

# U potrazi za univerzalnim modelima. Dimerizacije nitrozobenzena i istraživanja nekih temeljnih kemijskih koncepata

KUI – 18/2012  
Pripjelo 14. studenog, 2011.  
Prihvaćeno 16. siječnja, 2012.

I. Biljan, I. Halasz, S. Milovac i H. Vančik\*

Laboratorij za fizikalnu organsku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102A, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Jedan od načina istraživanja pojedinih kemijskih koncepata temelji se na izboru odgovarajućeg konkretnog eksperimentalnog ili teoretskog modela na kojem se ispitivani koncept ili učinak dobro razabiru. U epistemologiji se takvom pristupu obično pridaje termin *case study*. Sustavna istraživanja kemijskog ponašanja C-nitrozo-spojeva, koja su posljednjih godina provedena u našem laboratoriju, pokazala su da se taj molekularni sustav može iskoristiti kao višestruki kemijski model (*case study*) za paralelno istraživanje niza temeljnih kemijskih koncepata, selektivnosti, samoorganiziranja, reakcijskih mehanizama u čvrstom stanju, fotokromizma i molekulske logike. Iz niza navedenih primjera, koji se odnose na istraživanja u našem laboratoriju u posljednjih osam godina, razabire se univerzalnost molekularnog modela koji uključuje dimerizacije aromatskih nitrozo-spojeva.

Ključne riječi: *Modeli, C-nitrozobenzeni, azodioksidi, selektivnost, samoorganiziranje, fotokromizam*

## Uvod

Svaka znanstvena disciplina svoju samosvojnost utemeljuje na izvornim konceptima iz kojih se oblikuju pravila i zakonitosti. Temeljno istraživanje stoga mora biti usredotočeno na preispitivanje, odnosno produbljivanje pripadajućeg konceptualnog sustava. Istraživačka nastojanja u tom smjeru mogu uspjeti samo ako se pronađe konkretan model koji je dovoljno univerzalan da se pitanja različitih koncepata mogu iz njega jasno razlučiti, te da omogućuje teoretski i eksperimentalni rad na visokoj razini egzaktnosti. Dok je većina dobrih modela oblikovana za razmatranje pojedinog znanstvenog, u našem slučaju kemijskog problema, vrlo su rijetki takvi modeli koji svojom univerzalnošću mogu biti središnje točke za istodobno zalaženje u više različitih koncepata. Pronalaženje takvih univerzalnih modela može također otvoriti i mogućnosti promišljanja na samoj paradigmatičkoj granici.

Dimerizacija nitrozo-spojeva u azodiokside (shema 1) je zbog svoje velike osjetljivosti na reakcijske uvjete i različitih spektroskopskih svojstava možda jedan od takvih univerzalnih modela. Azodioksidna veza ( $-\text{ON}=\text{NO}-$ ) tek je nešto jača od vodikove, što omogućuje istraživanje dimerizacije-disocijacije na razini vrlo finog ugađanja uvjeta.<sup>1</sup> Pomak ravnoteže u jednom ili drugom smjeru ovisi o strukturi same molekule, ali i drastično o fizikalnim i kemijskim

parametrima, temperaturi, otapalu, fazi i slično. U tom smislu možemo i uvjete koji pogoduju dimerizaciji podijeliti na unutarnje i vanjske. Unutarnji, strukturni uvjeti daju nam mogućnost zalaženja u probleme vezane uz koncept preorganizacije elektrona unutar molekule, ali i u koncept selektivnosti u bimolekularnim reakcijama. Variranje vanjskih uvjeta otvara nam nove poglede na koncepte samoorganiziranja u dvije ili tri dimenzije, ali i koncepte reakcijskih mehanizama u čvrstom stanju. Ovim člankom želimo pokazati do kojih su konceptualnih novosti dovela najnovija temeljna istraživanja ponašanja aromatskih C-nitrozo-spojeva u našem laboratoriju.

Sposobnost C-nitrozo-spojeva da se pojavljuju u dimernom obliku stereokemije *Z* ili *E* otkrivena je već prije četrdeset i više godina.<sup>2</sup> Velik je broj znanstvenih radova o toj problematici objavljen od toga vremena. Detaljno je studirana kinetika reakcija, utjecaj supstituenata kod aromatskih nitrozo-spojeva, NMR i elektronske spektroskopije te donekle ovisnost strukture o sposobnosti spojeva da se pri normalnim uvjetima pojavljuju kao dimeri (azodioksidi). Kod većine aromatskih nitrozo-spojeva ustanovljeno je da se ne samo u plinskoj fazi već i u otopinama pojavljuju kao monomeri te da dimerizacija u *E*- i *Z*-azodiokside nastupa tek na temperaturi nižoj od  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .<sup>3</sup> U kristalnom stanju, međutim, većina ih je dimerna i to u *E*-konfiguraciji. Što se tiče molekulske strukture, glavna smetnja dimerizaciji potječe od  $\pi$ -elektrondavateljskog učinka udaljenih skupina, a osobito se opaža kod  $\pi$ -supstituiranih nitrozobenzena. Tako je poznato da *p*-aminonitrozobenzenu uopće ne dimerizira, a *p*-metoksi-derivat stvara azodiokside tek u tragovi-

\* Autor za dopisivanje: prof. dr. sc. Hrvoj Vančik,  
e-pošta: vancik@chem.pmf.hr

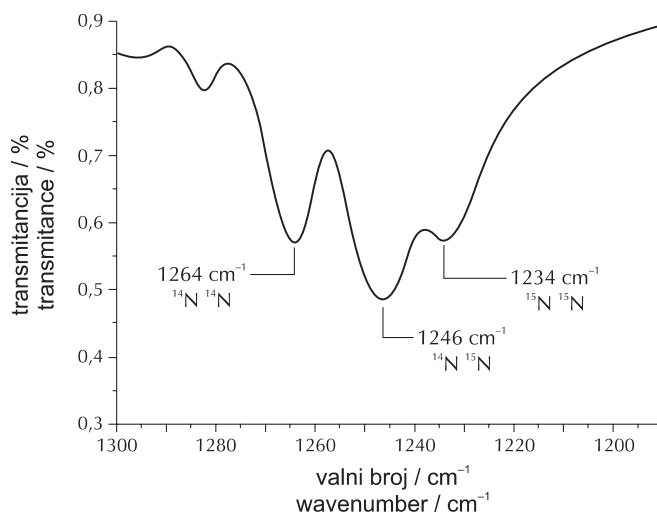
ma.<sup>4</sup> Suprotan učinak, poticanje dimerizacije, posljedica je strukturom izazvane destabilizacije monomernih oblika, pa 2-nitrozopiridin u otopini zadržava dimernu strukturu čak kod temperature znatno iznad 50 °C.<sup>4b</sup> Dimerizacija u kristalnom stanju očigledno je posljedica barem dvaju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

## Koncept selektivnosti

Većina istraživanja nastajanja azodioksida bila su usredotočena na dimere koji su potekli iz istovjetnih monomera ( $R = R'$  u shemi 1), nazovimo ih *homodimerima*. Miješani dimeri ( $R \neq R'$  u shemi 1), *heterodimeri*, koji nastaju iz različitih nitrozo-monomera bili su opaženi tek kod aromatskih spojeva koji su bili supstituirani u *ortho*-položaju, pa je time dimerizacija među istovjetnim molekulama bila sterički spriječena, a povezivanje s neometanim partnerom olakšano (shema 2).<sup>5</sup>

Mogućnost oblikovanja heterodimera iz različitih sterički neometanih partnera otvara nam, međutim, priliku da se pozabavimo razmatranjem elektronskih efekata na dimerizaciju. Kako znamo da supstituenti u *meta*- i *para*-položaju bitno utječu na sposobnost dimerizacije aromatskih nitrozo-spojeva, odnosno stvaranja homodimera, kombinacijom različito supstituiranih nitrozobenzena, otvara nam se mogućnost dubljeg uvida u *koncept selektivnosti*.

Pojava heterodimera u čvrstom stanju ispitana je na temelju IR-spektara produkata dimerizacije smjese dvaju različitih monomera, od kojih je jedan od partnera bio obilježen izotopom <sup>15</sup>N.<sup>6</sup> Opažena vibracijska apsorpcija asimetričnog rastezanja dimerne ON=NO skupine koja odgovara kombinaciji <sup>15</sup>N=<sup>14</sup>N, na primjeru miješanog dimera dobivenog iz *p*-brom- i *p*-nitronitrozobenzena, nedvojbeno ukazuje na nastajanje miješanog dimera (slika 1).<sup>6b,6c</sup>

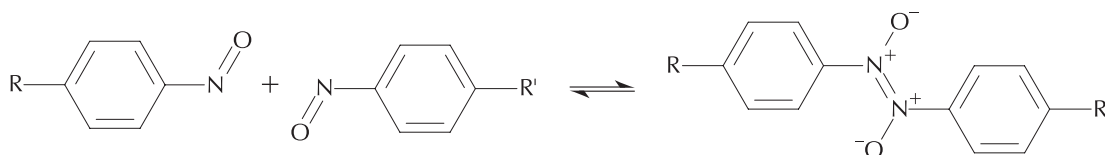


Slika 1 – FT-IR-spektar smjese dvaju homodimera iz (<sup>15</sup>N)*p*-bromnitrozobenzena i (<sup>14</sup>N)*p*-nitronitrozobenzena te heterodimera nastalog njihovom kombinacijom (signal kod 1246 cm<sup>-1</sup>)

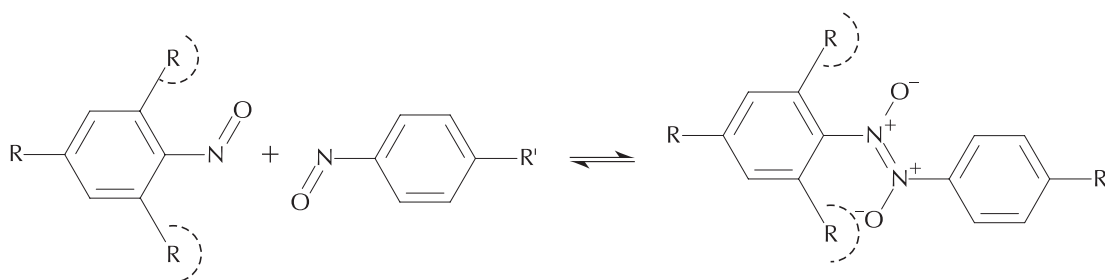
Fig. 1 – FT-IR spectrum of the mixture of two homodimers obtained from (<sup>15</sup>N)*p*-bromnitrosobenzene and (<sup>14</sup>N)*p*-nitronitrosobenzene, and the heterodimer formed from the combination of these two compounds (the signal at 1246 cm<sup>-1</sup>)

Nastajanje heterodimera u otopini istraženo je <sup>1</sup>H NMR-spektroskopijom na niskim temperaturama, do –60 °C.<sup>6b,6c</sup> Zadržavajući roditeljski nitrozobenzene kao referentnog partnera, dobila se kvalitativna selektivnost različitih nitrozobenzena prema sposobnosti stvaranja dimera s nitrozobenzonom.<sup>6c</sup> Iz tablice na slici 2 vidljivo je da su mogućnosti nastajanja heterodimera različite u otopini i čvrstom stanju, što očigledno upućuje na kritičnost utjecaja energije i strukture kristalne rešetke na nastajanje azodioksida.

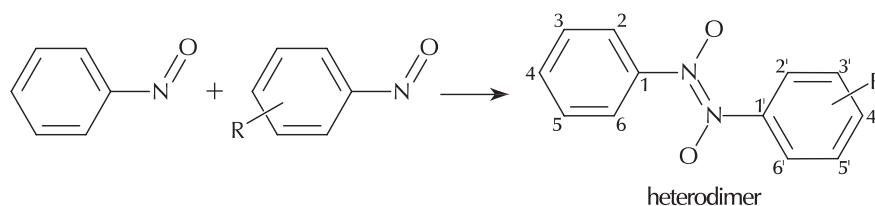
Kombinatorijskim pristupom<sup>6a</sup> je ustanovljeno da najmanju selektivnost pokazuje *p*-nitronitrozobenzene koji stvara di-



S h e m a 1  
S c h e m e 1



S h e m a 2  
S c h e m e 2

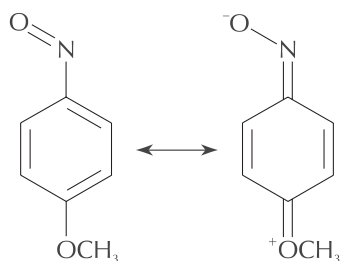


- 2**, R = *p*-CH<sub>3</sub>  
**3**, R = *p*-F  
**4**, R = *p*-Cl  
**5**, R = *p*-Br  
**6**, R = *p*-I  
**7**, R = *m*-Cl  
**8**, R = *p*-OCH<sub>3</sub>  
**9**, R = *p*-NO<sub>2</sub>  
**10**, R = *p*-COOCH<sub>3</sub>

Kombinacija Combination	Otopina Solution	Čvrsto stanje Solid-state
1 + 2		×
1 + 3		×
1 + 4		×
1 + 5	×	×
1 + 6	×	×
1 + 7	×	×
1 + 8		
1 + 9	×	×
1 + 10		

Slika 2 – Nastajanje heterodimera iz različitih kombinacija *m*- i *p*-supstituiranih nitrozobenzena. Pojava heterodimera je u tablici označena znakom ×.

Fig. 2 – Appearance of heterodimers from different combinations of *m*- and *p*-substituted nitrosobenzenes. Obtained heterodimers are labeled in the Table with an ×.



S h e m a 3  
S c h e m e 3

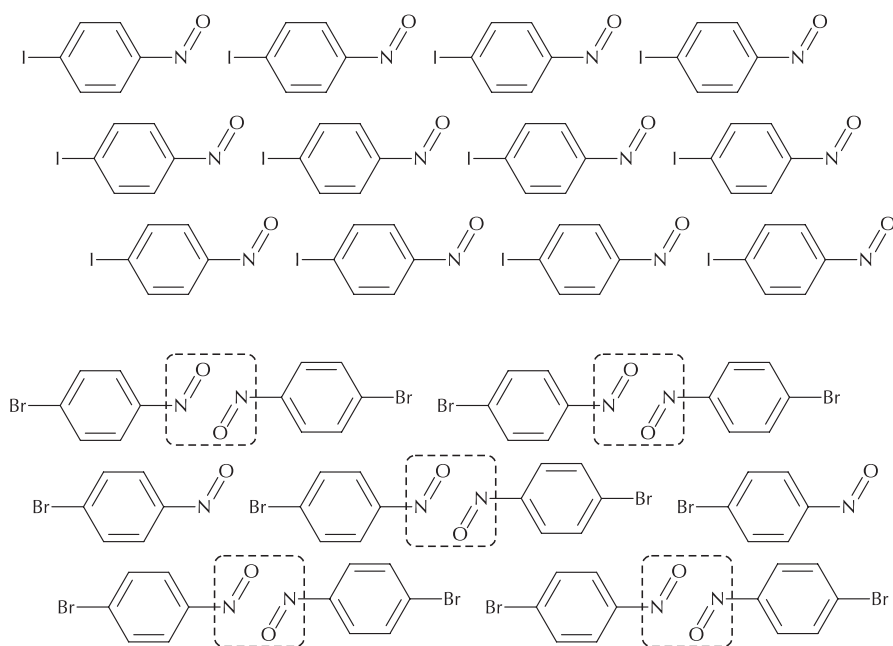
mere sa svim ispitivanim partnerima. Najmanje je selektivan *p*-metoksinitrozobenzon, koji ne stvara niti homodimere, tj. sam sa sobom, a aziodiokside oblikuje isključivo s *p*-nitronitrozobenzonom. Iz ovoga slijedi da se doseg dimerizacije može “dozirati” variranjem supstituenata na benzenskoj jezgri! Uz pretpostavku da se nastajanje aziodioksidne veze može iskoristiti za oblikovanje supramolekulskih struktura, poznavanje ovakve selektivnosti od ključne je važnosti.

Nemogućnost dimerizacije *p*-metoksinitrozobenzena dobro je protumačena na temelju razmatranja rezonantnih struktura. Metoksi-skupina u *para*-položaju kao davatelj elektrona stabilizira monomerni oblik, što je vidljivo iz rezonantne strukture kinoidnog tipa (shema 3). Nitroso-skupini, kao jednom od najjačih poznatih primatelja  $\pi$ -elektrona, kinoidna struktura daje velik doprinos rezonantnoj stabilizaciji.

## Koncept samoorganiziranja

Već iz gornjih primjera se može naslutiti da samoorganiziranje molekula može imati odlučujući učinak čak na stvaranje kemijske veze. Neke kombinacije derivata nitrozobenzena dovode do dimerizacije, tj. stvaranja nove kemijske veze, isključivo u kristalnom stanju (slika 2). Detalji takvog utjecaja, koji su očigledno termodinamske prirode, nedvojbeno su izazov za daljnje istraživanje. Osim ovog termodinamskog efekta, kristalna rešetka pokazuje također i svoj topokemijski učinak,<sup>7</sup> kojim samom prostornom organizacijom molekula u kristalnoj rešetki nastaju uvjeti za odvijanje kemijske reakcije i stabilizaciju sasvim određenih struktura. U tom se smislu na ovom molekulskom modelu 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*-brom- i *p*-jodnitrozobenzena.<sup>8</sup> Dok se prvi pojavljuje u visokom postotku kao dimer, *p*-jodnitrozobenzon kristalizira isključivo kao monomer. Nemogućnost dimeriziranja *p*-jodnitrozobenzena posljedica je takvog načina pakiranja u kojem se nitroso-skupine dviju susjednih molekula ne nalaze u neposrednom kontaktu, pa se i ne mogu kemijski povezati (slika 3). Ovo je izvrstan primjer na kojem se demonstrira topokemijski uvjetovana reakcija. S druge strane, *p*-bromnitrozobenzenske se molekule pakiraju na takav način da se barem pedeset posto molekula orijentira s nitroso-skupinama u neposrednom susjedstvu, okrenutima jedna prema drugoj (slika 3, dolje).

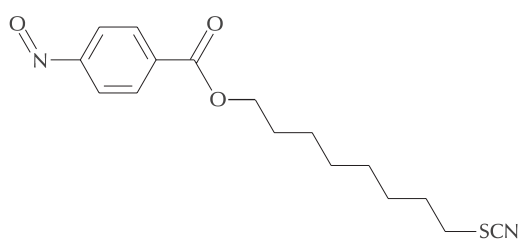
Pitanje efekta pakiranja molekula kao poticaja dimerizacije može se opaziti i u dvodimenzijским supramolekulskim nakupinama, a najbolje se istražuje na temelju strukture monomolekulskih slojeva. Najpopularniji modeli dvodimenzij-



Slika 3 – Orijentacija monomernih molekula *p*-jodnitrozobenzena i *p*-bromnitrozobenzena u kristalnom stanju

Fig. 3 – Orientation of molecules of *p*-iodonitrosobenzene and *p*-bromonitrosobenzene in crystal state

skog ponašanja obuhvaćaju razmatranja struktura samoorganiziranih monomolekulskih slojeva SAM-ova (*Self-Assembled Monolayer*), koji se obično formiraju na regularnoj površini zlata.<sup>9</sup> Nitrozobenzenske molekule, da bi ih se organiziralo na takav način, moraju kao supstituent na benzenskoj jezgri imati alkilni lanac koji završava takvom funkcijskom skupinom koja bi omogućila molekulama da se na zlato vezuju preko veze Au–S. Supstrati za takve strukture najčešće su dugolančasti tioli ili tiocijanati.<sup>10</sup>



Shema 4  
Scheme 4

Nitrozobenzeni s takvim alkilnim tiocijanatnim lancima (shema 4) zaista se vežu na površinu zlata i tvore organizirane monomolekulske slojeve SAM-ove kod kojih je nitrozo-skupina orijentirana prema površini sloja.<sup>11</sup> Ukoliko je alkilni lanac za benzensku jezgru vezan preko kisikova atoma, nastaje samo monosloj (SAM) jer alkoksidna skupina u *para*-položaju onemogućuje stvaranje dimera, kao što je već bilo raspravljano (slika 4).

Međutim modificirani nitrozo-spojevi kod kojih je za benzensku jezgru vezan ugljikov atom otvaraju mogućnost da se na monosloju (SAM-u) preko azodioksidne veze oblikuje drugi sloj i nastane samoorganizirani dvosloj SAB (*Self-As-*

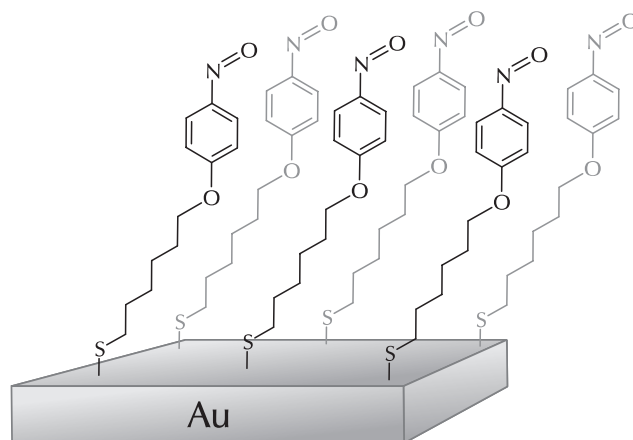
*sembled Bilayer*). Nastajanje tog visokoorganiziranog dvosloja prvi put je opaženo kod nekoliko supstrata opisane strukture (slika 5).<sup>12</sup>

Zanimljivo je da se drugi sloj često organizira i iz samo nekoliko molekula, kao što je opaženo na temelju STM-mikroskopije. Iz tih se podataka može izravno promatrati nastajanje dvodimenzijskih kvazikristala, a periodičnost tih struktura nedvojbeno se pojavljuje kod nakupina od tek desetak molekula.<sup>12</sup> U tom je smislu molekulski model utemeljen na dimerizaciji nitrozo-spojeva omogućio i uvid u neposredno proučavanje koncepta samoorganiziranja molekula u supramolekulске strukture.

### Koncept reakcijskih mehanizama u čvrstom stanju

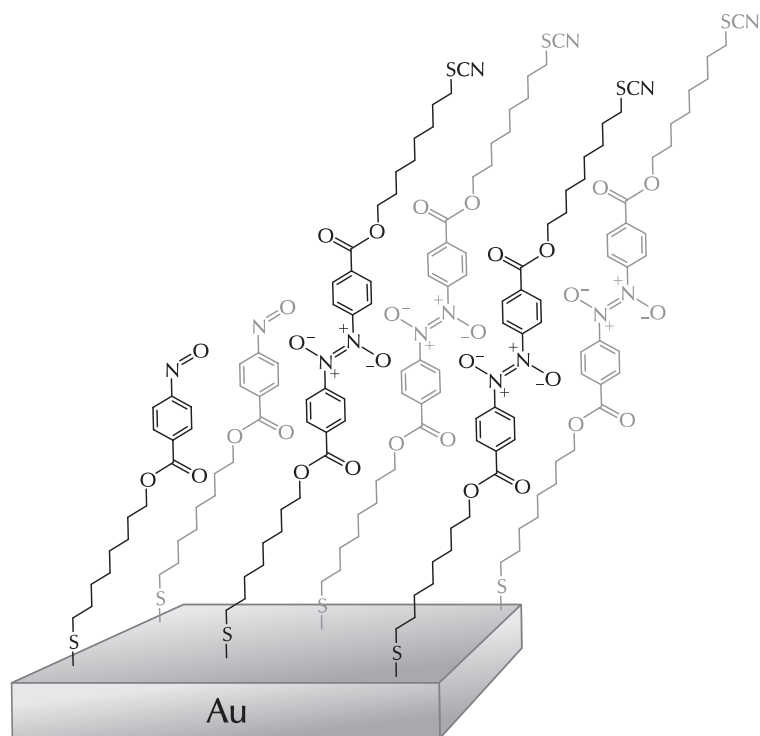
Benzenski nitrozo-spojevi, koji se u kristalnom ili polikristalnom stanju pojavljuju kao dimeri, mogu se lako sublimirati već kod laganog vakuuma i temperaturi povišenoj tek na sedamdesetak Celzijevih stupnjeva. Zanimljivost ove sublimacije je u tome što se ti

spojevi kao sublimati na hladnom prstu sublimatora pojavljuju u monomernom obliku, što se opaža već po azurnoj ili zelenoj boji nastalih kristala. Tako dobiveni kristali monomera, ako se sa sublimatora skinu i zagriju na sobnu temperaturu, počinju postupno gubiti boju i mijenjati morfologiju. Za potpunu promjenu potrebno je od nekoliko minuta pa do jednog sata, ovisno o spoju i polimorfu. Na temelju IR-spektara pokazalo se da je ta promjena posljedica reakcije dimerizacije koja se odvija u čvrstom stanju. S obzirom na to da se proces odvija u realnom vremenu brzinom pogodnom za mjerenje, nitrozobenzeni se na taj način pokazuju dobrim modelima za kinetska ispitivanja koja mogu



Slika 4 – Molekula SAM s alkilnim lancem vezanim za benzensku jezgru preko kisikova atoma

Fig. 4 – SAM of the molecules with alkyl chain bound to a benzene ring by an oxygen atom



Slika 5 – Samoorganizirani dvosloj (SAB) nastao povezivanjem slojeva azodioksidnom vezom (ON=NO)

Fig. 5 – Self-Assembled Bilayer (SAB) designed by using the azodioxide bonding (ON=NO)

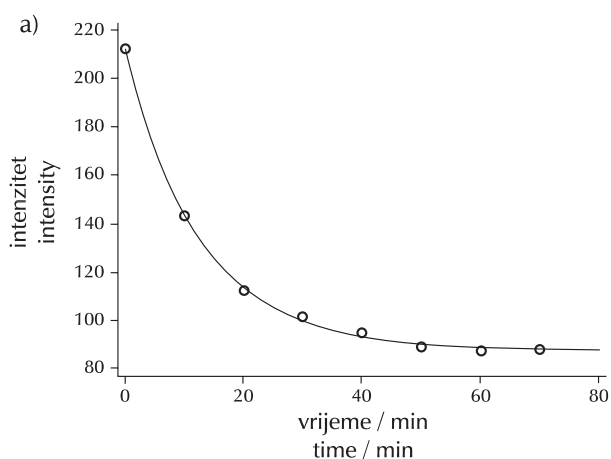
pružiti uvid u reakcijske mehanizme koji se odvijaju u kristalnom stanju.

Za reakcije u kristalnom stanju poznato je da se mogu razmatrati kao odvijanje dviju promjena, kemijske reakcije (u ovom slučaju nastajanja nove kemijske veze) i fazne promjene iz kristalne faze reaktanta u kristalnu fazu pro-

dukta. S obzirom na to da se u istom uzorku odvijaju oba procesa, prikladnim izborom načina mjerenja oni se mogu mjeriti neovisno. Dok kemijsku reakciju mjerimo vremenski razlučenom IR-spektroskopijom, primjerice mjerenjem intenziteta signala karakteristične vibracije nastajućeg produkta, faznu promjenu registriamo vremenski razlučenom kristalografijom praha.<sup>8,13</sup>

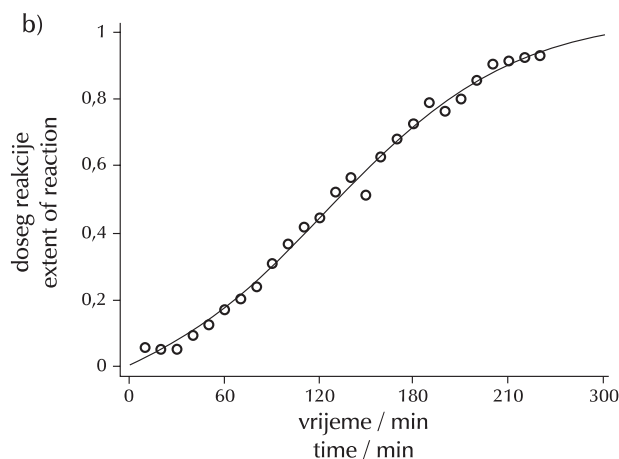
Karakteristična vibracija azodioksida je asimetrično rastezanje skupine ON=NO koje se pojavljuje kao intenzivna vrpca u spektralnom području oko 1260 cm<sup>-1</sup>. Praćenjem intenziteta toga signala prilikom dimerizacije svježe sublimiranih nitrozobenzena opažene su dvije vrste kinetičkih krivulja, eksponencijalna i sigmoidna (slika 6). Prva nedvojbeno potječe od procesa nastajanja nove veze među dušikovim atomima i karakterizira kemijsku reakciju pseudoprvo reda. Drugi proces se opaža sigmoidnom kinetskom krivuljom karakterističnom za kinetiku autokatalitičkog tipa koje su svojstvene procesima fazne promjene. Zanimljivo je da nam ovaj molekularni model omogućuje istodobno opažanje i međusobno razlučivanje obaju procesa. Time smo dobili izuzetno pogodan alat za zalaženje u problematiku reakcijskih mehanizama organskih reakcija u čvrstom stanju. Saznali smo da su brzine tih dvaju procesa, iako su u dosadašnjim istraživanjima uglavnom približno istog reda veličine, ipak dovoljno različite da opaženom kinetikom dominira jedan od tih dvaju procesa. Izmjerena kinetika eksponencijalne vrste ukazuje nam na proces u kojem je kemijska reakcija proces koji određuje brzinu reakcije, dakle spori stupanj koji opažamo. Sigmoidna kinetika<sup>14</sup> je znak za proces u kojem je fazna promjena stupanj koji određuje opaženu brzinu procesa. Navedena mogućnost eksperimentalnog razdvajanja tih dvaju procesa otvara nam nove mogućnosti racionalizacije reakcijskih mehanizama u čvrstom stanju.

čvrstom stanju. Saznali smo da su brzine tih dvaju procesa, iako su u dosadašnjim istraživanjima uglavnom približno istog reda veličine, ipak dovoljno različite da opaženom kinetikom dominira jedan od tih dvaju procesa. Izmjerena kinetika eksponencijalne vrste ukazuje nam na proces u kojem je kemijska reakcija proces koji određuje brzinu reakcije, dakle spori stupanj koji opažamo. Sigmoidna kinetika<sup>14</sup> je znak za proces u kojem je fazna promjena stupanj koji određuje opaženu brzinu procesa. Navedena mogućnost eksperimentalnog razdvajanja tih dvaju procesa otvara nam nove mogućnosti racionalizacije reakcijskih mehanizama u čvrstom stanju.



Stupanj koji određuje brzinu procesa je kemijska reakcija ili nukleacija

The rate-determining step for the process is chemical reaction or nucleation

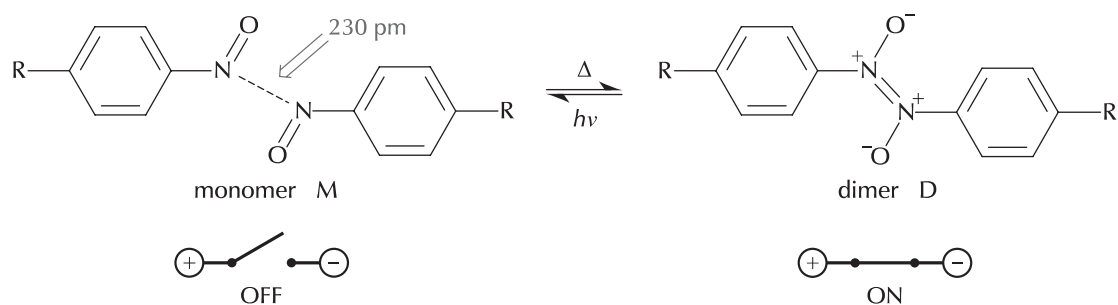


Stupanj koji određuje brzinu procesa je fazna promjena

The rate-determining step for the process is phase transformation

Slika 6 – Kinetičke krivulje za procese u čvrstom stanju u kojem brzinu određuje kemijska reakcija (lijevo), odnosno fazna promjena (desno)

Fig. 6 – Kinetics curves for processes in solid-state in which the rate-determining step is chemical reaction (left curve), and phase transformation, respectively (right curve)



Slika 7 – Fototermički upravljano stvaranje i cijepanje kemijske veze: molekularni prekidač UKLUČI-ISKLJUČI  
 Fig. 7 – Photothermal bond formation and bond breaking: the molecular OFF-ON switch

## Novi sustav fotokromizma i termokromizma

Roditeljski nitrozobenzen u dimernom obliku te gotovo svi do sada istraživani njegovi derivati sa supstituentima u *para*-položaju u kristalnom stanju na kriogenim temperaturama ispod 200 K pokazuju fotokromni učinak.<sup>15</sup> Ozračivanjem UV-svjetlom uzoraka takvih azodioksida, koji su uglavnom žućkasti ili bezbojni, polikristalni uzorak drastično mijenja boju u plavu ili zelenu, karakterističnu za monomerne molekule. Takav proces fotodisocijacije u čvrstom stanju posljedica je cijepanja azodioksidne veze N=N. Zagrijavanjem na sobnu temperaturu, molekule ponovno dimeriziraju u azodioksidge, a proces se vizualno opaža kao nestanak karakteristične boje monomera.<sup>16</sup> Hlađenje i fotodisocijacija nakon čega 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 cijepanja i ponovnog stvaranja samo jedne kemijske veze, one među dušikovim atomima (slika 7).

Neki od ispitivanih spojeva prilikom fotolize na niskoj temperaturi od oko 100 K pokazuju i transformaciju monokristal-monokristal koja je omogućila uvid u stereokemijske detalje ovog procesa.<sup>13</sup> Zanimljivo je da dušikovi atomi nakon razvezivanja kemijske veze među njima i dalje ostaju na malom međusobnom razmaku od 230 pm, koji je čak za 23 % manji od zbroja van der Waalsovih polumjera dušikovih atoma. Koliko nam je poznato, u literaturi nije opažen manji nekovalentni razmak među atomima, tj. kod kojega bi sažimanje van der Waalsovih polumjera bilo veće od 23 %!

Svjetlom dirigitano razvezivanje i povezivanje kemijske veze u čvrstom stanju može biti i novi model za oblikovanje novih prekidača UKLUČI-ISKLJUČI kao elemenata u budućoj molekularnoj elektronici. Za određenu primjenu od najvećega je značenja pronalaženje takvih supstrata koji će pokazivati navedeni fotokromni učinak pod mnogo prikladnijim uvjetima, osobito na sobnoj temperaturi. Neki od istraživanih spojeva su fotokromni već na 300 K, što daje nade za uspjeh u nalaženju takvih sustava.<sup>17</sup> Također, ako ta saznanja povežemo s našim otkrićem organiziranih bimolekulskih slojeva na zlatu, razabiremo i konture mogućeg razvoja sustava za molekularnu elektroniku utemeljenog na ovim molekularnim modelima.

## Zaključak

Oblikovanje znanstvene problematike je središnja i najvažnija točka u temeljnim znanostima. Osnovica oblikovanja znanstvene problematike je model na kojem se istraživana ideja razotkriva i otvara eksperimentiranju. U tom je smislu od najveće važnosti osmisliti modele koji posjeduju svojstva univerzalnosti, što znači da se u njima kontrastira skup koncepata koji čine strukturu pojedine znanosti. Iako je univerzalan model tek idealizacija, moguće je pronaći modele koji su pogodni za zadiranje u veći broj različitih koncepata. Molekularni sustav nitrozo-spojeva i azodioksidge upravo je takav model, a njegova je univerzalnost očigledna, kao što je vidljivo iz izloženih primjera. Dimerizacija aromatskih nitrozo-spojeva omogućila nam je cijeli spektar novih uvida u neke temeljne koncepte kao što su selektivnost, samoorganiziranje, reakcijski mehanizmi u čvrstom stanju, fotokromizam i molekularna logika koja se manifestira kao logički sklop uključ-i-isključ. Polazeći od toga otkrića, sustav bi također mogao otvoriti jedan od mogućih novih smjerova u razvoju molekularne elektronike.

## Popis kratica

### List of abbreviations

NMR	– nuklearna magnetska rezonancija – nuclear magnetic resonance
FT-IR	– Fourierova transformirajuća infracrvena spektroskopija – Fourier transformed infrared spectroscopy
SAM	– samoorganizirani monosloj – self-assembled monolayer
SAB	– samoorganizirani dvosloj – self-assembled bilayer
STM	– pretražni tunelirajući mikroskop – scanning tunneling microscope
UV	– ultraljubičasto – ultraviolet

## Literatura

### References

1. a) B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, Preparations of C-Nitroso Compounds, *Chem. Rev.* **104** (2004) 3315–3340; b) V. Šimunić-Mežnarić, H. Vančik, O monomernim i dimernim oblicima nitrozo-spojeva, *Kem. Ind.* **54** (2005) 11–18.
2. a) M. Azoulay, E. Fischer, Low-temperature proton nuclear magnetic resonance and ultraviolet absorption spectra and

- photochemistry of the system nitrosobenzene-azodioxybenzene and its methyl derivatives, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1982) 637–642; b) D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, Structural investigations of C-nitrosobenzenes. Part 1. Solution state  $^1\text{H}$  NMR studies, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1997) 2201–2206.
3. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, Structural investigations of C-nitrosobenzenes. Part 2. NMR studies of monomer-dimer equilibria including restricted nitroso group rotation in monomers, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1998) 797–804.
  4. a) D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, V. Šik, Dynamic NMR study of the factors governing nitroso group rotation in *p*-nitrosoanilines in the solution and solid states, *Magn. Reson. Chem.* **33** (1995) 561–569; b) B. G. Gowenlock, M. J. Maidment, K. G. Orrell, V. Šik, G. Mele, G. Vasapollo, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, The solid- and solution-state structures of 2-nitrosopyridine and its 3- and 4-methyl derivatives, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (2000) 2280–2286.
  5. I. V. Semin, V. A. Sokolenko, M. S. Tovbis, Dimerization of sterically hindered *p*-nitrosophenols, *Russ. J. Org. Chem.* **43** (2007) 544–547, and references therein.
  6. a) V. Šimunić-Mežnarić, E. Meštrović, V. Tomišić, M. Žgela, D. Vikić-Topić, H. Čičak, P. Novak, H. Vančik, Nitrosobenzene Library: Model for Topoelectronic Selectivity in Nitroso-Azoxide Dimerization, *Croat. Chem. Acta* **78** (2005) 511–518; b) I. Halasz, I. Biljan, P. Novak, E. Meštrović, J. Plavec, G. Mali, V. Smrečki, H. Vančik, Cross-dimerization of nitrosobenzenes in solution and in solid state, *J. Mol. Struct.* **918** (2009) 19–25; c) I. Biljan, G. Cvjetojević, V. Smrečki, P. Novak, G. Mali, J. Plavec, D. Babić, Z. Mihalić, H. Vančik, Nitrosobenzene cross-dimerization: Structural selectivity in solution and in solid state, *J. Mol. Struct.* **979** (2010) 22–26.
  7. G. M. J. Schmidt, D. Ginsburg, *Solid State Photochemistry*, Verlag-Chemie, Weinheim, 1976.
  8. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, E. Meštrović, I. Halasz, Nitrosobenzene Dimerizations as a Model System for Studying Solid-State Reaction Mechanisms, *J. Org. Chem.* **69** (2004) 4829–4834.
  9. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, Self-assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chem. Rev.* **105** (2005) 1103–1170.
  10. J. W. Ciszek, M. P. Stewart, J. M. Tour, Spontaneous Assembly of Organic Thiocyanates on Gold Surfaces. Alternative Precursors for Gold Thiolate Assemblies, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 13172–13173.
  11. I. Biljan, H. Vančik, rukopis u pripravi.
  12. I. Biljan, M. Kralj, T. Mišić Radić, V. Svetličić, H. Vančik, Dimerization of Nitrosobenzene Derivatives on an Au(111) Surface, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 20267–20273.
  13. I. Halasz, E. Meštrović, H. Čičak, Z. Mihalić, H. Vančik, Solid-State Reaction Mechanisms in Monomer-Dimer Interconversions of *p*-Bromonitrosobenzene. Single-Crystal-to-Single-Crystal Photodissociation and Formation of New Non-van der Waals Close Contacts, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 8461–8467.
  14. M. Avrami, Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 177–184.
  15. M. Irie, Ed., *Photochromism: Memories and Switches*, *Chem. Rev.* **100** (2000) 1683–1890.
  16. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, I. Čaleta, E. Meštrović, S. Milovac, K. Mlinarić-Majerski, J. Veljković, Solid State Photochromism and Thermochromism in Nitroso Monomer-Dimer Equilibrium, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1576–1580.
  17. A. Knežević, T. Medančić, S. Milovac, I. Biljan, I. Halasz, H. Vančik, Photothermal Reactions of Nitrosobenzene and Halonitrosobenzenes in Solid-state, *Croat. Chem. Acta* **84** (2011) 21–24.

## SUMMARY

**In Search for Universal Models. Dimerization of Nitrosobenzenes and Investigation of Some Basic Chemical Concepts***I. Biljan, I. Halasz, S. Milovac, and H. Vančik\**

One of the most exploited approaches in scientific methodology is studying concepts by using a case study. In chemistry, a case study appears in finding a specific molecular and/or reaction system by which the investigated problem can be observed directly "on substance". Thus, the studied problem becomes a concrete system, rather than an abstract concept. Most case-study models are designed specifically to deepen one or another chemical problem. However, there exist (although rarely) models, which afford their universality, *i.e.* could serve for modeling of quite different, and even epistemologically independent concepts. Systematic investigations of the chemistry of C-nitroso compounds performed in our Laboratory in last few years, have resulted in the discovery that such molecular system may be used as a model for studying a series of basic chemical concepts; selectivity, self-assembly, solid-state reaction mechanisms, photochromism and molecular logics. Since it is known that C-nitroso compounds under specific conditions dimerize by forming new N=N bond (Scheme 1), the reaction can be used for studying selectivity in the formation of dimers between different nitroso monomers (Fig. 1 and Fig. 2). The system is very convenient for investigation of the structure-selectivity relations.<sup>6</sup> It has already been established, especially in the work of Brian Gowenlock, that nitroso compounds in crystal form appear as dimers. These discoveries inspired us to investigate the kinetics and mechanism of dimerization of nitroso monomers in solid state, because the freshly sublimed nitrosoaromatic compounds appear as crystals of monomers. Consequently, this molecular system is a perfect case-study model for concepts of solid-state reactions, self-organizations in the crystalline forms (Fig. 3), as well as for the interrelation of phase transition and chemical reaction (Fig. 6).<sup>8,13</sup> Extending our research of self-organization of nitroso compounds to two-dimensional systems (Fig. 4), we have also demonstrated the ability of such molecules to be models for formation of self-assembly bilayers (Fig. 5), and for direct observations of 2D crystallizations.<sup>12</sup> The discovery of photodissociation of crystallized dimers observed by the change in color, also demonstrated that this molecular system could be one of the basic models for molecular logic gates (Fig. 7).<sup>16</sup> From the presented examples it follows that this molecular model of dimerizations of aromatic nitroso compounds affords its epistemic universality.

*Physical Organic Chemistry Laboratory, Faculty of Science,  
University of Zagreb, Horvatovac 102A, 10 000 Zagreb, Croatia*

*Received November 14, 2011  
Accepted January 16, 2012*