

分子自组装膜的结构、形成机理和表面化学反应

陈海刚 乌学东* 虞勤琴 王大璞

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

杨生荣

(中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室 兰州 730000)

摘 要 综述了国外有关分子自组装膜(SAMs)研究的一些最新进展,包括它的结构、形成机理以及基于膜表面的化学反应。从 SAMs 的三种不同驱动力角度讨论了影响分子自组装膜有序性的各种因素,并分析了分子自组装膜的一个独特性质:奇-偶效应。另外还综述了基于分子自组装膜的各种表面化学反应,并讨论了影响膜表面化学反应的溶剂效应和空间位阻效应,比较了其与普通体相反应所不同的性质。

关键词 分子自组装膜 构象 表面反应 奇-偶效应 形成机理

Structure, Formation Mechanism and Reactions of Self-assembled Monolayers

Chen Haigang, Wu Xuedong, Yu Qinqin, Wang Dapu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Yang Shengrong

(National Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract The advances of self-assembled monolayers are reviewed in this paper, focusing on the structure, formation mechanism and reactions. The factors that affect the orientation of self-assembled monolayers are also discussed from different driving forces for the formation of these films. And a special feature of SAMs is introduced, namely even-odd effects. The reactions in self-assembled monolayers are summarized, especially on the features that have no analogues in bulky chemistry. Therefore solvent effects and steric effects are discussed.

Key words Self-assembled monolayers, Conformation, Surface reaction, Even-odd effects, Formation mechanism

随着纳米科技的发展,人们对于材料的研究正致力于采用自下而上的构筑方式替代传统的自上而下的微细加工技术,而分子自组装技术正是适应这种构筑方式而涌现的一门新兴技术。

分子自组装膜(Self-assembled monolayers, SAMs)是分子在溶液(或气态)中自发地通过强键作用力(如共价键、静电作用力、配位键等)牢固地与基质结合形成的高度有序、低缺陷的单分子膜。

陈海刚 男, 23 岁, 硕士生, 现从事新型分子自组装膜的研究。*联系人 E-mail:xdwu@mail.sjtu.edu.cn

国家自然科学基金资助项目(50023001)

2001-05-13 收稿, 2001-11-06 修回

近年来随着纳米科学的兴起以及人类对微观层次理解的加深,人们对分子自组装膜进行了广泛而深入的研究,膜的稳定性、有序性、制备工艺及成膜的多样性和复杂程度都有了长足的进步。现在可以采用不同的活性分子在不同的基底材料上制备多种分子自组装膜,可以构筑出二层乃至多层的有序分子自组体系^[1]以及纳米尺度的超晶格结构^[2]。分子自组装膜已在非线性光学、分子电子器件、分子生物学、分子识别、选择性催化及超薄膜润滑等领域显示出广泛的应用前景,为研究各种表面和界面的复杂现象提供了理想的模型。

本文讨论有机分子在界面上自组装过程中的分子构象、有序性以及形成机理,阐述基于分子自组装膜表面化学反应及其特性,归纳了其不同于一般体相化学反应的独特性质。希望能对利用分子自组装技术进行各种功能材料,尤其是界面材料的设计和构筑有一定的启发意义。

1 SAMs 的结构及影响膜有序性的因素

SAMs 的种类很多,按不同的基底材料和组装分子来分,主要有以下几类:(1)脂肪酸类在 Ag、AgO、Al₂O₃ 和 CuO 表面的 SAMs^[3]; (2)有机硅烷类在 Si、SiO₂ 和硅聚合物表面的 SAMs^[4]; (3)有机硫化合物在 Au、Ag 等金属和 GaAs、InP 等半导体材料表面的 SAMs^[5]; (4)R₃SiH 在 Ti、Ni、Fe、Mo 等金属表面的 SAMs^[6]。其中有机硅烷在 Si 表面和硫醇在 Au 表面的分子自组装是研究最多的体系,下面以硫醇在 Au 表面的 SAMs 为例,讨论其结构和影响膜有序性的因素。

硫醇在 Au 表面的 SAMs 的结构包括三部分:极性头基、烷基长碳链和末端基团,如图 1 所示。硫醇在 Au 表面进行自组装的驱动力包括 S 和 Au 的强化学作用力、长碳链侧向间的范德华力以及末端基团的特殊作用力(包括偶极作用、氢键和静电作用力等)。可从这三种不同的驱动力来讨论影响 SAMs 有序性的因素。

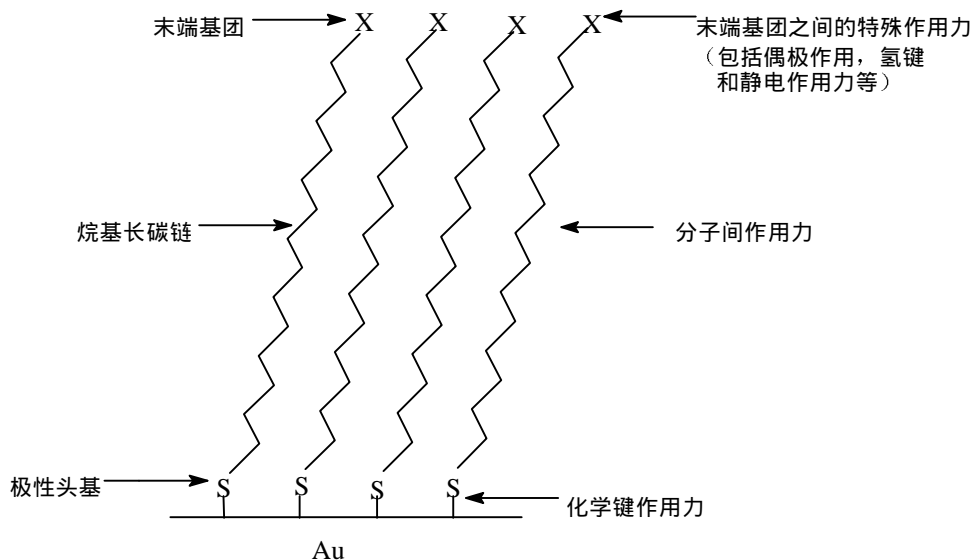


图 1 有机硫醇在 Au 表面的 SAMs 结构示意图

Fig.1 The schematic representation of gold/thiols SAMs

1.1 头基与基底的结合能力

SAMs 的结构是由组装分子在表面的定位和取向所决定的。所谓定位是指分子的头基与基底

表面原子通过强作用力结合而固定；取向是指有机组装分子在表面的排列有序度，通过红外光谱可以分辨出分子间的排列紧凑程度是结晶状还是类液态。对于 Au /硫醇体系，虽然 Au 和 S 的结合能(约为 $160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)比长碳链间的范德华力(约几十 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)大得多，但是定位性强即 S 与 Au 牢固的结合并不意味着其取向性好，长碳链可以在固体表面形成非常紧密有序的结晶状态，也可以是无序的^[7]。活性头基与基底的结合力强弱决定了组装分子能否在表面成膜，是成膜的先决条件。而且要形成稳定的 SAMs，头基与基底需满足在外界环境作用下不发生分解反应，即能稳定存在。S 和 Au 的化学作用力很强，而且非常稳定，而硅烷类化合物容易生成低聚物，难以形成成分单一的分子自组装膜^[1]，这也是人们更热衷于研究硫醇/金的组装体系的原因之一。

1.2 范德华力和奇-偶效应

长碳链之间的范德华力与碳链的长短有关,一般来说碳链越长范德华力越大。对于硫醇/Au 体系来说，当 $R \geq 16$ 时 (R 为组装分子长碳链的碳原子个数)，硫醇以全反式结构存在呈结晶态；当 $R \leq 8$ 时，硫醇无序的排列在表面呈液体状。温度对 SAMs 的有序性也有影响，分子动力学模拟预测在 75°C 以下时，分子将非常有序地以一定的倾角排列在表面，所形成 SAMs 的缺陷很少；而在 27°C 时，分子将绕长碳链轴转动，在分子的末端处存在较多的缺陷^[7]。

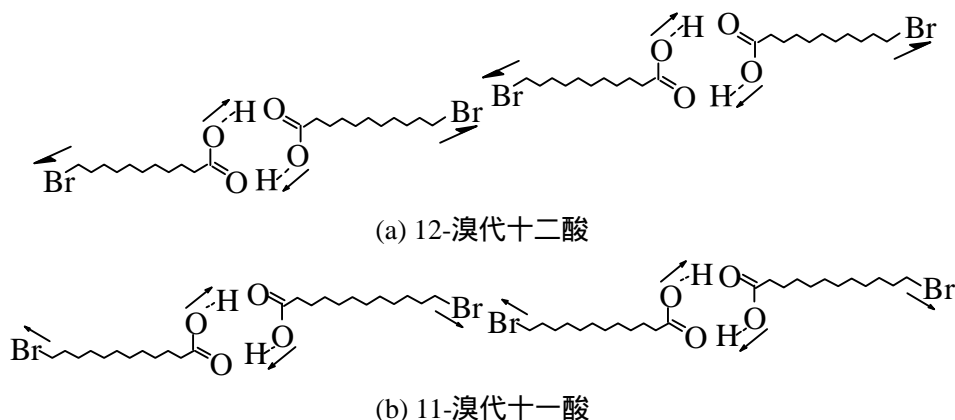


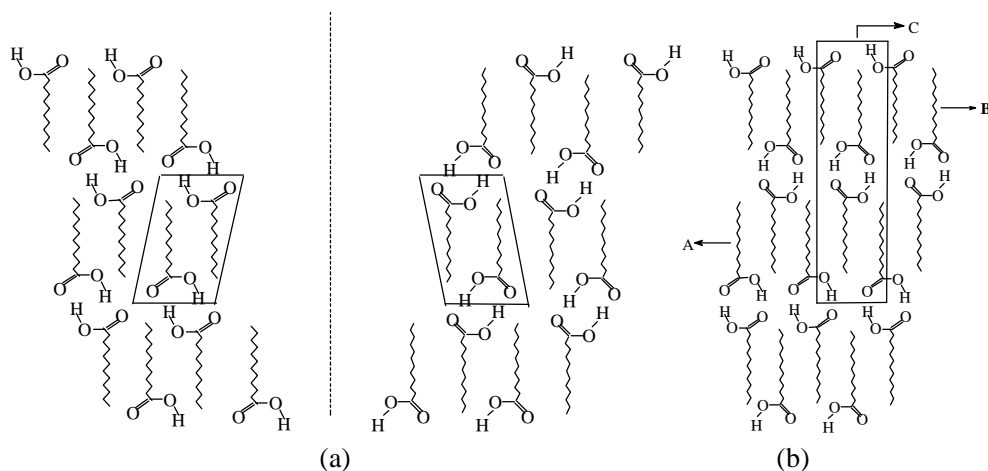
图 2 12-溴代十二酸和 11-溴代十一酸在 HOPG 表面的排列结构示意图

Fig.2 Configurations of 12-bromododecanoic acid molecules and 11-bromoundecanoic acid molecules on the HOPG surface

(a) “上-下”重复排列 (b) “阶梯状”结构

(a) “up and down” structure (b) “staircase-like” structure

最近，人们发现碳链分子碳原子个数的奇-偶性对 SAMs 的结构有很大的影响。Fang 等^[8]用 STM 研究了高度取向石墨晶面(HOPG)上 11-溴代十一酸和 12-溴代十二酸吸附膜的结构。由于两个相连的羧基以氢键相结合，形成中心对称的二聚体结构，都平行地平躺在 HOPG 表面。虽然这两个化合物在结构上仅相差一个甲基，由于它们含有的碳原子个数奇偶性不同，它们在表面的排列显示出很大差异，见图 2。从分子结构上来看 11-溴代十一酸所含有的 Br 和 OH 基团分别位于分子长碳链轴的两侧，而 12-溴代十二酸的 Br 和 OH 基团位于分子长碳链轴的同侧。这就造成 11-溴代十一酸的结构像“阶梯状”，而 12-溴代十二酸却为“上-下”重复排列的结构。

图 3 羧酸在 HOPG 表面的排列结构示意图^[9]Fig.3 Schematic arrangement of fatty acid molecules on the HOPG surface^[9]

(a) 偶数碳羧酸, “阶梯状” (b) 奇数碳羧酸, “上-下”重复排列

(a) even-numbered series, “staircase-like” (b) odd-numbered series, “up and down”

Hibino 等^[9]也用同样的方法研究了含有不同碳原子个数(奇数和偶数)的羧酸在 HOPG 的结构, 得到了类似的结果。他们指出脂肪酸在三维空间中是没有手性的, 但由于羧基是不对称的, 脂肪酸在二维空间中表现出手性分子的特征。因此, 两个相连的羧酸所形成的二聚体在 HOPG 表面就有两种不同的存在方式, 它们为一组对映体。这样如图 3(a)所示: 偶数碳的羧酸就自发地形成两种完全不同的排列方式, 代表两种不同手性的二聚体, 它们都为阶梯状结构, 其结构单元包括 2 个分子。图 3(b)为奇数碳的羧酸排列结构, 它形成具有两种手性二聚体的外消旋结构, 即它的一个结构单元含有 2×2 个分子, 如方框内所示。其中 A 与 B 为一组对映体, C 为两种手性不同的二聚体所形成的外消旋体, 其结构为“上-下”重复排列。

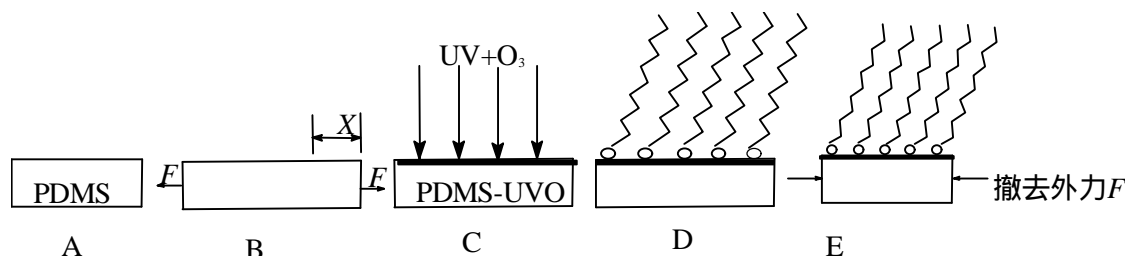
从表面上看, 他们所得到的结果与 Fang 的结果完全相反, 但由于 Fang 所用的羧酸尾端含有一个大的溴基团, 这样从分子结构上来说, 含奇数碳原子数的羧酸跟含偶数碳原子数的溴代羧酸类似。因此, 他们所得到的结果本质上是完全一致的, 也就是说碳链的奇偶性决定羧酸在 HOPG 表面成膜的结构, 即奇偶效应。目前, 只在二维空间中研究了碳链奇偶性对羧酸在表面的成膜影响, 对于三维空间中的奇偶效应还有待进一步的研究, 因为奇偶性不同的三维羧酸晶体表现出不同的多态结构。

1.3 末端基团间的特殊作用力

末端基团间的特殊相互作用力有时会增强 SAMs 的有序性, 这些作用力包括偶极作用和氢键等^[10]。偶极和氢键作用力在分子末端可以通过引入 $-\text{SO}_2$ 和 $-\text{NH}_2$ 等基团使分子间的作用力增强, 形成的 SAMs 更紧密有序。另外, 末端基团间的静电排斥力和空间位阻效应不利于 SAMs 的有序化, 比如季铵根离子的引入破坏了膜的有序性。

综上所述, 影响 SAMs 有序性的因素很多, 除了本文所列举的相互作用力之间的影响外, 还与制备的条件如温度、溶剂、基底表面本身的缺陷等有关。也可以通过人为改变其制备方法来改善膜的紧密度和有序性。最近, Genzer 等^[11]利用外加机械力的方法制备了排列更为紧密的 SAMs,

如图 4 所示, 将一种典型的弹性材料聚二甲基硅烷膜(PDMS)机械拉伸一定长度 ΔX , 然后用紫外/臭氧处理其表面, 使其羟基化, 采用气相沉积法将 $F(CF_2)_y(CH_2)_xSiCl_3$ 沉积在伸长的表面, 最后撤去所加的机械力, 使 PDMS 材料恢复到原来的大小。采用这样的处理方法使硅表面的羟基化更为充分, 所制得的 SAMs 排列更为紧密, 制备出迄今为止接触角最大的自组装膜, 而且可以改变不同的伸长比例来调节 SAMs 的紧密度。

图 4 外加机械力方法制备 SAMs 示意图^[11]Fig.4 Preparation Self-assembled monolayers with extra mechanical force^[11]

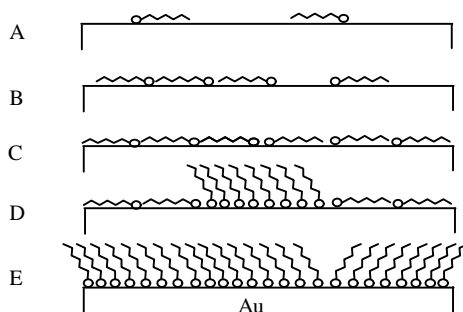
2 SAMs 的形成机理

由于一些传统的检测手段如 NMR 等无法直接用于二维 SAMs 结构的表征, 尤其是对其生长过程中的动态检测非常困难^[12], 大多数研究者都致力于研究 SAMs 的静态特性, 下面以硫醇在 Au 表面的 SAMs 为例, 阐述 SAMs 的生长动力学和形成机理研究的最新进展。

硫醇在 Au 表面的吸附生长过程可分为两步, 第一步为硫醇在 Au 表面的吸附过程, 其吸附速度与表面空位的数量成正比, 可用式(1)来表示, 其中 q 为表面覆盖率, t 表示时间, k 为生长速率。这与 Langmuir 吸附等温模型的动力学一致^[13,14]。

$$\frac{d\theta}{dt} = -k(1-q) \quad (1)$$

这一步非常快, 只需几分钟, 该步结束后, SAMs 膜的接触角已接近其极限值, 膜厚达到完全成膜后的 80%~90%。同时, 这一步的完成时间与硫醇的浓度密切相关, 1mmol/L 的硫醇在表面的吸附只需 1min, 而 1 μ mol/L 的硫醇则需 100min。该吸附过程是由组装分子的活性头基与基底的反应所控制的^[1]。

图 5 硫醇在金表面 SAMs 的形成机理示意图^[13]Fig.5 Scheme of self-assembly mechanism for alkanethiols on Au^[13]

第二步为硫醇的结晶化, 组装分子的长碳链从无序排列到有序化, 从而形成二维的晶体结构,

这一过程比较慢,一般要持续几至几十小时^[1]。结晶过程与分子链本身的有序性及分子链间的相互作用(包括范德华力、偶极作用等)有关。随着分子长碳链的增加,分子间的范德华力增大,硫醇的结晶过程也随之加快。

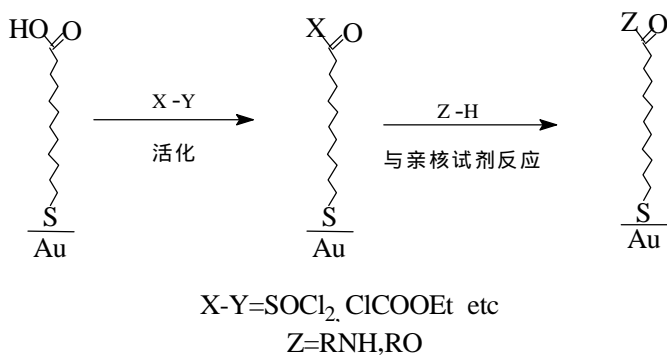
图 5 为 Poirier 等所提出的硫醇在 Au 表面自组装过程形成机理示意图^[13]。最初,少量硫醇吸附在 Au 表面,这时硫醇分子处于高活动性的晶格-气相;随着吸附在表面的硫醇分子的不断增加,表面达到饱和状态,形成低密度的固相;然后表面硫醇分子在侧向力的作用下结晶成核,形成高密度的固相;最后达到饱和。该生长模型是普适性的模型,它对气相和液相的分子自组装过程和不同碳链长度的硫醇自组装都适用。

3 SAMs 的表面化学反应

由于 SAMs 具有低缺陷、结构有序和化学稳定等特点,它是研究界面化学反应的理想模型^[15]。理论上一些常规的有机化学反应如亲核取代^[16]和氧化还原反应等都能在 SAMs 上进行。然而实际上,只有那些高转化率、高选择性的反应才适合在 SAMs 上进行,这主要是由于表面化学反应的纯化非常困难。一些可溶性污染物可以简单地通过表面清洗除去,而表面反应的副产物或未反应物则很难除去。当要进行一系列表面反应时,这一问题尤为突出,因为每一步反应的副产物最后都会聚集在一起。相对于表面待转化的官能团来说, SAMs 的表面化学反应中体相反应物大大过量,这在一定程度上可以提高反应的转化率。

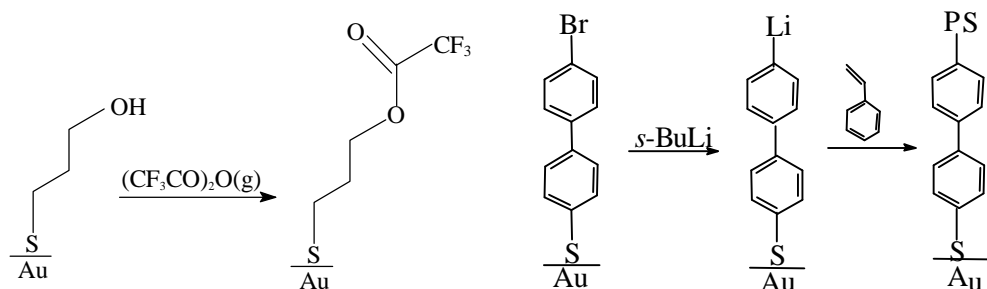
3.1 SAMs 的一些表面化学反应

以羧基为端头的 SAMs 可与气态的 SOCl_2 或 $\text{ClCOOCH}_2\text{CH}_3$ 反应生成酰氯,然后可与醇或胺等反应,即可进行官能团的转换:

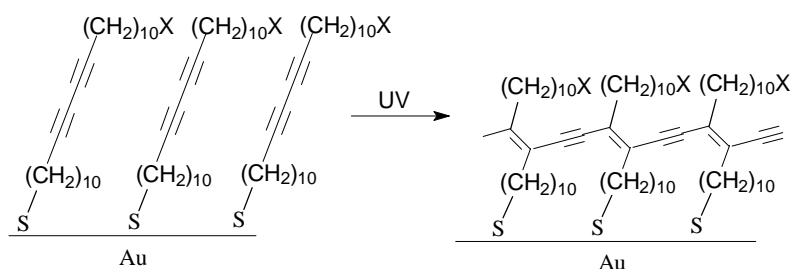


SAMs 表面反应的一个独特性质就是尾基与周围环境直接接触,可以在缺乏溶剂的条件下进行,这使得研究气相反应物与 SAMs 的反应成为可能。SAMs 与气态反应物的反应简化了反应工艺,降低成本,对工业应用具有强烈的吸引力。许多反应都能在气相条件下进行。SAMs 上的羟基和氨基可与氯甲基硅烷气体反应生成硅醚和硅氨;羟基可与气态的三氟乙酸酐反应定量地转化为三氟乙酸酯^[17];同样全氟丙酸酐和全氟丁酸酐也可与羟基反应,不过其转化率约为 80%。

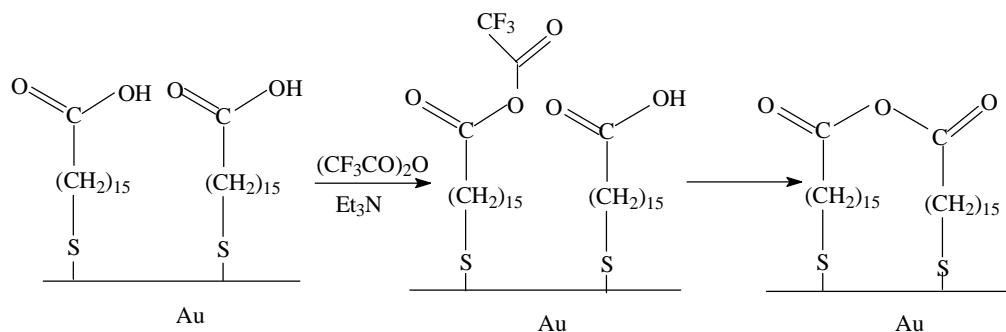
聚合物的分子自组装膜在化学传感器、非线性光学材料、减摩、抗磨、防腐等领域有良好的应用前景,所以聚合物在表面的生长一直是人们研究的焦点。最近, Ulman 等采用表面引发阴离子聚合的方法在 Au 表面制得了聚苯乙烯有序膜^[18]:



由于 SAMs 中两个相连分子间的距离很近, 所以分子链之间的反应就有可能发生, 这类反应的一个典型就是含有不饱和化学键的化合物之间的聚合反应。含有巯基的联乙炔可在 Au 表面形成 SAMs, 它在紫外光照射下可发生聚合反应, 甚至在相对粗糙的 Au 溶胶表面也可发生类似的反应^[19]:



除了聚合反应, 其它的一些反应也可在 SAMs 的相连分子间发生。16-巯基十六羧酸的 SAMs 可生成酸酐的结构, 先在 DMF(*N,N*-二甲基甲酰胺)溶液中在三乙醇胺存在的情况下与三氟乙酐反应, 形成混合的 SAMs, 然后相连的分子间发生缩合反应形成酸酐^[15]:



3.2 溶剂效应和空间位阻效应

由于官能团是固定在紧密排列的分子自组装膜上, 所以官能团的溶剂化以及 SAMs 表面反应物的浓度与液相化学反应有很大的区别, 特别是对于带电的表面。如果 SAMs 中含有易电离的官能团(如 COOH 、 PO_3H_2 、 NH_3^+ 等), 它们在极性溶剂下电离, 使表面电荷累积并在静电作用力下形成双层膜的结构^[20]。双层膜的存在使 SAMs 附近的 pH 与组装分子在溶液中的 pH 不同。一般来说, 在表面形成 SAMs 后, 酸性化合物的酸性变弱, 碱性化合物的碱性变弱, 这已被很多实验所证实(通过测定 SAMs 表面的 $\text{p}K_{1/2}$ 值)。除了双层膜的影响, 最初电离的分子间的静电作用力或者分子间的氢键作用力也会影响其 pH^[15]。

SAMs 反应的“空间位阻”效应包括两方面, 一方面与通常所说的空间位阻效应一致, 是指反应物中含有体积庞大的基团从而阻碍反应的进行; 另一方面是指待反应的官能团不在 SAMs 膜的

端头(即不在 ω 位置), 外界反应物与 SAMs 内官能团之间的接触被表面的有序膜所阻隔, 使得反应物必须穿透有机膜才能进行反应, 从而阻碍反应。当然, 如果待反应的官能团在 ω 位置, 可直接与反应物接触则有利于反应的进行。有的 SAMs 化学反应的速率比一般在常规液相或固相的反应快很多, 这是由于待反应的官能团平行有序的排列在膜的表面, 并具有良好的取向性所引起的。

Templeton 等^[21]研究了金溶胶表面膜的亲核反应, 他们发现进攻基团的大小和 SAMs 的空间效应对反应的速率有很大的影响。当反应物中含有体积较大的基团或表面膜的碳链较短时, 反应的速率会明显的降低。Stirling 等^[22]研究酯类化合物 SAMs 在碱催化下的水解反应。他们发现酯基如果被包埋在紧密排列的膜内时很难发生水解反应, 如 $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ 所形成的自组装膜; 相反, 当酯基在分子的端头, 如 $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{OCOCH}_3$ 所形成的自组装膜水解反应就容易得多。在该体系, 水解反应首先发生在表面膜的少量缺陷位置, 速度较慢, 随着反应的进行, 阻碍基团不断脱落、膜的缺陷不断长大, 反应的速度也加快。

4 展望

近十几年来, 分子自组装膜的研究已引起了化学、生物、物理和材料等领域广泛的关注, 已成为多学科交叉的研究领域。笔者认为虽然 SAMs 的研究已经取得一定的成果, 但距实际应用尚有很大距离, 尤其以下几个方面需要重点研究: (1) 拓宽现有的 SAMs 体系, 寻找性质稳定、成膜工艺简便易控制的新型自组装膜, 为 SAMs 在各领域的应用打下基础; (2) 进一步开发现代分析工具, 对各体系 SAMs 的构象、取向及形成机理等进行更为深入的研究; (3) 研究各活性基团间的竞争吸附关系, 是否可能形成两个活性基团都与基底结合的半圆弧结构, 这与基底和活性基头的结合能力、分子链间的相互作用等有何关系; 并从熵变热力学的角度研究 SAMs 的形成过程为什么是自发的, 这与生物体内的自组织过程存在何种联系; (4) 将分子自组装技术从二维发展到三维空间, 制备有机-无机复合的结构有序的体相块状材料。

参考文献

- [1] Ulman A. Chem. Rev., 1996, 96(4):1533~1554.
- [2] Andres R P, Bielefel J D, Henderson J I et al. Science, 1996, 273:1690~1693.
- [3] Tao Y T. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115(10):4350~4358.
- [4] Wang R W, Wunder S L. J. Phys. Chem. B, 2001, 105(1):173~181.
- [5] Rong H T, Frey S, Yang Y J et al. Langmuir, 2001, 17(5):1582~1593.
- [6] Alexander Y F, Thomas J M. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121(51):12184~12185.
- [7] Badia A, Lennox R B, Reven L. Acc.Chem. Res., 2000, 33(7):475~481.
- [8] Fang H B, Giancarlo L C, Flynn G W J. Phys. Chem. B, 1998, 102(38):7421~7424.
- [9] Hibino M, Sumi A, Tsuchiya H et al. Phys. Chem. B, 1998, 102(23):4544~4547.
- [10] Kang J F, Liao S, Jordan R et al. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120(38):9662~9667.
- [11] Genzer J, Efimenko K. Science, 2000, 290(5499):2130~2133.
- [12] Giancarlo L C, Flynn G W. Chem. Res., 2000, 33(7):491~501.
- [13] Poirier G E, Pylant E D. Science, 1996, (272):1145~1148.
- [14] Berger R, Delamarche E, Lang H P et al. Science, 276 (5321): 2021~2024.
- [15] Chechik B V, Crooks R M, Stirling J M. Adv. Mater., 2000 (16):1161~1170.
- [16] Fryxell G E, Rieke P C, Wood L L et al. Langmuir, 1996, 12(21):5064~5075.
- [17] Hutt D A, Leggett G J. Langmuir, 1997, 13(10):2740~2748.
- [18] Jordan R, Ulman A, Kang J F et al. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121(5):1016~1022.
- [19] Mowery M D, Menzel H, Cai M et al. Langmuir, 1998, 14(19):5594~5602.
- [20] White H S, Peterson J D, Cui Q Z et al. J. Phys. Chem. B, 1998, 102(16):2930~2934.
- [21] Templeton A C, Hostetler M J, Kraft C T et al. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120(8):1906~1911.
- [22] Schönherr H, Chechik B V, Stirling C J M et al. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122(15):3679~3687.