



《科学》发表复旦大学化学键研究重要成果

发布时间: 2018-09-06

复旦大学化学系教授周鸣飞课题组实验发现主族的碱土金属元素钙、锶和钡可以形成稳定的八羰基化合物分子，满足18电子规则，表现出了典型的过渡金属成键特性。该研究发现表明碱土金属元素或具有与一般认知相比更为丰富的化学性质，而主族元素与过渡金属元素之间的界限，亦较元素周期表的简晰划分更为暧昧。

8月31日，相关研究成果在线发表于《科学》(Science)。据悉，该项研究由周鸣飞课题组联合南京工业大学和德国马德堡大学教授Gernot Frenking课题组共同完成。

归功于“一来一往”的 σ - π 配键，过渡金属能够与CO配体形成稳定的羰基配合物。一般认为碱土金属元素无法像过渡金属一样与CO配体形成稳定的羰基配位化合物。然而，在早期研究中已有将钡作为“荣誉过渡金属”，称之可能在某种程度上使用其5d轨道参与成键的记录。

周鸣飞告诉《中国科学报》记者，研究人员在实验观察中发现，正是5d轨道起到至为重要的作用，使钡得以形成羰基钡离子 $Ba(CO)_q$ ($q=+1$ 和 -1)。“如果将碱土金属元素s轨道上的两个电子激发到能量较高的d轨道上，就能扭转原本无法满足的成键条件，使 σ - π 配键成为可能”。在已有发现的基础上，抱着这样的设想，制备钡的八羰基化合物 $Ba(CO)_8$ 成为了课题组突破固有思维惯性的一次尝试。

相关实验最终显示，不仅钡，比钡更轻的碱土金属钙和锶也能够在低温氦基质条件下形成八羰基化合物。这一结果与Frenking课题组的量子化学理论计算相符。“这是合理的。”周鸣飞用了一个比方来解释：“实际上只要配合物的结合能大于将s轨道电子激发到d轨道的能量，就是个‘挣钱的买卖’。”据悉，除了中性化合物以外，课题组利用气相选质量红外光解离光谱实验确认了相应的17电子碱土金属八羰基化合物正离子 $[M(CO)_8]^+$ (M=Ca, Sr, Ba) 的存在。



根据传统认知，拥有(n)s²电子构型的碱土金属钙、锶和钡本是一组化学性质相对“一目了然”的主族元素：其常生成离子键，或通过两个ns价电子形成极性共价键。然而符合18电子规则的八羰基化合物却是例外。

“这一配合物的发现，表明钙、锶和钡同时也在一定程度上具有过渡金属元素的化学性质。”周鸣飞表示，这一模糊了主族元素与过渡金属元素界限的新认知，将有助于更好地理解碱土金属化合物的相关物理化学性质，意味着它们或拥有较现有了解更为丰富的化学。

相关论文信息DOI: 10.1126/science.aau0839 (<http://science.sciencemag.org/content/361/6405/912>)

转自科学网 (<http://news.sciencenet.cn/htmlnews/2018/8/417117.shtml>)

版权所有 © 北京分子科学国家研究中心 备案序号：京ICP备05002796号

地址：北京市海淀区中关村北一街2号 电话：010-62562693 技术支持：青云软件 (<http://www.blqys.com/>)



(https://www.cnzz.com/stat/website.php?web_id=1275421906)

