



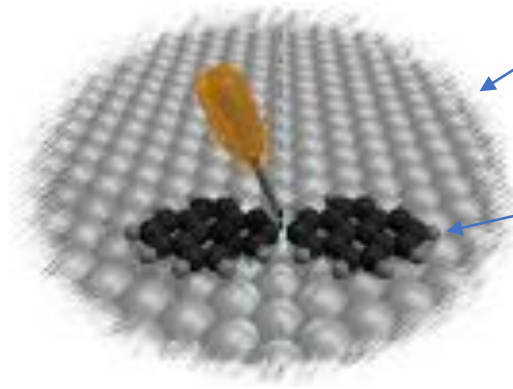
Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Doktorski studij kemije

Kontrola kemijskih reakcija na površinama

Kemijski seminar I

Nataša Burić

1. Uvod

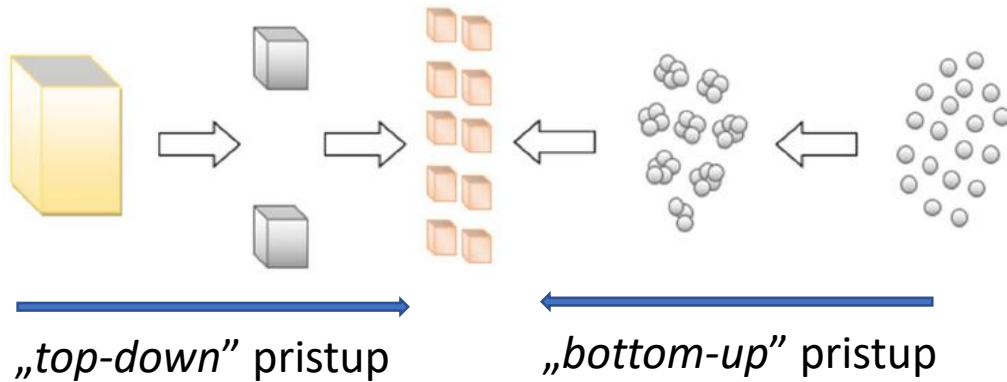


Supstrat – površina na kojoj se odvija reakcija

- metali (najčešće Au, Ag, Cu, potom Co, Pt, Pd)
- grafit (HOPG, *highly ordered pyrolytic graphite*)

Prekursori – molekulske građevne jedinice

Uvjeti ultravisokog vakuuma (UHV, *Ultra High Vacuum*)



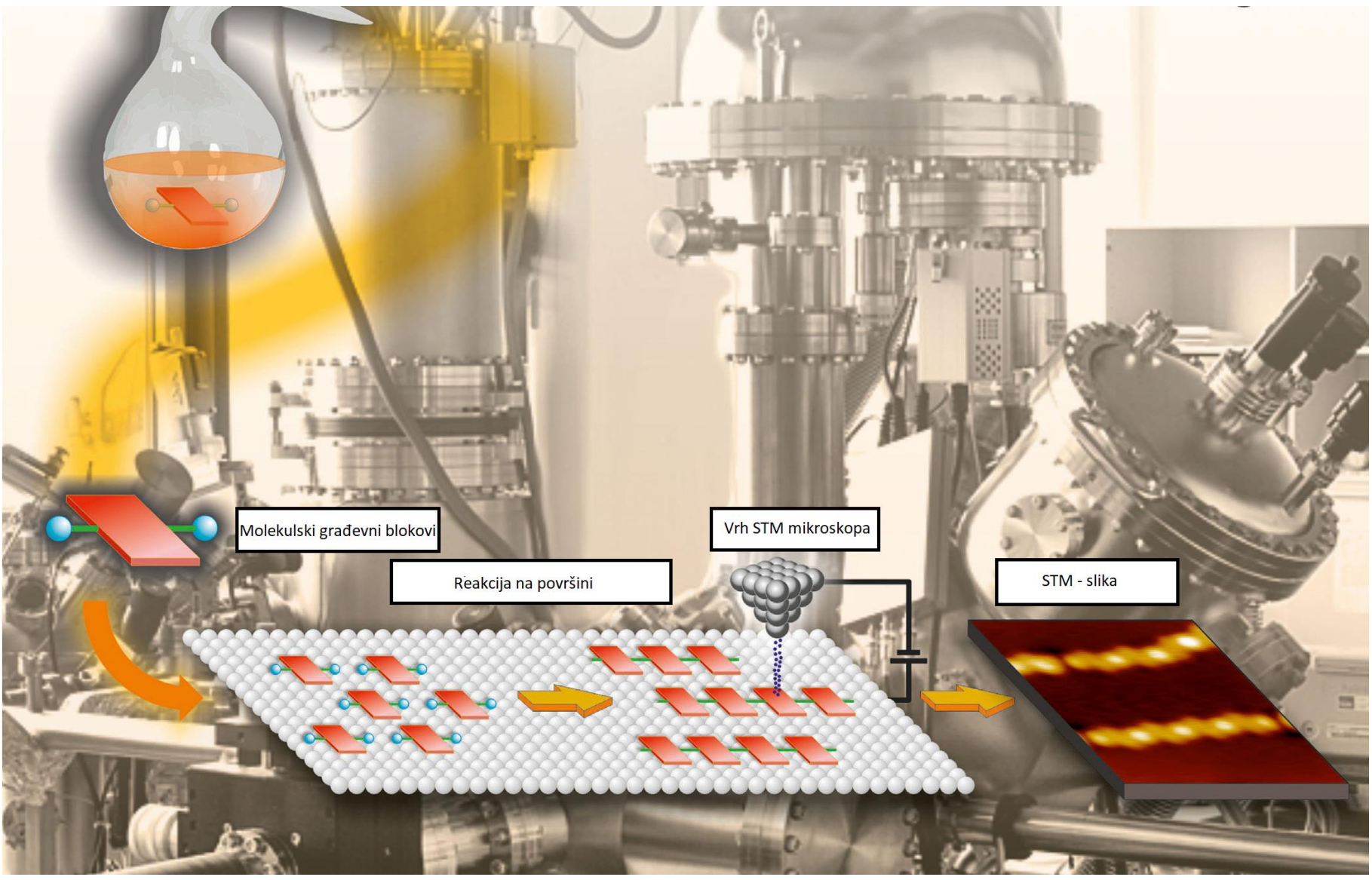
„*Top-down*” pristup

– organske reakcije u otopinama

„*Bottom-up*” pristup

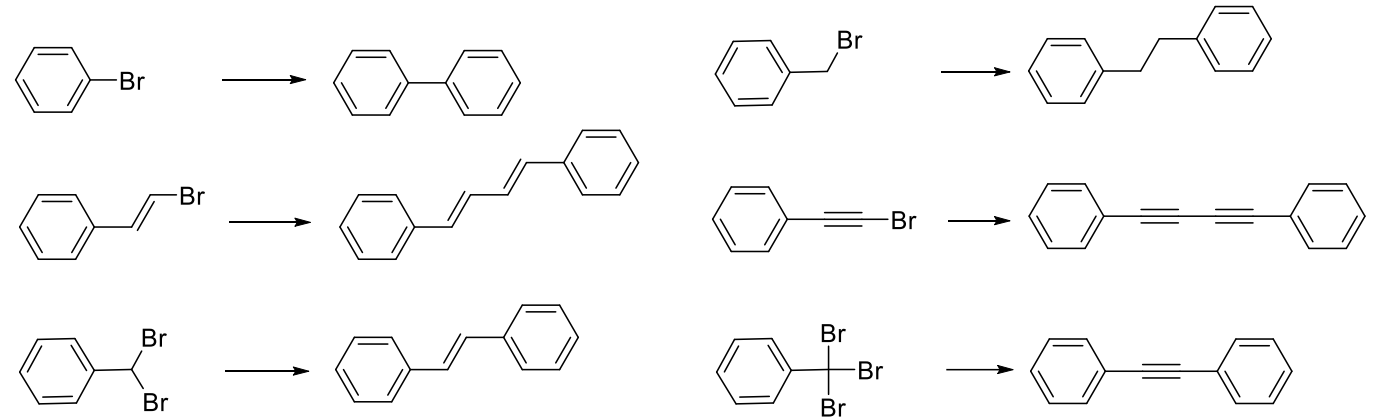
– u nanotehnologiji

– priprava uređenih nanostrukture počevši od pojedinačnih molekula kao građevnih jedinica

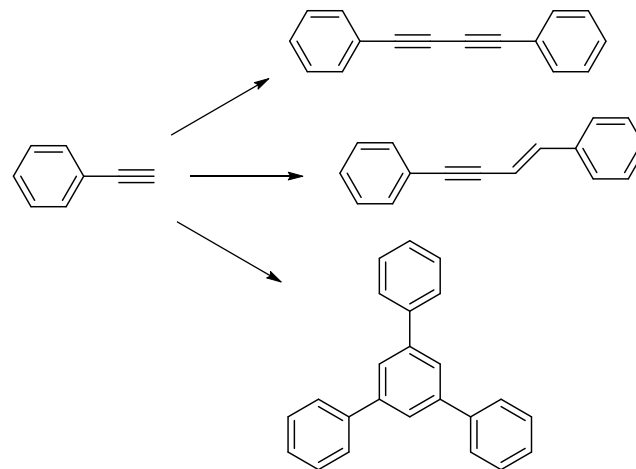


Reakcije na površinama koje imaju dobru ponovljivost:

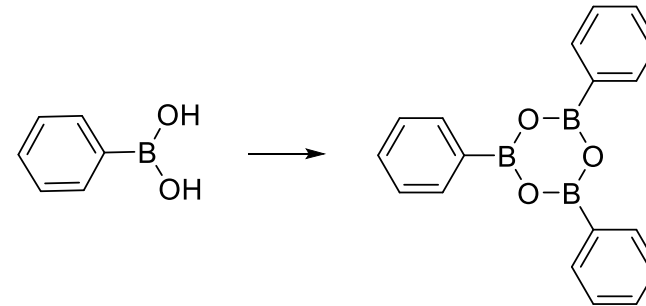
1. Ullmannova kondenzacija



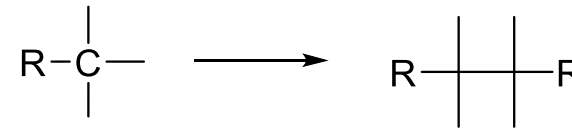
2. Glaserova kondenzacija



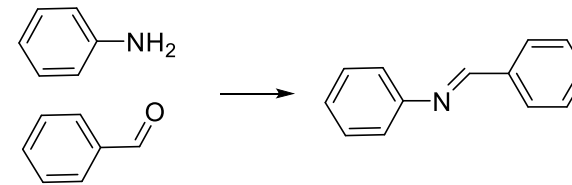
3. Kondenzacija derivata borne kiseline



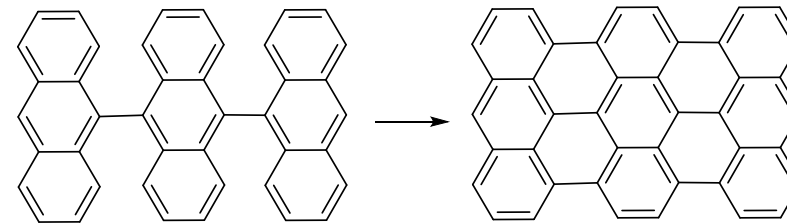
4. Direktna C–H aktivacija



5. Kondenzacija aldehida i amina



6. Intramolekulska kondenzacija



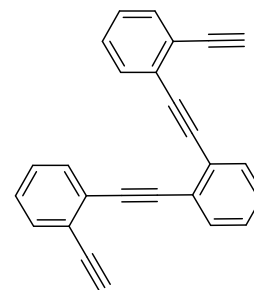
Najvažnija je pretražna mikroskopija:

- **Pretražna mikroskopija s tuneliranjem (STM, Scanning Tunneling Microscopy)**

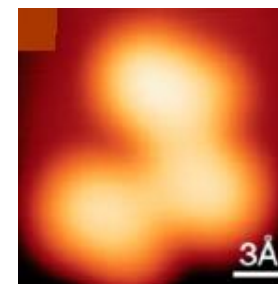
- vrh od vodljivog materijala (metala ili ugljikove nanocijevi) pomoću kojeg se pretražuje površina
- Nobelova nagrada za fiziku 1986. godine (Gerd Binnig i Heinrich Rohre)

- **Mikroskopija atomskih sila (AFM, Atomic Force Microscopy)**

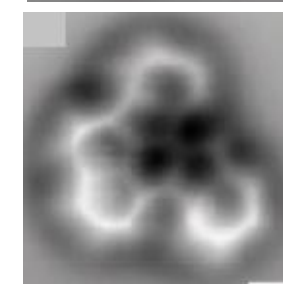
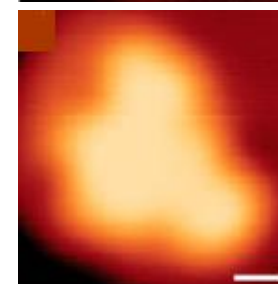
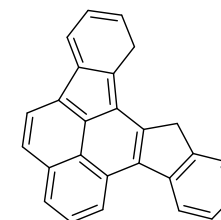
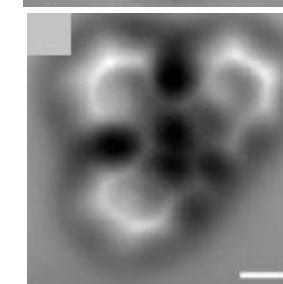
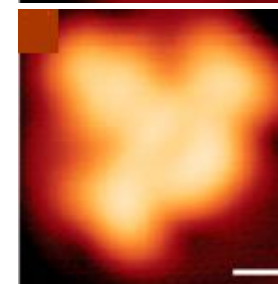
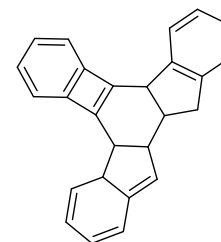
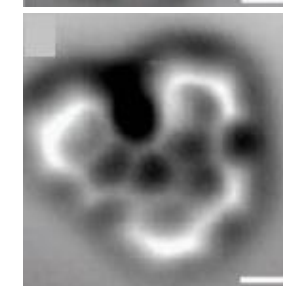
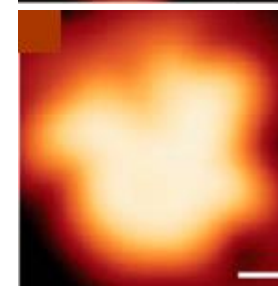
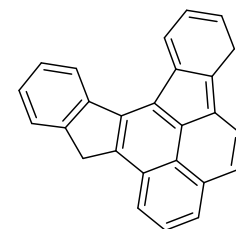
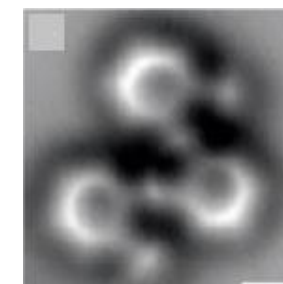
- vrlo visoka rezolucija
- omogućuje vizualizaciju na atomskoj razini

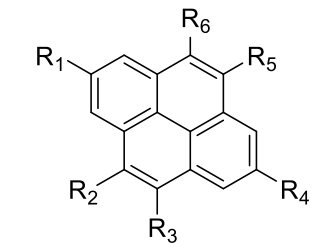


STM snimke



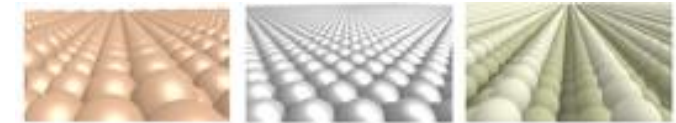
AFM snimke





Prekursor

Supstrat



- simetrija
- veličina
- steričke smetnje
- sekvencijalno povezivanje

- priroda supstrata
- kristalografska orijentacija
- modifikacija (rekonstrukcija) supstrata

Kinetička kontrola

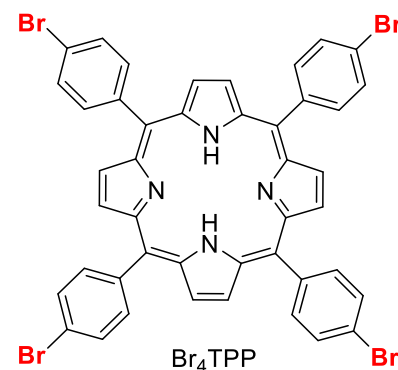
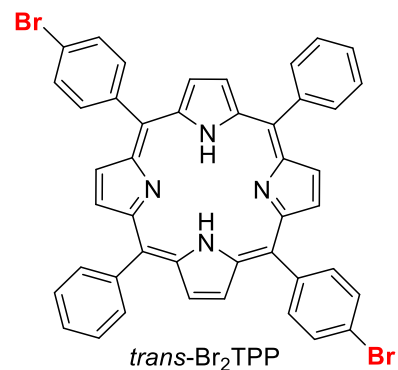
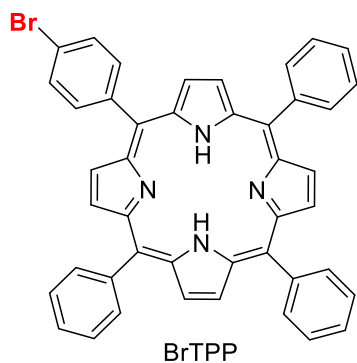
Termodinamička kontrola

Dodatak adatoms

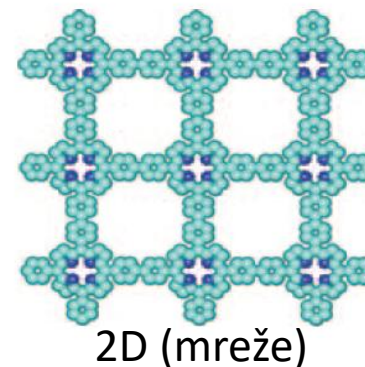
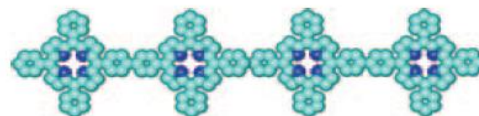
Prekrivenost supstrata prekursorom (koncentracija)

Simetrija prekursora

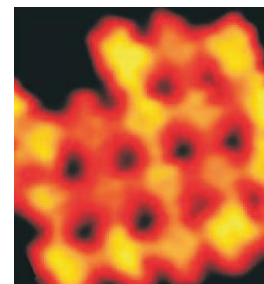
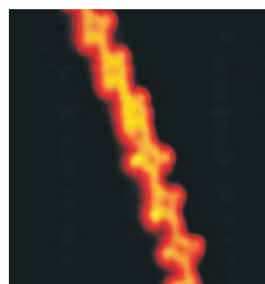
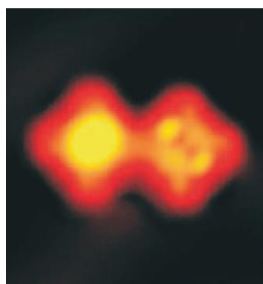
Molekule prekursora



Dobiveni motivi

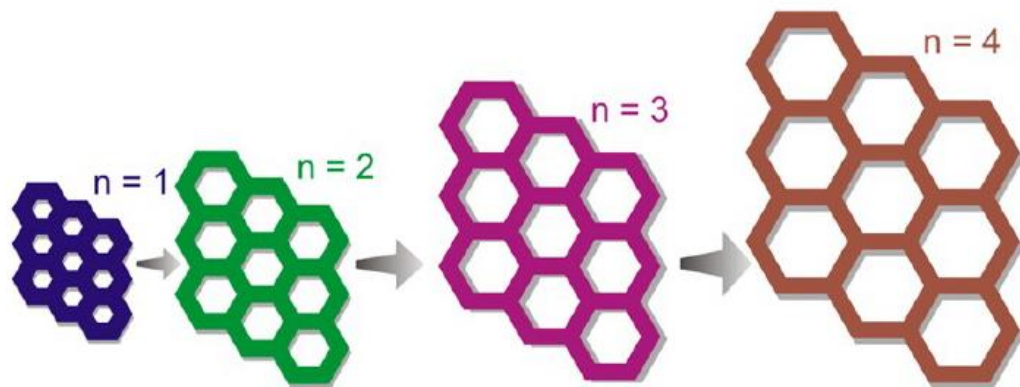
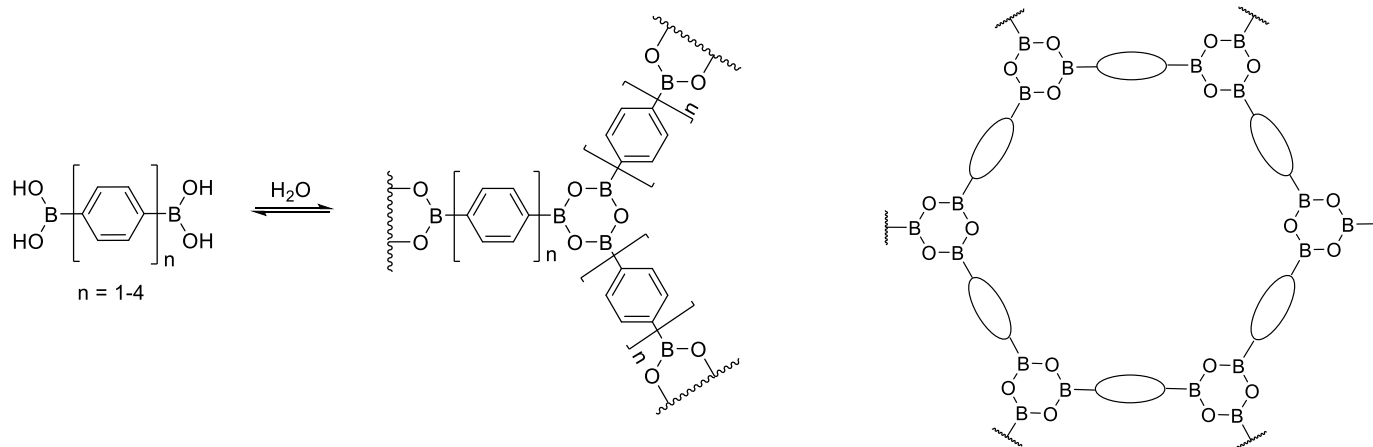


STM slike



- Eksperiment je proveden na Au(111) supstratu
- Obzirom na broj reaktivnih mjesta dobiveni različiti kovalentni motivi
- Uređenije strukture dobivene deponiranjem prekursora na supstrat, a tek potom termičkom aktivacijom
- Smanjena mobilnost i difuzija već spojenih prekursora dobivenih aktivacijom prije nanošenja na supstrat

Veličina prekursora

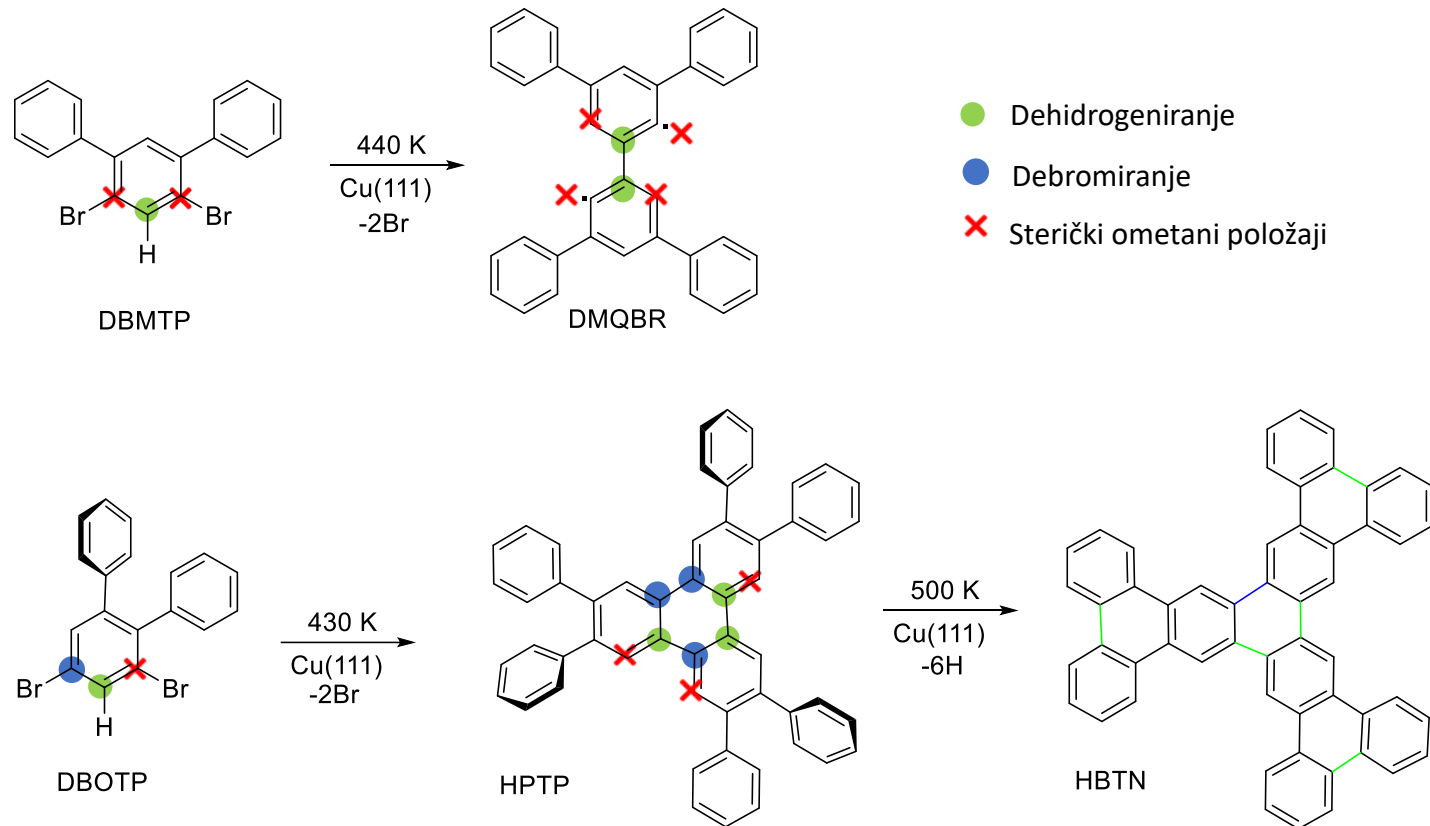


parametri rešetke	1,4 nm	2,1 nm	2,9 nm	3,5 nm
veliĉine pora	1,0 nm	1,6 nm	2,4 nm	3,2 nm

- Supstrat – grafit (HOPG)
- Prekursori – derivati 1,4-benzendiborne kiseline koji se razlikuju po broju fenilnih jedinica (**n = 1-4**); jednaka simetrija
- Reverzibilni uvjeti
- Dobivene heksagonalne strukture razliĉitih veliĉina pora
- n = 3 – najureĉenija 2D mreža
- n = 4 – manja ureĉenost (slabija pokretljivost veĉeg prekursora)
- n = 1 i 2 – nisu zamijeĉene stabilne ureĉene mreže (slaba interakcija sa supstratom)

Sterički faktori

- Supstrat – Cu(111)
- Prekursori – DBMTP i DBOTP



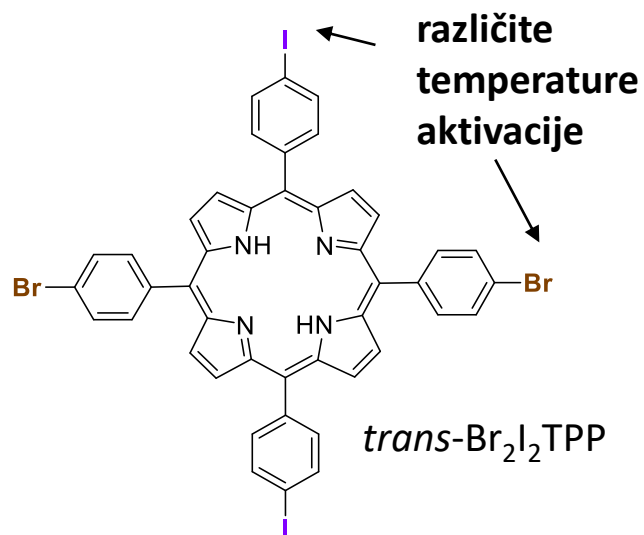
➤ DBMTP prekursor

- sterički blokirano Ullmannovo povezivanje na C–Br pozicijama
- reakcija usmjerena prema C–C povezivanju

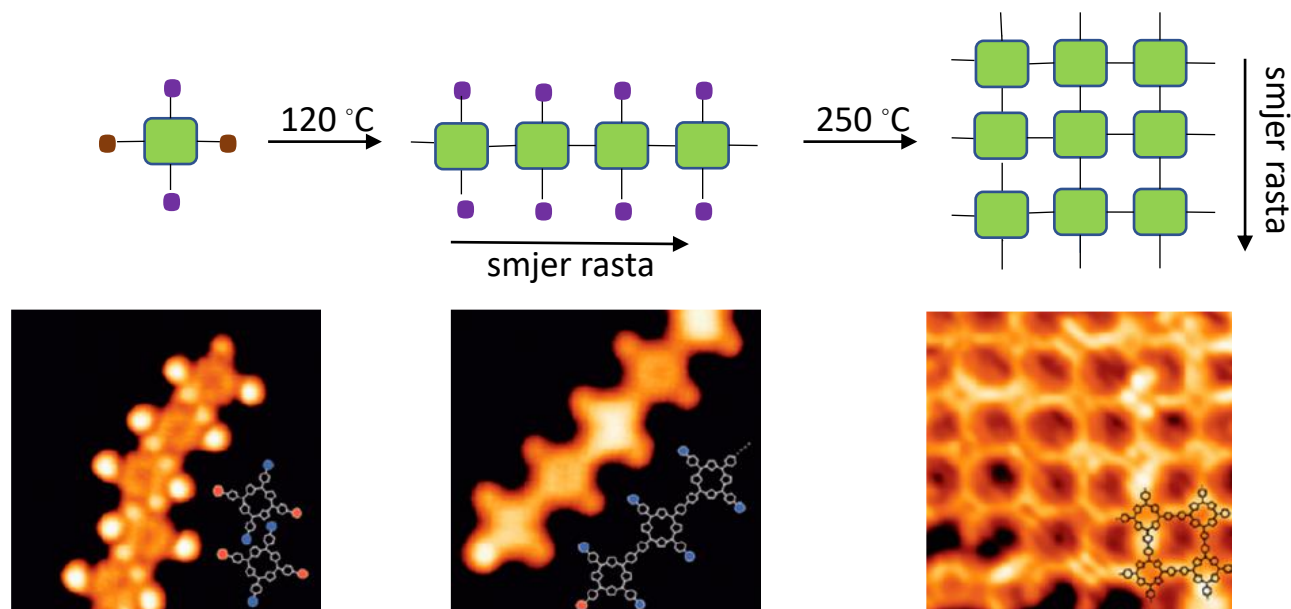
➤ DBOTP prekursor – samo jedan C–Br položaj sterički ometan

- Ullmannovo i C–C povezivanje
- nastajanje planarnih struktura na višoj temperaturi

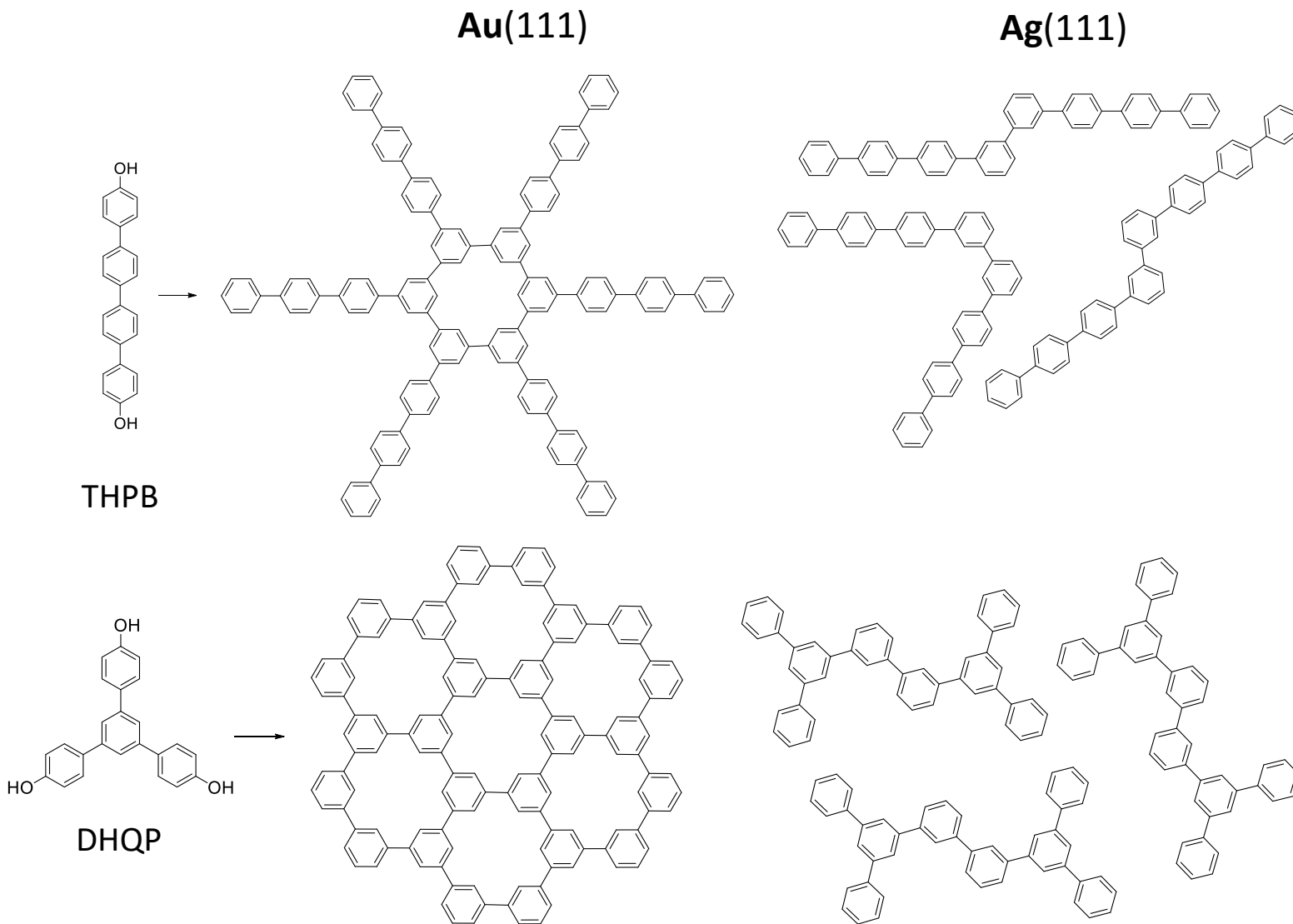
Sekvencijalno povezivanje



● I
● Br



- Supstrat – Au(111)
- Prekursor – *trans*-Br₂I₂TPP
- Selektivna aktivacija uslijed različitih disocijacijskih energija Br–Ph (366 kJ/mol) i I–Ph (272 kJ/mol) veza
- Uređenija struktura nego korištenjem Br₄TPP prekursora u istim uvjetima



Različiti supstrati jednake orijentacije

➤ **Au(111)** supstrat – aktivira obje *ortho* C–H veze obzirom na OH skupinu

- energija reduktivnog deoksigeniranja viša od energije drugog dehidrogeniranja

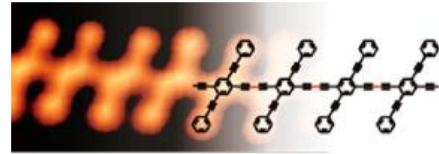
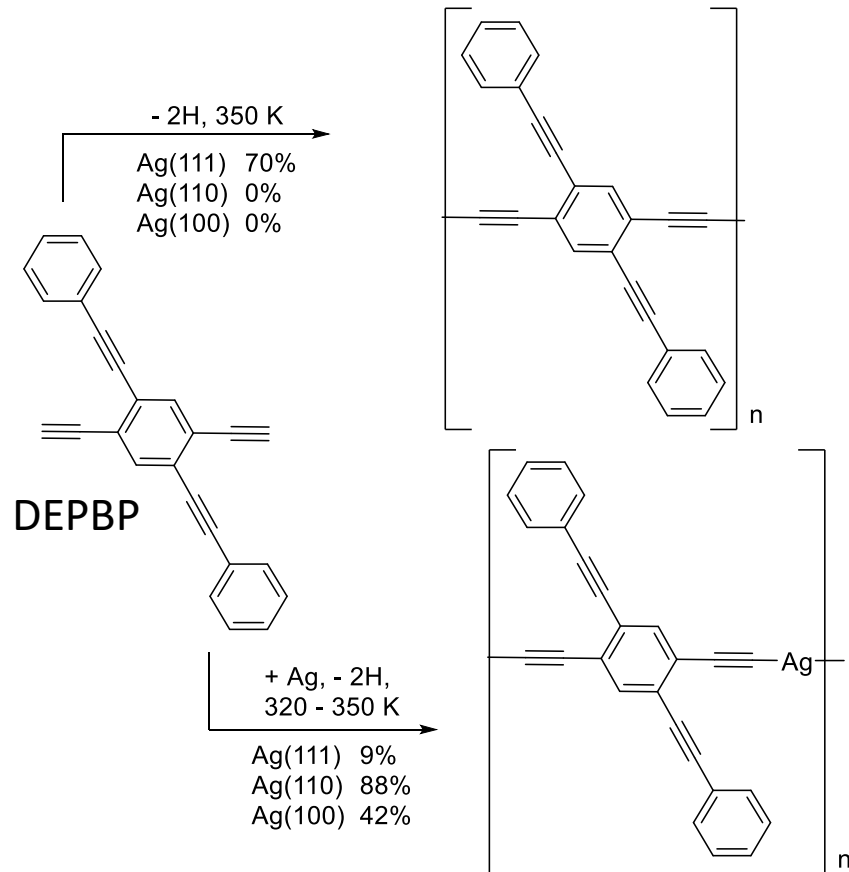
➤ **Ag(111)** supstrat – aktivira samo jednu *ortho* C–H vezu

- energija reduktivnog deoksigeniranja niža od energije drugog dehidrogeniranja

Različito orijentirani Ag supstrati

- **(111)** – heksagonalni; najinertniji
- **(100)** – kvadratni
- **(110)** – pravokutni; najreaktivniji

Prekursor – 2,5-dietinil-1,4-bis(feniletinil)-benzen
DEPBP



- Ag(111) – katalizira povezivanje terminalnih alkina (Glaserova reakcija)



- Ag(110) – selektivno nastajanje 1D srebro-acetilidnih lanaca
- površinska rešetka supstrata odgovara periodičnosti organometalnih lanaca
- termodinamički stabilan produkt

- Kemosorpcija prekursora na specifična mjesta supstrata → epitaksijalni rast

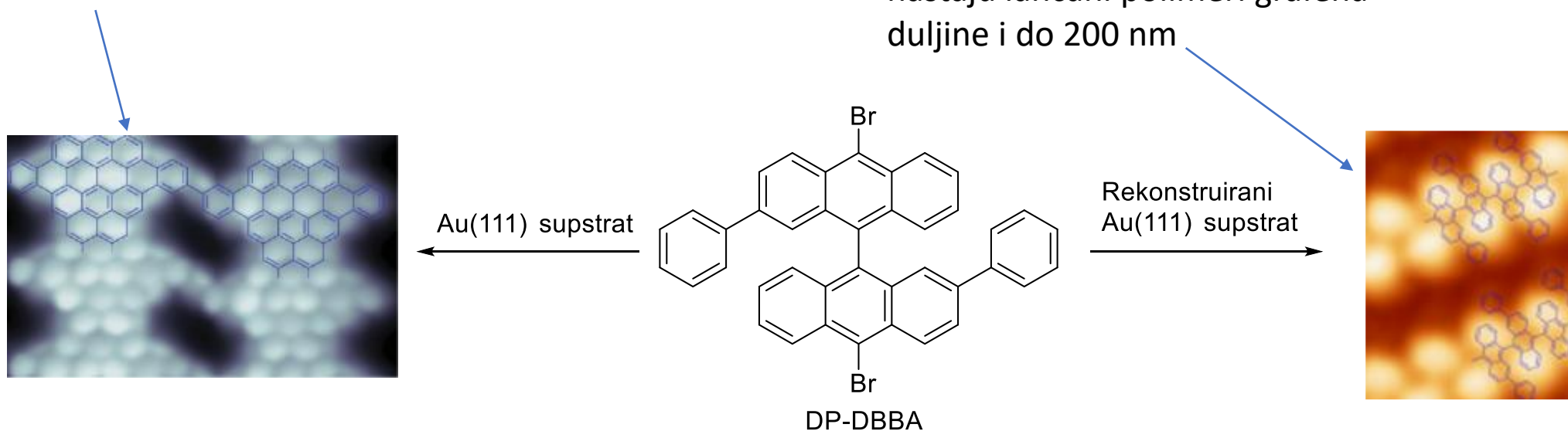
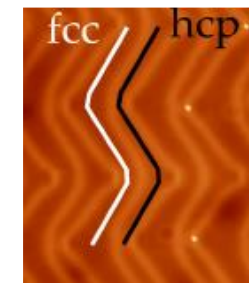
Prekursor – DP-DBBA

- **Au(111) supstrat**

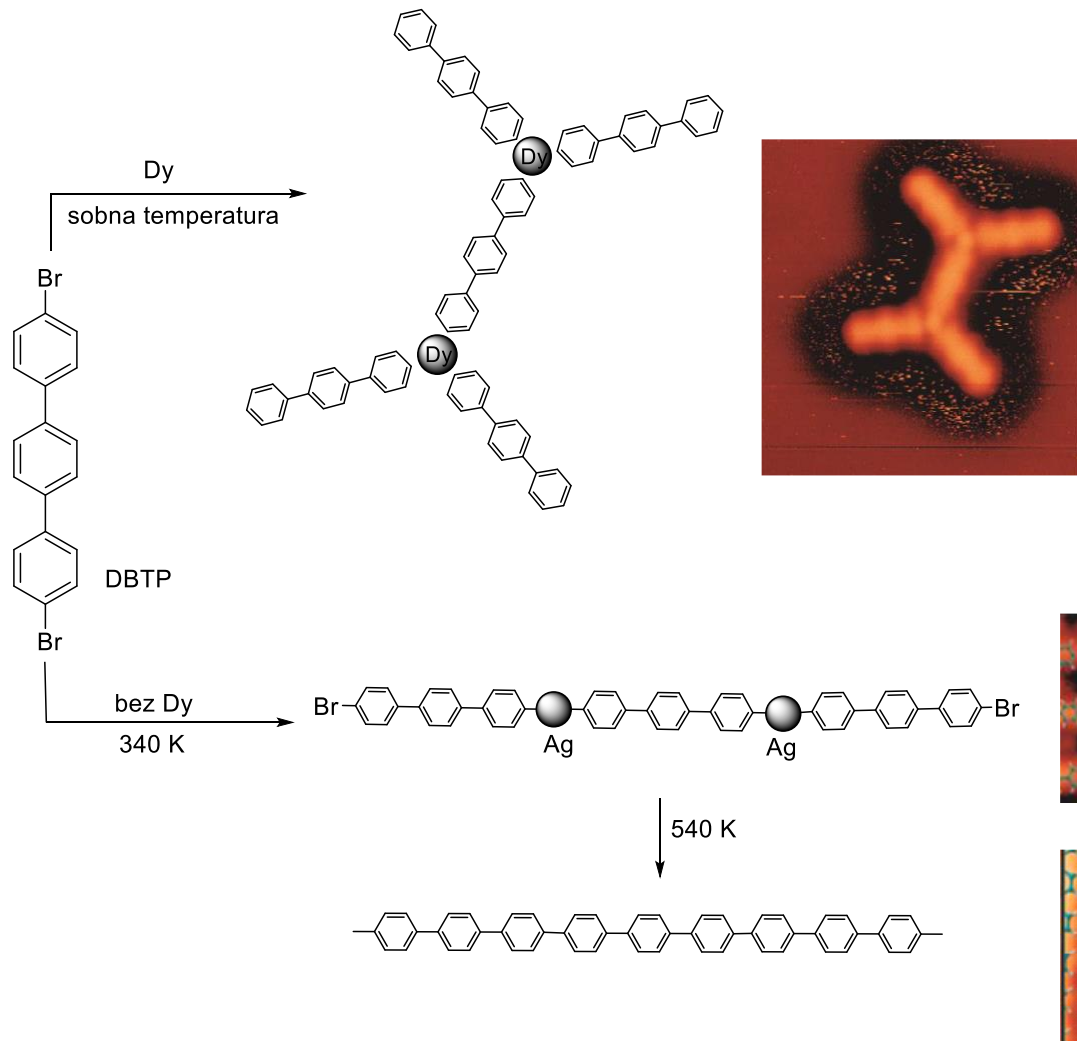
- Ullmannova kondenzacija, potom
- ciklodehidrogeniranje i
- dehidrogenirajuće unakrsno povezivanje
- nastaje nanoporozni grafen

- **Rekonstruirani Au(111) supstrat**

- plošno centrirana kubična rešetka izmjenjuje se s gusto pakiranom heksagonalnom rešetkom („zig-zag” struktura)
- Ullmannova kondenzacija
- nastaju lančani polimeri grafena duljine i do 200 nm



Adatom – dodatni atom adsorbiran na supstrat



Supstrat – Ag(111)

Prekursor – DBTP

Dodatak Dy atoma:

- katalizira debromiranje DBTP prekursora na sobnoj temperaturi
- nastaje TP–Dy–TP supramolekulska struktura
- inhibira C-C povezivanje

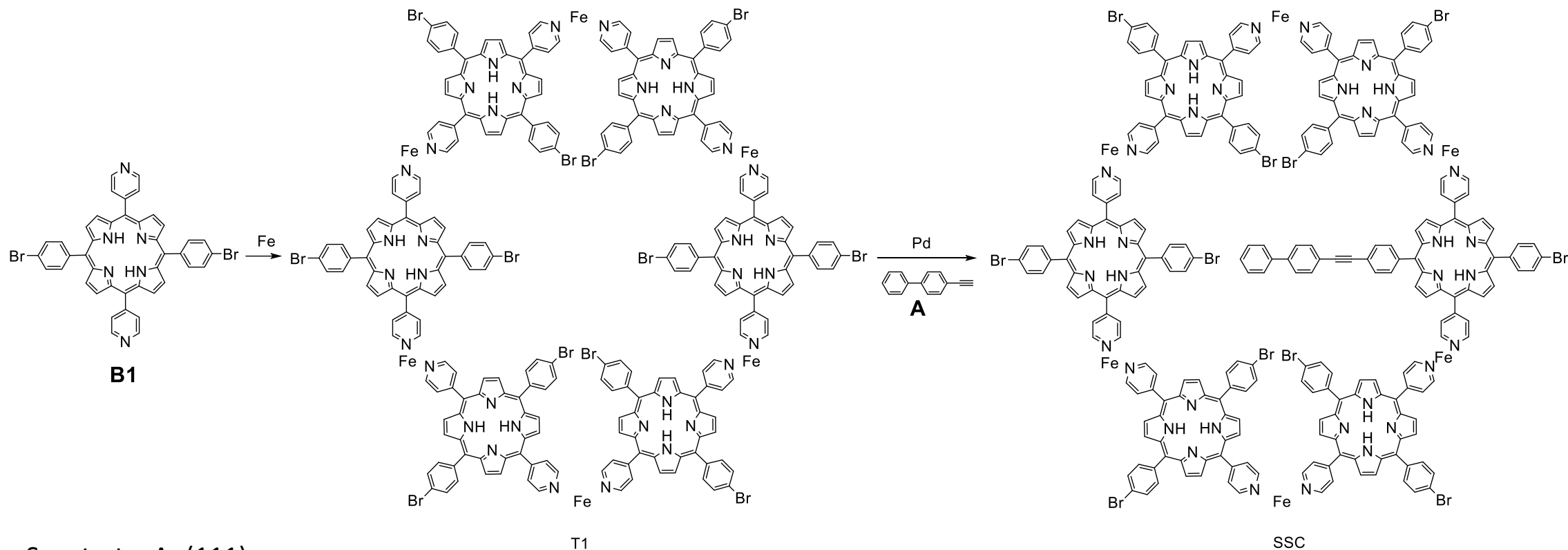
Bez dodatka Dy atoma:

- do potpunog debromiranja dolazi na povišenoj temp. (340 K)
- na 540 K dolazi do nastajanja C–C polimera

Sonogashira reakcija, SCC, *Sonogashira cross-coupling* – reakcije unakrsnog povezivanja terminalnih alkina s organskim halogenidima

Bez dodatka adatoma – dimeri i trimeri prekursora **B1**
– SCC produkt <3,4 %

Fe adatom – organizira **B1** prekursor u cikličku strukturu
– SCC produkt oko 20 %

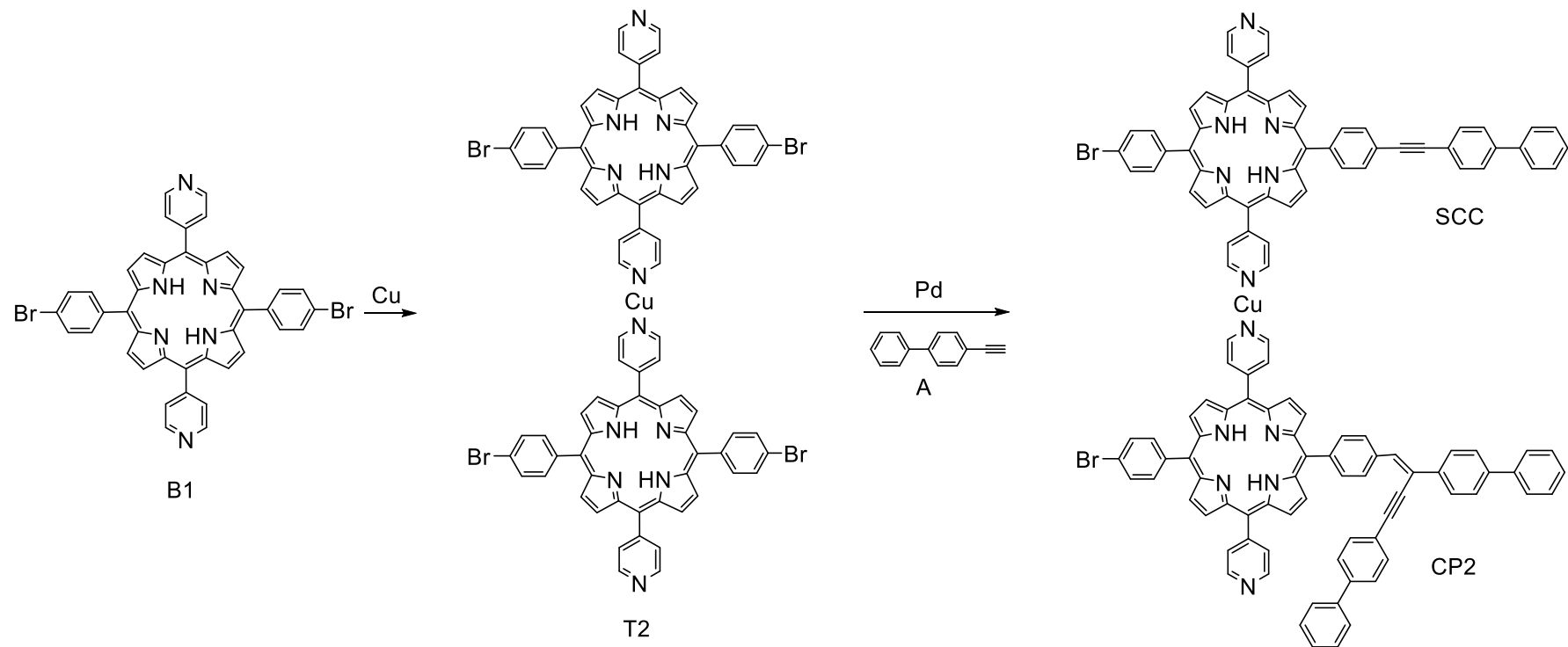


Supstrat – Au(111)

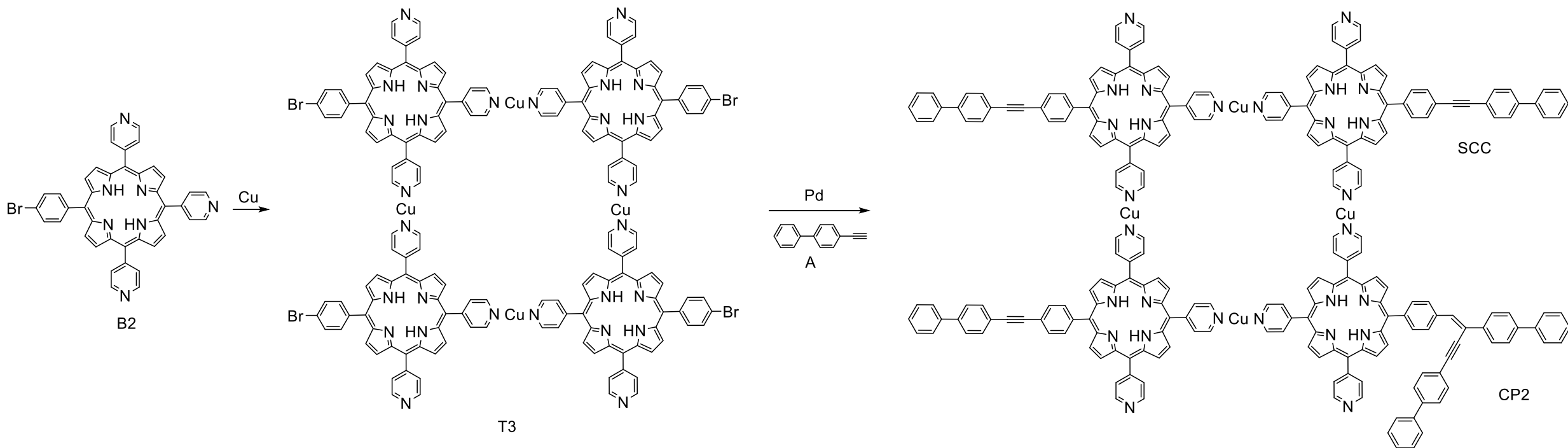
Prekursori – dibromfenilni derivati porfirina (**B1**) i 4-etinilbifenil (**A**)

Cu adatom – organizira prekursore u lančane strukture

– uz SCC produkt dolazi i do adicije prekursora A na trostruku vezu SCC produkta
(ukupno iskorištenje 5,2 %)



Br monosupstituirani prekursor + Cu adatom
– dobiven miješani SCC / adicijski produkt u iskorištenju od 75 %

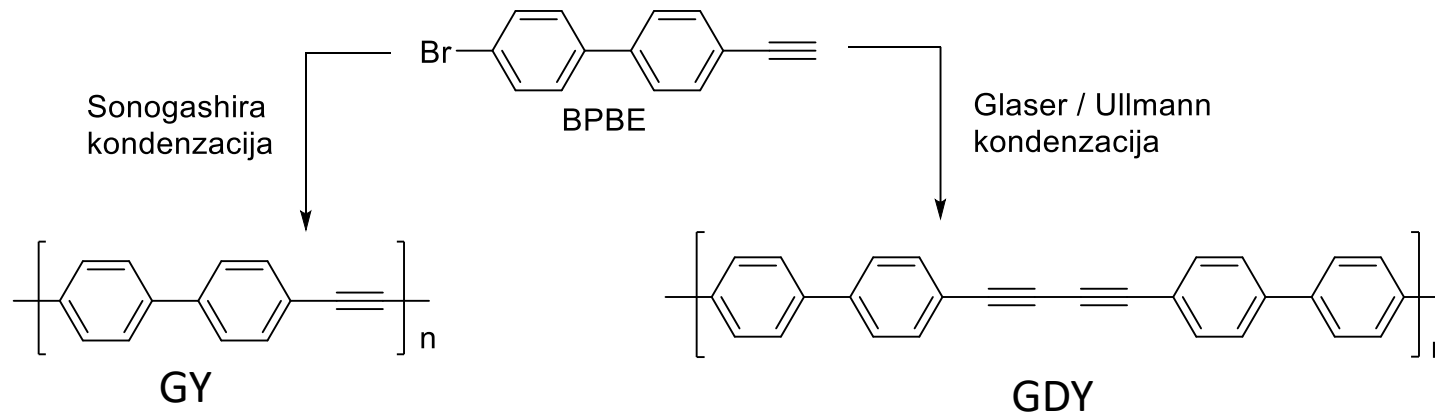


Supstrat – Ag(111)

Prekursor – *para*-bifenilbrometinil (BPBE)

➤ Moguće reakcije:

- Glaserova / Ullmannova → nastajanje grafidina (GDY); energetski preferirani reakcijski put
- Sonogashirina → nastajanje grafina (GY); visoka energetska barijera

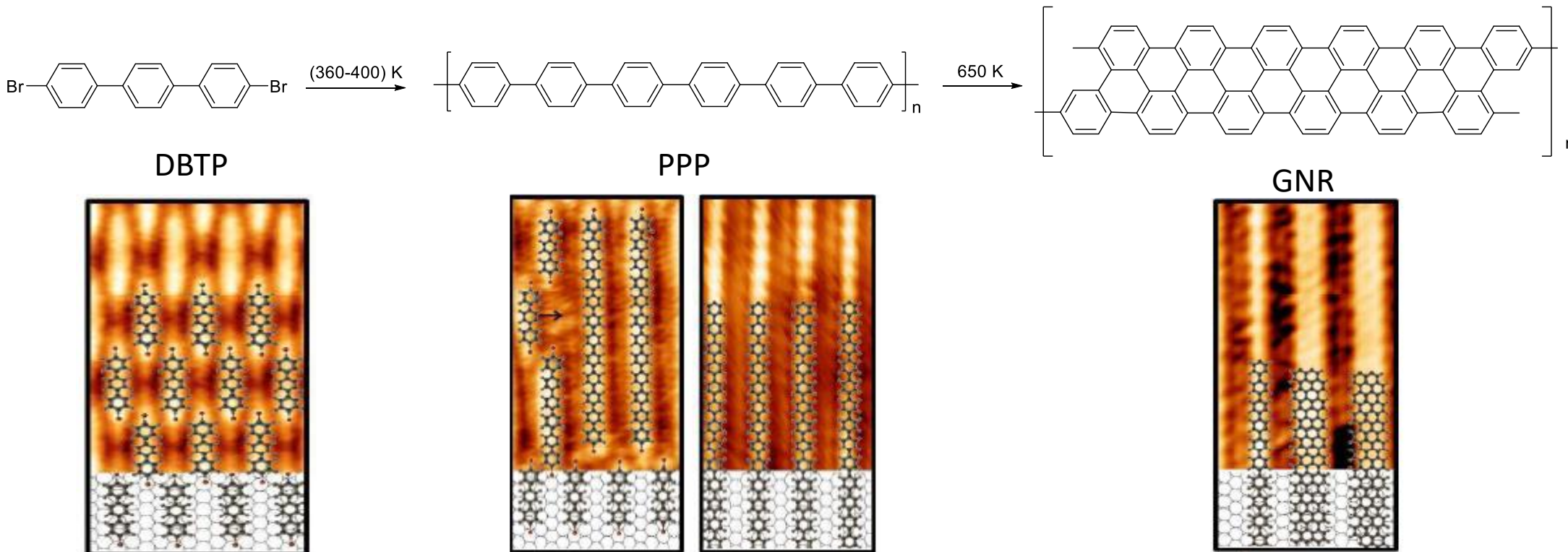


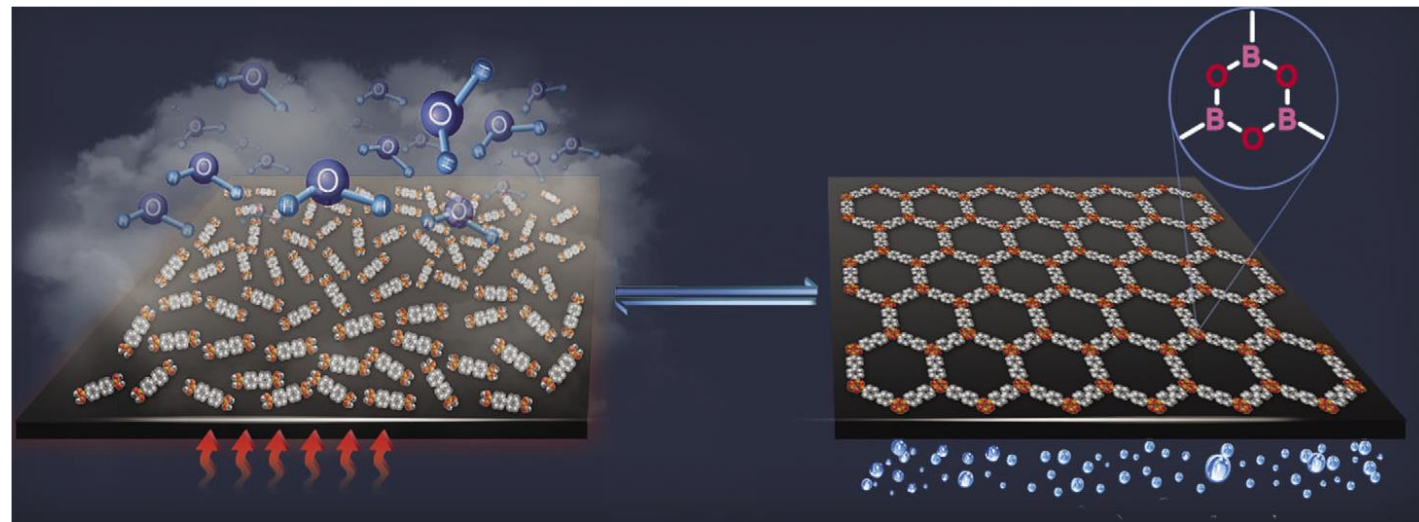
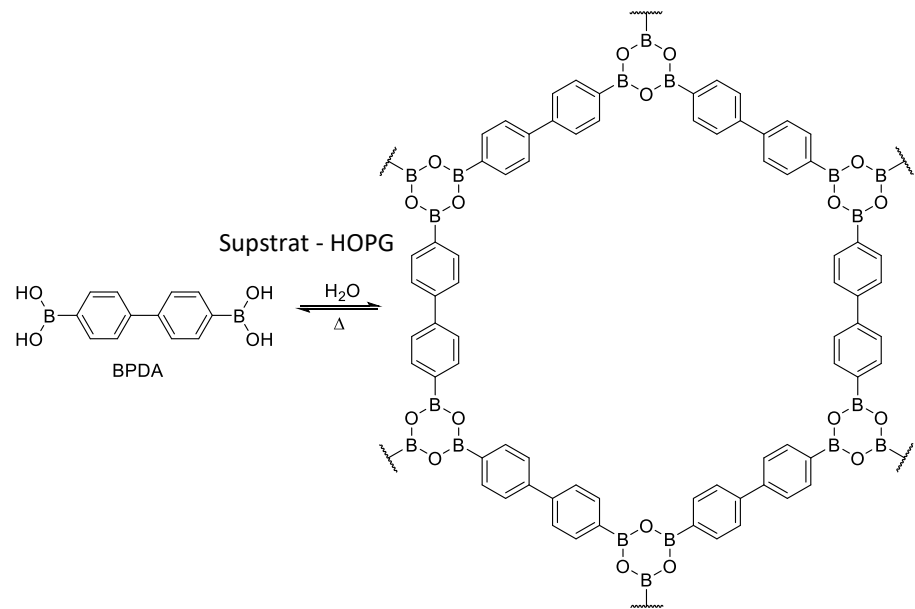
➤ Usmjeravanje reakcije u svrhu dobivanja grafina (GY):

- visoka temperatura supstrata prilikom deponiranja prekursora
- niska površinska pokrivenost supstrata prekursorom
- niska temperatura otparavanja prekursora

Supstrat – Au(111)

- deponiranje prekursora na supstrat pri sobnoj temperaturi → uređene strukture
- (360-400) K – Ullmannovo povezivanje → PPP oligomeri
- (450-520) K – rast oligomernih struktura
- 650 K – aktivacija C-H veza (kondenzacija PPP oligomera) → visokouređene grafenske nanostrukture (GNR)

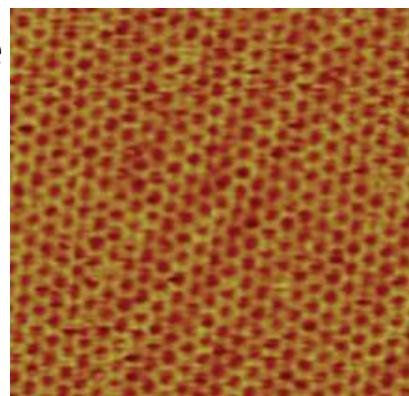




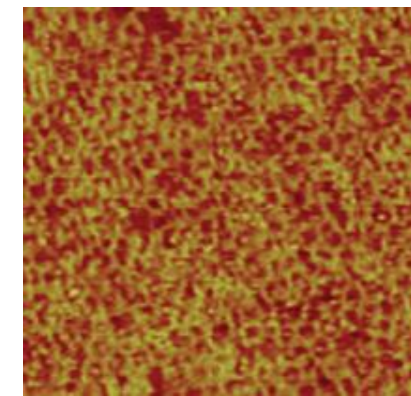
➤ Reverzibilni reakcijski uvjeti

- dodatak male količine vode ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$)
- zatvoreni reakcijski sustav
- dobivene visokouređene 2D mreže površine $200 \times 200 \text{ nm}^2$ s 98 % pokrivenošću prekursorom
- bez dodatka vode pokrivenost 7 %

STM snimke



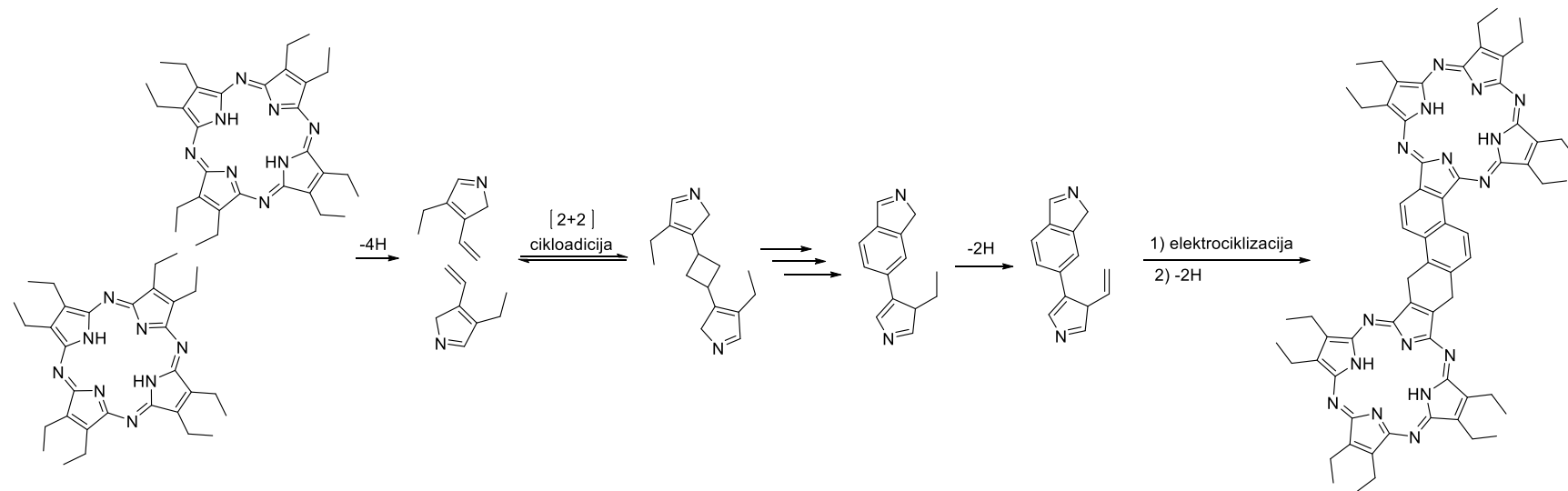
uz dodatak H_2O



bez dodatka H_2O

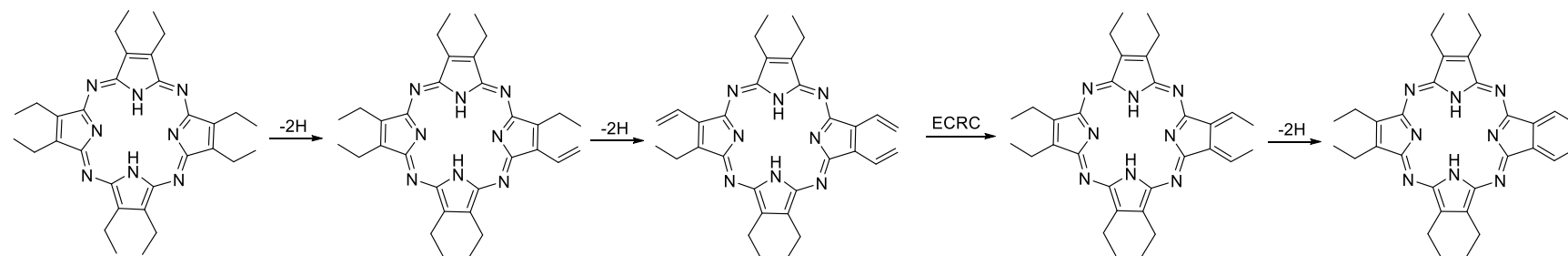
Intramolekulsko vs intermolekulsko povezivanje

- Deponiranje supstrata na sobnoj temperaturi
- supstrati se udružuju u supramolekulske strukture te međusobno reagiraju uz zatvaranje benzenskog prstena

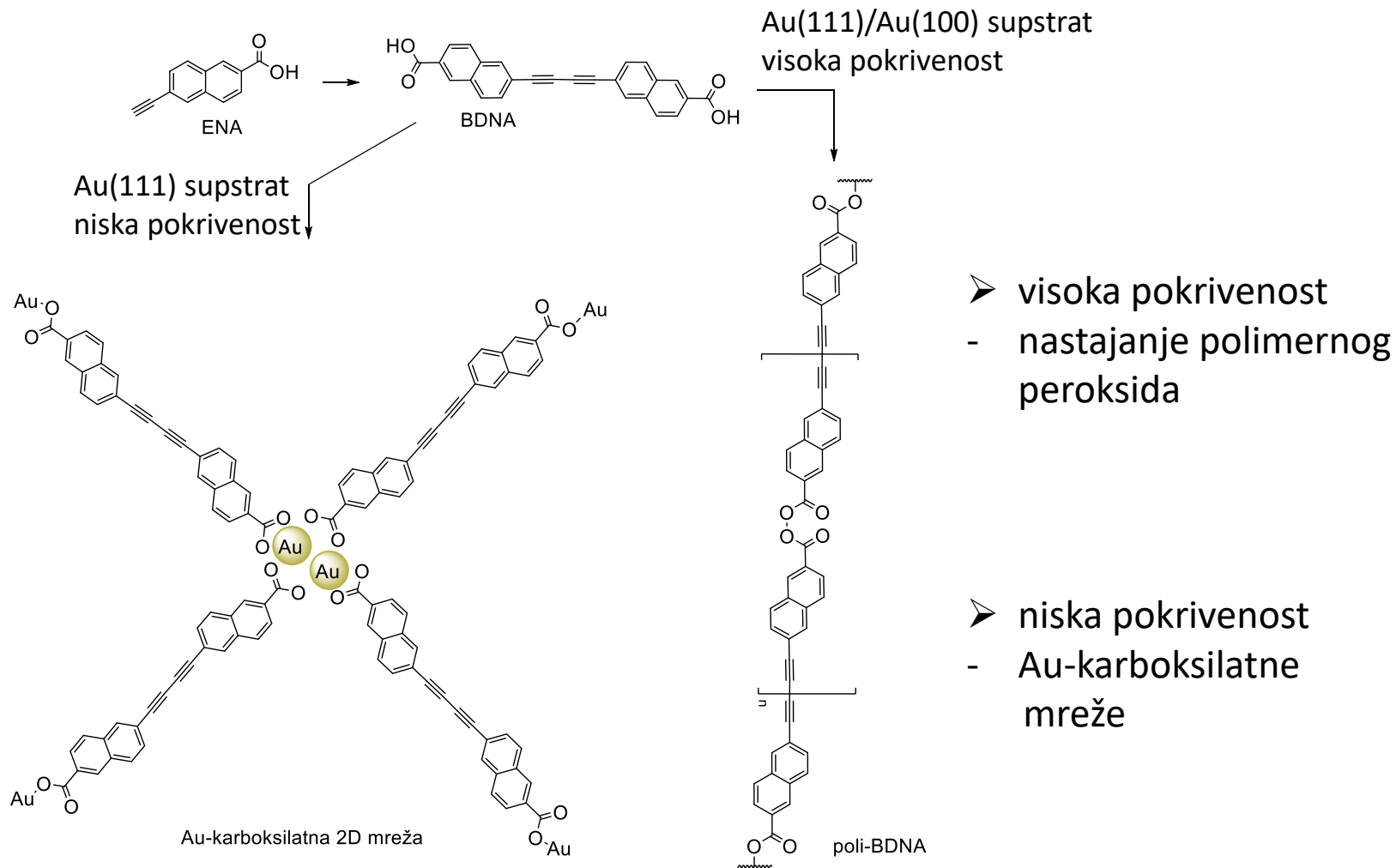


Prekursor - OETAP; Supstrat – Au(111)

- Deponiranje supstrata na povišenoj temperaturi
- nastaju individualni ftalocijanini koji se potom organiziraju u supramolekulske strukture

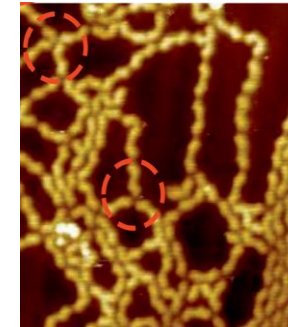


Pokrivenost površine supstrata prekursorom (koncentracija)

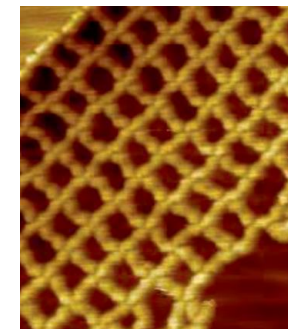
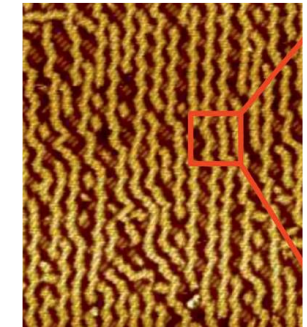


STM snimke

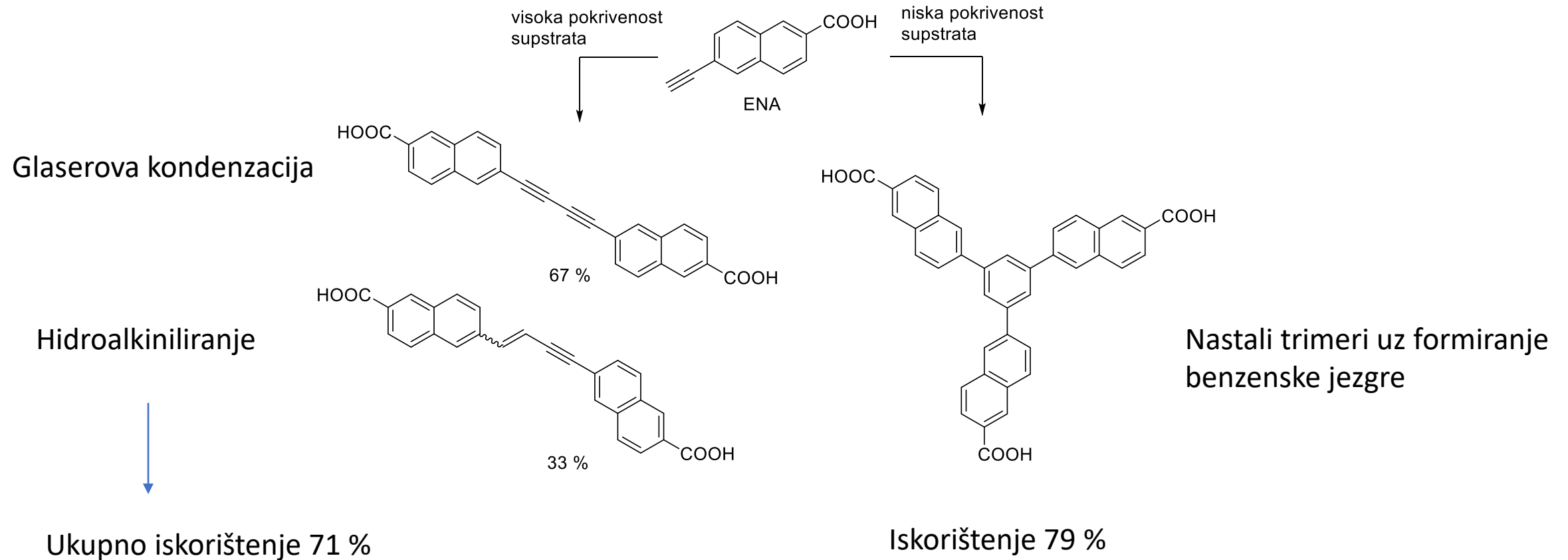
Au(111) supstrat



Au(100) supstrat



Ag(111) supstrat



Najvažniji čimbenici koji utječu na kontrolu reakcija koje se odvijaju na površinama:

➤ Prekursor

- veličina prekursora – dobivanje različitih veličina pora 2D struktura
- simetrija prekursora – dobivanje različitih motiva
- steričke smetnje – selektivno aktiviranje željenih reakcijskih mjesta
- sekvencijsko povezivanje – dobivanje struktura višeg dosega uređenosti

➤ Supstrat

- priroda supstrata – utjecaj na reaktivnost prekursora, selektivnost i reakcijski put
- moduliranje supstrata – omogućavaju pripravu uređenih 1D struktura

- Dodatak adatomama
 - katalizira, odnosno inhibira neke moguće reakcijske puteve

- Kinetička / termička kontrola
 - važna kod kompetitivnih reakcija
 - priprava struktura većeg doseg a uređenosti

- Pokrivenost supstrata prekursorom
 - utjecaj na prirodu produkta i doseg uređenosti