

Sinteza organskih spojeva na površinama

Laura Nuić

27.04.2022.

Izrađen prema:

Q. Shen, H. Y. Gao, H. fuchs, *Nano Today* 13 (2017) 77-96.

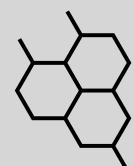


Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Poslijediplomski sveučilišni studij Organska kemija

Kemijski seminar I



Temeljni aspekti



Tradicionalna organska sinteza – priprema brojnih spojeva koji su promijenili današnji način života (najlon, PVC, PE...)

Porast interesa za sve robusnijim strukturama – porast poteškoća klasične sinteze

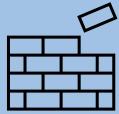
Sinteza na površini

- čist, učinkovit, kontroliran način za izgradnju naprednih materijala
- provođenje reakcija bez otapala
- kontrola nad čistoćom produkata
- sinteza spojeva koji se ne mogu pripraviti klasičnom sintezom
- stabilizacija specifičnih konformer, reaktivnih vrsta i međuprodukata

Primjena postojećih koncepata klasične organske sinteze na sintezu na površinama je vrlo izazovna

Nadopunjava trenutnu tradicionalnu sintetsku organsku kemiju

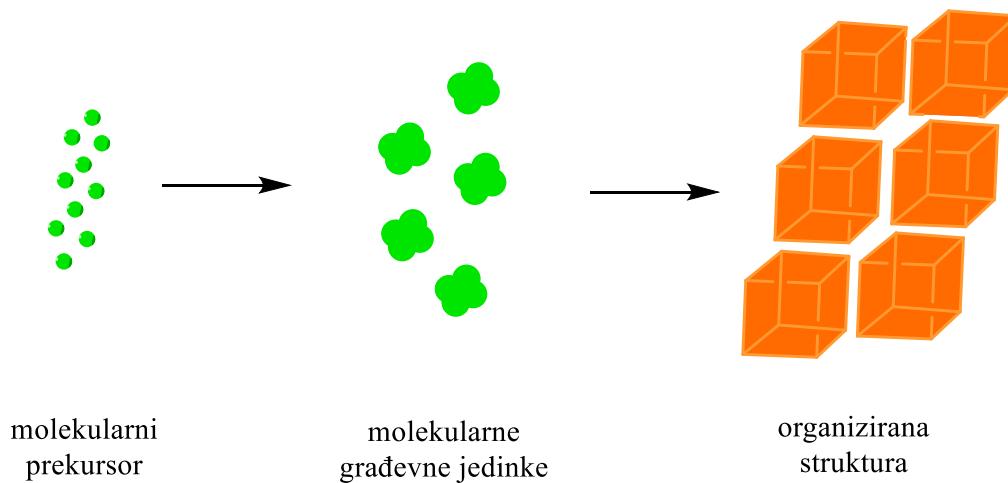
Temeljni aspekti



Sinteza organskih spojeva na površinama

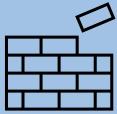
- priprava visoko uređenih struktura
- pruža mogućnost inovacije u području nanotehnologije

Stvaranje nanomaterijala pristupom „odozdo prema gore“

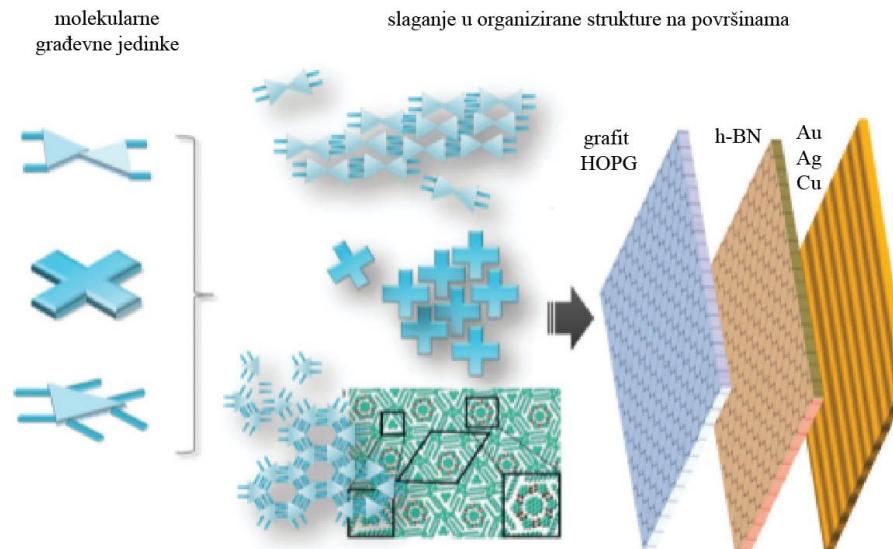


Slika 1. Jednostavni prikaz pristupa „odozdo prema gore“ za dizajn organiziranih nanostruktura

Temeljni aspekti



Samoudruživanje molekula predstavlja najatraktivniju tehniku „odozdo prema gore“

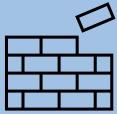


Slika 2. Opći pregled nastajanja dvodimenzionalnih (2D) površinom ograničenih građevnih jedinki (preuzeto te prilagođeno iz L. S. Vargas, E. Kim, A. J. Attias, *Mater. Horiz.* **4** (2017) 570–583.)

Cilj: dobro definirane strukture visokog stupnja uređenosti sa što manje defekata

Visoko uređene strukture na površini mogu se jednostavno dizajnirati pravilnim odabirom površine, organske građevne jedinke te kemijске reakcije

Temeljni aspekti



Kontrola reakcija na površinama (potrebno unaprijed definirati):

1. Izbor površine
2. Dizajn organske građevne jedinke

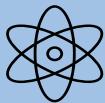
1. *Izbor površine*

- uglavnom metalne podloge
(zlato, srebro, bakar) i grafit
- priroda supstrata-interakcija s građevnom jedinkom
- rekonstrukcija podloge

2. *Dizajn građevne jedinke*

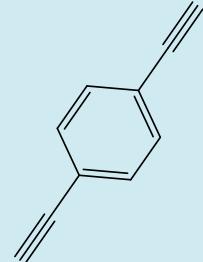
- veličina-deponiranje jedinki, poroznost mreže
- simetrija-simetrija produkata
- sadržaj i vrsta funkcijskih skupina
- poticanje steričkih smetnji

Vrste reakcija na površinama



Tablica 1. Reakcije na površinama (preuzeto te prilagođeno iz Q. Shen, H. Y. Gao, H. Fuchs, *Nano Today* **13** (2017) 77–96.)

kategorija	reakcija	kemijska jednadžba	kategorija	reakcija	kemijska jednadžba
sp ⁰ -C	formiranje i dimerizacija N-heterocikličkih karbena		sp ¹ -C	dehalogeniranje terminalnih alkenučnih bromida i kondenzacija	$R-\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow R-\text{CH}=\text{CH}_2$
sp-C	Glaserovo sprezanje	$R-\text{C}\equiv\text{N} \rightarrow R-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$	Wurtzova reakcija	$\text{R}-\text{X} \rightarrow \text{R}-\text{R}$	
	trimerizacija alkina	$R-\text{C}\equiv\text{N} \rightarrow R-\text{C}_3\text{H}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	C-O, C=O	polimerizacija alkana	$R-\text{CH}_2-\text{H} + R-\text{CH}_2-\text{R}' \rightarrow R-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}'$
	metalizirani karbin	$R-\text{C}\equiv\text{N} \xrightarrow{\text{Ca}(11)} R-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$		dekarboksilacija i polimerizacija	
	Bergmanova ciklizacija			dehydrogeniranje i kondenzacija	$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} \rightarrow R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{O}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{O}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{R}$
	cikloaddicija azida i alkina			dimerizacija i trimerizacija acetilne skupine	
	Sonogashira reakcija	$\text{Ph-C}\equiv\text{N} + \text{Ph'-C}\equiv\text{N} \xrightarrow{\text{NiCl}_2\text{PPh}_3} \text{Ph-C}\equiv\text{C-Ph'}$		dealkilacija etera	$\text{R}-\text{O}-\text{R}' \rightarrow \text{R}-\text{OH}$
	dehalogeniranje terminalnih alkenučnih bromida i kondenzacija	$\text{Ph-C}\equiv\text{N-Br} \rightarrow \text{Ph-C}\equiv\text{C-Br}$		redukcija	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$
sp ² -C	Ullmannova reakcija	$\text{Ph-X} \rightarrow \text{Ph-Ph'}$		formiranje Schiffove baze	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} + \text{H}_2\text{N}-\text{R}' \rightarrow \text{R}-\text{C}(\text{H})(\text{R}')-\text{NH}-\text{R}'$
	aryl-aryl dehydrogeniranje i kondenzacija			kondenzacija derivata borne kiseline	
	dehydrogeniranje terminalnih alkenučnih bromida i kondenzacija	$\text{R}-\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$	drugo		

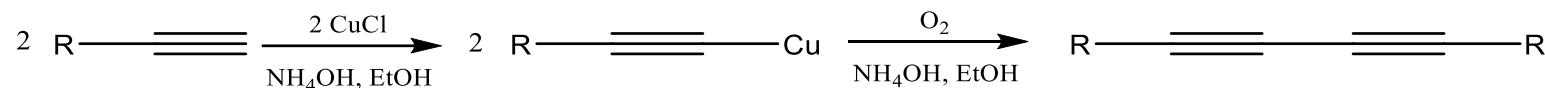


1

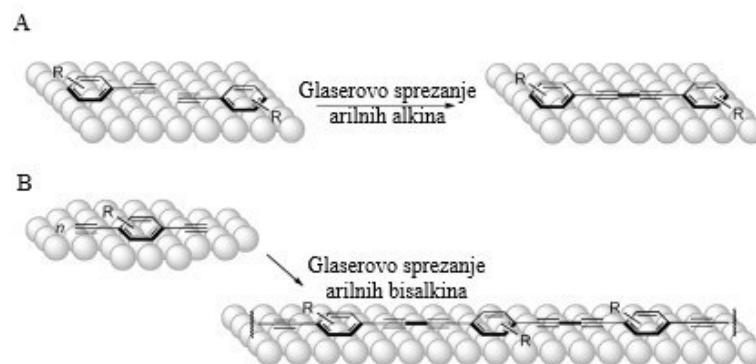
GLASEROVO SPREZANJE

Glaserovo sprezanje

Reakcija oksidativnog sprezanja alkina s terminalnim trostrukim vezama katalizirana bakrovim(I) solima u prisutnosti baze



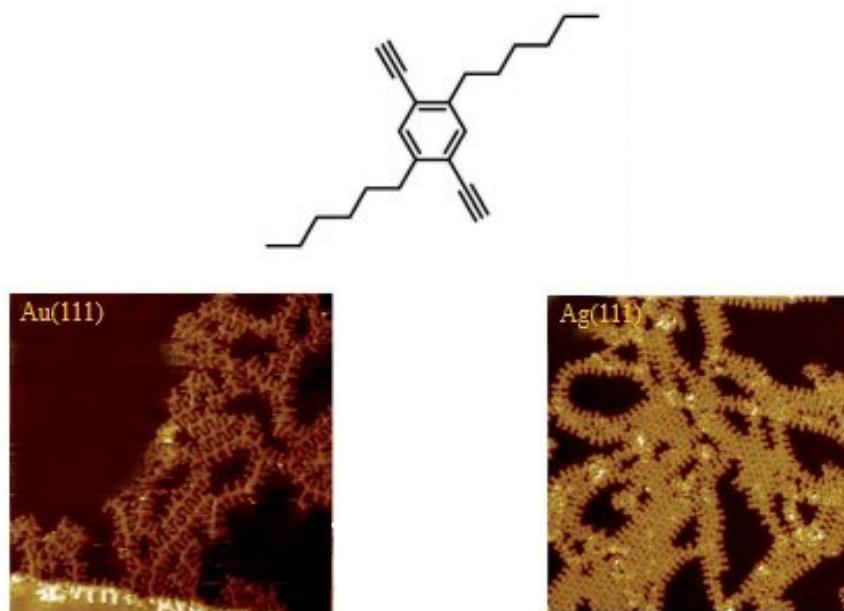
Slika 3. Prikaz klasične reakcije Glaserovog sprezanja



Slika 4. A) Reakcije Glaserovog sprezanja arilnih alkina na površini; B) reakcije Glaserovog sprezanja arilnih bisalkina za konstrukciju lanac (preuzeto te prilagođeno iz H. Y. Gao, H. Wagner, D. Z hong, J. H. Franke, A. Studer, H. Fuchs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 4024–4028.)

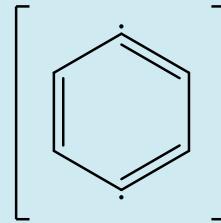
Glaserovo sprezanje

Sinteza prekursora sa supstituentom u *ortho*-položaju rezultira nastankom produkta Glaserovog sprezanja s visokom selektivnošću



Slika 5. Molekulske strukture monomera alkina sa supstituentima u *ortho*-položaju te STM slike oligomera alkina na površini Au (111) i Ag (111) nastalih nakon zagrijavanja ((preuzeto te prilagođeno iz H. Y. Gao, H. Wagner, D. Zhong, J. H. Franke, A. Studer, H. Fuchs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 4024–4028.)

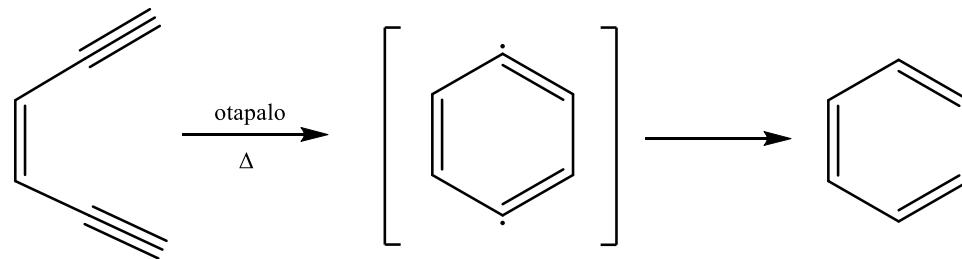
BERGMANOVA CIKLIZACIJA



2

Bergmanova ciklizacija

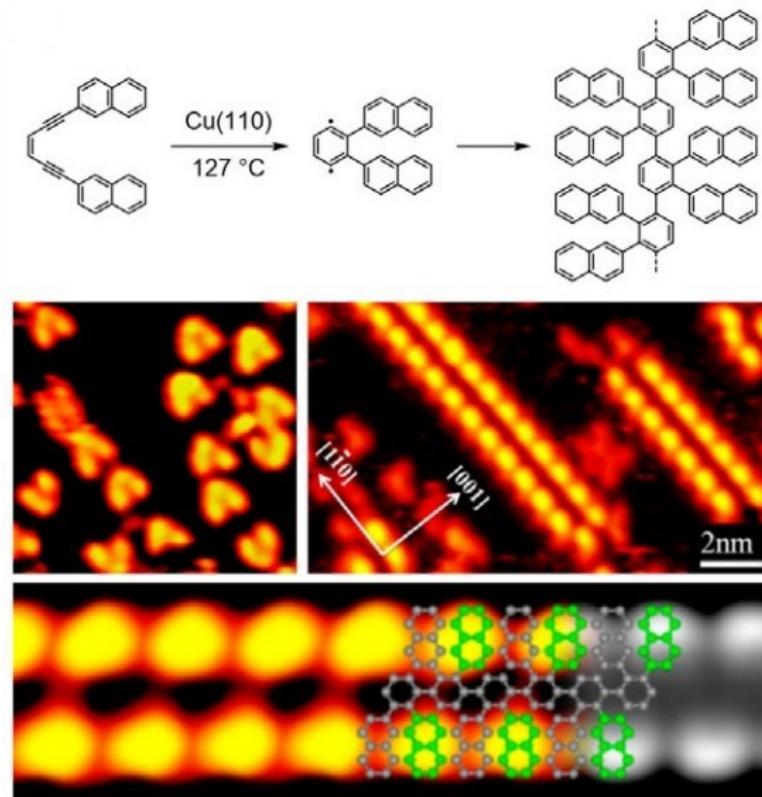
Reakcija cikloaromatizacije koja se odvija kada se Z-endiin zagrije u prisutnosti donora vodika



Slika 6. Bergmanova cikloaromatizacija preko diradikala

Bergmanova ciklizacija

Generirani diradikali služe kao reaktivne građevne jedinke za radikalnu polimerizaciju kako bi nastao konačni policiklički produkti



Slika 7. Reakcija Bergmanove ciklizacije 1,6-di-2-naftilheks-3-en-1,5-diina na površini Cu(110) te STM slike provedene reakcije (preuzeto te prilagođeno iz Q. Shen, H. Y. Gao, H. Fuchs, *Nano Today* **13** (2017) 77–96.)



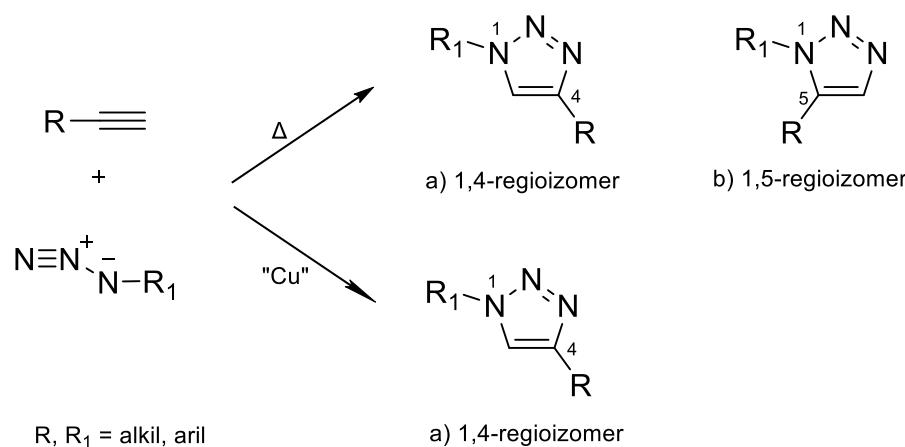
3

CIKLOADICIJA AZIDA I ALKINA

Cikloadicija azida i alkina

Huisgenova cikloadicija – nekatalizirana 1,3-dipolarna cikloadicijska reakcija azida i terminalnih alkina rezultira smjesom dva regioizomera

Bakrom(I) katalizirana 1,3-dipolarna cikloadicija azida i alkina je regioselektivna

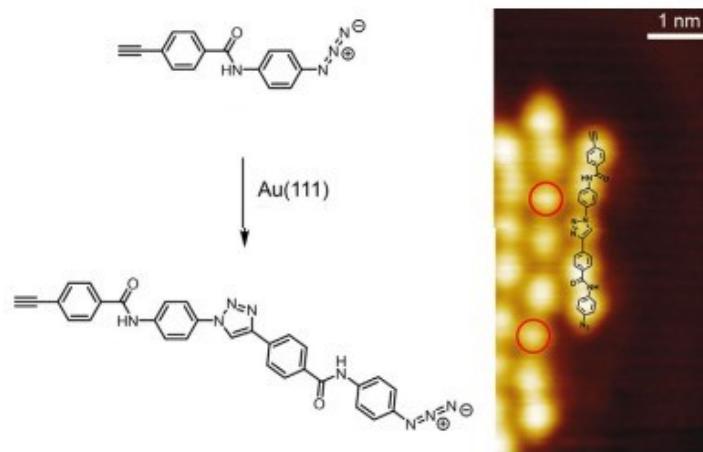


Slika 8. Prikaz regioselektivnosti Huisgenove 1,3-dipolarne cikloadicije azida i alkina pri različitim uvjetima: a) pri povišenoj temperaturi i b) bakrom katalizirana reakcija

Cikloadicija azida i alkina

Prva testirana reakcija na površini – na površini bakra korištenjem dva reaktanta rezultiralo je nastankom jednog 1,4-regioizomera, no izrazito male učinkovitosti zbog nestabilnosti azida

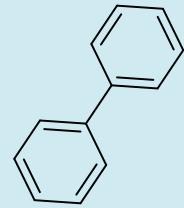
Istražen reakcijski put korištenjem jednog reaktanta koji sadrži i azidnu i alkinsku funkciju skupinu na površini zlata koji je rezultirao nastankom dimera i trimera



Slika 9. Azid-alkinska cikloadicija na površini $\text{Au}(111)$ te STM slika navedene reakcije
(preuzeto te prilagođeno iz P. A. Held, H. Fuchs, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 5874–5892.)

Regioselektivnost reakcije kontrolirana površinskim ograničenjem i dizajnom reaktanta

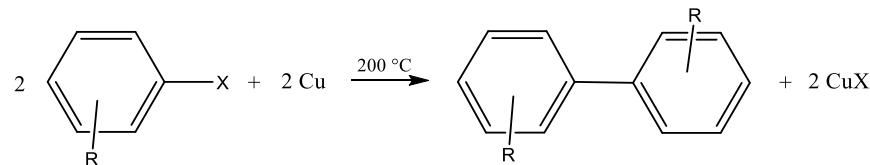
ULLMANNNOVA REAKCIJA



4

Ullmannova reakcija

Selektivno formiranje ugljik-ugljik veze između dva arila zagrijavanjem aril-halogenida s bakrom kao katalizatorom

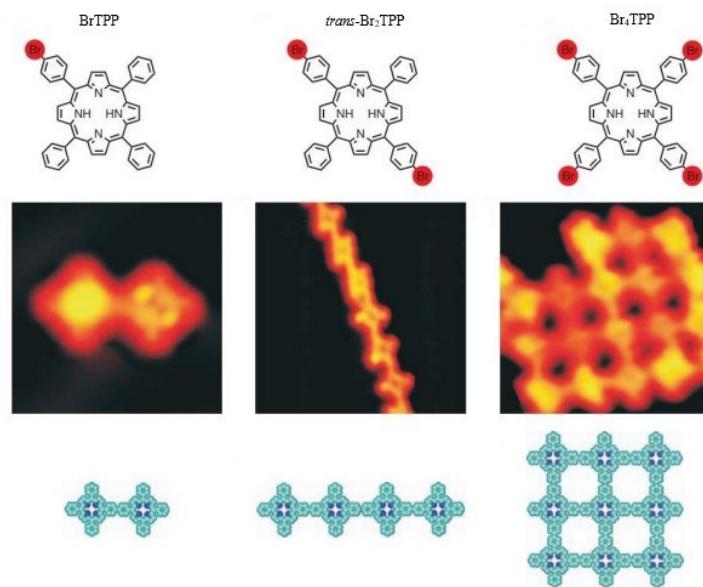


Slika 18. Prikaz klasične Ullmannove reakcije

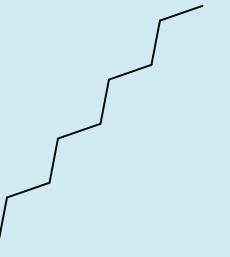
Ullmannova reakcija je najpopularnija i najintenzivnije istražena reakcija na površini

Ullmannova reakcija

Korištenjem različite brom supstituirane molekule porfirina pokazano je kako je variranjem broja i pozicije monomera na površini moguće kontrolirati arhitekturu generiranih nanostruktura: dimer, 1D lanac, 2D mreža



Slika 10. Strukture različitih brom supstituiranih porfirina korištenih u Ullmannovoj reakciji na površini zlata te STM slike dobivenih produkata odgovarajućih monomera (preuzeto te prilagođeno iz P. A. Held, H. Fuchs, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 5874–5892.)



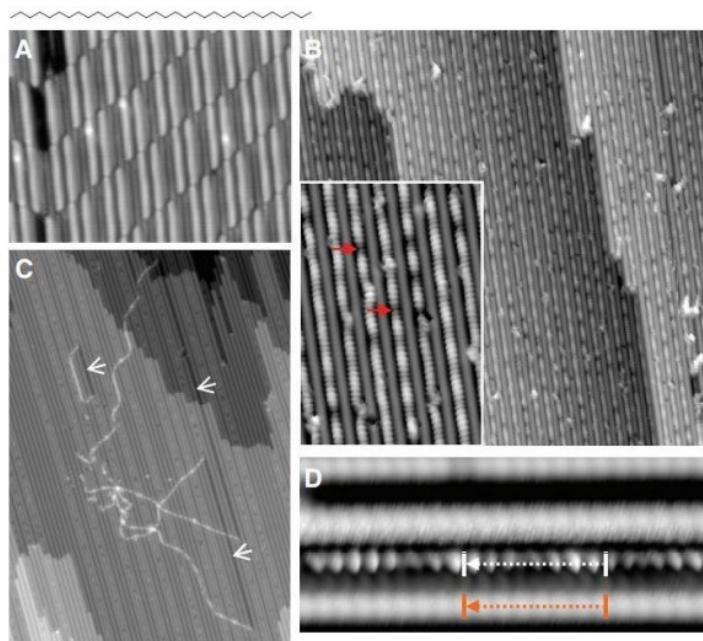
5

POLIMERIZACIJA ALKANA

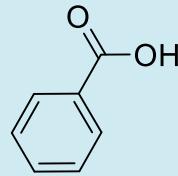
Polimerizacija alkana

Polimerizacija alkana u otopini može se potaknuti isključivo uz žestoke uvjete rezultirajući vrlo slabom selektivnošću

Izazovna reakcija uspješno je provedena na rekonstruiranoj podlozi zlata s formiranim kanalima (1D ograničenje) u kojem se smještaju molekule



Slika 11. STM slike dehidrogenacijske polimerizacije *n*-dotriakontana na rekonstruiranoj površini Au(110) (preuzeto te prilagođeno iz D. Zhong, J. H. Franke, S. K. Podiyannachari, T. Blömker, H. Zhang, G. Kehr, G.



6

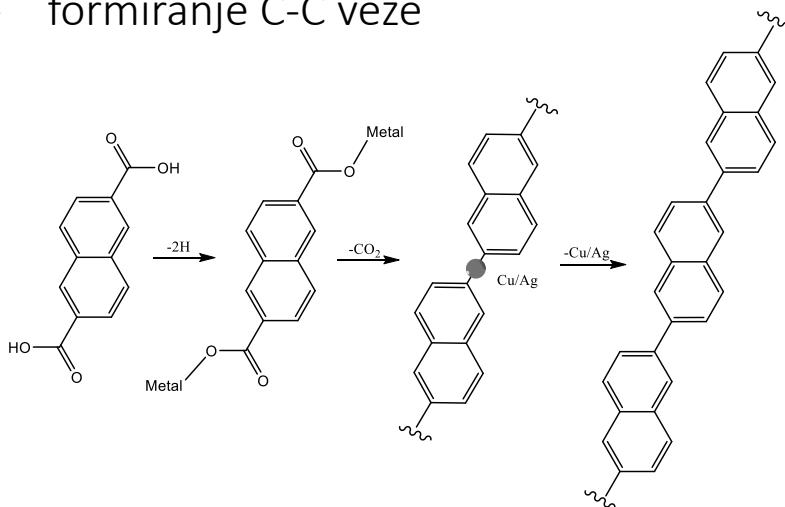
DEKARBOKSILACIJA I POLIMERIZACIJA KISELINA

Dekarboksilacija i polimerizacija kiselina

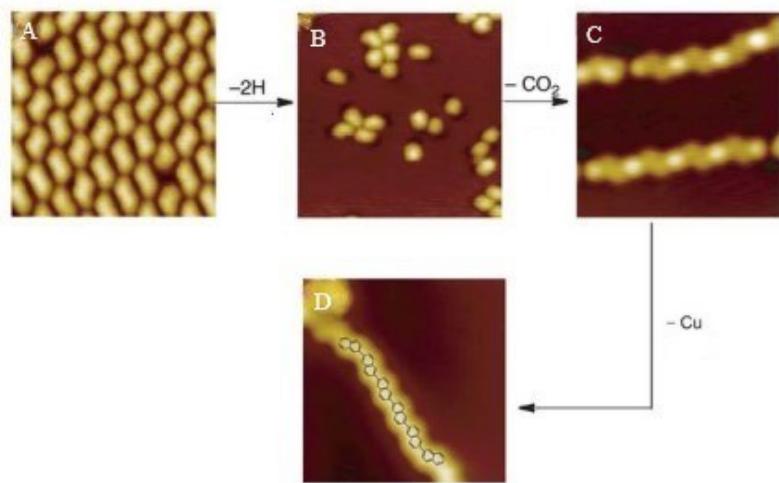
Metalom katalizirana reakcija polimerizacije dikarboksilne kiseline na površini bakra

Reakcija se odvija u tri koraka:

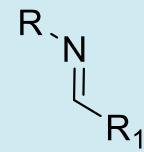
- dehidrogeniranje katalizirano metalom
- dekarboksilacija
- formiranje C-C veze



Slika 12. Shema reakcijskog puta metalom katalizirane reakcije polimerizacije 2,6-naftalendikarboksilne kiseline na površini



Slika 13. STM slike polimerizacije 2,6-naftalendikarboksilne kiseline na površini Cu(111)

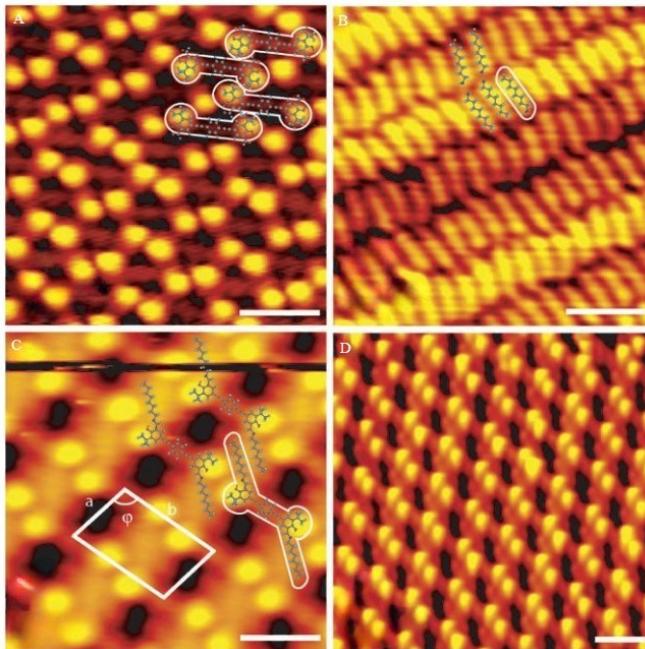


5

NASTAJANJE SCHIFFOVE BAZE

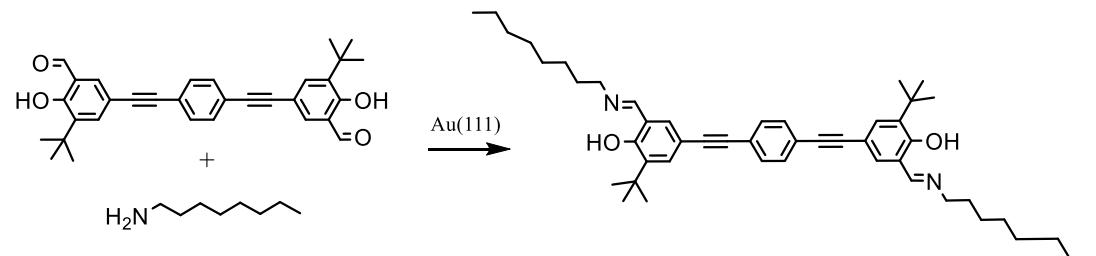
Nastajanje Schiffove baze

Reakcija kondenzacije aldehida i amina je prva dvokomponentna reakcija na površini zlata



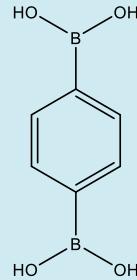
Slika 15. STM slike polimerizacije dialdehida i amina na površini Au(111)

(preuzeto te prilagođeno iz S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, T. Strunskus, C. Wöll, M. Dahlbom, B. Hammer, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderoth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 9227–9230.)



Slika 14. Nastanak imina na površini Au(111) pri sobnoj temperaturi

Reakcija je provedena bez potrebe za termičkom obradom na način da su se prvo adsorbirale molekule dialdehida nakon čega i molekule amina



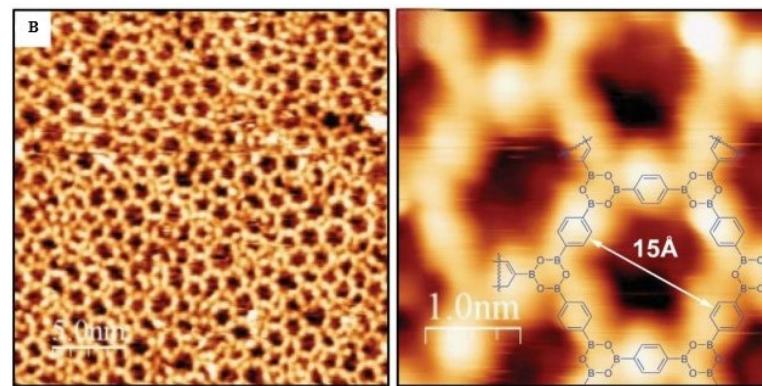
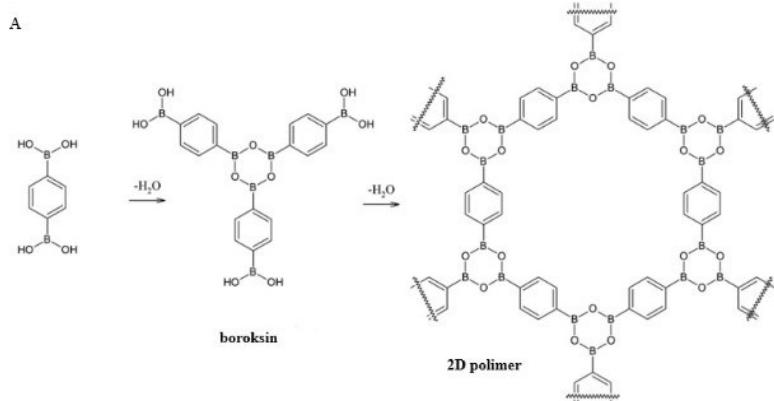
6

KONDENZACIJA DERIVATA BORNE KISELINE

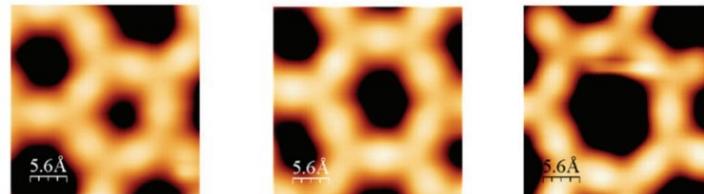
Kondenzacija derivata borne kiseline

Reakcija kondenzacije derivata borne kiseline provedena na površini zlata, srebra (najučinkovitija) i bakra

Formiranje 2D kovalentnih mreža poput saća - boroksinski prsten



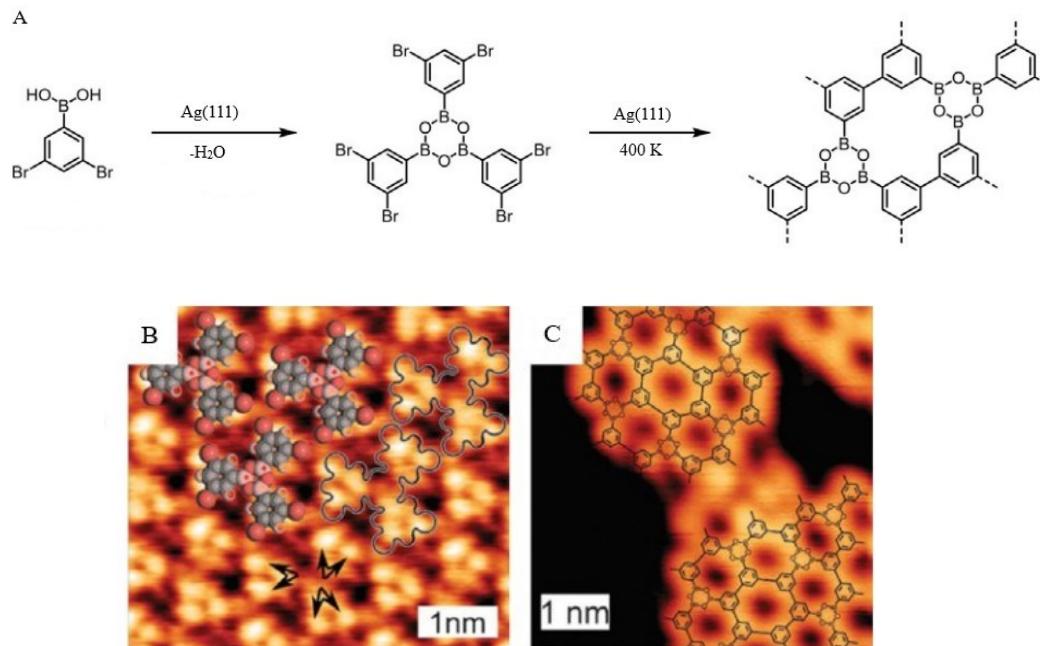
Slika 16. A) Shema reakcije dehidratacije benzen-1,4-diborne kiseline; B) STM slike reakcije dehidratacije benzen-1,4-diborne kiseline kojom nastaje 2D polimerna struktura na površini Ag(111)



Slika 17. STM slike nastalih deformacija

Sekvencijalna kombinacija reakcija

Jedan od prvih pokušaja uključivao je kondenzaciju derivata borne kiseline i Ullmannovo sprezanje na površini srebra



Slika 18. A) Shema sekvencijalne kombinacije reakcija na površini Ag(111);
B) STM slika ciklokondenzacije 3,5-dibromfenilborne kiseline na površini; C) STM
slika Ullmannove reakcije dobivenog boroksinskog sloja na površini
(preuzeto te prilagođeno iz P. A. Held, H. Fuchs, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 5874–5892.)

Hvala Vam na
pažnji !