利用表面碳氢、碳卤活化偶联反应制备碳纳米结构

于鑫, 蔡亮亮, 许维*

同济大学材料交叉科学研究中心, 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804

*通讯作者, E-mail: xuwei@tongji.edu.cn

收稿日期: 2018-07-05; 接受日期: 2018-08-07; 网络版发表日期: 2018-10-31

国家自然科学基金(编号: 21473123, 21622307)资助项目

摘要 性质上的多样性使得对碳材料的研究一直以来都是热门课题. 随着纳米技术的不断发展, 尤其是扫描探针显微镜(SPM)的应用, 促使表面化学成为当今热门的研究领域之一. 近年来, 包括本课题组在内的国内外很多研究组利用扫描探针显微镜, 在超高真空(UHV)条件下通过在表面活化碳氢、碳卤键, 构筑了多种新颖碳纳米结构. 本文结合本课题组的近期研究工作, 着重介绍了在金属表面通过碳氢、碳卤活化的手段构筑碳纳米结构的研究, 并对前体分子在表面的反应性进行了探究.

关键词 表面化学, 扫描隧道显微镜, 碳纳米结构, 碳卤活化, 碳氢活化

1 引言

碳是构成生物体的最基本元素之一^[1], 人类很早就自然界发现了碳的同素异形体如石墨和金刚石. 碳元素拥有独特的成键性质, 不同碳材料的独特性质主要来源于碳元素电子轨道的不同杂化形式(sp、sp²和sp³杂化)以及其组成结构的多样性, 通过不同的排列组合可以得到不同结构的碳材料^[2-4]. 例如, 金刚石是由sp³杂化的碳形成的正四面体结构^[5]; 石墨烯是由sp²杂化的碳形成的二维蜂窝状结构^[2]; 碳纳米管是由sp²杂化的碳形成的管状结构^[6]; 富勒烯一般是由sp²杂化的碳形成六元环或者五元环组成的球状结构^[7]. 微观结构上的差异造成了其性质上的不同. 例如, 金刚石是最坚固的一种碳结构, 可以用作钻头等材料; 石墨

质地较软, 并且具有优良的导电性能, 可用作铅笔、电极等; 碳纳米管的硬度与金刚石相当, 却拥有良好的柔韧性, 可拉伸, 且同样具有优良的导电性能.

正是因为不同碳同素异形体材料性质迥异^[8-10], 使得对碳材料的研究一直以来都是热门课题. 研究人员探索新型碳材料的步伐也从未停止过. 例如, 石墨炔(graphyne)作为一种新型碳材料仅由sp和sp²杂化的碳构成, 其形貌与石墨烯类似为二维网状结构^[11-13]. 理论研究表明, 石墨炔与零带隙的半导体材料石墨烯相比, 具有一个本征的半导体带隙可以作为优良的半导体材料使用^[14]. 卡拜(carbyne)作为另一种碳同素异形体材料, 具有一维链状结构, 它仅由sp杂化的碳原子构成^[15-17]. 理论预测卡拜可能是目前已知的强度最大的物质, 甚至比金刚石更硬, 并且具有优异的电学、

引用格式: Yu X, Cai L, Xu W. On-surface synthesis of carbon nanostructures by dehalogenative and dehydrogenative homocoupling reactions. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 525-535, doi: 10.1360/N032018-00160

光学等性质^[18-20]。虽然这些新颖的碳材料通过理论预测都表现出优良的物理性能,但由于在这些材料中含有较多的 sp^3 杂化碳原子,受前体分子以及自身结构稳定性的限制,目前对这些材料的可控制备仍具有相当大的挑战。

表面化学广义上可以理解为在表/界面处对化学反应的研究。受技术所限,现代表面化学直到1960年才逐渐兴起。1981年,扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)被发明后,表面化学研究得到了进一步的发展,在此基础上发展起来的包括原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)在内的多种扫描探针显微镜(scanning probe microscope, SPM)使科学家们能够在不同环境条件下在原子与分子尺度对表面化学物质进行检测与修饰^[21,22]。虽然超高真空条件下对有机分子在金属表面的吸附以及它们在表面自组装结构的研究已经开展了近30年^[23-26],然而对有机分子组装结构的反应性研究仅仅是在近十几年才开始的^[27-30]。与传统的溶液化学相比,表面化学具有以下特点:(1)金属表面具有二维局限性,因而会在一定程度上限制分子自由度,影响分子反应;(2)分子与金属衬底之间的相互作用会导致分子反应的热力学或动力学行为发生变化,因而可能通过不同的路径进行化学反应;(3)在金属表面,尤其是超高真空条件下,排除了空气氧化和溶剂分解等一些因素的干扰,可以实现更大的反应温度区间(4~800 K);(4)对于一些在溶液化学中由于溶解性差而难以制备的一维或二维纳米材料,表面化学为其实现提供了可行性;(5)结合超高真空扫描隧道显微镜(UHV-STM),可以在亚分子级分辨反应物和产物,通过原位STM操纵还可以诱发特定的化学反应。现如今通过对反应前体分子进行碳氢及碳卤活化已成为表面合成中构筑新颖碳纳米结构的主要手段之一,并且通过这种方式已经在表面成功地实现了对 C_{60} 、碳纳米管、石墨烯纳米带等碳材料的制备^[31-34],同时这些反应的开展为后续更好地理解有机分子在表面的吸附及其进一步反应提供了研究基础。

2 表面碳卤活化

在表面反应中,根据不同的碳杂化形式可以将卤代官能团分为 sp^3 -C、 sp^2 -C、 sp -C卤代官能团(图1)。由于碳原子的成键特性使得 sp^3 -C卤代官能团又可分为

为单卤取代官能团(表面Wurtz反应官能团)、双卤取代及三卤取代官能团; sp^2 -C卤代官能团又可分为苯环上碳被卤素取代(表面Ullmann反应官能团)以及端基烯卤和端基烯二卤官能团;对于 sp 杂化的碳原子来说该官能团仅有端基炔卤一种。

2.1 表面 sp^2 杂化碳原子碳卤活化构筑碳纳米结构

表面Ullmann反应是对有机分子进行表面碳卤键活化开展较早的,也是对 sp^2 杂化碳原子在表面进行碳卤活化最为典型的一类反应。2000年,Hla等^[35]在表面通过扫描隧道显微镜操纵技术,通过STM针尖对前体分子施加电压脉冲的方式对C-I键进行了活化,随后将活化后被衬底稳定的苯环结构操纵到足够近的距离,得到了最终偶联产物。然而,由于扫描隧道显微镜操纵技术无法实现高效的结构制备,因此在当时表面化学反应仍未引起广泛的关注。直到2007年,Grill等^[36]将不同位置溴原子取代的卟啉前体分子沉积到Au(111)表面,进一步加热至400 K,通过热诱导的方式在表面实现了对卤代卟啉分子内C-Br键的活化,同时偶联分别得到了卟啉二聚体、直线型卟啉分子链以及二维卟啉网状结构(图2),至此才真正意义上实现了高效可控的表面化学反应。

随后表面化学家们基于此类Ullmann反应,通过设计不同的反应前体分子,在表面构筑了多种碳纳米结构^[37-42]。同时还对Ullmann反应机理进行了研究。表面

图1 不同杂化态碳原子含卤及含氢官能团分类(网络版彩图)

Figure 1 Classification of halogenated and hydrogenated functional groups of different hybrid carbon atoms (color online).

图2 不同位置溴原子取代的卟啉前体分子结构式示意图及产物STM表征图^[36] (网络版彩图)

Figure 2 Structural formulas and corresponding STM images of different kinds of brominated porphyrin derivate molecules ^[36] (color online).

Ullmann反应常常需要经历两个过程: 首先进体分子脱卤素后与金属作用形成有机金属中间体; 然后在热诱导的条件下有机金属中间体脱金属, 碳碳偶联得到最终产物。是否经历有机金属中间体的过程与衬底的选择以及前体分子的构型都有很大的关系^[43~45]。

之前表面脱卤偶联反应大多都是基于Ullmann反应进行的。2016年, 本课题组^[46]将端基烯溴官能团引入到了表面反应中。由于该官能团在表面的反应涉及到双键的顺反异构, 所以较苯环上的脱卤偶联而言更为复杂。低温170 K下将含端基烯溴官能团的前体分子4-(2-溴乙烯基)-1,1'-联苯(4-(2-bromovinyl)-1,1'-bi-phenyl, BVBP)沉积到Cu(110)表面后, 首先得到了衬底稳定的脱卤中间体, 退火至室温或直接衬底室温沉积分子后出现有机金属二聚体, 最后退火至400 K金属脱去, 在表面选择性地得到了二烯结构(图3)。通过仔细对比理论计算的碳碳偶联结构模型与实验中的STM图像, 发现在表面上所形成的Z形二烯结构应该就是一种特定构型的顺式二烯产物。同时通过密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算我们进一步阐述了所形成的具有顺反选择性的二烯产物的反应机理。在所有不同构型的有机金属结构中, 顺式的有机金属结构(即实验中观察到的结构)是最稳定的, 这就很好地解释了实验中的现象。因此, 我们认为由于顺式有机金属结构的稳定性, 经过加热去金属化后, 其顺式构型仍然保持, 从而得到了顺式的二烯结构。

虽然通过对端基烯碳的碳氢键进行活化同样可以构筑二烯结构, 但不同的是通过碳氢键活化后选择性

图3 Cu(110)表面室温条件下沉积BVBP分子所形成的金属中间体和退火400 K后脱金属产物示意图(a), STM表征图(b, c), 相应DFT计算结构优化模型(d, e)^[46] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Schematic diagram of metal intermediates formed by deposition of BVBP molecules on Cu(110) surface at RT and covalent products after annealing. (b, c) The corresponding STM images of organometallic intermediates and covalent products. (d, e) The corresponding DFT optimized model of the organometallic intermediate and the cis-diene product ^[46] (color online).

地生成了反式二烯产物, 该反应将在后面小结中进行具体介绍。

2017年, 本课题组^[47]将端基烯二溴官能团引入到表面反应中, 将前体分子4-(2,2-二溴乙烯基)-1,1-二苯基(4-(2,2-dibromovinyl)-1,1-bi-phenyl, bBVBP)在室温下沉积到Au(111)表面后, 即得到了脱卤偶联的顺式与反式累积烯烃产物。该结构同时还得到了nc-AFM的证实, 从AFM图像中可以清晰分辨出累积烯烃分子片段(图4)。通过DFT计算表明, 脱去第一个卤素和第二个卤素的反应势垒分别只有0.91和0.63 eV, 随即的偶联过程也只需要0.90 eV的能量, 说明此过程在室温下即可完成, 与实验结果相符。

2.2 表面sp³杂化碳原子碳卤活化构筑碳纳米结构

对sp³杂化碳原子的碳卤键活化偶联而言, 本课题组^[48]最开始研究的是苄基溴在金属衬底上的反应, 即表面Wurtz反应。在保持衬底温度稍低于室温的条件下, 将前体分子BMBP分别沉积到Cu(110)、Ag(110)、

图4 (a) bBVBp前体分子在Au(111)表面反应示意图; (b, c, d, f) 顺式、反式产物STM的表征图; (e, g) 顺式、反式产物nc-AFM表征图^[47] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Scheme of reaction procedure of bBVBp molecules on Au(111) surface. (b, c, d, f) STM images of *cis*- and *trans*-cumulene products. (e, g) nc-AFM images of corresponding structures ^[47] (color online).

Au(111)表面后通过高分辨率STM成像即发现了脱溴后的中间体产物, 根据表面活性的不同在铜、银、金表面分别退火至450、420、350 K后得到了最终偶联产物, 成功实现了表面Wurtz反应(图5)。通过比较BMBP在这3种不同化学活性的表面上的Wurtz反应后, 可以得到: (1) BMBP分子, 即烷基碳溴基团在这些表面上都能轻易发生脱溴反应; (2) 它们的脱溴产物都能在表面上稳定存在, 并且被STM图像“捕捉”到; (3) 表面上发生脱溴偶合, 即Wurtz反应的引发温度高低的顺序是Cu(110)>Ag(110)>Au(111)。我们比较表面Wurtz反应与Ullmann反应还可以发现他们的不同之处在于Wurtz反应并没有观察到有机金属中间体。

随后利用DFT计算展示了前体分子分别在3个表面的脱溴、扩散、偶合势垒图。计算结果表明, 偶合过

程是表面Wurtz反应的决速步, 并且在Au(111)表面上偶合势垒是最低的, 而在Cu(110)表面其势垒是最高的, 这与实验中分子在不同表面上的偶合反应的引发温度是很吻合的。

近期本课题组^[49]研究了在Au(111)表面上从 sp^3 杂化的碳原子上同时脱去3个卤素直接在表面形成炔键的反应。实验表明, 该官能团在室温条件下就可以在金表面发生脱卤偶联, 除了从STM图像中进行结构识别外, 还从AFM图像中清晰地分辨出了三键结构, 进一步证实了该官能团在表面直接形成三键的可行性。同时我们还利用STM针尖对反应产物进行了操纵, 得到的含炔结构可以被整体拨动。我们还将此官能团扩展到苯环的对位及间位构成二取代与三取代的前体分子, 分别将这两种分子沉积到Au(111)表面后得到了一维链状与二维网状结构(图6)。遗憾的是, 由于三支间位取代的前体分子含有较高比例的溴原子, 碳卤键活化后表面吸附的溴阻碍了反应进一步的发生没能得到规则的大片二维结构。与之前在表面直接引入三键的Glaser反应^[50~54]以及端基炔溴^[55]的反应相比, 该官能团通过表面反应直接形成了三键, 为表面含炔碳纳米结构的制备提供了新思路。

在前期研究基础上, 最近我们将含有 sp^3 -C二溴取代官能团前体分子4-(二溴甲基)-1,1'-联苯(4-(dibromomethyl)-1,1'-biphenyl, DBMBP)沉积到Au(111)表面, 成功地在金表面构筑了碳碳双键。进一步将该官能团引入到苯环的对位后, 实现了在表面对导电高分子聚合物聚苯乙烯撑(poly(phenylenevinylene), PPV)链的制备, 这说明该类官能团反应在从零维结构的制备扩展向一维结构制备的过程中能够表现出很好的普适性。

2.3 表面 sp 杂化碳原子碳卤活化构筑碳纳米结构

对于 sp 杂化碳原子的脱卤偶联而言, 我们研究的是端基炔溴这个官能团在Au(111)表面的反应性^[55]。与表面Glaser反应(通过端基炔氢碳氢键活化进一步偶联的反应)相比, 由于碳溴键的活化能低于碳氢键的活化能, 大大降低了反应温度, 从而减少了副反应的发生, 最终可以得到较为规整的结构。实验表明, 在150 K的条件下即完成了脱溴过程。另外, 在衬底室温的条件下还观察到了有机金属C-Au-C中间体的存在。表明该官能团在金衬底低温条件下就可以发生碳卤活化, 并在反应过程中能够形成有机金属中间体, 该反应相比于

图 5 (a) 表面Wurtz反应示意图; Cu(110) (b, c)、Ag(110) (d, e)、Au(111) (f, g)表面脱卤中间体、偶联终产物STM表征图与相应DFT计算结构优化模型及DFT模拟^[48] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Scheme of procedure of on-surface Wurtz reaction. (b–g) STM images of debrominated intermediates, final products. Corresponding DFT optimized model and simulated STM images on Cu(110), Ag(110), Au(111) surfaces, respectively ^[48] (color online).

在Au(111)表面上的溴代芳基的脱卤偶联反应而言有显著不同(表面Ullmann反应在金衬底上通常需要加热才能脱溴, 且鲜有前体分子能够在金衬底上得到有机金属中间体^[56]). 这可能是由于不同杂化态碳的化学性质不同所导致. 加热样品至400 K后金属脱去, 形成二炔结构. 随后我们还设计了含有两支以及三支端基炔溴官能团的前体分子, 分别在Au(111)表面形成了一维的链状与二维网状的含炔碳纳米结构(图7).

至此, 通过表面化学方法已经成功实现了对 sp^3 -C、 sp^2 -C、 sp -C卤代官能团碳卤键的活化, 并且通过同时活化同一碳原子上两个以及3个卤素原子还可实现在表面对碳碳双键以及碳碳三键的构筑. 但是, 通过表面碳卤活化的方式进行反应时, 不可避免地会有被活化后的卤素吸附在表面上, 从而阻碍反应的进一步发生, 影响结构的生长. 因此, 探索以温和的方式脱去

表面反应后吸附的过多卤素仍是十分重要的工作.

3 表面碳氢活化

对于目前表面反应所涉及的碳氢活化官能团而言大致可以分为对烷基碳氢键的活化、对烯基碳氢键的活化和对炔基碳氢键的活化.

相比于表面碳卤活化, 通过碳氢键活化构筑碳碳键的过程中通常得到的副产物只有氢气, 容易从表面脱附, 而在表面脱卤反应中卤素被活化后会与衬底形成较强的作用, 很多情况下会阻碍反应进一步发生^[57]. 即使能够通过高温退火的方式将卤素从表面剥离, 但在较高温度下退火对于大多数碳结构而言却难以保证其稳定性. 这就使得对表面碳氢键活化的研究十分有意义, 但碳氢键的较高键能从某种程度上又限制了该

图6 (a, b) 单取代, (c, d) 双取代, (e, f) 三取代碳三溴官能团在Au(111)表面分别形成零维、一维、二维含三键碳结构STM表征图^[49] (网络版彩图)

Figure 6 On Au(111) surface, formation of 0D, 1D and 2D structures from (a, b) single, (c, d) double, (e, f) triple substituted tribromomethyl groups respectively, and the corresponding STM images ^[49] (color online).

类反应的应用。

3.1 表面sp杂化碳原子碳氢活化构筑碳纳米结构

对sp杂化碳原子碳氢键的活化同样在表面得到了实现。其中最具代表性的是表面Glaser反应。2012年, Barth等^[50]尝试了在表面利用Glaser反应制备含炔二维结构。他们将前体分子1,3,5-三-(4-乙炔基苯基)苯(1,3,5-tris-(4-ethynylphenyl) benzene, TEPB)沉积到Ag(111)表面, 退火到400 K后端基炔基的碳氢键被活化, 随后得到了脱氢自偶联的网状结构。

通过对Glaser反应不断的研究发现, 相比于Au(111)、Cu(111)表面, 在Ag(111)表面上Glaser反应可以更高效地进行^[50-54]。但是由于表面Glaser反应的发生需要高温诱导而三键的活性较高, 所以即使是在Ag(111)衬底上, Glaser反应进行的同时仍会有多种副

图7 (a) 三支端基炔溴取代官能团在Au(111)表面的反应示意图; 有机金属中间体(b), 脱金属终产物(c)的STM表征图^[55] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Scheme of reaction of three alkynyl bromide groups on Au(111) surface. STM images of (b) organometallic intermediates and (c) final products ^[55] (color online).

反应发生。面对此缺点化学家们试图从具有较多台阶的Ag(877)表面对前体分子进行限域^[51]或通过设计含有具有较长支链的前体分子的方式来得到较规则结构^[52]。值得关注的是, 近期Klappenberger等^[53]对Glaser反应前体分子修饰氰基官能团后, 发现与未修饰的前体分子相比, 修饰后的前体分子在银表面能够得到更长的链状反应产物。这很有可能是由于电负性基团的吸电子作用, 使得前体分子中炔基官能团端位碳氢键能被削弱, 从而导致了产物结构的变化。因此可以看出, 与溶液化学类似, 在表面化学中通过对前体分子的修饰同样可以起到改善反应的作用, 从而得到更理想的产物。

与之前研究的表面Glaser反应不同, 我们选择了较为简单的含炔结构Ethyne作为反应前驱体^[58], 期望Ethyne能够在金属衬底表面通过碳氢键活化, 进一步碳碳键偶联方式得到一维卡拜链。当我们沉积Ethyne于450 K高温Cu(110)衬底上时, 发现沿着表面的[1-10]方向形成了一维的链状结构。这个链状结构具有呈现周期性的亮点。同时还进行了X射线光电子能谱(XPS)实验, 样品的C 1s谱在284.3 eV处显示了一个小峰, 另外在283.2 eV处显示了一个主要的峰。根据以前的实验和理论研究^[33,37,50], 284.3 eV处的峰是表面上不饱和碳的特征信号, 而283.2 eV处的峰属于表面上与金属

键合的碳原子. 因此, 我们认为在表面上形成了一维的有机金属结构 $[-\text{Cu}-\text{C}-\text{C}-]_n$, 即金属化卡拜(图8), 并非预期的一维卡拜链.

为了进一步验证在表面上形成了金属卡拜, 我们进行了nc-AFM实验以及更详细的DFT计算. 同时采集nc-AFM和隧道电流图, 它们具有与普通STM图类似的特征. 进一步通过比较相同尺度的高分辨率nc-AFM图、隧道电流图、DFT模型结构、对应的STM图像模拟以及金属卡拜在表面上的高度图, 可以得到以下结论: 实验上得到的金属卡拜的周期约为 $5.2 \text{ \AA}$, 对应于沿着 $[1-10]$ 方向的两个铜原子晶格; STM图像中周期性的亮点来源于金属卡拜中的铜原子; 铜原子在nc-AFM图像中不成像, 然而碳碳键却能很清楚地分辨. 至此, 我们成功地对Ethyne的碳氢键进行了活化, 形成了金属卡拜链, 但是遗憾的是并没有脱去金属得到卡拜链.

3.2 表面 sp^2 杂化碳原子碳氢活化构筑碳纳米结构

对于苯环上 sp^2 杂化碳原子的碳氢键活化, 我们选择了一个非常简单、典型的芳香族分子, 四联苯(quarterphenyl, 4Ph)进行了研究^[59]. 将4Ph分子沉积到Cu(110)表面后对其密堆结构进行退火加热, 当样品加热至 500 K 时, 发现4Ph分子连接在了一起并形成了链状的结构, 其主要是沿着表面的 $[1-10]$ 晶向生长. 进一步分析STM图像发现, 沿着分子链方向经常有一些支状结构伸展出来, 并且4Ph分子都是以一种统一的肩并肩的排列形式连接. 再进一步分析STM图像发现了分子链内的几种典型结构. 从高分辨STM图像中可以看出, 4Ph分子之间的碳碳偶合发生在特定的末端苯环的间位(图9). 为了进一步解释芳基直接碳碳偶合的机理, 我们进行了DFT理论计算. 通过对4Ph分子在所有可能的位点发生碳氢键断裂的势垒进行计算, 发现在4Ph分子间位(C2)的碳氢键活化势垒最低, 约为 1.7 eV , 最容易断裂. 我们认为分子和表面的晶格匹配性决定了不同位点的碳氢活化势垒.

在对 sp^2 杂化碳的碳氢键进行活化时更加出乎意料的是对端基烯的碳氢活化. 前文提到端基烯溴通过脱卤偶联在表面选择性地形成顺式烯烃, 而当我们把端基烯进行碳氢键活化偶联后在表面选择性地得到了反式烯烃产物^[60]. 具体做法是将含有烯烃官能团的前体分子4-乙烯基联苯(4-vinylbiphenyl, VBP), 沉积到

图8 (a, b) 金属卡拜的nc-AFM图像和同时得到的隧道电流图; (c) DFT模型结构与对应的STM图像模拟以及金属卡拜在表面上的高度图^[58] (网络版彩图)

Figure 8 (a, b) Large-scale nc-AFM frequency shift image and simultaneous current image. (c) Equally scaled high-resolution nc-AFM frequency shift image, current image, DFT-optimized model, and STM simulation and line-scan profile of a single metalated carbyne chain on Cu(110) ^[58] (color online).

图9 (a) 4Ph分子在Cu(110)表面加热至 500 K 后所形成的结构STM表征图; (b~f) 5种典型产物STM表征图及DFT优化后产物结构模型和相应的DFT模拟图像^[59] (网络版彩图)

Figure 9 (a) STM image showing the formation of chain-like structures with branches after annealing the 4Ph-covered Cu(110) surface at 500 K . (b~f) The equally-scaled optimized structural models and the DFT-based STM image simulations of the typical structural motifs within the chain structures ^[59] (color online).

Cu(110)表面后得到了分子组装排列形成密堆积的规则结构(图10). 进一步在 425 K 条件下将样品退火 2 h , 发现大部分的VBP分子发生了偶联反应, 并且孤立地分布在表面上. 通过STM图像分析以及DFT结构优化

发现总能较低的一个反式烯烃分子与我们观察到的产物非常相似, 可见他们是非常吻合的. 同时, 在STM中两个二联苯的交错排列也可以很好地被这个模型所解释. 经过统计, 在Cu(110)表面上二烯分子的产率达到了80%以上. 该反应官能团能够与端基烯溴官能团在表面构筑碳纳米结构的应用中起到很好的补充作用.

3.3 表面 sp^3 杂化碳原子碳氢活化构筑碳纳米结构

对于 sp^3 杂化碳原子的碳氢键活化最典型的就是对烷基链的碳氢活化. 2011年, Chi等^[61]分别将烷基链最末端甲基碳氢键及与其相连的亚甲基碳氢键进行了活化, 在420 K退火后通过碳氢键活化进一步碳碳偶联形成了长链结构, 在这个过程中衬底发生了重构, 链状产物最终稳定吸附在Au(110)-(1×3)重构沟槽中. 在该反应过程中Au(110)衬底除了起到限域作用外, (1×3)重构的衬底构型同时还增强了烷基链分子与衬底间的相互作用从而降低了反应活化能. 近期他们将烷基链分子18,19-二甲基偏二三十烷(18,19-dimethylidene-hexatriacontane, DMH)沉积到Au(110)表面进一步探究了反应机理^[62]. 实验表明Au(110)-(1×3)重构衬底的活

性要高于Au(110)-(1×2)衬底, 这是由于在(1×3)重构表面沟槽中多出一行金原子, 该金原子配位数低, 提供了更高反应活性位点, 从而降低了碳氢键的活化能.

在表面对 sp^3 -C碳氢键活化中, 我们同样选择了一个含有烷基链的前体分子, 4-癸基-1,1'-联苯(4-decyl-1,1'-biphenyl, DBP)^[63]. 室温沉积DBP分子到Cu(110)表面后, 通过STM图像我们能够识别出单个分子的STM形貌(图11). DBP分子通过烷基链的紧密堆积, 从而加大分子间的范德华作用, 是一种典型的自组装形式; 进一步加热样品至400 K后, 之前的密堆自组装结构分散成了孤立的单分子, 我们推断这些孤立的单分子是DBP分子脱氢后被Cu(110)衬底稳定的中间体; 当加热样品至430 K后, 表面出现了两种特定的二聚体结构, 除此之外我们还发现了其他一些复杂的偶合产物. 通过与之前报道的烷基链在Au(110)表面反应作对比

图 10 (a, b) RT沉积VBP分子到Cu(110)表面形成的STM组装结构图; (c, d) 加热样品至425 K后, 反应产物STM表征图^[60] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Large-scale and (b) close-up STM images showing the adsorption and arrangement of VBP molecules on Cu(110) at RT. (c) Large-scale and (d) close-up STM images showing dimerization of VBP molecules on Cu(110) at 425 K [60] (color online).

图 11 (a, b) 4-正癸基联苯分子在Cu(110)表面的自组装结构; 400 K (c, d), 430 K (e-g)退火后产物的STM表征图^[63] (网络版彩图)

Figure 11 (a, b) Self-assembling structures of DBP molecules on Cu(111) surface. STM images after annealing the sample to 400 K (c, d) and 430 K (e-g) [63] (color online).

发现, 表面本征的化学性质不同以及表面的不同几何结构同样对于烷基的脱氢偶合反应起着重要作用. 实验过程中我们发现, 在Cu(110)表面的脱氢偶合反应的决速步是脱氢完成之后中间产物的偶合反应. 为了进一步深入完整地研究烷基分子在金属表面的偶合反应, 我们同时在Cu(100)和Ag(110)表面进行了实验. 在Cu(100)表面也发现了类似的偶合产物, 而在Ag(110)表面当样品温度加热到400 K以上时, 分子在表面上脱附, 因而没有发现任何偶合产物.

事实上, 无论是表面碳氢还是碳卤活化, 正是基于对不同官能团在表面的反应性研究, 才能够通过合理地设计反应前体分子, 进而在表面得到更加规则的新颖碳纳米结构.

4 结论

表面化学作为一个新兴的研究领域, 利用其独特的优势, 研究者们已经通过对前驱体分子的设计构筑了多种新颖碳纳米结构. 与此同时通过表面合成的方法同样可以实现对碳纳米管、C₆₀、石墨烯纳米带等

碳同素异形体的制备.

本文介绍了在表面通过对前体分子进行碳卤/碳氢活化构筑碳纳米结构的部分研究工作. 具体从对不同杂化形式的碳原子进行碳卤及碳氢活化出发, 对比了不同官能团在金属表面的反应性, 同时还比较了不同衬底对同一官能团反应的影响. 在表面反应中规则结构的制备依赖于合理的前体分子设计以及衬底的选择. 例如, 对二维结构的制备常选择三重对称的(111)表面作为反应基底, 而对一维结构的制备通常会选择在具有导向作用的(110)表面上进行, 除此之外, 表面化学家们还常用具有较多台阶的衬底对前体分子进行限域, 进而得到规则一维链状结构.

虽然可以通过碳卤/碳氢活化的手段在表面制备新颖纳米结构, 但在碳卤活化反应中从前体分子中脱落的卤素会吸附在表面, 影响进一步结构的生长, 而碳氢活化由于需要较高的活化能同样存在一定的局限. 另外, 如何将制备好的结构从金属表面剥离是该领域遇到的另一个难题. 随着表面化学不断地被重视起来, 以及如此迅速的发展趋势下, 相信在不久的将来这些问题都会得到解决.

参考文献

- 1 Friedman SH. *Nat Chem*, 2012, 4: 426
- 2 Terrones M, Botello-Méndez AR, Campos-Delgado J, López-Urías F, Vega-Cantú YI, Rodríguez-Macías FJ, Elias AL, Muñoz-Sandoval E, Cano-Márquez AG, Charlier JC. *Nano Today*, 2010, 5: 351–372
- 3 Heimann RB, Evsvukov SE, Koga Y. *Carbon*, 1997, 35: 1654–1658
- 4 Enyashin AN, Ivanovskii AL. *Phys Status Solidi B*, 2011, 248: 1879–1883
- 5 May PW. *Philos Trans R Soc A-Math Phys Eng Sci*, 2000, 358: 473–495
- 6 Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56–58
- 7 Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. *Nature*, 1985, 318: 162–163
- 8 Meregalli V, Parrinello M. *Appl Phys A*, 2001, 72: 143–146
- 9 Zhang LL, Zhou R, Zhao XS. *J Mater Chem*, 2010, 20: 5983–5992
- 10 Mirkin CA, Brett Caldwell W. *Tetrahedron*, 1996, 52: 5113–5130
- 11 Chen YH, Liu HB, Li YL. *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 2901–2912 (in Chinese) [陈彦焕, 刘辉彪, 李玉良. 科学通报, 2016, 61: 2901–2912]
- 12 Huang CS, Li YL. *Acta Phys-Chim Sin*, 2016, 32: 1314–1329 (in Chinese) [黄长水, 李玉良. 物理化学学报, 2016, 32: 1314–1329]
- 13 Narita N, Nagai S, Suzuki S, Nakao K. *Phys Rev B*, 1998, 58: 11009–11014
- 14 Baughman RH, Eckhardt H, Kertesz M. *J Chem Phys*, 1987, 87: 6687–6699
- 15 Alkorta I, Elguero J. *Struct Chem*, 2005, 16: 77–79
- 16 Januszewski JA, Tykewinski RR. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 3184–3203
- 17 Shi L, Rohringer P, Suenaga K, Niimi Y, Kotakoski J, Meyer JC, Peterlik H, Wanko M, Cahangirov S, Rubio A, Lapin ZJ, Novotny L, Ayala P, Pichler T. *Nat Mater*, 2016, 15: 634–639
- 18 Xi J, Wang D, Shuai Z. *WIREs Comput Mol Sci*, 2015, 5: 215–227

- 19 Yao S, Zhou C, Wu J, Li J, Han B, Cheng H. *Int J Quantum Chem*, 2008, 108: 1565–1571
- 20 Crljen Z, Baranović G. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 1168011–1168014
- 21 Liu M, Artyukhov VI, Lee H, Xu F, Yakobson BI. *ACS Nano*, 2013, 7: 10075–10082
- 22 Bartels L, Meyer G, Rieder KH. *Phys Rev Lett*, 1997, 79: 697–700
- 23 Dong L, Gao Z, Lin N. *Prog Surf Sci*, 2016, 91: 101–135
- 24 Cai L, Sun Q, Bao M, Ma H, Yuan C, Xu W. *ACS Nano*, 2017, 11: 3727–3732
- 25 Sun Q, Cai L, Ma H, Yuan C, Xu W. *Chem Commun*, 2015, 51: 14164–14166
- 26 Xie L, Zhang C, Ding Y, Xu W. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 5077–5081
- 27 Hla SW. *J Vac Sci Technol B*, 2005, 23: 1351–1360
- 28 Held PA, Fuchs H, Studer A. *Chem Eur J*, 2017, 23: 5874–5892
- 29 Shen Q, Gao HY, Fuchs H. *Nano Today*, 2017, 13: 77–96
- 30 Sun Q, Zhang R, Qiu J, Liu R, Xu W. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705630
- 31 Sanchez-Valencia JR, Dienel T, Gröning O, Shorubalko I, Mueller A, Jansen M, Amsharov K, Ruffieux P, Fasel R. *Nature*, 2014, 512: 61–64
- 32 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
- 33 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
- 34 Ruffieux P, Wang S, Yang B, Sánchez-Sánchez C, Liu J, Dienel T, Talirz L, Shinde P, Pignedoli CA, Passerone D, Dumschlaff T, Feng X, Müllen K, Fasel R. *Nature*, 2016, 531: 489–492
- 35 Hla SW, Bartels L, Meyer G, Rieder KH. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 2777–2780
- 36 Grill L, Dyer M, Lafferentz L, Persson M, Peters MV, Hecht S. *Nat Nanotech*, 2007, 2: 687–691
- 37 Di Giovannantonio M, El Garah M, Lipton-Duffin J, Meunier V, Cardenas L, Fagot Revurat Y, Cossaro A, Verdini A, Perepichka DF, Rosei F, Contini G. *ACS Nano*, 2013, 7: 8190–8198
- 38 Fan Q, Wang C, Han Y, Zhu J, Hieringer W, Kuttner J, Hilt G, Gottfried JM. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4668–4672
- 39 Chung KH, Koo BG, Kim H, Yoon JK, Kim JH, Kwon YK, Kahng SJ. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 7304–7308
- 40 Ammon M, Sander T, Maier S. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 12976–12984
- 41 Pham TA, Tran BV, Nguyen MT, Stöhr M. *Small*, 2017, 13: 1603675
- 42 Eichhorn J, Nieckarz D, Ochs O, Samanta D, Schmittl M, Szabelski PJ, Lackinger M. *ACS Nano*, 2014, 8: 7880–7889
- 43 Park J, Kim KY, Chung KH, Yoon JK, Kim H, Han S, Kahng SJ. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 14834–14838
- 44 Saywell A, Greñ W, Franc G, Gourdon A, Bouju X, Grill L. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 1719–1728
- 45 Shen Q, He JH, Zhang JL, Wu K, Xu GQ, Wee ATS, Chen W. *J Chem Phys*, 2015, 142: 101902
- 46 Sun Q, Cai L, Ma H, Yuan C, Xu W. *Chem Commun*, 2016, 52: 6009–6012
- 47 Sun Q, Tran BV, Cai L, Ma H, Yu X, Yuan C, Stöhr M, Xu W. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 12165–12169
- 48 Sun Q, Cai L, Ding Y, Ma H, Yuan C, Xu W. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 2730–2735
- 49 Sun Q, Yu X, Bao M, Liu M, Pan J, Zha Z, Cai L, Ma H, Yuan C, Qiu X, Xu W. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 4035–4038
- 50 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
- 51 Cirera B, Zhang YQ, Björk J, Klyatskaya S, Chen Z, Ruben M, Barth JV, Klappenberger F. *Nano Lett*, 2014, 14: 1891–1897
- 52 Gao HY, Wagner H, Zhong D, Franke JH, Studer A, Fuchs H. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4024–4028
- 53 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
- 54 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
- 55 Sun Q, Cai L, Ma H, Yuan C, Xu W. *ACS Nano*, 2016, 10: 7023–7030
- 56 Zhang H, Lin H, Sun K, Chen L, Zagranyski 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

- 57 Wang T, Lv H, Fan Q, Feng L, Wu X, Zhu J. *Angew Chem*, 2017, 129: 4840–4844
- 58 Sun Q, Cai L, Wang S, Widmer R, Ju H, Zhu J, Li L, He Y, Ruffieux P, Fasel R, Xu W. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 1106–1109
- 59 Sun Q, Zhang C, Kong H, Tan Q, Xu W. *Chem Commun*, 2014, 50: 11825–11828
- 60 Sun Q, Cai L, Ding Y, Xie L, Zhang C, Tan Q, Xu W. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 4549–4552
- 61 Zhong D, Franke JH, Podiyanachari SK, Blömker T, Zhang H, Kehr G, Erker G, Fuchs H, Chi L. *Science*, 2011, 334: 213–216
- 62 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
- 63 Cai L, Sun Q, Zhang C, Ding Y, Xu W. *Chem Eur J*, 2016, 22: 1918–1921

On-surface synthesis of carbon nanostructures by dehalogenative and dehydrogenative homocoupling reactions

Xin Yu, Liangliang Cai, Wei Xu*

Interdisciplinary Materials Research Center, College of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China

*Corresponding author (email: xuwei@tongji.edu.cn)

Abstract: Because of its diversity in nature, research on carbon materials has always been a hot topic. With the continuous development of nanotechnology, especially the application of scanning probe microscopy (SPM), surface chemistry has become one of the hot research areas. Recently, many researchers, including our group, have used scanning probe microscopy to fabricate a variety of novel carbon nanostructures through surface activation of hydrocarbons and carbon-halogen bonds under ultra-high vacuum (UHV) conditions. In this review, combined with the recent research work of this group, we focus on the study of the formation of carbon nanostructures on the metal surface through the activation of hydrocarbons and carbon halides, and explore the reactivity of the precursor molecules on the surface.

Keywords: surface chemistry, scanning probe microscope, carbon nanostructures, C–X activation, C–H activation

doi: [10.1360/N032018-00160](https://doi.org/10.1360/N032018-00160)