

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KEMIJSKI ODSJEK

Nataša Burić

Kemijski seminar I
Kontrola kemijskih reakcija na površinama

prema radu

*Controlling a Chemical Coupling Reaction on a Surface: Tools
and Strategies for On-Surface Synthesis*

S. Clair, D. G. de Oteyza, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 4717–4776.

Zagreb, 2020.

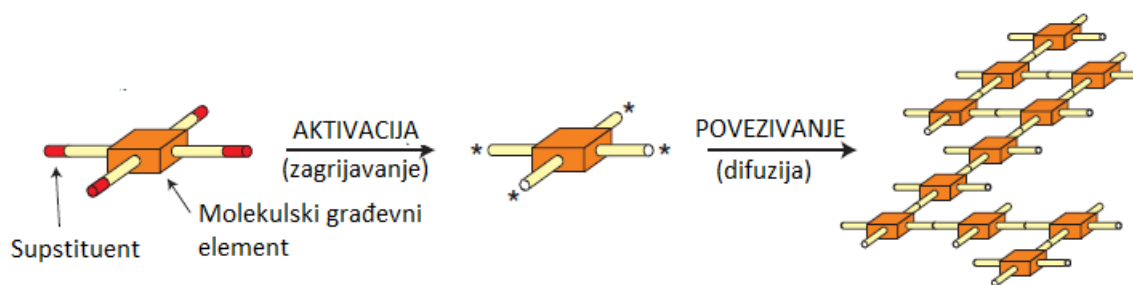
Sadržaj

1. Uvod	3
2. Temeljni aspekti reakcija na površinama	4
2.1. Glavni tipovi kemijskih reakcija na površinama	4
2.2. Karakterizacija	6
3.1. Kontrola reakcijskih uvjeta	7
3.1. Prekursor	7
3.1.1. Simetrija prekursora	7
3.1.2. Veličina prekursora	8
3.1.3. Sterički faktori	9
3.1.4. Sekvencijalno povezivanje	10
3.2. Supstrat	12
3.2.1. Priroda supstrata	12
3.2.2. Kristalografska orijentacija supstrata	14
3.2.3. Moduliranje (rekonstruiranje) supstrata	15
3.3. Ostali načini kontrole	17
3.3.1. Dodatak vanjskog metala	17
3.3.2. Utjecaj kinetike, termodinamike i pokrivenosti površine	19
4. Zaključak	26
Literatura	27

1. Uvod

Reakcije koje se događaju u otopinama su klasičan i najuobičajeniji pristup kod sinteze novih spojeva. Međutim, reakcije se mogu izvoditi i na druge načine, npr. reakcije u čvrstom stanju, reakcije među fazama, interkalacijske reakcije, reakcije krutina-plin i slično. Jedna od korisnih metoda pripreme su i reakcije koje se događaju na površinama. Reakcije na površinama (dvodimenzijske reakcije) su zanimljive jer omogućavaju pripravu definiranih, uređenih struktura i time predstavljaju važno područje moderne nanotehnologije. Osim same izvedbe, ove reakcije razlikuju se od klasičnih kemijskih reakcija i po načinima karakterizacije produkata, praćenja tijekom reakcije te kontrole reakcijskih uvjeta u svrhu dobivanja željenog produkta.¹

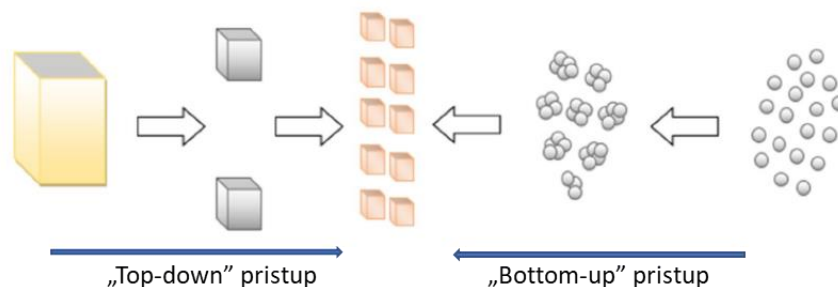
Prvi radovi vezani za reakcije na površinama pojavljuju se od kraja 90-ih, no pravi procvat doživljavaju nakon rada Grilla i suradnika² 2007. godine u kojem je prikazano dobivanje različitih kovalentnih motiva, koristeći molekulske građevinske elemente (prekursore) koji su mono-, di- ili tetra- supstituirani (slika 1). Nakon tog značajnog rada broj znanstvenih publikacija koje pokrivaju ovo područje je u stalnom porastu, a bitan naglasak stavlja se na kontrolu površinskih kemijskih reakcije u svrhu dobivanja željenih produkata u visokom stupnju uređenosti. U ovom seminarskom radu bit će obrađeni osnovni načini kojima se mogu provoditi kontrole kemijskih reakcija na površinama.



Slika 1. Shematski prikaz dobivanja 2D kovalentne mreže povezivanjem molekula prekursora na površini.

2. Temeljni aspekti reakcija na površinama^{1,3}

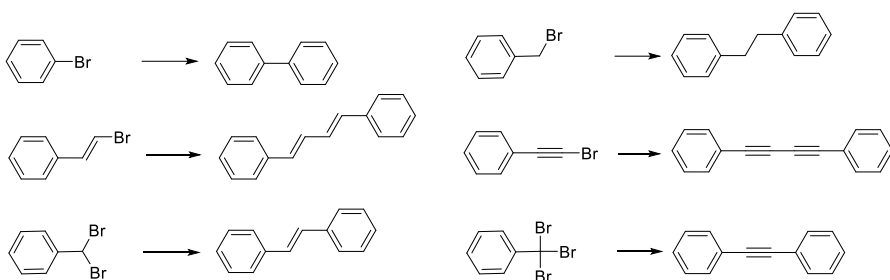
Reakcije na površinama u mnogočemu se razlikuju od konvencionalnih kemijskih reakcija. Reaktivne molekule (prekursori) se prvo u monosloju nanose (deponiraju) na nosače (supstrate). Supstrati su uglavnom metalne podloge, ali mogu biti i neki drugi materijali kao primjerice grafit ili poluvodiči. Deponiranje prekursora na supstrate uglavnom se provodi evaporacijom molekula prekursora u uvjetima visokog vakuuma i/ili visoke temperature. Nakon deponiranja inicira se kovalentno povezivanje molekula prekursora, uglavnom procesom zagrijavanja, a to je moguće postići i drugim načinima kao npr. fotokemijski ili pomoću vrha sonde pretražnog mikroskopa. Takav način sinteze zove se još i „*bottom-up*“ tehnika, koja za razliku od „*top-down*“ tehnike podrazumijeva stvaranje uređenih nanostrukture počevši od pojedinačnih molekula kao građevinskih jedinica (slika 2).



Slika 2. „*Bottom-up*“ i „*top-down*“ pristup pripreme nanostrukture.

2.1. Glavni tipovi kemijskih reakcija na površinama^{1,4}

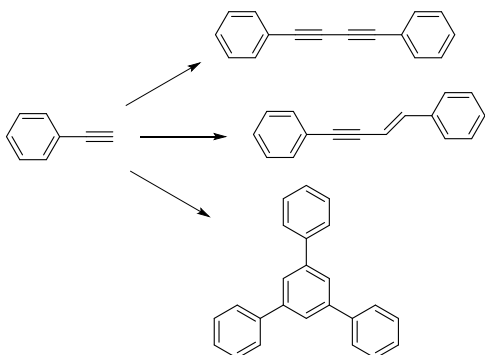
Neke reakcije koje se odvijaju na površinama do sada su prepoznate kao posebno efikasne zbog svoje visoke ponovljivosti u zadanim reakcijskim uvjetima. Na prvome mjestu tu su reakcije povezivanja uz dehalogeniranje, tzv. **Ullmannove reakcije** koje se uspješno primjenjuju s aril-, alkil-, alkenil- i alkinil- halogenidima, a upotrebom dihalogeniranih ili trihalogeniranih ugljikovih atoma moguće je pripremiti produkte istovrsne kondenzacije (*homocoupling*) s dvostrukim i trostrukim vezama (shema 1). Kod reakcija koje se događaju u otopinama Ullmannovo povezivanje zahtijeva prisustvo katalizatora (najčešće Cu) te povišenu temperaturu.



Shema 1. Primjeri Ullmannove kondenzacije.

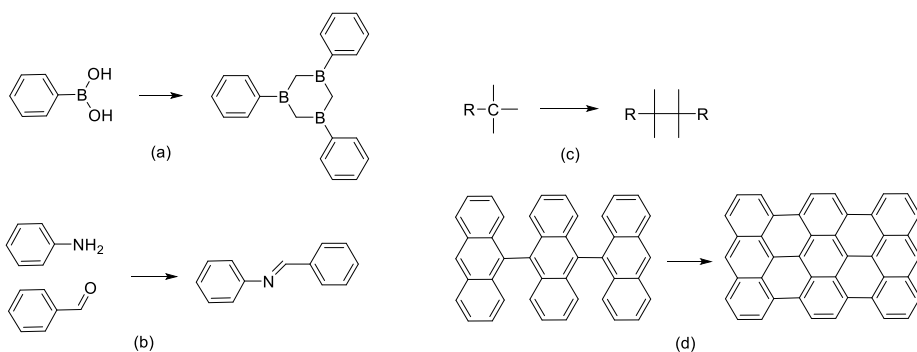
Daljnji tip reakcija koji se uspješno provodi na površinama je povezivanje terminalnih alkina ili tzv. **Glaserove reakcije** gdje postoji široki raspon često kompetitivnih reakcijskih puteva (shema 2). Osim očekivanog simetričnog produkta s dvije trostruke veze mogu nastati produkti uslijed aromatizacije te produkti s konjugiranom dvostrukom i trostrukom vezom. Kod reakcija koje se događaju u otopinama Glaserovo povezivanje najčešće se odvija uz prisustvo bakrovih soli.

Ako organski spoj uz terminalnu trostruku vezi sadrži i halogeni atom, Ullmannovo i Glaserovo povezivanje često su kompetitivne reakcije. Tada je moguća i Sonogashirina reakcija u kojoj dolazi do unakrsnog povezivanja terminalnog alkina s organskim halogenidom.



Shema 2. Primjer Glaserove kondenzacije.

Ostale reakcije na površinama, prikazane na shemi 3, koje imaju dobru ponovljivost su kondenzacija derivata borne kiseline, dobivanje imina kondenzacijom aldehida i amina, reakcije izravne C–H aktivacije arila ili alkila te reakcije intramolekulske kondenzacije.



Shema 3. (a) Kondenzacija derivata borne kiseline; (b) izravna C–H aktivacija; (c) kondenzacija aldehida i amina; (d) intramolekulska kondenzacija.

2.2. Karakterizacija^{1,4}

Značajne razlike između konvencionalne kemijske sinteze i sinteze na površinama postoje i u tehnikama praćenja reakcija i karakterizaciji produkata. U tu svrhu koriste se različite mikroskopske i spektroskopske tehnike koje u prvome redu uključuju pretražne mikroskope sa sondom. Najviše su u uporabi dvije vrste mikroskopa. Prvi je pretražni mikroskop s tuneliranjem (STM, *Scanning Tunneling Microscope*) koji ima oštar vrh od vodljivog materijala (metala ili ugljikove nanocijevi) pomoću kojeg pretražuje površinu. Pomicanjem vrha duž površine dolazi do efekta tuneliranja i na taj način mikroskop stvara sliku površine. Za razvoj ovog mikroskopa Gerd Binnig i Heinrich Rohre dobili su 1986. godine Nobelovu nagradu za fiziku. Druga vrsta mikroskopa je mikroskop atomskih sila (AFM, *Atomic Force Microscope*) koji jemikroskop vrlo visoke rezolucije te omogućava vizualizaciju na atomskoj razini.

U širokoj uporabi su i neke druge spektroskopske tehnike koje se temelje na fotoelektronskoj apsorpciji (XPS/UPS) kao i apsorpciji X zraka (XAS/NEXAFS) te potom masena (TDS/TPD) i vibracijska spektroskopija (HERELSS/Raman). Za praćenje tijekom reakcija na površinama uglavnom se koristi rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) kojom se mogu promatrati kemijske veze unutar kovalentno vezanih struktura. Tehnika fina struktura rendgenske apsorpcije blizu ruba (NEXAFS, *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*) može dati uvid u promjene elektronskih osobina između reaktanata i nastalog produkta mjerenjem rezonancije elektronskog prijelaza između osnovnog stanja i prazne

molekulske orbitale. Signal ne ovisi samo o razlici energija između orbitala, već i o usmjerenosti i polarizaciji orbitala.

Sljedeća tehnika koja se koristi za praćenje reakcija je ultraljubičasta fotoemisijnska spektroskopija (UPS, *Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*) s angularnom rezolucijom (ARPES, *Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy*). Tehnika daje informacije o elektronskim svojstvima materijala u svakom koraku nastajanja kemijske veze, odnosno o brzini i smjeru te načinu raspršivanja elektrona.

Vibracijskom spektroskopijom (HREELS, *High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*) moguće je vidjeti razlike u veoma malim gubicima energije elektrona, a kao alternativa ovoj analitičkoj tehnici koristi se i Ramanova spektroskopija čija je prednost što ne zahtijeva uvjete visokog vakuuma te je to neinvazivna tehnika.

Kao nadopuna navedenim analitičkim tehnikama koriste se i teorijski računi od kojih se najčešće koristi metoda koja se temelji na teoriji funkcionala gustoće (DFT, *Density Functional Theory*). Također se koriste i druge vrste simulacije kao npr. molekulska dinamika ili Monte Carlo. Navedene računalne metode korisne su kao potvrda eksperimentalno dobivenih zapažanja, a mogu se koristiti i u svrhu predviđanja ponašanja sustava.

3.1. Kontrola reakcijskih uvjeta

3.1. Prekursor

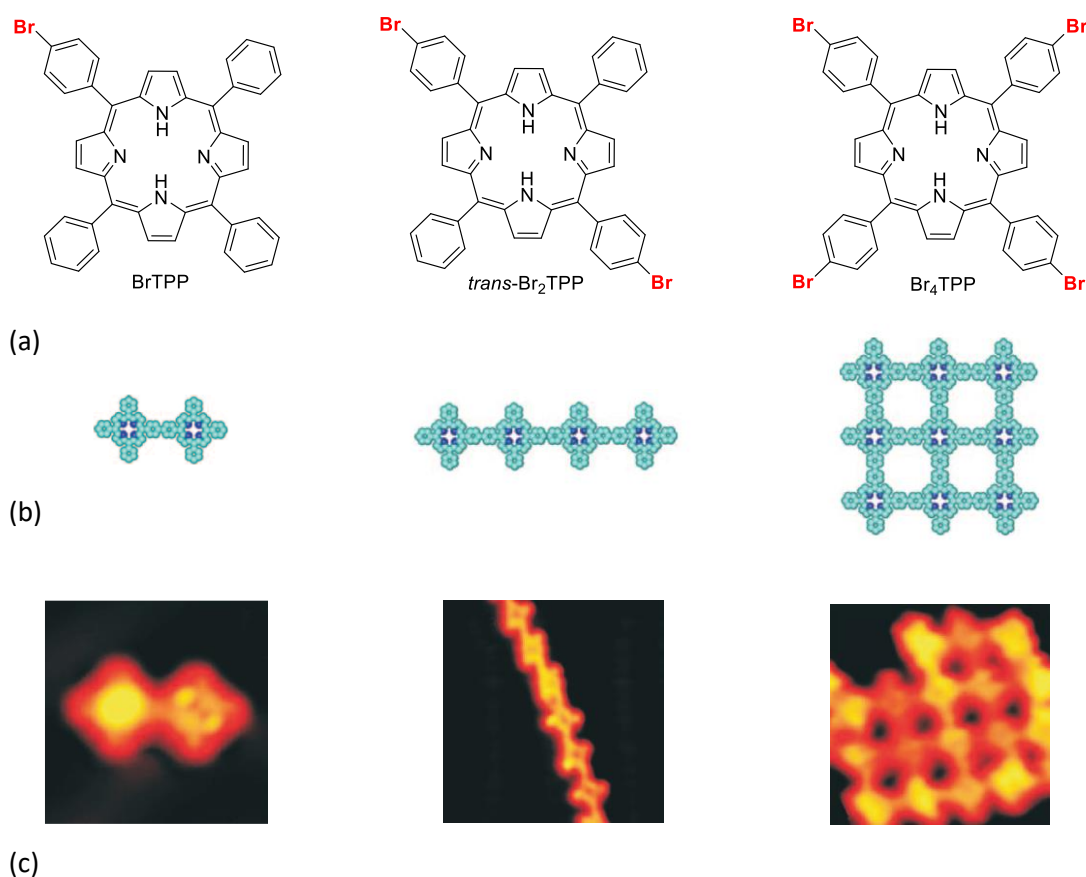
Dizajnom prekursora može se utjecati na veličinu i simetriju očekivane kovalentne mreže, kao i na reakcijski put, pri čemu mogu nastati različiti produkti.

3.1.1. Simetrija prekursora

Simetrija prekursora izravno je povezana sa simetrijom dobivenih kovalentnih mreža. U već spomenutom radu Grilla i suradnika² kao prekursori korišteni su mono- (BrTPP), di- (*trans*-Br₂TPP) i tetra- (Br₄TPP) supstituirani brom tetrafenilporfirini prikazani na slici 3(a) pri čemu se koristila Au(111) podloga. Broj Br supstituenata predstavlja broj reaktivnih mjesta i na taj

način određuje nastale kovalentne motive prikazane na slici 3(b). Obzirom na broj Br atomom nastaje dimer (0D), lanac (1D) ili kovalentna mrežu (2D).

Eksperiment je proveden na dva načina. U prvom načinu molekule prekursora prvo su deponirane na površinu supstrata, a potom termički aktivirane. U drugom načinu molekule su aktivirane već prilikom evaporacije te potom deponirane na supstrat (podlogu) na sobnoj temperaturi, a onda podvrgnute termičkoj difuziji. Prvom metodom dobivene su bolje uređene kovalentne strukture što je objašnjeno smanjenom mobilnošću i difuzijom već spojenih prekursora dobivenih aktivacijom prije samog nanošenja na supstrat. Na slici 3(c) prikazane su STM snimke dobivenih produkata.

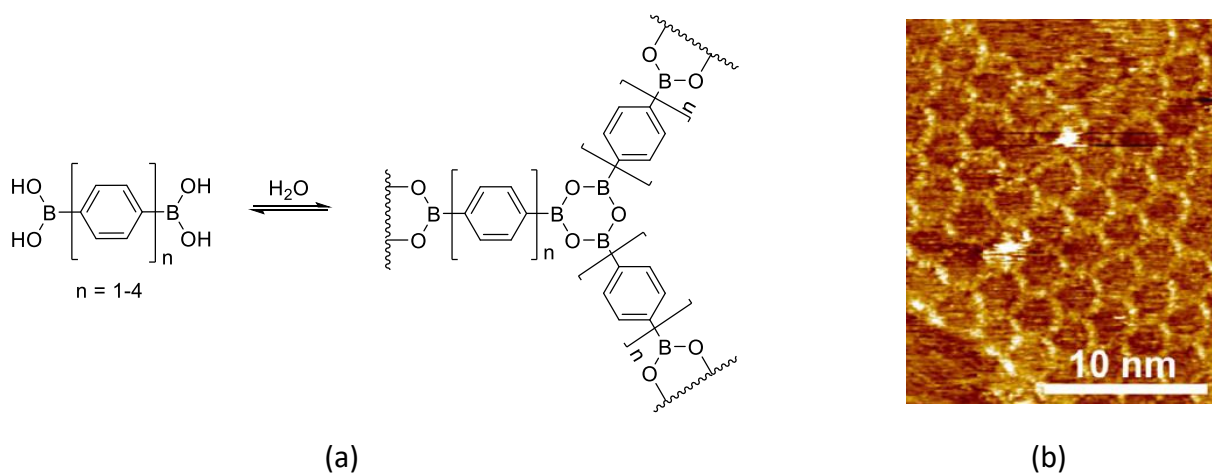


Slika 3. (a) Molekule prekursora; (b) motivi dobiveni reakcijama na Au(111) supstratu; (c) STM snimke dobivenih produkata.

3.1.2. Veličina prekursora

Veličinom prekursora moguće je utjecati na poroznost dobivene kovalentne mreže. Prekursori različite veličine, ali jednake geometrije i simetrije mogu biti korišteni za pripremu

mreža srodnih topologija koje se međusobno razlikuju u veličini i volumenu pora (izoretikularna kemija)⁵. Takav primjer prikazan je kondenzacijom derivata serije analoga 1,4-benzendiborne kiseline⁶ koji se međusobno razlikuju po broju fenilnih jedinica ($n = 1-4$), slika 3. Kao supstrat korišten je grafit (HOPG, *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*). U blago reverzibilnim uvjetima (uz prisustvo male količine vode) postignuto je ujednačenje između kinetičke i termodinamičke ravnoteže te su dobivene heksagonalne 2D kovalentne mreže s parametrima rešetke od 1,5 nm ($n = 1$) do 3,8 nm ($n = 4$) te odgovarajućim veličinama pora od 1,0 nm do 3,2 nm. Najuređenije strukture pri sobnoj temperaturi opažene su kod kondenzacije terfenildiborne kiseline ($n = 3$). Manje uređene 2D mreže primijećene su kod kvaterfenildiborne kiseline ($n = 4$), što je objašnjeno manjom pokretljivošću većih prekursora pri sobnoj temperaturi. Kod 1,4-benzendiborne kiseline ($n = 1$) kao i kod bifenildiborne kiseline ($n=2$) nisu zamijećeni stabilni uređeni monoslojevi, što je objašnjeno slabom interakcijom između ovih manjih molekula i supstrata.

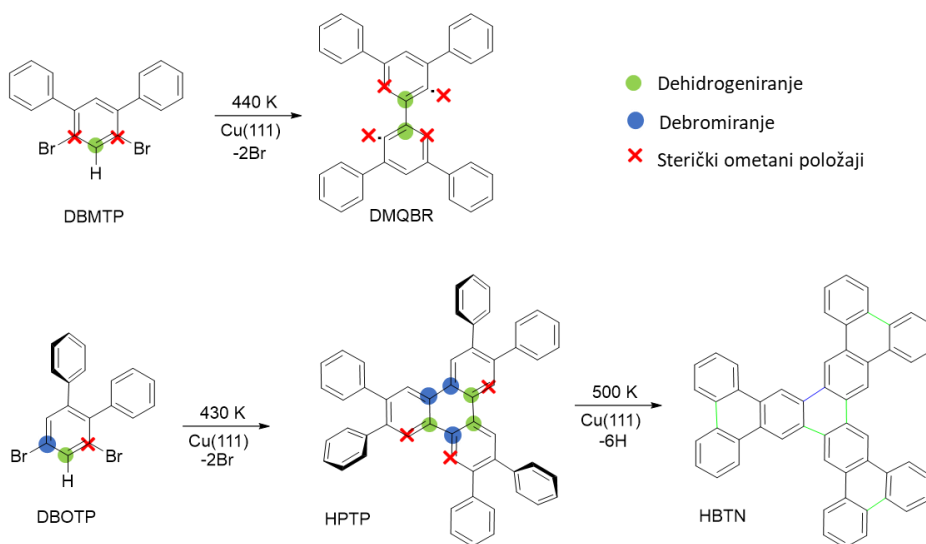


Slika 4. (a) Shematski prikaz kondenzacije prekursora; (b) STM snimka heksagonalne 2D kovalentne mreže terfenildiborne kiseline ($n = 3$).

3.1.3. Sterički faktori

Selektivnost reakcija na površinama moguće je kontrolirati i uvođenjem nereaktivnih skupina u molekule prekursora sa svrhom stvaranja steričkih smetnji te na taj način selektivno aktivirati željena reakcijska mjesta. U radu Fana i suradnika⁷ prikazana je visokoselektivna aktivacija C–H veze prekursora dibromiranih *ortho*- i *meta*- terfenila (DBOTP i DBMTP) na

Cu(111) supstratu (shema 4). Fenilni supstituenti sterički su blokirali Ullmannovo povezivanje na C–Br položajima te reakciju usmjerili prema povezivanju uslijed dehidrogeniranja. Kod DBMTP prekursora oba položaja na kojima bi moglo doći do povezivanja uslijed gubitka broma sterički su ometana i stoga regioselektivno u visokom iskorištenju nastaje isključivo 5',5''-difetil-*meta*-kvaterfenilni biradikal (DMQBR), shema 4(a). U slučaju prekursora DBOTP, u kojem je samo jedan položaj sterički ometan, aktivacijom na 430 K dolazi do Ullmannovog i C–C povezivanja uslijed dehidrogenacije i nastajanja trimera 2,3,6,7,10,11-heksafenil-trifenilena (HPTP), shema 4(b). Daljnjim zagrijavanjem HPTP primijećeno je nastajanje planarnog produkta - heksabenz[a,c,k,m,u,w]trinaftalena (HBTN).



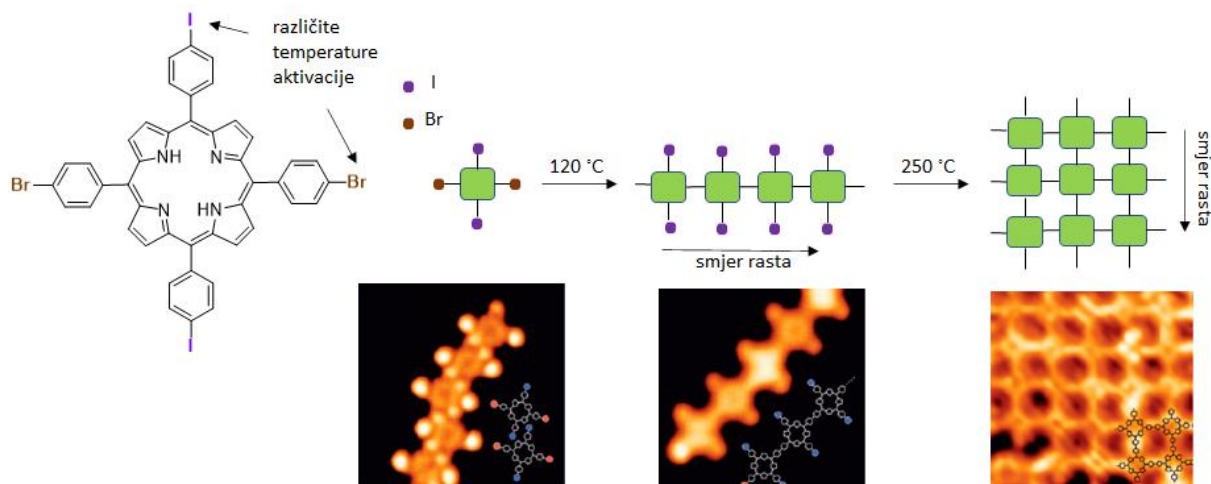
Shema 4. (a) Dehidrogenirajuće povezivanje zbog steričkih smetnji Ullmannovog povezivanja; (b) Ullmannovo i dehidrogenirajuće povezivanje.

Također, primijećena je viša aktivacijska barijera ciklodehidrogenirajućeg C–C povezivanja u odnosu na željeno dehidrogenirajuće povezivanje. Proučavajući i uspoređujući ponašanje *meta*-trifenila i *meta*-arina na Cu(111) supstratu te uz pomoć DFT računa, pokazano je da je tome razlog kemisorpcija *meta*-arina formiranih uslijed deponiranja brom-arena na Cu(111) površinu.

3.1.4. Sekvencijalno povezivanje

Prilikom stvaranja kovalentnih mreža na površinama cilj je dobiti definirane strukture visokog stupnja uređenosti sa što manje defekata. Nastajanje više nukleacijskih centara te smanjena

difuzija malih oligomernih molekula negativno utječe na proces rasta polimernih struktura. Kako bi se izbjegli takvi efekti uvedena je strategija sekvencijalnog, odnosno hijerarhijskog rasta. Strategija se zasniva na tome da se prekursori funkcionaliziraju s više reaktivnih skupina koje imaju znatno različite temperature aktivacija. Time se postiže da u prvom reakcijskom stupnju iz malih oligomernih molekula nastaju intermedijeri srednje veličine čime se mogu smanjiti topologijski defekti.¹



Slika 5. Sekvencijalno povezivanje molekula porfirina.

U radu Grilla i suradnika⁸ molekula porfirina derivatizirana je halogen-fenilima tako da se dva bromova i dva jodova atoma međusobno nalaze u linearnoj *trans*-konfiguraciji (slika 4). S obzirom da su disocijacijske energije Ph-Br i Ph-I različite, može se postići selektivna aktivacija takvog prekursora. Zagrijavanjem na 120 °C doseže se prva aktivacijska energija pri čemu nastaju paralelni 1D lanaci uslijed disocijacije atoma joda. Na temperaturi od 200 °C do 250 °C 1D lanci prelaze u 2D strukture zbog disocijacije atoma broma.

Istim postupkom kada se kao prekursor koristi istovrsni tetrasupstituirani Br derivat nema sekvencijalnog povezivanja te dolazi do formiranja 2D struktura u jednom koraku, ali tako dobivene kovalentne mreže su niže uređenosti i nižeg dosega.

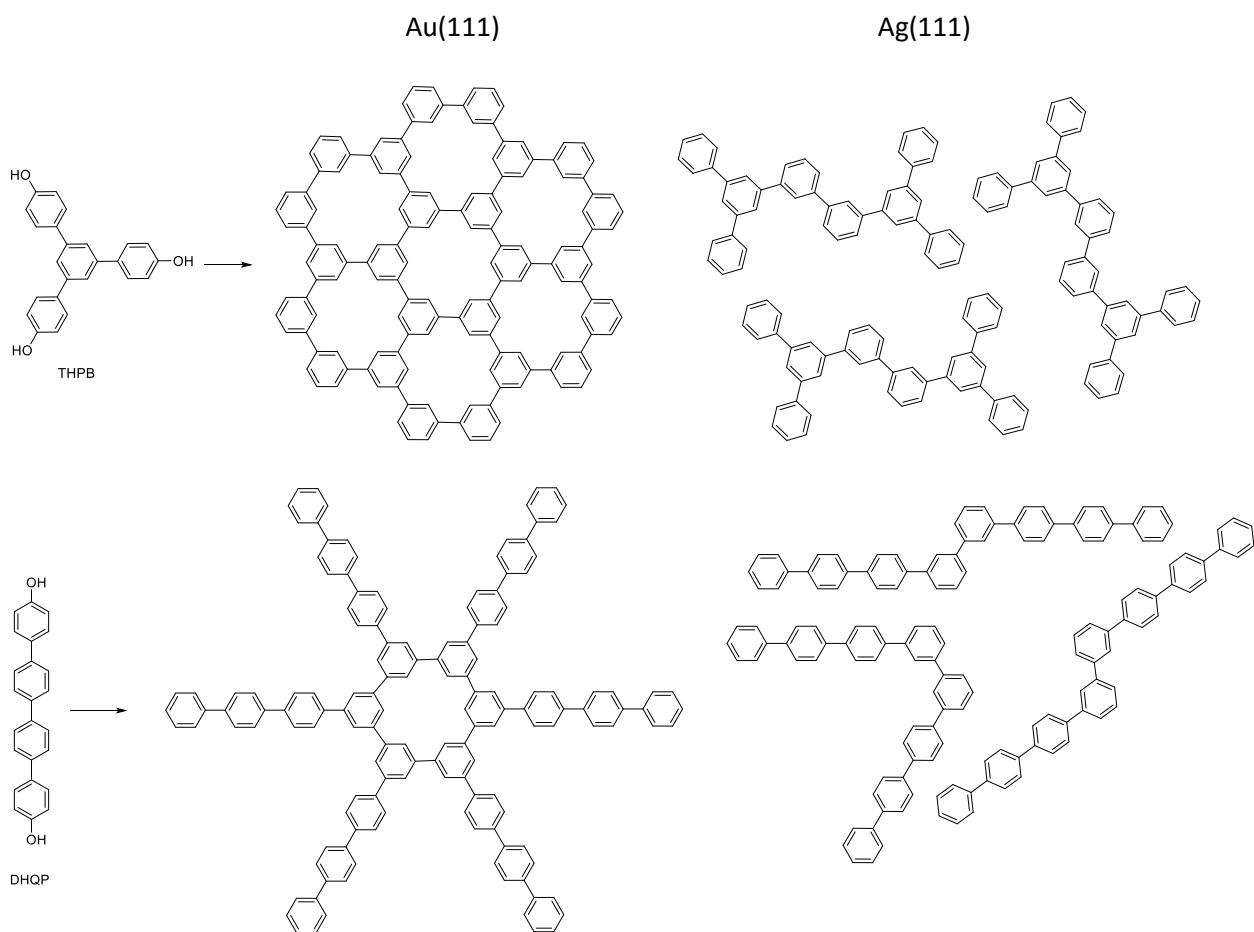
3.2. Supstrat

Odabir supstrata prilikom provedbe reakcija na površinama bitan je jer može utjecati na tijek reakcija. Osim same kemijske prirode supstrata važna je i njegova kristalografska orijentacija, a supstrati se mogu i modulirati (rekonstruirati) te na taj način također utjecati na tijek reakcije.

3.2.1. Priroda supstrata

Kao supstrati uglavnom se koriste metalne podloge (najčešće Cu, Ag, Au), potom HOPG (grafit) te Co, Pt, Pd i neki izoalatori. Priroda supstrata može utjecati na reaktivnost prekursora formirajući stabilne intermedijere, na selektivnost i na reakcijski put. U pravilu se utjecaj prirode supstrata povezuje s jačinom interakcija s molekulskim monoslojem prekursora. Interakcije su uglavnom slabije s Au supstratima, a jače s Ag i Cu supstratima. Stupanj uređenosti dobivenih polimernih mreža rezultat je ravnoteže između difuzije i reaktivnosti prekursora, a te mreže se mogu modulirati prirodom supstrata.¹

Supstratom kontrolirana reakcijska selektivnost prikazana je na sljedećem primjeru. Provedena je *ortho*-selektivna C–H aktivacija s dva različita fenolna prekursora (THPB i DHQP) na dva različita supstrata - Au(111) i Ag(111).⁹



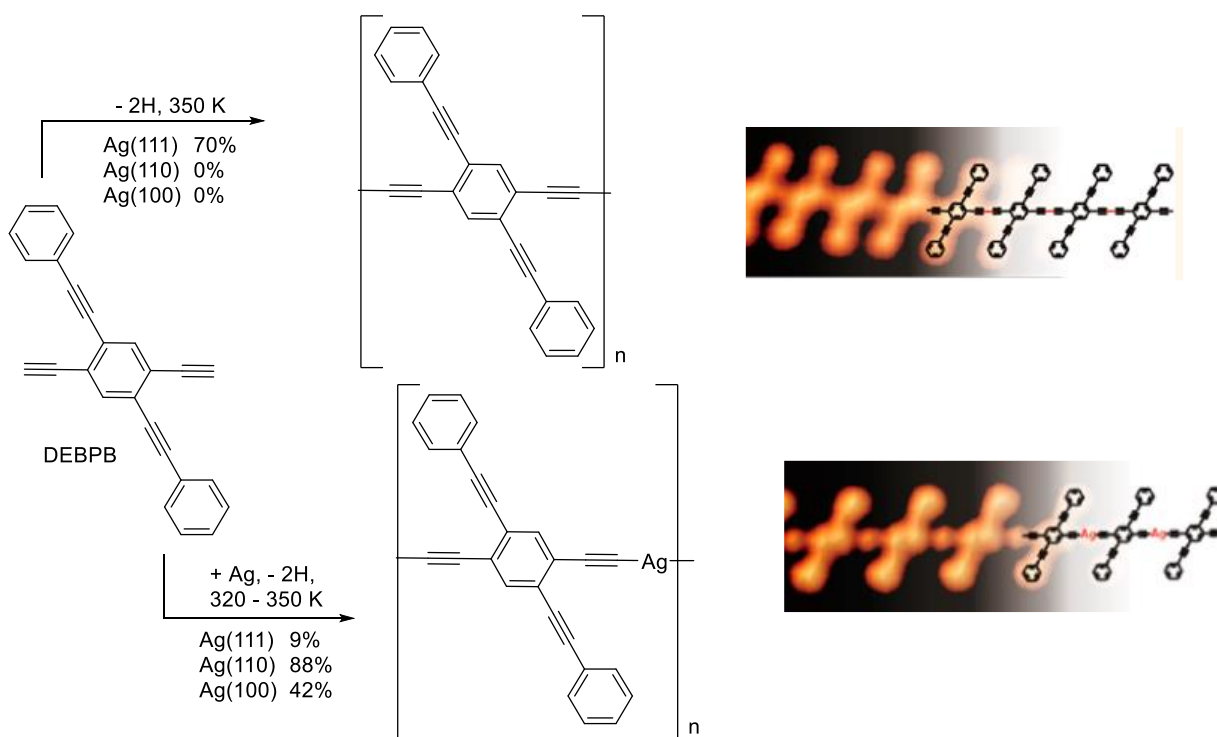
Shema 5. Različito ponašanje fenilnih derivata na Au(111) i Ag(111) supstratima.

Na Au(111) supstratu kod oba prekursora primijećena je diselektivna *ortho* C–H aktivacija obzirom na hidroksilnu skupinu, dok je na Ag(111) supstratu primijećena monoselektivna C–H aktivacija, a u oba slučaja dolazi i do deoksigeniranja (shema 5). Dobivanje različitih 2D struktura objašnjeno je različitim energijama aktivacija prvog i drugog dehidrogeniranja te deoksigeniranja na različitim supstratima. Tako na Ag(111) supstratu, za oba prekursora, reduktivno deoksigeniranje ima nižu energetska barijeru od drugog *ortho*-dehidrogeniranja, dok oba supstrata smanjuju energetska barijeru prvog *ortho*-dehidrogeniranja. U slučaju Au(111) supstrata energetska barijera drugog *ortho*-dehidrogeniranja niža je od energetske barijere deoksigeniranja.

3.2.2. Kristalografska orijentacija supstrata

Osim same prirode supstrata, kristalografska orijentacija supstrata također može imati važnu ulogu. Orijentacija supstrata izravno je vezana sa simetrijom površine: (111) – heksagonalno, (100) – kvadratno, (110) – pravokutno orijentirane podloge. O orijentaciji supstrat ovisi i koordinacijski broj atoma koji čine supstrat te njihova reaktivnost. Tako su supstrati (111) orijentacije najgušći i najinertniji, dok su supstrati orijentacije (110) najmanje gustoće i najreaktivniji.¹

Utjecaj orijentacije supstrata prikazan je na primjeru povezivanja terminalnih alkina prekursora 2,5-dietinil-1,4-bis(feniletinil)benzena (DEBPB) na različito orijentiranim supstratima Ag - (111), (110) i (100).¹⁰ Na supstratu Ag(111) primijećeno je nastajanje kovalentno povezanih 1D struktura kao posljedica Glaserove reakcije u 70 % iskorištenju, dok je na Ag(110) supstratu došlo do selektivne organometalne reakcije, odnosno formiranja 1D srebro-acetilidnih lanaca, u iskorištenju od 88%, a do Glaserovog povezivanja uopće nije došlo, shema 6.

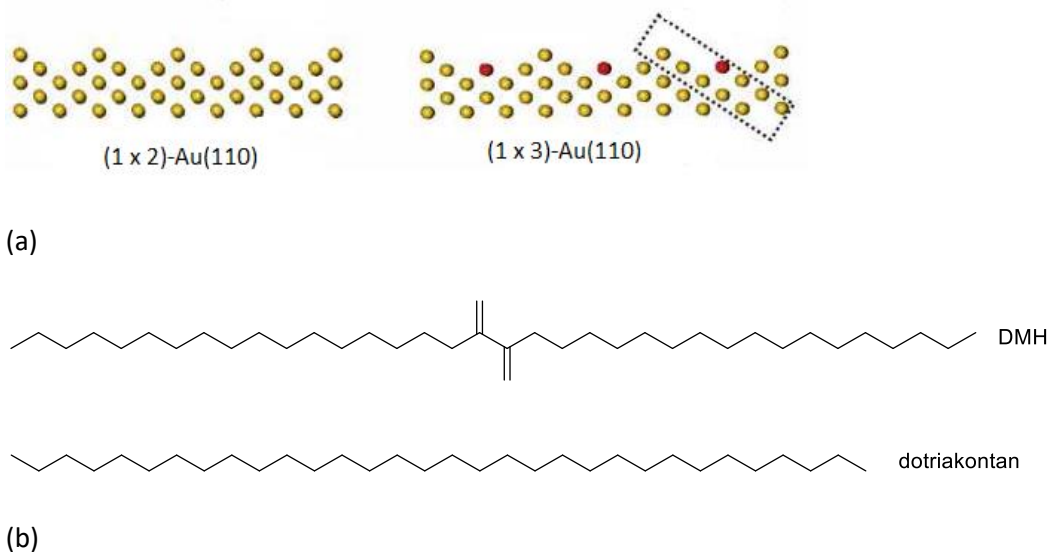


Shema 6. DEBPB prekursor na Ag supstratima različitih orijentacija.

Ponašanje prekursora na Ag(100) supstratu sličnije je Ag(110) supstratu, s obzirom da je zamijećeno dobivanje organometalnih 1D struktura, ali u manjem iskorištenju nego kod Ag(110) supstrata. Visoka selektivnost dobivanja organometalnih lanaca na Ag(110) supstratu objašnjena je time što površinska rešetka Ag(110) supstrata odgovara periodičnosti organometalnih lanaca pri čemu nastaje termodinamički stabilan produkt.

3.2.3. Moduliranje (rekonstruiranje) supstrata

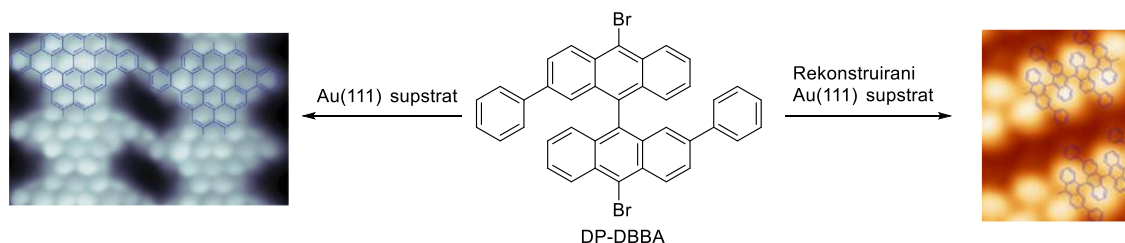
Površine supstrata mogu se modulirati odnosno rekonstruirati na različite načine. U radu iz 2018. godine¹¹ uspoređena je polimerizacija alifatskih lanaca na rekonstruiranom (1×3)-Au(110) supstratu u odnosu na (1×2)-Au(110) supstrat. (1×3)-Au(110) ima jedan red atoma Au više nego (1×2)-Au(110) (slika 6(a)). Upotrebom prekursora 18,19-dimetilidenheksatriakontana (DMH), koji ima po jednu metilidnu grupu sa svake strana alifatskog lanca, supstrat (1×2)-Au(110) može se na određenoj temperaturi prevesti u kvazi (1×3)-Au(110) supstrat. Također je pokazano da se (1×2)-Au(110) podloga može lokalno preinačiti u (1×3)-Au(110) izlaganjem niskoenergetskim elektronima (3,5eV - 33,6eV). Taj način rekonstrukcije podloge korišten je kod dotriakontana (C-32) kao prekursora. Oba prekursora (slika 6(b)) pokazala su veću reaktivnost na (1×3)-Au(110) rekonstruiranoj podlozi. Opažena razlika može se pripisati postojanju dodatnog reda atoma zlata u žlijebu (1×3)-Au(110). Eksperimentalni rezultati dodatno su potvrđeni DFT simulacijom.



Slika 6. (a) Bočni pogled na (1×2)-Au(110) i rekonstruirani (1×3)-Au(110) supstrat; (b) prekursori.

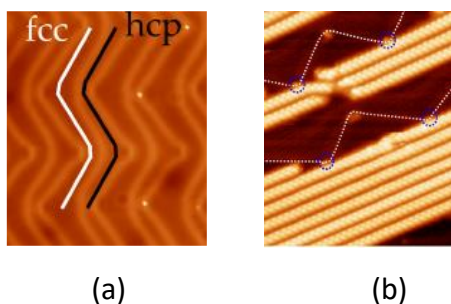
Nanostrukturiranjem supstrata također je moguće kontrolirati reakcije na površinama. Tako su se primjerice supstrati koji imaju vicinalne površine pokazali kao dobar predložak za dobivanje 1D polimernih struktura.¹ Vicinalne (stepenaste) površine dobivaju se rezanjem monokristala pod malim kutom u odnosu na površinu.

Takav primjer prikazan je radom Morena i suradnika¹² u kojem je kao supstrat poslužila rekonstruirana Au(111) površina u kojoj se plošno centrirana kubična rešetka izmjenjuje s gusto pakiranom heksagonalnom rešetkom, čime nastaje tzv. zig-zag površina supstrata. Kao prekursor je korišten derivat dibrom-difenil biantracena (DP-DBBA). Na tako moduliranom supstratu nastaju isključivo lančane strukture, uslijed Ullmannove polimerizacije prekursora. Poimerizacijom istog prekursora na Au(111) supstratu, koji nije moduliran, nastaje nanoporozni grafen¹³ jer nakon Ullmannove kondenzacije dolazi do ciklodehidrogeniranja, a potom i dehidrogenirajućeg unakrsnog povezivanja (shema 6).



Shema 7. Različite strukture produkata DP-DBBA prekursora na rekonstruiranom, odnosno nerekonstruiranom Au(111) supstratu.

Na rekonstruiranom supstratu dobiveni su grafenskih nanolančani polimera duljine i do 200 nm (slika 7(b)) čiji je nastanak objasnjen točkastom dislokacijom na svakom drugom vrhu takve zig-zag strukture (slika 7(a)), koja se ponaša kao nukleacijski centar.

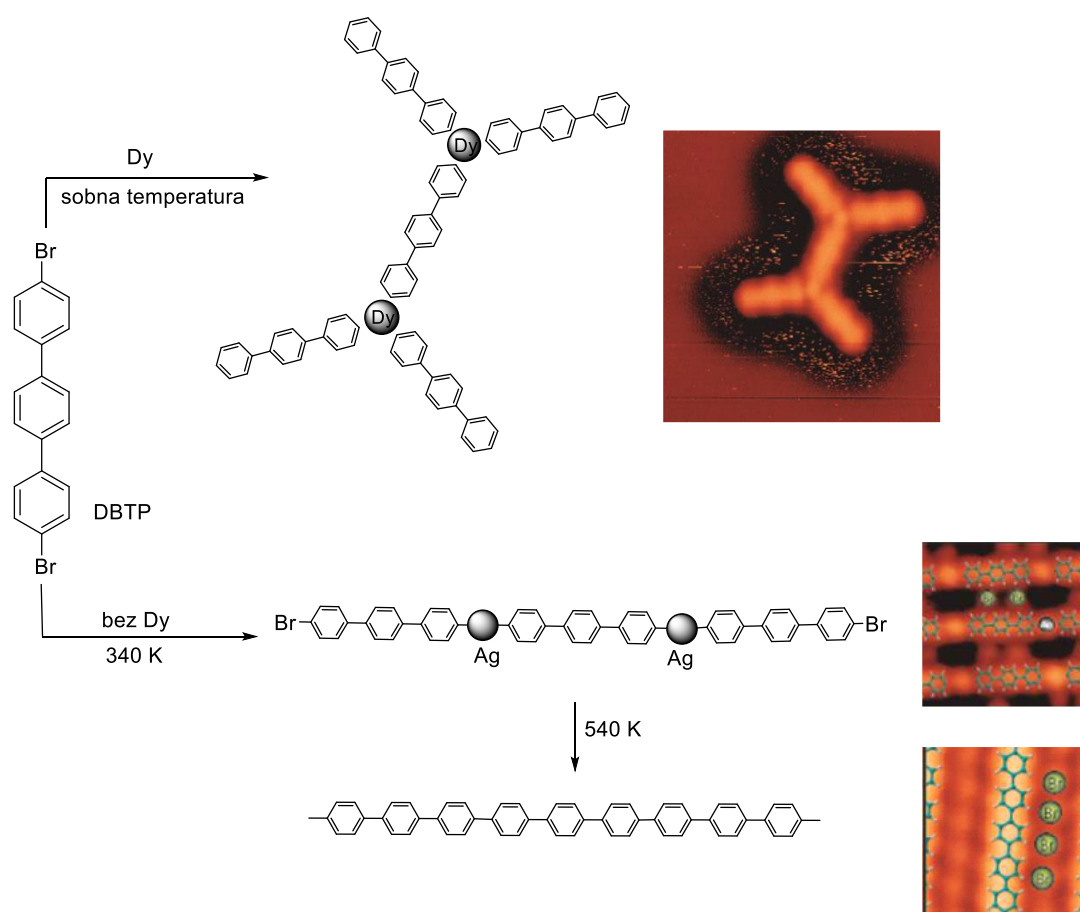


Slika 7. (a) Izgled rekonstruiranog Au(111) supstrata; (b) uređeni grafenski nano-polimerini lanci dobiveni na takvom supstratu.

3.3. Ostali načini kontrole

3.3.1. Dodatak vanjskog metala

Dodatkom vanjskog metala također je moguće usmjeriti tijek reakcije. Vanjski metal s jedne strane može smanjiti energiju aktivacije, a s druge strane može kompleksirati prekursor stvarajući metal-organske mreže i na taj način usmjeravati naknadne reakcije povezivanja prekursora, odnosno može djelovati kao katalizator ili biti predložak za reakcije kao dio uređene organometalne strukture.¹



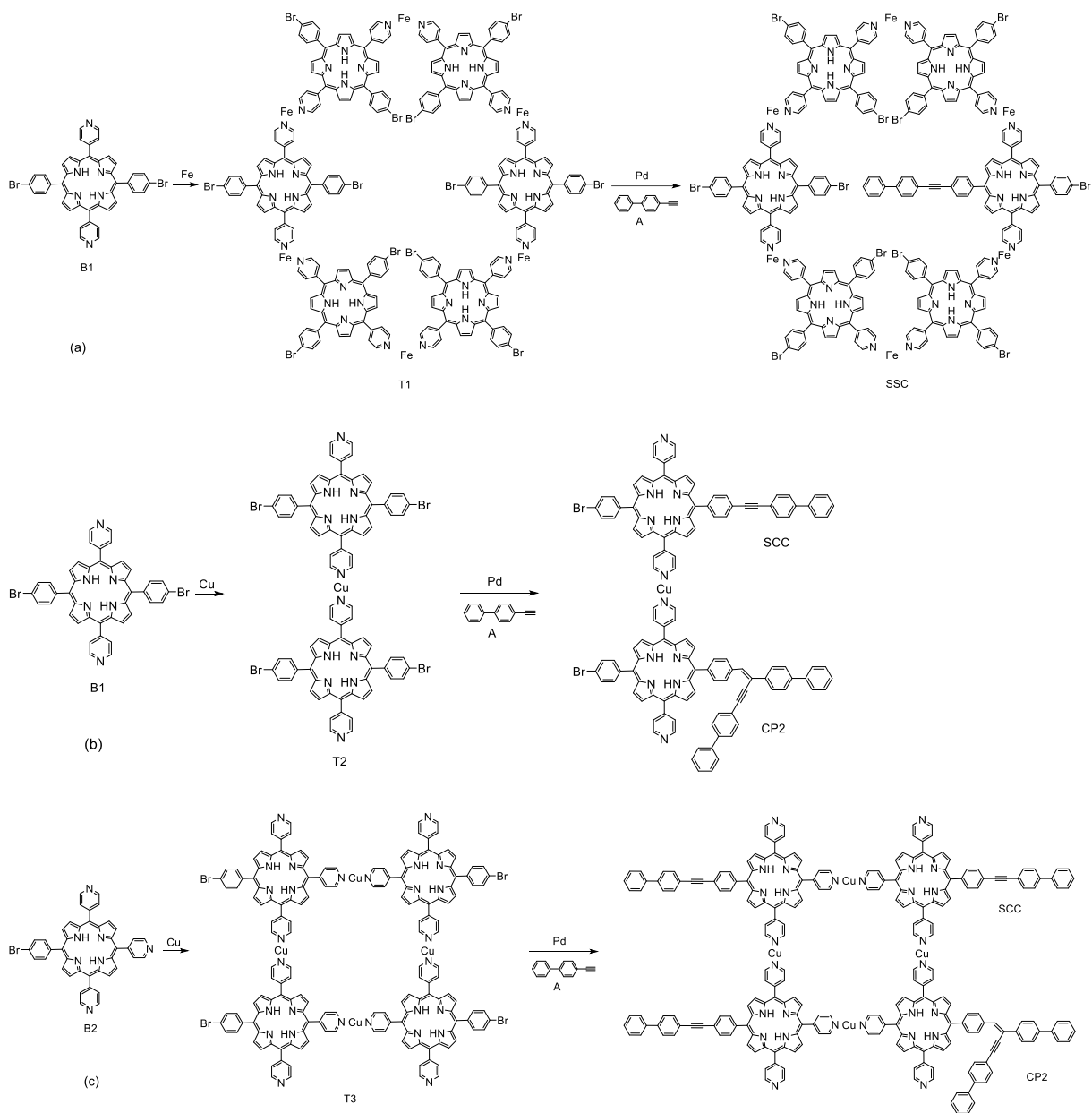
Shema 8. DBTP prekursor na Ag(111) supstratu sa i bez dodatka atoma Dy.

Provedena je studija dehalogeniranja 4,4''-dibromterfenila (DBTP) na Ag(111) supstratu sa i bez prisustva atoma Dy¹⁴, shema 8. Bez dodatka Dy tek na povišenoj temperaturi (340 K) dolazi do potpunog gubitka broma uz nastanak C–Ag–C organometalnih vrsta, a konačnim zagrijavanjem na 540 K dolazi do nastajanja kovalentnih C–C polimera. Deponiranje dovoljne

količine Dy atoma na već prethodno deponirane prekursore vodi do potpunog debrominiranja prekursora već na sobnoj temperaturi i nastanka C–Dy–C supramolekulskih struktura. Daljnjim zagrijavanjem primijećeno je pucanje C–Dy–C veza, ali ne i nastanak kovalentnih struktura. Tako je pokazano da atom Dy adsorbiran na površinu Ag(111) omogućava provođenje dehalogeniranja DBTP na sobnoj temperaturi, ali inhibira kovalentno povezivanje molekula.

Primjer kako takvi dodani atomi (*adatom*) mogu inhibirati istovrsnu kondenzaciju (*homocoupling*) pokazan je radom u kojem je provedena unakrsna reakcija između terminalnih alkina i aril-halogenida (tzv. Sonogashira reakcija, SCC, *Sonogashira cross-coupling*) na Au(111) supstratu.¹⁵ Kao prekursori korišteni su dibromfenilni derivat porfirina (B1) i 4-etinilbifenil (A). Bez dodatka adatoma kao glavni produkti reakcije prekursora B1 i A primijećeni su dimeri i trimeri prekursora B1, a SCC produkti su primijećeni u iskorištenju manjem od 3,4%.

Dodatak Fe adatoma organizira prekursor B1 u cikličku strukturu T1 te dodatkom prekursora A uz neposredno dodavanje Pd katalizatora te zagrijavanjem do 170 °C nastaje SCC produkt prikazan na shemi 9(a), ali u maksimalnom iskorištenju od 20 %. S druge strane, Cu adatom organizira prekursor B1 na drugačiji način, u obliku lanaca T2, tako da ne može doći do nastajanja dimera B1. U ovom slučaju dodatkom prekursora A uz Pd katalizator dolazi do nastajanja SCC produkta, ali i do dodatne adicijske reakcije prekursora A na trostruku vezu (CP2) tako formiranog SCC produkta s ukupnim iskorištenjem od 5,2 %, shema 9(b). Upotrebom monobromfenilnog derivata porfirina B2, umjesto B1, te uz Cu kao adatom i dodatak Pd kao katalizatora miješani CP2 i SCC produkt nastaje u iskorištenju od 75 %, shema 9(c).

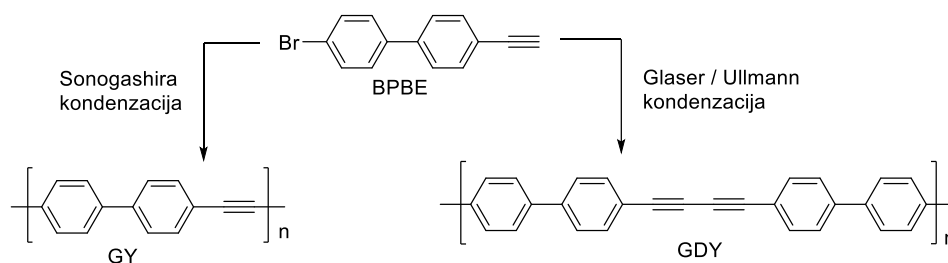


Shema 9. (a) Reakcija između B1 i A prekursora uz dodatak Fe atoma; (b) reakcija između B1 i A prekursora uz dodatak Cu atoma; (c) reakcija između B2 i A prekursora uz dodatak Cu atoma.

3.3.2. Utjecaj kinetike, termodinamike i pokrivenosti površine

- Zanimljiv primjer kinetički kontrolirane reakcije na površini prikazan je nizom dobro osmišljenih eksperimenata s *para*-bifenilbrometinilom (BPBE) kao supstratom,¹⁶ koji omogućuje nekoliko reakcijskih puteva: Glaserovu, Ullmannovu i Sonogashirinu

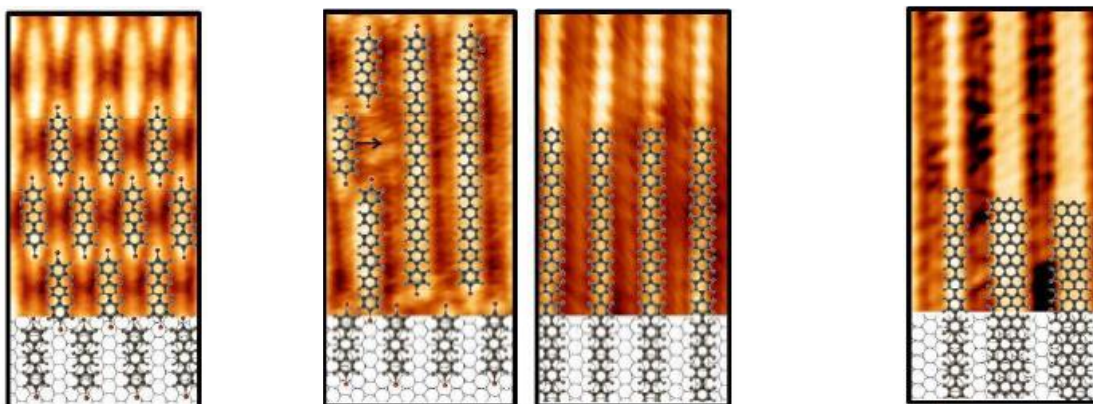
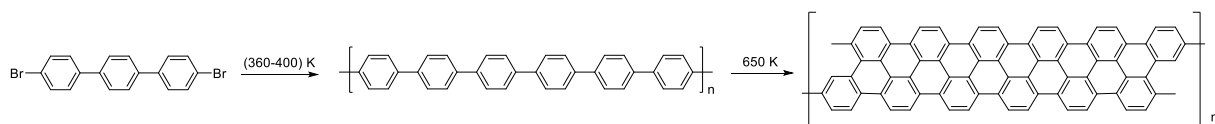
kondenzaciju, pri čemu se može dobiti grafidin (GDY) ili grafen (GY). U konvencionalnoj otopinskoj organskoj sintezi usmjeravanje reakcije prema Glaserovoj/Ullmannovoj odnosno Sonogashirinoj kondenzaciji tipično se vrši upotrebom različitih katalizatora. Ovdje su svi eksperimenti provedeni na Ag(111) supstratu. Energetski je najpovoljnije nastajanje GDY putem Glaserove i Ullmannove kondenzacije, ali u ovom radu prvi put su dobivene GY nanožice Sonogashirinim povezivanjem prekursora na površini uz kontrolu kinetičkih parametara. Povezivanje terminalnog alkina s organskim halogenidom (Sonogashirina reakcija) ima znato veće energetske barijeru od Glaserovog odnosno Ullmannovog povezivanja. U ovom radu pokazano je da reakcijski put koji vodi do dobivanja grafina može biti favoriziran kontrolom parametara kao što su visoka temperatura supstrata prilikom deponiranja prekursora, potom niska površinska pokrivenost supstrata prekursorom i niska temperatura otparavanja prekursora.



Shema 10. Mogući reakcijski produkti kondenzacije BPDE prekursora na površini.

S obzirom da se prilikom provedbe reakcija na površinama koriste UHV (*Ultra High Vacuum*) uvjeti dolazi do ireverzibilne reakcije, često ne nastaje termodinamički najpovoljniji produkt, a dobivene kovalentne strukture mogu biti niskog stupnja uređenosti. Deponiranje prekursora u monosloj uz (gotovo) potpuno pokrivanje površine i/ili pri niskim temperaturama dovodi do sustava gdje su prekursori međusobno u interakciji i mogu se organizirati u dobro definirane supramolekulske strukture. Na taj način moguće je pripremiti visokouređene kovalentne polimerne strukture. Ovo je pokazano na primjeru dobivanja grafenskih nanostrukture sukcesivnom polimerizacijom *para*-dibromterfenilnog prekursora (DBTP) na Au(111) supstratu.¹⁷ Deponiranjem DBTP na sobnoj temperaturi monomeri se međusobno orijentiraju u uređene strukture. U prvom reakcijskom koraku uz zagrijavanje na

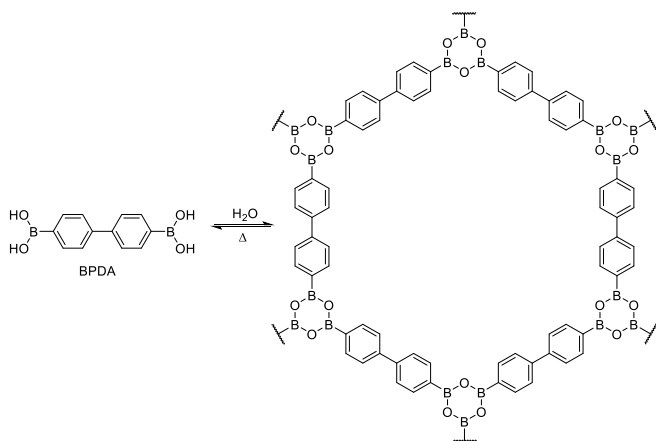
360-390 K Ullmannovim povezivanjem nastaju oligomeri - poli(*para*-fenilnih) lanaci (PPP). Daljnjim zagrijavanjem na 400-520 K dolazi do rasta oligomernih struktura u duže i još uređenije lance, a povećavanjem temperature na 650 K dolazi do aktivacije C–H veza i kondenzacije PPP lanaca te nastajanja visokouređenih grafenskih nanostruktura (GNR).



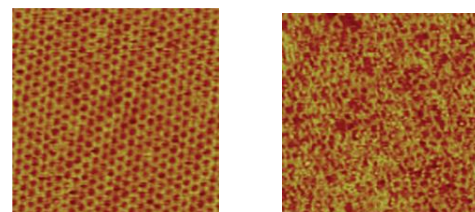
Slika 8. Priprava visokouređenih grafenskih nanostruktura korištenjem principa supramolekulske kemije.

Ravnoteža između kinetičke i termodinamičke kontrole može se uspostaviti i dodavanjem male količine vode u reakcijski sustav. Na taj način reakcija se može učiniti reverzibilnom, kao što je to već prikazano primjerom u odjeljku 3.1.2.

Srodan primjer je dehidratacija 1,4-bifenildiborne kiseline (BPDA) na HOPG supstratu¹⁸ pri čemu dolazi do nastanka šesteročlanih –B–O– prstenova, shema 11. Dodatkom male količine vode (u ovom slučaju korištenjem $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) u zatvorenom reakcijskom sustavu se utječe na kemijsku ravnotežu, tj. reakcija postaje reverzibilna i na taj omogućava „zacijeljivanje“ nepravilnosti koje se opažaju u istovrsnom sustavu bez dodatka vode. U uvjetima dehidratacije na HOPG supstratu u trajanju od 5 sati i na temperaturi prekursora od 150 °C primijećene su visokouređene 2D kovalentne mreže površine $200 \times 200 \text{ nm}^2$ s 98 % pokrivenošću prekursorom, dok je u kontrolnom eksperimentu u istim uvjetima, ali bez dodatka $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, pokrivenost iznosila svega 7%, slika 9.



Shema 11. Dobivanje heksagonalnih struktura BPDA derivata

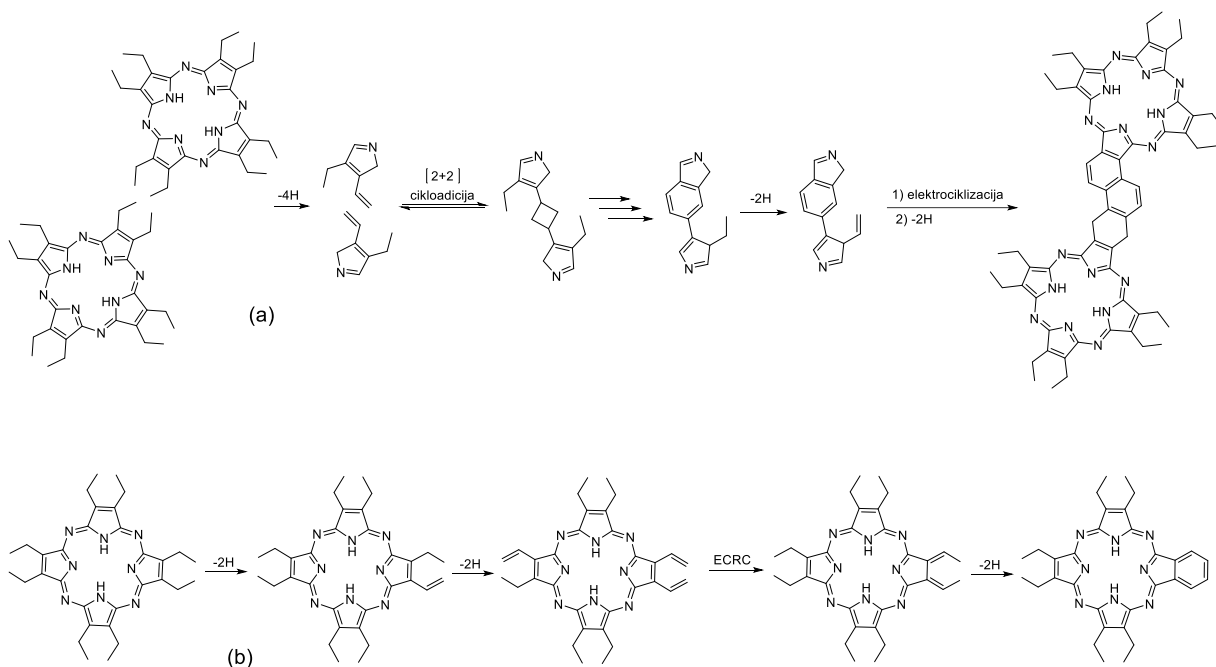


(a)

(b)

Slika 9. STM snimke: (a) s dodatkom H₂O; (b) bez dodatka H₂O

Termička kontrola intramolekulskog nasuprot intermolekulskog povezivanja, pri čemu nastaju monomerni odnosno polimerni derivati, prikazana je na primjeru kondenzacije tetra-aza-porfirinskih prekursora s terminalnim etilnom skupinom (OETAP) na supstratu Au(111).¹⁹ U uvjetima ultravisokog vakuumu, prekursor je deponiran na supstrat na sobnoj temperaturi pri čemu nastaju blisko pakirana supramolekulska udruženja. Laganim zagrijavanjem sustava do 300 °C dolazi do stvaranja ftalocijaninskih polimera [2+2] intramolekulskom cikloadicijskom reakcijom, shema 12(a). Međutim, ako se prekursor nanese na supstrat na 300 °C ili više, zapaženo je da dolazi do intramolekulske reakcije elektrocikličkog zatvaranja dietilpirola u indolni prsten, odnosno stvaranja individualnih ftalocijanina koji se tek potom samoudružuju u supramolekulske nakupine, shema 12(b).

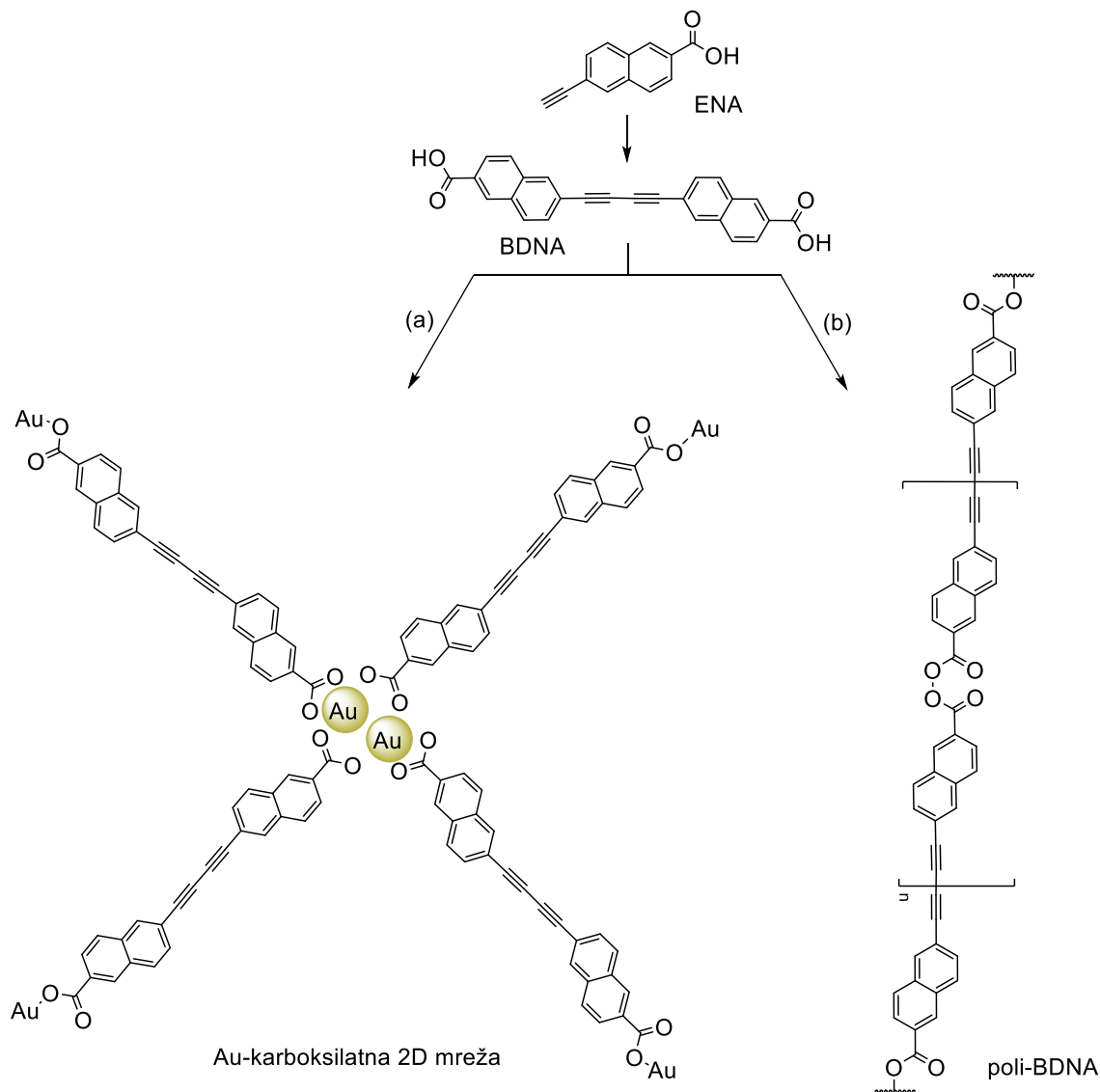


Shema 12. Termički kontrolirana reakcija OETAP prekursora na površini: (a) deponiranje prekursora na sobnoj temperaturi; (b) deponiranje prekursora na povišenoj temperaturi.

Zanimljiv primjer utjecaja pokrivenosti supstrata prekursorom opisan je u radu²⁰ u kojemu je provedena oksidativnu kondenzaciju prekursora 6,6'-(1,4-buta-1,3-diinil)bis(2-naftenske kiseline) (BDNA) na Au supstratu (shema 13). U istom radu pokazan je i već spomenuti utjecaj topografije supstrata obzirom da su eksperimenti provedeni na različitim Au supstratima - Au(111) i Au(100), a rad je ujedno i prvi primjer domino reakcije na površinama. BDNA monomer je pripremljen *in situ* Glaserovom dimerizacijom 6-etinil-2-naftenske kiseline (ENA) nakon čega je odmah uslijedila polimerizacija BDNA pri čemu su dobiveni polimerni peroksidi (poli-BDNA).

Kod niske površinske pokrivenosti (oko 40 %) na Au(111) supstratu kao glavni motiv se pojavljuje razgranati Au-karboksilatni kompleks (shema 13, reakcijski put (a)), dok su kod visoke površinske pokrivenosti na istom supstratu uočeni dobro definirani linearni polimeri unutar razgranatih struktura (shema 13, reakcijski put (b)). Za te uređene strukture nađeno je da se radi o bisacilperoksidnim polimerima (poli-BDNA) koji su nastali povezivanjem uslijed dehidrogeniranja BDNA prekursora u 1D polimerne lance. U svrhu povećanja reakcijske selektivnosti ka stvaranju ravnolančanih linearnih polimernih struktura reakcija je provedena

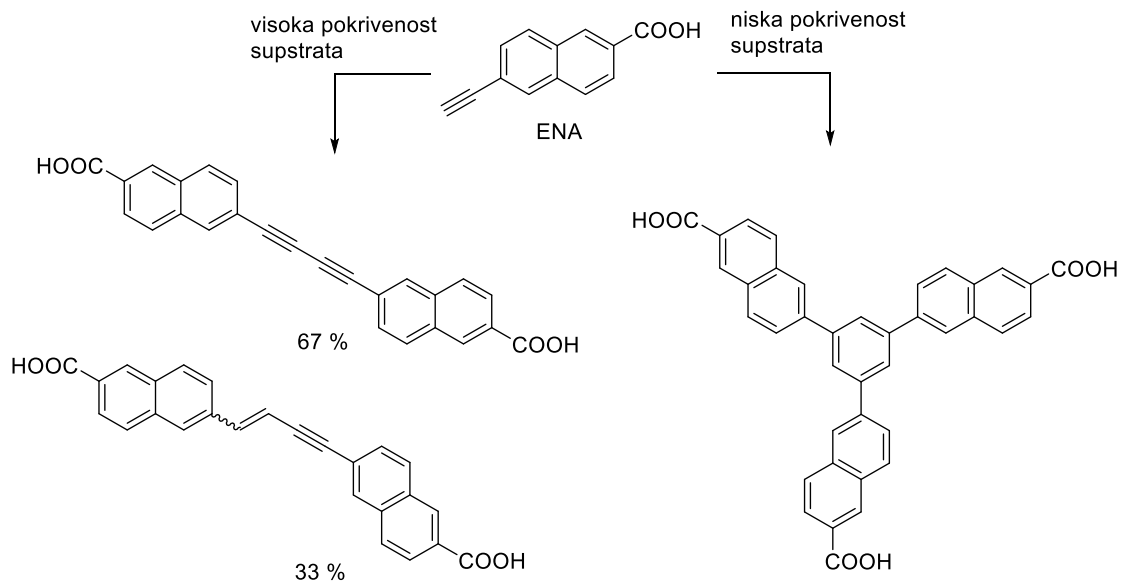
na Au(100) supstratu. Kako ovaj supstrat ima kanalnu topografiju, dobiveni su gotovo savršeni polimerni lanci duljine do 100 nm koji su termički stabilni do temperature od 160 °C (shema 13, reakcijski put (b)).



Shema 13. (a) Reakcijski put na Au(111) supstratu pri niskoj pokrivenosti; (b) preferirani reakcijski put na Au(111) supstratu pri visokoj pokrivenosti i na Au(100) supstratu.

Također je ispitan i utjecaj pokrivenosti ENA prekursora na Ag(111) supstratu.²¹ Primijećeno je da kod visoke pokrivenosti (oko 1ML, *monolayer*) dolazi do nastajanja dimera Glaserovom kondenzacijom i hidroalkiniliranjem u ukupnom iskorištenju oko 71 % , dok niska pokrivenost

(oko 0,3 ML) dovodi do nastajanja trimera uz formiranje benzenske jezgre (79 %), shema 14. Pretpostavka je da trimeri nastaju uslijed predorijentacije tri alkinska ENA prekursora.



Shema 14. Preferirani reakcijski putevi ENA prekursora s obzirom na pokrivenost Ag(111) supstrata.

4. Zaključak

Do danas se samo neki tipovi reakcija na površinama mogu provoditi s dobrom ponovljivošću. S obzirom na reakcijske uvjete, kod tih tipova reakcija moguće je dobiti veliki broj produkata različitih motiva i dosega uređenosti.

Uloga površine (supstrata) je organizirati prekursore i tako im omogućiti da međusobno reagiraju. Supstrati mogu jače ili slabije vezati prekursore, a neki supstrati također mogu sudjelovati u reakcijama kao katalizatori. Kristalografska orijentacija supstrata, kao i modifikacija supstrata ima veliku ulogu na organizaciju prekursora, a time i na dobivene kovalentne motive. Dodani adatom može poslužiti kao katalizator ili inhibitor reakcija na površinama.

Prekursori trebaju biti optimalne veličine tako da se mogu deponirati na površinu. Premali prekursori imaju slabu interakciju s površinom, dok preveliki ne mogu biti sublimirani na površinu. Broj reaktivnih mjesta na prekursoru utječe na dobivene kovalentne motive, a uvođenjem nereaktivnih supstituenata mogu se selektivno aktivirati željena reakcijska mjesta. Korištenjem prekursora jednake geometrije i simetrije, a koji se razlikuju u veličini dobivaju se kovalentne mreže jednake topologije, ali različitih veličina pora.

Stupanj pokrivenosti supstrata prekursorom može imati znatan utjecaj na prirodu dobivenog produkta. Termička kontrola se pokazala bitnom kod kompetitivnih reakcija. Supramolekulskim udruživanjem prekursora na supstratu, koje se postiže pri niskim temperaturama i/ili visokoj pokrivenosti supstrata, moguće je dobiti kovalentne motive visokog stupnja i dosega uređenosti. Jednak efekt može se postići i reverzibilnim reakcijskim uvjetima.

Literatura

- (1) S. Clair, D. G. de Oteyza, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 4717–4776.
- (2) L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 687–691.
- (3) M. Tharmavaram, D. Rawtani, G. Pandey, *Nano Conv.* **2017**, 4, 12.
- (4) P. A. Held, H. Fuchs, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 5874–5892.
- (5) G. E. M. Schukraft, S. Ayala, B. L. Dick, S. M. Cohen, *Chem. Comm.* **2017**, 53, 10684–10687.
- (6) J. F. Dienstmaier, D. D. Medina, M. Dogru, P. Knochel, T. Bein, W. M. Heckl, M. Lackinger, *ACS Nano* **2012**, 6, 7234–7242.
- (7) Q. T. Fan, S. Werner, J. Tschakert, D. Ebeling, A. Schirmeisen, G. Hilt, W. Hieringer, J. M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 7526–7532.
- (8) L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri, C. Africh, G. Comelli, F. Esch, S. Hecht, L. Grill, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 215–220.
- (9) Q. Li, B. Yang, H. Lin, N. Aghdassi, K. Miao, J. Zhang, H. Zhang, Y. Li, Steffen Duhm, J. Fan, L. Chi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 2809–2814.
- (10) J. Liu, Q. W. Chen, L. H. Xiao, J. Shang, X. Zhou, Y. J. Zhang, Y. F. Wang, X. Shao, J. L. Li, W. Chen, *ACS Nano* **2015**, 9, 6305–6314.
- (11) K. Sun, A. Chen, M. Liu, H. Zhang, R. Duan, P. Ji, L. Li, Q. Li, C. Li, D. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 4820–4825.
- (12) C. Moreno, M. Paradinas, M. Vilas-Varela, M. Panighel, G. Ceballos, D. Pena, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 9402–9405.
- (13) C. Moreno, M. Vilas-Varela, B. Kretz, A. Garcia-Lekue, M. V. Costache, M. Paradinas, M. Panighel, G. Ceballos, S. O. Valenzuela, D. Peña, A. Mugarza, *Science* **2018**, 360, 199–203.
- (14) B. Cirera, J. Bjork, R. Otero, J. M. Gallego, R. Miranda, D. J. Ecija, *Phys. Chem. C* **2017**, 121, 8033–8041.
- (15) R. Zhang, G. Lyu, D. Yuan Li, P. N. Liu, N. Lin, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 1731–1734.
- (16) T. Wang, J. Huang, H. Lv, Q. Fan, L. Feng, Z. Tao, H. Ju, X. Wu, S. L. Tait, J. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 13421–13428.
- (17) A. Basagni, F. Sedona, C. A. Pignedoli, M. Cattelan, L. Nicolas, M. Casarin, M. Sambri, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1802–1808.
- (18) C. Z. Guan, D. Wang, L. J. Wan, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2943–2945.
- (19) B. Cirera, N. Gimenez-Agullo, J. Bjork, F. Martinez-Pena, A. Martin-Jimenez, J. Rodriguez-Fernandez, A. M. Pizarro, R. Otero, J. M. Gallego, P. Ballester, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 11002.
- (20) P. A. Held, H.-Y. Gao, L. Liu, C. Mück-Lichtenfeld, A. Timmer, H. Mönig, D. Barton, J. Neugebauer, H. Fuchs, *Angew. Chem.* **2016**, 55, 9777–9782.
- (21) H. Klaasen, L. Liu, X. Meng, P. A. Held, H.-Y. Gao, D. Barton, C. Mück-Lichtenfeld, J. Neugebauer, H. Fuchs, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 15303–15308.