



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Laura Nuić

**POLIMERIZACIJA AROMATSKIH C-NITROZO
SPOJEVA NA POVRŠINAMA – UTJECAJ
STRUKTURE I EKSPERIMENTALNIH PARAMETARA**

DOKTORSKI RAD

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

Zagreb, 2025.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Laura Nuić

**POLYMERIZATION OF AROMATIC C-NITROSO
COMPOUNDS ON SURFACES – INFLUENCE OF
STRUCTURE AND EXPERIMENTAL
PARAMETERS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: Dr. Ivana Biljan, Associate Professor

Zagreb, 2025.

Ova doktorska disertacija izrađena je na Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ivane Biljan.

Doktorska disertacija izrađena je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom:
„Od aromatskih spojeva s dušikom do novih funkcionalnih organskih materijala“
(IP-2020-02-4467).

Zahvale

“Science is a way of thinking much more than it is a body of knowledge.”

Carl Sagan

Ispred svog imena stavljam titulu *dr. sc.* što meni označava važnu životnu prekretnicu i krunu godina truda, odricanja i predanosti. Ipak, ta titula je samo simbol jednog mnogo dubljeg putovanja – putovanja stjecanja znanja, suočavanja s izazovima i rasta kroz iste. A dokaz tog puta upravo držite u rukama. Za sve one koji će čitati ovu disertaciju, bilo da traže inspiraciju, znanje, ohrabrenje ili možda tek utjehu, nadam se da će vam ove stranice biti od pomoći.

Za mene, doktorat nije bio samo akademski izazov, već proces sazrijevanja, kako znanstvenog, tako i osobnog. Iza mene su četiri godine ispunjene istraživanjima, neuspjelim pokusima, sumnjama, ali i trenucima nevjerojatnog entuzijazma i otkrića. Bilo je to putovanje puno eksperimenata koji su češće završavali s više dima nego rezultata, beskrajnih pokušaja i unutarnjih borbi. No upravo kroz te izazove naučila sam što znači biti ustrajna i kad motivacija izostane, vjerovati u sebe i kad rezultati ne govore u moju korist i ponovno se podići kad je najteže. Naučila sam da biti znanstvenik znači biti i radoznao i tvrdoglav, i snalažljiv i precizan često istovremeno balansirajući između različitih područja života. Sve to oblikovalo me u osobu koja završava jedno veliko poglavlje, ne samo profesionalno nego i osobno.

“Only a few know how much one must know to know how little one knows.”

Werner Heisenberg

Prva i najbitnija zahvala ide mojoj mentorici i šefici, izv. prof. dr. sc. Ivani Biljan, koja nije bila samo moj znanstveni vodič, već i prijatelj i oslonac. Hvala Vam što ste me primili „pod svoje“ s povjerenjem, podrškom i vjerom. Hvala na savjetima, šalama, utjehama kad su najviše trebale i na prostoru da budem svoja i učim. Raditi s Vama bilo je istinsko zadovoljstvo i čast.

Zahvaljujem i kolegama sa Zavoda za organsku kemiju jer zbog vas posao nije bio „samo posao“, već drugi dom. Posebno hvala Barbari, Danijeli, Zlatanu i Toniju; zbog vas sam dobila ne samo kolege, nego i prijatelje.

Posebna zahvala ide i profesorima i kolegama koji su mi svojim znanjem, razumijevanjem i humorom pomogli sagledati znanost iz različitih kutova; osobito Tinu i Juraju.

Veliko hvala i suradnicima: dr. sc. Ani Senkić, dr. sc. Nataši Vujičić, dr. sc. Marku Kralju i dr. sc. Ivi Šrut Rakić s IF-a, dr. sc. Mateju Bubašu s IRB-a te dr. sc. Igoru Rončeviću sa Sveučilišta u Manchesteru. Vaše znanje, profesionalnost i pristupačnost su obogatili ovaj doktorat i nadam se da ćemo ponovno surađivati.

Kad su u pitanju prijatelji, neke osobe su došle, neke otišle, ali svima sam zahvalna. Svatko od vas ostavio je trag na ovom putovanju. Hvala vam za smijeh, savjete, podršku i sve lijepe uspomene. Bez vas, ovaj doktorat ne bi imao ni približno ovoliko boja.

Najveća zahvala ide ipak mojim roditeljima koji su moj najčvršći oslonac. Hvala vam na bezuvjetnoj podršci, nesebičnosti, odricanjima i ljubavi. Vaša strpljivost, razumijevanje i neiscrpna spremnost da me ohrabrite u trenucima sumnje dali su mi snagu da nastavim i kad je bilo najteže. Posebno hvala i mojoj baki, jedinoj koja je doživjela ovaj trenutak sa mnom, navijajući najglasnije za mene uz moje roditelje. Seka, ti si moj najbolji prijatelj i „partner u zločinu“, moje sidro i moj vjetar u leđa, uz tebe je svaki korak bio lakši.

Iako ovaj doktorat nosi moje ime, iza svakog slova, svakog retka i svakog eksperimenta stoje more ljudi i svima im od srca hvala.

Laura

Sadržaj

SAŽETAK	XIII
ABSTRACT	XV
§ 1. UVOD	17
1.1. Cilj i svrha rada.....	18
§ 2. LITERATURNI PREGLED	22
2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi	22
2.1.1. Svojstva aromatskih C-nitrozo spojeva	22
2.1.2. Sinteza aromatskih C-nitrozo spojeva.....	25
2.1.3. Polimerizacija aromatskih C-nitrozo spojeva	26
2.2. Samoudruženi molekularni slojevi	28
2.2.1. Samoudruživanje organskih molekula na površinama.....	28
2.2.2. Samoudruživanje organosumporovih spojeva na površini zlata.....	30
2.2.3. Samoudruživanje derivata nitrozobenzena na Au(111) površini	36
2.3. Tanki filmovi na površinama	43
2.3.1. Priprava tankih filmova na površinama	43
2.3.2. Tanki filmovi kao organski poluvodiči.....	46
2.4. Tehnike karakterizacije tankih filmova na površinama	50
2.4.1. Elipsometrija.....	50
2.4.2. Mikroskopija s pretražnom sondom	54
2.4.3. Nano-FTIR spektroskopija	61
2.4.4. Ramanova spektroskopija	62
2.4.5. Tenziometrija	63
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	65
3.1. Priprava i karakterizacija derivata nitrozobenzena.....	65
3.1.1. Priprava 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (1)	66
3.1.2. Priprava 1,4-dinitrozobenzena (2).....	68
3.1.3. Priprava bis(4-nitrozofenil)etana (3).....	69
3.1.4. Priprava bis(4-nitrozofenil)metanona (4).....	69
3.1.5. Priprava bis(4-nitrozobenzil)-disulfida (7).....	70
3.1.6. Priprava bis(4-nitrozofenil)-disulfida (6)	72
3.1.7. Priprava 1,2-bis(4'-nitrozo-[1,1'-bifenil]-4-il)-disulfida (7)	74
3.1.8. Priprava 4,4'-dinitrozo-1,1'-bifenila (8)	78
3.1.9. Priprava bis(4-nitrozofenil)metana (9).....	78

3.2. Priprava azodioksidnih tankih filmova na površinama	80
3.2.1. Priprema podloge supstrata za pripravu azodioksidnih tankih filmova	80
Priprema podloge Au(111).....	80
Priprema podloge Si/SiO ₂	81
Priprema podloge HOPG-a	81
3.2.2. Priprava azodioksidnih tankih filmova	81
Priprava azodioksidnih filmova tehnikom samoudruživanja iz otopine.....	81
Priprava azodioksidnih filmova tehnikom nakapavanja	82
Priprava azodioksidnih filmova tehnikom rotacijskog nanošenja	82
3.3. Metode karakterizacije azodioksidnih filmova	83
3.3.1. Elipsometrija.....	83
3.3.2. Mikroskopija atomskih sila (AFM)	83
3.3.3. Nano-FTIR spektroskopija.....	83
3.3.4. Pretražna tunelirajuća mikroskopija (STM)	84
3.3.5. Ramanova spektroskopija	84
3.3.6. Tenziometrija	84
3.3.7. UV/Vis difuzna refleksijska spektroskopija.....	85
3.3.8. Spektroskopska elipsometrija.....	86
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	87
4.1. Polimerizacija aromatskih dinitrozo spojeva potaknuta terminalnim nitrozo skupinama junosloja na površini zlata.....	88
4.1.1. Strukturna karakterizacija spojeva 1–4	89
4.1.2. Elipsometrija.....	89
4.1.3. AFM mikroskopija.....	91
4.1.4. Nano-FTIR spektroskopija.....	94
4.2. Samopolimerizacija aromatskih dinitrozo spojeva s disulfidnom skupinom na površini zlata	96
4.2.1. Sintaza i strukturna karakterizacija spojeva 5–7	97
4.2.2. Ramanovi spektri filmova spojeva 5–7 na Au(111) površini	98
4.2.3. Elipsometrija i tenziometrija.....	100
4.2.4. AFM mikroskopija.....	103
4.2.5. STM mikroskopija	106
4.2.6. Usporedba filmova spojeva 5–7 na Au(111) površini.....	109
4.3. Lateralna polimerizacija aromatskih dinitrozo spojeva na različitim površinama.....	110
4.3.1. Strukturna karakterizacija spojeva 2, 8 i 9	110
4.3.2. AFM mikroskopija.....	111

4.3.3. Ramanova spektroskopija	124
4.3.4. UV/Vis difuzna refleksijska spektroskopija	128
4.3.5. Spektroskopska elipsometrija	128
§ 5. ZAKLJUČAK.....	131
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	135
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	137
§ 8. DODATAK.....	XIV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XLV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

POLIMERIZACIJA AROMATSKIH C-NITROZO SPOJEVA NA POVRŠINAMA – UTJECAJ STRUKTURE I EKSPERIMENTALNIH PARAMETARA

Laura Nuić

Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u
Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb

Istražena je polimerizacija aromatskih C-nitrozo spojeva na površinama s ciljem razvoja azodioksidnih tankih filmova s podesivim svojstvima. Proučen je utjecaj strukture i eksperimentalnih parametara na morfološke i topografske karakteristike te optoelektronička svojstva pripremljenih filmova. Utvrđeno je da aromatski dinitrozo spojevi tvore azodioksidne oligomerne filmove interakcijama s nitrozo skupinama izloženima na međupovršini samoudruženog jednosloja na Au(111) površini. Nadalje, aromatski dinitrozo spojevi s disulfidnom funkcijskom skupinom samopolimerizaju na Au(111) površini preko azodioksidnih veza. Također je istražena lateralna polimerizacija aromatskih dinitrozo derivata na različitim čvrstim supstratima. Detaljno su okarakterizirani filmovi novog potencijalnog organskog poluvodiča, polimera 4,4'-dinitrozo-1,1'-bifenila. Ustanovljeno je da nanošenjem ovog polimera na površinu dolazi do smanjenja optičkog energijskog procjepa te da se isti može modulirati različitim metodama depozicije. Dobiveni rezultati čine temelj za daljnja istraživanja aromatskih dinitrozo spojeva kao građevnih jedinica za organske poluvodiče.

(179 stranica, 63 slika, 6 tablica, 187 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: aromatski dinitrozo spojevi/azodioksidni filmovi/organski poluvodiči/polimerizacija/ tanki filmovi

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

Rad prihvaćen: 03. rujna 2025.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Davor Kovačević
2. dr. sc. Marina Šekutor, v. zn. sur.
3. dr. sc. Ida Delač, zn. sur.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

POLYMERIZATION OF AROMATIC C-NITROSO COMPOUNDS ON SURFACES – INFLUENCE OF STRUCTURE AND EXPERIMENTAL PARAMETERS

Laura Nuić

Division of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of
Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb

The polymerization of aromatic C-nitroso compounds on surfaces was investigated, with the aim of developing azodioxy thin films with tunable properties. The influence of the structure and experimental parameters on the morphology, topography, and optoelectronic properties of the prepared films was studied. Aromatic dinitroso compounds were found to form azodioxy oligomeric films by interacting with nitroso groups exposed at the monolayer interface on the Au(111) surface. Furthermore, aromatic dinitroso compounds with a disulfide functional group self-polymerize on the Au(111) surface via azodioxy bonds. Lateral polymerization of aromatic dinitroso derivatives on several solid substrates was also explored. Films of a new potential organic semiconductor, polymer of 4,4'-dinitroso-1,1'-biphenyl, have been characterized in detail. It was found that deposition of this polymer on the surface reduces its band gap, allowing its modulation by different deposition methods. The obtained results form the basis for further research of aromatic dinitroso compounds as building blocks for organic semiconductors.

(179 pages, 63 figures, 6 tables, 187 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: aromatic dinitroso compounds/azodioxy films/organic semiconductors/polymerization/thin films

Supervisor: Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor

Thesis accepted: September 3rd 2025

Reviewers:

Dr. Davor Kovačević, Professor
Dr. Marina Šekutor, Senior Research Associate
Dr. Ida Delač, Research Associate

§ 1. UVOD

Potencijalna primjena materijala nalazi se u središtu suvremenih znanstvenih istraživanja, pri čemu su ona usmjerena na detaljno istraživanje postojećih i razvoj novih naprednih materijala. Fokus istraživanja nije samo na razumijevanju temeljnih svojstava materijala, već i na njihovoj optimizaciji i prilagodbi za specifične primjene u različitim područjima. Zbog toga su funkcionalni materijali ključni za rješavanje postojećih izazova i razvoj novih tehnologija s ciljem poboljšanja kvalitete života. Iz tog razloga posebna pažnja usmjerena je na znanstvena područja koja posjeduju visok inovacijski i primjenjivi potencijal, što rezultira njihovim ubrzanim razvojem. Među njima se posebno ističu nanotehnologije odnosno područje usmjereno na proučavanje struktura nanometarskih dimenzija. Zahvaljujući svojim jedinstvenim svojstvima i širokim mogućnostima primjene, nanomaterijali su postali jedno od središnjih područja istraživanja u suvremenoj znanosti.

Potreba modernog društva za funkcionalnim i višenamjenskim materijalima nanometarskih dimenzija potiče znanstvenike na pronalaženje novih načina dizajna takvih materijala. Strategija „odozdo prema gore“ (engl. *bottom-up*) kojom se priroda služi za stvaranje složenih hijerarhijskih struktura inspiracija je za razvoj inovativnih funkcionalnih materijala željenih i prilagodljivih svojstava.¹⁻⁶ Molekularno samoudruživanje, kao jedna od najatraktivnijih tehnika „odozdo prema gore“, predstavlja spontano povezivanje građevnih jedinica u uređene nanostrukture.

Istraživanje fenomena samoudruživanja na površinama predstavlja učinkovit put za pripremu novih materijala s jedinstvenim svojstvima.^{7,8} Samoudruživanje na površinama, kao alat za oblikovanje nanostrukture, od sve većeg je interesa zbog širokog spektra potencijalne primjene na taj način pripremljenih materijala u raznim područjima poput katalize, litografije, medicine i nanoelektronike. Raznolikost primjene ove metode proizlazi iz mogućnosti relativno jednostavnog prilagođavanja svojstava krajnjih materijala modifikacijom funkcijskih skupina izloženih na međupovršini.^{6,9-14}

Pronalazak novih polimera koji se ponašaju kao organski poluvodiči važan je za unaprjeđenje elektroničkih svojstava funkcionalnih materijala, što omogućuje njihovu primjenu u naprednim tehnološkim uređajima. Napredak u ovom području omogućit će elektroničkoj industriji da odgovori na rastuće zahtjeve suvremenog društva za bržom i učinkovitijom

obradom podataka, poboljšanom komunikacijom i naprednijim načinima upravljanja informacijama.^{15–17}

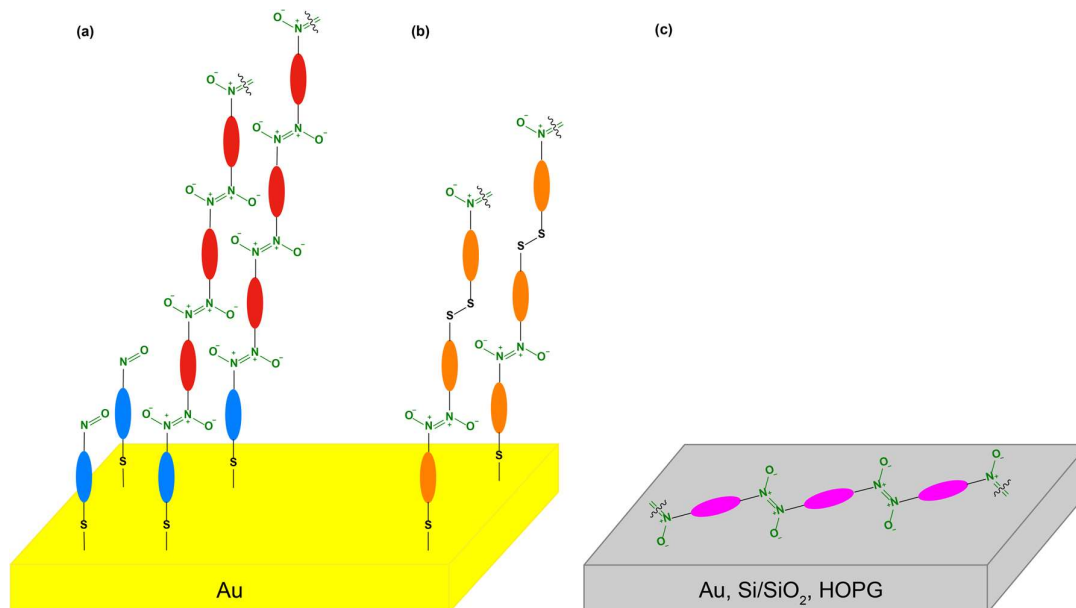
Nedavno provedena istraživanja pokazuju da aromatski C-nitrozo spojevi zbog svojih jedinstvenih svojstava predstavljaju pogodne kandidate za razvoj novih funkcionalnih materijala, pri čemu se ističe moguća primjena u dizajnu organskih elektroničkih uređaja^{18,19}. Derivati nitrozobenzena koji u svojoj strukturi sadrže funkcijsku skupinu sa sumporom mogu se spontano adsorbirati na Au(111) površinu iz otopine i formirati dobro uređene molekularne slojeve.^{20–22} Ukoliko molekule sadrže dvije ili više nitrozo skupina, one se mogu međusobno povezivati putem azodioksidnih veza, što dovodi do stvaranja azodioksidnih polimernih struktura.^{23–27} Jedan od istaknutih primjera je polimer izveden iz 1,4-dinitrozobenzena, najjednostavnijeg dinitrozo spoja, koji je okarakteriziran kao novi organski poluvodič s mogućom primjenom u fotodetektorima, organskim tranzistorima s efektom polja, itd.^{18,19,23,26,28} Pored najjednostavnijeg dinitrozo spoja i drugi aromatski dinitrozo derivati također su pokazali zanimljiva elektronička svojstva. Ipak, kako bi se azodioksidni polimerni filmovi mogli učinkovito koristiti kao organski poluvodiči u elektroničkim uređajima, nužno je dizajnirati uređene filmove na površinama. U tom kontekstu, ključno je provesti detaljna istraživanja koja će omogućiti bolje razumijevanje utjecaja eksperimentalnih i strukturnih parametara na nastanak i karakteristike tankih filmova 1,4-dinitrozobenzena i srodnih spojeva na površinama.

1.1. Cilj i svrha rada

Glavni cilj ovog istraživanja je ispitati mogućnost polimerizacije niza aromatskih C-nitrozo spojeva na različitim površinama te detaljno proučiti utjecaj strukturnih i eksperimentalnih parametara na nastanak i značajke azodioksidnih tankih filmova. Istraživanje bi pridonijelo razvoju azodioksidnih tankih filmova s potencijalnom primjenom u područjima kao što su molekularna elektronika i organski elektronički uređaji. Istraživanje u sklopu ovog doktorskog rada sastojat će se od tri dijela čiji je zajednički cilj priprava azodioksidnih tankih filmova na površinama (slika 1). U skladu s ciljem istraživanja, postavljene su tri hipoteze za svaki dio doktorskog rada, kako slijedi:

1. Nitrozo skupine izložene na međupovršini jednosloja na Au(111) površini potaknut će polimerizaciju aromatskih dinitrozo spojeva i nastanak azodioksidnih filmova.
2. Aromatski dinitrozo spojevi s disulfidnom skupinom samopolimerizirat će na Au(111) površini i tvoriti azodioksidne filmove.

3. Aromatski dinitrozo spojevi tvorit će azodioksidne filmove na površinama različitih čvrstih supstrata putem lateralnih interakcija nitrozo skupina.



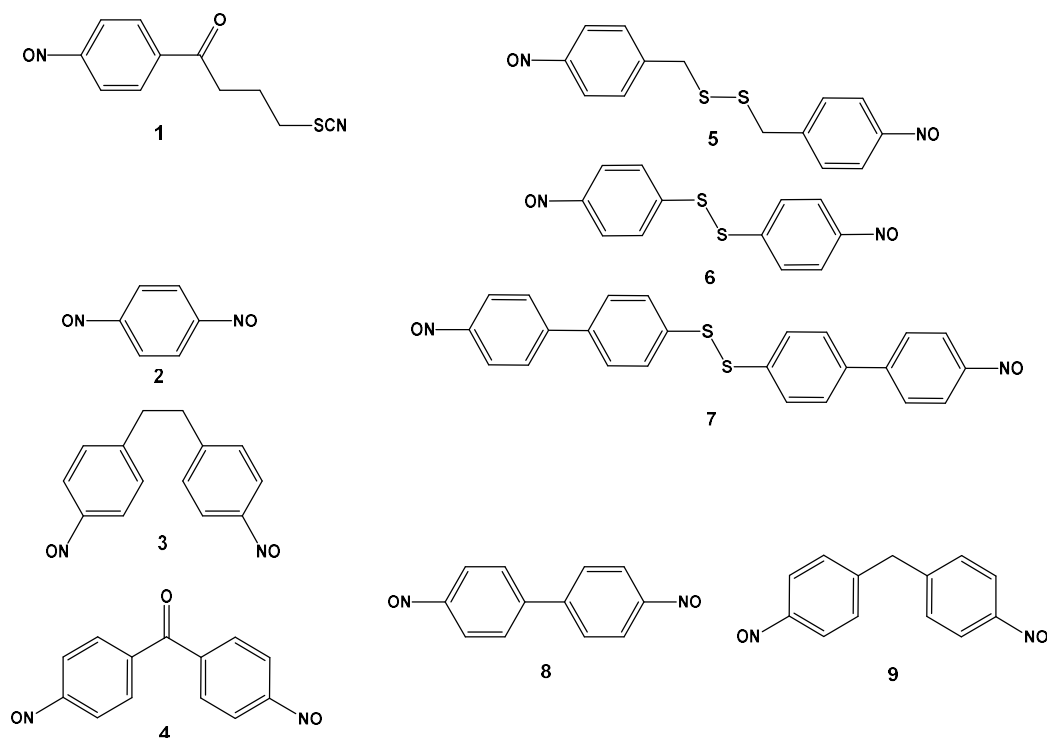
Slika 1. Nastanak azodioksidnih filmova na površinama: (a) Polimerizacija aromatskih dinitrozo spojeva potaknuta terminalnim nitrozo skupinama samoudruženog jednosloja, (b) Samopolimerizacija aromatskih dinitrozo spojeva s disulfidnom skupinom i (c) Polimerizacija aromatskih dinitrozo spojeva lateralnim interakcijama nitrozo skupina.

U prvom dijelu disertacije istražena je polimerizacija aromatskih dinitrozo spojeva potaknuta nitrozo skupinama izloženim na međupovršini prethodno pripravljenog samoudruženog jednosloja 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (**1**) na Au(111) površini (slika 1a). Za ciljanu pripremu jednosloja korišteni su eksperimentalni uvjeti utvrđeni ranijim istraživanjima.^{20,22} Kako bi se postavljena hipoteza detaljno ispitala, analiziran je utjecaj strukturnih parametara na polimerizaciju aromatskih dinitrozo spojeva na površini i nastanak azodioksidnih filmova. U tu svrhu istražena su tri aromatska dinitrozo derivata (1,4-dinitrozobenzen (**2**), bis(4-nitrozofenil)etan (**3**) i bis(4-nitrozofenil)metanon (**4**)) (slika 2) koji se razlikuju u broju fenilnih jedinica, rigidnosti i razmaknicama s različitim elektronskim utjecajem. Debljina i morfološke karakteristike azodioksidnih filmova pripravljenih pri različitim vremenima adsorpcije određene su elipsometrijom i mikroskopijom atomskih sila (engl. *atomic force microscopy*, AFM). Nadalje, kemijski sastav filmova na nanoskali po prvi

puta istražen je nano-Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom (nano-FTIR spektroskopijom) na Institutu za fiziku u Zagrebu. Ova mjerenja dokazala su prisustvo azodioksidnih skupina unutar filmova.

U drugom dijelu disertacije sintetizirani i okarakterizirani su novi aromatski C-nitrozo spojevi koji sadrže disulfidnu skupinu za vezanje na Au(111) površinu. Istražena je adsorpcija, samoudruživanje i moguća polimerizacija sintetiziranih spojeva na površini zlata (slika 1b). Za razliku od prvog dijela istraživanja u kojem je polimerizacija potaknuta nitrozo skupinama izloženim na međupovršini jednosloja, novi derivati zbog prisustva disulfidne skupine i dviju aromatskih C-nitrozo skupina mogu samopolimerizirati na površini zlata. Time je postavljena druga hipoteza istraživanja. Ispitan je odnos između molekulske i površinske strukture te su u tu svrhu sintetizirana tri nova aromatska C-nitrozo derivata koji se razlikuju u broju fenilnih prstenova i prisustvu alkilnog bočnog lanca (bis(4-nitrozobenzil)disulfid (5), bis(4-nitrozofenil)disulfid (6) i 1,2-bis(4'-nitrozo-[1,1'-bifenil]-4-il)disulfid (7)) (slika 2). Za pripremu novih aromatskih C-nitrozo derivata funkcionaliziranih disulfidnom skupinom prvo je bilo potrebno osmisliti sintetski put te potom provesti detaljnu optimizaciju sintetskih postupaka. Posljednji korak sinteze u slučaju sva tri derivata bila je redukcija odgovarajućeg nitro derivata do *N*-hidroksilamina, koji je potom bez izolacije oksidiran do željenog nitrozo spoja. Za karakterizaciju produkata korištene su jedno- i dvodimenzijske tehnike spektroskopije nuklearne magnetske rezonancije (NMR) u otopini, infracrvena spektroskopija (IR) i spektrometrija masa (MS). Nitrozo/azodioksidni filmovi novih aromatskih C-nitrozo derivata pripremljeni su uranjanjem čistog Au(111) supstrata u otopinu odgovarajućeg spoja poznate koncentracije na određeno vrijeme pri sobnoj temperaturi. U svrhu smanjenja broja defekata i poboljšanja kvalitete filmova po potrebi je dodatno provedeno naknadno zagrijavanje supstrata zlata s adsorbiranim molekulama u otopini. Također ispitan je i utjecaj vremena adsorpcije na nastanak i karakteristike ovih filmova. Topografske i morfološke značajke dobivenih filmova istražene su AFM-om i pretražnom tunelirajućom mikroskopijom (engl. *scanning tunneling microscopy*, STM) dok je prosječna debljina filmova određena elipsometrijom. Tenziometrija je korištena za mjerenje kontaktnih kutova, a kemijski sastav filmova analiziran je Ramanovom spektroskopijom. Detaljna karakterizacija potvrdila je drugu hipotezu, prema kojoj aromatski dinitrozo spojevi s disulfidnom skupinom mogu spontano polimerizirati na Au(111) površini tvoreći azodioksidne filmove.

Treći dio istraživanja bio je usmjeren na istraživanje lateralne polimerizacije spojeva s više aromatskih C-nitrozo skupina na dobro definiranim površinama različitih supstrata (Au(111), HOPG, Si/SiO₂) na čemu je temeljena zadnja postavljena hipoteza (slika 1c). U svrhu proučavanja utjecaja strukturnih parametara ispitana su tri aromatska dinitrozo derivata (1,4-dinitrozobenzen (**2**), 4,4'-dinitrozo-1,1'-bifenil (**8**) i bis(4-nitrozofenil)metan (**9**)) (slika 2) s jednim ili dva fenilna prstena, različitim razmaknicama između fenilnih prstenova te različitom sklonosti polimerizaciji u azodioksidge. Ispitan je utjecaj metode depozicije (metode nakapavanja i rotacijskog nanošenja) odgovarajućeg dinitrozo spoja određene koncentracije na čvrsti supstrat pri sobnoj temperaturi. Za određivanje topografije i morfologije dobivenih azodioksidnih filmova korištena je AFM mikroskopija. Optička svojstva i debljina filmova spoja **8** određeni su pomoću spektroskopske elipsometrije, a mjerenja su provedena na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Za karakterizaciju kemijskog sastava tankih filmova spoja **8**, kao i za ispitivanje njihove stabilnosti, primijenjena je Ramanova spektroskopija. Ova mjerenja izvedena su na Institutu za fiziku u Zagrebu.



Slika 2. Strukturne formule spojeva korištenih za istraživanje nastanka azodioksidnih filmova na raznim površinama.

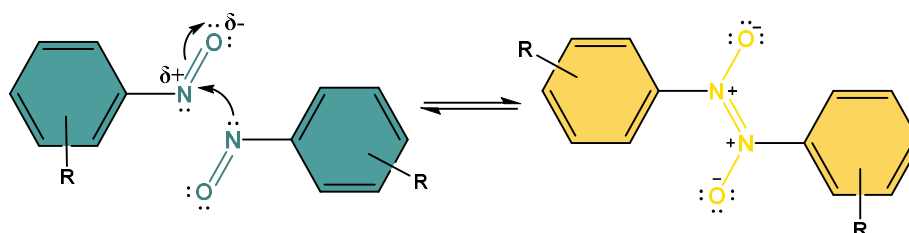
§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi

2.1.1. Svojstva aromatskih C-nitrozo spojeva

Aromatski C-nitrozo spojevi predmet su proučavanja već dugi niz godina zbog zanimljivih jedinstvenih svojstava, a time i raznovrsnih potencijalnih primjena u kemiji materijala te kao međuprodukata u organskoj sintezi, omogućujući pripravu širokog spektra spojeva. Sintaza roditeljskog spoja, nitrozobenzena, koju je 1874. godine izveo Adolf Baeyer²⁹ reakcijom difenilžive i nitrozil-bromida, označila je početak istraživanja aromatskih C-nitrozo spojeva. Spomenuta klasa spojeva posjeduje nitrozo (-N=O) funkcijsku skupinu vezanu na benzenski prsten koja je specifična po svojoj reaktivnosti, ambivalentnim svojstvima te sposobnosti dimerizacije.

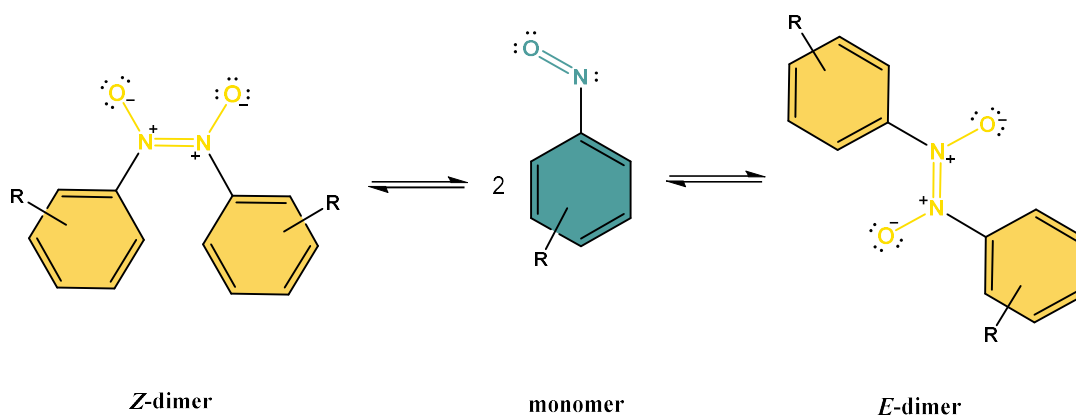
Zanimljivo svojstvo nitrozo skupine je njezina sposobnost da djeluje i kao nukleofil i kao meta za napad nukleofila. Atom dušika nitrozo skupine, zahvaljujući svojim n -elektronima, može se ponašati kao nukleofil. Međutim, zbog prisutnosti elektronegativnijeg atoma kisika u neposrednoj blizini, isti atom dušika može postati parcijalno pozitivno nabijen te kao takav može primiti elektronski par od nukleofila (slika 3). Tijekom reakcije dimerizacije, nitrozo skupina pokazuje svoju ambivalentnu prirodu gdje iz dvije nitrozo skupine nastaje azodioksidna veza (-ON=NO-) koja je slabija od uobičajene kovalentne, ali jača od vodikove veze.^{28,30}



Slika 3. Ambivalentna priroda C-nitrozo skupine tijekom reakcije dimerizacije.

Dimerizacija nitrozo monomera preko azodioksidne veze može rezultirati nastankom azodioksida *E*- ili *Z*- konfiguracije. Aromatski C-nitrozo spojevi prisutni su kao monomeri u plinskoj fazi, dok u otopini postoji ravnoteža između monomera i dimera koja je pri sobnoj temperaturi pomaknuta prema monomernom obliku. Hlađenjem otopine ta ravnoteža se pomiče prema dimernom obliku pri čemu prevladava *Z*-azodioksid. U čvrstom stanju najčešće su

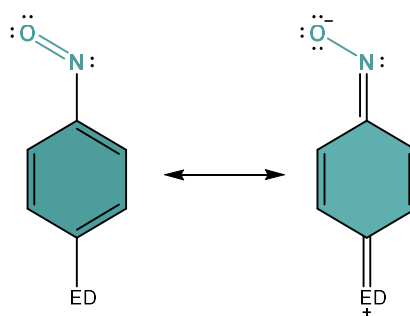
prisutni u dimernom obliku uglavnom *E*-konfiguracije. Izomerizacija između *E*- i *Z*-azodioksida (slika 4) u otopini odvija se isključivo preko monomernog oblika.^{28,31–33}



Slika 4. Ravnoteža između monomernog i dimernih oblika aromatskih C-nitrozo spojeva.

Sklonost nastanku dimernog ili monomernog oblika ovisi o strukturi molekule, temperaturi, otapalu, tlaku, kristalnoj fazi te prostornoj orijentaciji molekula.^{28,34}

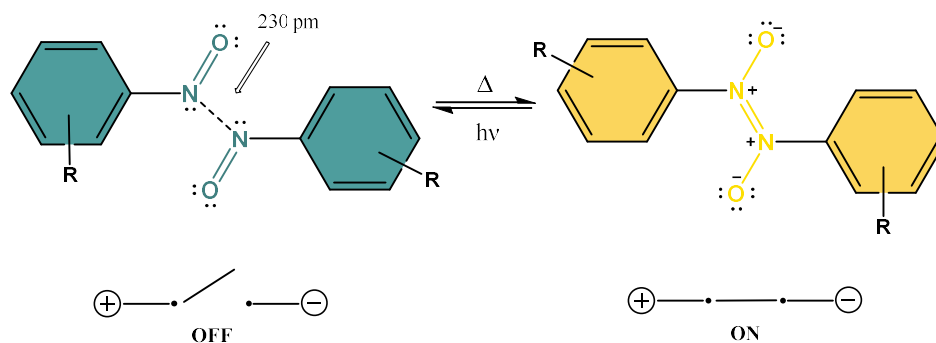
Prisutnost, položaj i priroda supstituenta na benzenskoj jezgri ima velik utjecaj na ravnotežu između monomernog i dimernog oblika. Aromatski C-nitrozo spojevi koji imaju elektron-donirajuću skupinu u *para*-položaju prema nitrozo skupini nisu skloni dimerizaciji zbog doprinosa rezonantne kinoidne strukture (slika 5). Ova rezonantna struktura posljedica je delokalizacije π -elektrona kroz benzenski prsten, a uzrokuje pomak ravnoteže prema nastanku monomernog oblika. Najbolji primjeri su *p*-nitrozoanilin i *p*-metoksinitrozobenzen^{31,35} koji ne dimeriziraju ni pod kojim uvjetima. S druge strane, prisutnost supstituenta s elektron-odvlačćim utjecajem pogoduje nastanku dimernog oblika. Dakle delokalizacija elektrona igra ključnu ulogu u određivanju stabilnosti spojeva i njihove sklonosti k dimerizaciji ili stabilizaciji monomernih oblika.²⁸



Slika 5. Rezonantne strukture *p*-supstituiranih aromatskih C-nitrozo spojeva s elektron-donirajućim supstutentima (ED).

Na sposobnost dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva utječe i raspored molekula u kristalnoj rešetci. Mijenjanjem uvjeta kristalizacije moguće je spojeve, koji su stabilni u dimernom obliku, izolirati i kao monomere. Primjeri takvih spojeva su *p*-bromonitrozobenzen i *p*-metilnitrozobenzen.³⁶

Drugo važno svojstvo je termokromni i fotokromni efekt koji ovi spojevi pokazuju u čvrstom stanju. Fotokromni i termokromni fenomeni temeljeni su na reverzibilnim strukturnim promjenama čime se omogućuje kontrola nad izmjenom između različitih oblika utjecajem vanjskih podražaja, poput svjetlosti ili temperature. U čvrstom stanju, aromatski C-nitrozo spojevi formiraju azodioksidne dimere koji su prepoznatljivi po žutoj ili bijeloj boji. Izlaganjem UV-zračenju pri kriogenim temperaturama (10–14 K) dolazi do fotodisocijacije dimera, pri čemu nastaju monomeri karakteristične plave ili zelene boje. Zagrijavanjem monomera (> 100 K) dolazi do ponovne dimerizacije (slika 6). Ovaj proces se može višestruko ponoviti bez značajnog gubitka učinkovitosti čineći ove sustave potencijalno korisnim u područjima poput molekularne elektronike. Posebno su zanimljivi kao kandidati za razvoj molekularnih „uključ-i-isključ-i“ (engl. „ON-OFF“) prekidača, senzora, optičkih memorija i sustava temeljenih na kontroliranom prijenosu informacija na nanoskali.^{30,32,37–42} Također, zanimljivo je da navedeni nitrozo/azodioksidni sustav uključuje cijepanje i ponovno stvaranje samo jedne kemijske veze za razliku od drugih literaturno poznatih fotokromnih sustava.³⁷



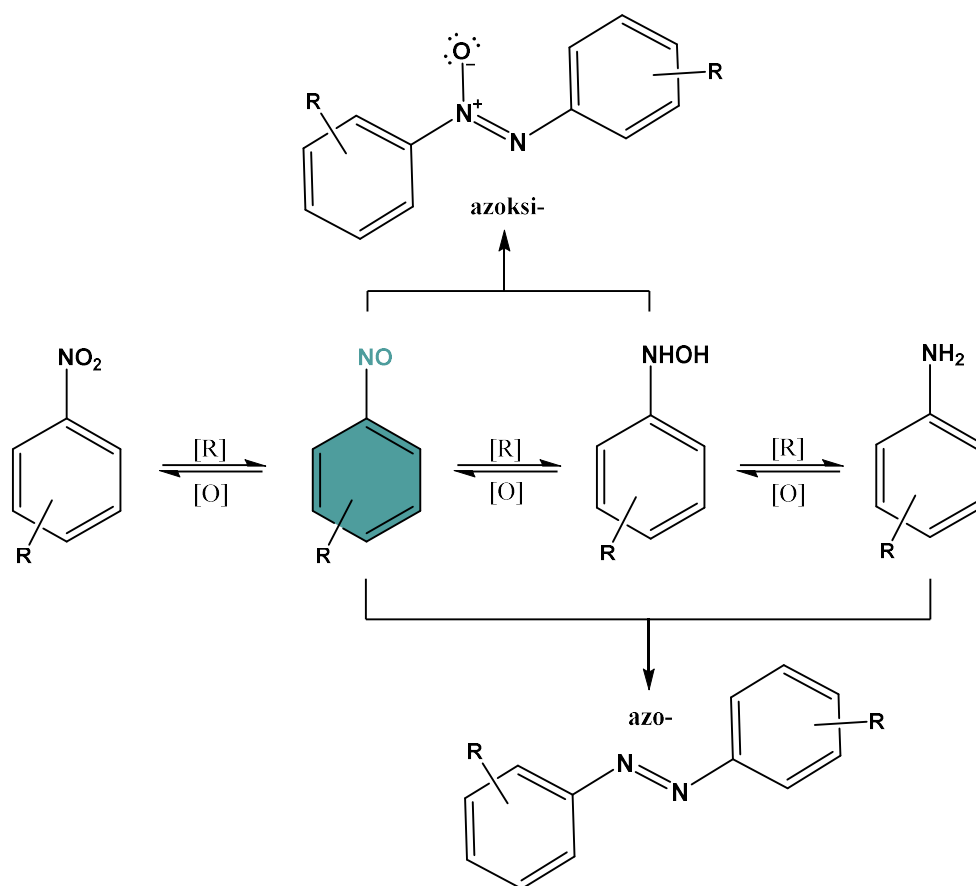
Slika 6. Fotokromni i termokromni efekt kod aromatskih C-nitrozo spojeva.

Međutim, izazov u praktičnoj primjeni ovih sustava ostaje njihova temperaturna osjetljivost, budući da većina ispitivanih spojeva pokazuje optimalne fotokromne odgovore pri kriogenim uvjetima. Stoga razvoj novih nitrozo/azodioksidnih sustava koji pokazuju fotokromni efekt pri sobnoj temperaturi predstavlja bitan korak prema njihovoj integraciji u funkcionalne napredne materijale.

2.1.2. Sinteza aromatskih C-nitrozo spojeva

Različiti sintetski pristupi omogućuju pripremu aromatskih C-nitrozo spojeva, bilo putem reakcija u otopini ili u čvrstom stanju. U sklopu izrade doktorskog rada koristit će se tri sintetska pristupa za pripremu odgovarajućih nitrozobenzena koji su detaljnije opisani u nastavku teksta.

Aromatski C-nitrozo spojevi pojavljuju se kao međuprodukti na redoks skali između amino i nitro derivata (slika 7). Stoga su za njihovu pripremu pogodne i najčešće korištene oksidacijske ili redukcijske metode u otopini. Pritom je ključno pažljivo kontrolirati reakcijske uvjete kako bi se selektivno dobio željeni nitrozo spoj i izbjeglo stvaranje neželjenih nusprodukata poput azo- i azoksi- derivata, a time i lošija iskorištenja.^{28,31,43–45}



Slika 7. Priprava aromatskih C-nitrozo spojeva oksidacijsko-redukcijskim metodama s prikazanim sporednim reakcijama.

Klasične redukcijske metode pripreme nitrozo spojeva odvijaju se na način da se odgovarajući nitrobenzen najprije reducira do *N*-fenilhidroksilamina, koji se zatim bez izolacije oksidira do željenog nitrozobenzenskog derivata.²⁸ Za provođenje prvog koraka koriste se slabi

reducensi poput cinka u prahu u prisutnosti amonijeva klorida dok se oksidacija *N*-fenilhidroksilamina provodi blagim oksidansima poput otopine željezova(III) klorida, otopine natrijevog bikromata u sumpornoj kiselini ili srebrovog(I) karbonata na celitu.^{28,31,46–48}

Priprava aromatskih C-nitrozo spojeva oksidacijskim metodama temelji se na oksidaciji odgovarajućih amina ili *N*-hidroksilamina za što je dostupan velik izbor mogućih oksidansa.^{49–51} Među brojnim oksidacijskim sredstvima, *Oxone* (smjesa kalijevog peroksosulfata, kalijevog sulfata i kalijevog hidrogensulfata) se posebno ističe zbog visoke selektivnosti i dobrih iskorištenja.^{52,53}

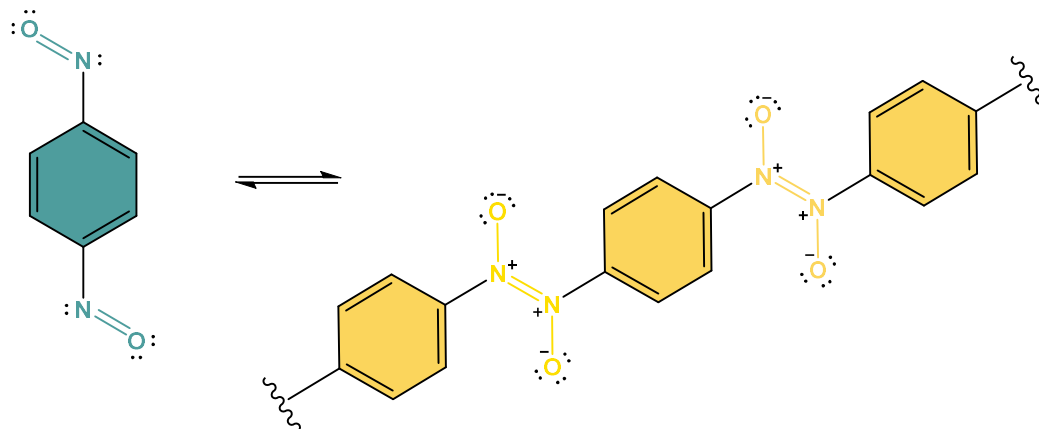
Mehanokemijska sinteza je još jedna metoda koja se pokazala učinkovitom za pripravu aromatskih C-nitrozo spojeva, a k tome je i ekološki prihvatljivija. Proces se temelji na mljevenju polaznih spojeva pri čemu mehanička energija, generirana sudaranjem kuglica u kugličnom mlinu, omogućuje prijenos energije reaktantima i potiče kemijsku reakciju. Ivan Halasz⁴⁴ i suradnici pokazali su da mljevenje *p*-supstituiranih anilina u prisutnosti *Oxone*-a i natrijeva hidrogenkarbonata bez dodatka otapala rezultira visokim iskorištenjem željenih nitrozo produkata. Korištenje natrijevog hidrogenkarbonata kao sredstva za neutralizaciju kiselih vrsta nastalih tijekom oksidacije te mogućnost izolacije nitrozo spoja iz reakcijske smjese sublimacijom doprinijeli su znatno većim iskorištenjima. Međutim, metoda pročišćavanja sublimacijom moguća je isključivo s nitrozo spojevima koji imaju visok tlak para.^{28,54,55}

2.1.3. Polimerizacija aromatskih C-nitrozo spojeva

Derivati aromatskih C-nitrozo spojeva, koji sadrže dvije ili više nitrozo skupina, posebno su interesantni zbog svoje sposobnosti da tvore različite vrste azodioksidnih oligomera ili polimera. Ovi spojevi mogu stvarati jednodimenzijske (1D), dvodimenzijske (2D) ili trodimenzijske (3D) strukture što im omogućuje širok spektar primjene kao naprednih funkcionalnih materijala u različitim područjima.^{24,26,43,47}

Ideja o polimerima s azodioksidnim vezama pojavila se prije više od 130 godina, a prvi su je predstavili R. Nietzsche i F. Kehrman.⁵⁶ Najopsežnije su istraživani dinitrozobenzeni, pri čemu se ističe 1,4-dinitrozобенzen koji polimerizira u izuzetno stabilan 1D azodioksidni polimer, poli(1,4-fenilazo-*N,N'*-dioksid) (PNND) (slika 8). Ovaj polimer pokazuje karakteristike organskog poluvodiča (engl. *organic semiconductor*, OSC) što ga čini prikladnim za konstrukciju fotodetektora, dioda koje emitiraju svjetlost (engl. *light emitting diodes*,

LEDs)^{18,19,55} te organskih tranzistora s efektom polja (engl. *organic field-effect transistors*, OFETs).¹⁹ Polimerizacija dinitrozobenzena odvija se iznimno brzo i spontano pri sobnoj temperaturi, bez potrebe za inicijatorom, što je čini posebno zanimljivom i praktičnom.²⁶



Slika 8. Polimerizacija 1,4-dinitrozobenzena u poli(1,4-fenilazo-*N,N'*-dioksid).

Nedavna istraživanja su se usmjerila na razne aromatske dinitrozo spojeve kao potencijalne organske poluvodiče zbog njihovih interesantnih elektroničkih svojstava.^{19,25} Također, istražuju se spojevi s višestrukim nitrozo skupinama koji mogu formirati 2D i 3D azodioksidne porozne mreže zbog moguće primjene u adsorpciji plinova kao što je ugljikov dioksid, katalizi i kao organskih poluvodiča.^{27,43,47,57}

Aromatski C-nitrozo spojevi, osim u čvrstom stanju i otopinama, mogu dimerizirati i/ili polimerizirati na metalnim površinama čime su se pokazali kao prikladni materijali za pripravu samoudruženih azodioksidnih dvoslojeva i/ili višeslojeva. Nadalje, nitrozo/azodioksidni sustav pokazuje fotokromno i termokromno ponašanje zbog čega bi se rastavljanje i sastavljanje azodioksidnih veza u filmovima moglo izvana kontrolirati UV-zračenjem i topline. Kao rezultat toga, ovakvi sustavi mogli bi biti korisni za razvoj novih funkcionalnih materijala u molekularnoj elektronici.^{21,22,39,58}

2.2. Samoudruženi molekularni slojevi

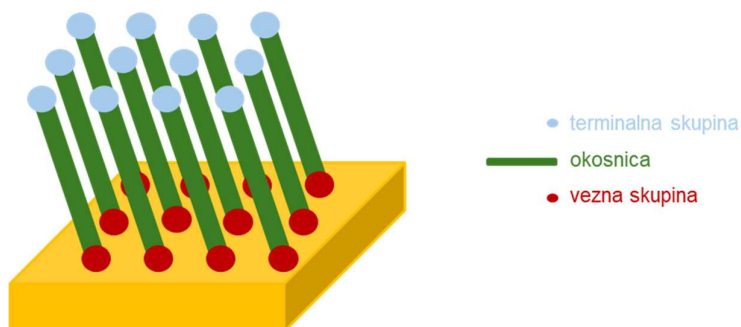
2.2.1. Samoudruživanje organskih molekula na površinama

Posljednjih godina filmovi organskih molekula na površinama privlače značajnu pozornost istraživačke zajednice zbog njihove brojne potencijalne primjene u raznim područjima. Međutim, njihovo istraživanje započelo je još početkom 20-og stoljeća kada su prvi put prepoznata njihova svojstva i mogućnost pripreme.⁷ Irving Langmuir i Katharine Blodgett⁵⁹ zaslužni su za razvoj metode za pripravu filmova organskih molekula na čvrstim supstratima. Spomenuta metoda podrazumijevala je prijenos udruženih amfifilnih molekula (danas poznatih kao Langmuirovi jednoslojevi) s tekućine na čvrsti supstrat. Iako su Langmuir-Blodgettovi filmovi od velikog značaja, njihova primjena je ograničena zbog termodinamičke i mehaničke nestabilnosti te složenosti pripreme.⁵⁹ Zisman⁶⁰ i suradnici su 1946. godine predstavili novi način pripreme organskih jednoslojeva na površinama koji je pokazao znatne prednosti pred dotad poznatim načinom pripreme Langmuir-Blodgett filmova.⁶ U svom istraživanju opazili su spontano formiranje uređenog jednosloja alkilamina adsorpcijom na površinu platine. Takvi sustavi danas su poznati kao samoudruženi jednomolekularni slojevi (engl. *self-assembled monolayer*, SAM) te se definiraju kao uređena molekulska udruženja nastala spontanom adsorpcijom aktivnog surfaktanta na površinu.⁷ Međutim, pravi napredak u području SAM-ova dogodio se tek 1980-ih godina, nakon objave rada Jacoba Sagiva⁶¹ o samoudruženim jednoslojevima organosilana na silicijevom oksidu i metalnoj površini te rada Ralpa Nuzza⁶² i Davida Allara o samoudruženim jednoslojevima dugolančanih alkil-disulfida na zlatu. Otprilike u to vrijeme dolazi i do razvoja tehnika poput STM mikroskopije koje su omogućile razumijevanje fundamentalnih fenomena samoudruživanja i strukture SAM-ova na molekularnoj razini.^{59,63} Osnovne prednosti SAM-ova proizlaze iz jednostavnosti pripreme, stabilnosti, visoke strukturne uređenosti te mogućnosti uvođenja različitih funkcijskih skupina, a time i relativno jednostavnog ugađanja površinskih svojstava što čini temelj njihove velike potencijalne primjene.

Primjene SAM-ova su brojne i uključuju vrlo različita područja od biologije i medicine (dizajn nosača lijekova, bioprepoznavanje, premazi za implantate, površinska sredstva za promjenu adhezije stanica i bakterija na površinama) preko zaštite materijala (zaštita od korozije i smanjenje trenja) do proizvodnje uređaja (dizajn senzora i biosenzora, molekularni motori, itd.).^{3,6,7,59,63,64} Veliki potencijal SAM-ova prepoznat je i u području molekularne elektronike za izradu i minijaturizaciju elektroničkih uređaja. Organski jednoslojevi i

višeslojevi na površinama mogli bi se iskoristiti za izgradnju svjetlosnih dioda organskih tankoslojnih tranzistora (engl. *organic thin-film transistors*, OTFT) i organskih tranzistora s efektom polja zahvaljujući upravo mogućnosti ugađanja elektroničkih i morfoloških svojstava relevantnih za odziv organskih elektroničkih uređaja. Iako ovi sustavi imaju veliki potencijal za primjenu u molekularnoj elektronici, postoje brojni izazovi koji se moraju prevladati i istražiti. Ključan izazov predstavlja postizanje većeg stupnja kontrole nad dizajnom 2D nanostrukture koje posjeduju visoku stabilnost i uređenost.^{2,6,9,10,65}

Tijekom procesa samoudruživanja, sastavne podjedinice (organske molekule) se udružuju tvoreći složeniju strukturu s manje stupnjeva slobode. Svaka molekula koja tvori SAM-ove na površini sadrži tri različita dijela: veznu skupinu, okosnicu i terminalnu skupinu (slika 9).



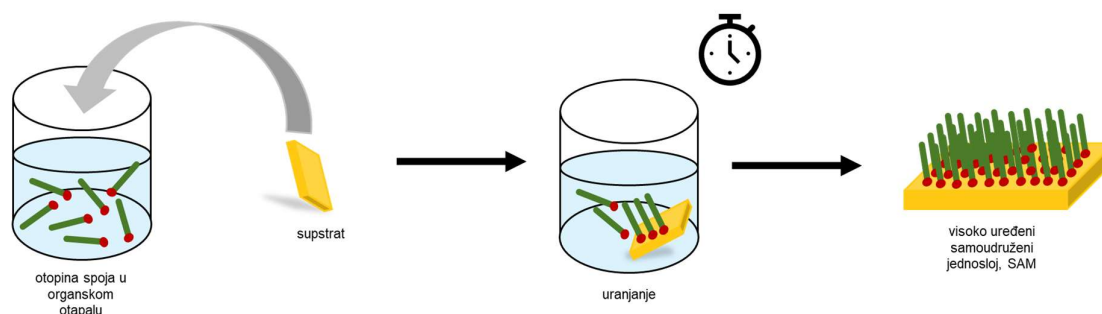
Slika 9. Osnovni dijelovi molekula koje grade samoudružene jednoslojeve.

Vezna skupina povezuje molekulu s površinom supstrata, najčešće putem jakih kovalentnih veza. Međumolekulske interakcije između okosnica, koje obično čine alifatski lanac ili aromatski prstenovi, osiguravaju učinkovito pakiranje molekula unutar sloja. Najvažnije međumolekulske interakcije su van der Waalsove sile, a uređenosti mogu doprinijeti i vodikove veze, dipol-dipol interakcije, π - π interakcije i dr. Također, okosnica utječe na vodljivost i optička svojstva površine. Terminalna skupina određuje specifična svojstva površine (hidrofilnost/hidrofobnost) te može poslužiti za vezanje specifičnih (bio)molekula ili nanostrukture preko kovalentnih veza ili slabih interakcija.^{2,3,9,66,67} Ovisno o strukturnim karakteristikama adsorbiranih molekula, SAM-ovi formirani na površini zlata pokazuju razliku u gustoći pakiranja i stupnju defekata, što izravno utječe na površinsku strukturu filmova i njihovu učinkovitost u potencijalnim primjenama. Stoga je pravilan dizajn građevnih jedinica od ključne važnosti, a omogućuje ga široka sintetska prilagodljivost organske kemije.

Supstrati za pripremu SAM-ova mogu biti ravne površine poput tankih filmova metala naparenih na staklo, silicij ili tinjac, uzorci jediničnog kristala ili zakrivljene nanostrukture. Od

navedenih supstrata najčešće se koriste tanki filmovi metala s dobro definiranim kristalnim uređenjem poput zlata, srebra, bakra i platine. Ukoliko metali kristaliziraju u plošno centriranoj kubičnoj rešetki, dobiveni filmovi će najčešće imati FCC(111) površinu odnosno heksagonalnu kristalnu rešetku. Zlato kao supstrat je najviše korišteno zbog svoje inertnosti te otpornosti na oksidaciju. Adsorbati organosumporovih spojeva (tiola, disulfida, tiocijanata, itd.) na površini zlata su najviše proučavani sustavi SAM-ova zbog velikog afiniteta sumpora prema zlatu.^{3,7,59,66,68,69}

SAM-ovi se mogu pripremiti iz plinske faze i otopine, pri čemu se potonji način koristi češće. Priprava iz plinske faze pogodna je za *in situ* praćenje dinamike organizacije SAM-ova. Postupak pripreve SAM-ova iz otopine uključuje uranjanje čistog supstrata u razrijeđenu otopinu odgovarajućeg spoja u pogodnom otapalu na određeno vrijeme (slika 10).



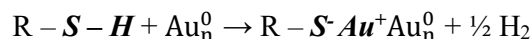
Slika 10. Proces pripreve samoudruženih jednoslojeva iz otopine.

Za alkiltiole supstrat je uronjen najčešće u etanolne otopine koncentracija $1\text{--}10\text{ mmol dm}^{-3}$ na 12–24 sata pri sobnoj temperaturi. Supstrat se potom izvadi iz otopine, ispere s velikom količinom otapala da se ukloni fizesorbirani sloj te se osuši u struji inertnog plina. Postoji nekolicina eksperimentalnih parametara koji utječu na strukturu krajnjeg SAM-a poput vrste otapala, koncentracije adsorbata, vremena adsorpcije, čistoće adsorbata i supstrata te samih strukturnih karakteristika adsorbata.^{3,7,66,68,70}

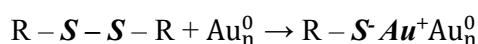
2.2.2. Samoudruživanje organosumporovih spojeva na površini zlata

Organosumporovi spojevi na površini zlata su najviše istraženi sustavi SAM-ova zbog velike tendencije ove klase spojeva za vezanje na zlato preko kovalentne veze S–Au jakosti 200 kJ mol^{-1} . Iako su mehanizam i dinamika samoudruživanja ove klase spojeva na površini zlata predmet intenzivnih istraživanja, njihovo potpuno razumijevanje i dalje nedostaje. Mehanizam vezanja različitih organosumporovih spojeva na zlato varira ovisno o njihovim strukturnim

karakteristikama, no zajednička im je kemisorpcija sumpora na zlato.^{62,71} U slučaju tiolne vezne skupine predložen je mehanizam prema kojem tijekom kemisorpcije dolazi do oksidativne adicije S–H veze na površinu zlata nakon čega slijedi reduktivna eliminacija vodika:



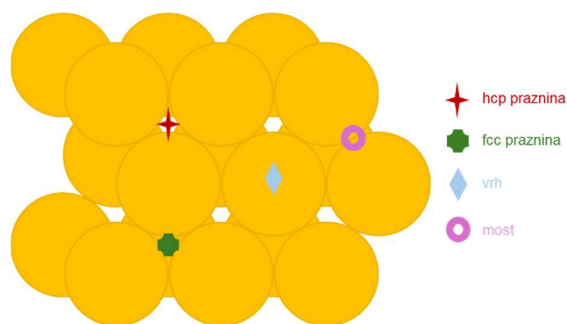
U slučaju disulfidne vezne skupine, tijekom kemisorpcije dolazi do oksidativne adicije S–S veze na površinu zlata^{69,72}:



Kao prekursor za pripremu SAM-ova može se upotrijebiti i tiocijanatna vezna skupina. Predložen je mehanizam prema kojem tijekom kemisorpcije dolazi do redukcije posredstvom površine uz izlazak cijanida^{73,74}:



Sumpor se na (111) površini zlata s heksagonskim kristalnim uređenjem može adsorbirati na više različitih položaja: hcp praznine, fcc praznine, vrhove, mostove i mjesta između praznine i mosta (slika 11). Unatoč brojnim istraživanjima, preferirano mjesto adsorpcije i dalje ostaje nerazjašnjeno te time i otvoreno za daljnja istraživanja.^{75–78}

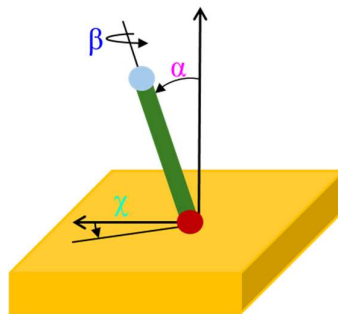


Slika 11. Adsorpcijska mjesta na FCC(111) površini koja je heksagonalnog kristalnog uređenja.

Budući da je konačna struktura SAM-ova rezultat nekoliko doprinosa poput interakcija molekula i supstrata, međumolekulskih interakcija te steričkih uvjeta, molekule koje grade

uređene jednoslojeve zauzet će različite orijentacije te će se različito pakirati na površini ovisno o jakosti tih interakcija.

Struktura okosnice unutar SAM-ova opisuje se sljedećim parametrima: kutom nagiba u odnosu na normalu površine (α), kutom zakretanja ravnine okosnice oko osi molekule (β) i azimutnim kutom (χ) (slika 12).

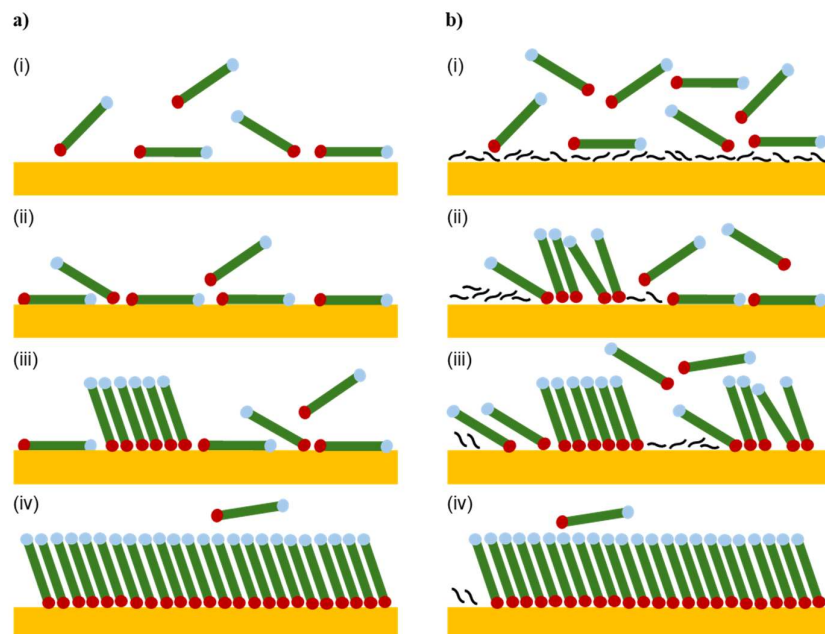


Slika 12. Prikaz molekule alkiltiola adsorbirane na površinu zlata s označenim kutovima koji opisuju njenu orijentaciju na površini.

Kut nagiba kod alkiltiolatnih SAM-ova iznosi oko 30° , kut zakreta oko 55° dok azimutni kut iznosi oko 14° što je utvrđeno eksperimentalno i računalno teorijom funkcionala gustoće (engl. *density functional theory*, DFT). Kod SAM-ova aromatskih tiolata molekule zauzimaju drugačiju orijentaciju te su zbog steričkih razloga u pravilu manje nagnute u usporedbi s molekulama u alkiltiolatnim SAM-ovima. SAM-ovi aromatskih spojeva privlače sve veću pozornost zbog njihovih elektroničkih svojstava i veće stabilnosti te time mogućih primjena u mikroelektronici.^{7,63,68}

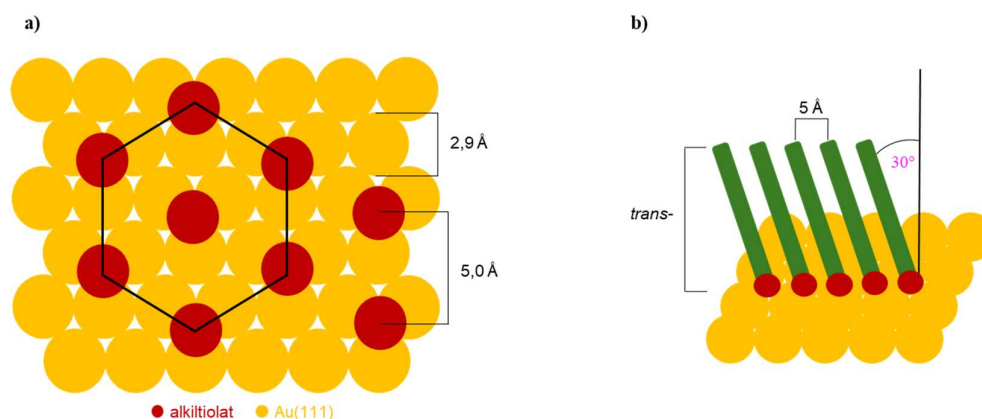
Proces adsorpcije molekula na površini istražen je uz pomoć raznih difrakcijskih i spektroskopskih tehnika od strane brojnih istraživačkih grupa.^{70,79–83} Većina provedenih istraživanja predlaže da je formiranje alkiltiolatnih filmova posredovano s dva procesa s različitim vremenima trajanja. Prvi proces traje iznimno brzo (u periodu od milisekunde do minute) nakon čega slijedi sporiji proces (od nekoliko sati do nekoliko dana) reorganizacije molekula kako bi se postigla maksimalna gustoća pakiranja molekula te minimizirali defekti.^{3,7,84} Budući da difrakcijske i spektroskopske metode pružaju prostorno uprosječene podatke o procesu adsorpcije, STM i AFM mikroskopije koje daju detaljniji uvid u lokalizirane molekularne procese tijekom samoudruživanja postale su ključne metode za proučavanje mehanizma i kinetike samoudruživanja tiolata na Au(111) površini. Tako su STM istraživanja omogućila identifikaciju strukturnih faznih prijelaza te pružila jasnu potporu predloženom

mehanizmu adsorpcije u dva koraka.^{3,63,85–90} Prethodno je spomenuto da se samoudruživanje organosumporovih spojeva na Au(111) površini može odvijati u plinskoj fazi i u tekućem mediju. Premda priprava SAM-ova iz plinske faze osigurava veću čistoću sustava i omogućuje detaljniji uvid u procese nastanka, njezina primjena je ograničena potrebom za komorom za ultravisoki vakuum^{63,88} i zahtjevom da građevne jedinice imaju odgovarajući tlak para, što rijetko biva slučaj u praksi. Predloženi mehanizam nastanka alkiltiolatnih SAM-ova na površini zlata iz plinske faze prikazan je na slici 13a. Početna faza uključuje mobilne molekule adsorbata fisorbirane (slika 13a (i)) na površinu zlata koje povećanjem prekrivenosti površine prelaze u kemisorbirane „ležeće“ ili „prugaste faze“ niske pokrivenosti površine molekulama (slika 13a (ii)) čija je molekularna os paralelna s površinom. Nakon ovog početnog koraka, započinje nukleacija tj. rast jednoslojeva (slika 13a (iii)) tijekom koje dolazi do postupnog uspravljanja molekula. U završnoj fazi visoke pokrivenosti površine molekulama tzv. „uspravnoj fazi“ dolazi do formiranja gusto pakirane organizirane domene u kojoj su molekule orijentirane gotovo okomito na površinu (slika 13a (iv))⁹¹ te je površina zlata potpuno zasićena. Formiranje SAM-ova iz otopine puno je teže detaljno okarakterizirati jer je sustav zbog prisutnosti molekula otapala složeniji u usporedbi s plinskom fazom. Predloženi mehanizam nastanka alkiltiolatnih SAM-ova na površini zlata iz otopine prikazan je na slici 13b. Pretpostavlja se da su u početnoj fazi molekule otapala pognute na površini, a brzina adsorpcije molekula adsorbata ovisi o jakosti interakcija između molekula otapala (slika 13b (i)). Nakon početne faze, proces nastanka SAM-ova iz otopine slijedi slične korake kao i u plinskoj fazi. U početnim fazama proces karakterizira niska pokrivenost površine pri čemu su molekule uglavnom u ležećoj fazi (slika 13b (ii)). S vremenom dolazi do uspravljanja molekula i formiranja „otoka“ molekula adsorbata (slika 13b (iii)). Kako proces napreduje, otoci se povećavaju i organiziraju u sve uređeniju strukturu, sve dok ne dođe do potpunog prekrivanja površine zlata (slika 13b (iv)).^{3,63,91}



Slika 13. Nastanak alkiltiolatnih samoudruženih jednomolekularnih slojeva na Au(111) površini s ilustriranim strukturnim faznim prijelazima iz (a) plinovite faze i (b) otopine.

Bez obzira na način pripreme alkiltiolatnih SAM-ova, bilo iz plinske faze ili otopine, molekule adsorbata u fazi potpune pokrivenosti gusto su raspoređene u heksagonskoj ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ rešetci (slika 14a). Lanci alkiltiola su u ovoj strukturi većinom u *trans*-konfiguraciji, nagnuti pod kutom oko 30° u odnosu na normalu na površinu s udaljenošću od približno 5 Å između atoma sumpora, a površina po molekuli iznosi 21,6 Å² (slika 14b).

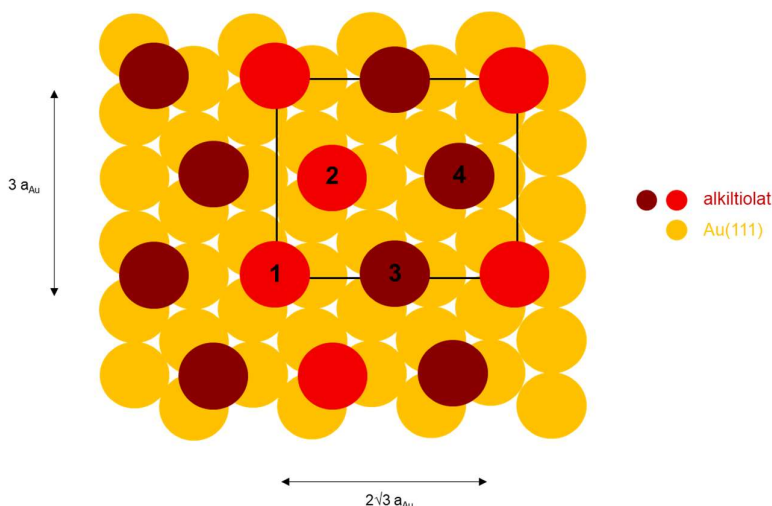


Slika 14. (a) Prikaz odozgo i (b) bočni prikaz heksagonske ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ strukture alkiltiolatnih samoudruženih jednomolekularnih slojeva na Au(111) površini u fazi potpune pokrivenosti.

U fazi potpune prekrivenosti površine može se opaziti i dodatna $c(4 \times 2)$ superstruktura odnosno $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ pravokutna rešetka (slika 15) s ortorompskom rešetkom koja sadrži četiri molekule adsorbata od kojih su dvije neekvivalentne. Razlika u visini molekula objašnjava se dvama modelima: prvim koji ju pripisuje različitim konformacijama i torzijskim kutovima, te drugim koji sugerira različita adsorpcijska mjesta sumpora na zlatu. Superstruktura je posebno izražena kod alkiltiolata srednje duljine lanca (~ 6 C atoma), a njezina pojava opada s duljinom lanca te se može povećati umjerenom termičkom obradom (40–55 °C).

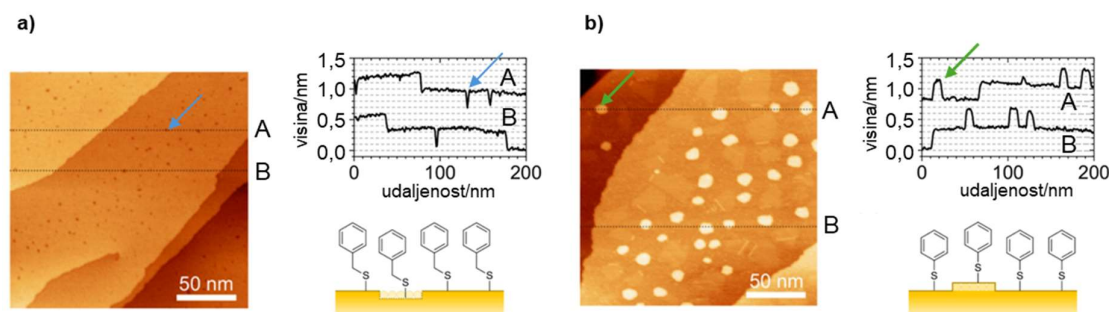
Pri nižoj pokrivenosti površine prisutan je širok spektar manje uređenih faza, koje uključuju različite strukture i metastabilne konfiguracije. U tim konfiguracijama molekule se mogu organizirati u različite strukturne obrasce. Najvažnija faza niske pokrivenosti je „ležeća“ faza čija se struktura može opisati $(m \times \sqrt{3})$ pravokutnom jediničnom rešetkom gdje parametar „ m “ ovisi o duljini lanca.^{7,63,68,69,92,93}

Strukturna složenost alkiltiolatnih SAM-ova na Au(111) površini rezultat je njihove osjetljivosti na uvjete adsorpcije, duljinu alkilnog lanca i stupnju pokrivenosti. Ta varijabilnost proizlazi iz prijelaza između različitih uređenih i manje uređenih faza, onih koji uključuju promjene u načinu pakiranja molekula, njihovim konformacijama te veznim mjestima sumpora na površini zlata. Razumijevanje tih mehanizama prijelaza ključno je za kontrolu formiranja filmova i pravilan dizajn novih funkcionalnih materijala.



Slika 15. Prikaz $c(4 \times 2)$ superstrukture odnosno $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ pravokutne rešetke alkiltiola na Au(111) površini.

SAM-ovi formirani na Au(111) površini mogu se razlikovati u gustoći pakiranja te defektima što utječe na površinsku strukturu filmova, a posljedično i na funkcionalnost. Defekti koji se najčešće opažaju u SAM-ovima organosumporovih spojeva na Au(111) površini su adatomski zlatni i praznine u sloju zlata koje nastaju tijekom procesa samoudruživanja.^{3,63,66,94} Praznine u sloju zlata, koje se pojavljuju na dubini od jednog ($\approx 2,4 \text{ \AA}$) atomskog sloja Au(111), mogu se objasniti promjenama koje nastaju prilikom procesa adsorpcije alkantiola. Tijekom ovog procesa dolazi do narušavanja rasporeda atoma u izvornoj ($23 \times \sqrt{3}$) rekonstrukciji čiste Au(111) površine tzv. rekonstrukciji u obliku riblje kosti (engl. *herringbone reconstruction*) tako što se otpuštaju dva atoma zlata po primitivnoj jediničnoj ćeliji.^{86,92,95} Broj praznina se može smanjiti naknadnim zagrijavanjem filmova jer se tada manje praznine udružuju u veće što dovodi do povećanja površina uređenih domena što je u skladu s Ostwaldovim procesom zrenja.^{96,97} Literaturno je poznato da adsorpcijom i samoudruživanjem alkantiola na površini zlata dolazi do nastanka praznina u sloju zlata^{93,98,99} (slika 16a) dok je za SAM-ove aromatskih tiola karakteristična morfologija s velikim brojem adatomske zlata (slika 16b).^{95,100–102}



Slika 16. Morfologija SAM-ova (a) benziltiola i (b) benzentiola na Au(111) površini. Pored STM slika nalaze se profili koji ukazuju na nastanak praznina u sloju zlata (prikazanih plavom strelicom) i adatomske zlata (prikazanih zelenom strelicom) te shematski prikaz SAM-ova na površini zlata s defektima. Preuzeto i prilagođeno prema ref.⁹⁴

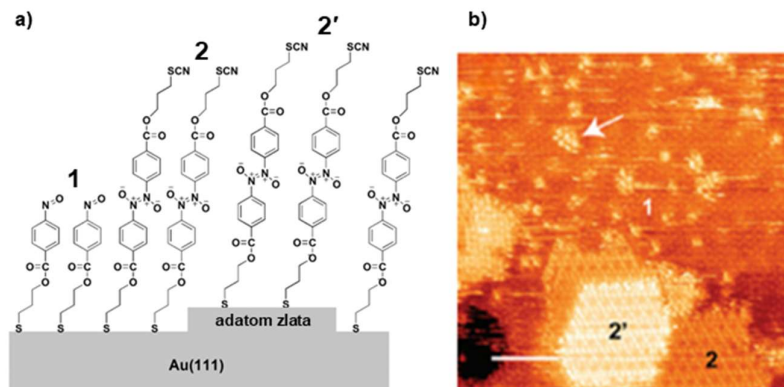
2.2.3. Samoudruživanje derivata nitrozobenzena na Au(111) površini

Istraživanja su pokazala da adsorpcijom aromatskih C-nitrozo spojeva funkcionaliziranih skupinom koja sadrži sumpor na Au(111) površinu dolazi do formiranja samoudruženih slojeva. Utvrđeno je da specifične strukturne karakteristike aromatskih C-nitrozo spojeva imaju značajan utjecaj na njihovu površinsku strukturu.

Derivati nitrozobenzena se mogu vezati na površinu zlata preko tiolne, disulfidne ili tiocijanatne skupine pri čemu je posljednja najviše korištena zbog njezine stabilnosti tijekom

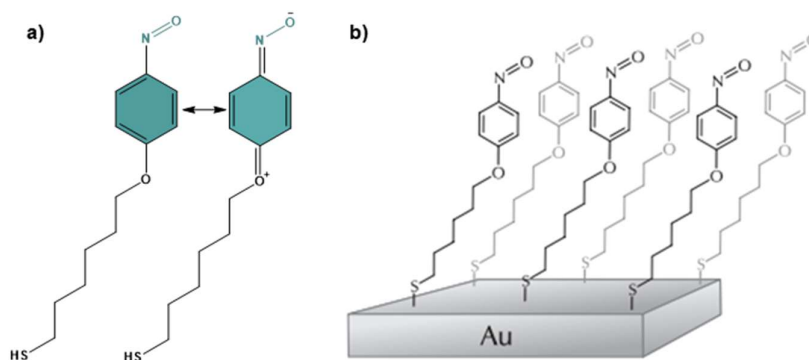
sinteze ovih spojeva. Istraženo je vezanje nekolicine strukturno različitih nitrozobenzena na površinu zlata te je ustanovljeno da nastaju domene nitrozo jednoslojeva i azodioksidnih dvoslojeva. Samoudruženi dvoslojevi (engl. *self-assembled bilayer*, SAB) nastaju vertikalnim interakcijama između nitrozo skupina na međupovršini jednoslojeva i slobodnih nitrozo molekula u otopini putem azodioksidne veze.^{21,32,32,58,103}

Istraživanjem adsorpcije mononitrozo derivata, 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata, na Au(111) površinu pomoću STM mikroskopije visoke razlučivosti, uspješno je određena njihova površinska struktura. Na temelju dobivenih rezultata predložen je model nastanka samoudruženih jednoslojeva i dvoslojeva derivata nitrozobenzena na površini zlata (slika 17a). Rezultati su pokazali da se razmještaj molekula 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata unutar SAM-ova razlikuje od onog u SAB-ovima. STM slike s molekularnim razlučivanjem pokazale su da su molekule u SAM-ovima organizirane u heksagonsku rešetku, s razmakom od 0,36 nm između dvije susjedne molekule (područje označeno s **1** na slici 17b). Nadalje, opažena je *moiré* superstruktura s periodičnošću od 1,5 nm što ukazuje da jednosloj ovog nitrozo derivata tvori heksagonsku $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ strukturu. U domenama koje su pripisane SAB-ovima, molekule su organizirane u uređenu heksagonsku strukturu, ali s nešto većim razmakom od 0,4 nm između dvije susjedne molekule. Uočene su dvije domene samoudruženih dvoslojeva (područja označena s **2** i **2'** na slici 17b) koje se razlikuju u visini od $\approx 0,25$ nm što odgovara atomskoj stepenici zlata. Također je i za dvosloj opažena superstruktura, no manje periodičnosti u odnosu na jednosloj. Ustanovljeno je da se dvoslojevi derivata 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata organiziraju iz ograničenog broja molekula (označeno bijelom strelicom na slici 17b). Vrlo dobro uređeni jednoslojevi i dvoslojevi za koje je također utvrđeno da tvore heksagonske strukture na Au(111) površini uočeni su i kod mononitrozo derivata, bis(4-nitrozofeniletil)disulfida i 8-tiocijanatooktil-4-nitrozobenzoata.^{39,58}



Slika 17. (a) Predloženi model nastanka samoudruženih jednoslojeva i dvoslojeva aromatskih C-nitrozo derivata na Au(111) površini i (b) 19 x 19 nm STM slika s jednoslojevima i dvoslojevima nitrozo derivata 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata na površini Au(111). Bijela strelica označava izolirane molekule dimera i njihovu nukleaciju u 2D kristale. Preuzeto i prilagođeno prema ref.³⁹

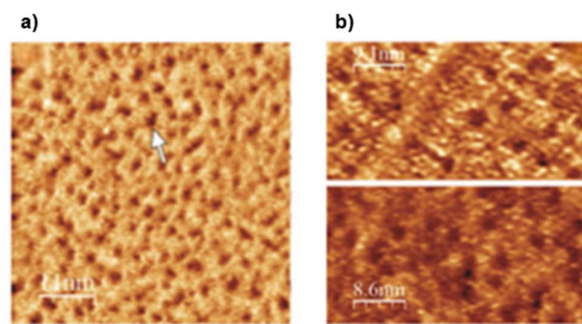
Neki derivati nitrozobenzena ne formiraju azodioksidne dvoslojeve na Au(111) površini. U slučaju mononitrozo derivata 6-(4-nitrozofenoksi)heksan-1-tiola utvrđeno je da na površini zlata nastaje isključivo slabo uređen jednosloj, što se pripisuje elektron-donirajućem učinku kisikovog atoma u *para*-položaju u odnosu na nitrozo skupinu te doprinosu kinoidne rezonantne strukture (slika 18a). Posljedično, smanjena reaktivnost takvih derivata prema nukleofilnom napadu onemogućuje nastanak dimernih struktura, odnosno azodioksidnih dvoslojeva na Au(111) površini (slika 18b).⁵⁸



Slika 18. (a) Rezonantne strukture derivata 6-(4-nitrozofenoksi)heksan-1-tiola koji tvori samo jednoslojeve na Au(111) površini i (b) predloženi model formiranja samoudruženih jednoslojeva derivata nitrozobenzena s elektron-donirajućom skupinom u *para*-položaju.

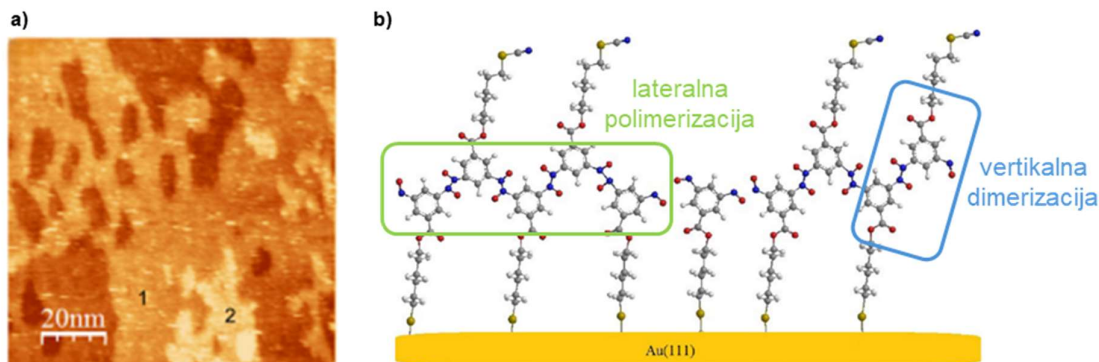
Preuzeto i prilagođeno prema ref.³²

STM slike otkrile su praznine dubine oko 0,25 nm što odgovara visini jednog atomskog sloja zlata. U cilju poboljšanja kvalitete molekularnog filma, provedena je njegova naknadna toplinska obrada u otopini. Nakon uobičajenog postupka pripreme samoudruženog sloja u otopini pri sobnoj temperaturi u trajanju od 24 sata, film je podvrgnut toplinskoj obradi na temperaturi od 78 °C u trajanju od jednog sata. Usporedba morfoloških karakteristika prije (slika 19a) i nakon toplinske obrade (slika 19b) pokazala je smanjenje broja praznina uz povećanje njihova promjera te povećanje veličine uređenih domena unutar jednosloja što je u skladu s literaturnim podacima za slične sustave. Međutim, unatoč navedenim promjenama, nije opaženo dalekosežno uređenje jednosloja 6-(4-nitrozofenoksi)heksan-1-tiola na Au(111) površini⁵⁸.



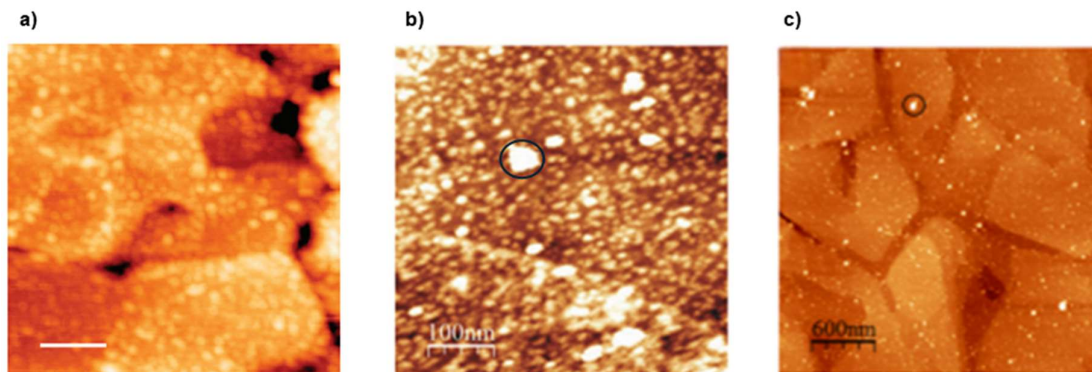
Slika 18. 57 nm × 57 nm STM slike snimljene (a) prije i (b) nakon toplinske obrade filma derivata 6-(4-nitrozofenoksi)heksan-1-tiola na Au(111) površini. Bijela strelica označava praznine na zlatu. Preuzeto i prilagođeno prema ref.⁵⁸

Adsorpcijom aromatskih C-nitrozo derivata s dvije nitrozo skupine na površinu zlata također nastaju SAM-ovi i SAB-ovi. Istraživanja su pokazala da prilikom adsorpcije 1,3-dinitrozo derivata, kao što su 3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrozobenzoat i 6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrozobenzoat, na Au(111) površini ne dolazi do stvaranja visoko uređenih domena. Prostorna orijentacija nitrozo skupina rezultira formiranjem slabo uređenih jednoslojeva i dvoslojeva (slika 20a) što se može pripisati povećanoj udaljenosti alkilnih lanaca, a time i slabijim van der Waalsovima međumolekulskim interakcijama koje su ključne za proces samoudruživanja molekula u visoko uređene slojeve. S obzirom na relativni položaj dviju nitrozo skupina, ovakvi 1,3-dinitrozo derivati mogli bi stvarati azodioksidne veze u smjeru riblje kosti lateralnom polimerizacijom monomernih jedinica na površini zlata (slika 20b). Međutim, dobiveni rezultati upućuju samo na vertikalnu dimerizaciju putem azodioksidnih veza (slika 20b).²¹



Slika 20. (a) 100 nm x 100 nm STM slika površine zlata s jednoslojevima i dvoslojevima dinitrozo derivata 6-tiocijanatoheksil-3,5-dinitrozobenzoata i (b) predloženi model lateralne i vertikalne polimerizacije 1,3-dinitrozo derivata na Au(111) površini. Preuzeto i prilagođeno prema ref.²¹

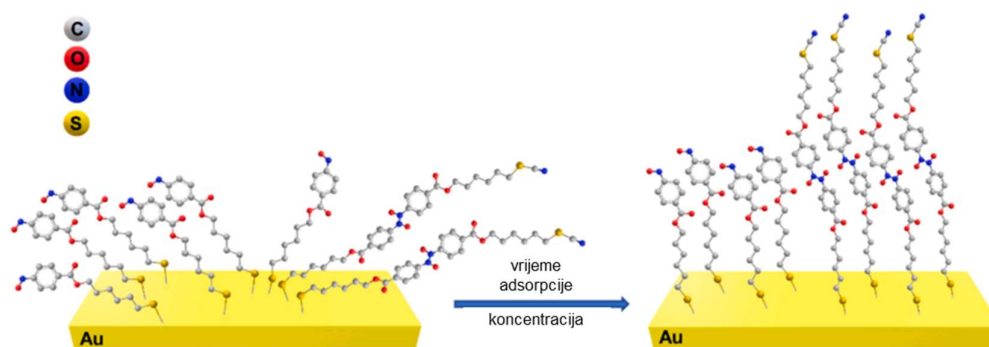
Primjena AFM mikroskopije dodatno je ukazala na nastanak samoudruženih dvoslojeva derivata nitrozobenzena na Au(111) površini. AFM slike molekularnih slojeva spojeva s jednom i dvije nitrozo skupine na benzenskom prstenu omogućile su detaljniji uvid u morfologiju površine, pri čemu su uočeni „otoci“ adsorbata (slika 21). Ovi „otoci“ pripisani su domenama unutar kojih su molekule organizirane u azodioksidne dvoslojeve što je i potvrđeno analizom njihovih visina. Naime, utvrđeno je da se prosječna visina „otoka“, koja bi trebala odgovarati razlici između dvoslojeva i jednoslojeva, podudara s duljinama molekula izračunatim iz molekularnih modela. Formiranje samoudruženih SAM-ova i SAB-ova ovih spojeva na zlatu dodatno je potkrijepljeno elipsometrijskim mjerenjima, na temelju kojih je određena prosječna debljina slojeva te refleksijsko-apsorpcijskom IR spektroskopijom s modulacijom polarizacije (engl. *polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy*, PM-IRRAS) kojom su identificirane karakteristične vrpce asimetričnog istezanja *E*-azodioksidne veze.^{21,39,58}



Slika 21. 500 nm x 500 nm AFM slike jednoslojeva i dvoslojeva nitrozo derivata (a) bis(4-nitrozofeniletil)disulfida³⁹ i (b) 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata⁵⁸ te (c) 3 μm x 3 μm

AFM slika jednoslojeva i dvoslojeva nitrozo derivata 3-tiocijanatopropil-3,5-dinitrozobenzoata²¹ na Au(111) površini. Velike svijetle izbočine (označene crnim krugom) pripisuju se kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima te pripremi površine.

Nedavno je proučen utjecaj koncentracije otopine i vremena adsorpcije na nastanak jednoslojeva i dvoslojeva 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata i 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoata na Au(111) površini. Dobiveni rezultati ukazuju da se varijacijom navedenih parametara može značajno modificirati priroda formiranih slojeva. Zaključeno je da povećanje koncentracije otopine, kao i dulje vrijeme adsorpcije, potiču nastanak uređenijih domena jednoslojeva i dvoslojeva te dovode do izraženije tendencije prema nastanku dvoslojeva (slika 22).²²



Slika 22. Predloženi model nastanka jednoslojeva i dvoslojeva aromatskih C-nitrozo spojeva na Au(111) površini. Preuzeto i prilagođeno prema ref.²²

Aromatski C-nitrozo spojevi, osim što mogu tvoriti samoudružene jednoslojne i dvoslojne strukture, pokazuju potencijal i za formiranje višeslojeva na površinama. Prisutnost dviju ili više nitrozo skupina u njihovoj strukturi omogućuje spontano povezivanje molekula putem azodioksidnih veza što rezultira nastankom azodioksidnih oligomernih ili polimernih lanaca ili mreža.^{24,26,27} Kao što je prethodno spomenuto, nedavno otkrivena specifična elektronička svojstva pojedinih aromatskih dinitrozo spojeva omogućuju njihovu potencijalnu primjenu u razvoju organskih elektroničkih uređaja.^{18,19} Međutim, za primjenu ovih sustava u takvim uređajima, potrebno je provesti temeljito istraživanje utjecaja strukturnih i eksperimentalnih parametara na nastanak i karakteristike nitrozo/azodioksidnih tankih filmova.

2.3. Tanki filmovi na površinama

2.3.1. Priprava tankih filmova na površinama

Tanki filmovi su slojevi ili višeslojevi materijala debljina u rasponu od nanometra do nekoliko mikrometara nanoseni na podlogu. Iako su tanki filmovi korišteni već tisućama godina¹⁰⁴, njihov znanstveni pa tako i industrijski razvoj započeo je tek u 20-om stoljeću. Napredak sofisticiranih tehnika depozicije omogućio je široku primjenu tankih filmova u industriji i sve veći interes istraživanja. Primjene tankih filmova su toliko širokog spektra u svakodnevnom životu da je teško pronaći industriju u kojoj nisu prisutne. Ovi filmovi nalaze praktičnu primjenu u gotovo svim sektorima, od zdravstva i memorijskih čipova do elektronike i solarne energije.^{104–108}

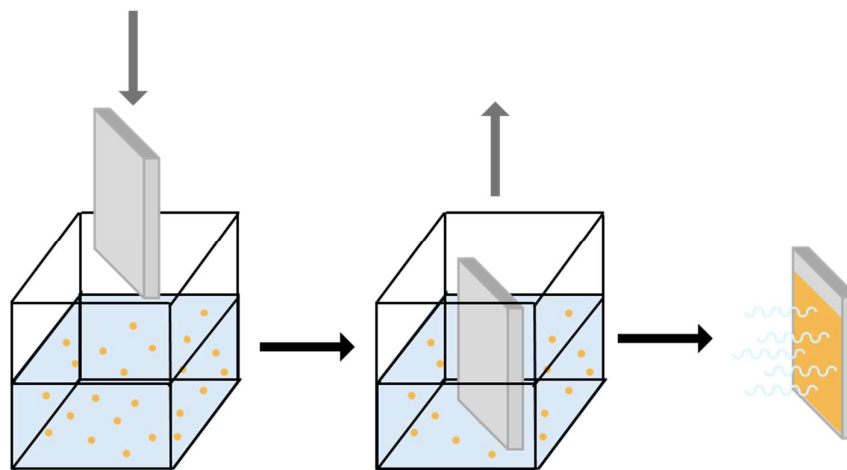
Tanki filmovi posjeduju niz specifičnih svojstava koja ih čine izuzetno interesantnim, a koja se često značajno razlikuju od svojstava „bulk“ materijala istog kemijskog sastava. Najčešće se koriste u optici, gdje igraju ključnu ulogu u izradi leća, zrcala te optičkih premaza, uključujući antirefleksirajuće i visoko reflektirajuće premaze. Osim toga, široko se primjenjuju u proizvodnji poluvodičkih uređaja, tranzistora, integriranih sklopova, solarnih ćelija, svijetlećih dioda te u senzorima i biosenzorima. U industriji elektronike, tanki filmovi koriste se za proizvodnju otpornika te u uređajima poput radio prijemnika, računala, telekomunikacijskih uređaja, mobitela i dr. Također se primjenjuju u izradi memorijskih diskova, tvrdih diskova, naprednih sklopova za pohranu podataka, savitljivih elektroničkih uređaja, baterija, sustava za kontrolirano isporučivanje lijekova itd.^{106,107,109}

Tijekom pripreme tankih filmova ključno je osigurati kontrolu nad njihovim strukturnim svojstvima, budući da je time određena konačna funkcionalnost filma i njegova prilagođenost specifičnoj primjeni. Struktura filma ovisi o odabranoj metodi depozicije, korištenom materijalu te podlozi. Prilikom odabira metode depozicije potrebno je pažljivo razmotriti ciljanu primjenu, budući da različite tehnike ne rezultiraju identičnim svojstvima filma. Isti materijal može se koristiti u različitim kontekstima, a njegova svojstva moguće je optimizirati primjenom prikladne metode depozicije. S obzirom na široku primjenu tankih filmova, razvijen je velik broj metoda depozicije, pri čemu će u ovom radu biti opisane najčešće korištene metode depozicije tankih filmova iz otopine. Ove metode omogućuju formiranje tankih slojeva visoke učinkovitosti i funkcionalnosti. Među najzastupljenijim tehnikama depozicije tankih filmova iz otopine izdvajaju se uranjanje (engl. „*dip coating*“), nakapavanje (engl. „*drop-casting*“) i

rotacijsko nanošenje (engl. „*spin-coating*“). Svaka od ovih metoda posjeduje određene prednosti i ograničenja, što ih čini pogodnima za specifične primjene.

Metoda uranjanja

Metoda uranjanja je jednostavna, jeftina i reproducibilna metoda pripreme tankih filmova koja uključuje uranjanje supstrata u otopinu materijala (slika 23). Tijekom izvlačenja supstrata iz otopine, tanki sloj materijala ostaje na podlozi, a konačna debljina filma može varirati ovisno o vremenu uranjanja, brzini izvlačenja, viskoznosti otopine, površinskoj napetosti i uvjetima isparavanja otapala. Nakon sušenja, često se primjenjuje dodatna toplinska obrada kako bi se poboljšala kvaliteta i stabilnost filma. Neke od glavnih prednosti ove metode su mogućnost pripreme tankih filmova na raznim supstratima i korištenje raznih materijala. Ova metoda također omogućuje relativno dobru kontrolu debljine filma s mogućnošću skaliranja za komercijalnu proizvodnju. Međutim, postupak uranjanja može dovesti do nehomogenosti u strukturi filma stoga je potrebno pažljivo podešavanje parametara procesa kako bi se izbjegli defekti u filmu. Također, može trajati nešto dulje u usporedbi s drugim tehnikama.

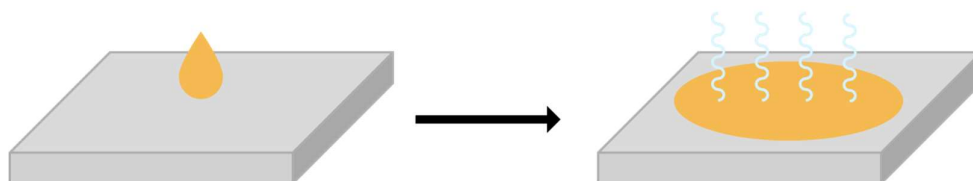


Slika 23. Postupak metode uranjanja za pripravu tankih filmova.

Metoda nakapavanja

Metoda nakapavanja je jednostavna i široko korištena metoda koja omogućuje pripravu tankih filmova bez potrebe za složenom opremom. Postupak uključuje nanošenje kapljice otopine željenog materijala na supstrat, pri čemu se film formira nakon spontanog isparavanja otapala (slika 24). Debljina i uniformnost konačnog filma ovise o nizu čimbenika, uključujući koncentraciju otopine, količinu nanese otopine, površinsku napetost, uvjete isparavanja

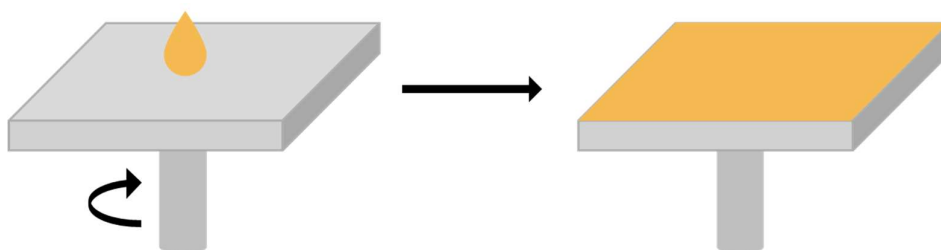
otapala, temperaturu i vlažnost okoline. Iako je ova metoda jednostavna i ekonomična ima određene nedostatke. Jedan od glavnih izazova je neujednačeno isparavanje otapala, što može dovesti do varijacija u debljini filma i pojave neželjenih efekata poput obruč (engl. „*coffee-ring*“) efekta zbog kojeg se materijal nakuplja na rubovima supstrata. Nadalje, kontrola debljine filma je ograničena. Unatoč nedostacima, metoda nakapavanja često se koristi u istraživačkim laboratorijima za brzu pripravu filmova, posebno u istraživanjima novih materijala.



Slika 24. Postupak metode nakapavanja za pripravu tankih filmova.

Metoda rotacijskog nanošenja

Metoda rotacijskog nanošenja je jedna od najčešće korištenih metoda za pripravu tankih filmova visoke uniformnosti. Ova metoda temelji se na korištenju centrifugalne sile za raspodjelu otopine materijala preko supstrata, pri čemu dolazi do istodobnog isparavanja otapala i formiranja filma (slika 25). Postupak započinje nanošenjem male količine otopine na središte supstrata koji se rotira velikom brzinom, obično između 1000 i 6000 okretaja u minuti. Tijekom rotacije, otopina se širi prema rubovima supstrata, a višak tekućine se uklanja s njezine površine. Debljina konačnog filma može se kontrolirati brzinom rotacije, viskoznošću otopine i koncentracijom otopine materijala. Metoda rotacijskog nanošenja omogućuje reproducibilnost i homogenu raspodjelu materijala. Glavni nedostatak ove metode je velik gubitak materijala te primjenjivost isključivo na ravne supstrate. Unatoč tome, zahvaljujući svojoj jednostavnosti i visokoj uniformnosti nastalih filmova, ova tehnika ostaje zlatni standard za pripravu tankih filmova.



Slika 25. Postupak metode rotacijskog nanošenja za pripravu tankih filmova.

Svaka od opisanih tehnika depozicije tankih filmova ima specifične prednosti i nedostatke, pa izbor metode ovisi o željenim svojstvima filma (debljini, uniformnosti i kompatibilnosti s podlogom) i željenoj primjeni. Metoda rotacijskog nanošenja je optimalna za primjene koje zahtijevaju uniformne filmove na ravnim površinama. Metoda uranjanja je pogodna za prevlačenje supstrata različitih oblika, dok je metoda nakapavanja jednostavna i ekonomična, ali s ograničenom kontrolom debljine i morfologije filma.^{9,104,108,110–113}

2.3.2. Tanki filmovi kao organski poluvodiči

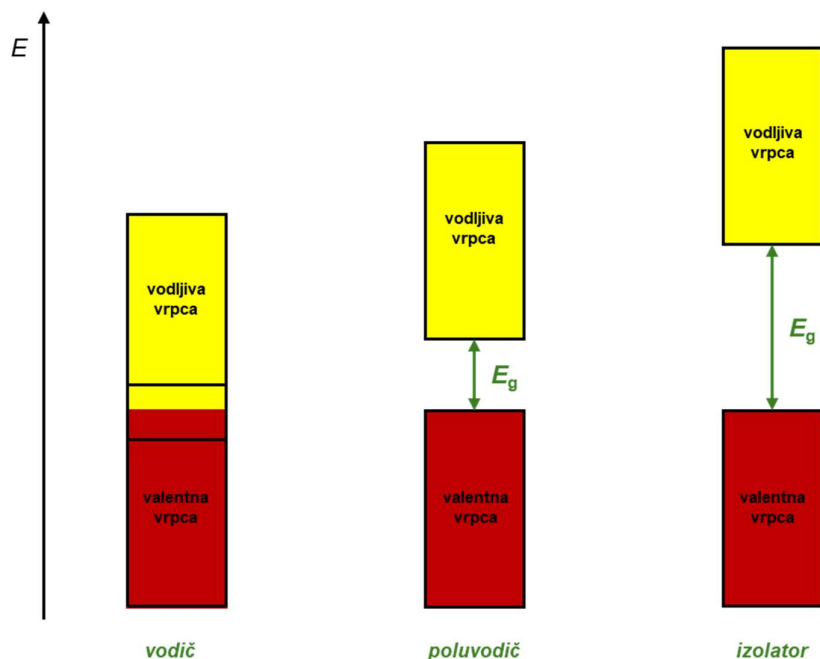
Polimerni materijali općenito se smatraju lošim vodičima električne struje. Međutim, otkriće vodljivih polimera otvorilo je nove mogućnosti njihove primjene kao organskih poluvodiča. Vodljivi polimeri predstavljaju posebnu vrstu organskih polimera koji se ističu svojim elektroničkim, mehaničkim, termoelektroničkim, optičkim i svjetlosnim svojstvima. Njihova optička i elektronička svojstva usporediva su s metalima i anorganskim poluvodičima, dok istovremeno zadržavaju ključne karakteristike polimera, poput fleksibilnosti, stabilnosti, jednostavne pripreme i obrade.^{114,115}

Značajan iskorak na ovom području napravili su Shirakawa¹¹⁶ i suradnici 1977. godine, kada su povećali električnu vodljivost filma poliacetilena dopiranjem halogenim elementima. Za ovo istraživanje, kojim su uspjeli transformirati polimer iz izolatora u vodič, dobili su Nobelovu nagradu za kemiju 2000. godine. To je dovelo do intenzivnog proučavanja organskih polimera tijekom posljednjih desetljeća s ciljem njihove primjene u industriji elektronike.^{117,118}

Elektronička svojstva organskih poluvodiča mogu se protumačiti uz pomoć teorije elektronskih vrpca koja opisuje razliku između vodiča, izolatora i poluvodiča na temelju raspodjele elektronskih stanja u materijalu. U ovom kontekstu, ključno je razmatranje energijskog procjepa (engl. *energy bandgap*, E_g), odnosno razmaka između najviše popunjene energijske razine i najniže nepopunjene energijske razine. Valentna vrpca je naziv za područje u kojem su elektroni na najvišoj energijskoj razini koja je popunjena ili polupopunjena, dok je vodljiva vrpca područje veće energije koja nema elektrone. Elektroni se mogu pobuditi iz valentne u vodljivu vrpcu ako prime energiju veću od energijskog procjepa.

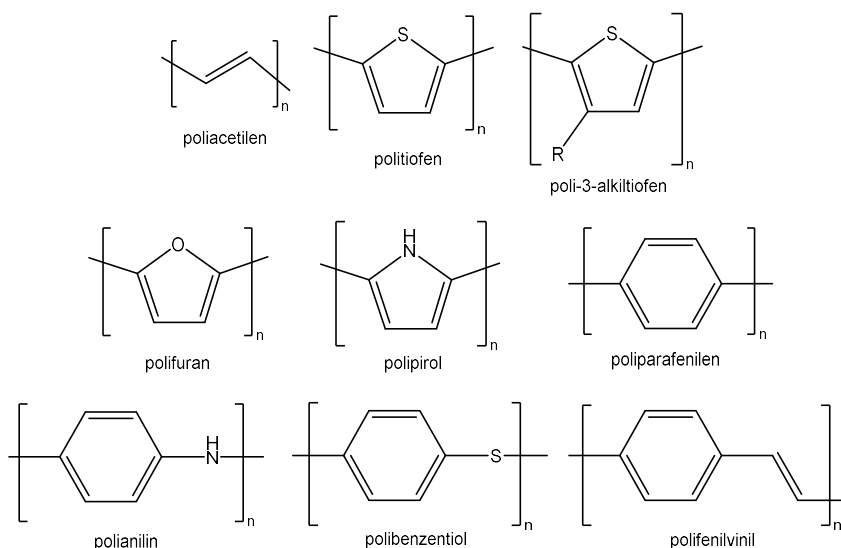
Kod vodiča, valentna i vodljiva vrpca se preklapaju što omogućuje slobodno gibanje elektrona i visok stupanj električne vodljivosti (slika 26a). Izolatori, nasuprot tome, imaju širok energijski procjep ($E_g > 5,0$ eV), što onemogućuje pobudu elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu čineći ih nevodljivima (slika 26c). Poluvodiči se nalaze između ovih dviju kategorija, s

energijskim procjepom obično između 0,5 i 3,0 eV (slika 26b), što omogućuje kontroliranu pobudu elektrona putem toplinske energije ili vanjskih izvora, poput svjetlosti ili električnog polja.¹¹⁹



Slika 26. Struktura elektronskih vrpca a) vodiča, b) poluvodiča i c) izolatora. Crvenom bojom su prikazane popunjene, a žutom prazne energijske razine.

Organski poluvodiči temeljeni na konjugiranim polimerima svoj vodljivi karakter mogu zahvaliti delokalizaciji π -elektrona duž polimernog lanca. Nadalje, prisutnost heteroatoma (npr. dušika, kisika, sumpora) može dodatno utjecati na vodljivost, smanjujući ili povećavajući energijski procjep. Supstituenti, poput donora ili akceptora elektrona, mogu značajno utjecati na elektronička svojstva polimera jer doprinose stabilizaciji naboja i olakšavaju prijenos elektrona duž polimernog lanca putem modifikacije raspodjele elektronske gustoće. Također, bočni lanci reguliraju međumolekulske interakcije, topljivost polimera i elektronička svojstva utječući na pakiranje molekula i torzijsku konformaciju konjugirane okosnice čime omogućuju specifične primjene u tankim filmovima.^{11,117,120,121} Neki od primjera vodljivih polimera prikazani su na slici 27.



Slika 27. Strukturne formule ponavljajućih jedinica poznatih organskih poluvodiča.

Energijski procjep u organskim poluvodičima ima ključnu ulogu u efikasnosti prijenosa naboja, odnosno određivanju njihove električne vodljivosti. Širi energijski procjep dovodi do slabije vodljivosti dok uža energijski procjep omogućuje lakšu pobudu elektrona i povećanu mobilnost naboja. Stoga, dizajn i sinteza konjugiranih polimera koji posjeduju specifična elektronička svojstva predstavljaju temelj istraživanja u području organske elektronike.¹¹⁹

Prednosti organskih poluvodiča uključuju ekonomičan proizvodni proces zahvaljujući raznolikoj dostupnosti početnih materijala, jednostavnim tehnikama obrade, kemijskoj prilagodljivost, mehaničkoj fleksibilnosti i mogućnosti obrade na velikim površinama. Ove karakteristike čine ih perspektivnim kandidatima u području molekularne elektronike za minijaturizaciju komponenti te razvoj višefunkcionalnih uređaja. U usporedbi s anorganskim, organski poluvodiči omogućuju prilagodbu elektroničkih i optičkih svojstava zahvaljujući bogatstvu organske kemije za raznoliku pripremu molekula te kompatibilnosti s biološkim sustavima. Međutim, daljnji razvoj organskih elektroničkih uređaja zahtijeva oblikovanje organskih mikro- i/ili nanostrukture s visokom uređenosti, homogenosti i prilagodljivosti. Tehnika molekularnog samoudruživanja omogućuje organiziranje organskih molekula u precizne i uređene strukture na različitim podlogama čime se stvaraju organski tanki filmovi koji mogu značajno poboljšati električna svojstva konačnog materijala.^{10,15,65,117}

Kemijska raznolikost organskih molekula omogućuje razvoj poluvodiča s boljim transferom naboja, što je ključno za uređaje poput tranzistora, LED-a i biomedicinskih senzora. Postizanje

optimalnih performansi zahtijeva razumijevanje odnosa između strukture, svojstava i funkcionalnosti organskih poluvodiča. Zbog njihovog rastućeg značaja, organski poluvodiči su jedno od najistaknutijih istraživačkih područja, privlačeći znanstvenike iz kemije, fizike i inženjerstva. Brzi napredak u ovom području otvara nove mogućnosti u industriji elektronike, energijske učinkovitosti i biomedicine.^{15,65,120,121}

Aromatski dinitrozo spojevi mogu se upotrijebiti kao građevne jedinice za dizajn nove klase organskih poluvodiča. Najjednostavniji među njima, 1,4-dinitrozobenzen, tvori polimer čija je kristalna struktura nedavno određena te je ustanovljeno da polimer posjeduje energijski procjep od 2,39 eV.¹⁸ Nedavna istraživanja pokazala su da se depozicijom 1,4-dinitrozobenzena na Au(111) površinu smanjuje njegov energijski procjep. Iznimno zanimljiva elektronička svojstva i visoka stabilnost polimera 1,4-dinitrozobenzena poticaj su za daljnja istraživanja. Osim njega, i drugi polimeri aromatskih dinitrozo spojeva pokazali su interesantna elektronička svojstva, poput 4,4'-dinitrozo-1,1'-bifenila, koji bi mogao predstavljati novi organski poluvodič.¹⁹

2.4. Tehnike karakterizacije tankih filmova na površinama

Tanki filmovi organskih molekula na površinama mogu se okarakterizirati primjenom različitih tehnika. Uobičajeno se primjenjuju tehnike kao što su mjerenje kontaktnog kuta i mikroskopija s pretražnom sondom (engl. *scanning probe microscopy*, SPM). Također koriste se i tehnike elektronske mikroskopije od kojih su najčešće pretražna elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) i transmisijaska elektronska mikroskopija (engl. *transmission electron microscopy*, TEM). Fotoelektronska spektroskopija uglavnom uključuje ultraljubičastu fotoelektronsku spektroskopiju (engl. *ultraviolet photoelectron spectroscopy*, UPS) i rendgensku fotoelektronsku spektroskopiju (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS). Optička spektroskopija se dijeli na emisijsku i apsorpcijsku spektroskopiju pri čemu se potonja češće primjenjuje. Tehnike apsorpcijske spektroskopije koje se najčešće koriste za karakterizaciju tankih filmova organskih molekula su infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier transformation infrared spectroscopy*, FTIR) i Ramanova spektroskopija. Rendgenske tehnike koje se primjenjuju za karakterizaciju tankih filmova uključuju: rendgensku refleksiju (engl. *X-ray reflectivity*, XRR) te tehniku fine strukture rendgenske apsorpcije blizu ruba (engl. *X-ray Absorption Near Edge Structure*, NEXAFS).¹²¹

U sklopu ovog rada, karakterizacija tankih filmova aromatskih C-nitrozo spojeva na različitim površinama provedena je korištenjem elipsometrije, STM i AFM mikroskopije, nano-FTIR spektroskopije, Ramanove spektroskopije i tenziometrije te će spomenute metode biti detaljnije opisane u nastavku.

2.4.1. Elipsometrija

Elipsometrija je optička tehnika koja omogućuje nedestruktivnu karakterizaciju materijala s posebnim naglaskom na određivanje debljine i optičkih konstanti tankih filmova. Povijest elipsometrije seže u 19. stoljeće, kad je Paul Drude¹²² konstruirao prvi elipsometar, dok je termin „elipsometrija“ uveo Alexandre Rothen.¹²³ Unatoč svojim ranim počecima, značajniji razvoj ove metode uslijedio je tek tijekom 1970-ih i 1980-ih godina, kada su napredak u računalnoj tehnologiji i razvoj algoritama omogućili precizniju analizu eksperimentalnih podataka.

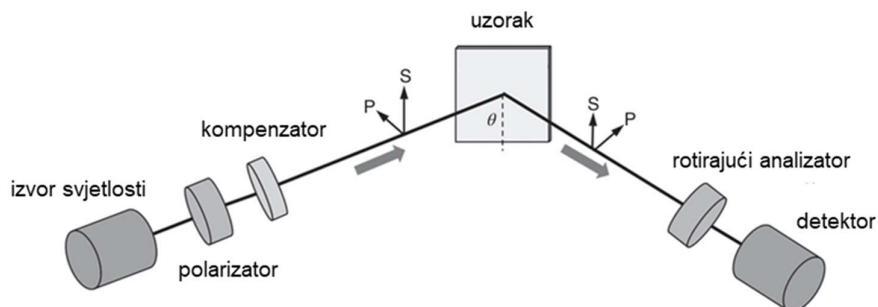
Elipsometrijom se mjeri promjena polarizacije nakon što se svjetlost reflektira ili transmitira s površine uzorka. Elipsometrijska mjerenja mogu se provoditi pri različitim valnim duljinama svjetlosti pa se prema tome ova tehnika dijeli na dvije glavne metode: elipsometriju jedne valne

duljine i spektroskopsku elipsometriju. Također, mjerenja je moguće provesti koristeći i različite kutove upadne zrake svjetlosti na uzorak čime je omogućeno prikupljanje značajne količine podataka o promatranom uzorku. Elipsometrija jedne valne duljine temelji se na korištenju monokromatskog izvora svjetlosti, pri čemu se najčešće koristi laser valne duljine 632,8 nm. S druge strane, spektroskopska elipsometrija omogućuje provođenje mjerenja pri širokom rasponu valnih duljina koristeći polikromatski izvor svjetlosti. Razvojem spektroskopske elipsometrije, elipsometrijska tehnika je postala još moćniji alat za karakterizaciju složenih višeslojnih struktura tankih filmova pružajući detaljnije informacije o optičkim svojstvima poluvodičkih materijala.

Prednosti elipsometrije u odnosu na alternativne metode karakterizacije tankih filmova leže u njezinoj osjetljivosti, nedestruktivnosti, mogućnosti analize nanometarskih slojeva, mogućnosti *in situ* mjerenja te preciznom određivanju optičkih svojstava materijala i debljine filma. Međutim, interpretacija eksperimentalnih podataka izrazito je složena. Naime, izmjereni podatci ne pružaju izravne informacije o debljini filma ili optičkim konstantama, već njihova analiza ovisi o matematičkom modeliranju te optimizaciji parametara. Stoga, točnost i pouzdanost ove tehnike uvelike ovise o odabiru prikladnog modela.^{124–128}

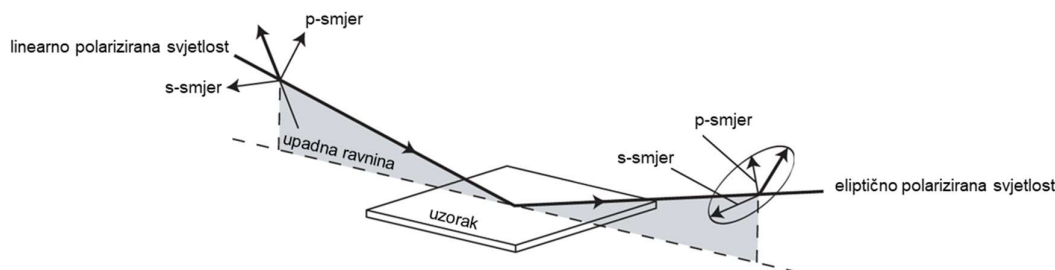
Mjerenja se provode na elipsometru koji se općenito sastoji od izvora svjetlosti, polarizatora, postolja za uzorak, analizatora i detektora (slika 28). Iako postoje brojne izvedbe samog elipsometra, najčešće se koristi onaj s rotirajućim analizatorom (engl. *rotating analyzer ellipsometer*, RAE) koji je korišten i u sklopu ovog doktorskog rada te će stoga i biti opisan. Elipsometar s rotirajućim analizatorom ima dvije optičke ruke koje je moguće pomicati ovisno o željenom upadnom kutu svjetlosti, većinom između 45° – 90° . Na lijevoj optičkoj ruci nalazi se izvor svjetlosti koji emitira nepolariziranu svjetlost te polarizator, optički element koji pretvara nepolariziranu svjetlost u linearno polariziranu. Ukoliko elipsometar sadrži dodatni element, kompenzator, tada prolaskom kroz njega linearno polarizirana svjetlost postaje kružno polarizirana. Polarizirana svjetlost, bila linearna ili kružna, pod određenim kutom pada na uzorak koji se nalazi na postolju kojeg je moguće pomicati i prilagoditi kako bi se maksimizirala refleksija svjetlosti. Nakon interakcije s uzorkom, upadna polarizirana svjetlost postaje eliptično polarizirana te putuje prema analizatoru koji se nalazi na desnoj optičkoj ruci instrumenta zajedno s detektorom. Analizator je također optički element kao i polarizator, ali se u ovom slučaju on automatski rotira te omogućuje prolazak svjetlosti u diskretnim intervalima rotacije motora koji generiraju pulseve čiji intenzitet mjeri detektor. Detektor

potom te svjetlosne signale pretvara u elektronički signal. Informacije koje se dobiju zbog promjene polarizacije koju uzrokuje refleksija s uzorka, izražavaju se preko dvije glavne varijable Ψ i Δ iz kojih se onda mogu odrediti drugi parametri od interesa.^{125,127,128}



Slika 28. Shematski prikaz elipsometra s rotirajućim analizatorom, RAE. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹²⁹

Svjetlost opisujemo kao elektromagnetski val, a polarizacija svjetlosti kao prostorno-vremensko ponašanje električnog polja elektromagnetskog vala. Električno polje vala može se opisati s dvije komponente, odnosno s dva međusobno ortogonalna vektora u ravnini okomitoj na smjer širenja vala. Vektor p -smjer leži u upadnoj ravnini, dok je vektor s -smjer okomit na tu ravninu. Polarizacija elektromagnetskog vala se definira preko smjera i faze električnog vala. Ukoliko su komponente vala u fazi, dolazi do linearne polarizacije svjetlosti. Svjetlost može biti i kružno polarizirana ako su komponente međusobno izvan faze za 90° i imaju jednake amplitude. Kada su i fazna razlika i amplitude tih komponenti proizvoljne, svjetlost poprima eliptičnu polarizaciju. Nakon refleksije linearno ili kružno polarizirane svjetlosti s površine uzorka dolazi do promjena u fazi i amplitudi, a elipsometrija mjeri upravo tu razliku u fazi, Δ , i omjer amplituda, Ψ , tih dviju komponenti reflektirane svjetlosti. Vrijednosti Ψ i Δ dobivaju se Fourierovom analizom izmjerenog signala detektora koji daje sinusoidalnu ovisnost intenziteta u vremenu. Osnovni princip elipsometrijskih mjerenja prikazan je na slici 29.



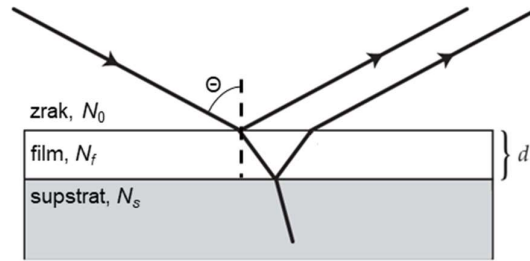
Slika 29. Osnovni princip elipsometrijskih mjerenja. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹²⁸

Kako bi se na temelju mjerenja polarizirane svjetlosti odredila debljina uzorka ili optičke konstante, potrebno je odabrati odgovarajući model koji adekvatno opisuje promatrani sustav. Promjena polarizirane svjetlosti nakon refleksije s čistog supstrata može se izmjeriti preko kompleksnog refleksijskog koeficijenta, ρ , koji se za model zrak-supstrat može prikazati jednačinom (1), a za model zrak-film-supstrat jednačinom (2):

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (1)$$

$$\rho = f(N_o, N_f, N_s, \lambda, \theta, d) \quad (2)$$

Slika 30 prikazuje model s tri faze (zrak-film-supstrat) koji je korišten za određivanje debljine filmova pripremljenih u sklopu ovog doktorskog rada. Za precizno određivanje debljine uzorka iz odabranog modela s tri faze potrebno je poznavati nekoliko parametara što je vidljivo iz jednačine (2), gdje je N_o indeks refrakcije zraka, N_f indeks refrakcije filma, N_s indeks refrakcije supstrata, λ valna duljina, θ upadni kut svjetlosti te d debljina sloja. Vrijednosti valne duljine i upadnog kuta su poznate vrijednosti, dok se vrijednosti indeksa refrakcije okoline i supstrata mogu preuzeti iz literature ili eksperimentalno odrediti iz neovisnog mjerenja. Prilikom mjerenja dobiju se vrijednosti indeksa refrakcije filma i debljina sloja filma.



Slika 30. Model refleksije svjetlosti s tri faze (zrak–film–supstrat). Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹²⁸

Kompleksni indeks refrakcije, N , predstavlja realni i imaginarni dio indeksa refrakcije, a dan je jednačinom (3) gdje je n indeks refrakcije, a k koeficijent ekstinkcije, koji određuje promjenu u amplitudi i fazi elektromagnetskog vala koji prolazi kroz određeni medij.

$$N = n + ik \quad (3)$$

Kod transparentnih materijala vrijednosti k su blizu nuli jer svjetlost može doprijeti duboko u materijal, pa kompleksni indeks refrakcije postaje jednak realnom indeksu refrakcije, $N = n$. U slučaju ostalih materijala, vrijednosti n i k ovise o valnoj duljini.^{124,126–129}

Drugi parametar koji se može dobiti spektroskopskom elipsometrijom je kompleksna dielektrična funkcija, ε , koja povezuje optička i elektronička svojstva materijala. Optička svojstva materijala mogu se precizno odrediti putem procesa optičke apsorpcije, pri čemu je imaginarni dio dielektrične funkcije ključan za razumijevanje prijelaza elektrona iz osnovnog u pobuđeno stanje. Ova funkcija, koja se koristi za opisivanje optičkog odziva materijala, izravno je proporcionalna intenzitetu optičke apsorpcije. Matematički, imaginarni dio dielektrične funkcije povezan je električnom vodljivošću, σ , i frekvencijom svjetlosti, ω , preko jednadžbe (4):

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\omega} \quad (4)$$

S obzirom da je vodljivost definirana kao produkt gustoće nosioca naboja u vodljivoj vrpci, n , mobilnosti naboja u materijalu, μ , i jediničnog naboja, e , prema jednadžbi (5), proizlazi da je imaginarni dio dielektrične funkcije proporcionalan količini nosioca naboja u vodljivoj vrpci, koji su generirani optičkom apsorpcijom materijala.

$$\sigma = e\mu n \quad (5)$$

Poznavanje apsorpcijskih svojstava organskih poluvodiča, posebno valnih duljina koje učinkovito generiraju nosioce naboja, ključno je za razumijevanje i određivanje energijskog procjepa. Taj proces utječe na učinkovitost prijelaza elektrona u vodljivu vrpcu, a time i na elektronička svojstva materijala. Upravo to znanje omogućuje optimizaciju performansi uređaja koji se baziraju na organskim poluvodičima.^{127,129,130}

2.4.2. Mikroskopija s pretražnom sondom

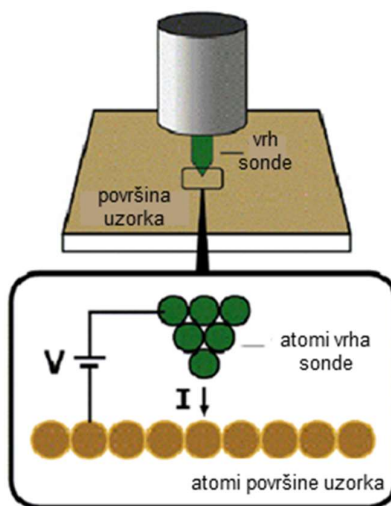
Mikroskopija s pretražnom sondom (SPM) obuhvaća skup tehnika za oslikavanje površina uzoraka pomoću pokretne sonde čiji izum je revolucionaran zbog mogućnosti izravne vizualizacije i karakterizacije površine materijala na atomskoj razini. SPM-ovi pronalaze primjenu u različitim područjima poput fizike, kemije, biologije i znanosti o materijalima,

pridonoseći razvoju nanoznanosti i nanotehnologije.^{131,132} Svaki SPM sastoji se od triju ključnih komponenti: oštrog vrha sonde, skenera izrađenog od piezoelektričnog materijala i upravljačke elektronike. Tijekom skeniranja, vrh sonde prelazi preko površine uzorka, omogućujući prikupljanje podataka o elektroničkim, optičkim, magnetskim i (bio)kemijskim svojstvima uzorka ovisno o korištenoj tehnici. Vrh sonde je obično pričvršćen na skener koji omogućuje njegovo precizno kretanje u x -, y - i z -smjeru. Skener, zahvaljujući piezoelektričnom materijalu, mijenja svoje dimenzije pod utjecajem primijenjenog napona, omogućujući finu kontrolu pomaka vrha sonde u određenom smjeru skenirajući tako topografiju površine uzorka.^{133–136} Među tehnikama SPM ističu se STM i AFM mikroskopija koje su detaljno opisane u nastavku.

Pretražna tunelirajuća mikroskopija (STM)

Prvi mikroskop s pretražnom sondom bio je pretražni tunelirajući mikroskop (STM) kojeg su 1982. godine izumili Gerd Binnig i Heinrich Rohrer.¹³⁷ Za ovaj pionirski doprinos, koji je omogućio istraživanje metalnih i poluvodičkih površina s atomskim razlučivanjem, spomenuti znanstvenici su 1986. godine nagrađeni Nobelovom nagradom za fiziku.

Osnovni princip rada STM-a (slika 31) temelji se na fenomenu kvantnog tuneliranja elektrona između vrlo oštrog vrha sonde i vodljive površine uzorka. Mjerenja se provode tako da se atomski oštar vrh sonde (mehanički ili elektrokemijski izoštreana metalna žica od volframa ili legure platine i iridija) dovede na izrazito malu udaljenost od površine uzorka ($< 10 \text{ \AA}$). Primjenom električnog napona između vrha sonde i površine uzorka inducira se tunelirajuća struja čiji smjer ovisi o predznaku dovedenog napona te koja omogućuje stvaranje trodimenzijske slike površine uzorka s atomskim razlučivanjem. Jakost nastale tunelirajuće struje eksponencijalno ovisi o udaljenosti između vrha sonde i površine uzorka što omogućuje iznimnu osjetljivost STM-a na promjene u topografiji površine.^{131,135,136}



Slika 31. Osnovni princip rada STM-a. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹³⁴

Topografska slika površine uzorka, koja nastaje kao posljedica ovisnosti tunelirajuće struje o udaljenosti između vrha sonde i površine, može se kvalitativno procijeniti analogno modelu dviju paralelnih elektroda sljedećom jednačbom (6):

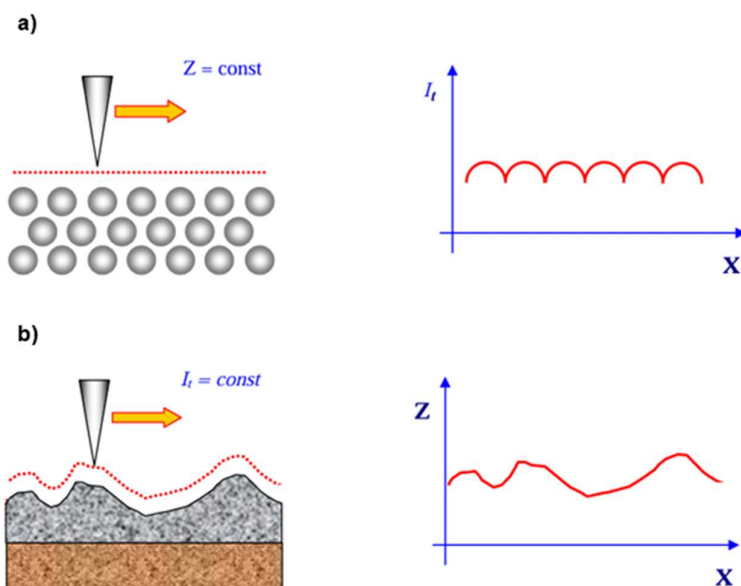
$$I_t \sim V_b e^{-2\kappa d} \quad (6)$$

gdje je I_t tunelirajuća struja, V_b primijenjeni napon (tzv. *bias* napon) između vrha sonde i površine uzorka, d udaljenost između vrha i površine, a κ konstanta koja ovisi o visini tunelske barijere uzorka. Za idealno oštar vrh sonde, tunelirajuća struja je proporcionalna lokalnoj gustoći elektronskih stanja (engl. *local density of states*, LDOS) površine na Fermijevoj razini $\rho(E_F)$ iz čega na kraju proizlazi jednačba (7) za ovisnost tunelirajuće struje:

$$I_t \sim \rho(E_F) V_b e^{-2\kappa d} \quad (7)$$

Postoje dva načina rada STM-a, način konstantne visine i način konstantne struje, pri čemu se potonji koristi češće. U načinu konstante visine (slika 32a), vrh sonde se drži na fiksnoj udaljenosti iznad površine uzorka, a topografska slika površine uzorka se dobije mjerenjem ovisnosti tunelirajuće struje o položaju. Ovaj način snimanja omogućuje brzo skeniranje, ali je pogodan samo za ravne površine zbog rizika od sudara s površinom uzorka i oštećenja vrha sonde. U načinu konstantne struje (slika 32b), piezoelektrični skener kontinuirano prilagođava

visinu vrha sonde kako bi se održala konstantna jakost tunelirajuće struje, pri čemu povratni signal primijenjenog napona omogućuje generiranje topografske slike LDOS površine uzorka. Ovaj način snimanja pogodan je za snimanje nepravilnih površina uzoraka.^{131,135,136}



Slika 32. Dva načina rada STM-a: a) način konstantne visine i b) način konstantne struje.

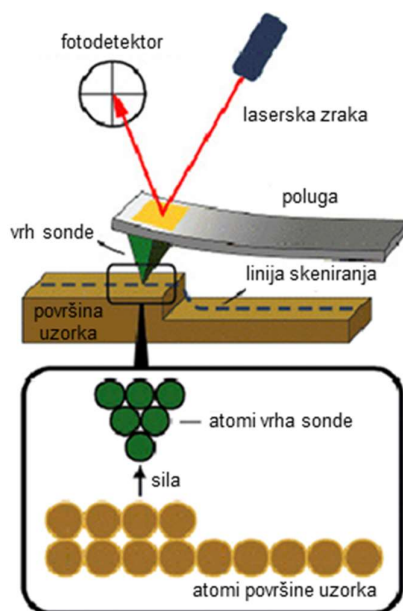
Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹³⁸

Zahvaljujući mogućnosti prikaza atomskih struktura u realnom vremenu i prostoru uz visoku razlučivost, STM predstavlja nezaobilaznu tehniku za karakterizaciju tankih filmova na nanoskali. Može se koristiti u različite svrhe, uključujući istraživanje kvantnih fenomena, karakterizaciju elektroničkih svojstava, određivanje strukture tankih filmova, manipulaciju pojedinačnim atomima i molekulama na površini itd. Osim toga, tehnika se ističe fleksibilnošću rada u različitim uvjetima, poput ultravisokog vakuuma, zraka i tekućina, te pokriva širok temperaturni raspon. Međutim, STM je ograničen na karakterizaciju električno vodljivih ili poluvodljivih uzoraka. Nadalje, STM je izuzetno osjetljiv na vibracije i elektronički šum, što zahtijeva pažljive uvjete rada stavljajući naglasak na dobru izolaciju. Izbor sonde također predstavlja izazov, jer kvaliteta dobivenih podataka izravno ovisi o čistoći, obliku, veličini, kemijskom sastavu i ošttrini vrha sonde. Postizanje visokog razlučivanja može također biti otežano termičkim „driftom“. Iako spomenuti faktori utječu na razlučivanje i reproducibilnost mjerenja, STM ostaje nezamjenjiv alat u znanosti o materijalima i nanotehnologiji.^{135,136,139}

Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Mikroskop atomskih sila (AFM) izumili su 1986. godine Gerd Binnig, Calvin Forrest Quate i Christoph Gerber¹³² kao odgovor na potrebu karakterizacije različitih materijala na nanoskali, neovisno o njihovoj električnoj vodljivosti. AFM omogućuje istraživanje širokog spektra materijala, uključujući izolatore, polimere, biološke uzorke i metale. Ova tehnika brzo je stekla popularnost zbog mogućnosti precizne analize topografije površine i drugih fizičko-kemijskih svojstava uzoraka.

AFM oslikava površinu uzorka pomoću oštrog vrha sonde pričvršćenog na fleksibilnu polugu. Vrhovi i poluge su najčešće izrađeni od kemijski inertnih materijala kao što su silicij i silicijev nitrid. Vrh sonde interagira s površinom uzorka pod utjecajem međumolekulskih sila, pri čemu se detektira pomak poluge. Otklon poluge bilježi se pomoću laserske zrake koja se reflektira od njezine stražnje strane na fotodetektor što omogućuje preciznu analizu pomaka. Ti podaci se zatim pretvaraju u 3D sliku topografije površine. Osnovni princip rada AFM-a prikazan je na slici 33.



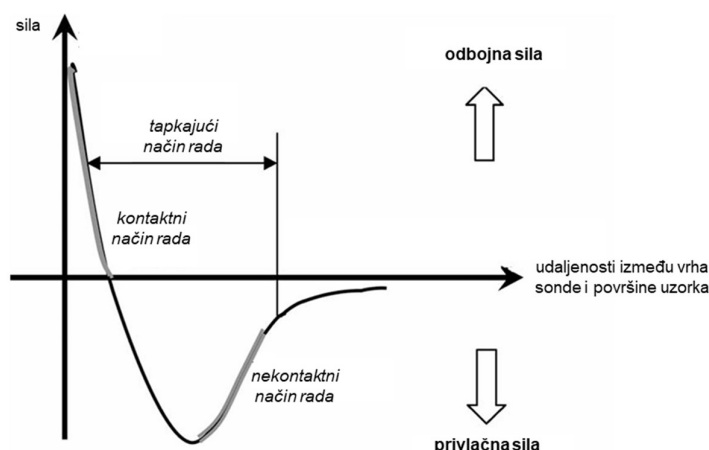
Slika 33. Osnovni princip rada AFM-a. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹³⁴

Mjerenje sila između vrha sonde i površine uzorka najčešće se temelji na Lennard-Jonesovom potencijalu, koji opisuje privlačne i odbojne sile u ovisnosti o udaljenosti. Kada je udaljenost između vrha sonde i površine uzorka velika, sile koje među njima djeluju postaju zanemarive. Međutim, kako se vrh sonde približava površini uzorku, dolazi do pojave

privlačnih sila dok pri vrlo malim udaljenostima interakcija postaje odbojna. Otklon poluge koji se mjeri AFM-om i pretvara u električni signal proporcionalan je primijenjenoj sili prema Hooke-ovom zakonu (8) gdje je F sila, k konstanta poluge, a z mjera za otklon poluge:

$$F = -kxz \quad (8)$$

Ovisno o vrsti sile koja se detektira možemo razlikovati dva glavna načina rada AFM-a: statički te dinamički način rada.^{131,133–135,138,140} Graf krivulje sila interakcija u ovisnosti o udaljenosti između vrha sonde i površine uzorka s prikazanim načinima rada AFM-a s obzirom na sile koje pritom djeluju prikazan je na slici 34.



Slika 34. Prikaz krivulje sila interakcija između vrha sonde i površine uzorka. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁴¹

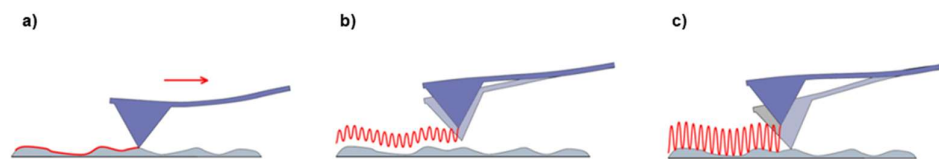
U statičkom ili kontaktnom načinu rada (slika 35a) vrh sonde je u stalnom fizičkom kontaktu s površinom uzorka. Otklon poluge prati se u stvarnom vremenu te se pomoću povratne petlje održava konstantna sila između vrha i površine. Ova metoda omogućuje brzo oslikavanje s visokim razlučivanjem, no može uzrokovati oštećenje uzorka i trošenje vrha sonde. Osnovne sile koje djeluju u ovom režimu su odbojne interakcije.

Kod dinamičkog načina oslikavanja može postojati nekontaktni i tapkajući način rada AFM-a u kojima se poluga aktivira ili pobuđuje što uzrokuje oscilacije vrha sonde. Kada se vrh sonde približi površini uzorka, oscilacijski parametri (frekvencija, amplituda i faza) se mijenjaju kao odgovor na sile između vrha sonde i površine uzorka. Na temelju povratnih signala koji se

koriste za namještanje stalne udaljenosti između vrha sonde i površine uzorka kako bi se oscilacijski početni parametri održali konstantnim dobiva se topografska slika.

U nekontaktnom načinu rada (slika 35b) vrh sonde oscilira na određenoj udaljenosti iznad površine uzorka, bez fizičkog kontakta. Interakcije između vrha i uzorka su uglavnom privlačne sile. Ovaj način rada omogućuje dugotrajan rad bez oštećenja uzorka i vrha, no pruža lošije razlučivanje u usporedbi s kontaktnim načinom rada. Nekontakti način rada može se koristiti za oslikavanje gotovo bilo kojeg uzorka, a posebno je pogodan za meke i osjetljive uzorke.

U tapkajućem načinu rada (slika 35c) poluga oscilira na svojoj rezonantnoj frekvenciji, a vrh sonde povremeno dodiruje površinu uzorka pri čemu se izmjenjuju privlačne i odbojne interakcije. Ovaj način rada smanjuje oštećenje uzoraka te omogućuje dobivanje informacija za mapiranje različitih svojstava uzoraka.^{131,133–135,140,141}



Slika 35. Tri načina rada AFM-a: a) kontaktni, b) nekontaktni i c) tapkajući način.

Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁴²

Jedan od temeljnih parametara koji se koristi za kvantitativni opis topografije površine uzorka je srednja kvadratna vrijednost visina, poznata kao RMS hrapavosti (engl. *root mean square roughness*). RMS hrapavosti je prosječno odstupanje visine površine od njene srednje (prosječne) vrijednosti te je stoga jedan od najčešće korištenih pokazatelja ukupne neravnine površine. RMS hrapavosti definirana je kao korijen aritmetičke sredine kvadrata odstupanja svih izmjerenih točaka površine od prosječne visine. Matematički vrijednost RMS hrapavosti se računa prema sljedećoj jednadžbi (9) gdje je z_i visina na i -tom mjernom položaju, a $\bar{z}$ aritmetička sredina svih visina na površini:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2} \quad (9)$$

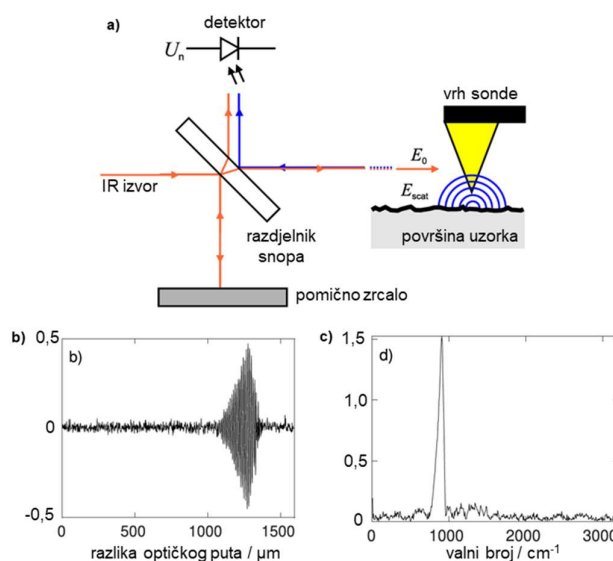
AFM je danas najčešće korištena mikroskopska tehnika zbog svoje svestranosti. Mjerenja se mogu provoditi pri različitim temperaturama, na zraku, u tekućem mediju i u vakuumu te na

širokom spektru materijala što AFM čini neizostavnim alatom u istraživanju nanomaterijala. Mogućnost sprege s drugim tehnikama dodatno proširuje mogućnosti AFM-a.^{133,140,141,143,144}

2.4.3. Nano-FTIR spektroskopija

Nano-FTIR spektroskopija je napredna tehnika koja kombinira infracrvenu spektroskopiju s mikroskopijom atomskih sila, a omogućuje kemijsku identifikaciju i analizu strukturnih svojstava različitih materijala s nanometarskim prostornim razlučivanjem. Sposobnost kombiniranja topografskih i kemijskih informacija čini ovu tehniku izrazito korisnim alatom u istraživanjima na nanoskali, otvarajući nove mogućnosti u područjima znanosti o površinama, nanotehnologije, farmaceutike i biomedicine.

Osnovni princip rada nano-FTIR spektroskopije prikazan je na slici 36. Upadno IR zračenje se odbija od vrha sonde AFM mikroskopa koji skenira površinu uzorka dinamičkim tapkajućim načinom rada. Vrh sonde djeluje kao optička antena koja omogućava snažnu lokalizaciju upadnog elektromagnetskog zračenja u svojoj blizini, što rezultira interakcijom svjetlosti s uzorkom na nanoskali. Prilikom interakcije dolazi do elastičnog raspršenja svjetlosti koje se analizira pomoću Michelsonovog interferometra, a nastali interferogram se bilježi kao funkcija optičke razlike puta. Odgovarajući IR spektar uzorka dobiva se Fourierovom transformacijom zabilježenog interferograma.



Slika 36. a) Shematski prikaz rada nano-FTIR spektroskopije s prikazanim b) interferogramom i c) IR spektrom dobivenim Fourierovom transformacijom interferograma prikazanog na slici a. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁴⁵

Nakon mjerenja, potrebno je normalizirati spektar uzorka na referentni spektar kako bi se eliminirao pozadinski signal. Međutim, postupak dobivanja referentnog spektra u nano-FTIR-u razlikuje se od standardne FTIR spektroskopije, budući da signal proizlazi iz interakcije vrha sonde i površine uzorka. Kao referenca se koristi poznati čisti supstrat, a mjerenjem njegovog interferograma pri istim eksperimentalnim uvjetima kao i uzorka omogućuje se normalizacija spektra uzorka. Interpretacija dobivenih spektara često se vrši usporedbom s klasičnim FTIR podacima.

Nano-FTIR tehnika omogućuje i mapiranje lokalnih varijacija u kemijskom sastavu i interakcijama slojeva što je od posebne važnosti za razvoj fleksibilne i transparentne elektronike. Primjena ove metode za istraživanje polimernih premaza, kontaminacija i starenja materijala doprinosi napretku u industriji mikročipova te razvoju dugotrajnijih i stabilnijih solarnih ćelija. Također, primjenjuje se u istraživanju biomolekula, omogućujući proučavanje interakcija na molekularnoj razini.

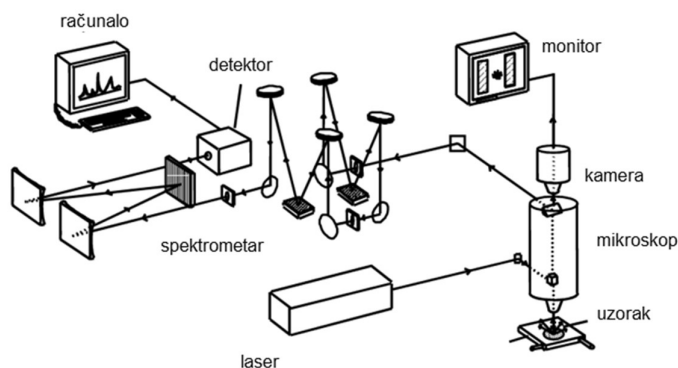
Međutim, metoda također ima određene nedostatke poput visokih troškova opreme, složenosti eksperimentalne pripreme te potrebe za sofisticiranim složenim algoritmima za obradu podataka. Unatoč tim izazovima, nano-FTIR spektroskopija se posebno ističe među modernim tehnikama u području nanoznanosti i nanotehnologije, ali zahtijeva daljnji razvoj i poboljšanje.^{145–147}

2.4.4. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija predstavlja optičku tehniku široko primjenjivu u području znanosti o materijalima koja omogućuje brzu, učinkovitu i nedestruktivnu analizu materijala i njihovih svojstava. Temelji se na fenomenu neelastičnog raspršenja svjetlosti, poznatom kao Ramanovo raspršenje, koje omogućuje uvid u vibracijska stanja molekula, a time i u njihovu strukturu te dinamička svojstva. Ramanovo raspršenje nastaje uslijed interakcije elektromagnetskog zračenja i molekula materijala. Uz Ramanovo neelastično postoji i elastično raspršenje zračenja tzv. Rayleighovo raspršenje pri kojem ne dolazi do promjene energije ulaznog i raspršenog fotona, a molekula se vraća u svoje izvorno energijsko stanje. U odnosu na Rayleighovo raspršenje, Ramanovo raspršenje je rijedak događaj pri kojem dolazi do izmjene energije između fotona i molekule, što rezultira promjenom energijskog stanja molekule i energije raspršenog fotona. Ramanovo raspršenje nastaje kao posljedica promjene polarizabilnosti molekule tijekom interakcije s elektromagnetskim zračenjem. Naime, kada se foton sudari s

molekulom, može inducirati kratkotrajnu deformaciju elektronskog oblaka, stvarajući tzv. virtualno stanje. U tom procesu dolazi do mogućeg prijenosa energije što se očituje kao promjena energije raspršenog fotona. Ramanovo raspršenje dijeli se na dvije vrste: Stokesovo i anti-Stokesovo raspršenje. U slučaju Stokesovog raspršenja molekula prima energiju od upadnog fotona te prelazi iz osnovnog vibracijskog stanja u virtualno stanje, a zatim u više vibracijsko stanje. S druge strane, kod anti-Stokesovog raspršenja, molekula se već nalazi u višem vibracijskom stanju te nakon interakcije s fotonom prelazi u virtualno stanje te se vraća u niže energijsko stanje, pri čemu raspršeni foton prima energiju. Obje vrste raspršenja generiraju spektralne vrpce koje pružaju iste informacije o energijama vibracijskih modova. Međutim, zbog toga što su pri sobnoj temperaturi molekule većinom u osnovnom vibracijskom stanju, Stokesove vrpce su znatno intenzivnije u odnosu na anti-Stokesove. Ramanov spektar prikazuje ovisnost intenziteta Ramanovog raspršenog zračenja o pomaku valnog broja, tj. razlici između valnih brojeva upadnog i raspršenog zračenja.

Općeniti dijelovi Ramanovog spektrometra su izvor zračenja, optički dijelovi, nosač uzorka, spektrometar, detektor i računalo s odgovarajućim softverom za skupljanje i obradu signala. Ramanov spektrometar prikazan je na slici 37. Iako se Ramanova spektroskopija može koristiti u brojne svrhe najčešće se koristi za identifikaciju i strukturnu analizu molekula.^{148–151}

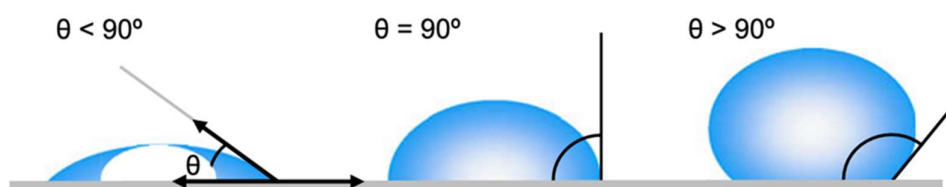


Slika 37. Shematski prikaz rada Ramanovog spektrometra. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁴⁸

2.4.5. Tenziometrija

Močivost površine je predmet istraživanja kako s fundamentalnog aspekta, tako i za primjenu u industriji. Određivanje močivosti površine temelji se na mjerenjima kontaktnih kutova. Kontaktni kut, θ , je fizikalna veličina koja opisuje interakcije između tekućine i čvrste površine.

Definiran je kao kut između tangente povučene na kap tekućine u točki dodira s podlogom i same čvrste površine podloge. Njegova vrijednost ovisi o kemijskom sastavu površine, njezinoj hrapavosti, kemijskim svojstvima tekućine, jakosti interakcija itd. Manji kontaktni kutovi ($< 90^\circ$) upućuju na visoku močivost (hidrofilnu površinu) dok viši kontaktni kutovi ($> 90^\circ$) sugeriraju smanjenu močivost površine (hidrofobnu površinu) (slika 38). Močivost površine povećava se jačanjem interakcija između molekula tekućine i čvrste površine podloge. Razumijevanje ovih parametara omogućuje optimizaciju površinskih svojstava materijala i razvoj novih inovativnih funkcionalnih materijala.



Slika 38. Klasifikacija močivosti površine s obzirom na vrijednost kontaktnog kuta. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁵²

Mjerenje kontaktnog kuta temelji se na ispitivanju ravnotežnog položaja kapljice tekućine u kontaktnoj točki triju faza (zrak-tekućina-supstrat), a u idealnim uvjetima ga opisuje Youngova jednadžba. Dok Youngova jednadžba vrijedi za idealno glatke i kemijski homogene površine, realni materijali često pokazuju odstupanja zbog hrapavosti i nehomogenosti. Stoga se koriste korekcijski modeli poput Wenzelovog i Cassie-Baxterovog modela, koji uzimaju u obzir utjecaj morfologije površine na kontaktni kut. Kontaktni kut podložan je i utjecaju vanjskih čimbenika poput temperature, tlaka i relativne vlažnosti.

Tenziometrija je naziv za tehniku koja se koristi za mjerenje kontaktnih kutova i površinske napetosti. Postoji više načina određivanja kontaktnog kuta, no najčešće se koristi metoda položene kapi (engl. *sessile drop method*) koja je korištena i u ovom doktorskom radu. Ova metoda uključuje postavljanje kapljice ispitivane tekućine na čvrstu površinu uzorka pomoću precizne šprice, nakon čega se kamerom visoke razlučivosti snimaju fotografije profila kapljice osvijetljene difuznim svjetlom. Snimljena fotografija analizira se računalnim programom koji matematički prilagođava funkciju profilu kapljice te povlači tangentu u kontaktnoj točki kako bi se izračunao kontaktni kut. Metoda položene kapi omogućuje brzo i neinvazivno određivanje statičkog kontaktnog kuta.^{152,153}

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava i karakterizacija derivata nitrozobenzena

Aromatski C-nitrozo spojevi korišteni u ovom radu pripremljeni su redukcijom odgovarajućih nitro spojeva cinkom do hidroksilamina koji su potom bez prethodne izolacije oksidirani do željenih nitrozobenzena^{18,31,39} (spojevi **1**, **2** i **5–7**) ili oksidacijom odgovarajućih amino spojeva (spojevi **3**, **4**, **8** i **9**).^{24,25}

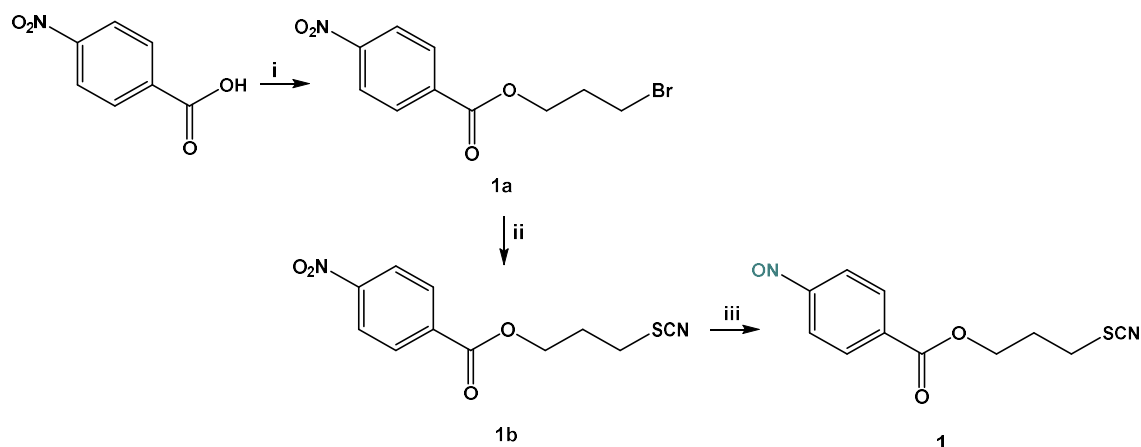
Svi reagensi korišteni u ovom doktorskom radu bili su analitičke čistoće. Korištena otapala komercijalno su dostupna te su prema potrebi sušena prema uobičajenim literaturnim postupcima.¹⁵⁴ Neke reakcije provedene su pod inertnom atmosferom (argona ili dušika) što je naznačeno u opisu postupka. Mikrovalno potpomognuta sinteza spoja **7d** izvedena je na Discover® SP mikrovalnom reaktoru s IR senzorom temperature i ugrađenom kamerom (*CEM Corporation*). Tijek reakcije, sastav frakcija kod kromatografskog pročišćavanja na stupcu i kontrola čistoće sintetiziranih spojeva praćeni su tankoslojnom kromatografijom (TLC) na pločicama silikagela 60 F₂₅₄ (*Merck*). Detekcija spojeva na TLC pločicama provedena je ultraljubičastim zračenjem ($\lambda=254$ nm). Za kromatografska pročišćavanja na stupcu korišten je silikagel 60 veličine zrna 0,063–0,200 nm (*Sigma Aldrich*).

Identifikacija i kontrola čistoće sintetiziranih spojeva provedena je pomoću IR spektroskopije, spektroskopije NMR i spektrometrije masa. IR spektri snimljeni su na spektrometru PerkinElmer Spectrum Two ATR tehnikom u području od 4000 cm⁻¹ do 400 cm⁻¹ uz spektralno razlučivanje od 4 cm⁻¹. Spektri NMR snimljeni su na spektrometru Bruker Avance III HD pri 400 MHz (¹H), 100 MHz (¹³C) ili 150 MHz (¹³C i ¹H–¹³C HMBC) u deuteriranim otapalima navedenim dalje u tekstu. Kemijski pomaci (δ) izraženi su u ppm u odnosu na tetrametilsilan (engl. *tetramethylsilane*; TMS) kao unutarnji standard u spektrima ¹H NMR te u odnosu na korišteno deuterirano otapalo u spektrima ¹³C NMR. Multipliciteti signala navedeni su kao: s-singlet, d-dublet, t-triplet i m-multiplet. Spektri masa sintetiziranih spojeva snimljeni su pomoću uređaja Agilent 6410 uz elektroraspršenje kao način ionizacije (ESI-MS). Termogravimetrijska analiza (engl. *thermogravimetric analysis*, TGA) provedena je na termogravimetru Mettler Toledo TGA/DSC 3+. Za snimanje uzoraka spojeva **8** i **9** korištene su posudice od aluminijevog oksida volumena 70 μ L uz protok zaštitnog plina (N₂) 50 mL/min. Raspon temperatura mjerenja iznosio je 25–800 °C uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min. Na

temperaturi od 800 °C uzorak je zagrijavan pri izotermnim uvjetima 15 minuta. Svi Ramanovi spektri snimljeni su uporabom komercijalnog konfokalnog mikroskopa Renishaw inVia, opremljenog laserskim izvorom valne duljine 532 nm. Mjerenja su provedena koristeći objektiv s povećanjem od 50× te rešetku s konstantom od 2400 mm⁻¹. Difuzni refleksijski spektar spoja **8** snimljen je pomoću UV-3600 UV-Vis-NIR spektrofotometra, u kombinaciji s dodatkom za integrirajuću sferu ISR-3100. Kao standard korišten je barijev sulfat. Spektar spoja **8** snimljen je u području valnih duljina od 1300 do 200 nm, uz spektralnu osjetljivost od 1 nm.

3.1.1. Priprava 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (**1**)

Spoj **1** pripravljen je prema postupku prethodno opisanom u literaturi³⁹ prema shemi 1.



Shema 1. Priprava spoja 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (**1**): (i) 1) DMF, 0°C, 60 % NaH, 1 sat; 2) BrCH₂CH₂CH₂Br, st, 24 sata, 71 %; (ii) EtOH, KSCN, Δ, 4 sata, 89 %; (iii) 1) DME, NH₄Cl, Zn, st, 30 min; 2) FeCl₃×6H₂O, -5°C, 10 min, 42 %.

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

Komercijalno dostupna 4-nitrobenzojeva kiselina (5,984 mmol) otopi se u *N,N*-dimetilformamidu (35 mL). Otopina se ohladi na 0°C te se uz miješanje polagano dodaje natrijev hidrid (12,87 mmol; 60 % disperzija u mineralnom ulju). Dobivena suspenzija miješa se 1 sat pri 0°C te se doda 1,3-dibromopropan (35,9 mmol). Reakcijska smjesa miješa se na magnetskoj miješalici 24 sata pri sobnoj temperaturi nakon čega se u reakcijsku smjesu doda zasićena vodena otopina NH₄Cl. Potom se smjesa ekstrahira s etil-acetatom. Spojeni organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu. Sredstvo za sušenje se profiltrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkt se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela počevši sa sustavom petroleter:diklormetan = 3:1 dok ostatak neizreagiranog 1,3-

dibrompropana ne eluira sa stupca nakon čega se eluiranje nastavlja s diklormetanom. Dobiveno je 1220 mg (71 %) spoja **1a** u obliku žutog ulja koje kristalizira pri sniženoj temperaturi.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 8,30 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 8,21 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 4,54 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz); 3,55 (t, 2H, $J = 6,6$ Hz); 2,39-2,33 (m, 2H).

Priprava 3-tiocijanatopropil-4-nitrobenzoata (1b)

Spoj **1a** (4,212 mmol) otopi se u etanolu (10 mL). U otopinu se potom doda kalijev tiocijanat (6,317 mmol). Reakcijska smjesa miješa se na magnetskoj miješalici 4 sata uz refluks. Nakon završetka reakcije, reakcijska smjesa se ohladi na sobnu temperaturu te se profiltrira. Filtrat se potom ekstrahira s dietil-eterom, a spojeni organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu. Sredstvo za sušenje se profiltrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Dobiveno je 997 mg (89 %) spoja **1b** u obliku svjetložute krutine.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 8,31 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 8,21 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 4,55 (t, 2H, $J = 6,0$ Hz); 3,14 (t, 2H, $J = 6,9$ Hz); 2,39-2,33 (m, 2H).

Priprava 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (1)

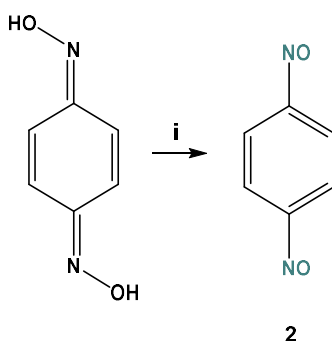
Spoj **1b** (1,127 mmol) otopi se u 1,2-dimetoksietanu (7 mL). U otopinu se doda vodena otopina NH_4Cl (4 mL; 4 mmol) te prethodno aktivirani cink u prahu (3,95 mmol) u malim obrocima uz snažno miješanje. Reakcijska smjesa miješa se na magnetskoj miješalici 30 minuta pri sobnoj temperaturi. Nakon završetka reakcije, reakcijska smjesa se profiltrira preko sinter lijevka uz ispiranje s malom količinom 1,2-dimetoksietana. Potom se filtrat ohladi na -5°C te se doda prethodno pripravljena ohlađena otopina $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (2,25 mmol) u smjesi vode i etanola (6,5 mL; $V(\text{H}_2\text{O}):V(\text{EtOH}) = 2,25:1$). Reakcijska smjesa se miješa na magnetskoj miješalici 10 minuta pri temperaturi od -5°C . Nakon završetka reakcije, reakcijska smjesa se ekstrahira s etil-acetatom. Spojeni organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu. Sredstvo za sušenje se profiltrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkt se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz sustav otapala petroleter:etil-acetat = 4:1 kao eluens. Dobiveno je 119 mg (42 %) spoja **1** u obliku zelenog ulja koje kristalizira pri sniženoj temperaturi kao žuta krutina.

^1H (400 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 8,29 (m, 2H); 7,95 (m, 2H); 4,55 (t, 2H, $J = 6,0$ Hz); 3,14 (t, 2H, $J = 7,1$ Hz); 2,37 (m, 2H). ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ /ppm: 164,0 (C=O); 163,2 (C); 133,7 (C–

NO); 130,1 (CH-Ph); 119,4 (CH-Ph); 110,6 (SCN); 61,9 (CH₂-O); 39,71 (CH₂-SCN); 28,1 (CH₂). IR (ATR) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 2153 (SCN); 1714 (C=O); 1253 (E-ON=NO).

3.1.2. Priprava 1,4-dinitrozobenzena (**2**)

Spoj **2** pripravljen je modifikacijom postupka prethodno opisanog u literaturi^{18,24} prema shemi 2.



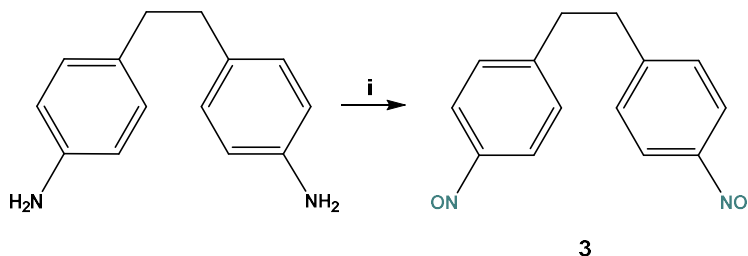
Shema 2. Priprava spoja 1,4-dinitrozobenzena (**2**): (i) aceton:H₂O:CHCl₃ = 1:5:5, FeCl₃×6H₂O, Δ, 1 sat, 31 %.

Komercijalno dostupan *p*-benzokinon-dioksim (1,45 mmol) otopi se u smjesi acetona, vode i kloroforma (55 mL; $V(\text{aceton}):V(\text{H}_2\text{O}):V(\text{CHCl}_3) = 1:5:5$). Potom se u otopinu doda vodena otopina FeCl₃×6H₂O (4 mL; 7,24 mmol). Reakcijska smjesa miješa se na magnetskoj miješalici 1 sat uz reflux. Nakon završetka reakcije, reakcijska smjesa se ekstrahira s vodom i kloroformom. Organski sloj se potom ispere sa zasićenom vodenom otopinom NaCl te se suši na bezvodnom natrijevom sulfatu. Sredstvo za sušenje se profiltrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkt se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz sustav otapala kloroform:aceton = 4:1 kao eluens. Dobiveno je 61 mg (31 %) spoja **2** u obliku žute krutine.

¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm : 8,28 (s, 4H). ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm : 162,2 (C-NO); 123,6 (CH-Ph). IR (ATR) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3110 (=C-H); 1484 (C=C); 1248 (E-ON=NO).

3.1.3. Priprava bis(4-nitrozofenil)etana (**3**)

Spoj **3** pripravljen je mehanokemijski prema postupku prethodno opisanom u literaturi^{24,25} prema shemi 3.



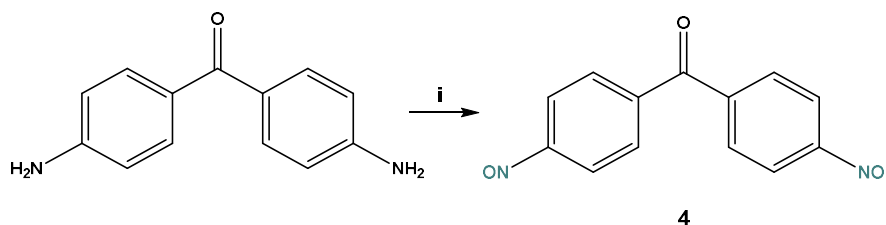
Shema 3. Priprava spoja bis(4-nitrozofenil)etana (**3**): (i) *Oxone*, NaHCO₃, 1 sat, mlin, 25 Hz, 41 %.

Komercijalno dostupni 4,4'-etilendianilin (0,472 mmol), *Oxone* (1,884 mmol) i NaHCO₃ (3,768 mmol) dodaju se u čeličnu posudu za kuglični mlin zajedno s dvije čelične kuglice promjera 7 mm. Reakcijska smjesa melje se 1 sat bez dodatka otapala na frekvenciji od 25 Hz. Nakon završetka mljevenja, reakcijska smjesa ispere se s kloroformom. Organski ekstrakti se spoje i suše na bezvodnom natrijevom sulfatu. Sredstvo za sušenje se profiltrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkt se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz kloroform kao eluens. Dobiveno je 46 mg (41 %) spoja **3** u obliku žute krutine.

¹H (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,83 (d, 4H, *J* = 8.4 Hz); 7,37 (d, 4H, *J* = 8.4 Hz); 3,08 (s, 4H). ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 165,3 (C); 149,2 (C–NO); 129,3 (CH–Ph); 121,4 (CH–Ph); 37,2 (CH₂). IR (ATR) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2912 (CH₂, as); 2847 (CH₂, s); 1598 (C=C); 1255 (*E*–ON=NO).

3.1.4. Priprava bis(4-nitrozofenil)metanona (**4**)

Spoj **4** pripravljen je modifikacijom postupka prethodno opisanog u literaturi^{24,25} prema shemi 4.



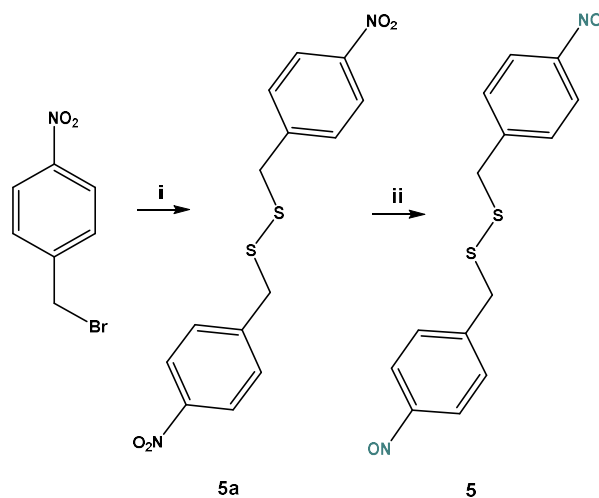
Shema 4. Priprava spoja bis(4-nitrozofenil)metanona (**4**): (i) CHCl₃:MeOH = 1,5:1, *Oxone*, NaHCO₃, 1 sat i 30 min, 3 %.

Komercijalno dostupan 4,4'-diaminobenzofenon (0,94 mmol) otopi se u smjesi kloroforma i metanola (50 mL; $V(\text{CHCl}_3):V(\text{MeOH}) = 1,5:1$). Potom se uz snažno miješanje doda vodena otopina Oxone-a (10 mL; 3,76 mmol) te vodena otopina NaHCO_3 (10 mL; 7,52 mmol). Reakcijska smjesa se miješa na magnetskoj miješalici 1 sat i 30 minuta u atmosferi argona. Nakon završetka reakcije, reakcijska smjesa se ekstrahira s kloroformom. Organski ekstrakti se spoje i suše na bezvodnom natrijevom sulfatu. Sredstvo za sušenje se profiltrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkt se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz sustav otapala petroleter:etil-acetat = 4:1. Dobiveno je 7 mg (3 %) spoja **4** u obliku žute krutine.

^1H (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 8,09–8,04 (m, 8H). ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 194,7 (C=O); 163,5 (C–NO); 141,3 (C); 131,3 (CH–PH); 120,6 (CH–Ph). IR (ATR) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1652 (C=O); 1594 (C=C); 1259 (E–ON=NO).

3.1.5. Priprava bis(4-nitrozobenzil)-disulfida (**7**)

Spoj **5** pripravljen je prema shemi 5.



Shema 5. Priprava spoja bis(4-nitrozobenzil) disulfida (**5**): (i) $\text{DMSO}:\text{H}_2\text{O} = 10:1$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$, 65°C , 45 min, 56 %; (ii) 1) DME, NH_4Cl , Zn, st, 1 sat; 2) $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, -5°C , 32 %.

Priprava bis(4-nitrobenzil)-disulfida (5a)

Komercijalno dostupan 4-nitrobenzil-bromid (2,31 mmol) otopi se u dimetil-sulfoksidu (5 mL). Potom se doda vodena otopina $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mL; 2.31 mmol). Reakcijska smjesa miješa se na magnetskoj miješalici 45 minuta pri 65°C. Nakon završetka reakcije, reakcijskoj smjesi doda se voda te se ekstrahira s diklormetanom. Organski sloj se ispere s vodom te se suši na bezvodnom natrijevom sulfatu. Sredstvo za sušenje se profiltrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkt se otopi u maloj količini diklormetana te se ostavi u hladnjaku na 24 sata što rezultira taloženjem produkta. Nastali talog se profiltrira preko Büchnerovog lijevka. Dobiveno je 219 mg (56 %) spoja **5a** u obliku bijele krutine.

^1H (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 8,20 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 7,39 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz); 3,70 (s, 2H). ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 147,6 (C–NO₂); 145,0 (C); 130,4 (CH–Ph); 124,1 (CH–Ph); 42,5 (CH₂). IR (ATR) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3078 (=C–H); 1609 (C=C); 1537 (NO₂, as); 1344 (NO₂, s); 525 (S–S). MS (ESI) m/z : [M] izračunato za $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ 336,02385; [M–H][–] pronađeno 335,0172.

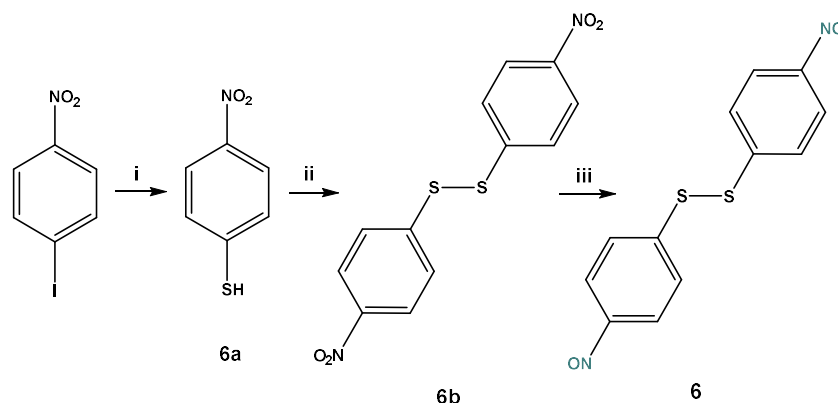
Priprava bis(4-nitrozobenzil)-disulfida (5)

Spoj **5a** (0.625 mmol) otopi se u acetonu (5 mL). Potom se doda vodena otopina NH_4Cl (3,5 mL; 4,12 mmol) i prethodno aktivirani cink u prahu (12 mmol) u malim obrocima uz snažno miješanje. Reakcijska smjesa miješa se na magnetskoj miješalici 1 sat pri sobnoj temperaturi. Nakon završetka reakcije, reakcijska smjesa se profiltrira preko sinter lijevka uz ispiranje malom količinom acetona. Potom se filtrat ohladi na –5°C te se doda prethodno pripravljena ohlađena otopina $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (4,68 mmol) u smjesi vode i etanola (16 mL; $V(\text{H}_2\text{O}):V(\text{EtOH}) = 2,25:1$). Reakcijska smjesa se potom ekstrahira s etil-acetatom. Spojeni organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu. Sredstvo za sušenje se profiltrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkt se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz sustav otapala petroleter:etil-acetat = 4:1 kao eluens. Dobiveno je 73 mg (32 %) spoja **5** u obliku zelenog ulja koje kristalizira pri sniženoj temperaturi kao žuta krutina.

^1H (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 7,87 (d, 2H, $J = 8,3$ Hz); 7,45 (d, 2H, $J = 8,3$ Hz); 3,68 (s, 2H). ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 165,2 (C–NO); 145,8 (C); 130,5 (CH–Ph); 121,6 (CH–Ph); 43,1 (CH₂). IR (ATR) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3052 (=C–H); 1598 (C=C); 1506 (NO); 1261 (E–ON=NO); 1112 (NO); 509 (S–S). MS (ESI) m/z : [M] izračunato za $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ 304,0340; [M–H][–] pronađeno 303,0272.

3.1.6. *Priprava bis(4-nitrozofenil)-disulfida (6)*

Spoj 6 pripravljen je prema shemi 6.



Shema 6. Priprava spoja bis(4-nitrozofenil) disulfida (**6**): (i) 1) DMF, S, K₂CO₃, 75°C, 4 sata, Ar; 2) Ph₃P, 1,4-dioksan:H₂O:2 M HCl = 2:2:1, 45°C, 24 sata, Ar, 54 %; (ii) EtOAc, NaI, 30 % H₂O₂, st, 45 min, 87 %; (iii) 1) aceton, NH₄Cl, Zn, st, 30 min; 2) FeCl₃×6H₂O, -5°C, 18 %.

Priprava 4-nitrofeniltiola (6a)

Komercijalno dostupan 1-jod-4-nitrobenzen (2 mmol) otopi se u *N,N*-dimetilformamidu (6 mL). Potom se u otopinu dodaju sumpor (6 mmol) i K₂CO₃ (4 mmol). Reakcijska smjesa miješa se na magnetskoj miješalici 4 sata pri 75°C u atmosferi argona. Nakon 4 sata, dodaju se 1,4-dioksan (6 mL), PPh₃ (6 mmol), H₂O (6 mL) i 2M HCl (3 mL) te se nastavi miješanje na magnetskoj miješalici 24 sata pri 45°C u struji argona. Nakon završetka reakcije, u reakcijsku smjesu doda se 10 % HCl te se ekstrahira s etil-acetatom. Organski sloj se nekoliko puta ispere sa zasićenom vodenom otopinom NaHCO₃. Vodeni sloj se potom zakiseli s koncentriranom HCl te se ekstrahira s etil-acetatom. Organski sloj se potom ispere s prezasićenom otopinom natrijeva klorida te se suši na bezvodnom natrijevom sulfatu. Sredstvo za sušenje se profiltrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Dobiveno je 167 mg (54 %) spoja **6a** u obliku svjetložute krutine.

¹H (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 8,09 (d, 2H, *J* = 8,9 Hz); 7,36 (d, 2H, *J* = 8,9 Hz); 3,77 (s, 1H). ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 145,9 (C–NO₂); 142,2 (C); 128,7 (CH–Ph); 124,6 (CH–Ph). IR (ATR) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3098 (=C–H); 2547 (S–H); 1575 (C=C); 1529 (NO₂, as); 1329 (NO₂, s). MS (ESI) *m/z*: [M] izračunato za C₆H₅NO₂S 155,0041; [M–H][–] pronađeno 153,9976.

Priprava bis(4-nitrofenil)-disulfida (6b)

Spoj **6a** (1 mmol) otopi se u etil-acetatu (3 mL). Potom se u otopinu dodaju NaI (0,01 mmol) i 30 % H₂O₂ (1 mmol). Reakcijska smjesa miješa se na magnetskoj miješalici 45 minuta pri sobnoj temperaturi. Nakon završetka reakcije, u reakcijsku smjesu se doda zasićena vodena otopina Na₂S₂O₃×5H₂O te se ekstrahira s etil-acetatom. Organski sloj se ispere sa zasićenom vodenom otopinom NaCl i suši na bezvodnom natrijevom sulfatu. Sredstvo za sušenje se filtrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Dobiveno je 134 mg (87 %) spoja **6b** u obliku svjetložute krutine.

¹H (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 8,19 (d, 4H, *J* = 9,0 Hz); 7,62 (d, 4H, *J* = 9,0 Hz). ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 147,3 (C–NO₂); 144,4 (C); 126,7 (CH–Ph); 124,8 (CH–Ph). IR (ATR) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3095 (=C–H); 1595 (C=C); 1504 (NO₂, as); 1337 (NO₂, s); 559 (S–S). MS (ESI) *m/z*: [M] izračunato za C₁₂H₈N₂O₄S₂ 307,9926; [M–H][–] pronađeno 306,9857.

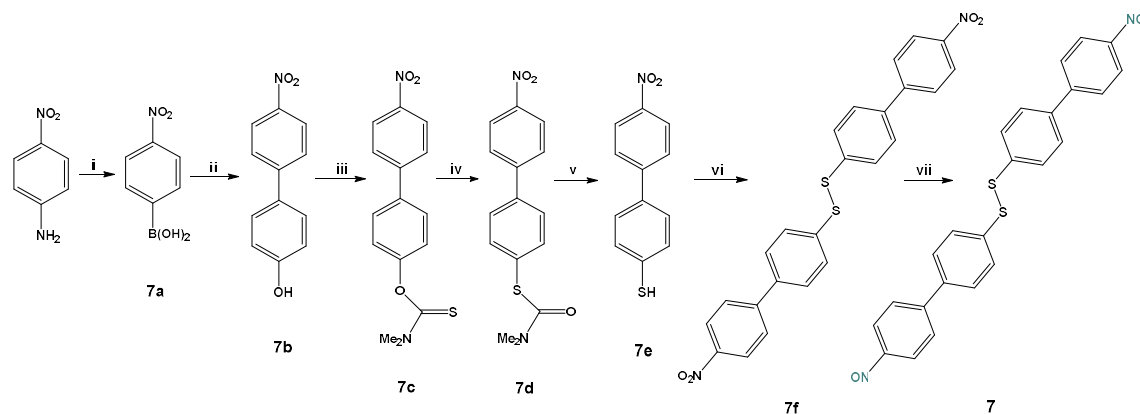
Priprava bis(4-nitrozofenil)-disulfida (6)

Spoj **6b** (0,649 mmol) otopi se u acetonu (5 mL). Potom se doda vodena otopina NH₄Cl (3,5 mL; 4,28 mmol) i prethodno aktivirani cink u prahu (9,47 mmol) u malim obrocima uz snažno miješanje. Reakcijska smjesa miješa se na magnetskoj miješalici 30 minuta pri sobnoj temperaturi. Nakon završetka reakcije, reakcijska smjesa se filtrira preko sinter lijevka uz ispiranje malom količinom acetona. Potom se filtrat ohladi na -5°C te se doda prethodno pripravljena ohlađena otopina FeCl₃×6H₂O (4,86 mmol) u smjesi vode i etanola (16 mL; *V*(H₂O):*V*(EtOH) = 2,25:1). Reakcijska smjesa se potom ekstrahira s etil-acetatom. Spojeni organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu. Sredstvo za sušenje se filtrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkt se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens. Dobiveno je 33 mg (18 %) spoja **6** u obliku zelene krutine.

¹H (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 7,86 (d, 4H, *J* = 8,5 Hz); 7,70 (d, 4H, *J* = 8,5 Hz). ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 164,7 (C–NO); 145,3 (C); 126,5 (CH–Ph); 122,1 (CH–Ph). IR (ATR) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2924 (=C–H); 1580 (C=C); 1484 (NO); 1261(*E*–ON=NO); 1114 (NO); 556 (S–S). MS (ESI) *m/z*: [M] izračunato za C₁₂H₈N₂O₂S₂ 276,0027; [M–H][–] pronađeno 274,9952.

3.1.7. *Priprava 1,2-bis(4'-nitrozo-[1,1'-bifenil]-4-il)-disulfida (7)*

Spoj 7 pripravljen je prema shemi 7.



Shema 7. Priprava spoja 1,2-bis(4'-nitrozo-[1,1'-bifenil]-4-il)-disulfida (7): (i) 1) MeOH, HCl, H₂O, NaNO₂, 0°C, 75 min; 2) B₂(OH)₄, st, 90 min, 72 %; (ii) toluen, Pd(PPh₃)₄, 2 M Na₂CO₃, 80°C, 3 sata, N₂, 28 %; (iii) 1) DMF, 90 % NaH, 0°C, N₂, 12 sati; 2) Me₂NCSCl, 60°C, 12 sati, N₂, 46 %; (iv) MW, DMA, 250°C, 35 min, 59 %; (v) MeOH, KOH, 80°C, 6 sati, N₂, 89 %; (vi) EtOAc, 1 mol% NaI, 30 % H₂O₂, st, 35 min, 96 %; (vii) 1) aceton, NH₄Cl, Zn, st, 1 sat; 2) Ag₂CO₃/celit, -5°C, 5 min, 8 %.

Priprava 4-nitrofenilboronske kiseline (7a)

Komercijalno dostupan 4-nitroanilin (3,62 mmol) otopi se u metanolu (8 mL). Potom se u otopinu doda koncentrirana HCl (1,85 mL) i voda (2 mL). Reakcijska smjesa miješa se na magnetskoj miješalici 3 minute pri 0 °C, nakon čega se doda vodena otopina NaNO₂ (1 mL; 4,35 mmol). Miješanje na magnetskoj miješalici nastavi se 75 minuta pri 0°C nakon čega se doda B₂(OH)₄ (11 mmol). Reakcijska smjesa se potom miješa na magnetskoj miješalici 90 minuta pri sobnoj temperaturi. Nakon završetka reakcije, u reakcijsku smjesu dodaju se etil-acetat i 2 M Na₂CO₃ vodena otopina do pH = 8. Vodeni sloj se potom zakiseli s koncentriranom HCl do pH = 1 te se ekstrahira s etil-acetatom. Organski sloj se potom ispere s prezasićenom otopinom natrijeva klorida te se suši na bezvodnom natrijevom sulfatu. Sredstvo za sušenje se filtrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Dobiveno je 225 mg (72 %) spoja **7a** u obliku svjetložute krutine.

¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 8,50 (s, 2H); 8,19 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz); 8,03 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz). ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm: 149,7 (C–NO₂); 143,1 (C); 136,2 (CH–Ph); 123,0 (CH–Ph). IR (ATR) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 3500 (B–OH); 3104 (=C–H); 1595 (C=C); 1499 (NO₂, as); 1335 (NO₂,

s); 1318 (B-O). MS (ESI) m/z : [M] izračunato za $C_6H_6NO_4B$ 167,0389; $[M-H]^-$ pronađeno 166,0326.

Priprava 4'-nitrobifenil-4-ola (7b)

Komercijalno dostupan 4-bromofenol (1,81 mmol) otopi se u toluenu (8 mL) te se zatim u reakcijsku smjesu u struji dušika dodaju $Pd(PPh_3)_4$ (0,055 mmol), 2 M otopina Na_2CO_3 (3 mL) i spoj **7a** (1,81 mmol). Reakcijska smjesa miješa se 3 sata pri 80°C u atmosferi dušika nakon čega se doda etil-acetat te se ekstrahira sa zasićenom vodenom otopinom NaCl. Spojeni organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu. Sredstvo za sušenje se profiltrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkt se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens. Dobiveno je 108 mg (28 %) spoja **7b** u obliku žutonarančaste krutine.

1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm : 9,88 (s, 1H); 8,25 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 7,88 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 7,66 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 6,91 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz). ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm : 159,6 (C-OH); 147,6 (C- NO_2); 146,7 (C); 129,5 (CH-Ph); 129,2 (C); 127,6 (CH-Ph); 125,0 (CH-Ph); 117,0 (CH-Ph). IR (ATR) $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3418 (O-H); 2924 (=C-H); 1592 (C=C); 1505 (NO_2 , as); 1333 (NO_2 , s). MS (ESI) m/z : [M] izračunato za $C_{12}H_9NO_3$ 215,0582; $[M-H]^-$ pronađeno 214,0524.

Priprava 4'-nitrobifenil-4-O-(N,N-dimetiltiokarbamata) (7c)

Spoj **7b** (0,465 mmol) otopi se u *N,N*-dimetilformamidu (3 mL). Potom se u otopinu u malim obrocima doda 90 % NaH (0,75 mmol) pri 0°C u atmosferi dušika. Reakcijska smjesa miješa se na magnetskoj miješalici 12 sati pri 0°C nakon čega se doda $ClOSCNMe_2$ (0,697 mmol) i miješanje nastavi još 12 sati pri 60°C. Nakon završetka reakcije, otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkt pročisti se kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens. Dobiveno je 64 mg (46 %) spoja **7c** u obliku žute krutine.

1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm : 8,30 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 7,74 (d, 2H, $J = 8,9$ Hz); 7,65 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 7,21 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 3,49 (s, 1H); 3,39 (s, 3H). ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm : 187,7 (C=S); 155,0 (C); 147,4 (C); 147,1 (C); 136,7 (C); 128,6 (CH-Ph); 128,1 (CH-Ph); 124,5 (CH-Ph); 124,0 (CH-Ph); 43,7 (CH_3); 39,2 (CH_3). IR (ATR) $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 1593 (C=C); 1516 (NO_2 , as); 1337 (NO_2 , s). MS (ESI) m/z : [M] izračunato za $C_{15}H_{14}SN_2O_3$ 302,0725; $[M+H]^+$ pronađeno 303,0816.

Priprava 4'-nitrobifenil-4-S-(N,N-dimetiltiokarbamata) (7d)

Spoj **7c** (1,65 mmol) otopi se u *N,N*-dimetilacetamidu (5 mL). Reakcija se provodi 35 minuta pri 250°C, 300 psi i 300 W u mikrovalnom reaktoru. Nakon završetka reakcije, otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkt se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens. Dobiveno je 249 mg (59 %) spoja **7d** u obliku svjetložute krutine.

¹H (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 8,30 (d, 2H, *J* = 8,9 Hz); 7,73 (d, 2H, *J* = 8,9 Hz); 7,62 (s, 4H); 3,12 (bs, 3H); 3,05 (bs, 3H). ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 166,7 (C-S); 147,6 (C); 147,1 (C); 139,8 (C); 136,6 (C); 130,3 (CH-Ph); 128,2 (CH-Ph); 128,1 (CH-Ph); 124,5 (CH-Ph); 37,3 (CH₃). IR (ATR) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2931 (=C-H); 1597 (C=C); 1511 (NO₂, as); 1339 (NO₂, s). MS (ESI) *m/z*: [M] izračunato za C₁₅H₁₄SN₂O₃ 302,0725; [M+H]⁺ pronađeno 303,807.

Priprava 4'-nitrobifenil-4-tiola (7e)

Spoj **7d** (0,99 mmol) otopi se u metanolu (10 mL). Potom se u otopinu doda KOH (11,9 mmol) u atmosferi dušika. Reakcijska smjesa miješa se na magnetskoj miješalici 6 sati pri 80°C. Nakon završetka reakcije, reakcijska smjesa se ohladi na sobnu temperaturu te se doda 2 M HCl do pH = 2. Dobivena krutina se potom profiltrira kroz Büchnerov lijevak uz ispiranje s vodom. Otapalo se upari na rotacijskom uparivaču, a sirovi produkt pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens. Dobiveno je 204 mg (89 %) spoja **7e** u obliku svjetložute krutine.

¹H (400 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 8,29 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,70 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,50 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,38 (d, 2H, *J* = 8,8 Hz); 3,56 (s, 1H). ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 147,3 (C-NO₂); 147,0 (C); 136,2 (C); 133,1 (C); 130,0 (CH-Ph); 128,3 (CH-Ph); 127,7 (CH-Ph); 124,5 (CH-Ph). IR (ATR) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2924 (=C-H); 2571 (S-H); 1594 (C=C); 1504 (NO₂, as); 1338 (NO₂, s). MS (ESI) *m/z*: [M] izračunato za C₁₂H₉SNO₂ 231,0354; [M+H]⁺ pronađeno 230,0286.

Priprava 1,2-bis(4'-nitro-[1,1'-bifenil]-4-il)-disulfida (7f)

Spoj **7e** (1,3 mmol) otopi se u etil-acetatu (7,5 mL). Potom se u otopinu doda NaI (0,013 mmol) i 30 % H₂O₂ (150 μ L). Reakcijska smjesa miješa se na magnetskoj miješalici 35 minuta pri sobnoj temperaturi. Nakon završetka reakcije, u reakcijsku smjesu doda se zasićena vodena otopina Na₂S₂O₃·5H₂O te se ekstrahira s etil-acetatom. Organski sloj se potom ispere sa zasićenom vodenom otopinom NaCl te suši na bezvodnom natrijevom sulfatu. Sredstvo za

sušenje se profiltrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Dobiveno je 285 mg (96 %) spoja **7f** u obliku svjetložute krutine.

^1H (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 8,29 (d, 4H, $J = 8,8$ Hz); 7,70 (d, 4H, $J = 8,8$ Hz); 7,65 (d, 4H, $J = 8,6$ Hz); 7,59 (d, 4H, $J = 8,6$ Hz). ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 147,6 (C- NO_2); 146,8 (C); 138,2 (C); 138,1 (C-S); 128,4 (CH-Ph); 128,2 (CH-Ph); 127,9 (CH-Ph); 124,6 (CH-Ph). IR (ATR) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 2924 (=C-H); 1594 (C=C); 1511 (NO_2 , as); 1338 (NO_2 , s); 523 (S-S). MS (ESI) m/z : [M] izračunato za $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ 460,0552; [M-H] $^-$ pronađeno 459,0504.

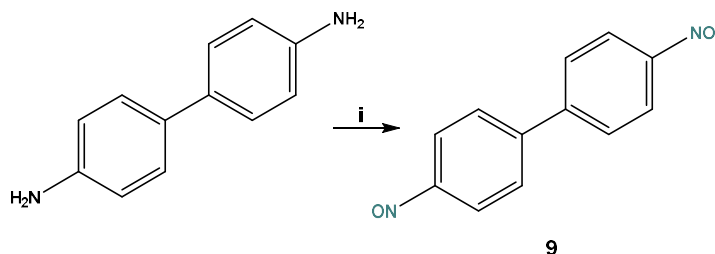
Priprava 1,2-bis(4'-nitrozo-[1,1'-bifenil]-4-il)-disulfida (7)

Spoj **7f** (0,738 mmol) otopi se u acetonu (8 mL). Potom se doda vodena otopina NH_4Cl (2 mL; 2,5 mmol) i prethodno aktivirani cink u prahu (5,9 mmol) u malim obrocima uz snažno miješanje. Reakcijska smjesa miješa se na magnetskoj miješalici 1 sat pri sobnoj temperaturi. Nakon završetka reakcije, reakcijska smjesa se profiltrira preko sinter lijevka uz ispiranje malom količinom acetona. Potom se filtrat ohladi na -5°C te se doda Ag_2CO_3 na Celitu (5,9 mmol). Reakcijska smjesa miješa se na magnetskoj miješalici 5 minuta pri sobnoj temperaturi. Nakon završetka reakcije, reakcijska smjesa se ekstrahira s diklormetanom. Spojeni organski ekstrakti suše se na bezvodnom natrijevom sulfatu. Sredstvo za sušenje se profiltrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkt se pročisti kromatografijom na stupcu silikagela uz kloroform kao eluens. Dobiveno je 25 mg (8 %) spoja **7** u obliku zelenog ulja koje kristalizira pri sniženoj temperaturi kao žuta krutina.

^1H (400 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 7,97 (d, 4H, $J = 8,5$ Hz); 7,80 (d, 4H, $J = 8,5$ Hz); 7,63-7,65 (m, 8H). ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 165,1 (C-NO); 147,2 (C-S); 138,5 (C); 138,3 (C); 128,5 (CH-Ph); 128,1 (CH-Ph); 127,9 (CH-Ph); 124,6 (CH-Ph). IR (ATR) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 2923 (=C-H); 1596 (C=C); 1514 (NO); 1259 ($E\text{-ON=NO}$); 1081 (NO); 512 (S-S). MS (ESI) m/z : [M] izračunato za $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ 428,0653; [M+H] $^+$ pronađeno 429,0731.

3.1.8. Priprava 4,4'-dinitrozo-1,1'-bifenila (8)

Spoj **8** pripravljen je prema postupku prethodno opisanom u literaturi²⁴ (shema 8).



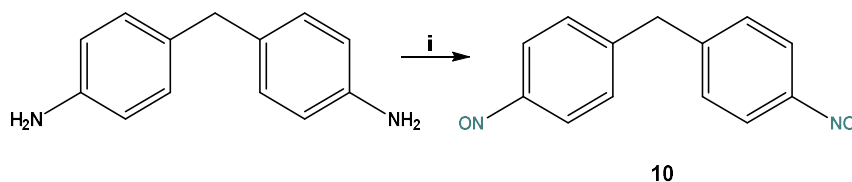
Shema 8. Priprava spoja 4,4'-dinitrozo-1,1'-bifenila (**8**): (i) DCM, *Oxone*, 0°C, 5 min, 6 %.

Komercijalno dostupan benzidin (1,1 mmol) otopi se u diklormetanu (10 mL). Pripravljena otopina se ohladi na 0°C, te se dokapava vodena otopina *Oxone*-a (20 mL; 2,2 mmol). Reakcijska smjesa miješa se na magnetskoj miješalici 5 minuta u atmosferi dušika. Nakon završetka reakcija, reakcijska smjesa ekstrahira se diklormetanom. Organski slojevi se spoje, isperu s destiliranom vodom i zasićenom vodenom otopinom natrijeva klorida te se suše na bezvodnom natrijevom sulfatu. Sredstvo za sušenje se profiltrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkt pročisti se kromatografijom na stupcu silikagela uz kloroform kao eluens. Dobiveno je 10 mg (4 %) spoja **8** u obliku žute krutine.

¹H NMR (CDCl₃) δ/ppm: 8,03 (d, 4H, *J* = 8,5 Hz); 7,91 (d, 4H, *J* = 8,5 Hz). ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ/ppm: 164,6 (C-NO); 146,1 (C); 128,9 (CH-Ph); 121,9 (CH-Ph). IR (ATR) $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹: 2923 (=C-H); 1596 (C=C); 1485 (C=C); 1250 (*E*-ON=NO).

3.1.9. Priprava bis(4-nitrozofenil)metana (9)

Spoj **9** pripravljen je mehanokemijski modifikacijom postupka prethodno opisanog u literaturi^{24,25} prema shemi 9.



Shema 9. Priprava spoja bis(4-nitrozofenil)metana (**9**): (i) *Oxone*, NaHCO₃, 1 sat, mlin, 25 Hz, 34 %.

Komercijalno dostupni 4,4'-diaminodifenilmetan (0,5 mmol), *Oxone* (2 mmol) i NaHCO_3 (4 mmol) dodaju se u čelične posude za kuglični mlin zajedno s dvije čelične kuglice promjera 7 mm. Reakcijska smjesa melje se 1 sat bez dodatka otapala na frekvenciji od 25 Hz. Nakon završetka mljevenja, reakcijska smjesa ispere se kloroformom. Organski slojevi se spoje i suše na bezvodnom natrijevom sulfatu. Sredstvo za sušenje se profiltrira, a otapalo se upari na rotacijskom uparivaču. Sirovi produkt pročisti se kromatografijom na stupcu silikagela uz sustav otapala petroleter:etil-acetat = 4:1 kao eluens. Dobiveno je 38 mg (34 %) spoja **9** u obliku zelene krutine.

^1H NMR (CDCl_3) δ/ppm : 7,86 (d, 4H, $J = 8,3$ Hz); 7,43 (d, 4H, $J = 8,3$ Hz); 4,16 (s, 2H). ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ/ppm : 165,4 (C–NO); 147,9 (C); 130,2 (CH–Ph); 121,9 (CH–Ph); 42,4 (CH_2). IR (ATR) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3054 (=C–H); 1593 (C=C); 1505 (N=O); 1270 (*E*–ON=NO); 1116 (N=O).

3.2. Priprava azodioksidnih tankih filmova na površinama

Istraživanje u ovom doktorskom radu obuhvaća tri dijela s ciljem priprave azodioksidnih tankih filmova na različitim površinama (slika 1). Za pripravu azodioksidnih tankih filmova primijenjene su tri tehnike: samoudruživanje iz otopine, nakapavanje i rotacijsko nanošenje. Korištena su i tri čvrsta supstrata: filmovi zlata napareni na podlogu tinjca (Au(111)), visoko orijentirani pirolitički grafit (engl. *high oriented pyrolytic graphite*, HOPG) i pločice silicija čija je površina prekrivena tankim oksidnim slojem (Si/SiO₂).

Tehnikom samoudruživanja iz otopine na površini Au(111) pripremljeni su azodioksidni filmovi nastali polimerizacijom aromatskih dinitrozo spojeva **2**, **3** i **4** potaknutom terminalnim nitrozo skupinama samoudruženog jednosloja spoja **1** (slika 1a) te azodioksidni filmovi nastali samopolimerizacijom aromatskih dinitrozo spojeva **5**, **6** i **7** s disulfidnom skupinom (slika 1b).

Tehnikama nakapavanja i rotacijskog nanošenja pripremljeni su azodioksidni filmovi nastali lateralnom polimerizacijom aromatskih dinitrozo spojeva **2**, **8** i **9** na različitim čvrstim supstratima (Au (111), HOPG i Si/SiO₂) (slika 1c).

3.2.1. Priprema podloge supstrata za pripravu azodioksidnih tankih filmova

Posude korišteno za pripravu filmova prethodno je očišćeno tzv. Piranha otopinom (smjesa koncentrirane sumporne kiseline i 30 %-tnog vodikovog peroksida u omjeru 3:1 zagrijana na 90°C) koja se koristi za čišćenje organskih zaostataka na staklenim površinama. Budući da je ova smjesa nagrizajuća i jaki oksidans, s njom valja raditi s velikim oprezom. Detaljne upute za rukovanje s Piranha otopinom nalaze se u dokumentu koji je izdalo Sveučilište u Kanadi, McMaster^{155,156}.

Priprema podloge Au(111)

Korišteni su komercijalni Au(111) filmovi debljine 150 do 200 nm, napareni na podlogu od tinjca (Phasis). Tako pripravljene zlatne podloge karakteriziraju dobro uređene i atomski ravne terase na kojima je moguća ravnomjerna adsorpcija i organizacija molekula. Prije svakog mjerenja površina zlata obrađena je metodom opuštanja plamenom (engl. *flame annealing*) čime se povećava površina ravnih terasa na zlatu te uklanjaju nečistoće s površine.¹⁵⁷ Postupak se provodi brzim prelaženjem plamenom (u ovom je radu korišten plin butan) preko površine zlata do pojave crvenog obojenja nakon čega se uzorak hladi u struji argona. Prije samog postupka opuštanja plamenom potrebno je dobro posušiti Au(111) supstrat kako ne bi došlo do

njegove deformacije zbog naglog širenja nakupljene vlage unutar slojeva tinjca pri visokim temperaturama. Nakon postupka opuštanja plamenom Au(111) supstrat spreman je za korištenje i pripravu azodioksidnih tankih filmova.

Priprema podloge Si/SiO₂

Korištene su silicijeve pločice presvučene slojem spontano nastalog silicijeva oksida (*Micro to Nano*).¹⁵⁸ Prije pripreme azodioksidnih filmova silicijeve pločice izrezane su dijamantnom iglom (Krodat, Hrvatska) iz komercijalnog diska od silicija debljine $675 \pm 25 \mu\text{m}$ na približnu veličinu $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$. Kako bi se pločice očistile od nečistoća adsorbiranih na površini prije svakog mjerenja proveden je standardni postupak (engl. *standard clean-1*, SC-1) čišćenja silicijevih pločica. Potom su pločice temeljito isprane s deioniziranom vodom, posušene argonom i pohranjene u ambijentalnim uvjetima u dobro zatvorenu posudu. Detaljne upute za čišćenje silicijevih pločica nalaze se u dokumentu koji je izdalo Sveučilište u Kaliforniji, Irvine.¹⁵⁹

Priprema podloge HOPG-a

Korišten je supstrat HOPG-a veličine $12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ (ZYG, Bruker). Netom prije upotrebe HOPG supstrata pažljivo i precizno se oljušti sloj s ravne površine^{160,161} ljepljivom trakom marke Scotch (3 M, prozirna).

3.2.2. Priprava azodioksidnih tankih filmova

Priprava azodioksidnih filmova tehnikom samoudruživanja iz otopine

Molekularni jednosloj spoja **1** pripremljen je uranjanjem čistog Au(111) supstrata, koji je prethodno obrađen metodom opuštanja plamenom, u otopinu spoja **1** koncentracije oko 1 mmol dm^{-3} u smjesi otapala apsolutni etanol:kloroform = 1:1 na 1 sat. Supstrat je zatim izvađen iz otopine, temeljito ispran otapalom kako bi se uklonio fizisorbirani sloj molekula te je sušen u struji argona. Tako pripremljeni molekularni jednosloj spoja **1** na Au(111) odnosno modificirani Au(111) supstrat korišten je za daljnju pripremu azodoksidnih filmova spojeva **2**, **3** i **4**.

Azodioksidni tanki filmovi spojeva **2**, **3** i **4** pripremljeni su uranjanjem modificiranog Au(111) supstrata u otopinu dinitrozo spoja **2**, **3** ili **4** koncentracije oko 1 mmol dm^{-3} u smjesi otapala apsolutni etanol:kloroform = 1:1 na 24 i 72 sata. Supstrat je zatim izvađen iz otopine, temeljito ispran otapalom i sušen u struji argona.

Azodioksidni tanki filmovi spojeva **5**, **6** i **7** pripremljeni su uranjanjem čistog Au(111) supstrata, koji je prethodno obrađen metodom opuštanja plamenom, u otopinu dinitrozo spoja **5**, **6** ili **7** koncentracije oko 1 mol dm^{-3} u smjesi otapala apsolutni etanol:kloroform = 1:1 na 24 i 48 sata. Pripremljeni tanki filmovi spojeva **5** i **6** također su naknadno podvrgnuti termičkoj obradi u otopini na 328 K tijekom 2 sata. Supstrat je zatim izvađen iz otopine, temeljito ispran otapalom i sušen u struji argona.

Priprava azodioksidnih filmova tehnikom nakapavanja

Tanki filmovi spojeva **2**, **8** i **9** pripremljeni su metodom nakapavanja tako da su dvije kapljice otopine spoja **2**, **8** ili **9** određene koncentracije u sustavu otapala kloroform:aceton = 4:1 za spoj **2** odnosno u kloroformu za spojeve **8** i **9** nakapane na čiste supstrate Au(111), HOPG-a i Si/SiO₂. U tablici 1 dane su koncentracije otopina spojeva **2**, **8** i **9** korištene za pripravu filmova.

Tablica 1. Pregled korištenih koncentracija otopina spojeva **2**, **8** i **9**.

spoj	koncentracija/mol dm ⁻³
2	0,02
	0,002
8	0,02
	0,002
9	0,1
	0,02

Priprava azodioksidnih filmova tehnikom rotacijskog nanošenja

Tanki filmovi spojeva **2**, **8** i **9** pripremljeni su metodom rotacijskog nanošenja tako da se 10 µL otopine spoja **2**, **8** ili **9** približne koncentracije $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ (spojevi **2** i **8**) ili $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (spoj **9**) u sustavu otapala kloroform:aceton = 4:1 za spoj **2** odnosno u kloroformu za spojeve **8** i **9** nanese na središte čistog supstrata Au(111), HOPG-a i Si/SiO₂ uz odgovarajuću brzinu vrtnje (tablica 2) u trajanju od jedne minute.

Tablica 2. Odabrane brzine vrtnje za definiranu koncentraciju spojeva **2** i **8** na trima supstratima.

supstrat	brzina vrtnje/rpm
Au(111)	1000
	2000
HOPG	2000
	3500
Si/SiO ₂	2000
	3500

3.3. Metode karakterizacije azodioksidnih filmova

Karakterizacija azodioksidnih filmova **1+2**, **1+3** i **1+4** na Au(111) površini provedena je pomoću elipsometrije, AFM mikroskopije i nano-FTIR spektroskopije (filmovi spojeva **1+2** i **1+4**). Karakterizacija azodioksidnih filmova nastalih samopolimerizacijom dinitrozo spojeva **5**, **6** i **7** na Au(111) površini provedena je pomoću elipsometrije, AFM mikroskopije, STM mikroskopije, tenziometrije i Ramanove spektroskopije. Karakterizacija azodioksidnih filmova dobivenih lateralnom polimerizacijom aromatskih dinitrozo spojeva **2**, **8** i **9** na različitim čvrstim supstratima provedena je pomoću AFM mikroskopije. Za spoj **8** dodatno su primijenjene Ramanova spektroskopija i spektroskopska elipsometrija radi detaljnije strukturne i optičke analize.

3.3.1. Elipsometrija

Elipsometrijska mjerenja provedena su na elipsometru L116B (*Gaertner Scientific*) s rotirajućim analizatorom i HeNe laserom valne duljine 632,8 nm pri upadnim kutom svjetlosti od 70°. Sva mjerenja su provedena u ambijentalnim uvjetima te je korišten računalni program GEMP (*Gaertner Ellipsometric Measurement Program*). Optičke konstante za zlato (realni indeks refrakcije N_s i ekstinkcijska vrijednost indeksa refrakcije K_s) mjerene su nakon metode opuštanja plamenom na najmanje deset različitih pozicija za svaki korišteni supstrat zlata. Kao indeks refrakcije, N_f , korištena je vrijednost od 1,55.^{21,162} Sva elipsometrijska mjerenja provedena su na najmanje petnaest različitih mjesta na svakom uzorku.

3.3.2. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

AFM mjerenja provedena su na uređaju MultiMode 8 (*Bruker*) korištenjem tapkajućeg načina rada sa sondama izrađenim od silicija (*Bruker*, NCHV-A, nominalna konstanta opruge 40 N/m, nominalna frekvencija 320 kHz). Sva mjerenja provedena su u ambijentalnim uvjetima. Za obradu i analizu slika korišten je program NanoScope Analysis 2.0 (*Bruker*).

3.3.3. Nano-FTIR spektroskopija

Nano-FTIR mjerenja provedena su na Institutu za fiziku u Zagrebu pomoću IR neaSCOPE+fs instrumenta (*Attocube Systems AG*) sa spektralnim rasponom od 650–2200 cm⁻¹. Mjerenja su provedena u tapkajućem načinu rada s Pt/Ir vrhovima (*Nano World*, ARROW NCpt, nominalna konstanta opruge 42 N/m, nominalna frekvencija 285 kHz). Sva mjerenja provedena su u

ambijentalnim uvjetima. Za obradu i analizu podataka korišten je softver Gwyddion i neaPLOT (*Attocube Systems AG*) softver. Nano-FTIR spektre je snimila i obradila dr. Iva Šrut Rakić (Institut za fiziku, Zagreb).

3.3.4. Pretražna tunelirajuća mikroskopija (STM)

STM mjerenja provedena su na uređaju MultiMode 8 (*Bruker*) načinom konstantne struje pomoću komercijalno dostupnih Pt/Ir vrhova (*Bruker*, promjer 0,25 mm). Struje tuneliranja bile su u rasponu od 10 pA do 1 nA, a prednaponi u rasponu od 0,5 do 1 V. Sva mjerenja provedena su u ambijentalnim uvjetima. Za obradu i analizu podataka korišten je program NanoScope Analysis 2.0 (*Bruker*).

3.3.5. Ramanova spektroskopija

Svi Ramanovi spektri snimljeni su korištenjem komercijalnog konfokalnog mikroskopa Renishaw inVia, opremljenog laserskim izvorom valne duljine 532 nm (2,33 eV). Mjerenja su provedena s objektivom povećanja 50× te rešetkom s konstantom od 2400 mm⁻¹.

Za uzorke spojeva **5**, **6** i **7** u obliku praha, spektar je snimljen pri laserskoj snazi od 83 μW i ukupnom vremenu akvizicije od 5×1 sekundu. Tanki film spoja **5** na Au supstratu primijenjena je laserska snaga od 1 mW, uz vrijeme akvizicije od 10×2 sekunde. Za tanki film spoja **6** na Au, zbog niže koncentracije, laserska snaga povećana je na 3,45 mW, dok je vrijeme akvizicije iznosilo 20×1 sekundu. Tanki film spoja **7** na Au ispitan je pri laserskoj snazi od 1 mW i ukupnom vremenu akvizicije od 20×5 sekundi.

Za prah spoja **8**, Ramanov spektar snimljen je uz izlaznu snagu lasera od 0,0125 % i vrijeme akvizicije od 30×0,2 s. U slučaju tankog filma spoja **8** deponiranog na HOPG i Si supstratima, snaga lasera iznosila je 0,375 %, a vrijeme akvizicije bilo je 30×2 s. Za sve preostale uzorke tankih filmova spoja **8**, mjerenja su provedena pri laserskoj snazi od 0,75 %, uz ukupno vrijeme akvizicije od 30×5 s. Ramanove spektre su snimile i obradile dr. Ana Senkić i dr. Nataša Vujičić (Institut za fiziku, Zagreb).

3.3.6. Tenziometrija

Mjerenja statičkog kontaktnog kuta provedena su na uređaju Attension Theta Lite (*Biolin Scientific*). Prije mjerenja tenziometar je baždaren kuglicom od volframova karbida. Baždarenje tenziometra, eksperimenti te analiza podataka provedeni su u računalnom programu

OneAttension. Mjerenja kontaktnog kuta provedena su metodom položene kapi deionizirane vode približnog volumena 5 μL pri ambijentalnim uvjetima. Rezultati mjerenja obrađeni su Young-Laplaceovom jednadžbom između treće i šeste sekunde snimanja. Za svaku fotografiju određen je kontaktni kut s lijeve i desne strane kapljice koji je uprosječen i na temelju obrađenih fotografija izračunata je prosječna vrijednost kontaktnog kuta. Srednja vrijednost statičkog kontaktnog kuta za pripravljene filmove dobivena je na osnovi pet mjerenja na različitim mjestima na površini filma.

3.3.7. UV/Vis difuzna refleksijska spektroskopija

UV/Vis difuzni refleksijski spektar praškastog uzorka polimera spoja **8** snimljen je na spektrofotometru ISR-3100 (*Shimadzu*) s integriranom sferom. Difuzna refleksija modelirana je po Kubelka-Munk modelu¹⁶³ koji se može opisati jednadžbom (10):

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{inf})^2}{2R_{inf}} F(R_{inf}) \quad (10)$$

gdje su K i S fenomenološki parametri, a $F(R_{inf})$ je Kubelka-Munk reemisijaska funkcija. Za apsolutnu vrijednost reflektancije uzeto je:

$$R_{inf} = \frac{R_{uzorak}}{R_{standard}} \quad (11)$$

gdje je $R_{standard} = 1$. Za savršeno difuzno raspršenje K iznosi 2α , gdje je α apsorpcijski koeficijent, koji se može povezati s energijom upadnog zračenja preko sljedećeg izraza:

$$\alpha E = C_1(E - E_g)^n \quad (12)$$

C_1 ovdje je konstanta proporcionalnosti, a n je faktor koji za materijale s direktnim energijskim procjepom iznosi 0,5. Kako je i S konstanta, u slučaju direktnog energijskog procjepa možemo napisati:

$$(F(R_{inf})E)^2 = \left(\frac{2\alpha}{S} E\right)^2 = \left(\frac{2C_1(E - E_g)^{0.5}}{SE} E\right)^2 = C_2 (E - E_g) \quad (13)$$

Iz dobivenog izraza Taucovim grafičkim prikazom određen je iznos energijskog procjepa za polimer spoja **8**. Difuzni refleksijski spektar spoja **8** je snimila dr. Željka Petrović (Institut Ruđer Bošković, Zagreb).

3.3.8. Spektroskopska elipsometrija

Optička svojstva tankih filmova spoja **8**, pripremljenih metodama nakapavanja i rotacijskog nanošenja na supstrate Au(111), HOPG i Si/SiO₂ ispitana su spektroskopskom elipsometrijom na elipsometru J. A. Woollam V-Vase. Paralelno su okarakterizirani i čisti (referentni) supstrati, pri čemu su njihove optičke konstante određene metodom točkastog prilagođavanja (engl. *point-by-point fitting*) te su naknadno uključene u modeliranje optičkog odziva tankih filmova s ciljem kompenzacije mogućih površinskih specifičnosti pojedinih supstrata.

Mjerenja su provedena u spektralnom rasponu od 0,57 do 5,0 eV. Za svaki uzorak korištena su tri kuta upada: 65°, 70° i 75° za Si/SiO₂ i HOPG te 55°, 65° i 75° za Au(111). Za određivanje realnog, n , i imaginarnog, k , dijela kompleksnog indeksa prelamanja tankih filmova primijenjen je model višestrukih oscilatora temeljen na Gaussovim oscilatorima.

Energijski procjep određen je iz Taucovih grafičkih prikaza¹⁶⁴ korištenjem izraza (9). Postupak se temelji na analizi podataka gdje se linearni dio odgovarajuće funkcije ekstrapolira do presjeka s apscisom (x-os), a dobivena vrijednost predstavlja energijski procjep. Mjerenja i obradu podataka dobivenih spektroskopskom elipsometrijom je napravio dr. Matej Bubaš (Institut Ruđer Bošković, Zagreb).

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U okviru ovog doktorskog rada istražena je mogućnost nastanka azodioksidnih filmova na površinama polimerizacijom aromatskih dinitrozo spojeva. Prethodna istraživanja pokazala su da adsorpcijom derivata nitrozobenzena koji sadrže funkcijsku skupinu sa sumporom za vezanje na Au(111) površinu dolazi do nastanka organiziranih domena koje su pripisane nitrozo jednoslojevima i azodioksidnim dvoslojevima.^{21,22,39,58} Nadalje, otkriveno je da spojevi koji imaju dvije ili više nitrozo skupina u svojoj strukturi, mogu spontano tvoriti oligomere ili polimere putem azodioksidnih veza²⁷ što bi se moglo upotrijebiti za dizajn azodioksidnih filmova. Na temelju nedavnih spoznaja o zanimljivim elektroničkim svojstvima pojedinih aromatskih dinitrozo spojeva, polimerizacija na površinama putem azodioksidnih veza mogla bi omogućiti razvoj novih funkcionalnih materijala s potencijalnom primjenom u organskoj elektronici.¹⁹ Međutim, za potencijalnu primjenu ovih sustava u područjima molekularne elektronike i organskih elektroničkih uređaja, potrebno je provesti temeljito istraživanje utjecaja strukturnih i eksperimentalnih parametara na nastanak i karakteristike azodioksidnih tankih filmova na što su bila usmjerena i istraživanja provedena u okviru ovog doktorskog rada. Rezultati istraživanja provedenih u ovom radu podijeljeni su u tri cjeline te su detaljno obrazloženi u nastavku.

4.1. Polimerizacija aromatskih dinitrozo spojeva potaknuta terminalnim nitrozo skupinama jednosloja na površini zlata

U prethodnim istraživanjima utvrđeno je da adsorpcija aromatskih C-nitrozo derivata koji sadrže sumpor na Au(111) površinu putem S–Au veze rezultira nastankom nitrozo jednoslojeva i azodioksidnih dvoslojeva. Nastanak azodioksidnih dvoslojeva posljedica je interakcija nitrozo skupina izloženih na međupovršini samoudruženog jednosloja sa slobodnim nitrozo skupinama prisutnima u otopini. STM mikroskopija otkrila je formiranje heksagonsko uređenih domena koje su pripisane nitrozo jednoslojevima i azodioksidnim dvoslojevima. Pokazalo se da strukturna svojstva aromatskih C-nitrozo spojeva imaju značajan utjecaj na njihovo samoudruživanje i dimerizaciju na površini zlata. Dok se mononitrozo derivati koji sadrže sumpor spontano organiziraju u dobro definirane jednoslojeve i dvoslojeve, dinitrozoareni s alkilnim lancima koji završavaju sumpornim skupinama nisu pokazali tendenciju stvaranja uređenih struktura na Au(111) površini. Nadalje, istraživanjem rasta jednoslojeva i dvoslojeva ovih spojeva u ovisnosti o koncentraciji otopine i vremenu adsorpcije, metodama elipsometrije te AFM-om i STM-om utvrđeno je da povećanje koncentracije otopine i dulje vrijeme adsorpcije potiču formiranje uređenijih struktura te povećavaju sklonost stvaranju dvoslojeva.^{21,22,39,58,165}

U prvom dijelu doktorskog rada istražena je polimerizacija aromatskih dinitrozo spojeva potaknuta nitrozo skupinama izloženima na međupovršini prethodno pripremljenog samoudruženog jednosloja 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (**1**) na Au(111) površini. Za ciljanu pripravu jednosloja upotrijebljeni su eksperimentalni uvjeti utvrđeni ranijim istraživanjima.²² Kako bi se dodatno proučio specifični utjecaj strukturnih parametara na polimerizaciju aromatskih dinitrozo spojeva na Au(111) površini i nastanak azodioksidnih filmova sintetizirana su tri prethodno neistražena aromatska dinitrozo derivata (1,4-dinitrozobenzen (**2**), bis(4-nitrozofenil)etan (**3**) i bis(4-nitrozofenil)metanon (**4**)) koji se razlikuju u broju fenilnih jedinica, rigidnosti i razmaknicama s različitim elektronskim utjecajem (slika 2). Spojevi **1–4** sintetizirani su prema postupcima iz literature^{18,23,25,39} ili njihovom modifikacijom dok je strukturna karakterizacija nitrozo spojeva **1–4** provedena pomoću IR spektroskopije i spektroskopije NMR u otopini (slike D3–D14). Debljina i morfološke karakteristike nastalih filmova pripremljenih pri različitim vremenima adsorpcije

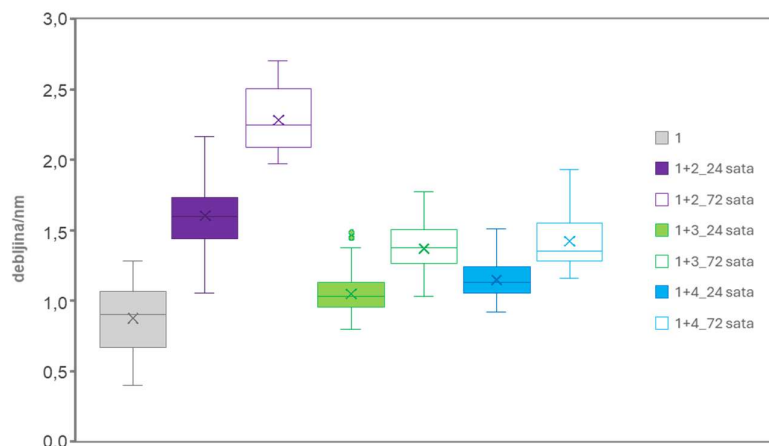
analizirani su elipsometrijom i AFM-om dok je kemijski sastav nastalih filmova na nanoskali po prvi put analiziran nano-FTIR spektroskopijom na Institutu za fiziku u Zagrebu.

4.1.1. Strukturna karakterizacija spojeva 1–4

Spoj **1**, koji sadrži jednu nitrozo skupinu, može postojati kao monomer ili kao *Z*- ili *E*-azodioksidni dimer. U IR spektru spoja **1** (slika D3), prisutna je intenzivna vrpca pri približno 1260 cm^{-1} , koja upućuje na nastanak *E*-azodioksidnog dimera u čvrstom stanju. Spojevi **2–4**, koji sadrže dvije nitrozo skupine, osim što mogu tvoriti monomere te *Z*- i *E*-dimere, imaju potencijal stvaranja oligomera ili polimera povezanih *Z*- ili *E*-azodioksidnim vezama. Spoj **2** je najjednostavniji aromatski dinitrozo spoj, poznat po svojoj sposobnosti polimerizacije u stabilan 1D *E*-azodioksidni polimer.^{18,23,55,166} Ovaj proces karakteriziran je pojavom intenzivne IR vrpce oko 1250 cm^{-1} , koja se pripisuje asimetričnom istezanju *E*-azodioksidne veze, uz istovremeni izostanak spektroskopskih obilježja monomera (slika D6). Slično je utvrđeno i kod spojeva **3** i **4**, čiji IR spektri potvrđuju prisutnost *E*-azodioksidnih veza, dok karakteristične vrpce monomera nisu opažene što ukazuje na nastanak *E*-azodioksidnih polimera u čvrstom stanju (slike D9 i D12). Naposljetku, u otopini pri sobnoj temperaturi, svi ispitivani spojevi (**1–4**) prisutni su u obliku monomera, što potvrđuju karakteristični ^1H i ^{13}C kemijski pomaci u njihovim NMR spektrima (slike D4, D5, D7, D8, D10, D11, D13 i D14).

4.1.2. Elipsometrija

Kako bi se ispitala mogućnost nastanka te odredila debljina azodioksidnih polimernih filmova aromatskih dinitrozo derivata **2–4**, provedena su elipsometrijska mjerenja (slika 39). U tu svrhu, modificirani Au(111) supstrat, pripremljen uranjanjem čistog Au(111) supstrata u $1 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ otopinu spoja **1** na jedan sat izložen je $1 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ otopini odgovarajućeg dinitrozo derivata tijekom 24 ili 72 sata. Rezultati mjerenja pokazali su da filmovi dinitrozo spojeva **2–4** na modificiranom supstratu zlata imaju veću debljinu u usporedbi s filmom spoja **1**. Ova opažanja upućuju na to da nitrozo skupine spoja **1**, izložene na međupovršini jednosloja, vjerojatno reagiraju s nitrozo skupinama spojeva **2–4** pri čemu dolazi do stvaranja azodioksidnih oligomera ili polimera.



Slika 39. Debljine filmova nastalih nakon uranjanja čistog supstrata zlata u otopinu spoja **1** na 1 sat te nakon uranjanja modificiranog supstrata zlata u otopinu dinitrozo spojeva **2** (**1** + **2**), **3** (**1** + **3**) ili **4** (**1** + **4**) na 24 i 72 sata. Srednje vrijednosti označene su s x, a vrijednosti koje odstupaju od prosječnih s o. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁶⁷

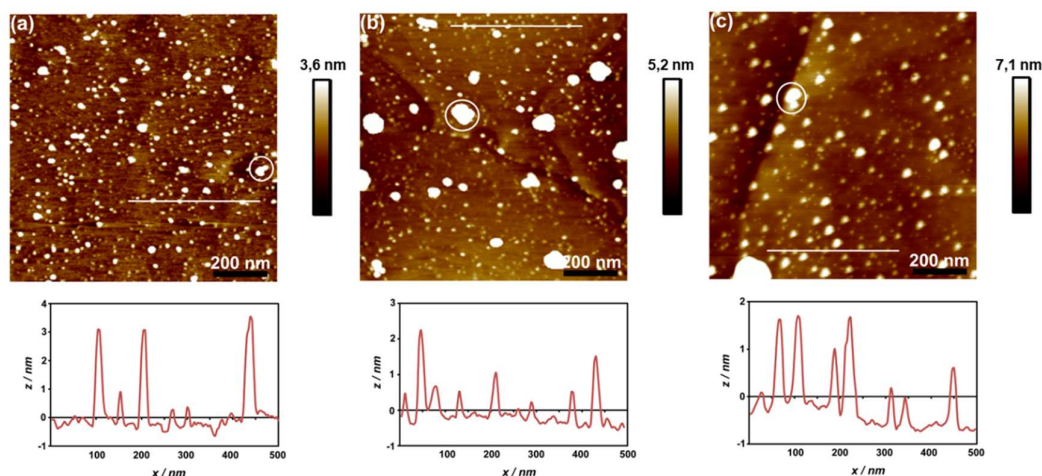
Kako bi se ispitao utjecaj vremena adsorpcije na formiranje azodioksidnih filmova, izmjerene su debljine filmova nakon 72 sata izlaganja modificiranog Au(111) supstrata otopinama dinitrozo spojeva **2–4**. U svim slučajevima, produljeno vrijeme adsorpcije rezultiralo je daljnjim povećanjem debljina filmova, što upućuje na povećanu sklonost oligomerizaciji ili polimerizaciji s vremenom. Međutim, debljine filmova, pripremljenih uranjanjem modificiranog Au(111) supstrata u otopine dinitrozo spojeva neovisno o vremenu adsorpcije, relativno su niske i kreću se u rasponu od 0,8 do 2,7 nm. Ovi rezultati ukazuju da se samo manji broj aromatskih dinitrozo podjedinica veže za slobodne nitrozo skupine spoja **1** izložene na međupovršini jednosloja. Također je moguće da su oligomerni ili polimerni lanci isprepleteni i nagnuti s obzirom na normalu na površinu odnosno da su više paralelni s površinom zlata nego okomiti, što rezultira loše organiziranim površinskim strukturama. Najniže vrijednosti debljina zabilježene su za filmove dinitrozo spoja **3** s etilenskom razmaknicom, što bi se moglo pripisati povećanoj strukturnoj fleksibilnosti ovog dinitrozo derivata. Najviše vrijednosti debljina kao i najveći porast debljine filmova s povećanjem vremena adsorpcije pokazuje dinitrozo spoj **2** za kojeg je poznato da tvori dugačke azodioksidne polimerne lance u čvrstom stanju. Stoga se može zaključiti da dinitrozo derivat **2** pokazuje najveću sklonost polimerizaciji na modificiranom supstratu zlata od istraživanih

spojeva odnosno da se na jednosloj spoja **1** veže znatno veći broj monomernih podjedinica spoja **2** s jednim fenilnim prstenom u odnosu na spojeve **3** i **4** koji sadrže dva fenilna prstena.

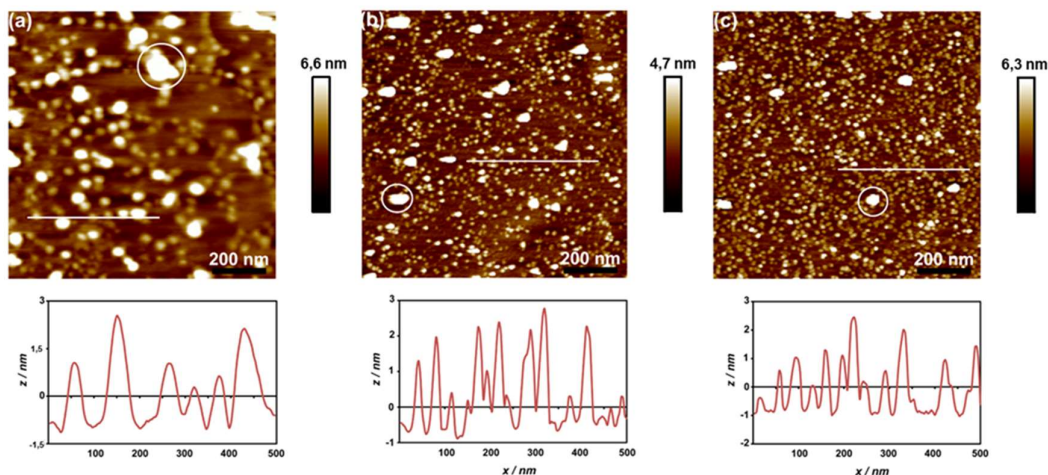
Važno je istaknuti da elipsometrija mjeri prosječnu debljinu filmova te da molekule mogu biti prisutne u različitim konfiguracijama, od uspravnih do onih paralelnih s površinom. Također, neke nitrozo skupine spoja **1** možda uopće ne reagiraju s dinitrozo spojevima **2–4** dok područja s dvoslojevima spoja **1** onemogućuju stvaranje azodioksidnih veza sa spojevima **2–4**, a što sve može imati utjecaja na debljinu filma. Kako bi se dobio uvid u lokalnu površinsku morfologiju i topografiju azodioksidnih filmova provedena su i AFM mjerenja.

4.1.3. AFM mikroskopija

Morfologija i topografija azodioksidnih filmova nastalih adsorpcijom aromatskih dinitrozo spojeva **2–4** na modificirani supstrat zlata tijekom 24 (slika 40) i 72 sata (slika 41) istražene su AFM mikroskopijom. Analizom AFM slika mogu se uočiti adsorbirani otoci na površini koji najvjerojatnije predstavljaju domene azodioksidnih oligomera. Osim toga, vidljive su i značajno više svijetle izbočine (označene bijelim krugovima na slikama 40 i 41). Prema dostupnoj literaturi, ovakve značajke mogu se pripisati kontaminaciji površine uslijed izloženosti ambijentalnim uvjetima te postupku pripreme podloge zlata.^{21,22,168}

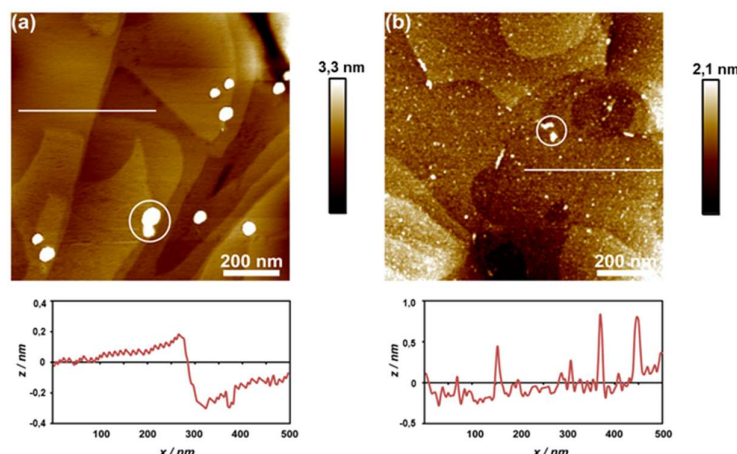


Slika 40. 1 μm x 1 μm AFM slike filmova pripremljenih uranjanjem modificiranog supstrata zlata u $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ otopinu spoja (a) **2**, (b) **3** ili (c) **4** na 24 sata. Ispod svake AFM slike prikazani su presjeci preko profila. Velike svijetle izbočine (označene bijelim krugom) pripisuju se kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima te pripremi površine. RMS hrapavosti, određene na površini $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ unutar terase iznose (a) 4,33 nm, (b) 2,77 nm i (c) 3,22 nm. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁶⁷



Slika 41. 1 μm x 1 μm AFM slike filmova pripremljenih uranjanjem modificiranog supstrata zlata u 1×10^{-3} mol dm^{-3} otopinu spoja (a) **2**, (b) **3** ili (c) **4** na 72 sata. Ispod svake AFM slike prikazani su presjeci preko profila. Velike svijetle izbočine (označene bijelim krugom) pripisuju se kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima te pripremi površine. RMS hrapavosti, određene na površini $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ unutar terase iznose (a) 6,43 nm, (b) 4,02 nm i (c) 4,91 nm. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁶⁷

Usporedbom AFM slike čistog supstrata zlata (111) (slika 42a), AFM slike filmova koji sadrže isključivo spoj **1** adsorbiran na Au(111) površini (slika 42b) te AFM slike azodioksidnih filmova aromatskih dinitrozo spojeva **2–4** (slike 40 i 41) vidljiva je značajna razlika. Na površini čistog Au(111) supstrata te filmova spoja **1** mogu se opaziti rijetke izbočine veće visine (označene bijelim krugovima na slici 42) koje su, kako je ranije navedeno, pripisane kontaminaciji površine te postupku pripreme podloge zlata. Morfološka analiza čistog Au(111) supstrata otkriva prisutnost karakterističnih (111) atomskih glatkih terasa. Nakon adsorpcije molekula spoja **1** dolazi do značajne promjene u morfoloiji površine karakterizirane pojavom manjih otoka, što je popraćeno i povećanjem lokalne RMS hrapavosti određene na površini $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ unutar terase s 0,38 nm za čisti supstrat zlata na 0,84 nm za filmove spoja **1**. Rezultati prethodnih istraživanja filmova spoja **1** na Au(111) površini upućuju na to da se nastali otoci mogu pripisati formiranju dvoslojeva spoja **1** dok su međuprostori prekriveni jednoslojevima s izloženim nitrozo skupinama istog spoja.²²



Slika 42. 1 μm x 1 μm AFM slike (a) površine čistog Au(111) supstrata i (b) filmove spoja **1** na Au(111) površini. Presjeci preko profila označenih bijelim linijama prikazani su ispod svake AFM slike. Velike svijetle izbočine (označene bijelim krugom) pripisuju se kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima te pripremi površine. RMS hrapavosti, određene na površini 200 nm $\times$ 200 nm unutar terase, iznose (a) 0,38 nm i (b) 0,84 nm.

Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁶⁷

Usporedba AFM slika filmove dinitrozo spojeva **2–4** (slike 40 i 41) s AFM slikama filmove koji sadrže isključivo spoj **1** (slika 42b) pokazuje da je gustoća otoka, pripisanih azodioksidnim vrstama, znatno veća u prvom slučaju. Također, nakon izlaganja modificiranog supstrata zlata otopinama različitih dinitrozo spojeva **2–4** na 24 sata, uočeno je i povećanje lokalnih vrijednosti RMS hrapavosti u usporedbi s vrijednostima RMS hrapavosti čistog supstrata zlata (0,38 nm) i filmove spoja **1** (0,84 nm). RMS vrijednosti određene na površini 200 nm $\times$ 200 nm unutar terase za azodioksidne filmove spojeva **2–4** redom iznose 4,33 nm, 2,77 nm i 3,22 nm. Ovi rezultati su u skladu s podacima dobivenim elipsometrijom, koji sugeriraju da interakcije između nitrozo skupina spoja **1**, izloženih na međupovršini samoudruženog jednosloja, i dinitrozo molekula spojeva **2–4** u otopini dovode do nastanka azodioksidnih oligomera.

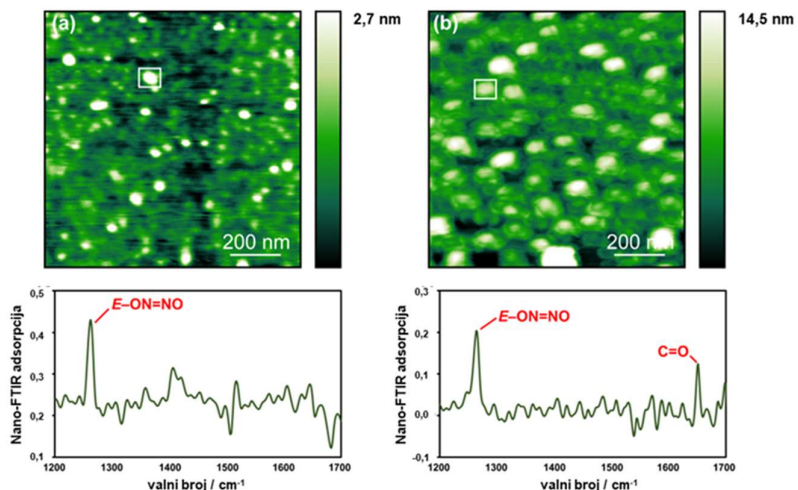
Promjene u morfologiji površine postaju još izraženije za filmove nastale uranjanjem modificiranog supstrata zlata u otopine aromatskih dinitrozo spojeva **2–4** na 72 sata. Kod svih ispitanih dinitrozo derivata primijećeno je povećanje gustoće adsorbiranih otoka koji prekrivaju terase zlata s duljim vremenom adsorpcije. Osim toga, vrijednosti lokalne RMS hrapavosti također su porasle nakon 72 sata adsorpcije u usporedbi s rezultatima dobivenima nakon 24 sata. Vrijednosti RMS hrapavosti određene na površini 200 nm $\times$ 200 nm unutar terase

azodioksidnih filmova pripremljenih uranjanjem modificiranog supstrata zlata u otopinu odgovarajućeg dinitrozo spoja **2–4** na 72 sata redom iznose 6,43 nm, 4,02 nm i 4,91 nm. Ovi rezultati ukazuju na povećanu tendenciju formiranja azodioksidnih oligomera na Au(111) površini s duljim vremenom adsorpcije što je u skladu s podacima dobivenim elipsometrijom.

4.1.4. Nano-FTIR spektroskopija

Azodioksidni oligomerni filmovi analizirani su nano-FTIR spektroskopijom, tehnikom koja omogućuje kemijsku identifikaciju na nanoskali. Ova tehnika korištena je za karakterizaciju filmova **1 + 2** i **1 + 4**, koji su pripremljeni interakcijama nitrozo spoja **1** adsorbiranog na Au(111) površinu i aromatskih dinitrozo spojeva **2** odnosno **4** uz vrijeme adsorpcije od 72 sata. Dinitrozo spoj **2** odabran je zbog svoje izražene sklonosti polimerizaciji te s obzirom na rezultate elipsometrijskih mjerenja koji su ukazali na značajan porast debljine filmova nakon 72 sata adsorpcije u usporedbi s 24 sata. S druge strane, dinitrozo spoj **4** sadrži karbonilnu skupinu, koju karakterizira pojava intenzivne vrpce istezanja u IR spektru koja bi se mogla detektirati i u nano-FTIR spektrima.

Topografska analiza filmova **1 + 2** i **1 + 4**, prikazana na slici 43, pokazuje gusto raspoređene otoke, slične onima uočenima u AFM slikama. Kako je prethodno raspravljeno, ovi otoci mogu se pripisati domenama azodioksidnih oligomera. Ova hipoteza dodatno je potvrđena analizom nano-FTIR spektara filmova **1 + 2** i **1 + 4**, snimljenima na izoliranim otocima (označenima bijelim pravokutnicima na slici 43), čime je omogućena njihova kemijska identifikacija. Konkretno, u nano-FTIR spektrima filmova **1 + 2** i **1 + 4** opažene su vrpce na 1265 cm^{-1} i 1266 cm^{-1} , koje se mogu pripisati vibraciji *E*-azodioksidne skupine. Nadalje, u spektru filma **1 + 4** uočena je i vrpca na 1653 cm^{-1} , koja se pripisuje vibraciji istezanja karbonilne veze. Ovi rezultati snažno podupiru prethodni zaključak da promatrani otoci uistinu predstavljaju azodioksidne oligomere nastale interakcijama nitrozo skupina spoja **1** i dinitrozo spojeva **2–4** na površini.



Slika 43. 1 μm x 1 μm topografske slike i nano-FTIR spektri filmova (a) **1 + 2** i (b) **1 + 4** pripremljenih uranjanjem modificiranog supstrata zlata u $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ otopinu dinitrozo **2** i **4** na 72 sata. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁶⁷

Usporedbom nano-FTIR spektara filmova **1 + 2** i **1 + 4** s ATR spektrima praškastih uzoraka dinitrozo spojeva **2** i **4**, u kojima su zastupljene sve moguće orijentacije, uočene su određene razlike. Naime, nano-FTIR spektroskopija je najosjetljivija na vertikalne vibracije duž vrha sonde dok su paralelne vibracije potisnute.¹⁶⁹ Zbog toga neke vrpce koje se javljaju u ATR spektrima spojeva **1**, **2** i **4** nisu vidljive u nano-FTIR spektrima filmova **1 + 2** i **1 + 4**. Međutim, unatoč tome, uočena je značajna sličnost u spektralnim područjima oko 1260 cm^{-1} i 1650 cm^{-1} , koja odgovaraju *E*-azodioksidnoj odnosno karbonilnoj skupini. Niski intenziteti vrpce u nano-FTIR spektrima mogu se pripisati činjenici da su ispitivani sustavi izrazito tanki filmovi (debljine manje od 5,0 nm) zbog čega samo mali broj molekula doprinosi izmjerenim spektrima te relativno malim radijusom zakrivljenosti AFM tipa u usporedbi s volumenom uzorka.

4.2. Samopolimerizacija aromatskih dinitrozo spojeva s disulfidnom skupinom na površini zlata

U drugom dijelu doktorskog rada sintetizirana su tri nova aromatska C-nitrozo spoja (bis(4-nitrozobenzil)disulfid (**5**), bis(4-nitrozofenil)disulfid (**6**) i 1,2-bis(4'-nitrozo-[1,1'-bifenil]-4-il)disulfid (**7**)) s disulfidnom funkcijskom skupinom za adsorpciju na Au(111) površinu. Strukturna karakterizacija sintetiziranih nitrozo spojeva **5–7** provedena je pomoću spektrometrije masa, IR i Ramanove spektroskopije te spektroskopije NMR u otopini (slike D18–D20, D27–D29, D50–D52). Strukturna razlika između spojeva **5–7** ogleda se u prisutnosti metilenske skupine između fenilnog prstena i disulfidne funkcionalnosti u spoju **5**, dok su kod spojeva **6** i **7** disulfidne skupine izravno povezane s aromatskim jezgrama. Cilj ovog istraživanja bio je proučiti adsorpciju, samoudruživanje i potencijalnu polimerizaciju spojeva **5–7** na površini zlata. Dok je u prvom dijelu doktorskog rada pokazano da se nitrozoarilne skupine mogu koristiti kao inicijacijska mjesta za stvaranje azodioksidnih veza interakcijom s dinitrozo derivatima sklonima polimerizaciji, u ovom dijelu po prvi puta istražena je samopolimerizacija nitrozoarena s disulfidnim funkcijskim skupinama. Naime, s obzirom da sadrže disulfidnu funkcionalnost i dvije aromatske C-nitrozo skupine, ovi posebno osmišljeni spojevi mogli bi samopolimerizirati na površini zlata putem azodioksidnih veza. Tanki filmovi spojeva **5–7** pripremljeni su metodom samoudruživanja molekula iz otopine odgovarajućeg spoja na Au(111) površinu uz različito vrijeme adsorpcije. Kemijski sastav filmova određen je Ramanovom spektroskopijom dok su njihove topografske i morfološke karakteristike istražene elipsometrijom, AFM-om i STM-om. Za određivanje površinske močivosti filmova korištena su mjerenja kontaktnog kuta. Usporedbe radi, pripremljeni su i analizirani tanki filmovi strukturno srodnih disulfidnih nitro derivata (bis(4-nitrobenzil)disulfid (**5a**), bis(4-nitrofenil)disulfid (**6b**) i 1,2-bis(4'-nitro-[1,1'-bifenil]-4-il)disulfid (**7f**)) na Au(111) površini, koji zbog svoje strukture mogu formirati samo jednoslojeve i time služe kao referentni sustavi.

Polimerizacija i dimerizacija aromatskih C-nitrozo spojeva izrazito ovise o strukturnim i elektronskim čimbenicima. Prisutnost snažnih elektron-donorskih supstituenata u *para*-položaju u odnosu na nitrozo skupinu obično sprječava ili znatno smanjuje nastanak azodioksidnih veza zbog doprinosa kinoidne rezonantne strukture.²⁸ Za razliku od prethodno proučavanih filmova C-nitrozo derivata s alkilnim lancima različitih duljina između fenilnog prstena i sumporne glave, u sklopu ovog rada po prvi puta su istraženi tanki filmovi nitrozoarena u kojima je disulfidna skupina izravno vezana na aromatski prsten (spojevi **6** i **7**).

4.2.1. *Sinteza i strukturna karakterizacija spojeva 5–7*

Novi nitrozo spojevi **5–7** sintetizirani su redukcijom odgovarajućih nitro derivata (bis(4-nitrobenzil)disulfida (**5a**), bis(4-nitrofenil)disulfida (**6b**) i 1,2-bis(4'-nitro-[1,1'-bifenil]-4-il)disulfida (**7f**), do *N*-arilhidroksilamina, nakon čega je uslijedila njihova *in situ* oksidacija (sheme 5, 6 i 7 u eksperimentalnom dijelu). Sinteza spoja **5a** započela je reakcijom 4-nitrobenzil-bromida s natrijevim tiosulfatom, čime je dobivena odgovarajuća Bunteova sol (shema 5). Samokatalizirana hidroliza Bunteove soli rezultirala je nastankom 4-nitrobenziltiola, koji je potom oksidativnim spajanjem s dimetil-sulfoksidom dao spoj **5a**. Za sintezu spoja **6b**, 1-jod-4-nitrobenzen podvrgnut je reakciji sa sumporom, nakon čega je reduciran trifenilfosfinom u tiolni derivat **6a**, koji je zatim oksidiran vodikovim peroksidom u prisutnosti katalitičke količine natrijeva jodida, dajući spoj **6b** (shema 6). Sinteza spoja **7f** započela je stvaranjem diazonijevog intermedijera iz 4-nitroanilina, nakon čega je uslijedila reakcija borilacije (shema 7). Suzuki-Miyaura reakcijom spoja **7a** s komercijalno dostupnim 4-bromofenolom nastao je spoj **7b**, koji je potom tretiran *N,N*-dimetiltiokarbamoil-kloridom u prisutnosti natrijeva hidrida, čime je sintetiziran spoj **7c**. U sljedećem koraku, spoj **7c** je podvrgnut mikrovalno potpomognutoj Newman-Kwartovoj pregradnji, rezultirajući odgovarajućim spojem *S*-tiokarbamatom **7d**. Važno je napomenuti da je prema našim saznanjima ova vrsta pregradnje prvi put uspješno optimizirana i provedena pod mikrovalnim uvjetima na nitro supstituiranim bifenilima, što otvara mogućnosti za sintezu sličnih derivata. Optimizacija reakcije provedena je uzimajući u obzir vrijeme reakcije, otapalo, temperaturu i količine reaktanata (tablica 3). Hidrolizom spoja **7d** dobiven je tiolni spoj **7e**, koji je zatim oksidiran u disulfidni spoj **7f**.

Tablica 3. Optimizacija mikrovalno potpomognute reakcije sinteze spoja **7d**.

spoj 7d					
eksperiment	reaktant <i>m</i> /mg	otapalo <i>V</i> /mL	vrijeme reakcije/min	temperatura/°C	iskorištenje/%
1	60	/	60	230	33
2	60	/	90	220	31
3	50	/	45	230	33
4	50	DMA/0,5	20	230	28
5	50	DMA/0,5	40	250	36
6	50	DMA/0,5	35	250	61
7	50	DMA/0,5	45	250	62
8	50	DMA/0,5	35	270	22
9	50	DMA/0,5	25	250	52
10	50	DMA/0,25	35	250	52
11	50	DMA/0,75	35	250	59
12	250	DMA/2,5	35	250	54
13	500	DMA/5	35	250	59

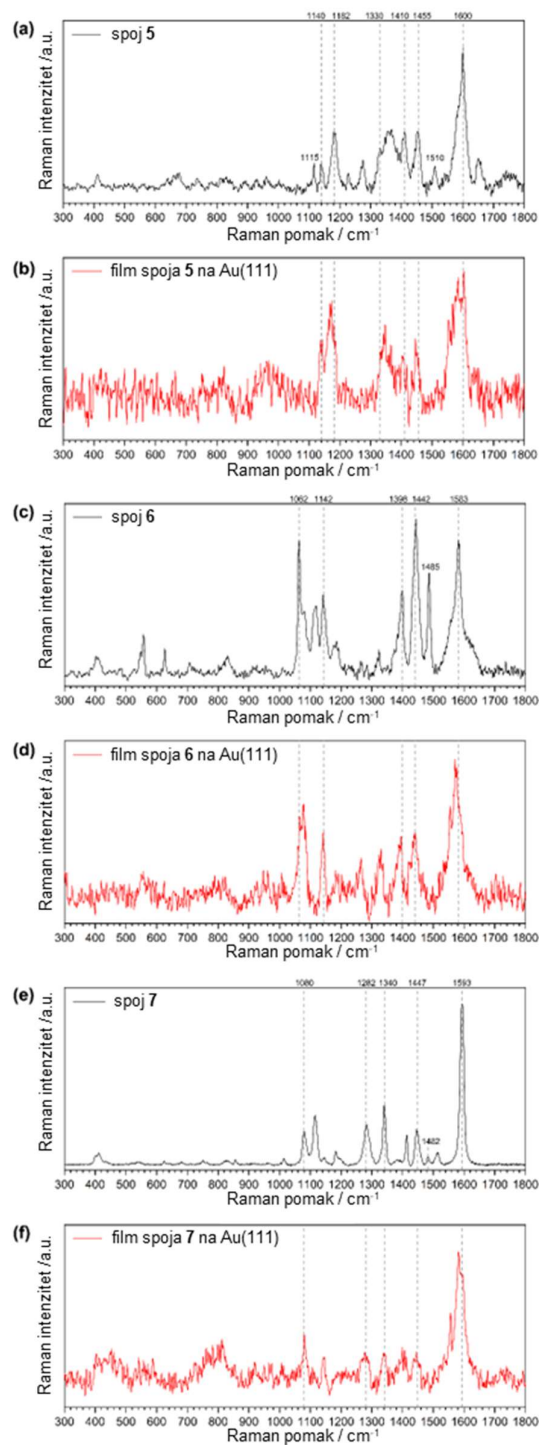
U čvrstom stanju, spojevi **5–7** mogu biti prisutni u obliku monomera, *Z*- ili *E*-azodioksidnih dimera, oligomera ili polimera. Analiza njihovih IR spektara otkrila je prisutnost karakterističnih vrpce na 1506 i 1112 cm⁻¹ (za spoj **5**), na 1484 i 1113 cm⁻¹ (za spoj **6**) te na 1480 i 1081 cm⁻¹ (za spoj **7**) koje odgovaraju vibracijama istezanja N=O odnosno C–N veza nitrozo monomera (slike D18, D27 i D50). U spektrima je detektirana i vrpca na 1261 cm⁻¹ (za spojeve **5** i **6**) te na 1259 cm⁻¹ (za spoj **7**) koja se može pripisati asimetričnoj vibraciji istezanja *E*-azodioksidne skupine. Karakteristične IR vrpce za *Z*-azodioksidnu skupinu nisu uočene što ukazuje na to da se spojevi **5–7** u čvrstom stanju pojavljuju kao *E*-azodioksidni oligomeri s nitrozo terminalnim skupinama. Važno je napomenuti da spoj **6** pokazuje viši omjer signala nitrozo monomera u odnosu na *E*-azodioksidne oligomere u usporedbi sa spojevima **5** i **7** što se može objasniti elektron-donirajućim sumporovim atomom u *para*-položaju u odnosu na nitrozo skupinu, koji stabilizira kinoidnu rezonantnu strukturu.

IR spektroskopski podaci dodatno su potvrđeni Ramanovom spektroskopijom. U Ramanovim spektrima spojeva **5–7** opažene su vrpce na 1455, 1442 i 1447 cm⁻¹, koje se pripisuju vibracijama istezanja N=N veze *E*-azodioksidne skupine (slika 44a, 44c i 44e). Također, Ramanovi spektri ovih spojeva pokazuju vrpce oko 1500 i 1100 cm⁻¹, koje vjerojatno odgovaraju vibracijama istezanja N=O odnosno C–N veza nitrozo monomera. Vrpce ovih vibracija nalaze se na 1510 i 1115 cm⁻¹ za spoj **5**, na 1485 i 1118 cm⁻¹ za spoj **6** te na 1482 i 1115 cm⁻¹ za spoj **7**. Intenzitet vrpce pripisanih nitrozo monomerima veći je u Ramanovom spektru spoja **6** u usporedbi sa spojevima **5** i **7**, što dodatno potvrđuje raniji zaključak temeljen na IR spektroskopiji da spoj **6** sadrži veću količinu nitrozo monomernih jedinica u odnosu na druga dva spoja.

U otopini, pri ambijentalnim uvjetima, spojevi **5–7** pojavljuju se isključivo kao nitrozo monomeri, što je potvrđeno analizom njihovih NMR spektara u otopini (slike D19, D20, D28, D29, D51, D52).

4.2.2. Ramanovi spektri filmova spojeva **5–7** na Au(111) površini

U svrhu detaljne analize kemijskog sastava filmova spojeva **5–7** formiranih nakon 24 sata na površini Au(111) supstrata, snimljeni su njihovi Ramanovi spektri i uspoređeni s Ramanovim spektrima praškastih uzoraka spojeva **5–7** (slika 44). Dodatno, Ramanovi spektri filmova na Au(111) površini uspoređeni su s Ramanovim spektrima čistih supstrata zlata (slika D53).



Slika 44. Ramanovi spektri praškastih uzoraka spojeva (a) 5 (c) 6 i (e) 7 te filmova pripremljenih uranjanjem Au(111) supstrata u otopinu spoja (b) 5 (d) 6 i (f) 7 na 24 sata.

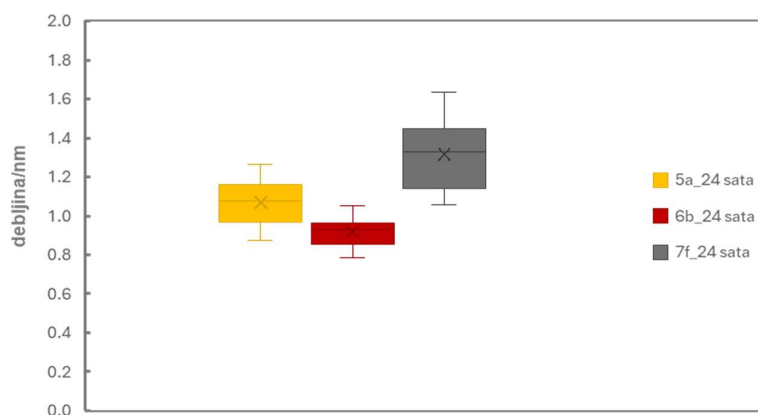
Isprekidane okomite linije označavaju podudarne frekvencije u Ramanovim spektrima praškastih uzoraka i filmova. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁷⁰

Za sva tri istraživana sustava, opaženo je značajno smanjenje intenziteta Ramanovih spektara nakon adsorpcije molekula spojeva **5–7** na Au(111) površinu, što je i bilo očekivano s obzirom na nisku koncentraciju uzoraka na supstratu zlata. Unatoč smanjenju intenziteta, usporedba Ramanovih spektara filmova spojeva **5–7** na Au(111) površini s odgovarajućim spektrima praškastih uzoraka čistih spojeva **5–7** pokazala je da se frekvencije nekoliko karakterističnih vibracijskih modova podudaraju (označeno isprekidanim okomitim linijama na slici 44) čime je potvrđena prisutnost molekula na Au(111) površini. Najintenzivnije vrpce u Ramanovim spektrima filmova spojeva **5–7** uočene su na 1600, 1583 i 1593 cm^{-1} , te se pripisuju aromatskim vibracijama. Nadalje, u Ramanovim spektrima filmova spojeva **6** i **7** opažene su vrpce na 1080 cm^{-1} , koje vjerojatno odgovaraju vibraciji „disanja prstena“ u ravnini (engl. *ring breathing*) spregnutoj s C–S vibracijom. Najvažnija značajka Ramanovih spektara filmova spojeva **5–7** je pojava vrpce karakteristične za vibraciju istezanja N=N veze na 1455 (spoj **5**), 1442 (spoj **6**) i 1447 (spoj **7**) cm^{-1} , čime je potvrđena prisutnost *E*-azodioksidne skupine. Nasuprot tome, vrpce koje odgovaraju vibracijama istezanja N=O i C–N veza nitrozo monomera, prisutne u Ramanovim spektrima praškastih uzoraka čistih spojeva **5–7**, nisu detektirane u spektrima filmova na Au(111) površinu. Ovi rezultati ukazuju da samoudruživanje molekula spojeva **5–7** iz otopina, u kojima su prisutne kao nitrozo monomeri, daje *E*-azodiokside na Au(111) površinu. Nadalje, za snimanje Ramanovih spektara filmova spoja **6** trebalo je značajno povećati snagu lasera u usporedbi s druga dva sustava, što ukazuje na nastanak tanjeg filma u prvom slučaju.

4.2.3. Elipsometrija i tenziometrija

Elipsometrijska mjerenja provedena su s ciljem određivanja debljine filmova nastalih adsorpcijom nitrozo spojeva **5–7** na Au(111) površinu. Za usporedbu, pripremljeni su i okarakterizirani filmovi strukturno srodnih nitro spojeva **5a**, **6b** i **7f**. S obzirom da nitro spojevi mogu tvoriti isključivo jednoslojeve, poslužili su kao referentni sustavi. Mjerenja provedena na jednoslojevima nitro spojeva **5a**, **6b** i **7f** nastalim nakon 24 sata pokazala su da njihove debljine iznose približno 1,07 (za spoj **5a**), 0,92 (za spoj **6b**) i 1,30 nm (za spoj **7f**) (slika 45), što je u dobrom slaganju s vrijednostima dobivenim XPS analizom srodnih sustava, poput 4-nitrofenil-1-tiola (~0,89 nm) i 4-nitrobifenil-4-tiola (~1,35 nm).¹⁷¹ Poznato je da adsorpcijom organskih tiola i disulfida na površini zlata nastaju SAM-ovi slične strukture zbog cijepanja disulfidne veze prilikom adsorpcije na površinu zlata. Dobivene debljine SAM-ova spojeva **5a**, **6b** i **7f**

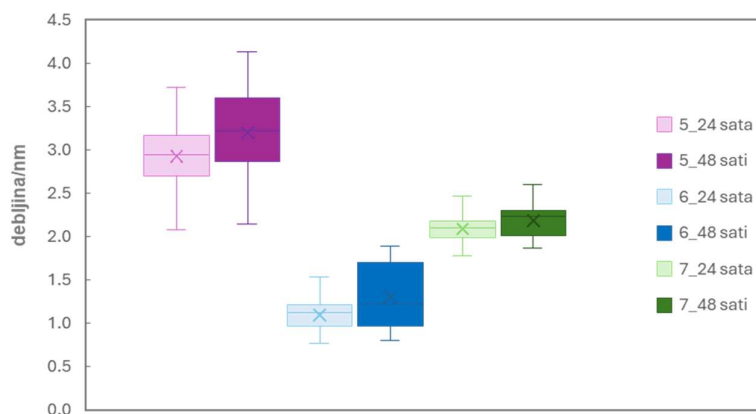
uzimajući u obzir i duljinu veze S–Au ($\sim 0,24\text{--}0,25$ nm), u skladu su s teorijski predviđenim duljinama njihovih molekula ($\sim 1,07$ (za spoj **5a**), $\sim 0,68$ (za spoj **6b**) i $\sim 1,14$ nm (za spoj **7f**)). Ovi rezultati upućuju na to da su molekule u jednoslojevima orijentirane gotovo okomito na površinu, što je sukladno prethodnim istraživanjima SAM-ova benzilmerkaptana i *p*-cijanobenzilmerkaptana na Au(111) površini, gdje je također potvrđena gotovo okomita orijentacija molekula s obzirom na površinu.^{172–174} Rezultati elipsometrijskih mjerenja filmova nitro spojeva **5a**, **6b** i **7f** potvrdili su formiranje isključivo jednoslojeva na Au(111) površini, čime je opravdana njihova primjena kao pouzdanih referentnih sustava za daljnje proučavanje filmova nitrozo spojeva **5–7**.



Slika 45. Debljine filmova nastalih nakon uranjanja čistog supstrata zlata u otopinu nitro spoja **5a**, **6b** i **7f** na 24 sata. Srednje vrijednosti označene su s x. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁷⁰

Slika 46 prikazuje debljine filmova nitrozo spojeva **5–7** nastalih uranjanjem čistog supstrata zlata u 1×10^{-3} mol dm⁻³ otopinu odgovarajućeg nitrozo spoja na 24 i 48 sati. Najveće vrijednosti debljine, koje su se nakon 24 sata adsorpcije kretale u rasponu 2,07–3,72 nm (medijan iznosi 2,93 nm) zabilježene su za filmove spoja **5** što ukazuje na nastanak znatno debljih filmova u odnosu na nitro analog **5a** ($\sim 1,07$ nm). U usporedbi s filmovima spoja **5**, filmovi spojeva **6** i **7** nakon 24 sata adsorpcije pokazali su manje vrijednosti debljine koje su se kretale u rasponu 0,77–1,53 nm (medijan iznosi 1,09 nm) odnosno 1,78–2,47 nm (medijan iznosi 2,09 nm). Ove vrijednosti veće su u usporedbi s debljinama filmova odgovarajućih nitro analoga **6b** ($\sim 0,92$ nm) i **7f** ($\sim 1,30$ nm). Međutim, razlika između debljina filmova spoja **6** i spoja **6b** manje je izražena u usporedbi s razlikama između parova spoj **5**–spoj **5a** i spoj **7**–spoj **7f** što upućuje na manju sklonost spoja **6** prema oligomerizaciji na površini zlata u odnosu na

spojeve **5** i **7**. Smanjena sposobnost oligomerizacije spoja **6** vjerojatno proizlazi iz njegove strukture u kojoj je disulfidna skupina vezana direktno na aromatski prsten u *para*-položaju prema nitrozo skupini, čime se stabilizira kinoidna rezonantna struktura i otežava proces nastanka azodioksida. Za sva tri proučavana nitrozo sustava, produljenje vremena adsorpcije na 48 sati nije rezultiralo značajnijim povećanjem medijana vrijednosti debljine filmova.



Slika 46. Debljine filmova nastalih nakon uranjanja supstrata zlata u otopinu nitrozo spoja **5–7** na 24 sata ili 48 sati. Srednje vrijednosti označene su s x. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁷⁰

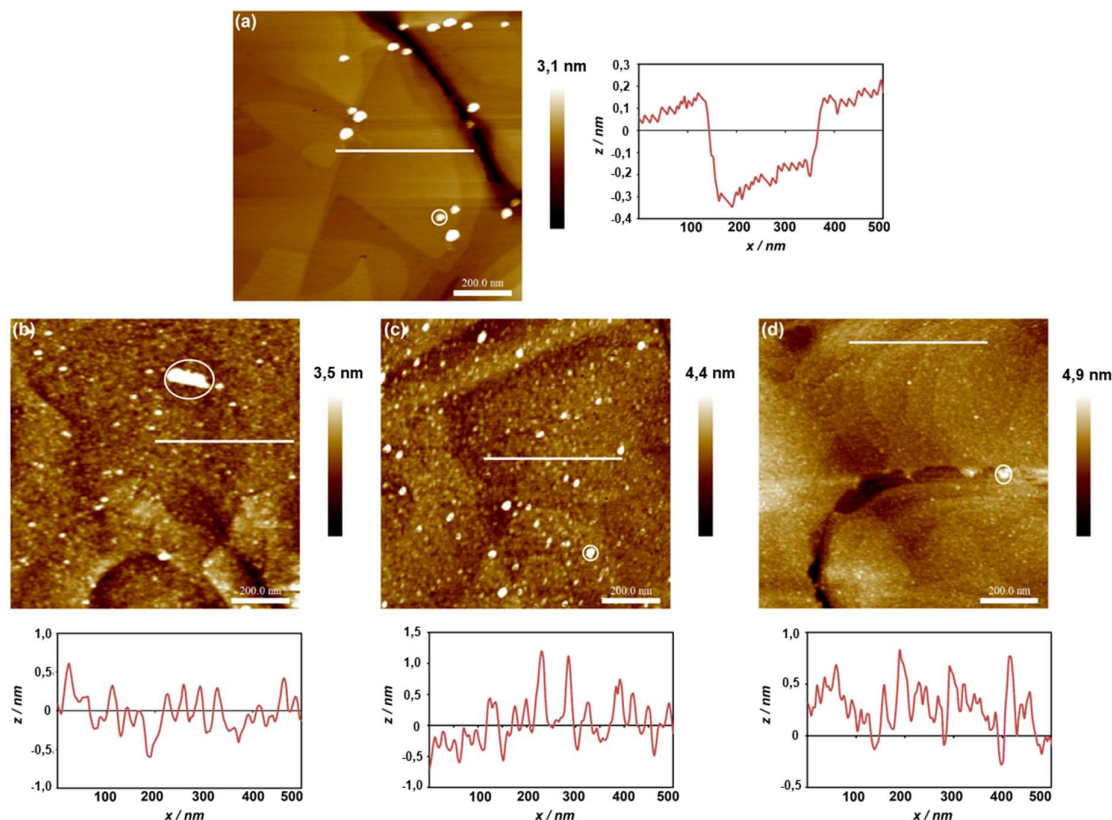
Jednoslojevi nitro spojeva **5a**, **6b** i **7f** na površini zlata pokazali su niže kontaktne kutove u usporedbi s vrijednostima kontaktnih kutova filmova spojeva **5–7** nakon 24 i 48 sati adsorpcije na Au(111) površini (tablica 4). Ovi rezultati upućuju na veću hidrofilnost jednoslojeva nitro spojeva u usporedbi s filmovima nitrozo spojeva, što se može pripisati izloženim polarnim nitro skupinama. Produljeno vrijeme adsorpcije nije pokazalo značajan utjecaj na kontaktne kutove spojeva **5–7**. Manji kontaktni kutovi filmova spoja **6** mogu se protumačiti s njegovom smanjenom sklonošću oligomerizaciji, što je u skladu s rezultatima elipsometrijskih mjerenja. U usporedbi s alkiltioaltnim filmovima na Au(111)^{175–178}, filmovi nitrozo spojeva **5–7** pokazuju niže kontaktne kutove što je u skladu s literaturnim podacima za srodne sustave koji sadrže aromatsku jedinicu.^{101,179–181} Dobiveni rezultati, zajedno s podacima Ramanove spektroskopije, ukazuju na formiranje azodioksidnih oligomernih filmova nitrozo spojeva **5–7** na Au(111) površinu.

Tablica 4. Statični kontakti kutovi vode za filmove nitro spojeva **5a**, **6b** i **7f** te nitrozo spojeva **5–7** nastale na Au(111) površini

spoj	5a	5		6b	6		7f	7	
vrijeme adsorpcije/sati	24	24	48	24	24	48	24	24	48
prosječna vrijednost kontaktnog kuta/°	50 ± 4	71 ± 3	70 ± 4	55 ± 3	65 ± 3	65 ± 3	62 ± 2	73 ± 3	74 ± 2

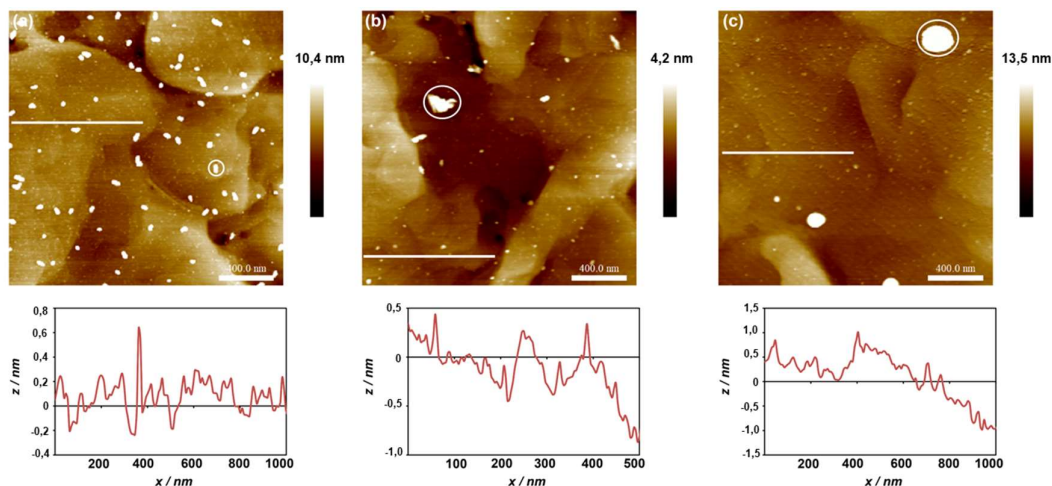
4.2.4. AFM mikroskopija

Morfološke i topografske karakteristike filmova nitrozo spojeva **5–7** na površini zlata istražene su AFM mikroskopijom. Na slici 47 prikazane su AFM slike čiste površine zlata (slika 47a) te površine zlata s adsorbiranim nitrozo spojevima (slike 47b–47d). Jasno je vidljivo da nakon uranjanja čistog Au(111) supstrata u $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ otopine spojeva **5–7** dolazi do značajnih promjena u morfologiji površine. Pojava manjih otoka u filmovima nitrozo spojeva **5–7**, u skladu s prethodnim istraživanjima^{21,22,58,167}, može se pripisati nastanku azodioksida na Au(111) površini na što su ukazali i rezultati Ramanove spektroskopije, elipsometrije i mjerenja kontaktnih kutova.



Slika 47. $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ AFM slike (a) čiste Au(111) površine te filmova nastalih uranjanjem čistog Au(111) supstrata u otopinu nitrozo spoja (b) **5** (c) **6** i (d) **7** na 24 sata. Velike svijetle izbočine (označene bijelim krugom) pripisuju se kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima te pripremi površine. Presjeci preko profila duž odabranih linija prikazani su pored i ispod AFM slika. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁷⁰

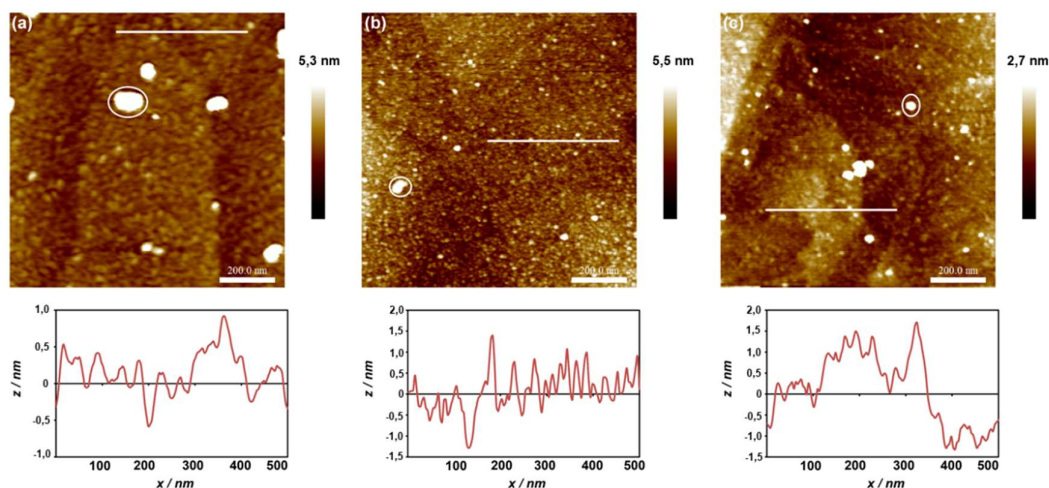
Usporedbom AFM slika filmova nitrozo spojeva **5–7** s AFM slikama jednoslojeva referentnih nitro analoga **5a**, **6b** i **7f** na površini zlata (slike 47 i 48) vidljive su razlike u morfologiji. Dok nitro spojevi formiraju relativno homogene slojeve, pripisane SAM-ovima, filmovi nitrozo spojeva pokazuju heterogenu morfologiju karakteriziranu pojavom otoka.



Slika 48. $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ AFM slike filmova nastalih uranjanjem čistog Au(111) supstrata u otopinu nitro spoja (a) **5a** (b) **6b** i (c) **7f** na 24 sata. Velike svijetle izbočine (označene bijelim krugom) pripisuju se kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima te pripremi površine.

Presjeci preko profila duž odabranih linija prikazani su ispod AFM slika. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁷⁰

Izlaganje čistog Au(111) supstrata $1 \times 10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}$ otopinama spojeva **5–7** tijekom duljeg vremena adsorpcije od 48 sati nije rezultiralo značajnijim promjenama u morfologiji nastalih filmova, koja je ponovno okarakterizirana prisutnošću velikog broja malih otoka (slika 49), te je u dobrom slaganju s podacima dobivenim elipsometrijom i mjerenjima kontaktnih kutova. Kao što je navedeno ranije, najistaknutije svijetle izbočine vidljive na površini zlata prije i nakon adsorpcije nitrozo i nitro spojeva (označene bijelim krugovima na slikama 48 i 49), mogu se pripisati kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima te pripremi površine.

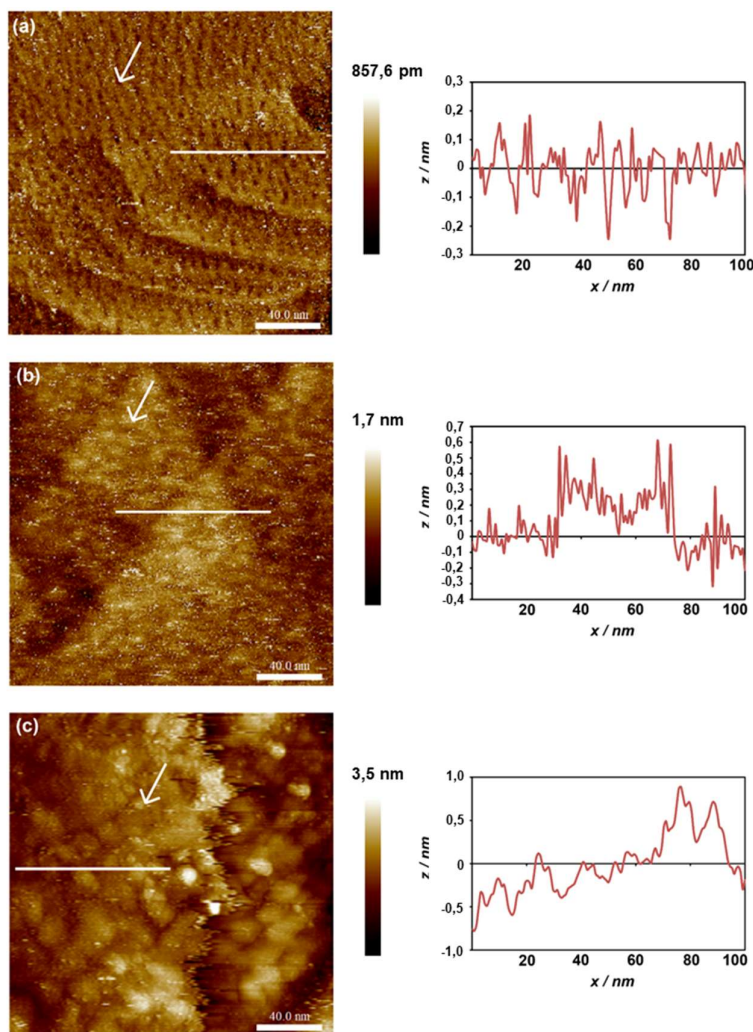


Slika 49. $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ AFM slike filmova nastalih uranjanjem čistog Au(111) supstrata u otopinu nitrozo spoja (a) **5** (b) **6** i (c) **7** na 48 sati. Velike svijetle izbočine (označene bijelim krugom) pripisuju se kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima te pripremi površine.

Presjeci preko profila duž odabranih linija prikazani su ispod AFM slika. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁷⁰

4.2.5. STM mikroskopija

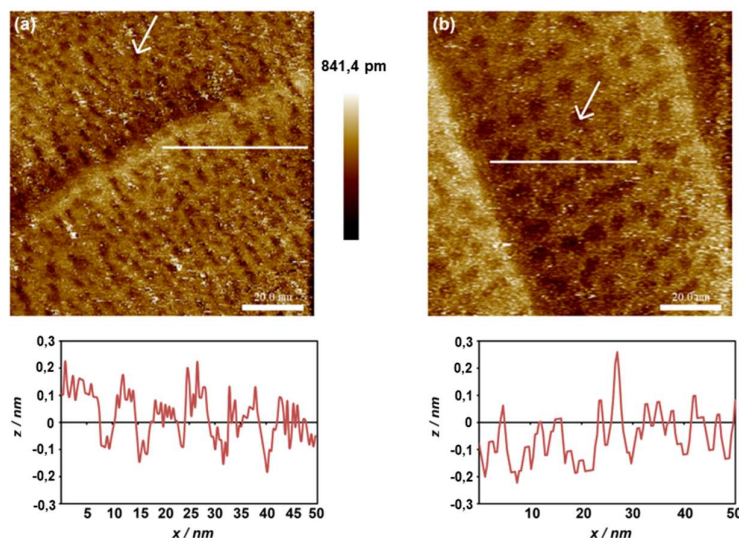
Morfologija površine filmova nitrozo spojeva **5–7** proučavana je i STM mikroskopijom (slika 50). STM slike filmova spoja **5** otkrile su prisutnost velikog broja praznina u sloju zlata s dubinom od približno 0,24 nm (slika 50a). Važno je napomenuti da je takva morfologija ranije opisana u literaturi za srodne adsorbate koji sadrže alkilnu razmaknicu između atoma sumpora i aromatskog dijela molekule.



Slika 50. 200 nm $\times$ 200 nm STM slike filmova nitrozo spojeva (a) **5** (b) **6** i (c) **7** nastalih uranjanjem čistog Au(111) supstrata u otopinu odgovarajućeg spoja na 24 sata. Bijele strelice označavaju praznine u strukturi zlata (slika a) odnosno adatomne zlata (slike b i c). Presjeci preko profila duž odabranih linija prikazani su uz STM slike. Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁷⁰

Kako bi se poboljšala kvaliteta filmova spoja **5** i smanjio broj defekata, filmovi su podvrgnuti naknadnom zagrijavanju u otopini u trajanju od dva sata pri temperaturi od 328 K, nakon inicijalne adsorpcije pri sobnoj temperaturi od 24 sata. Ovim postupkom smanjen je ukupan broj praznina u sloju zlata, uz istovremeno povećanje njihove prosječne veličine (slika 51), što je u skladu s Ostwaldovim procesom zrenja.^{96,97} Međutim, usprkos brojnim pokušajima

nije bilo moguće postići molekulsko razlučivanje, što ukazuje da molekule spoja **5** ne formiraju visoko organizirane filmove na Au(111) površinu.



Slika 51. 100 nm $\times$ 100 nm STM slike filmova nitrozo spoja **5** nastalih uranjanjem čistog Au(111) supstrata u otopinu spoja **5** na 24 sata: (a) bez naknadnog zagrijavanja i (b) nakon dodatnog zagrijavanja na 328 K u trajanju od 2 sata. Bijele strelice označavaju praznine u strukturi zlata. Presjeci preko profila duž odabranih linija prikazani su ispod STM slika.

Preuzeto i prilagođeno prema ref.¹⁷⁰

STM analiza filmova spojeva **6** i **7** kod kojih su disulfidne skupine izravno povezane s aromatskim jezgrama, pokazala je prisutnost gusto raspoređenih, nepravilno oblikovanih svijetlih otočića (slika 50b i 50c). Presjeci preko otočića ukazuju da oni najvjerojatnije predstavljaju adatome zlata prekrivene molekulama nitrozo spojeva **6** i **7** što je u skladu s literaturnim podacima za slične aromatske tiolate adsorbirane na površini zlata.

Kao i u slučaju filmova spoja **5** svi pokušaji postizanja molekulskog razlučivanja u STM slikama filmova spojeva **6** i **7** bili su neuspješni, čak i nakon primjene postupka naknadnog zagrijavanja. Ovi rezultati dodatno potvrđuju ranije literaturne spoznaje da aromatski tioladni filmovi na Au(111) površini obično pokazuju lošiju strukturnu uređenost u odnosu na njihove alifatske analoge.^{94,174,177,182,183} Također, moguće je da je formiranje organiziranih filmova disulfidnih nitrozoarena istraženih u ovom radu otežano uslijed njihove oligomerizacije na Au(111) površini.

4.2.6. Usporedba filmova spojeva 5–7 na Au(111) površini

Ramanovi spektri filmova spojeva 5–7 na Au(111) površini otkrili su prisutnost karakteristične vrpce *E*-azodioksidne veze, čime je dokazano formiranje *E*-azodioksida na Au(111) površini. Rezultati elipsometrijskih mjerenja pokazali su da dinitrozo spojevi 5–7 tvore deblje filmove u usporedbi s odgovarajućim nitro analogima **5a**, **6b** i **7f**, što ukazuje na nastanak azodioksidnih oligomera. Među proučavanim sustavima, filmovi spoja **5** pokazuju najveću srednju vrijednost elipsometrijske debljine za oba vremena adsorpcije (24 i 48 sati) što ukazuje na njegovu sklonost k formiranju oligomernih površinskih struktura. Nasuprot tome, filmovi spoja **6** pokazuju najniže vrijednosti debljina filmova, što se može pripisati elektronskom utjecaju sumporovog atoma u *para*-položaju prema nitrozo skupini. Kao posljedica toga, stabilizira se kinoidna rezonantna struktura i smanjuje sposobnost spoja **6** k formiranju azodioksida. Usporedba strukturnih karakteristika nitrozo spojeva 5–7 pokazuje da prisutnost bifenilne jedinice kod spoja **7** povećava njegovu sklonost oligomerizaciji u odnosu na spoj **6**, no filmovi nastali adsorpcijom spoja **7** ipak sadrže manji broj monomernih podjedinica u usporedbi s filmovima spoja **5**. Relativno male debljine filmova mogu se objasniti mogućim naginjanjem oligomernih lanaca u odnosu na normalu na površinu ili njihovim međusobnim ispreplitanjem. Viši kontaktni kutovi izmjereni kod filmova nitrozo spojeva u usporedbi sa SAM-ovima nitro spojeva ukazuju na manju hidrofilnost nastalih azodioksidnih filmova. AFM analiza je potvrdila razlike u morfologiji azodioksidnih filmova nitrozo spojeva i SAM-ova nitro spojeva. Naime, filmovi nitrozo spojeva karakterizirani su prisutnošću otočića, dok jednoslojevi nitro derivata pokazuju homogeniju površinsku strukturu. STM slike snimljene na većoj skali otkrile su morfologiju tipičnu za aromatske tiolate sa (spoj **5**) ili bez alkilne razmaknice (spojevi **6** i **7**). Unatoč variranju uvjeta STM snimanja, nisu uočene uređene faze. Produljenje vremena adsorpcije rezultiralo je tek blagim povećanjem srednje debljine filmova. Rezultati prikupljeni različitim tehnikama naglašavaju utjecaj strukture i elektronskih svojstava ispitivanih spojeva na sposobnost njihove samopolimerizacije i nastanak azodioksidnih filmova na površini zlata.

4.3. Lateralna polimerizacija aromatskih dinitrozo spojeva na različitim površinama

U prvom i drugom dijelu ovog doktorskog rada detaljno je istražena polimerizacija aromatskih dinitrozo spojeva potaknuta jednoslojem s terminalnim nitrozo skupinama, odnosno samopolimerizacija aromatskih dinitrozo spojeva s disulfidnom skupinom na površini zlata. Treći dio istraživanja bio je usmjeren na proučavanje moguće lateralne polimerizacije aromatskih dinitrozo spojeva na površinama različitih čvrstih supstrata, uključujući zlato (Au(111)), visoko orijentirani pirolitični grafit (HOPG) te silicij s oksidnim slojem (Si/SiO₂). Posebna pažnja bila je posvećena utjecaju strukturnih parametara, supstrata te metode depozicije na nastanak i stabilnost azodioksidnih tankih filmova. Kako bi se detaljno istražio utjecaj strukturnih parametara na nastanak azodioksidnih tankih filmova putem lateralnih interakcija, sintetizirana su tri aromatska dinitrozo derivata: 1,4-dinitrozobenzen (**2**), 4,4'-dinitrozo-1,1'-bifenil (**8**) te bis(4-nitrozofenil)metan (**9**). Ovi spojevi razlikuju se prema broju fenilnih jedinica, rigidnosti te razmaknici između fenilnih prstenova. Spojevi **2**, **8** i **9** sintetizirani su prema postupcima poznatima iz literature^{18,24,25,39} ili njihovim modifikacijama, dok je njihova strukturna karakterizacija provedena pomoću IR spektroskopije i NMR spektroskopije u otopini (slike D54–D60). Također je analiziran utjecaj metode depozicije odgovarajućeg dinitrozo spoja iz otopine poznate koncentracije na čvrsti supstrat pri sobnoj temperaturi. Ispitan je utjecaj metode nakapavanja te metode rotacijskog nanošenja na morfologiju, debljinu i optička svojstva filmova. Prilikom pripreme filmova metodom nakapavanja, ispitan je utjecaj koncentracije otopine spojeva **2**, **8** i **9** na morfologiju i topografiju filmova, dok je u slučaju metode rotacijskog nanošenja analizirana ovisnost morfologije i debljine filma o brzini vrtnje pri određenoj koncentraciji otopine. Topografske i morfološke karakteristike tankih filmova dinitrozo spojeva **2**, **8** i **9** određene su pomoću AFM mikroskopije. Nadalje, metodom spektroskopske elipsometrije na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu okarakterizirana su optička svojstva tankih filmova spoja **8** dok je njihov kemijski sastav određen pomoću Ramanove spektroskopije na Institutu za fiziku u Zagrebu.

4.3.1. Strukturna karakterizacija spojeva **2**, **8** i **9**

Spojevi **2**, **8** i **9** sadrže dvije nitrozo skupine zbog čega, uz monomere, mogu tvoriti i oligomere ili polimere povezane Z- ili E-azodioksidnim vezama. Strukturne karakteristike spoja **2** opisane su ranije u poglavlju 4.1.1., a slična spektroskopska svojstva opažena su kod spoja **8**. IR spektar

spoja **8** potvrdio je prisutnost *E*-azodioksidnih veza pri 1250 cm^{-1} , dok je istovremeno izostao signal koji bi ukazivao na prisutnost monomernog oblika čime je ustanovljeno da je spoj **8** u čvrstom stanju prisutan kao *E*-azodioksidni polimer (slika D54). Nasuprot tome, analiza IR spektra spoja **9** otkrila je prisutnost karakterističnih vrpce na 1504 i 1116 cm^{-1} koje odgovaraju vibracijama istezanja $\text{N}=\text{O}$ odnosno $\text{C}-\text{N}$ veza nitrozo monomera (slika D58). Karakteristične IR vrpce za *E*- ili *Z*-azodioksidnu skupinu nisu uočene što ukazuje da je spoj **9** u čvrstom stanju izoliran u monomernom obliku. U otopini pri sobnoj temperaturi spojevi **2**, **8** i **9** prisutni su u obliku monomera što potvrđuju karakteristični ^1H i ^{13}C kemijski pomaci u njihovim NMR spektrima (slike D55–D57, D59, D60).

Kako bi se ispitala termička stabilnost dinitrozo spojeva **8** i **9**, provedena je TGA analiza. Ranijim istraživanjima utvrđeno je da spoj **2** pokazuje termičku stabilnost do približno $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.¹⁸ Rezultati TGA analize pokazali su da je polimer izveden iz spoja **8** stabilan do najmanje $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ u atmosferi dušika (slika D61). Spoj **9** koji je u čvrstom stanju prisutan u monomernom obliku pokazao je stabilnost do najmanje $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ u istim uvjetima (slika D62).

4.3.2. AFM mikroskopija

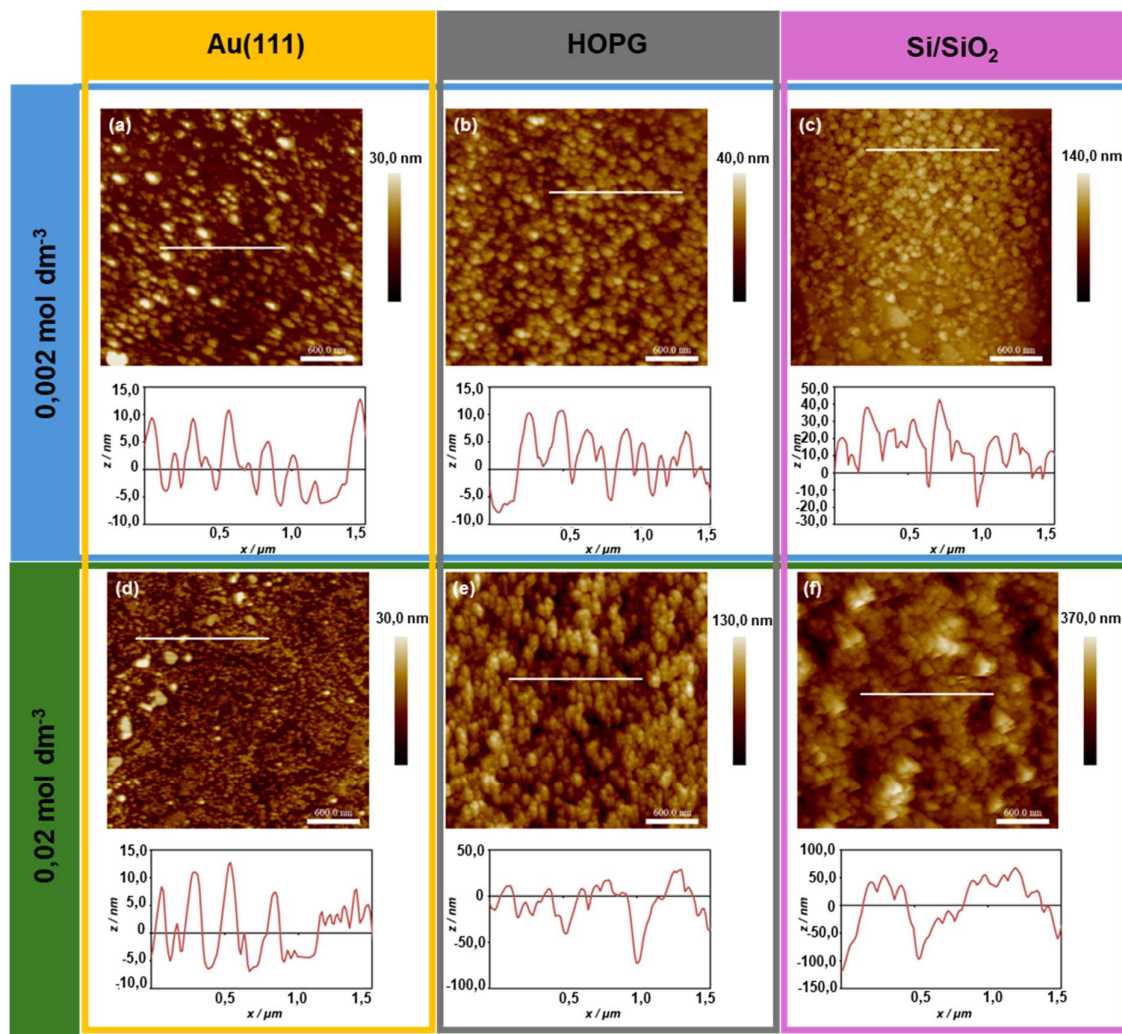
Morfologija i topografija tankih filmova spojeva **2**, **8** i **9** na nanometarskoj skali analizirane su korištenjem AFM mikroskopije. Filmovi su pripremljeni na tri različita supstrata: površini plohe (111) kristala zlata, visokoorijentiranom pirolitičkom grafitu te silicijevoj pločici s tankim površinskim slojem spontano nastalog silicijeva dioksida. Osnovni cilj bio je usporediti utjecaj supstrata i metode depozicije na morfološka i topografska svojstva nastalih filmova.

Filmovi su pripremljeni dvjema različitim metodama depozicije: metodom nakapavanja („*drop-casting*“) i metodom rotacijskog nanošenja („*spin-coating*“). Obje metode pripadaju skupini jednostavnih i često korištenih pristupa za pripravu tankih filmova iz otopina. Metoda nakapavanja karakterizirana je slabijom kontrolom debljine filma i njihovom većom heterogenošću u morfološkim obilježjima, dok metoda rotacijskog nanošenja omogućuje bolju reproducibilnost i uniformnost filmova. Prije AFM mjerenja svih pripremljenih tankih filmova, snimljene su čiste površine korištenih supstrata te su određene njihove vrijednosti RMS hrapavosti na području od $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$. Mjerenje RMS hrapavosti čistih supstrata ključno je jer hrapavost podloge značajno utječe na svojstva deponiranih filmova te ukazuje na promjene uzrokovanih depozicijom spojeva i postojećih svojstava površine podloge. Izmjerene RMS vrijednosti iznosile su $0,38\text{ nm}$ za $\text{Au}(111)$ površinu, $0,32\text{ nm}$ za HOPG te $0,39\text{ nm}$ za

Si/SiO₂. Ove vrijednosti uzete su u obzir prilikom analize RMS hrapavosti svih pripremljenih tankih filmova spojeva **2**, **8** i **9**.

Filmovi 1,4-dinitrozobenzena (**2**)

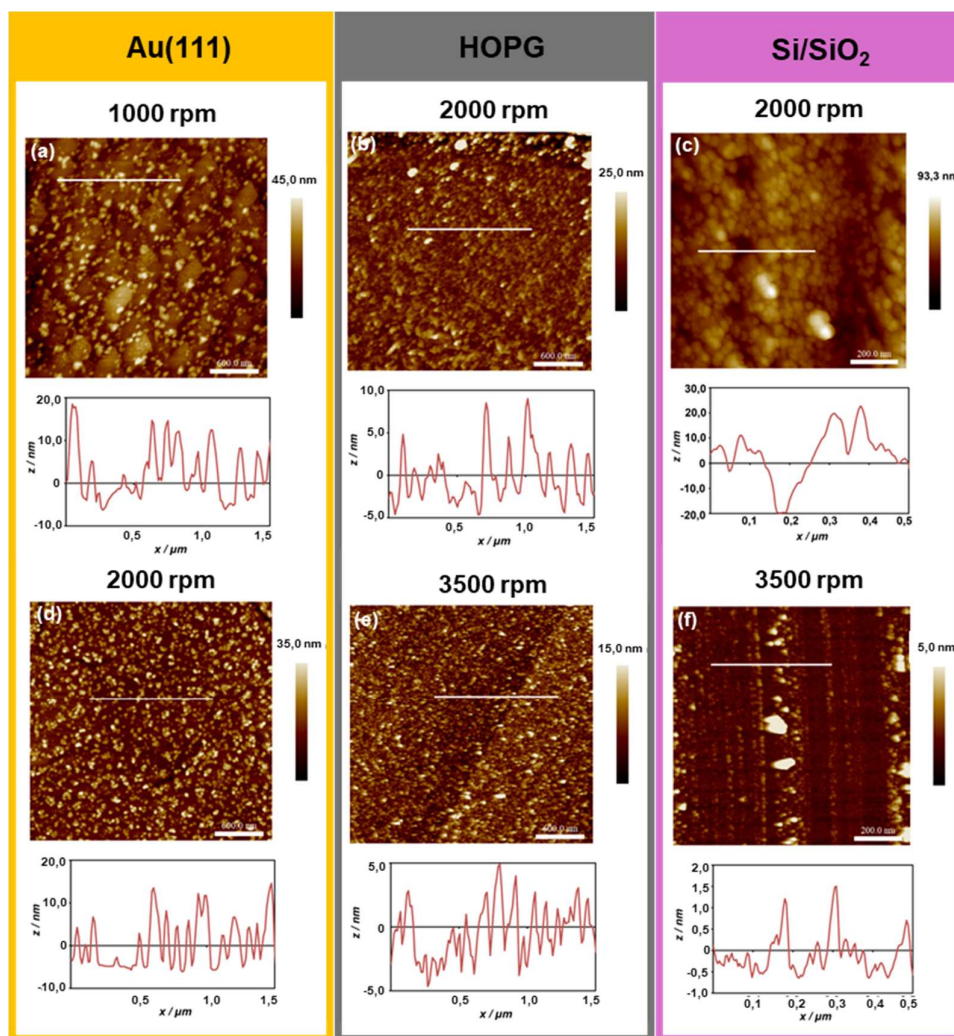
Filmovi spoja **2** pripremljeni su metodom nakapavanja iz otopina dviju koncentracija (0,002 mol dm⁻³ i 0,02 mol dm⁻³) u smjesi otapala kloroform:acetone u omjeru 4:1 na supstratima Au(111), HOPG i Si/SiO₂. Na AFM slikama filmova na različitim supstratima uočava se značajan broj otočića koji ukazuju na nastanak polimera spoja **2** (slika 52).



Slika 52. 3 μm × 3 μm AFM slike filmova nastalih nakapavanjem 0,002 mol dm⁻³ otopine nitrozo spoja **2** na površinu (a) Au(111), (b) HOPG-a i (c) Si/SiO₂ te nakapavanjem 0,02 mol dm⁻³ otopine nitrozo spoja **2** na površinu (d) Au(111), (e) HOPG-a i (f) Si/SiO₂. Presjeci preko profila duž odabranih linija prikazani su ispod AFM slika.

Smanjenjem koncentracije otopine spoja **2** vidljive su promjene u morfologiji filmova na svim ispitanim supstratima te je uočeno smanjenje prosječne hrapavosti površine (RMS vrijednosti). Naime, vrijednosti RMS hrapavosti filmova određena na $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ Au(111) površini smanjila se s 29,5 na 20,4 nm, na površini HOPG sa 67,8 na 23,5 nm, dok je na površini Si/SiO₂ zabilježeno smanjenje sa 179,0 na 87,5 nm. Osim toga, kod filmova pripremljenih iz razrijeđenije otopine primijećen je manji broj otočića, koji su ujedno manji visinom i širinom. Također, u slučaju filmova nastalih iz otopine manje koncentracije opažena su veća područja nepokrivene površine supstrata, što ukazuje na smanjenu gustoću filmova.

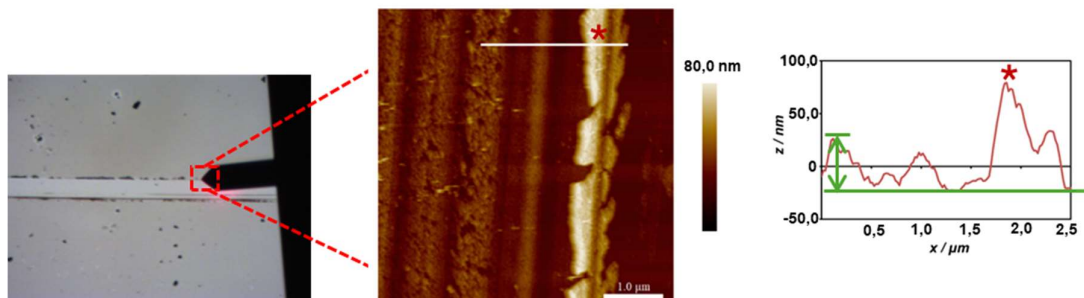
Metodom rotacijskog nanošenja pripremljeni su filmovi isključivo iz koncentriranije otopine ($0,02\text{ mol dm}^{-3}$) s obzirom na to da je prethodnim eksperimentima utvrđeno da je pri tim uvjetima bolja pokrivenost površine supstrata. Pritom je ispitan utjecaj različitih brzina vrtnje na karakteristike filmova na sva tri supstrata (slika 53). AFM analizom je uočeno da se povećanjem brzine vrtnje smanjuje broj i veličina otočića i pokrivenost površine supstrata. Također, opaženo je sustavno smanjenje vrijednosti RMS hrapavosti površine s povećanjem brzine vrtnje što dodatno potvrđuje mogućnost kontroliranja topografije filmova variranjem parametara depozicije rotacijskim nanošenjem. Vrijednosti RMS hrapavosti filmova spoja **2** određene na $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ površini smanjile su se s 25,1 na 24,2 nm za Au(111), s 16,2 na 11,6 nm za HOPG te s 39,9 na 8,2 nm za Si/SiO₂ supstrat.



Slika 53. $3\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$ AFM slike filmova nastalih rotacijskim nanošenjem $0,02\text{ mol dm}^{-3}$ otopine nitrozo spoja **2** na površinu (a) Au(111) brzinom vrtnje od 1000 rpm, (d) Au(111) brzinom vrtnje od 2000 rpm, (b) HOPG-a brzinom vrtnje od 2000 rpm, (e) HOPG-a brzinom vrtnje od 3500 rpm te $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ AFM slike filmova nastalih rotacijskim nanošenjem $0,02\text{ mol dm}^{-3}$ otopine nitrozo spoja **2** na površinu (c) Si/SiO₂ brzinom vrtnje od 2000 rpm i (f) Si/SiO₂ brzinom vrtnje od 3500 rpm. Visinski profili duž odabranih linija prikazani su ispod AFM slika.

Mehaničkim odstranjivanjem dijela filma spoja **2** na površini Si/SiO₂ pomoću oštrec pincete omogućena je direktna procjena njegove stvarne debljine (slika 54). Kao što je vidljivo iz presjeka preko profila pored AFM slike debljina filma kreće se oko 35–45 nm (označeno zelenom obostranom strelicom na slici 54). Za određivanje debljine filma spoja **2** u obzir nije

uzeta vrijednost visine molekula nakupljenih duž linije povlačenja pincete po površini (označeno crvenom zvjezdicom na slici 54) budući da ne odražava stvarnu vrijednost debljine filma.



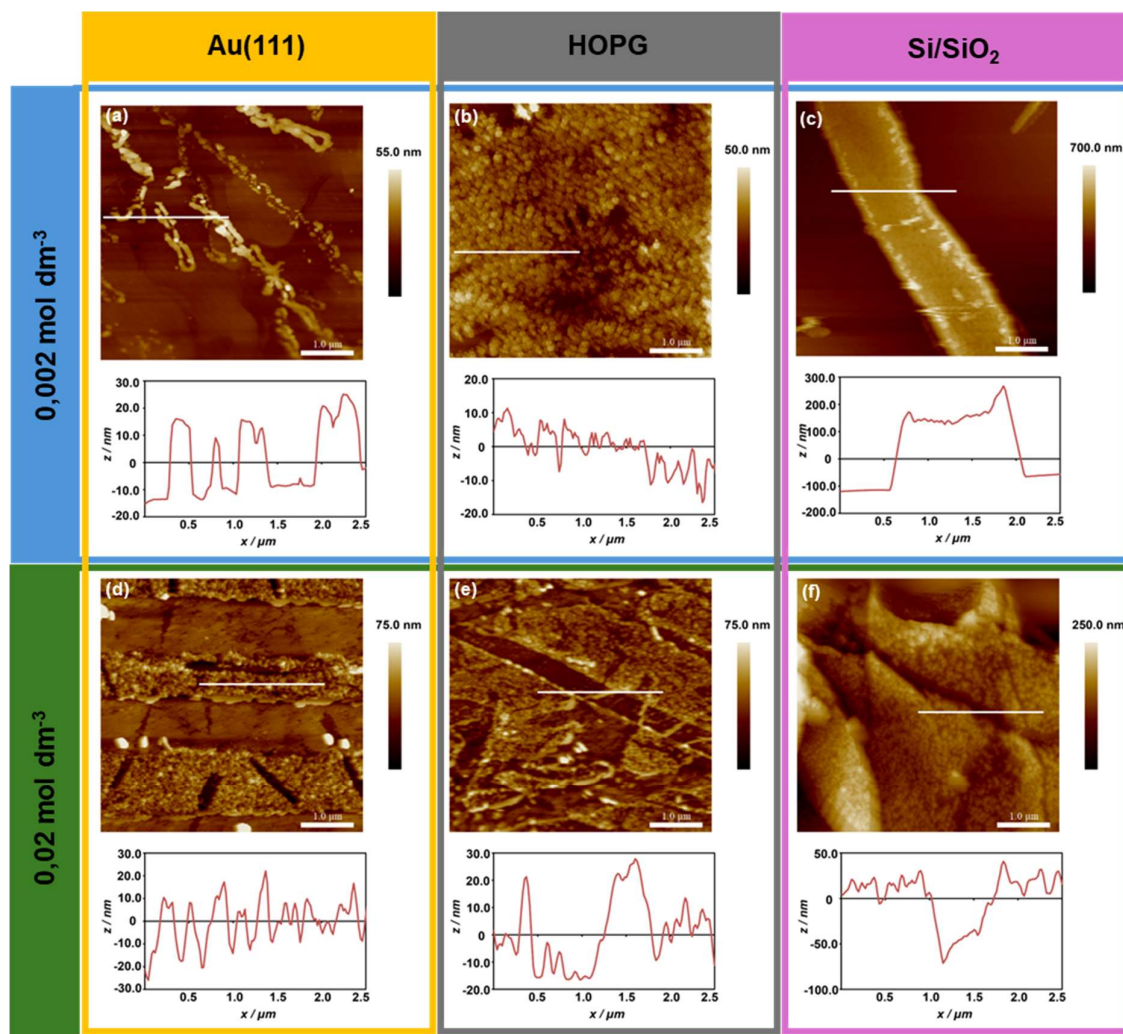
Slika 54. $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ AFM slika područja površine gdje je film spoja **2**, pripremljen rotacijskim nanošenjem $0,02\text{ mol dm}^{-3}$ otopine nitrozo spoja **2** na površinu Si/SiO₂ brzinom vrtnje od 2000 rpm, uklonjen sa supstrata. Visinski profil duž bijele linije prikazan je desno uz AFM sliku, dok je lijevo prikazana slika snimljena optičkim mikroskopom. Zelenim linijama označena je debljina filma spoja **2** dok je zvjezdicom označena nakupina molekula.

Usporedba morfoloških i topografskih obilježja filmova spoja **2** s obzirom na metodu depozicije iz otopine ukazala je na znatne razlike koje su osobito izražene za filmove na supstratu Si/SiO₂. Usporedbom morfologije filmova spoja **2**, pripremljenih metodom nakapavanja i metodom rotacijskog nanošenja, uočava se da filmovi dobiveni rotacijskim nanošenjem pokazuju manji broj i veličinu otočića. Navedeni trend potvrđuje se i analizom vrijednosti RMS hrapavosti, koje su konzistentno niže kod filmova pripremljenih rotacijskim nanošenjem u odnosu na filmove dobivene metodom nakapavanja. Najmanje razlike u karakteristikama filmova spoja **2** s obzirom na korištene metode depozicije u pogledu broja, veličine otočića i hrapavosti površine opažene su kod filmova na supstratu zlata, što upućuje na manji utjecaj metode depozicije na morfologiju i topografiju filmova na ovoj vrsti podloge.

Filmovi 4,4'-dinitrozo-1,1'-bifenila (**8**)

Filmovi spoja **8** pripravljeni su metodom nakapavanja iz otopina dviju različitih koncentracija ($0,002\text{ mol dm}^{-3}$ i $0,02\text{ mol dm}^{-3}$) na supstratima Au(111), HOPG i Si/SiO₂, pri čemu je kao otapalo korišten kloroform. Analizom morfologije pomoću AFM-a uočena je pojava dugih lančastih niti, duž kojih se formiraju brojni otočići. Takva nitasta morfologija, koja se može opisati i kao dendritična mreža, prisutna je na svim ispitanim supstratima (Au(111), HOPG i

Si/SiO₂) što upućuje na inherentnu sposobnost spoja **8** za samoudruživanje neovisno o prirodi podloge (slika 55).

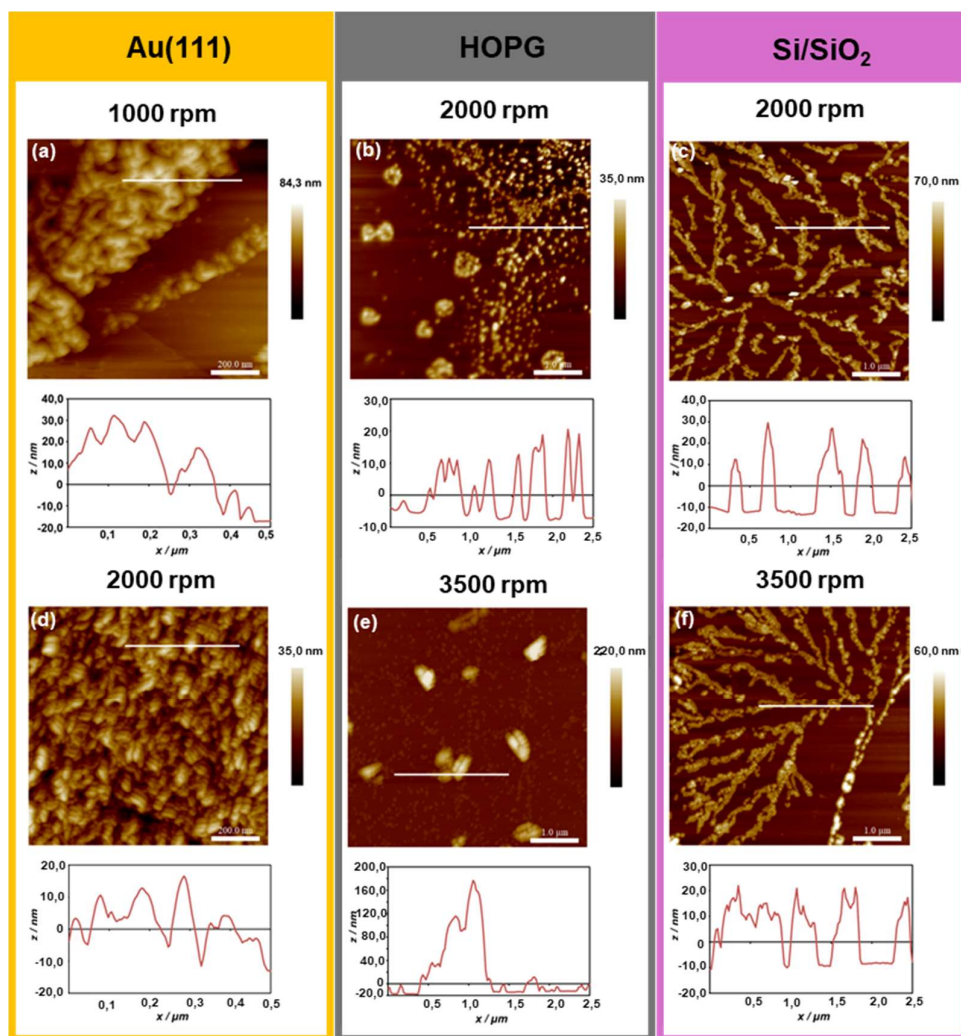


Slika 55. 5 μm × 5 μm AFM slike filmova nastalih nakapavanjem 0,002 mol dm⁻³ otopine nitrozo spoja **8** na površinu (a) Au(111), (b) HOPG-a i (c) Si/SiO₂ te nakapavanjem 0,02 mol dm⁻³ otopine nitrozo spoja **8** na površinu (d) Au(111), (e) HOPG-a i (f) Si/SiO₂. Visinski profili duž odabranih linija prikazani su ispod AFM slika.

Usporedbom filmova pripremljenih nakapavanjem otopina različitih koncentracija jasno se očituje utjecaj koncentracije na topografiju i oblikovanje površinske morfologije. Smanjenjem koncentracije dolazi do smanjenja vrijednosti RMS hrapavosti površine na supstratu zlata i grafita. Tako se, primjerice, hrapavost određena na 500 nm × 500 nm površini na Au(111) smanjila s 30,1 na 24,6 nm, a na HOPG-u s 55,0 na 27,5 nm. Vrijednost RMS hrapavosti

određena na površini Si/SiO₂ je za obje koncentracije relativno slična i iznosi oko 57,0 nm. Dodatno, u filmovima pripremljenima iz otopina niže koncentracije zamijećen je manji broj otočića, dok su lančaste strukture na supstratima Au(111) i Si/SiO₂ bile izraženije ostavljajući pritom značajna područja supstrata nepokrivenima (slika 55a i 55e). Nasuprot tome, filmovi dobiveni iz koncentriranijih otopina pokazuju visoku gustoću otočića (slika 55b i 55f) što vjerojatno ukazuje na izraženiju polimerizaciju spoja **8** pri tim uvjetima.

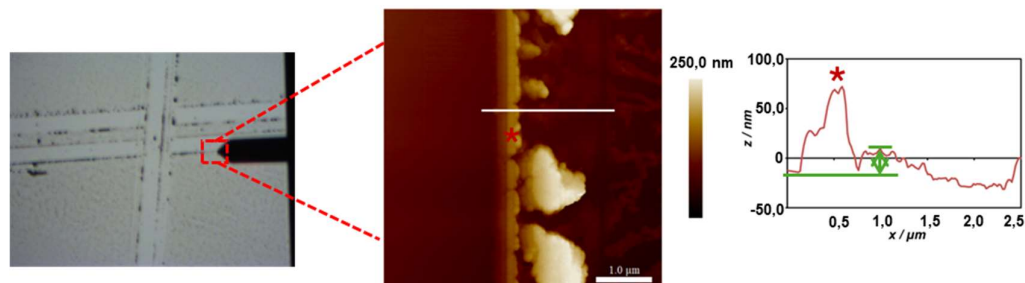
Metodom rotacijskog nanošenja filmovi su pripremljeni iz otopine koncentracije 0,02 mol dm⁻³ temeljem prethodnih saznanja da viša koncentracija pogoduje boljoj pokrivenosti površine supstrata. Ispitan je utjecaj različitih brzina vrtnje na morfološka i topografska svojstva filmova na sva tri supstrata (slika 56). Rezultati AFM analize ukazuju na to da se varijacijama u brzini vrtnje kod rotacijskog nanošenja mogu kontrolirati topografske karakteristike filmova spoja **8**. RMS vrijednosti hrapavosti određene na 500 nm × 500 nm površini Au(111) smanjile su se s 43,5 na 37,2 nm, dok je na Si/SiO₂ supstratu zabilježeno smanjenje s 49,6 na 44,5 nm s povećanjem brzine vrtnje. Zanimljivo je da se na površini HOPG-a dogodilo suprotno – povećanje vrijednosti RMS hrapavosti s 24,2 na 35,4 nm s povećanjem brzine vrtnje. Ova anomalija može se objasniti pojavom većih klastera molekula pri višim brzinama vrtnje, što rezultira neravnomjernom raspodjelom molekula spoja **8** prilikom vrtnje i značajnom nepokrivenošću supstrata, što je vidljivo i iz AFM slika 56c i 56d.



Slika 56. $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ AFM slike filmova nastalih rotacijskim nanošenjem $0,02\ \text{mol dm}^{-3}$ otopine nitrozo spoja **8** na površinu (a) Au(111) brzinom vrtnje od 1000 rpm, (d) Au(111) brzinom vrtnje od 2000 rpm te $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ AFM slike filmova nastalih rotacijskim nanošenjem $0,02\ \text{mol dm}^{-3}$ otopine nitrozo spoja **8** na površinu (b) HOPG-a brzinom vrtnje od 2000 rpm, (e) HOPG-a brzinom vrtnje od 3500 rpm, (c) Si/SiO₂ brzinom vrtnje od 2000 rpm i (f) Si/SiO₂ brzinom vrtnje od 3500 rpm. Visinski profili duž odabranih linija prikazani su ispod AFM slika.

Kako bi se odredila stvarna debljina filma na supstratu silicija napravljen je mehanički zarez odnosno uklonjen je dio filma (slika 57). Kao što je vidljivo iz presjeka preko profila pored AFM slike debljina filma spoja **8** na supstratu Si/SiO₂ je u rasponu 15–25 nm (označeno zelenom obostranom strelicom na slici 57). Za određivanje debljine filma spoja **8** u obzir nije

uzeta vrijednost visine molekula nakupljenih duž linije povlačenja pincete po površini (označeno crvenom zvjezdicom na slici 57) budući da ne odražava stvarnu vrijednost debljine filma.



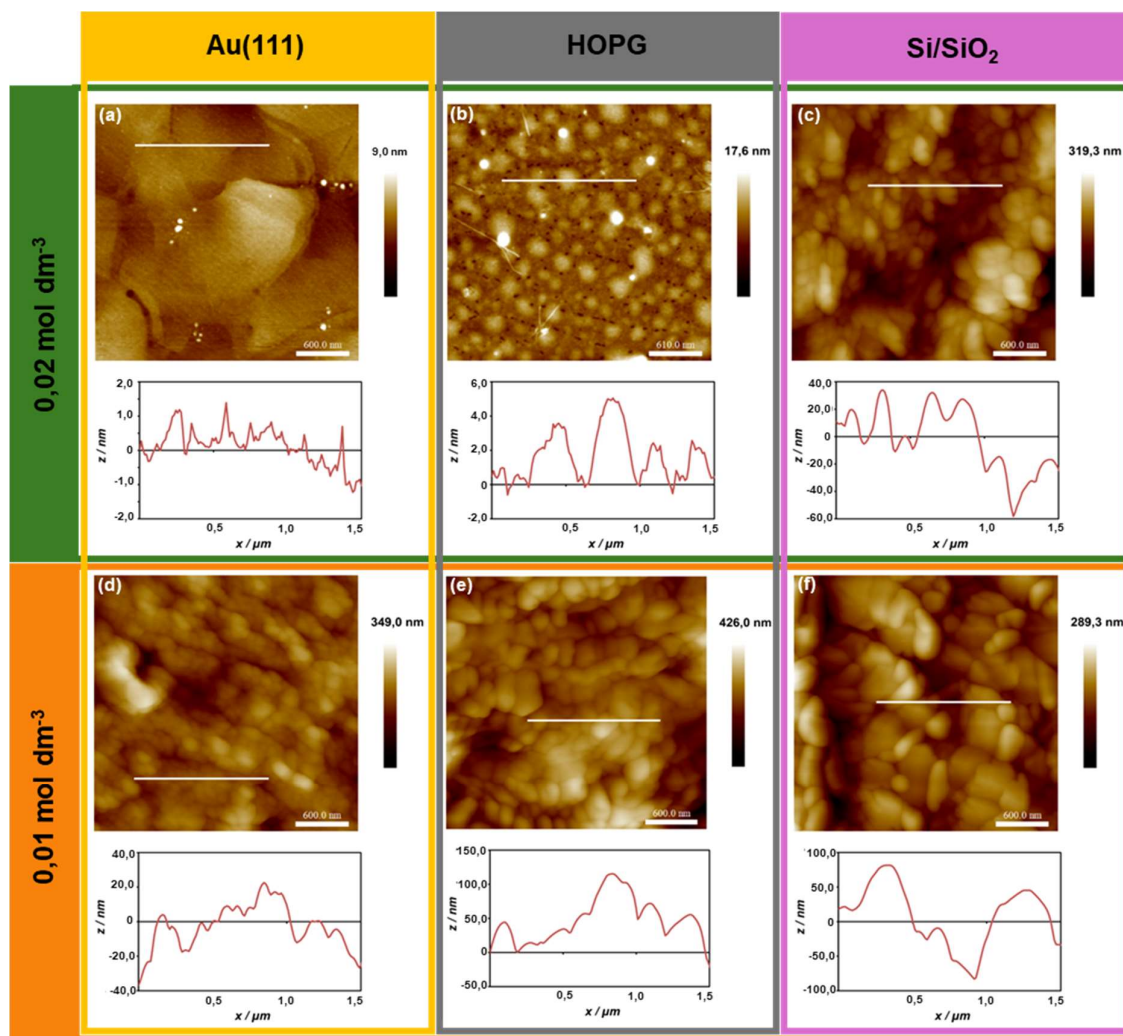
Slika 57. $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ AFM slika područja površine gdje je film spoja **8**, pripremljen rotacijskim nanošenjem $0,02\text{ mol dm}^{-3}$ otopine nitrozo spoja **8** na površinu Si/SiO₂ brzinom vrtnje od 2000 rpm, uklonjen sa supstrata. Visinski profil duž bijele linije prikazan je desno uz AFM sliku dok je lijevo prikazana slika snimljena optičkim mikroskopom. Zelenim linijama označena je debljina filma spoja **8** dok je zvjezdicom označena nakupina molekula.

Usporedba topografskih obilježja filmova spoja **8** s obzirom na metodu depozicije iz otopine ukazala je na razmjerno blage razlike. Iako su otočići koji se javljaju kod filmova spoja **8** pripremljenih metodom nakapavanja veličinom odnosno visinom i širinom veći od onih koji su opaženi za filmove spoja **8** pripremljene rotacijskim nanošenjem, razlika nije toliko izražena kao što je to slučaj kod filmova spoja **2**. Najveće razlike s obzirom na metodu depozicije povezane su s oblikovanjem klastera i stupnjem pokrivenosti površine. Filmovi spoja **8** dobiveni metodom rotacijskog nanošenja okarakterizirani su većom fragmentiranošću i izraženijom pojavom individualnih klastera molekula, što bi moglo upućivati na smanjenu međumolekulsku koheziju tijekom procesa nanošenja.

Svi prikupljeni podaci sugeriraju da na morfologiju tankih filmova spoja **8** snažnije utječe kemijska priroda samog spoja te njegova tendencija ka samoudruživanju u specifične uzorke, dok metode depozicije ponajprije određuju stupanj uniformnosti i pokrivenosti supstrata. Iz AFM slika vidljivo je da metodom rotacijskog nanošenja nastaju uniformniji filmovi spoja **8** u usporedbi s metodom nakapavanja.

Filmovi bis(4-nitrozofenil)metana (9)

Filmovi spoja **9** pripremljeni metodom nakapavanja iz otopina dviju koncentracija ($0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) u kloroformu na supstratima Au(111), HOPG i Si/SiO₂ proučavani su AFM mikroskopijom (slika 58). U slučaju filmova pripremljenih iz otopine spoja **9** niže koncentracije ($0,02 \text{ mol dm}^{-3}$) morfološke razlike među filmovima na različitim supstratima znatno su izražene. Depozicija spoja **9** iz otopine niže koncentracije ($0,02 \text{ mol dm}^{-3}$) na Au(111) rezultirala je slabom pokrivenošću površine molekulama (slika 58a). U slučaju filmova spoja **9** na HOPG-u (slika 58b) vidljivi su otočići niskih visina između kojih su nepokrivena područja supstrata dok su u slučaju supstrata Si/SiO₂ visine otočića kao i pokrivenost površine znatno veći (slika 58c). Uočeno je da se veličina i gustoća otočića sustavno povećava od Au(111) preko HOPG-a do Si/SiO₂ što ukazuje na jaču interakciju spoja **9** s površinom Si/SiO₂ u odnosu na druge podloge. S obzirom na izrazito nisku pokrivenost površine kod filmova spoja **9** na Au(111) i HOPG-u pripremljenih iz otopine koncentracije $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, priređeni su i filmovi iz otopine više koncentracije ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) (slike 58d, 58e i 58f).

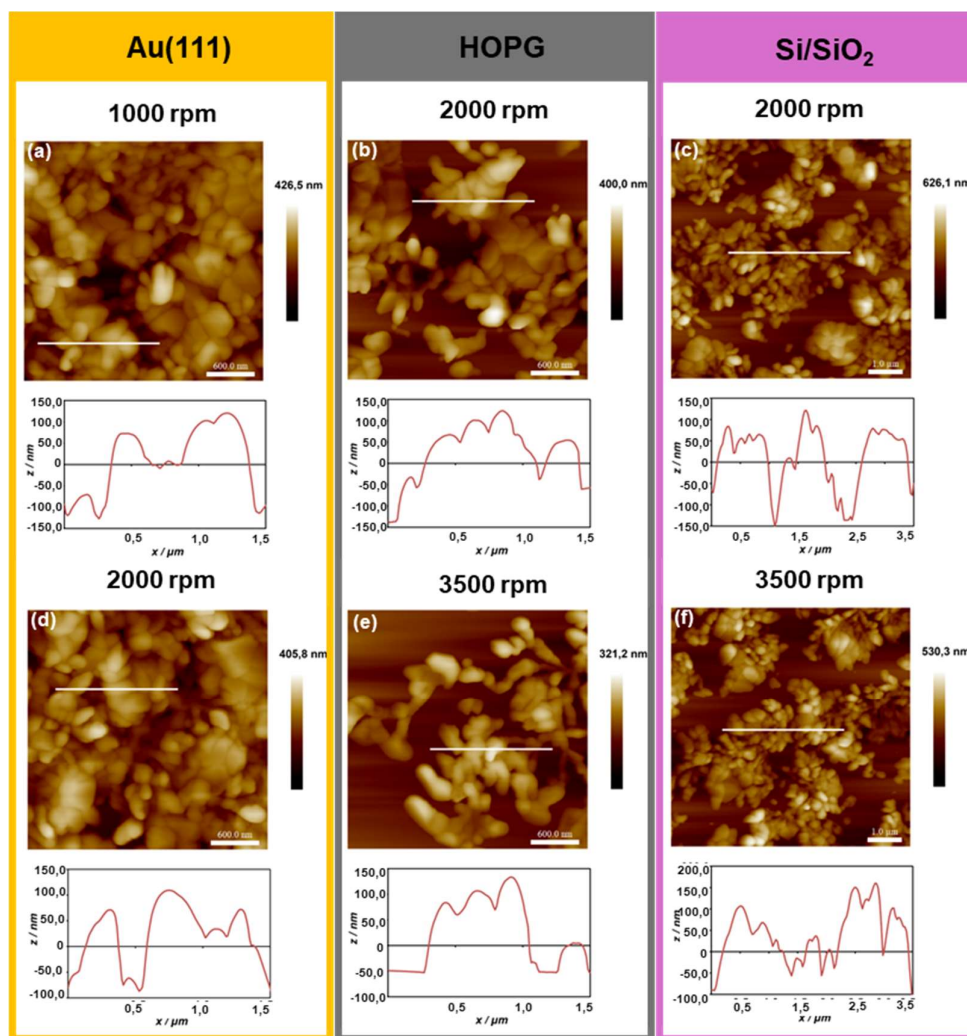


Slika 58. $3\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$ AFM slike filmova nastalih nakapavanjem $0,02\text{ mol dm}^{-3}$ otopine nitrozo spoja **9** na površinu (a) Au(111), (b) HOPG-a i (c) Si/SiO₂ te nakapavanjem $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ otopine nitrozo spoja **9** na površinu (d) Au(111), (e) HOPG-a i (f) Si/SiO₂. Visinski profili duž odabranih linija prikazani su ispod AFM slika.

AFM analizom filmova spoja **9**, pripremljenih iz koncentriranije otopine ($0,1\text{ mol dm}^{-3}$), uočen je značajan broj otočića na svim ispitivanim supstratima. Primijećeno je da je i pri ovim uvjetima zadržan trend povećanja gustoće otočića te njihovih visina i širina od supstrata Au(111) preko HOPG-a do Si/SiO₂. Takav trend upućuje na različitu jakost interakcija molekula spoja **9** s različitim supstratima, odnosno upućuje na ulogu kemijske prirode supstrata u konačnoj morfologiji filma.

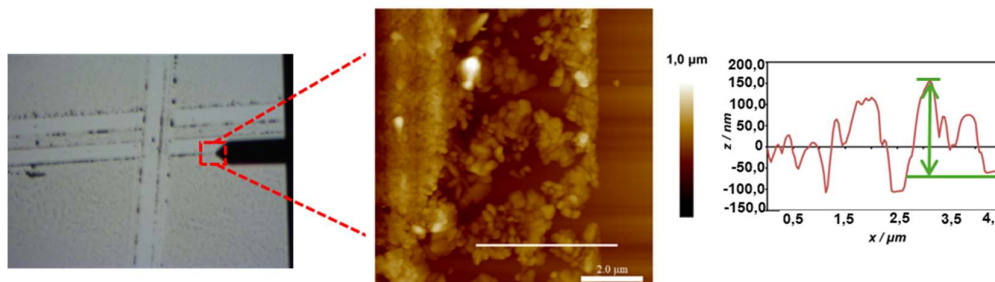
Povećanjem koncentracije dolazi do povećanja vrijednosti RMS hrapavosti površine na Au(111), HOPG-u i Si/SiO₂ supstratima. Tako se, primjerice, hrapavost određena na 500 nm × 500 nm površini na Au(111) povećala s 1,76 na 85,4 nm, na HOPG-u s 6,89 na 103,0 nm te na Si/SiO₂ supstratu s 59,2 na 112,0 nm. Ove razlike u vrijednosti RMS hrapavosti površine ukazuju na znatne promjene u morfologiji filmova uslijed povećanja koncentracije otopine.

Za pripravu filmova spoja **9** korištena je i metoda rotacijskog nanošenja. Kako bi pokrivenost površine bila veća, filmovi su priređeni iz otopine koncentracije 0,1 mol dm⁻³. Ispitan je utjecaj različitih brzina vrtnje na morfologiju i topografiju filmova na sve tri vrste supstrata (slika 59). AFM analiza pokazala je da povećanjem brzine vrtnje dolazi do blagog smanjenja gustoće otočića te njihovih visina i širina što je praćeno i smanjenjem vrijednosti RMS hrapavosti površine. Konkretno vrijednosti su se s povećanjem brzine vrtnje smanjile s 128,0 na 108,0 nm za Au(111), s 132,0 na 76,5 nm za HOPG, te s 184,0 na 115,0 nm za Si/SiO₂ supstrat.



Slika 59. $3\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$ AFM slike filmova nastalih rotacijskim nanošenjem $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ otopine nitrozo spoja **9** na površinu (a) Au(111) brzinom vrtnje od 1000 rpm, (d) Au(111) brzinom vrtnje od 2000 rpm, (b) HOPG-a brzinom vrtnje od 2000 rpm, (e) HOPG-a brzinom vrtnje od 3500 rpm te $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ AFM slike filmova nastalih rotacijskim nanošenjem $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ otopine nitrozo spoja **9** na površinu (c) Si/SiO₂ brzinom vrtnje od 2000 rpm i (f) Si/SiO₂ brzinom vrtnje od 3500 rpm. Visinski profili duž odabranih linija prikazani su ispod AFM slika.

Debljina filma spoja **9** na Si/SiO₂ procijenjena je uklanjanjem dijela filma sa supstrata oštrom pincetom (slika 60). Kao što je vidljivo iz presjeka preko profila pored AFM slike debljina filma iznosi oko 200–230 nm (označeno zelenom obostranom strelicom na slici 60).



Slika 60. $9\text{ }\mu\text{m} \times 9\text{ }\mu\text{m}$ AFM slika područja površine gdje je film spoja **9**, pripremljen rotacijskim nanošenjem $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ otopine nitrozo spoja **9** na površinu Si/SiO₂ brzinom vrtnje od 2000 rpm, uklonjen sa supstrata. Visinski profil duž bijele linije prikazan je desno uz AFM sliku dok je lijevo prikazana slika snimljena optičkim mikroskopom. Zelenim linijama označena je debljina filma spoja **9**.

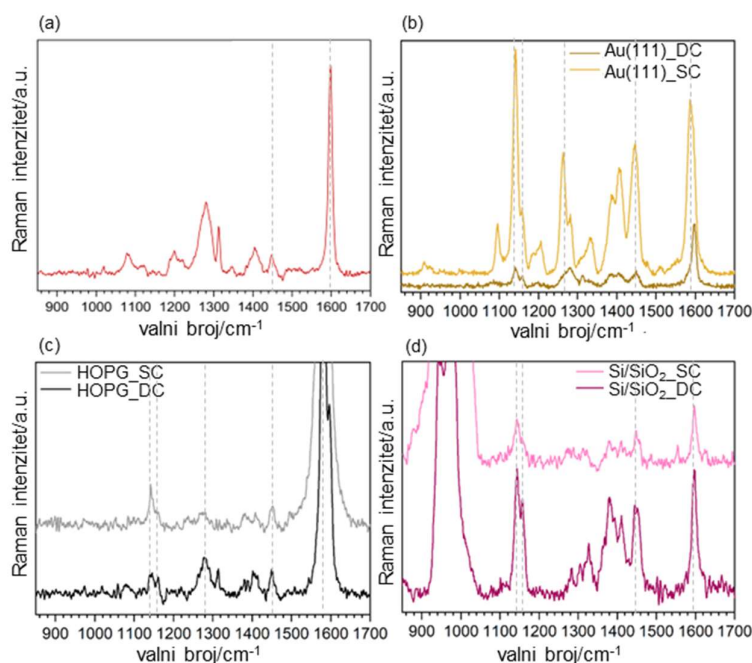
Usporedba AFM slika filmova spoja **9** pripremljenih različitim metodama depozicije iz otopine na istim supstratima, uz jednaku koncentraciju otopine ($0,1\text{ mol dm}^{-3}$), ukazuje na znatne razlike u morfologiji, osobito izražene na HOPG i Si/SiO₂ supstratima. Metoda rotacijskog nanošenja daje filmove s manjom pokrivenosti površine supstrata. Osim toga, veličine otočića razlikuju se za filmove pripravljene različitim metodama depozicije što upućuje da bi način pripreme filmova, odnosno izbor metode depozicije mogao imati veći utjecaj na morfologiju filmova spoja **9** od samog supstrata.

Zanimljivo je istaknuti da spojevi **2** i **8** pokazuju visoku sklonost spontanoj polimerizaciji na površini supstrata depozicijom iz otopine niskih koncentracija ($0,02\text{ mol dm}^{-3}$) dok spoj **9**, izoliran kao monomer, pokazuje znatno bolju topljivost u otapalu korištenom za pripremu filmova te manju sklonost formiranju oligomera/polimera na površinama Au(111), HOPG i Si/SiO₂. Posljedično, kako bi se postigla gustoća filmova usporediva s onom dobivenom za filmove spojeva **2** i **8** pripremljene iz otopine koncentracije $0,02\text{ mol dm}^{-3}$, za pripremu filmova spoja **9** potrebno je koristiti znatno višu koncentraciju otopine ($0,1\text{ mol dm}^{-3}$).

4.3.3. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija korištena je za određivanje kemijskog sastava tankih filmova spoja **8**. Na slici 61 prikazani su Ramanovi spektri praškastog uzorka spoja **8** te Ramanovi spektri filmova spoja **8** na supstratima Au(111), HOPG-a i Si/SiO₂. Preklapanje Ramanovih modova praškastog uzorka polimera spoja **8** (slika 61a) i filmova spoja **8** na različitim supstratima (slika

61b, 61c i 61d) ukazalo je na uspješnu priprevu azodioksidnih tankih filmova spoja **8** na svim supstratima.

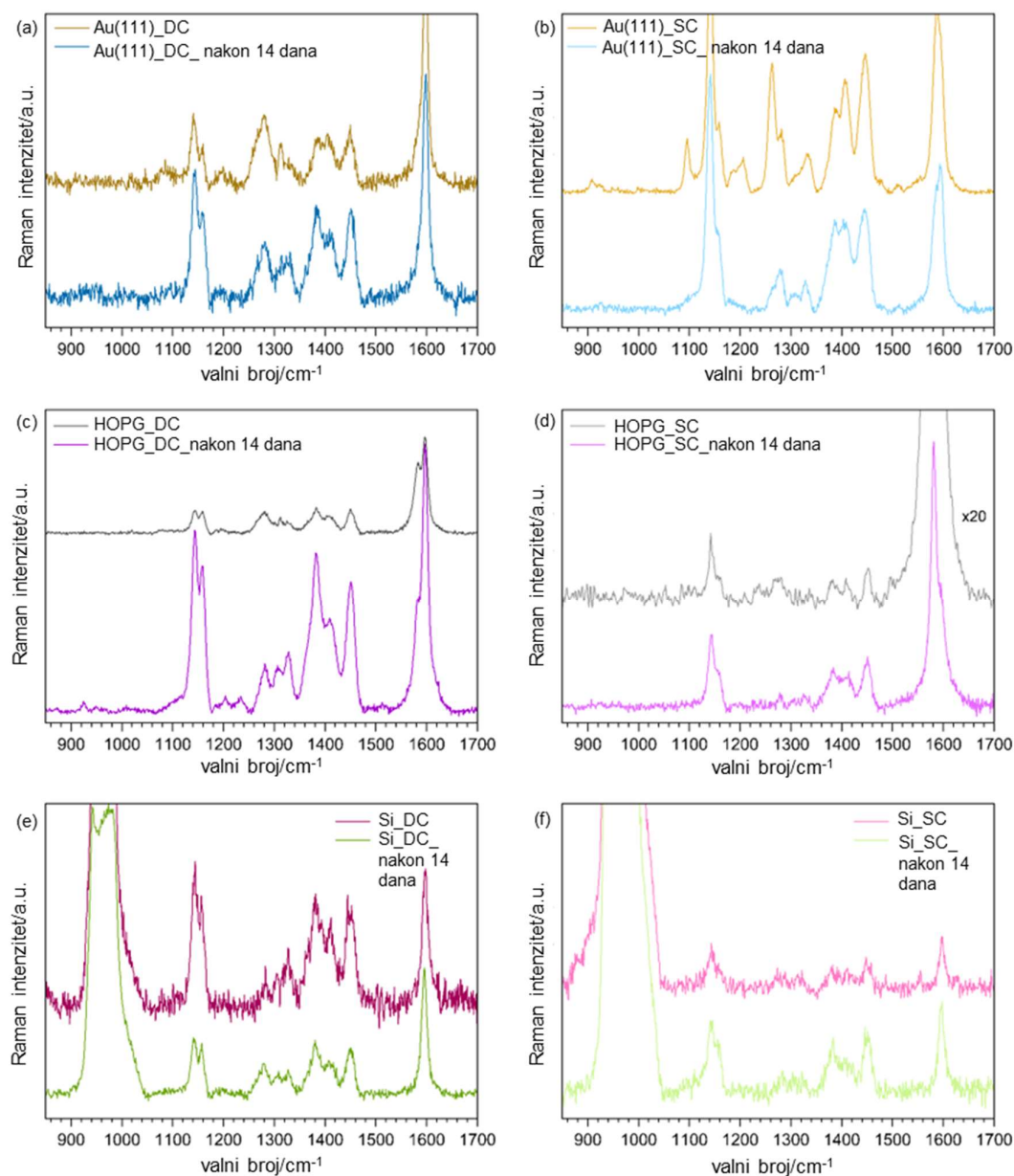


Slika 61. Ramanovi spektri (a) praškastog uzorka polimera spoja **8** te filmova spoja **8** na površini (b) Au(111), (c) HOPG-a i (d) Si/SiO₂. Tamnije nijanse boja spektara na slikama b, c i d odnose se na filmove spoja **8** pripremljene metodom nakapavanja dok svjetlije nijanse odgovaraju filmovima dobivenima metodom rotacijskog nanošenja.

Naime, usporedbom spektara može se uočiti podudarnost frekvencija nekoliko karakterističnih vibracijskih modova što potvrđuje prisutnost molekula spoja **8** na površini sva tri supstrata. Vrpce oko 1600 cm⁻¹ koje se pojavljuju u svim Ramanovim spektrima pripisuju se aromatskim vibracijama. Najznačajnija razlika u odnosu na praškasti uzorak spoja **8** očituje se u pojavi novih modova na 1145 i 1150 cm⁻¹ u spektrima filmova koji bi se mogli pripisati procesima samoudruživanja i polimerizacije na površinama. Dodatno, mod oko 1450 cm⁻¹, karakterističan za istezanje N=N veze ukazuje na prisutnost *E*-azodioksidne skupine. Ovaj mod se cijepa u dva nova moda u Ramanovim spektrima svih tankih filmova što ukazuje na strukturne reorganizacije molekula spoja **8** uslijed samoudruživanja i polimerizacije na površini sva tri supstrata. Kod filmova spoja **8** na supstratima HOPG-a i Si/SiO₂ uočene su vrpce na 1580 i 2700 cm⁻¹ (za HOPG) te na 520 cm⁻¹ (za Si/SiO₂) koje odgovaraju signalima karakterističnim za same supstrate. Intenzitet modova pokazuje jasnu ovisnost o vrsti supstrata

i načinu nanošenja što bi moglo ukazivati na važnost interakcija između molekula spoja **8** i površine supstrata u kontroli morfologije i stupnja polimerizacije u formiranim filmovima. Najjači intenziteti novih modova na 1145 i 1150 cm^{-1} opaženi su za film spoja **8** pripremljen metodom rotacijskog nanošenja na Au(111) površini dok su najslabiji intenziteti spomenutih modova uočeni za film spoja **8** pripremljen metodom nakapavanja na površini HOPG-a. Važno je napomenuti da je mod pri 1280 cm^{-1} detektiran samo u filmovima na Au(111) površini pripremljenim obama metodama depozicije te filmu na površini HOPG-a pripremljenom metodom nakapavanja. Time se može dodatno potvrditi ovisnost pojave određenih vibracijskih modova o kemijskoj prirodi supstrata ukazujući na postojanost poveznice između strukturnih obilježja filma na određenoj površini te pojave specifičnih vrpca.

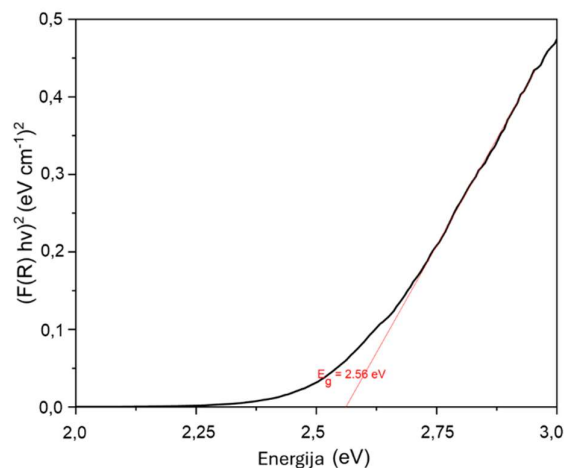
Ispitana je stabilnost azodioksidnih filmova spoja **8** pripremljenih obama metodama na supstratima Au(111), HOPG-a i Si/SiO₂ tako što su snimljeni Ramanovi spektri filmova 14 dana nakon nanošenja spoja **8** na odgovarajući supstrat (slika 62). Iz usporedbe Ramanovih spektara filmova spoja **8** snimljenih neposredno nakon pripreme i nakon 14 dana može se uočiti da su ključni vibracijski modovi očuvani. Iznimka je uzorak filma na Au(111) pripremljen metodom rotacijskog nanošenja, gdje su modovi oko 1080 i 1200 cm^{-1} u spektrima snimljenima nakon 14 dana izostali, što može upućivati na slabljenje interakcija polimera s metalnom površinom tijekom vremena.



Slika 62. Usporedba Ramanovih spektara filmova spoja **8** snimljenih neposredno nakon pripreve i nakon 14 dana. Filmovi su pripremljeni (a) metodom nakapavanja na površini Au(111), (b) metodom rotacijskog nanošenja na površini Au(111), (c) metodom nakapavanja na površini HOPG-a, (d) metodom rotacijskog nanošenja na površini HOPG-a, (e) metodom nakapavanja na površini Si/SiO₂ i (f) metodom rotacijskog nanošenja na površini Si/SiO₂.

4.3.4. UV/Vis difuzna refleksijska spektroskopija

Iz podataka prikupljenih UV/Vis difuznom refleksijskom spektroskopijom eksperimentalno je određena vrijednost energijskog procjepa praškastog uzorka polimera spoja **8**. Iz odsjeka linearnog dijela Taucovog grafa određena je vrijednost energijskog procjepa polimera spoja **8** od 2,56 eV (slika 63).



Slika 63. Taucov grafički prikaz ovisnosti $(F(R_{inf})E)^2$ o energiji za praškasti uzorak polimera spoja **8**.

4.3.5. Spektroskopska elipsometrija

Nedavno provedena računalna istraživanja pokazala su da adsorpcijom polimera 1,4-dinitrozobenzena (**2**) na Au(111) površinu dolazi do strukturnih promjena karakteriziranih gotovo potpunom planarizacijom polimera odnosno smanjenjem torzijskog kuta između azodioksidne skupine i aromatske jezgre.¹⁸⁴ Planarizacija aromatskih jedinica i azodioksidnih skupina izravno modulira i elektronička svojstva. Naime, eksperimentalno je utvrđeno da se adsorpcijom polimera spoja **2** na Au(111) energijski procjep smanjuje s 2,39 eV (praškasti uzorak polimera) na 0,68 eV (film na Au(111) površini pripremljen metodom nakapavanja). Računalni modeli sugeriraju da smanjenje torzijskog kuta između azodioksidne skupine i benzenskog prstena povećava konjugaciju π -elektrona duž lanca što rezultira smanjenjem energijskog procjepa.¹⁸⁴

U okviru ovog doktorskog rada detaljno su istražena optička svojstva filmova 4,4'-dinitrozo-1,1'-bifenila (**8**) spektroskopskom elipsometrijom, budući da je spoj **8** u nedavnim računalnim istraživanjem identificiran kao obećavajući kandidat za primjenu u organskim elektroničkim

uredajima.¹⁸⁴ Primjenom Taucove metode određene su vrijednosti energijskog procjepa za tanke filmove spoja **8** na tri različita supstrata, a rezultati su prikazani u tablici 6. Grafovi za svaki pojedini supstrat s obzirom na metodu depozicije iz 0,1 mol dm⁻³ otopine spoja **8** prikazani su na slikama D63 i D64. Također, u tablici 6 dane su izmjerene vrijednosti debljina filmova spoja **8** na supstratima Au(111), HOPG-a i Si/SiO₂ pripremljenih pomoću obje metode depozicije. Filmovi dobiveni metodom nakapavanja pokazuju veću debljinu na svim ispitivanim supstratima u usporedbi s onima pripremljenim rotacijskim nanošenjem, što ukazuje na formiranje tanjih filmova potonjom metodom. Izražena nesukladnost između vrijednosti debljine filma spoja **8** na površini Si/SiO₂ supstrata određene spektroskopskom elipsometrijom i vrijednosti dobivenih metodom mehaničkog zarezavanja upućuje na to da je pouzdanost mehaničkog zarezavanja kao metode za mjerenje debljine tankih filmova, barem u slučaju analiziranog sustava, značajno ograničena, dok spektroskopska elipsometrija pruža dosljednije i vjerodostojnije rezultate.

Tablica 6. Vrijednosti direktnog energijskog procjepa dobivene Tauc-ovom metodom te debljine filmova spoja **8** pripremljenih metodama nakapavanja i rotacijskog nanošenja na površini Au(111), HOPG-a i Si/SiO₂ supstrata.

metoda	energijski procjep/eV			debljina filma/nm		
	Au(111)	HOPG	Si/SiO ₂	Au(111)	HOPG	Si/SiO ₂
nakapavanje	2,00	1,97	1,71	71,7	105,9	94,3
rotacijsko nanošenje	2,27	2,3	2,02	43,6	86,7	89,0

Depozicijom spoja **8** na površinu različitih supstrata metodama nakapavanja i rotacijskog nanošenja dolazi do smanjenja energijskog procjepa u odnosu na vrijednost energijskog procjepa dobivenog za praškasti uzorak spoja **8**. Usporedbom vrijednosti energijskih procjepa uzoraka filmova spoja **8** na svim ispitanim supstratima može se uočiti da filmovi nastali metodom rotacijskog nanošenja pokazuju nešto veći energijski procjep u odnosu na filmove pripremljene nakapavanjem. Konzistentna razlika od približno 0,3 eV ukazuje da izbor metode depozicije ima ključnu ulogu u modulaciji elektroničkih svojstava tankih filmova spoja **8**. Iako se ne može u potpunosti isključiti doprinos drugih čimbenika, opaženi trend povećanja energijskog procjepa za filmove pripremljene rotacijskim nanošenjem snažno podupire mehanizam inhibirane molekularne relaksacije i planarizacije polimera kao primarni uzrok. Naime, kod metode rotacijskog nanošenja, centrifugalne sile uzrokuju brzo isparavanje otapala

što inhibira termodinamički povoljnu relaksaciju molekula u kristalno uređene domene te smanjenje torzijskog kuta između azodioksidne skupine i aromatske jedinice što se očituje kao povećanje energijskog procjepa. Suprotno tome, metoda nakapavanja omogućuje sporije isparavanje otapala i dulji vremenski okvir za molekularnu reorganizaciju, što pogoduje planarizaciji polimera i snažnijoj konjugaciji π -elektrona duž lanca, što u konačnici dovodi do smanjenja energijskog procjepa.^{185–187} Ovi rezultati ukazuju da je izbor metode depozicije bitan parametar za konačna elektronska svojstva tankih filmova spoja **8**.

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovom doktorskom radu sustavno su istraženi samoudruživanje i polimerizacija aromatskih C-nitrozo derivata na čvrstim površinama s naglaskom na utjecaj strukturnih i eksperimentalnih parametara na nastanak i karakteristike azodioksidnih tankih filmova.

U prvom dijelu rada detaljno je proučena polimerizacija aromatskih dinitrozo spojeva (2–4) potaknuta terminalnim nitrozo skupinama samoudruženog jednosloja (SAM-a) spoja **1** na Au(111) površini. Elipsometrijska mjerenja pokazala su umjereno povećanje debljina filmova nakon izlaganja SAM-a spoja **1**, s izloženim nitrozo skupinama, otopinama različitih dinitrozo derivata 2–4. Utvrđeno je da produljenje vremena adsorpcije rezultira debljim filmovima. Dobiveni podaci ukazuju na nastanak azodioksidnih oligomernih struktura na Au(111) površini sastavljenih od nekoliko monomernih podjedinica. Moguće je da dolazi i do naginjanja lanaca unutar filmova u odnosu na normalu na površinu odnosno formiranja slabo organiziranih površinskih struktura. Dinitrozo derivat **2** tvori najdeblje filmove što je u skladu s njegovom izraženom tendencijom polimerizacije u čvrstom stanju. Suprotno tome, najniže elipsometrijske debljine filmova izmjerene su za derivat **3** s etilenskom razmaknicom, što se može protumačiti njegovom većom fleksibilnosti. Analiza topografskih AFM slika filmova, snimljenih nakon izlaganja SAM-a spoja **1** otopinama dinitrozo spojeva 2–4, otkrila je prisutnost velikog broja otočića, čija se gustoća povećava s produljenjem vremena adsorpcije. Kako bi se stekao dublji uvid o kemijskom sastavu ovih filmova na nanoskali, oni su po prvi put analizirani nano-FTIR spektroskopijom. Nano-FTIR spektri snimljeni preko izoliranih otočića u topografskim slikama filmova **1+2** i **1+4** otkrili su karakteristične vrpce pripisane vibracijama istezanja *E*-azodioksidne (za oba filma) i karbonilne (za film **1+4**) skupine. Ovi rezultati snažno podupiru pretpostavke da otoci u topografskim AFM slikama uistinu predstavljaju azodioksidne oligomere nastale interakcijama između nitrozo skupina na međupovršini jednosloja i dinitrozo molekula u otopini. Osim što ovo istraživanje donosi nove i važne uvide u površinom potaknutim interakcijama aromatskih C-nitrozo spojeva, ono također potvrđuje visoku osjetljivost nano-FTIR spektroskopije za kemijsku identifikaciju izrazito tankih filmova (debljina manja od 5 nm). Iz svega navedenog može se zaključiti da nitrozo skupine koje su izložene na međupovršini jednosloja na Au(111) mogu potaknuti polimerizaciju aromatskih

dinitrozo spojeva te nastanak azodioksidnih filmova čime je potvrđena prva hipoteza istraživanja.

U drugom dijelu disertacije uspješno su sintetizirani novi dinitrozoareni s disulfidnom funkcijskom skupinom (**5–7**) koji posjeduju jedinstvenu sposobnost samopolimerizacije putem azodioksidnih veza na Au(111) površini. Ramanova spektroskopija potvrdila je prisutnost karakterističnih vibracijskih modova *E*-azodioksidnih skupina u filmovima spojeva **5–7** na Au(111) pripremljenih samoudruživanjem iz otopine što je ukazalo na nastanak azodioksidnih filmova. Elipsometrijska mjerenja pokazala su da filmovi nitrozoarena imaju veću debljinu u usporedbi s filmovima odgovarajućih nitro derivata, koji mogu tvoriti isključivo jednoslojeve, što je dodatno potvrdilo formiranje azodioksidnih oblika spojeva **5–7** na Au(111). Vrijednosti elipsometrijskih debljina filmova ukazale su na nastanak oligomernih struktura na Au(111) te na moguće naginjanje oligomernih lanaca u odnosu na normalu na površinu i/ili na njihovo međusobno ispreplitanje. Najizraženiju sklonost oligomerizaciji na Au(111) pokazao je spoj **5** s metilenskom razmaknicom između fenilnog prstena i disulfidne skupine. Suprotno tome, spoj **6** pokazao je najmanju sklonost oligomerizaciji, što se može pripisati prisutnosti elektron-donorskog atoma sumpora u *para*-položaju u odnosu na nitrozo skupinu koji smanjuje mogućnost formiranja azodioksida. Kod spoja **7** disulfidna skupina je također izravno vezana na aromatsku jezgru. Međutim, zbog prisutnosti bifenilne jedinice izostaje kinoidna struktura te ovaj nitrozo derivat pokazuje veću sklonost oligomerizaciji na Au(111) površini što je i potvrđeno većim debljinama filmova u usporedbi s onima dobivenim za filmove spoja **6**. Ipak, u usporedbi s filmovima spoja **5**, elipsometrijska mjerenja pokazala su da su filmovi spoja **7** sastavljeni od manjeg broja monomernih podjedinica. Rezultati Ramanove spektroskopije i elipsometrije dodatno su potvrđeni mjerenjima kontaktnog kuta vode za filmove nitrozo spojeva **5–7** nakon 24 sata i 48 sati adsorpcije. Najniže vrijednosti kontaktnog kuta zabilježene su kod filmova spoja **6** što je u skladu s njegovom smanjenom sklonošću stvaranju azodioksida na Au(111) površini. Međutim, filmovi nitrozoarena pokazali su veće kontaktne kutove u odnosu na jednoslojeve nitro derivata što ukazuje na nastanak azodioksidnih oligomera u određenoj mjeri za sva tri istražena nitrozo spoja. Dodatnu potvrdu ovih rezultata pružila je analiza topografskih AFM slika koja je otkrila prisutnost otočića u filmovima nitrozo spojeva **5–7**. Takva morfologija značajno se razlikuje od homogene morfologije jednoslojeva odgovarajućih nitro derivata na Au(111). U skladu s prethodnim istraživanjima, pojava otoka može se pripisati azodioksidima. Produženje vremena adsorpcije imalo je slab utjecaj na stupanj

oligomerizacije na Au(111) površini što ukazuje da je taj proces relativno brz. STM slike filmova nitrozo spojeva **5–7** otkrile su karakterističnu morfologiju aromatskih tiolata na Au(111), pri čemu su u slučaju spoja **5** s metilenskom razmaknicom opažene praznine u sloju zlata dok su kod spojeva **6** i **7** bez alkilne razmaknice identificirani adatomski zlati. STM mjerenja pokazala su da filmovi nisu dobro organizirani što ukazuje na slabiju tendenciju ovih sustava k formiranju dobro uređenih struktura na Au(111) površini vjerojatno kao posljedica oligomerizacije. Na temelju eksperimentalnih rezultata potvrđena je hipoteza o mogućnosti samopolimerizacije aromatskih dinitrozo spojevi koji sadrže disulfidnu skupinu te formiranju azodioksidnih oligomernih struktura na zlatu.

Treći dio istraživanja potvrdio je zadnju hipotezu odnosno nastanak azodioksidnih filmova na površinama različitih čvrstih supstrata putem lateralnih interakcija nitrozo skupina. Filmovi dinitrozo spojeva **2**, **8** i **9** pripremljeni su dvama metodama depozicije iz otopine, metodom nakapavanja i rotacijskog nanošenja na više supstrata (Au(111), HOPG i Si/SiO₂) iz otopina različitih koncentracija. Pripremljeni filmovi analizirani su uz pomoć AFM mikroskopije kako bi se proučio utjecaj strukture, koncentracije otopine, supstrata i metode depozicije na njihove morfološke i topografske karakteristike. AFM analiza je pokazala da se obje metode depozicije mogu primijeniti za uspješnu pripravu tankih filmova dinitrozo spojeva. Filmovi spojeva **2** i **8** pripremljeni su iz otopina koncentracija 0,002 mol dm⁻³ i 0,02 mol dm⁻³, dok su za pripravu filmova spoja **9** korištene otopine koncentracije 0,02 mol dm⁻³ i 0,01 mol dm⁻³. Pri višim koncentracijama nastaju filmovi spojeva **2**, **8** i **9** koje karakterizira veći broj otočića većih dimenzija uz povećanje vrijednosti hrapavosti površine. Kod filmova spoja **8** prisutna je nitasta morfologija koja postaje izraženija pri višim koncentracijama otopine. Metoda rotacijskog nanošenja rezultirala je manjom gustoćom otočića u usporedbi s metodom nakapavanja, što je posebno izraženo u slučaju filmova spoja **2**, dok su razlike u gustoći otočića za spojeve **8** i **9** bile manje naglašene. Povećanje brzine vrtnje prilikom rotacijskog nanošenja filmova spojeva **2**, **8** i **9** na Au(111), HOPG-u i Si/SiO₂ dovelo je do smanjenja hrapavosti te pokrivenosti površine, što ukazuje na mogućnost kontroliranja topografije i uniformnosti filmova varijacijama u uvjetima depozicije. Filmovi spoja **8** dodatno su analizirani korištenjem Ramanove spektroskopije. Usporedbom Ramanovih spektara praškastog uzorka spoja **8** i njegovih tankih filmova na površinama različitih supstrata uočene su karakteristične vrpce koje su dokazale prisutnost *E*-azodioksidnog oblika spoja **8** na sve tri podloge. Dodatno, Ramanova

spektroskopija dokazala je stabilnost azodioksidnih filmova spoja **8** najmanje 14 dana nakon njihove pripreve.

UV-Vis-NIR spektroskopija korištena je za određivanje energijskog procjepa praškastog uzorka spoja **8** dok su spektroskopskom elipsometrijom određeni optički energijski procjepi tankih filmova spoja **8** na različitim supstratima pripremljenih obama metodama depozicije. Depozicija spoja **8** metodama nakapavanja i rotacijskog nanošenja na svim ispitanim supstratima dovodi do smanjenja energijskog procjepa u odnosu na praškasti uzorak spoja **8** što bi se, na osnovu ranije provedenih DFT računa za polimer spoja **2**, moglo protumačiti smanjenjem torzijskog kuta odnosno planarizacijom polimera uslijed adsorpcije molekula na površinu. Filmovi pripremljeni metodom rotacijskog nanošenja pokazuju viši energijski procjep za oko 0,3 eV od filmova nastalih metodom nakapavanja. Ova razlika mogla bi se objasniti bržim isparavanjem otapala kod rotacijskog nanošenja odnosno inhibiranjem molekularne relaksacije i planarizacije polimera spoja **8** na površinama što posljedično utječe na energijski procjep. Dobiveni rezultati ukazuju na izražen utjecaj metode depozicije u podešavanju optoelektroničkih svojstava tankih filmova spoja **8**.

Kroz tri tematski koncipirana komplementarna dijela, ovaj doktorski rad unapređuje razumijevanje samoudruživanja i polimerizacije nitrozoarena na površinama te nudi nove i preciznije pristupe oblikovanja i podešavanja svojstava njihovih tankih filmova. Rezultati ovog rada mogli bi doprinijeti razvoju organskih elektroničkih uređaja temeljenih na aromatskim dinitrozo građevnim jedinkama.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

1D	jednodimenzijski
2D	dvodimenzijski
3D	trodimenzijski
AFM	mikroskopija atomskih sila (engl. <i>atomic force microscopy</i>)
CDCl ₃	deuterirani kloroform
DC	metoda nakapavanja (engl. <i>drop casting</i>)
DCM	diklormetan
DFT	teorija funkcionala gustoće (engl. <i>density functional theory</i>)
DMA	dimetilacetamid
DME	dimetileter
DMF	dimetilformamid
DMSO	dimetil-sulfoksid
DMSO-d ₆	deuterirani dimetil-sulfoksid
EtOAc	etil-acetat
EtOH	etanol
FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. <i>Fourier transformation infrared spectroscopy</i>)
HOPG	visoko orijentirani pirolitički grafit (engl. <i>highly oriented pyrolytic graphite</i>)
IR	infracrveno (engl. <i>infrared</i>)
LDOS	lokalna gustoća elektronskih stanja (engl. <i>local density of states</i> , LDOS)
LED	svijetleća dioda (engl. <i>light-emitting diode</i>)
MeOH	metanol
Min	minuta
MW	mikrovalno
nano-FTIR	nano-Fourierova transformacijska infracrvena spektroskopija (engl. <i>nanoscale Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
NEXAFS	tehnika fine strukture rendgenske apsorpcije blizu ruba (engl. <i>X-ray absorption near edge structure</i>)
NMR	nuklearna magnetska rezonancija (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)

OFET	organski tranzistor s efektom polja (engl. <i>organic field-effect transistor</i>)
OSC	organski poluvodič (engl. <i>organic semiconductor</i>)
OTFT	organski tanki film tranzistora (engl. <i>organic thin-film transistor</i>)
PM-IRRAS	refleksijsko-apsorpcijska IR spektroskopija s modulacijom polarizacije (engl. <i>polarization modulation infrared reflection adsorption spectroscopy</i>)
PNND	poli(1,4-fenilazo- <i>N,N'</i> -dioksid)
RAE	elipsometar s rotirajućim analizatorom (engl. <i>rotating analyzer ellipsometer</i>)
RMS	srednji kvadratni korijen (engl. <i>root mean square</i>)
Rpm	okretaji po minuti (engl. <i>revolutions per minute</i>)
SAM	samoudruženi jednosloj (engl. <i>self-assembled monolayer</i>)
SAB	samoudruženi dvosloj (engl. <i>self-assembled bilayer</i>)
SC	metoda rotacijskog nanošenja (engl. <i>spin coating</i>)
SC-1	standardni postupak 1 čišćenja silicijevih pločica (engl. <i>standard clean-1</i>)
SEM	pretražna elektronska mikroskopija (engl. <i>scanning electron microscopy</i>)
SPM	mikroskopija s pretražnom sondom (engl. <i>scanning probe microscopy</i>)
St	sobna temperatura
STM	pretražna tunelirajuća mikroskopija (engl. <i>scanning tunneling microscopy</i>)
TEM	transmisijska elektronska mikroskopija (engl. <i>transmission electron microscopy</i>)
TGA	termogravimetrijska analiza (engl. <i>thermogravimetric analysis</i>)
TLC	tankoslojna kromatografija (engl. <i>thin layer chromatography</i>)
TMS	tetrametilsilan
UPS	ultraljubičasta fotoelektronska spektroskopija (engl. <i>ultraviolet photoelectron spectroscopy</i>)
XPS	rendgenska fotoelektronska spektroskopija (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRR	rendgenska refleksija (engl. <i>X-ray reflectivity</i>)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. S. Datta, M. L. Saha, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **51** (2018) 2047–2063.
2. S. Casalini, C. A. Bortolotti, F. Leonardi, F. Biscarini, *Chem. Soc. Rev.* **46** (2017) 40–71.
3. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **105** (2005) 1103–1170.
4. L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri, C. Africh, G. Comelli, F. Esch, S. Hecht, L. Grill, *Nat. Chem.* **4** (2012) 215–220.
5. B. Lüssem, *Molecular Electronic Building Blocks Based on Self-Assembled Monolayers*, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum, Jülich, 2006.
6. G. M. Whitesides, J. K. Kriebel, J. C. Love, *Sci. Prog.* **88** (2005) 17–48.
7. F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **65** (2000) 151–257.
8. G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **254** (1991) 1312–1319.
9. M. Singh, N. Kaur, E. Comini, *J. Mater. Chem. C* **8** (2020) 3938–3955.
10. L. Newton, T. Slater, N. Clark, A. Vijayaraghavan, *J. Mater. Chem. C* **1** (2013) 376–393.
11. S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **21** (2009) 1407–1433.
12. L. Miozzo, A. Yassar, G. Horowitz, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 2513.
13. Q. Shen, H.-Y. Gao, H. Fuchs, *Nano Today* **13** (2017) 77–96.
14. X. Chen, H. Fuchs, *Soft Matter Nanotechnology: From Structure to Function*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2015.
15. M. Yuan, Y. Qiu, H. Gao, J. Feng, L. Jiang, Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **146** (2024) 7885–7904.
16. M. Sawatzki-Park, S.-J. Wang, H. Kleemann, K. Leo, *Chem. Rev.* **123** (2023) 8232–8250.
17. A. A. Virkar, S. Mannsfeld, Z. Bao, N. Stingelin, *Adv. Mater.* **22** (2010) 3857–3875.
18. G. Gallo, A. Mihanović, I. Rončević, R. Dinnebier, H. Vančik, *Polymer* **214** (2021) 123235.
19. L. Matasović, B. Panić, M. Bubaš, H. Vančik, I. Biljan, (n.d.).
20. I. Biljan, M. Kralj, T.M. Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 20267–20273.
21. T. Klačić, K. Varga, M. Kralj, I. Delač Marion, H. Vančik, I. Biljan, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **552** (2018) 110–117.

22. B. Panić, M. Koprivnjak, T. Marić, K. Majerová Varga, I. Biljan, *Colloid Interface Sci. Commun.* **45** (2021) 100539.
23. P. Bibulić, I. Rončević, K. Varga, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **1104** (2016) 85–90.
24. P. Bibulić, I. Rončević, M. Špadina, I. Biljan, H. Vančik, *J. Phys. Chem. A* **124** (2020) 10726–10735.
25. I. Rončević, P. Bibulić, H. Vančik, I. Biljan, *Struct. Chem.* **29** (2018) 1489–1497.
26. B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 797.
27. N. Cindro, Ž. Car, V. Petrović Peroković, M. Borovina, B. Panić, I. Kodrin, I. Biljan, *Heliyon* **9** (2023) e21781.
28. H. Vančik, *Aromatic C-Nitroso Compounds*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2013.
29. A. Baeyer, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **7** (1874) 1638–1640.
30. I. Biljan, H. Vančik, *Crystals* **7** (2017) 376.
31. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K.G. Orrell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1997) 2201–2206.
32. I. Biljan, I. Halasz, S. Milovac, H. Vančik, *Kem. Ind.* **61** (9-10) (2012) 427–434.
33. B. G. Gowenlock, W. Lüttke, *Q. Rev. Chem. Soc.* **12** (1958) 321–340.
34. T. A. J. W. Wajer, T. J. De Boer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **91** (1972) 565–577.
35. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, V. Šik, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1996) 191–197.
36. K. Nakamoto, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 1113–1118.
37. M. Irie, *Chem. Rev.* **100** (2000) 1683–1684.
38. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, I. Čaleta, E. Meštrović, S. Milovac, K. Mlinarić-Majerski, J. Veljković, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1576–1580.
39. I. Biljan, M. Kralj, T. M. Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 20267–20273.
40. A. Knežević, T. Medančić, S. Milovac, I. Biljan, I. Halasz, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* (2011) 21–24.
41. A. Maganjić, I. Šolić, S. Milovac, I. Halasz, I. Biljan, H. Vančik, *J. Phys. Org. Chem.* **27** (2014) 177–182.
42. K. Varga, N. Lešić, B. Bogović, M. Pisačić, B. Panić, I. Biljan, I. Novak, H. Vančik, *ChemistrySelect* **4** (2019) 4709–4717.
43. D. Beaudoin, J. D. Wuest, *Chem. Rev.* **116** (2016) 258–286.

44. I. Huskić, I. Halasz, T. Friščić, H. Vančik, *Green Chem.* **14** (2012) 1597.
45. B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Rev.* **104** (2004) 3315–3340.
46. G. H. Coleman, C. M. McCloskey, F. A. Stuart, *Org. Synth.* **25** (1945) 80.
47. D. Beaudoin, T. Maris, J.D. Wuest, *Nat. Chem.* **5** (2013) 830–834.
48. K. G. Orrell, D. Stephenson, J. H. Verlaque, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1990) 1297–1303.
49. R. R. Holmes, R. P. Bayer, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 3454–3456.
50. T. Emery, J. B. Neilands, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 4903–4904.
51. W. W. Wood, J. A. Wilkin, *Synth. Commun.* **22** (1992) 1683–1686.
52. B. Priewisch, K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 2350–2352.
53. F. E. Kempter, R. N. Castle, *J. Heterocycl. Chem.* **6** (1969) 523–531.
54. G.-W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7668.
55. N. P. Hacker, *Macromolecules* **26** (1993) 5937–5942.
56. R. Nietzki, F. Kehrmann, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **20** (1887) 613–616.
57. B. Nath, W.-H. Li, J.-H. Huang, G.-E. Wang, Z. Fu, M.-S. Yao, G. Xu, *CrystEngComm* **18** (2016) 4259–4263.
58. I. Biljan, T. Medančić, M. Kralj, T. Mišić Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **86** (2013) 83–94.
59. J. E. Greene, *Appl. Phys. Rev.* **2** (2015) 011101.
60. W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.* **1**(6) (1946) 513–538.
61. J. Sagiv', *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1) (1980) 92–98.
62. R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (3) (1987) 733–740.
63. C. Vericat, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005) 3258.
64. J. J. Gooding, F. Mearns, W. Yang, J. Liu, *Electroanalysis* **15** (2003) 81–96.
65. L. Miozzo, A. Yassar, G. Horowitz, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 2513.
66. C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 1805.
67. H. Wolf, H. Ringsdorf, E. Delamarche, T. Takami, H. Kang, B. Michel, C. Gerber, M. Jaschke, H.-J. Butt, E. Bamberg, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 7102–7107.
68. L. H. Dubois, R.G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43** (1992) 437–463.
69. A. Ulman, *Chem. Rev.* **96** (1996) 1533–1554.

70. C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 321–335.
71. H. A. Biebuyck, G. Whitesides', *Langmuir* **9** (7) (1993) 1766–1770.
72. C. Vericat, M. E. Vela, G. A. Benitez, J. A. M. Gago, X. Torrelles, R. C. Salvarezza, *J. Phys. Condens. Matter* **18** (2006) R867–R900.
73. J. W. Ciszek, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **17** (2005) 5684–5690.
74. Y. Choi, Y. Jeong, H. Chung, E. Ito, M. Hara, J. Noh, *Langmuir* **24** (2008) 91–96.
75. K. M. Beardmore, J. D. Kress, N. Grønbech-Jensen, A. R. Bishop, *Chem. Phys. Lett.* **286** (1998) 40–45.
76. Y. Yourdshahyan, H. K. Zhang, A. M. Rappe, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 081405.
77. T. Hayashi, Y. Morikawa, H. Nozoye, *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 7615–7621.
78. X. Torrelles, C. Vericat, M. E. Vela, M. H. Fonticelli, M. A. Daza Millone, R. Felici, T.-L. Lee, J. Zegenhagen, G. Muñoz, J. A. Martín-Gago, R. C. Salvarezza, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 5586–5594.
79. D. S. Karpovich, G. J. Blanchard, *Langmuir* **10** (1994) 3315–3322.
80. N. Camillone, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, P. Eisenberger, G. Scoles, *Langmuir* **12** (1996) 2737–2746.
81. P. Schwartz, F. Schreiber, P. Eisenberger, G. Scoles, *Surf. Sci.* **423** (1999) 208–224.
82. M. Buck, M. Grunze, F. Eisert, J. Fischer, F. Träger, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **10** (1992) 926–929.
83. G. Haehner, C. Woell, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir* **9** (1993) 1955–1958.
84. G. E. Poirier, W. P. Fitts, J. M. White, *Langmuir* **17** (2001) 1176–1183.
85. H. Kondoh, C. Kodama, H. Sumida, H. Nozoye, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 1175–1184.
86. G. E. Poirier, *Langmuir* **13** (1997) 2019–2026.
87. S. Xu, P. E. Laibinis, G. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 9356–9361.
88. C. S. Park, R. Colorado, A. C. Jamison, T. R. Lee, *Thiol-Based Self-Assembled Monolayers: Formation, Organization, and the Role of Adsorbate Structure*, Elsevier, 2016.
89. F. Terán Arce, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *Electrochimica Acta* **44** (1998) 1053–1067.
90. G. E. Poirier, E. D. Pylant, *Science* **272** (1996) 1145–1148.
91. G. E. Poirier, *Langmuir* **15** (1999) 1167–1175.
92. G. E. Poirier, *Chem. Rev.* **97** (1997) 1117–1128.

93. Q. Guo, F. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 19074.
94. M. Hong, Y. Yokota, N. Hayazawa, E. Kazuma, Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* **124** (2020) 13141–13149.
95. P. Maksymovych, D. C. Sorescu, J. T. Yates, *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 146103.
96. O. Cavalleri, A. Hirstein, K. Kern, *Surf. Sci.* **340** (1995) L960-L964.
97. G. E. Poirier, M. J. Tarlov, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 10966–10970.
98. J. A. M. Sondag-Huethorst, C. Schonenberger, L. G. J. Fokkink, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 6826–6834.
99. C. Schoenenberger, J. A. M. Sondag-Huethorst, J. Jorritsma, L. G. J. Fokkink, *Langmuir* **10** (1994) 611–614.
100. Q. Jin, J. A. Rodriguez, C. Z. Li, Y. Darici, N. J. Tao, *Surf. Sci.* **425** (1999) 101–111.
101. J. F. Kang, A. Ulman, S. Liao, R. Jordan, G. Yang, G. Liu, *Langmuir* **17** (2001) 95–106.
102. L. Duan, S. J. Garrett, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 9812–9816.
103. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1998) 797–804.
104. M. N. Chaudhari, *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.* **9** (2021) 5215–5232.
105. A. E. Ares, *Thin Films*, IntechOpen, 2021.
106. O. O. Abegunde, E. T. Akinlabi, O. P. Oladijo, S. Akinlabi, A. U. Ude, *AIMS Mater. Sci.* **6** (2019) 174–199.
107. M. C. Rao, M. S. Shekhawat, *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.* **22** (2013) 576–582.
108. T. Nimalan, M. R. Begam, *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec.* **13** (1) (2024) 59–66.
109. P. Sheng, B. Wang, R. Li, *J. Semicond.* **39** (2018) 011006.
110. M. A. Butt, *Coatings* **12** (2022) 1115.
111. K. T. Chaudhary, *Thin Film Deposition: Solution Based Approach*, IntechOpen, 2021.
112. D. Levy, M. Zayat, *The Sol-Gel Handbook*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2015.
113. Y. Diao, L. Shaw, Z. Bao, S. C. B. Mannsfeld, *Energy Env. Sci* **7** (2014) 2145–2159.
114. S. Nambiar, J. T. W. Yeow, *Biosens. Bioelectron.* **26** (2011) 1825–1832.
115. T. Nezakati, A. Seifalian, A. Tan, A. M. Seifalian, *Chem. Rev.* **118** (2018) 6766–6843.
116. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977) 578.
117. G. Malliaras, R. Friend, *Phys. Today* **58** (2005) 53–58.
118. S. R. Forrest, *Org. Electron.* **4** (2003) 45–48.

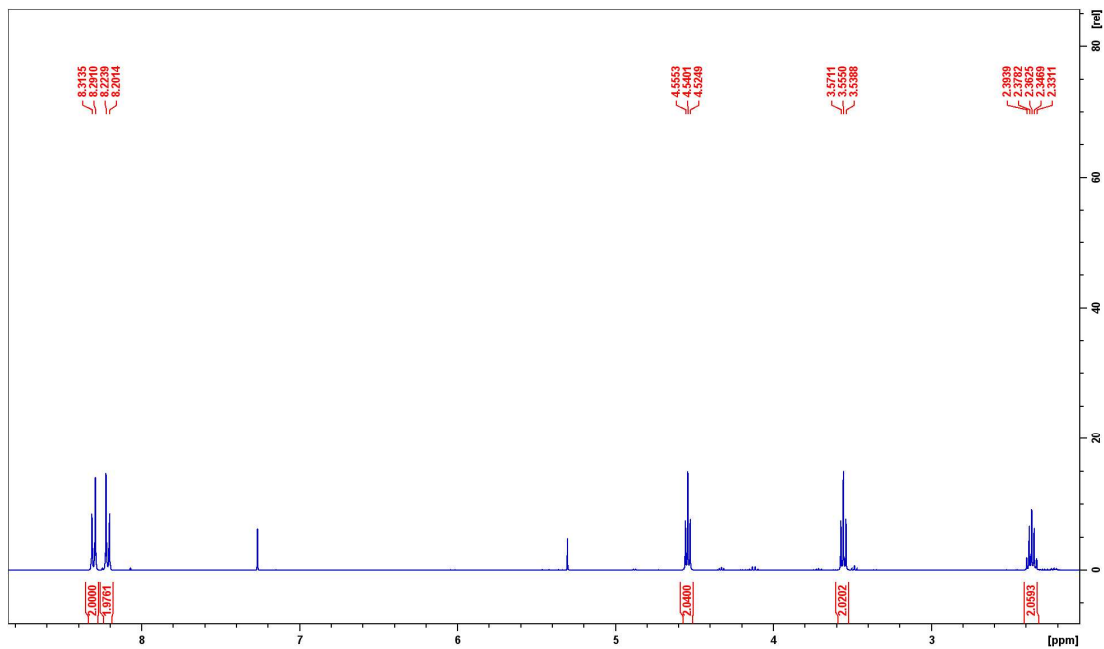
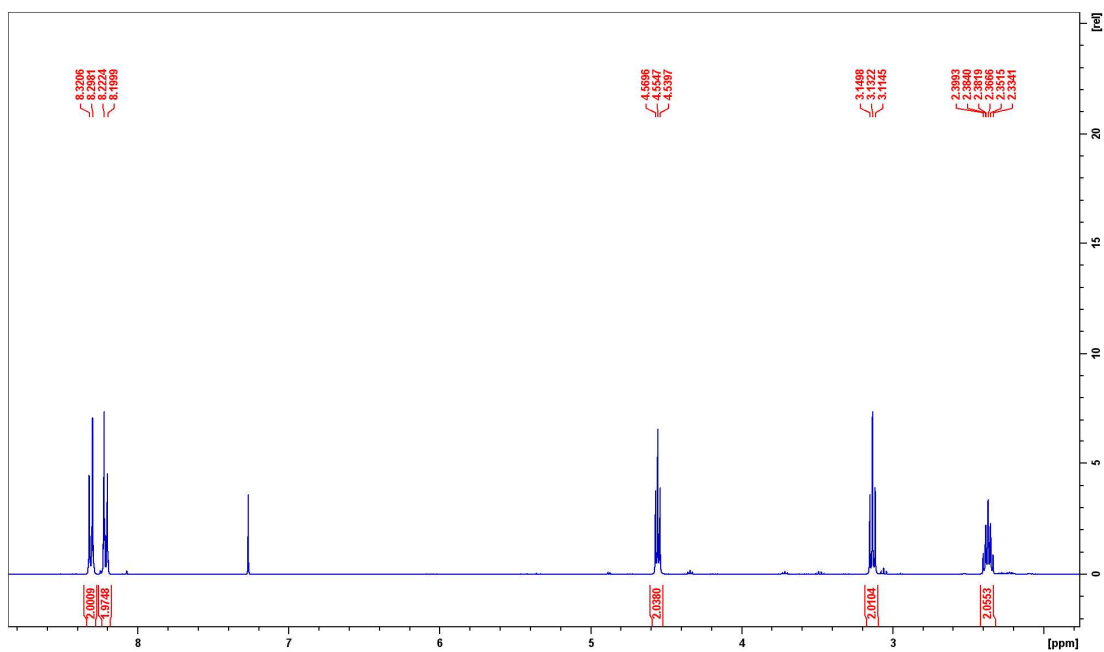
119. P. Kar, *Doping in Conjugated Polymers*, John Wiley and Sons, New Jersey, 2013.
120. J. Mei, Y. Diao, A. L. Appleton, L. Fang, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 6724–6746.
121. M. Li, M. Liu, F. Qi, F. R. Lin, A. K.-Y. Jen, *Chem. Rev.* **124** (2024) 2138–2204.
122. P. Drude, *The Theory of Optics*, Dover, New York, 1959.
123. A. Rothen, *Rev. Sci. Instrum.* **16** (1945) 26–30.
124. P. Durgapal, J. R. Ehrstein, N. V. Nguyen, *Conf. Proc.* **449** (1998) 121–131.
125. K. Hinrichs, K.-J. Eichhorn, *Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films*, Springer, 2018.
126. Y. Gupta, P. Arun, *Int. J. Phys.* **3** (2014) 8–11.
127. D. Gonçalves, E. A. Irene, *Quím. Nova* **25** (2002) 794–800.
128. K. Pedersen, *Ellipsometry*, Institute of Physics and Nanotechnology, Aalborg University, 2004.
129. A. T. S. Wee, X. Yin, C. S. Tang, *Introduction to Spectroscopic Ellipsometry of Thin Film Materials: Instrumentation, Data Analysis, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2022.
130. M. Fox, *Optical Properties of Solids*, 2nd ed, Oxford University Press, 2010.
131. B. Bhushan, O. Marti, *Scanning Probe Microscopy – Principle of Operation, Instrumentation and Probes*, Springer, Berlin, 2008.
132. G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930–933.
133. S. N. Magonov, M. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis*, 1st ed., Wiley, 1995.
134. G. Mir, M. Sadeghi, M. Sayaf, *AFM, SPM, STM and TEM Techniques: Brilliant Techniques in Characterization of Block Copolymer Self-Assembly Nanostructures*, 2014.
135. B. Voigtländer, *Scanning Probe Microscopy: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy*, Springer Berlin, 2015.
136. T. Müller, B. Bhushan, S. Kawata, *Appl. Scanning Probe Methods VI*, Springer, Berlin, 2007.
137. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57–61.
138. V. L. Mironov, *Fundamentals of the Scanning Probe Microscopy*, Institute for Physics of Microstructures, Nizhniy Novgorod, 2004).
139. D. W. Pohl, *IBM J. Res. Dev.* **30** (1986) 417–427.
140. R. N. Jagtap, A.H. Ambre, *Indian J. Eng. Mater. Sci.* **13** (2006) 368–384.
141. N. Jalili, K. Laxminarayana, *Mechatronics* **14** (2004) 907–945.

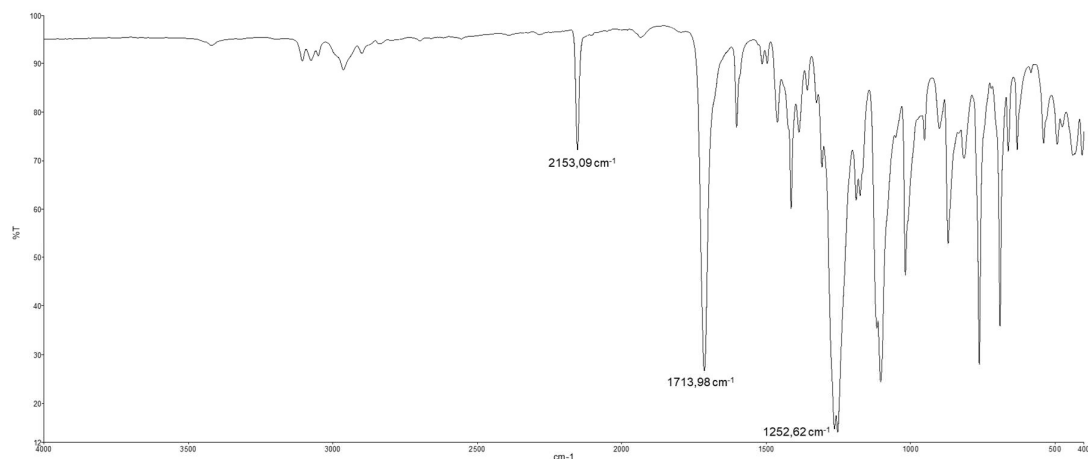
142. JPK instruments, *Nanowizard AFM Handbook*, 2004.
143. G. Friedbacher, H. Bubert, *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*, Wiley, 2011.
144. M. D. Shepherd, M. K. Kharel, M. A. Bosserman, J. Rohr, *Curr. Protoc. Microbiol.* **18** (2010).
145. G. Wübbeler, M. Marschall, E. Rühl, B. Kästner, C. Elster, *Meas. Sci. Technol.* **33** (2022) 035402.
146. S. Mastel, A. A. Govyadinov, T. V. A. G. De Oliveira, I. Amenabar, R. Hillenbrand, *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015) 023113.
147. C. Nan, W. Yue, L. Tao, X. Yang, *Appl. Spectrosc. Rev.* **56** (2021) 531–552.
148. I. De Wolf, *MRS Online Proc. Libr.* **615** (2000) 811.
149. L. Gasparov, T. Jegorel, L. Loetgering, S. Middey, J. Chakhalian, *J. Raman Spectrosc.* **45** (2014) 465–469.
150. R. J. Nemanich, *MRS Proc.* **69** (1986) 23.
151. N. Van Velson, H. Zobeiri, X. Wang, *J. Phys. Chem. C* **127** (2023) 2995–3004.
152. Y. Yuan, T. R. Lee, G. Bracco, B. Holst, *Surface Science Techniques*, Springer, Berlin, 2013.
153. S. Han, R. Yang, C. Li, L. Yang, *Appl. Sci.* **9** (2019) 566.
154. A. I. Vogel, B. S. Furniss, *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., J. Wiley & sons, New York, 1991.
155. M.-M. Jose, *Pirahna cleaning-glass surfaces*, McMaster University, Canada, 2014.
156. H. G. Schmidt, *ACS Chem. Health Saf.* **29** (2022) 54–61.
157. M. H. Dishner, M. M. Ivey, S. Gorer, J. C. Hemminger, F. J. Feher, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **16** (1998) 3295–3300.
158. A. H. Al-Bayati, K. G. Orrman-Rossiter, J. A. Van Den Berg, D. G. Armour, *Surf. Sci.* **241** (1991) 91–102.
159. *Cleaning Procedures for Silicon Wafers*, UC Irvine, Canada.
160. *General Description of HOPG*, NanoandMore GMBH.
161. R. Bai, N. L. Tolman, Z. Peng, H. Liu, *Langmuir* **39** (2023) 12159–12165.
162. J. M. Tour, L. Jones, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. Atre, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 9529–9534.
163. P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **12** (1931) 593–601.
164. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi B* **15** (1966) 627–637.

165. B. Panić, *Dizajn funkcionalnih materijala temeljenih na aromatskim sustavima s azo i azodioksidnim poveznicama*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2024.
166. P. Bibulić, I. Rončević, V. Bermanec, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017).
167. L. Nuić, B. Panić, L.-K. Pereković, I. Šrut Rakić, M. Kralj, A. Mihanović, H. Vančik, I. Biljan, *Polymer* **271** (2023) 125795.
168. E.-N. Athanasopoulou, N. Nianias, Q. K. Ong, F. Stellacci, *Nanoscale* **10** (2018) 23027–23036.
169. I. Amenabar, S. Poly, W. Nuansing, E. H. Hubrich, A. A. Govyadinov, F. Huth, R. Krutokhvostov, L. Zhang, M. Knez, J. Heberle, A. M. Bittner, R. Hillenbrand, *Nat. Commun.* **4** (2013) 2890.
170. L. Nuić, A. Senkić, Ž. Car, E. Asić, N. Vujičić, M. Kralj, I. Biljan, *Langmuir* **41** (2025) 3066–3077.
171. H. Kondoh, M. Iwasaki, T. Shimada, K. Amemiya, T. Yokoyama, T. Ohta, M. Shimomura, S. Kono, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 066102.
172. H. H. Jung, Y. D. Won, S. Shin, K. Kim, *Langmuir* **15** (1999) 1147–1154.
173. K. Rajalingam, L. Hallmann, T. Strunskus, A. Bashir, C. Wöll, F. Tucek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 4390.
174. L. Hallmann, A. Bashir, T. Strunskus, R. Adelung, V. Staemmler, Ch. Wöll, F. Tucek, *Langmuir* **24** (2008) 5726–5733.
175. H. Gojzewski, M. Kappl, A. Ptak, *Langmuir* **33** (2017) 11862–11868.
176. C. D. Bain, J. Evall, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 7155–7164.
177. P. Cyganik, M. Buck, W. Azzam, C. Wöll, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 4989–4996.
178. B. P. Lloyd, P. N. Bartlett, R. J. K. Wood, *Langmuir* **31** (2015) 9325–9330.
179. S. Casalini, M. Berto, C. A. Bortolotti, G. Foschi, A. Operamolla, M. D. Lauro, O. H. Omar, A. Liscio, L. Pasquali, M. Montecchi, G. M. Farinola, M. Borsari, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** (2015) 3902–3909.
180. M. Nakayama, N. A. Kautz, T. Wang, H. Yuan, S. J. Sibener, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 6298–6306.
181. Y.-T. Tao, C.-C. Wu, J.-Y. Eu, W.-L. Lin, K.-C. Wu, C. Chen, *Langmuir* **13** (1997) 4018–4023.
182. W. Azzam, A. Bashir, A. Terfort, T. Strunskus, C. Wöll, *Langmuir* **22** (2006) 3647–3655.

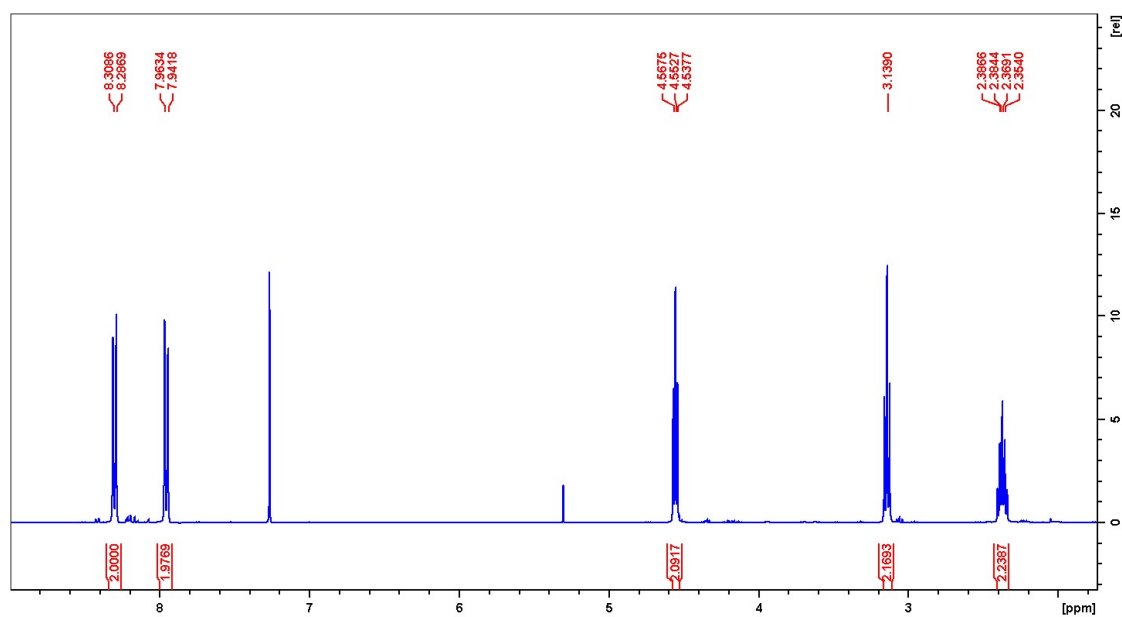
-
183. G. Yang, G. Liu, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 8746–8759.
184. L. Matasović, B. Panić, M. Bubaš, H. Vančik, I. Biljan, I. Rončević, *J. Mater. Chem. C* **10** (2022) 5433–5446.
185. L. Matasović, B. Panić, M. Bubaš, H. Vančik, I. Biljan, I. Rončević, *J. Mater. Chem. C* **10** (2022) 5433–5446.
186. J.Y. Na, B. Kang, D. H. Sin, K. Cho, Y. D. Park, *Sci. Rep.* **5** (2015) 13288.
187. T.-Y. Chen, E. M. Woo, S. Nagarajan, *Sci. Rep.* **10** (2020) 4062.

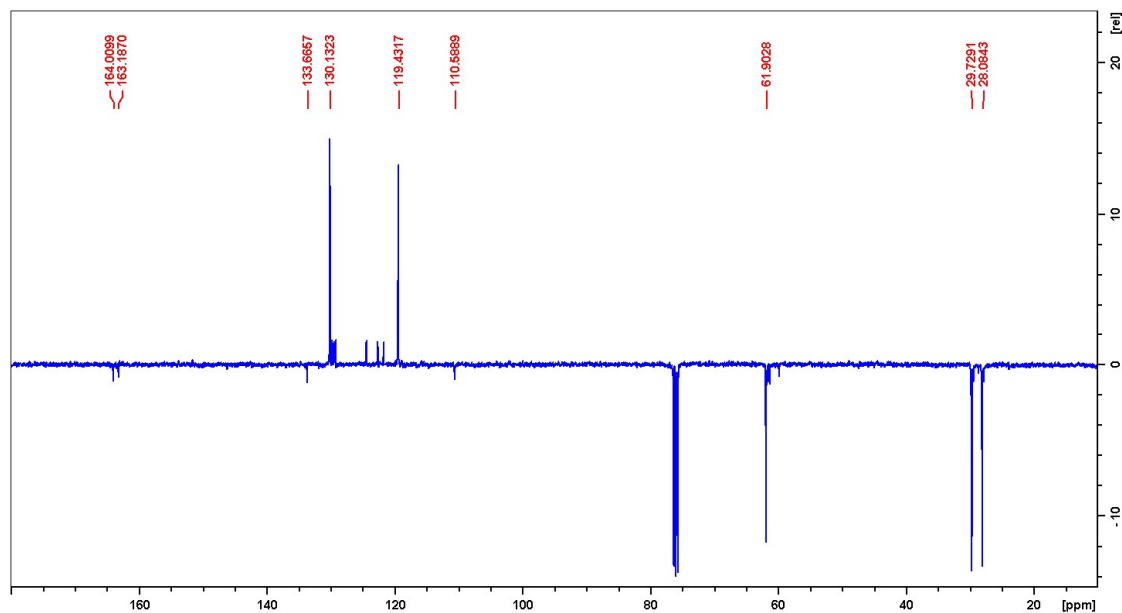
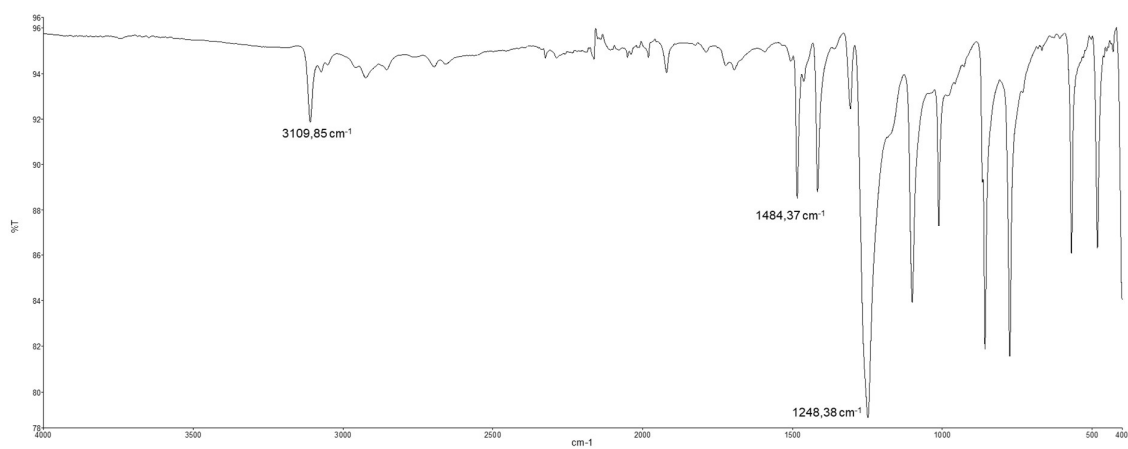
§ 8. DODATAK

Slika D1. ¹H NMR spektar 3-bromopropil-4-nitrobenzoata (**1a**) u CDCl₃.Slika D2. ¹H NMR spektar 3-tiocijanatopropil-4-nitrobenzoata (**1b**) u CDCl₃.

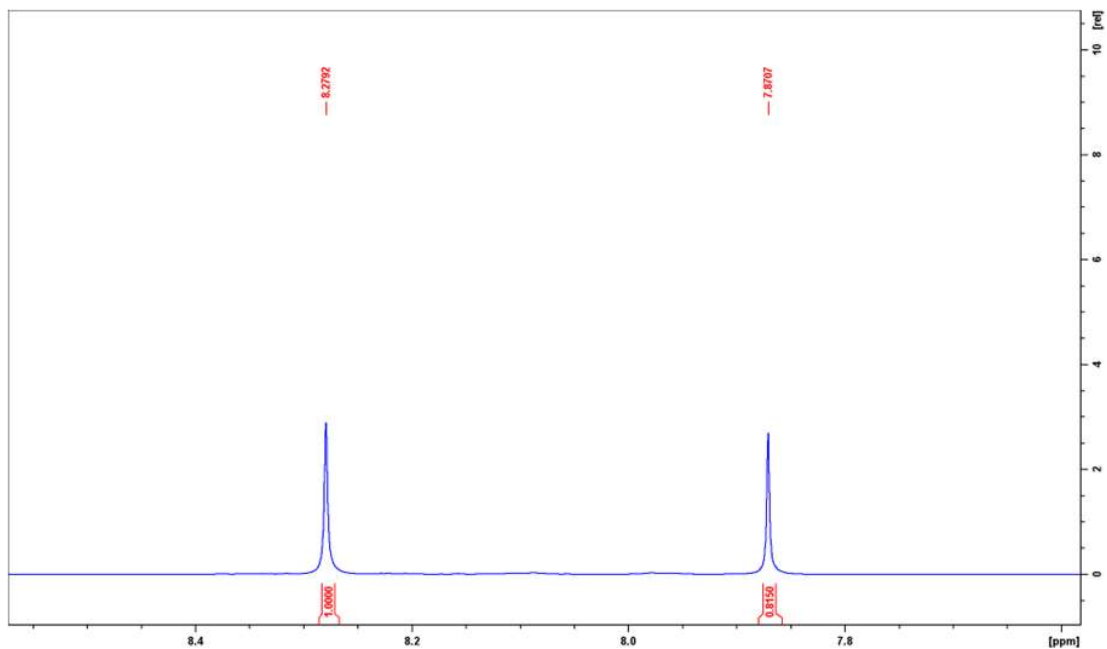
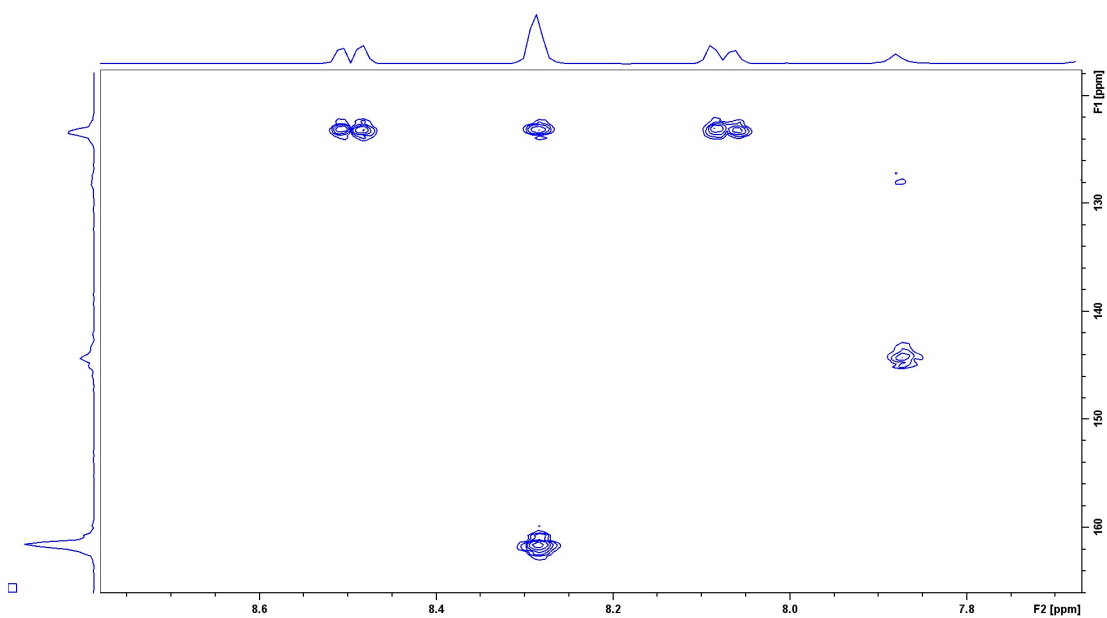


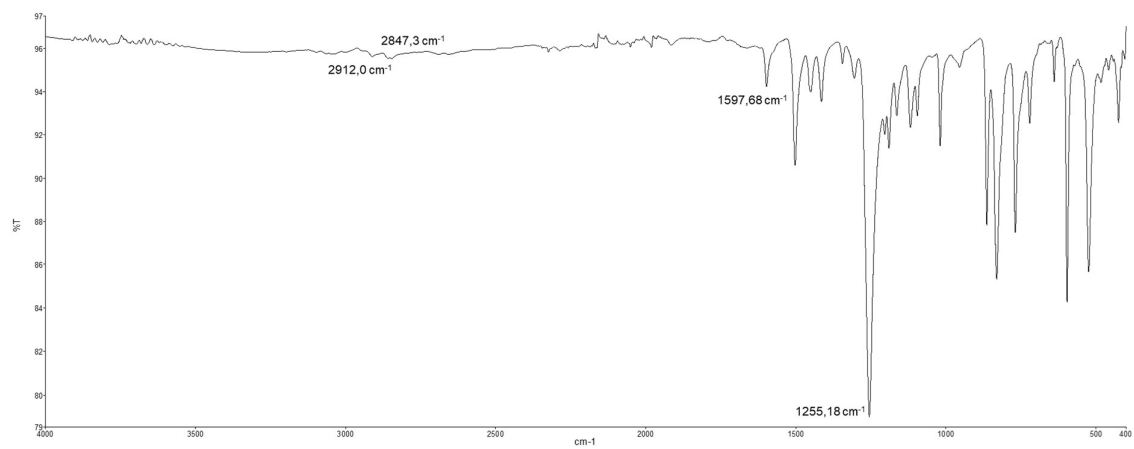
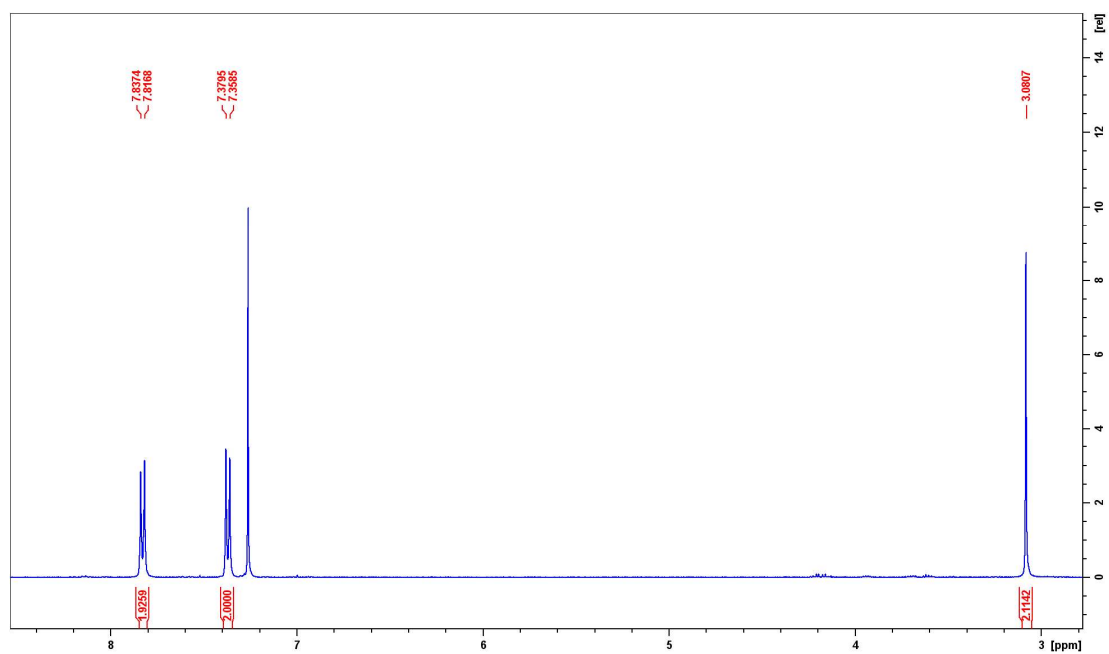
Slika D3. IR (ATR) spektar 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (1).

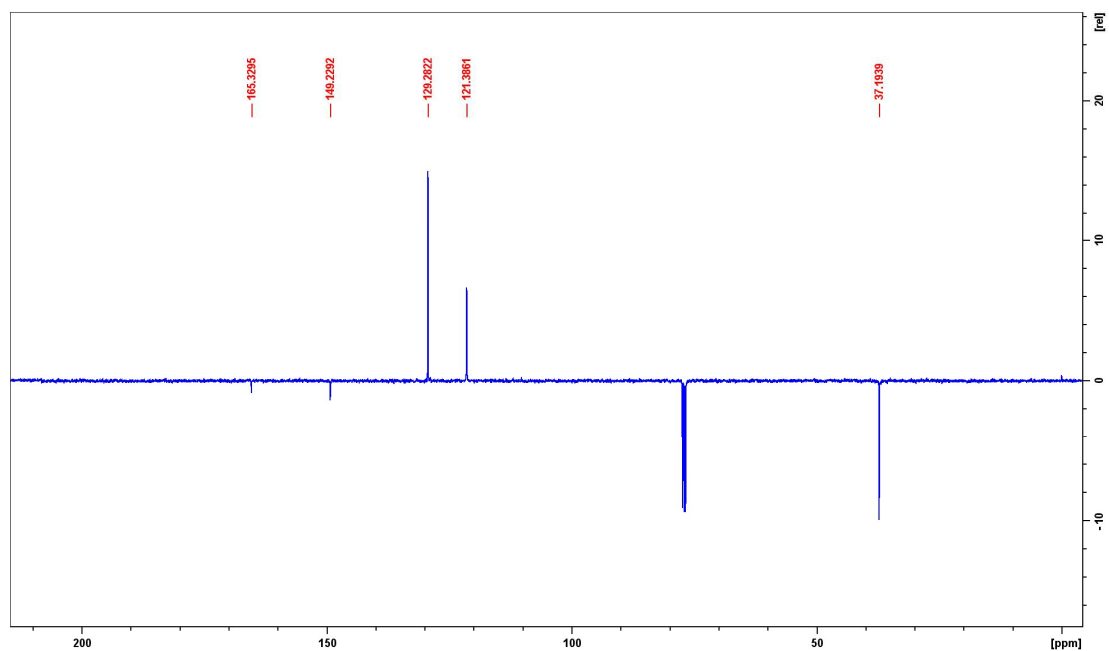
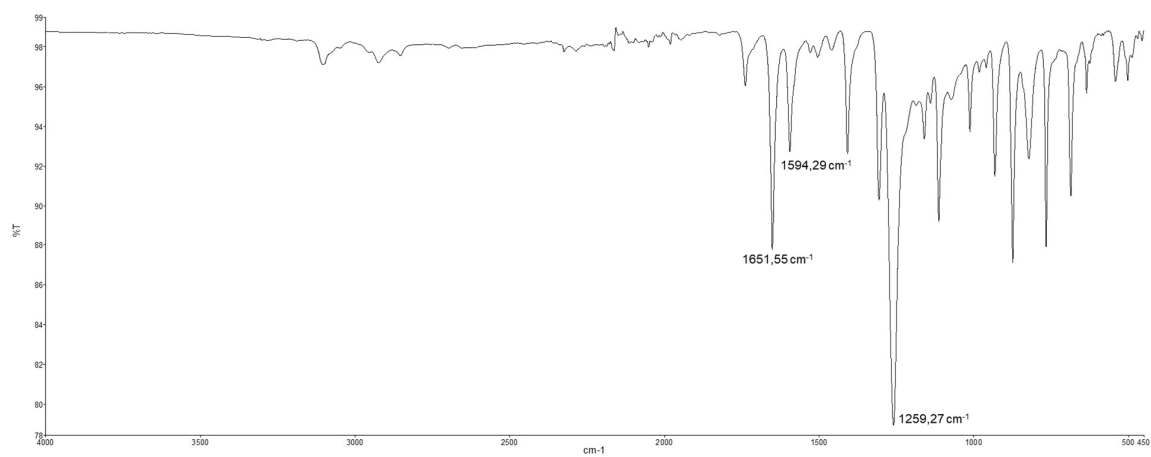
Slika D4. ¹H NMR spektar 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (1) u CDCl₃.

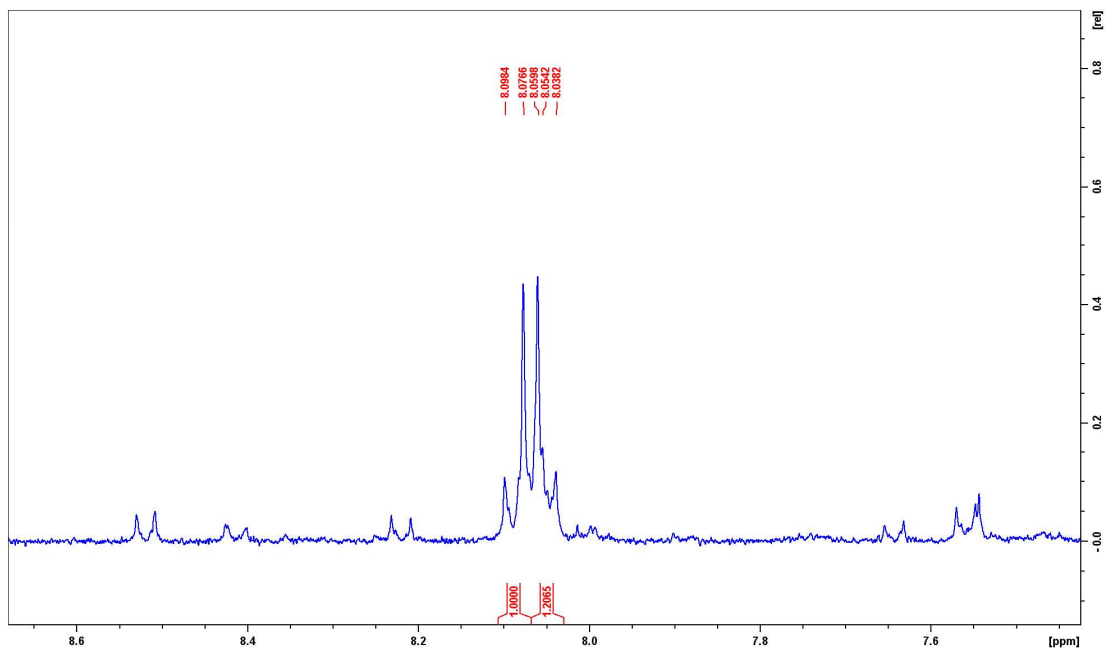
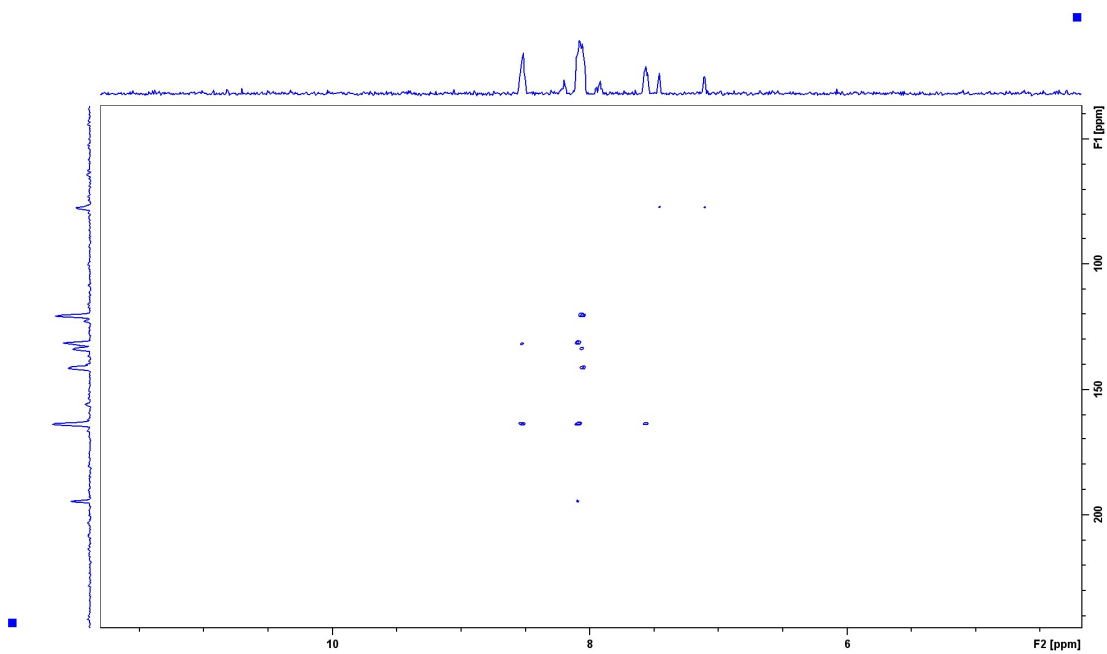
Slika D5. ¹³C NMR spektar 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (1) u CDCl₃.

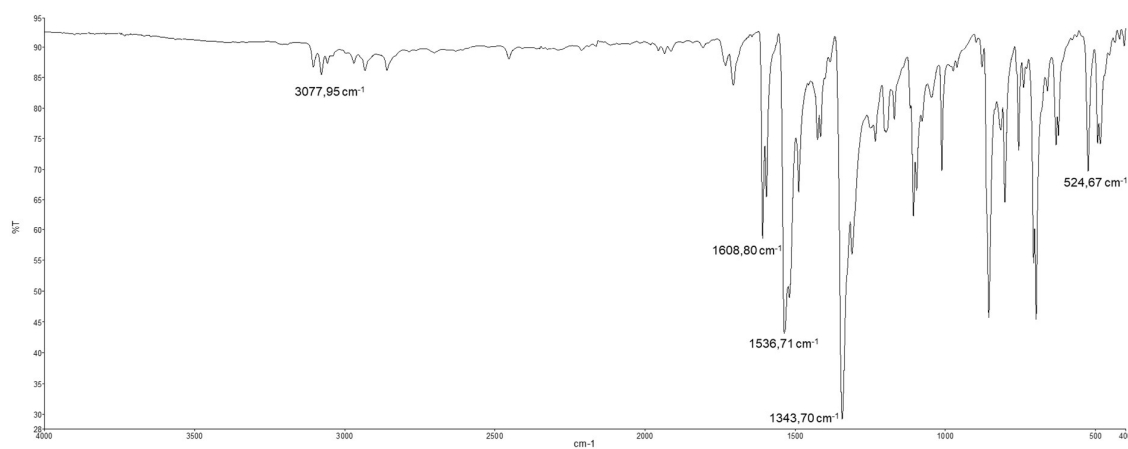
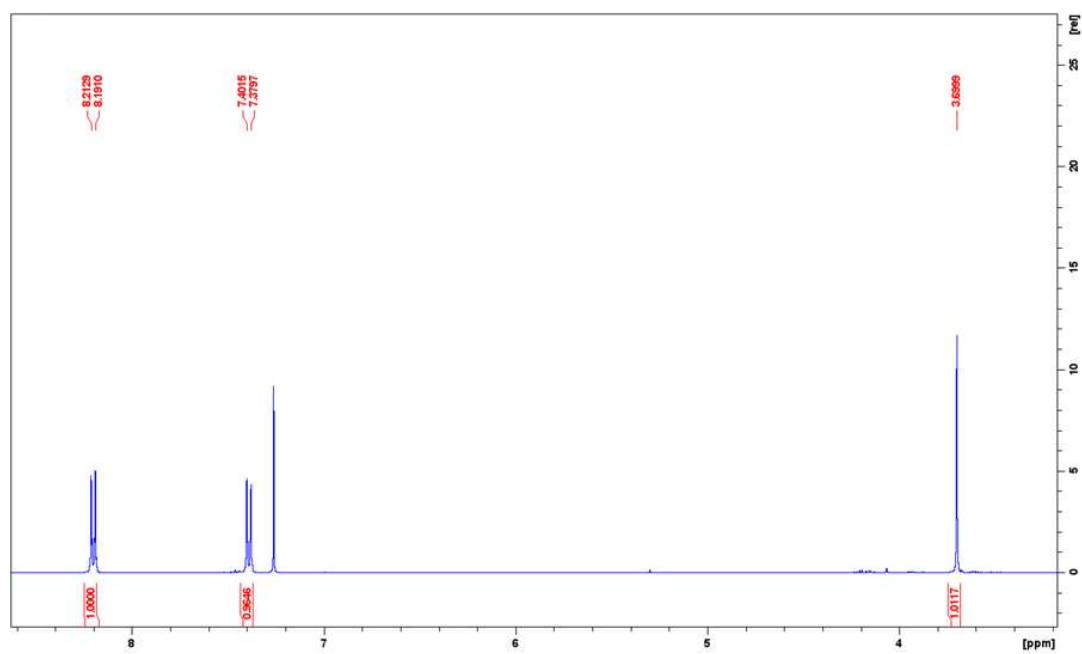
Slika D6. IR (ATR) spektar 1,4-dinitrozobenzena (2).

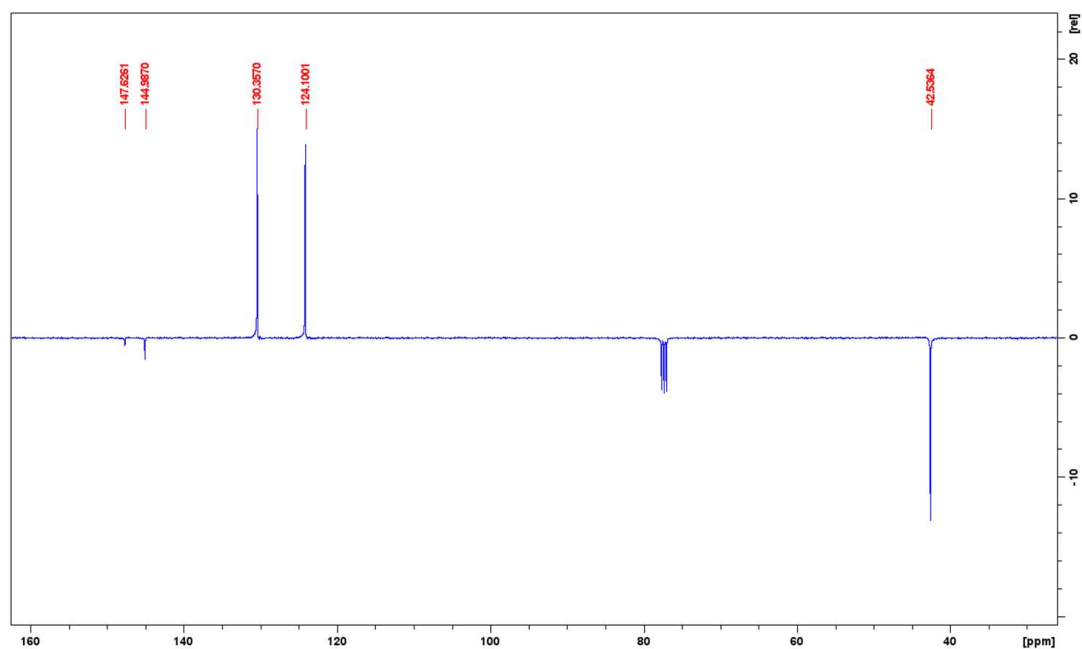
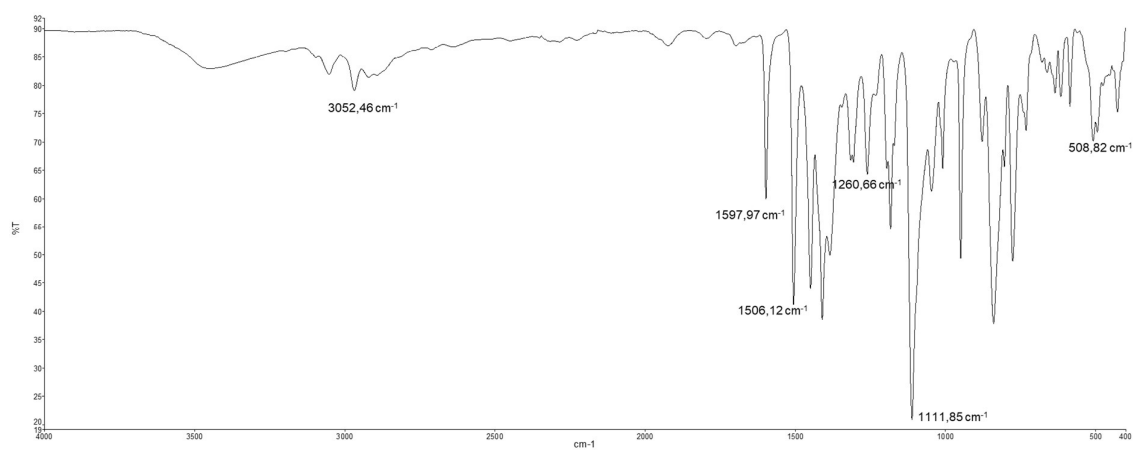
Slika D7. ^1H NMR spektar 1,4-dinitrozobenzena (**2**) u DMSO-d_6 .Slika D8. ^1H - ^{13}C HMBC NMR spektar 1,4-dinitrozobenzena (**2**) u DMSO-d_6 .

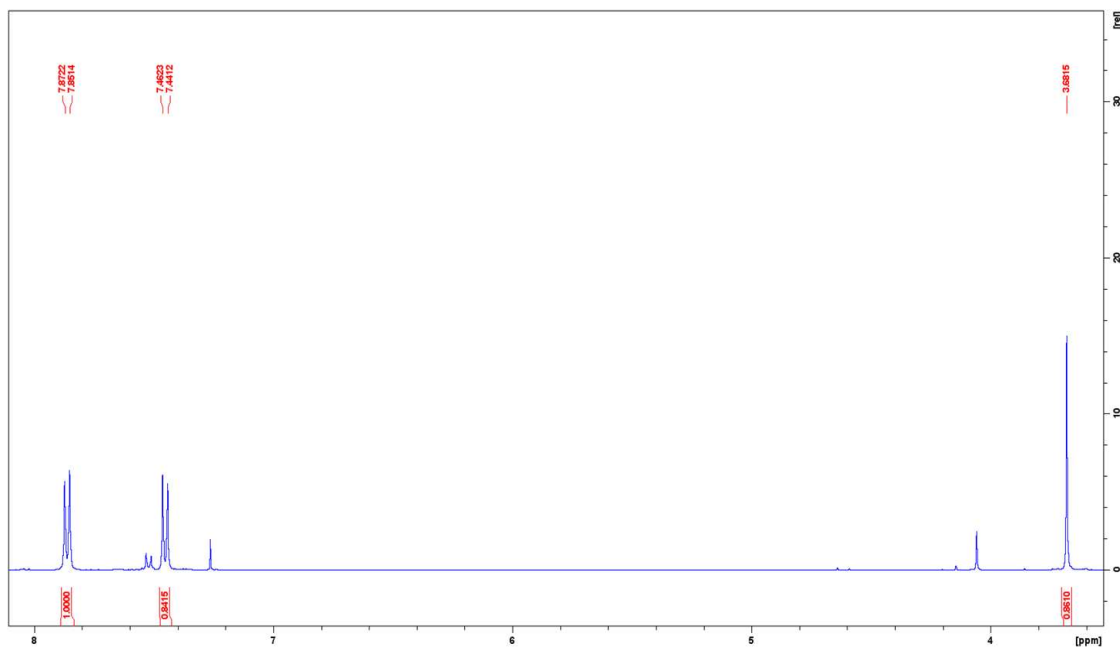
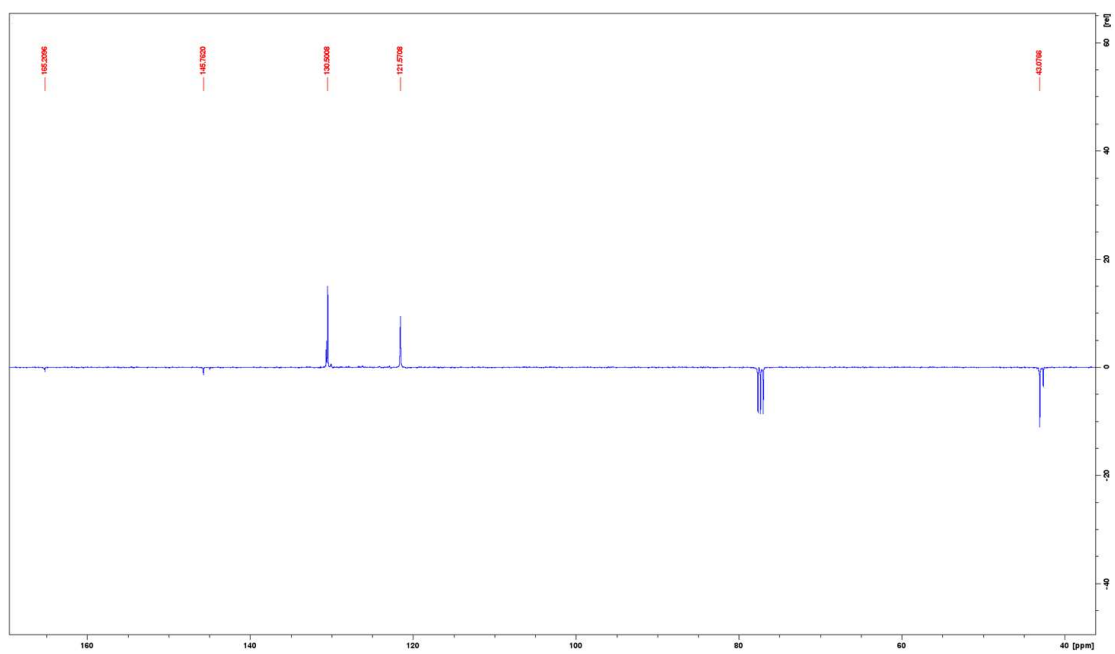
Slika D9. IR (ATR) spektar bis(4-nitrozofenil)etana (**3**).Slika D10. ¹H NMR spektar bis(4-nitrozofenil)etana (**3**) u CDCl₃.

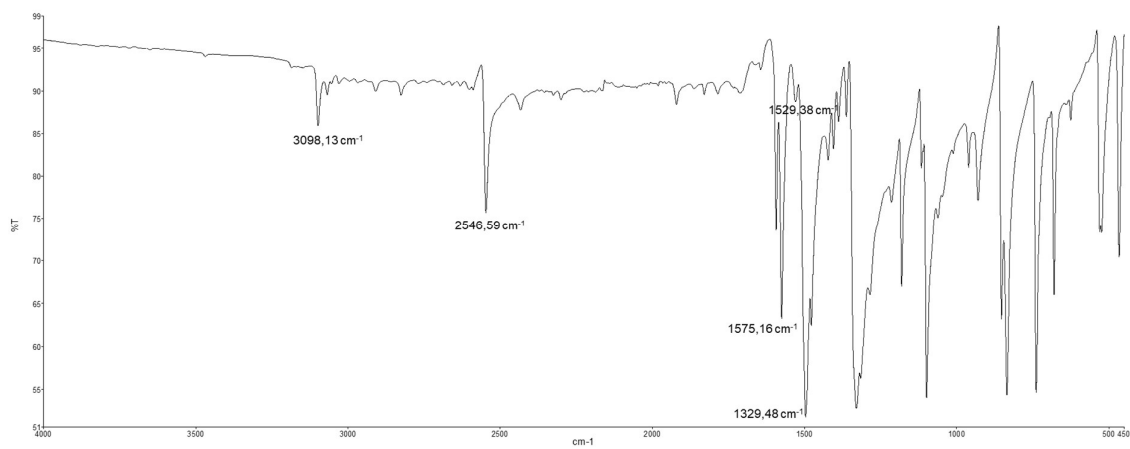
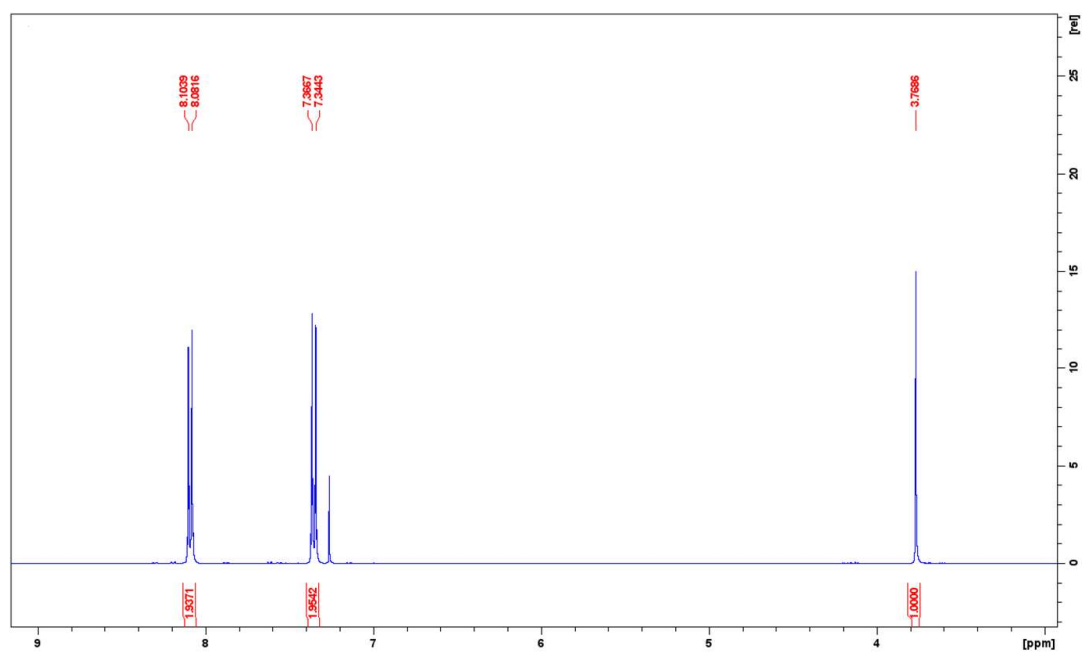
Slika D11. ^{13}C NMR spektar bis(4-nitrozofenil)etana (**3**) u CDCl_3 .Slika D12. IR (ATR) spektar bis(4-nitrozofenil)metanona (**4**).

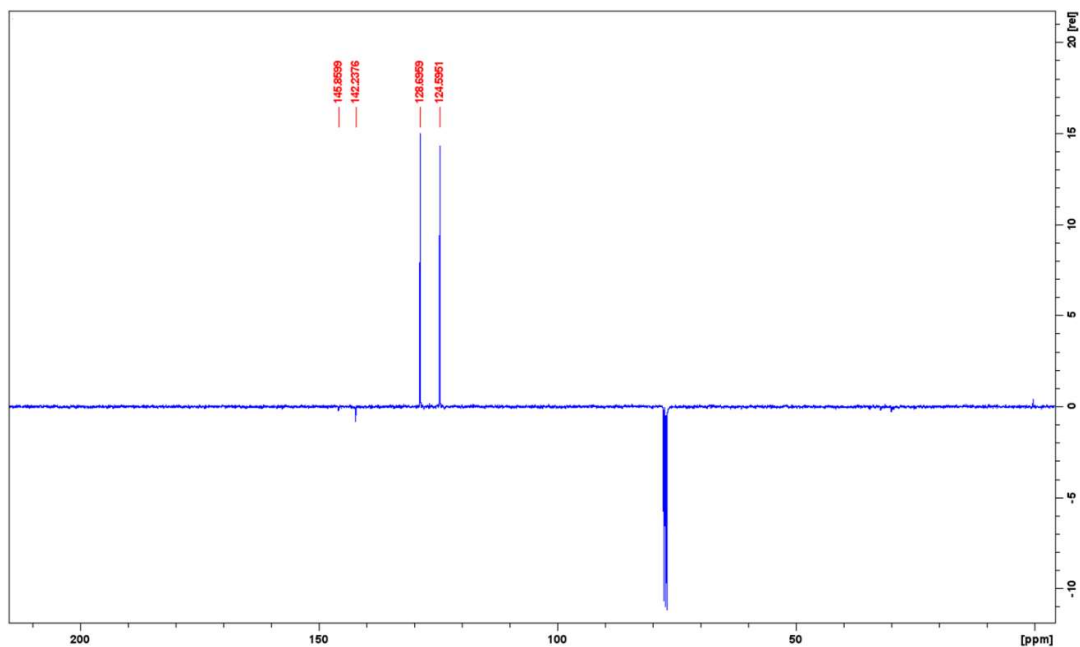
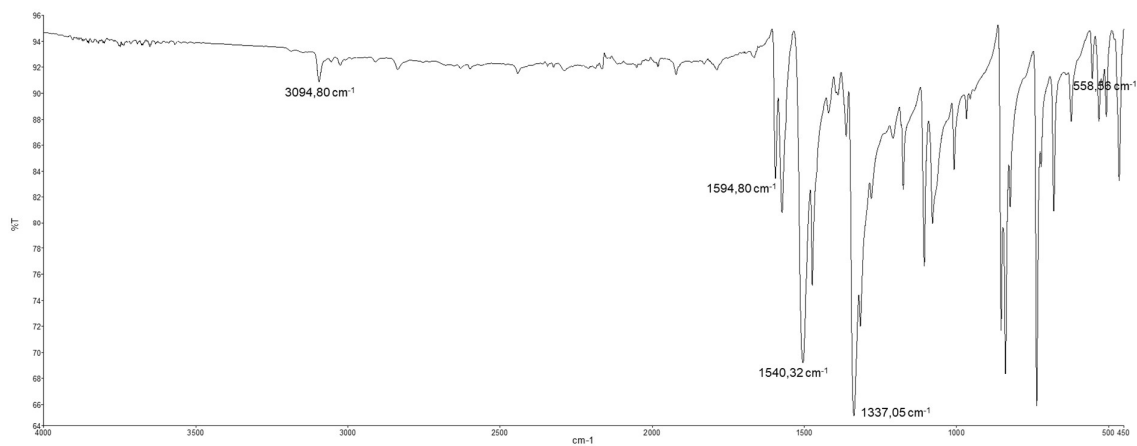
Slika D13. ¹H NMR spektar bis(4-nitrozofenil)metanona (4) u CDCl₃.Slika D14. ¹H-¹³C HMBC NMR spektar bis(4-nitrozofenil)metanona (4) u CDCl₃.

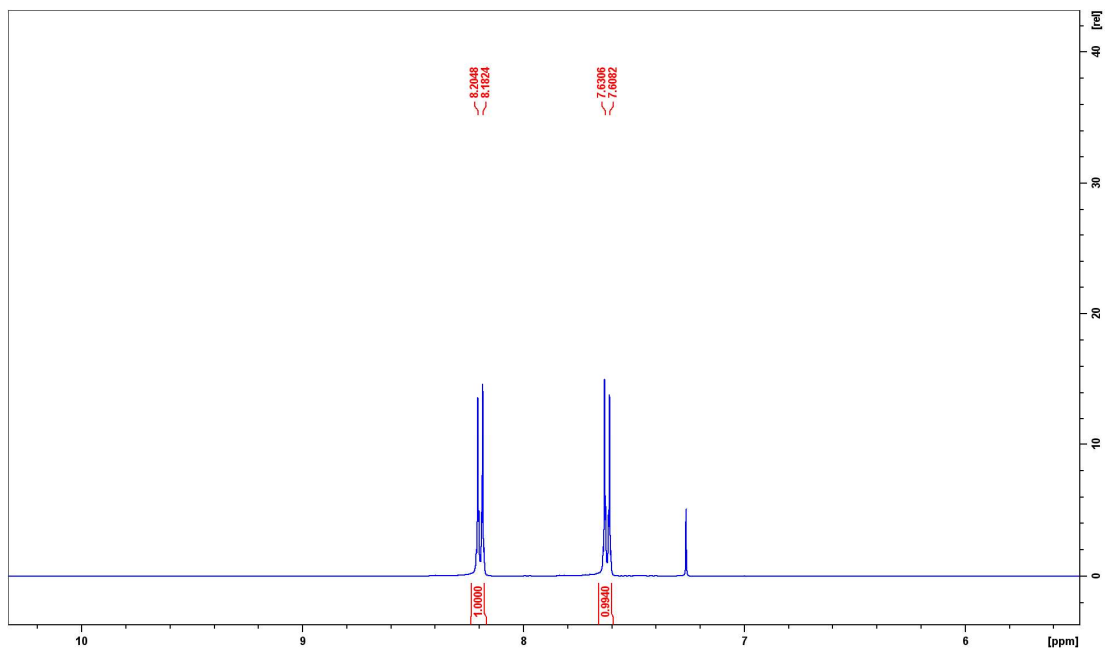
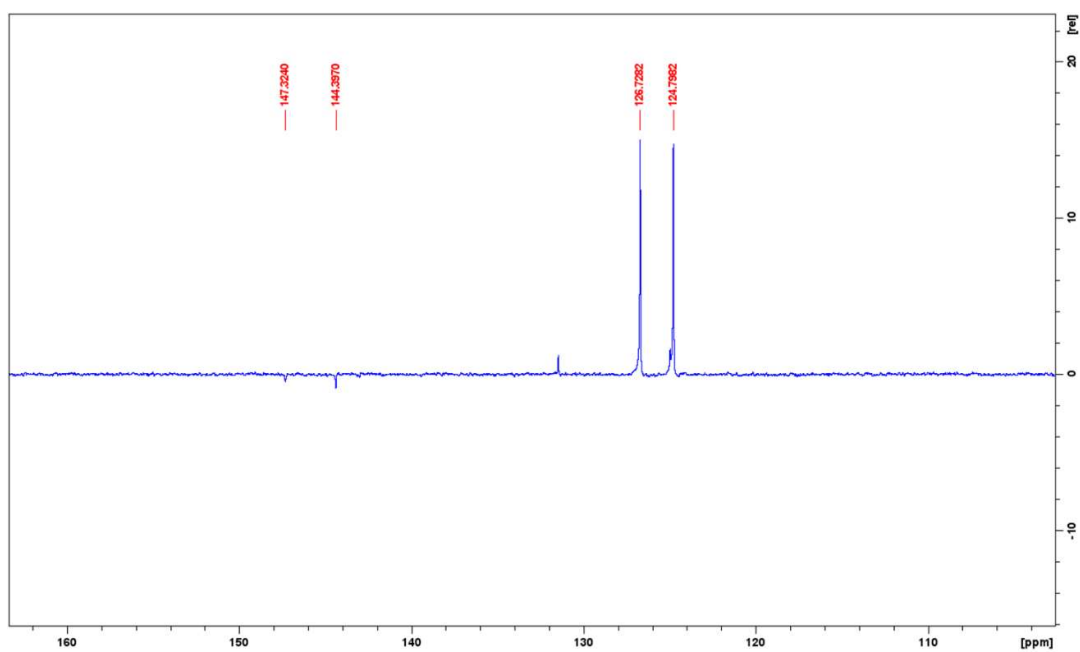
Slika D15. IR (ATR) spektar bis(4-nitrobenzil)disulfida (**5a**).Slika D16. ¹H NMR spektar bis(4-nitrobenzil)disulfida (**5a**) u CDCl₃.

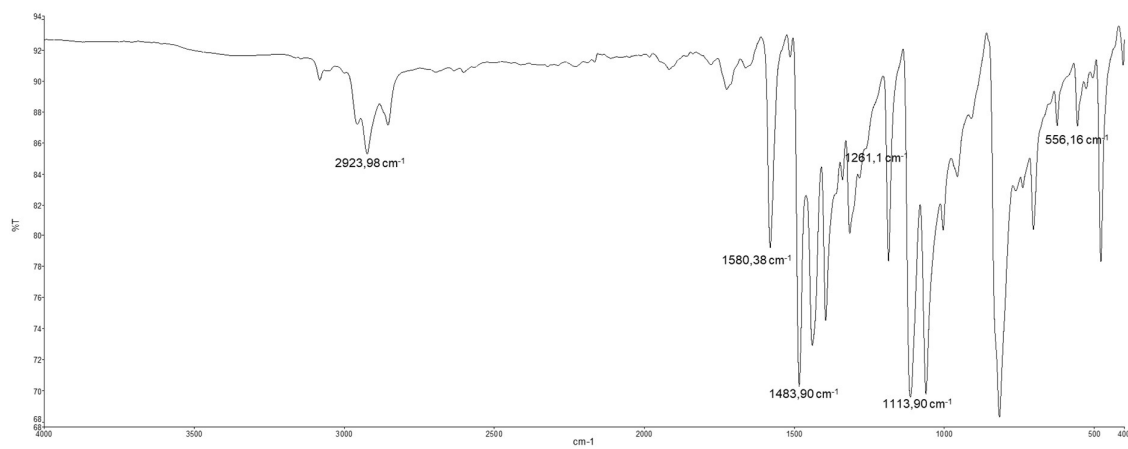
Slika D17. ^{13}C NMR spektar bis(4-nitrobenzil)disulfida (**5a**) u CDCl_3 .Slika D18. IR (ATR) spektar bis(4-nitrozobenzil)disulfida (**5**).

Slika D19. ^1H NMR spektar bis(4-nitrozobenzil)disulfida (**5**) u CDCl_3 .Slika D20. ^{13}C NMR spektar bis(4-nitrozobenzil)disulfida (**5**) u CDCl_3 .

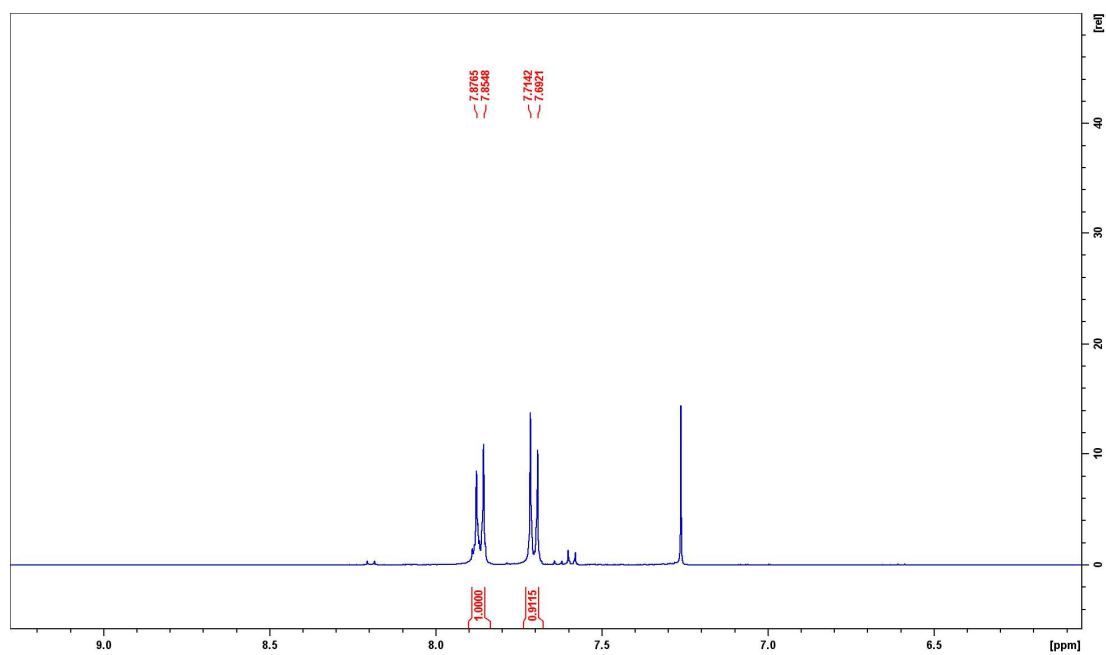
Slika D21. IR (ATR) spektar 4-nitrofenil tiola (**6a**).Slika D22. ¹H NMR spektar 4-nitrofenil tiola (**6a**) u CDCl₃.

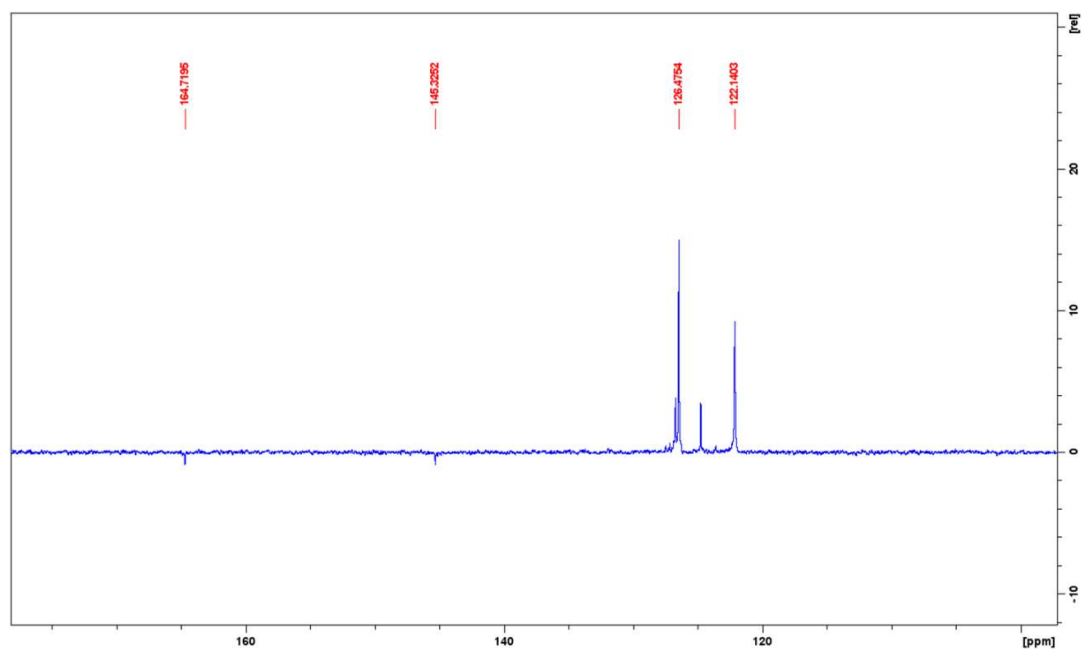
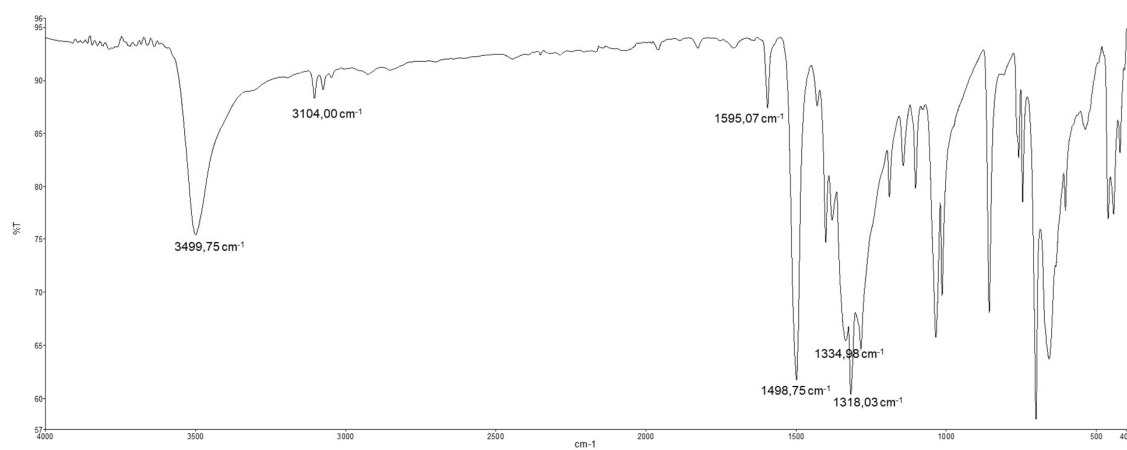
Slika D23. ^{13}C NMR spektar 4-nitrofenil tiola (**6a**) u CDCl_3 .Slika D24. IR (ATR) spektar bis(4-nitrofenil) disulfida (**6b**).

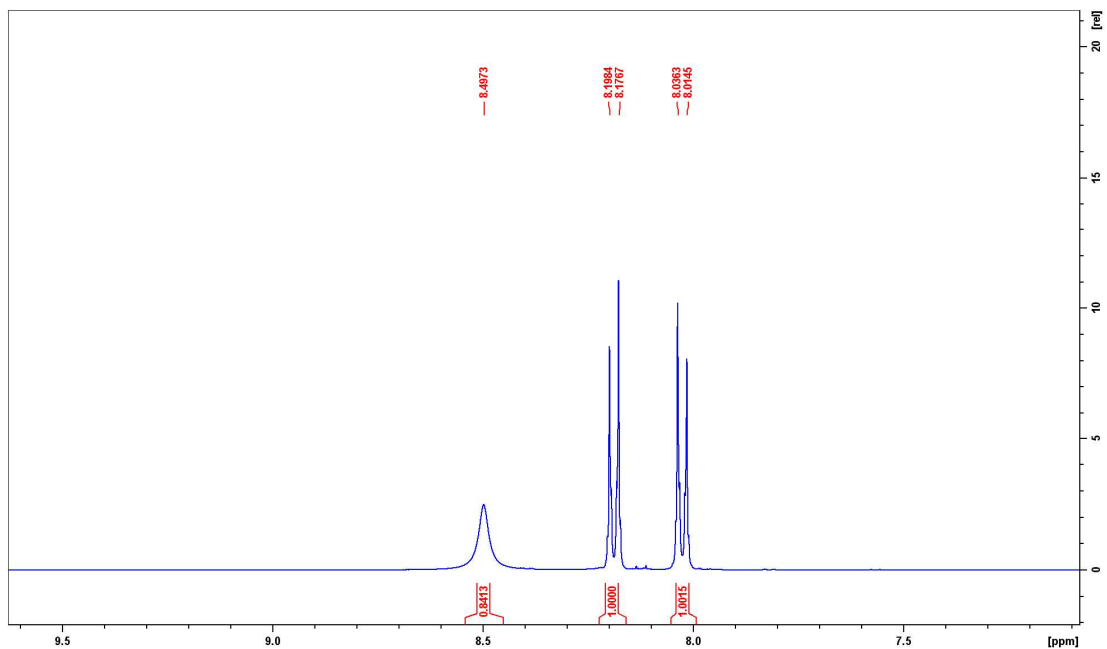
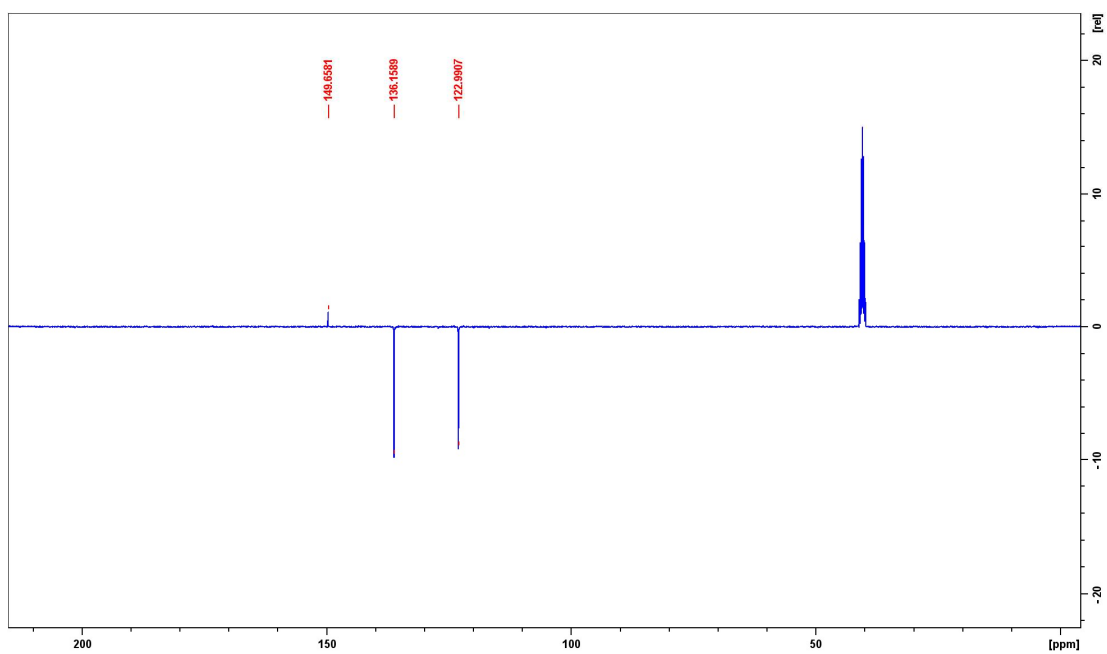
Slika D25. ^1H NMR spektar bis(4-nitrofenil) disulfida (**6b**) u CDCl_3 .Slika D26. ^{13}C NMR spektar bis(4-nitrofenil) disulfida (**6b**) u CDCl_3 .

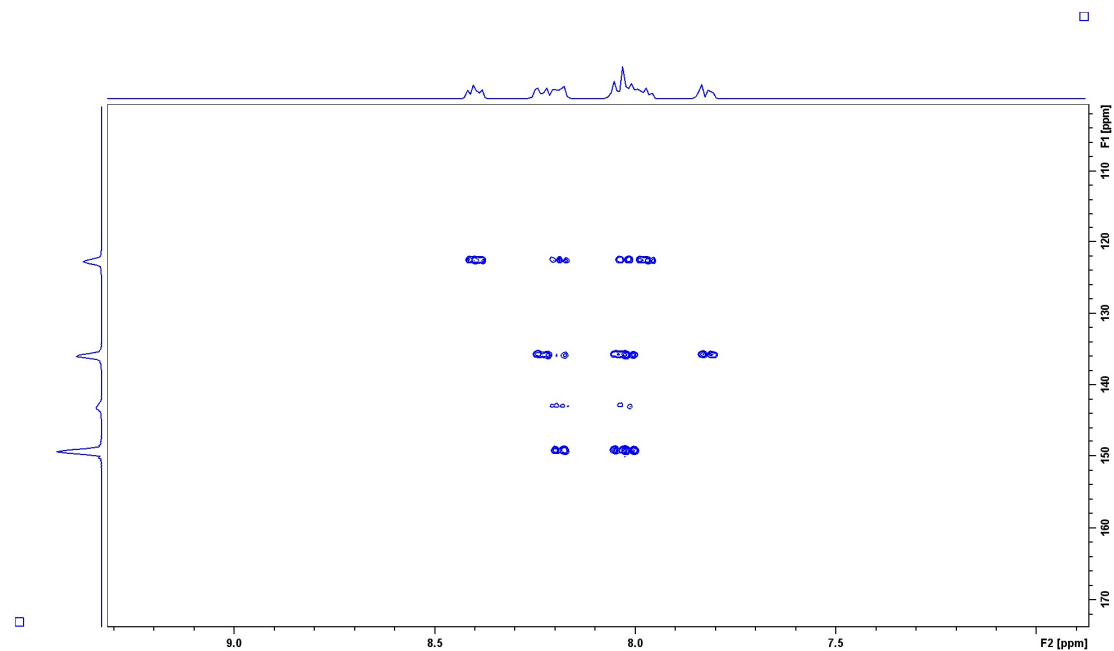
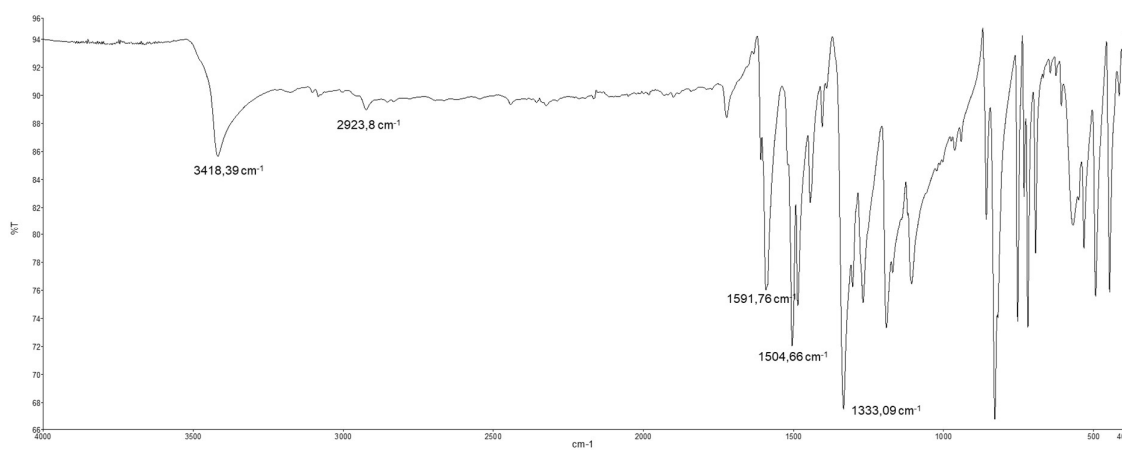


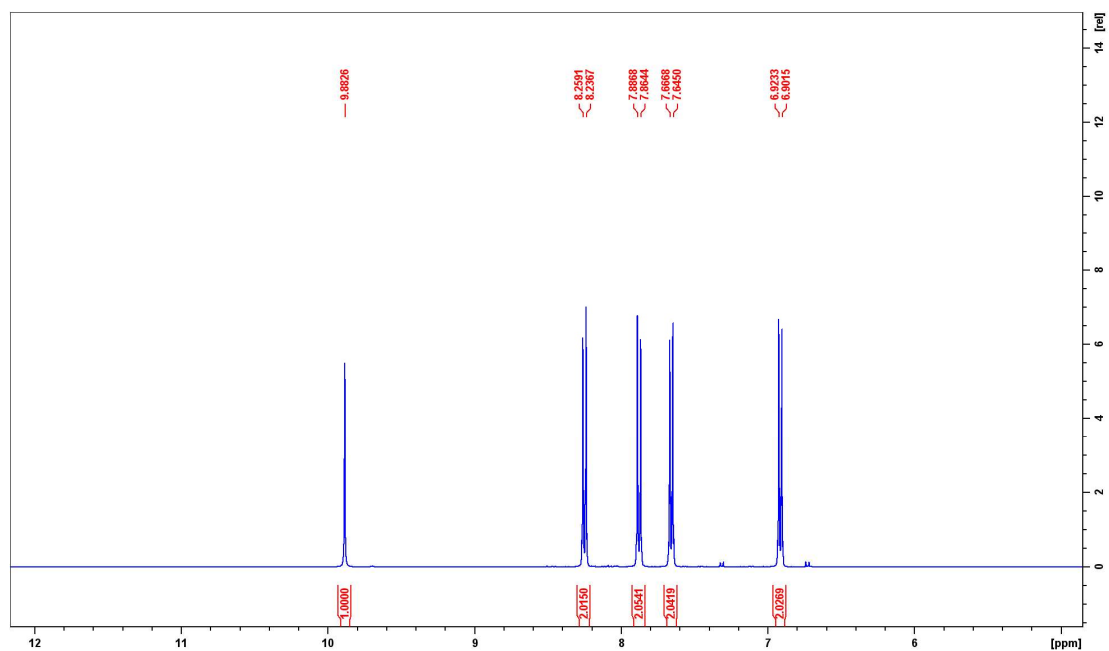
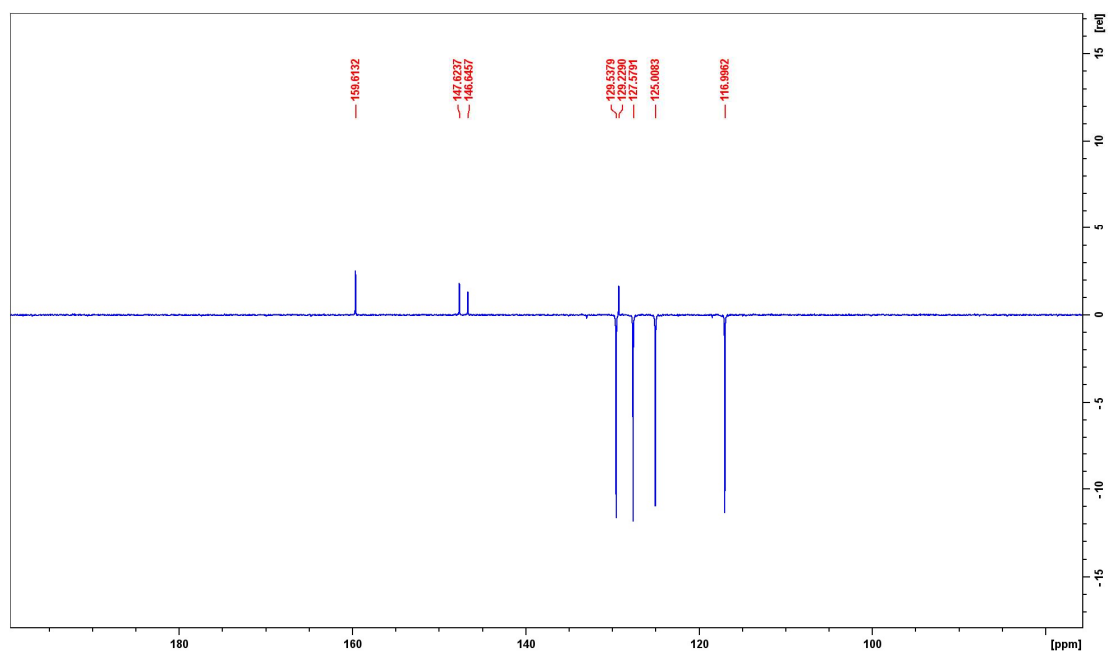
Slika D27. IR (ATR) spektar bis(4-nitrozofenil) disulfida (6).

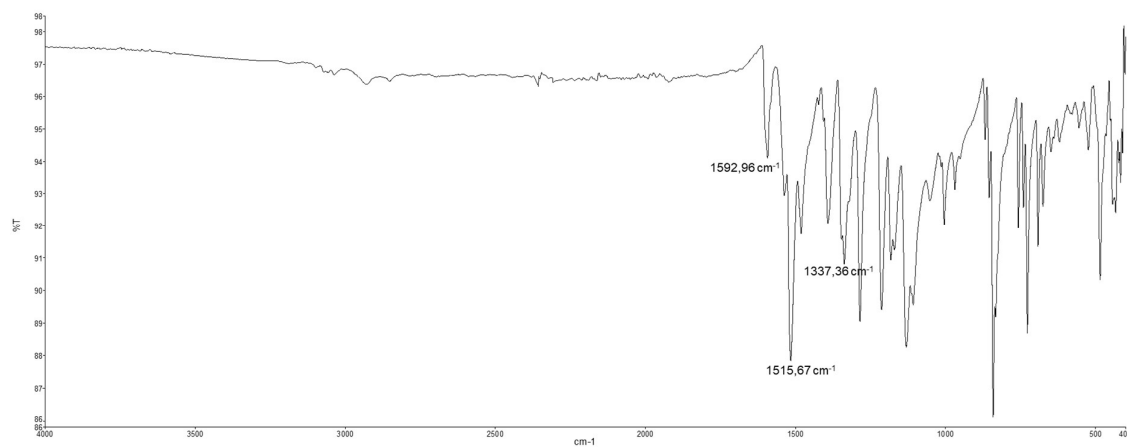
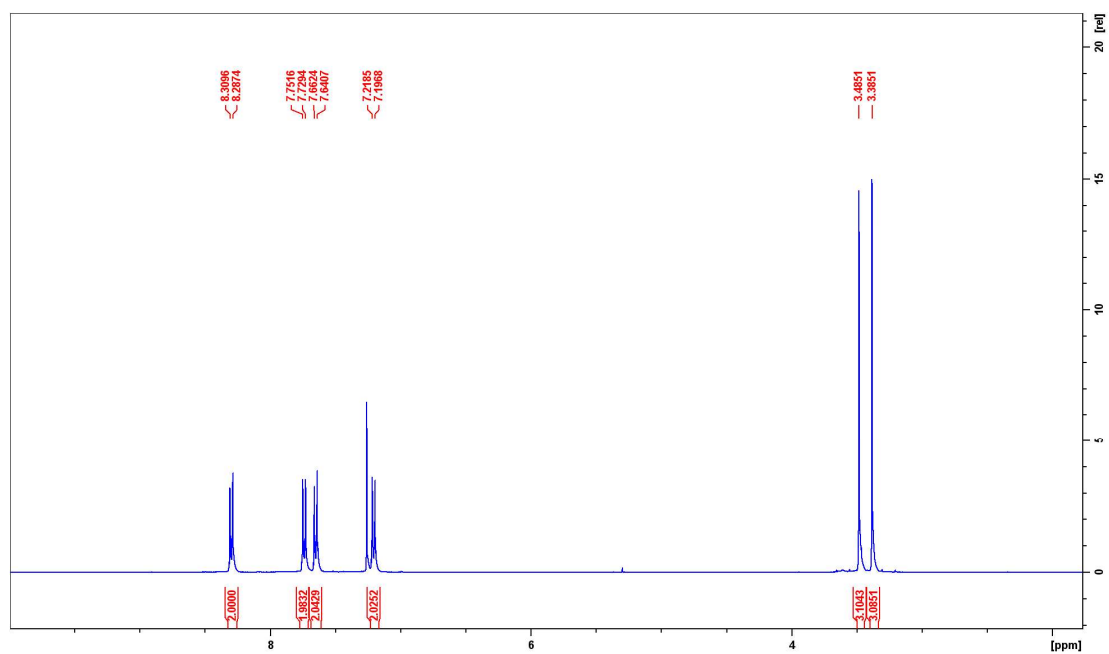
Slika D28. ¹H NMR spektar bis(4-nitrozofenil) disulfida (6) u CDCl₃.

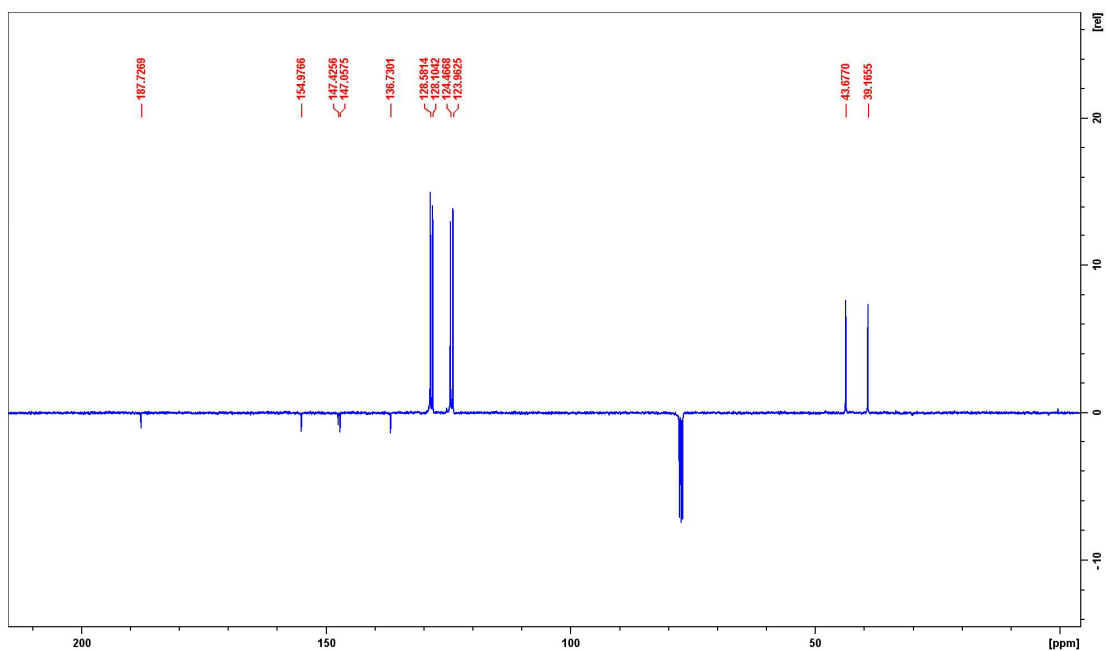
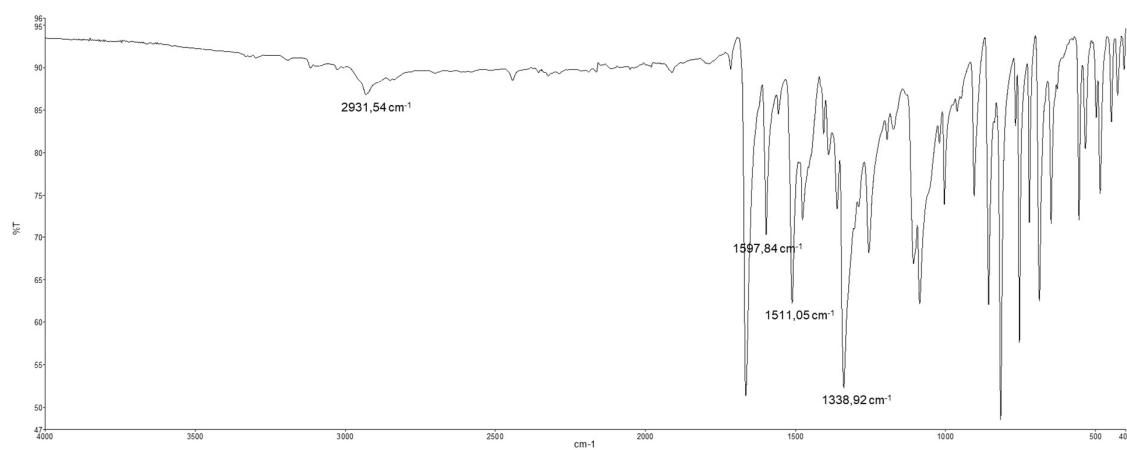
Slika D29. ^{13}C NMR spektar bis(4-nitrozofenil) disulfida (**6**) u CDCl_3 .Slika D30. IR (ATR) spektar 4-nitrofenilboronske kiseline (**7a**).

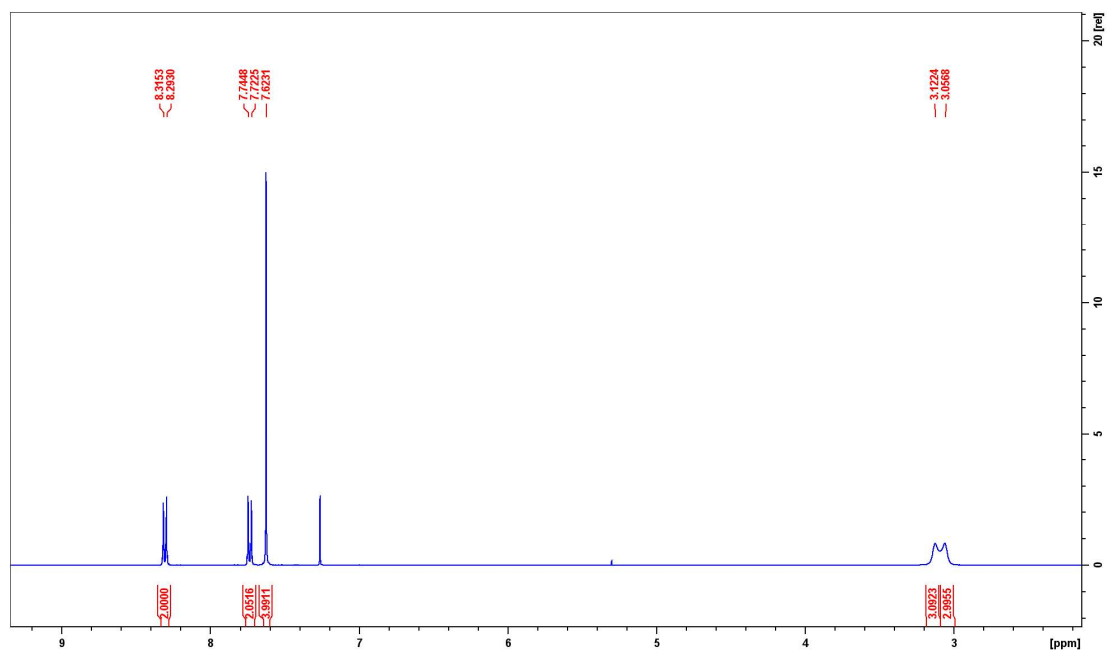
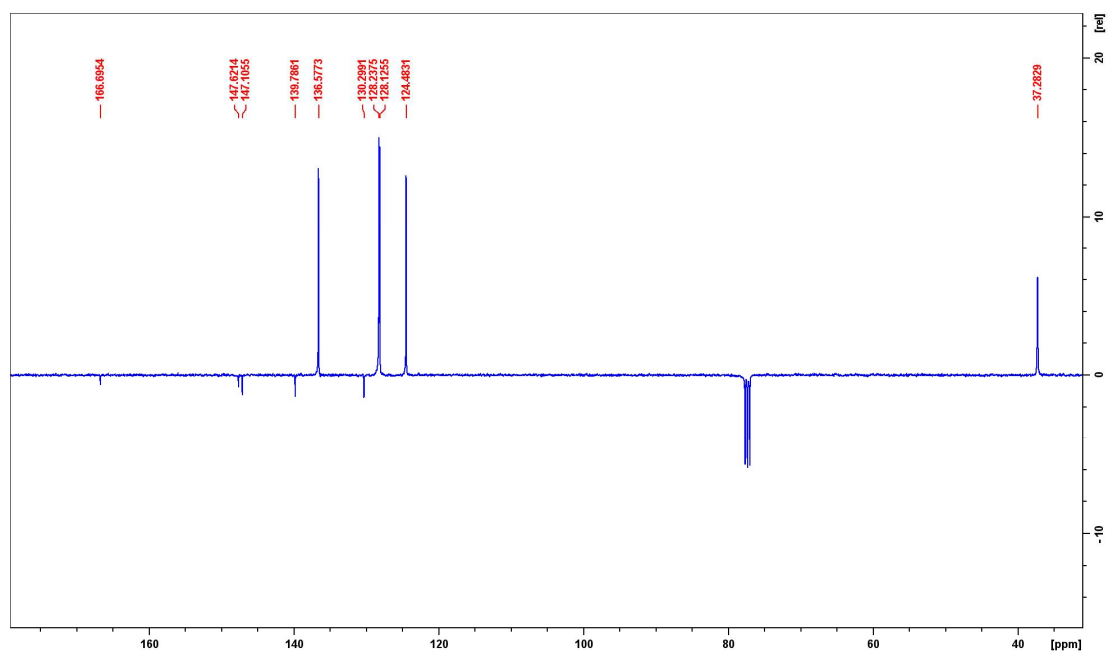
Slika D31. ^1H NMR spektar 4-nitrofenilboronske kiseline (7a) u DMSO-d_6 .Slika D32. ^{13}C NMR spektar 4-nitrofenilboronske kiseline (7a) u DMSO-d_6 .

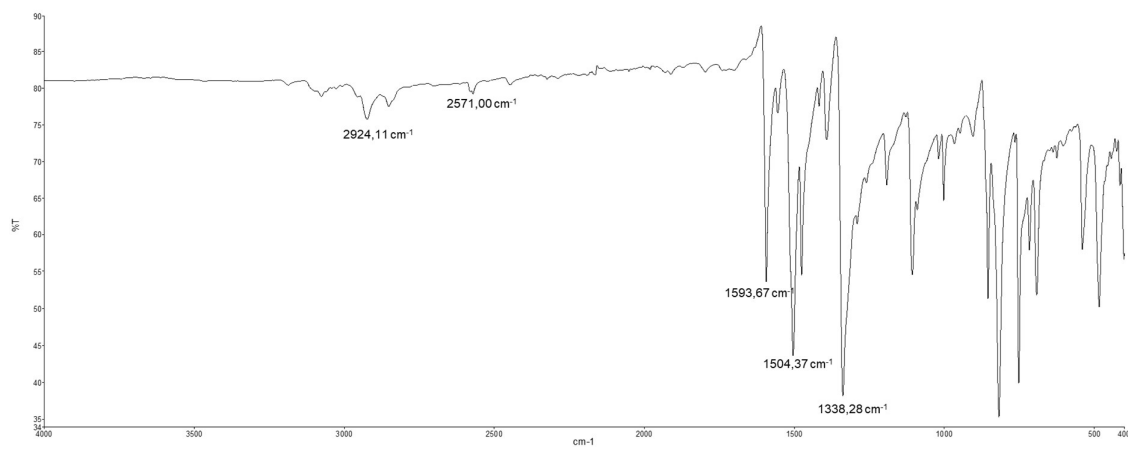
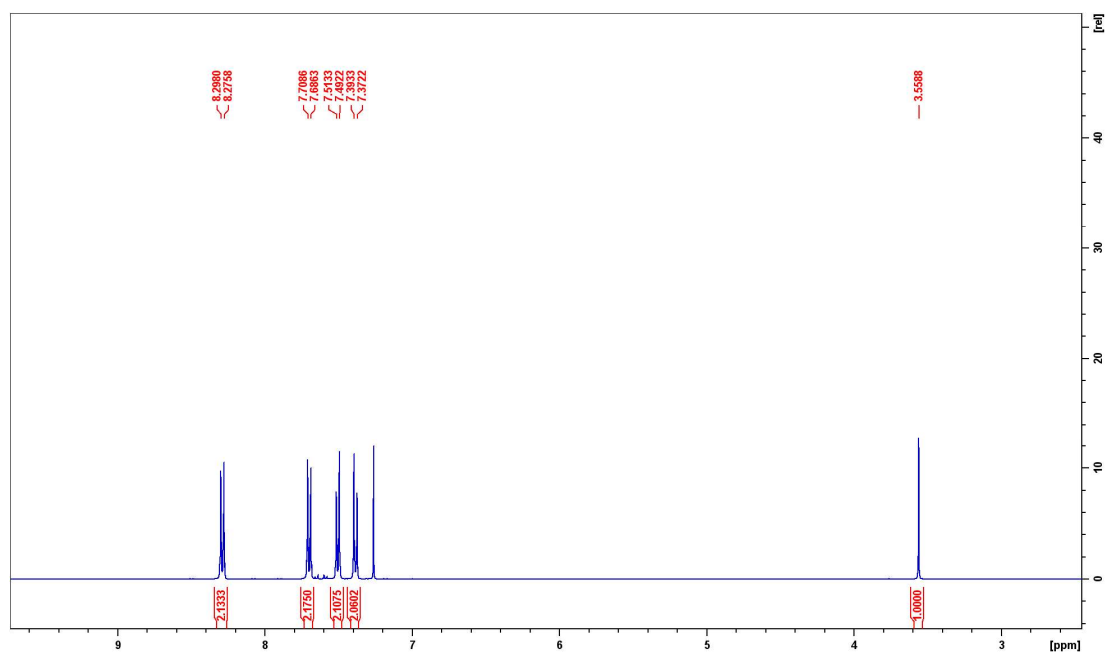
Slika D33. ^1H - ^{13}C NMR spektar 4-nitrofenilboronske kiseline (**7a**) u DMSO-d_6 .Slika D34. IR (ATR) spektar 4'-nitrobifenil-4-ol (**7b**).

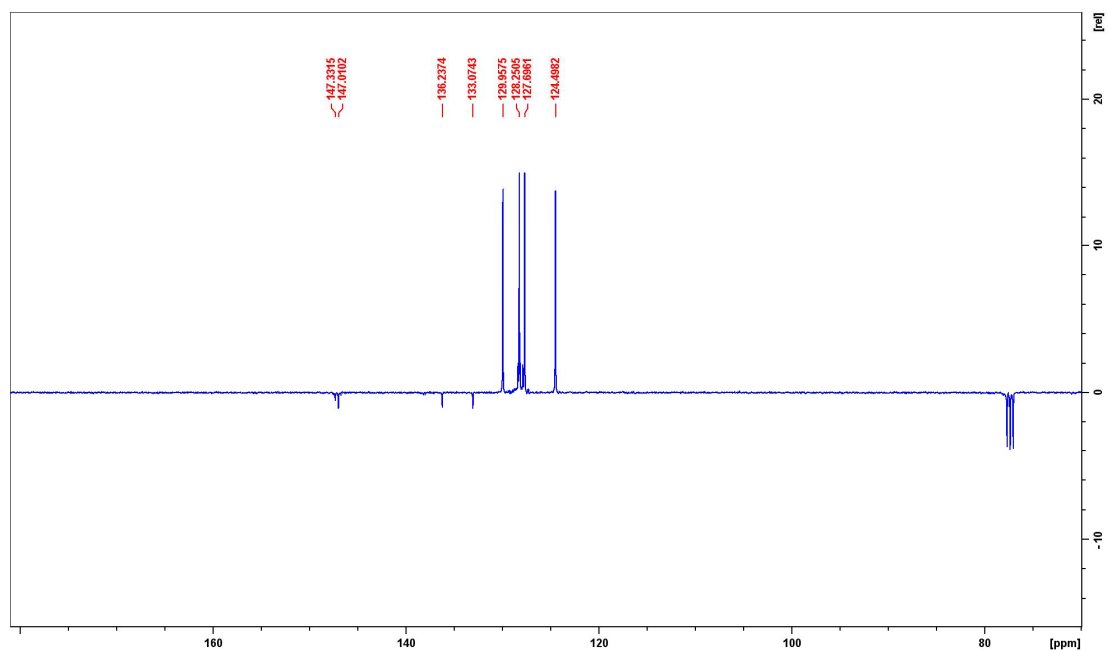
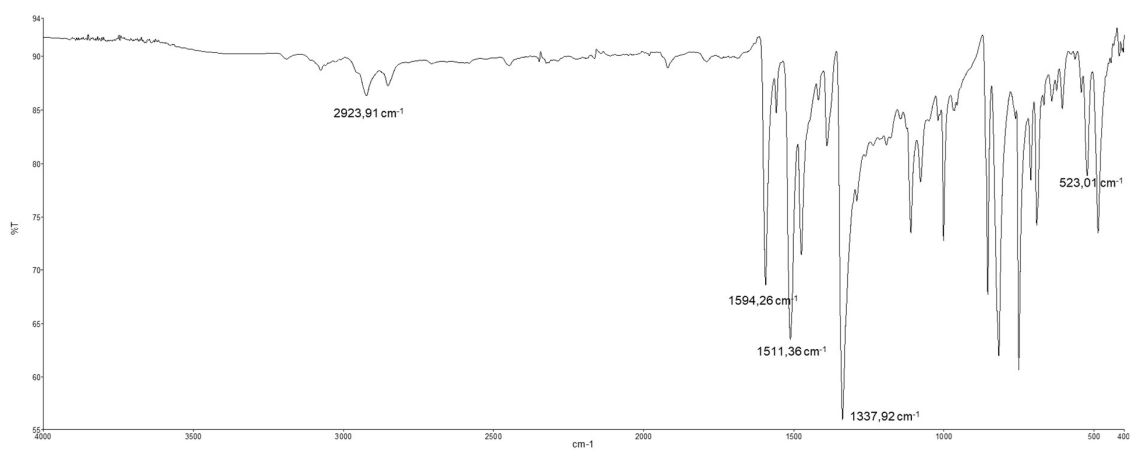
Slika D35. ¹H NMR spektar 4'-nitrobifenil-4-ol (7b) u DMSO-d₆.Slika D36. ¹³C NMR spektar 4'-nitrobifenil-4-ol (7b) u DMSO-d₆.

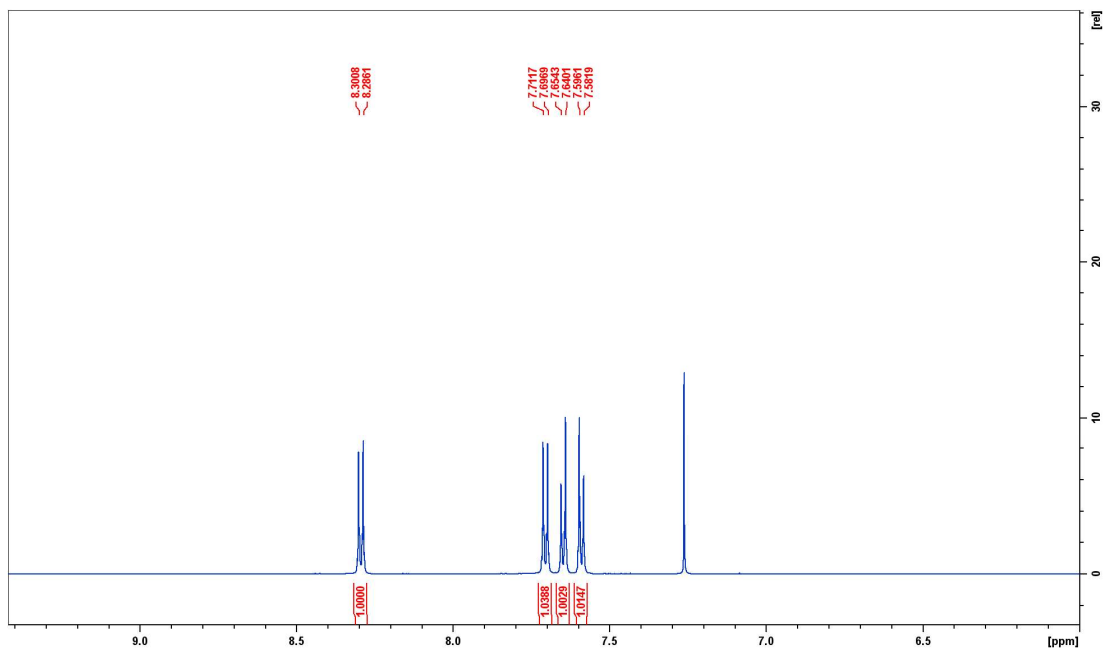
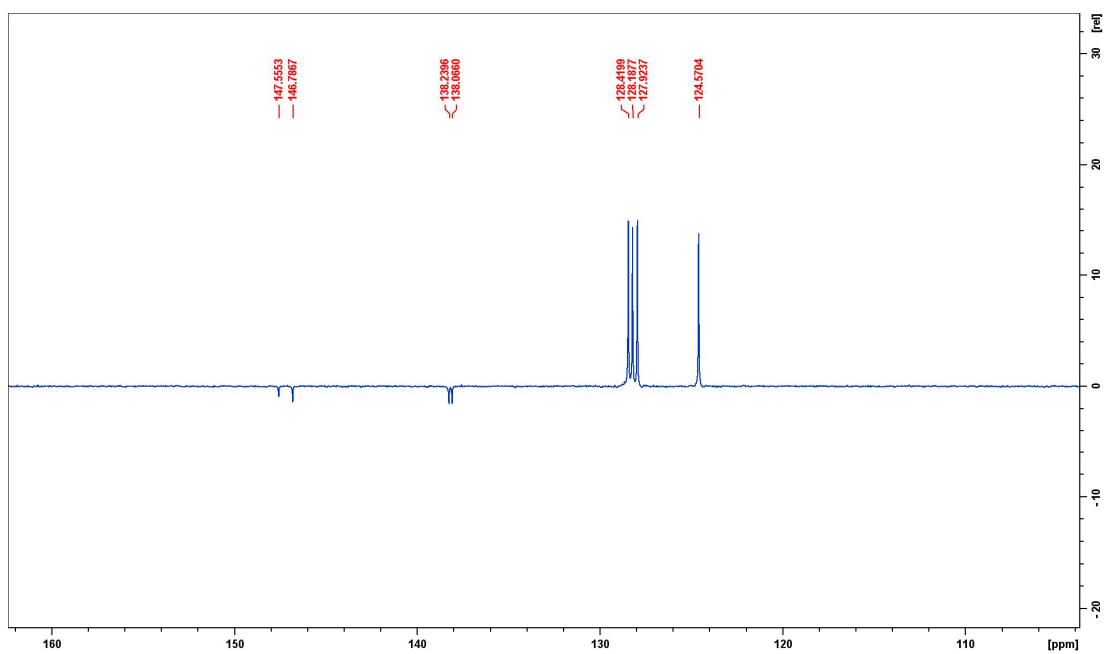
Slika D37. IR (ATR) spektar 4'-nitrobifenil-4-*O*-(*N,N*-dimetiltiokarbamat) (**7c**).Slika D38. ¹H NMR spektar 4'-nitrobifenil-4-*O*-(*N,N*-dimetiltiokarbamat) (**7c**) u CDCl₃.

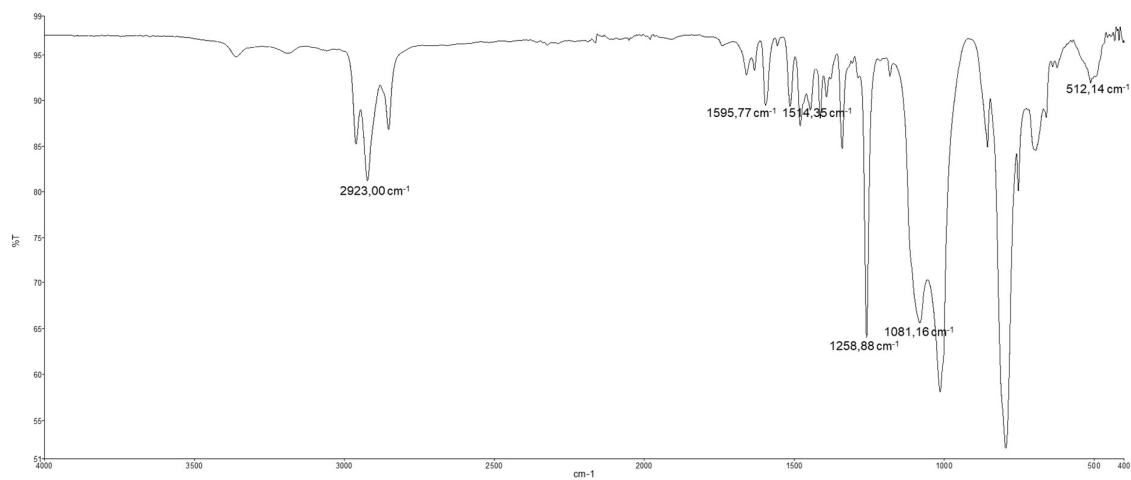
Slika D40. ^{13}C NMR spektar 4'-nitrobifenil-4-*O*-(*N,N*-dimetiltiokarbamat) (**7c**) u CDCl_3 .Slika D41. IR (ATR) spektar 4'-nitrobifenil-4-*S*-(*N,N*-dimetiltiokarbamat) (**7d**).

Slika D42. ¹H NMR spektar 4'-nitrobifenil-4-*S*-(*N,N*-dimetiltiokarbamat) (**7d**) u CDCl₃.Slika D43. ¹³C NMR spektar 4'-nitrobifenil-4-*S*-(*N,N*-dimetiltiokarbamat) (**7d**) u CDCl₃.

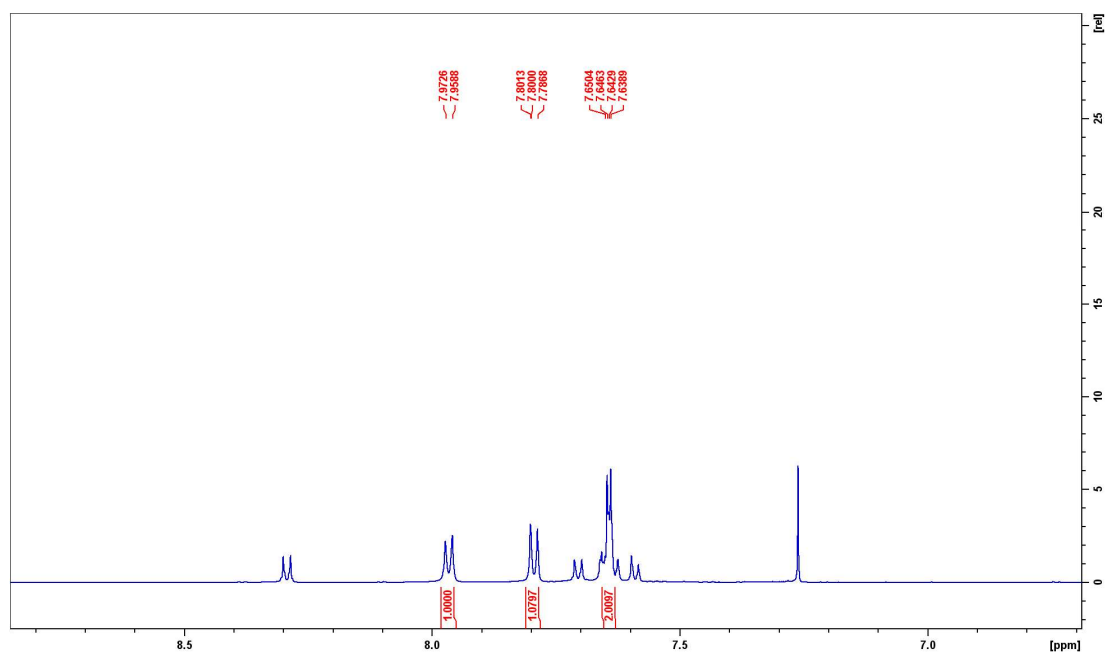
Slika D44. IR (ATR) spektar 4'-nitrobifenil-4-tiola (**7e**).Slika D45. ¹H NMR spektar 4'-nitrobifenil-4-tiola (**7e**) u CDCl₃.

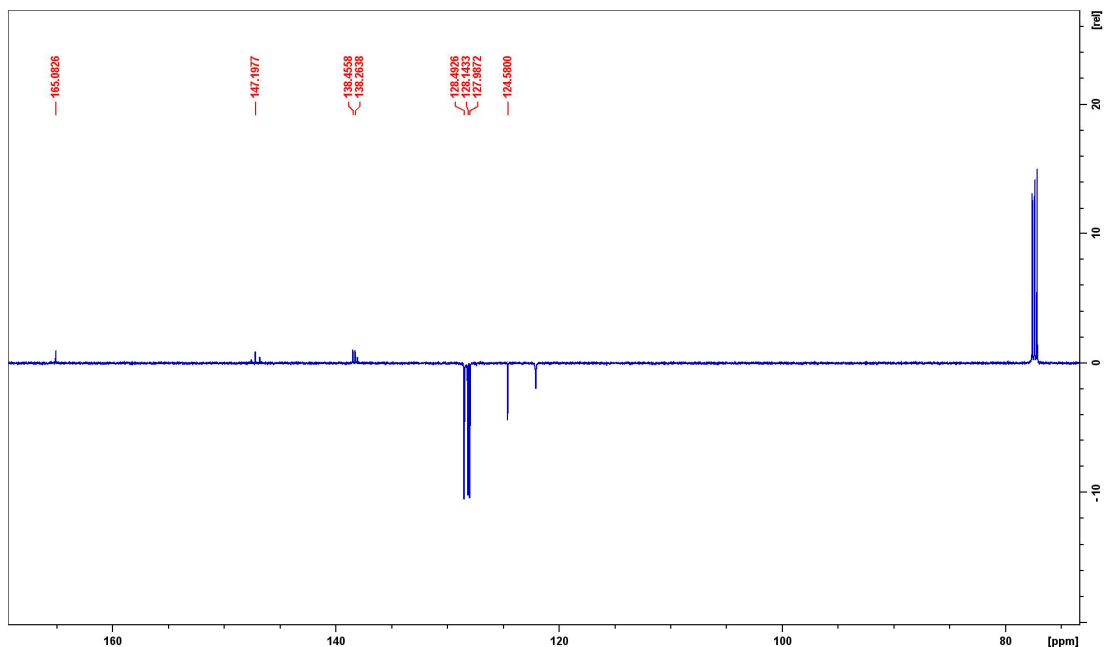
Slika D46. ^{13}C NMR spektar 4'-nitrobifenil-4-tiola (**7e**) u CDCl_3 .Slika D47. IR (ATR) spektar 1,2-bis(4'-nitro-[1,1'-bifenil]-4-il)disulfida (**7f**).

Slika D48. ¹H NMR spektar 1,2-bis(4'-nitro-[1,1'-bifenil]-4-il)disulfida (**7f**) u CDCl₃.Slika D49. ¹³C NMR spektar 1,2-bis(4'-nitro-[1,1'-bifenil]-4-il)disulfida (**7f**) u CDCl₃.

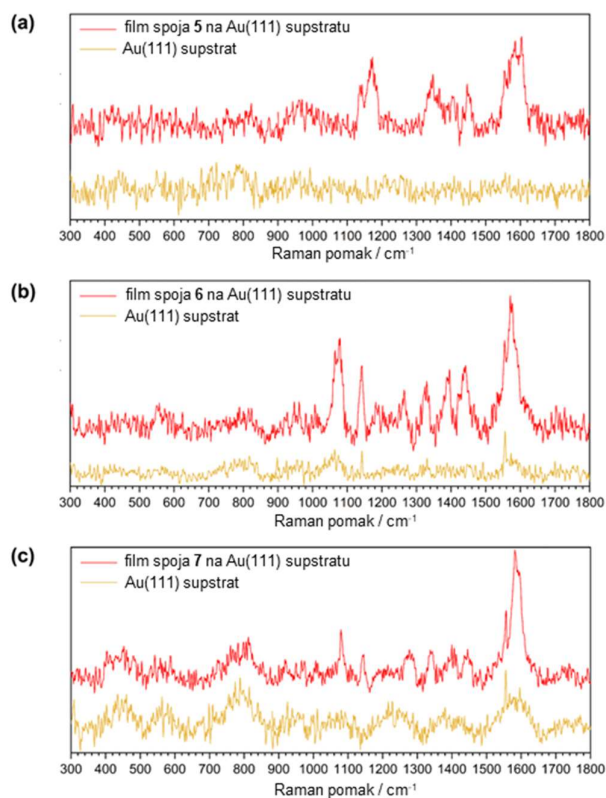


Slika D50. IR (ATR) spektar 1,2-bis(4'-nitrozo-[1,1'-bifenil]-4-il)disulfida (7).

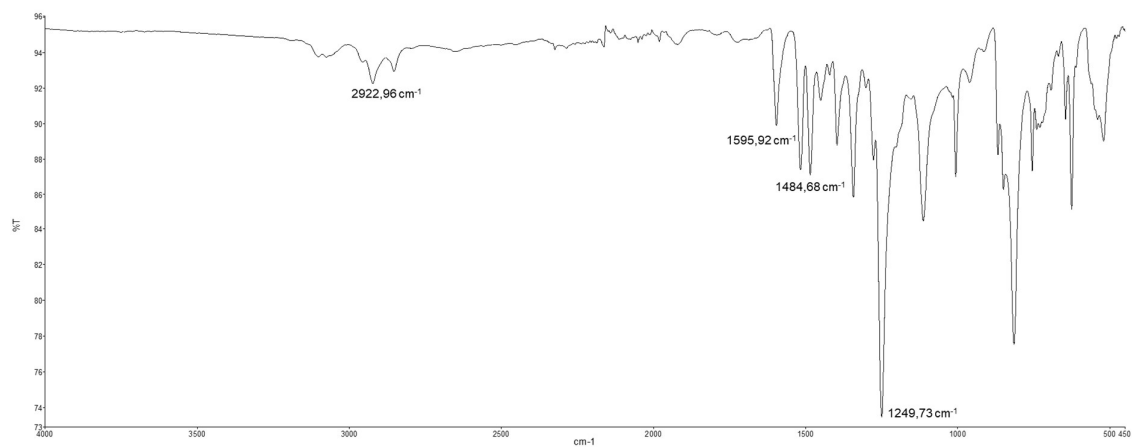
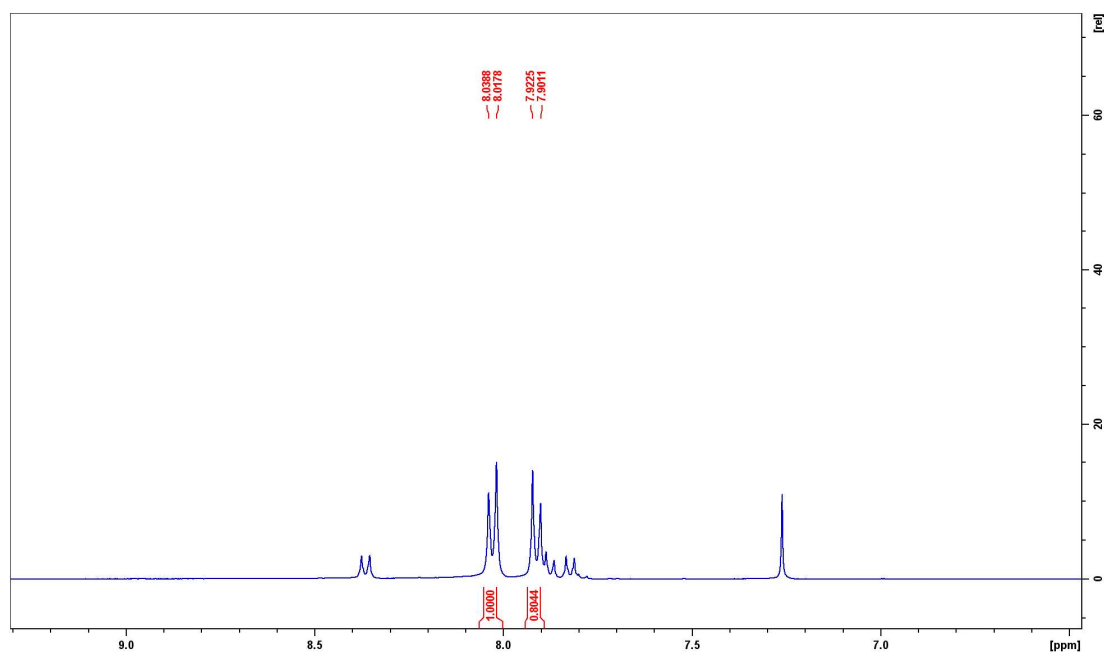
Slika D51. ¹H NMR spektar 1,2-bis(4'-nitrozo-[1,1'-bifenil]-4-il)disulfida (7) u CDCl₃.

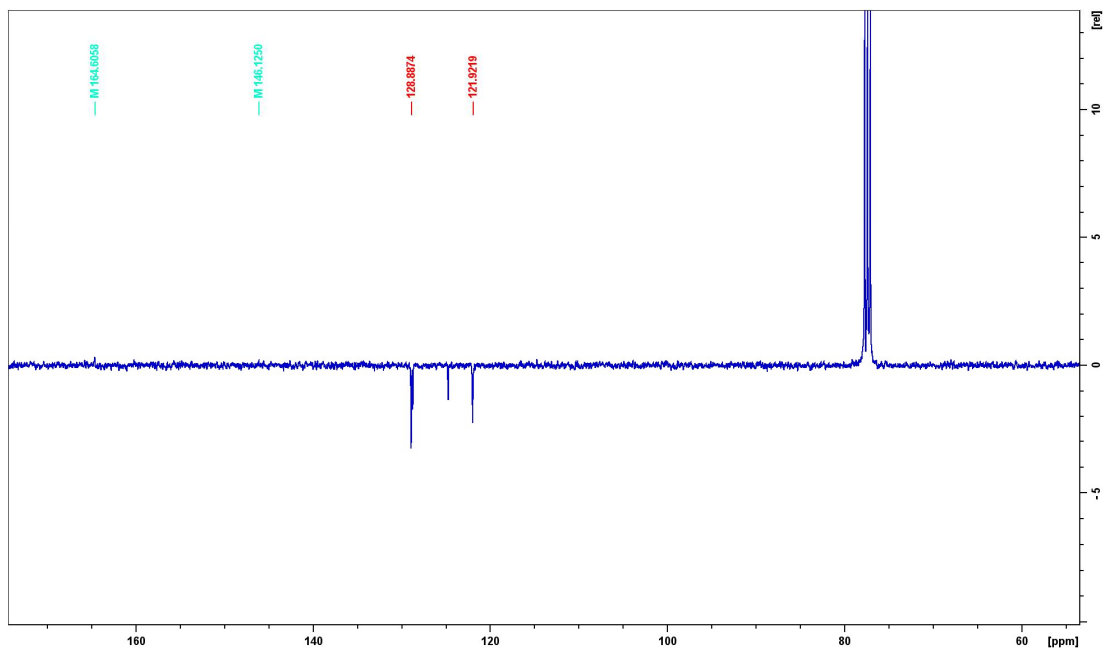
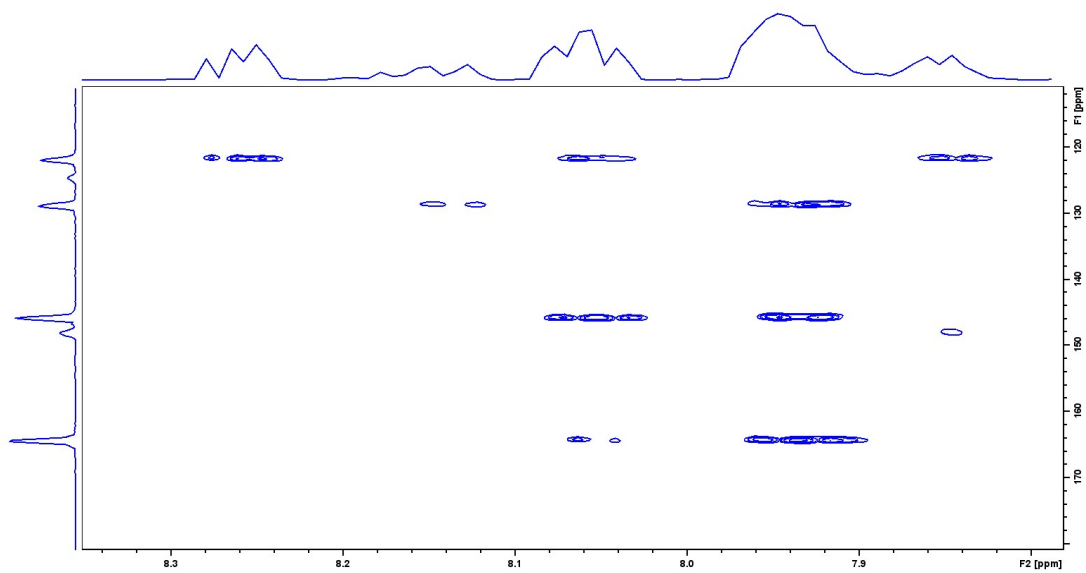


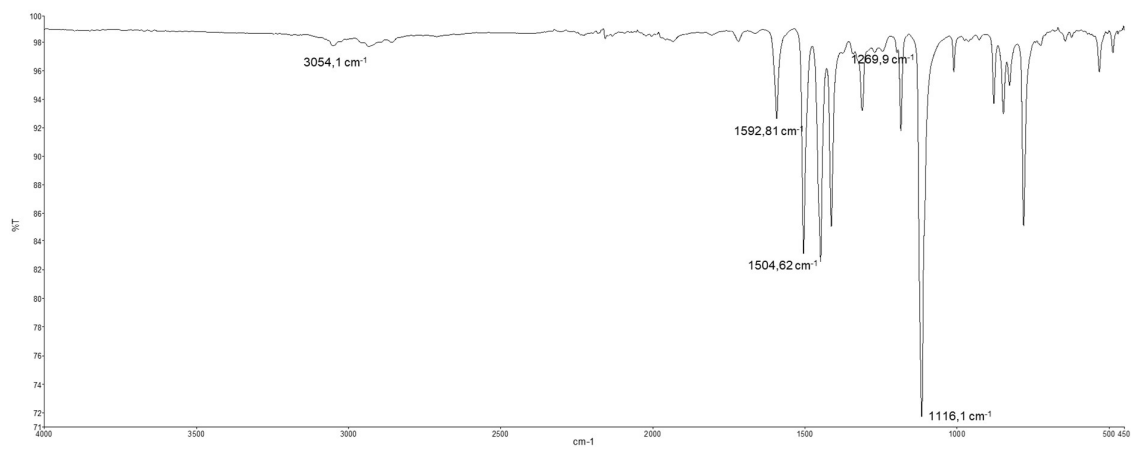
Slika D52. ^{13}C NMR spektar 1,2-bis(4'-nitrozo-[1,1'-bifenil]-4-il)disulfida (**7**) u CDCl_3 .



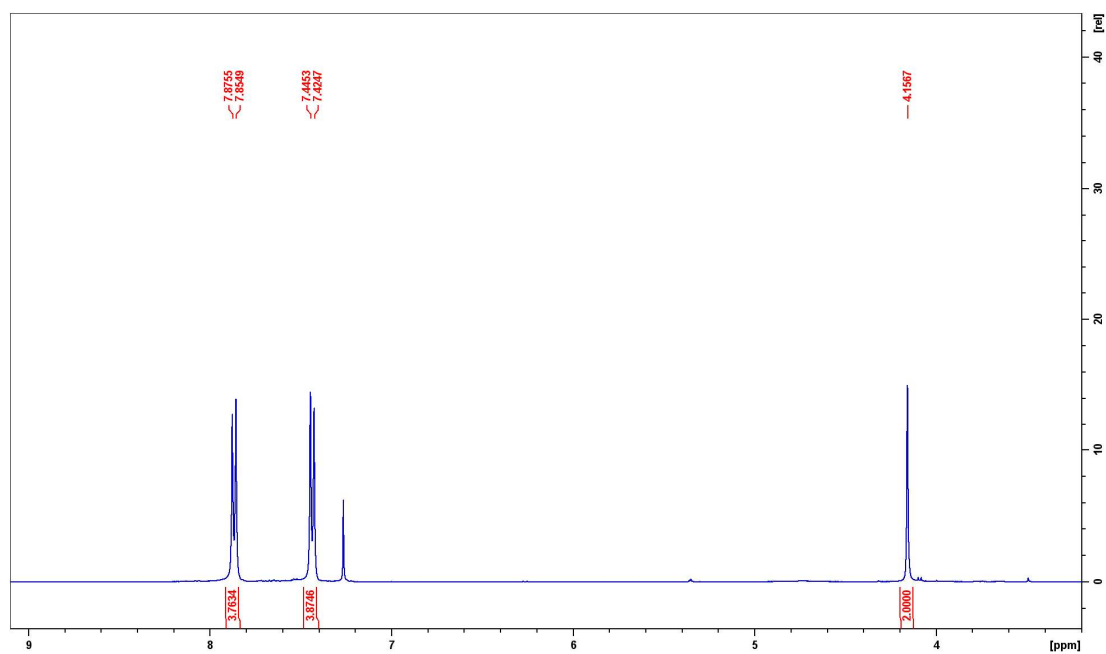
Slika D53. Ramanovi spektri filmova spoja (a) **5** (b) **6** i (c) **7** na Au(111) supstratu (crvena boja) u usporedbi sa spektrima čistog Au(111) supstrata (žuta boja).

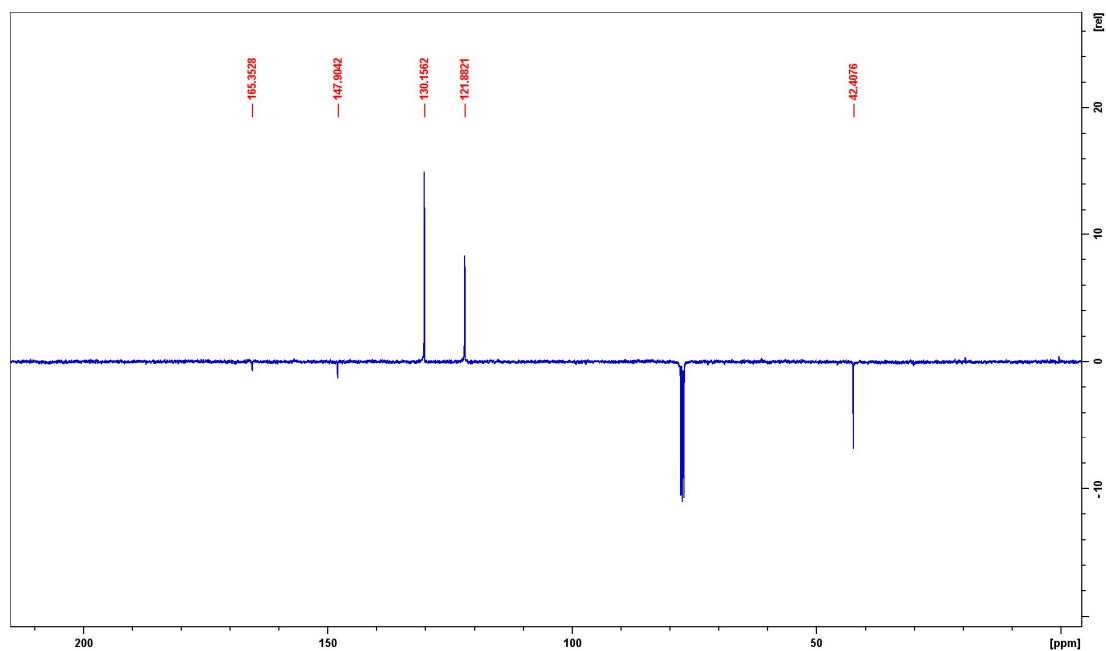
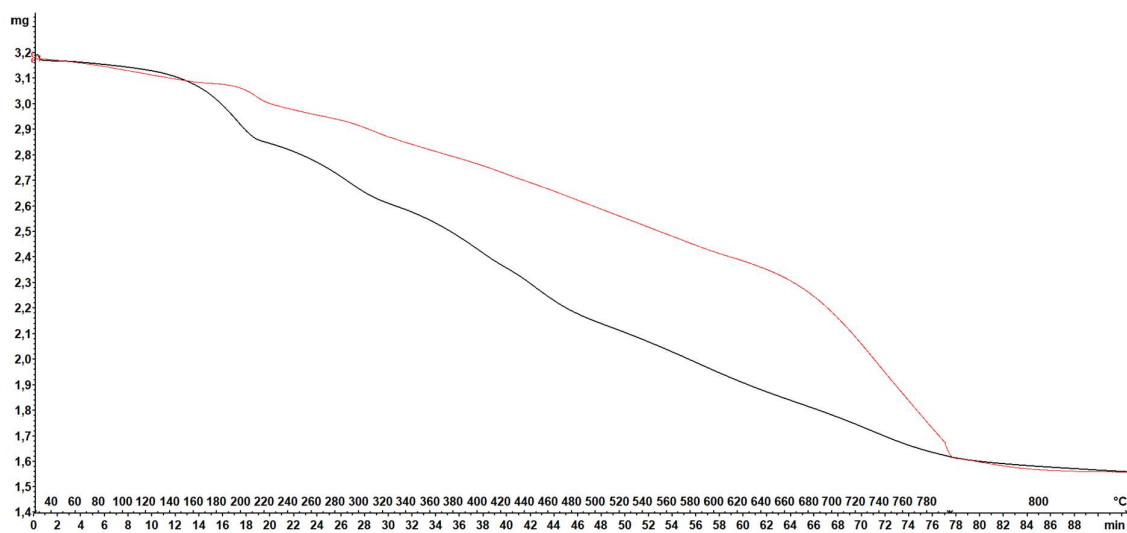
Slika D54. IR (ATR) spektar 4,4'-dinitrozo-1,1'-bifenila (**8**).Slika D55. ¹H NMR spektar 4,4'-dinitrozo-1,1'-bifenila (**8**) u CDCl₃.

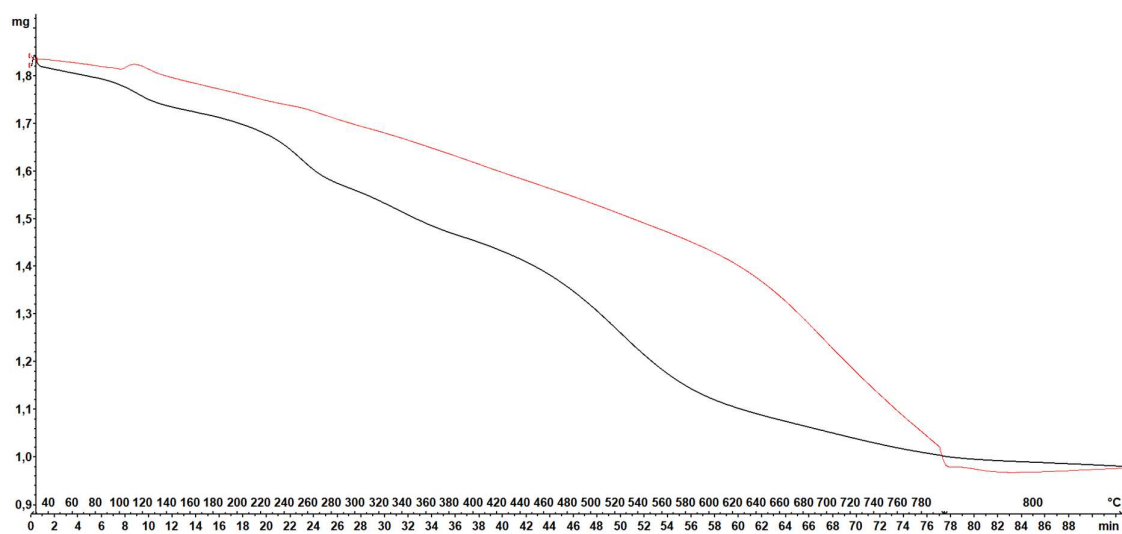
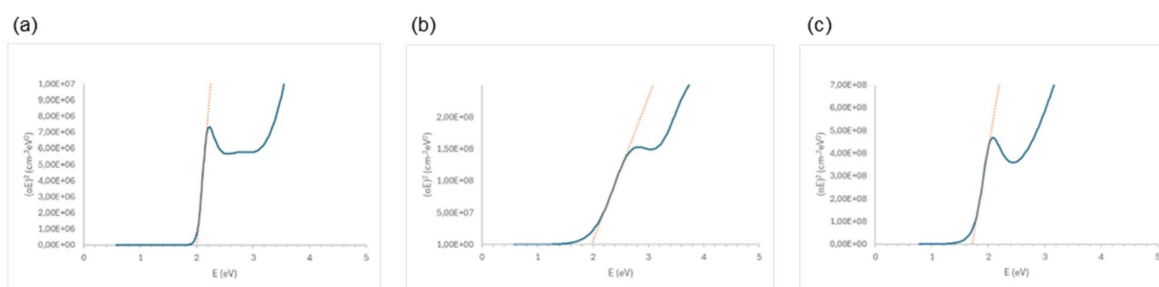
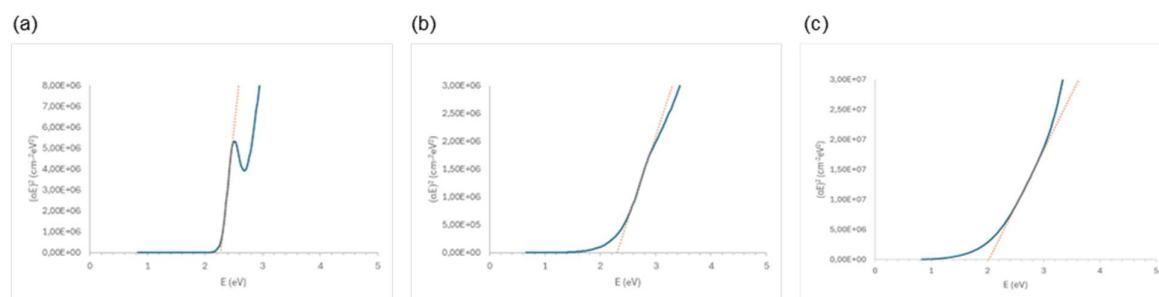
Slika D56. ^{13}C NMR spektar 4,4'-dinitrozo-1,1'-bifenila (**8**) u CDCl_3 .Slika D57. ^1H - ^{13}C HMBC spektar 4,4'-dinitrozo-1,1'-bifenila (**8**) u CDCl_3 .



Slika D58. IR (ATR) spektar bis(4-nitrozofenil)metana (9).

Slika D59. ¹H NMR spektar bis(4-nitrozofenil)metana (9) u CDCl₃.

Slika D60. ^{13}C NMR spektar bis(4-nitrozofenil)metana (**9**) u CDCl_3 .Slika D61. Termogram 4,4'-dinitrozo-1,1'-bifenila (**8**).

Slika D62. Termogram bis(4-nitrozofenil)metana (**9**).Slika D63. Određivanje (dopuštenog direktnog) energijskog procjepa Taucovom metodom za tanki film spoja **8** dobiven metodom nakapavanja na površini (a) Au(111), (b) HOPG-a i (c) Si/SiO₂ supstrata.Slika D64. Određivanje (dopuštenog direktnog) energijskog procjepa Taucovom metodom za tanki film spoja **8** dobiven metodom rotacijskog nanošenja na površini (a) Au(111), (b) HOPG-a i (c) Si/SiO₂ supstrata.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Laura Nuić rođena je 6. veljače 1997. godine u Splitu. Nakon završene Opće gimnazije Vladimir Nazor u Splitu 2015. godine, upisuje Preddiplomski studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, koji završava 2019. godine. Iste godine upisuje Diplomski studij kemije (smjerovi: analitička i organska kemija) na istom fakultetu, a završava ga 2021. godine stjecanjem titule magistre kemije. U 2021. godini upisuje Doktorski studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, smjer organska kemija, kojeg trenutno završava.

Tijekom preddiplomskog i diplomskog studija, Laura je volontirala u Laboratoriju za peptidnu kemiju i kemiju ugljikohidrata na Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu (2019./2020.). Također, proširila je svoje znanje kroz Stručnu praksu u Laboratoriju za biomimetičku kemiju na Zavodu za organsku kemiju i biokemiju Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu (2021.).

Od 2021. godine zaposlena je kao asistent na Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, gdje aktivno sudjeluje u nastavi i znanstvenom radu. Tijekom studija, radila je i kao demonstratorica u sklopu kolegija Praktikum organske kemije 2 na istom Zavodu (2018.).

Osim nastave i znanstvenih aktivnosti, Laura je aktivno uključena u popularizaciju znanosti kroz različita događanja, uključujući Otvoreni dan kemije (2016. – 2025.) i Smotru Sveučilišta u Zagrebu (2019.). Za izuzetan uspjeh na studiju, 2021. godine, dobila je Medalju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

Popis objavljenih znanstvenih radova:

1. **L. Nuić**, B. Panić, L.-K. Pereković, I. Šrut Rakić, M. Kralj, A. Mihanović, H. Vančik, I. Biljan, *Polymer* **271** (2023) 125795.
2. **L. Nuić**, A. Senkić, Ž. Car, E. Asić, N. Vujičić, M. Kralj, I. Biljan, *Langmuir* **41**(5) (2025) 3066 – 3077.

Popis sudjelovanja na znanstvenim skupovima:

1. **L. Nuić**, A. Senkić, N. Vujičić, M. Kralj, M. Bubaš, I. Rončević, I. Biljan, *Polymerization of Aromatic Dinitroso Compounds on Solid Surfaces*, Solid-State Science & Research 2025, Zagreb, 02.07.–04.07.2025. (poster)
2. **L. Nuić**, A. Senkić, Ž. Car, E. Asić, N. Vujičić, M. Kralj, I. Biljan, *Self-polymerization of disulfide-containing nitrosoarenes on gold surface*, Innovation in Chemical Sciences, Zagreb, 19.11.–21.11.2024. (poster)
3. **L. Nuić**, I. Biljan, *Self-assembly of disulfide-containing aromatic C-nitroso compounds on gold surface*, Workshop on Optical Thin Films, Zagreb, 22.04.–24.04.2024. (usmeno izlaganje)
4. **L. Nuić**, B. Panić, I. Šrut Rakić, M. Kralj, I. Biljan, *Insights into the self-assembly and interactions of aromatic C-nitroso derivatives on gold surface*, European winter school on physical organic chemistry, Bressanone, Italija, 04.02.–09.02.2024. (poster)
5. **L. Nuić**, B. Panić, I. Šrut Rakić, M. Kralj, I. Biljan, *From self-assembled monolayers and bilayers of aromatic C-nitroso derivatives to azodioxy polymer films on gold surface*, VI Symposium on Supramolecular Chemistry 2023, Zagreb, Hrvatska, 06.12.2023. (usmeno izlaganje)
6. **L. Nuić**, B. Panić, I. Šrut Rakić, M. Kralj, I. Biljan, *Polymerization of aromatic C-nitroso derivatives on Au(111) surface: ellipsometry, AFM and nano-FTIR study*, Solid-State Science & Research 2023, Zagreb, 28.06.–30. 06.2023. (usmeno izlaganje)
7. **L. Nuić**, B. Panić, I. Šrut Rakić, M. Kralj, H. Vančik, I. Biljan, *Self-assembly and interactions of aromatic C-nitroso derivatives on Au(111) surface: from nitroso monolayers to azodioxy polymer films*, Self-Assembly and Supramolecular Chemistry Gordon Research Conference, Les Diablerets, Švicarska, 14.05. – 19.05.2023. (poster)
8. **I. Biljan**, **L. Nuić**, B. Panić, I. Šrut Rakić, M. Kralj, *Insights into the polymerization of aromatic dinitroso derivatives initiated by nitroso-terminated monolayer on Au(111) surface*, 28th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers, Rovinj, 28.3.–31.3.2023. (poster)
9. **B. Panić**, **L. Nuić**, I. Šrut Rakić, M. Kralj, I. Biljan, *Self-Assembly, Dimerization and Polymerization of Aromatic C-Nitroso Derivatives on Gold Surface*, V Symposium on Supramolecular Chemistry 2022, Zagreb, 08.12.2022. (usmeno izlaganje)

10. **L. Nuić**, B. Panić L. K. Pereković, I. Biljan, *Design and characterization of azodioxymultilayers on gold surface*, PhD Student Symposium PMF 2022, Zagreb, 23.4.–24.4.2022. (poster)
11. Ž. Car, **L. Nuić**, V. Petrović Peroković, R. Ribić, *Preparation of novel amphiphilic desmuramyl peptide derivatives*, RICT-2021 Interfacing chemical biology and drug discovery, Bordeaux, 07.07. – 09.07.2021. (poster)

* glavni autor koji je prezentirao na znanstvenom skupu je podcrtan.