

Estudo dos mecanismos de formação de nanofios moleculares de tetra-fenil-ciano porfirinas

Alisson C. dos Santos*, Abner de Siervo, Rodrigo C. C. Ferreira

Resumo

Neste projeto de IC estudamos a coordenação molecular – formação de nanofios moleculares de 2H-TCNPP na superfície de Cu(111) mediados por átomos de Fe ou Pd, além de analisar a sua variação com a temperatura. O estudo envolveu a preparação deste particular substrato, evaporação das moléculas, aquecimento da amostra e sua investigação pelas técnicas de microscopia de tunelamento eletrônico (STM) e espectroscopia de elétrons excitados por raios X (XPS). No trabalho procuramos desvendar o papel do Fe ou Pd na formação dos nanoestruturas moleculares.

Palavras-chave: Porfirinas, Coordenação molecular, STM.

Introdução

Macromoléculas da família das porfirinas são muito estudadas e são importantes compostos presentes na natureza, como por exemplo, na hemoglobina, na vitamina B12, e na clorofila. Do ponto de vista de aplicações, compostos a base de porfirinas são utilizados em medicamentos e suplementos alimentares, pigmentos, LEDs orgânicos, e mesmo células solares orgânicas. Mais recentemente procura-se explorar nanoestruturas moleculares ordenadas formadas por estes compostos. A tetra-fenil-ciano porfirina (5,10,15,20-(tetra-4- cyanophenyl) porphyrin) ou 2H-TCNPP, é uma macromolécula muito interessante, pois possui uma incrível capacidade de coordenação devido suas terminações funcionais -CN. Apesar disto, a 2H-TCNPP foi muito pouco estudada na literatura. A finalidade principal deste projeto foi estudar a coordenação molecular das moléculas de 2H-TCNPP sobre o substrato de Cu (111) na presença de átomos de paládio (Pd) e ferro (Fe) e também com a variação da temperatura da amostra, para analisar como a coordenação molecular varia na presença deste átomos de metal e com a variação da temperatura e desta forma acrescentar material literário à comunidade científica sobre uma molécula pouco estudada.

Resultados e Discussão

Foi observado através de imagens de STM e de análises estatísticas que os átomos de ferro não realizam um aumento significativo de nanofios, descartando assim a ideia de que estes são responsáveis diretos pela coordenação entre as moléculas. A hipótese mais plausível para a coordenação vem da terminação ciano (-CN) que a molécula possui, que proporciona um alto grau de coordenação, pois moléculas da mesma família das porfirinas sem a terminação ciano, as tetra-fenil porfirinas (2H-TTP) não formam nanofios como já se sabe da literatura e de experimentos que também realizamos no laboratório. A presença de átomos de paládio não proporciona o aumento dos nanofios assim como o ferro, porém na presença de Pd foram observadas redes de coordenação molecular que não foram vistas em amostras contendo apenas as moléculas e contendo as moléculas juntamente com o ferro. Essa rede de coordenação foi vista somente após o aquecimento da amostra à 127°C (400K) durante 10 minutos. Realizando o mesmo aquecimento da amostra

contendo apenas a 2H-TCNPP, não foi observada nenhuma rede de conformação semelhante. Com o aquecimento da amostra à diferentes temperaturas (350K, 400K e 450K) e durante diferentes intervalos de tempo (10, 20 e 30 minutos), foi visto que o número e tamanho de nanofios aumentam até um limiar de temperatura, após este limiar as moléculas começam a quebrar as ligações intermoleculares e também a se degradarem, quebrando as ligações intramoleculares. Com o aumento da temperatura as moléculas começam a adquirir uma conformação diferente da vista à temperatura ambiente (RT), todas as moléculas que formam a rede de coordenação citada anteriormente possuem esta conformação.

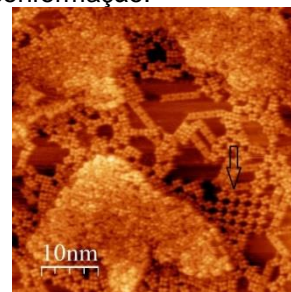


Figura 1. Moléculas de 2H-TCNPP e Pd sobre Cu(111) após aquecimento à 127°C durante 10 minutos. Em destaque pela seta, temos uma rede de coordenação.

Conclusões

Após uma análise minuciosa das imagens de STM obtidas, foi concluído que o ferro pode participar da coordenação molecular, porém não proporciona o aumento dos nanofios. Na presença de paládio, foram vistas redes de coordenação molecular, destacadas pela seta na Figura 1, após o aquecimento da amostra à 127°C por 10 minutos. Após o mesmo aquecimento da amostra contendo apenas as moléculas, não foi vista esta rede, o que indica que a presença do Pd proporciona esta coordenação.

Agradecimentos e Referências

Gostaria de agradecer ao PIBIC-CNPq pelo financiamento da bolsa de IC.

Willi Auwärter, et al. Porphyrins at interfaces. *Nature Chemistry Rev.* 7, 2015, 2159.

M. Lepper, et al. "Inverted" porphyrins: a distorted adsorption geometry of free-base porphyrins on Cu(111). *Chem. Comm.* (2017). DOI: 10.1039/C7CC04182A.