RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236198**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428138**

(22) Data zgłoszenia: **11.12.2018**

(51) Int.Cl.
C07C 15/20 (2006.01)
C07C 15/28 (2006.01)
C08G 61/10 (2006.01)
C01B 32/20 (2017.01)

(54) **Sposób podstawienia atomów halogenu atomami wodoru w podstawionych halogenem cząsteczkach związków aromatycznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
15.06.2020 BUP 13/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
14.12.2020 WUP 20/20

(73) Uprawniony z patentu:
UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
RAFAŁ ZUZAK, Głowienka, PL
SZYMON GODLEWSKI, Kraków, PL
MAREK KOLMER, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Joanna Janoszek

PL 236198 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób podstawienia atomów halogenu atomami wodoru w podstawionych halogenem cząsteczkach związków aromatycznych. Przedmiotem wynalazku jest też 9,9'-biantracen i fenantro(1,10,9,8-opqra)perylen otrzymane sposobem według wynalazku. Wynalazek może znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach techniki, w których zachodzi potrzeba wykorzystania aromatycznych związków chemicznych, których nie można w sposób stabilny uzyskać tradycyjnymi sposobami syntezy chemicznej, jak np. nowe typy nanopłatków grafenowych, wstążek grafenowych czy innych struktur organicznych. Struktury nanografenowe dzięki dostrajalnym właściwościom chemicznym i fizycznym znajdują szerokie zastosowanie w elektronice, optyce oraz medycynie.

STAN TECHNIKI

W ostatnim okresie nanostruktury cząsteczkowe (nazywane także molekularnymi), w tym grafenowe, takie jak nanopłatki grafenowe czy nanowstążki grafenowe przyciągają coraz większą uwagę badaczy ze względu na swoje niezwykłe i dostrajalne właściwości elektronowe i magnetyczne.

W stanie techniki znane są sposoby wytwarzania nanopłatków lub nanowstążek grafenowych z halogenowanych pochodnych związków aromatycznych. Jednak, jak ujawniono np. w zgłoszeniu WO15121785A1 sposoby wytwarzania nanostruktur grafenowych obejmują zwykle: zapewnienie co najmniej jednego aromatycznego monomeru, podstawionego lub niepodstawionego, na stałym podłożu; polimeryzację aromatycznego związku monomerowego dla utworzenia co najmniej jednego polimeru na powierzchni stałego podłoża; co najmniej częściowe cylkoodwodornianie jednego lub więcej z tych polimerów.

Jednym z monomerów ujawnionych w stanie techniki (np.: w WO15082172A1), często nazywanych prekursorami cząsteczkowymi, stosowanych w wytwarzaniu nanostruktur grafenowych, jest 10,10'-dibromo-9,9'-bianthryl. Prekursor ten był sublimowany na czyste podłoże monokryształu Au(111), które utrzymywano w temperaturze pokojowej podczas osadzania, a następnie natychmiast wygrzewany do 480 K w celu indukcji dehalogenacji i addycji rodnikowej. Tak otrzymany polimer odpuszczano następnie w temperaturze 600 K przez 5 minut, dla częściowego cykloodwodornienia otrzymanego polimeru i w konsekwencji otrzymania tzw. nanowstążki grafenowej.

Mechanizm tworzenia nanostruktur grafenowych został wyjaśniony np. w publikacji pt.: 'Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons', J. Cai i inni, Nature Vol. 466, 22 lipca 2010, doi:10.1038/nature09211. Wskazuje się, w niej, iż termiczna sublimacja monomerów/prekursorów (jak np. 10,10'-dibromo-9,9'-biantracenu) przy osadzaniu/adsorpcji na podłożu stałym Au(111) wywołuje dehalogenację i tworzenie pośrednich „dwurodników". Następujące wygrzewanie w temperaturze ok. 200°C umożliwia, poprzez uzyskanie odpowiedniej energii termicznej, przemieszczanie się cząsteczek po powierzchni i tworzenie pojedynczych wiązań kowalencyjnych C-C. Wygrzewanie tak utworzonych „makrocząsteczek" w temperaturze ok. 400°C umożliwia cykloodwodornianie.

Natomiast w publikacji pt.: 'Surface-assisted reactions toward formation of graphene nanoribbons on Au(110) surface', L. Massimi i inni, J. Phys. Chem. C 2015, 119, 2427–2437, wskazano na istotny wpływ stosowanego podłoża, Au(110) lub Au(111). Dla 10,10'-dibromo-9,9'-biantracenu, na podłożu Au(111) mechanizm wzrostu jest katalizowany w sposób, który sprzyja dehalogenacji prekursora. Następnie dla wytworzenia nanostruktur grafenowych przeprowadza się polimeryzację i cykloodwodornianie aktywowane termicznie przez kolejne etapy wyżarzania, odpowiednio w temperaturach 470 i 670 K.

Sposoby wytwarzania nanostruktur grafenowych wymagają zatem precyzyjnego opracowania etapów i parametrów sposobu, jak np.: stosowane podłoże, temperatura w poszczególnych etapach sposobu, ciśnienie próżni, w której przeprowadzany jest sposób z uwzględnieniem kinetyki prowadzonych reakcji, oraz innych procesów fizykochemicznych mających miejsce w komorze reakcyjnej, jak np. migracja cząsteczek na powierzchni reakcyjnej (powierzchnia podłoża metalowego). Już opracowywanie tych parametrów znacznie wykracza poza standardowe dostosowywanie i optymalizację parametrów sposobu, które leżałyby w zakresie kompetencji znawcy dziedziny. Ponadto we wszystkich sposobach znanych ze stanu techniki jako cząsteczki prekursorowe stosuje się cząsteczki, które można wytworzyć stabilnie, a następnie naparować na podłoże stałe. Uniemożliwia to wytworzenie nowych nanostruktur, ze względu na ograniczenia wynikające z dostępności prekursorów molekularnych i ich niestabilności w procesie nanoszenia na podłoże. Ponadto niemożliwe jest precyzyjne wytworzenie zdefiniowanych brzegów nanostruktur. Dodatkowo w sposobach znanych ze stanu techniki atomy halogenu po

dehalogenacji prekursorów tworzyły trudne do usunięcia zanieczyszczenia, które mogły mieć negatywny wpływ na kinetykę przeprowadzanych reakcji.

Celem wynalazku jest więc zapewnienie efektywnego sposobu wytwarzania nanostruktur węglowodorowych, zwłaszcza nowych struktur grafenowych, pozbawionego wad ze stanu techniki.

Stwierdzono, że na uniknięcie wad ze stanu techniki pozwala nowy sposób podstawienia atomów halogenu atomami wodoru w podstawionych halogenem cząsteczkach związków aromatycznych, który obejmuje kolejne następujące etapy:

a) nanosi się podstawione halogenem cząsteczki związków aromatycznych na oczyszczoną powierzchnię metalu w próżniowej komorze reakcyjnej;
b) doprowadza się atomowy wodór do próżniowej komory reakcyjnej;
c) cząsteczkę z etapu a) poddaje się reakcji podstawienia atomów halogenu na atomy wodoru w próżniowej komorze reakcyjnej w temperaturze od temperatury pokojowej do 100°C,

przy czym etapy b) i c) wykonuje się jednocześnie.

Korzystnie, związkami aromatycznymi podstawionymi halogenem są molekuły wybrane z 10,10'--dibromo-9,9'-biantracenu, 10,10'-dijodo-9,9'-biantracenu.

Korzystnie, przed etapem a) oczyszcza się powierzchnię metalu w komorze reakcyjnej za pomocą bombardowania Ar w temperaturze 450°C.

Korzystnie, powierzchnią metalu w etapie a) jest powierzchnia Au(111).

Korzystnie, etap b) i c) prowadzi się w czasie od 1 do 30 min., korzystnie od 5 do 15 min.

Korzystnie, w próżniowej komorze reakcyjnej, w etapie b) i/lub c) utrzymuje się ciśnienie z zakresu 1×10^{-7} mbar do 5×10^{-7} mbar.

Korzystnie, sposób podstawienia atomów halogenu atomami wodoru w podstawionych halogenem cząsteczkach związków aromatycznych obejmuje ponadto etap d), w którym prowadzi się cyklodwodornienie poprzez wygrzewanie cząsteczki uzyskanej w etapie c), w temperaturze od 320°C do 400°C.

Przedmiotem wynalazku jest również 9,9'-biantracen otrzymany sposobem według wynalazku.

SZCZEGÓŁOWY OPIS WYNALAZKU

Sposób według wynalazku, podstawienia atomów halogenu atomami wodoru w podstawionych halogenem cząsteczkach związków aromatycznych, może być szczególnie pomocny w uzyskiwaniu nowych nanopłatków oraz nanowstążek grafenowych, w tym podstawianych z atomową precyzją. Zwłaszcza należy wskazać na przypadki, gdzie synteza odpowiednich prekursorów cząsteczkowych nie była dotąd możliwa i/lub wymagała zastosowania „blokowania" podstawiania wybranych pozycji. W takich przypadkach atomy halogenu mogą zostać wykorzystane do „zablokowania" podstawiania wybranych pozycji w procesie syntezy, a przy użyciu sposobu według wynalazku, za pomocą podstawienia atomowym wodorem, można atomy halogenu w finalnym produkcie podstawić selektywnie i z atomową precyzją.

Dzięki temu możliwe jest uzyskanie atomowo precyzyjnych i chemicznie zdefiniowanych brzegów nanostruktur grafenowych. Pozwoli to również uniknąć łączenia organometalicznego wytworzonych nanostruktur cząsteczkowych z podłożem, a także zaplanować hierarchiczny wzrost z końcowym precyzyjnym uwodornieniem brzegów.

W szczególności sposób według wynalazku umożliwia tworzenie czystych węglowodorowych struktur grafenowych z wykorzystaniem prekursorów molekularnych, w których umiejscowienie atomów halogenu jest niezbędne dla umożliwienia przeprowadzenia procesu ich syntezy.

Nieoczekiwanie stwierdzono także, iż sposób wynalazku umożliwia usuwanie produktów ubocznych reakcji chemicznych (atomów halogenów, które pozostają na powierzchni po reakcji dehalogenacji) prowadzonych na powierzchni, a zatem umożliwia uzyskanie czystych nanostruktur molekularnych, a także daje potencjalne możliwości znacznej poprawy jakości tworzonych nanostruktur i istotnego zmniejszenia koncentracji defektów. Wynika to z faktu, że pozostające na powierzchni produkty uboczne procesów syntezy powierzchniowej takie jak brom, jod i chlor w znacznym stopniu wpływają na wydajność reakcji i jakość generowanych nanostruktur.

Sposób według wynalazku może być z łatwością zastosowany w układach przeznaczonych do syntezy nanostruktur grafenowych i charakteryzuje się bardzo wysoką wydajnością i selektywnością. Przez bardzo wysoką wydajność rozumie się to, że w sposobie według wynalazku wszystkie atomy halogenów podstawione zostały przez atomy wodoru. Z kolei selektywność sposobu oznacza, że w podstawionych halogenem cząsteczkach związków aromatycznych zaobserwowano przyłączanie

atomów wodoru jedynie w pozycjach atomów halogenów. Ponadto zaproponowany sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie nanostruktur w krótkim czasie.

Sposób według wynalazku zostanie szczegółowo opisany poniżej bez ograniczania zakresu wynalazku. Jeśli poniżej podano zakresy, wzory ogólne lub klasy związków, to powinny one zawierać nie tylko odpowiednie zakresy lub grupy związków, które wyraźnie wymieniono, ale też zakresy częściowe i grupy częściowe związków, które można otrzymać przez wyeliminowanie poszczególnych wartości (zakresów) lub związków. Jeśli w zakresie tego opisu cytowane są dokumenty, to ich treść, w szczególności w odniesieniu do sytuacji faktycznej, powinna w całości stanowić treść ujawnienia tego wynalazku. W opisie pojęcia „cząsteczka" i „molekuła" są synonimami i stosowane są zamiennie. Ponadto, w opisie pojęcia „podłoże" i „powierzchnia" (np. podłoże metalu, powierzchnia metalu) stosowane są zamiennie.

Sposób według wynalazku przeprowadza się w próżniowej komorze reakcyjnej. Próżniową komorą reakcyjną może być każda komora odpowiednia do prowadzenia procesów fizykochemicznych w ultra-wysokiej próżni. Komora powinna zawierać środki umożliwiające przeprowadzenie sposobu według wynalazku, czyli także umożliwiające regulację temperatury w zakresie co najmniej od temperatury pokojowej do 475°C, korzystniej do temperatury 450°C. Ponadto próżniowa komora reakcyjna powinna zawierać środki do doprowadzenia substancji z zewnątrz, zwłaszcza gazów, w tym atomowego wodoru a także odprowadzania substancji z komory reakcyjnej, takie jak pompy próżniowe. Komorą taką może być np.: komora preparacyjna do przygotowywania próbek w warunkach ultra-wysokiej próżni.

Ponadto korzystnie sposób według wynalazku przeprowadza się w próżniowej komorze reakcyjnej, w której możliwe jest utrzymanie ciśnienia próżni bazowej w zakresie do $5x10^{-10}$ mbar. Korzystnie w próżniowej komorze reakcyjnej utrzymywana jest próżnia bazowa w zakresie od $1x10^{-10}$ mbar do $3x10^{-10}$ mbar. Próżnia bazowa jest próżnią, która standardowo jest utrzymywana w układzie, przed rozpoczęciem wykonywania sposobu według wynalazku. W trakcie podwyższania temperatury w próżniowej komorze reakcyjnej, doprowadzania atomowego wodoru w etapie b), próżnia ta ulega pogorszeniu (tzn. ciśnienie w komorze reakcyjnej rośnie). Korzystnie, podczas przeprowadzania etapów w podwyższonej temperaturze i/lub podczas doprowadzania wodoru w etapie b), a także w etapie c), ciśnienie w komorze wynosi od 1 $x10^{-7}$ do $5x10^{-7}$ mbar.

W etapie a) sposobu według wynalazku nanosi się podstawione halogenem cząsteczki związków aromatycznych na oczyszczoną powierzchnię metalu w próżniowej komorze reakcyjnej.

Podstawione halogenem cząsteczki związków aromatycznych mogą być dowolnymi cząsteczkami aromatycznymi. Korzystnie są to cząsteczki aromatyczne podstawione halogenem, takim jak Cl, Br, I. Korzystnie są to cząsteczki, które zawierają sprzężone układy aromatyczne. Korzystnie są to molekuły 10,10'-dibromo-9,9'-biantracenu, 10,10'-dijodo-9,9'-biantracenu.

Powierzchnią metalu może być dowolna powierzchnia metalu, korzystnie odpowiednia do przeprowadzenia sposobu według wynalazku. Korzystnie powierzchnią metalu jest powierzchnia złota, jeszcze korzystniej powierzchnia złota Au(111).

W etapie a) na oczyszczoną powierzchnię metalu w komorze reakcyjnej naparowuje się z komórki efuzyjnej prekursory, korzystnie w temperaturze pokojowej. Możliwe do zastosowania komórki efuzyjne jak również parametry robocze procesu naparowywania są znane znawcy dziedziny. W komórce efuzyjnej korzystnie utrzymywana jest temperatura parowania molekuł prekursora. Korzystnie dla prekursorów 10,10'-dibromo-9,9'-biantracenu (DBBA) i 10,10'-dijodo-9,9'-biantracenu (DIBA) temperatura w komórce efuzyjnej wynosi odpowiednio 160°C i 170°C.

Ponadto korzystnie, przed etapem a) oczyszcza się powierzchnię metalu. Oczyszczanie powierzchni można prowadzić znanymi znawcy w dziedzinie sposobami oczyszczania powierzchni. Odpowiednie są zwłaszcza techniki oczyszczania stosowane w technologiach próżniowych. Korzystnie przy oczyszczaniu stosuje się gaz szlachetny. Korzystnie oczyszczanie prowadzi się za pomocą argonu (Ar). Korzystnie oczyszczanie prowadzi się w podwyższonej temperaturze, korzystniej w 450°C. Wskazana temperatura procesu oczyszczania stanowi temperaturę podłoża metalu. Korzystnie powierzchnia metalu oczyszczania jest za pomocą bombardowania jonami Ar^+ w temperaturze 450°C. Bombardowanie jonami Ar^+ stanowi proces dobrze znany w stanie techniki, w którym jony Ar^+ mogą być wytwarzane przykładowo w dziale jonowym.

W etapie b) doprowadza się atomowy wodór do próżniowej komory reakcyjnej. Atomowy wodór może być wytwarzany i doprowadzany do komory reakcyjnej dowolnym, znanym znawcy w dziedzinie sposobem wytwarzania atomowego wodoru. Przykładowymi urządzeniami do wytwarzania i doprowa-

dzania atomowego wodoru są na przykład zawory naciekowe (pozwalające na precyzyjne doprowadzanie gazu do komory reakcyjnej) i tzw. „krakery wodorowe", czyli urządzenia, które w sposób termiczny (poprzez rozgrzaną katodę) rozbijają cząsteczki wodoru molekularnego do postaci atomowej. Tego typu urządzenia dostępne są komercyjnie, przykładowo od ScientaOmicron. Przykładowym, możliwym do zastosowania w sposobie według wynalazku krakerem wodorowym jest termiczny gazowy kraker HABS od ScientaOmicron (https://www.scientaomicron.com/en/products/329/1025).

W sposobie według wynalazku wodór molekularny jest doprowadzany do komory poprzez układ zawierający butlę z ultra-czystym wodorem molekularnym i zawór naciekowy (zamontowany bezpośrednio do komory reakcyjnej). Następnie wodór molekularny jest wprowadzany do układu „krakera" pod ciśnieniem parcjalnym wynoszącym $1{,}3 \times 10^{-7}$ mbar. W układzie „krakera" wodór molekularny jest rozbijany do postaci atomowej poprzez rozgrzaną katodę (termicznie). Dzięki zastosowaniu metody termicznej podczas procesu rozbijania nie są wytwarzane inne jony, które mogły by powodować uszkodzenie powierzchni metalu.

W etapie c) sposobu według wynalazku, cząsteczkę z etapu a) poddaje się reakcji podstawienia atomów halogenu na atomy wodoru w próżniowej komorze reakcyjnej bezpośrednio na powierzchni metalu w temperaturze od temperatury pokojowej do 100°C, korzystnie w około 100°C. Temperatura ma wpływ na kinetykę reakcji podstawienia, a zatem jest związana z czasem przeprowadzania etapu c). Etap c) można zatem prowadzić od temperatury pokojowej, przy czym czas reakcji całkowitego podstawienia jest dłuższy niż czas całkowitego podstawienia w wyższej temperaturze. Korzystna jest zatem podwyższona temperatura w etapie c), korzystnie około 100°C.

Etap b) jest ściśle powiązany z etapem c), tzn. podczas podawania atomowego wodoru podłoże jest podgrzewane w zakresie od temperatury pokojowej do około 100°C, podczas którego następuje podstawienie halogenów wodorem. Innymi słowy, etapy b) i c) wykonywane są jednocześnie.

Korzystnie czas prowadzenia etapów b) i c), czyli czas reakcji cząsteczek z etapu a) z atomowym wodorem doprowadzonym w etapie b) i c) dla podstawienia atomów halogenu przez atomy wodoru, wynosi od 1 do 30 minut. Korzystniej czas przeprowadzenia etapu b) i c) wynosi od 5 do 15 min. Czas taki zapewnia całkowite podstawienie atomów halogenu przez atomy wodoru we wszystkich molekułach znajdujących się na powierzchni metalu.

Sposób według wynalazku korzystnie obejmuje ponadto etap d), w którym prowadzi się cykloodwodornienie poprzez wygrzewanie cząsteczki uzyskanej w etapie c), w temperaturze 320°C. W sposobie według wynalazku korzystnie cykloodwodornienie prowadzi się poprzez wygrzewanie cząsteczki uzyskanej w etapie c), w temperaturze od 320°C do 400°C. Temperatura przeprowadzania tego etapu może wynosić więcej niż 320°C, jednak nie powinna przekraczać 400°C. Powyżej 400°C może dochodzić do niekontrolowanego i niepożądanego łączenia poszczególnych cząsteczek znajdujących się na powierzchni.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest 9,9'-biantracen otrzymany sposobem według wynalazku. 9,9'-biantracen jest otrzymywany z 10,10'-dibromo-9,9'-biantracenu (DBBA) i/lub 10,10'-dijodo-9,9'--biantracenu (DIBA) przez przeprowadzenie etapów a) do c) sposobu według wynalazku.

Korzystnie, gdy sposób według wynalazku obejmuje etap d), otrzymuje się fenantro(1,10,9,8--opqra)perylen, przy czym fenantro(1,10,9,8-opqra)perylen jest otrzymywany z 9,9'-biantracenu, otrzymanego po przeprowadzeniu etapów a) do c) dla 10,10'-dibromo-9,9'-biantracenu (DBBA) i/lub 10,10'--dijodo-9,9'-biantracenu (DIBA).

SZCZEGÓŁOWY OPIS WYNALAZKU

Przedmiot wynalazku jest pokazany na rysunku, na którym

Fig. 1. przedstawia wzór strukturalny cząsteczki (a) 10,10'-dibromo-9,9'-biantracenu (DBBA) oraz (b) 10,10'-dijodo-9,9'-biantracenu (DIBA), natomiast (c) przedstawia obraz STM powierzchni Au(111) z molekułami DBBA.

Fig. 2. przedstawia (a) wzór strukturalny cząsteczki 9,9'-biantracenu oraz (b) obraz STM powierzchni Au(111) z molekułami 9,9'-biantracenu po przeprowadzeniu etapu c) sposobu według wynalazku.

Fig. 3. przedstawia (a) wzór strukturalny cząsteczki fenantro(1,10,9,8-opqra)perylenu oraz (b) obraz STM powierzchni Au(111) z molekułami fenantro(1,10,9,8-opqra)perylenu otrzymanymi w etapie d) sposobu według wynalazku.

Inne cechy i zalety wynalazku zostaną przedstawione w postaci podanych poniżej nieograniczających przykładów wykonania.

PRZYKŁADY WYKONANIA

Przykłady wykonania wynalazku przedstawiają przeprowadzenie sposobu według wynalazku dla przykładowych molekuł prekursorów 10,10'-dibromo-9,9'-biantracenu (DBBA) i 10,10'-diijdo-9,9'-biantracenu (DIBA).

Do przeprowadzenia sposobu wykorzystano 10,10'-dibromo-9,9'-biantracen dostępny od firmy Sigma Aldrich oraz 10,10'-dijodo-9,9'-biantracen otrzymany na Uniwersytecie Santiago de Compostela, od Prof. Diego Peña Gil. 10,10'-dijodo-9,9'-biantracen jest również komercyjnie dostępny od ChemTik (http://www.chemtik.com) pod numerem katalogowym CTK0J5815.

Jako próżniową komorę reakcyjną sposobu według wynalazku wykorzystano komorę próżniową zbudowaną w oparciu o standardową komorę preparacyjną dostarczaną przez firmę Scienta Omicron wraz z systemem niskotemperaturowego mikroskopu prądu tunelowego LT-STM.

Rodzaj zastosowanej komory reakcyjnej nie stanowi ograniczenia niniejszego wynalazku, a w alternatywnych przykładach wykonania można zastosować komorę reakcyjną w postaci każdej innej komory, w której możliwe jest wytworzenie ultra-wysokiej próżni i która jest wyposażona między innymi w: działo jonowe, komórkę efuzyjną do naparowywania termicznego molekuł, grzejnik oporowy umożliwiający wygrzewanie podłoża (Au(111)) do temperatury co najmniej 475°C, kraker zapewniający źródło atomowego wodoru, próżniomierz jonizacyjny do pomiaru poziomu ciśnienia w zakresie ultra-wysokiej próżni (do 10^{-11} mbar) oraz urządzenia niezbędne do doprowadzania i odprowadzania substancji do i z komory reakcyjnej, takie jak pompy próżniowe. Co istotne, komora reakcyjna zapewnia utrzymywanie podwyższonej temperatury powierzchni metalu do 100°C, zwłaszcza podczas wystawienia podłoża metalu z naniesionym prekursorem na działanie atomowego wodoru.

Do układu „krakera" doprowadzano molekularny wodór poprzez precyzyjny zawór naciekowy z butli zawierającej ultra czysty wodór molekularny (czystość na poziomie 99,99%) dostępnej handlowo od firmy Linde Gas. W układzie „krakera" wodór molekularny przepuszczany jest przez katodę (wykonaną przykładowo z drutu wolframowego) rozgrzaną do wysokiej temperatury (T>1900°C). W obszarze katody następuje termiczne rozbicie wodoru molekularnego do postaci atomowej. Efektywność rozbijania wodoru dla typowego „krakera" to ok. 25%. Pozostały wodór molekularny, który nie uległ rozbiciu, zostaje odpompowany z komory reakcyjnej poprzez pompy próżniowe.

Prekursory DBBA i DIBA umieszczone były w i zostały naparowywane termicznie z komórki efuzyjnej dostępnej handlowo od firmy Kentax Gmbh, przy czym temperatura parowania molekuł DBBA i DIBA (temperatura w komórce efuzyjnej) wynosiła odpowiednio 160°C i 170°C.

Przed rozpoczęciem sposobu podstawienia atomów halogenu atomami wodoru, przeprowadzono oczyszczanie podłoża Au(111) umieszczonego w komorze reakcyjnej poprzez bombardowanie jonami Ar^+ w temperaturze 450°C. Procedura oczyszczania jest dobrze znana znawcy i jest opisana w np.: ACS Nano 11 (9), 9321–9329 (2017).

Przykład 1

Na oczyszczoną powierzchnię Au(111) naparowano z komórki efuzyjnej 10,10'-dibromo-9,9'--biantracen (DBBA) w temperaturze pokojowej (etap a)). Wzór strukturalny wspomnianej molekuły (Fig. 1 (a)) oraz obraz z mikroskopu STM molekuł naparowanych na Au(111) (Fig. 1 (c)) został przedstawiony na Fig. 1, przy czym obraz jednej molekuły składa się z dwóch jasnych maksimów. Zgodnie z oczekiwaniami molekuły zgrupowały się w samoorganizujące struktury (50x50 nm^2).

Następnie przeprowadzono łącznie etap b) i c), w którym doprowadzono atomowy wodór do komory reakcyjnej poprzez zawór naciekowy, a następnie rozpoczęto poddawanie molekuł reakcji podstawiania halogenu na powierzchni metalu przez atomowy wodór poprzez podniesienie temperatury próbki do ok. 100°C przez około 15 min (etap c)). Podczas przeprowadzania etapów b) i c) w podwyższonej temperaturze ciśnienie w komorze reakcyjnej utrzymywano w zakresie od $1x10^{-7}$ do $5x10^{-7}$ mbar. Wzór strukturalny otrzymanego produktu, 9,9'-biantracenu, po podstawieniu atomów Br przez atomy H, na Au(111), został przedstawiony na Fig. 2 (a). Fig. 2 (b) przedstawia obraz STM (100 x 100 nm^2) powierzchni Au(111) z molekułami 9,9'-biantracenu po przeprowadzeniu etapu c) sposobu według wynalazku. Wstawka na Fig. 2 (b) pokazuje powiększony obraz, na którym rozróżnić można pojedyncze molekuły 9,9'-biantracenu, przy czym obraz molekuły składa się z jasnego podłużnego obiektu.

Ponadto dodatkowo po etapie c) podniesiono temperaturę w próżniowej komorze reakcyjnej do 320°C i utrzymywano przez 15 min.

Tak otrzymano, poprzez cykloodwodornienie (etap d), opcjonalny), fenantro(1,10,9,8-opqra)perylen, którego wzór strukturalny przedstawiono na Fig. 3 (a) natomiast obraz z mikroskopu STM (100 x 100 nm^2) został przedstawiony na Fig. 3 (b). Wstawka na Fig. 3 (b) pokazuje powiększony obraz, na

którym pojedyncze molekuły fenantro(1,10,9,8-opqra)perylenu widoczne są jako kwadratowe jasne obiekty. Widoczne w przypadku niektórych molekuł obrazy z poziomymi uskokami obrazują indukowane procesem obrazowania lateralne ruchy molekuł, które są bardzo słabo związane z powierzchnią metalu.

Przykład 2

Przykład 2 przeprowadzono analogicznie do Przykładu 1 z tą różnicą, że cząsteczkami prekursora były związki aromatyczne podstawione jodem w postaci cząsteczek 10,10'-dijodo-9,9'-biantracenu (DIBA), jak przedstawiono na Fig. 1 (b). W etapie c) podstawieniu atomami wodoru, ulegały atomy jodu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób podstawienia atomów halogenu atomami wodoru w podstawionych halogenem cząsteczkach związków aromatycznych, **znamienny tym**, że obejmuje następujące etapy:
   a) nanosi się podstawione halogenem cząsteczki związków aromatycznych na oczyszczoną powierzchnię metalu w próżniowej komorze reakcyjnej;
   b) doprowadza się atomowy wodór do próżniowej komory reakcyjnej;
   c) cząsteczkę z etapu a) poddaje się reakcji podstawienia atomów halogenu na atomy wodoru w próżniowej komorze reakcyjnej w temperaturze od temperatury pokojowej do 100°C,

   przy czym etapy b) i c) wykonuje się jednocześnie.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związkami aromatycznymi podstawionymi halogenem są molekuły wybrane z 10,10'-dibromo-9,9'-biantracenu, 10,10'-dijodo-9,9'-biantracenu.
3. Sposób według jednego z powyższych zastrz., **znamienny tym**, że przed etapem a) oczyszcza się powierzchnię metalu w komorze reakcyjnej za pomocą bombardowania Ar w temperaturze 450°C.
4. Sposób według jednego z powyższych zastrz., **znamienny tym**, że powierzchnią metalu w etapie a) jest powierzchnia Au(111).
5. Sposób według z jednego powyższych zastrz., **znamienny tym**, że etap b) i c) prowadzi się w czasie od 1 do 30 min., korzystnie od 5 do 15 min.
6. Sposób według jednego z powyższych zastrz., **znamienny tym**, że w próżniowej komorze reakcyjnej, w etapie b) i/lub c) utrzymuje się ciśnienie z zakresu $1x10^{-7}$ mbar do $5x10^{-7}$ mbar.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obejmuje ponadto etap d), w którym prowadzi się cykloodwodornienie poprzez wygrzewanie cząsteczki uzyskanej w etapie c), w temperaturze od 320°C do 400°C.
8. 9,9'-biantracen otrzymany sposobem według zastrz. 1 do 6.

Rysunki

FIG. 1 (a)

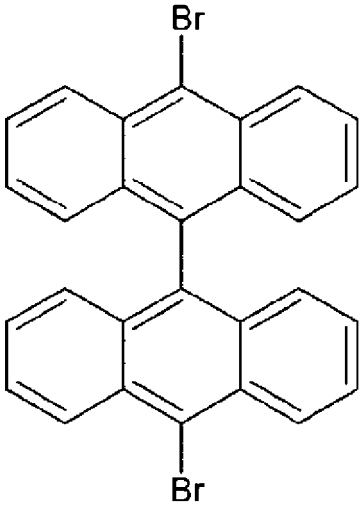


FIG. 1 (b)

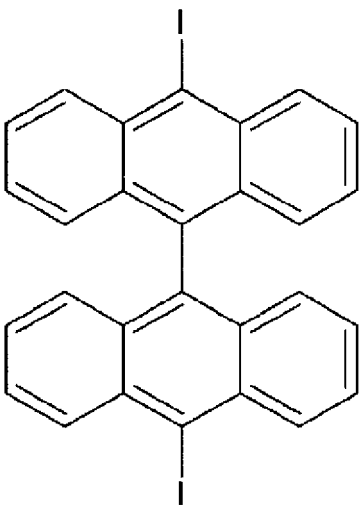


FIG. 1 (c)



FIG. 2 (a)

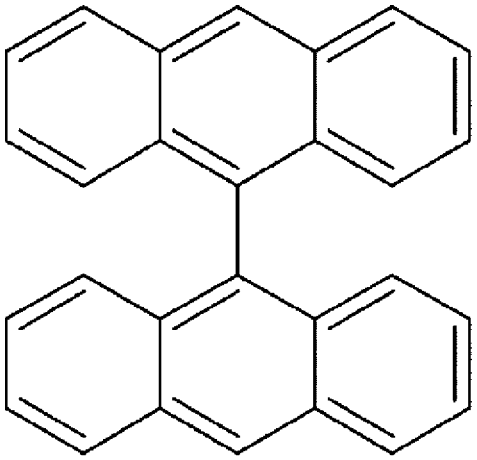


FIG. 2 (b)

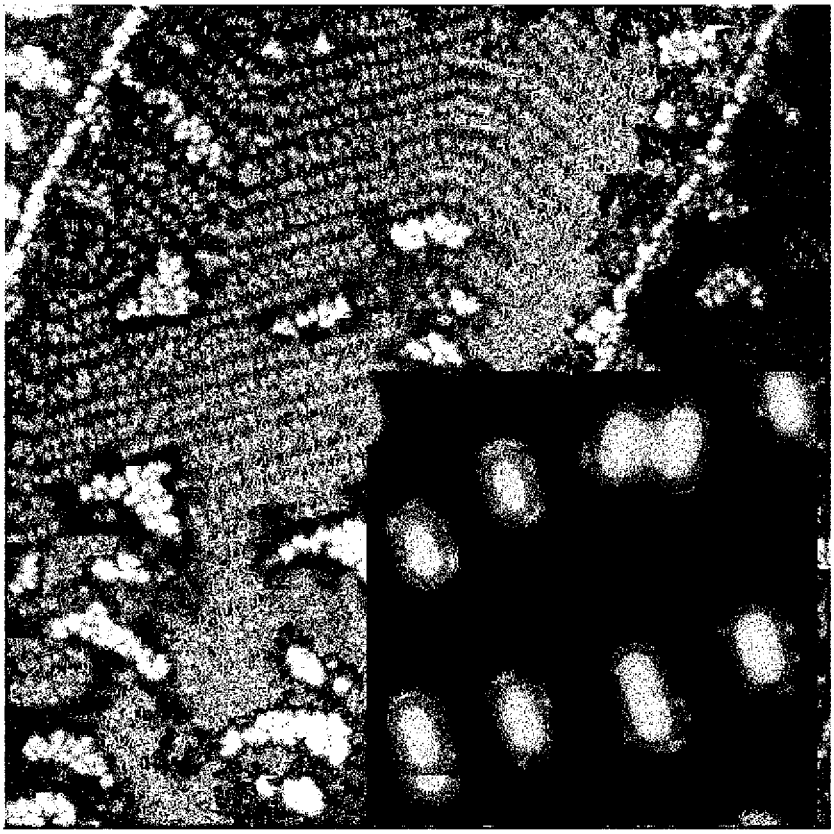


FIG. 3 (a)

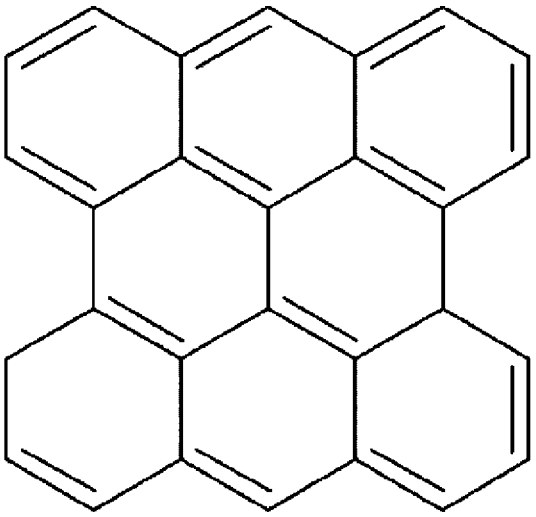


FIG. 3 (b)

