表面在位化学与液相化学反应的关联和差别

张俊杰, 仲启刚, 牛凯丰, 吉鹏辉, 李雪超, 郝争明, 宋璐莹, 王丽娜, 韩洋洋, 杨标, 孙科伟, 李青, 张海明, 迟力峰*

苏州大学功能纳米与软物质研究院, 江苏省碳基功能材料与器件高技术研究重点实验室, 苏州 215123

*通讯作者, E-mail: chilf@suda.edu.cn

收稿日期: 2018-09-20; 接受日期: 2018-10-17; 网络版发表日期: 2019-01-18

摘要 作为一门化学与物理交叉的新兴学科, 表面在位化学(on-surface chemistry)自诞生以来一直处于表面科学的研究前沿. 表面在位化学反应既依托于传统溶液反应, 又与传统液相化学反应有着明显的区别. 传统溶液反应中的诸多经验、理论在表面在位化学反应中依旧适用, 很多经典的溶液反应也能在表面上得以实现. 然而, 利用表面限域效应可以引发一系列在传统溶液反应中难以实现的, 具有高精度、高选择性的化学反应, 这使得表面在位化学在功能性大分子设计、合成化学以及新材料制备中显示出十分诱人的潜能. 本文总结了一些具有代表性的表面在位化学反应, 通过比较其与传统溶液反应路径和产物上的差别, 归纳了表面在位化学的特点, 并对这种“新型”反应手段未来将会面临的机遇与挑战做出展望.

关键词 表面在位化学反应, 常规化学反应, 扫描隧道显微镜, 原子力显微镜, DFT理论计算

1 引言

人类的发展史也是化学学科的进步史. 从古代的金属冶炼、火药制造到如今复合材料的制备、靶向药物的研发, 化学在人类生产生活中一直扮演着非常重要的角色, 并在不断地创新和发展. 新的化学合成技术和化学制备技术总是在原有技术中孕育而出, 由此更迭换代, 可谓“芳林新叶催陈叶, 流水前波让后波”. 诺贝尔化学奖得主——野依良治曾提出: 未来化学的发展要求是对合成化学反应的精准性控制. 而表面在位化学则为突破传统化学合成限制的“精准合成”提供了一条可能的途径.

表面在位化学又称表面在位共价反应(on-surface covalent reaction)或表面在位合成(on-surface synth-

esis), 它的提出仅有10年, 是一门新兴学科, 也是表面科学特别是表面化学研究的热点领域^[1]. 传统液相反应一般在容器中进行, 而表面在位化学却主要在金属、金属氧化物等材料的表面实现分子间或分子内的化学反应, 并且通过扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)、原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)等表面表征手段予以直接结构表征^[2,3]. 表面在位化学与传统溶液化学的主要区别有如下8点. (1) 传统溶液化学中, 反应的催化剂、生成物、产物一般存在于同一液相中, 催化剂以金属络合物的形式均匀分散在反应介质中, 属于均相反应; 而在异相反应中, 催化剂则是固定的. 在表面在位化学反应中, 反应物以特殊的吸附位吸附在金属表面所处的二维空间中, 如果金属表面作为催化剂催化反应的发生,

引用格式: Zhang J, Zhong Q, Niu K, Ji P, Li X, Hao Z, Song L, Wang L, Han Y, Yang B, Sun K, Li Q, Zhang H, Chi L. Association and differences between on-surface chemistry and solution chemistry. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 410–440, doi: [10.1360/N032018-00212](https://doi.org/10.1360/N032018-00212)

那么这些反应具有异相反应所拥有的一系列特征, 如固定的催化剂、催化剂的循环利用等; 然而, 反应物、催化剂(如金属表面上自身的原子或外来原子)、产物共存于二维空间这一点却体现出了均相反应才有的特性^[4]. (2) 传统溶液反应中, 分子在三维空间基本都不受束缚地任意运动, 自由度大. 在表面上, 分子被限制在一维沟道或二维平面中, 使得其反应路径、反应机理与在溶液中迥然不同^[5,6]. (3) 传统溶液反应中, 反应物反应速率快, 宏观上很难直接观察到中间产物的生成. 表面在位化学反应借助扫描隧道显微镜精准的成像功能和强大的谱学功能, 以及非接触式原子力显微镜在原子水平上“看”化学键的功能, 能够观测到反应的中间产物, 使得研究者对整个反应的路线和背后的机理有更加直观的认识^[7-9]. (4) 传统溶液化学对固定反应体系(固定的反应物、固定的催化剂等)有着自身反应活性的限制. 表面在位化学依靠表面的特性可以影响反应的进程, 如改变同一金属的不同晶面、改变晶面的不同重构形式甚至可以通过改变分子在表面的不同组装形式来影响反应的路径^[10]. (5) 通过预先精确设计好的前驱体, 研究者能够在表面上合成传统溶液反应中难以实现的、具有原子级精度的低维材料, 且能够对其的物理、化学性质进行表征, 石墨烯纳米带是其中的典型代表^[11]. (6) 传统溶液反应为了提高反应速度、使反应更加充分, 一般需要合适的溶剂参与来分散反应物. 表面在位化学反应除了少部分在固液界面上发生, 大多数在超高真空环境下进行. 超高真空环境中去除溶液媒介和反应空间内干扰性气体(氧气、一氧化碳等)的影响, 不仅有利于反应的直接发生, 更促进了对反应产物的精准分析^[12]. (7) 除了 STM 和 AFM 外, 还有很多精细的表征手段能够对表面在位化学反应过程中的分子状态变化进行分析. 例如, X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)^[13]、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)^[14]等. 这些表征手段能够系统地探究反应中原子的价态变化、电荷转移、键的生成和断裂^[15], 并可以进行分子反应动力学研究^[16]等一系列相关探索, 有助于高效催化剂的设计、生成物产率和选择性的提高. (8) 相对于传统溶液化学以产物为导向进行的催化剂与合成路线的设计^[17,18], 表面在位化学反应还可以通过理论计算的辅助, 对新型未知反应中能量的变化和路径的选择做出预测与模拟, 从

而避免了前期重复繁琐的探索性实验^[19-21]. 本文总结了一些反应的具体例子, 来展示同一类型的反应物在传统溶液反应中和在表面在位化学反应中的不同行为, 以求让读者“窥一斑而知全豹”, 更多地了解表面在位化学这个方兴未艾的领域.

2 常规化学反应和表面在位化学反应的对比

2.1 碳(C)原子参与的化学反应

2.1.1 碳氢单键(C(sp³)-H键)参与的反应

碳氢键, 尤其是 C(sp³)-H 键直接功能化的研究是有机合成化学中的一个研究热点^[22]. 从化工工业的角度来说, 烷烃(饱和碳氢化合物, 分子骨架中只含有碳碳单键和碳氢单键)是大自然中储量丰富并且容易获取的化工原料. 但是烷烃目前在工业生产中主要用于燃烧取热, 大大限制了其在其他领域的应用^[23]. 从合成化学方面来讲, C(sp³)-H 键广泛存在于大自然的有机物中, 实现对它的直接功能化对制药工程、材料制造等方面都有巨大的推动作用^[24]. 但是, 由于 C(sp³)-H 键的键能高、极性小, 导致其化学性质不活泼, 对其高效、高选择性地活化非常困难, 所以在合成化学中烷烃一般仅作为溶剂被使用^[25-28]. 以下总结了传统溶液化学中活化 C(sp³)-H 键的一些工作, 通过与表面在位化学领域中活化 C(sp³)-H 键的反应进行对比, 来了解其中的差异.

(1) 无金属原子参与的 C(sp³)-H 键活化

超强酸(superacid)参与的 C(sp³)-H 键活化. 超强酸是比传统无机酸的酸性更强的酸, 一般由几种化合物混合而成. 比较常见的有氟锑酸(fluoroantimonic acid, 由氟化氢(HF)与五氟化锑(SbF₅)混合反应而成), 它的酸性强度比无水硫酸(100%)强约一亿倍. 超强酸不但能溶解蜡烛, 并且能够让烷烃发生脱氢生成碳正离子, 这是用普通无机酸难以实现的. 例如, 在超强酸溶液中甲烷可以发生脱氢反应生成 CH₃⁺ 离子(图1). 对于饱和烃类 C_nH_{2n+2}, 在 n ≥ 4 时还会有异构化反应发生, 如正戊烷在超强酸溶液中可以发生异构化反应生成异戊烷^[29-31].

卤代反应. 烷烃与卤素在高温或光照情况下, 会发生取代反应, 生成卤代烷烃. 卤代烷烃是工业中重要的原料, 不仅本身可以作为灭火剂、制冷剂或溶剂, 而且

图1 甲烷(其他烷烃)在超强酸中生成 CH_3^+ (相应的碳正离子)的反应路径图^[31]

Figure 1 Reaction pathways of transforming methane (other alkanes) into CH_3^+ (corresponding alkylcarbonium ions) in super acid ^[31].

可以用于后续的制醇、制胺。生成卤代烷烃的反应既能在气态环境下进行, 也能在溶液中通过光照发生。但是, 一般来说烷烃的卤代反应选择性较差, 如在光照情况下甲烷与氯气发生反应, 会生成一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯甲烷等各种产物^[32,33]。

氧化反应。在化工工业中会使用一些特定的催化剂氧化烷烃, 生成具有高附加值的化工原料, 如醇、醛等, 但是这些反应脱离了传统溶液反应的范畴^[34-37]。在传统溶液反应中也存在着把 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 键转化成为 C-OH 键的例子。早前, 全氟-顺式-2,3-二烷基氧氮环丙烷类化合物就被发现是非常稳定的氧化剂, 这类化合物可以氧化烷烃, 生成相应的醇^[38-40]。这类反应优先发生在叔碳原子上生成单一羟基, 但是在反应过程中该类催化剂会把醇过度氧化生成副产物酮, 所以反应的选择性较差且产率不高(图2)。除此以外, XeO_3 、 XeF_2 等化合物溶于水生成氙的含氧化物能够氧化苯、环烷烃甚至甲烷^[41]。

去质子化反应。在370 K时, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 水溶液能够产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 离子, 其能使甲烷或乙烷脱去一个氢原子形成烷基自由基 $\text{R}^{\cdot}$, 并且 $\text{R}^{\cdot}$ 能够与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 离子生成 ROSO_3^- , 再通入CO能够生成 RCOOH ^[42]。在含有嘧啶并[5,4-g]蝶啶氮氧化物存在的氯仿溶液中加入环烷烃, 在紫外光的照射下可以生成相应的氧化产物, 但是此过程会伴有含氯副产物的生成。例如, 在含有嘧啶并[5,4-g]蝶啶氮氧化物存在的氯仿溶液中加入环己烷, 用波长 $>355\text{ nm}$ 的紫外光照射之后会产生环己烷自由基中间物, 继而引发环己醇、环己酮、氯代环己烷以及六氯

图2 全氟-顺式-2,3-二烷基氧氮环丙烷类化合物催化氧化不同烷烃的反应方程式以及具体的反应示例^[38]

Figure 2 Representative reactions of perfluoro-*cis*-2,3-dialkylloxaziridines and alkanes ^[38].

乙烷的生成^[43]。

(2) 金属和金属氧化物参与的 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 键活化

通过金属或金属氧化物来催化烷烃生成具有高附加值的化工产品一直是石油化工工业中非常重要的研究部分。这些过渡金属催化剂广泛应用于烷烃以及芳香烃的氧化、脱氢、热裂解、异构化等过程^[44,45]。最早用过渡金属催化剂催化烷烃的例子可以追溯到19世纪末期^[46,47], 到了20世纪60年代, 人们发现用含磷金属络合物或含氮金属络合物可以成功地实现 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 键的环金属化, 这些发现成功地推动了金属作用下活化 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 键的研究^[48]。其后, 钨^[49]、钇^[50]、钴^[51,52]、铱^[53]、钛^[54]等高价态的金属络合物相继被发现能够催化烷烃。随后又发展出了低价态的金属络合物来催化烷烃以及芳香烃^[55-58]。在溶液中, 烷烃一般会发生氢原子被其他原子置换的反应, 这种反应多数是在金属催化剂的作用下先发生氧化加成生成 C-M-H 中间产

物,再经历后续不同反应.以下是一些典型的在溶液中使用金属催化剂实现 $C(sp^3)-H$ 键活化的例子.

H-D交换反应.这类反应一般发生在烷烃和 D_2 之间,也可能发生在氘代烷烃和非氘代烷烃之间、烷烃和其他氘代无机物之间、烷烃和氘代有机物之间,甚至能够在同一个分子的不同基团之间发生H-D交换.例如, D_2 和烷烃在催化剂的作用下,可以生成相应的氘代烷烃和HD(图3)^[59].

烷烃、烷基的脱氢反应.通过过渡金属化合物的作用,烷基中的 σ 键可以转化成为 π 键,烷烃从原来的饱和烃生成烯烃类不饱和烃.实际上,一些过渡金属化合物能够攫取烷烃 $C(sp^3)-H$ 键上的氢原子使烷烃变成烯烃类物质并且产生氢气,其中还包括环烷烃生成环烯烃的反应^[60-62].但是在这些反应中,反应的选择性并不尽如人意^[63,64].

(3) 表面在位化学中活化 $C(sp^3)-H$ 键的工作

表面在位化学的兴起为有机合成以及新材料制备另辟蹊径.传统上被认为是化学惰性的过渡金属,被发现其表面原子对特定的反应有较强的化学催化活性和较高的反应选择性.例如,金作为一种化学性质非常稳定的金属,在大自然中一般以单质的形式存在.但是,很多工作表明金原子可以作为一些特定反应的催化剂,通过金原子的催化可以促进C-O键、C-N键的生成^[65-67].

本课题组^[68]在2011年报道了在Au(110)-(1×3)重构表面于温和的条件下高选择性地活化直链烷烃(正三十二烷)端甲基以及次端基的 $C(sp^3)-H$ 键,随后与相邻的分子发生 $C(sp^3)-C(sp^3)$ 键偶联反应,最终形成一维链状聚合物(图4).这是首次报道在温和条件下用过渡金属单晶表面直接活化烷烃 $C(sp^3)-H$ 键实现聚合反应的例子.直链烷烃在Au(110)-(1×3)重构表面发生的这一反应,与溶液中存在显著的区别,主要包括如下:
(i) 反应条件温和,不需要高温、高压、强酸碱性等严苛环境.传统溶液中如果要直接活化 $C(sp^3)-H$ 键需要借助强酸、强碱、强氧化剂或制备复杂的过渡金属催化剂,而此反应只需把分子沉积到Au(110)单晶表面,再经过440 K退火就能实现 $C(sp^3)-H$ 键的直接断裂和 $C(sp^3)-C(sp^3)$ 键的偶联,在操作上简便且重复性高.(ii) 由于直链烷烃上各个 $C(sp^3)-H$ 键的化学环境相似,在传统溶液反应中很难精确到某个特定的反应位点,导致其反应选择性低.而通过Au(110)-(1×3)重构表面的

图3 用 $Th(\eta^3\text{-allyl})_4/DA$ 催化剂进行H-D交换反应一种可能的机理示意图^[59]

Figure 3 Possible scenario for the $Th(\eta^3\text{-allyl})_4/DA$ -catalyzed H-D exchange of alkanes ^[59].

图4 (a) 正三十二烷沉积到保持室温的Au(110)-(1×3)重构表面形成单分子层的STM图.(b) 正三十二烷沉积到Au(110)表面后加热,在(1×3)重构表面形成直链型聚合物的STM图^[68]

Figure 4 (a) STM image of the Au(110) surface after depositing one monolayer *n*-dotriacontane molecules with the substrate held at 300 K. (b) STM image of the polymerized carbon chain after annealing the surface shown in (a) at 440 K ^[68].

沟槽可以把分子限制在一维空间中,使直链烷烃只能以头尾相连的方式进行反应(反应只发生在分子的端甲基和次端基上),最后生成规则有序的一维长链型聚合物.(iii) 与传统溶液反应中副产物多且难分离的情况不同,此反应在超高真空环境下进行,生成的小分子

副产物(氢气)很容易从表面脱附, 有利于反应的进行和后续产物的表征. (iv) 传统溶液反应的表征手段复杂, 得到的反应过程中的信息不完善. 而在表面上, 通过STM在实空间上的精准成像, 可以直接观察到反应物的初态和末态, 并且结合理论计算能够推断出反应的位点和反应的选择性, 让“seeing is believing”能够在原(分)子层面上得以实现. (v) 通过密度泛函(DFT)理论计算能够了解反应过程中的物性和能量变化, 可验证实验数据准确与否, 并且可以更进一步探索反应的机理. 最近, 我们也进一步探究了Au(110)-(1×2)和(1×3)两种不同的重构表面在诱导直链烷烃聚合反应中催化能力的差异. 通过在直链烷烃分子上引入侧链基团获得全面(1×3)重构表面或是通过低能电子束辐射获得局部(1×3)重构表面这两种方法, 比较了Au(110)-(1×2)和(1×3)表面同一温度下在烷烃聚合反应中催化能力的不同. 我们发现, 由于Au(110)-(1×3)重构表面的沟槽中存在一系列低配位数的Au增原子(adatom), 使得(1×3)重构表面比(1×2)重构表面更容易活化直链烷烃中的C(sp³)-H键(图5)^[69].

在理解了表面限域对选择性碳氢活化和碳碳偶联作用的基础上, 我们进一步验证了在低温下利用表面普遍存在的台阶催化直链烷烃脱氢聚合的可行性. 实验发现, 利用Cu(100)、Cu(111)单晶表面的台阶可以在低温退火的情况下诱导正三十二烷脱氢偶联, 形成头尾相连的线性聚合物. 通过针尖的拨动, 我们也证实了直链烷烃确实以共价键形式连接成一维聚合物(图6)^[70]. 由于正三十二烷分子在台阶处时, 其次端基的碳原子远离台阶处的铜原子, 使得铜原子几乎不对次端基的C(sp³)-H键有催化作用, 所以反应都发生在端甲基上. 因此, Cu(100)、Cu(111)表面台阶处烷烃聚合反应的选择性与在Au(110)重构表面上相比得到进一步提高. 铜单晶表面的台阶普遍存在, 这也为烷烃的直接聚合给出了更现实的体系. DFT理论计算表明, 正是由于表面台阶处的铜原子配位不饱和, 使得催化性能增强, 所以才能在350 K退火的情况下高选择性地活化C(sp³)-H键并且进行后续的C(sp³)-C(sp³)键偶联.

2.1.2 C(sp²)-H键参与的化学反应

(1) 芳烃的C(sp²)-H键活化

芳烃的C(sp²)-H键活化一般依托于电子云密度的变化, 因此传统化学中常采用取代反应来诱导芳环上

图5 正三十二烷在Au(110)-(1×2)和(1×3)两种重构表面的反应活性对比. (a) 正三十二烷在Au(110)-(1×3)重构表面区域, 进行完全聚合的STM图; (b) 正三十二烷在Au(110)-(1×2)重构表面区域, 进行部分聚合的STM图; (c) 正三十二烷在有Au(110)-(1×2)和(1×3)两种重构表面共存区域的STM图^[69] (网络版彩图)

Figure 5 Comparison of the reactivity of *n*-dotriacontane on (1×2)- and (1×3)-Au(110) reconstructed surface. (a) STM image of polymerized *n*-dotriacontane in the (1×3) region on Au(110). (b) STM image of partial polymerized *n*-dotriacontane in the (1×2) region on Au(110). (c) STM image shows the coexistence of pristine and polymerized *n*-dotriacontane on (1×2) and (1×3) region of the Au(110) surface respectively [69] (color online).

图6 (a)正三十二烷沉积到保持室温的Cu(100)表面上形成自组装的STM图. (b) 正三十二烷在Cu(100)台阶处聚合后用STM针尖拨动的STM图^[70] (网络版彩图)

Figure 6 (a) STM image after deposition of 0.05 ML *n*-C₃₂H₆₆ on Cu(100) substrate with the substrate held at room temperature. (b) STM image shows a segment of polymerized carbon chain stripped from the edges laterally by tip manipulation [70] (color online).

氢原子的离去. 根据反应机理的不同, 芳烃取代反应又可分为亲电芳烃取代反应(SEAr)以及亲核芳烃取代反应(SNAr). 在如硝化、卤代以及Friedel-Crafts反应这类典型的SEAr反应中, 富电子的芳烃进攻缺电子的亲电试剂形成Wheland中间体, 再经过氢原子的离去得到目标产物. 而对于SNAr类型的反应, 由于离域大π键与带负电的亲核试剂相排斥, 一般需要在卤素原子、对甲苯磺酸(OTs)、N₂⁺等离去基团的修饰下接受亲核试剂的进攻形成Meisenheimer中间体, 后消除离去基团得到最终产物^[71]. 对于多位点的C(sp²)-H键活化往往需要按顺序引入多个取代基团, 先引入的取代基团将作为活化基团对后续芳环上的C(sp²)-H键位点活化起定位作用, 帮助研究者设计精确的合成路径以简化

合成步骤. 然而, 随着分子量的增加, 芳烃的溶解度以及活化反应的选择性都将大幅度降低, 使得传统化学中芳环上 $C(sp^2)$ -H键活化的精准性仅集中体现在有机小分子上.

表面芳烃 $C(sp^2)$ -H键活化由于不受前驱体溶解性的影响, 对于分子量较大的稠环芳烃体系具有良好的催化效率以及化学选择性. 与传统溶液反应相比, 通过简单的调控手段实现优异的化学选择性是表面反应最大的亮点. 我们前面报道了羟基诱导邻位高选择性的 $C(sp^2)$ -H键活化, 羟基的这种诱导能力在不同晶面上也存在差异, 在Au(111)上表现出双位点的高选择性而在Ag(111)上则表现出单侧邻位的高选择性^[72]. 我们最近报道了DATP (4,4''-diamino-*p*-terphenyl)分子在Cu(111)表面分步脱氢环化的工作^[73]. 借助分子两端的氨基作为导向基团, 反应首先脱去氨基上的氢原子使得分子间通过铜原子连接生成三角形结构. 在更高的退火温度下, 与氨基相连的苯环邻位上发生 $C(sp^2)$ -H键活化, 脱氢后的碳原子通过一个铜配位原子与相邻分子的碳原子相连, 继续加热能够引发三角形结构中DATP分子上其他邻位 $C(sp^2)$ -H键位点的分步活化(图7). 这种精细的分步选择性脱氢反应为表面构筑复杂功能性大分子提供了新思路.

过渡金属单晶表面不同的原子排列为选择性 $C(sp^2)$ -H键活化提供了多种可能性, 奠定了从基本分

子构造单元出发设计复杂纳米结构的基础. 同济大学许维教授团队^[74]研究了四联苯分子(4Ph)在Cu(110)表面的脱氢偶联行为. STM实验表明, 4Ph分子偶联时倾向于沿着[1-10]方向以“肩并肩”的方式排列. DFT计算表明, 当4Ph沿着[1-10]吸附时存在5种不同的 $C(sp^2)$ -H活性位点($C_1\sim C_5$), 邻位碳(C_2)的活化能相对最低, 因此随着基底温度的升高, C_2 位置的 $C(sp^2)$ -H键会优先被活化. 中国科学技术大学曾长淦教授等^[75]发现将并五苯分子(pentacene)沉积到Au(110)表面后再加热, 原来的(1×2)重构表面会转变成(1×3)重构表面, 并且Au(110)-(1×3)表面能够高选择性地限域活化 C_1 和 C_2 位的 $C(sp^3)$ -H键, 形成特殊的四元环结构. 表面芳烃的 $C(sp^2)$ -H键活化还能与其他表面反应策略相结合, 合成具有原子级精度的低维碳材料. 西班牙加泰罗尼亚纳米科学和技术研究所Moreno等^[76]通过巧妙设计的前驱体用同样的策略制备出孔洞均一、带隙确定的多孔石墨烯材料.

(2) 烯烃的 $C(sp^2)$ -H键活化

末端烯烃在溶液中一般会二聚成各种异构的烯烃二聚体, 所以长期以来传统有机合成工作者一直在致力于提高烯烃产物特定结构的选择性. 但是这一过程涉及多种反应物的协作, 所以一般较难实现. 与溶液中的烯烃聚合反应不同, 许维教授等^[77]报道了VBP (4-vinyl-1,1'-biphenyl)分子在Cu(110)表面发生二聚反

图7 (a~d) DATP分子在Cu(111)表面分步脱氢环化过程中各阶段产物的STM图; (e~h) 对应于(a~d)中产物分子的超高分辨NC-AFM图; (i~l) 对应于(a~d)中产物分子的化学结构模型(灰色: 碳, 紫色: 氮, 黄色: 铜)^[73] (网络版彩图)

Figure 7 (a~d) STM topographic images of species formed at each reaction stage. (e~h) Corresponding NC-AFM frequency shift images of (a~d). (i~l) Corresponding structural models of (a~d), grey (C), violet (N), yellow (Cu) ^[73] (color online).

应形成二烯产物的非常规反应(图8)。DFT理论模拟表明, 烯烃分子的表面偶联反应从两个端烯直接偶联开始, 随后再脱氢。与液相反应相比, 烯烃分子在Cu(110)表面的吸附以及后续表面对VBP分子上C(sp²)-H键的选择性活化是形成双烯结构的主要原因。更进一步, 他们开发出能够严格控制烯烃反应位点的脱卤偶联法^[78]。将端烯一侧的两个氢原子通过卤素原子取代, 利用表面辅助方法在Au(111)上得到了具有顺反异构的累积二烯烃结构。在这个反应中, 分子一旦跨过了脱溴的能垒, 生成的碳自由基将自发地推动反应进行。表面限域效应使得自由基反应不再像溶液反应中那样无序, 而是被限制在二维平面内。同样是利用卤代物, 华东理工大学刘培念教授等^[79]在Au(111)表面上用钯作催化剂实现了经典的Heck反应(图9)。底物分子在钯原子与金衬底共同作用下形成特殊的配位结构, 在限域作用下发生烯键的加成和后续的脱氢。

传统烯烃化学中具有高区域选择性、立体选择性以及立体专一性的Diels-Alder环加成反应在表面化学领域同样受到广泛关注。通过扫描隧道显微镜裂结技术(STM Break-junction), 澳大利亚国立大学Coote教授等^[80]在单分子层面实现了外加电场诱导的经典Diels-Alder反应。这一成果也证明了外部电场不局限于催化氧化还原反应, 还能够调控非氧化还原反应的发生及速率。然而, 在金属表面上实现双烯体与亲双烯体之间的相互作用来合成环状化合物仍是表面化学领域的一大挑战。

2.1.3 C(sp)-H键参与的化学反应

(1) 类Glaser的表面炔基偶联反应

利用碱和Cu(I)盐在氧化条件下的相互作用将末

图8 烯烃在传统化学反应与表面在位化学反应中不同的反应路径图^[77]

Figure 8 The reaction pathways of the dimerization of alkene molecules in conventional chemistry and on-surface chemistry, respectively ^[77].

端炔基自偶联成双炔的Glaser偶联反应是最早发现的炔基偶联反应。在长达一个半世纪的研究中, 人们先后提出了氧化自由基路径、双核炔铜配合物机制, 但都不能完美地解释液相Glaser反应中涉及的各种变化^[81-84]。近年来, 随着表面在位化学研究的兴起, 对Glaser反应的探索从传统液相环境延伸到表界面上。得益于超高真空技术以及表面表征技术的发展, 研究者对于依靠表面在位化学实现的经典反应有了更为直观的认识^[85]。

发生在过渡金属表面的Glaser反应尽管在产物形式上与传统反应具有一致性, 然而迥异的反应路径使人们很难继续沿用Glaser反应这一名词。不同于传统观念里端炔去质子化形成炔化物或配位炔化物再发生偶联的过程^[86], 瑞典林雪平大学的Björk博士等^[87]通过DFT理论模拟认为, TEB (1,3,5-triethynyl-benzene)分子在Ag(111)表面上发生的自偶联反应是两个端炔先通过与基底上银原子的相互作用直接偶联后再脱去氢原子形成二炔结构。与脱氢偶联相比, 端炔碳直接偶联的反应能垒只有前者的1/2, 反映出表面催化不同于传

图9 在Au(111)表面通过钯原子催化的Heck反应示意图及其STM图^[79] (网络版彩图)

Figure 9 The scheme and the STM image of the Heck reaction on Au(111) with Pd as catalyst ^[79] (color online).

统化学的新奇之处(图10).

英国剑桥大学Lambert教授团队^[88]在研究表面Sonogashira偶联反应时将末端炔基的自身偶联作为副反应. 而高效的表面辅助末端炔基自偶联反应最早则由法国斯特拉斯堡大学Ruben教授等^[89]报道, 他们利用超高真空扫描隧道显微镜技术率先在实空间上观测到了端炔分子在金属表面的低温吸附、组装(图11(b, e)), 以及在不同基底温度下的聚合产物(图11(c, f)). XPS测试表明原位合成所得产物中不存在C–Ag键的特征峰, 所以产物并非是有机金属杂化的中间态物种. 同时, 通过比较原位合成的二聚体与外界预先制备的二聚体吸附结构的STM图像, 确定发生了偶联反应. 反应前后覆盖率的变化表明在偶联反应进行的同时还伴随着前驱体的脱附, 适当增加前驱体的分子量或者选择吸附能更高的金属表面能显著改善目标产物的产率. 同一时期, 德国明斯特大学的Studer教授等^[90]和Fuchs教授等^[91]报道了表面辅助末端炔基自偶联反应在不同的衬底材料上(Au、Ag、Cu)产物结构的多样性. 除了典型的丁二炔化合物, 高分辨的STM图像上还观测到了氢化的丁二炔、二烯炔、烯二炔、二烯二炔以及其他更复杂的构型(图12). 不同的单晶表面对端炔偶联反应的选择性大相径庭. 在所有研究的基底中发生在Ag(111)单晶表面的丁二炔产率最高, 这主要得益于合适的分子-基底相互作用使目标结构不容易进一步发生反应. 尽管铜盐离子在液相Glaser反应中有着丰富的

应用, 但DFT模拟计算表明, Cu表面较强的分子-基底相互作用使得Glaser反应产物有更大的几率与其他端炔分子偶联发生副反应. Au表面上也存在着同样的问题, 但是比Cu稍弱的催化活性使Au表面对端炔的三聚环化反应有特殊的选择性^[92,93].

此外有研究表明, 通过一些特殊的激发手段如电子注入、紫外光照, 能有效地在表面上控制末端炔化物的吸附结构和自偶联反应的路径, 可合成在液相环境中一般难以稳定存在的有机结构. Fuchs教授等^[94]研究了在紫外光辐照下的表面Glaser反应, 结果表明光照能显著提升反应速率, 但决定反应进程的却是反应温度. 华中科技大学潘明虎教授等^[8]利用热激发方式在Cu(100)上得到了苯乙炔共轭聚合物, 经非弹性电子隧道谱(IETS)分析, 确定了一种表面辅助形成的累积二烯炔共轭结构(图13). 并且, 通过STM针尖电子注入的方式, 可实现与升温等效的解聚反应. 最近, 本课题组与潘明虎教授团队^[95]合作报道了在低于120 K的温度下, 苯乙炔分子在Cu(100)表面从四聚组装体转变成4-轴烯的新奇反应路径. 在该反应中, 苯乙炔分子在低温下吸附在Cu(100)表面并缓慢升温后形成四聚组装中间态结构, 继续升温退火之后苯乙炔分子末端的氢原子经历互变异构转移至靠近苯环的碳原子上, 致使末端的碳自由基与组装结构中相邻的三键相互作用偶联成4-轴烯结构(图14).

表面类Glaser偶联反应与传统Glaser反应相比更

图10 (a) 传统Glaser反应的自由基偶联机制; (b) 传统Glaser反应的双核炔铜配位中间体机制^[86]; (c) Ag(111)表面辅助的Glaser反应机理示意图^[87] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Early proposal for the mechanism of the oxidative acetylenic coupling. (b) Mechanism of dimeric copper acetylides ^[86]. (c) Mechanism of surface-assisted covalent coupling of terminal alkynes on Ag(111) ^[87] (color online).

图 11 (a) TEB分子的化学结构式; (b) TEB分子在保持170 K温度下的Ag(111)表面的自组装; (c) TEB分子在Ag(111)上加热到370 K形成的TEB寡聚物; (d) Ext-TEB分子的化学结构式; (e) Ext-TEB分子在保持152 K温度下的Ag(111)表面的自组装; (f) Ext-TEB分子在Ag(111)上加热到400 K形成碎片化的二维网状结构^[89] (网络版彩图)

Figure 11 (a) The structural model of 1,3,5-triethynylbenzene (TEB). (b) Self-assembly of TEB on a Ag(111) surface held at 170 K. (c) Oligomers formed by annealing a TEB decorated Ag(111) surface at 370 K. (d) Structural model of 1,3,5-tris-(4-ethynylphenyl)benzene (Ext-TEB). (e) Self-assembly of Ext-TEB on Ag(111) held at 152 K. (f) The covalent network formed by annealing the sample at 400 K ^[89] (color online).

图 12 (a~f) 端炔分子在Au(111)表面上经历不同反应路径生成各种产物的STM图和相应的化学结构示意图^[90] (网络版彩图)

Figure 12 (a~f) STM images and corresponding structural model of the different reaction products with the alkynes reaction precursors ^[90] (color online).

为精确,一方面体现在前文所描述的对底物、产物以及路径的精确表征,另一方面还体现在能精确合成具

图 13 (a) 苯乙炔分子沉积到120 K的Cu(100)基底上,形成“电路板”图案. (b) 放大的“电路板”图案^[8] (网络版彩图)

Figure 13 (a) STM image after depositing phenylacetylene on a Cu(100) surface held at 120 K. (b) Zoomed STM image of (a) ^[8] (color online).

图 14 (a) 苯乙炔分子在Cu(100)基底上四聚环化的反应示意图; (b) 产物的高分辨STM图; (c) 产物的STM模拟图^[95] (网络版彩图)

Figure 14 (a) The one-step synthesis of tetraphenyl[4]radialenes via a novel [1+1+1+1] cyclotetramerization reaction pathway on the Cu(100) surface. (b) The high-resolution STM image of the tetramer reaction product. (c) The corresponding simulated STM image of the covalently bonded tetramer on the Cu(100) surface ^[95] (color online).

有一定聚合度的二炔结构,如类石墨炔结构等。通过在前驱体上引入适当的保护基团以及选择高指数晶面, Fuchs教授等^[90]、北京大学吴凯教授团队^[96]以及德国慕尼黑工业大学Klappenberger博士等^[97]分别实现了烷基、苯乙炔基以及氰基取代的一维类石墨炔纳米线; 许维教授团队^[98]利用炔基卤化物在表面脱卤原子产生的端炔自由基与金原子成键形成有机金属杂化网络,该网络中的金原子在后续的升温中能够脱除留下单层类石墨双炔环状结构。

对于目前报道的表面端炔偶联反应,正常反应温

度下反应选择性一般较差, 导致副产物种类繁多, 不利于制备大规模二维共价结构. 因此, 发展低温下端炔偶联方法, 实现由超分子自组装结构向有序二维共价结构转化是一种具有创新意义的新方法. Klappenberger 博士等^[99]最近将Ho(钬)原子沉积到预吸附的端炔分子上实现了200 K下端炔分子的偶联. 与高温下常见的三聚环化和类Glaser自偶联产物不同, Ho原子诱导的端炔反应倾向于生成烯炔产物.

(2) Bergman反应

(i) Bergman反应的提出及其应用. Bergman反应又被称为Bergman环化反应, 由美国化学家Robert George Bergman^[100]于1972年首次提出. 他将4种异构体溶解在环己烷或者苯溶液中, 持续用紫外光照射诱导烯二炔发生分子内环化反应生成苯双自由基中间体, 并且他证明了该反应只发生在C₁、C₃、C₄和C₆及其化学等效位置上(图15). 反应产生的双自由基中间体在300 K便能发生自由基聚合, 并且当溶液稀释到浓度足够低时, 即使加热到470 K, 聚合物依然稳定. 如果起初反应物是溶解在供氢溶液中, 图15中2a分子形成的中间体最终会环化形成苯的衍生物. 同理, 如果用四氯甲烷溶液溶解2a分子, 最终产物是1,4-二氯苯的衍生物.

Bergman反应在被提出后的几十年时间里, 主要应用于药学领域的研究. 大量含有烯二炔的不同种类的化合物通过Bergman环化反应被合成, 并进一步被应用于抗肿瘤的研究. 生物化学家认为, 含有烯二炔的分子释放出烯二炔部分到目标细胞脱氧核糖核酸(DNA)的小沟槽中, 发生一系列反应形成对苯双自由基(图16), 然后高活性的对苯双自由基精确地俘获邻近的DNA磷酸骨架中的氢原子, 导致DNA双螺旋的分裂^[101~109].

除了在药学中的出色应用, Bergman反应在化学和材料科学等领域也有着重要的应用和发展. 其中最主要的应用是在溶液体系中生成特定的聚合物^[110], 包括含有类烯二炔分子自身的聚合^[111]、诱导含有不饱和和化学键分子的加成聚合^[112]等. 如图17所示, 前驱体通过热激发生成含有双自由基的产物, 这种含有双自由基的产物进一步诱导碳碳双键发生加成反应生成聚合物. 前人已经系统地研究了图17中含有二炔结构的分子对其他不同的不饱和分子聚合效率的影响, 这为后续Bergman环化在聚合反应中的应用打下了坚实的

图 15 最初研究Bergman反应的前驱体及反应示意图^[100]

Figure 15 Precursor of original Bergman reaction and the corresponding reaction mechanism [100].

图 16 含有烯二炔的分子发生Bergman环化的机理^[101]

Figure 16 The mechanism of the cycloaromatization of (Z)-1,5-diyne-3-ene system [101].

图 17 含二炔基的分子成环诱导碳碳双键的加成聚合^[112]

Figure 17 Radical polymerization initiated by the diradical generated in a Bergman cyclization [112].

基础.

(ii) 表面Bergman反应. 华东理工大学胡爱国教授团队^[113]首先利用烯二炔分子在硅纳米粒子表面的自组装以及后续的Bergman环化反应成功制得了超薄、有序、具有微孔结构的碳材料. 并且, 胡爱国教授和许维教授等^[114]合作在2013年成功地在表面实现了Bergman环化反应, 生成了共价结合的碳纳米材料. 他们选取DNHD (1,6-di-2-naphthylhex-3-ene-1,5-diyne)这种含有烯二炔结构的分子作为前驱体, 并把Cu(110)单晶表面作为反应基底. 在超高真空环境下, 将DNHD分子沉积到Cu(110)表面, 在加热退火的情况下使烯二炔分子发生Bergman环化反应, 并且产生双自由基中间体, 中间体在表面限域作用下发生线性聚合, 最终形

成线性聚合物. 从图18的STM图像中可以清晰地观察到反应生成的一维线性聚合物沿Cu(110)表面[1-10]晶向生长, 并且他们通过DFT理论计算进一步从能量的角度确定了该反应发生的可行性. 这一工作成功地打开了Bergman环化反应在表面精准合成纳米结构材料的大门, 而Bergman反应在溶液体系中和表面上的反应机理从目前的研究来看是相似的, 它们都利用外界条件诱导烯二炔裂解发生环化反应生成苯双自由基中间体, 然后在不同的化学环境中通过饱和自由基或者形成聚合物得到最终产物.

2.2 氮(N)原子参与的化学反应

2.2.1 “点击反应”(叠氮化物-炔烃环化加成)

叠氮化物-炔烃(烯炔)环化加成反应属于1,3-偶极环加成反应^[115], 由于其反应条件简单、价格低廉、产率高、无副产物、产物易分离等特点, 在化学、材料和生物领域中都有着重要应用. 常规的溶液法可以简单地分为有催化剂和无催化剂两种, 无催化剂条件下需要加热来驱动反应, 反应速率慢, 而且生成的是近乎1:1的1,4-取代和1,5-取代的三氮唑两种产物. 在有催化剂的条件下, 可以生成单一产物, 如铜催化的叠氮化物-炔烃环化加成反应生成1,4-二取代的三氮唑^[116], 而钌催化的环加成产物则为1,5-二取代的1,2,3-三氮唑^[117].

丹麦奥尔胡斯大学的Gothelf教授等^[118]于2013年报道了4-叠氮基联苯和9-乙炔基菲在Cu(111)表面上的环加成反应, 室温下反应得到的产物是与溶液中铜催化的反应产物类似的1,4-二取代的1,2,3-三氮唑(图19). 紧接着Fuchs教授等^[119]于同年报道了单一反应物*N*-(4-叠氮苯)-4-乙炔基苯甲酰胺在Au(111)表面的点击反应. 实验发现, 在没有铜催化的前提下仍然只得到1,4-二取代的1,2,3-三氮唑一类产物, 这揭示了基底的二维限域作用可能引起多重反应路径并表现出某条路径的特殊选择性.

2.2.2 席夫碱(Schiff base)反应

席夫碱反应通常是指胺与羰基(醛基)缩合生成席夫碱的反应, 生成的席夫碱是一类含有亚胺基团的有机化合物, 可以进一步作为有机合成试剂, 在医药和催化等领域有广泛应用. 席夫碱反应在溶液中是一个可逆的化学过程, 由亚胺共价连接的结构处于不断脱

图18 (a) DNHD分子发生Bergman环化聚合的反应机理图; (b) DNHD分子沉积到保持室温的Cu(110)基底上后在400 K左右退火形成的一维链状聚合物; (c) 一维链状聚合物的放大图; (d) 链状产物的高分辨STM图像; (e) 一维链状图案的三维结构模型^[114] (网络版彩图)

Figure 18 (a) Mechanism of the Bergman cyclization of DNHD. (b) Large-scale and (c) zoomed STM images after depositing DNHD onto a Cu(110) surface held at room temperature, and then annealing at 400 K. (d) High-resolution STM image and (e) structural model of the formed molecular chain ^[114] (color online).

水缩合和水解的动态平衡中^[120]. 利用该反应的可逆性可以构筑稳定的层状堆叠或者三维拓扑延展的多孔结构, 并可以应用于单原子负载催化剂或者分子筛等^[121~123].

通过溶液法一般很难制得低维的有序功能性共价结构. 得益于表面的二维限域作用, 这一类功能有机结构在表面上得以实现. Gothelf教授等^[124]报道了在常温下, 醛基和氨基在Au(111)表面上反应生成席夫碱的工作, 证明该反应在表面上与溶液中具有相似的反应路径. 之后, 他们进一步研究了超高真空条件下在Au(111)表面利用醛胺缩合生成的分子通过自组装形成的二维共价结构^[125]. 本课题组^[126]通过调控含醛基分子和含氨基分子两种前驱体之间的化学计量比, 依靠席夫

图 19 (a) Cu(111)表面叠氮-炔烃环化加成反应示意图; (b) 该点击反应产物的STM图像^[118] (网络版彩图)

Figure 19 (a) The scheme of the reaction between 9-ethynylphenanthrene (alkyne) and 4-azidobiphenyl (azide). (b) STM image after codeposition of alkyne and azide on a Cu(111) surface held at room temperature ^[118] (color online).

碱反应在Au(111)表面构筑了二维网状的共价结构(图20(a~e)). 另外, 德国慕尼黑工业大学Papageorgiou等^[127]探索了在超高真空条件下利用席夫碱反应在Ag(111)表面生成一维链状大分子的可行性. 由于上述反应发生在超高真空环境中, 反应副产物水分子容易从表面脱附, 导致反应过程往往不可逆. 由于反应的不可逆性, 微小的缺陷可能导致反应活性位点的不规则连接, 使得在反应中动力学因素起主导作用, 难以制备大规模完整无缺陷的表面二维共价结构. 通过将溶液法与表面在位化学法相结合, 在固液界面处实施席夫碱反应的逆反应, 可以实现动力学与热力学的平衡, 得到规则有序的表面二维聚合物^[128,129]. 譬如, 中国科学院化学研究所万立骏研究员等^[130]通过合适的调控手段成功制备出大面积、缺陷少的共价有机网络结构(covalent organic framework, COF) (图20(f~k)). 区别于传统方法中直接将双组分分子都蒸镀到表面再加热的方式来制备表面有机共价网络结构, 他们通过将其中一种分子先蒸镀到石墨表面, 再将另一种分子以气态形式在石墨界面处与前面所述分子发生反应(并

图 20 (a) TFPB和TAPB分子在真空条件下在Au(111)表面生成席夫碱的反应示意图; (b~e) TFPB:TAPB分子数量比例分别为4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 进行反应之后的STM图像^[126]; (f) TAPB和TPA分子在固液界面下生成SCO-IC1的反应示意图; (g~h) SCO-IC1大范围和小范围的STM图像; (i) TFB和PPDA分子在固液界面下生成SCO-LZU1的反应示意图; (j, k) SCO-LZU1大范围和小范围的STM图像^[130] (网络版彩图)

Figure 20 (a) The Scheme of the reaction between TFPB and TAPB on Au(111). (b~e) Representative STM images after annealing the TFPB and TAPB co-deposited Au(111) sample at 400 K for 20 min. The TFPB to TAPB precursor ratio is 4:1 (b), 2:1 (c), 1:1 (d), and 1:2 (e) ^[126]. (f) Condensation of trigonal precursors TAPB and linear precursors TPA forming SCO-IC1. (g) Large-scale STM image and (h) high-resolution STM image of SCO-IC1. (i) Condensation of trigonal precursors TFB and linear precursors PPDA to form SCO-LZU1. (j) Large-scale STM image and (k) high-resolution STM image of SCO-LZU1 ^[130] (color online).

且加入五水合硫酸铜作为补水剂使反应向逆反应方向倾斜来控制反应热力学平衡)的方式, 成功制备了大面积、少缺陷的表面共价有机网络结构. 通过这种方法, 气相分子到达表面的速率以及气相分子与表面分子发生反应的速率变慢, 使得最初的成核点和寡聚物有充分的时间在表面迁移, 由此减少了缺陷的生成. 最后, 他们也具体分析石墨表面上分子的覆盖度、反应温度、补水剂(五水合硫酸铜)这三者对反应过程的影响.

2.2.3 酰亚胺化反应

在液相环境中, 经典的酰亚胺化反应需要氨基对羰基进行非平面亲核进攻. 但在超高真空环境下将两

种反应物分子都限制到二维平面上, 反应却依然能够发生. 瑞士国家联邦实验室Fasel教授等^[131]将PTCDA (3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride)分子与DATP (4,4'-diamino-*p*-terphenyl)分子共沉积到Au(111)表面上退火至570 K, 得到了分子间脱水缩合的链状产物. 通过对反应过程中各组分变化的分析, 他们认为这个反应发生的前提条件是DATP分子在表面上的迁移能力足够强, 尤其是将衬底升温到DATP分子的脱附温度附近时, 分子在表面上的迁移能力得到了很大的提高, 使氨基对羰基的亲核进攻成为可能. 使用三角形状的TAPT (2,4,6-tris(4-aminophenyl)-1,3,5-triazine)分子与PTCDA共沉积并退火至600 K依旧能得到网格状的聚合结构(图21).

2.2.4 Wanzlick型聚合反应

卡宾是有机反应中一种十分重要的活性中间体, 尽管很多实验都证实了这种特殊物种的存在, 但是由于卡宾反应活性高、寿命短, 所以一般情况下难以分离和表征. 1964年, 德国化学家Fischer等^[132]合成了过渡金属卡宾络合物, 引发广泛关注. 德国化学家Wanzlick^[133]在1962年发现了氮杂环卡宾金属络合物, 他们并未能分离出游离的卡宾, 却得到了游离卡宾二聚生成的富电子烯烃. 2008年, 德国海德堡大学Gade教授等^[134]在超高真空中采用加热的方式在Cu(111)表面成功实现了氮杂环卡宾的Wanzlick型聚合反应, 最终生成一种直链聚合物(图22). 他们通过STM超高分辨成像技术分析认为, 前驱体首先在表面上吸附、活化形成卡宾结构, 然后这些卡宾结构与基底的Cu原子配位形成多孔的网格状配合物, 最后在加热情况下活化的分子直接以头尾相连的形式聚合成这种直链聚合物^[135,136].

2.3 氧(O)原子参与的化学反应

2.3.1 环化三聚反应

在溶液反应体系中, 环化三聚被广泛应用于有机共价框架的制备. 但是, 在溶液反应中由于表征技术的限制, 一般很难区分是否发生了环化三聚反应或二聚反应^[137]. 本课题组^[138]在二维平面上实现了TAPB (1,3,5-tris(4-acetylphenyl)benzene)分子的环化三聚反应, 并将其应用于二维网格结构的构建. 在超高真空环境下, 通过STM的超高分辨成像技术可以观察到TAPB

图21 (a) PTCDA、DATP和TAPT分子的化学结构式; (b) PTCDA和DATP分子发生酰亚胺化反应的STM表征图; (c) TAPT和PTCDA分子发生酰亚胺化反应的STM表征图^[131] (网络版彩图)

Figure 21 (a) Chemical structure of PTCDA, DATP and TAPT, respectively. (b) STM image of the reaction product between DATP and PTCDA. (c) STM image of the reaction product between TAPT and PTCDA ^[131] (color online).

图22 (a) TAPP分子形成互变结构和二聚体的示意图; (b) TAPP分子吸附在Cu(111)表面后加热到420 K后形成配位结构的大范围STM图; (c) TAPP分子吸附在Cu(111)表面后加热到420 K后形成配位结构的结构示意图; (d) TAPP分子吸附在Cu(111)表面后加热到520 K的大范围STM图; (e) TAPP分子聚合链的超高分辨STM图和对应的化学结构式^[134] (网络版彩图)

Figure 22 (a) Single and double tautomerization of TAPP and the formation of a TAPP dimer. (b) Large scale and (c) zoomed STM image after annealing the TAPP deposited Cu(111) surface at 420 K. (d) Large scale and (e) zoomed STM image after annealing the TAPP deposited Cu(111) surface at 520 K ^[134] (color online).

分子沉积到不同温度的Ag(111)衬底上的产物. 通过对表面生成物的统计, 我们发现TAPB分子沉积到温度较低的表面上得到的产物主要是TAPB二聚体, 随着基底温度的逐步升高可以明显观察TAPB分子环化三聚反应的发生(图23).

2.3.2 含氧的还原反应

在传统溶液反应中, 还原反应必须有还原剂的参与, 而在表面在位化学反应中, 通过基底与分子间的

图 23 (a) 苯甲醛类分子在Ag(111)表面发生环化三聚反应的反应机理图。(b~e) TAPB分子沉积到基底温度分别为520, 570, 590, 610 K的Ag(111)表面后的STM图像^[138] (网络版彩图)

Figure 23 (a) Scheme of the anticipated reaction pathway, illustrating the mechanism of the cyclotrimerization coupling of acetyls. (b~e) STM images after deposition of TAPB molecules with Ag(111) substrate held at 520, 570, 590, and 610 K, respectively ^[138] (color online).

作用可以无需额外加入还原剂就能使含氧分子脱氧还原。西班牙圣地亚哥综合大学Peña教授等^[139]在低温下(10 K)将DET (diepoxytetracenes)分子沉积到Cu(111)表面上,运用高分辨STM、NC-AFM手段得到了中间态及终态产物的结构示意图(图24)。在此过程中,Cu(111)表面不仅为脱氧提供了条件(即与O形成Cu-O键),而且为前驱体脱氧断键后的平面化提供了模板。

2.3.3 脱烷基化反应

在传统溶液化学中,脱烷基化反应需要用质子酸或路易斯酸作为催化剂才能进行。本课题组^[140]利用STM观测到了TDPB (1,3,5-tris(4-dodecyloxyphenyl) benzene)分子在Au(111)表面脱烷基化反应的现象,并通过DFT理论计算予以证实(图25)。我们也系统研究了不同基底,如Au(111)、Ag(111)和Cu(111)上脱烷基化反应的特性。

2.4 含卤素原子参与的反应

2.4.1 Ullmann反应

(1) Ullmann反应的提出及其机理的讨论

1901年,德国化学家Fritz Ullmann^[141]观察到含铜化合物能够催化两个含卤芳香化合物偶联形成联芳基有机物,这就是现在大家熟知的“经典Ullmann反应”。在经典Ullmann反应被提出的后续年间,Ullmann等^[142,143]用相似的反应机理发现了一系列合成含氮化合物的反应。并且,由于Ullmann反应在取代苯转化为复杂联苯衍生物反应中的通用性,所以被广泛应用于有机合成领域。

图 24 (a) DET分子在Cu(111)表面平面化的反应示意图;(b~d) DET分子在Cu(111)表面上反应过程中不同阶段的STM图^[139] (网络版彩图)

Figure 24 (a) Scheme of on-surface reduction of diepoxytetracenes to form genuine tetracene. (b~d) STM images acquired with a metal tip to illustrate the stepwise molecular conversion ^[139] (color online).

图 25 (a) TDPB在Au(111)自组装的STM图。(b~d) TDPB分子在Au(111)表面经过退火处理生成不同相的STM图。(e~h)分别对应(a~d)的分子结构模型^[140] (网络版彩图)

Figure 25 (a) STM image of self-assembled structure of TDPB molecules on Au(111) substrate. (b~d) High resolution STM images of three kinds of islands after annealing. (e~h) Structural models of the self-assembled structures shown in (a~d) ^[140] (color online).

对于Ullmann反应,目前被普遍接受的反应机理是:芳环卤代芳烃反应形成有机铜酸盐中间体,然后与第二个分子发生氧化加成反应,再经历还原消除生成最终产物(图26)^[144]。在1940~1990年间,一系列解释Ullmann反应的机理被提出^[145~148]。尽管大家普遍认同在反应过程中亲核试剂与铜发生杂化,但是芳环卤代芳烃的活性仍然是机理研究中最复杂的一环。在Ullmann偶联反应中,卤素原子的活性从大到小依次是碘、溴、氯,这与常规的芳香亲核试剂取代基的活性大小顺序相反。因此,化学家推断金属必定以某种方式参与到芳环卤代芳烃的活化,并且这种联系不仅限于亲核试剂。

到20世纪90年代,Ullmann反应的机理大致可以分为4点:(i)铜与芳环卤代芳烃的芳香环发生 π 杂化使得其芳香位点更加亲电子并且更容易受取代基的影响。(ii)铜的氧化还原以及自由基中间体的产生会涉及单

图 26 Ullmann反应可能的反应原理示意图^[144]

Figure 26 Possible reaction mechanism of the Ullmann coupling reaction ^[144].

电子转移或者卤素原子转移。(iii) 反应产生循环的中间态,通过铜与芳环卤代芳烃的卤素原子杂化,使得卤素原子更容易去除。(iv) 无论是直接氧化还是分步氧化,反应中总会涉及含铜中间体的氧化-加成-还原去除这一循环。

(2) Ullmann反应在表面在位化学领域的发展

Ullmann反应机理仍然存在较大争议,争议的核心在于最终的联苯产物是在溶液中生成还是在铜表面生成。前者是含自由基的苯或者与铜配位的苯被释放到溶液中均一地与碘代苯反应形成联苯^[149,150],后者则是苯基仍然吸附在铜表面与表面上的苯基或者直接与表面的碘代苯分子反应形成联苯^[151,152]。为了排除溶液对反应的影响,美国哥伦比亚大学Bent教授等^[153,154]尝试在超高真空条件下,让Ullmann反应在Cu(111)单晶表面进行。这样不仅排除了溶液试剂对反应的影响,而且可以充分利用各种表面表征技术(俄歇电子谱(AES)、高分辨电子能量损失谱(HREELS)和四极质谱仪(QMS)等)进行表征。他们发现,如图27所示,碘代苯在Cu(111)表面覆盖度的不同会引起中间产物以及反应所需能量的不同。在低覆盖度时,含自由基的苯与苯基本身反应形成联苯,而在高覆盖的条件下,苯基将会与倾斜在表面的完整碘代苯分子直接反应生成联苯。后续还有研究碘代苯分子在Pt(111)表面反应的工作,这些工作对Ullmann反应的反应机理以及影响反应的因素做了进一步的阐述^[155]。

在过去的10年中,类Ullmann反应在表面在位化学领域中被广泛地研究^[4,156]。由于这类反应并不一定需要铜的参与,所以严格意义上来说并不属于传统的Ullmann反应,因此称为类Ullmann反应。通过前驱体的巧妙设计,表面类Ullmann反应可以生成具有特殊

图 27 碘代苯在Cu(111)表面发生Ullmann偶联的机理图^[154]

Figure 27 Schematic summary of the mechanisms for the Ullmann coupling reaction of iodobenzene in adsorbed monolayers on Cu(111) ^[154].

功能的一维线性聚合物^[157,158]和二维网状聚合物^[159,160]。2000年,德国柏林自由大学Hla教授等^[161]在表面利用STM针尖诱导的方式成功实现了碘苯的偶联。如图28所示,通过给针尖一定的电压将电子注入分子迫使碘原子与苯基分离,随后利用针尖操纵分子进行平面迁移让两个苯基靠近,再通过非弹性隧穿电流激发两个苯基自由基偶联最终形成联苯。随着STM、XPS技术的日益发展,科研工作者对表面类Ullmann反应的研究更加深入。加拿大国立科学研究院Rosei教授等^[162]利用STM和快速XPS详细研究了金属有机中间产物在Cu(110)单晶表面的产生以及演变过程,并且探索了卤素原子对反应过程的影响。此外,德国慕尼黑工业大学Lackinger博士等^[163]在研究DIB (1,3-diiodobenzene)这种芳环卤代芳烃时发现,分离的碘原子会插入到分子底部阻碍有机金属中间体的形成从而影响最终聚合物的产生。

表面类Ullmann反应还被大量应用于准一维结构的石墨烯纳米带的合成。2007年,德国柏林自由大学的Grill博士等^[1]通过精确设计溴代卟啉类分子的不同反应位点,借助Ullmann反应在Au(111)表面调控生成物的几何结构,得到一维纳米线或二维网状结构。自2010年以来,大量的工作报道了在Au(111)、Au(788)和Cu(111)等表面成功合成出宽度均一的石墨烯纳米带。例如,德国马克斯-普朗克研究所Müllen教授和瑞士的Fasel教授等^[11]通过对卤代芳烃前驱体的精细设计,在Au(111)表面合成出了具有原子级精度的椅型石墨烯纳米带(armchair graphene nanoribbons, AGNRs)。如图29(a, b)所示,他们选用DBBA (10,10'-dibromo-9,9'-bianthryl)分子作为前驱体,把分子沉积到Au(111)表面之后通过低温退火发生脱溴的类Ullmann偶联反应,在更高的温度下更进一步脱氢环化形成石墨烯纳

图 28 STM针尖诱导碘苯分子脱碘偶联的示意图^[161]

Figure 28 Schematic illustration of the STM tip-induced coupling reaction of two iodobenzene molecules^[161].

图 29 (a) 通过DBBA分子在Au(111)表面合成Armchair型石墨烯纳米带的反应路径图; (b) DBBA分子在Au(111)表面合成Armchair型石墨烯纳米带的STM图; (c) 通过DBTP分子在Au(111)表面合成Chevron型石墨烯纳米带的反应路径图; (d) DBTP分子在Au(111)表面合成Chevron型石墨烯纳米带的STM图^[11] (网络版彩图)

Figure 29 (a) Reaction scheme from precursor DBBA to armchair-type GNRs. (b) Overview STM image for the synthesis of armchair-type GNRs on Au(111). (c) Reaction scheme from precursor DBTP to chevron-type GNRs. (d) Overview STM image of chevron-type GNRs fabricated on a Au(111) surface^[11] (color online).

米带。高分辨STM图像可以直观地看出这种方法合成的纳米带具有均一的宽度及边界结构。通过同样的方法, 他们还使用DBTP分子合成出了具有原子精度的chevron型石墨烯纳米带(图29(c, d)), 证明了此方法的通用性, 也为研究石墨烯纳米带的物理性质打下了坚实的基础。在2015年, 本课题组^[9]选用TBN (1,4,5,8-tetrabromonaphthalene)分子作为前驱体, 运用同样的

方法在Au(111)表面合成了宽度为5的椅型石墨烯纳米带。不同的是, 反应过程中我们发现了有机金属中间态产物。如图30所示, 在发生脱溴反应后, 苯基并没有直接偶联, 而是与金原子发生配位形成C–Au–C的结构, 这与Ullmann反应在溶液中形成的过渡态极为相似。我们相信, 随着表征手段的进一步发展, 人们对表面Ullmann反应的机理将会有更清晰的了解, Ullmann反应也将会被越来越多地应用于功能大分子的制备^[164–166]。

总的来说, 在溶液中, 卤代芳烃与铜粉反应生成金属有机配合物中间体, 而该中间体会与前驱体发生氧化反应生成含有金属卤化物的中间体, 再进一步反应消去金属卤化物形成联苯化合物(图26)。而在表面的类Ullmann反应中, 卤代芳烃分子与表面铜原子反应生成金属有机配合物中间体, 而进一步加热的情况下会直接生成联苯化合物, 不会形成金属卤化物中间体, 这是表面类Ullmann反应与溶液中Ullmann反应最大的不同。

2.4.2 Sonogashira反应

日本化学家Sonogashira等^[167]在1975年报道了一种在CuI的辅助下用PdCl₂(PPh₃)₂室温催化端炔sp²杂化轨道与卤代芳烃或乙烯基卤化物的sp²杂化轨道的偶联反应。该反应通常在胺类溶剂中进行, 需要严格除氧以防止炔烃化合物自身氧化偶联反应(Glaser反应)的发生。随后Heck等^[168]和Cassar^[169]发现在无铜的条件下该反应也能顺利进行。如今, 人们用Sonogashira反应来指代一系列含铜或不含铜并且使用钯催化端炔与卤化物或三氟甲烷磺酸盐的交叉偶联反应^[170]。共催化体系的催化机制目前还并不十分清楚, 原因在于Sonogashira反应中铜、钯和各自的配体形成金属络合物, 它们有着各自的价态循环, 这种循环在不同的化学环境中呈现出多样性, 甚至在一些情况下两种金属的配体也能够发生交换(图31)。在实际的反应中通常需要添加金属纳米粒子来进行, 但是目前对于该反应究竟属于均相反应还是非均相反应也是众说纷纭, 并没有有效的表征手段去区分起催化活性的是金属纳米粒子表面还是由配体和金属原子形成的金属络合物结构。Lambert教授等^[88]率先在超高真空环境中, 利用Au(111)表面实现了Sonogashira反应(图32), 并用XPS和NEXAFS表征了非均相环境里的反应过程。他们将苯

图 30 (A) 在合成石墨烯纳米带过程中发现的含金掺杂的中间体; (B) 在合成石墨烯纳米带过程中含有金原子掺杂的纳米带中间体^[9] (网络版彩图)

Figure 30 (A) Atomically high-resolution STM image of organogold intermediate. (B) STM image of the Au(111) surface covered by abundant dinaphthyl-aurate chains [9] (color online).

图 31 Cu催化Sonogashira反应可能的机理示意图^[170]

Figure 31 Supposed mechanism for the copper-cocatalysed Sonogashira reaction [170].

乙炔和碘苯分子共沉积到90 K的Au(111)表面上, XPS和NEXAFS数据表明两种分子在表面上平躺吸附形成各自的岛状堆积结构。在220 K左右退火, 碘苯分子的C-I键开始断裂, 在苯乙炔分子岛和碘苯分子岛的相邻地带出现二苯乙炔的信号。该反应的产率直接受到两种岛状结构接触面积的影响, 接触面积越大, 反应的产率越高, 但就统计结果而言Sonogashira反应的产率只有约10%。与液相反应相比, 表面Sonogashira反应仅涉及前驱体与金属单晶表面, 也正是由于配体分子的缺失, 碘苯分子脱碘后形成的活化位点在分子岛内得

Homocoupling: Ullmann reaction

Homocoupling

Cross-coupling: Sonogashira reaction

图 32 表面Sonogashira反应与其他反应的示意图^[171] (网络版彩图)

Figure 32 Scheme of surface Sonogashira reaction and other reactions [171] (color online).

不到保护, 彼此相互偶联形成并二苯; 而苯乙炔岛内则不可避免地发生类Glaser反应的端炔自偶联反应形成二苯二炔。研究还表明, 表面上的低配位数Au原子可能引起吸附分子的分解, 阻碍反应的进行, 这一点与液相反应中小尺寸的Au纳米粒子不利于Sonogashira反应相一致。Lambert教授等^[171]在对比Au(100)上的反应后发现, 吸附分子倾向于在Au(111)面的重构线上成核, 破坏重构结构, 不利于分子岛的形成。而对于平坦的Au(100), 表面粗糙化处理反倒提供了新的成核中心诱导更多的分子岛。他们还在Ag(100)上实现了溶液中较难发生的氯代芳烃的Sonogashira反应, 进一步证实对于非均相的Sonogashira反应, 起催化作用的实际上是金属表面, 而不是溶剂中的金属络合物^[172]。

为了提高不同物种分子岛之间的接触面积, 刘培念教授和香港科技大学林念教授等^[173]采用分子模板技术实现了端炔与溴代吡啶类分子的高效偶联。首先他们在表面上沉积低覆盖度的溴代前驱体B2(5,10,15-tri-(4-pyridyl)-20-bromophenyl porphyrin)和Cu原子, 二者在Au(111)表面上形成梯子形状的金属有机结构, 从图33的STM图像中能清楚地分辨出含溴基团分布在“梯子”的两侧。随后沉积4-乙基联苯, 迁移率较大的4-乙炔联苯在Au(111)表面作为二维分子气自由运动, 使得本来清晰的金重构线变得模糊, 此时未观测到Sonogashira反应的产物。接着马上沉积适量的Pb原子, 原先含溴基团的位置延伸出棒状和“Y”型结构的物种, 升高温度反应产率明显上升。在达到脱附温度前, 该反应的产率理论上可以达到100%, 然而反应时间过长导致Sonogashira反应产物中的炔基进一步被4-乙炔联苯反应形成烯炔基结构(Y型结构)。

图 33 (a) 用模板法实现表面Sonogashira反应的示意图; (b) T3的STM图像; (c) T3上蒸镀A分子的STM图像; (d) 再次蒸镀Pd原子的STM图像; (e) 加热生成最终产物的STM图像^[173] (网络版彩图)

Figure 33 (a) Scheme of template-controlled Sonogashira reaction. (b) STM image of Cu-coordinated template T3. (c) STM image after dosing A. (d) STM image after loading Pd at room temperature. (e) STM image after annealing ^[173] (color online).

2.5 含有其他杂原子参与的化学反应

有机硼酸是指硼酸分子上的一个羟基被烃基取代的一类衍生物, 一般用卤化硼或硼酸酯通过格氏反应制备. 有机硼酸既可以通过与含羟基化合物进行脱水缩合形成硼酸酯, 也可以通过分子间脱水形成环氧硼烷来构造共价网络结构, 因此一直受到人们的关注.

近年来, 随着表面在位化学的兴起与发展, 人们发现在金属表面上同样可以通过硼酸缩聚反应得到二维共价有机网络结构, 这也是一种制备表面共价有机网络结构(SCOFs)的有效策略^[174,175]. 法国艾克斯-马赛大学的Abel等^[176]在2008年报道了在Ag(111)表面上通过硼酸缩聚反应制备二维表面共价有机网络结构的方法. 通过BDBA (1,4-benzenediboronic acid)分子间脱水, 每3个硼酸基团脱水缩合反应生成六元环获得SCOF-1结构, 形成网格孔径约为15.25 Å的理想蜂窝状二维共价结构(图34(a, b)). 这些多孔的二维网络结构非常稳定, 即使在750 K温度下退火也不会被破坏. 同时表面二维网络结构也可以采用双组分前驱体来制备: 在Ag(111)单晶表面同时沉积BDBA和HHTP (2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene)分子会生成由六边形组成的二维网络结构, 其孔径约为29.8 Å (图34(c, d)). 将样品退火到750 K并没有破坏共价有机网络结构, 间接证实了分子网络通过共价键连接. 这种聚合方式最大的优点就是通过使用两种不同的分子进行聚合反应来控制网格的大小以此实现不同的功能, 并且在高温条件下依旧保持良好的稳定性, 这一点是传统溶液反应难以

图 34 (a, b) BDBA分子自缩聚形成二维网状结构的反应示意图和STM图; (c, d) BDBA分子和HHTP分子共缩聚形成二维网状结构的反应示意图和STM图^[176] (网络版彩图)

Figure 34 (a, b) Scheme and corresponding STM image of 2D networks by dehydration of BDBA molecules. (c, d) Scheme and corresponding STM image of two-dimensional molecular networks formed from BDBA and HHTP molecules ^[176] (color online).

做到的. 在此过程中, 也不可避免地会发生BDBA分子的同聚反应, 为了抑制这种同聚反应, 可以先沉积HHTP单层分子然后将BDBA和HHTP两种分子共沉积, 过量的HHTP分子和所生成的水分子可以通过退火从表面去除. 然而, 聚合物网格结构与理想的蜂窝状结构仍有一定的差别, 存在诸如五边形、七边形或非闭孔等一些缺陷. 但是, 相比于溶液反应中的副产物, 表面上产生的缺陷是微不足道的.

除了热激发方式, Abel等^[177]还采用针尖诱导和电子束激发的方法成功实现了局部化的硼酸缩聚反应. 他们先将BDBA沉积到Ag(100)表面, 由氢键主导的

BDBA分子聚集相在室温下自发形成并在金属衬底上发生聚合反应。通过STM可以观察到被聚合物包围的未反应区域通过氢键聚集在一起(图35(a)), 将针尖靠近分子层并扫描该区域, 针尖和分子层产生相互作用破坏原来的氢键结构产生聚合中心, 分子会在该区域聚合直到氢键区域完全消失(图35(b)). 换言之, 针尖操作过程中可以将一部分分子扰动, 脱离原来的氢键区域, 为剩余的分子在表面提供了自由空间从而形成了一个聚合物网络结构。同时, 他们也证实了可以通过低能电子辐射促进分子扩散和解吸附来提供分子所需的额外空间, 以此来推动聚合反应的发生(图35(c, d)).

3 表面精准表征手段及理论模拟

3.1 非接触式原子力显微镜(NC-AFM)

扫描探针技术, 尤其是扫描隧道显微镜技术, 因其在实空间中的超高分辨率, 在过去30年内被广泛应用于表面分子自组装和有机分子反应的表征。然而, 近年来表面在位化学的快速发展对表征精度提出了更高的要求。因为分子化学结构的变化是化学反应的重要标志, 即分子旧键的断裂和新键的形成, 所以实现对分子中化学键的实空间观测对于表面在位化学的研究具有重要的意义。尽管利用扫描隧道显微镜(STM)可以很容易实现原子级分辨率, 但是STM探测的是分子的电子态密度分布, 获得的分子图像常常与分子的化学结构有所偏差。瑞士IBM实验室Gross等^[15]于2009年利用NC-AFM成功获得了并五苯分子的化学键分辨图像(图36(a)), 该方法很快被用于分子的鉴别和表面在位化学反应的研究中, 并取得了许多重要的研究成果^[178~181]。他们所用的方法是基于频率调制模式的AFM (FM-AFM)^[182]和q-Plus的力传感器设计^[183]。实验成功的关键是以单个CO分子修饰金属针尖尖端, 并控制其在亚埃级恒振幅振动, 继而让探针进入排斥力区间, 在恒定高度下扫描选定的分子区域, 记录的频率偏移图可以直接对应于分子的化学结构^[184]。需要注意的是, 化学吸附在针尖末端金属原子上的CO分子在受到横向力时会发生偏斜^[185], 致使扫描得到的分子化学结构图发生变形^[186], 甚至错误地在未共价连接的分子间呈现类似化学键的特征^[187]。使用不同的原子或分子修饰针尖有助于改善成像效果, 如Br原子和Xe原

图35 (a) 针尖放在箭头所指位置, 在图中白色区域进行扫描的STM示意图; (b) 针尖诱导以氢键聚集的分子发生聚合反应后的STM图; (c) 分子最初以氢键形式聚集的STM图; (d) 电子辐射过后形成聚合物的STM图^[177] (网络版彩图)

Figure 35 (a) The STM tip is brought very close to the H-bonded layer and scanned over a small area at the position indicated by the arrow. (b) Complete disappearance of the H-bonded phase after polymerization. (c) STM image of H-bonded phase of BDBA. (d) After electron irradiation, the whole surface has polymerized ^[177] (color online).

图36 (a) 并五苯化学结构以及高分辨NC-AFM图像^[15]; (b) 菲并噻吩分子的立体结构示意图; (c) 通过三维力谱得到的立体菲并噻吩分子的高分辨NC-AFM图像^[200]; (d-g) 1,2-二((2-乙氧苯基)乙炔基)苯分子在Ag(100)表面的初始态及三种环化产物的高分辨NC-AFM图像; (h-k)为(d-g)对应的化学结构式^[192] (网络版彩图)

Figure 36 (a) Structural model and constant-height AFM image of pentacene ^[15]. (b) Stick models of the DPAT geometry. (c) High-resolution NC-AFM image of molecular structure obtained from three-dimensional spectroscopy data set ^[200]. (d-g) NC-AFM images of reactant 1,2-bis((2-ethynylphenyl)ethynyl)benzene and corresponding three products. (h-k) Schematic representation of reactant 1,2-bis((2-ethynylphenyl)ethynyl)benzene and corresponding three products ^[192] (color online).

子^[188]以及NTCDI分子^[189]等. 特别是采用刚性强的CuO_x针尖(末端为单个O原子), 被证明可以明显减小对化学键的测量误差^[190].

经过近10年的发展, 用于化学键分辨的NC-AFM技术现在已经成为表征分子化学结构的重要手段, 得到众多表面科研工作者的使用^[191]. 在2013年, 美国加州大学伯克利分校的Crommie教授等^[192]表征了一种烯二炔分子在Ag(100)面上不同环化产物的化学键(图36(d-k)). 此后, 化学家们使用NC-AFM对众多不同的表面在位化学反应进行表征, 如表面Ullmann反应^[193~195]、芳炔脱氢偶联反应^[196,197]、Bergman反应^[181]、聚合反应^[198,199]等. 不过目前表征过的反应多数是多环芳炔及其衍生物等平面分子, 对于非平面分子的表征依然具有较大的挑战性. 这主要是因为成像过程中采用了恒高模式, 以此避免由于原子力的非单调性引起的反馈振荡. 所以在用恒高模式表征立体分子时, 为了保护CO针尖, 通常只能观察到分子距离表面最高的部分, 而很难完整地表征出分子的化学结构. 如图36(b, c), 德国雷根斯堡大学Albrecht等^[200]在对一个立体分子成像时证明, 单一高度的NC-AFM图像难以完全反映分子的化学结构, 而必须对分子分区域表征后加以拼接. 通过成像方法上的改进有可能克服这一缺陷, 如采用三维力谱的方法^[201,202]等.

3.2 表面在位化学反应中的第一性原理理论模拟

第一性原理计算作为一种从头计算理论, 在表面在位化学反应的分析中起到了非常重要的作用^[203]. 经过几十年的发展, 包括DFT理论和蒙特卡洛方法在内的第一性原理计算已经被广泛应用于化学、物理、材料以及生物等学科中, 并在预测材料性质、分析化学反应热力学和动力学过程等领域中都起到了十分重要的作用. 在表面反应领域, 第一性原理计算可以精准地预测反应过渡态构型, 从而更好地解释表面在位化学反应的机理. 以下主要介绍第一性原理计算方法在表面反应(C-H键活化等)中的应用.

3.2.1 基于DFT理论的STM图像模拟

如前文所述, 能够在原子层面上对表面和分子进行表征的扫描探针显微技术在研究表面在位化学反应的过程中起到了不可替代的作用. 然而, 扫描探针显微镜的图像分辨率受到包括针尖在内的多种因素的影响,

导致人们有时很难直观地观察到反应过程和中间状态, 这给分析反应路径、阐释反应机理带来了一定的难度. 因此, 基于DFT理论的STM图像模拟作为研究表面反应中的重要辅助手段, 在各类表面在位化学反应的研究中都得到了广泛的应用.

英国纽卡斯尔大学的Hofer教授等^[204]根据扫描探针成像原理, 结合第一性原理计算, 成功开发出了可用于模拟包括STM图像在内的图像模拟方法, 并在诸多领域(如金属表面绝缘体薄膜、金属表面的小分子吸附、表面形貌和重构的研究)中都得到了十分广泛的应用. 此方法不仅可以解决在STM表征过程中难以清晰辨认的问题, 同时也可以成功模拟修饰过的功能化针尖对于图像的影响. 2006年, 中国科学院物理研究所高鸿钧院士和Hofer教授等^[205]合作报道了修饰的功能化针尖对于花分子在Ag(110)表面吸附的分析, 并且通过STM图像模拟证实了由花分子修饰的STM针尖可以观察到由分子的吸附状态向Ag表面状态的变化过程, 这为解释有机吸附物和表面的电子状态变化提供了新的思路与方法. 在此方法基础上, 苏州大学林海平副教授与Hofer教授等^[206]进一步研究了应用非平衡格林函数进行STM模拟的方法, 成功研究了在P掺杂硅表面上H原子的吸附, 此方法较之于传统的STM模拟方法有着更高的精度且与实验结果更加吻合.

作为有机化学领域中具有代表性的反应, 通过直接活化C-H键生成C-C键的反应(包括Glaser偶联反应、烷炔C-H键活化反应等)因其清洁、高效等特点一直以来都受到广泛的关注^[207~209]. 然而由于C-H键本身具有非常稳定的化学性质(键能约为4.0 eV), 在较低温度下实现C-H键的活化需要借助高效催化剂来催化. 一般而言, 过渡金属因具有空的d电子轨道从而具有十分优异的催化性能. 在这其中, 表面金属原子由于具有的独特量子限域效应在C-C键的偶联中起到了十分重要的催化作用.

许维教授课题组^[77]成功在Cu(110)表面实现了温和条件下C(sp²)-H键的活化以及后续C-C键的偶联. 如图37所示, VBP分子在Cu(110)表面通过加热之后发生C-H键活化, 并进一步实现C-C键的偶联. 然而由于STM无法精准分辨其分子构型, 因此需要借助DFT理论来进行STM图像的模拟. 通过图像模拟可以清晰地看出, 图37(c)中的结构对应的正是两个VBP分子已经

图 37 (a) Cu(110)面上VBP分子二聚体大范围STM图像; (b) VBP分子二聚体的高分辨STM图像以及等比的结构模型图; (c) VBP分子二聚体的STM模拟图^[77] (网络版彩图)

Figure 37 (a) Large-scale STM image of VBP dimers on Cu(110). (b) High-resolution STM image showing the formed diene compound with the scaled optimized model. (c) DFT-based STM simulation of the diene compound ^[77] (color online).

发生C—C键偶联所形成的二聚体, 证明了VBP分子在Cu原子的催化作用下成功发生了C—H键的活化以及C—C键的偶联. 这为表面合成进一步的研究提供了新的思路和方法.

3.2.2 基于DFT理论的反应机理分析

如前文所述, 在研究表面C—H键活化的过程中, 由于反应条件的局限和表征手段的限制, 其反应路径及其对应的中间态很难被观察到, 这也增加了研究金属表面催化机理的难度. 因此, 在研究表面反应中反应路径、反应能垒以及催化剂催化机理的过程中, 往往需要结合DFT理论计算进行分析. 除前文所述的STM图像模拟之外, 以微动弹性带理论(NEB)为代表的反应过渡态搜索方法可以通过有效模拟反应路径来得到反应能垒.

德国明斯特大学Fuchs教授等^[91]成功在Au(111)和Ag(111)表面实现了1,4-二乙炔基苯的C—C键偶联, 标志着表面Glaser反应的成功实现. 其反应路径及机理可以通过DFT理论计算得到精确的分析. 如图38所示, 1,4-二乙炔基苯在Au(111)和Ag(111)表面的C—C键偶联反应具有不同的反应路径, 包括端位C—H键活化驱动的C—C键偶联反应和炔基的催化驱动的C—C键偶联. 这两种不同的反应路径之间处于竞争关系, 因此, 其反应路线和能垒需要通过DFT理论计算进行逐个分析. 对于C—H键活化驱动的C—C键偶联反应来说, 此反应可以划分为两个步骤: (1) 1,4-二乙炔基苯发生端位C—H键活化, (2) 脱氢后的C自由基发生C—C键偶联(图38(b)). 在Au(111)和Ag(111)表面上, C—H键活化驱动的C—C键偶联反应具有相似的反应路径. 首先反应物在金属表面实现物理吸附, 并在金属表面原子的催化作

用下, 端位C—H键发生断裂, 炔基自由基和游离氢原子在金属表面进行共吸附. 在此基础上, 两个炔基自由基在表面发生偶联从而实现C—C键偶联. 通过NEB计算可以发现, C—H键活化在此反应中起到决定性作用, 并且在金和银表面的反应能垒分别为1.64和1.85 eV. 然而, 计算显示由炔基催化驱动的C—C键偶联反应具有更低的反应能垒, 因此从热力学的角度来看更符合实际实验过程. 另一方面, 在Au和Ag表面的炔基催化驱动的C—C键偶联反应具有不同的反应机理: 在Ag(111)面上, 两个炔基基团倾向于纵向堆叠在一起而不是断开C—H键, 随着反应的进行, C—C键开始偶联同时炔基上的邻位碳原子同金属表面偶联, 最终氢原子从分子上脱落从而实现C—C键偶联反应(图38(c)). 相比于Ag(111)表面上的C—H键活化, 炔基催化驱动的C—C键偶联反应具有较低的反应能垒(0.90 eV). 因此, 在Ag表面1,4-二乙炔基苯的C—C键偶联可以认为是由炔基催化驱动的. 在Au(111)表面进行的DFT计算也得出了相似的结论, 尽管反应路径与Ag(111)表面有所不同, 但是从热力学角度而言, 炔基催化所驱动的C—C键偶联反应具有较低的反应能垒. 因此, 1,4-二乙炔基苯在Au、Ag表面上的Glaser反应都具有比较优秀的选择性, 其反应路径都是由C原子同金属原子偶联催化活化炔基所驱动. 由此可以看出, 通过DFT计算可以精确地得到不同竞争反应之间的反应能垒, 从热力学的角度上比较不同反应路径之间的选择性, 最终筛选出最为合理的表面在位化学反应路径.

与常见的在液相中进行的化学反应不同的是, 在表面在位化学反应中, 金属表面原子往往在实验中充当反应发生的活性位点. 然而由于实验条件的局限, 在实际实验过程中, 人们很难清晰观察到反应过程中表面催化剂的构型和反应发生的实际位点, 这为分析其催化机理带来了一定的难度. 在DFT理论计算的帮助下, 我们可以通过构建不同表面的模型来研究具有不同密勒指数的晶面和具有不同配位数的金属原子之间催化作用的差异.

一般说来, 金属表面的催化能力往往与其活性位点的配位数有着紧密的联系, 即活性位点配位数越少, 其所具有的催化能力越强^[210,211]. 因此在金属表面中, 表面原子配位数越少的晶面往往被认为具有越好的催化性质. 例如, 在Au(110)-(1×3)表面催化活化烷烃C—H键的反应中, 通过DFT理论计算证明了该重构表面较

之Au(111)及Au(110)-(1×2)对烷基链C-H键的活化具有更高的活性^[68,69]。如图39所示,在表面金原子的催化作用下,物理吸附的正己烷分子在金表面发生C-H键活化,从而形成了1-己基和氢原子在表面共吸附的反应末态构型。通过DFT计算可知,表面原子配位数更少的Au(110)-(1×3)重构表面相较于表面原子排列更加紧密的Au(111)面具有更好的催化性质,其催化活化正己烷端位C-H键的能垒也更低(分别为1.33和1.69 eV)。进一步研究表明,同一晶面不同重构表面的Au原子也由于其配位数的不同而具有不同的催化性质。如图40所示,较之于Au(110)-(1×2)重构结构,Au(110)-(1×3)沟槽中的Au原子更容易催化活化己烷中的C-H键。计算发现正己烷端位脱氢的反应能垒在Au(110)-(1×2)和

(1×3)重构结构中分别为2.40和1.40 eV,直观地证明了两种结构的催化性质差异。

通过进一步的实验和理论研究,我们发现金属表面催化性质同原子配位数之间的反比关系可以进一步扩展至台阶表面和表面增原子的体系中。近期,本课题组^[70]研究了在Cu(100)、Cu(111)单晶表面台阶处实现直链烷烃碳氢活化的反应条件及其相对应的催化机理。

如图41所示,正己烷在Cu(100)表面台阶处实现端位碳氢活化具有较低的能垒(1.05 eV),并且此能垒同实验结果具有高度一致性。同时结合实验结果可以发现,C-H键活化之后形成的多聚体只能在台阶处观察得到,因此可以证明相比于表面原子,配位数更低的

图 38 (a) 两种反应路径的模型: C-H键活化以及炔基活化反应; (b) Au(111)和Ag(111)表面发生C-H键活化的反应路径模拟及其对应的能量关系; (c) Au(111)和Ag(111)表面发生炔基活化反应的反应路径及其对应的能量关系^[91] (网络版彩图)

Figure 38 (a) Two basic competitive reaction pathways for CH- and alkynyl-activation. (b) Theoretical DFT calculations and energy diagram for the CH-activation pathway at both Au and Ag surfaces. (c) DFT calculations and energy diagram for the alkynyl-activation pathway at both Au and Ag surfaces ^[91] (color online).

图 39 (a) 正己烷在Au(110)-(1×3)表面发生端位、邻位亚甲基(C₂、C₃)碳氢活化的能量图; (b) 正己烷在Au(111)表面发生端位、邻位亚甲基(C₂、C₃)碳氢活化的能量图^[68] (网络版彩图)

Figure 39 (a) Energy diagrams for C-H activation of *n*-hexane at the terminal and penultimate methylene (C-2 and C-3) groups on Au(110)-(1×3). (b) Calculated energy diagrams for C-H activation of *n*-hexane at the terminal and penultimate methylene (C-2 and C-3) groups on Au(111) ^[68] (color online).

图 40 (a) 正己烷在Au(110)-(1×2)表面发生端位甲基碳氢活化的能量图; (b) 正己烷在Au(110)-(1×3)表面发生端位甲基碳氢活化的能量图^[69] (网络版彩图)

Figure 40 (a) Energy diagram for C-H activation of *n*-hexane on Au(110)-(1×2). (b) Energy diagram for C-H activation of *n*-hexane on Au(110)-(1×3) [69] (color online).

图 41 正己烷在Cu(100)表面上实现碳氢活化的理论计算. (a) 正己烷在Cu(100)表面上的吸附构型; (b) 正己烷在Cu(100)表面上实现端位甲基碳氢活化的能垒以及反应路径; (c) 正己烷不同位点实现碳氢活化的能垒^[70] (网络版彩图)

Figure 41 Theoretical calculation of the H-detachments of *n*-hexane on Cu(100). (a) Top view (upper panel) and side view (lower panel) of the optimized adsorption model of *n*-hexane on Cu(100). (b) Reaction pathway and the corresponding energy profile of the detachment of H(1) of *n*-hexane on the upper step of Cu(100). (c) Energy profiles of the detachment of H(1) (black), H(2) (red), and H(3) (blue), respectively, of *n*-hexane on the upper step of Cu(100) [70] (color online).

台阶处原子具有更优异的催化性能, 从而能够高效地催化烷基链中的碳氢键, 最终实现C-C键的偶联. 由此可见, 通过DFT理论计算可以直观且精准地得到不同表面的催化性质, 可以通过直接比较反应能垒得知金属表面催化活性的差异.

在此基础上, DFT计算也可以直接构建实验难以观测的金属表面催化体系(如金属增原子). 通过理论计算可以发现, 由于金属增原子的配位数少且空轨道较多, 与反应物之间的相互作用更强, 因此金属表面

增原子一般都具有较强的催化性质. 然而由于金属表面增原子往往不可控制, 很难观察到, 所以需要借助DFT理论计算的方法来研究其催化作用. 近期, 我们在Au(111)表面上成功地实现了脱烷基制酚的反应^[140]. 通常说来, Au(111)表面具有十分紧密的原子排列, 使得其对于化学反应的催化性能较差. 然而, 由于Au(111)表面普遍存在表面增原子, 所以我们猜测Au(111)表面优异的催化性能可能同其表面增原子有关. 通过DFT计算的分析, TDPB分子的脱烷基化反应的确是在Au(111)表面增原子的辅助催化下完成. 如图42所示为TDPB分子简化模型在Au(111)表面增原子辅助下发生脱烷基化反应的反应路径及其对应的反应能垒.

通过DFT计算可以发现, 在金属增原子的催化作用下, 分子首先发生C-H键活化(IS-TS1-MS1), 并且脱氢后的自由基和游离氢原子在表面实现共吸附. 在此基础上氢原子在表面发生迁移并攻击分子内部的氧原子, 最终使得C-O键发生断裂, 形成相应烯烃和另外一个带有酚羟基的分子. 反应过程中的限速步骤为第一步的C-H键活化, 其反应能垒为1.39 eV, 这同实验结果相吻合, 进一步证明了金属表面增原子所具有的优异催化性质.

3.2.3 基于蒙特卡洛方法的反应动力学分析

以上两小节简要介绍了DFT理论计算在分析表面在位化学反应的路径、机理以及图像模拟中的应用. 除此方法外, 基于蒙特卡洛方法的第一性原理计算也被广泛应用于反应动力学的分析中. 在表面在位化学反应的分析中, 应用蒙特卡洛方法可以有效地解释分子在表面的动力学行为.

图 42 TDPB分子在Au(111)表面增原子的催化下发生脱烷基化反应的反应路径及其对应能量^[140] (网络版彩图)

Figure 42 Reaction pathway and the energy profiles in the dealylation reaction catalyzed by adatoms on Au(111) [140] (color online).

Fasel教授等^[160]成功在Au(111)、Ag(111)和Cu(111)表面上实现了二维聚合物的合成. 他们采用CHP (Hexaiodosubstituted macrocycle cyclohexa-*m*-phenylene)分子作为反应前驱体, 分别在Au(111)、Ag(111)和Cu(111)表面上退火至525、575和475 K, 并且观察到分子发生团聚, 形成大规模有序的二维共价结构. 通过对STM图像的分析可以发现, 由于分子动力学因素的限制, 其形成的二维聚合物具有不同的配位数, 而这一现象可以通过基于蒙特卡洛方法的计算进行分析. 如图43所示, 通过给定不同的偶联概率(P)可以得到不同的二维聚合物结构. 随着偶联概率的下降, 分子偶联的配位数增高. 这一现象与扩散限制的分子聚合模型相吻合, 从而很好地解释了CHP分子在金属表面的生长及聚合行为.

此外, 我们也发现改变反应物的化学计量比可以有效地控制产物的结构并制备不同二维共价网状结构^[126]. 在前期的研究中, 我们将TAPB (1,3,5-tris(4-aminophenyl)benzene)和DATP (4,4''-diamino-*p*-terphenyl)共同沉积在Au(111)表面上, 通过加热使其发生表面席夫碱反应从而生成二维网状结构. 我们发现, 通过控制TAPB以及TFPB分子的化学计量比可以生成具有不同结构的二维共价网络. 这一现象可以通过蒙特卡洛算法模拟实现. 如图44所示, 由左至右的DATP和TAPB的化学计量比分别为1:2、2:3和3:1. 随着对应化学计量比的增加, 其生成的二维共价网络结构由链状向六角形环转变, 并最终形成三角形的二维共价结

图 43 CHP分子在表面上聚合行为的蒙特卡洛模拟^[160] (网络版彩图)

Figure 43 Monte Carlo simulations of molecular network growth^[160] (color online).

图 44 DATP分子与TAPB分子不同化学计量比(DATP:TAPB=1:2, 2:3, 3:1)下的二维共价网络结构对应的蒙特卡洛模拟^[126] (网络版彩图)

Figure 44 Monte Carlo simulations of two dimensional networks as the stoichiometric ratios of DATP (red) to TAPB (blue) are 1:2 to 2:3 and 3:1^[126] (color online).

构. 这同实验上观察到的结果保持一致. 除此以外, 蒙特卡洛模拟方法也可以有效地分析金属-有机二维网络的结构. 香港理工大学的林念教授^[212]近期通过应用量子蒙特卡洛方法模拟(kMC)成功证实了金原子参与的吡啶-卟啉超分子的自组装结构, 进一步证明了金属表面在表面反应中所起的重要作用.

综上所述, 第一性理论计算作为分析表面在位化学反应强有力的手段之一, 在分析反应状态、阐释反应机理、寻找反应活化位点和反应动力学分析等方面都起到了不可替代的作用. 将实验和理论模拟有机地结合起来可以使表面在位化学反应得到完整的分析, 更有助于人们理解表面在位化学反应背后的机理. 同时这也将推进新的催化剂设计, 从而推进“自下而上”方法的发展.

4 总结与展望

综上所述, 本文总结了表面在位化学反应近些年来的经典工作, 通过与其对应的溶液反应进行对比, 突显出表面在位化学在反应路径的选择、反应产物的调控方面的精准性控制. 首先, 表面在位化学反应的精准性主要体现在反应物活化位点的精准选择、反应中间态的精准观测、反应生成物预期结构的精准合成. 其次, 表面在位化学反应精准性主要通过如下手段调控: (1) 精确设计的前驱体. 反应分子作为表面在位化学反应中最初始的一环, 有着举足轻重的重要性; 通过预先对分子进行精确设计, 能够得到具有原子级精度的产物. (2) 不同材料、不同晶格的表面. 表面不仅作为前驱体的载体, 而且承担着诱导分子迁移、排列以及催化反应的重要功能. 相同的前驱体和反应条件下

在不同的表面可能会遵循截然不同的反应路径, 生成的产物也可能会迥然不同. (3) 不同的激发手段. 通过热、光、电、磁等不同手段去激发反应, 反应的行为可能会大相径庭; 这也促成了表面在位化学反应中不同的研究学科, 如光诱导表面在位化学反应等. (4) 通过STM的针尖诱导: 针尖诱导可以在分子层面选择反应是否发生, 一般通过施加外加电场或者直接局部操纵针尖可以调控反应的发生. 最后, 表面在位化学反应的精准性可以通过很多辅助手段去表征和预测. (5) NC-AFM. NC-AFM的出现使得人类在实空间上观测化学键成为可能; 如今, 越来越多的表面在位化学反应研究会借助NC-AFM去观测反应的中间产物以及最终产物的成键信息. 也正因此, 让我们对反应发生的特定位点、反应的特定路径能够洞察知悉. (6) DFT理论计算. 理论计算大大缩短了实验周期, 模型的发展及超级计算机能力的提高, 不仅能够验证表面在位化学反应的实验数据, 给出合理的反应路径, 而且有望提前预测出反应的结果, 为实验的设计和进行提供理论指导.

表面在位化学反应作为一门新兴学科, 依旧存在很多问题与挑战. 与溶液反应相比, 表面在位化学反应的优势在于新物种新材料的制备以及对这些新材料本征物理性质的表征, 但缺乏可大规模应用的制备. 尽管表面在位反应存在产量低、新材料剥离困难等缺点, 目前也有一些有意义的尝试来弥补这些缺点, 如利用化学气相沉积法替代超高真空下的表面在位化学反应, 已经实现了规整石墨烯纳米带的宏观制备. 其次, 表面在位化学反应一般都是在理想化的, 具有确定结构的金属、金属氧化物、半导体表面进行, 在这些有着规则明确的原子排列或者特定晶向的表面上发生的反应并不一定反映真实催化条件下的结果. 因此对超高真空下模型体系获得的更一般性规律的总结或许才真正有利于实际催化体系的应用.

总而言之, 表面在位化学反应将成为化学制备新型分子乃至新型材料的一个重要分支和手段, 虽然目前依旧存在诸多不足, 但是相信通过表面科学和化学学科的结合研究, 会使这个领域取得长足的进步和发展.

参考文献

- 1 Grill L, Dyer M, Laffrentz L, Persson M, Peters MV, Hecht S. *Nat Nanotech*, 2007, 2: 687–691
- 2 Binnig G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E. *Appl Phys Lett*, 1982, 40: 178–180
- 3 Binnig G, Quate CF, Gerber C. *Phys Rev Lett*, 1986, 56: 930–933
- 4 Dong L, Liu PN, Lin N. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 2765–2774
- 5 Simpson CD, Mattersteig G, Martin K, Gherghel L, Bauer RE, Räder HJ, Müllen K. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 3139–3147
- 6 Treier M, Pignedoli CA, Laino T, Rieger R, Müllen K, Passerone D, Fasel R. *Nat Chem*, 2011, 3: 61–67
- 7 Cai Z, Liu M, She L, Li X, Lee J, Yao DX, Zhang H, Chi L, Fuchs H, Zhong D. *ChemPhysChem*, 2015, 16: 1356–1360
- 8 Li Q, Owens JR, Han C, Sumpter BG, Lu W, Bernholc J, Meunier V, Maksymovych P, Fuentes-Cabrera M, Pan M. *Sci Rep*, 2013, 3: 2102
- 9 Zhang H, Lin H, Sun K, Chen L, Zaganyarski Y, Aghdassi N, Duhm S, Li Q, Zhong D, Li Y, Müllen K, Fuchs H, Chi L. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4022–4025
- 10 Chen Q, Cramer JR, Liu J, Jin X, Liao P, Shao X, Gothelf KV, Wu K. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 5026–5030
- 11 Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Braun T, Blankenburg S, Muoth M, Seitsonen AP, Saleh M, Feng X, Müllen K, Fasel R. *Nature*, 2010, 466: 470–473
- 12 Wang H, Zhang H, Chi L. *Adv Polym Sci*, 2017, 278: 67–98
- 13 Jiang Z, Zhang W, Jin L, Yang X, Xu F, Zhu J, Huang W. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 12434–12439
- 14 Du Y, Li L, Wang X, Qiu H. *Appl Spectrosc*, 2018, 72: 122–128
- 15 Gross L, Mohn F, Moll N, Liljeroth P, Meyer G. *Science*, 2009, 325: 1110–1114
- 16 Yang T, Chen J, Huang L, Wang T, Xiao C, Sun Z, Dai D, Yang X, Zhang DH. *Science*, 2015, 347: 60–63
- 17 Liao K, Negretti S, Musaev DG, Bacsá J, Davies HML. *Nature*, 2016, 533: 230–234
- 18 Liao K, Pickel TC, Boyarskikh V, Bacsá J, Musaev DG, Davies HML. *Nature*, 2017, 51: 609–613
- 19 Niu K, Lin H, Zhang J, Zhang H, Li Y, Li Q, Chi L. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 15901–15906

- 20 Nykänen L, Honkala K. *ACS Catal*, 2013, 3: 3026–3030
- 21 Latimer AA, Kulkarni AR, Aljama H, Montoya JH, Yoo JS, Tsai C, Abild-Pedersen F, Studt F, Nørskov JK. *Nat Mater*, 2017, 16: 225–229
- 22 Wang B, Qiu D, Zhang Y, Wang J. *Beilstein J Org Chem*, 2016, 12: 796–804
- 23 Shilov AE, Shul'pin GB. *Chem Rev*, 1997, 97: 2879–2932
- 24 He J, Wasa M, Chan KSL, Shao Q, Yu JQ. *Chem Rev*, 2017, 117: 8754–8786
- 25 Daugulis O, Do HQ, Shabashov D. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1074–1086
- 26 Lyons TW, Sanford MS. *Chem Rev*, 2010, 110: 1147–1169
- 27 Baudoin O. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 4902–4911
- 28 He G, Wang B, Nack WA, Chen G. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 635–645
- 29 Commeyras A, Olah GA. *J Am Chem Soc*, 1969, 91: 2929–2942
- 30 Herlem M. *Pure Appl Chem*, 1977, 49: 107–113
- 31 Olah GA, Schlosberg RH. *J Am Chem Soc*, 1968, 90: 2726–2727
- 32 Shul'pin GB, Lederer P, Geletiy YV. Photoinduced reactions of organic compounds with complexes of transition metals. VIII. Photochemical chlorination of saturated and aromatic hydrocarbons with AuCl_4^- complex. *J Gen Chem USSR*, 1987, 57: 543–548
- 33 Shul'pin GB, Nizova GV, Geletiy YV. Photoinduced reactions of organic compounds with complexes of transition metals. IX. Oxidation of hexane and other alkanes and isomerization of 2-hexene under the influence of the PtCl_6^{2-} ion in CF_3COOH . *J Gen Chem USSR*, 1987, 57: 548–552
- 34 Gesser HD, Hunter NR, Prakash CB. *Chem Rev*, 1985, 85: 235–244
- 35 Sinev MY, Korshak VN, Krylov OV. *Russ Chem Rev*, 1989, 58: 22–34
- 36 Arutyunov VS, Basevich VY, Vedenev VI. *Usp Khim*, 1996, 65: 211
- 37 Han LB, Tsubota S, Kobayashi T, Haruta M. *J Chem Soc Chem Commun*, 1995, 93–94
- 38 DesMarteau DD, Donadelli A, Montanari V, Petrov VA, Resnati G. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 4897–4898
- 39 Petrov VA, Montanari V, Resnati G, DesMarteau DD. *J Fluor Chem*, 1991, 54: 398
- 40 DesMarteau DD, Petrov VA, Montanari V, Pregnotato M, Resnati G. *Tetrahedron Lett*, 1992, 33: 7245–7248
- 41 Kats MM, Kozlov YN, Shul'pin GB. Oxidation of benzene and cyclohexane in $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ by means of XeO_3 and XeF_2 . *J Gen Chem USSR*, 1991, 61: 1694–1696
- 42 Lin M, Sen A. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992, 0: 892–893
- 43 Sako M, Hirota K, Maki Y. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38: 2069–2071
- 44 Kung HH. *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 1989
- 45 Kallo ED, Minachev KM. *Catalysis on Zeolites*. Budapest: Akademia, 1988
- 46 Kharasch MS, Isbell HS. *J Am Chem Soc*, 1931, 53: 3053–3059
- 47 Milas NA, Sussman S. *J Am Chem Soc*, 1936, 58: 1302–1304
- 48 Chatt J, Davidson JM. *J Chem Soc*, 1965, 0: 843–855
- 49 Gol'dshleger NF, Es'kova VV, Shilov AE, Shteinman AA. Reactions of alkanes in solutions of chloride complexes of platinum. *Zh Fiz Khim*, 1972, 46: 1353–1354
- 50 Tolbert MA, Mandich ML, Halle LF, Beauchamp JL. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 5675–5683
- 51 Grob RL, McGonigle EJ. *J Chromatogr A*, 1971, 59: 13–20
- 52 Hanratty MA, Beauchamp JL, Illies AJ, Van Koppen P, Bowers MT. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 1–14
- 53 Crabtree RH, Mihelcic JM, Quirk JM. *J Am Chem Soc*, 1979, 101: 7738–7740
- 54 Formenti M, Juillet F, Teichner SJ. Photocatalytic oxidation mechanism of alkanes over titanium dioxide. I. Kinetic study. *Chem Inf*, 1977, 8: 1031–1036
- 55 Baudry D, Ephritikhine M, Felkin H. *J Chem Soc Chem Commun*, 1980, 0: 1243–1244
- 56 Janowicz AH, Bergman RG. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 352–354
- 57 Hoyano JK, Graham WAG. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 3723–3725
- 58 Fendrick CM, Marks TJ. *J Am Chem Soc*, 1984, 106: 2214–2216
- 59 Eisen MS, Marks TJ. Organometallic molecule-inorganic surface coordination and catalytic chemistry. Facile and selective alkane activation by

- supported tetraallylthorium. *Organometallics*, 1992, 11: 3939-3941
- 60 Baudry D, Ephritikhine M, Felkin H, Zakrzewski J. *J Chem Soc Chem Commun*, 1982, 0: 1235-1236
- 61 Baudry D, Ephritikhine M, Felkin H, Holmes-Smith R. *J Chem Soc Chem Commun*, 1983, 0: 788-789
- 62 Baudry D, Ephritikhine M, Felkin H, Zakrzewski J. *Tetrahedron Lett*, 1984, 25: 1283-1286
- 63 Michos D, Luo XL, Faller JW, Crabtree RH. *Inorg Chem*, 1993, 32: 1370-1375
- 64 Shih KC, Goldman AS. *Organometallics*, 1993, 12: 3390-3392
- 65 Xu B, Zhou L, Madix R, Friend C. *Angew Chem*, 2010, 122: 404-408
- 66 Wittstock A, Zielasek V, Biener J, Friend CM, Bäumer M. *Science*, 2010, 327: 319-322
- 67 Angelici RJ. *J Organomet Chem*, 2008, 693: 847-856
- 68 Zhong D, Franke JH, Podiyanchari SK, Blömker T, Zhang H, Kehr G, Erker G, Fuchs H, Chi L. *Science*, 2011, 334: 213-216
- 69 Sun K, Chen A, Liu M, Zhang H, Duan R, Ji P, Li L, Li Q, Li C, Zhong D, Müllen K, Chi L. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 4820-4825
- 70 Zhang J, Chang CR, Yang B, Cao N, Peng C, Zhang H, Tang DTD, Glorius F, Erker G, Fuchs H, Li Q, Chi L. *Chem Eur J*, 2017, 23: 6185-6189
- 71 Wilson ASS, Hill MS, Mahon MF, Dinioi C, Maron L. *Science*, 2017, 358: 1168-1171
- 72 Li Q, Yang B, Lin H, Aghdassi N, Miao K, Zhang J, Zhang H, Li Y, Duhm S, Fan J, Chi L. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2809-2814
- 73 Li Q, Yang B, Björk J, Zhong Q, Ju H, Zhang J, Cao N, Shi Z, Zhang H, Ebeling D, Schirmeisen A, Zhu J, Chi L. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 6076-6082
- 74 Sun Q, Zhang C, Kong H, Tan Q, Xu W. *Chem Commun*, 2014, 50: 11825-11828
- 75 Cui P, Zhang Q, Zhu H, Li X, Wang W, Li Q, Zeng C, Zhang Z. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 026802
- 76 Moreno C, Vilas-Varela M, Kretz B, Garcia-Lekue A, Costache MV, Paradinas M, Panighel M, Ceballos G, Valenzuela SO, Peña D, Mugarza A. *Science*, 2018, 360: 199-203
- 77 Sun Q, Cai L, Ding Y, Xie L, Zhang C, Tan Q, Xu W. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 4549-4552
- 78 Sun Q, Tran BV, Cai L, Ma H, Yu X, Yuan C, Stöhr M, Xu W. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 12165-12169
- 79 Shi KJ, Shu CH, Wang CX, Wu XY, Tian H, Liu PN. *Org Lett*, 2017, 19: 2801-2804
- 80 Aragonès AC, Haworth NL, Darwish N, Ciampi S, Bloomfield NJ, Wallace GG, Diez-Perez I, Coote ML. *Nature*, 2016, 531: 88-91
- 81 Glaser C. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1869, 2: 422
- 82 Glaser C. *Ann Chem Pharm*, 1870, 154: 137
- 83 Hay AS. *J Org Chem*, 1962, 27: 3320-3321
- 84 Bohlmann F, Schönowsky H, Inhoffen E, Grau G. Polyacetylenverbindungen, LII. Über den mechanismus der oxydativen dimerisierung von acetylenverbindungen. *Chem Ber*, 1964, 97: 794-800
- 85 Riss A, Paz AP, Wickenburg S, Tsai HZ, De Oteya DG, Bradley AJ, Ugeda MM, Gorman P, Jung HS, Crommie MF, Rubio A, Fischer FR. *Nat Chem*, 2016, 8: 678-683
- 86 Siemsen P, Livingston RC, Diederich F. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 2632-2657
- 87 Björk J, Zhang YQ, Klappenberger F, Barth JV, Stafström S. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 3181-3187
- 88 Kanuru VK, Kyriakou G, Beaumont SK, Papageorgiou AC, Watson DJ, Lambert RM. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 8081-8086
- 89 Zhang YQ, Kepčija N, Kleinschrodt M, Diller K, Fischer S, Papageorgiou AC, Allegretti F, Björk J, Klyatskaya S, Klappenberger F, Ruben M, Barth JV. *Nat Commun*, 2012, 3: 1286
- 90 Gao HY, Wagner H, Zhong D, Franke JH, Studer A, Fuchs H. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4024-4028
- 91 Gao HY, Franke JH, Wagner H, Zhong D, Held PA, Studer A, Fuchs H. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 18595-18602
- 92 Liu J, Ruffieux P, Feng X, Müllen K, Fasel R. *Chem Commun*, 2014, 50: 11200-11203
- 93 Zhou H, Liu J, Du S, Zhang L, Li G, Zhang Y, Tang BZ, Gao HJ. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 5567-5570
- 94 Gao HY, Zhong D, Mönig H, Wagner H, Held PA, Timmer A, Studer A, Fuchs H. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 6272-6277
- 95 Li Q, Gao J, Li Y, Fuentes-Cabrera M, Liu M, Qiu X, Lin H, Chi L, Pan M. *Nat Commun*, 2018, 9: 3113
- 96 Liu J, Chen Q, Xiao L, Shang J, Zhou X, Zhang Y, Wang Y, Shao X, Li J, Chen W, Xu GQ, Tang H, Zhao D, Wu K. *ACS Nano*, 2015, 9: 6305-6314
- 97 Klappenberger F, Hellwig R, Du P, Paintner T, Uphoff M, Zhang L, Lin T, Moghanaki BA, Paszkiewicz M, Vobornik I, Fujii J, Fuhr O, Zhang YQ, Allegretti F, Ruben M, Barth JV. *Small*, 2018, 14: 1704321

- 98 Sun Q, Cai L, Ma H, Yuan C, Xu W. *ACS Nano*, 2016, 10: 7023–7030
- 99 Hellwig R, Uphoff M, Paintner T, Björk J, Ruben M, Klappenberger F, Barth JV. *Chem Eur J*, 2018, 24: 16126–16135
- 100 Jones RR, Bergman RG. *J Am Chem Soc*, 1972, 94: 660–661
- 101 Smith AL, Nicolaou KC. *J Med Chem*, 1996, 39: 2103–2117
- 102 Konishi M, Ohkuma H, Tsuno T, Oki T, VanDuyne GD, Clardy J. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 3715–3716
- 103 Leet JE, Schroeder DR, Langley DR, Colson KL, Huang S, Kloth SE, Lee MS, Golik J, Hofstead SJ. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 8432–8443
- 104 Biggins JB, Onwueme KC, Thorson JS. *Science*, 2003, 301: 1537–1541
- 105 Nicolaou KC, Chen JS, Zhang H, Montero A. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 185–189
- 106 Poloukhine A, Popik VV. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 12062–12063
- 107 Kar M, Basak A. *Chem Rev*, 2007, 107: 2861–2890
- 108 John JA, Tour JM. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 5011–5012
- 109 Bergman RG. *Acc Chem Res*, 1973, 6: 25–31
- 110 Xiao Y, Hu A. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32: 1688–1698
- 111 Smith DW, Babb DA, Snelgrove RV, Townsend PH, Martin SJ. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 9078–9079
- 112 Rule JD, Wilson SR, Moore JS. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 12992–12993
- 113 Li Z, Song D, Zhi J, Hu A. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 15829–15833
- 114 Sun Q, Zhang C, Li Z, Kong H, Tan Q, Hu A, Xu W. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 8448–8451
- 115 Huisgen R. *Angew Chem*, 1963, 75: 604–637
- 116 Rostovtsev VV, Green LG, Fokin VV, Sharpless KB. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 2596–2599
- 117 Boren BC, Narayan S, Rasmussen LK, Zhang L, Zhao H, Lin Z, Jia G, Fokin VV. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 8923–8930
- 118 Bebensee F, Bombis C, Vadapoo SR, Cramer JR, Besenbacher F, Gothelf KV, Linderth TR. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 2136–2139
- 119 Arado OD, Mönig H, Wagner H, Franke JH, Langewisch G, Held PA, Studer A, Fuchs H. *ACS Nano*, 2013, 7: 8509–8515
- 120 Cordes EH, Jencks WP. *J Am Chem Soc*, 1962, 84: 832–837
- 121 Ding SY, Gao J, Wang Q, Zhang Y, Song WG, Su CY, Wang W. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19816–19822
- 122 Uribe-Romo FJ, Hunt JR, Furukawa H, Klock C, O’Keeffe M, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4570–4571
- 123 Tozawa T, Jones JTA, Swamy SI, Jiang S, Adams DJ, Shakespeare S, Clowes R, Bradshaw D, Hasell T, Chong SY, Tang C, Thompson S, Parker J, Trewin A, Bacsá J, Slawin AMZ, Steiner A, Cooper AI. *Nat Mater*, 2009, 8: 973–978
- 124 Weigelt S, Busse C, Bombis C, Knudsen MM, Gothelf KV, Strunskus T, Wöll C, Dahlbom M, Hammer B, Lægsgaard E, Besenbacher F, Linderth TR. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 9227–9230
- 125 Weigelt S, Busse C, Bombis C, Knudsen MM, Gothelf KV, Lægsgaard E, Besenbacher F, Linderth TR. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4406–4410
- 126 Gong Z, Yang B, Lin H, Tang Y, Tang Z, Zhang J, Zhang H, Li Y, Xie Y, Li Q, Chi L. *ACS Nano*, 2016, 10: 4228–4235
- 127 Jiang L, Papageorgiou AC, Oh SC, Sağlam Ö, Reichert J, Duncan DA, Zhang YQ, Klappenberger F, Guo Y, Allegretti F, More S, Bhosale R, Mateo-Alonso A, Barth JV. *ACS Nano*, 2016, 10: 1033–1041
- 128 Tanoue R, Higuchi R, Enoki N, Miyasato Y, Uemura S, Kimizuka N, Stieg AZ, Gimzewski JK, Kunitake M. *ACS Nano*, 2011, 5: 3923–3929
- 129 Xu L, Zhou X, Yu Y, Tian WQ, Ma J, Lei S. *ACS Nano*, 2013, 7: 8066–8073
- 130 Liu XH, Guan CZ, Ding SY, Wang W, Yan HJ, Wang D, Wan LJ. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10470–10474
- 131 Treier M, Richardson NV, Fasel R. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 14054–14055
- 132 Fischer EO, Maasböl A. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1964, 3: 580–581
- 133 Wanzlick HW. *Angew Chem Int Ed*, 1962, 1: 75–80
- 134 Matena M, Riehm T, Stöhr M, Jung TA, Gade LH. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2414–2417
- 135 Wanzlick HW. *Angew Chem*, 1962, 74: 129–134
- 136 Held PA, Fuchs H, Studer A. *Chem Eur J*, 2017, 23: 5874–5892
- 137 Rose M, Klein N, Senkovska I, Schrage C, Wollmann P, Böhlmann W, Böhringer B, Fichtner S, Kaskel S. *J Mater Chem*, 2011, 21: 711–716
- 138 Yang B, Björk J, Lin H, Zhang X, Zhang H, Li Y, Fan J, Li Q, Chi L. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4904–4907
- 139 Krüger J, Pavliček N, Alonso JM, Pérez D, Guitián E, Lehmann T, Cuniberti G, Gourdon A, Meyer G, Gross L, Moresco F, Peña D. *ACS Nano*,

- 2016, 10: 4538–4542
- 140 Yang B, Lin H, Miao K, Zhu P, Liang L, Sun K, Zhang H, Fan J, Meunier V, Li Y, Li Q, Chi L. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 9881–9885
- 141 Ullmann F, Bielecki J. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1901, 34: 2174–2185
- 142 Ullmann F. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1903, 36: 2382–2384
- 143 Ullmann F, Zlokasoff M. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1905, 38: 2111–2119
- 144 Sambiasi C, Marsden SP, Blacker AJ, McGowan PC. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 3525–3550
- 145 Bunnett JF, Kim JK. *J Am Chem Soc*, 1970, 92: 7463–7464
- 146 Jenkins CL, Kochi JK. *J Am Chem Soc*, 1972, 94: 856–865
- 147 Aalten HL, van Koten G, Grove DM, Kuilman T, Piekstra OG, Hulshof LA, Sheldon RA. *Tetrahedron*, 1989, 45: 5565–5578
- 148 Fanta PE. *Chem Rev*, 1946, 38: 139–196
- 149 Rapson WS, Shuttleworth RG. *Nature*, 1941, 147: 675
- 150 Paine AJ. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 1496–1502
- 151 Bacon RGR, Hill HAO. *Q Rev Chem Soc*, 1965, 19: 95–125
- 152 Fanta PE. *Chem Rev*, 1964, 64: 613–632
- 153 Xi M, Bent BE. *Surf Sci*, 1992, 278: 19–32
- 154 Xi M, Bent BE. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 7426–7433
- 155 Cabibil H, Ihm H, White JM. *Surf Sci*, 2000, 447: 91–104
- 156 Lackinger M, Heckl WM. *J Phys D-Appl Phys*, 2011, 44: 464011
- 157 Lipton-Duffin JA, Ivasenko O, Perepichka DF, Rosei F. *Small*, 2009, 5: 592–597
- 158 Wang W, Shi X, Wang S, Van Hove MA, Lin N. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 13264–13267
- 159 Gutzler R, Walch H, Eder G, Kloft S, Heckl WM, Lackinger M. *Chem Commun*, 2009, 0: 4456–4458
- 160 Bieri M, Nguyen MT, Gröning O, Cai J, Treier M, Ait-Mansour K, Ruffieux P, Pignedoli CA, Passerone D, Kastler M, Müllen K, Fasel R. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 16669–16676
- 161 Hla SW, Bartels L, Meyer G, Rieder KH. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 2777–2780
- 162 Di Giovannantonio M, El Garah M, Lipton-Duffin J, Meunier V, Cardenas L, Fagot Revurat Y, Cossaro A, Verdini A, Perepichka DF, Rosei F, Contini G. *ACS Nano*, 2013, 7: 8190–8198
- 163 Lahrood AR, Björk J, Heckl WM, Lackinger M. *Chem Commun*, 2015, 51: 13301–13304
- 164 Ruffieux P, Wang S, Yang B, Sánchez-Sánchez C, Liu J, Dienel T, Talirz L, Shinde P, Pignedoli CA, Passerone D, Dumschlaff T, Feng X, Müllen K, Fasel R. *Nature*, 2016, 531: 489–492
- 165 Chen YC, de Oteyza DG, Pedramrazi Z, Chen C, Fischer FR, Crommie MF. *ACS Nano*, 2013, 7: 6123–6128
- 166 Basagni A, Sedona F, Pignedoli CA, Cattelan M, Nicolas L, Casarin M, Sami M. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1802–1808
- 167 Sonogashira K, Tohda Y, Hagihara N. *Tetrahedron Lett*, 1975, 16: 4467–4470
- 168 Dieck HA, Heck FR. *J Organomet Chem*, 1975, 93: 259–263
- 169 Cassar L. *J Organomet Chem*, 93: 253–257
- 170 Chinchilla R, Nájera C. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 5084–5121
- 171 Sánchez-Sánchez C, Yubero F, González-Elipe AR, Feria L, Sanz JF, Lambert RM. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 11677–11684
- 172 Sanchez-Sanchez C, Orozco N, Holgado JP, Beaumont SK, Kyriakou G, Watson DJ, Gonzalez-Elipe AR, Feria L, Fernández Sanz J, Lambert RM. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 940–947
- 173 Zhang R, Lyu G, Li DY, Liu PN, Lin N. *Chem Commun*, 2017, 53: 1731–1734
- 174 Yue JY, Mo YP, Li SY, Dong WL, Chen T, Wang D. *Chem Sci*, 2017, 8: 2169–2174
- 175 Tait SL. *ACS Nano*, 2008, 2: 617–621
- 176 Zwaneveld NAA, Pawlak R, Abel M, Catalin D, Gimes D, Bertin D, Porte L. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 6678–6679
- 177 Clair S, Ourdjini O, Abel M, Porte L. *Chem Commun*, 2011, 47: 8028–8030
- 178 Zhong Q, Ebeling D, Tschakert J, Gao Y, Bao D, Du S, Li C, Chi L, Schirmeisen A. *Nat Commun*, 2018, 9: 3277
- 179 Pavlíček N, Schuler B, Collazos S, Moll N, Pérez D, Guitián E, Meyer G, Peña D, Gross L. *Nat Chem*, 2015, 7: 623–628
- 180 Gross L, Mohn F, Moll N, Meyer G, Ebel R, Abdel-Mageed WM, Jaspars M. *Nat Chem*, 2010, 2: 821–825

- 181 Schuler B, Fatayer S, Mohn F, Moll N, Pavliček N, Meyer G, Peña D, Gross L. *Nat Chem*, 2016, 8: 220–224
- 182 Albrecht TR, Grütter P, Horne D, Rugar D. *J Appl Phys*, 1991, 69: 668–673
- 183 Giessibl FJ. *Rev Mod Phys*, 2003, 75: 949–983
- 184 Moll N, Gross L, Mohn F, Curioni A, Meyer G. *New J Phys*, 2010, 12: 125020
- 185 Weymouth AJ, Hofmann T, Giessibl FJ. *Science*, 2014, 343: 1120–1122
- 186 Guo CS, Van Hove MA, Ren X, Zhao Y. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 1483–1488
- 187 Hämmäläinen SK, van der Heijden N, van der Lit J, den Hartog S, Liljeroth P, Swart I. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 186102
- 188 Mohn F, Schuler B, Gross L, Meyer G. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 073109
- 189 Sweetman A, Jarvis SP, Rahe P, Champness NR, Kantorovich L, Moriarty P. *Phys Rev B*, 2014, 90: 165425
- 190 Mönig H, Hermoso DR, Díaz Arado O, Todorović M, Timmer A, Schür S, Langewisch G, Pérez R, Fuchs H. *ACS Nano*, 2016, 10: 1201–1209
- 191 Jelínek P. *J Phys-Condens Matter*, 2017, 29: 343002
- 192 de Oteyza DG, Gorman P, Chen YC, Wickenburg S, Riss A, Mowbray DJ, Etkin G, Pedramrazi Z, Tsai HZ, Rubio A, Crommie MF, Fischer FR. *Science*, 2013, 340: 1434–1437
- 193 Zint S, Ebeling D, Schlöder T, Ahles S, Mollenhauer D, Wegner HA, Schirmeisen A. *ACS Nano*, 2017, 11: 4183–4190
- 194 Kawai S, Sadeghi A, Okamoto T, Mitsui C, Pawlak R, Meier T, Takeya J, Goedecker S, Meyer E. *Small*, 2016, 12: 5303–5311
- 195 Kawai S, Takahashi K, Ito S, Pawlak R, Meier T, Spijker P, Canova FF, Tracey J, Nozaki K, Foster AS, Meyer E. *ACS Nano*, 2017, 11: 8122–8130
- 196 Kocić N, Liu X, Chen S, Decurtins S, Krejčí O, Jelínek P, Repp J, Liu SX. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 5585–5593
- 197 Rogers C, Chen C, Pedramrazi Z, Omrani AA, Tsai HZ, Jung HS, Lin S, Crommie MF, Fischer FR. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 15143–15146
- 198 Riss A, Wickenburg S, Gorman P, Tan LZ, Tsai HZ, de Oteyza DG, Chen YC, Bradley AJ, Ugeda MM, Etkin G, Louie SG, Fischer FR, Crommie MF. *Nano Lett*, 2014, 14: 2251–2255
- 199 van der Lit J, Boneschanscher MP, Vanmaekelbergh D, Ijäs M, Uppstu A, Ervasti M, Harju A, Liljeroth P, Swart I. *Nat Commun*, 2013, 4: 2023
- 200 Albrecht F, Pavliček N, Herranz-Lancho C, Ruben M, Repp J. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7424–7428
- 201 Mohn F, Gross L, Meyer G. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 053106
- 202 Albers BJ, Schwendemann TC, Baykara MZ, Pilet N, Liebmann M, Altman EI, Schwarz UD. *Nat Nanotech*, 2009, 4: 307–310
- 203 Hohenberg P, Kohn W. *Phys Rev*, 1964, 136: B864–B871
- 204 Hofer WA, Foster AS, Shluger AL. *Rev Mod Phys*, 2003, 75: 1287–1331
- 205 Deng ZT, Lin H, Ji W, Gao L, Lin X, Cheng ZH, He XB, Lu JL, Shi DX, Hofer WA, Gao HJ. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 156102
- 206 Lin H, Rauba JMC, Thygesen KS, Jacobsen KW, Simmons MY, Hofer WA. *Front Phys China*, 2010, 5: 369–379
- 207 Chen X, Engle KM, Wang DH, Yu JQ. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 5094–5115
- 208 Fan Q, Gottfried JM, Zhu J. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 2484–2494
- 209 Ritleng V, Sirlin C, Pfeffer M. *Chem Rev*, 2002, 102: 1731–1770
- 210 Guo N, Lu R, Liu S, Ho GW, Zhang C. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 21038–21041
- 211 Zhang H, Kawashima K, Okumura M, Toshima N. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 13498–13508
- 212 Li Y, Lin N. *Phys Rev B*, 2011, 84: 125418

Association and differences between on-surface chemistry and solution chemistry

Junjie Zhang, Qigang Zhong, Kaifeng Niu, Penghui Ji, Xuechao Li, Zhengming Hao, Luying Song, Lina Wang, Yangyang Han, Biao Yang, Kewei Sun, Qing Li, Haiming Zhang, Lifeng Chi*

Institute of Functional Nano & Soft Materials (FUNSOM), Jiangsu Key Laboratory for Carbon Based Functional Materials and Devices, Soochow University, Suzhou 215123, China

**Corresponding author (email: chilf@suda.edu.cn)*

Abstract: As an emerging discipline in the intersection of chemistry and physics, on-surface chemistry has been at the forefront of surface science since its inception. On-surface chemistry has obvious differences from classical solution chemistry although they are closely related. Many reactions in solution become applicable in on-surface reactions under ultra-high vacuum conditions without the involvement of solvents. Furthermore, with the aid of surface confinement effects, a series of highly accurate, highly selective chemical reactions that are difficult to achieve in traditional solution reactions can be accomplished, which shows attractive potential for functional macromolecule design, synthetic chemistry, and new material fabrication. In this review, we present some representative on-surface reactions. By comparing the differences in reaction paths and products with traditional solution reactions, the characteristics of on-surface chemistry are epitomized. In addition, we make a brief outlook for the opportunities and challenges of this novel synthetic tool facing in the future.

Keywords: on-surface chemical reaction, conventional chemical reaction, scanning tunneling microscope, atomic force microscope, DFT calculation

doi: [10.1360/N032018-00212](https://doi.org/10.1360/N032018-00212)