

# Istraživanje nastajanja azodioksidnih višeslojeva na površini zlata mikroskopijom atomskih sila

---

**Pereković, Lovorka-Kristina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:290340>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-20**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Lovorka-Kristina Pereković

**Istraživanje nastajanja azodioksidnih  
višeslojeva na površini zlata mikroskopijom  
atomske sile**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2022. godina.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ivane Biljan i neposrednim voditeljstvom Barbare Panić, mag. chem.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Od aromatskih spojeva s dušikom do novih funkcionalnih organskih materijala (IP-2020-02-4467).



## Zahvale

*Veliko hvala mojoj dragoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Ivani Biljan na odabiru zanimljive teme, pozitivnom pristupu, strpljenju i na svom uloženom trudu, vremenu i pruženoj pomoći tijekom izrade pismenog dijela diplomskog rada.*

*Zahvaljujem se svojoj dragoj asistentici, Barbari Panić mag. chem., na svakoj odgovorenoj poruci u bilo koje doba dana, na skraćivanju dugih dana s pozitivnom i zanimljivom atmosferom u labosu 322 te na mnogim drugim savjetima i pomoći koje mi je pružila tijekom izrade ovog rada.*

*Zahvaljujem se svojoj najboljoj prijateljici Dajani što me uvijek i tjerala i motivirala tijekom mog studiranja u Zagrebu. Hvala ti za pruženu potporu i vjeru koju si imala u mene!*

*Posebno se zahvaljujem svome dečku Ivanu koji me puno toga naučio uz neizbježnu dreku i galamu, koji mi je pružio sve potrebne informacije na dlanu te što mi je bezuvjetno pružio ljubav i potporu tijekom cijelog mog studiranja u Zagrebu. Hvala ti na svom pruženom strpljenju i razumijevanju!*

*Za kraj, najviše se zahvaljujem svojim roditeljima što su me trpjeli i kad sam nemoguća bila, što su uvijek pružali bezuvjetnu ljubav, podršku i potporu te što su mi omogućili studiranje u Zagrebu. Zahvaljujem se svojoj sestri što me vječno tješila, motivirala i korisno savjetovala tijekom cijelog mog školovanja. Hvala Vam što ste strpljivo čekali i vjerovali u mene kada nitko nije!*

*Lovorka-Kristina Pereković*

# Sadržaj

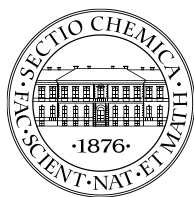
|   |           |
|---|-----------|
| <b>SAŽETAK.....</b>   | <b>IX</b> |
| <b>ABSTRACT .....</b>   | <b>XI</b> |
| <b>§ 1. UVOD.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>   | <b>4</b>  |
| <b>2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi .....</b>   | <b>4</b>  |
| 2.1.1. Svojstva aromatskih C-nitrozo spojeva.....   | 4         |
| 2.1.2. Dimerizacija i polimerizacija aromatskih C-nitrozo spojeva.....                                    | 6         |
| 2.1.3. Priprava aromatskih C-nitrozo spojeva.....   | 10        |
| 2.1.4. Spektroskopska analiza.....  | 12        |
| <b>2.2. Samoudruženi molekularni slojevi na površini zlata.....</b>                                       | <b>15</b> |
| 2.2.1. Uvod.....  | 15        |
| 2.2.2. Samoudruženi jednoslojevi organosumporovih spojeva na površini zlata (111).....                    | 17        |
| 2.2.3. Samoudruženi jednoslojevi i dvoslojevi derivata nitrozobenzena na površini zlata (111) .....       | 19        |
| <b>2.3. Mikroskopija atomskih sila (AFM) .....</b>  | <b>22</b> |
| <b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>   | <b>27</b> |
| <b>3.1. Materijali i metode.....</b>  | <b>27</b> |
| <b>3.2. Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (1).....</b>  | <b>28</b> |
| 3.2.1. Sinteza 3-brompropil-4-nitrobenzoata (1a).....   | 28        |
| 3.2.2. Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrobenzoata (1b) .....   | 29        |
| 3.2.3. Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (1).....   | 29        |
| <b>3.3. Sinteza aromatskih dinitrozo derivata .....</b>   | <b>30</b> |
| 3.3.1. Sinteza 4,4'-dinitrozobifenila (2).....  | 31        |
| 3.3.2. Sinteza bis(4-nitrozofenil)metana (3) i 4,4'-oksibis(nitrozobenzena) (4).....                      | 31        |
| 3.3.3. Sinteza bis(4-nitrozofenil)metana (3).....   | 31        |
| 3.3.4. Sinteza 4,4'-oksibis(nitrozobenzena) (4) .....   | 31        |
| <b>3.4. Molekularni slojevi aromatskih nitrozo derivata na površini zlata (111).....</b>                  | <b>32</b> |
| <b>3.5. Karakterizacija molekularnih slojeva na površini zlata (111) mikroskopijom atomskih sila.....</b> | <b>33</b> |
| <b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>  | <b>34</b> |
| <b>4.1. Priprava aromatskih nitrozo derivata (1–4).....</b>   | <b>35</b> |
| <b>4.2. Molekularni slojevi aromatskih nitrozo derivata (1–4) na površini zlata (111).....</b>            | <b>37</b> |
| 4.2.1. Molekularni slojevi nitrozo derivata 1 na površini zlata (111).....                                | 37        |

---

|   |             |
|---|-------------|
| 4.2.2. Molekularni slojevi dinitrozo derivata 2 na modificiranoj površini zlata (111).....                        | 39          |
| 4.2.3. Molekularni slojevi dinitrozo derivata 3 na modificiranoj površini zlata (111).....                        | 40          |
| 4.2.4. Molekularni slojevi dinitrozo derivata 4 na modificiranoj površini zlata (111).....                        | 42          |
| 4.3. Usporedba karakteristika molekularnih slojeva aromatskih nitrozo derivata (1–4) na površini zlata (111)..... | 43          |
| <b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>   | <b>46</b>   |
| <b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>  | <b>48</b>   |
| <b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>   | <b>49</b>   |
| <b>§ 8. ŽIVOTOPIS .....</b>   | <b>XIII</b> |







Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### ISTRAŽIVANJE NASTAJANJA AZODIOKSIDNIH VIŠESLOJEVA NA POVRŠINI ZLATA MIKROSKOPIJOM ATOMSKIH SILA

Lovorka-Kristina Pereković

U ovom radu ispitana je mogućnost nastajanja azodioksidnih višeslojeva na površini zlata (111) korištenjem polimerizacijskih svojstava aromatskih dinitrozo spojeva. Sintetiziran je 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoat koji se preko atoma sumpora iz tiocijanatne skupine može vezati na površinu zlata te je korišten za pripravu molekularnih jednoslojeva sa slobodnim nitrozo skupinama na međupovršini. Također je sintetizirano nekoliko aromatskih dinitrozo derivata s različitim prenosnicama između benzenskih prstenova. Azodioksidni višeslojevi pripremljeni su uranjanjem modificiranog supstrata zlata (111), na koji je prethodno vezan 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoat, u otopinu odgovarajućeg aromatskog dinitrozo derivata poznate koncentracije na određeno vrijeme. Morfološke i topografske karakteristike molekularnih slojeva aromatskih nitrozo derivata na površini zlata (111) istražene su mikroskopijom atomskih sila (AFM). Rezultati ukazuju da se na slobodne nitrozo skupine izložene na međupovršini jednosloja veže nekoliko podjedinica aromatskih dinitrozo derivata.

(51 stranice, 26 slika, 1 tablica, 53 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: aromatski C-nitrozo spojevi, mikroskopija atomskih sila, polimerizacija, samoudruženi molekularni slojevi na zlatu

Mentor: izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan

Neposredni voditelj: Barbara Panić, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan
2. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
3. prof. dr. sc. Željka Soldin

Zamjena: doc. dr. sc. Željka Car

Datum diplomskog ispita: 25. veljače 2022.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### STUDY OF FORMATION OF AZODIOXY MULTILAYERS ON GOLD SURFACE BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

Lovorka-Kristina Pereković

In this thesis, the possibility of the formation of azodioxide multilayers on the gold (111) surface was investigated by using the polymerization properties of aromatic dinitroso compounds. 3-Thiocyanatopropyl-4-nitrosobenzoate was synthesized, which can bind to the gold surface via sulfur atom from the thiocyanate group, and was used for preparation of molecular monolayers with free nitroso groups at the interface. Several aromatic dinitroso derivatives with different spacers between phenyl rings were also synthesized. Azodioxide multilayers were prepared by immersing a modified gold (111) substrate, to which 3-thiocyanatopropyl-4-nitrosobenzoate was previously adsorbed, in a solution of the corresponding aromatic dinitroso derivative of known concentration for a defined time. Morphological and topographical features of molecular layers of aromatic nitroso derivatives on the gold (111) surface were studied by atomic force microscopy (AFM). The results indicate that several subunits of aromatic dinitroso derivatives bind to free nitroso groups exposed at the monolayer interface.

(51 pages, 26 figures, 1 table, 53 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: aromatic C-nitroso compounds, atomic force microscopy, polymerization, self-assembled molecular layers on gold

Mentor: Dr. Ivana Biljan, Associate Professor

Assistant mentor: Barbara Panić, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Ivana Biljan, Associate Professor
2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
3. Dr. Željka Soldin, Professor

Substitute: Dr. Željka Car, Assistant Professor

Date of exam: 25<sup>th</sup> February 2022.



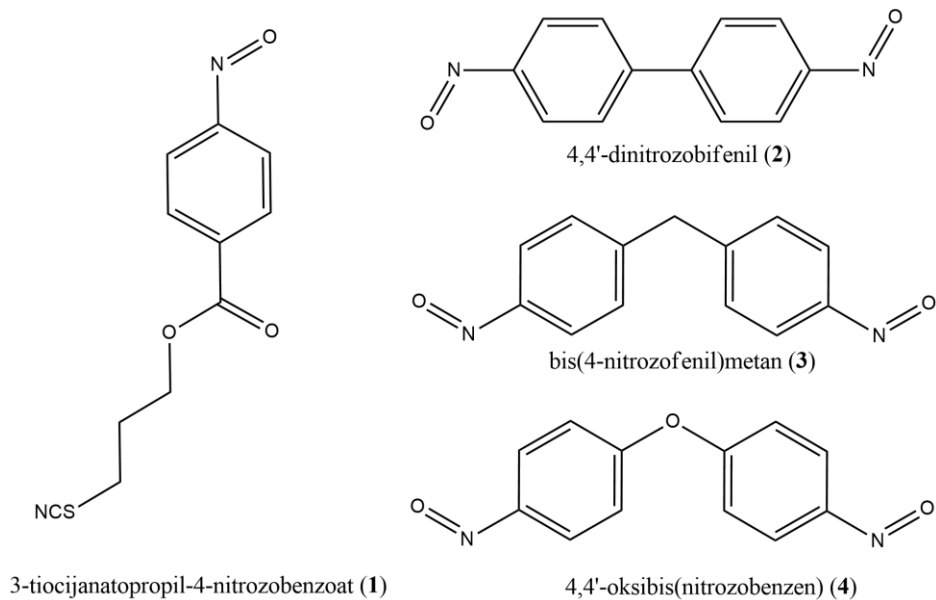
## § 1. UVOD

Molekularno samoudruživanje je spontano povezivanje molekularnih podjedinica u uređene nanostrukture nekovalentnim međumolekularnim interakcijama. Posljednjih nekoliko desetljeća samoudruživanje organskih molekula na površinama koristi se za dizajniranje novih dvodimenzijskih (2D) struktura s jedinstvenim funkcionalnim svojstvima. Prilikom adsorpcije organskih molekula na metalnu površinu može doći do njihovog samoudruživanja u uređene jedno- i/ili višeslojeve koji imaju široku potencijalnu primjenu u područjima kao što su kataliza, zaštita od korozije, molekularna elektronika, senzori i dr.<sup>1</sup>

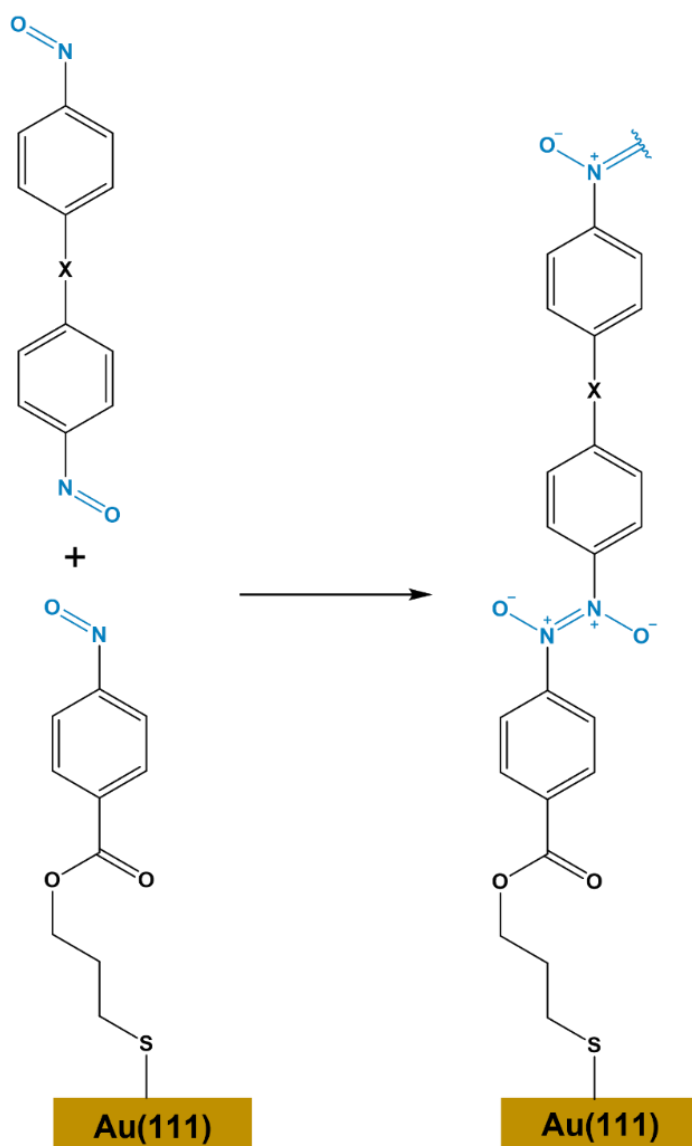
Aromatski C-nitrozo spojevi mogu se pomoću azodioksidnih veza povezivati u dimerne, oligomerne i polimerne strukture što otvara mogućnost dizajna samoudruženih azodioksidnih dvoslojeva i višeslojeva na površinama. Prijašnja istraživanja pretražnom tunelirajućom mikroskopijom (engl. *scanning tunneling microscopy*, STM), mikroskopijom atomskih sila (engl. *atomic force microscopy*, AFM) i elipsometrijom pokazala su da adsorpcijom derivata nitrozobenzena sa sumporom na površinu zlata (111) dolazi do nastajanja samoudruženih jednoslojeva (engl. *self-assembled monolayers*, SAM) i samoudruženih dvoslojeva (engl. *self-assembled bilayers*, SAB).<sup>2,3</sup> Samoudruženi dvoslojevi nastaju interakcijama nitrozo skupina izloženih na međupovršini jednosloja i slobodnih nitrozo molekula u otopini preko azodioksidnih veza.

Cilj ovog rada je istražiti mogućnost nastajanja azodioksidnih višeslojeva na površini zlata (111) korištenjem polimerizacijskih svojstava aromatskih dinitrozo spojeva. U tu svrhu sintetiziran je aromatski nitrozo derivat, 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoat (**1**) (slika 1), koji se preko atoma sumpora iz tiocijanatne skupine može vezati na površinu zlata (111). Ranije utvrđeni eksperimentalni uvjeti upotrijebljeni su za ciljanu pripravu molekularnog sloja spoja **1** na zlatu (111) sa što većim udjelom slobodnih nitrozo skupina na međupovršini koje mogu tvoriti azodioksidne veze s drugim nitrozo molekulama.<sup>4</sup> Zatim su sintetizirani aromatski dinitrozo derivati, 4,4'-dinitrozobifenil (**2**), bis(4-nitrozofenil)metan (**3**) i 4,4'-oksibis(nitrozobenzen) (**4**) (slika 1), koji se razlikuju u premosnicama između benzenskih prstenova. Samoudruženi azodioksidni višeslojevi pripremljeni su interakcijama slobodnih nitrozo skupina spoja **1** prethodno vezanog na površinu zlata (111) preko atoma sumpora i aromatskih dinitrozo derivata **2–4** (slika 2). Morfološke i topografske karakteristike

molekularnih slojeva aromatskih nitrozo derivata na površini zlata (111) istražene su mikroskopijom atomskih sila (AFM).



Slika 1. Strukture 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (1), 4,4'-dinitrozobifenila (2), bis(4-nitrozofenil)metana (3) i 4,4'-oksibis(nitrozobenzena) (4)



Slika 2. Shematski prikaz mogućeg nastajanja azodioksidnih višeslojeva interakcijama slobodnih nitrozo skupina na međupovršini jednosloja spoja **1** s aromatskim dinitrozo derivatima (**2-4**) (X= Ø, CH<sub>2</sub>, O)



## § 2. LITERATURNI PREGLED

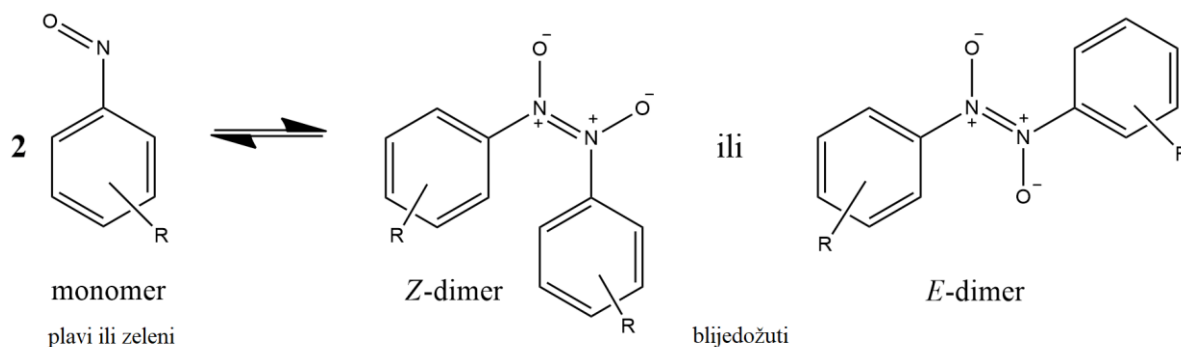
### 2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi

#### 2.1.1. Svojstva aromatskih C-nitrozo spojeva

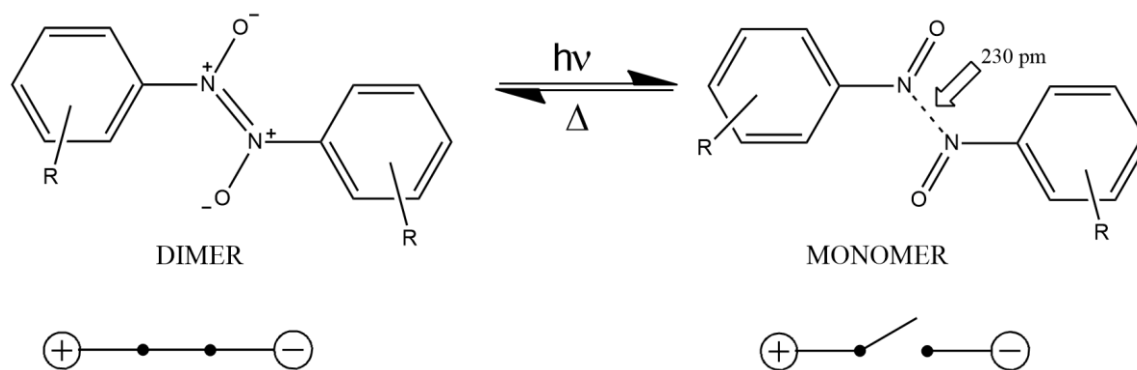
Nitrozo spojevi pripadaju klasi organskih spojeva koji u molekularnoj strukturi sadrže funkcijsku skupinu (-N=O) koja je vezana na organski dio molekule. Nitrozo spojevi se mogu podijeliti na C-nitrozo spojeve (npr. nitrozoalkani; R-N=O), S-nitrozo spojeve (npr. nitrozotioili; RS-N=O), N-nitrozo spojeve (npr. nitrozoamini; R<sub>1</sub>N(-R<sub>2</sub>)-N=O) i O-nitrozo spojeve (npr. alkil-nitriti; RO-N=O). C-nitrozo spojevi predstavljaju najveću klasu nitrozo spojeva. Dijelimo ih na alifatske i aromatske C-nitrozo spojeve koji se razlikuju u strukturi, sintezi te primjeni u različitim područjima. Sinteza alifatskih C-nitrozo spojeva jednostavnija je od sinteze aromatskih C-nitrozo spojeva te se većina takvih spojeva može sintetizirati dodavanjem nitrozil-klorida dvostrukoj ugljik-ugljik (C=C) vezi. Kod aromatskih C-nitrozo spojeva razvijene su različite metode pripreve, a najčešće se koriste reakcije oksidacije i redukcije.<sup>5</sup>

Aromatski C-nitrozo spojevi poznati su oko 150 godina, točnije od 1874. godine kada je Adolf Baeyer sintetizirao njihove prve derivate, *p*-nitrozodimetilanilin i nitrozobenzen.<sup>6,7</sup> Tek stotinjak godina kasnije, oko 1960. godine, kemija aromatskih C-nitrozo spojeva počinje se detaljnije istraživati zbog njihove kompleksnosti u strukturi i ponašanju.<sup>2</sup> Utvrđeno je da jednostavni aromatski C-nitrozo spojevi posjeduju mnoga neobična svojstva, a jedno od najzanimljivijih je da su različito obojeni ovisno o tome nalaze li se u otopini ili u čvrstom stanju.<sup>6</sup>

Detaljnim proučavanjem aromatskih C-nitrozo spojeva IR i NMR spektroskopijom ustanovljeno je da njihova različita boja potječe od različitih molekularnih oblika. Naime, aromatski C-nitrozo spojevi se u otopinama pri sobnoj temperaturi javljaju u obliku monomera, plave ili zelene boje. Snižavanje temperature otopine ili kristalizacija potiču nastajanje *Z*- i/ili *E*-azodioksidnih dimera, koji su najčešće blijedožute boje (slika 3).

Slika 3. Dimerizacija nitrozo monomera u *Z*- ili *E*-azodioksidni dimer

Aromatski C-nitrozo spojevi osim što imaju sposobnost reverzibilne pretvorbe nitrozo monomera u dimere, također imaju mogućnost fotokromnog i termokromnog učinka u čvrstom stanju.<sup>8</sup> Dimerni (azodioksidni) oblik roditeljskog nitrozobenzena i gotovo svih njegovih derivata sa supstituentima u *para*-položaju u čvrstom stanju pri kriogenim temperaturama (ispod 200 K) pokazuju fotokromni učinak. Fotokromizam je reverzibilna transformacija kemijske vrste između dva oblika apsorpcijom elektromagnetskog zračenja, pri čemu ti oblici imaju različite apsorpcijske spektre. Ukoliko je promjena uzrokovana termičkim procesom, govorimo o termokromizmu.<sup>9</sup> Prilikom ozračivanja azodioksida UV-svjetlom pri kriogenim uvjetima u čvrstom stanju dolazi do pucanja azodioksidne ( $-\text{ON}=\text{NO}-$ ) veze te se boja mijenja iz blijedožute u plavu ili zelenu.<sup>10-12</sup> Zagrijavanjem na sobnu temperaturu molekule nitrozo monomera ponovno dimeriziraju u azodioksidge te se proces vizualno opaža kao nestanak karakteristične boje monomera.<sup>2,11</sup> Hlađenje i fotodisocijacija azodioksida nakon čega slijedi zagrijavanje i termička dimerizacija nitrozo monomera opaženo kao nestajanje i ponovno nastajanje karakteristične boje, predstavlja novi fotokromni i termokromni sustav u čvrstom stanju (slika 4).<sup>10</sup>

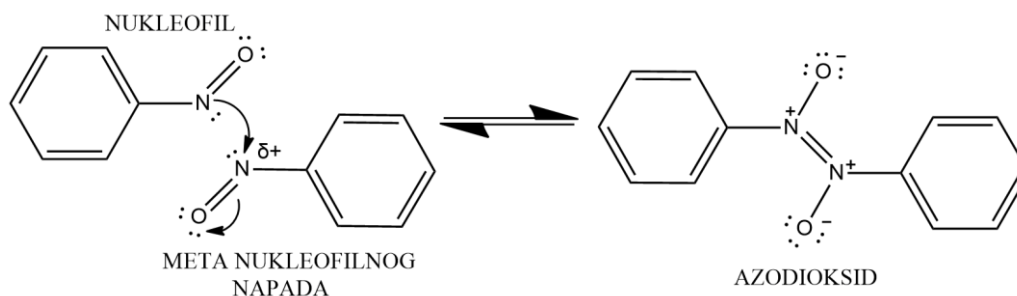


Slika 4. Fototermičke reakcije dimera i monomera aromatskih C-nitrozo spojeva

Važna karakteristika ovog fotokromnog sustava je cijepanje samo jedne kemijske veze između dva atoma, dok kod drugih proučavanih fotokromnih reakcija dolazi do cijepanja i/ili nastajanja više od dvije veze između reaktivnih atoma (npr. kod reakcija cikloadicije ili ciklizacije).<sup>13</sup> Ovaj fototermički ciklus koji uključuje fotolitičku disocijaciju azodioksidnih dimera i termičku dimerizaciju nitrozo monomera moguće je uspješno ponoviti više puta te bi se kao takav mogao primijeniti za tzv. „ON–OFF” prekidače u molekularnoj nanoelektronici.<sup>10</sup>

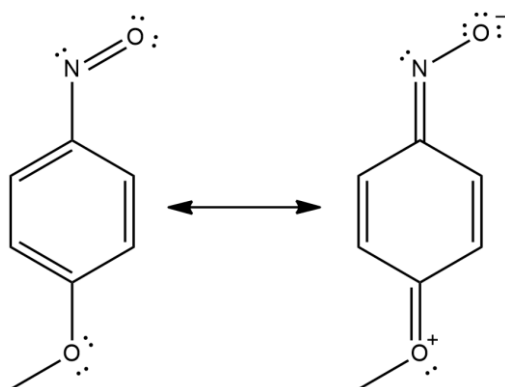
### 2.1.2. Dimerizacija i polimerizacija aromatskih C-nitrozo spojeva

Prilikom dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva, nastaje azodioksidna ( $-\text{ON}=\text{NO}-$ ) veza koja povezuje dva atoma dušika nitrozo skupina. Azodioksidna veza posjeduje karakter dvostruke veze. Duljina te veze je oko 1,31 Å što je kraće od jednostruke N–N veze (1,447 Å), ali dulje od dvostruke N=N veze (1,247 Å). Nastala azodioksidna veza je slabija od uobičajene kovalentne veze, ali je jača od vodikove veze pa se pomicanje ravnoteže u stranu dimera ili monomera može fino podesiti različitim strukturnim promjenama (mijenjanjem supstituenata na benzenskoj jezgri) ili uvjetima okoline.<sup>6</sup> S obzirom da reaktivna nitrozo skupina ima dvojni karakter i može reagirati kao nukleofil ili elektrofil često je uspoređivana s karbonilnom skupinom jer su im mehanizmi adicije vrlo slični. Atom dušika sa svojim neveznim elektronima ponaša se kao nukleofil, ali zbog blizine elektronegativnijeg kisika na njemu se javlja parcijalno pozitivni naboj te stoga može primiti elektronski par od nukleofila, odnosno postaje meta nukleofilnog napada (slika 5). Zbog navedenih svojstava, aromatski C-nitrozo spojevi mogu prelaziti iz monomera u dimere i obrnuto.<sup>14</sup>



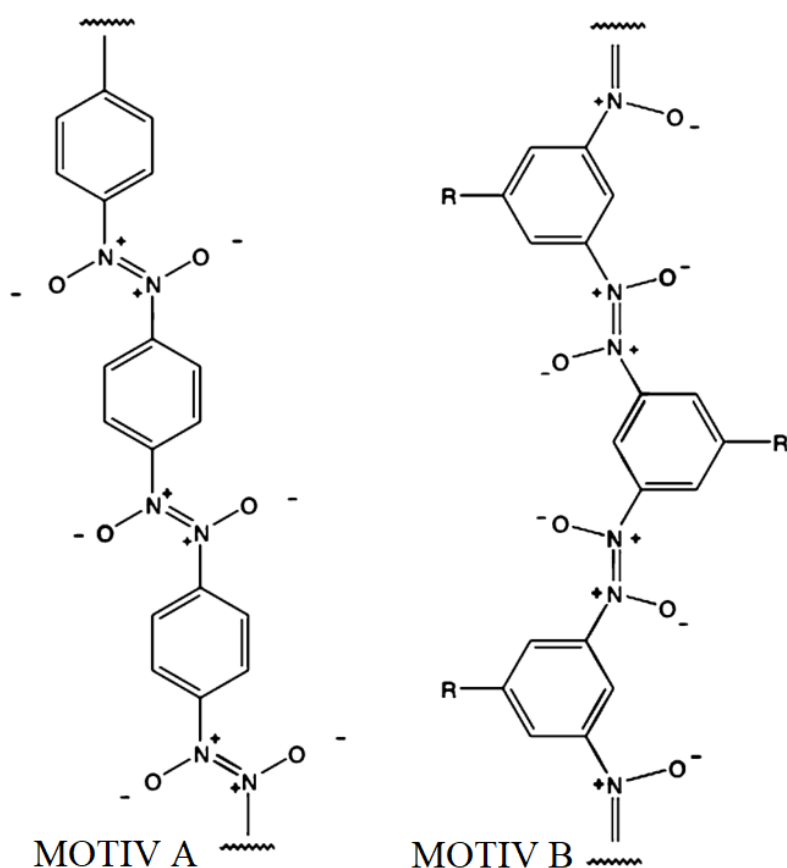
Slika 5. Predloženi mehanizam nastajanja diazen-1,2-dioksida (azodioksida)

Utvrđeno je da se izomerizacija između *E*- i *Z*-dimernog oblika u otopini odvija isključivo preko nitrozo monomera, odnosno disocijacijom dimera i ponovnom dimerizacijom monomera u odgovarajući izomer.<sup>15</sup> Računski je dokazano da je rotacija oko N=N veze kod azodioksida simetrijski zabranjena.<sup>16,17</sup> U otopinama pri sobnoj temperaturi prevladava monomer, dok se hlađenjem otopine uspostavlja ravnoteža monomer-dimer, pri čemu je *Z*-dimera znatno više nego *E*-dimera.<sup>9,15</sup> U čvrstom stanju većina nitrozobenzena kristalizira u obliku *E*-dimera (azodioksida), koji je stabilniji u usporedbi sa *Z*-izomerom zbog svoje centrosimetričnosti. Također, postoje i spojevi koji su prisutni u čvrstom stanju kao *Z*-dimeri, npr. nitrozobenzen, 3-fluornitrozobenzen, 3-metilnitrozobenzen i 3,5-dimetilnitrozobenzen.<sup>6,15</sup> Međutim, određeni broj nitrozo spojeva u čvrstom stanju uopće ne dimerizira ili im je dimerizacija otežana pa su isključivo izolirani kao monomeri.<sup>15</sup> Razlog tome je delokalizacija neveznog elektronskog para na dušiku nitrozo skupine koja utječe na stabilnost nitrozo monomera. Supstituenti u *meta*- ili *para*-položaju mogu donirati ili odvlačiti elektrone. Elektron-donirajuće skupine, kao npr. metoksi skupina, potiču delokalizaciju  $\pi$ -elektrona kroz benzenski prsten te stabiliziraju monomerni oblik preko rezonantne strukture kinoidnog tipa (slika 6). S druge strane, elektron-odvlačeće skupine imaju suprotan učinak te potiču dimerizaciju u azodioksidi.<sup>18</sup> Aromatski C-nitrozo spojevi mogu međusobno reagirati, pri čemu se azodioksidi nastali iz istog nitrozo spoja nazivaju homodimeri, dok se azodioksidi nastali iz različitih nitrozo spojeva nazivaju heterodimeri.<sup>19,20</sup>



Slika 6. Stabilizacija monomernog nitrozo oblika elektron-donirajućom metoksi skupinom u *para*-položaju

Aromatski C-nitrozo spojevi s dvije ili više nitrozo skupina mogu se međusobno povezivati pomoću azodioksidnih veza te na taj način tvoriti oligomerne ili polimerne strukture. Benzenski prsten sa dvije nitrozo skupine u *meta*- (1,3-dinitrozobenzen) ili *para*-položaju (1,4-dinitrozobenzen) predstavlja idealnu monomernu jedinicu za nastajanje takvih oligomernih i polimernih struktura. Ovisno o položaju nitrozo skupina, polimerizacijom mogu nastati različiti strukturni motivi (slika 7).



Slika 7. Različiti strukturni motivi nastali polimerizacijom *meta*- i *para*-dinitrozobenzena (slika preuzeta i prilagođena iz H. Vančik, *Aromatic C-Nitroso Compounds*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2013.)

Također, moguće su različite strukture polimera ovisno o tome radi li se o *Z*- ili *E*-azodioksidima. U slučaju 1,3- i 1,4-dinitrozobenzena, spektroskopska analiza je pokazala da nastaju isključivo azodioksidni polimeri *E*-konfiguracije.<sup>6,21</sup>

Spojevi koji sadrže dvije nitrozo skupine nazivaju se dinitrozo spojevi i mogu se podijeliti u tri skupine:

- 1) dinitrozo spojevi u kojima dvije nitrozo skupine međusobno ne reagiraju
- 2) dinitrozo spojevi u kojima dolazi do intramolekularne interakcije između dviju nitrozo skupina i nastajanja cikličkih azodioksida ili benzofuroksana
- 3) dinitrozo spojevi u kojima dvije ili više molekula međusobno reagiraju pri čemu nastaju *E*- ili *Z*-azodioksidi, odnosno nastaju dimerne, oligomerne ili polimerne strukture.<sup>21</sup>

Ovisno o broju i razmještaju nitrozo skupina mogu nastati jednodimenzijske (1D), dvodimenzijske (2D) i trodimenzijske (3D) polimerne strukture.<sup>22</sup> Pokazano je da spontanom polimerizacijom tetranitrozo spojeva s tetraedarski orijentiranim nitrozo skupinama mogu nastati kovalentno-organske mreže (engl. *Covalent-organic frameworks*, COF) visoke uređenosti što omogućuje sintezu novih funkcionalnih materijala.<sup>18</sup> Reverzibilna polimerizacija aromatskih dinitrozo i polinitrozo spojeva omogućuje njihovu potencijalnu primjenu u područjima nanoelektronike i molekularne logike.<sup>18,21</sup>

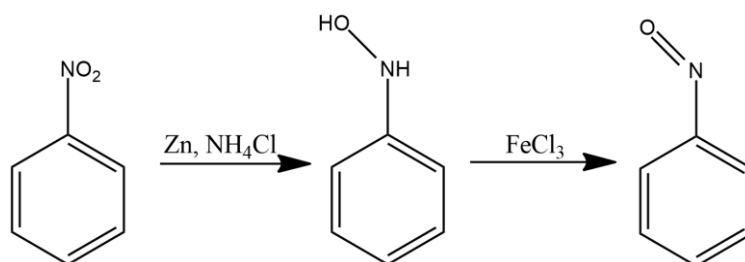
### 2.1.3. Priprava aromatskih C-nitrozo spojeva

Sinteza aromatskih C-nitrozo spojeva može se provesti na više načina, a uobičajeni način pripreme je redukcija nitro ili oksidacija amino prekursora. Postoje i metode koje se temelje na nitrozaciji i enzimskoj katalizi. Alifatski derivati C-nitrozo spojeva mogu se pripraviti drugačijom vrstom reakcija u kojima se nitrozil-klorid adira na ugljik-ugljik dvostruku vezu. Takvi alifatski C-nitrozo spojevi imaju tendenciju pregradnje u oksime pomakom vodika s  $\alpha$ -ugljikovog atoma. Moguća pregradnja u oksime uzrokuje probleme prilikom sinteze jer dolazi do stvaranja više različitih produkata. Prilikom pripreme aromatskih C-nitrozo spojeva promatrana je ravnoteža između nitrozo i oksimskog oblika molekule 1-nitrozo-2-naftola te se pokazalo da pregradnja u oksime ne utječe na pripravu aromatskih C-nitrozo spojeva.<sup>1,2</sup>

Međutim, prilikom sinteze aromatskih C-nitrozo spojeva uobičajenim metodama redukcije ili oksidacije javljaju se dva osnovna problema. Prvi je pronalazak odgovarajućih uvjeta u kojima se reakcija neće nastaviti do krajnjih oksidacijskih ili redukcijskih produkata tj. nitro ili amino derivata, već će se zaustaviti na željenom nitrozo derivatu. Drugi problem je da prilikom sinteze aromatskih C-nitrozo spojeva kao nusprodukti često nastaju azobenzeni i azoksibenzeni. Kako bi se smanjio udio nusprodukata i povećalo iskorištenje reakcije, potrebna je dobra optimizacija reakcijskih uvjeta i prikladan odabir reagensa.<sup>1</sup>

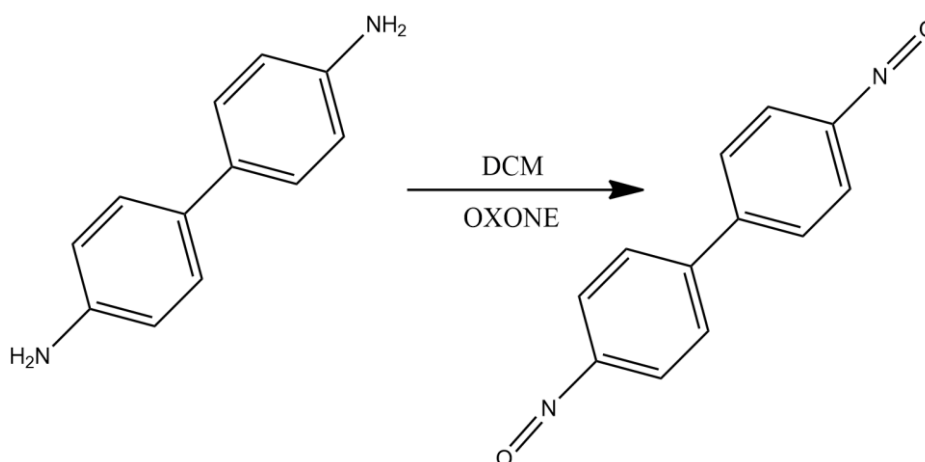
Kod redukcijskih metoda, polazni spojevi za pripravu nitrozo molekula su nitro derivati odnosno kod sinteze aromatskih C-nitrozo spojeva to su nitrobenzeni. Kao redukcijska sredstva mogu se koristiti različiti reagensi, kao što su metali, metalni amalgami ili metalni oksidi koji reduciraju derivate nitrobenzena u nitrozo derivate u jednom koraku.<sup>3</sup> Ukoliko se koriste jači reducenski kao što su H<sub>2</sub>, Pt, Sn ili SnCl<sub>2</sub> uz dodatak klorovodične kiseline, reakciju nije moguće zaustaviti na nitrozo skupini, već se nitro skupina reducira skroz do amino skupine. Zato se

koriste slabiji redukcijski reagensi, poput cinka u prahu koji reducira nitro derivat u hidroksilamin koji se potom u idućem koraku oksidira do nitrozo derivata. Za oksidaciju hidroksilamina u nitrozo derivat najčešće se koristi  $\text{FeCl}_3$  ili  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  u sumpornoj kiselini (slika 8).



Slika 8. Priprava nitrozobenzena redukcijom nitrobenzena

Aromatski C-nitrozo spojevi često se pripremaju i reakcijama oksidacije iz amino prekursora zbog velikog broja raspoloživih oksidacijskih reagensa. Za oksidaciju se mogu koristiti uobičajeni oksidansi poput kalijevog permanganata u smjesi sumporne kiseline i formaldehida.<sup>4</sup> Također, za oksidaciju aromatskih amino derivata mogu se koristiti peroksiselene poput peroksimonosumporne kiseline, peroksiocetene kiseline, 3-klorperoksibenzojeve kiseline te peroksimravlje kiseline.<sup>1</sup> Međutim, najbolji rezultati, odnosno jako dobra iskorištenja reakcija i visoka čistoća produkata na velikim skalama postignuti su korištenjem smjese kalijevog peroksisulfata s kalijevim sulfatom i kalijevim hidrogensulfatom ( $\text{K}_2\text{SO}_5 \times \text{K}_2\text{SO}_4 \times \text{KHSO}_4$ ) koja se komercijalno naziva *Oxone* (slika 9).<sup>5</sup>



Slika 9. Priprava 4,4-dinitrozobifenila iz benzidina korištenjem diklormetana (DCM) i *Oxone*-a kao oksidacijskog sredstva



Osim što je *Oxone* pogodan za oksidaciju u otopini, također se može koristiti za sintezu aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju, odnosno za mehanokemijsku sintezu. Kao početni spoj koristi se odgovarajući derivat anilina te *Oxone* kao oksidacijsko sredstvo, a za poboljšanje prinosa reakcije može se dodati sredstvo za neutralizaciju, npr. natrijev hidrogenkarbonat. Ukoliko su produkti jednostavni *para*-supstituirani nitrozobenzeni, mogu se izolirati iz reakcijske smjese sublimacijom pri sniženom tlaku i povišenoj temperaturi.<sup>23</sup>

#### 2.1.4. Spektroskopska analiza

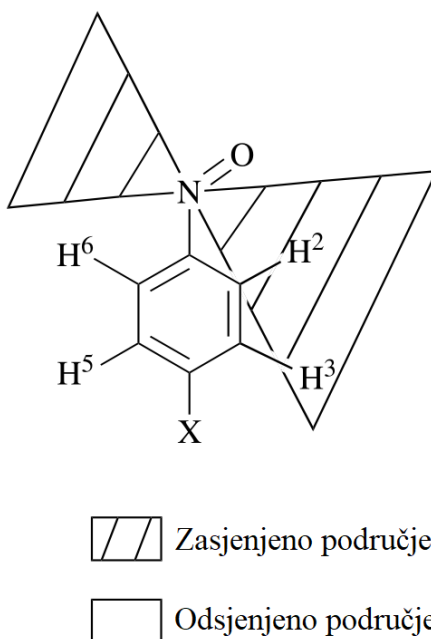
Strukturnu analizu aromatskih C-nitrozo spojeva moguće je provesti različitim teorijskim i eksperimentalnim metodama. Najčešće korištene eksperimentalne metode za karakterizaciju su IR, UV/VIS i NMR spektroskopija.

IR spektroskopija se najčešće koristi za strukturnu karakterizaciju aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju. Ovisno o tome nalaze li se aromatski C-nitrozo spojevi u obliku monomera ili dimera, u IR spektru se javljaju vrpce pri različitim valnim brojevima. Karakteristične vrpce nitrozo monomera javljaju se u rasponu od 1513–1488  $\text{cm}^{-1}$  za vibraciju istezanja N=O veze i od 1150–1100  $\text{cm}^{-1}$  za vibraciju istezanja C–N veze. Kod dimera (azodioksida) karakteristične vrpce se razlikuju ovisno o tome nalazi li se spoj u obliku *E*- ili *Z*-dimera. U području od 1299–1253  $\text{cm}^{-1}$  javlja se vrpca asimetričnog istezanja *E*-azodioksidne veze. U slučaju *Z*-dimera javljaju se dvije vrpce u različitim spektralnim područjima ovisno o tome je li istezanje *Z*-azodioksidne veze simetrično (1397–1389  $\text{cm}^{-1}$ ) ili asimetrično (oko 1400  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>1</sup>

UV/VIS spektroskopija se najčešće koristi za proučavanje otopina aromatskih C-nitrozo spojeva te za mjerenje konstanti ravnoteža derivata nitrozobenzena i njihovih dimera. Aromatski C-nitrozo spojevi otopljeni u različitim organskim otapalima pokazuju dva karakteristična maksimuma apsorpcije u UV području pri približno 280 i 305 nm te jedan u vidljivom području pri 730 nm. Maksimum u UV području pri približno 280 nm odgovara  $\pi \rightarrow \pi^*$  prijelazu, a maksimum pri 305 nm odgovara prijelazu  $n_O \rightarrow \pi^*$ . Treći maksimum apsorpcije koji se javlja u vidljivom dijelu spektra pri približno 730 nm odgovara  $n_N \rightarrow \pi^*$  prijelazu. Snižavanjem temperature apsorpcijski maksimum koji se nalazi u vidljivom dijelu spektra pri 730 nm postepeno nestaje, dok vrpce u UV području postaju intenzivnije. Ova pojava ukazuje na dimerizaciju nitrozo spojeva.<sup>5</sup> Omjer intenziteta dva karakteristična maksimuma apsorpcije

u UV području je neovisan o koncentraciji, ali se mijenja s polarnošću otapala. Mijenjanjem supstituenata na benzenskoj jezgri nitrozo spojeva dolazi do pomicanja maksimuma apsorpcije prema manjim ili višim valnim duljinama. Crveni pomak maksimuma apsorpcije u UV području objašnjava se delokalizacijom  $\pi$ -elektrona u benzenskom prstenu, odnosno pripisuje se elektron-odvlačećim skupinama. Plavi pomak maksimuma apsorpcije u UV području pripisuje se jačim elektron-donorskim skupinama koje stabiliziraju kinoidnu strukturu.<sup>6,24</sup>

Spektroskopija  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR se najčešće koristi za strukturnu analizu aromatskih C-nitrozo spojeva u otopinama, ali se može primijeniti i za njihovu karakterizaciju u čvrstom stanju. Iako većina aromatskih C-nitrozo spojeva ima jednostavne molekulske strukture, njihovi spektri NMR su poprilično kompleksni. Razlog tome je nastanak smjese monomernih i dimernih vrsta čiji udio, između ostalog, ovisi o temperaturi. U otopini pri sobnoj temperaturi spektri NMR derivata nitrozobenzena su relativno jednostavni zbog toga što se u otopini uglavnom nalaze u monomernom obliku. S druge strane, snižavanjem temperature otopine uz nitrozo monomere se javljaju i *E*- i *Z*-dimeri što spektre čini složenijima. Spektroskopija NMR se zadnjih godina koristila za proučavanje rotacije nitrozo skupine oko C–N veze u aromatskim C-nitrozo spojevima.<sup>4</sup> Istraživan je utjecaj elektron-odvlačećih i elektron-donirajućih supstituenata na slobodnu rotaciju NO skupine u odnosu na fenilni prsten te je ustanovljeno da je rotacija NO skupine povezana s mogućnošću derivata nitrozobenzena da tvore azodiokside.<sup>1</sup> Također, snižavanje temperature otopine na 170 K dovodi do usporavanja rotacije oko C–N veze nitrozo skupine, odnosno dolazi do zakočenja nitrozo skupine te se tako mogu razlikovati *ortho*-vodikovi atomi na ugljikovim atomima C-2 i C-6 u spektrima  $^1\text{H}$  NMR (slika 10).<sup>9</sup> Najveća razlika je u protonima H-2 i H-6 koji su u *ortho*-položaju s obzirom na nitrozo skupinu. Proton koji se nalazi u *syn*-položaju (H-2) prema nitrozo skupini je jako zasjenjen, a proton koji je u *anti*-položaju (H-6) je odsjenjen. Utjecaj nitrozo skupine na *meta*-protone je manji, tj. na H-3 je zanemarivo zasjenjujuć, a na H-5 je odsjenjujuć.<sup>6,15</sup> Također je dokazano da nesimetrični *ortho*-supstituirani nitrozobenzeni mogu postojati kao stabilni konformeri.<sup>25</sup>



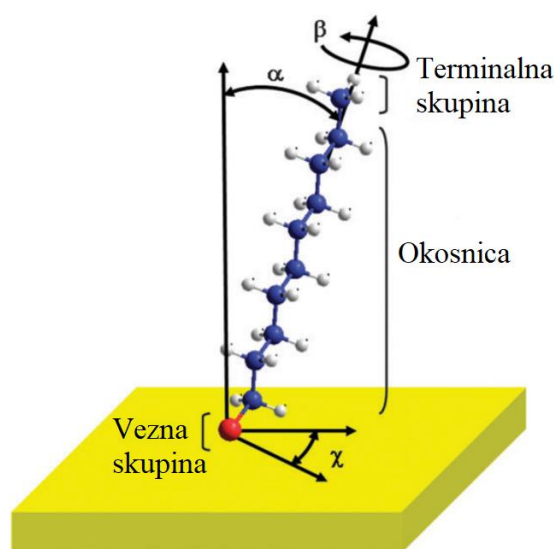
Slika 10. Utjecaj zasjenjenja nitrozo skupine na vodikove atome kod aromatskih C-nitrozo spojeva (slika preuzeta i prilagođena iz D.A. Fletcher, B.G. Gowenlock, K.G. Orrell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1997) 2201–2206.)

Za razlikovanje homo- i heterodimera nitrozobenzena u čvrstom stanju te za proučavanje stupnja polimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva koji sadrže više nitrozo skupina može se koristiti spektroskopija NMR u čvrstom stanju, <sup>13</sup>C CP-MAS (engl. *cross-polarization magic angle spinning carbon-13 nuclear magnetic resonance*).<sup>19,20</sup>

## 2.2. Samodruženi molekularni slojevi na površini zlata

### 2.2.1. Uvod

I. Langmuir i K. Blodgett prvi su izumili metodu pripreme tankih filmova organskih molekula na površinama.<sup>26,27</sup> Nakon njih, Zisman i suradnici opazili su da adsorpcijom alkil-amina na površinu platine dolazi do spontanog stvaranja molekularnog jednosloja, a 1983. godine Nuzzo i Allara su po prvi puta opisali strukturu dugolančanih alkil-disulfida adsorbiranih na površini zlata.<sup>28</sup> Takve strukture danas su poznate kao samodruženi molekularni jednoslojevi (SAM-ovi). Pojam „samodruživanje“ odnosi se na spontano povezivanje molekularnih podjedinica u uređene nanostrukture uglavnom nekovalentnim međumolekularnim interakcijama. Tijekom procesa samodruživanja, molekularne podjedinice (atomi, molekule, biomolekule, jednostavne biološke strukture) udružuju se tako da tvore kompleksniju strukturu s manje stupnjeva slobode. SAM-ovi se definiraju kao uređena molekularna udruženja nastala spontanom adsorpcijom aktivnog surfaktanta na površinu, najčešće čvrstog supstrata. Svaka molekula koja čini građevnu jedinku SAM-ova sadrži tri osnovna dijela: veznu skupinu (glavu), okosnicu (glavni lanac) i specifičnu terminalnu (aktivnu) skupina (slika 11).



Slika 11. Osnovni dijelovi građevnih jedinki od kojih se sastoje samodruženi molekularni jednoslojevi (slika preuzeta i prilagođena iz C. Vericat, M. E. Vela, G. Denitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 1805–1811.)

Vežna skupina u procesu samoudruživanja služi za vezanje molekule na površinu putem odgovarajuće veze. Interakcije između okosnica (npr. van der Waalove i hidrofobne sile) osiguravaju učinkovito pakiranje molekula unutar jednoslojeva. Terminalna skupina služi za povezivanje s drugim molekulama (biomolekulama ili nanostrukturama) preko kovalentnih veza ili slabih interakcija.<sup>29</sup>

SAM-ovi mogu nastati na ravnim površinama, ali i na strukturama različitih veličina i oblika kao što su koloidi, nanokristali ili nanoštapići. Kao supstrati za nastajanje SAM-ova se uz zlato najčešće koriste bakar, paladij, srebro i živa, uglavnom u obliku tankih filmova metala deponiranih na podlogu silicija, stakla ili tinjca. Za vezanje na metalni supstrat vrlo često se upotrebljavaju organske molekule sa funkcijskim skupinama koje sadrže sumpor kao što su tioli, tiocijanati ili disulfidi. Kao najbolji sustavi pokazali su se organosumporovi SAM-ovi na površini zlata, zbog jakog afiniteta sumpora prema zlatu te zbog mogućnosti pripreme SAM-ova sa širokim rasponom struktura. S obzirom da zlato kristalizira u plošno centriranoj kubičnoj rešetci, dobiveni filmovi imaju dominantnu (111) kristalografsku plohu. Nadalje, zlato je izrazito pogodan supstrat budući da se radi o inertnom metalu koji ne oksidira pri temperaturama nižim od tališta te ne reagira s atmosferskim kisikom niti s većinom kemikalija.

SAM-ovi se najjednostavnije i najčešće pripremaju iz otopine, ali se također mogu pripremiti iz plinske faze. Kod pripreme u otopini, supstrat se uroni u razrijeđenu otopinu adsorbata (koncentracije od 1–10 mmol dm<sup>-3</sup>) na 12–24 sata pri sobnoj temperaturi. Supstrat je pogodno držati što duže u otopini adsorbata kako bi se postigla maksimalna gustoća molekula na površini i smanjili strukturni defekti.<sup>30</sup> Nakon vađenja iz otopine, supstrat se ispere s velikom količinom otapala kako bi se uklonio fizisorbirani sloj te se osuši u struji argona ili dušika. Na konačnu strukturu pripremljenih SAM-ova utječu strukturne karakteristike adsorbata, koncentracija adsorbata, vrsta korištenog otapala, temperatura, vrijeme na koje je supstrat bio uronjen u otopinu adsorbata te čistoća adsorbata i supstrata.<sup>31</sup> Za pripremu iz plinske faze potrebna je aparatura za visoki vakuum, a manje je zastupljena zato što mnogi prekursori nemaju prikladan tlak para pa je nastajanje gusto pakirane faze često ograničeno kinetičkim čimbenicima.<sup>32,33</sup>

Posljednjih nekoliko desetljeća samoudruživanje organskih molekula na površinama koristi se za dizajn novih 2D struktura s jedinstvenim funkcionalnim svojstvima. SAM-ovi imaju potencijalnu primjenu u različitim područjima kemije, fizike, molekularne biologije, farmaceutske industrije te znanosti o materijalima. Primjenjuju se npr. za stabilizaciju i

funkcionalizaciju različitih nanostrukture te se upotrebljavaju kao aktivni ili pasivni elementi u elektroničkim uređajima. U medicini se koriste kao građevne jedinice za dizajn nosača biomolekula, kao testovi za bioprepoznavanje te kao obloge za implantate.<sup>34,35</sup>

### 2.2.2. Samoudruženi jednoslojevi organosumporovih spojeva na površini zlata (111)

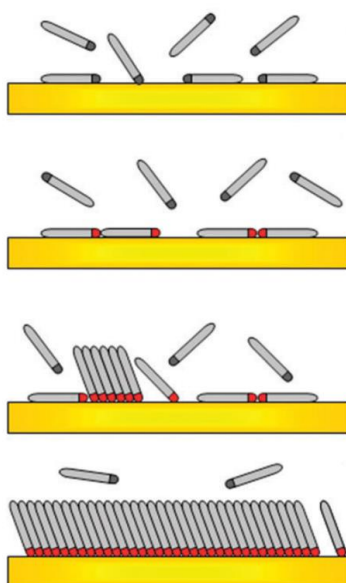
Mehanizmi nastajanja organosumporovih SAM-ova na površini zlata (111) razlikuju se ovisno o funkcijskoj skupini sa sumporom (tiolnoj, tiocijanatnoj ili disulfidnoj) koja se koristi za vezanje na zlato. Međutim, neovisno o korištenoj funkcijskoj skupini, prilikom nastanka organosumporovih SAM-ova na zlatu dolazi do stvaranja kovalentne veze S–Au čija je jakost oko 200 kJ mol<sup>-1</sup>. U slučaju alkiltiola, prihvaćen je mehanizam koji u prvom koraku obuhvaća kemisorpciju tiolne (-SH) skupine alkiltiola na površinu zlata (111) uz stvaranje S–Au veze. Pritom dolazi do oksidativne adicije S–H veze na površinu zlata (111), nakon čega slijedi reduktivno uklanjanje vodika.<sup>29</sup> Predloženi mehanizam adsorpcije organskih tiocijanata na površinu zlata (111) je redukcija tiocijanata posredstvom površine uz izlazak cijanida u obliku [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> prema jednadžbi (1):<sup>36</sup>



Molekule na površini supstrata zlata mogu zauzeti različite orijentacije, ovisno o jakosti međumolekularnih interakcija te steričkim smetnjama. DFT metodom je izračunato da su u slučaju alkiltiolatnih SAM-ova na površini zlata (111) molekule alkiltiola nagnute pod kutem ( $\alpha$ ) od oko 30° s obzirom na normalu na površinu, kut zakreta ( $\beta$ ) iznosi približno 55°, a azimutni kut ( $\chi$ ) približno 14° (slika 11). U usporedbi s alifatskim tiolima, molekule aromatskih tiola (npr. *p*-bifeniltiol, *p*-terfeniltiol te oligo(fenilen-etinilen)tiol) su nakon adsorpcije na površinu zlata (111) većinom manje nagnute unutar jednoslojeva što je posljedica steričkih efekata.<sup>37,38</sup>

Istraživanja dinamike nastajanja samoudruženih jednoslojeva organosumporovih SAM-ova na zlatu (111) iz plinske faze ukazala su na postojanje nekoliko različitih faza (slika 12).<sup>29</sup> U početnoj fazi, odnosno fazi fizisorpcije, molekule adsorbata se približavaju površini zlata pomoću van der Waalsovih interakcija. Iduća faza je kemisorpcija u kojoj se molekule adsorbata vežu na supstrat zlata (111) putem jake kovalentne S–Au veze. Ovo je i dalje faza

niske pokrivenosti površine koja se naziva „ležeća faza“, a čija se struktura može opisati jediničnom ćelijom ( $m \times \sqrt{3}$ ) pri čemu parametar  $m$  ovisi o duljini alkilnog lanca. Molekule u ovoj fazi su polegnute, s izduženim lancima koji su paralelni s površinom supstrata zlata (111) te imaju smanjenu mobilnost zbog steričkih smetnji. Daljnjom nukleacijom molekule zauzimaju sve veću površinu te dolazi do zasićenja supstrata zlata (111). Molekule se orijentiraju u uspravnu fazu uz pomoć van der Waalsovih interakcija između susjednih alkilnih lanaca. U uspravnoj fazi struktura alkiltiolatnih SAM-ova na površini zlata (111) može se opisati heksagonskom ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° rešetkom u kojoj su atomi sumpora približno udaljeni 5 Å.<sup>29</sup>



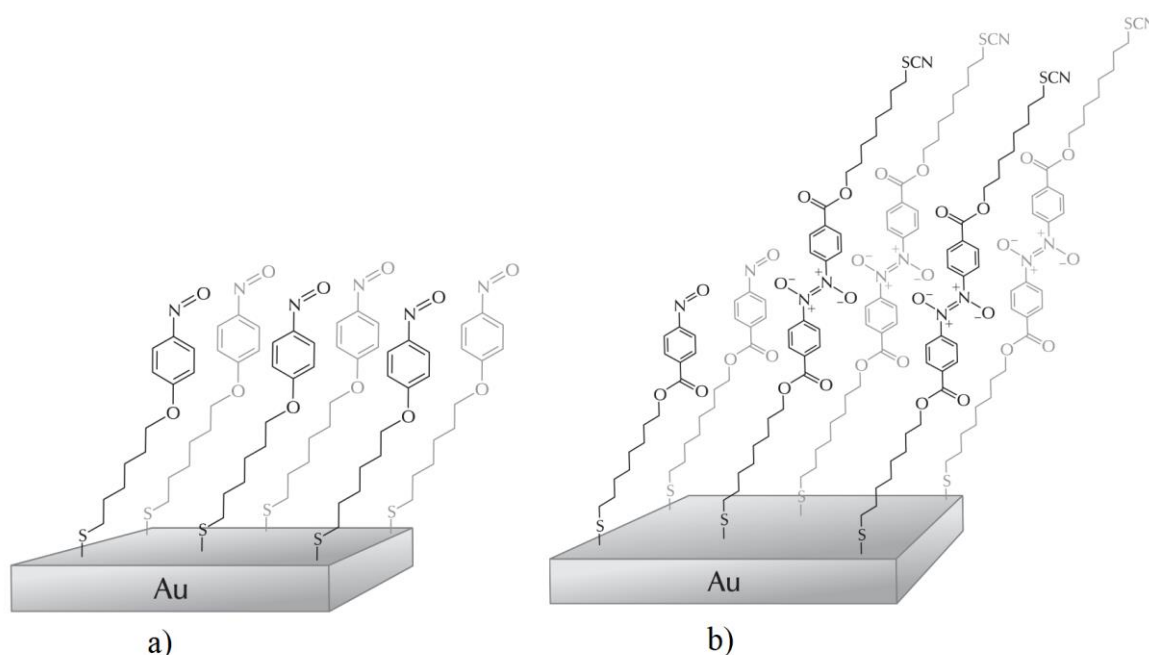
Slika 12. Različite faze koje se javljaju tijekom nastajanja alkiltiolatnog SAM-a na površini zlata (111) (preuzeto iz C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carrob, R. C.

Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 1810–1811.)

Općenito, konačnoj strukturi SAM-ova doprinose različite međumolekularne interakcije (npr. van der Waalsove sile, vodikove veze, elektrostatske sile,  $\pi$ - $\pi$  interakcije) te interakcije između molekula i supstrata. Uz ostale parametre, ključan faktor za nastanak uređenih samoudruženih molekularnih slojeva na površini zlata (111) su strukturne karakteristike samog adsorbata.

### 2.2.3. Samoudruženi jednoslojevi i dvoslojevi derivata nitrozobenzena na površini zlata (111)

Aromatski C-nitrozo spojevi mogu tvoriti samoudružene strukture na površini zlata (111) ako u svojoj strukturi sadrže tiolnu ili tiocijanatnu funkcijsku skupinu koja omogućuje nastajanje veze S–Au.<sup>3,4,12,39</sup> Zbog sposobnosti spontanog povezivanja preko azodioksidnih veza u dimerne strukture, aromatski C-nitrozo spojevi imaju mogućnost oblikovanja samoudruženih dvoslojeva (SAB-ova). Međutim, ako je alkilni lanac vezan na benzenski prsten preko kisikova atoma, nastaje samo jednosloj (SAM) jer elektron-donirajuća alkoksidna skupina u *para*-položaju rezonantno stabilizira monomerni nitrozo oblik preko kinoidne strukture te onemogućuje stvaranje dimera (slika 13a). Da bi došlo do formiranja SAB-ova, alkilni lanac koji završava sa tiolnom ili tiocijanatnom funkcijskom skupinom mora se vezati preko ugljikovog atoma na benzenski prsten sa slobodnom nitrozo skupinom (slika 13b).<sup>2</sup>

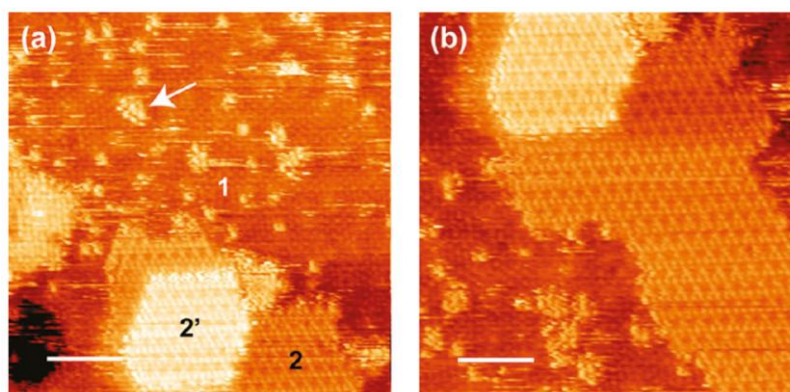


Slika 13. a) Samoudruženi molekularni jednosloj (SAM) s alkilnim lancem vezanim na benzenski prsten preko atoma kisika; b) Samoudruženi molekularni dvosloj (SAB) nastao interakcijama nitrozo skupina preko azodioksidne veze (preuzeto i prilagođeno iz I. Biljan, I. Halasz, S. Milovac, H. Vančik, *Kem. Ind.* **61** (2012) 427–434.)

Za proučavanje morfologije i strukturnih karakteristika SAM-ova i SAB-ova aromatskih C-nitrozo derivata na zlatu (111) korišteni su pretražni tunelirajući mikroskop (STM) i mikroskop



atomskih sila (AFM). Rezultati STM i AFM mjerenja pokazali su da uz nastanak SAM-ova, molekule derivata nitrozobenzena vezane na površinu zlata (111) mogu dimerizirati sa slobodnim nitrozo molekulama iz otopine pri čemu nastaju SAB-ovi.<sup>2,12</sup> STM slike visokog razlučivanja molekularnog sloja 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata na površini zlata (111) (slika 14) pokazale su da unutar SAM-ova molekule tvore heksagonsku strukturu (područje označeno s 1 na slici 14a).<sup>2</sup> Utvrđeno je da SAB-ovi također posjeduju heksagonsko strukturno uređenje s tim da je u ovom slučaju slaganje molekula nešto složenije (područja označena s 2 i 2' na slici 14a).<sup>2</sup> Nadalje, STM mikroskopijom visokog razlučivanja je opaženo da se drugi sloj organizira iz samo nekoliko molekula (označeno strelicom na slici 14a).



Slika 14. a)  $19,1 \text{ nm} \times 19,1 \text{ nm}$  i b)  $16,1 \text{ nm} \times 16,1 \text{ nm}$  STM snimke molekularnog sloja 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata na površini Au(111) s označenim jednoslojem (1) i dvoslojevima (2 i 2'); bijela strelica prikazuje izolirane molekule dimera i njihovu nukleaciju u 2D kristale (preuzeto iz I. Biljan, M. Kralj, T. M. Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 20267–20273.)

AFM mikroskopijom je također utvrđeno da na površini zlata (111) dolazi do samoudruživanja derivata nitrozobenzena u SAB-ove. Na AFM slikama uočena je pojava „otoka“ za koje je pretpostavljeno da pripadaju azodioksidnim dvoslojevima. Utvrđeno je da su prosječne visine „otoka“, koje bi trebale odgovarati razlici u visini dvoslojeva i jednoslojeva, u skladu s duljinama molekula određenim iz molekularnih modela čime je potvrđeno da „otoci“ odgovaraju dvoslojevima.<sup>2</sup>

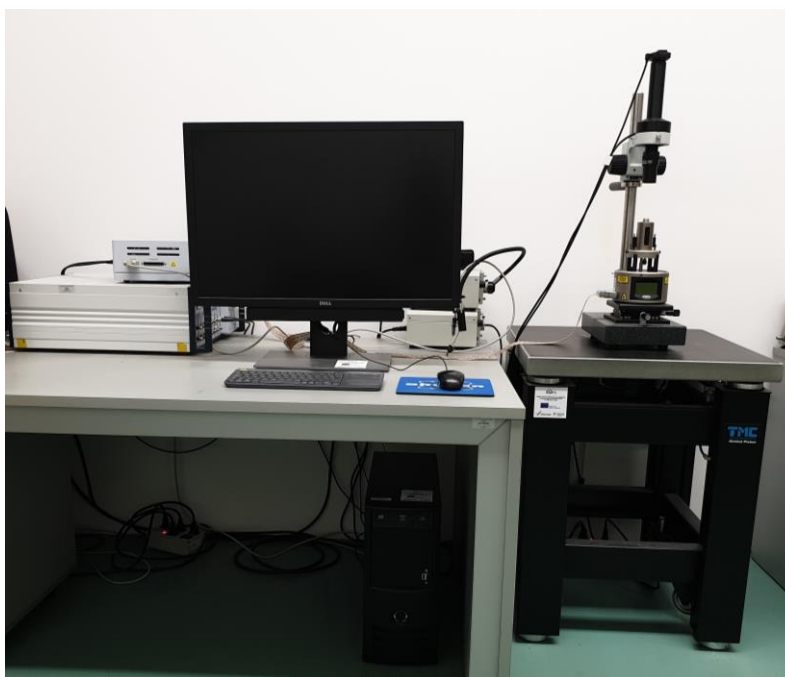
Nedavno je nastanak SAM-ova i SAB-ova različitih aromatskih C-nitrozo derivata na površini zlata (111) potvrđen i elipsometrijom kojom je mjerena prosječna debljina molekularnih slojeva.<sup>3,4</sup> Nadalje, pomoću elipsometrije te AFM i STM mikroskopije istražen je

utjecaj vremena adsorpcije i koncentracije otopine na nastajanje jednoslojeva i dvoslojeva aromatskih C-nitrozo derivata (3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata i 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata) na površini zlata (111).<sup>4</sup> Rezultati elipsometrijskih mjerenja pokazali su kako porastom vremena adsorpcije i koncentracije otopine dolazi do povećanja debljine nastalog molekularnog sloja što je ukazalo na nastajanje dvoslojeva. To je dodatno potvrđeno i AFM i STM mikroskopijom koje su također pokazale da s duljim vremenom adsorpcije i većom koncentracijom otopine dolazi do nastanka uređenijih domena koje su pripisane jednoslojevima i dvoslojevima.<sup>4</sup>

Budući da SAB-ovi nastaju preko azodioksidnih veza, a ranije je utvrđeno da nitrozobenzon i njegovi derivati pokazuju fotokromni i termokromni učinak u čvrstom stanju, ovi sustavi imaju potencijalnu primjenu kao molekularni „ON-OFF“ prekidači. Uz to, SAB-ovi derivata nitrozobenzena na međupovršini imaju izložene reaktivne sumporove atome, koji bi reakcijom sa zlatnim nanočesticama ili deponiranim atomima zlata mogli tvoriti metalne kontakte za molekularnu elektroniku.<sup>30</sup>

### 2.3. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Oslikavanje pojedinačnih atoma bio je nedostižan cilj sve do izuma pretražnog tunelirajućeg mikroskopa (STM-a) 1981. godine. Otkrićem ovog instrumenta omogućeno je detaljnije istraživanje površina na atomskoj skali. Po prvi puta, pojedinačni atomi na površini ravnih supstrata postali su vidljivi u realnom vremenu i prostoru te su G. Binnig i H. Rohrer, izumitelji STM-a, nagrađeni Nobelovom nagradom za fiziku 1986. godine.<sup>40</sup> U prvih nekoliko godina nakon izuma STM-a, istražene su površine velikog broja metala i poluvodiča s atomskim razlučivanjem. Danas je STM neizostavan alat za proučavanje površina. Unatoč velikoj primjeni, ipak postoje neka ograničenja STM-a, a glavno je da se ovim mikroskopom mogu istraživati samo vodljivi uzorci, budući da se slika površine uzorka dobiva na temelju mjerenja struje tuneliranja između vrha i uzorka. Zbog potrebe za karakterizacijom površina uzoraka koji ne vode struju, razvijena je mikroskopija atomskih sila, AFM (slika 15).



Slika 15. Mikroskop atomskih sila korišten u eksperimentalnim mjerenjima u ovome radu

Mikroskop atomskih sila izumio je Binnig 1985. godine te su ubrzo nakon njegova izuma Binnig, Quate i Gerber predstavili prvi radni prototip (1986.). AFM radi na principu pretraživanja površine uzorka pomoću sonde, stvarajući mapu visine ili topografije površine.<sup>2</sup> Budući da AFM i STM instrumenti dijele nekoliko zajedničkih komponenti, relativno je

jednostavno izraditi uređaj koji je sposoban vršiti obje vrste mikroskopskih mjerenja. Zbog sličnih tehnika snimanja, STM i AFM se svrstavaju u istu kategoriju mikroskopa, a to su mikroskopi sa pretražnim sondama (engl. *Scanning probe microscope*, SPM).

AFM se razlikuje od drugih mikroskopa, poput optičkih i elektronskih mikroskopa, jer ne stvara sliku fokusiranjem elektrona ili svjetlosti na površinu.<sup>41,42</sup> AFM pruža niz prednosti u odnosu na konvencionalne mikroskopske tehnike. Pomoću AFM-a uzorak se može proučavati u tri dimenzije ( $x$ ,  $y$ ,  $z$  – gledano prema površini uzorka) čime se omogućuje prikaz trodimenzijske slike površine uzorka. AFM ne zahtijeva posebne uvjete mjerenja kao što je vakuum niti posebnu pripremu uzorka te ima sposobnost oslikavanja uzoraka na zraku te u tekućem mediju. Također se pokazao korisnim za niskotemperaturna mjerenja i za istraživanja površine pri ultravisokom vakuumu.<sup>43</sup>

AFM se zbog svojih karakteristika može upotrijebiti u raznim područjima prirodnih znanosti te omogućuje mjerenje brojnih površinskih svojstava materijala u tekućim medijima i na zraku. AFM mikroskopijom mogu se istraživati različiti materijali i njihova svojstva, kao što su poluvodiči, tanki filmovi i premazi, materijali za pohranu i proizvodnju energije, piezoelektrični i feroelektrični materijali te mnogi drugi. AFM mikroskopija postala je nezaobilazna tehnika za istraživanja na nanoskali te za industrijska istraživanja. Dobar primjer za to je industrija poluvodiča, gdje se AFM koristi u kontroli kvalitete prilikom izrade silicijevih integriranih krugova. Zrakoplovna i automobilska industrija uvelike se oslanjaju na AFM u razvoju materijala. Pomoću AFM-a mogu se istraživati različita mehanička svojstva na nanoskali i u potpunosti okarakterizirati uzorci materijala u roku od par sati.<sup>41,44</sup>

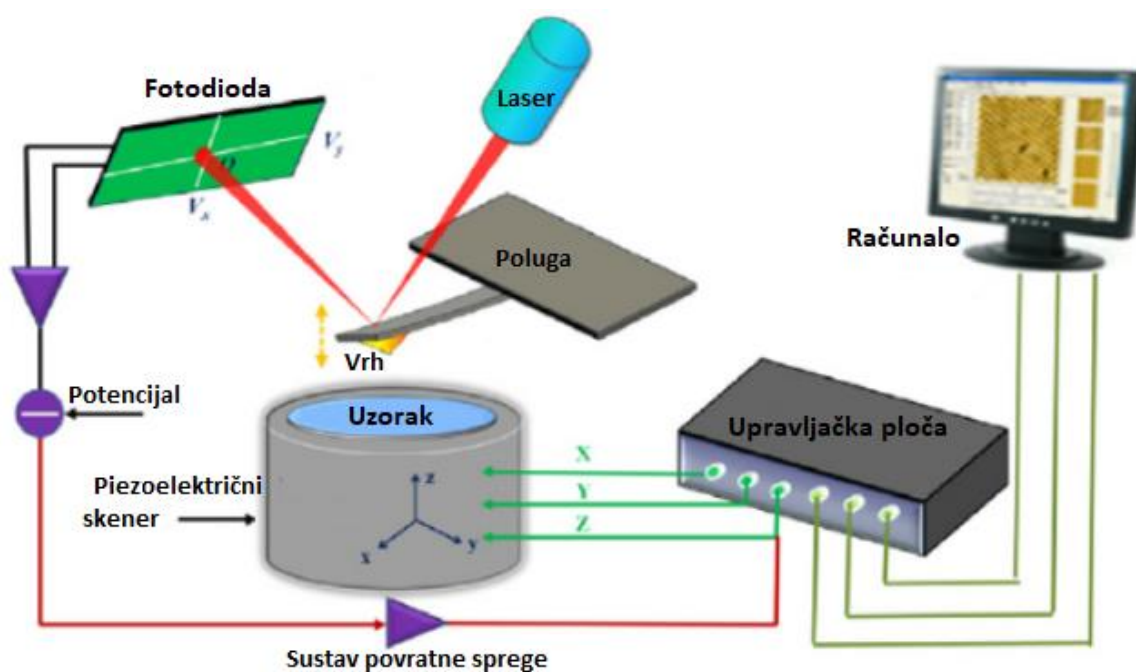
AFM se sastoji od mikroskopa, upravljačke elektronike i računala (slika 16). Mikroskop se sastoji od skenera, koji pomiče uzorak u tri dimenzije ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) na pikometarskoj skali u odnosu na vrh sonde, nosača uzorka i glave AFM-a unutar koje se nalazi opruga sa sondom, laser te fotodetektor. Konfiguracija AFM-a uključuje i integrirani optički mikroskop za vizualiziranje uzorka i vrha sonde.<sup>41</sup>

Skeneri AFM-a su izrađeni od piezoelektričnih materijala različitih geometrija koje se izdužuju odnosno skupljaju s primijenjenim naponom. Piezoelektrični XYZ-skener je odgovoran za pomicanja između vrha i uzorka u  $x$ ,  $y$ ,  $z$ -smjerovima te omogućuje vizualiziranje u 3D. Slika reljefa površine uzorka dobiva se uz pomoć piezoelektričnog translacijskog postolja koje pomiče uzorak ispod vrha ili vrh preko površine uzorka s točnošću od nekoliko Å. Svi

piezoelektrični skeneri podložni su nelinearnostima koje su u modernim AFM uređajima jednim dijelom ublažene korekcijskim softverskim sustavom.<sup>41</sup>

Element senzora sile sastoji se od opruge koja može biti napravljena od Si, SiO<sub>2</sub> ili Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a dugačak je nekoliko stotina mikrometara s integriranim vrhom. Radijusi zakrivljenosti komercijalnih vrhova obično iznose 10 do 20 nm.<sup>34</sup>

Upravljačka ploča se nalazi između računala i mikroskopa te služi za generiranje signala koji pogoni skener te sve ostale motorizirane komponente u mikroskopu. Sustav povratne sprege održava zadane vrijednosti koje su podešene na računalu. Uglavnom se sustavom povratne sprege kontrolira otklon poluge.



Slika 16. Shematski prikaz mehanizma rada AFM-a (preuzeto i prilagođeno iz B. Kyeyune, *African Institute for Mathematical Sciences (AIMS)*, Diplomski rad, African Institute for Mathematical Sciences (AIMS), Lappeenranta University Of Technology, Finland, 2017.)

Teorijski opis rada AFM-a temelji se na mjerenju sila međudjelovanja između vrha i površine uzorka tako što se očitavaju promjene u refleksiji laserske zrake uslijed pomaka poluge uzrokovanog interakcijom s uzorkom. Interakcijom uzorka i vrha dolazi do sila privlačenja ili

odbijanja. Ove sile daju informacije o topografiji uzorka. Sile koje djeluju na površinu uzorka opisane su Hookeovim zakonom (jednadžba 2):<sup>45</sup>

$$F = -k \cdot x \quad (2)$$

Oznaka  $F$  predstavlja silu,  $k$  je konstanta opruge, a  $x$  je otklon poluge. Ako su vrh i uzorak blizu jedan drugome, sila privlačenja otklanja polugu prema uzorku, a kada je vrh u kontaktu s uzorkom, sila odbijanja otklanja polugu dalje od uzorka. Sila međudjelovanja vrha i površine obično je van der Waalsova i ima red veličine od samo nekoliko pN do nN. Iz tog razloga važno je da poluga ima malu masu te da je cijeli uređaj dobro vibracijski izoliran. Iz jednadžbe (2) se može primijetiti da sonda s velikom konstantom opruge koja je od tvrdog materijala ili ima veći otklon poluge rezultira i većom primijenjenom silom. Konstanta opruge  $k$  je postavljena u rasponu od 0,01–100 nm. Dakle, upadna laserska zraka reflektira se o površinu poluge, a svaki otklon poluge uzrokuje promjene u smjeru reflektirane zrake. Detektor visokog razlučivanja koristi se kako bi registrirao ove promjene koje mogu biti velike ili male pri čemu je detektor dovoljno osjetljiv da detektira i jako male otklone.

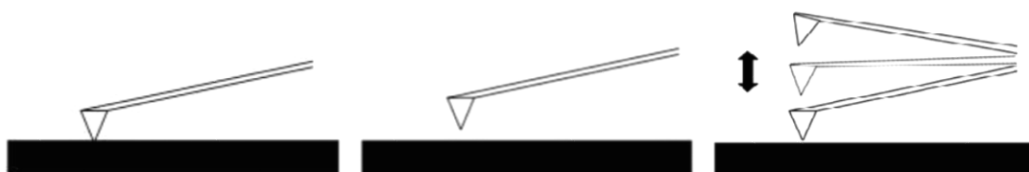
Razlikujemo tri različita načina (moda) rada AFM-a: kontakti, nekontakti i način isprekidanog kontakta odnosno “tapkajući” način (slika 17).

Kod kontaktnog načina rada vrh sonde je u kontinuiranom kontaktu s površinom uzorka te se mjere odbojne interakcije između vrha i uzorka. Kontaktni način uglavnom najbrže oslika površinu uzorka, ali je pri tome može deformirati. Nadalje, to je jedini način kojim se može postići atomsko razlučivanje. Nedostatak je nizak intrinzični omjer signala i šuma u usporedbi s nekontaktnim i „tapkajućim“ načinom rada koji prate modulirane signale.<sup>46,47</sup>

U nekontaktnom načinu rada (vrh ne dodiruje uzorak) poluga oscilira neposredno iznad svoje rezonantne frekvencije i ta se frekvencija smanjuje kako se vrh približava površini uzorka te se pri tome mjere privlačne sile. Ova metoda koristi vrlo slabu silu na uzorak, što potencijalno produžuje vijek trajanja oštrog vrha sonde koji tijekom cijelog postupka oslikavanja ostaje oštar. Ovaj način rada obično ne pruža vrlo dobro razlučivanje osim ako uzorak nije pod visokim vakuumom.<sup>47,48</sup>

Kod “tapkajućeg” načina rada vrh samo povremeno dolazi u kontakt s površinom uzorka pri čemu se izmjenjuju privlačne i odbojne interakcije.<sup>49</sup> Tijekom oslikavanja ovim načinom rada, poluga oscilira pri svojoj rezonantnoj frekvenciji. Pritom se mjere odstupanja od

rezonantne frekvencije ili amplitude titranja koja su uzrokovana interakcijom između vrha sonde i površine uzorka. Ovaj način rada koristi se za dobivanje informacija o topografiji površine te za mapiranje različitih svojstava heterogenih uzoraka. Ova metoda je “mekša” od kontaktnog načina rada AFM-a jer vrh nije u direktnom kontaktu s površinom uzorka, ali zahtijeva duže vrijeme oslikavanja.<sup>47,48,50</sup>



Slika 17. Prikaz kontaktnog, nekontaktnog i “tapkajućeg” načina rada AFM-a (slika preuzeta iz

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Physical\\_Methods\\_in\\_Chemistry\\_and\\_Nano\\_Science\\_\(Barron\)/09%3A\\_Surface\\_Morphology\\_and\\_Structure/9.02%3A\\_Atomic\\_Force\\_Microscopy\\_\(AFM\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/09%3A_Surface_Morphology_and_Structure/9.02%3A_Atomic_Force_Microscopy_(AFM)))

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

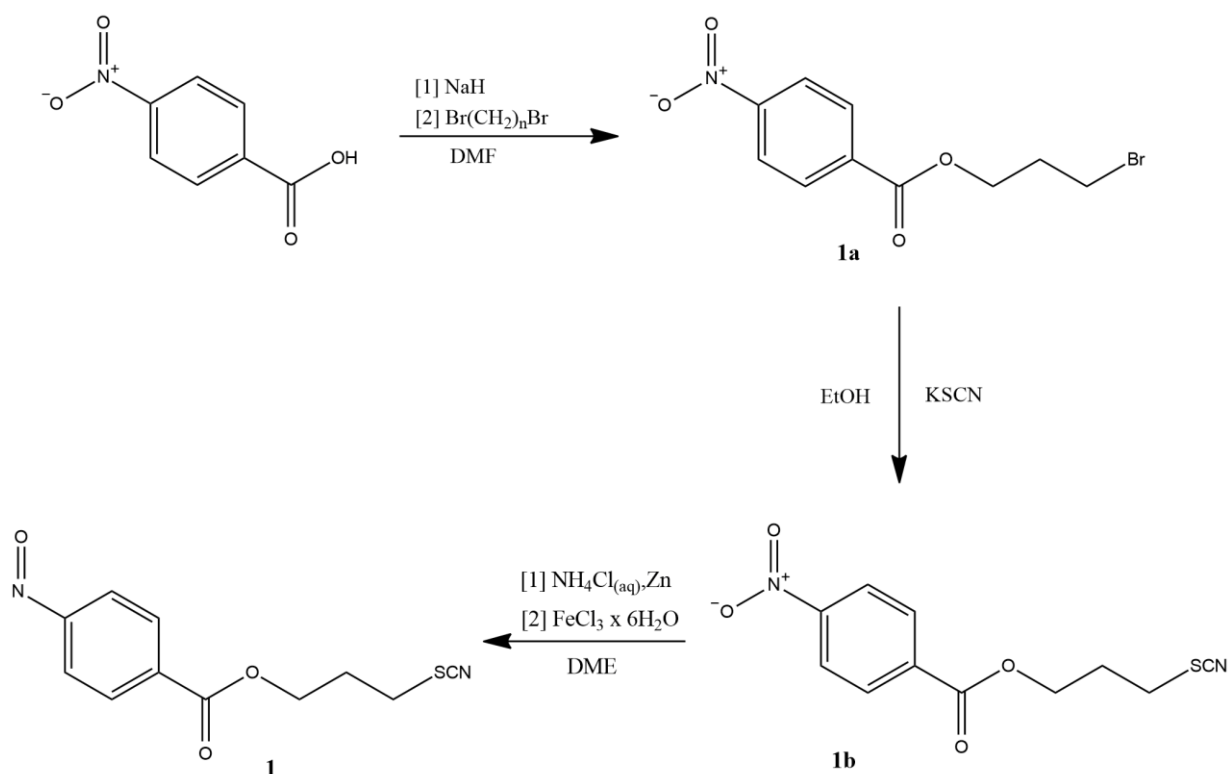
### 3.1. Materijali i metode

Svi reagensi i kemikalije korišteni u ovom radu bili su analitičke čistoće, a upotrijebljena otapala bila su *p.a.* čistoće te su korištena bez dodatnog pročišćavanja. Tankoslojnom kromatografijom na pločicama silikagela 60F<sub>254</sub> (*Merck*) praćen je tijek reakcija, a detekcija je provedena pomoću joda i UV zračenja. Za pročišćavanje produkata korištena je kromatografija na stupcu sa silikagelom veličine zrnaca 0,0063-0,200 mm (*Sigma-Aldrich*). Za identifikaciju dobivenih spojeva korištene su spektroskopije NMR i FT-IR. Spektri NMR snimljeni su na spektrometru *Bruker Advance III HD 400 MHz/54 mm* opremljenim 5 mm inverznom probom BBI sa Z-gradijentnom zavojnicom (model PA BBI1H/D-BB Z). Kao otapalo je korišten deuterirani kloroform (CDCl<sub>3</sub>), a kao unutarnji standard tetrametilsilan (TMS). IR spektri snimljeni su na *PerkinElmer UATR Two* spektrometru u području od 4000 do 400 cm<sup>-1</sup> uz spektralno razlučivanje od 4 cm<sup>-1</sup>.



### 3.2. Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (1)

Derivat nitrozobenzena korišten u ovome radu pripremljen je sintetskim putem prikazanim na slici 18.



Slika 18. Sintetetski put priprave 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (1)

#### 3.2.1. Sinteza 3-brompropil-4-nitrobenzoata (1a)

U otopinu 3-nitrobenzojeve kiseline (0,81 g, 4,86 mmol) u 35 cm<sup>3</sup> dimetilformamida (DMF) ohlađenu na 0 °C uz stalno miješanje doda se natrijev hidrid (0,25 g, 60 % disperzija u mineralnom ulju). Dobivena suspenzija se miješa pri 0 °C oko 1 sat te se u nju potom doda 1,3-dibrompropan (3,0 cm<sup>3</sup>, 29,19 mmol). Nakon toga, smjesa se nastavi miješati pri sobnoj temperaturi 24 sata. Nakon 24 sata, u smjesu se doda 20 cm<sup>3</sup> zasićene otopine amonijeva klorida kako bi se zaustavila reakcija. Smjesa se ekstrahira tri puta sa po 20 cm<sup>3</sup> etil-acetata. Organski ekstrakti se suše na bezvodnom natrijevom sulfatu (oko 20 minuta) te se upare pri sniženom tlaku. Zatim se dobiveni ostatak pročišćava kromatografijom na stupcu silikagela. U početku se kao eluens koristi smjesa petroletera i diklormetana (DCM) u omjeru 3:1 dok ne izađe sav 1,3-dibrompropan uz praćenje detekcijom jodom na TLC-u. Zatim se nastavi eluirati sa čistim

diklormetanom. Nakon izlaska 3-brompropil-4-nitrobenzoata sa kromatografske kolone, otapalo se upari. Dobiveno je 0,92 g spoja **1a** u obliku svijetlo žutog ulja, koje prelazi u krutinu čuvanjem u zamrzivaču ( $\eta = 66\%$ ).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 8,32 (m, 2H); 8,25 (m, 2H); 4,56 (t, 2H,  $J = 6,6$  Hz); 3,57 (t, 2H,  $J = 6,6$  Hz); 2,39 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 164,5; 150,6; 135,4; 130,7; 123,6; 63,7; 31,6; 29,1.

**IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1715; 1524; 1346; 1270.

### 3.2.2. Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrobenzoata (**1b**)

U otopinu spoja **1a** (0,92 g, 3,19 mmol) u etanolu (10 cm<sup>3</sup>) doda se kalijev tiocijanat (0,47 g, 4,84 mmol) te se smjesa refluksira 4 sata uz miješanje. Tijek reakcije prati se TLC-om na pločicama silikagela razvijenim u diklormetanu. Nakon 4 sata reakcijska smjesa se profiltrira te se otapalo upari. U ostatak se doda 10 cm<sup>3</sup> destilirane vode te se otopina ekstrahira tri puta sa po 20 cm<sup>3</sup> dietil-etera. Odvojeni organski ekstrakti se potom suše na bezvodnom natrijevom sulfatu (oko 20 min), profiltriraju te se otapalo upari. Dobiveno je 0,72 g spoja **1b** u obliku žutog ulja koje čuvanjem u zamrzivaču prelazi u krutinu ( $\eta = 85\%$ ).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 8,32 (m, 2H); 8,22 (m, 2H); 4,57 (t, 2H,  $J = 6,0$  Hz), 3,16 (t, 2H,  $J = 6,9$  Hz); 2,40 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 164,5; 150,7; 135,0; 130,8; 123,6; 63,0; 30,7; 29,1.

**IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 2151, 1722, 1520, 1348, 1271.

### 3.2.3. Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (**1**)

U otopinu spoja **1b** (0,30 g, 1,13 mmol) u 7 cm<sup>3</sup> 1,2-dimetoksietana doda se otopina amonijevog klorida (0,212 g, 3,96 mmol) u 4 cm<sup>3</sup> destilirane vode. Fini prah cinka aktivira se pomoću 10 %-tne klorovodične kiseline, nakon čega se ispere destiliranom vodom i acetonom na sinter-lijevku. Takav aktivirani cink (0,30 g, 4,52 mmol, 4 ekv.) se doda u reakcijsku smjesu u malim obrocima uz snažno miješanje te se reakcijska smjesa nastavi miješati još 30 minuta na sobnoj temperaturi. Nakon 30 minuta, reakcijska smjesa se profiltrira preko sinter-lijevka te ispere malom količinom 1,2-dimetoksietana. Sakupljeni filtrat se ohladi u ledenoj kupelji (-5 °C, smjesa leda i soli) te mu se doda ohlađena otopina FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,611 g, 2,26 mmol, 2 ekv.) u 4,5 cm<sup>3</sup> vode i 2 cm<sup>3</sup> etanola. Nakon toga se otopina miješa uz hlađenje 10 minuta pa se potom ekstrahira tri puta sa po 10 cm<sup>3</sup> etil-acetata. Odvojeni organski ekstrakti se spoje i suše na

bezvodnom natrijevom sulfatu (oko 20 min) te se profiliraju i upare pri sniženom tlaku. Dobiveno narančasto ulje odmah se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens. Dobiveno je 0,10 g zelenog uljastog spoja koji čuvanjem u zamrzivaču prelazi u krutinu žute boje ( $\eta = 36\%$ ).

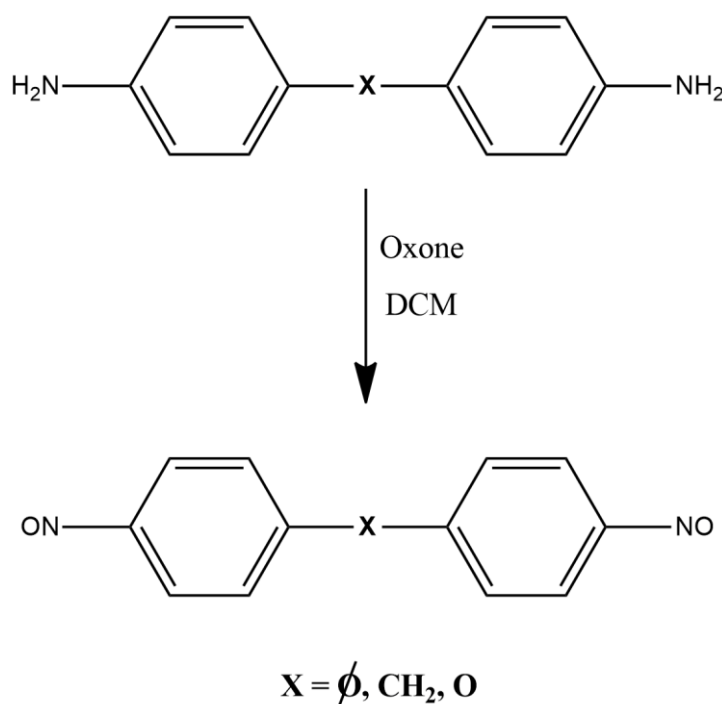
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  / ppm: 8,31 (m, 2H); 7,97 (m, 2H); 4,57 (t, 2H,  $J = 6,0$  Hz); 3,16 (t, 2H,  $J = 6,8$  Hz); 2,40 (m, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  / ppm: 165,0; 164,2; 134,7; 131,2; 120,5; 62,9; 30,8; 29,1.

**IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 2153; 1714; 1263; 1253.

### 3.3. Sinteza aromatskih dinitrozo derivata

Aromatski dinitrozo spojevi pripravljeni su oksidacijom odgovarajućih diamino spojeva (slika 19) prema ranije opisanom postupku. Sinteza 4,4'-dinitrozobifenila (**2**) provedena je u otopini uz inertnu atmosferu dušika, dok su sinteze bis(4-nitrozofenil)metana (**3**) i 4,4'-oksibis(nitrozobenzena) (**4**) provedene mehanokemijski u čvrstom stanju.<sup>51</sup> Za pročišćavanje produkata korištena je kromatografija na stupcu sa silikagelom.



Slika 19. Sinteza aromatskih dinitrozo spojeva iz odgovarajućih diamino spojeva uz *Oxone* kao reagens

### 3.3.1. Sinteza 4,4'-dinitrozobifenila (**2**)

U ledom hlađenu otopinu benzidina (200 mg, 1,1 mmol) u diklormetanu (10 cm<sup>3</sup>) u atmosferi dušika, dokapava se vodena otopina *Oxone*-a (667 mg; 2,2 mmol; 20 cm<sup>3</sup>). Nakon završetka dokapavanja vodene otopine *Oxone*-a reakcijska smjesa se miješa još 5 minuta na magnetskoj miješalici. Odvoje se slojevi, a vodeni sloj se ekstrahira tri puta sa po 15 cm<sup>3</sup> diklormetana. Sakupljeni zeleni organski ekstrakti isperu se destiliranom vodom, a zatim vodenom otopinom natrijeva klorida te se osuše na bezvodnom natrijevom sulfatu. Otapalo se upari te se sirovi produkt pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz kloroform kao eluens. Dobiveno je 11,9 mg spoja **2** u obliku zelenih kristalića koji brzo promijene boju u svijetlo žutu ( $\eta = 5,1$  %). **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 8,03 (d, 4H,  $J = 8,5$  Hz); 7,91 (d, 4H,  $J = 8,5$  Hz). **IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 3080; 3051; 1596; 1485; 1397; 1277; 1255; 1114; 816.

### 3.3.2. Sinteza bis(4-nitrozofenil)metana (**3**) i 4,4'-oksibis(nitrozobenzena) (**4**)

U čeličnu posudu za mlin s dvije čelične kuglice promjera 7 mm doda se odgovarajući 4,4'-diamino spoj (0,5 mmol), *Oxone* (2,0 mmol) i natrijev hidrogenkarbonat (4,0 mmol). Posuda za mlin se čvrsto zategne te se smjesa melje 1 sat bez dodatka otapala na frekvenciji 25 Hz. Nakon mljevenja, smjesa se ispere nekoliko puta s kloroformom te se odvoji organski dio. Otapalo se upari, a dobiveni ostatak se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela.

### 3.3.3. Sinteza bis(4-nitrozofenil)metana (**3**)

Sirovi produkt pročisti se kromatografijom na stupcu silikagela u sustavu otapala petroleter:etil-acetat = 7:3. Dobiveno je 28,6 mg spoja **3** u obliku zelenih kristalića ( $\eta = 25,3$  %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 7,91 (d, 4H,  $J = 8,3$  Hz); 7,49 (d, 4H,  $J = 8,3$  Hz); 4,21 (s, 2H).

**<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 165,1; 147,6; 129,8; 121,5; 42,1.

**IR (ATR)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 3049; 2918; 2853; 1592; 1504; 1447; 1411; 1344; 1310; 1183; 1114; 877; 825; 777.

### 3.3.4. Sinteza 4,4'-oksibis(nitrozobenzena) (**4**)

Sirovi produkt pročisti se kromatografijom na stupcu silikagela u sustavu otapala petroleter:etil-acetat = 9:1. Dobiveno je 9,9 mg spoja **4** u obliku plavo-zelenih kristalića ( $\eta = 8,7$  %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 8,00 (d, 4 H,  $J = 8,9$  Hz); 7,26 (d, 2H,  $J = 8,9$  Hz).

**<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 163,4; 161,3; 123,9; 119,2.

IR (ATR)  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3067; 3049; 1586; 1493; 1414; 1241; 1201; 1181; 1168; 1112; 951; 877; 837.

### 3.4. Molekularni slojevi aromatskih nitrozo derivata na površini zlata (111)

Za AFM mjerenja morfologije i topografije molekularnih slojeva aromatskih nitrozo derivata 1–4 na površini zlata (111) potrebna je ravna i čista površina zlata kako bi se molekule što ravnomjernije adsorbirale te organizirale u uređene strukture. U ovom radu korišteni su komercijalni filmovi zlata (111) debljine 150 do 200 nm napareni na podlogu tinjca (*Phasis*). Prije svakog mjerenja površina zlata je obrađena metodom opuštanja plamenom (engl. *Flame annealing*) kako bi se povećao broj ravnih terasa i uklonile nečistoće. Metoda opuštanja plamenom provodi se brzim prelaženjem plamena preko supstrata zlata do pojave crvenog obojenja koje se jasno uoči u zamračenom prostoru (u ovom radu je korišten plin butan). Zatim se supstrat zlata ohladi u struji argona.

Molekularni slojevi spoja **1** pripremljeni su uranjanjem supstrata zlata (111), koji je prethodno obrađen metodom opuštanja plamenom, u otopinu spoja **1** koncentracije  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  (otapalo apsolutni etanol:kloroform = 1:1) na 1 sat. Zatim je supstrat izvađen iz otopine i temeljito ispran s otapalom kako bi se uklonio fizisorbirani sloj molekula nakon čega je osušen u struji argona. Tako pripremljeni molekularni slojevi spoja **1** korišteni su za daljnju pripremu molekularnih slojeva spojeva **2**, **3** i **4**.

Molekularni slojevi spojeva **2**, **3**, i **4** pripremljeni su uranjanjem supstrata zlata (111), na koji je prethodno vezan molekularni sloj spoja **1**, u otopinu određenog dinitrozo spoja koncentracije  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  (otapalo apsolutni etanol:kloroform = 1:1) na 24 sata. Nakon 24 sata supstrat je izvađen iz otopine, temeljito ispran otapalom te osušen u struji argona.

Kod pripreme molekularnih slojeva na površini zlata (111), svo suđe je oprano *piranha* otopinom (vruća smjesa koncentrirane sumporne kiseline i 30 %-tnog vodikovog peroksida u omjeru 3:1) te je zatim isprano deioniziranom vodom i acetonom.

### 3.5. Karakterizacija molekularnih slojeva na površini zlata (111) mikroskopijom atomskih sila

Karakterizacija molekularnih slojeva spojeva 1–4 na površini zlata (111) provedena je mikroskopijom atomskih sila (AFM). AFM mjerenja provedena su na uređaju *MultiMode 8* (*Bruker*) pomoću piezoelektričnog skenera s rasponom skeniranja u xy-smjeru od  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  i u z-smjeru od  $2,5\ \mu\text{m}$ . Mjerenja su provedena u „tapkajućem“ načinu rada sa sondama izrađenim od silicija (*Bruker*, NCHV-A, nominalna frekvencija 320 kHz, nominalna konstanta opruge 40 N/m) pri sobnoj temperaturi i vlažnosti zraka od 30–45 %. Brzina oslikavanja iznosila je između 1–2 Hz uz razlučivost skeniranja od 256 uzoraka po retku. Za obradu i analizu slika korišten je softver *NanoScope Analysis 2.0* (*Bruker*).

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

Svojstvo reverzibilne dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva otvara mogućnost dizajna samoudruženih azodioksidnih dvoslojeva (SAB-ova) i višeslojeva na površinama. Prijašnja istraživanja pretražnom tunelirajućom mikroskopijom (STM), mikroskopijom atomskih sila (AFM) i elipsometrijom pokazala su da adsorpcijom derivata nitrozobenzena sa sumporom na površinu zlata (111) dolazi do nastajanja samoudruženih jednoslojeva (SAM-ova) i samoudruženih dvoslojeva (SAB-ova).<sup>2,3</sup> Samoudruženi dvoslojevi nastaju interakcijama nitrozo skupina izloženih na međupovršini jednosloja i slobodnih nitrozo molekula u otopini preko azodioksidnih veza. Nadalje, nedavno je istražen utjecaj eksperimentalnih uvjeta (vremena adsorpcije i koncentracije otopine) na nastajanje jednoslojeva i dvoslojeva derivata nitrozobenzena sa sumporom na površini zlata (111).<sup>4</sup> Elipsometrijskim mjerenjima utvrđeno je povećanje debljine filmova s povećanjem vremena adsorpcije i koncentracije otopine što upućuje na veću sposobnost derivata nitrozobenzena da tvore dvoslojeve pri tim uvjetima. Ovi zaključci dodatno su potkrijepljeni topografskim AFM i STM slikama molekularnih slojeva.

U ovom radu istražena je mogućnost nastajanja azodioksidnih višeslojeva na površini zlata (111) temeljena na polimerizacijskim svojstvima aromatskih dinitrozo spojeva. Ranije utvrđeni eksperimentalni uvjeti<sup>4</sup> upotrijebljeni su za ciljanu pripravu SAM-ova s nitrozo skupinama izloženim na međupovršini jednosloja koje su zatim podvrgnute interakcijama s različitim derivatima aromatskih dinitrozo molekula (slika 2). U tu svrhu sintetiziran je aromatski nitrozo derivat **1** koji u svojoj strukturi sadrži atom sumpora preko kojeg se može vezati na površinu zlata (111) te su sintetizirani aromatski dinitrozo derivati **2–4** koji se razlikuju u premosnicama između benzenskih prstenova. Azodioksidni višeslojevi pripremljeni su vezanjem aromatskih dinitrozo derivata **2–4** na slobodne nitrozo skupine derivata **1** prethodno vezanog preko sumpora na površinu zlata (111). Morfološke i topografske karakteristike molekularnih slojeva aromatskih nitrozo derivata (**1–4**) na površini zlata (111) proučene su AFM mikroskopijom.

#### 4.1. Priprava aromatskih nitrozo derivata (1–4)

Nitrozo spoj **1** pripravljen je u tri sintetska koraka prema postupku iz literature.<sup>52</sup> Prvi korak je esterifikacija 4-nitrobenzojeve kiseline s 1,3-dibrompropanom. U drugom koraku je provedena nukleofilna supstitucija ( $S_N2$ ) s tiocijanatom kako bi se na mjesto broma uveo sumpor koji omogućuje vezanje molekula na površinu zlata (111). Zadnji korak pripreve je redukcija nitro skupine u nitrozo skupinu. S obzirom na sporedne reakcije koje se paralelno odvijaju u reakcijskoj smjesi (poput nastajanja azoksi nusprodukta) i mogućnost oksidacije nitrozo spojeva s kisikom iz zraka ovaj korak sinteze ima najmanje iskorištenje. Također, sirovi produkt je nužno pročititi kromatografijom na stupcu silikagela (slika 20) odmah nakon izolacije iz reakcijske smjese. Spoj **1** je izoliran u obliku *E*-dimera (svijetlo žute boje) što je utvrđeno analizom IR spektra u kojem se može uočiti intenzivna vrpca pri  $1263\text{ cm}^{-1}$  karakteristična za asimetrično istežanje *E*-azodioksidne veze. Opaženo je da duljim stajanjem na zraku i sobnoj temperaturi dimerni oblik spoja **1** mijenja boju iz žute u smeđu, pa je stoga čuvan u zamrzivaču.

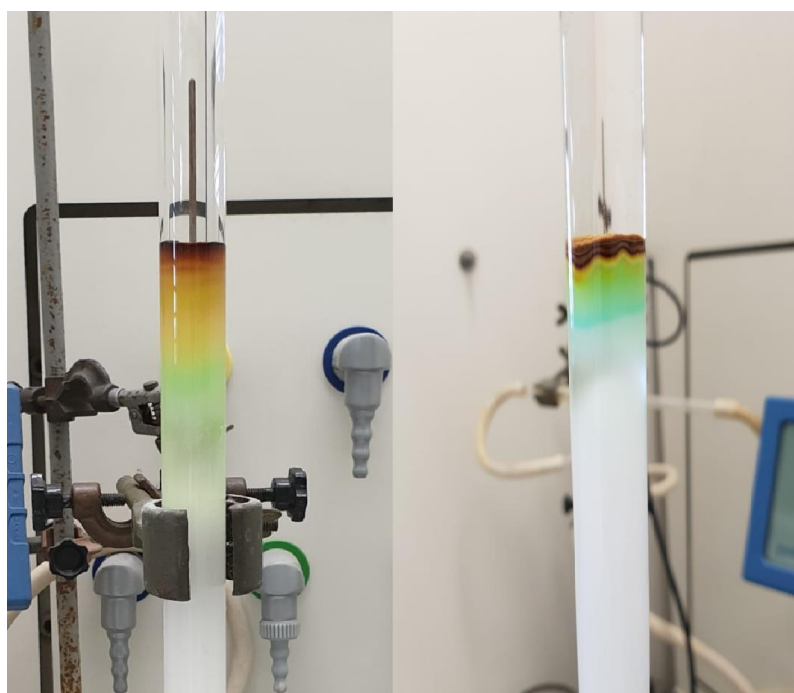


Slika 20. Izolacija nitrozo produkta **1** kromatografijom na stupcu silikagela

Dinitrozo spoj **2** (4,4'-dinitrozobifenil) je pripravljen u otopini oksidacijom benzidina uz *Oxone* kao reagens. Dobiveni su zeleni kristalići koji brzo mijenjaju boju u svijetlo žutu što ukazuje na nastajanje azodioksida u čvrstom stanju. Ova pretpostavka je potvrđena analizom IR spektra u



kojem je uočena karakteristična vrpca za asimetrično istežanje *E*-azodioksidne veze pri  $1277\text{ cm}^{-1}$ . U IR spektru nisu prisutne vrpce karakteristične za nitrozo monomere što ukazuje na nastajanje *E*-polimera spoja **2**. Dinitrozo spojevi **3** (bis(4-nitrozofenil)metan) i **4** (4,4'-oksibis(nitrozobenzen)) pripremljeni su mehanokemijski u čvrstom stanju oksidacijom odgovarajućeg 4,4'-diamino spoja korištenjem *Oxone*-a. Spoj **3** je izoliran u čvrstom stanju u obliku monomera, što je vidljivo iz IR spektra u kojem se opažaju karakteristične vrpce pri  $1504$  i  $1114\text{ cm}^{-1}$  pripisane istežanju N=O odnosno C–N veze nitrozo monomera. U slučaju spoja **4**, u IR spektru su opažene intenzivne vrpce pri  $1493$  i  $1112\text{ cm}^{-1}$  koje se također pripisuju monomernom obliku. Međutim, u IR spektru spoja **4** također su prisutne vrpce vrlo slabog intenziteta pri  $1414$  i  $1383\text{ cm}^{-1}$  koje vjerojatno odgovaraju istežanju *Z*-azodioksidne veze iz čega se može zaključiti da se manji udio spoja **4** nalazi u obliku *Z*-azodioksida u čvrstom stanju. Spoj **3** izoliran je u obliku zelenih kristalića, a spoj **4** u obliku plavih kristalića (slika 21). Spojevi **1–4** su u otopini pri sobnoj temperaturi prisutni u obliku nitrozo monomera.

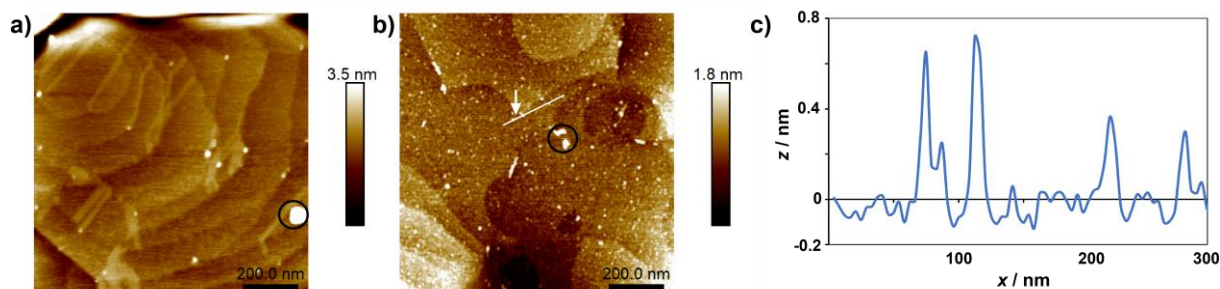


Slika 21. Pročišćavanje dinitrozo spoja **3** (lijevo) i spoja **4** (desno) kromatografijom na stupcu silikagela

## 4.2. Molekularni slojevi aromatskih nitrozo derivata (1–4) na površini zlata (111)

### 4.2.1. Molekularni slojevi nitrozo derivata **1** na površini zlata (111)

Kako bi se istražila mogućnost nastajanja azodioksidnih višeslojeva aromatskih dinitrozo spojeva, prvo je na površinu zlata (111) vezan nitrozo derivat **1** preko S–Au veze. U nedavnim istraživanjima je pokazano da samoudruživanje i dimerizacija derivata nitrozobenzena na površini zlata (111) ovise o vremenu adsorpcije i koncentraciji otopine na način da se s duljim vremenom adsorpcije i većom koncentracijom otopine povećava uređenost slojeva i udio dvoslojeva na površini.<sup>4</sup> Da bi se derivati aromatskih dinitrozo spojeva **2–4** mogli vezati na slobodne nitrozo skupine spoja **1** i tvoriti azodioksidne višeslojeve, potrebno je pripremiti molekularni sloj spoja **1** na površini zlata (111) sa što većim udjelom jednoslojeva. Zbog toga su molekularni slojevi spoja **1** pripremljeni uranjanjem supstrata zlata (111), prethodno obrađenog postupkom opuštanja plamenom, na kraće vrijeme adsorpcije od 1 sat u otopinu spoja **1** u smjesi apsolutnog etanola i kloroforma u omjeru 1:1 koncentracije  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Tako pripremljeni molekularni slojevi nitrozo derivata **1** na površini zlata (111) proučeni su AFM mikroskopijom u tapkajućem načinu rada. Slika 22 prikazuje topografske AFM slike snimljene prije (slika 22a) i nakon (slika 22b) uranjanja čistog, svježe pripremljenog supstrata zlata (111) u otopinu spoja **1** na 1 sat. AFM slika čistog supstrata zlata prikazuje uglavnom homogenu morfologiju površine na kojoj se mogu uočiti ravne terase pretežno veće od 100 nm (slika 22a). Također se mjestimično mogu uočiti visoke, svijetle nakupine (označene crnim kružićem na slici 22) čija se pojava može pripisati pripremi podloge zlata (111) i kontaminaciji površine pri ambijentalnim uvjetima.



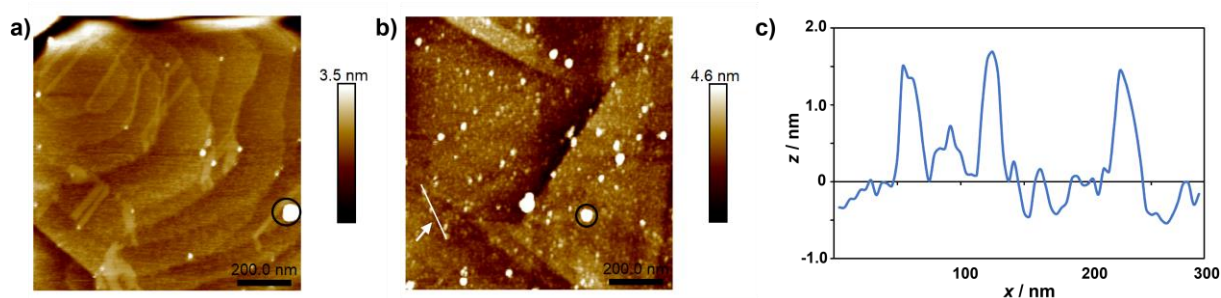
Slika 22. a)  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  AFM slika čistog supstrata zlata (111); b)  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  AFM slika molekularnog sloja nastalog uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **1** na 1 sat; c) presjek preko profila naznačenog na slici b). Svijetle nakupine vidljive na površini čistog supstrata zlata (111) i molekularnog sloja spoja **1** (označene crnim kružićima) pripisane su pripremi podloge zlata (111) i kontaminaciji površine pri ambijentalnim uvjetima

AFM slika molekularnog sloja pripremljenog uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu nitrozo spoja **1** na 1 sat (slika 22b) prikazuje da je nakon vezanja molekula došlo do promjene morfologije površine. Za razliku od čistog supstrata zlata (111), morfologija površine molekularnog sloja spoja **1** nije homogena. Uočava se pojava „otoka“ (označenih strelicom na slici 22b) koji bi se mogli pripisati udruživanju molekula **1** u dvoslojeve dok bi područja oko „otoka“ mogla pripadati domenama jednoslojeva. Visine i širine „otoka“ određene su iz presjeka preko „otoka“ na topografskim AFM slikama (slika 22c) pri čemu su analizirane AFM slike snimljene na barem dva različita područja. Visoke, svijetle nakupine, koje su vjerojatno posljedica pripreme podloge zlata (111) i kontaminacije površine pri ambijentalnim uvjetima, nisu uzimane u obzir prilikom analize. Tako određene visine „otoka“ molekularnih slojeva spoja **1** na površini zlata (111) su uglavnom u rasponu od 0,5 do 1,1 nm s prosječnom visinom oko 0,8 nm. Dobivena visina „otoka“, koja zapravo predstavlja razliku u visini između dvosloja i jednosloja, je u relativno dobrom slaganju s duljinom molekule **1** određenom iz molekularnog modela koja iznosi 1,1 nm što potkrepljuje zaključak da „otoci“ predstavljaju domene dvoslojeva. Malo neslaganje između eksperimentalne vrijednosti i teorijske duljine molekule **1** je očekivano i može se pripisati nagnutosti molekula unutar sloja. Širine „otoka“ su većinom u rasponu od 13 do 24 nm. Iako uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **1** dolazi i do nastanka dvoslojeva, na površini je prisutan relativno velik udio domena jednoslojeva (područja između „otoka“) koje su pogodne za daljnje vezanje aromatskih dinitrozo spojeva (**2–4**) i nastajanje višeslojeva.

#### 4.2.2. Molekularni slojevi dinitrozo derivata **2** na modificiranoj površini zlata (111)

Molekularni slojevi dinitrozo derivata **2** pripremljeni su uranjanjem modificiranog supstrata zlata (111), na koji je prethodno vezan nitrozo spoj **1**, u otopinu spoja **2** koncentracije  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  na 24 sata. Supstrat je zatim dobro ispran otapalom kako bi se uklonile fizisorbirane molekule i osušen u struji argona. Morfološke i topografske karakteristike molekularnih slojeva spoja **2** na modificiranoj površini zlata (111) istražene su AFM mikroskopijom u tapkajućem načinu rada.

Na slici 23 prikazane su topografske AFM slike čistog supstrata zlata (111) (slika 23a) i molekularnog sloja pripremljenog vezanjem dinitrozo derivata **2** na prethodno priređen sloj nitrozo spoja **1** na zlatu (111) (slika 23b).



Slika 23. a)  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  AFM slika čistog supstrata zlata (111); b)  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  AFM slika molekularnog sloja nastalog uranjanjem modificiranog supstrata zlata (111), na koji je prethodno vezan nitrozo spoj **1**, u otopinu dinitrozo spoja **2** na 24 sata; c) presjek preko profila naznačenog na slici b). Svijetle nakupine vidljive na površini čistog supstrata zlata (111) i molekularnog sloja spoja **2** (označene crnim kružićima) pripisane su pripremi podloge zlata (111) i kontaminaciji površine pri ambijentalnim uvjetima

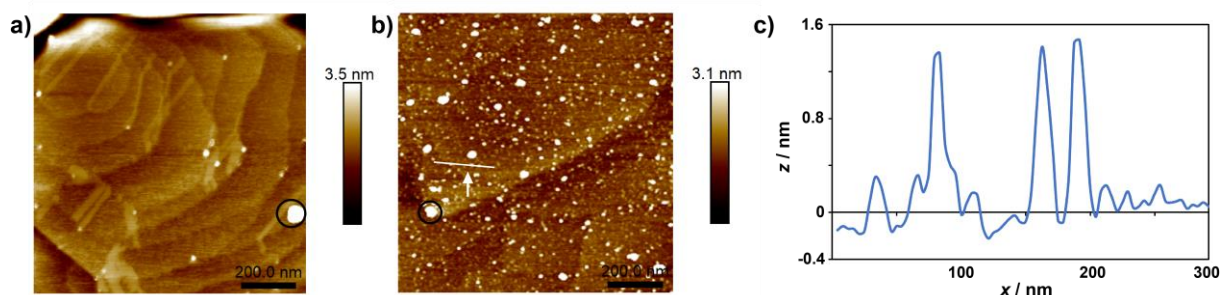
Usporedbom AFM slike molekularnog sloja spoja **2** na modificiranoj površini zlata (111) (slika 23b) s AFM slikom čistog supstrata zlata (111) (slika 23a) može se uočiti da je adsorpcijom molekula došlo do promjene u morfologiji površine. Na AFM slici molekularnog sloja spoja **2** opaža se pojava većeg broja „otoka“ (označenih strelicom na slici 23b). Visine „otoka“, određene iz presjeka preko „otoka“ na topografskim AFM slikama (slika 23c), su u rasponu od 0,9 do 2,3 nm s prosječnom visinom oko 1,5 nm dok su njihove širine uglavnom u rasponu od 16 do 35 nm. Visoke nakupine, označene crnim kružićem na slici 23, nisu uzimane u obzir prilikom analize.

Pojava „otoka“ uočena je i na AFM slikama molekularnog sloja nitrozo spoja **1** na zlatu (111) (slika 22b) te je pripisana nastanku dvoslojeva. Međutim, nakon vezanja aromatskog dinitrozo derivata **2** na prethodno pripremljeni sloj spoja **1** na površini zlata (111) dolazi do povećanja visina „otoka“. Ovi rezultati ukazuju da su se molekule dinitrozo derivata **2** vjerojatno vezale na slobodne nitrozo skupine na međupovršini jednosloja spoja **1** na površini zlata (111). Na temelju izmjerenih visina „otoka“ može se zaključiti da je broj vezanih monomernih podjedinica aromatskog dinitrozo derivata **2** relativno malen (1–3 podjedinice). Također je moguće da se molekule dinitrozo spoja **2** ne vežu vertikalno na slobodne nitrozo skupine na međupovršini jednosloja spoja **1** te da su stoga visine „otoka“ manje od očekivanih.

#### 4.2.3. Molekularni slojevi dinitrozo derivata **3** na modificiranoj površini zlata (111)

Molekularni slojevi dinitrozo derivata **3** pripremljeni su na sličan način kao i molekularni slojevi derivata **2**. Prethodno pripremljen modificirani supstrat zlata (111) na koji je vezan nitrozo spoj **1**, uronjen je u otopinu spoja **3** koncentracije  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  na 24 sata. Nakon što je izvađen iz otopine, supstrat je ispran s većom količinom otapala kako bi se uklonile fizisorbirane molekule te je osušen u struji argona. AFM mikroskopijom u tapkajućem načinu rada proučene su morfološke i topografske karakteristike molekularnih slojeva dinitrozo derivata **3** na modificiranoj površini zlata (111).

Usporedbom topografskih AFM slika čistog supstrata zlata (111) (slika 24a) i molekularnog sloja dinitrozo derivata **3** (slika 24b) pripremljenog vezanjem spoja **3** na prethodno priređen sloj nitrozo derivata **1** na zlatu (111) mogu se opaziti razlike u morfologiji površine.



Slika 24. a)  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  AFM slika čistog supstrata zlata (111); b)  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  AFM slika molekularnog sloja nastalog uranjanjem modificiranog supstrata zlata (111), na koji je prethodno vezan nitrozo spoj **1**, u otopinu dinitrozo spoja **3** na 24 sata; c) presjek preko profila naznačenog na slici b). Svijetle nakupine vidljive na površini čistog supstrata zlata (111) i molekularnog sloja spoja **3** (označene crnim kružićima) pripisane su pripremi podloge zlata (111) i kontaminaciji površine pri ambijentalnim uvjetima

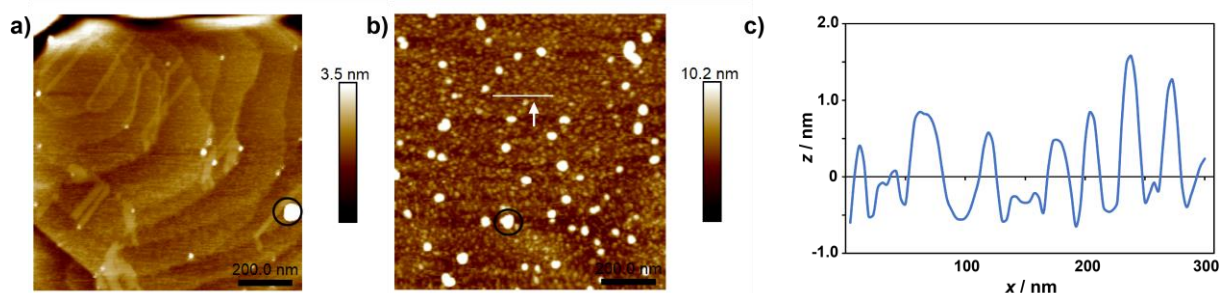
Na AFM slici čistog supstrata zlata (111) jasno su vidljive pretežno ravne, nepokrivene terase zlata, dok se kod molekularnih slojeva spoja **3** može uočiti veći broj svijetlih „otoka“ (označenih strelicom na slici 24b) koji bi se mogli pripisati udruženim molekularnim slojevima spoja **3**. Analizom topografskih AFM slika molekularnih slojeva spoja **3** na modificiranoj površini zlata (111) (slika 24c) određene su visine i širine „otoka“. Dobiveno je da su visine „otoka“ većinom u rasponu od 0,9 do 2,1 nm, pri čemu njihova prosječna visina iznosi oko 1,5 nm, dok su širine „otoka“ uglavnom u rasponu od 14 do 29 nm. Najviši „otoci“, označeni crnim kružićem na slici 24, pripisuju se pripremi supstrata zlata (111) i kontaminaciji površine pri ambijentalnim uvjetima te su stoga isključeni iz analize.

AFM rezultati pokazuju da vezanjem aromatskog dinitrozo derivata **3** na prethodno pripremljeni sloj nitrozo spoja **1** na zlatu (111) dolazi do povećanja broja i visine „otoka“. Na temelju toga, može se zaključiti da vjerojatno dolazi do interakcija slobodnih nitrozo skupina na međupovršini jednosloja spoja **1** i molekula dinitrozo derivata **3** te nastanka višeslojeva. Međutim, vrijednosti visina „otoka“ ukazuju da je, slično kao i kod aromatskog dinitrozo derivata **2**, broj vezanih monomernih podjedinica dinitrozo spoja **3** relativno malen (1–3 podjedinice) ili da se dinitrozo molekule ne vežu vertikalno na slobodne nitrozo skupine na međupovršini jednosloja spoja **1**.

#### 4.2.4. Molekularni slojevi dinitrozo derivata **4** na modificiranoj površini zlata (111)

Molekularni slojevi derivata **4** pripremljeni su na sličan način kao i molekularni slojevi derivata **2** i **3** odnosno uranjanjem modificiranog supstrata zlata (111), s prethodno vezanim nitrozo spojem **1**, u otopinu spoja **4** koncentracije  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  na 24 sata. Nakon što je supstrat izvađen iz otopine, temeljito ispran otapalom i osušen u struji argona, provedena su mjerenja AFM mikroskopijom u tapkajućem načinu rada.

Slika 25 prikazuje topografske AFM slike čistog supstrata zlata (111) (slika 25a) i molekularnog sloja pripremljenog vezanjem dinitrozo derivata **4** na modificiranu površinu zlata (111) (slika 25b), na koji je prethodno vezan nitrozo spoj **1**. Za razliku od površine čistog, svježe pripremljenog supstrata zlata (111) (slika 25a), morfologija površine molekularnog sloja dinitrozo spoja **4** nije homogena te se opaža veći broj „otoka“ (označenih strelicom na slici 25b) koji prekrivaju terase zlata. Osim „otoka“ pripisanih adsorbiranim nitrozo molekulama, slično kao i u prethodnim slučajevima, mogu se opaziti i visoke nakupine (označene crnim kružićem na slici 25), koje nisu uzimane u obzir prilikom analize topografskih AFM podataka. Visine „otoka“, određene iz presjeka preko „otoka“ (slika 25c) na topografskim AFM slikama molekularnih slojeva dinitrozo spoja **4**, pretežno su u rasponu od 1,0 do 2,6 nm, a njihova prosječna visina iznosi oko 1,8 nm. Širine otoka uglavnom su u rasponu od 15 do 37 nm.



Slika 25. a)  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  AFM slika čistog supstrata zlata (111); b)  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  AFM slika molekularnog sloja nastalog uranjanjem modificiranog supstrata zlata (111), na koji je prethodno vezan nitrozo spoj **1**, u otopinu dinitrozo spoja **4** na 24 sata; c) presjek preko profila naznačenog na slici b). Svijetle nakupine vidljive na površini čistog supstrata zlata (111) i molekularnog sloja spoja **4** (označene crnim kružićima) pripisane su pripremi podloge zlata (111) i kontaminaciji površine pri ambijentalnim uvjetima

Dobiveni rezultati ukazuju da nakon vezanja aromatskog dinitrozo derivata **4** na prethodno pripremljeni sloj spoja **1** na površini zlata (111) dolazi do povećanja visina „otoka“ što bi se moglo pripisati interakcijama molekula dinitrozo derivata **4** i slobodnih nitrozo skupina na međupovršini jednosloja spoja **1** na površini zlata (111). Slično kao i kod dinitrozo derivata **2** i **3**, broj vezanih monomernih podjedinica aromatskog dinitrozo spoja **4** relativno je malen (1–3 podjedinice). I u ovom slučaju ne može se isključiti mogućnost da se molekule dinitrozo spoja **4** ne vežu vertikalno na nitrozo skupine izložene na međupovršini jednosloja spoja **1**, čime bi se mogle protumačiti vrijednosti visina „otoka“ manje od očekivanih.

### 4.3. Usporedba karakteristika molekularnih slojeva aromatskih nitrozo derivata (1–4) na površini zlata (111)

Rezultati AFM mjerenja pokazuju da uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu nitrozo derivata **1** koncentracije  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  na 1 sat dolazi do adsorpcije molekula na zlato preko atoma sumpora iz tiocijanatne skupine i nastanka samoudruženih slojeva. Na površini su opaženi „otoci“ visina u rasponu od 0,5 do 1,1 nm (tablica 1) koji su, sukladno prijašnjim istraživanjima,<sup>4,39</sup> pripisani dvoslojevima spoja **1** dok područja oko „otoka“ vjerojatno predstavljaju domene jednoslojeva. Nastali jednoslojevi, sa slobodnim nitrozo skupinama izloženim na međupovršini, omogućavaju daljnju interakciju s molekulama aromatskih dinitrozo derivata **2–4** i nastajanje azodioksidnih višeslojeva. AFM slike molekularnih slojeva aromatskih dinitrozo derivata **2–4** pripremljenih uranjanjem modificiranog supstrata zlata (111), na koji je prethodno vezan nitrozo spoj **1**, u otopinu odgovarajućeg dinitrozo spoja koncentracije  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  na 24 sata, ukazuju na slične morfološke i topografske karakteristike. Kod molekularnih slojeva sva tri istražena dinitrozo derivata (**2–4**) opažena je pojava značajnog broja „otoka“ koji bi mogli predstavljati područja višeslojeva. To je dodatno potkrijepljeno analizom visina „otoka“ koja je ukazala na veće vrijednosti u usporedbi s visinama „otoka“ koji se javljaju kod molekularnog sloja nitrozo spoja **1** na zlatu (111) (tablica 1). Međutim, izmjereni rasponi visina „otoka“ koji redom iznose 0,9 do 2,3 nm za spoj **2**, 0,9 do 2,1 nm za spoj **3** i 0,9 do 2,6 nm za spoj **4** ukazuju da se na slobodne nitrozo skupine na međupovršini jednosloja spoja **1** na površini zlata (111) veže relativno mali broj (1–3) monomernih podjedinica aromatskih dinitrozo derivata. Manje vrijednosti visina „otoka“ od



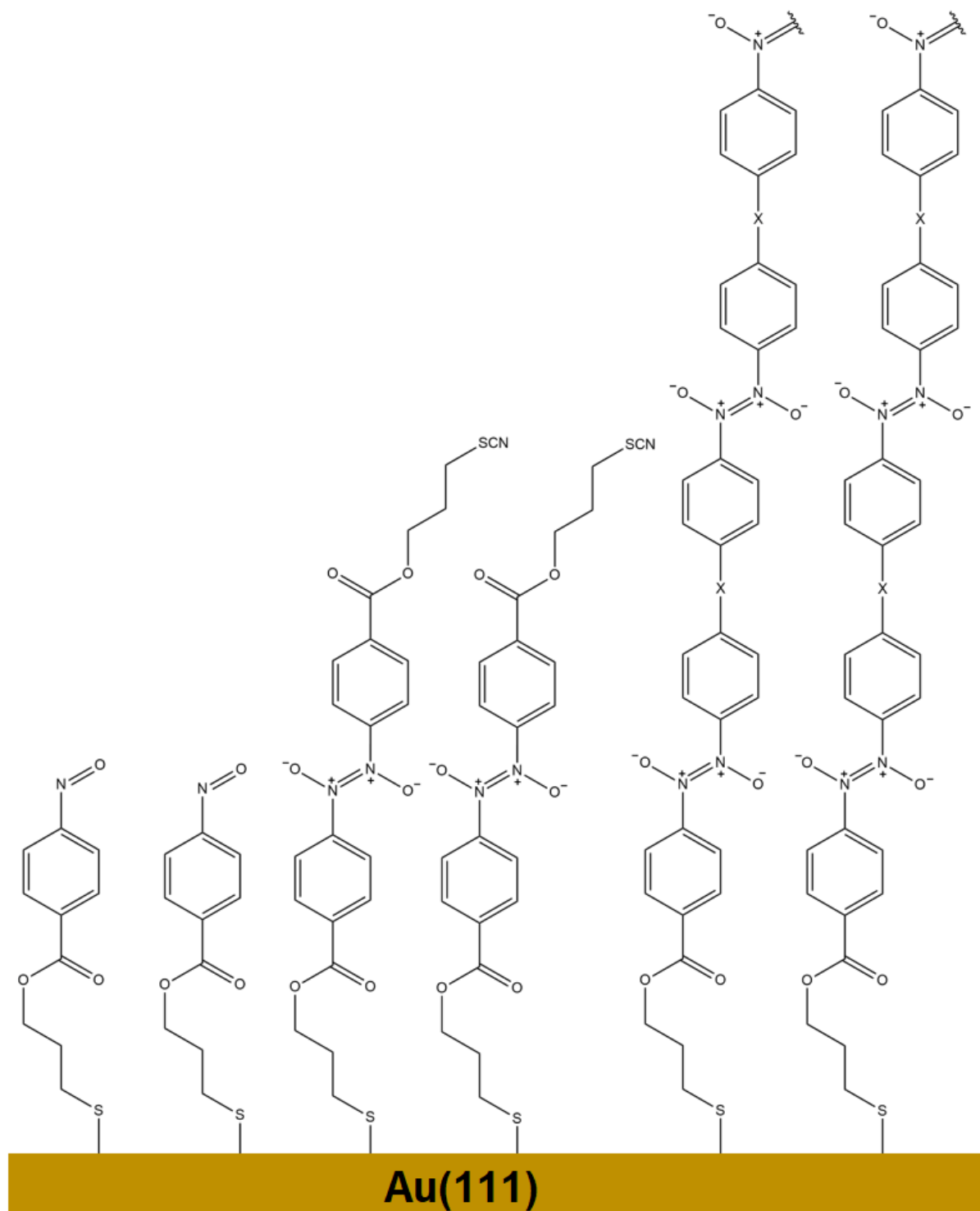
očekivanih mogle bi se također protumačiti zakretanjem ogranaka aromatskih dinitrozo spojeva i stvaranjem slabo uređenih domena višeslojeva.

Tablica 1. Rasponi visina i prosječne visine „otoka“ molekularnih slojeva nitrozo derivata (1–4) na površini zlata (111)

|                       | Derivat 1 | Derivat 2 | Derivat 3 | Derivat 4 |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Raspon visina / nm    | 0,5–1,1   | 0,9–2,3   | 0,9–2,1   | 0,9–2,6   |
| Prosječna visina / nm | 0,8       | 1,5       | 1,5       | 1,8       |

Aromatski dinitrozo spojevi 2–4 razlikuju se u premosnicama između benzenskih prstenova koje utječu na fleksibilnost i elektronska svojstva sustava. Zbog elektron-donorskog utjecaja kisika iz premosnice i doprinosa kinoidne strukture, u slučaju dinitrozo derivata 4 nije očekivano nastajanje azodioksida. Međutim, nedavna istraživanja su pokazala da unatoč tome dinitrozo spoj 4 ipak može tvoriti azodioksidge u čvrstom stanju i otopini.<sup>53</sup> Rezultati ovog rada ukazuju da spoj 4 također može tvoriti miješane azodioksidge s molekulama spoja 1 na površini zlata (111).

Na osnovu dobivenih rezultata predložen je model vezanja aromatskih dinitrozo spojeva na površinu zlata (111) prethodno modificiranu nitrozo spojem 1 koji prikazuje jednoslojeve i dvoslojeve spoja 1 te višeslojeve aromatskih dinitrozo derivata 2–4 (slika 26).



Slika 26. Shematki prikaz nastajanja jednoslojeva i dvoslojeva nitrozo derivata **1** te višeslojeva dinitrozo derivata **2–4** ( $X = \emptyset, \text{CH}_2, \text{O}$ ) na površini zlata (111)

## § 5. ZAKLJUČAK

Pripravljen je aromatski nitrozo derivat **1** koji je u *para*-položaju s obzirom na nitrozo skupinu supstituiran propilnim lancem na čijem se kraju nalazi tiocijanatna skupina za vezanje na površinu zlata (111). Također su pripravljeni aromatski dinitrozo derivati **2–4** koji se razlikuju u prenosnicama između benzenskih prstenova. Sinteza dinitrozo derivata **2** provedena je u otopini dok su sinteze dinitrozo derivata **3** i **4** provedene mehanokemijski u čvrstom stanju. Analiza IR spektara pokazala je da je spoj **2** u čvrstom stanju prisutan u obliku *E*-azodioksidnog polimera dok se spoj **3** javlja kao monomer. IR spektar spoja **4** je osim dominantnog monomernog oblika ukazao i na prisutnost malog udjela *Z*-azodioksida. Nadalje, uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **1** koncentracije 1 mmol dm<sup>-3</sup> na 1 sat pripravljen je molekularni sloj spoja **1**. Molekularni slojevi dinitrozo derivata **2–4** priređeni su uranjanjem modificiranog supstrata zlata (111), na koji je prethodno vezan nitrozo spoj **1**, u otopinu odgovarajućeg dinitrozo derivata koncentracije 1 mmol dm<sup>-3</sup> na 24 sata. Morfološke i topografske karakteristike molekularnih slojeva nitrozo derivata **1–4** na površini zlata (111) istražene su AFM mikroskopijom u tapkajućem načinu rada.

Rezultati AFM mjerenja pokazuju da uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu nitrozo derivata **1** na 1 sat dolazi do adsorpcije molekula na zlato (111) i nastanka samoudruženih slojeva. Na površini su opaženi „otoci“ koji su na temelju izmjerenih visina pripisani dvoslojevima spoja **1** dok područja oko „otoka“ vjerojatno odgovaraju jednoslojevima sa slobodnim nitrozo skupinama koje omogućuju interakciju s molekulama aromatskih dinitrozo derivata. Topografske AFM slike molekularnih slojeva aromatskih dinitrozo derivata **2–4**, pripremljenih uranjanjem modificiranog supstrata zlata (111) u otopinu odgovarajućeg dinitrozo spoja na 24 sata, ukazale su na slične morfološke i topografske karakteristike. U sva tri slučaja, uočena je pojava većeg broja „otoka“ na terasama zlata koji su na temelju izmjerenih visina pripisani udruživanju molekula u azodioksidne višeslojeve. Međutim, dobivene vrijednosti visina „otoka“ ukazuju da se na jednosloj spoja **1** uglavnom veže samo 1 do 3 monomerne podjedinice odgovarajućeg aromatskog dinitrozo derivata ili da su ogranci dinitrozo spojeva zakrenuti odnosno da nastaju slabo uređene domene višeslojeva. Iako u slučaju dinitrozo derivata **4** nije očekivano nastajanje azodioksida zbog utjecaja elektron-

donorskog kisika iz prenosnice, dobiveni rezultati ukazuju da osim u čvrstom stanju i otopini, ovaj spoj može tvoriti azodioksidi i na modificiranoj površini zlata (111).

Rezultati prikupljeni u okviru ovog rada mogli bi se upotrijebiti za kontrolirani dizajn azodioksidnih višeslojeva na površinama s potencijalnom primjenom u područjima kao što je molekularna elektronika.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

|                   |                                    |
|-------------------|------------------------------------|
| 2D                | dvodimenzijski                     |
| CDCl <sub>3</sub> | deuterirani kloroform              |
| AFM               | mikroskop atomskih sila            |
| DMF               | <i>N,N</i> dimetilformamid         |
| IR                | infracrveno                        |
| NMR               | nuklearna magnetska rezonancija    |
| SAB               | samoudruženi molekularni dvosloj   |
| SAM               | samoudruženi molekularni jednosloj |
| SPM               | mikroskop s pretražnom sondom      |
| STM               | pretražni tunelirajući mikroskop   |
| DFT               | teorija funkcionala gustoće        |
| TLC               | tankoslojna kromatografija         |
| TMS               | tetrametilsilan                    |
| 3D                | trodimenzijski                     |
| UV/VIS            | ultraljubičasto/vidljivo           |

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. J. J. Gooding, S. Ciampi, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 2704–2718.
2. I. Biljan, M. Kralj, T. M. Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 20267–20273.
3. T. Klačić, K. Varga, M. Kralj, I. Delač Marion, H. Vančik, I. Biljan, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **552** (2018) 110–117.
4. B. Panić, M. Koprivnjak, T. Marić, K. Majerová Varga, I. Biljan, *Colloid Interface Sci. Commun.* **45** (2021) 1–8.
5. A. Baeyer, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **7** (1874) 1638–1640.
6. H. Vančik, *Aromatic C-Nitroso Compounds*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2013.
7. O. M. Zharkova, Yu. P. Morozova, E. N. Trubacheva, V. Yu. Artyukhov, *Russ. Phys. J.* **52** (2009) 458–463.
8. M. Irie, *Chem. Rev.* **100** (2000) 1685–1716.
9. V. Šimunić-Mežnarić, H. Vančik, *Kem. Ind.* **54** (2005) 11–18.
10. I. Biljan, I. Halasz, S. Milovac, H. Vančik, *Kem. Ind.* **61** (2012) 427–434.
11. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, I. Čaleta, E. Meštrović, S. Milovac, K. Mlinarić-Majerski, J. Veljković, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1576–1580.
12. A. Knežević, T. Medančić, S. Milovac, I. Biljan, I. Halasz, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **84** (2011) 21–24.
13. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, E. Meštrović, I. Halasz, *J. Org. Chem.* **69** (2004) 4829–4834.
14. T. Klačić, *Dimerizacija derivata dinitrozobenzena na površini zlata*, Rad za rektorovu nagradu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
15. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1997) 2201–2206.
16. I. Biljan, H. Vančik, *Crystals* **7** (2017) 1–15.
17. T. Minato, S. Yamabe, H. Oda, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 2740–2748.
18. D. Beaudoin, J. D. Wuest, *Chem. Rev.* **116** (2016) 258–286.
19. I. Halasz, I. Biljan, P. Novak, E. Meštrović, J. Plavec, G. Mali, V. Smrečki, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **918** (2009) 19–25.

20. I. Biljan, G. Cvjetojević, V. Smrečki, P. Novak, G. Mali, J. Plavec, D. Babić, Z. Mihalic, H. Vancik, *J. Mol. Struct.* **979** (2010) 22–26.
21. B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 797–809.
22. D. Beaudoin, T. Maris, J. D. Wuest, *Nat. Chem.* **5** (2013) 830–834.
23. W. W. Wood, J. A. Wilkin, *Synth. Commun.* **22** (1992) 1683–1686.
24. K. Nakamoto, R. E. Rundle, <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01587a008> (datum pristupa 2002)
25. B. G. Gowenlock, M. Cameron, A. S. F. Boyd, B. M. Al-Tahou, P. Mckenna, *ChemInform* **25** (1994) 514–518.
26. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916) 2221–2295.
27. K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 1007–1022.
28. R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4481–4483.
29. C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 1805–1834.
30. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **105** (2005) 1103–1169.
31. G. Pace, V. Ferri, C. Grave, M. Elbing, C. von Hänisch, M. Zharnikov, M. Mayor, M. A. Rampi, P. Samorì, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104** (2007) 9937–9942.
32. H. Rieley, G. K. Kendall, R. G. Jones, D. P. Woodruff, *Langmuir* **15** (1999) 8856–8866.
33. L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43** (1992) 437–463.
34. B. Nölting, *Methods in Modern Biophysics*, Springer Science & Business Media, 2009.
35. R. García, R. Magerle, R. Perez, *Nat. Mater.* **6** (2007) 405–411.
36. H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **9** (1993) 1766–1770.
37. F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **65** (2000) 151–257.
38. C. Vericat, M. E. Vela, G. A. Benitez, J. A. M. Gago, X. Torrelles, R. C. Salvarezza, *J. Phys. Condens. Matter* **18** (2006) 867–900.
39. P. Bibulić, I. Rončević, M. Špadina, I. Biljan, H. Vančik, *J. Phys. Chem. A* **124** (2020) 10726–10735.
40. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57–61.
41. P. J. Eaton, P. West, *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press, Oxford ; New York, 2010.
42. F. J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003) 949–983.

43. C. R. Blanchard, *Chem. Educ.* **1** (1996) 1–8.
44. R. Lal, S. A. John, *Am. J. Physiol.: Cell Physiol.* **266** (1994) C1–C21.
45. R. R. L. De Oliveira, D. A. C. Albuquerque, T. G. S. Cruz, F.M. Yamaji, F. L. Leite, u V. Bellitto ur., *Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications*, InTech, 2012.
46. J. C. Lindon, G. E. Tranter, D. W. Koppenaal, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 2016.
47. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Physical\\_Methods\\_in\\_Chemistry\\_and\\_Nano\\_Science\\_\(Barron\)/09%3A\\_Surface\\_Morphology\\_and\\_Structure/9.02%3A\\_Atomic\\_Force\\_Microscopy\\_\(AFM\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/09%3A_Surface_Morphology_and_Structure/9.02%3A_Atomic_Force_Microscopy_(AFM)) (datum pristupa 2016).
48. <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5182> (datum pristupa 2019)
49. G. A. de C. Lopes, H. D. da Fonseca Filho, *Acta Sci. Technol.* **37** (2015) 403–412.
50. B. Kyeyune, *African Institute for Mathematical Sciences (AIMS)*, Diplomski rad, African Institute for Mathematical Sciences (AIMS), Lappeenranta University Of Technology, Finland, 2017.
51. P. Bibulić, *Struktura i samoudruživanje aromatskih dinitrozo spojeva*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
52. T. Marić, *Istraživanje samoudruživanja derivata nitrozobenzena na površini zlata mikroskopijom atomskih sila*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2021.
53. I. Rončević, P. Bibulić, H. Vančik, I. Biljan, *Struct. Chem.* **29** (2018) 1489–1497.



## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Lovorka-Kristina Pereković

Datum rođenja: 29.06.1993.

Mjesto rođenja: Osijek, Hrvatska

### Obrazovanje

- |           |  |
|-----------|--|
| 2000–2008 | Osnovna škola Retfala, Osijek  |
| 2008–2012 | Prirodoslovno-matematička gimnazija u Osijeku  |
| 2012–2016 | Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Preddiplomski studij, Odjel za kemiju         |
| 2016–2019 | Sveučilišni preddiplomski studij Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Kemijski odsjek |
| 2019–2022 | Sveučilišni diplomski studij Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Kemijski odsjek     |