

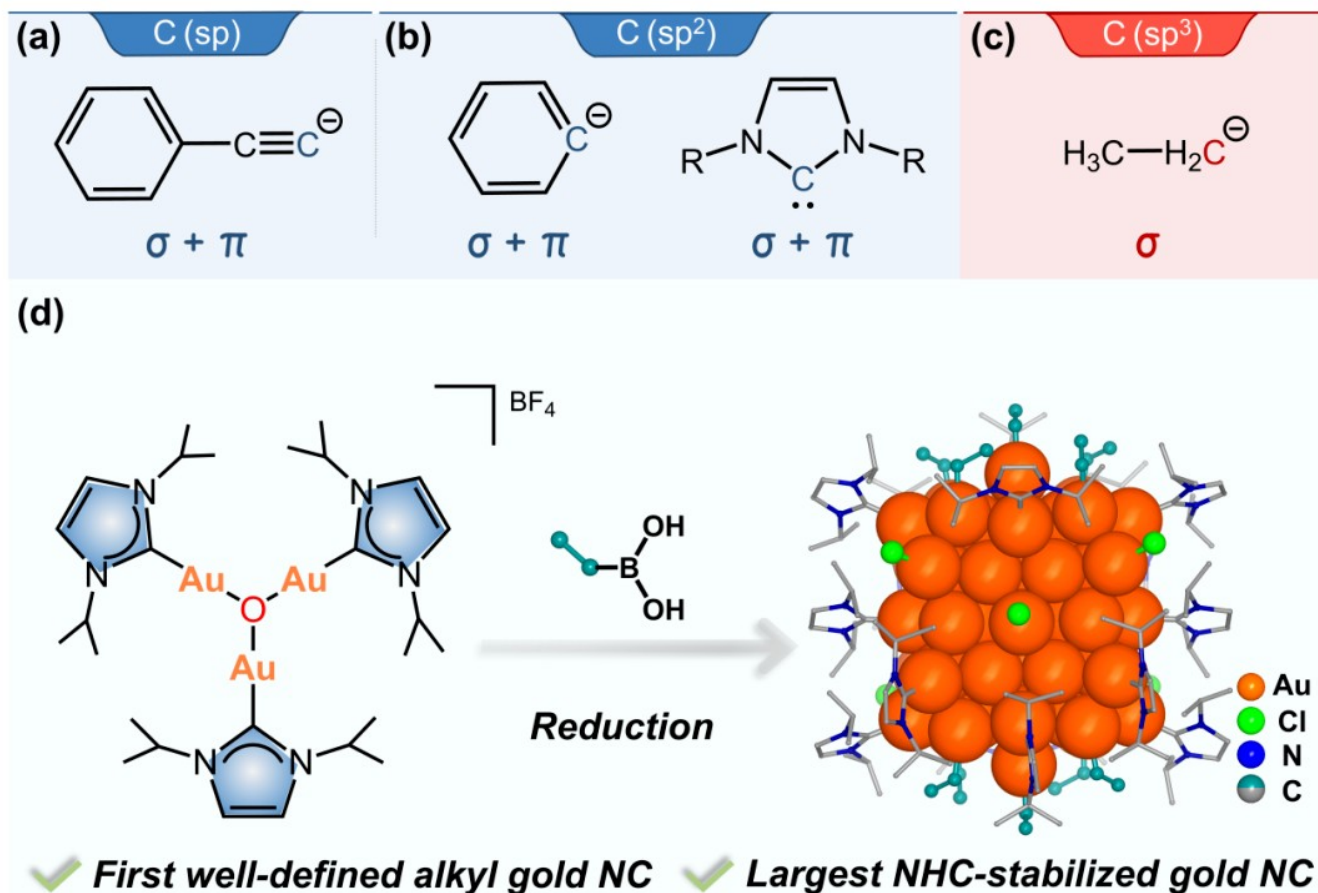
首例原子级精确烷基金纳米团簇成功合成

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/41070.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！

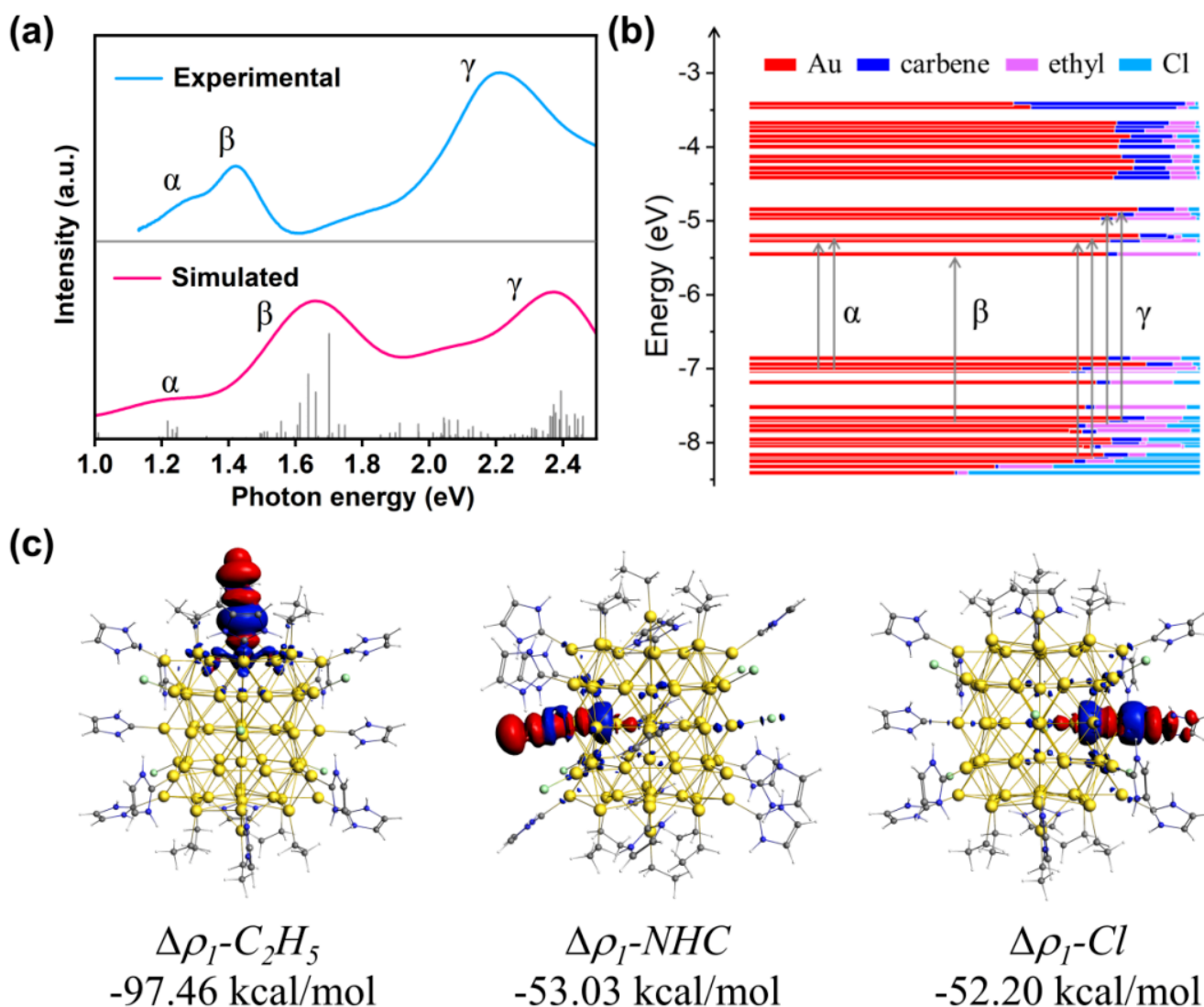
首例原子级精确烷基金纳米团簇成功合成。在国家自然科学基金、广东省基础与应用基础研究重大项目等资助下，暨南大学化学与材料学院教授吴涛/袁尚富团队与湖南大学副教授管宗杰团队合作，成功合成了首例原子级精确的氮杂环卡宾（NHC）保护烷基金纳米团簇。相关成果发表于《德国应用化学》（Angewandte Chemie International Edition）。



(a-c) 常见的碳基配体；(d) Au₆₄团簇的合成路线图。研究团队供图，下同

金-碳配合物是碳基催化转化反应的重要前体或关键中间体，广泛用于炔烃、烯烃及烷烃的多样化转化。然而，金催化碳基转化的真实活性中心长期存在争议——催化过程究竟由Au(I)/Au(III)氧化还原循环驱动，还是由Au(0)物种主导，难以厘清。金纳米颗粒复杂的表面与界面结构为活性位点识别和原子级机理研究带来巨大挑战，亟需结构精确的金(0)-碳配合物作为催化模型。

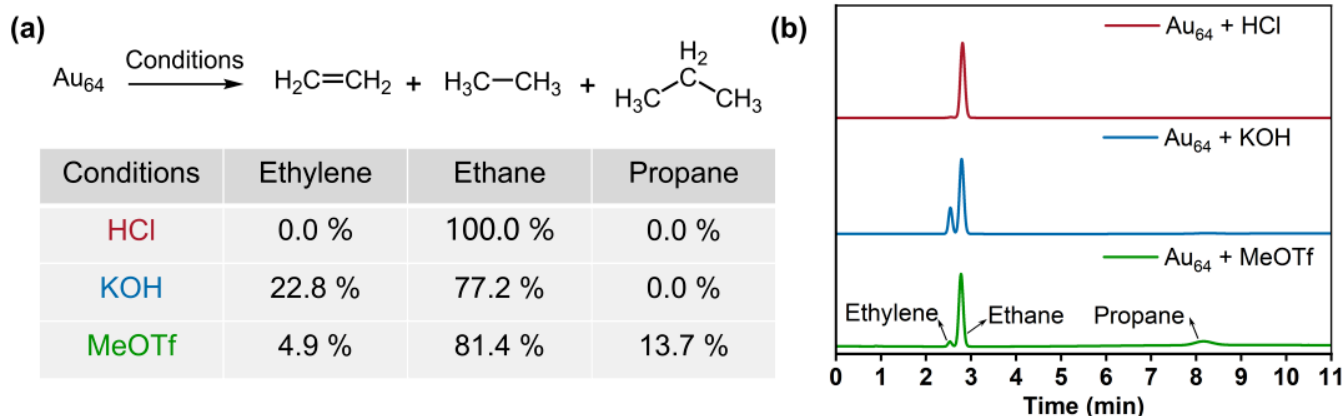
配体保护的金纳米团簇是理解上述催化机制的理想体系。碳基配体主要包括C(sp)炔基、C(sp²)氮杂环卡宾与芳基，以及C(sp³)烷基三类。目前，前两类配体保护的金团簇已有广泛研究，但迄今尚无C(sp³)烷基配体保护金团簇的报道。烷基-金配合物的合成是有机金属化学的难点，传统烷基化试剂（如有机锂、格氏试剂）反应活性过高，条件苛刻且易副反应。然而，烷基-金物种是β-氢消除、C(sp³)-C(sp³)交叉偶联等经典反应的关键活性中间体，具有重要研究价值。由于缺乏原子级精确模型体系，Au(0)表面Au-烷基键的活化规律及β-氢消除机制长期缺乏直接实验证据，严重制约了金催化机理的认识。



DFT计算分析Au₆₄团簇前线分子轨道、吸收光谱和配体与金的相互作用。针对上述问题，研究团队提出碱介导烷基硼酸烷基化策略，成功制备并解析了首例烷基配位金纳米团簇[Au₆₄(NH₂SiPr)₁₄Et₁₀Cl₆][BF₄]₂（简称Au₆₄），该团簇也是目前NHC稳定的最大金团簇。TDDFT理论模拟光谱在峰形和峰位上与实验观测高度吻合，在550 nm、875 nm和1020 nm处呈现三处特征吸收带。Kohn-Sham分子轨道能级图显示，Au₆₄的价带轨道主要由金原子贡献，配体参与度较低。EDA-NOCV分析表明，三种配体与金核心的主要轨道相互作用均为配体→Au的σ给电子作用，总稳定化能分别为：乙基-97.46 kcal/mol（74%），NHC-53.03 kcal/mol（64%），氯-52.20 kcal/mol（63%）；此外，NHC配体与金核心之间存在中等强度的π反馈作用。

值得关注的是，Au₆₄表面配位活化的乙基表现出显著的环境响应性和多样化反应性。该团簇在

常规环境甚至弱酸 (HOAc) 中均非常稳定, 但在强酸 (HCl) 中, 乙基发生质子化, 完全生成乙烷; 在强碱 (KOH) 中, 则同时启动质子化与 β -氢消除两条路径, 分别生成乙烷 (77.2%) 和乙烯 (22.8%), 这直接证实了 Au(0) 位点可诱导表面烷基发生 β -氢消除。当加入强亲电试剂 MeOTf 时, 除乙烷和乙烯外, 还检测到交叉偶联产物丙烷 (13.7%), 证明 Au(0) 界面还能介导 C(sp³)-C(sp³) 偶联; 而弱亲电试剂 (如 MeI) 无法反应, 表明乙基与金结合较强、亲核能力较弱。



Au₆₄在不同反应条件下的反应性以及生成的气体物种。该研究通过温和碱介导策略合成了首例乙基保护Au₆₄团簇 (迄今最大NHC稳定金簇), 阐明了乙基端式配位、碳负电性及 σ 给电子成键特征。尤为重要的是, 首次直接观测到 Au(0) 位点上的烷基 β -氢消除, 证实了零价金在活化和偶联中的关键作用, 为金催化机理提供了原子级层面的新见解。(来源: 中国科学报 朱汉斌)

相关论文信息: <https://doi.org/10.1002/anie.1140887>

作者: 吴涛等 来源: 《德国应用化学》

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](https://www.iikx.com)转发