



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Laura Nuić

Sinteza organskih spojeva na površinama

Kemijski seminar I

Poslijediplomski sveučilišni studij Kemija

Rad je izrađen prema:

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

Zagreb, 2022.

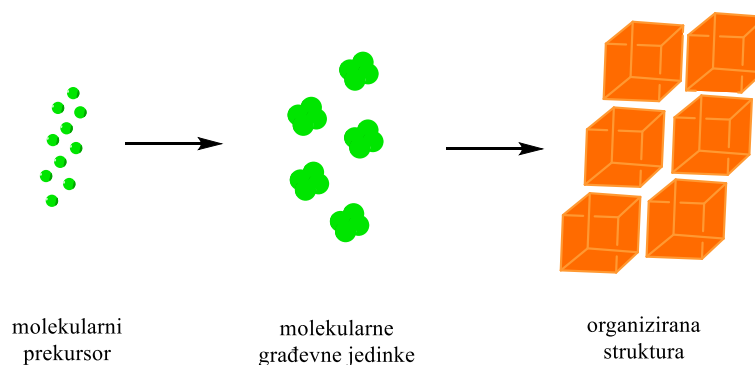
Sadržaj

§ 1. UVOD.....	1
1.1. Temeljni aspekti reakcija na površinama.....	1
1.2. Tehnike za praćenje reakcija na površinama.....	3
1.3. Vrste reakcija na površinama	4
§ 2. REAKCIJE NA POVRŠINAMA	7
2.1. Glaserovo sprezanje.....	7
2.2. Bergmanova ciklizacija.....	11
2.3. Cikloadicija azida i alkina	13
2.4. Ullmannova reakcija.....	15
2.5. Polimerizacija alkana	18
2.6. Dekarboksilacija i polimerizacija kiselina	20
2.7. Nastajanje Schiffove baze.....	22
2.8. Kondenzacija derivata borne kiseline	24
§ 3. ZAKLJUČAK	28
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	29

§ 1. UVOD

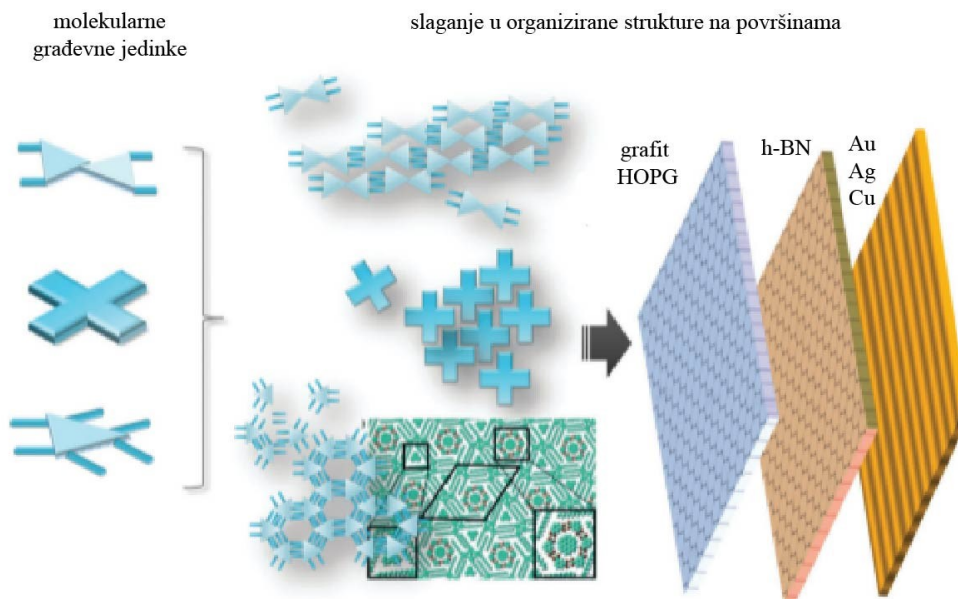
1.1. Temeljni aspekti reakcija na površinama

Razvoj nanotehnologije omogućio je znanstvenicima stjecanje fundamentalnih uvida u dinamiku i reaktivnost pojedinih molekula te stečena znanja primijeniti na proizvodnju nanomaterijala pristupom „odozdo prema gore“. Navedena tehnika temelji se na povezivanju molekularnih građevnih jedinki unaprijed definirane strukture i svojstava u organizirane arhitekture (slika 1). Pravilnim dizajnom molekularnih građevnih jedinki i kontroliranjem parametara moguće je inicirati kemijsku reakciju što rezultira nastankom polimernih ili rigidnih poroznih struktura. Željena kemijska i fizikalna svojstva krajnjih uređenih struktura mogu se prilagoditi zahvaljujući raznim mogućnostima organske kemije koja omogućuje pripremu molekula prekursora različitih terminalnih funkcijskih skupina, geometrije i svojstava.¹⁻⁴



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

Samoudruživanje molekula predstavlja najatraktivniju tehniku „odozdo prema gore“ za konstrukciju funkcionalnih nanomaterijala, a ovisi o međumolekulskim interakcijama. Obzirom da strukture vezane slabim međumolekulskim interakcijama za posljedicu imaju nedostatak stabilnosti, vezanje kovalentnom vezom je od velikog interesa. Pozornost znanstvenika tijekom posljednjih godina zadobila je sinteza organskih spojeva na površini koja pruža mogućnost stvaranja stabilnih struktura formiranjem kovalentne veze pristupom „odozdo prema gore“ korištenjem odgovarajućih molekularnih građevnih jedinki (slika 2).¹



Slika 2. Opći pregled nastajanja dvodimenzijskih (2D) površinom ograničenih građevnih jedinica⁵

Provođenje reakcija izravno na površinu pruža mogućnost inovacije u području molekularne elektronike za izradu i minijaturizaciju uređaja. Iako je posljednjih godina ostvaren značajan napredak u znanosti o površinama, poznato je tek nekoliko utvrđenih reakcijskih mehanizama koji omogućuju kovalentno vezanje i reakcije molekula na površini. Još uvijek postoje značajni izazovi koji se moraju prevladati te je stoga velika potreba za razvojem novih sintetskih pristupa, osobito onih koji vode prema visoko uređenim kovalentno vezanim materijalima.¹⁻⁴

Tijekom dugog niza godina tradicionalnom organskom sintezom razvijeno je mnoštvo reakcija koje su omogućile pripremu brojnih novih spojeva među kojima su se pronašli i oni koji su promijenili i poboljšali današnji način života. Iako tradicionalna organska sinteza može proizvesti sve vrste proizvoda, raste interes za sve većim strukturama, a time i poteškoće klasične sinteze. Sinteza na površini nudi čist, učinkovit i kontroliran način za izgradnju naprednih materijala. Reakcije na površini se mogu provoditi bez otapala pod ultravisokim vakuumom što omogućava najveću kontrolu nad čistoćom produkata. Također, sinteza na površini pruža mogućnost pripreme spojeva koji se ne mogu sintetizirati klasičnim pristupom u otopinama zbog njihove netopljivosti te omogućava provođenje reakcija pri blagim reakcijskim uvjetima. Ograničavanje reakcije na 2D površini otvara vrata k stabilizaciji specifičnih konformera te reaktivnih vrsta i međuprodukata. Iako reakcije na površinama imaju veliki potencijal, suočene su s problemima koji se ne pojavljuju u tradicionalnim načinima organske sinteze. Samo je nekoliko parametara za kontrolu reakcija na površinama koji se moraju

unaprijed definirati. U principu, riječ je o dva ključna parametra koji značajno utječu na reakciju i njezin ishod, a to su izbor površine (uglavnom metalne podloge, ali mogu biti i drugi materijali poput grafita i poluvodiča) i dizajn organske građevne jedinice. Primarna uloga površine je fizički dovesti organske spojeve blizu i rasporediti ih na energetski povoljan način što omogućava da se ciljana kemijska reakcija dogodi. Metalna podloga može aktivno sudjelovati u reakciji kao katalizator te u tom slučaju izbor materijala podloge, njezin oblik i kristalografska orijentacija ima utjecaj na tijek reakcije. Prilikom dizajniranja organske jedinice moraju se uzeti u obzir veličina, interakcija s površinom, pokretljivost, planarnost, simetrija, rigidnost te sadržaj i vrsta funkcijskih skupina kako bi se pripremio prikladan spoj za uspješnu reakciju na površini.^{2,4-6}

Sinteza organskih spojeva na površini može se smatrati novim područjem kemije koja nadopunjava trenutnu tradicionalnu sintetsku organsku kemiju. Međutim, ograničavanje u dvije dimenzije te korištenje vakuuma, odnosno odsustvo otapala dramatično utječe na raspon mogućih reakcija i tehnika koje se mogu primijeniti za proučavanje tijeka takvih reakcija. Kontrola reakcija i njihovih ishoda te razvoj novih sintetskih postupaka ključni su za razvoj ovog područja kemije te njegovu buduću primjenjivost u stvarnim uređajima.^{1,2}

1.2. Tehnike za praćenje reakcija na površinama

Izum mikroskopa s pretražnom sondom (engl. *Scanning Probe Microscope*, SPM) 1980-tih godina omogućio je izravan način karakterizacije površine materijala i praćenje reakcija na atomskoj razini u stvarnom prostoru te time pridonio snažnom razvoju nanotehnologije. U upotrebi su najviše pretražni tunelirajući mikroskop (engl. *Scanning Tunneling Microscope*, STM) i mikroskop atomskih sila (engl. *Atomic Force Microscope*, AFM). Spomenute tehnike pružaju uvid u topografske i elektronske karakteristike pojedinih molekula kao i uvid u kemijske procese na površinama uz visoku atomsku razlučivost te su time postali najvrjedniji alati u znanosti o površinama. Također pružaju i mogućnost hvatanja kratkoživućih međuprodukata te se mogu koristiti za pokretanje kemijskih reakcija i za manipuliranje pojedinim molekulama na površinama.^{1-4,6} Dodatna prednost ovih metoda leži i u činjenici da se mogu koristiti pri raznolikim uvjetima osiguravajući svestranost eksperimenata. Međutim, identifikacija kemijskih struktura navedenim metodama nije izravna.^{1,3,6}

Za praćenje reakcija na površinama i proučavanje reakcijskih mehanizama koriste se i druge tehnike poput rendgenske fotoelektronske spektroskopije (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS), ultraljubičaste fotoelektronske spektroskopije (engl. *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, UPS) i tehnike rendgenske apsorpcije blizu ruba finih struktura (engl. *Near-edge X-ray Absorption Fine Structure*, NEXAFS).

Također koriste se teorijske metode poput teorije funkcionala gustoće (engl. *Density Functional Theory*, DFT) za simulaciju eksperimentalnih rezultata i opisivanje adsorpcijskih geometrija i kemijskih procesa koji se odvijaju na površinama.^{1,3}

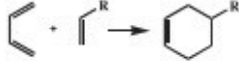
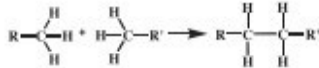
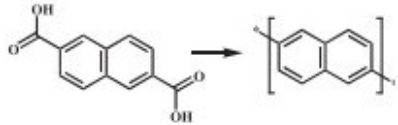
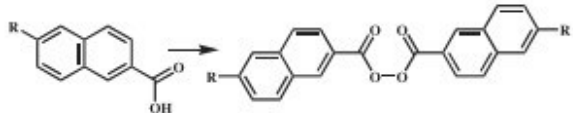
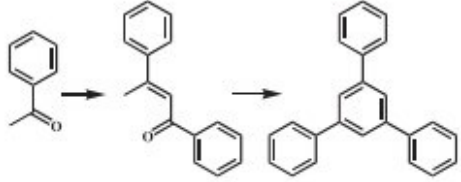
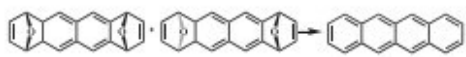
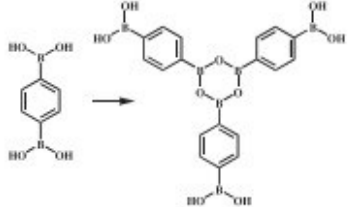
1.3. Vrste reakcija na površinama

Primjena postojećih koncepata klasične organske sinteze na sintezu na površinama je vrlo izazovna, no brojni sintetski protokoli ipak se mogu prilagoditi i provesti na površinama. Visoko uređene strukture mogu se jednostavno dizajnirati korištenjem sinteze na površini s odgovarajućim molekularnim građevnim jedinkama te odabirom kemijske reakcije. Međutim, broj dosad primijenjenih kemijskih reakcija za stvaranje kovalentnih veza u području površinske sinteze je ograničen na njih svega nekoliko koje su prikazane u tablici 1.^{1,2,4,7}

U ovom seminarском radu opisać će se najznačajnije kemijske reakcije na površinama.

Tablica 1. Poznate reakcije na površinama¹

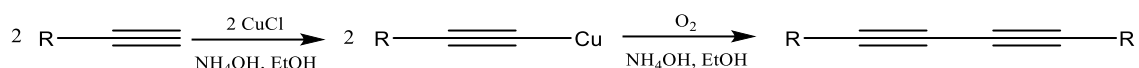
kategorija	reakcija	kemijska jednažba	
sp ⁰ -C	formiranje i dimerizacija N-heterocikličkih karbena		
		Glaserovo sprezanje	$R-C\equiv C-H \rightarrow R-C\equiv C-C\equiv C-R$
		trimerizacija alkina	
		metalizirani karbin	$H-C\equiv C-H \xrightarrow{Cu(I)} [Cu-C\equiv C-C\equiv C]_n^+$
sp-C	Bergmanova ciklizacija		
	cikloadicija azida i alkina		
	Sonogashira reakcija		
	dehalogeniranje terminalnih alkinil bromida i kondezacija		
sp ² -C	Ullmannova reakcija		
	aril-aril dehidrogeniranje i kondenzacija		
	dehidrogeniranje terminalnih alkena i kondenzacija		

kategorija	reakcija	kemijska jednažba
	dehalogeniranje terminalnih alkenilnih bromida i kondenzacija	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Br} \rightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$
	Diels-Alderova reakcija	
$sp^3\text{-C}$	Wurtzova reakcija	$\text{R-X} \rightarrow \text{R-R}$
	polimerizacija alkana	
C-O, C=O	dekarboksilacija i polimerizacija	
	dehidrogeniranje i kondenzacija	
	dimerizacija i trimerizacija acetilne skupine	
	dealkilacija etera	$\text{R-O-R}' \rightarrow \text{R-OH}$
	redukcija	
	formiranje Schiffove baze	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} + \text{H}_2\text{N}-\text{R}' \rightarrow \text{R}-\text{C}(\text{H})=\text{N}-\text{R}'$
drugo	kondenzacija derivata borne kiseline	

§ 2. REAKCIJE NA POVRŠINAMA

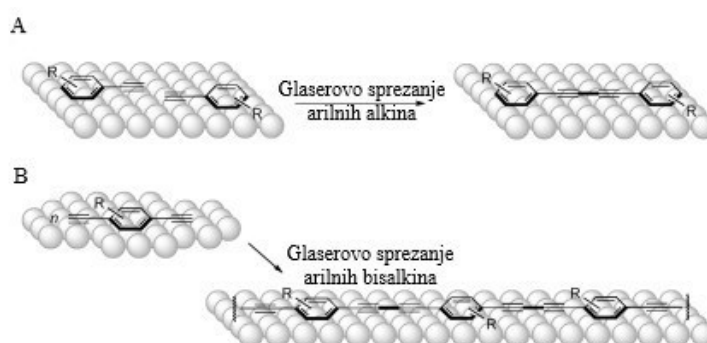
2.1. Glaserovo sprezanje

Pojam Glaserovog sprezanja pojavljuje se prvi put 1869. godine zahvaljujući istraživanju C. Glasera koji je uspješno pripremio difenildiacetilen iz bakrovog(I) fenilacetilida oksidacijom na zraku. Reakcija oksidativnog sprezanja alkina s terminalnim trostrukim vezama katalizirana bakrovim(I) solima u prisutnosti baze je poznata kao Glaserovo sprezanje (slika 3). Reakcija se odvija u vodenom ili alkoholnom mediju gdje kisik služi kao oksidans, a otopina amonijaka kao baza.⁷



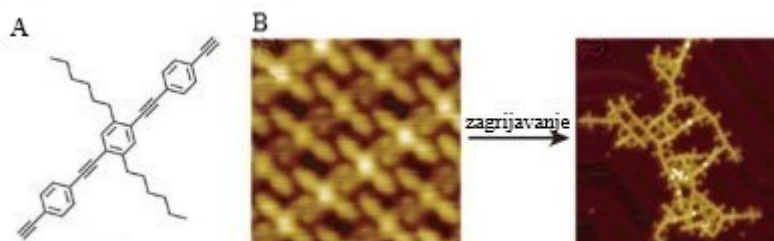
Slika 3. Prikaz klasične reakcije Glaserovog sprezanja

U početnim eksperimentima za realizaciju primjene reakcije Glaserovog sprezanja u području površinske sinteze korišten je bakar kao podloga. Međutim, pokazalo se kako bakar nije prikladan za ciljanu sintezu na površini zbog izrazito jakih interakcija podloge s terminalnom trostrukom vezom alkina što vodi prema nepoželjnim reakcijama i tako rezultira nastankom nehomogenih struktura i agregata koje je teško okarakterizirati. Korištenje zlata i srebra kao podloge dovelo je do uspješne provedbe reakcije Glaserovog sprezanja na površini. Zanimljiv primjer je reakcija arilnih alkina na površinama zlata i srebra (slika 4) koja rezultira nastankom bisalkina.⁸



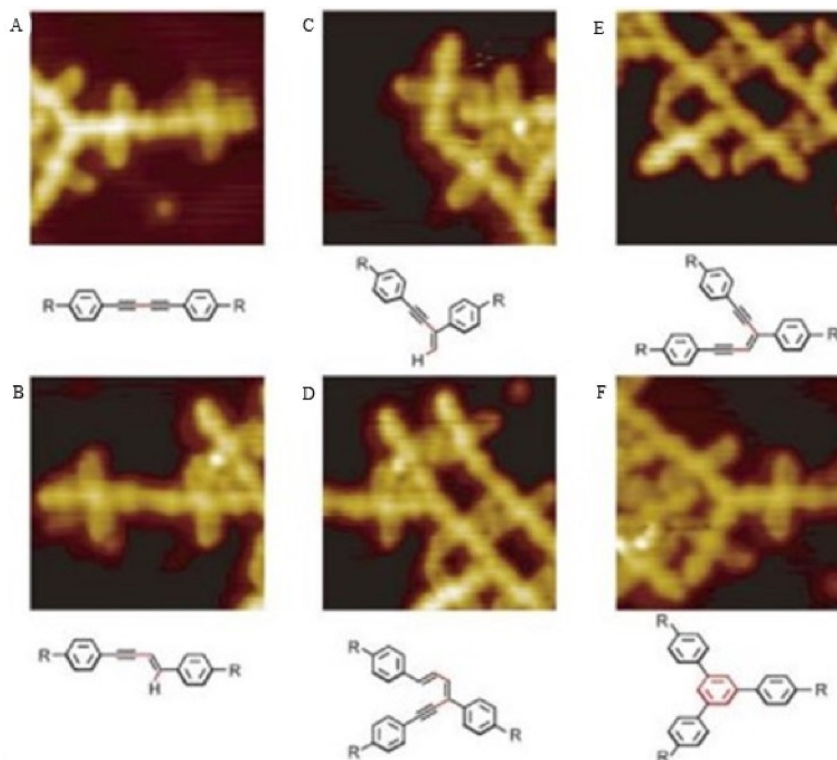
Slika 4. A) Reakcije Glaserovog sprezanja arilnih alkina na površini; B) reakcije Glaserovog sprezanja arilnih bisalkina za konstrukciju lanaca⁸

Prva proučavana reakcija arilnih alkina na površini provedena je pomoću dietinil supstituiranih π -sustava (slika 5A) na površinama zlata i srebra. Adsorpcijom reaktanata na površinu dolazi do stvaranja samouređenih struktura nekovalentnim interakcijama, nakon čega je uslijedilo dovođenje topline što je rezultiralo stvaranjem nanostrukture kao posljedica formiranja kovalentne veze između alkina (slika 5B).^{3,8}



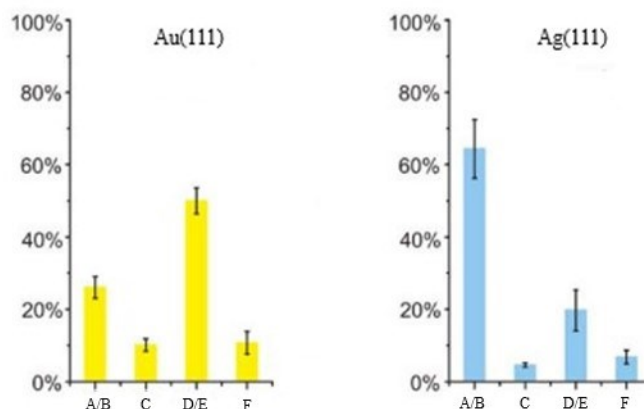
Slika 5. A) Molekulske strukture monomera alkina; B) STM slike adsorbiranih alkina te oligomera alkina na površini zlata^{3,8}

Uz ciljani linearni glavni produkt Glaserovog spreznja (slika 6A) došlo je do nastanka različitih nusprodukata poput onih nastalih hidroalkinacijom terminalnog alkina (ili na α - ili na β -položaju) (slika 6B-C), diena (slika 6D), endiina (slika 6E) te produkta trimerizacije alkina (slika 6F).^{3,8}



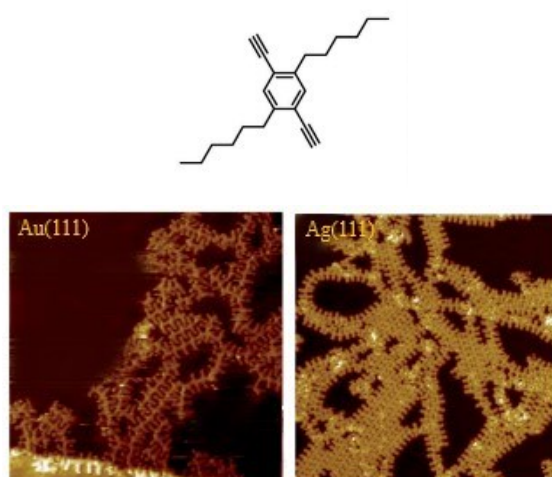
Slika 6. STM slike i pripadajuće strukturne formule svih produkata reakcije^{3,8}

Statističkom analizom ustanovljeno je kako se produkti pojavljuju u različitim udjelima u nanostrukturama na površinama te kako je reakcija Glaserovog sprezanja učinkovitija na površini Ag(111) (slika 7).^{3,8}

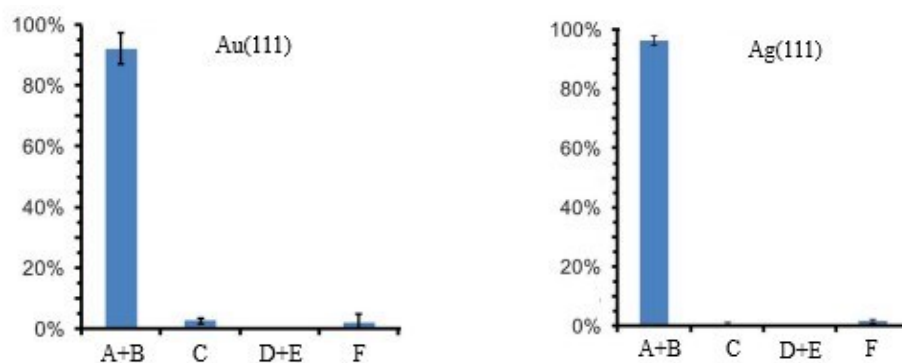


Slika 7. Statistička analiza učestalosti pojavljivanja različitih reakcijskih ishoda (A)-(F) na površinama Au(111) i Ag(111)^{3,8}

Također je ustanovljeno da se selektivnost prema reakciji Glaserovog sprezanja na površini može povećati optimizacijom dizajna molekularnog prekursora. Statistička analiza pokazala je da steričke smetnje aktivnog alkinskog dijela (slika 8), odnosno sinteza prekursora sa supstituentom u *orto*-položaju rezultiraju nastankom produkta Glaserovog sprezanja s visokom selektivnošću (slika 9).^{2,3,8}

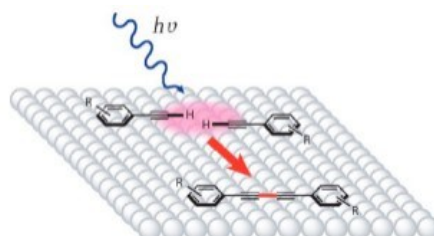


Slika 8. Molekulske strukture monomera alkina sa supstituentima u *orto*-položaju te STM slike oligomera alkina na površini Au(111) i Ag(111) nastalih nakon zagrijavanja^{3,8}

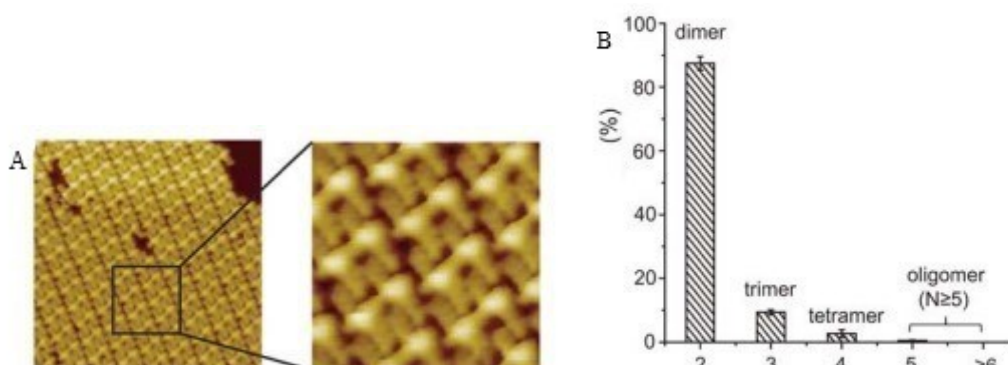


Slika 9. Statistička analiza učestalosti pojavljivanja različitih reakcijskih ishoda (A)-(F) prekursora sa supstituentom u *orto*-položaju na površinama Au(111) i Ag(111)⁸

Ispitana je i mogućnost fotoinduciranja Glaserovog sprezanja izlaganjem samoudruženih jednoslojeva molekule sa supstituentom u *orto*-položaju UV zračenju na valnoj duljini od 375 nm tijekom 67 sati (slika 10). Statističkom analizom raspodjele duljine oligomera ustanovljeno je kako na površini Ag(111) uglavnom dolazi do formiranja dimernih struktura (slika 11), dok se fotoinducirani efekt Glaserovog sprezanja nije mogao uočiti na površini Au(111). Površina zlata je u snažnijoj interakciji s alkinilnim skupinama što rezultira smanjenom mobilnošću monomera na površini te je stoga daljnja reakcija prema polimernim strukturama potisnuta.^{1,3,9}



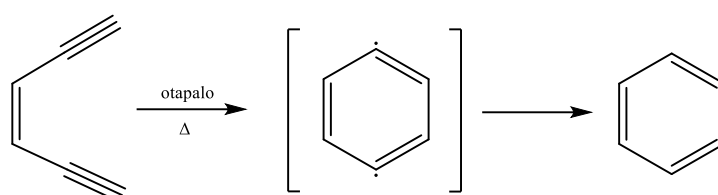
Slika 10. Reakcija Glaserovog sprezanja na površini inducirana zračenjem⁹



Slika 10. A) STM slike sterički ometenog aril-alkina na površini Ag(111) nakon 67 sati UV zračenja; B) statistička analiza duljine nastalih oligomera sterički ometenog aril-alkina na površini Ag(111) nakon 67 sati UV zračenja^{3,9}

2.2. Bergmanova ciklizacija

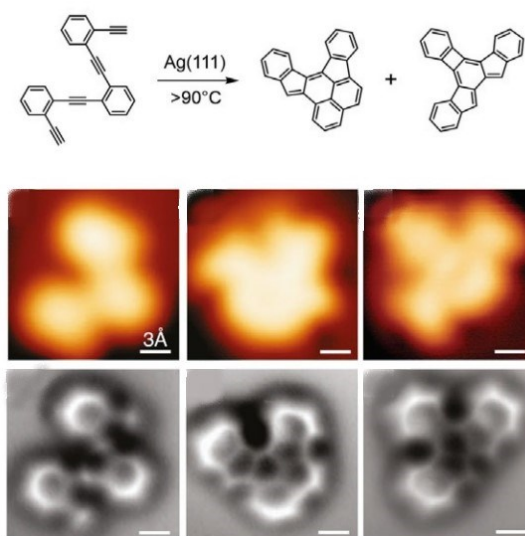
R. G. Bergman je 1972. godine opisao jedinstveno ponašanje acikličkih Z-endiina nakon termičke aktivacije prepoznajući važnost vrlo reaktivnog diradikala odgovornog za odcjepljivanje dva vodikova atoma iz pristupačnog donora (npr. otapala) što dovodi do stabilne strukture benzena (slika 11). Važnost Bergmanove ciklizacije prepoznata je kasnih 1980-ih otkrićem endiinskih antitumorskih lijekova koji cijepaju molekulu DNK zbog cikloaromatizacije endiinske jedinice. Vrlo reaktivni diradikal odcjepljuje dva vodikova atoma sa šećerno-fosfatnog kostura što uzrokuje cijepanje dvostruke uzvojnice molekule DNK.¹⁰



Slika 11. Bergmanova cikloaromatizacija preko diradikala¹⁰

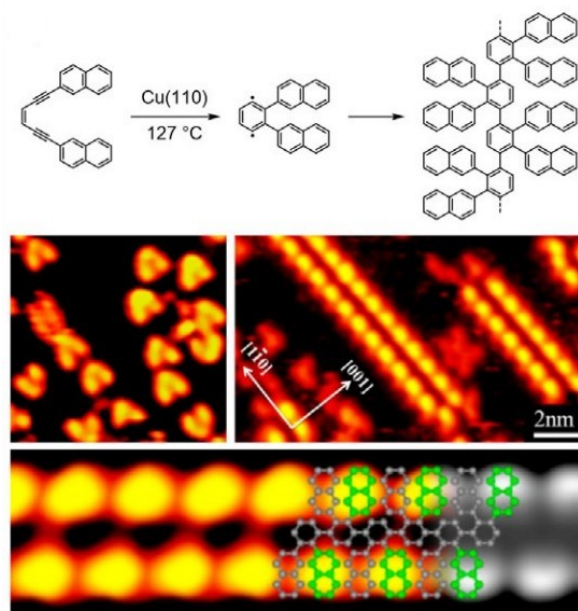
Bergmanova cikloaromatizacija posebno je zanimljiva u znanosti o površinama zbog njene jednostavnosti te sintetičkog puta bez nusprodukata koji uključuje samo jednu komponentu. Bergmanova cikloaromatizacija uspješno je provedena na površinama srebra, bakra i zlata.

Zagrijavanjem etinil-supstituiranih fenilnih sustava na površini Ag(111) potaknuta je intramolekulska Bergmanova ciklizacija koja je rezultirala nastankom izomernih produkata s različitim veličinama prstena (slika 12).^{1,2,4}



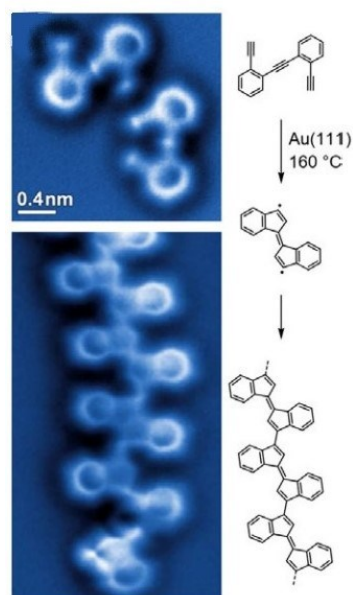
Slika 12. Reakcija Bergmanove ciklizacije na površini Ag(100) te AFM i STM slike provedene reakcije²

Generirani diradikali koji su rezultat Bergmanove ciklizacije 1,6-di-2-naftilheks-3-en-1,5-diina korišteni su kao reaktivne građevne jedinice za radikalnu polimerizaciju. Slijed od navedenih reakcija proveden je na površini Cu(110) te su dobivene polifenilenske lančaste strukture (slika 13).^{1,2,11}



Slika 13. Reakcija Bergmanove ciklizacije na površini Cu(110) te STM slike provedene reakcije^{1,2,11}

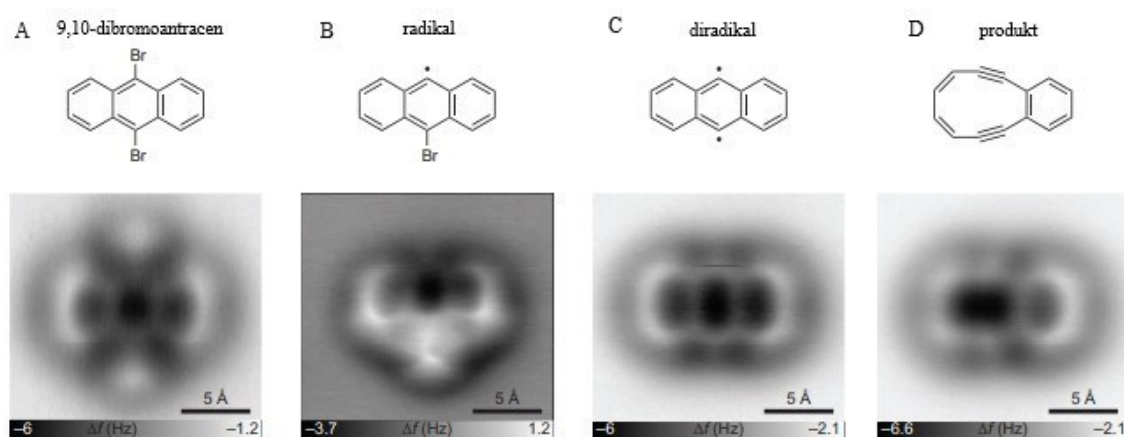
Polimerizacija *E*-1,1'-bi(indeniliden) diradikala dobivenog cikloaromatizacijom rezultira poliacetilenskim lancem na površini Au(111) (slika 14).²



Slika 14. Bergmanova ciklizacije na površini Au(111) te AFM slike provedene reakcije²

Za razliku od klasične Bergmanove ciklizacije, opisanim reakcijama na površinama Cu(110) i Au(111) konačni policiklički produkti nastaju naknadnim reakcijama radikalne polimerizacije.^{1,2,4,10,11}

Uspješno je provedena i reverzibilna Bergmanova reakcija pomoću atomske manipulacije. Provedena sekvencijalna sinteza na površini rezultirala je nastankom spoja s dvije acetilenske skupine u deseteročlanom prstenom trima uzastopnim reakcijama počevši iz 9,10-dibromoantracena (slika 15A) na površini Cu(111) na dvoslojnom filmu natrijeva klorida koji olakšava stabilizaciju reaktivnih međuprodukata. Nakon adsorpcije reaktanta dolazi do disocijacije jednog po jednog atoma broma primjenom impulsa napona na vrh iznad molekule. Odvajanjem prvog atoma broma nastaje međuprodukt 9-dehidro-10-bromantracenski radikal (slika 15B), dok se disocijacijom drugog atoma formira didehidroantracenski diradikal (slika 15C). Potom slijedi retro-Bergmanova reakcija, odnosno otvaranje prstena i nastanak produkta (slika 15D) ponovnom primjenom napona. Strukture produkta i međuprodukata identificirane su i okarakterizirane pomoću AFM-a.^{2,10}

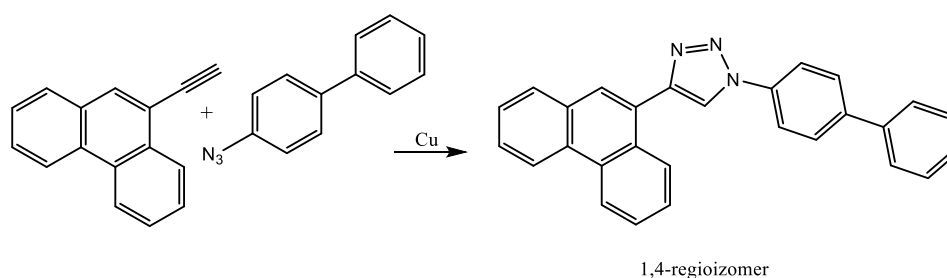


Slika 15. Struktura i AFM slika reaktanta, međuprodukata i produkta dobivenih retro-Bergmanovom reakcijom pomoću atomske manipulacije¹⁰

2.3. Cikloadicija azida i alkina

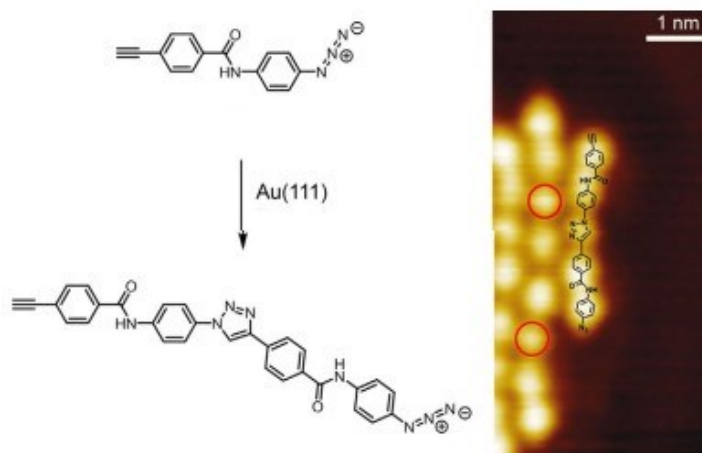
U polje kemije koje se bavi sintezom na površini uspješno je prenesena i 1,3-dipolarna cikloadicijska reakcija azida i terminalnih alkina poznata i kao Huisgenova cikloadicija. Nekatalizirana azid-alkinska cikloadicija odvija se u zahtjevnim reakcijskim uvjetima te rezultira smjesom dva regioizomera, 1,4- i 1,5-disupstituiranog 1,2,3-triazola. Uvođenje bakra kao katalizatora je ključno za poboljšanje Huisgenove cikloadicije jer regioselektivno nastaju 1,4-disupstituirani 1,2,3-triazoli. Obzirom da se bakar pokazao dobrim katalizatorom u

klasičnoj sintezi, prva testirana sinteza na površini navedene reakcije provedena je na podlozi Cu(111). Spojevi 9-etinil-fenantren i 4-azidobifenil nanaseni na površinu Cu(111) reagirali su već pri sobnoj temperaturi rezultirajući nastankom samo jednog 1,4-regioizomera (slika 16). Usprkos visokoj regioselektivnosti, učinkovitost ove cikloadicije bila je izrazito niska (~2%) zbog razgradnje, odnosno nestabilnosti azida na površini bakra.¹⁻⁴



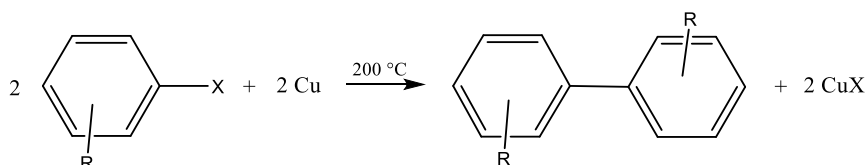
Slika 16. Prikaz azid-alkinske cikloadicije 9-etinil-fenantrena i 4-azidobifenila⁴

Potom je istražen izravan površinski kataliziran reakcijski put bez bakra gdje je ispitana cikloadicijska reakcija *N*-(4-azidofenil)-4-etinilbenzamida, koji sadrži i azidnu i alkinsku funkcijsku skupinu, na površini Au(111). Odabir podloge temeljen je na pokušaju da se smanji ili spriječi razgradnja azida na površini čime se povećava reaktivnost, a molekularni prekursor je dizajniran tako da može rezultirati dugim polimernim lancima. Ustanovljeno je da pri sobnoj temperaturi na površini Au(111) nastaju dimeri i trimeri povezani 1,4-triazolnim prstenom (slika 17). Dobiveni rezultati pripisuju se niskoj površinskoj pokretljivosti dimera i trimera što potiskuje daljnje nastajanje oligomera. Površina zlata ne djeluje kao katalizator već kao dvodimenzijnsko ograničenje te upravlja regioselektivnošću reakcije na površini pomoću steričkih efekata koji onemogućuju nastanak 1,5-regioizomera. Činjenica da se regioselektivnost azid-alkinske cikloadicije može kontrolirati površinskim ograničenjem i dizajnom reaktanta definira učinkovitu metodu za razvoj visoko uređenih nanostrukture na površinama bez potrebe za katalizatorom i termičkom aktivacijom.^{1,2}

Slika 17. Azid-alkinska cikloadicija na površini Au(111) te STM slika navedene reakcije²

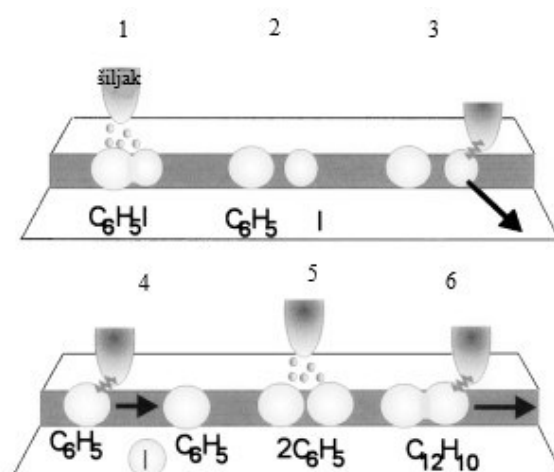
2.4. Ullmannova reakcija

Godine 1904. F. Ullmann otkrio je da zagrijavanjem aril-halogenida s bakrom kao katalizatorom dolazi do selektivnog formiranja ugljik-ugljik veze između dva arila (slika 18). Značaj Ullmannove reakcije brzo je rastao te danas spada među najvažnije i vrlo često korištene reakcije sprežanja u organskoj sintezi.^{4,12}

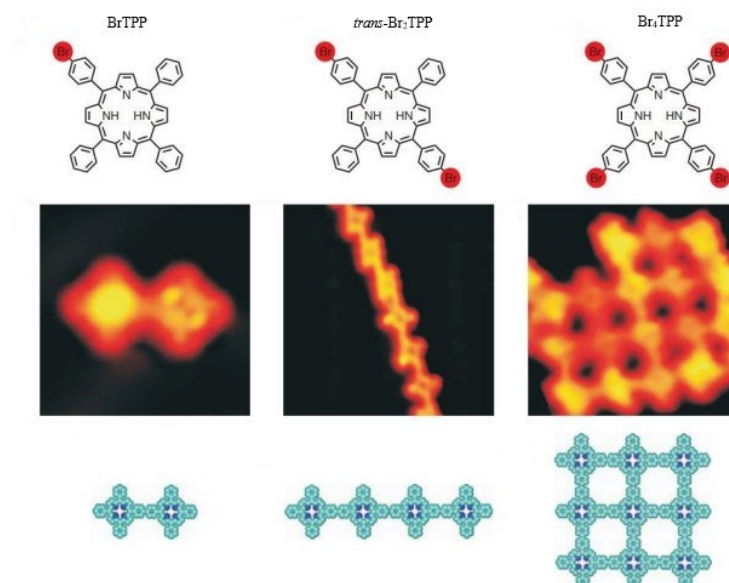


Slika 18. Prikaz klasične Ullmannove reakcije

Stotinjak godina kasnije po prvi put je izvedena Ullmannova reakcija na površini od strane S. H. Hla i suradnika¹² manipulacijom pomoću vrha STM šiljka. U svome radu, autori su adsorbirali molekule jodbenzena na površinu Cu(111) pri temperaturi od 20 K. Primjenom naponskog impulsa između vrha STM-a šiljka i površine došlo je do cijepanja ugljik-jod veze što je omogućilo nastajanje fenilnih radikala koji su stabilizirani interakcijama s površinom. Nakon što se lateralnom manipulacijom šiljka fenilni radikali dovedu u neposrednu blizinu, ponovnom primjenom napona dolazi do formiranja kovalentne veze, odnosno nastanka bifenila (slika 19). Spomenuto revolucionarno otkriće može se smatrati temeljem za razvoj sinteze na površinama, a provedena reakcija sprežanja postala je najpopularnija i najintenzivnije istražena reakcija na površini. Unatoč impresivnoj prirodi navedenog pristupa, iniciranje reakcije putem STM šiljka je dugotrajno i zahtjevno.^{1,2,4,12}

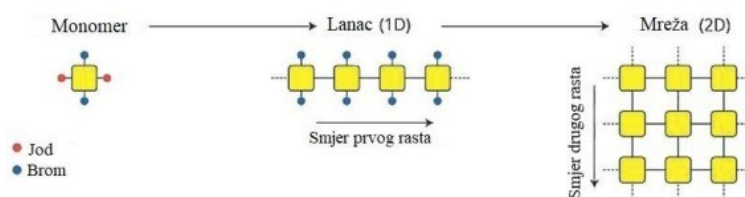
Slika 19. Ullmannova reakcije na površini izvedena pomoću STM šiljka¹²

Najznačajniji napredak Ullmannove reakcije na površini dogodio se 2007. godine kada su L. Grill i suradnici² pokazali da postoji jednostavniji način inicijacije reakcije termičkom obradom. Adsorpcijom brom supstituiranih porfirina na površini Au(111) te zagrijavanjem površine dolazi do termičke homolize ugljik-brom veze te stvaranja porfirinskih radikala. Tijekom difuzije na površini zlata dolazi do rekombinacije izrazito reaktivnih radikala te na kraju do formiranja kovalentne veze. Koristeći različite brom supstituirane molekule porfirina kao građevne jedinice autori su pokazali kako je variranjem broja i pozicije monomera na površini moguće kontrolirati arhitekturu generiranih nanostrukture, odnosno moguće je dobiti strukture poput dimera, jednodimenzijskih lanaca i dvodimenzijskih nanomreža. Korištenjem monobrom supstituiranog porfirina (BrTPP) uočena je samo dimerizacija, dok je dibrom supstituirani porfirin (*trans*-Br₂TPP) doveo do formiranja dugih linearnih lanaca, a tetrabrom supstituiran porfirinski prsten (Br₄TPP) omogućio je formiranje dvodimenzijskih mreža (slika 20). Na temelju iste strategije postoje i brojni drugi primjeri u literaturi.^{1,2}

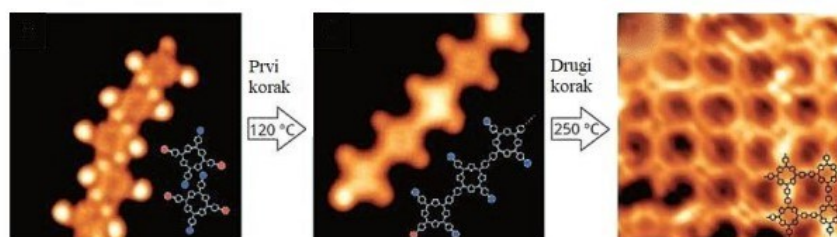


Slika 20. Strukture različitih brom supstituiranih porfirina korištenih u Ullmannovoj reakciji na površini zlata te STM slike dobivenih produkata odgovarajućih monomera²

Međutim, nemogućnost sinteze dalekosežnih dvodimenzijskih struktura na površini ograničuje daljnju primjenu Ullmannove reakcije. Potaknuti navedenim nedostatkom L. Lafferentz i suradnici⁴, koristeći razliku u jačini ugljik-brom i ugljik-jod veze, uspjeli su usmjeriti stupanj polimerizacije porfirina sekvencijalnom aktivacijom (slika 21). Do disocijacija ugljik-jod veze dolazi pri nižim temperaturama pri čemu nastaju jednodimenzijski polimerni lanci, a naknadnom termičkom aktivacijom pri višim temperaturama dolazi do disocijacije ugljik-brom veze uz nastajanje dvodimenzijske strukture s visokim stupnjem uređenosti (slika 22).^{1,4}



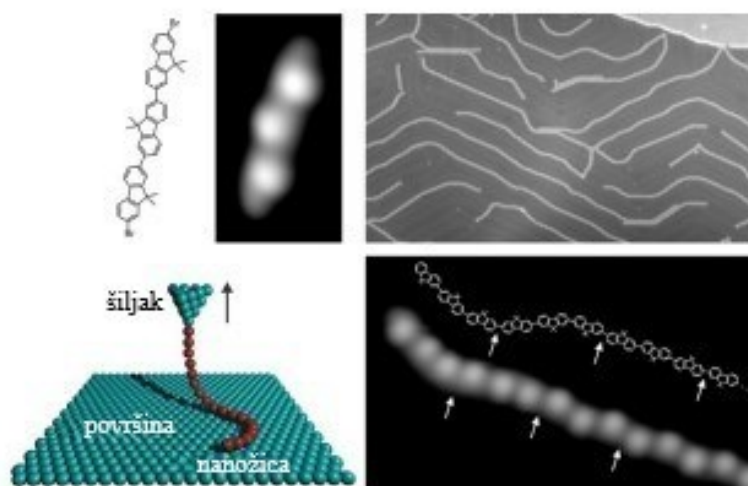
Slika 21. Ullmannova reakcija uz sekvencijalnu aktivaciju jod, brom supstituiranog porfirina¹



Slika 22. STM slike pojedinog koraka Ullmannove reakcije sekvencijalnom aktivacijom jod, brom supstituiranog porfirina¹

Korištenjem termički inducirane Ullmannove reakcije sprežanja formirani su polimerni lanci nalik nanožici na površini te su provedena mjerenja vodljivosti što je važan korak ka primjeni površinske kemije u nanoelektronici. Uspješno su dobiveni linearni oligomerni lanci duljine veće od 100 nm koristeći dibromterfluorenske monomere kao građevne jedinice na površini zlata. Jedan kraj pripravljen nanožice je zatim odvojen od podloge pomoću vrha STM šiljka što je omogućilo mjerenje vodljivost između površine i šiljka povezanih nanožicom (slika 23). Navedeni eksperiment omogućio je analizu sposobnosti prijenosa naboja kroz delokaliziranu strukturu polifluorenskog lanca kao funkciju duljine lanca.^{1,2}

Ullmannove reakcije mogu se izvoditi i na izolatorskim i poluvodičkim površinama što je od vitalnog značaja za razvoj nanoelektronike. Jedan takav primjer uspješno provedene Ullmannove reakcije je sinteza dugih oligomernih lanaca na površini TiO₂ termičkom obradom.^{1,4,12}

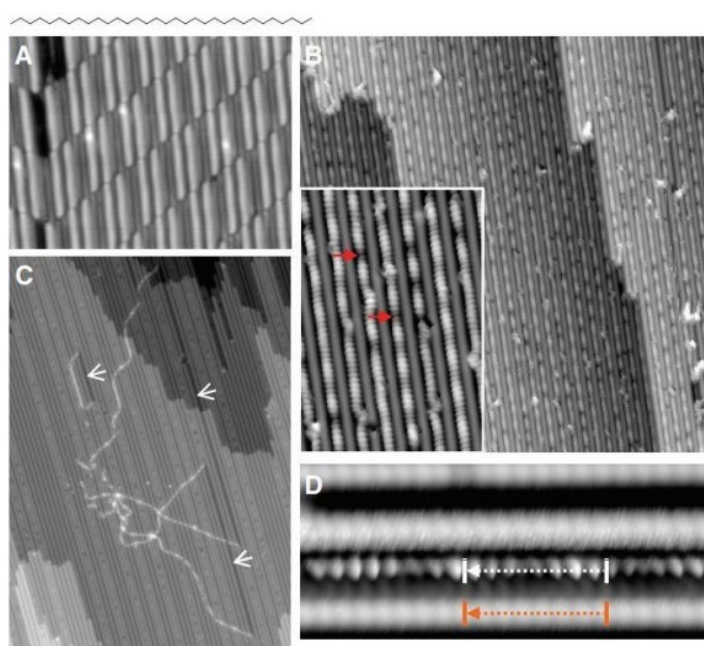


Slika 23. Mjerenje vodljivosti nanožice sintetizirane na površini zlata Ullmannovom reakcijom te STM slike navedene reakcije²

2.5. Polimerizacija alkana

Selektivna aktivacija C-H veza alkana pri blagim uvjetima izrazito je važna u industriji te je njezina realizacija vrlo poželjna jer bi omogućila generiranje alkana koji se inače crpe iz goriva i prirodnog plina. Nažalost, polimerizacija alkana u otopini može se potaknuti isključivo uz žestoke uvjete pri čemu dolazi do različitih kompetitivnih procesa što rezultira vrlo slabom selektivnošću. Slaba reaktivnost te loša efikasnost otopinske polimerizacije alkana otvorila je vrata k istraživanju izazovne reakcije na površini. D. Zhong i suradnici¹³ napravili su veliki korak za uspješnu provedbu polimerizacije alkana na površini korištenjem rekonstruirane

podloge Au(110) s formiranim kanalima koji su poslužili kao jednodimenzijско ograničenje u kojima se mogu smjestiti molekule. Korišteni monomeri u reakciji bile su dugolančane molekule *n*-dotriakontana koje su izabrane jer se kratki lanci povišenjem temperature deadsorbiraju s površine. Molekule monomera adsorbirale su se isključivo u kanale na površini zlata. Zagrijavanjem na 440 K dolazi do međusobnog povezivanja monomera pri čemu nastaju dugački lanci koji su dosegli duljinu od 200 nm što je jednako 50 monomernih jedinica i to samo unutar kanala na površini zlata. Manipulacijom vrhom STM šiljka potvrđena je kovalentna priroda nastalih veza jer je izvlačenjem jedne sekcije došlo do izvlačenja cijelog lanca (slika 24).^{1,3,13}



Slika 24. STM slike dehidrogenacijske polimerizacije *n*-dotriakontana na rekonstruiranoj površini Au(110):

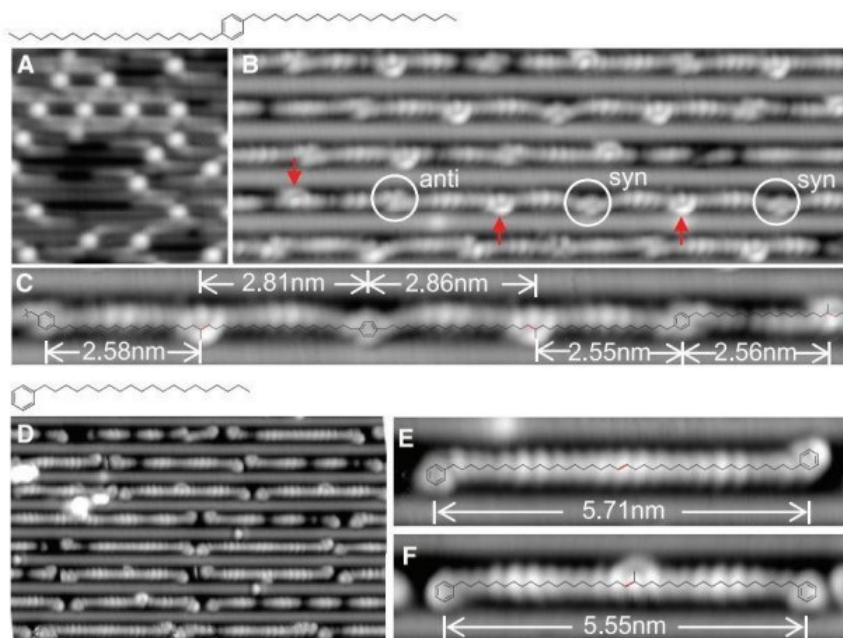
A) slike monomera smještenih u kanale na površini; B) slike nastalih lanaca na površini; C) slike lanca izvučenog iz kanala na površini pomoću STM šiljka; D) slike visoke razlučivosti nastalih lanaca smještenih u kanale na površini¹³

Temperaturno programiranom desorpcijom (TPD) utvrđeno je kako zagrijavanjem dolazi do desorpcije elementarnog vodika s površine što je dovelo do zaključka kako su procesi dehidrogeniranja i polimerizacije povezani u provedenoj reakciji.

Daljnijim istraživanjima polimerizacije korištenjem 1,4-di(eikozil)benzena i eikozilbenzena kao monomera koje su rezultirale i nastankom lanaca s metilnim ograncima, ustanovili su kako se proces polimerizacije može odvijati ne samo preko terminalne metilne skupine već i preko

preposljednje metilenske skupine (slika 25). Također su i uočili selektivnu aktivaciju alifatskih C-H veza pri temperaturi od 440 K jer su aromatske C-H veze bile netaknute.^{1,3,13}

Provedene polimerizacijske reakcije uvjerljivo su pokazale ogroman potencijal koja nudi znanost o površinama pružajući mogućnost kontrolirane konstrukcije linearnih nanostruktura.

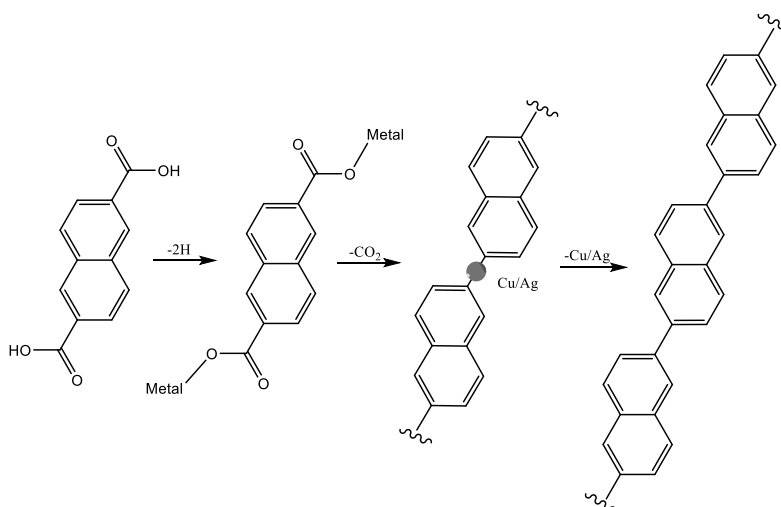


Slika 25. STM slike polimerizacije/dimerizacije 1,4-di(eikozil)benzena/eikozilbenzena na površini zlata: A) adsorbiranih monomera 1,4-di(eikozil)benzena na površini; B)-C) polimeriziranih 1,4-di(eikozil)benzena smještenih u kanale na površini; D) dimeriziranih eikozilbenzena smještenih u kanale na površini; E)-F) nastalih vrsta dimera eikozilbenzena¹³

2.6. Dekarboksilacija i polimerizacija kiselina

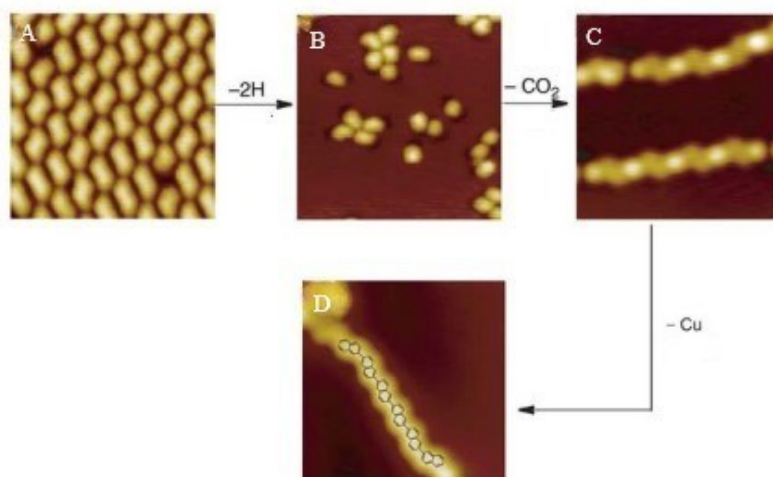
H. Y. Gao i suradnici¹⁴ su pokušali iskoristiti jednu od najvažnijih funkcijskih skupina u organskoj kemiji kao reaktivni dio u reakcijama na površinama. Dizajniranje reakcija na površini upotrebom karboksilnih kiselina pokazalo se kao obećavajući pristup zbog mogućnosti upravljanja interakcijama između karboksilne skupine i površine reduksijsko-oksidacijskom sposobnošću metala. U svom radu istražili su metalom kataliziranu reakciju polimerizacije 2,6-naftalendikarboksilne kiseline na površini Au(111), Ag(111), Cu(111), Cu(100) te Cu(110) koja predstavlja važno postignuće u ovom području istraživanja. Korištenjem STM-a utvrdili su kako se navedena reakcija odvija u tri koraka (slika 26). Prvi korak predstavlja dehidrogeniranje katalizirano metalom kojim se dobije odgovarajući metalni karboksilat. U drugom koraku termičkom obradom dolazi do dekarboksilacije kojom se stvaraju jednodimenzijски linearni lanci polimera u kojima su arenske jedinice povezane metalom.

Daljnjom termičkom obradom dolazi do formiranja C-C veze eliminacijom metala iz strukture što rezultira nastankom poli-2,6-naftalenskih lanaca.^{1-3,14}



Slika 26. Shema reakcijskog puta metalom katalizirane reakcije polimerizacije 2,6-naftalendikarboksilne kiseline na površini^{3,14}

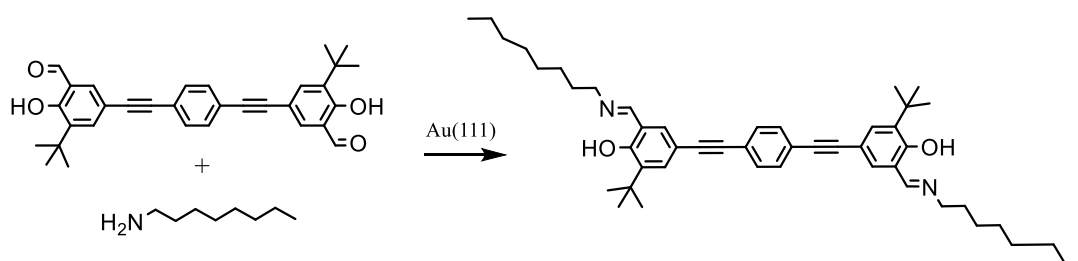
Ispitivanjem učinka površine ustanovili su kako se navedena reakcija ne odvija na površini Au(111), ali je zbog jače interakcije karboksilne skupine i površine uspješno provedena na površini Ag(111). Međutim, na površini srebra došlo je do desorpcije 2,6-naftalendikarboksilne kiseline tijekom zagrijavanja čime je učinkovitost reakcije prema nastanku poli-bisnaftil-Ag međuprodukata kao i poli-2,6-naftalenskim lanaca bila izuzetno niska. Površina bakra se pokazala kao najučinkovitija podloga za provedbu željene reakcije na kojoj su s visokom učinkovitošću uspješno dobiveni polimerni lanci duljine preko 50 nm (slika 27). Također, uspoređene su i razlike površina Cu(111), Cu(100) i Cu(110) te je uočen sljedeći redoslijed reaktivnosti: Cu(111) > Cu(100) > Cu(110).^{1-3,14}



Slika 27. STM slike polimerizacije 2,6-naftalendikarboksilne kiseline na površini Cu(111): A) molekule 2,6-naftalendikarboksilne kiseline na površini; B) dehidrogeniranje molekula prekursora na površini; C) bisnaftil-Cu međuprodukt na površini; D) poli-2,6-naftalenski lanci na površini^{3,14}

2.7. Nastajanje Schiffove baze

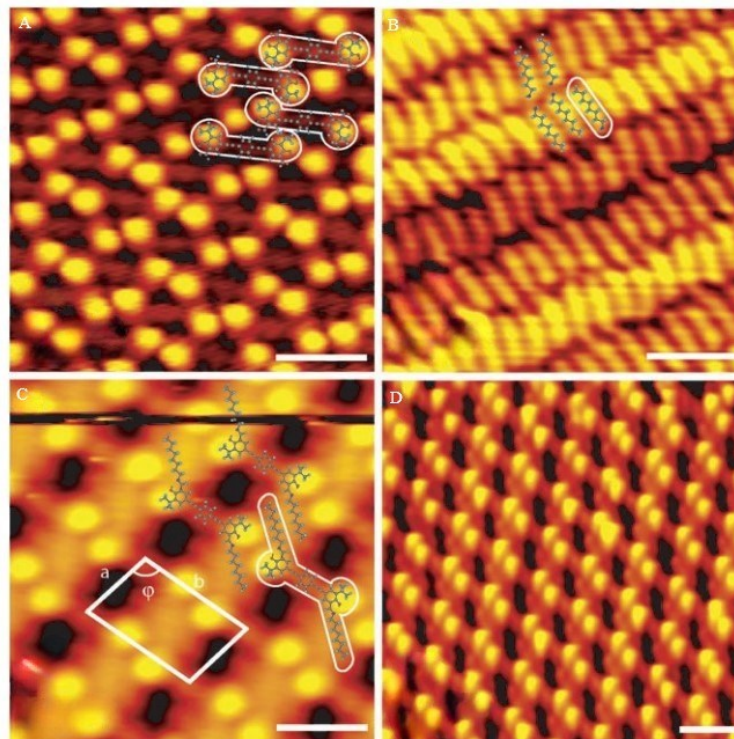
Obzirom da je vrlo izazovno provesti reakciju na površini korištenjem jednog reaktanta s nekoliko potrebnih funkcijskih skupina, istražene su i reakcije koje uključuju dva reaktanta. Spajanje dviju funkcijskih skupina uz gubitak manje molekule smatra se kondenzacijskom reakcijom. Reakcija kondenzacije aldehida i amina kojom nastaje imin, tj. Schiffova baza, istražena od strane S. Weigelt i suradnika¹⁵, predstavlja prvu dvokomponentnu reakciju na površini. Autori su uspješno proveli ovu reakciju na površini bez potrebe za termičkom obradom već je sama prisutnost dviju molekula na površini bila dovoljna kako bi se izazvala reakcija (slika 28).^{1,15}



Slika 28. Nastanak imina na površini Au(111) pri sobnoj temperaturi

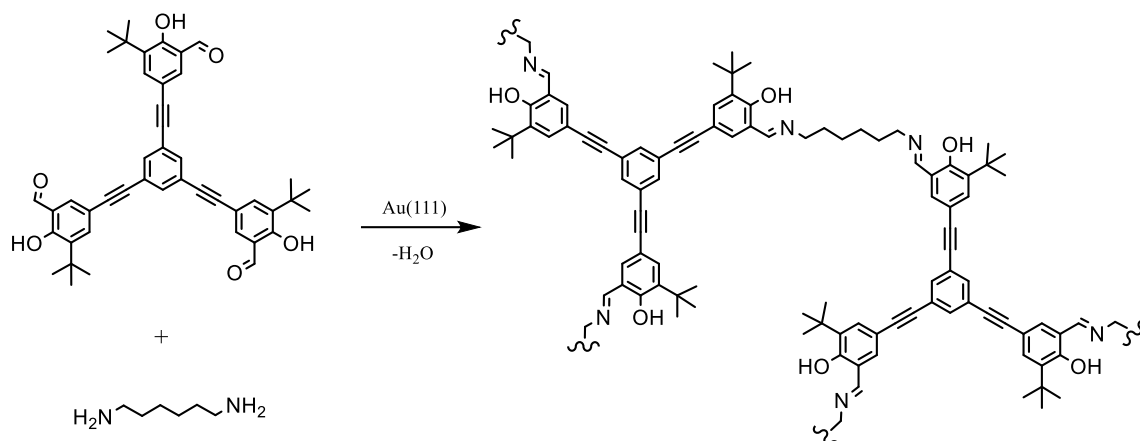
Reakcija je provedena na način da su se prvo adsorbirale molekule aromatskog dialdehida (slika 29A) na površinu Au(111) nakon čega su se adsorbirale i molekule oktilamina (slika 29B)

što je rezultiralo nastankom imina pri sobnoj temperaturi (slika 28C). Izlaganjem dviju organskih komponenti na istoj površini Au(111) pri povišenoj temperaturi dobivene su veće uređene domene molekula imina (slika 28D). Poboljšana učinkovitost reakcije pri višim temperaturama rezultat je povećane mobilnosti građevnih jedinki na površini te boljeg preklapanja molekula reaktanata.^{1,2,15}

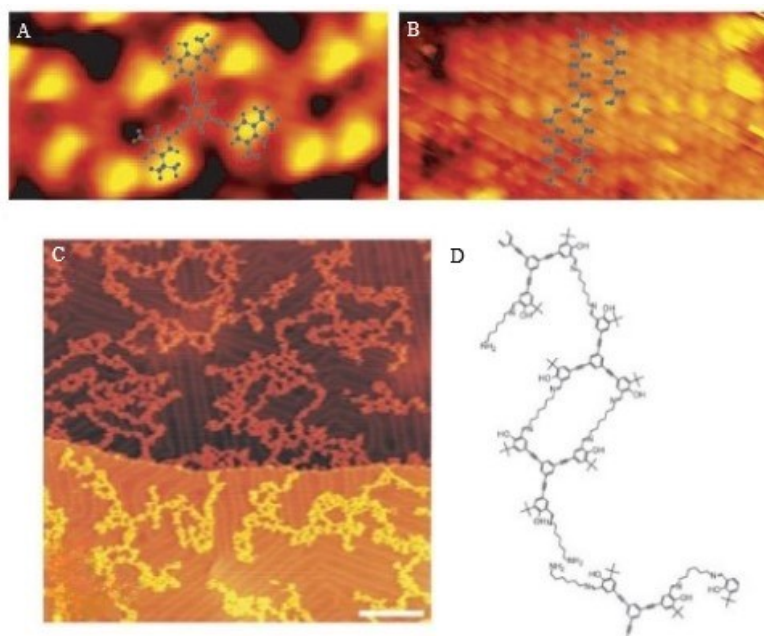


Slika 29. STM slike polimerizacije dialdehida i amina na površini Au(111): A) slaganje molekula dialdehida na površini; B) slaganje molekula primarnog amina na površini; C) formiranje imina pri sobnoj temperaturi na površini; D) formiranje visoko uređenih struktura imina pri povišenoj temperaturi¹⁵

Korištenjem molekula s bi- i trifunkcionaliziranih skupina kao građevnih jedinki uspješno je dobivena poliiminska mreža na površini Au(111), odnosno demonstriran je nastanak dvokomponentnih polimernih nanostrukture (slika 30). Kondenzacijska reakcija polimerizacije između aromatskog trialdehida (slika 31A) i 1,6-diaminoheksana (slika 31B) na površini rezultirala je nastankom razgranatog polimera povezanog preko imina koji sadrži pore dimenzija oko 3–10 nm (slika 31C). Pomoću STM-a ustanovljeno je kako dvije molekule trialdehida mogu biti povezane kroz jedan alkilni lanac ili putem dva lanca u karakterističnom motivu dvostruke veze, dok alkilne poveznice mogu biti ravnog ili savijenog oblika (slika 31D).¹⁶



Slika 30. Kondenzacijska reakcije polimerizacije trialdehida i diamina

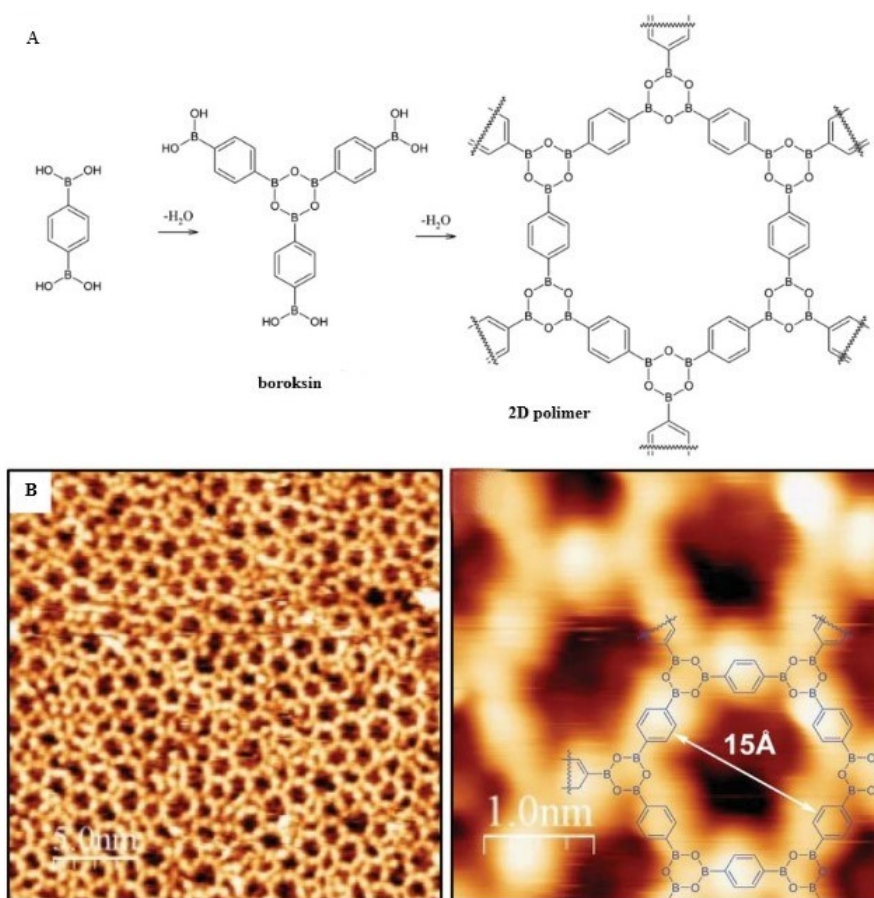


Slika 31. A) STM slike slaganja molekula trialdehida na površini Au(111); B) STM slike slaganja molekula diamina na površini; C) STM slike formiranja poliiminske mreže na površini; D) struktura nastalog polimera na površini¹⁶

2.8. Kondenzacija derivata borne kiseline

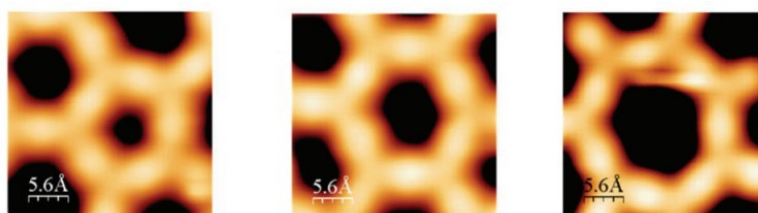
Nekoliko reakcija kondenzacije pokazalo se prikladnim kandidatima za sintezu na površini, pri čemu je povećana pozornost dana kondenzaciji derivata borne kiseline zbog njihove sposobnosti formiranja dvodimenzijskih jednoslojnih kovalentnih organskih mreža (*engl. Covalent Organic Frameworks, COF*). Uspješno je provedeno kovalentno povezivanje derivata borne kiseline, benzen-1,4-diborne kiseline, na površini koji reakcijom kondenzacije tvore boroksinjski prsten, odnosno dvodimenzijske kovalentne mreže poput saća (slika 32). Navedena

reakcija provedena je na površinama Ag(111), Ag(100), Au(111) i Cu(111) te je ustanovljeno kako je površina srebra najučinkovitija korištena podloga.^{2,17}



Slika 32. 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)¹⁷

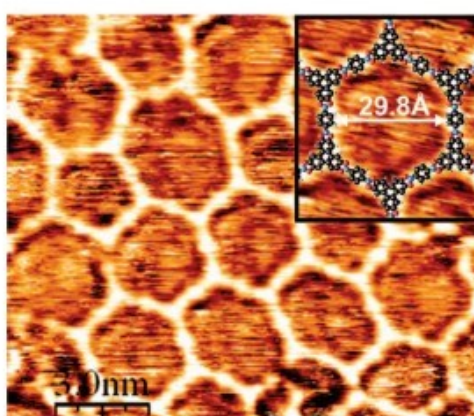
Sintetizirana 2D mreža na površini sastavljena je od pora različitih veličina pri čemu dominiraju šesteročlani prstenovi, a mogu se pronaći i petero- te sedmeročlani prstenovi (slika 33). Neznatan broj opaženih nedostataka proizlazi ili iz deformacije šesterokutne strukture ili iz nepotpunih reakcijskih koraka tj. neizreagiranih reaktanata i nezatvorenih prstenova boroksina.^{2,17}



Slika 33. STM slike nastalih deformacija¹⁷

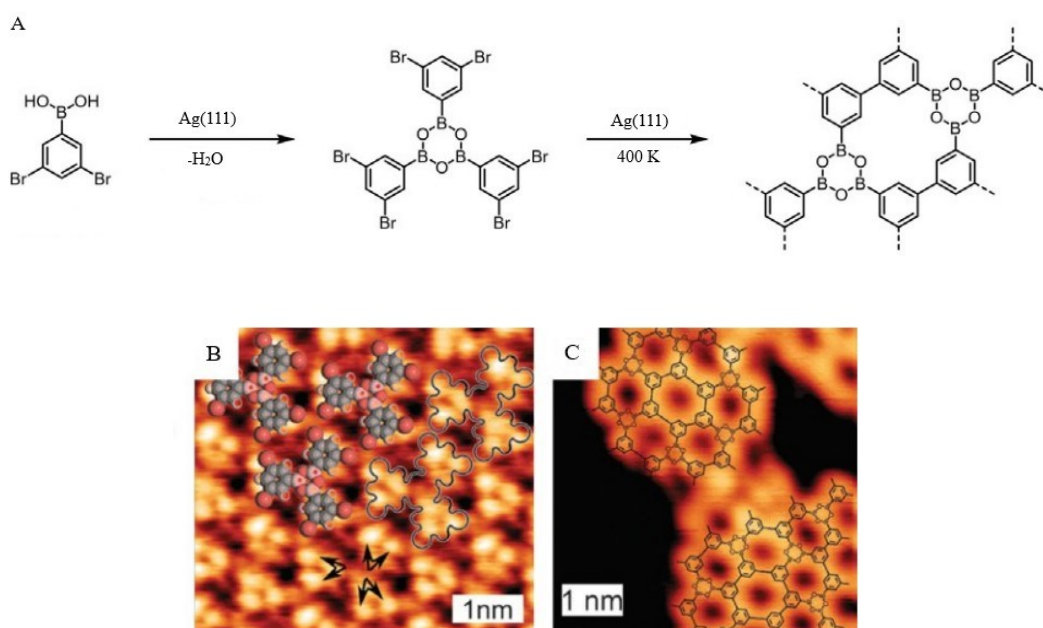
Provedenim eksperimentima ustanovljeno je da se veličina pora i pravilnost strukture mogu prilagoditi kontrolom kinetičkih parametara reakcije i termodinamičke ravnoteže kao i dizajnom organske jedinice.

Također, ispitana je mogućnost reakcije esterifikacije borne kiseline i diola točnije sustava benzen-1,4-diborne kiseline i 2,3,6,7,10,11-heksahidroksitriifenilena na površini koja je rezultirala formiranjem kovalentne organske mreže. Kako bi se inhibirala homopolimerizacija borne kiseline površina je prvotno izložena molekulama diola te je potom uslijedila kopolimerizacija. Dobivena je mreža s pretežito šesteročlanim prstenovima i većom veličinom pora u odnosu na mrežu dobivenu homopolimerizacijom derivata borne kiseline (slika 34).^{2,17}



Slika 34. STM slike 2D mreže dobivene esterifikacijom benzen-1,4-diborne kiseline i 2,3,6,7,10,11-heksahidroksitriifenilena na površini Ag(111)¹⁷

Visoko uređene dvodimenzijske mrežne strukture na površini moguće je pripremiti sekvencijalnom kombinacijom reakcija. Jedan od prvih pokušaja kombiniranja reakcija uključivao je kondenzaciju derivata borne kiseline i Ullmannovo sprežanje na površini. Korištenjem molekula 3,5-dibromfenilborne kiseline prvo su reakcijom ciklokondenzacije pri sobnoj temperaturi na površini Ag(111) generirani trimeri povezani boroksinjskim prstenom. Potom je zagrijavanjem nastalog sloja pokrenuta reakcija Ullmannovog sprežanja što je rezultiralo nastankom polimerne dvodimenzijske mreže s heksagonalnim motivom (slika 35).^{1-3,17}



Slika 35. A) Shema sekvencijalne kombinacije reakcija na površini Ag(111); B) STM slika ciklokondenzacije borne kiseline na površini; C) STM slika Ullmannove reakcije dobivenog boroksinskog sloja na površini²

§ 3. ZAKLJUČAK

Posljednjih godina sinteza na površini, kao alat za konstruiranje dobro definiranih i kovalentno povezanih nanostrukture na površinama, privukla je značajnu pozornost istraživačke zajednice zbog potencijalne primjene u znanosti o materijalima i molekularnoj elektronici, odnosno razvoja novih nanomaterijala s prilagođenim svojstvima. Iako je tijekom posljednjih nekoliko godina postignut veliki napredak u znanosti o površinama, broj primjenjivih reakcija na površinama ograničen je na svega nekoliko reakcija koje se mogu provesti s dobrom ponovljivošću poput Ullmannovog sprezanja, polimerizacije alkana, reakcije cikloadicije i dr. Unatoč nevjerojatnim rezultatima postignutim u kratkom razdoblju istraživanja i dalje postoje prepreke s kojima se potrebno suočiti. Ključni izazov i glavni smjer daljnjih istraživanja usmjeren je k postizanju većeg stupnja kontrole nad konstrukcijom nanostrukture u dvodimenzijском okruženju s visokom stabilnošću i uređenosti.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. Q. Shen, H. Y. Gao, H. Fuchs, *Nano Today* **13** (2017) 77–96.
2. P. A. Held, H. Fuchs, A. Studer, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 5874–5892.
3. X. Chen, H. Fuchs, *Soft Matter Nanotechnology: From Structure to Function*, Wiley, Weinheim (2015) 1–20.
4. R. Linder, A. Kühnle, *Chem. Phys. Chem.* **16** (2015) 1582–1592.
5. L. S. Vargas, E. Kim, A. J. Attias, *Mater. Horiz.* **4** (2017) 570–583.
6. S. Clair, D. G. Oteyza, *Chem. Rev.* **119** (2019) 4717–4776.
7. K. S. Sindhu, G. Anilkumar, *RSC Adv.* **4** (2014) 27867–27887.
8. H. Y. Gao, H. Wagner, D. Zhong, J. H. Franke, A. Studer, H. Fuchs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 4024–4028.
9. H. Y. Gao, D. Zhong, H. Mönig, H. Wagner, P. A. Held, A. Timmer, A. Studer, H. Fuchs, *J. Phys. Chem.* **118** (2014) 6272–6277.
10. B. Schuler, S. Fatayer, F. Mohn, N. Moll, N. Pavliček, G. Meyer, D. Pena, L. Gross, *Nature Chem.* **8** (2016) 220–224.
11. Q. Sun, C. Zhang, Z. Li, H. Kong, Q. Tan, A. Hu, W. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 8448–8451.
12. S. W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 2777–2780.
13. D. Zhong, J. H. Franke, S. K. Podiyanchari, T. Blömker, H. Zhang, G. Kehr, G. Erker, H. Fuchs, L. Chi, *Science* **334** (2011) 213–215.
14. H. Y. Gao, P. A. Held, M. Knor, C. M. Lichtenfeld, J. Neugebauer, A. Studer, H. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 9658–9663.
15. 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.
16. S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderoth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 4406–4410.
17. S. Clair, M. Abel, L. Porte, *Chem. Commun.* **50** (2014) 9627–9635.