

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

MATEJA PISAČIĆ

**KINETIKA DIMERIZACIJE
2-NITROZOPIRIDINA I NJEGOVIH DERIVATA
U ČVRSTOM STANJU**

Zagreb, 2017.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta pod vodstvom doc. dr. sc. Ivane Biljan te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2016./2017.

§ POPIS I OBJAŠNJENJA KORIŠTENIH KRATICA

UV	ultraljubičasto
VIS	vidljivo
FT	Fourierova transformacija
IR	infracrveno
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
CP-MAS	engl. <i>cross-polarization magic angle spinning</i> (križna polarizacija uz vrtnju pri magičnom kutu)
TMS	tetrametilsilan
CDCl₃	deuterirani kloroform
DEPT-Q	engl. <i>distortionless enhancement by polarization transfer for quaternary carbons</i>
1	2-nitrozopiridin
2	4-metil-2-nitrozopiridin
3	4-klor-2-nitrozopiridin
<i>m</i>-cpba	<i>m</i> -klorperoksibenzojeva kiselina
DCM	diklormetan
airPLS	engl. <i>adaptive iteratively reweighted penalized least squares</i>

SADRŽAJ

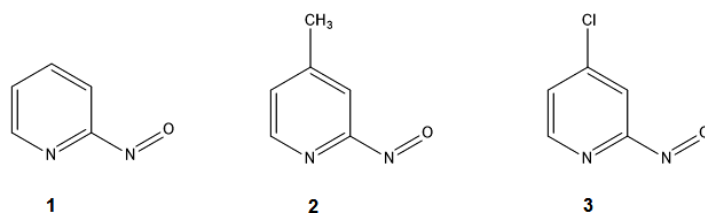
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Svojstva C-nitrozo spojeva.....	2
2.2. Spektroskopske metode za proučavanje C-nitrozo spojeva.....	4
2.2.1. IR spektroskopija	5
2.2.2. Spektroskopija NMR	5
2.2.3. UV/VIS spektroskopija.....	6
2.3. Heteroaromatski C-nitrozo spojevi.....	7
2.4. Fotokemijske i termičke organske reakcije u čvrstom stanju.....	8
2.5. Kinetika reakcija u čvrstom stanju	9
2.6. Kinetika dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju.....	12
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. Priprava i karakterizacija derivata heteroaromatskih C-nitrozo spojeva.....	16
3.1.1. Općeniti postupak priprave derivata heteroaromatskih C-nitrozo spojeva.....	16
3.2. Priprava monomera spojeva 1 , 2 i 3 u čvrstom stanju fotolizom dimera pri kriogenim temperaturama	19
3.3. Priprava monomera spojeva 1 , 2 i 3 u čvrstom stanju postupkom depozicije para monomera na pločicu cezijeveog jodida pri kriogenim temperaturama	19
3.4. Kinetička mjerenja.....	20
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	22
4.1. Kinetika dimerizacije spojeva 1-3 nakon fotolize dimera pri kriogenim temperaturama.....	22
4.1.1. 2-nitrozopiridin (1).....	22
4.1.2. 4-metil-2-nitrozopiridin (2)	26
4.1.3. 4-klor-2-nitrozopiridin (3)	30

4.2. Kinetika dimerizacije spojeva 1-3 nakon depozicije para monomera na pločicu cezijevog jodida pri kriogenim temperaturama.....	34
4.2.1. 2-nitrozopiridin (1)	34
4.2.2. 4-metil-2-nitrozopiridin (2)	37
4.2.3. 4-klor-2-nitrozopiridin (3)	41
4.3. Utjecaj topokemije na kinetiku dimerizacije spojeva 1-3	44
§ 5. ZAKLJUČAK	47
§ 6. ZAHVALE	48
§ 7. POPIS LITERATURE	49
§ SAŽETAK	I
§ SUMMARY	II
§ ŽIVOTOPIS	III

§ 1. UVOD

Posljednjih desetljeća posebna se važnost pridaje proučavanju interakcija organskih molekula, reakcijskih mehanizama i faznih promjena u čvrstom stanju kako bi se razumjele strukturne promjene koje se dešavaju na molekularnoj razini uslijed kemijske reakcije.¹ Glavnu poteškoću zadaje činjenica da se kod reakcija u kristalnom stanju odvijaju dvije međusobno povezane promjene, kemijska reakcija, odnosno kidanje i nastajanje kemijskih veza i fazna promjena iz kristalne faze reaktanta u kristalnu fazu produkta.^{2,3} Kao prikladan model za proučavanje mehanizama reakcija u čvrstom stanju pokazala se reakcija dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju.^{4,5,6,7,8,9,10,11} Ovaj sustav je jednostavan jer uključuje nastajanje, odnosno kidanje samo jedne kemijske veze između dva atoma dušika prilikom dimerizacije nitrozo spojeva u azodiokside ili njihove disocijacije u polazne monomere. Pokazalo se da reakcija disocijacije i dimerizacije može biti potaknuta promjenom tlaka, temperature ili primjenom UV zračenja. Ovisno o metodi pripreme monomernih jedinica C-nitrozo spojeva, razlikuje se njihova međusobna orijentacija, pa je stoga moguće proučavati topokemijski utjecaj na brzinu kemijske reakcije dimerizacije.

Cilj ovog rada jest detaljno ispitati mehanizam reakcije dimerizacije šesteročlanih heteroaromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju te proučiti utjecaj topokemije na brzinu dimerizacije. U tu svrhu, sintetizirana su tri spoja, 2-nitrozopiridin (**1**), te njegov 4-metil- (**2**) i 4-klor-derivat (**3**) (Slika 1.1). Kako bi se istražio utjecaj topokemijske okoline na brzinu reakcije dimerizacije monomeri proučavanih spojeva priređeni su dvjema različitim metodama. Kod prve metode monomerni uzorak je pripremljen ozračivanjem odgovarajućeg dimera UV svjetlom u KBr pastili pri kriogenim temperaturama, dok je kod druge metode monomer pripremljen kriogenom depozicijom na pločicu cezijeovog jodida. Kinetike reakcija dimerizacije praćene su vremenski razlučenom IR spektroskopijom.



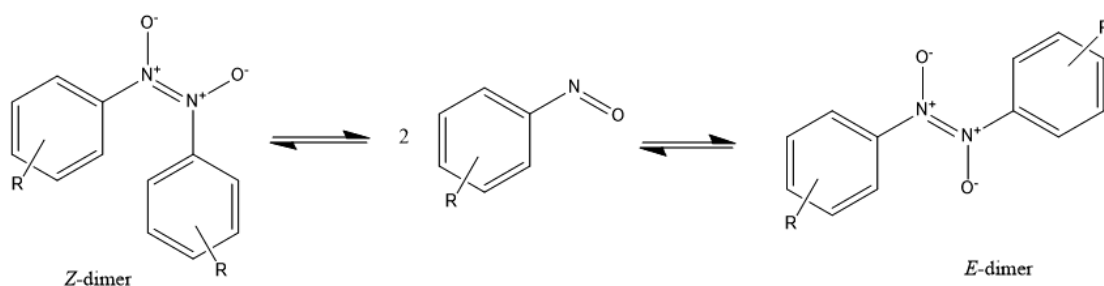
Slika 1.1. Struktura 2-nitrozopiridina (spoj **1**), 4-metil-2-nitrozopiridina (spoj **2**) i 4-klor-2-nitrozopiridina (spoj **3**).

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1 Svojstva C-nitrozo spojeva

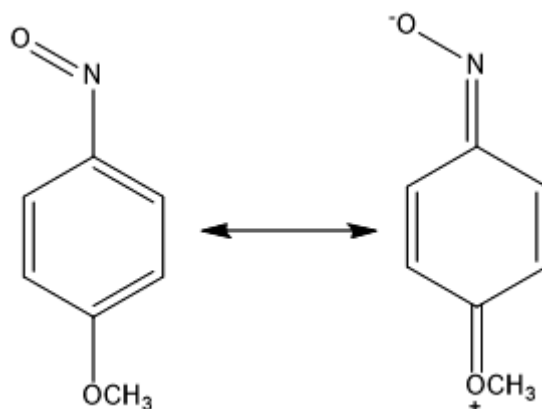
Mnoštvo alifatskih i aromatskih C-nitrozo spojeva pripravljeno je i proučavano u posljednjih stotinjak godina. Posebnost nitrozo skupine jest u njenoj ambivalentnoj prirodi, tj. ona može djelovati kao nukleofil i kao elektrofil. To svojstvo se posebno ističe u procesu dimerizacije nitrozo spojeva u kojem jedna nitrozo skupina djeluje kao nukleofil, a druga je meta nukleofilnog napada. Kao nukleofil kod nitrozo skupine mogu djelovati i dušikov i kisikov atom, te stoga nitrozo spojevi, između ostalog, imaju veliku primjenu u sintezi heterocikličkih spojeva.²

Aromatski C-nitrozo spojevi su posebno zanimljivi zbog mogućnosti derivatizacije roditeljskog nitrozobenzena, čime se dobivaju prikladni modeli za proučavanje raznih kemijskih fenomena i koncepata kao što su selektivnost, samoudruživanje, fotokromizam te reakcijski mehanizmi u čvrstom stanju. Dimerizacijom C-nitrozo spojeva nastaje azodioksidna veza koja je slabija od kovalentne veze, ali jača od vodikove veze. U otopini postoji ravnoteža između monomernog te *Z*- i *E*-dimernog oblika nitrozobenzena (Slika 2.1). Pri sobnoj temperaturi ravnoteža je pomaknuta prema monomeru, dok se pojava *Z*- i *E*-dimera opaža hlađenjem otopine. Pritom je uočeno da je udio *Z*-dimernog oblika u smjesi veći od udjela *E*- dimernog oblika.¹² Boja monomernog i dimernog oblika se također razlikuje: dok su monomeri nitrozo spojeva zelene ili plave boje, dimeri su bijeli ili žuti.



Slika 2.1. Monomer-dimer ravnoteža kod aromatskih C-nitrozo spojeva.

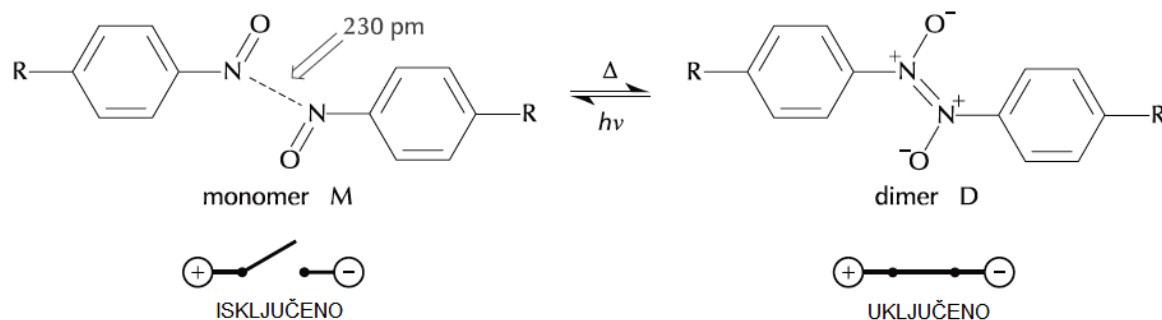
Većina aromatskih C-nitrozo spojeva kristalizira pretežno u obliku azodioksida. U čvrstom stanju reakcijom dimerizacije mogu nastati *Z*- i *E*-azodioksidi, pri čemu je većina derivata nitrozobenzena prisutna u obliku *E*-izomera. Ipak, neki derivati nitrozobenzena s jakim π -elektrondavateljskim supstituentima u *para*-položaju (npr. metoksinitrozobenzeni i nitrozoanilini) izolirani su samo u monomernom obliku što se tumači velikim doprinosom kinoidne rezonantne strukture (Slika 2.2).¹²



Slika 2.2. Rezonantne strukture *p*-metoksinitrozobenzena.

Osim homodimera, koji nastaju dimerizacijom dva istovjetna monomera, pronađeno je da aromatski C-nitrozo spojevi mogu tvoriti miješane dimere ili heterodimere. Heterodimeri nastaju reakcijom derivata nitrozobenzena s različitim supstituentima u *p*- ili *m*-položaju u čvrstom stanju i u otopini s različitom selektivnosti.^{13,14} Također, nedavno je opaženo da nastajanje heterodimera u čvrstom stanju može biti potaknuto i mehanokemijskim mljevenjem.⁵

Važna svojstva koja pokazuju C-nitrozo spojevi jesu fotokromni i termokromni učinak u čvrstom stanju. Ako se dimer C-nitrozo spoja pri kriogenim uvjetima ozrači UV svjetlom, dolazi do fotodisocijacije odnosno cijepanja azodioksidne veze. Postupnim povišenjem temperature molekule monomera ponovno dimeriziraju.⁶ Fotolitička disocijacija te termička dimerizacija mogu se ponoviti više puta te takve reakcije zapravo predstavljaju „uključ-i-isključ-i“ sustave s potencijalnom primjenom u područjima kao što su nanoelektronika i molekularna logika (Slika 2.3).



Slika 2.3. Fototermički upravljano stvaranje i cijepanje kemijske veze: molekularni prekidač „UKLJUČI-ISKLJUČI“.

Z-E izomerizaciju azodioksida nitrozoalkila proučavali su prvi put Chaudhry i Gowenlock 1968. godine.¹⁵ Četiri godine nakon njih Wajer i de Boer su, proučavanjem izomerizacije dimera nitrozocikloheksana i nitrozometana došli do zaključka da do izomerizacije ne dolazi rotacijom oko N=N veze, već mehanizmom disocijacije i ponovne asocijacije.¹⁶ Nedavno je opaženo da *Z*-dimeri *m*-halogennitrozobenzena podliježu termičko potpomognutoj reakciji izomerizacije u *E*-dimerne oblike u čvrstom stanju. Za razliku od *Z-E* izomerizacije azodioksida u otopini, koja se odvija u dva koraka preko monomernog oblika, prilikom pretvorbe između *Z*- i *E*-izomera *m*-halogennitrozobenzena u čvrstom stanju nije dokazano nastajanje monomera.¹⁷

Budući da nitrozo skupina posjeduje dva heteroatoma s *n* elektronima i dvostruku vezu s π elektronima, nitrozo spojevi se mogu upotrijebiti za sintezu raznih metalnih kompleksa.² Prve takve komplekse pripremio je Pickard 1907. godine.¹⁸ Posljednjih godina interes za sintezu takvih spojeva u kojima se aromatski C-nitrozo spojevi koriste kao koordinacijski ligandi raste, a sintetizirani su brojni novi spojevi u kojima su nitrozo spojevi koordinirani na metale poput iridija i rodija te mnogih drugih.¹⁹

2.2 Spektroskopske metode za proučavanje C-nitrozo spojeva

Za proučavanje monomernih i dimernih oblika nitrozo spojeva koriste se mnoge spektroskopske metode od kojih su najčešće IR, NMR te UV/VIS spektroskopija.

2.2.1 IR spektroskopija

Za proučavanje struktura monomernih i dimernih oblika C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju najčešće se koristi IR spektroskopija. U Tablici 1 dani su rasponi vrijednosti valnih brojeva karakterističnih vrpca aromatskih C-nitrozo spojeva.²⁰

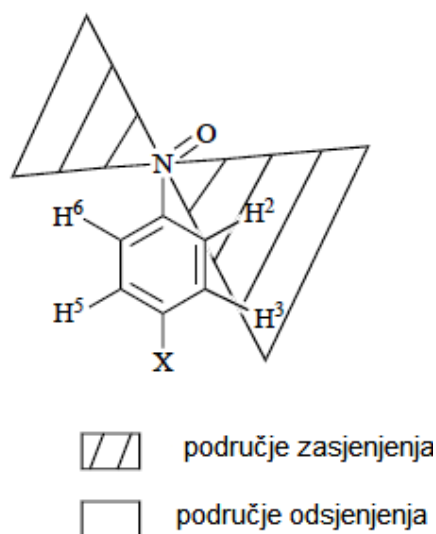
Tablica 1. Karakteristične vibracije monomera i dimera aromatskih C-nitrozo spojeva.

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

2.2.2 Spektroskopija NMR

Proučavanje struktura i molekularnih interakcija C-nitrozo spojeva u otopini uspješno se može provesti tehnikama spektroskopije NMR. Mjerenja se mogu provoditi u otopini na sobnoj temperaturi, pri čemu prevladavaju monomerni oblici, ili pri nižim temperaturama što rezultira kompleksnijim NMR spektrima zbog povećanja udjela *E*- i *Z*-dimernih oblika.

Ukoliko se temperatura otopine dovoljno spusti (na otprilike 173 K) dolazi do usporavanja rotacije nitrozo skupine oko C-N veze te se može opaziti učinak zasjenjenja i odsjenjenja pojedinih vodikovih atoma u benzenskom prstenu. *Orto*-protoni u *syn*-položaju obzirom na nitrozo skupinu su značajno zasjenjeni, dok su oni u *anti*-položaju izrazito odsjenjeni (Slika 2.4). Utjecaj na atome vodika u *meta*-položaju nije naglašen.¹²



Slika 2.4. Efekt zasjenjenja nitrozo skupine kod C-nitrozo spojeva.¹²

NMR spektroskopija u čvrstom stanju (^{13}C CP-MAS) pokazala se korisnom metodom za razlikovanje homo- i heterodimera derivata nitrozobenzena u čvrstom stanju te za proučavanje stupnja polimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva koji sadrže više nitrozo skupina na benzenskom prstenu.^{13,14}

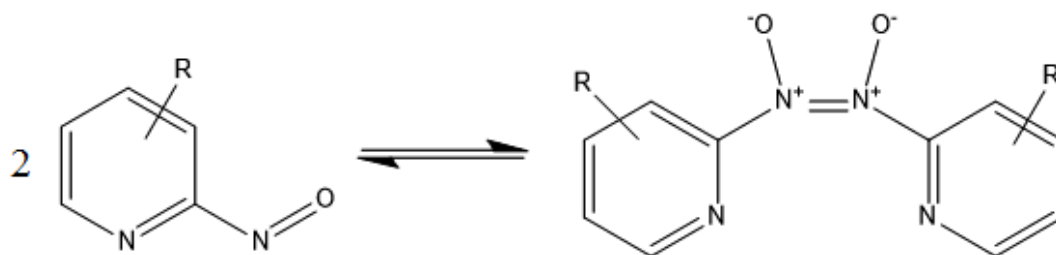
2.2.3 UV/VIS spektroskopija

Budući da aromatski C-nitrozo spojevi posjeduju kromofore (što je vidljivo i u samoj obojenosti monomernih i dimernih oblika nitrozo spojeva) moguće ih je proučavati UV/VIS apsorpcijskom spektroskopijom. Uočeno je da apsorpcijski spektar otopine nitrozobenzena u organskom otapalu pokazuje tri apsorpcijska maksimuma, od kojih dva u ultraljubičastom području pri 280 i 305 nm i jedan u vidljivom području spektra pri 730 nm. Apsorpcijski maksimum pri 280 nm pripisuje se $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelazu, onaj pri 305 nm $n \rightarrow \pi^*$ prijelazima neveznih elektronskih parova kisikovog atoma, dok maksimum pri 730 nm odgovara $n \rightarrow \pi^*$ prijelazu koji potječe od pobude neveznog elektronskog para dušikovog atoma u protuveznu π^* orbitalu.²

2.3 Heteroaromatski C-nitrozo spojevi

U usporedbi s velikim brojem aromatskih C-nitrozo spojeva, poznat je tek mali broj heteroaromatskih C-nitrozo spojeva. U grupi E. C. Taylora je 1981. godine razvijena metoda pripreme šesteročlanih heteroaromatskih C-nitrozo spojeva oksidacijom primarne amino skupine. Na taj način priređen je roditeljski 2-nitrozopiridin te njegovi 3- i 4-metil-derivati.^{21,22} Kristalna struktura 2-nitrozopiridina pokazala je da se on u čvrstom stanju nalazi u obliku *Z*-dimera, za razliku od aromatskih C-nitrozo spojeva koji su najčešće *E*-konfiguracije. Kristalne strukture 3- i 4-metil-derivata 2-nitrozopiridina nisu određene, međutim pretpostavlja se da su u čvrstom stanju također prisutni u obliku *Z*-dimera.

Dok je kod nitrozobenzena i njegovih derivata u otopini pri sobnoj temperaturi termodinamički povoljno da dimeri (bilo *E*- ili *Z*- konfiguracije) disociraju tvoreći zelenu otopinu monomera, 2-nitrozopiridin je u otopini prisutan kao smjesa monomernog i *Z*-dimernog oblika (Slika 2.5), a njihovi udjeli ovise o otapalu. Iz ¹H NMR spektra 2-nitrozopiridina u deuteriranom diklormetanu opaženo je da se sniženjem temperature na -50 °C ravnoteža pomiče prema *Z*-dimernom obliku. Povišenjem temperature iznad sobne (60-100 °C) udio monomera i dimera postaje približno jednak, dok se daljnjim povišenjem temperature iznad 100 °C stupanj disocijacije *Z*-dimera naglo povećava. Pri temperaturi od 130 °C disocijacija *Z*-azodioksidne vrste 2-nitrozopiridina je potpuna i u otopini postoji samo monomerni oblik.



Slika 2.5. Monomer-dimer ravnoteža kod 2-nitrozopiridina.

4-metil-derivat je u otopini također prisutan kao smjesa monomernog i *Z*-dimernog oblika, te je ¹H NMR spektroskopijom pri različitim temperaturama opaženo da se ponaša slično kao i 2-nitrozopiridin.

Kod 3-metil-2-nitrozopiridina u organskom otapalu pri sobnoj temperaturi osim monomera i *Z*-azodioksida prisutan je i *E*-azodioksidni oblik. Pojava *E*-dimernog oblika rezultat je jakih steričkih odbijanja između metilnih i nitrozo skupina u *Z*-dimeru. Ipak, *Z*-dimerni oblik prevladava pri temperaturi od oko -50 °C, dok pri temperaturama višim od sobne dolazi do disocijacije *E*- i *Z*-dimera u monomerni oblik 3-metil-2-nitrozopiridina.²³

2.4 Fotokemijske i termičke organske reakcije u čvrstom stanju

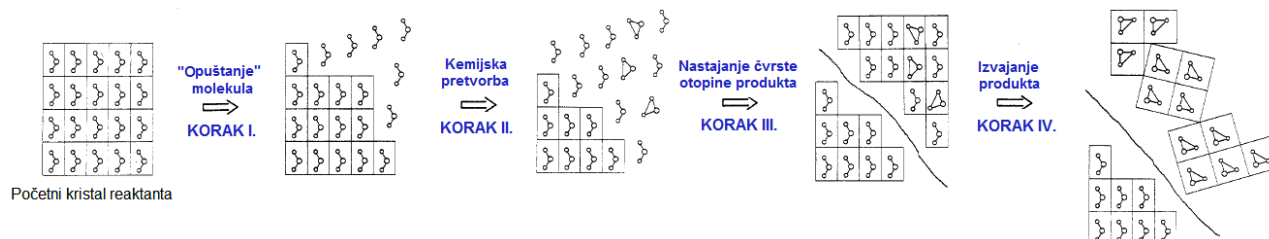
Organske reakcije u čvrstom stanju interes su proučavanja mnogih znanstvenika zbog razvoja učinkovitijih i ekološki prihvatljivijih metoda sinteze organskih spojeva te zbog dizajna novih inteligentnih materijala željenih svojstava. Uz u posljednje vrijeme vrlo popularnu mehanokemijsku sintezu u kojoj dolazi do kemijske reakcije između dvije ili više čvrstih tvari pod utjecajem mehaničke energije, od velikog interesa su i reakcije koje se događaju u kristalima ili polikristalima. Smatra se da do reakcije u čvrstom stanju dolazi na mjestima na kojima postoje neke nesavršenosti u kristalnoj rešetci. Takve reakcije u samom kristalu mogu biti potaknute fotokemijski ili termički.

Mehanizme fotokemijskih reakcija u čvrstom stanju počeli su proučavati Cohen i Schmidt 60-tih godina prošlog stoljeća na reakciji dimerizacije cimetne kiseline.^{24,25} Ovisno o tome jesu li ozračili α - ili β -formu cimetne kiseline dobili su dva različita produkta, α - ili β -truksilicnu kiselinu. Svojim razmatranjima došli su do zaključka da nastali produkt ovisi o tome kako su molekule reaktanta pakirane u kristalnoj rešetci. Time su uveli topokemijski princip koji govori o povoljnom pakiranju molekula reaktanta u kristalnoj rešetci za nastanak produkta kod reakcija u čvrstom stanju.²⁵

Za razliku od fotokemijskih reakcija u čvrstom stanju, o mehanizmima termički potpomognutih reakcija se zna vrlo malo. Paul i Curtin su 1973. godine predložili mehanizam termičkih reakcija u čvrstom stanju koji se sastoji od četiri koraka (Slika 2.6):

- I. „Opuštanje“ molekula u kristalnoj rešetci – budući da su molekule u kristalnoj strukturi čvrsto pakirane, da bi došlo do reakcije, potrebno je „opustiti“ tj. djelomično „raspakirati“ molekule u kristalnoj strukturi.
- II. Kemijska pretvorba takve „slobodne molekule“ – stvaranje molekula produkta ugrađenih u matricu molekula reaktanta.

- III. Nastajanje čvrste otopine molekula produkta – produkt se nakuplja kao čvrsta otopina u kristalu reaktanta do trenutka u kojem je topljivost produkta premašena te nukleacija potiče kristalizaciju faze produkta.
- IV. Odvajanje produkta.²⁶



Slika 2.6. Predloženi mehanizam termičkih reakcija u čvrstom stanju.²⁶

2.5 Kinetika reakcija u čvrstom stanju

Kemijska kinetika područje je kemije koje se bavi proučavanjem brzina i mehanizama kemijskih reakcija.²⁷ Napredovanje kemijske reakcije u ovisnosti o vremenu naziva se brzina kemijske reakcije, dok je mehanizam kemijske reakcije definiran kao slijed događaja na molekularnoj razini uslijed kojih molekule reaktanata prelaze u molekule produkata. Mehanizmi reakcija u čvrstom stanju ne mogu se tumačiti preko klasičnih koncepata jer ključnu ulogu u kinetici reakcija u čvrstom stanju i strukturi samog produkta ima fazna promjena.

Kinetika reakcija u čvrstom stanju prati se promjenom stupnja reakcije α u vremenu t . Stupanj reakcije predstavlja omjer dosega reakcije $\xi(t)$ u vremenu t i najvećeg mogućeg dosega ξ_m (1):

$$\alpha = \frac{\xi(t)}{\xi_m} \quad (1)$$

Vremenska derivacija stupnja reakcije jest brzina kemijske reakcije (2):

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{\xi(t)}{\xi_m} = \frac{1}{\xi_m} \frac{d\xi(t)}{dt} \quad (2)$$

Ukoliko se reakcija odvija pri stalnoj temperaturi, pri čemu je pretpostavljena stalnost reakcijske konstante k , tada se kinetički može zapisati u obliku (3)

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

pri čemu je $f(\alpha)$ funkcijska ovisnost brzine reakcije o njenom napretku. Izraz (3) može se zapisati i u proširenom obliku (4)

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-(E_a/RT)} f(\alpha) \quad (4)$$

gdje A predstavlja predeksponencijalni faktor, E_a energiju aktivacije, T termodinamičku temperaturu, a R opću plinsku konstantu.

Ukoliko k nije funkcija od α , onda jednačba (3) u integriranom obliku poprima oblik (5):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha')} d\alpha' = kt \quad (5)$$

Odnosno, ako koristimo prošireni oblik jednačbe (3):

$$g(\alpha) = A e^{-(E_a/RT)} t \quad (6)$$

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 obzirom na oblik krivulje koja opisuje ovisnost stupnja reakcije α o vremenu t (ili brzine reakcije o stupnju reakcije) dijele se na:

- I. Ubrzavajući model – brzina reakcije monotono raste s vremenom
- II. Usporavajući model – brzina reakcije monotono pada s vremenom
- III. Linearan model – brzina reakcije je konstantna u vremenu
- IV. 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:

- I. Modele nukleacije i rasta
- II. Modele s površinskom nukleacijom

III. Difuzijske modele

IV. Modele prema redu reakcije.

Brojne reakcije u čvrstom stanju opisane su nukleacijskim modelom, a najčešće korišten model koji opisuje promjene koje se događaju u čvrstom stanju, pri stalnoj temperaturi, prilikom promjene jedne faze u drugu jest Avrami-Erofeev (AE) model. Iako AE jednadžba (7) (još poznata i pod nazivom Johnson-Mehl-Avrami-Erofeev-Kolmogorov (JMAEK) jednadžba) opisuje kinetiku kristalizacije, ona se primjenjuje i za ostale kemijske reakcije u čvrstom stanju koje uključuju faznu promjenu.

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = kt \quad (7)$$

Fazne transformacije često opisuje sigmoidalna krivulja kod koje je brzina reakcije spora na početku i na kraju, 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.^{28,29,30}

Proučavajući kinetiku termičkog raspada kalijeva permanganata, Prout i Tompkins su 1944. godine predložili model za opisivanje autokatalitičkih reakcija.³¹ Autokataliza se kod reakcija u čvrstom stanju događa 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 (8)

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = k_b t + C \quad (8)$$

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

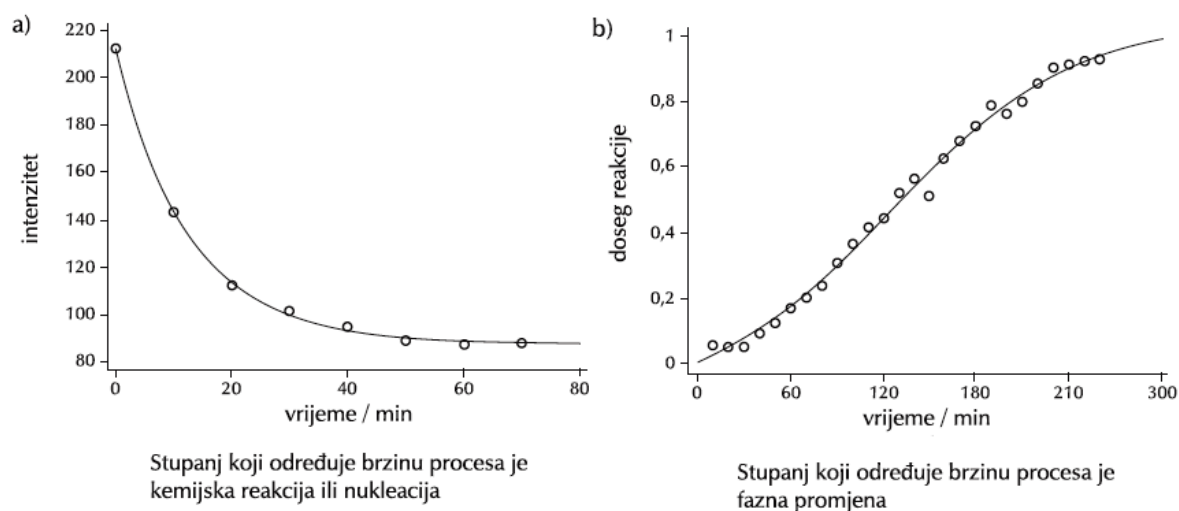
Najjednostavniji kinetički modeli jesu modeli prema redu reakcije kod kojih brzina reakcije ovisi o n -toj potenciji udjela preostale početne faze, te se svi modeli mogu izvesti prema općenitom izrazu (9)

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (9)$$

gdje je k konstanta brzine reakcije, a n red reakcije.²⁴

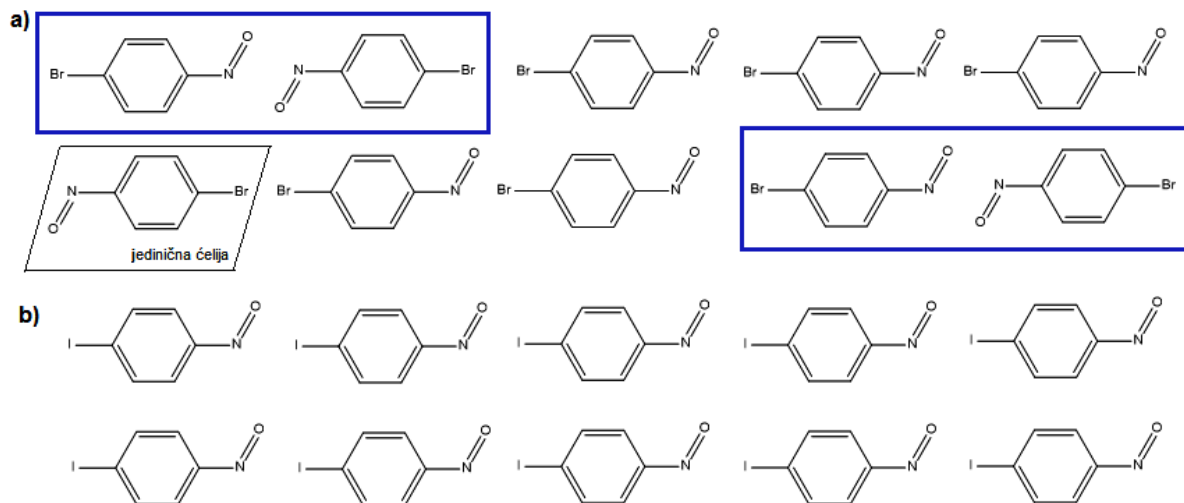
2.6 Kinetika dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju

Reakcije u čvrstom stanju mogu se razmatrati kao odvijanje dviju promjena, kemijske reakcije odnosno kidanja i nastajanja kemijskih veza i fazne promjene u kristalnoj strukturi koja uključuje nastajanje jedne ili više novih čvrstih faza. Izborom prikladnog načina mjerenja ta dva procesa mogu se pratiti neovisno. Vremenski razlučena IR spektroskopija pogodna je metoda za praćenje kemijske reakcije mjerenjem intenziteta karakteristične vrpce koja odgovara vibraciji određene skupine produkta (kod *E*-azodioksida to je asimetrično istežanje ON=NO veze, koje se pojavljuje u spektralnom području oko 1260 cm^{-1} , a kod *Z*-azodioksida simetrično i asimetrično istežanje ON=NO veze koje se pojavljuje u spektralnom području oko 1380 cm^{-1} odnosno 1410 cm^{-1}), dok je za praćenje fazne promjene pogodna vremenski razlučena kristalografija praha.^{8,9} Brzine tih dvaju procesa su približno istog reda veličine, ali se ipak dovoljno razlikuju da opaženom kinetikom dominira jedan od ta dva procesa. Ukoliko je oblik kinetičke krivulje eksponencijalan tada je korak koji određuje brzinu kemijska reakcija, dok sigmoidalna krivulja ukazuje na to da je brzina reakcije određena faznom promjenom (Slika 2.7).³



Slika 2.7. Kinetičke krivulje za procese u čvrstom stanju u kojem brzinu određuje: (a) kemijska promjena; (b) fazna promjena.³

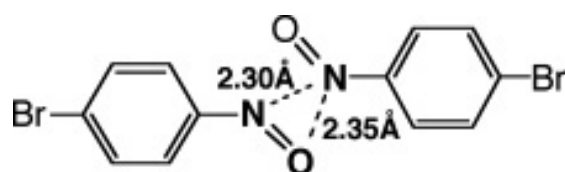
Da bi se mogla promatrati kinetika dimerizacije C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju potrebni su kristali monomera i uvjeti u kojima je vrijeme polureakcije pogodno da bi se mogla precizno pratiti brzina nastajanja dimera. Pokazano je da *p*-supstituirani nitrozobenzeni sublimacijom daju dovoljno stabilne kristale monomera koji na sobnoj temperaturi spontano dimeriziraju, ali takvom brzinom da se može pratiti kinetika nastajanja azodioksidne veze IR spektroskopijom, te vremenski razlučenom kristalografijom praha. Pritom je opažen utjecaj povoljne orijentacije susjednih molekula reaktanata na njihovu kemijsku reaktivnost odnosno topokemijski efekt. Utjecaj topokemije na kinetiku dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva može se opaziti na reakcijama dimerizacije *p*-brom- i *p*-jodnitrozobenzena. Dok će svježje sublimirani *p*-bromnitrozobenzon lako dimerizirati na sobnoj temperaturi zbog povoljne orijentacije molekula odnosno blizine susjednih nitrozo skupina u kristalnoj rešetci (Slika 2.8a), reakcija dimerizacije sublimiranog *p*-jodnitrozobenzena je vrlo spora i sa zanemarivim prinosom. Razlog tome je nepovoljna orijentacija molekula *p*-jodnitrozobenzena u kristalnoj rešetci za reakciju dimerizacije budući da su nitrozo skupine u susjedstvu atoma joda te ne može doći do nastanka azodioksidne veze između atoma dušika (Slika 2.8b).⁴



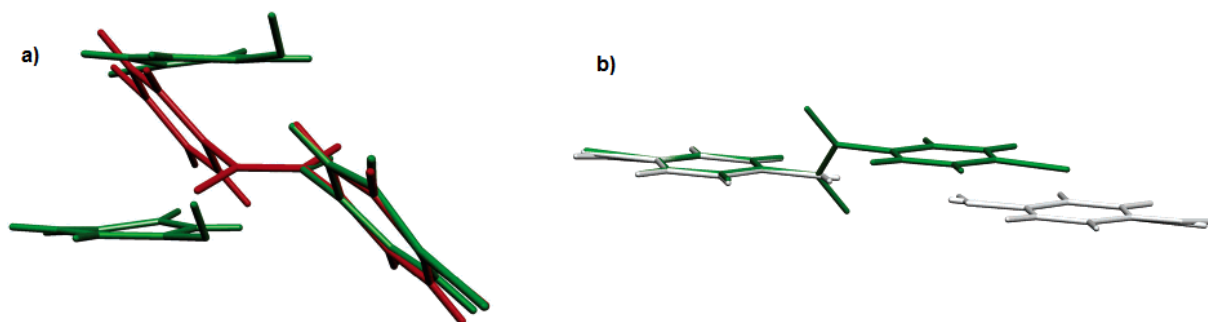
Slika 2.8. Shematski prikaz rasporeda molekula u a) *p*-bromnitrozobenzenu i b) *p*-jodnitrozobenzenu. Plavo zakružene molekule u povoljnom su položaju za nastajanje azodioksidne veze.

Također je pronađeno da ukoliko se nitrozo monomeri pripreve fotolizom dimernog uzorka pomoću UV svjetla, reakcija dimerizacije je znatno brža nego nakon sublimacije jer je

pakiranje molekula monomera povoljnije za dimerizaciju. Fotolizom stabilnog monokristala dimera *p*-bromnitrozobenzena pri 100 K, koja se provodila 9 sati u difraktometru nastao je metastabilni monokristal monomera *p*-bromnitrozobenzena (engl. *single-crystal-to-single-crystal transformation*).⁹ Iz kristalne strukture nastalog monokristala monomera utvrđeno je da dušikovi atomi nakon cijepanja azodioksidne veze ostaju na udaljenosti od samo 2,30 Å tj. 23,3% bliže nego što iznosi zbroj njihovih van der Waalsovih radijusa (Slika 2.9). Brza ponovna dimerizacija već pri vrlo niskim temperaturama od otprilike 170 K može se objasniti upravo tim bliskim kontaktima susjednih dušikovih atoma u *in situ* pripremljenim kristalima monomera (Slika 2.10).



Slika 2.9. Prikaz udaljenosti među atomima dušika nitrozo skupina u monomeru *p*-bromnitrozobenzena dobivenom fotodisocijacijom dimera.⁹



Slika 2.10. a) Usporedba kristalnih struktura molekule dimera, reaktanta (crvene boje) i monomera, produkta (zelene boje) *p*-bromnitrozobenzena; b) usporedba kristalnih struktura sublimiranog monomera, reaktanta (sive boje) i dimera, produkta (zelene boje) *p*-bromnitrozobenzena.⁹

Utjecaj topokemije na brzinu kemijske reakcije dimerizacije ispitan je kod *p*-halogenitrozobenzena.¹⁰ Monomer *p*-bromnitrozobenzena priređen je na tri različita načina: sublimacijom na sobnoj temperaturi, kriogenom fotolizom dimera i depozicijom para

monomera na pločicu cezijeveog jodida pri kriogenim uvjetima. Energija aktivacije dobivena mjerenjem kinetike dimerizacije *p*-bromnitrozobenzena pri nekoliko temperatura nakon sublimacije približno je jednaka onoj dobivenoj u otopini, što ukazuje da je pokretljivost monomernih jedinica u kristalu i na njegovoj površini približno jednaka kao i u otopini. Za razliku od monomera priređenih sublimacijom kod kojih je topokemijski uvjet samo djelomično ispunjen, kod onih priređenih fotolizom pri kriogenim uvjetima prisutan je jak topokemijski efekt. „Labavije“ pakiranje molekula monomera nakon sublimacije očituje se i u 10^8 puta nižoj konstanti brzine reakcije procijenjenoj ekstrapolacijom konstanti brzina sublimiranog monomera na temperaturu od 170 K. Kod monomera pripremljenih kriogenom depozicijom molekule su nasumično orijentirane te topokemijski uvjet nije zadovoljen. Kao posljedica toga, reakcija dimerizacije je vrlo spora i samo djelomična.

Nedavno je proučavana polimerizacija 1,4-dinitrozobenzena pri različitim topokemijskim uvjetima.¹¹ Kod monomera pripremljenih fotolizom na kriogenim temperaturama prisutan je jak topokemijski efekt te oni ponovno polimeriziraju pri temperaturi od oko 150 K tvoreći azodioksidne veze *E*-konfiguracije. U slučaju kriogene depozicije para monomera 1,4-dinitrozobenzena molekule su nasumično orijentirane na pločici cezijeveog jodida te stoga topokemijski uvjet nije zadovoljen, a reakcijom nastaju kinetički povoljniji *Z*-oligomeri u matrici neizreagiranih monomera.

Za razliku od *E*-dimera nitrozo spojeva, koji fotolizom pri kriogenim uvjetima u čvrstom stanju disociraju na monomere i ponovno dimeriziraju već na temperaturi od 170 K, monomeri dobiveni fotodisocijacijom *Z*-dimera dimeriziraju pri znatno višim temperaturama.^{7,17}

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

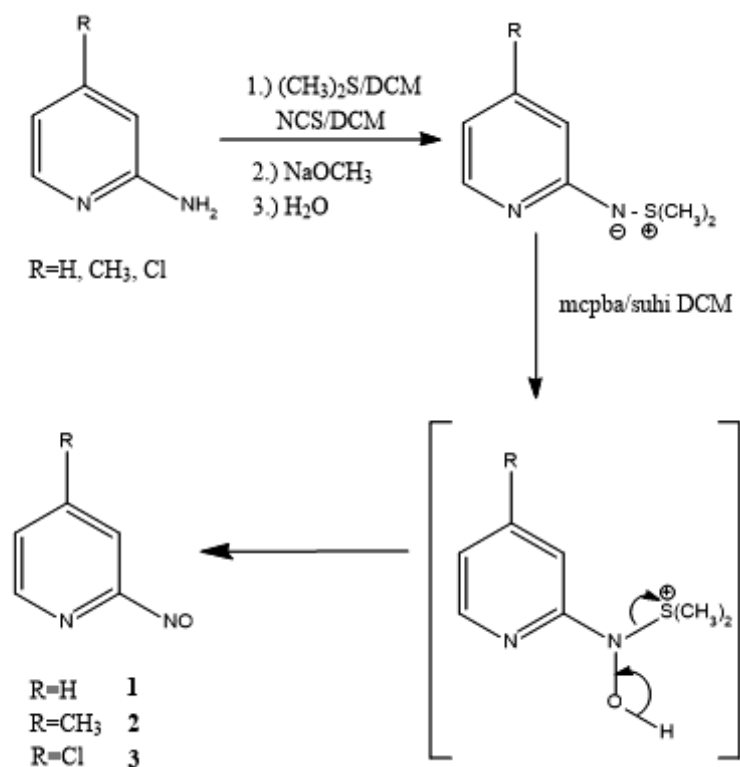
3.1 Priprava i karakterizacija derivata heteroaromatskih C-nitrozo spojeva

Svi upotrijebljeni reagensi i kemikalije bili su analitičke čistoće. Sva korištena otapala pročišćena su prema standardnim literaturnim postupcima ili su korištena bez dodatnog pročišćavanja.

Pripravljene spojevi karakterizirani su pomoću NMR i FT-IR spektroskopije. ^1H i ^{13}C DEPT-Q NMR spektri spojeva snimljeni su na Bruker Ascend 400 spektrometru pri konstantnom magnetskom polju od 9,4 T u NMR cjevčicama promjera 5 mm pri 298 K. Spektri su snimljeni prema TMS-u kao unutarnjem standardu, a kao otapalo je korišten deuterirani kloroform (CDCl_3). IR spektri snimani su na FT-IR spektrometru PerkinElmer Spectrum Two te analizirani pomoću programskog paketa *Perkin Elmer Spectrum V10*. Uzorci su pripremani tehnikom KBr pastile. Spektri su snimani uz spektralno razlučivanje od 4 cm^{-1} u području od 4000 do 400 cm^{-1} , a dobiveni spektar je uprosječni rezultat 10 uzastopnih snimaka.

3.1.1 Općeniti postupak pripreme derivata heteroaromatskih C-nitrozo spojeva

2-nitrozopiridin (**1**) i njegovi derivati, 4-metil-2-nitrozopiridin (**2**) i 4-klor-2-nitrozopiridin (**3**), pripremljeni su reakcijom odgovarajućih 2-aminopiridina s dimetilsulfidom i *N*-klorosukcinimidom. Dobivene sulfonijeve soli su deprotonirane do *S,S*-dimetilsulfilimina koji su potom oksidirani do odgovarajućih nitrozo spojeva (**1–3**) uz prisutstvo malog suviška *m*-klorperoksibenzojeve kiseline (*m*-cpba) (Slika 3.1).²¹



Slika 3.1. Sintetski put pripreve 2-nitrozopiridina i njegovih derivata (spojeva 1-3).

Otopini 9,3 mmol odgovarajućeg 2-aminopiridina i 9,3 mmol dimetilsulfida u 21 cm³ diklormetana (DCM), polagano se dokapava otopina 9,3 mmol *N*-klorsukcinimida u 25 cm³ DCM-a kroz period od 1 sata pri čemu se temperatura reakcijske smjese održava na -20 °C. Nakon što se doda sva količina *N*-klorsukcinimida, reakcijska smjesa se miješa 1 sat na temperaturi od -20 °C, a nakon toga još 1 sat na sobnoj temperaturi. Potom se u smjesu doda otopina natrijevog metoksida (10 mmol) u metanolu (7,5 cm³) te se smjesa miješa 10 min nakon čega se doda 20 cm³ vode i miješanje nastavi još 4 sata. Organski sloj se odvoji, a vodeni ekstrahira 2 puta sa po 10 cm³ DCM-a. Spojeni organski ekstrakti se isperu s 15 cm³ vode, suše na natrijevom sulfatu te se upari otapalo pri čemu se dobije smeđi, gumasti talog sulfilimina koji očvrstne prilikom hlađenja. Otopini 9,4 mmol *m*-cpba u 90 cm³ suhog DCM-a ohlađenoj na 0 °C doda se otopina 9,4 mmol nepročišćenog sulfilimina u 16 cm³ DCM-a. Smjesa se miješa 90 min uz održavanje temperature između 0 i 5 °C. Nakon toga se doda 610 μL dimetilsulfida i miješanje se nastavi još 30 min. Potom se u smjesu doda 90 cm³ zasićene otopine natrijevog karbonata, odvoje se slojevi, a zeleni, organski sloj se ispere vodom i suši na natrijevom sulfatu. Nakon uparavanja otapala u tikvici zaostaje krutina svjetlosmeđe boje koja prekrizacijom iz etanola daje žuto obojenu krutinu.

3.1.1.1 2-nitrozopiridin (1) ($\eta = 40\%$)

IR(KBr) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3086; 1595; 1566; 1466; 1437; 1406; 1386; 1269; 1254; 1154; 1093.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 7,42 (d, 1H, $J = 7,9$ Hz); 7,69 (dd, 1H, $J = 7,9$ Hz, $J = 3,9$ Hz); 8,11 (t, 1H, $J = 7,9$ Hz,); 8,84 (d, 1H, $J = 3,9$ Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 111,1; 129,5; 139,3; 149,2.

3.1.1.2 4-metil-2-nitrozopiridin (2) ($\eta = 54\%$)

IR(KBr) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3054; 1607; 1557; 1478; 1396; 1386; 1288; 1263; 1251; 1180.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 2,57 (s, 3H); 7,28 (s, 1H); 7,51 (d, 1H, $J = 4,8$ Hz); 8,68 (d, 1H, $J = 4,8$ Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 21,3; 112,6; 130,0; 148,9; 151,2.

3.1.1.3 4-klor-2-nitrozopiridin (3) ($\eta = 26\%$)

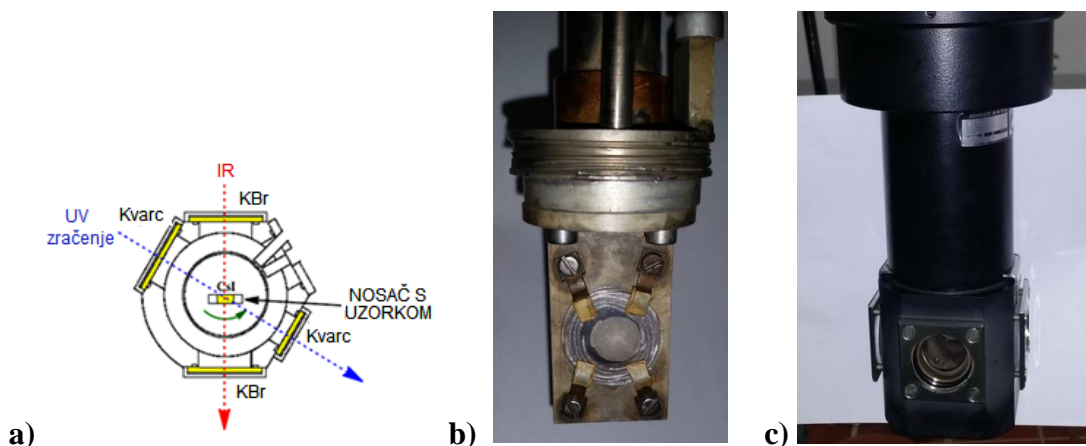
IR(KBr) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3079; 1583; 1553; 1463; 1453; 1397; 1383; 1275; 1246; 1211; 1102.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 7,19 (s, 1H); 7,70 (d, 1H, $J = 5,1$ Hz); 8,78 (d, 1H, $J = 5,1$ Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 110,1; 129,1; 150,3.

3.2 Priprava monomera spojeva 1, 2 i 3 u čvrstom stanju fotolizom dimera pri kriogenim temperaturama

Monomeri spojeva **1-3** u čvrstom stanju pripremljeni su fotolizom dimernih oblika na temperaturi od 13 K. Svi dimerni uzorci (**1**, **2** i **3**) pripremljeni su tehnikom KBr pastile miješanjem dimera (**1-3**) i KBr-a u omjeru 1:100. Priređene pastile su zatim pričvršćene između pločica od cezijeveog jodida na nosač kriostata (Slika 3.2).



Slika 3.2. a) Shema kriostata; b) nosač s uzorkom dimera **1** pričvršćenim između dvije pločice cezijeveog jodida; c) glava kriostata.

Sva mjerenja provedena su na Leybold-Heraeus ROK 10-300 kriostatu uz plinoviti helij čija je uloga hlađenje glave kriostata u kojoj je smješten nosač s uzorkom dimera. U trenutku kada je uz pomoć dviju pumpi, mehaničke i difuzijske, postignut dovoljno nizak tlak u sustavu (približno 10^{-6} mbar), uključeno je hlađenje. Nakon što je postignuta temperatura od 13 K, provedena je fotoliza dimernih uzoraka **1**, **2** i **3** ozračivanjem KBr pastile pomoću niskotlačne živine lampe valne duljine zračenja od 254 nm. Fotoliza uzoraka provodila se do prestanka porasta intenziteta vrpce koja odgovara vibraciji istezanja N=O veze monomernog oblika (između 60 i 120 min).

3.3 Priprava monomera spojeva 1, 2 i 3 u čvrstom stanju postupkom depozicije para monomera na pločicu cezijeveog jodida pri kriogenim temperaturama

Druga korištena metoda pripreme monomera spojeva **1**, **2** i **3** u čvrstom stanju bila je depozicija para monomera na pločicu cezijeveog jodida pri kriogenim uvjetima. Ova mjerenja

su, kao i eksperimenti fotolize, provedena na Leybold-Haraeus ROK 100-300 kriostatu uz hlađenje helijem. Oko 4 mg dimera **1**, **2** ili **3** stavi se u tikvicu s nastavkom koja se nalazi izvan glave kriostata (Slika 3.3) te se uzorak hladi smjesom leda i natrijevog klorida kako ne bi došlo do preuranjene depozicije uslijed hlađenja glave kriostata i niskog tlaka. Kada se sustav ohladi na 13 K uzorak se zagrije na uljnoj kupelji do približno 40 °C prilikom čega dolazi do sublimacije i depozicije monomera na pločicu cezijevog jodida pričvršćenu na nosač smješten u glavi kriostata. Za uzorke spojeva **1** i **3** sublimacija se provodila 15 min, dok se depozicija uzorka **2** provodila 55 min.



Slika 3.3. Tikvica s uzorkom dimera **1** za depoziciju postavljena na glavu kriostata.

3.4 Kinetička mjerenja

Sva kinetička mjerenja dimerizacije monomernih oblika spojeva **1**, **2** i **3** provedena su pomoću vremenski razlučene IR spektroskopije. Uzorci su snimani tehnikom KBr pastile ili su deponirani na pločicu cezijevog jodida, a svi spektri snimani su na FT-IR spektrometru PerkinElmer Spectrum Two te analizirani pomoću programskog paketa *Perkin Elmer Spectrum V10*. Spektri su snimani uz spektralno razlučivanje od 4 cm⁻¹ u području od 4000 do 400 cm⁻¹, a dobiveni spektar je uprosječni rezultat 10 uzastopnih snimaka. Uzorci su zagrijani na željenu temperaturu na kojoj su zatim provedena izotermička kinetička mjerenja. Temperatura je kontrolirana modulom za regulaciju niskih temperatura Model 9700 (Scientific Instruments) povezanim na Si diodu i jedinicu za grijanje. Za svaki uzorak su provedena višestruka mjerenja pri različitim temperaturama kako bi se mogla izračunati

energija aktivacije za reakciju redimerizacije. Spektri su snimani približno svakih 65 s i reakcija je praćena u periodu od 2 do 4 sata.

Prilikom mjerenja brzine redimerizacije u čvrstom stanju praćena je promjena intenziteta vrpce koje odgovaraju vibracijama simetričnog i asimetričnog istežanja ON=NO veze kod Z-dimera (od 1380 do 1400 cm^{-1} odnosno od 1405 do 1415 cm^{-1}). Korekcija bazne linije provedena je korištenjem *airPLS* algoritma,³² a kinetički podaci obrađeni su korištenjem programskog paketa *OriginPro2015*.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

Reakcija dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva može poslužiti kao dobar model za istraživanje reakcijskih mehanizama kemijskih reakcija koje se odvijaju u čvrstom stanju. Za razliku od supstituiranih nitrozobenzena, koji su u čvrstom stanju obično prisutni kao *E*-dimeri, dimeri 2-nitrozopiridina u čvrstom stanju i u otopini posjeduju *Z*-konfiguraciju. Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj različitih topokemijskih uvjeta na kinetiku reakcije dimerizacije 2-nitrozopiridina i njegovih derivata u čvrstom stanju. U tu svrhu pripremljeni su 2-nitrozopiridin (**1**) te dva njegova derivata, 4-metil- (**2**) i 4-klor-2-nitrozopiridin (**3**). Spojevi **1-3** izolirani su kao *Z*-dimeri što je potvrđeno prisustvom vrpce karakterističnih za simetrično i asimetrično istežanje *Z*-azodioksidne veze u IR spektru. Radi promatranja utjecaja topokemije molekula na kinetiku kemijske reakcije dimerizacije uzorci monomera heteroaromatskih C-nitrozo spojeva **1-3** su pripremljeni na dva različita načina: fotolizom dimera pri kriogenim temperaturama i kriogenom depozicijom para monomera na pločicu cezijeveg jodida. Kinetike dimerizacije monomera spojeva **1-3** nakon kriogene fotolize dimera u KBr pastili, te nakon kriogene depozicije monomera na pločicu cezijeveg jodida praćene su pri nekoliko temperatura na temelju čega su određene energije aktivacije reakcija dimerizacije u dvjema različitim topokemijskim okolinama.

4.1 Kinetika dimerizacije spojeva 1-3 nakon fotolize dimera pri kriogenim temperaturama

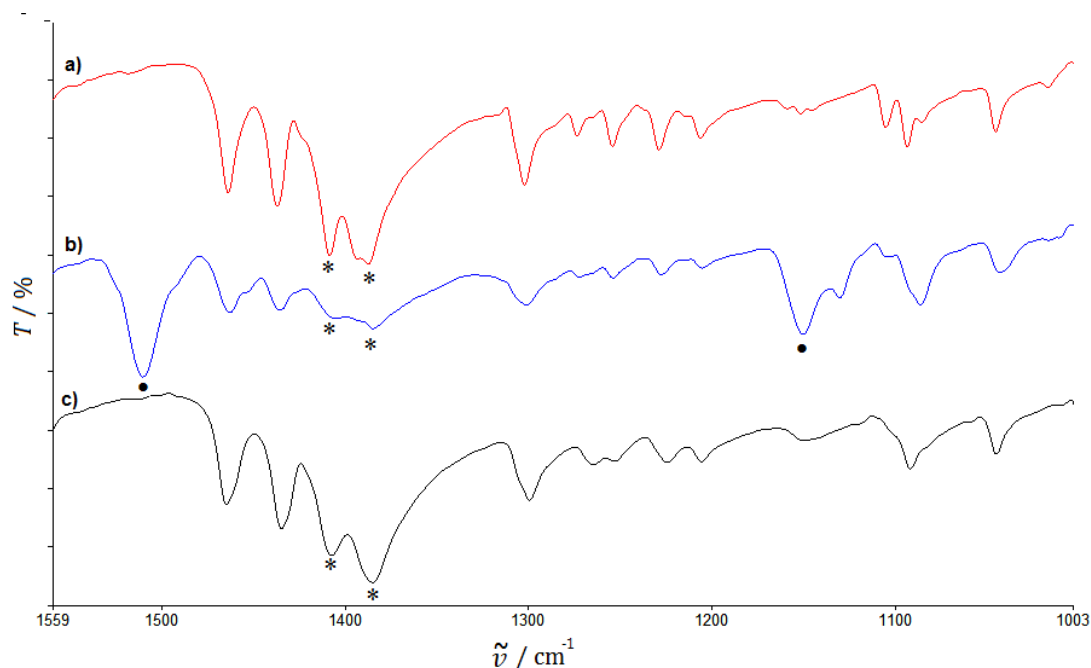
Uzorci dimera spojeva **1-3** podvrgnuti su fotodisocijaciji pri temperaturi od 13 K ozračivanjem UV svjetlom nakon čega je vremenski razlučenom IR spektroskopijom praćena njihova ponovna dimerizacija.

4.1.1 2-nitrozopiridin (**1**)

Prilikom fotolize i redimerizacije praćen je intenzitet vrpce pri 1385 cm^{-1} (*) koja odgovara simetričnom istežanju *Z*-(ON=NO) veze, te intenziteti vrpce pri 1510 i 1150 cm^{-1} (•) koje se

mogu pripisati istezanju N=O odnosno C-N veze monomera. U IR spektru uzorka prije početka fotolize mogu se opaziti karakteristične vrpce Z-dimera pri 1385 i 1408 cm^{-1} dok vrpce monomera nisu prisutne u spektru (Slika 4.1a). Nakon ozračivanja uzorka **1** UV svjetlom intenziteti vrpce Z-dimera su se smanjili, a pojavile su se nove vrpce pri 1510 i 1150 cm^{-1} (Slika 4.1b), što ukazuje da je došlo do fotolitičkog cijepanja Z-azodioksidne veze i nastanka monomernih vrsta. Postupnim zagrijavanjem uzorka do sobne temperature intenzitet vrpce pri 1385 cm^{-1} i 1408 cm^{-1} se ponovno povećao, dok su karakteristične vrpce monomera potpuno nestale (Slika 4.1c).

Monomeri nastali fotolizom dimera spoja **1** počinju ponovno dimerizirati povišenjem temperature do 80 K. Kinetika reakcije redimerizacije mjerena je praćenjem povećanja intenziteta vrpce Z-azodioksidne skupine pri 1385 cm^{-1} na pet različitih temperatura u rasponu između 80 i 115 K. Pri svakoj pojedinoj temperaturi, osim povećanja intenziteta vrpce koja odgovara istezanju Z-(ON=NO) veze, dolazi i do smanjenja intenziteta vrpce karakterističnih za monomerni oblik spoja **1** (Slika 4.2).



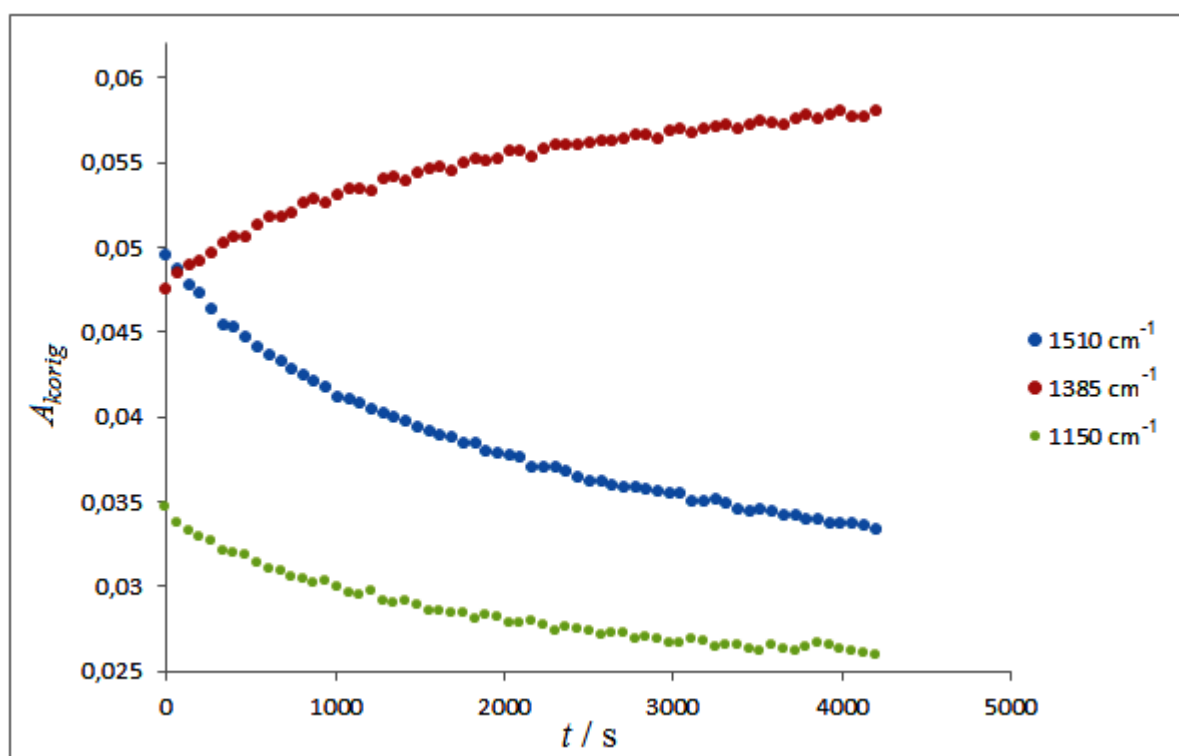
Slika 4.1. IR spektar spoja **1** a) prije zračenja UV svjetlom pri 13 K; b) nakon 120 min zračenja UV svjetlom pri 13 K; c) nakon zagrijavanja na 298 K. Karakteristične vrpce simetričnog i asimetričnog istezanja Z-azodioksidne veze označene su zvjezdicom (*), a karakteristične vrpce istezanja N=O i C-N veze monomera označene su crnim kružićem (•).

Vremenska ovisnost korigiranih apsorbancija vrpce pri 1385 cm^{-1} može se aproksimirati eksponencijalnom jednažbom oblika (10), koja odgovara zakonu brzine za reakcije prvog reda (Slika 4.3)

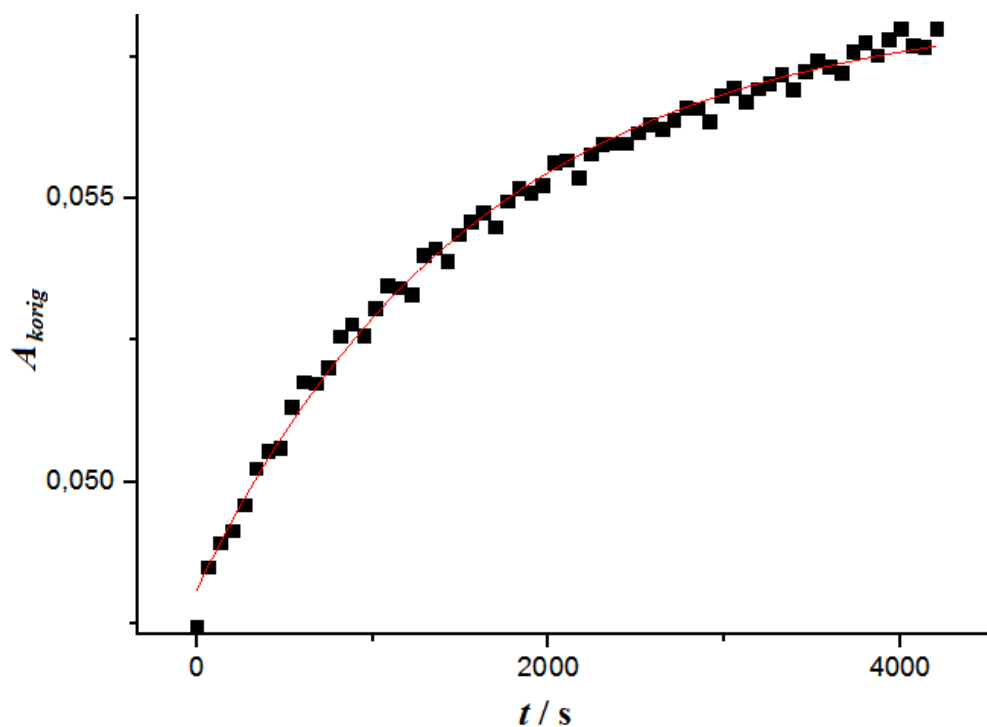
$$A(t) = A_{\infty} + Ae^{kt} \quad (10)$$

pri čemu $A(t)$ predstavlja apsorbanciju ON=NO vrpce Z-dimera spoja **1** u vremenu t , A_{∞} apsorbanciju ON=NO vrpce Z-dimera spoja **1** na kraju reakcije, A predeksponencijalni faktor, dok k predstavlja konstantu brzine reakcije dimerizacije u čvrstom stanju.

Izračunate vrijednosti konstanti brzina, k , reakcija dimerizacije spoja **1** pri različitim temperaturama prikazane su u Tablici 2.



Slika 4.2. Ovisnost korigiranih apsorbancija karakterističnih vrpce monomera (plava i zelena boja), te karakteristične vrpce Z-dimera (crvena boja) spoja **1** o vremenu pri 105 K.



Slika 4.3. Ovisnost korigirane apsorbancije karakteristične vrpce Z–dimera spoja **1** pri 1385 cm^{-1} o proteklom vremenu na temperaturi od 105 K .

Tablica 2. Konstante brzine, k , reakcije dimerizacije spoja **1** nakon fotolize pri različitim temperaturama izračunate iz eksponencijalne ovisnosti korigirane apsorbancije o vremenu.

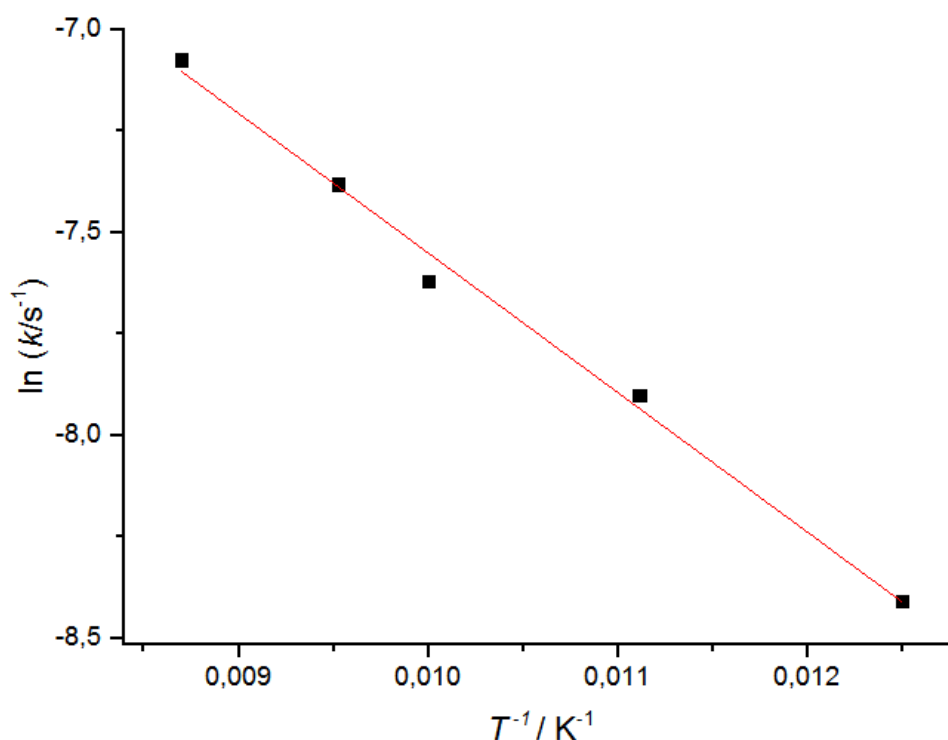
T/K	$10^4 k/\text{s}^{-1}$
80	$2,23 \pm 0,21^a$
90	$3,71 \pm 0,28$
100	$4,91 \pm 0,30$
105	$6,23 \pm 0,21$
115	$8,47 \pm 0,43$

^aStandardna devijacija

Kako bi se odredila energije aktivacije reakcije dimerizacije spoja **1** u čvrstom stanju podaci iz Tablice 2 uvršteni su u logaritamski oblik Arrheniusove jednačbe (11)

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (11)$$

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



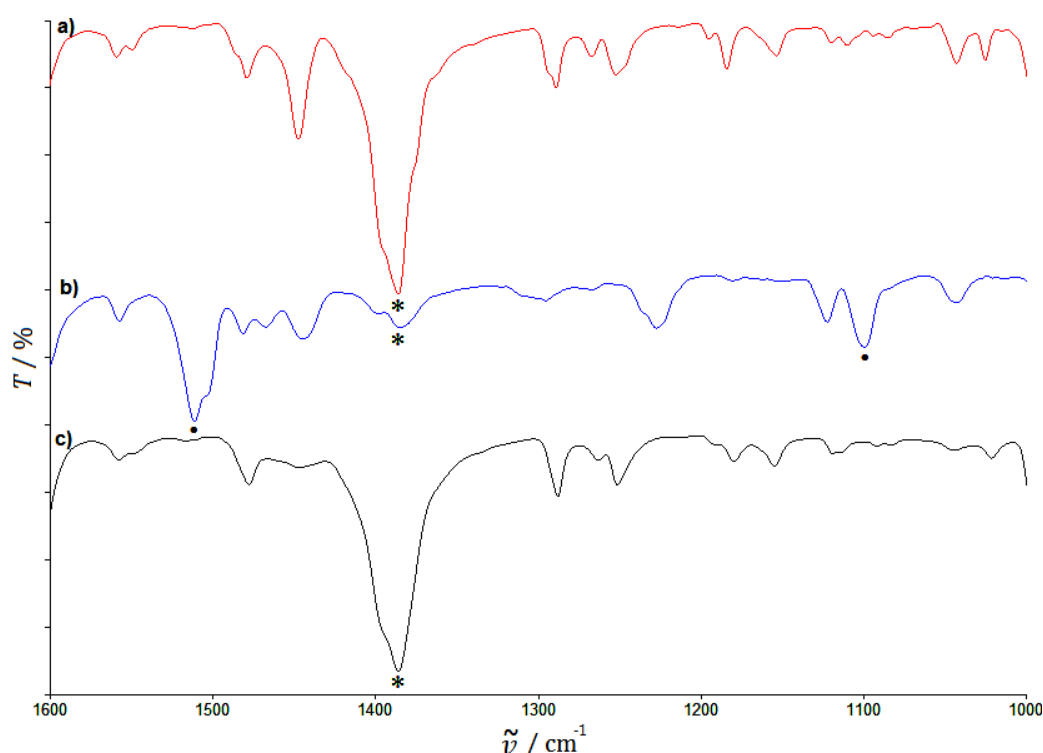
Slika 4.4. Logaritamska ovisnost konstante brzine reakcije dimerizacije spoja **1** o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz Tablice 2.

Energija aktivacije za reakciju dimerizacije spoja **1** pri kriogenim temperaturama u čvrstom stanju izračunata je iz nagiba pravca (Slika 4.4) i iznosi $(2,86 \pm 0,13)$ kJ mol⁻¹.

4.1.2 4-metil-2-nitrozopiridin (**2**)

Kao i kod spoja **1**, prilikom mjerenja kinetike dimerizacije spoja **2** praćena je promjena intenziteta vrpce koja odgovara istezanju *Z*-azodioksidne veze kod dimera. Uzorak

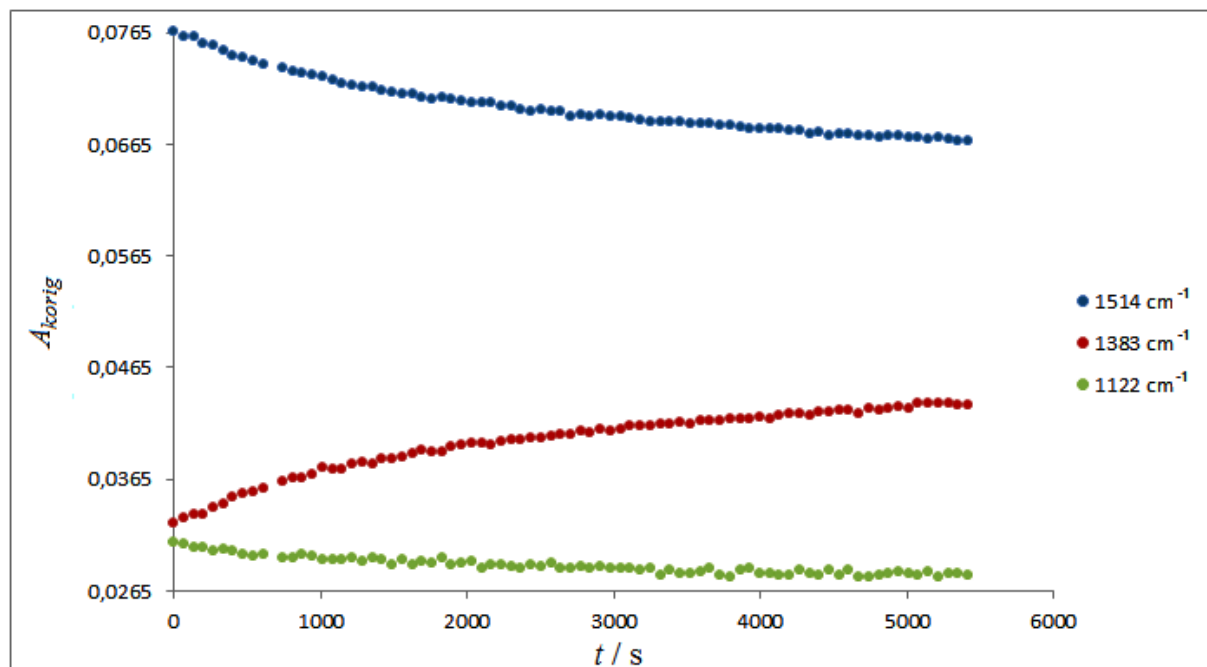
spoja **2**, pripravljen u obliku KBr pastile, ohlađen je u kriostatu na temperaturu od 13 K, te se u njegovom IR spektru mogla opaziti intenzivna karakteristična vrpca istezanja Z-(ON=NO) veze pri 1383 cm^{-1} (Slika 4.5a). Ozračivanjem dimera **2** UV svjetlom, došlo je do pojave novih vrpca pri 1514 i 1122 cm^{-1} karakterističnih za monomerni oblik spoja **2**, dok se vrpca dimera znatno smanjila (Slika 4.5b) što ukazuje da je došlo do fotodisocijacije. Povišenjem temperature na sobnu vrpce karakteristične za monomer nestaju, dok se intenzitet karakteristične vrpce Z-dimera ponovno povećao što ukazuje da je došlo do redimerizacije (Slika 4.5c).



Slika 4.5. IR spektar spoja **2** a) prije ozračivanja UV svjetlom pri 13 K; b) nakon 60 min zračenja UV svjetlom pri 13 K; c) nakon povišenja temperature na 298 K. Karakteristična vrpca simetričnog istezanja Z-azodioksidne veze označena je zvjezdicom (*), a karakteristične vrpce istezanja N=O i C-N veze monomera označene su crnim kružićem (•).

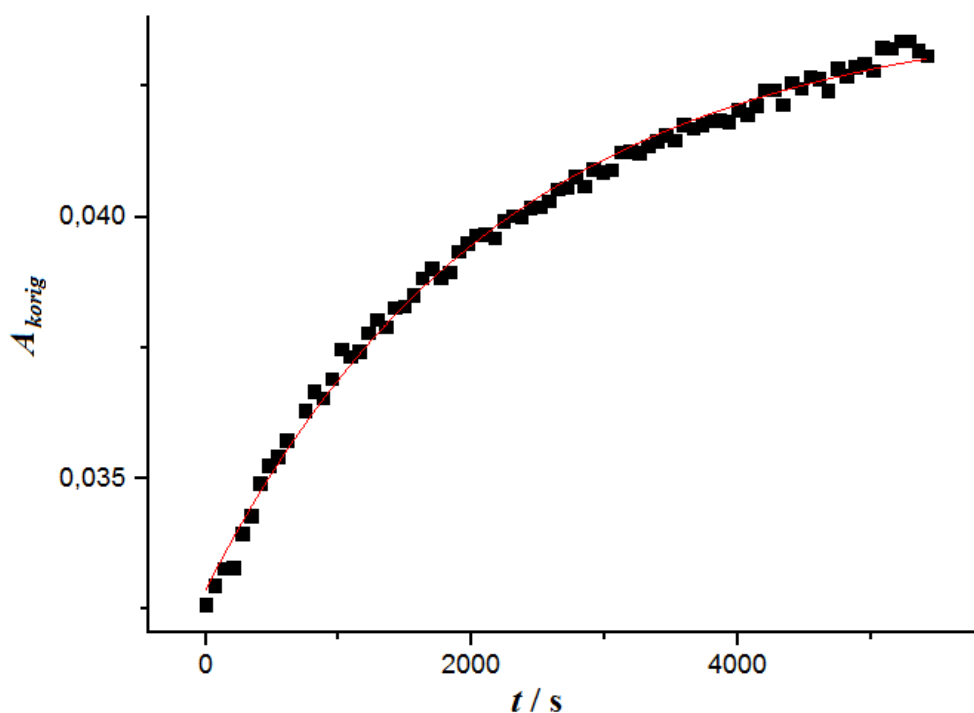
Ponovna dimerizacija monomera spoja **2** nastalih fotolizom dimera nastupa povišenjem temperature na oko 100 K. Kinetika dimerizacije spoja **2** praćena je mjerenjem porasta intenziteta vrpce Z-azodioksidne skupine pri 1383 cm^{-1} na pet različitih temperatura u temperaturnom rasponu od 105 do 130 K. Pri svakoj pojedinoj temperaturi porast intenziteta

vrpce istezanja Z-(ON=NO) veze pratilo je smanjenje intenziteta vrpce istezanja N=O i C-N veze monomera spoja **2** (Slika 4.6).



Slika 4.6. Ovisnost korigiranih apsorbancija karakterističnih vrpce monomera (plava i zelena boja), te karakteristične vrpce Z-dimera (crvena boja) spoja **2** o vremenu pri 125 K.

Aproksimacijom vremenske ovisnosti korigiranih apsorbancija vrpce pri 1383 cm⁻¹ eksponencijalnom jednadžbom (10) (Slika 4.7) izračunate su vrijednosti konstanti brzina reakcije dimerizacije spoja **2** pri različitim temperaturama (Tablica 3).



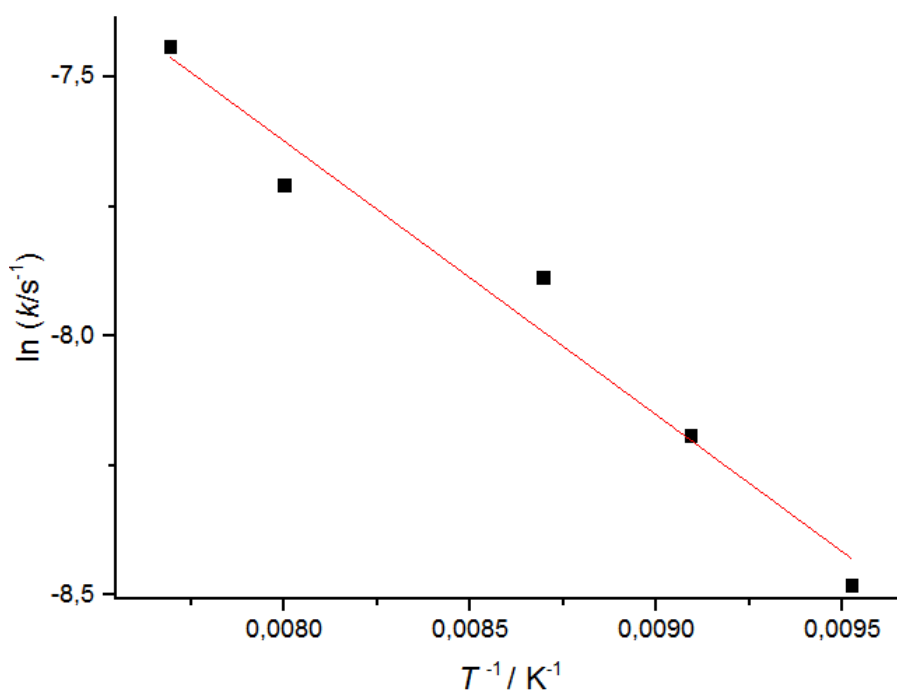
Slika 4.7. Ovisnost korigirane apsorbancije karakteristične vrpce Z–dimera spoja **2** pri 1385 cm^{-1} o proteklom vremenu na temperaturi od 125 K.

Tablica 3. Konstante brzine, k , reakcije dimerizacije spoja **2** nakon fotolize pri različitim temperaturama izračunate iz eksponencijalne ovisnosti korigirane apsorbancije o vremenu.

T/K	$10^4 k/\text{s}^{-1}$
105	$2,07 \pm 0,10^a$
110	$2,77 \pm 0,10$
115	$3,76 \pm 0,13$
125	$4,49 \pm 0,13$
130	$5,87 \pm 0,22$

^aStandardna devijacija

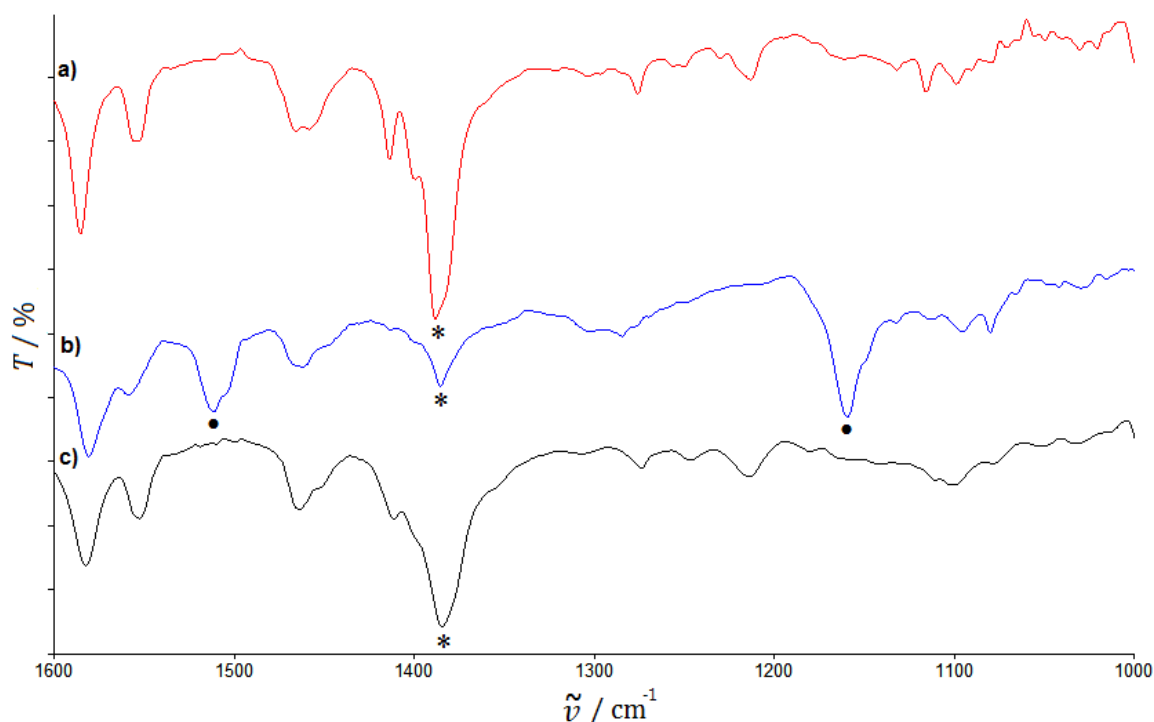
Da bi se procijenila vrijednost energije aktivacije za reakciju dimerizacije spoja **2** podaci iz Tablice 3 su uvršteni u logaritamski oblik Arrheniusove jednadžbe. Iz ovisnosti logaritma konstante brzine o recipročnoj vrijednosti temperature prikazanoj na Slici 4.8 određen je nagib pravca iz kojeg je izračunata vrijednost energije aktivacije koja iznosi $(4,39 \pm 0,46)$ kJ mol⁻¹.



Slika 4.8. Logaritamska ovisnost konstante brzine reakcije dimerizacije spoja **2** o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz Tablice 3.

4.1.3 4-klor-2-nitrozopiridin (**3**)

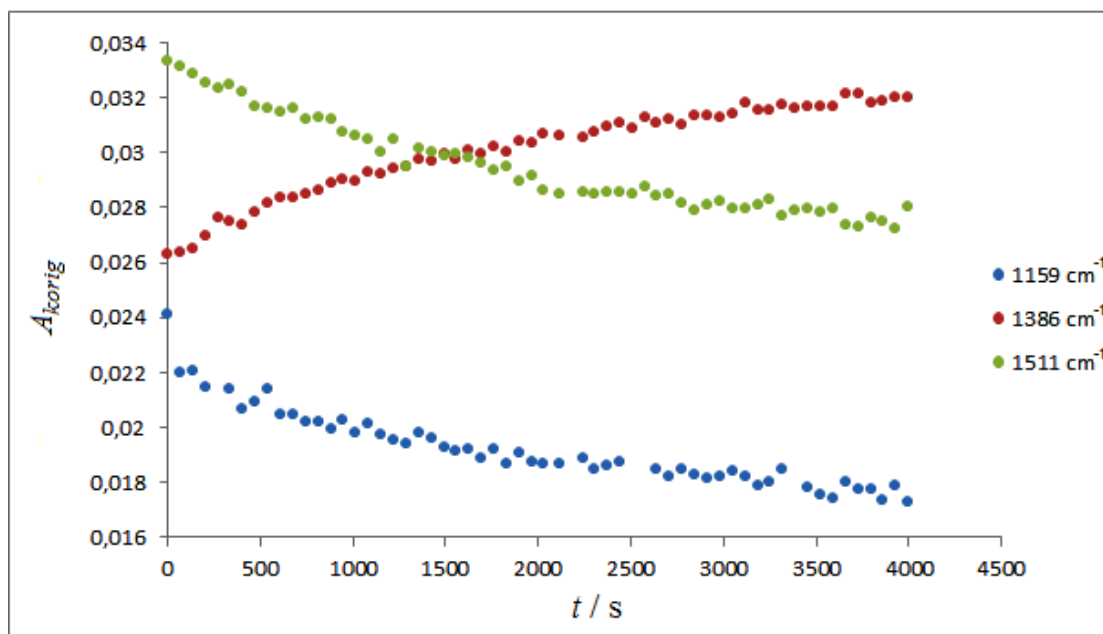
Slično kao i kod spojeva **1** i **2**, prilikom mjerenja kinetike dimerizacije spoja **3** pri kriogenim temperaturama praćena je promjena intenziteta karakteristične vrpce Z-dimera. Zračenjem KBr pastile spoja **3** UV svjetlom, u IR spektru se javljaju nove vrpce pri 1511 i 1159 cm⁻¹, dok se intenzitet vrpce pri 1386 cm⁻¹ koja je bila prisutna u IR spektru prije zračenja smanjuje (Slike 4.9a i b). Povišenjem temperature do sobne, dolazi do potpune redimerizacije što se može opaziti iz promjena u IR spektru odnosno nestanka vrpce karakterističnih za monomer spoja **3** te ponovnog porasta intenziteta vrpce Z-dimera pri 1386 cm⁻¹ (Slika 4.9c).



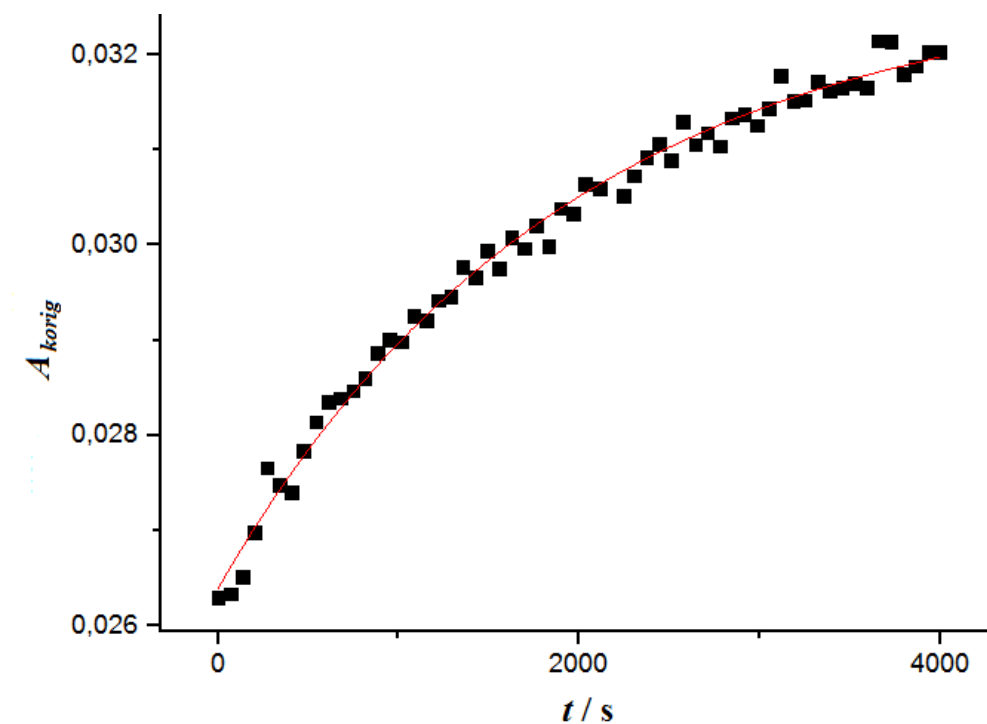
Slika 4.9. IR spektar spoja **3** a) prije zračenja UV svjetlom pri 13 K; b) nakon 120 min zračenja UV svjetlom pri 13 K; c) nakon zagrijavanja na 298 K. Karakteristična vrpca simetričnog istežanja Z-azodioksidne veze označena je zvjezdicom (*), a karakteristične vrpce istežanja N=O i C-N veze monomera označene su crnim kružićem (•).

Ponovna asocijacija nastalih monomera započinje povišenjem temperature do približno 100 K što se može opaziti smanjenjem intenziteta vrpce karakterističnih za monomer, a povećanjem intenziteta vrpce istežanja Z-azodioksidne veze (Slika 4.10). Mjerenje kinetike dimerizacije spoja **3** provodilo se na pet različitih temperatura u rasponu između 105 i 130 K praćenjem porasta intenziteta vrpce pri 1386 cm^{-1} .

Pomoću aproksimacije ovisnosti korigiranih apsorbancija o proteklom vremenu eksponencijalnom jednadžbom (10) (Slika 4.11) pri svakoj temperaturi pri kojoj je praćena kinetika izračunate su i odgovarajuće konstante brzina koje su prikazane u Tablici 4.



Slika 4.10. Ovisnost korigiranih apsorbancija karakterističnih vrpca monomera (plava i zelena boja), te karakteristične vrpce Z-dimera (crvena boja) spoja **3** o vremenu pri 110 K.



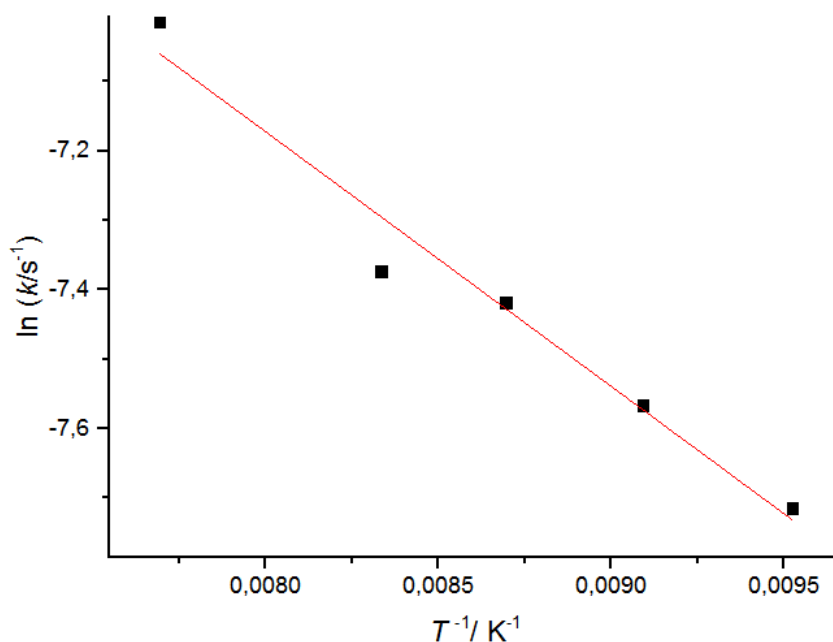
Slika 4.11. Ovisnost korigirane apsorbancije karakteristične vrpce Z-dimera spoja **3** pri 1386 cm^{-1} o proteklom vremenu na temperaturi od 110 K.

Tablica 4. Konstante brzine, k , reakcije dimerizacije spoja **3** nakon fotolize pri različitim temperaturama izračunate iz eksponencijalne ovisnosti korigirane apsorbancije o vremenu.

T/K	$10^4 k/s^{-1}$
105	$4,46 \pm 0,57^a$
110	$5,18 \pm 0,27$
115	$6,01 \pm 1,4$
120	$6,28 \pm 0,49$
130	$8,99 \pm 1,94$

^aStandardna devijacija

Procijenjene konstante brzina uvrštene su u logaritamski oblik Arrheniusove jednadžbe (11) (Slika 4.12), te je iz nagiba pravca izračunata energija aktivacije koja iznosi $(3,05 \pm 0,32)$ kJ mol⁻¹.

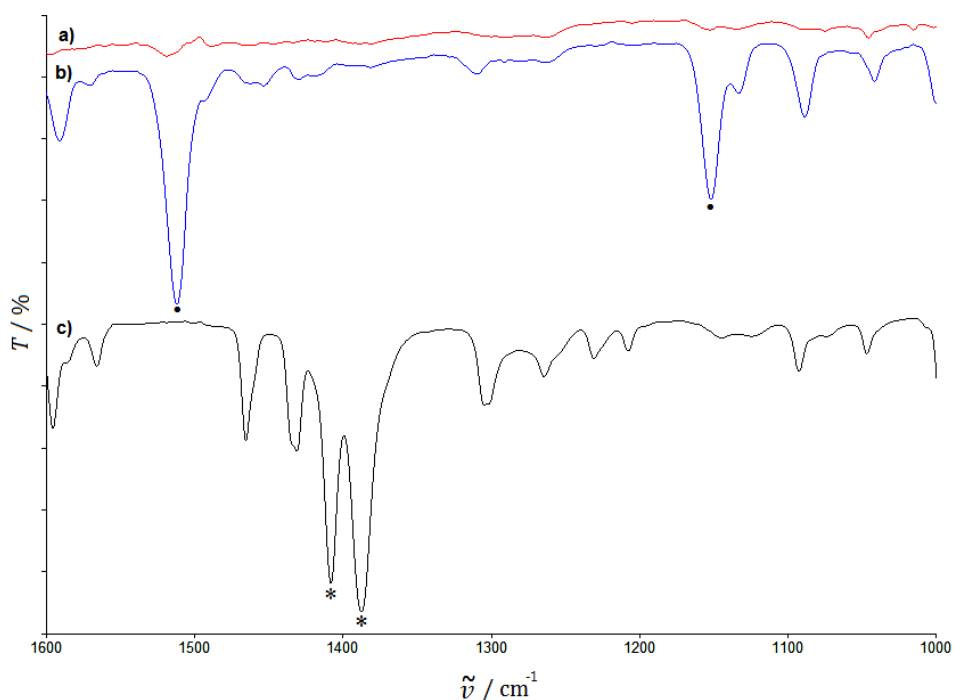


Slika 4.12. Logaritamska ovisnost konstante brzine reakcije dimerizacije spoja **3** o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz Tablice 4.

4.2 Kinetika dimerizacije spojeva 1-3 nakon depozicije para monomera na pločicu cezijeveg jodida pri kriogenim temperaturama

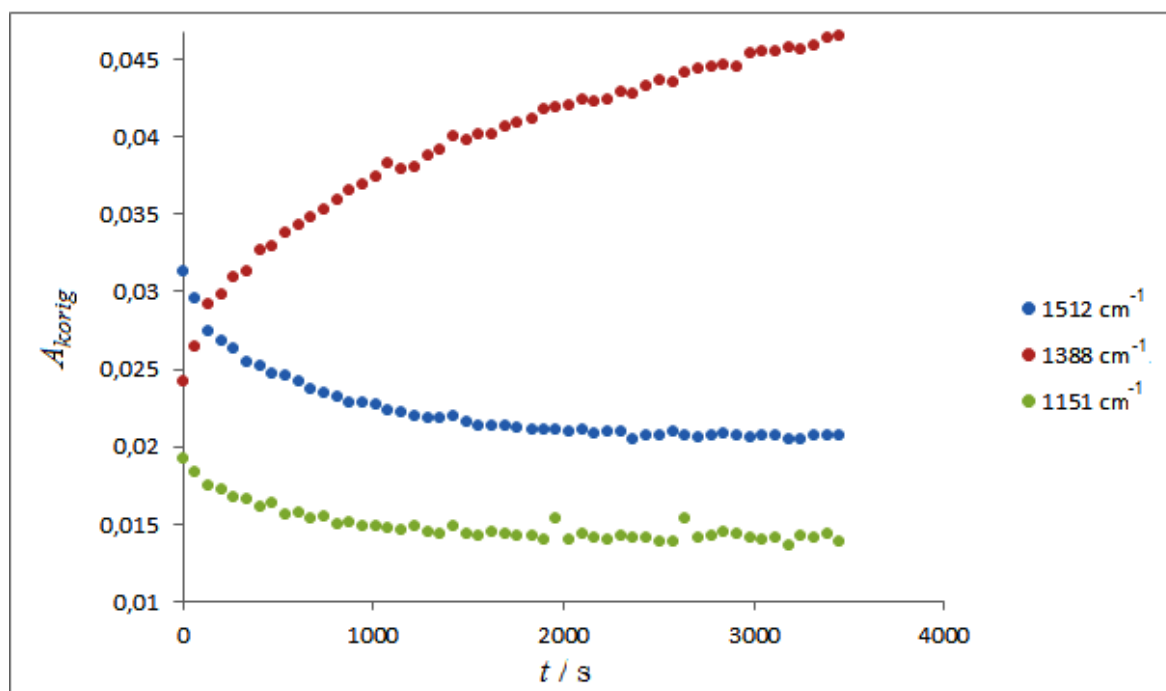
4.2.1 2-nitrozopiridin (1)

IR spektar pri temperaturi od 13 K snimljen je prije (Slika 4.13a) i nakon deponiranja uzorka **1** na pločicu cezijeveg jodida (Slika 4.13b). Iz spektra je vidljivo da je prilikom zagrijavanja uzorka na uljnoj kupelji došlo do sublimacije i deponiranja uzorka **1** u obliku monomera na pločicu cezijeveg jodida smještenu unutar glave kriostata budući da su u spektru prisutne intenzivne vrpce istezanja N=O i C-N veze monomera pri 1512 i 1151 cm^{-1} . Zagrijavanjem deponiranog uzorka na sobnu temperaturu nestaju vrpce karakteristične za monomernu vrstu te se u spektru javljaju nove vrpce koje odgovaraju simetričnom (1388 cm^{-1}) i asimetričnom (1408 cm^{-1}) istezanju Z-azodioksidge veze (Slika 4.13c).



Slika 4.13. IR spektar a) prije depozicije spoja **1** na pločicu cezijeveg jodida pri 13 K; b) nakon 15 min depozicije spoja **1** pri 13 K; c) nakon zagrijavanja na 298 K. Karakteristične vrpce simetričnog i asimetričnog istezanja Z-azodioksidne veze označene su zvjezdicom (*), a karakteristične vrpce istezanja N=O i C-N veze monomera označene su crnim kružićem (•).

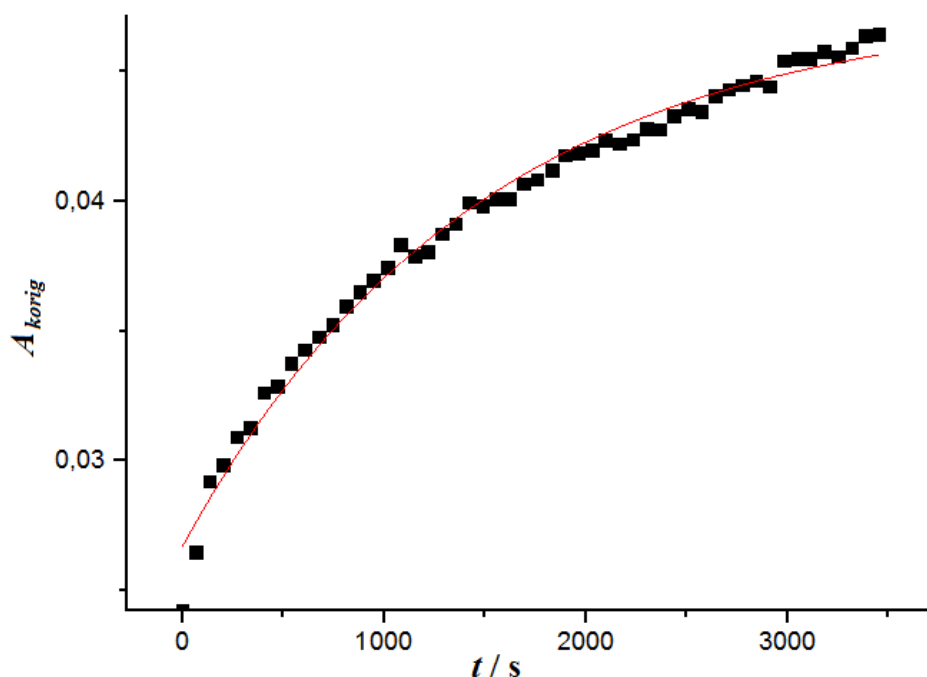
Kinetika redimerizacije praćena je na pet temperatura u temperaturnom rasponu od 115 do 140 K. Pritom se pri svakoj pojedinoj temperaturi pratilo povećanje intenziteta vrpce pri 1388 cm^{-1} . Osim povećanja intenziteta vrpce koja odgovara vibraciji Z-(ON=NO) skupine dolazi i do smanjenja intenziteta vrpce karakterističnih za monomere pri 1512 i 1151 cm^{-1} (Slika 4.14).



Slika 4.14. Ovisnost korigiranih apsorbancija karakterističnih vrpce monomera (plava i zelena boja), te karakteristične vrpce istezanja Z-dimera (crvena boja) spoja **1** o vremenu pri 130 K.

Iz eksponencijalne ovisnosti apsorbancije Z-dimera pri 1388 cm^{-1} (Slika 4.15) izračunate su konstante brzine reakcije dimerizacije pri svakoj pojedinoj temperaturi aproksimacijom krivulje eksponencijalnom jednačbom (10).

Dobivene vrijednosti konstanti brzina reakcije dimerizacije pri različitim temperaturama prikazane su u Tablici 5.



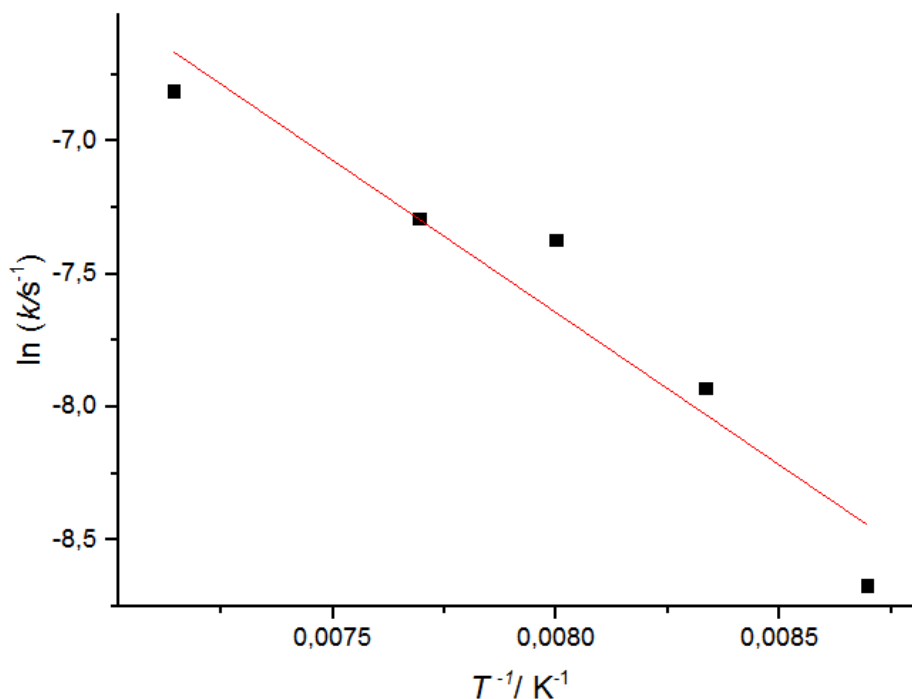
Slika 4.15. Ovisnost korigirane apsorbancije karakteristične IR vrpce Z-dimera spoja **1** pri 1388 cm^{-1} nakon depozicije na pločicu cezijeveg jodida o proteklom vremenu na temperaturi od 130 K.

Tablica 5. Konstante brzine, k , reakcije dimerizacije spoja **1** nakon depozicije para monomera pri kriogenim uvjetima na pločicu cezijeveg jodida pri različitim temperaturama izračunate iz eksponencijalne ovisnosti korigirane apsorbancije o vremenu.

T/K	$10^4 k/\text{s}^{-1}$
115	$1,71 \pm 0,29^a$
120	$3,60 \pm 0,61$
125	$6,29 \pm 0,25$
130	$6,82 \pm 0,39$
140	$11,0 \pm 1,6$

^aStandardna devijacija

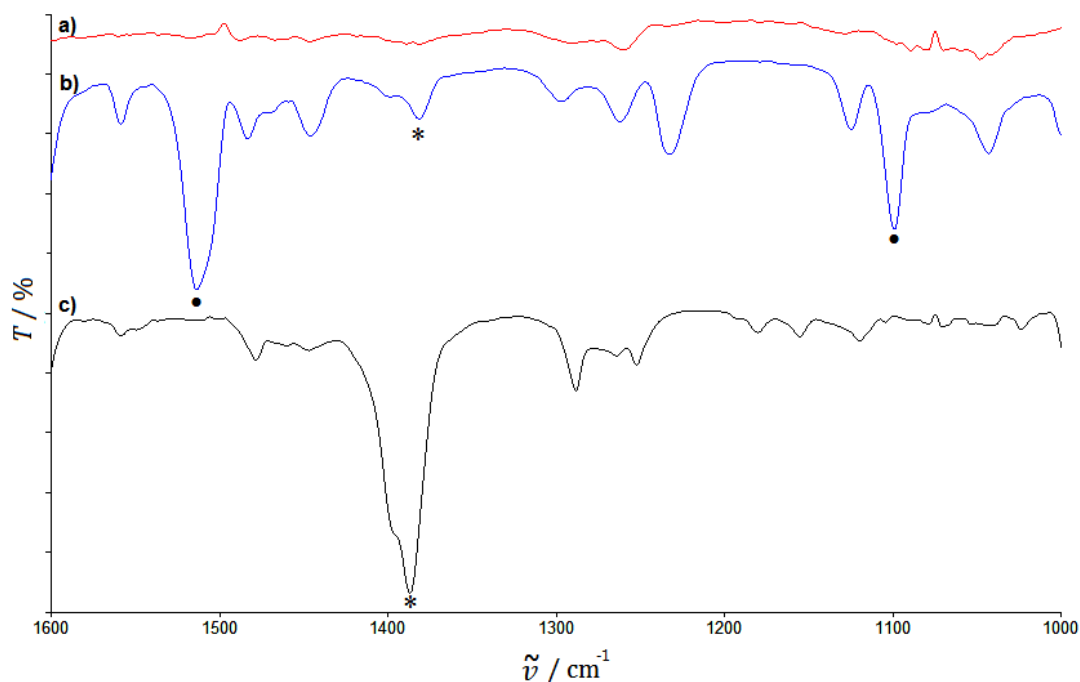
Iz ovisnosti logaritma konstante brzine reakcije dimerizacije spoja **1** o recipročnoj temperaturi prema podacima iz Tablice 5 je izračunata energija aktivacije (Slika 4.16) koja iznosi $(9,52 \pm 1,60)$ kJ mol⁻¹.



Slika 4.16. Logaritamska ovisnost konstante brzine reakcije dimerizacije spoja **1** o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz Tablice 5.

4.2.2 4-metil-2-nitrozopiridin (**2**)

Usporedba IR spektara snimljenih prije (Slika 4.17a) i nakon depozicije spoja **2** na pločicu cezijeveg jodida (Slika 4.17b) pokazuje da je zagrijavanjem uzorka na uljnoj kupelji došlo do sublimacije te depozicije molekula na pločicu cezijeveg jodida. U spektru snimljenom nakon depozicije opažaju se intenzivne vrpce pri 1513 i 1099 cm⁻¹ koje odgovaraju istezanju N=O odnosno C-N veze nitrozo monomera što upućuje da je pri deponiranju spoj **2** prisutan u obliku monomera. Međutim, u spektru je prisutna i vrpca malog intenziteta pri 1383 cm⁻¹ koja potječe od istezanja Z-(ON=NO) veze, što ukazuje da je odmah nakon depozicije došlo i do djelomične dimerizacije spoja **2** (Slika 4.17b). Povišenjem temperature s 13 na 298 K dolazi do potpune dimerizacije na što ukazuje nestanak karakterističnih vrpca monomera, te značajni porast intenziteta vrpce karakteristične za Z-dimer (Slika 4.17c).

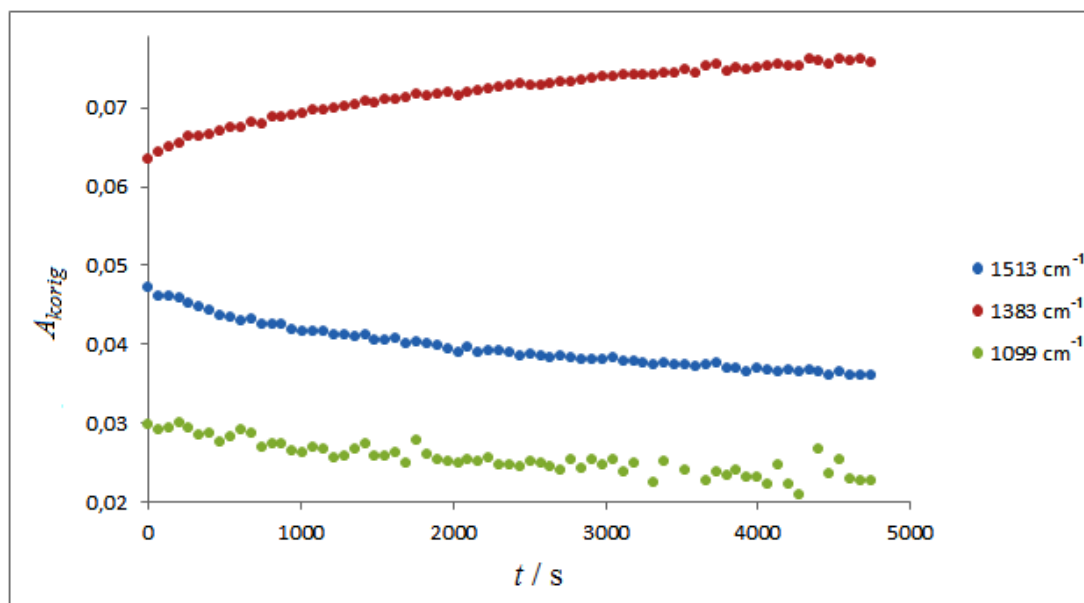


Slika 4.17. IR spektar a) prije depozicije spoja **2** na pločicu cezijeveog jodida pri 13 K; b) nakon 55 min depozicije spoja **2** pri 13 K; c) nakon zagrijavanja na 298 K. Karakteristična vrpca simetričnog istežanja *Z*-azodioksidne veze označena je zvjezdicom (*), a karakteristične vrpce istežanja N=O i C-N veze monomera označene su crnim kružićem (•).

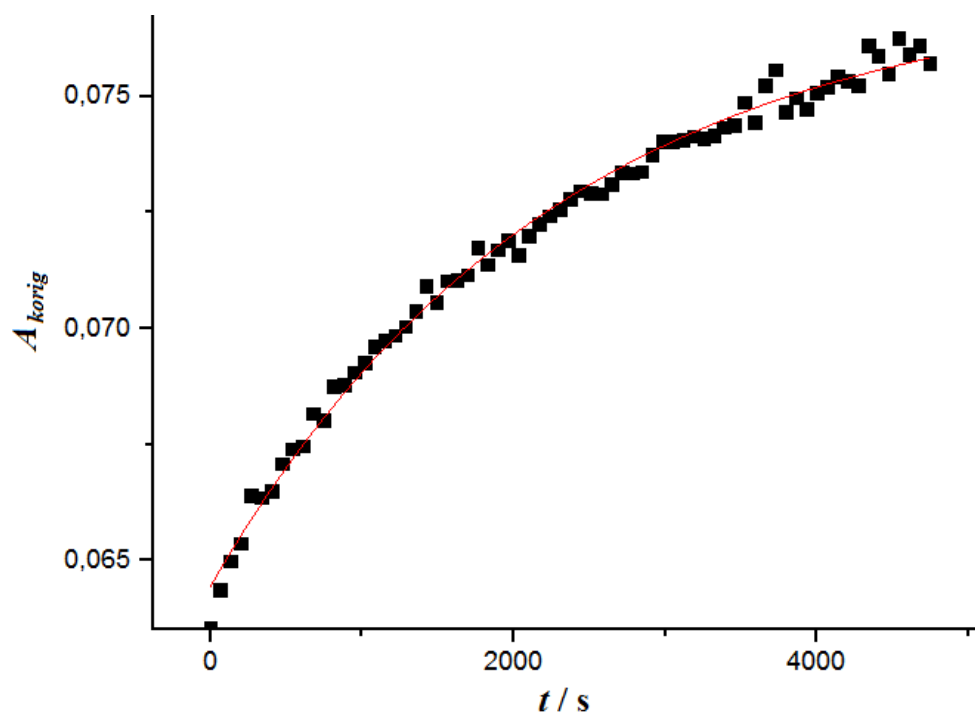
Kinetika dimerizacije spoja **2** nakon depozicije na pločicu cezijeveog jodida praćena je na pet različitih temperatura između 100 i 125 K. U tom rasponu, pri svakoj od temperatura praćena je promjena, odnosno porast intenziteta vrpce koja odgovara istežanju *Z*-azodioksidne veze. Porast intenziteta navedene vrpce praćen je opadanjem intenziteta vrpce karakterističnih za istežanje N=O odnosno C-N veze monomera (Slika 4.18).

Vremenska ovisnost korigiranih apsorbancija karakteristične vrpce *Z*-dimera aproksimirana je, kao i kod spoja **1**, eksponencijalnom jednačbom (10) (Slika 4.19). Na taj način izračunate su vrijednosti konstanti brzina za reakciju dimerizacije spoja **2** pri različitim temperaturama, a dobiveni podaci prikazani su u Tablici 6.

Podaci iz Tablice 6 uvršteni su u logaritamski oblik Arrheniusove jednačbe (11). Iz dobivene ovisnosti (Slika 4.20) izračunata je energija aktivacije za reakciju dimerizacije spoja **2** nakon depozicije molekula monomera na pločicu cezijeveog jodida koja iznosi $(6,91 \pm 0,39)$ kJ mol⁻¹.



Slika 4.18. Ovisnost korigiranih apsorbancija karakterističnih vrpca monomera (plava i zelena boja), te karakteristične vrpce istežanja Z-dimera (crvena boja) spoja **2** o vremenu pri 125 K.

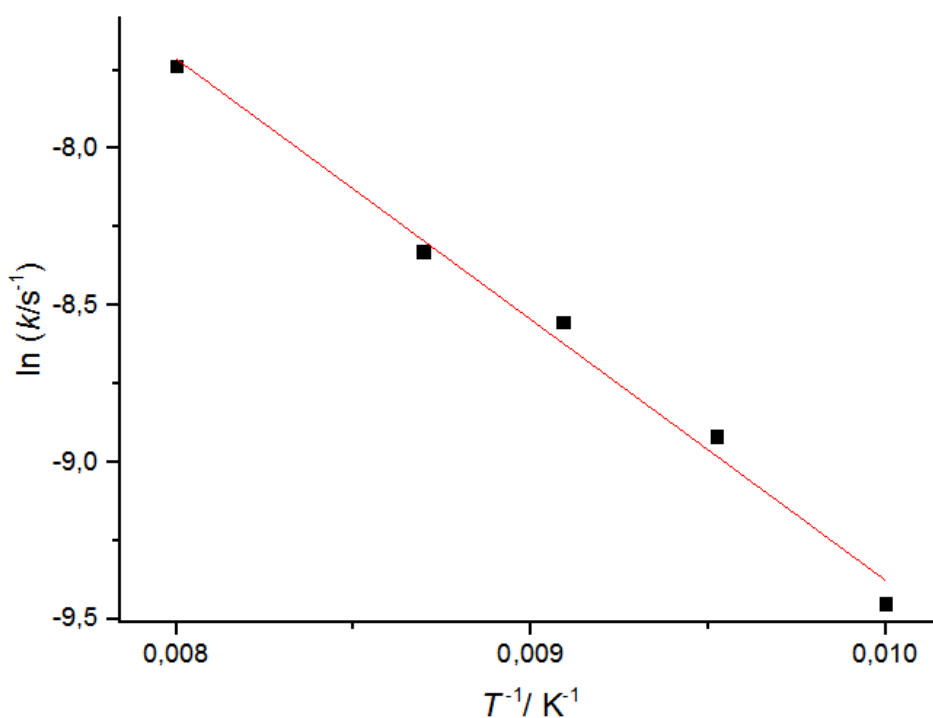


Slika 4.19. Ovisnost korigirane apsorbancije karakteristične IR vrpce Z-dimera spoja **2** pri 1383 cm⁻¹ nakon depozicije na pločicu cezijevog jodida o proteklom vremenu na temperaturi od 125 K.

Tablica 6. Konstante brzine, k , reakcije dimerizacije spoja **2** nakon depozicije para monomera pri kriogenim uvjetima na pločicu cezijevog jodida pri različitim temperaturama izračunate iz eksponencijalne ovisnosti korigirane apsorbancije o vremenu.

T/K	$10^4 k/s^{-1}$
100	$0,79 \pm 0,41^a$
105	$1,34 \pm 0,20$
110	$1,93 \pm 0,13$
115	$2,42 \pm 0,16$
125	$4,37 \pm 0,18$

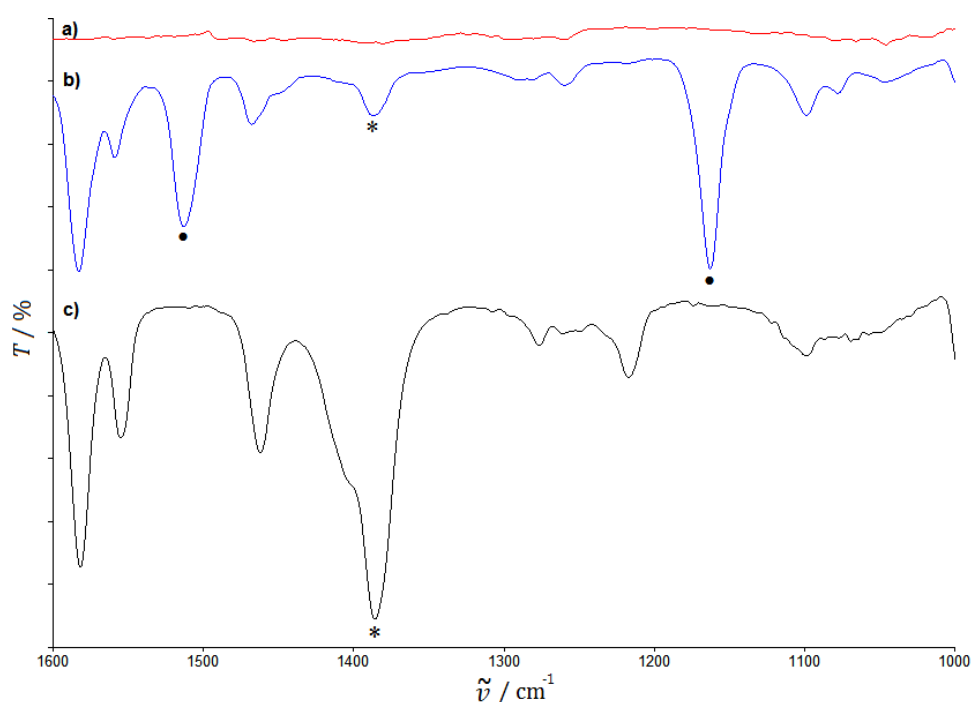
^aStandardna devijacija



Slika 4.20. Logaritamska ovisnost konstante brzine reakcije dimerizacije spoja **2** o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz Tablice 6.

4.2.3 4-klor-2-nitrozopiridin (**3**)

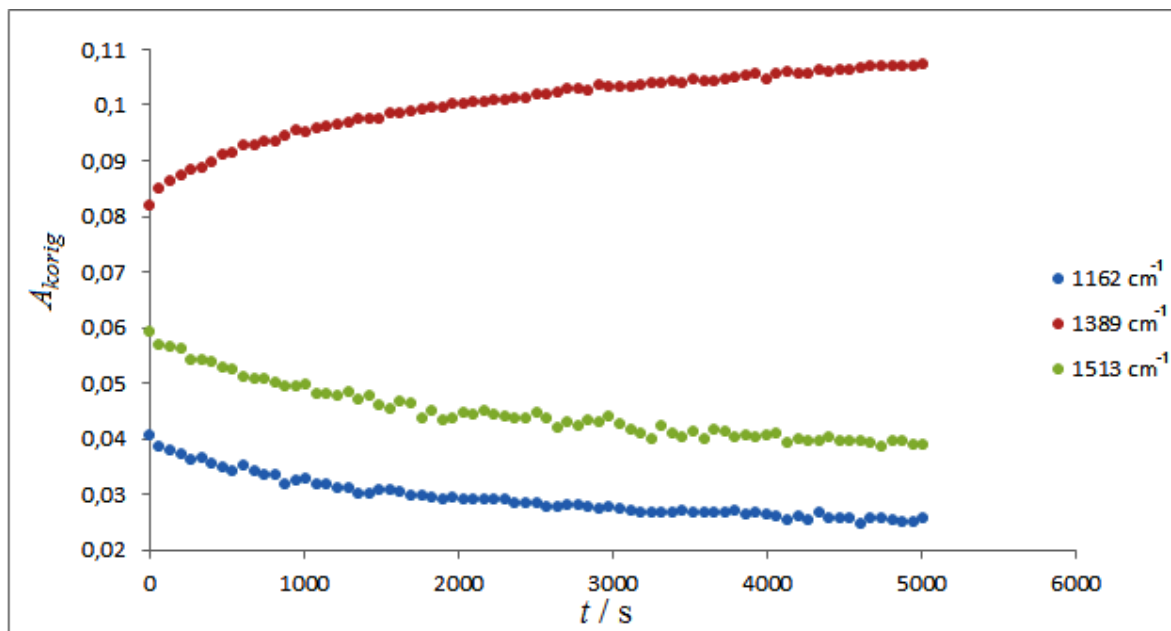
IR spektri snimljeni prije (Slika 4.21a) i nakon kriogene depozicije spoja **3** na pločicu cezijeveg jodida (Slika 4.21b) pokazuju slične karakteristike kao i spektri opisani za spojeve **1** i **2**. Na pločicu cezijeveg jodida deponirao se monomerni oblik spoja **3** na što ukazuje prisutnost intenzivnih vrpca vibracija N=O (pri 1513 cm^{-1}) i C-N (pri 1162 cm^{-1}) skupina. Prisustvo vrpce malog intenziteta pri 1389 cm^{-1} ukazuje da je odmah nakon depozicije došlo i do djelomične dimerizacije spoja **3** (Slika 4.21b). Kao što se može opaziti iz IR spektra prikazanog na Slici 4.21c, povišenjem temperature na sobnu dolazi do potpune redimerizacije.



Slika 4.21. IR spektar a) prije depozicije spoja **3** na pločicu cezijeveg jodida pri 13 K; b) nakon 15 min depozicije spoja **3** pri 13 K; c) nakon zagrijavanja na 298 K. Karakteristične vrpce simetričnog istezanja Z-azodioksidne veze označena je zvjezdicom (*), a karakteristične vrpce istezanja N=O i C-N veze monomera označene su crnim kružićem (•).

Ponovna asocijacija monomera u molekule dimera do koje dolazi porastom temperature praćena je smanjenjem intenziteta vrpca istezanja N=O i C-N veze, a povećanjem intenziteta vrpce istezanja Z-azodioksidne veze (Slika 4.22). Mjerenje kinetike dimerizacije

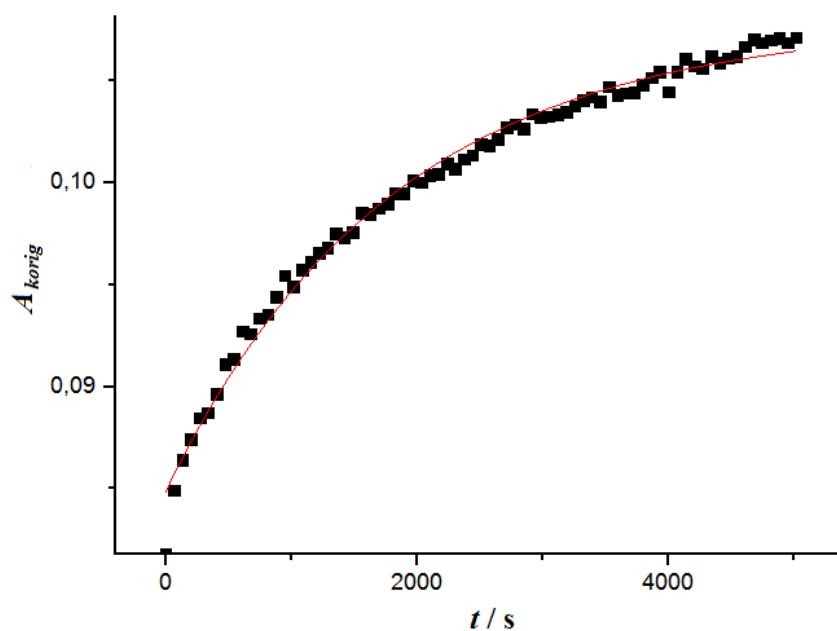
spoja **3** provedeno je na pet različitih temperatura u rasponu od 105 do 130 K praćenjem porasta intenziteta vrpce pri 1389 cm^{-1} .



Slika 4.22. Ovisnost korigiranih apsorbancija karakterističnih vrpca monomera (plava i zelena boja), te karakteristične vrpce Z-dimera (crvena boja) spoja **3** o vremenu pri 125 K.

Aproksimacijom vremenske ovisnosti korigiranih apsorbancija vrpce pri 1389 cm^{-1} eksponencijalnom jednadžbom (10) (Slika 4.23) izračunate su vrijednosti konstanti brzine reakcije dimerizacije spoja **3** pri različitim temperaturama te su prikazane u Tablici 7.

Podaci iz Tablice 7 uvršteni su u jednadžbu (11) te je dobivena ovisnost logaritma konstante brzine reakcije dimerizacije o recipročnoj temperaturi (Slika 4.24). Energija aktivacije za reakciju dimerizacije spoja **3** pri kriogenim temperaturama u čvrstom stanju izračunata je iz nagiba pravca i iznosi $(7,26 \pm 0,95)\text{ kJ mol}^{-1}$.

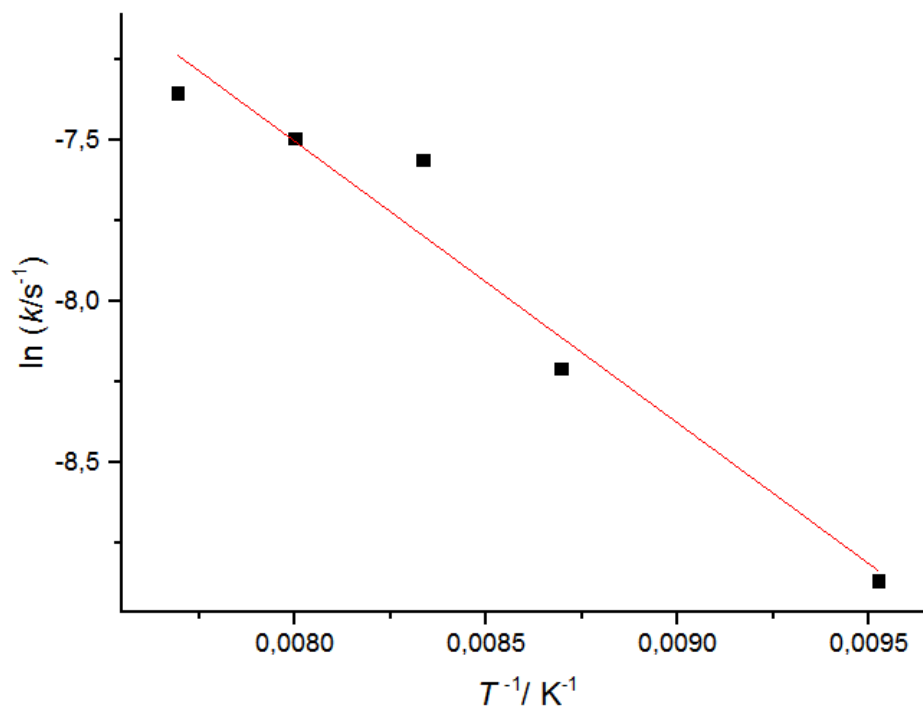


Slika 4.23. Ovisnost korigirane apsorbancije karakteristične IR vrpce Z-dimera spoja **3** pri 1389 cm^{-1} nakon depozicije na pločicu cezijevo jodida o proteklom vremenu na temperaturi od 125 K.

Tablica 7. Konstante brzine, k , reakcije dimerizacije spoja **3** nakon depozicije para monomera pri kriogenim uvjetima na pločicu cezijevo jodida pri različitim temperaturama izračunate iz eksponencijalne ovisnosti korigirane apsorbancije o vremenu.

T/K	$10^4 k/\text{s}^{-1}$
105	$1,41 \pm 0,04^{\text{a}}$
115	$2,73 \pm 0,18$
120	$5,21 \pm 0,20$
125	$5,57 \pm 0,21$
130	$6,41 \pm 0,28$

^aStandardna devijacija



Slika 4.24. Logaritamska ovisnost konstante brzine reakcije dimerizacije spoja **3** o recipročnoj vrijednosti temperature prema podacima iz Tablice 7.

4.3 Utjecaj topokemije na kinetiku dimerizacije spojeva 1-3

U Tablici 8 sumarno su prikazane procijenjene energije aktivacije za reakciju dimerizacije spojeva **1-3** u čvrstom stanju nakon fotolize dimera te nakon depozicije monomera na pločicu cezijevo jodida pri kriogenim uvjetima. Iz prikazanih rezultata može se opaziti da u slučaju sva tri proučavana spoja energije aktivacije pokazuju dva do tri puta nižu vrijednost za reakciju dimerizacije monomera pripremljenih fotolizom dimera u usporedbi s reakcijom dimerizacije monomera naparenih na pločicu cezijevo jodida. Takav rezultat može se pripisati jakom topokemijskom efektu odnosno povoljnijoj orijentaciji molekula monomera za dimerizaciju u uzorcima pripremljenim fotolizom dimera. Naime, nakon fotodisocijacije dimera na 13 K, parovi nitrozo skupina susjednih molekula monomera ostaju međusobno blizu, što dovodi do brze reakcije dimerizacije povišenjem temperature. S druge strane, nakon depozicije, molekule monomera su nasumično orijentirane čime je i reakcija dimerizacije nešto sporija, a energije aktivacije više.

Energije aktivacije za reakcije dimerizacije spojeva **1-3**, bilo nakon fotolize ili depozicije pri kriogenim uvjetima, su vrlo niske. Usporedbe radi, energija aktivacije za reakciju dimerizacije *p*-bromnitrozobenzena nakon sublimacije u čvrstom stanju iznosi 59,27

$\pm 0.44 \text{ kJ mol}^{-1}$.¹⁰ Također, NMR eksperimentima u otopini određene su vrijednosti entalpije aktivacije 2-nitrozopiridina te njegovih 3- i 4-metil-derivata za reakcije disocijacije dimera koje iznose $53\text{--}58 \text{ kJ mol}^{-1}$.²³

Tablica 8. Energije aktivacije za reakciju dimerizacije spojeva **1-3** nakon fotolize uzoraka dimera pri kriogenim temperaturama, te kriogene depozicije para monomera na pločicu cezijevego jodida.

SPOJ	$E_{a(\text{fotoliza})} / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_{a(\text{depozicija})} / \text{kJ mol}^{-1}$
1	$2,86 \pm 0,13^a$	$9,52 \pm 1,60$
2	$4,39 \pm 0,46$	$6,91 \pm 0,39$
3	$3,05 \pm 0,32$	$7,26 \pm 0,95$

^aStandardna devijacija

Iz podataka prikazanih u Tablici 8 može se primijetiti da ukoliko su polazni monomeri pripremljeni fotolizom odgovarajućih dimera vrijednost energije aktivacije za reakciju dimerizacije je najniža za spoj **1**, nešto viša za spoj **3**, a najviša za spoj **2**. No, u slučaju kada su molekule monomera priređene kriogenom depozicijom na pločicu cezijevego jodida energija aktivacije za reakciju dimerizacije najniža je za spoj **2**, a najviša za spoj **1**. Najniža energija aktivacije za 4-metil-derivat (**2**) nakon depozicije mogla bi se pripisati elektrondavateljskom utjecaju supstituenta u *meta*-položaju prema nitrozo skupini koji vjerojatno potiče reakciju dimerizacije. Takav utjecaj se ne opaža kod monomera pripremljenih fotodisocijacijom dimera jer u tom slučaju nastale molekule monomera zadržavaju svoj položaj u kristalnoj rešetci dimera odnosno topokemijski uvjet je zadovoljen. Iz tog razloga i reakcija dimerizacije monomera spojeva **1-3** pripremljenih fotolizom započinje na nižoj temperaturi u usporedbi s dimerizacijom monomera deponiranih na pločicu cezijevego jodida. Niska temperatura od 80 K na kojoj započinje reakcija dimerizacije 2-nitrozopiridina pri čemu nastaju Z-dimeri vrlo je zanimljiv podatak budući da su ranija istraživanja pokazala da monomeri dobiveni fotodisocijacijom Z-dimera derivata nitrozobenzena dimeriziraju pri znatno višim temperaturama.^{7,17}

Izmjerene konstante brzina reakcija dimerizacije spojeva **1-3** su pretežno reda veličine 10^{-4} s^{-1} što je usporedivo s ranije određenom vrijednošću konstante brzine reakcije

dimerizacije *p*-bromnitrozobenzena nakon kriogene fotolize pri temperaturi prijelaza od 170 K koja iznosi $2.24 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.¹⁰ Nakon kriogene depozicije *p*-bromnitrozobenzena na pločicu cezijeveog jodida nije bilo moguće odrediti konstantu brzine reakcije dimerizacije zbog brze sublimacije spoja u visokom vakuumu. S druge strane, kod spojeva **1-3** nakon kriogene depozicije monomera bilo je moguće pratiti reakciju dimerizacije pri različitim temperaturama te odrediti konstante brzine reakcije i energije aktivacije. Također, za razliku od *p*-bromnitrozobenzena, 2-nitrozopiridin i njegovi 4-metil- i 4-klor-derivati nakon kriogene depozicije povišenjem temperature do sobne u potpunosti dimeriziraju.

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu istražene su reakcije dimerizacije šesteročlanih heteroaromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju te je ispitan utjecaj topokemije na brzinu reakcije. U tu svrhu sintetizirani su 2-nitrozopiridin (spoj **1**), 4-metil-2-nitrozopiridin (spoj **2**) i 4-klor-2-nitrozopiridin (spoj **3**) koji su izolirani u obliku Z-azodioksida. Kako bi se proučio utjecaj topokemije na brzinu reakcije dimerizacije za pripravu polaznih monomera spojeva **1-3** upotrijebljene su dvije različite metode: kriogena fotodisocijacija dimera u KBr pastili i depozicija para monomera na pločicu cezijevog jodida pri kriogenim uvjetima. Kinetike reakcija redimerizacije praćene su pri različitim temperaturama vremenski razlučenom IR spektroskopijom te su iz temperaturne ovisnosti konstanti brzina reakcije procijenjene energije aktivacije.

Ozračivanjem Z-dimera spojeva **1-3** UV svjetlom pri 13 K u KBr pastili utvrđeno je da dolazi do nastanka nitrozo monomera koji grijanjem iznad 80 K počinju ponovno dimerizirati, dok se povišenjem temperature na sobnu u IR spektrima opažaju samo vrpce karakteristične za Z-dimere. Time je pokazano da spojevi **1-3** pokazuju fotokromni i termokromni učinak u čvrstom stanju.

Praćenjem kinetike redimerizacije monomernih oblika spojeva **1-3** nakon kriogene fotolize te nakon kriogene depozicije određene su konstante brzina reakcija dimerizacije na različitim temperaturama te su iz Arrheniusove jednadžbe procijenjene energije aktivacije. Usporedbom dobivenih rezultata može se zaključiti da konstante brzina reakcija redimerizacije te energije aktivacije za sva tri proučavana spoja pokazuju niže vrijednosti u slučaju kad su polazni monomeri pripremljeni kriogenom fotolizom dimera u usporedbi s vrijednostima dobivenim nakon kriogene depozicije monomera. Takav rezultat može se pripisati utjecaju topokemije molekula na brzinu reakcije dimerizacije odnosno povoljnijoj orijentaciji parova susjednih nitrozo skupina za dimerizaciju nakon kriogene fotolize nego što je slučaj nakon kriogene depozicije kad su molekule monomera nasumično orijentirane. Također, u usporedbi s literaturno poznatom vrijednošću energije aktivacije *p*-bromnitrozobenzena nakon sublimacije u čvrstom stanju, energije aktivacije za reakciju dimerizacije spojeva **1-3** i nakon kriogene fotolize i kriogene depozicije pokazuju znatno niže vrijednosti.

§ 6. ZAHVALE

Zahvaljujem se svojoj dragoj mentorici, doc. dr. sc. Ivani Biljan, ponajprije na izboru zanimljive teme i stručnom vodstvu. Neizmjereno veliko hvala na strpljenju, podršci, savjetima, izdvojenom vremenu i svoj pruženoj pomoći prilikom izrade eksperimentalnog i pisanog dijela ovog rada.

Zahvaljujem svim članovima Zavoda za organsku kemiju na susretljivosti i ugodnoj radnoj atmosferi, a posebice prof. dr. sc. Hrvoju Vančiku na korisnim raspravama i savjetima. Hvala Petru Bibuliću, mag. chem. na pruženoj nesebičnoj pomoći kad god je trebalo.

Zahvaljujem svojoj divnoj prijateljici Barbari koja je uvijek uz mene, koja me podržava i bodri i uvijek nađe prave riječi kad su najpotrebnije.

Zahvaljujem svim prijateljima i kolegama na nezaboravnim druženjima, a posebice Ani i Barbari B. na dobrom raspoloženju prilikom izrade ovog rada.

Na kraju, predivnim roditeljima i sestrama hvala na bezuvjetnoj ljubavi, potpori i razumijevanju.

Mateja Pisačić

§ 7. POPIS LITERATURE

1. G. Rothenberg, A. P. Downie, C.L Raston, J. L Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 8701–8708.
2. H. Vančik, *Aromatic C-nitroso compounds*, Springer, New York, 2013.
3. I. Biljan, I. Halasz, S. Milovac, H. Vančik, *Kem. Ind.* **61** (2012) 427-434.
4. I. Halasz, H. Vančik, *CrystEngComm* **13** (2011) 4307-4310.
5. A. Maganjić, I. Šolić, S. Milovac, I. Halasz, I. Biljan, H. Vančik, *J. Phys. Org. Chem.* **27** (2014) 177-182.
6. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, I. Čaleta, E. Meštrović, S. Milovac, K. Mlinarić-Majerski, J. Veljković, *J. Phys. Chem.* **106** (2002) 1576-1580.
7. A. Knežević, T. Medančić, S. Milovac, I. Biljan, I. Halasz, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **84** (2011) 21-24.
8. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, E. Meštrović, I. Halasz, *J. Org. Chem* **69** (2004) 4829-4834.
9. I. Halasz, E. Meštrović, H. Čičak, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 8461-8467.
10. K. Varga, J. Volarić, H. Vančik, *CrystEngComm* **17** (2015) 1434-1438.
11. P. Bibulić, I. Rončević, K. Varga, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **1104** (2016) 85-90.
12. D. A. Fletcher, B.G. Gowenlock, K.G. Orrell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1997) 2201-2205.
13. 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.
14. I. Halasz, I. Biljan, P. Novak, E. Meštrović, J. Plavec, G. Mali, V. Smrečki, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **918** (2009) 19-25.
15. A. U. Chaudhry, B. G. Gowenlock, *J. Chem. Soc. B* (1968) 1083–1084.
16. Th. A. J. W. Wajer, Th. J. de Boer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **91** (1972) 565–577.
17. K. Varga, H. Vančik, *J. Phys. Org. Chem.* **26** (2016) 214-220.
18. R. H. Pickard, J. Kenyon, *J. Chem. Soc., Trans.* **91** (1907) 896-905.
19. S. Wirth, I.-P. Lorenz, *Z. Naturforsch.* **67b** (2012) 532-542.

-
20. E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, *Tablice za određivanje strukture organskih spojeva spektroskopskim metodama*, SKTH/“Kemija u industriji“, Zagreb, 1982.
 21. E. C. Taylor, C.– P. Tseng, J. B. Rampal, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 552-555.
 22. E. C. Taylor, K. A. Harrison, J. B. Rampal, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 101-102.
 23. B. G. Gowenlock, M. J. Maidment, K. G. Orrell, V. Šik, G. Mele, G. Vasapollo, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2000) 2280–2286.
 24. K. Varga, doktorska disertacija, 2015.
 25. G. M. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **27** (1971) 647-678.
 26. I. C. Paul, D. Y. Curtin, *Acc. Chem. Res.* **6** (1973) 217–225.
 27. T. Cvitaš, *Fizikalna kemija* (rukopis u izradi)
 28. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103-1112.
 29. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8** (1940) 212-224.
 30. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 177-184.
 31. E. G. Prout, F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.* **40** (1944) 488-498.
 32. Z.-M. Zang, S. Chen, Y.-Z. Liang, *Analyst*, **135** (2010) 1138-1146.

§ SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

KINETIKA DIMERIZACIJE 2-NITROZOPIRIDINA I NJEGOVIH DERIVATA U ČVRSTOM STANJU

MATEJA PISAČIĆ

Zavod za organsku kemiju, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska

U sklopu ovog rada istražena je reakcija dimerizacije šesteročlanih heteroaromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju. Sintetizirani su 2-nitrozopiridin te njegovi 4-metil- i 4-klor-derivati te su praćene njihove kinetike dimerizacije u čvrstom stanju. Reakcija dimerizacije je istražena u dvije različite topokemijske okoline: nakon fotodisocijacije dimera pri kriogenim uvjetima gdje su nastale molekule monomera u najpovoljnijoj topokemijskoj konfiguraciji za reakciju i nakon kriogene depozicije monomera na pločicu cezijeveog jodida gdje su molekule monomera nasumično orijentirane. Kinetike reakcija dimerizacije praćene su pri različitim temperaturama vremenski razlučenom IR spektroskopijom. Iz temperature ovisnosti konstanti brzina reakcije procijenjene su energije aktivacije za dimerizaciju proučavanih spojeva u čvrstom stanju te su uspoređene vrijednosti dobivene u dvije različite topokemijske okoline. Rezultati ovog rada ukazuju da promjena u topokemiji utječe na reaktivnost 2-nitrozopiridina i njegovih 4-metil- i 4-klor-derivata te da istraženi heteroaromatski C-nitrozo spojevi predstavljaju prikladne molekularne modele za proučavanje mehanizama i kinetika reakcija u čvrstom stanju.

(50 stranica, 38 slika, 8 tablica, 32 literaturna navoda, izvornik na hrvatskom jeziku)

Ključne riječi: C-nitrozo spojevi, 2-nitrozopiridini, dimerizacija, kinetika, topokemija

Mentor: Doc. dr. sc. Ivana Biljan

§ SUMMARY

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

KINETICS OF DIMERIZATION OF 2-NITROSOPYRIDINE AND ITS DERIVATIVES IN SOLID STATE

MATEJA PISAČIĆ

Division of Organic Chemistry, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia

In this work, the solid-state dimerization reaction of six-membered heteroaromatic C-nitroso compounds was studied. 2-nitrosopyridine and its 4-methyl and 4-chloro derivatives were synthesized and kinetics of their solid-state dimerization was monitored. The reaction of dimerization was investigated in two different topochemical environments: under cryogenic conditions after photodissociation of dimers where produced monomer molecules are in the most favorable topochemical configuration for the reaction and after cryogenic deposition of monomer molecules on the cesium iodide surface where monomer molecules are randomly distributed. Dimerization reaction kinetics was followed at different temperatures using time-resolved IR spectroscopy. From the temperature dependence of the reaction rate constants, the activation energies for the solid-state dimerization of the studied compounds were estimated and the values obtained in two different topochemical environments were compared. The results of this study indicate that change in topochemistry affects the reactivity of 2-nitrosopyridine and its 4-methyl and 4-chloro derivatives and that the investigated heteroaromatic C-nitroso compounds represent suitable molecular models for the study of mechanisms and kinetics of solid-state reactions.

(50 pages, 38 figures, 8 tables, 32 references, original in Croatian)

Keywords: C-nitroso compounds, 2-nitrosopyridines, dimerization, kinetics, topochemistry

Supervisor: Dr. Ivana Biljan, Assistant professor

§ ŽIVOTOPIS**Osobni podaci:**

Ime i prezime: Mateja Pisačić
Datum rođenja: 27.02.1994.
Mjesto rođenja: Koprivnica

Obrazovanje:

2000. – 2008. Osnovna škola Sidonije Rubido Erdödy, Gornja Rijeka
2008. – 2012. Prirodoslovno- matematička gimnazija Ivana Zakmardija
Dijankovečkoga Križevci, Križevci
2012. – 2015. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet
Sveučilišta u Zagrebu
2015. - danas Diplomski studij kemije, istraživački smjer, grane: analitička i
organska kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u
Zagrebu

Sudjelovanje:

Otvoreni dan kemijskog odsjeka, 2015. – 2017.
Smotra sveučilišta, ak. god. 2016./2017.
Demonstrature u nastavi molekularnog modeliranja, ak. god.
2016./2017.