

Istraživanje samoudruživanja derivata nitrozobenzena na površini zlata mikroskopijom atomskih sila

Marić, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:217:267904>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-10**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Tomislav Marić

**ISTRAŽIVANJE SAMOUDRUŽIVANJA
DERIVATA NITROZOBENZENA NA
POVRŠINI ZLATA MIKROSKOPIJOM
ATOMSKIH SILA**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistra kemije

Zagreb, 2021.

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

Zahvale

Veliko hvala dugujem svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Ivani Biljan, na pristupačnosti, trudu, ugodnoj atmosferi i velikoj pomoći pri izradi pismenog i eksperimentalnog dijela diplomskog rada. Bilo mi je zadovoljstvo mnogo toga naučiti od Vas.

Zahvaljujem se asistentici Barbari na ugodnoj i prijateljskoj atmosferi u laboratoriju, na nesebičnoj pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada te na mnogim savjetima i zanimljivim diskusijama.

Zahvaljujem se svojim roditeljima što su mi omogućili studiranje u Zagrebu te cijeloj mojoj obitelji na vječitoj podršci, vjeri i ljubavi. Hvala vam što moje uspjehe veličate kao vaše!

Posebna zahvala ide mojoj djevojci Marti koja je bila uz svaku sekundu mog studiranja u Zagrebu, koja je uvijek vjerovala u moje sposobnosti te pružala ljubav i razumijevanje u svakom trenutku. Hvala mojim Sesarima što su mi poput druge obitelji!

Za kraj, hvala svim mojim prijateljima i kolegama na podršci, a posebno hvala prijateljici Ines na svakoj kavi, nesebičnoj pomoći i na savjetima oko brojnih kolegija.

Tomislav Marić

Sadržaj

SAŽETAK	X
ABSTRACT	XII
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi.....	3
2.1.1. Svojstva aromatskih C-nitrozo spojeva	3
2.1.2. Mehanizam dimerizacije i reaktivnost aromatskih C-nitrozo spojeva	5
2.1.3. Metode pripreme aromatskih C-nitrozo spojeva	7
2.1.4. Spektroskopska analiza aromatskih C-nitrozo spojeva	8
2.2. Samodruženi molekularni jednoslojevi (SAM-ovi).....	10
2.2.1. Uvod.....	10
2.2.2. Samodruženi molekularni jednoslojevi organosumporovih spojeva na površini zlata (111)	12
2.2.3. Samodruženi slojevi derivata nitrozobenzena na površini zlata (111).....	15
2.3. Mikroskopija atomskih sila (AFM)	19
2.3.1. Uvod.....	19
2.3.2. Mikroskop atomskih sila.....	20
2.3.3. Teorijski opis rada mikroskopa atomskih sila	22
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	26
3.1. Sintetski put pripreme derivata nitrozobenzena	26
3.1.1. Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (1c).....	27
3.1.2. Sinteza 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata (2c).....	29
3.2. Priprema podloge zlata (111).....	31
3.3. Priprava molekularnih slojeva na površini zlata (111).....	31
3.4. Karakterizacija molekularnih slojeva na površini zlata (111) mikroskopijom atomskih sila	32
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA.....	33
4.1. Priprava derivata nitrozobenzena (1c, 2c).....	33
4.2. Utjecaj vremena na nastajanje jednoslojeva i dvoslojeva spojeva 1c i 2c na površini zlata (111).....	34
4.2.1. 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoat (1c) na površini zlata (111)	35
4.2.2. 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoat (2c) na površini zlata (111).....	38
4.3. Utjecaj koncentracije na nastajanje jednoslojeva i dvoslojeva spojeva 1c i 2c na površini zlata (111)	41
4.4. Utjecaj strukture i eksperimentalnih parametara na nastajanje jednoslojeva i dvoslojeva spojeva 1c i 2c.....	45

§ 5. ZAKLJUČAK.....	48
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA	50
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	51
§ 8. DODATAK	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XVI



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

ISTRAŽIVANJE SAMOUDRUŽIVANJA DERIVATA NITROZOBENZENA NA POVRŠINI ZLATA (111) MIKROSKOPIJOM ATOMSKIH SILA

Tomislav Marić

U ovom radu ispitan je utjecaj strukturnih i eksperimentalnih parametara (vremena adsorpcije i koncentracije otopine) na nastajanje samoudruženih slojeva derivata nitrozobenzena na površini zlata (111). Sintetizirana su dva derivata nitrozobenzena koji u *para*-položaju s obzirom na nitrozo skupinu sadrže alkilne lance različitih duljina na čijim krajevima se nalaze tiocijanatne skupine koje omogućuju adsorpciju spojeva na površinu zlata preko sumpora. Molekularni slojevi pripremljeni su uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu odgovarajućeg derivata nitrozobenzena poznate koncentracije na određeno vrijeme. Morfologija i strukturne značajke molekularnih slojeva derivata nitrozobenzena na površini zlata (111) istražene su mikroskopijom atomskih sila (AFM). Uočeno je da se derivati nitrozobenzena na površini zlata (111) samoudružuju u jednoslojeve i azodioksidne dvoslojeve. Rezultati ovog rada ukazuju da sposobnost formiranja samoudruženih molekularnih dvoslojeva derivata nitrozobenzena raste s vremenom na koje je supstrat zlata (111) uronjen u otopinu odgovarajućeg spoja te s povećanjem koncentracije otopine.

(53 stranice, 26 slika, 2 tablice, 51 literaturni navod, jezik izvornika: hrvatski)

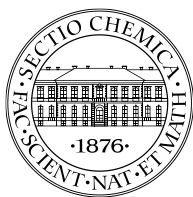
Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

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

Mentor: izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan
Neposredni voditelj: Barbara Panić, mag. chem.
Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan
 2. prof. dr. sc. Željka Soldin
 3. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
- Zamjena: doc. dr. sc. Ivan Kodrin

Datum diplomskog ispita: 18. veljače 2021.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

STUDY OF SELF-ASSEMBLY OF NITROSOBENZENE DERIVATIVES ON GOLD SURFACE BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

Tomislav Marić

In this thesis, the influence of structural and experimental parameters (adsorption time and concentration of the solution) on the formation of self-assembled layers of nitrosobenzene derivatives on the gold (111) surface was investigated. Two nitrosobenzene derivatives with alkyl chains of different lengths in *para*-position relative to the nitroso group, ending with thiocyanate headgroups for adsorption on gold (111) surface, were synthesized. Molecular layers were prepared by immersing the gold (111) substrate in a solution of the corresponding nitrosobenzene derivative of known concentration for a defined time. The morphology and structural features of the molecular layers of nitrosobenzene derivatives on the gold (111) surface were investigated by atomic force microscopy (AFM). It has been observed that nitrosobenzene derivatives self-assemble into monolayers and azodioxy bilayers on the gold (111) surface. The results of this work indicate that the ability of nitrosobenzene derivatives to form self-assembled bilayers increases at longer adsorption times and higher solution concentration.

(53 pages, 26 figures, 2 tables, 51 references, original in Croatian)

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

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

Mentor: Dr. Ivana Biljan, Associate Professor

Assistant mentor: Barbara Panić, mag. chem.

Reviewers:

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

Substitute: Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor

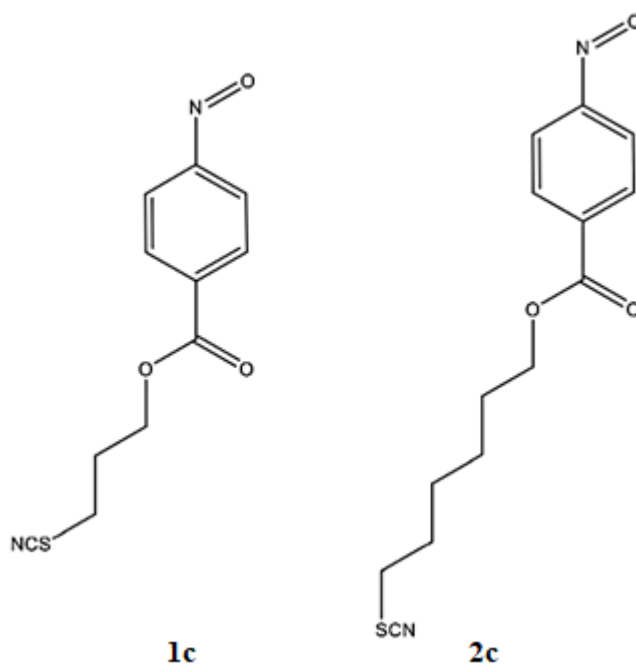
Date of exam: 18th February 2021.

§ 1. UVOD

Spontano udruživanje molekula u strukturno stabilne agregate široko je rasprostranjeno u prirodi. Još prije 50-ak godina, znanstvenici su pojmove agregiranja i samoudruživanja ponajprije povezivali s micelnim i koloidnim sustavima molekula.¹ Međutim, razvoj supramolekularne kemije omogućio je dublje razumijevanje molekularnog samoudruživanja te dizajn novih i zanimljivih molekularnih topologija. U drugoj polovici 20. stoljeća znanstvenici su počeli proučavati samoudružene molekularne slojeve nastale adsorpcijom organskih molekula na čvrsti supstrat. Adsorpcijom organskih molekula na metalne površine mogu nastati samoudruženi jedno- i/ili višeslojevi koji su pokazali široku primjenu u područjima poput katalize, zaštite od korozije, senzora, molekularne elektronike i dr.² Najčešće proučavani sustavi su samoudruženi molekularni jednoslojevi (engl. *self-assembled monolayers*, SAM) organskih molekula sa sumporom (npr. alkantiola) na ravnoj površini zlata koji tvore visoko uređene dvodimenzijske (2D) kristalne strukture.³ Nedavno je utvrđeno da molekule aromatskih C-nitrozo spojeva funkcionalizirane skupinom koja sadrži sumpor formiraju uređene molekularne slojeve na površini zlata (111).⁴ S obzirom na svojstvo aromatskih nitrozo monomera da dimeriziraju u odgovarajuće azodiokside, moguće je stvaranje azodioksidne veze između nitrozo skupina izloženih na međupovršini jednosloja s nitrozo skupinama slobodnih molekula iz otopine te tako dolazi do formiranja samouređenih molekularnih dvoslojeva (engl. *self-assembled bilayers*, SAB).^{3,4}

Na nastanak i strukturu samoudruženih slojeva organskih molekula na čvrstim površinama utječu različiti čimbenici kao što su struktura adsorbata, vrijeme adsorpcije, koncentracija otopine i temperatura. Cilj ovog rada jest ispitati utjecaj strukturnih i eksperimentalnih parametara (vremena adsorpcije i koncentracije otopine) na nastajanje samoudruženih slojeva derivata nitrozobenzena na površini zlata (111). U tu svrhu sintetizirani su derivati nitrozobenzena s različitim duljinama alkilnih lanaca u *para*-položaju prema nitrozo skupini na čijim krajevima se nalaze tiocijanatne skupine (spojevi **1c** i **2c**, slika 1). Atom sumpora u tiocijanatnoj skupini omogućuje vezanje molekula na ravnu površinu zlata (111) preko S–Au kovalentne veze. Molekularni slojevi spojeva **1c** i **2c** pripremljeni su uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu odgovarajućeg derivata nitrozobenzena poznate koncentracije na određeno vrijeme. Morfologija i strukturne značajke molekularnih slojeva derivata nitrozobenzena na

površini zlata (111) istražene su mikroskopijom atomskih sila (engl. *atomic force microscopy*, AFM).



Slika 1. Struktura 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (**1c**) i 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata (**2c**)

§ 2. LITERATURNI PREGLED

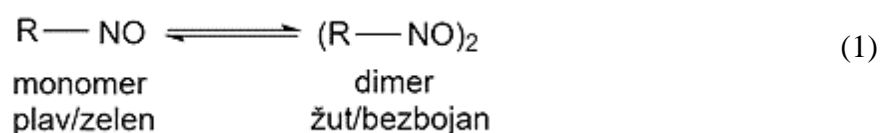
2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi

2.1.1. Svojstva aromatskih C-nitrozo spojeva

Nitrozo spojevi predstavljaju klasu organskih spojeva koji posjeduju –NO funkcijsku skupinu. Dijele se na C-nitrozo spojeve (npr. nitrozoalkani; R–N=O), S-nitrozo spojeve (nitrozotiole; RS–N=O), N-nitrozo spojevi (npr. nitrozamini, R1N(–R2)–N=O) i O-nitrozo spojeve (alkil-nitriti; RO–N=O). C-nitrozo spojevi predstavljaju najveću klasu nitrozo spojeva, a –NO skupina može biti vezana za alifatski ili aromatski C-atom.

Iako posjeduju istu funkcijsku skupinu, postoji razlika između aromatskih i alifatskih C-nitrozo spojeva. Razlika je uočljiva ne samo u njihovim osnovnim strukturnim karakteristikama, već i u njihovoj uporabi i značaju u sintetskoj kemiji, mehanističkoj i fizikalno-organskoj kemiji te posebice u biološki zanimljivim aktivnostima. Sinteza alifatskih C-nitrozo spojeva u principu je jednostavnija.⁶ Većina takvih spojeva se može pripremiti dodavanjem nitrozil-klorida dvostrukoj ugljik-ugljik (C=C) vezi dok su za pripremu aromatskih C-nitrozo spojeva razvijene različite metode sinteze koje će biti opisane kasnije.

Roditeljski aromatski C-nitrozo spoj je nitrozobenzen. Nitrozobenzen je prvi put pripremio Adolf Baeyer 1874. godine, reakcijom difenilžive s nitrozil-bromidom.⁷ Nedugo zatim, istraživanja jednostavnih aromatskih C-nitrozo spojeva ukazala su na njihova neobična svojstva. Naime, otopine aromatskih C-nitrozo spojeva su uobičajeno plave ili zelene boje, dok se u čvrstom stanju pojavljuju kao bezbojni ili blijedožuti. U daljnjim istraživanjima je izolirana bezbojna krutina za koju je krioskopskom studijom ustanovljeno da se radi o dimernom spoju. Ti rezultati su uvelike pomogli Piloty-u 1898. godine u tezi da aromatski C-nitrozo spojevi postoje u dva različita oblika koji su u ravnoteži u otopini: monomerni (plavi/zeleni) i dimerni (blijedožuti/bezbojni) kao što je prikazano u jednadžbi (1).^{8,9}



Upravo iz ovoga je proizašlo prvo važno svojstvo aromatskih C-nitrozo spojeva odnosno reverzibilna sposobnost pretvorbe nitrozo monomera u dimere putem azodioksidne veze koja je slabija od uobičajene kovalentne veze, no jača od vodikove veze. Drugo bitno svojstvo koje ove molekule pokazuju u čvrstom stanju je termokromni i fotokromni efekt. Azodioksidni dimeri mogu se podvrgnuti fotodisocijaciji (UV fotolizi) u čvrstom stanju pri kriogenim uvjetima (10–14 K) pri čemu dolazi do cijepanja azodioksidne veze i nastanka monomera. Tako pripremljeni monomeri mogu ponovno tvoriti dimere zagrijavanjem iznad 100 K.¹⁰ Ovakav postupak je moguće ponavljati više puta bez bitnog smanjenja učinkovitosti što otvara mogućnost primjene ovih sustava kao „ON-OFF“ prekidača u molekularnoj elektronici.³ Reakcije dimerizacije i disocijacije mogu se pratiti vizualno zbog različitih obojenja dimernih i monomernih oblika.

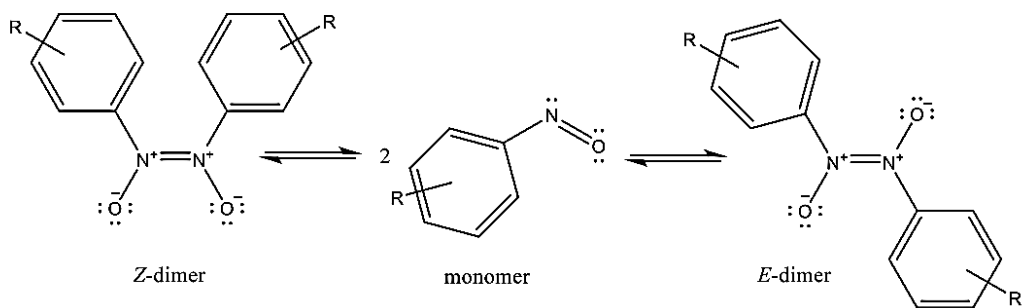
Osim nitrozobenzena s jednom nitrozo skupinom, poznati su i aromatski C-nitrozo spojevi koji sadrže dvije nitrozo skupine. Uspješno su izolirani *m*- i *p*-dinitrozobenzeni koji su u čvrstom stanju prisutni u obliku linearnih polimera *E*-konfiguracije. Polimerizacija dinitrozobenzena zanimljiv je proces jer započinje spontano na sobnoj temperaturi bez prisustva inicijatora.¹ U teoriji B. G. Gowenlock-a i G. B. Richter-Addo-a, na krajevima polimernih lanaca postoji vrlo mali broj monomernih nitrozo skupina. Pretpostavlja se da takvi lanci sadrže „žive“ krajeve na kojima se može nastaviti polimerizacija ili kopolimerizacija.^{11,12}

Činjenica da nitrozo skupina posjeduje dva heteroatoma s *n*-elektronima, a također i elektrone u dvostrukoj (N=O) vezi, koristi se za sintezu širokog spektra metalnih kompleksa. Nitrozo skupina je važna kao reaktivni metabolit u biološkim sustavima (primjerice u stvaranju metalnih kompleksa) gdje se uglavnom pojavljuje kao međuprodukt oksidacije amina ili redukcije nitro spojeva.

2.1.2. Mehanizam dimerizacije i reaktivnost aromatskih C-nitrozo spojeva

Zanimljiva priroda nitrozo skupine očituje se iz širokog spektra eksperimentalnih i teorijskih pristupa u karakterizaciji ovakvih spojeva. Ona upućuje na jedinstveno ponašanje nitrozo skupine u reakcijama koje uključuju dimerizaciju ili učinak supstituenata na aromatskom prstenu. Posljedično tomu, aromatski C-nitrozo spojevi otkrivaju vrlo širok spektar reakcija koje se primjenjuju u organskoj sintezi, kristalnom inženjerstvu, kao i kod proučavanja bioloških procesa.⁶

Dimerizacija dvaju monomera putem azodioksidne veze (jednadžba 1) može rezultirati nastakom azodioksida u dvije različite konfiguracije, *E*- ili *Z*-. Kod većine aromatskih C-nitrozo spojeva ustanovljeno je da se pojavljuju kao monomeri u plinovitoj fazi, ali i u otopinama. Kako bi nastupila dimerizacija u *E*- ili *Z*-azodioksid, obično je potrebna temperatura otopine niža od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.¹³ Izniman primjer predstavljaju 2-nitrozopiridin i njegovi derivati koji su u otopini pri sobnoj temperaturi prisutni kao smjesa monomera i *Z*-dimera. U kristalnom stanju, međutim, većina aromatskih C-nitrozo spojeva je dimerna i to uglavnom u *E*-konfiguraciji. Međutim, i ovdje postoje iznimke koje kristaliziraju u obliku *Z*-izomera, a one uključuju roditeljski nitrozobenzen, 3-fluornitrozobenzen, 3-metilnitrozobenzen i 3,5- dimetilnitrozobenzen. *Z-E* izomerizacija azodioksida u otopini odvija se preko monomernog oblika (slika 2).

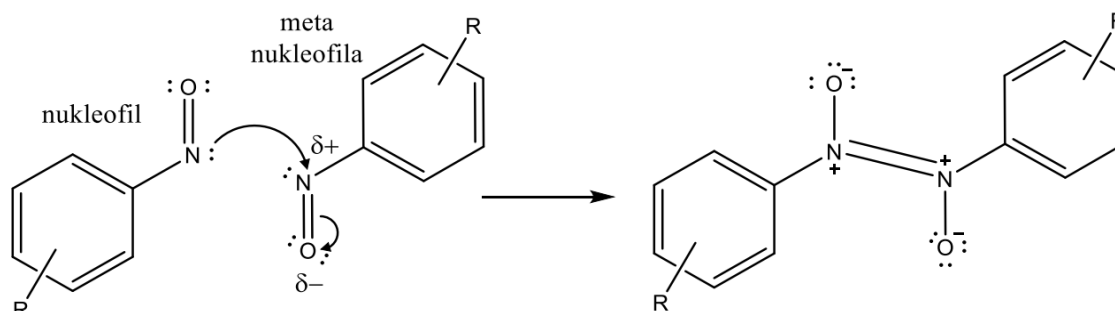


Slika 2. *Z-E* izomerizacija azodioksida u otopini preko monomernog oblika

Reaktivnost nitrozo skupine mogla bi se usporediti s ponašanjem analogne karbonilne skupine. Nukleofilna adicija nitrozo skupine mehanistički je poprilično slična nukleofilnoj adiciji na aldehid ili keton. Elektronski par molekule nukleofila može napasti atom dušika nitrozo skupine. Dušik se u tom slučaju ponaša kao meta nukleofilnog napada jer se na njemu stvara parcijalni pozitivni naboj zbog blizine elektronegativnijeg kisika.

U slučaju odabira različitih nukleofila, eksplicira se visoka strukturna raznolikost produkata.

S druge strane, sama nitrozo molekula može djelovati i kao nukleofil zbog prisustva neveznog elektronskog para na dušiku, ali i na kisiku. Takva ambivalentna priroda nitrozo molekula očituje se u reakciji dimerizacije (slika 3). Tijekom dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva, jedan od nitrozo partnera ponaša se kao nukleofil dok drugi preuzima ulogu mete za vezanje nukleofila.⁶



Slika 3. Predloženi mehanizam dimerizacije aromatskog C-nitrozo spoja u odgovarajući azodioksid

Pomak ravnoteže u jednom ili drugom smjeru ovisi ne samo o strukturi molekule, nego i o fizikalnim i kemijskim parametrima, temperaturi, otapalu, fazi i slično. Iz te perspektive, uvjeti koji pogoduju dimerizaciji mogu se podijeliti na unutarnje i vanjske. Unutarnji ili strukturni uvjeti daju nam mogućnost uvida u koncept preorganizacije elektrona unutar molekule, ali i u koncept selektivnosti u bimolekularnim reakcijama. Varijacija vanjskih uvjeta otvara poglede na koncepte samoorganiziranja u dvije ili tri dimenzije i reakcijske mehanizame u čvrstom stanju.¹⁴

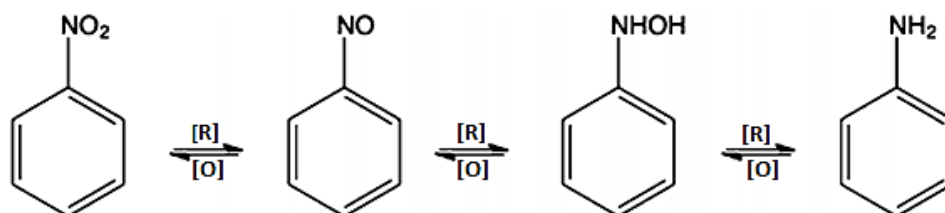
Primjerice, stabilnost nitrozo monomera ovisi o delokalizaciji neveznog elektronskog para na dušiku nitrozo skupine. Delokalizacija pak ovisi o prisutnosti supstituenta u *meta*- ili *para*-položaju, odnosno njegovom svojstvu da donira ili odvlači elektrone. Dok donori elektrona, poput metoksi skupine, potiču delokalizaciju π -elektrona kroz benzenski prsten i deaktiviraju $-NO$ skupinu (pomjeraju ravnotežu prema monomerima), supstituenti koji odvlače elektrone pridonose većoj reaktivnosti monomera, odnosno formiranju dimera.

Također, važno je napomenuti da nitrozo molekule mogu lako tvoriti i reaktivne nitroksidne radikale zahvaljujući izraženoj fotokemijskoj i elektrokemijskoj reaktivnosti. Za takvu reaktivnost upravo je zaslužna elektronska struktura $-NO$ skupine s visokoenergijskom HOMO orbitalom i mogućnošću prijelaza $n \leftarrow \pi^*$ i $\pi \leftarrow \pi^*$.

Zbog svoje relativne stabilnosti, aromatski nitroksidi služe kao spin-zamke za detekciju drugih radikala koji se pojavljuju u foto- ili elektrokemijskim sustavima.

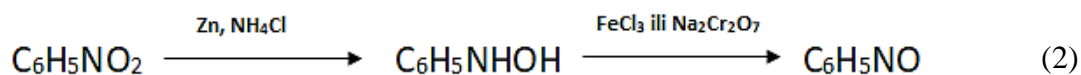
2.1.3. Metode pripreve aromatskih C-nitrozo spojeva

Postoji mnogo različitih metoda za pripravu aromatskih C-nitrozo spojeva. Uz klasične (preparativne) redoks-metode, postoje i pristupi poput izravne nitrozacije, sinteze u čvrstom stanju ili pristupi temeljeni na reakcijama kataliziranim enzimima.⁶ Također, neke od sintetskih metoda koje su dizajnirane za pripravu azodioksida mogu poslužiti kao metode za pripravu nitrozo spojeva. S obzirom da se nitrozo spojevi pojavljuju kao međuprodukti na redoks-skali između amino i nitro derivata, za njihovu pripravu pogodna je oksidacija amino ili redukcija nitro spojeva (slika 4).



Slika 4. Oksidacijsko-redukcijski put pripreve nitrozobenzena

U sintetskim reakcijama se kao redukcijski reagensi (i/ili katalizatori) često koriste metali, metalni amalgami, pa čak i metalni oksidi.¹⁵⁻¹⁷ Dok jaki redukcijski reagensi, poput H₂, Pt, Sn ili SnCl₂ + HCl transformiraju nitro u amino skupinu, slabiji redukcijski reagensi (primjerice cink u prahu) mogu u kontroliranim pH-uvjetima dati hidroksilamin.^{18,19} Hidroksilamin u sljedećem koraku može biti oksidiran u nitrozobenzen upotrebom oksidacijskih sredstva poput FeCl₃ ili Na₂Cr₂O₇ u sumpornoj kiselini, kao što je prikazano u jednadžbi 2. Međutim, prinosi dobiveni u ovakvim reakcijama nisu uvijek zadovoljavajući zbog nastanka nusprodukata, uglavnom azoksida i nitro derivata.



Priprava aromatskih C-nitrozo spojeva može se provesti i oksidacijom amino skupine derivata anilina. Kao oksidacijska sredstva mogu se upotrijebiti peroksiseline poput peroksimonosumporne kiseline, peroksiotene kiseline, 3-klorperoksibenzojeve kiseline te peroksimravlje kiseline. Moguće je koristiti i vodikov peroksid u kombinaciji s različitim organometalnim katalizatorima ili anorganskim solima te klasične oksidanse, primjerice kalijev permanganat u smjesi s formaldehidom i sumpornom kiselinom.⁶

Tijekom priprave aromatskih C-nitrozo spojeva metodama redukcije ili oksidacije javljaju se dvije glavne poteškoće. Prva od njih jest pronalaženje odgovarajućih reakcijskih uvjeta pri kojima ne dolazi do nastanka konačnog oksidacijskog (nitro) ili redukcijskog (amino) produkta, nego se reakcija zaustavlja na željenom nitrozo intermedijeru. Druga poteškoća potječe iz tendencije međuprodukata da stvaraju azoksido kao nusprodukte. Kako bi se izbjegle opisane poteškoće, pored optimiziranih klasičnih sintetičkih putova, razvijen je niz specifičnih reagensa kao i metoda.⁶

2.1.4. Spektroskopska analiza aromatskih C-nitrozo spojeva

Spektroskopska analiza, odnosno strukturna karakterizacija aromatskih C-nitrozo spojeva i njihovih azodioksida, najčešće se provodi uporabom spektroskopije NMR, UV/VIS i IR spektroskopije.

Spektroskopija NMR se ponajviše koristi za strukturnu analizu aromatskih C-nitrozo spojeva u otopinama, ali može se primijeniti i za njihovu karakterizaciju u čvrstom stanju. Unatoč relativno jednostavnim molekularnim strukturama aromatskih C-nitrozo spojeva, njihovi spektri NMR su prilično kompleksni i ovisni o koncentraciji. Razlog kompleksnih spektara NMR se pripisuje pojavi smjese monomernih i dimernih vrsta čiji udio ovisi o temperaturi. Spektri NMR derivata nitrozobenzena u otopini pri sobnoj temperaturi su relativno jednostavni zbog prisustva, uglavnom, monomernih oblika. Međutim, hlađenjem otopine derivata nitrozobenzena, spektri NMR postaju sve složeniji zbog formiranja *E*- i *Z*-azodioksida. Posljedično tomu, razvijene su brojne tehnike NMR koje se koriste za proučavanje aromatskih C-nitrozo spojeva i njihovih azodioksida u otopini i u čvrstom stanju. Kemijski pomaci izmjereni ¹⁴N, ¹⁵N i ¹⁷O spektroskopijom NMR u otopini mogu se koristiti za predviđanje predispozicije C-nitrozo spojeva za dimerizaciju.²⁰ Za razliku od kemijskih pomaka ¹H i ¹³C, ¹⁴N, ¹⁵N i ¹⁷O kemijski pomaci izrazito su osjetljivi na elektronsku delokalizaciju u nitrozo skupini, te se povisuju sa stupnjem rezonancije. Aromatski i heteroaromatski C-nitrozo spojevi

s vrijednostima kemijskog pomaka $\delta(^{14,15}\text{N})$ nižim od 500 ppm se nalaze pretežno kao monomeri u svim uvjetima. Više vrijednosti kemijskog pomaka $\delta(^{14,15}\text{N})$ povezane su sa većom sposobnošću dimerizacije u odgovarajućim uvjetima okoline, temperature i tlaka, bilo u otopini ili u čvrstom stanju.⁹ Varijacija u raspodjeli molekularne elektronske gustoće pri prelasku iz nitrozo monomera u odgovarajući dimer može se prikazati analizom ^{15}N anizotropije kemijskog pomaka (engl. *chemical shift anisotropy*, CSA) spektroskopijom NMR u čvrstom stanju.⁵ Spektroskopija NMR u čvrstom stanju, točnije ^{13}C CP–MAS (engl. *cross-polarization magic angle spinning carbon-13 nuclear magnetic resonance*), koristi se za razlikovanje homo- i heterodimera aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju, kao i za strukturnu karakterizaciju polimernih azodioksida.²¹

UV/VIS spektroskopija se koristi pri proučavanju otopina aromatskih C-nitrozo spojeva. U organskim otapalima aromatski C-nitrozo spojevi pokazuju tri apsorpcijska maksimuma, od kojih se dva pojavljuju u UV dijelu spektra. Maksimum oko 280 nm pripisuje se $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelazu, dok je maksimum oko 305 nm pripisan $n_0 \rightarrow \pi^*$ prijelazu. Treći apsorpcijski maksimum pojavljuje se u vidljivom dijelu spektra pri oko 730 nm, a pripisuje se $n_{\text{N}} \rightarrow \pi^*$ prijelazu. Prilikom snižavanja temperature otopine, signal u vidljivom djelu spektra se smanjuje, dok se intenziteti signala u UV dijelu spektra povećavaju. Navedena pojava ukazuje na dimerizaciju nitrozo spojeva.⁶ UV/VIS spektroskopija se često koristi za mjerenje konstanti ravnoteža derivata nitrozobenzena i njihovih dimera. Osnovni nedostatak UV-VIS spektroskopije su široki signali, pa se teško razlučuju dva signala na bliskim apsorpcijskim maksimumima.

Za strukturnu karakterizaciju aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju najčešće se koristi IR spektroskopija. IR spektroskopija je pogodna tehnika za analizu i razlikovanje monomernih i dimernih struktura aromatskih nitrozo spojeva. Razlog tomu su različite IR-aktivne vibracije monomernih i dimernih vrsta. Aktivne vibracije monomera uključuju istezanje N=O veze u spektralnom području $1515\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ i C–N veze od $850\text{--}760\text{ cm}^{-1}$.²² U vibracijskom spektru azodioksida mogu se asignirati vrpce karakteristične za *E*- ili *Z*-konfiguraciju dimera. Asimetrično istezanje O–N=N–O veze *E*-dimera nalazi se u rasponu od $1300\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, a kod *Z*-dimera u rasponu od $1415\text{--}1405\text{ cm}^{-1}$. Za razliku od *E*-dimera, *Z*-dimer ima karakterističnu vrpcu koja odgovara simetričnom istezanju O–N=N–O veze, a nalazi se pri valnim brojevima u rasponu $1400\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$.^{6,23}

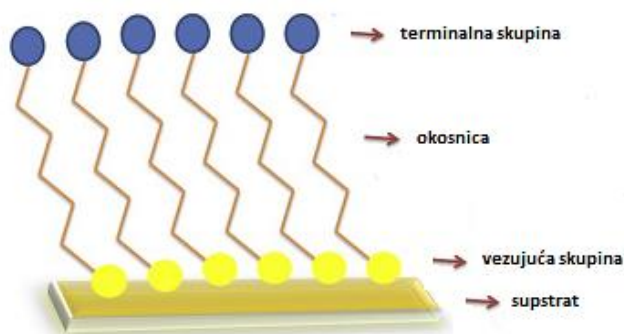
2.2. Samoudruženi molekularni jednoslojevi (SAM-ovi)

2.2.1. Uvod

Dimerizacija aromatskih C-nitrozo spojeva u čvrstom stanju posljedica je barem dva učinka, energije kristalne rešetke i odgovarajuće orijentacije molekula do koje dolazi kod specifičnog pakiranja. Učinak pakiranja molekula može se opaziti u dvodimenzijskim supramolekularnim udruženjima, a najpoznatiji modeli obuhvaćaju strukture samoudruženih molekularnih jednoslojeva (SAM-ova).¹⁴

Samoudruženi molekularni jednoslojevi (SAM-ovi) definiraju se kao uređena molekularna udruženja koja se mogu spontano formirati adsorpcijom aktivnog surfaktanta na površinu najčešće čvrstog supstrata.⁴ Izraz "samoudruživanje" odnosi se na spontano stvaranje diskretnih jedinica na nanometarskoj skali iz jednostavnijih podjedinica ili građevnih blokova.⁶

Tijekom procesa samoudruživanja, sastavne podjedinice (primjerice atomi, molekule, biomolekule) se kombiniraju tako da tvore složeniju strukturu s manje stupnjeva slobode. Svaka molekula koja čini građevne blokove sadrži tri različita dijela: vezujuću skupinu (glavu), okosnicu (glavni lanac) i terminalnu (aktivnu) skupinu (slika 5). Vezujuća skupina služi za povezivanje molekule s metalnom površinom preko odgovarajuće veze. Interakcije među okosnicama (npr. van der Waalsove i hidrofobne sile) osiguravaju učinkovito pakiranje molekula unutar jednosloja. Terminalna skupina utječe na hidrofilnost/hidrofobnost međupovršine te služi za povezivanje s drugim (bio)molekulama ili nanostrukturama preko kovalentnih veza ili slabih interakcija.²⁴



Slika 5. Shematski prikaz dijelova organskih molekula (građevnih blokova) adsorbiranih na površinu supstrata (preuzeto iz C. Vericat, M. E. Vela, G. Denitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 1805–1811.)

SAM-ove je moguće pripremiti s različitim terminalnim skupinama što rezultira širokim spektrom organskih jednoslojeva. Među adsorbatima su najčešće organske molekule sa funkcijskim skupinama koje sadrže sumpor kao što su tioli, ditioli, tiocijanati ili disulfidi. Kao supstrati se primjenjuju ravne površine poput tankih filmova metala, metalnih folija ili monokristala deponiranih na staklo ili silicij.²⁵ Ravne podloge široko se koriste za karakterizaciju odnosa strukture i svojstava SAM-ova jer su jednostavne za pripremu i omogućuju primjenu raznih tehnika za površinsku analizu i spektroskopsku karakterizaciju.

Najčešći protokol za pripremu SAM-ova na zlatu, srebru, paladiju i sličnim metalima je priprema iz otopine. Postupak uključuje uranjanje supstrata u razrijeđenu otopinu odgovarajućeg organskog spoja (npr. organskog tiola) u pogodnom otapalu (npr. etanolu) koncentracije 1–10 mmol dm⁻³ tijekom 12–24 sata na sobnoj temperaturi. Površina prekrivena gustim slojem adsorbiranih molekula brzo nastaje iz milimolarnih otopina (u periodu od milisekunde do minute), dok sporiji proces reorganizacije zahtijeva više vremena kako bi se postigla maksimalna gustoća molekula na površini, odnosno smanjili strukturni defekti.²⁵ Priprema iz plinske faze je značajno manje zastupljena jer mnogi prekursori nemaju prikladan tlak para te je formiranje gusto pakirane faze često ograničeno kinetičkim čimbenicima.^{26,27}

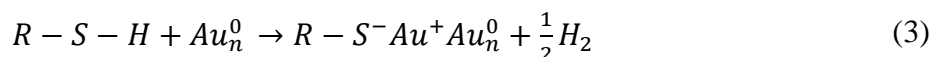
Postoji niz eksperimentalnih čimbenika koji mogu utjecati na strukturu nastalog SAM-a ili na brzinu njegovog formiranja. Pod takve čimbenike spadaju odabir otapala, temperatura, koncentracija i čistoća adsorbata, vrijeme uranjanja, koncentracija kisika u otopini, čistoća supstrata i duljina lanca, odnosno strukturne karakteristike adsorbata.

Općenite primjene SAM-ova su brojne i uključuju vrlo različita područja znanosti i industrije. Neke od primjena se odnose na stabilizaciju i funkcionalizaciju različitih nanostrukture (npr. nanočestica i nanožica), dok su druge vezane uz područje zaštite materijala (npr. ultratanki slojevi za sprečavanje korozije i smanjenje trenja). U području proizvodnje uređaja, SAM-ovi se mogu koristiti kao građevni blokovi u sensorima, biosensorima, aktuatorima i molekularnim motorima. Također se upotrebljavaju i kao aktivni ili pasivni elementi u elektroničkim uređajima, tranzistorima i prekidačima. U biologiji i medicini se koriste kao građevni blokovi za dizajn nosača biomolekula, kao testovi za bioprepoznavanje, kao obloge za implantate te kao površinska sredstva za promjenu adhezije stanica i bakterija na površinama.^{4, 28-31}

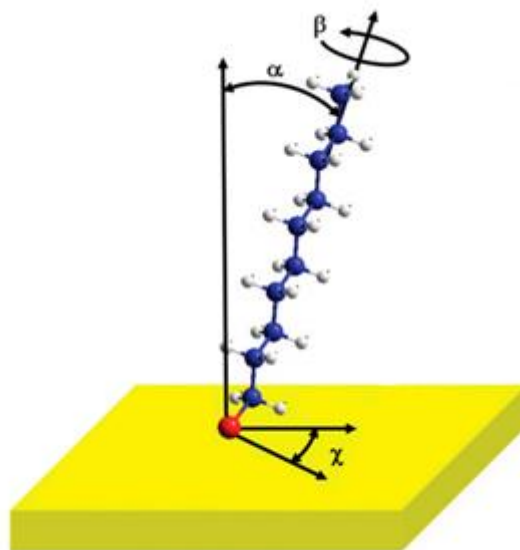
2.2.2. Samodruženi molekularni jednoslojevi organosumporovih spojeva na površini zlata (111)

SAM-ovi tiola i ditiola te drugih organosumporovih spojeva na zlatu (111) privukli su ogromnu pozornost brojnim znanstvenicima. Razlog tomu se pronalazi u njihovoj jednostavnoj pripremi iz plinovite faze ili otopine, kao i relativno visokoj stabilnosti posredovanoj jakom kovalentnom S–Au vezom i van der Waalsovima interakcijama. Upravo zbog toga su ovakvi sustavi najbolje okarakterizirani, a njihova primjena seže u različita područja znanosti.⁴

Sami mehanizmi pripreme organosumporovih SAM-ova su različiti i ovise o skupini sa sumporom (tiolnoj, tiocijanatnoj, disulfidnoj, i sl.) koja se veže na zlato (111). Ipak, zajedničko svojstvo svim organosumporovim SAM-ovima je stvaranje kovalentne S–Au veze, jakosti oko 200 kJ mol⁻¹.³² Mehanizmi i dinamika samodruživanja SAM-ova na zlatu (111) intenzivno su proučavani, no i dalje nisu u potpunosti razriješeni. Predloženi mehanizam stvaranja alkiltiolatnog SAM-a u prvom koraku obuhvaća kemisorpciju SH skupine alkiltiola na površinu zlata (111) stvaranjem veze S–Au.³³⁻³⁵ Jedan dobro prihvaćen model koji opisuje nastanak ove veze sugerira da se radi o oksidativnoj adiciji S–H veze na površinu zlata (111), nakon čega slijedi reduktivno uklanjanje vodika, kao što je prikazano u jednadžbi (3):



Drugi korak u stvaranju visoko uređenog jednosloja uključuje van der Waalsove interakcije između alifatskih lanaca susjednih molekula alkiltiola koje dovode do uspravljanja molekula.^{24,35} Kut nagiba lanaca (α) s obzirom na normalu uglavnom je u rasponu od 20°–30°, kut zakreta (β) iznosi približno 55°, a azimutni kut (χ) približno 14° što je utvrđeno eksperimentalno, kao i računom teorije funkcionala gustoće (engl. *density functional theory*, DFT) (slika 6). Na terminalnom kraju molekula mogu se nalaziti različite funkcijske skupine koje mogu međusobno tvoriti specifične interakcije. Također, potvrđeno je da svi alkilni lanci tiola zauzimaju *trans*-konfiguraciju, a sama orijentacija će ovisiti o već spomenutim međumolekularnim interakcijama, ali i o steričkim uvjetima.³⁶⁻³⁸



Slika 6. Shema molekule alkiltiola adsorbirane na površinu zlata (111) (žuto) u uspravnoj konfiguraciji. Kutovi $\alpha = 30^\circ$, $\beta = 55^\circ$ i $\chi = 14^\circ$ opisuju orijentaciju molekule na površini.

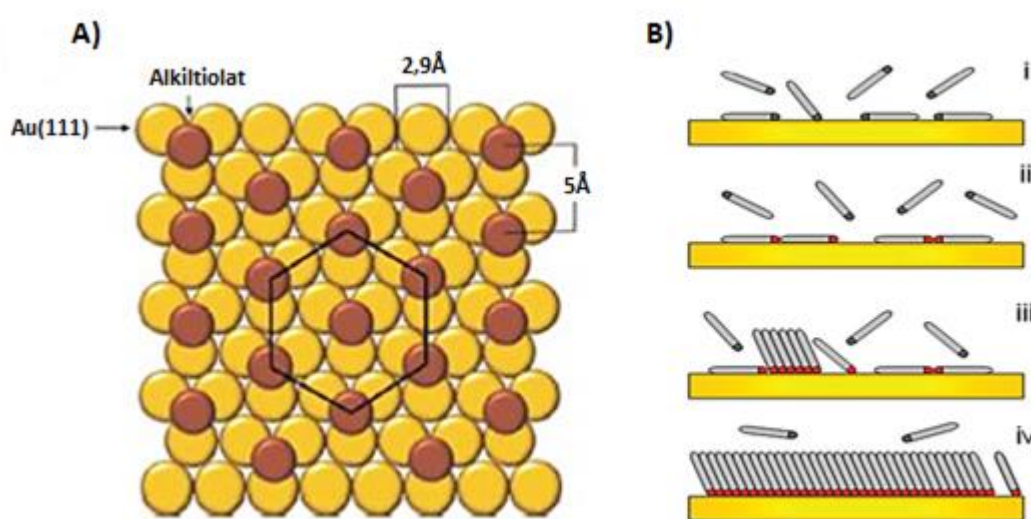
Crvena kuglica predstavlja atom sumpora, plave kuglice atome ugljika, a bijele vodika.

(preuzeto iz C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carrob, R. C. Salvarezza *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 1805–1834.)

Samoudruživanje tiola i ditiola na zlatu (111) može se provesti u plinskoj fazi, ali i u tekućem mediju. Općenito, adsorpcija iz otopine najčešće se provodi iz razrijeđenih otopina (koncentracije reda veličine 1 mmol dm^{-3}) tiola, ditiola, dialkildisulfida, dialkilsulfida i tiocijanata u odgovarajućim organskim otapalima. Vrijeme adsorpcije ovisi o prirodi same molekule. Za formiranje dobro uređenog SAM-a dovoljno je vrijeme od 2–12 sati u slučaju dugolančanih alkiltiola, dok je najmanje 24 sata potrebno za alkiltiole ili tiole kratkog lanca s terminalnim skupinama različitim od metilne.^{3,39}

Priprava iz plinske faze je relativno jednostavna, ali zahtjeva aparaturu za visoki vakuum. Prednosti ovakve pripreve su čista okolina te mogućnost karakterizacije raznim analitičkim tehnikama *in situ*, kojima se može pratiti rana dinamika organizacije SAM-ova. Prvi korak u procesu formiranja alkiltiolatnog SAM-a iz plinske faze jest fizisorpcija. U fazi fizisorpcije molekule adsorbata ne vežu se kemijski na zlato (111) već se približavaju površini pomoću van der Waalsovih interakcija. U sljedećoj fazi, koja se odvija pri niskoj pokrivenosti površine, dolazi do nastanka kovalentne S–Au veze. Najvažnija faza niske pokrivenosti je ležeća faza u kojoj su uočene metastabilne konfiguracije. Ležeća faza se pojavljuje u početnoj fazi rasta i pri

termičkoj desorpciji, a molekule u ovoj fazi imaju izdužene, polegnute lance, paralelne s površinom zlata (111). Daljnjom nukleacijom, molekule zauzimaju sve veću površinu na zlatu (111) i počinju se uspravljati. U konačnici, nastankom faze potpune pokrivenosti (uspravne faze), molekule su najgušće pakirane te je površina zlata (111) potpuno zasićena. Molekule alkiltiola su u uspravnoj fazi gusto pakirane u heksagonskoj ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° rešetci, što odgovara razmaku od 5 Å među atomima sumpora, odnosno površini od 21,6 Å² po molekuli alkiltiola (slika 7a). Shema različitih faza u formiranju alkiltiolatnog SAM-a na površini zlata (111) prikazana je na slici 7b.^{4,40}



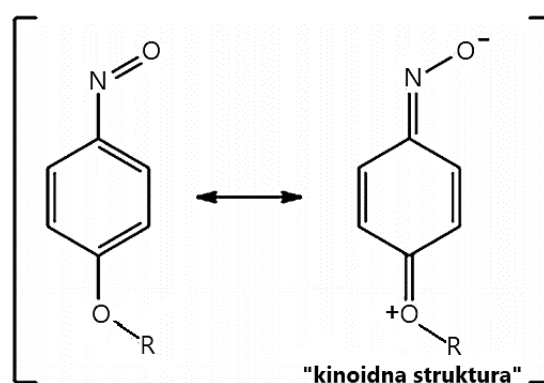
Slika 7. a) Prikaz strukture alkiltiolatnih SAM-ova na površini Au(111) u fazi potpune pokrivenosti (uspravnoj fazi). Zlatni krugovi prikazuju heksagonsku slagalinu atoma zlata, smeđi krugovi predstavljaju atome sumpora alkiltiolata u heksagonskoj ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° strukturi (preuzeto iz 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. 6.)

b) Shema formiranja alkiltiolatnog SAM-a na Au(111) prikazana u četiri koraka: (i) fizisorpcija, (ii) formiranje ležeće faze, (iii) nukleacija u uspravnu fazu, (iv) faza potpune pokrivenosti (preuzeto iz C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carrob, R. C. Salvarezza *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 1810–1811.)

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

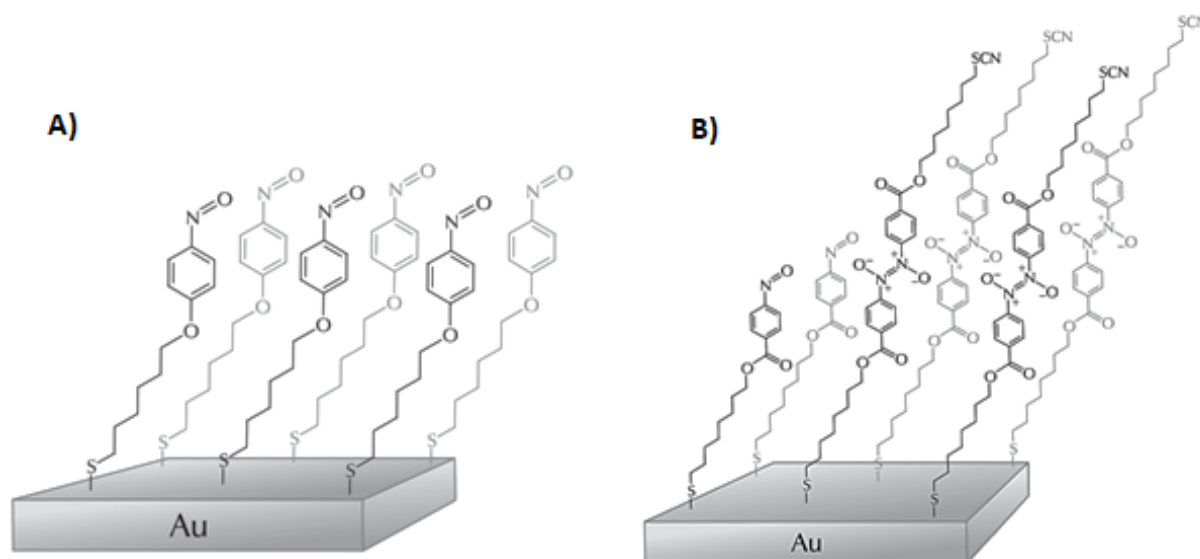
Adsorpcija organskih spojeva na metalnim površinama s izloženim aromatskim C-nitrozo skupinama pruža način za pripremu samoudružnih dvoslojeva zahvaljujući njihovoj sposobnosti da dimeriziraju u azodioksidge.³⁸ Nitrozobenzeni s alkilnim lancima koji na krajevima sadrže tiocijanatne skupine mogu se vezati na površinu zlata (111) preko S–Au veze.^{13,40}

Nastanak samoudruženih slojeva ovisi o strukturi adsorbata (nitrozo derivata) koji su vezani na površinu zlata (111). Ukoliko je alkilni lanac za benzenu jezgru vezan preko kisikova atoma, isključivo dolazi do formiranja jednosloja.¹³ Razlog tomu je prisutnost alkoksidne skupine u *para*-položaju koja ima ulogu donora elektronskog para što rezultira nastankom kinoidne rezonantne strukture (slika 8).



Slika 8. Rezonantne strukture derivata nitrozobenzena s elektron-donorskim supstituentom u *para*-položaju. Kinoidna struktura ima velik doprinos rezonantnoj stabilizaciji

Upravo zbog kinoidne rezonantne strukture, derivati nitrozobenzena postaju manje reaktivni kao mete za nukleofilni napad što onemogućuje stvaranje dimera odnosno azodioksidnih dvoslojeva na površini zlata (111) (slika 9a). Međutim, modificirani nitrozo derivati kod kojih je alkilni lanac vezan za benzenu jezgru preko ugljika otvaraju mogućnost nastanka samoudruženog dvosloja (SAB-a) (slika 9b).^{12,13} SAB-ovi se mogu formirati vertikalnim interakcijama nitrozo skupina izloženih na površini SAM-a i nitrozo skupina slobodnih derivata nitrozobenzena u otopini putem azodioksidne veze.⁴⁰

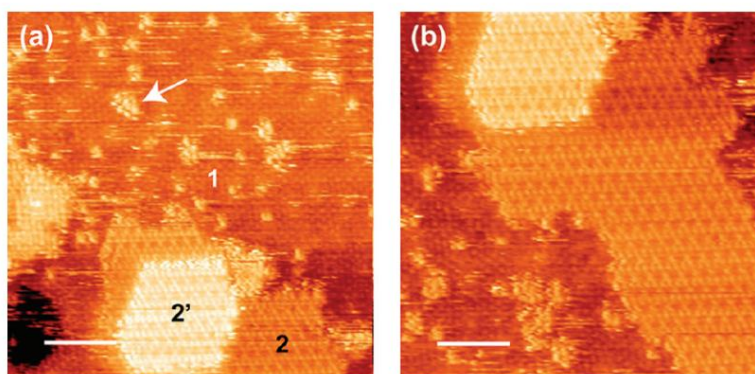


Slika 9. a) Derivati nitrozobenzena s alkilnim lancem vezanim za benzensku jezgru preko kisikova atoma tvore samoudružene jednoslojeve na zlatu (111); b) Samoudruženi dvosloj (SAB) nastao povezivanjem modificiranih derivata nitrozobenzena azodioksidnom vezom (preuzeto iz I. Biljan, I. Halasz, S. Milovac, H. Vančik, *Kem. Ind.* **61** (2012) 427–434.)

Za proučavanje navedenih sustava korištena je pretražna tunelirajuća mikroskopija (engl. *scanning tunneling microscopy*, STM). STM mjerenjima pokazano je da molekule derivata nitrozobenzena vezane na površinu zlata (111) mogu dimerizirati sa slobodnim molekulama derivata nitrozobenzena iz otopine pri čemu nastaju SAB-ovi. No, organizacija molekula u SAM-ovima je nešto drugačija od organizacije u SAB-ovima. U slučaju derivata 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata, STM slike s molekularnim razlučivanjem pokazale su da su molekule unutar SAM-ova organizirane u heksagonsku strukturu s dvije susjedne molekule razmknute na udaljenosti od 0,36 nm (slika 10). Također je opažena Moiré superstruktura s periodičnosti od 1,5 nm i korugacijom od 0,02 nm koja odgovara razlici u visini između različitih mjesta adsorpcije atoma sumpora na rešetci Au(111).³ Kako je vrijednost periodičnosti (1,5 nm) $3\sqrt{3}$ puta veća od udaljenosti između dva atoma zlata supstrata Au(111) ($a = 0,29$ nm), predloženo je da jednosloj ovog derivata nitrozobenzena na Au(111) posjeduje heksagonsku $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ strukturu.³ Slaganje molekula 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata unutar područja koja su pripisana SAB-ovima (područja označena sa 2 i 2' na slici 10a) je nešto složenije, ali i bolje uređeno u usporedbi sa strukturom SAM-a istog derivata. Razlog tomu bi mogla biti "mekša podloga" za formiranje dvosloja u usporedbi sa površinom zlata na kojoj je

formiran jednosloj.³ Molekule se unutar područja 2 i 2' također pakiraju u heksagonsko uređenu strukturu s većim razmakom između susjednih molekula (0,4 nm). Također je opažena superstruktura, ali s nešto nižom periodičnošću nego u slučaju SAM-ova. Naime, svakih 0,7 nm javlja se varijacija u visini koja je vjerojatno uzrokovana adsorpcijom dimernih molekula na različita mjesta na površini Au(111).³

Formirani jednoslojevi i dvoslojevi su lako uočljivi na STM slikama s obzirom na različitu elektronsku gustoću njihovih domena (slika 10). STM slike visoke razlučivosti ukazuju da se dvosloj derivata 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata organizira iz samo nekoliko molekula što omogućuje praćenje nastanka dvodimenzijskih kvazikristala (označeno strelicom na slici 10a).^{3,40} Osim mononitrozo derivata, i dinitrozo derivati se mogu adsorbirati na površinu zlata (111) te također dolazi do nastanka SAM-ova i SAB-ova.⁶ Međutim, u STM slikama molekularnih slojeva 1,3-dinitrozo derivata na površini zlata (111) nije opaženo formiranje visoko uređenih domena, kao u slučaju mononitrozo derivata.¹⁰



Slika 10. a) 19 nm x 19 nm i b) 16 nm x 16 nm STM slike visokog razlučivanja domena jednoslojeva (označeno s 1) i dvoslojeva (označenih sa 2 i 2') 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata na površini zlata (111). Na STM slici uočene su izolirane molekule dimera i njihova nukleacija u 2D kristale (bijela strelica na slici 10a) (preuzeto iz I. Biljan, M. Kralj, T. M. Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 20267–20273.)

Korištenjem mikroskopije atomskih sila (AFM) dodatno je potvrđen nastanak SAB-ova derivata nitrozobenzena na površini zlata (111). AFM slike molekularnih slojeva derivata s jednom i dvije nitrozo skupine na benzenskom prstenu na površini zlata (111) omogućile su bolji uvid u topografiju površine. Na AFM slikama uočeni su „otoci“ adsorbata koji su pripisani domenama u kojima su molekule udružene u azodioksidne dvoslojeve. Utvrđeno je da se prosječna visina „otoka“, koja bi trebala odgovarati razlici u visini dvoslojeva i jednoslojeva,

podudara s duljinama spojeva dobivenih iz molekularnih modela čime je potvrđeno da „otoci“ predstavljaju dvoslojeve. Primjerice, za slojeve 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata na površini zlata (111) izmjerena je prosječna visina „otoka“ od 0,9 nm, što približno odgovara duljini molekule određenoj iz molekularnog modela (1,1 nm).³

Pomoću elipsometrije se mogu mjeriti prosječne vrijednosti debljine molekularnih slojeva, na temelju kojih se može dodatno potvrditi nastanak SAM-ova i SAB-ova. Mjerenjem prosječne debljine slojeva nastalih iz otopina 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata, 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata i 8-tiocijanatoooktil-4-nitrozobenzoata, koncentracija 1×10^{-3} mol dm⁻³, istražen je utjecaj vremena adsorpcije na formiranje molekularnih slojeva na površini zlata (111).⁴¹ Dobiveni rezultati ukazuju da u prvih pola sata dolazi do brze adsorpcije nitrozo molekula na površinu zlata (111), ali i do njihove reorganizacije u samoudruženi jednosloj. Također, utvrđeno je da spojevi 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata i 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata tijekom duljeg vremena adsorpcije (6 sati, 15 sati i 24 sata) formiraju i dvoslojeve.⁴¹

Ranije je opisano da nitrozobenzen i njegovi derivati pokazuju fotokromni i termokromni učinak u čvrstom stanju. Oni djeluju kao molekularni „ON-OFF“ prekidači zbog reverzibilnog stvaranja i pucanja veza između dušikovih atoma nitrozo odnosno azodioksidnih skupina. Ovo svojstvo bi se moglo odnositi i na azodioksidne veze u SAB-ovima, što znači da bi se i oni mogli aktivirati vanjskim podražajima poput svjetlosti ili topline. Također, SAB-ovi derivata nitrozobenzena mogu imati reaktivne sumporove atome na površini koji bi reakcijom sa nanočesticama zlata (ili deponiranim atomima zlata) tvorili metalne kontakte za molekularnu elektroniku.³⁹

2.3. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

2.3.1. Uvod

Prije izuma mikroskopa sa pretražnim sondama (engl. *scanning probe microscope*, SPM), atomska struktura se mogla razmatrati samo neizravno difrakcijskim tehnikama. Razvoj SPM-ova 1980-tih omogućio je izravan način karakterizacije površine materijala na atomskoj razini. Ta mogućnost izazvala je rapidno širenje primjene ovih mikroskopa u akademskim i industrijskim laboratorijima te je pridonijela snažnom razvoju nanoznanosti i nanotehnologije.⁴²

Jedan od najranijih predstavnika SPM-a je pretražni tunelirajući mikroskop (STM) koji omogućuje izravnu lokalnu karakterizaciju površine materijala u stvarnom prostoru i vremenu. Iako STM pruža iznimne rezultate prikaza strukturnih karakteristika površine s atomskom razlučivosti, uzorak mora biti vodljiv što je potaknulo razvoj novog instrumenta koji bi se mogao primjenjivati i na izolatore.⁴³ 1986. godini, Binnig, Quate i Gerber su izumili prvi mikroskop atomskih sila (AFM).⁴⁴

Od različitih vrsta SPM-ova koji su danas dostupni, AFM je najzastupljeniji. Razlog tomu je raznolikost materijala na koje se može primijeniti neovisno o njihovoj električnoj vodljivosti (metali, metalni oksidi, poluvodiči, izolatori, itd.), varijabilnosti u radnim uvjetima (niske, sobne ili povišene temperature, mjerenja na zraku, u tekućini i ultra-visokom vakuumu (UHV)) ili tvrdoći uzorka (od površine keramičkog materijala i disperzije metalnih nanočestica do mekih visoko fleksibilnih polimera, ljudskih stanica ili pojedinih molekula DNA).⁴²⁻⁴⁵

Za razliku od optičkog ili elektronskog mikroskopa, AFM ne stvara sliku fokusiranjem svjetlosti ili elektrona na površinu, već (kao i ostali SPM-ovi) oslikava površinu uzorka pomoću vrlo oštrog (u idealnim slučajevima atomski oštrog) vrha sonde koji ili tvori lagani kontakt s površinom ili je u neposrednoj blizini površine (reda veličine nekoliko nanometara ili manje). Također, AFM tehnika rekonstruira površinu u tri dimenzije i skenira topografiju zadane površine kao skup z (vertikalna os), x (horizontalna os) i y (transverzalna os) vrijednosti, dok elektronski ili optički mikroskop površinu prikazuju u samo dvije dimenzije.^{43,46}

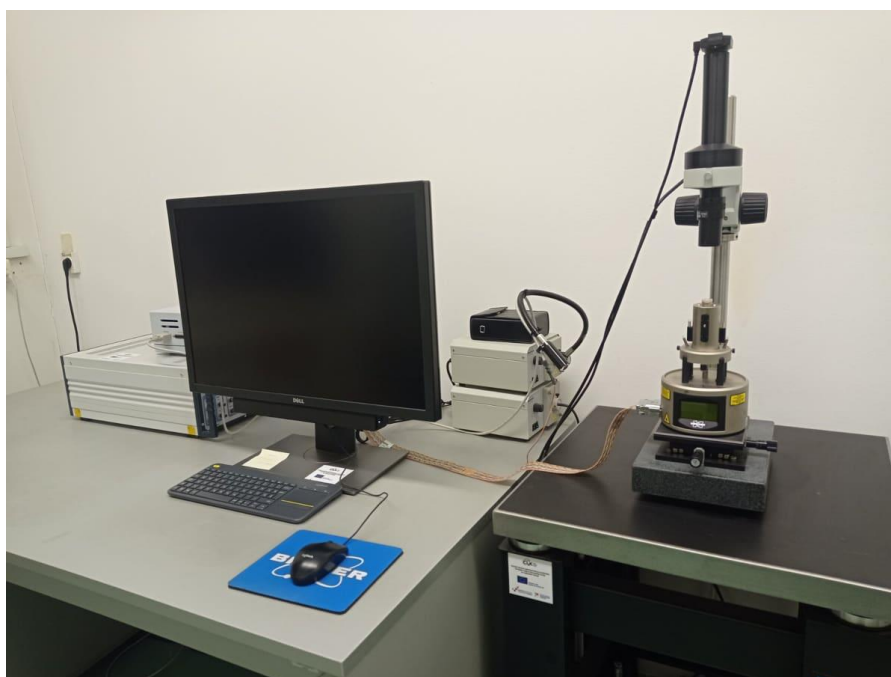
Današnja upotreba AFM-a pokazuje raznolikost veću od ranije korištenih mikroskopskih metoda. Privlačna je kako za fundamentalna tako i za rutinska ispitivanja materijala, budući da je lokalna, nedestruktivna te primjenjiva pri različitim uvjetima. AFM ima brojne načine rada koji mjere različita svojstva uzorka na nanometarskoj skali zbog čega se koristi u raznim poljima znanosti poput kemije, biologije, fizike, znanosti o materijalima, nanotehnologiji,

astronomiji, medicini i dr. Ključne prednosti AFM-a su njegova izrazito velika osjetljivost i mogućnost sprege s drugim tehnikama.⁴³

2.3.2. Mikroskop atomskih sila

Iako je princip rada AFM-a relativno jednostavan, konstrukcija uređaja koji omogućuje postizanje nanometarske razlučivosti zahtijeva sofisticirani inženjering.⁴³

Glavne komponente AFM-a su mikroskop, upravljačka elektronika i računalo (slika 11). Mikroskop se sastoji od skenera koji služi za pomicanje uzorka u tri dimenzije (x , y , z) u odnosu na vrh sonde s preciznošću na pikometarskoj skali, nosača uzorka te glave AFM-a unutar koje se nalazi oprugica sa sondom, laser te fotodetektor. Konfiguracija AFM uređaja obično uključuje i integrirani optički mikroskop za vizualiziranje uzorka i vrha sonde.^{42,43}



Slika 11. Mikroskop atomskih sila korišten u eksperimentalnim mjerenjima u ovome radu

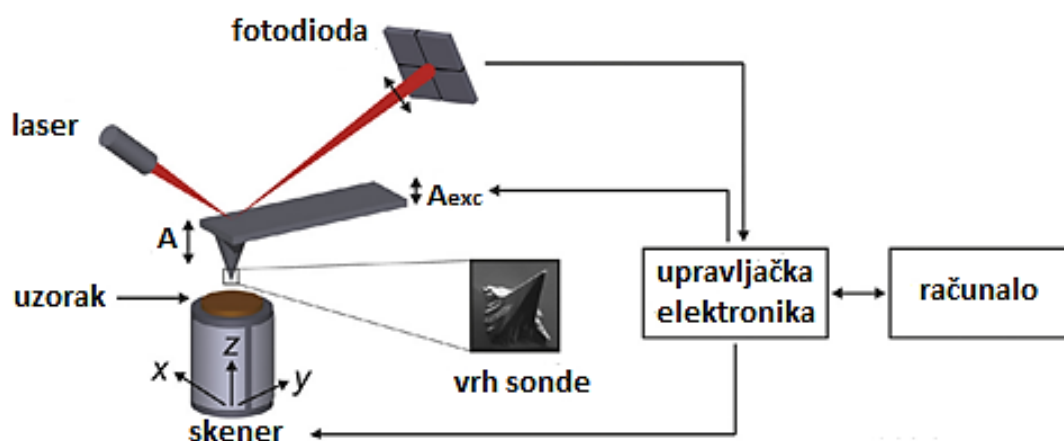
Skeneri koji se uobičajeno koriste u AFM konfiguracijama izrađeni su od piezoelektričnih materijala različitih geometrija koji se izdužuju odnosno skupljaju s primijenjenim naponom.⁴² Skener u obliku piezoelektrične cijevi s pet izoliranih elektroda omogućuje pozicioniranje sustava vrh sonde-uzorak u bočnom x - ili y -smjeru, ali i u vertikalnom z -smjeru. Svi skeneri izrađeni od piezoelektričnih elemenata podložni su nelinearnostima koje su u određenoj mjeri ublažene u modernim AFM uređajima pomoću korekcijskih softverskih (ili hardverskih) shema.⁴³

Element senzora sile u modernom AFM-u obično se sastoji od opruge izrađene od Si, SiO₂ ili Si₃N₄, duljine nekoliko stotina mikrometara s integriranim, oštrim vrhom. Opruga se otklanja zbog interakcijske sile F između vrha i uzorka. Otkloni senzora sile detektiraju se korištenjem tri glavna pristupa:

- pomoću laserske zrake odbijene od senzora sile na fotodiodu
- upotrebom interferometra u neposrednoj blizini senzora sile
- električnim putem korištenjem piezootpornih opruga ili piezoelektričnih račvi za podešavanje

Upravljačka elektronika obično ima oblik velike kutije spojene na bazu mikroskopa i računalo. Elektronika služi za generiranje signala koji se koriste za pogon skenera i bilo kojih drugih motoriziranih komponenata u mikroskopu. Za prikupljanje i prikaz AFM slika koristi se odgovarajući računalni softver pomoću kojeg se digitaliziraju signali koji dolaze iz AFM-a.⁴⁶

Na slici 12 se nalazi shematski prikaz tipične postavke AFM-a.



Slika 12. Tipična postavka AFM-a sa naznačenim glavnim komponentama (preuzeto iz M. Z. Baykara, U. D. Schwartz, J. C. Lindon, G. E. Tranter, D. W. Koppelaar, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, Academic Press, 2017, 70–75.)

Piezoelektrični skener koristi se za kontroliranje relativnog položaja vrha sonde i uzorka s pikometarskom točnošću u tri dimenzije. Opruge s integriranim vrhom sonde („tipom“) se uslijed interakcije s uzorkom savijaju, odnosno otklanjaju. Otkloni se detektiraju zakretanjem laserskog snopa koji se reflektira na fotodiodu povezanu sa upravljачkom elektronikom. Upravljačka elektronika pretvara z -vrijednosti u piksele te prikupljene podatke koristi za izgradnju topografske slike na računalo. Dobivene slike predstavljaju površinski reljef

analiziranog materijala i daju brojne važne informacije o njegovoj strukturi.⁴⁷ Nadalje, rezultati dobiveni AFM mikroskopijom omogućuju proučavanje svojstava poput hrapavosti, prijanjanja, vlažnosti, čvrstoće, mehaničke otpornosti i brojnih drugih.⁴⁸

2.3.3. Teorijski opis rada mikroskopa atomskih sila

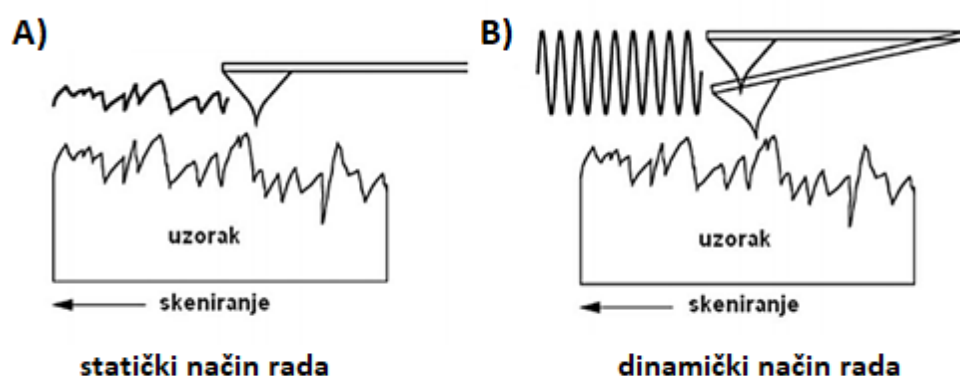
Osnovni princip rada AFM-a temelji se na mjerenju sile interakcije između vrha sonde i uzorka pri njihovoj bliskoj udaljenosti.⁴⁷ Ukupna sila između vrha i uzorka sastoji se od nekoliko dugosežnih i kratkosežnih doprinosa. Najvažniji dugosežni doprinos predstavljaju van der Waalsove sile koje djeluju između neutralnih atoma ili molekula bez trajnog dipolnog momenta, dok su interakcije kratkog dometa vezane uz sile koje su prisutne tijekom nastanka kemijske veze.⁴⁸

Lennard-Jonesov potencijal je često korišten model koji opisuje interakciju između dva neutralna atoma kao funkciju udaljenosti između njihovih središta, a sastoji se od člana koji opisuje privlačne interakcije i dijela koji opisuje odbojne interakcije (jednadžba 4).

$$E = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4)$$

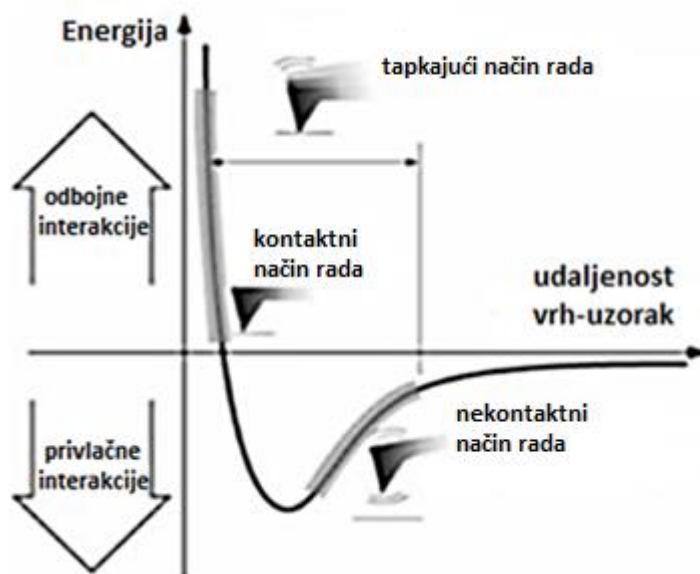
U ovoj jednadžbi, E predstavlja potencijalnu energiju između dva atoma, ε je dubina potencijalne jame, σ označuje promjer atoma, a r međuatomska udaljenost. Ovaj model može se primijeniti na razmatranje interakcija između vrha sonde i uzorka u AFM mikroskopiji. Privlačne interakcije prisutne su pri većim udaljenostima vrha sonde od uzorka i proporcionalne su $(1/r)^6$, a kada su vrh sonde i uzorak u kontaktu ili neposrednoj blizini pojavljuju se odbojne interakcije proporcionalne $(1/r)^{12}$.^{49,50}

Suvremeni AFM uređaj može raditi u tri različita načina (moda). U prvom načinu koji se naziva kontaktni način rada vrh je u kontaktu s uzorkom te se mjere odbojne sile. Drugi način je način isprekidanog kontakta ili „tapkajući“ način rada (engl. *tapping mode*) i u njemu vrh opruge samo povremeno dolazi u kontakt s površinom uzorka. U „tapkajućem“ načinu rada interakcije se izmjenjuje između privlačnih i odbojnih.⁴⁷ U trećem, nekontaktnom načinu rada vrh ne dodiruje uzorak tijekom skeniranja, a postojeće interakcije su u osnovi privlačne. Kontaktni način rada se često naziva i statičkim, dok se nekontaktni i „tapkajući“ načini ubrajaju u dinamičke načine rada AFM-a (slika 13).^{42,50}



Slika 13. Statički (kontaktni) i dinamički (nekontaktni i „tapkajući“) načini rada AFM-a (preuzeto iz B. Nölting, *Methods in Modern Biophysics*, Vol. 8, Springer, Berlin, 2006, 121–133.)

Graf potencijalne energije u ovisnosti o udaljenosti između vrha i površine uzorka prikazan je na slici 14.



Slika 14. Grafički prikaz potencijalne energije između vrha sonde i površine uzorka. Na grafu su prikazani različiti načini rada AFM-a s obzirom na interakcijske sile koje pritom djeluju (preuzeto iz G. A. C. Lopes, E. A. Cotta, H. D. F. Filho, *BJESBS* **14** (4) (2016) 1–9.)

Oslikavanje u kontaktnom načinu rada najjednostavniji je i najizravniji način rada AFM-a. Vrh sonde se dovodi u neposrednu blizinu površine uzorka, pri čemu vrh stupi u kontakt s površinom u trenutku kada gradijent interakcije vrh-uzorak prevlada malu konstantu opruge senzora sile. Sile koje djeluju na površinu u kontaktnom načinu rada su opisane Hookeovim zakonom (jednadžba 5):

$$F = -k x D \quad (5)$$

Oznaka k predstavlja konstantu sile sonde, dok D predstavlja veličinu otklona. Jednadžba (5) pokazuje da će sonda s velikom konstantom sile načinjena od tvrdog materijala ili veći otklon dovesti do veće primijenjene sile. Odbojna sila koja djeluje između vrha i uzorka se detektira otklonom senzora sile i održava se konstantnom pri određenoj vrijednosti (obično reda veličine nekoliko nN) putem povratne petlje. Unatoč operativnoj jednostavnosti, eksperimenti u kontaktnom načinu imaju određene nedostatke, ponajprije nizak intrinzični omjer signala i šuma u usporedbi s "dinamičkim" načinima koji prate modulirane signale, te činjenicu da bočne i odbojne sile mogu oštetiti vrh i površinu uzorka tijekom skeniranja.⁴²

Kako bi se prevladali nedostaci povezani s kontaktnim načinom rada AFM-a i povećala količina informacija koje se mogu dobiti iz eksperimenata, uvedeni su dinamički načini rada.⁵⁰ U dinamičkim načinima rada, opruga se pobuđuje amplitudom A_{exc} , što rezultira oscilacijom vrha sonde s amplitudom A (slika 12). Kada se vrh približi površini uzorka, oscilacijski parametri (frekvencija, amplituda, faza) mijenjaju se kao odgovor na interakcijske sile između vrha i uzorka.

U „tapkajućem“ načinu rada, senzor sile pokreće se određenom frekvencijom, a promjene u njegovoj amplitudi A (obično reda veličine do nekoliko desetaka nm) prate se u ovisnosti o položaju vrh sonde-uzorak. Relativno velike amplitude korištene tijekom „tapkajućeg“ načina rada uzrokuju da vrh oscilira između privlačnih i odbojnih interakcija, što rezultira stvaranjem isprekidanih kontakata između vrha i uzorka.⁴² Održavanjem interakcijske sile vrh-uzorak konstantnom, omogućuje se prikupljanje topografskih slika s nanometarskom razlučivošću bez štetnih učinaka povezanih s trajnim odbojnim kontaktom i bočnim silama koje uzrokuju oštećenja vrha i uzorka. Posljedično tomu, snimanje u načinu „tapkanja“ se često koristi za karakterizaciju mekih bioloških materijala, uglavnom na zraku i u tekućinama.

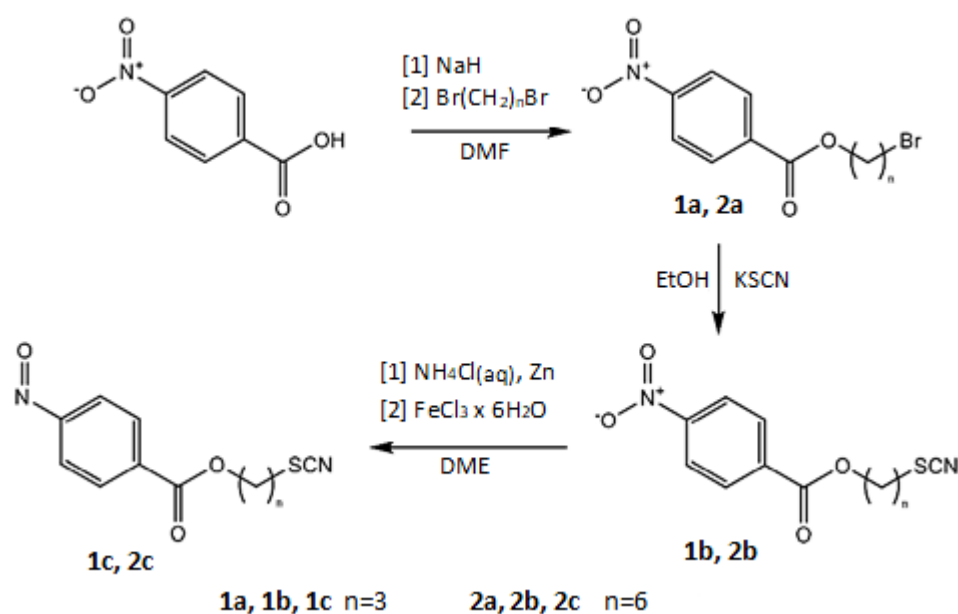
Osnovni nedostatak kontaktnog i „tapkajućeg“ načina rada je kontakt između vrha i površine uzorka tijekom mjerenja. Dakle, vrh koji je atomski oštar na početku eksperimenta postaje tup nakon nekog vremena, što rezultira nemogućnošću postizanja atomske razlučivosti. Kako bi se

omogućilo dobivanje slika s atomskim razlučivanjem, uveden je dinamički nekontaktni način rada (engl. *non-contact atomic force microscopy*, NC-AFM). U NC-AFM-u, senzor sile u početku oscilira pri svojoj rezonantnoj frekvenciji f_0 i dolazi u neposrednu blizinu površine uzorka. Za razliku od načina „tapkanja“, amplituda oscilacije održava se konstantnom na malim vrijednostima (u rasponu od 1 Å do nekoliko nanometara) tako da interakcija ostaje ograničena na privlačni režim. Dakle, izbjegava se kontakt između vrha i uzorka, a vrhovi koji su atomski oštri ostaju takvi tijekom cijelog procesa snimanja.⁴²

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Sintetski put pripreve derivata nitrozobenzena

Sintetski put pripreve derivata nitrozobenzena korištenih u ovom radu prikazan je na slici 15. Korištene kemikalije (*Aldrich*) bile su analitičke čistoće. Tijek reakcija praćen je tankoslojnom kromatografijom (TLC-om) na pločicama silikagela 60 F254 (*Merck*). Produkti su pročišćeni kromatografijom na stupcu za koju je korišten silikagel veličine zrna 0,063–0,200 mm. Otapala korištena u radu bila su *p.a.* čistoće i korištena su bez dodatnog pročišćavanja.



Slika 15. Sintetski put pripreve derivata nitrozobenzena **1c** i **2c**

Za spektroskopsku karakterizaciju, odnosno identifikaciju dobivenih spojeva, korištene su spektroskopija NMR i FT-IR spektroskopija. Spektri ^1H i ^{13}C 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). Kemijski pomaci (δ) su prikazani na ppm skali u odnosu na unutarnji standard - tetrametilsilan (TMS). Kao otapalo je korišten deuterirani kloroform (CDCl_3). IR spektri snimljeni su na FT-IR spektrometru Perkin Elmer Spectrum Two u području od 4000 do 400 cm^{-1} uz spektralno razlučivanje od 4 cm^{-1} . Uzorci u tekućem stanju snimani su između pločica natrijevog klorida, dok su kruti uzorci snimani tehnikom KBr pastile.

3.1.1. Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (**1c**)

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

Otopina 4-nitrobenzojeve kiseline (0,81 g, 4,86 mmol) u 35 cm³ dimetilformamida (DMF) se ohladi na 0 °C te se, uz stalno miješanje, doda natrijev hidrid (0,25 g, 60 % disperzija u mineralnom ulju). Tako dobivena suspenzija se miješa 1 sat na 0 °C te se u nju potom doda 1,3-dibrompropan (3,0 cm³, 29,19 mmol). Smjesa se potom nastavi miješati 24 sata pri sobnoj temperaturi. Nakon 24 sata, reakcija se zaustavi dodatkom 20 cm³ zasićene otopine amonijeva klorida. Smjesa se ekstrahira tri puta sa po 20 cm³ etil-acetata. Odvojeni organski ekstrakti se spoje, suše na bezvodnom natrijevom sulfatu (20–30 min) i upare pri sniženom tlaku. Ostatak uparene otopine 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. Nakon što je sav 1,3-dibrompropan izašao, elucija se nastavlja čistim diklormetanom. Nakon uparavanja otapala dobiveno je 1,3 g spoja **1a** u obliku žutog ulja koje se pri čuvanju u zamrzivaču skrutne ($\eta = 93\%$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 2,39 (2H, m, CH₂); 3,58 (2H, t, $J = 6,2$ Hz, CH₂-Br); 4,55 (2H, t, $J = 6,2$ Hz, CH₂-O); 8,24 (2H, m, Ph); 8,33 (2H, m, Ph).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 29,1 (CH₂), 31,6 (CH₂-Br), 63,7 (CH₂-O), 123,6 (Ph), 130,7 (Ph), 135,4 (C=C=O), 150,6 (C-NO₂), 164,5 (C=O).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 1721 (C=O), 1526 (NO₂, as), 1350 (NO₂, s), 1276 (C-O).

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

U otopinu spoja **1a** (1,3 g, 4,51 mmol) u etanolu (10 cm³) se doda kalijev tiocijanat (0,68 g, 6,98 mmol) te se smjesa refluksira 4 sata uz miješanje. Napredak reakcije se prati TLC-om na pločicama silikagela razvijenim u diklormetanu (uspoređuju se kromatogrami uzorka iz reakcijske smjese prije početka refluksiranja, nakon 3 sata refluksiranja i pri kraju refluksiranja). Po završetku, reakcijska smjesa se profiltrira te se iz filtrata upari etanol. U ostatak se doda 10 cm³ destilirane vode te se dobivena otopina ekstrahira tri puta sa po 20 cm³ dietil-etera. Prikupljeni organski ekstrakti se potom suše na bezvodnom natrijevom sulfatu, profiltriraju te se otapalo upari. Dobiveno je 1,15 g spoja **1b** u obliku žutog ulja koji čuvanjem u hladnjaku prelazi u krutinu ($\eta = 96\%$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 2,40 (2H, m, CH₂); 3,16 (2H, t, J = 6,9 Hz, CH₂-SCN); 4,57 (2H, t, J = 6,0 Hz, CH₂-O), 8,22 (2H, m, Ph); 8,32 (2H, m, Ph).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 29,1 (CH₂), 30,7 (CH₂-SCN), 63,0 (CH₂-O), 123,6 (Ph), 130,8 (Ph), 135,0 (C-C=O), 150,7 (C-NO₂), 164,5 (C=O).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 2152 (SCN), 1722 (C=O), 1524 (NO₂, as), 1350 (NO₂, s), 1275 (C-O).

Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (1c)

U otopinu spoja **1b** (0,30 g, 1,13 mmol) u 7 cm³ 1,2-dimetoksietana doda se otopina amonijevog klorida (0,212 g, 3,96 mmol) u 4 cm³ destilirane vode. Prije dodatka u reakcijsku smjesu, fini prah cinka (0,30 g, 4,52 mmol, 4 ekv.) se aktivira pomoću 10 %-tne klorovodične kiseline te ispire destiliranom vodom i acetonom na sinter-lijevku. Aktivirani cink se dodaje smjesi u malim obrocima uz snažno miješanje te se takva reakcijska smjesa nastavlja miješati još 30 minuta na sobnoj temperaturi.

Reakcijska smjesa se potom profiltrira na sinter-lijevku te ispere malom količinom 1,2-dimetoksietana (DME). Izdvojeni filtrat se potom ohladi u ledenoj kupelji (-5 °C, smjesa leda i soli) te mu se doda ledeno hladna otopina FeCl₃·6H₂O (0,611 g, 2,26 mmol, 2 ekv.) u 4,5 cm³ vode i 2 cm³ etanola. Otopina se miješa uz hlađenje 5-10 min, a zatim se ekstrahira 3 puta sa 10 cm³ etil-acetata. Izdvojeni organski ekstrakti se spoje i suše na bezvodnom natrijevom sulfatu (oko 20 min), profiltriraju i upare pri sniženom tlaku i sobnoj temperaturi.

Dobiveno je narančasto ulje koje je odmah potrebno pročititi kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens zbog nestabilnosti spoja **1c** u smjesi sa nusproduktima.

Nakon kromatografije, dobiveno je 0,11 g zelenog uljastog spoja **1c** koji čuvanjem u zamrzivaču prelazi u krutinu žute boje (η = 39%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 2,40 (2H, m, CH₂); 3,16 (2H, t, J = 6,8 Hz, CH₂-SCN); 4,57 (2H, t, J = 6,0 Hz, CH₂-O); 7,97 (2H, m, Ph); 8,31 (2H, m, Ph).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 29,1 (CH₂), 30,8 (CH₂-SCN), 62,9 (CH₂-O), 120,5 (Ph), 131,2 (Ph), 134,7 (C-C=O), 164,2 (C-NO), 165,0 (C=O).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 2155 (SCN), 1722 (C=O), 1275 (C-O), 1269 (E-ON=NO).

3.1.2. Sinteza 6-tiocijanatoheksil-4-nitrobenzoata (2c)

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

Otopina 4-nitrobenzojeve kiseline (1,01 g, 6 mmol) u 35 cm³ dimetilformamida (DMF) se ohladi na 0 °C te se, uz stalno miješanje, doda natrijev hidrid (0,30 g, 60% disperzija u mineralnom ulju). Tako dobivena suspenzija se miješa 1 sat na 0 °C te se u nju potom doda 1,6-dibromheksan (5,6 cm³, 36 mmol). Smjesa se potom nastavi miješati 24 sata pri sobnoj temperaturi.

Nakon 24 sata, reakcija se zaustavi dodatkom 20 cm³ zasićene otopine amonijeva klorida. Smjesa se ekstrahira tri puta sa po 20 cm³ etil-acetata. Odvojeni organski ekstrakti se spoje, suše na bezvodnom natrijevom sulfatu (20–30 min) i upare pri sniženom tlaku. Ostatak uparene otopine 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. Nakon što je sav 1,6-dibromheksan izašao s kolone, elucija se nastavlja čistim diklormetanom. Nakon uparavanja otapala dobiveno je 1,24 g spoja **2a** u obliku žutog ulja koje se pri čuvanju u zamrzivaču skrutne ($\eta = 63\%$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 1,54 (4H, m, CH₂CH₂); 1,88 (4H, m, CH₂CH₂); 3,44 (2H, t, $J = 6,7$ Hz, CH₂-Br); 4,40 (2H, t, $J = 6,7$ Hz, CH₂-O); 8,22 (2H, m, Ph); 8,30 (2H, m, Ph).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ / ppm: 25,2 (CH₂), 27,8 (CH₂), 28,5 (CH₂), 32,6 (CH₂), 33,7 (CH₂-Br), 65,8 (CH₂-O), 123,6 (Ph), 130,7 (Ph), 135,8 (C-C=O), 150,5 (C-NO₂), 164,7 (C=O).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 1724 (C=O), 1528 (NO₂, as), 1350 (NO₂, s), 1278 (C-O).

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

U otopinu spoja **2a** (1,24 g, 3,76 mmol) u etanolu (10 cm³) se doda kalijev tiocijanat (0,58 g, 6,02 mmol) te se smjesa refluksira 4 sata uz miješanje. Napredak reakcije se prati TLC-om na pločicama silikagela razvijenim u diklormetanu (uzorak iz otopine prije početka refluksiranja, uzorak iz otopine nakon 3 sata refluksiranja, uzorak iz otopine pri kraju refluksiranja). Po završetku, reakcijska smjesa se profiltrira te se iz filtrata upari etanol. U ostatak filtrata se doda 10 cm³ destilirane vode te se dobivena otopina ekstrahira tri puta sa po 20 cm³ dietil-etera. Prikupljeni organski ekstrakti se potom suše na bezvodnom natrijevom sulfatu, profiltriraju te

se upari otapalo. Dobiveno je 0,88 g spoja **2b** u obliku žutog ulja koji čuvanjem u hladnjaku prelazi u krutinu ($\eta = 76\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 1,54 (4H, m, CH_2CH_2); 1,88 (4H, m, CH_2CH_2); 2,98 (2H, t, $J = 7,3$ Hz, $\text{CH}_2\text{-SCN}$); 4,40 (2H, t, $J = 6,7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$); 8,22 (2H, m, Ph); 8,31 (2H, m, Ph).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 25,4 (CH_2), 27,6 (CH_2), 28,4 (CH_2), 29,8 (CH_2), 33,9 ($\text{CH}_2\text{-SCN}$), 65,7 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 123,6 (Ph), 130,7 (Ph), 135,7 (C-C=O), 150,6 (C-NO_2), 164,7 (C=O).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 2155 (SCN), 1725 (C=O), 1528 (NO_2 , as), 1350 (NO_2 , s), 1278 (C-O).

Sinteza 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata (**2c**)

U otopinu spoja **2b** (0,30 g, 0,98 mmol) u 7cm^3 1,2-dimetoksietana doda se otopina amonijevog klorida (0,185 g, 3,43 mmol) u 4cm^3 destilirane vode. Prije dodatka u reakcijsku smjesu, fini prah cinka (0,26 g, 3,92 mmol, 4 ekv.) se aktivira pomoću 10%-tne klorovodične kiseline te ispire destiliranom vodom i acetonom na sinter lijevku. Aktivirani cink se dodaje smjesi u malim obrocima uz snažno miješanje te se takva reakcijska smjesa nastavlja miješati još 30 minuta na sobnoj temperaturi.

Reakcijska smjesa se potom profiltrira na sinter lijevku te ispire malom količinom 1,2-dimetoksietana. Izdvojeni filtrat se potom ohladi u ledenoj kupelji (-5°C , smjesa leda i soli) te mu se doda ledeno hladna otopina $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,530 g, 1,96 mmol, 2 ekv.) u $4,5\text{cm}^3$ vode i 2cm^3 etanola. Otopina se miješa uz hlađenje 5–10 min, a zatim se ekstrahira 3 puta sa 10cm^3 etil-acetata. Izdvojeni organski ekstrakti se spoje i suše na bezvodnom natrijevom sulfatu (oko 20 min), profiltriraju i upare pri sniženom tlaku i sobnoj temperaturi.

Dobiveno je narančasto ulje koje je odmah potrebno pročititi kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens zbog nestabilnosti spoja **2c** u smjesi sa nusproduktima.

Nakon kromatografije, dobiveno je 0,1 g zelenog uljastog spoja **2c** koji čuvanjem u zamrzivaču prelazi u krutinu žute boje ($\eta = 35\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 1,55 (4H, m, CH_2CH_2); 1,89 (4H, m, CH_2CH_2); 2,98 (2H, t, $J=7,4$ Hz, $\text{CH}_2\text{-SCN}$); 4,40 (2H, t, $J=6,7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$); 7,96 (2H, m, Ph); 8,31 (2H, m, Ph).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 25,4 (CH_2), 27,6 (CH_2), 28,5 (CH_2), 29,8 (CH_2), 33,9 ($\text{CH}_2\text{-SCN}$), 65,6 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 120,4 (Ph), 131,0 (Ph), 135,4 (C-C=O), 164,4 (C-NO), 165,3 (C=O).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 2155 (SCN), 1722 (C=O), 1278 (C-O), 1274 (E-ON=NO).

3.2. Priprema podloge zlata (111)

Kako bi se molekularni slojevi spojeva **1c** i **2c** na površini zlata (111) mogli okarakterizirati mikroskopijom atomskih sila, potrebno je osigurati da površina zlata bude ravna i čista. Na takvoj se površini molekule mogu ravnomjerno adsorbirati i organizirati u uređene strukture. U ovom radu korišteni su komercijalni filmovi zlata (111) debljine 150 do 200 nm napareni na podlogu tinjca (*Phasis*).

Prije svakog mjerenja, površina zlata (111) obrađena je metodom opuštanja plamenom (engl. *flame annealing*) kojom se uklanjaju nečistoće s površine zlata (111) te povećava površina ravnih terasa na zlatu.⁵¹ Prije samog postupka opuštanja plamenom potrebno je dobro osušiti supstrat zlata kako ne bi došlo do njegove deformacije zbog naglog širenja nakupljene vlage unutar slojeva tinjca pri visokim temperaturama. Opuštanje plamenom provodi se brzim prelaženjem plamenom preko supstrata zlata (u ovom je radu korišten butanski plamen) do pojave crvenog obojenja koje je jasno uočljivo u zamračenom prostoru. Nakon zagrijavanja uzorak se ohladi u inertnoj atmosferi argona te prebaci u čistu zatvorenu bočicu kako bi se smanjila mogućnost kontaminacije.

3.3. Priprava molekularnih slojeva na površini zlata (111)

Posude korištene za pripravu molekularnih slojeva na površini zlata (111) prethodno je očišćeno tzv. *Piranha* otopinom (smjesa koncentrirane sumporne kiseline i 30 %-tnog vodikovog peroksida u omjeru 3:1 zagrijana na 90 °C).

Molekularni slojevi spojeva **1c** i **2c** pripremljeni su uranjanjem supstrata zlata (111) obrađenog opuštanjem plamenom u razrijeđenu otopinu odgovarajućeg spoja. Kao otapalo je korištena smjesa apsolutnog etanola i kloroforma u omjeru 1:1. U svrhu ispitivanja utjecaja vremena na formiranje molekularnih slojeva derivata nitrozobenzena **1c** i **2c**, supstrat zlata (111) je uronjen na 5 min, 30 min, 6 sati, 15 sati te 24 sata u otopinu odgovarajućeg spoja koncentracije 1×10^{-3} mol dm^{-3} . Za ispitivanje utjecaja koncentracije, priređeni su molekularni slojevi spojeva **1c** i **2c**

uranjanjem supstrata zlata (111) na 24 sata u otopine koncentracije 1×10^{-3} mol dm⁻³ i 1×10^{-6} mol dm⁻³. Otopine s uronjenim supstratom zlata čuvane su u zatvorenim bočicama u tami pri sobnoj temperaturi odgovarajuće vrijeme. 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 potom osušen u struji argona.

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

Za karakterizaciju molekularnih slojeva spojeva **1c** i **2c** na površini zlata (111) korištena je mikroskopija atomskih sila (AFM). AFM snimanja provedena su na uređaju MultiMode 8 (*Bruker*) pomoću piezoelektričnog skenera s rasponom skeniranja u *xy*-smjeru od 10 μm × 10 μm i u *z*-smjeru od 2,5 μm. Mjerenja su provedena na zraku pri sobnoj temperaturi i vlažnosti od 40–50%, u „tapkajućem“ načinu rada sa sondama izrađenim od silicija (*Bruker*, NCHV-A, nominalna frekvencija 320 kHz, nominalna konstanta opruge 40 N/m). Mjerenja su provedena pri brzinama skeniranja između 1–2 Hz uz razlučivost skeniranja od 256 uzoraka po retku. Obrada i analiza slika izvršene su pomoću softvera NanoScope Analysis 2.0 (*Bruker*).

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

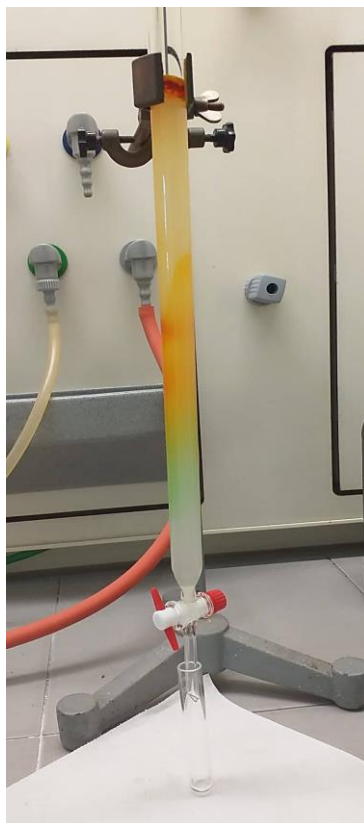
4.1. Priprava derivata nitrozobenzena (1c, 2c)

U prijašnjim istraživanjima je pokazano da adsorpcijom derivata nitrozobenzena sa sumporom na površinu zlata (111), osim samoudruženih jednoslojeva (SAM-ova), interakcijom nitrozo skupina na međupovršini SAM-a s nitrozo skupinama slobodnih molekula u otopini nastaju i azodioksidni dvoslojevi (SAB-ovi).^{3,40-41} Glavni cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj strukturnih i eksperimentalnih parametara na nastajanje samoudruženih molekularnih jednoslojeva i dvoslojeva derivata nitrozobenzena na površini zlata (111) uz pomoć mikroskopije atomskih sila. U tu svrhu pripremljeni su nitrozo derivati **1c** i **2c** u sintetskom postupku od tri koraka (slika 15, Eksperimentalni dio).

Prvi korak sinteze bila je esterifikacija 4-nitrobenzojeve kiseline s odgovarajućim dibromalkanom (1,3-dibrompropanom u sintezi spoja **1a**, odnosno 1,6-dibromheksanom u sintezi spoja **2a**). U drugom koraku sinteze provedena je nukleofilna supstitucija (S_N2) s tiocijanatom kako bi se na kraj alkilnog lanca uveo atom sumpora koji omogućuje vezanje molekula na površinu zlata (111). Posljednji korak sinteze bila je redukcija nitro skupine u nitrozo skupinu.

Prva dva koraka sinteze provode se reproducibilno i uz visoka iskorištenja, dok je zadnji korak sinteze (redukcija nitro u nitrozo skupinu) onaj s najnižim iskorištenjem. Jedan od razloga su sporedne reakcije koje se uz redukciju nitro u nitrozo skupinu mogu paralelno odvijati u reakcijskoj smjesi (npr. nastajanje azoksi nusprodukta). Također, nitrozo spojevi duljim stajanjem na zraku oksidiraju s kisikom iz zraka što se uočava promjenom boje otopine iz plavo-zelene (karakteristična boja nitrozo monomera) u smeđu. Zbog nestabilnosti spojeva **1c** i **2c** i prisustva nusprodukata, sirove produkte potrebno je odmah nakon izolacije iz reakcijske smjese pročititi kromatografijom na stupcu silikagela (slika 16).

Spojevi **1c** i **2c** su u čvrstom stanju prisutni kao *E*-dimeri žute boje što je uočljivo iz IR spektara u kojima se pri 1269 cm^{-1} odnosno 1274 cm^{-1} pojavljuju intenzivne vrpce karakteristične za asimetrično istezanje *E*-azodioksidne veze. Budući da je primijećeno da duljim stajanjem na zraku i sobnoj temperaturi dimerni derivati spojeva **1c** i **2c** mijenjaju boju iz svijetložute u smeđu, spojevi su čuvani u zamrzivaču.⁷



Slika 16. Pročišćavanje sirovog nitrozo produkta **1c** iz reakcijske smjese kromatografijom na stupcu silikagela. Zelena frakcija odgovara monomernom obliku spoja **1c** prisutnom u otopini

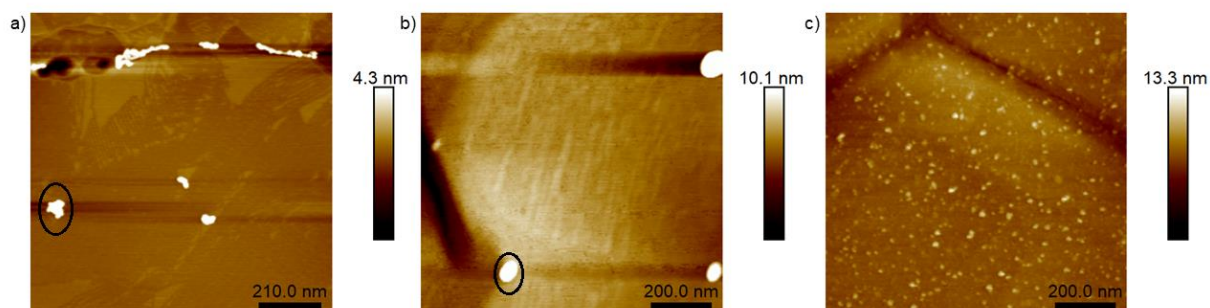
4.2. Utjecaj vremena na nastajanje jednoslojeva i dvoslojeva spojeva **1c i **2c** na površini zlata (111)**

Kako bi se ispitaio utjecaj vremena na nastajanje i morfologiju molekularnih slojeva **1c** i **2c** na površini zlata (111) AFM mikroskopijom, uzorci su za snimanje pripremljeni uranjanjem supstrata zlata (111), prethodno obrađenog postupkom opuštanja plamenom, u otopinu spoja **1c** ili **2c** poznate koncentracije na vrijeme od 5 min, 30 min, 6 sati, 15 sati te 24 sata. Molekularni slojevi spojeva **1c** i **2c** pripremljeni su iz otopina koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ u smjesi apsolutnog etanola i kloroforma u omjeru 1:1. Mjerenja AFM mikroskopom su za svaki uzorak odnosno za svako vrijeme adsorpcije provedena na dva različita područja (1 i 2) na površini zlata (111).

4.2.1. 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoat (**1c**) na površini zlata (111)

AFM mikroskopijom prvi su proučeni molekularni slojevi spoja **1c** na površini zlata (111). AFM mjerenja vršena su u tzv. tapkajućem načinu rada te su uspoređene slike čistog supstrata zlata (111) sa slikama molekularnih slojeva pripremljenih uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **1c** na 5 min, 30 min, 6 sati, 15 sati i 24 sata.

AFM slika svježe pripremljenog supstrata zlata prikazuje pretežito homogenu morfologiju (slika 17a). Opažaju se glatke terase uglavnom veće od 100 nm čija je morfologija karakteristična za površinu zlata (111).⁴⁰ Mjestimice se na terasama ili rubovima terasa mogu pronaći visoke, svjetlije izbočine, a njihova pojava je vjerojatno povezana s pripremom podloge zlata (111), višestrukum upotrebom istog supstrata te kontaminacijom površine u ambijentalnim uvjetima.

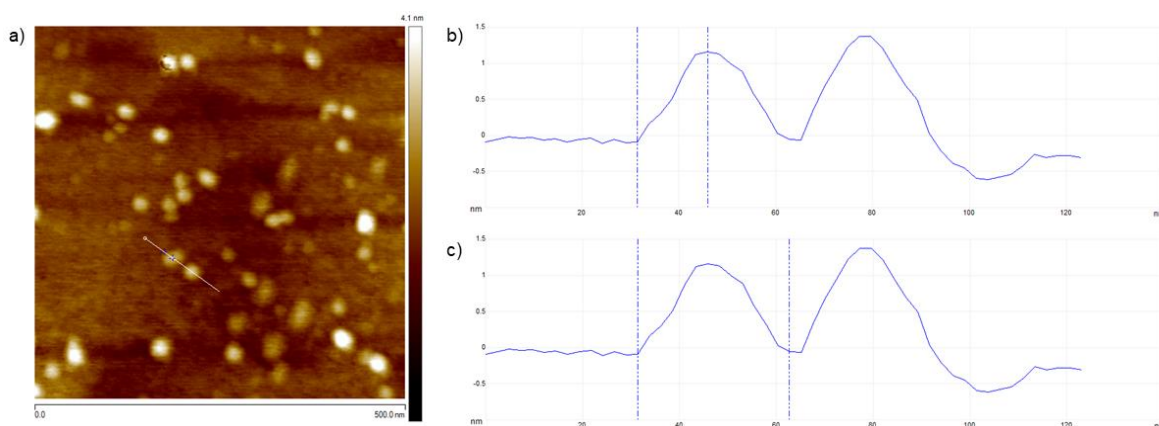


Slika 17. 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ AFM slika a) čiste površine zlata (111); b) molekularnog sloja nastalog uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **1c** na 5 min i c) molekularnog sloja nastalog uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **1c** na 6 sati. Visoke izbočine koje se opažaju na površini čistog supstrata zlata (111) i nakon adsorpcije molekula (označene crnim kružićem na slikama a) i b) pripisuju se pripremi i kvaliteti podloge zlata (111) te kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima

Na AFM slikama molekularnih slojeva pripremljenih uranjanjem supstrata zlata (111) na 5 min (slika 17b) odnosno 6 sati (slika 17c) u otopinu spoja **1c** može se uočiti da je adsorpcijom molekula došlo do promjene morfologije površine. AFM slika snimljena nakon uranjanja supstrata zlata (111) na 5 min u otopinu spoja **1c** (slika 17b) ukazuje na prisustvo pretežno homogenog sloja koji vjerojatno predstavlja molekule polegnute na površini zlata. Na nekim AFM slikama snimljenim za vrijeme adsorpcije od 5 min opažena je i pojava malog broja „otoka“ koji bi mogli odgovarati domenama molekula koje su se uspravile u jednosloj (SAM).

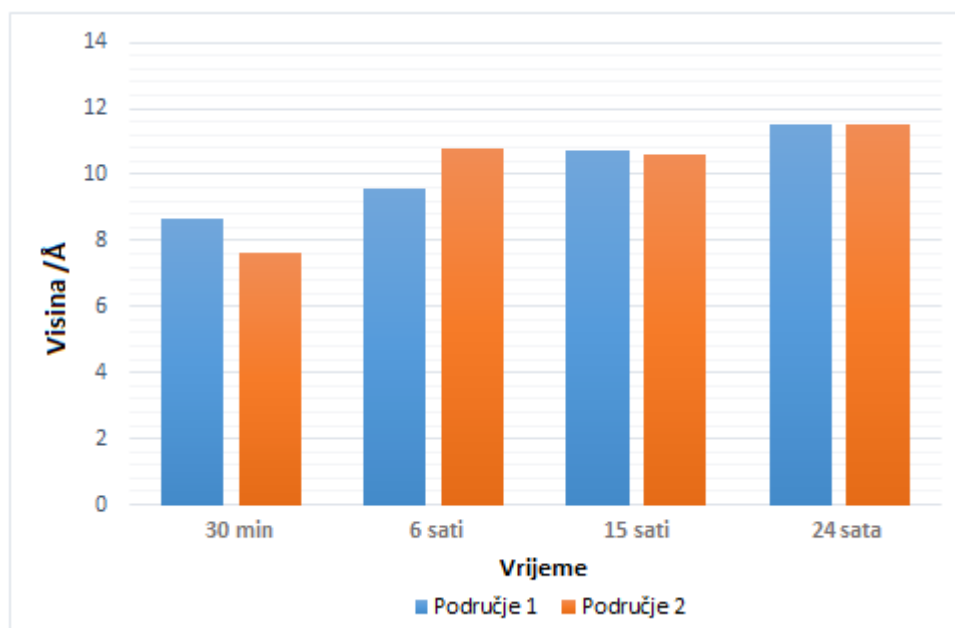
S druge strane, morfologija površine molekularnog sloja pripremljenog uranjanjem supstrata zlata (111) na 6 sati u otopinu spoja **1c** nije homogena (slika 17c). Uočljiv je veći broj „otoka“ koji bi se mogli pripisati domenama u kojima su se molekule udružile u dvosloj (SAB). Slična morfologija opažena je i na AFM slikama snimljenim nakon što je supstrat zlata (111) bio uronjen 30 min u otopinu spoja **1c** (slike 18a i D1a). Međutim, u ovom slučaju broj „otoka“ koji bi mogli odgovarati SAB-ovima je manji u usporedbi s vremenom adsorpcije od 6 sati. Pojava „otoka“ opažena je i na AFM slikama molekularnih slojeva pripremljenih uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **1c** na 15 sati (slika D1b) i 24 sata (slika 22a). U oba slučaja broj „otoka“ je veći u usporedbi s vremenom adsorpcije od 30 min, a najviše „otoka“ opaženo je na slikama snimljenim nakon što je supstrat zlata (111) bio uronjen 24 sata u otopinu spoja **1c**.

Iz presjeka preko „otoka“ na topografskim AFM slikama određene su njihove prosječne visine i širine (slika 18). Najsvjetliji tj. najviši „otoci“, čija pojava je pripisana pripremi i kvaliteti podloge zlata (111) te kontaminaciji površine, nisu uzimani u obzir prilikom analize.



Slika 18. a) 500 nm x 500 nm AFM slika molekularnog sloja nastalog uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **1c** na 30 min; b) presjek preko profila naznačenog na slici a) i prikaz mjerenja visine „otoka“ (vertikalne udaljenosti između najviše i najniže točke krivulje) i c) presjek preko profila naznačenog na slici a) i prikaz mjerenja širine „otoka“ (horizontalne udaljenosti između dviju najnižih točaka krivulje)

Slika 19 prikazuje usporedbu prosječnih visina „otoka“ određenih analizom topografskih podataka prikupljenih AFM mikroskopijom na dva različita područja (1 i 2) za vrijeme adsorpcije od 30 min, 6 sati, 15 sati i 24 sata.



Slika 19. Prosječne visine „otoka“ molekularnih slojeva spoja **1c** na površini zlata (111) određene analizom topografskih podataka prikupljenih AFM mikroskopijom za područja 1 i 2 pri različitim vremenima adsorpcije (30 min, 6 sati, 15 sati i 24 sata)

Iz slike 19 je vidljivo da su prosječne visine „otoka“ nastalih pri istim eksperimentalnim uvjetima (uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **1c** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na jednako vrijeme) približno iste. U tablici 1 navedene su vrijednosti prosječnih visina i širina „otoka“ molekularnih slojeva spoja **1c** na površini zlata (111) za područja 1 i 2 pri vremenima adsorpcije od 30 min, 6 sati, 15 sati i 24 sata. U slučaju vremena adsorpcije od 5 min nisu računane prosječne vrijednosti visina i širina budući da je uočen vrlo mali broj „otoka“ čije su visine u rasponu od 4 do 8 Å, a širine od 200 do 450 Å.

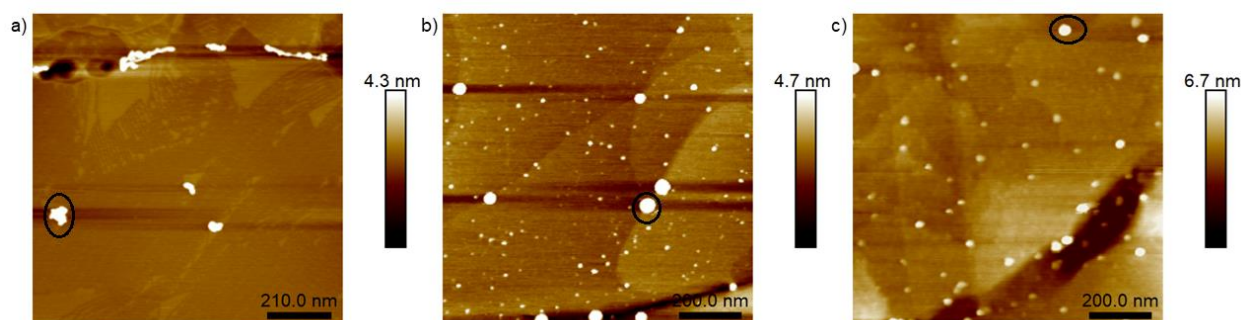
Tablica 1. Prosječne visine i širine „otoka“ molekularnih slojeva spoja **1c** na površini zlata (111) za područja 1 i 2 pri različitim vremenima adsorpcije

Vrijeme	Prosječna visina „otoka“ (područja 1 i 2) / Å	Prosječna širina „otoka“ (područja 1 i 2) / Å
30 min	8,1	191
6 sati	10,1	165
15 sati	10,7	225
24 sata	11,5	250

Pojava „otoka“ pri vremenima adsorpcije od 30 min, 6 sati, 15 sati i 24 sata pripisuje se udruživanju molekula **1c** u dvoslojeve te bi njihova visina trebala odgovarati razlici visine između dvosloja i uniformnog jednosloja odnosno duljini molekule **1c**. Najveća prosječna visina „otoka“ je izmjerena nakon uranjanja supstrata zlata (111) na 24 sata u otopinu spoja **1c** i iznosi 11,5 Å što je u skladu s ranije provedenim istraživanjima.³ Ta vrijednost je i u dobrom slaganju s duljinom molekule **1c**, određenom iz molekularnog modela, koja iznosi 12 Å. Iz podataka prikazanih u tablici 1 može se uočiti da se prosječne vrijednosti visina „otoka“ povećavaju s vremenom adsorpcije što je vjerojatno posljedica formiranja uređenijeg dvosloja odnosno reorijentacije molekula unutar SAB-ova u uspravnu konfiguraciju. Broj „otoka“ se također povećava s porastom vremena adsorpcije što je vidljivo iz slika 17 i D1. Prosječne širine „otoka“ su najveće nakon 15 i 24 sata što bi se moglo pripisati udruživanju manjih domena dvoslojeva u veće odnosno šire domene.

4.2.2. 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoat (**2c**) na površini zlata (111)

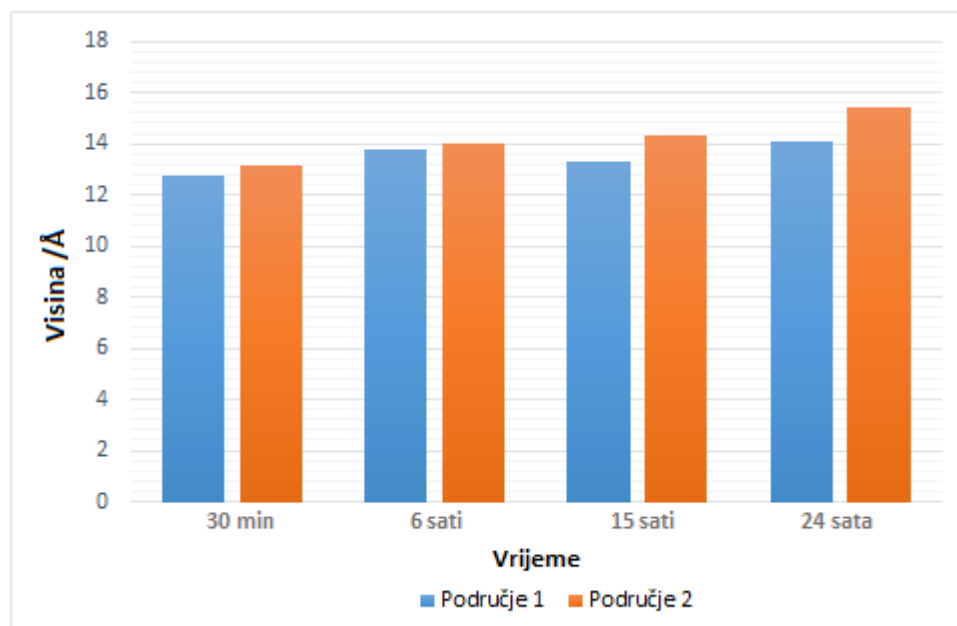
Sljedeći molekularni slojevi na površini zlata (111) promatrani AFM mikroskopijom bili su molekularni slojevi spoja **2c**. Na slici 20 prikazane su AFM slike čiste površine zlata (111) (slika 20a) i molekularnih slojeva pripremljenih uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **2c** na 5 min (slika 20b) i 6 sati (slika 20c).



Slika 20. 1 μm \times 1 μm AFM slika a) čiste površine zlata (111); b) molekularnog sloja nastalog uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **2c** na 5 min i c) molekularnog sloja nastalog uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **2c** na 6 sati. Visoke izbočine koje se opažaju na površini čistog supstrata zlata (111) i nakon adsorpcije molekula (označene crnim kružićem) pripisuju se pripremi i kvaliteti podloge zlata (111) te kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima

Slično kao i kod spoja **1c**, adsorpcijom molekula **2c** na supstrat zlata (111) dolazi do promjene morfologije površine. Na AFM slici molekularnog sloja pripremljenog uranjanjem supstrata zlata (111) na 5 min u otopinu spoja **2c** (slika 20b) opaža se veći broj visokih, svjetlijih izbočina čija pojava je pripisana pripremi podloge zlata (111), višestrukoj upotrebi istog supstrata te kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima. Prisutan je i manji broj nižih „otoka“ čije su visine u rasponu od 5 do 11 Å, a širine od 100 do 300 Å. Pretpostavlja se da ti „otoci“ predstavljaju domene molekula koje su se uspravile u jednosloj (SAM) dok homogeni sloj koji okružuje „otoke“ vjerojatno odgovara molekulama koje su polegnute na površini zlata. Kao što se može uočiti sa slike 20c, do značajnije promjene morfologije površine dolazi uranjanjem supstrata zlata (111) na 6 sati u otopinu spoja **2c**. Opažaju se široke domene zaobljenih granica koje vjerojatno predstavljaju uniformni jednosloj molekula **2c**, a na kojima se nalazi veći broj „otoka“ koji bi se mogli pripisati područjima u kojima su se molekule udružile u dvoslojeve. Slični „otoci“ vidljivi su i na AFM slikama molekularnog sloja pripremljenog uranjanjem supstrata zlata (111) na 30 min u otopinu spoja **2c**, s tim da je u ovom slučaju njihov broj nešto veći (slika D2a). Smanjivanje broja „otoka“ s povećanjem vremena adsorpcije još je više uočljivo na AFM slikama molekularnih slojeva pripremljenih uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **2c** na 15 sati (slika D2b) i 24 sata (slika 24a). Ovakav trend mogao bi se protumačiti udruživanjem manjih domena dvoslojeva u veće i uređenije domene.

Iz presjeka preko „otoka“ na topografskim AFM slikama snimljenim nakon različitog vremena uranjanja supstrata zlata (111) u otopinu spoja **2c** određene su njihove prosječne visine i širine. Na slici 21 dana je usporedba prosječnih visina „otoka“ određenih analizom topografskih podataka prikupljenih AFM mikroskopijom na dva različita područja (1 i 2) za vrijeme adsorpcije od 30 min, 6 sati, 15 sati i 24 sata.



Slika 21. Prosječne visine „otoka“ molekularnih slojeva spoja **2c** na površini zlata (111) određene analizom topografskih podataka prikupljenih AFM mikroskopijom za područja 1 i 2 pri različitim vremenima adsorpcije (30 min, 6 sati, 15 sati i 24 sata)

Vidljivo je da su prosječne visine „otoka“ nastalih pri istim eksperimentalnim uvjetima (uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **2c** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na jednako vrijeme) približno iste. Tablica 2 prikazuje vrijednosti prosječnih visina i širina „otoka“ molekularnih slojeva spoja **2c** na površini zlata (111) za područja 1 i 2 pri vremenima adsorpcije od 30 min, 6 sati, 15 sati i 24 sata. U slučaju vremena adsorpcije od 5 min nisu računane prosječne vrijednosti visina i širina budući da je uočen vrlo mali broj „otoka“.

Tablica 2. Prosječne visine i širine „otoka“ molekularnih slojeva spoja **2c** na površini zlata (111) za područja 1 i 2 pri različitim vremenima adsorpcije

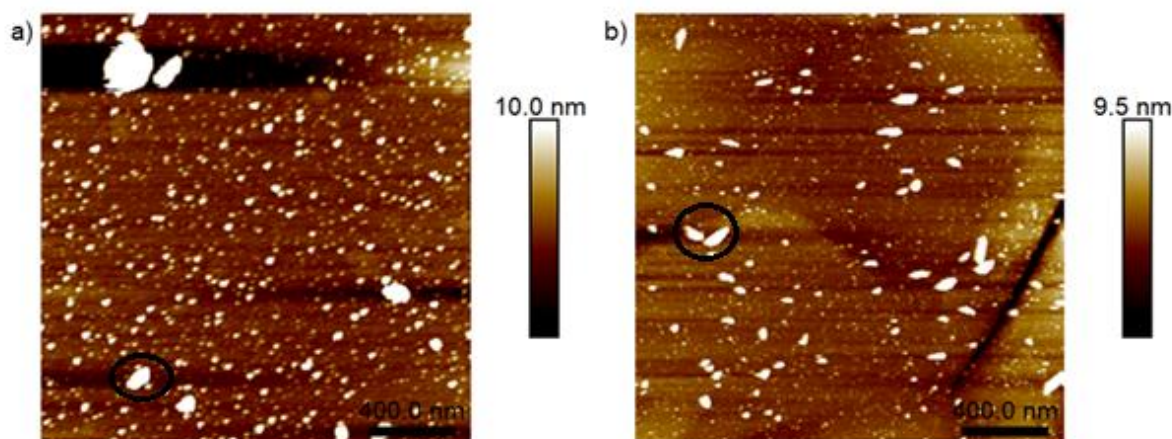
Vrijeme	Prosječna visina „otoka“ (područja 1 i 2) / Å	Prosječna širina „otoka“ (područja 1 i 2) / Å
30 min	12,9	223
6 sati	13,9	273
15 sati	13,8	249
24 sata	14,8	255

S obzirom da je pojava „otoka“ pri vremenima adsorpcije od 30 min, 6 sati, 15 sati i 24 sata pripisana formiranju dvoslojeva, njihova visina bi trebala odgovarati razlici visine između dvosloja i uniformnog jednosloja odnosno duljini molekule **2c**. Iz tablice 2 je vidljivo da je najveća vrijednost prosječne visine „otoka“ od 14,8 Å izmjerena nakon uranjanja supstrata zlata (111) na 24 sata u otopinu spoja **2c**. Dobivena vrijednost je u dobrom slaganju s duljinom molekule **2c** određenom iz molekularnog modela koja iznosi 16 Å što potvrđuje formiranje dvoslojeva. Kraća vremena adsorpcije rezultiraju nešto nižim prosječnim visinama „otoka“ što je vjerojatno posljedica manje uređenosti domena dvoslojeva u tim slučajevima. Prosječne širine „otoka“ su veće za vrijeme adsorpcije od 6, 15 i 24 sata u odnosu na 30 min što ukazuje da s vremenom dolazi do udruživanja manjih domena dvoslojeva u veće tj. šire domene.

4.3. Utjecaj koncentracije na nastajanje jednoslojeva i dvoslojeva spojeva **1c** i **2c** na površini zlata (111)

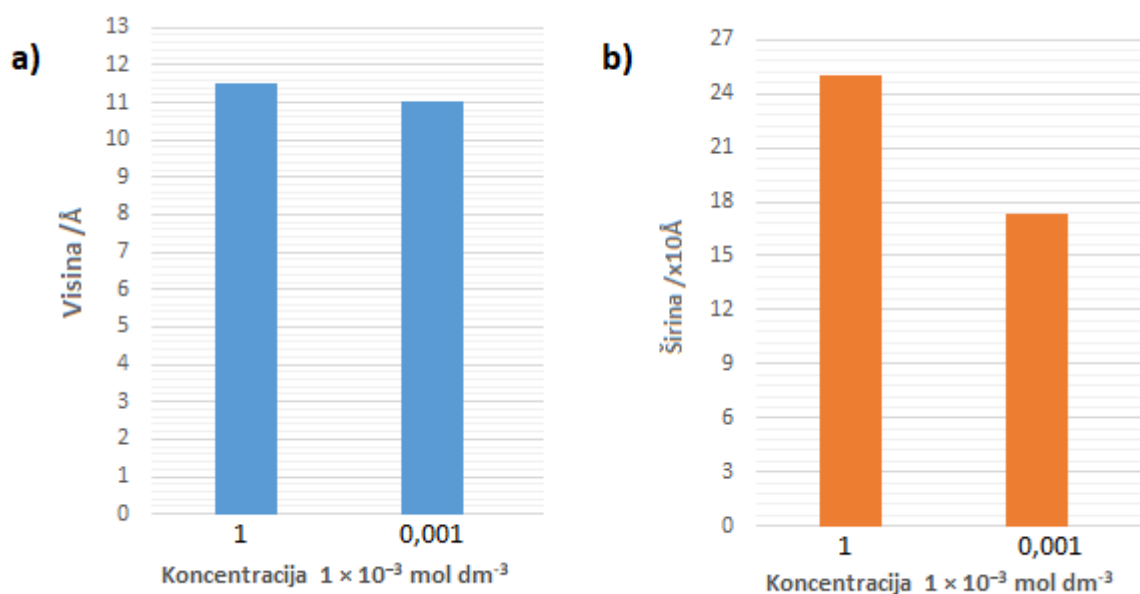
Da bi se ispitaio utjecaj koncentracije otopine na nastajanje jednoslojeva i dvoslojeva nitrozo derivata na površini zlata (111), pripremljeni su molekularni slojevi spojeva **1c** i **2c** na površini zlata (111) iz otopina različitih koncentracija (1×10^{-3} mol dm⁻³ i 1×10^{-6} mol dm⁻³) u smjesi apsolutnog etanola i kloroforma u omjeru 1:1. Supstrati zlata (111), prethodno obrađeni postupkom opuštanja plamenom, uronjeni su u otopinu spoja **1c** ili **2c** odgovarajuće koncentracije na 24 sata nakon čega su karakterizirani AFM mikroskopijom.

AFM slike molekularnih slojeva spoja **1c** na površini zlata (111) priređenih iz otopina koncentracija 1×10^{-3} mol dm⁻³ (slika 22a) i 1×10^{-6} mol dm⁻³ (slika 22b) ukazuju na neke razlike u morfologiji i topografskim karakteristikama. Iako je u oba slučaja površina prekrivena „otocima“ koji se pripisuju domenama u kojima su molekule udružene u dvoslojeve (SAB-ove), kod molekularnih slojeva priređenih iz otopine veće koncentracije, broj „otoka“ je nešto manji, a njihova širina veća. Naime, iz presjeka preko „otoka“ na topografskim AFM slikama je utvrđeno da su vrijednosti širina „otoka“ nastalih iz otopine spoja **1c** koncentracije 1×10^{-3} mol dm⁻³ u rasponu od 150 do 370 Å dok u slučaju koncentracije 1×10^{-6} mol dm⁻³ taj raspon iznosi 100 do 260 Å. Treba napomenuti da najsvjetliji tj. najviši „otoci“, čija pojava je pripisana pripremi i kvaliteti podloge zlata (111) te kontaminaciji površine, nisu uzimani u obzir prilikom analize.



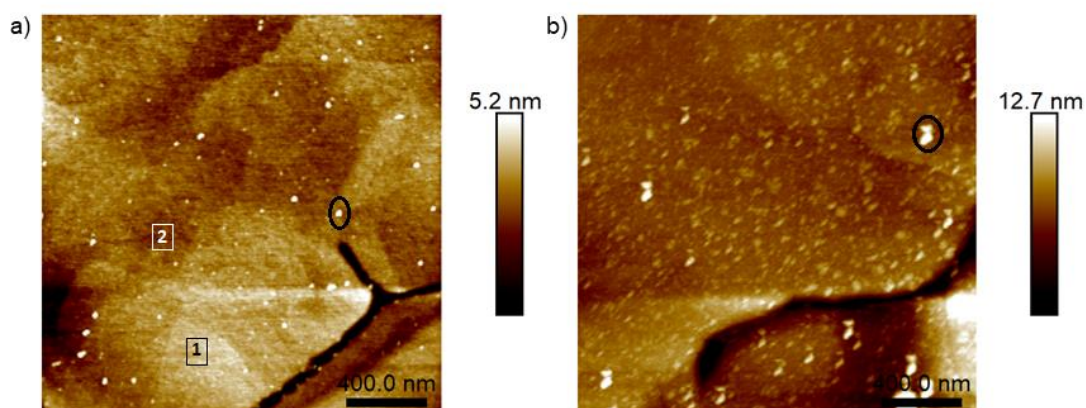
Slika 22. $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ AFM slike molekularnih slojeva nastalih uranjanjem supstrata zlata (111) na 24 sata u otopinu spoja **1c** koncentracije a) $1 \times 10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}$ i b) $1 \times 10^{-6}\ \text{mol dm}^{-6}$. Visoke izbočine koje se opažaju na površini (označene crnim kružićem) pripisuju se pripremi i kvaliteti podloge zlata (111) te kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima

Slika 23 prikazuje usporedbu prosječnih visina i širina „otoka“ molekularnih slojeva spoja **1c** na površini zlata (111) pripremljenih iz otopina različitih koncentracija. Prosječne visine i širine „otoka“ određene su analizom topografskih podataka prikupljenih AFM mikroskopijom na dva različita područja (1 i 2). Kao što je već navedeno ranije, prosječna visina „otoka“ nastalih uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **1c** koncentracije $1 \times 10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}$ na 24 sata iznosi $11,5\ \text{Å}$. Ta vrijednost je nešto veća od prosječne visine „otoka“ formiranih iz otopine spoja **1c** koncentracije $1 \times 10^{-6}\ \text{mol dm}^{-3}$ koja iznosi $11\ \text{Å}$. Međutim, obje vrijednosti su u dobrom slaganju s duljinom molekule **1c** ($12\ \text{Å}$) određenom iz molekularnog modela i ukazuju na formiranje dvoslojeva. S druge strane, prosječna širina „otoka“ nastalih uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **1c** veće koncentracije iznosi $250\ \text{Å}$ u usporedbi sa $173\ \text{Å}$ u slučaju otopine manje koncentracije. Ovi rezultati ukazuju na udruživanje molekula **1c** u veće odnosno šire domene dvoslojeva na površini zlata (111) iz koncentriranije otopine.



Slika 23. a) Prosječne visine i b) širine „otoka“ molekularnih slojeva spoja **1c** na površini zlata (111) pripremljenih iz otopina različitih koncentracija

Na slici 24 prikazane su AFM slike molekularnih slojeva pripremljenih uranjanjem supstrata zlata (111) u otopine spoja **2c** koncentracija 1×10^{-3} mol dm⁻³ (slika 24a) i 1×10^{-6} mol dm⁻³ (slika 24b) na 24 sata.

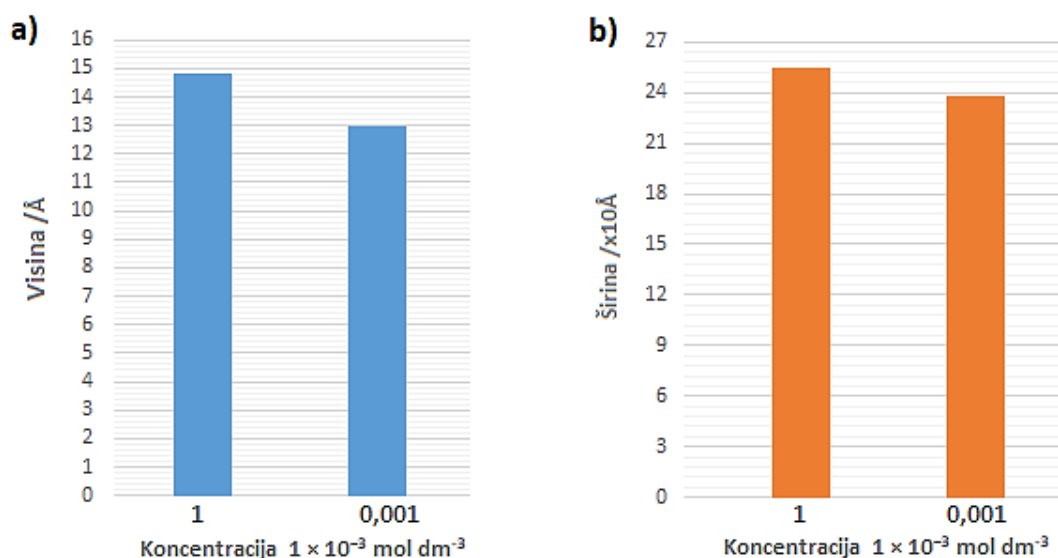


Slika 24. $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ AFM slike molekularnih slojeva nastalih uranjanjem supstrata zlata (111) na 24 sata u otopinu spoja **2c** koncentracije a) 1×10^{-3} mol dm⁻³ i b) 1×10^{-6} mol dm⁻⁶.

Oznake 1 i 2 na slici a) predstavljaju područja dvoslojeva odnosno jednoslojeva. Visoke izbočine koje se opažaju na površini (označene crnim kružićem) pripisuju se pripremi i kvaliteti podloge zlata (111) te kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima

Može se uočiti različita morfologija površine ovisno o koncentraciji otopine spoja **2c** koja je korištena za pripremu molekularnih slojeva. Na AFM slici molekularnog sloja priređenog iz otopine veće koncentracije (slika 24a) opaža se manji broj izoliranih „otoka“ pripisanih dvoslojevima u usporedbi s molekularnim slojem dobivenim iz otopine manje koncentracije (slika 24b). Sa slike 24a vidljiva su svjetlija tj. viša područja (označena sa 1) koja vjerojatno predstavljaju uređene domene dvoslojeva, dok se tamnija, niža područja (označena sa 2) pripisuju područjima jednoslojeva koji uniformno prekrivaju površinu zlata (111). Iz presjeka preko „otoka“ na topografskim AFM slikama određene su njihove širine koje su u slučaju „otoka“ nastalih iz otopine spoja **2c** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ u rasponu od 150 do 390 Å, dok za koncentraciju $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ taj raspon iznosi 140 do 340 Å. Najsvjetliji tj. najviši „otoci“, čija se pojava pripisuje pripremi i kvaliteti podloge zlata (111) te kontaminaciji površine, nisu uzimani u obzir prilikom analize.

Usporedba prosječnih visina i širina „otoka“ molekularnih slojeva spoja **2c** na površini zlata (111) pripremljenih iz otopina različitih koncentracija prikazana je na slici 25. Prosječne visine i širine „otoka“ određene su analizom topografskih podataka prikupljenih AFM mikroskopijom na dva različita područja (1 i 2).



Slika 25. a) Prosječne visine i b) širine „otoka“ molekularnih slojeva spoja **2c** na površini zlata (111) pripremljenih iz otopina različitih koncentracija

Prosječna visina „otoka“ nastalih uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **2c** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na 24 sata iznosi 14,8 Å i veća je od prosječne visine „otoka“ formiranih iz otopine koncentracije $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ koja iznosi 13 Å. Iako su obje vrijednosti

u relativno dobrom slaganju s duljinom molekule **2c** (16 Å) određenom iz molekularnog modela (uzevši u obzir nagnutost molekula unutar slojeva pod određenim kutem s obzirom na normalu na površinu) te ukazuju na formiranje dvoslojeva, veća vrijednost prosječne visine „otoka“ u slučaju koncentracije 1×10^{-3} mol dm⁻³ sugerira formiranje uređenijih domena dvoslojeva. Nešto veća vrijednost prosječne širine izoliranih „otoka“ nastalih uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **2c** koncentracije 1×10^{-3} mol dm⁻³ u usporedbi s koncentracijom 1×10^{-6} mol dm⁻³ (255 Å naspram 235 Å) upućuje na udruživanje molekula **2c** u šire domene dvoslojeva iz otopine veće koncentracije.

4.4. Utjecaj strukture i eksperimentalnih parametara na nastajanje jednoslojeva i dvoslojeva spojeva **1c** i **2c**

Strukturna razlika između spojeva **1c** i **2c** očituje se samo u duljini alkilnog lanca koji se nalazi u *para*-položaju s obzirom na nitrozo skupinu (spoj **1c** ima tri -CH₂ skupine, a **2c** šest -CH₂ skupina). Iako su opažene neke razlike u morfološkim karakteristikama molekularnih slojeva, rezultati AFM mjerenja nisu ukazali na značajan utjecaj strukturnih parametara na sposobnost formiranja dvoslojeva spojeva **1c** i **2c** na površini zlata (111). Međutim, uočen je utjecaj eksperimentalnih parametara (vremena adsorpcije i koncentracije otopine) na morfološke i topografske karakteristike molekularnih slojeva te sposobnost formiranja dvoslojeva spojeva **1c** i **2c** na površini zlata (111).

AFM rezultati pokazuju da uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **1c** ili **2c** koncentracije 1×10^{-3} mol dm⁻³ već nakon 5 min dolazi do adsorpcije molekula i formiranja domena u kojima su molekule vjerojatno polegnute na površini. Opažen je i manji broj „otoka“ koji bi mogli predstavljati područja u kojima su se molekule uspravile u jednosloj (SAM). Brzo udruživanje molekula **1c** i **2c** u SAM-ove dovodi do izlaganja nitrozo skupina na međupovršini jednosloja čime je omogućena njihova interakcija s nitrozo skupinama slobodnih molekula u otopini, a time i formiranje azodioksidnih dvoslojeva (SAB-ova). Nakon uranjanja supstrata zlata (111) na 30 min u otopinu spoja **1c** ili **2c**, na površini su opaženi „otoci“ prosječnih visina 8,1 Å odnosno 12,9 Å koji vjerojatno predstavljaju molekule udružene u dvoslojeve. Uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **1c** na 6 sati, 15 sati i 24 sata, dolazi do formiranja većeg broj „otoka“ u usporedbi s vremenom adsorpcije od 30 min čije prosječne visine redom iznose 10,1 Å, 10,7 Å i 11,5 Å. Veće vrijednosti prosječnih visina „otoka“ nakon duljeg vremena adsorpcije ukazuju na formiranje uređenih SAB-ova u kojima su se dimerne

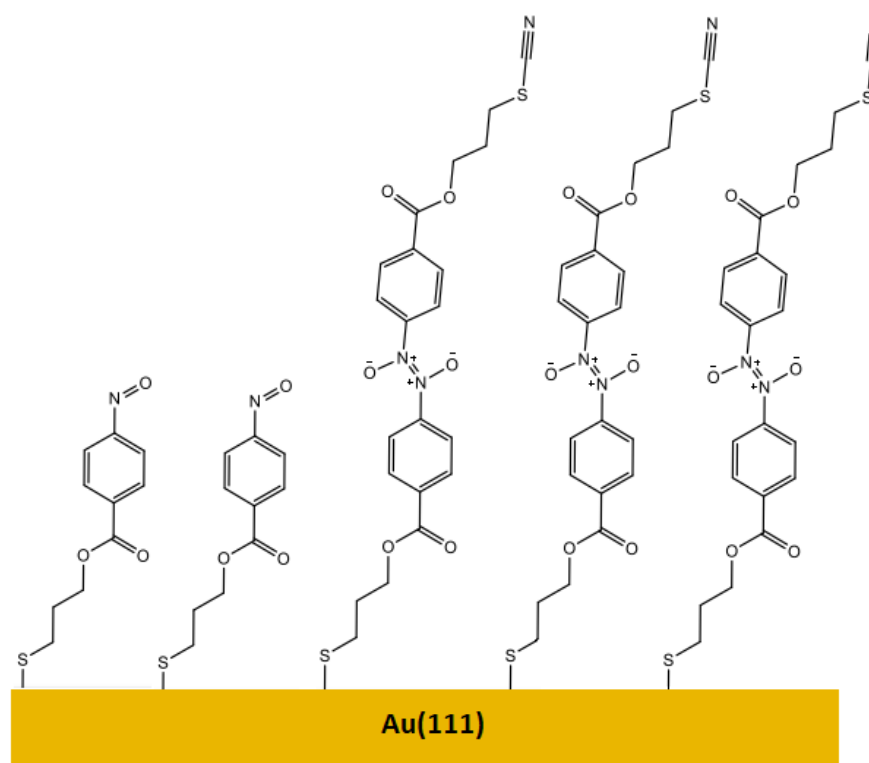
molekule **1c** orijentirale u uspravnu konfiguraciju. Prosječne visine „otoka“ određene analizom topografskih AFM podataka u dobrom su slaganju s duljinom molekule **1c**, dobivenom iz molekularnog modela, koja iznosi 12 Å što potvrđuje nastajanje dvoslojeva. Naime, visine „otoka“ trebale bi odgovarati razlici visine između dvosloja i uniformnog jednosloja odnosno duljini molekule. Nadalje, opaženo je da se širina „otoka“ povećava s vremenom adsorpcije što bi se moglo pripisati udruživanju manjih domena dvoslojeva u veće odnosno šire domene. U slučaju spoja **2c**, nakon vremena adsorpcije od 6 sati, 15 sati i 24 sata opažen je nešto manji broj „otoka“ pripisanih dvoslojevima u usporedbi s vremenom adsorpcije od 30 min, a njihove prosječne visine redom iznose 13,9 Å, 13,8 Å i 14,8 Å. Uzevši u obzir nagnutost molekula unutar slojeva pod određenim kutem s obzirom na normalu na površinu, navedene vrijednosti su u relativno dobrom slaganju s duljinom molekule **2c**, određenom iz molekularnog modela, koja iznosi 16 Å. Smanjenje broja „otoka“ s povećanjem vremena adsorpcije može se protumačiti udruživanjem manjih područja dvoslojeva u veća i uređenija područja na što ukazuju i prosječne vrijednosti visina i širina domena pripisanih dimernim molekulama **2c** na površini zlata (111). Formiranje nešto širih područja molekularnih dvoslojeva u slučaju spoja **2c** u usporedbi s **1c**, koje je posebno izraženo za vrijeme adsorpcije od 24 sata, može se pripisati boljoj organizaciji dimernih molekula **2c** unutar SAB-ova zbog jačih van der Waalsovih interakcija između duljih alkilnih lanaca.

Ispitan je i utjecaj smanjenja koncentracija otopina spojeva **1c** i **2c**, korištenih za pripremu molekularnih slojeva, na formiranje SAB-ova na zlatu (111). Na AFM slikama snimljenim nakon uranjanja supstrata zlata (111) u otopine spojeva **1c** i **2c** koncentracije 1×10^{-6} mol dm⁻³ na 24 sata također su opaženi izolirani „otoci“ koji bi mogli predstavljati područja dvoslojeva. No, prosječne visine (11 Å i 13 Å za **1c** odnosno **2c**) i širine (173 Å i 235 Å za **1c** odnosno **2c**) tih „otoka“ su manje nego u slučaju „otoka“ nastalih uranjanjem supstrata zlata (111) u otopine spojeva **1c** i **2c** koncentracije 1×10^{-3} mol dm⁻³ na 24 sata (prosječne visine 11,5 Å i 14,8 Å, a prosječne širine 250 Å i 255 Å za **1c** odnosno **2c**). Manje vrijednosti prosječnih visina i širina „otoka“ ukazuju na formiranje slabije uređenih i manjih domena dvoslojeva na površini zlata (111) iz razrjeđenijih otopina spojeva **1c** i **2c**.

Rezultati istraživanja molekularnih slojeva nitrozo derivata **1c** i **2c** na površini zlata (111) AFM mikroskopijom prikupljeni u ovom radu u skladu su s ranije provedenim STM i AFM te elipsometrijskim mjerenjima.^{37,41} Prijašnja mikroskopska (STM i AFM) istraživanja molekularnih slojeva spoja **1c** pripremljenih uranjanjem supstrata Au(111) u otopinu spoja **1c**

koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na 24 sata ukazala su na formiranje dviju različitih domena pripisanih jednoslojevima i dvoslojevima. STM slike visokog razlučivanja pokazale su da molekule unutar jednoslojeva i dvoslojeva tvore uređenu heksagonsku strukturu. Utjecaj strukture adsorbata i eksperimentalnih parametara (vremena adsorpcije i koncentracije otopine) na samoudruživanje spojeva **1c** i **2c** u jednoslojeve i dvoslojeve na površini zlata (111) nedavno su ispitani pomoću elipsometrije.⁴¹ Za razliku od AFM i STM mikroskopije koje daju informacije o strukturnim i topografskim karakteristikama na nanometarskoj skali (u nekim slučajevima i na razini pojedinačnih molekula), elipsometrija daje prosječnu debljinu molekularnog sloja na površini od nekoliko mikrometara. Rezultati komplementarnih elipsometrijskih mjerenja također su pokazali da uz nastajanje jednoslojeva spojeva **1c** i **2c** na površini zlata (111) tijekom duljeg vremena adsorpcije (6 sati, 15 sati i 24 sata) dolazi i do formiranja dvoslojeva.⁴¹

Na osnovu rezultata dobivenih u ovom radu i prijašnjih saznanja predložen je model molekularnih jednoslojeva i dvoslojeva na primjeru nitrozo derivata **1c** na površini zlata (111) (slika 26).



Slika 26. Predloženi model molekularnih jednoslojeva i dvoslojeva spoja **1c** na površini zlata (111)

§ 5. ZAKLJUČAK

U sintetskom postupku od tri koraka, pripravljena su dva derivata nitrozobenzena (**1c** i **2c**) koji su u *para*-položaju s obzirom na nitrozo skupinu supstituirani alkilnim lancima različitih duljina (s tri odnosno šest $-CH_2$ skupina). Na krajeve alkilnih lanaca uvedene su tiocijanatne skupine koje omogućuju adsorpciju molekula na površinu zlata (111) preko sumpora. U posljednjem koraku sinteze (redukcija nitro u nitrozo skupinu) dobivena su najniža iskorištenja što se može protumačiti sklonošću derivata nitrozobenzena oksidaciji s kisikom iz zraka te mogućnošću reakcije nitrozo produkata s hidroksilaminom prisutnim u reakcijskoj smjesi i nastankom azoksi nusprodukta. 1H i ^{13}C spektri NMR su ukazali da se spojevi **1c** i **2c** u otopini nalaze u obliku nitrozo monomera, dok je analiza IR spektara pokazala da su u čvrstom stanju prisutni kao *E*-azodioksidi (dimeri). Uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu odgovarajućeg nitrozo derivata poznate koncentracije (1×10^{-3} mol dm $^{-3}$ ili 1×10^{-6} mol dm $^{-3}$) na određeno vrijeme (5 min, 30 min, 6 sati, 15 sati ili 24 sata) pripremljeni su molekularni slojevi spojeva **1c** i **2c**. Morfološke i topografske karakteristike pripremljenih molekularnih slojeva spojeva **1c** i **2c** na površini zlata (111) okarakterizirane su uz pomoć mikroskopije atomskih sila (AFM).

AFM rezultati ukazuju da uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **1c** ili **2c** koncentracije 1×10^{-3} mol dm $^{-3}$ na 5 min dolazi samo do formiranja jednoslojeva. Povećanjem vremena adsorpcije na 30 min, na AFM slikama molekularnih slojeva spojeva **1c** i **2c** na zlatu (111), uz uniformne jednoslojeve (SAM-ove), opaženi su i dodatni „otoci“ koji su pripisani udruživanju molekula u azodioksidne dvoslojeve (SAB-ove). S daljnjim povećanjem vremena adsorpcije na 6 sati, 15 sati ili 24 sata u slučaju spoja **1c** je opaženo povećanje broja „otoka“ i njihovih prosječnih visina što ukazuje na formiranje uređenijih SAB-ova. U slučaju spoja **2c**, nakon vremena adsorpcije od 6 sati, 15 sati i 24 sata opažen je nešto manji broj „otoka“ u usporedbi s vremenom adsorpcije od 30 min. Međutim, prosječne visine i širene „otoka“ pripisanih dvoslojevima spoja **2c** se povećavaju s duljim vremenom adsorpcije što se može protumačiti udruživanjem manjih područja dvoslojeva u veća i uređenija (viša) područja. U usporedbi sa spojem **1c** koji sadrži tri $-CH_2$ skupine, domene dvoslojeva spoja **2c** koji ima šest $-CH_2$ skupina su šire, posebno za vrijeme adsorpcije od 24 sata. Razlog tome su vjerojatno jače van der Waalsove interakcije između dimernih molekula **2c** u usporedbi sa **1c**.

Ispitan je i utjecaj smanjenja koncentracija otopina spojeva **1c** i **2c** s 1×10^{-3} mol dm⁻³ na 1×10^{-6} mol dm⁻³ na sposobnost njihovog udruživanja u molekularne dvoslojeve na površini zlata (111). Prisutnost „otoka“ na AFM slikama molekularnih slojeva pripremljenih uranjanjem supstrata zlata (111) u otopine spojeva **1c** i **2c** koncentracije 1×10^{-6} mol dm⁻³ na 24 sata ukazuje na nastajanje područja dvoslojeva. Međutim, prosječne visine i širine „otoka“ nastalih iz razrijeđenijih otopina spojeva **1c** i **2c** su manje u usporedbi s otopinama koncentracije 1×10^{-3} mol dm⁻³ što upućuje na formiranje slabije uređenih i manjih domena dvoslojeva na površini zlata (111) iz otopina koncentracija 1×10^{-6} mol dm⁻³.

Rezultati ovog rada pružaju nove uvide u mehanizam i kinetiku nastajanja nitrozo/azodioksidnih slojeva na površini zlata (111) i mogli bi se upotrijebiti za kontrolirani dizajn azodioksidnih višeslojeva na čvrstim površinama korištenjem dimerizacijskih i polimerizacijskih svojstava aromatskih C-nitrozo spojeva.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

1a	3-brompropil-4-nitrobenzoat
1b	3-tiocijanatopropil-4-nitrobenzoat
1c	3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoat
2a	6-bromheksil-4-nitrobenzoat
2b	6-tiocijanatoheksil-4-nitrobenzoat
2c	6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoat
2D	dvodimenzijski
AFM	mikroskop atomskih sila
Au(111)	površina zlata (111)
DMF	<i>N,N</i> dimetilformamid
IR	Infracrveno
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
SAB	samoudruženi molekularni dvosloj
SAM	samoudruženi molekularni jednosloj
SPM	mikroskop s pretražnom sondom
STM	pretražni tunelirajući mikroskop
TLC	tankoslojna kromatografija
TMS	Tetrametilsilan
UV/VIS	ultraljubičasto/vidljivo

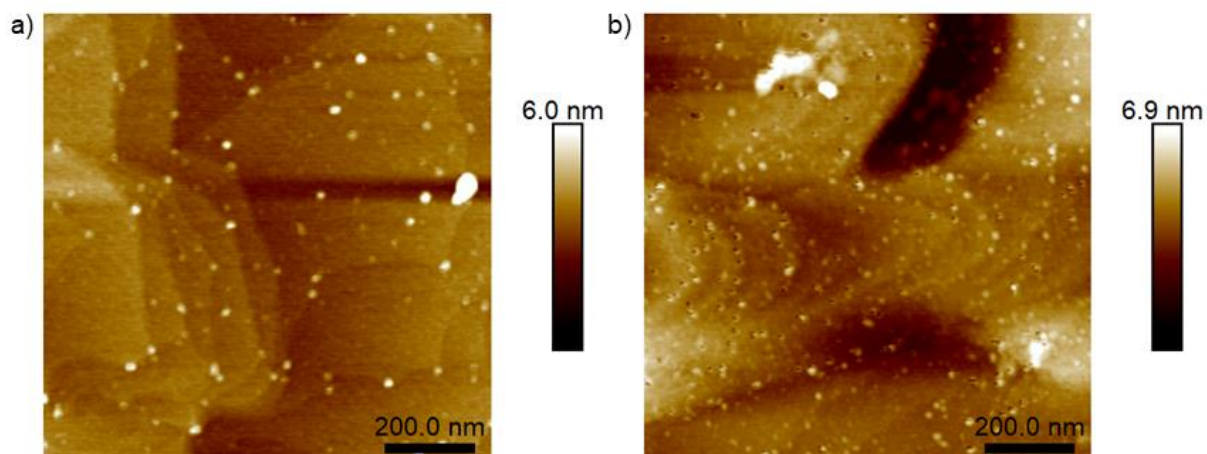
§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. J. Macan, *Kem. Ind.* **64**(11–12) (2015) 612–613.
2. J. J. Gooding, S. Ciampi, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 2704–2718.
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. H. Vančik, *Aromatic C-nitroso compounds*, Springer-Verlag, Dordrecht, Heidelberg, New York, 2013, 1–87.
6. A. Baeyer, *Chem. Ber.* **7** (1874) 1638–1640.
7. O. Piloty, *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **31** (1898) 452–457.
8. D. Beaudoin, J. D. Wuest, *Chem. Rev.* **116** (2016) 258–286.
9. I. Biljan, H. Vančik, *Crystals* **7**(12) (2017) 376–390.
10. T. Klačić, *Dimerizacija derivata dinitrozobenzena na površini zlata*, Rad za rektorovu nagradu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2016, str. 7–8.
11. B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Soc. Rev.* **34**(9) (2005) 797–809.
12. I. Biljan, I. Halasz, S. Milovac, H. Vančik, *Kem. Ind.* **61**(9–10) (2012) 427–434.
13. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1998) 797–804.
14. A. Maltha, T. L. Favre, H.F. Kist, A.P. Zuur, V. Ponec, *J. Catal.* **149**(2) (1994) 364–374.
15. P. Mars, D. W. Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* **3** (1954) 41–59.
16. A. Maltha, H. F. Kist, T. L. Favre, H. G. Karge, F. Asmussen, H. Onishi, Y. Iwasawa, V. Ponec, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 2761–2764.
17. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **4** (1997) 2201–2203.
18. K. G. Orell, D. Stephenson, J. H. Velarque, *Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **3** (1990) 1297–1298.
19. J. C. Zhuo, H. Wyler, P. Pechy, H. Dahn, *Helv. Chim. Acta* **77**(1) (1994) 317–322.
20. 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.

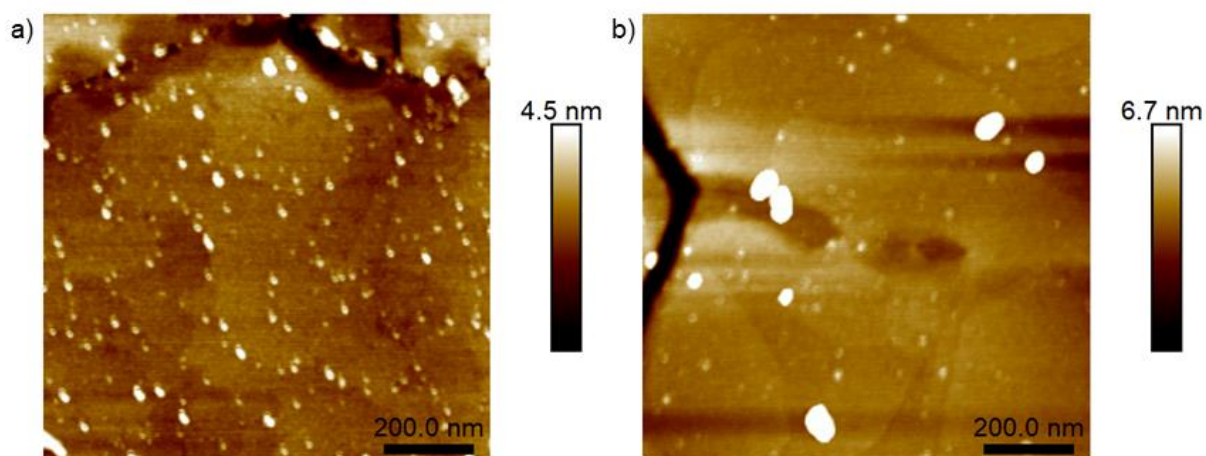
21. M. Badertscher, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Structure determination of organic compounds*, Vol. 4, Springer, Heidelberg, 2009. str. 1–88.
22. K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 1007–1022.
23. C. Vericat, M. E. Vela, G. Denitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 1805–1811.
24. N. Sandhyarani, *Electrochemical Biosensors*, Vol. 3, Elsevier B. V., New York, 2019, str. 45–75.
25. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **105** (2005) 1103–1169.
26. S. M. Driver, D. P. Woodruff, *Langmuir* **16** (2000) 6693–6700.
27. L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43** (1992) 437–463.
28. U. Drechsler, B. Erdogan, V. M. Rotello, *Chem.–Eur. J.* **10** (2004) 5570–5575.
29. O. Azzaroni, M. Cipollone, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *Langmuir* **17** (2001) 1483–1487.
30. X. Jiang, D. A. Bruzewicz, A. P. Wong, M. Piel, G. M. Whitesides, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102** (2005) 975–978.
31. S. Takeuchi, W. R. DiLuzio, D. B. Weibel, G. M. Whitesides, *Nano Lett.* **5** (2005) 1819–1823.
32. R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 733–740.
33. A. Ulman, *Chem. Rev.* **96** (1996) 1533–1554.
34. C. Vericat, M. E. Vela, G. A. Benitez, J.A. Martin Gago, X. Torrelles, R. C. Salvarezza, *J. Phys. Condens. Matter* **18** (48) (2006) 867–869.
35. F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **65** (2000) 151–257.
36. J. M. Fowler, D. K. Y. Wong, H. B. Halsall, W. R. Heineman, *Electrochemical Sensors, Biosensors and their Biomedical Applications*, Vol. 5, Academic Press, 2008, str. 115–143.
37. H. O. Finklea, *Electroanal. Chem.* **19** (1996) 109–335.
38. H. O. Finklea, R. A. Meyers, *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications Theory and Instrumentation*, Vol. 3, Wiley, New York, 2000, str. 2012–2020.
39. 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*, Vol. 1, Elsevier, 2016, str. 1–15.
40. T. Klačić, K. Varga, M. Kralj, I. Delač Marion, H. Vančik, I. Biljan, *Colloids Surf. A* **552** (2018) 110–117.
41. M. Koprivnjak, *Elipsometrijsko istraživanje samoudruženih slojeva derivata nitrozobenzena na površini zlata*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019, str. 43–44.
42. M. Z. Baykara, U. D. Schwartz, J. C. Lindon, G. E. Tranter, D. W. Koppenaal, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, Academic Press, 2017, str. 70–75.
43. P. Eaton, P. West, *Atomic Force Microscopy*, Oxford Scholarship Online, 2010, str. 1–34,
<https://oxford.universitypressscholarship.com/view/10.1093/acprof:oso/9780199570454.001.0001/acprof-9780199570454-chapter-1> (28.10. 2020.)
44. C. S. S. R. Kumar, M. Z. Baykara, *Surface Science Tools for Nanomaterials Characterization*, Springer, 2015, str. 273–316.
45. M. Z. Baykara, T. C. Schwendemann, E. I. Altman, U. D. Schwarz, *Adv. Mater.* **22** (2010) 2838–2853.
46. B. Klaić, V. Svetličić, A. Čelebić, T. Mišić, S. Šegota, I. Baučić, V. Žutić, *Acta Stomatol. Croat.* **41**(4) (2007) 306–309.
47. G. A. C. Lopes, E. A. Cotta, H. D. F. Filho, *BJESBS* **14**(4) (2016) 1–9.
48. J. Tamayo, R. García, *Langmuir* **12**(18) (1996) 4430–4435.
49. H. M. Nussenzveig, *Curso de Física Básica*, Vol. 1, São Paulo, Edgard Blücher, 1997, str. 14–17.
50. B. Voigtländer, *Atomic Force Microscopy, Second Edition*, Vol. 10, Springer, 2019, str. 161–175.
51. M. H. Dishner, M. M. Ivey, S. Gorer, J. C. Hemminger, F. J. Feher, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 3295–3300.

§ 8. DODATAK



Slika D1. $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ AFM slika a) molekularnog sloja nastalog uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **1c** na 30 min i b) molekularnog sloja nastalog uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **1c** na 15 sati.



Slika D2. $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ AFM slika a) molekularnog sloja nastalog uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **2c** na 30 min i b) molekularnog sloja nastalog uranjanjem supstrata zlata (111) u otopinu spoja **2c** na 15 sati.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Tomislav Marić

Datum rođenja: 17. lipnja 1996.

Mjesto rođenja: Mostar, BiH

Obrazovanje

2003 – 2011 Osnovna škola Silvija Strahimira Kranjčevića, Mostar

2011 – 2015 Gimnazija fra Grge Martića, Mostar

2015 – 2018 Preddiplomski studij kemije, Fakultet prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanosti, Sveučilište u Mostaru, Mostar

Nagrade i priznanja

2015 Novčana potpora Ministarstva prosvjete, kulture, znanosti i športa (HNŽ) pri upisu preddiplomskog studija zbog izvrsnosti rezultata na prijemnom ispitu

2020 Medalja Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu u kategoriji "Izvrstan student" (2020.)

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2018 „Dan otvorenih vrata studija Kemije“, FP MOZ, Mostar