

# Elipsometrijsko istraživanje samoudruženih slojeva derivata nitrozobenzena na površini zlata

---

**Koprivnjak, Marina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*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:217:801128>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-11**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Marina Koprivnjak

**ELIPSOMETRIJSKO ISTRAŽIVANJE  
SAMODRUŽENIH SLOJEVA DERIVATA  
NITROZOBENZENA NA POVRŠINI ZLATA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistre kemije

Zagreb, 2019.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivane Biljan i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Katarine Varga.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta HRZZ pod nazivom Organic molecules in condensed phase: interactions and modeling (7444).

## **Zahvale**

*Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Ivani Biljan što je u svakom trenutku izrade ovog diplomskog rada bila tu, uvijek spremna pomoći. Hvala Vam na strpljenju i svom uloženom trudu i vremenu.*

*Hvala dr. sc. Katarini Varga i dr. sc. Petru Bibuliću na svim savjetima i nesebičnoj pomoći tijekom eksperimentalnog dijela.*

*Hvala kolegici Barbari što je svojim društvom skratila sate provedene u labosu.*

*Veliko hvala mojoj obitelji na svojoj pruženoj ljubavi i podršci. Hvala mom uji Damiru za svaki četvrti. Hvala mojim roditeljima Elviri i Josipu na svom napornom radu i odricanjima kako bi ja mogla biti ovdje gdje jesam. I na kraju, hvala mojoj sestri Tihani što je uvijek tu za mene, koliko god ja nemoguća bila.*

*Marina Koprivnjak*

# Sadržaj

|   |            |
|---|------------|
| <b>SAŽETAK.....</b>   | <b>VI</b>  |
| <b>ABSTRACT .....</b>   | <b>VII</b> |
| <b>§ 1. UVOD.....</b>   | <b>1</b>   |
| <b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>   | <b>3</b>   |
| <b>2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi .....</b>   | <b>3</b>   |
| 2.1.1. <i>Općenita svojstva aromatskih C-nitrozo spojeva.....</i>   | <i>3</i>   |
| 2.1.2. <i>Priprava aromatskih C-nitrozo spojeva.....</i>  | <i>5</i>   |
| 2.1.3. <i>Spektroskopska karakterizacija aromatskih C-nitrozo spojeva .....</i>                                 | <i>6</i>   |
| <b>2.2. Samoudruženi monomolekulski slojevi (SAM-ovi).....</b>  | <b>8</b>   |
| 2.2.1. <i>Uvod.....</i>   | <i>8</i>   |
| 2.2.2. <i>Samoudruženi monomolekulski slojevi organosumporovih spojeva na površini zlata (111).....</i>         | <i>10</i>  |
| 2.2.3. <i>Samoudruženi slojevi derivata nitrozobenzena na površini zlata (111) .....</i>                        | <i>13</i>  |
| <b>2.3. Elipsometrija .....</b>   | <b>16</b>  |
| 2.3.1. <i>Uvod.....</i>   | <i>16</i>  |
| 2.3.2. <i>Teorijski opis.....</i>   | <i>16</i>  |
| 2.3.3. <i>Elipsometar .....</i>   | <i>19</i>  |
| <b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>   | <b>21</b>  |
| <b>3.1. Priprava derivata nitrozobenzena .....</b>  | <b>21</b>  |
| 3.1.1. <i>Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (1).....</i>  | <i>22</i>  |
| 3.1.2. <i>Sinteza 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata (2) .....</i>   | <i>23</i>  |
| 3.1.3. <i>Sinteza 8-tiocijanatoooktil-4-nitrozobenzoata (3) .....</i>   | <i>25</i>  |
| <b>3.2. Priprema podloge zlata (111) .....</b>  | <b>27</b>  |
| <b>3.3. Priprava molekulskih slojeva na površini zlata (111).....</b>   | <b>28</b>  |
| <b>3.4. Mjerenje debljine molekulskih slojeva na površini zlata (111) elipsometrijom .....</b>                  | <b>28</b>  |
| <b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>  | <b>30</b>  |
| <b>4.1. Priprava derivata nitrozobenzena 1–3.....</b>   | <b>30</b>  |
| <b>4.2. Utjecaj vremena na formiranje molekulskih slojeva spojeva 1–3 na površini Au(111) .....</b>             | <b>30</b>  |
| <b>4.3. Utjecaj koncentracije na formiranje molekulskih slojeva spojeva 1–3 na površini Au(111) .....</b>       | <b>36</b>  |
| <b>4.4. Molekulski slojevi nitro derivata na površini Au(111) .....</b>   | <b>37</b>  |
| <b>4.5. Utjecaj strukture i eksperimentalnih parametara na formiranje molekulskih slojeva spojeva 1–3 .....</b> | <b>39</b>  |

---

|   |        |
|---|--------|
| § 5. ZAKLJUČAK .....                      | 43     |
| § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA..... | 45     |
| § 7. LITERATURNI IZVORI.....              | 46     |
| § 8. ŽIVOTOPIS .....                      | XLVIII |



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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### ELIPSOMETRIJSKO ISTRAŽIVANJE SAMOUDRUŽENIH SLOJEVA DERIVATA NITROZOBENZENA NA POVRŠINI ZLATA

Marina Koprivnjak

U ovom radu istražen je utjecaj strukture adsorbata, vremena na koje je supstrat uronjen u otopinu adsorbata te koncentracije otopine na stvaranje samoudruženih monomolekulskih i bimolekulskih slojeva derivata nitrozobenzena na površini zlata (111). U tu svrhu pripravljena su tri derivata nitrozobenzena koji su u *para*-položaju obzirom na nitrozo skupinu supstituirani alkilnim lancima različitih duljina na čijim se krajevima nalaze tiocijanatne skupine. Samoudruženi molekularni slojevi priređeni su adsorpcijom derivata nitrozobenzena na površinu zlata (111) preko atoma sumpora. Prosječne debljine molekularnih slojeva derivata nitrozobenzena na zlatu te njihova ovisnost o strukturi adsorbata i eksperimentalnim uvjetima pripreme slojeva istražene su pomoću elipsometrije. Rezultati ovog rada ukazuju da sposobnost formiranja samoudruženih bimolekulskih slojeva derivata nitrozobenzena s kraćim alkilnim lancima raste s vremenom na koje je supstrat zlata uronjen u otopinu spoja te s povećanjem koncentracije otopine.

(47 stranica, 24 slike, 1 tablica, 34 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, dimerizacija, elipsometrija, samoudruženi molekularni slojevi na zlatu

Mentor: doc. dr. sc. Ivana Biljan  
Neposredni voditelj: dr. sc. Katarina Varga

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Ivana Biljan
  2. prof. dr. sc. Davor Kovačević
  3. izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
- Zamjena: prof. dr. sc. Hrvoj Vančik

Datum diplomskog ispita: 21. veljače 2019.



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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### ELLIPSOMETRY STUDY OF SELF-ASSEMBLED LAYERS OF NITROSOBENZENE DERIVATIVES ON GOLD SURFACE

Marina Koprivnjak

The influence of the adsorbate structure, the adsorption time and the concentration of the solution on the formation of self-assembled mono- and bilayers of nitrosobenzene derivatives on gold (111) surface was investigated. For that purpose, three nitrosobenzene derivatives substituted with thiocyanate-ended alkyl chains of different lengths in a *para*-position relative to the nitroso group were synthesized. Self-assembled layers were prepared by adsorption of nitrosobenzene derivatives on the gold surface through the sulphur atom. The average thicknesses of the molecular layers of nitrosobenzene derivatives and their dependence on the adsorbate structure and experimental conditions of layer preparation were studied by ellipsometry. The results of this work indicate that the ability of nitrosobenzene derivatives with shorter alkyl chains to form self-assembled bilayers increases with the adsorption time and with the increase of the concentration of the solution.

(47 pages, 24 figures, 1 tables, 34 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, dimerization, ellipsometry, self-assembled layers on gold

Mentor: Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor  
Assistant mentor: Dr. Katarina Varga

Reviewers:

1. Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor
  2. Dr. Davor Kovačević, Professor
  3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Associate Professor
- Substitute: Dr. Hrvoj Vančik, Professor

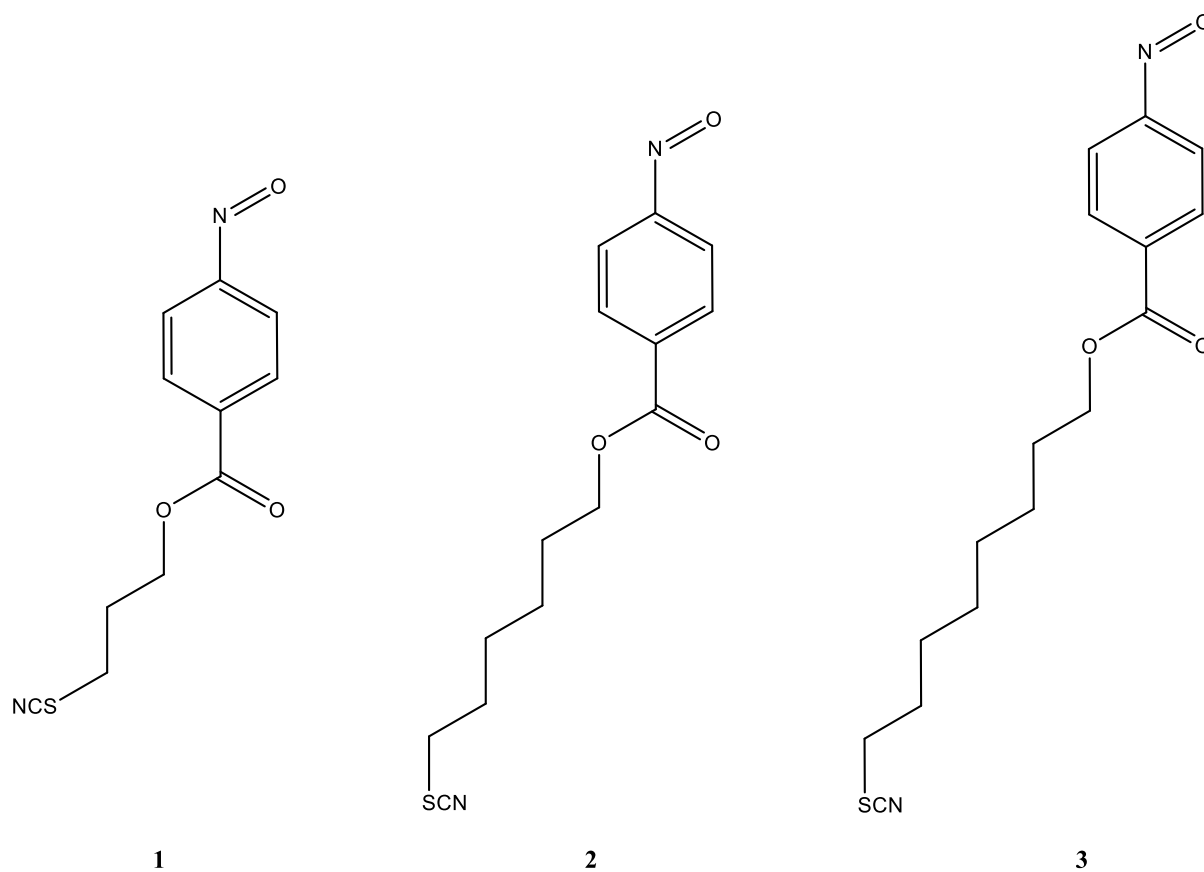
Date of exam: 21 February 2019



## § 1. UVOD

Spontano udruživanje molekula u složene strukture široko je rasprostranjeno u prirodi. Samoudruživanje fosfolipida u staničnu membranu samo je jedan od brojnih primjera. Inspiracija iz samoudruživanja u prirodi, među ostalim, dovela je do razvoja samoudruženih monomolekulskih slojeva, SAM-ova (engl. *Self-Assembled Monolayers*) koji nastaju adsorpcijom molekula na čvrsti supstrat te njihovom spontanom organizacijom u uređene dvodimenzijske kristalinične strukture. Visoka uređenost struktura, jednostavnost pripreme te relativno lako ugađanje površinskih svojstava modifikacijom funkcionalnih skupina izloženih na međupovršini glavne su prednosti SAM-ova koje otvaraju mogućnost njihove raznolike primjene. Ovisno o funkcionalnim skupinama ugrađenim unutar monoslojeva, SAM-ovi se mogu primijeniti za izradu biosenzora, optičkih uređaja, u molekulskoj elektronici itd.<sup>1,2</sup> Pokazano je da molekule aromatskih C-nitrozo spojeva, ukoliko su funkcionalizirane skupinom koja sadrži sumpor, formiraju uređene molekulske slojeve na zlatu. Zbog mogućnosti stvaranja azodioksidne veze između nitrozo skupina izloženih na međupovršini monosloja s nitrozo skupinama slobodnih molekula iz otopine dolazi ne samo do formiranja SAM-ova, već i do formiranja samouređenih bimolekulskih slojeva, SAB-ova (engl. *Self-Assembled Bilayers*).<sup>3-5</sup>

Cilj ovog rada je ispitati kako struktura adsorbata, vrijeme na koje je supstrat zlata uronjen u otopinu adsorbata te koncentracija otopine utječu na stvaranje SAM-ova i SAB-ova derivata nitrozobenzena na ravnoj površini zlata (111). Prvi korak prema navedenom cilju je sinteza odgovarajućih derivata nitrozobenzena. Pripravljena su tri derivata nitrozobenzena (spojevi **1–3** na slici 1) koji su u *para*-položaju obzirom na nitrozo skupinu supstituirani alkilnim lancima različitih duljina na čijim se krajevima nalaze tiocijanatne skupine. Atom sumpora u tiocijanatnoj skupini omogućuje vezanje molekula na ravnu površinu zlata (111) preko S-Au kovalentne veze. Molekulski slojevi nitrozo derivata **1–3** na površini zlata (111) pripremljeni su uranjanjem supstrata zlata u otopinu odgovarajućeg spoja poznate koncentracije na određeno vrijeme. Ovisnost debljine slojeva nitrozo derivata **1–3** o različitim eksperimentalnim uvjetima odnosno sposobnost formiranja SAM-ova i SAB-ova istražena je pomoću elipsometrije.



**Slika 1.** Struktura 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (spoj **1**), 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata (spoj **2**) i 8-tiocijanatooktil-4-nitrozobenzoata (spoj **3**)

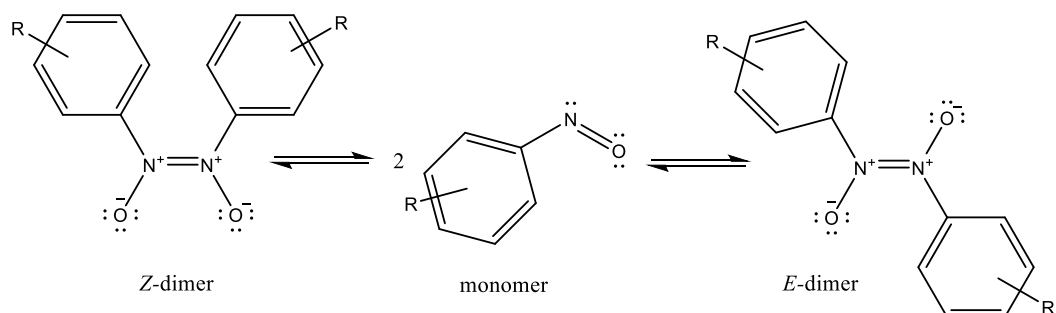
## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi

#### 2.1.1. Općenita svojstva aromatskih C-nitrozo spojeva

Kemija aromatskih C-nitrozo spojeva zanimljiva je znanstvenicima već gotovo 150 godina. Roditeljski spoj, nitrozobenzen, prvi je sintetizirano Adolf Bayer 1874. godine iz difenilžive i nitrozil-bromida.<sup>6</sup> Od tada je sintetizirano mnoštvo aromatskih i heteroaromatskih C-nitrozo spojeva. Većina aromatskih C-nitrozo spojeva može postojati u obliku monomera i dimera. Sposobnost nitrozo spojeva da tvore dimere putem azodioksidne veze, koja je slabija od uobičajene kovalente veze, no jača od vodikove veze, jedno je od važnijih svojstava ovih spojeva koje omogućava njihovu primjenu kao građevnih jedinica u supramolekulskoj kemiji. Drugo vrlo bitno svojstvo je termokromni i fotokromni efekt koji ovi spojevi pokazuju u čvrstom stanju. Utvrđeno je da azodioksidni dimeri prelaze u monomere nakon UV fotolize pri kriogenim uvjetima (10–14 K) u čvrstom stanju. Tako pripremljeni monomeri ponovno tvore dimere zagrijavanjem iznad 100 K.<sup>7</sup> Ovaj postupak moguće je ponavljati više puta bez značajnog smanjenja učinkovitosti što otvara mogućnost primjene ovih sustava kao „ON-OFF“ prekidača u molekularnoj elektronici. Reakcije dimerizacije i disocijacije mogu se pratiti i vizualno jer su monomerni oblici najčešće zelene ili plave boje, dok su dimeri žuti ili bezbojni.

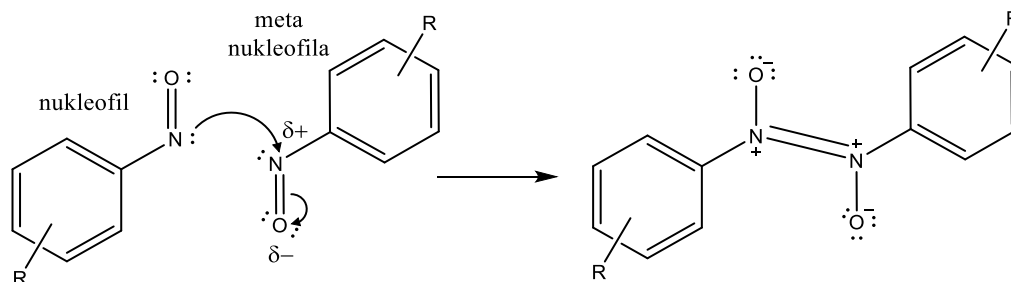
U čvrstom stanju većina supstituiranih nitrozobenzena pojavljuje se u dimernom obliku, najčešće kao *E*-izomeri, a neke od iznimki koje kristaliziraju u obliku *Z*-izomera uključuju roditeljski nitrozobenzen, 3-fluornitrozobenzen, 3-metilnitrozobenzen i 3,5-dimetilnitrozobenzen. U otopinama pri sobnoj temperaturi većina aromatskih C-nitrozo spojeva pojavljuje se u obliku monomera, dok dimeri prevladavaju tek na temperaturama nižim od -30 °C.<sup>8</sup> Iznimke su 2-nitrozopiridin i njegovi derivati koji su u otopini pri sobnoj temperaturi prisutni kao smjesa monomera i *Z*-dimera. *E-Z* izomerizacija azodioksida u otopini odvija se preko monomernog oblika (slika 2).



**Slika 2.** Izomerizacija dimera nitrozobenzena iz *Z*- u *E*-konfiguraciju preko monomernih jedinica

Stabilnost nitrozo monomera, odnosno ravnoteža monomer-dimer, ovisi o delokalizaciji neveznog elektronskog para na dušiku nitrozo skupine. Ukoliko su ti elektroni lokalizirani na atomu dušika, nitrozo skupina je reaktivna pa lako dolazi do formiranja dimera. Delokalizacija je izražena ukoliko su benzenski prsten i nitrozo skupina koplanarni te ukoliko su *p*-supstituenti jaki elektron-donori, što je slučaj kod molekula *p*-dimetilaminonitrozobenzena i *p*-metoksinitrozobenzena koje ne tvore dimere.

Kemijsko ponašanje aromatskih C-nitrozo spojeva zanimljivo je zbog ambivalentne prirode nitrozo skupine, što znači da se ona može ponašati i kao nukleofil i kao meta nukleofilnog napada. Atom dušika se s jedne strane ponaša kao nukleofil zbog slobodnog elektronskog para, dok se s druge strane ponaša kao moguće mjesto vezanja nukleofila jer je na njemu parcijalan pozitivni naboj zbog blizine elektronegativnijeg kisika. Nukleofilnom adicijom raznih nukleofila na dušik nitrozo skupine moguće je pripremiti širok spektar spojeva iz samo jedne molekule nitrozo spoja. Postoje indikacije da je mehanizam dimerizacije nitrozobenzena u azodiokside upravo nukleofilna adicija jedne nitrozo molekule na drugu (slika 3). Molekule s nitrozo skupinama također su važne za sintezu heterocikličkih spojeva budući da nitrozo skupina može djelovati kao nukleofil bilo putem atoma dušika ili kisika.

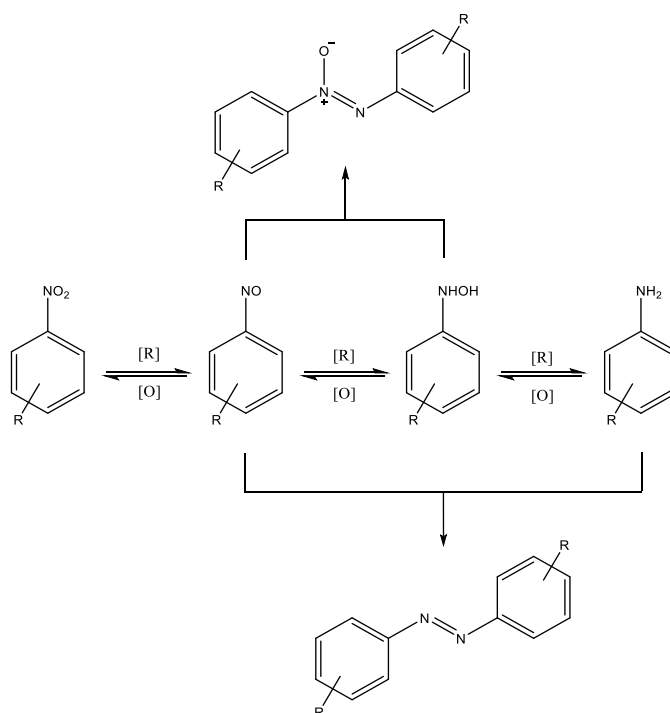


**Slika 3.** Predloženi mehanizam dimerizacije derivata nitrozobenzena u odgovarajući azodioksid nukleofilnom adicijom jedne molekule nitrozobenzena na drugu

Nitrozo spojevi su zbog svojih  $n$ -elektrona na atomima dušika i kisika, te  $\pi$ -elektrona iz dvostruke veze među atomima dušika izrazito svestrani ligandi za pripremu metalnih kompleksa. Stvaranje metalnih kompleksa, posebno s metalima u biomolekulama s porfirinom, jedno je od glavnih djelovanja nitrozo spojeva u biološkim sustavima. Uobičajeno, nitrozo spojevi se u biološkim sustavima pojavljuju kao intermedijeri u procesima koji uključuju redukciju nitro ili oksidaciju amino spojeva, a sudjeluju u reakcijama koje se mogu podijeliti na tri skupine: reakcije s jednostavnijim metabolitima poput masnih kiselina, NAD(P)H i askorbata, reakcije s biomolekulama koje sadrže tiol poput glutationa, hemoglobina (s cisteinskim terminusima) i mioglobina te reakcije koje uključuju radikalske vrste koje mogu uzrokovati oštećenje DNA. Zbog gore navedenog aromatski C-nitrozo spojevi kao ksenobiotski agensi mogu imati mutageni, karcinogeni te citotoksični učinak.<sup>8,9</sup>

### 2.1.2. Priprava aromatskih C-nitrozo spojeva

Aromatske C-nitrozo spojeve moguće je pripremiti raznim metodama. Standardne metode uključuju redukciju odgovarajućih derivata nitrobenzena te oksidaciju odgovarajućih derivata anilina (slika 4). Uz ove razvijene su i druge metode poput direktnog nitroziranja, sinteze u čvrstom stanju te enzimski kataliziranih reakcija.<sup>8</sup>



**Slika 4.** Priprava derivata nitrozobenzena oksidacijsko-redukcijskim metodama i najčešće sporedne reakcije

Klasične redukcijske metode pripreme aromatskih C-nitrozo spojeva odvijaju se u dva koraka. Prvi korak je redukcija odgovarajućeg derivata nitrobenzena slabijim redukcijskim sredstvom poput cinka u prahu uz amonijev klorid do odgovarajućeg hidroksilamina. Dobiveni hidroksilamin se zatim bez izolacije iz reakcijske smjese oksidira do odgovarajućeg derivata nitrozobenzena uporabom blagih oksidacijskih sredstava poput željezovog (III) klorida, kalijevog bikromata, perjodatne kiseline, perjodata ili srebrovog karbonata. Uz ove metode razvijene su i različite elektrokemijske, fotokemijske te enzimске metode redukcije nitrobenzenskih derivata.<sup>8</sup>

Oksidaciju odgovarajućih derivata anilina moguće je provesti uporabom različitih oksidansa. Jedna od opcija su razne peroksokiseline poput peroksomonosumporne kiseline (poznate kao Carova kiselina), peroctene kiseline, 3-klorperoksobenzojeve kiseline te performične kiseline. Također se koristi i vodikov peroksid u kombinaciji s različitim organometalnim katalizatorima ili anorganskim solima. Moguće je koristiti i klasičnije oksidanse poput kalijevog permanganata u smjesi s formaldehidom i sumpornom kiselinom. Dobra iskorištenja, u otopini i mehanokemijski, dobivena su korištenjem smjese kalijevog peroksosulfata, kalijevog sulfata i kalijevog hidrogensulfata poznatijeg pod komercijalnim imenom *Oxone*<sup>®</sup>.<sup>8</sup>

Priprava aromatskih C-nitrozo spojeva korištenjem redukcijskih i oksidacijskih metoda ima dva glavna nedostatka. Prvi je mogućnost nastanka krajnjih oksidacijskih (nitro) ili redukcijskih (amino) produkata te je potrebno pomno odabrati reakcijske uvjete kako bi se reakcija zaustavila na željenom nitrozo spoju. Drugi nedostatak su relativno loša iskorištenja takvih reakcija zbog mogućnosti nastanka različitih međuprodukata u sporednim reakcijama. Tako primjerice nitrozobenzen može s hidroksilaminom dati odgovarajući derivat azoksibenzena, a s anilinom derivat azobenzena (slika 4).<sup>8</sup>

### 2.1.3. Spektroskopska karakterizacija aromatskih C-nitrozo spojeva

Strukturna karakterizacija monomernih i dimernih oblika aromatskih C-nitrozo spojeva provodi se korištenjem IR, UV/VIS i spektroskopije NMR.

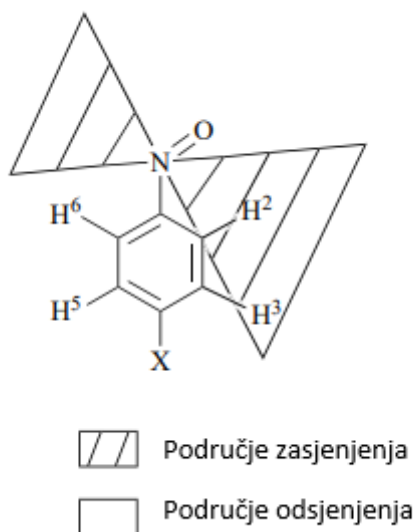
Za strukturnu analizu aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju najčešće se koristi IR spektroskopija. Karakteristične vrpce vibracija koje se pojavljuju u IR spektrima monomera te *E*- i *Z*-dimera dane su u tablici 1.

**Tablica 1.** Karakteristične vrpce vibracija aromatskih C-nitrozo spojeva i njihovih dimera<sup>10</sup>

| Oblik aromatskog C-nitrozo spoja | Vibracija                             | Valni broj / cm <sup>-1</sup> |
|----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| monomer                          | istezanje N=O veze                    | 1510–1490                     |
| monomer                          | istezanje C–N veze                    | 1150–1100                     |
| <i>E</i> -dimer                  | asimetrično istezanje<br>O–N=N–O veze | 1300–1250                     |
| <i>Z</i> -dimer                  | asimetrično istezanje<br>O–N=N–O veze | 1415–1405                     |
| <i>Z</i> -dimer                  | simetrično istezanje<br>O–N=N–O veze  | 1400–1380                     |

Aromatski C-nitrozo spojevi mogu se u otopini proučavati UV/VIS spektroskopijom. U organskim otapalima aromatski C-nitrozo spojevi pokazuju tri apsorpcijska maksimuma. U ultraljubičastom dijelu spektra pojavljuju se dva maksimuma. Maksimum oko 280 nm pripisuje se  $\pi \rightarrow \pi^*$  prijelazu, dok je maksimum oko 305 nm pripisan  $n_O \rightarrow \pi^*$  prijelazu. Treći apsorpcijski maksimum pojavljuje se u vidljivom dijelu spektra pri 730 nm te se on pripisuje  $n_N \rightarrow \pi^*$  prijelazu. Snižavanjem temperature otopine signal na 730 nm se smanjuje, dok se intenzitet signala u UV dijelu spektra povećava što ukazuje na dimerizaciju nitrozo spojeva.<sup>8</sup>

Razne tehnike NMR koriste se za proučavanje aromatskih C-nitrozo spojeva u otopini i u čvrstom stanju. Spektri NMR derivata nitrozobenzena u otopini pri sobnoj temperaturi relativno su jednostavni jer su u takvim uvjetima većinom prisutni samo monomerni oblici. Hlađenjem otopine derivata nitrozobenzena spektri NMR postaju složeniji zbog nastanka *E*- i *Z*-azodioksida. Pri temperaturama od približno 170 K usporava se rotacija nitrozo skupine oko C–N veze što se u spektrima očituje pojavom različitih kemijskih pomaka za svaki atom vodika u benzenskom prstenu. Primijećeno je da su *o*-vodici koji se nalaze u *syn*-odnosu prema nitrozo skupini izrazito zasjenjeni, dok su oni u *anti*-položaju izrazito odsjenjeni. Utjecaj na *m*-vodike je manje izražen (slika 5). Spektroskopija NMR u čvrstom stanju (<sup>13</sup>C CP–MAS) koristi se za razlikovanje homo- i heterodimera aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju te za strukturnu karakterizaciju polimernih azodioksida.<sup>11,12</sup>



**Slika 5.** Područja zasjenjenja i odsjenjenja nitrozo skupine kod aromatskih C-nitrozo spojeva<sup>8</sup>

## 2.2. Samodruženi monomolekulski slojevi (SAM-ovi)

### 2.2.1. Uvod

Samodruženi monomolekulski slojevi (SAM-ovi) definiraju se kao uređena molekulska udruženja koja se spontano formiraju adsorpcijom aktivnog surfaktanta na površinu najčešće čvrstog supstrata.<sup>13</sup> Zisman i njegovi suradnici prvi su primijetili spontano stvaranje uređenog monomolekulskog sloja alkil-amina adsorpcijom na površinu platine 1946. godine.<sup>14</sup> Takav način pripreme organskih monoslojeva na čvrstim površinama pokazuje znatne prednosti pred dotad poznatim prijenosom udruženih Langmuirovih slojeva s tekućine na čvrsti supstrat koji je opisala Blodgett.<sup>15,16</sup> Pravi napredak u istraživanju SAM-ova započinje 1980-ih godina objavljivanjem radova Sagiva o udruženim slojevima alkiltriklorsilana na silicijevom oksidu<sup>17</sup> te Nuzza i Allare o SAM-ovima dugolančanih alkil-disulfida na zlatu.<sup>18</sup> U isto vrijeme dolazi do razvoja eksperimentalnih tehnika poput pretražnog tunelirajućeg mikroskopa (STM, engl. *scanning tunneling microscopy*) te GIXD (engl. *grazing-incidence X-ray diffraction*) koji su omogućili razumijevanje strukture SAM-ova i na atomskoj odnosno molekulskoj razini.

Adsorbati, odnosno molekule koje tvore SAM-ove sadrže funkcionalnu skupinu ili „glavu“ molekule koja ima specifičan afinitet za supstrat. Postoje razne skupine koje se tako vežu na površinu određenih metala, metalnih oksida ili poluvodiča. Najčešće proučavani sustavi



SAM-ova su organosumporovi spojevi na površini zlata. Veliki afinitet sumpora prema zlatu omogućava stvaranje vrlo uređenih i reproducibilnih SAM-ova organskih molekula.

Supstrati za pripremu SAM-ova mogu biti ravne površine poput tankih filmova metala deponiranih na staklu, siliciju ili tinjcu, monokristali ili zakrivljene nanostrukture poput koloida, nanokristala ili nanoštapića. Od navedenih supstrata najčešće se koriste tanki filmovi zbog jednostavnosti njihove pripreme i kompatibilnosti s raznim tehnikama površinske analize. Zlato kao supstrat je posebno popularno i to iz nekoliko razloga. Najvažniji je vjerojatno taj da je zlato dosta inertan metal koji ne oksidira pri temperaturama nižim od tališta, ne reagira s atmosferskim kisikom niti s većinom kemikalija, no ima snažan afinitet za vezanje tiola, disulfida i tiocijanata koji s njega mogu istisnuti i slučajno vezane spojeve. Organosumporovi SAM-ovi se, osim na zlatu, mogu formirati i na površinama drugih metala poput srebra, bakra, paladija, platine pa čak i na poluvodičkim supstratima poput galijeva arsenida.

SAM-ovi se mogu pripremiti iz otopine te iz plinske faze. Priprema iz plinske faze relativno je jednostavna, no zahtjeva aparaturu za visoki vakuum. Prednosti ovakve pripreme su čista okolina te mogućnost karakterizacije raznim analitičkim tehnikama *in situ* što omogućava praćenje rane dinamike organizacije SAM-ova. Glavni nedostatak ove metode pripreme je da mnogu prekursori nemaju prikladan tlak para te da je formiranje gusto pakirane faze često ograničeno kinetičkim čimbenicima.<sup>19,20</sup> Jednostavniji i češće korišteni način pripreme SAM-ova je iz otopine. Za alkiltiole se obično koriste etanolne otopine koncentracija od  $10^{-3}$  do  $10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup>. U tako pripremljenu otopinu uroni se čisti supstrat na određeno vrijeme, najčešće između 12 i 24 sata. Supstrat se nakon vađenja iz otopine adsorbata ispere s velikom količinom otapala kako bi se uklonio fizisorbirani sloj te se dobro osuši u struji argona ili dušika.<sup>21</sup> U prvim milisekundama do minutama već dolazi do adsorpcije i gustog slaganja molekula u monosloj, a reorganizacija molekula koja je potrebna za postizanje maksimalne gustoće molekula na površini i minimizaciju defekata odvija se dosta sporija te je za nju potrebno i nekoliko sati.

Uz samu strukturu molekule adsorbata, postoji nekoliko eksperimentalnih čimbenika koji utječu na krajnju strukturu SAM-ova te na brzinu njihova stvaranja: otapalo, temperatura, koncentracija adsorbata, vrijeme na koje je supstrat uronjen u otopinu adsorbata, čistoća otopine i supstrata te količina kisika u otopini.

### 2.2.2. *Samoudruženi monomolekulski slojevi organosumporovih spojeva na površini zlata (111)*

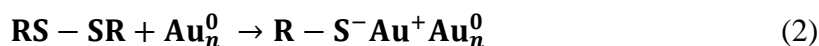
Organosumporovi SAM-ovi na površini zlata jedni su od najpopularnijih i najbolje karakteriziranih sustava. Primjenjuju se u raznim područjima, od kemije, fizike, molekularne biologije, farmaceutske industrije do znanosti o materijalima.<sup>1,2,13</sup> Prototip ovih sustava su SAM-ovi alkiltiola na površini zlata (111).

Konačna struktura SAM-ova alkiltiola na zlatu (111) može se opisati kao suma nekoliko doprinosa poput interakcija molekula i supstrata, međumolekulskih interakcija koje mogu biti van der Waalsove sile, vodikove veze, elektrostatske sile,  $\pi$ - $\pi$  interakcije ili neke druge specifične interakcije. Nastanak tiolatih SAM-ova na zlatu je omogućen jakim afinitetom odgovarajuće funkcionalne skupine sa sumporom poput tiolne, disulfidne ili tiocijanatne prema zlatu. Mehanizam vezanja svake od ovih skupina na zlato je različit, no svima im je zajedničko stvaranje kovalentne S-Au veze približne jakosti od 200 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>22-24</sup>

Predloženi mehanizam nastanka Au(I) tiolata za slučaj tiola je oksidativna adicija S-H veze na površini zlata nakon koje slijedi reduktivna eliminacija vodika prema jednadžbi (1):<sup>1</sup>



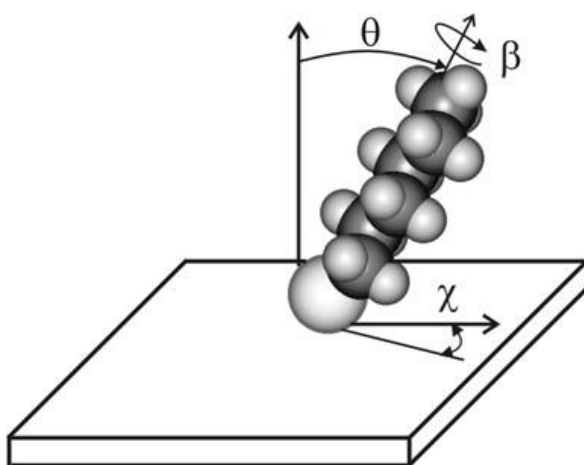
Za slučaj disulfida predložen je mehanizam oksidativne adicije S-S veze na površinu zlata prema jednadžbi (2):<sup>1</sup>



Predloženi mehanizam za formiranje Au(I) tiolata organskih tiocijanata je redukcija tiocijanata posredstvom površine uz izlazak cijanida u obliku [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> prema jednadžbi (3):<sup>24</sup>

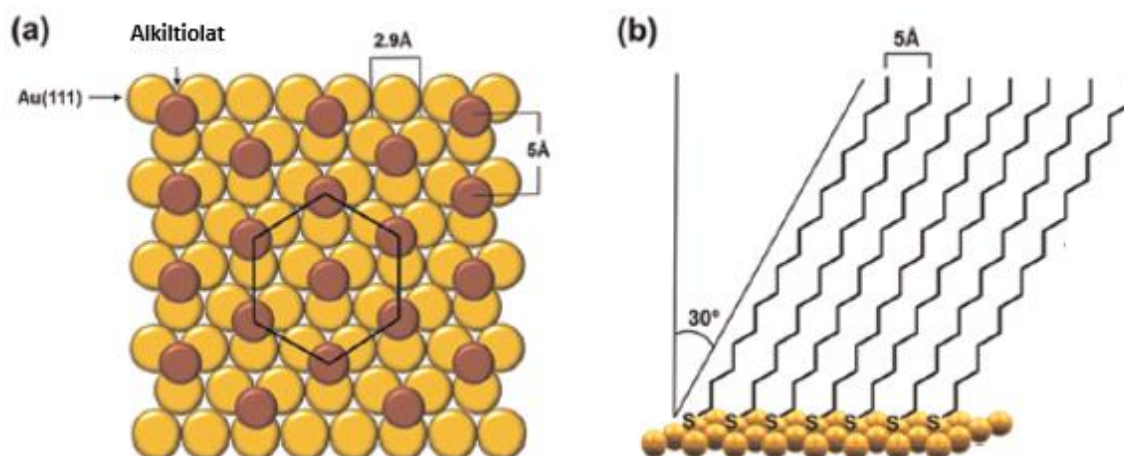


Orijentacija molekula na površini zlata ovisi o već ranije spomenutim međumolekulskim interakcijama te o steričkim uvjetima. Kod alkiltiolatnih SAM-ova na površini zlata (111) molekule su s obzirom na normalu na površinu nagnute pod kutom ( $\theta$ ) od oko  $30^\circ$ , kut zakreta ( $\beta$ ) iznosi približno  $55^\circ$ , a azimutni kut ( $\chi$ ) približno  $14^\circ$  što je utvrđeno eksperimentalno te računom teorije funkcionala gustoće (DFT, engl. *Density Functional Theory*) (slika 6). Molekule u SAM-ovima aromatskih tiolata na Au(111), poput *p*-bifeniltiola, *p*-terfeniltiola te oligo(fenilen-etinilen)tiola, zauzimaju drugačije orijentacije u kojima su većinom manje nagnute nego molekule u monoslojevima alkiltiola što je posljedica steričkih efekata.<sup>13,25</sup>



**Slika 6.** Shematski prikaz molekule alkiltiola adsorbirane na površinu zlata s označenim kutovima koji opisuju orijentaciju molekule na površini ( $\theta = 30^\circ$ ,  $\beta = 55^\circ$ ,  $\chi = 14^\circ$ )<sup>25</sup>

U fazama potpune pokrivenosti, tzv. uspravnim fazama, molekule su najgušće pakirane te je površina supstrata potpuno zasićena. Molekule alkiltiola na površini zlata (111) su u fazi potpune pokrivenosti tj. uspravnoj fazi gusto pakirane u heksagonskoj ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) $R30^\circ$  rešetci, što odgovara razmaku od približno  $5 \text{ \AA}$  među atomima sumpora te površini od  $21,6 \text{ \AA}^2$  po molekuli alkiltiola. Daljnjim istraživanjima otkrivena je prisutnost dodatne  $c(4 \times 2)$  superstrukture s dvije neekvivalentne molekule po jediničnoj ćeliji. Lanci alkiltiola su unutar SAM-ova većinom u *trans*-konfiguraciji (slika 7).<sup>13,26</sup>

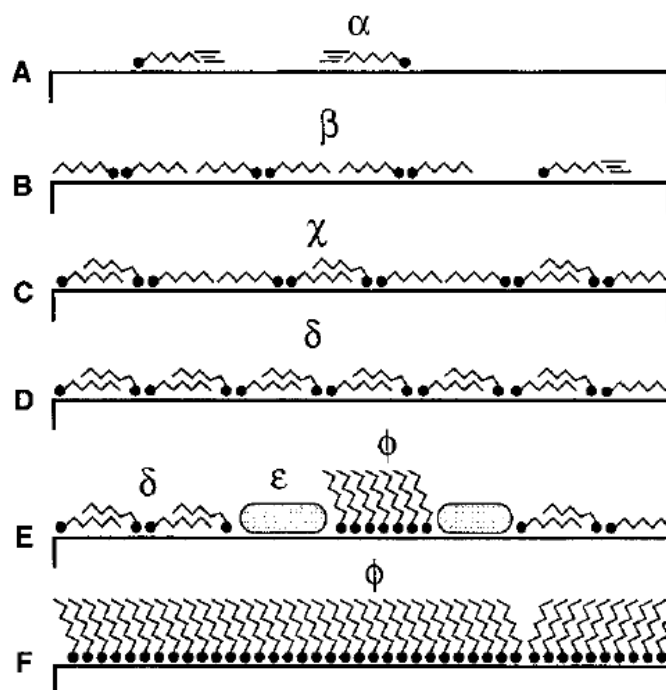


**Slika 7.** Struktura alkiltiolatnih SAM-ova na Au(111): a) pogled odozgo, zlatni krugovi prikazuju heksagonsku gustu slagalinu atoma zlata, a smeđi krugovi predstavljaju sumporne atome alkiltiolatnih adsorbata u heksagonskoj  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  strukturi; b) pogled sa strane, atomi sumpora molekula adsorbata su međusobno razmaknuti 5 Å, nagnuti su  $30^\circ$  u odnosu na normalu na površinu te su u *trans*-ispruženoj konformaciji <sup>26</sup>

Uz uspravnu fazu potpune pokrivenosti površine, postoje i razne strukture te metastabilne konfiguracije koje se pojavljuju pri nižoj pokrivenosti. Najvažnija faza niske pokrivenosti je ležeća faza koja se pojavljuje u inicijalnoj fazi rasta i pri termičkoj desorpciji. Molekule su u ležećoj fazi polegnute, s potpuno izduženim lancima koji su paralelni s površinom supstrata. Struktura ležeće faze opisuje se jediničnom ćelijom  $(m \times \sqrt{3})$ , a parametar  $m$  ovisi o duljini alkilnog lanca.

*In situ* proučavanjem nastanka alkiltiolatnih SAM-ova iz plinske faze pomoću STM-a identificirano je nekoliko strukturnih faza koje se pojavljuju pri organizaciji adsorbata u visoko uređene monomolekulske slojeve. Shematski prikaz strukturnih faznih prijelaza s povećanjem prekrivenosti površine Au(111) molekulama dekantiola predložen na temelju STM mjerenja dan je na slici 8. Početna faza ( $\alpha$ ) uključuje izrazito mobilne molekule adsorbata fisorbirane na površinu zlata koje zatim povećanjem prekrivenosti površine prelaze u kemisorbirane ležeće faze ( $\beta$ ,  $\chi$  i  $\delta$ ) s alkilnim lancima gotovo paralelnim s površinom zlata. Ležeće faze se zbog prugastog izgleda STM snimaka također nazivaju i prugastim fazama. Kada dođe do zasićenja  $\delta$  faze monosloj se rastali u  $\epsilon$  fazu iz koje potom dolazi do homogene nukleacije  $\Phi$  faze odnosno

uspravne faze visoke pokrivenosti u kojoj se alkilni lanci gotovo preklapaju s normalom na površinu zlata. Ta faza raste lateralno do zasićenja.<sup>27</sup>



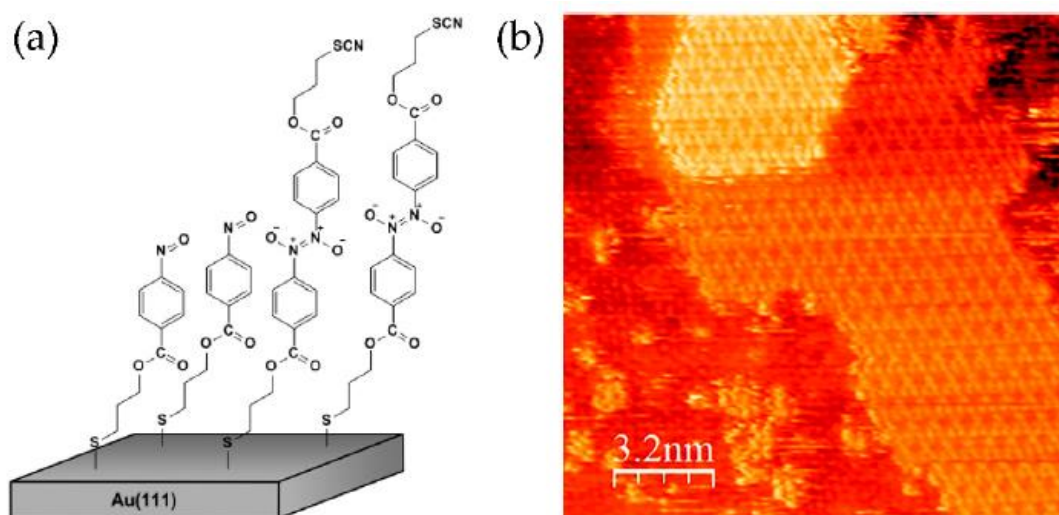
**Slika 8.** Shematski prikaz faza pri formiranju uređenog monosloja<sup>27</sup>

Formiranje SAM-ova iz otopine puno je teže karakterizirati jer je sustav zbog prisutnosti otapala složeniji te uz to ima i znatno manje dostupnih *in situ* tehnika za njegovo proučavanje u usporedbi s plinskom fazom. Pretpostavlja se da su strukturne faze pri formiranju samouređenog monomolekulskog sloja iz otopine vjerojatno slične kao i kod pripreme iz plinske faze.

### 2.2.3. Samoudruženi slojevi derivata nitrozobenzena na površini zlata (111)

Molekule nitrozobenzena s alkilnim lancima koji završavaju sa funkcionalnom skupinom koja sadrži sumpor moguće je adsorbirati na površinu zlata (111) pri čemu dolazi do formiranja samoudruženih slojeva.<sup>3-5</sup> Za proučavanje takvih sustava korišteni su pretražni tunelirajući mikroskop (STM) i mikroskop atomskih sila (AFM, engl. *atomic force microscopy*). Ispitana je mogućnost dimerizacije nekoliko različitih derivata nitrozobenzena te 1,3-dinitrozobenzena na površini zlata (111) odnosno formiranja bimolekulskih slojeva. Na STM snimkama visoke razlučivosti pokazano je da derivati nitrozobenzena tvore uređene SAM-ove heksagonske

$3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$  strukture. No, uz formiranje monoslojeva, također dolazi i do formiranja uređenih bimolekulskih slojeva (SAB-ova) (slika 9). SAB-ovi mogu nastati reakcijama dimerizacije nitrozo skupina izloženih na međupovršini SAM-a i nitrozo skupina slobodnih molekula derivata nitrozobenzena u otopini preko azodioksidne veze. Molekule unutar SAB-ova također tvore heksagonsku strukturu, no nešto manje periodičnosti od one u SAM-ovima. Formiranje visoko uređenih SAB-ova na površini Au(111) pokazuje da dvodimenzijaska (2D) organizacija molekula derivata nitrozobenzena promiče dimerizaciju zbog velike površine izloženih nitrozo skupina na međupovršini monosloja. STM snimke slojeva 1,3-dinitrozo derivata ukazale su da se i oni adsorbiraju na površinu Au(111) te da dolazi do nastanka SAM-ova i SAB-ova. Međutim, za razliku od mononitrozo spojeva kod dinitrozo spojeva nije opaženo formiranje visoko uređenih domena.



**Slika 9.** a) Model molekularnih slojeva (SAM-ova i SAB-ova) i b) STM slike molekularnih slojeva 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata na površini Au(111)<sup>3,7</sup>

AFM snimke molekularnih slojeva derivata s jednom i dvije nitrozo skupine na benzenskom prstenu dala su bolji uvid u topografiju površine nastalih slojeva. Vidljivi su „otoci“ adsorbata dvije različite visine. Na osnovu analize visina niži otoci pripisani su SAM-ovima, dok su viši otoci pripisani SAB-ovima. Razlike u visini slojeva određene uz pomoć AFM- u skladu su s duljinama spojeva dobivenih iz molekularnih modela. Tako je za slojeve 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata izmjerena razlika u visini nižih i viših otoka u iznosu od 0,9 nm što je u skladu s duljinom molekule određenom iz molekularnog modela koja iznosi 1,1 nm. U slučaju 1,3-

dinitrozo derivata, 3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrozobenzoata i 6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrozobenzoata, analizom visina otoka na AFM snimkama dobivene su razlike u visini u vrijednosti od 1,1 nm za prvi spoj i 1,4 nm za drugi spoj (duljine molekula određene iz molekulskih modela iznose 1,2 nm i 1,6 nm). Za ove molekule provedeno je i mjerenje prosječne visine slojeva pomoću elipsometrije. Visine slojeva određene elipsometrijom su za prvi spoj u rasponu od 11 do 15 Å, a za drugi u rasponu od 12 do 19 Å. Više vrijednosti, 15 Å u prvom, i 19 Å u drugom slučaju ukazuju na stvaranje dvosloja.

Snimljeni su i PM-IRRAS (engl. *Photomodulation Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy*) spektri te su uspoređeni s transmisijskim IR spektrima slobodnih molekula. Iz PM-IRRAS spektara slojeva je po prvi puta utvrđeno da bimolekulski slojevi na površini zlata (111) nastaju formiranjem intermolekulskih *E*-azodioksidnih veza.

Azodioksidne veze u SAB-ovima mogle bi pokazivati fotokromni i termokromni efekt kao i molekule u čvrstom stanju. To znači da bi se stimulacijom SAB-ova zagrijavanjem ili ozračivanjem UV svjetlom oni mogli ponašati kao kemijski „ON-OFF“ prekidači jer bi vanjski podražaj mogao uzrokovati reverzibilno pucanje i stvaranje veze između dušikovih atoma. Uz to, SAB-ovi derivata nitrozobenzena prikladan su način pripreme sustava koji na površini imaju reaktivne sumporove atome, koji bi reakcijom sa zlatnim nanočesticama ili deponiranim atomima zlata tvorili metalne kontakte za molekularnu elektroniku.

Derivate nitrozobenzena koji sadrže sumpor također je moguće adsorbirati i na trodimenzijsku (3D) površinu zlatnih nanočestica, pri čemu zbog dimerizacije izloženih nitrozo skupina dolazi do agregacije nanočestica.<sup>3-5,7</sup>

## 2.3. Elipsometrija

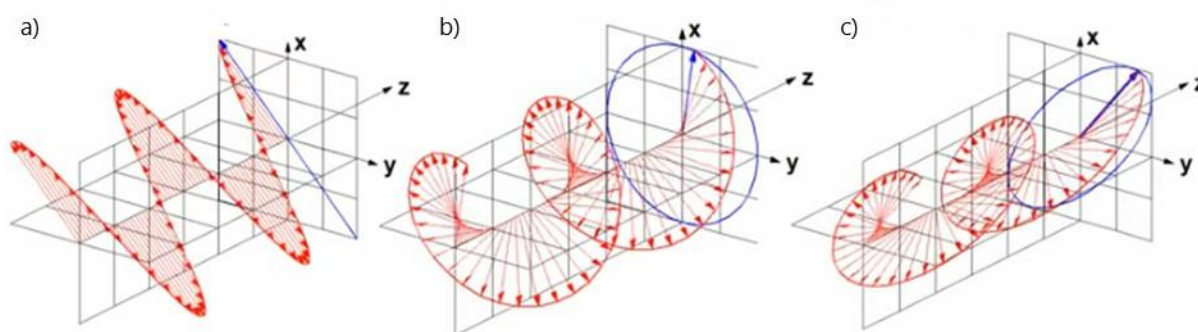
### 2.3.1. Uvod

Elipsometrija je kao analitička tehnika za proučavanje optičkih svojstava i debljine tankih filmova poznata od kraja 19. stoljeća kada je Paul Drude prvi puta opisuje i primjenjuje. Tehnika je dobila naziv zbog eliptično polarizirane svjetlosti nakon interakcije s uzorkom, a ime elipsometar prvi puta je zabilježeno u radu Alexandrea Rothena iz 1945. godine.<sup>28</sup> Elipsometrija postaje izrazito popularna nakon razvitka i primjene poluvodičke elektronike zbog potrebe proučavanja slojeva SiO<sub>2</sub> na siliciju. Razvoj i primjena osobnih računala u znanosti omogućila je širu primjenu elipsometrije zbog automatizacije uređaja i dostupnosti softverskih paketa koji su značajno olakšali analizu dobivenih podataka. Elipsometrijom se mjeri promjena polarizacije nakon što se svjetlost reflektira ili transmitira s površine materijala, a ta promjena se prikazuje kao omjer amplituda  $\Psi$  i fazna razlika  $\Delta$ . Primarno se ova tehnika upotrebljava za određivanje debljine filmova i optičkih konstanti, ali se može koristiti i za proučavanje drugih svojstava materijala koja uzrokuju promjenu u optičkom odzivu. Elipsometrija se danas često koristi kako u znanosti tako i u raznim područjima industrije poput poluvodiča, pohrane podataka, komunikacije, biosenzora te raznih premaza.<sup>29</sup>

### 2.3.2. Teorijski opis

Elipsometrijom se mjeri promjena polarizacije svjetlosti nakon refleksije s površine uzorka. Polarizaciju svjetlosti možemo opisati kao ponašanje električnog polja elektromagnetskog vala u prostoru i vremenu. Električno polje vala okomito je na smjer širenja vala te se, ukoliko se val širi u z-smjeru, može opisati sa njegovim x- i y-komponentama. Ukoliko su x- i y-komponente u fazi, svjetlost će biti linearno polarizirana (slika 10a). Svjetlost je kružno polarizirana ako su x- i y-komponenta vala izvan faze za 90° te ako imaju jednaku amplitudu (slika 10b). Ukoliko su i amplituda i razlika u fazi među komponentama proizvoljne, svjetlost je eliptično polarizirana (slika 10c). Eliptično polarizirana svjetlost može nastati refleksijom s ravne površine ili korištenjem polarizatora i kompenzatora.





**Slika 10.** Primjeri polarizacijskih stanja: a) linearna polarizacija, b) kružna polarizacija i c) eliptična polarizacija<sup>30</sup>

Nakon refleksije linearno polarizirane svjetlosti s ravne površine dolazi do razlike u fazi između komponenti vala koje su paralelne ( $E_p$ ) i okomite ( $E_s$ ) na ravninu upada svjetlosti. Elipsometrija mjeri upravo tu razliku u fazi,  $\Delta$  te omjer amplituda te dvije komponente,  $\Psi$ . Za čistu reflektirajuću površinu  $\Delta$  i  $\Psi$  mogu se izraziti jednadžbama (4) i (5) gdje su  $\delta_{rp}$  i  $\delta_{rs}$  fazni pomaci reflektiranih komponenti svjetlosti  $p$  i  $s$ , a  $r_p$  i  $r_s$  su Fresnelovi koeficijenti za odgovarajuće komponente svjetlosti.

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad \text{i} \quad \tan\Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (4) \text{ i } (5)$$

Fresnelovi koeficijenti  $r_p$  i  $r_s$  izraženi su za sustav s jednom granicom između dva medija, okoline s kompleksnim indeksom refrakcije  $N_0$  i supstrata s kompleksnim indeksom refrakcije  $N_1$  kao što je prikazano na slici 11a. Izraz za  $p$ -komponentu dan je jednadžbom (6), a za  $s$ -komponentu jednadžbom (7):

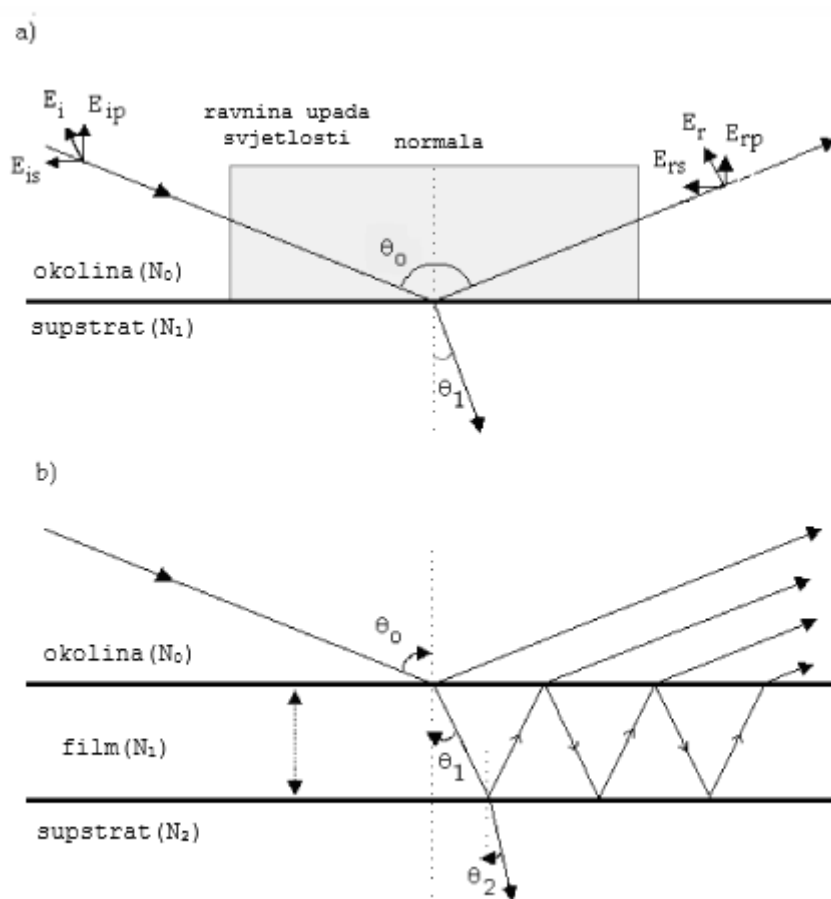
$$r_{01p} = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p| e^{(i\delta_{rp})} = \frac{N_1 \cos\theta_0 - N_0 \cos\theta_1}{N_1 \cos\theta_0 + N_0 \cos\theta_1} \quad (6)$$

$$r_{01s} = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |r_s| e^{(i\delta_{rs})} = \frac{N_0 \cos\theta_0 - N_1 \cos\theta_1}{N_0 \cos\theta_0 + N_1 \cos\theta_1} \quad (7)$$

Oznake  $E_{ip}$  i  $E_{is}$  predstavljaju paralelnu i okomitu komponentu upadnog vala, a  $E_{rp}$  i  $E_{rs}$  paralelnu i okomitu komponentu reflektiranog vala. Kut  $\theta_0$  je upadni kut, a  $\theta_1$  kut refleksije vala.

Ukupni koeficijent refleksije (reflektancija,  $R$ ) svjetlosti pod upadnim kutom  $\theta_0$  za površinu prekrivenu jednim slojem filma dana je jednadžbama (8) i (9):

$$R_p = |r_p|^2 \quad \text{i} \quad R_s = |r_s|^2 \quad (8) \text{ i } (9)$$



**Slika 11.** Refleksija polarizirane svjetlosti: a) čisti supstrat i b) supstrat prekriven filmom<sup>31</sup>

Ukoliko se refleksija događa na sustavu sa više od jedne granice među površinama različitog indeksa refrakcije kao što je sustav okolina-film-supstrat (slika 11b), izrazi za reflektanciju  $p$ - i  $s$ -komponenti svjetlosti dani su jednadžbama (10) i (11):

$$R_p = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-i2\beta}} \quad \text{i} \quad R_s = \frac{r_{01s} + r_{12s}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-i2\beta}} \quad (10) \text{ i } (11)$$

Faktor  $\beta$  daje debljinu sloja,  $L_1$ , kompleksni indeks refrakcije,  $N_1$ , pri valnoj duljini upadne svjetlosti,  $\lambda$ , prema jednadžbi (12):

$$\beta = 2\pi \left(\frac{L_1}{\lambda}\right) N_1 \cos\theta_0 \quad (12)$$

Promjena u polarizaciji nakon refleksije s površine se može izmjeriti preko kompleksnog refleksijskog koeficijenta,  $\rho$ , koji je za model okolina-supstrat dan jednadžbom (13), a za model okolina-film-supstrat jednadžbom (14), gdje je  $N_0$  indeks refrakcije okoline,  $N_1$  indeks refrakcije filma, a  $N_2$  indeks refrakcije supstrata. Prilikom mjerenja valna duljina  $\lambda$  i upadni kut svjetlosti  $\theta_0$  su poznate vrijednosti,  $N_2$  se može dobiti iz neovisnog mjerenja, a mjerenjem se dobiju vrijednosti indeksa refrakcije  $N_1$  i debljina sloja  $L_1$ .

$$\rho = \tan(\Psi)e^{(i\Delta)} = \frac{r_p}{r_s} \quad (13)$$

$$\rho = f(N_0, N_1, N_2, \lambda, L_1, \theta_0) \quad (14)$$

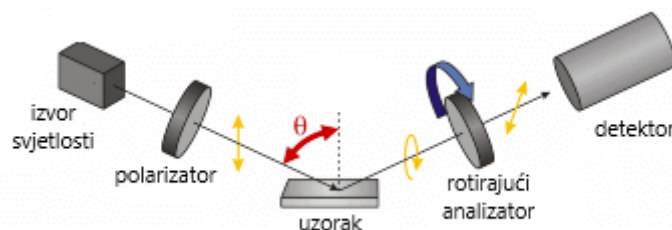
Kompleksni indeks refrakcije dan je jednadžbom (15) i predstavlja realni i imaginarni dio indeksa refrakcije koji opisuje promjenu u brzini i amplitudi elektromagnetskog vala koji prolazi kroz određeni medij.

$$N = n + ik \quad (15)$$

Oznaka  $n$  predstavlja indeks refrakcije, a  $k$  koeficijent ekstinkcije. Kod transparentnih materijala vrijednosti  $k$  su vrlo blizu nuli zbog toga što svjetlost može prodrijeti duboko u materijal, pa je u tom slučaju kompleksni indeks refrakcije jednak realnom indeksu,  $N = n$ . U slučaju ostalih materijala, vrijednosti  $n$  i  $k$  nisu konstantne, već ovise o valnoj duljini.<sup>29,31</sup>

### 2.3.3. Elipsometar

Osnovni dijelovi elipsometra uključuju izvor svjetlosti, polarizator, uzorak, analizator i detektor, dok neki uređaji mogu uključivati i kompenzatore. Razne konfiguracije uključuju elipsometre s rotirajućim analizatorom (RAE, engl. *rotating analyzer ellipsometer*), rotirajućim polarizatorom (RPE, engl. *rotating polarizer ellipsometer*), rotirajućim kompenzatorom (RCE, engl. *rotating compensator ellipsometer*) te modulatorom faza (PME, engl. *phase modulation ellipsometer*).



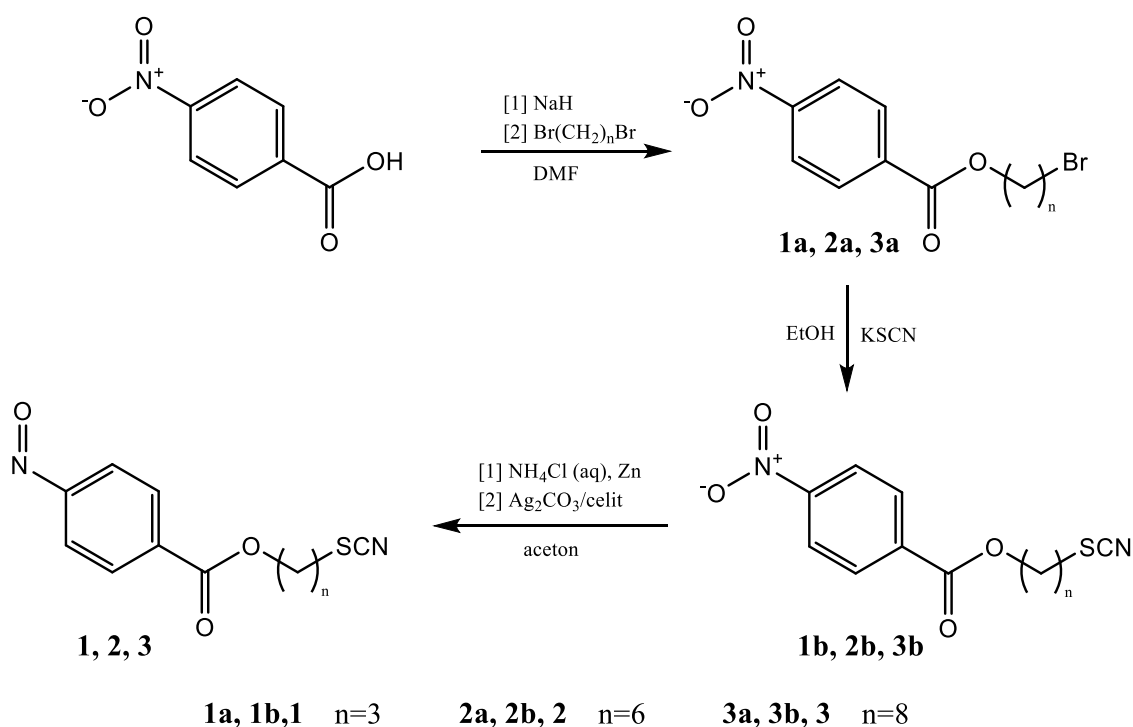
**Slika 12.** Shematski prikaz elipsometra s rotirajućim analizatorom (RAE)<sup>32</sup>

Shematski prikaz elipsometra s rotirajućim analizatorom (RAE) prikazan je na slici 12. RAE ima dvije optičke ruke koje je moguće pomicati unutar ravnine upada svjetlosti kako bi se postavio kut upada, odnosno kut refleksije, većinom između  $45^\circ$  i  $90^\circ$ . Na lijevoj ruci nalazi se izvor svjetlosti (laser) koji emitira nepolariziranu svjetlost te polarizator s prizmom koji ju pretvara u linearno polariziranu svjetlost. Azimut linearno polarizirane svjetlosti namješta se rotacijom polarizatora koji se zatim fiksira. Ukoliko konfiguracija sadrži i kompenzator, prolaskom kroz njega linearno polarizirana svjetlost postaje kružno polarizirana. Polarizirana svjetlost, bilo linearno ili kružno, pada na uzorak koji se nalazi na postolju kojega je moguće prilagoditi tako da se maksimizira refleksija svjetlosti koja putuje prema analizatoru koji se nalazi na desnoj ruci, zajedno s detektorom. Analizator je također prizma kao i polarizator, ali se ona u ovom slučaju nalazi unutar bubnja koji se automatski rotira pod kontrolom motora te omogućuje prolazak svjetlosti u diskretnim intervalima rotacije motora koji generiraju pulseve čiji intenzitet mjeri detektor. Vrijednosti  $\Psi$  i  $\Delta$  dobivaju se analizom sinusoidalne ovisnosti intenziteta kao funkcije kuta rotacije analizatora.<sup>29,31,33</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Priprava derivata nitrozobenzena

Derivati nitrozobenzena korišteni u ovom radu pripremljeni su sintetskim postupkom prikazanim na slici 13. Svi korišteni reagensi i kemikalije bili su analitičke čistoće. Otopala korištena u radu bila su p.a. čistoće i korištena su bez dodatnog pročišćavanja. Tijek reakcija praćen je tankoslojnom kromatografijom (TLC-om) na pločicama silikagela 60 F<sub>254</sub> (*Merck*). Pročišćavanje produkata provođeno je kromatografijom na stupcu za koju je korišten silikagel veličine zrna 0,063–0,200 mm (*Sigma-Aldrich*).



**Slika 13.** Sintetski put priprave derivata nitrozobenzena **1, 2 i 3**

Za identifikaciju dobivenih spojeva te kontrolu njihove čistoće korištene su spektroskopija NMR i FT-IR spektroskopija. Spektri NMR snimljeni su na spektrometru *Bruker Avance III HD 400 MHz/54 mm Ascend* opremljenim 5 mm inverznom probom BBI sa Z-gradijentnom zavojnicom (model PA BBI 1H/D-BB Z). Kao unutarnji standard korišten je tetrametilsilan (TMS), a kao otopalo CDCl<sub>3</sub>. IR spektri snimljeni su na FT-IR spektrometru *Perkin Elmer Spectrum Two* u području od 4000 do 400 cm<sup>-1</sup> uz spektralno razlučivanje od 4 cm<sup>-1</sup>. Dobiveni

spektar je uprosječni rezultat 10 uzastopnih snimaka. Kruti uzorci pripremani su tehnikom KBr pastile, dok su tekući snimani između pločica natrijevog klorida.

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

#### Sinteza 3-brompropil-4-nitrobenzoata (**1a**)

U otopinu 4-nitrobenzojeve kiseline (1,01 g, 6 mmol) u 35 cm<sup>3</sup> dimetilformamida ohlađenu na 0 °C se uz miješanje doda natrijev hidrid (0,30 g, 60% disperzija u mineralnom ulju). Tako dobivena suspenzija se zatim miješa 1 sat na 0 °C te se u nju potom doda 1,3-dibrompropan (3,7 cm<sup>3</sup>, 36 mmol). Smjesa se zatim nastavi miješati 24 sata pri sobnoj temperaturi. Nakon 24 sata reakcija se zaustavi dodatkom 20 cm<sup>3</sup> zasićene otopine amonijeva klorida. Smjesa se ekstrahira tri puta sa po 20 cm<sup>3</sup> etil-acetata. Organski ekstrakti se spoje i suše na bezvodnom natrijevom sulfatu te upare pri sniženom tlaku. Dobiveni ostatak se zatim pročišćava kromatografijom na stupcu silikagela. U početku se kao eluens koristi smjesa petroletera i diklormetana u omjeru 3:1 dok ne izađe sav 1,3-dibrompropan što se prati detekcijom jodom na TLC-u, a zatim se nastavi eluirati čistim diklormetanom. Nakon uparavanja otapala dobiveno je 1,34 g spoja **1a** u obliku žutog ulja koje se pri čuvanju u hladnjaku skrutne ( $\eta = 78\%$ ).

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

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 29,1 (CH<sub>2</sub>), 31,6 (CH<sub>2</sub>-Br), 63,7 (CH<sub>2</sub>-O), 123,6 (Ph), 130,7 (Ph), 135,4 (C-C=O), 150,6 (C-NO<sub>2</sub>), 164,5 (C=O).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1720 (C=O), 1526 (NO<sub>2</sub>, as), 1349 (NO<sub>2</sub>, s), 1277 (C-O).

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

U otopinu spoja **1a** (1,34 g, 4,65 mmol) u etanolu (10 cm<sup>3</sup>) se doda kalijev tiocijanat (0,70 g, 7,20 mmol) te se smjesa refluksira 4 sata uz miješanje. Napredak reakcije se prati TLC-om na pločicama silikagela. Po završetku se reakcijska smjesa profiltrira te se iz filtrata upari otapalo. U ostatak se zatim doda 10 cm<sup>3</sup> destilirane vode te se dobivena otopina ekstrahira tri puta sa po 20 cm<sup>3</sup> dietil-etera. Organski ekstrakti se zatim suše na bezvodnom natrijevom sulfatu, profiltriraju te se otapalo upari. Dobiveno je 0,71 g spoja **1b** u obliku žutog ulja koji čuvanjem u hladnjaku prelazi u krutinu ( $\eta = 57\%$ ).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  / ppm: 2,37 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ); 3,13 (2H, t,  $J = 7,1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-SCN}$ ); 4,55 (2H, t,  $J = 6,0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 8,21 (2H, m, Ph); 8,31 (2H, m, Ph).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  / ppm: 29,1 ( $\text{CH}_2$ ), 30,7 ( $\text{CH}_2\text{-SCN}$ ), 63,0 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 123,6 (Ph), 130,8 (Ph), 135,0 (C-C=O), 150,7 (C- $\text{NO}_2$ ), 164,5 (C=O).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 2151 (SCN), 1725 (C=O), 1524 ( $\text{NO}_2$ , as), 1350 ( $\text{NO}_2$ , s), 1275 (C-O).

#### Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenoata (1)

U otopinu spoja **1b** (0,22 g, 0,81 mmol) u 10  $\text{cm}^3$  acetona doda se otopina amonijevog klorida (0,15 g, 2,83 mmol) u 2  $\text{cm}^3$  destilirane vode. U smjesu se zatim doda fini prah cinka (0,5 g, 9,65 mmol) u malim obrocima uz snažno miješanje. Cink se prethodno aktivira pomoću 10%-tne klorovodične kiseline te ispere destiliranom vodom i acetonom. Nakon što je u reakcijsku smjesu dodan sav cink nastavi se miješanje 30 minuta na sobnoj temperaturi. Reakcijska smjesa se potom profiltrira te ispere s malom količinom acetona. U filtrat je zatim dodan srebrov(I) karbonat na celitu (2,04 g, 3,40 mmol) nakon čega je suspenzija poprimila crnu boju. Nastavi se miješanje 10 minuta pri sobnoj temperaturi. Suspenzija se profiltrira kroz sinterirani lijevak poroziteta G4, a dobiveni narančasti filtrat dodatno se profiltrira preko PTFE filtera za špricu s porama od 0,2  $\mu\text{m}$  (*Cronus*) te ekstrahira tri puta sa po 20  $\text{cm}^3$  etil-acetatata. Spojeni organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu, profiltriraju i upare pri sniženom tlaku i sobnoj temperaturi. Dobiveno je narančasto ulje koje je potrebno odmah pročistiti kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens zbog nestabilnosti spoja **1** u smjesi s nusproduktima. Nakon kromatografije dobiveno je 0,04 g zelenog uljastog spoja **1** koji čuvanjem u zamrzivaču prelazi u krutinu žute boje ( $\eta = 20\%$ ).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  / ppm: 2,37 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ); 3,13 (2H, t,  $J = 7,0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-SCN}$ ); 4,55 (2H, t,  $J = 6,0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ); 7,95 (2H, m, Ph); 8,30 (2H, m, Ph).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  / ppm: 29,1 ( $\text{CH}_2$ ), 30,8 ( $\text{CH}_2\text{-SCN}$ ), 62,9 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 120,5 (Ph), 131,2 (Ph), 134,7 (C-C=O), 164,2 (C-NO), 165,0 (C=O).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 2154 (SCN), 1722 (C=O), 1278 (C-O), 1267 (*E*-ON=NO).

#### *3.1.2. Sinteza 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenoata (2)*

##### Sinteza 6-bromheksil-4-nitrobenzoata (2a)

U otopinu 4-nitrobenzojeve kiseline (1,01 g, 6 mmol) u 35  $\text{cm}^3$  dimetilformamida ohlađenu na 0 °C se uz miješanje doda natrijev hidrid (0,30 g, 60% disperzija u mineralnom ulju). Tako

dobivena suspenzija se zatim miješa 1 sat na 0 °C te se u nju potom doda 1,6-dibromheksan (5,6 cm<sup>3</sup>, 36 mmol). Smjesa se zatim nastavi miješati 24 sata pri sobnoj temperaturi. Nakon 24 sata reakcija se zaustavi dodatkom 20 cm<sup>3</sup> zasićene otopine amonijeva klorida. Smjesa se ekstrahira tri puta sa po 20 cm<sup>3</sup> etil-acetata. Organski ekstrakti se spoje i suše na bezvodnom natrijevom sulfatu te upare pri sniženom tlaku. Dobiveni ostatak se zatim pročišćava kromatografijom na stupcu silikagela. U početku se kao eluens koristi smjesa petroletera i diklormetana u omjeru 3:1 dok ne izađe sav 1,6-dibromheksan što se prati detekcijom jodom na TLC-u, a zatim se nastavi eluirati čistim diklormetanom. Nakon uparavanja otapala dobiveno je 0,69 g spoja **2a** u obliku žutog ulja koje se pri čuvanju u hladnjaku skrutne ( $\eta = 35\%$ ).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 1,52 (4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,86 (4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,43 (2H, t,  $J = 6,7$  Hz, CH<sub>2</sub>-Br); 4,38 (2H, t,  $J = 6,7$  Hz, CH<sub>2</sub>-O); 8,21 (2H, m, Ph); 8,29 (2H, m, Ph).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 25,2 (CH<sub>2</sub>), 27,8 (CH<sub>2</sub>), 28,5 (CH<sub>2</sub>), 32,6 (CH<sub>2</sub>), 33,7 (CH<sub>2</sub>-Br), 65,8 (CH<sub>2</sub>-O), 123,6 (Ph), 130,7 (Ph), 135,8 (C-C=O), 150,5 (C-NO<sub>2</sub>), 164,7 (C=O).  
IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 1722 (C=O), 1524 (NO<sub>2</sub>, as), 1350 (NO<sub>2</sub>, s), 1277 (C-O).

#### Sinteza 6-tiocijanatoheksil-4-nitrobenzoata (2b)

U otopinu spoja **2a** (0,68 g, 2,06 mmol) u etanolu (5 cm<sup>3</sup>) se doda kalijev tiocijanat (0,32 g, 3,30 mmol) te se smjesa refluksira 4 sata uz miješanje. Napredak reakcije se prati TLC-om na pločicama silikagela. Po završetku se reakcijska smjesa profiltrira te se iz filtrata upari otapalo. U ostatak se zatim doda 10 cm<sup>3</sup> destilirane vode te se dobivena otopina ekstrahira tri puta sa po 20 cm<sup>3</sup> dietil-etera. Organski ekstrakti se zatim suše na bezvodnom natrijevom sulfatu, profiltriraju te se otapalo upari. Dobiveno je 0,38 g spoja **2b** u obliku žutog ulja koje se čuvanjem u hladnjaku skrutne ( $\eta = 60\%$ ).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 1,53 (4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,86 (4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,97 (2H, t,  $J = 7,3$  Hz, CH<sub>2</sub>-SCN); 4,39 (2H, t,  $J = 6,9$  Hz, CH<sub>2</sub>-O); 8,21 (2H, m, Ph); 8,30 (2H, m, Ph).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 25,4 (CH<sub>2</sub>), 27,6 (CH<sub>2</sub>), 28,4 (CH<sub>2</sub>), 29,8 (CH<sub>2</sub>), 33,9 (CH<sub>2</sub>-SCN), 65,7 (CH<sub>2</sub>-O), 123,6 (Ph), 130,7 (Ph), 135,7 (C-C=O), 150,6 (C-NO<sub>2</sub>), 164,7 (C=O).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 2154 (SCN), 1724 (C=O), 1528 (NO<sub>2</sub>, as), 1350 (NO<sub>2</sub>, s), 1277 (C-O).



### Sinteza 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata (2)

U otopinu spoja **2b** (0,38 g, 1,23 mmol) u 7 cm<sup>3</sup> acetona doda se otopina amonijevog klorida (0,11 g, 2,11 mmol) u 2 cm<sup>3</sup> destilirane vode. U smjesu se zatim doda fini prah cinka (0,32 g, 4,89 mmol) u malim obrocima uz snažno miješanje. Cink se prethodno aktivira pomoću 10%-tne klorovodične kiseline, ispere destiliranom vodom i acetonom. Nakon što je u reakcijsku smjesu dodan sav cink nastavi se miješanje 30 minuta na sobnoj temperaturi. Reakcijska smjesa se potom profiltrira te ispere s malom količinom acetona. U filtrat je zatim dodano 5 cm<sup>3</sup> diklormetana i srebrov(I) karbonat na celitu (3 g, 5 mmol) nakon čega je suspenzija poprimila crnu boju. Nastavi se miješanje 10 minuta pri sobnoj temperaturi. Suspenzija se profiltrira kroz sinterirani lijevak poroziteta G4, a dobiveni narančasti filtrat dodatno se profiltrira preko PTFE filtera za špricu veličine pora 0,2 μm (*Cronus*) te ekstrahira tri puta sa po 20 cm<sup>3</sup> etil-acetata. Spojeni organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu, profiltriraju i upare pri sniženom tlaku i sobnoj temperaturi. Dobiveno je narančasto ulje koje je potrebno odmah pročistiti kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens. Nakon kromatografije dobiveno je 0,1 g zelenog uljastog spoja **2** koji čuvanjem u zamrzivaču prelazi u krutinu žute boje ( $\eta = 27\%$ ).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 1,51 (4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,87 (4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,97 (2H, t,  $J=7,4$  Hz, CH<sub>2</sub>-SCN); 4,39 (2H, t,  $J=6,7$  Hz, CH<sub>2</sub>-O); 7,95 (2H, m, Ph); 8,30 (2H, m, Ph).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 25,4 (CH<sub>2</sub>), 27,6 (CH<sub>2</sub>), 28,5 (CH<sub>2</sub>), 29,8 (CH<sub>2</sub>), 33,9 (CH<sub>2</sub>-SCN), 65,6 (CH<sub>2</sub>-O), 120,4 (Ph), 131,0 (Ph), 135,4 (C-C=O), 164,4 (C-NO), 165,3 (C=O).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 2154 (SCN), 1722 (C=O), 1277 (C-O), 1275 (*E*-ON=NO).

### *3.1.3. Sinteza 8-tiocijanatooktil-4-nitrozobenzoata (3)*

#### Sinteza 8-bromoktil-4-nitrobenzoata (3a)

U otopinu 4-nitrobenzojeve kiseline (1,01 g, 6 mmol) u 35 cm<sup>3</sup> dimetilformamida ohlađenu na 0 °C se uz miješanje doda natrijev hidrid (0,30 g, 60% disperzija u mineralnom ulju). Tako dobivena suspenzija se zatim miješa 1 sat na 0 °C te se u nju potom doda 1,8-dibromoktan (6,7 cm<sup>3</sup>, 36 mmol). Smjesa se zatim nastavi miješati 24 sata pri sobnoj temperaturi. Nakon 24 sata reakcija se zaustavi dodatkom 20 cm<sup>3</sup> zasićene otopine amonijeva klorida. Smjesa se ekstrahira tri puta sa po 20 cm<sup>3</sup> etil-acetata. Organski ekstrakti se spoje i suše na bezvodnom natrijevom sulfatu te upare pri sniženom tlaku. Dobiveni ostatak se zatim pročičava kromatografijom na

stupcu silikagela. U početku se kao eluens koristi smjesa petroletera i diklormetana u omjeru 3:1 dok ne izađe sav 1,8-dibromoktan što se prati detekcijom jodom na TLC-u, a zatim se nastavi eluirati čistim diklormetanom. Nakon uparavanja otapala dobiveno je 1,3 g spoja **3a** u obliku žuto-zelenog ulja koje se pri čuvanju u hladnjaku skrutne ( $\eta = 60\%$ ).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  / ppm: 1,41 (8H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1,83 (4H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 3,41 (2H, t,  $J = 6,8$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-Br}$ ); 4,37 (2H, t,  $J = 6,4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ); 8,21 (2H, m, Ph); 8,29 (2H, m, Ph).

$^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  / ppm: 25,9 ( $\text{CH}_2$ ), 28,0 ( $\text{CH}_2$ ), 28,57 ( $\text{CH}_2$ ), 28,61 ( $\text{CH}_2$ ), 29,0 ( $\text{CH}_2$ ), 32,7 ( $\text{CH}_2$ ), 33,9 ( $\text{CH}_2\text{-Br}$ ), 66,0 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 123,5 (Ph), 130,7 (Ph), 135,9 ( $\text{C-C=O}$ ), 150,5 ( $\text{C-NO}_2$ ), 164,8 ( $\text{C=O}$ ).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 1726 ( $\text{C=O}$ ), 1529 ( $\text{NO}_2$ , as), 1350 ( $\text{NO}_2$ , s), 1276 ( $\text{C-O}$ ).

#### Sinteza 8-tiocijanatooktil-4-nitrobenzoata (**3b**)

U otopinu spoja **3a** (1,29 g, 3,60 mmol) u etanolu ( $8 \text{ cm}^3$ ) se doda kalijev tiocijanat (0,55 g, 5,66 mmol) te se smjesa refluksira 4 sata uz miješanje. Napredak reakcije se prati TLC-om na pločicama silikagela. Po završetku se reakcijska smjesa profiltrira te se iz filtrata upari otapalo. U ostatak se zatim doda  $10 \text{ cm}^3$  destilirane vode te se dobivena otopina ekstrahira tri puta sa po  $20 \text{ cm}^3$  dietil-etera. Organski ekstrakti se zatim suše na bezvodnom natrijevom sulfatu, profiltriraju te se otapalo upari. Dobiveno je 0,63 g spoja **3b** u obliku žutog ulja ( $\eta = 52\%$ ).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  / ppm: 1,42 (8H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1,82 (4H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 2,95 (2H, t,  $J = 7,3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-SCN}$ ); 4,37 (2H, t,  $J = 6,7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ); 8,21 (2H, m, Ph); 8,29 (2H, m, Ph).

$^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  / ppm: 25,9 ( $\text{CH}_2$ ), 27,8 ( $\text{CH}_2$ ), 28,6 ( $\text{CH}_2$ ), 28,8 ( $\text{CH}_2$ ), 29,0 ( $\text{CH}_2$ ), 29,8 ( $\text{CH}_2$ ), 34,0 ( $\text{CH}_2\text{-SCN}$ ), 66,0 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 123,6 (Ph), 130,7 (Ph), 135,9 ( $\text{C-C=O}$ ), 150,5 ( $\text{C-NO}_2$ ), 164,8 ( $\text{C=O}$ ).

IR (NaCl)  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 2154 ( $\text{SCN}$ ), 1725 ( $\text{C=O}$ ), 1528 ( $\text{NO}_2$ , as), 1349 ( $\text{NO}_2$ , s), 1277 ( $\text{C-O}$ ).

#### Sinteza 8-tiocijanatooktil-4-nitrozobenzoata (**3**)

U otopinu spoja **3b** (0,29 g, 0,88 mmol) u  $6 \text{ cm}^3$  acetona doda se otopina amonijevog klorida (0,16 g, 2,99 mmol) u  $2,5 \text{ cm}^3$  destilirane vode. U smjesu se zatim doda fini prah cinka (0,42 g, 6,42 mmol) u malim obrocima uz snažno miješanje. Cink se prethodno aktivira pomoću 10%-tne klorovodične kiseline, ispere destiliranom vodom i acetonom. Nakon što je u reakcijsku

smjesu dodan sav cink nastavi se miješanje 30 minuta na sobnoj temperaturi. Reakcijska smjesa se potom profiltrira te ispere s malom količinom acetona. U filtrat je zatim dodano 5 cm<sup>3</sup> diklormetana i srebrov(I) karbonat na celitu (2,11 g, 3,52 mmol) čime je suspenzija poprimila crnu boju. Miješanje se nastavi 10 minuta pri sobnoj temperaturi. Suspenzija se profiltrira kroz sinterirani lijevak poroziteta G4, a dobiveni narančasti filtrat dodatno se profiltrira preko PTFE filtera za špricu s porama veličine 0,2 μm (*Cronus*) te ekstrahira tri puta sa po 20 cm<sup>3</sup> etilacetata. Spojeni organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu, profiltriraju i upare pri sniženom tlaku i sobnoj temperaturi. Dobiveno je narančasto ulje koje je potrebno odmah pročistiti kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens. Nakon kromatografije dobiveno je 0,07 g zelenog uljastog spoja **3** koji čuvanjem u zamrzivaču prelazi u krutinu žute boje ( $\eta = 25\%$ ).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 1,42 (8H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,83 (4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,95 (2H, t,  $J = 7,4$  Hz, CH<sub>2</sub>-SCN); 4,37 (2H, t,  $J = 6,6$  Hz, CH<sub>2</sub>-O); 7,94 (2H, m, Ph), 8,30 (2H, m, Ph).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  / ppm: 25,9 (CH<sub>2</sub>), 27,8 (CH<sub>2</sub>), 28,6 (CH<sub>2</sub>), 28,8 (CH<sub>2</sub>), 29,0 (CH<sub>2</sub>), 29,8 (CH<sub>2</sub>), 34,0 (CH<sub>2</sub>-SCN), 65,9 (CH<sub>2</sub>-O), 120,4 (Ph), 131,0 (Ph), 135,5 (C-C=O), 165,3 (C=O).

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>: 2153 (SCN), 1721 (C=O), 1277 (C-O), 1260 (*E*-ON=NO).

### 3.2. Priprema podloge zlata (111)

Za elipsometrijska mjerenja debljine molekulskih slojeva derivata nitrozobenzena **1-3** i nitro derivata **1b-3b** na površini zlata (111) poželjno je da je površina zlata ravna i čista, kako bi se molekule mogle ravnomjerno adsorbirati i organizirati u uređene strukture. U ovom radu korišteni su komercijalni filmovi zlata (111) napareni na podlogu tinjca (*Keysight Technologis, Phasis*) debljine 150 do 200 nm. Prije svakog mjerenja površina zlata obrađena je metodom opuštanja plamenom (engl. *flame annealing*) kojom se uklanjaju nečistoće s površine zlata te povećava površina ravnih terasa na zlatu.<sup>34</sup>

Opuštanje plamenom provodi se brzim prelaženjem plamenom preko supstrata zlata (u ovom radu korišten je butanski plamen) do pojave crvenog obojenja koje je moguće jasno primijetiti u zamračenim uvjetima. Supstrat zlata se zatim hladi u čistoj zatvorenoj bočici kako bi se smanjila mogućnost onečišćenja. Prije samog postupka opuštanja plamenom potrebno je dobro osušiti supstrat zlata od nakupljene vlage kako ne bi došlo do njegove deformacije zbog

naglog širenja nakupljene vode unutar slojeva tinjca pri visokim temperaturama plamena. Čistoća supstrata zlata nakon postupka opuštanja plamenom provjerena je elipsometrijom.

### 3.3. Priprava molekulskih slojeva na površini zlata (111)

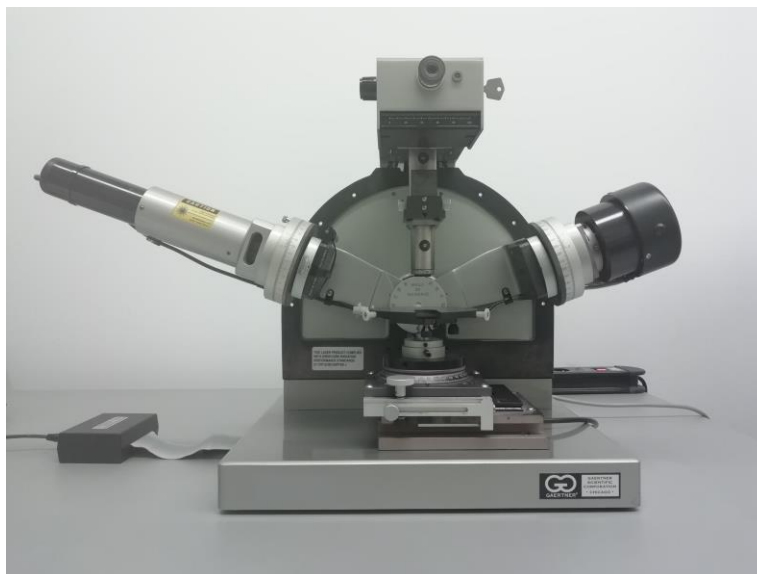
Svo posuđe korišteno za pripremu molekulskih slojeva na površini zlata (111) prethodno je očišćeno tzv. *Piranha* otopinom (smjesa koncentrirane sumporne kiseline i 30%-tnog vodikovog peroksida zagrijana na 90 °C).

Molekulski slojevi spojeva **1**, **2** i **3** pripremljeni su uranjanjem supstrata zlata (111) prethodno obrađenog opuštanjem plamenom u razrijeđenu otopinu odgovarajućeg spoja. Kao otapalo korištena je smjesa apsolutnog etanola i kloroforma u omjeru 1:1. Kako bi ispitali utjecaj vremena na formiranje molekulskih slojeva derivata nitrozobenzena supstrat zlata je uronjen na vrijeme od 5 min, 30 min, 6 sati, 15 sati te 24 sata u otopinu odgovarajućeg spoja koncentracije  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>. Za ispitivanje utjecaja koncentracije molekulski slojevi spojeva **1–3** pripremljeni su i uranjanjem supstrata zlata na 24 sata u otopine koncentracije  $1 \times 10^{-6}$  (spojevi **1** i **2**) i  $1 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup> (spoj **3**). Otopine s uronjenim supstratom zlata čuvane su u zatvorenim bočicama u tamnom prostoru pri sobnoj temperaturi. Nakon što je supstrat izvađen iz otopine, temeljito je ispran smjesom apsolutnog etanola i kloroforma u omjeru 1:1 kako bi se uklonio fizisorbirani sloj molekula te je zatim osušen u struji argona.

### 3.4. Mjerenje debljine molekulskih slojeva na površini zlata (111) elipsometrijom

Elipsometrijska mjerenja provedena su na elipsometru L116B (*Gaertner Scientific*) s rotirajućim analizatorom i NeHe laserom valne duljine 632,8 nm (slika 14). Za upravljanje elipsometrom korišten je računalni program *GEMP*. Upadni kut svjetlosti postavljen je na 70°.

Optičke konstante za zlato (realni indeks refrakcije  $N_s$  i ekstinkcijska vrijednost indeksa refrakcije  $K_s$ ) mjerene su za svaki supstrat zlata nakon postupka opuštanja plamenom na minimalno pet točaka. Za mjerenje debljine molekulskih slojeva derivata nitrozobenzena **1–3** i nitro derivata **1b–3b** korišten je indeks refrakcije ( $N_f$ ) od 1,55 koji je poznat iz ranijih studija.<sup>5</sup> Debljine slojeva mjerene su na minimalno pet različitih točaka na uzorku. Sva mjerenja provedena su na zraku pri sobnoj temperaturi.



**Slika 14.** Elipsometar L116B

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Priprava derivata nitrozobenzena 1–3

Spojevi **1**, **2** i **3** pripremljeni su u sintetskom postupku od tri koraka. Prvi korak je esterifikacija 4-nitrobenzojeve kiseline s dibromalkanom odgovarajuće duljine lanca (tri, šest ili osam  $-CH_2$  skupina). Na pripremljenim spojevima je zatim provedena nukleofilna supstitucija s tiocijanatom kako bi se kraj lanca funkcionalizirao atomom sumpora koji omogućuje vezanje molekula na površinu zlata (111) prema jednadžbi (3). Zadnji korak sinteze je redukcija nitro skupine u nitroso skupinu. Taj korak je ujedno i onaj s najmanjim iskorištenjem zbog činjenice da nitroso spojevi oksidiraju s kisikom iz zraka, što se uočava promjenom boje otopine iz zelene (karakteristična boja nitroso monomera) u smeđu duljim stajanjem na zraku. Spojevi **1**, **2** i **3** izolirani su u obliku *E*-dimera žute boje što je vidljivo iz IR spektara u kojima se između 1270 i 1260  $cm^{-1}$  pojavljuje intenzivna vrpca karakteristična za asimetrično istežanje *E*-azodioksidne veze (tablica 1). Do oksidacije spojeva može doći i u čvrstom stanju duljim izlaganjem kisiku iz zraka, što se opaža promjenom boje iz žute u smeđu.

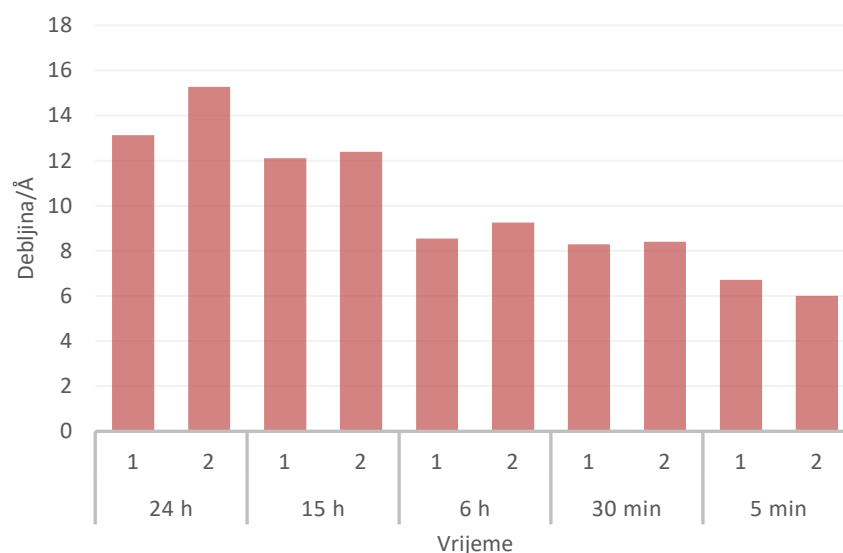
### 4.2. Utjecaj vremena na formiranje molekulskih slojeva spojeva 1–3 na površini Au(111)

#### 4.2.1. 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoat (**1**) na Au(111)

Molekulski slojevi spoja **1** na površini zlata (111) pripremljeni su uranjanjem supstrata zlata (111) prethodno obrađenog postupkom opuštanja plamenom u otopinu spoja **1** u smjesi apsolutnog etanola i kloroforma u omjeru 1:1 koncentracije  $1 \times 10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$  na vrijeme od 5 min, 30 min, 6 sati, 15 sati te 24 sata. Pripravljena su po dva uzorka (uzorci 1 i 2) za svako vrijeme adsorpcije.

Prosječne vrijednosti debljine molekulskih slojeva određene elipsometrijom za svaki uzorak i vrijeme uranjanja prikazane su na slici 15. Može se opaziti da su slojevi nastali u istim uvjetima (jednako vrijeme uranjanja supstrata Au(111) u otopinu spoja **1** koncentracije  $1 \times 10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$ ) uvijek približno iste debljine. Najveća prosječna debljina slojeva je postignuta uranjanjem supstrata Au(111) u otopinu spoja **1** na 24 sata te iznosi 14,3 Å. Ova vrijednost je veća od duljine molekule **1** procijenjene iz molekulskog modela koja iznosi

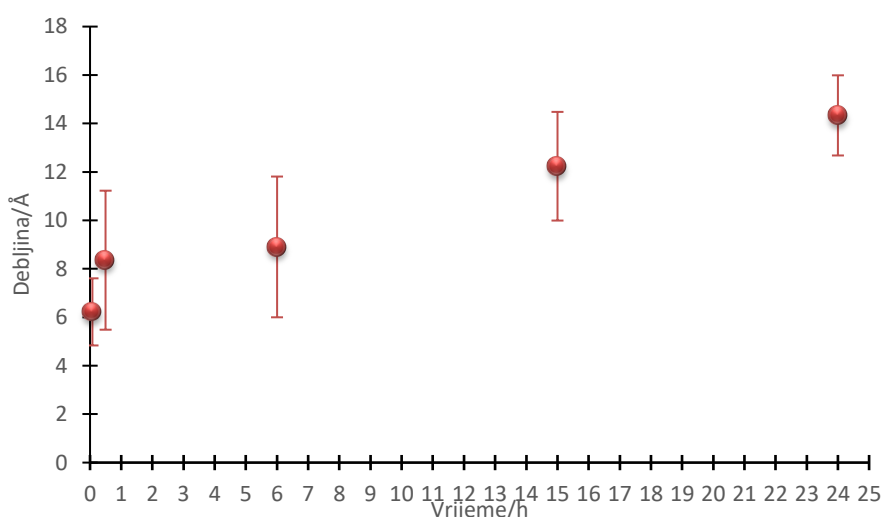
približno 12 Å. Iz literature je poznato da su vrijednosti visina monomolekulskih slojeva (SAM-ova) na Au(111) manje od duljine molekula budući da su molekule u SAM-ovima nagnute pod određenim kutem  $\theta$  s obzirom na normalu na površinu (u slučaju alkitiola kut nagiba iznosi 30°).<sup>12</sup> Veća vrijednost prosječne debljine slojeva spoja **1** na Au(111) nakon 24 sata ukazuje da osim formiranja monomolekulskog sloja dolazi i do samoudruživanja molekula u bimolekulski sloj (SAB). Niža vrijednost prosječne debljine molekulskih slojeva izmjerena elipsometrijski u usporedbi s duljinom *E*-dimera spoja **1** određenom iz molekulskog modela koja iznosi 24 Å može se protumačiti formiranjem SAM-ova i SAB-ova te nagibom molekula pod određenim kutem  $\theta$  s obzirom na normalu na površinu zlata. Naime, elipsometrijski određena debljina sloja predstavlja prosječnu debljinu na površini uzorka od nekoliko  $\mu\text{m}^2$  s koje se reflektira polarizirana svjetlost, a ne visinu pojedinačnih molekula.



**Slika 15.** Prosječne debljine molekulskih slojeva spoja **1** na površini zlata (111) određene elipsometrijski za uzorke 1 i 2 pri različitim vremenima formiranja slojeva

Na slici 16 prikazana je ovisnost prosječne debljine molekulskih slojeva o vremenu uranjanja supstrata Au(111) u otopinu spoja **1**. Rezultati su prikazani kao prosjek mjerenja na oba uzorka (1 i 2). Uranjanjem supstrata Au(111) u otopinu spoja **1** dolazi do brze adsorpcije molekula na površinu. Naime, već nakon 5 min prosječna debljina molekulskih slojeva iznosi 6,2 Å. Nakon pola sata prosječna debljina slojeva iznosi 8,6 Å i zadržava se na približno istoj prosječnoj vrijednosti i tijekom 6 sati (8,9 Å). Dobiveni rezultati ukazuju da se već u prvih pola sata formiraju relativno uređeni SAM-ovi spoja **1** te da nakon 6 sati ne dolazi do formiranja SAB-

ova koji bi mogli nastati interakcijama nitrozo skupina izloženih na međupovršini monosloja sa nitrozo skupinama slobodnih molekula spoja **1** iz otopine. Nakon uranjanja supstrata Au(111) na 15 sati u otopinu spoja **1** izmjerena je prosječna debljina sloja od 12,2 Å što je ukazalo da uz formiranje SAM-ova vjerojatno dolazi i do nastanka SAB-ova. Samoudruživanje molekula u bimolekulske slojeve još je izraženije nakon 24 sata kada je izmjerena prosječna debljina molekulskih slojeva od 14,3 Å. Razlika u debljinama molekulskih slojeva između mjerenja nakon 15 i 24 sata ukazuje da duljim uranjanjem supstrata Au(111) u otopinu spoja **1** vjerojatno dolazi do reorijentacije nastalih SAB-ova u uspravnu konfiguraciju ili do povećanja površine prekrivene bimolekulskim slojem.



**Slika 16.** Ovisnost debljine molekulskih slojeva spoja **1** o vremenu uranjanja supstrata zlata (111) u otopinu spoja koncentracije  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

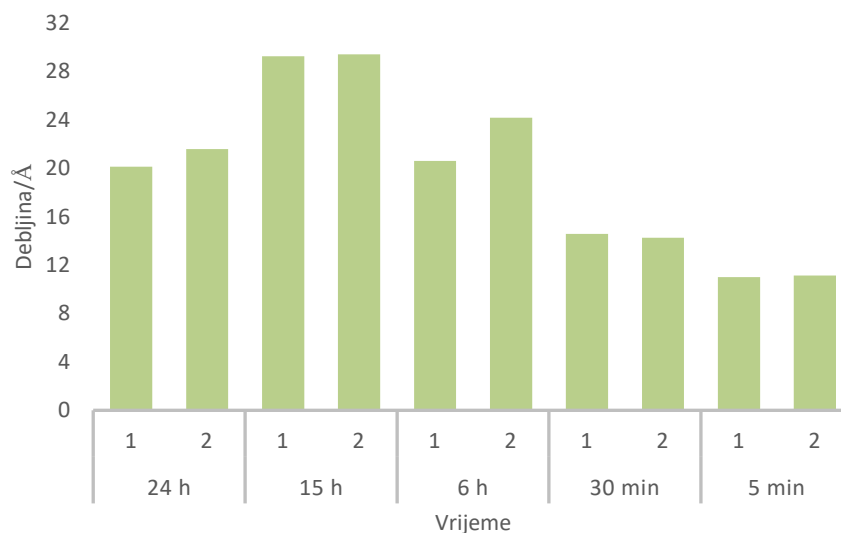
#### 4.2.2. 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoat (**2**) na Au(111)

Molekulski slojevi spoja **2** pripremljeni su uranjanjem čistog supstrata zlata (111) na vrijeme od 5 min, 30 min, 6 sati, 15 sati i 24 sata u otopinu spoja **2** u smjesi apsolutnog etanola i kloroforma u omjeru 1:1 koncentracije  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Pripremljena su po dva uzorka (uzorci 1 i 2) za svako mjerenje.

Prosječne vrijednosti debljine molekulskih slojeva određene elipsometrijski približno su jednake za oba uzorka spoja **2** pripremljena uranjanjem supstrata Au(111) u otopinu spoja koncentracije  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  na isto vrijeme (slika 17). Najveća debljina molekulskog sloja je izmjerena nakon uranjanja supstrata zlata (111) u otopinu spoja **2** na 15 sati i iznosi 29,4 Å. Duljina spoja **2** određena iz molekulskog modela iznosi 16 Å, a duljina *E*-dimera spoja **2** je 30,7

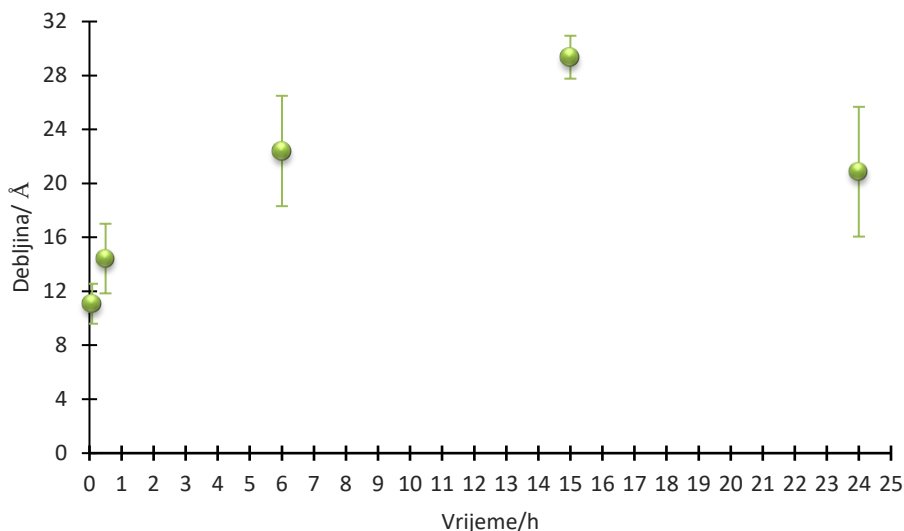


Å. Usporedbom elipsometrijski izmjerene debljine molekuskog sloja s duljinama monomera i *E*-dimera spoja **2** određenim iz molekulskih modela može se zaključiti da nakon 15 sati dolazi do nastanka dobro uređenih bimolekulskih slojeva spoja **2** na Au(111) u kojima su molekule u uspravnoj konfiguraciji.



**Slika 17.** Prosječne debljine molekulskih slojeva spoja **2** na površini zlata (111) određene elipsometrijski za uzorke 1 i 2 pri različitim vremenima formiranja slojeva

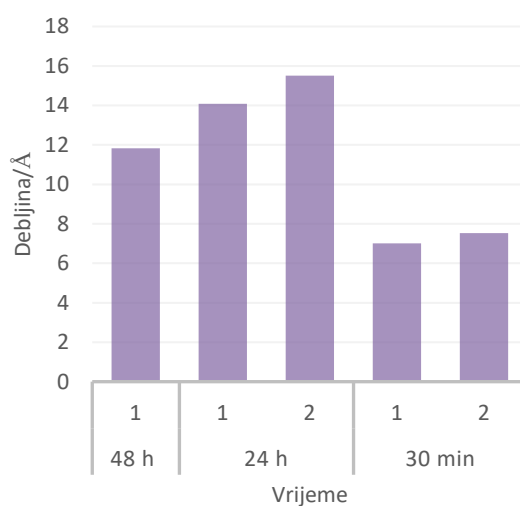
Slično kao i kod spoja **1**, molekule spoja **2** se također brzo adsorbiraju na površinu čistog supstrata zlata (111). Prosječna debljina sloja izmjerena nakon 5 min iznosi 11,1 Å što ukazuje na formiranje monosloja spoja **2**. Nakon 30 min debljina sloja povećava se na 14,4 Å što i dalje odgovara formiranju SAM-a. Razlika u prosječnoj debljini slojeva nakon 5 i 30 min vjerojatno proizlazi iz bolje organizacije i uspravljanja molekula spoja **2** unutar monosloja. Nakon što je supstrat Au(111) bio 6 sati uronjen u otopinu spoja **2** izmjerena je prosječna debljina sloja od 22,4 Å. Ova vrijednost je znatno veća od duljine molekule **2** određene iz molekuskog modela (16 Å) što ukazuje da je već nakon 6 sati površina Au(111) prekrivena područjima SAM-ova i SAB-ova spoja **2**. Zanimljivo je da je u ovom slučaju prosječna debljina molekuskog sloja izmjerena nakon 24 sata manja u odnosu na debljinu sloja nakon 15 sati te iznosi 20,9 Å. Pretpostavlja se da je uzrok smanjenja debljine molekuskog sloja djelomična oksidacija nitrozo skupina duljim stajanjem u otopini. Ovisnost prosječne debljine molekulskih slojeva o vremenu uranjanja supstrata Au(111) u otopinu spoja **2** prikazana je na slici 18. Rezultati su prikazani kao prosjek mjerenja na oba uzorka (1 i 2).



**Slika 18.** Ovisnost debljine molekulskih slojeva spoja **2** o vremenu uranjanja supstrata zlata (111) u otopinu spoja koncentracije  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

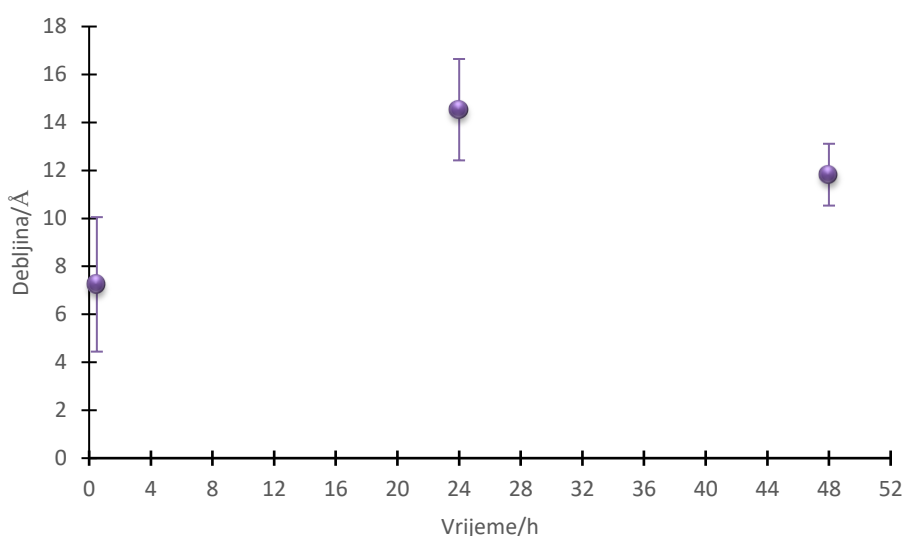
#### 4.2.3. 8-tiocijanatooktil-4-nitrozobenzoat (**3**) na Au(111)

Molekulski slojevi spoja **3** na površini zlata (111) pripremljeni su uranjanjem čistog supstrata u otopinu spoja **3** u smjesi apsolutnog etanola i kloroforma u omjeru 1:1 koncentracije  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Za mjerenja nakon 24 sata i 30 min pripremljena su po dva uzorka (uzorci 1 i 2) dok je mjerenje nakon 48 sati provedeno na jednom uzorku spoja **3**. Prosječne debljine molekulskih slojeva uzoraka spoja **3** određene elipsometrijski prikazane su na slici 19, a ovisnost prosječnih debljina slojeva o vremenu na koje je supstrat zlata (111) bio uronjen u otopinu spoja **3** prikazane su na slici 20.



**Slika 19.** Prosječne debljine molekulskih slojeva spoja **3** na površini zlata (111) određene elipsometrijski za uzorke 1 i 2 nakon 30 min i 24 sata te za uzorak 1 nakon 48 sati

Rezultati mjerenja prosječne debljine molekulskih slojeva spoja **3** na Au(111) nakon pola sata pokazuju značajno niže vrijednosti od očekivanih za monomolekulski sloj. Naime, nakon uranjanja supstrata Au(111) na 30 min u otopinu spoja **3** izmjerena je prosječna debljina sloja od 7,3 Å. Ova vrijednost je znatno niža od duljine molekule **3** izračunate iz molekulskog modela koja iznosi 18,5 Å što ukazuje da nakon pola sata ne dolazi do formiranja uređenog SAM-a. Maksimalna prosječna debljina slojeva izmjerena je nakon uranjanja supstrata zlata (111) u otopinu spoja **3** na 24 sata te iznosi 14,5 Å. Usporedba s duljinama monomera i *E*-dimera spoja **3** određenim iz molekulskih modela (18,5 odnosno 35,6 Å) ukazuje da spoj **3** vjerojatno ne formira SAB-ove nakon 24 sata nego su molekule samoudružene u monomolekulske slojeve. Kako bi istražili trebali li molekulama spoja **3** više vremena za udruživanje u SAB-ove pripremljeni su i molekulski slojevi uranjanjem supstrata Au(111) na 48 sati u otopinu spoja **3**. Međutim, izmjerena debljina molekulskog sloja nakon 48 sati manja je nego nakon 24 sata i iznosi 11,8 Å. Niža vrijednost debljine slojeva spoja **3** nakon 48 sati u usporedbi s 24 sata može se pripisati oksidaciji spoja **3** u nitro derivat uslijed duljeg stajanja u otopini što je i potvrđeno snimanjem <sup>1</sup>H spektra NMR uzorka nakon eksperimenta.

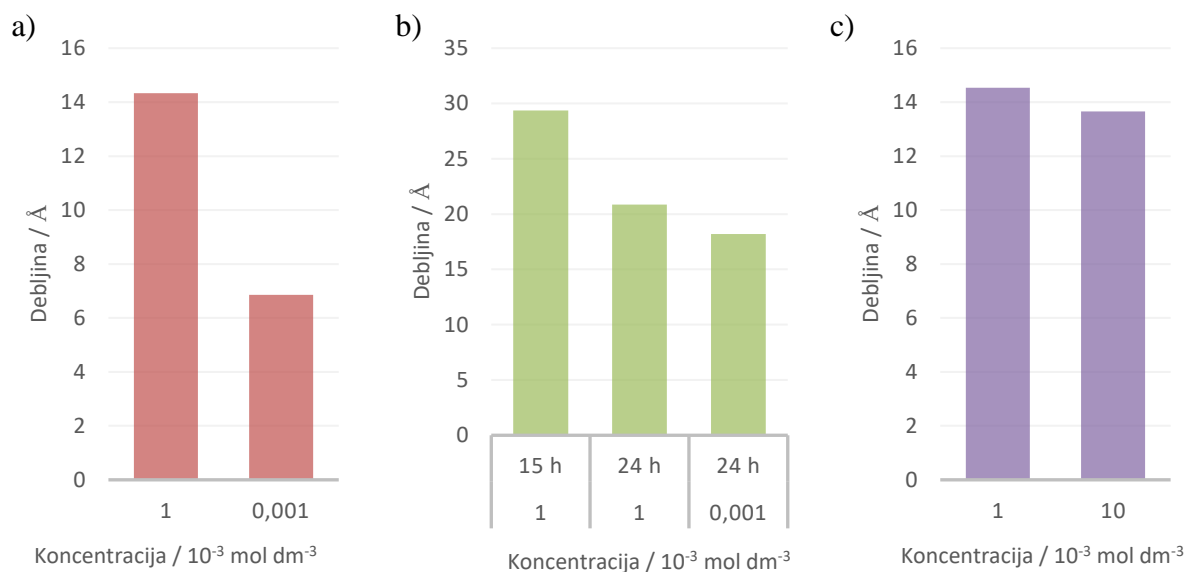


**Slika 20.** Ovisnost debljine molekulskih slojeva spoja **3** o vremenu uranjanja supstrata Au(111) u otopinu spoja koncentracije  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

### 4.3. Utjecaj koncentracije na formiranje molekulskih slojeva spojeva 1–3 na površini Au(111)

Kako bi ispitali utjecaj koncentracije otopine na formiranje mono- i bimolekulskih slojeva nitrozo derivata na površini zlata (111) pripremljeni su molekulski slojevi uranjanjem supstrata Au(111) u otopine spojeva **1**, **2** i **3** u smjesi apsolutnog etanola i kloroforma u omjeru 1:1 različitih koncentracija na 24 sata. Za spojeve **1** i **2** pripremljeni su molekulski slojevi iz otopina koncentracije  $1 \times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> dok su za spoj **3** molekulski slojevi pripremljeni iz otopine koncentracije  $1 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>. Uz pomoć elipsometrije određene su prosječne debljine slojeva spojeva **1–3** pripremljenih na ovaj način koje su zatim uspoređene s prosječnim debljinama slojeva pripremljenih iz otopina koncentracija  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>.

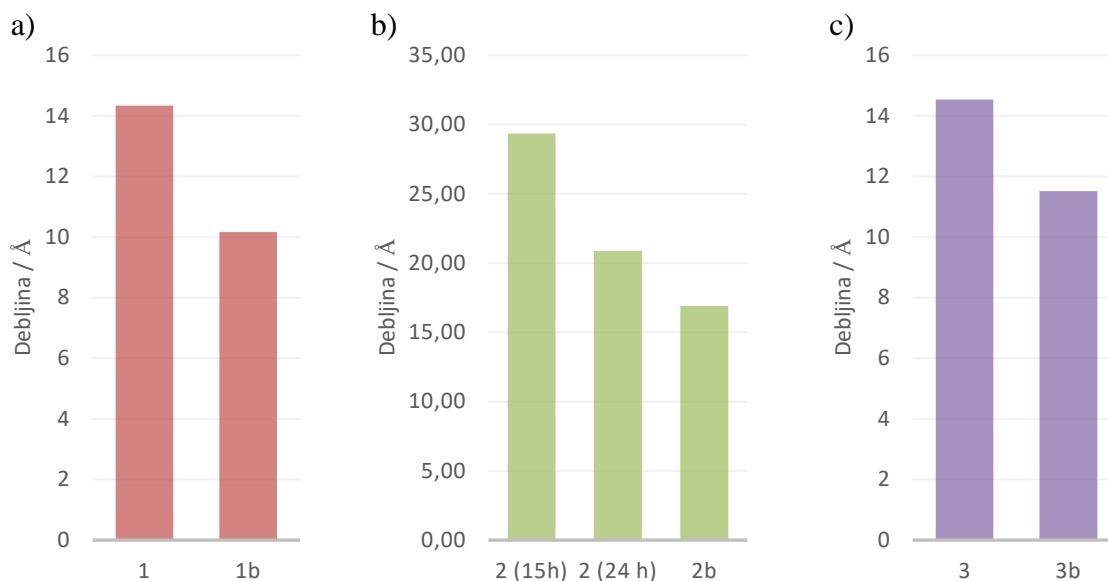
Prosječna debljina molekulskih slojeva spoja **1** pripremljenih iz otopine koncentracije  $1 \times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> iznosi 6,9 Å, što je gotovo dvostruko manja vrijednost od prosječne debljine slojeva pripremljenih iz otopine koncentracije  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> (14,3 Å) (slika 21a). Ovi podaci ukazuju da se molekule spoja **1** ne udružuju u SAB-ove na površini Au(111) iz otopine koncentracije  $1 \times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup>. Slično je opaženo i kod molekulskih slojeva spoja **2** pripremljenih iz otopine koncentracije  $1 \times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> za koje je izmjerena prosječna debljina od 18,9 Å (slika 21b). Ta vrijednost je niža od prosječne debljine sloja formiranog nakon 24 sata iz otopine koncentracije  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> (20,9 Å) i gotovo dvostruko niža od maksimalne debljine sloja spoja **2** izmjerene nakon 15 sati (29,4 Å). Kako spoj **3** prema elipsometrijskim rezultatima opisanim u poglavlju 4.2.3. ne formira SAB-ove iz otopine koncentracije  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> pripremljeni su molekulski slojevi iz deset puta koncentriranije otopine. Prosječna vrijednost debljine slojeva formiranih iz otopine više koncentracije ( $1 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>) iznosi 13,7 Å (slika 21c), što je neznatno niže od prosječne debljine slojeva pripremljenih iz otopine koncentracije  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> (14,5 Å). Iako vrijednost prosječne debljine slojeva spoja **3** pripremljenih iz otopine koncentracije  $1 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup> ukazuje na formiranje SAM-ova pri jednoj mjerenoj točki izmjerena je značajno viša vrijednost (27,9 Å) koja ipak indicira i na moguće stvaranje SAB-ova pri višim koncentracijama.



**Slika 21.** Usporedba prosječnih debljina molekulskih slojeva spojeva a) **1**, b) **2** i c) **3** formiranih uranjanjem supstrata Au(111) u otopine različitih koncentracija na 24 sata (spojevi **1** i **3**) odnosno na 15 i 24 sata (spoj **2**)

#### 4.4. Molekulski slojevi nitro derivata na površini Au(111)

Za razliku od nitrozo spojeva **1–3** njihovi nitro derivati (**1b**, **2b** i **3b**) ne dimeriziraju pa je za očekivati da na površini zlata (111) tvore isključivo SAM-ove. Iz tog razloga, vrijednosti prosječnih debljina slojeva nitro spojeva **1b**, **2b** i **3b** mogu se upotrijebiti kao kontrola elipsometrijski izmjerenih debljina slojeva molekula **1**, **2** i **3** pripisanih SAM-ovima i SAB-ovima. Molekulski slojevi nitro derivata pripremljeni su uranjanjem čistog supstrata zlata (111) u otopine spojeva **1b**, **2b** i **3b** u smjesi apsolutnog etanola i kloroforma u omjeru 1:1 koncentracije  $1 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  na 24 sata. Prosječne debljine molekulskih slojeva spojeva **1b**, **2b** i **3b** određene su elipsometrijom te su zatim uspoređene s prosječnim debljinama molekulskih slojeva nitrozo derivata **1–3** pripremljenih na jednak način (slika 22).



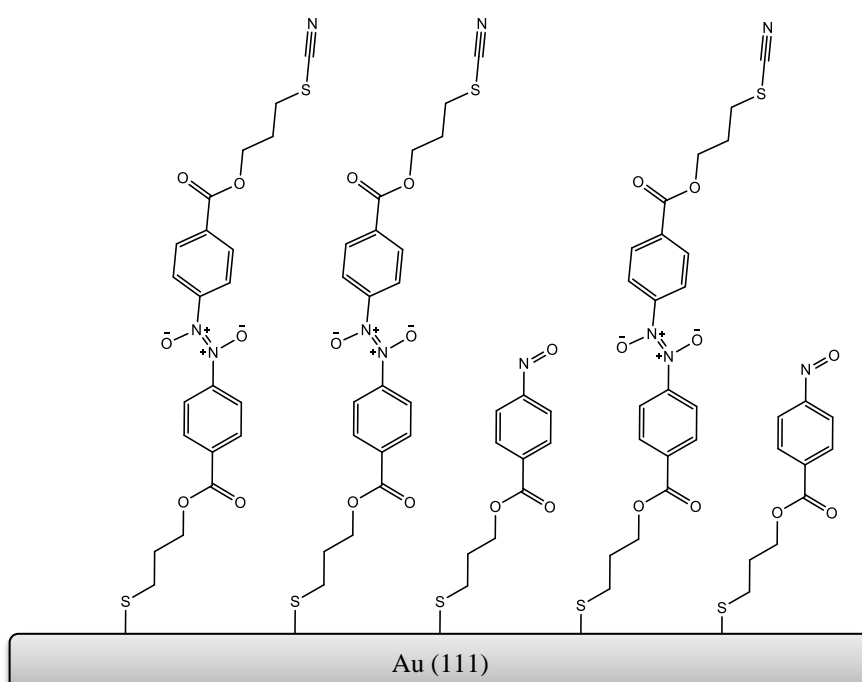
**Slika 22.** Usporedba elipsometrijski određenih prosječnih debljina molekulskih slojeva pripremljenih uranjanjem supstrata Au(111) u otopine a) spojeva **1** i **1b**, b) **2** i **2b** te c) **3** i **3b** koncentracije  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  na 24 sata (spojevi **1**, **1b**, **3** i **3b**) odnosno na 15 sati (spoj **2**) i 24 sata (spojevi **2** i **2b**)

Prosječna debljina molekulskih slojeva spoja **1b** iznosi  $10,2 \text{ \AA}$ , što je u dobrom slaganju s duljinom molekule **1b** određenom iz molekulskog modela koja iznosi  $12 \text{ \AA}$ . Kao što se uočava sa slike 22a prosječna debljina slojeva nitro derivata **1b** je nakon 24 sata formiranja značajno niža od prosječne debljine slojeva nitrozo analoga **1** što potvrđuje pretpostavku da spoj **1** uz SAM-ove tvori i SAB-ove na površini zlata (111). Usporedbom duljine molekule **2b** određene iz molekulskog modela koja iznosi  $16 \text{ \AA}$  s prosječnom debljinom molekulskog sloja spoja **2b** od  $16,9 \text{ \AA}$  može se zaključiti da ovaj nitro derivat također tvori SAM-ove na površini Au(111). S druge strane, prosječne debljine molekulskih slojeva spoja **2** na Au(111) su i nakon 24 i 15 sati formiranja veće od vrijednosti izmjerene za spoj **2b** što pokazuje da i u slučaju nitrozo derivata **2** dolazi do samoudruživanja molekula u SAM-ove i SAB-ove. Prosječna debljina molekulskih slojeva spoja **3b** iznosi  $11,5 \text{ \AA}$ , što je niže od duljine molekule određene iz molekulskog modela koja iznosi  $18,5 \text{ \AA}$  i ukazuje da adsorpcijom molekula nitro derivata **3b** na Au(111) vjerojatno nastaju nešto slabije uređeni SAM-ovi. Nadalje, prosječna debljina molekulskih slojeva nitro spoja **3b** je niža od prosječne debljine molekulskih slojeva nitrozo spoja **3** ( $14,5 \text{ \AA}$ ), no razlika nije toliko uočljiva kao u slučaju derivata s kraćim duljinama lanaca (tri i šest  $-\text{CH}_2$  skupina). Ovo potvrđuje prijašnje zaključke da nitrozo derivat **3** pretežno formira monomolekulske slojeve na zlatu (111).

#### 4.5. Utjecaj strukture i eksperimentalnih parametara na formiranje molekulskih slojeva spojeva 1–3

Spojevi **1**, **2** i **3** strukturno se razlikuju samo u duljini alkilnog lanca koji se nalazi u *para*-položaju s obzirom na nitrozo skupinu. Međutim, rezultati elipsometrijskih mjerenja na molekulskim slojevima spojeva **1**, **2** i **3** ukazuju na razlike u kinetikama adsorpcije te sposobnosti formiranja bimolekulskih slojeva na površini Au(111). Utvrđeno je da u slučaju spojeva **1** i **2** dolazi do formiranja i SAM-ova i SAB-ova na zlatu (111) tijekom duljih vremenskih perioda (6, 15 i 24 sata). Formiranje molekulskog sloja započinje u oba slučaja brzom adsorpcijom molekula na površinu zlata (111) što je uočljivo iz vrijednosti prosječnih debljina molekulskih slojeva određenih nakon uranjanja supstrata zlata na samo 5 min u otopinu odgovarajućeg spoja. Povećanje prosječne debljine slojeva nakon pola sata u usporedbi s 5 min ukazuje da u tom vremenskom intervalu dolazi do reorganizacije adsorbiranih molekula **1** i **2** u bolje uređene SAM-ove. Prosječna debljina molekulskih slojeva izmjerena nakon uranjanja supstrata Au(111) u otopinu odgovarajućeg spoja na 6 sati se u slučaju derivata **1** ne mijenja drastično u usporedbi s vrijednosti nakon 30 min, dok u slučaju spoja **2** značajno povećanje debljine ukazuje da je došlo i do formiranja bimolekulskog sloja. Na nastanak bimolekulskog sloja spoja **1** upućuje prosječna debljina molekulskog sloja izmjerena tek nakon 15 sati adsorpcije. Brže formiranje bimolekulskih slojeva u slučaju spoja **2** može se pripisati boljoj organizaciji molekula **2** unutar SAM-ova zbog jačih van der Waalsovih interakcija između –CH<sub>2</sub> skupina alkilnog lanca koji je za tri –CH<sub>2</sub> skupine dulji od alkilnog lanca molekule **1**. Bržom organizacijom molekula spoja **2** u uređene SAM-ove dolazi do izlaganja nitrozo skupina na međupovršini monosloja čime je omogućena njihova interakcija s nitrozo skupinama slobodnih molekula u otopini, a time i formiranje SAB-ova. Maksimalna vrijednost prosječne debljine molekulskog sloja spoja **2** od 29,4 Å izmjerena je nakon 15 sati formiranja sloja. Mala razlika u vrijednostima izmjerene prosječne debljine sloja spoja **2** nakon 15 sati i duljine *E*-dimera određene iz molekulskog modela (30,7 Å) ukazuje na visoku prekrivenost površine Au(111) bimolekulskim slojem. Maksimalna debljina molekulskog sloja je u slučaju spoja **1** izmjerena nakon 24 sata i iznosi 14,3 Å. Navedena vrijednost je znatno niža od izračunate duljine *E*-dimera molekule **1** (24 Å) te se može objasniti nižom prekrivenosti površine zlata bimolekulskim slojem u usporedbi sa spojem **2**. Opisani rezultati u skladu su s prijašnjim saznanjima prikupljenim proučavanjem strukturnih karakteristika molekulskih slojeva spoja **1** na Au(111) uz pomoć STM-a i AFM-a.<sup>3</sup> Na STM snimkama molekulskih slojeva pripremljenih

uranjanjem supstrata Au(111) u otopinu spoja **1** koncentracije  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> na približno 24 sata uočljive su dvije domene različitih visina od kojih je niža pripisana područjima monomolekulskog (SAM-ovima), a viša bimolekulskog sloja (SAB-ovima) (slika 9). Istovremeno prisustvo SAM-ova i SAB-ova spoja **1** na Au(111) (slika 23) objašnjava vrijednosti debljina molekularnih slojeva određenih elipsometrijom koja daje prosječnu debljinu sloja na površini od nekoliko  $\mu\text{m}^2$ . U slučaju nitrozo derivata **2** nakon uranjanja supstrata zlata na 24 sata u otopinu spoja prosječna debljina molekularnog spoja se smanjila u usporedbi s 15 sati što ukazuje na djelomičnu oksidaciju spoja **2** stajanjem u otopini.

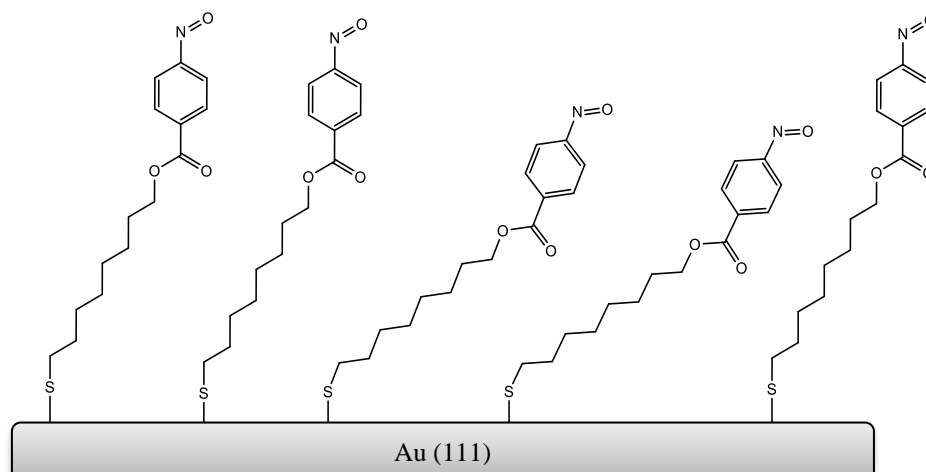


**Slika 23.** Predloženi model monomolekulskih i bimolekulskih slojeva spoja **1** na površini zlata (111) na temelju rezultata elipsometrijskih mjerenja

Slično kao što je opaženo kod spojeva **1** i **2**, molekule spoja **3** se također brzo adsorbiraju na površinu zlata. Međutim, prosječna debljina molekularnog sloja pripremljenog uranjanjem supstrata zlata u otopinu spoja **3** na 24 sata (14,5 Å) niža je od duljine molekule **3** izračunate iz molekularnog modela (18,5 Å). Ovi rezultati ukazuju da molekule spoja **3** uglavnom tvore manje ili više uređene monoslojeve na površini Au(111) (slika 24). Ipak, niža vrijednost prosječne debljine monomolekulskog sloja nitro analoga **3b** (11,5 Å), koji ne može tvoriti dimere, u usporedbi s debljinom sloja spoja **3** ukazuje da je u slučaju nitrozo derivata ipak moglo doći do



niskog stupnja dimerizacije na površini zlata. Također, ranija strukturna istraživanja molekulskih slojeva spoja **3** korištenjem STM-a i AFM-a su ukazala na formiranje monomolekulskih, ali i bimolekulskih slojeva, iako u područjima pripisanim bimolekulskim slojevima nije postignuto molekulsko razlučivanje na STM snimkama.<sup>4</sup>



**Slika 24.** Predloženi model monomolekulskog sloja spoja **3** na površini zlata (111) na temelju rezultata elipsometrijskih mjerenja

U slučaju spojeva **1** i **2** ispitano je utječe li značajno razrjeđenje otopina korištenih za pripremu molekulskih slojeva na formiranje SAB-ova na Au(111). U oba slučaja prosječne debljine molekulskih slojeva izmjerene nakon uranjanja supstrata zlata u razrijeđenije otopine spojeva **1** i **2** na 24 sata bile su gotovo dvostruko niže od debljina molekulskih slojeva pripremljenih iz otopina više koncentracije. Nadalje, prosječne debljine molekulskih slojeva spojeva **1** i **2** pripremljenih iz otopina niže koncentracije su vrlo slične debljinama molekulskih slojeva nitro analoga **1b** i **2b** koji ne dimeriziraju. Iz navedenog se može zaključiti da spojevi **1** i **2** pri koncentraciji od  $1 \times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> tvore samo monomolekulski sloj. Izostanak bimolekulskih slojeva može se objasniti smanjenom mogućnošću interakcija nitrozo skupina na međupovršini SAM-a s nitrozo skupinama slobodnih molekula iz otopine zbog razrjeđenja.

Za spoj **3** ispitano je utjecaj povećanja koncentracije otopine s  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> na  $1 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup> na sposobnost stvaranja bimolekulskog sloja na Au(111). Prosječna debljina molekulskog sloja pripremljenog iz otopine deset puta veće koncentracije ( $1 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>) nešto je niža od debljine molekulskog sloja pripremljenog iz otopine niže koncentracije ( $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>). Kao i u slučaju molekulskog sloja spoja **3** pripremljenog iz otopine

koncentracije  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , vrijednost prosječne debljine sloja formiranog iz otopine više koncentracije također je veća od prosječne debljine molekulskog sloja nitro derivata **3b**. Ovi rezultati ukazuju na mogućnost formiranja SAB-ova ili na bolje uređene SAM-ove u usporedbi s onima nitro derivata.

## § 5. ZAKLJUČAK

Pripravljena su tri derivata nitrozobenzena (spojevi **1–3**) koja su u *para*-položaju obzirom na nitrozo skupinu supstituirani alkilnim lancima različitih duljina (tri, šest ili osam –CH<sub>2</sub> skupina) na čijim se krajevima nalaze tiocijanatne skupine. Atom sumpora tiocijanatne skupine omogućuje adsorpciju molekula na ravnu površinu zlata (111) preko Au-S kovalentne veze. Nitrozo spojevi **1–3** izolirani su u obliku *E*-azodioksida u čvrstom stanju što je potvrđeno analizom njihovih IR spektara dok su <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C spektri NMR pokazali da su u otopini prisutni u obliku monomera. Relativno niski prinosi reakcija redukcije nitro u nitrozo derivate mogu se objasniti nestabilnošću aromatskih C-nitrozo spojeva u otopini te mogućnošću reakcije konačnog nitrozo produkta s hidroksilaminom koji je prisutan u reakcijskoj smjesi. Molekulski slojevi spojeva **1–3** pripremljeni su uranjanjem supstrata zlata (111), prethodno obrađenog postupkom opuštanja plamenom, u otopinu odgovarajućeg spoja poznate koncentracije u smjesi apsolutnog etanola i kloroforma u omjeru 1:1 na određeno vrijeme. Debljine pripremljenih molekulskih slojeva mjerene su elipsometrijom te je ispitan utjecaj koncentracije i vremena adsorpcije na formiranje mono- i bimolekulskih slojeva nitrozo derivata **1–3**.

Utjecaj vremena adsorpcije na formiranje molekulskih slojeva istražen je mjerenjem prosječne debljine slojeva nastalih iz otopina spojeva **1**, **2** i **3** koncentracije  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> u koje je supstrat zlata bio uronjen 5 min, 30 min, 6 sati, 15 sati i 24 sata u slučaju spojeva **1** i **2** odnosno 30 min, 24 sata i 48 sati u slučaju spoja **3**. Dobiveni rezultati ukazuju da u prvih pola sata dolazi do brze adsorpcije molekula **1–3** na površinu zlata (111) te do njihove reorganizacije u samoudruženi monosloj. Također je utvrđeno da spojevi **1** i **2** tijekom duljeg vremena adsorpcije formiraju i bimolekulske slojeve koji vjerojatno nastaju interakcijama nitrozo skupina na međupovršini monosloja i nitrozo skupina u otopini preko azodioksidnih veza. U slučaju spoja **3**, elipsometrijski rezultati ukazuju na pretežno formiranje monomolekulskih slojeva čak i nakon duljih vremena adsorpcije. Najveća prosječna debljina molekulskog sloja nitrozo spoja **1** izmjerena je nakon 24 sata. Usporedba te vrijednosti s duljinama monomera i dimera molekule **1** određenim iz molekulskih modela ukazuje na formiranje područja SAM-ova i SAB-ova na površini zlata. U slučaju spoja **2** najveća debljina sloja izmjerena je nakon 15 sati i u dobrom je slaganju s duljinom dimera procijenjenom iz molekulskog modela. Iz navedenog proizlazi da u slučaju spoja **2** dolazi do bržeg formiranja

SAB-ova u usporedbi sa spojem **1** što bi se moglo protumačiti jačim interakcijama duljih alkilnih lanaca molekula **2**. Formiranje SAM-ova i SAB-ova u slučaju spojeva **1** i **2**, odnosno uglavnom SAM-ova u slučaju spoja **3** dodatno je potvrđeno usporedbom prosječnih vrijednosti debljina molekulskih slojeva nitrozo derivata **1–3** s prosječnim debljinama monomolekulskih slojeva nitro derivata **1b–3b** pri jednakim uvjetima.

Utjecaj koncentracije na formiranje mono- i bimolekulskih slojeva istražen je usporedbom prosječnih debljina molekulskih slojeva pripremljenih iz otopina koncentracija  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> i  $1 \times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> za spojeve **1** i **2** odnosno  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> i  $1 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup> za spoj **3**. Dobiveni rezultati ukazuju da spojevi **1** i **2** iz razrijeđenijih otopina tvore samo SAM-ove. Naime, pri nižim koncentracijama smanjena je mogućnost interakcije nitrozo skupina u otopini s nitrozo skupinama na međupovršini monosloja, a time i nastanak SAB-ova. Prosječna vrijednost debljine molekulskih slojeva spoja **3** pripremljenih iz otopine više koncentracije ukazuje na pretežno formiranje SAM-ova kao što je opaženo i prilikom pripreme slojeva iz otopine niže koncentracije.

Iz prikupljenih rezultata proizlazi da sposobnost formiranja SAB-ova raste s povećanjem broja –CH<sub>2</sub> skupina s tri na šest (spojevi **1** i **2**), no zatim opada daljnjim povećavanjem na osam –CH<sub>2</sub> skupina (spoj **3**). U slučaju derivata nitrozobenzena s kraćim alkilnim lancima (spojevi **1** i **2**) opaženo je da sposobnost formiranja SAB-ova na površini zlata (111) raste s vremenom na koje je supstrat uronjen u otopinu nitrozo spoja te s povećanjem koncentracije otopine.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

|                 |  |
|-----------------|--|
| <b>1</b>        | 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoat   |
| <b>1a</b>       | 3-brompropil-4-nitrobenzoat            |
| <b>1b</b>       | 3-tiocijanatopropil-4-nitrobenzoat     |
| <b>2</b>        | 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoat   |
| <b>2a</b>       | 6-bromheksil-4-nitrobenzoat            |
| <b>2b</b>       | 6-tiocijanatoheksil-4-nitrobenzoat     |
| <b>3</b>        | 8-tiocijanatoooktil-4-nitrozobenzoat   |
| <b>3a</b>       | 8-bromoktil-4-nitrobenzoat             |
| <b>3b</b>       | 8-tiocijanatoooktil-4-nitrobenzoat     |
| <b>AFM</b>      | mikroskop atomskih sila                |
| <b>Au (111)</b> | površina zlata (111)                   |
| <b>DMF</b>      | <i>N,N</i> -dimetilformamid            |
| <b>IR</b>       | infracrveno                            |
| <b>NMR</b>      | nuklearna magnetska rezonancija        |
| <b>RAE</b>      | elipsometar s rotirajućim analizatorom |
| <b>SAB</b>      | samoudruženi bimolekulski sloj         |
| <b>SAM</b>      | samoudruženi monomolekulski sloj       |
| <b>STM</b>      | pretražni tunelirajući mikroskop       |
| <b>TLC</b>      | tankoslojna kromatografija             |
| <b>TMS</b>      | tetrametilsilan                        |
| <b>UV/VIS</b>   | ultraljubičasto/vidljivo               |

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. A. Ulman, *Chem. Rev.* **96** (1996) 1533–1554.
2. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **105** (2005) 1103–1169.
3. I. Biljan, M. Kralj, T. M. Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 20267–20273.
4. I. Biljan, T. Medančić, M. Kralj, T. M. Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **86** (2013) 83–94.
5. T. Klačić, K. Varga, M. Kralj, I. Delač Marion, H. Vančik, I. Biljan, *Colloids and Surfaces A* **552** (2018) 110–117.
6. A. Baeyer *Chem Ber* **7** (1874) 1638–1640.
7. I. Biljan, H. Vančik, *Crystals*, **7**(12) (2017) 376–390.
8. H. Vančik, *Aromatic C-nitroso compounds*, Springer-Verlag, Dordrecht, Heidelberg, New York, 2013.
9. D. Beaudoin, J. D. Wuest, *Chem. Rev.* **116**(1) (2016) 258–286.
10. M. Badertscher, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Structure determination of organic compounds*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2009.
11. I. Biljan, G. Cvjetojević, V. Smrečki, P. Novak, G. Mali, J. Plavec, D. Babić, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **979** (2010) 22–26.
12. I. Halasz, I. Biljan, P. Novak, E. Meštrović, J. Plavec, G. Mali, V. Smrečki, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **918** (2009) 19–25.
13. F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **65** (2000) 151–257.
14. W. C. Bigelow, D. L. Picket, W. P. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.* **1** (1946) 513–538.
15. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **39** (1917) 1848–1906.
16. K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 1007–1022.
17. J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 92–98.
18. R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4481–4483.
19. S. M. Driver, D. P. Woodruff, *Langmuir* **16** (2000) 6693–6700.
20. L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43** (1992) 437–463.

21. C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 321–335.
22. R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 733–740.
23. H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **9** (1993) 1766–1770.
24. J. W. Ciszek, M. P. Stewart, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 13172–13173.
25. C. Vericat, M. E. Vela, G. A. Benitez, J.A. Martin Gago, X. Torrelles, R. C. Salvarezza, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**(48) (2006) R867–R900.
26. C. S. Park, R. Colorado, A.C. Jamison, T.R. Lee, *Thiol-Based Self-Assembled Monolayers: Formation, Organization, and the Role of Adsorbate Structure, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016, str. 1–15.
27. G. E. Poirier, *Langmuir* **15** (1999) 1167–1175.
28. A. Rothen, *Rev. Sci. Instr.* **16** (1945) 26–30.
29. C. Cobet, *Ellipsometry: A Survey of Concept, Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films*, Springer, Cham., 2018, str. 1–27.
30. <https://youtu.be/Q0qrU4nprB0> (15.1.2019.)
31. D. Gonçalves, E. A. Irene, *Química Nova*, **25**(5) (2002) 794–800.
32. [https://www.researchgate.net/figure/Configuration-of-a-rotating-analyzer-ellipsometer-RAE-24\\_fig8\\_307546698](https://www.researchgate.net/figure/Configuration-of-a-rotating-analyzer-ellipsometer-RAE-24_fig8_307546698) (17.1.2019.)
33. Instructions for L116B Ellipsometer 7019-C229E, Gaertner Scientific Corporation
34. M. H. Dishner, M. M. Ivey, S. Gorer, J. C. Hemminger, F. J. Feher, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 3295–3300.

## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Marina Koprivnjak

Datum rođenja: 29. lipnja 1994.

Mjesto rođenja: Osijek

### Obrazovanje

- |            |   |
|------------|---|
| 2001–2009  | Osnovna škola Antunovac, Antunovac  |
| 2009–2013  | I. gimnazija Osijek, Osijek   |
| 2013–2016  | Preddiplomski studij kemije, Odjel za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  |
| 2016       | Međunarodna studentska razmjena [stručna praksa, Laboratorij za kemijsku tehnologiju (LCT), Odjel za kemijski inženjering Sveučilišta u Gentu, Belgija] |
| 2016–danas | Diplomski studij kemije, istraživački smjer, grane: biokemija i organska kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu               |

### Nagrade i priznanja

- |      |   |
|------|---|
| 2015 | Nagrada najbolji student 1. godine preddiplomskog studija kemije za akademsku 2013/2014. godinu |
| 2016 | Nagrada najbolji student 2. godine preddiplomskog studija kemije za akademsku 2014/2015. godinu |

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

- |      |                                |
|------|--------------------------------|
| 2017 | Otvoreni dan Kemijskog odsjeka |
|------|--------------------------------|