

C₆₀衍生物在金表面的自组装

刘辉彪, 李玉良, 罗红元, 朱道本

(中国科学院化学研究所分子科学中心, 北京 100080)

摘要:利用叠氮化反应和[4+2]环加成反应合成了含 2, 2':6', 2''-三联吡啶基团的 C₆₀ 衍生物. 研究了它在 Au(111)面上的自组装, STM 研究发现, 可以在 Au(111)面上形成较高质量的单层膜. 同时研究了它在金纳米粒子表面的自组装, 发现可以通过调节搅拌速度来获得不同粒径的金纳米粒子, 搅拌速度越快金纳米粒径越小, 而用超声波振荡也可获得较小粒径的金纳米粒子.

关键词: C₆₀ 衍生物; 金纳米粒子; 搅拌速度; 超声波

中图分类号: O657 **文献标识码**: A **文章编号**: 1009-606X(2002)04-0346-05

1 前言

近年来纳米科学已经成为当今新材料科学中最有影响和活力的研究方向之一. 由于纳米结构单元的尺度与物质的许多特征长度相当, 如电子的德布洛意波长、超导相干长度、隧穿势垒厚度、铁磁性临界尺度等, 从而导致纳米材料和纳米结构的物化性质既不同于微观的原子、分子, 也不同于宏观物体, 从而把人们探索自然、创造新知识的可能性延伸到介于宏观和微观物体之间的中间领域. 富勒烯是天然的纳米尺寸分子, 有着独特的性质, 尤其是 I_h 高度对称的三维结构, 在纳米结构材料中引入富勒烯分子有可能使其结构的有序性更趋于完美, 而物理化学性质和性能得到较大改善. 目前, 随着富勒烯研究的不断发展, 基于富勒烯的纳米材料的研究在高科技材料领域引起广泛关注. 由于纳米粒子特别是金纳米粒子有着独特的物理化学性质, 在纳米级的催化剂和光电子器件方面有着潜在的应用价值, 已经引起了科学家的广泛兴趣^[1-4]. 富勒烯和富勒烯衍生物可在多种金属的表面进行自组装, 已显示出了潜在的应用前景^[5-9]. 由于在 Au 和 Pt 等表面的良好的自组装特性, 联吡啶或吡啶基团与这些金属的表面有着较强的相互作用^[10,11]. 本文研究了含三联吡啶 C₆₀ 衍生物的金纳米粒子的可控生长条件以及在 Au(111)面上的自组装.

2 实验

2.1 试剂与仪器

所用化学试剂大部分为国产试剂, 进口试剂购自 Aldrich, Acros 和 TCI 公司, 有特殊要求的反应所用溶剂均经过纯化处理.

红外光谱仪: Perkin-Elmer System 2000-IR, KBr 压片; 核磁共振仪: Bruker DMX300 (SiMe₄) (300 MHz); 质谱仪: VG-ZAB-HS EI 或 FAB; Bruker Biflex III MALDI-TOF; 元素分析: Carlo-Erbla 1160, Hezaeus CHN-Rapid.

透射电镜: Hitach-800; 超声波: SK1200H, 上海科导(35 W); SEM (NanoIIIa, Digital Instruments); SPM(Digital Instruments, Santa Barbara, CA) STM 针尖由直径 0.2 mm 的 Pt/Ir (90/10) 金属线机械切割得到.

收稿日期: 2002-01-19, 修回日期: 2002-03-20

基金项目: 国家自然科学基金和重大基础研究发展基金资助项目(编号: 20151002; 90101025)

作者简介: 刘辉彪(1970-), 男, 江西丰城市人, 博士, 有机固体专业.

2.2 含三联吡啶 C₆₀ 衍生物的合成

在 50 ml 三口瓶中加入 36.0 mg (0.05 mmol) C₆₀ 和 11 mg (0.05 mmol) 4-(叠氮化甲基)-4'-甲基-2,2'-联吡啶^[12]于 30 ml 氯苯溶液中,在氮气保护下,电磁搅拌加热回流 24 h,此时反应混合液呈深褐色.经 TLC 分析,发现以氯仿-丙酮(V:V=20:1)为展开剂在薄层色谱中能取得较好的分离效果.浓缩反应混合液,首先以甲苯为淋洗液以完全除去未反应的 C₆₀,然后再以氯仿-丙酮(V:V=20:1)为淋洗剂,经 200~300 目硅胶柱色谱分离得到目标产物.目标产物用丙酮在索氏提取器中反复洗涤 8 h,真空干燥后可得到该化合物 12.2 mg,产率为 23%.其氢谱、碳谱、质谱和红外表征如下:

氢谱(¹H NMR, 300 MHz, CD₂Cl₂CD₂Cl₂): δ 4.98(s, 2 H), 7.10~7.35(m, 4 H), 7.99~7.83(m, 4 H), 8.61~8.64 (d, 2 H), 8.67~8.73(m, 4 H);

碳谱(¹³C NMR, 25 MHz, CD₂Cl₂CD₂Cl₂): δ 54.08, 99.00, 104.55, 119.27, 123.85, 124.87, 127.35, 127.41, 127.46, 127.65, 127.77, 128.60, 128.82, 128.89, 129.11, 133.27, 135.46, 136.49, 136.90, 137.72, 138.21, 140.48, 141.74, 142.06, 142.30, 142.33, 142.43, 142.55, 142.81, 143.07, 143.84, 144.14, 144.25, 144.44, 144.56, 144.72, 144.76, 145.17, 145.28, 145.52, 145.60, 145.77, 145.93, 146.25, 146.79, 147.06, 147.96, 149.29.

红外 FT-IR (KBr) 2922, 1696, 1583, 1566, 1466, 1421, 1389, 1263, 1184, 1076, 1038, 991, 792, 740, 526 cm⁻¹.

质谱 MS (MALDI-TOF, m/z) 720 [C₆₀], 1057 [M + H⁺], 1079[M⁺ + Na].

2.3 含三联吡啶 C₆₀ 衍生物的金纳米粒子制备

首先将氯金酸 HAuCl₃·HCl·H₂O 4 mg(0.01 mmol)加入到 5 ml 去离子水中,然后加入相转移催化剂 *n*-Oct₄NBr 109 mg(0.2 mmol)的 5 ml 氯仿溶液剧烈搅拌 10 min,分离出的有机相加入到 C₆₀ 衍生物 0.05 mmol 的 5 ml 氯仿溶液中.然后在 10 min 内慢慢滴加还原剂(NaBH₄, 3.8 mg, 0.1 mmol)的去离子水溶液 5 ml,滴加完还原剂后持续超声搅拌 12 h.得到的反应液过滤除去黑色沉淀,用去离子水(3 × 20 ml)洗涤有机相以除去 *n*-Oct₄NBr,分离出的氯仿溶液约为 8 ml,加入 20 ml 乙醇析出金纳米粒子,离心分离得到的金纳米粒子再次溶于 5 ml 氯仿溶液中,密封后避光保存.

2.4 在 Au(111)面上自组装的 STM 表征

实验所用的 Au(111)面是通过真空蒸镀的方法获得的,基底为云母表面.实验前先对此表面用氢焰进行淬火处理,经过处理后可以得到 Au(111)的规则表面.实验中,首先取少量样品用氯仿作为溶剂配制成稀溶液(浓度为 10⁻⁶ mol/L).然后将经过淬火处理的金片放在此溶液中,静置 30~40 min 后取出,用超纯水将 Au 表面冲洗 2~3 次,然后用氮气将表面吹干后在 STM 上进行成像观察.

2.5 纳米粒子的 TEM 表征

将一滴金纳米粒子的氯仿溶液滴在用碳膜覆盖的铜网上,待氯仿溶液挥发完后,样品在透射电镜下观察.

3 结果和讨论

3.1 三联吡啶 C₆₀ 衍生物分子在 Au(111)面的自组装

图 1 为三联吡啶 C₆₀ 衍生物分子在 Au(111)表面上形成自组装结构的大范围的 STM 图像.图中的大三角形为 Au(111)表面的典型特征.图 2 为三联吡啶 C₆₀ 衍生物分子自组装结构小范围的 STM 图像,这种小范围的对三联吡啶 C₆₀ 衍生物分子在 Au(111)面形成的单分子膜的持续扫描并没有产生影响,说明联吡啶中的 N 原子与 Au(111)之间有着较强的相互作用.在图中三联吡啶 C₆₀

衍生物分子表现为一个一个的亮点,大小约为 0.80 nm 左右,这与 C_{60} 的尺寸大致相当. 图中的每个亮点相当于一个三联吡啶 C_{60} 衍生物分子中的 C_{60} 部分,但从图像中却观察不到三联吡啶 C_{60} 衍生物分子的另外一部分,即联吡啶官能团. 这是因为,在 Au(111)表面上三联吡啶 C_{60} 衍生物分子是通过分子中的联吡啶官能团中的 N 原子与表面形成 N-Au 键的方式以“站立”的状态吸附的. 由于三联吡啶 C_{60} 衍生物分子中的 C_{60} 部分的几何尺寸较大,遮盖住了其下的联吡啶官能团部分,所以在 STM 图中看不见.

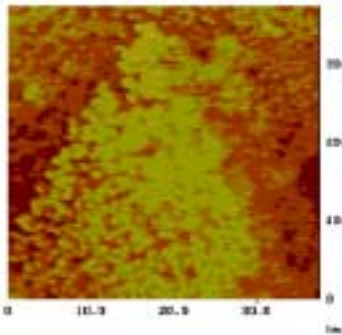


图 1 三联吡啶 C_{60} 衍生物分子在 Au(111)表面上自组装分子膜的大范围 STM 图像
Fig.1 The STM images of C_{60} BPY on the surface of Au(111) (large range)

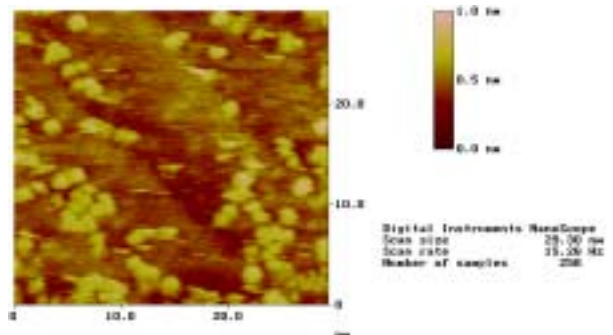
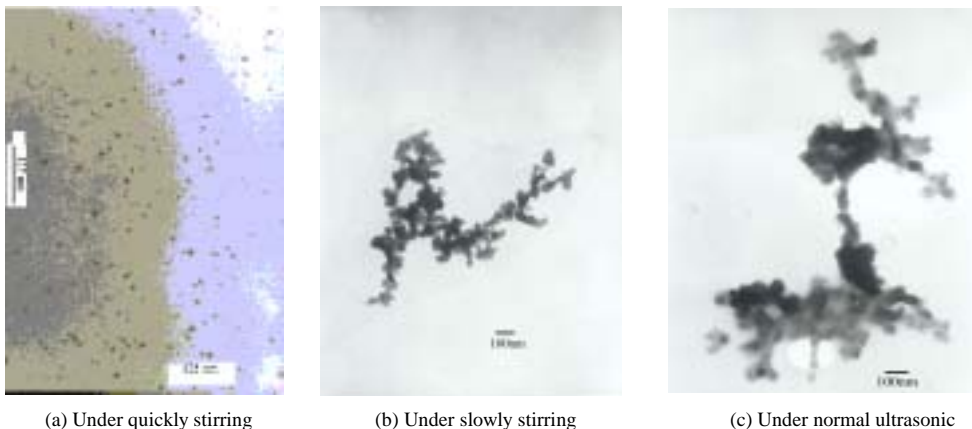


图 2 三联吡啶 C_{60} 衍生物分子在 Au(111)表面上形成的自组装分子膜的高分辨 STM 图像
Fig.2 The HRSTM images of C_{60} BPY on the surface of Au (111)

3.2 金纳米粒子的 TEM 表征

通过控制搅拌速度能得到不同粒径的金纳米粒子. 在剧烈搅拌下(转速约 1000 r/min)得到的金纳米粒子尺寸为 5~15 nm,如图 3(a)所示,粒径不均匀;当搅拌速度均匀且较快时(约 800 r/min),得到的金纳米粒子则明显增大到了 60~80 nm,粒径也较均匀;降低搅拌速度(约 400 r/min)会使金纳米粒子的粒径减小,大小分布不均匀,大的可达 50 nm,而小的仅 5~10 nm;当搅拌速度很小(约 100 r/min)时金纳米粒子的粒径更小,达到 20~30 nm[图 3(b)],但粒径却分布均匀. 这是因为在剧烈的搅拌下很快形成了大小不一的金纳米粒子,迅速与稳定剂三联吡啶 C_{60} 衍生物分子作用,因而形成了尺寸分布较宽、粒径较小的稳定聚集簇. 当搅拌速度降低一些时,金纳米粒子变大了,



(a) Under quickly stirring

(b) Under slowly stirring

(c) Under normal ultrasonic

图 3 不同条件下生成的金纳米粒 TEM 图像

Fig.3 TEM images of gold nanoparticles protected by C_{60} TPY under different conditions

这是由于搅拌速度变慢使最初形成的金纳米粒子尺寸较大，与稳定剂三联吡啶 C₆₀ 衍生物分子作用后形成了更大的聚集体。但在搅拌几近停止时发现金纳米粒子的粒径分布却较均匀，而且粒径较大，则是由于速度慢有利于先形成的金纳米粒子聚集，使之同时增大。

图 3(c)是用 SK1200H 超声波振荡制备的金纳米粒子，其粒径和分布与较低搅拌速度时获得的金纳米粒子类似，大小不均匀，从 5 nm 到 40 nm 均有，表明超声波与较低速度搅拌的作用相当，超声波的振荡不能均匀地作用于整个反应液，最初形成的金纳米粒子因超声波而不能聚集，最后所得的金纳米粒子粒径分布范围很大。如果超声波的功率增大，振荡会更均匀，所得的金纳米粒子将会更均一，分散度会更好一些。

4 结论

通过叠氮化反应和[4+2]环加成反应合成了含三联吡啶基团的富勒烯配体，并用它在 Au(111)面上进行了自组装。STM 研究发现，它可以在 Au(111)面上形成较高质量的单层膜。同时成功地制备了含三联吡啶基团的富勒烯衍生物的金纳米粒子，直径在 5~15 nm 之间。通过控制反应的搅拌速度可以得到不同粒径的含 2,2',2'-三联吡啶基团的 C₆₀ 衍生物金纳米粒子，实验发现搅拌速度快有利于聚集体的形成和堆积，能得到分布较均匀的粒子，且粒径较小。而在较小功率的超声波振荡作用下也获得了类似的结果，为今后金纳米粒子的可控生长提供了一条新的途径。

参考文献:

- [1] Andrew K B, Vincent M R. Redox-modulated Recognition of Flavin by Functionalized Gold Nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 4914-4915.
- [2] Fitzmaurice D, Rao S N, Preece J A, et al. Heterosupramolecular Chemistry: Programmed Pseudorotaxane Assembly at the Surface of a Nanocrystal [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38: 1147-1150.
- [3] Brust M, Kiely C J, Bethell D, et al. Self-assembled Gold Nanoparticle Thin Films with Nonmetallic Optical and Electronic Properties [J]. *Langmuir*, 1998, 14: 5425-5429.
- [4] Lionel F, Mehran M, Jacqueline B, et al. Optical Limitation Induced by Gold Clusters: 1. Size Effect [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 6133-6139.
- [5] Feldheim D L, Keating C D. Self-assembly of Single Electron Transistors and Related Devices [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 1998, 27: 1-12.
- [6] Brust M, Christopher J K, Donald B, et al. C₆₀ Mediated Aggregation of Gold Nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 1367-1368.
- [7] Chen K, Caldwell W B, Mirkin C A. Fullerene Self-assembly onto (MeO)₃Si(CH₂)₃NH₂-modified Oxide Surfaces [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 1193-1194.
- [8] Imahori H, Azuma T, Ozawa S, et al. Photoinduced Electron Transfer at a Gold Electrode Modified with a Self-assembled Monolayer of Fullerene [J]. *Chem. Commun.*, 1999, (5): 557-558.
- [9] Hominquez J, Echegoyen L, Cunha F, et al. Self-assembled Fullerene-Derivative Monolayers on a Gold Substrate Using Phenanthroline-Au Interaction [J]. *Langmuir*, 1998, 14: 821-824.
- [10] Dongfang Y, Bizzotto D, Lipkowsi J. Electrochemical and Second Harmonic Generation Studies of 2,2'-bipyridine Adsorption at the Au(111) Electrode Surface [J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98: 7083-7089.
- [11] Cunha F, TAO N, WANG X W, et al. Potential-induced Phase Transitions in 2,2'-bipyridine and 4,4'-bipyridine Monolayers on Au(111) Studied by In Situ Scanning Tunneling Macroscopy and Atomic Force Microscopy [J]. *Langmuir*, 1996, 12: 6410-6418.
- [12] Salvador G A, Miho T A. A Practical Procedure for Synthesis of Alkyl Azides at Ambient Temperature in Dimethyl Sulfruide in High Purity and Yield [J]. *Synthesis*, 1997, (4): 413-414.

Self-assembly of the [60]fullerene-substituted Oligopyridines on Au Surface

LIU Hui-biao, LI Yu-liang, LUO Hong-yuan, ZHU Dao-ben

(Center for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The cycloaddition reaction of azide of oligopyridine with [60]fullerene was used to synthesize a novel [60]fullerene derivatives containing oligopyridyl group, which is employed to self-assemble on the surface of Au(111). The scanning tunneling microscopy results show that the [60]fullerene derivative can form a self-assembled monolayer on the Au(111) surface spontaneously. The ligand is used to self-assemble on the surface of gold nanoparticles. Transmission electron micrographs indicated indeed the presence of spherical particles with an average radius of about 5~15 nm in the nanoparticle preparations. It is found that the more quickly stirring rate is avail to congregate and obtain monodisperse gold nanoparticle, which is less radius gold nanoparticle. The similar result is given under normal ultrasonic. It affords a approach improving control of nanoparticle size and shape.

Key words : fullerene; gold nanoparticles; self-assembled monolayer