中国科学: 化学 2019 年 第 49 卷 第 3 期: 516 ~ 524
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
专题论述 表面分子与超分子化学专刊

限域效应在表面合成化学中的应用

黄建民, 王涛, 朱俊发*

中国科学技术大学国家同步辐射实验室和化学物理系, 合肥 230029
*通讯作者, E-mail: jfzhu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2018-08-14; 接受日期: 2018-10-22; 网络版发表日期: 2018-12-24
国家自然科学基金(编号: 21473178, 21773222)资助项目

摘要 利用“自下而上”的合成方法在表面构建不同的功能化纳米结构是目前表面化学领域的研究热点之一. 为了实现对合成纳米结构的精确控制, 通常需要选择合适的前驱体分子、金属衬底和反应动力学条件等. 特别是, 得益于衬底表面的二维环境, 可以利用一些特殊的二维限域效应来调控表面化学反应, 从而得到高质量和高产率的目标纳米结构. 本文结合本课题组近期的研究工作, 综述了几种不同的限域效应在表面合成化学中的应用, 内容包括以下四个方面: (1) 利用前驱体分子与衬底晶格参数之间的匹配关系控制不同对称性产物的生成; (2) 利用前驱体分子自身的位阻效应调控表面反应; (3) 通过制备表面模板控制合成产物的尺寸和形状; (4) 利用表面自组装策略调控多路径的化学反应. 此外, 本文还对寻求更加精准的限域手段来调控表面反应进行了展望.

关键词 表面合成, 限域效应, 低维纳米结构, 反应调控, 扫描隧道显微镜

1 引言

利用“自下而上”的表面合成方法制备功能化纳米结构在未来的半导体电子器件[1~6]、传感器[7~10]、生物医药[11~14]和能源[15,16]领域有着广阔的应用前景, 因而在近年来受到广泛关注. 相比于溶液合成法, 这种在超高真空环境下表面合成纳米结构的方法具有以下优势: (1) 在无污染的超高真空条件下进行合成可以避免溶剂或其他化学物质的影响, 减少外部环境的干扰; (2) 表面的限域作用使得可以较容易地获得二维纳米结构, 而在溶液中则通常很难合成; (3) 某些产物由于溶解度的限制, 在溶液中无法大量合成, 在表面上则没有此约束; (4) 基于超高真空环境下的扫描隧道显微镜(STM)、非接触式原子力显微镜(nc-AFM)和X射线光电子能谱(XPS)等表面分析技术使我们可以在原子级别对表面的化学反应过程和反应物、产物结构进行表征.

目前, 研究者已经对利用“自下而上”的方法合成不同种类的纳米结构进行了大量探索. 研究人员首先需要选择特定的有机前驱体分子, 然后通过它们在金属单晶表面发生乌尔曼偶联[17~20]、格拉泽偶联[21~24]和脱氢环化[25~27]等反应, 合成出各种新颖的纳米结构. 尽管研究者已经在这一领域取得了诸多成果, 但仍然面临着不少挑战. 提高反应的选择性是其中一个主要的难题, 尤其是在超高真空中可调参数有限的情况下. 例如, 在合成一维聚合物长链的过程中, 研究人员通常希望得到长度均一的链状产物, 实验中却发现其长度一般呈Γ分布[28]; 在研究端基炔烃的格拉泽反应时, 发

引用格式: Huang J, Wang T, Zhu J. Application of confinement effects in on-surface chemistry. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 516–524, doi: 10.1360/N032018-00179

© 2018 《中国科学》杂志社

现伴随有炔加成的副反应发生[21]. 这些实验中的不可控因素都会影响最终产物的质量, 阻碍其在实际中的应用.

为了解决这一问题, 研究人员尝试选择优化的金属衬底、前驱体分子和反应条件等, 以达到对纳米结构可控合成的目的. 例如, Fasel等[29]利用六碘代环己-间-亚苯基(CHP)分子在具有不同反应特性的Au(111)、Ag(111)和Cu(111)表面制备出形貌不同的二维碳纳米结构, 其中, 在Ag(111)表面得到的纳米结构有序度最高; Grill等[30]使用含有两种不同卤素取代的四苯基卟啉分子进行层级反应, 实现了结构缺陷较少的二维共价产物的合成; 本课题组[31]通过改变4,4″-二溴-间三苯(DMTP)前驱体分子的蒸发速率来调控产物中大环分子的产率等. 在众多调控路径中, 被研究最为广泛的是利用表面限域效应对合成过程进行控制. 其中, 金属衬底的模板效应属于限域效应的一种, 并有大量文献报道. 例如, Wu等[32]研究了2,5-二乙炔基-1,4-二(苯乙炔)-苯(DEBPB)分子在Ag(111)、Ag(110)和Ag(100)表面的反应, 发现在不同表面上合成出的链状产物朝向各不相同. 结合理论计算, 他们证明了这一结果是由金属衬底晶格参数与产物分子之间匹配度关系的不同造成的; Barth等[33]利用具有密集台阶边的Ag(455)表面作为衬底模板, 合成出了具有高选择性的双炔链状产物. 由此可以看到, 利用上述金属衬底的模板效应, 可以从一定程度上控制目标产物的合成. 但对于某些特殊纳米结构的制备, 普通的金属衬底作为模板和催化剂已经不能满足要求, 而是需要具有更强的限域和催化能力的纳米级“分子反应器”. Chi等[34]将表面重构的Au(110)表面作为一种高效的限域反应器, 在表面合成出高选择性的一维纳米烷基链. 除了衬底表面的限域效应, 关于分子本身或分子自组装体带来的限域作用的报道则相对较少. Wu等[35]研究了4-溴联苯分子在Ag(111)、Cu(111)和Cu(100)表面上的乌尔曼反应, 通过对前驱体分子高低覆盖度下反应结果的对比, 他们发现中间物种的自组装不仅改变了反应路径, 将反应过程由双势垒变成了单势垒, 而且反应能垒也从1.23 eV降低为1.10 eV; Lin等[36]利用金属-配体结构作为反应的限域模板, 抑制了端基炔烃分子的自身偶联, 提高了Sonogashira交叉偶联的反应效率. 总之, 表面化学中关于限域效应的研究十分广泛, 本文结合本课题组近期的研究工作, 针对几种不同类型的表面限域效应在表面合成过程中的重要作用进行了简要综述, 同时, 也对寻求更加精准的限域手段来调控表面反应进行了展望.

2 表面合成化学中几种不同的限域效应

2.1 金属衬底的模板效应

近年来, 表面合成低维纳米结构一直是研究热点之一. 其中, 研究者使用最为广泛的合成手段是表面乌尔曼反应[10,14,37~40]: 经过表面金属原子的诱导, 卤代芳香烃分子发生碳卤键断裂, 接着进行碳碳偶联反应. 利用这种方法, 前人已经合成出各种低维共价纳米结构[41~43]. 然而, 由于通过共价键连接的纳米结构本身具有不可逆性, 因此在合成过程中产生的结构缺陷不能得到修复, 即难以制备出大面积无缺陷的共价纳米结构, 影响了其研究和应用价值[44]. 为了解决这一难题, 研究者通常会精心设计前驱体分子和选择合适的反应条件来对反应进行调控[45,46]. 同时, 利用金属衬底晶格参数与纳米结构的匹配关系来控制产物的性状也有大量的报道. 本课题组[47,48]通过研究4,4″-二溴-间三苯(DMTP)分子在Cu(111)和Cu(110)单晶表面的乌尔曼反应, 展示了金属衬底的模板效应对合成产物性状的影响, 反应过程如图1(a)所示. 首先, 我们将DMTP分子沉积到550 K的Cu(111)表面, 得到了以具有六重对称性的超苯分子为主的共价产物(图1(b, c)), 而以共价键连接的一维链状产物只以副产物的形式少量存在(图1(d)), 且没有发现分子量更小的环. 该结果说明了前驱体120°夹角结构与衬底六重对称性的匹配效应导致了超苯分子的选择性合成. 并且, 超苯分子在Cu(111)表面形成了六边形晶格, 其朝向与衬底晶向相匹配, 这也是衬底模板效应导致的结果. 此后, 我们研究了DMTP分子在具有二重对称性的Cu(110)面上的反应[48]. 将0.84单层(monolayer, ML)的DMTP分子沉积到300 K的Cu(110)表面并退火至458 K, 得到了分子间共价连接的“之”字形聚亚苯基短链, 而没有发现超苯结构或其他环状产物的生成(图1(e, f)). 这与在Cu(111)面上的结果截然不同, 说明了金属基底的对称性对生成共价产物的结构和反应选择性具有重要的影响. 同时, 我们还发现聚亚苯基链的“之”字形夹角为125°, 稍高于理论值120°, 表明分子链有所拉伸, 这也是链状产物为了与衬底晶格相匹配的结果. 通过上述

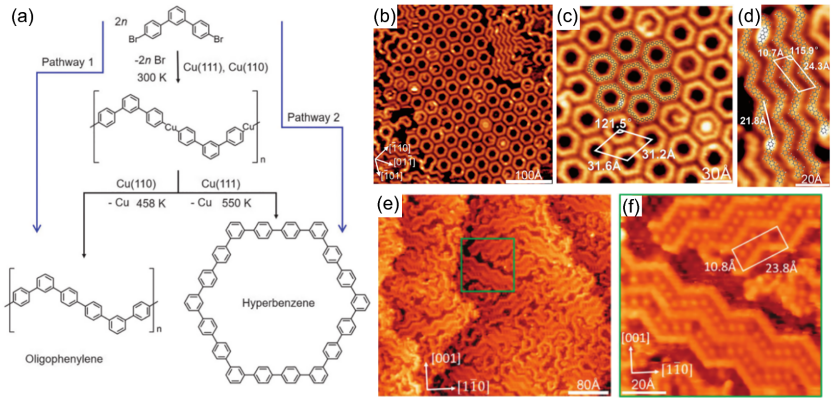


图 1 (a) DMTP分子在Cu(110)和Cu(111)表面的主要反应路径; (b) 沉积DMTP分子到550 K的Cu(111)表面得到的STM图像[47]; (c) 超苯分子序列的放大STM图像; (d) 亚苯基低聚链的放大STM图像; (e) 室温下沉积0.84 ML DMTP分子到Cu(110)表面并退火到458 K后得到的STM图像[48]; (f) 图(e)中绿色方框的放大STM图像(网络版彩图)

Figure 1 (a) Major reaction pathways for 4,4″-dibromo-*meta*-terphenyl (DMTP) on Cu(110) and Cu(111) surfaces. (b) Overview STM image obtained after deposition of DMTP onto Cu(111) held at 550 K [47]. (c) Magnified view of a hyperbenzene island. (d) Magnified view of oligophenylene chains. (e) Overview STM image obtained after deposition of 0.84 ML DMTP onto Cu(110) held at 383 K and subsequent annealing to 458 K [48]. (f) Zoom-in STM image of green framed region in (e) (color online).

的对比实验, 直观地展示了金属衬底的模板效应对反应产物性状的影响, 为高选择性合成环状和链状纳米结构提供了有效途径, 对后续研究有重要的参考价值.

2.2 利用前驱体分子的限域效应调控表面反应

对于溶液中的有机合成而言, 反应物分子中的某些原子或基团的空间位阻效应(又称立体效应)对合成反应有着很大的影响. 实际上, 这一效应同样存在于表面合成过程中, 并且由于吸附在表面的有机分子受表面二维结构的限制, 空间位阻效应对分子反应活性的影响会更加明显. 利用这一点, 人们可以通过为前驱体分子引入位阻基团的办法, 达到抑制或促进某种反应的目的. 例如, Gao等[21]采用给炔烃分子加烷基侧链的办法, 较好地抑制了炔基在Ag(111)表面的加成反应, 提高了格拉泽偶联反应的选择性. 近期, Fan等[49]研究了具有特殊位阻效应的前驱体分子在金属表面的反应, 实现了苯环上碳氢键的选择性活化. 首先他们设计了图2(a, b)中所示的**1**, **3**两种前驱体分子, 其某一苯环上均包含两个处于间位的溴取代基, 分子在Cu(111)表面的反应路径如图2(a, b)所示. 由于分子中苯环的位阻效应, 与其相邻的脱溴位点的乌尔曼偶联反应受到抑制, 而处于脱溴位点之间的碳氢键活化过程得到了促进. 最终, 他们在Cu(111)表面合成出了具有单一选择性的脱氢偶联反应产物(图2(d, f)). 结合理论计算, 他们探究了这一过程发生的机理: 前驱体分子发生碳溴键断裂后形成双自由基分子, 其在Cu(111)上的吸附构型随之改变, 使得处于两个脱溴位点之间的碳氢键距离金属衬底更近, 因而碳氢键活化能得以大大降低. 综上所述, 这种利用分子本身具有的空间位阻效应降低碳氢键活化能的方法, 可以极大地提高反应的选择性, 为选择性合成目标产物而设计合理的前驱体分子, 提供了新思路.

2.3 通过超栅格模板限域合成金属有机链和大环分子

通过精心设计前驱体分子和选择合适的金属模板, 可以在表面上合成出目标纳米结构[50,51]. 例如, 对于合成一定宽度的链状产物, 可以通过设计前驱体分子来实现[52]. 但制备一定长度的一维聚合物链却十分困难[28]. 另外, 在合成二维大分子网状结构时, 由于表面上扩散的分子附着于已经形成的岛屿的过程是随机的, 因而难以制备形状规则、大小可控的二维结构. 基于这些挑战, 研究者在可控合成均一长度的一维聚合物链和特定大小及形状的二维纳米结构方面进行了大量尝试. 本课题组[53]通过对Cu(110)表面进行氧修饰制备出纳米级“分子反应器”, 目的是将表面反应束缚在该反应器内, 并通过控制反应器的宽度来调控产物纳米结构的大小和形状(图3(a, b)). 这里所说的“分子反应器”是指通过对Cu(110)表面进行氧化获得Cu(110)-

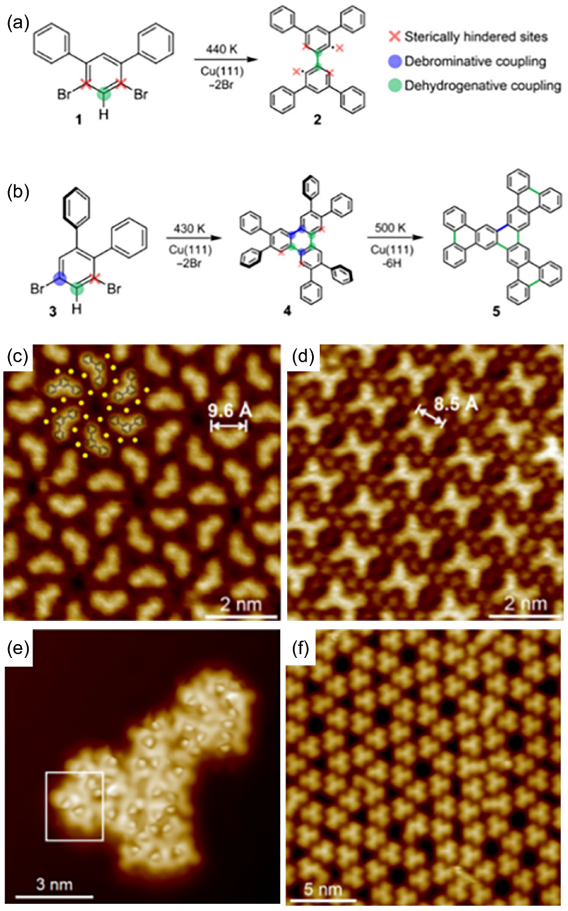


图 2　(a) 4′,6′-二溴-间-三联苯(DBMTP)分子在Cu(111)表面的反应路径图; (b) 3′,5′-二溴-邻-三联苯(DBOTP)分子在Cu(111)表面的反应路径图; (c) 300 K条件下在Cu(111)表面沉积DBMTP分子并退火至400 K所得到的STM图像; (d) 将图(c)中样品退火至440 K所得到的STM图像; (e) 低温下在Cu(111)表面沉积DBOTP分子得到的STM图像; (f) 430 K条件下在Cu(111)表面沉积DBOTP分子并退火至500 K所得到的STM图像[49] (网络版彩图)

Figure 2　(a) Reaction of 4′,6′-dibromo-meta-terphenyl (DBMTP) **1** into the dimer 5′,5″-diphenyl-meta-quaterphenyl biradical (DMQBR) **2**. (b) Reaction of 3′,5′-dibromo-otho-terphenyl (DBOTP) **3** into the trimer 2,3,6,7,10,11-hexaphenyl-triphenylene (HPTP) **4**. Further cyclodehydrogenation of **4** leads to the formation of hexabenzo[*a*,*c*,*k*,*m*,*u*,*w*] trinaphthylene (HBTN) **5**. (c) STM image obtained after deposition of a submonolayer of DBMTP onto Cu(111) at 300 K, followed by annealing to 400 K. (d) STM image obtained after annealing the sample in (c) to 440 K. (e) STM image obtained after deposition of a submonolayer of DBOTP onto Cu(111) at <100 K. (f) STM image obtained after deposition of a submonolayer of DBOTP onto Cu(111) held at 430 K, followed by annealing to 500 K [49] (color online).

(2×1)O的超栅格模板, 该模板中含有Cu–O链条和裸露的Cu条, Cu条的宽度可以通过控制Cu(110)面的氧化程度进行调节. 我们选择DMTP作为前驱体分子, 反应过程中, 前驱体分子可以很好地被限域在裸露的Cu条

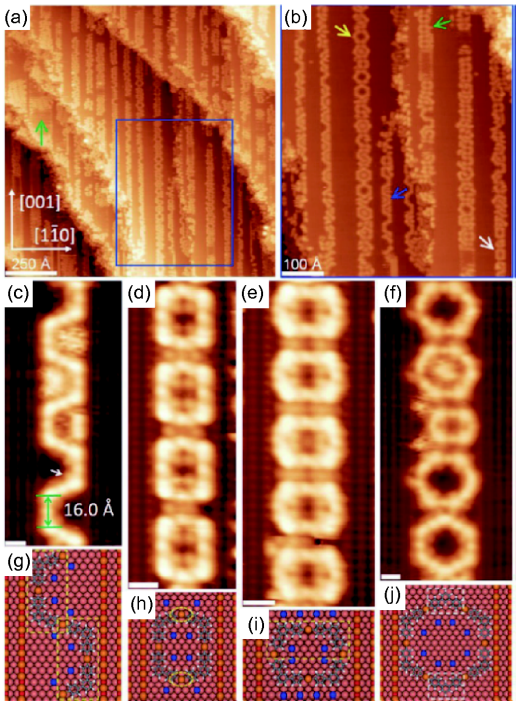


图 3　(a) 在383 K的Cu(110)-(2×1)O(O覆盖度为0.35 ML)表面沉积0.22 ML的DMTP分子后得到的STM图像; (b) 图(a)中蓝色区域内的放大STM图像; 图(c~f)展示的是图(a)中样品的放大图; 图(g~j)给出了其对应的模型图. (c, g) 梯形波状低聚链$(MTP\text{-}Cu)_{4n}$; (d, h) 四聚体$(MTP\text{-}Cu)_4$; (e, i) 旋转后的四聚体$(MTP\text{-}Cu)_4$; (f, j) 六聚体$(MTP\text{-}Cu)_6$; 灰色小球代表C原子; 白色, H; 蓝色, Br; 红色, O; 青铜色, Cu[53] (网络版彩图)

Figure 3　(a) Overview STM image taken after deposition of 0.22 ML DMTP onto Cu(110)-(2×1)O held at 383 K. (b) Zoom-in STM image of the blue-framed region in panel (a). The panels (c–f) show the magnified view of organometallic species formed on the sample in panel (a). The corresponding molecular models are shown in (g–j). (c, g) Section of trapezoid-wavelike oligomeric chains $(MTP\text{-}Cu)_{4n}$. (d, h) Tetramer $(MTP\text{-}Cu)_4$. (e, i) Rotated tetramer $(MTP\text{-}Cu)_4$. (f, j) Hexamer $(MTP\text{-}Cu)_6$. Black spheres represent carbon atoms; white, hydrogen; blue, bromine; red, oxygen; coppery, copper atom [53] (color online).

内, 这是因为Cu条内可以很好地供应乌尔曼反应所需的Cu吸附原子. 利用这种办法, 在Cu–O/Cu模板上获得了一维链状金属有机产物(图3(c)), 短链的长度可以通过裸Cu条的宽度进行精确控制. 此外, 当Cu条的宽度小于一定值时, 空间限域效应会更为明显. 这种情况下, 产物不再是“之”字形链而是金属有机大环分子(图3(d~f)). 因此, 我们展示了一种利用超栅格结构限域合成具有一定长度的金属有机链的方法, 此种方法还实现了对合成产物种类的精确控制. 相比于用单纯的金属模板对表面反应进行限域, 这种方法对产物性状和种类的调控更加精准高效.

2.4 利用表面自组装策略调控多路径化学合成过程

在表面化学中，往往存在着多路径反应的合成过程[12,21]，为了制备出所期望的纳米结构，研究者通常只希望其中某一种类型的反应选择性发生. 为了达到这一目的，需要使用一定的调控手段来提高反应的选择性，如前文中已经讨论的利用前驱体分子中官能团的位阻效应能够实现对碳氢键的选择性活化. 实际上，参与表面反应的反应物或产物分子的自组装效应也能对合成过程进行调控[54]. 例如，Wu等[55]利用4,4′-二(2,6-二氟代吡啶-4-基)-1,1′:4′,1″-三联苯(BDFPTP)分子在Au(111)表面的反应研究了前驱体分子自组装的有序度对合成产物选择性的影响. 图4(a)展示了主要的反应路径. 他们首先在Au(111)表面室温条件下沉积BDFPTP分子，然后将样品在10 min内快速退火至500 K，得到了如图4(b)所示的几种花样共存的无序的自组装图案；将样品缓慢退火至500 K(退火时间为1 h)，则会得到如图4(c)所示的低密度有序的分子自组装图案. 分别将上述两种样品退火至520 K，得到了如图4(d, f)所示的两种组成成分不同的反应产物. 对于前者，最终产物中包含了偶联反应(coupling reaction)和脱氢环化反应(DHC reaction)两种不同类型的反应产物，且脱氢环化的反应产物包括多种类型. 而对于后者，产物排列高度有序，且只包含脱氢环化反应的产物，偶联反应在此种情况下被很好的抑制. 这样的结果表明了前驱体分子的自组装对反应产物的分布和选择性产生了重要的影响. 通过进一步分析发现，有序的自组装结构之所以能够对产物进行选择性合成，是因为在给样品升温的过程中自组装体系中的前驱体分子由于相互之间的斥力而发生一致的旋转，导致单个分子向其相邻分子的中间位置靠近，进而造成合成产物中只有两种位点的脱氢环化产物. 在这种条件下，只能以分子间末端相连的方式发生的偶联反应得到了抑制. 因此，Wu等[55]发现了一种利用前驱体分子自组装来提高表面反应选择性的方法.

除了前驱体分子的自组装能够调控表面反应之外，在某些体系中，反应产物的组装效应也会对表面合成过程产生影响. 近期，本课题组[12]报道了一种利用溴代炔烃在Ag(111)表面高选择性合成顺式烯二炔的方法，在实验中我们观察到溴原子作为脱卤反应的产物对反应本身的调控起了重要作用. 首先，沉积0.7 ML的1,1′-二联苯,4-溴-4′-乙炔(BPBE)分子到420 K的Ag(111)表面，碳溴键发生断裂，分子间选择性反应得到了“y”型三聚体产物顺式烯二炔(图5(a))，且生成该种产物的产率达到了90% (图5(c)). 通过仔细观察发现，在有序岛屿内部，游离的溴原子规则地排列在顺式烯二炔周围，并与顺式烯二炔分子之间形成Br···H键，进而推断溴原子在此起到了“黏合剂”效用使得产物分子聚集成有序岛屿，这种密集岛屿本身的位阻效应保护了顺式烯二炔产物发生进一步反应，从而达到

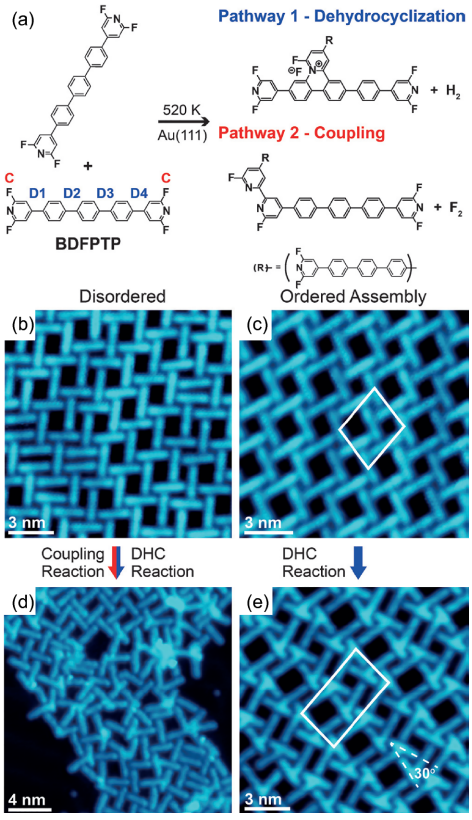


图 4 (a) BDFPTP分子在Au(111)上可能的反应路径; (b) 室温下沉积BDFPTP分子到Au(111)表面并快速退火至500 K所得到的STM图像; (c) 室温下沉积BDFPTP分子到Au(111)表面并慢慢退火至500 K所得到的STM图像; (d) 将图(a)中样品退火至520 K所得到的STM图像; (e) 将图(b)中样品退火至520 K所得到的STM图像[54] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Possible dehydrocyclization and coupling reaction pathways of 4,4′-bis(2,6-difluoropyridin-4-yl)-1,1′:4′,1″-terphenyl (BDFPTP) on Au(111). (b) STM image of disordered structure formed by rapid annealing up to 500 K. (c) STM image of ordered assembly structure formed by long-time annealing at 500 K. (d) STM image of reaction products from structure (b) at 520 K. (e) STM image of reaction products from structure (c) at 520 K [54] (color online).

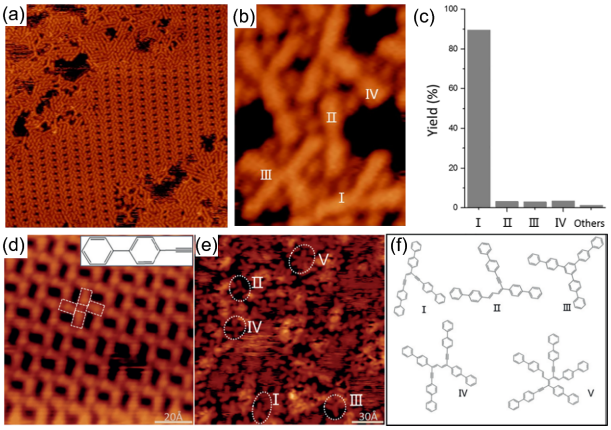


图 5　(a) 在420 K的Ag(111)表面沉积0.7 ML的BPBE分子得到的STM图像; (b) 图(a)中样品包含的四种主要产物的STM放大图像; (c) 图(b)中样品不同产物组成的数据分析图; (d) 室温下沉积0.6 ML EBP分子到Ag(111)表面后得到的STM图像, 插图展示了EBP分子的化学结构式; (e) 沉积0.6 ML EBP分子到500 K的Ag(111)表面所得到STM图像; (f) 展示了图(e)中主要产物的化学结构式[12] (网络版彩图)

Figure 5　(a) Overview STM image obtained after deposition of 0.7 ML BPBE molecules onto Ag(111) held at 420 K. (b) Zoom-in STM image of an area that contains the main products. (c) Statistical analysis of the different products after deposition of 0.7 ML BPBE molecules onto Ag(111) held at 420 K. (d) STM image of the sample prepared by deposition of 0.6 ML EBP onto Ag(111) held at RT. The inset of (d) shows the chemical structure of the EBP molecule. (e) STM image of the sample prepared by deposition of 0.6 ML EBP onto Ag(111) held at 500 K. (f) The chemical structure of the main products shown in (e) [12] (color online).

高选择性合成顺式烯二炔的效果. 在有序岛屿外围的无序区域中, 由于这种位阻效应减弱, 可以观察到少量的其他类型产物(图5(b)). 为了进一步证明溴原子在上述选择性合成过程中起到的重要作用, 我们还设计了对比实验. 将不含溴的4-乙炔-1,1′-二联苯(EBP)前驱体分子在室温下沉积到Ag(111)表面可以生产有序的组装结构(图5(d)), 分子并没有发生反应. 但当把分子沉积到500 K的Ag(111)表面, 得到了如图5(e)所示的结果. 产物中包含了多种三聚及其他更高聚产物, 而顺式烯二炔的产率仅为5%. 这是因为缺少了溴原子的保护作用, 生成的顺式烯二炔产物能够较容易地发生进一步反应, 生成其他如图5(f)中所示的其他多聚产物.

综上所述, 我们发现了一种利用反应产物溴原子对表面合成过程进行调控的方法, 这种由卤素产物带来的限域效应可以显著提高反应的选择性, 使得对卤素原子在表面合成中的作用有了新的认识, 对未来相关的领域研究提供了一种新的思路.

3　总结和展望

综上所述, 我们介绍了表面合成化学中利用四种不同的限域效应来调控表面反应的方法. 其中有利用衬底带来的限域效应, 如利用金属衬底对称性的模板效应合成出不同对称性的纳米结构以及利用超栅格模板的限域效应控制纳米结构产物的尺寸和形状等; 也有利用表面上参与反应的分子带来的限域效应, 如通过前驱体分子自身的位阻效应以及利用前驱体分子和脱卤产物的自组装效应来调控表面反应等. 利用这些限域效应, 可以在表面上实现对化学反应的选择性控制, 以获得不同的目标产物. 对这些问题的研究有助于我们了解表面限域效应产生的机理, 进而帮助我们探寻更加普适性的表面可控合成的方法, 为未来该领域的研究拓宽思路.

同时我们也应该看到, 利用限域效应虽然能对表面反应进行一定程度上的调控, 但大部分情况下这些方法仅适用于特殊体系, 对于某些复杂体系的反应, 限域效应带来的影响则十分微弱. 随着人们对合成产物的精度和反应选择性要求的不断提高, 需要在未来寻找更加精准且普适的限域手段. 近日, Chi等[56]通过精准的实验和理论计算证明了Au(110)的(1×3)重构比(1×2)重构表面具有更高的催化烷烃聚合的能力, 而(1×3)重构表面更高的活性则是来源于其沟槽内较低配位数的金原子. 该工作从原子尺度上解读了Au(110)重构表面催化C–H键活化的机理, 为以后相关领域的研究提供了很好的借鉴. 由此看出, 未来关于限域效应的研究可以更多地集中在探索其产生机理方面, 只有在完全理解其机理以后, 才能发展出更加精准普适的方法来控制表面合成过程.

参考文献

1　Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Braun T, Blankenburg S, Muoth M, Seitsonen AP, Saleh M, Feng X, Müllen K, Fasel R. *Nature*, 2010, 466: 470–473

2 Cai J, Pignedoli CA, Talirz L, Ruffieux P, Söde H, Liang L, Meunier V, Berger R, Li R, Feng X, Müllen K, Fasel R. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 896–900

3 Deniz O, Sánchez-Sánchez C, Dumslaff T, Feng X, Narita A, Müllen K, Kharche N, Meunier V, Fasel R, Ruffieux P. *Nano Lett*, 2017, 17: 2197–2203

4 Ruffieux P, Wang S, Yang B, Sánchez-Sánchez C, Liu J, Dienel T, Talirz L, Shinde P, Pignedoli CA, Passerone D, Dumslaff T, Feng X, Müllen K, Fasel R. *Nature*, 2016, 531: 489–492

5 Vasseur G, Fagot-Revurat Y, Sicot M, Kierren B, Moreau L, Malterre D, Cardenas L, Galeotti G, Lipton-Duffin J, Rosei F, Di Giovannantonio M, Contini G, Le Fèvre P, Bertran F, Liang L, Meunier V, Perepichka DF. *Nat Commun*, 2016, 7: 10235

6 Urgel JI, Hayashi H, Di Giovannantonio M, Pignedoli CA, Mishra S, Deniz O, Yamashita M, Dienel T, Ruffieux P, Yamada H, Fasel R. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 11658–11661

7 Kim M, Safron NS, Han E, Arnold MS, Gopalan P. *Nano Lett*, 2010, 10: 1125–1131

8 Wang G, Rühling A, Amirjalayer S, Knor M, Ernst JB, Richter C, Gao HJ, Timmer A, Gao HY, Doltsinis NL, Glorius F, Fuchs H. *Nat Chem*, 2017, 9: 152–156

9 Mehdi Pour M, Lashkov A, Radocea A, Liu X, Sun T, Lipatov A, Korlacki RA, Shekhirev M, Aluru NR, Lyding JW, Sysoev V, Sinitskii A. *Nat Commun*, 2017, 8: 820

10 Kawai S, Saito S, Osumi S, Yamaguchi S, Foster AS, Spijker P, Meyer E. *Nat Commun*, 2015, 6: 8098

11 Zhang C, Wang L, Xie L, Ding Y, Xu W. *Chem Eur J*, 2017, 23: 2356–2362

12 Wang T, Lv H, Fan Q, Feng L, Wu X, Zhu J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 4762–4766

13 Xu W, Kelly REA, Gersen H, Laegsgaard E, Stensgaard I, Kantorovich LN, Besenbacher F. *Small*, 2009, 5: 1952–1956

14 Ernst KH. *Nat Chem*, 2017, 9: 195–196

15 Murray LJ, Dincă M, Long JR. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1294–1314

16 Segawa Y, Ito H, Itami K. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: –-14

17 Fan Q, Wang T, Liu L, Zhao J, Zhu J, Gottfried JM. *J Chem Phys*, 2015, 142: 101906

18 Fan Q, Wang C, Liu L, Han Y, Zhao J, Zhu J, Kuttner J, Hilt G, Gottfried JM. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 13018–13025

19 Zhang H, Lin H, Sun K, Chen L, Zagranyarski Y, Aghdassi N, Duhm S, Li Q, Zhong D, Li Y, Müllen K, Fuchs H, Chi L. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4022–4025

20 Liu J, Dienel T, Liu J, Groening O, Cai J, Feng X, Müllen K, Ruffieux P, Fasel R. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 17588–17593

21 Gao HY, Wagner H, Zhong D, Franke JH, Studer A, Fuchs H. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4024–4028

22 Zhang YQ, Kepčija N, Kleinschrodt M, Diller K, Fischer S, Papageorgiou AC, Allegretti F, Björk J, Klyatskaya S, Klappenberger F, Ruben M, Barth JV. *Nat Commun*, 2012, 3: 1286

23 Gao HY, Zhong D, Mönig H, Wagner H, Held PA, Timmer A, Studer A, Fuchs H. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 6272–6277

24 Sun Q, Cai L, Ma H, Yuan C, Xu W. *ACS Nano*, 2016, 10: 7023–7030

25 Otero G, Biddau G, Sánchez-Sánchez C, Caillard R, López MF, Rogero C, Palomares FJ, Cabello N, Basanta MA, Ortega J, Méndez J, Echavarren AM, Pérez R, Gómez-Lor B, Martín-Gago JA. *Nature*, 2008, 454: 865–868

26 Basagni A, Sedona F, Pignedoli CA, Cattelan M, Nicolas L, Casarin M, Sambi M. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1802–1808

27 Treier M, Pignedoli CA, Laino T, Rieger R, Müllen K, Passerone D, Fasel R. *Nat Chem*, 2011, 3: 61–67

28 Han P, Akagi K, Federici Canova F, Mutoh H, Shiraki S, Iwaya K, Weiss PS, Asao N, Hitosugi T. *ACS Nano*, 2014, 8: 9181–9187

29 Bieri M, Nguyen MT, Groning O, Cai J, Treier M, Ait-Mansour K, Ruffieux P, Pignedoli CA, Passerone D, Kastler M, Mullen K, Fasel R. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 16669–16676

30 Lafferentz L, Eberhardt V, Dri C, Africh C, Comelli G, Esch F, Hecht S, Grill L. *Nat Chem*, 2012, 4: 215–220

31 Fan Q, Wang T, Dai J, Kuttner J, Hilt G, Gottfried JM, Zhu J. *ACS Nano*, 2017, 11: 5070–5079

32 Liu J, Chen Q, Xiao L, Shang J, Zhou X, Zhang Y, Wang Y, Shao X, Li J, Chen W, Xu GQ, Tang H, Zhao D, Wu K. *ACS Nano*, 2015, 9: 6305–6314

33 Klappenberger F, Hellwig R, Du P, Paintner T, Uphoff M, Zhang L, Lin T, Moghanaki BA, Paszkiewicz M, Vobornik I, Fujii J, Fuhr O, Zhang YQ, Allegretti F, Ruben M, Barth JV. *Small*, 2018, 14: 1704321

34 Zhong D, Franke JH, Podiyanachari SK, Blömker T, Zhang H, Kehr G, Erker G, Fuchs H, Chi L. *Science*, 2011, 334: 213–216

35 Zhou X, Wang C, Zhang Y, Cheng F, He Y, Shen Q, Shang J, Shao X, Ji W, Chen W, Xu G, Wu K. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 12852–12856

36 Zhang R, Lyu G, Li DY, Liu PN, Lin N. *Chem Commun*, 2017, 53: 1731–1734

37 Cirera B, Giménez-Agulló N, Björk J, Martínez-Peña F, Martin-Jimenez A, Rodriguez-Fernandez J, Pizarro AM, Otero R, Gallego JM, Ballester P, Galan-Mascaros JR, Ecija D. *Nat Commun*, 2016, 7: 11002

38 Liu M, Liu M, She L, Zha Z, Pan J, Li S, Li T, He Y, Cai Z, Wang J, Zheng Y, Qiu X, Zhong D. *Nat Commun*, 2017, 8: 14924

39 Wang H, Zhang H, Chi LF. *Adv Polym Sci*, 2017, 278: 67–97

40 Wang C, Fan Q, Han Y, Martínez JI, Martín-Gago JA, Wang W, Ju H, Gottfried JM, Zhu J. *Nanoscale*, 2016, 8: 1123–1132

41 Champness NR. *Nat Chem*, 2012, 4: 149–150

42 Grill L, Dyer M, Lafferentz L, Persson M, Peters MV, Hecht S. *Nat Nanotech*, 2007, 2: 687–691

43 Colson JW, Dichtel WR. *Nat Chem*, 2013, 5: 453–465

44 Haq S, Hanke F, Dyer MS, Persson M, Iavicoli P, Amabilino DB, Raval R. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12031–12039

45 Lindner R, Kühnle A. *ChemPhysChem*, 2015, 16: 1582–1592

46 Lackinger M. *Chem Commun*, 2017, 53: 7872–7885

47 Fan Q, Wang C, Han Y, Zhu J, Hieringer W, Kuttner J, Hilt G, Gottfried JM. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4668–4672

48 Dai J, Fan Q, Wang T, Kuttner J, Hilt G, Gottfried JM, Zhu J. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 20627–20634

49 Fan QT, Werner S, Tschakert J, Ebeling D, Schirmeisen A, Hilt G, Hieringer W, Gottfried JM. *J Am Chem Soc*, 2018, in press

50 Fan Q, Gottfried JM, Zhu J. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 2484–2494

51 Talirz L, Söde H, Dumslaff T, Wang S, Sanchez-Valencia JR, Liu J, Shinde P, Pignedoli CA, Liang L, Meunier V, Plumb NC, Shi M, Feng X, Narita A, Müllen K, Fasel R, Ruffieux P. *ACS Nano*, 2017, 11: 1380–1388

52 Talirz L, Ruffieux P, Fasel R. *Adv Mater*, 2016, 28: 6222–6231

53 Fan Q, Dai J, Wang T, Kuttner J, Hilt G, Gottfried JM, Zhu J. *ACS Nano*, 2016, 10: 3747–3754

54 Zhou X, Dai J, Wu K. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 31531–31539

55 Chen Q, Cramer JR, Liu J, Jin X, Liao P, Shao X, Gothelf KV, Wu K. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 5026–5030

56 Sun K, Chen A, Liu M, Zhang H, Duan R, Ji P, Li L, Li Q, Li C, Zhong D, Müllen K, Chi L. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 4820–4825

Application of confinement effects in on-surface chemistry

Jianmin Huang, Tao Wang, Junfa Zhu*

National Synchrotron Radiation Laboratory and Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China
**Corresponding author (email: jfzhu@ustc.edu.cn)*

Abstract: Fabrication of different functionalized nanostructures by on-surface "bottom-up" approach has drawn much attention in recent years. In order to realize a controllable synthesis of target nanostructures, well-designed precursors, suitable substrates and proper experiment conditions have to be selected. Particularly, some special surface-based confinement effects have been utilized for steering on-surface reactions. In this feature article, combined studies from our group, we summarize recent studies of different kinds of confinement effects in surface chemistry, which includes four aspects: (1) controlling the species of products through adsorbate-substrate symmetry matching; (2) steering on-surface reaction through a steric-hindrance effect of precursors; (3) control of the dimensions and morphologies of the products by employing super-gratings templates; (4) steering on-surface reaction by self-assembly approaches. Furthermore, we provide a short outlook for precise on-surface synthesis through two-dimensional confinement effects at the end.

Keywords: on-surface synthesis, confinement effect, low-dimensional nanostructure, reaction control, scanning tunneling microscopy

doi: 10.1360/N032018-00179