ETH zürich

ETH Library

Porphyrin-based self-assembly and covalent bond-formation on metal surfaces visualized by scanning tunneling microscopy

Doctoral Thesis

Author(s):
Fesser, Petra

Publication date:
2011

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-007340944

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. ETH No. 20184

Porphyrin-based Self-assembly and Covalent Bond-formation on Metal Surfaces Visualized by Scanning Tunneling Microscopy

A dissertation submitted to the
ETH ZURICH
for the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

Presented by
Petra Fesser

M. Sc. in Chemistry, ETH Zurich, Switzerland
Born November 13th, 1980
Citizen of Germany

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. François Diederich, examiner
Prof. Dr. Bernhard Jaun, co-examiner
Prof. Dr. Thomas A. Jung, co-examiner

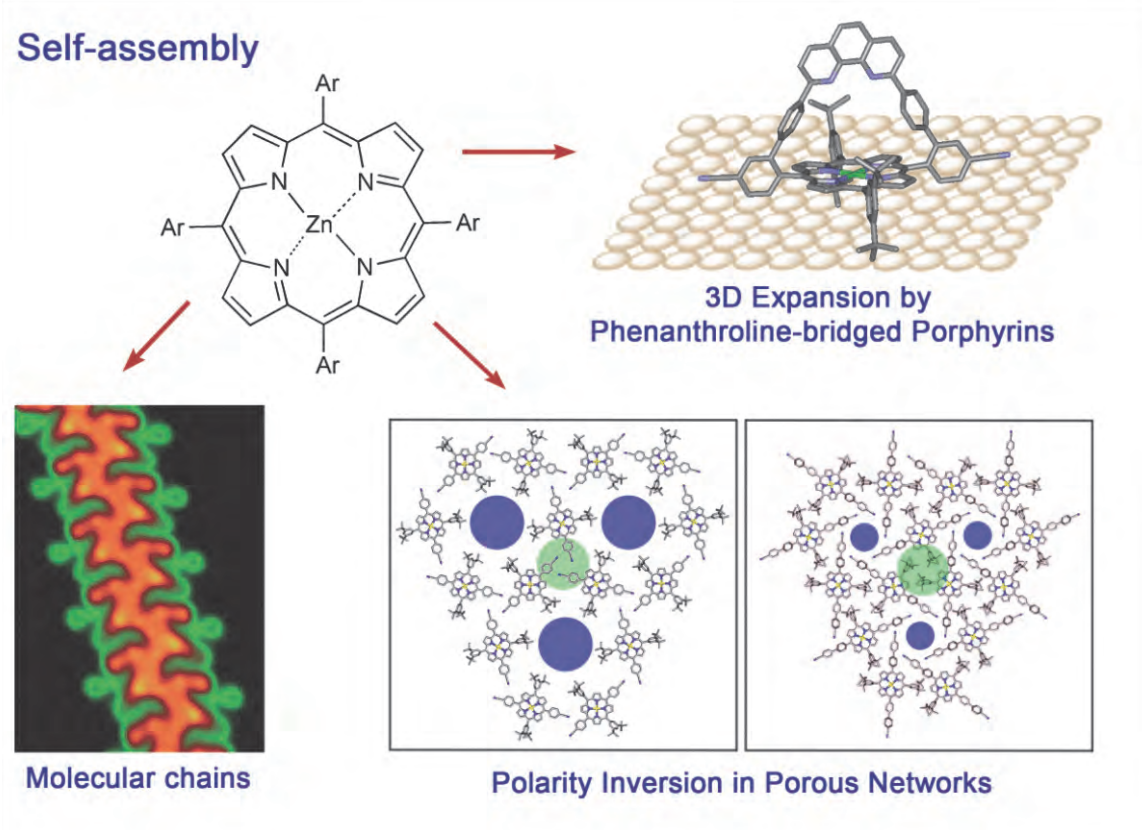
Zürich 2011

Summary

The bottom-up approach, in which the aggregation of small units gives rise to a larger system, is an expanding methodology in the field of nano-engineering. Supramolecular chemistry is used to create highly ordered nanopatterned layers with large areas on a metal single crystal support, which are only one molecule thick. In addition to intermolecular interactions, covalent bond formation can be induced on the surface in order to increase the thermal and chemical stability of on-surface layers. Both of these strategies, the interconnection via supramolecular interactions and also covalently interlinked arrays, are discussed in this thesis. Whereas Chapters 2 and 3 deal with self-assembled structures and potential methods of their systematic modification, Chapters 4 and 5 introduce on-surface reactions, such as imine formation and a formal cycloaddition-cycloreversion reaction. All surface arrangements discussed in this thesis were analyzed by means of scanning tunneling microscopy. In one case, the studies were supplemented by additional surface techniques such as X-ray photoelectron spectroscopy and time-of-flight secondary ion mass spectrometry. Porphyrin derivatives were employed as the basic molecular module throughout this thesis. Porphyrins are versatile building blocks for on-surface studies, not only due to their synthetic accessibility and ease of modification. They also exhibit exquisite surface properties, such as addressability of molecular features, due to the planarity of the structure, appropriate surface mobility, and the thermal stability required for their deposition via sublimation.

In the first part, self-assembled systems are presented, which were designed to allow for expansion into the third dimension out of the plane of the underlying surface. The porphyrin was therefore equipped with cyano groups, to induce directed self-assembly, and with a phenanthroline bridge as the vertical element. A novel, versatile synthesis is described, which benefits from the high regioselectivity of the Suzuki cross-coupling reaction. Initial complexation studies with 2-methylimidazole were performed in solution, since previous reports showed high binding affinities to phenanthroline-bridged porphyrins. Establishing a new supramolecular synthon, porphyrin complexation with functionalized imidazoles is promising for self-assembly or expansion into the third dimension. Scanning tunneling microscopy (STM) measurements on different metal

surfaces were conducted, domains of high ordering were obtained and their potential modes of self-assembly are discussed.

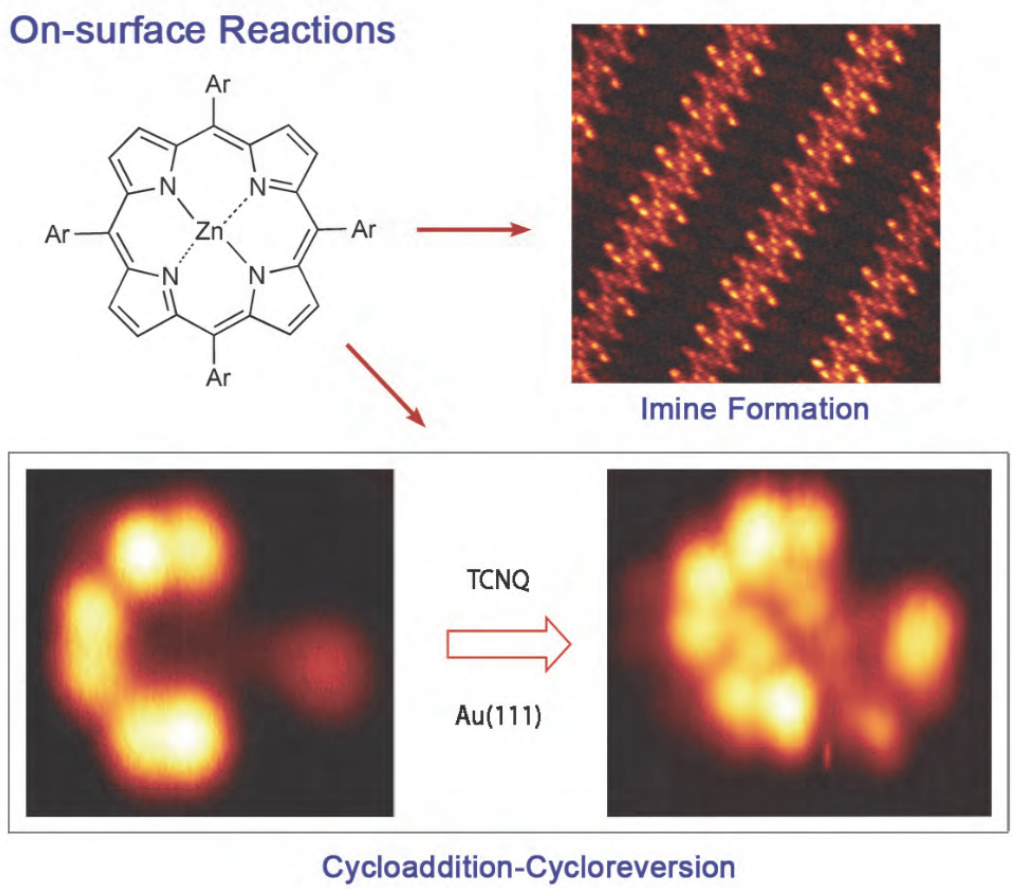


In the second part, a new strategy is introduced for the specific modification of an existing nanoporous network, thereby altering its properties, such as the polarity of the pore rim. Learning a lesson from nature, this project was inspired by the dependence of the architectural features of fatty acids in micelle formation. The formation of either normal or inverted phase micelles depends on the solvent polarity and the bulkiness of the fatty tails in comparison to the polar head groups. Applying this observation to porphyrin-based networks, a phenylene-elongation of two opposing *meso*-substituents was explored and comparable behavior was found. The porphyrin molecules were accommodated at the same position as in the original network, but being rotated by 90° so that their voluminous substituents pointed in the direction of the pore which is sterically less crowded. Upon installation of a specific functionality on the elongated substituents, pore properties can be designed and networks assembled in a controlled fashion.

Interesting self-assembly was found in the case of a dimethylaniline-functionalized porphyrin, which developed from dimeric structures to molecular chains and close-packed networks depending on the degree of surface coverage. This process

was controlled by a subtle interplay between the main supramolecular interactions, attractive van der Waals contacts and repulsive electrostatic interactions. Surface-induced chirality and chiral recognition was observed, as identified by dimeric subunits, composed of identical surface enantiomers in all phases.

Starting from the third part, the emphasis is shifted from self-assembled molecular arrays to covalent bond formation on metal surfaces. Broadening the scope of a known on-surface reaction, imine formation, is described. This reaction was applied in porphyrin systems, and structural features were optimized with fewer degrees of freedom for enhanced pre-organization and regularity in the resulting covalently interlinked structures. STM analysis of both the starting material and the on-surface product was conducted on different metal surfaces and possible molecular models are discussed.



The last part of this thesis addresses a formal cycloaddition-cycloreversion reaction between an acetylene-appended porphyrin and the electron deficient exocyclic double bond of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ). The click-type character of the reaction was confirmed in solution and solid-state studies, and was shown to proceed

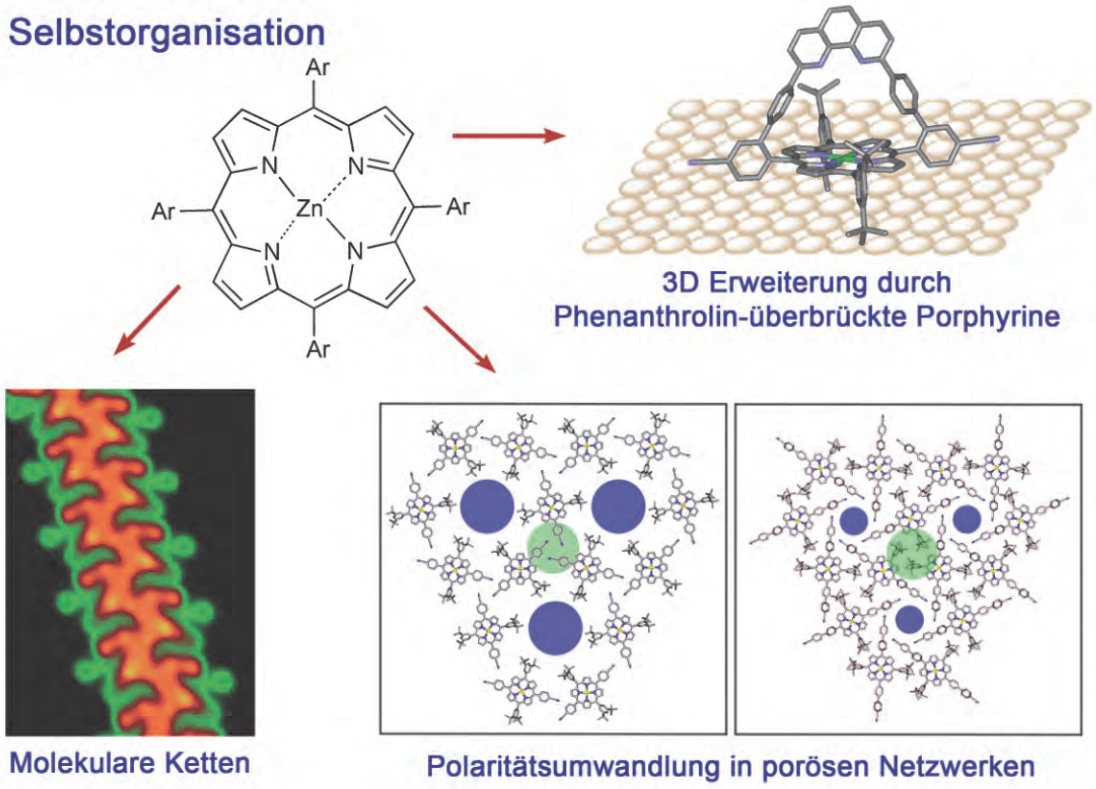
in the absence of catalyst or solvent in a quantitative and regioselective manner. The on-surface reaction was carried out on Au(111) and isolated monomers and dimers of both, reacted and unreacted species, were used for STM interpretation. The structural robustness of the on-surface product and thereby the confirmation of its generation, was demonstrated in manipulation series of the monomeric and the dimeric forms. Additional surface techniques, such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and time of flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) were employed to corroborate the formation of the TCNQ adduct. The combination of in-depth studies in solution, solid state, and on Au(111) presented herein provides valuable insight to the development of a general method for novel on-surface reactions using a target-oriented approach.

Zusammenfassung

Der “Bottom-up”-Ansatz, bei welchem die Aggregation kleiner Untereinheiten zu einem größeren System führt, stellt eine an Bedeutung gewinnende Herangehensweise im Feld der Nanotechnologie dar. Weitflächige nanostrukturierte Schichten mit hohem Ordnungsgrad und einer Schichtdicke von nur einem Molekül, können mit Hilfe der supramolekularen Chemie verwirklicht werden. Zur Verbesserung der thermischen und chemischen Stabilität von Oberflächenbeschichtungen kann die Bildung einer kovalenten Bindung auf der Oberfläche induziert werden. In dieser Doktorarbeit werden beide Strategien diskutiert, supramolekulare Anordnungen mit intermolekularen Wechselwirkungen ebenso wie kovalent verknüpfte Systeme. Während Kapitel 2 und 3 sich mit selbstorganisierenden Strukturen beschäftigen, werden in Kapitel 4 und 5 Oberflächenreaktionen beschrieben, die Iminbildung sowie eine formale Cycloaddition-Cycloreversion. Alle Oberflächenassoziate, die in dieser Dissertation besprochen werden, wurden durch Rastertunnelmikroskopie analysiert und in einem Fall wurden die Studien durch Photoelektonenspektroskopie (XPS) und Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) ergänzt. Porphyrinderivate wurden durchgehend als molekulare Basiskomponente eingesetzt. Porphyrine sind vielseitige Grundbausteine für Oberflächenstudien, nicht nur aufgrund ihrer synthetischen Zugänglichkeit und Modifizierbarkeit. Sie besitzen ebenso ausgezeichnete Oberflächeneigenschaften, wie die Zuordungsfähigkeit molekularer Merkmale aufgrund ihrer planaren Struktur, eine geeignete Oberflächenmobilität und eine hinreichende thermische Stabilität, die zur Aufbringung auf die Oberfläche mittels Sublimation benötigt wird.

Im ersten Abschnitt werden selbstangeordnete Systeme präsentiert, die entworfen wurden, um eine Erweiterung aus der Ebene des unterliegenden Metalls in die dritte Dimension zu ermöglichen. Das Porphyrin wurde daher mit Cyanogruppen für gerichtete Selbstorganisation und mit einer Phenanthrolinbrücke als vertikales Element ausgestattet. Eine neuartige Synthese wird beschrieben, welche Nutzen aus der hohen Regioselektivität der Suzuki-Kreuzkupplung zieht. Erste Komplexierungsstudien in Lösung mit 2-Methylimidazol wurden durchgeführt, da vorhergehende Berichte eine gute Bindungsaffinität mit Phenanthrolin-überbrückten Porphyrinen zeigten. Die Etablierung der Porphyrinkomplexierung als neues supramolekulares Synthon für Selbstorganisation

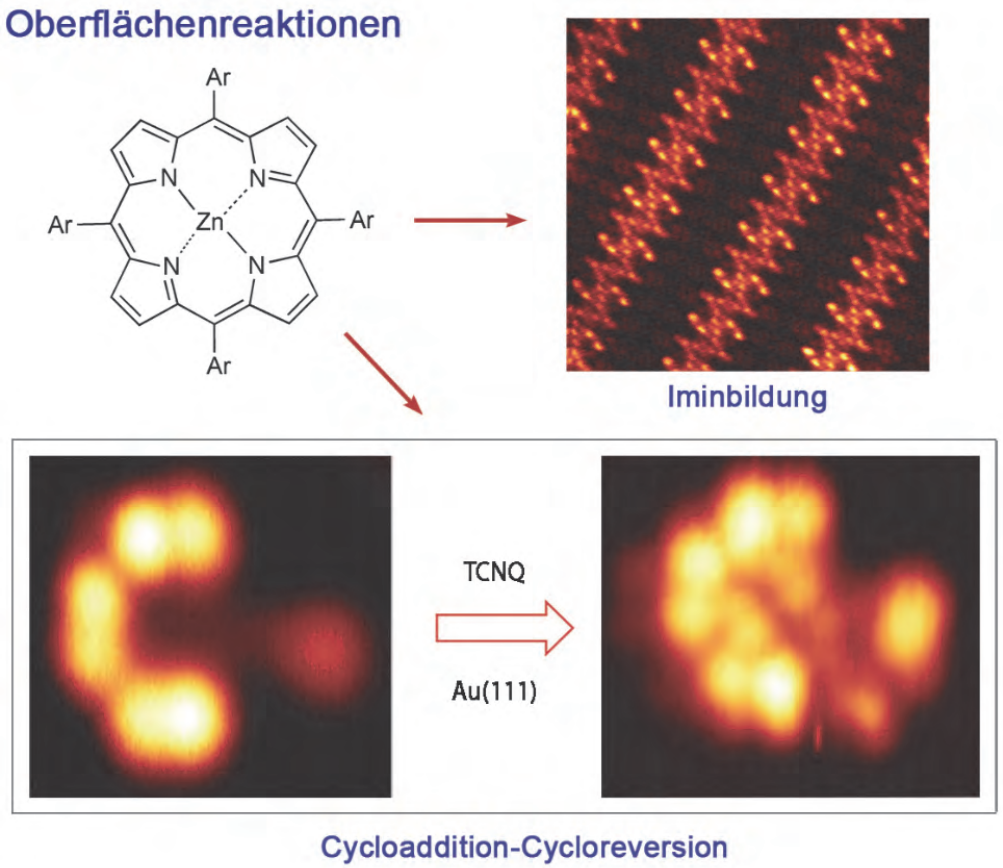
oder eine Erweiterung in die dritte Dimension erscheint vielversprechend. Rastertunnelmikroskopische (STM) Messungen wurden auf verschiedenen Metallen durchgeführt und Bereiche mit hohem Ordnungsgrad gefunden. Verschiedene Möglichkeiten der Selbstorganisation werden diskutiert.



Im zweiten Teil wird eine neue Strategie zur spezifischen Modifikation eines bestehenden nanoporösen Netzwerks eingeführt, welche einhergeht mit der Änderung von spezifischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Polarität des Porenrandes. Dieses Projekt wurde von dem natürlichen Vorbild der Abhängigkeit der Mizellenbildung vom Aufbau der beteiligten Fettsäuren inspiriert. Die Bildung von normalen oder invertierten Mizellen ist abhängig von der Lösungsmittelpolarität und dem sterischen Anspruch der Fettsäureketten im Vergleich zu der polaren Kopfgruppe. Übertragen auf Porphyrin-basierte Netzwerke, wurde eine Phenylen-Verlängerung zweier sich gegenüberliegender *meso*-Substituenten untersucht und ein vergleichbares Verhalten gefunden. Die Porphyrinmodule nahmen dieselbe Position ein, wie im ursprünglichen Netzwerk, nur waren sie um 90° gedreht, so dass ihre voluminösen Substituenten in Richtung der Poren zeigten, die sterisch weniger beansprucht ist. Durch den Einbau spezifischer

Funktionalitäten an den verlängerten Substituenten können die Eigenschaften der Pore gezielt entwickelt und in einem kontrollierten Vorgang generiert werden.

Eine interessante Selbstorganisation wurde im Fall eines Dimethylanilin-funktionalisierten Porphyrins gefunden, welche in Abhängigkeit von der Oberflächen-bedeckung in Form von dimeren Strukturen, über molekulare Ketten, bis hin zu dicht-gepackten Netzwerken auftrat. Ein außergewöhnliches Zusammenspiel zwischen den primären supramolekularen Wechselwirkungen, attraktiven van-der-Waals-Kontakten und repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen, wird aufgezeigt. Oberflächeninduzierte Chiralität und chirale Erkennung wurden beobachtet, welche sich in dimeren Untereinheiten in sämtlichen Phasen widerspiegelte, die wiederum aus zwei identischen Oberflächenenantiomeren aufgebaut waren.



Beginnend mit dem dritten Abschnitt, wird der Schwerpunkt von selbstorganisierten molekularen Anordnungen auf die Ausbildung kovalenter Bindungen auf Metalloberflächen verlagert. Die Erweiterung der Bandbreite der Iminbildung, einer bekannten Oberflächenreaktion, wird beschrieben. Die Reaktion wurde auf Porphyrin-systeme übertragen und strukturelle Merkmale wurden optimiert. Weniger Freiheitsgrade

im Porphyrin resultierten in verbesserter Präorganisation und Regelmässigkeit in den kovalent verknüpften Strukturen. Die STM-Analyse, sowohl des Ausgangsmaterials als auch des Oberflächenproduktes, wurde auf verschiedenen Metallen durchgeführt, und Vorschläge für molekulare Modelle werden diskutiert.

Der letzte Teil dieser Doktorarbeit befasst sich mit der formalen Cycloaddition-Cycloreversion eines Acetylen-funktionalisierten Porphyrins mit der elektonenarmem exocyclischen Doppelbindung von 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan (TCNQ). Der Click-Charakter der Reaktion wurde in Lösungs- und Festkörperstudien bestätigt, und es wurde der Ablauf ohne Katalysator- oder Lösungsmittelzugabe regioselektiv mit quantitativer Ausbeute aufgezeigt. Die Oberflächenreaktion wurde auf Au(111) durchgeführt, und zur STM Interpretation wurden isolierte Monomere und Dimere, jeweils von der reagierten und der unreagierten Spezies, verwendet. Die strukturelle Robustheit des Oberflächenprodukts und die damit einhergehende Bestätigung seiner Bildung wurde in STM-Manipulationsserien der monomeren und dimeren Formen gezeigt. Zusätzliche Oberflächentechniken, wie Photoelektonenspektroskopie und Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie wurden eingesetzt, um die Bildung des Oberflächenproduktes nachzuweisen. Die dargelegte Zusammenstellung an gründlichen Lösungs- und Festkörperstudien, in Kombination mit der Reaktion auf Au(111), weist wertvolle Perspektiven für einen methodologischen und zielorientierten Ansatz zu neuen Oberflächenreaktionen auf.