福建物构所分子内金属间电子转移研究取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/13054.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！

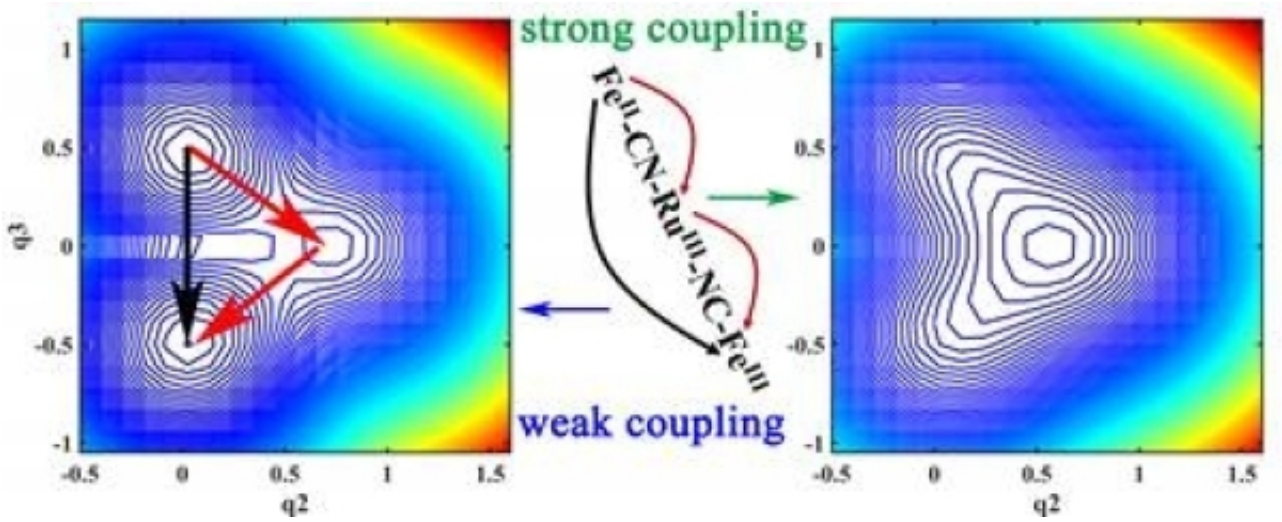
电子转移及离域现象广泛存在于自然界及物理、化学、材料和生命体系中。为了研究各种复杂体系中产生电子转移及离域的本质，学界以低核混合价化合物（即化合物中的相同金属元素具有不同氧化态）为研究模型。深入研究混合价化合物中不同氧化态金属元素间的电子转移及离域现象，并搞清楚其影响因素，有利于深刻揭示复杂体系中电子转移及离域的产生机制及本质原因，对新材料的合成和未来分子电子器件的制备均具有重要的指导意义。

近期，在中国科学院战略性先导科技专项和国家自然科学基金的资助下，中科院院士、中科院福建物质结构研究所研究员吴新涛课题组的研究员盛天录等人在前期研究基础上，合成和表征了系列还原态$[Fe^{II}\text{-}Ru^{II}\text{-}Fe^{II}]^{2+}$、单电子氧化态$[Fe^{II}\text{-}Ru^{III}\text{-}Fe^{II}]^{3+}$和双电子氧化态$[Fe^{III}\text{-}Ru^{III}\text{-}Fe^{II}]^{4+}$共十五个化合物，通过保持结构骨架不变，有序调节电子给体金属中心的供电子能力，深入研究了其分子内不同氧化态金属间的电子转移过程及电子离域现象。研究表明，对于单电子氧化态混合价化合物$[Fe^{II}\text{-}Ru^{III}\text{-}Fe^{II}]^{3+}$，利用红外振动光谱（时间分辨率约为$10^{-12}$ s），可同时观察到桥基态$Fe^{II}\text{-}Ru^{III}\text{-}Fe^{II}$和混合价激发态$Fe^{III}\text{-}Ru^{II}\text{-}Fe^{II}$或$Fe^{II}\text{-}Ru^{II}\text{-}Fe^{III}$的存在，且随着与金属Fe上配体供电子能力的增大，激发态$Fe^{III}\text{-}Ru^{II}\text{-}Fe^{II}$或$Fe^{II}\text{-}Ru^{II}\text{-}Fe^{III}$变得越来越稳定；对于双电子氧化态混合价化合物$[Fe^{III}\text{-}Ru^{III}\text{-}Fe^{II}]^{4+}$，混合价的$Fe^{III}\text{-}Ru^{III}\text{-}Fe^{II}$或$Fe^{II}\text{-}Ru^{III}\text{-}Fe^{III}$为基态，而从一个端金属$Fe^{II}$转移一个电子到中心金属$Ru^{III}$上后形成的$Fe^{III}\text{-}Ru^{II}\text{-}Fe^{III}$为激发态。随着与金属Fe上配体供电子能力的增大，激发态$Fe^{III}\text{-}Ru^{II}\text{-}Fe^{III}$变得越来越稳定，当金属Fe上配体供电子能力增大到一定程度时，基态和激发态间的能垒变为零，整个双电子氧化态化合物表现为电子完全离域的混合价化合物。

相关研究成果以*Electron Transfer Process in Mixed Valence Compounds with Low-lying Energy Bridge in Different Oxidation States*为题，发表在*Angew. Chem. Int. Ed.*上。该研究工作由两位共同第一作者朱晓权和杨玉鹰在攻读博士期间先后接力完成。

此前，吴新涛课题组在该研究领域已较深入地研究了有关顺、反-构型对分子内金属间电子转移的影响（*Chem. Eur. J*），报道了首例由热致电子转移诱导产生的电子离域混合价化合物（*Angew. Chem. Int. Ed.*）；通过改变氰桥配体取向，实现了混合价化合物由电子完全离域（Class III）向电子不完全离域（Class II-III）的转变（*Angew. Chem. Int. Ed.*）；发现了首例分子内具有相同价态但不同自旋态金属簇单元间的电子转移（*Angew. Chem. Int. Ed.*）。

论文链接



具有较弱和较强电子耦合的双电子氧化态混合价化合物及其势能面等高线

研究团队单位：福建物质结构研究所

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转发