
德国科学家微观操纵分子偶联构建共价纳米结构

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15541.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

德国科学家微观操纵分子偶联构建共价纳米结构。

日前，德国吉森大学应用物理学院仲启刚、André Schirmeisen教授与Daniel Ebeling等人合作采用扫描探针显微镜操纵有机分子在二维表面上的活化、迁移和分子间反应，并通过化学键成像技术跟踪分子的位置和结构变化，在以原子精度制造低维共价组装结构方面取得突破性进展。该研究首次实现了针尖操纵的表面分子的自由组合和交叉偶联反应，为构建复杂分子结构和器件提供了可靠的途径。

研究成果以Constructing covalent organic nanoarchitectures molecule by molecule via scanning probe manipulation为题，于北京时间2021年9月2日晚23时发表在Nature Chemistry上。

材料制造的精度是科技发展水平的重要标志之一。以芯片生产为代表的尖端科技正在不断逼近物质的尺寸极限，即单分子和单原子。因此，科学家们提出一种自下而上的制造方案，从单分子和单原子出发合成原子级精确的纳米材料。过去十年，以该设想为核心带动了表面在位合成（on-surface synthesis）研究领域的兴起和发展。例如，在表面上通过分子间偶联反应将单分子模块共价组装起来可以形成有序且稳定的低维纳米结构，有望应用于单分子电子器件的构筑和集成。另外，扫描探针显微镜以其超高的实空间分辨率（ $< 0.1\text{ nm}$ ）成为研究表面反应的强大工具。然而，到目前为止多数的表面反应是在宏观上通过热激发和光激发等方式诱导所有吸附在金属表面的分子发生化学变化，产物的尺寸难以控制，而且反应的选择性受制于很多条件，比如反应热力学和动力学、前驱体的活化基团以及衬底的催化和模板作用等。

更为极致的想法是用一只纳米级微小的手将分子一个接一个地组装成所需的结构，从而可以避免上述问题。扫描探针显微镜的针尖恰好可以充当这样一只小巧的手。虽然之前有很多关于针尖操纵单分子反应的研究，但是操纵分子间的偶联反应却鲜有报道。目前，有限几个成功案例是在分子的非共价组装或者衬底表面台阶边缘等束缚条件下实现的。想要自由地操纵相同或者不同分子间的共价偶联更是一项极具挑战性的课题。

该论文的第一作者兼共同通讯作者仲启刚博士告诉《中国科学报》，针尖操纵分子偶联反应主要面临三个难点。第一，如何保持活化分子的活性；第二，如何提高分子的可移动性；第三，使用何种操纵方式既能实现分子有效移动和对接，又能避免损坏样品。

在前期工作中，研究团队曾在金属衬底上尝试操纵多卤代芳烃分子的脱卤偶联反应（ACS Nano 2019, 13, 324.）。通过扫描探针施加局域脉冲偏压可以实现分子脱卤，但是产生的自由基中间态和表面金属原子形成很强的化学键，活性降低而且难以横向移动。因此未能实现操纵自由基分子相互靠近、对齐和成键。

在最新的这项研究中，我们在Cu(111)表面生长双原子层NaCl薄膜作为衬底，将不同的卤代芳烃分子沉积到低温（5 K）NaCl薄膜上。化学惰性的NaCl衬底使得自由基中间态能够保持化学活性，同时较弱的分子-衬底相互作用允许分子拥有良好的可移动性。为了避免近距离下由于强的针尖-分子吸引力而无意地捡起分子和损坏样品，我们使用基于电子非弹性隧穿的电学激励方法来控制分子活化、移动和偶联反应全过程。仲启刚博士介绍道。

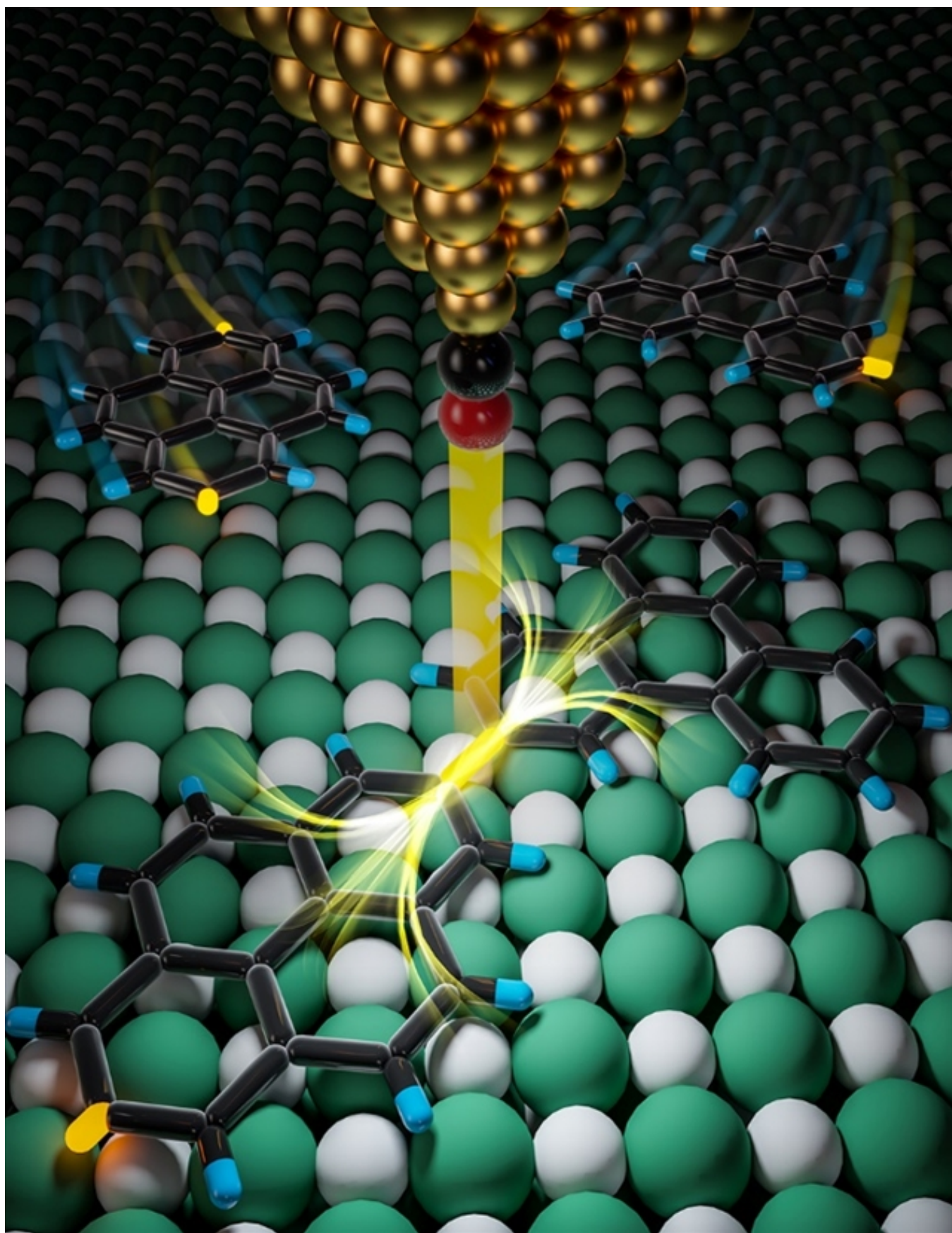


图1：扫描探针操纵分子偶联反应示意图（研究团队供图）

研究团队选取了两种不同的卤代芳烃分子IT和DBP作为前驱体。这两种分子具有不同的碳骨架结构和卤素取代基，在文章中被用来证明针尖操纵偶联反应的高选择性（包括化学、位点、区域、手性）。首先，作者使用针尖诱导相同分子间（IT或DBP）的偶联反应。由于IT分子具有表面手性，可以通过选择手性相同或不同的IT分子合成出反式和顺式二聚体。相比于IT分子形成的封闭产物，DBP分子由于含有两个溴原子取代基，可以产生双自由基，从而能够合成出可无限拓展的开放式结构。除了制造基本的C-C单键，作者还操纵分子形成了C-I-C和碳五元环两种连接方式，显示出该方法在制造新奇或复杂的共价纳米结构方面的潜力。

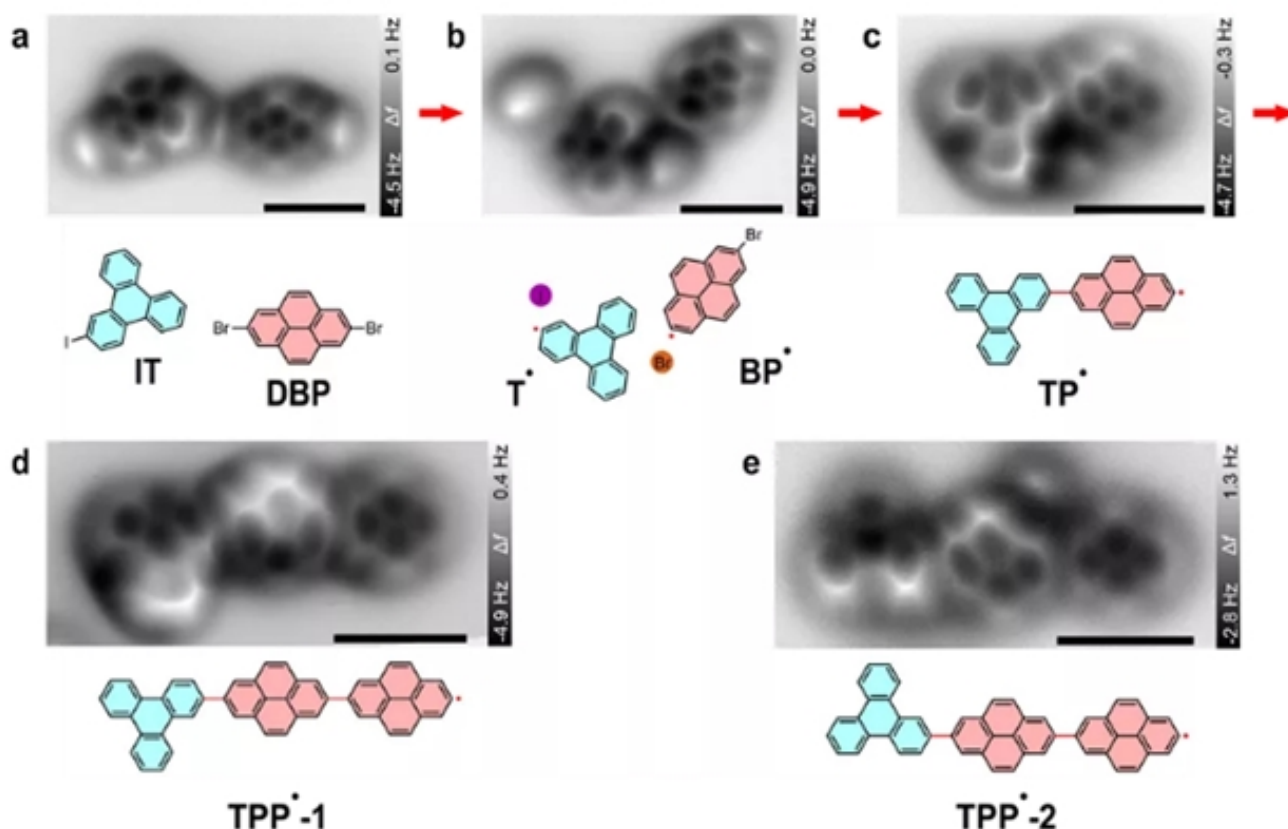


图2：针尖诱导分子间自身偶联和交叉偶联（研究团队供图）

在成功操纵IT和DBP两种分子各自与自身的偶联反应后，研究团队进一步证明操纵两种分子间的交叉偶联也是可行的。相比于热激发的分子间随机偶联，针尖操纵方法赋予了交叉偶联极高的选择性（可控性）。通过交叉偶联可以合成出单分子异质结，这为进一步研究其电学性质和器件应用提供了基础。

最后，研究人员认为，该工作提出的扫描探针操纵有机分子共价组装的方法可以被广泛应用于构建低维碳基纳米结构和单分子器件，研究分子结构与其电学性质的关系，以及探索活性分子（自由基）偶联反应的反应机理。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41557-021-00773-4>

作者：仲启刚等 来源：《自然-化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发