

朱从青——未来三年研究计划

总体目标:

发展构筑 f 区金属-d 区过渡金属、f 区金属-配体多重键的方法, 理解 f 区金属参与成键的规律和本质, 为 f 区金属元素的高效利用奠定基础。

研究背景:

化学键的形成和转化是化学学科最重要的研究内容之一。金属-金属多重键、金属-配体多重键一直是金属有机化学、生物无机化学和配位化学的研究重点和热点。经过近几十年的发展, 人们对 d 区过渡金属参与的成键模式有了深入的认识和理解。而对周期表中 f 区镧系和锕系金属参与的金属-金属成键、金属-配体多重键研究很少。因此, 对 f 区金属参与成键的研究, 将有助于加深我们对其成键的理解, 从而促进对 f 区金属资源的有效利用。

研究内容: 本课题主要研究 f 区金属参与的成键, 包括以下三部分研究工作:

1. f 区金属参与的芳香性研究: 自 1931 年 Huckel 提出 $4n+2$ 规则以来, 芳香性化合物主要集中于 p 轨道和 d 轨道参与的体系。国内北京大学席振峰教授课题组、厦门大学夏海平教授课题组, 在 d 区金属参与的芳香性领域都作出了非常杰出的工作。而对于 f 轨道参与的芳香性, 直到 2008 年才被理论预测。到目前为止, 还没有实验证据证明 f 轨道可以参与芳香共轭。因此, 我们尝试构筑含有 f 区金属的杂环化合物, 以探索 f 区金属参与芳香性的可能, 从而打破仅 p 轨道、d 轨道可参与芳香性的局限。

2. f 区金属-配体多重键化合物: 过渡金属-配体多重键的研究吸引着人们越来越多的关注, 已取得一系列丰硕成果。最典型的例子是含过渡金属-碳双键的金属卡宾化合物, 因其可作为烯烃复分解反应的催化剂, 在化学、生物、材料等领域具有广泛的应用价值, 而荣获 2005 年诺贝尔化学奖。到目前为止, 仅少数几类含 f 区金属与配体 (碳、氮、氧) 之间多重键化合物被报道。基于此, 我们将集中于 f 区金属与碳、硅、磷之间多重键的合成及反应性研究。探索 f 区金属与配体形成多重键的新方法, 从而了解 f 轨道参与成键的规律。

3. f 区金属-金属多重键: 近年来, 人们对 d 区过渡金属-金属多重键的构筑、反应性及性能研究已日益完善。而 f 区金属与 f 区金属、f 区金属与 d 区过渡金属之间的成键研究稀少。因此, 我们将设计合成新型配体, 构筑含有 f 区金属与过

渡金属成键的物种，同时也将研究 f 区金属之间形成多重键的可能，从而进一步认识 f 区金属参与成键的规律和本质。此外，也将考察这类双金属/多金属化合物的性能及应用前景，为 f 区金属的高效利用奠定基础。

预期成果： 1. 构筑含 f 区金属的芳香化合物；合成一系列含 f 区金属-配体多重键、f 区金属-过渡金属键的物种。2. 掌握 f 区金属配合物稳定性、反应性及催化活性之间的关系，进一步加深对 f 区金属参与成键的理解。3. 拟发表高水平文章 3—6 篇，培养研究生 4-6 名。