometriji najbližeg monomera u kristalnoj rešetci.[99]

Za razliku od fotokemijskih reakcija u čvrstom stanju, o mehanizmima termički potpomognutih reakcija zna se vrlo malo. 1973. godine Paul i Curtin[91] predlažu mehanizam termičkih reakcija u čvrstom stanju, koji se sastoji od četiri osnovna koraka, što je i shematski prikazano na Slici 25:

(1) „Opuštanje“ (eng. „*loosening*“) molekula u kristalnoj rešetci

Naime, u kristalu su molekule obično čvrsto pakirane i imaju malu slobodu kretanja, što znači da bi do reakcije došlo, neophodno je „opustiti“, odnosno djelomično raspakirati molekule u kristalnoj strukturi.

(2) Kemijska pretvorba takve „slobodne“ molekule

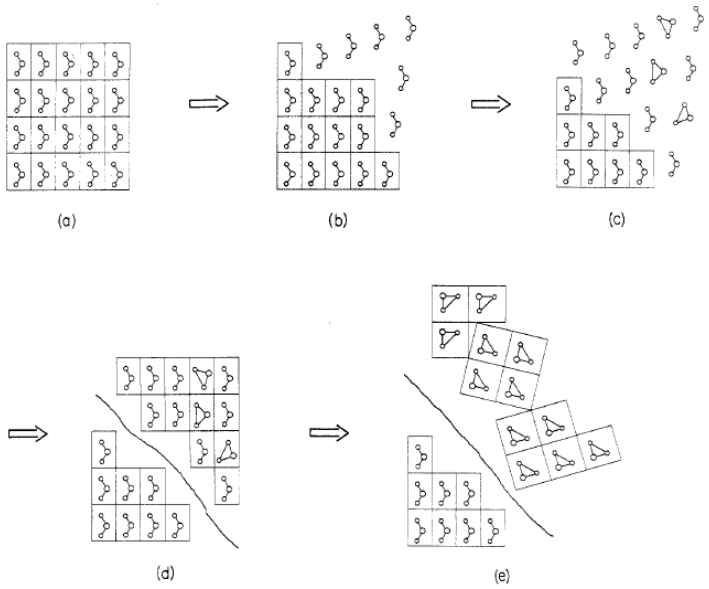
Na taj način stvaraju se molekule produkta koje su ugrađene u matricu molekula reaktanta. Ovo je jedini korak koji vrijedi i u otopinskoj kemiji, a ne samo kada razmatramo kemiju čvrstog stanja.

(3) Nastajanje čvrste otopine molekula produkta u kristalnoj fazi reaktanta

Produkt se nakuplja kao čvrsta otopina u kristalu reaktanta sve do prekoračenja topivosti te nukleacija potiče kristalizaciju faze produkta.

(4) Izdvajanje čiste faze produkta

Ovaj proces rezultira nastajanjem nasumično orijentiranog produkta ili produkta čija je orijentacija određena orijentacijom molekula reaktanata.



Slika 25. Prikaz pretpostavljenog mehanizma termičkih reakcija u čvrstom stanju. (a) kristal reaktanta; (b) „opuštanje“ molekula u kristalnoj rešetci; (c) kemijska pretvorba „slobodne“ molekule; (d) nastajanje čvrste otopine produkta; (e) izdvajanje produkta.[91]

2.3.1. Novi sustav fotokromizma i termokromizma

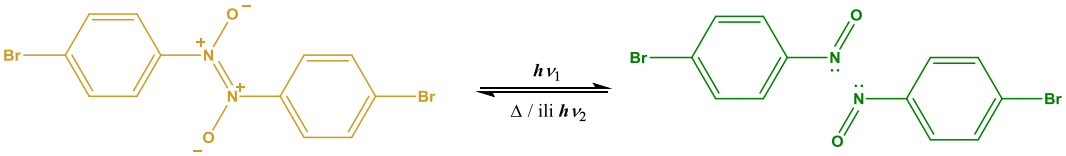
Fotokromizam i termokromizam nitrozo spojeva u čvrstom stanju

Nitrozo spojevi kao fotokromni sustavi bili su poznati u otopinama, stoga se pretpostavljalo da će pokazivati fotokromno i termokromno ponašanje i u čvrstom stanju.

Fotolize različitih cikličkih, bicikličkih alifatskih i aromatskih azodioksidnih dimera u čvrstom stanju provedene su pri kriogenim uvjetima, a nastali spojevi karakterizirani su spektroskopski. Pripravljeni dimerni uzorci u KBr pastili ohlađeni su u vakuumu na 10 K–13 K i fotolizirani visokotlačnom ili niskotlačnom živinom lampom. Snimljeni su IR spektri prije i nakon fotolize. Eksperimenti su rađeni u kriogenim uvjetima jer je poznato da UV zračenje na sobnoj temperaturi uzrokuje razgradnju azodioksidnih spojeva (najčešće uz izlazak NO).[100–102] Osim toga, reakcija dimerizacije na sobnoj temperaturi najčešće je vrlo brza tako da nije moguće opaziti nastajanje monomera konvencionalnim tehnikama.[14] U FT–IR spektru snimljenom prije fotolize može se uočiti signal karakterističan za pojedini dimer. Nakon fotolize pri 10 K–13 K (ovisno o provedenom eksperimentu) javlja se signal monomera, dok istodobno signal dimera iščezava. Zagrijavanjem uzorka u KBr pastili molekule monomera ponovno dimeriziraju u azodioksi dimere i u konačnici se dobiva spektar koji je jednak početnom spektru dimernog oblika.

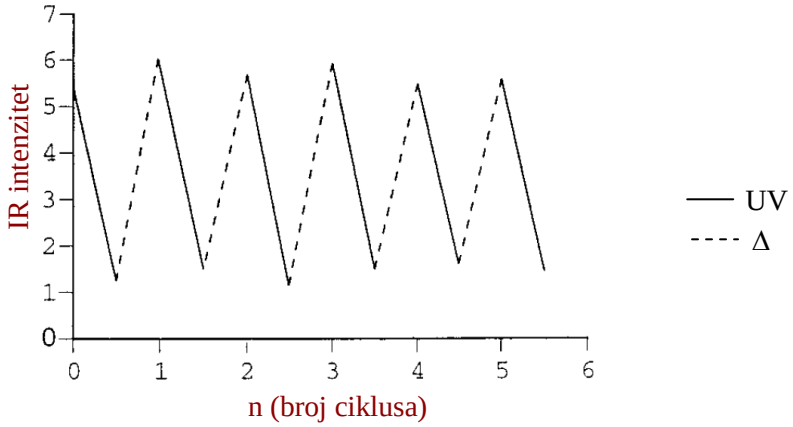
Hlađenje i fotodisocijacija nakon koje slijedi zagrijavanje i termalna dimerizacija, opaženo kao nestajanje i ponovno nastajanje karakteristične boje, predstavlja novi fotokromni i termokromni sustav. Isti se uzorak može reproducibilno prevoditi u jedno ili drugo stanje. Novost kod ovog sustava je u tome što za razliku od većine poznatih fotokromnih sustava, u reakciji dolazi do kidanja i ponovnog nastajanja samo jedne kemijske veze, one između dva dušikova atoma. Stoga su prikazane reakcije u čvrstom stanju fotokromni/termokromni prekidači („uključi–isključi“), kojima se može kidati i stvarati kemijska veza između dva dušikova atoma koji su smješteni blizu u kemijskoj rešetci, naročito ako uzmemo u obzir da se uzorak hladi na temperaturu nižu od 12 K. To je potvrđeno i ispitivanjem djelotvornosti takvih reakcija, tako što je praćen intenzitet karakterističnog dimernog signala *p*–bromnitrozobenzena pri 1258 cm^{-1} koji odgovara asimetričnom istezanju azodioksidne

skupine (ON=NO) dimera, uočenom nakon ponovljenih šest uzastopnih ciklusa fotoliza i termalnih reakcija, provedenih s istim uzorkom pripravljene KBr pastile (Slika 27).[14]



Slika 26. Fotoliza ($h\nu_1$) uzorka *p*–bromnitrozobenzena u pripravljenoj KBr pastili, niskotlačnom ili visokotlačnom živinom lampom, provedena u vakuumu na temperaturi od 12 K. Povratna reakcija, tj. zagrijavanje uzorka u KBr pastili do sobne temperature molekule monomera ponovno dimeriziraju u azodioksi dimere / ili fotoliza monomera vidljivim svijetlom ($h\nu_2$) pri 12 K, ali reakcija nije učinkovita zbog vrlo niskih apsorbancija u vidljivom dijelu spektra.[14]

Budući da su intenziteti karakterističnog dimernog signala ostali gotovo nepromijenjeni nakon svakog od šest uzastopnih „uključi–isključi“ ciklusa, zaključeno je da dolazi samo do fototermičke reakcije, tj. da nema nikakvih nusprodukata (primjerice, radikala).[14]



Slika 27. Promjene intenziteta asimetričnog istezanja ON=NO skupine dimera *p*–bromnitrozobenzena pri 1258 cm^{-1} u IR spektru, nakon ponovljenih šest uzastopnih ciklusa fotoliza (puna linija) i termalnih reakcija (crtkana linija). Tijekom svih šest ciklusa, uzorak KBr pastile bio je izložen četrdeset pet minutnom zračenju visokotlačne živine lampe, a termalne reakcije su provedene zagrijavanjem na sobnu temperaturu.[14]

Za dodatnu provjeru mehanizma takvih reakcija priređen je „interni *Z*–nitrozo dimer“ koji ima vrlo malu udaljenost između dušikovih atoma, a fotolizom pri 77 K oslobađa jednu molekulu NO i daje nitroksidni radikal.[103,104]

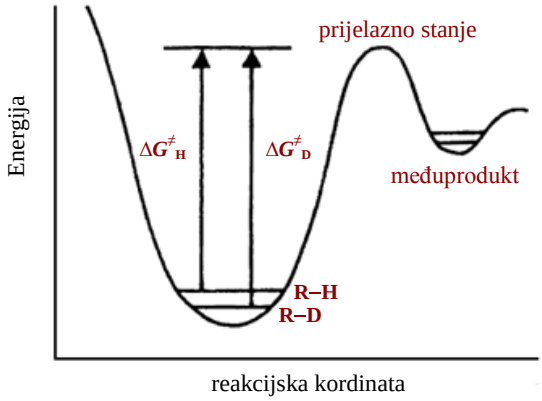
2.4. Kemijska kinetika

Kemijska kinetika je područje kemije koje proučava brzinu kemijskih reakcija i mehanizme kojima se reakcije odvijaju.[105] Napredovanje kemijske reakcije u ovisnosti o vremenu naziva se brzinom kemijske reakcije, a slijed događaja na molekularnoj razini kojima molekule reaktanata prelaze u molekule produkata naziva se mehanizmom reakcije. Kod reakcije u čvrstom stanju mehanizam reakcije je širi pojam i obuhvaća kemijske promjene te različite fazne transformacije.

2.4.1. Kinetički izotopni efekt (KIE)

Jedan dio informacija koji nije moguće u potpunosti razjasniti samo na temelju provedenih kinetičkih istraživanja je koje veze pucaju, nastaju ili se rehibridiziraju u koraku koji određuje brzinu reakcije. Međutim, izotopni efekt može nam pružiti upravo takvu vrstu informacija. Posebna vrsta spomenutog supstitucijskog efekta, koji se pokazao veoma značajnim uslijed istraživanja mehanizama reakcija predstavlja zamjenu nekog atoma s jednim od njegovih izotopa. Premda izotopna supstitucija (zamjena) najčešće uključuje zamjenu procija deuterijem (ili tricijem), primjenjiva je i na druge jezgre, osim vodika. Svakako valja izdvojiti slijedeće izotopne zamjene $^{12}C/^{13}C$, $^{12}C/^{14}C$, $^{14}N/^{15}N$ te $^{16}O/^{18}O$, koje su se pokazale korisnim za bolje razumijevanje, potvrdu ili pak odbacivanje predloženih mehanizama.[106,107]

Poznato je da se svakoj C–H vezi pripisuju karakteristične vibracije kojima je pridružena određena energija. Energije povezane sa spomenutim vibracijama odnose se na masu vibrirajućih atoma. Zbog veće mase deuterija u odnosu na vodik, vibracije povezane s C–D vezom manje pridonose energiji nulte točke (ZPE, eng. *„zero point energy"*). Iz tog razloga, uslijed izotopne zamjene vodika deuterijem smanjuje se ZPE molekule. Za reakciju tijekom koje dolazi do pucanja veze s vodikom (ili deuterijem) svojstveno je da se vibracijski stupanj slobode molekule prevodi u translacijski stupanj slobode i veza se cijepa. Razlika u energiji koja je posljedica ove vibracije nestaje u prijelaznom stanju, budući da prijelazno stanje protonirane i deuterirane vrste ima istu energiju. S obzirom da deuterirana molekula ima nižu energiju nulte točke, to ukazuje da ima veću energiju aktivacije koja joj je potrebna da dostigne prijelazno stanje, kao što je i prikazano na Slici 28.[107]



Slika 28.Različita energija nulte točke (ZPE) protonirane i deuterirane molekule, dovodi do pojave primarnog kinetičkog izotopnog efekta (PKIE).[107]

Kinetički izotopni efekt (KIE) definira se kao omjer konstanti brzina reakcije koje uključuju reaktant koji u svojoj strukturi sadrži lakši izotop (k_L) i teži izotop (k_T):

$$\text{KIE} = \frac{k_\text{L}}{k_\text{T}} \tag{2.1}$$

Najveći se izotopni efekti opažaju uslijed zamjene (supstitucije) vodika deuterijem, jer se radi o najvećem relativnom povećanju mase. Razlika u frekvencijama veza za različite izotope raste s razlikom u reduciranoj masi. KIE se uglavnom javlja kao posljedica promjene vibracijskih modova molekula reaktanata i prijelaznog stanja uslijed izotopne zamjene.

Kvantizirana energija (E_n) vibracijskih modova dana je jednadžbom (2.2) gdje v predstavlja frekvenciju vibracijskih modova.

$$E_\text{n} = \left(\text{n} + \frac{1}{2}\right) hv \qquad \text{n} = 0,1,2,\ldots \tag{2.2}$$

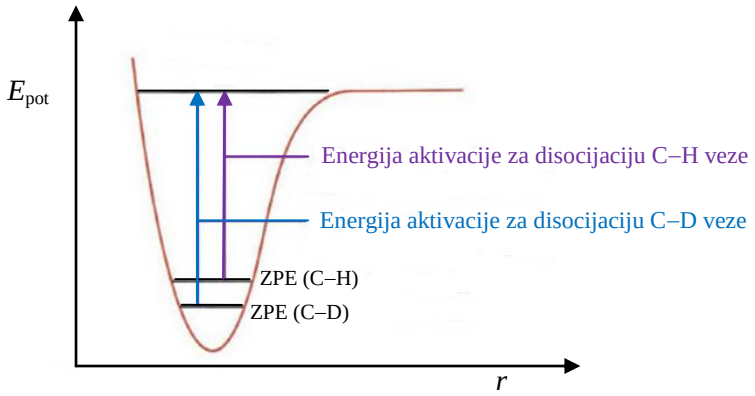
Najniža energija na krivulji potencijalne energije dana je za $n = 0$, $E_0 = 1/2\ hv$. Energija nulte točke (E_0) je najniža energija sustava i odgovara osnovnom energijskom stanju.

Frekvencija je izravno proporcionalna kvadratnom korijenu konstante sile veze i obrnuto proporcionalna kvadratnom korijenu reducirane mase.

$$v = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m_\text{r}}} \qquad \text{gdje je } m_\text{r} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{2.3}$$

Frekvencija istezanja veze deuterija i nekog težeg atoma (poput C, N ili O) je manja radi veće masa deuterija u odnosu na vodik. Što znači da će i energija nulte točke dotične veze s deuterijem biti manja.

Kako bi pobliže objasnili fizikalni uzrok kinetičkog izotopnog efekta u obzir moramo uzeti teoriju prijelaznog stanja i statističku termodinamiku. Geometrije reaktanata i produkata odgovaraju minimumima na plohi potencijalne energije (PES, eng. *„potential energy surface"*), a povezane su reakcijskom stazom preko prijelazne strukture (TS), sedlaste točke prvog reda na PES-u i maksimuma na reakcijskoj stazi. Razlika standardnih molarnih Gibbsovih energija prijelaznog stanja i reaktanata (standardna aktivacijska Gibbsova energija, $\Delta^{\neq}G°$) povezana je s konstantom brzine promatrane reakcije preko Eyringove jednadžbe, a može se izračunati iz razlike njihovih molarnih potencijalnih energija, uračunavajući termalne korekcije zbog translacija, rotacija i vibracija molekula (statistička termodinamika). Premda potencijalna energija molekule unutar Born-Oppenheimerove aproksimacije ne ovisi o masi atomskih jezgara, međutim termička gibanja molekula ovise te samim time izotopna zamjena na reakcijskom centru (ili relativno blizu njega) utječe na $\Delta^{\neq}G°$, a time i na brzinu reakcije. Pritom se translacijski i rotacijski doprinosi $G_m°$ uglavnom približno jednako promijene kod reaktanata i prijelaznog stanja, što ukazuje da je KIE većinom posljedica promjene vibracijskih modova molekula reaktanata i prijelaznog stanja uslijed izotopne zamjene.[106,108]



Slika 29. Morseov potencijal za C–H vezu ukazuje da je energija aktivacije za disocijaciju C–D veze veća nego za C–H vezu.[106]

Na Slici 29 prikazana je Morseova krivulja potencijalne energije koja predstavlja ovisnost potencijalne energije o internuklearnoj udaljenosti za dvije izotopno obilježene molekule. Kinetički izotopni efekt posljedica je promjena ZPE kod reaktanata i prijelaznog stanja

prilikom izotopne zamjene, na primjeru vodika (H) i deuterija (D). ZPE (C–D) označava energiju nulte točke molekule s težim izotopom, dok se ZPE (C–H) odnosi na energiju nulte točke molekule s lakšim izotopom. Energija nulte točke je najniža energija sustava i odgovara osnovnom energijskom stanju. Obrnuto je proporcionalna reduciranoj masi atoma u vezi, što znači da će teži izotop u vezi (u ovom slučaju deuterij) dovesti do niže frekvencije vibracije, a time i niže energije nulte točke, dok lakši izotop (vodik) dovodi do viših frekvencija vibracije, a posljedično tome ima višu energiju nulte točke. Na Slici 29 je vidljivo da teži izotop ima nešto nižu energiju nulte točke od lakšeg izotopa. Rezultat je različita energija disocijacije veza C–D u odnosu na C–H. Navedena razlika u energiji odražava se na brzinu reakcije, odnosno na konstantu brzine reakcije disocijacije, a rezultat toga se očituje kao kinetički izotopni efekt. KIE je maksimalan za reakciju disocijacije veze jer spomenute reakcije nemaju prijelazno stanje pa KIE ovisi samo o promjeni ZPE reaktanta uslijed izotopne zamjene.[106]

S obzirom na mjesto izotopne supstitucije u molekuli, izotopni efekt može biti primarni i sekundarni. Primarni kinetički izotopni efekt (PKIE) se javlja ukoliko veza koja puca ili nastaje u stupnju koji određuje brzinu reakcije sadrži atom na kojem se odvija izotopna supstitucija. Izotopni efekt može se promatrati i onda kada atomi koji sudjeluju u izotopnoj zamjeni nisu izravno uključeni u reakciju. Na mjestu (reaktivni centar) na kojem se odvija izotopna supstitucija često dolazi do promjene hibridizacije ili pak uključivanja veze u hiperkonjugaciju. Takav efekt nazivamo sekundarni kinetički izotopni efekt (SKIE). SKIE je manji od PKIE, a obično se kreće u rasponu vrijednosti od $k_H/k_D = 0{,}7–1{,}5$ iz razloga što su u slučaju PKIE promjene u brzinama reakcije izraženije jer se izotop nalazi u vezi koja se cijepa ili nastaje u koraku koji određuje brzinu reakcije. SKIE se obično definira kao α i β efekt, ovisno o mjestu na kojem dolazi do izotopne zamjene u odnosu na reakcijsko središte. Vibracije savijanja (izvan ravnine) uglavnom dovode do SKIE. Međutim, osim vibracija savijanja (unutar i izvan ravnine) na SKIE utječe i promjena konstanti sila, radi hibridizacije. Također, razlikujemo i normalni te inverzni SKIE. Promatrana je reakcije u kojoj sp^3 hibridizirani ugljikov atom na kojem dolazi do izotopne zamjene prelazi u sp^2 hibridizirani sustav. Ukoliko se navedena reakcija sporija u slučaju kada je na ugljikov atom vezan deuterij, javlja se normalni SKIE za koji je karakteristična slijedeća jednakost $k_H/k_D > 1$. Kada je reakcija s deuterijem sporija, govorimo o inverznom SKIE za koji je karakteristično da je $k_H/k_D < 1$.[106]

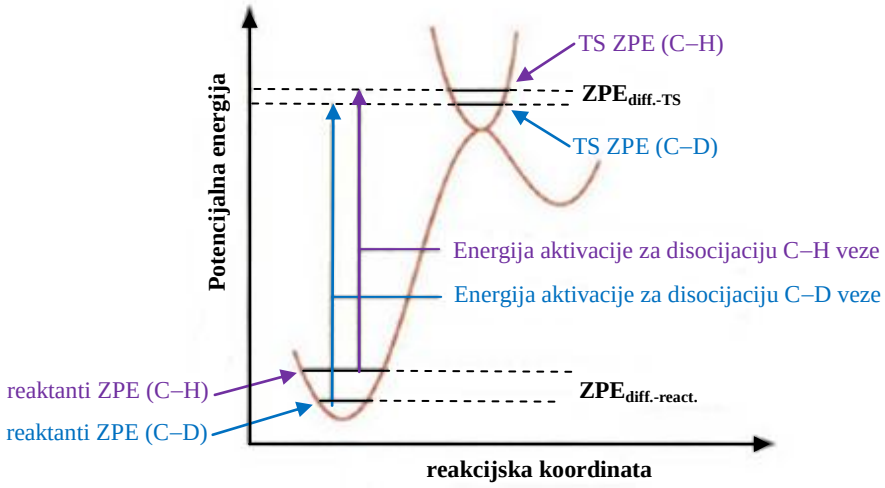
Prilikom određivanja KIE, zamijećena razlika u brzinama reakcija u kojima sudjeluju lakši i teži izotopi možemo promatrati kao posljedicu razlike u promjenama ZPE karakteristične za reaktante i prijelazne strukture prilikom izotopne zamjene. Promjena mase jednog od atoma reaktivne molekule mijenja reduciranu masu normalnog moda vibriranja u kojem dominira istezanje neke veze (zapravo veze koja se kida ili nastaje) s tim atomom i time mijenja energiju nulte točke reaktanata i prijelazne strukture. Budući da valni broj normalnog moda vibriranja ovisi i o konstanti sila normalnih modova vibriranja, ukoliko je dotična veza u molekuli reaktanta jača (veća konstanta sile) nego u prijelaznoj strukturi, zamjena lakšeg izotopa težim dovest će do većeg smanjenja ZPE reaktanta nego ZPE prijelazne strukture, odnosno doći će do usporavanja reakcije u kojoj ta veza puca (normalni KIE). U obrnutom slučaju, dolazi do suprotnog učinka, odnosno ubrzavanja reakcije (inverzni KIE).[106,108]

Hammondov postulat

Hammondov postulat jedan je od najčešće korištenih načela za procjenu strukture aktiviranog kompleksa. Važnost Hammondovog postulata leži u činjenici da se prijelazno stanje ne može okarakterizirati izravno, eksperimentalnim putem. Stoga je od velike važnosti bilo uvođenje principa koji nam može pružiti uvid u kemijsku strukturu prijelaznog stanja. Prema Hammondu, „ako se dva stanja, primjerice prijelazno stanje i nestabilni međuprodukt, javljaju uzastopno tijekom reakcije i imaju slične energije, njihova interkonverzija uključuje samo malu reorganizaciju molekularne strukture.“ Hammondov postulat govori da struktura aktiviranog kompleksa najviše sliči molekuli (susjednom reaktantu, međuproduktu ili produktu) koja mu je najbliža u energiji, sve dok razlika između prijelaznog stanja i susjedne strukture nije prevelika. Hammond predlaže kako se za visoko egzotermne reakcije očekuje da će prijelazno stanje najviše sličiti reaktantu, dok će u slučaju endotermnih reakcija nalikovati produktu. Ovaj postulat omogućuje nam precizno predviđanje oblika dijagrama reakcijske koordinate i daje nam uvid u strukturu aktiviranog kompleksa.[106]

2.4.2. *Primarni kinetički izotopni efekt*

Primarni kinetički izotopni efekt (PKIE) javlja se ukoliko izotopna zamjena uključuje jedan od atoma koji čini vezu koja puca ili nastaje u koraku koji određuje brzinu reakcije. Ukoliko u promatranoj reakciji dolazi do pucanja neke veze, vibracija istezanja te veze definira se kao reakcijska koordinata. Važno je odabrati one vibracijske modove koji su relevantni za izotopni efekt. Vibracijski mod koji svakako valja uzeti u obzir prilikom razmatranja, radi boljeg razumijevanja izotopnog efekta je onaj koji podliježe promjeni duž reakcijske koordinate. To će dovesti do promjene u razlikama ZPE za reaktante i prijelazno stanje uslijed izotopne zamjene vodika (H) deuterijem (D), što rezultira pojavom KIE.[106]



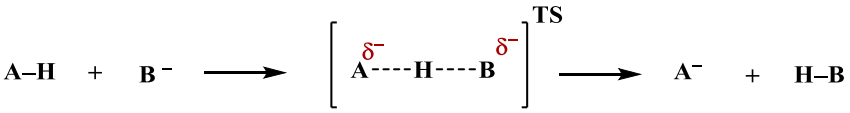
Slika 30. Dijagramom je prikazana razlika u promjenama ZPE kod reaktanata i prijelaznog stanja uslijed izotopne zamjene na primjeru vodika (H) i duterija (D), koja dovodi do KIE.[106]

U slučaju primarnog kinetičkog izotopnog efekta (Slika 30) razlika u ZPE aktiviranog kompleksa ($ZPE_{diff.–TS}$) usijed izotopne zamjene je manja nego u slučaju rekatanata ($ZPE_{diff.–react.}$). Aktivacijska slobodna energija u slučaju deuterirane molekule i dalje je veća nego u slučaju protonirane, ali izotopni efekt je smanjen zbog toga što su u prijelaznom stanju i dalje prisutne razlike u ZPE za C–H i C–D vezu (premda su znatno manje od onih uočenih u slučaju reaktanata). Drugim riječima, promjena slobodne energije aktivacije za C–H i C–D reakciju ($\Delta\Delta G^{\circ\neq}_{CH/CD}$) odgovara razlici u promjenama ZPE kod reaktanata i aktiviranog kompleksa.

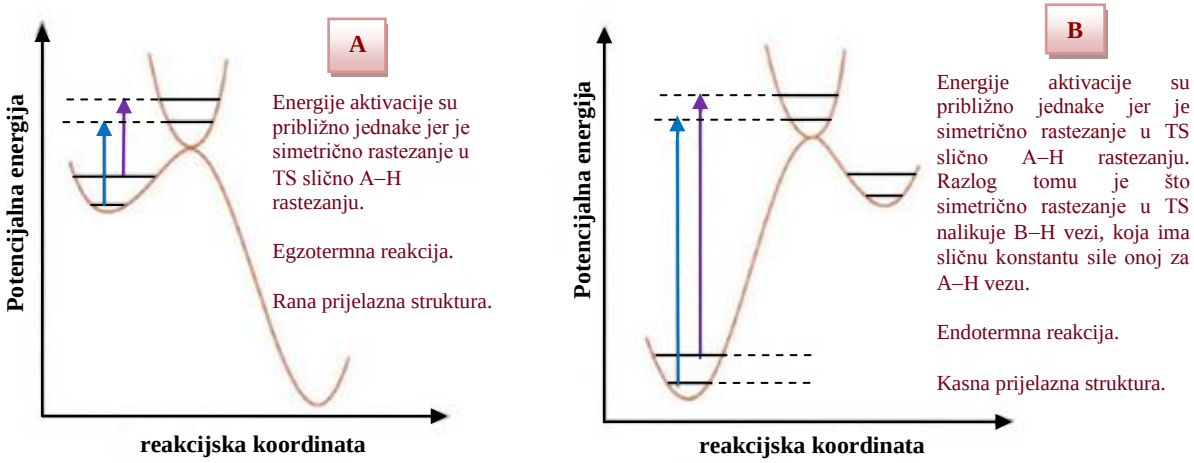
$$\Delta\Delta G^{\circ\neq}_{CH/CD} = ZPE_{diff.-react.} - ZPE_{diff.-TS} \quad (2.4)$$

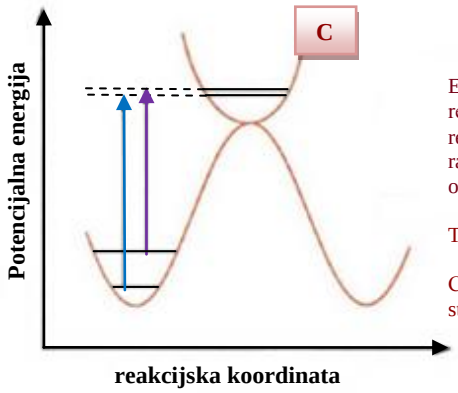
Ukratko, vrijednost PKIE ovisi o razlici u promjenama energija nultih točaka karakterističnih za reaktante i aktivirane komplekse koje su posljedica izotopne zamjene. Promjene vibracija za veze koje podliježu promjenama tijekom reakcije doprinose izotopnom efektu. Potrebno je razmotriti takve vibracijske modove i objasniti kako se njihova konstanta sile mijenja za vrijeme reakcije. Ispitivanje je usmjereno na konstantu sile budući da su frekvencije vibracijskih modova povezane s konstantama sila, kao što je ranije prikazano jednadžbom (2.3).[106]

Razmatrana je reakcije deprotoniranja kiseline (A–H) bazom (B^-), uz pojavu linearnog prijelaznog stanja, a dana je jednadžbom:



Vibracija koja predstavlja reakcijsku koordinatu za ovu vrstu reakcije prikazana je na Slici 31, a dovodi do cijepanja A–H veze, odnosno nastajanja B–H veze. A–H modovi istezanja u reaktantu mijenjaju se tijekom reakcije iz razloga što u konačnici dolazi do kidanja A–H veze. Izotopna zamjena dovela bi do zaključka kako je vrijednost KIE oko 6,5. Međutim, budući da u prijelaznom stanju nije došlo do cijepanja A–H veze u potpunosti znači da još uvijek postoje određeni vibracijski modovi u prijelaznom stanju koji smanjuju spomenuti izotopni efekt.[106]





Slika 31. Dijagrami prikazuju razliku u promjenama ZPE kod reaktanata i prijelaznog stanja uslijed izotopne zamjene na primjeru vodika (H) i duterija (D). (A) Egzotermna reakcija. (B) Endotermna reakcija. (C) Termoneutralna reakcija.[106]

(A) Ukoliko je reakcija deprotoniranja vrlo egzotermna, prijelazno stanje ima strukturu sličnu reaktantima. Iznos PKIE je malen, zbog male razlike u promjenama ZPE kod reaktanata i prijelaznog stanja, uslijed izotopne zamjene vodika (H) deuterijem (D).

(B) Ukoliko je reakcija deprotoniranja vrlo endotermna, prijelazno stanje ima strukturu sličnu produktu. Iznos PKIE je malen, zbog male razlike u promjenama ZPE kod reaktanata i prijelaznog stanja, uslijed izotopne zamjene vodika (H) deuterijem (D).

(C) Do zanimljivih zaključaka dolazi se ukoliko je reakcija termoneutralna. Rezultirajući izotopni efekt bit će velik, vrlo blizu vrijednosti od 6,5.

Zaključno, prilikom određivanja KIE, zamijećena razlika u brzinama reakcija u kojima sudjeluju lakši i teži izotopi možemo promatrati kao posljedicu razlike u promjenama energije nultih točaka karakteristične za reaktante i prijelazne strukture prilikom izotopne zamjene.

Valja imati na umu kako ova analiza pokazuje kako veličina izotopnog efekta zapravo gruba mjera položaja prijelaznog stanja duž reakcijske koordinate. Velik izotopni efekti uočeni su za reakcije u kojima su prijelazne strukture centralne (središnje), dok su male vrijednosti izotopnih efekata zamijećene u slučajevima kada je prijelazno stanje pomaknuto u stranu reaktanta (rana prijelazna struktura), odnosno produkta (kasna prijelazna struktura). Kad se računa maksimalni KIE pretpostavlja se da su u prijelaznoj strukturi sve veze pukle. Najčešći su slučajevi reakcija u kojima je veza u TS samo djelomično pukla.[106]

2.4.3. *Izotopni efekt teških atoma*

Premda se rasprava o izotopnom efektu uglavnom odnosila na vodik, izotopni efekt javlja se uslijed izotopne zamjene drugih elemenata, međutim, eksperimenti koji uključuju izotope ugljika, dušika te klora nešto su češći. U ovom diplomskom radu određen je izotopni efekt uslijed izotopne zamjena ^{14}N s ^{15}N. Odnosno, u svrhu dodatne potvrde predloženog mehanizma dimerizacije eksperimentalno je određen KIE za reakciju dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena, u čvrstom stanju.

Najveći se izotopni efekti opažaju uslijed zamjene vodikovih izotopa ^{1}H (procij) s D (deuterij, ^{2}H), jer se radi o najvećem relativnom povećanju mase. Razlike u frekvencijama veza za različite izotope proizlaze iz razlike u reduciranoj masi, odnosno rastu s razlikom u reduciranoj masi. U slučaju H i D, prisutan je 100 % porast mase, stoga su vrijednosti PKIE velike. Usporedba ^{13}C i ^{12}C, ukazuje na porast mase od samo 8 %, što ima vrlo mali utjecaj na reduciranu masu, stoga ne čudi da su dobivene vrijednosti PKIE veoma male, dok je SKIE gotovo zanemariv.

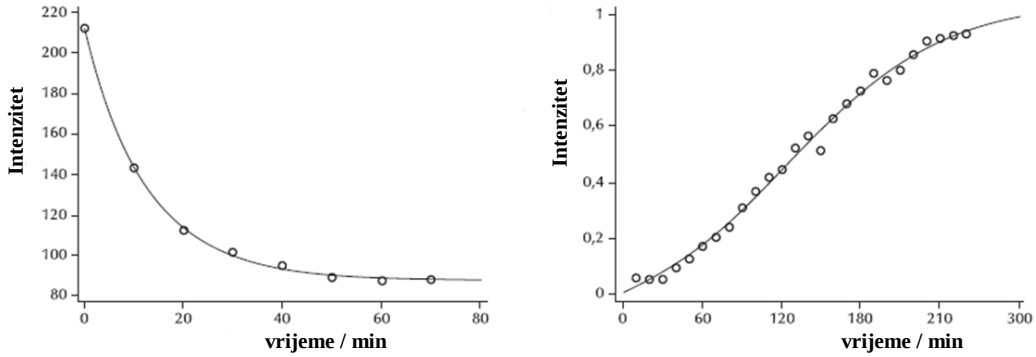
Od velike je važnosti usporedba eksperimentalno određenog KIE te teorijski predviđenog KIE, budući da predstavlja ključnu ulogu za bolje razumijevanje, potvrdu ili pak odbacivanje predloženih mehanizama reakcija.

U praksi se prilikom izračuna kinetičkog izotopnog efekta koji se javlja kao posljedica utjecaja izotopne zamjene na vibracijske modove najčešće primjenjuje Bigeleisenova jednadžba ili njene modifikacije. Bigeleisenova jednadžba uključuje utjecaj promjene energije nulte točke uslijed izotopne zamjena te utjecaj vibracijskih pobuđenih stanja.[109]

2.5. Kinetika dimerizacije aromatskih C–nitrozo spojeva u čvrstom stanju

Budući da se reakcija dimerizacije odgovarajućih monomera nitrozobenzena odvija u realnom vremenu, brzinom pogodnom za mjerenje, velik broj derivata nitrozobenzena pokazao se dobrim modelom za kinetička ispitivanja koja mogu pružiti uvid u reakcijske mehanizme koji se odvijaju u kristalnom stanju.

Za proučavanje reakcija u čvrstom stanju važno je ispuniti topokemijski uvjet za aktivaciju kemijskog procesa, koji je određen odgovarajućom orijentacijom reaktanata koja dovodi do nastajanja pripadnog prijelaznog stanja. Međutim, glavni problem predstavlja činjenica da se reakcije u čvrstom (kristalnom) stanju mogu razmatrati kao odvijanje dvije međusobno povezane promjene, kemijske reakcije koja se definira kao kidanje i nastajanje veza te fazne promjene u kristalnoj strukturi koja uključuje nastajanje jedne ili više novih čvrstih faza. Premda se u istom uzorku odvijaju oba procesa, prikladnim izborom načina mjerenja oni se mogu mjeriti neovisno. Kemijsku reakciju najčešće pratimo vremenski razlučenom infracrvenom spektroskopijom, mjerenjem intenziteta signala karakteristične vibracije odgovarajućeg produkta, dok faznu promjenu pratimo vremenski razlučenom kristalografijom praha.[15,16] Praćenjem intenziteta karakterističnog signala prilikom dimerizacije svježe sublimiranih nitrozobenzena opažene su dvije vrste kinetičkih krivulja, eksponencijalna i sigmoidna (Slika 32).



Stupanj koji određuje brzinu procesa je kemijska reakcija ili nukleacija

Stupanj koji određuje brzinu procesa je fazna promjena

Slika 32. Kinetičke krivulje za procese u čvrstom stanju u kojem brzinu određuje kemijska reakcija (lijevo), odnosno fazna promjena (desno).[13]

Eksponencijalna krivulja nedvojbeno potječe od procesa nastajanja nove veze između dušikovih atoma i karakterizira kemijsku reakciju pseudoprvog reda. Drugi proces se opaža

sigjmoidnom kinetičkom krivuljom karakterističnom za kinetike autokatalitičkog tipa koje su svojstvene procesima fazne promjene. Posebnost ovog modela jest što nam omogućava istodobno opažanje i međusobno razlučivanje oba procesa, kemijske reakcije i fazne promjene. Na taj način smo dobili pogodan modelni sustav za bolje razumijevanje i rješavanje problematike reakcijskih mehanizama organskih reakcija u čvrstom stanju. Na temelju provedenih istraživanja, zaključeno je kako su brzine tih dvaju procesa ipak dovoljno različite da opaženom kinetikom dominira jedan od dva navedena procesa, kemijska reakcija ili fazna promjena. Izmjerena kinetika eksponencijalne vrste ukazuje nam na proces u kojem je kemijska reakcija stpanj koji određuje brzinu reakcije, dakle spori stupanj koji opažamo. Sigmoidna kinetika je znak za proces u kojem je fazna promjena stupanj koji određuje brzinu procesa.[13]

Kinetika reakcija u čvrstom stanju prati se promjenom stupnja reakcije α u vremenu t. Pretpostavimo da je jednadžba reakcije općenito opisana (**2.5**):

$$\nu_A\,\mathrm{A\,(s)} \rightarrow \nu_B\,\mathrm{B\,(s)} \tag{2.5}$$

gdje su ν_A i ν_B stehiometrijski koeficijenti reaktanta A i produkta B.

Stupanj reakcije predstavlja omjer dosega reakcije $\xi(t)$ u vremenu t i najvećeg mogućeg dosega ξ_m:

$$\alpha(t) = \frac{\xi(t)}{\xi_m} \tag{2.6}$$

Vremenska derivacija stupnja reakcije odgovara brzini kemijske reakcije:

$$v = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\xi(t)}{\xi_m} = \frac{1}{\xi_m}\frac{\mathrm{d}\xi(t)}{\mathrm{d}t} \tag{2.7}$$

Odvija li se reakcija pri stalnoj temperaturi, pri čemu je pretpostavljena stalnost reakcijske konstante k, tada se kinetički može zapisati jednadžbom oblika:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{dt}} = k \cdot f(\alpha) \tag{2.8}$$

pri čemu je $f(\alpha)$ funkcijska ovisnost brzine reakcije o njenom napretku.

Izraz (2.8) može se zapisati i u proširenom obliku:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{dt}} = A\mathrm{e}^{-(E_a/RT)}\, f(\alpha) \tag{2.9}$$

gdje A predstavlja predeksponencijalni faktor, E_a energiju aktivacije, T termodinamičku temperaturu, a R opću plinsku konstantu, dok $f(\alpha)$ predstavlja funkcijsku ovisnost brzine reakcije o njenom napretku.

Ukoliko k nije funkcija od α, utoliko jednadžba (2.8) u integriranom obliku poprima slijedeći oblik:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha')}\, \mathrm{d}\alpha' = kt \tag{2.10}$$

Također, izraz (2.8) možemo pisati i u proširenom obliku jednadžbe:

$$g(\alpha) = A\mathrm{e}^{-E_a/RT} t \tag{2.11}$$

Prema funkciji $g(\alpha)$, odnosno $f(\alpha)$, razlikuju se modeli kojima se opisuju reakcije u čvrstom stanju. Kinetički modeli koji opisuju reakcije u čvrstom stanju s obzirom na oblik krivulje koja opisuje ovisnost stupnja reakcije α o vremenu t (ili brzine reakcije o stupnju reakcije) dijele se na:

a) Ubrzavajući model – brzina reakcije monotono raste s vremenom
b) Usporavajući model – brzina reakcije monotono pada s vremenom
c) Linearan model – brzina reakcije je konstantna u vremenu
d) Sigmoidalan model – brzina reakcije najveća je u točki infleksije, najčešće oko $\alpha = 0{,}5$, a manja na početku i kraju reakcije

Prema mehanizmu reakcija u čvrstom stanju, kinetički modeli dijele se na:

a) Modele nukleacije i rasta
b) Modele s površinskom nukleacijom
c) Difuzijske modele
d) Modele prema redu reakcije

Velik broj reakcija koje se odvijaju u čvrstom stanju, kao što su primjerice reakcije kristalizacije, fazne promjene u kristalima, ali isto tako i reakcije raspada, adsoprpcije, hidratacije te desolvatacije, opisane su nukleacijskim modelom, vrlo često Avrami-Erofe'evim modelom. Naime, Avrami-Erofe'ev moldel najčešće je korišten model koji opisuje promjene koje se događaju u čvrstom stanju, pri stalnoj temperaturi, uslijed promjene jedne faze u drugu. Iako Avrami-Erofe'ev jednadžba (2.11) (poznata i pod nazivom Johnson-Mehl-Avrami-Erofe'ev-Kolmogorov jednadžba) opisuje kinetiku kristalizacije, ona se primjenjuje i za ostale kemijske reakcije u čvrstom stanju koje uključuju faznu promjenu.[110-112]

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = kt \qquad (2.11)$$

Nukleacija je proces nastajanja nove čvrste faze produkta na reaktivnim mjestima početne faze reaktanta. Mjesto unutar početne faze reaktanta gdje započinje rast nove faze produkta naziva se klica. Klicu nove faze predstavlja bilo koja nehomogenost u početnom kristalu, najčešće prisutnost nečistoća ili defekata u kristalnoj strukturi reaktanta, dok svojim rastom klica postaje zrno nove faze. Svaka pretvorba, koja uključuje nukleaciju nove faze je heterogeni proces. Nukleacijom nove faze sustav u kojem se odvija fazna pretvorba ili kemijska reakcija postaje (najmanje) dvofazan. Nukleacijom nove faze pojavljuje se granica između početne čvrste faze i čvrste faze produkta.

Fazne transformacije često opisuje sigmoidalna krivulja kod koje je brzina reakcije spora na početku te na kraju reakcije, a maksimalna u točki infleksije. Prvi, spori dio, pripisuje se vremenu potrebnom za formiranje i rast nukleacijskih centara. Rast novonastale faze koja se širi na početnu fazu odvija se u središnjem, brzom dijelu, dok se nakon toga reakcija ponovno usporava što se pripisuje spajanju granica rastućih čestica i zaustavljanju rasta, te znatnom smanjenju udjela početne faze u kojoj bi bilo moguće nastajanje novih nukleacijskih centara.

Mehanizam fazne transformacije u čvrstom stanju, koji se zasniva na nuklacijskom događaju nove faze, prvi predlaže Mnyukh,[113] a poznat je pod nazivom kontaktni mehanizam. Prema spomenutom mehanizmu, sustav u kojem se odvija nastanak nove faze je dvofazan. Nukleacijom nove faze pojavljuje se granica između početne čvrste faze reaktanta i čvrste faze produkta. Fazna pretvorba, odnosno reakcija, napreduje prijelazom molekula iz početne faze preko granice faza i zatim ugrađivanjem u čvrstu fazu produkta (početna faza predstavlja izvor materijala za rast nove faze).

Proučavajući kinetiku termičkog raspada kalijeva permanganata, Prout i Tompkins 1944. godine predlažu model za opisivanje autokatalitičkih reakcija.[114] Dok je Avrami-Erofe'evim modelom brzina reakcije određena brzinom pojavljivanja i rasta zrna nove faze, Prout-Tompkins model temelji se na pretpostavci da rastuća zrna nove faze potiču stvaranje novih klica u fazi reaktanta, odnosno reakcija se s vremenom autokatalitički ubrzava. Autokataliza se kod reakcija u čvrstom stanju odvija kada zrna nove faze potiču stvaranje nukleacijskih centara u još neizreagiranoj fazi reaktanta prilikom stvaranja defekata i pukotina na granici novonastale i ishodne faze. Stvaranje novih nukleacijskih centara naziva se „grananje“. Model Prouta i Tompkinsa prati sigmoidalnu kinetiku u kojoj je reakcija najbrža u točki infleksije, a jednadžba kojom se opisuje ima oblik:

$$\ln\frac{\alpha}{1-\alpha} = k_{\mathrm{b}}t + C \qquad (2.12)$$

gdje je k_{b} konstanta brzine grananja, a C konstanta integriranja.

Najjednostavniji kinetički modeli jesu modeli prema redu reakcije kod kojih brzina reakcije ovisi o n–toj potenciji udjela preostale početne faze, te se svi modeli mogu izvesti prema općenitom izrazu:

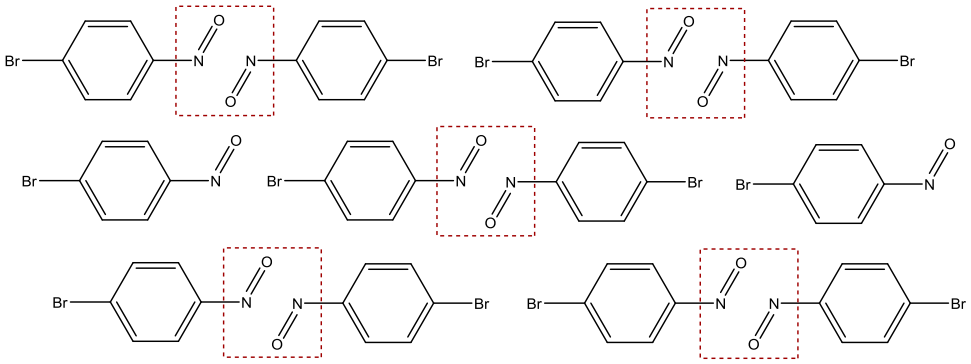
$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{dt}} = k\,(1-\alpha)^{n} \qquad (2.13)$$

gdje je k konstanta brzine reakcije, a n red reakcije.[115]

Preduvjet za promatranje kinetike reakcije dimerizacije aromatskih C–nitrozo spojeva u čvrstom stanju je postojanje kristala monomera i uvjeta pri kojima reakcija traje dovoljno dugo da bi se mogla precizno pratiti brzina nastajanja dimera. Kristale monomera moguće je prirediti na nekoliko načina:

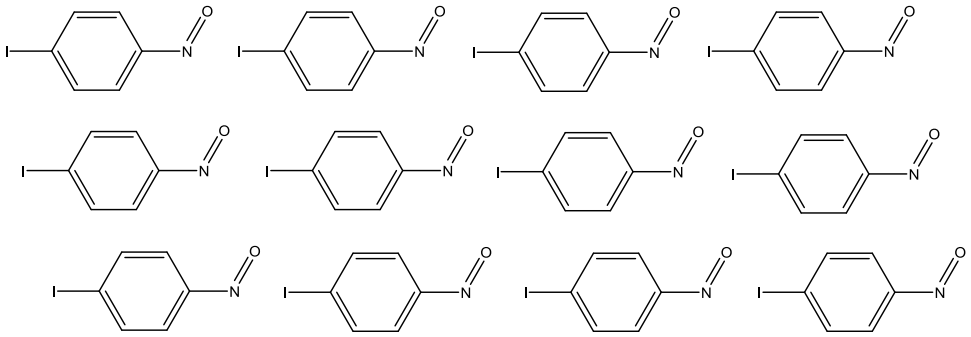
a) Sublimacijom
b) Kriogenom fotolizom dimera
c) Kriogenom depozicijom para monomera na pločicu cezijevog jodida

U ranijim primjerima moglo se naslutiti kako samoorganiziranje molekula može imati odlučujući učinak na stvaranje kemijske veze. Određeni derivati nitrozobenzena pogoduju dimerizaciji, kojom nastaje nova kemijska veza između dva dušikova atoma, ali isključivo u kristalnom stanju. Osim ovog utjecaja, koji je očigledno termodinamske prirode, kristalna rešetka pokazuje i topokemijski utjecaj prema kojem samom prostornom organizacijom molekula u kristalnoj rešetci nastaju uvjeti za odvijanje kemijske reakcije i stabilizaciju samo određenih struktura. Stoga se, razmatranjem ovog molekulskog modela mogu dobiti novi uvidi u koncept samoorganiziranja. Dobar primjer za to je razlika između molekulskih struktura koje u kristalu dobivenom sublimacijom nastaju iz monomera *p*–bromnitrozobenzena (Slika 33) i *p*–jodnitrozobenzena (Slika 34). Dok svježe sublimirani *p*–bromnitrozobenzen lako podliježe dimerizaciji na sobnoj temperaturi radi povoljne orijentacije molekula nitrozo monomera kao i blizine reakcijskih središta susjednih nitrozo skupina u kristalnoj rešetci, dimerizacija sublimiranog *p*–jodnitrozobenzena je vrlo spora i sa zanemarivim prinosom.[13]



Slika 33. Orijentacija monomernih molekula *p*–bromnitrozobenzena u kristalnom stanju. Parovi nitrozo molekula označeni crtkano, prema topokemijskom principu, međusobno su povoljno orijentirani za nastajanje dimera. 50 % nitrozo skupina je reaktivno za dimerizaciju, tj. dovoljno blizu jedna drugoj i u povoljnoj orijentaciji.[13]

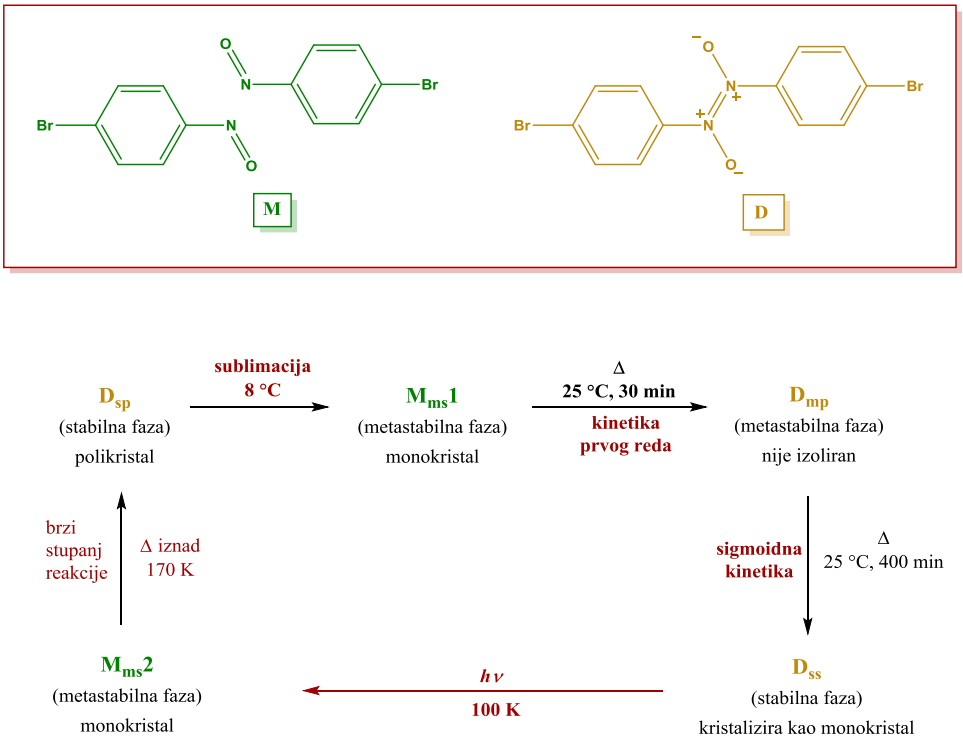
Nemogućnost dimerizacije *p*–jodnitrozobenzena posljedica je takvog načina pakiranja u kojem su nitrozo skupine u susjedstvu atoma joda, što znači da se nitrozo skupine susjednih molekula monomera ne nalaze u neposrednom kontaktu pa stoga interakcije između dušikovih atoma nitrozo skupina koja bi rezultirala nastajanjem azodioksidne veze nije moguća. Ovo je izvrstan primjer na kojem se demonstrira topokemijski uvjetovana reakcija.[13]



Slika 34. Orijentacija monomernih molekula *p*–jodnitrozobenzena u kristalnom stanju.[13]

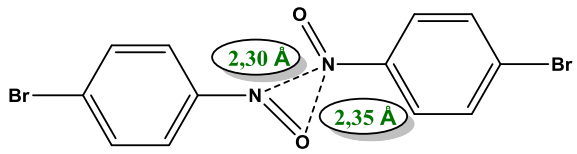
Valja spomenuti kako se *p*–jodnitrozobenzen može izolirati u obliku *E*–dimera kristalizacijom iz otopine te da su prisutna oba *Z*– i *E*–dimerna oblika u ravnoteži s monomerom u otopini, pri niskim temperaturama.[84] Međutim, sublimacijom ovog spoja dobiveni su isključivo stabilni monomer, koji ne podliježu spontanoj dimerizaciji.[15,20] Fletcher, Gowenlock i suradnici[84] iznose rezultate svojih istraživanja kojima je potvrđeno kako svjetlo žuti kristali *E*–azodioksi dimera *p*–jodnitrozobenzena zagrijavanjem disociraju do zelenih kristala monomera. Očigledno, kemija čvrstog stanja *p*–jodnitrozobenzena pokazuje zanimljivo i pomalo složeno ponašanje te nedvojbeno predstavlja izazov za daljnje istraživanje.

Na temelju provedenih istraživanja[16] primijećeno je da sublimacija sirovog stabilnog polikristala dimera $\mathbf{D_{sp}}$ dovodi do nastajanja metastabilnog monokristala monomera $\mathbf{M_{ms}1}$, čija je struktura određena rendgenskom difrakcijom na monokristalu. Zatim slijedi odvijanje dva međusobno povezana procesa, trideset minutna dimerizacija koja dovodi do nastajanja dimera u metastabilnoj fazi $\mathbf{D_{mp}}$, nakon koje slijedi četiristo minutna fazna promjena koja rezultira nastajanjem stabilnog monokristala dimera $\mathbf{D_{ss}}$. Odvijanje oba procesa, kemijske reakcije i fazne promjene može se jasno vidjeti iz oblika dobivenih kinetičkih krivulja. Naime, eksponencijalan oblik kinetičke krivulje je povezan s kemijskom reakcijom (u ovom slučaju nastajanje veze između dušikovih atoma prilikom dimerizacije do azodioksida), dok sigmoidalan oblik pripisujemo promjeni faze. Nakon toga slijedi fotodisocijacija nastalog stabilnog monokristala dimera $\mathbf{D_{ss}}$, pri 100 K, za koji je promatrana monokristal–monokristal promjena, koja dovodi do nastajanja novog metastabilnog polimorfa monomera $\mathbf{M_{ms}2}$. Dobiveni metastabilni monokristal monomera $\mathbf{M_{ms}2}$, zagrijavanjem iznad 170 K podliježe dimerizaciji do stabilnog polikristala dimera $\mathbf{D_{sp}}$ (Slika 35).[16]



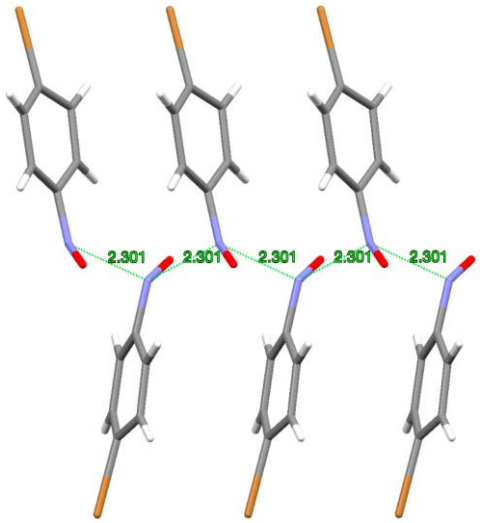
Slika 35. Svježe sublimirani monomeri *p*–bromnitrozobenzena (M) podliježu dimerizaciji do odgovarajućih azodioksi dimera (D).[16]

Postavljalo se pitanje, zašto je dimerizacija svježe sublimiranih monomera *p*–bromnitrozobenzena **M$_{ms}$1** znatno sporija u odnosu na brzu dimerizaciju monomera *p*–bromnitrozobenzena **M$_{ms}$2** koji su dobiveni niskotemperaturnom (100 K) fotodisocijacijom dimera **D$_{ss}$**. Kako bi pobliže objasnili razlog takvog ponašanja, važno je bilo analizirati strukturne promjene koje se javljaju uslijed monokristal–monokristal promjeni (eng. „*single–crystal–to–single–crystal transformation*“), tijekom fotolize stabilnog monokristala dimera *p*–bromnitrozobnezena **D$_{ss}$** pri 100 K, koja se provodila devet sati u difraktometru prilikom čega nastaje metastabilni monokristal monomera *p*–bromnitrozobenzena **M$_{ms}$2**. Na temelju određene kristalne strukture monomera **M$_{ms}$2** utvrđeno je da dušikovi atomi nakon cijepanja azodioksidne veze i dalje ostaju na malom međusobnom razmaku, točnije na udaljenosti od samo 2,30 Å, koja je za 23,3 % manja od zbroja njihovih Van der Waalsovih radijusa. Tako izuzetno bliski kontakti uočeni su i između atoma dušika i kisika (2,35 Å) (Slika 36).[16]



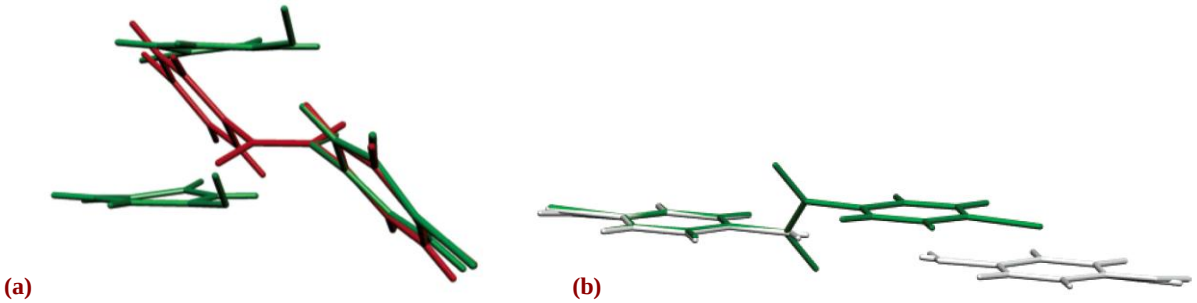
Slika 36. Prikaz udaljenosti između dva dušikova atom te kisikova i dušikova atoma dviju susjednih nitrozo skupina monomera M$_{ms}$2 dobivenih fotolizom dimera D$_{ss}$.[16]

Vrlo brza ponovna dimerizacija (redimerizacija) već pri vrlo niskim temperaturama od oko 170 K može se objasniti upravo tim bliskim kontaktima susjednih dušikovih atoma reaktivnih nitrozo skupina u *in situ* pripravljenim kristalima monomera **M$_{ms}$2** (Slika 37).[16]



Slika 37. Pakiranje molekula monomera *p*–bromnitrozobenzena u metastabilnom kristalu M$_{ms}$2 nakon fotokemijske monokristal–monokristal promjene pri 100 K.[23]

Ranije provedene studije Hoffmana, Gleitera i Mallorya pokazale su kako su reakcije dimerizacije C–nitrozo spojeva simetrijski zabranjene ukoliko reaktivne nitrozo skupine prilaze jedna drugoj u istoj ravnini.[63] Usporedba kristalnih struktura prisutnog dimera i monomera *p*–bromnitrozobenzena nastalog uslijed monokristal–monokristal promjene pokazuje kako se orijentacija molekula značajno promijenila tijekom fotodisocijacijske reakcije, što upućuje da se dimerizacija može odvijati zbog toga što reaktivne nitrozo skupine ne leže u istoj ravnini (Slika 38).



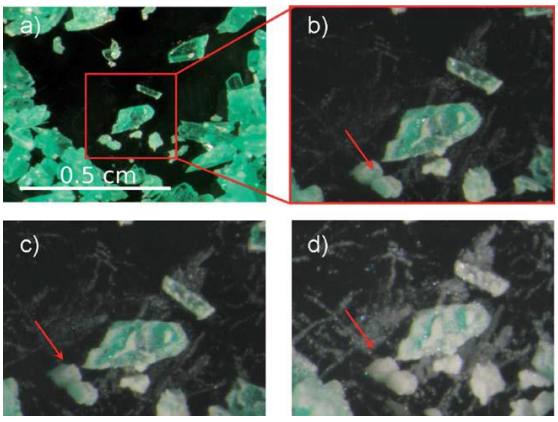
Slika 38. (a) Superpozicija kristalnih struktura dimera D_{ss} (crveno) i monomera $M_{ms}2$ (zeleno) nakon monokristal–monokristal fotodisocijacije; (b) Superpozicija kristalnih struktura sublimiranog monomera $M_{ms}1$ (sivo) i dimera D_{ss} (zeleno). 50 % molekula monomera povoljno je orijentirano za nastanak dimera.[16]

Naime, svaka molekula prema topokemijskom načelu ne može imati susjednu molekulu pogodno orijentiranu za dimerizaciju. U kristalnoj rešetci monomera *p*–bromnitrozobenzena pripravljenog sublimacijom samo je 50 % topokemijski povoljno orijentiranih parova nitrozo skupina koje su podložne dimerizaciji. Prema tome, orijentacija molekula monomera, kao i blizina reakcijskih središta znatno utječe na reakcije u čvrstom stanju, što je poznato kao topokemijsko načelo. Topokemijsko načelo samo je djelomice ispunjeno u kristalima monomera dobivenih sublimacijom, stoga je reakcija dimerizacije znatno sporija u odnosu na brzu dimerizaciju monomera dobivenih fotolizom.[15]

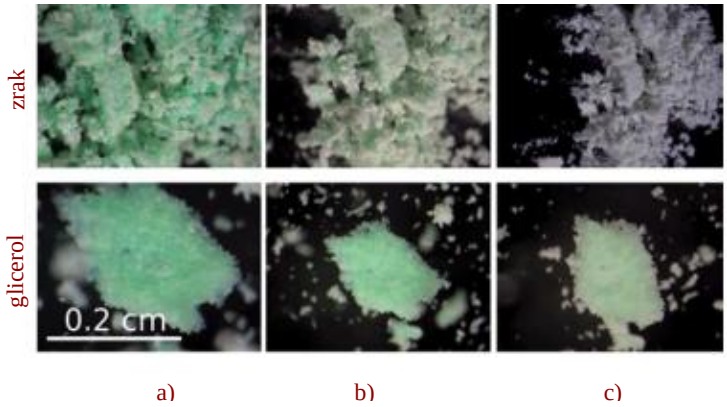
Zanimljivo je saznanje da termalna redimerizacija nije primjer monokristal–monokristal promjene. Nažalost, fotokemijska monokristal–monokristal transformacija nije se pokazala važećom u dosadašnjim provedenim eksperimentima s drugim istraživanim aromatskim C–nitrozo spojevima, već vrijedi samo u slučaju *p*–bromnitrozobenzena. Stoga, zasigurno predstavlja izazov za daljnje istraživanje.[23]

Provedena su istraživanja kojima se pokušalo pobliže objasniti kako pojava površinskih defekata nastalih sublimacijom utječe na brzinu reakcije u čvrstom stanju, a kao modelni tip odabran je *p*–bromnitrozobenzen.[17] Reakcije dimerizacije u kristalima monomera nitrozobenzena odvijaju se preko nukleacije i mehanizma rasta nove faze produkta. Nukleacija započinje na mjestima nesavršenosti (nepravilnosti) u kristalu, a nastavlja se na rubovima kristala te na površini kristala. Nukleacija kao i brzina reakcije znatno se smanjuje ukoliko se spriječi sublimacija, međutim, može se povećati potaknemo li na određeni način sublimaciju. Budući da se brzina sublimacije molekula s površine kristala može kontrolirati i mjeriti, primjerice pomoću izotermne TGA, utvrđeno je da je kinetika nastajanja defekata u kristalu u korelaciji s kinetikom reakcije koja se odvija u istom kristalu.[30ld] Na temelju provedenih TGA mjerenja zaključeno je kako kritičan broj defekata (uzorkovanih sublimacijom molekula s površine kristala) potreban za inicijaciju reakcije odgovara gubitku mase od 1,0 ± 0,5 %.[23]

Poznato je da sublimacija dimera dovodi do nastajanja monomera u obliku metastabilne neuređene krutine. Dimerizacijom monomera, u čvrstom stanju, nastaju odgovarajući azodioksi dimeri. U kristalnoj rešetci monomera *p*–bromnitrozobenzena dobivenih sublimacijom odgovarajućeg dimera, samo je 50% topokemijski povoljno orijentiranih parova reaktivnih nitrozo skupina koje su podložne dimerizaciji. Optičkim mikroskopom, praćeno je nastajanje dimerne faze u obliku bijelog mikrokristaličnog praha na većim zelenim kristalima monomera. Nastajanje dimera najprije započinje na mjestima oštećenja kristala, a zatim se nastavlja na rubove kristala te se širi i na površinu kristala (Slika 39). Stoga je proučen utjecaj sublimacije na nukleaciju dimerne faze i njen rast te na cjelokupnu brzinu reakcije.[17]



Slika 39. Nukleacija i rast dimera *p*–bromnitrozobenzena na oštećenjima i rubovima kristala. Crvena strelica pokazuje male kristale koji reagiraju brže u potpunosti u odnosu na veće kristale. Kristali nakon (a) 2 minute, (b) 12 minuta, (c) 30 minuta i (d) 105 minuta.[17]



Slika 40. Usporedba brzina dimerizacije u kristalima *p*–bromnitrozobenzena ostavljenih na zraku i uronjenih u glicerol. Uzorci nakon (a) 2 minute, (b) 75 minuta, (c) 22 sata.[17]

Od strane autora predloženo ja kako sublimacija stvara manje uređenu okolinu na površini kristala koja olakšava dimerizaciju, a samim time i nukleaciju što u konačnici rezultira bržom reakcijom.[17]

Na temelju provedenih eksperimenata moguće je kvalitativno korelirati brzinu dimerizacije i brzinu sublimacije. Brzina dimerizacije bit će najveća kod uzoraka koji su držani u vakuumu i uzoraka čuvanih u struji inertnog plina (argona) radi stalnog napuštanja molekula monomera s površine kristala. Dimerizacija će biti sporija kod uzoraka pod atomosferskim tlakom radi sporijeg otparavanja monomernih molekula koje je jedino posljedica difuzije. Zasićenje okoline parama monomernih molekula još dodatno usporava dimerizaciju, iako je moguća izmjena molekula s površine, a time i nastajanje defekata u kristalima. Međutim, najsporija reakcija opaža se kod uzoraka koji su bili uronjeni u glicerol s obzirom da glicerol fizički sprječava odvajanje i pokretanje molekula s površine kristala. Prema tome, može se reći da sublimacija jako utječe na inicijaciju reakcije dimerizacije i prethodne nukleacije, te bi bez sublimacije molekule monomera prema topokemijskom principu reagirale samo ako su prikladno međusobno orijentirane, a u tom bi slučaju sama reakcija bila znatno sporija.[115]

2.6. Spektroskopske metode proučavanja nitrozo spojeva

Za proučavanje monomernih i dimernih oblika nitrozo spojeva primjenjuju se različite spektroskopske metode od kojih se najčešće koriste infracrvena spektroskopija (IR), ultraljubičasta i vidljiva spektroskopija (UV/VIS) te spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR).

2.6.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija najčešće je primjenjivana metoda za identifikaciju monomernih, kao i *E*– i *Z*–dimernih oblika nitrozo spojeva. Za razlikovanje nitrozo skupina monomernih oblika nitrozo spojeva, kao i azodioksi skupina odgovarajućih *E*– i/ili *Z*–dimera primjenjuje se IR spektroskopija iz razloga što navedeni aromatski nitrozo spojevi posjeduju karakteristične IR signale u određenom rasponu vrijednosti valnih brojeva. IR spektar obično se prikazuje kao apsorpcijski ili transmisijski, odnosno prikazuje ovisnost apsorbancije ili transmitancije o valnom broju. U Tablici 11 navedeni su rasponi vrijednosti valnih brojeva karakterističnih IR vrpci monomernih te dimernih oblika aromatskih C–nitrozo spojeva.[116]

Tablica 11. Karakteristične vrpce vibracija monomera te *E*– i *Z*–dimera aromatskih C–nitrozo spojeva.[116]

	Monomer	***E*–dimer**	***Z*–dimer**
AROMATSKI NITROZO SPOJ	**1490 – 1510 cm^{-1}** istezanje –N=O veze **1100 – 1150 cm^{-1}** istezanje –C–N veze	*simetrično istezanje ON=NO veze nije aktivno u IR spektru već se opaža u Ramanovom spektru **1250 – 1300 cm^{-1}** asimetrično istezanje ON=NO veze	**1380 – 1400 cm^{-1}** simetrično istezanje ON=NO veze **1405 – 1415 cm^{-1}** asimetrično istezanje ON=NO veze

Osim karakterističnih IR vrpci navedenih u Tablici 11 vrpce od značaja zasigurno su i vrpce istezanja jednostrukih C–N veza koje se kod monomera javljaju pri vrijednosti oko 825 cm^{-1}, a kod dimera oko 845 cm^{-1}. Nadalje, u IR spektru mogu se opaziti i vrpce koje odgovaraju deformaciji CNO kuta pri oko 474 cm^{-1} u slučaju monomera te oko 418 cm^{-1} u slučaju dimera.[10]

2.6.2. *Ultraljubičasta i vidljiva spektroskopija*

Jedna od prvih spektroskopskih metoda kojom su proučavani nitrozo spojevi i praćene njihove ravnoteže u otopini bila je elektronska spektroskopija, odnosno ultraljubičasta i vidljiva spektroskopija (UV/VIS).[77] UV/VIS spektroskopijom razmatramo elektronske prijelaze u molekuli uslijed pobude elektromagnetskim zračenjem valnih duljina u rasponu vrijednosti od 800 nm do 200 nm.[117]

Ranije je razjašnjena sposobnost nitrozo spojeva da se pojavljuju u monomernom i dimernom obliku, koji se međusobno mogu razlikovati i po boji; dok su monomerni oblici nitrozo spojeva plavi ili zeleni, dimerni oblici obično su bijeli ili žuti. Obojenje nitrozo monomera posljedica je $n \rightarrow \pi^*$ prijelaza koji potječe od pobude neveznog elektronskog para dušikovog atoma u protuveznu π^* orbitalu.[118,119] U UV/VIS spektru taj prijelaz vidljiv je kao apsorpcijska vrpca malog intenziteta u području od 790 nm do 630 nm. Navedena apsorpcijska vrpca izostaje u UV/VIS spektru dimera, budući da nevezni elektronski par dušikovog atoma sudjeluje u stvaranju N=N dvostruke veze. Ostale apsorpcijske vrpce u UV/VIS spektru nitrozo monomera pripisuju se $n \leftarrow \pi^*$ prijelazima neveznih elektronskih parova kisikovog atoma i $\pi \leftarrow \pi^*$ prijelazu N=O skupine.[77]

Provedena su istraživanja na temelju kojih je uočeno kako aromatski nitrozo spoj (nitrozobenzen) otopljen u organskom otapalu pokazuju tri apsorpcijska maksimuma u elektronskom spektru, od kojih su dva u ultraljubičastom području pri ~280 nm i ~305 nm, a jedan u vidljivom području spektra pri ~730 nm. Apsorpcijski maksimum pri 280 nm pripisuje se $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelazu, dok onaj pri 305 nm odgovara $n \rightarrow \pi^*$ prijelazima neveznih elektronskih parova kisikovog atoma, a maksimum pri 730 nm odgovara $n \rightarrow \pi^*$ prijelazu koji potječe od pobude neveznog elektronskog para dušikovog atoma u protuveznu π^* orbitalu.[1]

Na temelju provedenih istraživanja, uočeno je kako se snižavanjem temperature intenzitet apsorpcijskog signala u vidljivom području spektra smanjuju, dok se intenziteti signala u ultraljubičastom dijelu spektra povećavaju. Nadalje, odnos intenziteta dva UV signala neovisan je o koncentraciji, međutim, mijenja se ovisno o polarnosti korištenog otapala.[120]

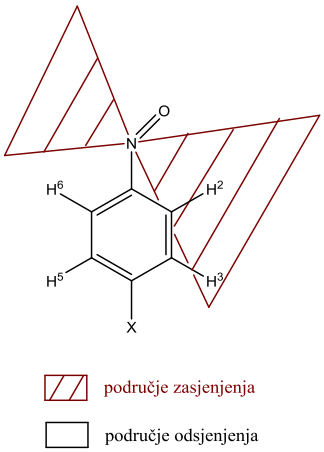
Apsorpcijski signali pri najkraćim (280 nm) valnim duljinama dodijeljeni su π–π*, a maksimumi u vidljivom području spektra pri 730 nm pripisuju se n_N–π* prijelazu.[121] Absorbancija pri 305 nm odgovara n_0–π* prijelazu.[119]

Ovakve asignacije potvrđuju ranije izneseni zaključci prema kojima *orto*–supstituenti s metoksi skupinama uvelike utječu na pomak apsorpcijskih maksimuma UV/VIS spektara. Naime, asignacijom UV/VIS spektara spomenutih spojeva, opaženo je kako su UV maksimumi pomaknuti prema većim valnim duljinama, dok su apsorpcijski maksimumi u vidljivom dijelu spektra pomaknuti u područje spektra manjih valnih duljina. Pikovi koji su rezultat $\pi \rightarrow \pi$* prijelaza, pomaknuti su prema većim valnim duljinama (crveni pomak), a mogu se objasniti delokalizacijom π elektrona kroz benzenski prsten. Pikovi koji su rezultat $n \rightarrow \pi$* prijelaza, pomaknuti su prema manjim valnim duljinama (plavi pomak) u vidljivom dijelu spektra izraženiji su što su *para*–supstituenti jači elektron donori. Tako se primjerice, u spektru *p*–nitrozofenola $n_N \rightarrow \pi$* prijelaz pojavljuje pri 697 nm, što je za 58 nm manje vrijednosti valne duljine nego u slučaju roditeljskog nitrozobenzena. Dobiveni rezultati nedvojbeno ukazuju kako elektron donirajuće skupine uvelike stabiliziraju kinoidnu strukturu. Suprotno tome, elektron odvlačeći supstituenti dovode do crvenih pomaka. Stoga se u spektru *p*–nitronitrozobenzena n_N–π* prijelaz javlja pri 780 nm. Snažan utjecaj na apsorpcijske maksimume osim samih supstituenata vezanih na aromatskom prstenu ima i utjecaj polarnosti otapala. U polarnim otapalima π–π* prijelazi su pomaknuti su u crveno područje, dok su n_N–π* prijelazi pomaknuti u plavo područje spektra.[122]

2.6.3. Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije

Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije zasigurno je jedna od nadasve primjenjivanih analitičkih metoda za određivanje strukture nitrozo molekula, ali isto tako i proučavanje različitih molekulskih interakcija. Uočeno je kako su NMR spektri čak i u slučaju relativno jednostavnih molekula, vrlo često veoma složeni. Ova činjenica može se pripisati temperaturnoj ovisnosti smjese monomera i dvaju dimernih oblika razmatranog nitrozo spoja.[79] U otopinama, na temelju brojnih neovisno provedenih studija sa velikim brojem različito supstituiranih nitrozo spojeva, u širokom rasponu temperatura, došlo se do saznanja kako su pri sobnim temperaturama u NMR spektrima prisutni samo signali monomera, dok snižavanjem temperature spektri postaju sve kompleksniji zbog povećanja udjela *E*– i *Z*–dimernog oblika. Naime, u otopinama pri nižim temperaturama, postoje oba dimerna oblika koja su u ravnoteži s monomerom nitrozo spoja, s time da u većini slučajeva *Z*–dimera ima znatno više.

^{1}H NMR spektroskopija osim za identifikaciju i određivanje struktura nitrozo molekula, pokazala se korisnom prilikom razmatranja utjecaja elektron donirajućih te elektron odvlačećih supstituenata na slobodnu rotaciju nitrozo skupine oko C–N veze aromatskog prstena. Poznato je kako je slobodna rotacija nitrozo skupine povezana sa sposobnošću derivata nitrozobenzena da podliježu dimerizaciji, uz nastajanje azodioksida. Ukoliko se ^{1}H NMR spektri snimaju pri vrlo niskim temperaturama (približno 173 K) dolazi do usporavanja slobodne rotacije nitrozo skupine oko C–N veze aromatskog prstena te se može opaziti utjecaj zasjenjenja i odsjenjenja na pojedinim vodikovim atomima benzenskog prstena. Naime, rotacija se toliko uspori da je moguće razlikovati vodikove atome u *orto*–položaju u odnosu na statičnu nitrozo skupinu, zbog različite zasjenjenosti; vodikov atom u *syn*–položaju (H_2) s obzirom na nitrozo skupinu izrazito je zasjenjen, dok je vodikov atom u *anti*–položaju (H_6) jako odsjenjen. Utjecaj na vodikove atoma u *meta*–položaju je znatno manji, dok je H_5 značajno odsjenjen, utjecaj na H_3 je gotovo zanemariv (Slika 41).[80]



Slika 41. Utjecaj zasjenjenja nitrozo skupine kod aromatskih C–nitrozo spojeva.[80]

Dakle, ukoliko se NMR spektri snimaju na nižoj temperaturi (173 K) kemijski pomaci svih protona promjene vrijednost. Najveća opažena razlika u kemijskim pomacima pripisuje se *orto*–protonima (H_2 i H_6), a u većini slučajeva veća je od 3 ppm ($\Delta\delta$ > 3 ppm) (Tablica 17). Takvo zasjenjenje–odsjenjenje protona koji su u *syn*– ili *anti*–položaju u odnosu na statičnu N=O vezu, predstavlja magnetsku anizotropiju nitrozo skupine.[80,123]

Zanimljivo je saznanje, ukoliko je supstituent X jaki elektron donor, kao što je primjerice metoksi ili dialkilamino skupina, razlika kemijskih pomaka H_2 i H_6 ($\Delta\delta$) smanjuje se do vrijednosti od 2,31, odnosno 2,80, kao što je prikazano u Tablici 12.

Tablica 12. Kemijski pomaci aromatskih protona *para*–supstituiranih nitrozobenzena.[80]

	δ_H				Δδ	
X	**2**	**3**	**5**	**6**	**H_2, H_6**	**H_3, H_5**
H	6,28	7,35	7,90	9,52	3,24	0,55
F	6,40	7,05	7,56	9,52	3,12	0,52
Cl	6,26	7,31	7,88	9,46	3,20	0,57
Br	6,18	7,56	8,00	9,39	3,21	0,44
I	6,00	7,76	8,30	9,22	3,22	0,54
Me	6,26	7,15	7,68	9,34	3,08	0,53
OMe	6,54	6,84	7,26	9,34	2,80	0,42
N(H)Me	~6,6	~6,6	6,85	8,94	2,34	0,35
NMe_2	6,60	6,69	6,98	8,91	2,31	0,29
NEt_2	6,79	6,51	6,80	8,82	2,03	0,29

U dimernim oblicima, takvi H_2, H_6 i H_3, kao i H_5 zasjenjenjujući–odsjenjujući utjecaj je neznatan za sve *para*–supstituirane *E*– i *Z*–dimere. Izuzetci su *orto*–supstituirani dimeri gdje je barijera rotacije veća s obzirom na prisutne steričke smetnje.

Asignacija ^{13}C NMR spektara nitrozoaromata osim za identifikaciju i određivanje strukture nitrozo spojeva, pokazala se izrazito korisnom za ispitivanja specifičnih svojstva koja nitrozo skupina posjeduje kao supstituent. Poznato je da je nitrozo skupina jedna od najjačih poznatih elektron odvlačećih skupina (njena vrijednost Hammettove konstante σ_p jedna je od najviših izmjerenih). Otkako su se ^{13}C kemijski pomaci pokazali korisni kao mjera za raspodjelu elektronske gustoće, ^{13}C NMR spektroskopija postaje učinkovita metoda za detaljne studije utjecaja nitrozo skupine kao supstituenta.[1] Spektroskopija NMR veoma je korisna za ispitivanje π–rezonantnog utjecaja supstituenata na benzenskom prstenu. Sustavno proučavanje ^{13}C NMR spektara *para*–supstituiranih aromatskih C–nitrozo spojeva uočena je korelacija između karaktera *para*–supstituenata i kemijskih pomaka atoma ugljika. Analiziranjem kemijskih pomaka *para*–supstituiranih nitrozobenzena došlo se do zanimljivih zaključaka. Naime, najveća vrijednost C_4 kemijskog pomaka pripisuje se roditeljskoj molekuli nitrozobenzena. Međutim, u slučaju svih analiziranih *para*–supstituiranih nitrozo spojeva uočeno je kako supstituentu u *para*–položaju u odnosu na nitrozo skupinu (C_4) odgovara najveća vrijednost kemijskog pomaka, bez obzira da li je *para*–supstituent π–donor ili π–akceptor (Tablica 13).[124]

Tablica 13. ^{13}C NMR kemijski pomaci (u ppm) *para*–supstituiranih nitrozobenzena.[122]

X	C_1	C_2	C_3	C_4
H	135,5	129,4	120,9	1166,1
Cl	142,5	129,7	122,2	163,9
Br	131,6	132,7	122,1	163,9
I	147,1	138,5	124,8	163,7
F	143,8	116,3	124,7	164,9
MeO	141,7	114,0	125,8	164,6
COMe	141,1	129,8	120,8	164,2
CO_2Me	135,3	131,0	120,3	164,6
CN	117,4	133,9	120,7	162,2
NO_2	151,2	125,5	121,3	162,7
Me	146,9	129,5	121,1	165,4
Et	151,5	128,4	115,1	165,6
***i*-Pr**	157,4	127,1	121,3	165,8
***t*-Bu**	159,7	126,0	121,0	165,2
NHMe	156,2	110,9	–	163,9
NMe_2	155,5	110,1	–	163,0
NHEt	154,7	110,9	–	164,0
NEt_2	153,4	109,8	–	162,9

NMR spektroskopija u čvrstom stanju (^{13}C CP-MAS) pokazala se korisnom metodom za razlikovanje homodimera i heterodimera derivata nitrozobenzena u čvrstom stanju te za proučavanje stupnja polimerizacije aromatskih C–nitrozo spojeva koji sadrže više nitozo skupina na benzenskom prstenu.[89,90]

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i metode

Korištene kemikalije i otapala (*Acros Organic, Sigma-Aldrich, Carlo Erba, Gram mol, Macron)* pročišćene su prema standardnim literaturnim postupcima[125] ili su korištene bez prethodne obrade.

Za kontrolu tijeka reakcija, sastava frakcija, čistoće spojeva i preliminarnu identifikaciju produkata korištena je tankoslojna kromatografija (TSK) na pločicama silikagela (*MERCK, TLC Silicagel 60* F_{254}), dok je vizualizacija provedena uz detekciju ultraljubičastim zračenjem. Za pročišćavanje spojeva korištena je kromatografija na stupcu uz kruti adsorbens slilikagel (90 Å, φ 70-230, *Sigma-Aldrich*) te sublimacija uz sniženi tlak.

Pripravljeni spojevi karakterizirani su FT–IR spektroskopijom, a uzorci su pripremljeni tehnikom KBr pastile. Infracrveni spektri snimljeni su na FT–IR spektrometru Perkin Elmer Spectrum Two te analizirani pomoću programskog paketa *Perkin Elmer Spectrum V10*.[126] IR spektri su snimani u rasponu valnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} uz spektralno razlučivanje od 4 cm^{-1}, a dobiveni je spektar uprosječeni rezultat 10 uzastopnih snimaka.

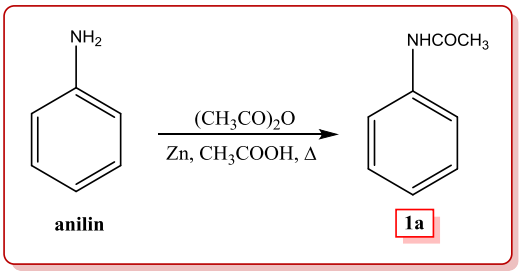
Za postizanje kriogenih uvjeta korišten je Leybold-Heraeus ROK 10–300 zatvoreni kružni helijev kriostat, koji je spojen na vakuumsku liniju. Vakuum je postignut pomoću mehaničke i difuzijske pumpe. Temperatura je kontrolirana Scientific Instruments Model 9700 uređajem spojenim na električni grijač i silicijevu diodu tipa E. Kao izvor UV zračenja korištena je UVP R-52G niskotlačna živina lampa valne duljine zračenja od 253,7 nm.

^{1}H i ^{13}C NMR spektri nitrozo 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 ($CDCl_3$) ili deuterirani diklormetan (CD_2Cl_2).

3.2. Priprava i karakterizacija aromatskih nitrozo spojeva

3.2.1. Priprava p–bromnitrozobenzena (1)

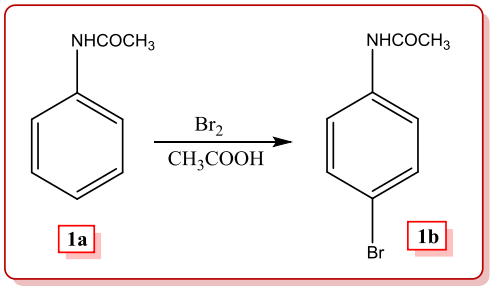
Priprava acetanilida (1a)



U jednogrlu okruglu tikvicu opremljenu povratnim hladilom doda se anilin (245 μL; 2,68 mmol), acetanhidrid (300 μL; 3,17 mmol), octena kiselina (300 μL; 5,23 mmol) te cink (1,22 mg; 0,02 mmol). Reakcijska smjesa refluksira se dva sata. Potom se u reakcijsku tikvicu doda hladna voda (6,0 mL), uz snažno miješanje. Hlađenjem kristalizira produkt koji se profiltrira uz sniženi tlak preko sinter lijevka. Dobiven je produkt **1a** (319 mg; η = 88 %) u obliku bijele krutine.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3294; 3259; 1664; 1599; 1557; 1501; 1488; 1435; 1369; 1323;1264; 754; 694.

Priprava p–bromacetanilida (1b)

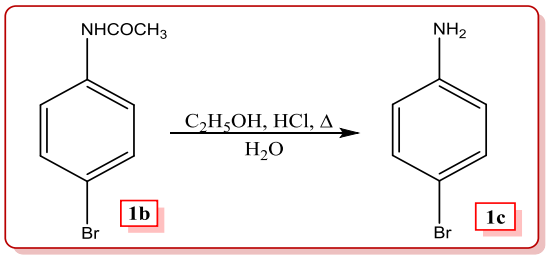


U lijevak za dokapavanje doda se brom (130 μL; 2,61 mmol) i ledena octena kiselina (610 μL). Sadržaj u lijevku pažljivo se dokapava u okruglu tikvicu u kojoj je prethodno otopljen spoj **1a** (319 mg; 2,36 mmol) u ledenoj octenoj kiselini (1,10 mL). Prilikom dokapavanja sadržaja iz lijevka reakcijska smjesa je miješana uz hlađenje na ledenoj kupelji, a potom oko jedan sat na sobnoj tempearturi. Zatim se u reakcijsku tikvicu doda voda (12,3 mL) uz snažno miješanje. Dokapavana je otopina natrijevog metabisulfila kako bi se uklonio suvišak broma.

Nastali produkt profiltrira se uz sniženi tlak preko sinter lijevka. Dobiven je produkt **1b** (469 mg; η = 93 %) u obliku bijele krutine.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3295; 3263; 1668; 1603; 1587; 1535; 1490; 1393; 1370; 1295; 1257; 820.

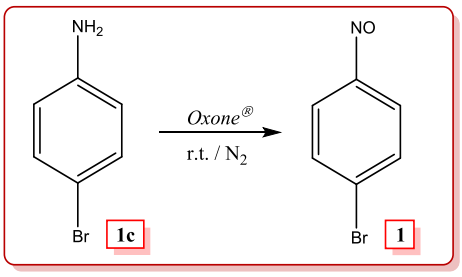
Priprava p–bromanilina (1c)



U dvogrloj okrugloj tikvici pripremi se otopina spoja **1b** (469 mg; 2,19 mmol) u vrućem etanolu (910 µL). Zatim se pažljivo dokapava koncentrirana klorovodična kiselina (570 µL). Nakon što je cjelokupna količina kiseline dodana, reakcijska smjesa se refluksira četiri sata. Pri završetku reakcije u tikvicu se doda voda (3,9 mL), a zatim se reakcijska smjesa destilira u Hickmannovom uređaju. Nakon destilacije u reakcijsku tikvicu ulije se ledena voda (2,6 mL) i dokapava se 10 %-tna otopina NaOH do lužnate reakcije, uz jako miješanje. Hlađenjem kristalizira produkt koji se profiltrira uz sniženi tlak preko sinter lijevka. Dobiven je produkt **1c** (302 mg; η = 80 %), u obliku bijele kristalične krutine.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3404; 3305; 1621; 1483; 1289; 1181; 837; 811.

Priprava p–bromnitrozobenzena (1) oksidacijom Oxone®-om, u otopini



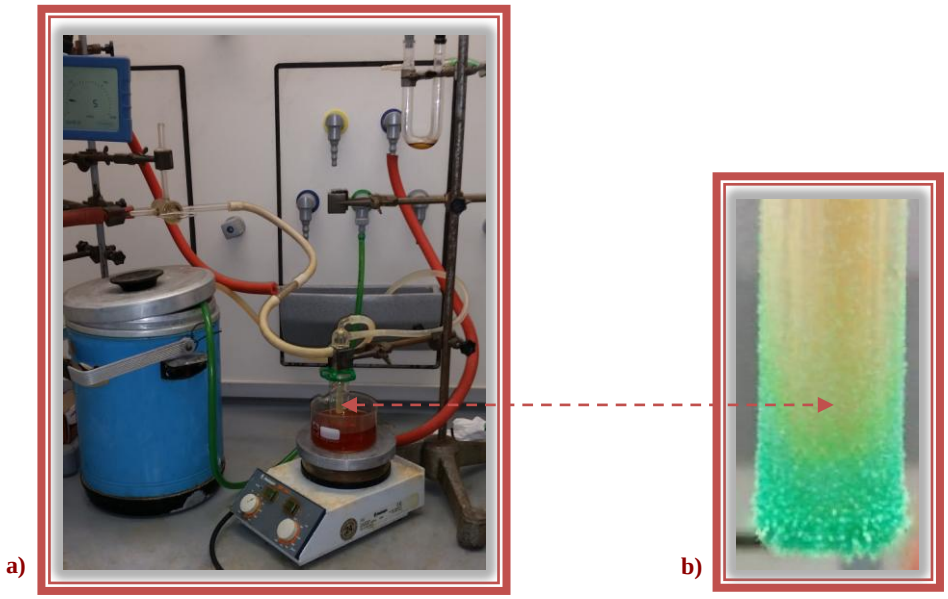
Spoj **1c** (302 mg; 1,76 mmol) otopi se u diklormetanu (15,0 mL) te je tako pripremljenoj otopini uz miješanje u atmosferi dušika pri sobnoj temperaturi dokapana otopina *Oxone®*-a (1,08 g; 3,51 mmol) u vodi (35,0 mL). Organski sloj poprima zelenu boju nakon desetak minuta. Tijek reakcije praćen je tankoslojnom kromatografijom na pločicama silikagela (*MERCK, TLC Silicagel 60 F_{254}*) uz detekciju ultraljubičastim zračenjem. Reakcija je prekinuta nakon tri i pol sata. Nakon što je reakcija zaustavljena, slojevi se odijele, a vodeni

sloj ekstrahira tri puta diklormetanom. Spojeni organski ekstrakti isperu se s 1M HCl, zasićenom vodenom otopinom $NaHCO_3$, vodom, zasićenom otopinom NaCl, a potom se suše na bezvodnom natrijevom sulfatu. Nakon sušenja, otapalo se upari uz sniženi tlak na rotacijskom uparivaču, prilikom čega zaostaje žuto-smeđa krutina. Sirovi produkt pročisti se sublimacijom pri tlaku od 4 mbar i temperaturi uljne kupelji između 90 i 100 °C. Dobiven je produkt **1** (202 mg; η = 62 %), u obliku svijetlo žutih kristala.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3092; 1576; 1479; 1400; 1286; 1259; 1065; 856.

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ / ppm: 7,74 – 7,81 (m, 4H)

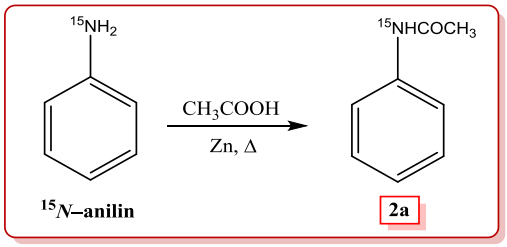
^{13}C NMR (CD_2Cl_2) δ / ppm: 122,03; 131,59; 132,73; 164,08.



Slika 42. (a) Aparatura za sublimaciju pri sniženom tlaku; (b) "Hladni prst" sublimatora s pripravljenim monomerom 1.

3.2.2. Priprava ^{15}N–p–bromnitrozobenzena (2)

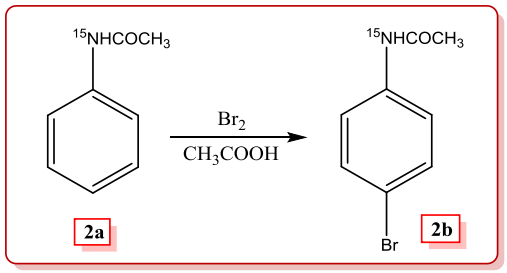
Priprava ^{15}N–acetanilida (2a)



U jednogrloj okrugloj tikvici opremljenoj povratnim hladilom pomiješa se ^{15}N–anilin (300 μL; 3,26 mmol), octena kiselina (900 μL) i cink (15,0 mg, 0,23 mmol). Reakcijska smjesa refluksira se tri i pol sata. Potom se u reakcijsku tikvicu doda hladna voda (3,0 mL), uz jako miješanje. Hlađenjem kristalizira produkt koji se profiltrira uz sniženi tlak preko sinter lijevka. Dobiven je produkt **2a** (249 mg; η = 56 %), u obliku bijele krutine.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3282; 3255; 1662; 1598; 1549; 1500; 1488; 1434; 1369; 1319; 1262; 754; 694.

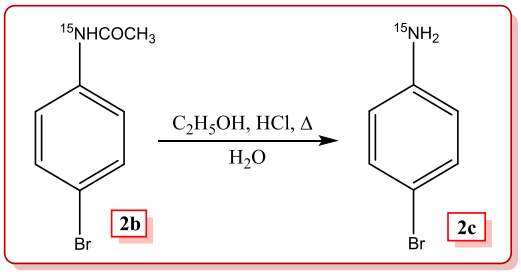
Priprava ^{15}N–p–bromacetanilida (2b)



U lijevak za dokapavanje doda se brom (100 μL; 1,95 mmol) i ledena octena kiselina (460 μL). Sadržaj u lijevku pažljivo se dokapava u okruglu tikvicu u kojoj je prethodno otopljen spoj **2a** (249 mg; 1,83 mmol) u ledenoj octenoj kiselini (820 μL). Prilikom dokapavanja sadržaja iz lijevka reakcijska smjesa je miješana uz hlađenje na ledenoj kupelji, a potom oko jedan sat na sobnoj tempearturi. Zatim se u reakcijsku smjesu doda se voda (9,1 mL) uz jako miješanje. Nastali produkt profiltrira se uz sniženi tlak preko sinter lijevka. Dobiven je produkt **2b** (372 mg; η = 95 %), u obliku bijelo-žute krutine.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3293; 3258; 1667; 1599; 1587; 1526; 1488; 1392; 1369; 1307; 1290; 1256; 819.

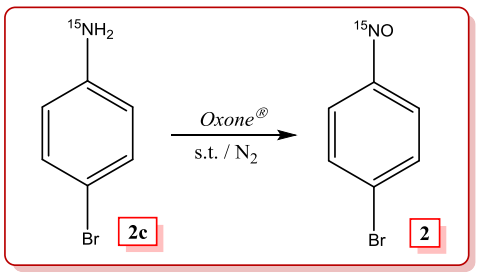
Priprava ^{15}N–p–bromanilina (2c)



U dvogrloj okrugloj tikvici pripremi se otopina spoja **2b** (372 mg; 1,73 mmol) u vrućem etanolu (2,1 mL). Potom se u reakcijsku tikvicu pažljivo dokapava koncentrirana klorovodična kiselina (1,3 mL). Nakon što je cjelokupna količina kiseline dodana, reakcijska smjesa se refluksira četiri sata. Pri završetku reakcije u tikvicu se doda voda (3,0 mL), a zatim se reakcijska smjesa destilira u Hickmannovom uređaju. Nakon destilacije u reakcijsku tikvicu doda se ledena voda (2,0 mL) i dokapava se 10%-tna otopina NaOH do lužnate reakcije, uz jako miješanje. Hlađenjem kristalizira produkt koji se profiltrira uz sniženi tlak preko sinter lijevka. Dobiven je produkt **2c** (179 mg; η = 60 %), u obliku bijele krutine.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3462; 3394; 3378; 1607; 1480; 1283; 1180; 831; 810.

Priprava ^{15}N–p–bromnitrozobenzena (2) oksidacijom Oxone®-om, u otopini



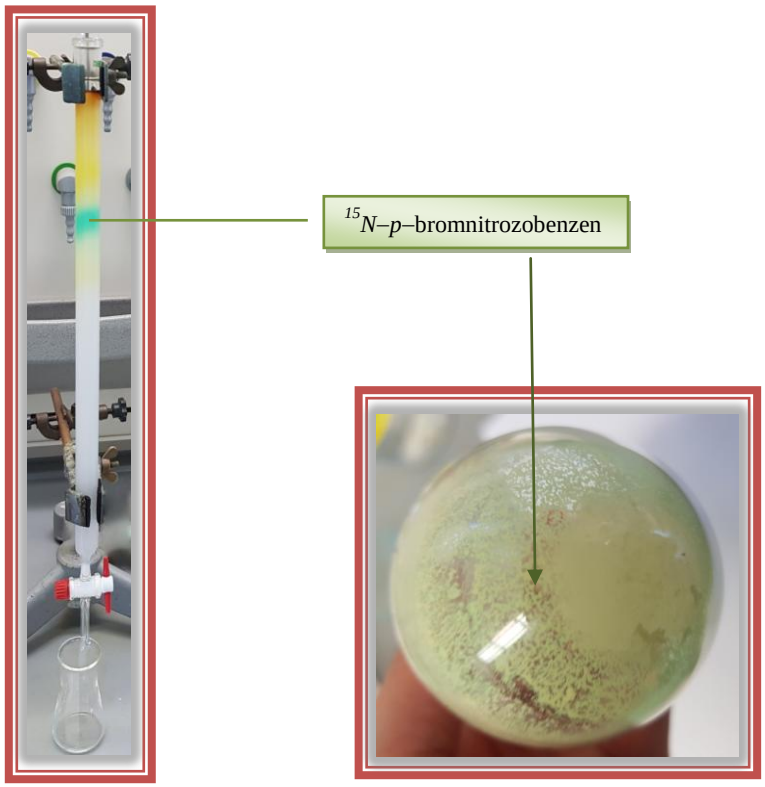
Spoj **2c** (179 mg; 1,036 mmol) otopi se u diklormetanu (3,3 mL) te je tako pripremljenoj otopini uz miješanje u atmosferi dušika pri sobnoj temperaturi dokapana otopina *Oxone®*-a (0,637 mg; 2,07 mmol) i $NaHCO_3$ (435 mg; 5,18 mmol) u vodi (12,8 mL). Organski sloj poprima zelenu boju već nakon nekoliko minuta. Tijek reakcije praćen je tankoslojnom kromatografijom na pločicama silikagela (*MERCK, TLC Silicagel 60 F254*) uz detekciju ultraljubičastim zračenjem. Reakcija je prekinuta nakon devedeset minuta. Nakon što je reakcija zaustavljena, slojevi se odijele, a vodeni sloj ekstrahira tri puta diklormetanom. Spojeni organski ekstrakti isperu se s 1M HCl, zasićenom vodenom otopinom $NaHCO_3$, vodom, zasićenom otopinom NaCl, a potom se suše na bezvodnom natrijevom sulfatu. Nakon sušenja otapalo se upari uz sniženi tlak na rotacijskom uparivaču, prilikom čega zaostaje

žuto-smeđa krutina. Sirovi produkt pročisti se kromatografijom na stupcu silikagela, pri čemu je kao eluens korišten sustav otapala DCM : heksan = 3 : 2. Dobiven je produkt **2** (51 mg; η = 30 %), u obliku svijetlo žutih kristala.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3091; 1576; 1477; 1400; 1283; 1235; 1064; 849.

^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ / ppm: 7,74 – 7,81 (4H, m)

^{13}C NMR (CD_2Cl_2) δ / ppm: 123,94; 133,52; 134,56; 166,02.

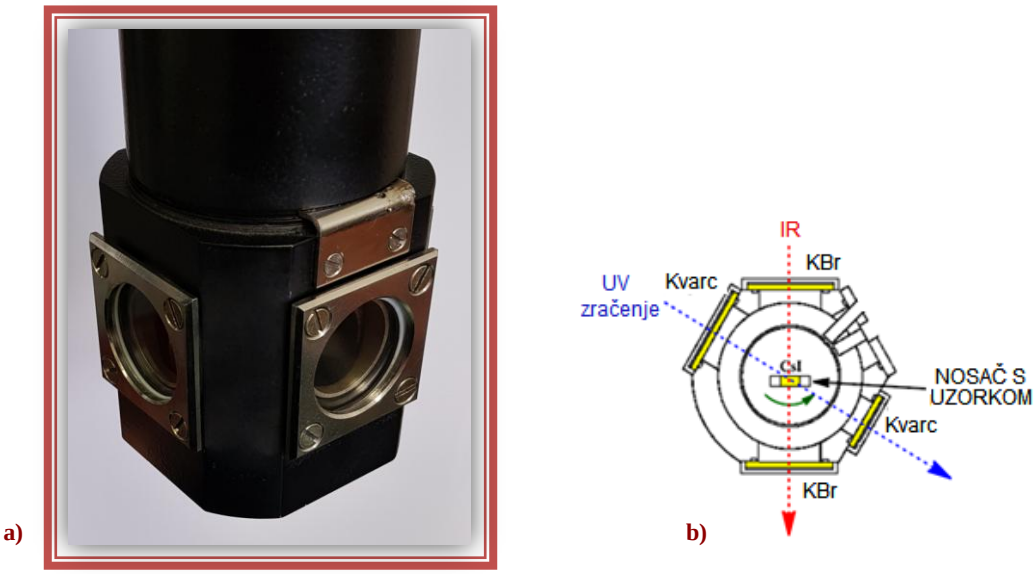


Slika 43. a) Pročišćavanje sirovog produkta 2 kromatografijom na stupcu; b) Čisti ^{15}*N*–*p*–bromnitrozobenzen (2).

3.3. Kinetička mjerenja

Sva kinetička mjerenja provedena su pomoću vremenski razlučene infracrvene spektroskopije. Uzorci su pripremljeni tehnikom KBr pastile. FT–IR spektri snimljeni su na FT–IR spektrometru Perkin Elmer Spectrum Two te analizirani pomoću programskog paketa *Perkin Elmer Spectrum V10.*[126] IR spektri su snimani u području od 4000 do 400 cm^{-1} uz spektralno razlučivanje od 4 cm^{-1}, a dobiveni spektar je uprosječeni rezultat 10 uzastopnih snimaka. Korekcija bazne linije provedena je korištenjem *airPLSalgoritma,*[127] a kinetički podaci obrađeni su korištenjem programskog paketa *OriginPro2015*.

Za postizanje kriogenih uvjeta korišten je Leybold-Heraeus ROK 10–300 zatvoreni kružni helijev kriostat, koji je spojen na vakuumsku liniju. Vakuum osiguravaju mehanička i difuzijska pumpa. Helijev kriostat, koji se bazira na kružnom ciklusu ekspanzije te kompresije helija, hladi te održava komoru za fotolizu na 11 K – 13 K. Na glavi okretljive vakuumske komore kriostata nalaze se dva prozora od KBr-a (postavljeni jedan nasuprot drugoga) kako bi se promjene uzorka mogle spektroskopski pratiti (Infracrvena spektroskopija; Slika 44) i jedan kvarcni prozor postavljen okomito na smjer u kojem su postavljeni prozori od KBr-a, koji služi za ozračivanje uzorka UV lampom (Fotoliza; Slika 44).



Slika 44. a) Glava kriostata s dva prozora od KBr-a, jednim kvarcnim i dva metalna prozora; b) Shema kriostata

Uzorci su zagrijani na željenu temperaturu (kriogenene temperature) na kojoj su zatim provedena izotermička kinetička mjerenja. Temperatura je kontrolirana Scientific Instruments Model 9700 uređajem spojenim na električni grijač i silicijevu diodu tipa E. Za svaki uzorak provedena su višestruka mjerenja pri različitim temperaturama kako bi se mogli izračunati aktivacijski parametri za reakciju redimerizacije. Spektri su snimani približno svakih 65 s, a reakcija je praćena u periodu od dva do četiri sata, ovisno o temperaturi na kojoj su provedena izotermička kinetička mjerenja.

Prilikom mjerenja brzine redimerizacije u čvrstom stanju praćena je promjena intenziteta karakteristične vrpce dimera spoja **1** u vremenu na različitim temperaturama pri 1259 cm^{-1} koja odgovara asimetričnom istezanju azodioksidne veze (O–N=N–O) *E*–dimera, kao i promjena intenziteta karakteristične vrpce monomera spoja **1** u vremenu pri 1490 cm^{-1} koja odgovara istezanju N=O veze monomera.

U svrhu određivanja kinetičkog izotopnog efekta u čvrstom stanju praćena je promjena intenziteta karakterističnih vrpci E-dimera. Drugim riječima, praćena je promjena intenziteta vrpce asimetričnog istezanja $O^{14}N=^{14}NO$ skupine *E*–dimera pri 1260 cm^{-1}; nadalje, promjena intenziteta vrpce asimetričnog istezanja $O^{14}N=^{15}NO$ *E*–dimera pri 1250 cm^{-1} te promjena intenziteta vrpce asimetričnog istezanja $O^{15}N=^{15}NO$ *E*–dimera pri 1240 cm^{-1}. Naime, istražena je redimerizacija monomera nastalih nakon kriogene fotodisocijacije uzorka pripravljene trokomponentne smjese dimernih oblika ($^{14}N/^{14}N$ dimer, $^{14}N/^{15}N$ dimer, $^{15}N/^{15}N$ dimer).

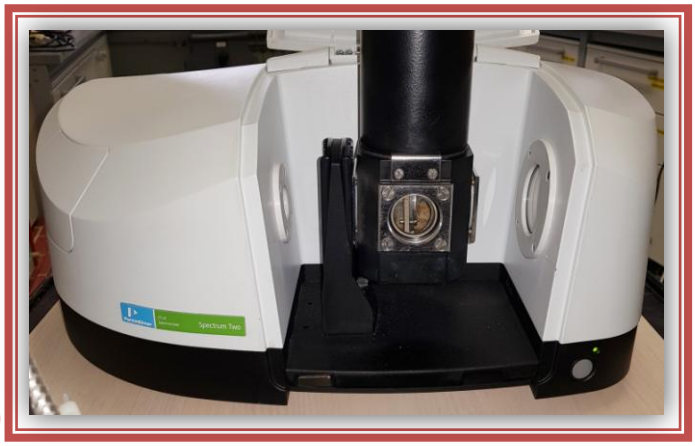
3.3.1. Priprava monomera spoja 1 u čvrstom stanju fotolizom dimera u kriogenim uvjetima

Uzorak dimera spoja **1** pripravljen je tehnikom KBr pastile, mljevenjem dimera spoja **1** i KBr-a u ahatnom tarioniku (maseni omjer 1:100) i prešanjem u pastilu pod tlakom od 10 t/cm^2. Tako priređena pastila učvršćena je na nosač u glavi kriostata između dviju pločica cezijevog jodida (Slika 45).



Slika 45. Nosač pričvršćen na glavu kriostata s uzorkom dimera učvršćenog između dviju pločica cezijevog jodida.

Monomeri spoja **1** u čvrstom stanju pripravljeni su fotolizom dimernog oblika pri temperaturi od 11 K. Temperature do 11 K postignute su u visokom vakuumu (10^{-6} – 10^{-9} mbar) korištenjem cikličkog helijevog Leybold-Heraeus ROK 10–300 kriostata. Fotoliza je provedena na način da je uzorak u KBr pastili bio izložen pedeset minutnom UV zračenju nisokotlačne živine lampe kroz prozor od kvarcnog stakla (Slika 46a), dok je snimanje IR spektara provedeno kroz prozore od KBr-a (Slika 46b).

(a)  (b) 

Slika 46. (a) Položaj glave kriostata prilikom fotolize; (b) Položaj glave kriostata prilikom snimanja IR spektara.

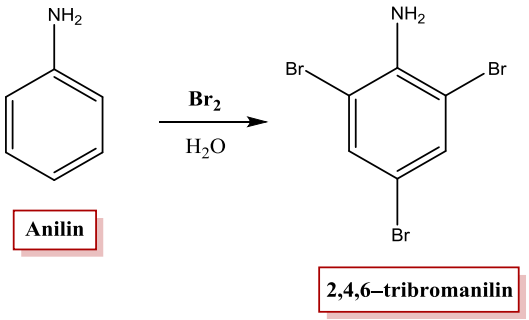
3.3.2. Priprava uzorka za određivanje kinetičkog izotopnog efekta u kriogenim uvjetima

Pomiješane su ekvimolarna količina *p*–bromnitrozobenzena (**1**) i ^{15}N–*p*–bromnitrozobenzena (**2**). Spojevi **1** i **2** prethodno su otopljeni u etanolu. Otapalo se upari pri sniženom tlaku na rotacijskom uparivaču. Uparavanjem otapala zaostaju žuti kristali nastalih dimera. Uzorak dimera pripravi se tehnikom KBr pastile, mljevenjem dimera i KBr-a u ahatnom tarioniku (maseni omjer 1:100) i prešanjem u pastilu pod tlakom od 10 t/cm^2. Tako priređena pastila učvršćena je na nosač u glavi kriostata između dviju pločica cezijevog jodida (Slika 45). Nakon što je postignut dovoljno nizak tlak (10^{-6} – 10^{-9} mbar) uz spregu difuzijske i mehaničke pumpe uključen je kompresor kriostata. Izotermnom ekspanzijom komprimiranog helija postignute su temperature do 13 K. Fotoliza se provodila u trajanju od pedeset minuta, na način da je uzorak dimera u KBr pastili bio izložen UV zračenju nisokotlačne živine lampe kroz prozor od kvarcnog stakla, a proces je praćen IR spektroskopijom.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

p–bromnitrozobenzen (**1**) i ^{15}N izotopno obilježen analog ^{15}N–*p*–bromnitrozobenzen (**2**) pripravljeni su u višestupanjskim reakcijama organske sinteze.[30,89,125,128,129] Kao polazni spoj odabran je anilin. Poznavajući nukleofilnu i reaktivnu prirodu amino skupine, da bi se osigurao nastanak ciljanog produkta neophodna je selektivna zaštita prisutne amino skupine anilina. *N*–aciliranje amina (anilina) temeljna je kemijska reakcija neophodna za sintezu amida (acetanilida). Reakcija aciliranja amina može se provesti na nekoliko načina, a odabrano je *N*–acetiliranje anilina acetanhidridom (Ac_2O). Budući da je amino skupina anilina vrlo reaktivna, u svrhu njene zaštite provodi se reakcija *N*–acetiliranja na način da anilin reagira sa spojevima koji sadrže acetilnu skupinu pri čemu nastaje acetanilid.

Amino skupina, osim što je vrlo reaktivna, lako se oksidira i bogata je elektronima te pokazuje tendenciju stvaranja polisupstituiranih produkata uslijed reakcija elektrofilne aromatske supstitucije ($E_{Ar}S$). Budući da je amino skupina jako aktivirajuća prema $E_{Ar}S$ (usmjerava reakciju u *orto*– i *para*–položaj) i uz to nije voluminozna, izravno bromiranje anilina s Br_2, dovest će do supstitucije na svim aktiviranim položajima benzenskog prstena, što dovodi do nastajanja polisupstituiranog produkta 2,4,6–tribromanilina (Slika 47).



Slika 47. Izravno bromiranje anilina.

Stoga, kako bi se ograničila reaktivnost amino skupine s ciljem stvaranja monosupstituiranih produkata prilikom reakcija $E_{Ar}S$, anilin se reakcijom s acetanhidridom prevede u acetanilid. Novonastala skupina također aktivira benzenski prsten za reakciju s elektrofilima, ali znatno manje u odnosu na amino skupinu. Što se regioselektivnosti tiče, i

dalje je riječ o *orto*, *para* usmjeravajućoj skupini. Međutim, zbog voluminoznosti novonastale skupine supstitucija u *orto*–položaju benzenskog prstena uvelike je otežana što dovodi do nastajanja monosupstituiranog produkta, odnosno *p*–bromacetanilida kao glavnog produkta reakcije $E_{Ar}S$. Naime, bromiranjem acetanilida (riječ je o reakciji elektrofilne aromatske supstitucije) kao produkt nastaje *orto*– i *para*–bromacetanilid (rezonantnom stabilizacijom karbokationskog međuprodukta). S obzirom da je *para*–produkt prisutan u znatno većoj količini i manje je topljiv u odnosu na *meta*–produkt, može se relativno lako izolirati iz reakcijske smjese (Slika 48).

Kisela hidroliza nastalog *p*–bromacetanlida dovodi do deacetiliranja nastale amidne skupine, odnosno ukloni se zaštitna skupina koja je uvedena na amino skupinu anilina. Pritom nastaje željeni produkt, *p*–bromanilin (Slika 48).

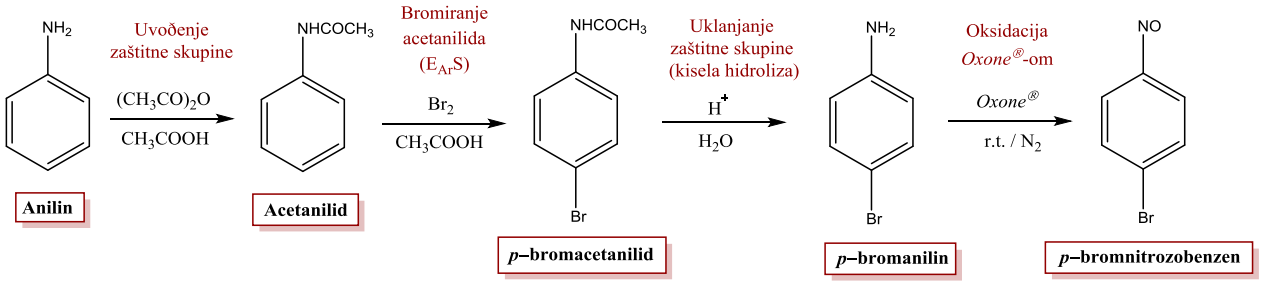
Oksidacijom *p*–bromanilina *Oxone*®-om u otopini nastaje konačni produkt reakcije, *p*–bromnitrozobenzen (Slika 48). Tijek reakcije praćen je tankoslojnom kromatografijom na pločicama silikagela uz detekciju UV zračenjem.

Prilikom priprave željenog C–nitrozo spoja samo pomnim odabirom reakcijskih uvjeta neće doći do nastajanja neželjenog krajnjeg produkta redoks procesa (nitro ili amino spoja) već će se reakcija zaustaviti na nitrozo međuproduktu. Jedan od najvećih problema prilikom priprave C–nitrozo spjeva predstavljaju sporedne reakcije koje se mogu odvijati u reakcijskoj smjesi. Tako će primjerice međuprodukt hidroksilamina u reakciji s nitrozobenzenom dati odgovarajući derivat azoksibenzena, dok reakcija polaznog amina s prisutnim nitrozobenzenom dovodi do nastanka odgovarajućeg derivata azobenzena.

Kako bi se umanjila, odnosno u idealnom slučaju izbjegla mogućnost sporednih reakcija koje rezultiraju stvaranjem nusprodukata i samim time povećao prinos reakcije i dobio čišći željeni produkt, predložen je niz specifičnih reagensa te je razvijen velik broj sintetskih metoda priprave nitrozo spojeva. Kao najbolje oksidacijsko sredstvo za pripravu aromatskih C–nitrozo spojeva oksidacijom odgovarajućih amina pokazao se reagens *Oxone*® koji je smjesa kalijeva peroksohidrogensulfata, kalijeva hidrogensulfata i kalijeva sulfata ($2KHSO_5 \times$

$KHSO_4 \times K_2SO_4$), stoga je odabran kao oksidacijsko sredstvo prilikom priprave *p*–bromnitrozobenzena.

Sirovi produkt pročišćeni su sublimacijom ili tankoslojnom kromatografijom na stupcu silikagela. Svi produkti karakterizirani su IR i/ili NMR spektroskopijom.



Slika 48. Sinteza *p*–bromnitozobenzena.

Kinetike dimerizacije monomera spoja **1** nakon kriogene fotolize dimera u KBr pastili praćene su pri nekoliko temperatura na temelju čega je određena energija aktivacije reakcije dimerizacije te ostali aktivacijski parametri.

Za dodatno pojašnjenje strukturnih promjena koje se događaju na molekulskoj razini određen i $^{14}N/^{15}N$ kinetički izotopni efekt te $^{14}N^{14}N/^{15}N^{15}N$ kinetički izotopni efekt za reakciju dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena u čvrstom stanju.

4.1. Kinetika dimerizacije monomera *p*–bromnitrozobenzena (1) u KBr pastili nakon fotolize dimera u kriogenim uvjetima

p–bromnitrozobenzen (**1**) u čvrstom stanju, pri sobnoj temperaturi, prisutan je u obliku *E*–azodioksi dimera. Pripravljeni dimerni uzorak spoja **1**, u obliku KBr pastile, učvršćen je između dviju pločica cezijevog jodida na nosač kriostata. Nakon što su izotermnom ekspanzijom komprimiranog helija postignute temperature do 11 K, uzorak dimera **1** podvrgnut je kriogenoj fotodisocijaciji izlaganjem ultraljubičastom zračenju niskotlačne živine lampe, a potom je vremenski razlučenom infracrvenom spektroskopijom praćena njegova ponovna dimerizacija (redimerizacija).

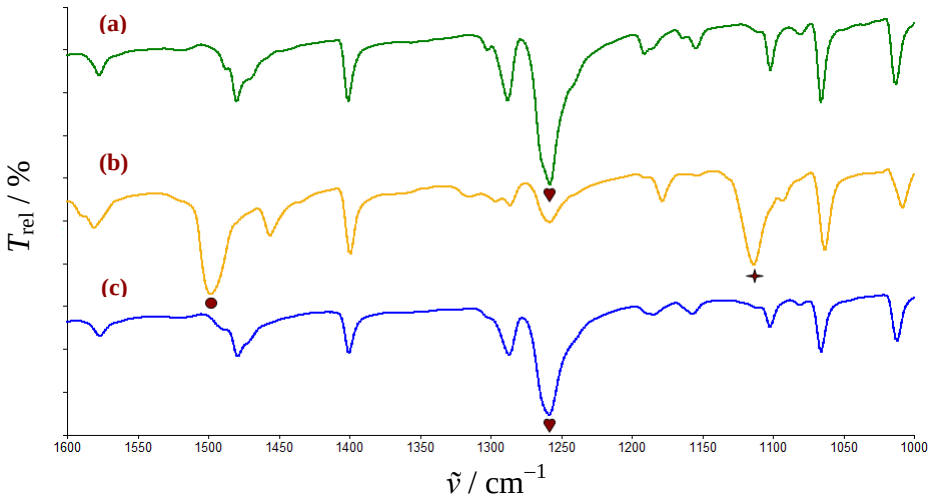
Hlađenje i fotodisocijacija, nakon koje slijedi zagrijavanje i termalna dimerizacija, predstavlja fotokromni i termokromni sustav (fototermički sustav).

Eksperimenti su rađeni u kriogenim uvjetima jer je iz literature poznato da UV zračenje na sobnoj temperaturi uzrokuje razgradnju azodioksidnih spojeva (vrlo često uz izlazak NO).[100-102] Pored toga, reakcija dimerizacije na sobnoj temperaturi najčešće ne traje dovoljno dugo da bi se mogla precizno pratiti brzina nastajanja dimera konvencionalnim metodama.

Uslijed kriogene fotolize i redimerizacije praćena je promjena intenziteta karakteristične vrpce dimera **1** pri 1259 cm^{-1} koja odgovara asimetričnom istezanju *E*–(O–N=N–O) veze, kao i karakteristična vrpca monomera **1** pri 1490 cm^{-1} koja se pripisuje istezanju –N=O veze nitrozo monomera **1**.

Asignacijom infracrvenih spektara, prije početka fotolize, opažena je intenzivna vrpca dimera **1** pri 1259 cm^{-1}, dok su vrpce karakteristične za monomere odsutne u spektru (Slika 49a). Prilikom ozračivanja uzorka spoja **1** ultraljubičastim svjetlom smanjuje se intenzitet vrpce *E*–dimera pri 1259 cm^{-1}. Međutim, istovremeno se pojavljuju nove vrpce pri 1495 cm^{-1} i 1114 cm^{-1} karakteristične za monomerne oblike spoja **1** (Slika 49b). Na temelju iznesenih saznanja utvrđeno je, izložimo li uzorak dimernog oblika nitrozo spoja **1** UV zračenju dolazi do fotolitičkog cijepanja azodioksidne veze *E*–dimera **1** uz nastajanje odgovarajućih monomernih vrsta.

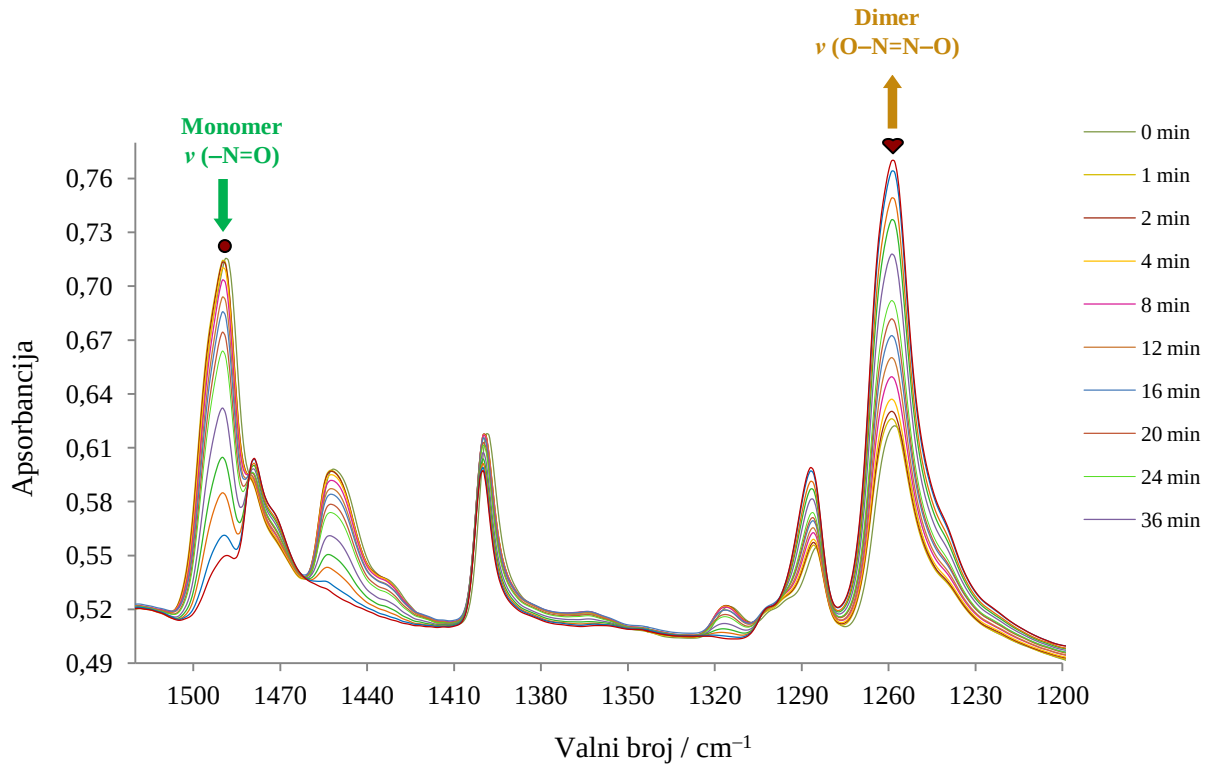
Nadalje, postepenim zagrijavanjem uzorka dolazi do smanjenja intenziteta vrpci karakterističnih za monomerne oblike spoja **1**. Naime, smanjuje se intenzitet apsorpcijske vrpce pri 1490 cm^{-1} koja se pripisuje vibraciji istezanja –N=O veze monomera te vrpce pri 1118 cm^{-1} koja je rezultat istezanja C–N veze prisutnih nitrozo monomera, dok se istodobno intenzivna apsorpcijska vrpca u spektru pri 1259 cm^{-1} uzrokovana vibracijom istezanja *E*–(O–N=N–O) veze dimera **1** povećava (Slika 49c), što ukazuje da monomerni oblici spoja **1**, nastali uslijed fotolitičkog cijepanja azodioksidne veze dimera, podliježu redimerizaciji na odgovarajućim temperaturama (kriogene temperature) pri kojima su potom praćene kinetike redimerizacije (Slika 50).



Slika 6. IR spektar spoja 1: (a) prije izlaganja UV zračenju pri 11 K, opažena je karakteristična vrpca asimetričnog istezanja *E*–(O–N=N–O) veze dimera pri 1259 cm^{-1} (♥); (b) nakon izlaganja UV zračenju pri 11 K, opažena je karakteristična vrpca –N=O istezanja monomera pri 1495 cm^{-1} (●) te C–N istezanja monomera pri 1114 cm^{-1} (✦); (c) nakon grijanja na 250 K, opažena je karakteristična vrpca asimetričnog istezanja *E*–(O–N=N–O) veze dimera pri 1259 cm^{-1} (♥).

Kinetika reakcije redimerizacije mjerena je praćenjem promjene intenziteta karakteristične vrpce dimera **1** pri 1259 cm^{-1}, na kriogenim temperaturama, u temperaturnom rasponu od 240 K do 280 K, u periodu od dva do četiri sata, ovisno o temperaturi na kojoj su provedena izotermička kinetička mjerenja.

Valja spomenuti, premda konstanta brzine reakcije u čvrstom stanju jako ovisi o eksperimentalnim uvjetima (o načinu priprave kristala, veličini kristala, kao i njegovoj površini), na temelju ranije provedenih istraživanja pokazano je da postupak priprave KBr pastile te prešanje pločice ne utječe na inicijaciju dimerizacije.[19]

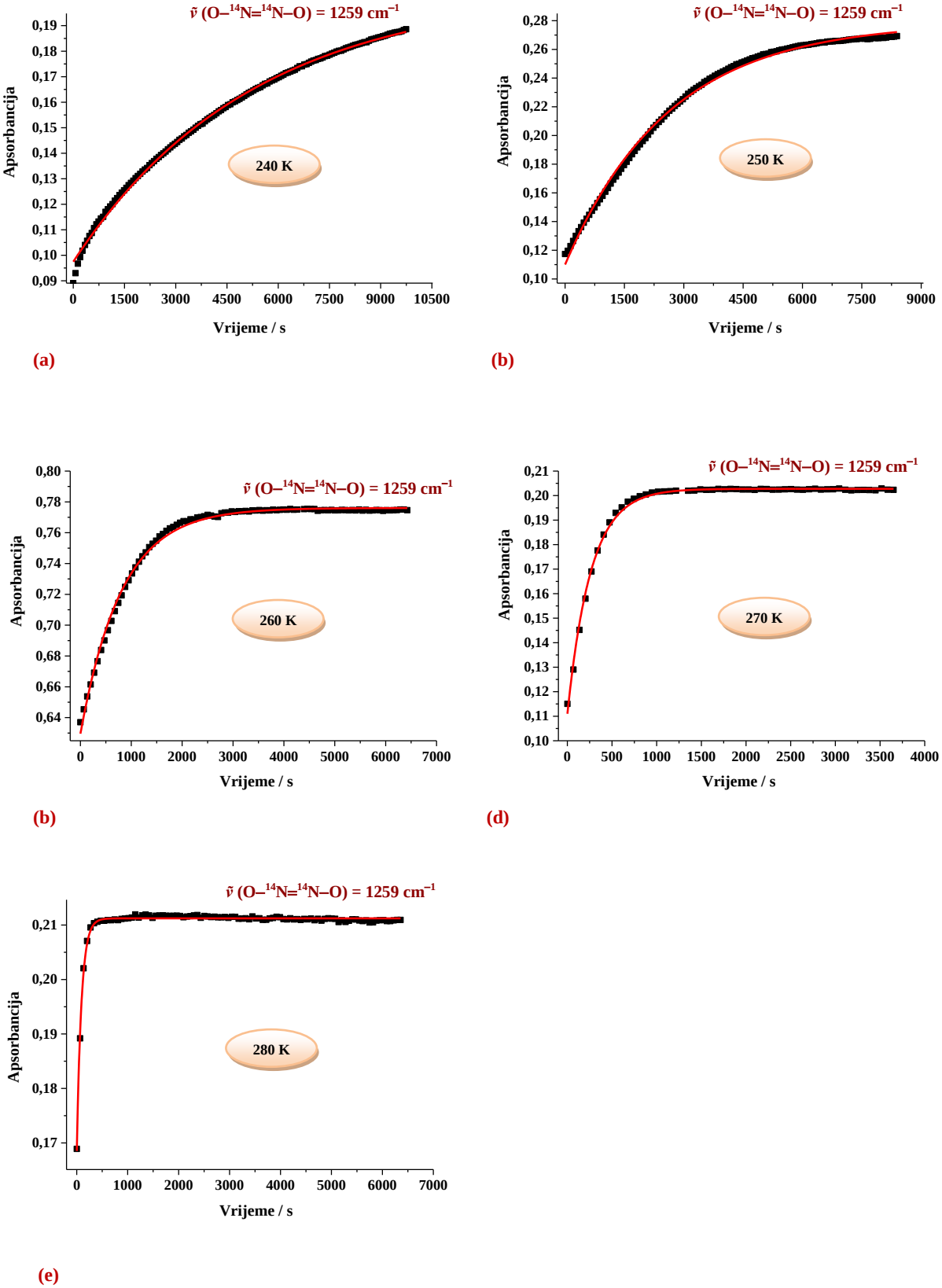


Slika 50. Promjene intenziteta karakterističnih vrpci u IR spektru *E*–dimera i monomera spoja 1 u proteklom vremenu pri temperature od 250 K. Prikazana je promjena intenziteta vrpci asimetričnog istezanja *E*–(O–N=N–O) veze dimera pri 1259 cm^{-1} (♥) te –N=O istezanja monomera pri 1490 cm^{-1} (●).

Vremenska ovisnost korigiranih apsorbancija karakteristične vrpce dimera pri 1259 cm^{-1} može se aproksimirati eksponencijalnom jednadžbom oblika (4.1) koja odgovara zakonu brzine reakcije prvog reda za dimerizaciju aromatskih nitrozo spojeva (Slika 51),

$$A(\mathrm{t}) = A_{\infty} + A\mathrm{e}^{kt} \qquad (4.1)$$

gdje A(t) predstavlja apsorbanciju O–N=N–O vrpce *E*–dimera spoja **1** pri 1259 cm^{-1} u vremenu t, A_{∞} apsorbanciju O–N=N–O vrpce *E*–dimera spoja **1** pri 1259 cm^{-1} na kraju reakcije, A predeksponencijalni faktor, dok k predstavlja konstantu brzine reakcije dimerizacije spoja **1** u čvrstom stanju.



Slika 51. Ovisnost korigirane apsorbancije karakteristične vrpce *E*–dimera spoja 1 pri 1259 cm^{-1} o proteklom vremenu pri kriogenim temperaturama: (a) 240 K; (b) 250 K; (c) 260 K; (d) 270 K; (e) 280 K.

Vrijednosti konstanti brzina reakcije dimerizacije spoja **1**, *k*, pri različitim temperaturama (kriogene temperature), izračunate iz eksponencijalne ovisnosti korigirane apsorbancije o vremenu, navedene su u Tablici 14.

Tablica 14. Konstante brzine *k* reakcije dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena (1) nakon kriogene fotolize, pri različitim temperaturama izračunate iz eksponencijalne ovisnosti korigirane asporbancije dimerne vrpce pri 1259 cm^{-1} o proteklom vremenu.

T / K	$10^4 \cdot k$ / s^{-1}
240	1,92 ± 0,03[a]
250	3,81 ± 0,06
260	12,4 ± 0,16
270	38,1 ± 0,62
280	109 ± 1,9
[a] standardna devijacija	

Na temelju provedenih izotermičkih kinetičkih mjerenja podaci u Tablici 14 jasno ukazuju kako se vrijednosti konstanti brzina reakcije dimerizacije **1** povećavaju s porastom temperature, kao što je i očekivano, što znači da je reakcija dimerizacije monomernih oblika nitrozo spojeva **1** znatno brža pri višim temperaturama.

Ovisnost konstante brzine reakcije o temperaturi dana je Arrheniusovom jednadžbom:

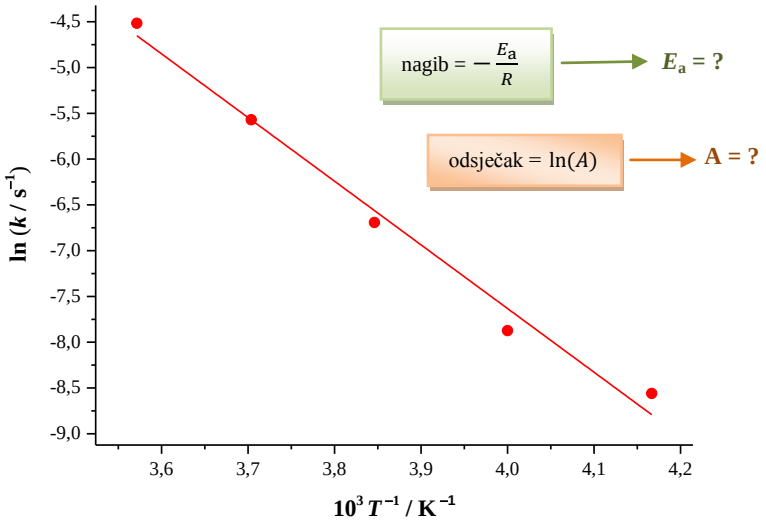
$$k = A\,\mathrm{e}^{-E_\mathrm{a}/RT} \tag{4.2}$$

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

Energija aktivacije i predeksponencijalni faktor mogu se odrediti mjerenjem ovisnosti konstante brzine reakcije o temperaturi uporabom logaritmirane inačice izraza (4.2)

$$\ln(k) = -\frac{E_\mathrm{a}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A) \tag{4.3}$$

Stoga su u svrhu određivanja energije aktivacije dimerizacije spoja **1** u čvrstom stanju, kao i predeksponencijalnog faktora, podaci navedeni u Tablici 14 uvršteni su u logaritamski oblik Arrheniusove jednadžbe (4.3).



Slika 52. Logaritamska ovisnost konstante brzine dimerizacije spoja 1 o recipročnoj vrijednosti temperature, prema podacima iz Tablice 14.

Graf ovisnosti ln(k) o 1/T je pravac nagiba $-E_a / R$ s odsječkom ln(A) (Slika 52). Iz nagiba i odsječka pravca koji opisuje ovisnost ln(k) o 1/T izračunata je vrijednost energije aktivacije E_a i predeksponencijalnog faktora A za reakciju reakcije dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena (**1**) u čvrstom stanju pri kriogenim temperaturama, a dobivene vrijednosti navedene su u Tablici 15.

Aktivacijski parametri reakcije dimerizacije spoja **1** u čvrstom stanju, u kriogenim uvjetima, određeni su korištenjem Eyringove jednadžbe:

$$k = \frac{k_B\, T}{h}\, e^{-\Delta G^{\neq}/RT} \qquad (4.4)$$

gdje je k konstanta brzine reakcije dimerizacije spoja **1** pri određenoj temperaturi, k_B Boltzmannova konstanta, T termodinamička temperatura, h Planckova konstanta, R opća plinska konstanta, a $\Delta G^{\neq}$ aktivacijska Gibbsova energija.

Pri čemu je aktivacijska Gibbsova energija jednaka:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\,\Delta S^{\neq} \tag{4.5}$$

gdje je $\Delta H^{\neq}$ entalpija aktivacije, a $\Delta S^{\neq}$ entropija aktivacije.

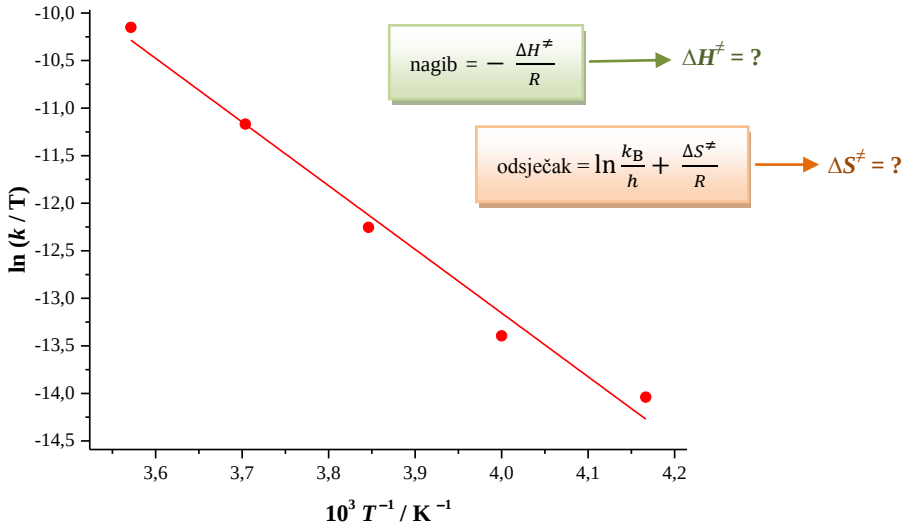
Uvrštavanjem izraza (4.5) u (4.4) Eyringova jednadžba (4.4) može se napisati i u slijedećem obliku:

$$k = \frac{k_B\,T}{h}\; e^{\Delta S^{\neq}/R}\; e^{-\Delta H^{\neq}/RT} \tag{4.6}$$

Aktivacijski parametri ($\Delta S^{\neq}$ i $\Delta H^{\neq}$) određeni su na način da su podaci navedeni u Tablici 14 uvršteni u logaritamski oblik Eyringove jednadžbe:

$$\ln\frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^{\neq}}{R}\cdot\frac{1}{T} + \ln\frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R} \tag{4.7}$$

Dok je aktivacijska Gibbsova energija ($\Delta G^{\neq}$) određena prema jednadžbi (4.5).



Slika 53. Logaritamska ovisnost kvocijenta konstante brzine reakcije dimerizacije spoja 1 i termodinamičke temperature o recipročnoj vrijednosti temperature, prema podacima iz Tablice 14.

Iz nagiba i odsječka pravca koji opisuje ovisnost ln(k/T) o T^{-1} (Slika 53) određena je vrijednost entalpije aktivacije, odnosno entropije aktivacije, dok je Gibbsova energija aktivacije izračunata prema jednadžbi (4.5), a dobivene vrijednosti navedene su u Tablici 15.

Tablica 15. Konstante brzine reakcije (k) te aktivacijski parametri (E_a, A, $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$ i $\Delta G^{\neq}$) za reakciju dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena (1) u čvrstom stanju nakon fotolize, u kriogenim uvjetima.

SUSTAV	Nakon kriogene fotolize		E_a / kJ mol^{-1}	A / s^{-1}	$\Delta H^{\neq}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta S^{\neq}$ / J mol^{-1} K^{-1}	$\Delta G^{\neq}$ / kJ mol^{-1}
	T/K	$10^4 \cdot k$ / s^{-1}					
1	240	1,92 ± 0,03	57,82 ± 3,91	$5{,}85 \cdot 10^8$ ± 6,17	55,67 ± 3,89	– 84,23 ± 15,01	75,89
	250	3,81 ± 0,06			55,67 ± 3,89	– 84,23 ± 15,01	76,73
	260	12,4 ± 0,16			55,67 ± 3,89	– 84,23 ± 15,01	77,57
	270	38,1 ± 0,62			55,67 ± 3,89	– 84,23 ± 15,01	78,42
	280	109 ± 1,90			55,67 ± 3,89	– 84,23 ± 15,01	79,26

Podaci navedeni u Tablici 15 ukazuju na relativno visoke vrijednosti konstante brzine reakcije dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena (**1**) izmjerene pri različitim kriogenim temperaturama, a mogu se pripisati jakom topokemijskom efektu, odnosno povoljnoj orijentaciji molekula monomera **1** (nastalih kriogenom fotolizom) za reakciju dimerizacije. Naime, nakon kriogene fotodisocijacije dimera **1** pri 11 K, parovi nitrozo skupina susjednih molekula nitrozo monomera vrlo vjerojatno ostaju međusobno blizu (točnije na udaljenosti od samo 2,30 Å[16]) što dovodi do brze reakcije dimerizacije povišenjem temperature, u čvrstom stanju. Odnosno, monomerni oblici nitrozo molekula međusobno su udaljeni manje od 4,2 Å što odgovara topokemijskom uvjetu prema kojem je za aktivaciju kemijskog procesa potrebna odgovarajuća orijentacija molekula reaktanata kao i blizina reakcijskih središta da bi došlo do nastajanja odgovarajućeg prijelaznog stanja.

Poznato je da uređenost molekula u kristalnoj rešetci utječe na brzinu reakcije, stoga su provedena istraživanja u svrhu razmatranja utjecaja topokemijskih efekata na brzinu reakcije dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena (**1**), kao i za usporedbu procijenjenih parametara aktivacije za razmatrane reakcije dimerizacije u različitim topokemijskim uvjetima. Pripravljeni su uzorci monomera u dvije različite topokemijske okoline. Naime, monomeri koji se nalaze u rešetci dimera pripravljeni kriogenom fotolitičkom disocijacijom dimera te

monomeri u vlastitoj kristalnoj rešetci pripravljeni izravnom sublimacijom uzorka spoja **1**[20,115,130] (Tablica 16).

Tablica 16. Aktivacijski parametri za reakciju dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena (1) u dvije različite topokemijske okoline: nakon fotolize dimera te direktnom sublimacijom uzorka dimera.

Dimerizacija spoja 1	Nakon fotolize	Nakon sublimacije[20,115,130]
E_a / kJ mol^{-1}	57,8	59,3
A / s^{-1}	$5{,}9 \cdot 10^8$	$7{,}2 \cdot 10^6$
$\Delta H^{\neq}$ / kJ mol^{-1}	55,7	56,8
$\Delta S^{\neq}$ / J mol^{-1} K^{-1}	–84, 2	–122, 1
$\Delta G^{\neq}$ (298 K) / kJ mol^{-1}	80,8	93,2

Podaci u Tablici 16 nedvojbeno ukazuju kako se procijenjenim aktivacijskim parametrima (E_a, $\Delta H^{\neq}$, $\Delta G^{\neq}$) za reakciju dimerizacije spoja **1** u dvije različite topokemijske okoline pripisuju vrlo slične vrijednosti.

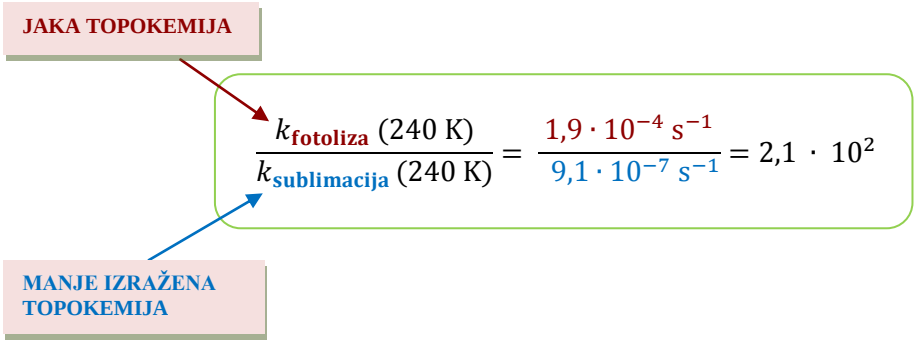
Naime, energija aktivacije za reakciju dimerizacije **1** nakon fotolitičke disocijacije dimera pri kriogenim temperaturama, u čvrstom stanju, iznosi 57,82 ± 3,91 kJ mol^{-1}. Zanimljivo je da je vrlo slična vrijednost energije aktivacije dimerizacije **1** u čvrstom stanju, dobivena i nakon sublimacije, a iznosi 59,3 ± 6,9 kJ mol^{-1} (Tablica 16).[20,115,130] Dobiveni iznosi približno su jednaki vrijednosti energije aktivacije za istu reakciju u otopini[1,70] što je izrazito zanimljivo i neuobičajeno saznanje. S obzirom na sličnost u vrijednosti energija aktivacije pretpostavlja se da se molekule monomernih jedinica u kristalu i na njegovoj površini gotovo jednako pokretne kao i u tekućoj fazi.

Pored toga, dobivena vrijednost je vrlo slična vrijednosti entalpije aktivacije dobivene na temelju provedenih NMR eksperimenata na različitim temperaturama za reakciju dimerizacije *Z*–nitrozobenzena u diklormetanu koja iznosi 51,9 kJ mol^{-1}. Također, slične su vrijednosti zabilježene i za heteroaromatske nitrozo derivate, primjerice entalpija aktivacije dobivena UV–VIS mjerenjima za dimerizaciju *Z*–4–klor–2–nitrozopiridina u dikloretanu koja iznosi 62,4 kJ mol^{-1}.[115]

Isto tako, dimerizacija monomera **1** pripravljenih u dvije različite topokemijske okoline (kriogenom fotodisocijacijom dimera **1** te direktnom sublimacijom uzorka dimera **1**[20,115,130]**)** u oba slučaja ima gotovo jednaku aktivacijsku entalpiju (približno 56 kJ mol^{-1}). Međutim,

zamijećena je razlika u aktivacijskoj entropiji za reakciju dimerizacije **1** u dvije različite topokemijske okoline. Dobivene su slijedeće vrijednosti entropije: –84,2 J K^{-1} mol^{-1} ra reakciju dimerizacije u kriogenim uvjetima, odnosno –122,1 J K^{-1} mol^{-1} ra reakciju dimerizacije pri višim temperaturama. Aktivacijska entropija ima negativnu vrijednost ($\Delta S^{\neq}_{(\text{nakon fotolize})}$= –84,2 J K^{-1} mol^{-1} i $\Delta S^{\neq}_{(\text{nakon sublimacije})}$= –122,1 J K^{-1} mol^{-1}**)**, kao što je i očekivano za razmatrane reakcije dimerizacije. Razlika u entropiji aktivacije za reakciju dimerizacije **1** u dvije različite topokemijske okoline (Tablica 16) može se pripisati promjeni rasporeda molekula u kristalnoj rešetci pripravljenih uzoraka. Poznato je da se u velikom broju fotokemijskih reakcija priroda produkta može objasniti povoljnim pakiranjem molekula reaktanata u kristalu, što znači da se spomenute fotokemijske reakcije odvijaju ukoliko su u kristalu molekule reaktanta u međusobno povoljnom položaju, odnosno pogodnoj orijentaciji i na odgovarajućoj udaljenosti. Naime, susjedni dušikovi atomi reaktivnih nitrozo skupina molekula monomera **1** pripravljenih kriogenom fotolizom dimera **1** i dalje ostaju na malom međusobnom razmaku, točnije na udaljenosti od samo 2,3 Å. Međutim, udaljenost između dušikovih atoma reaktivnih nitrozo skupina u kristalima monomera **1** pripravljenih sublimacijom uzorka dimera **1** iznosi 4 Å.[130] Uz to, dimerizacija u kristalnom stanju očigledno je posljedica barem dvaju učinaka, energije kristalne rešetke te odgovarajuće orijentacije molekula do koje dolazi kod specifičnog pakiranja, Stoga, mijenjanjem dvaju parametara, molekulske strukture i uvjeta kristalizacije može se, prema tome, bitno utjecati na doseg i stereokemiju dimerizacije.

U kriogenim uvjetima reaktanti su u najpovoljnijoj topokemijskoj konfiguraciji gdje je reakcija vrlo brza i ne zahtjeva nikakve dodatne molekulske relaksacije. U sublimiranim kristalima spoja **1** topokemijski utjecaj je samo djelomično ispunjen kao posljedica orijentacijskog nereda i reakcija je sporija (predviđa se za dva reda veličine) nego u prethodnom slučaju.

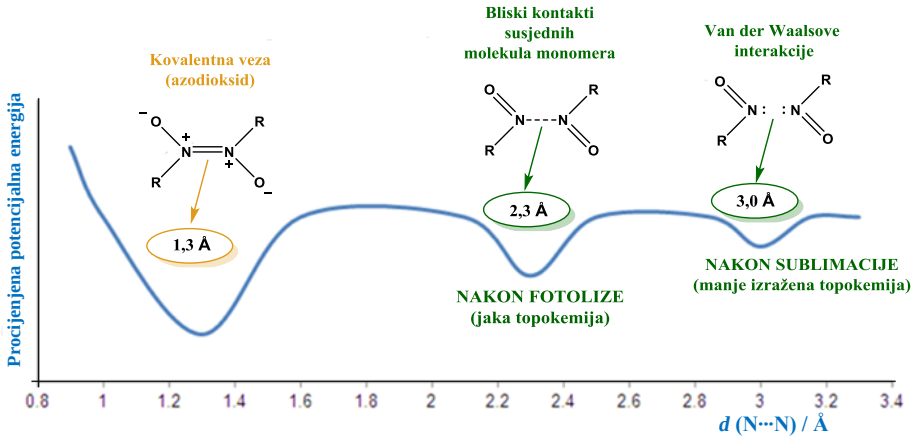


S obzirom na to da je u slučaju monomera koji se nalaze u vlastitoj kristalnoj rešetci, priređenih direktnom sublimacijom spoja **1** topokemijski uvjet samo djelomično ispunjen, reakcija je značajno sporija u odnosu na reakciju dimerizacije u kojoj su molekule monomera **1** priređene kriogenom fotolizom dimera **1**, gdje je prisutan jak topokemijski efekt. Dok je konstanta brzine dimerizacije monomera priređenih kriogenim fotolitičkim cijepanjem dimera **1** pri 240 K iznosila $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}, konstanata brzine reakcije dimerizacije svježe sublimiranih monomera **1** pri 240 K iznosi $9{,}1 \cdot 10^{-7}$ s^{-1}.

Naime, u ranijim primjerima provedenih istraživanja dalo se naslutiti kako samoorganiziranje molekula može imati odlučujući učinak na stvaranje kemijske veze. Određeni derivati nitrozobenzena pogoduju dimerizaciji, kojom nastaje nova kemijska veza između dva dušikova atoma, ali isključivo u kristalnom stanju. Osim ovog utjecaja, koji je očigledno termodinamske prirode, kristalna rešetka pokazuje i topokemijski utjecaj prema kojem samom prostornom organizacijom molekula u kristalnoj rešetci nastaju uvjeti za odvijanje kemijske reakcije i stabilizaciju samo određenih struktura. Tako primjerice, svježe sublimirani *p*–bromnitrozobenzen lako podliježe dimerizaciji na sobnoj temperaturi za razliku od *p*–jodnitrozobenzena.[13]

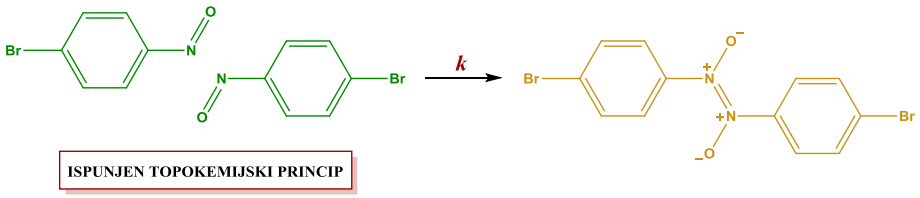
Međutim, u nedavno provedenom istraživanju, utvrđeno je kako je dimerizacija svježe sublimiranih monomera *p*–bromnitrozobenzena $\mathbf{M_{ms}1}$ znatno sporija u odnosu na brzu dimerizaciju monomera *p*–bromnitrozobenzena $\mathbf{M_{ms}2}$ koji su dobiveni niskotemperaturnom (100 K) fotodisocijacijom dimera $\mathbf{D_{ss}}$. Važno je bilo analizirati strukturne promjene koje se javljaju uslijed monokristal–monokristal pretvorbe, tijekom fotolize stabilnog monokristala dimera *p*–bromnitrozobnezena $\mathbf{D_{ss}}$ pri 100 K, koja se provodila devet sati u difraktometru prilikom čega nastaje metastabilni monokristal monomera *p*–bromnitrozobenzena $\mathbf{M_{ms}2}$ (engl. „*single–crystal–to–single-crystal transformation“)*. Na temelju određene kristalne strukture monomera $\mathbf{M_{ms}2}$ utvrđeno je da dušikovi atomi nakon cijepanja azodioksidne veze i dalje ostaju na malom međusobnom razmaku, točnije na udaljenosti od samo 2,30 Å, koja je za 23,3 % manja od zbroja njihovih Van der Waalsovih radijusa. Vrlo brza ponovna dimerizacija već pri vrlo niskim temperaturama od oko 170 K može se objasniti upravo tim bliskim kontaktima susjednih dušikovih atoma reaktivnih nitrozo skupina u *in situ* pripravljenim kristalima monomera $\mathbf{M_{ms}2}$.[16]

S obzirom na činjenicu da uređenost molekula u kristalnoj rešetci utječe na brzinu reakcije, nedavno je provedeno istraživanje kojim se također nastojalo pobliže objasniti utjecaj topokemijskih efekata na brzinu reakcije dimerizacije aromatskih *p*–halogennitrozo spojeva u čvrstom stanju. Stoga su pripravljena tri različita uzorka monomera *p*–bromnitrozobenzena (**1**) s različitim razmještajem molekula monomera. Naime, monomeri koji se nalaze u rešetci dimera priređeni fotolizom dimera pri kriogenim temperaturama. Nadalje, monomeri u vlastitoj kristalnoj rešetci priređeni direktnom sublimacijom uzorka monomera, kao i nasumično orijentirane molekule monomera priređene deponiranjem monomera na pločicu cezijevog jodida pri kriogenim temperaturama. Najjači topokemijski efekt i najpovoljnija orijentacija monomernih podjedinica za inicijaciju dimerizacije prisutna je u uzorcima monomera koji se nalaze u kristalnoj rešetci dimera priređeni fotolizom dimera pri kriogenim temperaturama. Da su monomerne jedinice u kristalnoj rešetci dimera orijentirane tako da brzo dimeriziraju direktno se opaža iz visoke vrijednosti konstante brzine reakcije. Temperatura prijelaza iznosila je oko 170 K i pri toj temperaturi vrijednost konstante brzine reakcije je $2{,}24 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}. Radi usporedbe s vrijednošću konstante pri istoj temperaturi za uzorak svježe priređenog monomera gdje su molekule monomera smještene u svoju kristalnu rešetku izračunata je teorijska vrijednost konstante brzine reakcije pri 170 K, a iznosi $4{,}44 \cdot 10^{-12}$ s^{-1}. Vrijednosti konstanti se razlikuju za 8 redova veličine. Takva drastična razlika u reaktivnosti posljedica je jakih topokemijskih uvjeta u fotoliziranim kristalima u odnosu na narušeno topokemijsko uređenje u sublimiranim uzorcima. Jaki topokemijski uvjeti proizlaze iz opažanja da je N···N veza u kristalima monomera nastalih fotolizom dimera **1**, 23,3 % kraća u odnosu na zbroj Van der Waalsovih radijusa dva dušikova atoma.[20,115]

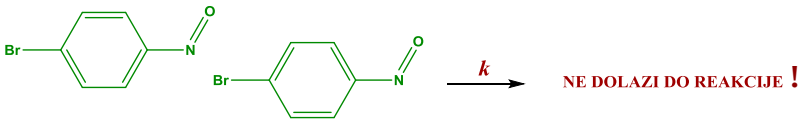


Slika 54. Udaljenost između dva dušikova atoma u tri različita minimuma potencijalne energije koji odgovaraju: kovalentnoj vezi (azodioksidu); molekulama monomera priređenih fotolizom odgovarajućeg dimera 1 pri čemu dušikovi atomi nitrozo skupina monomera i dalje ostaju na malom međusobnom razmaku (2,3 Å); kao i Van der Waalsovim interakcijama u sublimiranim kristalima.[20]

Kod eksperimenta gdje su molekule monomera **1** nasumično orijentirane topokemijski uvjet nije ispunjen, a pod tim uvjetima neprikladnima za reakciju, konstanta brzine reakcije nije određena radi brze sublimacije uzorka u visokom vakuumu. Jedan od razloga je taj što na brzinu ukupnog procesa utječe lokalno zagrijavanje ili hlađenje te nemogućnost postizanja brzog prijenosa topline kroz cijeli uzorak.[20,115]



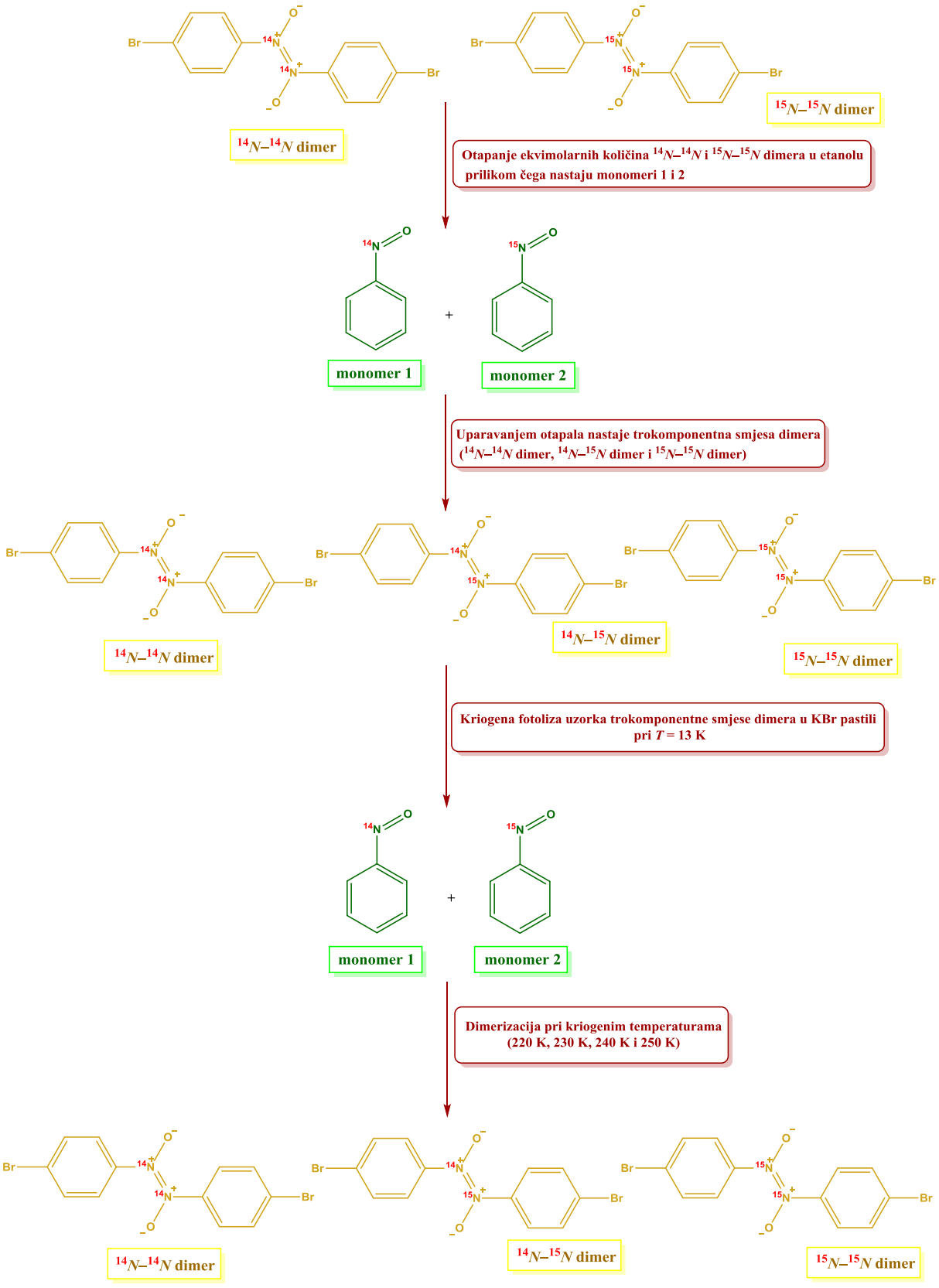
ISPUNJEN TOPOKEMIJSKI PRINCIP



TOPOKEMIJSKI PRINCIP NIJE ISPUNJEN

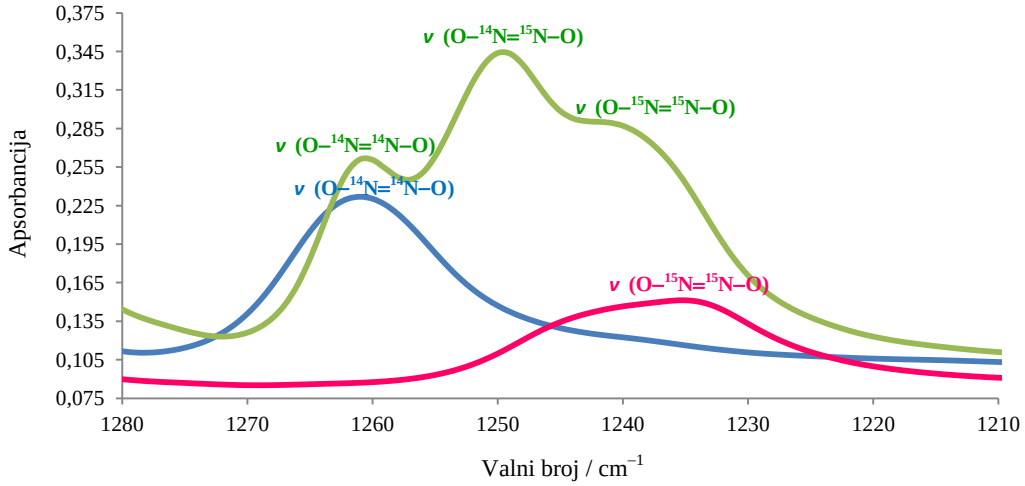
4.2. Kinetički izotopni efekt dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena u kriogenim uvjetima

Sintetiziran je ^{14}N–*p*–bromnitrozobenzen (**1**) i njegov ^{15}N izotopno obilježen analog, ^{15}N–*p*–bromnitrozobenzen (**2**), na način kako je prethodno opisano u eksperimentalnom dijelu rada (poglavlje 3.2.1. i 3.2.2.).[30,89,125,128,129] Pripravljeni su nitrozo monomeri **1** i **2**, otapanjem ekvimolarnih količina dimernih oblika spojeva **1** i **2** u etanolu. Uparavanjem otapala zaostaju žuti kristali nastalih dimera ($^{14}N/^{14}N$ dimer, $^{14}N/^{15}N$ dimer i $^{15}N/^{15}N$ dimer) koji su rezultat rekombinacije monomernih oblika nitrozo spojeva **1** i **2**. Induciranjem disocijacije uzorka pripravljene trokomponentne smjese dimernih oblika ($^{14}N/^{14}N$, $^{14}N/^{15}N$ i $^{15}N/^{15}N$ dimer) u KBr pastili, izlaganjem pedeset minutnom UV zračenju niskotlačne živine lampe pri temperaturi od 13 K, u čvrstom stanju, nastaju monomerni oblici nitrozo spojeva **1** i **2**, a postepenim povišenjem temperature podliježu ponovnoj dimerizaciji (redimerizaciji). Mogući dimerni oblici nastali prilikom opisanog procesa prikazani su na Slici 55.



Slika 7. Redimerizacija smjese spojeva 1 i 2.

Reakcija dimerizacije istražena je nakon kriogene fotodisocijacije uzorka pripravljene trokomponentne smjese dimernih oblika ($^{14}N/^{14}N$ dimer, $^{14}N/^{15}N$ dimer i $^{15}N/^{15}N$ dimer) u obliku KBr pastile. Naime, kriogenom fotodisocijacijom uzorka trokomponentne smjese dimera u KBr pastili nastaju molekule monomera u najpovoljnijoj topokemijskoj konfiguraciji za reakciju, a sve kinetike praćene su vremenski razlučenom infracrvenom spektroskopijom. Drugim riječima, fotolitičkim cijepanjem azodioksidne veze prisutnih dimera ($^{14}N/^{14}N$, $^{14}N/^{15}N$ i $^{15}N/^{15}N$ dimer) nastaju $^{14}N/^{15}N$ miješani kristali monomera. Postepenim zagrijavanjem odvija se redimerizacija kojom nastaju dimerni oblici s različitim izotopnim kombinacijama ($^{14}N/^{14}N$, $^{14}N/^{15}N$, $^{15}N/^{15}N$).



Slika 56. Područje FT–IR spektra koje odgovara asimetričnom istezanju *E*–(O–N=N–O) skupine dimera. Spektar čistog dimernog spoja 1 prikazan je plavom bojom s apsorpcijskim maksimumom pri 1260 cm^{-1}. Spektar čistog dimera 2 prikazan je rozom bojom s apsorpcijskim maksimumom pri 1240 cm^{-1}. Spektar trokomponentne smjese nastalih dimera prikazan je zelenom bojom, u kojem su opažena tri aposrpcijska maksimuma pri 1260 cm^{-1}, 1250 cm^{-1} te 1240 cm^{-1}.

Na Slici 56 je prikazano područje IR spektra koje odgovara apsorpcijskim maksimumima vibracija asimetričnog istezanja azodioksidnih skupina nastalih dimernih spojeva. Spektar čistog dimera **1** prikazan je plavom bojom s apsorpcijskim maksimumom pri 1260 cm^{-1} koji je karakterističan za asimetrično istezanje *E*–(O^{14}N=^{14}NO) skupine dimera **1**. Spektar čistog dimera spoja **2** prikazan rozom bojom s apsorpcijskim maksimumom pri 1240 cm^{-1} koji odgovara asimetričnom istezanju *E*–(O^{15}N=^{15}NO) skupine dimera **2**. U IR spektru prikazanom zelenom bojom opažena su tri apsorpcijska maksimuma koja se pripisuju asimetričnom istezanju azodioksidnih skupina prisutnih dimernih oblika. Naime, opažena je vibracijska apsorpcija asimetričnog istezanja dimerne O^{14}N=^{15}NO skupine pri 1250 cm^{-1}.

Nadalje, uočena je vibracijska apsorpcija istezanja dimerne $O^{14}N=^{14}NO$ skupine pri 1260 cm^{-1} kao i vibracijska apsorpcija istezanja $O^{15}N=^{15}NO$ skupine dimera pri 1240 cm^{-1}. Dakle, uz dva apsorpcijska maksimuma pri 1260 cm^{-1} i 1240 cm^{-1} u spektru se također može uočiti dodatni apsorpcijski maksimum pri 1250 cm^{-1} koji izostaje u spektru čistog dimera spoja **1** (prikazan plavom bojom) i dimera **2** (prikazan rozom bojom). Opažena vibracijska apsorpcija pri 1250 cm^{-1} pripisuje se asimetričnom istezanju *E*–($O^{14}N=^{15}NO$) veze dimera, koji je nastao prilikom rekombinacije monomernih oblika nitrozo spojeva **1** i **2** dobivenih otapanjem ekvimolarnih količina dimera **1** i **2** u etanolu.

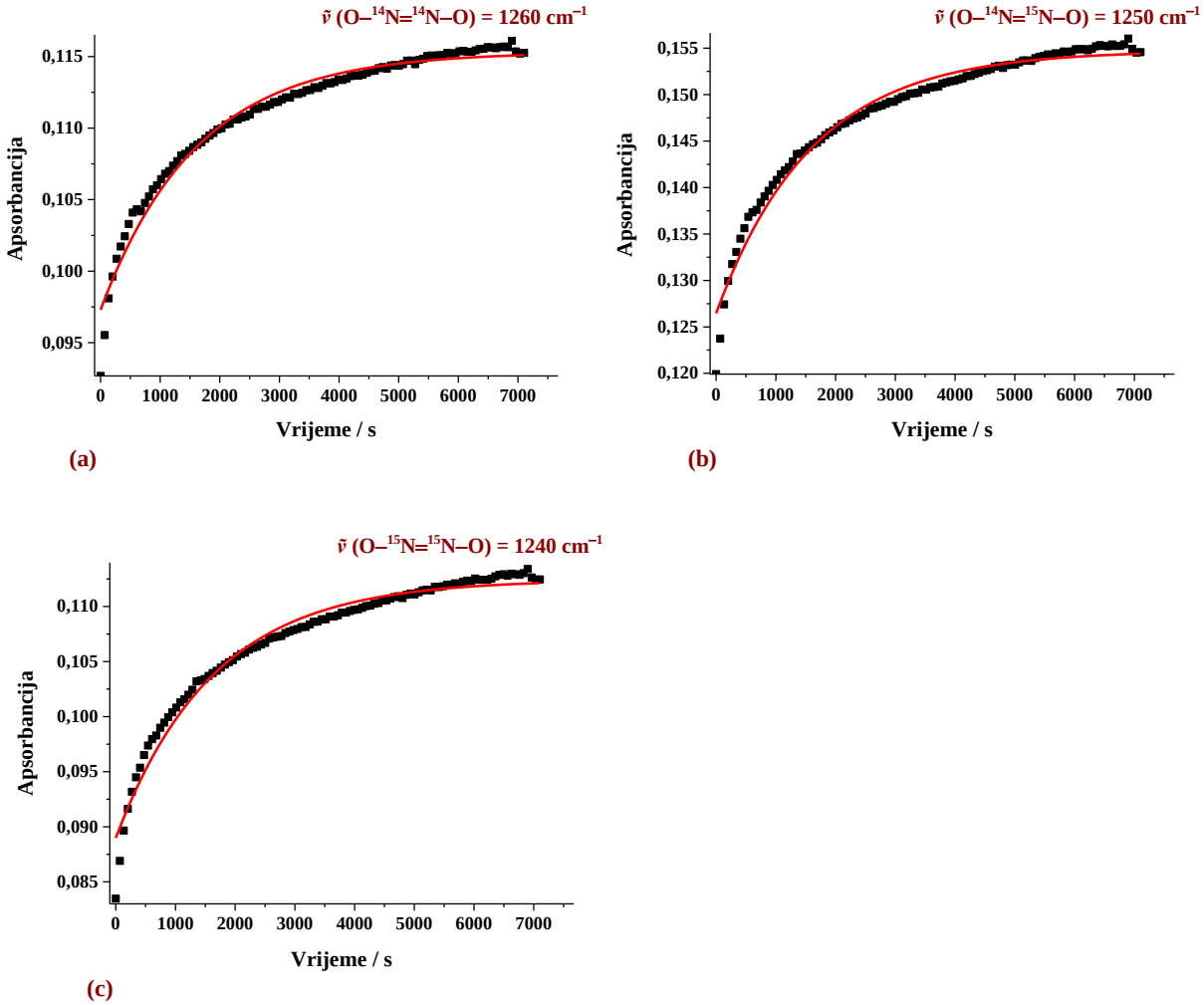
Budući da su sve izotopne kombinacije u istom kristalu, utjecaj molekularne okoline u kristalu na varijacije u brzinama reakcije jednak je za sve kombinacije izotopa. U tom slučaju, izotopni efekt postaje reproducibilan parametar relativno neovisan o individualnim eksperimentalnim uvjetima.

Kinetika reakcije redimerizacije monomera nastalih kriogenom fotodisocijacijom trokomponentne smjese dimernih oblika ($^{14}N/^{14}N$, $^{14}N/^{15}N$ i $^{15}N/^{15}N$ dimer) mjerena je praćenjem promjene intenziteta karakterističnih vrpci dimera pri 1260 cm^{-1} (vibracijska apsorpcija asimetričnog istezanja $O^{14}N=^{14}NO$ skupine *E*–dimera), 1250 cm^{-1} (vibracijska apsorpcija asimetričnog istezanja $O^{14}N=^{15}NO$ skupine *E*–dimera) te 1240 cm^{-1} (vibracijska apsorpcija asimetričnog istezanja $O^{15}N=^{15}NO$ skupine *E*–dimera) u kriogenim uvjetima, u temperaturnom rasponu od 220 K do 250 K, u čvrstom stanju.

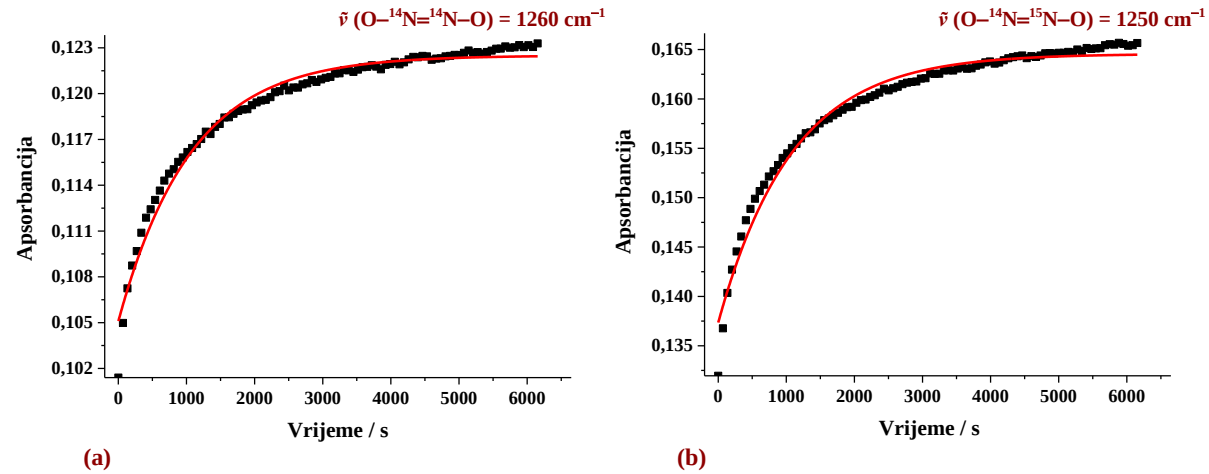
Vremenska ovisnost korigiranih apsorbancija karakterističnih dimernih vrpci pri 1260 cm^{-1} ($^{14}N/^{14}N$ dimer), 1250 cm^{-1} ($^{14}N/^{15}N$ dimer) te 1240 cm^{-1} ($^{15}N/^{15}N$ dimer) može se aproksimirati eksponencijalnom jednadžbom oblika (4.8) koja odgovara zakonu brzine reakcije prvog reda za dimerizaciju aromatskih nitrozo spojeva (Slika 57 – Slika 60):

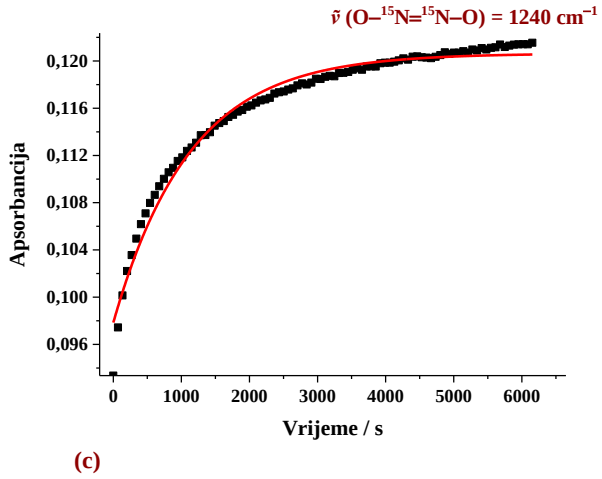
$$A(t) = A_{\infty} + Ae^{kt} \tag{4.8}$$

gdje $A(t)$ predstavlja apsorbanciju u vremenu t, A_{∞} apsorbancija na kraju reakcije, A predeksponencijalni faktor, dok k predstavlja konstantu brzine reakcije dimerizacije u čvrstom stanju pri različitim temperaturama.



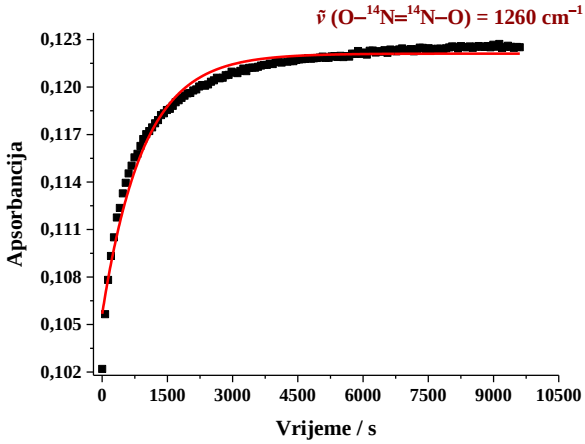
Slika 57. Ovisnost korigirane apsorbancije karakteristične vrpce asimetričnog istezanja azodioksidne skupine *E*–dimera pri: (a) 1260 cm^{-1} ($^{14}N/^{14}N$ dimer); (b) 1250 cm^{-1} ($^{14}N/^{15}N$ dimer); (c) i 1240 cm^{-1} ($^{15}N/^{15}N$ dimer) o proteklom vremenu pri temperaturi od 220 K.



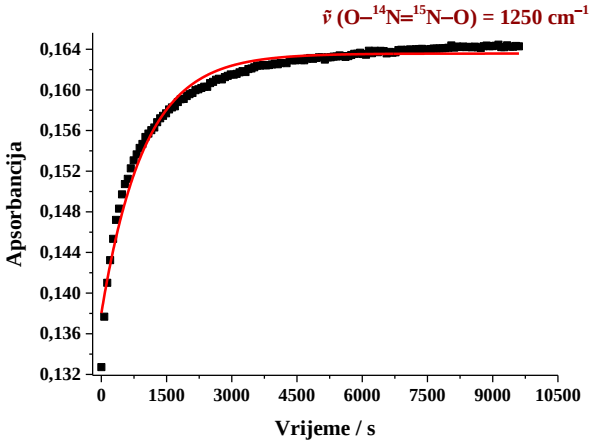


(c)

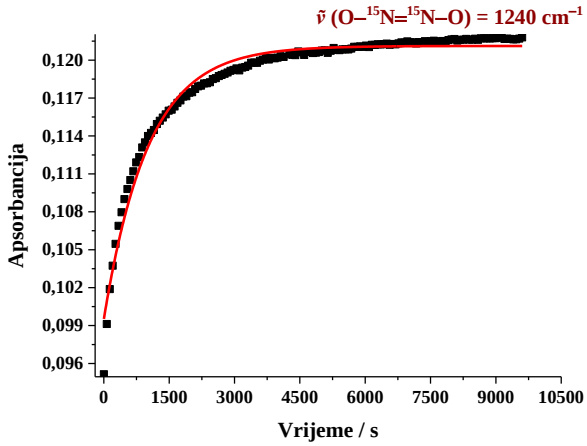
Slika 58. Ovisnost korigirane apsorbancije karakteristične vrpce asimetričnog istezanja azodioksidne skupine *E*–dimera pri: (a) 1260 cm^{-1} ($^{14}N/^{14}N$ dimer); (b) 1250 cm^{-1} ($^{14}N/^{15}N$ dimer); (c) i 1240 cm^{-1} ($^{15}N/^{15}N$ dimer) o proteklom vremenu pri temperaturi od 230 K.



(a)

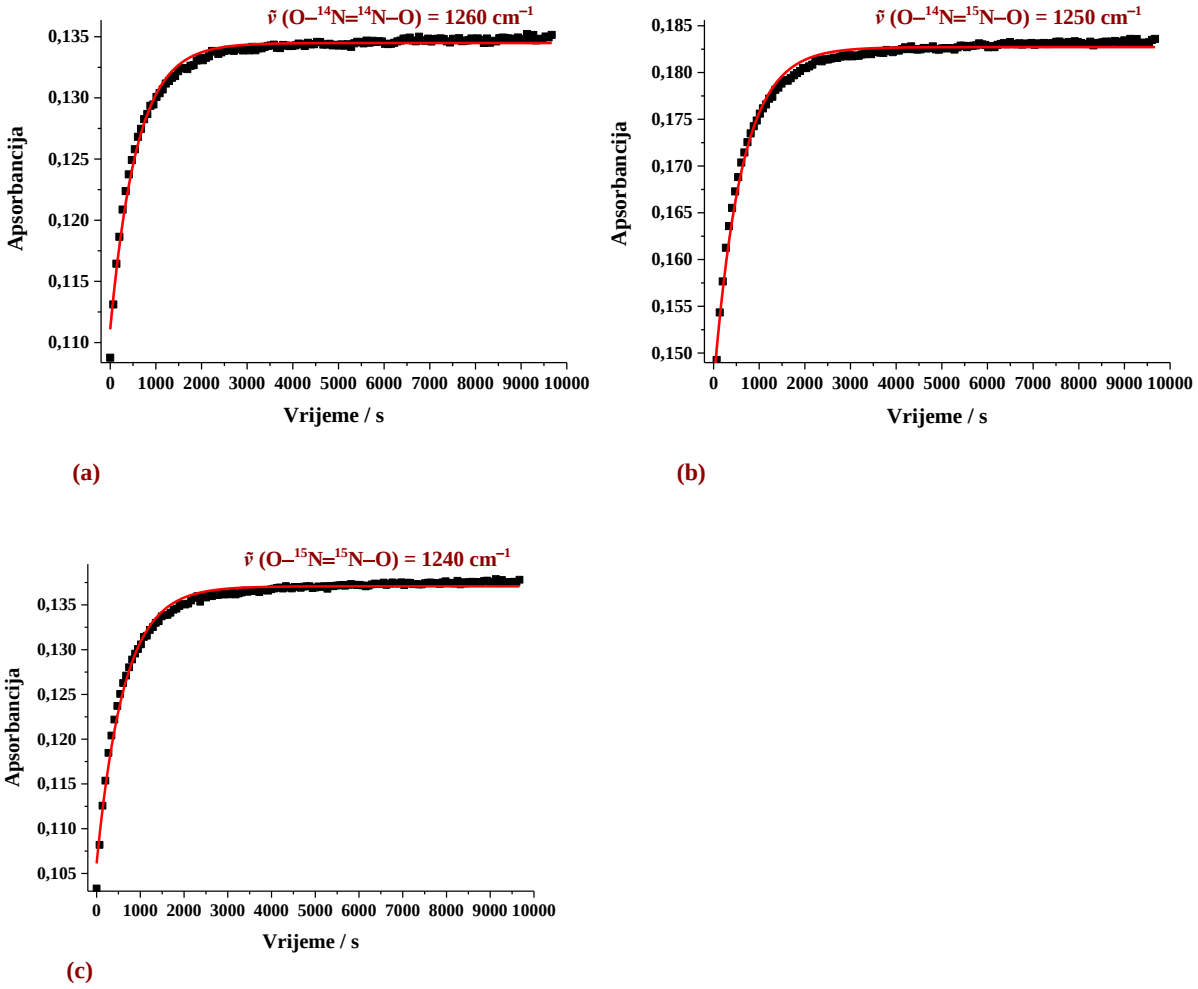


(b)



(c)

Slika 59. Ovisnost korigirane apsorbancije karakteristične vrpce asimetričnog istezanja azodioksidne skupine *E*–dimera pri: (a) 1260 cm^{-1} ($^{14}N/^{14}N$ dimer); (b) 1250 cm^{-1} ($^{14}N/^{15}N$ dimer); (c) i 1240 cm^{-1} ($^{15}N/^{15}N$ dimer) o proteklom vremenu pri temperaturi od 240 K.



Slika 60. Ovisnost korigirane apsorbancije karakteristične vrpce asimetričnog istezanja azodioksidne skupine *E*–dimera pri: (a) 1260 cm^{-1} ($^{14}N/^{14}N$ dimer); (b) 1250 cm^{-1} ($^{14}N/^{15}N$ dimer); (c) i 1240 cm^{-1} ($^{15}N/^{15}N$ dimer) o proteklom vremenu pri temperaturi od 250 K.

Vrijednosti opaženih konstanti brzina reakcije dimerizacije k_{obs} karakterističnih za pojedine dimerne produkte ($^{14}N/^{14}N$, $^{14}N/^{15}N$ i $^{15}N/^{15}N$ dimer), pri različitim, kriogenim temperaturama, izračunate iz eksponencijalne ovisnosti korigiranih apsorbancija o vremenu, navedene su u Tablici 17.

$^{14}N/^{15}N$ kinetički izotopni efekt izračunat je kao kvocijent konstanti brzina nastajanja $^{14}N/^{14}N$ i $^{14}N/^{15}N$ dimernih produkata:

$$\mathrm{KIE} = \frac{k_{\mathrm{obs}}(^{14}N - {}^{14}N)}{k_{\mathrm{obs}}\,(^{14}N - {}^{15}N)} \qquad (4.9)$$

Isto tako, kinetički izotopni efekt izračunat je i kao kvocijent konstanti brzina nastajanja $^{14}N/^{14}N$ i $^{15}N/^{15}N$ dimera:

$$\mathrm{KIE} = \frac{k_{\mathrm{obs}}(^{14}N - {}^{14}N)}{k_{\mathrm{obs}}\,(^{15}N - {}^{15}N)} \qquad (4.10)$$

Za svaku vrijednost $^{14}N/^{15}N$ KIE izračunata je standardna pogreška (S) prema jednadžbi:

$$S = \frac{1}{k_{\mathrm{obs}}\,(^{14}\mathrm{N} - {}^{15}\mathrm{N})} \left[\sigma^2{}_{k_{\mathrm{obs}}\,(^{14}\mathrm{N}-{}^{14}\mathrm{N})} + (\mathrm{KIE})^2 \cdot \sigma^2{}_{k_{\mathrm{obs}}\,(^{14}\mathrm{N}-{}^{15}\mathrm{N})}\right]^{1/2} \qquad (4.11)$$

gdje je $\sigma^2{}_{k_{\mathrm{obs}}\,(^{14}N-{}^{14}N)}$ i $\sigma^2{}_{k_{\mathrm{obs}}\,(^{14}N-{}^{15}N)}$ standardna devijacija konstanti brzina $k_{\mathrm{obs}}(^{14}N - {}^{14}N)$, odnosno $k_{\mathrm{obs}}(^{14}N - {}^{15}N)$.

Odnosno, u slučaju $^{14}N^{14}N/^{15}N^{15}N$ KIE, standardna pogreška (S) izračunata je prema jednadžbi:

$$S = \frac{1}{k_{\mathrm{obs}}\,(^{15}N - {}^{15}N)} \left[\sigma^2{}_{k_{\mathrm{obs}}\,(^{14}\mathrm{N}-{}^{14}\mathrm{N})} + (\mathrm{KIE})^2 \cdot \sigma^2{}_{k_{\mathrm{obs}}\,(^{15}\mathrm{N}-{}^{15}\mathrm{N})}\right]^{1/2} \qquad (4.12)$$

Vrijednosti konstanti brzina reakcije dimerizacije izračunatih iz eksponencijalne vremenske ovisnosti karakterističnih dimernih vrpci pri 1260 cm^{-1} (k_{obs} ($^{14}N - {}^{14}N$)), odnosno 1250 cm^{-1} (k_{obs} ($^{14}N - {}^{15}N$)) te 1240 cm^{-1} (k_{obs} ($^{15}N - {}^{15}N$)) kao i kinetički izotopni efekt (KIE) navedeni su u Tablici 17.

Tablica 17. Konstante brzine reakcije dimerizacije u čvrstom stanju pri različitim kriogenim temperaturama i kinetički izotopni efekt (KIE) za reakciju dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena u termički induciranim reakcijama.

Metoda	T / K	$10^4 \cdot k_{\mathrm{obs}}$ ($^{14}N - {}^{14}N$) / s^{-1}	$10^4 \cdot k_{\mathrm{obs}}$ ($^{14}N - {}^{15}N$) / s^{-1}	$10^4 \cdot k_{\mathrm{obs}}$ ($^{15}N - {}^{15}N$) / s^{-1}	KIE[a]	KIE[b]
FOTOLIZA	220	6,21 ± 0,25[c]	6,22 ± 0,24[c]	6,12 ± 0,24[c]	1,00 ± 0,06[d]	1,01 ± 0,06[e]
	230	9,46 ± 0,34	9,25 ± 0,33	8,91 ± 0,31	1,02 ± 0,05	1,06 ± 0,05
	240	10,6 ± 0,30	10,2 ± 0,28	9,83 ± 0,26	1,04 ± 0,04	1,08 ± 0,05
	250	17,1 ± 0,31	16,4 ± 0,29	16,0 ± 0,28	1,04 ± 0,03	1,07 ± 0,03

[a] KIE, kinetički izotopni efekt izračunat prema jednadžbi (4.9)
[b] KIE, kinetički izotopni efekt izračunat prema jednadžbi (4.10)
[c] standardna devijacija
[d] standardna pogreška izračunata prema jednadžbi (4.11)
[e] standardna pogreška izračunata prema jednadžbi (4.12)

Na temelju provedenih izotermičkih kinetičkih mjerenja podaci u Tablici 17 jasno ukazuju kako se vrijednosti konstanti brzina za reakcije dimerizacije povećavaju s porastom temperature, kao što je i očekivano, što znači da je reakcija dimerizacije monomernih oblika nastalih kriogenom fotolizom azodioksi dimera znatno brža pri višim temperaturama. Uz to, uočeno je kako su vrijednosti konstanti za reakciju dimerizacije manje u slučaju kada je barem jedan od dušikovih atoma bio obilježen izotopom ^{15}N. Odnosno, zamijećen je slijedeći porast vrijednosti konstanti k_{obs} (^{14}N –^{14}N) > k_{obs} (^{14}N –^{15}N) > k_{obs} (^{15}N –^{15}N).

Naime, poznato je kako je kinetički izotopni efekt posljedica razlike u promjenama ZPE (energija nulte točke) kod reaktanata i prijelaznog stanja prilikom izotopne zamjene, na primjeru dušika ^{14}N i ^{15}N. Energija nulte točke je najniža energija sustava i odgovara osnovnom energijskom stanju. Obrnuto je proporcionalna reduciranoj masi atoma u vezi, što znači da će teži izotop u vezi (u ovom slučaju ^{15}N) dovesti do niže frekvencije vibracije, a time i niže energije nulte točke, dok lakši izotop (^{14}N) dovodi do viših frekvencija vibracije, a posljedično tome ima višu energiju nulte točke. Dakle, teži izotop (^{15}N) ima nešto nižu energiju nulte točke od lakšeg izotopa (^{14}N). Rezultat je različita energija disocijacije veza ^{14}N–^{14}N u odnosu na ^{14}N–^{15}N, odnosno ^{15}N–^{15}N. Navedena razlika u energiji odražava se na brzinu reakcije, odnosno na konstantu brzine reakcije disocijacije, a rezultat toga se očituje kao kinetički izotopni efekt.

Pored toga, podaci u Tablici 17. jasno ukazuju kako su promjene vrijednosti pojedinačnih konstanti brzina reakcije dimerizacije (k_{obs}) određene pri različitim, kriogenim temperaturama znatno veće u odnosu na promjene u vrijednostima kinetičkog izotopnog efekta. Štoviše, vrijednost kinetičkog izotopnog efekta gotovo je konstanta (u pravilu zamijećen je mali porast vrijednosti KIE s povećanjem temperature).

Zanimljiva je činjenica kako je prilikom svih provedenih izotermičkih kinetičkih mjerenja vrijednost $^{14}N^{14}N/^{15}N^{15}N$ KIE bila veća u odnosu na opaženu vrijednost $^{14}N/^{15}N$ KIE (Tablica 17), što nedvojbeno ukazuje na prisutnost izotopnog efekta. Međutim, potrebno je provesti veći broj izotermičkih kinetičkih mjerenja kako bi sa sigurnošću mogli potvrditi da je izotopni efekt uistinu prisutan.

Isto tako, do sličnih saznanja došlo se u nedavno provedenim istraživanjima gdje je predstavljena mogučnost praćenja kinetike reakcije u čvrstom stanju mjereći višekomponentni paralelni proces disocijacije i dimerizacije aromatskih nitrozo spojeva u istome uzorku. Istraženo je kako način priprave monomera i utjecaj molekularne okoline u kristalu utječe na brzinu reakcije, kao i na iznos kinetičkog izotopnog efekta na primjeru reakcije dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena i njegovog ^{15}N izotopomera, u čvrstom stanju. Molekule nitrozo monomera pripravljene su sublimacijom ekvimolarnih količina ^{14}N i ^{15}N dimera *p*–bromnitrozobenzena, mehanokemijski, kao i taljenjem dimernih molekula. Brzom redimerizacijom koja je uslijedila, osim homodimera koji su nastali (^{14}N–^{14}N i ^{15}N–^{15}N dimeri), priređen je kristal dimera s $^{14}N/^{15}N$ miješanim kristalima monomera. Premda su uočena znatna odstupanja u vrijednostima izmjerenih konstanti brzina za reakciju dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena u mehanokemijski induciranim reakcijama, u sublimiranim kristalima te u taljevinama, s druge strane vrijednosti $^{14}N/^{15}N$ kinetičkog izotopnog efekta bile su gotovo konstante (Tablica 18).[19]

Tablica 18. Konstante brzine reakcije dimerizacije u čvrstom stanju i $^{14}N/^{15}N$ kinetički izotopni efekt za reakciju dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena u mehanokemijski induciranim reakcijama, u sublimiranim kristalima i u taljevini.[19]

METODA	$10^4 \cdot k_{obs}$ (^{14}N–^{14}N) / s^{-1}	$10^4 \cdot k_{obs}$ (^{14}N–^{14}N) / s^{-1}	KIE
Sublimacija	5,76 ± 0,23[a]	4,94 ± 0,15[a]	1,17 ± 0,06[b]
Sublimacija	8,39 ± 0,64	6,81 ± 0,25	1,23 ± 0,10
Sublimacija	2,14 ± 0,70	1,98 ± 0,25	1,08 ± 0,38
Sublimacija	3,37 ± 0,13	2,80 ± 0,09	1,20 ± 0,06
Sublimacija	4,87 ± 0,12	4,41 ± 0,14	1,10 ± 0,04
Sublimacija	3,48 ± 0,15	2,88 ± 0,14	1,21 ± 0,08
Mehanokemija	18,2 ± 0,99	16,0 ± 0,99	1,14 ± 0,09
Mehanokemija	11,7 ± 0,79	10,4 ± 0,69	1,13 ± 0,1
Taljenje	5,36 ± 0,20	4,64 ± 0,19	1,16 ± 0 06

KIE, kinetički izotopni efekt izračunat prema jednadžbi (4.9)
[a]standardna devijacija
[b]standardna pogreška izračunata prema jednadžbi (4.11)

Na temelju tih saznanja možemo zaključiti kako je izotopni efekt reproducibilan parametar koji je gotovo neovisan ne samo o pojedinom provedenom eksperimentu već isto tako i o metodi aktivacije reakcije dimerizacije (tj. reakcija inducirana mehanokemijski, sublimacijom, u taljevini ili termički u kriogenim uvjetima). Međutim, vrijednosti $^{14}N/^{15}N$

KIE za termički inducirane reakcije dimerizacije u čvrstom stanju ipak su nešto manje u odnosu na vrijednosti $^{14}N/^{15}N$ KIE određene za reakcije dimerizacije u čvrstom stanju, inducirane mehanokemijski, sublimacijom ili pak u taljevini.

Razlog zbog kojeg se kinetičkim mjerenjima konstanti brzina reakcija u čvrstom stanju često pripisuje velike pogreška je posljedica utjecaja fazne promjene na kemijsku reakciju u čvrstom stanju. Naime, praćene kinetike nisu samo posljedica kemijske reakcija već kombinacije međusobno povezanih procesa, od kojih je kemijska reakcija tek jedna od njih.

Predložena je slijedeća konceptualna jednadžba:

$$\frac{k_{^{14}N-^{14}N} \cdot k_{\mathrm{ph}^1} \cdot k_{\mathrm{ph}^2} \cdots k_{\mathrm{ph}^n}}{k_{^{14}N-^{15}N} \cdot k_{\mathrm{ph}^1} \cdot k_{\mathrm{ph}^2} \cdots k_{\mathrm{ph}^n}} = \frac{k_{^{14}N-^{14}N}}{k_{^{14}N-^{15}N}} \qquad (4)$$

kojom se nastoje razjasniti izneseni rezultati provedenih istraživanja kojima je utvrđeno kako vrijednost kinetičkog izotopnog efekta ostaje gotovo nepromijenjena, dok su uočena znatna odstupanja u izmjerenim konstantama brzina razmatranih reakcija dimerizacije.

Izmjerena konstanta brzine dimerizacije ne obuhvaća samo kemijske procese na molekulskoj razini već sadrži i nepoznat broj drugih procesa ($k_{\mathrm{ph}^1} \cdot k_{\mathrm{ph}^2} \cdots k_{\mathrm{ph}^n}$) poput faznih promjena, difuzija, kao i mnogih drugih složenih procesa ovisno o razmatranoj reakciji. S obzirom da se oblik, oštećenja te dimenzije kristala polaznog reaktanta ne mogu kontrolirati, samim time ($k_{\mathrm{ph}^1} \cdot k_{\mathrm{ph}^2} \cdots k_{\mathrm{ph}^n}$) ovise o eksperimentu koji se provodi, a to se onda odražava na izmjerene konstante brzina. Budući da se omjer mjerenih konstanti istodobno promatra u istome kristalu ($k_{\mathrm{ph}^1} \cdot k_{\mathrm{ph}^2} \cdots k_{\mathrm{ph}^n}$) se kompenziraju, a omjer konstanti koje definiraju kinetički izotopni efekt ostaje stalan.

Zanimljivo je saznanje, kako su slični zaključci izvedeni određivanjem kinetičkog izotopnog efekta u enzimski kataliziranim reakcijama.[131,132] Na temelju provedenih istraživanja opažena su znatna odstupanja u izmjerenim konstantama enzimski kataliziranih reakcija za različite enzime, dok su vrijednosti kinetičkog izotopnog efekta bile gotovo

konstantne (1,01 ili manja vrijednost KIE).[133] Budući da je kinetički izotopni efekt za termički inducirane reakcije dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena u čvrstom stanju ipak nešto veći od opaženog kod enzimski kataliziranih reakcija u otopini potrebno je provesti daljnja istraživanja kako bi pobliže objasnili njegovu vrijednost.

Jedno od mogućih objašnjenja opaženog izotopnog efekta unutar koncepta konfiguracije prijelaznog stanja temelji se na kristalnoj i molekulskoj strukturi reaktanata i produkata. U ranije provedenim studijama mehanizama dimerizacije nitrozobenzena u čvrstom stanju, ustanovljeno je da je za aktivaciju kemijskog procesa potrebna odgovarajuća orijentacija molekula reaktanata i blizina reakcijskih središta da bi došlo do nastajanja pripadnog prijelaznog stanja (na taj način je ispunjen topokemijski uvjet). Predloženo je kako prijelazno stanje ima strukturu sličnu azodioksidnoj vezi. Za molekularnu transformaciju i oblikovanje takvog prijelaznog stanja potrebna je reorijentacija dušik – kisik veze u odnosu na ravninu benzenskog prstena. Takva promjena (pregradnja) u reaktantu u odnosu na prijelazno stanje znatno utječe na prirodu N–O veza. Posljedično, normalni izotopni efekt (k^{14}_N / k^{15}_N > 1) može se objasniti i promjenom konstante sile O–^{14}N ili O–^{15}N vibracija istezanja. Opaženo je znatno smanjenje konstante sile kod prijelaznog stanja nalik azodioksidu u odnosu na nitrozo reaktant. Razlog tomu je produljenje NO veze od 1,223 Å u monomeru do 1,284 Å u azodioksidu. Međutim, unatoč takvoj razlici u konstanti sila, uočeni izotopni efekt je i dalje prevelik da bi se objasnio samo na temelju klasične teorije kinetičkog izotopnog efekta, stoga je potrebno provesti daljnja istraživanja.[19]

§ 5. ZAKLJUČAK

Povoljnim modelnim sustavom za proširivanje znanja o kinetici i mehanizmima termičkih i fotokemijskih reakcija organskih molekula u čvrstom stanju pri kriogenim uvjetima pokazala se reakcija dimerizacije aromatskih C–nitrozo spojeva. Stoga je kao modelni spoj za kinetička istraživanja sintetiziran *p*–bromnitrozobenzen (**1**), a radi određivanja kinetičkog izotopnog efekta sintetiziran je i ^{15}N izotopno obilježen analog, ^{15}N–*p*–bromnitrozobenzen (**2**).

Ozračivanjem *E*–dimera UV svjetlom pri 11 K u KBr pastili utvrđeno je kako dolazi do fotolitičke disocijacije azodioksidne veze dimera uz nastajanja nitrozo monomera koji postepenim grijanjem podliježu redimerizaciji. Hlađenje i fotodisocijacija dimera, nakon koje slijedi zagrijavanje i termalna dimerizacija nastalih monomernih oblika predstavlja fotokromni i termokromni sustav.

Provedena su izotermička kinetička mjerenja na nekoliko različitih kriogenih temperatura u svrhu određivanja konstanti brzina reakcije dimerizacije spoja **1** kao i procjenu aktivacijskih parametara reakcije dimerizacije. Dobivene su relativno visoke vrijednosti konstanti brzina reakcije dimerizacije spoja **1** izmjerenih pri različitim kriogenim temperaturama, a razlog tomu je jak topokemijski utjecaj, odnosno povoljna orijentacija molekula monomera **1** nastalih kriogenom fotolizom, za reakciju dimerizacije. Naime, kriogenom fotodisocijacijom dimera **1** pri 11 K, parovi nitrozo skupina susjednih molekula nitrozo monomera ostaju međusobno blizu, točnije na udaljenosti od samo 2,30 Å, što dovodi do brze reakcije dimerizacije povišenjem temperature, u čvrstom stanju. U kriogenim uvjetima reaktanti su u najpovoljnijoj topokemijskoj konfiguraciji gdje je reakcija vrlo brza i ne zahtjeva nikakve dodatne molekulske relaksacije.

Poznato je kako uređenost molekula u kristalnoj rešetci utječe na brzinu reakcije, stoga su uspoređene vrijednosti aktivacijskih parametara za reakciju dimerizacije monomera **1** u dvije različite topokemijske okoline. Vrijednosti procijenjenih aktivacijskih parametara za reakciju

dimerizacije monomera **1** pripravljenih kriogenom fotodisocijacijom dimera **1** uspoređene su s rezultatima ranije provedenih istraživanja u kojima su uzorci monomera **1** pripravljeni direktnom sublimacijom uzorka dimera **1**. Iz temperaturne ovisnosti konstanti brzine reakcije dimerizacije monomera **1** pripravljenih fotolitičkom disocijacijom dimera **1** pri kriogenim temperaturama, procijenjena je energija aktivacije. Iznos procijenjene energije aktivacije za reakciju dimerizacije spoja **1** nakon kriogene fotolize, u čvrstom stanju, približno je jednak vrijednosti energije aktivacije za reakciju dimerizacije spoja **1** nakon sublimacije. Pored toga, dobivene vrijednosti energije približno su jednake vrijednosti energije aktivacije za istu reakciju u otopini, što je vrlo zanimljivo i neuobičajeno saznanje. S obzirom na sličnost energija aktivacije pretpostavlja se da su molekule monomernih jedinica u kristalu i na njegovoj površini gotovo jednako pokretne kao u tekućoj fazi. Pored toga, dimerizaciji monomera **1** pripravljenih u dvije različite topokemijske okoline pripisuju se gotovo jednake entalpije aktivacije. Međutim, opažena razlika u vrijednosti entropije aktivacije $\Delta S^{\neq}$ za reakciju dimerizacije **1** u dvije različite topokemijske okoline može se pripisati promjeni rasporeda molekula u kristalnoj rešetci pripravljenih uzoraka. Poznato je da se u velikom broju fotokemijskih reakcija priroda produkta može objasniti povoljnim pakiranjem molekula reaktanata u kristalu, što znači da se spomenute fotokemijske reakcije odvijaju ukoliko su u kristalu molekule reaktanta u međusobno povoljnom položaju, odnosno pogodnoj orijentaciji i na odgovarajućoj udaljenosti. Naime, susjedni dušikovi atomi reaktivnih nitrozo skupina molekula monomera **1** pripravljenih kriogenom fotolizom dimera **1** i dalje ostaju na malom međusobnom razmaku, točnije na udaljenosti od samo 2,3 Å. Međutim, udaljenost između dušikovih atoma reaktivnih nitrozo skupina u kristalima monomera **1** pripravljenih sublimacijom uzorka dimera **1** iznosi 4 Å.

Za dodatno pojašnjenje strukturnih promjena koje se događaju na molekulskoj razini određen i $^{14}N/^{15}N$ te $^{14}N^{14}N/^{15}N^{15}N$ kinetički izotopni efekt za reakciju dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena u čvrstom stanju pri kriogenim temperaturama. Budući da su sve izotopne kombinacije u istom kristalu, utjecaj molekularne okoline u kristalu na varijacije u brzinama reakcije jednak je za sve za sve kombinacije izotopa. U tom slučaju, izotopni efekt postaje reproducibilan parametar relativno neovisan o individualnim eksperimentalnim uvjetima.

Na temelju provedenih izotermičkih kinetičkih mjerenja dobivene vrijednosti konstanti brzina za reakcije dimerizacije povećavaju se porastom temperature. Uz to, uočeno je kako su vrijednosti konstanti za reakciju dimerizacije manje u slučaju kada je barem jedan od dušikovih atoma bio obilježen izotopom ^{15}N. Odnosno, zamijećen je slijedeći porast vrijednosti konstanti k_{obs} (^{14}N–^{14}N) > k_{obs} (^{14}N–^{15}N) > k_{obs} (^{15}N–^{15}N).

Pored toga, promjene vrijednosti pojedinačnih konstanti brzina reakcije dimerizacije (k_{obs}) određenih pri različitim, kriogenim temperaturama, znatno su veće u odnosu na promjene u vrijednostima kinetičkog izotopnog efekta. Štoviše, vrijednost kinetičkog izotopnog efekta gotovo je konstanta (u pravilu, zamijećen je mali porast vrijednosti KIE s povećanjem temperature).

Zanimljiva je činjenica kako je prilikom svih provedenih izotermičkih kinetičkih mjerenja vrijednost $^{14}N^{14}N/^{15}N^{15}N$ KIE bila veća u odnosu na vrijednost $^{14}N/^{15}N$ KIE, što nedvojbeno ukazuje na prisutnost izotopnog efekta. Međutim, potrebno je provesti veći broj izotermičkih kinetički mjerenja kako bi sa sigurnošću mogli potvrditi da je izotopni efekt uistinu prisutan.

Uz to, u ranije provedenim istraživanjima došlo se do sličnih saznanja. Premda su uočen znatna odstupanja u vrijednostima izmjerenih konstanti brzina za reakciju dimerizacije *p*–bromnitrozobenzena u mehanokemijski induciranim reakcijama, u sublimiranim kristalima te u taljevini vrijednosti $^{14}N/^{15}N$ KIE bile su gotovo konstantne. Na temelju tih saznanja možemo zaključiti kako je izotopni efekt reproducibilan parametar koji je neovisan ne samo o pojedinom eksperimentu već isto tako i o metodi aktivacije reakcije dimerizacije (tj. reakcija inducirana mehanokemijski, sublimacijom, u taljevini ili termički u kriogenim uvjetima). Međutim, vrijednosti $^{14}N/^{15}N$ KIE za termički inducirane reakcije dimerizacije u čvrstom stanju ipak su nešto manje u odnosu na vrijednosti $^{14}N/^{15}N$ KIE određene za reakcije dimerizacije u čvrstom stanju, inducirane mehanokemijski, sublimacijom ili pak u taljevini.

Zanimljivo je saznanje, kako su slični zaključci izvedeni određivanjem kinetičkog izotopnog efekta u enzimski kataliziranim reakcijama. Na temelju provedenih istraživanja opažena su znatna odstupanja u izmjerenim konstantama enzimski kataliziranih reakcija za različite enzime, dok su vrijednosti kinetičkog izotopnog efekta bile gotovo konstantne.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

1	*p*–bromnitrozobenzen
1a	anilin
1b	acetanilid
1c	*p*–bromacetanilid
2	^{15}N–*p*–bromnitrozobenzen
2a	^{15}N–anilin
2b	^{15}N–acetanilid
2c	^{15}N–*p*–bromacetanilid
CP–MAS	križna polarizacija uz vrtnju pri magičnom kutu (engl. *cross–polarization magic angle spinning*)
FT–IR	infracrvena spektroskopija uz Fourierovu transformaciju (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy*)
IR	infracrvena spektroskopija (eng. *infrared spectroscopy*)
KIE	kinetički izotopni efekt (eng. *kinetic isotope effect*)
NMR	nuklearna magnetna rezonancija (eng. *nuclear magnetic resonance*)
TGA	termogravimetrijska analiza (eng. *thermogravimetric analysis*)
TR–XRPD	vremenski razlučena rendgenska difrakcija na praškastom uzorku (eng. *time-resolved X–ray powder diffraction*)
XRPD	rendgenska difrakcija na praškastom uzorku (eng. *X–ray powder diffraction*)
KIE	kinetički izotopni efekt (eng. *kinetic isotope effect*)
r.t.	sobna temperatura (eng. *room temperature*)
PKIE	primarni kinetički izotopni efekt (eng. *primary kinetic isotope effect*)
SKIE	sekunadarni kinetički izotopni efekt (eng. *secondary kinetic isotope effect*)
TLC	tankoslojna kromatografija (eng. *thin layer chromatography*)
UV	ultraljubičasto (eng. *ultraviolet*)
VIS	vidljivo (eng. *visible*)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. H. Vančik, *Aromatic C-nitroso compounds*, Springer, New York, 2013.
2. H. Yamamoto, N. Momiyama, *Chem. Commun.* (2005) 3514–3525.
3. Y. Yamamoto, H. Yamamoto, *Eur. J. Org. Chem.* **2006** (2006) 2031–2043.
4. Y. Yamamoto, M. Kawasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80** (2007) 595–607.
5. S. Carosso, M. J. Miller, *Org. Biomol. Chem.* **12** (2014) 7445–7468.
6. L. Liu, C. R. Wagner, P. E. Hanna, Chem. Res. Toxicol. 21 (2008) 2005–2016.
7. C. Trefzer, M. Refingo-Gonzales, M. J. Hinner, P. Schneider, V. Macarov, S. T. Cole, K. Johnsson, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 13663–13665.
8. L. Peng, R. J. Turesky, *J. Proteomic* **103** (2014) 267–278.
9. G. B. Richter-Addo, *Acc. Chem. Res.* **32** (1999) 529–536.
10. V. Šimunić-Mežarić, H. Vančik, *Kem. Ind.* **54** (2005) 11–18.
11. L. E. Smart, E. A. Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction*, CRC Press Taylor and Francis Group, 3th. Ed., London, 2005.
12. G. Rothenberg, A. P. Downie, C. L. Raston, J. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 8701–8708.
13. I. Biljan, I. Halasz, S. Milovac, H. Vančik, *Kem. Ind.* **61** (2012) 427–434.
14. H. Vančik, V. Šimunić-Mežarić, I. Čaleta. E. Meštrović, S. Milovac, K. Mlinarić-Majerski, J. Veljković, *J. Phys. Chem.* **106** (2002) 1576–1580.
15. H. Vančik, V. Šimunić-Mežarić, E. Meštrović, I. Halasz, *J. Org. Chem.* **69** (2004) 4829–4834.
16. I. Halasz, E. Meštrović, H. Čičak, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 8461–8467.
17. I. Halasz, H. Vančik, *CrystEngComm* **13** (2011) 4307–4310.
18. A. Knežević, T. Medačić, S. Milovac, I. Halasz, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **84** (2011) 21–24.
19. A. Maganjić, I. Šolić, S. Milovac, I. Halasz, I. Biljan, H. Vančik, *J. Phys. Org. Chem.* **27** (2014) 177-182.
20. K. Varga, J. Volarić, H. Vančik, *CrystEngComm* **17** (2015) 1424–1438.

21. K. Varga, H. Vančik, *J. Phys. Org. Chem.* **29** (2016) 214–220.
22. P. Bibulić, I. Rončević, K. Varga, Z, Mihalić, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **1104** (2016) 85–90.
23. I. Biljan, H. Vančik, *Crystals* **7** (2017) 376.
24. R. G. Glaser, R. K. Murmann, C. L. Barnes, *J. Org. Chem.* **61** (1996) 1047–1058.
25. A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem.Ges* **7**, (1874) 1638–1640.
26. B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Rev.* **104** (2004) 3315–3340.
27. W. W. Wood, J.A. Wilkin, *Synt. Comm.* **22** (12) (1992) 1683-1686.
28. M. H. Davey, V.Y. Lee, R. D. Miller, T. J. Marcks, *J. Org. Chem.* **64** (1999) 4976–4979.
29. A. Maltha, T. L. F. Favre, H. F. Kist, A. P. Zuur, V. J. Ponec, *Catal.* **149** (1994) 364–374.
30. B. Priewisch, K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 2350–2352.
31. H. Z. Caro, Angew. Chem. **11** (1898) 845–846.
32. E. Bamberger, F. Tschirner, *Ber.* **32** (1899) 342.
33. S. Tollari, M. Cuscela, F. Porta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 1510–1511.
34. F. Porta, L. Prati, *J. Mol. Catal. A, Chem.* **157** (2000) 123–129.
35. 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. Marck, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413–447.
36. I. Huskić, I. Halasz, T. Friščić, H. Vančik, *Green. Chem.* 14 (2012) 1597–1600.
37. V. Mayer, J. Locher, *Ber.* **7** (1874) 670–675.
38. V. Meyer, J. Locher, *Ber.* **7** (1874) 1506–1510.
39. A. Baeyer, H. Caro, *Ber.* **7** (1874) 809–811.
40. A. Baeyer, *Ber.* **7** (1874) 1638–1640.
41. A. Baeyer, H. Caro, *Ber.* **7** (1874) 963–968.
42. O. Piloty, *Ber.* **31** (1898) 452–458.
43. R. Behrend, E. König, *Liebig's Ann. Chem.* **263** (1891) 175–223.
44. H. Staudinger, S. Jelagin, *Ber.* **44** (1911) 365–374.
45. C. K. Ingold, H. A. Piggott, *J. Chem. Soc.* **125** (1924) 168–176.
46. C. Kjellin, *Ber.* **30 (**1897) 1969–1971.
47. W. Behrens, R. Behrend, *Liebig's Ann. Chem.* **323 (**1902) 265–278.

48. H. Wieland, *Liebig's Ann. Chem.* **329 (**1903) 225–268.
49. S. Goldschmidt, F. Christmann, *Liebig's Ann. Chem.* **442 (**1925) 246–253.
50. L. J. Pauling, *Am. Chem. Soc.* **53 (**1931) 3225–3237.
51. E. B. Wilson Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934) 747.
52. D. L. Hammick, R. G. A. New, R. B. Williams, *J. Chem. Soc.* **137 (**1934) 29–32.
53. D. L. Hammick, R. G. A. New, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* **135 (**1932) 742–748.
54. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, 2nd ed, New York, 1940, 8–12.
55. T. W. J. Taylor, W. Baker, *The Organic Chemistry of Nitrogen,* Revised and Rewritten from N. V. Sidgwick's First Edition; Clarendon Press: Oxford, 1937; Chapter 7, 213–217.
56. C. P. Fenimore, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 3226–3231.
57. C. Darwin, D. C. Hodgkin, *Nature* **166 (**1950) 827–828.
58. B. G. Gowenlock, J. Trotman, *J. Chem. Soc.* **0** (1955) 4190−4196.
59. W. Luttke, *Z. Elektrochem.* **61 (**1957) 976−986.
60. W. Lüttke, *Z. Elektrochem.* **61** (1957) 302−313.
61. D. A. Dieterich, I. C. Paul, D. Y. Curtin, *J. Chem. Soc. D* **0** (1970) 1710−1711.
62. V. Keussler, W. Z. Lüttke, *Z. Elektrochem.* **63** (1959) , 614−623
63. R. Hoffmann, W. Gleiter, F. B. Mallory, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1460−1466.
64. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1397−1412.
65. H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, J. M. Lehn, G. Wipff, *Tetrahedron* **30** (1974) 1563−1572.
66. W. Lüttke, P. N Skancke, M. Traetteberg, *Theor. Chim. Acta* **87** (1994) 321−333.
67. K. Ruud, T. Helgaker, E. Uggerud, *J. Mol. Struct.:THEOCHEM* **393** (1997) 59−71.
68. C. Fehling, G. Friedrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 17912−17922.
69. T. Minato, S. Yamabe, H. Oda, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 2740–2748.
70. K. G. Orrell, V. Šik, D. Stephenson, *Magn. Reson. Chem.* **25** (1987) 1007−1011.
71. B. G. Gowenlock, M. Cameron, A. S. F. Boyd, B. M. Al-Tahou, P. McKenna, *Can. J. Chem.* **72** (1994) 514−518.
72. V. Cerri, C. Frejaville, F. Vila, A. Allouche, G. Gronchi, P. Tordo, *J. Org. Chem.* ***54*** (1989) 1447−1450.
73. Y. Miura, Y. Muranaka, Y. Teki, *J. Org. Chem.* **71** (2006) 4786−4794.
74. B. G. Gowenlock, K. J. McCullough, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2 (1989) 551−553.

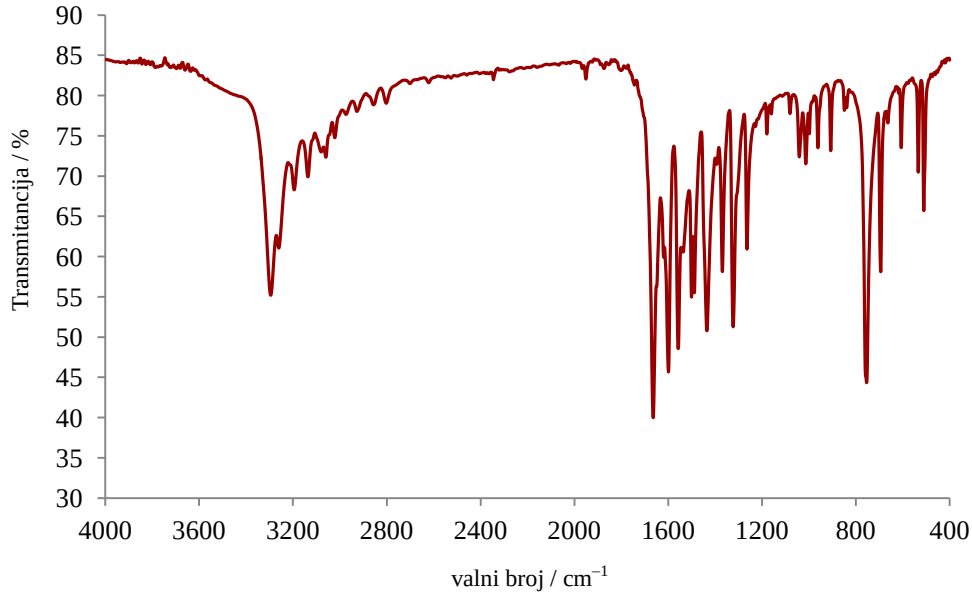
75. L. R. C. Barclay, D. L Carson, J. A. Gray, M. Grossman, P. G. Khazanie, J. R. Milton, C. E. Scott, *Can. J. Chem.* **56** (1978) 2665− 2672.
76. D. Beaudoin, J. D. Wuest, *Chem. Rev.* **116** (2016) 258–286.
77. K. Nakamoto, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 1113
78. M. Azoulay, E. Fischer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1982) 637.
79. 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.
80. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1997) 2201.
81. A. J. W. Wajer, *J. de Boer, Recueil* **91** (1972) 565.
82. B. G. Gowenlock, M. J Maidment, K. G. Orell, V. Šik, G. Mele, G. Vasapollo, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2** (2000) 2280–2286.
83. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** (1998) 797.
84. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, V. Šik, Magn. Reson. Chem. **33** (1995) 561–569.
85. S. Özhan, S.; N. Pirinççioğlu, *Turk. J. Chem.* **34** (2010) 399−410.
86. I. C. Calder, P. J. Garrett, *Tetrahedron*, **25 (**1969) 4023.
87. I. V. Semin, V. A. Sokolenko, M. S. Tovbis, *Russ. J. Org. Chem.* **43** (2007) 544–547.
88. V. A. Batyuk, T. I. Shabatina Y. N. Morozov S. V. Ryapisov, G. B. Sergeev *Vestn Moscow Univ Seriya 2. Chimia* **29** (1988) 270.
89. I. Halasz, I. Biljan, P. Novak, E. Meštrović, J. Plavec, G. Mali, V. Smrečki, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **918** (2009) 19–25.
90. 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.
91. I. C. Paul, D. Y. Curtin, *Acc. Chem. Res.* **6** (1973) 217–225.
92. (a) Stoermer, Foerster, *Ber.*, **61** (1919) 1263; (b) Stoermer, Laage, *ibid.*, **64** (1921) 77.
93. (a) Stobbe, *ibid.* **52** (1919) 666; (b) Stobbe, Steinberger, *ibid.* 55 (1922) 2225; (c) Stobbe, Lehfeldt, *ibid.* **58** (1925) 2415.
94. DeJong, *ibid.* **54** (1921) 77.
95. Erlenmeyer, Brakow, Hery, *ibid.* **40** (1907) 653.
96. Lehman, Z. Krist., **10** (1885) 329.

97. H. I. Bernstein, W. C. Quimby, *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1993) 1845-1846.
98. (a) G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **0** (1964) 2014-2021; (b) M. D. Cohen, Z. Ludmer, J. M. Thomas, J. O. Williams, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **324** (1971) 459-468; M. D. Cohen, A. Elgavi, B. S. Green, Z. Ludmer, G. M. J. Schmidt, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** (1972) 6776; J. O. Williams, J. M. Thomas, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **16** (1972) 223.
99. G. M. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **27** (1971) 647–678.
100. A. Rassat, P. Rey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 0 (1971) 1161–1662.
101. E. F. Ullman, P. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 5077.
102. E. F. Ullman, L. Call, S. S. Tseng, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 1677.
103. F. D. Greene, K. E. Gilbert, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1409.
104. C. Chatgilialoglu, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4833.
105. T. Cvitaš, *Fizikalna kemija* (rukopis u izradi)
106. E. V. Anslyn, D. A. Dougherty: *Modern physical organic chemistry*, University science books, 2006.
107. Carey F. A. Carey i R. J. Sundberg, Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms, 4. izdanje, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2000.
108. P. W. Atkins, R. Friedman: *Molecular Quantum Mechanics* (4th ed.), Oxford University Press, 2005.
109. À. González-Lafont, J. M. Lluch *WIREs Comput Mol Sci* (2016).
110. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103–1112.
111. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8** (1940) 212–224.
112. M. Avrami, *J. Chem. Phys*. **9** (1941) 177–184.
113. Y. Mnyukh, *Fundamentals of Solid State Phase Transformations, Ferromagnetism and Ferroelectricity*, 1stBooks, 2001.
114. E. G. Prout, F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.* **40 (**1944) 488–498.
115. K. Varga, *Kinetika dimerizacije C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju*, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
116. E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, *Tablice za određivanje strukture organskih spojeva spektroskopskim metodama*, SKTH/*"Kemija u industriji"*, Zagreb, 1982.
117. B. J. Clark, T. Frost, M. A. Russel, *UV Spectroscopy: Techniques,instrumentation and data handling*, Chapman & Hall, London, 1993.
118. J. Mason, *J. Chem. Soc.* (1957) 3904.

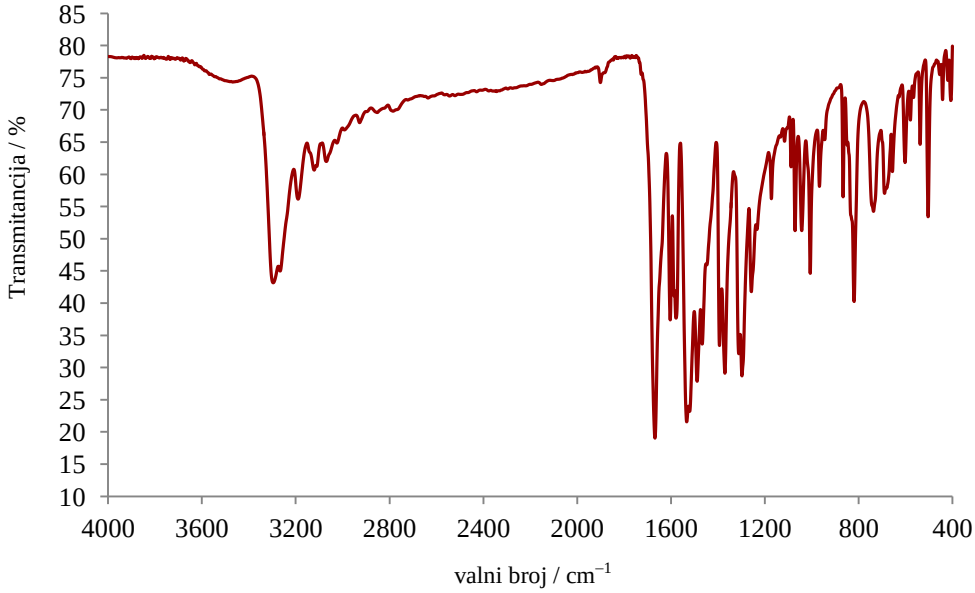
119. K. Tabei, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **38** (1965) 965.
120. P. Zuman, B. Shah *Chem Rev* **94** (1994) 1621–1641
121. A. Burawoy, M. Cais, J. T. Chamberlain, F. Liversedge, A. R. Thompson *J Chem Soc* (1955) 3721.
122. L. Holleck R. Schindler, *Z Elektrochem* **60** (1956)1142
123. K. G. Orell, D. Stephenskon, D. Velarque, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1990) 1297.
124. B. M. Al-Tahou, B. G. Gowenlock, *Rec Trav Chim Pays-Bas* **105** (1986) 353.
125. B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman Scientific & Technical, Harlow, 1989.
126. Perkin Elmer Spectrum V.10.03.05, *Perkin Elmer, Inc.*, 2011.
127. Z.-M. Zang, S. Chen, Y.-Z. Liang, *Analyst.* **135** (2010) 1138–1146.
128. I. Šolić, *Kinetika homodimerizacije i kinetički izotopni efekt para-supstituiranih nitrozobenzena u čvrstom stanju*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2012.
129. A. Maganjić, *Kinetika heterodimerizacije para-supstituiranih nitrozobenzena u čvrstom stanju*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2012.
130. K. Varga, N. Lešić, B. Bogović, M. Pisačić, B. Panić, I. Biljan, I. Novak, H. Vančik (u postupku objavljivanja).
131. G. Bhabha, J. Lee, D. C. Ekiert, J. Gam, I. A. Wilson, H. J. Dyson, S. J. Benkovic, P. E. Wright, *Science*, **332** (2011) 234–237
132. M. J. Snider, L. Reinhardt, R. Wolfenden, W. W. Cleland, Biochemistry, **41** (2002) 415–421.
133. P. A. Schwartz, M. J. Vetticatt, V. L. Schramm, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 13425.

§ 8. DODATAK

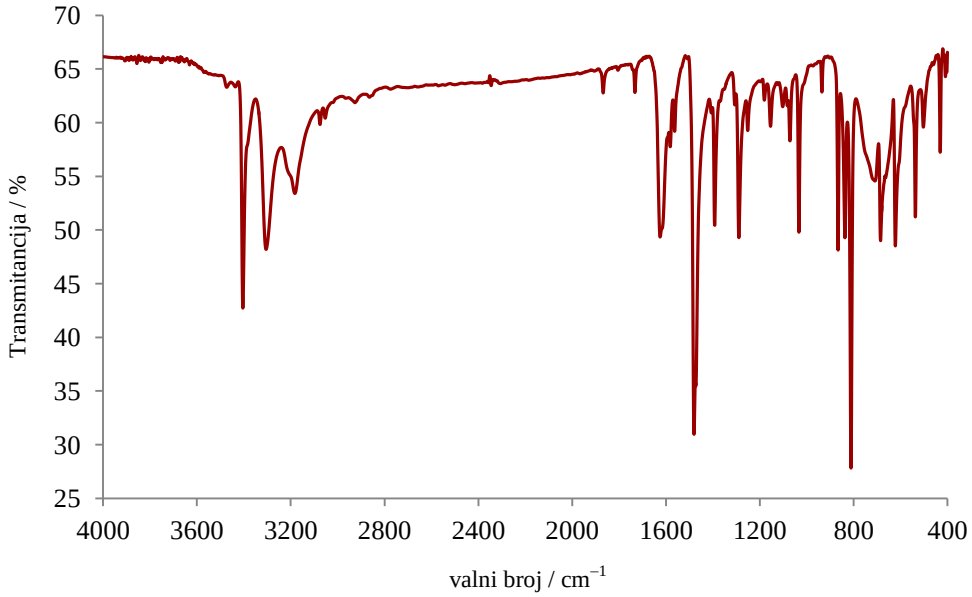
8.1. IR spektri



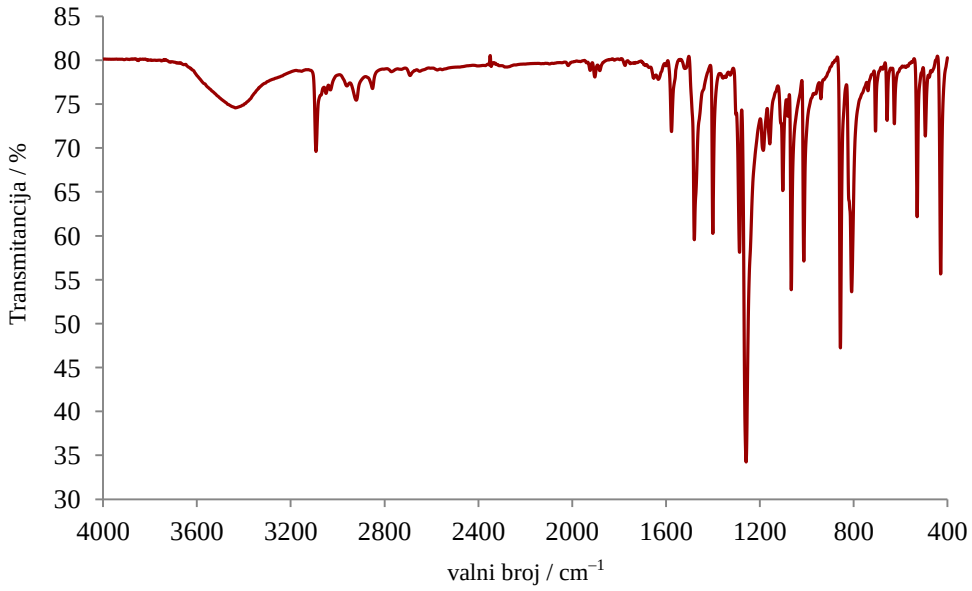
Prilog 1. IR spektar acetanilida (1a).



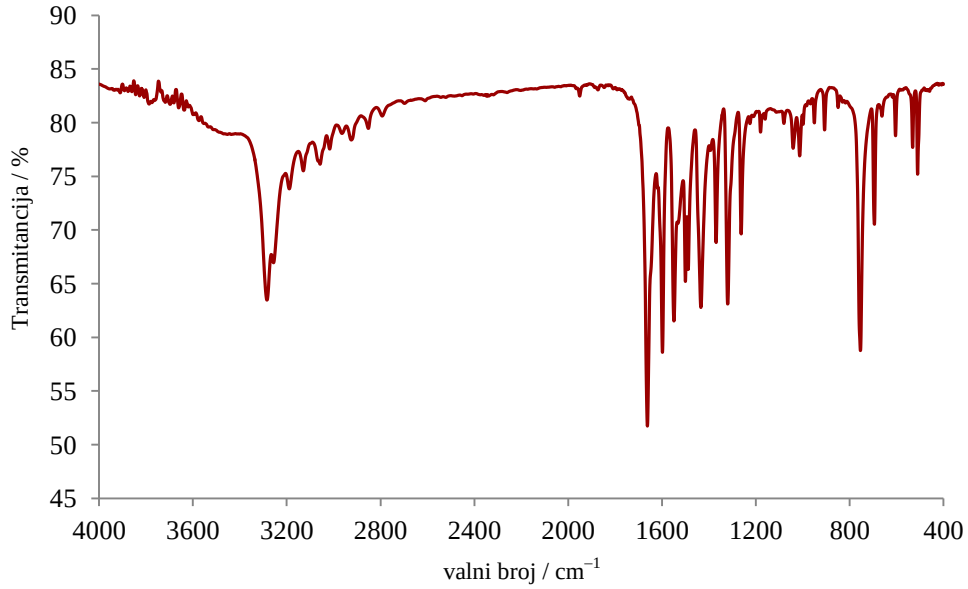
Prilog 2. IR spektar *p*–bromacetanilida (1b).



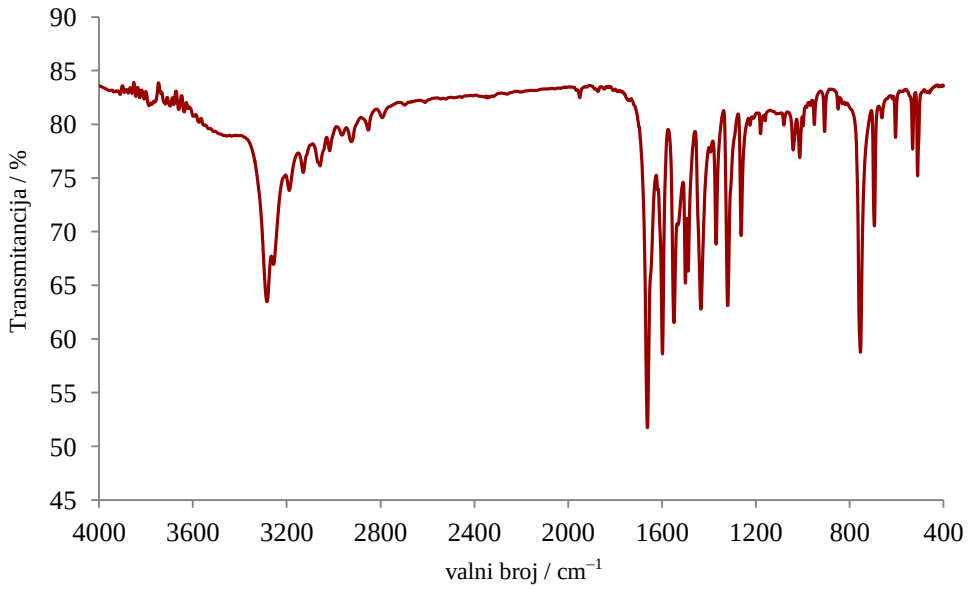
Prilog 3. IR spektar *p*–bromanilina (1c).



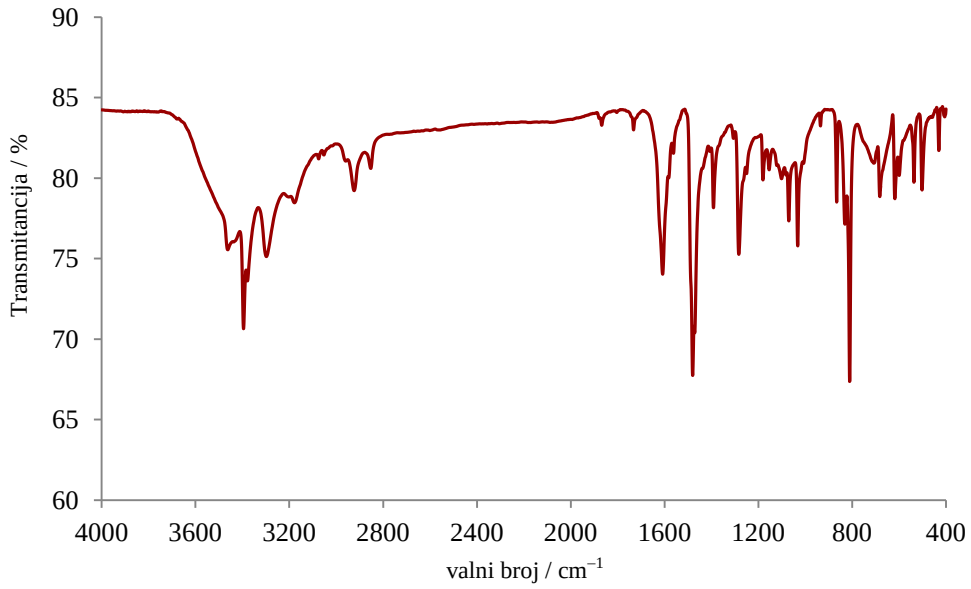
Prilog 4. IR spektar *p*–bromnitrozobenzena (1).



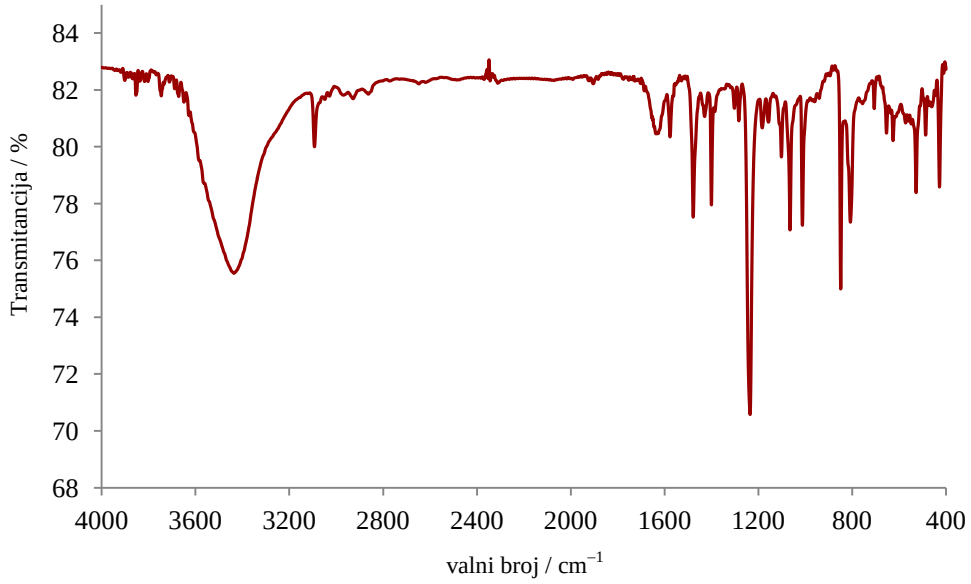
Prilog 5. IR spektar ^{15}N–acetanilida (2a).



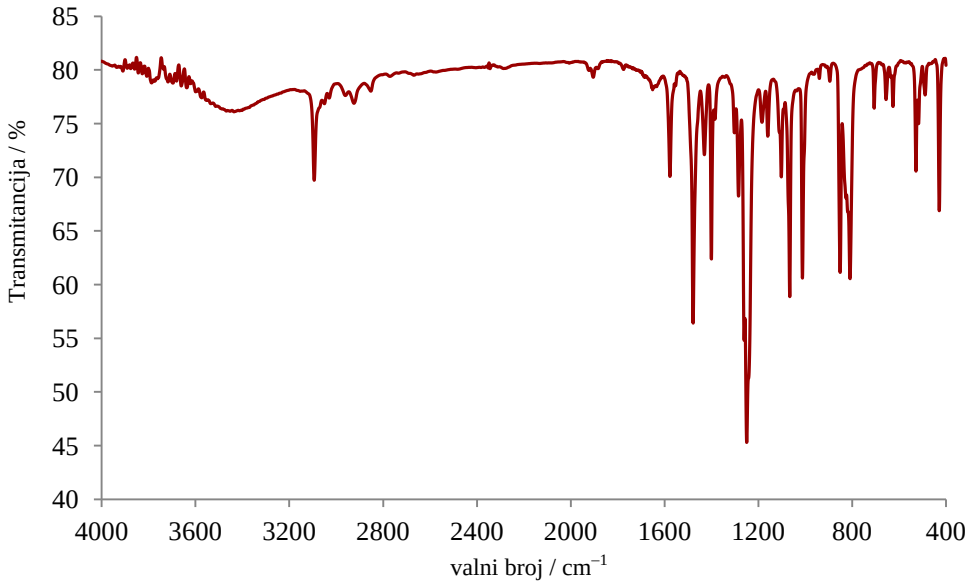
Prillog 6. IR spektar ^{15}N–*p*–bromacetanilida (2b).



Prilog 7. IR spektar ^{15}N–*p*–bromanilina (2c).



Prilog 8. IR spektar ^{15}N–*p*–bromnitrozobenzena (2).



Prilog 9. IR spektar trokomponentne smjese dimera ($^{14}N/^{14}N$ dimer, $^{14}N/^{15}N$ dimer i $^{15}N/^{15}N$ dimer).

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Barbara Bogović

Datum rođenja: 03. rujna 1990.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

1997. – 2001.	Osnovna škola Nikole Hribara, Područna škola Donja Lomnica
2001. – 2005.	Osnovna škola Nikole Hribara, Velika Gorica
2005. – 2009.	Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, Zagreb
2009. – 2015.	Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, izrada završnog rada na Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod nazivom „Sintetske reakcije stvaranja veze ugljik-ugljik“ (mentor: prof. dr. sc. Hrvoj Vančik)

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2014. – 2016.	Otvoreni dan Kemijskog odsjeka
2014. – 2018.	Znanstvene čarolije

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. K. Varga, B. Bogović, P. Bibulić, H. Vančik, *The role of topochemical effects on energetics of solid-state reactions*, Solid-State Science & Research Meeting, Zagreb, Hrvatska, 2017, Zbornik radova str. 99.

Publikacije

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