[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201704063

www.whxb.pku.edu.cn

自组装策略调控表面反应

刘忠范

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

Steering On-Surface Reactions with Self-Assembly Strategy

LIU Zhong-Fan

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

表面反应,即在固体表面发生的化学反应,一直是化学学科的研究焦点。近年来,人们借助扫描隧道显微镜(STM)等表面分析技术,在表面上成功实现大量的有机反应如 Ullmann 偶联¹、Glaser 偶联²和 Bergman 环化³等。

表面反应涉及到固体表面结构和反应分子本征性质,就像一个硬币的两个方面。固体表面具有催化活性的增原子、表面平台和台阶、表面限域和晶格诱导效应等⁴⁻⁷均可对表面反应进行有效调控,这实际上是调变了 Arrhenius 公式中的反应能垒。然而,人们常忽视分子自身的排列方式和相互作用对表面反应的影响,即调变 Arrhenius 公式中的指前因子。后者的相关研究在文献中鲜见报道。

最近北京大学吴凯教授课题组发现,分子自组装可以精确调控表面反应,相关结果发表在

Angewandte Chemie International Edition 杂志上⁸。利用 STM 技术,他们研究了 Au(111)表面上 4,4'-二(2,6-双氟代吡啶-4-基)-1,1':4',1''-三联苯分子的自组装及其对表面反应的调控。研究发现,当表面升温至 520 K 以上时,分子会发生两个通道的反应,即脱氢环化反应和脱氟偶联反应。脱氢环化反应产物共有 4 种同分异构体,每种同分异构体又包含 2 种表面手性异构体;脱氟偶联反应则包含 2 种表面构象异构体。快速升温造成分子在表面混乱排列时,两个反应通道的所有 10 种可能反应产物都被实验观测到。若缓慢升温,分子在反应前先自组装成有序结构,更高温度反应时只形成脱氢环化反应通道的 2 种产物,而脱氟偶联反应通道被彻底切断。通过监控分子自组装结构在反应过程中的演变,他们确认处于自组装体中的反应物分子原位发生反应。反应分子的自组装

导致了产物分布的窄化和反应选择性的提高。这一研究不仅开启了分子自组装调控表面反应的先河,更为表面反应的调控提供了新思路。该研究是与中国科学技术大学邵翔教授,美国普渡大学廖佩琳教授和丹麦奥胡斯大学 iNano 中心 Kurt Gothelf 教授合作完成的。

References

- (1) Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Mullen, K.; Fasel, R. *Nature* **2010**, *466*, 470. doi: 10.1038/nature09211
- (2) Liu, J.; Chen, Q.; Xiao, L.; Shang, J.; Zhou, X.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Shao, X.; Li, J.; Chen, W.; Xu, G. Q.; Tang, H.; Zhao, D.; Wu, K. *ACS Nano* **2015**, *9*, 6305. doi: 10.1021/acs.nano.5b01803
- (3) Sun, Q.; Zhang, C.; Li, Z.; Kong, H.; Tan, Q.; Hu, A.; Xu, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8448. doi: 10.1021/ja404039t
- (4) Björk, J.; Hanke, F.; Stafström, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5768. doi: 10.1021/ja400304b
- (5) Bieri, M.; Nguyen, M. T.; Gröning, O.; Cai, J.; Treier, M.; Ait-Mansour, K.; Ruffieux, P.; Pignedoli, C. A.; Passerone, D.; Kastler, M.; Müllen, K.; Fasel, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16669. doi: 10.1021/ja107947z
- (6) Adisoejoso, J.; Lin, T.; Shang, X. S.; Shi, K. J.; Gupta, A.; Liu, P. N.; Lin, N. *Chem. Euro. J.* **2014**, *20*, 4111. doi: 10.1002/chem.201304443
- (7) Lipton-Duffin, J. A.; Ivasenko, O.; Perepichka, D. F.; Rosei, F. *Small* **2009**, *5*, 592. doi: 10.1002/sml.200801943
- (8) Chen, Q. W.; Cramer, J. R.; Liu, J.; Jin, X.; Liao, P. L.; Shao, X.; Gothelf, K. V.; Wu, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, doi: 10.1002/anie.201700745