科学通报 2008 年 第 53 卷 第 7 期: 851 ~ 853
快 讯
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

利用氢键构筑超分子纳米结构

李亿保[①②], 曾庆祷[②*], 汪志辉[①], 戚桂村[②], 关丽[②], 范小林[①*], 王琛[②*]

① 江西赣南师范学院化学与生命科学学院, 赣州 341000;
② 国家纳米科学中心, 北京 100080
* 联系人, E-mail: zengqd@nanoctr.cn, fanxl@gnnu.edu.cn, wangch@nanoctr.cn

2007-11-30 收稿, 2008-03-04 接受
国家自然科学基金(批准号: 50478117, 20573116, 50573089, 20473097, 90406019)和江西省研究生创新基金资助项目

摘要 合成了一个核中心含有 6 个氮的 diquinoxalino(2,3-2′,3′-a,c)- phenazine (DQP)分子, 并在大气条件下用扫描隧道显微镜(STM)研究了它在高定向裂解石墨(HOPG)表面的吸附和组装行为. 利用 1,14-十四二酸作为桥成功构筑了二维有序的超分子纳米结构. 结果表明, 利用分子与分子之间的氢键可以来构筑与调控超分子纳米结构.

关键词
扫描隧道显微镜
氢键
自组装
超分子纳米结构
纳米构筑

近年来有机分子纳米结构的自组装引起了人们的极大兴趣. 自从 20 世纪 80 年代以来, 扫描隧道显微镜(STM)已成为用于研究界面现象的一种重要工具 [1]. 用STM研究有机功能分子在气/固和液/固界面的组装行为已经有许多报道 [2~7]. 在自组装过程中涉及的弱相互作用力主要指非共价键分子间的作用力, 包括氢键、偶极作用、范德华力、π堆积、静电作用、给体-受体相互作用等, 也包含分子和基底间的相互作用. 在诸多弱作用中, 氢键具有方向性和选择性, 在构筑二维和三维纳米结构中应用广泛 [8~15]. 利用氢键可以构筑超分子纳米结构, 这为实现功能分子器件打下基础.

在大气环境下能利用STM成像的大多数化合物都带有烷基长链, 然而一些小分子比如苯、萘等, 由于分子在石墨表面迁移率很高, 因此难以进行STM表征. 以前报道了利用硬脂酸作为缓冲层, 使硝基苯分子稳定组装在石墨表面 [12], 同时也报道了利用二羧酸与喹吖酮衍生物的共吸附效应来调制二维结构 [15]. 因此利用氢键有可能实现用STM表征小分子在石墨表面的组装行为. 因此本文设计了一个含 6 个氮原子的三次对称化合物 diquinoxalino (2,3- 2′,3′-a,c)phenazine (简称DQP), 并在高定向裂解石墨(HOPG)上研究其自组装结构. 利用 1,14-十四二酸作为桥使DQP分子形成新的二维有序的超分子纳米结构. STM观察发现加入 1,14-十四二酸导致产生了完全不同的自组装结构. 结果表明, 该研究体系中分子间的氢键是影响自组装结构变化的关键因素, 可以利用分子与分子之间的氢键来构筑与调控纳米结构.

DQP分子按照文献 [16]的方法合成(分子结构如图 1 所示). 实验中所用溶剂氯仿和 1,14-十四二酸(从Aldrich公司购得)均为分析纯, 未经进一步纯化. 将样品溶解在氯仿中, 配成浓度小于 1 mmol/L的溶液, 把溶解好的样品滴在新解离的高定向裂解石墨表面, 待溶剂自然挥发干后于 STM 成像. 实验使用的是 Nanoscope Ⅲa SPM (Digital Instruments, Santa Barbara, CA)仪器, 在大气环境下进行. 使用机械剪切的Pt/Ir

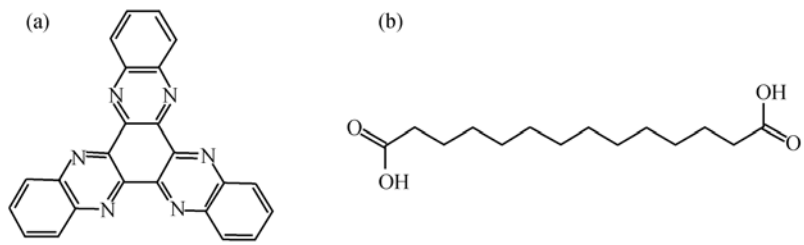

图 1 分子结构
(a) DQP; (b) 1,14-十四二酸

丝(80/20), 所有成像均在恒电流模式下采集.

DQP 分子在石墨基底上形成大范围的二维有序结构(图 2(a)), 扫描范围为 66.5 nm × 66.5 nm. 在整个成像区域里形成花状结构. 高分辨图像(图 2(b))进一步表明了 DQP 分子在石墨基底上的分子排列方式. 众所周知, 离域的π电子体系有更高的电子云密度, 因而在 STM 成像中呈现较亮的反差. 图像中比较明亮的部分应该归属为 DQP 头部的 3 个苯环部分. 图中一个正三角与一个倒三角的距离大约是(2.1 ± 0.1) nm, 这与理论上两个分子的距离刚好吻合. 6 个分子组成一个近似长方形空腔, 空腔中间可以容纳一个分子. 上述结果表明一个分子呈现三角形并采用平躺吸附构型. 相邻分子间(正三角与倒三角之间)并没有如我们预料产生 N⋯HC═氢键, 而可能是靠中间的分子与旁边两个分子通过 6 个 N⋯HC═氢键(图 2(b)插图中虚线表示氢键可能的形式)作用使分子有序排列, 但没有得到较高分辨率的 STM 图. 根据分子取向和对称性分析, 图 2(b)插入了分子吸附的可能结构模型, 晶胞参数为 a =(3.0 ± 0.1) nm, b = (2.9 ± 0.1) nm, α = 49° ± 1°. 根据模型可以知道分子中大部分的氮原子并没有参与形成氢键, 因此我们设想可以充分利用 COOH⋯N 氢键来构筑纳米结构. 于是我们引入 1,14-十四二酸作为桥来实现此目的.

图 3(a)是 DQP 与 1,14-十四二酸共吸附在石墨表面形成的大范围图像, 扫描范围为 84.5 nm × 84.5 nm. 从图中可以看出, 与单纯 DQP 分子在石墨的表面排列不同, 共吸附后形成明暗相间的条陇状超分子结构. 高分辨图像(图 3(b))进一步表明了分子在石墨基底上的分子排列方式. 离域的 π 电子体系有更高的电子云密度在 STM 成像中呈现比烷基链较亮的反差, 所以图像中比较明亮的部分应该归属为 DQP 部分, 而暗的部分应该归属为电子云密度较低的 1,14-十四二酸的烷基部分. 根据测量 STM 图像可知中间烷基链的长度大约是(1.4 ± 0.1) nm, 这与理论计算的 12 个碳的烷基链的长度相符. 每两个相隔朝上的 DQP 分子的距离大约是(2.2 ± 0.1) nm, 两个相邻的烷基链的距离是(2.1 ± 0.1) nm, 因此它们的距离基本相符. 上述结果进一步表明, 在石墨表面, 一个 DQP 分子头部通过 N⋯HC═氢键插在相邻的另外一个 DQP 分子的核中心, 而 1,14-十四二酸则通过 COOH⋯N 氢键分别与两个 DQP 分子的核中心的氮有序地相连, 使得分子紧密排列成明暗相间的超分子结构. 因此 DQP 分子的所有氮都参与形成氢键. 我们得到了 DQP 较高分辨率的 STM 图. 基于 STM 图像的分析, 给出了可能的示意模型

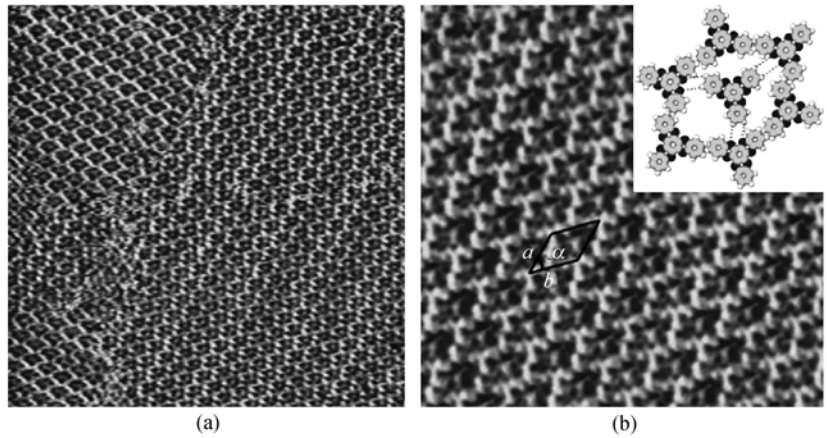

图 2

(a) DQP 分子在石墨界面吸附的大范围 STM 图像(V = −743.5 mV, I = 177.5 pA; 66.5 nm × 66.5 nm); (b) DQP 分子在石墨界面吸附的高分辨图像(V = −789.4 mV, I = 237.5 pA; 16.7 nm × 16.7 nm), 插图是 DQP 分子的吸附结构模型

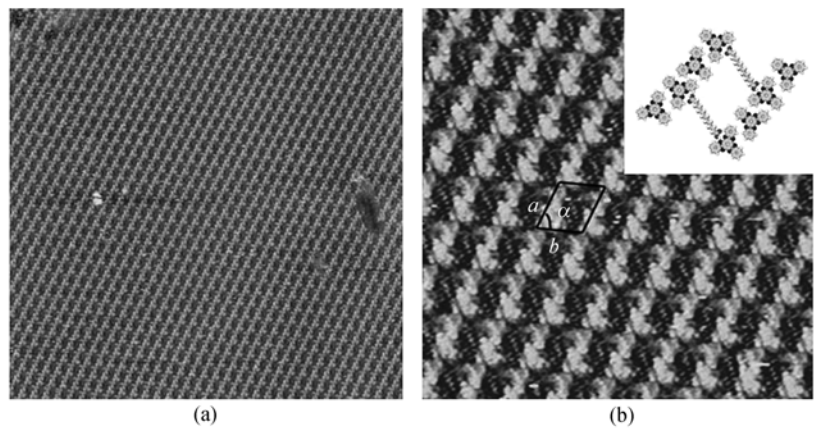

图 3

(a) DQP 与 1,14 -十四二酸共吸附在石墨界面的大范围 STM 图像(V = −721.6 mV, I = 320.4 pA; 84.5 nm×84.5 nm); (b) DQP 与 1,14-十四二酸共吸附在石墨界面的高分辨图像(V = −795.2 mV, I = 227.5 pA; 22.9 nm × 22.9 nm), 插图是 DQP 与 1,14-十四二酸共吸附的结构模型

(如图 3(b)插图). 在分子模型中, 单胞参数分别为 a = (2.4 ± 0.1) nm, b = (2.8 ± 0.1) nm, α = 71° ± 1°.

当分子吸附在固体表面, 分子与分子之间和分子与基底之间的作用力共同提供分子自组装的驱动力. 单纯 DQP 主要靠分子与分子之间的弱的 N···HC═氢键相互作用, 而加入 1,14-十四二酸后, 充分利用 COOH···N 氢键的作用使吸附层稳定地组装在表面上. 1,14-十四二酸的引入主要增强了分子与分子和分子与基底间的相互作用, 因此分子间的相互作用起到协同作用使整个体系的能量降低, 从而改变了 DQP 分子的自组装结构.

利用 STM 在液/固界面研究了核中心带有氮原子的三次对称的化合物在石墨上的组装行为. 研究结果表明了分子间的氢键作用对分子自组装行为的影响. 利用分子间氢键成功构建了有序的超分子结构, 这一结果对功能纳米结构的构筑具有一定的意义.

参考文献

1 白春礼. 纳米科技现在与未来. 成都: 四川教育出版社, 2002. 99

2 Rabe J P, Buchholz S. Commensurability and mobility in two-dimensional moleuclar patterns on graphite. Science, 1991, 253(5018): 424—427[doi]

3 Wu J, Pisula W, Müllen K. Graphenes as potential material for electronics. Chem Rev, 2007, 107: 718—747[doi]

4 Takami T, Ozaki H, Kasuga M, et al. Periodic structure of a single sheet of a clothlike macromolecule (atomic cloth) studied by scanning tunneling microscopy. Angew Chem Int Ed Eng, 1997, 36(24): 2755—2757[doi]

5 Theobald J A, Oxtoby N S, Philips M A, et al. Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular surface assemblies. Nature, 2003, 424: 1029—1031 [doi]

6 Desiraju G R. The C—H···O hydrogen bond: Structural implications and supramolecular design. Acc Chem Res, 1996, 29: 441—449[doi]

7 Wu P, Fan Q H, Zeng Q D, et al. Observation of functional group mediated assembling of dendritic molecules by STM. ChemPhysChem, 2002, 7: 633—637

8 Lu J, Zeng Q D, Wang C, et al. Self-assembled two-dimensional hexagomal networks. J Mater Chem, 2002, 12: 2856—2858[doi]

9 Dretschkow T, Wandlowski T. Structural studies of 2.2'-bipyridine on Au(100). J Electronanal Chem, 1999, 467: 207—216[doi]

10 Yin S X, Wang C, Xu Q M, et al. Studies of the effects of hydrogen-bonding on monolayer structures of $C_{18}H_{37}X$ (X=OH, SH) on HOPG. Chem Phys Lett, 2001, 348(3-4): 321—328[doi]

11 Xu B, Yin S X, Wang C, et al. Identification of hydrogen bond characterization of isomeric 4Bpy and 2Bpy by STM. Surf Interface Anal, 2001, 32: 245—247[doi]

12 Lei S B, Wang C, Yin S X, et al. Two-dimensional crystallization of nitrobenzene on a monolayer of stearic acid characterized by scanning tunnelling microscopy. Surf Interface Anal, 2001, 32: 253—255[doi]

13 Xu S L, Wang C, Zeng Q D, et al. Self-assembly of cationic surfactants on a graphite surface studied by STM. Langmuir, 2002, 18(3): 657—660[doi]

14 Kampschulte L, Lackinger M, Maier A K, et al. Solvent induced polymorphism in supramolecular 1,3,5-benzenetribenzoic acid monolayers. J Phys Chem B, 2006, 110: 10829—10836 [doi]

15 Yang X Y, Mu Z C, Wang Z Q, et al. STM study on quinacridone derivative assemblies: Modulation of the two-dimensional structure by coadsorption with dicarboxylic acids. Langmuir, 2005, 21(16): 7225—7229 [doi]

16 Skujins S, Webb G A. Spectroscopic and structural studies of some oxocarbon condensation products—— Ⅰ. Tetrahedron, 1969, 25: 3935—3945[doi]