我国科学家团队在不可逆MLCT领域取得突破

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/43007.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！

我国科学家团队在不可逆MLCT领域取得突破
。近日，中国科学院上海有机化学研究所胡金波课题组和薛小松课题组在不可逆金属到配体电荷转移(MLCT)驱动的碳自由基生成研究方面取得重要突破。相关研究成果已在《自然》发表。

金属到配体电荷转移（Metal-to-Ligand Charge Transfer, MLCT）是配位化学中常见的一种基本光物理过程，在光催化、有机合成以及能源转化等领域具有重要应用。传统MLCT过程通常涉及过渡金属配合物在光激发下电子由金属中心向配体转移，形成电荷分离激发态。这类激发态通常经由辐射或非辐射弛豫过程返回基态，整体表现出高度可逆的特征。

如何打破这种传统的可逆性，实现MLCT激发态的不可逆化学转化，从而生成各类高活性自由基，长期以来一直是该领域的关键科学难题。

胡金波课题组利用杂芳基砜能够与金属中心配位并在接受电子后发生碳－硫键断裂的特点，设计并成功分离得到一类铜－砜配合物，获得多个配合物的X-射线衍射单晶结构。在可见光照射下，该类配合物能够通过MLCT过程诱导配体发生不可逆碎裂，实现烷基自由基的生成。

为了深入理解该反应的机理，胡金波课题组开展了系统的光谱表征及其他机理实验研究。单晶X射线衍射确定了铜－砜配合物的分子结构，紫外－可见吸收光谱和飞秒瞬态吸收光谱揭示了其光激发特征，电子顺磁共振（EPR）及自由基捕获实验进一步证实了Cu(II)物种和碳自由基的生成。薛小松课题组通过密度泛函理论（DFT）计算，揭示了光激发过程中电子由铜中心向配位砜转移的MLCT特征，以及激发态发生碳－硫键断裂的低能垒反应路径。

本研究阐明了配体不可逆碎裂驱动碳自由基生成的反应机制，为拓展MLCT激发态的光化学反应模式提供了新思路，有助于复杂有机分子、药物中间体的构建。（来源：中国科学报 郑浩威）

相关论文链接：https://www.nature.com/articles/s41586-026-11368-9

作者：胡金波等 来源：《自然》

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