

Struktura i svojstva poli(1,4-dinitrozobenzena) u čvrstoj fazi, na organiziranim površinama i u otopini

Mihanović, Ana

Doctoral thesis / Disertacija

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:079760>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-16**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Ana Mihanović

**STRUKTURA I SVOJSTVA
POLI(1,4-DINITROZOBENZENA) U ČVRSTOJ FAZI,
NA ORGANIZIRANIM POVRŠINAMA I U OTOPINI**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2022.



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Ana Mihanović

**STRUKTURA I SVOJSTVA
POLI(1,4-DINITROZOBENZENA) U ČVRSTOJ FAZI,
NA ORGANIZIRANIM POVRŠINAMA I U OTOPINI**

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Hrvoj Vančik

Zagreb, 2022.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Ana Mihanović

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF
POLY(1,4-PHENYLENEAZINE-*N,N'*-DIOXIDE) IN
SOLID STATE, ORGANIZED SURFACES AND
SOLUTION**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: prof. dr. sc. Hrvoj Vančik

Zagreb, 2022.

Veliko hvala mentoru, prof. dr. sc. Hrvoju Vančiku na tome što me je uveo u svijet nitrozo-kemije. Na tom putu sam u raspravama koje smo vodili dobila mnogo savjeta, znanja, podrške i motivacije za osobnim napredovanjem kao i napredovanjem u znanosti. Hvala mu na svim lijepo provedenim i zabavnim trenutcima u formalnim i neformalnim situacijama. S ponosom mogu reći da je prof. dr. sc. Hrvoj Vančik veliki znanstvenik, profesor i mentor. Nisam mogla zamisliti boljeg ni predanijeg mentora, u svakom segmentu.

Hvala svim članovima Zavoda za organsku kemiju na pruženoj motivirajućoj atmosferi i susretljivosti. Posebice bih se zahvalila izv. prof. dr. sc. Ivani Biljan na hvale vrijednim stručnim savjetima usmjerenih prema usavršavanju ovog rada. Zahvaljujem doc. dr. sc. Daniju Škalameri na stručnim sugestijama tijekom završnog pisanja rada. Hvala Barbari Panić, mag.chem., na pomoći prilikom AFM i STM mjerenja. Zahvaljujem dr. sc. Katarini Pičuljan sa Zavoda za analitičku kemiju PMF-a na snimanju spektara NMR. Zahvaljujem se i članovima Zavoda za fizikalnu kemiju na pomoći tijekom istraživanja, a posebno prof. dr. sc. Tajani Begović i Karli Gotić, mag.chem., tijekom DLS mjerenja. Hvala članovima Zavoda za opću i anorgansku kemiju, a posebno prof. dr. sc. Višnji Vrdoljak i Dini Kuzmanu, mag.chem., tijekom TGA i DSC mjerenja. Hvala g. Zoranu Bojaniću na pomoći prilikom XRPD mjerenja. Zahvaljujem se i dr. sc. Mariu Cindriću s Instituta Ruđer Bošković na snimanju MS spektara. Hvala dr. sc. Igoru Rončeviću s Instituta za organsku kemiju i biokemiju u Pragu na pomoći, konstruktivnim komentarima i savjetima prilikom obrade rezultata te kvantno-kemijskim računima. Posebno hvala prof. dr. sc. Robertu Dinnebieru i dr. sc. Gianpiero Gallu s Instituta Max Planck u Stuttgartu za suradnju u određivanju strukture.

Zahvaljujem se i kolegama i prijateljima s kojima sam provela studentske dane, a posebno Danijeli, Barbari, Almi, Pauli, Mateji, Zlatanu, Petru i Tomislavu. Hvala mojim prijateljima i školskim kolegama, Ani P., Tihani, Luciji, Ivani, Mirjani, Ines, Dajani, Ani B., Maji, Barbari, Dori, Tomislavu i Ivanu - 1/2 AMIS-a, na podršci i razumijevanju.

Iskreno hvala mojim roditeljima na najvećoj ljubavi i podršci bez kojih bi bilo teško. Za kraj, najveću zahvalnost želim izraziti Josipu na bezuvjetnoj ljubavi i strpljenju.

Sadržaj

SAŽETAK.....	VIII
ABSTRACT	IX
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Nitrozo-spojevi - višestruki kemijski model (<i>case study</i>) za istraživanje kemijskih konceptata	1
1.1.1. Kovalentne organske mreže (COF) i kovalentni organski polimeri (COP)	2
1.1.2. Poli(1,4-fenilenazin- <i>N,N'</i> -dioksid) (1).....	4
1.2. Svrha i cilj rada.....	5
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	8
2.1. Aromatski C-nitrozo-spojevi	8
2.1.1. Svojstva aromatskih C-nitrozo-spojeva	8
2.1.2. Metode priprave aromatskih C-nitrozo-spojeva.....	16
2.1.3. Spektroskopija aromatskih C-nitrozo-spojeva.....	18
2.1.4. Polimerizacija <i>p</i> -nitrozobenzena	20
2.1.5. Energetski procjep kod organskih vodiča i poluvodiča.....	27
2.2. Samoudruženi molekularni jednoslojevi (SAM-ovi) i samoudruženi bimolekulski slojevi (SAB-ovi).....	29
2.2.1. Uvod.....	29
2.2.2. Samoudruženi molekularni jednoslojevi i dvoslojevi derivata nitrozobenzena na površini zlata (111).....	31
2.2.3. Mikroskopija s pretražnom probom.....	35
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	37
3.1. Tehnike karakterizacije spojeva.....	37
3.1.1. Spektroskopija NMR	37
3.1.2. FT-IR spektroskopija	37
3.1.3. UV/VIS spektroskopija.....	37
3.1.4. Masena spektroskopija	38
3.2. Priprava derivata nitrozobenzena.....	38
3.2.1. Sinteza poli-1,4-dinitrozobenzena (1).....	38
3.2.2. Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (3)	39
3.2.2.1. Sinteza 3-brompropil-4-nitrobenzoata (3a)	39
3.2.2.2. Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrobenzoata (3b)	40

3.2.2.3. <i>Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (3)</i>	41
3.3. Metode	42
3.3.1. <i>Masena spektrometrija</i>	42
3.3.2. <i>XRPD analiza</i>	42
3.3.3. <i>Kristalna struktura</i>	43
3.3.4. <i>TD-HF proračuni: širina zabranjene zone u spoju 1</i>	43
3.3.5. <i>Kriogena fotoliza i termička repolimerizacija</i>	44
3.3.6. <i>Sublimacija</i>	44
3.3.7. <i>Mikroskopija</i>	44
3.3.8. <i>UV/VIS mjerenja</i>	44
3.3.9. <i>DLS analiza i elektrokinetička mjerenja</i>	45
3.3.10. <i>TG/DTA/DSC analiza</i>	45
3.4. Priprava molekularnih slojeva na površini zlata	46
3.4.1. <i>Priprava podloge zlata (111)</i>	46
3.4.2. <i>Priprava monoslojeva i dvosloja spoja 3 i višesloja spojeva 1 i 3</i>	46
3.4.3. <i>Karakterizacija molekularnih slojeva na površini zlata (111) mikroskopijom atomskih sila (AFM-om)</i>	47
3.4.4. <i>Karakterizacija molekularnih slojeva na površini zlata (111) pretražnom tunelirajućom mikroskopijom (STM-om)</i>	47
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	48
4.1. Priprava i morfologija kristala	48
4.1.1. <i>Spektroskopija polimera 1,4-dinitrozobenzena</i>	49
4.1.2. <i>Niti polimera 1,4-dinitrozobenzena</i>	55
4.1.3. <i>Talište</i>	58
4.1.4. <i>Morfologija kristala</i>	59
4.2. Kinetika polimerizacije i nastanka polimernih nakupina	64
4.2.1. <i>Kinetika polimerizacije</i>	64
4.2.2. <i>Kinetika nastanka polimernih nakupina</i>	67
4.2.3. <i>Elektrokinetički potencijal</i>	71
4.3. Struktura	72
4.3.1. <i>Strukturna analiza</i>	72
4.3.2. <i>Parametri jedinične kristalne ćelije polimera 1,4-dinitrozobenzena</i>	73
4.4. Stabilnost	77
4.4.1. <i>Termogravimetrijska i spektroskopska IR analiza</i>	77

4.4.2. Diferencijalna termička analiza i diferencijalna pretražna kalorimetrija	81
4.4.3. Kriogena fotoliza i termička repolimerizacija.....	83
4.4.4. Rendgenska difrakcija na praškastom uzorku pri različitim temperaturama.....	84
4.5. Mikroskopija atomskih sila (AFM) i pretražna tunelirajuća mikroskopija (STM)	87
4.5.1. Višesloj oligomera 1,4-dinitrozobenzena (1) i 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (3) na površini zlata (111).....	87
4.5.2. AFM mikroskopija	89
4.5.3. STM mikroskopija	95
§ 5. ZAKLJUČAK	97
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	101
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	103
§ 8. DODATAK.....	X
§ 9. ŽIVOTOPIS	XIV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

STRUKTURA I SVOJSTVA POLI(1,4-DINITROZOBENZENA) U ČVRSTOJ FAZI, NA ORGANIZIRANIM POVRŠINAMA I U OTOPINI

Ana Mihanović
Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet

U ovoj disertaciji istražena je struktura i svojstva polimera 1,4-dinitrozobenzena. Razvijena je metoda sinteze ovog polimera kojom su dobiveni mikrokristali dovoljne kvalitete za određivanje molekularne i kristalne strukture. Polimer je sustavno istražen nizom spektroskopskih metoda, IR, ^{13}C i ^{15}N NMR, kinetika polimerizacije je ispitana u otopini, a njegova je otpornost ispitana TGA metodama u različitim atmosferama. Polazeći od dobivene molekulske i kristalne strukture izračunata je elektronska struktura, te se je pokazalo da se ovaj materijal može ponašati kao poluvodič. Budući da bi takav poluvodič načelno mogao poslužiti u razvoju molekulske elektronike, ispitano je njegovo nastajanje oligomerizacijom na uređenim površinama. Duljina tih oligomernih lanaca od prosječno 20 jedinica, kao i struktura takve površine analizirana je AFM i STM mikroskopijom.

(106 stranica, 81 slika, 75 literaturna 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 C-nitrozo-spojevi/ polimerizacija/ poluvodič/ samoudruženi molekularni slojevi na zlatu

Mentor: prof. dr. sc. Hrvoj Vančik

Rad prihvaćen: 2. veljače 2022.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Tajana Begović
2. prof. dr. sc. Olga Kronja
3. dr. sc. Davor. Margetić, zn. savj.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLY(1,4-PHENYLENEAZINE-*N,N'*-DIOXIDE) IN SOLID STATE, ORGANIZED SURFACES AND SOLUTION

Ana Mihanović
Department of Chemistry, Faculty of Science

The scope of this Thesis is the detailed investigation of the structure and properties of the polymer of 1,4-dinitrosobenzene. The polymer is prepared with the newly developed method which provided the microcrystals of the satisfactory quality, such that its molecular and crystal structure is resolved by X-ray powder diffraction. The polymer is systematically analyzed using a series of spectroscopic methods (IR, ^{13}C and ^{15}N NMR), its polymerization kinetics is investigated in solution, and its robustness is studied by thermogravimetric methods in different atmospheres. Electronic structure of the polymer is calculated starting with the obtained crystal and molecular structure. It was shown that this polymer could have properties of organic semiconductor. The ability to form regular supramolecular structures on the ordered surfaces is investigated by AFM and STM techniques. The oligomers formed on the gold surface consist from 20 monomeric units in average.

(106 pages, 81 figures, 75 references, original in Croatian)

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

Keywords: aromatic C-nitroso-compounds, polymerization, semiconductor/ self-assembled molecular layers on gold

Supervisor: prof. dr. sc. Hrvoj Vančik

Thesis accepted: 2nd February 2022

Reviewers:

1. Dr. Tajana Begović, Professor
2. Dr. Olga Kronja, Professor
3. Dr. Davor Margetić, Senior Scientist

§ 1. UVOD

1.1. Nitrozo-spojevi - višestruki kemijski model (*case study*) za istraživanje kemijskih koncepata

Znanstvenici diljem svijeta teže stvaranju i dizajniranju novih materijala željenih struktura i svojstava povezivanjem prethodno dobro definiranih molekularnih građevnih podjedinica. Razlog tomu je široka primjena u područjima kao što su pohrana plinova i energije, kataliza, optička elektronika i slično.^{1,2} Aromatski C-nitrozo-spojevi mogu se povezivati u azodioksidne dimere, a ukoliko sadrže dvije ili više nitrozo-skupina povezivanjem preko azodioksidnih veza mogu nastati oligomeri ili polimeri što ih čini zanimljivim kandidatima za pripravu novih materijala.³ Do sada su aromatski azo spojevi pronašli primjenu u područjima kao što su industrija pigmenata i boja, kao dodaci prehrani, indikatori te lijekovi.⁴

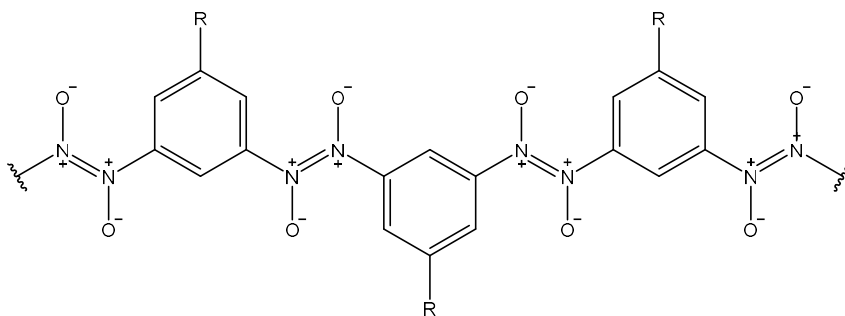
O nitrozo-spojevima postoji opsežna literatura.^{3,5,6,7,8,9} Poznato je da mogu postojati u monomernom ili dimernom obliku. U čvrstom stanju najčešće su prisutni kao dimeri (bijeli ili žuti) dok je u otopini ravnoteža pomaknuta prema monomerima (plavi ili zeleni). Dimeri odnosno azodioksidi mogu postojati u *cis*-, tj. *Z*-konfiguraciji, ili *trans*-, tj. *E*-konfiguraciji, pri čemu je u čvrstom stanju stabilniji *E*-dimer. Izomerizacija *E*- i *Z*- stereoizomera odvija se isključivo preko monomera.¹⁰ Disocijacija dimera u monomerni oblik provodi se sublimacijom, fotolizom na niskim temperaturama ili otapanjem u pogodnom otapalu. U monomernom obliku se pojavljuju uglavnom nitrozo-spojevi koji u susjedstvu N=O skupine imaju vezane skupine koje sterički ometaju nastajanje dimera.¹¹ Monomerni je oblik također stabiliziran elektron-donirajućim skupinama u *para*-položaju. Tako 4-(dimetilamino)nitrozobenzen kristalizira kao monomer u čvrstoj fazi.

Vančik i suradnici sustavno istražuju kemijsko ponašanje C-nitrozo-spojeva unatrag 20 godina. Istraživanja koja su provedena pokazala su da se taj molekulski sustav može iskoristiti kao višestruki kemijski model (*case study*) za paralelno istraživanje niza temeljnih kemijskih koncepata, selektivnosti, samoorganiziranja, reakcijskih mehanizama u čvrstom stanju, fotokromizma i molekulske logike. Dimerizacija nitrozo-spojeva u

azodioksidge je zbog svoje velike osjetljivosti na reakcijske uvjete i razlučivosti spektroskopskih svojstava izdvojila C-nitrozo-spojeve kao univerzalne molekulske modele za takva istraživanja. Visoka kemijska i termička stabilnost, te postojanje dva izomerna oblika, *E*- i *Z*-, karakteristike su aromatskih azo spojeva koje se mogu iskoristiti u dizajnu novih funkcionalnih materijala.¹² Svojstvo reverzibilne izomerizacije između *E*- i *Z*-oblika, koja se može potaknuti ozračivanjem, moglo bi se primijeniti u molekularnoj elektronici za dizajn „uključiti-isključiti“ prekidača te u biološkim procesima za modifikaciju aktivnosti enzima.

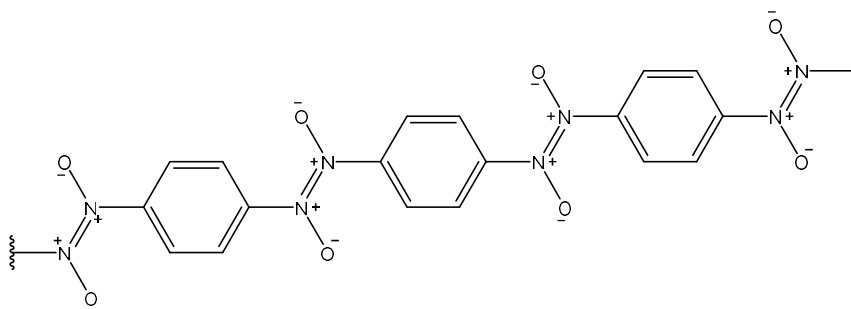
1.1.1. Kovalentne organske mreže (COF) i kovalentni organski polimeri (COP)

Zbog velike reaktivnosti nitrozo-skupine, u reakciji stvaranja azodioksida 1,4-dinitrozobenzen (**2**) pri sobnoj temperaturi spontano polimerizira. Ideja o polimerima sa susjednim azodioksidnim vezama pojavila se još prije 130 godina.¹³ Aromatski nitrozo-spojevi s dvije ili više nitrozo-skupina se mogu polimerizirati u linearne ili prostorne polimerne strukture.¹⁴ Ako se udružuju preko azodioksidnih veza u 2D ili 3D strukture tvorit će kovalentne organske mreže (COF-ove, engl. *Covalent organic frameworks*), dok povezivanjem preko azodioksidnih veza u linearne strukture nastaju kovalentni organski polimeri (COP-ove, engl. *Covalent organic polymers*). COP-ovi i COF-ovi su porozni materijali sastavljeni od građevnih jedinica povezanih kovalentnim vezama.¹⁵ Iz monomernih jedinica *p*- i *m*-dinitrozobenzena nastaju različiti strukturni motivi u polimeru. Kod polimera nastalog iz *m*-monomera pojavljuju se zanimljivi supramolekulski motivi koje bi bilo moguće mijenjati uvođenjem raznih R skupina³ (slika 1).



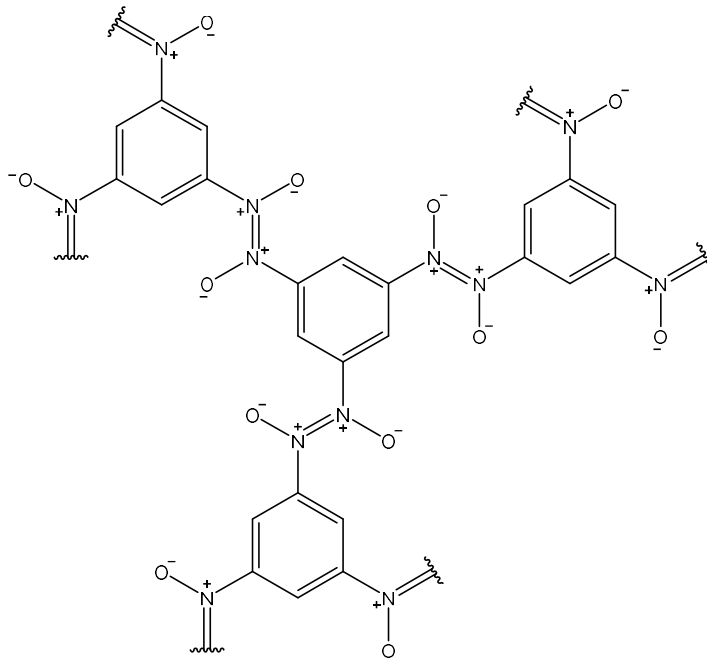
Slika 1. Strukturni motiv polimera koji nastaje kod *m*-supstituiranog dinitrozobenzena

Polimerni lanci nastali iz *p*-dinitrozobenzena mogu se gušće pakirati nego polimerni lanci nastali iz *m*-dinitrozobenzena (slika 2).



Slika 2. Strukturni motiv polimera koji nastaje kod *p*-supstituiranog dinitrozobenzena (1)

Na sobnoj temperaturi se polimerizacija 1,4-dinitrozobenzena odvija spontano zbog velike reaktivnosti nitrozo-skupine. Gowenlock je pretpostavio da se spoj ponaša kao „živići polimer“ jer je uvijek moguće dodavati nove monomerne jedinice monomera na krajnju nitrozo-skupinu. Također, polimerna se struktura može povećati dodavanjem različitih supstituenata u *ortho*-položaju.¹⁶ Uvođenjem treće nitrozo-skupine na benzensku jezgru mogu nastati i ravninski polimeri (2D mreže), kao u slučaju 1,3,5-trinitrozobenzena (slika 3).



Slika 3. Strukturni motiv polimera koji nastaje kod 1,3,5-trinitrozobenzena.

1.1.2. Poli(1,4-fenilenazin-*N,N'*-dioksid) (1)

Najjednostavniji nitrozo-, odnosno azodioksidni polimer poli(1,4-fenilenazin-*N,N'*-dioksid), PDNB (1), nastaje polimerizacijom monomera 1,4-dinitrozobenzena (2). Budući da se polimer sastoji od alternantnih aromatskih i azodioksidnih ravnina, ovaj materijal bi mogao imati zanimljiva fizikalna svojstva kao i moguću primjenu u fotoelektronici. Polimer 1,4-dinitrozobenzena već do sada ima široku primjenu, jer se pored niskotemperaturne vulkanizacije prirodne gume može koristiti među ostalim i za lasersku litografiju, metodu koja bi uveliko olakšala i smanjila broj koraka kod klasičnog procesa fotolitografije.¹⁷

Nastajanje i stabilnost spoja 1 dijelom je bila proučavana u radovima Hackera¹⁸ i Vančika^{19,20} sa suradnicima. Hacker je prvi sustavno proučavao niskotemperaturnu polimerizaciju 1,4-dinitrozobenzena u tankom filmu priređenom depozicijom para na pločicu CsI, odnosno na safirni prozor prethodno ohlađen na 32 K. Postupnim zagrijavanjem od 32 K do 280 K polimerizacija 1,4-dinitrozobenzena praćena je IR i UV spektroskopijom. UV/VIS spektar filma 1,4-dinitrozobenzena pri temperaturi od 32 K odgovara spektru istog spoja izoliranog u argonskoj matrici. Grijanjem filma s 32 K na 120 K povećava se apsorpcija u području između 230 - 240 nm, a istovremeno se odvija i batokromni pomak signala. Značajna promjena u spektru opaža se pri temperaturi iznad 200 K, kada se smanjuje intenzitet signala na 300 nm uz porast novog signala na 400 nm. Daljnjim grijanjem raste spektar polimera s maksimumima na 250 i 400 nm. Promjene zapažene u UV/VIS spektru u skladu su s opažanjima eksperimenata uporabom IR spektroskopije.¹⁸ Na temelju opaženih spektralnih promjena je pretpostavljeno da nastaju vrlo dugi lanci isključivo *E*- izomera. O polimeru je poznato da je izuzetno stabilan, teško topiv u organskim otapalima i neosjetljiv na kiseline i lužine.

Detaljniju analizu polimerizacije 1,4-dinitrozobenzena u čvrstom stanju na niskim temperaturama^{19,20} proveli su Vančík i suradnici. Ovisno o načinu pripreme uzorka na kriogenim temperaturama između 12 i 15 K (zračenje uzorka u KBr pastili ili depozicije na CsI pločicu) monomeri se spajaju u *E*-, odnosno *Z*- konfiguraciju. Monomerima koji su bili priređeni *in situ* fotolizom polimera na kriogenim temperaturama između 12 i 15 K nitrozo-skupine ostaju u neposrednoj blizini čime se ne mijenja lančana organizacija molekula. S obzirom na dobivene informacije pretpostavili su da su polimerni lanci vrlo

gusto pakirani i da polimerizacijom ne dolazi do nastajanja *Z*-dimera već isključivo izravnom polimerizacijom nastaje *E*-izomer. Ukoliko se spoj **1** u kriogenim uvjetima deponira na CsI pločicu opaženo je i nastajanje *Z*-oblika oligomera koji nestaje na višim temperaturama. Zaključili su da je *E*- konfiguracija termodinamički stabilnija, dok metastabilna *Z*- konfiguracija nastaje pri nižim temperaturama kod deponiranog uzorka. Kinetičkom analizom procesa polimerizacije je ustanovljeno da se odvijaju dva procesa, kemijska reakcija i fazna promjena.

Primjenom mikroskopije opaženo je da polimer oblikuje neke vrste kristala manjih od jednog mikrometra.²⁰ Primjenom XRPD metode pokazalo se da je kvaliteta tih mikrokristala nedostatna za određivanje molekularne i kristalne strukture polimera, podatka koji je od najveće važnosti za daljnje istraživanje njegovih svojstava i moguće primjene. S obzirom na opaženi maksimum u VIS spektrima kod 400 nm¹⁸, moguće je da se spoj **1** u odgovarajućim uvjetima ponaša kao organski poluvodič. Teoretska istraživanja vodljivosti organskih polimera^{21,22,23} otvaraju mogućnost da se iz molekulske i kristalne strukture spoja **1** predvide njegova poluvodička svojstva.

1.2. Svrha i cilj rada

Osnovni cilj ovoga rada je provesti eksperimente koji će omogućiti teorijsko predviđanje poluvodičkih svojstava spoja **1** kao poluvodiča. Kao polazište za takva predviđanja bilo je potrebno odrediti molekularnu i kristalnu strukturu. Prema našem saznanju, u literaturi još nije opisana kristalna struktura polimera, iako su opaženi kristali spoja **1** na mikrometarskoj skali.¹⁷ Kako dosadašnje metode²⁴ priređivanja ovoga spoja nisu dale materijal dovoljne kristaliničnosti, bilo je potrebno razviti ili optimizirati pripremu polimera kako bi se mogla odrediti struktura difrakcijskim metodama. Prvi korak prema navedenom cilju bila je priprava spoja **1** novom poboljšanom metodom sinteze u otopini. U radu je oksidacijom *p*-benzokinondioksima pripremljen spoj **1** te pročišćen kromatografijom na stupcu silikagela uz eluens kloroform:aceton (4:1). Tako pripremljen uzorak omogućio je sljedeće korake u istraživanju.

U prvom dijelu rada proveden je jedan od glavnih eksperimenata. Difrakcijom x-zraka na praškastom uzorkom, XRPD metodom, određena je kristalna struktura polimera iz difraktograma praha u suradnji s prof. Dinnebierom na Max Planck Institutu u Stuttgartu.

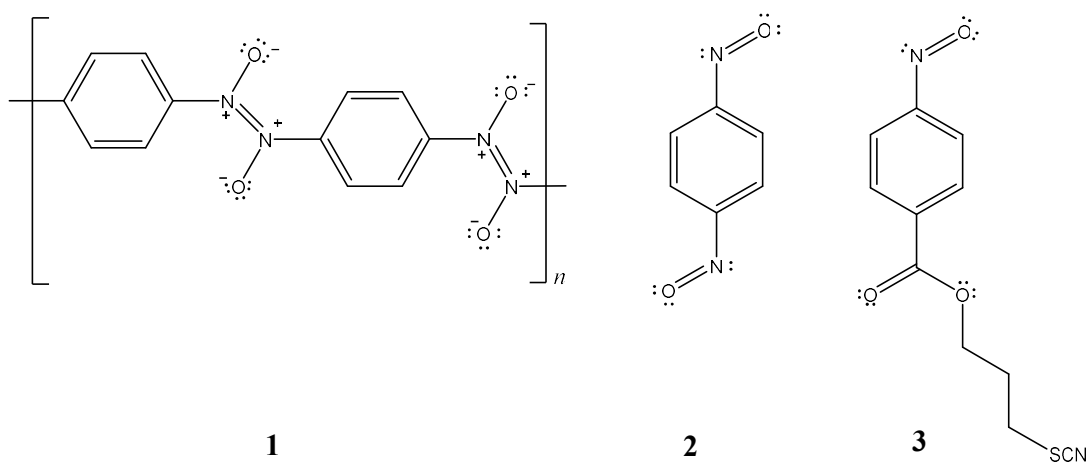
Na temelju dobivene kristalne i molekulske strukture dr. sc. Igor Rončević s Instituta organske kemije i biokemije u Pragu, izračunao je pomoću TD-HF proračuna UV/VIS spektar spoja **1** za spektralno područje od 500 nm do 200 nm. Iz opaženog apsorpcijskog maksimuma na 400 nm izračunata je razlika energije valentne i vodljive vrpce (E_g), koja iznosi 2,3 eV, što ukazuje na moguću vodljivost polimera. Kako je upravo ta energija kriterij za razlikovanje vodiča od poluvodiča slijedi da bi spoj **1** mogao biti novi organski poluvodič.

Detaljna analiza stabilnosti spoja **1** istražena je termogravimetrijskom analizom (TG), diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i diferencijalnom termičkom analizom (DTA). Termogrami su bili snimljeni u atmosferama dušika, argona i kisika iz kojih je vidljivo da je spoj **1** stabilan do 200 °C. Produktima termičkog raspada uzorka spoja **1** snimljenog u atmosferi dušika snimljen je i IR spektar. U atmosferi dušika i argona nije došlo do oksidacije produkata termičkog raspada, dok se u atmosferi kisika produkti termičkog raspada, nitrozo-monomeri, oksidiraju u nitro-derivate. S ciljem istraživanja termičkih svojstva polimera s naglaskom na kristalnu promjenu faze, svojstva koje je do sada također vrlo malo istraživano, proveden je eksperiment kojim se istražila termička stabilnost polimera IR spektroskopijom na različitim temperaturama od 25 °C do 70 °C. IR spektroskopija pokazala je da nije došlo do promjene u fazi polimera niti do procesa depolimerizacije. Proveden je i eksperiment kojim se utvrdilo da kriogena fotoliza polimera iza koje slijedi termička repolimerizacija ne utječe na fazu polaznog spoja **1**. Još jedan dokaz da kristalna faza polimera ostaje nepromijenjena do 200 °C dobiven je iz difraktograma praha (XRPD) koji je sniman pri različitim temperaturama od 25 °C do 600 °C.

Morfologija polikristalnog uzorka istražena je SEM mikroskopijom. Kristaliničnost polimera ovisi o prirodi i kinetici nastajanja mikročestica (mikrokristala ili njihovih agregata). U tu svrhu provedeni su eksperimenti kojima se odredio naboj i veličina čestica u otopini. Snimana je suspenzija s česticama spoja **1** u sustavu otapala kloroform:acetone (4:1) u kratkim vremenskim intervalima tijekom kojih se promatrao rast aglomerata. Mjerenja rasta aglomerata provedena su na instrumentu za analizu raspršenog svjetla (DLS). Kinetičkih mjerenja potvrdila su da bi spoj **1** mogao biti okarakteriziran kao "živi polimer".¹⁶ Za istraživanje prirode procesa polimerizacije i kinetike polimerizacije provedeni su eksperimenti na UV/VIS spektrofotometru pomoću kojeg je praćena ovisnost

promjene apsorbancije monomera 1,4-dinitrozobenzena (**2**) u ovisnosti o vremenu pri sobnoj temperaturi.

U drugom dijelu rada istražene su moguće primjene spoja **1** u molekularnoj elektronici. Za tu svrhu pripravljen je derivat nitrozobenzena, 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoat (**3**), supstituiran alkilnim lancem duljine tri ugljikova atoma u *para*-položaju na čijem se kraju nalazi funkcionalna skupina sa sumporom, tiocijanatna skupina, koja omogućava vezanje molekula na površinu zlata. Sljedeći korak je bio modificirati uređene površine na zlatu naslojavanjem monomera 1,4-dinitrozobenzena na monosloj spoja **3** i utvrditi površinsku strukturu, kao što su Biljan²⁵ i suradnici već istražili na jednostavnim azodioksidima. Za određivanje specifičnih strukturnih karakteristika nastalih višeslojeva korišteni su mikroskop atomskih sila (AFM) i pretražni tunelirajući mikroskop (STM). AFM je dao uvid u morfologiju pripravljenih molekularskih višeslojeva između spojeva **1** i **3** na većoj (mikrometerskoj) skali. Također, iz skupljenih topografskih podataka određena je prosječna debljina oligomera u višesloju i izračunat je broj molekula monomera koji gradi višesloj. STM, kao druga neovisna metoda je potvrdila nastajanje višeslojeva na zlatu (111).



Slika 4. Strukture spojeva koji su korišteni u ovom istraživanju: spoj **1**, poli(1,4-fenilenazin-*N,N'*-dioksid) spoj **2**, 1,4-dinitrozobenzen; spoj **3**, 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoat.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

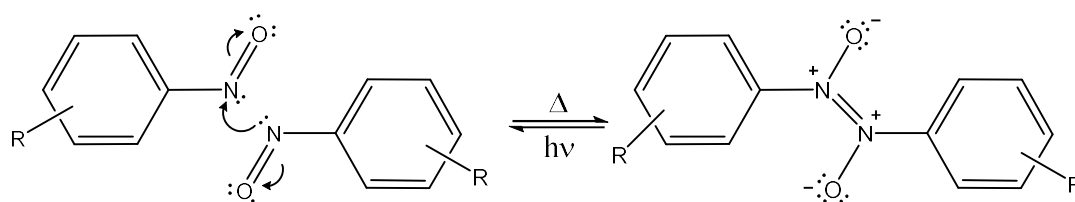
2.1. Aromatski C-nitrozo-spojevi

2.1.1. Svojstva aromatskih C-nitrozo-spojeva

Nitrozo-spojeve u organskoj kemiji možemo prepoznati po $-NO$ funkcionalnoj skupini koja može biti vezana za alifatski ili aromatski C-atom. Dije se na C-nitrozo-spojeve (npr. nitrozoalkani; $R-N=O$), S-nitrozo-spojeve (nitrozotoli; $RS-N=O$), N-nitrozo-spojeve (npr. nitrozamini, $R_1N(-R_2)-N=O$) i O-nitrozo-spojeve (alkil-nitriti; $RO-N=O$). Najpoznatiji su C-nitrozo-spojevi o kojima postoji već opsežna literatura.^{3,5,6,7,8,9,10} Do danas je priređen cijeli niz alifatskih i aromatskih C-nitrozo-spojeva. Ustanovljeno je da aromatski C-nitrozo-spojevi, za razliku od N-nitrozo-, S-nitrozo- te O-nitrozo-spojeva imaju svojstvo dimerizacije stvaranjem azodioksidne $(O)N=N(O)$ veze.²⁶

Nitrozobenzen kao roditeljski aromatski C-nitrozo-spoj je prvi puta sintetizirao Adolf Baeyer 1874. godine reakcijom difenilžive s nitrozil-bromidom.²⁷ Nedugo nakon sinteze nitrozobenzena, najviše proučavanog aromatskog C-nitrozo-spoja, istraživanja jednostavnih aromatskih C-nitrozo-spojeva ukazala su na njihova neobična svojstva koja su izrazito zanimljiva. Najizraženije svojstvo, a ujedno i prvo koje se može uočiti kod ove vrste spojeva je njihova karakteristična boja. Aromatski C-nitrozo-spojevi pojavljuju se kao monomeri ili dimeri (azodioksidi). Zeleno ili plavo obojenje karakteristično je za nitrozo-monomere, dok su azodioksidi (dimeri) žute ili bijele boje. Razlog zbog kojeg nitrozo-spojevi postoje u spomenuta dva oblika, monomernom i dimernom, skriva se u svojstvima nitrozo-skupine. Nitrozo-skupina je reaktivna i ima dvojni karakter te može reagirati kao nukleofil ili elektrofil. To se svojstvo naziva ambivalentnost. Činjenica da nitrozo-skupina posjeduje dva heteroatoma s n -elektronima, a također i elektrone u dvostrukoj ($N=O$) vezi, koristi se za sintezu širokog spektra metalnih kompleksa. Nitrozo-skupina je važna kao reaktivni metabolit u biološkim sustavima (primjerice u stvaranju metalnih kompleksa) gdje se uglavnom pojavljuje kao međuprodukt oksidacije amina ili redukcije nitro-spojeva. Dvojna priroda nitrozo-skupine može se pojasniti na sljedeći način. Atom dušika ima ukupno pet valentnih elektrona. Kako ima dva slobodna elektrona, odnosno jedan slobodni elektronski par, može se ponašati kao nukleofil. Međutim,

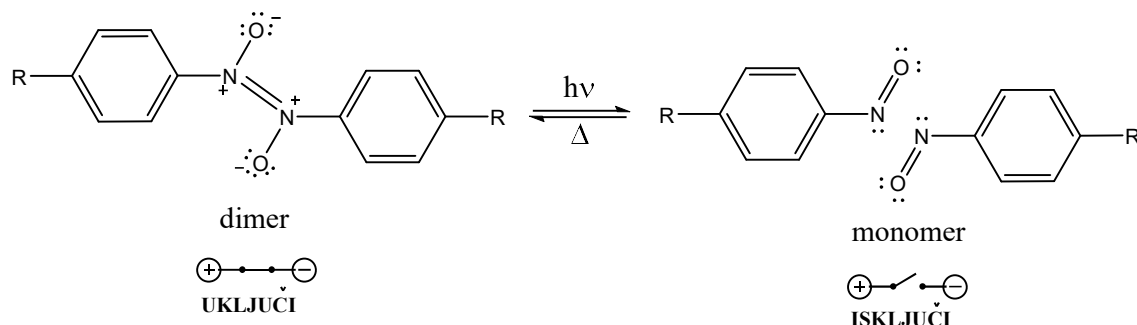
zbog blizine atoma kisika koji je elektronegativniji od atoma dušika, dolazi do preraspodjele parcijalnog naboja te atom dušika može poslužiti kao parcijalno pozitivno nabijeni atom koji je sposoban primiti elektronski par od nukleofila. Reverzibilnom dimerizacijom monomernih jedinica tvori se azodioksidna veza između dva atoma dušika. Tijekom dimerizacije aromatskih C-nitrozo-spojeva, jedan od nitrozo-partnera ponaša se kao nukleofil dok drugi preuzima ulogu mete za vezanje nukleofila²⁷ (slika 5). Azodioksidna veza je po duljini kraća od jednostruke N–N veze, a dulja od dvostruke N=N veze. Prosječna entalpija azodioksidne veze iznosi 120 kJ/mol, dok se entalpije vodikovih veza kreću u rasponu od 6–30 kJ/mol. Azodioksidna veza je prema jačini slabija od kovalentne veze, a opet jača od vodikove veze¹⁰ pa se na pomak ravnoteže između monomera i dimera može utjecati kroz promjenu reakcijskih uvjeta. Prilikom nastajanja dvostruke azodioksidne veze, mogu nastati oba stereoizomera, *E*- i *Z*-dimer. što su već 1955. uočili Gowenlock⁸ i suradnici.



Slika 5. Predloženi mehanizam dimerizacije aromatskog C-nitrozo-spoja u odgovarajući azodioksid

Reakcije dimerizacije i disocijacije mogu se pratiti vizualno zbog različitih obojenja dimernih i monomernih oblika. Promjena boje je posljedica fotokromnog i termokromnog efekta kojeg pokazuju ovakvi sustavi. To je ujedno i drugo bitno svojstvo koje ove molekule pokazuju u čvrstom stanju. Roditeljski nitrozobenzen u dimernom obliku te gotovo svi do sada istraživani njegovi derivati sa supstituentima u *para*-položaju u kristalnom stanju, na kriogenim temperaturama ispod 200 K pokazuju fotokromni učinak.²⁸ Azodioksidni dimeri mogu se u kriogenim uvjetima (10–14 K) u čvrstom stanju podvrgnuti fotodisocijaciji (UV fotolizi) pri čemu dolazi do cijepanja azodioksidne veze i nastanka monomera. Tako pripremljeni monomeri mogu se zagrijavanjem iznad 100 K ili ozračivanjem vidljivim svjetlom vratiti u dimere. Uslijed ozračivanja nije zamijećena *E*-*Z* izomerizacija već se u potpunosti odvija disocijacija, u skladu s relativno malom energijom disocijacije N=N dvostruke veze prisutne u azodioksidima. Osnovni uvjet fotokromizma je da reaktant i produkt trebaju apsorbirati zračenje pri što je više

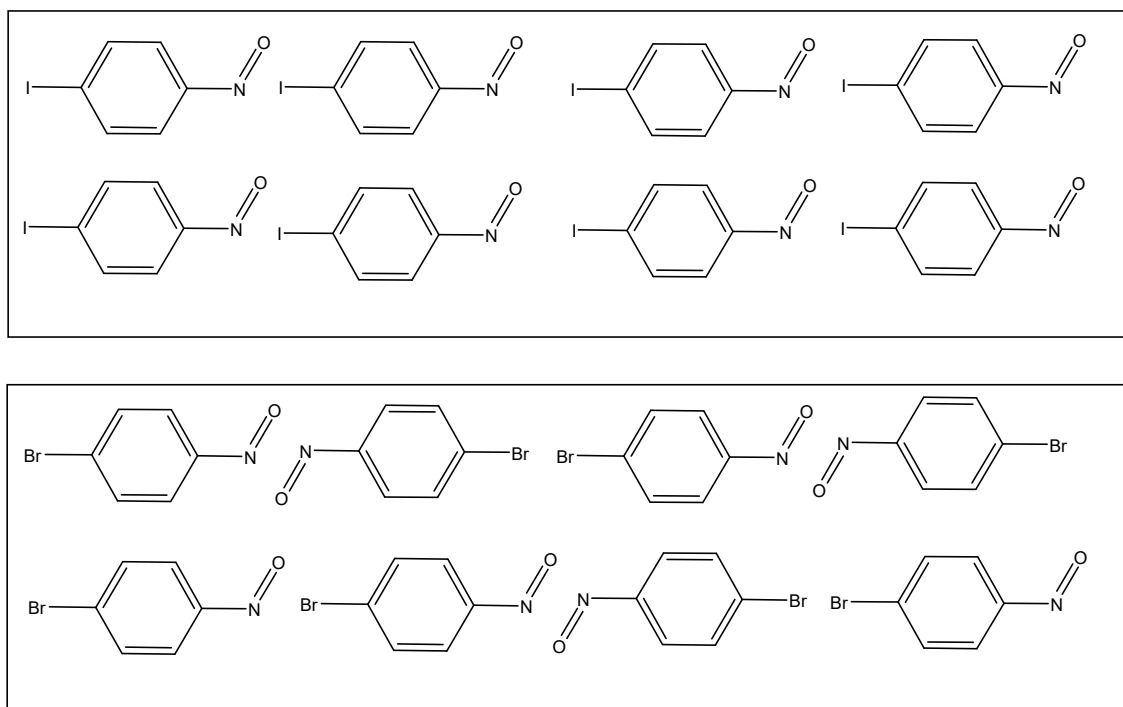
moguće različitim valnim duljinama, što je u ovom slučaju zadovoljeno. Naime, dok monomer (plavo ili zeleno obojen) apsorbira blizu 660 nm, dimer (žute ili bijele boje) apsorbira oko 290 nm. Ovakav postupak (fototermički ciklus disocijacije i ponovne asocijacije) je moguće ponavljati više puta bez bitnog smanjenja učinkovitosti što otvara mogućnost primjene ovih sustava kao „uključ-i-isključ-i“ prekidača u molekularnoj nanoelektronici.²⁵ U opisanom slučaju „uključeno“ stanje označavalo bi postojanje azodioksidne veze, dok bi „isključeno“ stanje bilo nakon disocijacije azodioksidne veze, tj. označavalo bi postojanje dvije molekule nitrozo-spoja. Monomer-dimer reakcije nitrozobenzena zapravo predstavljaju „uključ-i-isključ-i“ sustave jer izlaganjem UV zračenju pri kriogenim temperaturama dolazi do kidanja azodioksidne veze, a povišenjem temperature dolazi do ponovne dimerizacije monomernih jedinica.^{29,30} Bitno je napomenuti da je ovaj fototermički ciklus i sustav drugačiji od drugih po tome što ovdje puca samo jedna kemijska veza, azodioksidna, što nitrozo-azodiokside čini idealnim sustavima za fotoaktivne i termoaktivne „uključ-i-isključ-i“ molekulske prekidače (slika 6).



Slika 6: Monomer-dimer ravnoteža nitrozo-spojeva kao molekulskih „uključ-i-isključ-i“ prekidača

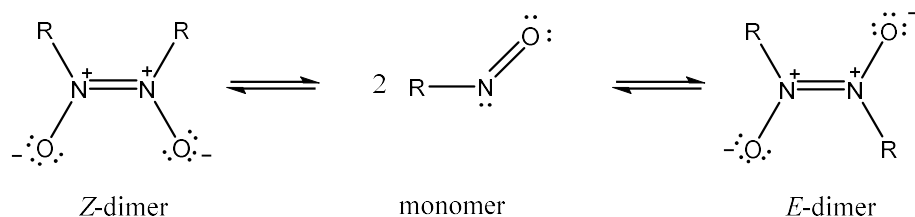
Zbog zanimljivog svojstva da nitrozo-skupine ostaju relativno blizu nakon disocijacije, reakciju dimerizacije nitrozobenzenskih derivata moguće je koristiti kao modelni sustav za proučavanje kemijskih reakcija u čvrstom stanju. Ovisno o načinu pripreme monomernog nitrozo-spoja moguće je utjecati na topokemijske uvjete koji se očituju različitim brzinama ponovne asocijacije u azodioksid.³¹ Topokemijski uvjetovane reakcije su reakcije dimerizacije *para*-supstituiranih nitrozobenzena. Jedan od uzroka zašto su neki derivati nitrozobenzena izolirani u čvrstom stanju kao monomeri nakon sublimacije se krije u topokemiji molekulskih sustava. Sama prostorna organizacija molekula u kristalnoj rešetki uvjetuje hoće li doći do dimerizacije. Vančík i suradnici su proučavali *para*-supstituirane nitrozobenzene i došli do zaključka da *p*-

jodnitrozobenzen kristalizira isključivo kao monomer zbog takvog načina pakiranja u kojemu se nitrozo-skupine dviju susjednih molekula ne nalaze u neposrednom kontaktu, pa se i ne mogu kemijski povezati (slika 7). S druge strane, *p*-bromnitrozobenzenske molekule se pakiraju na takav način da se barem 50 % molekula orijentira s nitrozo-skupinama u neposrednom susjedstvu, okrenutima jedna prema drugoj.³¹



Slika 7. Orijentacija monomernih molekula *p*-jodnitrozobenzena (gore) i *p*-bromnitrozobenzena (dolje) u kristalnom stanju

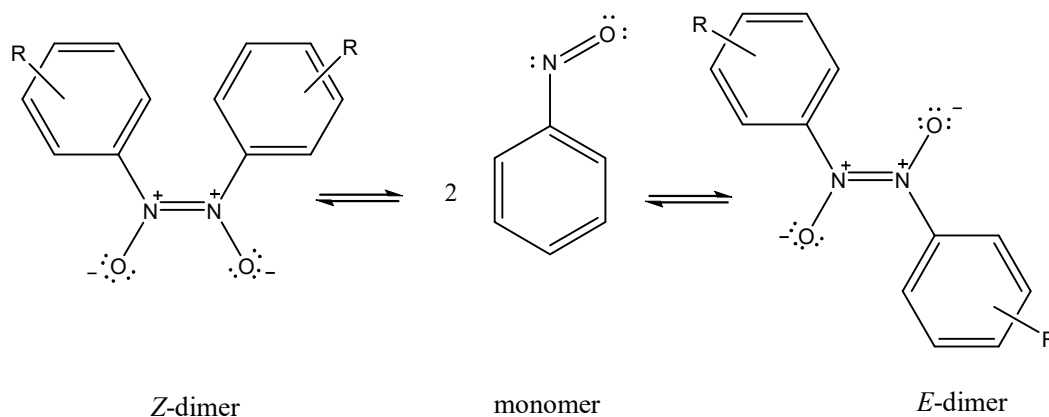
S obzirom na to da monomeri daju dimere stvarajući azodioksidnu vezu, bitno je razjasniti ravnotežu te reakcije. Pomak ravnoteže u jednom ili drugom smjeru ovisi o strukturi same molekule, ali i o fizikalnim i kemijskim parametrima poput otapala, temperature i faze. Dimerizacija dvaju monomera putem azodioksidne veze (slika 8) može rezultirati nastankom azodioksida u dvije različite konfiguracije, *E*-(trans) ili *Z*-(cis), koja je ustanovljena pomoću IR i NMR spektroskopije. To je još jedno od bitnih svojstva aromatskih C-nitrozo-spojeva.



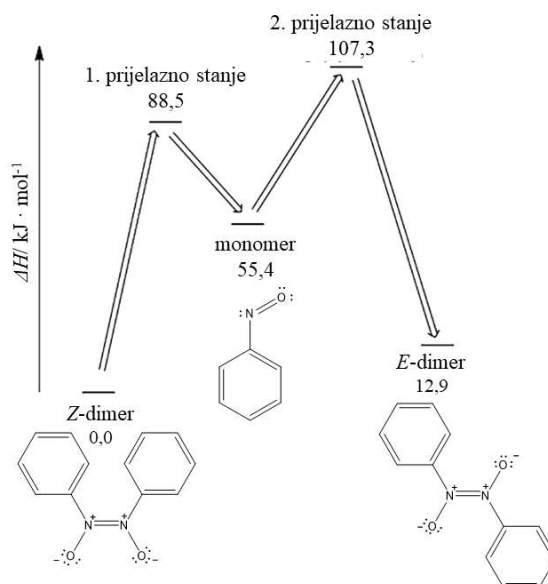
Slika 8. Ravnoteža dimer-monomer C-nitrozo-spojeva

Kod većine aromatskih C-nitrozo-spojeva ustanovljeno je da se pojavljuju kao monomeri u plinovitoj fazi i u otopinama. Kako bi nastupila dimerizacija u *E*- ili *Z*-azodioksid, obično je potrebna temperatura otopine niža od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.¹⁰ Pri sobnoj temperaturi, u otopinama, ravnoteža je pomaknuta prema monomerima. Nadalje, ukoliko se radi o jednoj vrsti nitrozo-monomera, u procesu dimerizacije nastat će homodimeri, ali ako se radi o smjesi različitih monomera, tada uz homodimere mogu nastati i heterodimeri, u otopini i čvrstom stanju. Na monomer-dimer ravnotežu u otopini utječe i vrsta otapala. Ravnoteža će više biti pomaknuta na stranu dimera ukoliko je otapalo polarno, zbog toga što otapalo može donirati vodikov atom za stabilizaciju dimera.^{3,14} Izniman primjer predstavljaju 2-nitrozopiridin i njegovi derivati koji su u otopini pri sobnoj temperaturi prisutni kao smjesa monomera i *Z*-dimera.

U kristalnom stanju, većina aromatskih C-nitrozo-spojeva je dimerna i to uglavnom u *E*-konfiguraciji jer je *E*-konfiguracija energetski povoljnija. Međutim, pri jako niskim temperaturama moguć je prijelaz u kinetički povoljniji dimer *Z*-konfiguracije. Prijelaz jednog dimera u drugi u otopini se odvija u dva koraka isključivo preko monomernog oblika (slika 9).

Slika 9. Izomerizacija nitrozo-dimera iz *E*- u *Z*-konfiguraciju preko monomernih jedinica

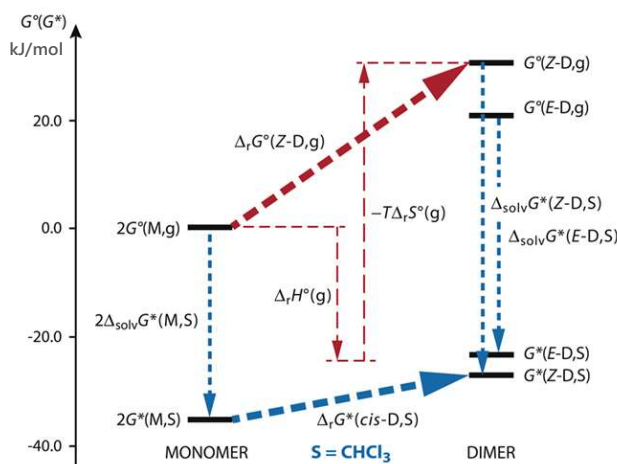
Međutim, i ovdje postoje iznimke, odnosno nitrozo-spojevi koje kristaliziraju u obliku *Z*-izomera, a one uključuju roditeljski nitrozobenzen, 3-fluornitrozobenzen, 3-metilnitrozobenzen i 3,5-dimetilnitrozobenzen. U slučaju nitrozobenzena, u plinskoj fazi, potrebno je manje energije za prijelaz iz monomernog oblika preko prijelaznog stanja u *Z*-dimer, nego za prijelaz preko drugog prijelaznog stanja u *E*-dimer. Kada bi u plinskoj fazi nitrozobenzen bio izoliran kao azodioksid, bio bi u *Z*-konfiguraciji. Zbog toga je u procesu dimerizacije nitrozobenzena ravnoteža pomaknuta na stranu nastanka *Z*-dimera (slika 10).



Slika 10. Entalpijski dijagram monomer-dimer ravnoteže nitrozobenzena u plinskoj fazi (preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru B. G. Gowenlock, M. J. Maidment, K. G. Orrell, V. Šik, G. Mele, G. Vasapollo, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (2000) 2280–2286)

Na slici 10 je vidljivo da je *Z*-dimer nitrozobenzena termodinamički stabilniji u plinskoj fazi (iako ima veće steričke smetnje u odnosu na *E*-dimer), a poznato je da se spojevi u kristalnom stanju pojavljuju u obliku *E*-dimera (koji je simetričniji i nema steričkih smetnji). Mihalić³² i Vančík objavili su sistematsku računska studiju koja uključuje izračunavanje stabilnosti monomera i dimera nitrozobenzena u otopini (i plinskoj fazi) s kojim je dodatno pojašnjena stabilnost nitrozobenzena. Na dijagramu dobivenog računalnom metodom G4(MP2) (slika 11) možemo vidjeti prikaz prijelaza monomera u dimere *E*- i *Z*-konfiguracije u otopini i plinskoj fazi. Razlika između prethodnog entalpijskog dijagrama i dijagrama slobodne energije je da su

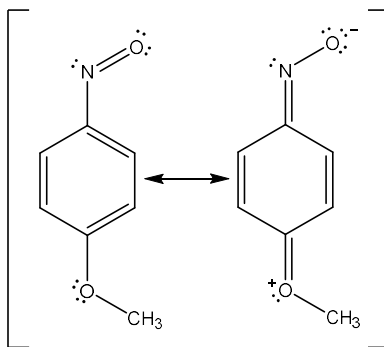
prilikom računanja dijagrama slobodne energije uzeti svi parametri: entalpijski, entropijski i ukupna slobodna Gibbsova energija. Na dijagramu (slika 11) je vidljivo da je monomer u plinskoj fazi na nižoj energiji od dimera *E*- i *Z*- konfiguracije što pojašnjava zašto i eksperimentalno u plinskoj fazi imamo monomernu obliku. Ovim računom dobiveno je da su u plinskoj fazi stabilniji izomeri *E*-konfiguracije. Razlog tomu je potrebna veća energija za prijelaz monomera u *Z*-dimer te vjerojatno tijekom procesa dimerizacije pri kriogenim temperaturama prvo nastane *Z*-dimer koji izomerizira u *E*-dimer povišenjem temperature. U otopini, *Z*-dimer nitrozobenzena je na nižoj energiji iz čega slijedi da je stabilniji i da se bolje otapa (vjerojatno radi manje površine molekule od *E*-izomera zbog čega treba manje energije da dođe do procesa solvatacije).



Slika 11. Dijagram slobodne energije (kJ/mol) dimerizacije nitrozobenzena u plinskoj fazi i otopini dobiven računalnom metodom G4(MP2). (Preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru K. Varga, I. Biljan, V. Tomišić, Z. Mihalić, H. Vančik *The Journal of Physical Chemistry A* **122** (9) (2018) 2542 - 2549).

Što se tiče molekulske strukture, glavna smetnja dimerizaciji potječe od π -elektrondavateljskog učinka udaljenih skupina, a osobito se opaža kod π -supstituiranih nitrozobenzena. Tako je poznato da *p*-aminonitrozobenzen uopće ne dimerizira, a *p*-metoksi derivat stvara azodiokside tek u tragovima. To se tumači rezonancijskim doprinosom jakih elektrodonorskih skupina u *para*-položaju.⁹ Donori elektrona, poput metoksi skupine (slika 12), potiču delokalizaciju π -

elektrona kroz benzenski prsten i deaktiviraju –NO skupinu (smanjuju reaktivnost nitrozo-skupine) tj. oni pomiču ravnotežu prema monomerima te su takvi spojevi većinom zastupljeni u svom monomernom obliku. Dakle, stabilnost nitrozo-monomera ovisi o delokalizaciji neveznog elektronskog para na dušiku nitrozo-skupine, a delokalizacija ovisi o nazočnosti supstituenata u *meta*- ili *para*-položaju, odnosno njegovom svojstvu da donira ili odvlači elektrone. Suprotan učinak, poticanje dimerizacije, posljedica je strukturom izazvane destabilizacije monomernih oblika, pa 2-nitrozopiridin u otopini zadržava dimernu strukturu čak i kod temperature niže od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ovdje možemo zaključiti da supstituenti koji odvlače elektrone pridonose većoj reaktivnosti monomera, odnosno formiranju dimera.



Slika 12. Prikaz kinoidne rezonantne strukture *p*-metoksibenzena

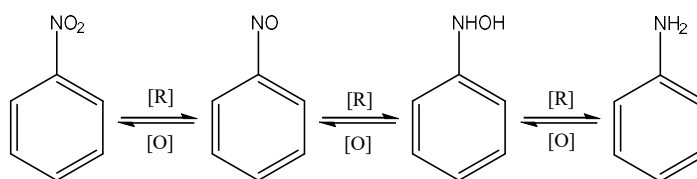
Dimerizacija u kristalnom stanju, očito je posljedica barem dvaju učinaka, energije kristalne rešetke i odgovarajuće orijentacije molekula do koje dolazi kod specifičnog pakiranja. Mijenjanjem dvaju parametara, molekulske strukture i uvjeta kristalizacije, može se utjecati na doseg dimerizacije.

U slučaju dimerizacije nekih nitrozobenzena, npr. *p*-bromnitrozobenzena, uočeno je da dva procesa pokazuju različite kinetike. Iz oblika kinetičkih krivulja može se procijeniti koji od procesa (kemijska reakcija ili fazna transformacija) je dominantan. Vančik i suradnici zaključili su da je kemijska reakcija karakterizirana eksponencijalnom kinetičkom krivuljom, dok fazna transformacija prati sigmoidalnu kinetiku.³

2.1.2. Metode priprave aromatskih C-nitrozo-spojeva

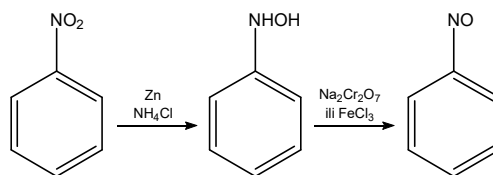
Nitrozo-spojeve moguće je sintetizirati na različite načine, koji su opisani u literaturi³. Najčešće se nitrozo-spojevi priređuju reakcijama redukcije ili oksidacije, koje mogu biti sa ili bez katalizatora, u otopini ili čvrstom stanju. Svim metodama zajedničko je da se postignu reakcijski uvjeti pri kojima nastane stabilan nitrozo-spoj. S obzirom na to da se nitrozo-spojevi pojavljuju kao međuprodukti na redoks-skali između amino- i nitro-derivata, za njihovu pripravu pogodna je oksidacija amino- ili redukcija nitro-spojeva.

Metodom redukcije nitrobenzena i njegovih derivata nastaju aromatski C-nitrozo-spojevi. U reakciji redukcije koristi se neki slabi redukcijski reagens (npr. cink), pri odgovarajućim pH uvjetima. Klasični jaki redukcijski reagensi kao što su Sn, Pt, Fe + HCl, H₂ reduciraju nitro-skupinu do amino-skupine te se oni iz tog razloga ne koriste kod sinteze nitrozo-spojeva (slika 13).



Slika 13. Reakcije redukcije i oksidacije za pripravu aromatskih C-nitrozo-spojeva. S lijeva na desno prikazane su strukturne formule: nitrobenzena, nitrobenzena, hidroksilaminbenzena i aminobenzena.

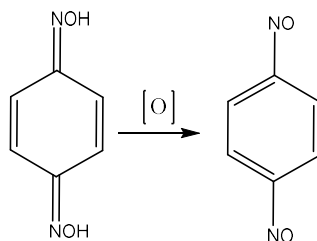
Redukcijom nitro-skupine pomoću cinkovog praha i amonijevog klorida nastaje hidroksilaminska skupina, koja se u idućem koraku, pomoću željezovog (III) klorida ili natrijevog dikromata, oksidira do nitrozo-skupine. U drugom koraku, (oksidaciji), kao oksidansi se mogu koristiti i perjodna kiselina ili srebrov karbonat. Primjer redukcije nitrobenzena do nitrobenzena prikazan je na slici 14. Ova metoda je jednostavna i njena uporaba je dosta raširena. Prema toj metodi je sintetiziran velik broj derivata nitrobenzena. Međutim, jedan od problema te metode je mogućnost nastajanja nusprodukata (azoksidi i nitro-derivati), najčešće nastaju azoksidi tako da su pripremljeni nitrozo-spojevi, metodom redukcije nitro-spojeva, često podvrgnuti metodama čišćenja poput kromatografije na stupcu silikagela ili metodom sublimacije pri sniženom tlaku.



Slika 14. Prikaz reakcije redukcije nitrobenzena do nitrozobenzena

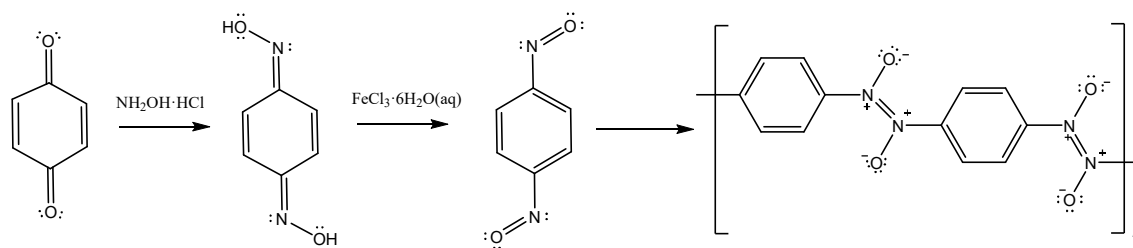
Oksidacijske metode su jednako dobre za pripremu aromatskih C-nitrozo-spojeva. Polazni spojevi su aromatski amini, a često korišteni oksidansi su peroksokiseline (npr. peroksioctena kiselina ili peroksimonosumporna kiselina) i vodikov peroksid u kombinaciji s nekim organometalnim katalizatorom (npr. metilrenijevim trioksidom) ili s anorganskom soli³³ (npr. Na-EDTA). Sintetski put oksidacijskim metodama ima visoke prinose. Zbog očuvanja okoliša, sve više se umjesto organometalnih katalizatora i anorganskih soli, koriste heteropolikiseline u kombinaciji s vodikovim peroksidom. Za oksidaciju aromatskih amino-spojeva do nitrozo-spojeva najčešće se koristi oksidans komercijalnog naziva *Oxone*[®] (2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄) koji je smjesa kalijevog peroksimonosulfata, kalijevog hidrogensulfata i kalijevog sulfata. Sintezu aromatskog nitrozo-spoja moguće je provesti i u čvrstom stanju. Za takvu vrstu sinteze najčešće se koristi ranije spomenuti reagens *Oxone*[®]. Polazna tvar je anilin ili supstituirani anilin kojemu se uz *Oxone*[®] u nekim slučajevima, radi boljeg iskorištenja, dodaje i natrijev hidrogenkarbonat, koji služi za neutralizaciju kiselih vrsta nastalih tijekom oksidacije. Nitrozo-spojevi pripremljeni metodom oksidacije također zbog nastanka nusprodukta azoksida moraju biti podvrgnuti pročišćavanju, kromatografijom na stupcu silikagela ili metodom sublimacije pri sniženom tlaku (nitrozo-spojevi imaju visoki tlak pare pa ih se može lako izolirati sublimacijom).

Poseban naglasak u ovom radu je na metodi preparacije i izolacije 1,4-dinitrozobenzena. Najpraktičnija metoda pripreme je metoda koju je predstavio Kocki³⁴ 1994. godine iz benzokinondioksima koja predstavlja reakciju autooksidacije.



Slika 15. Prikaz oksidacije benzokinondioksima do 1,4-dinitrozobenzena

Umjesto nitrozonijevog kationa (NO^+), danas se češće upotrebljava kloridni ion za oksidaciju (iz FeCl_3), a tu su metodu predstavili Khishchenko²⁴ i suradnici. Kako 1,4-dinitrozobenzen spontano polimerizira na sobnoj temperaturi to je ujedno najčešća metoda pripreme poli(1,4-fenilenazin- N,N' -dioksida). Tom metodom preparacije su priredili spoj **1** Hacker, Gowenlock, Vančik i suradnici.



Slika 16. Prikaz pripreme Hackerovog polimera, spoja **1**, iz cikloheksadien-1,4-diona

Tako opisanom metodom dobiva se sirovi spoj **1**, žute do smeđe boje, slabo topiv u većini organskih otapala. Takav Hackerov polimer se nije daljnjim postupcima pročišćavao jer su u dosadašnjim istraživanjima za potrebe ostalih eksperimenata monomere priredili fotolizom ili sublimacijom polimera pri visokom vakuumu na ohlađenu površinu u kriogenim uvjetima između 12 i 15 K. Vančik i suradnici su za potrebe eksperimenata²⁰ i mjerenja u otopinama, uzorak spoja **1** djelomično otapali u 1,2-dikloreтанu pri sobnoj temperaturi.

2.1.3. Spektroskopija aromatskih C-nitrozo-spojeva

Spektroskopska analiza, odnosno strukturna karakterizacija aromatskih C-nitrozo-spojeva i njihovih azodioksida, najčešće se provodi uporabom spektroskopije NMR, UV/VIS i IR spektroskopije.³

IR spektroskopija je metoda koja proučava vibracije molekula odnosno istezanja veza te deformacije (promjene kutova između veza) prilikom apsorpcije elektromagnetskog zračenja. Kao takva, koristi se za strukturnu karakterizaciju aromatskih C-nitrozo-spojeva u čvrstom stanju. Kod aromatskih C-nitrozo-spojeva i njihovih azodioksida najkarakterističnija su istezanja C–N, N=O te (O)N=N(O) veza. Osim strukturne karakterizacije, često se koristi za praćenje reakcija dimerizacije ili disocijacije pojavom ili nestajanjem karakterističnih vibracijskih vrpca monomera i dimera zbog čega je pogodna tehnika za analizu i razlikovanje

monomernih i dimernih struktura. Aktivne vibracije monomera³⁵ uključuju istezanje N=O veze u spektralnom području 1480-1515 cm⁻¹ i C-N veze od 760-850 cm⁻¹. Položaj vrpce istezanja azodioksidne (O)N=N(O) veze ovisi radi li se o *E*- ili *Z*-dimeru. Vrpca karakteristična za *E*-dimer³⁶, nalazi se oko 1250–1300 cm⁻¹, dok se u slučaju *Z*-dimera javljaju dvije vrpce pri 1390–1395 cm⁻¹ i oko 1410 cm⁻¹.

UV/VIS spektroskopija se koristi pri proučavanju otopina aromatskih C-nitrozo-spojeva pri čemu dobivamo informacije o elektronskim prijelazima kod aromatskih C-nitrozo-spojeva. U organskim otapalima aromatski C-nitrozo-spojevi pokazuju tri apsorpcijska maksimuma; pri 280 nm, 305 nm te 730 nm, od kojih se prva dva pojavljuju u UV dijelu spektra. Valne duljine maksimuma mogu malo varirati ovisno o polarnosti otapala i supstituentima na benzenskoj jezgri. Maksimum oko 280 nm pripisuje se $\pi \leftarrow \pi^*$ prijelazu, dok je maksimum oko 305 nm pripisan $n_O \leftarrow \pi^*$ prijelazu. Treći apsorpcijski maksimum pojavljuje se u vidljivom dijelu spektra pri oko 730 nm, a pripisuje se $n_N \leftarrow \pi^*$ prijelazu. Prilikom snižavanja temperature otopine, signal u vidljivom djelu spektra se smanjuje, dok se intenziteti signala u UV dijelu spektra povećavaju. Hacker je snimio UV čvrstog stanja te je u svom radu¹⁸ objavio da polimer 1,4-dinitrozobenzena ima apsorpcijski maksimum na 400 nm.

Spektroskopija NMR se ponajviše koristi za određivanje strukture aromatskih C-nitrozo-spojeva u otopinama, ali može se primijeniti i za njihovu karakterizaciju u čvrstom stanju. Unatoč relativno jednostavnim molekularnim strukturama aromatskih C-nitrozo-spojeva, njihovi spektri NMR su prilično kompleksni i ovisni o koncentraciji. Razlog kompleksnosti NMR spektara se pripisuje pojavi smjese monomernih i dimernih vrsta čiji udio ovisi o temperaturi. NMR spektri derivata nitrozobenzena u otopini pri sobnoj temperaturi su relativno jednostavni zbog prisustva, uglavnom, monomernih oblika. Međutim, hlađenjem otopine derivata nitrozobenzena, spektri postaju sve složeniji zbog formiranja *E*- i *Z*-azodioksida. Osim strukturne analize može se pratiti i utjecaj elektron donorskih i elektron akceptorskih supstituenata na rotaciju NO skupine oko C-N veze. Na temelju kemijskih pomaka može se opaziti utjecaj okolnih atoma na atom koji se promatra (H, C, N ili O). Najviše se koristi ¹H NMR spektroskopija u otopini, i ukoliko je moguće, na niskim temperaturama gdje je rotacija NO skupine oko C-N veze usporena. Pri nižim temperaturama uočena je magnetska anizotropija NO skupine prema vodikovim atomima vezanim na benzenski prsten. Poznato je da se vodikovi atomi mogu nalaziti u *syn* ili *anti* položaju u odnosu na NO skupinu i ta se razlika može opaziti u spektrima. Vrijednosti kemijskih pomaka u ¹H NMR spektru za roditeljski

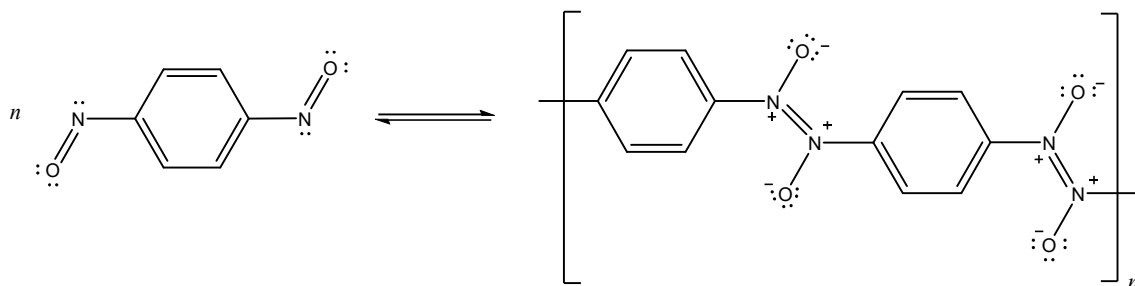
nitrozobenzen iznose oko 7,90 ppm, 7,65 ppm te 7,40 ppm. Ukoliko su nazočni supstituenti na benzenskom prstenu, dolazi do odstupanja od navedenih vrijednosti. ^{13}C NMR spektroskopija koristi se za promatranje utjecaja NO skupine na kemijske pomake ugljikovih atoma. Osim navedenih tehnika, moguće je promatrati sprezanja dušikovog i kisikovog atoma NO skupine s ostalim atomima tehnikama ^{15}N i ^{17}O NMR. Važno je, također, spomenuti upotrebu NMR spektroskopije čvrstog stanja koja se koristi za strukturnu karakterizaciju azodioksidnih polimera. Pritom se najčešće koristi tehnika ^{13}C CP-MAS (engl. *cross-polarization magic-angle spinning*) kojom se može odrediti konfiguracija (*Z*- ili *E*-) azodioksidnih veza te stupanj polimerizacije.³

2.1.4. Polimerizacija *p*-nitrozobenzena

Osim nitrozobenzena s jednom nitrozo-skupinom, poznati su i aromatski C-nitrozo-spojevi koji sadrže dvije nitrozo-skupine. Takvi spojevi se dijele na dinitrozo-spojeve u kojima ne postoji interakcija između nitrozo-skupina, dinitrozo-spojeve u kojima postoji intramolekulska interakcija između nitrozo-skupina koja dovodi do nastanka *cis*-azodioksidne skupine furoksana te dinitrozo-spojevi u kojima postoje intermolekulske interakcije koje dovode do nastanka *cis*- ili *trans*- azodioksidnih skupina, čiji su konačni produkti oligomeri i polimeri.^{3,16}

Ideja o polimerima sa susjednim azodioksidnim vezama pojavila se prije više od 130 godina. Nietzki i Kehrman¹³ otkrili su prvi polimer dinitrozobenzena 1887. godine. Do danas nisu provedene mnoge sinteze dinitrozopolimera. Kao dobra osnovna jedinica za stvaranje takvih polimera je benzenski prsten s dvije ili tri azodioksidne veze u *para*-, odnosno *meta*- položaju. Ovisno o tome da li je monomerna jedinica *p*- ili *m*-dinitrozobenzen, nastaju različiti strukturni motivi u polimeru. Strukture koje nastaju kod *m*-monomera pokazuju zanimljive supramolekulske razmještaje³ koje bi bilo moguće mijenjati uvođenjem raznih R- skupina (slika 1). S druge strane, *p*-dinitrozobenzen stvara polimerne lance koji se mogu gušće pakirati (slika 2). 1,2-dinitrozobenzen stabilan je samo pri niskim temperaturama do oko 80 K, a iznad ove temperature dolazi do intramolekulske reakcije i pregradnje u benzofuroksan. Za razliku od vrlo nestabilnog *o*-dinitrozobenzena, *m*- i *p*-dinitrozobenzeni su izolirani. U čvrstom stanju *m*- i *p*-dinitrozobenzeni su prisutni u obliku linearnih polimera *E*-konfiguracije.

1,4–dinitrozobenzen primjer je dinitrozo-spoja s intermolekularnim interakcijama. Polimerizacija dinitrozobenzena³ je zanimljiv proces jer je neradikalska i neionska te počinje spontano pri sobnoj temperaturi bez inicijatora (slika 17).



Slika 17. Polimerizacija dinitrozobenzena

Gowenlock i Richter-Addo postavili su hipotezu da se spoj ponaša kao „živi polimer“ jer je uvijek moguće dodati novu jedinicu monomera na krajnju nitrozo-skupinu. Takvi lanci zapravo sadrže „živice“ krajeve na kojima se može nastaviti polimerizacija ili kopolimerizacija. Također je moguće utjecati na polimernu strukturu dodavanjem različitih supstituenata u orto-položaju.¹⁶ Uvođenjem treće nitrozo-skupine na benzensku jezgru polimerizacijska svojstva postaju još naglašenija. Strukturni motivi koji nastaju polimerizacijom 1,3,5- trinitrozobenzena su vrlo zanimljivi zbog mogućnosti stvaranja mrežastih struktura¹⁴ (slika 3).

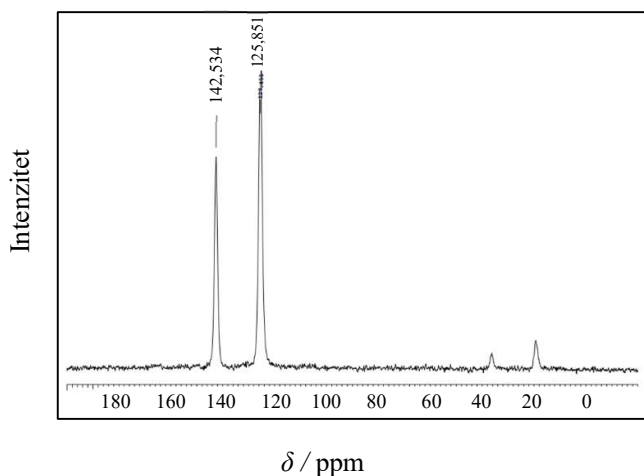
Hacker¹⁸ i suradnici su prvi izolirali monomer 1,4–dinitrozobenzena fotolizom ili sublimacijom u kriogenim uvjetima. Uzorak polimera 1,4-dinitrozobenzena, kojeg su proučavali, dobili su metodom sinteze koja je proizvela sirovi produkt spoja **1** iz kojeg su za potrebe ostalih eksperimenata monomere pripravili sublimacijom. Hacker je proučavao niskotemperaturnu polimerizaciju tako dobivenog uzorka 1,4-dinitrozobenzena. Njegova metoda uključivala je pripremanje tankog filma depozicijom para na pločicu CsI, odnosno na safirni prozor prethodno ohlađen na 32 K. Postupnim zagrijavanjem od 32 K do 280 K polimerizacija 1,4-dinitrozobenzena praćena je IR i UV spektroskopijom. Na temelju rezultata zaključeno je da nastaju vrlo dugi lanci isključivo *E*- izomera. Također, Hacker je uočio da zagrijavanjem uzorka do 160 K nema značajnih promjena u IR spektru. Javljaju se samo manje promjene, poput proširenja i pomicanja nekih vrpca, te male promjene u intenzitetima istih.

Konkretno promjene u spektru javljaju se između 170 K i 176 K, gdje dolazi do smanjenja intenziteta istezanja $(-C-)N=O$ vrpce, pri 1520 cm^{-1} . Također, javlja se nova vrpca pri 1260 cm^{-1} koja odgovara $E-(O-N=N-O)$ asimetričnom istezanju. Pri postizanju temperature između 170 K i 176 K intenziteti $(-C-)N=O$ istezanja (1520 cm^{-1} i 1110 cm^{-1}) padnu na 25 - 40% početnih vrijednosti. Zaključeno je da porast vrpce pri 1265 cm^{-1} odgovara procesu dimerizacije ili formiranja stabilnih oligomera, pri čemu se završetak polimerizacije događa između 230 K i 280 K, kada u potpunosti nestane karakteristična vrpca na 1520 cm^{-1} . Zanimljivo je to, da nema porasta intenziteta u području od 1350 cm^{-1} do 1400 cm^{-1} , u kojem bi očekivali vrpce istezanja $Z-(O-N=N-O)$ veze.

Osim toga, ustanovljeno je da UV/VIS spektar filma 1,4-dinitrozobenzena pri temperaturi od 32 K odgovara spektru spoja izoliranog u argonskoj matrici. Grijanjem filma s 32 K na 120 K povećava se apsorpcija u području između 230 - 240 nm, a istovremeno se odvija i batokromni pomak signala. Vidljiva promjena u spektru događa se pri temperaturi iznad 200 K, kada se absorbancija na 300 nm naglo smanji, te počinje rasti novi signal na 400 nm. Daljnjim grijanjem raste spektar polimera s maksimumima na 250 i 400 nm. Promjene zapažene u UV/VIS spektru uzorka pokazuju dobro slaganje s onima u IR spektru.

1,4-dinitrozobenzen je bio predmet proučavanja Gowenlocka¹⁶ i suradnika koji su ga okarakterizirali u čvrstom stanju, pri sobnoj temperaturi, kao amorfni polimer s malenim udjelom kristaliničnosti, žute do smeđe boje. U svrhu proučavanja procesa polimerizacije ovaj spoj izoliran je bez argona u sličnim uvjetima.¹⁸ U istraživanjima Gowenlocka i suradnika polimer 1,4-dinitrozobenzena je dobiven prema metodi koju je predložio Khishchenko.²⁴ Postepena polimerizacija praćena je spektroskopskim metodama tijekom zagrijavanja do sobne temperature i otkriveno je da se polimerizacija odvija vrlo brzo pri temperaturama između 170 i 176 K. Intenzitet vrpce na 1520 cm^{-1} ($C-N=O$ istezanje) smanjivao se, a nova intenzivna vrpca na 1260 cm^{-1} ($O-N=N-O$ istezanje) rasla je, što bi odgovaralo dimerizaciji ili stvaranju stabilnih oligomera. Do potpune repolimerizacije dolazi na temperaturama 230 – 280 K.

Vančik i suradnici^{19,20} su nastavili istraživanja polimerizacije 1,4-dinitrozobenzena u različitim topokemijskim uvjetima. Spoj **1** su pripravili prema metodama sinteze koje je opisao Gowenlock.¹⁰ Okarakterizirali su ga spektroskopskim metodama, FT-IR i CP-MAS ^{13}C NMR spektroskopijom. Kemijski pomaci kod polimera 1,4-dinitrozobenzena pripremljenim metodom koju je opisao Gowenlock opaženi su kod 125,9 ppm, odnosno 142,6 ppm (slika 18).



Slika 18. Signali ugljikovih atoma Hackerovog 1,4-dinitrozobenzena u ^{13}C NMR spektru čvrstog stanja. Preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru P. Bibulić, I. Rončević, K. Varga, Z. Mihalić, H. Vančík, *J. Mol. Struct.* **1104** (2016) 85 - 90.

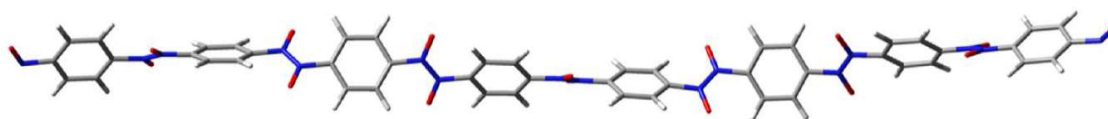
Provedeno je istraživanje u kriogenim uvjetima na temperaturama 12-15 K metodom fotolize uzorka pripremljenog tehnikom KBr pastile, čime je postignuto stanje u kojem su molekule monomera vrlo blizu jedna drugoj (jaki topokemijski uvjet) i metodom depozicije para s nasumično orijentiranim molekulama monomera (slabi topokemijski uvjet).

Zanimljivo otkriće u procesu fotolize spoja **1**, pripremljenog tehnikom KBr pastile, je pojava da nakon 180 minuta zračenja signali na 1521 cm^{-1} i 1120 cm^{-1} koji odgovaraju istezanju N=O i C–N monomera dosežu svoj maksimum, a signal na 1264 cm^{-1} karakterističan za asimetrično istezanje $E-(\text{O}=\text{N}=\text{N}-\text{O})$ postaje jako malog intenziteta, ali ne nestaje u potpunosti. S obzirom na to da azodioksidni signal nije nestao u potpunosti, zaključeno je da fotoliza vrlo vjerojatno završava formiranjem kratkih oligomera. Pretpostavili su da takve kratke linearne molekule mogu služiti kao nukleusi za jednodimenzionalni rast polimera. Nakon povišenja temperature dolazi do potpune repolimerizacije. Krivulje monomernih signala, kojima se smanjuje intenzitet, zrcalna slika su krivuljama E -ONNO signala polimera čiji se intenzitet povećava. Zaključili su i da nakon fotolize u kriogenim uvjetima nitrozo-skupine ostaju u neposrednoj blizini čime se ne mijenja lančana organizacija molekula. S obzirom na dobivene informacije pretpostavili su da su polimerni lanci vrlo gusto pakirani i da polimerizacijom ne dolazi do nastajanja Z -dimera već isključivo izravnom polimerizacijom nastaje E -izomer.

Ukoliko se spoj **1** u kriogenim uvjetima deponira na CsI pločicu u IR spektru postoje vidljivi signali monomera na 1521 cm^{-1} , dok signal na 1264 cm^{-1} gotovo potpuno iščezava iz čega je moguće zaključiti da *E*-azodioksidni oligomeri nisu formirani jer monomerne jedinice nemaju nametnutu geometriju *E*-izomera kao kada je uzorak pripremljen tehnikom KBr pastile. Pri niskim temperaturama postoji i signal na 1387 cm^{-1} koji odgovara *Z*-azodioksidnoj grupi. Taj signal grijanjem nestaje, a istodobno počinje rasti široka apsorpcijska vrpca *E*-azodioksidne skupine. Iz literature je poznato, da u neorganiziranom mediju kao što su otopine, pri niskim temperaturama prvo nastaju *Z*-nitrozo-dimeri koji se pretvaraju u *E*-izomere tijekom zagrijavanja ili promjenom medija u organiziranu kristalnu fazu. S obzirom na to da vrlo brzo dolazi do izomerizacije, *Z*-izomer je moguće detektirati jedino na temperaturama nižim od 150 K, iz čega zaključujemo da postoji niska energija aktivacije za *E/Z* pretvorbu.

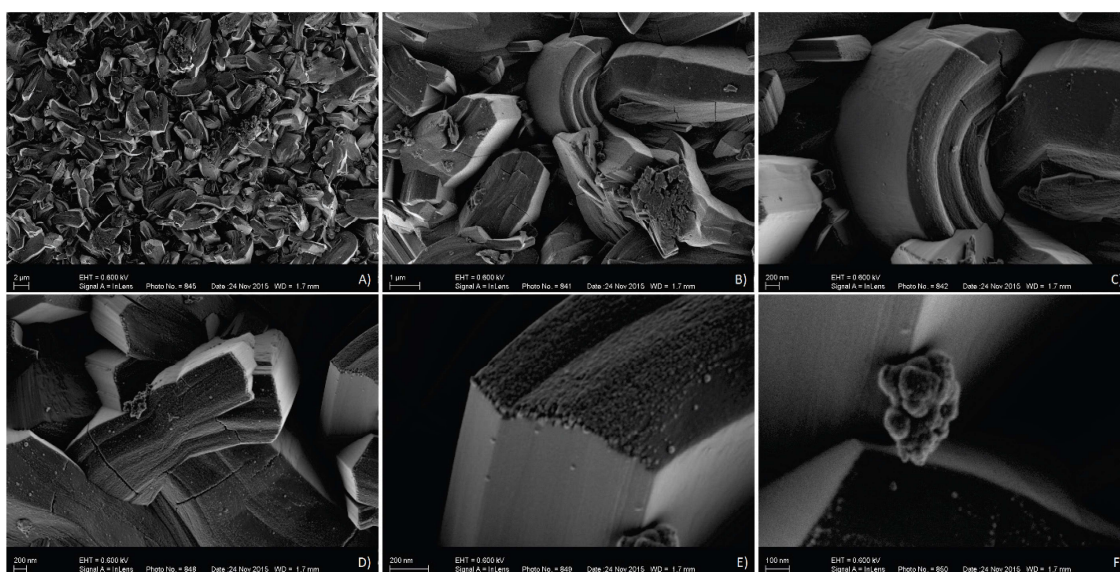
Nakon kriogene fotolize dinitrozo-monomeri zadržavaju linearnu molekularnu orijentaciju, a nakon depozicije u kriogenim uvjetima monomeri su nepravilno raspoređeni, bez karakteristične orijentacije za formiranje azodioksidnih veza. Iz svega navedenog slijedi da kada se uzorak podvrgne sublimaciji (blagi topokemijski uvjeti) pri nižim temperaturama (< 150 K) prvo će nastati termodinamički manje povoljan *Z*-dimer koji pri višim temperaturama prelazi u *E*-dimer, odnosno polimer.

S obzirom da u procesu oligomerizacije ili polimerizacije 1,4-dinitrozobenzena mogu nastati kraći ili dulji lanci u kojima se azodioksidne grupe mogu pojaviti u *E*- ili *Z*- obliku, Vančik i suradnici¹⁹ izračunali su kombinacijom FMO pristupa i DFT funkcionala da se energija polimera mijenja linearno s brojem monomernih jedinica, kao što je i očekivano za linearni lanac polimera. Izračunate su geometrije konformera 1,4-dinitrozobenzena najniže energije s lancima različitih duljina te je dobiveno da FMO molekularnu geometriju dužih lanaca ($n = 5 - 10$) čine zavojite strukture (slika 19). Puni okret pojavljuje se nakon otprilike 38 Å.

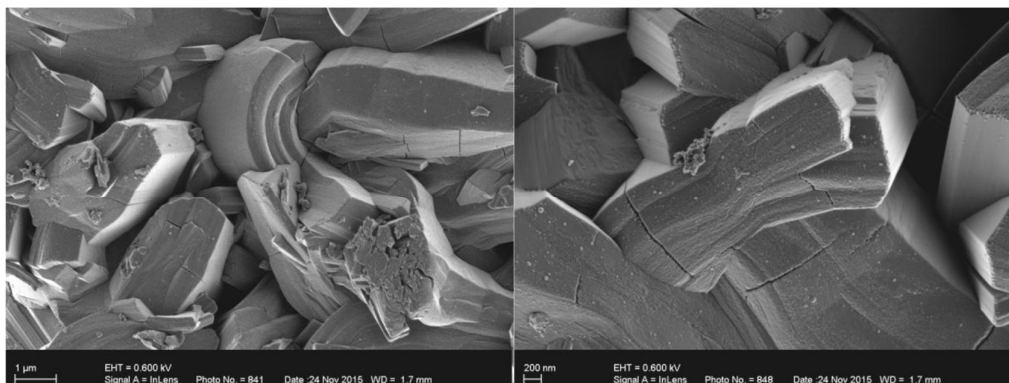


Slika 19. Zavojita struktura najstabilnijeg konformera oktamera spoja **1** dobivena FMO metodom (preuzeto i prilagođeno prema izvoru P. Bibulić, I. Rončević, K. Varga, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **1104** (2016) 85 - 90.)

Objavljene su SEM²⁰ fotografije polikristaličnog polimera 1,4-dinitrozobenzena (slika 20 i 21). Uzorak je pripremljen otopinskom sintezom te pročišćen metodom sublimacije pri sniženom tlaku. Na slici 20 i 21 su vidljivi pretežno zakrivljeni dijelovi polimera koji ukazuju na to da različiti načini pripreve monomera utječu na topokemijske uvjete prilikom reakcije polimerizacije. Poznato je da pri nižim temperaturama nastaju dimeri ili oligomeri *Z*-konfiguracije koji uslijed povećanja temperature brzo prelaze u polimere *E*-konfiguracije. Moguće je, da neka mala količina *Z*-azodioksida ipak preostaje, što bi moglo tumačiti zakrivljeni oblik kristala.



Slika 20. SEM fotografije polimera pripravljenog Gowenlockovom metodom snimljene pri različitim uvećanjima. Na fotografiji A je uvećanje 2 μm , na fotografiji B 1 μm , na fotografiji C, D i E 200 nm, a na fotografiji F 100 nm. Preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru P. Bibulić, I. Rončević, V. Bermanec, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 383-389.



Slika 21. SEM polikristaličnog polimera 1,4-dinitrozobenzena. Lijevo je prikazana fotografija dimenzija 12x8 µm, a desno 5,5 x 3,7 µm. Preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru P. Bibulić, I. Rončević, V. Bermanec, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 383-389.

Polimer 1,4-dinitrozobenzena je spoj široke primjene. Koristi se kod niskotemperaturne vulkanizacije³⁷ prirodne gume kao vrlo učinkovit međupremosnik. Poznato je i njegovo korištenje kod laserske litografije³⁸ pri izradi elektroničkih spojeva (računalni procesori i čipovi). Korištenjem spoja **1** i laserskog zapisivanja umjesto klasičnih foto osjetljivih slojeva, broj koraka u procesu znatno je manji te nije potrebno korištenje otapala. Spoj **1**, kao fotoaktivni organski polimer nanese se na pločicu oksida u vakuumu koji povišenjem temperature spontano polimerizira nakon čega slijedi proces razvijanja. Po završetku procesa, spoj **1** se uklanja sublimacijom u vakuumu, nakon čega se može opet koristiti. Dodatna prednost upotrebe spoja **1** je izostanak nusprodukata i otpadnih kemikalija.

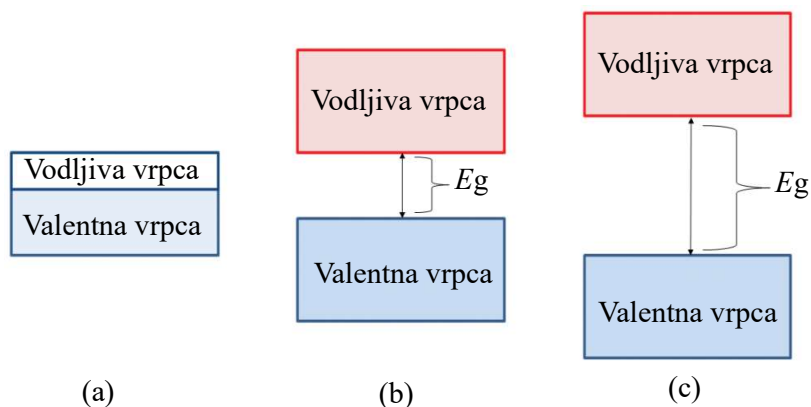
U istraživanjima koja su provedena, 1,4-dinitrozobenzen pokazao se kao dobar modelni sustav za proučavanje kinetike polimerizacije u čvrstom stanju. No osim modela za kinetička istraživanja, zbog razlike u apsorpcijskim maksimumima monomernih jedinica (nitrozo-skupina) i oligomera (azodioksidnih skupina) te jednostavnog načina pripreme monomera iz polimernog materijala te svojstva reverzibilne polimerizacije čine ga i dobrim modelom za proučavanje vodljivosti te moguće primjene kao organskog poluvodiča.

2.1.5. Energetski procjep kod organskih vodiča i poluvodiča

Organski vodiči, supervodiči i poluvodiči postali su vrlo važno područje unutar moderne fizike kondenzirane tvari. Interes za njihovu sintezu i proučavanje datira još od 1964. godine kada je W. A. Little teoretski predvidio mogućnost postojanja supervodljivosti na visokoj temperaturi za posebno uređen organski linearni lanac³⁹. Supervodljivost je opisana u literaturi kao svojstvo materijala da provodi struju bez otpora (a time i bez gubitaka energije) te je u prošlosti bila ograničena na vrlo niske temperature. U prošlosti je jedan od prvih ciljeva bio omogućiti vodljivost na višim temperaturama jer bi s time omogućili primjenu tih materijala u tehnologiji. S napretkom znanosti već su dulje vrijeme različiti novi materijali u tehnološkoj upotrebi.

Svojstvo materijala kao vodiča, poluvodiča ili izolatora posljedica je određene elektronske strukture. Zbog kvantnomehaničkih ograničenja elektroni u atomima imaju točno određene energije tj. energijske razine. U kristalnoj rešetci, koja se sastoji od brojnih atoma, energijske se razine cijepaju na bliska energijska stanja koja se nazivaju energijskim vrpčama. Energijske vrpce su područja dopuštenih energijskih stanja elektrona u materijalu.

Svojstva različitih materijala ovise o različitim energijama koje elektroni mogu poprimiti, ali u slučaju poluvodiča i o energijama koje elektroni ne mogu poprimiti, tj. područjima nedopuštenih energijskih stanja elektrona u materijalu, zabranjenim zonama koje nazivamo energijskim procjepima.⁴⁰ Energetski procjep je zapravo energetski razmak između najviše popunjene i najniže nepopunjene energetske razine. Za opis elektronske strukture materijala najznačajnije su valentna i vodljiva vrpca. Valentna vrpca je područje najviše energije elektrona pri kojima su oni još uvijek vezani za atom, dok je vodljiva vrpca područje najniže energije elektrona pri kojoj se oni slobodno gibaju kroz kristalnu rešetku. Valentna vrpca može biti djelomično ili posve popunjena elektronima, dok je vodljiva vrpca nepopunjena. Električnu vodljivost omogućuju slobodni nositelji naboja, elektroni i šupljine, koji se izloženi električnom polju gibaju ovisno o tom električnom polju. Elektronska vrpca u potpunosti okupirana elektronima također ne doprinosi vodljivosti.⁴¹ Kako bi elektroni doprinijeli vodljivosti, moraju biti pobuđeni u vodljivu vrpcu. Pri tome u valentnoj vrpici ostaje nepopunjeno mjesto, šupljina, koja ima pozitivni naboj. Električna svojstva materijala ovise o popunjenosti i razmaku među vrpčama, pa se materijali mogu klasificirati u vodiče, poluvodiče i izolatore (slika 22).



Slika 22. Energijske vrpce vodiča poput bakra (a), poluvodiča poput silicija (b) s relativno uskom zabranjenom zonom i izolatora poput dijamanta (c) sa širokom zabranjenom zonom (preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru B. Cabrera, H. Gutfreund, V. Kresin, From High-Temperature Superconductivity to Microminiature Refrigeration, Springer, New York, 1996)

Vodiče karakterizira barem jedna djelomično popunjena vrpca. Takva elektronska struktura omogućuje gibanje elektrona, odnosno električnu vodljivost. Poluvodiče i izolatore karakterizira u potpunosti popunjena valentna i potpuno prazna vodljiva vrpca. Vrpce su odjeljene zabranjenom zonom ili energetske procjepom, u kojoj ne postoje dopuštene energijske razine. Da bi postali slobodni, elektroni moraju prijeći iz valentne u vodljivu vrpcu za što moraju imati određenu minimalnu energiju potrebnu za svladavanje energetske razlike između vrpca. Ta minimalna energija koja odgovara razlici energije valentne i vodljive vrpce naziva se zabranjenom zonom, E_g . Upravo je širina zabranjene zone kriterij za razlikovanje poluvodiča i izolatora. Naime, što je zabranjena zona šira, energija potrebna za njezino svladavanje bit će veća, a vjerojatnost da će termički pobuđeni elektroni imati dovoljno energije za prijelaz u vodljivu vrpcu manja. Za razliku od širokog energetskeg procjepa izolatora, uža energetske procjep poluvodiča omogućuje dijelu elektrona da pri povišenim temperaturama prijeđe u vodljivi pojas proizvodeći pritom električnu struju. Zabranjena zona u izolatorima vrlo je široka; dijamant, primjerice, ima zabranjenu zonu od 5,5 eV. U poluvodičima zabranjena zona je uža, po jednoj od definicija manja od 3 eV; silicij, primjerice, pri sobnoj temperaturi ima zabranjenu zonu od 1,1 eV.^{40,42} Kao mjernu jedinicu prikladnu za izražavanje malih vrijednosti energije upotrebljava se elektronvolt (eV, 1 eV odgovara 96,485 kJ·mol⁻¹).

Iznos zabranjene zone za nitrozo-spojeve može se izračunati uz poznatu valnu duljinu apsorbancije. Budući da polimer 1,4-dintrozobenzena apsorbira u UV-VIS spektru kod 400 nm, iznos zabranjene zone bi trebao biti manji od 3 eV što ukazuje na da bi spoj **1** mogao biti novi organski poluvodič.

Potruga za supervodljivošću u organskim materijalima, otvorila je, međutim, jedno novo i bogato područje istraživanja. Jedno od najvažnijih svojstava organskih vodiča i poluvodiča je njihova anizotropija, odnosno svojstvo da je njihova vodljivost različita u različitim kristalografskim smjerovima. Anizotropija u vodljivosti organskih vodiča direktna je posljedica njihove kristalne strukture⁴³. Organski vodiči i poluvodiči se sastoje od mnoštva paralelnih lanaca ili kolona molekula. Pokazalo se da je čitav niz njihovih neočekivanih i novih fizikalnih svojstava usko povezan uz anizotropiju u vodljivosti. Najčešće postoji jedan smjer duž kojeg je vodljivost visoka (poprimajući iznos nekoliko redova veličina manju od vodljivosti u metalu) dok je u druga dva okomita smjera vodljivost manja i do 105 puta. Zbog takve jake anizotropije organske vodiče i poluvodiče često zovemo nisko-dimenzionalni sustavi ili kvazi-jednodimenzionalni vodiči.⁴³

2.2. Samoudruženi molekularni jednoslojevi (SAM-ovi) i samoudruženi bimolekulski slojevi (SAB-ovi)

2.2.1. Uvod

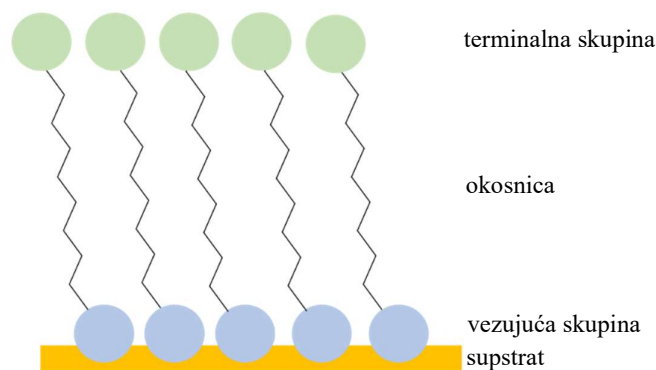
Do sada su u radu aromatski C-nitrozo-spojevi, zbog svojstva dimerizacije, predstavljeni kao modeli na kojima se mogu pojasniti temeljni koncepti kao što su selektivnost, reakcijski mehanizmi u čvrstom stanju, fotokromizam i molekulska logika koja se manifestira kao logički sklop uključi-isključi. No, osim što su poslužili kao model za gore navedene temeljne koncepte, dobro su se pokazali i kao modeli kojima se razjasnilo i samoorganiziranje molekula u samoudružene molekularne jednoslojeve (SAM) i samoudružene molekularne dvosloje (SAB). S obzirom da su aromatski nitrozobenzeni molekularni „uključ-i-isključ-i“ prekidači zbog reverzibilnog stvaranja i pucanja veza između dušikovih atoma nitrozo- odnosno azodioksidnih skupina, to se svojstvo može iskoristiti i na azodioksidne veze u SAB-ovima. To bi značilo da bi se i oni mogli aktivirati vanjskim podražajima poput svjetlosti ili topline. Također, SAB-ovi derivata nitrozobenzena mogu imati reaktivne sumporove atome na površini koji bi reakcijom

s nanočesticama zlata (ili deponiranim atomima zlata) tvorili metalne kontakte za molekularnu elektroniku.

Molekulsko samoudruživanje je spontano udruživanje molekula u stabilne te strukturno dobro definirane agregate povezane nekovalentnim vezama. Unatrag tridesetak godina aktivno se istražuju samoudruživanja organskih molekula na nanometarskoj skali, čime se formiraju nanostrukturni materijali s jedinstvenim funkcionalnim svojstvima. Organski građevni blokovi su posebno zanimljivi zbog raznolikosti struktura i svojstava koja se u njima mogu ugraditi još u fazi sinteze.^{44,45} Polazeći od tih otkrića mogli bi doći do novih spoznaja na polju molekulske elektronike, biosenzora, optičkih uređaja te nanotehnologije.^{46,47,48}

Metoda udruživanja amfifilnih molekula na površini tekućine i prijenos na čvrsti supstrat, koju su izumili 1917. godine I. Langmuir i K. Blodgett^{49,50} bila je preteča u razvijanju i nastajanju spontanog uređenih monomolekulskih slojeva na čvrstom supstratu. Takvi sustavi poznati su danas pod nazivom samoudruženi monomolekulski slojevi (*self-assembled monolayers*, SAM). Samoudruženi molekularni jednoslojevi (SAM-ovi) definiraju se kao uređena molekularna udruženja koja se mogu spontano formirati adsorpcijom aktivnog surfaktanta na površinu najčešće čvrstog supstrata.⁴⁷ 1946. godine Zisman⁵¹ i njegovi suradnici su opazili da se alkil-amini adsorbiraju na platinu pri čemu dolazi do spontanog formiranja uređenog monomolekulskog sloja, dok su Nuzzo i Allara⁵² 1983. godine po prvi puta opisali strukturu dugolančanih alkil-disulfida kemisorbiranih na površini zlata.

Organosumporovi SAM-ovi su najčešće istraživani zbog jakog afiniteta sumpora prema zlatu. Izmjerena je jakost^{53,54} kovalentne veze S-Au od 200 kJ mol⁻¹ što ukazuje da je kemijska veza između atoma sumpora i atoma zlata jaka. Osim na zlatu, organosumporovi SAM-ovi mogu se formirati i na površinama drugih metala poput bakra, srebra, paladija, platine i žive. Kao supstrati za SAM-ove najčešće se koriste tanki filmovi metala napareni na površinu silicija, stakla ili tinjca. U slučaju metala koji kristaliziraju u plošno centriranoj kubičnoj (fcc) rešetki kao što je zlato dobiveni filmovi imaju dominantnu (111) teksturu. Svaka molekula koja čini građevne blokove sadrži tri različita dijela: vezujuću skupinu (glavu), okosnicu (glavni lanac) i terminalnu (aktivnu) skupinu (slika 23).



Slika 23. Shematski prikaz dijelova organskih molekula (građevnih blokova) adsorbiranih na površinu supstrata (preuzeto i prilagođeno prema izvoru C. Vericat, M. E. Vela, G. Denitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 1805–1811.)

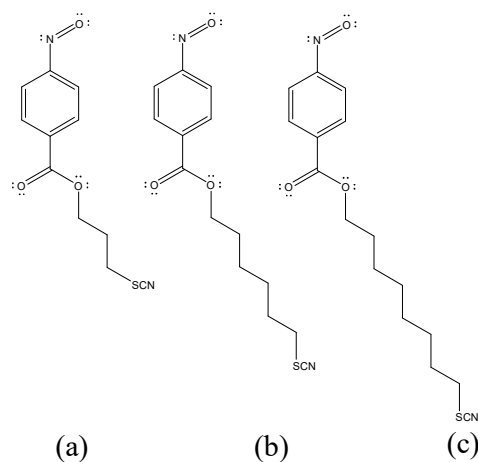
Vezujuća skupina služi za povezivanje molekule s metalnom površinom. Interakcije među okosnicama (npr. van der Waalsove i hidrofobne sile) omogućavaju učinkovito pakiranje molekula unutar jednosloja. Terminalna skupina utječe na hidrofilnost/hidrofobnost međupovršine te služi za povezivanje s drugim (bio)molekulama ili nanostrukturama preko kovalentnih veza ili slabih interakcija.⁵⁵ Ovisno o terminalnoj grupi formirati će se SAM-ovi ili SAB-ovi. SAM-ove je moguće pripremiti s različitim terminalnim skupinama što rezultira širokim spektrom organskih jednoslojeva.

SAM-ovi su danas pronašli primjenu u različitim područjima znanosti i industrije. Jedna od primjena se odnosi na stabilizaciju i funkcionalizaciju različitih nanostrukture (npr. nanočestica i nanožica), dok su druge vezane uz područje zaštite materijala (npr. ultratanki slojevi za sprečavanje korozije i smanjenje trenja). Također se upotrebljavaju i kao aktivni ili pasivni elementi u elektroničkim uređajima, tranzistorima i prekidačima.^{56,57}

2.2.2. Samoudruženi molekularni jednoslojevi i dvoslojevi derivata nitrozobenzena na površini zlata (111)

Biljan²⁵ i suradnici su prepoznali dobre karakteristike organosumpornih SAM-ova poput reproducibilnog stvaranja visoko organiziranog monomolekulskog sloja te uvođenja različitih skupina (X) na terminalni položaj što je zapravo temelj za njihovu veliku potencijalnu primjenu. Tako su 2011. godine istražili mehanizam nastajanja nitrozo-/azodioksidnih slojeva na površini

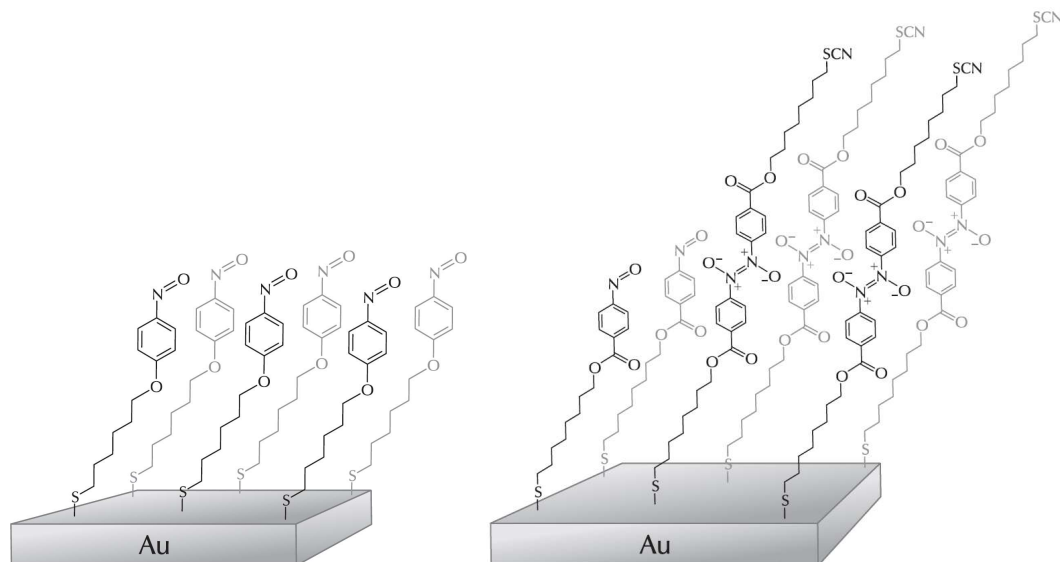
zlata (111) koji bi se mogli upotrebljavati za oblikovanje azodioksidnih višeslojeva na čvrstim površinama zahvaljujući dimerizacijskim i polimerizacijskim svojstvima aromatskih C-nitrozospojeva. Na površinu zlata (111) vezali su nitrozobenzene s alkilnim lancima (slika 24), različitog broja ugljikovih atoma, koji na krajevima sadrže tiocijanatne skupine. Takvim vezanjem nastaju samoudruženi molekularni jednoslojevi ili dvoslojevi. U oba slučaja se ostvaraju jaka kovalentna veza S-Au, dok do nastanka dvosloja dolazi zbog mogućnosti nitrozospojeva da dimeriziraju i stvaraju azodioksidge.



Slika 24. Struktura derivata nitrozobenzena s alkilnim skupinama različitog broja ugljikovih atoma koji na krajevima imaju tiocijanatnu skupinu. (a) 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoat; (b) 6-tiocijanatoheksil-4-nitrozobenzoat; (c) 8-tiocijanatooktil-4-nitrozobenzoat

Nastanak samoudruženih slojeva ovisi o strukturi adsorbata (nitrozo-derivata) koji su vezani na površinu zlata (111). Do nastanka jednosloja⁹ na površini zlata (111) dolazi kada je alkilni lanac vezan na benzensku jezgru preko kisikova atoma. Uzrok tomu je prisutnost alkoksidne skupine u *para*-položaju koja ima ulogu donora elektronskog para što rezultira nastankom kinoidne rezonantne strukture. Kinoidna rezonantna struktura stabilizira derivat nitrozobenzena čime postaje manje reaktivan i ostaje u obliku monomera. Poznato je da alkoksidna skupina u *para*-položaju onemogućuje stvaranje dimera. Zbog svega navedenog ne dolazi do stvaranja azodioksidnih dvosloja na površini zlata (111) (slika 25). Međutim, kod nitrozo-derivata kod kojih je alkilni lanac vezan za benzensku jezgru preko ugljikova atoma nema zapreka nastanku samoudruženog dvosloja (SAB-a) (slika 25).⁴⁷ SAB-ovi se mogu formirati vertikalnim

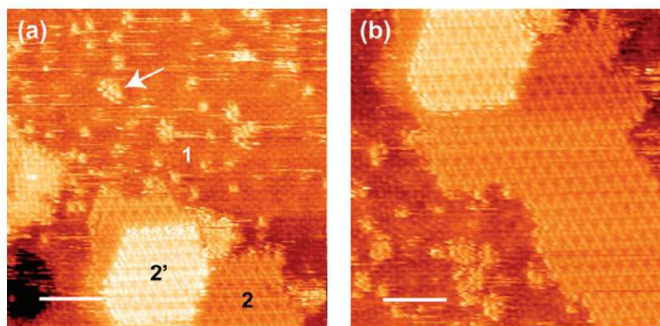
interakcijama nitrozo-skupina izloženih na površini SAM-a i nitrozo-skupina slobodnih derivata nitrozobenzena u otopini putem azodioksidne veze.



Slika 25. Derivati nitrozobenzena s alkilnim lancem vezanim za benzensku jezgru preko kisikova atoma tvore samoudružene jednoslojeve na zlatu (111) (lijevo); Samoudruženi dvosloj (SAB) nastao povezivanjem modificiranih derivata nitrozobenzena azodioksidnom vezom. (desno) (preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru I. Biljan, I. Halasz, S. Milovac, H. Vančík, *Kem. Ind.* **61** (2012) 427–434.)

Za određivanje specifičnih strukturnih karakteristika nastalih slojeva korišteni su mikroskop atomskih sila (AFM) i pretražni tunelirajući mikroskop (STM). Na AFM slikama opaženi su „otoci“ adsorbata koji su pripisani domenama u kojima su molekule udružene u azodioksidne dvoslojeve. Utvrđeno je da se prosječna visina „otoka“, koja bi trebala odgovarati razlici u visini dvoslojeva i jednoslojeva, podudara s duljinama spojeva dobivenih iz molekularnih modela čime je potvrđeno da „otoci“ predstavljaju dvoslojeve. Primjerice, za slojeve 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata na površini zlata (111) izmjerena je prosječna visina „otoka“ od 0,9 nm, što približno odgovara duljini molekule određenoj iz molekularnog modela (1,1 nm).²⁵ STM mjerenjima pokazano je da molekule derivata nitrozobenzena vezane na površinu zlata (111) mogu dimerizirati sa slobodnim molekulama derivata nitrozobenzena iz otopine pri čemu nastaju SAB-ovi. Formirani jednoslojevi i dvoslojevi su lako primjetljivi na

STM slikama s obzirom na različitu elektronsku gustoću njihovih domena (slika 26). STM slike visoke razlučivosti ukazuju da se dvosloj derivata 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata organizira iz samo nekoliko molekula što omogućuje praćenje nastanka dvodimenzijskih kvazikristala (označeno strelicom na slici 26).²⁵



Slika 26. a) 19 nm x 19 nm i b) 16 nm x 16 nm STM slike visokog razlučivanja domena jednoslojeva (označeno s 1) i dvoslojeva (označenih sa 2 i 2') 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata na površini zlata (111). Na STM slici uočene su izolirane molekule dimera i njihova nukleacija u 2D kristale (bijela strelica na slici 26) (preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru I. Biljan, M. Kralj, T. M. Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 20267–20273.)

Osim mononitrozo-derivata i dinitrozo-derivati se mogu adsorbirati na površinu zlata (111) te također dolazi do nastanka SAM-ova i SAB-ova.³⁶ S obzirom na položaje nitrozo-skupina unutar SAM-ova postoji mogućnost za lateralnu polimerizaciju jedinki proučavanih derivata, ali i za vertikalnu dimerizaciju s molekulama iz otopine. Međutim, u STM slikama molekularnih slojeva 1,3-dinitrozo-derivata na površini zlata (111) nije opaženo formiranje visoko uređenih domena, kao u slučaju mononitrozo-derivata.⁵⁸ AFM-mjerenjima određena je prosječna debljina pripremljenih slojeva.

Iz svega navedenog možemo zaključiti da i dinitrozo-derivati predstavljaju prikladne molekulske modele koji bi se mogli koristiti za dizajniranje i proučavanje bimolekulskih slojeva na metalnim površinama.

2.2.3. Mikroskopija s pretražnom probom

Prije izuma mikroskopije s pretražnom probom (*scanning probe microscopy*, SPM) atomska struktura se mogla razmatrati samo neizravno difrakcijskim tehnikama. SPM kao tehnika, razvila se 1980. godine⁵⁹ i omogućila izravan način karakterizacije površine materijala na atomskoj razini. SPM je naziv za skup mikroskopija koje se koriste za oslikavanje površina uzoraka pomoću pokretne sonde čija je uloga pretraživanje površine uzorka. Mikroskopiji s pretražnom probom pripadaju pretražna tunelirajuća mikroskopija (STM) i mikroskopija atomskih sila (AFM).

Jedan od najranijih predstavnika SPM-a je pretražni tunelirajući mikroskop (STM) koji omogućuje izravnu lokalnu karakterizaciju površine materijala u stvarnom prostoru i vremenu. Mjerenja STM-om temelje se na kvantnomehaničkom fenomenu tuneliranja elektrona preko vakuumske barijere između metalne sonde (šiljka) i uzorka. STM je konstruiran tako da šiljak prilazi uzorku na glatkoj površini na vrlo maloj udaljenosti. Šiljak je napravljen od piezokeramike koji ovisno o primijenjenom naponu se steže ili rasteže.⁶⁰ Upravo zbog tog svojstva je omogućena mala udaljenost između šiljka i uzorka što omogućuje istraživanje metalnih i poluvodičkih površina sve do atomske razlučivosti. Tako je lateralno razlučivanje STM-a oko 1 Å, a vertikalno do 0,01 Å. Kvalitativni topografski prikaz površine uzorka posljedica je ovisnosti struje tuneliranja o udaljenosti između šiljka i površine uzorka. Osim toga, STM-om se mogu proučavati individualni atomski ili molekulski adsorbati na površinama.

Dva uobičajena načina rada STM-a su način konstantne struje i način konstantne visine. Način konstantne struje prilikom pretraživanja površine povratnom vezom stalno ugađa udaljenost šiljka od površine uzorka kako bi struja tuneliranja bila konstantna. STM slika je tada prikaz visinske ovisnosti vrha šiljka (napona na piezo-skeneru) o bočnim pomacima šiljka. Način konstantne visine koristi se mnogo rjeđe jer je pogodan samo za vrlo ravne površine bez većih neravnina. U tom načinu rada STM-a šiljak se stalno drži na istoj visini te velikom brzinom pretražuje površinu. STM slika se dobije mjerenjem ovisnosti struje tuneliranja o položaju.⁶¹ Iako STM pruža iznimne rezultate prikaza strukturnih karakteristika površine s atomskom razlučivosti, uzorak mora biti vodljiv što je potaknulo razvoj novog instrumenta koji bi se mogao primjenjivati i na izolatore.⁶²

1986. godini, Binnig, Quate i Gerber su izumili prvi mikroskop atomskih sila (AFM).⁶² Od različitih vrsta SPM-ova koji su danas dostupni, AFM je najzastupljeniji. Razlog tomu je

raznolikost materijala na koje se može primijeniti neovisno o njihovoj električnoj vodljivosti (metali, metalni oksidi, poluvodiči, izolatori, itd.), varijabilnosti u radnim uvjetima (niske, sobne ili povišene temperature, mjerenja na zraku, u tekućini i ultra-visokom vakuumu (UHV)) ili tvrdoći uzorka (od površine keramičkog materijala i disperzije metalnih nanočestica do mekih visoko fleksibilnih polimera, ljudskih stanica ili pojedinih molekula DNA).⁶³ Za razliku od optičkog ili elektronskog mikroskopa, AFM ne stvara sliku fokusiranjem svjetlosti ili elektrona na površinu, već (kao i ostali SPM-ovi) oslikava površinu uzorka pomoću vrlo oštrog (u idealnim slučajevima atomski oštrog) vrha sonde koji ili tvori lagani kontakt s površinom ili je u neposrednoj blizini površine (reda veličine nekoliko nanometara ili manje). Kod STM-a šiljak je na udaljenosti od 10-ak Å od površine uzorka u tunelirajućem kontaktu, u slučaju AFM-a šiljak je bitno bliže u doslovnom kontaktu s površinom. Također, AFM tehnika rekonstruira površinu u tri dimenzije i skenira topografiju zadane površine kao skup z (vertikalna os), x (horizontalna os) i y (transverzalna os) vrijednosti, dok elektronski ili optički mikroskop površinu prikazuju u samo dvije dimenzije.⁶⁴ Osim površinske morfologije, moguće je ispitivati i mehanička svojstva uzorka, sile koje vladaju između makromolekula te magnetska i električna svojstva.

Suvremeni AFM uređaj može raditi u tri različita načina⁶⁵ (moda). U prvom načinu koji se naziva kontaktni način rada vrh je u stalnom kontaktu s uzorkom te se mjere odbojne sile. Drugi način koji je manje invazivan na uzorak je način isprekidanog kontakta ili „tapkajući“ način rada (engl. *tapping mode*). U ovom načinu vrh opruge samo povremeno dolazi u kontakt s površinom uzorka. U „tapkajućem“ načinu rada interakcije se izmjenjuje između privlačnih i odbojnih.⁶⁶ U trećem, nekontaktnom načinu rada vrh ne dodiruje uzorak tijekom skeniranja, a postojeće interakcije su u osnovi privlačne.

Osnovni nedostatak kontaktnog i „tapkajućeg“ načina rada je kontakt između vrha i površine uzorka tijekom mjerenja. Dakle, vrh koji je atomski oštar na početku eksperimenta postaje tup nakon nekog vremena, što rezultira nemogućnošću postizanja atomske razlučivosti. Kako bi se omogućilo dobivanje slika s atomskim razlučivanjem, uveden je dinamički nekontaktni način rada (*non-contact atomic force microscopy*, NC-AFM).

AFM je nedestruktivna metoda koja ima brojne načine rada koji mjere različita svojstva uzorka na nanometarskoj skali, pa je tako pronašla primjenu za fundamentalna i rutinska ispitivanja materijala. Primjenu pronalazi u kemiji, biologiji, fizici, nanotehnologiji i drugim srodnim poljima znanosti.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Tehnike karakterizacije spojeva

Za spektroskopsku karakterizaciju, odnosno identifikaciju dobivenih spojeva, korištene su CP MAS NMR, FT-IR, UV i masena spektroskopija kojom je provedena elementna analiza uzorka, prilikom čega su određivani maseni udjeli C, H, N i O u uzorku. Temperatura taljenja spoja **1** određivana je u otvorenim kapilarama pomoću elektronički kontroliranog termobloka (Büchi).

3.1.1. Spektroskopija NMR

Spektri ^1H i ^{13}C NMR snimljeni su na spektrometru Bruker Avance III HD 400 MHz/54 mm Ascend opremljenim 5 mm inverznom probom BBI sa Z-gradijentnom zavojnicom (model PA BBI 1H/D-BB Z). ^1H spektri NMR snimani su uz 16 snimki sa spektralnom širinom od 8013 Hz i digitalnom razlučivosti od 0,24 Hz po točki. Kemijski pomaci (δ) su prikazani na ppm skali u odnosu na unutarnji standard - tetrametilsilan (TMS). Kao otapalo je korišten deuterirani kloroform (CDCl_3). CP MAS NMR spektri snimljeni su na Bruker Avance 600 spektrometru (magnetsko polje 14,1 T), pri frekvencijama 150,92 MHz (^{13}C) i 60,83 MHz (^{15}N).

3.1.2. FT-IR spektroskopija

IR spektri snimljeni su na FT-IR spektrometru Perkin Elmer Spectrum Two u području od 4000 do 400 cm^{-1} uz spektralno razlučivanje od 4 cm^{-1} . Uprosječno je 10 snimaka po spektru. Uzorci su pripremani tehnikom KBr pastile pri čemu je uzorak miješan s kalijevim bromidom u omjeru 1:100, a usitnjena smjesa prešana u tanke pastile.

3.1.3. UV/VIS spektroskopija

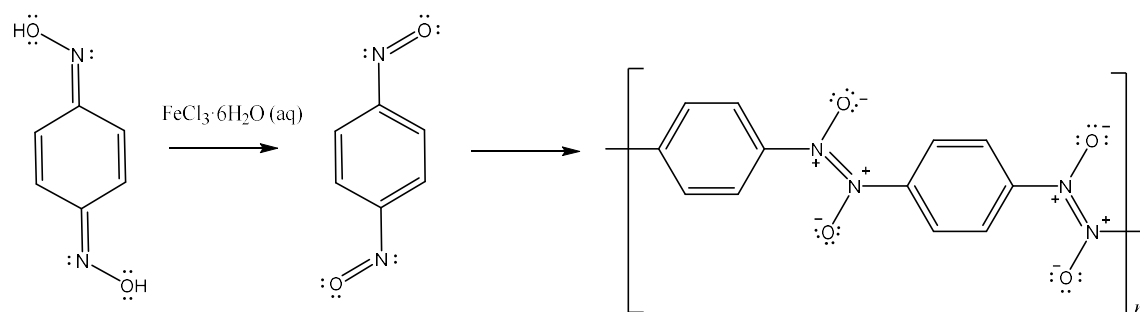
UV/VIS spektri snimljeni su pri sobnoj temperaturi na spektrofotometru Agilent Cary 60 u spektralnom području od 800 nm do 300 nm, s rezolucijom 2 nm, u kivetama širine 1 cm, uz korekciju medija (kloroform:aceton=4:1) u kojem su provedena mjerenja.

3.1.4. Masena spektroskopija

Monomer, dimer i trimer 1,4-dinitrozobenzena identificirani su primjenom MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time of Flight; matricom potpomognuta ionizacija desorpcijom laserskog zračenja - analizator masa s vremenom leta) spektrometrije masa koristeći 4800 Plus MALDI TOF / analizator spektrometar masa AB SCIEX, SAD u modu pozitivnog reflektora bez korištenja adukata s matricom s vremenom leta 900 ns. Za obradu podataka korišten je računalni program Data Explorer 4.0 (AB SCIEXE).

3.2. Priprava derivata nitrozobenzena

Sintetski put priprave derivata nitrozobenzena korištenih u ovom radu prikazan je na slici 27. Korištene kemikalije (*Aldrich, J&K Scientific*) bile su analitičke čistoće. Tijek reakcija praćen je tankoslojnom kromatografijom (TLC-om) na pločicama silikagela 60 F254 (*Merck*). Produkti su pročišćeni kromatografijom na stupcu za koju je korišten silikagel veličine zrna 0,063–0,200 mm. Otapala korištena u radu bila su *p.a.* čistoće i korištena su bez dodatnog pročišćavanja.



Slika 27. Sintetski put priprave poli(1,4-dinitirozobenzena), **1**

3.2.1. Sinteza poli-1,4-dinitrozobenzena (**1**)

Otopini *p*-benzokinondioksima (0,2 g, 1,44 mmol) u 5 mL acetona i 25 mL vode dodano je 25 mL kloroforma. Tako pripremljenoj otopini, dodano je 3,04 mL vodene otopine željezova(III) klorida (1,17 g, 7,21 mmol), koja mijenja boju reakcijske smjese u maslinasto zelenu. Nakon toga je reakcijska smjesa grijana uz refluks 60 minuta uz snažno miješanje. Napredak reakcije

praćen je TLC-om na pločicama silikagela razvijenim u kloroform:aceton (4:1). Organski sloj dvofazne reakcijske smjese ekstrahiran je tri puta s različitim sustavima otapala. Prvi put s 5 mL acetona, 15 mL kloroforma i 15 mL zasićene vodene otopine natrijeva klorida. Drugi put s 15 mL kloroforma i 15 mL zasićene vodene otopine natrijeva klorida, a treći put s 15 mL kloroforma i 15 mL destilirane vode. Nakon svake ekstrakcije nastaju 3 sloja pri čemu se skuplja samo donji, organski sloj. Izdvojeni organski ekstrakti se spoje, suše na bezvodnom natrijevom sulfatu (oko 20 min), profiltriraju preko vate nakon čega slijedi redukcija volumena otopine na rotacijskom uparivaču uz snižen tlak i sobnu temperaturu. Dobivenu zeleno-smeđu otopinu je potrebno odmah pročititi na stupcu silikagela uz eluens kloroform:aceton=4:1. Zbog brze polimerizacije monomera u otopini, prije nanošenja na kolonu, otopina uzorka je 1 minutu podvrgnuta ultrazvuku u ultrazvučnoj kadi. Nakon kromatografije, dobivena je zelena otopina monomera **2** u kloroformu i acetonu. Otapalo se upari uz snižen tlak pri čemu nastaje žuta krutina spoja **1** (44,22 mg; 0,324 mmol, η =22,55 %).

^{13}C CP-MAS NMR (150,92 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 139 (C-1; C-4), 121,9 (C-2, C-3, C-5, C-6).

^{15}N CP-MAS NMR (60,83 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 82,7 (-ON=NO-).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 3111 (=C-H), 1486 (C=C), 1418, 1309, 1264 (ON=NO), 1102 (C-N), 1012 (C-N), 860 (C-N);

MS (MALDI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ izračunato za $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$: 136,1103. Pronađeno: 137,0351

MS (MALDI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ izračunato za $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$: 272,2221. Pronađeno: 273,0623

MS (MALDI-TOF) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ izračunato za $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_6$: 408,3314. Pronađeno: 409,0896

Analitički izračunato za $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$: C 52,95%; H 2,96%; N 20,58%; O 23,51%. Pronađeno: C 52,95%; H 2,96%; N 20,58%; O 23,51%.

3.2.2. Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (**3**)

3.2.2.1. Sinteza 3-brompropil-4-nitrobenzoata (**3a**)

Otopina 4-nitrobenzojeve kiseline (1,01 g, 6 mmol) u 35 mL dimetilformamida (DMF) se ohladi na 0 °C te se, uz stalno miješanje, doda natrijev hidrid (0,3 g, 60 % disperzija u mineralnom ulju). Tako dobivena suspenzija se miješa 1 sat na 0 °C te se u nju potom doda 1,3-dibrompropan (3,65 mL, 36,01 mmol). Smjesa se potom nastavi miješati 24 sata pri sobnoj temperaturi. Nakon 24 sata, reakcija se zaustavi dodatkom 30 mL zasićene otopine amonijeva

klorida. Smjesa se ekstrahira tri puta sa po 20 mL etil-acetata. Odvojeni organski ekstrakti se spoje, suše na bezvodnom natrijevom sulfatu (30 min) i upare pri sniženom tlaku. Ostatak uparene otopine se zatim pročišćava kromatografijom na stupcu silikagela. U početku se kao eluens koristi smjesa petroletera i diklormetana (3:1) dok ne izađe sav 1,3-dibrompropan što se prati detekcijom jodom na TLC-u. Nakon što je sav 1,3-dibrompropan izašao, eluiranje se nastavlja čistim diklormetanom. Nakon uparavanja otapala dobiveno je 1,34 g spoja **3a** u obliku žutog ulja koje se pri čuvanju u zamrzivaču skrutne ($\eta = 78\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 2,39 (2H, m, CH_2); 3,58 (2H, t, $J = 6,2$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Br}$); 4,55 (2H, t, $J = 6,2$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$); 8,24 (2H, m, Ph); 8,33 (2H, m, Ph).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 29,1 (CH_2), 31,6 ($\text{CH}_2\text{-Br}$), 63,7 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 123,6 (Ph), 130,7 (Ph), 135,4 (C-C=O), 150,6 (C-NO_2), 164,5 (C=O).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 1721 (C=O), 1526 (NO_2 , as), 1350 (NO_2 , s), 1276 (C-O).

3.2.2.2. Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrobenzoata (**3b**)

U otopinu spoja **3a** (1,34 g, 4,65 mmol) u etanolu (10 mL) se doda kalijev tiocijanat (0,70 g, 7,20 mmol) te se smjesa refluksira 4 sata uz miješanje. Napredak reakcije se prati TLC-om na pločicama silikagela razvijenim u diklormetanu (uspoređuju se kromatogrami uzorka iz reakcijske smjese prije početka refluksiranja, nakon 3 sata refluksiranja i pri kraju refluksiranja). Po završetku, reakcijska smjesa se profiltrira te se iz filtrata upari otapalo. U ostatak se zatim doda 10 mL destilirane vode te se dobivena otopina ekstrahira tri puta sa po 20 mL dietil-etera. Prikupljeni organski ekstrakti se potom suše na bezvodnom natrijevom sulfatu, profiltriraju te se otapalo upari. Dobiveno je 0,71 g spoja **3b** u obliku žutog ulja koji čuvanjem u hladnjaku prelazi u krutinu ($\eta = 57\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 2,40 (2H, m, CH_2); 3,16 (2H, t, $J = 6,9$ Hz, $\text{CH}_2\text{-SCN}$); 4,57 (2H, t, $J = 6,0$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$), 8,22 (2H, m, Ph); 8,32 (2H, m, Ph).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 29,1 (CH_2), 30,7 ($\text{CH}_2\text{-SCN}$), 63,0 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 123,6 (Ph), 130,8 (Ph), 135,0 (C-C=O), 150,7 (C-NO_2), 164,5 (C=O).

IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} : 2152 (SCN), 1722 (C=O), 1524 (NO_2 , as), 1350 (NO_2 , s), 1275 (C-O).

3.2.2.3. Sinteza 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (**3**)

U otopinu spoja **3b** (0,22 g, 0,81 mmol) u 10 mL acetona doda se otopina amonijevog klorida (0,15 g, 2,83 mmol) u 2 mL destilirane vode. Zatim se u reakcijsku smjesu, dodaje aktivirani prah cinka (0,50 g, 9,65 mmol) u malim obrocima uz snažno miješanje. Cink se prethodno aktivira pomoću 10 %-tne klorovodične kiseline te ispire destiliranom vodom i acetonom na sinter-lijevku (2) uz snižen tlak. Takva reakcijska smjesa se nastavlja miješati još 30 minuta na sobnoj temperaturi. Reakcijska smjesa se potom profiltrira na sinter-lijevku (3) te ispere malom količinom acetona. Izdvojeni filtrat se potom ohladi u ledenoj kupelji (-5°C , smjesa leda i soli) te mu se doda u suvišku ledeno hladna otopina $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,26 g, 1,65 mmol) u 3,2 mL vode i 1,45 mL etanola. Otopina se miješa uz hlađenje 5-10 min, a zatim se bez jakog mućkanja ekstrahira 3 puta sa 10 mL etil-acetata. Izdvojeni organski ekstrakti se spoje i suše na bezvodnom natrijevom sulfatu (oko 15 min), profiltriraju i upare pri sniženom tlaku i sobnoj temperaturi. Dobiveno je narančasto ulje koje je odmah potrebno pročititi kromatografijom na stupcu silikagela uz diklormetan kao eluens zbog nestabilnosti spoja **3** u smjesi sa nusproduktima. Nakon kromatografije, dobiveno je 0,04 g zelenog uljastog spoja **3** koji čuvanjem u zamrzivaču prelazi u krutinu žute boje ($\eta = 20\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 2,40 (2H, m, CH_2); 3,16 (2H, t, $J = 6,8$ Hz, $\text{CH}_2\text{--SCN}$); 4,57 (2H, t, $J = 6,0$ Hz, $\text{CH}_2\text{--O}$); 7,97 (2H, m, Ph); 8,31 (2H, m, Ph).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ / ppm: 29,1 (CH_2), 30,8 ($\text{CH}_2\text{--SCN}$), 62,9 ($\text{CH}_2\text{--O}$), 120,5 (Ph), 131,2 (Ph), 134,7 (C--C=O), 164,2 (C--NO), 165,0 (C=O).

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

3.3. Metode

3.3.1. Masena spektrometrija

Maseni spektri snimljeni su na Institutu Ruđer Bošković. Maseni spektri monomera, dimera i trimera dobiveni su pomoću metode matricom potpomognute ionizacije desorpcijom laserskog zračenja u spektrometru s vremenom leta 900 ns (4800 Plus MALDI TOF / TOF analizator, AB SCIEX, SAD) u modu pozitivnog reflektora. Uzorak je pripremljen za snimanje tako da se spoj **1** (5 mg) otopi u 1 mL acetonitrila. Dobivena otopina (1 µl) stavljena je na MALDI ploču koja je unesena u MALDI – TOF spektrometar masa. Ioni su proizvedeni bez dodavanja matrice jednostavnom laserskom ablacijom zbog toga što spoj **1** apsorbira na valnoj duljini 335 nm (Nd: YAG laser). Izmjerena je masa monomera, dimera i trimera u rasponu mase od 100 do 2000 Da s točnošću mase većom od 5 ppm. Podatci su obrađeni u računalnom programu Data Explorer 4.0 (AB SCIEX). Eksperimentalno dobiveni podatci o elementnom sastavu monomera $C_6H_4N_2O_2$, dimera $C_{12}H_8N_4O_4$ i trimera $C_{18}H_{12}N_6O_6$ poklapaju se s referentnim spektrima pohranjenim u biblioteci korištenog računalnog programa. Iz masenih spektara izračunat je i elementni sastav molekule monomera, dimera i trimera koji je potvrdio identitet spojeva. Za uzorak monomera, dimera i trimera maseni udio ugljika iznosi 52,95 %, maseni udio vodika iznosi 2,96 %, maseni udio dušika iznosi 20,58 %, a maseni udio kisika iznosi 23,51 %.

3.3.2. XRPD analiza

Difraktogrami praškastog uzorka spoja **1** snimljeni su na rendgenskom difraktometru PHILIPS PW1830 u Bragg-Brentano geometriji. Za upravljanje difraktometrom i prikupljanje podataka korišten je programski paket X'Pert Data Collector 1.3e. Kao izvor zračenja korištena je rendgenska cijev s bakrovom anodom, valne duljine rendgenskog zračenja $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056 \text{ \AA}$ i $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439 \text{ \AA}$. Omjer intenziteta $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ iznosio je 0,5. Radni napon rendgenske cijevi iznosio je 40 kV, a katoda je grijana strujom jakosti 40 mA. Maksimumi su bilježeni u području kutova 2θ od 4° do 50° s korakom $0,02^\circ$ i ekspozicijom 0,5 s po koraku. Prije snimanja, praškasti uzorak je usitnjen u fini prah i u tankom sloju nanesen na nosač od silicija. Obrada i usporedba dobivenih difraktograma prahova učinjena je programom DiffraXtWD.Ink.

Na institutu Max Planck u Stuttgartu provedena je detaljnija analiza rendgenskom difrakcijom na polikristalnom uzorku (XRPD, *X-ray powder diffraction*) određivanja kristalne

struktura spoja **1**, a parametri su utočnjeni Rietveldovom metodom. Difraktogram praha snimljen je pri sobnoj temperaturi na difraktometru Stadi P (Stoe) u Debye-Scherrer geometriji korištenjem Cu-K $_{\alpha 1}$ zračenja koje je monokromatizirano s Ge(111)- Johann filterom. Za sakupljanje difrakcijskih podataka korišten je 3 Mythen 1K (Dectris) detektor. Polikristalni uzorak spoja **1** je stavljen u kapilaru (WJM-Glas/Mueller GmbH) promjera 0,5 mm koja je postavljena na nosač koji tijekom snimanja rotira. Maksimumi su bilježeni tijekom 12 sati u području kutova 2θ od 0° do 110°.

Dodatno je istraženo na institutu Max Planck u Stuttgartu, temperaturno ovisno ponašanje spoja **1** snimanjem difraktograma praha (XRPD) pri različitim temperaturama. Snimanja su provedena na difraktometru Bruker D8-Advance u Debye-Scherrer geometriji. Kao izvor zračenja korištena je rendgenska cijev s bakrovom anodom, valne duljine rendgenskog zračenja $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056 \text{ \AA}$. Zračenje je monokromatizirano s Ge(111)- Johann filterom, pri čemu je filter postavljen ispred Văntec detektora. Prah spoja **1** je stavljen u kapilaru od kvarca promjera 0,5 mm koja je postavljena na nosač koji tijekom snimanja rotira. Maksimumi su bilježeni tijekom 3 sata u području kutova 2θ od 5° do 50°. Uzorak je grijan u transmisivskoj peći u dva temperaturna raspona brzinom 5 °C po minuti. Prvo je zagrijavan u intervalu od 30 °C do 410 °C u koracima po 20 °C, a nakon toga u intervalu od 410 °C do 610 °C u koracima po 50 °C. Tijekom svakog koraka snimanja su skupljeni difrakcijski podaci uz vrijeme kašnjenja od 5 minuta da bi se osiguralo termičko uravnoteženje uzorka.

3.3.3. Kristalna struktura

Kristalna struktura spoja **1** određena je na institutu Max Planck u Stuttgartu iz difraktograma praha u programu TOPAS 6.0⁶⁷ metodom „simulated annealing“, a parametri su utočnjeni Rietveldovom metodom. Kristalna struktura spoja **1** deponirana je u CSD bazi pod CCDC brojevima 2006601 i 1959147.⁶⁸

3.3.4. TD-HF proračuni: širina zabranjene zone u spoju **1**

Na temelju dobivene kristalne i molekulske strukture dr. sc. Igor Rončević s Instituta organske kemije i biokemije u Pragu, izračunao je pomoću TD-HF proračuna, UV/VIS spektar spoja **1** za spektralno područje od 500 nm do 200 nm. Iz opaženog apsorpcijskog maksimuma na 400 nm izračunata je razlika energije valentne i vodljive vrpce koja se naziva zabranjenom zonom, Eg. Svi izračuni rađeni su pomoću simulacijskog paketa^{69,70} Vienna Ab Initio (VASP).

3.3.5. Kriogena fotoliza i termička repolimerizacija

Kriogena fotoliza se provela na cikličkom helijevom kriostatu Leybold-Heraeus ROK 10-300 na način da se praškasti uzorak spoja **1** stavi između dva kvarcna prozora i ozrači. Temperature do 12 K postignute u visokom vakuumu (10^{-6} mbar) kontrolirane su pomoću Scientific Instruments Model 9700 uređaja. Kao izvor UV zračenja korištena je visokotlačna živina lampa (254 nm, 250 W). Uzorak je 4 sata bio izložen UV zračenju, a iz prethodnih istraživanja¹⁹ poznato je da u tom periodu dolazi do potpune depolimerizacije spoja **1**. Nakon fotolize, spoj **1** je zagrijan na sobnu temperaturu. Prije fotolize i nakon termičke repolimerizacije snimljen je difraktogram praha spoja **1** na difraktometru PHILIPS PW1830 u Bragg-Brentano geometriji, prema postupku opisanom ranije u odjeljku 3.3.2.

3.3.6. Sublimacija

Sublimacija je provedena u klasičnom sublimatoru pri tlaku od 1 mbara i temperaturi uljne kupelji od 80 °C.

3.3.7. Mikroskopija

Kristali polimera su snimljeni pod mikroskopom Stereo lupa Olympus SZX12 pri sobnoj temperaturi. Detaljnija morfologija polikristalnog uzorka istražena je SEM mikroskopijom. SEM fotografije su snimljene na Institutu Max Planck u Stuttgartu, Njemačka.

3.3.8. UV/VIS mjerenja

UV/Vis spektrometrijska mjerenja rađena su na spektrofotometru Agilent Cary 50 i spektrofotometru Agilent Cary 60 u spektralnom području od 800 nm do 300 nm, s rezolucijom 2 nm, u kivetama širine 1 cm, uz korekciju medija (kloroform:aceton=4:1) u kojem su provedena mjerenja. Mjerenje provedeno na spektrofotometru Agilent Cary 50 trajalo je 30 minuta, a spektri su snimani svake minute. Mjerenje na spektrofotometru Agilent Cary 60 trajalo je 17 sati pri čemu su spektri snimani svakih 10 minuta. Ukupno je snimljeno 112 spektara pri sobnoj temperaturi u sustavu otapala kloroform:aceton=4:1. Kako spoj **2** u svojoj

strukturi sadrži --N=O-- grupu koja je kromofor s karakterističnom valnom duljinom apsorpcije $\lambda_{\text{max}} = 780 \text{ nm}$, proces polimerizacije može se pratiti promjenom apsorpcije.

3.3.9. DLS analiza i elektrokinetička mjerenja

Određivanje veličine čestica u otapalu (kloroform:aceton=4:1) dinamičkim raspršenjem svjetla (engl. *Dynamic light scattering*, DLS) provedeno je na Brookhaven 90 Plus Particle Size Analyzer, Brookhaven Instruments Corporation instrumentu pri sobnoj temperaturi u kiveti s optičkim putem 1 cm. Provedena su tri eksperimenta koja su se međusobno razlikovala u duljini izlaganja suspenzije čestica spoja 1 ultrazvuku, vremenskim intervalom snimanja hidrodinamičkog promjera te vremenom pripreve suspenzije čestica spoja 1. Zajedničko svim provedenim eksperimentima je podvrgavanje suspenzije spoja 1 ultrazvuku u ultrazvučnoj kadi prije snimanja hidrodinamičkog promjera u intervalu od 1 do 2 minute. Od tretmana ultrazvukom do početka snimanja za sve eksperimente je vremenski interval od 20 sekundi.

Elektrokinetička mjerenja provedena su na Zeta Potential Analyzer, Brookhaven Instruments Corporation instrumentu pri sobnoj temperaturi u kiveti s optičkim putem 1 cm. Praškasti uzorak spoja 1 dispergirani su u 5 mL vodene otopine KCl koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Prije početka mjerenja naboja podvrgnut je tretmanu ultrazvukom u ultrazvučnoj kadi od 2 minute. Prema Ohsimino⁷¹ modelu, uz pretpostavku da je ionska jakost $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ i da je polumjer čestica jednak 200 nm (promjer 400 nm), elektrokinetički potencijal iznosi -63 mV. Izmjerena provodnost otopine iznosila je $354 \text{ }\mu\text{S/cm}$ pri $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Provodnost KCl koncentracije $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ iznosi $147 \text{ }\mu\text{S/cm}$.

3.3.10. TG/DTA/DSC analiza

Termička stabilnost polimera prvo se ispitala TGA i TGA-IR metodama u atmosferi dušika, na uređaju Mettler Toledo TGA/DSC 3+ STARe system spregnutim s Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR. Termička analiza provedena je u rasponu od 25 do $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ u dinamičkoj struji dušika uz protok 50 mL/min , brzinom zagrijavanja od $5 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Uzorak je sniman u posudici od aluminijskoga oksida zapremine $70 \text{ }\mu\text{L}$. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je STARe Software 10.00.

Detaljnija termička analiza TG/DTA i TG/DSC provedena je na uređaju STA 449 F5-Jupiter (Netzsch) na Institutu Max Planck u Stuttgartu. Termogravimetrijska analiza i

diferencijalna termička analiza i pretražna kalorimetrija provedena je u rasponu od 30 °C do 800 °C u dinamičkoj struji argona i kisika uz protok 20 mL / min, brzinom zagrijavanja od 5 °C / min. Uzorak je sniman u posudici od aluminijske oksida. Kao referentni materijal korištena je prazna posudica od Al_2O_3 .

3.4. Priprava molekularnih slojeva na površini zlata

3.4.1. Priprava podloge zlata (111)

Kako bi se molekularni slojevi spojeva **1** i **3** na površini zlata (111) mogli okarakterizirati mikroskopijom atomskih sila, potrebno je osigurati da površina zlata bude ravna i čista. Na takvoj se površini molekule mogu ravnomjerno adsorbirati i organizirati u uređene strukture. U ovom radu korišteni su komercijalni filmovi zlata (111) debljine 150 do 200 nm napareni na podlogu tinjca (*Phasis*). Prije svakog mjerenja, površina zlata (111) obrađena je metodom opuštanja plamenom (engl. *flame annealing*) kojom se uklanjaju nečistoće s površine zlata (111) te povećava površina ravnih terasa na zlatu.⁷² Prije samog postupka opuštanja plamenom potrebno je dobro osušiti supstrat zlata kako ne bi došlo do njegove deformacije zbog naglog širenja nakupljene vlage unutar slojeva tinjca pri visokim temperaturama. Opuštanje plamenom provodi se brzim prelaženjem plamenom preko supstrata zlata (u ovom je istraživanju korišten butanski plamen) do pojave crvenog obojenja koje je jasno uočljivo u zamračenom prostoru. Nakon zagrijavanja uzorak se ohladi u inertnoj atmosferi argona te prebaci u čistu zatvorenu bočicu kako bi se smanjila mogućnost kontaminacije.

3.4.2. Priprava monoslojeva i dvosloja spoja **3** i višesloja spojeva **1** i **3**

Posuđe korišteno za pripravu molekularnih slojeva na površini zlata (111) prethodno je očišćeno tzv. *Piranha* otopinom (smjesa koncentrirane sumporne kiseline i 30 %-tnog vodikovog peroksida u omjeru 3:1 zagrijana na 90 °C). Molekularni slojevi spoja **3** pripremljeni su uranjanjem supstrata zlata (111), obrađenog opuštanjem plamenom, u otopinu spoja **3** koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na 6 sati. Kao otapalo je korištena smjesa apsolutnog etanola i kloroforma u omjeru 1:1. Otopina s uronjenim supstratom zlata čuvana je u zatvorenoj bočici u tami pri sobnoj temperaturi 6 sati. Nakon što je supstrat izvađen iz otopine, temeljito je ispran smjesom apsolutnog etanola i kloroforma u omjeru 1:1 kako bi se uklonio fisisorbirani sloj

molekula te je potom osušen u struji argona. Višesloji spojeva **1** i **3** pripremljeni su uranjanjem pločice zlata (111), s formiranim molekulskim jednoslojem spoja **3**, u razrijeđenu otopinu monomera 1,4-dinitrozobenzena u sustavu kloroform:aceton u omjeru 4:1 na 1 sat. Nakon što je supstrat izvađen iz otopine, temeljito je ispran smjesom apsolutnog etanola i kloroforma (1:1) kako bi se uklonio fizisorbirani sloj molekula te je potom osušen u struji argona.

3.4.3. *Karakterizacija molekularnih slojeva na površini zlata (111) mikroskopijom atomskih sila (AFM-om)*

Za karakterizaciju molekularnih slojeva spojeva **1** i **3** na površini zlata (111) korištena je mikroskopija atomskih sila (AFM). AFM snimanja provedena su na uređaju MultiMode 8 (*Bruker*) pomoću piezoelektričnog skenera s rasponom skeniranja u *xy*-smjeru od $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ i u *z*-smjeru od $2,5\text{ }\mu\text{m}$. Mjerenja su provedena na zraku pri sobnoj temperaturi i vlažnosti od 40–50%, u „tapkajućem“ načinu rada sa sondama izrađenim od silicija (*Bruker*, NCHV-A, nominalna frekvencija 320 kHz, nominalna konstanta opruge 40 N/m). Mjerenja su provedena pri brzinama skeniranja između 1–2 Hz uz razlučivost skeniranja od 256 uzoraka po retku. Obrada i analiza slika izvršene su pomoću softvera NanoScope Analysis 2.0 (*Bruker*).

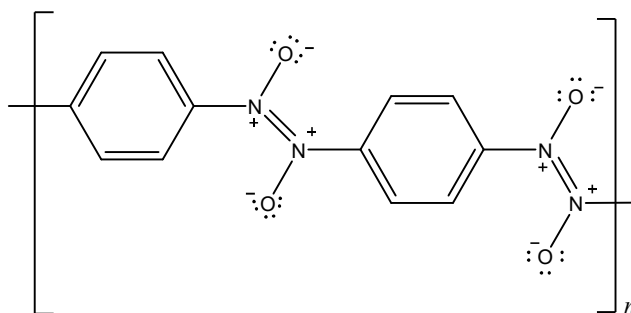
3.4.4. *Karakterizacija molekularnih slojeva na površini zlata (111) pretražnom tunelirajućom mikroskopijom (STM-om)*

Za karakterizaciju molekulskih slojeva spojeva **1** i **3** na površini zlata (111) korištena je pretražna tunelirajuća mikroskopija (STM). STM mjerenja provedena su na istom uređaju kao i za AFM mjerenja, MultiMode 8 (*Bruker*), u načinu rada konstantne struje sa sondama izrađenim od platine i iridija (*Bruker*). Struje tuneliranja (I_T) iznosile su približno od 2 do 20 pA dok su narinuti naponi (V) iznosili približno od 500 do 1000 mV. Mjerenja su provedena na zraku pri sobnoj temperaturi i vlažnosti od 40–50%. Obrada i analiza slika izvršene su pomoću softvera NanoScope Analysis 2.0 (*Bruker*).

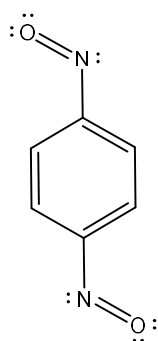
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Priprava i morfologija kristala

Jedan od ciljeva ovog rada bio je sintetizirati polimer 1,4-dinitrozobenzena veće kristaliničnosti i čistoće kako bi se mogla odrediti kristalna struktura i istražiti ostala svojstva: stabilnost, kinetika kristalizacije i stvaranja agregata mikrokristala te mogućnost kontroliranja supramolekulskog organiziranja na uređenim zlatnim površinama. Polimer (**1**) visoke čistoće dobiven je sporom kristalizacijom monomera (**2**) iz otapala nakon kromatografije na silikagelnoj koloni.



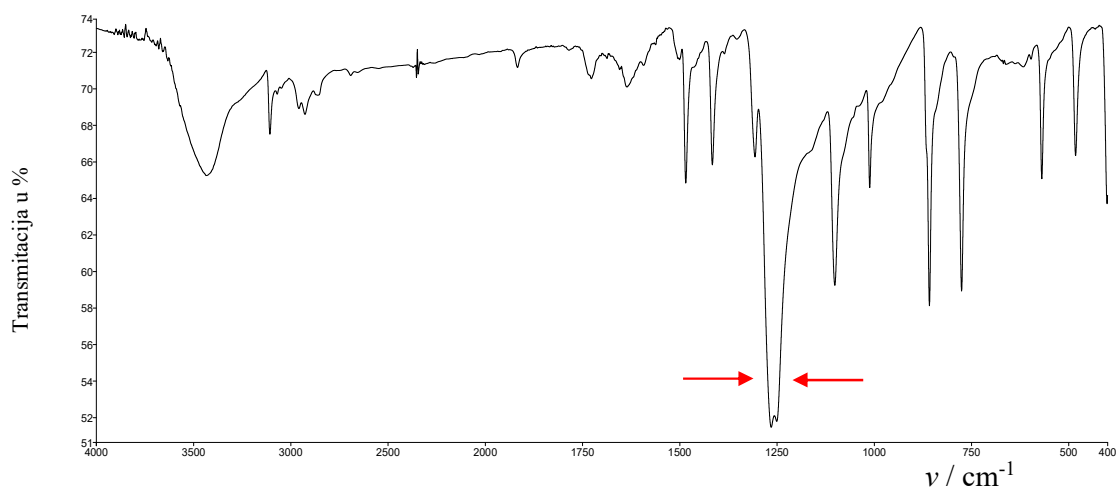
Slika 28. Struktura pripravljenog polimera 1,4-dinitrozobenzena (**1**)



Slika 29. Struktura monomera 1,4-dinitrozobenzena (**2**)

4.1.1. Spektroskopija polimera 1,4-dinitrozobenzena

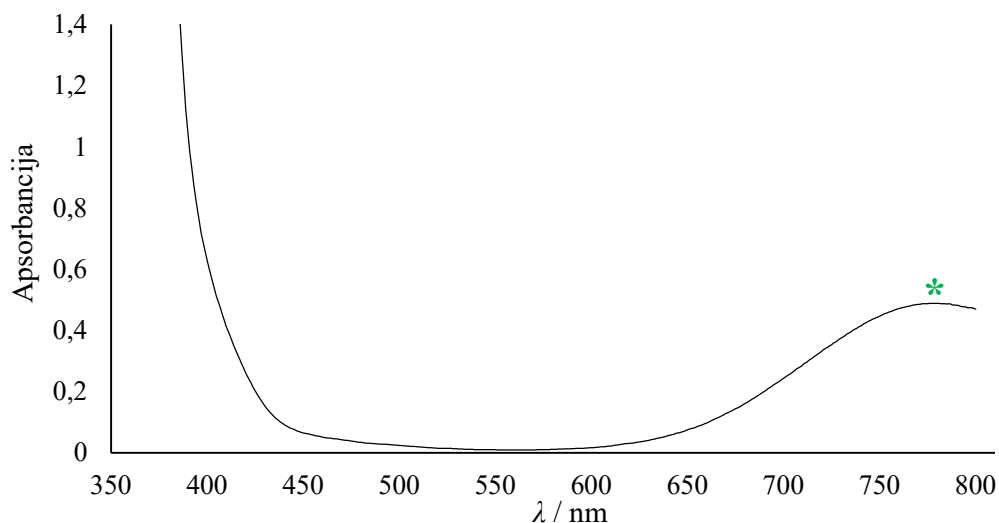
Spoj **1** je okarakteriziran spektroskopskim metodama. Snimljen je IR spektar u KBr pastili, UV spektar u otopini kloroform:aceton = 4:1 te ^{13}C NMR i ^{15}N NMR čvrstog stanja pri sobnoj temperaturi. Snimljen je i maseni spektar u kojem u plinskoj fazi iz polimera nastaju monomer, dimer i trimer kojima je određen i elementni sastav.



Slika 30. FT-IR spektar poli-1,4-dinitrozobenzena. Vrpca asimetričnog istezanja *E*-azodioksidne (O)N=N(O) veze na 1264 cm^{-1} označena je strelicama.

Intenzivna vrpca opažena u IR spektru na 1264 cm^{-1} karakteristična je za asimetrično istezanje *E*-azodioksidne (O)N=N(O) veze što potvrđuje da je spoj poli-1,4-dinitrozobenzen pri sobnoj temperaturi azodioksid *E*-konfiguracije. Spoj **1** u otopini kloroforma i acetona (4:1) depolimerizira u monomer 1,4-dinitrozobenzena (**2**) što se može opaziti po zelenoj boji otopine. Da je spoj **1** u otopini u obliku monomera **2**, dokazuje osim zelene boje otopine i snimljeni UV/VIS spektar. U UV/VIS spektru te otopine karakterističan je maksimum u VIS dijelu spektra na 780 nm kojega pridružujemo $n_{\text{N}} \leftarrow \pi^*$ prijelazu kod monomera, 1,4-dinitrozobenzena. U literaturnim izvorima³ može se pronaći podatak da je karakteristični maksimum nitrozogrupine na oko 730 nm. Apsorpcijski maksimum na 780 nm, opažen u sustavu otapala kloroform:aceton (4:1), pomaknut je prema većim valnim duljinama zbog polarnosti sustava otapala. Monomer spoja **2** ima literaturno poznata³ još dva apsorpcijska maksimuma u UV dijelu spektra, na 350 nm kojega pridružujemo $n_{\text{O}} \leftarrow \pi^*$ prijelazu i na 280 nm kojeg

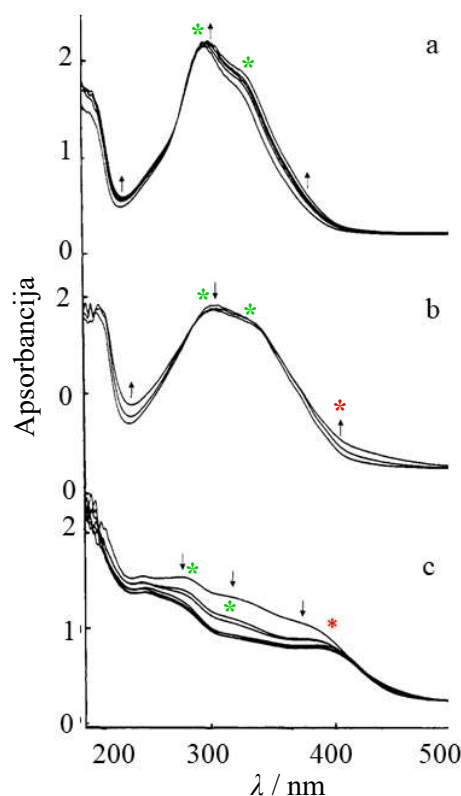
pridružujemo $\pi \leftarrow \pi^*$ prijelazu kod monomera. Iz toga slijedi da maksimum (slika 31) između 450 nm i 350 nm također pripada monomeru.



Slika 31. Apsorpcijski spektar monomera 1,4-dinitrozobenzena snimljen u kiveti duljine 1 cm u sustavu otapala kloroform:aceton = 4:1 pri sobnoj temperaturi. Opažen je karakteristični maksimum u VIS dijelu na 780 nm koji je označen zelenom zvjezdicom (*).

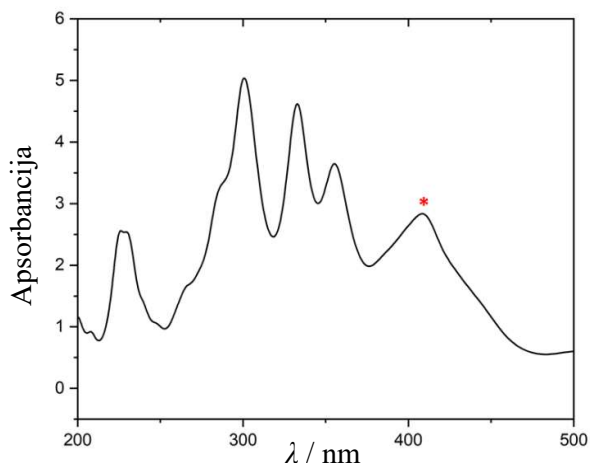
UV/VIS spektar monomera 1,4-dinitrozobenzena prikazan na slici 31 snimljen je radi određivanja valne duljine karakterističnog apsorpcijskog maksimuma u sustavu otapala kloroform:aceton (4:1) na kojoj su kasnije provedena kinetička mjerenja. Karakteristični apsorpcijski maksimum monomera u sustavu otapala kloroform:aceton (4:1) je na 780 nm. Zbog batokromnog efekta maksimum je pomaknut prema većim valnim duljinama od već literaturno poznatog maksimuma.

UV/VIS spektar polimera je objavio Hacker¹⁸ snimajući tanki film monomera u čvrstom stanju pri različitim temperaturama. Pri temperaturi višoj od 200 K opazio je karakteristični maksimum polimera na 400 nm (slika 32). Na slici 32 (a) je vidljiv spektar filma monomera 1,4-dinitrozobenzena pri temperaturi od 32 K. Apsorpcijski maksimumi monomera su označeni zelenom zvjezdicom (*). Vidljiva promjena u spektru događa se pri temperaturi iznad 200 K, kada se apsorbancija u području oko 300 nm naglo smanji te počinje rasti novi signal na 400 nm (slika 32, b). Na temperaturama višim od 200 K opažen je karakterističan maksimum polimera na 400 nm.



Slika 32. Apsorpcijski spektar filma 1,4-dinitrozobenzena pri različitim temperaturama kojeg je snimio Hacker. Na slici je prikazan (a) spektar monomera pri temperaturi od 32 K označen zelenom zvjezdicom (*), (b) spektar u procesu polimerizacije pri 200 K, (c) spektar polimera 1,4-dinitrozobenzena u čvrstom stanju pri temperaturi višoj od 200 K označen crvenom zvjezdicom (*). Preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru N.P. Hacker, *Macromolecules*, **26** (1993) 5937

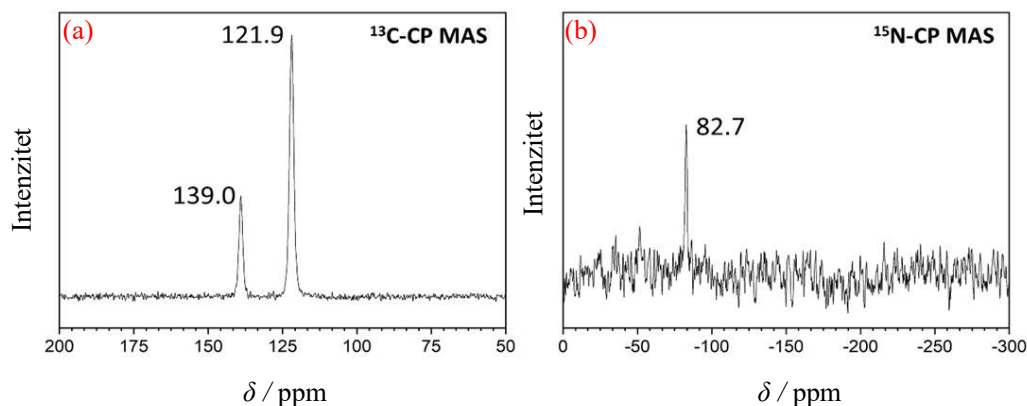
Iz UV/VIS spektra otopine (slika 31) potvrđena je nazočnost nitrozo-monomera **2** i opažen je karakteristični apsorpcijski maksimum na 780 nm. Iako monomeri u otopini spontano dimeriziraju u oligomere, koncentracija polimera je premalena da bi se opazio karakteristični maksimum azodioksida na 400 nm. Kako je spoj **1** izoliran pri sobnoj temperaturi kao azodioksid, apsorpcijski maksimum polimera na 400 nm puno je zanimljiviji za istraživanje od apsorpcijskih maksimuma monomera. Iz tog razloga je, na temelju dobivene kristalne i molekulske strukture izračunat UV/VIS spektar spoja **1** za spektralno područje od 500 nm do 200 nm u kojemu je snimao i Hacker.



Slika 33. Izračunati UV/VIS spektar spoja **1** za spektralno područje od 500 nm do 200 nm. Apsorpcijski maksimum polimera na 400 nm je označen crvenom zvjezdicom (*).

Na slici 33 je prikazan izračunati spektar spoja **1** TD-HF metodom, a s crvenom zvjezdicom (*) je označen apsorpcijski maksimum polimera na 400 nm. Usporedbom spektra polimera kojeg je snimio Hacker i spektra dobivenog računalnim metodama evidentno je da polimer apsorbira pri 400 nm. Iz te valne duljine izračunata je razlika energije valentne i vodljive vrpce koja se naziva zabranjenom zonom, *Eg*. Širina zabranjene zone kriterij je za razlikovanje poluvodiča od izolatora. Zabranjena zona u poluvodičima je uža od 3 eV.^{40,73} Budući da polimer 1,4-dinitrozobenzena apsorbira u UV/VIS spektru kod 400 nm, izračunata energija iznosi 2,3 eV iz čega slijedi da bi spoj **1** mogao biti novi organski poluvodič.

Struktura polimera analizirana je i CP MAS NMR spektroskopijom. ¹³C NMR spektar čvrstog stanja pokazuje 2 signala koja odgovaraju ugljikovim atomima u spoju. Signal na 139,0 ppm pripada ugljikovu atomu bližem azodioksidnoj vezi, a signal na 121,9 ppm odgovara ugljikovim atomima u benzenskom prstenu. Kemijski pomaci i intenziteti nešto se razlikuju od onih koje je prethodno objavio Gowenlock.⁷⁴ Kemijski pomaci kod polimera 1,4-dinitrozobenzena pripremljenim metodom koju je opisao Gowenlock opaženi su kod 125,9 ppm, odnosno 142,6 ppm. Međutim, razlika kemijskog pomaka između ta dva signala gotovo je ista u oba spektra (16,7 ppm, odnosno 17,0 ppm). Tu razliku u ¹³C NMR spektrima treba pripisati različitoj metodi pripreve spoja te drugačijem načinu slaganja monomernih jedinica koji grade strukturu polimera.

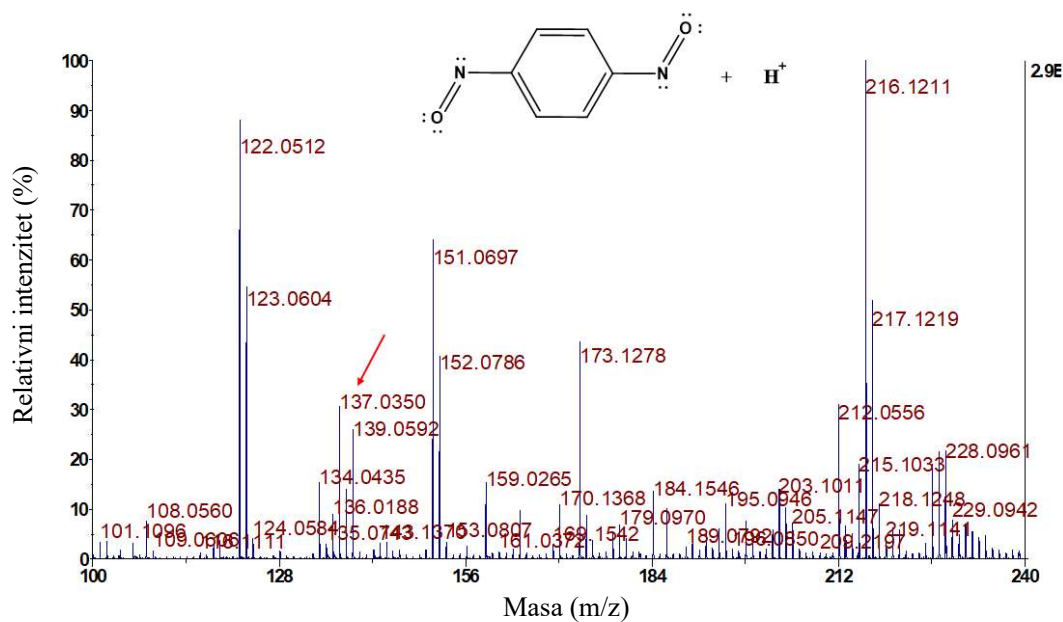


Slika 34. Signali ugljikovih atoma polimera 1,4-dinitrozobenzena u ^{13}C NMR spektru čvrstog stanja (lijeva slika (a)). Signali dušikovih atoma polimera 1,4-dinitrozobenzena u ^{15}N NMR spektru čvrstog stanja (desna slika (b)).

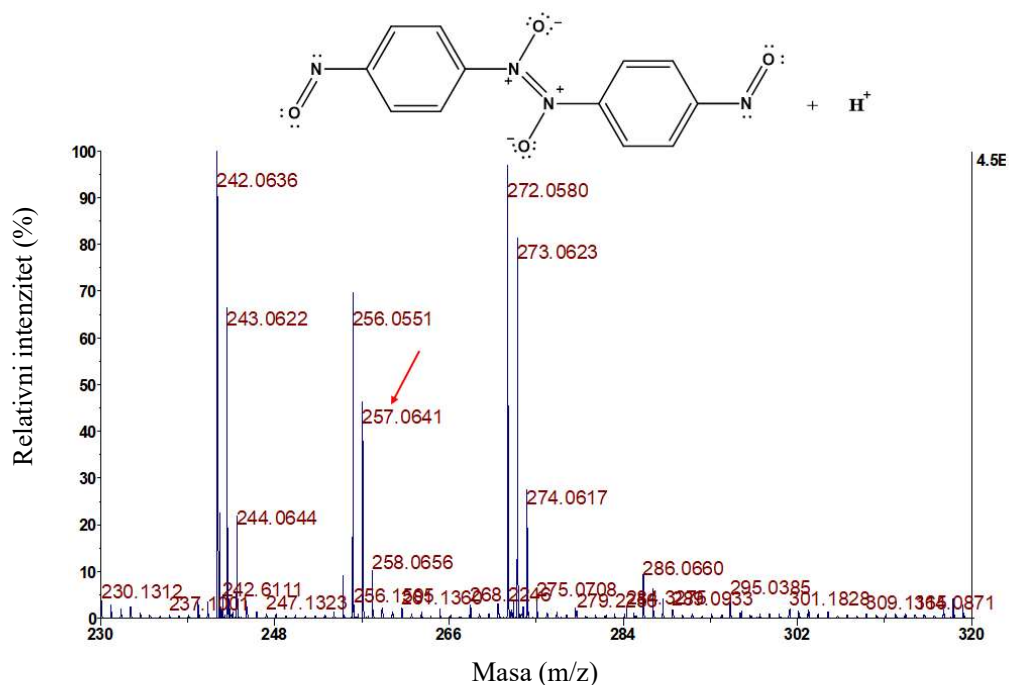
Poznato je da je Gowenlock polimer pripremio sublimacijom u vakuumu, dok je u ovom istraživanju polimer dobiven iz otopine monomera 1,4-dinitrozobenzena uz postupno isparavanje otapala. Kao što je poznato iz prethodnih radova, metodom sublimacije, uz *E*-izomer, nastaje i neka manja količina *Z*-izomera, koji tijekom polimerizacije polako izomeriziraju u *E*-oblik. Polimerizacija u otopini slijedi drugačiji mehanizam koji dovodi do pravilnije strukture u kojoj su opaženi samo *E*-izomeri.

^{15}N NMR spektar čvrstog stanja je po prvi puta snimljen za ovaj polimer. Samo jedan signal na 82,7 ppm ukazuje na to da postoji samo jedna vrsta dušikovog atoma te da nema signala slobodnih nitrozo-skupina na krajevima polimera što ukazuje da se radi o molekulama s jako dugačkim lancima. Oligomeri s kratkim lancima imali bi dva signala, jedan od atoma dušika iz slobodne nitrozo-skupine, a jedan od atoma dušika iz azodioksidne, $(\text{O})\text{N}=\text{N}(\text{O})$ veze. Da se radi o dugačkim lancima, potvrđuju i slike dobivene SEM mikroskopijom. Poznato je da su u NMR spektrima čvrstog stanja amorfnih tvari signali široki radi neuređenosti amorfnih sustava, dok su u spektrima kristaliničnih uzoraka ti signali oštri. Oblik signala u spektrima na slikama (a) i (b) potvrđuje visoki stupanj kristaliničnosti uzorka.

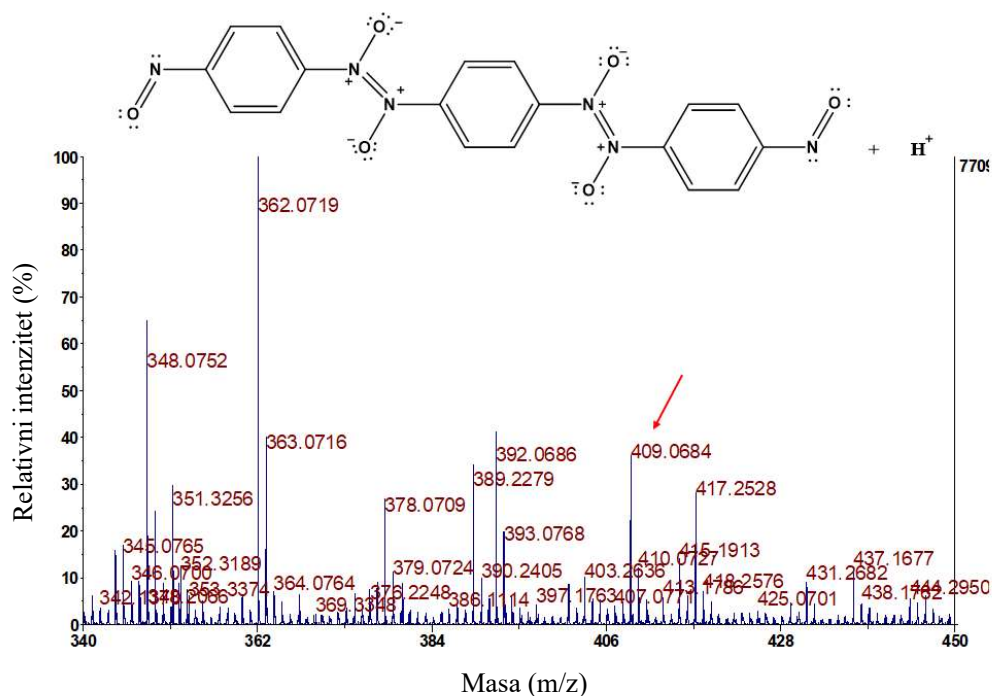
Spoj **1** karakteriziran je i masenom spektroskopijom. Spektri su prikazani na slikama 35, 36 i 37. Iz masenih spektara izračunat je i elementni sastav molekule monomera, dimera i trimera koji je potvrdio identitet spojeva. Važno je napomenuti da su u plinskoj fazi opaženi dimer i trimer, dok je do sada u plinskoj fazi bio poznat samo monomer 1,4-dinitrozobenzena.



Slika 35. Maseni spektar monomera 1,4-dinitrozobenzena (označen strelicom) u rasponu od 100 do 240 Da.



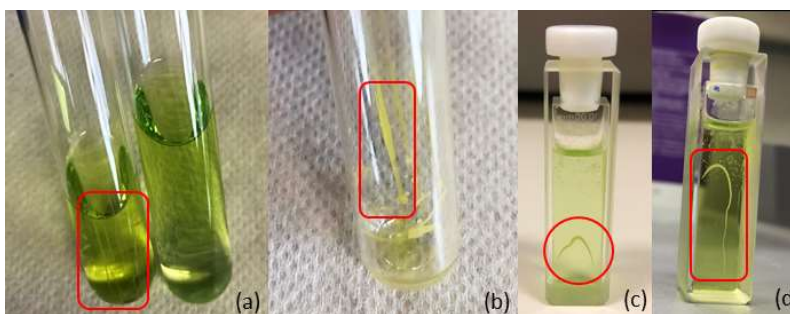
Slika 36. Maseni spektar dimera 1,4-dinitrozobenzena (označen strelicom) u rasponu od 230 do 320 Da.



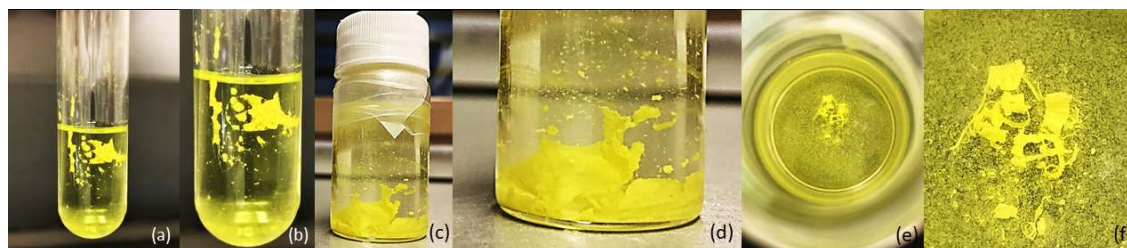
Slika 37. Maseni spektar trimera 1,4-dinitrozobenzena (označen strelicom) u rasponu od 340 do 450 Da.

4.1.2. Niti polimera 1,4-dinitrozobenzena

Na sobnoj temperaturi spoj **2** u zelenoj otopini monomera spontano oligomerizira. Daljnjom polymerizacijom nastaju agregati polimera (niti) koji su vidljivi golim okom na stijenkama epruvete ili kivete nakon pripreve otopine monomera. Proces stvaranja niti vidljivih golim okom na stijenkama epruvete ili kivete traje prosječno oko 2 minute. Opažene niti polimera su uvijek žute boje (slika 38). Duljim stajanjem (više od 2 sata) pri sobnoj temperaturi zelena otopina monomera postaje žuta suspenzija u kojoj se stvaraju aglomerati koji su prikazani na slici 39. Tako nastali aglomerati postaju žute „plahte“ koje plivaju u suspenziji spoja **1**.

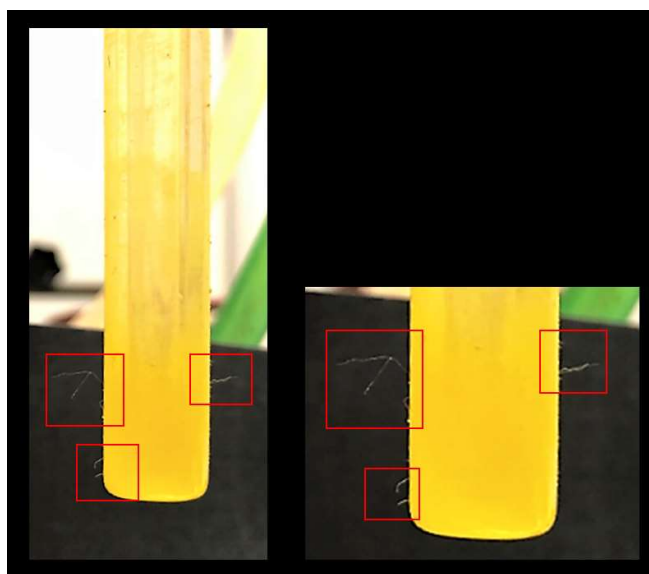


Slika 38. (a) Prikazana je otopina monomera fotografirana neposredno po završetku kromatografije. Žute niti agregata polimera na stijenjkama stakla (uokvirene crveno) koje postaju vidljive golim okom već nakon 2 minute stajanja otopine monomera u epruveti, (b) Niti polimera na stijenjkama stakla nakon 5 minuta stajanja otopine monomera u epruveti, (c) Niti polimera opažene u razrijeđenoj otopini monomera na stijenjkama kivete nakon 30 minuta snimanja u UV/VIS spektrofotometru, (d) Niti polimera u koncentriranoj otopini monomera nastale na stijenjkama kivete nakon 45 minuta mjerenja veličine čestica u DLS uređaju. Sve su fotografije snimljene pri sobnoj temperaturi.



Slika 39. Žuta suspenzija aglomerata polimera koji su nastali spontanom polimerizacijom u različitim vremenima: (a) Tijekom dva sata u epruveti pri sobnoj temperaturi, (b) uvećana slika aglomerata, (c) Tijekom 24 sata na 5 °C aglomerati se „pakiraju“ u „plahte“ vidljive golim okom, (d) uvećana slika „plahti“ polimera, (e) Tijekom 72 sata aglomerati se pakiraju u „plahte“, neke zakrivljene oblike i niti, (f) uvećana slika.

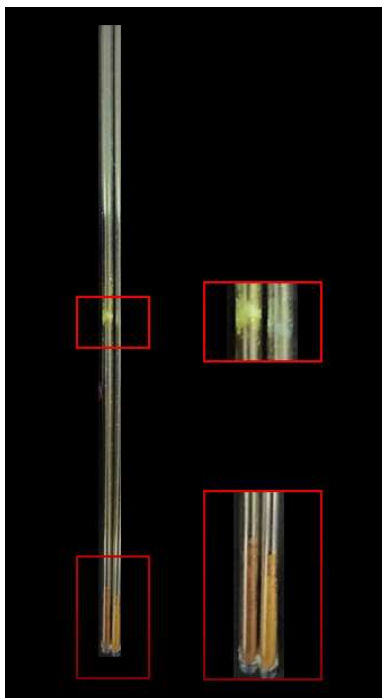
Kako su do sada Bibulić i suradnici koristili metodu sublimacije pri sniženom tlaku za dobivanje „čistog“ Hackerovog polimera, primijenili smo isti postupak i za ovaj polimer.¹⁹ Sublimacija je provedena pri sniženom tlaku od 1 mbara i trajala je 30 minuta. Uzorak tijekom eksperimenta nije promijenio boju, a i IR spektar je ostao nepromijenjen. Međutim, tijekom procesa sublimacije, na hladnom su prstu opažene niti polimernih nakupina dugačke od 2 do 5 mm. Pojava nastanka niti vidljivih golim okom rezultat je toga da se spoj **1** već u plinskoj fazi pojavljuje kao oligomer. Pri sniženom tlaku u sublimatoru nastaje smjesa plinovitih monomera i oligomera koji međusobno stvaraju dugačke lance oligomera vidljive golim okom kao žute niti. Razlog nastanka žutih niti možda leži u morfologiji mikrokristala koja je vidljiva na SEM fotografijama. Mikrokristali spoja **1** su štapićastog linearnog oblika dimenzija 4-6 μm koji se skupljaju u kuglaste aglomerate promjera 24 μm . Niti duljine 2-5 mm koje opažamo golim okom nastaju povezivanjem takvih aglomerata.



Slika 40. Sublimacija spoja **1**. Niti polimera (uokvirene crvenim pravokutnicima) 1,4-dinitrozobenzena na hladnom prstu nakon sublimacije pri sniženom tlaku. Nastale niti su duljine od 2 do 5 mm.

4.1.3. Talište

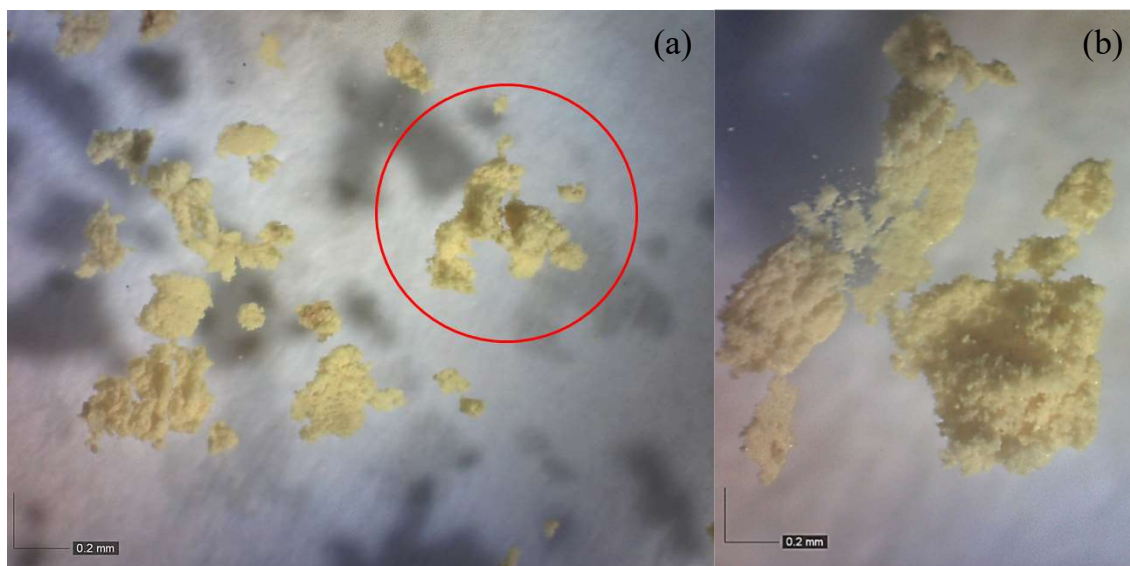
Određivanje tališta polimera ostalo je problematično. Uzorak tijekom zagrijavanja mijenja boju u tamno smeđu, a na vrhu kapilare se opaža sublimirana zeleno-plava krutina, vjerojatno monomer ili smjesa monomera i oligomera. Monomeri nastaju sigurno procesom sublimacije, a kako su potvrđeni u masenom spektrometru dimeri i trimeri, moguće je da u sublimatu nastane smjesa monomera i oligomera.



Slika 41. Ponašanje polimera pri određivanju tališta. Pri vrhu se vidi žuto-zeleno-plavi sublimat.

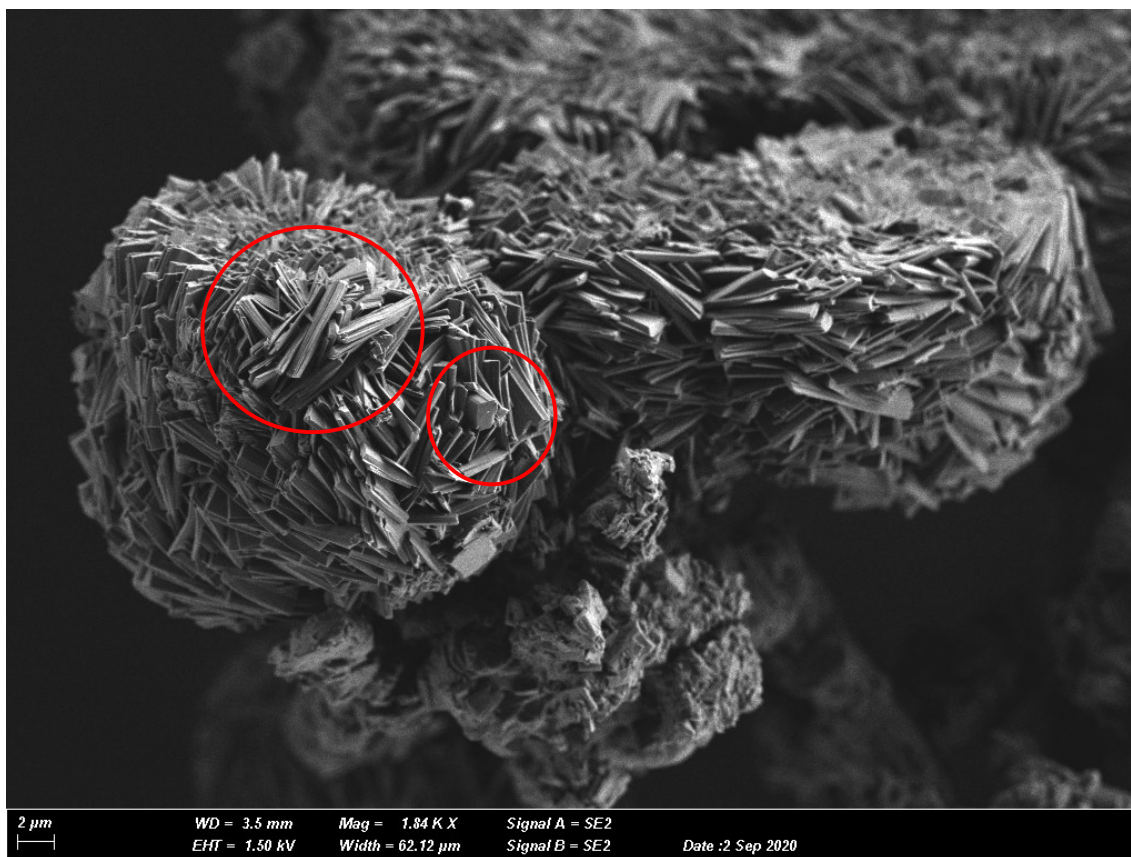
4.1.4. Morfologija kristala

Polimer 1,4-dinitrozobenzena je na sobnoj temperaturi krutina žute boje čiji su kristali snimljeni mikroskopom uvećanjem prikazanim na slici 42.

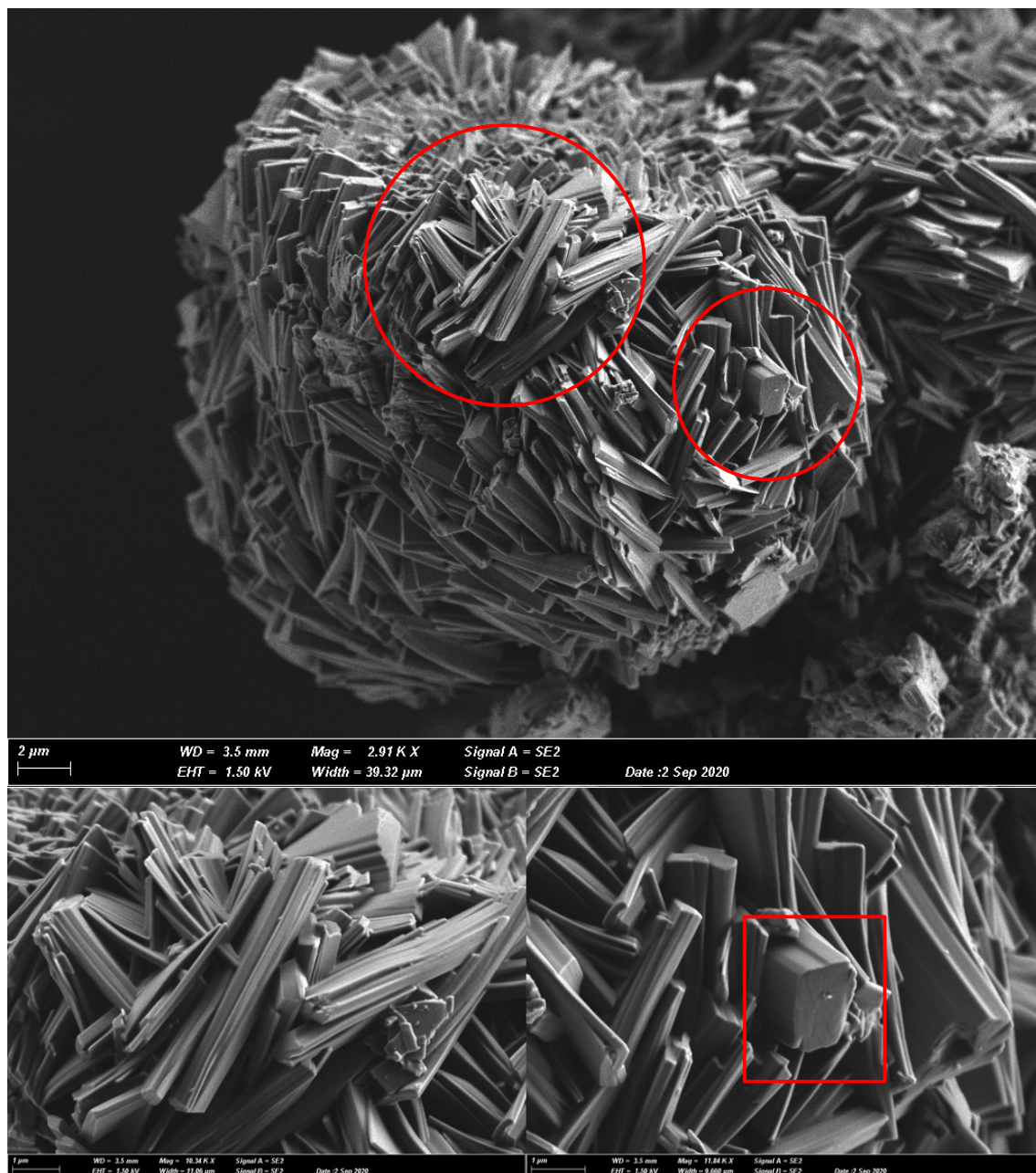


Slika 42. Kristali polimera 1,4-dinitrozobenzena snimljeni na mikroskopu pri sobnoj temperaturi. Označeni dio na slici (a) je prikazan uvećan na slici (b).

Detaljnija morfologija polikristalnog uzorka istražena je SEM mikroskopijom. Polimer tvori igličaste polikristale veličine oko 4-6 μm , koji se skupljaju u veće kuglaste agregate promjera 24 μm , a oni opet u veće nakupine vidljive golim okom. Ovaj oblik kristala ukazuje na linearnu molekulsku strukturu spoja **1** s azodioksidnim skupinama u *E*-konfiguraciji.

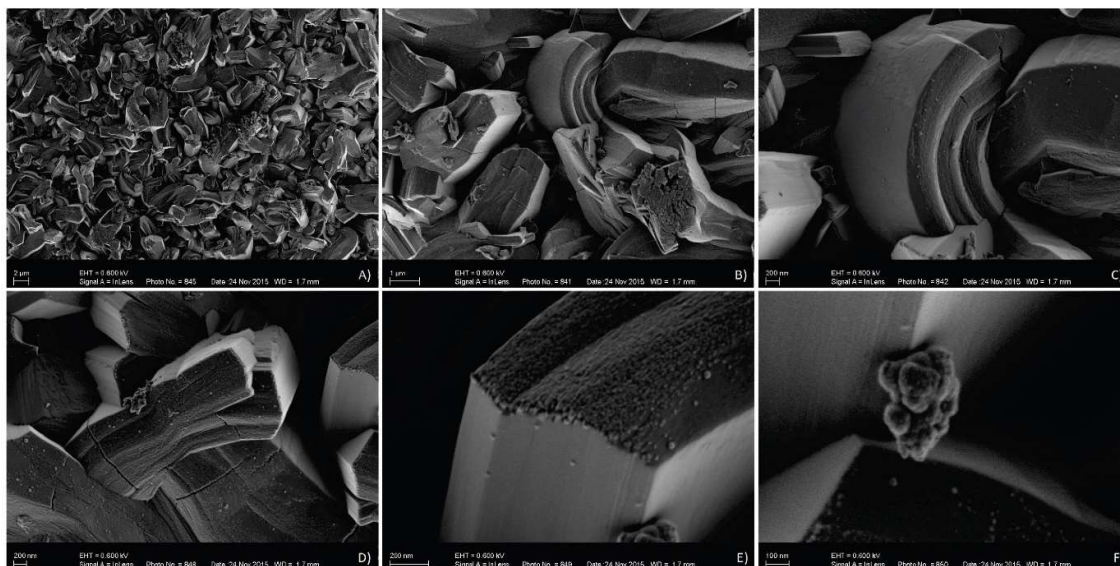


Slika 43. SEM mikrogram polikristalnog uzorka **1** pri različitim uvećanjima dobivenog metodom pripreve opisane u ovom radu. Na slici su vidljive kuglaste forme aglomerata koje su sastavljene od štapićastih molekula polimera 1,4-dinitrozobenzena.

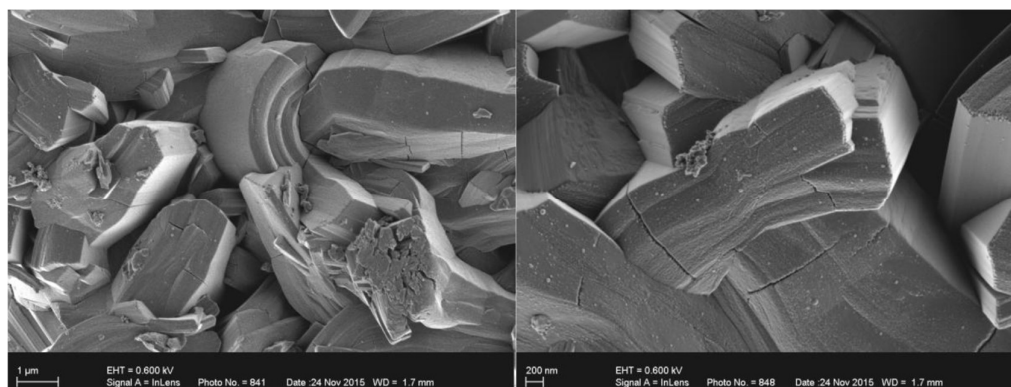


Slika 44. SEM mikrografi polikristalnog uzorka **1** pri različitim uvećanjima dobivenog metodom pripreme opisane u ovom radu. Gornja slika je snimana s uvećanjem od 2 μm , a donje dvije pod uvećanjem 1 μm . Na slici je vidljivo da polimer tvori igličaste kristale veličine oko 4 μm do 6 μm . Na donjoj slici (desno) se vidi ravna ploha jednog štapićastog mikrokristala promjera manjeg od 2 μm .

Vančik, Bibulić i suradnici objavili²⁰ su SEM fotografije spoja **1**, pripremljenog metodom koja uključuje čišćenje sublimacijom pri sniženom tlaku, na kojima se može opaziti smjesa linearnih i kružno oblikovanih agregata²⁰.

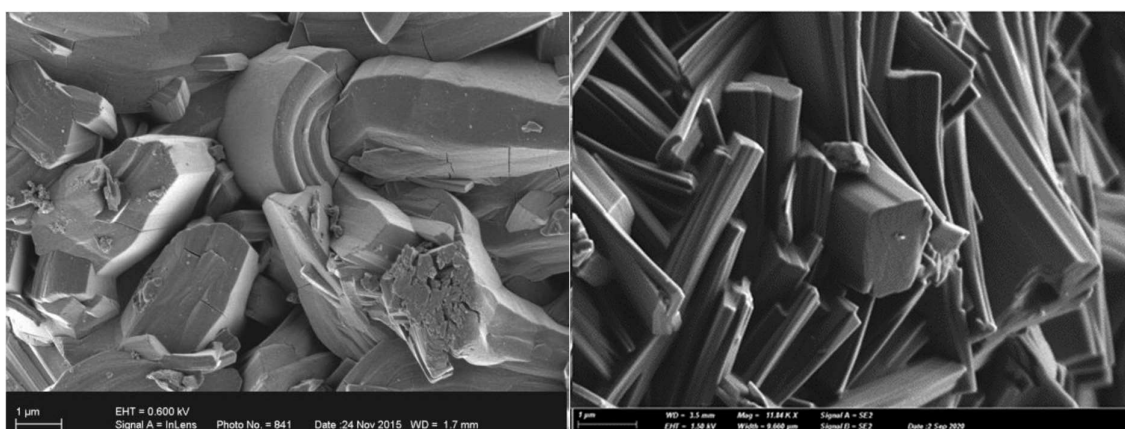


Slika 45. SEM fotografije polimera pripremljenog Gowenlockovom metodom snimljene pri različitim uvećanjima. Na fotografiji A je uvećanje 2 μm, na fotografiji B 1 μm, na fotografiji C, D i E 200 nm, a na fotografiji F 100 nm. Preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru P. Bibulić, I. Rončević, V. Bermanec, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 383-389.



Slika 46. SEM polikristalnog polimera 1,4-dinitrozobenzena. Lijevo je prikazana fotografija dimenzija 12x8 μm, a desno 5,5 x 3,7 μm. Preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru P. Bibulić, I. Rončević, V. Bermanec, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 383-389.

Na slikama 45 i 46 su vidljivi pretežno zakrivljeni agregati koji ukazuju na to da različiti načini pripreve bitno utječu na makroskopsku strukturu polimera. Poznato je da pri polimerizaciji monomera deponiranih na površine ohlađene na kriogene temperature (15 K) nastaje neka količina dimera ili oligomera *Z*-konfiguracije. Pri temperaturi iznad 50 K dolazi do njihove brze izomerizacije u polimere *E*-konfiguracije. Moguće je, da kod pripreve polimera Gowenlockovom metodom preostaje neka mala količina *Z*-azodioksida što bi moglo utjecati na zakrivljeni oblik kristalnih nakupina. Na SEM fotografijama je vidljivo da takav uzorak nije dovoljno kristaliničan za određivanje kristalne strukture.



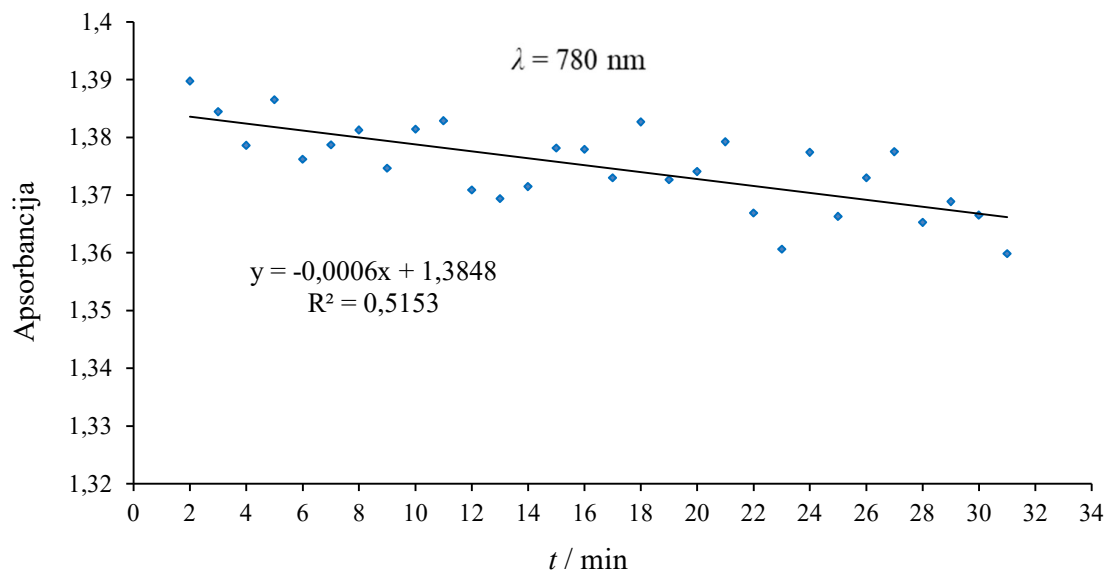
Slika 47. SEM fotografije uzorka **1** snimljene pri različitim uvećanjima. Lijeva fotografija prikazuje uzorak dobiven Gowenlock-Hackerovom metodom²⁰, a desna slika je snimljena od uzorka **1** pripremljenog metodom pripreve opisane u ovom radu. Fotografije su dimenzije 12 x 8 μm . Lijeva slika preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru P. Bibulić, I. Rončević, V. Bermanec, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 383-389.

S fotografija je evidentna razlika u morfologiji kristala do koje je došlo radi drugačije metode pripreve i izolacije monomera 1,4-dinitrozobenzena. Na slici 47 (lijevo) su pretežno zakrivljeni oblici polimera, a na desno su vidljivi igličasti kristali veličine od 4 do 6 μm . Pretpostavka je da kod polimerizacije uzorka prikazanog na lijevoj fotografiji dolazi do nastanka malog udjela *Z*-izomera.

4.2. Kinetika polimerizacije i nastanka polimernih nakupina

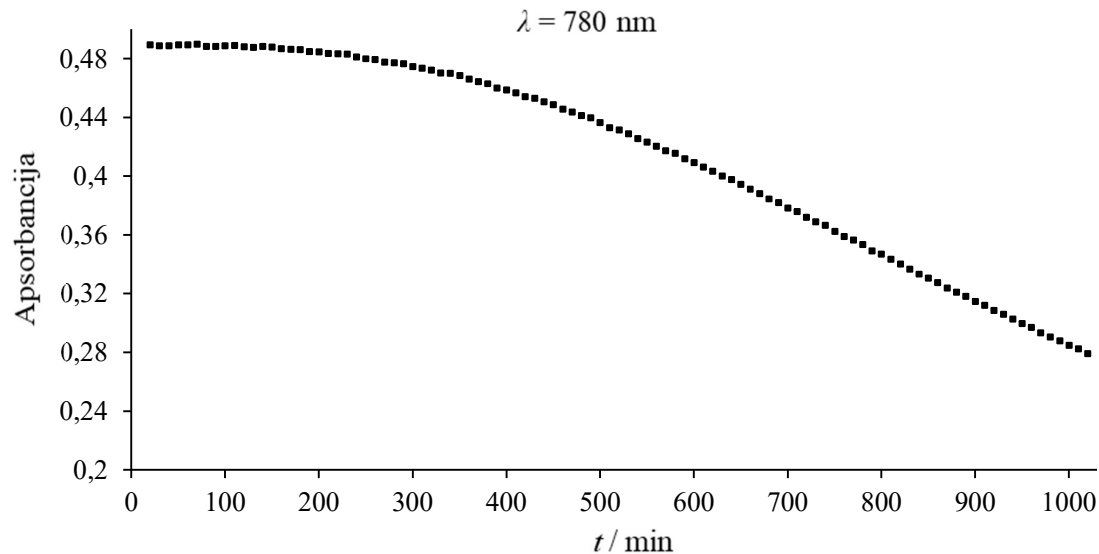
4.2.1. Kinetika polimerizacije

Pomoću UV/VIS spektroskopije istražena je kinetika polimerizacije otopine spoja **2** pri sobnoj temperaturi. Provedena su dva kinetička eksperimenta. Prvo snimanje je trajalo 30 minuta, a drugo 17 sati. Smanjenje koncentracije monomera s vremenom opaža se kao pad apsorbancije pri valnoj duljini od 780 nm u smjesi otapala kloroform:acetone (4:1). Već u prvih 30 minuta je vidljiv pad apsorbancije, što znači da i u tako kratkom vremenskom intervalu 1,4-dinitrozobenzen spontano polimerizira.

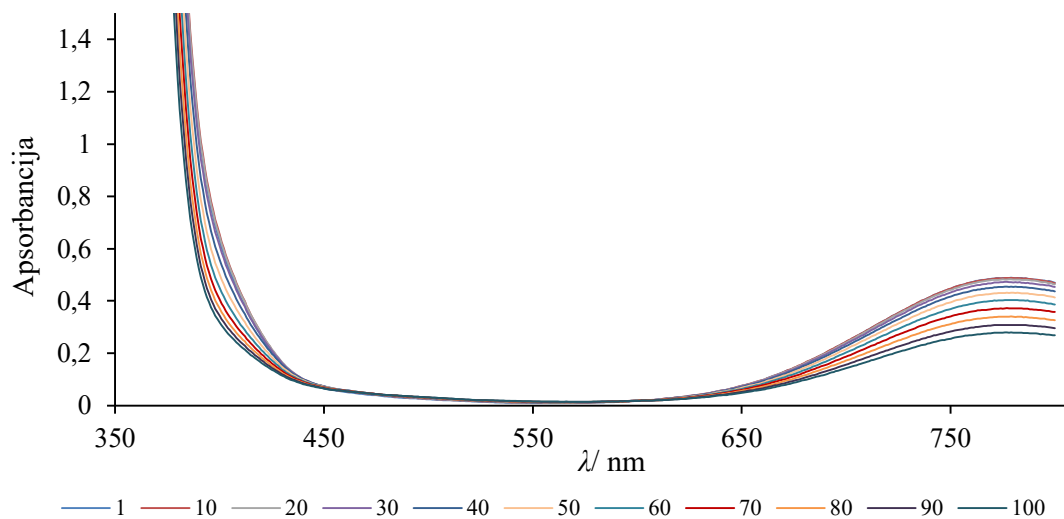


Slika 48. Ovisnost apsorbancije (780 nm) otopine tijekom polimerizacije (oligomerizacije) 1,4-dinitrozobenzena u vremenu do 32 minute.

Zanimljiva pojava do koje je došlo tijekom prvih 30 minuta reakcije je nastanak žute niti polimera na stijenkama kivete (slika 38 c). Da bi se to spriječilo, otopina istog uzorka je razrijeđena na tri puta manju koncentraciju. Tako dobivenoj otopini izmjerena je kinetika te je dobiven pad apsorbancije koji je u početku približno linearan, a kasnije eksponencijalan. Za prvih 30 minuta reakcije tijekom oba eksperimenta opažen je gotovo linearni pad apsorbancije monomera. Pretpostavljen je mehanizam u kojemu nakon određenog vremenskog intervala u otopini spoja **2** nastaju sve veće čestice oligomera na koje se ubrzano vežu monomerne jedinice iz otopine i u konačnici formiraju agregate i niti vidljive golim okom.

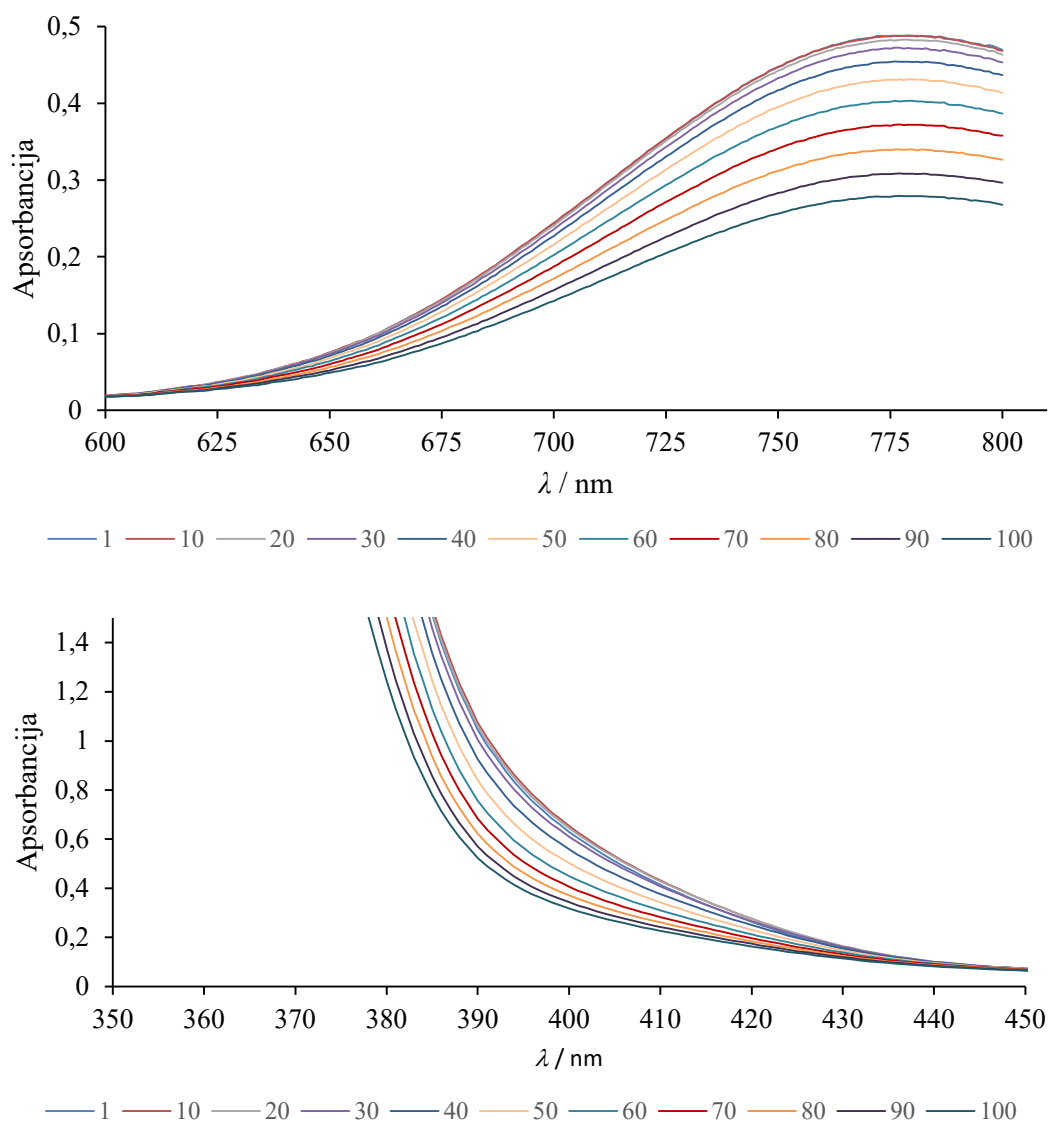


Slika 49. Ovisnost apsorbancije (780 nm) otopine tijekom polimerizacije (oligomerizacije) 1,4-dinitrozobenzena u vremenu do 1000 minuta.



Slika 50. UV/VIS spektri (350 do 800 nm) koji pokazuju polimerizaciju (oligomerizaciju) 1,4-dinitrozobenzena u otopini. Spektri su snimljeni svakih 10 minuta tijekom 17 sati u kiveti duljine 1 cm. Prikazan je svaki deseti spektar što odgovara vremenskom intervalu od 100 minuta.

Radi preglednosti na slici 51 prikazan je izdvojeni dio UV/VIS spektra otopine tijekom polimerizacije monomera **2** u području od 600 nm do 800 nm (gore) i u području od 350 nm do 450 nm (dolje).



Slika 51. UV/VIS spektri u području od 600 nm do 800 nm (gore) i od 350 nm do 450 nm (dolje) koji pokazuju polimerizaciju (oligomerizaciju) 1,4-dinitrozobenzena u otopini. Spektri su snimljeni svakih 10 minuta tijekom 17 sati u kiveti duljine 1 cm. Prikazan je svaki deseti spektar što odgovara vremenskom intervalu od 100 minuta.

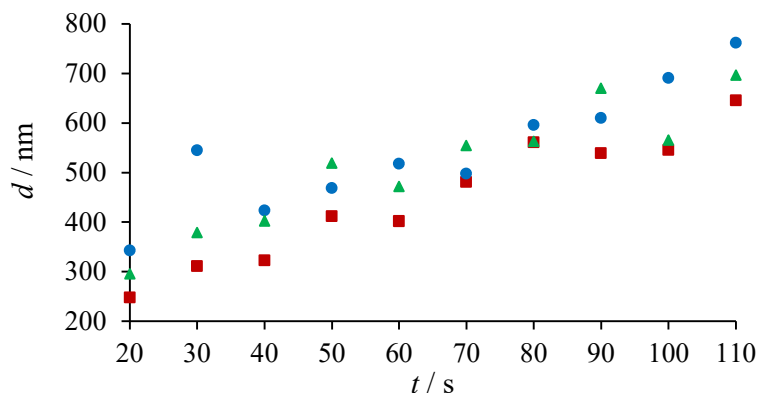
Na UV/VIS spektrima opažen je pad apsorbancije monomera 1,4-dinitrozobenzena na 780 nm što ukazuje da u otopini procesom dimerizacije nastaju veće čestice, oligomeri i polimeri. Na slici 51 je vidljivo da su maksimumi za nekoliko prvih mjerenja, dosta blizu jedan drugomu što odgovara linearnom dijelu krivulje na slici 49. Kasnije su maksimumi udaljeniji što ukazuje na drugačiju kinetiku nastajanja polimera. UV/VIS spektri potvrđuju da nakon što nastanu prvi oligomeri, počinje oblikovanje polimernih aglomerata čiji je rast te veličina većih čestica mjerena neovisno, pomoću dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS).

4.2.2. Kinetika nastanka polimernih nakupina

Veličina čestica polimera u suspenziji sustava otapala kloroform:aceton = 4:1 (u nastavku teksta suspenzije) određivana je DLS metodom. Provedena su tri eksperimenta koja su se međusobno razlikovala u duljini izlaganja suspenzije spoja **1** ultrazvuku u ultrazvučnoj kadi, vremenskim intervalom snimanja hidrodinamičkog promjera te vremenom pripreme suspenzije spoja **1**. U svakom eksperimentu mjerenje je ponovljeno nekoliko puta. Zajedničko svim provedenim eksperimentima je podvrgavanje suspenzije spoja **1** ultrazvuku u ultrazvučnoj kadi prije početka snimanja hidrodinamičkog promjera u intervalu od 1 do 2 minute. Od tretmana ultrazvukom u ultrazvučnoj kadi do početka snimanja za sve eksperimente je vremenski interval od 20 sekundi. Sva snimanja su provedena pri sobnoj temperaturi. Na SEM fotografijama (slika 43 i 44) su vidljivi štapčasti mikrokristali uzorka **1** duljine 2000 nm koji se povezuju u kuglaste aglomerate. Pomoću DLS metode određena je vremenska ovisnost nastajanja većih čestica spoja **1** vjerojatno sličnih onima vidljivim na SEM fotografijama.

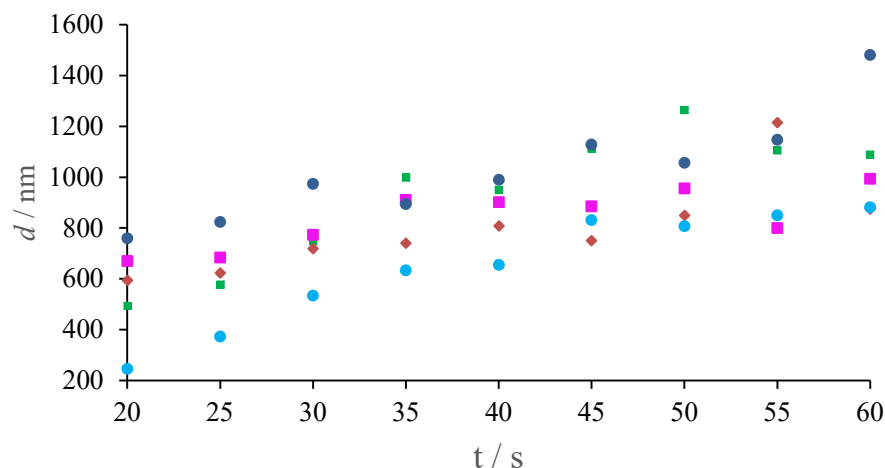
Za prvi eksperiment (slika 52) je suspenzija spoja **1** dobivena djelomičnim otapanjem već sintetiziranih žutih kristala polimera u sustavu otapala kloroform:aceton (4:1). Poznato je da se spoj **1** djelomično otapa u sustavu otapala iz čega proizlazi da se u sustavu nalaze i raspršene neotopljene čestice oligomera spoja **1**. Provedena su tri mjerenja s istom suspenzijom spoja **1** pri čemu je tretman ultrazvukom u ultrazvučnoj kadi, prije određivanja hidrodinamičkih promjera, za prvo i treće mjerenje trajao 2 minute, a za drugo mjerenje 1 minutu. Izlaganje ultrazvuku trebalo bi skratiti dugačke lance polimera i oligomera na kraće čiji rast možemo ponovo mjeriti. Snimljeno je 10 točaka u intervalu od 10 sekundi za tri ponovljena mjerenja prvog eksperimenta. Rezultati DLS mjerenja promjene veličine čestica spoja **1** tijekom vremena u sustavu, pri sobnoj temperaturi prikazani su na slici 52 na kojoj je vidljivo da raste

hidrodinamički promjer iako se početne veličine čestica razlikuju. Početni promjer čestica bio je oko 250 nm, a nakon 100 sekundi nastaju nakupine spoja **1** promjera oko 750 nm.



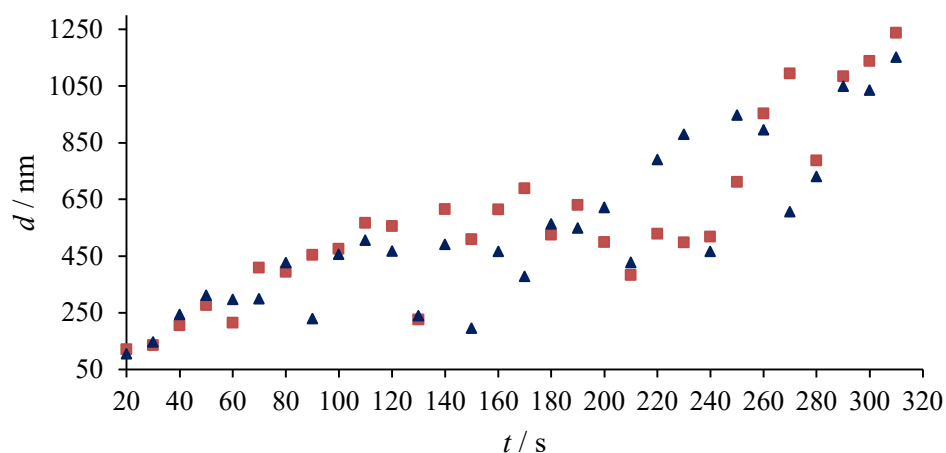
Slika 52. Promjena hidrodinamičkog promjera d čestica 1,4-dinitrozobenzena u ovisnosti o vremenu u sustavu otapala kloroform:aceton (4:1) pri 25 °C nakon tretmana ultrazvukom u ultrazvučnoj kadi. Točke tri ponovljena mjerenja prvog eksperimenta (označeni grafički različitim bojama i oblicima) pokazuju rast hidrodinamičkog promjera čestica s obzirom da dužina tretiranja ultrazvukom nije bila ista (crveno 2 minute, zeleno 1 minuta, plavo 2 minute).

U drugom eksperimentu (slika 53) suspenzija spoja **1** priređena je neposredno pred snimanje DLS metodom. Svježe pripremljena zelena otopina monomera nije bila dobar uzorak za snimanje radi premale koncentracije oligomera i polimera čije hidrodinamičke promjere instrument u tom trenutku nije mogao očitati. Snimanje je nastavljeno nakon 15 minuta tijekom kojeg su nastali agregati spoja **1** čije je promjere instrument mogao očitati. Otopina spoja **1** podvrgnuta je ultrazvuku u ultrazvučnoj kadi 2 minute prije svakog od pet ponovljenih mjerenja. Snimanja hidrodinamičkog promjera provedena su 20 sekundi nakon izlaganja ultrazvuku u ultrazvučnoj kadi. Tijekom svakog od mjerenja otopine spoja **1** snimljeno je 10 točaka u intervalu od 5 sekundi. Rezultati DLS mjerenja promjene veličine čestica uzorka **1** tijekom vremena u sustavu, pri sobnoj temperaturi prikazana su na slici 53. U pet ponovljenih mjerenja drugog eksperimenta su opažene različite početne veličine čestica u uzorku koji je bio izložen ultrazvuku 120 sekundi prije početka snimanja hidrodinamičkog promjera. Čestice rastu od 246 nm do 967 nm te od 759 nm do 1193 nm (tirkizni, odnosno plavi kružići na slici 52). Ultrazvuk očigledno potiče nastajanje manjih čestica. Iako se početne veličine čestica razlikuju, trend rasta čestica je sličan.



Slika 53. Promjena hidrodinamičkog promjera d čestica 1,4-dinitrozobenzena u ovisnosti o vremenu u sustavu otapala kloroform:aceton (4:1) pri 25 °C nakon tretmana ultrazvukom od 2 minute. Točke svih pet ponovljenih mjerenja drugog eksperimenta (označeni grafički različitim bojama i oblicima) pokazuju rast hidrodinamičkog promjera čestica.

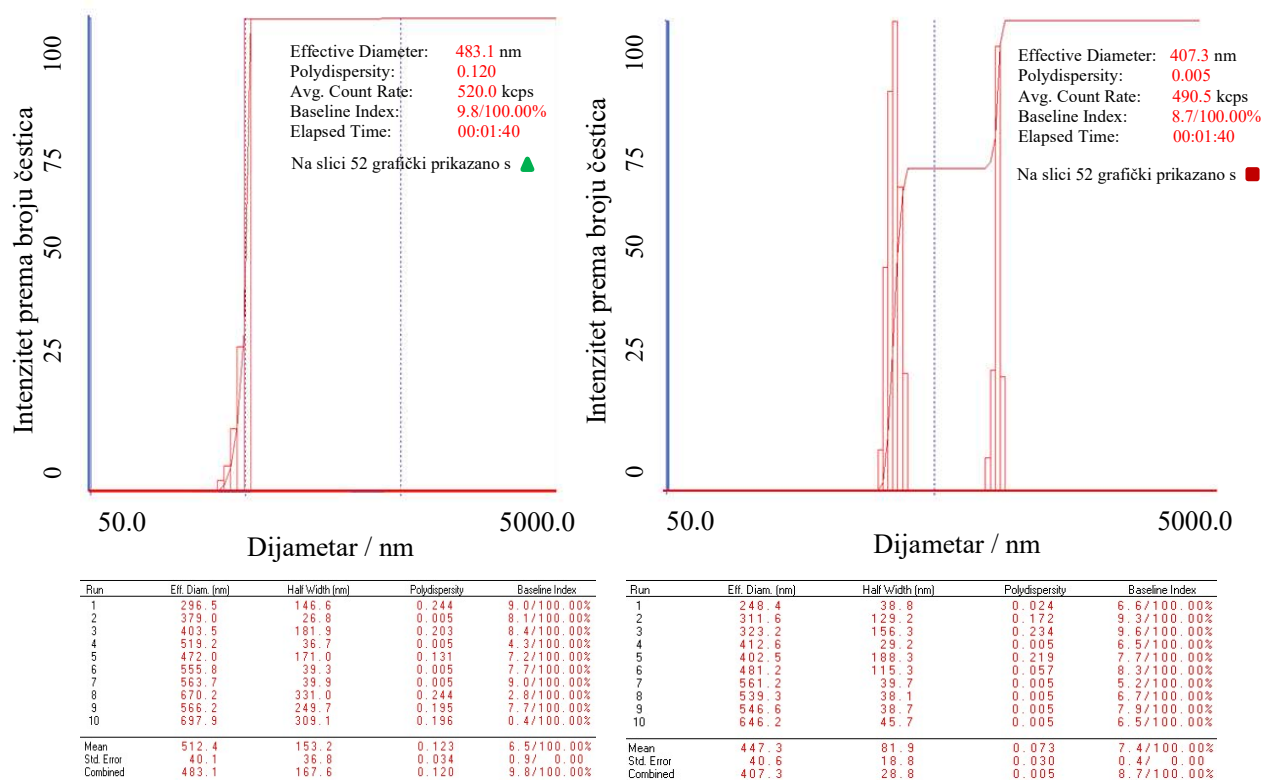
U trećem eksperimentu (slika 54) provjereno je koliko na veličinu čestica ima utjecaja vrijeme pripreve suspenzije spoja **1**. Za prva dva eksperimenta suspenzija spoja **1** pripravljena je neposredno pred snimanje. Za treći eksperiment je suspenzija spoja **1**, korištena tijekom drugog eksperimenta, ostavljena stajati 96 sati pri 5 °C. Takva otopina spoja **1** podvrgnuta je ultrazvuku u ultrazvučnoj kadi 2 minute prije svakog mjerenja. Snimanja hidrodinamičkog promjera provedena su 20 sekundi nakon početnog izlaganja ultrazvuku u ultrazvučnoj kadi. Ponovljena su dva snimanja u trećem eksperimentu. Svako snimanje trajalo je 5 minuta s intervalima od 5 sekundi. DLS mjerenja promjene veličine čestica uzorka **1**, prikazana su na slici 54.



Slika 54. Promjena hidrodinamičkog promjera d čestica 1,4-dinitrozobenzena s vremenom u sustavu otapala kloroform:aceton (4:1) pri 25 °C nakon izlaganja ultrazvuku u ultrazvučnoj kadi. Točke dva ponovljena mjerenja trećeg eksperimenta označena su različitim bojama i simbolima.

U trećem eksperimentu (slika 54) su također opažene različite početne veličine čestica u uzorku nakon istog vremenskog tretmana ultrazvukom u ultrazvučnoj kadi od 120 sekundi. Mjerenje prikazano plavim trokutićem ima rast čestica od 104 nm do 1152 nm, a mjerenje prikazano narančastim kvadratićem ima rast čestica od 120 nm do 1237 nm. U prvih 100 sekundi opažen je pravilniji rast čestica, koji u zadnjih 200 sekundi postaje nepravilan. Prema tome, vrijeme pripreve suspenzije spoja **1** nema veliki utjecaj na brzinu rasta i veličinu čestica. Duljina tretmana ultrazvukom sigurno ima utjecaj na duljine nastalih oligomera. U svim provedenim mjerenjima, iako se početne veličine razlikuju, trend rasta čestica je sličan. Bitan podatak dobiven DLS metodom je korelacija rasta veličine čestica spoja **1** s vremenom. U drugom eksperimentu, u kojemu je otopina monomera pripravljena neposredno prije mjerenja veličine čestica, promjer čestica raste do 1200 - 1400 nm (slika 53), a duljina štapićastih kristala vidljiva iz SEM fotografija je oko 2000 nm, što znači da i ti mikrokristali koje vidimo u SEM mikrogramima vjerojatno nastanu u periodu 65 - 120 sekundi.

Iz DLS mjerenja dobiveni su grafovi koji prikazuju raspodjelu čestica prema dijimetru izraženom u nm. Prikazana su dva grafička prikaza raspodjele čestica.



Slika 55. Raspodjela čestica uzorka **1** u ovisnosti o promjeru. Lijevo je prikazan dijagram raspodjele čestica koji odgovara hidrodinamičkom rastu promjera koji je na slici 52 označen zelenim trokutićem. Nastaju dvije skupine veličina čestica s promjerima 296, odnosno 697 nm. Desno je prikazan dijagram raspodjele čestica koji odgovara hidrodinamičkom rastu promjera koji je na slici 52 označen crvenim kvadratićem. Nastaju dvije grupe veličine čestica s promjerima 248, odnosno 646 nm.

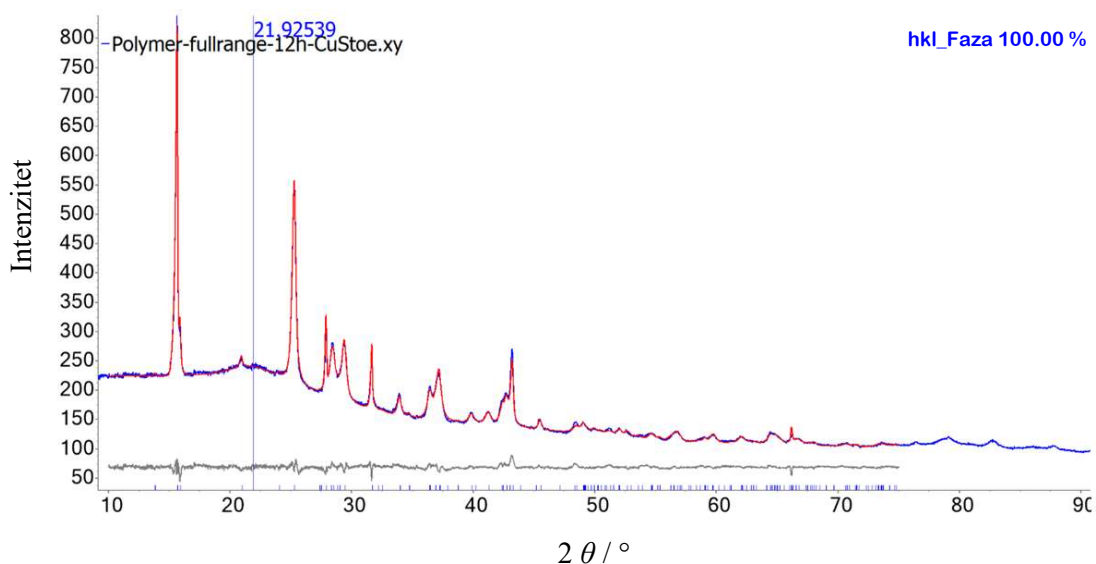
4.2.3. Elektrokinetički potencijal

S obzirom na ovu sklonost stvaranju nakupina mikrokristala i vidljivih donekle organiziranih struktura, za očekivati je i da molekule polimera i njihovi agregati posjeduju značajni električni naboj. Prema Ohsiminom modelu uz pretpostavku da je ionska jakost 0,001 mol/L i da je polumjer čestica jednak 200 nm (promjer je 400 nm) odredili smo elektrokinetički potencijal koji iznosi -63 mV, što znači da mikrokristali nose izraziti električni naboj.

4.3. Struktura

4.3.1. Strukturna analiza

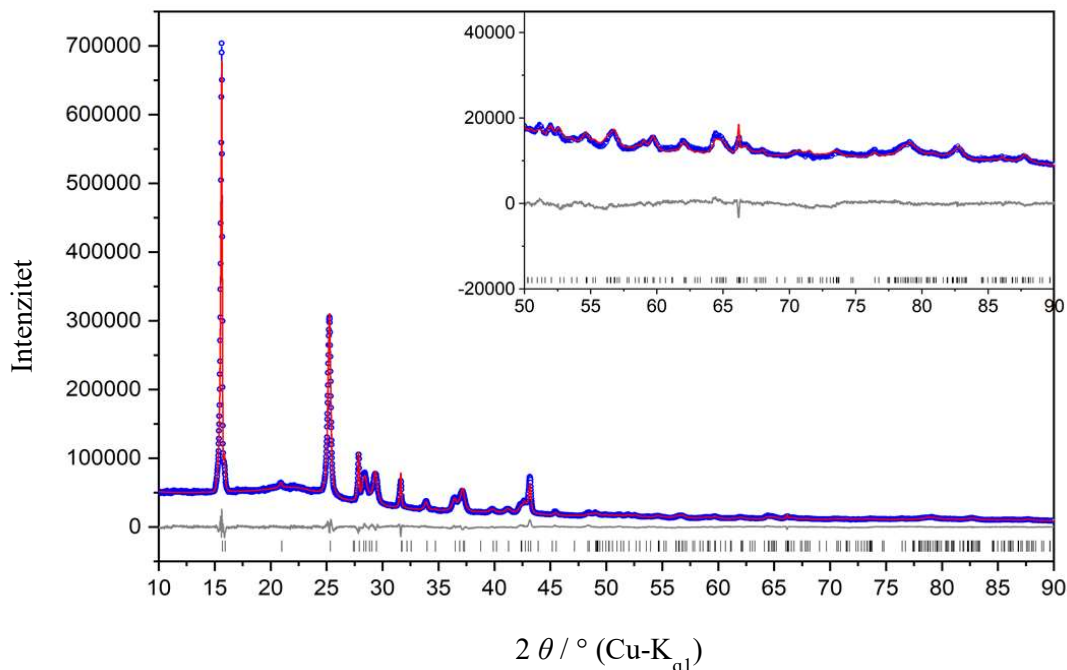
Unatoč naporima znanstvenika (Hacker, Gowenlock i Bibulić) kristalna struktura polimera 1,4-dinitrozobenzena nije bila otkrivena u zadnjih 30 godina. Prvi korak koji je vodio tom cilju je bila drugačija metoda preparacije spoja **1**. Prema metodi opisanoj u ovom istraživanju pretpostavka je da se molekule monomera drugačije pakiraju dok grade mikrokristale polimera što rezultira kristalima polimera dovoljne kristaliničnosti da im se može odrediti kristalna struktura. Prvi korak u određivanju kristalne strukture je priprava jediničnog kristala prikladne kvalitete i dimenzija. To je ujedno i vremenski najzahtjevniji dio kod određivanja kristalne strukture metodom difrakcije u jediničnom kristalu. Kako monokristal spoja **1** nije dobiven, u ovom istraživanju je uz pomoć metode difrakcije rendgenskog zračenja na praškastom (polikristalnom) uzorku određena kristalna struktura. Kao što i samo ime govori, u ovoj metodi uzorak je prah, odnosno velik broj malih kristala dimenzija reda veličine mikrometra baš kao što je i uzorak spoja **1**. Snimljen je difraktogram praha uzorka na kojemu se posebno ističe difrakcijski maksimum na oko 15° i jedan nešto manjeg intenziteta na oko 25° .



Slika 56. Difraktogram praha spoja **1** snimljen pri 25 °C.

Osim što je snimljen difraktogram praha uzorka **1**, također je i izračunat difraktogram Stephensonovom metodom za monoklinski kristalni sustav u programu TOPAS s ciljem

provjere identiteta spoja **1**. Na ovaj način bilo je moguće odrediti čistoću spoja **1** te dobiti informacije o njegovoj kristalnoj strukturi. Na slici 57 su prikazana oba difraktograma. Plavim kružićem je prikazan snimljeni, a crvenom linijom izračunati difraktogram. Sivom linijom je prikazana razlika između ta dva difraktograma, koja je evidentno minimalna. Sive crtice na slici predstavljaju položaj signala. Iz slike 57 je vidljivo dobro slaganja između eksperimentalnog i izračunatog difraktograma.



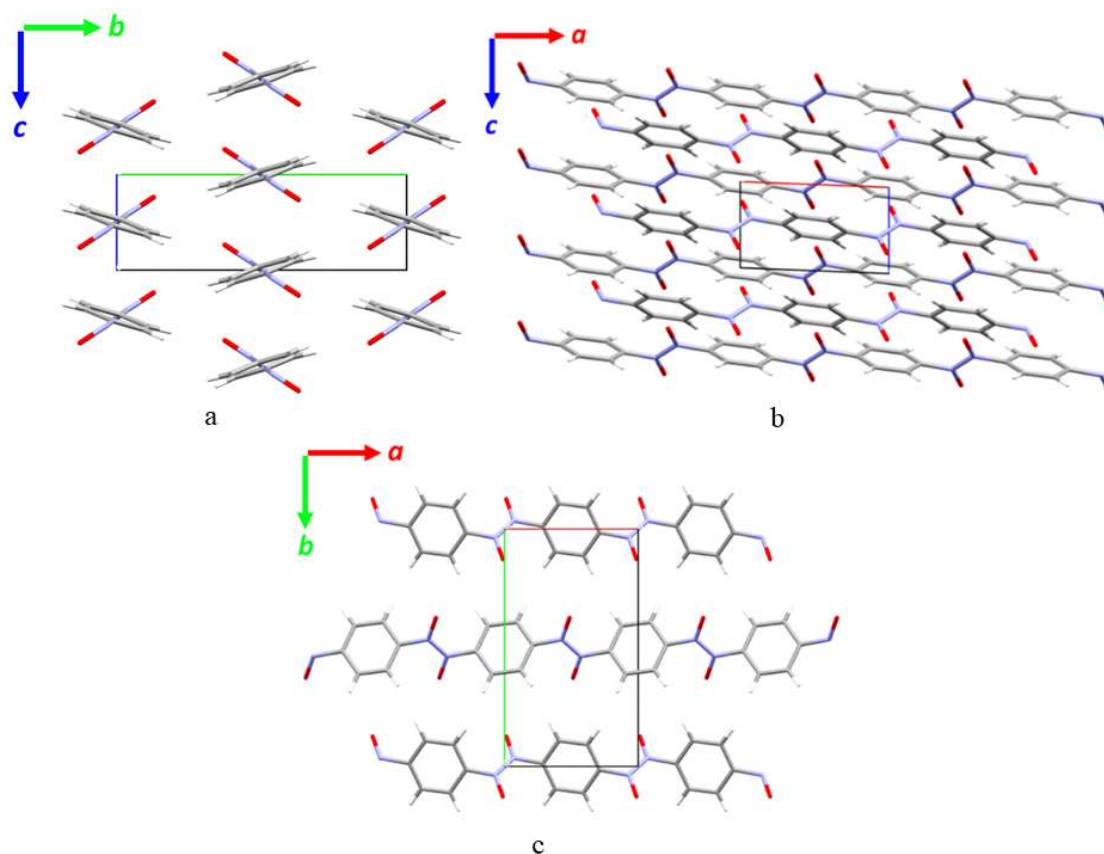
Slika 57. Difraktogram praha spoja **1** (označen plavim kružićima) snimljen pri 25 ° i izračunati difraktogram praha za spoj **1** (crvena linija). Sivom linijom je označena razlika između ta dva difraktograma. Okomite sive crtice predstavljaju položaj difrakcijskih maksimuma. U gornjem desnom kutu je radi preglednosti povećana slika jednog dijela difraktograma.

4.3.2. Parametri jedinične kristalne ćelije polimera 1,4-dinitrozobenzena

Iz difraktograma praha izračunato je da polimer 1,4-dinitrozobenzena kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/n$. Slovo P označava da je jedinična ćelija jednostavna. Karakteristično je za monoklinski sustav da su sve tri osi različite duljine. Os b siječe ostale dvije osi pod pravim kutem i naziva se orto os. Dva su kuta između osi prava, a

izmjereni kut β između a i c osi iznosi $92,209(6)^\circ$. Duljine kristalografskih osi su $a = 6,3858(2)$ Å, $b = 11,2812(4)$ Å, $c = 3,6984(1)$ Å, a volumen ćelije iznosi $266.233(15)$ Å³.

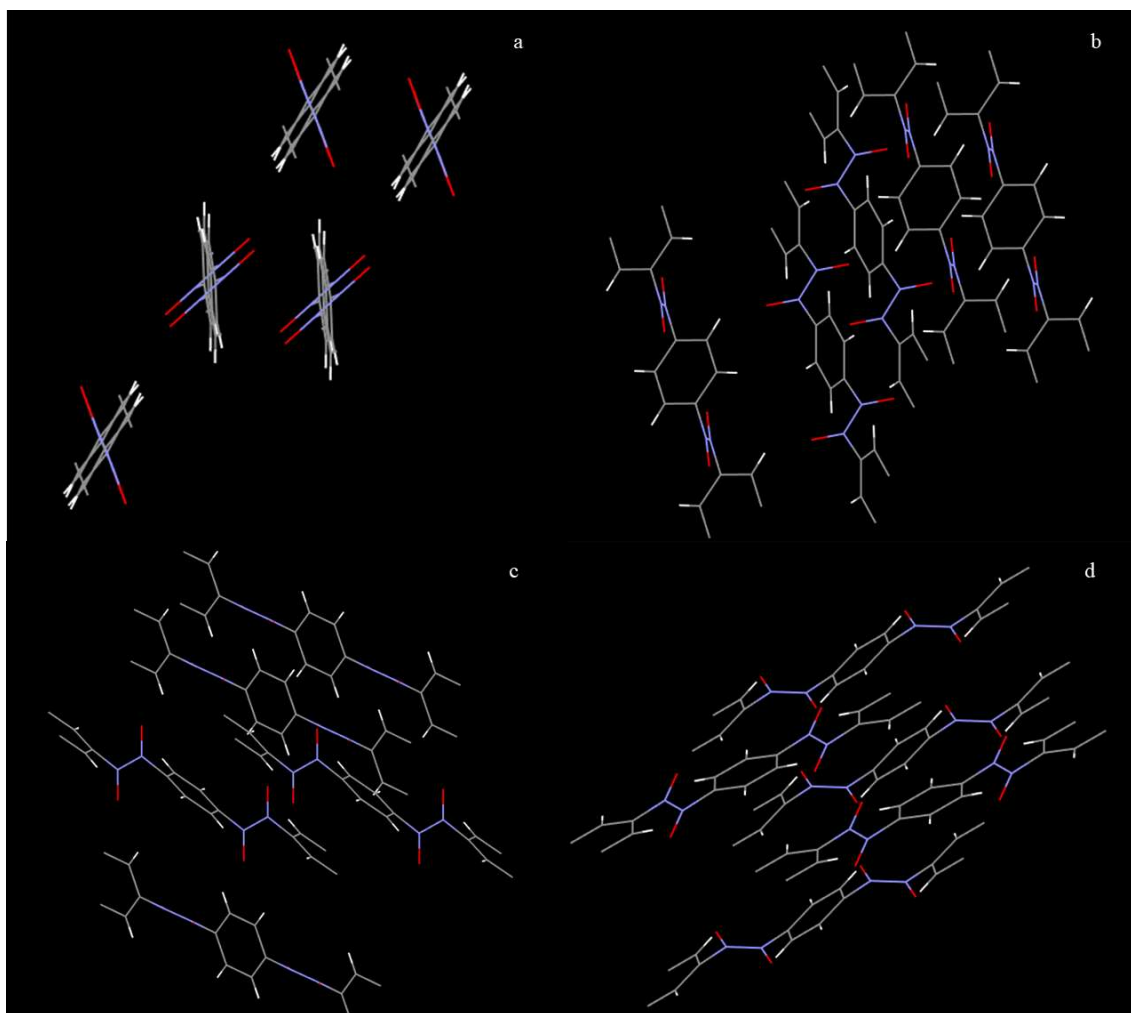
Na sljedećim slikama su prikazane projekcije kristalne strukture spoja **1** duž kristalografskih osi. Slika 58 (a) prikazuje projekciju duž kristalografske osi a , slika (b) duž kristalografske osi b i slika (c) duž kristalografske osi c .



Slika 58. Projekcija kristalne strukture spoja **1** duž kristalografskih osi a , b i c .

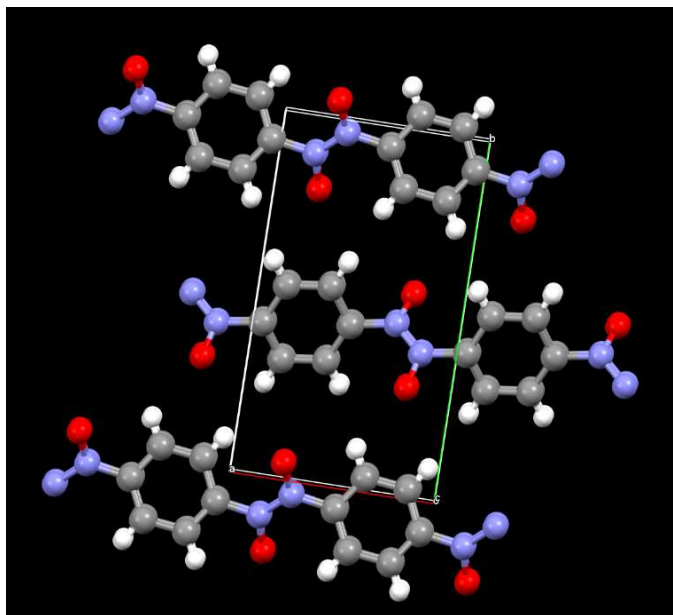
Strukturna analiza dobivena iz difraktograma potvrdila je da spoj **1** polimerizira u E -konfiguraciji. Posljedica toga je da se u polimernim lancima nalaze samo azodioksidi E -konfiguracije. Kristal polimera se sastoji od linearnih lanaca koji su paralelni s kristalografskom osi a i slažu se duž osi c . U lancu polimera svi atomi ne leže na istoj ravnini nego su raspoređeni u dvije različite ravnine koje su definirane ravninom u kojoj leži aromatski prsten i ravninom gdje se nalazi -ONNO- azodioksidna veza. Kut između te dvije ravnine iznosi $48,9(3)^\circ$, pa se radi o stubičastom strukturnom motivu. Nadalje, svaki polimerni lanac bočno je povezan s četiri

dodatna lanca međumolekulskim $\text{CH}\cdots\text{O}$ interakcijama među atomima kisika i vodika benzenskog prstena usmjerenog paralelno prema dijagonali bc ravnine (udaljenost $\text{H}\cdots\text{O}$: 2,448 Å, CHO kut: 128,24 °).



Slika 59. Molekule polimera 1,4-dinitrozobenzena povezane u 2D mrežu.

Na slici 59 je vidljivo kako u lancu polimera svi atomi ne leže na istoj ravnini nego je benzenski prsten dio jedne ravnine, a pod kutem od 48,9 (3)° se nalazi ravnina u kojoj je azodioksidna veza. Kut između dvije ravnine je posebno vidljiv na slici označenoj slovom (a).

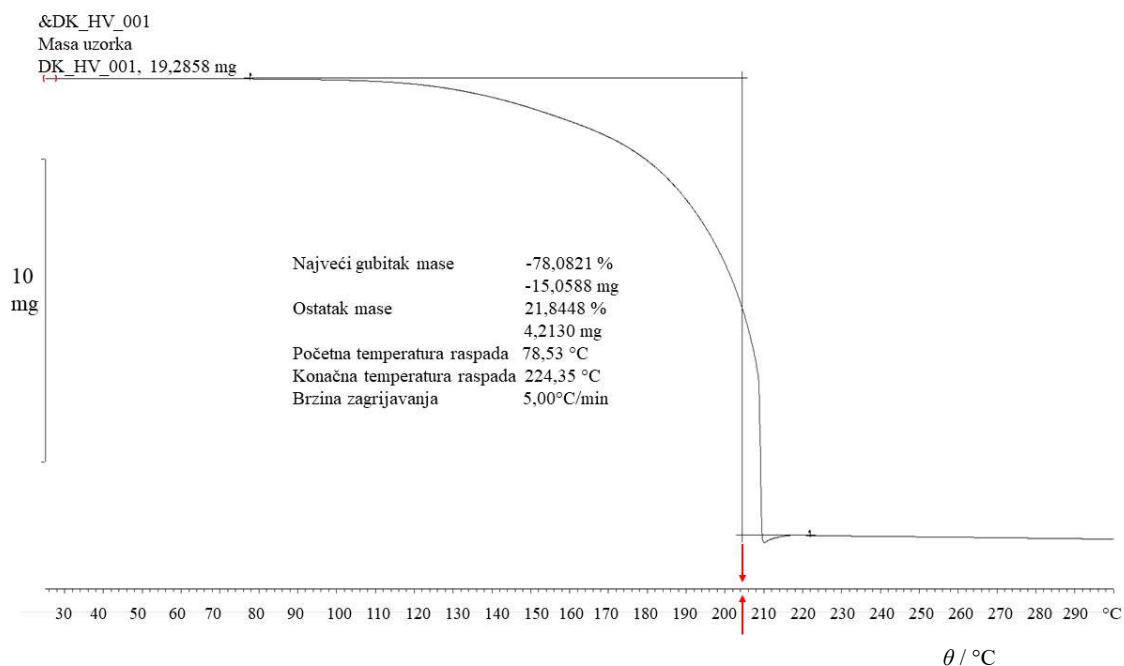


Slika 60. Prikaz jedinične ćelije spoja **1** s označenim kristalografskim osima: crveno os a, zeleno os b, a bijelo os c.

4.4. Stabilnost

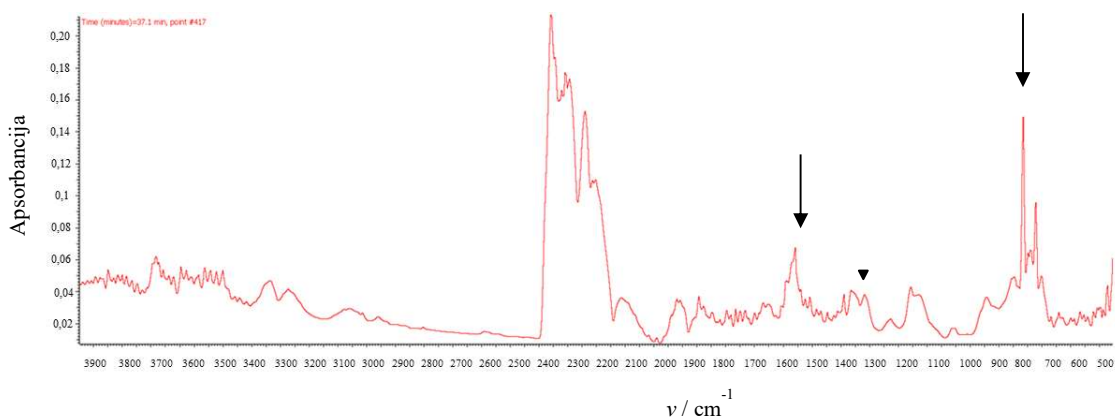
4.4.1. Termogravimetrijska i spektroskopska IR analiza

Pri sobnoj temperaturi polimer je žuta krutina koja ne reagira s atmosferom. Poznato je da se dobro otapa u smjesi kloroforma i acetona u omjeru 4:1. Zagrijavanjem do 180 °C u uređaju za mjerenje tališta boja uzorka je potamnila i opažena je žuto-zelено-plava boja (slika 41) na hladnom dijelu kapilare koja ukazuje na to, da je došlo do raspada polimera na oligomere i molekule monomera koje su sublimirale. Od osobitog su značenja i termička svojstva polimera, kinetika raspada i promjene faze, svojstva koja su do sada vrlo malo istraživana. Detaljna analiza stabilnosti spoja **1** istražena je termogravimetrijskom analizom (TG) i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Termogrami su bili snimljeni u atmosferama dušika, argona i kisika. Produktima termičkog raspada uzorka polimera **1** snimljenog u atmosferi dušika snimljen je i IR spektar.



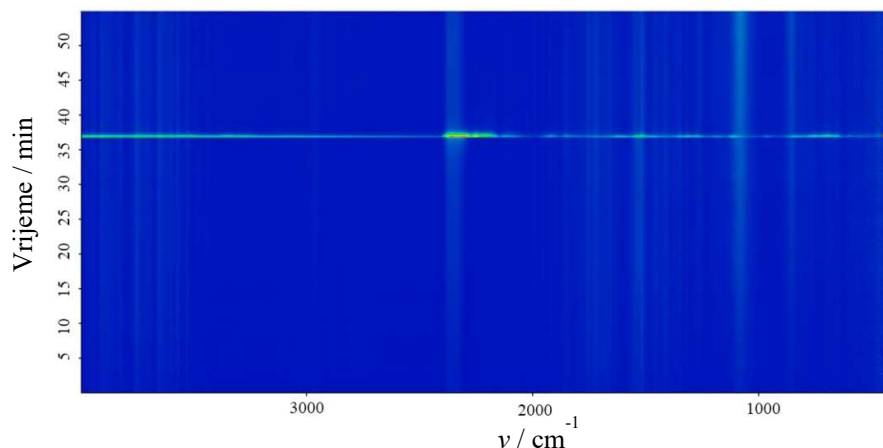
Slika 61: Termogram polimera 1,4-dinitrozobenzena snimljen u atmosferi dušika u posudici od Al_2O_3 . Uzorak je zagrijavan u rasponu od 25 °C do 300 °C brzinom 5 °C / min. Strelicama je označena temperatura (204 °C) pri kojoj se događa najveći gubitak u masi.

Na slici 61 je vidljivo da se spoj **1** počinje raspadati od 78,68 °C te da raspad završava kada se dosegne temperatura od 223,94 °C. Pri temperaturi od 204 °C, pri kojoj se događa najveći gubitak mase, snimljen je IR spektar produkata termičkog raspada spoja **1**. U spektru snimljenom pri 204 °C nema intenzivnog azodioksidnog signala na 1264 cm⁻¹ iz čega slijedi da produkti termičkog raspada nisu azodioksidi. Opaženi su signali na oko 1500 cm⁻¹ i 750 cm⁻¹. Poznato je da su u spektralnom području od 1480 cm⁻¹ do 1515 cm⁻¹ aktivne vibracije istezanja N=O veze, a u području od 760 cm⁻¹ do 850 cm⁻¹ vibracije istezanja C-N veze u molekulama nitrozo-monomera. Prema tome, pri temperaturi od 204 °C vjerojatno nastaju monomeri kao produkt raspada polimera.

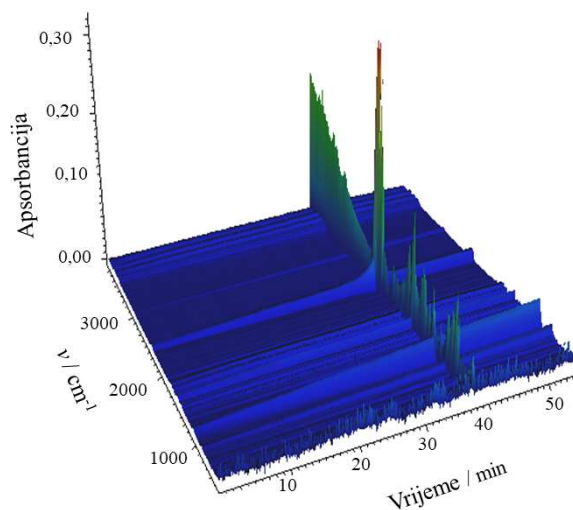


Slika 62. IR spektar plinovitih produkata termičkog raspada spoja **1** zagrijavanog u struji dušika od 25 °C do 300 °C brzinom 5 °C / min snimljen pri temperaturi oko 204 °C. Strelicama su označeni signali na oko 1530 cm⁻¹ (istezanje N=O veze u molekuli monomera) i oko 750 cm⁻¹ (istezanje C-N veze u molekuli monomera). Trokutićem je označeno mjesto gdje nema intenzivne vrpce azodioksidnog signala na 1264 cm⁻¹.

U nastavku su prikazane dvije slike iz kojih je vidljivo da je IR spektar plinovitih produkata snimljen tek oko 37. minute što odgovara temperaturi od oko 204 °C. To znači da do 204 °C nema plinovitih produkata u dovoljnoj koncentraciji koji bi se mogli detektirati u uređaju tijekom zagrijavanja spoja **1** u atmosferi dušika. Iz toga slijedi da je spoj **1** termodinamički stabilan i pri visokim temperaturama. Na slikama 63 i 64 nalazi se trodimenzijski prikaz ovisnosti apsorbancije plinovitih produkata termičkog raspada spoja **1** u temperaturnom rasponu od 25 °C do 300 °C, o valnom broju i vremenu snimanja.



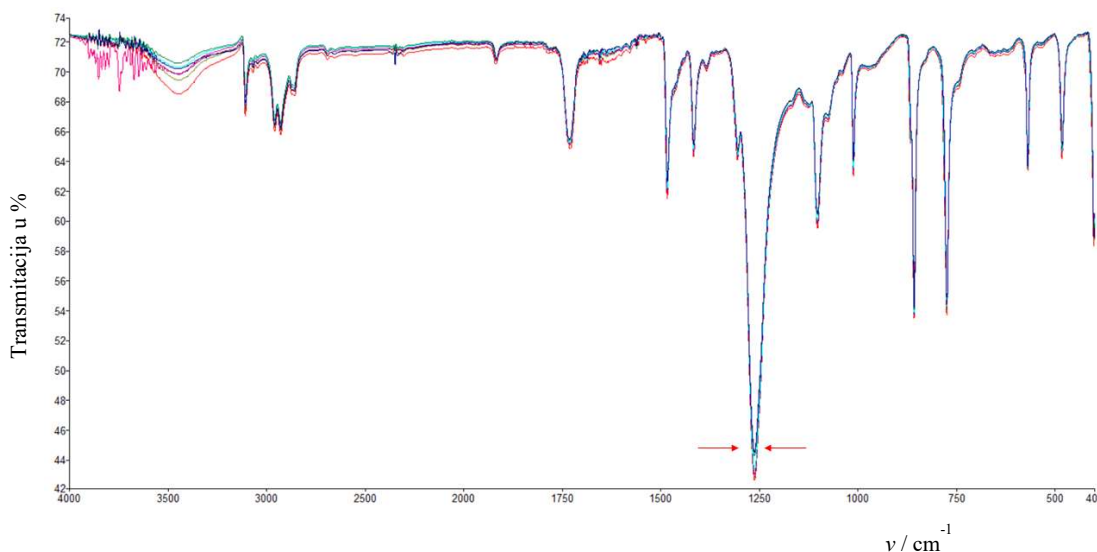
Slika 63. IR spektar plinovitih produkata termičkog raspada spoja **1** zagrijavanog u struji dušika od 25 °C do 300 °C brzinom 5 °C / min o vremenu, s najvećom apsorbancijom u 37. minuti (svijetla linija).



Slika 64. Trodimenzijski prikaz TGA/IR analize spoja **1**, zagrijavanog u struji dušika od 25 °C do 300 °C brzinom 5 °C / min, u kojemu je prikazana ovisnost apsorbancije o valnom broju i vremenu.

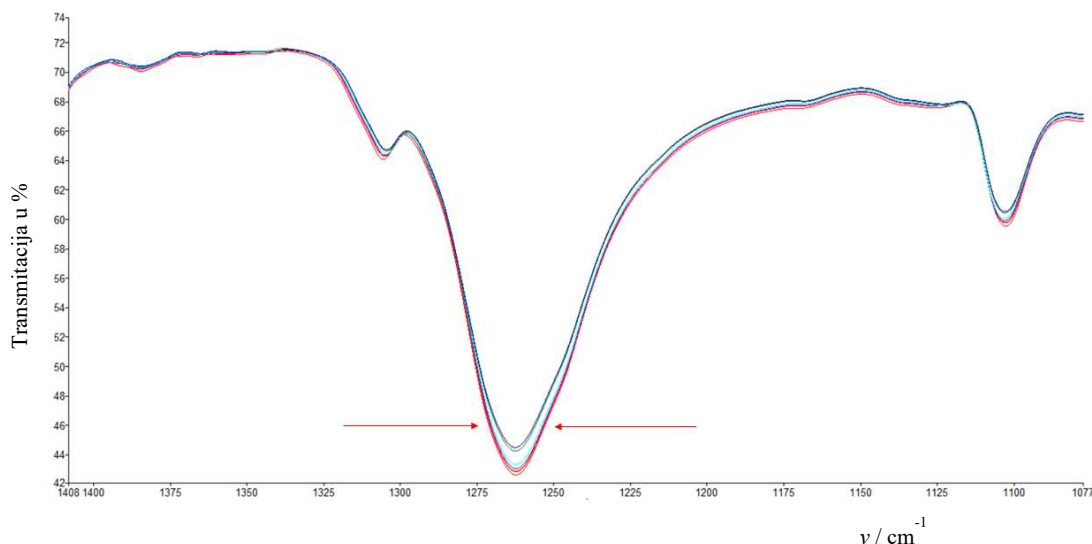
S ciljem istraživanja termičkih svojstva polimera s naglaskom na kristalnu promjenu faze, svojstva koje je do sada također vrlo malo istraživano, proveden je eksperiment kojim se istražila termička stabilnost polimera IR spektroskopijom na različitim temperaturama od 25 °C do 70 °C. Pomoću termobloka IR-a spoj **1** je zagrijavan u temperaturnom rasponu od 25 °C

do 70 °C brzinom 5 °C / min. Uzorak je ostavljen pri temperaturi od 70 °C dva sata tijekom kojih su snimljena još dva spektra. IR spektroskopija pokazala je da nije došlo do promjene u fazi polimera niti do procesa depolimerizacije. Karakteristična vrpca asimetričnog istezanja azodioksidne skupine je prisutna u svim spektrima, a karakterističnih vrpca simetričnog istezanja azodioksidne skupine kao niti vrpca monomera nema.



Slika 65. FT-IR spektri spoja **1** pri različitim temperaturama u rasponu od 25 °C (crveno) do 70 °C (plavo). Strelicama je označena karakteristična vrpca asimetričnog istezanja azodioksidne skupine na 1260 cm⁻¹.

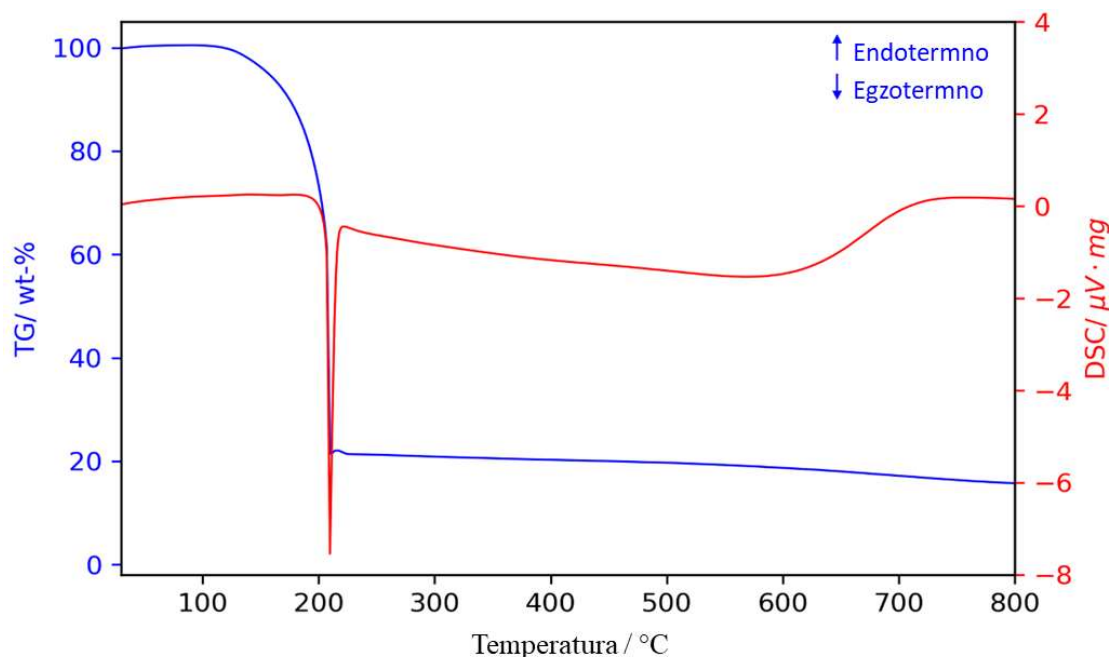
Na slici 65 je vidljivo da nije došlo do promjene faze polimera niti su se pojavile neke druge karakteristične vrpce koje bi se mogle pripisati monomeru ili Z-izomeru. Radi preglednosti izdvojen je dio FT-IR spektara na kojima je vidljivo da nema promjene u intenzitetu vrpce asimetričnog istezanja azodioksidne veze na 1260 cm⁻¹.



Slika 66. FT-IR spektri spoja **1** pri različitim temperaturama u rasponu od 25 °C (crveno) do 70 °C (plavo). Strelicama je označena karakteristična vrpca asimetričnog istezanja azodioksidne skupine na 1260 cm^{-1} .

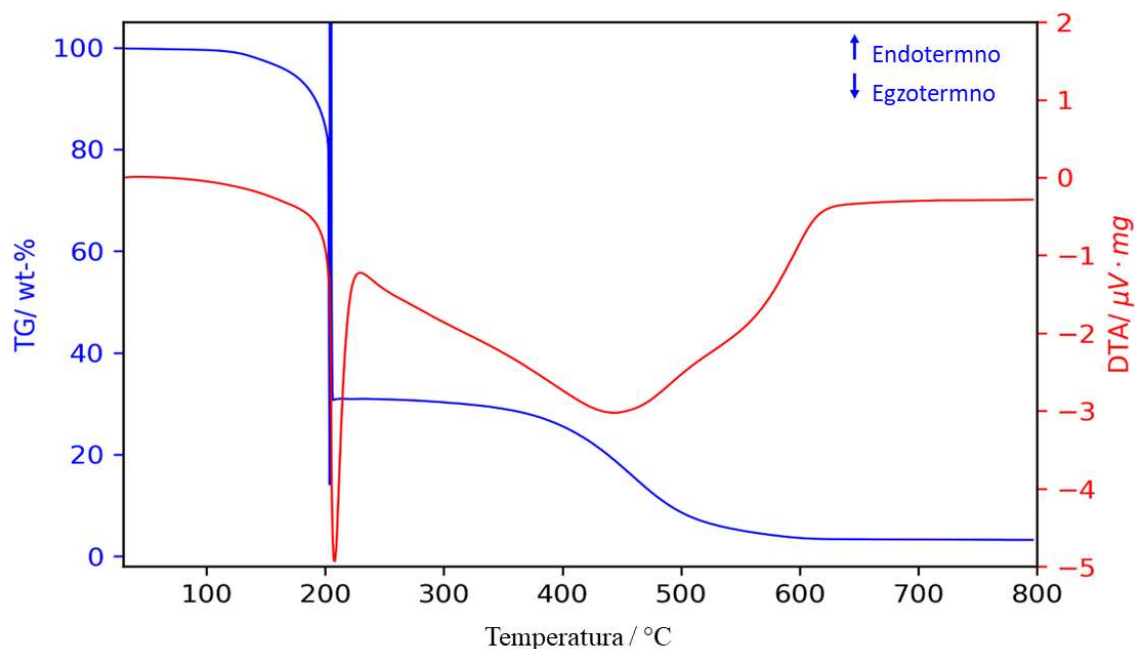
4.4.2. Diferencijalna termička analiza i diferencijalna pretražna kalorimetrija

Spoj **1** podvrgnut je još jednoj termičkoj analizi u kojoj je zagrijavan u posudici od Al_2O_3 u temperaturnom rasponu od 25 °C do 800 °C brzinom zagrijavanja 5 °C / min u atmosferi kisika i argona. Termičke analize provedene su u dvije različite atmosfere kako bi se otkrile razlike u toplinskom ponašanju polimera kada je izložen oksidacijskoj i inertnoj atmosferi. Snimljeni su TG, DSC i DTA spektri. Iz DSC krivulje dobili smo informaciju kada dolazi do fazne promjene uzorka, a TG i TGA krivulja pokazuje promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi u °C. U oba mjerenja u atmosferi argona i kisika uočava se gubitak mase na oko 210 °C povezan s oštrim egzotermnim signalom u DTA / DSC krivuljama što ukazuje da je došlo do promjene kristalne faze uzorka. U atmosferi argona (slika 67) događa se nagli pad mase pri temperaturi od oko 210 °C što ukazuje da je uzorak do 210 °C relativno termički stabilan. U atmosferi kisika (slika 68) se također događa nagli pad mase pri temperaturi od oko 210 °C, ali postoji još jedan dodatni signal na oko 450 °C koji ukazuje da su se plinoviti produkti termičkog raspada spoja **1** oksidirali. Iz TGA/IR analize (slika 62) prema IR spektru produkata pretpostavljamo da su produkti termičkog raspada nitrozo-monomeri, a poznato je da se nitrozo-skupina oksidira u nitro-skupinu u struji kisika.



Slika 67. TG (plava linija) i DSC (crvena linija) krivulja spoja **1** zagrijavanog u atmosferi argona.

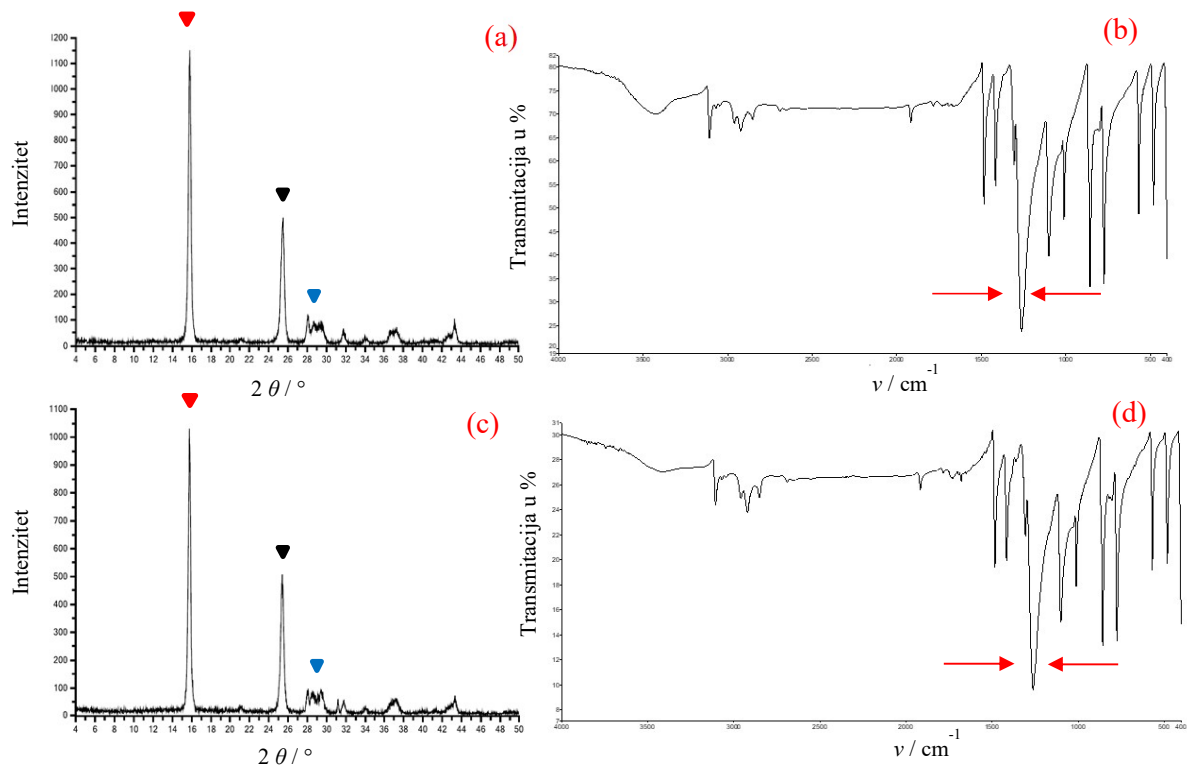
Oštar egzoterman signal DSC krivulje u atmosferi argona (slika 67) ukazuje da je došlo do promjene kristalne faze uzorka. Nagli pad mase je vidljiv na TG krivulji oko 200 °C. Sa slike 67 je vidljivo da je uzorak u potpunosti termički stabilan do oko 180 °C, a da se raspad događa tek nakon 200 °C. Taj podatak se dobro slaže s prethodnom TG/IR analizom spoja **1**. U atmosferi kisika oštar egzoterman pik DTA krivulje (slika 68) također ukazuje da je došlo do promjene kristalne faze uzorka. U atmosferi kisika je također nagli pad mase vidljiv na TG krivulji oko 200 °C. Međutim na slici 68 se može opaziti još jedan dodatni pik. Dodatni pik na TG krivulji ukazuje da je došlo do kemijske reakcije oksidacije produkata termičkog raspada pri 200 °C. Iz TG/IR analize vidljivo je da su produkti termičkog raspada monomeri kod kojih u atmosferi kisika nitrozo-skupina oksidira u nitro-skupinu.



Slika 68. TG (plava linija) i DTA (crvena linija) krivulja spoja **1** snimljene u atmosferi kisika.

4.4.3. Kriogena fotoliza i termička repolimerizacija

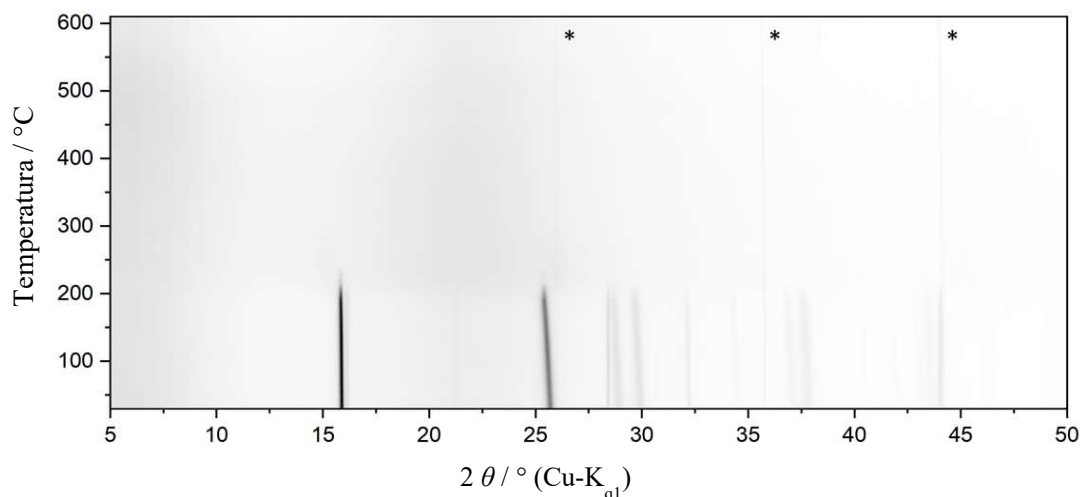
Proveden je i eksperiment kojim je utvrđeno da kriogena fotoliza polimera iza koje slijedi termička repolimerizacija ne utječe na kristalnu fazu polaznog spoja **1**. Uzorku je prije fotolize snimljen IR spektar i difraktogram praha na sobnoj temperaturi. U IR spektru je dominantna vrpca asimetričnog istezanja azodioksidne skupine na 1260 cm^{-1} , a u difraktogramu su dva maksimuma na 15° i 25° . Uzorak je 240 minuta fotoliziran na 12 K pri čemu dolazi do procesa depolimerizacije i nastanka monomera. Nakon prestanka zračenja je uslijedila termička repolimerizacija. Uzorku je snimljen nakon tih procesa ponovo IR spektar i difraktogram praha pri sobnoj temperaturi. Sa slike 69 je vidljivo da nije došlo do nastanka novih vrpca u IR spektru kao ni novih difrakcijskih maksimuma nakon kriogene fotolize i termičke repolimerizacije spoja **1** iz čega slijedi da je kristalna faza polimera ostala nepromijenjena.



Slika 69. Difraktogram praha spoja **1** prije (a) i nakon (c) fotolize i termičke repolimerizacije te FT-IR spektar spoja **1** prije (b) i nakon fotolize i termičke repolimerizacije (d) snimljeni pri 25 °C. Strelicama je označena karakteristična vrpca asimetričnog istezanja azodioksidne skupine na 1260 cm⁻¹. Signali označeni trokutićima odgovaraju refleksima spoja **1** na difraktogramu.

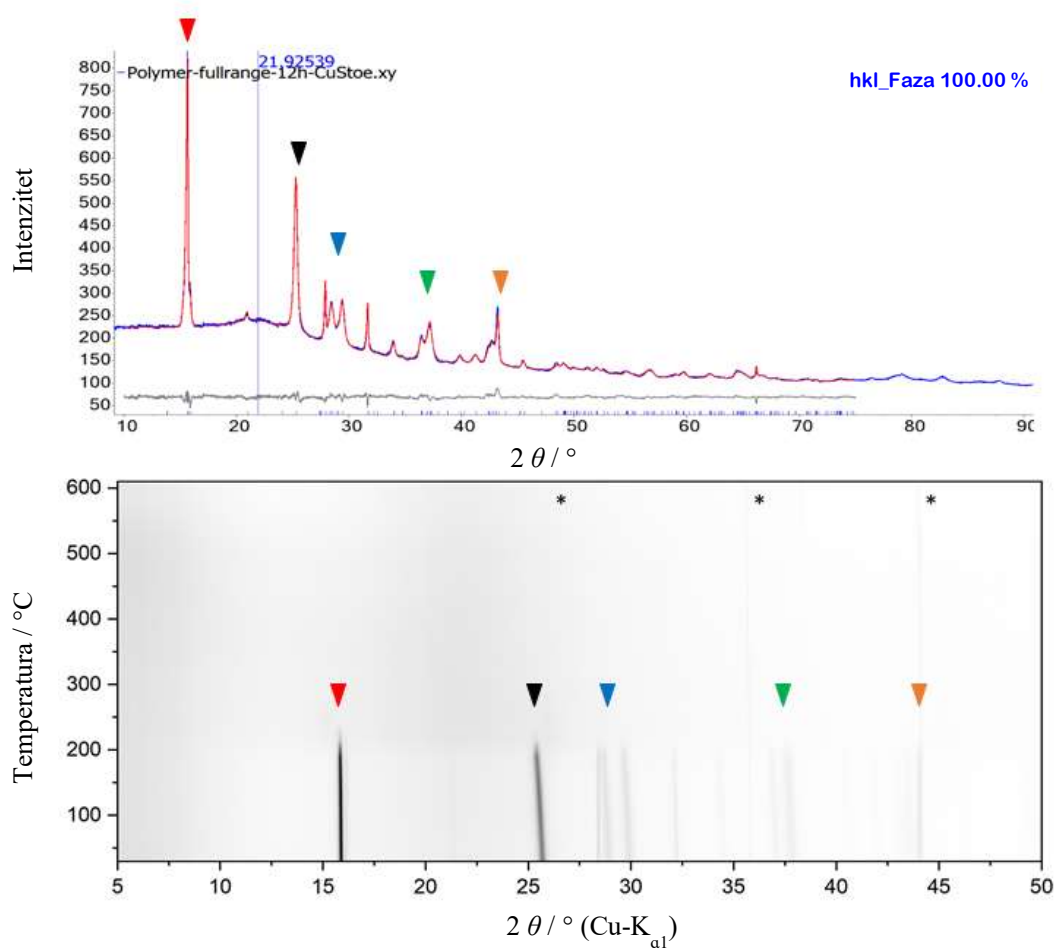
4.4.4. Rendgenska difrakcija na praškastom uzorku pri različitim temperaturama

Dodatno je istraženo temperaturno ovisno ponašanje spoja **1** snimanjem difraktograma praha (XRPD) pri različitim temperaturama. Tijekom eksperimenta se povećavala temperatura te su promatrane promjene na difraktogramu. Snimanje je provedeno u temperaturnom rasponu od 25 ° do 600 °C. Zbog utjecaja različitih atmosfera i okoline uzorka dobivene temperature odstupaju od temperatura u termičkim analizama. U ovom eksperimentu je uzorak bio zatvoren u kapilari, a u termičkim mjerenjima u posudici od Al₂O₃.



Slika 70. Termalno razlučen difraktogram praha (XRPD) spoja **1** sniman pri različitim temperaturama u rasponu od 25 ° do 600 °C. Zvezdicom (*) su označene linije na difraktogramu koje potječu od instrumenta.

Sa slike 70 je vidljivo da linija (difrakcijski maksimum) iščezava pri temperaturi oko 200 °C, što ukazuje da je uzorak stabilan do oko 200 °C, kada dolazi do razgradnje bez kristalnog međuprodukta. Kristalna faza polimera sigurno je do 200 °C ostala ista jer da je nastao kristalni intermedijer u difraktogramu bi se pojavili neki drugi maksimumi. Zanimljivo je kako se difraktogram praha iz kojeg je određena kristalna struktura polimera poklapa s termalno razlučenim difraktogramom praha. Difrakcijski maksimumi su na istom difrakcijskom kutu, θ , što je još jedna potvrda identiteta spoja **1**. S trokutićima u boji su označeni difrakcijski maksimumi na oba difraktograma (slika 71). Najintenzivniji signal na oko 15 ° je označen s crvenim trokutićem.

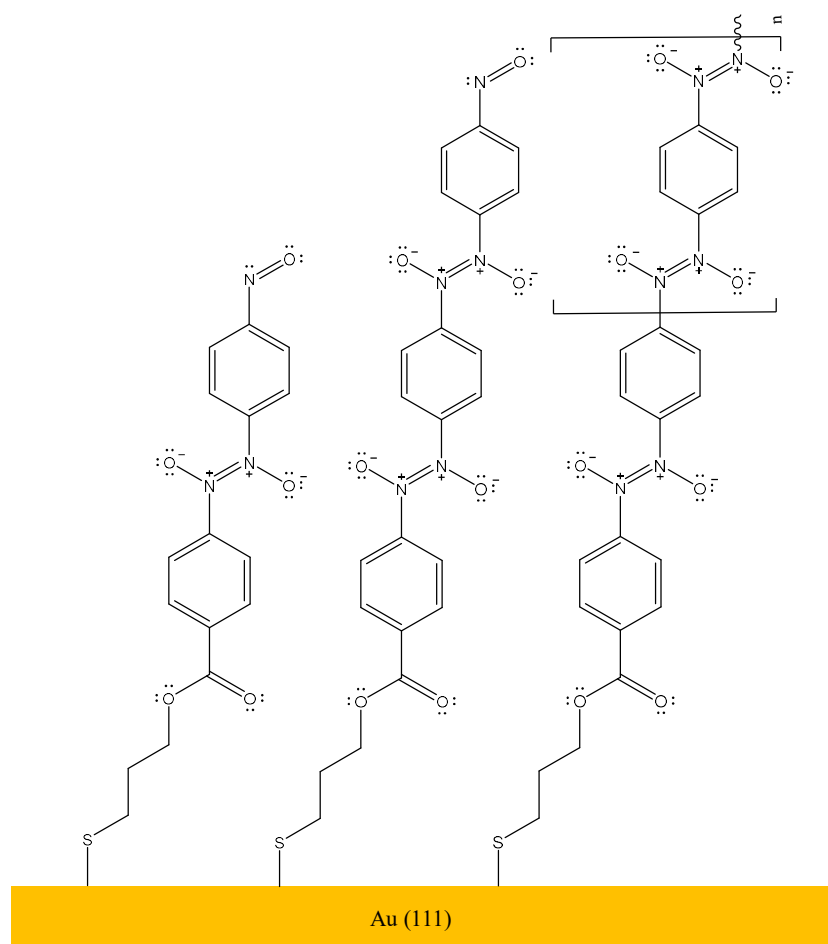


Slika 71. Difraktogram praha polimera u ovisnosti o temperaturi (donja slika). Signali označeni trokutićima odgovaraju refleksima na difraktogramu (gornja slika).

4.5. Mikroskopija atomskih sila (AFM) i pretražna tunelirajuća mikroskopija (STM)

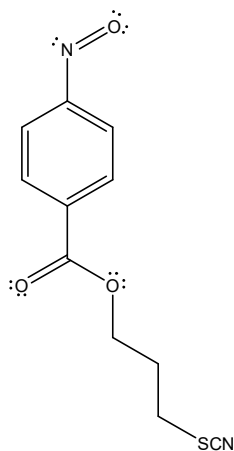
4.5.1. Višesloj oligomera 1,4-dinitrozobenzena (**1**) i 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (**3**) na površini zlata (111)

Još jedan od ciljeva ovog rada bio je istražiti mogućnost formiranja organiziranih samoudruženih molekularnih višesloja između derivata nitrozobenzena supstituiranog u *para* položaju s alkilnim lancem od 3 ugljikova atoma, vezanog na površinu zlata (111) i polimera 1,4-dinitrozobenzena (**1**), a na temelju dimerizacijskih sklonosti nitrozo-skupine (slika 72). Rezultati tog istraživanja mogli bi naći primjenu u razvoju molekulske elektronike.



Slika 72. Predloženi model molekularnih dvosloja (lijevo), trosloja (sredina) i višesloja (desno) spoja **1** i **3** na površini zlata (111)

Organizirani samoudruženi molekularni monosloj (SAM) koji služi kao podloga za višesloj priređen je iz spoja **3**, 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata. U spoju **3** lanci završavaju funkcionalnom skupinom koja sadrži sumpor za koji je poznato da stvara relativno čvrstu S-Au tiolatnu vezu. Spoj (**3**) je pripremljen prema već poznatoj metodi.²⁵



Slika 73. Struktura pripremljenog 3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata (**3**)

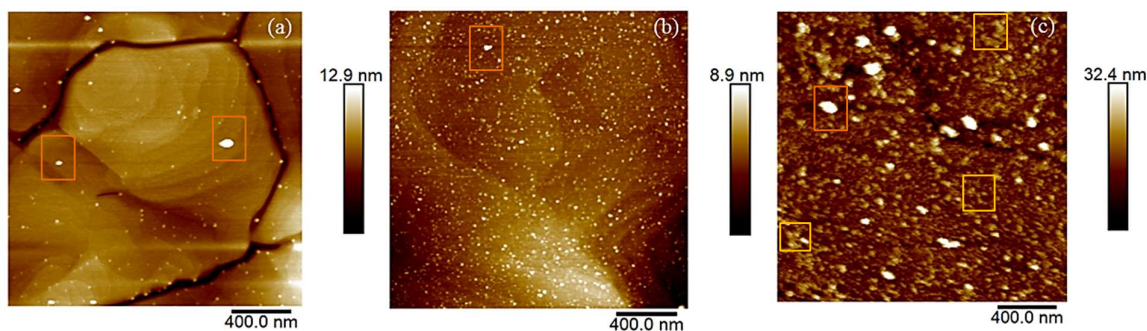
S obzirom na to da su, pod određenim uvjetima, aromatski nitrozobenzeni molekularni „uključio-isključio“ prekidači zbog reverzibilnog stvaranja i pucaanja veza između dušikovih atoma nitrozobenzene odnosno azodioksidnih skupina, to bi se svojstvo moglo pojavljivati i kod azodioksidnih veza u višeslojevima. Za određivanje specifičnih strukturnih karakteristika nastalih slojeva korištena je mikroskopija atomskih sila (AFM) i pretražna tunelirajuća mikroskopija (STM). Budući da se na spoj **3** koji je vezan na zlato, polimer veže preko azodioksidne veze, morfologiju i topografiju molekulskog sloja vrijedi istražiti. Iz AFM slika dobivamo uvid u morfologiju pripremljenih molekulskih slojeva na visoko razlučenoj (mikrometerskoj) skali, ali i debljinu višemolekulskog sloja. Također, iz skupljenih topografskih podataka može se odrediti debljina pripremljenih slojeva i izračunati broj molekula monomera u oligomeru koji gradi višesloj.

4.5.2. AFM mikroskopija

Kako bi se istražilo nastajanje molekularnih višeslojeva između spojeva **1** i **3** na površini zlata (111) AFM mikroskopijom, uzorak je za snimanje pripremljen u 2 koraka. Prvi korak je uranjanje supstrata zlata (111), prethodno obrađenog postupkom otpuštanja plamenom, u otopinu spoja **3** poznate koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ u smjesi apsolutnog etanola i kloroforma u omjeru 1:1 na vrijeme od 6 sati. Drugi korak je uranjanje pločice zlata (111), s formiranim molekulskim jednoslojem spoja **3**, u razrijeđenu otopinu monomera 1,4-dinitrozobenzena u sustavu kloroform:aceton u omjeru 4:1 na 1 sat. AFM mjerenja izvršena su u tzv. tapkajućem načinu rada te su uspoređene slike supstrata zlata (111) s formiranim molekularnim jednoslojem spoja **3** prije i nakon izlaganja površine otopini monomera 1,4-dinitrozobenzena. Iz prethodnih istraživanja^{25,75} poznato je da uranjanjem supstrata zlata u otopinu spoja **3** nastaju monoslojevi (SAM) i dvoslojevi (SAB) iz čega slijedi da površina zlata nema na cijeloj površini pravilnu strukturu. Tijekom 6 sati slojevi postaju uređeniji, a to znači da dolazi do uspravljanja lančastih molekula i nastajanja uspravnih SAM-ova i SAB-ova (slika 74 b; slika 75 a, c). Dakle, spoj **3** ne stvara uniformni monosloj, nego postoje i područja dvoslojeva. Bitno je napomenuti da se spoj **2** veže isključivo na monosloj spoja **3** koji ima slobodnu nitrozo-skupinu. Očigledno je, da adsorpcijom molekula monomera **2** dolazi do promjene morfologije površine zlata (111) s već formiranim molekularnim slojevima spoja **3**. Iz toga se može zaključiti da su nastali molekularni višeslojevi (slika 74 c, Slika 75 b, d), povezivanjem molekula monomera **2** preko azodioksidne veze s molekulama spoja **3**.

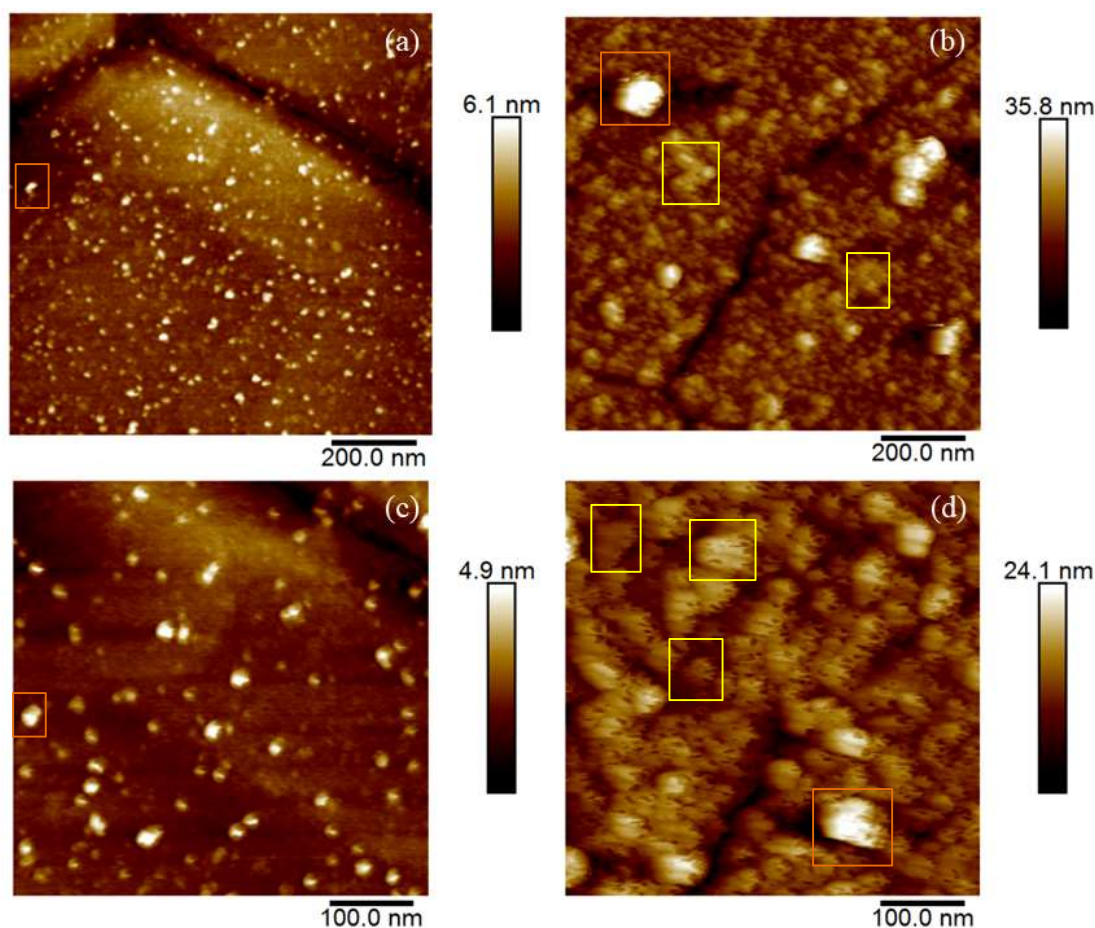
AFM slika svježeg pripremljenog supstrata zlata prikazuje pretežno homogenu morfologiju (slika 74 a). Opažaju se glatke terase veće od 100 nm čija je morfologija karakteristična za površinu zlata. Na površini supstrata zlata nalaze se visoke, svijetle izbočine, a njihova pojava je vjerojatno povezana s pripremom podloge zlata (111), višestrukoum upotrebom istog supstrata i kontaminacijom površine u ambijentalnim uvjetima. Iste takve svijetle izbočine su opažane na pločicama supstrata zlata (111) s nastalim molekularnim slojevima. Morfologija površine molekularnog sloja pripremljenog uranjanjem supstrata zlata na 6 sati u otopinu spoja **3** nije homogena (slika 74 b). Opaža se veći broj svijetlih područja („otoka“) koji se pripisuju nastalim SAB-ovima. SAM-ove koji su uređeni na površini zlata, ne možemo opaziti kao svijetli „otok“ zbog toga što su niži od SAB-ova. Morfologija površine supstrata Au (111) sa slojevima spoja **3** nakon izlaganja površine supstrata otopini monomera **2** je evidentno drugačija (slika 74 c). Pojava većeg broja „otoka“ svjetlije i tamnije boje pripisuje se udruživanju molekula **2** i **3** u

višeslojeve koji se međusobno razlikuju u visini monomernih jedinica. Poznato je da 1,4-dinitrozobenzen vrlo brzo polimerizira u duge lance iz čega slijedi da su sigurno nastali višesloji spoja **1** i **3** (označeni žutim okvirom) s različitim brojem monomera u oligomeru. Razlika u visini između molekularnih višeslojeva **1** i **3** (slika 74 c, slika 75 b, d) i monosloja **3** (slika 74 b, slika 75 a, c), predstavlja duljinu oligomera 1,4-dinitrozobenzena. Analizom „visine“ otoka na topografskim AFM slikama dobivamo informaciju koliko monomera gradi oligomer u nastalom višesloju spoja **1** i **3**.



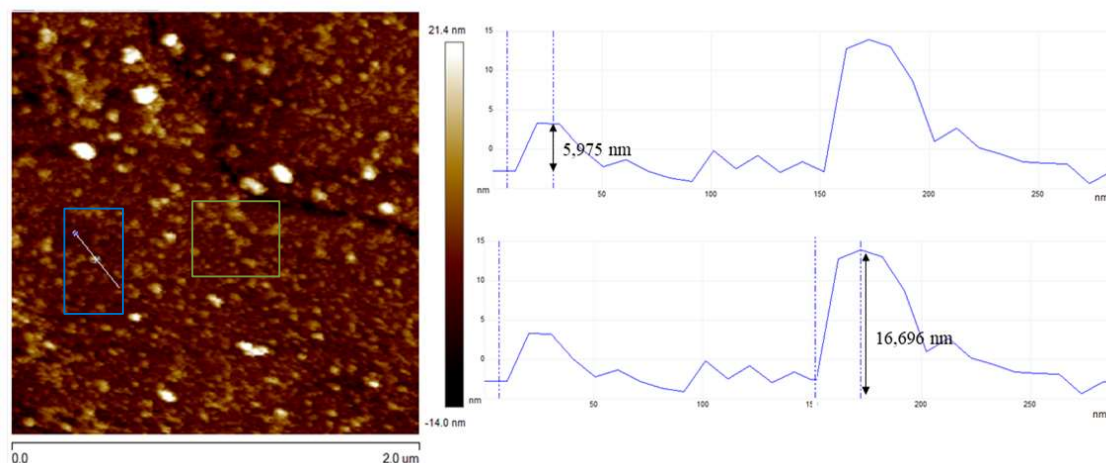
Slika 74. $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ AFM slike (a) supstrata Au (111), (b) slojeva spoja **3** na Au (111) prije i (c) nakon izlaganja površine supstrata otopini monomera 1,4-dinitrozobenzena. Nastali višesloji oligomera 1,4-dinitrozobenzena su označeni žutim okvirom. Visoke izbočine, bijele točke, označene narančastim okvirom, koje se opažaju na površini supstrata zlata (111) i nakon adsorpcije molekula pripisuju se pripremi i kvaliteti podloge zlata (111) te mogućoj kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima.

Kako se promijenila morfologija površine supstrata zlata (111) sa slojevima spoja **3** nakon izlaganja otopini monomera **2** vidljiva je i na nižim skalama (slika 75). Nastali višeslojevi oligomera 1,4-dinitrozobenzena su označeni žutim okvirom, a defekti na površini supstrata zlata (111) narančastim okvirom.



Slika 75. $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ AFM slike slojeva spoja **3** na Au (111) prije (a) i nakon izlaganja (b) površine supstrata otopini monomera 1,4-dinitrozobenzena. $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$ AFM slike slojeva spoja **3** na Au (111) prije (c) i nakon izlaganja (d) površine supstrata otopini monomera 1,4-dinitrozobenzena. Nastali višeslojevi oligomera 1,4-dinitrozobenzena su označeni žutim okvirom. Visoke izbočine, bijele točke, označene narančastim okvirom, koje se opažaju na površini supstrata zlata (111) nakon adsorpcije molekula pripisuju se pripremi i kvaliteti podloge zlata (111) te mogućoj kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima.

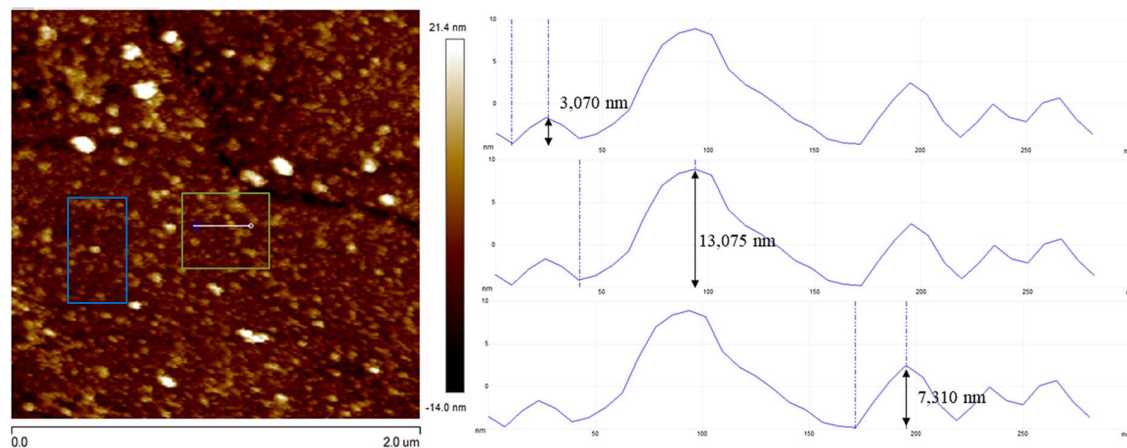
Iz presjeka „otoka“ na topografskim AFM slikama višeslojeva (slika 74 c, slika 75 b, d) određene su njihove visine i širine. Najsvjetliji tj. najviši „otoci“, čija pojava je pripisana pripremi i kvaliteti podloge zlata (111) te kontaminaciji površine, nisu uzimani u obzir prilikom analize. Bitno je napomenuti da visina monosloja spoja **3** ($11,5 \text{ Å}^{75}$) ne pripada visini „otoka“ jer AFM mikroskopijom dobivamo informacije o razlici visina između slojeva na površini supstrata zlata (111). Razlika u visini slojeva je u rasponu od 3 do 18 nm što potvrđuje da višesloj gradi različit broj molekula monomera. Ukupna duljina molekule monomera ($6,6 \text{ Å}$) dobivena je zbrajanjem duljine monomera **2**, mjerene između dva atoma dušika ($5,3 \text{ Å}$) i duljine N=N veze u azodioksidu *E*-konfiguracije ($1,3 \text{ Å}$). Iz svega slijedi da su kraći oligomeri vjerojatno nastali od otprilike 4 - 5 molekula monomera, a dulji od 25 – 30 molekula monomera. Najčešće izmjerena vrijednost visine „otoka“ iznosi oko 12 nm što znači da takav višesloj čini oko 18 molekula monomera 1,4-dinitrozobenzena.



Slika 76. (lijevo) $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ AFM slika slojeva spoja **3** na Au (111) nakon izlaganja površine supstrata otopini **2**, (desno) presjek preko profila naznačenog na lijevoj slici s prikazanim mjerenjem visine „otoka“ (vertikalne udaljenosti između najviše i najniže točke krivulje).

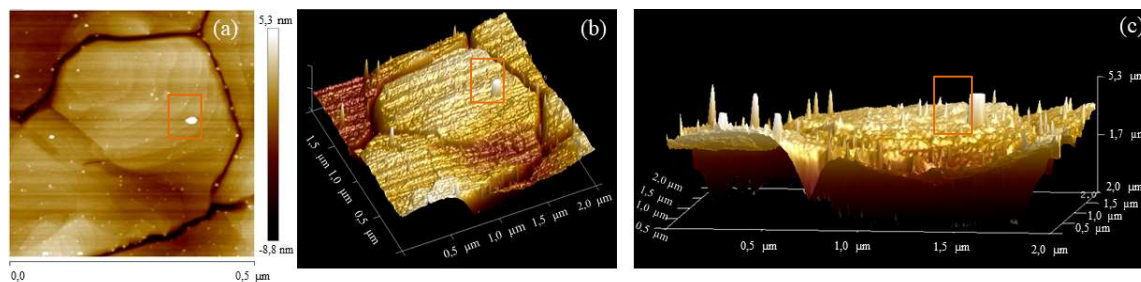
Izdvojena su dva presjeka „otoka“ različitih topografskih boja iz kojih je potvrđeno da nastaju višesloji spojeva **1** i **3** različitih visina. Iz presjeka označenog plavim okvirom (slika 76) je dobivena visina svijetlog „otoka“ od približno 17 nm iz čega slijedi da se oko 25 molekula monomera nalazi u višesloju. Iz presjeka označenog zelenim okvirom dobivena je visina nekoliko nastalih višesloja. Visine otoka su od 3 do 13 nm i na topografskoj slici su tamnije

boje u odnosu na višesloj na slici 76. U višesloju visokom 3 nm nalazi se oko 4 - 5 molekula monomera, dok se u višesloju od 13 nm nalazi oko 20 molekula monomera.

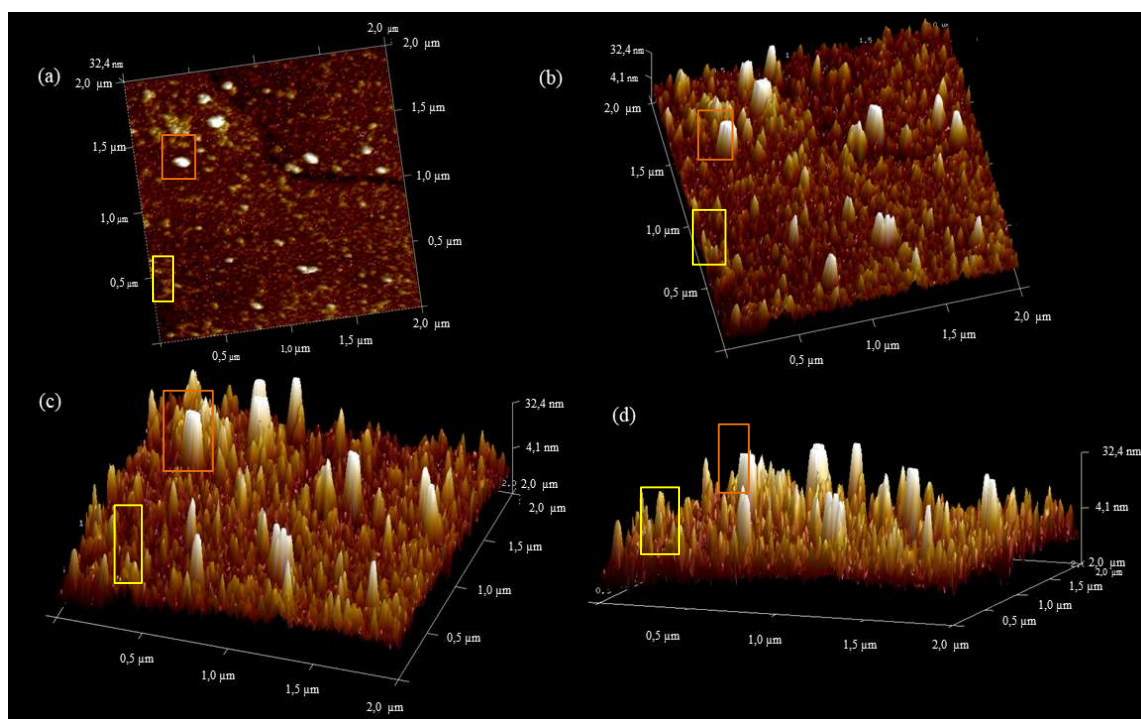


Slika 77. (lijevo) $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ AFM slika slojeva **3** na Au (111) nakon izlaganja površine supstrata otopini **2**, (desno) presjek preko profila naznačenog na lijevoj slici s prikazanim mjerenjem visine „otoka“ (vertikalne udaljenosti između najviše i najniže točke krivulje).

Nehomogena morfologija površine supstrata zlata (111) sa i bez slojeva **1** i **3**, posebno vidljiva na 3D AFM slikama (slike 78 i 79), daje zoran prikaz promjene u morfologiji površine Au (111) nakon izlaganja površine supstrata otopini **2** i odnosa visina između izbočina odnosno „otoka“. Svjetle izbočine koje odstupaju od ostalih izbočina svojom visinom su defekti na zlatu nastali prilikom pripreme podloge zlata (111) (označeni narančastim okvirom). Žuto uokvirene izbočine vidljive na slici 79 pripadaju manje ili više adsorbiranim uređenim domenama molekulskog višesloja između spojeva **1** i **3**. Višesloji s duljim lancem polimera su svjetlije izbočine od onih s kraćim lancem oligomera. Najniže opažene izbočine bi trebali biti SAB-ovi spoja **3** čije je nastajanje potvrđeno u prethodnim istraživanjima.⁷⁵



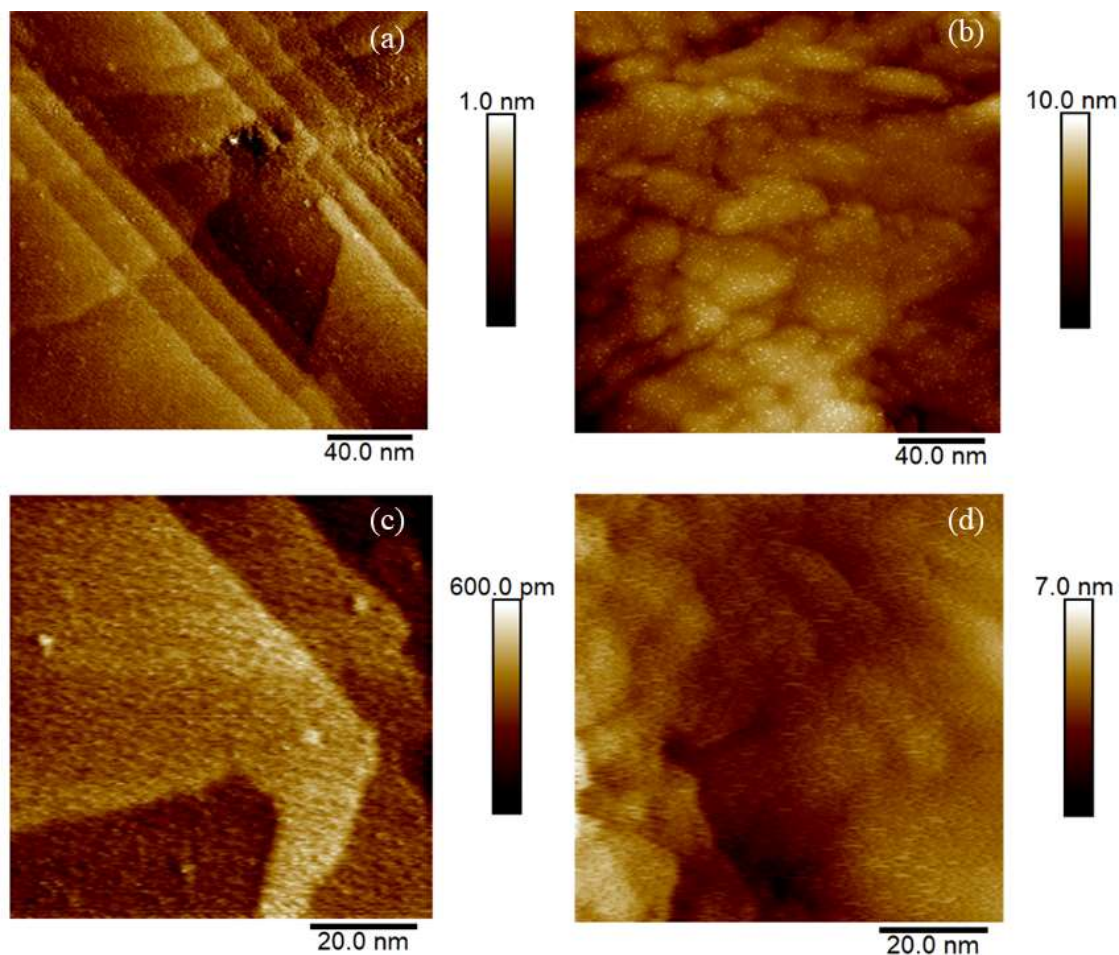
Slika 78. $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ AFM 2D slike (a) i 3D prikaz (b i c) supstrata Au (111). Defekti na zlatu su označeni narančastim okvirom.



Slika 79. $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ AFM 2D slike (a) i 3D prikaz (b, c, d) slojeva spoja **3** na Au (111) nakon izlaganja površine supstrata otopini monomera 1,4-dinitrozobenzena. Nastali višeslojevi oligomera 1,4-dinitrozobenzena su označeni žutim okvirom. Defekti na zlatu su označeni narančastim okvirom.

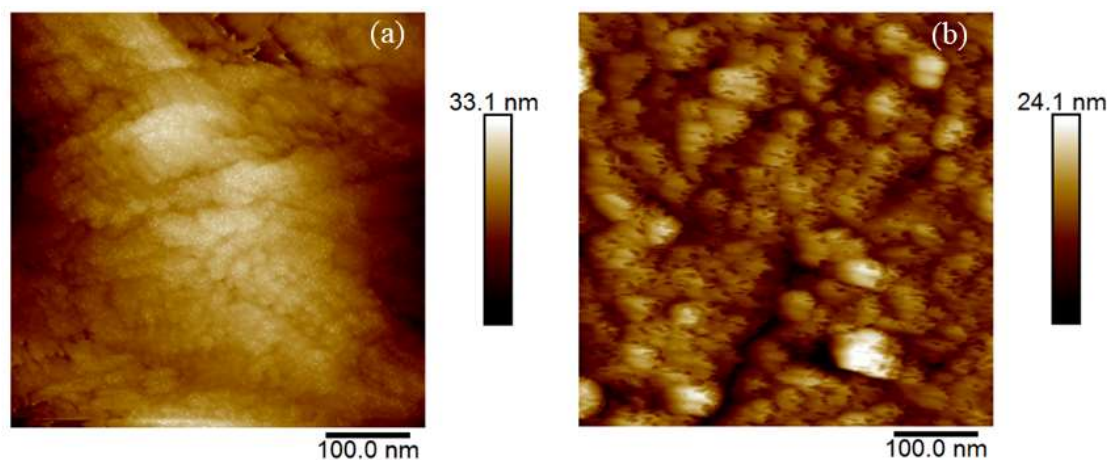
4.5.3. STM mikroskopija

Druga metoda korištena za strukturnu karakterizaciju molekulskih slojeva spojeva **1** i **3** na površini Au (111) bio je STM. Molekulski monosloji spoja **3** i višesloji spojeva **1** i **3** na površini zlata (111) pripremljeni su prema istom postupku kao i za AFM mjerenja. Rezultati STM mjerenja na slojevima spoja **3** na Au (111) prije i nakon izlaganja površine supstrata otopini monomera 1,4-dinitrozobenzena (**2**) potvrdili su nastajanje molekularnih višesloja. Iz STM fotografija ne možemo odrediti točnu visinu nastalog višesloja niti odrediti koliko je molekula monomera u oligomeru, međutim razlika u morfologiji supstrata vidljiva na slici 80 nedvojbeno upućuje na nastanak višesloja.



Slika 80. 200 nm $\times$ 200 nm STM slike slojeva spoja **3** na Au (111) prije (a) i nakon izlaganja (b) površine supstrata otopini monomera 1,4-dinitrozobenzena. 80 nm $\times$ 80 nm STM slike slojeva spoja **3** na Au (111) prije (c) i nakon izlaganja (d) površine supstrata otopini monomera 1,4-dinitrozobenzena.

Na STM slikama može se opaziti stepenasta struktura površine s terasama karakteristična za supstrat zlata (slika 80). Pretpostavka je da tamnije i svjetlije domene predstavljaju adsorbirane slojeve spoja **3** (a, c) i višesloja **1** i **3** (b, d). Na slikama (a, c) gdje su adsorbirani slojevi spoja **3** domene su uređenije jer spoj **3** formira isključivo monosloj ili dvosloj. Domene nastalog višesloja vidljive na STM slikama (b, d) nisu uređene strukture te ih karakteriziraju zaobljene granice koje ukazuju da su nastali višeslojevi različite duljine s dugosežnim molekulskim uređenjem što je potvrđeno i s AFM metodom.



Slika 81. 500 nm $\times$ 500 nm STM (a) i AFM slika (b) slojeva spoja **3** na supstratu Au (111) nakon izlaganja površine supstrata otopini monomera 1,4-dinitrozobenzena.

Na slici 81 je prikazana STM (a) i AFM slika (b) slojeva spoja **3** na supstratu Au(111) nakon izlaganja površine supstrata otopini monomera 1,4-dinitrozobenzena na istoj skali. Vidljiva je slična morfologija što dokazuje da smo s dvije neovisne metode utvrdili nastajanje višeslojeva između spojeva **1** i **3** što je i bio cilj drugog dijela istraživanja.

§ 5. ZAKLJUČAK

1. Priređen je polimer 1,4-dinitrozobenzen (**1**) visoke čistoće i kristaliničnosti novom metodom, sporom kristalizacijom monomera 1,4-dinitrozobenzena (**2**) iz otapala nakon kromatografije na koloni silikagela.
2. Polimerizacija u otopini slijedi drugačiji mehanizam koji dovodi do pravilnije strukture u kojoj su opaženi samo *E*-izomeri.
3. Spoj **1** okarakteriziran je spektroskopskim metodama kojima je potvrđen identitet spoja.
4. U ^{15}N -CP MAS pojavljuje se samo jedan signal iz čega slijedi da postoji samo jedna vrsta dušikovog atoma te da nema signala slobodnih nitrozo-skupina koje bi se nalazile na krajevima polimera što ukazuje da se radi o molekulama s jako dugačkim lancima.
5. U plinskoj fazi su prvi puta opaženi dimer i trimer, dok je do sada bio poznat samo monomer **2**.
6. Tijekom sublimacije nastaje smjesa plinovitih monomera i oligomera koji međusobno stvaraju dugačke lančaste nakupine polimera vidljive golim okom kao žute niti. Na sobnoj temperaturi spoj **2** u zelenoj otopini monomera spontano oligomerizira. Daljnjom polimerizacijom također nastaju žuti agregati polimera vidljivi golim okom.
7. Morfologija polikristalnog uzorka istražena je SEM mikroskopijom. Polimer tvori igličaste polikristale veličine oko 4-6 μm , koji se skupljaju u veće kuglaste agregate promjera 24 μm , a oni opet u veće nakupine vidljive golim okom. Ovaj oblik kristala ukazuje na linearnu molekulsku strukturu spoja **1** s azodioksidnim skupinama u *E*-konfiguraciji.
8. Pomoću UV/VIS spektroskopije istražena je vremenska ovisnost nastajanja aglomerata procesom polimerizacije otopine spoja **2** pri sobnoj temperaturi. Smanjenje koncentracije monomera s vremenom opaža se kao pad apsorbancije pri valnoj duljini od 780 nm u smjesi otapala kloroform:aceton (4:1). Pad apsorbancije je u početku približno linearan, a kasnije eksponencijalan. Pretpostavljen je mehanizam u kojemu nakon određenog vremenskog intervala u otopini spoja **2** nastaju sve veće čestice oligomera na koje se ubrzano vežu monomerne jedinice iz otopine i u konačnici formiraju agregate i niti vidljive golim okom. Aglomerati spoja **1**, zbog svoje veće površine vjerojatno pospješuju daljnji proces polimerizacije i stvaranja većih čestica.

9. Pomoću dinamičkog raspršenja svjetlosti određena je vremenska ovisnost nastajanja većih čestica spoja **1**, što znači da nastali mikrokristali u otopini spontano oblikuju kristalne nakupine.
10. Iz DLS mjerenja dobivena je korelacija između rasta veličine čestica i vremena iz čega slijedi da mikrokristali koje vidimo u SEM mikrogramima vjerojatno nastanu u periodu 65 - 120 sekundi.
11. S obzirom na sklonost stvaranju nakupina mikrokristala i vidljivih donekle organiziranih struktura, molekule polimera i njihovi agregati posjeduju značajni električni naboj. Prema Ohsiminom modelu uz pretpostavku da je ionska jakost 0,001 mol/L i da je polumjer čestica jednak 200 nm (promjer je 400 nm) odredili smo elektrokinetički potencijal koji iznosi -63 mV.
12. Spoju **1** određena je kristalna i molekulska struktura iz snimljenog i izračunatog difraktograma praha.
13. Iz difraktograma praha izračunato je da polimer 1,4-dinitrozobenzena kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/n$. Parametri jedinične ćelije su: $\alpha, \gamma = 90^\circ$, $\beta = 92,209(6)^\circ$. Duljine kristalografskih osi su $a = 6,3858(2) \text{ \AA}$, $b = 11,2812(4) \text{ \AA}$, $c = 3,6984(1) \text{ \AA}$, a volumen ćelije iznosi $266.233(15) \text{ \AA}^3$.
14. Kristal polimera se sastoji od linearnih lanaca koji su paralelni s kristalografskom osi a - i slažu se duž osi c -. U lancu polimera svi atomi ne leže na istoj ravnini nego su raspoređeni u dvije različite ravnine koje su definirane ravninom u kojoj leži aromatski prsten i ravninom gdje se nalazi -ONNO- azodioksidna veza. Kut između te dvije ravnine iznosi $48,9(3)^\circ$, pa se radi o stubičastom strukturnom motivu. Nadalje, svaki polimerni lanac bočno je povezan s četiri dodatna lanca međumolekulskim $\text{CH}\cdots\text{O}$ interakcijama među atomima kisika i vodika benzenskog prstena usmjerenog paralelno prema dijagonali bc ravnine (udaljenost $\text{H}\cdots\text{O}$: $2,448 \text{ \AA}$, CHO kut: $128,24^\circ$).
15. Na temelju dobivene kristalne i molekulske strukture izračunat je UV/VIS spektar spoja **1** za spektralno područje od 500 nm do 200 nm u kojemu je vidljivo da polimer ima apsorpcijski maksimum na 400 nm.
16. Budući da ovaj polimer apsorbira u UV/VIS spektru kod 400 nm, izračunata je energija zabranjene zone, E_g , koja iznosi 2,3 eV. Kako je upravo ta energija kriterij za razlikovanje vodiča od poluvodiča slijedi da bi spoj **1** mogao biti novi organski poluvodič.

17. Detaljna analiza stabilnosti spoja **1** istražena je termogravimetrijskom analizom (TG) i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Termogrami su bili snimljeni u atmosferama dušika, argona i kisika. Iz TG vidimo da je spoj **1** stabilan do 200 °C. Produktima termičkog raspada u atmosferi dušika snimljen je IR spektar u kojemu nema intenzivnog azodioksidnog signala na 1264 cm⁻¹ iz čega slijedi da produkti termičkog raspada nisu azodioksidi. Opaženi su signali na oko 1500 cm⁻¹ i 750 cm⁻¹ iz čega zaključujemo da termičkim raspadom spoja **1** vjerojatno nastaju monomeri. U atmosferi dušika i argona nije došlo do oksidacije produkata termičkog raspada, dok se u atmosferi kisika produkti termičkog raspada, nitrozo-monomeri, oksidiraju u nitro-derivate.
18. Proveden je i eksperiment kojim se utvrdilo da kriogena fotoliza polimera iza koje slijedi termička repolimerizacija ne utječe na kristalnu fazu polaznog spoja **1**.
19. Dodatno je istraženo temperaturno ovisno ponašanje spoja **1** snimanjem difraktograma praha (XRPD) pri različitim temperaturama. Kristalna faza polimera je nepromijenjena do 200 °C.
20. Istražena je mogućnost formiranja organiziranih samoudruženih molekularnih višesloja između derivata nitrozobenzena supstituiranog u *para* položaju s alkilnim lancem od 3 ugljikova atoma, vezanog na površinu zlata (111) i polimera 1,4-dinitrozobenzena (**1**) pomoću AFM i STM mikroskopije.
21. Iz AFM slika dobiven je uvid u morfologiju pripremljenih molekulskih slojeva na većoj (mikrometarskoj) skali. Također, iz skupljenih topografskih podataka određena je duljina pripremljenih višeslojeva spojeva **1** i **3** i izračunat je broj molekula monomera u kraćim i dužim oligomerima koji grade višesloj. STM slike su potvrdile nastajanje višeslojeva između spoja **1** i spoja **3**.
22. Iz presjeka „otoka“ nastalih višeslojeva na topografskim AFM slikama dobiva se razlika u visini između višeslojeva spoja **1** i **3** i SAM-ova spoja **3** koja predstavlja duljinu oligomera 1,4-dinitrozobenzena. Razlika u visini slojeva je u rasponu od 3 do 18 nm što potvrđuje da višesloj gradi različiti broj molekula monomera. Kraći oligomeri vjerojatno su nastali od otprilike 4 - 5 molekula monomera, a duži od 25 – 30 molekula monomera. Najčešće izmjerena vrijednost visine „otoka“ iznosi oko 12 nm što znači da takav višesloj čini oko 18 molekula monomera 1,4-dinitrozobenzena.
23. Dakle, s dvije neovisne metode, AFM i STM, potvrđeno je nastajanje višeslojeva što je i bio cilj drugog dijela istraživanja.

24. Ovim istraživanjem se je pokazalo da oligomerizacija i polimerizacija 1,4-dinitrozobenzena drastično ovisi o uvjetima. Dok u plinskoj fazi, kao što proizlazi iz MS spektara, nastaju tek trimeri, polimerizacijom na površini zlata nastaju oligomeri duljine do 30 monomernih molekula, a u mikrokristalima dolazi do stvaranja lanaca dugačkih oko 3000 jedinica.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

1	poli(1,4-fenilenazin- <i>N,N'</i> -dioksid)
2	1,4-dinitrozobenzen
3	3-tiocijanatopropil-4-nitrozobenzoata
3a	3-brompropil-4-nitrobenzoata
3b	3-tiocijanatopropil-4-nitrobenzoata
Å	angstrem
AFM	mikroskopija atomskom silom
Au(111)	površina zlata (111)
°C	Celzijev stupanj
CCDC	Cambridge kristalografski centar podataka
CDCl ₃	deuterirani kloroform
CIF	kristalografski informacijski dokument
COF	kovalentne organske mreže
COP	kovalentni organski polimeri
CP-MAS	prijenos polarizacije križnom izmjenom uz vrtnju pri magičnom kutu
CSD	Cambridge kristalografska baza podataka
<i>d</i>	promjer
DFT	teorija funkcionala gustoće
DLS	metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamid
DSC	diferencijska pretražna kalorimetrija
DTA	diferencijska termička analiza
EDTA	etilendiamintetraoctena kiselina
<i>Eg</i>	energijski procijep
eV	elektronvolt
FMO	molekulske orbitale fragmenata
FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
G4(MP2)	kompozitna metoda kvantne kemije

HF	QM funkcional/metoda (engl. Hartree Fock)
Hz	herc
IR	Infracrveno
<i>J</i>	konstanta sprege
K	Kelvinov stupanj
MALDI	matriksom/matricom potpomognuta laserska desorpcija/ionizacija
MALDI-TOF	matriksom/matricom potpomognuta laserska desorpcija/ionizacija – analizator masa s vremenom leta
MHz	megaherc
MS	masena spektrometrija
NC-AFM	dinamička nekontaktna mikroskopija atomskom silom
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
[O]	oksidacija
PDNB	poli-1,4-dinitrozobenzen
ppm	milijunti dio
[R]	redukcija
SAB	samoudruženi molekularni dvosloj
SAM	samoudruženi molekularni jednosloj
SEM	pretražna elektronska mikroskopija ili skenirajuća elektronska mikroskopija
SPM	mikroskopija s pretražnom probom ili mikroskopija s pretražnom sondom
STM	pretražna tunelirajuća mikroskopija
TD-HF	dinamički QM funkcional/metoda/proračun
TG	termogravimetrija
TLC	tankoslojna kromatografija
TMS	Tetrametilsilan
TOF	vrijeme leta
UV/VIS	ultraljubičasto/vidljivo
VASP	Vienna Ab Initio simulacijski paket
XRD	rendgenska difrakcija ili difrakcija rendgenskih zraka
XRPD	rendgenska difrakcija ili difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku

§ 7. LITERATURNI IZVORI

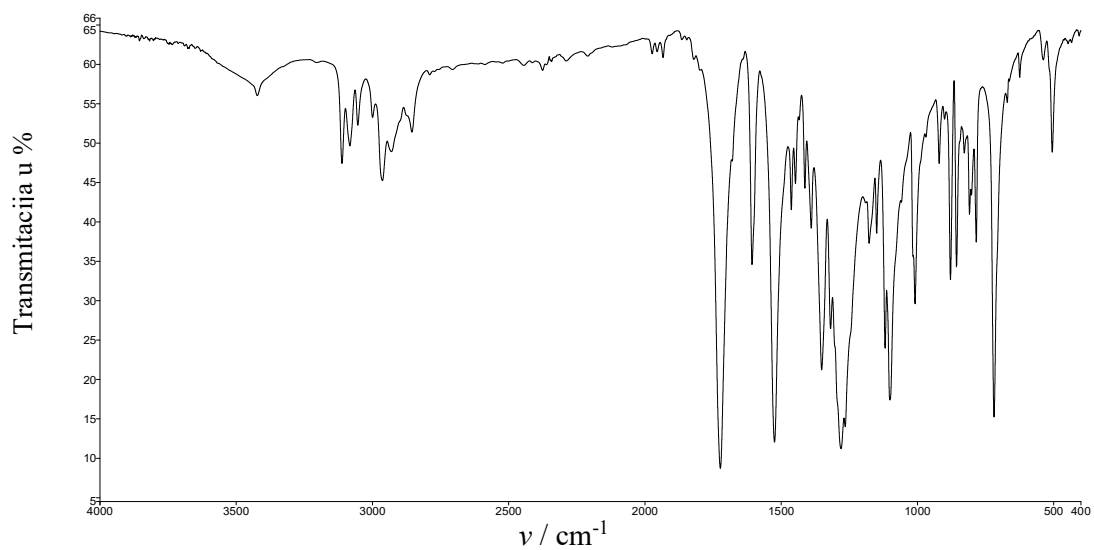
1. E. Marino, M. Ribagorda, *Beilstein J. Org. Chem.* **8** (2012) 1071-1090.
2. X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 6010-6022.
3. H. Vančik, Aromatic C-nitroso compounds, Springer, New York, 2013
4. E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3835-3853.
5. Th. A. J. Wajer, Th. J. De Boer, *Recueil* **91** (1972) 565.
6. F. D. Greene, K. E. Gilbert, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1409
7. M. L. Greer, H. Sarker, M. E. Medicino, S.C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 10460.
8. B. G. Gowenlock, W. Lütke, *Quart. Rev.* **12** (1958) 321
9. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K.G. Orrell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1998) 797.
10. D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1997) 2201-2205
11. R. R. Holmes, *J. Org. Chem* **29** (1964) 3076
12. J. Berna, D. A. Leigh, M. Lubomska, S. M. Mendoza, E. M. Perez, P. Rudolf, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *Nat. Mater.* **4** (2005) 704-710.
13. R. Nietzki, F. Kehrman *Chem. Berichte* **20** (1887) 613
14. D. Beaudoin, J.D. Wuest, *Chem. Rev.* **116** (2016) 258-286.
15. X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 6010-6022
16. B.G. Gowenlock, G.B. Richter-Addo, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 797.
17. T. H. Baum, C. E. Larson, N. P. Hacker, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1978-1981
18. N.P. Hacker, *Macromolecules*, **26** (1993) 5937.
19. P. Bibulić, Igor Rončević, Katarina Varga, Zlatko Mihalić, Hrvoj Vančik, *J. Mol. Struct.* **1104** (2016) 85-90.
20. P. Bibulić, I. Rončević, V. Bermanec, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 383-389.
21. C. Wechwithayakhlung, D. M. Packwood, J. Chaopaknam, P. Worakajit, S. Ittisanronnachai, N. Chanlek, V. Promarak, K. Kongpatpanich, D. J. Harding, P. Pattanasattayavong, *J. Mater. Chem. C*, **7** (2019) 3452, 19-25.
22. D. Yang, D. Ma, *Adv. Optical Mater.* **7** (2019) 1800522
23. Y. Ma, Z. Kangab, Q. Zheng, *J. Mater. Chem. A*, **5** (2017) 1860

24. Y.S. Khishchenko, M.A. Makarov, G.A. Gareev, N.A. Cherkashina, G.S. Koptina, *Zh. Prikl. Khim.* **42** (1969) 2384.
25. I. Biljan, M. Kralj, T. Mišić Radić, V. Svetličić, and H. Vančik, *J. Phys. Chem C* **115** (2011) 20267-20273
26. V. Šimunić-Mežnarić, H. Vančik, *Kem. Ind.* **54** (1) (2005) 11-18.
27. A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **7** (1874) 1638–1640
28. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, E. Meštrović, S. Milovac, K. Majerski, J. Veljković, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1576
29. H. Vančik, V. Šimunović-Mežnarić, I. Čaleta, E. Meštrović, S. Milovac, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1576–1580.
30. A. Knežević, T. Medančić, S. Milovac, I. Biljan, I. Halasz, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **84** (2011) 21–24.
31. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, E. Meštrović, I. Halasz, *J. Org. Chem.* **69** (2004) 4829–4834
32. K. Varga, I. Biljan, V. Tomišić, Z. Mihalić, H. Vančik *The Journal of Physical Chemistry A* **122** (9) (2018) 2542-2549
33. S. Dehnicke, E. List, B. Krtsch, A. Zellner, H. Rullman, *United States Patent*, US 6600005 B1 (2003)
34. E. Bosch, J. K. Kochi *J Org Chem* **59** (1994) 5573
35. C. Vericat, M. E. Vela, G. Denitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 1805–1811.
36. A. Baeyer, *Chem. Ber.* **7** (1874) 1638–1640
37. O. R. Klyuchnikov, D. V. Chachkov, R. Ya. Deberdeev, G. E. Zaikov, *Russ. J. Appl. Chem.* **78** (2005) 315-318
38. T. H. Baum, C. E. Larson, N. P. Hacker, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1978-1981
39. Little W.A. *Phys. Rev.* **134** (1964) A1416
40. W. D. Callister, *Materials Science and Engineering, An Introduction*, John Wiley and Sons, Inc. New York, 2007
41. M. Green, *Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1982.
42. S. Valencia, J. M. Marín, G. Restrepo, *Open Mater. Sci. J.* **4** (2010) 9–14
43. B. Cabrera, H. Gutfreund, V. Kresin, *From High-Temperature Superconductivity to Microminiature Refrigeration*, Springer, New York, 1996
44. J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **15** (1991) 153–180.

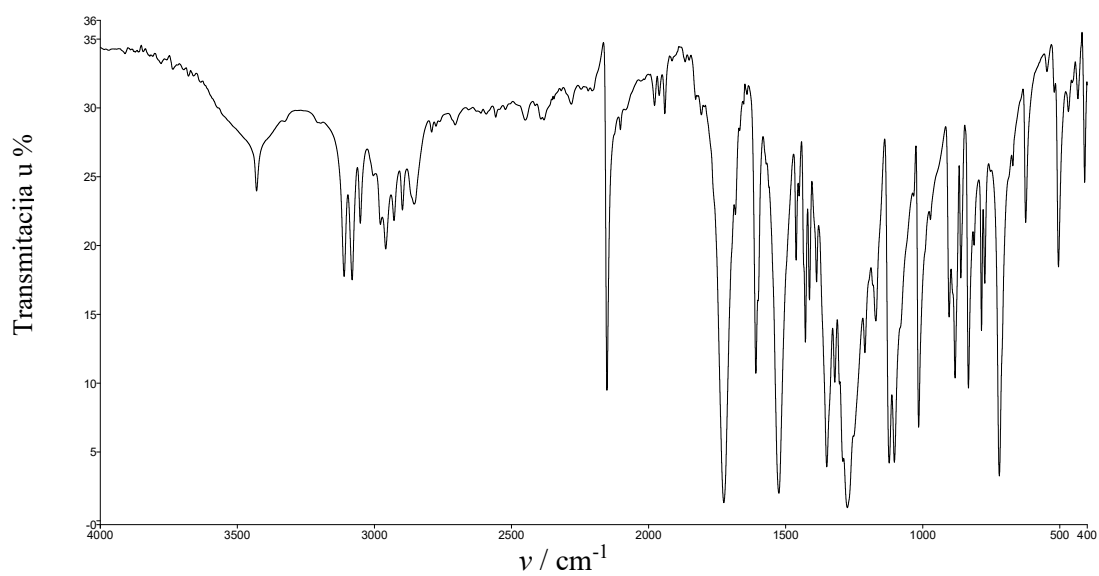
45. J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature* **437** (2005) 671–679.
46. A. Maltha, T. L. Favre, H.F. Kist, A.P. Zuur, V. Ponc, *J. Catal.* **149**(2) (1994) 64–374.
47. I. Biljan, I. Halasz, S. Milovac, H. Vančik, *Kem. Ind.* **61**(9–10) (2012) 427–434.
48. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **105** (2005) 1103–1169.
49. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **39** (1917) 1848–1906.
50. K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 1007–1022
51. W. C. Bigelow, D. L. Picket, W. P. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.* **1** (1946) 513–538.
52. R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4481–4483.
53. H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* **9** (1993) 1766.
54. J. W. Ciszek, M. P. Stewart, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 13172.
55. N. Sandhyarani, *Electrochemical Biosensors*, Vol. 3, Elsevier B. V., New York, 2019, str. 45–75.
56. I. Biljan, T. Medančić, M. Kralj, T. M. Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **86** (2013) 83–94.
57. S. Takeuchi, W. R. DiLuzio, D. B. Weibel, G. M. Whitesides, *Nano Lett.* **5** (2005) 1819–1823.
58. T. Klačić, K. Varga, M. Kralj, I. Delač Marion, H. Vančik, I. Biljan, *Colloids and Surfaces A*, **552** (2018) 110–117.
59. M. Z. Baykara, U. D. Schwartz, J. C. Lindon, G. E. Tranter, D. W. Koppenaal, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (Third Edition), Academic Press, 2017, str. 70–75.
60. M. Wilms, M. Schmidt, G. Bermes, K. Wandelt, *Review of Scientific Instruments* **69** (1998) 2696–2703.
61. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57–61.
62. C. S. S. R. Kumar, M. Z. Baykara, *Surface Science Tools for Nanomaterials Characterization*, Springer, 2015, str. 273–316.
63. M. Z. Baykara, T. C. Schwendemann, E. I. Altman, U. D. Schwarz, *Adv. Mater.* **22** (2010) 2838–2853.
64. B. Klaić, V. Svetličić, A. Čelebić, T. Mišić, S. Šegota, I. Baučić, V. Žutić, *Acta Stomatol. Croat.* **41** (4) (2007) 306–309.
65. B. Voigtländer, *Atomic Force Microscopy*, Second Edition, Vol. 10, Springer, 2019, 161–175
66. G. A. C. Lopes, E. A. Cotta, H. D. F. Filho, *BJESBS* **14** (4) (2016) 1–9.

67. A. A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **51** (2018) 210-218
68. G. Gallo, A. Mihanović, I. Rončević, R. Dinnebier, H. Vančik, *Polymer* **214** (2021) 123235
69. G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 11169
70. G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev.* **59** (1999) 1758
71. H. Ohsima, *J. Colloid Interface Sci.* **168** (1994) 269–271.
72. M. H. Dishner, M. M. Ivey, S. Gorer, J. C. Hemminger, F. J. Feher, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 3295–3300.
73. S. Valencia, J. M. Marín, G. Restrepo, *Open Mater. Sci. J.* **4** (2010) 9–14
74. L. Anderson, M. Cameron, B. G. Gowenlock, J. McEwen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2** (1992) 243 – 245.
75. T. Marić, Istraživanje samoudruživanja derivata nitrozobenzena na površini zlata mikroskopijom atomskih sila, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2021, 35-38

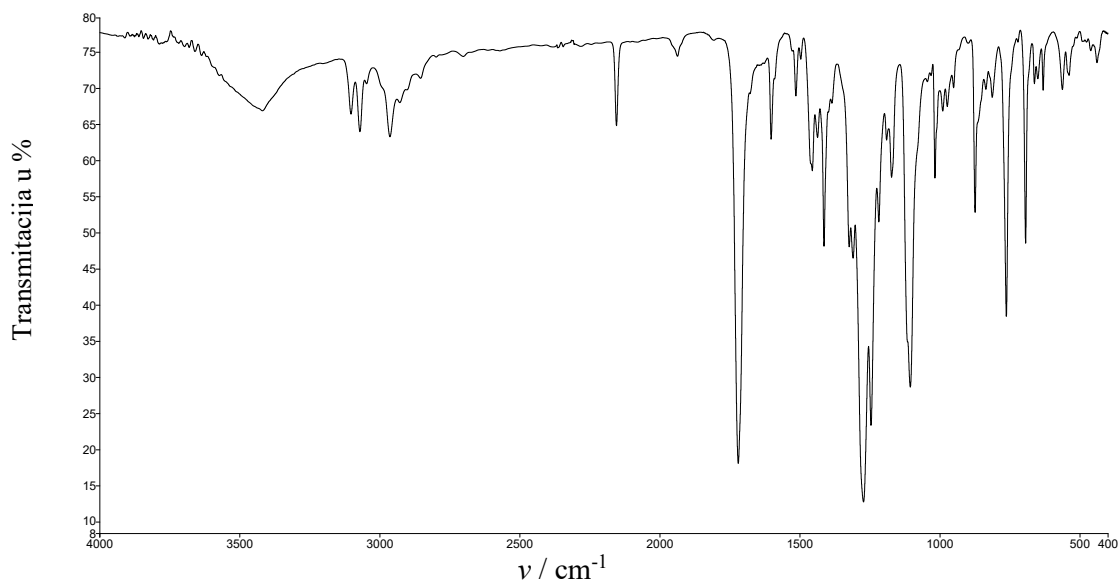
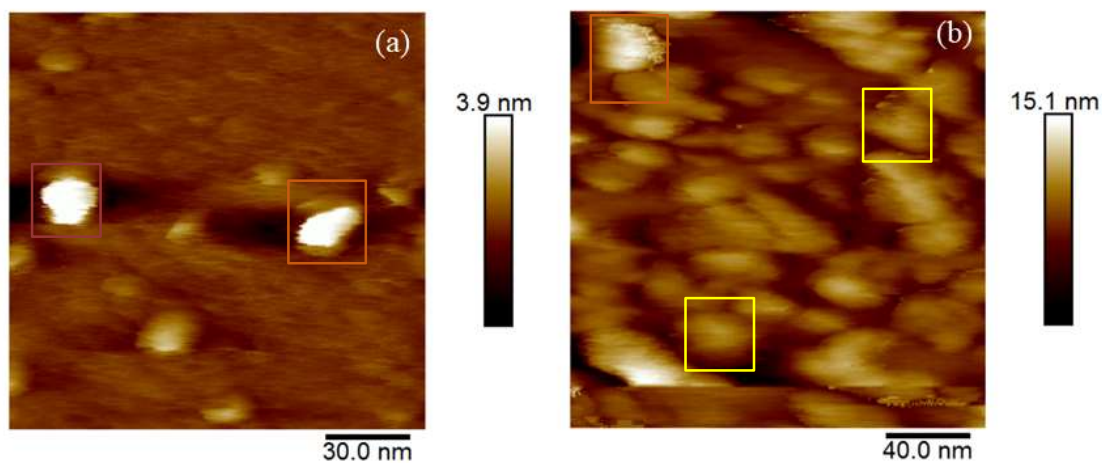
§ 8. DODATAK



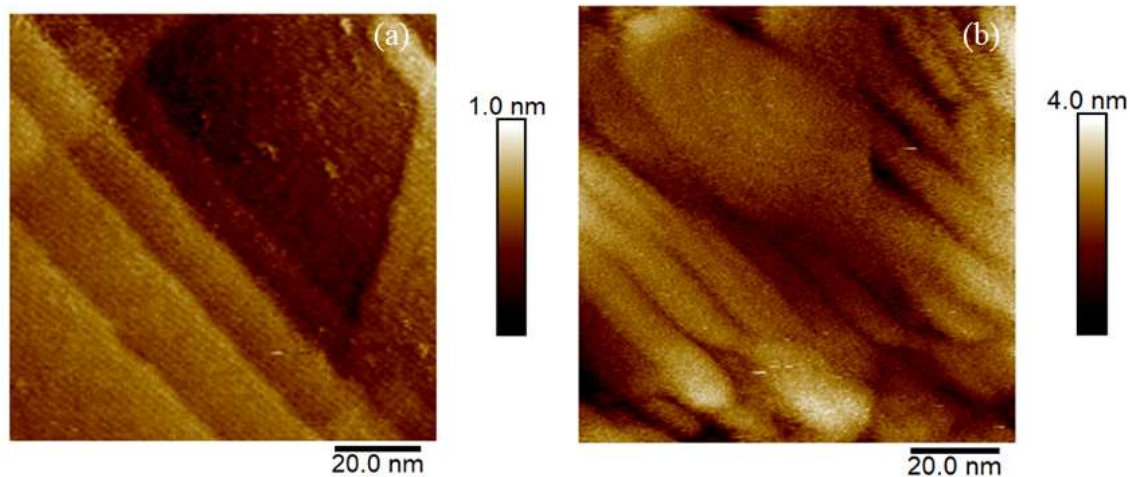
Prilog 1. FT-IR spektar spoja **3a**.



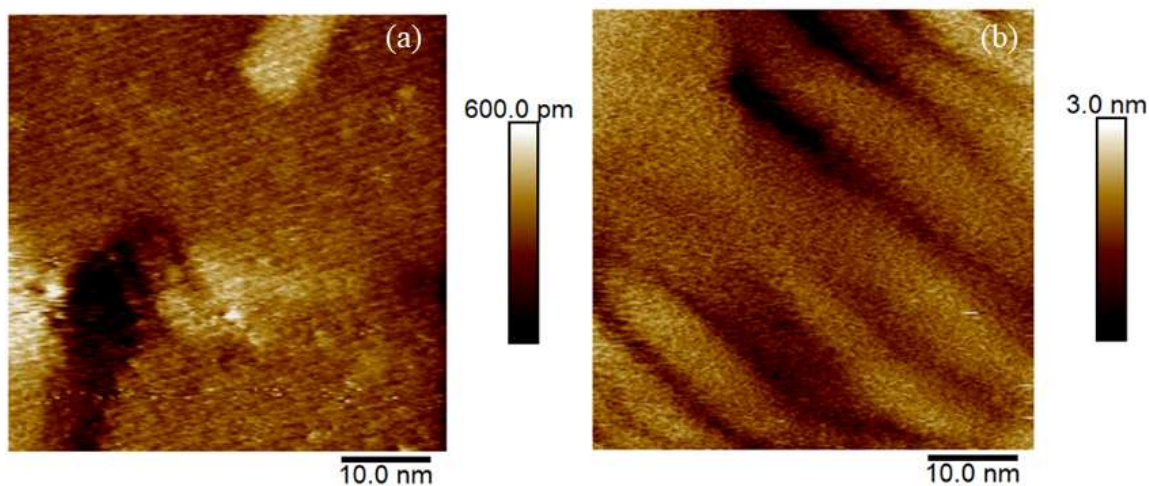
Prilog 2. FT-IR spektar spoja **3b**.

Prilog 3. FT-IR spektar spoja **3**.

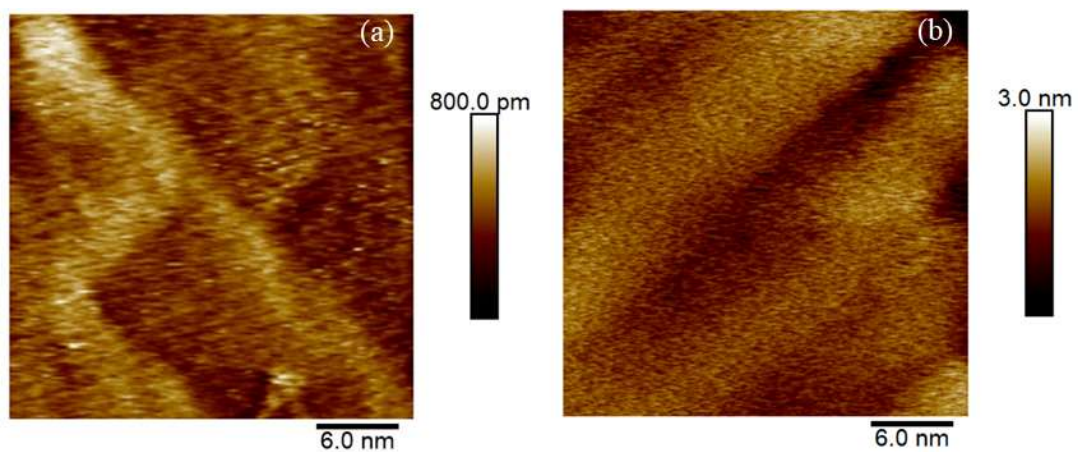
Prilog 4. 200 nm × 200 nm AFM slike slojeva spoja **3** na Au (111) prije (a) i nakon izlaganja (b) površine supstrata otopini monomera 1,4-dinitrozobenzena. Nastali višeslojevi oligomera 1,4-dinitrozobenzena su označeni žutim okvirom. Visoke izbočine, bijele točke, označene narančastim okvirom, koje se opažaju na površini supstrata zlata (111) nakon adsorpcije molekula pripisuju se pripremi i kvaliteti podloge zlata (111) te mogućoj kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima.



Prilog 5. 100 nm $\times$ 100 nm STM slike slojeva spoja **3** na Au (111) prije (a) i nakon izlaganja (b) površine supstrata otopini monomera 1,4-dinitrozobenzena.



Prilog 6. 50 nm $\times$ 50 nm STM slike slojeva spoja **3** na Au (111) prije (a) i nakon izlaganja (b) površine supstrata otopini monomera 1,4-dinitrozobenzena.



Prilog 7. $30\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ STM slike slojeva spoja **3** na Au (111) prije (a) i nakon izlaganja (b) površine supstrata otopini monomera 1,4-dinitrozobenzena.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Ana Mihanović
Datum rođenja: 29. rujna 1987.
Mjesto rođenja: Livno, BiH

Obrazovanje

1994. – 2002. Osnovna škola Bogumila Tonija u Samoboru
2002. – 2006. Opća gimnazija A. G. Matoša u Samoboru
2006. – 2010. Preddiplomski studij Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu
2010. – 2012. Diplomski studij Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu
2014. – 2015. Program za stjecanje nastavničkih kompetencija na Hrvatskom Katoličkom Sveučilištu u Zagrebu
2017. – danas Doktorski studij kemije Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu, grana: organska kemija

Radno iskustvo

2014. – 2016. Zdravstveno učilište u Zagrebu
2015. 18. gimnazija u Zagrebu
2016. – danas Škola primijenjene umjetnosti i dizajna u Zagrebu
2016. – danas Učilište za cestovni promet u Zagrebu
2021. – danas UČIONICA, obrt za intelektualne usluge u Samoboru

Članstvo

Hrvatsko kemijsko društvo

Popis znanstvenih radova

1. A. Maganjić, I. Šolić, S. Milovac, I. Halasz, I. Biljan, H. Vančik, *J. Phys. Org. Chem.*, **27** (2014) 177-182.
2. G. Gallo, A. Mihanović, I. Rončević, R. Dinnebier, H. Vančik, *Polymer* **214** (2021) 123235