

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

TIN KLAČIĆ

**DIMERIZACIJA DERIVATA
DINITROZOBENZENA NA POVRŠINI ZLATA**

Zagreb, 2016.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivane Biljan i u istraživačkoj jedinici za grafen i 2D strukture Centra izvrsnosti za napredne materijale i senzore na Institutu za fiziku pod komentorstvom dr. sc. Marka Kralja te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2015./2016.

§ POPIS I OBJAŠNENJA KORIŠTENIH KRATICA

2D	dvodimenzionalno
STM	pretražni tunelirajući mikroskop
AFM	mikroskop atomskih sila
SAM	samoudruženi monomolekulski sloj
SAB	samoudruženi bimolekulski sloj
1	3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrozobenzoat
1a	3-brompropil-3,5-dinitrobenzoat
1b	3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrobenzoat
2	6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrozobenzoat
2a	6-bromheksil-3,5-dinitrobenzoat
2b	6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrobenzoat
Au(111)	površina zlata (111)
MM	molekularna mehanika
PM6	parametrizacijska metoda 6
DFT	teorija funkcionala gustoće
TLC	tankoslojna kromatografija
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
TMS	tetrametilsilan
FT	Fourierova transformacija
IR	infracrveno
DMF	<i>N,N</i> -dimetilforamid
Me₂CO	aceton
EtOH	etanol
3D	trodimenzionalno

SADRŽAJ

§ 1. Uvod	1
§ 2. Literaturni pregled	3
2.1. Samoudruženi monomolekulski slojevi (SAM-ovi)	3
2.2. Aromatski C-nitrozo spojevi.....	6
2.2.1. Svojstva aromatskih C-nitrozo spojeva	6
2.2.2. Priprava aromatskih C-nitrozo spojeva	8
2.3. Mikroskopija s pretražnom probom.....	9
2.3.1. Pretražna tunelirajuća mikroskopija (STM).....	9
2.3.2. Mikroskopija atomskih sila (AFM).....	12
§ 3. Eksperimentalni dio.....	14
3.1. Priprava derivata dinitrozobenzena	14
3.1.1. Sinteza 3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrozobenzoata (1)	15
3.1.2. Sinteza 6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrozobenzoata (2).....	17
3.2. Priprema podloge zlata (111).....	19
3.3. Priprava molekulskih slojeva na površini zlata (111).....	20
3.4. Karakterizacija molekulskih slojeva na površini zlata (111) STM-om	21
3.4.1. Priprema šiljaka za snimanje	21
3.4.2. Parametri snimanja	22
3.5. Karakterizacija molekulskih slojeva na površini zlata (111) AFM-om.....	23
3.6. Računalne metode	24
§ 4. Rezultati i rasprava	25
4.1. Priprava derivata dinitrozobenzena i njihovih molekulskih slojeva na Au(111).....	25
4.2. Strukturna karakterizacija molekulskih slojeva STM-om	27
4.2.1. 3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrozobenzoat (1) na Au(111).....	27
4.2.2. 6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrozobenzoat (2) na Au(111)	29

4.3. Strukturna karakterizacija molekulskih slojeva AFM-om.....	31
4.3.1. <i>3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrozobenzoat (1) na Au(111)</i>	32
4.3.2. <i>6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrozobenzoat (2) na Au(111)</i>	35
4.4. Modeliranje molekulskih slojeva na površini Au(111)	38
4.4.1. <i>3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrozobenzoat (1) na Au(111)</i>	39
4.4.2. <i>6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrozobenzoat (2) na Au(111)</i>	43
§ 5. Zaključak.....	48
§ 6. Zahvale.....	50
§ 7. Popis literature.....	51
§ Sažetak.....	I
§ Summary	II
§ Životopis.....	III

§ 1. UVOD

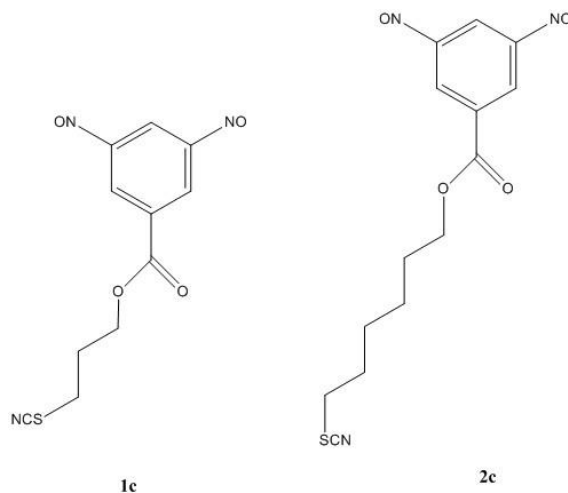
Molekulsko samoudruživanje je spontano udruživanje molekula u stabilne te strukturno dobro definirane agregate povezane nekovalentnim vezama. U biološkim sustavima molekulsko samoudruživanje ima presudnu ulogu u stvaranju različitih kompleksnih bioloških struktura koje su neophodne za normalno funkcioniranje živih bića.¹ Posljednjih dvadesetak godina samoudruživanje organskih molekula koristi se za dizajniranje dvodimenzionalnih (2D) nanostruktura na površinama, čime se formiraju nanostrukturni materijali s jedinstvenim funkcionalnim svojstvima. Organski građevni blokovi su posebno zanimljivi zbog raznolikosti struktura i svojstava koja se u njima mogu ugraditi još u fazi sinteze.^{2,3} Samoudruženi molekulski slojevi predstavljaju početak niza istraživanja molekulskog samoudruživanja na površinama.⁴ Neka od istraživanja takvih nanosustava su dovela do otkrića novih inteligentnih materijala poput novih optičkih uređaja, biosenzora i molekulske elektronike.^{5,6}

Nedavne studije su pokazale da derivati nitrozobenzena s jednom nitrozo skupinom adsorbirani na ravnu površinu zlata (111) preko atoma sumpora mogu dimerizirati na površini pri čemu nastaju samoudruženi bimolekulski slojevi (SAB-ovi). SAB-ovi nastaju stvaranjem azodioksidnih veza između nitrozo skupina izloženih na površini samoudruženog monomolekulskog sloja (SAM-a) i molekula derivata nitrozobenzena iz otopine. Nastajanje uređenih bimolekulskih slojeva na površini zlata (111) zapravo predstavlja 2D kristalizaciju.^{7,8}

Glavni cilj ovog rada je ispitati mogućnost adsorpcije i dimerizacije derivata dinitrozobenzena na ravnoj površini zlata (111). Prethodna istraživanja su pokazala da derivati dinitrozobenzena u čvrstom stanju polimeriziraju.^{9,10} Ideja o vezanju takvih spojeva na površinu zlata mogla bi rezultirati formiranjem SAM-ova i SAB-ova. Naime, s obzirom na položaje nitrozo skupina unutar monosloja postoji mogućnost za lateralnu polimerizaciju jedinki proučavanih derivata preko azodioksidnih veza, ali i za vertikalnu dimerizaciju s molekulama derivata dinitrozobenzena iz otopine.

Prvi korak prema ostvarenju navedenog cilja rada je priprava odgovarajućih dinitrozobenzenskih derivata. Kao modelni spojevi odabrani su spojevi **1** i **2** (slika 1.1). Okosnica tih spojeva je aromatski prsten na kojemu se u *m*-položaju u odnosu na estersku

skupinu nalaze nitrozo skupine. Rigidnost strukture aromatskog prstena smanjena je uvođenjem alifatskih lanaca različite duljine na čijim se krajevima nalaze tiocijanatne skupine koje ih čine pogodnim za vezanje na površinu zlata.



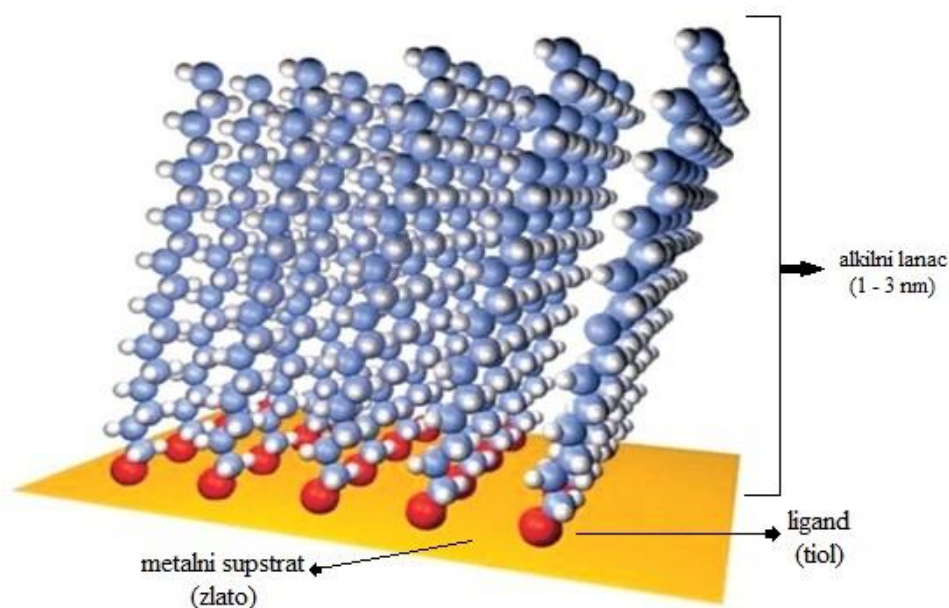
Silka 1.1. Struktura 3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrozobenzoata (spoj **1**)
i 6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrozobenzoata (spoj **2**).

Zatim je iz sintetiziranih spojeva potrebno pripremiti samoudružene molekulske slojeve na ravnoj površini zlata (111). Za strukturnu karakterizaciju nastalih slojeva korišteni su pretražni tunelirajući mikroskop (STM) i mikroskop atomskih sila (AFM) koji omogućuju uvid u morfologiju pripremljenih slojeva te prosječnu debljinu sloja. Na temelju rezultata dobivenih mjerenjima STM-om i AFM-om moguće je pretpostaviti te zatim modelirati molekulske slojeve derivata dinitrozobenzena na površini zlata (111) pomoću računalnih programa molekularnom mehanikom, semiempirijskom metodom PM6 i DFT metodom na B3LYP/3-21G razini teorije.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Samodruženi monomolekulski slojevi (SAM-ovi)

Formiranje monoslojeva organskih molekula na čvrstom supstratu bilo je moguće još 30-tih godina prošlog stoljeća korištenjem metode koju su izumili I. Langmuir i K. Blodgett.^{11,12} Metoda se sastojala od udruživanja amfifilnih molekula na površini tekućine i njihova prenošenja na čvrsti supstrat. Osnovni nedostaci za primjenu ove metode su termodinamička nestabilnost nastalih monoslojeva i posebna aparatura nužna za njihovu pripremu. 1946. godine Zisman i njegovi suradnici su opazili da se alkil-amini adsorbiraju na platinu pri čemu dolazi do spontanog formiranja uređenog monomolekulskog sloja.¹³ Takvi sustavi poznati su danas pod nazivom samodruženi monomolekulski slojevi (*self-assembled monolayers*, SAM) i definiraju se kao uređena molekulska udruženja nastala spontanom adsorpcijom aktivnog surfaktanta na površinu, najčešće čvrstog supstrata. Nuzzo i Allara 1983. godine po prvi puta opisuju strukturu dugolančanih alkil-disulfida kemisorbiranih na površini zlata.¹⁴ Kasnije studije su pokazale da su organosumporovi SAM-ovi (slika 2.1) perspektivni sustavi za proučavanje, zbog jakog afiniteta sumpora prema zlatu te zbog formiranja SAM-ova sa širokim rasponom struktura. Osim na zlatu, organosumporovi SAM-ovi mogu se formirati i na površinama drugih metala poput bakra, srebra, paladija, platine, žive, itd.



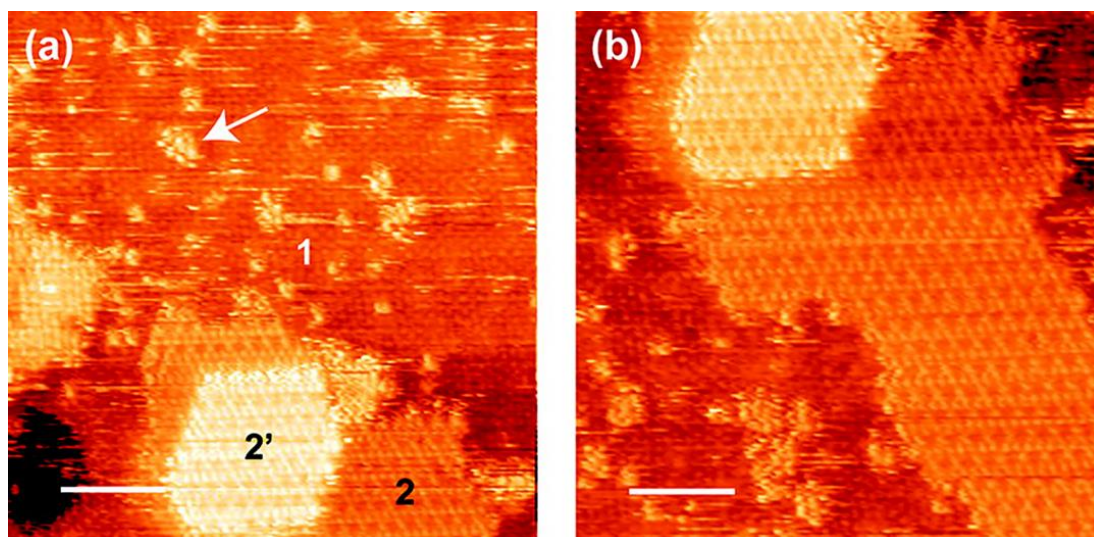
Slika 2.1. Shematski prikaz idealne strukture alkiltiolatnog SAM-a na površini zlata.¹⁶

SAM-ovi se najčešće pripremaju na tankim filmovima metala koji su napareni na površinu silicija, stakla ili tinjca. U slučaju metala koji kristaliziraju u plošno centriranoj kubičnoj (fcc) rešetci kao što je zlato dobiveni filmovi imaju dominantnu (111) kristalografsku plovu. Osim na ravnim površinama, SAM-ovi se mogu formirati i na zakrivljenim strukturama kao što su koloidi, nanokristali, nanoštapići, itd. Najčešće korišteni i najjednostavniji način pripreme SAM-ova je iz otopine, ali mogu se pripraviti i iz plinske faze. Iz otopine se pripremaju uranjanjem tankog filma metala, supstrata, u najčešće etanolnu otopinu adsorbata koncentracije od 1 do 10 mmol dm⁻³ i čuvaju se pri sobnoj temperaturi 12 do 24 sata. Potom se supstrat ispere s velikom količinom otapala kako bi se uklonio fizisorbirani sloj te se osuši u atmosferi argona ili dušika. Na strukturu tako pripremljenih SAM-ova utječu strukturne karakteristike adsorbata, koncentracija adsorbata, vrsta korištenog otapala, temperatura, vrijeme na koje je supstrat uronjen u otopinu te čistoća adsorbata i supstrata.⁵ Dinamički aspekt formiranja SAM-ova iz otopine može se aproksimirati Langmuirovim adsorpcijskim modelom. No ipak, ovaj model se može primjeniti samo za kvalitativan opis jer pretpostavlja da među molekulama adsorbata nema interakcija što nije slučaj kod SAM-ova.¹⁵

Konačna struktura SAM-ova može se opisati kao suma nekoliko doprinosa poput interakcija molekula i supstrata, međumolekulskih interakcija koje mogu biti van der Waalsove sile, vodikove veze, elektrostatske sile, π - π interakcije ili neke druge specifične interakcije. Ovisno o jakostima tih interakcija molekule zauzimaju različite orijentacije na površini supstrata. U slučaju alkiltiolatnih SAM-ova eksperimentalni rezultati i DFT računi pokazali su da su molekule alkiltiola u SAM-ovima nagnute pod kutem (θ) od oko 30° s obzirom na normalu na površinu. Međutim, u SAM-ovima aromatskih tiolatih spojeva kao što su *p*-bifeniltioli, *p*-terfeniltioli i oligo(fenilen-etinilen)tioli molekule iz steričkih razloga zauzimaju drugačije orijentacije u kojima su u pravilu manje nagnute u usporedbi s alkiltiolatnim SAM-ovima.¹⁵ Istraživanja su pokazala da struktura alkiltiolatnih SAM-ova na površini Au(111) ima gusto pakiranje te se može opisati heksagonskom ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° rešetkom. Gusto pakiranje molekula alkiltioalata unutar SAM-ova očituje se u tome da se molekule nalaze na udaljenosti od približno 5 Å jedna od druge, a površina po molekuli alkiltiola iznosi 21,6 Å².¹⁵

STM slike molekulskog razlučivanja (slika 2.2) derivata nitrozobenzena adsorbiranih na ravnu površinu Au(111) preko atoma sumpora pokazale su da molekule derivata

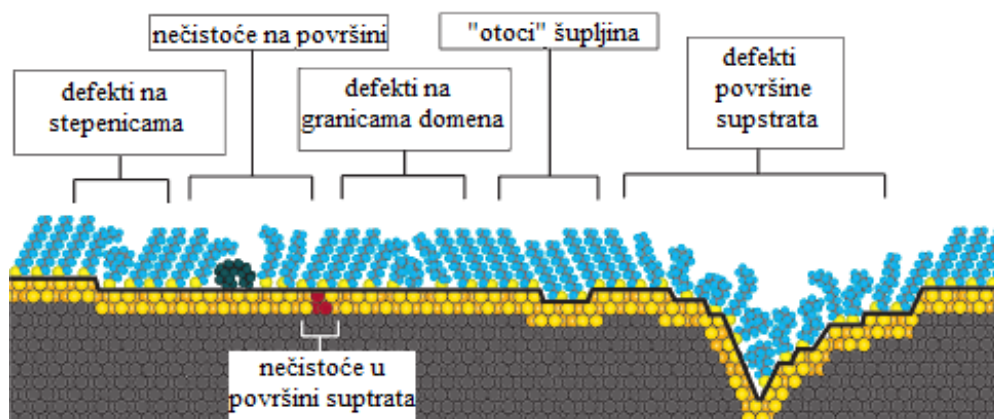
nitrozobenzena formiraju SAM-ove heksagonskog ($3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$) strukturnog uređenja. Nadalje, STM i AFM mjerenjima pokazano je da molekule derivata nitrozobenzena vezane na površinu Au(111) mogu dimerizirati s molekulama derivata nitrozobenzena iz otopine pri čemu nastaju SAB-ovi za koje je ustanovljeno da također posjeduju heksagonsko strukturno uređenje s međusobnom udaljenošću molekula unutar SAB-a od oko 0,4 nm.^{7,8}



Slika 2.2. (a) 19,1 nm × 19,1 nm i (b) 16,1 nm × 16,1 nm STM snimke molekulskog sloja 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata na površini Au(111) s naznačenim monomolekulskim (1) i bimolekulskim slojevima (2 i 2').

Bijela strelica na slici a ukazuje na individualne molekule dimera i njihovu nukleaciju u 2D kristale.⁷

Unatoč visokoj uređenosti strukture SAM-ova opažena je pojava defekata na stepenicama supstrata, defekata uzrokovanih nečistoćama u i na površini supstrata, defekata na granicama domena adsorbata, „otoka“ šupljina čija dubina odgovara dubini jednog atomskog sloja supstrata, itd. (slika 2.3).⁵

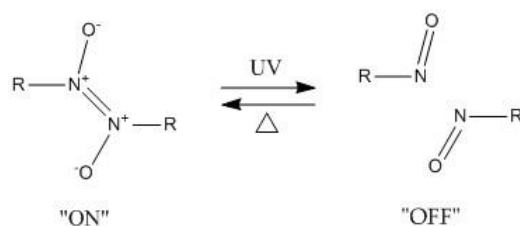


Slika 2.3. Shematski prikaz nekih od tipičnih defekata uočeni u SAM-ovima.⁵

2.2. Aromatski C-nitrozo spojevi

2.2.1. Svojstva aromatskih C-nitrozo spojeva

C-nitrozo spojevi poznati su već više od stotinu godina te je do danas priređen cijeli niz alifatskih i aromatskih C-nitrozo spojeva. Nitrozobenzen kao roditeljski aromatski C-nitrozo spoj je prvi puta sintetizirao Adolf Baeyer 1874. godine.¹⁷ Reaktivna nitrozo skupina ima dvojni karakter pa može reagirati kao nukleofil ili elektrofil. Atom dušika sa svojim elektronima se ponaša kao nukleofil, ali zbog blizine elektronegativnijeg kisika može poslužiti kao parcijalno pozitivno nabijeni atom sposoban primiti elektronski par od nukleofila. Zbog navedenih svojstava C-nitrozo spojevi mogu postojati u obliku monomera i dimera. Reverzibilnom dimerizacijom monomernih jedinica tvori se azodioksidna veza između dva atoma dušika koja je slabija od kovalentne veze, ali ipak je jača od vodikove veze.¹⁸ Reakcija dimerizacije i disocijacije u čvrstoj fazi može se pratiti već i vizualno, zbog značajne promjene boje spojeva. Monomeri su zeleno ili plavo obojeni, dok su dimeri žuti ili bijeli. Promjena boje je posljedica fotokromnog i termokromnog efekta kojeg pokazuju ovakvi sustavi. Ako se C-nitrozo spojevi u čvrstom stanju izlože UV zračenju pri kriogenim temperaturama dolazi do kidanja azodioksidne veze, a povišenjem temperature dolazi do ponovne dimerizacije monomernih jedinica (slika 2.4).^{19,20}

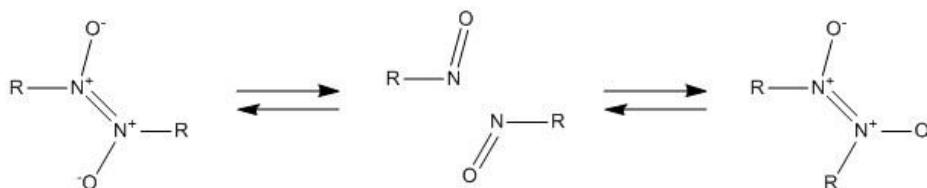


Slika 2.4. Monomer-dimer ravnoteža nitrozo spojeva kao molekulskih „ON–OFF“ prekidača.

Taj fototermički ciklus koji uključuje fotolitičku disocijaciju i termičku dimerizaciju moguće je uspješno ponoviti više puta, te bi se kao takav mogao primjeniti za tzv. „ON–OFF“ prekidače u molekularnoj nanoelektronici.

Većina C-nitrozo spojeva je u otopinama organskih otapala pri sobnoj temperaturi prisutna u obliku monomera, a u čvrstom stanju u obliku dimera. Pomoću IR i NMR spektroskopije ustanovljeno je da dimeri postoje u *E*- (*trans*-) i *Z*- (*cis*-) konfiguraciji. Energetski povoljniji je dimer *E*-konfiguracije, ali pri jako niskim temperaturama moguć je

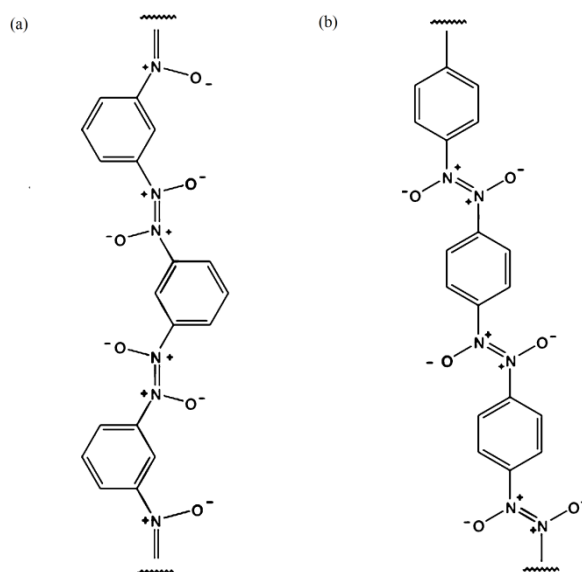
prijelaz u kinetički povoljniji dimer *Z*-konfiguracije. Prijelaz jednog dimera u drugi u otopini se odvija u dva koraka preko monomernog oblika (slika 2.5).



Slika 2.5. Izomerizacija nitrozo dimera iz *E*- u *Z*-konfiguraciju preko monomernih jedinica.

Svi dimeri pri određenim uvjetima mogu disocirati u monomere, ali pokazalo se da ne mogu svi nitrozo spojevi dimerizirati poput primjerice *p*-nitrozoanilina i *p*-metoksinitrozobenzena, što se tumači rezonancijskim doprinosom jakih elektrodonorskih skupina u *para*-položaju.²¹

Osim nitrozobenzena s jednom nitrozo skupinom, poznati su i aromatski *C*-nitrozo spojevi koji sadrže dvije nitrozo skupine. Za razliku od vrlo nestabilnog *o*-dinitrozobenzena, *m*- i *p*-dinitrozobenzeni su izolirani. U čvrstom stanju *m*- i *p*-dinitrozobenzeni su prisutni u obliku linearnih polimera *E*-konfiguracije (slika 2.6).



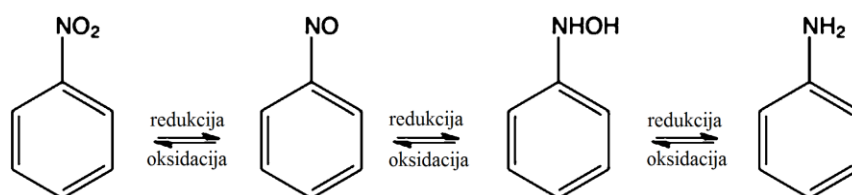
Slika 2.6. Polimerna struktura (a) *m*-dinitrozobenzena i (b) *p*-dinitrozobenzena u čvrstom stanju.

Polimerizacija dinitrozobenzena je zanimljiv proces jer je neradikalaska i neionska te počinje spontano pri sobnoj temperaturi bez inicijatora.¹⁸ B. G. Gowenlock i G. B. Richter-Addo predlažu da na krajevima polimernih lanaca postoji vrlo mali broj monomernih nitrozo skupina pa se može smatrati da takvi lanci sadrže „žive“ krajeve na kojima se može nastaviti polimerizacija ili kopolimerizacija.⁹ Još zanimljiviji primjeri polimerizacija nitrozo

spojeva su polimerizacije tetrakis(4-nitrozofenil)metana i njegovih derivata kojima se formiraju monokristalne kovalentne organske supramolekulske mreže.²²

2.2.2. Priprava aromatskih C-nitrozo spojeva

Aromatski C-nitrozo spojevi su međuprodukti na redoks skali između nitro i amino skupine te su stoga dva osnovna načina pripreme takvih spojeva redukcijom odgovarajućih derivata nitrobenzena ili oksidacijom odgovarajućih derivata anilina (slika 2.7).



Slika 2.7. Oksido-redukcijske metode za priprava aromatskih C-nitrozo spojeva.

Redukcija odgovarajućih derivata nitrobenzena provodi se najčešće uz pomoć cinka u prahu i amonijeva klorida do hidroksilamina koji se zatim bez izolacije iz reakcijske smjese kontroliranom oksidacijom uz pomoć željezovog(III) klorida ili kalijeva bikromata prevodi u aromatski C-nitrozo spoj. Također se koriste i drugi blagi oksidansi poput perjodatne kiseline, perjodata i srebrovog karbonata.^{9,21}

Za oksidaciju odgovarajućih derivata anilina do aromatskih C-nitrozo spojeva koriste se različiti oksidansi poput perokso-monosumporne kiseline, peroctene kiseline, kalijevog permanganata s formaldehidom u sumpornoj kiselini, 3-klorperoksobenzojeve kiseline, vodikovog peroksida uz organometalni katalizator, peroksimravljje kiseline te kalijevog perokso-sulfata u smjesi s kalijevim sulfatom i kalijevim hidrogensulfatom (reagensom poznatim pod trgovačkim imenom *Oxone*).⁹

Prilikom pripreme aromatskih C-nitrozo spojeva potreban je pomniji odabir reakcijskih uvjeta pri kojima neće doći do nastajanja krajnjeg produkta redoks procesa, nitro ili amino spoja, već će se reakcija zaustaviti na nitrozo međuproduktu. Nadalje, prilikom pripreme aromatskih C-nitrozo spojeva postoji mogućnost za paralelne sporedne reakcije koje se mogu odvijati u reakcijskoj smjesi. Tako će primjerice nitrozobenzen u reakciji s hidroksilaminom dati odgovarajući azoksibenzen, dok će s anilinom dati odgovarajući azobenzen. Stoga je potrebno različitim metodama umanjiti mogućnost sporednih reakcija.¹⁸

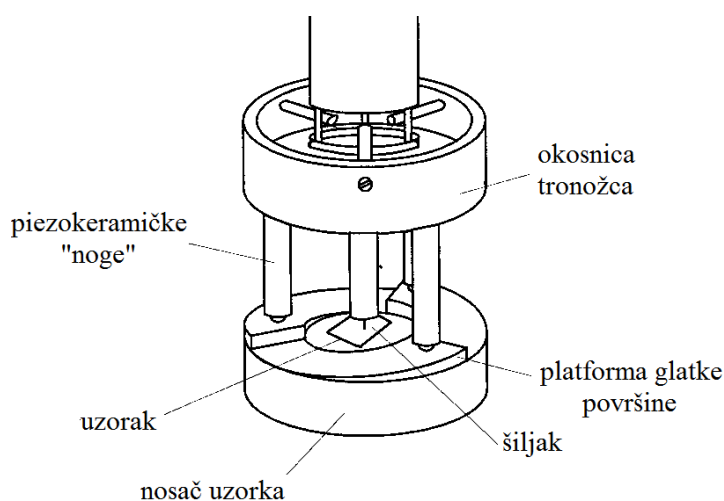
2.3. Mikroskopija s pretražnom probom

Mikroskopija s pretražnom probom (*scanning probe microscopy*, SPM) je naziv za skup mikroskopija koje se koriste za oslikavanje površina uzoraka pomoću pokretne sonde koja rasterski pretražuje površinu. Mikroskopiji s pretražnom probom pripadaju pretražna tunelirajuća mikroskopija (STM) i mikroskopija atomskih sila (AFM) koje će biti detaljnije objašnjene u nastavku.

2.3.1. Pretražna tunelirajuća mikroskopija (STM)

Pretražni tunelirajući mikroskop (*scanning tunneling microscope*, STM) izumili su 1982. godine G. Binnig i H. Rohrer za što su kasnije dobili Nobelovu nagradu iz fizike.^{23,24} Njihov izum bio je veliki iskorak u znanosti površina jer je omogućio istraživanje metalnih i poluvodičkih površina sve do atomske razlučivosti. Tako je lateralno razlučivanje STM-a oko 1 Å, a vertikalno do 0,01 Å. Osim toga, STM-om se mogu proučavati individualni atomski ili molekulski adsorbati na površinama. Iako je isprva bio konstruiran za rad u ultravisokom vakuumu, danas se mjerenja uz mogućnost postizanja atomskog razlučivanja mogu provesti i u ambijentalnim uvjetima, u tekućini te u atmosferi različitih plinova.²⁵

Mjerenja STM-om temelje se na kvantno-mehaničkom fenomenu tuneliranja elektrona preko vakuumske barijere između metalne sonde (šiljka) i uzorka. Vrlo oštri šiljak utaknut je u piezokeramičku cjevčicu koja se nalazi u sredini tronožca kojeg tvore „noge“ sačinjene od istog materijala kao i cjevčica.



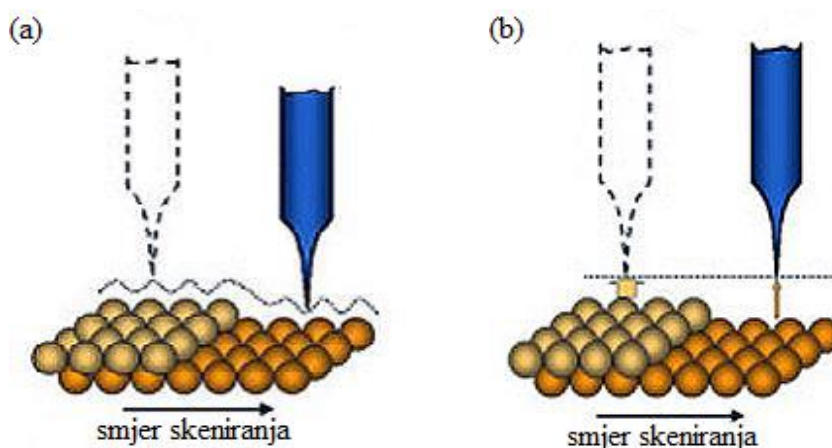
Slika 2.8. Konstrukcija za precizno prilaganje šiljka površini uzorka.²⁶

Ovakva konstrukcija pozicionirana je na platformu vrlo glatke površine što omogućuje precizno prilaženje šiljka površini uzorka na vrlo male udaljenosti, zbog svojstva piezokeramike da se ovisno o primijenjenom naponu na njezine krajeve i njegovom predznaku steže ili rasteže (slika 2.8).²⁶ Dovede li se šiljak na udaljenost od oko 10 Å od površine uzorka i primjeni li se razlika potencijala (V) između šiljka i površine uzorka dolazi do pojave tzv. struje tuneliranja (I_T) čiji će smjer ovisiti o predznaku dovedenog napona. Prema konvenciji V se definira kao napon uzorka s obzirom na referentni potencijal šiljka. Kvalitativni topografski prikaz površine uzorka posljedica je ovisnosti struje tuneliranja o udaljenosti između šiljka i površine uzorka (d) koja se može procijeniti, u analogiji s modelom dviju paralelnih elektroda, jednadžbom

$$I_T = k_1 V e^{-2k_2 d} \quad (2.1)$$

pri čemu su k_1 i k_2 koeficijenti ovisni o materijalu od kojeg je uzorak načinjen. Za tipičnu vrijednost k_2 (10^{10} m^{-1}) struja tuneliranja opada za cijeli red veličine kada se udaljenost d poveća za samo 1 Å. Upravo ta osjetljivost objašnjava odlično vertikalno razlučivanje STM-a.²⁷

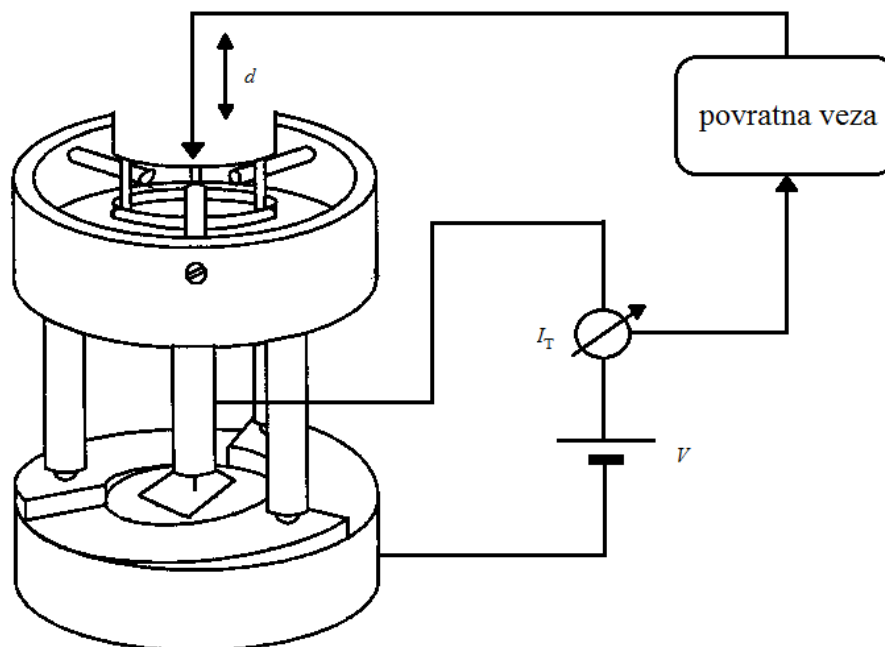
Dva uobičajena načina rada STM-a su način konstantne struje i manje učestali način konstantne visine (slika 2.9).



Slika 2.9. Načini rada STM-a: (a) način konstantne struje i (b) način konstantne visine.

Način konstantne struje prilikom pretraživanja površine povratnom vezom stalno ugađa udaljenost šiljka od površine uzorka kako bi struja tuneliranja bila konstantna (slika 2.10).

STM slika je tada prikaz visinske ovisnosti vrha šiljka (napona na piezo-skeneru) o bočnim pomacima šiljka.

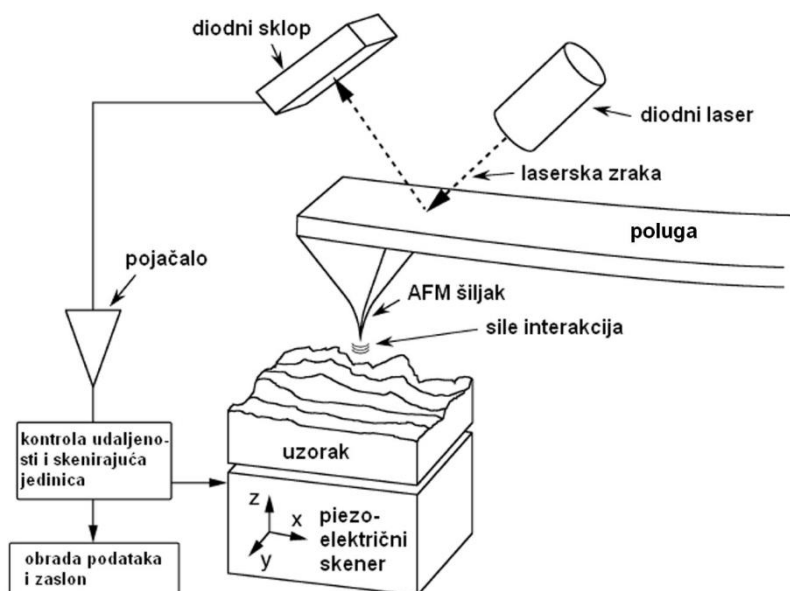


Slika 2.10. Princip ugađanje udaljenosti šiljka od površine uzorka u načinu konstantne struje.²⁶

Način konstantne visine kao što je i spomenuto ranije koristi se mnogo rjeđe jer je pogodan samo za vrlo ravne površine bez većih neravnina. U tom načinu rada STM-a šiljak se stalno drži na istoj visini te velikom brzinom pretražuje površinu. STM slika se dobije mjerenjem ovisnosti struje tuneliranja o položaju.²³

2.3.2. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Mikroskop atomskih sila (*atomic force microscope*, AFM) 1986. godine izumili su G. Binnig, C. F. Quate i C. Gerber.²⁸ AFM omogućuje stvarne topografske prikaze površina u tri dimenzije s vertikalnim razlučivanjem od 1 Å i lateralnim od 1 nm. Osim površinske morfologije, moguće je ispitivati i mehanička svojstva uzorka, sile koje vladaju između makromolekula te magnetska i električna svojstva. AFM pretražuje površinu uzorka pomoću oštrog šiljka duljine nekoliko mikrometara i radijusa zakrivljenosti od približno 10 nm montiranog na savitljivu polugu dužine 100 do 200 μm (slika 2.11).

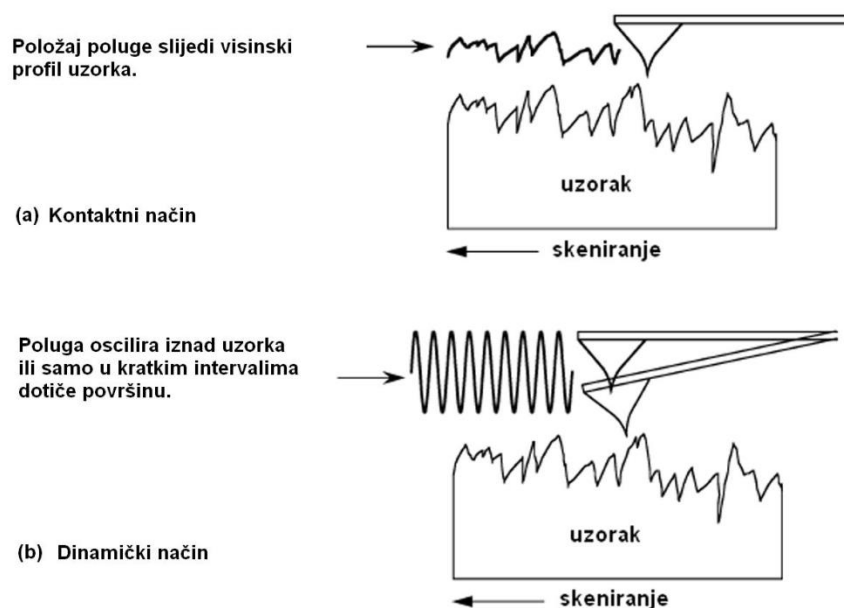


Slika 2.11. Princip rada mikroskopa atomskih sila (AFM-a).²⁹

Uređaj mjeri silu međudjelovanja između šiljka i površine uzorka tako što se očitavaju promjene u refleksiji laserske zrake uslijed pomaka poluge uzrokovanog interakcijom s uzorkom. Slika reljefa površine uzorka dobiva se uz pomoć piezoelektričnog translacijskog postolja koje pomiče uzorak ispod šiljka ili šiljak preko površine uzorka s točnošću od nekoliko Å. Za razliku od STM-a gdje je šiljak na udaljenosti od 10-ak Å od površine uzorka u tunelirajućem kontaktu, u slučaju AFM-a šiljak je bitno bliže u doslovnom kontaktu s površinom. Sila međudjelovanja šiljka i površine obično je van der Waalsova i reda veličine je od samo nekoliko pN do nN. Iz tog razloga važno je da poluga ima malu masu te da je cijeli

uređaj dobro vibracijski izoliran. Kako bi se postiglo dobro razlučivanje važno je da se za mjerenja koriste robusni i oštri šiljci. Tipični radijusi zakrivljenosti komercijalnih šiljaka su 10 do 20 nm, a najčešće korišteni šiljci su od silicijeva nitrida.

Dva uobičajena načina rada AFM-a su kontaktni i dinamički (slika 2.12). U kontaktnom načinu šiljak je u kontinuiranom kontaktu s površinom uzorka. Sila koju poluga vrši na uzorak može perturbirati njegovu površinu što je npr. čest slučaj kod mekih bioloških uzoraka. U nježnijem dinamičkom načinu, šiljak tijekom prelaženja preko površine uzorka oscilira gore-dolje. Razlikuju se dvije mogućnosti za dinamičan način rada: nekontaktni u kojem je udaljenost između vrha šiljka i površine uzorka uvijek veća od van der Waalsove udaljenosti te tzv. tapkajući način u kojem šiljak samo povremeno dolazi u kontakt s površinom uzorka. Poluga se ponaša poput oscilatora na koji je primjenjena vanjska sila pomoću piezokristala za postizanje amplituda do 100 nm.³⁰



Slika 2.12. (a) Kontaktni i (b) dinamički način rada AFM-a.²⁹

skena. Sintetizirani derivati dinitrozobenzena čuvani su u zamrzivaču pri $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ u atmosferi argona, zbog činjenice da su termički nestabilni i da se lako oksidiraju pod utjecajem kisika iz zraka.

3.1.1. Sinteza 3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrozobenzoata (**1**)

Sinteza 3-brompropil-3,5-dinitrobenzoata (**1a**)

U otopinu 3,5-dinitrobenzojeve kiseline (1,00 g; 4,71 mmol) u 30 cm^3 dimetilformamida polagano se uz miješanje dodaje natrijev hidrid (0,30 g; 6,25 mmol; 50%-tna disperzija u mineralnom ulju). Reakcijska smjesa se miješa 1 sat na sobnoj temperaturi. Potom se u nju doda 1,3-dibrompropan ($3,82\text{ cm}^3$; 5,82 g; 28,3 mmol). Miješanje se nastavi na sobnoj temperaturi kroz iduća 24 sata. Nakon toga se u reakcijsku smjesu polagano uz miješanje doda 30 cm^3 zasićene otopine amonijevog klorida. Smjesa se ekstrahira tri puta sa po 20 cm^3 etil-acetata. Spojeni organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu. Ostatak zaostao nakon uparavanja otapala pročišćava se kromatografijom na stupcu silikagela najprije uz petroleter kao eluens uz detekciju jodom na TLC-u, dok ne izađe sav 1,3-dibrompropan, a nakon toga se eluiranje nastavi diklormetanom. Dobiveno je 1,09 g spoja **1a** (70 %) u obliku svjetložute krutine.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 2,43 (m, 2H); 3,58 (t, 2H); 4,65 (t, 2H); 9,17 (d, 2H); 9,26 (t, 1H).

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 28,7; 31,4; 64,8; 122,5; 129,4; 133,7; 162,4.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3107; 3087; 2970; 2885; 1726; 1548; 1348; 1270.

Sinteza 3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrobenzoata (**1b**)

U otopinu spoja **1a** (1,09 g; 3,37 mmol) u etanolu ($9,6\text{ cm}^3$) doda se kalijev tiocijanat (0,39 g; 4,01 mmol) te se reakcijska smjesa grije uz blagi refluks 4 sata. Reakcija se prati TLC-om na pločicama silikagela. Nakon 4 sata otapalo se upari do suha na rotacijskom uparivaču. U ostatak se doda 10 cm^3 dietil-etera i 5 cm^3 destilirane vode, prebaci se u lijevak za odjeljivanje i vodeni sloj se ekstrahira još 2 puta sa po 10 cm^3 dietil-etera. Spojeni eterski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu. Uparavanjem otapala dobiveno je 0,93 g (89 %) spoja **1b** u obliku žute krutine.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 2,41 (m, 2H); 3,15 (t, 2H); 4,64 (t, 2H); 9,15 (d, 2H); 9,24 (t, 1H).

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 29,0; 30,6; 31,3; 64,0; 122,7; 129,4; 133,4; 148,8; 162,4.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3089; 2929; 2162; 1733; 1547; 1350; 1273.

Sinteza 3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrozobenzoata (1)

U otopinu spoja **1b** (0,40 g; 1,28 mmol) u acetonu (8,5 cm^3) doda se otopina amonijevog klorida (0,45 g; 8,41 mmol) u 6,5 cm^3 destilirane vode. Uz snažno miješanje pri sobnoj temperaturi polagano se dodaje cink u prahu (1,23 g; 18,8 mmol) koji je prethodno aktiviran klorovodičnom kiselinom (1,00 mol dm^{-3}). Nakon što je sav cink dodan, miješanje se nastavi kroz idućih pola sata, nakon čega se reakcijska smjesa profiltrira. Filtrat se ohladi u ledenoj kupelji te se u njega brzo uz miješanje doda ledeno hladna otopina željezovog(III) klorida heksahidrata (2,60 g; 9,62 mmol) u 18,7 cm^3 destilirane vode i 8,5 cm^3 etanola. Reakcijska smjesa se miješa uz hlađenje ledom oko 5 min, a nakon toga se ekstrahira tri puta sa po 10 cm^3 etil-acetata. Spojeni organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu. Nakon toga se otapalo upari do volumena od oko 1 cm^3 te se smjesa pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens. Dobiveno je 32 mg (9 %) spoja **1** u obliku svjetložute krutine.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 2,44 (m, 2H); 3,18 (t, 2H); 4,66 (t, 2H); 8,30 (s, 1H); 8,94 (d, 2H).

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 29,1; 29,5; 30,7; 31,3; 63,6; 112,6; 126,5; 163,2.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3094; 2929; 2854; 2156; 1727; 1511; 1303; 1273.

3.1.2. Sinteza 6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrobenzoata (2)

Sinteza 6-bromheksil-3,5-dinitrobenzoata (2a)

U otopinu 3,5-dinitrobenzojeve kiseline (1,00 g, 4,71 mmol) u 30 cm³ dimetilformamida polagano se uz miješanje dodaje natrijev hidrid (0,30 g; 6,25 mmol; 50%-tna disperzija u mineralnom ulju). Reakcijska smjesa se miješa 1 sat na sobnoj temperaturi. Potom se u nju doda 1,6-dibromheksan (4,53 cm³; 7,20 g; 28,3 mmol). Miješanje se nastavi na sobnoj temperaturi kroz iduća 24 sata. Nakon toga se u reakcijsku smjesu polagano uz miješanje doda 30 cm³ zasićene otopine amonijevog klorida te se smjesa ekstrahira tri puta sa po 20 cm³ etil-acetata. Spojeni organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu. Ostatak zaostao nakon uparavanja otapala pročišćava se kromatografijom na stupcu silikagela najprije uz petroleter kao eluens uz detekciju jodom na TLC-u, dok ne izađe sav 1,6-dibromheksan, a nakon toga se eluiranje nastavi diklormetanom. Dobiveno je 1,34 g spoja **2a** (76 %) u obliku žutog ulja.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ / ppm : 1,54 (m, 4H); 1,91 (m, 4H); 3,45 (t, 2H); 4,48 (t, 2H); 9,17 (d, 2H); 9,25 (t, 1H).

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ / ppm : 25,1; 27,7; 28,4; 32,5; 33,6; 66,8; 122,4; 129,4; 134,0; 148,7; 162,5.

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ : 3100; 2938; 2860; 1730; 1544; 1344; 1279.

Sinteza 6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrobenzoata (2b)

U otopinu spoja **2a** (1,08 g; 2,88 mmol) u etanolu (8 cm³) doda se kalijev tiocijanat (0,42 g; 5,15 mmol) te se smjesa grije uz blagi refluks 4 sata. Reakcija se prati TLC-om na pločicama silikagela. Nakon 4 sata otapalo se upari do suha na rotacijskom uparivaču. U zaostatak se doda 10 cm³ dietil-etera i 5 cm³ destilirane vode, prebaci se u lijevak za odjeljivanje te se vodeni sloj ekstrahira još 2 puta sa po 10 cm³ dietil-etera. Spojeni eterski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu. Uparavanjem otapala dobiveno je 0,85 g (84 %) spoja **2b** u obliku žutog ulja koje stajanjem u zamrzivaču prelazi u svjetložutu krutinu.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ / ppm : 1,55 (m, 4H); 1,89 (m, 4H); 2,98 (t, 2H); 4,47 (t, 2H); 9,16 (d, 2H); 9,24 (t, 1H).

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 25,4; 27,6; 28,4; 29,8; 33,8; 66,7; 112,4; 129,4; 134,0;
148,7; 162,5.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3082; 2940; 2859; 2152; 1730; 1546; 1344; 1282.

Sinteza 6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrozobenzoata (2)

U otopinu spoja **2b** (0,47 g; 1,33 mmol) u acetonu ($8,5 \text{ cm}^3$) doda se otopina amonijevog klorida (0,45 g; 8,41 mmol) u $6,5 \text{ cm}^3$ destilirane vode. Uz snažno miješanje pri sobnoj temperaturi polagano se dodaje cink u prahu (1,23 g; 18,8 mmol) koji je prethodno aktiviran klorovodičnom kiselinom ($1,00 \text{ mol dm}^{-3}$). Nakon što je sav cink dodan, miješanje se nastavi kroz idućih pola sata, nakon čega se reakcijska smjesa profiltrira. Filtrat se ohladi u ledenoj kupelji te se u njega brzo uz miješanje doda ledeno hladna otopina željezovog(III) klorida heksahidrata (2,60 g; 9,62 mmol) u $18,7 \text{ cm}^3$ destilirane vode i $8,5 \text{ cm}^3$ etanola. Reakcijska smjesa se miješa uz hlađenje ledom oko 5 min, a nakon toga se ekstrahira tri puta sa po 10 cm^3 etil-acetata. Spojeni organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu. Nakon toga se otapalo upari do volumena od oko 1 cm^3 te se smjesa pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens. Dobiveno je 31 mg (7 %) spoja **2** u obliku svjetložute krutine.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 1,58 (t, 4H); 1,91 (t, 4H); 2,99 (t, 2H); 4,49 (t, 2H);
8,30 (t, 1H); 8,95 (d, 2H).

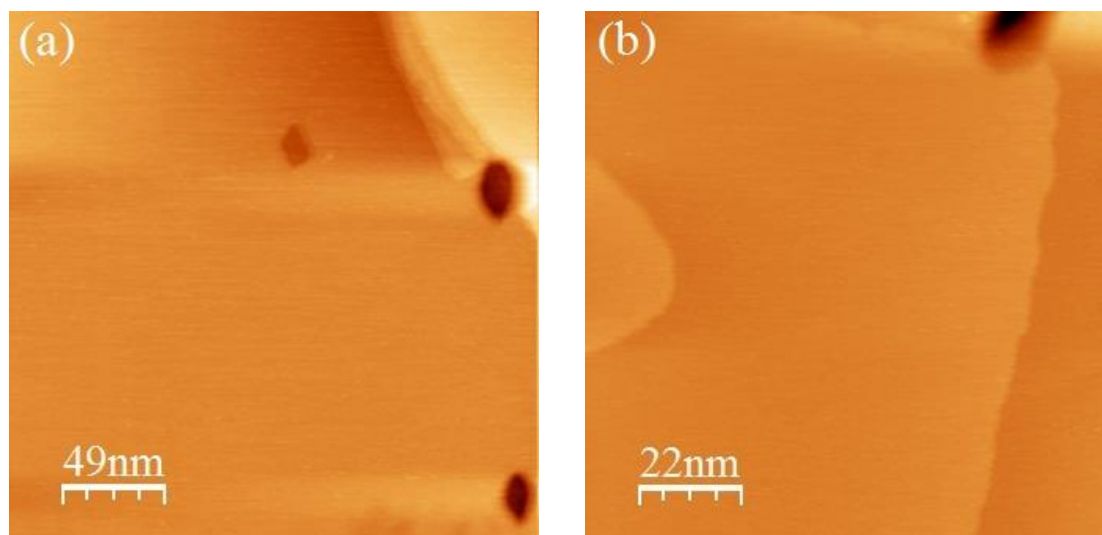
^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ / ppm : 25,4; 27,6; 28,5; 29,8; 33,9; 66,2; 112,4; 126,6; 133,8;
163,3; 164,0.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3097; 2937; 2861; 2154; 1731; 1508; 1303; 1273.

3.2. Priprema podloge zlata (111)

Kako bi se jasno mogli okarakterizirati adsorbirani molekularni slojevi na površini zlata (111), mjerenja STM-om i AFM-om potrebno je provesti na što ravnijim površinama. Poželjno je da površina bude dobro uređena, ravna, atomski uniformna i čista, sa što više velikih ravnih terasa na koje se molekule mogu ravnomjerno adsorbirati i organizirati u uređene strukture. U ovom radu korišteni su komercijalni filmovi zlata (111) debljine približno 150 nm napareni na podlogu tinjca (*Keysight Technologies*). Prije svakog mjerenja STM-om i AFM-om površina zlata je obrađena metodom opuštanja plamenom (*flame annealing*). Ovom metodom povećava se površina ravnih terasa te se uklanjaju nečistoće s površine supstrata.³² Postupak se provodi brzim prelaženjem plamenom (u ovom radu korišten je butan/N₂O plamen) preko površine zlata do pojave crvenog obojenja koje se može jasno opaziti ako se radi u zamračenim uvjetima. Nakon zagrijavanja uzorak se hladi u inertnoj atmosferi argona.

Kako bi se ispitala kvaliteta površina korištenih komercijalnih uzorka Au(111) na tinjcu i učinkovitost metode opuštanja plamenom, prije adsorpcije molekularnih slojeva provedene su karakterizacije supstrata STM-om (slika 3.2).



Slika 3.2. (a) 244,8 nm × 244,8 nm i (b) 109,9 nm × 109,9 nm STM slike površine zlata (111) na tinjcu.

Sa slike 3.2 vidljivo je da je kvaliteta komercijalnih uzoraka površine zlata (111) na tinjcu neupitna te da se redovito nalaze terase veće od 70 nm. Nadalje, sa slika se opaža morfologija tipična za površinu Au(111) uz pojavu karakterističnih kutova terasa od 60° i 120°. Točkasti

defekti koji se uočavaju na slici 3.2 pripisuju se pripremi kod koje nisu postignute dovoljno visoke temperature prilikom zagrijavanja uzorka.

3.3. Priprava molekulskih slojeva na površini zlata (111)

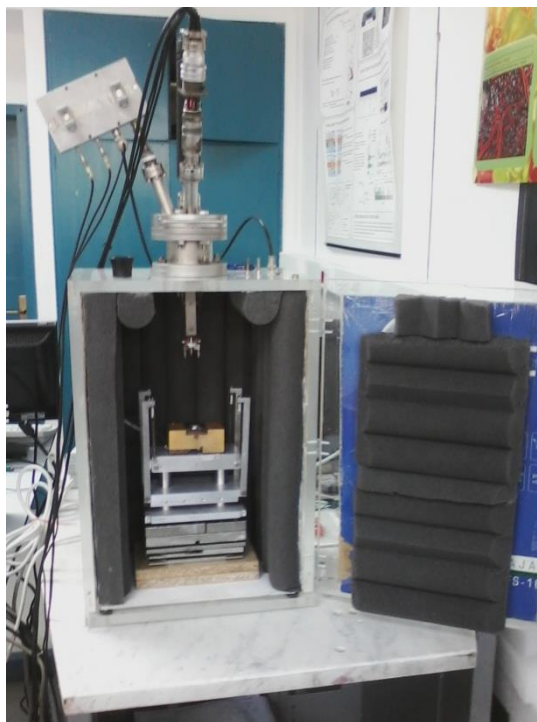
Kemijsko posuđe korišteno kod priprave molekulskih slojeva prethodno je očišćeno tzv. *Piranha otopinom* (smjesa konc. sumporne kiseline i 30 %-tnog vodikovog peroksida u omjeru 3:1 zagrijana na približno 90 °C). Molekulski slojevi spojeva **1** i **2** pripremljeni su uranjanjem supstrata Au(111), prethodno obrađenih opisanim postupkom opuštanja plamenom, u otopine spojeva **1** i **2** koncentracija 1 mmol dm⁻³ na približno 24 sata pri sobnoj temperaturi. Kao otapalo za pripravu otopina odgovarajućih spojeva korištena je smjesa apsolutnog etanola i kloroforma u omjeru 1:1. Nakon što su supstrati Au(111) izvađeni iz otopina derivata dinitrozobenzena **1** i **2**, temeljito su isprani s prethodno spomenutom smjesom otapala kako bi se uklonili fizisorbirani slojevi, a potom su osušeni u struji argona.

3.4. Karakterizacija molekulskih slojeva na površini zlata (111) STM-om

STM mjerenja provedena su na Institutu za fiziku u laboratoriju Centra za napredne materijale i senzore na uređaju kućne izrade prvotno dizajniranom za mjerenja u ultravisokom vakuumu čija osnova je tip uređaja kojeg je dizajnirao K. Besocke,³³ a čiji su dizajn u modificiranoj varijanti primijenili M. Wilms, M. Schmidt, G. Bermes i K. Wandelt.²⁶ Kako bi se na spomenutom uređaju mogla vršiti kvalitetna mjerenja u ambijentalnim uvjetima provedene su preinake uređaja pod vodstvom dr. sc. Marka Kralja.³⁴ Kako bi se uklonile vibracije dizajnirana je i izrađena aluminijska platforma obješena o četiri opruge i dodatno stabilizirana permanentnim CoSm magnetima na kojoj stoji nosač uzorka. Geometrija i parametri platforme uvjetovani su korištenim nosačem uzorka. Opruge su načinjene od inconela posebnim postupkom namotavanja žice na navojnu šipku željenog radijusa, zagrijavanja na 400 °C oko pola sata i zatim naglog hlađenja uranjanjem u tekući dušik. Ovaj postupak osigurava veliku elastičnost i izdržljivost opruge te joj daje izuzetnu otpornost na deformacije u odnosu na čelične opruge. Sustav permanentnih magneta omogućava gušenje vibracija na principu induciranja vrtložnih struja u metalnoj platformi. Unutrašnjost platforme obložena je dvjema bakrenim pločicama što pojačava efikasnost gušenja vibracija zbog izvrsne električne vodljivosti bakra. Cijela aluminijska platforma nalazi se na postolju načinjenom od vertikalno naslaganih teških metalnih ploča međusobno odijeljenih gumom. Dodatno se STM nalazi u pleksiglas kutiji koja je s unutrašnje strane obložena gustom spužvom kako bi se postigla akustična izolacija. Elektronika koja kontrolira rad instrumenta preuzeta je od uređaja dizajniranog za rad u ultravisokom vakuumu bez dodatnih preinaka (slika 3.4).

3.4.1. Priprema šiljka za snimanje

Za izradu šiljaka korištena je platina-iridij (Pt/Ir) žica. Šiljci su pripremljeni mehaničkim rezanjem žice na način da se žica približnog promjera 0,25 mm kliještima odsiječe pod kutem od približno 45° i pritom izvlači. Takvim postupkom moguće je dobiti šiljak s dovoljno oštrim vrhom za mjerenja STM-om, jer se prilikom otkidanja dijela žice formira tanki vršak koji je dobra aproksimacija šiljka s jednim atomom na vrhu što je potvrđeno mogućnošću dobivanja STM slika s kvalitetnim razlučivanjem.



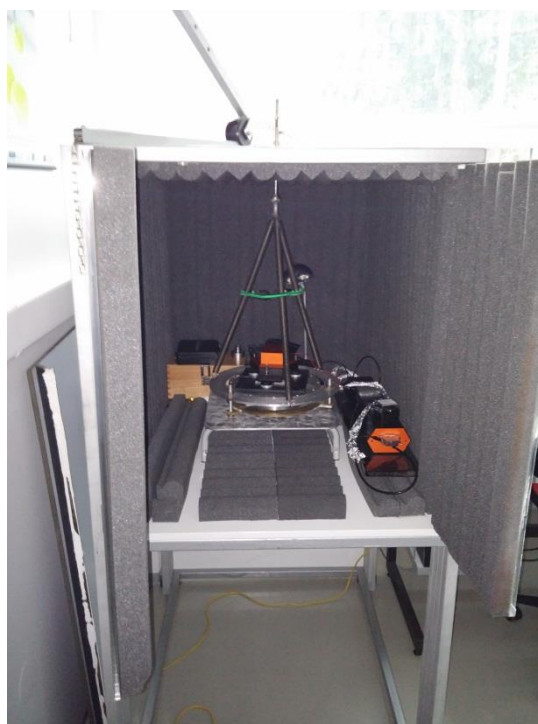
Slika 3.4. Postav STM-a za rad u ambijentalnim uvjetima s izolacijom od vibracija i akustičnom izolacijom.

3.4.2. Parametri snimanja

Ambijentalna STM mjerenja provedena su pri sobnoj temperaturi i vlažnosti zraka od 60-80 %. Sva mjerenja su vršena načinom konstantne struje, opisanom ranije u odjeljku 2.3.1. Struje tuneliranja (I_T) iznosile su približno od 0,1 do 2 nA dok su narinuti naponi (V) iznosili približno od 0,05 do 0,5 V. Za obradu slika i analizu podataka korišten je besplatno dostupan programski paket WSxM 4.0 beta 8.0.³⁵

3.5. Karakterizacija molekulskih slojeva na površini zlata (111) AFM-om

Ambijentalna AFM mjerenja provedena su na uzorcima pripremljenih samoudruženih molekulskih slojeva pri sobnoj temperaturi i vlažnosti zraka od 60-80 % na Institutu za fiziku u laboratoriju Centra za napredne materijale i senzore na komercijalnom FlexAFM-u (*Nanosurf*).³⁶ Snimanja su provedena u dinamičkom tapkajućem načinu rada, opisanom ranije u odjeljku 2.3.2. Korištene su silicijske sonde (*ACLA probes, Applied NanoStructures*) sa nominalnom konstantom opruge od 58 nN/nm, nominalnom rezonantnom frekvencijom od 190 kHz i nominalnim radijusom zakrivljenosti vrha šiljka od 6 nm. Cijeli postav AFM-a nalazi se na postolju, načinjenom od vertikalno naslaganih teških metalnih ploča međusobno odijeljenih gumom, koje je dodatno oviješeno o opruge što sve zajedno služi za izolaciju od vibracija. Dodatno se AFM nalazi u pleksiglas kutiji koja je obložena spužvom, za akustičnu izolaciju (slika 3.5). Procesiranje i analiza podataka vršena je uz pomoć programskih paketa *Nanosurf Easyscan 2 Version 3.0.2.4* i *WSxM 4.0 beta 8.0*.³⁵



Slika 3.5. Postav FlexAFM-a s izolacijom od vibracija i akustičnom izolacijom.

3.6. Računalne metode

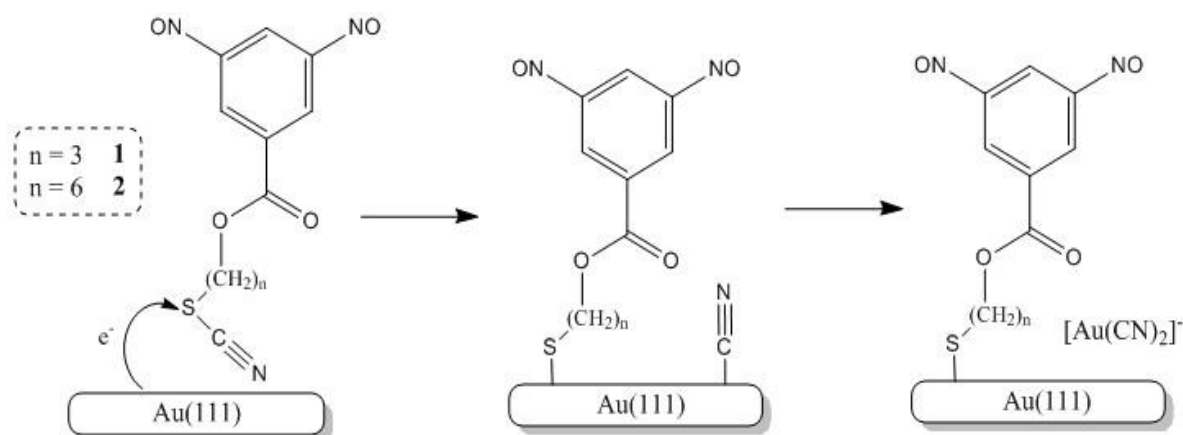
Kako bi se suzio broj konformera spojeva **1** i **2** na one koji su relevantni za formiranje samoudruženih molekularnih slojeva na površini zlata (111) provedena je konformacijska analiza tih spojeva metodom molekularne mehanike (*molecular mechanics*, MM) uz MM2 polje sila korištenjem programskog paketa ChemBio3D Ultra 14.0.³⁷ Pomoću *Dihedral Driver*a simulirane su rotacije veza u alkilnim lancima spojeva **1** i **2**. Optimizacije struktura i računi energija određenih konformera spojeva **1** i **2** provedeni su molekularnom mehanikom uz MM2 polje sila korištenjem programskog paketa ChemBio3D Ultra 14.0. te semiempirijskom metodom PM6 (*parameterization method 6*) i DFT (density functional theory) metodom na B3LYP/3-21G razini teorije korištenjem Gaussiana09.³⁸ Iz najstabilnije konformacije spojeva **1** i **2** generirani su modelni sustavi s dvije jedinice tih spojeva u kojima se ostvaruje vertikalna dimerizacija jedinice preko azodioksidne veze čime se formiraju SAB-ovi. Računi takvih modelnih sustava provedeni su molekularnom mehanikom uz MM2 polje sila i semiempirijskom metodom PM6. Debljine SAM-ova i SAB-ova procijenjene su upotrebom „atoma duha“ (*Gauss ghost atom*) u programu GaussView 5.0.8³⁹ o čemu će biti više rečeno u odjeljku 4.4. Ulazne datoteke su izrađene u programu GaussView 5.0.8 i u njemu su vizualizirane geometrije spojeva **1** i **2**, tj. vizualizirane su izlazne datoteke. Za 2D prikaze geometrija molekula, shema i kemijskih reakcija je korišten računalni program ChemDraw Pro 14.0.³⁷

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Priprava derivata dinitrozobenzena i njihovih molekulskih slojeva na Au(111)

Spojevi **1** i **2** izolirani su u obliku (*E*)-dimera što je potvrđeno IR spektroskopijom odnosno prisustvom intenzivne vrpce pri oko 1260 cm^{-1} karakteristične za asimetrično istezanje azodioksidne (O)N=N(O) veze. Prva dva koraka pripreve spojeva **1** i **2**, esterifikacija i nukleofilna supstitucija, provode se reproducibilno i uz visoka iskorištenja, dok je zadnji korak u sintezi, redukcija dinitro spoja u dinitrozo spoj, onaj s najlošijim iskorištenjem. U sintezama je uobičajeno korak s najlošijim iskorištenjem staviti što bliže početku sintetskog niza, međutim ovdje je to bilo onemogućeno činjenicom da se dinitrozo spojevi oksidiraju u prisutstvu kisika iz zraka, što se jasno opaža po promjeni boje njihovih otopina iz zelene u smeđu ukoliko su dulje vremena u kontaktu sa zrakom. Sličan utjecaj je primijećen za izolirane dinitrozo dimere, samo što se u ovom slučaju boja mijenja iz svjetložute u smeđu. Stoga su pripremljeni derivati dinitrozobenzena čuvani u atmosferi argona. Nadalje, ovi spojevi nisu termički stabilni što bi predstavljalo problem u koraku nukleofilne supstitucije broma tiocijanatom, gdje se reakcijska smjesa treba grijati 4 sata. Iz navedenih razloga, redukcija dinitro spoja u dinitrozo spoj je stavljena na kraj reakcijskog niza.

Jedan od ciljeva ovoga rada bio je istražiti mogućnost formiranja SAB-ova derivata dinitrozobenzena na površini Au(111) na temelju dimerizacijskog svojstva nitrozo skupine. SAB-ovi bi nastali formiranjem azodioksidne veze između SAM-ova i slobodnih molekula derivata dinitrozobenzena. U tu svrhu su pripremljeni spojevi **1** i **2** adsorbirani na površinu Au(111) preko atoma sumpora. Oba spoja supstituirana su alkilnim lancima različitih duljina koji završavaju tiocijanatnom skupinom koja sadrži atom sumpora za koji je poznato da ima izraženu tendenciju vezanja na površinu zlata pri čemu dolazi do nastajanja S-Au tiolatne veze. Uporaba tiocijanata kao prekursora za pripremu tiolatnih SAM-ova na zlatu predložena je tek početkom stoljeća. Mehanizam vezanja organskih tiolata na površinu Au(111) još uvijek je predmet mnogih rasprava. Grupa J. W. Ciszeka je predložila mehanizam u kojem se u prvom koraku reducira tiocijanat posredstvom površine do adsorbiranog oblika cijanida, a zatim u drugom koraku dolazi do odvajanja cijanida u obliku $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.⁴⁰ Na slici 4.1 je predložen mehanizam vezanja derivata dinitrozobenzena korištenih u ovom radu na površinu Au(111) prema analogiji s mehanizmom kojeg predlaže grupa J. W. Ciszeka.



Slika 4.1. Predloženi mehanizam vezanja derivata dinitrozobenzena korištenih u ovom radu na Au(111).

Specifične strukturne karakteristike molekularnih slojeva navedenih spojeva na zlatu određene su uz pomoć STM-a i AFM-a. Dobiveni rezultati diskutirani su odvojeno u smislu korištenih tehnika za pojedine spojeve. Za razliku od STM-a kojim je u većini slučajeva postignuto lateralno razlučivanje kojim je bilo moguće odrediti radi li se o monomolekulskim ili bimolekulskim slojevima spojeva **1** i **2**, AFM-om nije bilo moguće postići takvo lateralno razlučivanje. Međutim, snimke dobivene AFM-om dale su uvid u morfologiju površine na većoj skali i njihovom obradom određena je prosječna debljina pripremljenih molekularnih slojeva te je diskutirano formiranje drugog tj. bimolekulskog sloja istraživanih spojeva na zlatu. Na temelju rezultata dobivenih iz AFM i STM mjerenja, molekularnim modeliranjem molekularnom mehanikom uz MM2 polje sila, semiempirijskom metodom PM6 i DFT metodom na B3LYP/3-21G razini teorije predloženi su modeli molekularnih slojeva spojeva **1** i **2** na površini Au(111).

4.2. Strukturna karakterizacija molekulskih slojeva STM-om

Prva metoda korištena za strukturnu karakterizaciju molekulskih slojeva spojeva **1** i **2** na površini Au(111) bio je STM. Molekulski slojevi spojeva **1** i **2** na površini Au(111) pripremljeni su prema postupku opisanom u eksperimentalnom dijelu (odjeljak 3.3.). STM mjerenja bi uobičajeno uslijedila nekoliko sati nakon vađenja supstrata iz otopine odgovarajućeg spoja. Može se zaključiti da su proučavani molekulski slojevi u svakom slučaju stabilni najmanje 12 sati nakon vađenja iz otopine, jer nije dolazilo do značajnijih promjena u opaženim strukturama tijekom STM mjerenja.

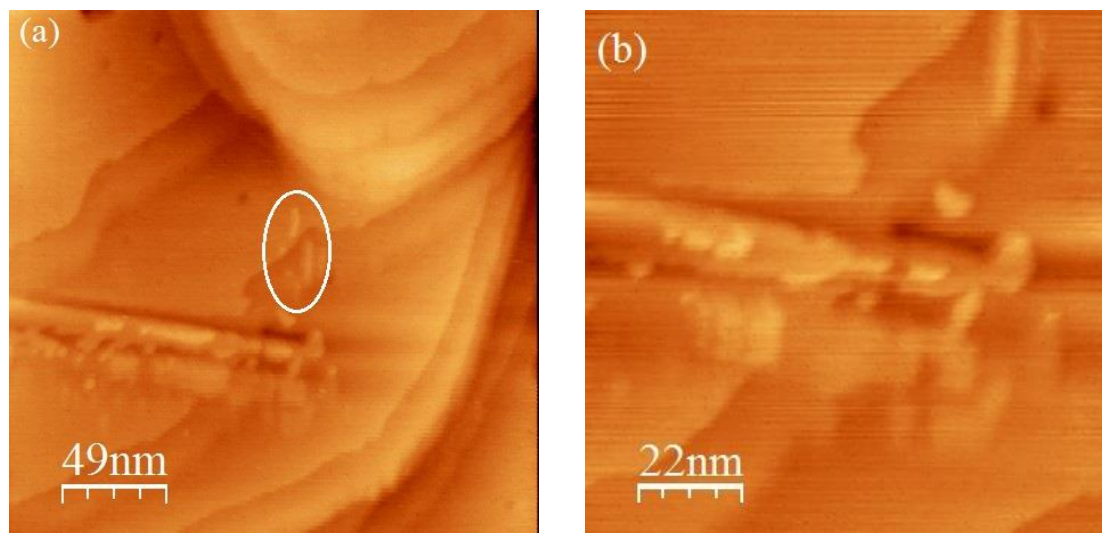
Ukoliko se želi napraviti kvantitativna karakterizacija molekulskih slojeva STM-om, prije svakog snimanja potrebno je kalibrirati uređaj. Međutim, uređaj nije posebno kalibriran prije pojedinih setova mjerenja jer se STM-om željela postići kvalitativna karakterizacija ispitivanih molekulskih slojeva, dok je kvantitativna karakterizacija ispitivanih molekulskih slojeva učinjena AFM mjerenjima. U te svrhe STM-om je u većini slučajeva postignuto dovoljno razlučivanje da se raspoznaju monomolekulski i bimolekulski slojevi spojeva **1** i **2** na površini Au(111).

4.2.1. 3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrozobenzoat (**1**) na Au(111)

STM-om su prvi istraženi molekulski slojevi spoja **1**, izoliranog u dimernom obliku, na površini Au(111). Molekulski slojevi spoja **1** priređeni su uranjanjem supstrata zlata na oko 22 sata u otopinu spoja **1** u smjesi etanola i kloroforma u omjeru 1:1 koncentracije 1 mmol dm⁻³.

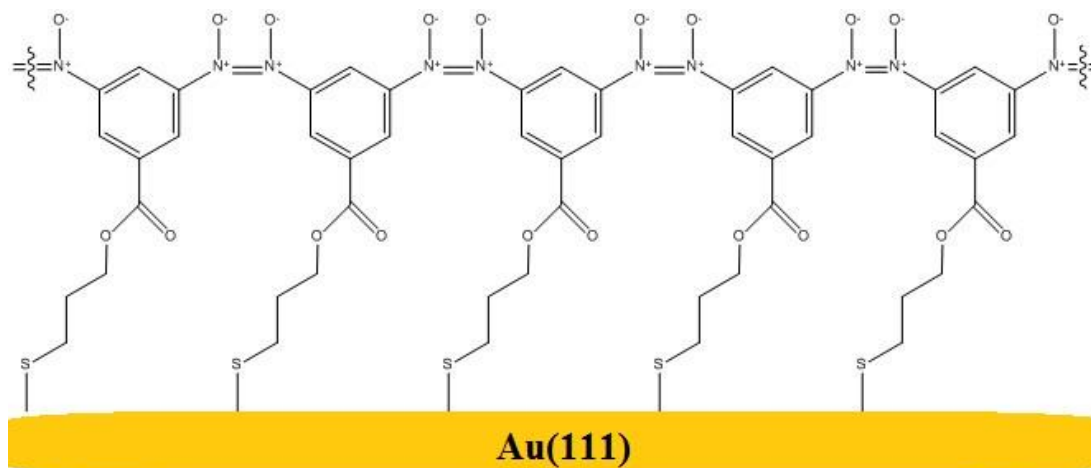
Na STM snimci malog razlučivanja (slika 4.2a) može se opaziti stepenasta struktura površine s terasama širina između 50 i 100 nm karakteristična za supstrat zlata. Iz prikazane snimke također se opaža mali broj udubljenja na terasama koje predstavljaju „otoke“ šupljina zlata. Pretpostavlja se da tamnije i svjetlije domene koje su u obliku svojevrsnih izduženih „otoka“ predstavljaju adsorbirane slojeve spoja **1**. Sa slike 4.2a opaža se jedan veći i niz manjih domena adsorbata. Može se pretpostaviti da tamnija područja predstavljaju molekule spoja **1** koje su se samoudružile u uređeni monomolekulski sloj (SAM) dok su viša, svjetlija područja pripisana mjestimičnoj organizaciji molekula u bimolekulski sloj (SAB). Pretpostavka da su na površini Au(111) uistinu adsorbirane molekule spoja **1** potvrđena je na

snimci većeg razlučivanja kao što je ona prikazana na slici 4.2b koja jasno ukazuje na postojanje nižih i viših slojeva. Pretpostavlja se da su SAB-ovi spoja **1** formirani nastankom azodioksidne veze između monomolekuskog sloja i slobodnih molekula spoja **1** iz otopine što će dodatno biti diskutirano u odjeljku 4.4.



Slika 4.2. (a) $244,8 \text{ nm} \times 244,8 \text{ nm}$ i (b) $109,9 \text{ nm} \times 109,9 \text{ nm}$ STM snimke molekulskih slojeva spoja **1** na površini Au(111). Na slici a opaža se jedan veći i niz manjih domena adsorbata od kojih su neke naznačene bijelom elipsom.

Sa slike 4.2a vidljiva je relativno mala prekrivenost površine Au(111) molekulama spoja **1**, odnosno ne uočava se formiranje dugosežnog molekulskog uređenja. Postoji mogućnost da nije došlo do formiranja dugosežnog molekulskog uređenja zbog preslabih van der Waalsovih interakcija između kratkih alkilnih lanaca susjednih molekula spoja **1**. Morfologija „otoka“ spoja **1** nije slična onoj alkiltiolatnih SAM-ova poznatoj iz literature,^{41,42} već su „otoci“ spoja **1** izduženog oblika. Konačna struktura formiranog monomolekuskog sloja posljedica je nekoliko čimbenika. Osim interakcije površinskih atoma zlata i sumpora na strukturu značajno utječu i međumolekulske sile među adsorbiranim molekulama spoja **1**. Osim van der Waalsovih interakcija, važne su i specifične interakcije među terminalnim skupinama, u ovom slučaju dinitrozobenzenskim ograncima. Izduženost „otoka“ mogla bi indicirati da je došlo do lateralnih interakcija između molekula spoja **1** unutar SAM-ova preko azodioksidnih veza (slika 4.3). Tome u prilog ide činjenica da su *m*-dinitrozobenzen i neki njegovi derivati izolirani u čvrstom stanju u obliku polimera linearne strukture.^{9,18}



Slika 4.3. Shematski prikaz SAM-a spoja **1** na površini Au(111) s predloženim lateralnim interakcijama preko azodioksidnih veza kojima se ostvaruje polimerizacija molekula spoja **1** na površini.

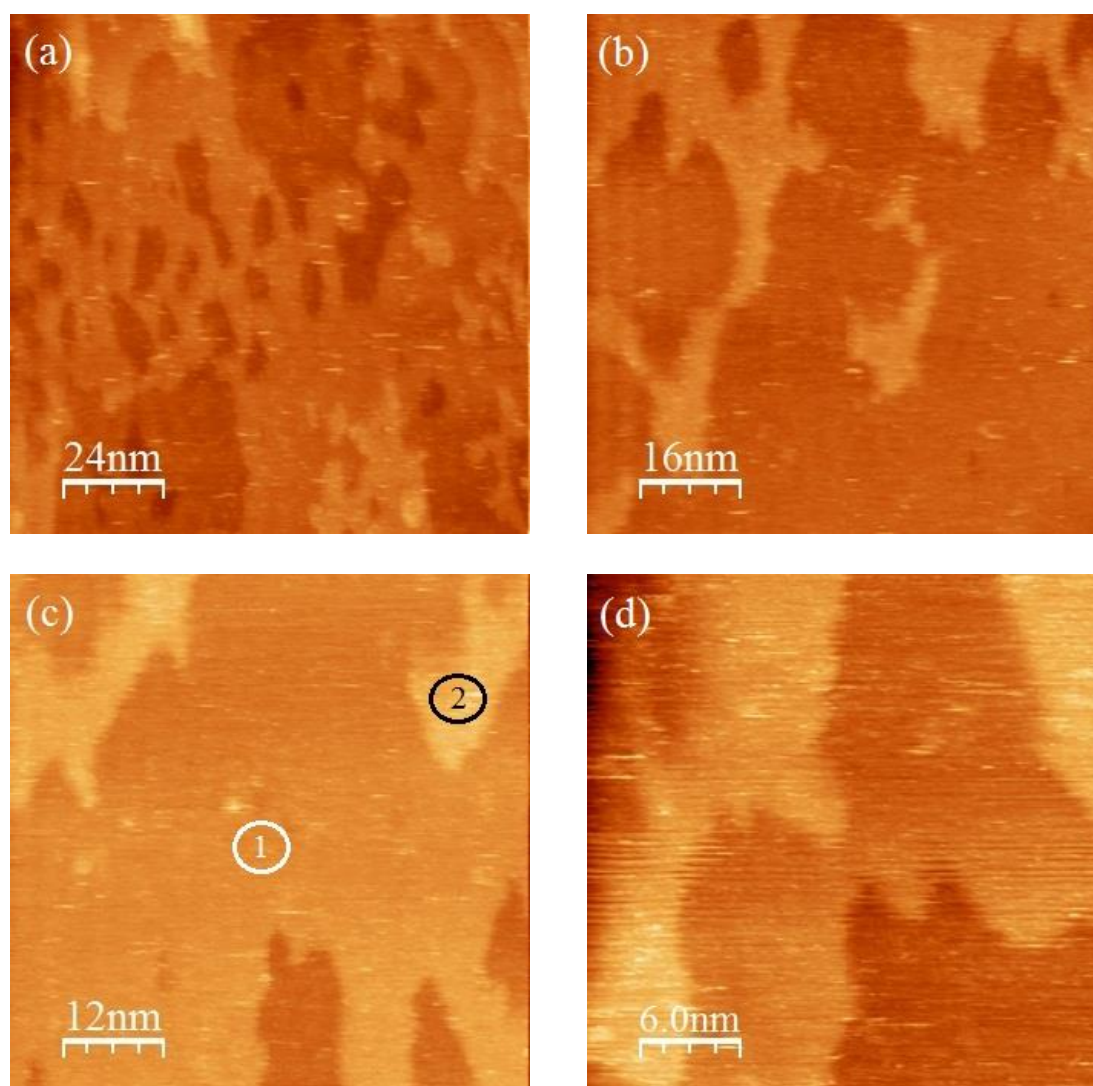
Na temelju rezultata dobivenih STM mjerenjima na molekulskom slojevima spoja **1** na površini Au(111) može se zaključiti da nije došlo do uspostavljanja dugosežnog molekulskog uređenja odnosno formiranja visoko uređenog monosloja. Iako u slučaju molekulskog sloja spoja **1** na površini Au(111) nije postignuto molekulsko razlučivanje može se pretpostaviti da na pojedinim područjima postoje kratkosežna molekulska uređenja.

4.2.2. 6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrozobenzoat (**2**) na Au(111)

Sljedeći promatrani molekulski slojevi na površini Au(111) STM-om bili su molekulski slojevi spoja **2** izoliranog također u dimernom obliku. Struktura ovog spoja se od strukture spoja **1** razlikuje samo u duljini alkilnog lanca koji je u ovom slučaju dulji za tri metilenske skupine. Molekulski slojevi spoja **2** priređeni su uranjanjem supstrata zlata na oko 24 sata u otopinu spoja **2** u smjesi etanola i kloroforma u omjeru 1:1 koncentracije 1 mmol dm^{-3} .

STM mjerenja su već na velikoj skali ukazala da se ovaj molekulski adsorbat razlikuje od prethodnog. Sa slike 4.4 opaža se znatno kompaktnija i uređenija struktura molekulskih slojeva s većom prekrivenošću površine Au(111) molekulama spoja **2** nego u slučaju spoja **1**. Domene ovog molekulskog adsorbata karakteriziraju zaobljene granice s dugosežnim molekulskim uređenjem. Sa slike 4.4a može se opaziti pojava tamnijih i svjetlijih domena adsorbata koji su u obliku svojevrsnih „otoka“. U analogiji s prethodnim slučajem spoja **1**, može se pretpostaviti da tamnija područja predstavljaju molekule spoja **2** koje su se organizirale u uređeni monomolekulski sloj (SAM) dok su viša, svjetlija područja pripisana

mjestimičnoj organizaciji molekula u bimolekulski sloj (SAB). Molekulski slojevi spoja **2** mogu se jasnije opaziti na STM snimkama većeg razlučivanja kao što su one prikazane na slikama 4.4c i d koje jasno ukazuju na postojanje nižih i viših slojeva, SAM-ova i SAB-ova. Analogno sa spojem **1** pretpostavlja se da su SAB-ovi spoja **2** formirani nastankom azodioksidne veze između monomolekulskog sloja i slobodnih molekula spoja **2** iz otopine što će dodatno biti diskutirano u odjeljku 4.4. Treba napomenuti da ne postoji mogućnost nadogradnje trećeg molekulskog sloja na bimolekulski sloj preko azodioksidne veze jer na površini bimolekulskog sloja nema slobodnih nitrozo skupina.



Slika 4.4. (a) $122,4 \text{ nm} \times 122,4 \text{ nm}$, (b) $79,9 \text{ nm} \times 79,9 \text{ nm}$, (c) $59,9 \text{ nm} \times 59,9 \text{ nm}$ i (d) $30,0 \text{ nm} \times 30,0 \text{ nm}$ STM snimke molekulskih slojeva spoja **2** na površini Au(111). Na slici c naznačeni su monomolekulski (1) i bimolekulski (2) slojevi spoja **2** na površini Au(111).

Morfologija „otoka“ spoja **2** sličnija je onoj alkiltiolatnih SAM-ova poznatoj iz literature,^{41,42} nego što je to bio slučaj kod spoja **1**. Molekule spoja **2** su gusto pakirane na površini Au(111) te je ona dekorirana brojnim udubljenjima što se opaža na slici 4.4a, a visina molekulskih slojeva djeluje dosta ujednačeno.

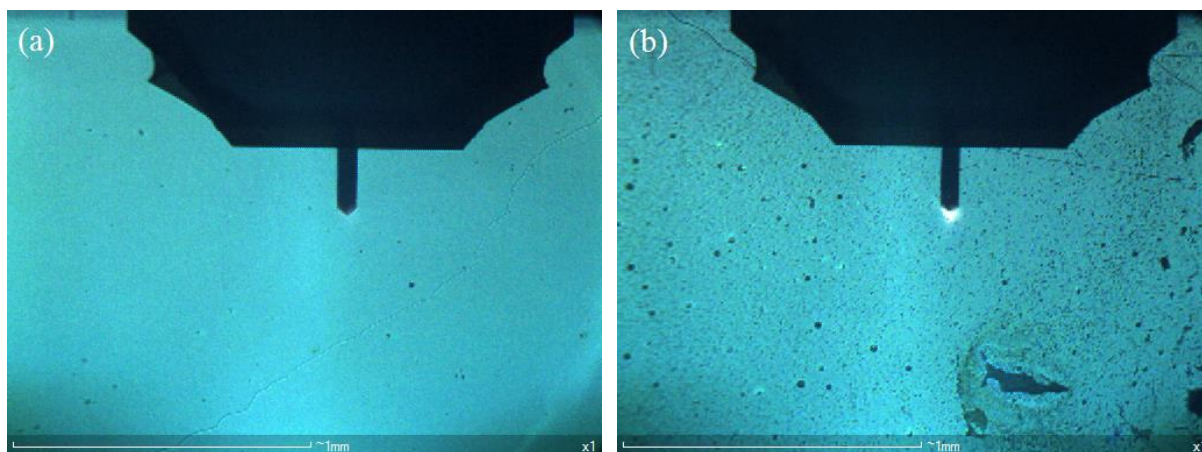
Iako nije postignuto molekulsko razlučivanje na temelju rezultata dobivenih STM mjerenjima na molekulskim slojevima spoja **2** na površini Au(111) može se zaključiti da je došlo do uspostavljanja dugosežnog molekulskog uređenja odnosno formiranja visoko uređenog monomolekulskog i bimolekulskog sloja.

4.3. Strukturna karakterizacija molekulskih slojeva AFM-om

Sljedeća metoda korištena za ispitivanje strukturnih osobitosti adsorbiranih molekula derivata dinitrozobenzena **1** i **2** na površini Au(111) bio je AFM. AFM mjerenja vršena su u tzv. dinamičkom tapkajućem načinu rada koji je pogodan za snimanja mekih uzoraka kao što su tanki filmovi organskih molekula. U ovome načinu rada značajno su umanjene lateralne sile između šiljka i uzorka te kratki kontakti među njima sprječavaju neelastičnu modifikaciju površine do koje bi došlo u kontaktnom načinu rada na istim uzorcima. Za mjerenja u dinamičkom tapkajućem načinu rada korišteni su komercijalni šiljci od silicija radijusa zakrivljenosti oko 6 nm. Kako je lateralno prostorno razlučivanje AFM-a ograničeno geometrijom šiljka, uporabom šiljaka navedenih dimenzija nije bilo moguće postići molekulsko razlučivanje. Osim uvida u morfologiju površine na većoj skali, osnovna namjena AFM-a u ovome radu bila je za topografsku karakterizaciju pripremljenih molekulskih slojeva za što je u usporedbi sa STM-om prikladnija metoda.⁴³ Na temelju sakupljenih podataka o visini pojedinih domena adsorbata određena je prosječna debljina pripremljenih molekulskih slojeva istraživanih derivata dinitrozobenzena **1** i **2** na površini Au(111). Iz topografskih podataka izrađeni su odgovarajući visinski profili i histogrami. Skale boja dane uz AFM snimke predstavljaju vertikalnu dimenziju.

Samoudruženi molekulski slojevi spojeva **1** i **2** na površini Au(111)/tinjac pripremljeni su za mjerenja AFM-om prema postupku opisanom ranije u eksperimentalnom dijelu (odjeljak 3.3). Mjerenja bi uobičajeno uslijedila otprilike 3 sata nakon vađenja supstrata zlata iz otopine odgovarajućeg spoja te se može zaključiti da su molekulski slojevi stabilni u vremenu od nekoliko sati koliko je trajalo AFM snimanje. Što se tiče stabilnosti samih

supstrata zlata, iz AFM prikaza je opaženo da dolazi do očitog gubitka u njihovoj kvaliteti ukoliko se isti supstrat više puta koristi za pripremu samoudruženih molekulskih slojeva. Na slici 4.5 dane su fotografije uzoraka na istom supstratu zlata prije i nakon dva puta korištenja za pripremu samoudruženih molekulskih slojeva spoja **1**.



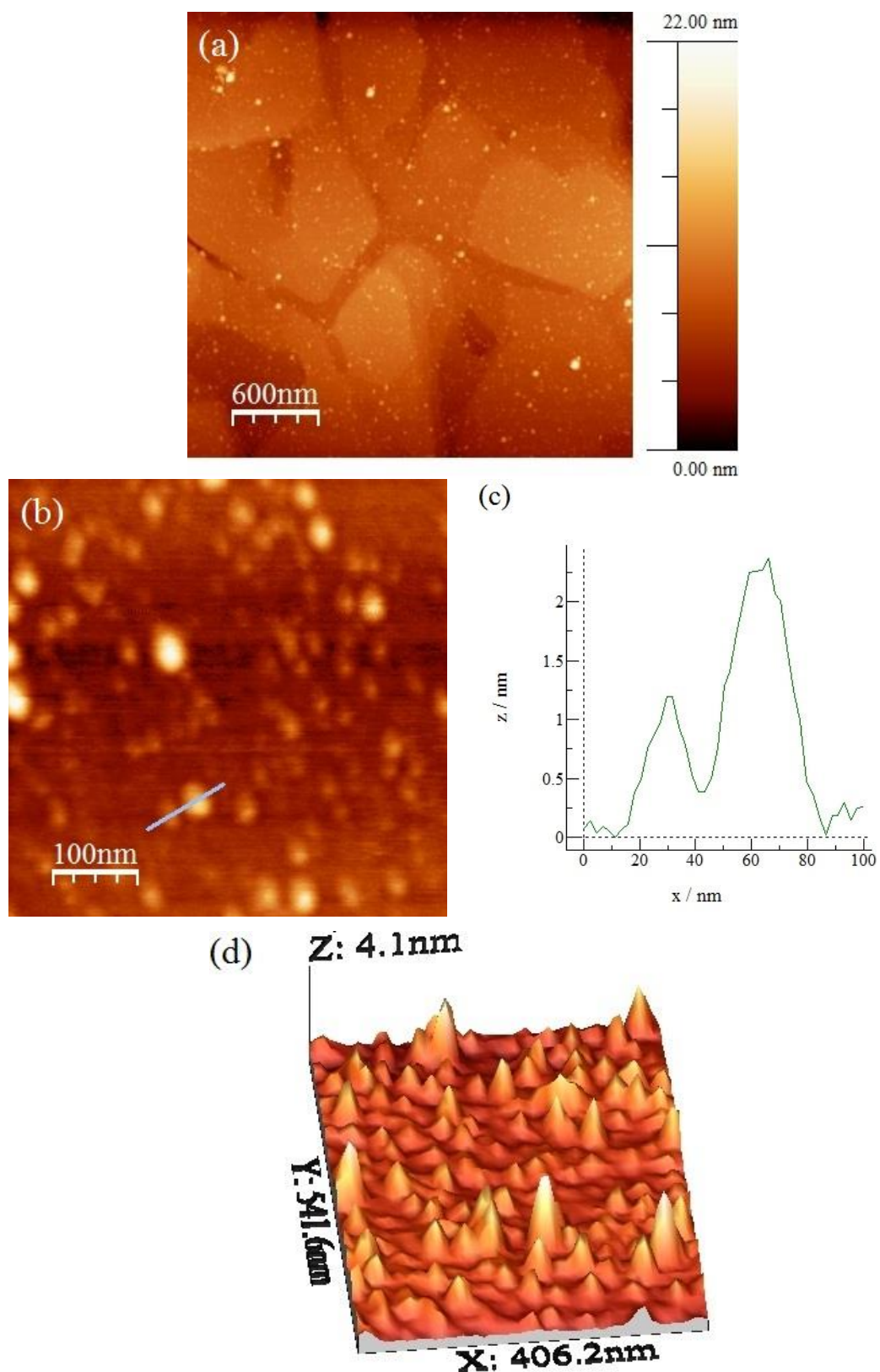
Slika 4.5. (a) 2 mm × 2 mm fotografija supstrata zlata prije i (b) 2 mm × 2 mm fotografija supstrata zlata nakon dva puta korištenja snimljena AFM kamerom neposredno prije AFM mjerenja na uzorku molekulskih slojeva spoja **1** na površini Au(111).

Sa slike 4.5 se može uočiti značajna promjena morfologije površine supstrata zlata nakon trećeg puta korištenja za karakterizaciju molekulskih slojeva spoja **1** AFM-om. Na slici 4.5b opaža se pojava niza izbočina, udubljenja i rascjepa na površini supstrata. Pojava ovakvih morfoloških promjena na supstratu zlata može se pripisati ili kontaminaciji supstrata uslijed dugotrajnog čuvanja na zraku ili deformaciji površine uslijed višestrukih postupaka opuštanja plamenom.

4.3.1. 3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrozobenzoat (**1**) na Au(111)

AFM-om su prvi istraženi molekulski slojevi spoja **1** na površini Au(111). Molekulski slojevi spoja **1** priređeni su uranjanjem supstrata zlata na oko 22 sata u otopinu spoja **1** u smjesi etanola i kloroforma u omjeru 1:1 koncentracije 1 mmol dm⁻³.

Na Slici 4.6 dani su AFM prikazi malog razlučivanja za molekulske slojeve spoja **1** na površini Au(111). Na prikazanim slikama može se opaziti nehomogena morfologija površine uz pojavu izbočina odnosno „otoka“ koji se pripisuju manje ili više uređenim domenama molekuskog sloja spoja **1**.



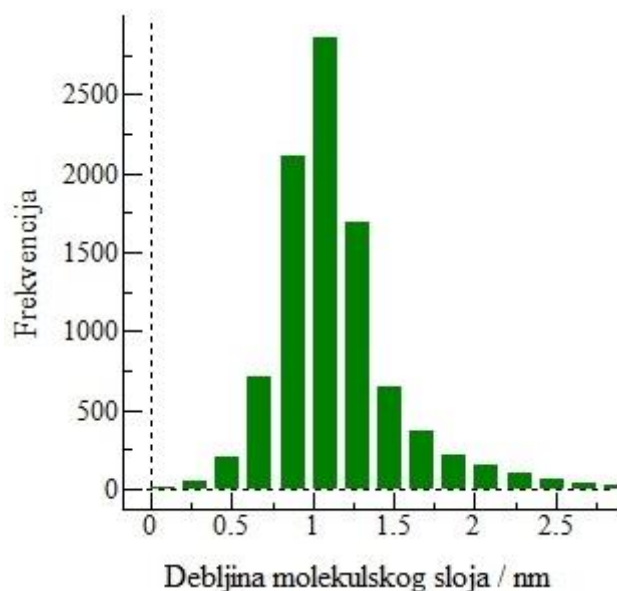
Slika 4.6. AFM prikaz molekuskog sloja spoja **1** na površini Au(111): (a) $3,0 \mu\text{m} \times 3,0 \mu\text{m}$, (b) $501,8 \text{ nm} \times 501,8 \text{ nm}$, (c) presjek preko profila naznačenog na slici (b) i (d) $406,2 \text{ nm} \times 541,6 \text{ nm}$ 3D prikaz.

Sa slike 4.6a može se opaziti stepenasta struktura površine karakteristična za supstrat zlata. Opažena morfologija usporediva je s morfologijom sličnih sustava ranije opisanih u literaturi kao što su primjerice samoudruženi molekulski slojevi derivata nitrozobenzena na površini Au(111).^{7,8} Osim „otoka“ koji su pripisani domenama adsorbiranih molekula **1** na slici 4.6a se također može opaziti manji broj puno svjetlijih odnosno viših izbočina čije visine otprilike iznose između 10 i 20 nm. Iz danog prikaza stječe se dojam da su navedene izbočine višeslojne nakupine adsorbiranih molekula spoja **1** što zapravo ukazuje na prisustvo fizisorbiranih molekula i vjerojatno je posljedica nedovoljnog ispiranja supstrata zlata otapalom nakon što je ovaj izvađen iz otopine spoja **1**. Međutim, pojava izbočina mogla bi se povezati i s kvalitetom samog supstrata zlata. Naime, opaženo je da se broj takvih izbočina povećava ako se isti supstrat zlata koristi nekoliko puta za pripravu molekulskih slojeva.

Iz presjeka preko profila prikazanog na slici 4.6c mogu se razlikovati dvije visine „otoka“ adsorbata spoja **1** koje se jasnije ističu na 3D prikazu slike 4.6d. „Otoci“ nižih visina mogu se pripisati molekulama spoja **1** koje su se samoudružile u monomolekulski sloj (SAM), dok „otoci“ viših visina vjerojatno predstavljaju molekule spoja **1** koje su se samoudružile u bimolekulski sloj (SAB) na površini Au(111). Visina, tj. debljina ovih domena određena je iz presjeka preko „otoka“ na AFM prikazima. Treba napomenuti da najsvjetlije tj. najviše izbočine za koje se pretpostavlja da su posljedica fizisorbiranih molekula ili lošije kvalitete supstrata zlata pri tome nisu uzimane u obzir. Tako je procijenjena debljina monomolekulskog sloja (SAM-a) spoja **1** između 11 i 13 Å te debljina bimolekulskog sloja (SAB-a) spoja **1** između 21 i 25 Å. Nadalje, iz presjeka preko „otoka“ na AFM prikazima poput onog na slici 4.6c određeni su njihovi promjeri koji se nalaze u rasponu od 20 do 40 nm. Promjeri „otoka“ molekulskih slojeva spoja **1** veći su od onih poznatih iz literature za derivate nitrozobenzena na površini Au(111)^{7,8} što bi moglo upućivati na moguću lateralnu polimerizaciju molekula spoja **1** unutar SAM-a kao što je i opisano ranije u odjeljku 4.2.1. Tome u prilog ide odgovarajući histogram raspodjele debljine molekulskog sloja koji je prikazan na slici 4.7, a koji je izrađen iz sakupljenih topografskih podataka. Iz histograma se opaža da prevladavaju „otoci“ s visinama u rasponu od 9 do 14 Å dok je za prosječnu visinu dobiveno da iznosi 11,9 Å

Rezultati dobiveni AFM-om upućuju da se molekule spoja **1** pretežito samoudružuju u monomolekulske slojeve, dok su bimolekulski slojevi slabo zastupljeni. Razlog tome bi mogla biti rigidnost strukture molekula spoja **1** uzrokovana aromatskim prstenom i

prekratkim alkilnim lancem koji ne daje previše fleksibilnosti za povoljnu orijentaciju nitrozo skupina unutar monomolekulskog sloja kako bi dimerizacijom sa slobodnim molekulama spoja **1** iz otopine nastao bimolekulski sloj.



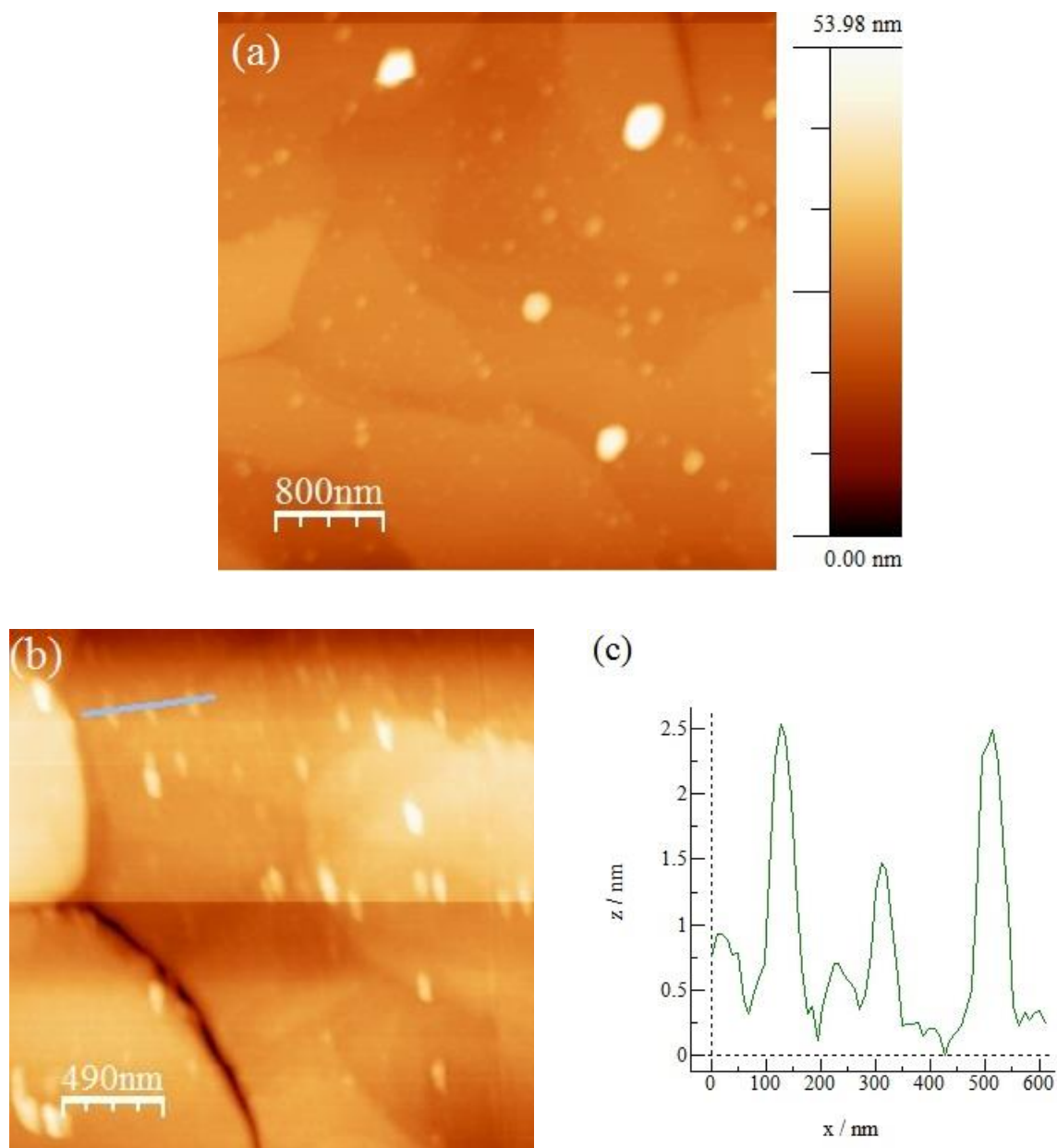
Slika 4.7. Histogram raspodjele debljina domena molekuskog sloja spoja **1** na površini Au(111) izrađen na temelju topografskih podataka dobivenih AFM-om.

4.3.2. 6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrozobenzoat (**2**) na Au(111)

Sljedeći promatrani molekulski slojevi na površini Au(111) AFM-om bili su molekulski slojevi spoja **2**. Molekulski slojevi spoja **2** priređeni su uranjanjem supstrata zlata na oko 24 sata u otopinu spoja **2** u smjesi etanola i kloroforma u omjeru 1:1 koncentracije 1 mmol dm^{-3} .

Na slici 4.8 dani su AFM prikazi malog razlučivanja za molekulske slojeve spoja **2** na površini Au(111). Na prikazanim slikama može se opaziti nehomogena morfologija površine uz pojavu izbočina odnosno „otoka“ koji se pripisuju manje ili više uređenim domenama molekuskog sloja spoja **2**. Kao i u slučaju molekulskih slojeva spoja **1** sa slike 4.8a opaža se stepenasta struktura površine karakteristična za supstrat zlata. Morfologija površine molekuskog sloja spoja **2** usporediva je s morfologijom površine dobivene AFM mjerenjima na molekulskom sloju spoja **1**. Osim „otoka“ koji se pripisuju domenama adsorbiranih molekula **2** na slici 4.6a se opaža manji broj puno svjetlijih odnosno viših izbočina. Za razliku od primijećenih izbočina na površini supstrata u slučaju spoja **1** (slika 4.6a) čije su visine otprilike iznosile između 10 i 20 nm, visine izbočina u ovom slučaju iznose između 10 i 45

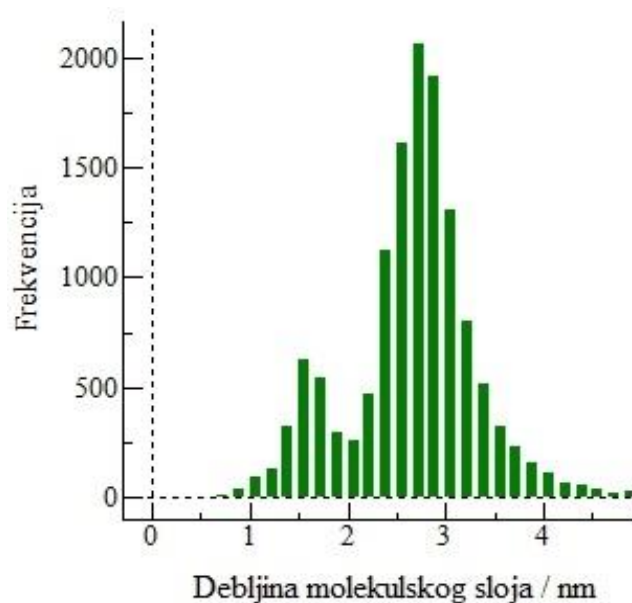
nm. Kao i kod molekuskog sloja spoja **1** izbočine se povezuju s fizisorbiranim slojem molekula ili s lošijom kvalitetom samog supstrata zlata.



Slika 4.8. AFM prikaz molekuskog sloja spoja **2** na površini Au(111): (a) $4,0 \mu\text{m} \times 4,0 \mu\text{m}$, (b) $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ i (c) presjek preko profila naznačenog na slici b.

Iz presjeka preko profila prikazanog na slici 4.8c mogu se razlikovati dvije visine „otoka“ adsorbata spoja **2** većih vrijednosti nego što je to bilo u slučaju „otoka“ adsorbata spoja **1** (slika 4.6c). „Otoci“ nižih visina mogu se pripisati molekulama spoja **2** koje su se samoudružile u monomolekulski sloj (SAM), dok se za „otoke“ viših visina pretpostavlja da

pripadaju molekulama spoja **2** koje su se samoudružile u bimolekulski sloj (SAB) na površini Au(111). Visina, tj. debljina ovih domena određena je iz presjeka preko „otoka“ na AFM prikazima. Treba napomenuti da najsvjetlije tj. najviše izbočine za koje se pretpostavlja da su posljedica fizisorbiranih molekula ili lošije kvalitete supstrata zlata pri tome nisu uzimane u obzir. Tako je procijenjena debljina monomolekulskog sloja (SAM-a) spoja **2** između 13 i 16 Å, a debljina bimolekulskog sloja (SAB-a) spoja **2** između 25 i 28 Å. Nadalje, iz presjeka preko „otoka“ na AFM prikazima poput onog na slici 4.8c određeni su njihovi promjeri koji su u rasponu od 50 do 100 nm. Promjeri „otoka“ molekulskih slojeva spoja **2** znatno su veći od promjera „otoka“ molekulskih slojeva spoja **1** i onih poznatih iz literature za derivate nitrozobenzena na površini Au(111)^{7,8} čime je ostvareno dugosežno molekulsko uređenje na površini Au(111). Iz sakupljenih topografskih podataka izrađen je odgovarajući histogram raspodjele debljina molekulskog sloja koji je prikazan na slici 4.9.



Slika 4.9. Histogram raspodjele debljina domena molekulskog sloja spoja **2** na površini Au(111) izrađen na temelju topografskih podataka dobivenih AFM-om.

Iz prikazanog histograma može se jasno opaziti bimodalna raspodjela debljina domena molekulskog sloja spoja **2**. Opaža se pojava „otoka“ debljine u rasponu od 13 do 18 Å koje se pripisuju monomolekulskom sloju (SAM-u) spoja **2**, ali prevladavaju „otoci“ čije su debljine u rasponu od 25 do 31 Å koji se mogu pripisati bimolekulskom sloju (SAB-u) spoja **2**. Prosječna debljina molekulskog sloja iznosi 27,1 Å.

Dobiveni rezultati AFM-om upućuju da se molekule spoja **2** za razliku od molekula spoja **1** pretežito samoudružuju u bimolekulske slojeve, dok su monomolekulski slojevi slabije zastupljeni. Razlog tome bi mogla biti veća fleksibilnost molekula spoja **2** od molekula spoja **1**. Naime, dulji alkilni lanac molekula spoja **2** (šest $-CH_2$ skupina) u usporedbi s alkilnim lancem molekula spoja **1** (tri $-CH_2$ skupine) omogućuje veću fleksibilnost molekula spoja **2** odnosno povoljniju orijentaciju nitrozo skupina unutar monomolekulskog sloja kako bi dimerizacijom sa slobodnim molekulama spoja **2** iz otopine mogao nastati bimolekulski sloj.

4.4. Modeliranje molekulskih slojeva na površini Au(111)

Kako bi se suzio broj konformera spojeva **1** i **2** na one koji su relevantni za formiranje samoudruženih molekulskih slojeva na površini Au(111) provedena je konformacijska analiza tih spojeva metodom molekularne mehanike uz MM2 polje sila korištenjem programskog paketa ChemBio3D Ultra 14.0. Pomoću *Dihedral Drivera* simulirane su rotacije oko veza u alkilnim lancima spojeva **1** i **2** te je određena najstabilnija konformacija tih dijelova molekula. Također je pomoću *Dihedral Drivera* određena najpovoljnija orijentacija aromatskog prstena u molekulama spojeva **1** i **2** u odnosu na ostatak molekule. Odabrana su tri konformera spojeva **1** i **2** koji se razlikuju samo po orijentaciji nitrozo skupina u svojim strukturama. Potom su provedene optimizacije struktura tih konformera molekularnom mehanikom uz MM2 polje sila (RMS gradijent = 0,0010) korištenjem programskog paketa ChemBio3D Ultra 14.0. te semiempirijskom metodom PM6 i DFT metodom na B3LYP/3-21G razini teorije korištenjem Gaussiana09. Iz najstabilnije konformacije spojeva **1** i **2** generirani su modelni sustavi s dvije jedinice tih spojeva u kojima se ostvaruje vertikalna dimerizacija jedinice preko azodioksidne veze čime se formiraju SAB-ovi. Optimizacija takvih modelnih sustava zbog svoje složenosti provedena je molekularnom mehanikom uz MM2 polje sila (RMS gradijent = 0,0100) i semiempirijskom metodom PM6. Rezultati dobiveni različitim metodama su uspoređeni i diskutirani za svaki spoj posebno te je određena najstabilnija proučavana konformacija monomernog i dimernog oblika spoja **1** i **2**.

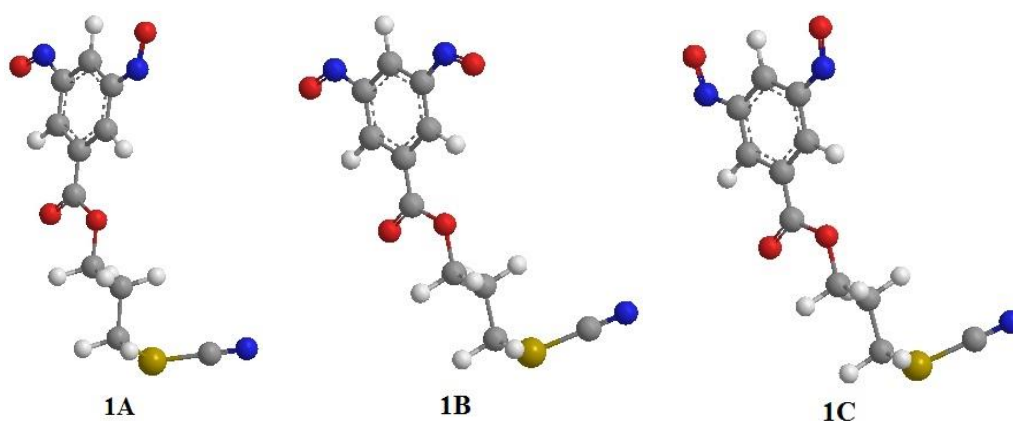
Debljine SAM-ova i SAB-ova spojeva **1** i **2** su procijenjene upotrebom „atoma duha“ (*Gauss ghost atom*) u programu GaussView 5.0.8 tako da je „atom duh“ pozicioniran vertikalno na sumporov atom tiocijanatne skupine u ravnini najvišeg atoma u najstabilnijoj

konformaciji spoja **1** i **2** u monomernom odnosno dimernom obliku. Zbog složenosti računa u obzir nije uzeta interakcija sumporovog atoma tiocijanatne skupine i površinskog atoma zlata, već su svi računi provedeni s tiocijanatnom skupinom. Jakost veze između atoma zlata i sumpora (Au-S veza) prema literaturnim izvorima iznosi oko 40 kcal mol^{-1} ,⁴⁴ a duljina Au-S veze određena DFT računima^{45,46} je u rasponu od 2,4 do 2,6 Å. Stoga je na svaku od određenih visina optimiziranih monomernih i dimernih formi molekula spoja **1** i **2** nadodana Au-S veza duljine 2,5 Å pod pretpostavkom da se atom sumpora nalazi okomito na površini Au(111). Nadalje, iz najstabilnijih konformacija monomernog oblika spojeva **1** i **2** određeni su kutevi (θ) pod kojim su molekule nagnute u odnosu na normalu koju čini pravac koji prolazi kroz atom sumpora tiocijanatne skupine i već prije spomenuti „atom duh“.

Na temelju karakterizacije molekulskih slojeva spojeva **1** i **2** na površini Au(111) STM-om i AFM-om te na temelju saznanja dobivenih primjenom računalnih metoda na strukturama tih spojeva predloženi su modeli molekulskih slojeva derivata dinitrozobenzena **1** i **2** na površini Au(111).

4.4.1. 3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrozobenzoat (**1**) na Au(111)

Optimizirane strukture proučavanih konformera spoja **1** s različitim orijentacijama nitrozo skupina prikazane su na slici 4.10.



Slika 4.10. Strukture proučavanih konformera **1A**, **1B** i **1C** spoja **1** s različitim orijentacijama nitrozo skupina optimizirane DFT metodom na B3LYP/3-21G razini teorije.

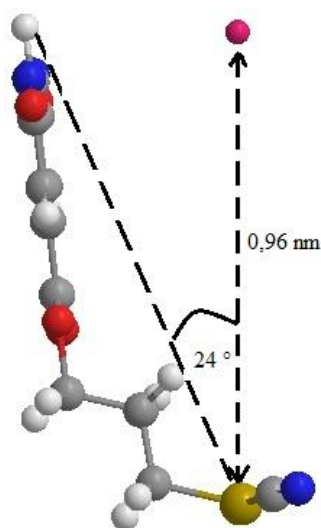
Iz razlika u energijama proučavanih konformera spoja **1** (tablica 4.1) zaključuje se da je najstabilnija konformacija **1B** u kojoj su obje nitrozo skupine orijentirane prema alkilnom

lancu. Iako molekularna mehanika ukazuje da je najstabilniji konformer **1C** uzimanjem u obzir elektronske strukture molekule, semiempirijskom i DFT metodom, dobiveno je dobro slaganje rezultata koji upućuju da je najstabilniji konformer **1B**.

Tablica 4.1. Razlike u energijama proučavanih konformera spoja **1** izračunate molekularnom mehanikom (MM2 polje sila), semiempirijskom metodom PM6 i DFT metodom na B3LYP/3-21G razini teorije.

NAZIV KONFORMERA	$\Delta E_{\text{MM2}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta E_{\text{PM6}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta E_{\text{B3LYP}} / \text{kcal mol}^{-1}$
1A	0,0082	0,0419	0,0287
1B	0,0544	0,0000	0,0000
1C	0,0000	0,0260	0,1946

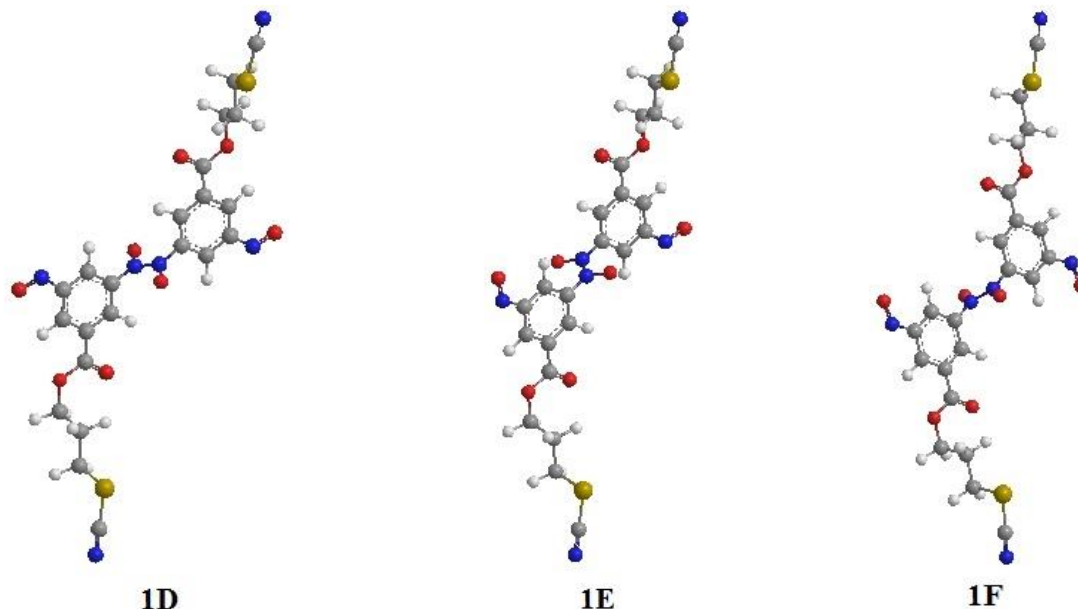
Na temelju optimizirane strukture konformera **1B** DFT metodom na B3LYP/3-21G razini teorije određena je visina molekule i kut nagiba najvišeg atoma molekule u odnosu na normalu postupkom opisanom u prethodnom odjeljku (slika 4.11).



Slika 4.11. Struktura konformera **1B** s naznačenom visinom molekule i kutom nagiba na normalu optimizirana DFT metodom na B3LYP/3-21G razini teorije. Rozom bojom označen je „atom duh“.

Na taj način određenoj visini molekule konformera **1B** pridodana je duljina Au-S veze čime se procijenila debljina SAM-a spoja **1** na oko 12,1 Å. Dobivena vrijednost za debljinu SAM-a spoja **1** bliska je eksperimentalno određenom rasponu vrijednosti debljina uz pomoć AFM-a (11-13 Å). Kut nagiba molekule **1B** u odnosu na normalu na površinu procijenjen je na 24° što je usporedivo s literaturnim navodima za kuteve nagiba molekula alkiltiola adsorbiranih na površini zlata koji iznose 30°. ¹⁵

Iz konformacije **1B** modelirani su dimerni oblici spoja **1** kako bi se generirao modelni sustav koji će opisati strukturu SAB-a spoja **1**. Za proučavanje su izabrana tri konformera *trans*-dimera spoja **1** s različitim orijentacijama nitrozo skupina (slika 4.12).



Slika 4.12. Strukture proučavanih konformera **1D**, **1E** i **1F** dimera spoja **1** s različitim orijentacijama nitrozo skupina optimizirane semiempirijskom metodom PM6.

Iz razlika u energijama proučavanih konformera dimernog oblika spoja **1** (tablica 4.2) može se zaključiti da je najstabilnija konformacija **1F** u kojoj su obje slobodne nitrozo skupine orijentirane suprotno od alkilnih lanca u pojedinoj monomernoj jedinici. Također, iz tablice 4.2 je vidljivo vrlo dobro preklapanje rezultata dobivenih molekularnom mehanikom (MM2) i semiempirijskom metodom PM6.

Tablica 4.2. Razlike u energijama proučavanih konformera dimera spoja **1** izračunate molekularnom mehanikom (MM2) i semiempirijskom metodom PM6.

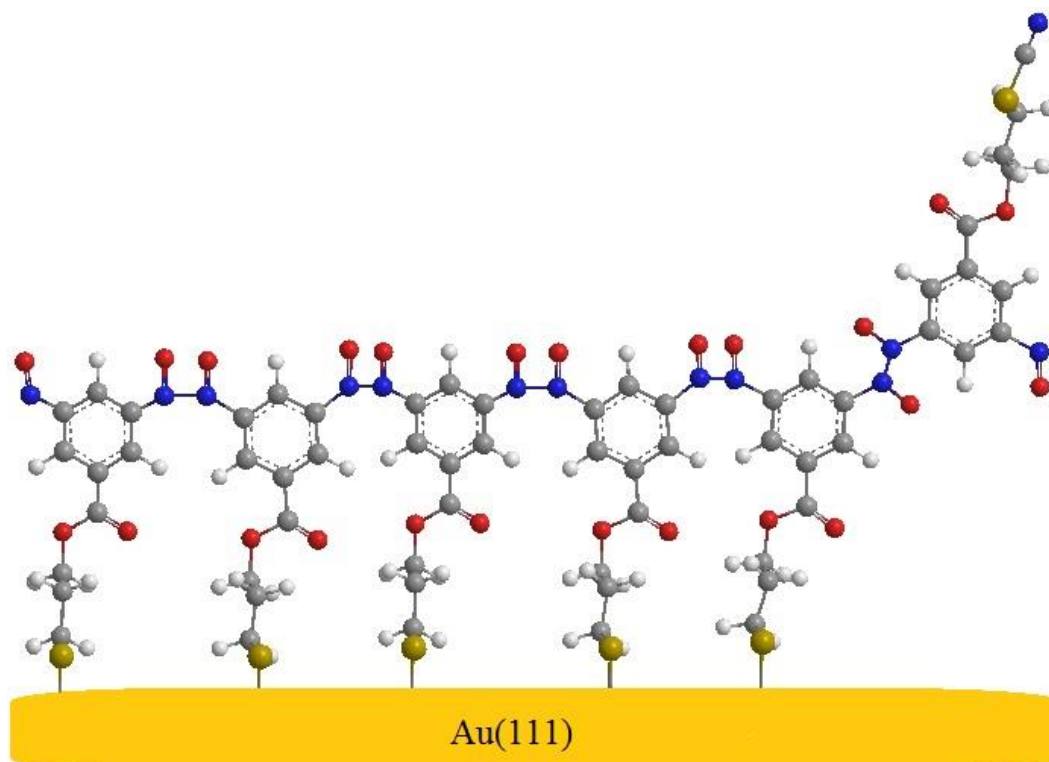
NAZIV KONFORMERA	$\Delta E_{\text{MM2}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta E_{\text{PM6}} / \text{kcal mol}^{-1}$
1D	0,1945	0,2291
1E	0,0937	0,1147
1F	0,0000	0,0000

Na temelju optimizirane strukture konformera **1F** semiempirijskom metodom PM6 određena je visina molekule **1F** te je debljina SAB-a spoja **1** procijenjena u iznosu od 25,5 Å

što je nešto više od eksperimentalno određenog raspona vrijednosti AFM-om (21-25 Å). Odstupanje debljine SAB-a procijenjene računalnim i eksperimentalnim metodama može se protumačiti većim kutem nagiba molekula unutar SAB-ova u odnosu na normalu na površinu.

STM mjerenja na molekulskim slojevima spoja **1** ukazala su na prisustvo monomolekulskih i bimolekulskih domena. Međutim, AFM mjerenja su pokazala da prilikom adsorpcije molekula spoja **1** na površinu zlata dolazi pretežito do njihovog samoudruživanja u uređeni monomolekulski sloj (SAM). Mogući razlog tome je lateralna polimerizacija molekula spoja **1** unutar monomolekulskog sloja najvjerojatnije ostvarena preko *cis*-azodioksidnih veza. Nastankom azodioksidnih veza unutar SAM-a smanjuje se broj slobodnih nitrozo skupina za vertikalnu dimerizaciju sa slobodnim molekulama iz otopine. Zbog steričkih razloga vjerojatno ne dolazi do formiranja *trans*-azodioksidne veze unutar SAM-a, već se oblikuju SAM-ovi u kojima su susjedne molekule povezane *cis*-azodioksidnom vezom.

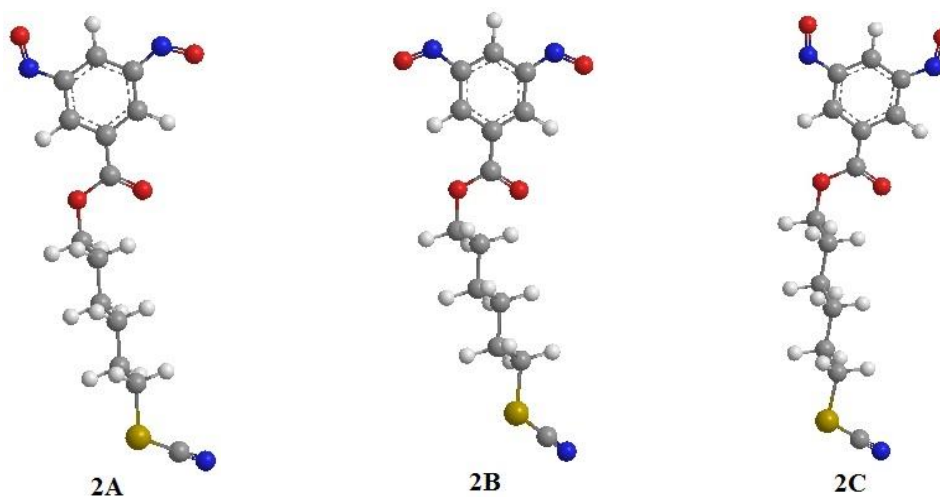
Najstabilnija konformacija **1B** monomernog oblika spoja **1** ukazuje na povoljnu orijentaciju nitrozo skupina za formiranje *trans*-azodioksidne veze s molekulama iz otopine, no iz strukture najstabilnijeg *trans*-dimera **1F** opaža se da prilikom vertikalne dimerizacije dolazi do rotacije slobodne nitrozo skupine monomerne jedinice unutar SAM-a za oko 180° čime se ostvaruje povoljna orijentacija te nitrozo skupine za lateralnu dimerizaciju sa susjednom molekulom unutar SAM-a. Na ovaj bi se način mogao uspostaviti svojevrsan izvor polimerizacije molekula spoja **1** unutar SAM-a, zato što bi se opisanom lateralnom dimerizacijom mogla potaknuti rotacija slobodne nitrozo skupine susjedne molekule za 180° što bi pak potaknulo lančanu reakciju kojom bi mogli nastati polimerni lanci s *cis*-azodioksidnom vezom između molekula spoja **1** unutar SAM-a. Na osnovu dobivenih rezultata predložen je model molekulskog sloja spoja **1** na površini Au(111) (slika 4.13.).



Slika 4.13. Predloženi model molekulskog sloja spoja **1** na površini Au(111).

4.4.2. 6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrozobenzoat (**2**) na Au(111)

Kao i kod spoja **1** proučavani su konformeri spoja **2** s različitim orijentacijama nitrozo skupina. Optimizirane strukture proučavanih konformera prikazane su na slici 4.14.



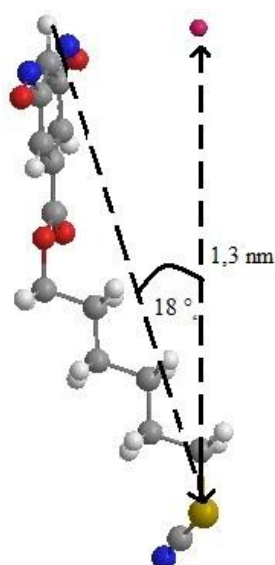
Slika 4.14. Strukture proučavanih konformera **2A**, **2B** i **2C** spoja **2** s različitim orijentacijama nitrozo skupina optimizirane DFT metodom na B3LYP/3-21G razini teorije.

Iz razlika u energijama proučavanih konformera spoja **2** (tablica 4.3) može se zaključiti da je najstabilnija konformacija **2B** u kojoj su obje nitrozo skupine orijentirane prema alkilnom lancu. Iako molekularna mehanika ukazuje da je najstabilniji konformer **2C** uzimanjem u obzir elektronske strukture molekule, semiempirijskom i DFT metodom, dobiveno je dobro slaganje rezultata koji upućuju da je najstabilniji konformer **2B**.

Tablica 4.3. Razlike u energijama proučavanih konformera spoja **2** izračunate molekularnom mehanikom (MM2 polje sila), semiempirijskom metodom PM6 i DFT metodom na B3LYP/3-21G razini teorije.

NAZIV KONFORMERA	$\Delta E_{\text{MM2}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta E_{\text{PM6}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta E_{\text{B3LYP}} / \text{kcal mol}^{-1}$
2A	0,0093	0,0443	0,0327
2B	0,0523	0,0000	0,0000
2C	0,0000	0,0249	0,1948

Na temelju optimizirane strukture konformera **2B** DFT metodom na B3LYP/3-21G razini teorije određena je visina molekule i kut nagiba najvišeg atoma molekule u odnosu na normalu (slika 4.15) istim postupkom kao i u slučaju konformera **1B**.



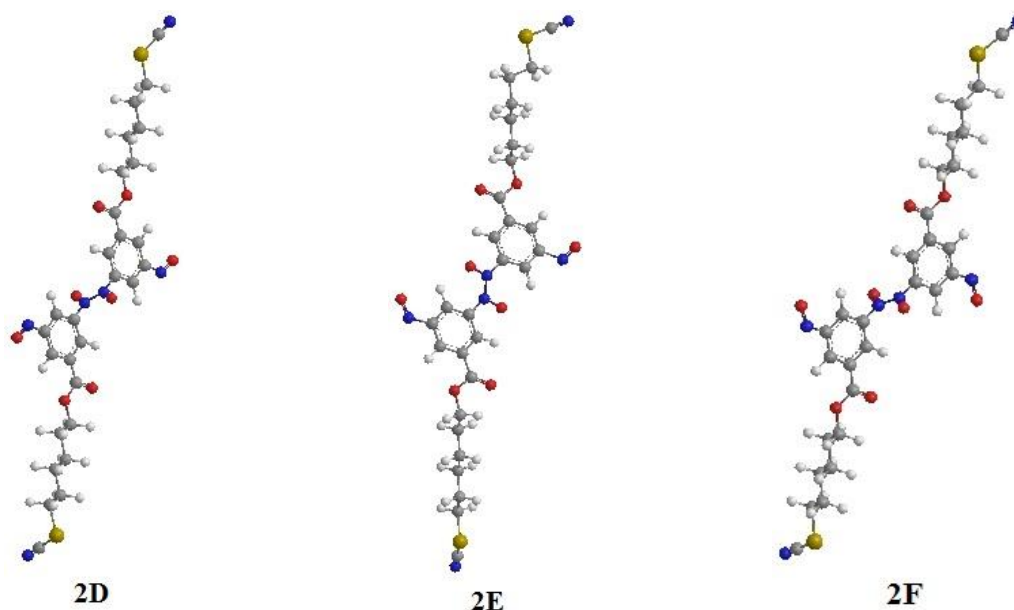
Slika 4.15. Struktura konformera **2B** s naznačenom visinom molekule i kutom nagiba na normalu optimizirana DFT metodom na B3LYP/3-21G razini teorije. Rozom bojom označen je „atom duh“.

Određenoj visini molekule konformera **2B** pridodana je duljina Au-S veze čime je debljina SAM-a spoja **2** procijenjena na oko 16,2 Å. Dobivena vrijednost debljine SAM-a spoja **2** u

skladu je s eksperimentalno određenim rasponom vrijednosti debljina uz pomoć AFM-a (13-18 Å). Kut nagiba molekule **2B** u odnosu na normalu na površinu procijenjen je na 18° što je za 6° manji kut nagiba u odnosu na najstabilniji konformer **1B** spoja **1**. Gusto i dugosežno molekulsko pakiranje spoja **2** na površini Au(111) koje je opaženo STM mjerenjima moglo bi se upravo protumačiti manjim kutem nagiba molekula najstabilnijeg konformera spoja **2**.

Iz konformacije **2B** modelirani su dimerni oblici spoja **2** kako bi se generirao modelni sustav koji će opisati strukturu SAB-a spoja **2**. Za proučavanje su izabrana tri konformera *trans*-dimera spoja **2** s različitim orijentacijama nitrozo skupina (slika 4.16). Iz razlika u energijama proučavanih konformera dimernog oblika spoja **2** (tablica 4.4) može se zaključiti da je najstabilnija konformacija **2F** u kojoj su obje slobodne nitrozo skupine orijentirane suprotno od alkilnih lanca u pojedinoj monomernoj jedinici. Također, iz tablice 4.4 je vidljivo vrlo dobro slaganje rezultata dobivenih molekularnom mehanikom (MM2) i semiempirijskom metodom PM6.

Na temelju optimizirane strukture konformera **2F** semiempirijskom metodom PM6 određena je visina molekule **2F** te je iz nje procijenjena debljina SAB-a spoja **2** u iznosu od 30,2 Å što je u skladu s dobivenim eksperimentalnim vrijednostima za debljinu molekulskog sloja spoja **2** uz pomoć AFM-a (25-31 Å).

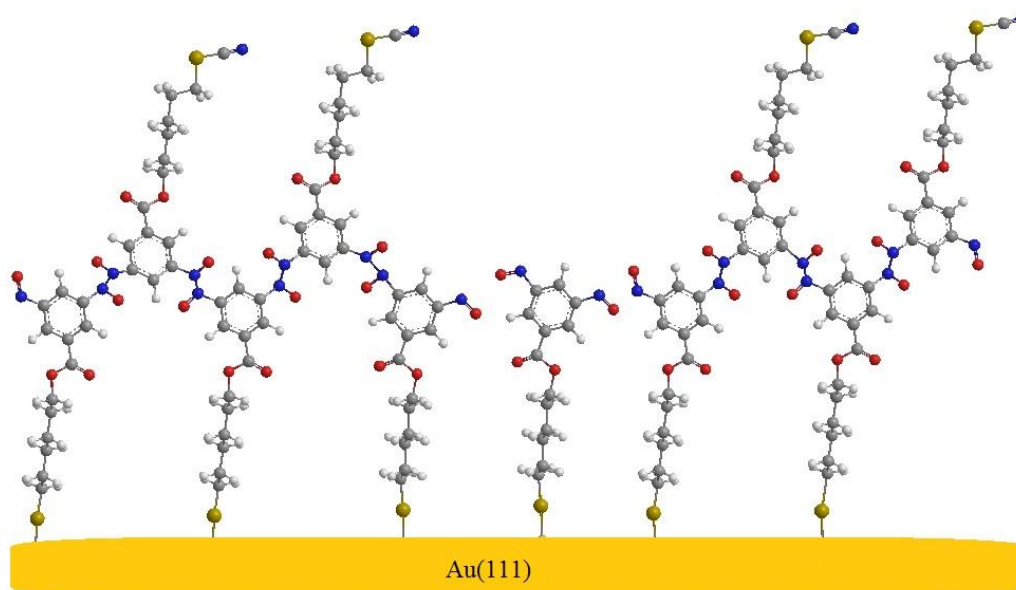


Slika 4.16. Strukture proučavanih konformera **2D**, **2E** i **2F** dimera spoja **2** s različitim orijentacijama nitrozo skupina optimizirane semiempirijskom metodom PM6.

Tablica 4.4. Razlike u energijama proučavanih konformera dimera spoja **2** izračunate molekularnom mehanikom (MM2) i semiempirijskom metodom PM6.

NAZIV KONFORMERA	$\Delta E_{\text{MM2}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta E_{\text{PM6}} / \text{kcal mol}^{-1}$
2D	0,2233	0,2242
2E	0,1107	0,1129
2F	0,0000	0,0000

STM mjerenja na molekulsom sloju spoja **2** na površini Au(111) ukazala su na prisustvo monomolekulskih i bimolekulskih domena. AFM mjerenja su takva opažanja dodatno potvrdila te pokazala da prilikom adsorpcije molekula spoja **2** na površinu zlata dolazi pretežito do njihovog samoudruživanja u uređeni bimolekulski sloj (SAB). Najstabilnija konformacija **2B** monomernog oblika spoja **2** ukazuje na povoljnu orijentaciju nitrozo skupina za nastanak *trans*-dimera čime se formira bimolekulski sloj. S obzirom na manji kut nagiba molekula spoja **2** u odnosu na molekule spoja **1** može se zaključiti da se molekule spoja **2** gušće pakiraju unutar SAM-ova te da oblikuju uređenije SAB-ove zbog jačih međumolekulskih interakcija između alkilnih lanaca u bimolekulskom sloju. Budući da su nitrozo skupine reaktivne može se pretpostaviti da će mali broj njih ostati slobodan te da će doći do polimerizacije molekula spoja **2** naizmjenice povezivanjem monomernih jedinica iz prvog molekulskog sloja s monomernom jedinicom iz drugog molekulskog sloja putem azodioksidnih veza. Na osnovu dobivenih rezultata predložen je model molekulskog sloja spoja **2** na površini Au(111) (slika. 4.17).



Slika 4.17. Predloženi model molekulskog sloja spoja **2** na površini Au(111).

Određene debljine molekulskih slojeva spojeva **1** i **2** računalnim metodama i AFM-om te kutevi nagiba na normalu molekula najstabilnije proučavane konformacije spojeva **1** i **2** prikazane su sumarno u tablici 4.5.

Tablica 4.4. Debljine molekulskih slojeva spojeva **1** i **2** određene računalnim metodama i AFM-om te kut nagiba konformera **1B** i **2B** na normalu.

SPOJ	$d_{\text{B3LYP}}(\text{SAM}) / \text{Å}$	$d_{\text{AFM}}(\text{SAM}) / \text{Å}$	$d_{\text{PM6}}(\text{SAB}) / \text{Å}$	$d_{\text{AFM}}(\text{SAB}) / \text{Å}$	$\theta(\text{SAM}) / ^\circ$
1	12,1	11-13	25,5	21-25	24
2	16,2	13-18	30,2	25-31	18

Usporedbom računalno i eksperimentalno određenih debljina molekulskih slojeva iz tablice 4.5 uočava se slaganje rezultata s malim odstupanjima. Iako je upotrijebljena relativno niska razina teorije modeliranjem su dobiveni dosta dobri rezultati. Kako bi se računalnim metodama dobili kvalitetniji rezultati bilo bi potrebno provesti račune na višoj razini teorije ili upotrebom molekularne dinamike uz odgovarajuće polje sila.

§ 5. ZAKLJUČAK

Na temelju svojstava dinitrozobenzena i njegovih derivata da dimeriziraju i polimeriziraju, istražena je mogućnost oblikovanja samoudruženih monomolekulskih (SAM-ova) i bimolekulskih slojeva (SAB-ova) na ravnoj površini Au(111) u kojima je moguća lateralna polimerizacija jedinki preko azodioksidnih veza, ali i vertikalna dimerizacija sa slobodnim molekulama iz otopine. U te svrhe pripremljeni su derivati dinitrozobenzena 3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrozobenzoat (spoj **1**) i 6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrozobenzoat (spoj **2**) čija okosnica je aromatski prsten na kojemu se u *m*-položaju u odnosu na estersku skupinu nalaze nitrozo skupine. Rigidnost strukture aromatskog prstena smanjena je uvođenjem alifatskih lanaca različitih duljina na čijim se krajevima nalaze tiocijanatne skupine koje ih čine pogodnim za vezanje na površinu zlata. Iz sintetiziranih spojeva **1** i **2** pripremljeni su samoudruženi molekularni slojevi na površini Au(111) uranjanjem supstrata zlata na oko 24 sata u otopine spojeva **1** i **2** u smjesi etanola i kloroforma u omjeru 1:1 koncentracije 1 mmol dm⁻³ pri sobnoj temperaturi.

Karakterizacijom nastalih molekularnih slojeva STM-om utvrđeno je da oba spoja formiraju monomolekulske i bimolekulske domene na površini zlata. Kod spoja **1** je opaženo formiranje „otoka“ izduženih oblika što bi moglo upućivati na lateralne interakcije između molekula unutar monomolekulskog sloja ostvarene preko azodioksidnih veza. Za razliku od STM mjerenja provedenih na molekularnim slojevima spoja **1**, mjerenja provedena na molekularnim slojevima spoja **2** pokazala su gusto i dugosežno molekularno uređenje.

Uvidom u morfologiju pripremljenih slojeva AFM-om opažena je sličnost sa sustavima ranije opisanim u literaturi kao što su primjerice samoudruženi molekularni slojevi derivata nitrozobenzena na površini Au(111). Opažena je stepenasta struktura površine karakteristična za supstrat zlata na kojoj se osim „otoka“ koji su pripisani domenama adsorbiranih molekula također nalazi manji broj puno viših izbočina koje se pripisuju fisisorbiranim sloju molekula ili lošoj kvaliteti supstrata. AFM-om je kod proučavanih spojeva adsorbiranih na zlato potvrđeno formiranje monomolekulskih i bimolekulskih slojeva kojima su određene prosječne debljine. Obradom sakupljenih topografskih podataka dobivenih AFM-om može se zaključiti da se molekule spoja **1** pretežito samoudružuju u monomolekulske slojeve, dok se molekule spoja **2** pretežito samoudružuju u bimolekulske slojeve.

U svrhu modeliranja molekulskih slojeva na površini zlata optimizirane su strukture konformera spojeva **1** i **2** relevantnih za njihovo formiranje molekularnom mehanikom (MM2), semiempirijskom metodom PM6 i DFT metodom na B3LYP/3-21G razini teorije. Zbog složenosti računa strukture relevantnih konformera dimera spojeva **1** i **2** optimizirane su molekularnom mehanikom i semiempirijskom metodom PM6. Iz najstabilnijih konformera monomernog i dimernog oblika spoja **1** i **2** procijenjene su debljine monomolekulskih i bimolekulskih slojeva. Usporedbom tako procijenjenih debljina molekulskih slojeva s rezultatima dobivenim AFM-om ustanovljeno je dobro slaganje s manjim odstupanjima koja se pripisuju različitim nagibima molekula u odnosu na normalu na površinu. Za najstabilniju konformaciju spoja **1** određen je kut nagiba na normalu od 24°, dok je kod najstabilnije konformacije spoja **2** kut nagiba 18°. Upravo bi ova razlika u kutu nagiba molekula mogla biti objašnjenje gušćeg i dugosežnijeg molekuskog uređenja koje je opaženo STM mjerenjima na molekulskim slojevima spoja **2**.

Na temelju rezultata dobivenih mjerenjima STM-om i AFM-om te rezultata dobivenih molekularnim modeliranjem proučavanih derivata dinitrozobenzena predloženi su modeli samoudruženih molekulskih slojeva spojeva **1** i **2** na površini Au(111).

§ 6. ZAHVALE

Zahvaljujem svojoj mentorici, doc. dr. sc. Ivani Biljan, na izboru zanimljive teme, pomoći pri eksperimentalnom i pismenom dijelu ovoga rada te na svim korisnim savjetima, raspravama i suradnjama tijekom izrade ovoga rada, ali i šire.

Posebno bih se zahvalio svim članovima Centra izvrsnosti za napredne materijale i senzore s Instituta za fiziku što su mi omogućili snimanja uzoraka pretražnim tunelirajućim mikroskopom i mikroskopom atomskih sila uz neposrednu pomoć mog komentora dr. sc. Marka Kralja i mag. phys. Ide Delač Marion koji su me podučili izvođenju tih tehnika i pomogli kad god je trebalo.

Zahvaljujem svim članovima Zavoda za organsku kemiju na susretljivosti, a posebice prof. dr. sc. Hrvoju Vančiku na korisnim raspravama i savjetima, Petru Bibuliću, mag. chem na pruženoj pomoći oko sinteza spojeva te dr. sc. Igoru Rončeviću na pomoći oko računalnih metoda kojima su modelirani istraženi sustavi.

Prijateljima i kolegama Tomislavu, Ivanu, Petru i Vedranu zahvaljujem na podršci tijekom školovanja te na korisnim znanstvenim raspravama i druženjima.

Svojoj dragoj majci i svojoj dragoj Ana Mariji zahvaljujem na svojoj pruženoj ljubavi, razumijevanju, strpljenju i podršci tijekom svih ovih godina.

Tin Klaić

§ 7. POPIS LITERATURE

- [1] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **254** (1991) 1312-1319.
- [2] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **15** (1991) 153-180.
- [3] J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature* **437** (2005) 671-679.
- [4] A. Ulman, *Chem. Rev.* **96** (1996) 1533-1554.
- [5] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **105** (2005) 1103-1169.
- [6] G. Pace, V. Ferri, C. Grave, M. Elbing, C. von Hänisch, M. Zharnikov, M. Mayor, M. A. Rampi, P. Samorì, *PNAS* **104** (2007) 9937-9942.
- [7] I. Biljan, M. Kralj, T. M. Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 20267-20273.
- [8] I. Biljan, T. Medančić, M. Kralj, T. M. Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **86** (2013) 83-94.
- [9] B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem Soc Rev.* **34** (9) (2005) 797-809.
- [10] Đ. Škalamera, *Derivati 1,3-dinitrozobenzena i njihovo vezanje na nanočestice zlata*, Diplomski rad, voditelj prof. dr. sc. H. Vančik, Zagreb, 2010.
- [11] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **39** (1917) 1848-1906.
- [12] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 1007-1022.
- [13] W. C. Bigelow, D. L. Picket, W. P. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.* **1** (1946) 513-538.
- [14] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4481-4483.
- [15] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **65** (2000) 151-257.
- [16] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12136> (preuzeto 7.4.2016.)
- [17] A. Baeyer, *Ber. Dtsch.. Chem. Ges.* **7** (1874) 1638-1640.
- [18] H. Vančik, *Aromatic C-nitroso compounds*, Springer, New York, 2013.
- [19] H. Vančik, V. Šimunović-Mežnarić, I. Čaleta, E. Meštrovčić, S. Milovac, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1576-1580.
- [20] A. Knežević, T. Medančić, S. Milovac, I. Biljan, I. Halasz, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **84** (2011) 21-24.

- [21] D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2** (1997) 2201–2205.
- [22] D. Beaudoin, T. Maris, J. D. Wuest, *Nature Chemistry* **5** (2013) 830–834.
- [23] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57–61.
- [24] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/press.html (preuzeto 12.4.2016.)
- [25] S. N. Magonov, M. H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH, Weinheim, 1996.
- [26] M. Wilms, M. Schmidt, G. Bermes, K. Wandelt, *Review of Scientific Instruments* **69** (1998) 2696–2703.
- [27] S. M. Salapaka, M. V. Salapaka, *Control Syst. Mag.* **28** (2008) 65–83.
- [28] G. Binnig, C. F. Quate i C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930–933.
- [29] B. Nölting, *Methods in Modern Biophysics*, Springer, Berlin, 2006, pp. 121–133.
- [30] R. Garcia i R. Perez, *Surf. Sci. Rep.* **47** (2002) 197–301.
- [31] <http://www.perkinelmer.com/product/spectrum-10-software-kit-lx108873> (preuzeto 16.03.2016.)
- [32] M. H. Dishner, M. M. Ivey, S. Gorer, J. C. Hemminger, F. J. Feher, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 3295–3300.
- [33] K. Besocke, *Surface Science* **181** (1987) 145–153.
- [34] Ida Delač Marion, *Razvoj i primjena pretražne tunelirajuće mikroskopije u ambijentalnim uvjetima*, Rad za rektorovu nagradu, voditelj dr. sc. M. Kralj, Zagreb, 2009.
- [35] I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero i A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **78** (2007) 013705
- [36] <https://www.nanosurf.com/en/?content=040230> (preuzeto 14.02.2016.)
- [37] https://cambridgesoft.com/Ensemble_for_Chemistry/details/Default.aspx?fid=17&pid=660 (preuzeto 11.02.2016.)
- [38] http://www.gaussian.com/g_prod/g09.htm (preuzeto 21.02.2016.)
- [39] http://www.gaussian.com/g_prod/gv5.htm (preuzeto 21.02.2016.)
- [40] J. W. Ciszek, M. P. Stewart, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **17** (2005) 5684–5690.
- [41] G. Yang, G. Liu, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 8746–8759.
- [42] G. E. Poirier, *Chem. Rev.* **97** (1997) 1117–1127.

-
- [43] K. Tamada, M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll, *Langmuir* **13** (1997) 1558–1566.
- [44] J. W. Ciszek, M. P. Stewart, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 13172–13173.
- [45] A. H. Pakiari, Z. Jamshidi, *J. Phys. Chem. A* **114** (2010) 9212–9221.
- [46] D. Maniu, V. Chis, M. Baia, F. Toderas, S. Astilean, *J. Optoelectron. Adv. M.* **9** (2007) 733–736.

§ SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

DIMERIZACIJA DERIVATA DINITROZOBENZENA NA POVRŠINI ZLATA

TIN KLAČIĆ

Zavod za organsku kemiju, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska

Sintetizirana su dva derivata dinitrozobenzena pomno dizajnirane strukture koja ih čini pogodnim za vezanje na površinu zlata preko atoma sumpora. Njihovom adsorpcijom na ravnu površinu zlata (111) pripremljeni su samoudruženi molekularni slojevi. Karakterizacijom pripremljenih slojeva pretražnim tunelirajućim mikroskopom (STM-om) i mikroskopom atomskih sila (AFM-om) ustanovljeno je da se na površini zlata (111) formiraju samoudruženi monomolekularni (SAM-ovi), ali i bimolekularni slojevi (SAB-ovi). Nadalje, mjerenjima AFM-om određena je prosječna debljina pripremljenih slojeva. S obzirom na položaje nitrozo skupina unutar SAM-ova postoji mogućnost za lateralnu polimerizaciju jedinki proučavanih derivata, ali i za vertikalnu dimerizaciju s molekulama iz otopine. Stoga su modeliranjem semiempirijskom metodom PM6 i DFT metodom na B3LYP/3-21G razini teorije razvijeni modeli i određena je najstabilnija struktura proučavanih samoudruženih molekularnih slojeva. Rezultati ovog rada potvrđuju da su istraženi derivati dinitrozobenzena prikladni molekularni modeli koji bi se mogli koristiti za dizajniranje i proučavanje bimolekularnih slojeva na metalnim površinama.

(53 stranice, 48 slika, 5 tablica, 46 literaturna navoda, izvornik na hrvatskom jeziku)

Ključne riječi: samoudruženi molekularni slojevi, dinitrozobenzeni, polimerizacija, pretražna tunelirajuća mikroskopija, mikroskopija atomskih sila

Mentor: Doc. dr. sc. Ivana Biljan

Komentor: Dr. sc. Marko Kralj

§ SUMMARY

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

DIMERIZATION OF DINITROBENZENE DERIVATIVES ON A GOLD SURFACE

TIN KLAČIĆ

Division of Organic Chemistry, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia

Two dinitrosobenzenes derivatives were synthesized with carefully designed structures which makes them suitable for binding to the gold surface via a sulfur atom. By their adsorption on a flat gold (111) surface self-assembled molecular layers were prepared. Characterization of the prepared layers by scanning tunneling microscope (STM) and atomic force microscope (AFM) showed that dinitrosobenzenes derivatives form self-assembled monolayers (SAMs) and self-assembled bilayers (SABs) on a gold (111) surface. Furthermore, the average thickness of the prepared layers was determined by AFM measurements. Due to positions of the nitroso groups within the SAMs there is a possibility for lateral polymerization of units of studied derivatives, but also for vertical dimerization with molecules from the solution. Therefore, by modeling with semiempirical PM6 and DFT B3LYP/3-21G method models were developed and the most stable structure of studied self-assembled molecular layers was established. The results of the present study demonstrate that dinitrosobenzenes represent convenient molecular models that can be used for systematic design and study of bilayers on metal surfaces.

(53 pages, 48 figures, 5 tables, 46 references, original in Croatian)

Keywords: self-assembled molecular layers, dinitrosobenzenes, polymerization, scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy

Supervisor: Dr. Ivana Biljan, Assistant professor

Co-supervisor: Dr. Marko Kralj

§ ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Tin Klačić
Datum rođenja: 23.07.1993.
Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2000. – 2008. Osnovna škola “Antuna Augustinčića” u Zaprešiću
2008. – 2012. V. gimnazija u Zagrebu
2012. – 2015. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
2015. – danas Diplomski studij kemije, istraživački smjer, grane: fizikalna i organska kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Popis znanstvenih radova

Objavljeni:

1. M. Đaković, T. Portada, T. Klačić, N-(4-Methylbenzyl)-3-nitroaniline, *Acta Cryst. E* **68** (2012) o1967

U postupku objavljivanja:

2. T. Portada, T. Klačić, Polarimetar kao nastavno pomagalo, *Kem. Ind.* **65** (2016)

Sudjelovanje na znanstvenim skupovima

1. T. Klačić, T. Portada, M. Žgela, M. Štetić, *Ovisnost brzine hidrolize saharoze o koncentraciji klorovodične kiseline*, XXIII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Osijek, 21.-24.04.2013.
2. T. Klačić, D. Vušak, M. F. Horvat, J. Radanović, *Ovisnost temperature zraka o koncentraciji ugljikovog(IV) oksida*, 1. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 25.10.2014.

Članstvo

Hrvatsko kemijsko društvo

Stipendije

2012. – 2013. Državna stipendija

2013. – 2014. Stipendija Saveza za energetiku Hrvatske