

Kristalni inženjering i organske kemijske reakcije u čvrstom stanju, ORGMOL

(Pregled projekta 7444 Hrvatske zaklade za znanost)

|| H. Vančik*

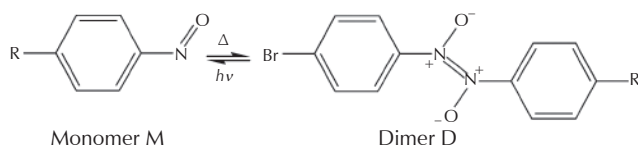
Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek
Horvatovac 102a
10 000 Zagreb



KEMIJSKI ODSJEK
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Ovaj istraživački projekt, sponzoriran od Hrvatske zaklade za znanost, izvodi se na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, a započeo je u rujnu 2014. godine. Voditelj projekta je Hrvoj Vančik, profesor organske kemije, a na njemu sudjeluje još sedam suradnika i jedan doktorand.

Istraživanje oblikovanja kristalnih struktura, a posebno povezanost molekulskog rasporeda u kristalnoj rešetki s kemijskim reakcijama u čvrstom stanju, od velike je važnosti kako iz akademskog, tako i iz aspekta primjene. U dosadašnjem radu razvijena je metodologija sustavnog istraživanja reakcijskih mehanizama u čvrstom stanju, koja se temelji na reakcijama dimerizacije nitrozo-spojeva.¹



Molekulski raspored monomera M u čvrstoj fazi tom se metodologijom može do neke mjere oblikovati. Molekule nitrozo-monomera koje se u reakciji dimeriziraju ($M \rightarrow D$, kao na shemi) mogu se dovesti u kontakt na različite načine, sublimacijom, depozicijom na površinu pri kriogenim temperaturama ili fotolizom ohlađenih dimernih kristala. Brzine reakcija svakako će ovisiti o vrstama i tzv. topologiji molekulskih kontakata reagirajućih molekula.

Tijekom dosadašnjeg rada na ovom projektu, koji je započeo prije nešto više od godinu dana već su otkriveni novi učinci čvrste

faze na brzine reakcije. Ustanovljeno je da reakcije započinju na kristalnim površinama nastajanjem defekata. Međutim, reakcije započinju tek kada je postignut neki kritični broj defekata, koji je procijenjen na približno 1 %.²

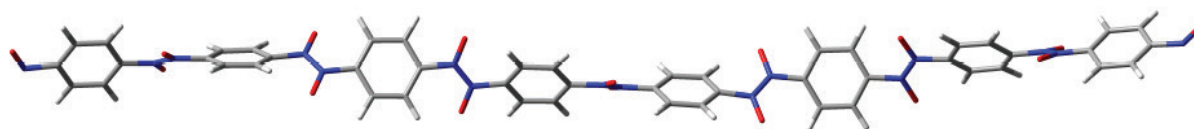
Posebno je zanimljivo otkriće nove vrste “kemijske veze”, novo metastabilno stanje u kojem se molekule koje trebaju reagirati nalaze mnogo bliže nego što je zbroj njihovih van der Waalsovih radijusa. Iz tog stanja reakcija dimerizacija je za osam redova veličina brža nego u slučajevima kada je razmak među molekulama približno jednak sumi van der Waalsovih radijusa.^{2,1e}

Posebno treba spomenuti i otkriće nove reakcije u čvrstoj fazi, termički inducirane *cis-trans*-izomerizacije. To opažanje je značajno po tome jer su sve dosadašnje izomerizacije takve vrste bile potaknute isključivo fotokemijski.³

Važan dio projekta je i istraživanje reakcija u jednodimenzionalnim i dvodimenzionalnim fazama. Jednodimenzionalne faze modeliraju se istraživanjima polimerizacije u različitim čvrstim stanjima. Prvi zaključci o toj vrsti reakcija i molekulskim strukturama koje nastaju već su objavljeni, *p*-dinitrozobenzene se polimerizira u strukture oblika uzvojnice (slika 1).⁴

Dvodimenzionalni model uključuje uporabu definiranih površina koje se sastoje od samoorganiziranih monomolekulskih slojeva, tzv. SAM-ova. Jedan takav SAM, priređen ranije u ovoj istraživačkoj grupi prikazan je na slici 2.^{1f} Utjecaj takvih definiranih površina na oblikovanje odgovarajuće kristalne rešetke, ali i na procese koji bi se mogli odvijati u tako oblikovanim čvrstim fazama, temeljna je ideja tog projektne prijedloga.

Predviđanje rasta čvrste faze na organiziranim slojevima do sada je razmatrano u nizu sustava, ali kod većine tih istraživanja nedostaje jasna teoretska poveznica strukture molekula, monomole-

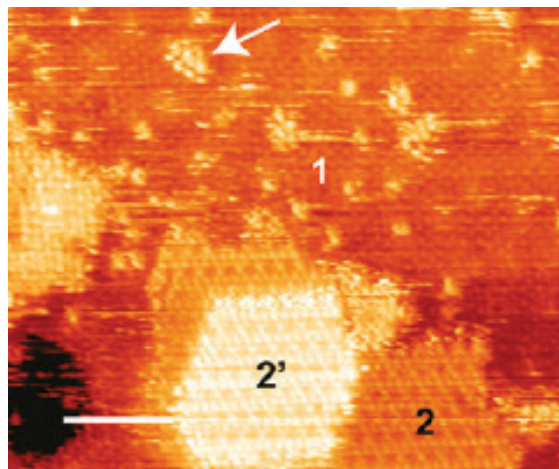


Slika 1 – Struktura uzvojnice nastala polimerizacijom *p*-dinitrozobenzena u čvrstom stanju⁴

Fig. 1 – Helical structure of the *p*-dinitrosobenzene polymer in solid state⁴

* Prof. dr. sc. Hrvoj Vančik
e-pošta: vancik@chem.pmf.hr

kulskog sloja i rastuće višedimenzionalne kristalne rešetke. Naša iskustva koja obuhvaćaju već visoko međunarodno valorizirane znanstvene rezultate upravo su u takvim područjima koja u interdisciplinarnom smislu obuhvaćaju mogućnost najbitnijih teoretskih i eksperimentalnih zahvata u rješavanju takvih znanstvenih zadataka.



Slika 2 – Dvodimenzionalno raspoređene molekule na uređenoj površini zlata. Strelica pokazuje neke od dvodimenzionalnih klica kristalizacije koje sadrže tek desetak molekula koje se vide kao sjajne točkice^{1f}

Fig. 2 – Two-dimensional arrangement of molecules on the ordered gold surface. Germs of crystallization that consists nearly from ten molecules, visualized as points, are labelled by arrow^{1f}

Ovim istraživačkim pristupom pridonosimo proširenju znanja u novom znanstvenom području organskih reakcija u čvrstom stanju i mehanizama trodimenzionalnog organiziranja molekula. Očekivani rezultati uključivali bi i razvoj novih metoda ekološki prihvatljivih sintetskih postupaka koji se izvode bez otapala. Nisu isključeni i novi patenti vezani uz industrijsku kristalizaciju i specifične laboratorijske sublimacije. Istraživanje je značajno i

za našu akademsku i gospodarsku sredinu, ali i za međunarodnu znanstvenu zajednicu.

Literatura References

1. a) *H. Vančik*, *Aromatic C-Nitroso Compounds*, Springer-Verlag, Dordrecht, London, NY, 2013. b) *S. Milovac, V. Šimunić-Mežnarić, H. Vančik, A. Višnjavec, B. Kojić-Prodić*, 5-Chloro-6-nitroso-2-norbornene dimer as a motif for supramolecular assembly, *Acta Cryst.* **E57** (2001) 218, doi: <http://dx.doi.org/10.1107/S160053680100232X>. c) *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, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/jp0115289>. d) *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, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/jo049537b>. e) *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, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/jo051236u>. f) *I. Biljan, M. Kralj, T. Mišić Radić, V. Svetličić, and H. Vančik*, Dimerization of Nitrosobenzene Derivatives on an Au(111) Surface, *J. Phys. Chem C* **115** (2011) 20267–20273, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/jp206547k>.
2. *K. Varga, J. Volarić, H. Vančik*, Crystal disordering and organic solid-state reactions, *Cryst. Eng. Comm.* **17** (2015) 1434, doi: <http://dx.doi.org/10.1039/C4CE01915F>.
3. *K. Varga, H. Vančik*, Topochemical effect in thermal *E-Z* isomerization of azodioxides in solid state, *J. Phys. Org. Chem.* *in press*.
4. *P. Bibulić, I. Rončević, K. Varga, Z. Mihalić, H. Vančik*, Structure and topochemistry of azodioxide oligomers in solid state, *J. Mol. Struct.* **1104** (2016) 85–90, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.10.009>.

SUMMARY

Crystal Engineering and Organic Chemical Reactions in the Solid State, ORGMOL

Hrvoj Vančik

Contribution of the proposed project is the advancement of our knowledge in new scientific field, organic solid-state reactions connected with molecular 1D, 2D, and 3D self-organization and crystal design. The expected results include development of the new concept of the reaction mechanisms in solid state. Appearance of new patents for industrial applications, especially in crystallization methods, and possibly in molecular electronics is highly expected. The proposed research project is important for national and international scientific community, and also for pharmaceutical and chemical industry.