



## Determinação de parâmetros termodinâmicos de difusão e formação de nanomembranas de porfirinas halogenadas em Cu(111)

Alisson Ceccatto dos Santos\*, Rodrigo César de Campos Ferreira, Abner de Siervo

### Resumo

Neste projeto foram explorados aspectos fundamentais da adsorção da molécula 5,10,15,20-(tetra-4-trifluoromethylphenyl)porphyrin (2H-FTPP) sobre Cu(111), tais como sua configuração de adsorção, mobilidade, variação das espécies químicas presentes, pois se trata de uma molécula sem material literário. Através de espectros de XPS, foi observada a dehalogenação da molécula através do aquecimento da amostra, que é uma das etapas para ocorrência da reação de Ullmann. Além disso, ao final serão obtidas as energias de barreira de translação e rotação sobre o Cu(111).

**Palavras-chave:** Porfirinas, Microscopia de Tunelamento de Elétrons, Reação de Ullmann

### Introdução

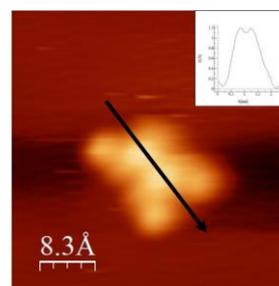
As porfirinas<sup>1</sup> são complexos orgânicos e organometálicos planares formados por várias ligações entre carbono, nitrogênio e hidrogênio que apresentam orbitais  $\pi$  estendidos. As porfirinas são objetos de estudos em nanotecnologia, como por exemplo, servindo para a fabricação de MOFs, fotossíntese artificial, catálise, eletrônica orgânica, sensores, óptica não-linear e células solares orgânicas.<sup>2,3</sup> A formação de superestruturas moleculares bem ordenadas, conhecidas como MOFs, está baseada no acoplamento molecular dos “tijolos básicos” utilizando diferentes estratégias. Uma estratégia largamente explorada ao longo das últimas décadas tem sido a SAM (Self Assembly of Molecules).

Neste projeto foi dada continuidade no trabalho de determinação da energia de barreira de translação e rotação para moléculas de tetrafenilporfirinas halogenadas, 5,10,15,20-(tetra-4-trifluoromethylphenyl) porphyrin (2H-FTPP). Em um projeto anterior, estudamos de forma completa o comportamento da tetra-4-clorofenilporfirina ou 2H-TCIPP sobre Cu(111)<sup>4</sup>. Neste projeto analisamos a configuração da molécula ao se adsorver sobre o substrato, a sua dinâmica de translação e de rotação, determinando suas energias de barreira para ambos, e a variação das espécies químicas como função da temperatura.

### Resultados e Discussão

Os dados para este projeto foram obtidos através da microscopia de tunelamento de elétrons (STM) e da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Primeiramente, foi analisada a configuração da molécula sobre o substrato de cobre ao ser adsorvida. As porfirinas possuem duas configurações básicas, *saddle shape* e *inverted structure*.<sup>5</sup> Comparando a imagem da figura 1 com os resultados obtidos por Lepper et al. [5] e posteriormente por Moreno-Lopez et al. [4], podemos afirmar que a molécula se adsorve na configuração invertida, dada as suas distâncias entre as duas protusões centrais, que caracterizam essa estrutura.

Através das medidas de XPS como função da temperatura, foi observado o surgimento de uma espécie de flúor (BE=684.9±0.05eV) conforme a amostra era aquecida. Essa espécie está associada aos átomos de flúor que se desprenderam da molécula e ligaram-se ao cobre da superfície.



**Figura 1.** Imagem de uma molécula isolada mostrando as suas protusões centrais.

Ainda não foram finalizados os cálculos para as energias de barreira, porém a expectativa é de que as energias de barreira para essa molécula sejam menores do que as encontradas para as moléculas de 2H-TCIPP<sup>4</sup> e 2H-TCNPP, pois pelos vídeos analisados elas aparentam maior mobilidade quando comparadas à essas outras espécies.

### Conclusões

Através das medidas e análises feitas até o momento, podemos afirmar que a molécula de 2H-FTPP é uma espécie promissora para ser utilizada na reação de Ullmann de modo a construir estruturas moleculares ordenadas, já que mostrou dehalogenação ao ser aquecida. Além disso, já temos as informações da sua conformação sobre o cobre. Com os resultados das energias de barreira, teremos conhecimento de aspectos fundamentais de três moléculas da mesma família com diferentes terminações halogênicas, proporcionando informações essenciais para o controle adequado da reação de Ullmann.

### Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pelo financiamento deste trabalho.

<sup>1</sup>Handbook of Porphyrin Science (Volumes 1 – 5) With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine. Edited by: Karl M. Kadish (University of Houston, USA), Edited by: Kevin M Smith (Louisiana State University, USA), Edited by: Roger Guilard (Université de Bourgogne, France). World Scientific.

<sup>2</sup>Wanbin Li, et al. Nature Comm. 7, 11315 (2016)

<sup>3</sup>Cook, L.P., et al. Crystals 7, 223 (2017)

<sup>4</sup>Moreno-López, J. C.; Mowbray, D. J.; Paz, A. P.; Ferreira, R. C. C.; dos Santos, A. C.; Ayala, P.; de Siervo, A. “Roles of Precursor Conformation and Adatoms in Ullmann Coupling: An Inverted Porphyrin on Cu(111)”. *Chemistry of Materials* 2019 31 (8), 3009-3017.

<sup>5</sup> Lepper, M.; Kobl, J.; Schmitt, T.; Gurrath, M.; de Siervo, A.; Schneider, M. A.; Steinruck, H.-P.; Meyer, B.; Marbach, H.; Hieringer, W. “Inverted” porphyrins: a distorted adsorption geometry of free-base porphyrins on Cu(111). *Chem. Commun.* 2017, 53, 8207–8210.