Struktura i samoudruživanje aromatskih dinitrozo spojeva

Bibulić, Petar

Doctoral thesis / Disertacija

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:180450

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Petar Bibulić

STRUCTURE AND SELF–ASSEMBLY OF AROMATIC DINITROSO COMPOUNDS

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2018.

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET

Petar Bibulić

STRUKTURA I SAMOUDRUŽIVANJE AROMATSKIH DINITROZO SPOJEVA

DOKTORSKI RAD

Mentori: prof. dr. sc. Hrvoj Vančik
doc. dr. sc. Ivana Biljan

Zagreb, 2018.

University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Petar Bibulić

STRUCTURE AND SELF–ASSEMBLY OF AROMATIC DINITROSO COMPOUNDS

DOCTORAL THESIS

Supervisors: Dr. Hrvoj Vančik, Full Professor
Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor

Zagreb, 2018.

Ova je doktorska disertacija izrađena u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost, HRZZ-IP-2013-11-7444 pod naslovom:
Organic molecules in condensed phase: interactions and modeling

Zahvala

Prije svega htio bih zahvaliti svojim mentorima, prof. dr. sc. Hrvoju Vančiku i doc. dr. sc. Ivani Biljan na izvrsnom vodstvu, korisnim savjetima i diskusijama tijekom izrade ovog rada.

Hvala doc. dr. sc. Dominiku Cinčiću sa Zavoda za opću i anorgansku kemiju PMF-a na pomoći i savjetima prilikom DSC i TGA mjerenja.

Zahvaljujem dr. sc. Katarini Pičuljan sa Zavoda za analitičku kemiju PMF-a na snimanju spektara NMR.

Hvala dr. sc. Idi Delač-Marion, dr. sc. Marku Kralju, dr. sc. Tomislavu Vuletiću i ostalim djelatnicima Instituta za fiziku na korisnim savjetima kod karakterizacije površina.

Hvala doc. dr. sc. Marijani Đaković i Mladenu Borovini sa Zavoda za opću i anorgansku kemiju PMF-a na korisnim savjetima kod kristalizacije i na difraktogramima rendgenskih zraka.

Hvala dr. sc. Katarini Varga, Marini Koprivnjak i Tinu Klačiću na savjetima kod elispometrijskih mjerenja.

Hvala svim članovima Zavoda za organsku kemiju na pruženoj podršci, pomoći i ugodnoj radnoj atmosferi.

Hvala dr. sc. Igoru Rončeviću na pomoći, konstruktivnim komentarima i savjetima prilikom obrade rezultata te kvantno-kemijskim računima.

Zahvaljujem svim prijateljima. Njihova podrška i razumijevanje učinili su brojne teške situacije lakšima.

Hvala mojoj obitelji, majci Dragici i ocu Liviju, sestri Martini te bratu Aleksandru što su bili moj oslonac tijekom cijelog školovanja te mi dali dašak nade u trenutcima kada je nije bilo.

Za kraj, najveću zahvalnost želim izraziti mojoj Anamariji na bezuvijetnoj ljubavi. Njezine su riječi podrške olakšale svaki trenutak. Hvala na strpljenju i razumijevanju čestih duhovnih i tjelesnih odsutstava za vrijeme izrade ovog rada.

§ SADRŽAJ

SAŽETAK ..... **IV**
ABSTRACT ..... **V**
§ 1. UVOD **1**
§ 2. LITERATURNI PREGLED **5**
2.1. REAKCIJE U ČVRSTOM STANJU **5**
2.1.1. Nukleacija *6*
2.1.2. Rast *10*
2.1.3. Energija aktivacije *12*
2.1.4. Kinetika reakcija u čvrstom stanju *13*
2.2. ODABIR KINETIČKOG MODELA **18**
2.2.1. Matematički modeli *18*
2.2.2. Nukleacijski modeli *19*
2.2.3. Mehanistički modeli *20*
2.3. KRITERIJI ZA ODABIR MODELA **22**
2.4. IZOKONVERZIJSKE METODE **26**
2.4.1. Metoda Vyazovkina *28*
2.4.2. Metoda Ortege *30*
2.5. AROMATSKI C-NITROZO SPOJEVI **31**
2.5.1. Priprava aromatskih C-nitrozo spojeva *32*
2.5.2. Nitrozo-azodioksid ravnoteža u otopinama *33*
2.5.3. Spojevi s dvije i više nitrozo skupina *37*
2.5.4. Nitrozo-azodioksid promjene u čvrstom stanju *39*
2.5.5. Stvaranje miješanih azodioksida *42*
2.6. STVARANJE SAMOUDRUŽENIH MOLEKULSKIH SLOJEVA NA UREĐENIM POVRŠINAMA METALA **44**
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO **48**
3.1. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE SPOJEVA **48**
3.1.1. Spektroskopija NMR *48*
3.1.2. FT-IR spektroskopija *48*
3.2. PRIPRAVA AROMATSKIH C-NITROZO SPOJEVA **48**

*3.2.1. Priprava 4,4'-dinitrozobifenila (**1**)* *48*
*3.2.2. Priprava spojeva **2–5*** *49*
*3.2.3. Priprava bis(4-nitrozofenil)metana (**2**)* *49*
*3.2.4. Priprava 1,2-bis(4-nitrozofenil)etana (**3**)* *49*
*3.2.5. Priprava bis(4-nitrozofenil)metanona (**4**)* *50*
*3.2.6. Priprava 4,4'-oksibis(nitrozobenzena) (**5**)* *50*
*3.2.7. Priprava 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata (**6**)* *50*
3.3. PRIPRAVA SLOJEVA AROMATSKIH DINITROZO SPOJEVA NA MODIFICIRANIM UREĐENIM POVRŠINAMA ZLATA (111) **52**
3.4. INSTRUMENTNE EKSPERIMENTALNE METODE **53**
3.4.1. Spektroskopija NMR pri različitim temperaturama *53*
3.4.2. Kriogena mjerenja *53*
3.4.3. Elipsometrija *54*
3.5. OBRADA PODATAKA **54**
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA **55**
4.1. REAKCIJE AROMATSKIH DINITROZO SPOJEVA U ČVRSTOM STANJU **55**
4.2. UTJECAJ PREMOSNICE NA KINETIKU POLIMERIZACIJE AROMATSKIH DINITROZO SPOJEVA U ČVRSTOM STANJU **57**
*4.2.1. Kinetika polimerizacije 4,4'-dinitrozobifenila (**1**)* *57*
*4.2.2. Kinetika polimerizacije bis(4-nitrozofenil)metana (**2**)* *58*
*4.2.3. Kinetika polimerizacije 1,2-bis(4-nitrozofenil)etana (**3**)* *61*
*4.2.4. Kinetika polimerizacije bis(4-nitrozofenil)metanona (**4**)* *62*
*4.2.5. Kinetika polimerizacije 4,4'-oksibis(nitrozobenzena) (**5**)* *63*
4.3. OPIS KINETIKA REAKCIJE METODOM NELINEARNE REGRESIJE **65**
4.3.1. Nelinearna regresija prema matematičkim modelima *65*
*4.3.2. Nelinearna regresija prema kinetičkim krivuljama za spoj **1*** *66*
*4.3.3. Nelinearna regresija prema kinetičkim krivuljama za spoj **2*** *68*
*4.3.4. Nelinearna regresija prema kinetičkim krivuljama za spoj **3*** *72*
*4.3.5. Nelinearna regresija prema kinetičkim krivuljama za spoj **4*** *74*
*4.3.6. Nelinearna regresija prema kinetičkim krivuljama za spoj **5*** *75*
4.3.7. Analiza aktivacijskih parametara dobivenih metodom nelinearne regresije *76*
4.3.8. Nelinearna regresija prema mehanističkim modelima *79*
4.3.9. Kinetička mjerenja metodom relaksacije *94*
4.4. NEIZOTERMNA KINETIČKA MJERENJA **95**

*4.4.1. Neizotermna kinetika nastajanja azodioksida spoja **1*** *95*
*4.4.2. Neizotermna kinetika nastajanja azodioksida spoja **2*** *98*
*4.4.3. Neizotermna kinetika nastajanja azodioksida spoja **3*** *102*
*4.4.4. Neizotermna kinetika nastajanja azodioksida spoja **4*** *103*
*4.4.5. Neizotermna kinetika nastajanja azodioksida spoja **5*** *104*
4.5. PROCJENA AKTIVACIJSKIH PARAMETARA 107
4.5.1. Metoda invarijantnih kinetičkih parametara 108
4.5.2. Metode y(α) i z(α) grafa 116
4.5.3. Odnos aktivacijske entalpije i entropije 120
4.6. REAKTIVNOST AROMATSKIH DINITROZO SPOJEVA U OTOPINI 122
4.7. SVOJSTVA AROMATSKIH DINITROZO SPOJEVA NA MODIFICIRANIM UREĐENIM PODLOGAMA ZLATA (111) 135
4.7.1. Priprava slojeva na površini zlata (111) 135
§ 5. ZAKLJUČAK 142
§ 6. LITERATURNI IZVORI 146
§ 7. DODATAK VI
§ 8. ŽIVOTOPIS XIV

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

STRUKTURA I SAMOUDRUŽIVANJE AROMATSKIH DINITROZO SPOJEVA

Petar Bibulić
Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet

Aromatski C-nitrozo spojevi s dvije i više nitrozo skupina zanimljiva su građevna jedinica u supramolekulskoj kemiji zbog svojstva povezivanja u azodiokside, a na stvaranje azodioksidne veze moguće je utjecati UV zračenjem i temperaturom. Priređeni su novi aromatski dinitrozo spojevi s različitim premosnicama između aromatskih prstena te je ispitan utjecaj strukture premosnice na samoudruživanje i reaktivnost u otopini, čvrstom stanju i na modificiranoj površini zlata (111). Radi boljeg razumijevanja mehanizma reakcije nastajanja azodioksida u čvrstom stanju provedena su izotermna i neizotermna kinetička mjerenja. Izotermni eksperimentalni podatci obrađeni su nelinearnom regresijom prema empirijskim i mehanističkim modelima, dok su neizotermna mjerenja analizirana često korištenim izokonverzijskim metodama. Nastajanje azodioksida u otopini praćeno je spektroskopijom NMR na više temperatura, dok je udruživanje na uređenim površinama zlata praćeno elipsometrijom. Rezultati upućuju da se na slobodne nitrozo skupine na zlatu veže nekoliko podjedinica aromatskih dinitrozo derivata, dok u otopini nastaju uglavnom dimerne vrste.

(150 stranica, 110 slika, 37 tablica, 108 literaturnih navoda, jezik izvornika hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: čvrsto stanje/kinetika/nitrozo/ravnoteža/samoudruživanje

Mentori: dr. sc. Hrvoj Vančik, redoviti profesor u trajnom zvanju, PMF
dr. sc. Ivana Biljan, docent, PMF

Rad prihvaćen: 7. studenog 2018.

Ocjenitelji: dr. sc. Vladislav Tomišić, redoviti profesor u trajnom zvanju, PMF
dr. sc. Olga Kronja, redoviti profesor u trajnom zvanju, FBF
dr. sc. Predrag Novak, redoviti profesor u trajnom zvanju, PMF

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

STRUCTURE AND SELF–ASSEMBLY OF AROMATIC DINITROSO COMPOUNDS

Petar Bibulić
Department of Chemistry, Faculty of Science

Aromatic C-nitroso compounds with more than one nitroso groups are interesting supramolecular building blocks due to their property to self-assemble into UV- and thermo-active azodioxy molecular structures. Several new aromatic dinitroso compounds with different spacers between the aromatic rings were prepared. Relation between the spacer structure, self-assembly and reactivity of dinitroso compounds in the solid state, solution and on modified, planar gold (111) surface was examined. Isothermal and non-isothermal solid-state kinetic measurements were performed to analyze reaction mechanisms. Experimental data were analyzed by both semiempirical and reaction-mechanism based model-fitting methods, as well as by common isoconversional procedures. Azodioxide formation in solution was investigated by variable-temperature NMR spectroscopy, while monomer association on the modified gold surface was monitored by ellipsometry. The observed processes indicated that dimer formation was prevalent in the solution, while layers on gold surface consisted of up to several monomeric subunits.

(150 pages, 110 figures, 37 tables, 108 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: nitroso-azodioxidesolid-state reactions/kinetics/chemical equilibrium/self-assembly

Supervisors: Dr. Hrvoj Vančik, Full professor, Faculty of science
Dr. Ivana Biljan, Assistant professor, Faculty of science

Thesis accepted: 7 November 2018.

Reviewers: Dr. Vladislav Tomišić, Full professor, Faculty of science
Dr. Olga Kronja, Full professor, Faculty of pharmacy and biochemistry
Dr. Predrag Novak, Full professor, Faculty of science

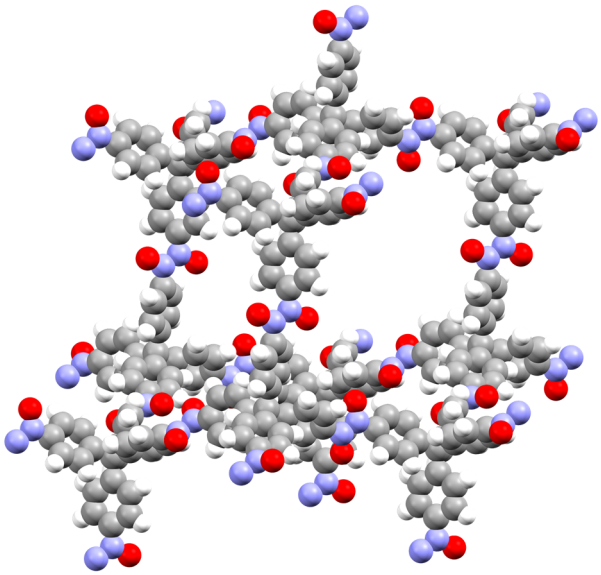
§ 1. UVOD

Kristalno inženjerstvo je disciplina koja uključuje dizajn molekulskih krutina sa željenom strukturom i svojstvima koja se temelje na međumolekulskim interakcijama, zbog čega je postalo izuzetno popularna tema istraživanja u proteklih desetak godina.[1] Kristalno se inženjerstvo uglavnom oslanja na relativno slabe nekovalentne interakcije, poput vodikovih[2] i halogenih veza,[3] π–π,[4] te drugih usmjerenih interakcija.[5] Napredak u kristalnom inženjerstvu doveo je do proizvodnje velikog broja materijala koji posjeduju zanimljiva svojstva, među koje ubrajamo kovalentne organske mreže (COF, engl. *covalent organic frameworks*),[5] metalo-organske mreže (MOF, engl. *metal-organic frameworks*),[6] supramolekulske agregate premoštene nekovalentnim interakcijama[7] i sl.

Molekulsko samoudruživanje, tj. spontano udruživanje molekula u stabilne, strukturno dobro definirane agregate povezane međumolekulskim interakcijama je okosnica kristalnog inženjerstva. U procesu samoudruživanja, podjedinice se međusobno združuju prilikom čega nastaje kompleksnija struktura s manjim brojem stupnjeva slobode.[8] Molekulsko samoudruživanje moguće je primijeniti za ciljanu konstrukciju kemijskih vrsta nanometarske veličine. Samoudruživanje je važna „bottom-up“ tehnika u nanotehnologiji, tj. tehnika koja polazi od svojstava molekula za izgradnju željenih struktura, za razliku od „top-down“ tehnika, poput fotolitografije, koje se zasnivaju na obradi većeg komada materijala.[9] Molekulsko samoudruživane od iznimne je važnosti u biološkim sustavima, npr. samoudruživanje lipida u membrane, formiranje dvostruke zavojnice DNK i savijanje proteina u kvaterne strukture. Proučavanje spontanog formiranja uređenih struktura na međupovršinama započelo je s tzv. samoudruženim molekulskim monoslojevima (SAM, engl. *Self-Assembled Monolayers*).[10,11] SAM-ovi nastaju adsorpcijom i organizacijom molekula u uređene kristalinične strukture, najčešće na površini čvrstog supstrata zbog čega se ova disciplina još naziva i 2-D kristalno inženjerstvo na nanometarskoj skali. Funkcionalizacijom molekula koje tvore samoudružene strukture moguće je mijenjati površinska svojstva, zbog čega je njihova potencijalna primjena izrazito široka.[12]

Aromatski C-nitrozo spojevi imaju potencijalu primjenu u kristalnom inženjerstvu zbog svojstva da povezivanjem putem azodioksidne veze tvore dimere (azodiokside).[13,14] Pokazano je da tvore i samoudružene monomolekulske slojeve na površini zlata, a povezivanjem putem

nitrozo skupina mogu nastati i samoudruženi bimolekulski slojevi.[15] Drugi slučaj samoudruživanja je korištenje tetraedarski razmještenih 4-nitrozofenilnih derivata metana, silana i adamantana za stvaranje kovalentnih organskih mreža putem polimerizacije. Kako je azodioksidna veza relativno slaba, takve bi se kovalentne organske mreže mogle relativno lako razoriti te ponovno formirati. Monokristalni uzorci navedenih derivata pripravljeni su iz pogodnih otapala, a difrakcijom rendgenskih zraka je određeno da je ≈35% volumena slobodno za inkluziju molekula gosta (slika 1).[16]

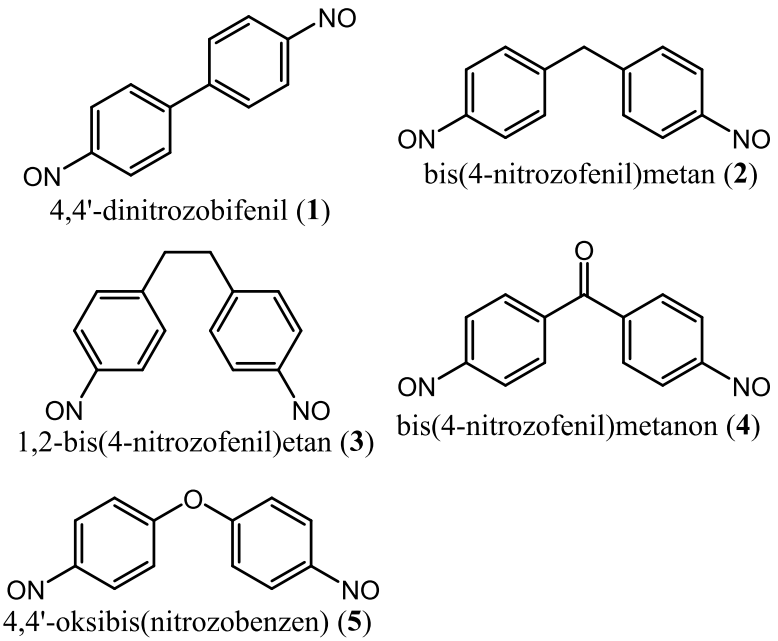


Slika 1. Organska kovalentna mreža nalik strukturi adamantana izgrađena od molekula aromatskog nitrozo spoja s tetraedarskom orijentacijom nitrozo skupina (tetrakis(4-nitrozofenil)metan).[16]

Nitrozo/azodioksidni sustav ima i ulogu molekulskog prekidača te se djelovanjem UV zračenja pri kriogenim temperaturama u čvrstom stanju azodioksidna veza cijepa, dajući slobodne nitrozo građevne jedinice.[17] Na nitrozo/azodioksid ravnotežu također je moguće utjecati kontrolom temperature u otopinama nitrozo spojeva, pri čemu su u pravilu azodioksidne vrste favorizirane pri nižim temperaturama.[14] Aromatski C-nitrozo spojevi s dvije ili više nitrozo skupina mogu se međusobno povezivati, tvoreći strukturne motive koji ovise o samoj strukturi nitrozo podjedinica.[16]

Osnovni cilj ovog rada je ispitati odnos strukture i svojstava samoudruživanja te reaktivnosti aromatskih C-nitrozo spojeva. Takvi sustavi mogli bi imati primjenu u proizvodnji novih materijala metodom molekulskog samoudruživanja na čija je svojstva moguće utjecati ne samo modifikacijom strukture osnovnih građevnih podjedinica, već i vanjskim utjecajima poput zračenja i temperature. U tu svrhu pripravljeni su novi aromatski dinitrozo derivati (spojevi **1**–**5**, slika 2) s različitim premosnicama između aromatskih prstena. Variranjem

premosnice dozvoljena je veća ili manja fleksibilnost sustava, dok se pritom mijenjaju i elektronska svojstva.



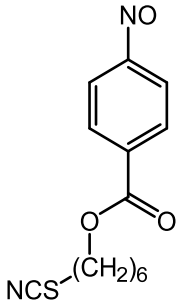
Slika 2. Strukture novih aromatskih dinitrozo spojeva koji se razlikuju po premosnici između aromatskih prstena: bez premosnice (**1**), metilenska premosnica (**2**), etil-1,2-enska premosnica (**3**), metanonska premosnica (**4**) i oksa premosnica (**5**).

U prvom dijelu rada istraženo je formiranje azodioksida proučavanih dinitrozo derivata te njihova reaktivnost u čvrstom stanju. Kao referentni sustav kod kojeg nije očekivano formiranje azodioksida s većim brojem građevnih podjedinica u lancu, zbog doprinosa kinoidne strukture, korišten je 4,4'-oksibis(nitrozobenzen) (spoj **5**). Reaktivnost u čvrstom stanju praćena je tehnikom vremenski razlučene FT-IR spektroskopije, pri čemu su dinitrozo derivati obasjani UV zračenjem pri kriogenim temperaturama kako bi se postiglo cijepanje azodioksidnih veza te nastajanje monomernih nitrozo podjedinica, a zatim zagrijavani do sobne temperature pri čemu dolazi do ponovnog nastajanja azodioksida. Azodioksidna veza može postojati u *E*- i *Z*-izomernom obliku, a u nekim je slučajevima zamijećena pretvorba jednog oblika u drugi.[18] Provedena su kinetička mjerenja termičkih reakcija nastajanja azodioksida na temelju kojih je predložen model reakcija nitrozo spojeva u čvrstom stanju. Izotermna mjerenja potkrijepljena su neizotermnim, tj. izokonverzijskim mjerenjima prilikom kojih je temperatura linearno varirana.[19]

Osim u čvrstom stanju, samoudruživanje aromatskih dinitrozo spojeva ispitano je i u otopini. Pomicanje ravnoteže prema azodioksidnim vrstama potaknuto je hlađenjem otopina, a ravnoteža između nitrozo spoja i azodioksida praćena je spektroskopijom nuklearne magnetske

rezonancije (NMR).[20-24] Iz temperaturne ovisnosti konstante ravnoteže nitrozo/azodioksid izračunane su promjene entalpije i entropije reakcija dimerizacije u otopini. Također, temeljem jednodimenzijskih i višedimenzijskih tehnika NMR određen je prosječan broj podjedinica koje se javljaju u azodioksidnim lancima.

U drugom dijelu rada ispitana su svojstva stvaranja samoudruženih mono-, bi- i višemolekulskih slojeva na modificiranoj površini zlata (111). Na samu površinu zlata (111) najprije je adsorbiran 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoat (spoj **6)** prikazan na slici 3.



Slika 3. Struktura spoja **6** koji se veže na površinu zlata (111) preko sumpora iz tiocijanatne skupine, dok nitrozo skupina ostaje slobodna za stvaranje interakcija s drugim nitrozo vrstama iz otopine.

Spoj **6** se na površinu zlata veže preko sumpora iz tiocijanatne skupine, dok se na drugoj strani nalazi slobodna nitrozo skupina koja može tvoriti azodioksidne veze s drugim molekulama. Spoj **6** tvori samoudružene strukture na površini, a moguće je i formiranje dimera između molekula vezanih na površinu zlata i slobodnih molekula iz otopine.[15,25] Debljina nastalih mono- i bimolekulskih slojeva spoja **6** na površini zlata (111) mjerena je elipsometrijom pri čemu se očekuje otprilike dvostruko veća debljina u slučaju nastajanja bimolekulskog sloja. Vezanjem spojeva **1**–**5** na površinu zlata (111) modificiranu spojem **6** dolazi do povećanja debljine sloja pri čemu porast debljine ovisi o broju vezanih dinitrozo podjedinica i orijentaciji rastućeg azodioksidnog lanca. Ako je monomolekulski sloj spoja **6**, na koji se u drugom koraku vežu dinitrozo derivati, dobro uređen onda će ukupna debljina sloja za kraće lance ovisiti samo o broju vezanih građevnih jedinica dinitrozo derivata i o strukturi rastućeg polimernog lanca.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Reakcije u čvrstom stanju

Procesi koji se odvijaju pri prijelazu jedne čvrste tvari u drugu još uvijek nisu u potpunosti objašnjeni, no u proteklih su dvadesetak godina postali popularna tema istraživanja.[26] Promjena iz jedne kristalne strukture u drugu je najčešća fazna promjena u prirodi, a od iznimne je važnosti i u industriji, odnosno u proizvodnji metala, legura, keramika i sl.[27] Mehanizmi kojima se odvija prijelaz jedne čvrste tvari u drugu predstavljaju zapreku teorijskom i eksperimentalnom proučavanju ovog problema. Najčešće korištene eksperimentalne metode temelje se na praćenju makroskopskih svojstava i regresiji prema teorijskim modelima, dok su informacije o gibanju pojedinih čestica unutar kristala teško dostupne. Pretpostavlja se da se promjene u čvrstom stanju odvijaju na mjestu neposrednog dodira dviju tvari, a veliki se značaj pridonosi nepravilnostima i defektima na površini i u kristalnoj rešetci.[28] Postavlja se pitanje ima li difuzija atoma, odnosno molekula značajnu ulogu u promjeni ili se promjena odvija kooperativnim i homogenim gibanjem većeg broja čestica. Također, nije poznata struktura klica iz kojih započinje promjena glavnine materijala, kao ni mehanizmi gibanja čestica koji se odvijaju u procesu rasta klica.

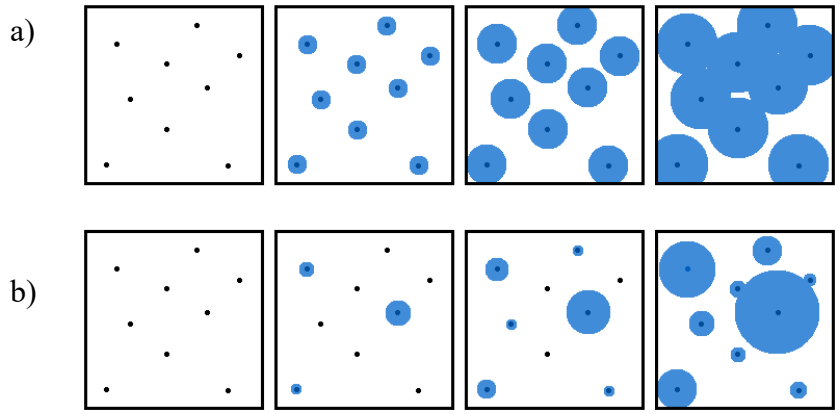
Većina istraživanja mehanizama procesa u čvrstom stanju odnosi se na fazne promjene, tj. na promjenu jedne čvrste tvari u drugu, bilo fazne promjene kristaliničnih ili amorfnih tvari, dok je istraživanje kemijskih reakcija u čvrstom stanju uglavnom usmjereno prema povećanju iskorištenja, eliminaciji otapala te postizanju veće stereoselektivnosti.[29] Istraživanja mehanizama reakcija u čvrstom stanju ograničena su na fotokemijske reakcije koje se odvijaju uslijed djelovanja zračenja, a glavni je uvjet povoljna međusobna orijentacija reaktanata.[30] Primjeri fotokemijskih reakcija su elektrociklizacije, izomerizacije, cikloadicije, radikalske reakcije i sl. Geometrija produkta kod fotokemijskih reakcija je u pravilu značajno različita od geometrije reaktanata, zbog čega se novonastale molekule ne mogu efikasno smjestiti u kristalnoj rešetci reaktanta. Posljedica toga su gibanja molekula koja dovode do promjena u strukturi kristalne rešetke, a te se promjene manifestiraju faznom promjenom.[31] Kod fotoreakcija u čvrstom stanju nukleacija nije nužna i odvija se isključivo nakon kemijske reakcije ako reakcija dovodi do narušavanja kristalne strukture zbog znatnih promjena geometrije i orijentacije molekula.[32]

Kemijske reakcije u čvrstom stanju često su spregnute s faznim promjenama te se odvijaju paralelno ili uzastopno i u pravilu ih je nemoguće u potpunosti odvojiti. Ovisno o brzini fazne promjene i kemijske reakcije možemo razlikovati nekoliko krajnjih slučajeva. Ako su brzine kemijske reakcije i nukleacije usporedive, kemijska se reakcija i fazna promjena mogu odvijati paralelno. Ako je brzina kemijske reakcije veća od brzine fazne promjene u prvom koraku nastaje produkt koji ostaje u metastabilnoj fazi reaktanta te u sporijoj reakciji prelazi u stabilnu fazu produkta. U trećem je slučaju fazna promjena brža od kemijske reakcije te u prvom koraku reaktant prelazi u metastabilnu fazu nakon čega se odvija sporija kemijska reakcija.[31]

2.1.1. Nukleacija

Nukleacija je jedan od dva glavna mehanizma fazne promjene prvog reda, a nastanak nove faze odvija se jer je kemijski potencijal stare faze postao veći od kemijskog potencijala novonastale faze. Nukleacija se odvija putem formiranja malih klica nove faze u glavnini materijala stare faze, a većina fazne promjene se odvija rastom klica.[33] Gibbsova energija nove faze manja je od Gibbsove energije početne faze samo u glavnini materijala, dok to ne vrijedi za molekule na površini. Razlika između Gibbsove energije u glavnini materijala i na površini naziva se Gibbsova energija međupovršine koja je uvijek pozitivna i destabilizira klice. Zbog toga su vrlo male klice nestabilne i vraćaju se u početnu fazu ubrzo nakon nastanka, a za nastajanje nove faze potrebno je formiranje klica većih od kritične veličine. Iako je kemijski potencijal početne faze veći od nove faze, za faznu promjenu sustav mora prijeći energijsku barijeru što čini početnu fazu metastabilnom.[34] Kritična se veličina klica smanjuje povećanjem prezasićenja sve do nestanka energijske barijere za faznu promjenu. Tada početna faza postaje nestabilna te svaka mala fluktuacija u sustavu izaziva potpunu promjenu faze. Ovaj se proces naziva spinodalna razgradnja i ograničen je brzinom difuzije.[35]

Klice od kojih kreće rast nove faze mogu biti prisutne od samog početka reakcije ili pak mogu nastajati tijekom procesa rasta. Nukleaciju tako možemo dijeliti na progresivnu i instantnu. Kod instantne nukleacije sve klice nastanu prije početka rasta nove faze, dok se kod progresivne nukleacije nove klice aktiviraju i za vrijeme rasta (slika 4).

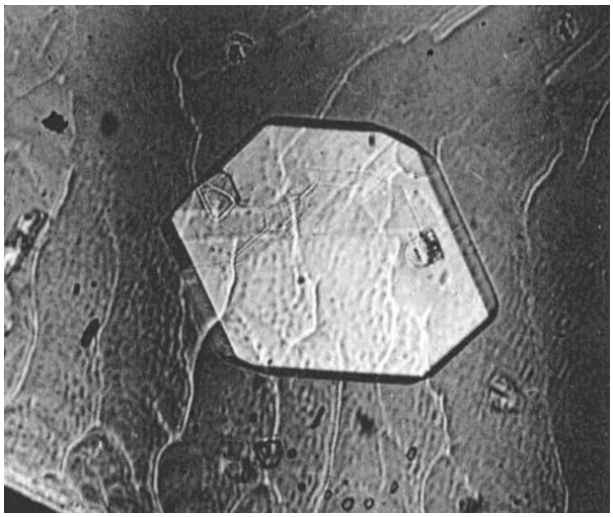


Slika 4. Rast nove faze (plavo) u postojećoj fazi (bijelo) ako je nukleacija instantna (gore) ili progresivna (dolje).

Prema mjestu odvijanja nukleacije možemo definirati dva procesa, homogenu i heterogenu nukleaciju. Kod heterogene nukleacije klice nastaju na nukleacijskim mjestima na površini ili na nepravilnostima u kristalu, kao što su nečistoće, defekti i šupljine u kristalnoj rešetci. Homogena nukleacija se odvija spontano i nasumično te ne postoje preferirana mjesta gdje započinje proces, dok je heterogena nukleacije donekle predefinirana. Da bi homogena nukleacija bila moguća, supstancu koja podilazi faznoj promjeni potrebno je pregrijati, odnosno pothladiti. Heterogena nukleacija je moguća isključivo na mjestima kristalnih defekata te se neće odvijati u vrlo pravilnim kristalima. Prema tome, savršeni kristali ne podilaze faznoj promjeni sve dok se ne uvedu umjetno izazvane nepravilnosti ili se uslijed termičkih gibanja ne naruši pravilnost kristala. Kod faznih promjena u čvrstom stanju preferirana je heterogena nukleacija, dok se homogena nukleacija odvija nešto češće kod faznih promjena gdje je jedna od faza tekuća, poput kristalizacije ili vrenja, iako je i u tom slučaju potrebno drastično pothlađenje, odnosno pregrijavanje.[36,37]

Sama priroda nukleacijskih centara, odnosno klica nije skroz poznata i postoje mnoge hipoteze kojima se pokušavaju objasniti opažene pojave. Mnyukh tvrdi da su mjesta nukleacije relativno statična, tj. da se njihov položaj ne mijenja ni tijekom velikog broja ponavljanja prijelaza jedne čvrste faze u drugu.[38] Mjesta nukleacije definirao je kao mikrošupljine optimalne veličine (OM, engl. *optimum microcavity*). OM su šupljine mikroskopske veličine i sastoje se od većeg broja praznina, tj. nedostataka molekula. Pritom su ipak značajno manje od makroskopskih nepravilnosti u kristalnoj strukturi. Pretpostavlja se da su takve mikrošupljine relativno stabilne, statične, nisu česta pojava u kristalima dobre kvalitete i njihova struktura dozvoljava nukleaciju bez naprezanja kristala. Mnyukh je svoje tvrdnje potkrijepio

eksperimentima s 1,4-diklorbenzenom koji tvori prozirne kristale dobre kvalitete, a postoji kao visokotemperaturni i niskotemperaturni polimorf (slika 5).

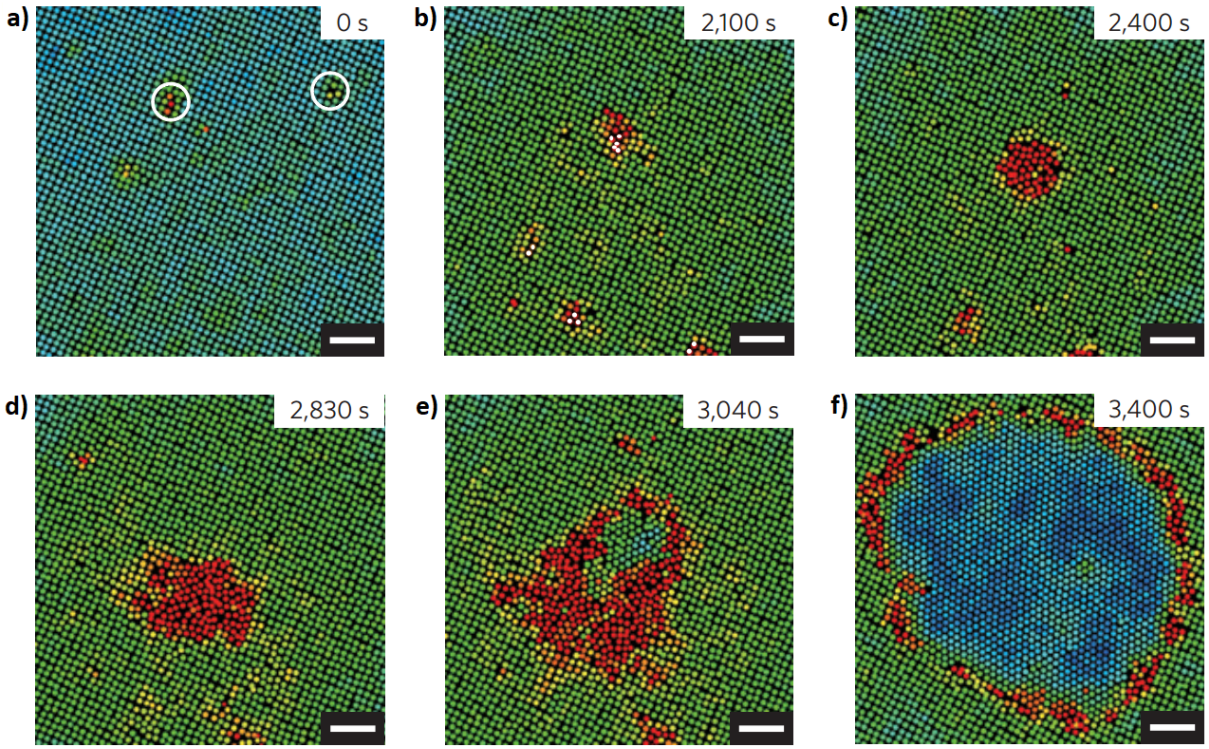


Slika 5. Rast kristala visokotemperaturne faze 1,4-diklorbenzena u kristalu niskotemperaturne faze.[38]

Peng i suradnici pratili su nukleaciju i faznu promjenu između kvadratno-uređene i trokutasto-uređene kristalne rešetke koloidnih čestica u realnom vremenu. Za tu su svrhu koristili koloidni gel načinjen od sfera poli(*N*-izopropilakrilamida) čiji se volumen mijenja s temperaturom. Ovisno o udaljenosti između dva stakla i veličini koloidnih sfera, čestice se slažu u kvadratno ili trokutasto uređenu kristalnu rešetku u dvije dimenzije. Postupnom promjenom temperature fazna promjena odvija se rastom jedne od faza bez procesa nukleacije, no naglim zagrijavanjem nastaje metastabilna faza koja podilazi faznoj promjeni tek nakon vremena inkubacije tijekom kojeg nastaju klice nove faze. Vrijeme inkubacije ovisi o stupnju pregrijavanja, a fazna promjena iz metastabilne, četvrtasto uređene, u stabilnu, trokutasto uređenu kristalnu rešetku, odvija se u dva koraka. Prvi je korak nastajanje tekućih klica kritične veličine, dok je drugi korak nastanak i rast klica trokutasto uređene kristalne rešetke. Prvi korak fazne promjene u kojem nastaje metastabilna tekuća faza odvija se na temperaturi ispod točke tališta, a pothlađena tekuća faza koja se javlja kao intermedijer u faznoj promjeni također ima veću gustoću od ravnotežne tekuće faze.[39] Na slici 6 čestice s vrijednostima Lindemannovog parametra, $\delta_L > 0{,}2$ označene su crvenom bojom i odgovaraju tekućoj fazi, čestice označene plavom bojom imaju vrijednost $\delta_L \approx 0{,}02$, dok čestice označene zelenom bojom imaju vrijednost δ_L između 0,02 i 0,2.

Uočeno je da nukleacija započinje na mjestima šupljina (slika 6a), dislokacija ili granica zrna u kristalnoj rešetci, a rast nove faze započinje kad klica dosegne kritičnu veličinu. Prije postizanja kritične veličine nastanak i rast klica je reverzibilan proces zbog čega su klice manje

od kritične veličine sklone smanjivanju umjesto rastu. Nakon postizanja kritične veličine, unutar klica tekuće faze dolazi do nastanka klica faze produkta (slika 6e), a ubrzo zatim i cijeli volumen tekuće faze prelazi u trokutasto uređenu kristalnu fazu. U ovom trenutku rast faze produkta postaje ireverzibilan, što upućuje da je njezina veličina veća od kritične veličine.

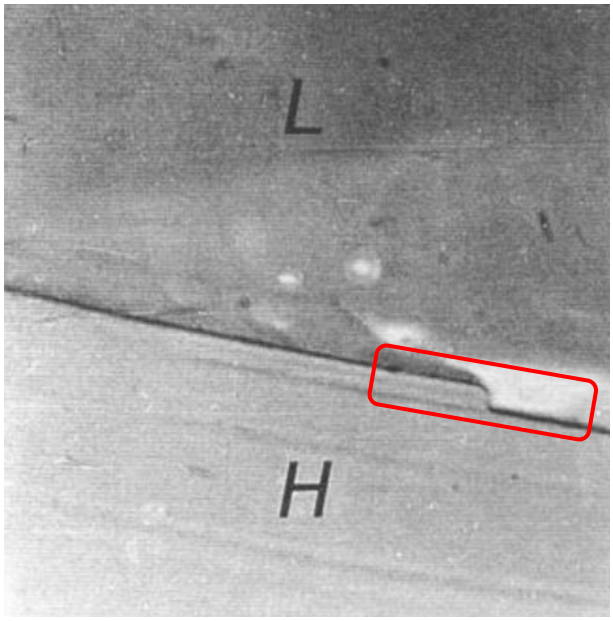


Slika 6. Vremenski razlučen nukleacijski proces u dva koraka. **a)** Početna faza je kvadratnog uređenja, a mjesta gdje se javljaju praznine označena su bijelim kružićima. **b)** Čestice koje se izmjenjuju označene su bijelom bojom, no struktura kristalne rešetke ostaje očuvana. **c)** Tekuća klica nastaje u blizini jedne od praznina. **d)** Tekuća klica nastavlja rasti. **e)** Klica trokutasto uređene faze nastaje unutar tekuće klice kritične veličine. **f)** Klica trokutasto uređene faze narasla je iznad kritične veličine i nastavlja rasti unutar četvrtasto uređene faze.[39]

Slično Mnyukovim opažanjima, Peng i suradnici uočili su da nukleacijski centri ne nastaju homogeno, već se javljaju na donekle definiranim položajima. Također, nukleacijski centri nisu novi defekti koji nastaju uslijed povećanja temperature, već su područja gdje dolazi do kružne izmjene čestica (slika 6b). Izmjena čestica moguća je na bilo kojem mjestu u kristalnoj rešetci, no značajno je olakšana u blizini praznina, dislokacija ili granica zrna, a moguća je isključivo u tekućoj fazi.

2.1.2. Rast

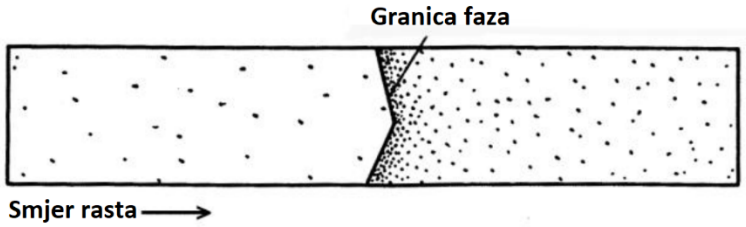
Istraživanja faznih promjena u čvrstom stanju upućuju da se rast faze produkta odvija kontaktnim mehanizmom, tj. da dolazi do postupne reorijentacije molekula na granici faza. Mnyukh tvrdi da se svaki rast kristala, bilo iz plinske, tekuće ili čvrste faze odvija istim kontaktnim mehanizmom, gdje kristal raste u slojevima, prikazanim na slici 7.



Slika 7. Fazna promjena iz niskotemperaturne (L) u visokotemperaturnu (H) fazu 1,4-diklorbenzena. Novi sloj raste s lijeva na desno, a stepenica na kojoj se odvija reorijentacija molekula označena je crveno.[38]

Na samoj granici faza dolazi do postupnog odvajanja molekula sa strane jedne faze i prijelaza prema granici druge faze. Takvim se kontaktnim mehanizmom, sloj nove faze gradi molekulu po molekulu i pomiče granicu u smjeru rasta. Da bi se fazna promjena nastavila odvijati po završetku rasta sloja nove faze, mora doći do nastanka nove klice na granici faza. Za sam proces nukleacije potrebne su nepravilnosti u kristalu koje moraju biti prisutne u dovoljnom broju za uspješan rast nove faze. Mnyukh pretpostavlja da na granici, tj. kontaktu dvije faze ne postoji *vacuum* ili amorfan međusloj koji odvaja dvije kristalne faze, već pretpostavlja da postoji mreža mikrošupljina duž granice, u koje se, zbog male veličine, ne mogu smjestiti dodatne molekule. Mnyukhov model rasta faze zahtjeva postojanje velikog broja nepravilnosti u kristalnoj strukturi kako ne bi došlo do naprezanja kristalne rešetke tijekom širenja granica nove faze i kako bi nukleacija novog sloja bila moguća. Te nepravilnosti razlikuju se od mikrošupljina optimalne veličine od kojih kreće nukleacija, a Mnyukh ih naziva agregatima šupljina (VA, engl. *vacancy aggregates*) te pretpostavlja da su značajno manje od OM, ali veće od pojedine šupljine. Tijekom rasta, granice VA putuju ispred rastuće granice, što znači da će u jednom

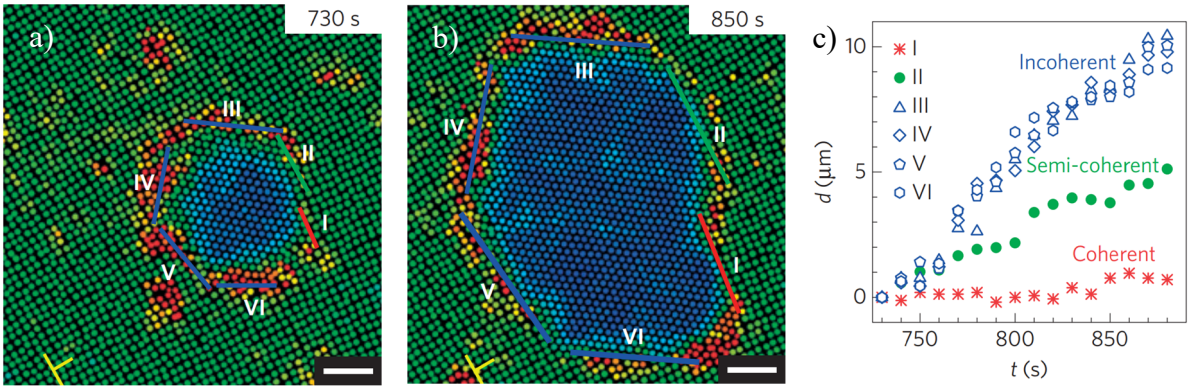
trenutku uzastopnim ponavljanjem fazne promjene između visokotemperaturne i niskotemperaturne faze promjena biti nemoguća zbog nedostataka VA na faznoj granici (slika 8). Duljim stajanjem kristala fazna promjena opet postaje moguća zbog difuzije šupljina do postizanja ravnotežnog stanja, tj. uniformne raspodjele šupljina u kristalu.[38]



Slika 8. Shematski prikaz fazne promjene. Nepravilnosti se nakupljaju ispred granice faze pa ponavljanjem procesa i u suprotnom smjeru nastaje područje s manjim brojem nepravilnosti.[38]

Peng i suradnici su došli do sličnih zaključaka na temelju svojih opažanja. Jedna od glavnih razlika je ta što se rast faze ne odvija kontaktnim mehanizmom opisanim u radu Mnyukha, već između granica faza postoji tekuća faza. Sukladno s Mnyukhovom teorijom kontaktnog mehanizma uočeno je da se rast faze odvija difuzijom i vezanjem monomernih čestica. Intermedijerna tekuća faza javlja se isključivo u slučaju kada je energija granice tekućina-kristal manja od energije granice kristal-kristal. Tekuća faza dodatno olakšava faznu promjenu smanjenjem naprezanja koje se opušta kružnom izmjenom čestica, a takva izmjena nije moguća u čvrstoj fazi.[39]

Iz opisanog je eksperimenta također moguće zamijetiti da različite strane klice rastu različitim brzinama. Prema strukturi, granice dijelimo na koherentne gdje nema neslaganja između kristalnih rešetki, polukoherentne gdje je neslaganje između kristalnih rešetki zapravo niz dislokacija i nekoherentne gdje ne postoji slaganje između kristalnih rešetki (slika 9).



Slika 9. Rast koherentne (crveno), polukoherentne (zeleno) i nekoherentne (plavo) granice faza klice trokutasto uređene rešetke u fazi kvadratno uređene rešetke u vremenu a) 730 s i b) 850 s od početka grijanja. c) Udaljenosti rasta klice okomito na granicu faza.[39]

Zbog razlika u kristalnim rešetkama niskotemperaturne i visokotemperaturne faze, sve granice klica ne mogu biti koherentne jer bi to zahtjevalo savršeno slaganje parametara rešetke i orijentacije rastućeg zrna. Općenito, nekoherentne i polukoherentne granice rastu brže u smjeru okomito na granicu faze, dok je brzina rasta koherentnih granica veća duž granice ($v^{\parallel}_{\text{koherentno}} > v^{\parallel}_{\text{polukoherentno}} > v^{\parallel}_{\text{nekoherentno}}$). Razlog tome je što su koherentne granice energijski povoljnije od polukoherentnih i nekoherentnih, a posljedica je izduživanje klice duž koherentne granice (slika 9b).

2.1.3. Energija aktivacije

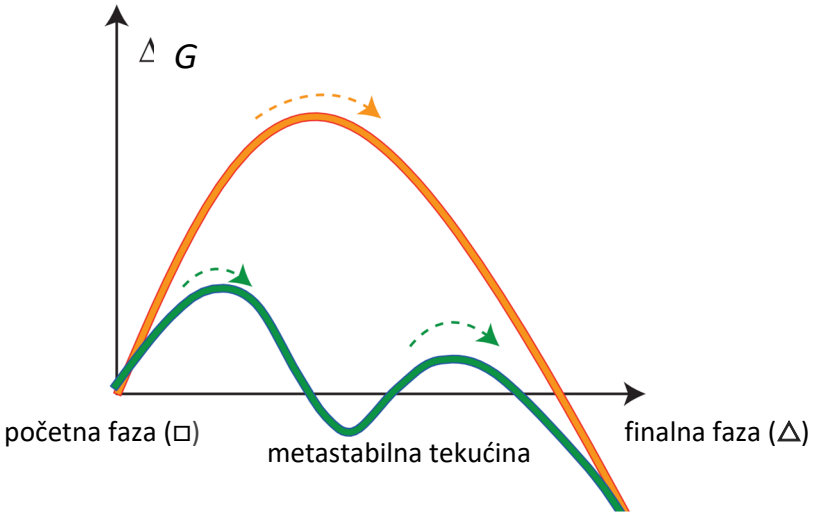
Kako kod faznih promjena postoje minimalno dva odvojena procesa, moraju postojati i dvije energije aktivacije: jedna vezana uz nukleaciju, a druga uz reorganizaciju molekula na površini, odnosno rast granice faze. Energija aktivacije za nukleaciju ovisi o veličini i obliku nepravilnosti u kristalnoj rešetci, tj. strukturi pojedine OM, dok energija aktivacije rasta faze ovisi o broju dostupnih šupljina, tj. VA koje služe kao nukleacijska mjesta na granici rasta nove faze. Manjak dovoljnog broja agregata praznina u blizini površine spriječava rast faze, a ekvivalentna pojava nedostatku VA na granici faza je nagli porast energije aktivacije.

Promjena Gibbsove energije klice faze produkta unutar početne faze, izvedena na temelju napetosti površine klice dana je izrazom

$$\Delta G = -V\rho\Delta\mu + A\gamma + E_{\text{naprezanja}} - E_{\text{defekata}} \qquad (1)$$

gdje je V volumen klice, ρ gustoća čestica u klici, $\Delta\mu$ razlika kemijskog potencijala između početne faze i klice, A je površina klice, a γ napetost površine. $E_{\text{naprezanja}}$ je prouzročena uslijed promjene volumena i orijentacije klice te je veća od nule kada je početna faza čvrsta, odnosno jednaka je nuli kada je početna faza tekuća. E_{defekata} je također veća od nule, a ovisi o broju postojećih defekata u volumenu V te stabilizira nastanak klica. Zbog suprotnih predznaka pojedinih članova iz jednadžbe (1) promjena Gibbsove energije nukleacije ovisi o veličini klice, tj. postoji energijska barijera u procesu nukleacije. Prema tome, ako je veličina klica manja od kritične veličine, smanjenje klica bit će povoljnije od rasta. Tekuća je klica povoljnija pri malim veličinama zbog manje površinske napetosti (prevladava $A\gamma$ član iz jednadžbe 1), no kada klica postane dovoljno velika doprinos kemijskog potencijala prevladava ($-V\rho\Delta\mu$ član) te klica prelazi u trokutasto uređenu kristalnu rešetku. Shematski prikaz ovisnosti Gibbsove energije o napredovanju reakcije prikazan je na slici 10.[39] Nukleacija u dva koraka odvija se isključivo u procesima gdje postoji energijska barijera. Povratna fazna promjena iz trokutasto uređene u kvadratno uređenu kristalnu rešetku odvija se direktno, bez prisustva intermedijera tekuće faze.

U povratnom procesu kvadratno uređena rešetka koja okružuje klice tekuće, odnosno trokutasto uređene faze, poprima ulogu klice koja je značajno veća od kritične veličine te za njen rast ne postoji energijska barijera.



Slika 10. Shematski prikaz ovisnosti Gibbsove energije o putu na reakcijskoj koordinati za nukleaciju. Nukleacija se odvija posredstvom metastabilne tekuće faze jer je za relativno male klice Gibbsova energija tekuće faze manja od one za trokutasto uređenu rešetku. Daljnjim rastom klica Gibbsova energija finalne faze smanjuje se brže od Gibbsove energije tekuće faze.[39]

2.1.4. Kinetika reakcija u čvrstom stanju

Opisu kinetika kemijskih reakcija u čvrstom stanju moguće je pristupiti na dva načina. Prvi način opisivanja kinetika jest zakonima brzine koji se temelje na mehanističkom modelu reakcije, dok je drugi način korištenjem matematičkih ili empirijskih jednadžbi, izvedenih prema geometriji ili vrsti promjene koju opisuju. Mehanizam reakcije moguće je rastaviti u slijed elementarnih koraka, gdje svaki elementarni korak uključuje samo manji broj vrsta. Cijelokupni mehanizam pretvorbe reaktanata u produkte može sadržavati veći broj uzastopnih ili paralelnih elementarnih koraka s brojnim međuproduktima. Mehanistički se pristup uglavnom koristi za opisivanje kemijskih reakcija u otopinama i plinskoj fazi,[40] no nešto je rijeđi kod reakcija u čvrstom stanju. Česti primjeri reakcija u čvrstom stanju su rast polimera i nanočestica, fazne promjene poput kristalizacije i sl. koje se u pravilu sastoje od velikog broja elementarnih koraka. Tako npr. za rast čestica iz monomernih jedinica možemo pisati niz jednadžbi:

$$\begin{aligned} &\mathrm{A}+\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{A}_2 \\ &\mathrm{A}+\mathrm{A}_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} \mathrm{A}_3 \\ &\mathrm{A}+\mathrm{A}_3 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} \mathrm{A}_4 \\ &\cdots \\ &\mathrm{A}+\mathrm{A}_{n\text{-}1} \underset{k_{-(n-1)}}{\overset{k_{n-1}}{\rightleftarrows}} \mathrm{A}_n \end{aligned} \tag{2}$$

gdje svaka jednadžba opisuje dodavanje po jedne monomerne jedinice na rastući niz. Ovim modelom možemo opisati rast polimera, nanočestica i kristala, no taj model nije praktičan zbog izrazito velikog broja elementarnih koraka. Model rasta moguće je pojednostaviti sumiranjem elementarnih koraka i pisanjem uprosječene jednadžbe

$$n\mathrm{A} \xrightarrow{k_{\mathrm{uk}}} \mathrm{A}_n \tag{3}$$

gdje je k_{uk} prosječni koeficijent brzine reakcije, a n prosječan broj monomernih jedinica koje daju konačni produkt. Kako je k_{uk} uprosječeni koeficijent brzine reakcije, tako mu odgovara i uprosječena energija aktivacije E_0, dok stvarne energije aktivacije odgovaraju pojedinim podprocesima i u pravilu su raspoređene prema normalnoj raspodjeli. Prema tome možemo pisati

$$f\left(E_{\mathrm{a}}\right)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left[-\frac{\left(E_{\mathrm{a}}-E_0\right)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{4}$$

gdje je σ standardna devijacija energije aktivacije.[41]

Kemijske reakcije i fazne promjene u čvrstom stanju moguće je odijeliti u nekoliko podprocesa koji mogu, ali i ne moraju biti u potpunosti neovisni. Najčešće razlikujemo nukleaciju, rast i agregaciju, iako ne moraju sva tri procesa biti prisutna. Također, moguća je pojava većeg broja procesa kao što su npr. dva uzastupna stupnja nukleacije i rasta. Svaki od navedenih podprocesa moguće je opisati uprosječenom jednadžbom reakcije koje zajedno tvore reakcijski mehanizam, a svaku jednadžbu reakcije u stvarnosti čini veliki broj elementarnih koraka, slično jednadžbi (2).

Drugi se način temelji na matematičkim i fenomenološkim modelima koji u pravilu ne daju gotovo nikakvu informaciju o samom mehanizmu kemijske reakcije, već se biraju na temelju oblika kinetičkih krivulja i informacijama o obliku rastućih čestica, utjecaju difuzije, autokatalize itd.[42] Takvi se modeli ponekad nazivaju „disperzivni“ jer uvode pretpostavku da

energija aktivacije prati Boltzmannovu ili Weibullovu raspodjelu. Prednost disperzivnih modela je mogućnost opisa vrlo kompliciranih reakcija za koje bi bilo gotovo nemoguće odrediti odgovarajući mehanizam ili opisati kinetiku jednim koeficijentom brzine. Takve reakcije su gorenje, termički raspad složenih komponenata, polimerizacija i sl. Disperzivni modeli često pronalaze primjenu u opisu kinetika koje ne uključuju kemijsku promjenu, kao što su nukleacija, rast nanočestica i kristala, fazne transformacije, itd. U tom se slučaju za opis brzine kemijske reakcije rijeđe koriste količine ili koncentracije pojedinih tvari, a češće se koristi udio pretvorbe, α:

$$\alpha = \frac{\xi(t)}{\xi_\infty} = \frac{I_t - I_0}{I_\infty - I_0} \tag{5}$$

gdje su $\xi(t)$ i ξ_∞ doseg reakcije u vremenu t i na kraju reakcije. I_t, I_0 i I_∞ je neko mjereno svojstvo koje se razlikuje za produkte i reaktante, u vremenu t, u vremenu $t = 0$, odnosno na kraju reakcije. Udio pretvorbe je prema tome udio ukupne promjene neke fizikalne veličine koja se mijenja sukladno s napredovanjem procesa. Brzina reakcije je tada definirana jednadžbom (6) uz pretpostavku da su pojedine varijable separabilne,

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k(T) f(\alpha) h(p) \tag{6}$$

gdje $k(T)$ je koeficijent brzine reakcije koji je konstantan pri stalnoj temperaturi, $f(\alpha)$ je odabrani fenomenološki model, a $h(p)$ ovisnost o tlaku koja se u većini slučajeva zanemaruje. Neki od često korištenih fenomenoloških modela prikazani su u tablici 1. Model Šestáka i Bergreena univerzalni je matematički model kojim je moguće dobiti ostale kinetičke modele uvrštavanjem odgovarajućih m, n i p parametara.[43]

S obzirom na temperaturni program, eksperimente u pravilu dijelimo na izotermne i one s konstantnom stopom grijanja. Moguće je provesti i eksperimente kod kojih temperatura ne ovisi linearno o vremenu, ali za takve je eksperimente potrebno koristiti metode koje dopuštaju nelinearnu varijaciju temperature jer u protivnom dolazi do pogreške pri određivanju energije aktivacije. Što se tiče samih metoda, dijelimo ih na metode regresije prema teorijskim modelima i na izokonverzijske metode. Metodom regresije prema teorijskim modelima analiziraju se kinetički podaci s pretpostavkom da se reakcija odvija prema jednom od kinetičkih modela prikazanih u tablici 1. Izokonverzijske metode pretpostavljaju da je brzina reakcije za neki stupanj pretvorbe konstantna, bez obzira na stopu grijanja, zbog čega nije potrebno pretpostaviti reakcijski model.[19]

Tablica 1. Često korišteni fenomenološki modeli za opis kinetika reakcija u čvrstom stanju.

Reakcijski model	$f(\alpha)$
Zakon potencije (P2)	$2\alpha^{1/2}$
Zakon potencije (P3)	$3\alpha^{2/3}$
Zakon potencije (P4)	$4\alpha^{3/4}$
Avrami-Erofeev (A2)	$2(1-\alpha)\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/2}$
Avrami-Erofeev (A3)	$3(1-\alpha)\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{2/3}$
Avrami-Erofeev (A4)	$4(1-\alpha)\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{3/4}$
Prout-Tompkins (PT)	$\alpha(1-\alpha)$
1-D difuzija (D1)	$1/(2\alpha)$
2-D difuzija (D2)	$-\left[1/\ln(1-\alpha)\right]$
3-D difuzija (D3)	$1,5(1-\alpha)^{2/3}/\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]$
Nulti red (F0)	1
Prvi red (F1)	$(1-\alpha)$
Drugi red (F2)	$(1-\alpha)^2$
Šesták-Bergreen (SB)	$\alpha^m(1-\alpha)^n\left[-\ln(1-\alpha)\right]^p$

Po pitanju termičkih reakcija javljaju se dva glavna problema. Ako se reakcija prati pri izotermnim uvjetima uvijek postoji interval grijanja prije početka same reakcije. Ovisno o temperaturi pri kojoj se reakcija provodi i brzini grijanja uzorka taj interval može biti duži ili kraći te proporcionalno tome može izreagirati veći ili manji udio reaktanta. Ako se reakcija prati pri relativno niskoj temperaturi onda se i željena temperatura postiže brže te je moguće izmjeriti brzinu reakcije pri samom početku, no zbog manje brzine teško je pratiti kraj reakcije, odnosno potpune pretvorbe. Pri višoj temperaturi moguće je odrediti kraj reakcije, no prije postizanja izotermnih uvjeta može izreagirati značajan dio reaktanta te u tom slučaju informacije o početku reakcije nisu dostupne. Navedene probleme moguće je riješiti neizotermnim kinetičkim mjerenjima, tj. mjerenjima pri kojima se temperatura najčešće linearno mijenja tijekom eksperimenta. Kod neizotermnih metoda se također javljaju brojni problemi, poput poteškoća pri određivanju reakcijskog mehanizma te nemogućnosti primjene na reakcije koje se odvijaju putem većeg broja reakcijskih koraka.

Ukoliko se temperatura tijekom reakcije mijenja, koeficijent brzine reakcije nije konstantan te se najčešće računa iz Arrheniusove jednadžbe dane izrazom:

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \tag{7}$$

gdje je A predeksponencijalni faktor, E_a energija aktivacije, a R opća plinska konstanta. Druga mogućnost procjene koeficijenta brzine reakcije je Eyring-Polanyjeva jednadžba, dana izrazom

$$k(T) = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta^{\ddagger} G^{\ominus}}{RT}} \tag{8}$$

gjde je k_B Boltzmannova konstanta, h Planckova konstanta, $\Delta^{\ddagger}G^{\ominus}$ Gibbsova energija aktivacije, a κ transmisijski faktor za koji se često pretpostavlja vrijednost 1. Izotermna mjerenja olakšavaju obradu rezultata jer pri tim uvjetima oblik kinetičke krivulje ovisi samo o reakcijskom modelu. Kod neizotermnih mjerenja $k(T)$ i $f(\alpha)$ mijenjaju se istovremeno što čini brzinu kemijske reakcije funkcionalom dvije funkcije.

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \tag{9}$$

Pritom se najčešće izbjegava rješavanje diferencijalne jednadžbe (9) te se u pravilu koristi izokonverzijski pristup. Izokonverzijske metode nazivaju se još i bez-modelne jer nije potrebno uvoditi nikakve pretpostavke o modelu, $f(\alpha)$, kojim se reakcija odvija. Izokonverzijske metode polaze od izokonverzijskog načela koje glasi da koeficijent brzine reakcije pri određenom udjelu pretvorbe ovisi samo o temperaturi što je prikazano izrazom:

$$\left[\frac{\partial \ln(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} = \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} \tag{10}$$

gdje subskript α označava određeni udio pretvorbe. Pri stalnom udjelu pretvorbe, α vrijedi da je $f(\alpha)$ također konstanta zbog čega je drugi član desnog dijela jednadžbe (10) jednak nuli pa vrijedi:

$$\left[\frac{\partial \ln(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R} \tag{11}$$

Iz izraza (11) slijedi da se iz temperaturne ovisnosti brzine kemijske reakcije mogu dobiti izokonverzijske energije aktivacije, E_{α} bez određivanja prikladnog reakcijskog modela. Iako kod izokonverzijskih metoda nije potrebno pretpostaviti ili odrediti reakcijski model, ipak se pretpostavlja da kemijska reakcija slijedi jedan od kinetičkih modela. Dodatna prednost

izokonverzijskih metoda nad standardnim izotermnim metodama je ta što se umjesto jedne vrijednosti energije aktivacije dobivaju ovisnosti energije aktivacije o stupnju pretvorbe. Značajno variranje energije aktivacije sa stupnjem pretvorbe može upućivati na kinetičku kompleksnost procesa, tj. proces koji nije prikladno opisan jednim kinetičkim modelom. Iako izokonverzijski princip iz jednadžbe (11) strogo vrijedi samo za procese koji se odvijaju u jednom reakcijskom koraku, dobra je aproksimacija i za veći broj neovisnih reakcijskih koraka gdje se svaki korak odvija u uskom rasponu pretvorbe, odnosno temperature. Izokonverzijske metode se ugrubo dijele na diferencijalne i integralne, ovisno o tome temelje li se na diferencijalnom ili integralnom obliku zakona brzine, tj. na izrazu (9) ili (12).

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = A\int_0^{t} \exp\left(-\frac{E_a}{RT(t)}\right)\mathrm{d}t \tag{12}$$

2.2. Odabir kinetičkog modela

2.2.1. Matematički modeli

Kako je već spomenuto, modele možemo ugrubo podijeliti na mehanističke i matematičke ili empirijske. Detaljno proučavanje reakcija u čvrstom stanju započelo je u ranom 20. stoljeću s radovima Tammanna,[44] Mehla te Gölera i Sachsa.[45] Ovoj grani znanosti značajno je doprinio Avrami s tri objavljena rada između 1939. i 1941. Jednadžbe nukleacije i rasta faze koje su popularizirane u radovima Avramija, počivaju na fizikalnoj podlozi nasumične nukleacije i širenja zrna polazeći od sitnih klica, a često se koriste i danas za opis faznih transformacija i kemijskih promjena u čvrstom stanju.[33,46,47] Zbog doprinosa Mehla, Johnsona i Kolmogorova navedena se jednadžba često naziva i Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorova (JMAK) jednadžba. JMAK jednadžba dana je izrazom

$$f(\alpha) = n(1-\alpha)\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{(n-1)/n} \tag{13}$$

gdje je *n* koeficijent koji se još naziva i dimenzionalnost procesa te varira između 1 i 3, ovisno o tome u koliko dimenzija se odvija rast faze produkta. Vrijednosti različite od navedenih također su moguće s obzirom na vrstu i brzinu procesa nukleacije. Avramijev model temelji se na matematičkim izrazima opisa mehanizma nukleacije i geometrije rasta kristalnih agregata. Kod izvoda izraza za brzinu reakcije Avrami uvodi dvije pretpostavke: a) rast nove faze započinje od sitnih klica prethodno raspoređenih u postojećoj fazi i b) ukupan broj klica smanjuje se tako da postanu aktivna zrna rasta ili tako da ih prožme nova faza prije njihove

aktivacije. Same klice su nepravilnosti u kristalnoj rešetci postojeće faze, a mogu varirati od manjih nakupina faze produkta, šupljina ili granica na mjestu srastanja dva različito orijentirana kristala. Na broj klica kod termičkih promjena u pravilu je moguće utjecati temperaturom i duljinom trajanja perioda prekomjernog grijanja ili hlađenja, s tim da pravilnost kristala definira temperaturni raspon grijanja i hlađenja. Tako je kod pravilnijih kristala potrebno postići veću razliku od temperature fazne promjene za postizanje nukleacije. Kod fotokemijskih reakcija u čvrstom stanju i rasta nanokristala iz otopine postoje dodatni parametri koji utječu na nukleaciju. Primjeri dodatnih nukleacijskih parametara su koncentracija prekursora i vrijeme redukcije kod rasta nanokristala te prostorno usmjerenje prekursora kod fotokemijskih reakcija.[48]

Prout i Tompkins objavili su 1944. kinetički model raspada tvari u čvrstom stanju, prateći raspad kalijeva permanganata.[49] W. E. Garner je 1955. objavio knjigu *Chemistry of the Solid State* u kojoj su sažete matematičke teorije reakcija u čvrstom stanju, a uključuje i kinetičke modele reakcija.[50] Prout-Tompkinsov model nadogradili su 1971. godine Šesták i Berggren te je dan opći empirijski model za opis reakcija u čvrstom stanju prema izrazu:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n \left[-\ln(1-\alpha)\right]^p \qquad (14)$$

Variranjem parametara *m*, *n* i *p* moguće je reproducirati različite reakcijske modele.[43] Češće se koristi skraćeni model gdje je $p = 0$, koji se još naziva i prošireni Prout-Tompkinsov model.

2.2.2. Nukleacijski modeli

Veliki broj reakcija u čvrstom stanju, poput kristalizacija, raspada, adsorpcija i desolvatacija opisan je nukleacijskim modelima, posebice Avramijevim modelom. Skrdla i Robertson su predložili model temeljen na Maxwell-Boltzmannovoj raspodjeli energija za opis sigmoidnih krivulja. Taj model koristi dvije konstante brzine reakcije, svaku za jedan dio krivulje.[51]

Nukleacija je proces formiranja faze produkta na reaktivnim, odnosno nukleacijskim mjestima kristalne rešetke reaktanta. Nukleacija se može odvijati u jednom koraku ili u više njih. Kod nukleacije u jednom koraku pretpostavljamo da se nukleacija i rast klica odvijaju istodobno te da sva potencijalna nukleacijska mjesta u kristalnoj rešetci imaju jednaku vjerojatnost pretvorbe u aktivne centre rasta nove faze, tj. klice. Jednom kada se klica aktivira dalje raste procesom koji prati reakciju prvog reda. Kod nukleacije u više koraka formiranje rastućih klica odvija se odvojeno od njihova rasta. Prema tome, klice kritične veličine iz kojih kreće rast nove faze moraju nastati iz manjih klica iz kojih rast nije moguć. Svaka promjena

reaktanta u produkte izaziva naprezanje u kristalnoj rešetci reaktanta što čini manje agregate produkta nestabilnima i potiče njihov povratak u fazu reaktanta. Za manje su klice, prema tome, moguća dva ishoda: povratak u fazu reaktanta ili nastavljanje rasta do postizanja kritične veličine. Prema veličini klica možemo ih ugrubo podijeliti na dvije vrste: optimalne mikro-šupljine (OM) i nakupine praznina (VA). Glavni nedostatak matematičkih modela jest poteškoća pridavanja fizičkog značenja pojedinim kinetičkim parametrima.

2.2.3. Mehanistički modeli

Razvoj klasičnih mehanističkih modela za opis reakcija u čvrstom stanju započeo je 1990. godine u Finkeovoj grupi.[52] Od tada je objavljen veliki broj radova u kojima se primjenjuje mehanistički pristup za opis reakcija u čvrstom stanju, kao što su nukleacija, rast i agregacija nanočestica, rast kristala, proteinskih agregata i sl.[53,54] U proteklih desetak godina usavršavaju se modeli kojima je cilj opisati kinetičke krivulje sigmoidnog i kvazi-sigmoidnog oblika. Kod reakcija u čvrstom stanju brzina reakcije je često „raspršena“, odnosno nije ju moguće opisati jednom vrijednosti, što značajno otežava analizu kinetičkih krivulja.

Reakcije u čvrstom stanju često prate sigmoidne kinetičke krivulje, a autokatalitički modeli predviđaju sigmoidne kinetičke profile pa se prema tome često koriste za opis reakcija u čvrstom stanju. Najjednostavniji autokatalitički model dan je izrazom:

$$\begin{aligned} \mathrm{A} &\xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \\ \mathrm{A} + \mathrm{B} &\xrightarrow{k_2} 2\mathrm{B} \end{aligned} \tag{15}$$

gdje je A reaktant, a B produkt. Za procese u čvrstom stanju svaki je reakcijski korak zapravo kombinacija velikog broja elementarnih koraka pa su prema tome konstante brzine reakcije, k_1 i k_2 nužno uprosječene vrijednosti svih pripadajućih koraka. Navedeni model moguće je riješiti analitički pri čemu dobivamo:

$$[\mathrm{A}]_t = \frac{\frac{k_1}{k_2} + [\mathrm{A}]_0}{1 + \frac{k_1}{k_2[\mathrm{A}]_0} e^{(k_1 + k_2[\mathrm{A}]_0)t}} \tag{16}$$

Autokatalitičkim modelom uvodimo pretpostavku da nastali produkt ubrzava reakciju transformacije reaktanta u produkt. Ovisno o tome kakve vrijednosti poprime konstante k_1 i k_2, model može opisati veći broj kinetičkih krivulja. Jedan od mogućih oblika kinetičke krivulje je i sigmoidni, karakterističan za autokatalitičke reakcije. Kod sigmoidnih kinetičkih krivulja prepoznajemo tri reakcijske domene. Prvi dio reakcije je uglavnom spori jer još nije nastala

veća količina produkta te reakciju možemo aproksimirati reakcijom prvog reda. Zatim slijedi brža pretvorba gdje dolazi do katalize produktom, odnosno dio reakcije u kojem A+B → 2B ima veći doprinos, a na kraju se reakcija ponovno usporava zbog smanjene količine dostupnog reaktanta. Finey i Finke pokazali su da je navedeni autokatalitički model analogan Avrami-Erofeevom modelu te da je parametre k i n moguće zapisati kombinacijom k_1 i k_2 parametara iz autokatalitičkog modela.[55] Ovaj model pronašao je vrlo široku primjenu, počevši od opisa reakcija u čvrstom stanju, formiranja nanoagregata, kristalizacije pa sve do agregacije proteina kod neuroloških bolesti, rasta biljaka i sličnih bioloških procesa.

Nadogradnjom najjednostavnijeg autokatalitičkog modela iz jednadžbe (15), npr. uvođenjem i drugog autokatalitičkog koraka, dobivaju se specijalizirani autokatalitički modeli kojima je moguće vrlo precizno opisati složene reakcije poput rasta nanočestica. Jedan od takvih modela je Finke-Watzkyjev autokatalitički model u četiri stupnja (FF4) definiran izrazom:

$$\begin{aligned} A &\xrightarrow{k_1} B \\ A + B &\xrightarrow{k_2} 2B \\ B + B &\xrightarrow{k_3} C \\ B + C &\xrightarrow{k_4} 1{,}5C \end{aligned} \qquad (17)$$

Prvi korak u mehanizmu reakcije opisuje stalnu i sporu nukleaciju, drugi korak opisuje autokatalitički rast klica procesom klasičnog rasta, treći korak predstavlja agregativni rast, dok četvrti opisuje autokatalitičku aglomeraciju manjih čestica u glavninu materijala.[56] Sustav diferencijalnih jednadžbi koje proizlaze iz izraza (17) nije analitički riješiv te je za pronalaženje funkcije koja opisuje stvaranje produkta potrebno koristiti numeričke metode riješavanja diferencijalnih jednadžbi, nakon čega slijedi pretraživanje višedimenzijskog prostora i traženje minimuma reziduala. Pronalaženje globalnog minimuma funkcije u višedimenzijskom prostoru je često vrlo složen problem kojeg dodatno otežava postojanje velikog broja relativno plitkih lokalnih minimuma. Vrijednosti koeficijenata brzine među pojedinim minimumima mogu se značajno razlikovati (čak do nekoliko redova veličine) te nije moguće jednoznačno odrediti koje vrijednosti konstanti stvarno opisuju promatranu reakciju. Iako je FF4 model konstruiran za svrhu opisa nukleacije i rasta nanočestica prijelaznih metala, moguće ga je primijeniti na sve reakcije koje karakterizira sličan oblik kinetičkih krivulja. Takve kinetičke krivulje nisu strogog sigmoidnog oblika već pokazuju relativno dug indukcijski period nakon kojeg slijedi vrlo nagli rast iza kojeg dolazi do usporavanja reakcije s njenim napredovanjem. Prije predlaganja

dvostrukog autokatalitičkog modela u četiri stupnja Finke i suradnici eliminirali su petnaest alternativnih modela, većinu njih na temelju neadekvatnog opisa eksperimentalnih podataka. Dva alternativna mehanizma davala su usporedive reziduale FF4 mehanizmu. Zajedničko tim modelima je da sadrže dva autokatalitička koraka te da glavnina materijala (C) djeluje autokatalitički u barem jednom koraku. FF4 mehanizam ipak je favoriziran jer točno predviđa nakupljanje intermedijera B (nastajanje nanoklastera) te indukcijski period u kojem se polazni spoj A ne troši.

2.3. Kriteriji za odabir modela

Prvi i najvažniji korak je odabir odgovarajućeg modela jer u suprotnom dobiveni kinetički parametri nemaju interpretativno zančenje. Odabir modela, u pravilu, dobro je započeti polazeći od vrste praćene reakcije i morfologije reaktanta. Mnoštvo modela konstruirano je za točno određeni tip reakcije i morfologije, npr. model 3-D rasta, model 2-D difuzije, model skupljanja površine, itd. Sljedeći je korak prepoznati postoji li veći broj reakcijskih koraka, kako se brzina reakcije mijenja s vremenom, tj. je li reakcija ubrzavajuća, usporavajuća ili pak sigmoidna. U slučaju kada se veći broj reakcija odvija istovremeno potrebno je odrediti jesu li te reakcije paralelne ili uzastopne, prema čemu je potrebno koristiti odgovarajući model kojeg čini veći broja elementarnih koraka, odnosno reakcijskih stupnjeva. Moguće je da u slučaju dovoljno odvojenih reakcija, odnosno reakcija bez preklapanja, reakciju bolje opisuju dva odvojena modela s jednim korakom. Jednostavan test pri odabiru modela jest provjera brzine reakcije na samom početku, npr. ako je brzina reakcije na početku maksimalna, odabir modela možemo ograničiti na jedan od usporavajućih.

Nakon provedene selekcije te odabira manjeg broja odgovarajućih modela potrebno je odrediti kinetičke parametre koji će dobro opisati eksperimentalne podatke. Navedeni se postupak provodi iterativnim metodama minimizirajući sumu kvadrata reziduala. Suma kvadrata reziduala je mjera odstupanja između eksperimentalnih podataka i modela, odnosno suma svih kvadrata odstupanja predviđene vrijednosti varijable od izmjerene, a dana je izrazom:

$$RSS = \sum_{i=1}^{n} \left(y_i - f\left(x_i\right) \right)^2 \tag{18}$$

gdje je y_i i-ta izmjerena vrijednost varijable, a $f(x_i)$ predviđena vrijednost y_i.

Primjer dodatnih statističkih testova kojima utvrđujemo da model dobro opisuje eksperimentalne podatke su Wald-Wolfowitz „runs“ test[57] i χ-kvadrat test. Kod

Wald-Wolfowitz „runs“ testa sve eksperimentalne točke koje premašuju funkcijsku vrijednost, odnosno leže iznad krivulje predviđene modelom označavamo znakom „+“, dok sve ostale znakom „−“. *Run* je svaki ne-prazni segment koji se sastoji od najvećeg mogućeg broja elemenata istog predznaka. Pod nul-hipotezom broj *runova* u sekvenci od N elemenata je nasumična varijabla s normalnom raspodjelom čija je srednja vrijednost

$$\mu = \frac{2N_+N_-}{N} + 1 \tag{19}$$

a varijanca

$$\sigma^2 = \frac{(\mu-1)(\mu-2)}{N-1} \tag{20}$$

gdje su N_+ i N_- ukupan broj točaka koje imaju veću, odnosno manju vrijednost od funkcijske vrijednosti. Ako je broj *runova* značajno manji ili veći od očekivanog, nul-hipoteza se odbacuje. Wald-Wolfowitz test uzima u obzir predznak odstupanja, ali ne i udaljenost pa je prema tome komplementaran χ-kvadrat testu koji uzima u obzir udaljenosti, odnosno apsolutnu pogrešku, ali ne i predznak. Nedostatak takvih testova je da su u pravilu ograničeni na testiranje hipoteze da li model dobro opisuje eksperimentalne podatke, ali nije predviđena međusobna usporedba modela.

Analizom kinetičkih podataka korištenjem različitih modela dolazimo do informacije koji model najbolje opisuje kinetičke podatke, odnosno kojim se modelom reakcija najvjerojatnije odvija. Ako nije poznata nikakva dodatna mehanistička informacija o samoj reakciji onda se među alternativnim mehanizmima bira onaj za koji je rezidualna suma kvadrata najmanja, pritom uzimajući u obzir značajnost razlike. Također, prilikom odabira modela vrlo je koristan pristup Okamove oštrice, odnosno davanje prednosti hipotezama koje unose najmanji broj pretpostavki. Iako je za svako prihvaćeno objašnjenje nekakvog fenomena moguće konstruirati veliki broj kompleksnijih alternativnih objašnjenja, prednost se ipak pridaje jednostavnijim hipotezama jer ih je lakše testirati i opovrgnuti. Prilikom toga treba imati na umu ravnotežu između broja uvedenih pretpostavki i slaganja s eksperimentalnim podatcima. Akaikeov informacijski kriterij (AIC, engl. *Akaike information criterion*) jedan je od statističkih testova koji koristi pristup Okamove oštrice.[58] Prednost daje onim modelima koji najbolje opisuju eksperimentalne podatke, odnosno daju najmanje sume kvadrata odstupanja, a pritom kažnjava uvođenje većeg broja parametara. Drugim riječima, Akaikeov informacijski kriterij služi za procjenu relativne kakvoće statističkih modela za dani skup podataka tražeći

kompromis između kompleksnosti modela i odstupanja od zapaženih vrijednosti, a dan je izrazom:

$$\mathrm{AIC} = 2k - 2\ln\mathcal{L}\left(\hat{\theta}\,|\,\mathrm{data}\right) \tag{21}$$

gdje je k broj parametara u modelu koji se optimizira tijekom pretraživanja, a $\mathcal{L}$ najveća vrijednost funkcije vjerojatnosti za neki model uz korišteni skup podataka. Koristeći skup statističkih modela za određeni skup podataka, daje se prednost onom modelu s najmanjom AIC vrijednosti. Za mali skup podataka potrebno je uvesti dodatne korekcije jer je pokazano da AIC daje prednost modelima s većim brojem parametara. Iz tog razloga razvijen je informacijski kriterij s korekcijom za male veličine uzorka, AICc te je za univarijatne modele s linearno nezavisnim parametrima i normalno raspoređenim rezidualima dan izrazom:

$$\mathrm{AICc} = \mathrm{AIC} + \frac{2k^2 + 2k}{n - k - 1} \tag{22}$$

gdje je n veličina uzorka. Ako svi testirani modeli iz skupa pretpostavljaju da je pogreška normalno raspoređena onda se AIC vrijednosti mogu računati prema jednadžbi:

$$\mathrm{AIC} = 2k + n\ln\left(\mathrm{SS}\right) = 2k + n\ln\sum_{i=1}^{n}\left(y_i - f_i\right)^2 \tag{23}$$

gdje je SS suma kvadrata odstupanja eksperimentalnih vrijednosti, y, od vrijednosti predviđenih modelom, f. Same AICc vrijednosti nije moguće direktno interpretirati, već je bitna razlika AICc vrijednosti između pojedinih modela za određeni skup podataka. Za direktno uspoređivanje modela koriste se AICc delta vrijednosti

$$\Delta_i = \mathrm{AICc}_i - \mathrm{AICc}_{\min} \tag{24}$$

gdje je AICc_i vrijednost za određeni model, dok je $\mathrm{AICc}_{\min}$ najmanja dobivena vrijednost ispitanog skupa modela za isti skup podataka. Prema jednadžbi (24) najbolji model dobiva vrijednost $\Delta = 0$, dok ostali modeli poprimaju pozitivne Δ vrijednosti. Manje Δ vrijednost za određeni model upućuju na veću vjerojatnost da je taj model dobar odabir u skupu ispitanih modela. Prilikom procjene vjerojatnosti modela često se koriste granične Δ_i vrijednosti, a pri tome se uzima da modeli s $\Delta_i \leq 2$ imaju značajnu potporu, modeli s $4 \leq \Delta_i \leq 7$ imaju znatno manju potporu, dok modeli s $\Delta_i > 10$ nemaju gotovo nikakvu potporu.[59] Na temelju Δ vrijednosti moguće je računati vjerojatnosti za pojedine modele, a normiranjem vjerojatnosti dobivaju se Akaikeovi težinski faktori

$$w_i = \frac{\exp\left(-\Delta_i / 2\right)}{\sum_{r=1}^{R} \exp\left(-\Delta_i / 2\right)} \tag{25}$$

gdje indeks *r* označava redni broj modela. Težinski su faktori normirani tako da njihov zbroj daje 1 i često se interpretiraju kao vjerojatnosti da je zadani model uistinu najbolji odabir za opis korištenih podataka. Pojedini težinski faktori nisu invarijantni s obzirom na ispitivani skup modela, ali njihovi omjeri, w_i/w_j ne ovise o odabiru modelnog skupa te odgovaraju omjeru izvornih vjerojatnosti modela za ispitani skup podataka, $\mathcal{L}\left(g_i \mid \text{data}\right) / \mathcal{L}\left(g_j \mid \text{data}\right)$, gdje je $\mathcal{L}\left(g_i \mid \text{data}\right) = \exp\left(-\Delta_i / 2\right)$.

Sličnosti s Akaikeovim informacijskim kriterijom ima i Bayesov informacijski kriterij (BIC, engl. *Bayesian information criterion*) koji je dan izrazom:

$$\text{BIC} = k \ln n - 2 \ln \mathcal{L}\left(\hat{\theta} \mid \text{data}\right) \tag{26}$$

gdje je *k* broj parametara u modelu, *n* veličina uzorka, tj. broj točaka u eksperimentu, a $\mathcal{L}$ najveća vrijednost funkcije vjerojatnosti modela. Ako za funkciju vjerojatnosti modela, $\mathcal{L}$, koristimo isti izraz kao u jednadžbi (23), onda se izraz (26) svodi na:

$$\text{BIC} = k \ln n + n \ln\left(\text{SS}\right) = k \ln n + n \ln \sum_{i=1}^{n} \left(y_i - f_i\right)^2 \tag{27}$$

Za razliku od Akaikeovog informacijskog kriterija, BIC u pravilu jače kažnjava uvođenje većeg broja optimizacijskih parametara već za uzorke s deset eksperimentalnih točaka. Ova se razlika pogotovo ističe kako se veličina uzorka povećava. Slično s Akaikeovim delta vrijednostima, na temelju razlika BIC vrijednosti za dva konkurentna modela donosi se zaključak o jačini dokaza da je jedan model bolji od drugog. Za razlike manje od 2 nije moguće donijeti definitivan zaključak kojem modelu se pridaje prednost, razlike 2–6 ukazuju na pozitivan dokaz o prednosti jednog od modela, za razlike 6–10 postoji snažan dokaz, dok razlike veće od 10 upućuju na iznimno snažan dokaz prednosti.

Prednost AICc i sličnih kriterija poput Bayesovog ili Hannan-Quinnovog informacijskog kriterija nad drugim statističkim testovima je mogućnost međusobnog uspoređivanja modela koji nisu podskup istog općenitog modela, tj. nisu tzv. „ugniježđeni“ modeli (engl. *nested models*). Primjer takvih modela su $y = ax^2+bx+c$ i $z = ax^2+c$ gdje je model

z ugniježden u model *y*, tj. model *z* je podskup modela *y*, dok npr. model $g = \sin(x)$ ne pripada istom skupu kao modeli *y* i *z*.

2.4. Izokonverzijske metode

Kako je ranije navedeno, izokonverzijske metode počivaju na izokonverzijskom principu (jednadžba 10), koji glasi da brzina promjene pri određenom stupnju pretvorbe ovisi samo o temperaturi, odnosno pri određenom stupnju pretvorbe odvijaju se isti procesi, neovisno o brzini grijanja tijekom određenog eksperimenta. Izokonverzijski princip je pored eksperimenata s konstantnom stopom grijanja moguće primijeniti i na izotermne eksperimente, kao i na eksperimente sa složenijim temperaturnim programima koji uključuju veći broj intervala grijanja i hlađenja.

Razvoj izokonverzijskih metoda datira još iz 1925. gdje je u radovima Kujiraija i Akahire termogravimetrijskom analizom praćena izotermna kinetika dekompozicije različitih izolacijskih materijala.[60] Gubitak mase opisan je empirijskom jednadžbom:

$$\log(t) = \frac{Q}{T} - F(w) \tag{28}$$

gdje je Q konstanta materijala, w postotak gubitka mase, a t vrijeme proteklo do postizanja određenog gubitka, w. Do sličnog izraza moguće je doći logaritmiranjem desnog dijela jednadžbe (10), pod uvjetom da je $T(t)$=konst.

$$\log(t) = \frac{E_a}{2{,}303RT} - \log\frac{g(\alpha)}{A} \tag{29}$$

Usporedbom izraza (28) i (29) proizlazi da je $Q = E_a/(2{,}303R)$, a $F(w) = \log[g(\alpha)/A]$, a energiju aktivacije moguće je procijeniti iz nagiba $\log(t)$ naspram $1/T$, bez prehodnog određivanja oblika reakcijskog modela. Iako su izotermna kinetička mjerenja povijesno povezana s metodama regresijske analize, izokonverzijske su metode korištene kod eksperimenata termičkog raspada složenih materijala za koje bi bilo iznimno teško pronaći adekvatan model. Zbog toga što promjena temperature čini regresijsku analizu izrazito kompleksnom, izokonverzijske metode su uglavnom povezane s neizotermnim kinetičkim mjerenjima. Prve izokonverzijske metode za obradu neizotermnih podataka publicirane su 1960-ih u radovima Friedmana, Ozawe te Flynna i Walla.[61-63] Jedna od, čak i danas, najčešće korištenih izokonverzijskih metoda je Friedmanova diferencijalna metoda dana izrazom:

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{\alpha,i} = \ln\left[f(\alpha)A_{\alpha}\right] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \tag{30}$$

do kojeg se vrlo jednostavno dolazi logaritmiranjem jednadžbe (7). Indeks *i* označava stopu grijanja, dok je $T_{\alpha,i}$ temperatura pri kojoj je dosegnut stupanj pretvorbe α pri *i*-toj stopi grijanja. Za bilo koji α, energija aktivacije pri tom stupnju pretvorbe procjenuje se iz nagiba ovisnosti $\ln(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)_{\alpha,i}$ o $1/T_{\alpha,i}$. Jedna od prednosti Friedmanove diferencijalne metode je njezina primjenjivost za bilo koji temperaturni program, a ne samo za programe linearnog grijanja. To je posljedica upravo toga što Friedmanova metoda počiva na izokonverzijskom principu, definiranim jednadžbama (10) i (11), koji vrijedi za bilo koji temperaturni program. Friedmanovu metodu, poput ostalih diferencijalnih metoda, najbolje je koristiti za analizu eksperimentalnih podataka diferencijalnog tipa, poput podataka dobivenih razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC, engl. *Differential scanning calorimetry*). Prilikom primjene diferencijalnih metoda na eksperimentalne podatke integralnog tipa, poput termogravimetrijskih mjerenja (TGA, engl. *Thermogravimetric analysis*) dolazi do propagacije pogreške zbog potrebe korištenja numeričkog deriviranja za procjenu $\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$. Numeričko deriviranje značajno pojačava šum prisutan u eksperimentalnim podatcima te ga to čini najvećim nedostatkom diferencijalnih metoda. Kako bi se ublažilo pojačanje eksperimentalnog šuma, uz numeričko deriviranje istovremeno se koristi izglađivanje podataka. Izglađivanje podataka, naime, dovodi do djelomičnog gubitka informacije te ako se provodi nepažljivo uvodi sustavnu pogrešku koja se kasnije manifestira kao pogreška u procjeni kinetičkih parametara. Prema tome, za obradu podataka integralnog oblika dobivenih termogravimetrijskim, spektrofotometrijskim i sličnim metodama, preporuča se korištenje integralnih metoda. Među prvim integralnim metodama su metoda Ozawe te Flynna i Walla koje počivaju na integralnom obliku izraza za brzinu kemijske reakcije, danim jednadžbom (12). Temperaturni integral u jednadžbi (12) ima analitičko rješenje samo pri konstantnoj temperaturi, dok se kod ostalih temperaturnih programa koriste razne aproksimacije ili numeričko integriranje. Većina integralnih izokonverzijskih metoda razlikuje se upravo po aproksimaciji temperaturnog integrala, ali za veliki broj aproksimacija dobiva se linearni izraz:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{B}}\right)_{\alpha,i} = Const - C\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \tag{31}$$

gdje su *B* i *C* parametri koji ovise o korištenoj aproksimaciji. Metoda Ozawe te metoda Flynna i Walla koriste vrlo jednostavnu i grubu aproksimaciju Doylea.[64] Temperaturni integral dan je izrazom:

$$\int_0^{\alpha} \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\int_0^{T_F} \exp\left(-\frac{E_\mathrm{a}}{RT}\right)\mathrm{d}T \tag{32}$$

koji možemo zapisati i kao:

$$\frac{AE_\mathrm{a}}{\beta R}\int_{y_f}^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2}\mathrm{d}y = \frac{AE_\mathrm{a}}{\beta R}\,p(y_f) \tag{33}$$

gdje je $y = E_\mathrm{a}/RT$, a β je stopa grijanja. Doyle je predložio linearnu aproksimaciju logaritma $p(y)$, odnosno aproksimaciju $p(y) = \exp(-1{,}0518y - 5{,}330)$. Korištenjem Doyleove aproksimacije dobivaju se parametri $B = 0$ te $C = 1{,}052$. Gruba aproksimacija temperaturnog integrala dovodi do pogreške pri određivanju energije aktivacije, a ponešto točniju aproksimaciju predložili su Murray i White, kojom se dobivaju parametri $B = 2$ i $C = 1$. Uvrštavanjem tih parametara u izraz (31) dolazi se do još jedne poznate jednadžbe koja se često naziva Kissinger-Akahira-Sunose jednadžbom.[65] Još preciznije energije aktivacije moguće je dobiti podešavanjem parametara $B = 1{,}92$ i $C = 1{,}0008$, što je pokazao Starink, no bez obzira na točnost aproksimacije temperaturnog integrala te se metode ne mogu mjeriti s modernim izokonverzijskim metodama koje ne aproksimiraju funkciju $p(y)$, već koriste numeričko integriranje.[66]

2.4.1. Metoda Vyazovkina

Vyazovkin je razvio nekoliko fleksibilnih izokonverzijskih metoda koje koriste numeričko integriranje za računanje temperaturnog intervala, a zasnivaju se na izokonverzijskoj pretpostavci da za bilo koji stupanj pretvorbe, α, $g(\alpha)$ ostaje ista bez obzira na korišteni temperaturni program.[67] Za n eksperimenata s različitim stopama grijanja tako možemo pisati:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta_1} I(E_\alpha, T_{\alpha,1}) = \frac{A}{\beta_2} I(E_\alpha, T_{\alpha,2}) = \ldots = \frac{A}{\beta_n} I(E_\alpha, T_{\alpha,n}) \tag{34}$$

gdje je $I(E_\alpha,T_\alpha)$ temperaturni integral dan s:

$$I(E_\alpha, T_\alpha) = \int_0^{T_\alpha} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right)\mathrm{d}T \tag{35}$$

Ako jednakosti iz izraza (34) strogo vrijede, onda je:

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{I\left(E_\alpha,T_{\alpha,i}\right)\beta_j}{I\left(E_\alpha,T_{\alpha,j}\right)\beta_i}=n\left(n-1\right) \tag{36}$$

no kako uvijek postoji eksperimentalna pogreška pri mjerenju, potrebno je minimizirati razliku između lijeve i desne strane jednadžbe (36). Minimalna se razlika, a prema tome i energija aktivacije pri određenom stupnju pretvorbe dobiva minimiziranjem vrijednosti funkcije:

$$\Phi\left(E_\alpha\right)=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{I\left(E_\alpha,T_{\alpha,i}\right)\beta_j}{I\left(E_\alpha,T_{\alpha,j}\right)\beta_i} \tag{37}$$

Ovisnost energije aktivacije o stupnju pretvorbe dobiva se ponavljanjem procesa minimizacije za raspon stupnjeva pretvorbe. Za eksperimente pri kojima se koristi nelinearni temperaturni program, integriranje se provodi po vremenu pri čemu se stopa grijanja, β, iz izraza za funkciju Φ gubi. Metode Vyazovkina nazivaju se fleksibilnim metodama jer je integriranje moguće provesti u proizvoljnim intervalima, za razliku od konvencionalnih metoda, koje još nazivamo rigidnim. Kako se kod rigidnih metoda integriranje provodi pri samom izvođenju krajnjih jednadžbi, potrebno je uvesti nekoliko aproksimacija koje utječu na procjenu energija aktivacije. Prva je aproksimacija uzimanje vrijednosti $T = 0$ za donju granicu integriranja, umjesto prave vrijednosti, T_0 od koje kreće mjerenje. Konvencionalne integralne metode također pretpostavljaju da se kemijska promjena odvija uslijed grijanja te nisu pogodne za analizu procesa poput kristalizacije, koje se češće odvijaju uslijed hlađenja. Treća je pretpostavka da temperatura ovisi samo o stopi grijanja, a pritom se ne uzima u obzir grijanje, odnosno hlađenje koje je posljedica toplinskih efekata samog procesa. Za kraj, konvencionalne integralne metode pretpostavljaju da je energija aktivacije konstantna u cijelom rasponu integriranja, odnosno da energija aktivacije ne varira sa stupnjem pretvorbe. Za složene procese ova aproksimacija ne vrijedi jer energija aktivacije često varira s napredovanjem reakcije što često dovodi do sustavne pogreške u procjeni energije aktivacije. Ovaj se problem izbjegava integriranjem po manjim segmentima, a pritom se pretpostavlja da je energija aktivacije konstantna samo u malom intervalu konverzije, $\Delta\alpha$.

$$I\left(E_\alpha,T_\alpha\right)=\int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_\alpha}\exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right)\mathrm{d}T \tag{38}$$

2.4.2. Metoda Ortege

Metoda Ortege je jednostavna linearna integralna metoda za obradu izokonverzijskih podataka. Poput metode Vyazovkina i ostalih modernih izokonverzijskih metoda, metoda Ortege je također fleksibilna jer se koeficijent brzine kemijske reakcije procjenjuje integriranjem po malim intervalima.[68] Za razliku od metode Vyazovkina koja je vrlo spora zbog potrebe za računanjem velikog broja integrala $I(E,T)$, te minimiziranjem Φ funkcije, metoda Ortege zaobilazi taj problem korištenjem teorema srednje vrijednost. Za mali segment $\Delta\alpha$, integral $I(E_\alpha,T_\alpha)$ se aproksimira prema jednadžbi:

$$I\left(E_\alpha,T_\alpha\right)=\int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_\alpha}\exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right)\mathrm{d}t\approx\Delta T\exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) \tag{39}$$

Kako se za mali segment $\Delta\alpha$ može pretpostaviti da su energija aktivacije, E_a i predeksponencijalni faktor, A konstantni, dolazi se do izraza:

$$g\left(\alpha-\Delta\alpha,\alpha\right)\approx\frac{A}{\beta}\Delta T\exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \tag{40}$$

Logaritimiranjem jednadžbe (40) dobiva se izraz:

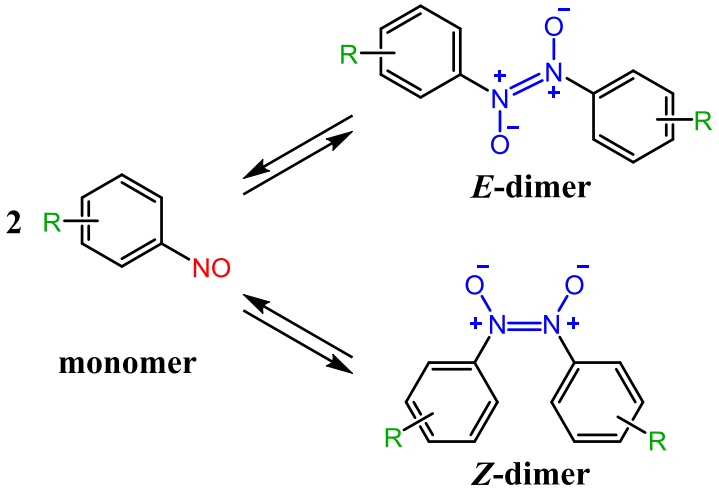
$$\ln g\left(\alpha-\Delta\alpha,\alpha\right)=\ln\frac{\Delta T}{\beta}+\ln A-\frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \tag{41}$$

na temelju kojeg se energija aktivacije dobiva kao nagib pravca ovisnosti $\ln\beta_i/\Delta T_{\alpha,i}$ o $1/T_{\alpha,i}$ za mjerenja s različitim temperaturnim programima, β_i.

Moderne integralne izokonverzijske metode moguće je primijeniti i za obradu eksperimentalnih podataka dobivenih pri nelinearnim temperaturnim programima. Integriranje se u tom slučaju provodi po vremenu umjesto po temperaturi tako da pritom stopa grijanja, β, nestaje iz krajnjih izraza.

2.5. Aromatski C-nitrozo spojevi

Od samih početaka proučavanja aromatskih C-nitrozo spojeva zamijećeno je da posjeduju zanimljiva svojstva. Otopine nitrozo spojeva često su zelene ili plave boje, dok su nitrozo spojevi u čvstom stanju najčešće bezbojni ili žuti.[13,69] Ubrzo nakon toga otkriveno je da aromatski C-nitrozo spojevi mogu postojati u dvije različite forme, kao nitrozo spojevi (monomeri) i kao *E*- ili *Z*-azodioksidi (dimeri), prikazani na slici 11. Većina aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom se stanju javlja u obliku *E*-azodioksida (dimeri ili polimeri) dok otapanjem ili grijanjem u prikladnom otapalu disociraju u nitrozo spojeve (monomere).[70,71] Hlađenjem otopine nitrozobenzena dolazi do uspostavljanja ravnoteže između nitrozo spoja i azodioksida što je pokazano otapanjem dimernih kristala nitrozobenzena i njegovih derivata u diklormetanu ili metiltetrahidrofuranu na −60 °C te postupnim grijanjem do iznad 30 °C.[20] Disocijaciju dimernih oblika nitrozo spojeva moguće je potaknuti i obasjavanjem UV zračenjem u ohlađenim otapalima ili u čvrstom stanju te grijanjem pod sniženim tlakom. Uslijed ozračivanja nije zamijećena *E*-*Z* izomerizacija već se u potpunosti odvija disocijacija, u skladu s relativno malom energijom disocijacije N=N dvostruke veze prisutne u azodioksidima.[72]



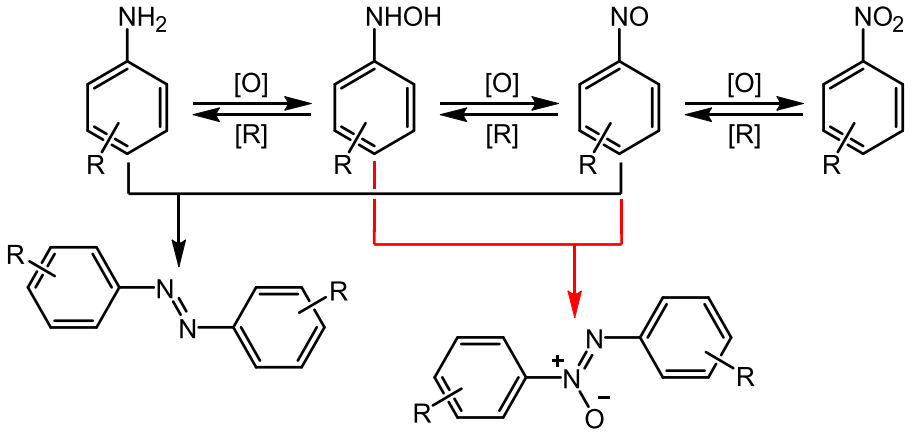
Slika 11. Dimerizacija aromatskih C-nitrozo spojeva te disocijacija *E*- odnosno *Z*-azodioksida.

Istraživanja nitrozo spojeva s dvije ili više nitrozo skupina bila su uglavnom usredotočena na derivate 1,3- i 1,4-dinitrozobenzena te alifatske i aromatske dinitrozo spojeve s intramolekulskim azodioksidnim vezama. Intramolekulski azodioksidi tvore isključivo veze *Z*-konfiguracije te je u većini slučajeva na ravnotežu između nitrozo spoja i azodioksida moguće utjecati promjenom temperature. 1,4-Dinitrozobenzen i njegovi derivati najviše su proučavani, dok 1,2-dinitrozobenzeni nisu uspješno izolirani jer se vrlo brzo pregrađuju u furoksane. 1,4-dinitrozobenzen tvori vrlo duge polimerne lance na što ukazuje nedostatak IR vrpci

slobodnih nitrozo skupina.[73] Uvođenjem prostorno velikih skupina na 1,4-dinitrozobenzen dolazi do steričkog ometanja i otežane dimerizacije. *t*-Butilne skupine na položajima 2- i 5- onemogućuju dimerizaciju, dok se 2,5-izopropilni derivat u čvrstom stanju nalazi kao smjesa monomera i dimera, dok u otopini u potpunosti disocira.[74]

2.5.1. Priprava aromatskih C-nitrozo spojeva

Postoji vrlo veliki broj metoda priprave aromatskih C-nitrozo spojeva, od direktnog nitroziranja, reakcija supstitucije, adicijom nitrozil halida na dvostruku vezu, oksidacijom amina, hidroksilamina i oksima, redukcijom nitro spojeva, enzimski kataliziranim reakcijama te fotokemijskim redoks reakcijama.[13,75] Zbog jednostavnosti, najčešći je način priprave aromatskih C-nitrozo spojeva ipak oksidacija odgovarajućih amina ili redukcija odgovarajućeg nitro spoja (slika 12).



Slika 12. Shema priprave supstituiranih aromatskih C-nitrozo pojeva i nusprodukta koji nastaju tijekom reakcije.

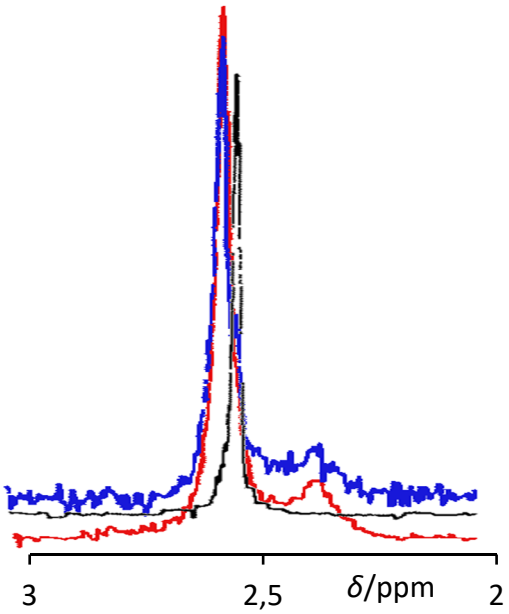
Kako je nitrozo spoj relativno reaktivan, u redoks reakcijama često dolazi do njegove pretjerane oksidacije do nitro, odnosno redukcije do amino spoja. Kako bi se izbjegle neželjene redoks reakcije biraju se blaža oksidacijska, odnosno redukcijska sredstva. Također, kako bi eliminirali sporedne reakcije nastajanja nusprodukta tj. supstituiranih azobenzena i azoksibenzena (slika 12), nastale nitrozo spojeve potrebno je što prije ukloniti iz reakcijske smjese. To se postiže kraćim vremenom provođenja reakcija, korištenjem dvofaznih sustava ili provođenjem reakcije u čvrstom stanju. Među oksidacijskim sredstvima koja daju najveće prinose reakcija ističu se Oxone® ($KHSO_5$ $KHSO_4$ K_2SO_4), tj. trostruka sol kalijevog peroksimonosulfata, 30% vodena otopina vodikovog peroksida (H_2O_2, 30%) uz katalizator, natrijev tungstat (Na_2WO_4) i *meta*-klorperbenzojeva kiselina (*m*-$ClC_6H_4CO_3H$).[76,77]

Redukcija iz nitro spojeva moguća je direktno ili se u prvom koraku provodi redukcija do hidroksilamina koji se u naknadno blagom oksidacijom prevede u nitrozo spoj. Za direktnu

redukciju iz nitro spoja koriste se amalgami natrija, kalija, stroncija, barija i sl., dok se za redukciju do hidroksilamina najčešće koristi usitnjeni cink (Zn). Blaga oksidacija hidroksilamina u sljedećem se koraku najčešće provodi vodenom otopinom željezovog (III) klorida ($FeCl_3$) ili srebrovim karbonatom suspendiranim na celitu (Ag_2CO_3/celit).[78,79]

2.5.2. Nitrozo-azodioksid ravnoteža u otopinama

Dok su strukture aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju određivane IR spektroskopijom i difrakcijom rendgenskih zraka na kristalnim uzorcima,[80-82] proučavanje svojstava nitrozo spojeva u otopinama od samih je početaka temeljeno na UV/Vis i spektroskopiji NMR.[83] Azoulay i suradnici istraživali su stvaranje azodioksida nitrozobenzena i njegovih metilnih derivata te su došli do zaključka da hlađenjem otopina nitrozobenzena dolazi do uspostavljanja ravnoteže između nitrozo spoja (monomera) i azodioksida (dimera).[72] Istraživanje je provedeno tako da su derivati nitrozobenzena u dimernom obliku otopljeni u diklormetanu ohlađenom na −60 °C, a otopine su zatim postupno zagrijavane do sobne temperature te su u određenim intervalima snimani spektri NMR. Bez obzira koji je izomer azodioksida otopljen u ohlađenom otapalu, uslijed grijanja do sobne temperature te ponovnog hlađenja uspostavlja se ravnoteža između monomera te *Z*- i *E*-azodioksida (slika 13).



Slika 13. Signali NMR metilnih protona *E*- (crno), odnosno *Z*-azodioksida (crveno) otopljenih u $CDCl_3$ na −60 °C te smjese nakon uspostavljanja ravnoteže (plavo) 2-metilnitrozobenzena u $CDCl_3$ na −60 °C.[83]

Jedino je u slučaju roditeljskog nitrozobenzena i 2,6-dimetilnitrozobenzena zamijećena samo jedna forma azodioksida u otopinama, dok kod ostalih spojeva prevladava *Z*-izomer azodioksida. Azodioksid nitrozobenzena u čvrstom stanju i u otopini postoji samo u obliku

Z-izomera, dok u slučaju 2,6-dimetilnitrozobenzena zbog steričkih smetnji metilnih skupina nije moguće stvaranje azodioksida *Z*-konfiguracije. Osim disocijacije uslijed zagrijavanja otopine, Azoulay i suradnici uspjeli su potaknuti disocijaciju azodioksida i UV zračenjem. Ozračivanjem otopina nitrozobenzena ohlađenih na −60 °C postignuta je potpuna disocijacija na monomerne nitrozo jedinice, a pritom nisu opažene druge fotokemijske reakcije poput *E*/*Z* izomerizacije. Za sve ispitane derivate nitrozobenzena fotodisocijacija se odvija s kvantnim iskorištenjem blizu 1,0.

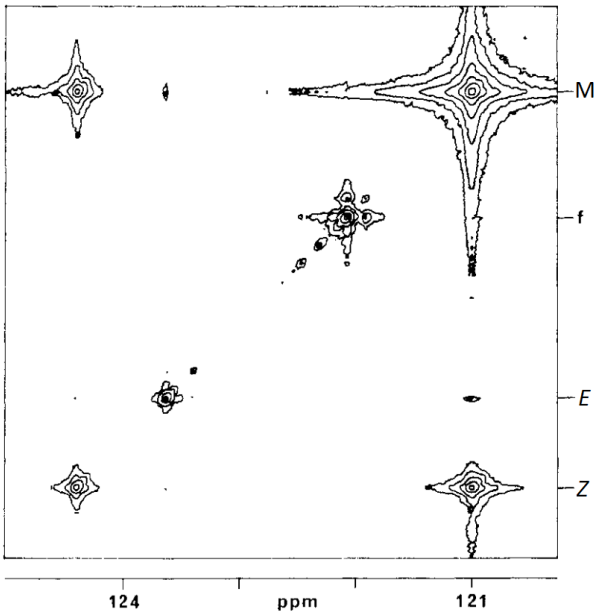
Orrell i suradnici detaljnije su istražili monomer-dimer ravnotežu nitrozo spojeva u otopini jedno- i dvodimenzijskim tehnikama NMR. Na temelju ^{13}C spektroskopije NMR određeni su udjeli pojedine azodioksidne, odnosno nitrozo vrste nitrozobenzena prisutne u otopini pri različitim temperaturama. Rezultati su prikazani u tablici 2.[20]

Tablica 2. Udjeli monomera, *Z*- i *E*-dimera nitrozobenzena u $CDCl_3$ pri različitim temperaturama. Udjeli su određeni ^{13}C spektroskopijom NMR.

T/K	*x*(M)/%	*x*(*Z*-D)/%	*x*(*E*-D)/%
223	9,5	84,3	6,2
233	12,6	81,3	6,1
243	22,0	72,8	5,2
253	33,0	61,2	5,8
263	52,6	41,4	6,0
273	68,0	27,0	5,0
283	80,1	15,8	4,1
293	88,8	8,5	2,7
303	95,4	4,6	0,0

Prema izmjerenim konstantama ravnoteže izračunane su entalpije i entropije za reakciju nastajanja dimera nitrozobenzena koje iznose $\Delta_r H^\ominus = -55{,}4$ kJ mol^{-1} i $\Delta_r S^\ominus = -213$ J K^{-1} mol^{-1} za *Z*-dimer, odnosno $\Delta_r H^\ominus = -42{,}5$ kJ mol^{-1} i $\Delta_r S^\ominus = -179$ J K^{-1} mol^{-1} za *E*-dimer.

Pored ravnotežnih procesa, Orrell i suradnici istražili su i dinamiku dimerizacije u otopini, koristeći dvodimenzijsku ^{13}C spektroskopiju izmjene NMR (2D-EXSY). Na slici 14 se uočavaju križni signal koji odgovaraju izmjeni ^{13}C jezgi između monomera i *E*- ili *Z*-dimera. Nedostatak križnih signala koji bi odgovarali izravnoj izmjeni između *E*- i *Z*-forme dimera upućuje da se ravnoteža uspostavlja isključivo putem monomera te da nema direktne *E*/*Z* izomerizacije (slika 14).



Slika 14. ^{13}C 2D-EXSY spektar nitrozobenzena u $CDCl_3$ na 10 °C. Signal monomera označen je s M, *E*-dimera s *E*, a *Z*-dimera sa *Z*.[20]

Energije aktivacije, aktivacijske entalpije i entropije izračunane su iz 2D-EXSY experimenata, a vrijednosti su prikazane u tablici 3. Veća aktivacijska Gibbsova energija za nastajanje *E*-izomera te manja apsolutna vrijednost reakcijske Gibbsove energije objašnjavaju zašto je u otopini prisutna vrlo mala količina *E*-izomera nitrozobenzena.

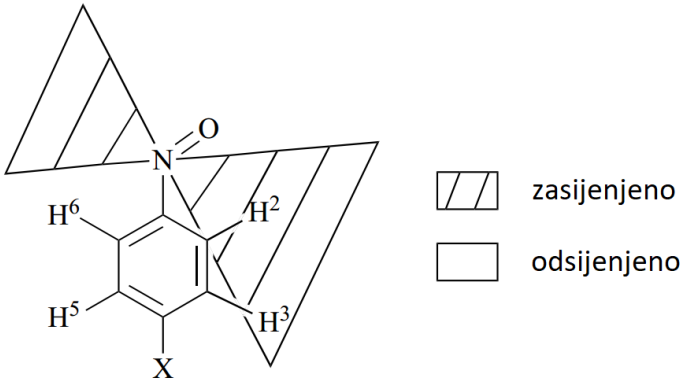
Tablica 3. Energije aktivacije te aktivacijske entalpije, entropije i Gibbsove energije za reakciju disocijacije *E*- i *Z*-dimera nitrozobenzena na monomere.

	Z-D→M	*E*-D→M
E_a/kJ mol^{-1}	90,8 ± 1,0	96,7 ± 4,4
$\Delta^{\ddagger}H^{\ominus}$/kJ mol^{-1}	88,5 ± 1,0	94,4 ± 4,4
$\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$/J K^{-1} mol^{-1}	76,1 ± 3,4	81,9 ± 15,8
$\Delta^{\ddagger}G^{\ominus}$(298,15 K)/kJ mol^{-1}	65,8 ± 0,1	70,0 ± 0,3

Slično je istraživanje provedeno i s 2-nitrozopiridinom te njegovim derivatima. 3-Metil-2-nitrozopiridin se u ohlađenim otopinama javlja u obje izomerne forme dimera, dok 4-metil-2-nitrozopiridin i 2-nitrozopiridin postoje samo u *Z*-dimernom obliku. Na višim temperaturama prevladava monomer, a 2D-EXSY spektroskopijom NMR pokazana je izmjena između monomera i *Z*-, odnosno *E*-dimera, dok križni signali koji bi odgovarali izravnoj *Z*/*E* izomerizaciji nisu prisutni. Eksperimentalni rezultati također su potkrijepljeni *ab initio* kvantno kemijskim računima.[84,85]

Pokazano je i da orijentacija nitrozo skupine utječe na svojstva nitrozobenzena i na stvaranje azodioksida.[86] Nitrozo skupina u nitrozobenzenu može slobodno rotirati na sobnoj

temperaturi, dok je na nižim temperaturama rotacija efektivno zakočena pa nitrozo skupina leži u ravnini koja je gotovo koplanarna s ravninom aromatskog prstena. Usporavanjem rotacije nitrozo skupine oko ravnine aromatskog prstena ističe se anizotropija zasijenjenja nitrozo skupine, tj. dolazi do širenja signala protona u *ortho*-položaju naspram nitrozo skupine (slika 15).[23]



Slika 15. Anizotropni efekt zasijenjenja zbog rotacije nitrozo skupine.[23]

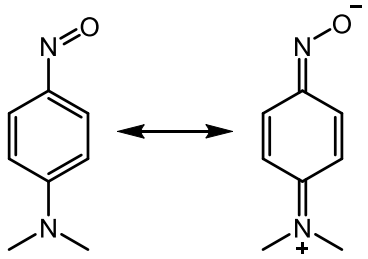
Nastajanjem azodioksida dolazi do rotacije ravnine nitrozo skupine izvan ravnine aromatskog prstena, a diedarski kut ovisi o izomeru azodioksida te o supstituentima na aromatskom prstenu. Na energijsku barijeru za rotaciju nitrozo skupine izvan ravnine aromatskog prstena moguće je utjecati uvođenjem supstituenata na aromatskom prstenu. Uvođenje skupina koje sterički ometaju rotaciju nitrozo skupine, poput metilnih, *i*-propilnih i *t*-butilnih u *ortho*-položaj naspram nitrozo skupine povećava energijsku barijeru za rotaciju.[87] Zbog otežane rotacije u slučaju 2,4,5-trimetilnitrozobenzena na −90 °C je dokazano postojanje dva rotamera, dok je rotacija brza kod 3,4-dimetilnitrozobenzena pri istoj temperaturi.[23]

Osim steričkim ometanjem rotacije nitrozo skupine, energijsku je barijeru moguće povećati uvođenjem elektron-donorskih skupina u *para*-položaju. Fletcher i suradnici proveli su istraživanje kako uvođenje supstituenata utječe na aktivacijsku Gibbsovu energiju rotacije nitrozo skupine na velikom broju supstituiranih nitrozobenzena. Gibsove energije aktivacije za rotaciju nitrozo skupine korelirane su s Hammetovim σ_p^+ vrijednostima ili drugim riječima, elektron-donorske skupine povećavaju energiju aktivacije za rotaciju (tablica 4).[24, 88]

Tablica 4. Ovisnost aktivacijske Gibbsove energije za rotaciju nitrozo skupine oko aromatskog prstena na 298 K o elektron donorskim svojstvima supstituenta u *para*-položaju s obzirom na nitrozo skupinu. Vrijednosti aktivacijske Gibbsove energije koreliraju s Hammetovim σ_p^+ vrijednostima.

4-R	$\Delta^{\ddagger}G$/kJ mol^{-1}	σ_p^+
NEt_2	57,0 ± 0,1	−2,070
NHMe	54,2 ± 0,8	−1,810
NMe_2	52,8 ± 0,1	−1,700
Ome	41,0 ± 0,3	−0,780
Me	35,7 ± 0,4	−0,310
F	35,6 ± 02	−0,070
H	34,3 ± 0,4	0,000
Cl	33,9 ± 0,1	0,110
I	34,2 ± 0,4	0,140
Br	34,0 ± 0,4	0,150

Predviđa se da elektron-donorske skupine u *o*- i *p*-položaju aromatskog prstena dovode do povećanja karaktera dvostruke veze C-N, tj. povećavaju doprinos kinoidne strukture nitrozobenzena i time otežavaju rotaciju nitrozo skupine (slika 16).



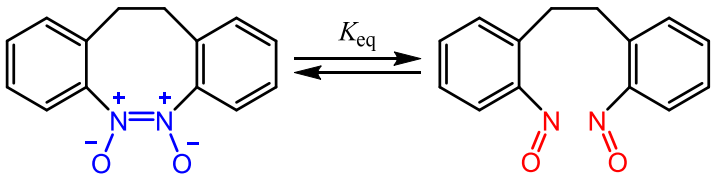
Slika 16. Prikaz rezonancijskih struktura 4-(*N*,*N*-dimetilamino)nitrozobenzena. Parcijalni karakter dvostruke C-N veze nitrozo skupine utječe na povećanje aktivacijske Gibbsove energije za rotaciju nitrozo skupine.

Kako je uvjet za nastajanje azodioksida rotacija nitrozo skupine izvan ravnine aromatskog prstena, povećanje energijske barijere, odnosno aktivacijske Gibbsove energije rotacije otežava ili u potpunosti spriječava nastajanje azodioksida. Nitrozobenzeni s elektron-donorskim skupinama u *ortho*- ili *para*-položaju prema tome ne tvore azodiokside ili ih tvore u smanjenom udjelu.[88]

2.5.3. Spojevi s dvije i više nitrozo skupina

Istraživanje aromatskih dinitrozo spojeva uglavnom je ograničeno na stvaranje zatvorenih prstenastih azodioksida (slika 17) i stvaranje polimernih azodioksida 1,4-dinitrozobenzena i 1,3-dinitrozobenzena.[73,89] U slučaju zatvorenih prstenastih azodioksida na količinu nitrozo spoja i azodioksida moguće je utjecati kontroliranjem temperature s time da su azodioksidi preferirani pri nižim temperaturama. Ovisnost konstante ravnoteže o temperaturi za spoj sa slike 17 prikazana je u tablici 5.[71] Pored temperature, na ravnotežu utječe i odabir odapala. Ravnoteža

je pomaknuta na stranu azodioksida u otapalima veće polarnosti, a u manje polarnim otapalima ravnoteža je pomaknuta na stranu nitrozo spoja. Uzrok ove pojave je djelomična separacija naboja između atoma kisika i dušika azodioksidne skupine zbog čega je azodioksidni oblik stabiliziran u otapalima veće polarnosti.



Slika 17. Primjer ravnoteže između zatvorenog azodioksidnog i otvorenog nitrozo oblika aromatskog dinitrozo spoja.

Tablica 5. Ovisnost konstante ravnoteže azodioksid-nitrozo za spoj prikazan na slici 17 o temperaturi i otapalu.

dioksan				nitrobenzen	
T/K	K_{eq}	T/K	K_{eq}	T/K	K_{eq}
286,7	0,117	305,5	0,244	290,8	0,068
287,9	0,121	309,1	0,280	298,2	0,090
289,9	0,132	314,5	0,340	308,6	0,131
291,8	0,145	319,7	0,400	319,6	0,189
293,9	0,158			329,5	0,270
297,5	0,185			339,0	0,368
300,3	0,199				
300,9	0,212				
302,4	0,217				
304,2	0,270				

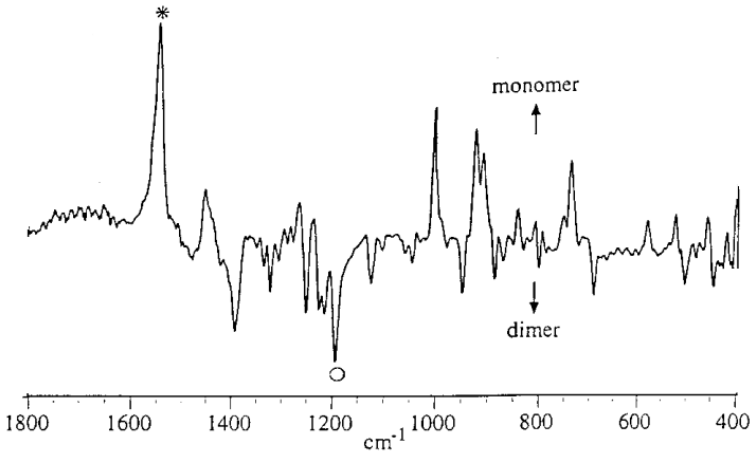
1,4-Dinitrozobenzen tvori vrlo dugačke polimerne lance na što upućuje nedostatak karakterističnih vrpci istezanja nitrozo skupine koje bi se trebale nalaziti na krajevima polimernog lanca. Polimerizacija tankog filma 1,4-dinitrozobenzena pripremljenog depozicijom para na hladnom prstu praćena je FT-IR i UV/Vis spektroskopijom.[73] Na oko 170 K dolazi do naglog smanjenja intenziteta karakterističnih vrpci istezanja nitrozo skupine na 1523 i 1118 cm^{-1} te naglog rasta intenziteta vrpce na 1265 cm^{-1}, karakteristične za asimetrično istezanje *E*-azodioksidne veze.

Stvaranje azodioksidnih polimernih lanaca 1,4-dinitrozobenzena moguće je spriječiti uvođenjem supstituenata koji sterički ometaju stvaranje azodioksidne veze. Poput roditeljskog 1,4-dinitrozobenzena, 2,3- i 2,5-dimetilne derivate nije moguće otopiti u diklormetanu, a u njihovim IR spektrima postoji jaka apsorpcija na 1265 cm^{-1}. Zagrijavanjem monomernih oblika tih spojeva iznad −10 °C dolazi do brze polimerizacije, za razliku od derivata s *i*-propilnom skupinom koji tvore dimere, ali lako disociraju otapanjem u organskim otapalima. *t*-Butilne

skupine u potpunosti spriječavaju stvaranje dimera, odnosno polimera te je taj derivat prisutan u obliku monomera i u čvrstom stanju.[74]

2.5.4. Nitrozo-azodioksid promjene u čvrstom stanju

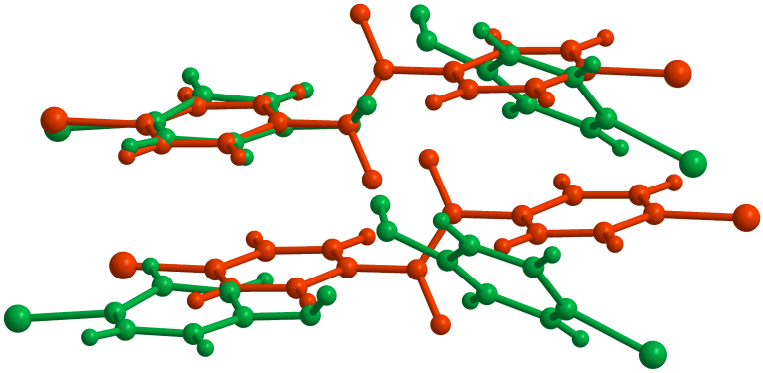
Nitrozo spojevi, osim u otopini, pokazuju fotokromna i termokromna svojstva i u čvrstom stanju. Obasjavanjem azodioksida UV zračenjem pri kriogenim uvjetima dolazi do njihove disocijacije koju je moguće pratiti IR spektroskopijom. Grijanjem dolazi do reverzne reakcije i ponovne asocijacije, tj. ponovnog nastajanja azodioksida (slika 18).[90] Fotokromna i termokromna svojstva upućuju na potencijalnu primjenu nitrozo spojeva kao fotoaktivnih i termoaktivnih molekulskih prekidača. U tom bi slučaju „uključeno" stanje označavalo postojanje azodioksidne veze, dok bi „isključeno" stanje bilo nakon disocijacije azodioksidne veze, tj. označavalo postojanje dvije molekule nitrozo spoja. Cijeli je ciklus fotodisocijacije i ponovne asocijacije uslijed grijanja moguće ponoviti veliki broj puta s izrazito visokim iskorištenjem.



Slika 18. Diferencijalni FT-IR spektri 4-bromnitrozobenzena dobivenog UV fotolizom dimera, koji se regenerira uslijed zagrijavanja iznad 170 K.[90]

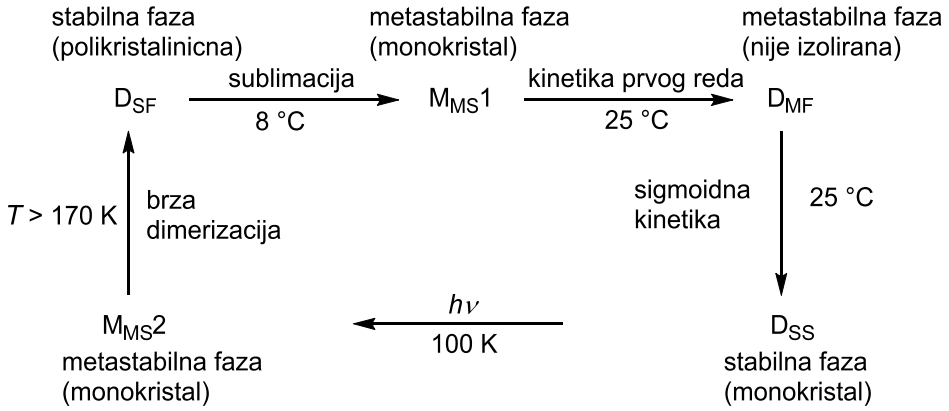
Zbog zanimljivog svojstva da nitrozo skupine ostaju relativno blizu nakon disocijacije, reakciju dimerizacije nitrozobenzenskih derivata moguće je koristiti kao modelni sustav za proučavanje kemijskih reakcije u čvrstom stanju. Ovisno o načinu priprave monomernog nitrozo spoja moguće je utjecati na topokemijske uvjete koji se očituju različitim brzinama ponovne asocijacije u azodioksid.[17] Uzorak 4-bromnitrozobenzena pripravljen kriogenom fotodisocijacijom podilazi vrlo brzoj dimerizaciji na 180 K, dok uzorak pripravljen kondenzacijom para na hladnom prstu dimerizira znatno sporije, prateći kinetiku prvog reda. Za potpunu konverziju kondenziranog uzorka potrebno je oko 30 min na sobnoj temperaturi.

Pored FT-IR spektroskopije, reakcije u čvrstom stanju moguće je pratiti i difrakcijom rendgenskih zraka na monokristalnom ili praškastom uzorku (XRD, engl. *X-ray diffraction*). Difraktogram za reakciju 4-bromnitrozobenzena pripravljenog kondenzacijom para na hladnom prstu pokazuje dva difrakcijska maksimuma. Maksimum na θ = 27,5° prati eksponencijalni trend u vremenu, karakterističan za reakciju prvog reda, dok maksimum na θ = 25,8° prati sigmoidni trend, karakterističan za faznu promjenu.[17] Različite brzine asocijacije 4-bromnitrozobenzena u azodioksid s obzirom na metodu priprave nitrozo monomera proizlaze zbog različitog položaja nitrozo skupina u kristalnoj rešetci. Udaljenost između atoma dušika za 4-bromnitrozobenzen pripravljen kriogenom fotolizom iznosi samo 2,3 Å, što je manje od van der Waalsove udaljenosti između dva atoma dušika (d_{VdW} = 3,0 Å) (slika 19). Udaljenost između atoma dušika za monomer istog spoja pripremljen kondenzacijom para monomera na hladnom prstu iznosi 4,3 Å. Zbog manje udaljenosti među nitrozo skupinama brzina dimerizacije je značajno veća kod uzorka pripremljenog fotolizom.[31]



Slika 19. Preklopljene strukture azodioksidnog dimera 4-bromnitrozobenzena (narančasto) i monomera 4-bromnitrozobenzena (zeleno) dobivenog UV fotolizom pri kriogenim uvjetima u kristalu. Udaljenost između atoma dušika iznosi 2,3 Å za monomer, odnosno 1,3 Å za dimer.[31]

Kako kemijsku reakciju prati reorijentacija nitrozoaromatskih podjedinica u kristalnoj rešetci, reakcija je praćena faznom promjenom. Samu kemijsku reakciju i faznu promjenu teško je odvojiti zbog njihove međusobne sprege. Potpuni ciklus kemijskih reakcija i faznih promjena koje se odvijaju uslijed grijanja, hlađenja i ozračivanja 4-bromnitrozobenzena prikazan je na slici 20. Zanimljiva pojava je da metastabilna faza monomera dobivena sublimacijom i kondenzacijom para na hladnom prstu podilazi kemijskoj promjeni, prateći kinetiku prvog reda, dok nastala metastabila faza dimera podilazi znatno sporijoj faznoj promjeni, dajući pritom stabilnu dimernu fazu.



Slika 20. Ciklus mogućih promjena koje uključuju kemijske reakcije i fazne transformacije 4-bromnitrozobenzena uslijed grijanja, fotolize i sublimacije.[31]

Reakciju stvaranja azodioksida uzorka pripremljenog kondenzacijom para 4-bromnitrozobenzena moguće je dodatno usporiti spriječavanjem nukleacije na površini kristala. Uranjanjem svježe pripremljenog uzorka monomera u glicerol spriječava se sublimacija molekula monomera s površine. Mjesta na kojima dolazi do sublimacije djeluju kao klice za napredovanje reakcije, a reakcija se usporava smanjenjem broja klica.[91]

Pored 4-bromnitrozobenzena ispitivani su i drugi supstituirani nitrozobenzeni, poput 3-brom, 3-klor,[92] 4-klor,[93] 4-jod,[94] 4-metil,[17] i 4-metoksi derivata.[95] Nakon kondenzacije para spojeva na hladnom prstu, 3-brom i 3-klornitrozobenzen kristaliziraju kao smjesa *Z*- i *E*-azodioksida. Grijanjem iznad sobne temperature dolazi do spore pretvorbe *Z*- u *E*-izomer. Brzina pretvorbe značajno je veća na temperaturi taljenja *Z*-azodioksida 3-klornitrozobenzena te odstupa od linearnosti. Nakon kriogene fotodisocijacije 3-klornitrozobenzen ponovno tvori smjesu *Z*- i *E*-azodioksida u istom omjeru kao prije fotodisocijacije.[18] Ova opažanja upućuju da je konverzija jednog izomera azodioksida u drugi topokemijski kontrolirana te je vrlo spora ispod temperature taljenja.

Utjecaj topokemije na dimerizaciju aromatskih C-nitrozo spojeva može se opaziti i kod 4-jodnitrozobenzena kod kojeg se reakcija dimerizacije nakon sublimacije odvija sa zanemarivim prinosom.[18] Razlog tome je nepovoljna međusobna orijentacija nitrozo skupina u kristalima dobivenih kondenzacijom para 4-jodnitrozobenzena.[17] U slučaju 4-bromnitrozobenzena orijentacija monomernih podjedinica u kristalima dobivenih kondenzacijom para monomera na hladnom prstu u potpunosti je nasumična, zbog čega samo oko 50% parova monomera podliježe reakciji dimerizacije. Kod 4-jodnitrozobenzena molekule monomernih jedinica nakon kondenzacije para orijentiraju se tako da su sve nitrozo skupine usmjerene prema atomima joda, što spriječava stvaranje azodioksida. *E*-azodioksid

4-jodnitrozobenzena moguće je pripremiti kristalizacijom iz diklormetana stajanjem u hladnjaku, ali dobiveni azodioksid disocira uslijed grijanja, a monomerne podjedinice se reorijentiraju tako da se nitrozo skupine usmjere prema atomima joda. Monomeri pripravljeni kriogenom fotolizom *E*-azodioksida 4-jodnitrozobenzena reagiraju uslijed zagrijavanja, ponovno dajući dimer, što upućuje na važnost topokemije na reakciju stvaranja dimera.[17]

2.5.5. Stvaranje miješanih azodioksida

Pored intermolekulskih azodioksidnih veza među istim molekulama nitrozo monomera (homodimera) moguće je pripraviti i intermolekulske, miješane dimere sastavljene od dva različita nitrozo spoja (heterodimere). Prva istraživanja stvaranja heterodimera proveli su Orrell i suradnici na skupini metilnih derivata nitrozobenzena u ohlađenim otopinama, a nastanak heterodimera pratili su spektroskopijom NMR.[21,22] Pojava novih signala protona u području rezonancije metilne skupine ukazivala je na stvaranje miješanih dimera, a rezultat je potvrđen 2D-EXSY eksperimentom. Relativna zastupljenost pojedine vrste prikazana je u tablici 6.

Tablica 6. Relativna zastupljenost pojedine vrste na 10 °C u smjesi 2,6-dimetilnitrozobenzena (2,6-DMNB) i 3,5-dimetilnitrozobenzena (3,5-DMNB).

spoj	$x(i)$/%
2,6-DMNB	2,3
3,5-DMNB	42
E-(2,6-DMNB)$_2$	26,5
Z-(3,5-DMNB)$_2$	0,6
E-miješani	12,3
Z-miješani	16,4

Biljan i suradnici kombinacijskim su pristupom ispitali stvaranje miješanih dimera u otopini i čvrstom stanju za skupinu od ukupno jedanaest supstituiranih derivata nitrozobenzena.[96] Za karakterizaciju nastalih heterodimera u otopini korištena je tehnika ^{1}H COSY NMR. Pokazano je da derivati s jačim elektron-odvlačećim skupinama u *o*- ili *p*-položaju pokazuju veću sklonost stvaranja miješanih azodioksida. Stvaranje heterodimera zamijećeno je čak i kod derivata koji inače ne tvore homodimere, u ovom slučaju 4-metoksinitrozobenzena. U grupi ispitanih nitrozo derivata najmanje selektivan pokazao se 4-nitronitrozobenzen. Neki od parova derivata nitrozobenzena za koje nije zamijećeno stvaranje heterodimera u otopini, uspješno su izolirani kao heterodimeri u čvrstom stanju metodom kokristalizacije iz pogodnih otapala (tablica 7). Tehnike kojima su karakterizirani heterodimeri u čvrstom stanju uključuju ^{13}C spektroskopiju NMR CP-MAS, difrakciju rendgenskih zraka na

kristalnim uzorcima i FT-IR spektroskopiju uz ^{15}N izotopno obilježen atom dušika nitrozo skupone.[97] U slučaju stvaranja heterodimera uz izotopno obilježenim atomom dušika, pored signala koji odgovaraju ^{14}N-^{14}N i ^{15}N-^{15}N istezanju javlja se i dodatni signal koji odgovara ^{14}N-^{15}N istezanju. Selektivno stvaranje miješanih azodioksida u čvrstom stanju upućuje na bitnu ulogu topokemijskog efekta na pakiranje molekula unutar kristalne rešetke.

Tablica 7. Nastanak heterodimera između nitrozobenzena i derivata nitrozobenzena sa supstituentom iz prvog stupca u otopini i čvrstom stanju.

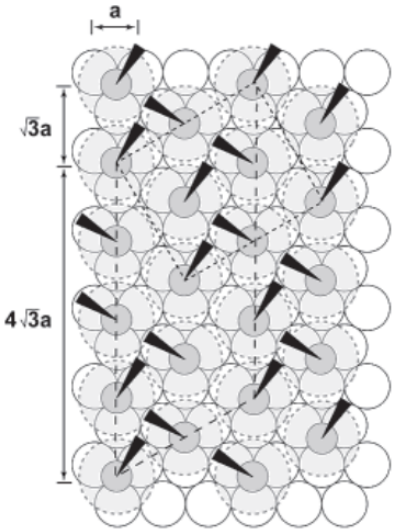
supstituent	otopina	čvrsto stanje
4-CH_3		✓
4-F		✓
4-Cl		✓
4-Br	✓	✓
4-I	✓	✓
3-Cl	✓	✓
4-OCH_3		
4-NO_2	✓	✓
4-$COOCH_3$		

Nastanak heterodimera se osim miješanjem u otopini ili kristalizacijom iz smjese može potaknuti i miješanjem u čvrstom stanju. Eksperimentalne tehnike koje dokazano uzrokuju stvaranje heterodimera uključuju, ali nisu ograničene na kosublimaciju, mljevenje, kokristalizaciju, taljenje i miješanje otopina. Mljevenjem je moguće cijepati relativno slabe azodioksidne veze pa je tom metodom moguće stvaranje heterodimera. Mehanokemijski potaknuti procesi stvaranja heterodimera nastavljaju se i nakon prestanka mljevenja što upućuje da mljevenje samo inducira kemijsku reakciju na način sličan kao kod termički potaknutih procesa. Mehanokemijski potaknuto stvaranje heterodimera brže je od procesa u kokristalima i taljevinama, što upućuje da mljevenje potiče stvaranje defekata na površini kristala koji služe kao klice fazne promjene. Koeficijenti brzine u višekomponentnim reakcijskim smjesama istog su reda veličine za sve procese, što upućuje da fazna promjena kontrolira brzinu reakcije.[98]

2.6. Stvaranje samoudruženih molekulskih slojeva na uređenim površinama metala

Stvaranje samoudruženih monomolekulskih slojeva surfaktanata na površinama jedan je oblik molekulskog samoudruživanja u dobro definirane strukture. Do danas je ispitan vrlo veliki broj sustava, ali najčešće proučavani i najbolje karakterizirani su samoudruženi monomolekulski slojevi alkantiolata na površini zlata (111).[10] Konačna struktura SAM-ova suma je nekoliko doprinosa. Prvi je doprinos afinitet funkcionalne skupine sa sumporom prema stvaranju veze s atomima zlata. Mehanizam nastajanja te veze nije u potpunosti razriješen, no pretpostavlja se da dolazi do oksidativne adicije S-H veze na površinu zlata nakon koje slijedi eliminacija vodika.

Drugi doprinos strukturi SAM-ova su međumolekulske interakcije, koje su u slučaju alkantiolata uglavnom van der Waalsove interakcije među alkilnim lancima, no u slučaju aromatskih spojeva to mogu biti i π-π interakcije. Ovisno o jačini interakcija i steričkim uvjetima, molekule na površini mogu zauzeti različitu orijentaciju. Alkantiolati su najčešće usmjereni tako da alkilni lanac zatvara kut od 60° s površinom metala. Također, pokazano je da zbog međumolekulskih interakcija alkilni lanci posjeduju 2-D kristaliničnu strukturu te su gotovo u potpunosti izravnani, tj. nalaze se u anti-periplanarnoj konformaciji. Točna mjesta vezanja atoma sumpora nisu u potpunosti poznata, ali istraživanja ukazuju da su najpovoljnija mjesta vezanja u fcc i hcp prazninama, dok su nešto manje povoljna mjesta most i vrh atoma zlata (slika 21).[11]

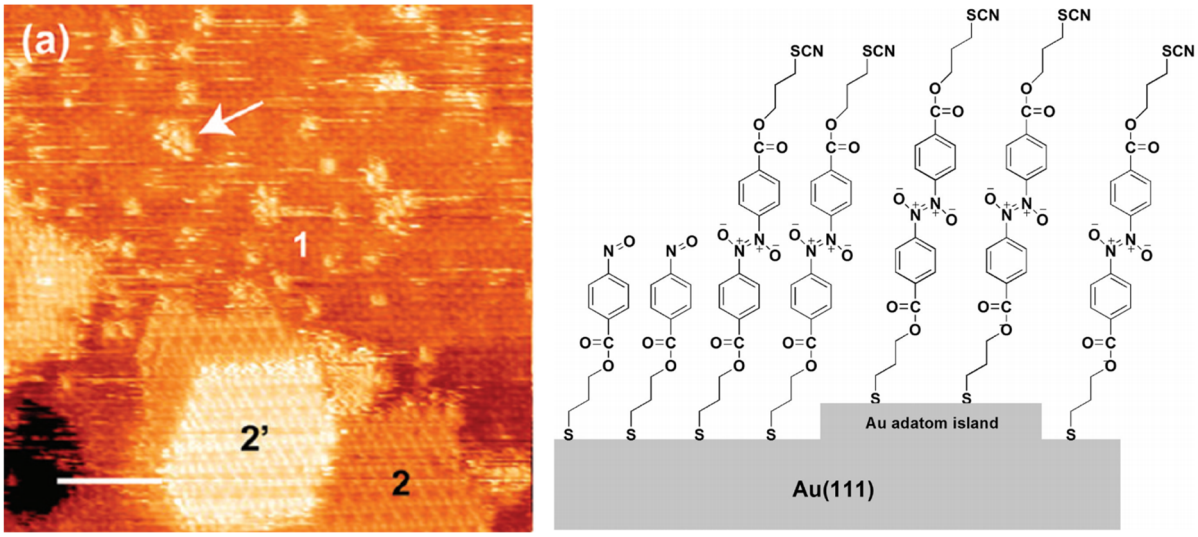


Slika 21. Shematski prikaz prostornog razmještaja atoma sumpora u SAM-u dekantiolata na površini zlata (111). Raspored atoma sumpora prati heksagonsku $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ rešetku, zakrenutu za 30° u odnosu na rešetku koju čine atomi Au na (111) površini. Tamno obojeni klinovi predstavljaju projekciju alkilnog lanca na površinu zlata (111).[11]

Stvaranje SAM-ova depozicijom alkantiola iz plinske faze odvija se složenom kinetikom u više koraka u kojoj je jedan od koraka nastanak polegnute faze alkantiolata. U prvom koraku nastajanja SAM-ova iz plinske faze dolazi do depozicije molekula alkantiola na površinu metala, koji tvore molekulsku fazu relativno male gustoće. Mala gustoća slaganja tiolata na površini posljedica je toga što su alkilni lanci polegnuti, a tek u sljedećem koraku organizacije dolazi do njihovog uspravljanja i tvorenja gusto pakirane strukture, karakteristične za SAM-ove. Pored uspravne i polegnute faze alkantiolata, SAM-ovi su također podložni različitim defektima. Primjeri defakata u SAM-ovima su pojava šupljina u sloju zlata, molekulski defekti uzrokovani nedostatkom ili neuređenošću samih molekula, pojava fizisorbiranih nečistoća na površini, defekti zbog pojave terasa na površinama, rekonstrukcija površine zlata (111) i sl.[99]

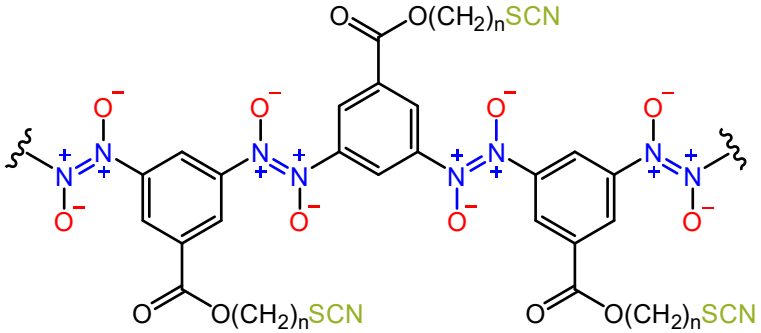
Aromatski nitrozo spojevi modificirani tako da su u *para*-položaju povezani s dugim alkilnim lancem s funkcionalnom skupinom sumpora također tvore samoudružene strukture na uređenoj površini zlata (111). Svojstva samoudruživanja ispitana su pretražnom tunelirajućom mikroskopijom (STM, engl. *scanning tunneling* microscopy), mikroskopijom atomskih sila (AFM, engl. *atomic force microscopy*) i elipsometrijom. Ispitani su spojevi s različitim duljinama alifatskog lanca, položajem i brojem nitrozo skupina, načinom povezivanja aromatskog prstena i alifatskog lanca, te funkcionalnim skupinama koje sadrže sumpor.[15,25]

STM mjerenjima pokazano je da 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoat tvori samouređene mono- i bimolekulske slojeve na površini zlata (111).[15] Sumpor iz tiocijanatne skupine tvori vezu s atomima zlata na površini, a pojedine se molekule razmještaju površinom tvoreći heksagonsku strukturu u kojoj su dvije susjedne molekule udaljene ≈0,37 nm. Nitrozo skupina na suprotnoj strani molekule omogućuje vezanje druge molekule, tvoreći dvosloj prikazan na slici 22. Nastanak bimolekulskog sloja moguće je potvrditi mjerenjem visine uređenih molekulskih otoka na površini zlata (111). Visina bimolekulskog sloja trebala bi iznositi otprilike dvostruko više od visine monomolekulskog sloja, što je i utvrđeno AFM mjerenjima. Samouređene strukture nitrozobenzenskih derivata na površini zlata pokazuju prostornu periodičnost na relativno velikoj površini zlata (111), što čini monomolekulske i bimolekulske strukture 2-D kristalima.[15,100] Razmještaj atoma sumpora na površini zlata (111) čini $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ kristalnu rešetku s udaljenosti ≈0,37 nm među susjednim molekulama tiolata. U slučaju alkantiolata s aromatskim C-nitrozo terminalnim skupinama, atomi sumpora vežu se na vrhove atoma zlata, u fcc šupljine i na mostove između dva atoma zlata.



Slika 22. a) STM slika 19×19 nm površine zlata s kemisorbiranim aromatskim nitrozo derivatom prikazanim na shemi desno. Bijela strelica označava višu domenu dimera koji formiraju 2-D kristale, brojem 1 označena je domena samoudruženog monomolekulskog sloja, dok su brojevima 2 i 2' označene domene samoudruženih bimolekulskih slojeva. Domena 2' odgovara visini bimolekulskog sloja na atomskoj stepenici zlata prikazanoj na shemi desno. b) Shema stvaranja samouređenih mono- i bimolekulskih slojeva aromatskog nitrozo derivata na površini zlata (111).[15]

Zamjenom položaja nitrozo skupine iz položaja 4- u položaje 3- i 5-, nitrozo derivat teorijski može stvarati azodioksidne veze u smjeru riblje kosti, prikazane na slici 23.



Slika 23. Predloženi motiv riblje kosti *E*-azodioksidnih veza 3,5-dinitrozo derivata.[25]

Odsustvo karakterističnih vrpci istezanja *Z*-azodioksidne veze u refleksijsko-apsorpcijskim IR spektrima s modulacijom polarizacije (PM-IRRAS, engl. *polarization modulation-infrared reflection-adsorption spectroscopy*) upućuje da ne dolazi do međusobnog povezivanja među monomernim jedinicama 3,5-dinitrozo derivata unutar istog sloja. Istaknute vrpce u PM-IRRAS spektru odgovaraju karakterističnom istezanju tiocijanatne skupine na oko 2150 cm^{-1}, *E*-azodioksidne veze na oko 1265 cm^{-1} i nitrozo skupine na oko 1490 i 1119 cm^{-1}.[25] Vezanje 3,5-dinitrozo derivata na površinu zlata (111) također mijenja morfologiju površine. Površina zlata (111) prije vezanja 3,5-dinitrozo derivata na STM snimkama pokazuje ravne atomske terase, dok nakon vezanja dinitrozo derivata STM snimke ukazuju na stvaranje otoka

vezanog dinitrozo spoja koji tvore isprepletenu mrežu. Mjerenja visine nastalih otoka AFM metodom ukazuju da prosječne visine iznose 11 i 14 Å za spoj s tri, odnosno šest atoma ugljika u alifatskom lancu. Visine slojeva dobivena AFM mjerenjima u skladu su s izračunanim vrijednostima visine monomera i dimera 3,5-dinitrozo derivata, što upućuje na stvaranje mono- i bimolekulskih slojeva na površini zlata (111). Stvaranje samouređenih mono- i bimolekulskih slojeva na površini zlata (111) potvrđeno je i elipsometrijskim mjerenjima gdje su prosječne izmjerene debljine molekulskih slojeva za spoj s tri, odnosno šest atoma ugljika u alifatskom lancu iznosile 15, odnosno 19 Å.[25]

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Tehnike karakterizacije spojeva

3.1.1. Spektroskopija NMR

Otopinski jedno- i dvodimenzijski spektri ^{1}H NMR snimani su u deuteriranom kloroformu, $CDCl_3$ na Bruker Avance III HD 400 MHz/54 mm Ascend spektrometru NMR opremljenom 5 mm PA BBI 1H/D-BB probom i *z*-gradijentnim dodacima. ^{1}H kemijski pomaci određeni su prema TMS-u. Korištene su standardne tehnike ^{1}H i COSY. ^{1}H spektri NMR snimani su uz 16 snimki sa spektralnom širinom od 8013 Hz i digitalnom razlučivosti od 0,24 Hz po točki. COSY spektri snimani su koristeći 2048 točaka u f2 dimenziji i 128 pomaka u f1 dimenziji. Za svaki pomak uprosječene su 4 snimke spektralne širine 3788 Hz. Digitalna razlučivost bila je 3,70 Hz po točki u f2, odnosno 59,19 Hz u f1 dimenziji.

3.1.2. FT-IR spektroskopija

Infracrveni spektri snimani su na PerkinElmer SpectrumTwo FT-IR spektrometru uz spektralno razlučivanje 4 cm^{-1} u spektralnom području od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1}. Uprosječeno je 10 snimaka po spektru. Uzorci su pripremani tehnikom KBr pastile pri čemu je uzorak miješan s kalijevim bromidom u omjeru 1:100, a usitnjena smjesa prešana u tanke pastile.

3.2. Priprava aromatskih C-nitrozo spojeva

Aromatski C-dinitrozo spojevi korišteni u ovom radu pripravljeni su oksidacijom odgovarajućih diamino spojeva. Svi korišteni reagensi i kemikalije bili su analitičke čistoće. Otapala korištena u radu pročišćena su standardnim literaturnim postupcima ili su korištena bez prethodnog pročišćavanja. Neke od reakcija provedene su u inertnoj atmosferi dušika kao što je naznačeno u opisu postupka. Za kromatografiju na stupcu korišten je silika-gel veličine zrna 62-210 μm (Fluka). Identifikacija priređenih spojeva provedena je pomoću IR spektroskopije, spektroskopije NMR i elementne analize.

*3.2.1. Priprava 4,4'-dinitrozobifenila (**1**)*

Vodena otopina Oxone®-a (667 mg; 2,2 mmol; 20 mL) dokapava se u ledom hlađenu otopinu benzidina (200 mg; 1,1 mmol) u diklormetanu (10 mL) u atomosferi dušika. Po završetku

dokapavanja otopine Oxone-a reakcijska se smjesa nastavi miješati na magnetskoj mješalici još 5 minuta. Slojevi se zatim odvoje, a vodeni se sloj ekstrahira tri puta s po 15 mL diklormetana. Sakupljeni organski slojevi se isperu destiliranom vodom, a zatim vodenom otopinom natrijeva klorida te suše na bezvodnom natrijevom sulfatu. Otapalo se upari, a dobivena smjesa pročisti kromatografijom na stupcu silikagela s kloroformom kao eluensom. Dobiveno je 15 mg (6,5%) spoja **1** u obliku zelenih kristalića koji u roku od nekoliko minuta mijenjaju boju u svjetlo žutu.
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,03 (d, 4H, J = 8,5 Hz); 7,91 (d, 4H, J = 8,5 Hz).
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}: 1596; 1486; 1397; 1277; 1255; 1119; 817.

*3.2.2. Priprava spojeva **2–5***

Odgovarajući 4,4'-diamino spoj (0,5 mmol), Oxone (2,0 mmol) i natrijev hidrogenkarbonat (4,0 mmol) dodaju se u čeličnu posudu za kuglični mlin zajedno s dvije čelične kuglice promjera 7 mm. Smjesa se melje jedan sat bez dodatka otapala na frekvenciji 25 Hz. Po završetku mljevenja smjesa se nekoliko puta ispere kloroformom, organski se dio odvoji, a ostatak nakon uparavanja otapala pročisti kromatografijom na stupcu silikagela.

*3.2.3. Priprava bis(4-nitrozofenil)metana (**2**)*

Sirovi se produkt pročisti kromatografijom na stupcu silikagela u sustavu otapala petroleter:etil-acetat = 7:3. Dobiveno je 19,8 mg (17,5%) spoja **2** u obliku zelenih igličastih kristalića. Prekristalizacijom iz diklormetana spoj **2** kristalizira u obliku žutih listića.
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 7,91 (d, 4H, J = 8,3 Hz); 7,49 (d, 4H, J = 8,3 Hz); 4,21 (s, 2H).
^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 42,1; 121,5; 129,8; 147,6; 165,1.
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}: 3056; 3040; 1598; 1502; 1447; 1423; 1397; 1197; 1183; 1169; 1115; 953; 877; 821; 788.
Anal. Izrač. za $C_{13}H_{10}N_2O_2$: C 69,02%; H 4,46%; N 12,38%; O 14,14%. Pronađeno: C 69,0%; H 5,48%; N 11,57%; O 13,95%.

*3.2.4. Priprava 1,2-bis(4-nitrozofenil)etana (**3**)*

Sirovi se produkt pročisti kromatografijom na stupcu silikagela s kloroformom kao eluensom. Dobiveno je 18,5 mg (15,4%) spoja **3** u obliku žućkastog praha.
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 7,88 (d, 4H, J = 7,6 Hz); 7,41 (d, 4H, J = 7,6 Hz), 3,10 (s, 4 H).
^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 37,4; 115,1; 129,8; 149,1; 165,5.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}: 2923; 2855; 1597; 1502; 1414; 1257; 1118; 1096; 1019; 863; 834; 768.

Anal. Izrač. za $C_{14}H_{12}N_2O_2$: C 69,99%; H 5,03%; N 11,66%; O 13,32%. Pronađeno: C 68,88%; H 5,57%; N 11,20%; O 14,35%.

*3.2.5. Priprava bis(4-nitrozofenil)metanona (**4**)*

Sirovi se produkt pročisti kromatografijom na stupcu silikagela u sustavu otapala petroleter:etil-acetat = 8:2. Dobiveno je 8,52 mg (7,1%) spoja **4** u obliku žutog praha.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,47 (d, 4H, J = 8,7 Hz); 8,06 (d, 4H, J = 8,7 Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 120,5; 131,2; 140,9; 163,5; 193,8.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}: 3110; 1653; 1597; 1410; 1310; 1263; 1113; 1013; 934; 882; 876; 824; 767.

Anal. Izrač. za $C_{13}H_8N_2O_3$: C 65,0%; H 3,36%; N 11,66%; O 19,98%. Pronađeno: C 62,67%; H 4,11%; N 10,21%; O 23,01%.

*3.2.6. Priprava 4,4'-oksibis(nitrozobenzena) (**5**)*

Sirovi se produkt pročisti kromatografijom na stupcu silikagela u sustavu otapala petroleter:etil-acetat = 9:1. Dobiveno je 17,2 mg (15,1%) spoja **5** u obliku zelenih kristalića.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,00 (d, 4 H, J = 8,9 Hz); 7,26 (d, 2H, J = 8,9 Hz).

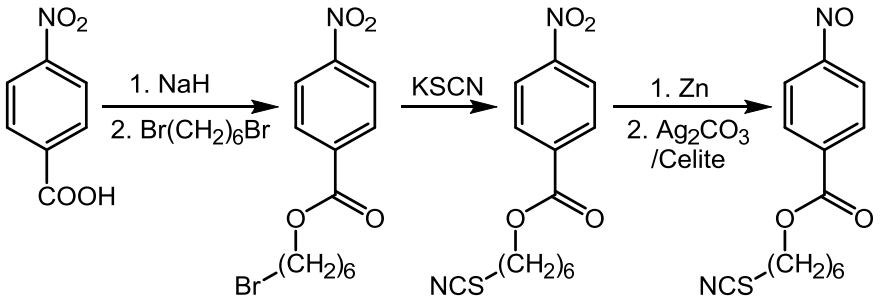
^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 119,2; 123,9; 161,3; 163,4.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}: 3064; 3046; 1587; 1493; 1426; 1417; 1404; 1384; 1246; 1204; 1183; 1168; 1120; 1102; 952; 878; 869; 837.

MS (MALDI-TOF) m/z: $[M+H]^+$ izrač. za $C_{12}H_8N_2O_3$: 229,0613. Pronađeno: 229,0615.

*3.2.7. Priprava 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata (**6**)*

Spoj **6** je pripravljen prema shemi prikazanoj na slici 24.



Slika 24. Shema priprave 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata (spoja **6**).

3.2.7.1. *Priprava 6-bromheksil-4-nitrobenzoata (**6a**)*

U otopinu 4-nitrobenzojeve kiseline (1 g; 6,0 mmol) u 25 cm^3 dimetilformamida hlađenoj na ledenoj kupelji polagano se, uz miješanje, dodaje natrijev hidrid (0,3 g; 60%-tna disperzija u mineralnom ulju). Kad je sav natrijev hidrid dodan smjesa se miješa još 1 sat nakon čega se u reakcijsku smjesu doda 1,6-dibromheksan (13,9 cm^3; 8,6 g; 36 mmol). Nakon 24 sata miješanja na sobnoj temperaturi u reakcijsku se smjesu doda 30 cm^3 zasićene vodene otopine amonijevog klorida. Smjesa se zatim ekstrahira tri puta s po 20 cm^3 etil-acetata, spojeni organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu, a otapalo upari uz sniženi tlak. Ostatak se pročišćava kromatografijom na stupcu silikagela u sustavu otapala petroleter:diklormetan=3:1 dok ostatak neizreagiranog 1,6-dibromheksana ne eluira sa stupca nakon čega se eluiranje nastavlja s diklormetanom. Dobiveno je 0,65 g spoja **6a** (65%) u obliku svijetlo žutog ulja koje kristalizira pri sniženoj temperaturi.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,32 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 8,23 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 4,40 (t, 2H, J = 6,6 Hz); 3,45 (t, 2H, J = 6,7 Hz); 1,88 (m, 4H); 1,54 (m, 4H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 164,7; 150,5; 135,8; 130,7; 123,6; 65,8; 33,7; 32,6; 28,5; 27,8; 25,3.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}: 2938; 2862; 1720; 1603; 1523; 1472; 1351; 1277; 1121; 1105; 1096; 1012; 947; 879; 837; 723.

3.2.7.2. *Priprava 6-tiocijanatoheksil-4-nitrobenzoata (**6b**)*

Smjesa spoja **6a** (0,43 g; 1,3 mmol) i kalijeva tiocijanata (0,19 g; 2,0 mmol) zagrijava se u etanolu (5 cm^3) uz refluks četiri sata. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu reakcijska se smjesa profiltrira, filtrat ekstrahira eterom, a spojeni organski ekstrakti suše na bezvodnom natrijevom sulfatu te otapalo upari uz sniženi tlak. Dobiveno je 0,40 g (98%) spoja **6b** u obliku žutog ulja.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,32 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 8,23 (d, 2H, J = 9,0 Hz); 4,41 (t, 2H, J = 6,6 Hz); 2,98 (t, 2H, J = 7,2 Hz); 1,89 (m, 4H); 1,56 (m, 4H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 164,7; 150,6; 135,7; 130,7; 123,6; 112,2; 65,7; 33,9; 29,8; 28,5; 27,6; 25,4.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}: 2940; 2861; 2154; 1724; 1608; 1528; 1350; 1276; 1120; 1104; 1015; 874; 785; 720.

3.2.7.3. *Priprava 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata (**6**)*

U otopinu spoja **6b** (0,40 g; 1,3 mmol) u 4 cm^3 acetona doda se otopina amonijevog klorida (0,12 g; 2,2 mmol) u 2,0 cm^3 vode. Uz snažno miješanje se u reakcijsku smjesu hlađenu ledenom kupelji polagano dodaje prethodno aktivirani cink u prahu (0,34 g; 5,2 mmol, ispran 10% otopinom HCl). Nakon što je sav cink dodan smjesa se miješa još pola sata nakon čega se profiltrira. U filtrat ohlađen na −5 °C smjesom leda i soli doda se srebrov karbonat na celitu (3,1 g; 600 g mol^{-1}, 5,2 mmol). Smjesa ubrzo pocrni te se nakon pet minuta miješanja profiltrira preko sinter lijevka, ostatak se ispere diklormetanom, a zatim ponovno profiltrira kroz 0,45 μm politetrafluoretilenski filter. Organski se ekstrakt suši na bezvodnom natrijevom sulfatu, otapalo upari uz sniženi tlak, a produkt se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens. Dobiveno je 0,103 g (37%) spoja **6** u obliku zelenog ulja koje kristalizira pri sniženoj temperaturi.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 8,32 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 7,96 (d, 2H, J = 8,7 Hz); 4,41 (t, 2H, J = 6,6 Hz); 2,99 (t, 2H, J = 7,2 Hz); 1,88 (m, 4H); 1,56 (m, 4H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 165,3; 164,4; 135,4; 131,0; 120,4; 112,2; 65,6; 33,9; 29,8; 28,5; 27,6; 25,5.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}: 2939; 2861; 2154; 1722; 1603; 1515; 1464; 1409; 1275; 1174; 1110; 1011; 951; 865; 812; 766.

3.3. Priprava slojeva aromatskih dinitrozo spojeva na modificiranim uređenim površinama zlata (111)

U ovome su radu korišteni filmovi zlata debljine stotinjak nanometara, napareni na podlogu od tinjca (Keysight Technologies). Tako pripravljene zlatne podloge karakteriziraju dobro uređene, ravne i velike atomske terase na kojima je moguća ravnomjerna adsorpcija i organizacija molekula. Prije svakog mjerenja uzorak zlata je obrađen metodom opuštanja plamenom (engl. *flame annealing*) čime se povećava površina ravnih terasa te uklanjaju nečistoće s površine. Postupak se provodi brzim prelaženjem plamenom (u ovom je radu korišten plin butan) preko površine zlata do pojave crvenog obojenja nakon čega se uzorak hladi u struji argona.

Molekulski slojevi spoja **6** pripravljeni su uranjanjem supstrata Au(111) na tinjcu, koji je prethodno obrađen postupkom opuštanja plamenom, u otopinu koncentracije 1 mmol dm^{-3}

(DCM/EtOH = 1/1) na 6 sati. Supstrat je zatim izvađen iz otopine i temeljito ispran diklormetanom kako bi se uklonio fizisorbirani sloj nakon čega je sušen u struji argona.

Molekulski slojevi spojeva **2**, **3** i **4** pripravljeni su uranjanjem supstrata Au(111)/tinjac na koji je prethodno vezan molekulski sloj spoja **6** u otopinu koncentracije oko 1 mmol dm^{-3} između 24 i 36 sati. Supstrat je zatim izvađen iz otopine, temeljito ispran diklormetanom i sušen u struji argona.

Svo suđe korišteno kod priprave molekulskih slojeva prethodno je očišćeno *piranha* otopinom (vruća smjesa koncentrirane sumporne kiseline i 30%-tnog vodikovog peroksida u omjeru 3:1) te je potom isprano deioniziranom vodom i acetonom.

3.4. Instrumentne eksperimentalne metode

3.4.1. Spektroskopija NMR pri različitim temperaturama

Temperaturno razlučeni spektri ^{1}H NMR snimani su u temperaturnom području između 223 i 298 K. Uzorci su ohlađeni na 223 K, postupno zagrijavani do sobne temperature te su na nekoliko temperatura snimljeni spektri NMR. COSY spektri snimani su pri 223 K i na sobnoj temperaturi.

3.4.2. Kriogena mjerenja

Kinetika polimerizacije mjerena je vremenski razlučenom FT-IR spektroskopijom. Uzorci su pripremljeni metodom KBr pastile tako da je odgovarajući dinitrozo spoj pomiješan s kalijevim bromidom u omjeru ≈1:100 te prešan u tanku pastilu. Pripremljene pastile učvršćene su na hladnom prstu kriostata Leybold-Heraeus ROC 300 He između dvije pločice KBr. Kako bi se povećala temperaturna vodljivost između uzorka i hladnog prsta, KBr pločica koja je u doticaju s metalnim nosačem prislonjena je uz namotanu indijevu žicu debljine 1,0 mm. Nakon evakuiranja do tlaka ≈ 10^{-5} mbar uz spregu mehaničke i difuzijske pumpe uzorci su ohlađeni do 13 K te su podvrgnuti 254 nm UV zračenju UVP R-52 niskotlačne živine lampe sve dok nije bilo daljnjih promjena u IR spektrima. Potom se uzorci griju do željene temperature ili se temperatura linearno varira, ovisno o vrsti eksperimenta, te se snimaju IR spektri uzorka svakih 65-70 s.

3.4.3. Elipsometrija

Mjerenja debljine tankih filmova provedena su na Gaertner Scientific elipsometru s promijenjivim kutem zračenja, opremljenim 633 nm helij-neon laserom, te kutem upadnog zračenja podešenim na 70°.

Optičke konstante slojeva zlata određivane su na plamenom opuštenim supstratima, dok je za adsorbirane slojeve na površinu zlata korištena vrijednost refrakcijskog indeksa 1,5 koja je literaturno poznata za slične spojeve.[25]

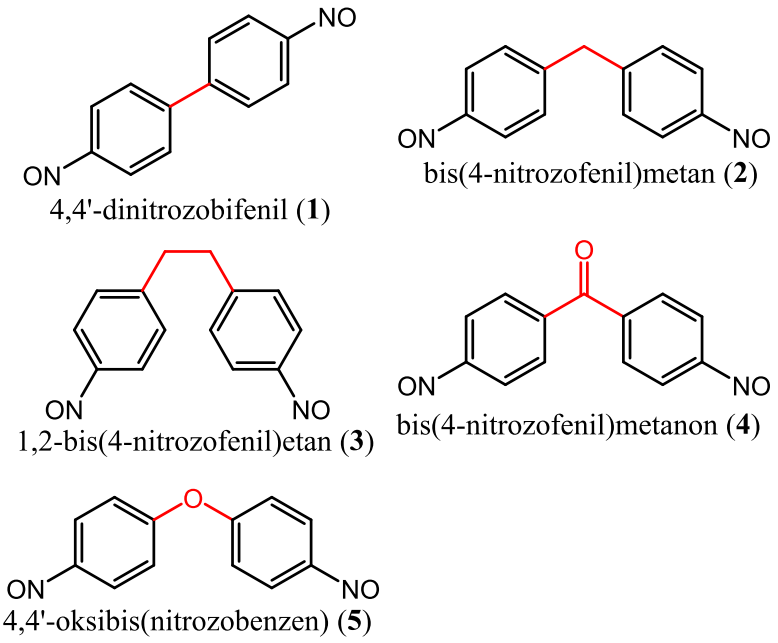
3.5. Obrada podataka

Prikupljeni kinetički podatci obrađeni su u programu Wolfram Mathematica.[101] Izotermna kinetička mjerenja analizirana su prema analitički zadanim funkcijama ili numerički riješenim diferencijalnim jednadžbama. Numeričko riješavanje složenih diferencijalnih jednadžbi mehanističkih modela provedeno je implicitnom Runge-Kutta metodom. Za utočnjavanje je korištena nelinearna regresija koja je također provedena numerički, koristeći Nelder-Mead metodu,[102,103] tj. nizbrdo krećuću metodu simpleksa. Za optimalno pretraživanje pet- i višedimenzijskog prostora optimizacija je ponavljana nekoliko puta, a pritom su korištene različite, nasumično odabrane početne točke optimizacije. Parametri koji su producirali najmanju sumu kvadrata odstupanja eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti su zatim korišteni u drugom koraku optimizacije u kojemu su varirani početni parametri gibanja simpleksa do postizanja samousklađenosti rezultata.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Reakcije aromatskih dinitrozo spojeva u čvrstom stanju

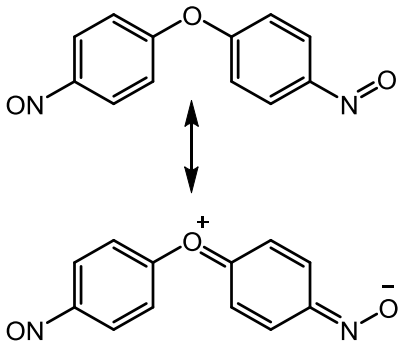
Jedan od ciljeva ovog rada bio je ispitati reaktivnost aromatskih dinitrozo spojeva u čvrstom stanju. U tu je svrhu pripravljeno pet aromatskih dinitrozo derivata (spojevi **1**-**5**, slika 25) koji se razlikuju po premosnici između aromatskih prstena. Premosnice su odabrane s ciljem dobivanja aromatskih dinitrozo sustava različite fleksibilnosti. Ispitani spojevi tako variraju od rigidnog derivata bifenila (**1**), do fleksibilnog derivata 1,2-difeniletana (**3**), dok je derivat difenil-etera (**5**) sustav srednje rigidnosti s elektron donorskom skupinom u *para*-položaju naspram nitrozo skupine.



Slika 25. Strukture pripravljenih aromatskih dinitrozo spojeva koji se razlikuju po premosnici između aromatskih prstenova: bez premosnice (**1**), metilenska premosnica (**2**), etil-1,2-enska premosnica (**3**), metanonska premosnica (**4**) i oksa premosnica (**5**).

Spojevi **1**, **3** i **4** su izolirani u azodioksidnom obliku što je potvrđeno prisustvom intenzivne vrpce oko 1260 cm^{-1} u njihovim IR spektrima, karakteristične za asimetrično istezanje *E*-azodioksidne veze. Pritom su vrpce karakteristične za istezanje N=O (pri 1520 cm^{-1}) i C-N (pri 1120 cm^{-1}) veze odsutne. Spoj **2** izoliran je u monomernom obliku, a nakon prekristalizacije iz diklormetana dobiven je azodioksid *Z*-konfiguracije što je potvrđeno prisustvom dviju karakterističnih vrpci pri oko 1420 i 1380 cm^{-1}. Odsustvo vrpce pri oko 1260 cm^{-1} upućuje da *E*-azodioksidni izomer nije prisutan, a mali intenzitet vrpce pri 1119 cm^{-1} da

je jedan dio nitrozo skupina ostao slobodan. Spoj **5** izoliran je kao smjesa monomera i oligomera *Z*-konfiguracije, s većim udjelom nitrozo monomera. Iako je intenzitet signala *Z*-azodioksida značajno manji od signala nitrozo skupine, spoj **5** ipak tvori dimere unatoč elektron-donorskom djelovanju atoma kisika iz premosnice. Parcijalni karakter C=N dvostruke veze iz kinoidne strukture prikazane na slici 26 povećava energijsku barijeru za rotaciju nitrozo skupine izvan ravnine aromatskog prstena koja je nužna prilikom stvaranja azodioksida. Povećanjem elektron donorskih svojstava supstituenta u *para*-položaju naspram nitrozo skupine energijska barijera rotacije postaje veća čime se onemogućava stvaranje azodioksida.[24]



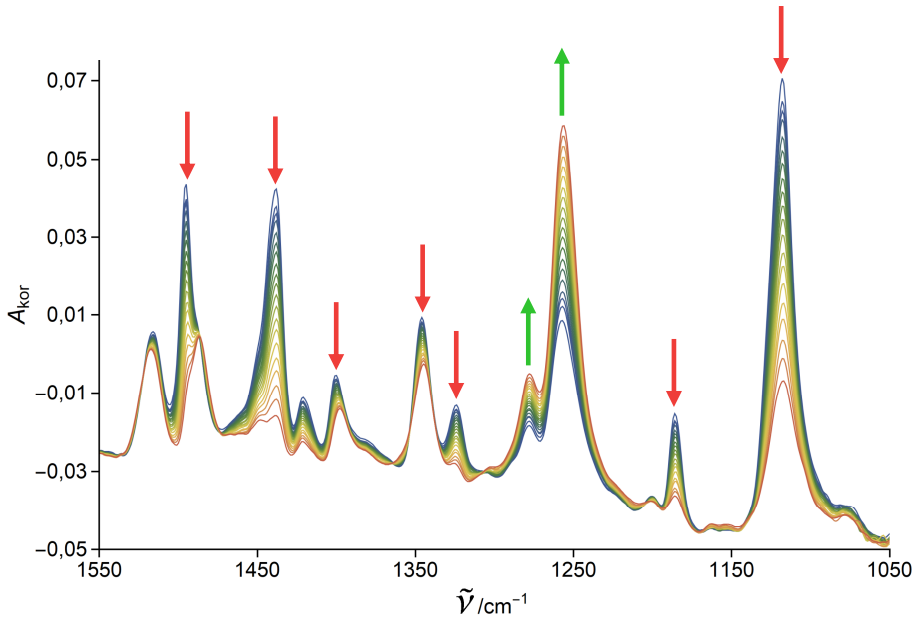
Slika 26. Predviđena kinoidna rezonantna struktura spoja **5**.

Spojevi prikazani na slici 25 tvore lance različitih duljina međumolekulskim interakcijama nitrozo skupina, tj. povezivanjem putem azodioksidnih veza. Nastale azodioksidne veze moguće je reverzibilno cijepati djelovanjem UV zračenja pri kriogenim temperaturama. Kako bi se ispitao utjecaj premosnica na svojstvo nastajanja azodioksida te istražio mehanizam reakcija u čvrstom stanju provedena su kinetička mjerenja. Monomerni oblici nitrozo spojeva pripravljeni su obasjavanjem azodioksida UV zračenjem na temperaturi 13 K, pri čemu dolazi do cijepanja azodioksidne veze. Pri ekstremno niskim temperaturama molekule ne posjeduju dovoljno energije za stupanje u kemijsku reakciju te sustav praktički ostaje „zamrznut“ uz minorne promjene geometrije, poput međusobnog udaljavanja nitrozo skupina i rotacije aromatskih prstena.[90,95] Pri višim temperaturama započinje kemijska reakcija ako su osim energijskih zadovoljeni i ostali uvjeti, poput rotacijske, vibracijske i translacijske slobode, povoljne orijentacije, i sl.

4.2. Utjecaj premosnice na kinetiku polimerizacije aromatskih dinitrozo spojeva u čvrstom stanju

*4.2.1. Kinetika polimerizacije 4,4'-dinitrozobifenila (**1**)*

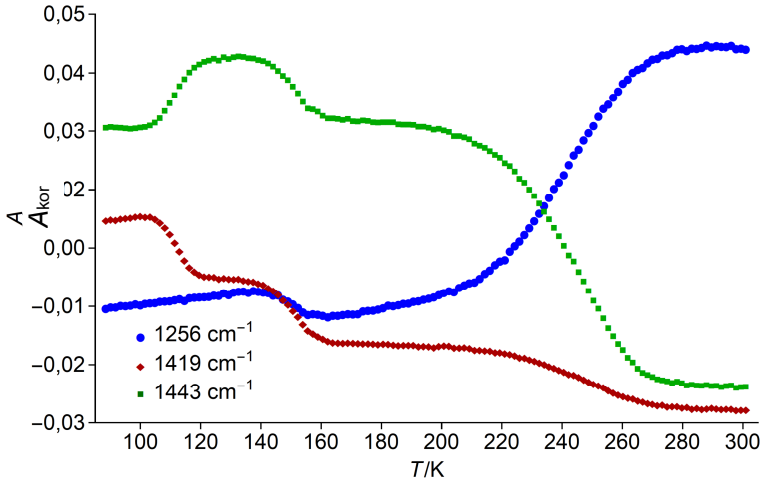
Pripremljena KBr pastila polimernog uzorka 4,4'-dinitrozobifenila (**1**) učvršćena je na hladnom prstu kriostata te ohlađena na 13 K. Uzorak je obasjan UV zračenjem niskotlačne živine lampe sve dok nije bilo zamjetnih promjena u dva uzastopna infracrvena spektra. Praćene su promjene intenziteta karakterističnih vrpci uslijed grijanja uzorka. Vrpce pri valnim brojevima 1257 cm^{-1} i 1119 cm^{-1} asignirane su asimetričnom istezanju *E*-(ON=NO), odnosno C–N istezanju nitrozo skupine. Također dolazi do promjene intenziteta vrpci pri valnim brojevima 1441 cm^{-1} i 1419 cm^{-1} (slika 27). Vrpce pri valnim brojevima 1418 cm^{-1} i 1437 cm^{-1} zamijećene su i kod polimerizacije 1,4-dinitrozobenzena, ali u tom su se slučaju mijenjale paralelno s vrpcama istezanja *E*-azodioksidne veze (1265 cm^{-1}), odnosno istezanja nitrozo skupine (1523 cm^{-1}).[73]



Slika 27. Vremenski razlučeni FT-IR spektri spoja **1** na 220 K.

Vrpca monomera spoja **1** pri 1119 cm^{-1} najizraženija je na samom početku reakcije te se postupno smanjuje s vremenom, dok paralelno raste vrpca azodioksidnog istezanja pri 1257 cm^{-1}. Ostale vrpce koje pripadaju nitrozo spoju, označene crvenim strelicama, prate pad intenziteta vrpce pri 1119 cm^{-1}. Prikazom ovisnosti intenziteta navedenih vrpci o temperaturi može se zamijetiti da se sitne promjene odvijaju i pri nižim temperaturama, ali glavnina reakcije, tj. najveća promjena u intenzitetu vrpce azodioksida započinje tek na temperaturi iznad 150 K. Kako je temperatura jedini kontrolni faktor kod polimerizacije dinitrozo spojeva u čvrstom stanju, a koeficijent brzine se povećava s temperaturom bilo je potrebno pronaći

kompromis između mjerenja kinetika pri samom početku i kraju reakcije. Pri nižim je temperaturama moguće pratiti promjene pri samom početku reakcije, no zbog smanjenja brzine reakcije s vremenom otežana s mjerenja kako reakcija odmiče. Pri višim temperaturama nezanemariva količina reaktanta reagira u neizotermnom periodu grijanja, to jest prije samog postizanja konstantne temperature, što onemogućuje pouzdano mjerenje brzine na samom početku reakcije. Zbog navedenih je razloga za izotermna kinetička mjerenja odabrano temperaturno područje između 200 i 230 K. Grijanjem do sobne temperature spoj **1** se u potpunosti regenerira, prilikom čega vrpca pri 1119 cm^{-1} nestaje, a intenzitet vrpce na 1257 cm^{-1} vraća do početnog. Reakcijski profil nastajanja azodioksida spoja **1** uslijed postupnog zagrijavanja prikazan je na slici 28. Promjene u kojima ne nastaje azodioksid, tj. promjene intenziteta vrpci pri 1419 i 1443 cm^{-1}, koje su pripisane istezanjima aromatskog prstena, odvijaju se u temperaturnom rasponu između 100 i 160 K.

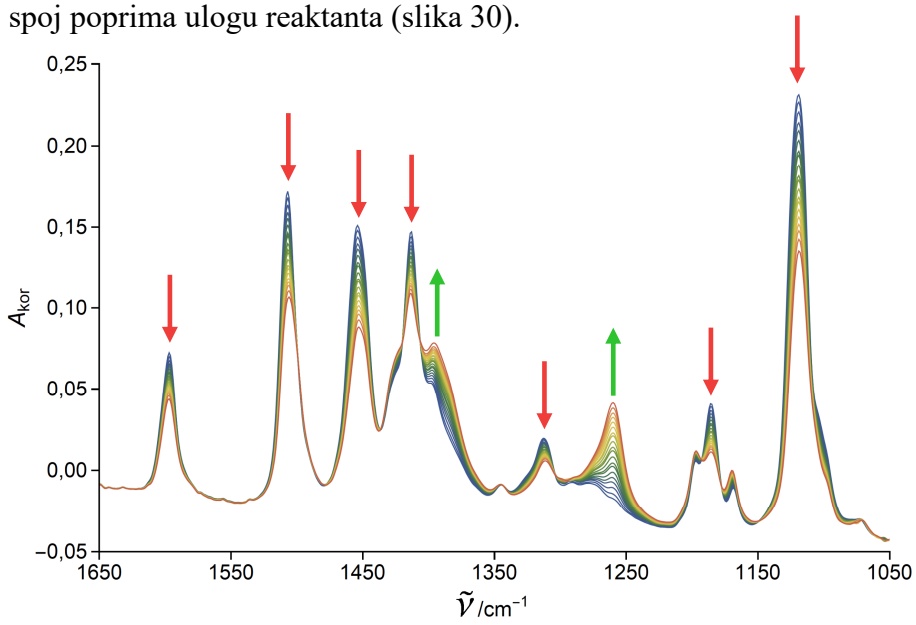


Slika 28. Reakcijski profil nastajanja azodioksida i nestajanja nitrozo monomera spoja **1** uslijed postupnog zagrijavanja uzorka nakon kriogene fotolize. Prikazana je ovisnost korigirane apsorbancije o temperaturi. Vrpca na 1256 cm^{-1} pripisana je istezanju *E*-azodioksidne veze, a vrpce na 1419 cm^{-1} i 1443 cm^{-1} rastezanju aromatskog prstena.

*4.2.2. Kinetika polimerizacije bis(4-nitrozofenil)metana (**2**)*

Spoj **2** je prije same fotolize prisutan u obliku *Z*-azodioksida koji prelazi u monomerni nitrozo spoj uslijed obasjavanja UV zračenjem. Praćene su promjene intenziteta karakterističnih vrpci asimetričnog istezanja *Z*-azodioksidne veze na 1427 i 1398 cm^{-1} i vrpce istezanja –C–N veze nitrozo skupine na 1119 cm^{-1}. Prve kemijske promjene zamijećene su na temperaturi oko 150 K, dok je kinetika reakcije praćena u području oko 200 K iz razloga navedenih u poglavlju 4.2.1. Praćene vrpce prate eksponencijalni trend, no povećanje intenziteta vrpci u području oko 1400 cm^{-1} prati porast intenziteta novih vrpci koje se ne javljaju u spektrima izoliranog

azodioksida ili nitrozo spoja. Najistaknutija nova vrpca javlja se na 1260 cm^{-1} te pada u područje karakteristično za asimetrično istezanje *E*-azodioksidne veze (slika 29). Analize kinetičkih krivulja upućuju na dvije paralelne kemijske reakcije, nastajanje *E*- i *Z*-azodioksida dok nitrozo spoj poprima ulogu reaktanta (slika 30).

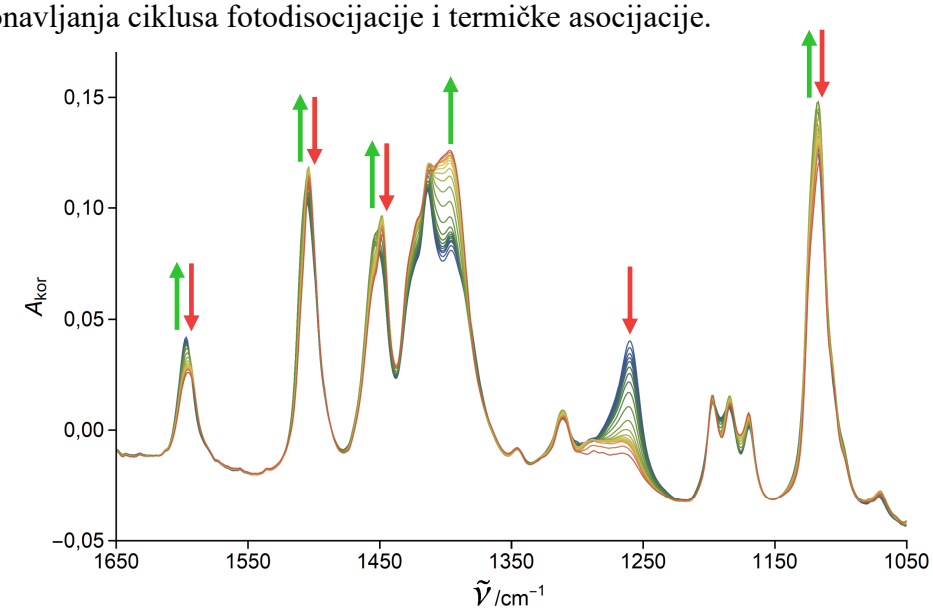


Slika 29. Vremenski razlučeni FT-IR spektri spoja **2** na 225 K.

Prikazom ovisnosti intenziteta vrpci nitrozo monomera, te *E*- i *Z*-azodioksida o temperaturi zamijećuje se da na oko 270 K dolazi do daljnjih kemijskih promjena. Određivanje aktivacijskih parametara ove reakcije bilo je teško provesti jer azodioksid nije bio stabilan u svim pripremljenim uzorcima. *E*-azodioksid se u svakom eksperimentu pokazao metastabilnim što znači da dolazi do njegove disocijacije uslijed povećanja temperature, dok *Z*-azodioksid može biti stabilan ili metastabilan. U slučaju kada je *Z*-izomer metastabilan uslijed daljnjeg grijanja dolazi do paralelne disocijacije *E*- i *Z*-azodioksida te ponovnog nastajanja nitrozo monomera.

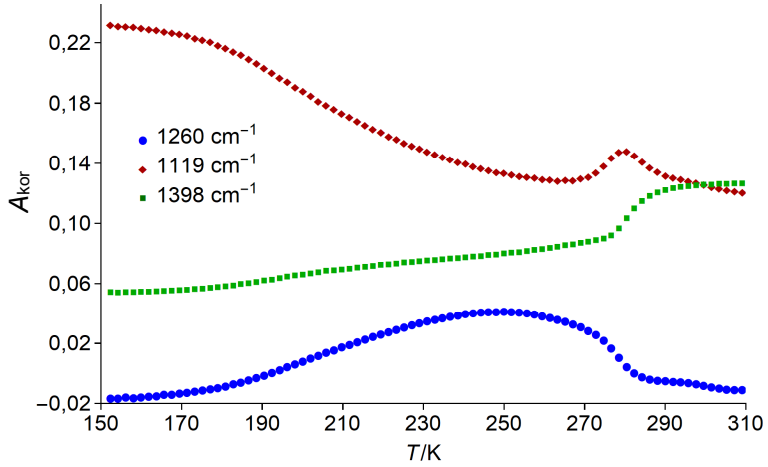
Kada je nastali *Z*-azodioksid stabilan, pri temperaturi oko 270 K dolazi do smanjenja intenziteta vrpce na 1260 cm^{-1}, a paralelno tome do porasta intenziteta nitrozo vrpce na 1119 cm^{-1} (slika 30). Intenziteti vrpci *Z*-azodioksida na 1427 i 1398 cm^{-1} se također povećavaju, prateći pad vrpce *E*-azodioksida sa sitnim kašnjenjem, dok se intenzitet nitrozo vrpce smanjuje nakon početnog rasta. Ovakav kinetički profil upućuje na kemijsku reakciju u dva uzastopna koraka, gdje je prvi korak disocijacija *E*-azodioksida u nitrozo spoj, a drugi korak ponovna asocijacija molekula nitrozo spoja u *Z*-azodioksid. *E*-azodioksid poprima ulogu reaktanta, nitrozo spoj ulogu međuprodukta, a produkt je *Z*-azodioksid (slika 30). Grijanjem do sobne temperature vrpca *E*-izomera nestaje, a *Z*-azodioksidni izomer se djelomično regenerira, s time

da intenzitet vrpce nastalog *Z*-azodioksida iznosi između 10 i 50% početnog intenziteta, ovisno o broju ponavljanja ciklusa fotodisocijacije i termičke asocijacije.



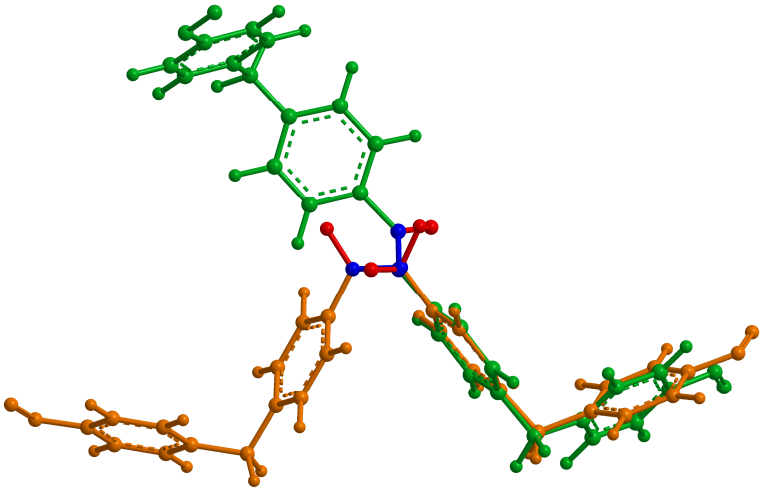
Slika 30. Vremenski razlučeni IR spektri spoja **2** na 275 K.

Praćenjem intenziteta karakterističnih vrpci s temperaturom uočava se da reakcija nastajanja *E*-izomera azodioksida (plava krivulja, slika 31) prevladava između 150 i 250 K, no pri temperaturi iznad 250 K dolazi do njegova raspada. Kako se reakcija približava prekretnici između nastajanja i raspada *E*-azodioksida smanjuje se i brzina trošenja nitrozo spoja (crvena krivulja, slika 31), no u trenutku početka raspada *E*-azodioksida dolazi do naglog porasta količine nitrozo monomera. Nekoliko trenutaka kasnije zamijećen je nagli porast količine *Z*-azodioksida (zelena krivulja) što upućuje da se pretvorba iz *E*- u *Z*-azodioksid ne odvija u jednom koraku već se uistinu odvija posredstvom nitrozo vrste.



Slika 31. Reakcijski profil nastajanja azodioksida i nestajanja nitrozo monomera spoja **2** uslijed postupnog zagrijavanja uzorka nakon kriogene fotolize. Prikazana je ovisnost korigirane apsorbancije o temperaturi. Vrpca na 1260 cm^{-1} pripisana je istezanju *E*-azodioksidne veze, na 1119 cm^{-1} C-N istezanju nitrozo skupine, a na 1298 cm^{-1} istezanju *Z*-azodioksidne veze.

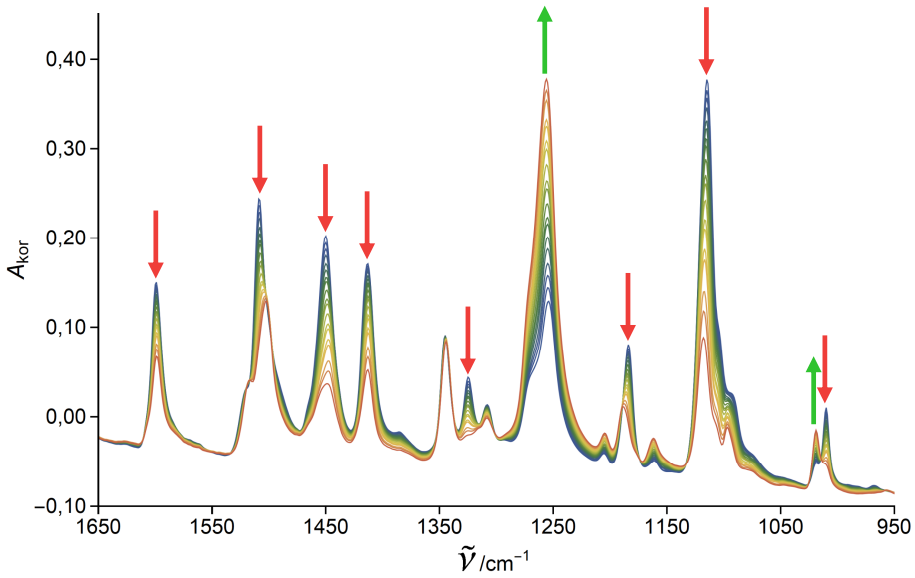
Pretvorba jednog izomera azodioksida u drugi također upućuje na značajno veću slobodu gibanja molekula unutar kristalne rešetke od one opisane u literaturi, bez obzira da li se pretvorba odvija direktno ili putem nitrozo monomera.[31,95] Pretvorba *E*-izomera u *Z*- zahtjeva rotaciju aromatskog dijela molekule neposredno uz azodioksidnu vezu, što u slučaju aromatskih dinitrozo spojeva ispitivanih u sklopu ovog rada povlači i veliku promjenu orijentacije ostatka molekule, tj. aromatskog prstena udaljenog od azodioksidne skupine (slika 32). Ovako velike promjene geometrije mogu upućivati na kvazi-tekuću intermedijernu fazu koja se javlja tijekom fazne promjene uzrokovane reakcijom.



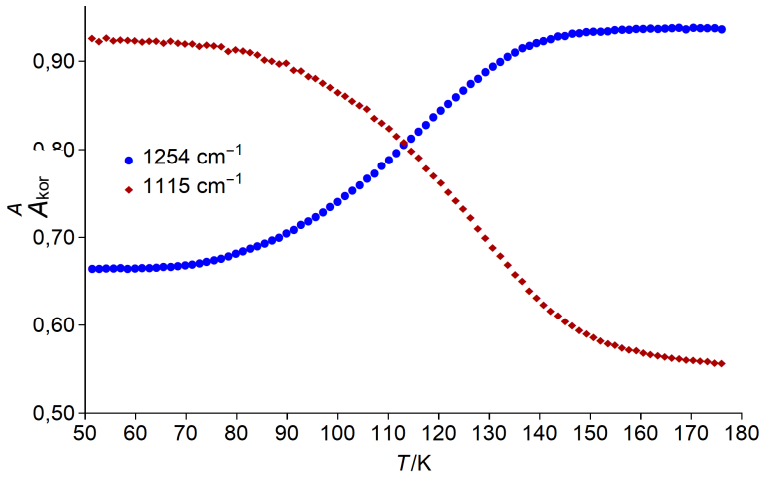
Slika 32. Preklopljene strukture *E*- (zeleno) i *Z*-azodioksi (narančasto) dimera spoja **2** dobivene B3LYP-D3 optimizacijom u kloroformu (SMD) uz 6-311+G(2d,p) osnovni skup.

*4.2.3. Kinetika polimerizacije 1,2-bis(4-nitrozofenil)etana (**3**)*

Spoj **3** je izoliran u obliku azodioksida *E*-konfiguracije koji fotolizom daje monomerni nitrozo spoj. Praćeni su intenziteti karakterističnih vrpci *E*-azodioksida i nitrozo monomera na 1254 cm^{-1}, odnosno na 1115 cm^{-1}. Nije zamijećena vrpca u području asimetričnog istezanja *Z*-azodioksidne veze (slika 33). Reakcija započinje pri temperaturi nešto nižoj od 100 K te je zbog relativno velike brzine reakcije područje oko 100 K odabrano za praćenje kinetika reakcije. Vrpce rastezanja nitrozo i azodioksidnih skupina prate trend prikazan na slici 34, a grijanjem do sobne temperature azodioksid se gotovo u potpunosti regenerira.



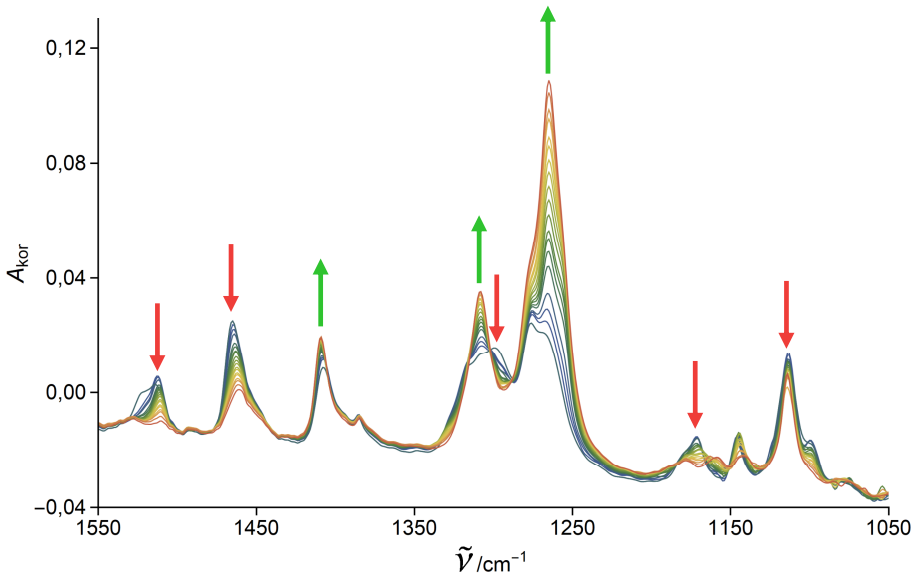
Slika 33. Vremenski raslučeni FT-IR spektri spoja **3** na 100 K.



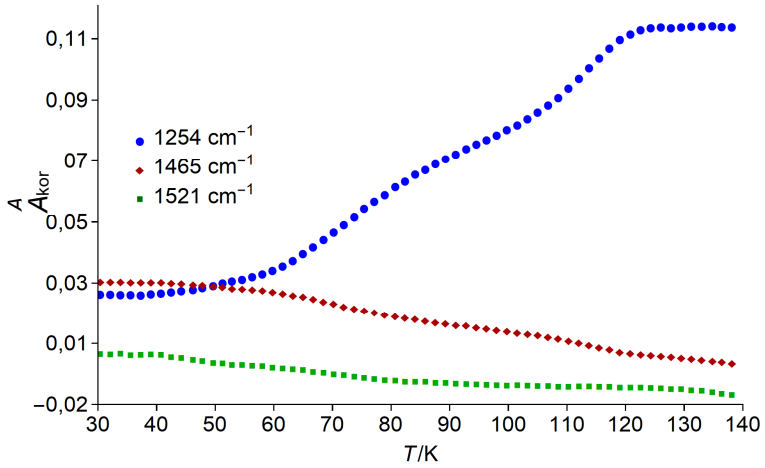
Slika 34. Reakcijski profil nastajanja azodioksida i nestajanja nitrozo monomera spoja **3** uslijed postupnog zagrijavanja uzorka nakon kriogene fotolize. Prikazana je ovisnost korigirane apsorbancije o temperaturi. Vrpca na 1254 cm^{-1} pripisana je istezanju *E*-azodioksidne veze, a na 1115 cm^{-1} C-N istezanju nitrozo skupine.

4.2.4. Kinetika polimerizacije bis(4-nitrozofenil)metanona (4)

Spoj **4** je također izoliran u azodioksidnom obliku *E*-konfiguracije te disocira u monomerne nitrozo jedinice uslijed obasjavanja UV zračenjem. Kemijska reakcija praćena je mjerenjem intenziteta karakterističnih vrpci istezanja nitrozo i *E*-azodioksidne veze na 1521 cm^{-1}, odnosno na 1264 cm^{-1}, te vrpce na 1465 cm^{-1} (slika 35). Prikazom intenziteta vrpci u ovisnosti o temperaturi zamijećeno je da reakcija započinje u temperaturnom području od oko 80 K, a temperaturni raspon od 80–100 K se pokazao pogodnim za praćenje kinetika kemijske reakcije. Intenziteti praćenih vrpci pokazuju vrlo strmi eksponencijalni trend s vremenom, a početni se azodioksid u potpunosti regenerira grijanjem do sobne temperature (slika 36).



Slika 35. Vremenski razlučeni FT-IR spektri spoja **4** na 100 K.

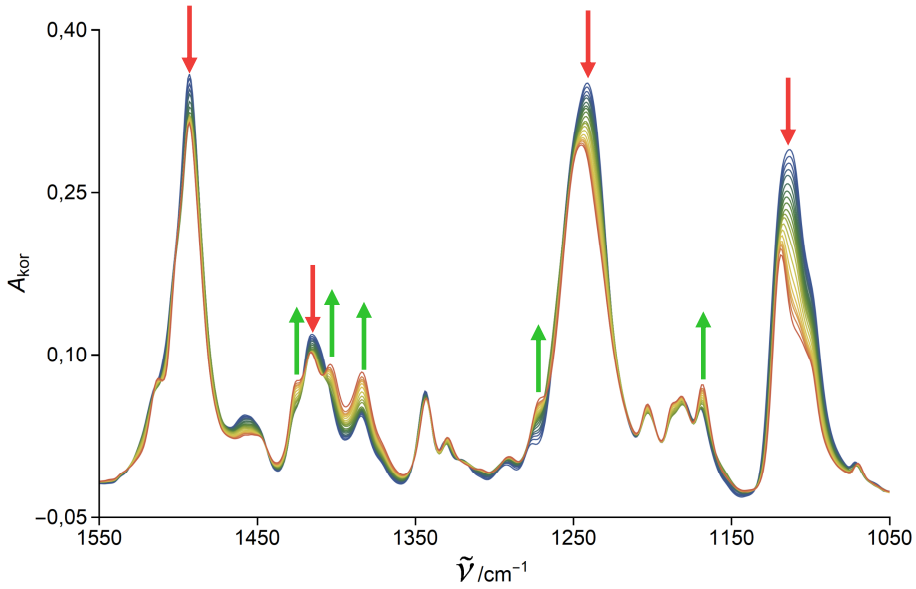


Slika 36. Reakcijski profil nastajanja azodioksida i nestajanja nitrozo monomera spoja **4** uslijed postupnog zagrijavanja uzorka nakon kriogene fotolize. Prikazana je ovisnost korigirane apsorbancije o temperaturi. Vrpca na 1254 cm^{-1} pripisana je istezanju *E*-azodioksidne veze, na 1465 cm^{-1} rastezanju aromatskog prstena, a na 1521 cm^{-1} N=O istezanju nitrozo skupine.

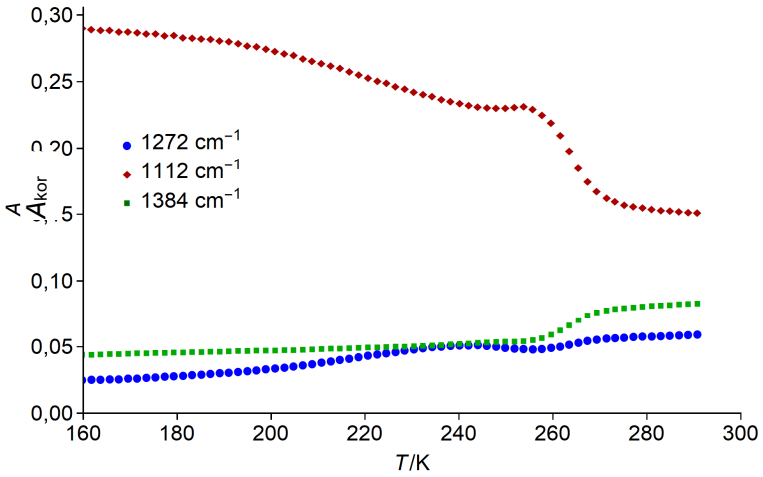
*4.2.5. Kinetika polimerizacije 4,4'-oksibis(nitrozobenzena) (**5**)*

Spoj **5** izoliran je kao smjesa *Z*-azodioksida i nitrozo spoja s većim udjelom nitrozo vrste. Praćeni su intenziteti karakterističnih vrpci istezanja *Z*-azodioksidne i nitrozo veze pri 1428 i 1408 cm^{-1}, odnosno pri 1112 cm^{-1}. Zbog relativno malog udjela azodioksida promjena intenziteta praćenih signala prije i poslije ozračivanja vrlo je mala, a svojstvo da se samo manji udjel reaktanta vraća u azodioksid onemogućuje izotermna kinetička mjerenja (slika 37). Kemijska reakcija započinje pri temperaturi iznad 200 K, a tijekom reakcije se javlja nova vrpca vrlo malog inteziteta na 1272 cm^{-1}, koja pada u područje asimetričnog istezanja *E*-azodioksidne veze. Intenzitet te vrpce raste sukladno smanjenju intenziteta vrpce istezanja C–N veze nitrozo

monomera, dok se pritom intenziteti vrpci pri 1428 i 1408 cm^{-1} značajno ne mijenjaju. Intenzitet vrpce istezanja *Z*-azodioksidne veze počinje se značajno povećavati tek iznad 250 K, a taj porast prati dodatano smanjenje intenziteta vprce nitrozo monomera. Ovakav kinetički profil reakcije pokazuje najveću sličnost s kinetičkim profilom reakcije spoja **2** te upućuje na postojanje većeg broja reakcijskih koraka. Također, kao i kod spoja **2** reaktant se ne regenerira u potpunosti po završetku reakcije, već nastaje oko 50% početne količine *Z*-azodioksida dok ostatak ostaje u obliku nitrozo monomera ili *E*-azodioksida (slika 38).



Slika 37. Vremenski razlučeni FT-IR spektri spoja **5** na 260 K.



Slika 38. Reakcijski profil nastajanja azodioksida i nestajanja nitrozo monomera spoja **5** uslijed postupnog zagrijavanja uzorka nakon kriogene fotolize. Prikazana je ovisnost korigirane apsorbancije o temperaturi. Vrpca na 1272 cm^{-1} pripisana je istezanju *E*-azodioksidne veze, na 1112 cm^{-1} C-N istezanju nitrozo skupine, a na 1384 cm^{-1} istezanju *Z*-azodioksidne veze.

4.3. Opis kinetika reakcije metodom nelinearne regresije

4.3.1. Nelinearna regresija prema matematičkim modelima

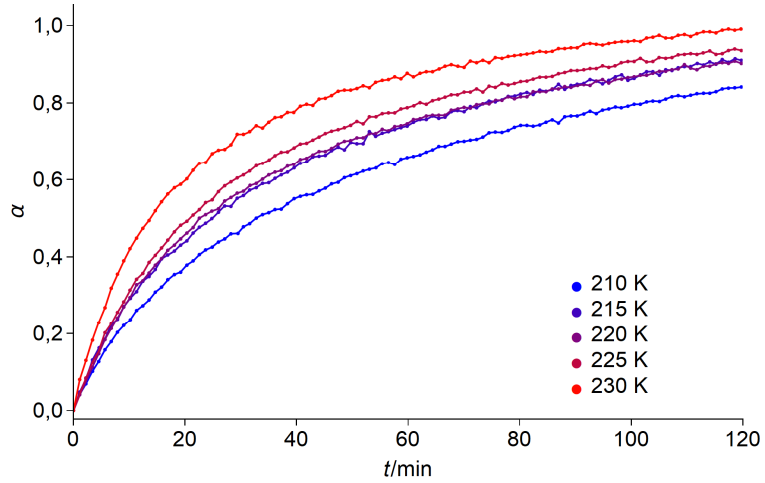
Analiza kinetičkih podataka provedena je nelinearnom regresijom prema matematičkim modelima prilikom čega je tražen minimum sume kvadrata reziduala, odnosno najmanje odstupanje između izmjerenih i izračunanih podataka. Izračunani podatci dobiveni su riješavanjem diferencijalne jednadžbe (6), gdje je $f(\alpha)$ jedna od funkcija iz tablice 1, a $k(T)$ i $h(p)$ su konstante. Kako se brzina reakcije kod svih ispitanih spojeva smanjuje s vremenom, a modeli zakona potencije predviđaju ubrzanje reakcije kako ista odmiče, ti modeli nisu detaljnije razmatrani. Za sve modele ugađan je parametar k, tj. koeficijent brzine reakcije, dok se kod nekih modela javljaju i dodatni parametri. Kod općenitog Avramijevog modela (An), pored parametra k ugađa se i parametar n, a u slučaju modela Šesták i Bergreen ugađaju se parametri m, n i p. Veći broj parametara daje više slobode u regresijskoj analizi zbog čega izravno uspoređivanje modela s drugačijim brojem parametara ne daje korisne informacije. Modeli s većim brojem parametara mogu bolje opisati izmjerene podatke pa će tako suma kvadrata odstupanja u pravilu biti manja. Kako bi se različiti modeli ipak mogli međusobno uspoređivati korišten je Akaikeov informacijski kriterij s korekcijom za malu veličinu uzorka (AICc), kod kojeg uvođenje novih optimizacijskih parametara sankcionirano. Uvođenje parametara koji značajno ne smanjuju zbroj kvadrata se smatra nepotrebnim. U ovom su radu ispitani modeli zadani u tablici 8, no neki od njih se nisu pokazali prikladnima pa nisu detaljnije razmatrani.

Tablica 8. Empirijski i matematički modeli korišteni u nelinearnoj regresijskoj analizi kinetičkih krivulja za reakcije aromatskih dinitrozo derivata.

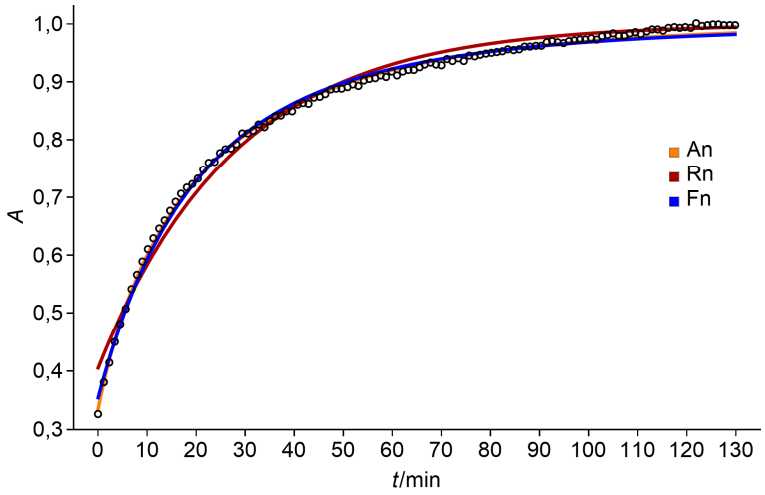
Simbol	Mehanizam	$f(\alpha)$
Fn	Model reakcijskog reda	$(1-\alpha)^n$
An	Avrami-Erofeev	$n(1-\alpha)\left[-\log(1-\alpha)\right]^{(n-1)/n}$
Ac	Autokatalitički model	$\alpha^n(1-\alpha)^m$
Rn	Reakcija na granici faza	$n(1-\alpha)^{(n-1)/n}$
D1	1-D difuzijski model	$1/(2\alpha)$
D2	2-D difuzijski model	$-1/\log(1-\alpha)$
D3	3-D difuzijski model	$3(1-\alpha)^{2/3}/\left[2-2(1-\alpha)^{1/3}\right]$
SB	Šesták-Bergreen	$\alpha^m(1-\alpha)^n\left[-\ln(1-\alpha)\right]^p$

*4.3.2. Nelinearna regresija prema kinetičkim krivuljama za spoj **1***

Na slici 39 prikazane su kinetičke krivulje za rekciju polimerizacije dinitrozo derivata bifenila (spoj **1**) pri temperaturama 210, 215, 220, 225 i 230 K, dok su grafovi za modele tipa An, Fn i Rn s optimiziranim parametrima za reakciju polimerizacije spoja **1** pri 230 K prikazani na slici 40.



Slika 39. Eksperimentalne kinetičke krivulje za reakciju nastajanja azodioksida spoja **1** dobivenog kriogenom fotolizom u čvrstom stanju. Kinetički podatci prikupljani su na 210, 215, 220, 225 i 230 K.



Slika 40. Teorijske kinetičke krivulje dobivene nelinearnom regresijskom analizom prema modelima An, Fn i Rn za reakciju nastajanja azodioksida spoja **1** pri 230 K.

Vizualnim pregledom slike 40 opaža se da krivulja predviđena modelom tipa Rn ima manje slaganje s eksperimentalnim vrijednostima od ostalih modela, dok modeli An, Fn, Ac i SB predviđaju vrlo slične krivulje. Difuzijski modeli također ne predviđaju pogodan oblik kinetičke krivulje te stoga neće biti detaljnije razmatrani. U tablici 9 prikazani su koeficijenti brzine reakcije i modelni parametri za polimerizaciju spoja **1** pri različitim temperaturama. Parametri *m* i *p* za Ac i SB modele u svim su slučajevima nula zbog čega se ti modeli svode na

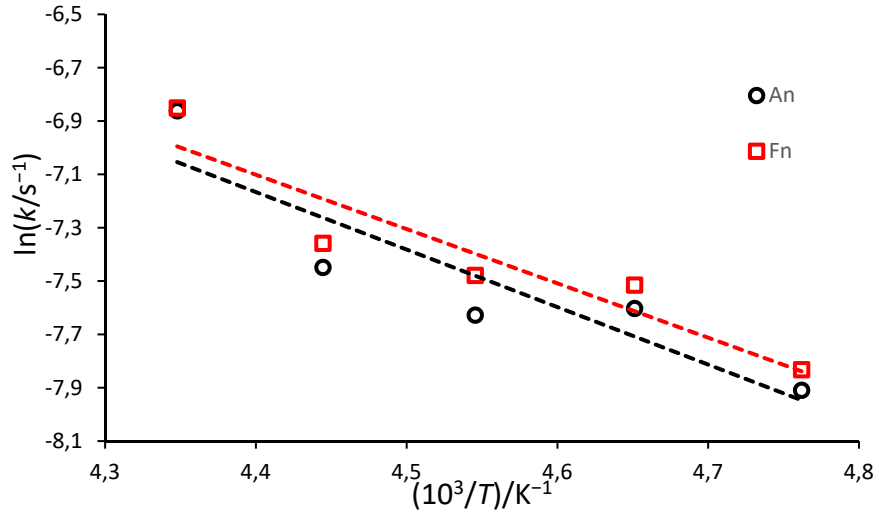
specifični model reda reakcije, Fn. To dokazuju i koeficijenti brzine reakcije i varijance koji su identični u sva tri slučaja, te AICc vrijednosti koje su manje negativne za Ac i SB modele zbog većeg broja parametara koje optimiziramo. AICc vrijednosti i varijancije iz tablice 9 također ukazuju da model geometrijskog sažimanja, Rn, nije pogodan za opis kinetke polimerizacije dinitrozo derivata. Najbolje slaganje između izmjerenih i izračunanih vrijednosti daje Avrami-Erofeev model s prosječnom vrijednosti parametra $n = 0{,}72 \pm 0{,}03$, dok je nešto lošiji Fn model s redom reakcije $1{,}34 \pm 0{,}03$.

Tablica 9. Koeficijenti brzine reakcije, optimizirani kinetički parametri za pojedine modele, varijance te Akakikeovi parametri za reakciju nastajanja azodioksida spoja **1**. Kinetički parametri koji iznose 0 nisu prikazani radi preglednosti.

		Model				
T/K		An	Rn	Fn	Ac	SB
210	k/min^{-1}	$2{,}20\times10^{-2}$	$9{,}59E\times10^{-6}$	$2{,}38\times10^{-2}$	$2{,}38\times10^{-2}$	$2{,}38\times10^{-2}$
	n	0,74	1824,41	1,31	1,31	1,31
	AICc	**−1224,17**	**−887,61**	**−1091,84**	**−1089,76**	**−1087,66**
	var	$1{,}69\times10^{-4}$	$8{,}38\times10^{-4}$	$3{,}17\times10^{-4}$	$3{,}19\times10^{-4}$	$3{,}20\times10^{-4}$
215	k/min^{-1}	$2{,}99\times10^{-2}$	$1{,}12\times10^{-5}$	$3{,}27\times10^{-2}$	$3{,}27\times10^{-2}$	$3{,}29\times10^{-2}$
	n	0,74	2116,80	1,32	1,32	1,33
	AICc	**−901,46**	**−629,40**	**−802,53**	**−800,42**	**−797,53**
	var	$1{,}29\times10^{-4}$	$8{,}10\times10^{-4}$	$2{,}51\times10^{-4}$	$2{,}53\times10^{-4}$	$2{,}56\times10^{-4}$
220	k/min^{-1}	$2{,}92\times10^{-2}$	$9{,}91\times10^{-6}$	$3{,}39\times10^{-2}$	$3{,}39\times10^{-2}$	$3{,}39\times10^{-2}$
	n	0,73	2425,71	1,37	1,37	1,37
	AICc	**−1080,11**	**−669,09**	**−931,80**	**−929,70**	**−927,58**
	var	$9{,}95\times10^{-5}$	$1{,}12\times10^{-3}$	$2{,}38\times10^{-4}$	$2{,}39\times10^{-4}$	$2{,}41\times10^{-4}$
225	k/min^{-1}	$3{,}49\times10^{-2}$	$1{,}34\times10^{-5}$	$3{,}82\times10^{-2}$	$3{,}82\times10^{-2}$	$3{,}82\times10^{-2}$
	n	0,74	2092,51	1,32	1,32	1,32
	AICc	**−990,12**	**−653,74**	**−881,44**	**−879,32**	**−877,18**
	var	$7{,}74\times10^{-5}$	$7{,}29\times10^{-4}$	$1{,}60\times10^{-4}$	$1{,}61\times10^{-4}$	$1{,}62\times10^{-4}$
230	k/min^{-1}	$6{,}28\times10^{-2}$	$1{,}58\times10^{-5}$	$6{,}35\times10^{-2}$	$6{,}35\times10^{-2}$	$6{,}35\times10^{-2}$
	n	0,66	2588,76	1,37	1,37	1,37
	AICc	**−807,75**	**−523,17**	**−721,26**	**−719,12**	**−716,93**
	var	$5{,}34\times10^{-5}$	$6{,}21\times10^{-4}$	$1{,}13\times10^{-4}$	$1{,}14\times10^{-4}$	$1{,}15\times10^{-4}$

Slika 41 prikazuje logaritamske vrijednosti koeficijenta brzine reakcije u ovisnosti o recipročnoj temperaturi, tj. Arrheniusov graf za An i Fn modele. Iz nagiba dobivenog pravca dobiva se energija aktivacije (E_a) proučavane reakcije, a iz odsječka je moguće dobiti vrijednosti predeksponencijalnog faktora, A prema jednadžbi (7). Ekvivalentno Arrheniusovoj jednadžbi, aktivacijske entalpije i entropije moguće je dobiti iz nagiba, odnosno odsječka

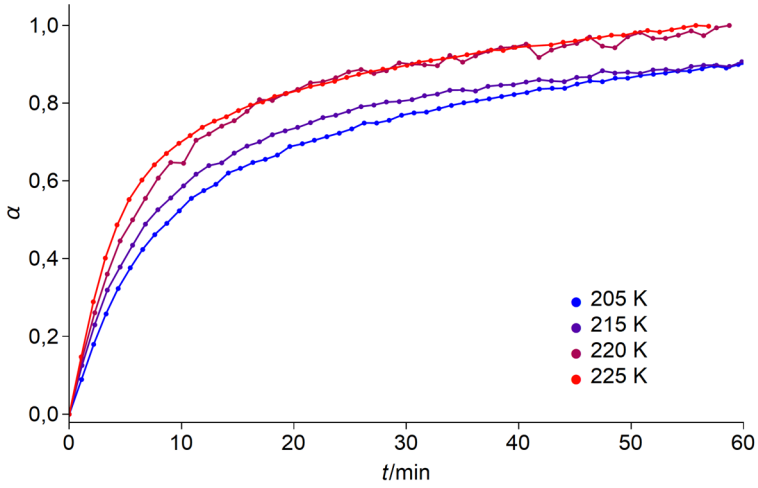
pravca grafa prema Eyringovoj jednadžbi (jednadžba 8). Aktivacijski parametri svih dinitrozo derivata prikazani su u tablici 13 na početku poglavlja 4.3.7.



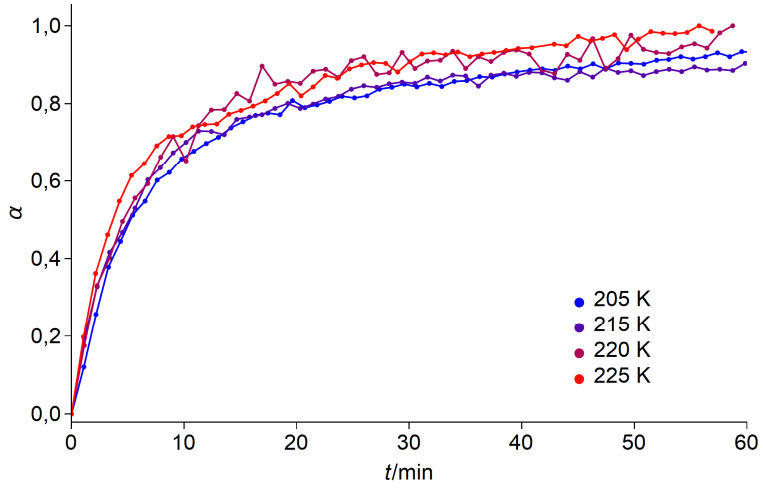
Slika 41. Arrheniusov prikaz za modele An (crno) i Fn (crveno) za reakciju nastajanja azodioksida spoja **1**.

*4.3.3. Nelinearna regresija prema kinetičkim krivuljama za spoj **2***

Isti je proces nelinearne regresijske analize prema matematičkim modelima ponovljen za ostale derivate. Kod dinitrozo derivata difenilmetana (spoj **2**) razlikujemo dva procesa koji se odvijaju pri različitim temperaturama pa su kinetički profili navedenih procesa analizirani odvojeno. Također, kako *E*- (slika 42) i *Z*-azodioksid (slika 43) nastaju u parelelnim reakcijama, regresijska analiza provedena je za jedan i drugi izomer. U slučaju spoja **2** različiti su se modeli pokazali najbolji za opis kinetičkih krivulja, ovisno o temperaturi eksperimenta i praćenoj promjeni.

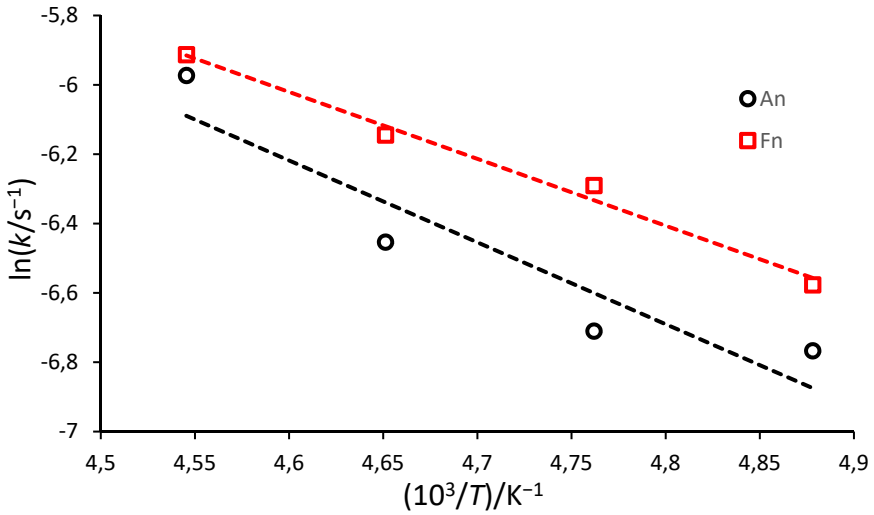


Slika 42. Eksperimentalne kinetičke krivulje za reakciju nastajanja *E*-izomera azodioksida derivata **2** na temperaturama 205, 215, 220 i 225 K.

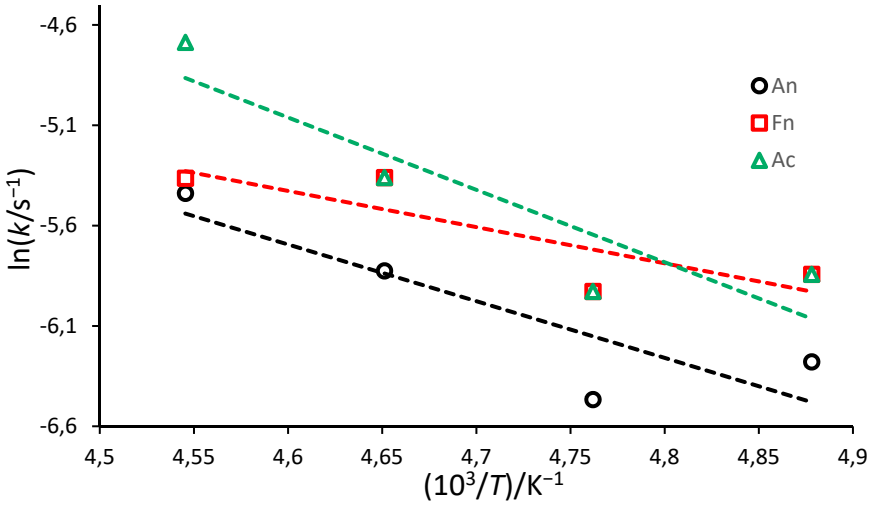


Slika 43. Eksperimentalne kinetičke krivulje za reakciju nastajanja *Z*-izomera azodioksida derivata **2** na temperaturama 205, 215, 220 i 225 K.

Bez obzira na odabir modela dobivaju se podjednaki aktivacijski parametri, iako je najmanje odstupanje od linearnosti dobiveno za model Ac. Na slici 44 prikazane su ovisnosti logaritamskih vrijednosti koeficijenta brzine reakcije o recipročnoj temperaturi za An i Fn modele za proces nastajanja *E*-izomera, dok su na slici 45 prikazane vrijednosti za nastajanje *Z*-izomera spoja **2** dobivene An, Fn, odnosno Ac modelima. Dobiveni aktivacijski parametri upućuju na to da je energija aktivacije (E_a) za nastajanje *E*-izomera spoja **2** manja od energije aktivacije nastajanja Z-izomera. Ovaj fenomen objašnjava činjenicu da pri nižoj temperaturi nastaje veća količina *E*-izomera koji pri višim temperaturama ponovno disocira u korist nastajanja termodinamički stabilnijeg *Z*-izomera.



Slika 44. Arrheniusov prikaz za modele An (crno) i Fn (crveno) za reakciju nastajanja *E*-azodioksida spoja **2** (**2-*E***).



Slika 45. Arrheniusov prikaz za modele An (crno), Fn (crveno) i Ac (zeleno) za reakciju nastajanja *Z*-azodioksida spoja **2** (**2-*Z***)

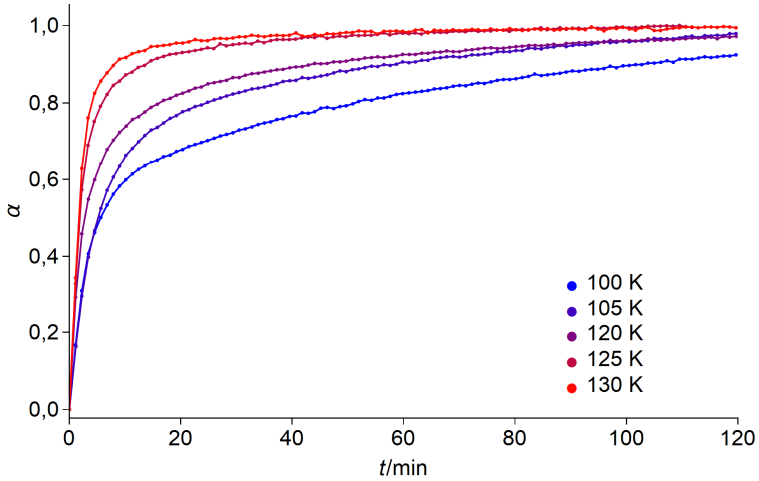
Koeficijenti brzine reakcije za pojedine modele, vrijednosti modelnih parametara, varijance te AICc vrijednosti za termičku reakciju nitrozo spoja **2-*E*** (lijevo) i **2-*Z*** (desno) prikazani su u tablici 10.

Tablica 10. Koeficijenti brzine reakcije, optimizirani kinetički parametri za pojedine modele, varijance te Akakikeovi parametri za reakciju nastajanja *Z*-izomera azodioksida spoja **2**.

		Model				Model			
T/K		An	Fn	Ac	SB	An	Fn	Ac	SB
205	k/min^{-1}	$6{,}91\times10^{-2}$	$8{,}36\times10^{-2}$	$8{,}36\times10^{-2}$	$8{,}89\times10^{-2}$	$1{,}13\times10^{-1}$	$1{,}74\times10^{-1}$	$1{,}74\times10^{-1}$	$1{,}74\times10^{-1}$
	n	0,64	1,53	1,53	1,57	0,56	1,80	1,80	1,80
	AICc	**−524,49**	**−462,09**	**−459,86**	**−454,47**	**−483,10**	**−495,99**	**−493,76**	**−491,48**
	var	$2{,}21\times10^{-4}$	$4{,}27\times10^{-4}$	$4{,}32\times10^{-4}$	$4{,}51\times10^{-4}$	$3{,}42\times10^{-4}$	$2{,}99\times10^{-4}$	$3{,}02\times10^{-4}$	$3{,}05\times10^{-4}$
210	k/min^{-1}	$7{,}31\times10^{-2}$	$1{,}11\times10^{-1}$	$1{,}11\times10^{-1}$	$1{,}11\times10^{-1}$	$9{,}33\times10^{-2}$	$1{,}60\times10^{-1}$	$1{,}60\times10^{-1}$	$1{,}60\times10^{-1}$
	n	0,67	1,66	1,66	1,66	0,60	1,85	1,85	1,85
	AICc	**−372,80**	**−360,84**	**−358,56**	**−356,21**	**−351,32**	**−413,12**	**−410,83**	**−408,49**
	var	$4{,}87\times10^{-4}$	$5{,}67\times10^{-4}$	$5{,}75\times10^{-4}$	$5{,}83\times10^{-4}$	$6{,}40\times10^{-4}$	$2{,}93\times10^{-4}$	$2{,}97\times10^{-4}$	$3{,}01\times10^{-4}$
215	k/min^{-1}	$9{,}45\times10^{-2}$	$1{,}29\times10^{-1}$	$1{,}29\times10^{-1}$	$1{,}29\times10^{-1}$	$1{,}77\times10^{-1}$	$2{,}82\times10^{-1}$	$2{,}82\times10^{-1}$	$2{,}82\times10^{-1}$
	n	0,56	1,74	1,74	1,74	0,44	2,10	2,10	2,10
	AICc	**−538,44**	**−505,36**	**−503,11**	**−500,82**	**−463,75**	**−500,43**	**−498,19**	**−495,89**
	var	$1{,}39\times10^{-4}$	$2{,}01\times10^{-4}$	$2{,}03\times10^{-4}$	$2{,}06\times10^{-4}$	$3{,}19\times10^{-4}$	$2{,}12\times10^{-4}$	$2{,}15\times10^{-4}$	$2{,}17\times10^{-4}$
220	k/min^{-1}	$1{,}53\times10^{-1}$	$1{,}62\times10^{-1}$	$1{,}62\times10^{-1}$	$1{,}62\times10^{-1}$	$2{,}61\times10^{-1}$	$2{,}81\times10^{-1}$	$5{,}53\times10^{-1}$	$4{,}76\times10^{-1}$
	n	0,63	1,45	1,45	1,45	0,50	1,71	1,97	2,21
	m							0,84	0,00
	p								0,74
	AICc	**−344,13**	**−338,57**	**−336,13**	**−333,58**	**−262,32**	**−276,77**	**−277,29**	**−274,97**
	var	$7{,}95\times10^{-5}$	$8{,}83\times10^{-5}$	$9{,}01\times10^{-5}$	$9{,}20\times10^{-5}$	$3{,}72\times10^{-4}$	$2{,}83\times10^{-4}$	$2{,}74\times10^{-4}$	$2{,}78\times10^{-4}$
225	k/min^{-1}	$1{,}20\times10^{-1}$	$1{,}68\times10^{-1}$	$1{,}68\times10^{-1}$	$1{,}68\times10^{-1}$	$1{,}70\times10^{-1}$	$2{,}39\times10^{-1}$	$2{,}39\times10^{-1}$	$2{,}39\times10^{-1}$
	n	0,53	1,80	1,80	1,80	0,47	1,93	1,93	1,93
	AICc	**−470,74**	**−425,99**	**−423,74**	**−421,43**	**−490,67**	**−440,95**	**−438,70**	**−436,39**
	var	$2{,}62\times10^{-4}$	$4{,}35\times10^{-4}$	$4{,}40\times10^{-4}$	$4{,}45\times10^{-4}$	$2{,}09\times10^{-4}$	$3{,}67\times10^{-4}$	$3{,}71\times10^{-4}$	$3{,}76\times10^{-4}$

*4.3.4. Nelinearna regresija prema kinetičkim krivuljama za spoj **3***

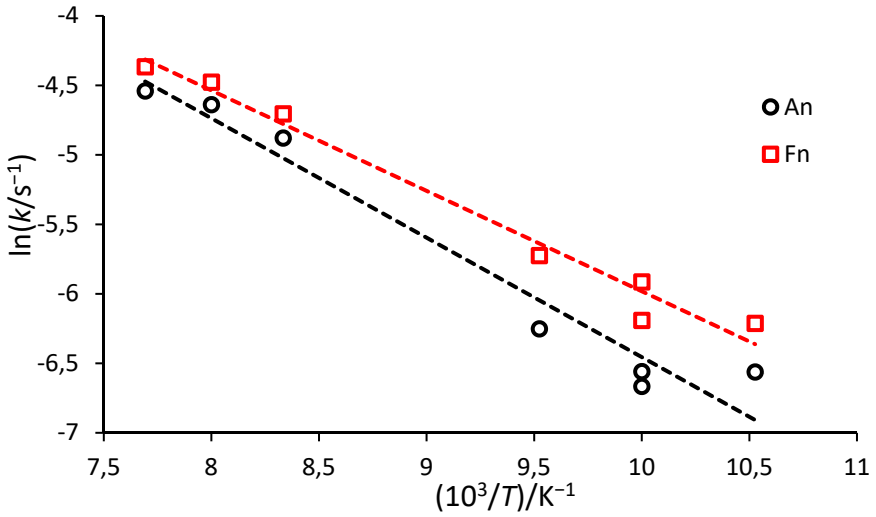
Na slici 46 su prikazane kinetičke krivulje za reakciju termičke polimerizacije derivata difenil etana na temperaturi između 110 i 130 K. Reakcija spoja **3** je značajno brža od reakcije spojeva **1** i **2** te već pri 130 K preko 90% polaznog nitrozo monomera izreagira unutar prvih 10 minuta od početka reakcije, dok je za isti udio pretvorbe kod spoja **1** potrebno između jednog i dva sata pri temperaturama iznad 200 K. Kao i kod spoja **1**, prema dobivenim AICc vrijednostima Rn model nije pogodan za opis kinetičkih krivulja polimerizacije spoja **3**, dok se općeniti modeli tipa Ac i SB u većini slučajeva mogu svesti na jedan od jednostavnijih modela. Od ovog trenda odstupaju mjerenja pri 100, 125, odnosno 130 K, gdje se pokazalo da povećanje fleksibilnosti uvođenjem većeg broja optimizacijskih parametara utječe na mogućnost boljeg opisa izmjerenih podataka. Navjerojatniji uzrok ovoj pojavi je veći broj eksperimentalnih točaka kod navedenih mjerenja. Kinetički parametri za empirijske modele prikazani su u tablici 11, a Arrheniusovi prikazi ovisnost koeficijenta brzine reakcije o temperaturi na slici 47.



Slika 46. Eksperimentalne kinetičke krivulje za reakciju nastajanja azodioksida spoja **3** na temperaturama 100, 105, 120, 125 i 130 K.

Tablica 11. Koeficijenti brzine reakcije, optimizirani kinetički parametri za pojedine modele, varijance te Akakikeovi parametri za reakciju nastajanja *E*-izomera azodioksida spoja **3**.

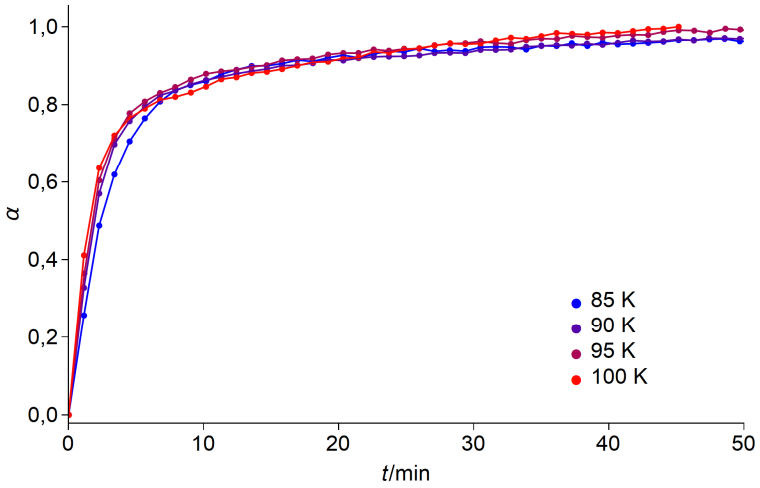
		Model			
T/K		An	Fn	Ac	SB
95	k/min^{-1}	$8{,}48\times10^{-2}$	$1{,}20\times10^{-1}$	$1{,}20\times10^{-1}$	$1{,}20\times10^{-1}$
	n	0,65	1,68	1,68	1,68
	AICc	**−134,91**	**−153,85**	**−150,99**	**−147,84**
	var	$2{,}17\times10^{-4}$	$1{,}02\times10^{-4}$	$1{,}06\times10^{-4}$	$1{,}11\times10^{-4}$
100	k/min^{-1}	$8{,}50\times10^{-2}$	$1{,}23\times10^{-1}$	$1{,}88\times10^{-1}$	$1{,}88\times10^{-1}$
	n	0,71	1,63	1,89	1,89
	m			0,24	0,24
	AICc	**−111,44**	**−146,55**	**−158,58**	**−155,48**
	var	$6{,}64\times10^{-4}$	$1{,}72\times10^{-4}$	$1{,}02\times10^{-4}$	$1{,}06\times10^{-4}$
100	k/min^{-1}	$7{,}64\times10^{-2}$	$1{,}62\times10^{-1}$	$1{,}62\times10^{-1}$	$1{,}62\times10^{-1}$
	n	0,44	2,30	2,30	2,30
	AICc	**−854,65**	**−695,50**	**−693,41**	**−691,29**
	var	$4{,}09\times10^{-4}$	$1{,}03\times10^{-3}$	$1{,}03\times10^{-3}$	$1{,}04\times10^{-3}$
105	k/min^{-1}	$1{,}16\times10^{-1}$	$1{,}96\times10^{-1}$	$1{,}96\times10^{-1}$	$1{,}96\times10^{-1}$
	n	0,49	1,99	1,99	1,99
	AICc	**−699,25**	**−680,94**	**−678,80**	**−676,63**
	var	$2{,}11\times10^{-4}$	$2{,}44\times10^{-4}$	$2{,}46\times10^{-4}$	$2{,}48\times10^{-4}$
120	k/min^{-1}	$4{,}56\times10^{-1}$	$5{,}43\times10^{-1}$	$5{,}43\times10^{-1}$	$5{,}43\times10^{-1}$
	n	0,34	2,19	2,19	2,19
	AICc	**−1248,54**	**−1074,63**	**−1072,54**	**−1070,41**
	var	$3{,}38\times10^{-5}$	$9{,}52\times10^{-5}$	$9{,}58\times10^{-5}$	$9{,}64\times10^{-5}$
125	k/min^{-1}	$5{,}80\times10^{-1}$	$6{,}82\times10^{-1}$	1,19	1,03
	n	0,44	1,84	2,04	2,14
	m			0,60	0,08
	p				0,40
	AICc	**−603,81**	**−730,73**	**−760,72**	**−753,45**
	var	$1{,}34\times10^{-4}$	$3{,}76\times10^{-5}$	$2{,}76\times10^{-5}$	$2{,}93\times10^{-5}$
130	k/min^{-1}	$6{,}40\times10^{-1}$	$7{,}62\times10^{-1}$	3,67	3,67
	n	0,53	1,70	2,24	2,24
	m			1,69	1,69
	AICc	**−734,22**	**−842,27**	**−1109,73**	**−1107,56**
	var	$1{,}67\times10^{-4}$	$7{,}08\times10^{-5}$	$8{,}40\times10^{-6}$	$8{,}47\times10^{-6}$



Slika 47. Arrheniusov prikaz za modele An (crno) i Fn (crveno) za reakciju nastajanja azodioksida spoja **3**.

*4.3.5. Nelinearna regresija prema kinetičkim krivuljama za spoj **4***

Reakcija nastajanja azodioksida najbrža je za spoj **4** gdje već pri 90 K više od 90% nitrozo spoja reagira unutar 20 minuta od početka reakcije (slika 48).

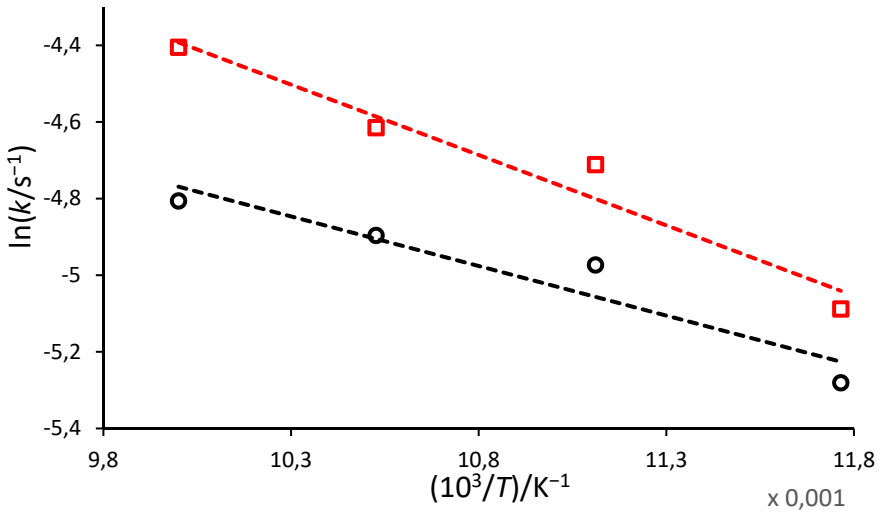


Slika 48. Eksperimentalne kinetičke krivulje za reakciju nastajanja azodioksida spoja **4** na temperaturama 95, 90, 95 i 100 K.

Koeficijenti brzine reakcije za spoj **4** prikazani su u tablici 12. Na temelju varijanci i AICc vrijednosti zamijećuje se da je An model u pravilu najlošiji za opis kinetike nastajanja azodioksida spoja **4**, no bez obzira na slaganje između izmjerenih i izračunanih podataka daje linearnu ovisnost ln k o $1/T$ koja je prikazana na slici 49. Također, aktivacijski parametri dobiveni nelinearnom regresijom prema modelu An u dobrom su slaganju s aktivacijskim vrijednostima dobivenim za Fn model.

Tablica 12. Koeficijenti brzine reakcije, optimizirani kinetički parametri za pojedine modele, varijance te Akakikeovi parametri za reakciju nastajanja azodioksida spoja **4**.

		Model			
T/K		An	Fn	Ac	SB
85	k/min^{-1}	0,31	0,37	1,06	1,06
	n	0,77	1,37	1,90	1,90
	m			0,45	0,45
	AICc	**−183,48**	**−218,05**	**−217,68**	**−214,97**
	var	$3{,}14\times10^{-4}$	$1{,}20\times10^{-4}$	$1{,}17\times10^{-4}$	$1{,}20\times10^{-4}$
90	k/min^{-1}	0,42	0,54	1,14	1,03
	n	0,62	1,58	1,90	2,05
	m			0,56	0,00
	p				0,50
	AICc	**−175,21**	**−208,69**	**−229,93**	**−225,38**
	var	$3{,}96\times10^{-4}$	$1{,}56\times10^{-4}$	$8{,}31\times10^{-5}$	$9{,}02\times10^{-5}$
95	k/min^{-1}	0,45	0,59	1,06	1,06
	n	0,57	1,66	1,90	1,90
	m			0,45	0,45
	AICc	**−180,90**	**−210,66**	**−217,68**	**−214,97**
	var	$3{,}38\times10^{-4}$	$1{,}48\times10^{-4}$	$1{,}17\times10^{-4}$	$1{,}20\times10^{-4}$
100	k/min^{-1}	0,49	0,73	0,73	0,73
	n	0,48	1,91	1,91	1,91
	AICc	**−185,47**	**−185,46**	**−182,92**	**−180,21**
	var	$2{,}97\times10^{-4}$	$2{,}98\times10^{-4}$	$3{,}07\times10^{-4}$	$3{,}16\times10^{-4}$

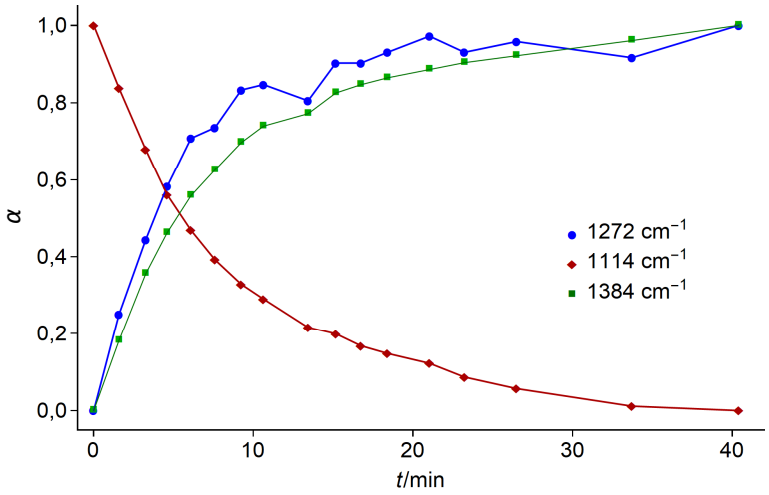


Slika 49. Arrheniusov prikaz za modele An (crno) i Fn (crveno) za reakciju nastajanja azodioksida spoja **4**.

*4.3.6. Nelinearna regresija prema kinetičkim krivuljama za spoj **5***

Izotermna kinetička mjerenje nisu uspješno provedena za spoj **5** zbog vrlo malog intenziteta vrpce istezanja *Z*-azodioksidne veze te zbog malog dosega reakcije polimerizacije, tj. zbog toga

što velika većina reaktanta nakon kriogene fotolize ostaje nepromijenjena (slika 50). Drugi je problem što se reakcija odvija pogodnom brzinom u vrlo uskom temperaturnom području, raspona manjeg od 10 K. Zbog navedenih je problema kinetika polimerizacije spoja **5** analizirana izokonverzijskim metodama opisanim u poglavlju 2.4.



Slika 50. Eksperimentalne kinetičke krivulje za reakciju nastajanja azodioksida spoja **5** pri 255 K. Intenziteti vrpci pri 1272, 1384 i 1114 cm^{-1} prikazani su plavom, crvenom, odnosno zelenom bojom. Vrpca na 1272 cm^{-1} pripisana je istezanju *E*-azodioksidne veze, na 1114 cm^{-1} C-N istezanju nitrozo skupine, a na 1384 cm^{-1} istezanju *Z*-azodioksidne veze.

4.3.7. Analiza aktivacijskih parametara dobivenih metodom nelinearne regresije

Aktivacijski parametri dobiveni koristeći An, Fn i Ac modele za spojeve **1**-**4** prikazani su u tablici 13, a koeficijenti determinacije za pojedini model dani su u tablici 14. Najmanja energija aktivacije (E_a) dobivena je za spoj **4**, što je i očekivano zbog najniže temperature pri kojoj nastaje azodioksid (T_{avg} = 88 K), dok je najveća energija aktivacije dobivena za reakciju nastajanja *Z*-azodioksida spoja **2**. Aktivacijske entropije ($\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$) za proučavane reakcije iznose između −200 i −250 J K^{-1} mol^{-1} te su relativno konzistentne bez obzira o kojem se derivatu radi. Jedino spoj **2**-***Z*** odstupa od ovog trenda s nešto manje negativnim aktivacijskim entropijama. Negativni predznak aktivacijske entropije upućuje na to da se radi o asocijacijskom mehanizmu, tj. da u prijelaznom stanju sporog koraka dolazi do asocijacije vrsta koje stupaju u reakciju, odnosno do smanjenja broja stupnjeva slobode. Vrlo slične vrijednosti aktivacijske entropije upućuju da je prijelazno stanje za sve derivate slično.

Tablica 13. Aktivacijski parametri dobiveni izotermnim metodom nelinearne regresijske analize prema matematičkim modelima za reakcije nastajanja azodioksida spojeva **1**, **2**, **3** i **4**. Pogreške parametara su računane iz linearne regresije.

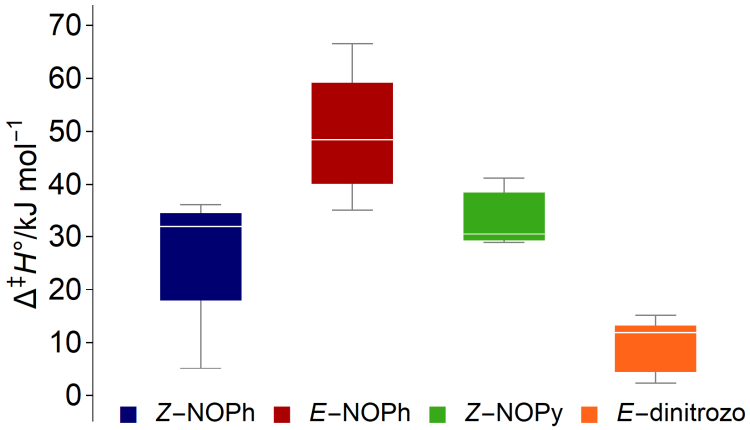
		spoj				
		1	**2-*E***	**2-*Z***	**3**	**4**
An	E_a/kJ mol^{-1}	17,9±4,8	19,6±5,3	23,5±9,2	7,14±0,68	2,15±0,48
	$\Delta^{\ddagger}H^{\ominus}$/kJ mol^{-1}	16,1±4,8	17,8±5,3	21,7±9,2	6,22±0,67	1,39±0,49
	$\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$/J K^{-1} mol^{-1}	−231±22	−212±25	−190±43	−227±6,2	−262±5,3
Fn	E_a/kJ mol^{-1}	16,9±3,7	16,0±1,3	15,0±6,6	6,01±0,40	3,05±0,47
	$\Delta^{\ddagger}H^{\ominus}$/kJ mol^{-1}	15,1±3,7	14,3±1,3	13,2±6,6	5,08±0,40	2,29±0,48
	$\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$/J K^{-1} mol^{-1}	−235±17	−226±6,0	−227±31	−235±3,7	−250±5,2
Ac	E_a/kJ mol^{-1}	16,9±3,7	16,0±1,3	30,0±9,9	8,83±1,33	−1,60±1,1
	$\Delta^{\ddagger}H^{\ominus}$/kJ mol^{-1}	15,1±3,7	14,3±1,3	28,2±9,9	7,91±1,32	−2,36±1,1
	$\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$/J K^{-1} mol^{-1}	−235±17	−227±6,0	−155±47	−206±12	−295±12
SB	E_a/kJ mol^{-1}	16,9±3,8	14,6±0,9	26,7±8,5	8,64±1,37	−1,49±0,93
	$\Delta^{\ddagger}H^{\ominus}$/kJ mol^{-1}	15,1±3,8	17,9±5,3	24,9±8,5	7,72±1,35	−2,23±0,94
	$\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$/J K^{-1} mol^{-1}	−236±17	−212±25	−170±40	−208±13	−294±10

Tablica 14. Koeficijenti determinacije za linearnu regresiju prema Arrheniusovoj, odnosno Eyring-Polanyijevoj jednadžbi za spojeve **1**-**4**.

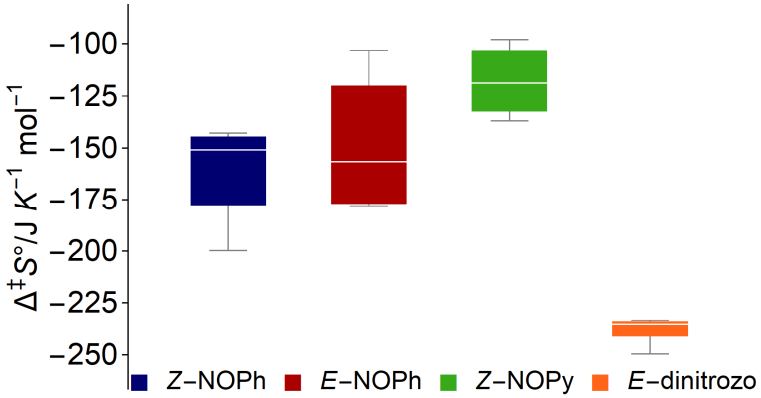
		spoj				
	R^2	**1**	**2-*E***	**2-*Z***	**3**	**4**
An	Arrhenius	0,825	0,872	0,766	0,957	0,910
	Eyring	0,792	0,850	0,737	0,945	0,801
Fn	Arrhenius	0,873	0,988	0,721	0,978	0,954
	Eyring	0,846	0,984	0,668	0,970	0,919
Ac	Arrhenius	0,873	0,988	0,821	0,899	0,535
	Eyring	0,846	0,984	0,803	0,879	0,711
SB	Arrhenius	0,870	0,992	0,832	0,889	0,554
	Eyring	0,842	0,990	0,812	0,867	0,738

Eksperimentalne aktivacijske entralpije ($\Delta^{\ddagger}H^{\ominus}$) i entropije ($\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$) uspoređene su s literaturnim vrijednostima za reakciju nastajanja azodioksida u otopini. Zbog nedostatka podataka za dinitrozo derivate uzete su vrijednosti za reakcije aromatskih spojeva samo s jednom nitrozo skupinom. Prosječna aktivacijska entalpija reakcije dimerizacije nitrozo spoja u *Z*-azodioksid za metilne derivate nitrozobenzena i 2-nitrozopiridina u otopini iznosi 33 kJ mol^{-1}, dok je za nastajanje *E*-izomera derivata nitrozobenzena nešto veća i iznosi 50 kJ mol^{-1}. Aktivacijske entropije variraju između −200 i −150 J K^{-1} mol^{-1} za nastajanje *Z*-azodioksida derivata nitrozobenzena te između −130 i −100 J K^{-1} mol^{-1} za derivate 2-nitrozopiridina. Aktivacijske entropije reakcije nastajanja *E*-izomera derivata nitrozobenzena iznose između −180 i −100 J K^{-1} mol^{-1}.[14] Iako su aktivacijske entropije nastajanja azodioksida nitrozo spojeva u otopini u

pravilu nešto manje, usporedive su s onima dobivenim za nastajanje azodioksida dinitrozo spojeva u čvrstom stanju, što upućuje da se u prijelaznom stanju gubi podjednaki broj stupnjeva slobode. Manje promjene u entropiji za reakcije u otopini moguće je objasniti eventualnim prerazmještajem molekula otapala koje solvatiraju pojedinu nitrozo vrstu, dok isti proces ne postoji kod reakcija u čvrstom stanju. Sličnosti aktivacijskih entropija upućuju da čak ako postoji veći broj koraka u reakcijskom mehanizmu, asocijacija slobodnih nitrozo vrsta se odvija u sporom koraku. Aktivacijske entalpije i entropije za pojedinu skupinu aromatskih dinitrozo derivata preuzete iz literature te izračunane u sklopu ovog rada prikazane su na slici 51, odnosno slici 52.[14]



Slika 51. Aktivacijske entalpije ($\Delta^{\ddagger}H^{\circ}$) za reakciju nastajanja azodioksida derivata nitrozobenzena i 2-nitrozopiridina u otopini preuzete iz literature te izračunane aktivacijske entalpije nastajanja azodioksida dinitrozo spojeva u čvrstom stanju.[14]



Slika 52. Aktivacijske entropije ($\Delta^{\ddagger}S^{\circ}$)za reakciju nastajanja azodioksida derivata nitrozobenzena i 2-nitrozopiridina u otopini preuzete iz literature te izračunane aktivacijske entropije nastajanje azodioksida dinitrozo spojeva u čvrstom stanju.[14]

Manju aktivacijsku entalpiju za reakcije dinitrozo derivata u čvrstom stanju moguće je racionalizirati povoljnijom međusobnom orijentacijom molekula nitrozo vrste koje stupaju u reakciju. Da bi se odvila reakcija u otopini potrebno je doći do sudara dviju molekula nitrozo

vrste uz povoljnu orijentaciju s dovoljnom energijom za prijelaz reakcijske barijere. Reakcije u čvrstom stanju već zadovoljavaju uvijet povoljne orijentacije nitrozo skupina te je jedini uvijet koji je potrebno zadovoljiti prijelaz energijske barijere. Povoljna orijentacija nitrozo skupina u čvrstom stanju osigurana je metodom priprave nitrozo vrste, tj. fotolizom azodioksida u kriogenim uvjetima, pri čemu dolazi samo do manje rotacije i međusobnog udaljavanja molekula koje pritom i dalje ostaju izrazito blizu (slika 19).[95] Također, udaljenost između atoma dušika susjednih nitrozo supina nakon fotolize ostaje manja od zbroja Van der Waalsovih radijusa. Pretpostavlja se da je manja udaljenost između atoma dušika uzrok manjoj energijskoj barijeri za reakciju dimerizacije.[18]

4.3.8. Nelinearna regresija prema mehanističkim modelima

Mehanističkim modelima predviđa se detaljan niz elementarnih koraka u reakcijskom mehanizmu. Postavljanjem jednadžbi zakona brzine za reaktante, međuprodukte i produkte, te rješavanjem diferencijalnih jednadžbi koje proizlaze iz zakona brzine dobivaju se izrazi koji opisuju promjenu količine pojedine vrste u vremenu. Za jednostavne reakcijske mehanizme (reakcija prvog reda, drugog reda, dvije uzastopne reakcije, paralelne reakcije, itd.) diferencijalne je jednadžbe moguće riješiti analitički, dok je za kompliciranije modele s većim brojem elementarnih koraka potrebno koristiti pristup numeričkog rješavanja diferencijalnih jednadžbi. Kako za reakcije u čvrstom stanju koncentracije pojedine tvari nemaju isto značenje kao za procese u otopinama češće se koristi udio pretvorbe, tj. postotak pretvorbe koji se odvio u vremenu *t*, računan prema nekom mjerenom svojstvu reaktanta ili produkta (jednadžba 5). U sklopu ove disertacije udio pretvorbe računan je prema intenzitetu najintenzivnije vrpce istezanja u FT-IR spektru produkta, dok je u slučaju kada nastaje više od jednog produkta udio pretvorbe računan za svaki produkt odvojeno

Metoda nelinearne regresijske analize najprije je provedena prema modelima reakcije prvog i drugog reda, tj. na modelima s jednim unimolekularnim, odnosno bimolekularnim elementarnim korakom. Na te je osnovne modele kasnije nadograđen niz elementarnih koraka te su tako dobiveni modeli uzastopnih reakcija, paralelnih reakcija, modeli s autokatalitičkim korakom, modeli s predravnotežom i sl. Detaljan pregled svih ispitanih mehanističkih modela nalazi se u tablici 15.

Tablica 15. Reakcijski modeli kod kojih su utočnjavanjem parametara opisane kinetičke krivulje nastajanja azodioksida aromatskih dinitrozo derivata.

model	reakcija	model	reakcija	model	reakcija
O1	$A \xrightarrow{k_1} B$	CPR/ AC	$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$ $A+C \xrightarrow{k_2} 2C$ $B \xrightarrow{k_3} C$	FF4	$A \xrightarrow{k_1} B$ $A+B \xrightarrow{k_2} 2B$ $2B \xrightarrow{k_3} 2C$ $B+C \xrightarrow{k_4} 2C$
O2	$2A \xrightarrow{k_1} B$				
CR	$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$				
CR2	$2A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$	CPR/ BC	$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$ $B+C \xrightarrow{k_2} 2C$ $B \xrightarrow{k_3} C$	CR2/ AB	$2A \xrightarrow{k_1} 2B$ $A+B \xrightarrow{k_2} 2B$ $B \xrightarrow{k_3} C$
CPR	$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \xrightarrow{k_2} C$				
CPR2	$2A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \xrightarrow{k_2} C$	FF2	$A \xrightarrow{k_1} B$ $A+B \xrightarrow{k_2} C$	CR2/ AC	$2A \xrightarrow{k_1} 2B$ $A+C \xrightarrow{k_2} 2C$ $B \xrightarrow{k_3} C$
PR	$A \xrightarrow{k_1} C$ $B \xrightarrow{k_2} C$	FF3/ AB	$A \xrightarrow{k_1} B$ $A+B \xrightarrow{k_2} 2B$ $2B \xrightarrow{k_3} 2C$		
CR/ PR	$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ $A \xrightarrow{k_3} C$			CR2/ BC	$2A \xrightarrow{k_1} 2B$ $B+C \xrightarrow{k_2} 2C$ $B \xrightarrow{k_3} C$
CPR/ PR	$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \xrightarrow{k_2} C$ $A \xrightarrow{k_3} C$	FF3/ AC	$A \xrightarrow{k_1} B$ $A+C \xrightarrow{k_2} 2C$ $2B \xrightarrow{k_3} 2C$		
CPR/ AB	$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$ $A+B \xrightarrow{k_2} 2B$ $B \xrightarrow{k_3} C$	FF3/ BC	$A \xrightarrow{k_1} B$ $B+C \xrightarrow{k_2} 2C$ $2B \xrightarrow{k_3} 2C$	P4	$2A \xrightarrow{k_1} 2B$ $A+B \xrightarrow{k_2} 2B$ $B \xrightarrow{k_3} C$ $B+C \xrightarrow{k_4} 2C$

Pored koeficijenata brzine pojedinih elementarnih koraka ugađane su i početne količine produkta i reaktanta jer izotermni uvjeti nisu postignuti u vremenu kada je stupanj pretvorbe nula, već u vremenu kad je reakcija već započela. Također, kako uslijed fotolize azodioksid ne disocira u potpunosti na početku je reakcije već prisutna manja količina azodioksida. Za mehanizme koji uključuju jedan ili više intermedijera u reakcijskom mehanizmu, količina intermedijera na početku reakcije postavljena je na vrijednost nula. Ova pretpostavka nije uvijek valjana, ali je dobra aproksimacija ako je uzorak na početku reakcije uglavnom prisutan u monomernom nitrozo obliku te ako u kratkom periodu neizotermnog grijanja ne stigne reagirati zamjetna količina uzorka. Intermedijeri u rekcijskom mehanizmu nisu nužno nove kemijske vrste, već mogu biti nova faza produkta ili reaktanta i sl. Kako bi se modeli mogli međusobno uspoređivati, pored razlika između izmjerenih i izračunanih vrijednosti stupnja

pretvorbe za pojedini model uspoređivane su i AICc vrijednosti koje su prikazane u tablici 16, dok su Akaikeovi težinski faktori dani u tablici 17.

Prema tablicama 16 i 17 uočava se da su favorizirani modeli s većim brojem elementarnih koraka, tj. optimizacijskih parametara. Ova je pojava pogotovo izražena kod mjerenja s većim brojem eksperimentalnih točaka (> 50 točaka), dok eksperimenti koji sadrže manje podataka mogu biti adekvatno opisani osnovnim kinetičkim modelima. Također, modeli kod kojih je predviđeno postojanje intermedijera bolje opisuju eksperimentalne podatke. Naime, korištenje modela koji predviđaju veći broj intermedijera je upitno, no u literaturnim izvorima dokazano je postojanje intermedijernih vrsta za neke reakcije u čvrstom stanju.[39] Te su intermedijerne vrste najčešće metastabilna faza produkta koja nastaje prije prijelaza u stabilnu fazu, odnosno nova faza reaktanta. Primjeri takvih, metastabilnih faza su kvazi-tekuća faza koja se javlja uslijed prijelaza iz jedne kristalne rešetke u drugu, nanočestice srednje veličine koje agregiraju u veći dio materijala i sl. U poglavlju 2.1. opisana je transformacija iz kvadratno uređene rešetke u trokutasto uređenu rešetku koja se odvija preko neuređene tekuće faze. Rast intermedijera tekuće faze započinje oko granica među kristalima ili u blizini nepravilnosti i defekata u kristalnoj rešetci nakon čega kreće širenje faze intermedijera unutar faze reaktanta. Nastajanje nove faze je reverzibilno te ukoliko ne nastane kritična količina tekuće faze može doći do ponovne organizacije tekućine u fazu reaktanta čime se racionalizira uvođenje povratnog koraka u mehanističke modele. Modeli su ograničeni na one gdje se pretpostavlja postojanje samo jedne intermedijerne vrste kako bi se smanjila kompleksnost ispitivanih modela i zbog toga što u literaturi nije opisan proces gdje postoji više od jedne faze intermedijera.

Tablica 16. AICc vrijednosti dobivene nelinearnom regresijom prema modelima iz tablice 15. Međusobno su uspoređivani modeli za pojedino kinetičko mjerenje, a vrijednosti su kodirane bojom tako da je najmanja AICc vrijednost za pojedini eksperiment označena zelenom, a najveća vrijednost crvenom bojom.

	T/K	O1	O2	CR	CR2	CPR	CPR2	PR	CR/PR	CPR/PR	CPR/AB	CPR/AC
	210	−1128,3	−1535,6	−1792,6	−1839,4	−1790,4	−1549,4	−1792,6	−1790,4	−1790,4	−1839,0	−1630,4
	215	−797,8	−1070,1	−1154,6	−1167,7	−1152,4	−1164,8	−1154,6	−1152,4	−1152,4	−1166,6	−791,3
1	220	−851,2	−1278,5	−1481,6	−1497,3	−1479,5	−1495,1	−1481,6	−1479,5	−1479,5	−1496,1	−844,8
	225	−798,0	−1226,5	−1279,6	−1274,5	−1277,4	−1219,8	−1279,6	−1277,4	−1277,4	−1123,4	−1164,3
	230	−642,0	−998,9	−1018,0	−1028,6	−1015,8	−994,4	−1018,0	−1015,8	−1015,8	−886,6	−659,2
	205	−382,7	−542,0	−720,0	−846,3	−831,6	−844,3	−833,9	−831,6	−831,6	−865,6	−645,6
	210	−282,9	−400,4	−431,4	−540,0	−561,7	−560,0	−564,1	−561,7	−561,7	−638,6	−501,7
2-*E*	215	−373,2	−553,5	−598,4	−689,0	−679,0	−686,7	−681,4	−679,0	−679,0	−688,9	−557,5
	220	−273,0	−354,8	−356,7	−359,4	−355,4	−355,6	−358,0	−355,4	−355,4	−355,9	−339,1
	225	−323,8	−457,6	−586,0	−754,9	−731,0	−537,4	−733,4	−731,0	−731,0	−833,4	−601,4
	205	−354,7	−530,5	−681,3	−683,2	−678,9	−680,8	−681,3	−678,9	−678,9	−683,3	−555,4
	210	−302,4	−418,4	−437,5	−437,6	−434,5	−417,9	−439,1	−436,7	−294,3	−443,1	−420,4
2-*Z*	215	−366,5	−495,7	−554,8	−555,2	−552,5	−474,4	−554,8	−552,5	−358,6	−540,2	−500,8
	220	−268,3	−269,9	−278,4	−278,4	−275,8	−274,9	−278,4	−275,8	−259,7	−274,2	−260,7
	225	−331,5	−455,7	−560,8	−569,8	−558,4	−567,4	−560,8	−558,4	−558,4	−568,9	−325,2
	95	−98,2	−168,6	−218,6	−225,8	−214,6	−222,1	−218,6	−214,6	−214,6	−229,2	−138,7
	100	−102,3	−141,4	−174,5	−174,3	−170,7	−168,5	−174,5	−170,7	−170,7	−182,4	−127,4
	100	−599,3	−719,3	−1344,7	−1501,1	−1342,6	−1498,8	−1344,7	−1342,6	−1342,6	−1606,4	−1141,0
3	105	−463,3	−695,8	−1045,2	−1130,6	−1043,0	−1128,4	−1045,2	−1043,0	−1043,0	−1184,4	−785,1
	120	−739,7	−1037,5	−1292,0	−1506,4	−1289,8	−1504,2	−1292,0	−1289,8	−1289,8	−1519,2	−733,6
	125	−491,6	−723,1	−825,9	−881,5	−823,5	−879,2	−825,9	−823,5	−823,5	−902,2	−498,2
	130	−739,3	−779,9	−1016,2	−1130,0	−1014,0	−1123,6	−1016,2	−1014,0	−1014,0	−1136,9	−1011,1
	85	−388,6	−480,9	−662,2	−662,8	−659,9	−590,4	−662,2	−659,9	−659,9	−675,8	−500,5
4	90	−348,5	−501,1	−703,2	−718,9	−700,9	−500,2	−703,2	−700,9	−700,9	−785,9	−341,6
	95	−276,4	−400,3	−515,2	−524,8	−512,7	−522,3	−515,2	−512,7	−512,7	−542,0	−269,2
	100	−232,9	−341,7	−554,0	−580,8	−551,6	−578,3	−554,0	−551,6	−551,6	−582,6	−295,5

Tablica 16. (nastavak s prethodne stranice).

	T/K	CPR/BC	FF2	FF3/AB	FF3/AC	FF3/BC	FF4	CR2/AB	CR2/AC	CR2/BC	P4
1	210	−1122,3	−1126,2	−1840,2	−1843,7	−1843,7	−1853,0	−1859,6	−1652,8	−1837,3	−1858,6
	215	−791,3	−795,6	−1173,1	−1171,5	−1171,3	−1174,7	−1173,2	−1164,8	−1165,5	−1170,3
	220	−846,4	−849,1	−1376,0	−1448,6	−1490,1	−1496,1	−1495,3	−1495,1	−1493,5	−1447,5
	225	−791,5	−795,8	−1266,9	−1254,0	−1278,0	−1260,0	−1273,5	−1277,6	−1226,7	−1240,1
	230	−635,3	−639,8	−1012,0	−1020,7	−1028,0	−1024,7	−1026,3	−1026,3	−1026,3	−1004,7
2-*E*	205	−375,8	−380,4	−537,5	−779,1	−830,7	−863,1	−848,3	−821,5	−844,4	−795,6
	210	−275,8	−280,6	−395,8	−545,6	−603,1	−675,0	−658,2	−474,2	−628,2	−639,5
	215	−366,3	−370,9	−548,9	−678,5	−724,4	−713,8	−684,9	−661,3	−664,5	−684,2
	220	−265,3	−270,5	−357,1	−355,2	−360,9	−357,6	−356,7	−355,7	−355,7	−353,0
	225	−316,9	−321,6	−450,6	−665,5	−729,7	−829,4	−764,2	−661,8	−732,5	−606,3
2-*Z*	205	−347,8	−352,4	−613,7	−613,6	−679,5	−699,2	−680,1	−589,9	−631,6	−643,5
	210	−295,3	−300,1	−417,8	−446,6	−441,4	−437,6	−448,3	−424,7	−448,5	−446,3
	215	−359,6	−364,3	−529,9	−529,9	−567,5	−564,8	−551,7	−524,7	−527,8	−497,3
	220	−260,7	−265,9	−274,9	−276,0	−274,9	−272,1	−275,7	−274,6	−274,6	−272,9
	225	−324,5	−329,2	−554,8	−567,6	−558,5	−567,0	−573,4	−567,4	−572,1	−557,0
3	95	−87,6	−95,1	−162,7	−162,7	−214,0	−213,2	−222,7	−163,2	−215,7	−161,6
	100	−92,0	−99,2	−167,8	−174,5	−172,4	−184,7	−180,7	−168,5	−177,8	−176,5
	100	−592,9	−597,2	−1415,7	−1239,8	−1420,6	−1672,4	−1528,1	−1498,9	−1419,1	−1525,6
	105	−456,6	−461,1	−1020,3	−1020,2	−1126,0	−1218,1	−1128,6	−908,2	−958,8	−1122,5
	120	−733,6	−737,6	−1714,6	−1400,8	−1694,4	−1706,2	−1495,1	−1504,2	−1504,2	−1298,2
	125	−484,7	−489,4	−820,7	−936,8	−820,2	−1005,6	−961,9	−842,3	−942,0	−959,5
	130	−732,6	−737,1	−1141,1	−1191,8	−1139,1	−1180,7	−1205,8	−1127,8	−1193,8	−1203,5
4	85	−381,6	−386,3	−587,8	−616,1	−587,9	−714,9	−682,2	−590,4	−619,1	−679,8
	90	−341,6	−346,2	−549,4	−600,5	−703,7	−822,4	−752,0	−522,5	−578,8	−749,6
	95	−269,2	−274,1	−446,3	−446,3	−512,2	−555,5	−529,2	−417,4	−456,2	−526,7
	100	−225,8	−230,6	−488,0	−488,1	−552,3	−608,7	−611,5	−427,1	−474,9	−609,0

Tablica 17. Akaikeovi težinski faktori, w_i za pojedine modele. Težinski faktori izračunani su prema jednadžbi 25, a dobiveni su iz AICc vrijednosti prikazanih u tablici 16. Vrijednosti su kodirane bojom tako da je najveći težinski faktor za pojedini eksperiment označen zelenom, a najmanji crvenom bojom.

	T/K	O1	O2	CR	CR2	CPR	CPR2	PR	CR/PR	CPR/PR	CPR/AB	CPR/AC
	210	$9{,}9\times10^{-160}$	$2{,}7\times10^{-71}$	$1{,}7\times10^{-15}$	$2{,}6\times10^{-5}$	$5{,}8\times10^{-16}$	$2{,}7\times10^{-68}$	$1{,}7\times10^{-15}$	$5{,}8\times10^{-16}$	$5{,}8\times10^{-16}$	$1{,}1\times10^{-19}$	$1{,}0\times10^{-50}$
	215	$5{,}7\times10^{-83}$	$7{,}7\times10^{-24}$	$1{,}7\times10^{-5}$	$1{,}2\times10^{-2}$	$5{,}8\times10^{-6}$	$2{,}9\times10^{-3}$	$1{,}7\times10^{-5}$	$5{,}8\times10^{-6}$	$5{,}8\times10^{-6}$	$7{,}2\times10^{-3}$	$2{,}2\times10^{-84}$
1	220	$1{,}5\times10^{-141}$	$9{,}5\times10^{-49}$	$1{,}2\times10^{-4}$	$3{,}0\times10^{-1}$	$4{,}0\times10^{-5}$	$1{,}0\times10^{-1}$	$1{,}2\times10^{-4}$	$4{,}0\times10^{-5}$	$4{,}0\times10^{-5}$	$1{,}6\times10^{-1}$	$6{,}1\times10^{-143}$
	225	$6{,}7\times10^{-106}$	$7{,}4\times10^{-13}$	$2{,}5\times10^{-1}$	$2{,}0\times10^{-2}$	$8{,}4\times10^{-2}$	$2{,}6\times10^{-14}$	$2{,}5\times10^{-1}$	$8{,}4\times10^{-2}$	$8{,}4\times10^{-2}$	$3{,}1\times10^{-35}$	$2{,}3\times10^{-26}$
	230	$3{,}9\times10^{-85}$	$1{,}2\times10^{-7}$	$1{,}8\times10^{-3}$	$3{,}5\times10^{-1}$	$5{,}8\times10^{-4}$	$1{,}3\times10^{-8}$	$1{,}8\times10^{-3}$	$5{,}8\times10^{-4}$	$5{,}8\times10^{-4}$	$5{,}1\times10^{-32}$	$2{,}2\times10^{-81}$
	205	$1{,}0\times10^{-105}$	$4{,}2\times10^{-71}$	$1{,}9\times10^{-32}$	$5{,}0\times10^{-5}$	$3{,}2\times10^{-8}$	$1{,}8\times10^{-5}$	$1{,}0\times10^{-7}$	$3{,}2\times10^{-8}$	$3{,}2\times10^{-8}$	$7{,}8\times10^{-1}$	$1{,}3\times10^{-48}$
	210	$7{,}1\times10^{-86}$	$2{,}4\times10^{-60}$	$1{,}3\times10^{-53}$	$4{,}8\times10^{-30}$	$2{,}5\times10^{-25}$	$1{,}1\times10^{-25}$	$8{,}5\times10^{-25}$	$2{,}5\times10^{-25}$	$2{,}5\times10^{-25}$	$1{,}3\times10^{-8}$	$2{,}3\times10^{-38}$
2-E	215	$5{,}3\times10^{-77}$	$7{,}5\times10^{-38}$	$4{,}3\times10^{-28}$	$2{,}0\times10^{-8}$	$1{,}4\times10^{-10}$	$6{,}4\times10^{-9}$	$4{,}5\times10^{-10}$	$1{,}4\times10^{-10}$	$1{,}4\times10^{-10}$	$1{,}9\times10^{-8}$	$5{,}7\times10^{-37}$
	220	$2{,}7\times10^{-20}$	$1{,}6\times10^{-2}$	$4{,}2\times10^{-2}$	$1{,}6\times10^{-1}$	$2{,}1\times10^{-2}$	$2{,}4\times10^{-2}$	$8{,}1\times10^{-2}$	$2{,}1\times10^{-2}$	$2{,}1\times10^{-2}$	$2{,}8\times10^{-2}$	$6{,}1\times10^{-6}$
	225	$2{,}0\times10^{-111}$	$2{,}2\times10^{-82}$	$1{,}7\times10^{-54}$	$8{,}0\times10^{-18}$	$5{,}2\times10^{-23}$	$4{,}7\times10^{-65}$	$1{,}7\times10^{-22}$	$5{,}2\times10^{-23}$	$5{,}2\times10^{-23}$	$8{,}8\times10^{-1}$	$3{,}7\times10^{-51}$
	205	$1{,}5\times10^{-75}$	$2{,}3\times10^{-37}$	$1{,}3\times10^{-4}$	$3{,}3\times10^{-4}$	$4{,}0\times10^{-5}$	$1{,}0\times10^{-4}$	$1{,}3\times10^{-4}$	$4{,}0\times10^{-5}$	$4{,}0\times10^{-5}$	$3{,}4\times10^{-4}$	$6{,}0\times10^{-32}$
	210	$6{,}8\times10^{-33}$	$1{,}0\times10^{-7}$	$1{,}4\times10^{-3}$	$1{,}6\times10^{-3}$	$3{,}2\times10^{-4}$	$8{,}2\times10^{-8}$	$3{,}4\times10^{-3}$	$1{,}0\times10^{-3}$	$1{,}2\times10^{-34}$	$2{,}4\times10^{-2}$	$2{,}8\times10^{-7}$
2-Z	215	$1{,}8\times10^{-44}$	$2{,}0\times10^{-16}$	$1{,}4\times10^{-3}$	$1{,}7\times10^{-3}$	$4{,}3\times10^{-4}$	$4{,}8\times10^{-21}$	$1{,}4\times10^{-3}$	$4{,}3\times10^{-4}$	$3{,}5\times10^{-46}$	$9{,}5\times10^{-7}$	$2{,}6\times10^{-15}$
	220	$1{,}2\times10^{-3}$	$2{,}7\times10^{-3}$	$1{,}9\times10^{-1}$	$1{,}9\times10^{-1}$	$5{,}2\times10^{-2}$	$3{,}3\times10^{-2}$	$2{,}0\times10^{-1}$	$5{,}2\times10^{-2}$	$1{,}6\times10^{-5}$	$2{,}4\times10^{-2}$	$2{,}7\times10^{-5}$
	225	$1{,}5\times10^{-53}$	$1{,}4\times10^{-26}$	$9{,}1\times10^{-4}$	$8{,}2\times10^{-2}$	$2{,}8\times10^{-4}$	$2{,}5\times10^{-2}$	$9{,}1\times10^{-4}$	$2{,}8\times10^{-4}$	$2{,}8\times10^{-4}$	$5{,}3\times10^{-2}$	$6{,}3\times10^{-55}$
	95	$2{,}9\times10^{-29}$	$5{,}6\times10^{-14}$	$3{,}9\times10^{-3}$	$1{,}5\times10^{-1}$	$5{,}5\times10^{-4}$	$2{,}2\times10^{-2}$	$3{,}9\times10^{-3}$	$5{,}5\times10^{-4}$	$5{,}5\times10^{-4}$	$7{,}9\times10^{-1}$	$1{,}7\times10^{-20}$
	100	$8{,}5\times10^{-19}$	$2{,}6\times10^{-10}$	$4{,}0\times10^{-3}$	$3{,}6\times10^{-3}$	$5{,}9\times10^{-4}$	$2{,}0\times10^{-4}$	$4{,}0\times10^{-3}$	$5{,}9\times10^{-4}$	$5{,}9\times10^{-4}$	$2{,}1\times10^{-1}$	$2{,}4\times10^{-13}$
	100	$9{,}6\times10^{-234}$	$1{,}1\times10^{-207}$	$7{,}0\times10^{-72}$	$6{,}4\times10^{-38}$	$2{,}4\times10^{-72}$	$2{,}0\times10^{-38}$	$7{,}0\times10^{-72}$	$2{,}4\times10^{-72}$	$2{,}4\times10^{-72}$	$4{,}6\times10^{-15}$	$4{,}1\times10^{-116}$
3	105	$1{,}2\times10^{-164}$	$3{,}9\times10^{-114}$	$2{,}9\times10^{-38}$	$1{,}0\times10^{-19}$	$9{,}4\times10^{-39}$	$3{,}3\times10^{-20}$	$2{,}9\times10^{-38}$	$9{,}4\times10^{-39}$	$9{,}4\times10^{-39}$	$4{,}9\times10^{-8}$	$9{,}7\times10^{-95}$
	120	$2{,}0\times10^{-212}$	$8{,}9\times10^{-148}$	$1{,}7\times10^{-92}$	$6{,}0\times10^{-46}$	$5{,}6\times10^{-93}$	$2{,}0\times10^{-46}$	$1{,}7\times10^{-92}$	$5{,}6\times10^{-93}$	$5{,}6\times10^{-93}$	$3{,}6\times10^{-43}$	$9{,}5\times10^{-214}$
	125	$2{,}5\times10^{-112}$	$4{,}4\times10^{-62}$	$9{,}3\times10^{-40}$	$1{,}1\times10^{-27}$	$2{,}9\times10^{-40}$	$3{,}6\times10^{-28}$	$9{,}3\times10^{-40}$	$2{,}9\times10^{-40}$	$2{,}9\times10^{-40}$	$3{,}5\times10^{-23}$	$6{,}5\times10^{-111}$
	130	$3{,}8\times10^{-102}$	$2{,}5\times10^{-93}$	$5{,}1\times10^{-42}$	$2{,}7\times10^{-17}$	$1{,}7\times10^{-42}$	$1{,}1\times10^{-18}$	$5{,}1\times10^{-42}$	$1{,}7\times10^{-42}$	$1{,}7\times10^{-42}$	$8{,}4\times10^{-16}$	$4{,}1\times10^{-43}$
	85	$1{,}4\times10^{-71}$	$1{,}5\times10^{-51}$	$3{,}6\times10^{-12}$	$4{,}8\times10^{-12}$	$1{,}1\times10^{-12}$	$9{,}1\times10^{-28}$	$3{,}6\times10^{-12}$	$1{,}1\times10^{-12}$	$1{,}1\times10^{-12}$	$3{,}2\times10^{-9}$	$2{,}8\times10^{-47}$
	90	$1{,}3\times10^{-103}$	$1{,}7\times10^{-70}$	$1{,}3\times10^{-26}$	$3{,}4\times10^{-23}$	$4{,}1\times10^{-27}$	$1{,}1\times10^{-70}$	$1{,}3\times10^{-26}$	$4{,}1\times10^{-27}$	$4{,}1\times10^{-27}$	$1{,}2\times10^{-8}$	$4{,}0\times10^{-105}$
4	95	$2{,}4\times10^{-61}$	$2{,}0\times10^{-34}$	$1{,}8\times10^{-9}$	$2{,}1\times10^{-7}$	$5{,}2\times10^{-10}$	$6{,}2\times10^{-8}$	$1{,}8\times10^{-9}$	$5{,}2\times10^{-10}$	$5{,}2\times10^{-10}$	$1{,}2\times10^{-3}$	$6{,}9\times10^{-63}$
	100	$4{,}0\times10^{-83}$	$1{,}7\times10^{-59}$	$2{,}2\times10^{-13}$	$1{,}4\times10^{-7}$	$6{,}3\times10^{-14}$	$4{,}1\times10^{-8}$	$2{,}2\times10^{-13}$	$6{,}3\times10^{-14}$	$6{,}3\times10^{-14}$	$3{,}5\times10^{-7}$	$1{,}6\times10^{-69}$

Tablica 17. (nastavak s prethodne stranice).

	T/K	CPR/BC	FF2	FF3/AB	FF3/AC	FF3/BC	FF4	CR2/AB	CR2/AC	CR2/BC	P4
	210	$4{,}9\times10^{-161}$	$3{,}5\times10^{-160}$	$3{,}8\times10^{-5}$	$2{,}1\times10^{-4}$	$2{,}1\times10^{-4}$	$2{,}2\times10^{-2}$	$6{,}0\times10^{-1}$	$7{,}5\times10^{-46}$	$8{,}8\times10^{-6}$	$3{,}8\times10^{-1}$
	215	$2{,}2\times10^{-84}$	$2{,}0\times10^{-83}$	$1{,}8\times10^{-1}$	$8{,}0\times10^{-2}$	$7{,}5\times10^{-2}$	$4{,}0\times10^{-1}$	$1{,}9\times10^{-1}$	$2{,}9\times10^{-3}$	$4{,}1\times10^{-3}$	$4{,}5\times10^{-2}$
1	220	$1{,}4\times10^{-142}$	$5{,}3\times10^{-142}$	$1{,}4\times10^{-27}$	$8{,}2\times10^{-12}$	$8{,}1\times10^{-3}$	$1{,}7\times10^{-1}$	$1{,}1\times10^{-1}$	$1{,}0\times10^{-1}$	$4{,}5\times10^{-2}$	$4{,}6\times10^{-12}$
	225	$2{,}6\times10^{-107}$	$2{,}3\times10^{-106}$	$4{,}4\times10^{-4}$	$7{,}1\times10^{-7}$	$1{,}2\times10^{-1}$	$1{,}4\times10^{-5}$	$1{,}2\times10^{-2}$	$9{,}2\times10^{-2}$	$8{,}4\times10^{-13}$	$6{,}9\times10^{-10}$
	230	$1{,}4\times10^{-86}$	$1{,}3\times10^{-85}$	$8{,}5\times10^{-5}$	$6{,}7\times10^{-3}$	$2{,}6\times10^{-1}$	$5{,}0\times10^{-2}$	$1{,}1\times10^{-1}$	$1{,}1\times10^{-1}$	$1{,}1\times10^{-1}$	$2{,}3\times10^{-6}$
	205	$3{,}4\times10^{-107}$	$3{,}4\times10^{-106}$	$4{,}4\times10^{-72}$	$1{,}3\times10^{-19}$	$2{,}0\times10^{-8}$	$2{,}2\times10^{-1}$	$1{,}4\times10^{-4}$	$2{,}0\times10^{-10}$	$1{,}9\times10^{-5}$	$4{,}8\times10^{-16}$
	210	$2{,}1\times10^{-87}$	$2{,}3\times10^{-86}$	$2{,}3\times10^{-61}$	$8{,}2\times10^{-29}$	$2{,}4\times10^{-16}$	1,0	$2{,}3\times10^{-4}$	$2{,}6\times10^{-44}$	$6{,}8\times10^{-11}$	$2{,}0\times10^{-8}$
2-*E*	215	$1{,}7\times10^{-78}$	$1{,}7\times10^{-77}$	$7{,}8\times10^{-39}$	$1{,}0\times10^{-10}$	1,0	$5{,}0\times10^{-3}$	$2{,}5\times10^{-9}$	$1{,}9\times10^{-14}$	$9{,}8\times10^{-14}$	$1{,}9\times10^{-9}$
	220	$5{,}9\times10^{-22}$	$8{,}0\times10^{-21}$	$5{,}1\times10^{-2}$	$2{,}0\times10^{-2}$	$3{,}5\times10^{-1}$	$6{,}7\times10^{-2}$	$4{,}2\times10^{-2}$	$2{,}5\times10^{-2}$	$2{,}5\times10^{-2}$	$6{,}6\times10^{-3}$
	225	$6{,}3\times10^{-113}$	$6{,}5\times10^{-112}$	$6{,}6\times10^{-84}$	$3{,}1\times10^{-37}$	$2{,}7\times10^{-23}$	$1{,}2\times10^{-1}$	$8{,}4\times10^{-16}$	$5{,}0\times10^{-38}$	$1{,}1\times10^{-22}$	$4{,}3\times10^{-50}$
	205	$4{,}9\times10^{-77}$	$5{,}0\times10^{-76}$	$2{,}7\times10^{-19}$	$2{,}6\times10^{-19}$	$5{,}3\times10^{-5}$	1,0	$7{,}0\times10^{-5}$	$1{,}9\times10^{-24}$	$2{,}1\times10^{-15}$	$7{,}9\times10^{-13}$
	210	$2{,}0\times10^{-34}$	$2{,}2\times10^{-33}$	$8{,}0\times10^{-8}$	$1{,}4\times10^{-1}$	$1{,}0\times10^{-2}$	$1{,}6\times10^{-3}$	$3{,}3\times10^{-1}$	$2{,}5\times10^{-6}$	$3{,}7\times10^{-1}$	$1{,}2\times10^{-1}$
2-*Z*	215	$5{,}8\times10^{-46}$	$6{,}0\times10^{-45}$	$5{,}5\times10^{-9}$	$5{,}5\times10^{-9}$	$7{,}9\times10^{-1}$	$2{,}1\times10^{-1}$	$3{,}0\times10^{-4}$	$4{,}0\times10^{-10}$	$1{,}9\times10^{-9}$	$4{,}6\times10^{-16}$
	220	$2{,}7\times10^{-5}$	$3{,}6\times10^{-4}$	$3{,}3\times10^{-2}$	$5{,}7\times10^{-2}$	$3{,}3\times10^{-2}$	$8{,}3\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-2}$	$2{,}9\times10^{-2}$	$2{,}9\times10^{-2}$	$1{,}2\times10^{-2}$
	225	$4{,}6\times10^{-55}$	$4{,}8\times10^{-54}$	$4{,}5\times10^{-5}$	$2{,}7\times10^{-2}$	$2{,}9\times10^{-4}$	$2{,}1\times10^{-2}$	$5{,}0\times10^{-1}$	$2{,}5\times10^{-2}$	$2{,}6\times10^{-1}$	$1{,}4\times10^{-4}$
	95	$1{,}4\times10^{-31}$	$5{,}9\times10^{-30}$	$2{,}8\times10^{-15}$	$2{,}8\times10^{-15}$	$4{,}0\times10^{-4}$	$2{,}6\times10^{-4}$	$3{,}1\times10^{-2}$	$3{,}7\times10^{-15}$	$9{,}5\times10^{-4}$	$1{,}7\times10^{-15}$
	100	$4{,}9\times10^{-21}$	$1{,}8\times10^{-19}$	$1{,}4\times10^{-4}$	$3{,}9\times10^{-3}$	$1{,}4\times10^{-3}$	$6{,}5\times10^{-1}$	$9{,}0\times10^{-2}$	$2{,}0\times10^{-4}$	$2{,}1\times10^{-2}$	$1{,}1\times10^{-2}$
	100	$3{,}8\times10^{-235}$	$3{,}3\times10^{-234}$	$1{,}8\times10^{-56}$	$1{,}1\times10^{-94}$	$2{,}1\times10^{-55}$	1,0	$4{,}5\times10^{-32}$	$2{,}1\times10^{-38}$	$9{,}8\times10^{-56}$	$1{,}3\times10^{-32}$
3	105	$4{,}5\times10^{-166}$	$4{,}2\times10^{-165}$	$1{,}1\times10^{-43}$	$1{,}0\times10^{-43}$	$1{,}0\times10^{-20}$	1,0	$3{,}6\times10^{-20}$	$5{,}2\times10^{-68}$	$4{,}9\times10^{-57}$	$1{,}8\times10^{-21}$
	120	$9{,}5\times10^{-214}$	$6{,}7\times10^{-213}$	$9{,}9\times10^{-1}$	$6{,}9\times10^{-69}$	$4{,}1\times10^{-5}$	$1{,}5\times10^{-2}$	$2{,}1\times10^{-48}$	$2{,}0\times10^{-46}$	$2{,}0\times10^{-46}$	$3{,}7\times10^{-91}$
	125	$7{,}8\times10^{-114}$	$8{,}2\times10^{-113}$	$6{,}9\times10^{-41}$	$1{,}2\times10^{-15}$	$5{,}4\times10^{-41}$	1,0	$3{,}2\times10^{-10}$	$3{,}5\times10^{-36}$	$1{,}5\times10^{-14}$	$9{,}8\times10^{-11}$
	130	$1{,}4\times10^{-103}$	$1{,}3\times10^{-102}$	$6{,}9\times10^{-15}$	$6{,}8\times10^{-4}$	$2{,}5\times10^{-15}$	$2{,}7\times10^{-6}$	$7{,}5\times10^{-1}$	$8{,}8\times10^{-18}$	$1{,}9\times10^{-3}$	$2{,}4\times10^{-1}$
	85	$4{,}2\times10^{-73}$	$4{,}4\times10^{-72}$	$2{,}4\times10^{-28}$	$3{,}5\times10^{-22}$	$2{,}5\times10^{-28}$	1,0	$7{,}9\times10^{-8}$	$9{,}1\times10^{-28}$	$1{,}5\times10^{-21}$	$2{,}3\times10^{-8}$
4	90	$4{,}0\times10^{-105}$	$4{,}1\times10^{-104}$	$5{,}3\times10^{-60}$	$6{,}6\times10^{-49}$	$1{,}7\times10^{-26}$	1,0	$5{,}3\times10^{-16}$	$7{,}7\times10^{-66}$	$1{,}3\times10^{-53}$	$1{,}6\times10^{-16}$
	95	$6{,}9\times10^{-63}$	$7{,}7\times10^{-62}$	$1{,}9\times10^{-24}$	$1{,}9\times10^{-24}$	$4{,}1\times10^{-10}$	1,0	$1{,}9\times10^{-6}$	$1{,}0\times10^{-30}$	$2{,}8\times10^{-22}$	$5{,}5\times10^{-7}$
	100	$1{,}1\times10^{-84}$	$1{,}3\times10^{-83}$	$9{,}8\times10^{-28}$	$1{,}0\times10^{-27}$	$9{,}1\times10^{-14}$	$1{,}6\times10^{-1}$	$6{,}6\times10^{-1}$	$6{,}0\times10^{-41}$	$1{,}4\times10^{-30}$	$1{,}8\times10^{-1}$

Modeli Finneya i Finkea (FF3 i FF4),[53] korišteni za opis formiranja nanoklastera i rast nanočestica prijelaznih metala u reduktivnim uvjetima pronašli su primjenu i kod opisa mehanizama reakcija u čvrstom stanju. Ti su modeli definirani s idejom opisa kinetičkih krivulja sigmoidnog oblika što ih čini izvrsnim za opis velikog broja reakcija u čvrstom stanju, no upitno je koliko su primjenjivi na polimerizaciju dinitrozo spojeva. Upravo su zbog toga uvedene sitne preinake koje drastično povećavaju njihovu fleksibilnost. Nastajanje produkta u FF4 modelu odvija se iz dvije jedinke intermedijera, tj. opisuje agregaciju dvije nanočestice prilikom čega nastaje dvostruko manji broj vrta produkta, no u ovom je radu taj korak izmijenjen kako bi nastala jednaka količina produkta.

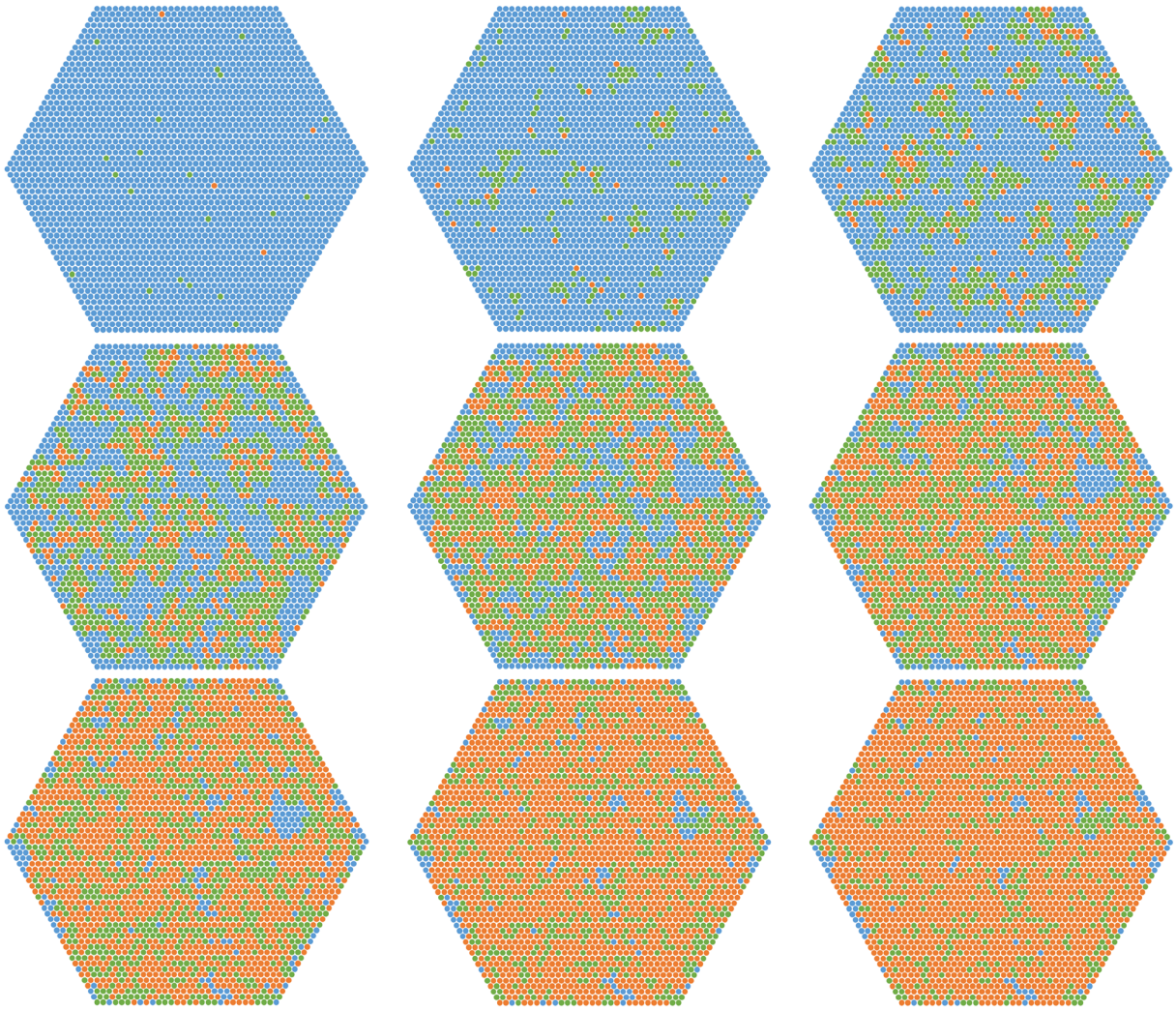
Jedan od nedostataka FF4 modela je efikasno pretraživanje višedimenzijskog prostora zadanog sumom kvadrata odstupanja i parametrima modela, u ovom slučaju četiri koeficijenta brzine. Pretraživanje takvog peterodimenzijskog prostora je u pravilu izrazito zahtjevno zbog česte pojave platoa, tj. područja velikog broja relativno plitkih i bliskih minimuma gdje velike promjene u iznosima optimizacijskih parametara ne prouzrokuju značajnu promjenu sume reziduala. U radu Bessona i suradnika svi koeficijenti brzine reakcije za FF4 model varirali su više od jednog reda veličine,[53] dok je k_1 varirao čak do osam redova veličine, ali pokazano je da koeficijent k_1 nema značajan utjecaj na kinetički profil reakcije. Drugi nedostatak mehanističkih modela za opis reakcija u čvrstom stanju je problem pripisivanja određenih koeficijenata brzine stvarnim fizikalno-kemijskim procesima. Taj je problem moguće djelomično reducirati uklanjanjem viška reakcijskih koraka koji opisuju nastajanje produkta tako da je nastajanje produkta definirano samo jednim elementarnim korakom. Ako je nastajanje produkta spori korak reakcije onda je brzina nastajanja produkta proporcionalna koeficijentu brzine reakcijskog koraka nastajanja produkta, iako izraz za brzinu reakcije može biti vrlo složen te ovisiti o velikom broju varijabli.

Imajući na umu dosadašnje teorije reakcija u čvrstom stanju te polazeći za principom Okamove oštrice koji je kvantificiran Akaikeovim informacijskim kriterijem, predloženi su mehanistički modeli koji opisuju termičke reakcije nastajanja azodioksida aromatskih dinitrozo spojeva polazeći iz bliskih nitrozo monomera pripravljenih kriogenom fotolizom. Izračunani su AICc težinski faktori za pojedine modele koji daju relativnu vjerojatnost modela *i*. Kako model koji najbolje opisuje izmjerene podatke ima najmanju AICc vrijednost prema jednadžbi 25 imat će težinski faktor najbliži vrijednosti jedan. Potrebno je imati na umu da postoji mogućnost da model koji opisuje stvarne procese prilikom nastajanja azodioksida aromatskih dinitrozo

spojeva u čvrstom stanju nije analiziran ili je pak odbačen na temelju neslaganja s dosadašnjim spoznajama o reakcijskim mehanizmima u čvrstom stanju. Računajući prosječne težinske faktore za sve proučavane reakcije ističu se četiri reakcijska modela. Ti su modeli CPR2/AB, FF3/BC, FF4 i CR2/AB, a njihovi prosječni težinski faktori iznose $1{,}11\times10^{-1}$, $9{,}93\times10^{-2}$, $3{,}77\times10^{-1}$, odnosno $1{,}31\times10^{-1}$. Sličnosti među navedenim modelima su postojanje barem jednog autokatalitičkog koraka te barem jedne intermedijerne vrste. Kako prosječan težinski faktor niti jednog modela nije blizu jedinice ne možemo sa sigurnošću tvrditi da bilo koji od ispitanih modela opisuje stvarnu reakciju, niti je moguće donijeti zaključak točno kojim mehanizmom se reakcije odvijaju. Ipak, kako nekoliko modela s težinskim faktorima > 0,1 imaju zajedničke elemente vjerojatno je da reakcija prati model u dva koraka s autokatalitičkom elementarnom reakcijom od čega je prvi korak stvaranje intermedijerne vrste. Također, modeli s navjećim prosječnim težinskim faktorom imaju zajedničko da intermedijerna vrsta sudjeluje u autokatalitičkoj reakciji stvaranja produkta ili pak katalizira formiranje dodatne količine intermedijera. Temeljem dosadašnjih spoznaja o reakcijama u čvrstom stanju i rezultata prezentiranih u ovom radu možemo predložiti da je intermedijerna vrsta koja se javlja u ispitanim kinetičkim modelima zapravo nova faza reaktanta. Intermedijerna faza djeluje autokatalitički na stvaranje produkta jer nakon postizanja kritične veličine klica intermedijerne faze dolazi do olakšane daljnje reakcije. Na početku rasta klica intermedijerne faze unutar faze reaktanta, tj. prije postizanja kritične veličine, autokatalitička reakcija nije izražena zbog relativno male količine intermedijera. Kako u više slučajeva dolazi do promjene jednog izomera azodioksida u drugi možemo pretpostaviti da uslijed kemijske reakcije dolazi do vrlo velike reorijentacije aromatskih dinitrozo podjedinica unutar kristalne rešetke (slika 32). Postojanje hipotetske kvazi-tekuće intermedijerne faze objašnjava kako su reorijentacije unutar kristala moguće.

Kako bi dodatno ispitali modele koji su se pokazali kao najbolji kandidati provedeno je nekoliko jednostavnih simulacija 2-D reakcija u čvrstom stanju gdje su uzeti u obzir procesi nukleacije, autokatalitičkog širenja faze intermedijera, te na poslijetku nastajanja faze produkta. Simulacija je provedena tako da su dodijeljene vjerojatnosti spontane nukleacije, odnosno nasumičnog nastajanja intermedijera iz reaktanta, vjerojatnost za nastajanje intermedijera na granici faza, tj. za širenje faze intermedijera, te vjerojatnost za nastanak produkta. Praćenjem količine reaktanta, intermedijera i produkta u vremenu dobiveni su kinetički profili reakcije prema kojima je provedena nelinearne regresijska analiza. Simulirani proces u kojemu su

zadane vjerojatnosti 1% za nasumičnu nukleaciju, 7% za autokatalitičku nukleaciju i 7% za reakciju prikazan je na slici 53.



Slika 53. Simulacija reakcije u čvrstom stanju, plavom bojom označen je reaktant, zelenom intermedijerna vrsta, a narančastom produkt. Prikazano je simulirano stanje na početku reakcije, te zatim nakon svakih pet koraka, tj. u koracima 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 i 40 za simulaciju S3 iz tablice 18.

Ovisno o definiranim vjerojatnostima za pojedine procese možemo razlikovati više vrsta kinetičkih profila. Klasični autokatalitički proces ima relativno malu vjerojatnost za nasumičnu nukleaciju, dok je vjerojatnost širenja nove faze iz aktivnih zrna rasta značajno veća, tj. čestice koje se nalaze u blizini aktivnih zrna imaju veću vjerojatnost transformacije. Nasuprot autokatalitičkoj reakciji, za reakciju gdje je proces nukleacije iznimno brz možemo pretpostaviti da su klice prisutne od samog početka reakcije. Na simulacijama kod kojih je predviđeno autokatalitičko formiranje intermedijerne vrste u početku reakcije uočavamo stvaranje malih zrna intermedijera (zeleno, slika 53) koji se šire te ubrzo prožimaju cijeli uzorak, nakon čega slijedi sporija reakcija stvaranja produkta. Ovakav kinetički fenomen

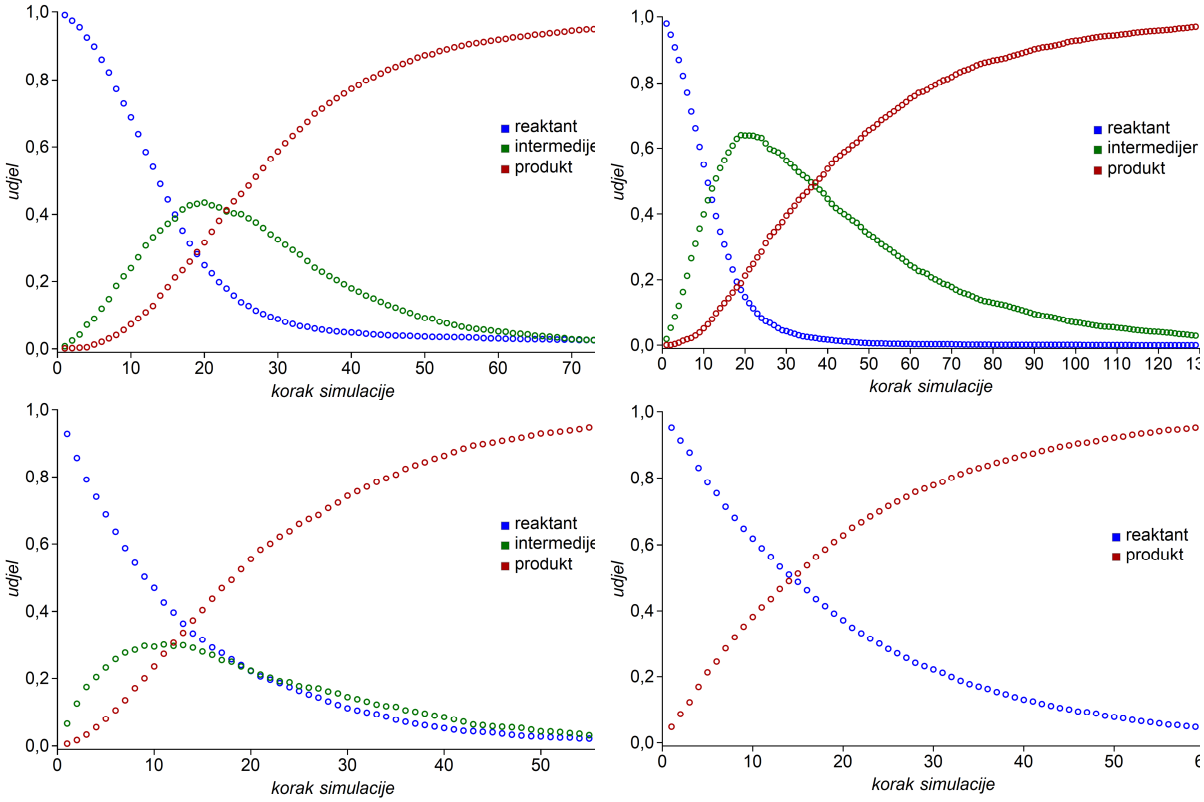
okvirno se preklapa s literaturno uočenom faznom promjenom iz kvadratno uređene u trokutasto uređenu kristalnu rešetku, detaljnije opisanu u poglavlju 2.1. Između ove dvije krajnosti moguće je definirati niz procesa s obzirom na odabrane vjerojatnosti nukleacije, rasta zrna pojedine faze, udjel autokatalize i sl. Kinetičke krivulje ispitivanih reakcijskih modela uspoređivane su sa simuliranim kinetičkim krivuljama generiranim uz vjerojatnosti pojedinog procesa prikazanih u tablici 18 gdje je $P(A)$ vjerojatnost aktivacije, $P(AA)$ vjerojatnost aktivacije uz autokatalizu, $P(R)$ vjerojatnost reakcije, a $P(AR)$ vjerojatnost autokatalitičke reakcije.

Tablica 18. Vjerojatnosti aktivacije (P(A)), autokatalizirane aktivacije (P(AA)), reakcije (P(R)) i autokatalizirane reakcije (P(AR)) korištene u simulacijama 2-D reakcije u čvrstom stanju. Sigmoidne simulacije kreću s pretpostavkom da postoji intermedijerni korak u reakcijskom mehanizmu dok eksponencijalne simulacije polaze od stanja u kojemu je prije početka reakcije sav reaktant prešao u fazu intermedijera.

S	P(A)/%	P(AA)/%	P(R)/%	P(AR)/%	P(R)/%	P(AR)/%	**E**
1	7	0	10	0	5	0	1
2	2	5	10	0	7	0	2
3	1	7	7	0	2	3	3
4	1	7	2	3	3	2	4
5	2	5	2	3	1	4	5
6	5	2	2	3	4	1	6
7	5	2	3	2			
8	2	5	3	0			
9	7	0	5	2			

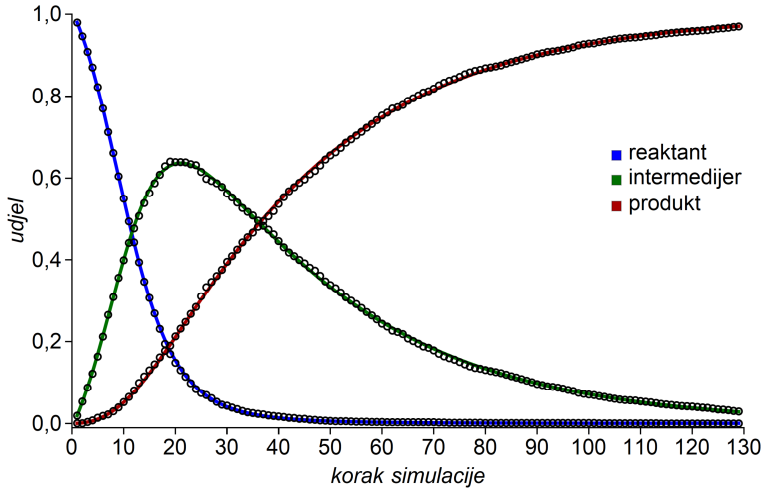
Simulirane kinetičke krivulje za reakcije S3, S8, S1 i E1 iz tablice 18 prikazane su na slici 54. Povećanjem vjerojatnosti autokatalitičke aktivacije reakcija se odvija značajno brže, a u reakciji se također formira veći broj intermedijernih zrna (zeleno). Također, nastajanje produkta je brže ako postoji reakcijski korak u kojem produkt katalizira reakciju. Sitne promjene ne utječu drastično na oblik reakcijskih krivulja (reakcije S3 i S1), ali mogu utjecati na indukcijski period prije početka promjene.

Zbog toga što stupanj pretvorbe svih kemijskih vrsta koje sudjeluju u reakciji nije moguće istovremeno odrediti, analize eksperimentalno dobivenih kinetičkih podataka ograničene su na nelinearnu regresiju prema samo jednoj kemijskoj vrsti, koja je uglavnom produkt. Simulacijama se dobiva informacija o broju svih kemijskih vrsta u svakom koraku simulaciju, što omogućuje istovremenu regresijsku analizu prema više kinetičkih krivulja.



Slika 54. Simulirane kinetičke krivulje za reakciju S3 (gore lijevo), S8 (gore desno), S1 (dolje lijevo) i E1 (dolje lijevo) iz tablice 17. Broj čestica reaktanta označen je plavom bojom, intermedijera crvenom, a produkta zelenom.

Na slici 55 prikazane su kinetičke krivulje za reaktant, međuprodukt i produkt u simuliranom procesu S8, dobivene nelinearnom regresijom prema modelu P4, a u tablicama 19 i 20 su dane AICc vrijednosti, odnosno Akaikeovi težinski faktori ispitanih reakcijskih modela.



Slika 55. Ovisnosti količina reaktanta, intermedijera i produkta za simulirani proces S8 i krivulje dobivene utočnjavanjem parametara za model koji najbolje opisuje navedeni proces među ispitanim modelima (P4).

Prema tablicama 19 i 20 zaključujemo da je za opis simuliranih reakcije eksponencijalnog oblika gotovo u svim slučajevima daleko najpogodniji model FF2 s Akaikeovim težinskim

faktorima blizu jedinice. Simulirane kinetike sigmoidnog oblika daju drastično drugačiju sliku u kojoj se modificirani model FF4 opet pokazao dobar. Uz FF4 model javljaju se i CPR/AB, FF3/BC te P4 kao zanimljivi kandidati. Model CR2/AB je za veliki broj simuliranih krivulja imao problema s konvergiranjem u minimum, koje su označene s NC.

Pored simuliranih podataka, u tablicama 19 i 20 prikazani su i podaci za kinetičke krivulje reakcija nastajanja nanočestica prijelaznih metala te kristalizacije trihalid perovskita, preuzetih iz literature.[56,104] Agregacija nanočestica prijelaznih metala najčešće prati vrlo strmu kinetičku krivulju sigmoidnog oblika, dok kristalizacije trihalid perovskida prate krivulje sigmoidnog ili eksponencijalnog oblika, ovisno o vrsti korištenog protuiona u reakciji. Općenito govoreći, jednostavni modeli reakcije prvog i drugog reda, modeli kosekutivnih ili paralelnih reakcija te model FF2 s autokatalitičkim korakom nisu pogodni za opis kinetičkih krivulja sigmoidnog oblika te složenih reakcija u čvrstom stanju. Te se reakcije u pravilu mogu sastojati od velikog broja osnovnih reakcijskih koraka zbog čega je njihovom opisivanju bolje je pristupiti složenijim mehanističkim modelima ili odabrati empirijski model prema vrsti promjene koja najpogodnije opisuje praćeni proces.

Tablica 19. AICc vrijednosti dobivene nelinearnom regresijom prema modelima iz tablice 15. Međusobno su uspoređivani modeli za pojedinu simulaciju, a vrijednosti su kodirane bojom tako da je najmanja AICc vrijednost za pojedini eksperiment označena zelenom, a najveća vrijednost crvenom bojom.[56,104]

	O1	O2	CR	CR2	CPR/AB	CPR/AC	FF2	FF3/BC	FF4	CR2/AB	P4
S1	743,82	801,68	489,26	713,56	456,40	456,48	737,78	514,65	517,07	637,43	642,15
S2	1053,17	1118,42	867,97	1022,13	667,06	867,43	1044,46	873,54	779,07	NC	747,34
S3	1072,00	1113,96	933,11	1036,66	614,71	873,57	1060,43	928,82	778,02	607,39	609,69
S4	738,49	753,72	675,30	710,99	620,21	873,57	730,94	634,02	462,80	629,98	415,09
S5	830,71	851,29	746,79	792,96	709,43	703,00	824,10	661,57	443,81	NC	461,06
S6	731,17	851,29	638,94	685,75	624,58	583,75	727,11	518,66	439,14	NC	475,88
S7	794,37	817,92	674,36	741,26	655,88	616,05	790,71	557,36	490,02	NC	512,11
S8	1916,36	1945,50	1491,06	1734,07	1037,68	1488,63	1918,49	1480,40	1258,75	NC	946,17
S9	738,34	778,44	594,78	697,01	592,86	507,47	727,68	476,55	478,99	NC	601,05
E1	512,72	793,22	500,85	783,06	519,67	443,89	406,04	501,38	503,77	785,36	787,75
E2	288,16	530,58	290,50	525,31	291,53	291,81	290,50	292,98	287,92	642,59	530,41
E3	436,58	470,29	432,62	466,76	438,07	266,00	262,15	431,70	434,52	437,02	469,89
E4	458,01	514,61	452,79	509,82	465,65	248,15	242,90	453,41	456,12	545,53	522,25
E5	461,32	490,02	457,60	486,69	452,01	262,42	256,95	455,84	458,65	450,82	488,36
E6	479,92	560,60	474,89	555,20	479,99	345,47	340,39	476,49	491,30	557,68	561,70
FF1	−38,21	−8,01	−78,04	−68,48	−306,16	−311,41	−152,16	−197,12	−304,78	−306,16	−306,35
FF3	6,75	31,60	−31,55	−19,03	−442,21	−377,54	−303,87	−393,92	−391,41	−244,80	−371,61
FF4	−590,49	−263,80	−1124,51	−995,91	−1165,15	−1122,33	−878,83	−1178,03	−1182,18	−1143,38	−1180,87
FF5	−138,83	−64,22	−297,29	−207,97	−414,42	−417,80	−287,32	−451,42	−530,16	−417,81	−529,20
Est30	−31,94	−18,50	−16,43	−24,87	−5,62	7,60	−27,06	−0,26	89,70	−8,49	67,71
Est35	−21,63	−38,64	2,37	−32,84	−6,07	−12,67	−12,63	15,33	77,40	−3,86	78,94
Est45	−88,90	−71,32	−78,40	−82,30	−87,35	−109,16	−84,24	−97,45	−88,13	−73,38	−63,38
Est80	−57,74	−25,06	−100,79	−75,11	−155,95	−145,37	−151,54	−177,60	−174,12	−166,48	−192,16
Est90	−44,90	−12,92	−82,31	−72,11	−161,44	−137,47	−144,51	−178,05	−176,27	−170,69	−176,27
Est100	−27,55	−5,59	−37,35	−18,91	−88,64	−36,78	−50,11	−61,04	−78,48	−88,65	−78,65
Est110	−18,84	−0,26	0,00	−0,06	14,15	13,42	−31,58	3,97	91,93	6,60	92,10

Tablica 20. Akaikeovi težinski faktori, w_i za pojedine modele. Težinski faktori izračunani su prema jednadžbi 25, a dobiveni su iz AICc vrijednosti prikazanih u tablici 19. Vrijednosti su kodirane bojom tako da je najveći težinski faktor za pojedini eksperiment označen zelenom, a najmanji crvenom bojom.[56,104]

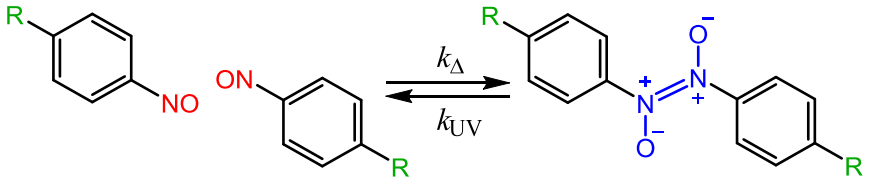
	O1	O2	CR	CR2	CPR/AB	CPR/AC	FF2	FF3/BC	FF4	CR2/AB	P4
S1	$2{,}0\times10^{-63}$	$5{,}4\times10^{-76}$	$3{,}7\times10^{-8}$	$7{,}3\times10^{-57}$	$5{,}1\times10^{-1}$	$4{,}9\times10^{-1}$	$4{,}0\times10^{-62}$	$1{,}1\times10^{-13}$	$3{,}4\times10^{-14}$	$2{,}5\times10^{-40}$	$2{,}4\times10^{-41}$
S2	$1{,}4\times10^{-8}4$	$9{,}8\times10^{-99}$	$2{,}4\times10^{-44}$	$7{,}9\times10^{-78}$	1,0	$3{,}1\times10^{-44}$	$1{,}1\times10^{-82}$	$1{,}5\times10^{-45}$	$4{,}8\times10^{-25}$	0	$3{,}7\times10^{-18}$
S3	$9{,}6\times10^{-102}$	$7{,}5\times10^{-111}$	$1{,}4\times10^{-71}$	$4{,}5\times10^{-94}$	$1{,}9\times10^{-2}$	$1{,}2\times10^{-58}$	$3{,}1\times10^{-99}$	$1{,}2\times10^{-70}$	$6{,}6\times10^{-38}$	$7{,}5\times10^{-1}$	$2{,}4\times10^{-1}$
S4	$5{,}9\times10^{-71}$	$2{,}9\times10^{-74}$	$3{,}1\times10^{-57}$	$5{,}6\times10^{-65}$	$2{,}9\times10^{-45}$	$2{,}8\times10^{-100}$	$2{,}6\times10^{-69}$	$2{,}9\times10^{-48}$	$4{,}4\times10^{-11}$	$2{,}2\times10^{-47}$	1,0
S5	$9{,}6\times10^{-85}$	$3{,}3\times10^{-89}$	$1{,}6\times10^{-66}$	$1{,}5\times10^{-76}$	$2{,}1\times10^{-58}$	$5{,}2\times10^{-57}$	$2{,}6\times10^{-83}$	$5{,}2\times10^{-48}$	1,0	0	$1{,}8\times10^{-4}$
S6	$3{,}9\times10^{-64}$	$3{,}2\times10^{-90}$	$4{,}1\times10^{-44}$	$2{,}8\times10^{-54}$	$5{,}4\times10^{-41}$	$4{,}0\times10^{-32}$	$2{,}9\times10^{-63}$	$5{,}4\times10^{-18}$	1,0	0	$1{,}1\times10^{-8}$
S7	$8{,}2\times10^{-67}$	$6{,}3\times10^{-72}$	$9{,}4\times10^{-41}$	$2{,}8\times10^{-55}$	$9{,}7\times10^{-37}$	$4{,}3\times10^{-28}$	$5{,}1\times10^{-66}$	$2{,}4\times10^{-15}$	1,0	0	$1{,}6\times10^{-5}$
S8	$2{,}1\times10^{-211}$	$1{,}0\times10^{-217}$	$4{,}8\times10^{-119}$	$8{,}1\times10^{-172}$	$1{,}3\times10^{-20}$	$1{,}6\times10^{-118}$	$7{,}3\times10^{-212}$	$9{,}9\times10^{-117}$	$1{,}3\times10^{-68}$	0	1,0
S9	$1{,}1\times10^{-57}$	$2{,}2\times10^{-66}$	$1{,}6\times10^{-26}$	$1{,}0\times10^{-48}$	$4{,}3\times10^{-26}$	$1{,}5\times10^{-7}$	$2{,}3\times10^{-55}$	$7{,}7\times10^{-1}$	$2{,}3\times10^{-1}$	0	$7{,}1\times10^{-28}$
E1	$6{,}9\times10^{-24}$	$8{,}4\times10^{-85}$	$2{,}6\times10^{-21}$	$1{,}4\times10^{-82}$	$2{,}1\times10^{-25}$	$6{,}0\times10^{-9}$	1,0	$2{,}0\times10^{-21}$	$6{,}0\times10^{-22}$	$4{,}3\times10^{-83}$	$1{,}3\times10^{-83}$
E2	$3{,}1\times10^{-1}$	$7{,}2\times10^{-54}$	$9{,}7\times10^{-2}$	$1{,}0\times10^{-52}$	$5{,}8\times10^{-2}$	$5{,}1\times10^{-2}$	$9{,}7\times10^{-2}$	$2{,}8\times10^{-2}$	$3{,}5\times10^{-1}$	$3{,}4\times10^{-78}$	$7{,}8\times10^{-54}$
E3	$1{,}2\times10^{-38}$	$5{,}5\times10^{-46}$	$8{,}4\times10^{-38}$	$3{,}2\times10^{-45}$	$5{,}5\times10^{-39}$	$1{,}3\times10^{-1}$	$8{,}7\times10^{-1}$	$1{,}3\times10^{-37}$	$3{,}2\times10^{-38}$	$9{,}3\times10^{-39}$	$6{,}8\times10^{-46}$
E4	$1{,}8\times10^{-47}$	$9{,}3\times10^{-60}$	$2{,}5\times10^{-46}$	$1{,}0\times10^{-58}$	$4{,}0\times10^{-49}$	$6{,}8\times10^{-2}$	$9{,}3\times10^{-1}$	$1{,}8\times10^{-46}$	$4{,}7\times10^{-47}$	$1{,}8\times10^{-66}$	$2{,}0\times10^{-61}$
E5	$3{,}9\times10^{-45}$	$2{,}3\times10^{-51}$	$2{,}5\times10^{-44}$	$1{,}2\times10^{-50}$	$4{,}1\times10^{-43}$	$6{,}1\times10^{-2}$	$9{,}4\times10^{-1}$	$6{,}1\times10^{-44}$	$1{,}5\times10^{-44}$	$7{,}5\times10^{-43}$	$5{,}3\times10^{-51}$
E6	$4{,}7\times10^{-31}$	$1{,}4\times10^{-48}$	$5{,}8\times10^{-30}$	$2{,}1\times10^{-47}$	$4{,}5\times10^{-31}$	$7{,}3\times10^{-2}$	$9{,}3\times10^{-1}$	$2{,}6\times10^{-30}$	$1{,}6\times10^{-33}$	$6{,}1\times10^{-48}$	$8{,}1\times10^{-49}$
FF1	$3{,}8\times10^{-60}$	$1{,}0\times10^{-66}$	$1{,}7\times10^{-51}$	$1{,}4\times10^{-53}$	$5{,}7\times10^{-2}$	$7{,}9\times10^{-1}$	$2{,}1\times10^{-35}$	$1{,}2\times10^{-25}$	$2{,}9\times10^{-2}$	$5{,}7\times10^{-2}$	$6{,}3\times10^{-2}$
FF3	$3{,}2\times10^{-98}$	$1{,}3\times10^{-103}$	$6{,}7\times10^{-90}$	$1{,}3\times10^{-92}$	1,0	$9{,}1\times10^{-15}$	$9{,}1\times10^{-31}$	$3{,}3\times10^{-11}$	$9{,}3\times10^{-12}$	$1{,}4\times10^{-43}$	$4{,}7\times10^{-16}$
FF4	$2{,}0\times10^{-129}$	$2{,}3\times10^{-200}$	$1{,}8\times10^{-13}$	$2{,}2\times10^{-41}$	$1{,}2\times10^{-4}$	$6{,}1\times10^{-14}$	$8{,}2\times10^{-67}$	$7{,}6\times10^{-2}$	$6{,}1\times10^{-1}$	$2{,}3\times10^{-9}$	$3{,}2\times10^{-1}$
FF5	$6{,}5\times10^{-86}$	$4{,}1\times10^{-102}$	$1{,}7\times10^{-51}$	$6{,}7\times10^{-71}$	$4{,}5\times10^{-26}$	$2{,}5\times10^{-25}$	$1{,}1\times10^{-53}$	$4{,}9\times10^{-18}$	$6{,}2\times10^{-1}$	$2{,}5\times10^{-25}$	$3{,}8\times10^{-1}$
Est30	$8{,}9\times10^{-1}$	$1{,}1\times10^{-3}$	$3{,}8\times10^{-4}$	$2{,}6\times10^{-2}$	$1{,}7\times10^{-6}$	$2{,}3\times10^{-9}$	$7{,}8\times10^{-2}$	$1{,}2\times10^{-7}$	$3{,}5\times10^{-27}$	$7{,}3\times10^{-6}$	$2{,}1\times10^{-22}$
Est35	$1{,}9\times10^{-4}$	$9{,}5\times10^{-1}$	$1{,}2\times10^{-9}$	$5{,}2\times10^{-2}$	$8{,}0\times10^{-8}$	$2{,}2\times10^{-6}$	$2{,}1\times10^{-6}$	$1{,}8\times10^{-12}$	$6{,}0\times10^{-26}$	$2{,}6\times10^{-8}$	$2{,}8\times10^{-26}$
Est45	$4{,}0\times10^{-5}$	$6{,}1\times10^{-9}$	$2{,}1\times10^{-7}$	$1{,}5\times10^{-6}$	$1{,}8\times10^{-5}$	1,0	$3{,}9\times10^{-6}$	$2{,}9\times10^{-3}$	$2{,}7\times10^{-5}$	$1{,}7\times10^{-8}$	$1{,}1\times10^{-10}$
Est80	$6{,}5\times10^{-30}$	$5{,}2\times10^{-37}$	$1{,}4\times10^{-20}$	$3{,}8\times10^{-26}$	$1{,}4\times10^{-8}$	$6{,}9\times10^{-11}$	$1{,}5\times10^{-9}$	$6{,}9\times10^{-4}$	$1{,}2\times10^{-4}$	$2{,}7\times10^{-6}$	1,0
Est90	$6{,}6\times10^{-30}$	$7{,}5\times10^{-37}$	$8{,}8\times10^{-22}$	$5{,}4\times10^{-24}$	$1{,}3\times10^{-4}$	$8{,}4\times10^{-10}$	$2{,}8\times10^{-8}$	$5{,}4\times10^{-1}$	$2{,}2\times10^{-1}$	$1{,}4\times10^{-2}$	$2{,}2\times10^{-1}$
Est100	$2{,}7\times10^{-14}$	$4{,}6\times10^{-19}$	$3{,}6\times10^{-12}$	$3{,}6\times10^{-16}$	$5{,}0\times10^{-1}$	$2{,}7\times10^{-12}$	$2{,}1\times10^{-9}$	$5{,}0\times10^{-7}$	$3{,}1\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-1}$	3,4×10−3
Est110	$1{,}7\times10^{-3}$	$1{,}6\times10^{-7}$	$1{,}4\times10^{-7}$	$1{,}4\times10^{-7}$	$1{,}2\times10^{-10}$	$1{,}7\times10^{-10}$	1,0	$1{,}9\times10^{-8}$	$1{,}5\times10^{-27}$	$5{,}1\times10^{-9}$	$1{,}4\times10^{-27}$

Pored Akaikeovog informacijskog kriterija ispitana je i učinkovitost nekoliko drugih kriterija u odabiru reakcijskog modela na parcijalnom skupu kinetičkih mjerenja. Naime, ispitana je učinkovitost Bayesovog informacijskog kriterija (BIC), *F*-testa, χ^2-testa i Wald-Wolfowitz „runs“ testa. *F*-test, χ^2-test i Wald-Wolfowitz „runs“ test pogodni su pokazatelji da li model dobro opisuje eksperimentalne podatke, tj. jesu li reziduali raspoređeni prema određenoj raspodjeli. Modele možemo rangirati na temelju *F*-testa ili Wald-Wolfowitz „runs“ testa prema sigurnosti nasumične raspodjele reziduala. Nedostatak ovih testova je što njihova svrha nije međusobno uspoređivanje različitih modela, već testiranje da li pojedini model dobro opisuje eksperimentalne podatke. Taj je nedostatak posebno izražen prilikom usporedbe neugniježdenih modela, dok su Akaikeov i Bayesov informacijski kriterij namijenjeni upravo takvim zadacima.

Bayesov informacijski kriterij, za razliku od AIC-a, strože kažnjava uvođenje većeg broja optimizacijskih parametara. Posljedica toga je da BIC u nekim slučajevima daje prednost modelima s manjim brojem parametara, no ta je prednost u većini slučajeva minimalna. Za konkurentne modele s vrlo bliskim AICc vrijednostima i BIC analizom se dobivaju bliske vrijednosti. Zbog toga je mala prednost modela s manjim brojem optimizacijskih parametara na temelju BIC vrijednosti u pravilu neznačajna. Prilikom ispitivanja učinkovitosti na reduciranom skupu eksperimentalnih podataka, uz Akaikeov kriterij i Bayesov se informacijski kriterij pokazao prikladan u odabiru mehanističkih modela za reakcije u čvrstom stanju.

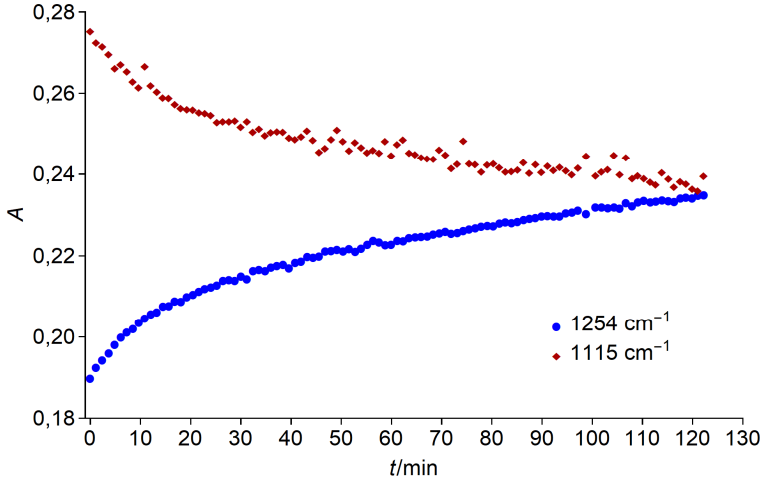
4.3.9. Kinetička mjerenja metodom relaksacije

Pored izotermnih metoda s neizotermnim periodom grijanja te izokonverzijskih neizotermnih metoda proveden je i eksperiment metodom relaksacije. Uzorci su pritom termostatirani na temperaturi pri kojoj je utvrđeno da nastaje azodioksid te su na istoj temperaturi obasjavani UV zračenjem do uspostave fotostacionarnog stanja, tj. stanja u kojemu je brzina asocijacije nitrozo spoja u azodioksid jednaka brzini kojom azodioksid disocira uslijed djelovanja UV zračenja (slika 56)



Slika 56. Shema paralelnih procesa koji se odvijaju uslijed UV ozračivanja uzorka pri temperaturi iznad najniže temperature pri kojoj se odvija reakcija stvaranja azodioksida. U fotostacionarnom su stanju brzine stvaranja azodioksida i njegove disocijacije na dvije nitrozo jedinice jednake.

Uklanjanjem vanjskog poticaja koji je u ovom slučaju UV zračenje sustav se relaksira, pri čemu je moguće mjeriti kinetiku reakcije bez potrebe za grijanjem uzorka. Razlog zašto ova metoda nije korištena za praćenje kinetika svih spojeva je vrlo mala promjena uslijed UV zračenja i pri nižim temperaturama. Na slici 57 prikazane su krivulje dobivene metodom relaksacije uzorka spoja **1** na 90 K. Nakon 130 min reakcije niti pola početne količine azodioksida nije regenerirano, dok se kod klasičnih izotemperaturnih eksperimenata u istom vremenu reakcije regenerira preko 90% početne količine azodioksida. Također, metoda relaksacije nije adekvatna za eksperimente koji se odvijaju u više koraka (spojevi **1**, **3** i **5**).

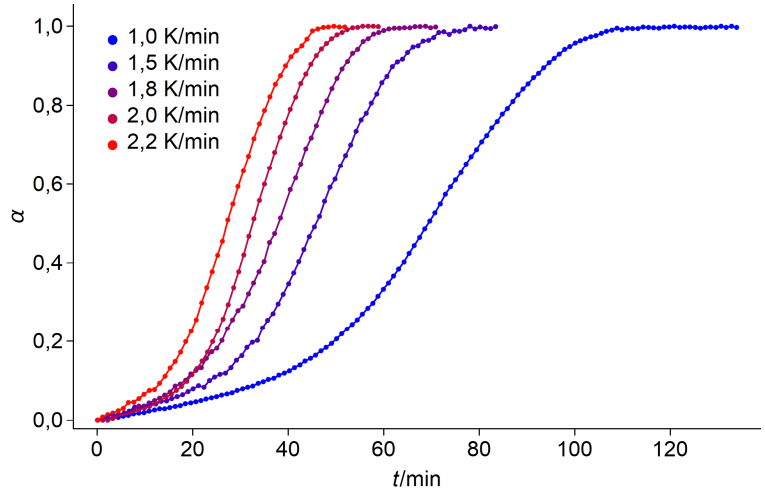


Slika 57. Kinetičke krivulje azodioksida i nitrozo spoja **1** dobivene metodom relaksacije na 90 K.

4.4. Neizotermna kinetička mjerenja

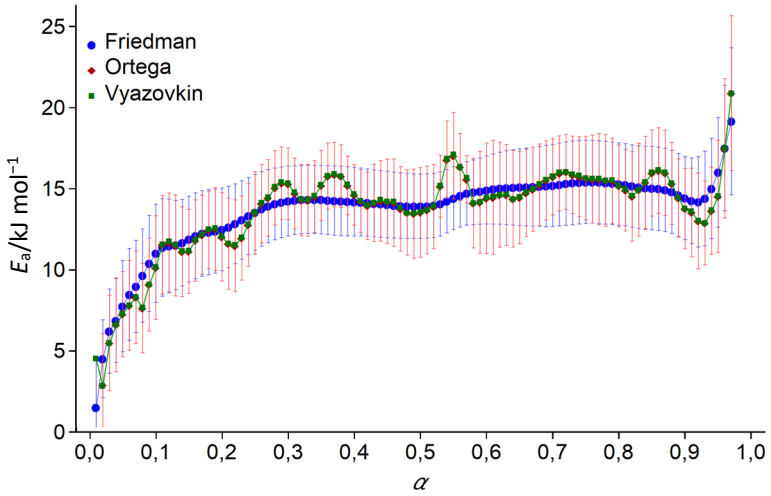
*4.4.1. Neizotermna kinetika nastajanja azodioksida spoja **1***

Neizotermna kinetička mjerenja provedena su kako bi se detaljnije ispitao mehanizam reakcije polimerizacije aromatskih dinitrozo spojeva u čvrstom stanju, posebice procesi koji se odvijaju u neizotermnom periodu grijanja. U tu su svrhu provedeni eksperimenti gdje su uzorci po završetku UV zračenja na kriogenim temperaturama zagrijavani tako da temperatura raste linearno s vremenom uz stopu grijanja, β, između 1,0 i 2,2 K/min (slika 58). Opažene kemijske promjene opisane su u poglavlju 4.2, te će u ovom poglavlju diskusija biti usredotočena na analize aktivacijskih parametara reakcija pojedinih derivata.



Slika 58. Ovisnost stupnja pretvorbe o vremenu reakcije pri različitim brzinama grijanja za reakciju nastajanja azodioksida spoja **1**.

Praćenjem intenziteta vrpce azodioksida spoja **1** u vremenu dobivaju se klasične sigmoidne krivulje, koje bi pri izotermnim uvjetima upućivale složenost mehanizma reakcije, no s promjenom temperature nije moguće razdvojiti doprinose reakcijskog mehanizma i promjene koeficijenta brzine reakcije. Primjenom često korištenih izokonverzijskih metoda (Friedmanova diferencijalna metoda, te integralne metode Ortege i Vyazovkina opisanih u poglavlju 2.4) dobivene su ovisnosti energije aktivacije o stupnju pretvorbe koje su zajedno s pogreškama prikazane na slici 59, dok su prosječne energije aktivacije za taj proces prikazane u tablici 21. Intervali nepouzdanosti energije aktivacije izračunati su iz linearne regresije.



Slika 59. Ovisnost predviđene energije aktivacije o stupnju pretvorbe dobivene metodom Friedmana (plavo), Ortege (crveno) i Vyazovkina (zeleno) za izokonverzijska kinetička mjerenja spoja **1**.

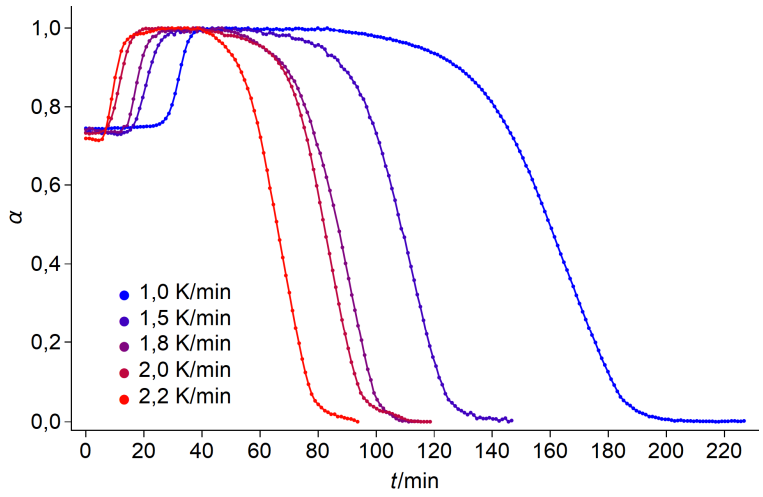
Tablica 21. Uprosječne energije aktivacije s pogreškama za cijelokupni proces polimerizacije spoja **1**, dobivene različitim izokonverzijskim metodama.

Metoda	E_a/kJ mol^{-1}	σ/kJ mol^{-1}
Friedman	14,05	3,11
Ortega	14,19	3,03
Vyazovkin	14,63	2,27

Friedmanova metoda predviđa manje varijacije energije aktivacije sa stupnjem pretvorbe jer je prije provođenja numeričkog deriviranja korišteno izglađivanje eksperimentalnih podataka. Diferencijalne metode zahtijevaju numeričko deriviranje eksperimentalnih podataka u slučaju kada su mjereni podatci integralnog oblika (npr. TGA, IR, SAS, itd.). Diferencijalne izokoverzijske metode imaju potencijalno veću preciznost od integralnih metoda, no deriviranje eksperimentalnih podataka integralnog oblika uvodi značajnu količinu šuma. Ovom se problemu često pristupa izglađivanjem eksperimentalnih podataka, no takvim se postupkom uz smanjenje eksperimentalnog šuma uvode pogreške i gubi količina informacija. Izglađivanje podataka nije potrebno kod obrade podataka diferencijalnog oblika (DSC) te korištenjem integralnih medota. Zbog navedenih je razloga uvriježeno da diferencijalne i integralne metode imaju sličnu preciznost i točnost pri procjeni energija aktivacije. Za izglađivanje eksperimentalnih podataka korišten je algoritam prema Gaussovoj raspodjeli, koji se koristi u izglađivanju slika, uklanjanju šuma i računanju derivacija. Za parametar izglađivanja eksperimentalnih podataka u sklopu ovog rada korištena je Gaussova matrica veličine 3.

Bez obzira na odabir izokonverzijske metode za spoj **1** dobivaju se slični trendovi povećanja aktivacijske energije sa stupnjem pretvorbe. Manja je iznimka metoda Vyazovkina koja predviđa zamjetno veće varijacije u energiji aktivacije. Kako je već spomenuto u poglavlju 4.2, većina azodioksida spoja **1** nastaje u posljednjem koraku reakcije, tj. na temperaturi iznad 150 K iako se manje kemijske promjene odvijaju i pri nižim temperaturama. Izokonverzijskim mjerenjima bilo je moguće detaljnije proučiti navedene promjene, a izrazito zanimljivim su se pokazale promjene intenziteta vrpci na 1443 i 1419 cm^{-1}. Vrpca na 1443 cm^{-1} pokazuje sličan trend s vrpcom istezanja C-N veze na 1117 cm^{-1} čiji porast intenziteta započinje na temperaturi oko 100 K te je praćen paralelnim smanjenjem intenziteta vrpce na 1419 cm^{-1}. Zatim slijedi korak u kojem nastaje glavnina azodioksidnog polimera spoja **1** koji je praćen najvećim promjenama apsorbancije vrpci u IR spektrima te za koji je određena energija aktivacije. Na prvi bi pogled mogli zaključiti da se između ova dva proces odvija još jedna reakcija na otprilike 150 K, ali detaljnijom je analizom ustanovljeno da se radi o artefaktu mjerenja. Promjena

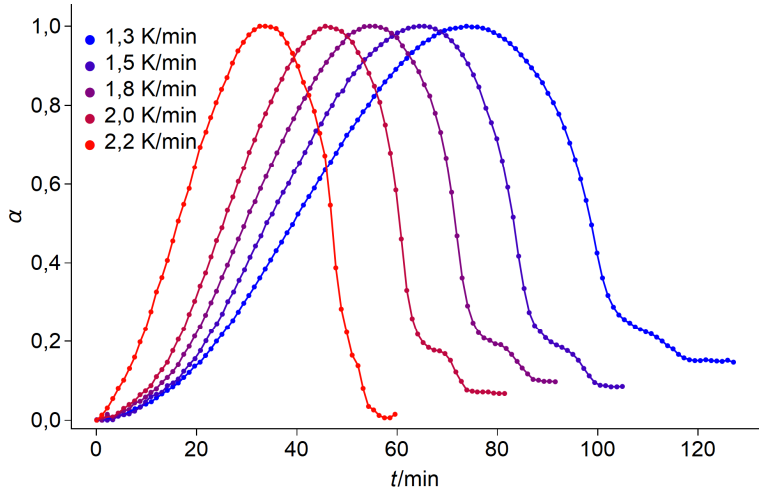
apsorbancije koja se odvija na 150 K ekvivalentna za sve vrpce u spektru te je stoga pripisana promjeni spektralnih svojstava uzoraka uslijed promjene temperature. Ovisnosti stupnja pretvorbe o vremenu reakcije za različite stope grijanja, izračunane prema vrpci na 1443 cm^{-1} nakon uvedene korekcije prikazane su na slici 60. Zanimljivo je da je izračunana energija aktivacije ovog procesa izrazito mala. Na samom početku pretvorbe energija aktivacija ne prelazi 10 kJ mol^{-1}, a kako process odmiče energija aktivacije asimptotski se približava nuli. Prosječna energija aktivacije za navedeni proces iznosi tek 0,60 kJ mol^{-1}, dok je medijan 0,33 kJ mol^{-1}. Ovako male energije aktivacije zajedno s hipotezom da vrpce na 1419 i 1443 cm^{-1} pripadaju rastezanju aromatskog prstena monomera i kraćih oligomera mogu upućivati da je opaženi proces usko povezan s faznom promjenom ili da u prvom koraku reakcije nastaju kraći azodioksidni oligomeri koji se tek pri višoj temperaturi povezuju u polimere.



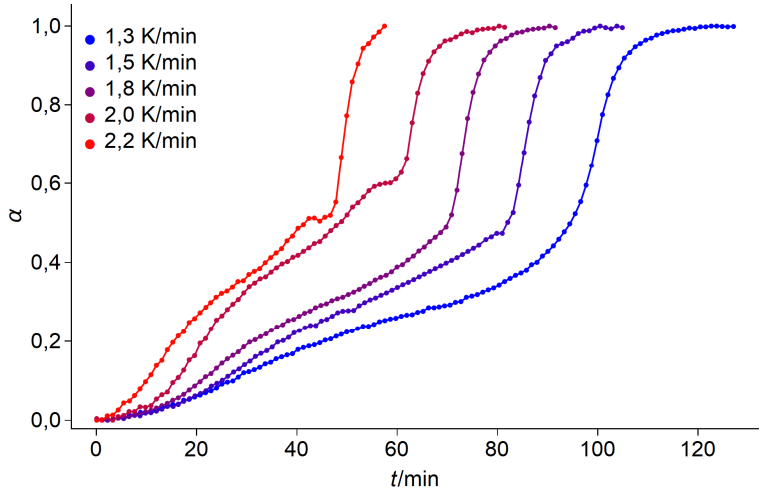
Slika 60. Ovisnost stupnja pretvorbe o vremenu reakcije pri različitim brzinama grijanja za reakciju spoja **1** kada je praćena promjena apsorbancije pri valnoj duljini 1443 cm^{-1}.

*4.4.2. Neizotermna kinetika nastajanja azodioksida spoja **2***

Neizotermnim kinetičkim mjerenjima reakcije nastajanja azodioksida spoja **2** uočavaju se dvije reakcijske domene koje su prikazane na slikama 61 i 62. U prvom dijelu neizotermne promjene *E*- i *Z*-azodioksid nastaju u paralelnim reakcijama. Pritom nastaje veća količina *E*-azodioksida spoja **2**, dok je brzina nastajanja *Z*-izomera azodioksida izrazito mala. U drugom dijelu reakcije, koji je odvojen maksimumom na grafu dosega reakcije nastanka *E*-azodioksida u vremenu, dolazi do raspada *E*-azodioksida i naglog porasta brzine stvaranja *Z*-izomera. Kako je opisano u poglavlju 4.2. taj se proces odvija posredstvom nitrozo vrste.

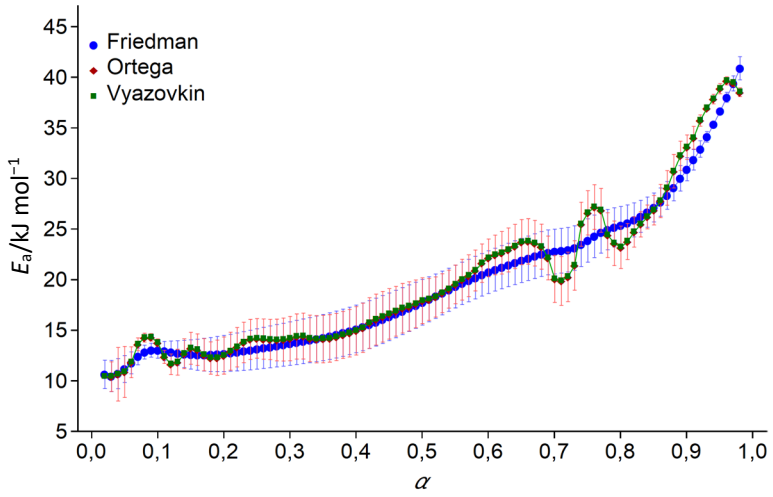


Slika 61. Ovisnost stupnja pretvorbe o vremenu reakcije pri različitim brzinama grijanja za reakciju nastajanja *E*-azodioksida spoja **2**.

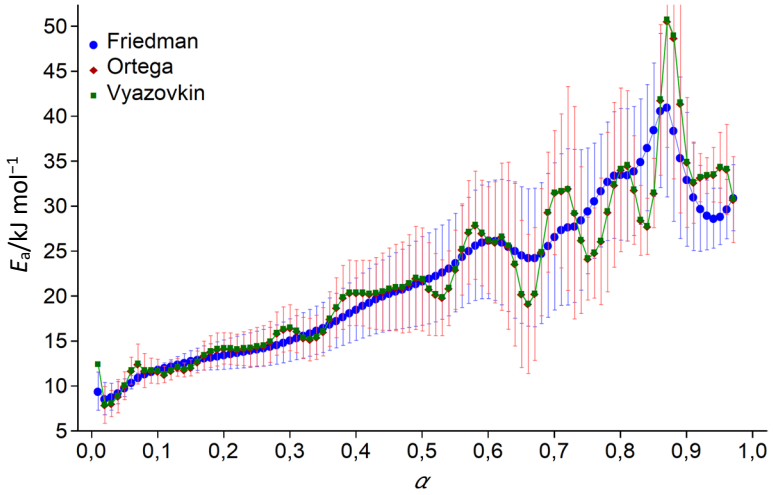


Slika 62. Ovisnost stupnja pretvorbe o vremenu reakcije pri različitim brzinama grijanja za reakciju nastajanja *Z*-azodioksida spoja **2**.

Izotermna analiza provedena je odvojeno za svaku reakcijsku domenu, a dobivene energije aktivacije prikazane su na slikama 63-66, odvojeno za *E*- i *Z*-azodioksid. Iako se doima da je reakcija nastajanja *E*-azodioksida brža energije aktivacije su gotovo jednake. U slučaju oba izomera energija aktivacije na početku reakcije iznosi oko 10 kJ mol^{-1} te postupno raste prema vrijednosti 40 kJ mol^{-1} kako reakcija odmiče.

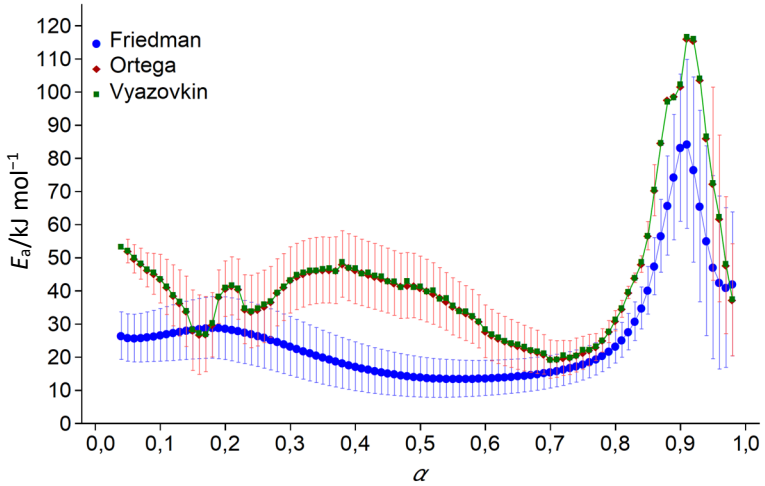


Slika 63. Ovisnost predviđene energije aktivacije o stupnju pretvorbe dobivene metodom Friedmana (plavo), Ortege (crveno) i Vyazovkina (zeleno) za izokonverzijska kinetička mjerenja nastajanja *E*-izomera azodioksida spoja **2** (**2-*E***). Prikazane su energije aktivacije za prvi dio procesa, tj. paralelno nastajanje *E*- i *Z*-izomera azodioksida.

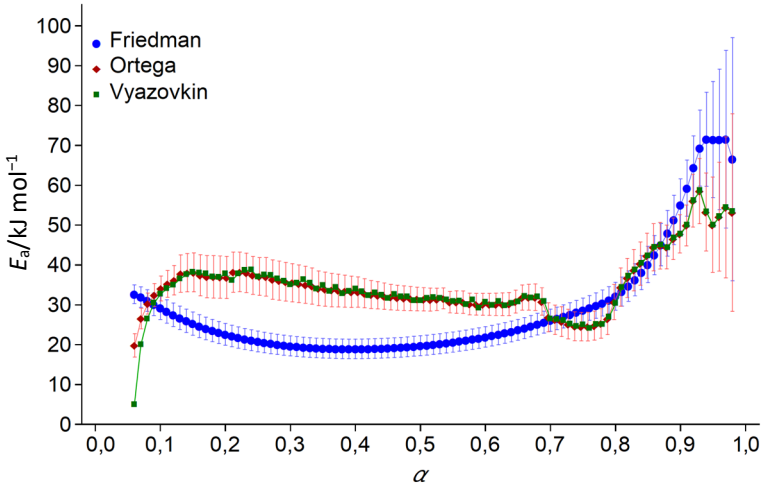


Slika 64. Ovisnost predviđene energije aktivacije o stupnju pretvorbe dobivene metodom Friedmana (plavo), Ortege (crveno) i Vyazovkina (zeleno) za izokonverzijska kinetička mjerenja nastajanja *Z*-izomera azodioksida spoja **2** (**2-*Z***). Prikazane su energije aktivacije za prvi dio procesa, tj. paralelno nastajanje *E*- i *Z*-izomera azodioksida.

Energije aktivacije na početku drugog dijela reakcije značajno su veće, te iznose oko 30 kJ mol^{-1}. Energije aktivacije se postupno smanjuju sa stupnjem pretvorbe te postižu minimum na α = 0,4-0,6 nakon čega slijedi nagli porast između α = 0,8-0,9. Prosječne energije aktivacije za prvi i drugi dio procesa prikazane su u tablici 22.



Slika 65. Ovisnost predviđene energije aktivacije o stupnju pretvorbe dobivene metodom Friedmana (plavo), Ortege (crveno) i Vyazovkina (zeleno) za izokonverzijska kinetička mjerenja nastajanja *E*-izomera azodioksida spoja **2** (**2-*E***). Prikazane su energije aktivacije za drugi dio procesa, tj. trošenje *E*-izomera, te stvaranje *Z*-azodioksida putem nitrozo vrste.



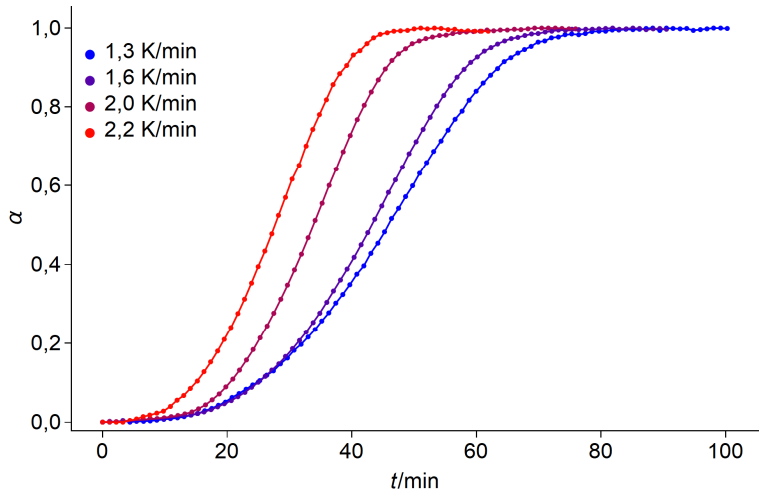
Slika 66. Ovisnost predviđene energije aktivacije o stupnju pretvorbe dobivene metodom Friedmana (plavo), Ortege (crveno) i Vyazovkina (zeleno) za izokonverzijska kinetička mjerenja nastajanja *Z*-izomera azodioksida spoja **2** (**2-*Z***). Prikazane su energije aktivacije za drugi dio procesa, tj. trošenje *E*-izomera, te stvaranje *Z*-azodioksida putem nitrozo vrste.

Tablica 22. Uprosječne energije aktivacije s pogreškama za prvi i drugio dio procesa polimerizacije spoja **2**, dobivene različitim izokonverzijskim metodama.

		E-azodioksid		*Z*-azodioksid	
	Metoda	E_a/kJ mol^{-1}	σ/kJ mol^{-1}	E_a/kJ mol^{-1}	σ/kJ mol^{-1}
1. dio	Friedman	19,71	7,62	22,07	8,46
	Ortega	20,08	7,73	22,44	9,07
	Vyazovkin	20,16	7,73	22,34	9,10
2. dio	Friedman	39,51	15,42	29,58	14,11
	Ortega	42,74	20,56	34,64	8,80
	Vyazovkin	42,76	20,46	34,88	9,11

*4.4.3. Neizotermna kinetika nastajanja azodioksida spoja **3***

Neizotermne kinetičke krivulje za reakciju stvaranja azodioksida spoja **3** prikazane su na slici 67. Za nastajanje azodioksida spoja **3** također uočavamo trend porasta energije aktivacije s stupnjem pretvorbe, no taj je trend manje izražen nego u slučaju spoja **1**. Energija aktivacije je također u prosjeku manja te u slučaju spoja **3** sve tri metode predviđaju gotovo istu varijaciju energije aktivacije sa stupnjem pretvorbe (slika 68). Naravno, Friedmanova metoda i u ovom slučaju predviđa manje varijacije, tj. daje glađu krivulju zbog korištenja algoritma za izglađivanje eksperimentalnih podataka kod numeričkog deriviranja. Prosječne energije aktivacije dobivene pojedinom metodom prikazane su u tablici 23.

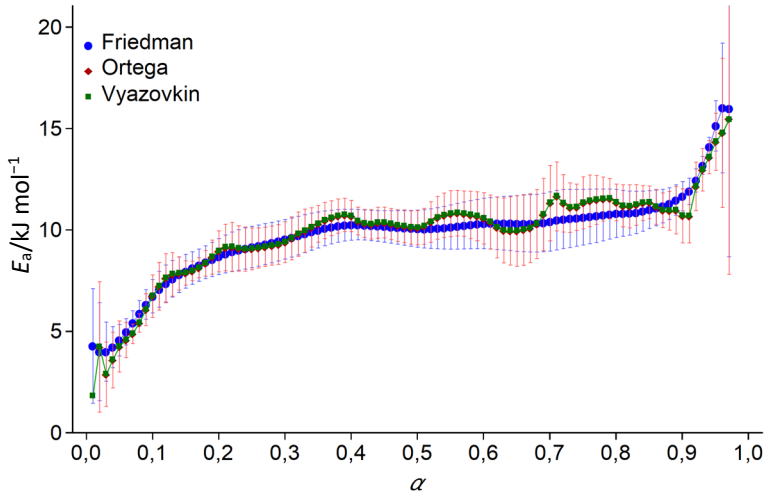


Slika 67. Ovisnost stupnja pretvorbe o vremenu reakcije pri različitim brzinama grijanja za reakciju nastajanja azodioksida spoja **3**.

Tablica 23. Uprosječne energije aktivacije s pogreškama za cijelokupni proces polimerizacije spoja **3**, dobivene različitim izokonverzijskim metodama.

Metoda	E_a/kJ mol^{-1}	σ/kJ mol^{-1}
Friedman	9,92	2,14
Ortega	9,89	2,19
Vyazovkin	9,94	2,41

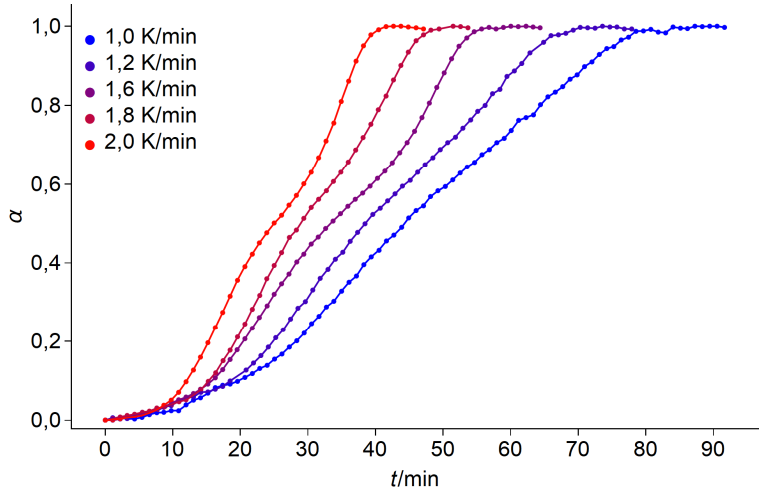
U slučaju spoja **3** razlike u prosječnoj energiji aktivacije između pojedinih metoda značajno su manje, kao i odstupanja od prosjeka za pojedini model.



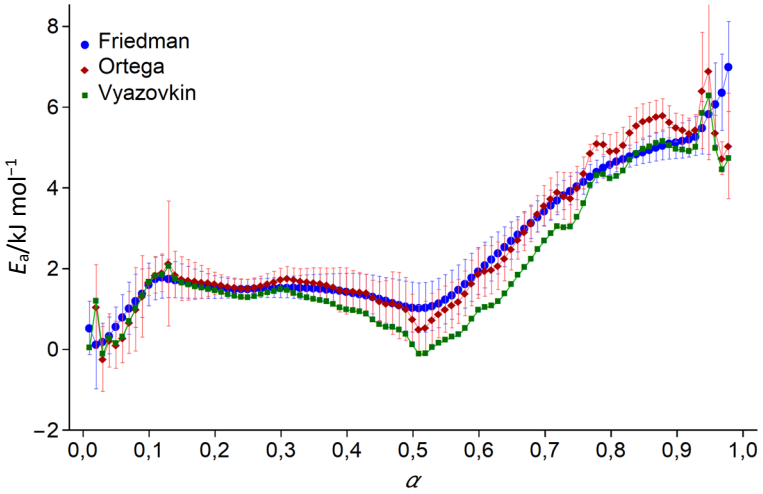
Slika 68. Ovisnost predviđene energije aktivacije o stupnju pretvorbe dobivene metodom Friedmana (plavo), Ortege (crveno) i Vyazovkina (zeleno) za izokonverzijska kinetička mjerenja spoja **3**.

*4.4.4. Neizotermna kinetika nastajanja azodioksida spoja **4***

Na neizotermnim kinetičkim krivuljama za spoj **4** uočava se usporavanje kemijske reakcije kada stupanj pretvorbe dosegne vrijednost oko 0,5 (slika 69). Energija aktivacije za polimerizaciju spoja **4** varira između 0,5 i 7,0 kJ mol^{-1}, te je značajno manja od energija aktivacije spojeva **1**, **2** i **3**. Energija aktivacije u prvom dijelu reakcije ($\alpha < 0.5$) se gotovo ne mijenja, a nagli rast započinje tek nakon što je nastalo više od 50% produkta (slika 70). Prikazom ovisnosti stupnja pretvorbe o vremenu reakcije za spoj **4** na krivulji se uočava „koljeno“ pri stupnju pretvorbe oko 0,5 na temelju čega možemo ukupan proces podijeliti na dvije reakcijske domene. Graf energije aktivacije sa stupnjem pretvorbe pokazuje minimum pri istom stupnju pretvorbe. Prema tome možemo zaključiti da se u procesu nastajanja azodioksida spoja **4** paralelno odvijaju dvije reakcije koje se također vremenski preklapaju. Prosječne energije aktivacije prikazane su u tablici 24.



Slika 69. Ovisnost stupnja pretvorbe o vremenu reakcije pri različitim brzinama grijanja za reakciju nastajanja azodioksida spoja **4**.



Slika 70. Ovisnost predviđene energije aktivacije o stupnju pretvorbe dobivene metodom Friedmana (plavo), Ortege (crveno) i Vyazovkina (zeleno) za izokonverzijska kinetička mjerenja spoja **4**.

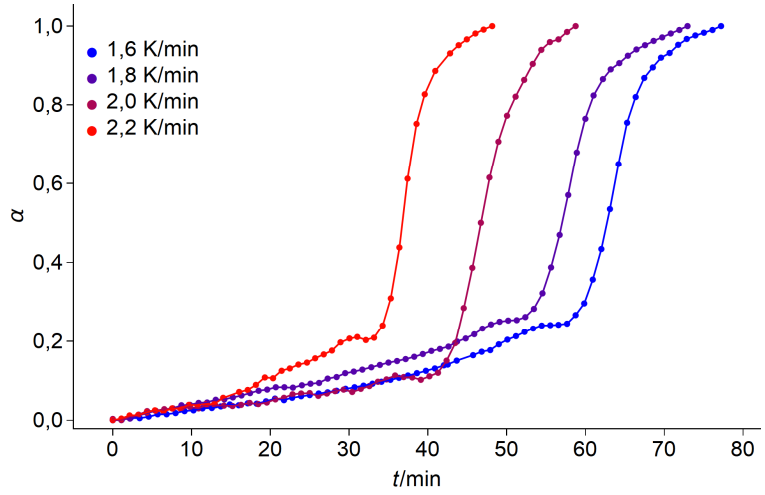
Tablica 24. Uprosječne energije aktivacije s pogreškama za cijelokupni proces polimerizacije spoja **4**, dobivene različitim izokonverzijskim metodama.

Metoda	E_a/kJ mol^{-1}	σ/kJ mol^{-1}
Friedman	2,50	1,66
Ortega	2,56	1,78
Vyazovkin	2,05	1,69

*4.4.5. Neizotermna kinetika nastajanja azodioksida spoja **5***

Spoj **5** je prije prije kriogene fotolize u čvrstom stanju uglavnom prisutan u monomernom nitrozo obliku zbog čega je na samom početku termičke reakcije vrlo mali udio reaktanta dostupan za reakciju. Činjenica da većina nitrozo skupina koje su dostupne ne reagira uslijed zagrijavanja daljnje otežava kinetička mjerenja. Zbog malog udjela nastalog produkta naspram ukupne količine nitrozo spoja, eksperimentalna pogreška povećava se uslijed obrade podataka.

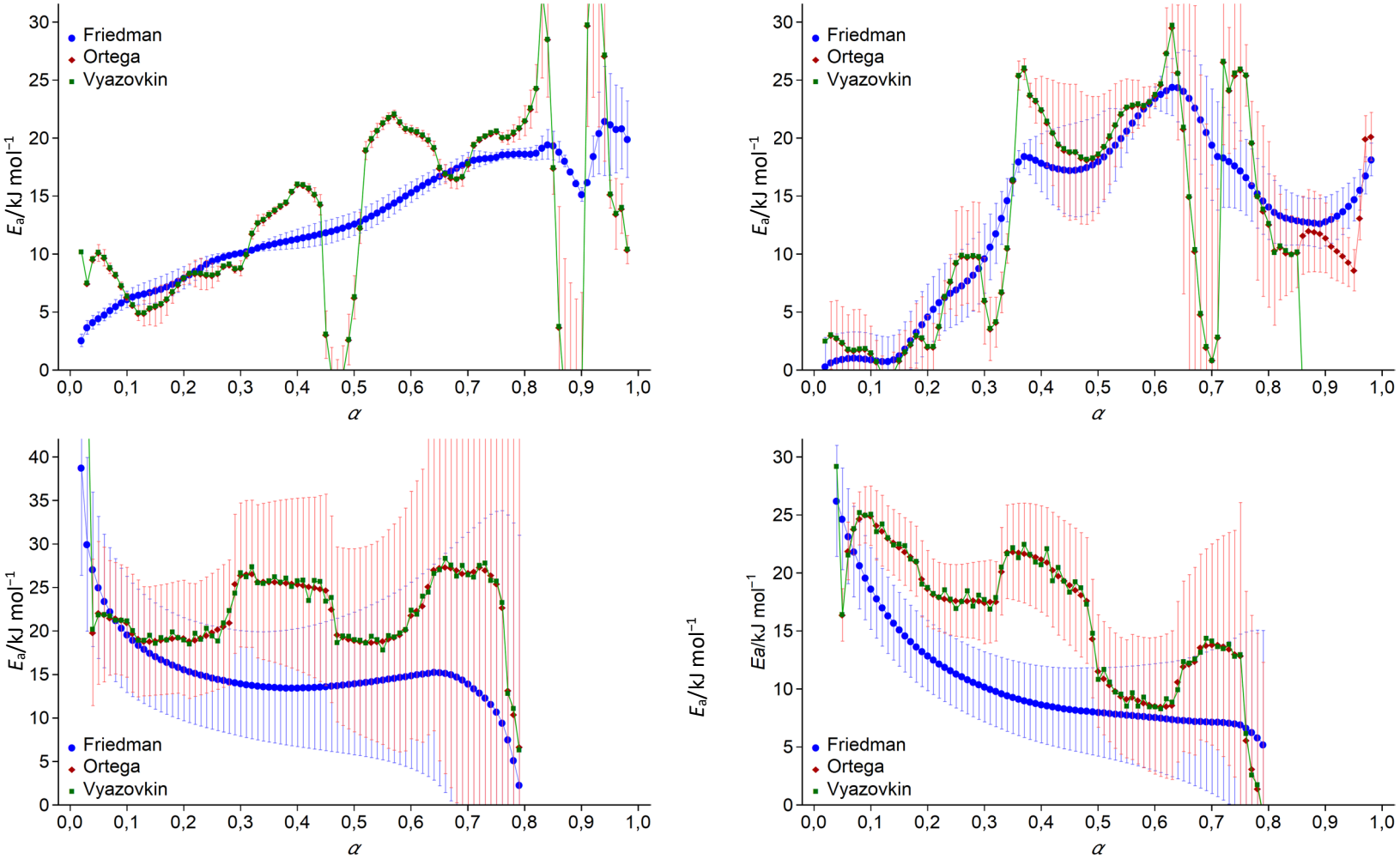
Kinetičke krivulje nastajanja *Z*-azodioksida pri različitim stopama grijanja prikazane su na slici 71, dok su procijenjene energije aktivacije za reakciju formiranja *E*-, odnosno *Z*-azodioksida prikazane u tablici 25 i na slici 72.



Slika 71. Ovisnost stupnja pretvorbe o vremenu reakcije pri različitim brzinama grijanja za reakciju nastajanja *Z*-azodioksida spoja **5**.

Tablica 25. Uprosječne energije aktivacije s pogreškama za prvi i drugio dio procesa polimerizacije spoja **5**, dobivene različitim izokonverzijskim metodama.

		E-azodioksid		*Z*-azodioksid	
	Metoda	E_a/kJ mol^{-1}	σ/kJ mol^{-1}	E_a/kJ mol^{-1}	σ/kJ mol^{-1}
1. dio	Friedman	13,07	4,93	13,13	7,39
	Ortega	13,54	8,38	12,79	8,71
	Vyazovkin	13,51	8,34	10,70	10,11
2. dio	Friedman	15,35	4,74	11,10	5,59
	Ortega	22,40	5,24	16,59	6,91
	Vyazovkin	23,06	7,83	17,11	8,23



Slika 72. Ovisnost predviđene energije aktivacije o stupnju pretvorbe dobivene metodom Friedmana (plavo), Ortege (crveno) i Vyazovkina (zeleno) za izokonverzijska kinetička mjerenja nastajanja *E*-izomera (lijevo), odnosno *Z*-izomera (desno) azodioksida spoja **5**, za prvi (gore), odnosno drugi (dolje) dio reakcije.

4.5. Procjena aktivacijskih parametara

Aktivacijsku Gibbsovu energiju nije moguće dobiti izravnom primjenom izokonverzijskih metoda zbog ovisnosti predeksponencijalnog faktora o temperaturi zbog čega parcijalnim deriviranjem logaritamskog zapisa brzine reakcije po recipročnoj temperaturi preostaje član $-T$.

$$\left[\frac{\partial \ln\left(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t\right)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} = -\frac{\Delta^{\ddagger}G^{\ominus}}{R} + \left[\frac{\partial \ln T}{\partial T^{-1}}\right] = -\frac{\Delta^{\ddagger}G^{\ominus}}{R} - T \tag{42}$$

Predeksponencijalni faktor u Arrheniusovoj jednadžbi, koji proizlazi iz teorije sudara, pokazuje zanemarivu ovisnost o temperaturi, a isto vrijedi za aktivacijsku entalpiju i energiju aktivacije. Predeksponencijalni faktor iz Arrheniusove jednadžbe proizlazi iz frekvencije sudara molekula povoljne orijentacije u plinskoj fazi, dok je energija aktivacije isključivo empirijski faktor koji opisuje kako se koeficijent brzine reakcije mijenja s promjenom temperature. Iako se teorija sudara odnosi na reakcije u plinskoj fazi kao empirijski je zakon primjenjiva i na reakcije u otopini i čvrstom stanju.

Aktivacijska Gibbsova energija, koja proizlazi iz teorije prijelaznog stanja mijenja se s promjenom temperature zbog entropijskog doprinosa, dok se za energiju aktivacije pretpostavlja da ostaje konstantna u uskom temperaturnom rasponu. Iako je primjena izokonverzijskih metoda kada je koeficijent brzine reakcije zadan Eyringovom jednadžbom izrazito kompliciranа zbog temperaturne ovisnosti predeksponencijalnog faktora, aktivacijsku je Gibbsovu energiju moguće procijeniti iz dobivenih aktivacijskih parametara Arrheniusove jednadžbe. Ako pretpostavimo da energija aktivacije iz Arrheniusove jednadžbe odgovara aktivacijskoj entalpiji onda je aktivacijska entropija povezana s predeksponencijalnim faktorom, A. Ova korelacija pokazana je izrazom:

$$A \propto \frac{\kappa k_B}{h} T \exp\left(\frac{\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}}{R}\right) \tag{43}$$

iz kojeg slijedi da je aktivacijsku entropiju moguće procijeniti iz Arrheniusovog predeksponencijalnog faktora. Predeksponencijalni faktor je kod primjene izokonverzijskih metoda najčešće vezan uz drugi član jednadžbe (10). U tom se članu nalazi izraz reakcijskog modela, $f(\alpha)$ koji je pri procjeni energije aktivacije moguće ignorirati. Kako bi ipak dobili vrijednosti predeksponencijalnog faktora potrebno je uvesti određene pretpostavke o samom modelu kojim se reakcija odvija. Predeksponencijalni faktor se najčešće računa metodom

invarijantnih kinetičkih parametara ili metodama $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ prikaza. Zbog nužnog uvjeta određivanja reakcijskog modela, metode za procjenu predeksponencijalnog faktora se zasnivaju na istim principima poput nelinearne regresijske analize, tj. na traženju minimuma odstupanja eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti.

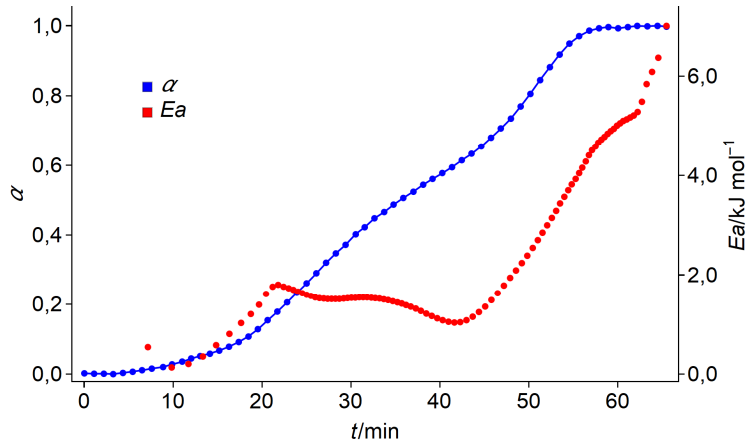
4.5.1. Metoda invarijantnih kinetičkih parametara

Ova metoda koristi empirijsko pravilo poznato pod nazivom „efekt kompenzacije" koji se opaža kada se u izraz za brzinu kemijske reakcije iz jednadžbe (9) uvrste kinetički modeli, $f(\alpha)$ iz tablice 1. Teorijski stupanj pretvorbe dobiva se rješavanjem takve diferencijalne jednadžbe, a parovi Arrheniusovih parametara, ln A i E nelinearnom regresijskom analizom prema teorijskom stupnju pretvorbe. Svaki reakcijski mode, $f_i(\alpha)$ daje drugi par parametara ln A_i i E_i. Iako Arrheniusovi parametri mogu drastično varirati s obzirom na odabrani model postoji empirijska korelacija između parametra ln A i E, dana izrazom:

$$\ln A_i = aE_i + b \tag{44}$$

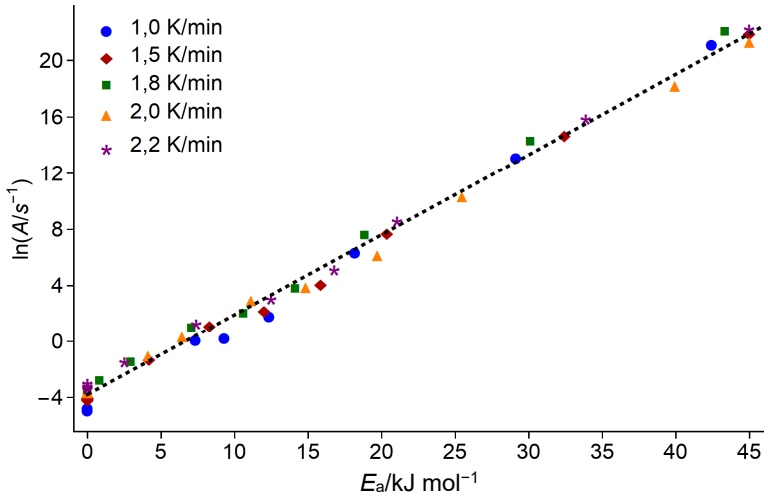
gdje su a i b konpenzacijski parametri. Nakon određivanja parametara a i b u jednadžbu (44) se uvrštava energija aktivacije, E_0 dobivena izokonverzijskim metodama, na temelju koje se procjenjuje predeksponencijalni faktor, A_0. Jedino ograničenje metode invarijantnih kinetičkih parametara je nužan uvjet da se energija aktivacije drastično ne mijenja sa stupnjem pretvorbe.

U slučaju spojeva **1** i **3** energija aktivacije ostaje relativno konstantna u području stupnja pretvorbe, $0{,}1 \leq \alpha \leq 0{,}9$ pa je za E_0 uzeta vrijednost medijana energija aktivacije dobivenih izokonverzijskim metodama u tom području α. Kod spoja **4** moguće je definirati dvije domene reakcije za koje je E_0 računana odvojeno, a to su područja stupnja pretvorbe koja u grubo odgovaraju 0,1-0,5 i 0,5-0,9 (slika 73). Kao granica između dva reakcijska koraka uzeta je točka koja odgovara minimumu nagiba, odnosno prve derivacije stupnja pretvorbe u vremenu. Ta točka otprilike odgovara minimumu energije aktivacije ukupnog procesa.



Slika 73. Stupanj pretvorbe (plavo) i energija aktivacije (crveno) dobivena Friedmanovom metodom u ovisnosti o vremenu reakcije za nastajanje azodioksida spoja **4** uz brzinu grijanja, β = 1,6 K min^{-1}. Koljeno na krivulji stupnja pretvorbe odgovara lokalnom minimumu energije aktivacije iza kojeg slijedi nagli porast.

Za računanje kompenzacijskih parametara, a i b, korištena je linearna regresija prema parovima A_i i E_i dobivenih nelinearnom regresijom prema neizotermnim podacima. Na slici 74 su prikazane ovisnosti prirodnog logaritma predeksponencijalnog faktora o energiji aktivacije za spoj **1** tako da su na y-osi prikazane predviđene vrijednosti ln A, dok su na x-osi prikazane predviđene vrijednosti E_a dobivene nelinearnom regresijskom analizom prema modelima iz tablice 1. Kompenzacijski parametri ovise o proučavanoj reakciji pa se razlikuju ovisno o kojem dinitrozo derivatu se radi, no u pravilu ne ovise o temperaturnom programu, odnosno stopi grijanja, β kojom je temperatura uzorka varirana.



Slika 74. Metoda invarijantnih kinetičkih parametara. Prikazane su ovisnosti logaritma predeksponencijalnog faktora, A o energiji aktivacije, E_a predviđene nelinearnom regresijskom analizom prema modelima iz tablice 1, za reakciju nastajanja azodioksida spoja **1**.

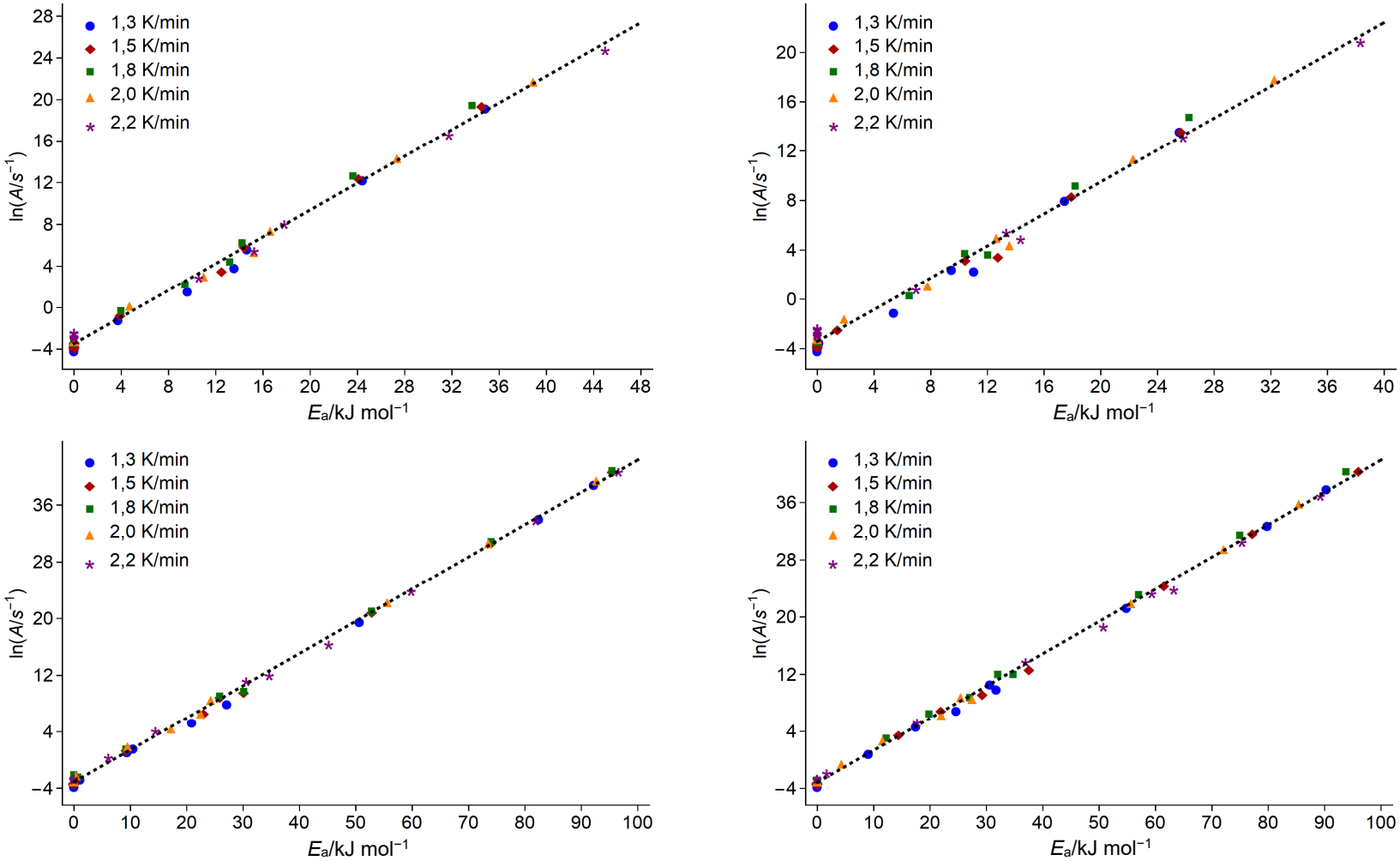
Nelinearna regresija provedena je prema neizotermnim kinetičkim krivuljama za različite stope grijanja, β. Dobivene su vrijednosti kompenzacijskih parametara, $a = 5{,}69\times10^{-4}$ J^{-1} i $b = -4{,}26$.

U slučaju spoja **2** regresijska analiza provedena je za ukupno četiri procesa, a to su nastajanje *E*- i *Z*-azodioksida u prvoj, odnosno drugoj reakcijskoj domeni. Pravci dobiveni metodom invarijantnih kinetičkih parametara prikazani su na slici 75. Vrijednosti kompenzacijskih parametara dane su u tablici 26.

Tablica 26. Vrijednosti kompenzacijskih parametara *a* i *b* za reakciju nastajanja azodioksida spoja **2**.

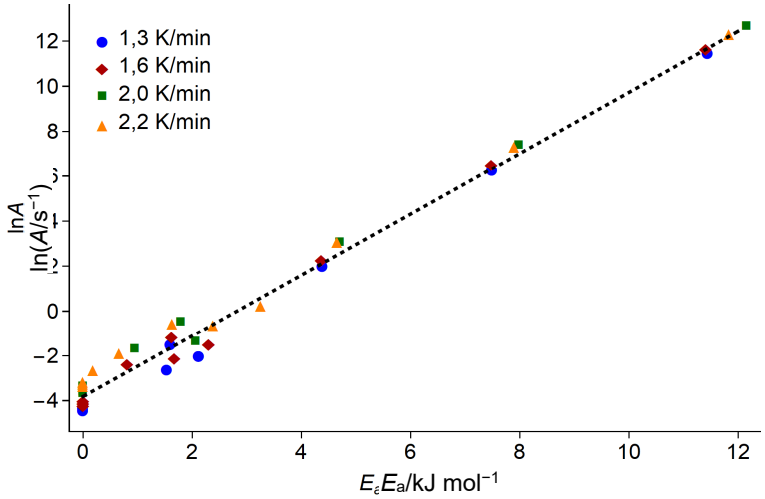
	E-azodioksid		*Z*-azodioksid	
	a/J^{-1}	b	a/J^{-1}	b
1. dio	$6{,}44\times10^{-4}$	−3,93	$6{,}43\times10^{-4}$	−3,98
2. dio	$4{,}51\times10^{-4}$	−3,67	$4{,}54\times10^{-4}$	−3,61

Zbog velikih varijacija u energiji aktivacije sa stupnjem pretvorbe za reakcije nastajanja *E*- i *Z*-azodioksida spoja **2** nije bilo moguće dobiti točnu i preciznu vrijednost predeksponencijalnog faktora te sukladno tome nisu izračunane aktivacijske entropije navedenih reakcija.



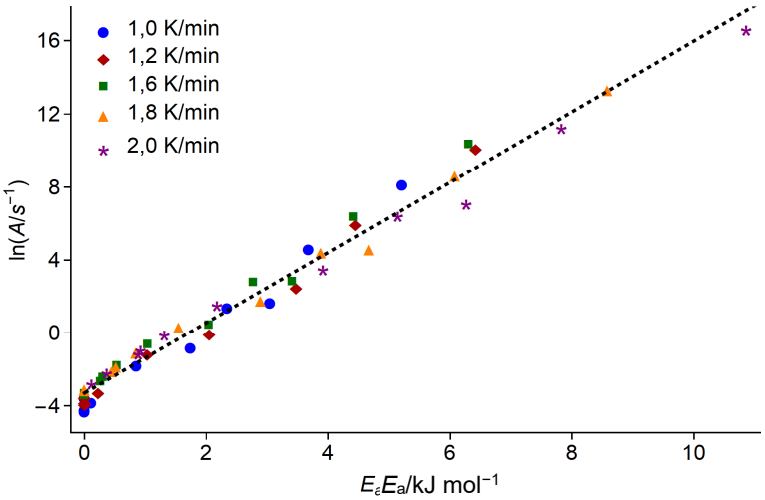
Slika 75. Metoda invarijantnih kinetičkih parametara. Prikazane su ovisnosti logaritma predeksponencijalnog faktora, A o energiji aktivacije, E_a predviđene nelinearnom regresijskom analizom prema modelima iz tablice 1, za prvu (gore) i drugu (dolje) domenu nastajanja *E*-(lijevo), odnosno *Z*-(desno) azodioksida spoja **2**.

Ovisnost ln A o E_a za nastajanje azodioksida spoja **3** prikazana je na slici 76. Kompenzacijski parametri za spoj **3** iznose $a = 1{,}33\times10^{-3}$ J^{-1} i $b = -4{,}15$.

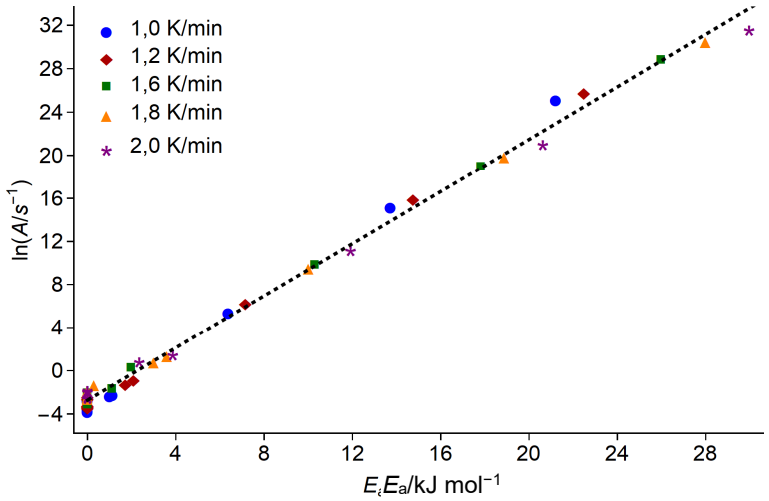


Slika 76. Metoda invarijantnih kinetičkih parametara. Prikazane su ovisnosti logaritma predeksponencijalnog faktora, A o energiji aktivacije, E_a predviđene nelinearnom regresijskom analizom prema modelima iz tablice 1, za reakciju nastajanja azodioksida spoja **3**.

Kod reakcije polimerizacije spoja **4**, za prvi korak reakcije dobiveni su kompenzacijski parametri $a = 1{,}90\times10^{-3}$ J^{-1} i $b = -3{,}55$, dok su za drugi korak reakcije dobivene vrijednosti $a = 1{,}19\times10^{-3}$ J^{-1} i $b = -2{,}92$. Pravci za prvi i drugi dio reakcije prikazani su na slikama 77 i 78.



Slika 77. Metoda invarijantnih kinetičkih parametara. Prikazane su ovisnosti logaritma predeksponencijalnog faktora, A o energiji aktivacije, E_a predviđene nelinearnom regresijskom analizom prema modelima iz tablice 1, za prvi korak reakcije nastajanja azodioksida spoja **4**.

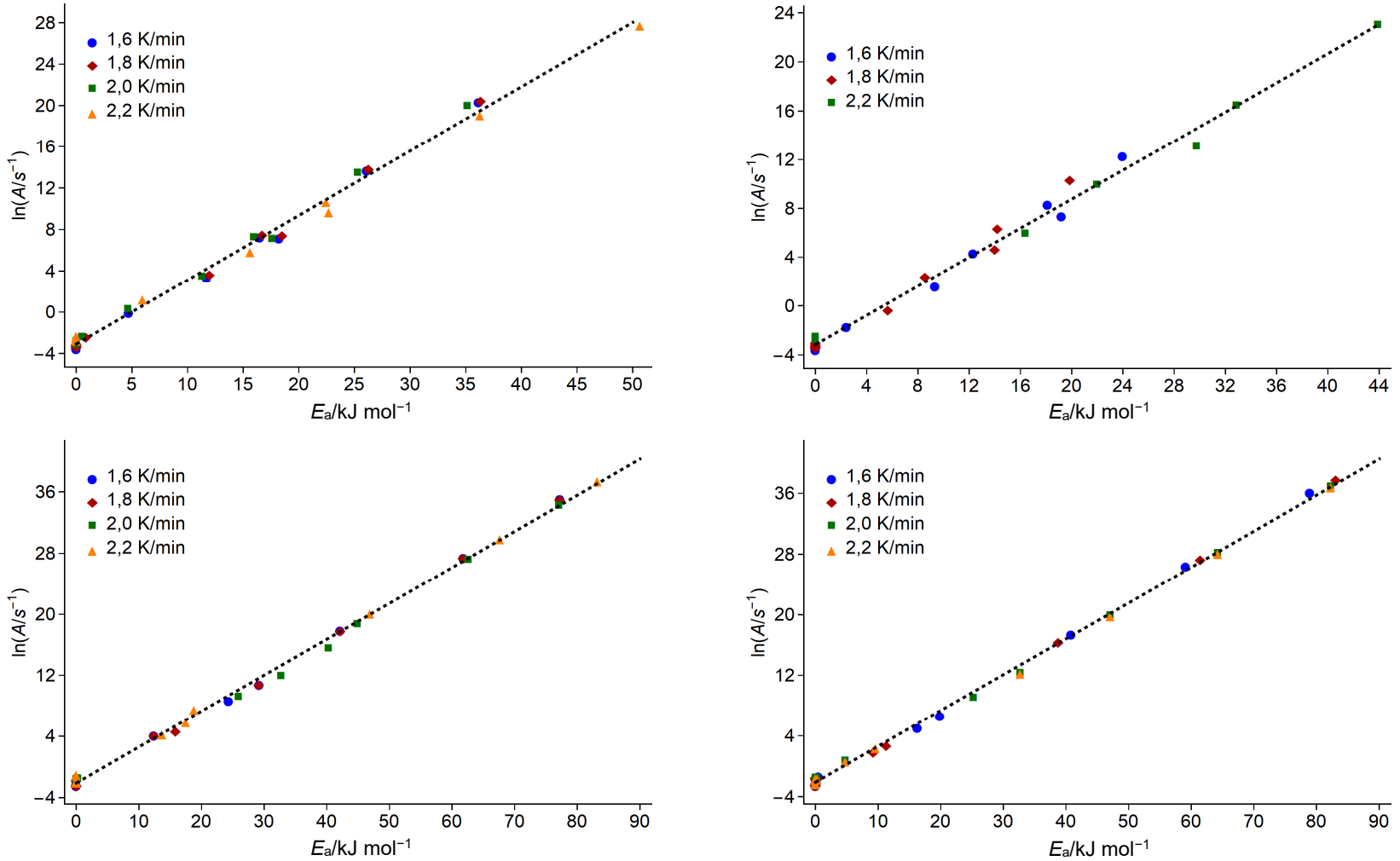


Slika 78. Metoda invarijantnih kinetičkih parametara. Prikazane su ovisnosti logaritma predeksponencijalnog faktora, A o energiji aktivacije, E_a predviđene nelinearnom regresijskom analizom prema modelima iz tablice 1, za drugi korak reakcije nastajanja azodioksida spoja **4**.

Spoj **5** pokazuje sličnosti sa spojem **2** po tome što paralelno nastaju *E*- i *Z*-izomeri azodioksida te je reakciju moguće podijeliti u dvije domene, pa su stoga metodom invarijantnih kinetičkih parametara ukupno analizirana četiri procesa (slika 79). Vrijednosti kompenzacijskih parametara dane su u tablici 27. Zbog velikih varijacija energije aktivacije sa stupnjem pretvorbe nije bilo moguće dobiti precizne vrijednosti predeksponencijalnih faktora (poglavlje 4.4).

Tablica 27. Vrijednosti kompenzacijskih parametara a i b za reakciju nastajanja azodioksida spoja **5**.

	E-azodioksid		*Z*-azodioksid	
	a/J^{-1}	b	a/J^{-1}	b
1. dio	$6{,}22\times10^{-4}$	−3,72	$5{,}93\times10^{-4}$	−3,70
2. dio	$4{,}71\times10^{-4}$	−2,75	$4{,}73\times10^{-4}$	−2,73



Slika 79. Metoda invarijantnih kinetičkih parametara. Prikazane su ovisnosti logaritma predeksponencijalnog faktora, *A* o energiji aktivacije, E_a predviđene nelinearnom regresijskom analizom prema modelima iz tablice 1, za prvu (gore) i drugu (dolje) domenu nastajanja *E*- (lijevo), odnosno *Z*-azodioksida (desno) spoja **5**.

Iz kompenzacijskih parametara dobivenih za pojedinu reakciju i medijana energije aktivacije dobiveni su predeksponencijalni faktori prikazani u tablici 28.

Tablica 28. Medijani energije aktivacije, predeksponencijalnih faktora i aktivacijskih entropija za reakcije nastajanja azodioksida spojeva **1**, **3** i **4**.

reakcija	E_0/kJ mol^{-1}	A/s^{-1}	$\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$/J K^{-1} mol^{-1}
1	14,35	0,830	−244,2
2-*E* 1. dio	17,88		
2-*Z* 1. dio	20,84		
2-*E* 2. dio	34,34		
2-*Z* 2. dio	30,13		
3	10,27	234	−191,4
4 1. dio	2,53	$5{,}58\times10^{-2}$	−257,2
4 2. dio	3,83	$8{,}54\times10^{-2}$	−257,1
5-*E* 1. dio	12,00		
5-*Z* 1. dio	13,41		
5-*E* 2. dio	14,62		
5-*Z* 2. dio	19,24		

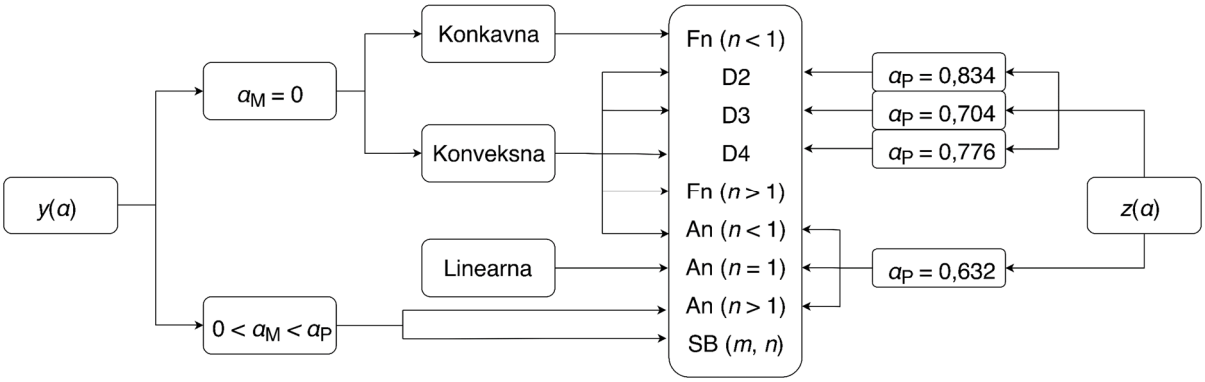
Aktivacijska entropija izračunana je prema jednadžbi (43), a pritom je za temperaturu, T uvrštena srednja vrijednost temperature pri kojoj su postignute vrijednosti udjela pretvorbe α = 0,5. Zbog pretpostavke da energija aktivacije ostaje konstantna u relativnom širokom reakcijskom periodu te zbog grube aproksimacije aktivacijske entropije iz Arhenniusovog predeksponencijalnog faktora, aktivacijske entropije dobivene ovom metodom sklone su pogreškama. Unatoč brojnim aproksimacijama aktivacijske entropije procijenjene iz predeksponencijalnog faktora izračunanog iz prosječne izokonverzijske energije aktivacije na temelju „kompenzacijskog efekta“ okvirno se slažu s aktivacijskim entropijama dobivenih iz Eyring-Polanyijeve jednadžbe na temelju izotermnih kinetičkih mjerenja. Radi usporedbe izotermnih i izokonverzijskih metoda u tablici 29 su prikazane energije aktivacije i aktivacijske entropije dobivene pomoću obje metode. Prosječna apsolutna pogreška između energija aktivacija dobivenih izokonverzijskim i izotermičkim metodama iznosi 2,0 kJ mol^{-1}, dok je prosječna apsolutna pogreška za procijenjene aktivacijske entropije 20,0 J K^{-1} mol^{-1}.

Tablica 29. Usporedba energija aktivacije i aktivacijskih entropija za reakcije nastajanja azodioksida spojeva **1-5**, dobivenih izotermnim, odnosno izokonverzijskim metodama.

	izotermni		izokonverzijski	
reakcija	E_a/kJ mol^{-1}	$\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$/J K^{-1} mol^{-1}	E_a/kJ mol^{-1}	$\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$/J K^{-1} mol^{-1}
1	17,43	−235,2	14,35	−244,2
2-*E* 1. dio	17,24	−226,7	17,88	
2-*Z* 1. dio	22,82	−154,6	20,84	
2-*E* 2. dio			34,34	
2-*Z* 2. dio			30,13	
3	6,58	−234,7	10,27	−191,4
4 1. dio	2,60	−249,5	2,53	−257,2
4 2. dio			3,83	−257,1
5-*E* 1. dio			12,00	
5-*Z* 1. dio			13,41	
5-*E* 2. dio			14,62	
5-*Z* 2. dio			19,24	

4.5.2. Metode y(α) i z(α) grafa

Korištenje $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ grafa također je ograničeno na reakcije u kojima se energija aktivacije drastično ne mijenja sa stupnjem pretvorbe. Metode $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ grafa se često koriste zajedno, a odabir reakcijskog modela se donosi na temelju oblika $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcija te slaganja teorijskih i eksperimentalnih $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ vrijednosti. Gruba shema odabira modela na temelju oblika $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcija i položaja maksimuma $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ grafova dana je na slici 80.



Slika 80. Shema odabira reakcijskog modela na temelju oblika $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ funkcija i položaja njihovih maksimuma α_M, odnosno α_P.[105]

Vrijednosti $y(\alpha)$ određuju se direktnim uvrštavanjem iznosa energije aktivacije dobivene nekom izokonverzijskom metodom u jednadžbu:

$$y(\alpha) = \left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_{\alpha} \exp\left(\frac{E_0}{RT_{\alpha}}\right) = Af(\alpha) \qquad (45)$$

dok se pritom za svaku vrijednost α računa nagib krivulje, $(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)_\alpha$ i temperatura, T_α pri tom stupnju pretvorbe. Vrijednosti $y(\alpha)$ se zatim najčešće normiraju od 0 do 1 te se eksperimentalni $y(\alpha)$-α graf uspoređuje s teorijskim $y(\alpha)$ grafovima. Numeričke $y(\alpha)$ vrijednosti pritom ne smiju značajno odstupati s promjenom stope grijanja, β jer prema jednadžbi (45) $y(\alpha)$ ovisi samo o reakcijskom modelu $f(\alpha)$. Reakcijski model se zatim odabire prema najboljem slaganju između eksperimentalnih i teorijskih $y(\alpha)$-α grafova.

$z(\alpha)$ funkcija kombinacija je diferencijalnog i integralnog oblika reakcijskog modela. Kako temperaturni integral iz jednadžbe (32) nema analitičko riješenje često se koriste aproksimativne metode gdje se temperaturni integral računa prema jednadžbi (46). U literaturi je poznat veliki broj $p(y)$ funkcija,[66] a u ovom je radu korištena aproksimacija Senuma i Yanga,[106] dana izrazom

$$p(y) \cong \frac{\exp(-y)}{y^2} h(y) \tag{46}$$

gdje je $y = E/RT$, a $h(y)$ je omjer dva polinoma četvrtog stupnja dan izrazom

$$h(y) = \frac{y^4 + 18y^3 + 86y^2 + 96y}{y^4 + 20y^3 + 120y^2 + 240y + 120} \tag{47}$$

Množenjem diferencijalnog oblika reakcijskog modela, $f(\alpha)$ izvedenog iz jednadžbe (9):

$$f(\alpha) = \frac{\beta}{A_0}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_\alpha \left[\exp(-y)\right]^{-1} \tag{48}$$

i integralnog oblika modela, $g(\alpha)$ izvedenog iz jednadžbi (12), (32) i (33):

$$g(\alpha) = \frac{A_0 E_\mathrm{a}}{RT} \frac{\exp(-y)}{y^2} h(y) \tag{49}$$

dobivamo izraz $z(\alpha)$ koji je dan jednadžbom:

$$z(\alpha) = f(\alpha) g(\alpha) = \left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_\alpha \frac{T}{\beta} \frac{h(y)}{y} \tag{50}$$

Prikazom normiranih vrijednosti funkcije $z(\alpha)$ o stupnju pretvorbe, α dobiva se $z(\alpha)$ graf koji se uspoređuje s teorijskim $z(\alpha)$ grafom za različite reakcijske modele te se na temelju najboljeg slaganja odabire prikladan model. Kod odabira reakcijskog modela korisni su i položaji maksimuma $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ grafa koji se označavaju s α_m, odnosno α_p za koje postoje tablične vrijednosti. Nakon odabira reakcijkog modela predeksponencijalni faktor se računa prema jednadžbi:

$$A = \frac{-\beta E_0}{RT_{\max}^2 f'(\alpha_p)} \exp\left(\frac{E_0}{RT_{\max}}\right) \tag{51}$$

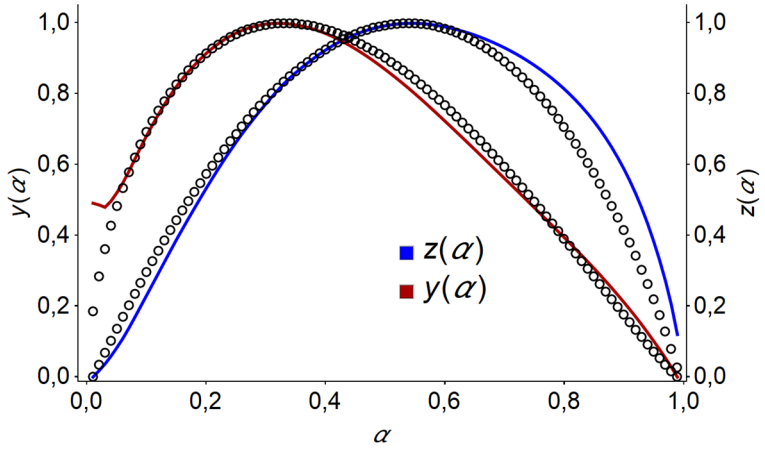
gdje je $T_{\max}$ temperatura na kojoj je vrijednost funkcije $z(\alpha)$ maksimalna, tj. temperatura pri stupnju pretvorbe α_p. Za računanje predeksponencijalnih faktora, A korišten je općeniti model Šestáka i Berggrena (SB) prema jednadžbi iz tablice 1. SB model ne opisuje konkretan fizikalno-kemijski proces, no odabirom parametara n, m i p moguće ga je svesti na jedan od jednostavnijih modela čiji se izvod temelji na pretpostavkama s određenim fizikalnim značenjem, kao što su npr. difuzijski modeli, modeli reda reakcije ili Avramijev nukleacijski model.

U tablici 30 prikazani su predeksponencijalni faktori i izračunane aktivacijske entropije dobivene iz jednadžbi (51) i (43). Pritom su n, m i p parametri u reakcijskom modelu, $f(\alpha)$ odabrani na temelju usporedbe eksperimentalnih i teorijskih $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ prikaza.

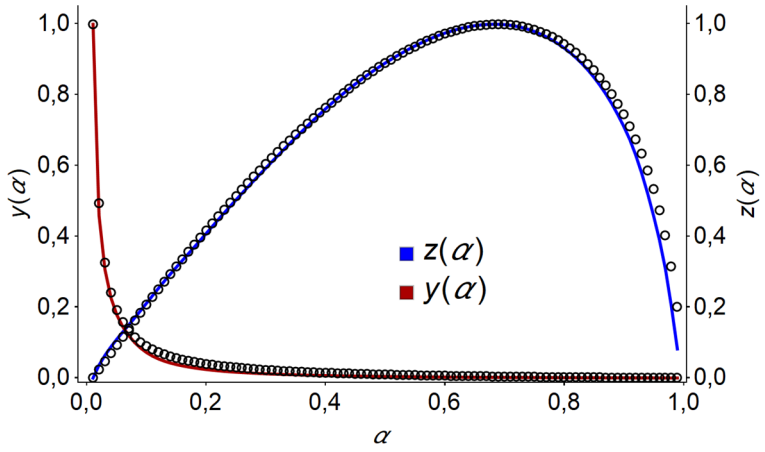
Tablica 30. Aktivacijske entropije dobivene iz jednadžbi (51) i (43) gdje su m, n i p parametri modela Šestáka i Berggrena odabrani na temelju $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ prikaza.

reakcija	izotermni $\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$/ J K^{-1} mol^{-1}	izokonverzijski $\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$/ J K^{-1} mol^{-1}	Abs($\Delta\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$/ J K^{-1} mol^{-1})	n	m	p
1	−235,22	−243,07	7,85	1,2	0,6	0,0
2-*E* 1. dio	−226,67			1,0	0,0	0,1
2-*Z* 1. dio	−154,57			2,3	0,0	0,2
3	−234,73	−210,92	23,80	0,6	0,0	−1,0
4 1.dio	−249,45	−257,4	7,95	0,7	0,0	−0,3
4 2. dio		−253,6	4,20	0,7	0,0	0,6

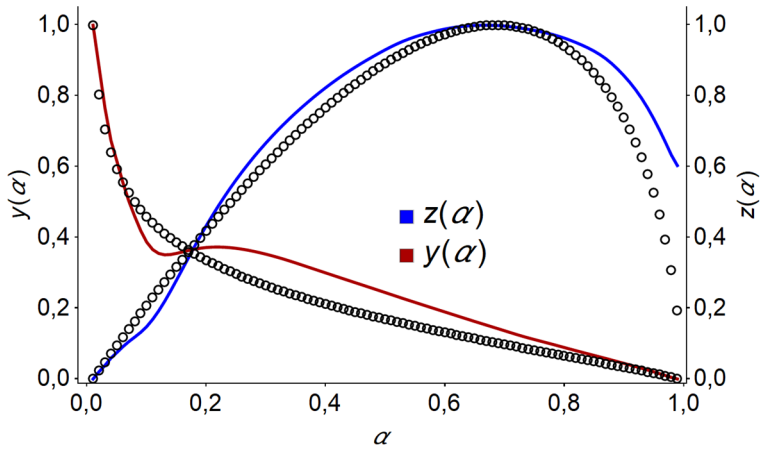
Aktivacijske entropije dobivene ovom metodom u dobrom su slaganju s onima dobivenim metodom invarijantnih kinetičkih parametra, tj. metodom „kompenzacijskog efekta“, no usporedbom eksperimentalnih i teorijskih $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ grafova moguće je donijeti dodatne zaključke o samim procesima nastajanja azodioksida dinitrozo spojeva u čvrstom stanju. Normirani $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ grafovi za dinitrozo derivate **1, 3** i **4** prikazani su na slikama 81–84. Određivanje predeksponencijalnih faktora za spojeve **2** i **5** nije bilo moguće zbog prevelikih varijacija energije aktivacije sa stupnjem pretvorbe.



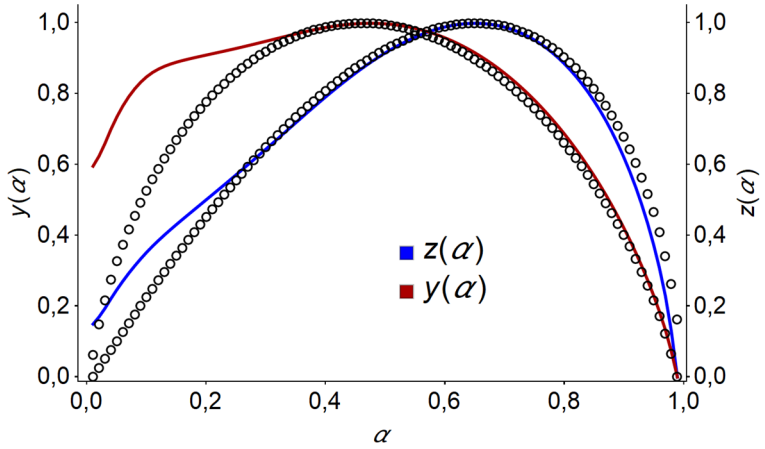
Slika 81. Teorijske $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ vrijednosti za reakciju nastajanja azodioksida spoja **1** prikazane su crnim kružićima, dok su eksperimentalne vrijednosti prikazane crvenom, odnosno plavom krivuljom. Teorijske vrijednosti računane su s pretpostavkom modela Šestáka i Berggrena definiranog parametrima $n = 1{,}2$; $m = 0{,}6$; $p = 0$.



Slika 82. Teorijske $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ vrijednosti za reakciju nastajanja azodioksida spoja **3** prikazane su crnim kružićima, dok su eksperimentalne vrijednosti prikazane crvenom, odnosno plavom krivuljom. Teorijske vrijednosti računane su s pretpostavkom modela Šestáka i Berggrena definiranog parametrima $n = 0{,}6$; $m = 0$; $p = -1$.



Slika 83. Teorijske $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ vrijednosti za prvi dio reakcije nastajanja azodioksida spoja **4** prikazane su crnim kružićima, dok su eksperimentalne vrijednosti prikazane crvenom, odnosno plavom krivuljom. Teorijske vrijednosti računane su s pretpostavkom modela Šestáka i Berggrena definiranog parametrima $n = 0{,}7$; $m = 0$; $p = -0{,}3$.



Slika 84. Teorijske $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ vrijednosti za prvi dio reakcije nastajanja azodioksida spoja **4** prikazane su crnim kružićima, dok su eksperimentalne vrijednosti prikazane crvenom, odnosno plavom krivuljom. Teorijske vrijednosti računane su s pretpostavkom modela Šestáka i Berggrena definiranog parametrima $n = 0{,}7$; $m = 0{,}6$; $p = 0$.

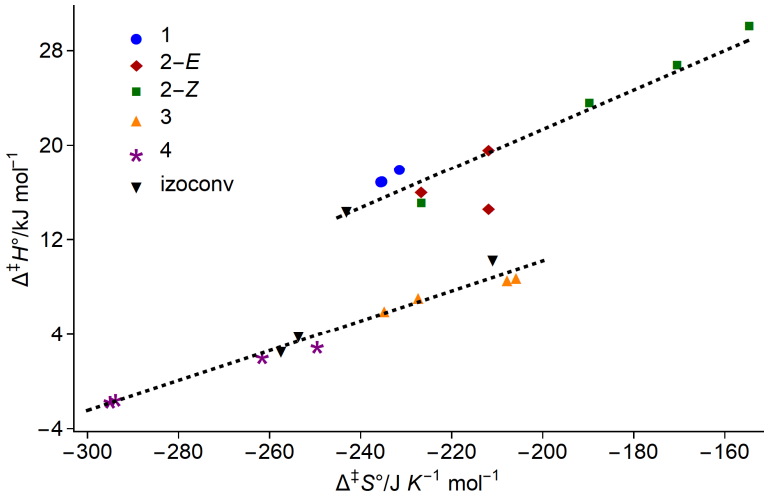
Prema parametrima modela Šestáka i Bergreena iz tablice 30 koji daju najbolje poklapanje teorijskih i eksperimentalnih $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ grafova očigledno je da eksperimentalne podatke možemo opisati i nekim od jednostavnijih modela. Reakcija polimerizacije spoja **1** tako može biti relativno adekvatno opisana proširenim Prout-Tompkinsovim modelom, $\alpha^m(1-\alpha)^n$, dok ostale reakcije iz tablice 30 mogu biti opisane Avrami-Erofeevim modelom. U tom slučaju dimenzionalnost procesa, n iznosi 2,5 i 3,0 za stvaranje *E*-, odnosno *Z*-azodioksida spoja **2**, 0,5 za polimerizaciju spoja **3** i 0,8 za spoj **4**. Vrijednosti između 0,5 i 1,0 dobivene su i nelinearnom regresijom prema izotermnim kinetičkim krivuljama za model An. Dobro slaganje eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ grafova dobiveno je samo u slučaju spoja **3**. Odstupanja od teorijskih vrijednosti upućuju da se procesi tijekom stvaranja azodioksida ostalih spojeva ne mogu u potpunosti objasniti matematičkim i empirijskim modelima iz tablice 1.

4.5.3. Odnos aktivacijske entalpije i entropije

Nakon što su određene vrijednosti aktivacijskih parametara različitim metodama ispitana je međusobna ovisnost aktivacijske entalpije i entropije. U literaturi je pretpostavljeno da postoji linearna ovisnost između logaritma predeksponencijalnog faktora i energije aktivacije te aktivacijske entalpije i entropije za skup sličnih reakcija.[107] Za takav skup reakcija najčešće postoji i izokinetička ili izoravnotežna temperatura, tj. temperatura pri kojoj se pravci dani Arrheniusovom, odnosno van't Hoffovom jednadžbom sijeku. Izokinetička temperatura predstavlja teorijsku temperaturu pri kojoj bi se slične reakcije odvijale istom brzinom. Pri izokinetičkoj temperaturi vrijedi da su aktivacijske Gibbsove energije za svaku reakciju jednake. Kompenzacijski efekt između aktivacijske entalpije i entropije dan je jednadžbom:

$$\Delta^{\ddagger}H_i^{\circ} = \alpha + \beta\Delta^{\ddagger}S_i^{\circ} \quad (52)$$

gdje su α i β odsječak, odnosno nagib pravca. Na slici 85 prikazana je ovisnost aktivacijskih entalpija i entropija za spojeve **1**-**4** dobivene različitim metodama prema kojoj reakciju nastajanja azodioksida možemo podijeliti u dvije skupine. Reakcije spojeva **1** i **2** opisane su gornjim pravcem (slika 85), dok su reakcije spojeva **3** i **4** opisane donjim pravcem. Ova je podjela u skladu s izračunanim aktivacijskim Gibbsovim energijama koje su veće za spojeve **1** i **2** pa ti spojevi podilaze kemijskoj promjeni pri višim temperaturama od spojeva **3** i **4**. Prosječne temperature pri kojima su praćene kinetike reakcija nastajanja azodioksida te odgovarajuće aktivacijske Gibbsove energije prikazane su u tablici 31.



Slika 85. Ovisnost aktivacijske entalpije o aktivacijskoj entropiji dobivene različitim metodama za spojeve **1**-**4**.

Iako postoji kompenzacijski efekt između aktivacijske entalpije i entropije za spojeve **1** i **2** te **3** i **4** nije pokazano postojanje izokinetičke temperature. Zbog relativno sličnog iznosa aktivacijske entropije prikazom ovisnosti aktivacijske Gibbsove energije o temperaturi dobivaju se gotovo paralelni pravci. Kompenzacijski efekt naišao je na brojne kritike te još uvijek nije usuglašeno ima li stvarno fizikalno značenje ili je samo empirijska slučajnost.[107]

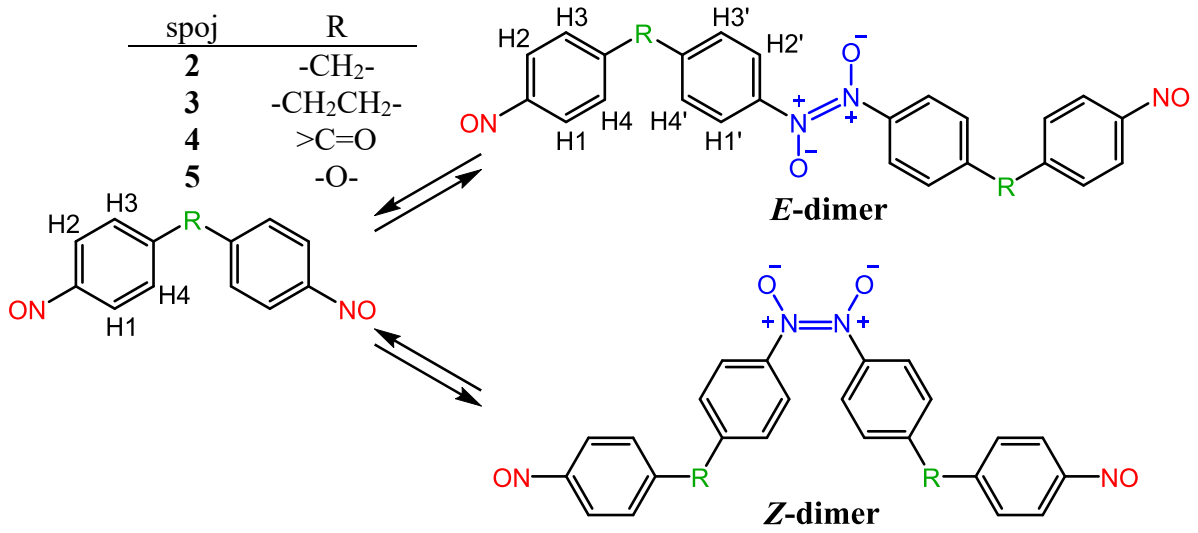
Tablica 31. Prosječna temperatura pri kojoj je mjerena kinetika reakcije nastajanja azodioksida te aktivacijske Gibbsove energije za pojedini spoj.

spoj	T_{avg}/K	$\Delta^{\ddagger}G^{\circ}$/kJ mol^{-1}
1	220	66,9
2-*E*	215	64,4
2-*Z*	215	61,8
3	111	31,0
4	93	25,2

4.6. Reaktivnost aromatskih dinitrozo spojeva u otopini

Aromatski nitrozo spojevi se u otopini nalaze u ravnoteži s azodioksidnim vrstama, a na tu je ravnotežu moguće utjecati promjenom temperature. Također, uvođenje različitih supstituenata na aromatskom prstenu utječe na položaj ravnoteže. Pri nižim temperaturama više su zastupljeni azodioksidi koji zagrijavanjem do sobne temperature najčešće u potpunosti disociraju na monomerne nitrozo molekule. Na ravnotežu je moguće utjecati i promjenom elektronskih svojstava supstituenata na aromatskom prstenu. Elektron-odvlačeće skupine pomiču ravnotežu prema azodioksidnom obliku, dok elektron-donirajuće skupine pomiču ravnotežu prema nitrozo vrstama. Pored elektron-donirajućih, odnosno elektron-odvlačećih skupina ujecaj imaju i skupine koje zbog steričkih efekata otežavaju formiranje azodioksida. Sterički utjecaj je u pravilu ograničen na *ortho*-supstituirane aromate, dok je elektronski utjecaj najizraženiji u *ortho*- i *para*-položajima. Također, literaturno je poznato da su derivati nitrozobenzena u otopinama na niskim temperaturama pretežno zastupljeni u obliku *Z*-izomera azodioksida, a neki se derivati javljaju u oba izomerna oblika. Ovaj je fenomen opažen bez obzira u kojem se izomernom obliku nitrozo spoj javlja u čvrstom stanju.[14]

Prema navedenim svojstvima spojeva s jednom nitrozo skupinom za očekivati je da će aromatski dinitrozo spojevi pokazivati slična svojstva uz dodatno svojstvo da pored azodioksidnih dimera mogu nastati i veće molekule poput trimera, tetramera, oligomera i sl. Također, moguć je nastanak i zatvorenih prstenastih struktura. Za određivanje količina i struktura pojedinih vrsta prisutnih u otopini uslijed hlađenja odabrana je spektroskopija NMR. Kombinacijom ^{1}H i COSY metoda NMR pri različitim temperaturama moguće je razlikovati monomere, dimere i oligomere aromatskih dinitrozo spojeva na temelju omjera integrala te korelacije između pojedinih signala.[108] Na slici 86 prikazane su oznake protona u spojevima monomera i dimera čije je postojanje predviđeno u ohlađenim otopinama.



Slika 86. Shema dimerizacije aromatskih dinitrozo derivata i disocijacije *Z*- i *E*-azodioksida u otopini.[108]

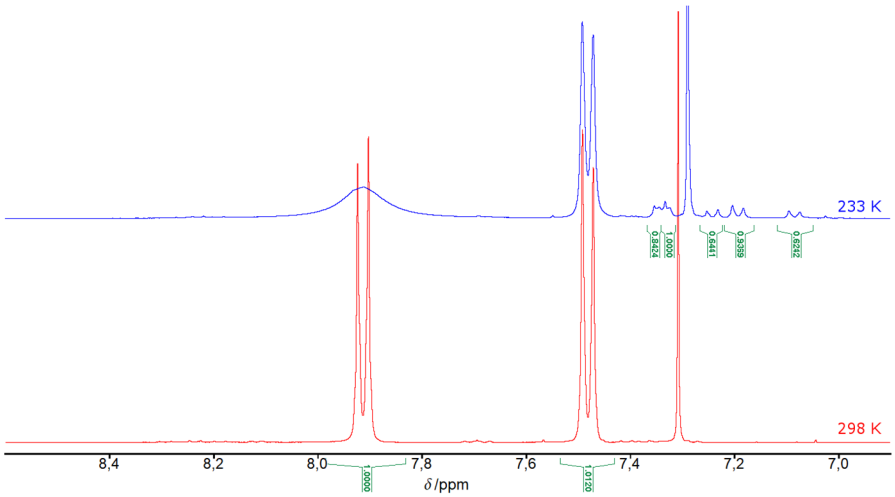
U spektrima ^{1}H NMR ispitanih spojeva (**2**–**5**) na sobnoj temperaturi opažena su po dva dubleta u aromatskom području, dok je kod spojeva **2** i **3** prisutan i dodatni singletni signal u alifatskom području. Zbog premale topljivosti spoja **1** nije bilo moguće snimiti spektre odgovarajuće kvalitete na temperaturama ispod sobne. COSY tehnikom ustanovljeno je da su dubletni signali u međusobnoj korelaciji te su pripisani aromatskim protonima uz premosnicu ili uz nitrozo skupinu. Signali u alifatskom području kod spojeva **2** i **3** pripisani su protonima iz -CH_2-, odnosno -CH_2CH_2- premosnice. U spektrima NMR spojeva **3** i **5** prisutni su dodatni signali koji također pokazuju međusobnu koreliraciju, a ti signali pripadaju dinitro onečišćenjima. Dinitro onečišćenje također je prisutno kod spoja **4** u čijem se spektru javlja dodatni mutiplet u području 8,10–8,15 ppm.

Hlađenjem otopina dinitrozo spojeva **2**–**5** na 223 K dolazi do pojave novih signala prikazanih u tablici 32, koji upućuju na nastajanje azodioksida. Kod azodioksida aromatskih dinitrozo spojeva moguće je razlikovati četiri skupine aromatskih protona: a) uz krajnje nitrozo skupine (H1 i H2); b) uz premosnicu na aromatskom prstenu s nitrozo skupinom (H3 i H4); c) uz premosnicu na aromatskom prstenu s azodioksidnom vezom (H3' i H4') i d) uz azodioksidnu vezu (H1' i H2') (slika 86). Kemijski pomaci signala nitrozo monomera i svih detektiranih azodioksidnih vrsta za spojeve **2–5** prikazani su u tablici 32.

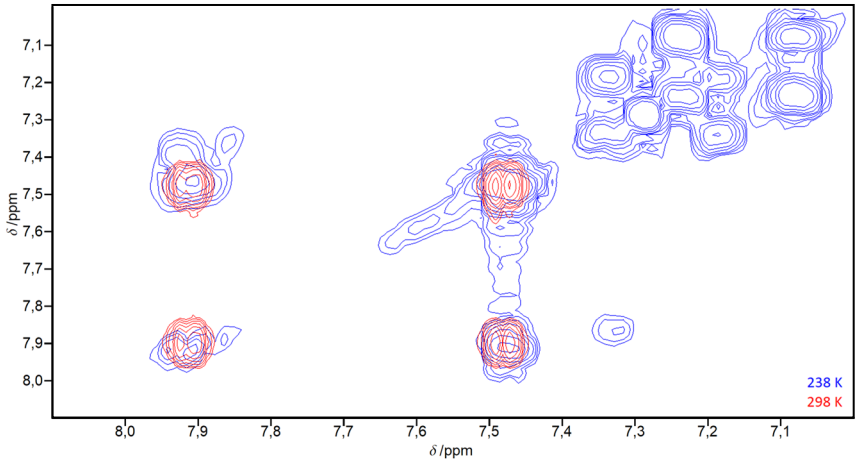
Tablica 32. Kemijski pomaci u ppm i konstante sprege u Hz nitrozo monomera i azodioksida spojeva **2–5** u $CDCl_3$ na 223 K.

#	Nitrozo monomer	Azodioksid
2	7,91 (H1, H2); 7,49 (H3, H4); *J* = 8,3 Hz 4,21 (CH_2)	**2a**: 7,25 (H1', H2'); 7,09 (H3', H4'); *J* = 8,4 Hz 3,90 (CH_2) **2b**: 7,87 (H1, H2); 7,33 (H3, H4); *J* = 8,4 Hz 7,35 (H1', H2'); 7,20 (H3', H4'); *J* = 8,4 Hz 4,08 (CH_2)
3	7,88 (H1, H2); 7,41 (H3, H4); *J* = 7,6 Hz 3,10 (CH_2CH_2)	7,58 (H1, H2); 7,51 (H3, H4); *J* = 7,4 Hz 7,26 (H1', H2'); 7,07 (H3', H4'); *J* = 8,5 Hz 2,98 (CH_2CH_2)
4	8,47 (H1, H2); 8,06 (H3, H4) *J* = 8,7 Hz	8,44 (H1, H2); 7,95 (H3, H4); *J* = 8,8 Hz 7,88 (H1', H2'); 7,65 (H3', H4') *J* = 8,4 Hz
5	8,00 (H1, H2); 7,26 (H3, H4); *J* = 8,9 Hz	8,45 (H1, H2); 7,30 (H3, H4); *J* = 9,2 Hz 7,53 (H1', H2'); 7,18 (H3', H4'); *J* = 8,8 Hz

U aromatskom području spektra ^{1}H NMR spoja **2** javlja se šest novih signala (slika 87), tj. tri para spregnutih protona u COSY spektru na 258 K (slika 88). U alifatskom se dijelu spektra također javljaju dva nova signala.

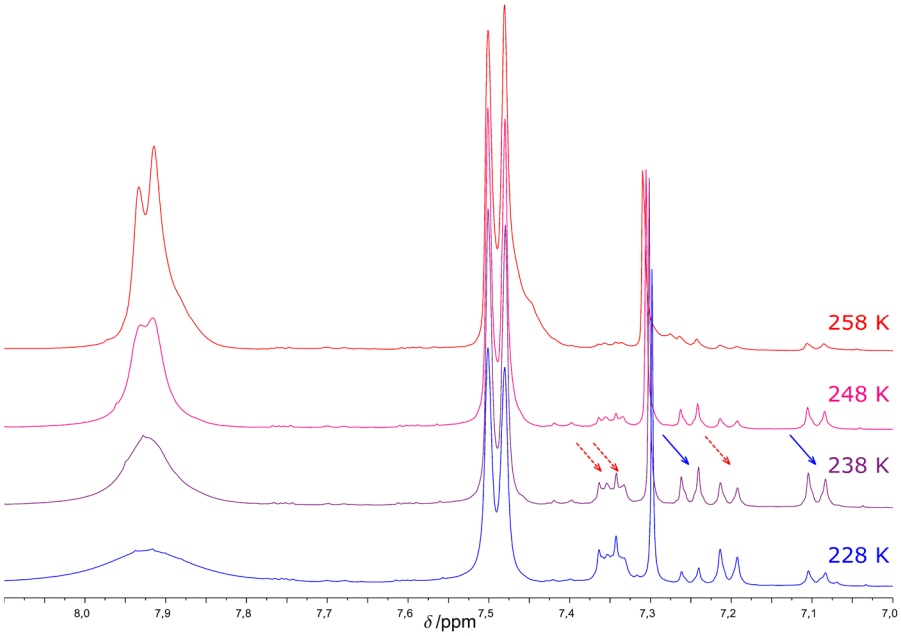


Slika 87. Spektri ^{1}H NMR spoja **2** u $CDCl_3$ na 223 K (plavo) i sobnoj temperaturi (crveno). Novi signali javljaju se na 7,87, 7,35, 7,33, 7,25, 7,20, 7,09, 4,08 i 3,90 ppm.[108]



Slika 88. COSY spektar otopine spoja **2** u $CDCl_3$ na 238 K (plavo) i 298 K (crveno).[108]

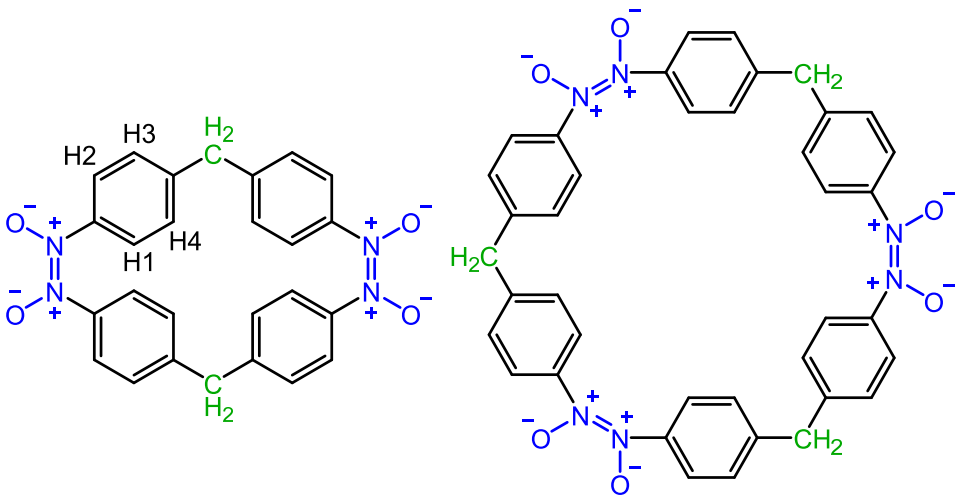
Omjer signala aromatskih protona mijenja se usred daljnjeg smanjenja temperature što upućuje na postojanje dvije vrste spoja **2** u otopini, **2a** i **2b** (slika 89).



Slika 89. Spektri ^{1}H NMR za spoj **2** u $CDCl_3$ pri različitim temperaturama. Plavim strelicama označeni su signali protona azodioksida **2a** (7,25 i 7,09 ppm), dok su signali protona **2b** (7,35; 7,33 i 7,20 ppm) označeni plavim strelicama.[108]

Za vrstu **2a** je opažen samo jedan par signala međusobno spregnutih protona na aromatskom prstenu te signal u alifatskom dijelu spektra, dok su za vrstu **2b** opažena dva para signala međusobno spregnutih protona, iako je signal pri 7,87 ppm prekriven signalom monomernih protona uz nitrozo skupinu (7,91 ppm) (slika 89). Za vrstu **2b** također postoji signal u alifatskom dijelu spektra. Detekciju samo dva aromatska signala **2a** vrste moguće je objasniti preklapanjem ostalih signala s rezonancijama protona monomera ili nastajanjem zatvorenih prstenastih *Z*-azodioksidnih dimera prikazanih na slici 90. U takvom zatvorenom *Z*-azodioksidnom prstenu

ne bi postojali protoni uz nitrozo skupinu pa bi očekivali samo dva signala protona. Zbog relativno slabih intenziteta signala nije moguće potvrditi da li uz otvoreni *Z*-izomer nastaje i *E*-azodioksid ili zatvoreni *Z*-azodioksidni prsten, ali *ab initio* računi upućuju da se radi o *E*-azodioksidnoj vrsti. *Z*-azodioksidni prsten termodinamički je manje povoljan od *E*-izomera azodioksidnog dimera. Vrsta **2a** više je zastupljena u temperaturnom području 238-258 K, dok je vrsta **2b** zastupljenija pri temperaturama nižim od 238 K. Udjeli pojedine vrste u ovisnosti o temperaturi prikazani su u tablici 33.



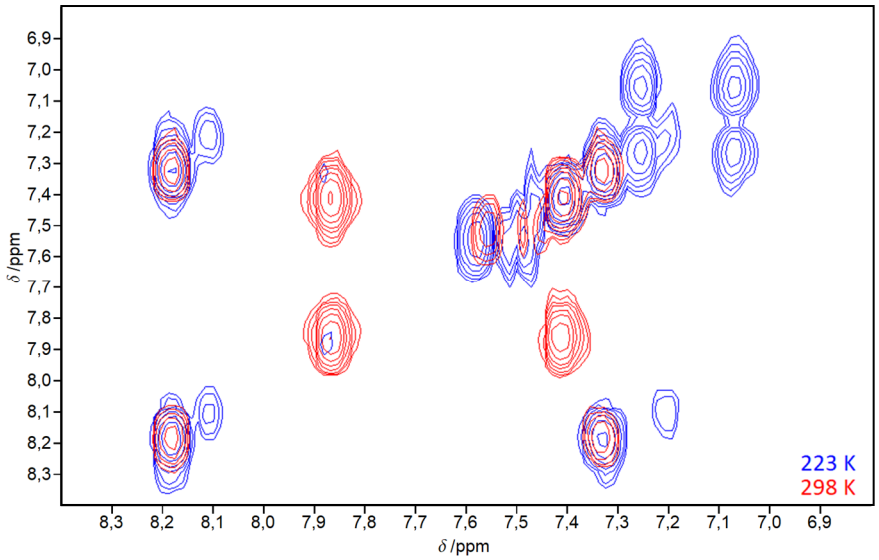
Slika 90. Shematski prikaz zatvorenog prstena *Z*-azodioksida spoja **2** koji je načinjen od dvije (lijevo) odnosno tri podjedinice (desno).

Tablica 33. Udjeli pojedine vrste spoja **2** u ravnoteži pri različitim temperaturama.

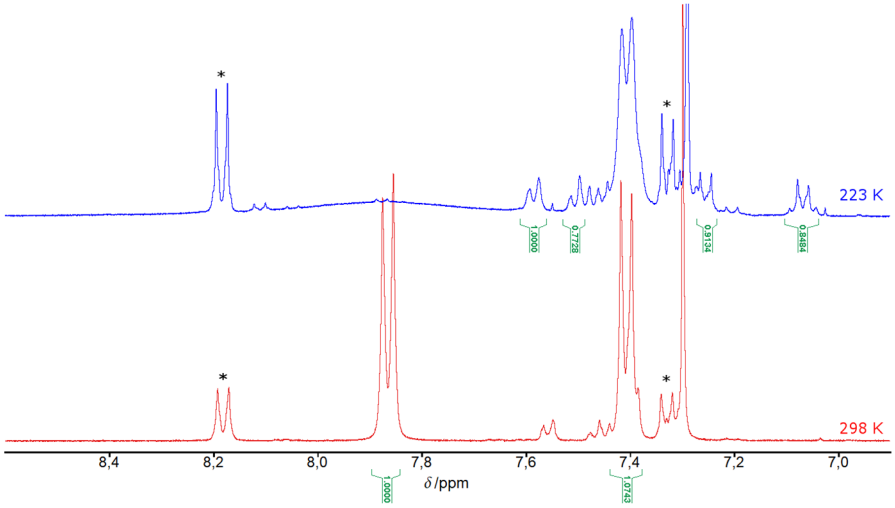
T/K	x(**2M**)	$10^2\,x$(**2a**)	$10^2\,x$(**2b**)
263	0,99	0,61	0,49
258	0,96	2,16	1,40
253	0,95	3,58	1,08
248	0,91	6,91	2,33
248	0,92	5,45	3,03
243	0,93	4,51	2,60
238	0,85	9,44	5,22
238	0,86	7,82	6,22
233	0,92	3,16	4,81
228	0,87	4,19	8,60
228	0,86	4,50	9,33

U spektrima spoja **3** je na 253 K zamijećena pojava dva para međusobno spregnutih aromatskih protona i jedan signal alifatskih protona na temelju čega je utvrđeno da dolazi do nastajanja samo jedne vrste azodioksida (slika 91). Omjer integrala aromatskih protona i

protona iz -CH_2CH_2- premosnice iznosio je ≈ 1:2 što potvrđuje da se radi o azodioksidnom dimeru. Aromatski dio spektra ^{1}H NMR na 298 i 233 K prikazan je na slici 92.

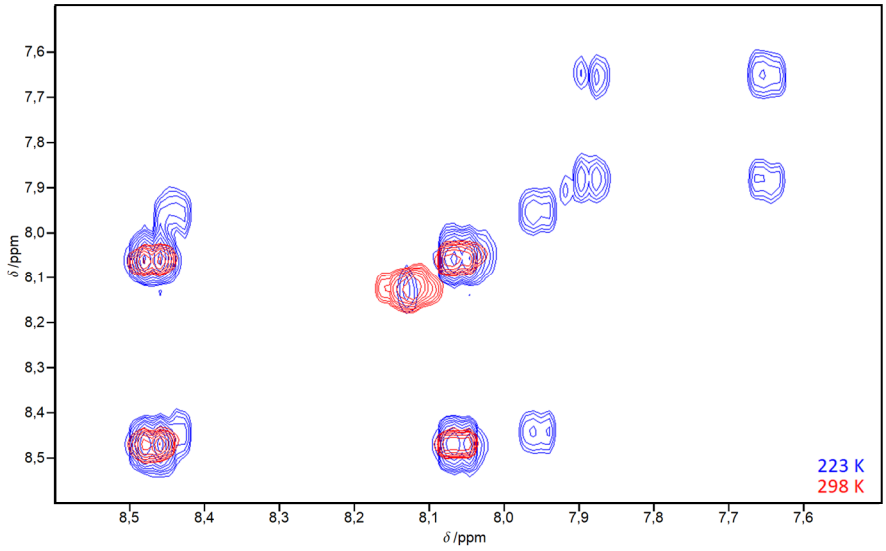


Slika 91. COSY spektar otopine spoja **3** u $CDCl_3$ na 223 K (plavo) i 298 K (crveno).[108]

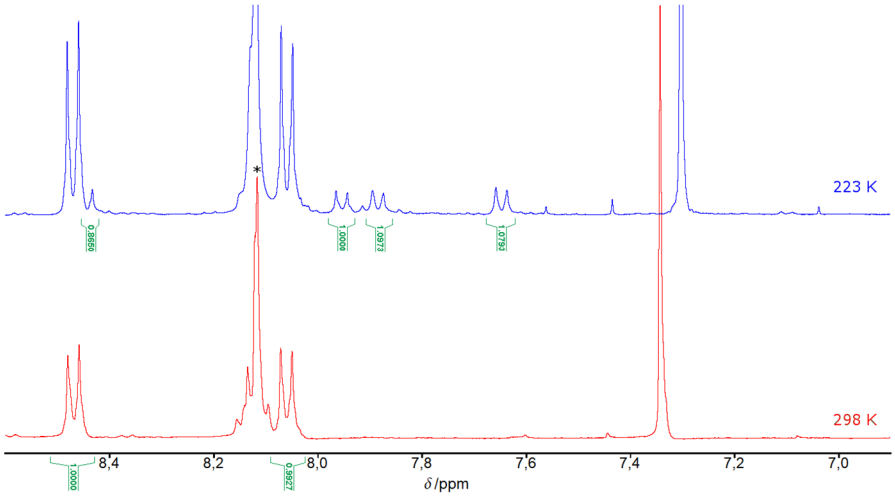


Slika 92. Spektri ^{1}H NMR spoja **3** na 223 K (plavo) i sobnoj temperaturi (crveno) u $CDCl_3$. Novi signali javljaju se na 7,58, 7,51, 7,26, 7,07 i 2,98 ppm. Zvjezdicom (*) su označeni signali nitro onečišćenja.[108]

Slično kao i u slučaju spoja **3**, kod spoja **4** se na 253 K također javljaju dva para međusobno spregnutih protona čiji omjer integrala iznosi ≈ 1:1 (slika 93). Nedostatak drugih signala u spektru upućuje da u otopini nastaje samo jedan otvoreni dimerni oblik azodioksida (slika 94).

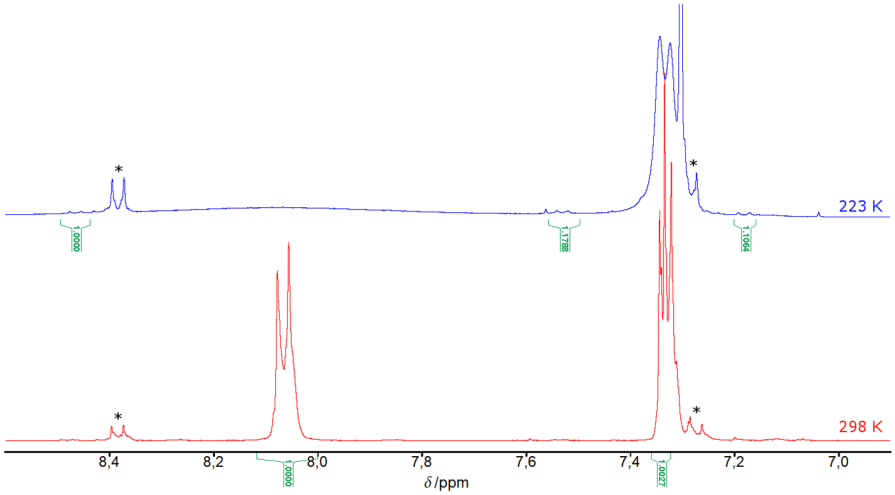


Slika 93. COSY spektar otopine spoja **4** u $CDCl_3$ na 223 K (plavo) i 298 K (crveno).[108]

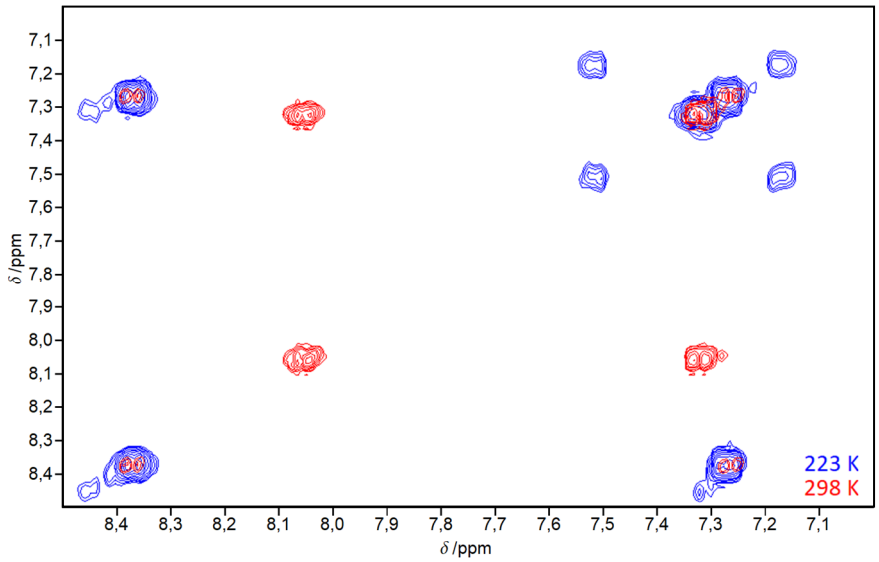


Slika 94. Spektri ^{1}H NMR spoja **4** u $CDCl_3$ na 223 K (plavo) i sobnoj temperaturi (crveno). Novi signali javljaju se na 8,44, 7,95, 7,88 i 7,65 ppm. Zvjezdicom (*) su označeni signali nitro onečišćenja.[108]

Signali pripisani nastajanju azodioksida koji se javljaju pri 253 K u slučaju spoja **5** značajno su manjeg intenziteta od azodioksidnih signala ostalih dinitrozo derivata (slika 95). Ovu je pojavu moguće objasniti utjecajem elektron-donorske -OR skupine u *para*-položaju koja povećava doprinos kinoidne strukture. Osim manjeg intenziteta signala azodioksida spoj **5** pokazuje slična svojstva kao i spojevi **3** i **4**. Pri temperaturama ispod 253 K dolazi do pojave dva para međusobno koreliranih protona s omjerom integrala 1:1 što upućuje na nastajanje samo jedne azodioksidne vrste, vjerojatno *Z*- ili *E*-dimera (slika 96).



Slika 95. Spektri ^{1}H NMR spoja **5** u $CDCl_3$ na 223 K (plavo) i sobnoj temperaturi (crveno). Novi signali javljaju se na 8,45, 7,53, 7,30 i 7,18 ppm. Zvjezdicom (*) su označeni signali nitro onečišćenja.[108]



Slika 96. COSY spektar otopine spoja **5** u $CDCl_3$ na 223 K (plavo) i 298 K (crveno).[108]

Omjeri integrala novonastalih signala za sve derivate upućuju na to da su azodioksidi koji se javljaju pri niskoj temperaturi u otopini zapravo dimeri iako pojava taloga u NMR cjevčicama upućuje na formiranje duljih lanaca. Integrali novonastalih signala odgovaraju omjeru 1:1, te je na temelju toga moguće eliminirati mogućnost postojanja trimera i duljih oligomera u otopini. Iznimka je derivat **2** kod kojeg nastaju dvije vrste. Intenziteti signala azodioksida kod svih se spojeva smanjuju uslijed grijanja te u potpunosti nestaju pri temperaturi oko 270 K.

Uslijed smanjenja temperature osim pojave novih signala javlja se i efekt širenja signala protona uz nitrozo skupinu. Ovaj se efekt objašnjava smanjenjem brzine rotacije nitrozo skupine oko C-N veze pri nižim temperaturama zbog čega protoni uz nitrozo skupinu više ne

"osjećaju" uprosječeno polje već je moguće razlikovati konformacije s različitom orijentacijom. Tako su protoni koji se nalaze bliže kisiku iz nitrozo skupine manje zasijenjeni te pokazuju veći kemijski pomak, dok na protone dalje od kisika nitrozo skupine djeluje slabije magnetsko polje te pokazuju manji kemijski pomak. Zbog velikog broja konformacija postoji i veliki broj orijentacija nitrozo skupine te signal koji odgovara tim protonima postaje raširen, a brzina rotacije nitrozo skupine proporcionalna je širini signala.

Na temelju integrala signala protona nitrozo monomera i azodioksidnih dimera moguće je procijeniti konstante ravnoteže između monomernih i dimernih vrsta. Ravnotežu je moguće zapisati jednadžbom:

$$2\,\mathrm{M} \leftrightarrows \mathrm{D}$$

Iako se otopljeni spojevi djelomično talože pri nižim temperaturama nastali se talog ne otapa ponovnim zagrijavanjem do sobne temperature. Kako su eksperimenti provođeni tako da se otopina najprije ohladi do 223 K pa se postupno zagrijava do sobne temperature možemo pretpostaviti da ukupna otopljena količina svih nitrozo vrsta ostaje konstantna.

$$2[\mathrm{D}]+[\mathrm{M}]=c_0 \tag{53}$$

Uz pretpostavku da je koeficijent aktiviteta, $\gamma \approx 1$, standardnu konstantu ravnoteže možemo računati na temelju intenziteta signala prema jednadžbi:

$$K^{\ominus} \approx \frac{[\mathrm{D}]c^{\ominus}}{[\mathrm{M}]^2} = \frac{I_\mathrm{D}c^{\ominus}k}{I_\mathrm{M}^2} \tag{54}$$

gdje su I_D i I_M izmjereni intenziteti signala rezonancije protona dimera i monomera, c_0 ukupna koncentracija svih nitrozo vrsta u otopini, a k je koeficijent proporcionalnosti koncentracije određene vrste i intenziteta signala tako da vrijedi

$$I_\mathrm{X} = k[\mathrm{X}] \tag{55}$$

Pretpostavlja se da je koeficijent proporcionalnosti, k jednak za sve prisutne vrste u otopini. Zapisom bilance masa iz jednadžbe (53) u obliku intenziteta signala korištenjem jednadžbe (55) dobivamo izraz:

$$2\frac{I_\mathrm{D}}{k}+\frac{I_\mathrm{M}}{k}=c_0 \tag{56}$$

Uvrštavanjem koeficijenta proporcionalnosti, k iz jednadžbe (56) u izraz za standardnu konstantu ravnoteže (54) dolazimo do jednadžbe za standardnu konstantu ravnoteže zapisanu putem intenziteta signala:

$$K^{\ominus} \approx \frac{c^{\ominus}}{c_0}\frac{I_{\mathrm{D}}}{I_{\mathrm{M}}}\left(1+2\frac{I_{\mathrm{D}}}{I_{\mathrm{M}}}\right) \tag{57}$$

Vrijednosti c_0 su računane iz početnih količina otopljenih dinitrozo spojeva i volumena dodanog otapala. Iz ovisnosti konstante ravnoteže o temperaturi moguće je dobiti termodinamičke parametre, tj. entalpiju i entropiju za reakciju nastajanja azodioksida, prema jednadžbi

$$\ln K^{\ominus} = -\frac{\Delta H^{\ominus}}{RT} + \frac{\Delta S^{\ominus}}{R} \tag{58}$$

Temperaturna ovisnost konstante ravnoteže nije određena za spoj **2** jer su u otopini prisutne dvije azodioksidne vrste čiji omjer ovisi o temperaturi. Logaritam konstante ravnoteže u tom slučaju ne varira linearno s recipročnom temperaturom. U slučaju spoja **2** ne vrijede jednadžbe (53), (54) i (57) već ih je potrebno upotpuniti zbog nastajanja dvije azodioksidne vrste.

$$\mathrm{D_a} \leftrightarrows 2\ \mathrm{M} \leftrightarrows \mathrm{D_b}$$

Tada vrijedi prošireni zakon očuvanja mase:

$$2\left[\mathrm{D_a}\right] + 2\left[\mathrm{D_b}\right] + \left[\mathrm{M}\right] = c_0 \tag{59}$$

iz kojeg dolazimo do modificiranog izraza za konstantu ravnoteže:

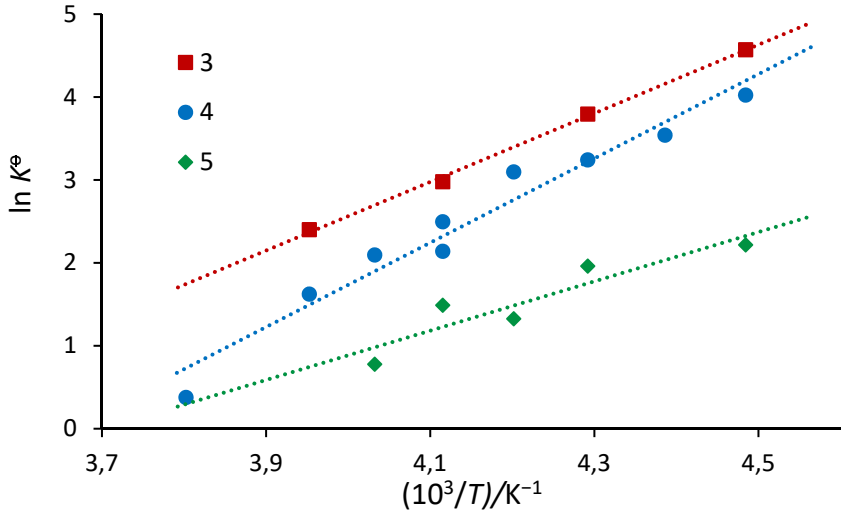
$$K^{\ominus} \approx \frac{c^{\ominus}}{c_0}\frac{I_{\mathrm{D,x}}}{I_{\mathrm{M}}}\left(1+2\frac{I_{\mathrm{D,a}}}{I_{\mathrm{M}}}+2\frac{I_{\mathrm{D,b}}}{I_{\mathrm{M}}}\right) \tag{60}$$

Usprkos malom intenzitetu signala konstante ravnoteže bilo je moguće izračunani pri najnižoj temperaturi (223 K) gdje su intenziteti signala azodioksida najveći. Konstanta ravnoteže dimer/monomer pri 223 K najmanja je za spoj **5** (tablica 34) što je i za očekivati zbog utjecaja kinoidne strukture. Zanimljiva je činjenica se omjer **2a** i **2b** vrsta mijenja s promjenom temperature, te konstante ravnoteže pri 238 K iznose 32,5 za vrstu **2a** i 49,1 za vrstu **2b**, dok na 228 K konstanta ravnoteže za **2a** iznosi 49,3, dok za **2b** iznosi 23,9.

Tablica 34. Konstante ravnoteže dimer/monomer za spojeve **2–5** pri 223 K.

Spoj	Premosnica	$K^{\ominus}$
2a	-CH_2- (*Z*-dimer)	16,4
2b	-CH_2- (*E*-dimer)	4,97
3	-CH_2CH_2-	55,9
4	>C=O	96,5
5	-O-	9,17

Za spojeve **3**, **4** i **5** su prema jednadžbi (57) izračunane reakcijske entalpije i entropije koje su prikazane u tablici 35, a temperaturne su ovisnosti prikazane na slici 97.

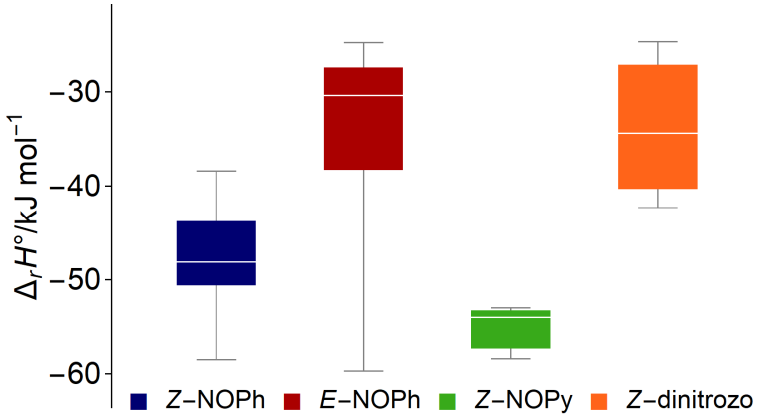


Slika 97. Ovisnosti logaritma konstante ravnoteže dimer/monomer o recipročnoj temperaturi za spojeve **3**, **4** i **5**.[108]

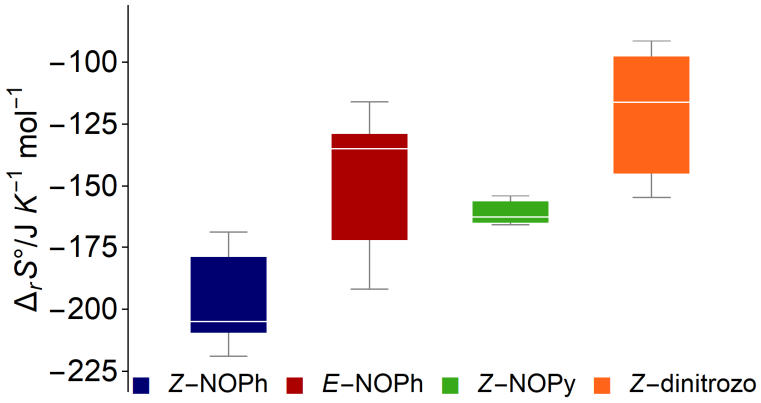
Tablica 35. Entalpije i entropije reakcije nastajanja azodioksidnog dimera aromatskih dinitrozo derivata

Spoj	$\Delta_r H^{\ominus}$/kJ mol^{-1}	$\Delta_r S^{\ominus}$/J K^{-1} mol^{-1}	R^2
3	−42,3 ± 3,3	−154,6 ± 13,9	0,958
4	−34,4 ± 1,1	−116,3 ± 4,6	0,998
5	−24,7 ± 6,0	−91,5 ± 25,4	0,849

Usporedbom dobivenih rezultata s literaturno poznatim entalpijama i entropijama za reakciju dimerizacije supstituiranih nitrozobenzena i 2-nitrozopiridina uočava se veća sličnost s onima za nastajanje *E*-dimera (slike 98 i 99). Sličan je trend zamijećen i kod aktivacijskih parametara (aktivacijska entalpija i entropija) za reakciju nastajanja azodioksida u čvrstom stanju (slike 51 i 52).

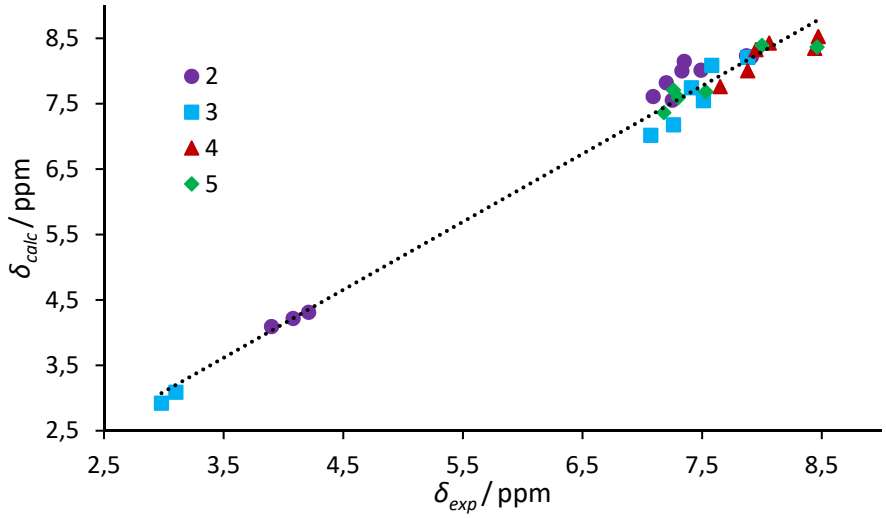


Slika 98. Literaturno poznati podatci reakcijske entalpije nastajanja azodioksida derivata nitrozobenzena i 2-nitrozopiridina u otopini te izračunane reakcijske entalpije za nastajanje azodioksida aromatskih dinitrozo spojeva.[14]



Slika 99. Literaturno poznati podatci reakcijske entropije nastajanja azodioksida derivata nitrozobenzena i 2-nitrozopiridina u otopini te izračunane reakcijske entropije za nastajanje azodioksida aromatskih dinitrozo spojeva.[14]

Eksperimentalni kemijski pomaci uspoređeni su s izračunanim kemijskim pomacima. Provedeni su *ab initio* računi s tri različita DFT funkcionala, ali najbolja korelacija dobivena je za kemijske pomake izračunane B3LYP-D3 metodom. Eksperimentalni kemijski pomaci pokazuju bolje slaganje s izračunanim kemijskim pomacima *Z*-dimera, što zajedno s literaturno poznatim podacima upućuje na to da *Z*-dimer prevladava u otopini. Usporedba izračunanih GIAO NMR i eksperimentalnih kemijskih pomaka signala protona nitrozo monomera i *Z*-azodioksidnih dimera dinitrozo derivata **2–5** prikazana je na slici 100.[108]



Slika 100. Korelacija između izračunanih i eksperimentalnih kemijskih pomaka za signale protona monomera i *Z*-azodioksidnih dimera derivata dinitrozobenzena **2–5**.[108]

Osim boljeg slaganja kemijskih pomaka relativna je stabilnost *Z*-dimera veća. Rezultati dobiveni B3LYP-D3 računima s 6-311+G(2d, p) osnovnim skupom u kloroformu opisanim SMD metodom prikazani su u tablici 36. Razlike u energiji u iznosu od 1–3 kJ mol^{-1} ne mogu objasniti ekesperimentalno zamijećenu selektivnost za formiranje samo jedne forme dimera u otopini što ukazuje da pored energijskih postoje i drugi utjecaji na selektivnost stvaranja azodioksida, poput entropijskih efekata ili utjecaja otapala. U slučaju spoja **3** razlika u energiji između *Z*- i *E*-dimera značajno je veća, a ova pojava objašnjena je stvaranjem intramolekulskih vodikovih veza između atoma vodika iz premosnice i nitrozo skupine u *Z*-izomeru dimera.[108]

Tablica 36. Relativne energije koformera najniže energije *Z*- i *E*-dimera izračunane B3LYP-D3 metodom uz 6-311+G(2d, p) osnovni skup.

	2	**3**	**4**	**5**
ΔE/kJ mol^{-1}	*Z*(0,0) *E*(2,99)	*Z*(0,0) *E*(17,14)	*Z*(0,0) *E*(2,32)	*Z*(0,0) *E*(1,17)

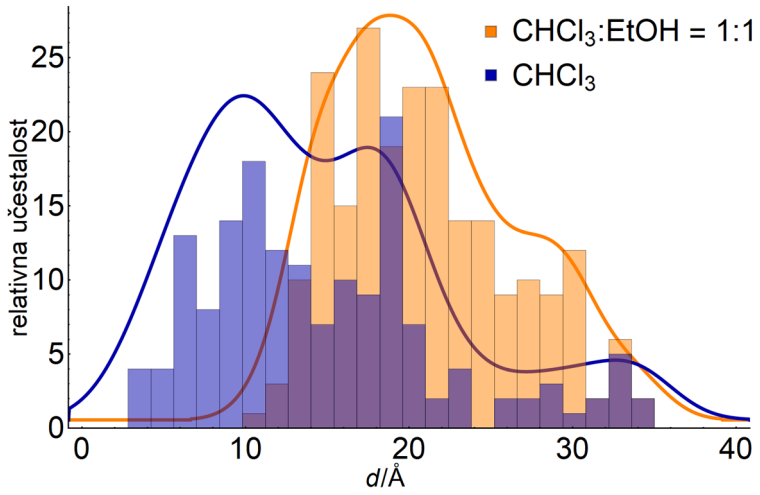
Ab initio računi također isključuju stvaranje zatvorenih prstena prikazanih na slici 90. Osim što su zatvoreni *Z*-azodioksidi energijski nepovoljni, eksperimentalni kemijski pomaci **2a** vrste dobro se slažu s izračunanim GIAO kemijskim pomacima *E*-dimera spoja **2** (slika 100), dok je slaganje značajno lošije za prstenasti *Z*-azodioksid.

4.7. Svojstva aromatskih dinitrozo spojeva na modificiranim uređenim podlogama zlata (111)

4.7.1. Priprava slojeva na površini zlata (111)

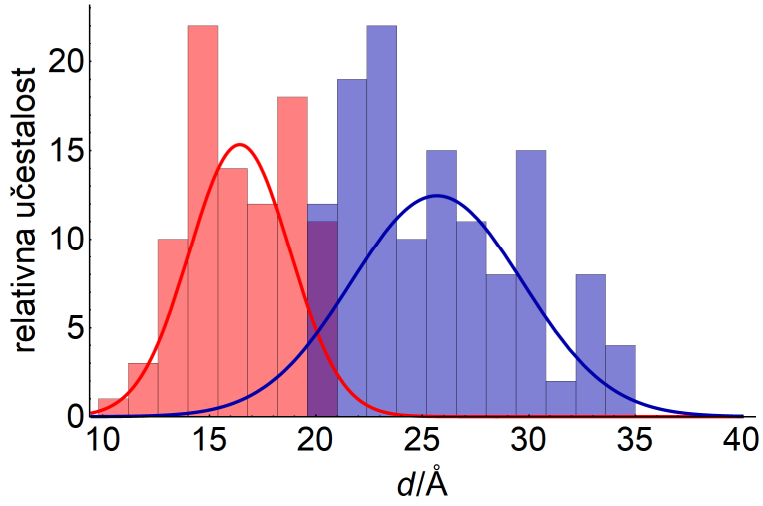
Višeslojevi aromatskih dinitrozo spojeva na površini zlata (111) pripremljeni su vezanjem aromatskih dinitrozo derivata **2–5** na slobodne nitrozo skupine 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata (**6**). U prvom je koraku na površinu zlata (111) vezan spoj **6** koji tvori Au-S vezu s uređenom površinom zlata, dok nitrozo skupina na suprotnoj strani molekulskog sloja ostaje slobodna za stvaranje novih interakcija. Uređenje nastalih mono- i bimolekulskih slojeva na površini zlata ovisi o koncentraciji otopine te o vremenu stajanja pločice zlata u otopini supstrata. Duljim izlaganjem površine zlata (111) otopini spoja **6** povećava se stupanj samoudruženja monomolekulskog sloja, no istovremeno se povećava i udio samoudruženih bimolekulskih slojeva. Kako je za eksperiment vezanja dinitrozo derivata na modificiranu površinu zlata potreban što veći udio slobodnih nitrozo skupina, tj. što veći udio monomolekulskih slojeva spoja **6**, bilo je potrebno pronaći kompromis između slojeva veće uređenosti i slojeva s većim udjelom slobodnih nitrozo skupina. Za tu je svrhu korištena otopina spoja **6** u smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1, koncentracije $1{,}0\times10^{-3}$ mol dm^{-3} koja se pokazala optimalna prema literaturnim izvorima.[15,25] Literaturno, najčešće korišteno otapalo u pripremi samoudruženih slojeva tiolata na površini zlata je etanol,[10] no zbog loše topljivosti aromatskih nitrozo spojeva u etanolu korištena je smjesa kloroforma i etanola. Čisti kloroform nije korišten kao otapalo jer se pokazalo da su prosječne vrijednosti debljine slojeva ispitivanih spojeva na zlatu manje od očekivanih za monosloj, što upućuje na slabiju uređenost slojeva na površini zlata (111). Na slici 101 prikazani su histogrami raspodjele debljine slojeva spoja **6** ako je kao otapalo korišten kloroform, odnosno smjesa otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1. U oba je slučaja površina zlata (111) bila izložena otopini spoja **6** oko 6 sati, no u slučaju kada je kao otapalo korištena smjesa kloroforma i etanola dobivene su veće vrijednosti debljine slojeva. Također, u slučaju kloroforma odstupanje debljine sloja od srednje vrijednosti je veće. Standardna devijacija debljine slojeva u kloroformu iznosi 7,3 Å, dok u sustavu $CHCl_3$:EtOH = 1:1 iznosi 5,4 Å, a srednje vrijednosti iznose 14,9 i 21,0 Å za kloroform, odnosno za smjesu $CHCl_3$:EtOH =1:1 (slika 101). Zanimljivo je da u oba slučaja, bez obzira na korišteno otapalo nastaje manja količina sloja debljine > 25 Å za koju se pretpostavlja da odgovara nastanku samoudruženog bimolekulskog sloja.[15,25] Glatki histogrami na slikama 101 i 103–106 dobiveni su tako da se

svaka vrijednost aproksimira normalnom raspodjelom, a funkcije zbroje, dok su histogrami dobiveni uz širinu košare 1,4 Å.



Slika 101. Raspodjela debljine slojeva spoja **6** na uređenoj površini zlata (111). Korištene su otopine spoja **6** u kloroformu, odnosno u smjesi $CHCl_3$:EtOH = 1:1, koncentracije $1{,}0\times10^{-3}$ mol dm^{-3}.

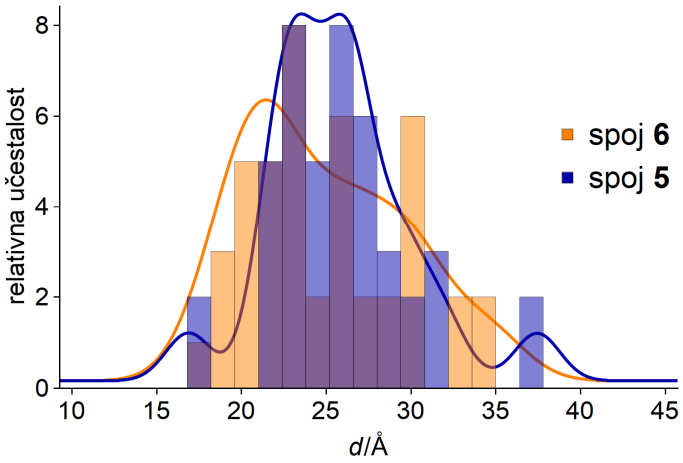
Udaljenost od atoma sumpora do atoma kisika iz nitrozo skupine iznosi oko 16 Å za molekulu spoja **6** u konformaciji ravnog lanca. Ta se vrijednost ugrubo slaže s izmjerenom debljinom sloja spoja **6** na površini zlata (111) koja varira između 10 i 35 Å, s maksimumima raspodjele na oko 15 i 24 Å (slika 102). Raspodjelu debljine slojeva spoja **6** na površini zlata (111) nakon 6 sati izlaganja otopini koncentracije $1{,}0\times10^{-3}$ mol dm^{-3} moguće je aproksimirati bimodalnom raspodjelom gdje srednja vrijednost prvog moda iznosi 16,4 ± 2,4 Å dok je srednja vrijednost drugog moda 25,7 ± 4,0 Å. Pritom je srednja vrijednost drugog moda otprilike dvostruko veća od srednje vrijednosti prvoga.



Slika 102. Raspodjela debljine slojeva nakon 6 sati izlaganja površine zlata spoju **6** u smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1, koncentracije $1{,}0\times10^{-3}$ mol dm^{-3}. Debljina slojeva podijeljena je u dvije skupine i aproksimirana normalnim raspodjelama koje su prikazane crvenom i plavom krivuljom.

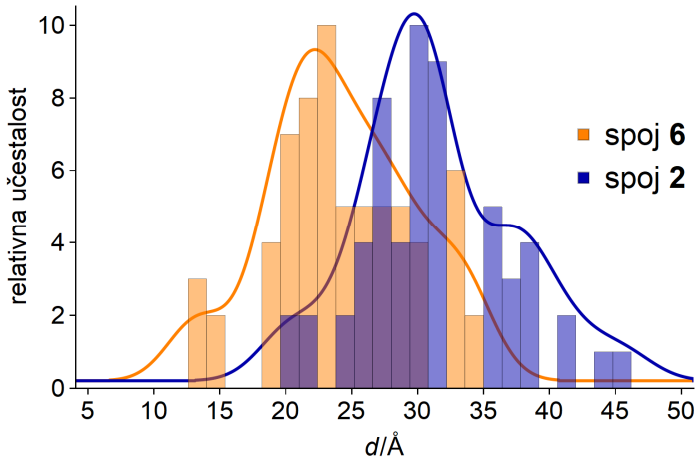
Ovakvu raspodjelu moguće je objasniti stvaranjem mono- i bimolekulskog sloja spoja **6**, ali se zbog kratkog izlaganja površine zlata (111) navedeni slojevi nisu stigli u potpunosti urediti. Zbog slabije uređenosti slojeva spoja **6** pojedini se lanci vezani na površinu zlata (111) mogu orijentirati u svim smjerovima pa tako mogu varirati od molekula polegnutih na površini do strogo uređenih otoka u kojima su sve molekule orijentirane u istom smjera. Kako je potrebno što bolje uređenje slojeva, ali i što veći udjel monomolekulskih slojeva bilo je potrebno koristiti otopine relativno male koncentracije. Izlaganjem površine zlata (111) na oko 6 sati otopini spoja **6** u smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1 koncentracije $1{,}0\times10^{-3}$ mol dm^{-3} dobiva se relativno veliki udio dobro uređenih monomolekulskih slojeva te nešto manji udio slabije uređenih bimolekulskih slojeva.

Samoudruženi mono- i bimolekulski slojevi spoja **6** na površini zlata (111) su zatim izloženi otopinama aromatskih dinitrozo spojeva **1**–**5** u smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1 koncentracije oko $1{,}0\times10^{-3}$ mol dm^{-3}. Vezanje molekula aromatskih dinitrozo derivata na prethodno pripremljeni sloj spoja **6** na površini zlata (111) potvrđeno je povećanjem visine slojeva. Spoj **5** je korišten kao referentni uzorak jer nije očekivano stvaranje miješanih azodioksida s molekulama spoja **6** na površinu zlata (111) zbog utjecaja atoma kisika iz premosnice. Na slici 103 prikazani su histogrami raspodjele debljine slojeva prije i nakon izlaganja površine zlata (111) s vezanim spojem **6** otopini spoj **5** na temelju kojih je donesen zaključak da spoj **5** kemijski ne veže na spojem **6** modificiranu površinu zlata (111).

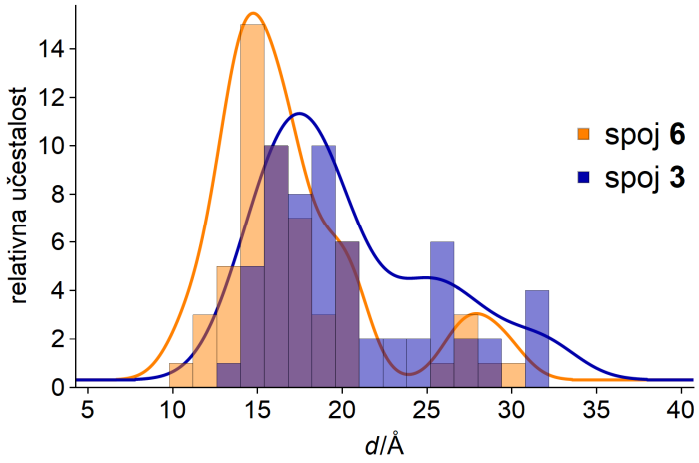


Slika 103. Histogrami raspodjele debljina slojeva nitrozo derivata nakon 6 sati izlaganja površine zlata (111) spoju **6** u smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1, koncentracije $1{,}0\times10^{-3}$ mol dm^{-3} (žuto) te nakon 18 sati izlaganja takve površine spoju **5** u $CHCl_3$:EtOH = 1:1, koncentracije $1{,}0\times10^{-3}$ mol dm^{-3} (plavo).

Ekvivalentna su mjerenja provedena i za spojeve **2**–**4**. Na temelju raspodjela uočeno je povećanje debljine slojeva nakon izlaganja supstrata spoja **6** na površini zlata (111) otopinama dinitrozo derivata **2**–**4** u smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1. Histogrami raspodjele debljine slojeva za pojedini dinitrozo derivat prikazani su na slikama 104–106. Srednje debljine slojeva supstrata tinjac/Au (111)/spoj **6** prije i nakon izlaganja dinitrozo derivatima **2**–**5** u smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1 koncentracije $1{,}0\times10^{-3}$ mol dm^{-3} prikazani su u tablici 37, a raspodjele debljina slojeva prikazane su na slici 107.



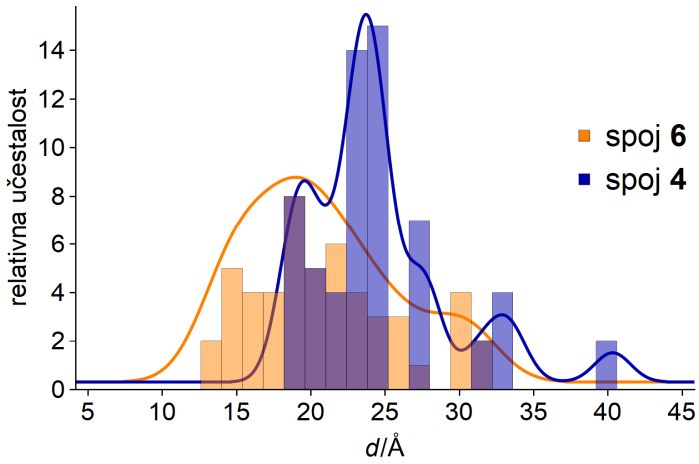
Slika 104. Histogrami raspodjele debljina slojeva nitrozo derivata nakon 6 sati izlaganja površine zlata (111) spoju **6** u smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1, koncentracije $1{,}0\times10^{-3}$ mol dm^{-3} (žuto) te nakon 18 sati izlaganja takve površine spoju **2** u smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1, koncentracije $1{,}0\times10^{-3}$ mol dm^{-3} (plavo).



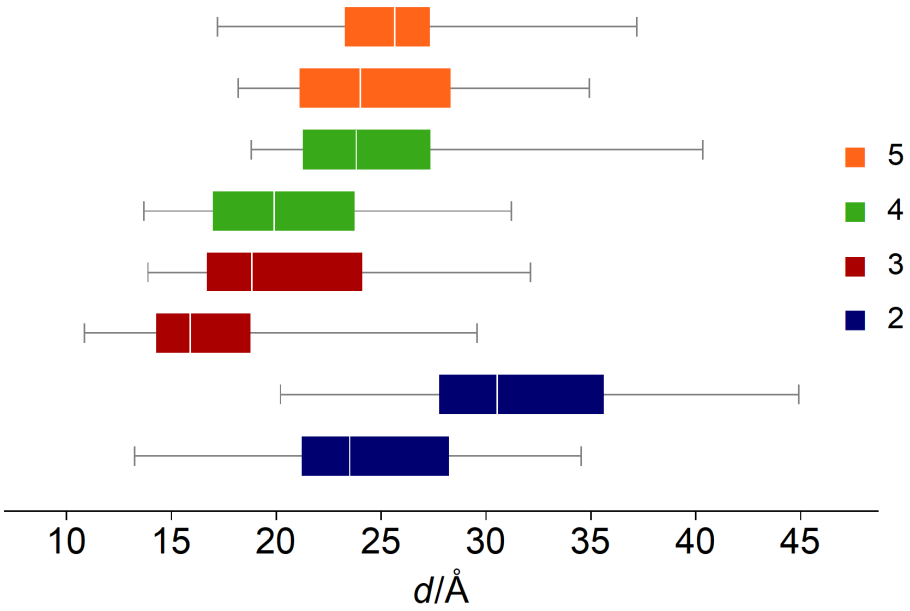
Slika 105 Histogrami raspodjele debljina slojeva nitrozo derivata nakon 6 sati izlaganja površine zlata (111) spoju **6** u smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1, koncentracije $1{,}0\times10^{-3}$ mol dm^{-3} (žuto) te nakon 18 sati izlaganja takve površine spoju **3** u smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1, koncentracije $1{,}0\times10^{-3}$ mol dm^{-3} (plavo).

Tablica 37. Srednje vrijednosti, standardne devijacije i medijani debljine za mono- i bimolekulski sloj spoja **6**, te višeslojeve aromatskih dinitrozo derivata vezanih na jednosloj spoja **6** na površini zlata (111).

	d(spoj **6**)/Å			*d*(dinitroso)/Å		
Derivat	μ	σ	Medijan	μ	σ	Medijan
2	24,3	5,3	23,5	31,2	5,6	30,5
3	17,2	4,4	15,9	20,5	4,9	18,8
4	20,8	4,8	19,9	25	5,4	23,8
5	25,0	4,6	24,0	25,8	4,1	25,6

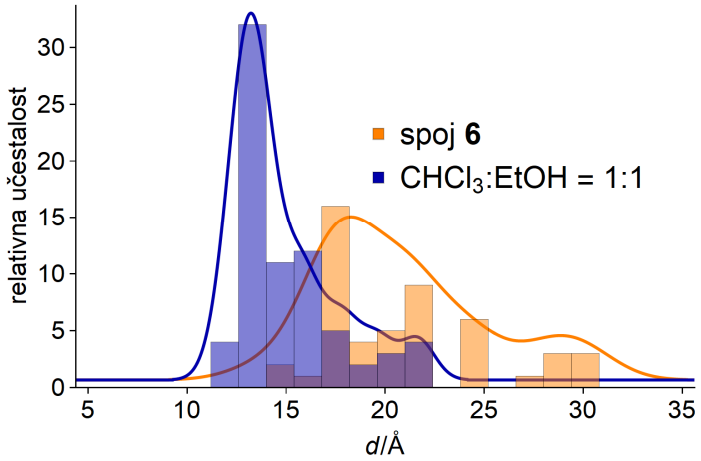


Slika 106. Histogrami raspodjele debljina slojeva nitrozo derivata nakon 6 sati izlaganja površine zlata (111) spoju **6** u smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1, koncentracije $1{,}0\times10^{-3}$ mol dm^{-3} (žuto) te nakon 18 sati izlaganja takve površine spoju **4** u smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1, koncentracije $1{,}0\times10^{-3}$ mol dm^{-3} (plavo).



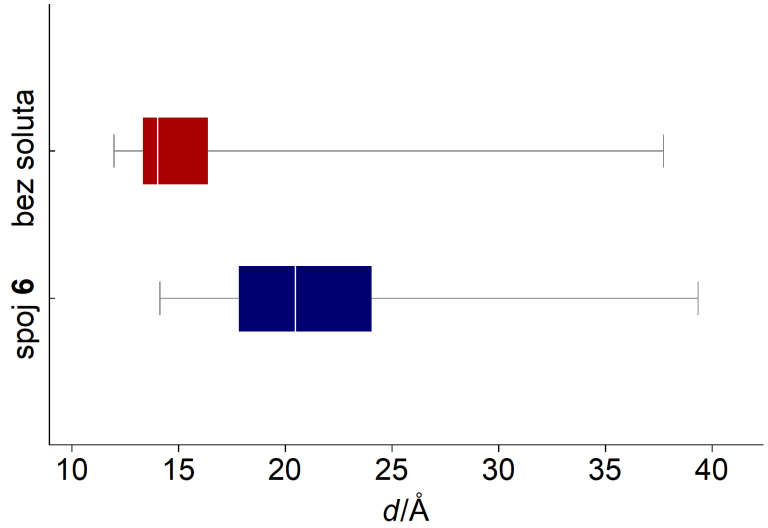
Slika 107. Debljine mono- i bimolekulskih slojeva spoja **6** za pojedino mjerenje (donja kutija iz para) i debljine slojeva nakon izlaganja supstrata dinitrozo derivatu **2–5** u smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1 (gornja kutija iz para) prikazanih pomoću kutija i brkovi grafa. Derivati **2**, **3**, **4** i **5** označeni su plavom, crvenom, zelenom, odnosno narančastom bojom.

Kako bi dokazali kako je povećanje debljine slojeva stvarno posljedica vezanja aromatskih dinitrozo spojeva na supstrat tinjac/Au (111)/spoj **6** provedeno je mjerenje gdje je površina zlata (111) nakon 6 sati izlaganja otopini spoja **6** u sustavu otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1 uronjena u smjesu otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1 bez otopljenih nitrozo spojeva na oko 24 sata. Histogrami raspodjele debljina slojeva nitrozo derivata za taj eksperiment prikazani su na slici 108.



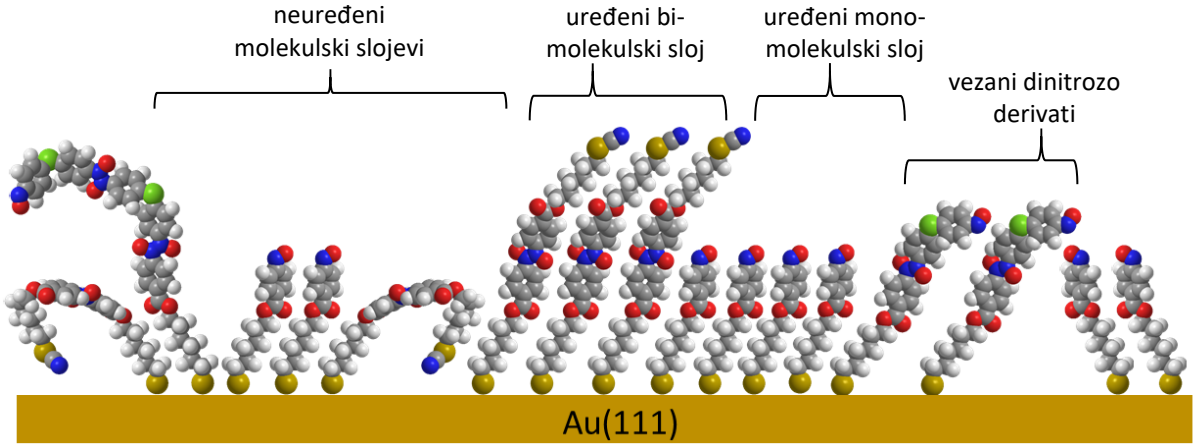
Slika 108. Histogrami raspodjele debljina slojeva nitrozo derivata nakon 6 sati izlaganja površine zlata (111) spoju **6** u smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1, koncentracije $1{,}0\times10^{-3}$ mol dm^{-3} (žuto) te nakon 24 sata izlaganja takve površine smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1 bez otopljenih nitrozo spojeva.

Raspodjela debljine slojeva spoja **6** na površini zlata (111) i nakon izlaganja supstrata smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1 bez otopljenih nitrozo spojeva prikazana je na slici 109 pomoću grafa kutija i brkova.



Slika 109. Debljine mono- i bimolekulskih slojeva spoja **6** na površini zlata (111) (plavo) i debljine slojeva nakon izlaganja supstrata smjesi otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1 bez otopljenih nitrozo spojeva (crveno).

Stajanjem supstrata u sustavu otapala $CHCl_3$:EtOH = 1:1 dolazi do smanjenja srednje vrijednosti debljine slojeva s 21,5 ± 5,3 Å na 15,6 ± 4,4 Å, dok se medijan smanji s 20,5 Å na 14,0 Å. Ova pojava ukazuje da se debljina slojeva uslijed izlaganja supstrata otopinama aromatskih dinitrozo derivata uistinu povećava zbog vezanja dinitrozo spojeva na slobodne nitrozo skupine spoja **6** na površini zlata (111). Udaljenost između nasuprotnih nitrozo skupina za spojeve **2**, **3** i **4** iznose oko 9, 12, odnosno 10 Å. Razlike u debljini monosloja spoja **6** i sloja s vezanim dinitrozo derivatima upućuju da je broj vezanih podjedinica aromatskih dinitrozobenzena uglavnom malen (1-3 monomerne jedinice) ili je vrijednost manja od očekivane zbog zakretanja smjera lanca aromatskih dinitrozo derivata. Nastajanje lanaca s većim brojem vezanih podjedinica (d = 30-50 Å) znatno je rijeđa pojava. Prema dobivenim rezultatima predložena je shema vezanja aromatskih dinitrozo spojeva na suptstrate zlata (111) i spoja **6** koja je prikazana na slici 110. Pretpostavlja se da uz nastale samouređene mono- i bimolekulske slojeve spoja **6** na površini zlata (111) postoji i udio neuređenih molekulskih slojeva spoja **6** na površini (manja izmjerena debljina od predviđene za monosloj). Pored molekulskih slojeva spoja **6** vjerojatno se javljaju i mono-, bi- i multimolekulski slojevi aromatskih dinitrozo derivata (**2**-**4**).



Slika 110. Shematski prikaz stvaranja uređenih mono- i bimolekulskih slojeva spoja **6** na površini zlata (111) te vezanje aromatskih dinitrozo derivata na slobodne nitrozo skupine spoja **6**. Skupina iz premosnice označena je zelenom bojom.

§ 5. ZAKLJUČAK

- Na temelju svojstava nitrozobenzena i njihovih derivata da tvore azodiokside istražena je polimerizacija novih aromatskih dinitrozo spojeva u otopini, u čvrstom stanju i na modificiranim uređenim površinama zlata (111).
- Priređeni su novi aromatski dinitrozo spojevi s različitim premosnicama između aromatskih prstena. Premosnice su odabrane tako da pripremljeni dinitrozo derivati imaju veću ili manju fleksibilnost. Pripravljeni su sljedeći aromatski dinitrozo spojevi: 4,4'-dinitrozobifenil (**1**), bis(4-nitrozofenil)metan (**2**), 1,2-bis(4-nitrozofenil)etan (**3**), bis(4-nitrozofenil)metanon (**4**) i 4,4'-oksibis(nitrozobenzen) (**5**). Spojevi **1**, **3** i **4** se u čvrstom stanju javljaju o obliku oligomernih azodioksida *E*-konfiguracije, dok su spojevi **2** i **5** smjesa nitrozo spoja i oligomera azodioksida *Z*-konfiguracije.
- U prvom dijelu rada istražena su svojstva polimerizacije ispitanih derivata u čvrstom stanju. U tu su svrhu KBr pastile azodioksida dinitrozo spojeva podvrgnute UV zračenju pri kriogenim temperaturama. Uslijed zračenja dolazi do pucanja azodioksidne veze i nastajanja monomernih jedinica dinitrozo spojeva. Zagrijavanjem monomerne jedinice ponovno asociraju te se azodioksidni spoj regenerira. Napredovanje reakcija praćeno je vremenski razlučenom FT-IR spektroskopijom.
- Kinetička mjerenja provedena su pri izotermnim i neizotermnim uvjetima. Kod izotermnih mjerenja uzorci su zagrijani do željene temperature nakon čega je temperatura održavana konstantnom, dok je kod neizotermnih mjerenja temperatura uzorka linearno varirana s vremenom.
- Izotermni kinetički podatci obrađeni su metodom nelinearne regresijske analize prema empirijskim i matematičkim modelima, odnosno modelima reakcijskog mehanizma načinjenih od jednog ili više elementarnih koraka. Kinetička mjerenja provedena su na više temperatura kako bi se dobio detaljniji uvid u procese polimerizacije pojedinog dinitrozo spoja te odredila energija aktivacije za određene procese.
- Rezultati dobiveni izotermnim mjerenjima upućuju na zaključak da spojevi **1**, **3** i **4** prelaze u azodioksid *E*-konfiguracije gotovo u potpunosti, spoj **5** prelazi u smjesu *Z*- i *E*-azodioksida, no u vrlo malom udjelu, dok se kod spoja **2** javljaju dvije odvojene reakcijske domene. Na nižoj temperaturi (≈ 210 K) u paralelnim reakcijama nastaje

smjesa *Z*- i *E*-azodioksida, a na višoj temperaturi (≈ 270 K) *E*-azodioksid disocira i putem nitrozo vrste prelazi u *Z*-azodioksid. Izomerizacija iz *E*- u *Z*-azodioksid putem nitrozo vrste u slučaju spoja **2** odvija se istim mehanizmom kao i u otopini.

- Iz temperaturne ovisnosti koeficijenata brzine reakcije izračunane su energije aktivacije te aktivacijske entalpije i entropije. Aktivacijske entropije ($\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$) nastajanja azodioksida u čvrstom stanju slične su za sve ispitane dinitrozo derivate (**1**–**4**) te iznose oko –200 J K^{-1} mol^{-1}. Negativan iznos aktivacijske entropije upućuje na zaključak da se asocijacija molekula odvija u sporom koraku, odnosno u onom koraku koji definira ukupnu brzinu reakcije.
- Aktivacijske entalpije ($\Delta^{\ddagger}H^{\ominus}$) se značajno razlikuju za pojedine derivate, dinitrozo spojevi koji polimeriziraju na nižim temperaturama imaju manje aktivacijske entalpije. Izračunane aktivacijske entalpije, ovisno o dinitrozo derivatu, variraju od 2-20 kJ mol^{-1}. Najniža aktivacijska entalpija dobivena je za spoj **4**, a najviša za spoj **2**. Vrlo male vrijednosti aktivacijskih entalpija upućuju na zaključak da se uslijed kriogene fotodisocijacije azodioksida geometrija drastično ne mijenja te nitrozo skupine ostaju relativno blizu. Male energije aktivacija ponovnog nastajanja azodioksida nakon kriogene fotolize upućuju na relativno rigidnu topokemijsku okolinu.
- Nelinearnom regresijskom analizom ispitano je nekoliko mehanističkih modela koji su se razlikovali po broju koraka i vrsti reakcija. Neki su se modeli sastojali od jednog elementarnog koraka, dok su drugi sadržavali i povratnu reakciju, autokatalitički korak, dvije paralelne ili uzastopne reakcije, itd. Modeli su ograničeni na one gdje nastaje samo jedan intermedijer što se poklapa s nedavnim istraživanjima reakcija u čvrstom stanju, a također olakšava pretraživanje višedimenzijskog parametarskog prostora. Za međusobno uspoređivanje modela s različitim brojem parametara korištene su vrijednosti Akaikeovog informacijskog kriterija (AICc). Prema AICc vrijednostima izračunana je statistička težina za pojedini model. Model u četiri reakcijska koraka s dvije autokatalitičke elementarne reakcije (FF4) ima najveću statističku težinu među ispitanim modelima.
- Kod neizotermnih mjerenja brzina reakcije se mijenja zbog promjene količine spoja i promjene temperature s vremenom. Zbog dvije nezavisne varijable metode nelinearne regresije nisu adekvatne za obradu neizotermnih podataka već su za tu svrhu korištene izokonverzijske metode Friedmana, Ortege i Vyazovkina. Energija aktivacije (E_a) za

sve dinitrozo derivate raste sa stupnjem pretvorbe, a dobivene vrijednosti se slažu s izotermnim mjerenjima. U slučajevima spojeva **2**, **4** i **5** uočljive su dvije reakcijske domene.

- Nitrozo monomeri spoja **2** u prvoj domeni prelaze u *E*- i *Z*-azodioksid u paralelnim reakcijama, dok se u drugoj domeni odvija prijelaz iz *E*- u *Z*-izomer putem monomera. U slučaju spoja **4** prvu domenu karakterizira manja energija aktivacije, a taj se proces odvija dok je stupanj pretvorbe manji od 0,5. Drugu reakcijska domena ($\alpha > 0{,}5$) karakterizira strmo povećanje energije aktivacije. Kod reakcije spoja **5** također razlikujemo dvije domene. Pri nižoj temperaturi *E*-izomer nastaje u većem udjelu, dok na višoj temperaturi dolazi do naglog porasta brzine nastajanja *Z*-azodioksida.
- Na temelju izokonverzijskih mjerenja procijenjene su aktivacijske entropije ($\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$) metodom invarijantnih kinetičkih parametara te usporedbom eksperimentalnih i teorijskih $y(\alpha)$ i $z(\alpha)$ prikaza. Dobivene vrijednosti u dobrom su slaganju s izotermnim vrijednostima.
- Pokazano je da su neizotermne metode osim za analizu faznih promjena također adekvatne za analizu kemijskih reakcija, tj. termičkih reakcija dinitrozo derivata u čvrstom stanju. U većini slučajeva znatno olakšavaju analizu te otkrivaju procese koji nisu zamijećeni kod izotermnih mjerenja.
- Vrijednosti dobivenih aktivacijskih entropija upućuju da u koraku koji određuje brzinu reakcije dolazi do asocijacije nitrozo podjedinica, ali i do promjene u kristalnoj strukturi. Topokemijski faktor također utječe na dobivene vrijednosti. Iako nitrozo skupine ostaju relativno blizu nakon kriogene fotolize neki dinitrozo derivati (**2** i **5**) pokazuju izrazito veliku slobodu gibanja unutar kristalne rešetke. Na slobodu gibanja unutar kristala upućuje paralelno nastajanje oba izomera azodioksida i prijelaz jednog izomera u drugi.
- Reaktivnost i samoudruživanje aromatskih dinitrozo spojeva ispitano je i u otopini uz pomoć spektroskopije NMR. Otopine dinitrozo spojeva u deuteriranom kloroformu ohlađene su do −50 °C, a zatim postupno zagrijavane do sobne temperature. Spektri ^{1}H NMR snimani su na nekoliko temperatura. Zbog izrazito male topljivosti spoja **1** spektre NMR odgovarajuće kvalitete nije bilo moguće dobiti na više temperatura.
- Novi signali u spektrima NMR spojeva **2**–**5** javljaju se na oko −30 °C te su pripisani stvaranju azodioksidnih dimera. Na temelju integrala signala isključeno je postojanje

duljih oligomera u otopini iako dolazi do djelomične polimerizacije koja je uočljiva prisustvom taloga u NMR cjevčicama.

- Reakcijske entalpije i entropije izračunane su na temelju temperaturne ovisnosti standardne konstante ravnoteže reakcije: 2 nitrozo monomer ⇄ azodioksidni dimer. Standardne reakcijske entalpije ($\Delta_r H^{\ominus}$) variraju između –25 i –42 kJ mol^{-1}, dok standardne reakcijske entropije ($\Delta_r S^{\ominus}$) variraju između –90 i –150 J K^{-1} mol^{-1}.
- Za derivat **2** primijećeno je postojanje dvije različite forme azodioksida čiji se relativni omjer mijenja s promjenom temperature. Na temelju kemijskih pomaka izračunanih DFT metodom pretpostavljeno je postojanje *E*- i *Z*-dimera spoja **2** u otopini.
- Samoudruživanje aromatskih dinitrozo spojeva ispitano je i na modificiranoj uređenoj površini zlata (111). Na površinu zlata (111) najprije je kemisorbiran 6-tiocijanatoheksil-4 nitrozobenzoat **(6)** koji tvori samoudružene mono- i bimolekulske slojeve na površini tako da sumporom iz tiocijanatne skupine tvori vezu s atomom zlata, dok nitrozo skupina sa suprotne strane molekule ostaje slobodna za stvaranje novih interakcija. Rezultati elipsometrijskih mjerenja ukazuju da aromatski dinitrozo spojevi vjerojatno stvaraju azodioksidne veze sa slobodnom nitrozo skupinom spoja **6** na površini zlata tvoreći višemolekulske slojeve. Vezanje aromatskih dinitrozo spojeva pridonosi povećanju debljine sloja za oko 10 Å što upućuje da uglavnom dolazi do vezanja manjeg broja (1–3) dinitrozo jedinica ili stvaranja slabo uređenih struktura. Slojevi debljine preko 35 Å znatno su rjeđi.
- Ovaj rad predstavlja osnovu za proučavanje dinamike procesa samoudruživanja aromatskih C-nitrozo spojeva s jednom ili više nitrozo skupina, koji povezivanjem putem azodioksidnih veza mogu tvoriti polimerne lance, mreže i 3D strukture, bilo u čvrstom stanju, otopini ili na uređenim metalnim površinama. Također, općenito doprinosi proučavanju kemijskih reakcija u čvrstom stanju te na sustavan način izlaže metodologiju obrade kinetičkih podataka, odabir reakcijskih modela i računanje aktivacijskih parametara kemijskih reakcija u čvrstom stanju.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. R. Gleiter, G. Haberhauer, D. B. Werz, F. Rominger, C. Bleiholder, *Chem. Rev.* **118** (2018) 2010–2041.
2. G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 896–898.
3. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
4. Z.-F. Yao, J.-Y. Wang, J. Pei, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 7–15.
5. X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 6010–6022.
6. N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **112** (2012) 933–969.
7. K. E. Maly, E. Gagnon, T. Maris, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 4306–4322.
8. C. Dri, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht, L. Grill, *Nat. Nanotech.* **3** (2008) 649–653.
9. Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 550–575.
10. A. Ulman, *Chem. Rev.* **96** (1996) 1533–1554.
11. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **105** (2005) 1103–1169.
12. A. Kumar, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **10** (1994) 1498–1511.
13. H. Vančik, *Aromatic C-nitroso compounds*, Springer, Dordrecht, Heidelberg, New York, London, 2012.
14. D. Beaudoin, J. D. Wuest, *Chem. Rev.* **116** (2014) 258–286.
15. I. Biljan, M. Kralj, T. Mišić Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011)0 20267–20273.
16. D. Beaudoin, T. Maris, J. D. Wuest, *Nat. Chem.* **5** (2013) 830–834.
17. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, E. Meštrović, I. Halasz, *J. Org. Chem.* **69** (2004) 4829–4834.
18. K. Varga, J. Volarić, H. Vančik, *CrystEngComm* **17** (2015) 1434–1438.
19. S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Marqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, *Thermochim. Acta* **520** (2011) 1–19.
20. K. G. Orrell, V. Šik, D. Stephenson, *Magn. Reson. Chem.* **25** (1987) 1007–1011.
21. K. G. Orrell, D. Stephenson, *Magn. Reson. Chem.* **27** (1989) 368–376.
22. K. G. Orrell, D. Stephenson, J. H. Verlaque, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1990) 1297–1303.
23. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1997) 2201–2205.

24. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1998) 797–803.
25. T. Klačić, K. Varga, M. Kralj, I. Delač Marion, H. Vančik, I. Biljan, *Colloids and Surfaces A* **552** (2018) 110–117.
26. K. Tanaka, F. Toda, *Organic solid-state reactions*, Springer, Dordrecht, 2002.
27. D. A. Porter, K. E. Easterling, M. Y. Sherif, *Phase transformations in metals and alloys*, CRC Press, Boca Raton, 1991.
28. I. C. Paul, D. Y. Curtin, *Acc. Chem. Res.* **6** (1973) 217–225.
29. I. Huskić, I. Halasz, T. Friščić, H. Vančik, *Green Chem.* **14** (2012) 1597–1600.
30. J. M. Cole, M. Irie, *CrystEngComm* **18** (2016) 7175–7179.
31. I. Halasz, E. Meštrović, H. Čičak, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 8461–8467.
32. M. A. Fernandes, D. C. Levendis, C. B. de Koning, *Cryst. Eng.* **4** (2000) 215–231.
33. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103–1112.
34. D. P. Woodruff, *The Chemical Physics of Solid Surfaces*, Elsevier, 2002.
35. K. Binder, P. Fratzl, *Spinodal decomposition. In: Phase Transformation in Materials*, Wiley, New York, 2001.
36. R. P. Sear, *CrystEngComm* **16** (2014) 6506–6522.
37. P. Tan, N. Xu, L. Xu, *Nat. Phys.* **10** (2013) 73–79.
38. Y. Mnyukh, *J. Cryst. Growth* **32** (1976) 371–377.
39 Y. Peng, F. Wang, Z. Wang, A. M. Alsayed, Z. Thang, A. G. Yodh, Y. Han, *Nat. Mater.* **14** (2014) 101–108.
40. P. Atkins, J. de Paula, *Phyisical Chemistry,* Oxford Universitry Press, Oxford 2014.
41. J. Cai, W. Wu, R. Liu, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **36** (2014) 236–246.
42. A. Khawam, D. R. Flanagan, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 17351–17328.
43. J. Šesták, G. Berggren, *Thermochim. Acta* **3** (1971) 1–12.
44. G. Tammann, *Zeits. f. Anorg. Chemie* **214** (1933) 407.
45. G. von Göler, G. Sachs, *Zeits. f. Physik* **77** (1932) 281.
46. M. Avrami, *J. Phys. Chem.* **8** (1940) 212–224.
47. M. Avrami, *J. Phys. Chem.* **9** (1941) 177–184.
48. F. Wang, V. N. Richards, S. P. Shields, W. E. Buhro, *Chem. Mater.* **26** (2014) 5–21.
49. M. E. Brown, *Thermochim. Acta* **300** (1997) 93–106.
50. W. E. Garner, *Chemistry of the solid state* Academic Press, New York, 1955.
51. P. J. Skrdla, R. T. Robertson, *Thermochim. Acta* **453** (2007) 14–20.

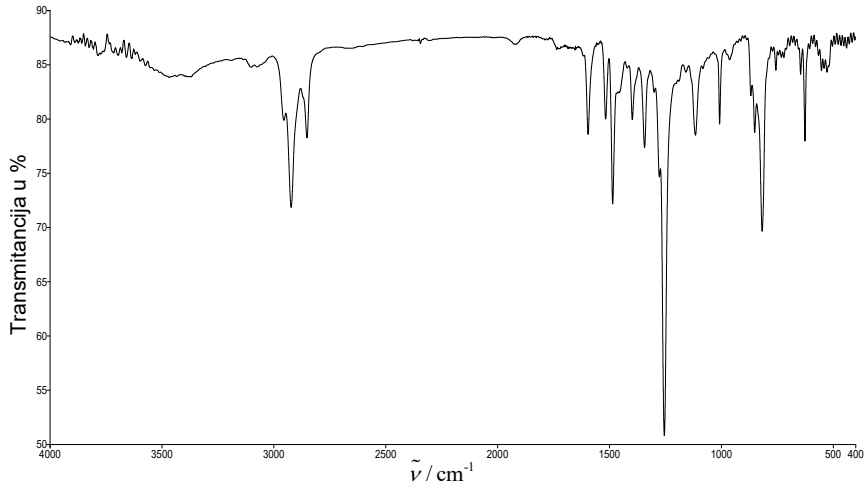
52. D. K. Lyon, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 1787.
53. C. Besson, E. E. Finney, R. G. Finke, *Chem. Mater.* **17** (2005) 4925–4938.
54. A. M. Morris, M. A. Watzky, J. N. Agar, R. G. Finke, *Biochemistry* **47** (2008) 2413–2427.
55. E. E. Finney, R. G. Finke, *Chem. Mater.* **21** (2009) 4692–4705.
56. E. E. Finney, R. G. Finke, *Chem. Mater.* **21** (2009) 4468–4479.
57. A. Alhakim, W. Hooper, *J. Nonparametr. Stat.* **20** (2008) 253–261.
58. H. Akaike, *IEEE Transactions on Automatic Control* **19** (1974) 716–723.
59. K. P. Burnham, D. R. Anderson, K. P. Huyvaert, *Behav. Ecol. Sociobiol.* **65** (2011) 23–35.
60. T. Kujirai, T. Akahira, *Sci Papers Inst Phys Chem Res Tokyo* **2** (1925) 223–252.
61. H. L. Friedmann, *J. Polym. Sci. Part C* **6** (1964) 183–195.
62. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38** (1965) 1881.
63. J. H. Flynn, L. A. Wall, *J. Res. Nat. Bur. Standards Part A* **70** (1966) 487.
64. C. D. Doyle, *J. Appl. Poly. Sci.* **6** (1962) 639–642.
65. T. Ahakira, T. Sunose, *Res. Report Chiba Inst. Technol.* (*Sci. Technol.*) **16** (1971) 22–31.
66. M. J. Starink, *Thermochim. Acta* **404** (2003) 163–176.
67. S. Vyazovkin, D. Dollimore, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **36** (1996) 42–45.
68. A. Ortega, *Thermochim. Acta* **474** (2008) 81–86.
69. R. Behrend, E. König, *Liebigs Ann. Chem.* **263** (1891) 175–223.
70. F. D. Greene, K. E. Gilbert, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1409–1415.
71. M. A. Smith, B. Weinstein, F. D. Greene, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4597–4602.
72. M. Azoulay, E. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1982) 637–642.
73. N. P. Hacker, *Macromolecules* **26** (1993) 5937–5942.
74. R. Rathore, J. S. Kim, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1 (1994) 2675–2684.
75. B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Rev.* **104** (2004) 3315–3340.
76. B. Priewisch, K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 2350–2352.
77. I. Huskić, I. Halasz, T. Friščić, H. Vančik, *Green Chem.* **14** (2012) 1597–1600.
78. M. H. Davey, V. Y. Lee, R. D. Miller, T. J. Marks, *J. Org. Chem.* **64** (1999) 4976–4979.
79. J. A. Maassen, T. J. De Boer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **90** (1971) 373–376.
80. B. G. Gowenlock, W. Lütke, *Q. Rev. Chem. Soc.* **12** (1958) 321–340.
81. B. G. Gowenlock, K. J. McCullough, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1989) 551–553.
82. D. A. Dieterich, I. C. Paul, D. Y. Curtin, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6372–6380.
83. M. Azoulay, B. Stymne, G. Wettermark, *Tetrahedron* **32** (1976) 2961–2966.

84. B. G. Gowenlock, M. J. Maidment, K. G. Orrell, V. Šik, G. Mele, G. Vasapollo, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2000) 2280–2286.
85. K. Varga, I. Biljan, V. Tomišić, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Phys Chem. A* **122** (2018) 2542–2549.
86. M. Azoulay, G. Wettermark, T. Drakenberg, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1979) 199–202.
87. B. G. Gowenlock, M. Cameron, A. S. F. Boyd, B. Al-Tahou, P. McKenna, *Can. J. Chem.* **72** (1994) 514–518.
88. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, V. Šik, *Magn. Reson. Chem.* **33** (1995) 561–569.
89. B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 797–809.
90. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, I. Ćaleta, E. Meštrović, S. Milovac, K. Mlinarić-Majerski, J. Veljković, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1576–1580.
91. I. Halasz, H. Vančik, *CrystEngComm* **13** (2011) 4307–4310.
92. K. Varga, H. Vančik, *J. Phys. Org. Chem.* **29** (2015) 214–220.
93. A. Knežević, T. Medančić, S. Milovac, I. Biljan, I. Halasz, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **84** (2011) 21–24.
94. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, V. Šik, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1996) 191–197.
95. P. P. Rodenbough, D. P. Karothu, T. Gjorgjieva, P. Commins, H. Hara, P. Naumov, *Cryst. Growth Des*. **18** (2018) 1293–1296.
96. 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.
97. I. Halasz, I. Biljan, P. Novak, E. Meštrović, J. Plavec, G. Mali, V. Smrečki, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **918** (2009) 19–25.
98. A. Maganjić, I. Šolić, S. Milovac, I. Halasz, I. Biljan, H. Vančik, *J. Phys. Org. Chem.* **27** (2013) 177–182.
99. N. Nerngchamnong, H. Wu, K. Sotthewes, L. Yuan, L. Cao, M. Roemer, J. Lu, K. P. Loh, C. Troadec, H. J. W. Zandvliet, C. A. Nijhuis, *Langmuir* **30** (2014) 13447–13455.
100. I. Biljan, T. Medančić, M. Kralj, T. Mišić Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **86** (2013) 83–94.
101. Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 10.3, Champaign, Illinois, 2016.
102. J. A. Nelder, R. Mead, *Comput. J.* **7** (1965) 308–313.
103. M. J. D. Powell, *Math. Program.* **4** (1973) 193–201.

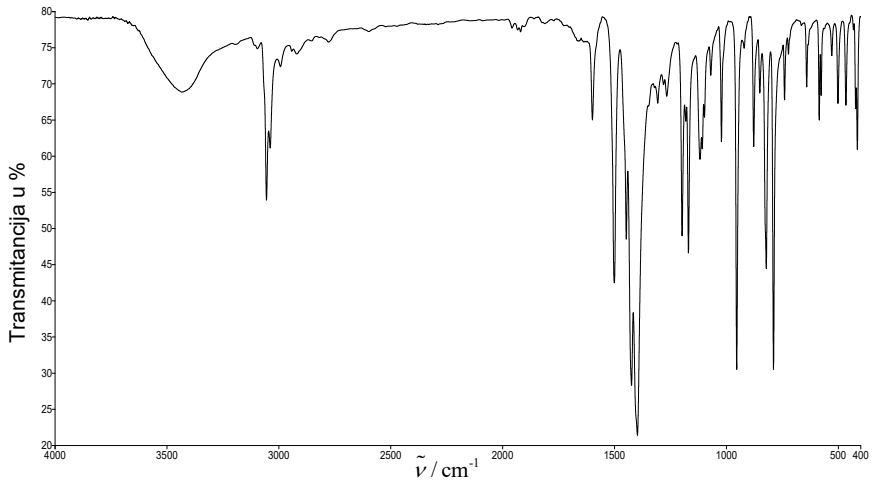
104. D. T. Moore, H. Sai, K. W. Tan, D.-M. Smilgies, W. Zhang, H. J. Snaith, U. Wiesner, L. A. Estroff, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 2350–2358.
105. J. Málek, *Thermochim. Acta* **200** (1992) 257–269.
106. G. I. Senum, R. T. Yang, *J. Thermal Anal.* **16** (1977) 1033.
107. L. Liu, Q.-X. Guo, *Chem. Rev.* **101** (2001) 673–695.
108. I. Rončević, P. Bibulić, H. Vančik, I. Biljan, *Struct. Chem.* **29** (2018) 1489–1497.

§ 7. DODATAK

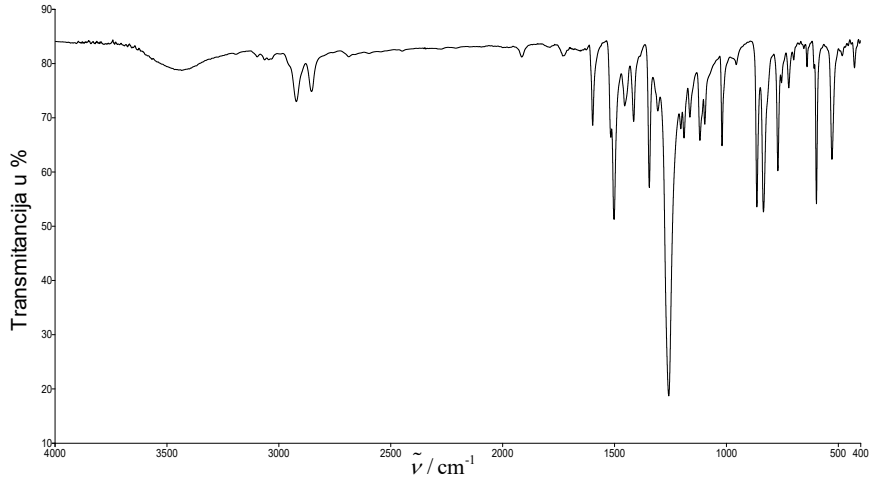
Prilog 1. FT-IR spektar spoja **1**.



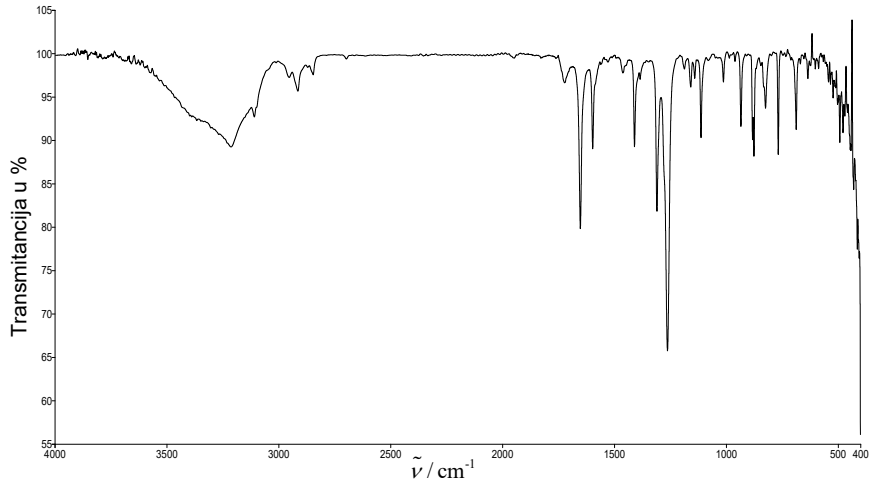
Prilog 2. FT-IR spektar spoja **2**.



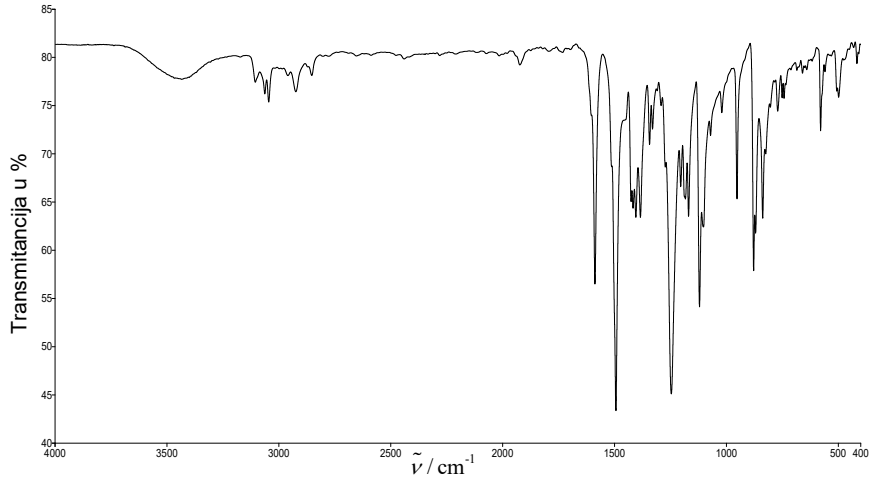
Prilog 3. FT-IR spektar spoja **3**.



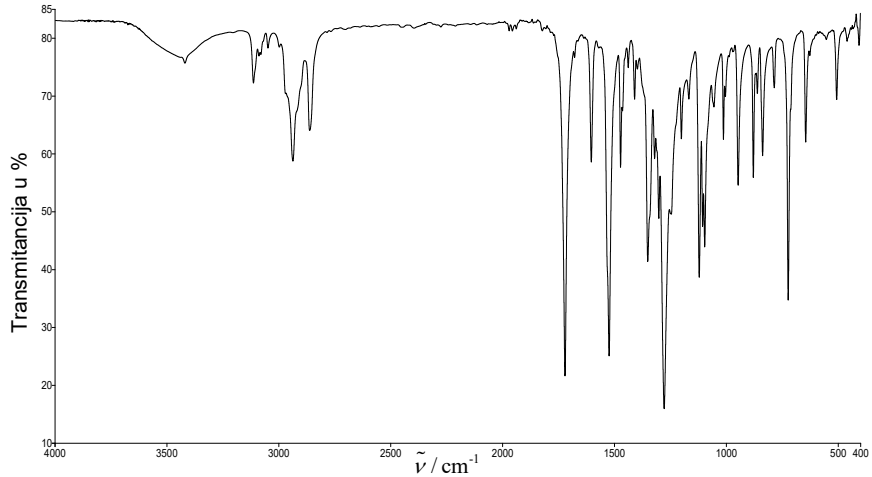
Prilog 4. FT-IR spektar spoja **4**.



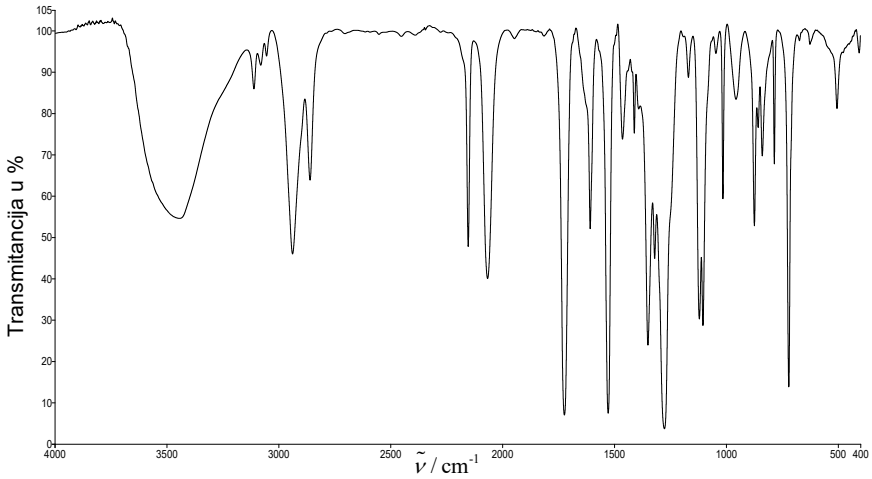
Prilog 5. FT-IR spektar spoja **5**.



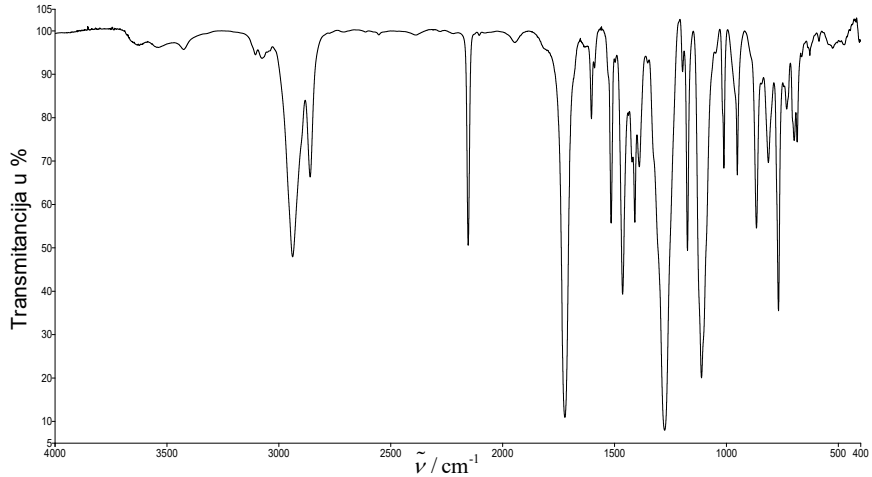
Prilog 6. FT-IR spektar spoja **6a**.



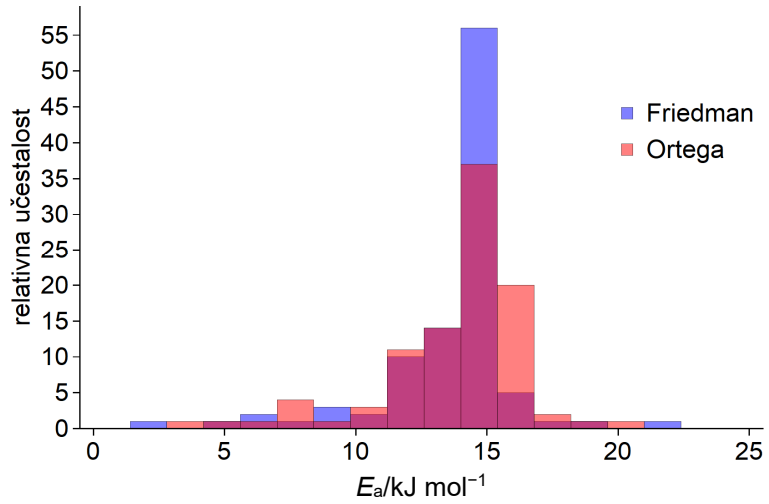
Prilog 7. FT-IR spektar spoja **6b**.



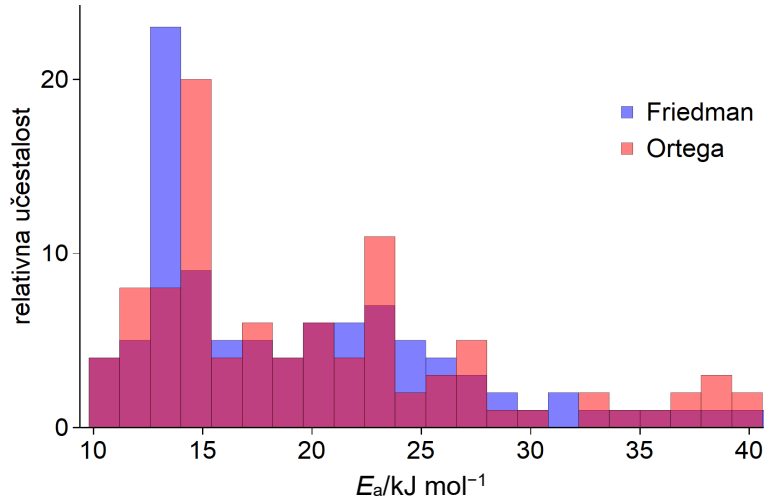
Prilog 8. FT-IR spektar spoja **6**.



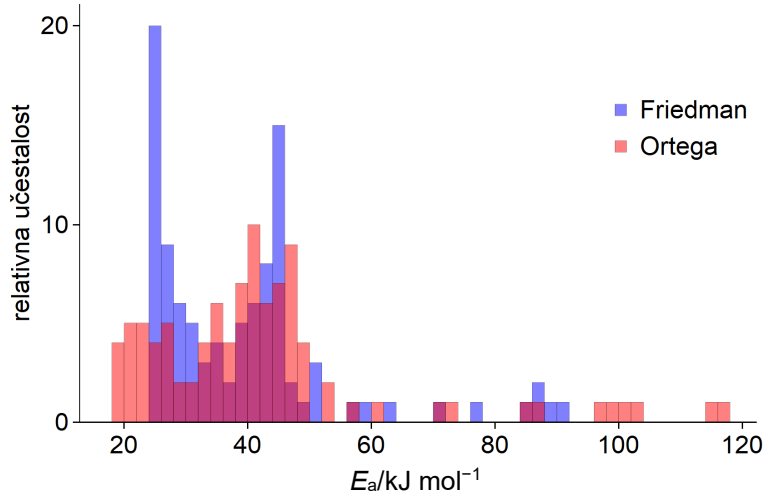
Prilog 9. Raspodjele energije aktivacije (E_a) za reakciju polimerizacije spoja **1** nakon kriogene fotolize u čvrstom stanju, dobivene izokonverzijskim metodama Friedmana i Ortege.



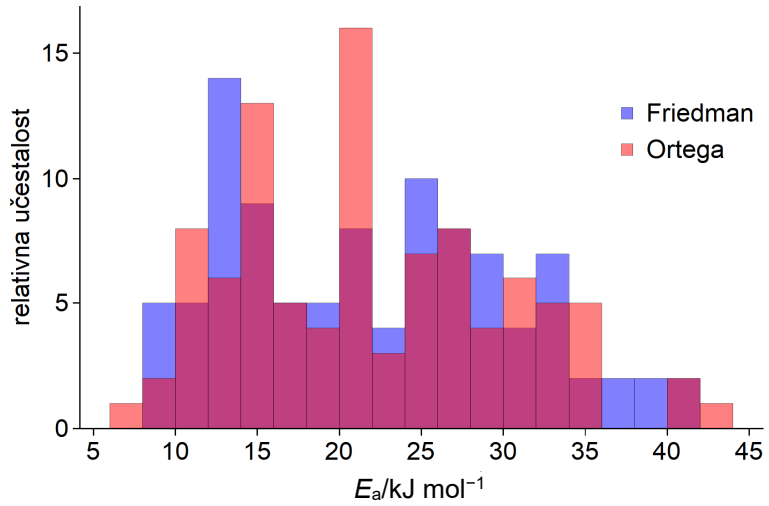
Prilog 10. Raspodjele energije aktivacije (E_a) za prvi dio reakcije nastajanja *E*-azodioksida spoja **2** (**2-*E***) nakon kriogene fotolize u čvrstom stanju, dobivene izokonverzijskim metodama Friedmana i Ortege.



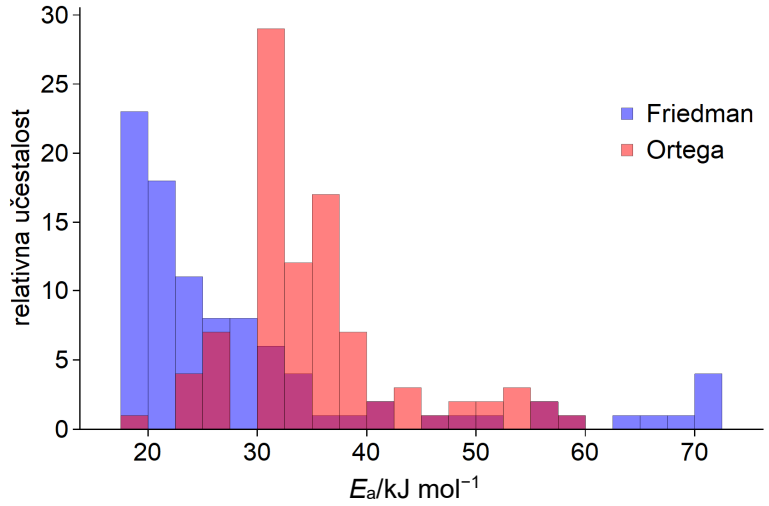
Prilog 11. Raspodjele energije aktivacije (E_a) za drugi dio reakcije nastajanja *E*-azodioksida spoja **2** (**2-*E***) nakon kriogene fotolize u čvrstom stanju, dobivene izokonverzijskim metodama Friedmana i Ortege.



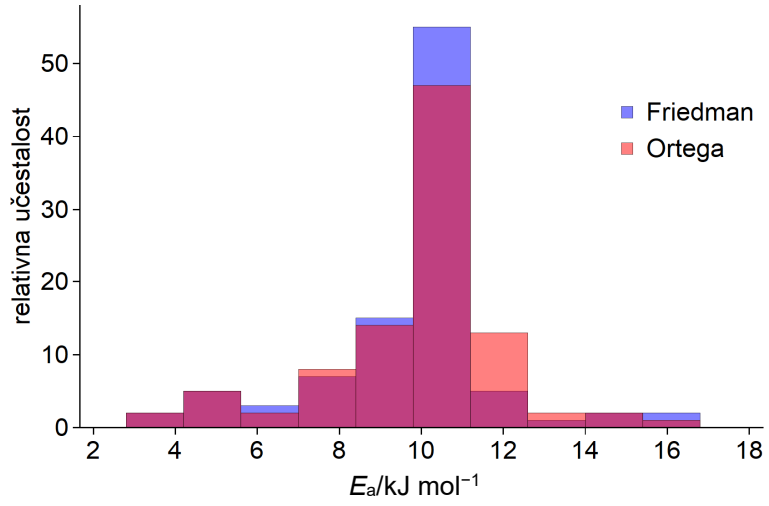
Prilog 12. Raspodjele energije aktivacije (E_a) za prvi dio reakcije nastajanja *Z*-azodioksida spoja **2** (**2-*Z***) nakon kriogene fotolize u čvrstom stanju, dobivene izokonverzijskim metodama Friedmana i Ortege.



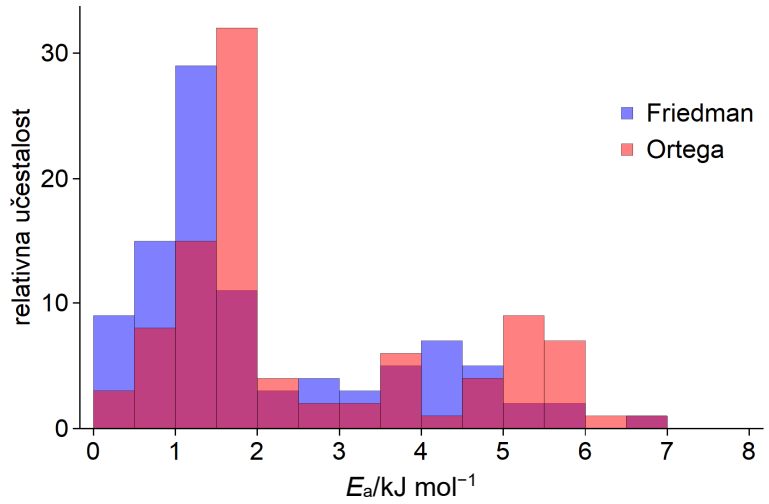
Prilog 13. Raspodjele energije aktivacije (E_a) za drugi dio reakcije nastajanja *Z*-azodioksida spoja **2** (**2-*Z***) nakon kriogene fotolize u čvrstom stanju, dobivene izokonverzijskim metodama Friedmana i Ortege.



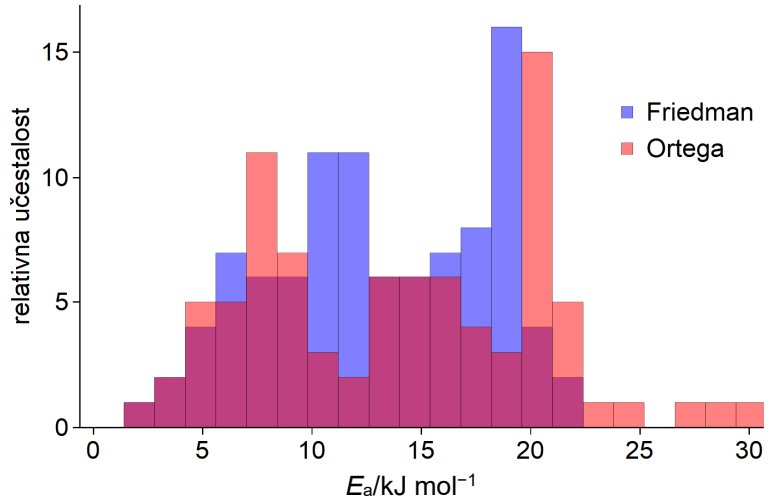
Prilog 14. Raspodjele energije aktivacije (E_a) za reakciju polimerizacije spoja **3** nakon kriogene fotolize u čvrstom stanju, dobivene izokonverzijskim metodama Friedmana i Ortege.



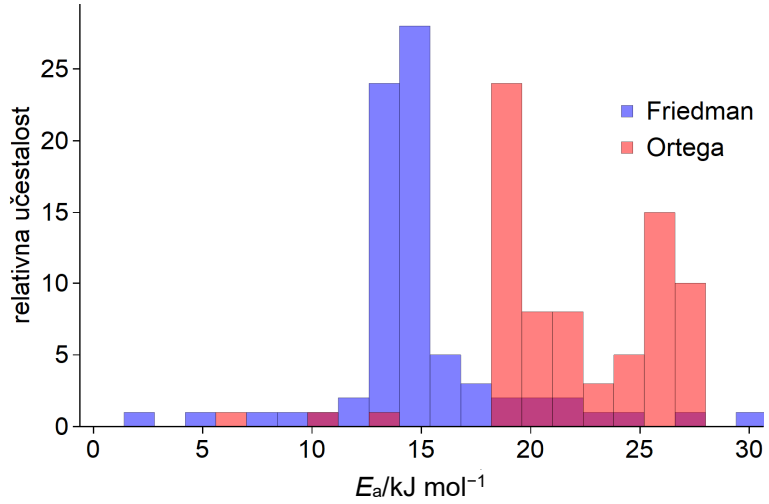
Prilog 15. Raspodjele energije aktivacije (E_a) za reakciju polimerizacije spoja **4** nakon kriogene fotolize u čvrstom stanju, dobivene izokonverzijskim metodama Friedmana i Ortege.



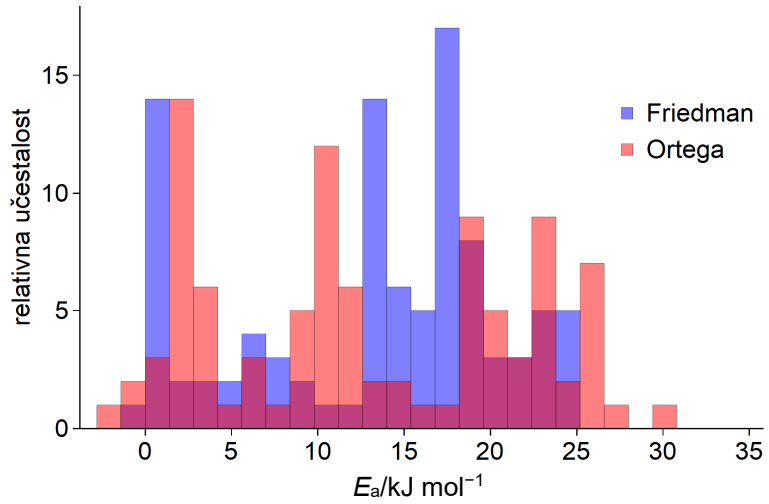
Prilog 16. Raspodjele energije aktivacije (E_a) za prvi dio reakcije nastajanja *E*-azodioksida spoja **5** (**5-*E***) nakon kriogene fotolize u čvrstom stanju, dobivene izokonverzijskim metodama Friedmana i Ortege.



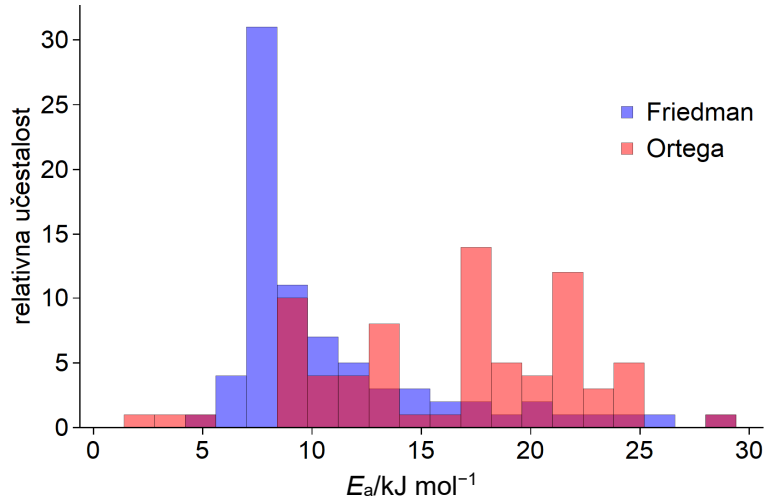
Prilog 17. Raspodjele energije aktivacije (E_a) za drugi dio reakcije nastajanja *E*-azodioksida **5** (**5-*E***) nakon kriogene fotolize spoja u čvrstom stanju, dobivene izokonverzijskim metodama Friedmana i Ortege.



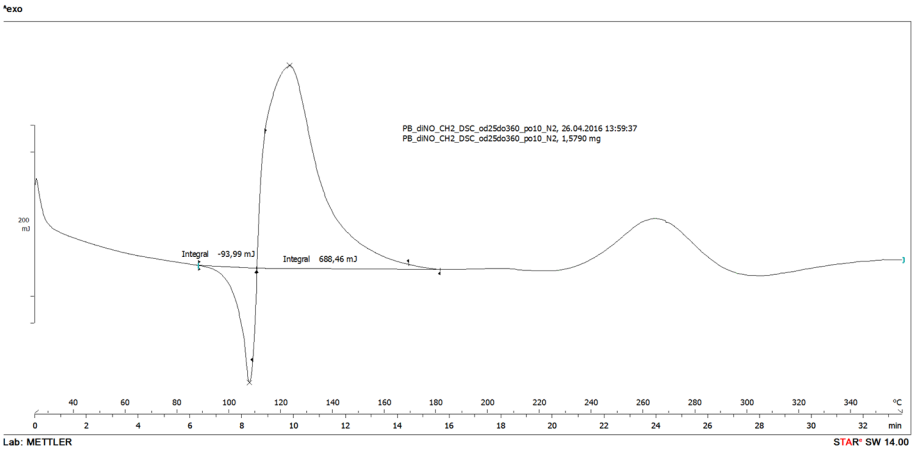
Prilog 18. Raspodjele energije aktivacije (E_a) za prvi dio reakcije nastajanja *Z*-azodioksida spoja **5** (**5-*Z***) nakon kriogene fotolize u čvrstom stanju, dobivene izokonverzijskim metodama Friedmana i Ortege.



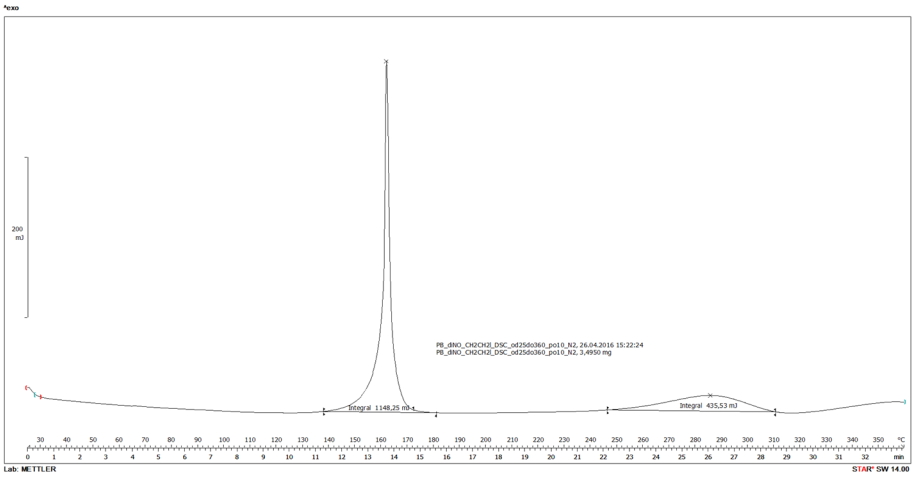
Prilog 19. Raspodjele energije aktivacije (E_a) za drugi dio reakcije nastajanja *Z*-azodioksida spoja **5** (**5-*Z***) nakon kriogene fotolize u čvrstom stanju, dobivene izokonverzijskim metodama Friedmana i Ortege.



Prilog 20. DSC graf spoja **2** u struji dušika u području temperatura od 25 do 360 °C, uz stopu grijanja od 10 °C/min.



Prilog 21. DSC graf spoja **3** u struji dušika u području temperatura od 25 do 360 °C, uz stopu grijanja od 10 °C/min.



§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci:

Ime i prezime:	Petar Bibulić
Datum rođenja	25.02.1990.
Mjesto rođenja:	Pula
Zanimanje:	asistent

Obrazovanje:

1996.–2004.	Osnovna škola „Vladimir Nazor“ u Tinjanu
2004.–2008.	Opća gimnazija „Gimnazija i strukovna škola Jurja Dobrile“ u Pazinu
2008.–2011.	Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
2011.–2014.	Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu Diplomski rad: „Polimerizacija 1,4-dinitrozobenzena“ izrađen na Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka PMF, pod vodstvom prof. dr. sc. Hrvoja Vančika.
2015.–danas	Doktorski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, grana organska kemija

Radno iskustvo:

2015.–2017	stručni suradnik, Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet svučilišta u Zagrebu
2017.–danas	asistent, Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet svučilišta u Zagrebu

Članstvo:

Hrvatsko kemijsko društvo

Popis znanstvenih radova:

1. Bibulić P, Rončević I, Varga K, Mihalić Z, Vančik H, *J. Mol. Struct.* 2016, 1104, 85-90
2. Bibulić P, Rončević I, Bermanec V, Vančik H, *Croat. Chem. Acta* 2017, 90, 383-389
3. Rončević I, Bibulić P, Vančik H, Biljan I, *Struct Chem.* 2018, 29, 1489-1497

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima:

1. P. Bibulić, I. Rončević, K. Varga, Z. Mihalić, H. Vančik, *Polymerization and depolymerization of 1,4-dinitrosobezene*, XXIV Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, Hrvatska, 21.-24.04.2015.
2. P. Bibulić, I. Rončević, K. Varga, Z. Mihalić, *Kinetics of formation of polybenzene azodioxide,* Math/Chem/Comp, Dubrovnik, Hrvatska, 12.-18.06.2015.
3. P. Bibulić, I. Biljan, H. Vančik, *Low-temperature investigation of aliphatic C-nitroso compounds*, European-winter school on physical organic chemistry, Bressanone, Italija, 31.01.-05.02.2016.
4. P. Bibulić, M. Špadina, I. Biljan, I. Rončević, H. Vančik, *Aromatic dinitroso compounds as supramolecular building blocks*, Math/Chem/Comp, Dubrovnik, Hrvatska, 20.-26.06.2016.
5. P. Bibulić, I. Rončević, I. Biljan, H. Vančik, *Dimerization mechanism of aromatic nitroso compounds in the solid state*, XXV Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, Hrvatska, 19.-22.04.2017.
6. P. Bibulić, I. Rončević, I. Biljan, H. Vančik, *Kinetike kemijskih reakcija u čvrstom stanju*, Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, Zagreb, Hrvatska, 09.02.2018.