

O monomernim i dimernim oblicima nitrozo-spojeva

KUI 2/2005
Prispjelo 15. siječnja 2004.
Prihvaćeno 22. travnja 2004.

V. Šimunić-Mežnarić i H. Vančik*

Veterinarska stanica Čakovec d.o.o., PJ "Bioinstitut"
R. Sterinera 7, 40000 Čakovec

* Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Strossmayerov trg 14, HR-10000 Zagreb

Nitrozo-spojevi poznati su već više od stotinu godina i priređen je cijeli niz njihovih aromatskih i alifatskih derivata. Većina ih je izolirana kao bezbojni ili bijeli kristali, dok su neki priređeni u obliku plavih ili zelenih otopina. Pokazalo se da postoje tri stukturalna oblika: monomer, *E*-dimer i *Z*-dimer. U ovom preglednom članku opisane su ravnoteže monomernih i dimernih oblika, svojstva, spektroskopske karakteristike i različite metode pripreme nitrozo-spojeva.

Nedavno je otkriveno da se pod utjecajem UV zračenja ili zagrijavanjem može kidati i ponovno stvarati kemijska veza između dva dušikova atoma u nitrozo-spoju u čvrstom stanju, što je iz literature poznato kao fotokromni i termokromni učinak. Nitrozo-spojevi mogli bi se stoga iskoristiti kao fototermaalni molekularni prekidači i kao građevne jedinice u dizajniranju supramolekulskih sustava.

Ključne riječi: *Nitrozo-spojevi, monomer-dimerna ravnoteža, sinteze, selektivnost, dimerizacija, fotokromizam, termokromizam*

Uvod

C-nitrozo-spojevi poznati su već više od stotinu godina^{1,2} u obliku plavih ili zelenih otopina, odnosno bezbojnih ili bijelih kristala. Pokazalo se da zapravo postoje dva različito obojena oblika istog spoja – monomer i dimer.³ To svojstvo razlikuje C-nitrozo-spojeve od analognih *N*-nitrozo, *S*-nitrozo, *O*-nitrozo i halogen-nitrozo-spojeva.⁴

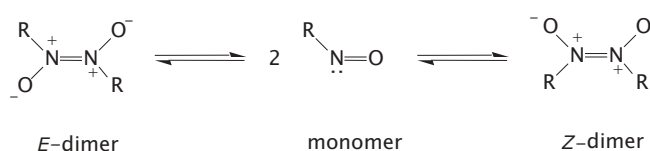
Kasnije se otkrilo da neki nitrozo-spojevi mogu postojati u samo jednom od dva moguća oblika – monomernom.⁵ Također se pokazalo da svi dimerni oblici mogu disociirati u monomerne pod određenim uvjetima.³ Alifatski nitrozo-spojevi mogu se lako pregraditi u oksime.^{6,7}

Ovaj rad prikazuje dosadašnja proučavanja C-nitrozo-spojeva, njihovih svojstava i pripreme. Bit će prikazana i najnovija istraživanja nitrozo-spojeva⁸ rađena na Kemijskom odsjeku PMF-a, kao i neki interesantni učinci koje pokazuju ti spojevi, npr. fotokromizam i termokromizam.⁹

C-nitrozo-spojevi kao monomeri i dimeri

U kemiji aromatskih nitrozo-spojeva priređen je niz mono-, di-, tri-supstituiranih derivata.³ Većina je izolirana u obliku bijelih, bezbojnih ili plavih kristala. Pokazalo se da su bijeli i bezbojni kristali zapravo dimerni, a plavi monomerni oblici. Tek je razvitkom IR spektroskopije dokazano postojanje i dva dimerna oblika aromatskih nitrozo-spojeva.¹⁰

Supstituirani nitrozobenzen jave se u **tri** različita stukturalna oblika: monomer; *E*-dimer; *Z*-dimer (shema 1).



Shema 1

Scheme 1

Ravnoteže monomer-dimer do sada su bile sustavno proučavane isključivo u otopinama,¹¹ a njihove kinetike praćene UV i ¹H te ¹³C NMR spektroskopijom.^{10,12-14} Pokazalo se da se izomerizacija *E*- i *Z*-dimernog oblika odvija isključivo preko nitrozo-monomera.¹⁵

Tijekom sinteze očigledno nastaju prvo monomerni produkti, dok struktura konačnog produkta ovisi o temperaturi, koncentraciji monomera, otapalu i topljivosti pojedinih monomernih i dimernih oblika.¹⁶

U čvrstom stanju najstabilniji je *E*-dimer, vjerojatno radi njegove centrosimetričnosti, pa je stoga većina spojeva izolirana u tom obliku. Neki spojevi izolirani su kao smjese različitih dimernih oblika ili smjese dimera i monomera (tablica 1). Određeni broj nitrozo-spojeva u čvrstom stanju uopće ne dimerizira, već su izolirani isključivo kao monomeri, npr. 3,4-dimetilnitrozobenzen.¹⁵

U otopinama na sobnoj temperaturi prevladava monomer, bez obzira na strukturu molekule u čvrstom stanju. Hlađenjem otopina uspostavlja se ravnoteža monomer-dimer, s

Iz tablice 2. slijedi da su sve ΔH° vrijednosti za disocijacije pozitivne, a za disocijacije Z-dimera veće nego za odgovarajuće E-dimere. Sve ΔS° vrijednosti su velike i pozitivne (što je i očekivano za reakcije disocijacije) i također su veće za disocijacije Z-dimera. To se može razjasniti povećanjem rotacijskih stupnjeva slobode disocijacijom sterički ometanog Z-dimera u usporedbi s disocijacijom sterički neometanog E-dimera. Monomerna struktura je termodinamički najpovoljnija na sobnoj temperaturi, što pokazuju negativne ΔG° vrijednosti.

Kinetika monomer-dimer ravnoteža

Brzina disocijacije Z-dimera proučavana je kod 3-metilnitrozobenzena i 3,5-dimetilnitrozobenzena⁵ (koncentracije E-dimera bile su premale za pouzdana mjerenja). Disocijacije spojeva u rasponu temperatura od 263–303 K mjerene su 2D-EXSY NMR spektroskopijom, a kod nižih temperatura TD NMR spektroskopijom (tablica 3). Pretpostavljajući da su relativni intenziteti signala izravno proporcionalni relativnim koncentracijama dimera i monomera, izračunati su koeficijenti brzine za disocijaciju Z-dimer \rightarrow monomer.

Tablica 3 – Brzine disocijacije Z-dimer \rightarrow monomer za 3-metil- i 3,5-dimetilnitrozobenzen⁵

Table 3 – Rates of Z-dimer \rightarrow monomer dissociation for 3-methyl- and 3,5-dimethyl-nitrosobenzene⁵

3-metilnitrozobenzen 3-Methylnitrosobenzene				3,5-dimetilnitrozobenzen 3,5-Dimethylnitrosobenzene		
T/K	r_{MD}	k/s^{-1}	Metoda Method	T/K	k/s^{-1}	Metoda Method
223	68 : 32	$2,2 \cdot 10^{-4}$	TD-NMR	223	$1,6 \cdot 10^{-4}$	TD-NMR
228	67 : 33	$5,2 \cdot 10^{-4}$	TD-NMR	243	$3,8 \cdot 10^{-4}$	TD-NMR
238	77 : 23	$3,3 \cdot 10^{-4}$	TD-NMR	253	$6,0 \cdot 10^{-4}$	TD-NMR
263	84 : 16	0,16	2D-EXSY	263	$2,7 \cdot 10^{-4}$	2D-EXSY
268	88 : 12	0,25	2D-EXSY	268	$6,5 \cdot 10^{-4}$	2D-EXSY
				273	0,23	2D-EXSY
				283	0,59	2D-EXSY

Rezultati prikazani u tablici 3 primijenjeni su za izračunavanje Eyringovih aktivacijskih veličina za disocijaciju Z-dimera (tablica 4).

Tablica 4 – Aktivacijske veličine za disocijaciju Z-dimera⁵ u otopini $CDCl_3$

Table 4 – Activation quantities for the dissociation of Z-dimers in $CDCl_3$ solution⁵

Spoj Compound	$\Delta H/kJ$ mol^{-1}	$\Delta S/J$ K^{-1} mol^{-1}	ΔG (298 K)/ kJ mol^{-1}
nitrozobenzen nitrosobenzene	$88,5 \pm 1,0$	76 ± 3	$65,8 \pm 0,1$
3-metilnitrozobenzen 3-methylnitrosobenzene	$77,1 \pm 1,0$	33 ± 4	$67,2 \pm 0,2$
3,5-dimetilnitrozobenzen 3,5-dimethylnitrosobenzene	$89,6 \pm 2,7$	69 ± 10	$69,2 \pm 0,5$

Vrijednosti prikazane u tablici ukazuju da dodavanje metilnih skupina uzrokuje neznatno povećanje Gibbsove slobodne energije aktivacije (ΔG).

Poznavajući relativne entalpije (energije) za osnovno stanje E- i Z-dimera i monomera te prijelaznih stanja (koja uključuju disocijaciju dimera i rotaciju NO skupine u monomeru), moguće je konstruirati entalpijske (energijske) profile.⁵

E/Z izomerizacija nitrozo-spojeva

Azodioksidni dio molekule dimera planaran je i pokazuje E/Z izomeriju (shema 4). Dvije monomernne molekule dimeriziraju u kinetički povoljniji Z-dimer,¹⁶ koji je stabilan samo na niskim temperaturama ($-80^\circ C$). Na višim temperaturama termodinamički je povoljniji E-dimer, tako da dolazi do prelaska Z-dimera u E-dimer.



Shema 4

Scheme 4

To nije prava E/Z izomerija jer se ne odvija rotacijom oko N-N veze, već isključivo disocijacijom i rekombinacijom monomernih molekula. Mjerenjem koeficijenata brzine reakcije k_1 i k_2 ustanovljeno je da su obje disocijacije prvog reda.¹⁶ Tablica 5 pokazuje koeficijente brzine i aktivacijske veličine za disocijaciju E- i Z-azodioksidcicloheksana u acetonitrilu.¹⁶

Tablica 5 – Koeficijenti brzine i aktivacijske veličine za disocijaciju Z- (k_1) i E- (k_2) azodioksidcicloheksana u acetonitrilu¹⁶

Table 5 – Rate coefficients and activation quantities for dissociation of Z- (k_1) and E- (k_2)-azodioxycyclohexane in acetonitrile¹⁶

$t/^\circ C$	$k_1 \times 10^{-2}/s^{-1}$	$t/^\circ C$	$k_2 \times 10^{-2}/s^{-1}$
-3,0	0,012	29,7	1,94
23,7	0,85	40,5	8,0
29,0	2,24	66,2	158,0
$\Delta H_1 = 92 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$		$\Delta H_2 = 102,5 \pm 1,3 \text{ kJ mol}^{-1}$	
$\Delta S_1 = 29,3 \pm 8,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$		$\Delta S_2 = 1,7 \pm 0,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	

Na sobnoj temperaturi k_2 je 100 puta sporija od k_1 , što znači da se E-dimer disocira 100 puta sporije od Z-dimera i da je na sobnoj temperaturi većina dimernih molekula u E-dimernom obliku. Za proučavanje E/Z-izomerije važno je izbjeći stvaranje oksima, stoga su Wajer i sur.¹⁶ izabrali polarno i neprotosko otapalo – acetonitril u kojem Z-azodikcicloheksan potpuno prelazi u E-izomer. Upotrijebljeno otapalo prozirno je u UV području spektra (270–295 nm) u kojem apsorbiraju nitrozo-dimeri. Stoga se pomoću UV spektroskopije mogao proučavati prijelaz Z- u E-dimer, mjereći koeficijent brzine disocijacije pri različitim temperaturama (tablica 6).¹⁶

Tablica 6 – Koeficijenti brzine disocijacije (k') Z-azodioksidocikloheksana u acetonitrilu¹⁶

Table 6 – Rate of disappearance (k') of Z-azodioxycyclohexane in acetonitrile¹⁶

$t/^\circ\text{C}$	10,2	19,8	25,4
$k' \times 10^4/\text{s}^{-1}$	0,48	1,8	3,5
$t/^\circ\text{C}$	30,0	35,5	38,3
$k' \times 10^4/\text{s}^{-1}$	5,6	9,6	11,7

Spektroskopske metode u proučavanju nitrozo-spojeva

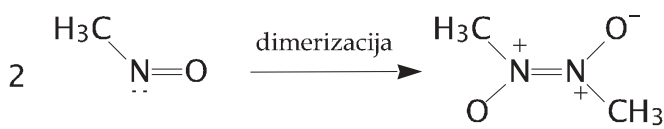
IR spektroskopija

Za razlikovanje nitrozo-skupina monomernih nitrozo-spojeva i E- i Z-N₂O₂-skupina odgovarajućih dimera do danas je najčešće primjenjivana infracrvena spektroskopija.¹⁴ Alifatski nitrozo-monomeri imaju karakteristične signale u području 1540–1585 cm⁻¹, dok aromatski spojevi imaju signale kod nižih valnih brojeva: 1490–1510 cm⁻¹. Aromatski E-dimeri mogu se karakterizirati vrlo jakom apsorpcijom u području 1250–1300 cm⁻¹, koja odgovara antisimetričnom rastezanju N₂O₂-skupine. Simetrično rastezanje nije aktivno u infracrvenom spektru, već se može vidjeti tek u Ramanovom spektru. Aromatski Z-dimer pokazivat će dva signala pri 1410 cm⁻¹ i 1395 cm⁻¹, koji odgovaraju simetričnom i antisimetričnom načinu vibriranja N₂O₂- skupine.¹⁸

Rastezanja jednostrukih veza C–N kod dimera javljaju se oko 845 cm⁻¹, a kod monomera oko 825 cm⁻¹. U IR spektru mogu se vidjeti i deformacije CNO kuta oko 474 cm⁻¹ kod monomera i oko 418 cm⁻¹ kod dimera.¹⁴

UV/VIS spektroskopija

UV/VIS spektroskopija bila je jedna od prvih metoda kojom su bili proučavani nitrozo-spojevi i praćene njihove ravnoteže u otopini. Plava ili zelena boja nitrozo-monomera potječe od $n \rightarrow \pi^*$ prijelaza slobodnog elektronskog para lokaliziranog na dušikovom atomu.¹⁹ Te $n \rightarrow \pi^*$ apsorpcijske vrpce nema u UV/VIS spektru dimera, jer je taj slobodni elektronski par upotrijebljen za stvaranje $\text{N}=\text{N}$ veze u dimeru (shema 6).



Shema 6
Scheme 6

Nitrozometan u UV/VIS spektru pokazuje tri apsorpcijske vrpce: kod 280 nm ($\epsilon_{\text{maks.}} = 16$), 286 nm ($\epsilon_{\text{maks.}} = 10\ 200$), 665 nm ($\epsilon_{\text{maks.}} = 20$). Vrpca pri 286 nm može se protumačiti simetrijski dopuštenim $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelazom. Uspoređivanjem elektronskih konfiguracija monomera i dimera vidljivo je da dimerizacijski proces zahtijeva preraspodjelu elektrona u tim spojevima. Vidljiv je dokaz razlikovanja monomera i dimera razlika u boji: monomeri su plavi ili zeleni, a dimeri žuti ili bijeli.

¹H i ¹³C NMR spektroskopija

Pomoću ¹H i ¹³C NMR spektroskopije nitrozo-spojevi proučavani su u različitim otapalima i u širokom rasponu temperatura.¹⁴ Nađeno je da se pri sobnim temperaturama u NMR spektrima vide samo signali monomera, dok pri nižim temperaturama u otopinama postoje oba dimerna oblika u ravnoteži s monomerom.

Posljednjih 30 godina intenzivno je bila istraživana ograničena rotacija nitrozo-skupine oko veze C–N u aromatskim nitrozo-spojevima.¹⁷ Na nižim temperaturama (223 K) rotacija je toliko usporena da se mogu razlikovati *ortho*-vodikovi atomi na C-2 i C-6 u ¹H NMR spektrima.²⁰

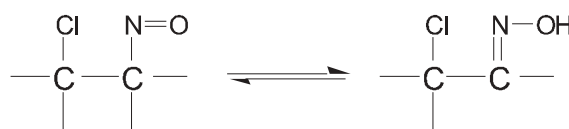
Također je otkriveno da nesimetrični *orto*-supstituirani nitrozobenzeni mogu postojati kao stabilni konformeri.²⁰ Ukoliko je nitrozo-skupina smještena na suprotnoj strani od supstituenta (*anti*), protoni koji su na istoj strani (*syn*) prema nitrozo-skupini pokazuju neobično visoke vrijednosti kemijskog pomaka, a oni *anti* izrazito niske vrijednosti kemijskog pomaka.

Priprava nitrozo-spojeva

Adicija NOCl ili klorinitrozo-adicija



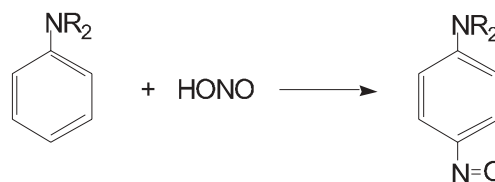
Adicijom NOCl na alkene mogu se dobiti tri produkta.²¹ Početni produkt uvijek je β -halonitrozo-spoj, koji je stabilan samo ukoliko ugljikov atom direktno vezan na dušik nema vodikovih atoma. U suprotnom, nitrozo-spoj tautomerizira u oksim:



Kod određenih alkena, početni β -halonitrozo-spoj se oksidira s NOCl u β -halonitro-spoj. Reakcije adicije mogu se odvijati uz druge funkcionalne skupine (npr. COOH, COOR, CN, OR) i to jednostavnim elektrofilnom adicijom, najčešće *anti*, iako su nađeni i slučajevi *syn* adicije.²² Reakcija slijedi Markovnikovljevo pravilo, NO⁺ odlazi na ugljik s više vodikovih atoma.

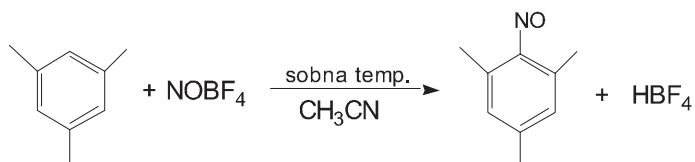
Nitroziranje ili nitrozo-dehidrogenacija

Nitroziranje prstena s dušičastom kiselinom ograničeno je na fenole i tercijarne aromatske amine.²³ Primarni aromatski amini daju diazonijeve ione,²⁴ a sekundarni amini radije N-nitrozo- nego C-nitrozo-spojeve.

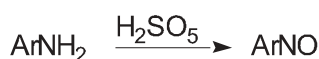


Sekundarni aromatski amini mogu biti C-nitrozirani na dva načina. Prvo nastaje N-nitrozo-spoj koji se može izomerizirati u C-nitrozo-spoj (migracija nitrozo-skupine: Fischer-Heppova pregradnja²⁵) ili može ponovo reagirati s dušičastom kiselinom i dati N,C-dinitrozo-spoj. Poznato je uspješno nitroziranje anisola²⁶ gdje je otapalo CF₃COOH-CH₂Cl₂.

Različiti polimetilbenzeni i anisoli mogu se selektivno nitrozirati²⁷ elektrofilnom nitrozonijevom soli NO⁺BF₄⁻ u blagim uvjetima u kojima su ostale metode neuspješne.

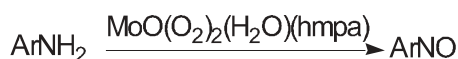


Oksidacija amina u nitrozo-spojeve



Primarni aromatski amini mogu se oksidirati u nitrozo-spojeve²⁸ Carovom kiselinom (H₂SO₅) ili pomoću H₂O₂ u HOAc.²⁹ Hidrosilamini koji nastaju kao intermedijeri mogu se izolirati, no u ovim reakcijskim uvjetima oksidiraju se dalje u nitrozo-spojeve. Nastali nitrozo-spojevi stabilni su samo ukoliko nemaju α-vodik (nema tautomerizacije u oksim).

Jedan od novijih i vrlo djelotvornih reagensa za oksidaciju je kompleks [MoO(O₂)₂(H₂O)(hmpa)].³⁰

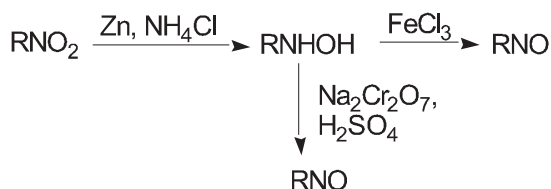


Kompleks [MoO(O₂)₂(H₂O)(hmpa)] priređuje se iz molibdenovog(VI) oksida, heksametilfosforamida i vodikovog peroksida.³¹ Za oksidaciju se mogu primijeniti i natrijev perborat³² ili Na₂WO₄-H₂O₂.³³

Redukcija nitro-spojeva u nitrozo-spojeve

Aromatski nitro-spojevi mogu se reducirati do amina jačim reducensima (Sn; SnCl₂ + HCl; Fe + HCl; H₂ + Pt), međutim, ako se upotrijebi slabiji reducens i kontrolira koncentracija vodikovih iona u otopini, mogu se izolirati i nitrozo-spojevi i hidrosilamini kao produkti izravne redukcije ili sekundarnih reakcija.³⁴

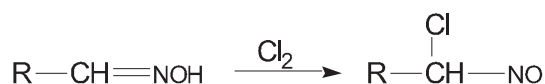
Redukcijom nitrobenzena cinkom u prahu kao blagim reducensom prvo nastaje N-fenilhidrosilamin.³⁴ Bez izoliranja iz reakcijske smjese N-fenilhidrosilamin se oksidira otopinom željezovog(III) klorida¹³ u nitrozobenzen. Kao drugi oksidans služila je i kisela otopina natrijevog bikromata.³⁵



Neki aromatski spojevi mogu se prirediti i UV-zračenjem odgovarajućih nitro-spojeva u vodenoj otopini KCN³⁶ ili elektrokemijski.³⁷

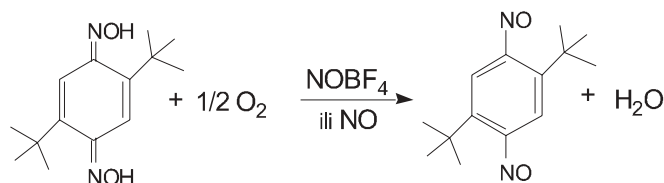
Reakcije halogena i oksima

Kloriranjem (ili bromiranjem) oksima mogu se dobiti "geminalni"-klornitrozo-spojevi.^{38,39}



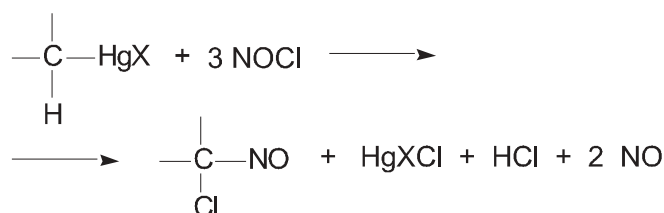
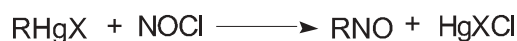
Katalitička autooksidacija oksima

Katalitičkom autooksidacijom kinon-oksima s dušikovim (II) oksidom (NO) ili nitrozonijevim solima (NOBF₄).⁴⁰



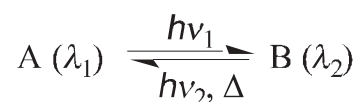
Reakcije organoživinih spojeva s NOCl

Reakcijom RHgX (X=Cl, Br, OAc) s NOCl živa se eliminira kao ClHgX i ukoliko je R aromatski, mogu se dobiti aromatski nitrozo-spojevi, a ako je alifatski ili aciklički, u molaranom omjeru r_{RHgX/NOCl} = 1 : 3, dobivaju se "geminalni"-klornitrozo-spojevi.⁴¹



Fotokromizam i termokromizam

Elektromagnetsko zračenje može prouzročiti promjenu boje neke tvari, što se naziva fotokromizmom.^{42,43} Taj se proces može opisati kao reverzibilna transformacija spoja (shema 7) koja može imati različite apsorpcijske spektre.



Shema 7
Scheme 7

Ukoliko je promjena izazvana elektromagnetskim zračenjem, govorimo o fotokromizmu, a ako je izazvana termalnim procesom, govorimo o termokromizmu. Fotokromni i/ili termokromni sustavi mogu se podijeliti na 6 glavnih vrsta,⁴² koji su detaljnije opisani u navedenoj literaturi:

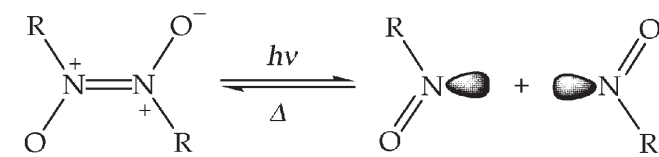
1. Triplet-triplet apsorpcija⁴⁴
2. *E/Z*-izomerija^{45,46}
3. Pericikličke reakcije^{47–49}
4. Tautomerizacija^{50,51}
5. Disocijacije veza^{52–54}
6. Redoks-reakcije⁵⁵

Vrlo su rijetki spojevi koji pokazuju fotokromni i/ili termokromni učinak u kristalnom stanju, a koji bi se mogli primijeniti u optoelektronskim uređajima (optičke memorije i fotooptički prekidači). Najinteresantniji su diarileteni^{56–58} koje intenzivno zadnjih godina proučava japanski kemičar *Irie*. Oba njihova oblika (otvoreni i zatvoreni) su termički stabilna i izmjeničnim ozračivanjem UV i vidljivim svjetlom ne dolazi do narušavanja kristalne strukture.

Tek nedavno je otkriveno u Zavodu za organsku kemiju PMF-a da različiti ciklički i biciklički, a također i aromatski nitrozo-spojevi pokazuju fotokromni i termokromni učinak u čvrstom stanju.^{59,60}

Fotokromizam i termokromizam nitrozo-spojeva u čvrstom stanju

Nitrozo-spojevi kao fotokromni sustavi bili su poznati u otopinama,⁶¹ stoga se pretpostavilo da će pokazivati fotokromno i termokromno ponašanje i u čvrstom stanju (shema 8).

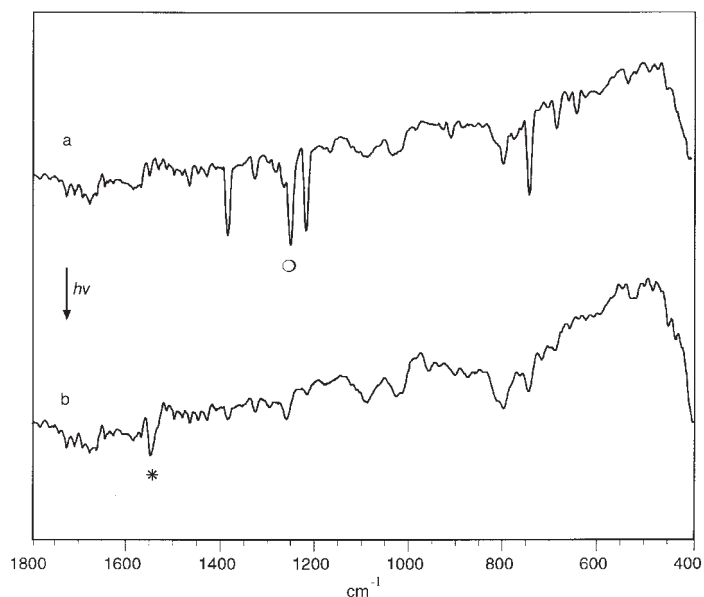


Shema 8
Scheme 8

Razlikom u boji između monomera (plavi, apsorbira oko 650 nm) i dimera (bijeli, žuti ili bezbojan, apsorbira oko 290 nm) zadovoljen je uvjet fotokromizma – reaktanti i spojevi trebaju apsorbirati pri različitim valnim duljinama.^{62–64} Ravnoteže monomer-dimer nitrozo-spojeva bile su proučavane u otopinama, a vizualnim praćenjem obo-

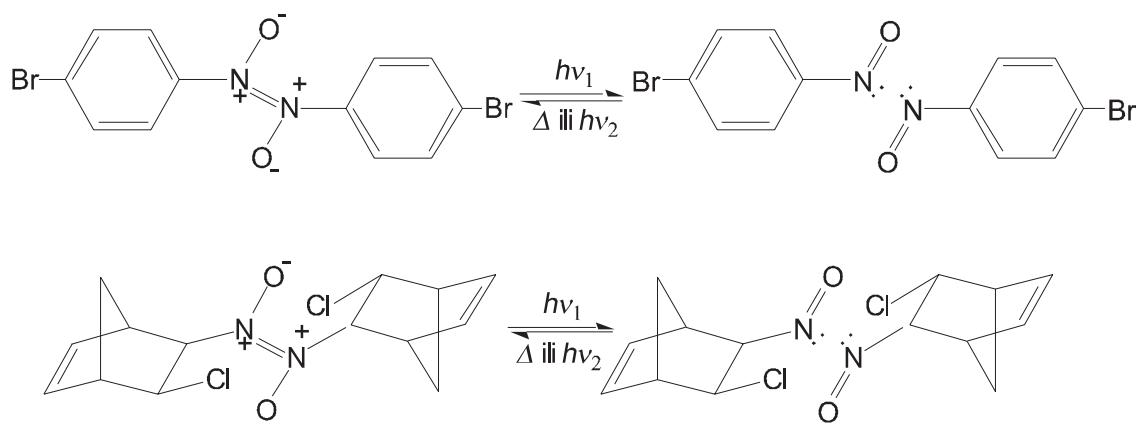
jenja moguće je bilo utvrditi i položaj ravnoteže.^{7,16} Međutim, većina nitrozo-spojeva u čvrstom stanju nalazi se u obliku azodioksidnih dimera, osim rijetkih sterički ometanih nitrozobenzena i *N*-supstituiranih nitrozoanilina,¹⁷ koji se u čvrstom stanju nalaze kao monomeri.

Za proučavanje fotokromizma i termokromizma poslužila je FT-IR spektroskopija. Fotolize različitih cikličkih, bicikličkih alifatskih i aromatskih azodioksidnih dimera u čvrstom stanju (shema 9) izvođene su pri kriogenim uvjetima, a nastali spojevi karakterizirani su spektroskopski. Dimerni spojevi prikazani na shemi 12 u KBr pločicama ohlađeni su u vakuumu na 12 K i fotolizirani s visoko- ili niskotlačnom živinom lampom. Snimljeni su IR spektri prije i poslije fotolize (slika 1).



Slika 1 – IR spektri prije (a) i nakon (b) fotolize 5-klor-6-nitrozo-2-norbornena; ○ označuje karakteristični signal dimera, * označuje karakteristični signal monomera

Fig. 1 – IR spectra before (a) and after (b) photolysis of 5-chloro-6-nitroso-2-norbornene; characteristic signal of monomer is labeled with ○, characteristic signal of dimer is labeled with *



Shema 9
Scheme 9

Eksperimenti su rađeni u kriogenim uvjetima jer je iz literature poznato da UV zračenje na sobnoj temperaturi uzrokuje razgradnju azodioksidnih spojeva (najčešće uz izlazak NO).^{65–67} U FT-IR spektru (a) 5-klor-6-nitrozo-2-norborne (slika 1) može se uočiti signal na 1250 cm⁻¹ koji odgovara E-dimeru. Nakon fotolize pri 12 K javlja se signal monomera na 1545 cm⁻¹ (rastezanje NO veze), dok istodobno signal dimera iščezava. Zagrijavanjem uzorka do 170 K dobiva se spektar koji je identičan početnom spektru dimernog oblika. Ukoliko se monomeri fotoliziraju na 12 K vidljivim svjetlom, također dolazi do reverzibilne reakcije, no zbog niskih apsorpcija u vidljivom dijelu spektra reakcija nije osobito učinkovita. Ako se pak dimerni spojevi fotoliziraju na sobnoj temperaturi, ne dolazi do nastanka monomera.

Prikazane reakcije u čvrstom stanju su fotokromni/termokromni prekidač (uključni-isključni), kojim se može kidati i stvarati kemijska veza između dva dušikova atoma koji su smješteni blizu u kristalnoj rešetki. To je potvrđeno i ispitivanjem djelotvornosti takvih reakcija,⁶⁸ tako da je praćen intenzitet dimernog signala ponavljanjem šest uzastopnih ciklusa fotoliza i termalnih reakcija. Intenziteti signala ostali su gotovo nepromijenjeni, pa je zaključeno da dolazi samo do foto-termičke reakcije, tj. da nema nikakvih nusprodukata (npr. radikala).

Za dodatnu provjeru mehanizma takvih reakcija priređen je "interni Z-nitrozo-dimer" koji ima vrlo malu udaljenost između dušikovitih atoma, a fotolizom pri 77 K oslobađa jednu molekulu NO i daje nitroksidni radikal.^{69,70}

Zaključak

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

ZAHVALA

Tema je dijelom obuhvaćena u doktorskoj disertaciji autorice "Fotokromni nitrozo-spojevi kao mogući molekularni prekidači u supramolekularnim sustavima", izrađenoj u Zavodu za organsku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Istraživanja na području nitrozo-spojeva odvijaju se u okviru znanstvenog projekta Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske "Novi sustavi u supramolekulskoj kemiji i molekulskoj logici" broj 0119611, glavnog istraživača prof. dr. sc. Hrvoja Vančika.

Literatura References

1. E. Bamberger, *Chem. Ber.* **28** (1895) 245.
2. E. Bamberger, *Chem. Ber.* **36** (1903) 685.
3. B. G. Gowenlock, W. Lüttke, *Quart. Rev.* (1958) 321.
4. G. B. Richter-Addo, *Acc. Chem. Res.* **32** (1999) 529.
5. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1998) 797.
6. B. G. Gowenlock, J. Trotman, *J. Chem. Soc.* (1955) 4190.
7. M. L. Greer, H. Sarker, M. E. Mendicino, S. C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 10460.
8. V. Šimunić-Mežnarić, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2003.
9. M. Irie, Ed., *Photochromism: Memories and Switches*, *Chem. Rev.* (special issue) **100** (2000) 1685.
10. K. Nakamoto, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 1113.
11. H. J. Talberg, *Acta Chem. Scand. A* **33** (1979) 289.
12. M. Azoulay, E. Fischer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1982) 637.
13. K. G. Orrell, D. Stephenson, J. H. Verlaque, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1990) 1297.
14. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, V. Šik, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1996) 191.
15. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1997) 2201.
16. A. J. W. Wajer, J. de Boer, *Recueil* **91** (1972) 565.
17. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, V. Šik, *Magn. Reson. Chem.* **33** (1995) 561.
18. E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, *Tablice za određivanje strukture organskih spojeva spektroskopskim metodama, SKTH/"Kemija u industriji"*, Zagreb 1982, I 205.
19. W. Lüttke, P. N. Skancke, M. Traetteberg, *Theor. Chim. Acta* **87** (1994) 321.
20. B. G. Gowenlock, M. Cameron, A. S. F. Boyd, B. M. Al-Tahou, P. McKenna, *Can. J. Chem.* **72** (1994) 514.
21. P. P. Kadzyskas, N. S. Zefirov, *Russ. Chem. Rev.* **37** (1968) 543.
22. J. Meinwald, Y. C. Meinwald, T. N. Baker III, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4074.
23. D. L. H. Williams, *Nitrosation*, Cambridge University Press, Cambridge 1988, 58-62.
24. S. Patai, *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, Wiley, New York 1978.
25. H. J. Shine, *Aromatic Rearrangements*, Elsevier, New York, 1967, 120-124.
26. F. Radner, A. Wall, M. Lončar, *Acta Chem. Scand.* **44** (1990) 152.
27. E. Bosch, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **59** (1994) 5573.
28. S. Patai, *The Chemistry of the Amino Group*, Wiley, New York, 1968., 320-342.
29. R. R. Holmes, R. P. Bayer, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 3454.
30. S. Tollari, M. Cuscela, F. Porta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 1510.
31. *Fieser and Fieser's "Reagents for Organic Synthesis"*, J. Wiley & Sons, New York (1984) Vol. 4. 203-206.
32. W. W. Zajac Jr., M. G. Darcy, A. P. Subong, J. H. Buzby, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 6495.
33. E. J. Corey, A. W. Gross, *Org. Synth.* **65** (1987) 166.
34. B. S. Furniss, A. J. Hannaford, V. Rogers, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4th. ed., Longman, London, New York (1978) 723-724.
35. G. H. Coleman, C. M. McCloskey, F. A. Stuart, *Organic Syntheses, Col. Vol.* **3** (1955) 668-672.
36. J. A. J. Vink, J. Cornelisse, E. Havinga, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **90** (1971) 1333.

37. C. Lamoureux, C. Moinet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1988) 59.
38. J. P. Snyder, M. L. Heyman, E. N. Suci, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1395.
39. P. Singh, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1405.
40. R. Rathore, J. S. Kim, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* (1994) 2675.
41. D. Grdenić, V. Vrdoljak, B. Korpar-Čolig, *Croat. Chem. Acta* **69** (1996) 1361.
42. H. Dürr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 413.
43. H. Dürr, *Pure & Appl. Chem.* **62** (1990) 1477.
44. G. N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 3005.
45. S. Kume, M. Kurihara, H. Nishihara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (2001) 1656.
46. G. H. Brown, *Photochromism*, Wiley-Interscience, New York, 1971, 708-711.
47. A. M. Trozzolo, W. Yager, G. Griffin, H. Kristinsson, I. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 3357.
48. A. M. Trozzolo, T. DoMinh, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 4046.
49. A. M. Trozzolo, T. M. Leslie, A. S. Sarpotdar, R. D. Small, G. J. Ferraudi, T. DoMinh, R. L. Hartless, *Pure & Appl. Chem.* **51** (1979) 261.
50. J. W. Lewis, J. W. Sandorfy, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 1738.
51. R. S. Becker, C. Lenoble, A. Zein, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 3509.
52. S. M. Blinder, N. W. Lord, *J. Chem. Phys.* **36** (1961) 540.
53. K. Maeda, A. Chinone, T. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jp.* **43** (1970) 14311.
54. E. P. A. Zweegers, C. A. G. Varma, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 1821.
55. G. Gliemeroth, K. H. Mader, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1970) 421.
56. K. Yagi, C. F. Soong, M. Irie, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 5419.
57. H. Miyasaka, M. Murakami, A. Itaya, D. Guillaumont, S. Nakamura, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 753.
58. T. Kaieda, S. Kobatake, H. Miyasaka, M. Murakami, N. Iwai, Y. Nagata, A. Itaya, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 2015.
59. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, I. Čaleta, E. Meštrović, S. Milovac, K. Mlinarić-Majerski, J. Veljković, *J. Phys. Chem. B.* **106** (2002) 1576.
60. S. Milovac, V. Šimunić-Mežnarić, H. Vančik, A. Višnjevac, B. Kojić-Prodić, *Acta Cryst.* **E57** (2001) 218.
61. A. L. Bluhm, J. Weinstein, *Nature*, **215** (1967) 1478.
62. G. M. J. Schmidt, *Solid State Photochemistry*, D. Ginsburg (Ed.) Verlag Chemie, Weinheim, New York, (1976) 61.
63. M. Irie, T. Lifka, S. Kobatake, N. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 4871.
64. H. G. O. Becker, H. Böttcher, F. Dietz, D. Rehorek, G. Roewer, K. Schiller, H.-J. Timpe, *Einführung in die Photochemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaft: Berlin, 1991, 419–420.
65. A. Rassat, P. Rey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1971) 1161.
66. E. F. Ullman, P. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 5077.
67. E. F. Ullman, L. Call, S. S. Tseng, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 1677.
68. S. Milovac, *Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb*, 2001.
69. F. D. Greene, K. E. Gilbert, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1409.
70. C. Chatgililoglu, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4833.

SUMMARY

Nitroso-compounds as Monomers and Dimers

V. Šimunić-Mežnarić and H. Vančik*

The majority of nitroso-compounds are isolated as colourless or white solids although some are obtained as blue or green liquids. When detailed IR spectroscopic studies were made, the existence of two different dimeric forms was found. Thus the structural chemistry of nitroso-compounds may be discussed in terms of three distinct molecular forms: the monomer, the *Z*-dimer and the *E*-dimer. That interrelation is illustrated in Scheme 1. By use of a variety of organic solvents, different temperatures, and compound concentrations it is possible to vary proportions of the three molecular forms (table 1). But, some of them do not form dimers under any conditions of concentration and temperature, for example *N*-substituted 4-nitrosoanilines (scheme 2). Monomer-dimer equilibria of nitroso-compounds in solution have been investigated, with ΔH° , ΔS° and ΔG° data calculated for dissociation of, both, *Z*- and *E*-azodioxo dimers to monomers (table 2). Kinetic data, based on TD and 2D-EXSY NMR measurements, have been obtained for the dissociation of 3-methylnitrosobenzene and 3,5-dimethylnitrosobenzene dimers (table 3). A mechanistic and kinetic study was made for *E/Z* isomerisation of azodioxocyclohexane in acetonitrile at different temperatures (table 5). Kinetic data indicate that monomer molecules dimerize at low temperature under the kinetic control to the *Z*-dimer. At elevated temperature, the thermodynamically more stable *E*-dimer is formed. Nitroso-compounds were obtained by several procedures: addition of NOX (nitroso-chloro-addition), nitrosation (nitroso-de-hydrogenation), oxidation of amines, reduction of nitro compounds, reaction of halogen with oxime, catalytic autoxidation of oxime and reaction of organomercurials with NOCl.

Monomer-dimer equilibrium of nitroso-compounds was investigated in the solid state under cryogenic photochemical conditions. It was found that nitroso dimers can be UV-photolytically converted to nitroso monomers at 12 K, and reverted to dimers by visible light irradiation or warming above 170 K (scheme 8 and 9). Such a photothermal "chemical switch", by which it is possible to break the chemical bond between two nitrogen atoms and bind them again, could in principle be used in supramolecular self-assembly system.

Veterinary Station Čakovec d.o.o. PJ Bioinstitut, R. Sterinera 7,
HR-40000 Čakovec, Croatia

Received January 15, 2004
Accepted April 22, 2004

* Division of Organic Chemistry, Department of Chemistry,
Faculty of Science, University of Zagreb, Strossmayerov trg 14,
HR-10000 Zagreb, Croatia