



推荐 收藏 打印 关闭

本周新闻排行

相关链接

## 探索瞬态新奇分子物种 刷新相关化学“常识” 复旦大学教授周鸣飞领衔项目获国家自然科学基金二等奖

作者：陈文雪 张程喆 发布时间：2019-01-08 中字体 ▼

新闻中心讯 1月8日，2018年度国家科学技术奖励大会在人民大会堂隆重举行。复旦大学化学系教授周鸣飞领衔项目“瞬态新奇分子的光谱、成键和反应研究”荣获国家自然科学基金二等奖。该项目专注于通常条件下不能稳定存在的瞬态分子物种。利用自行研制的具有世界先进水平的分子光谱探测仪器，结合量子化学理论计算，项目首次确定元素周期表中元素可以形成的最高氧化态为+IX价；发现硼-硼三重键(B≡B)及主族元素□-□配键；并观察到一系列全新瞬态反应中间体。项目成果丰富了人们对化学键的认知，为相关分子物种宏观合成提供了新思路。

清华大学李隽教授，复旦大学化学系王冠军、陈末华副教授，中国科学院上海应用物理研究所龚昱研究员同为该项目主要完成人。项目得到国家重点基础研究发展计划(973计划)和国家自然科学基金等资助。

证实+IX氧化价态：  
“改变教科书的内容”

“这一发现为许多工业化学反应开辟了新的可能性，更新了成键规则，改变了教科书的内容。”(“The finding opens new possibilities for myriad industrial chemical reactions as well as rewriting the rules of bonding. It changes all the textbooks”)《科学新闻》杂志曾如此评论该项目中发现铱元素+IX氧化态的研究工作。

氧化态是化学中常用的基本概念之一，亦是门捷列夫发现元素周期律的重要基础。它是元素的固有性质，能够反映元素在化合物及反应过程中得失电子的能力。100多年来，实验已知所有化学元素最高氧化态为+VIII价，直至四氧化铱正离子([IrO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)将之改写。

尽管具有9个价电子的过渡金属元素铱(Ir)曾被推测最有可能存在高于+VIII价的氧化态，一直以来，实验已知含铱化合物中铱的最高价态却仅为+VII价。确认铱元素亦可以如钌、锇和氙一般形成稳定的+VIII价态化合物，是周鸣飞等项目研究者的探索起点。

采用脉冲激光溅射方法产生金属铱原子并和氧气分子反应，研究者们在惰性氩基质中顺利制备得到中性四氧化铱分子。红外吸收光谱实验结合量子化学理论计算证明该分子具有所有IrO<sub>4</sub>异构体中最稳定的D<sub>2d</sub>结构，其中铱具有d1电子组态，处于+VIII氧化态。

在此基础上，项目组利用自主发展建立的基于串级飞行时间质谱技术的高灵敏红外光解离光谱实验装置，通过对脉冲激光溅射-超声分子束携带技术制备的贴附了1-4个氩原子的气相四氧化铱正离子络合物的红外光解离光谱研究，实验证实气相四氧化铱离子具有正四面体构型，其中铱具有d0电子组态，处于+IX价态。

从+VIII价态到+IX价态，化学元素最高氧化态的刷新，令该项研究在2014年10月顺利发表于《自然》(Nature)杂志。美国化学会《化学与工程新闻》(Chem. & Eng. News)杂志亦将之评为2014年度十大化学研究。

据周鸣飞介绍，稳定的高氧化态化合物时常被用作工业反应中的氧化剂和催化剂。若能够找到[IrO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>离子的宏观合成方法，一些重要的氧化和催化反应应用或有望得到开发。

发现硼-硼三重键：  
为零价或低价主族化合物的宏观合成提供新策略

通过硼原子与一氧化碳分子反应的方法在低温惰性气体基质中首次制备得到的OC-B≡B-CO分子是该项目取得的又一项重要成果。

尽管在元素周期表中与碳相邻，因价电子数少于价轨道数而被称为缺电子原子的硼却有着与碳截然不同的成键特性，容易形成缺电子多中心键，很难形成多重键。然而OC-B≡B-CO分子却有些“一反常态”：它具有B≡B三键特性，表明硼是继碳和氮元素之后，可以形成三键的第三个主族元素。

作为一个线性单重态分子，OC-B≡B-CO分子的B-B键键长较之典型B=B双键和B-B单键都要短。成键分析表明，B-B之间包含一个σ键和两个π键，B<sub>2</sub>单元和两个CO配体之间通过类似过渡金属羰基化合物的σ-π配键方式结合。这一结果表明过渡金属配位化合物的σ-π配键理论可以推广到主族化合物体系，从而为零价或低价主族化合物的宏观合成提供了新策略。可喜的是，采用同样的配位成键策略，德国维尔茨堡大学教授不伦瑞克（Braunschweig）等人利用比CO更大的有机卡宾配体成功合成了室温条件下稳定的具有B≡B三键特性的NHC-B≡B-NHC化合物分子，相关结果于2012年发表于《科学》（Science）杂志。在其引文中提到，正是周鸣飞等项目研究者的发现“激起了一阵风似的对B≡B三键分子的理论研究。”（“This finding prompted a flurry of theoretical studies of molecules with B-B triple bonds.”）

（封面制图：王玥）

#### 相关文章

已有0位网友发表了看法

[查看评论](#)

我也来说两句!

验证码:  [发表评论](#)

[网站导航](#)

[- 投稿须知](#)

[- 投稿系统](#)

[- 新闻热线](#)

[- 投稿排行](#)

[- 联系我们](#)

复旦大学党委宣传部（新闻中心）版权所有，复旦大学党委宣传部网络宣传办公室维护

Copyright©2010 news.fudan.edu.cn All rights reserved.