[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201704061

www.whxb.pku.edu.cn

顺式烯二炔的表面选择性合成

吴 凯

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

Selective Synthesis of *cis*-Enediyne on Surface

WU Kai

(College of Chemistry and Molecular Engineering of Peking University, Beijing, 100871, P. R. China)

自上世纪八十年代以来, 顺式烯二炔型化合物因其具备抗癌药物作用而存在巨大的潜在应用价值, 吸引了有机合成领域的广泛关注和研究^{1,2}。然而, 由于炔烃具有众多的反应路径, 传统的溶液有机反应通常难以实现对顺式烯二炔的高选择性合成, 而且不可避免地需要利用多种复杂的反应物和催化剂。即便在近年来借助扫描隧道显微镜(STM)等研究而迅速发展的表面合成领域, 调控顺式烯二炔这类多聚非对称性产物的反应路径依然是一大挑战。目前为止, 二维表面限域方法也仅仅实现了对具备热稳定性的二聚物或高对称性物种的合成调控³, 对结构更复杂且热稳定性不足的产物合成尚未见报道。

最近中国科学技术大学朱俊发教授课题组与武晓君教授课题组合作, 首次在 Ag(111) 表面选择性地合成了顺式烯二炔型化合物, 相关结果发表在 *Angewandte Chemie International Edition* 杂志上⁴。为了解决在金属表面顺式烯二炔形成之后容易进一步发生取代或加成反应的问题, 他们提出了一种独特的氢键保护机制。通过在末端炔烃类前驱体分子上引入溴取代基, 在反应过程中随着

C—Br 键的断裂, 表面吸附的溴原子通过溴氢键的作用, 使反应生成的顺式烯二炔化合物聚集成有序的密堆岛屿。这些密堆岛屿对顺式烯二炔的进一步加成或取代反应带来了强大的空间位阻, 从而使炔烃反应停留在这一步, 因此得到了高产率的顺式烯二炔。

研究人员为了进一步验证该调制机理, 做了一系列的对比实验和基于密度泛函理论(DFT)的反应能垒计算。结果显示, 没有卤素取代基的前驱体分子发生表面聚合反应之后, 并未出现任何一种炔基多聚物的高选择性, 这是因为缺乏卤氢键的作用, 反应产物无法有效聚集成密堆岛屿; DFT 计算同样揭示了密堆岛屿对提高顺式烯二炔加成反应的能垒具有非常显著的效果。同时, 他们通过其他一些控制实验研究了这种特殊的保护机制的强度和稳定性: 在更高温度 520 K 的 Ag(111) 单晶表面, 密堆岛屿的保护机制会被打破, 致使顺式烯二炔的产率明显下降; 在低浓度的情况下, 更小的有序密堆岛屿会让顺式烯二炔的进一步反应变得容易, 也造成其产率的降低。

这一研究成果不仅提供了一条合成顺式烯二

炔型化合物的新方法，而且更重要的是，文中提出的利用产物分子间的氢键作用保护产物的独特机制，势必对以后的表面合成领域带来全新的启示。

References

- (1) Jones, G. B.; Wright, J. M.; Plourde, G. W.; Hynd, G.; Huber, R. S.; Mathews, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1937.
doi: 10.1021/ja993766b
- (2) Basak, A.; Mandal, S.; Bag, S. S. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4077.
doi: 10.1021/cr020069k
- (3) Klappenberger, F.; Zhang, Y. Q.; Bjork, J.; Klyatskaya, S.; Ruben M.; Barth, J. V. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2140.
doi: 10.1021/ja00222a077
- (4) Wang, T.; Lv, H. F.; Fan, Q. T.; Feng, L.; Wu, X. J.; Zhu, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, doi: 10.1002/anie.201701142