上海高研院在表面乌尔曼反应调控机制研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/13917.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！

表面合成反应是利用界面金属原子的活性，通过“ 自下而上 ”的方法构筑功能化的纳米结构，从而实现传统溶液法难以制备的大尺寸共轭分子体系等。近年来，学界利用表面Ullmann耦合反应构筑低维结构已取得重要进展，如石墨烯纳米带的可控制备与新奇的物理性质发现等。然而，表面Ullmann反应的内在反应机理还没有被系统地建立起来，如前驱体结构效应、表面限域效应、自组装策略的调控效应、有机金属中间体的影响等。基于此，相关的机理研究具有重要意义。近日，中国科学院上海高等研究院上海光源科学中心研究员宋飞团队在表面Ullmann精准调控研究中取得进展，相关研究成果以*Identifying the convergent reaction path from predesigned assembled structures: Dissymmetrical dehalogenation of Br2Py on Ag(111)*为题，发表在*Nano Research*上。博士生胡金平为论文第一作者。

不同于此前
文献报道中自组装策略
可以调控表面Ullmann反应路径，该研究发现，
Br_2
Py(2,7-Dibromopyrene)在Ag(111)表面上的Ullmann耦合反应路径是唯一的。无论预构筑的组装结构如何新奇独特，经过热催化激发非对称性脱溴反应后，均被诱导到brick-wall构型的有机金属二聚体；进一步的加热，得到长程有序的有机金属链；最后，得到高度有序的纳米带。此反应路径背后的物理化学机制可以解释为：组装纳米结构之间的弱相互作用（hydrogen bonding和halogen bonding）无法主导反应路径，而Br_2Py前驱体分子两端的溴原子脱掉后，金属-碳和碳-碳共价键形成，强的共价作用力轻松碾压弱的分子间相互作用力，从而主导了整个Ullmann偶联反应路径。

在前期工作中，该团队还率先在国际上报道了基于半金属Bi界面的Ullmann偶联与可控反应，得到了Bi参与的中间体和一维纳米链，引发广泛关注。相关研究成果见*Scientific Reports*, 2021, 11, 3414。

该研究获得了国家自然科学基金委、国家重点研发计划的资助以及上海光源20U线站等的支持。

论文链接

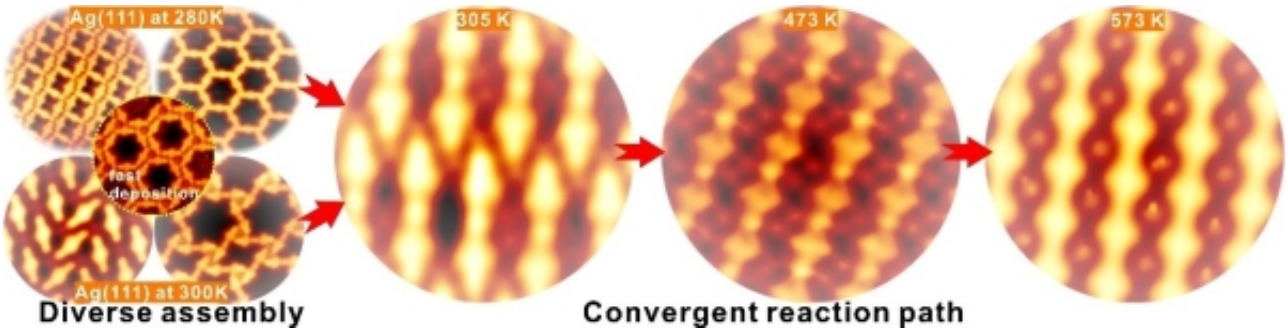


图1.自组装结构归一到相同的反应路径

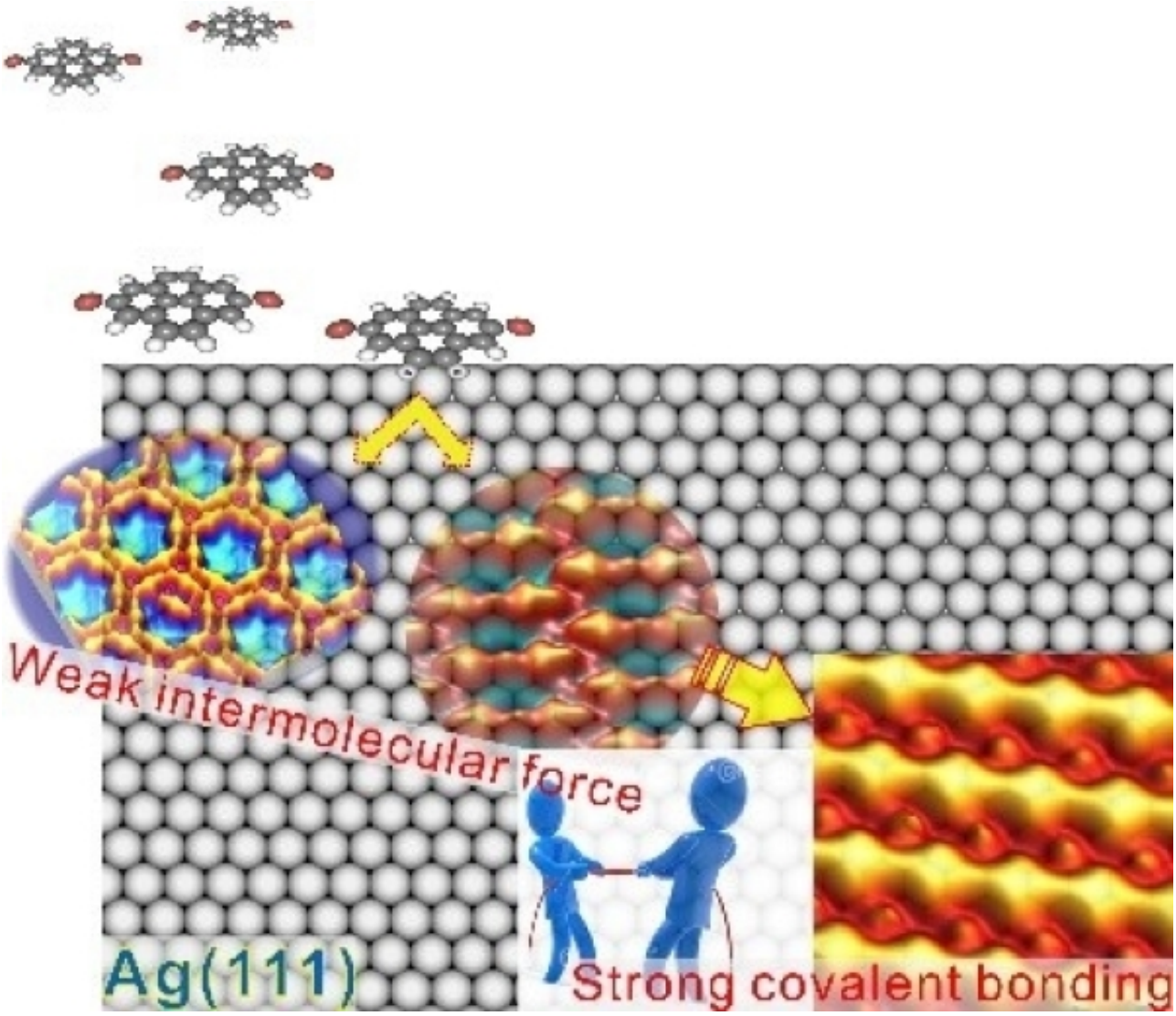


图2.表面反应机制探究

研究团队单位：上海高等研究院

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转发