



## 中国科大提出了金属电子梭催化新范式

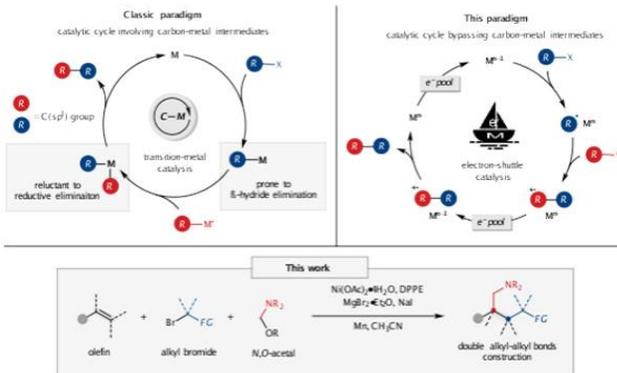


图1: 金属电子梭催化策略和烯烃双烷基化反应

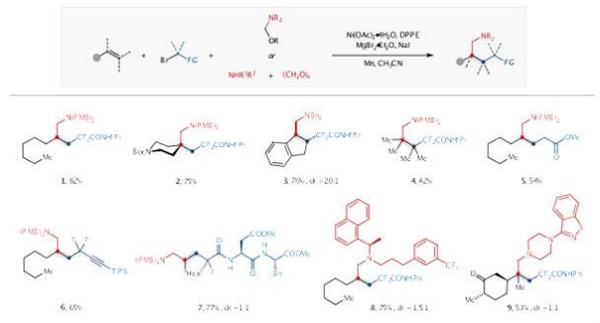


图2: 代表性反应实例

近日, 中国科学技术大学黄汉民教授课题组在提出了“金属电子梭催化”的新范式, 并利用该范式开拓性地实现了首例非活化烯烃的双烷基化反应。相关研究结果于8月21日以“Double alkyl-alkyl bonds construction across alkenes enabled by nickel electron-shuttle catalysis”为题在线发表在《Nature Catalysis》上。

烯烃的双烷基化反应, 即通过一步反应向烯烃两端同时引入两个碳官能团, 因其能够高效地连接碳原子从而有利于构建复杂分子, 近些年来得到了合成化学家的广泛关注。已有的报道往往受限于引入C(sp<sup>2</sup>)官能团, 或是需要在烯烃上提前引入配位基团来稳定烷基金属中间体, 这无疑降低了反应的底物适用性和步骤经济性, 不符合绿色化学, 碳中和的发展目标。

针对烯烃双官能化反应中的挑战, 研究团队经过长期研究积累和大量实验探索, 提出了“金属电子梭”催化新范式, 即利用金属催化剂作为电子梭来引发和淬灭自由基, 借助自由基对不饱和键的加成实现多个烷基碳碳键的构建, 从而避免不稳定烷基金属中间体的产生。在该研究工作中, 研究人员使用镍催化剂作为电子梭, 同时使用氮氧缩醛和卤代烃作为烷基化试剂, 实现了非活化烯烃的双烷基化反应。该方法对简单烯烃、非活化烯烃以及多取代烯烃等均具有很好的兼容性, 同时多种类型的烷基化试剂均能够在该反应条件下适用, 直接使用二级胺和多聚甲醛也能够替代氮氧缩醛进行四组分反应, 进一步拓宽了反应的应用范围。

该反应提供了一种合成氟代和非氟代 $\delta$ -氨基酸等非天然氨基酸衍生物的有效方法, 同时, 反应引入了多种官能团, 能够进行进一步转化, 合成更有价值的复杂分子。例如, 通过对反应产物进行还原环化, 能够快速构建广泛存在于药物分子中的嘧啶类化合物。利用这种转化策略, 研究人员合成了药物分子Mepazine以及相应的氟代衍生物, 充分证明了反应的实用价值。

Nature Catalysis杂志的审稿人对该工作给予了高度评价, 称该工作“研究内容引人入胜”(…the findings are sufficiently compelling…), “代表了自由基介导双官能化反应中的一项杰出工作”(This synthetically important paper represented an excellent work of radical-mediated difunctionalization reaction.)。值得强调的是, 该反应不仅具有较高的合成应用价值, 同时也作为金属电子梭催化范式的一个实例, 展现了该催化范式广阔的发展前景。对金属电子梭催化范式的进一步研究有望引领开发新的有机化学成键方法, 并对天然产物、药物和功能分子合成等领域的发展起到推动作用。



## 研究进展

### 中国科大量子模拟取得新进展：揭示格点规范理论的热化动力学与量子临界性之间关系

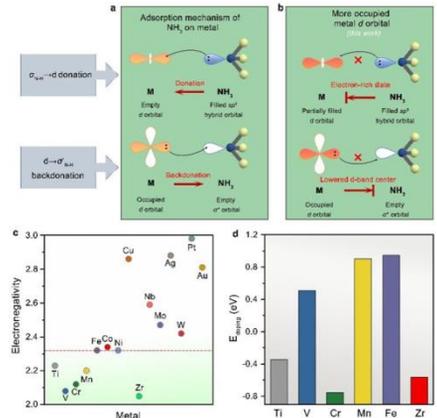
中国科学技术大学潘建伟、苑震生等与清华大学翟荟、兰州大学么志远等合作，使用自主开发的超冷原子量子模拟器，研究了格点规范场理论中的非平衡态热化过程与量子临界性之间的关系，揭示了具备规范对称性的多体系统处于量子相变临界区域时易于热化到平衡态的规律。这项研究成果近日以“编辑推荐”的形式发表在国际权威学术期刊《物理评论快报》上。

近年来，超冷原子量子模拟器的出现为同时研究规范理论和统计物理提供了理想的实验平台。2020年，中国科大的研究团队开发了71个格点的超冷原子光晶格量子模拟器，首次对U(1)格点规范理论--施温格模型（Schwinger Model）的量子相变过程进行了实验模拟[Nature 587, 392 (2020)]; 2022年，他们对格点规范场理论中非平衡态过渡到平衡态的热化动力学进行了模拟，首次在实验上证实了规范对称性约束下量子多体热化导致的初态信息“丢失”[Science 377, 311 (2022)]。近期，本工作的合作者翟荟和么志远等通过理论研究指出，在此类格点规范模型中，量子热化和量子相变之间存在关联，并从反铁磁Neel态出发，预言系统只有在量子相变点附近才能达到完全的热化[Phys. Rev. B 105, 125123 (2022)]。进一步观测格点规范理论的量子热化和量子相变之间的关系，对之前的实验能力提出了新的挑战：如何在单格点精度原位地、可区分原子数地操控和探测多体量子态。

潘建伟、苑震生团队在他们已有的超冷原子量子模拟器基础上，将量子气体显微镜、自旋依赖超晶格和可编程光学势阱等技术相结合，开发了单格点精度、粒子数可分辨的原子操作和检测技术。基于此，他们得以制备和探测任意原子构型的多原子量子态，并在满足规范对称性约束下，追踪多体量子态的动力学演化过程。在该工作中，他们在实验中制备了特殊原子构型的初态，利用绝热演化的方法研究了满足规范对称性约束的量子相变过程，通过有限尺寸标度理论首次在实验中精确地确定了相变点。同时，他们研究了同一构型初态在远离平衡条件时的退火动力学过程，揭示了具备规范对称性的多体系统处于量子相变临界点附近时易于热化到平衡态的规律。

该论文入选Phys.Rev.Lett. “编辑推荐”论文，美国物理学会“Physics”以“Watching a Quantum System Thermalize”为题作了报道。

### 中国科大研制高抗氨毒化的燃料电池阳极



图注：氨毒化机制和电子态调控

近日，中国科学技术大学高敏锐教授课题组研制出一种高抗氨毒化的镍基碱性膜燃料电池阳极催化剂，其在阳极含10 ppm氨的膜电极组装中，能保持95%的初始峰值功率密度和88%的初始电流密度（0.7 V下），远超商业铂碳催化剂。相关成果发表在国际著名学术期刊《美国化学会志》（J. Am. Chem. Soc. 2023, 145, 31, 17485）上。

通常，过渡金属结合氨的能力与其未占据和占据的d轨道相关，其既可接受来自氨的电子也能向氨反向供给电子，两者都能增强氨的吸附。铂镍合金是高效氢氧化化催化剂，研究人员认为营造镍位点的富电子态会排斥氨的孤对电子供给，而引入比镍电负性小的元素可以提供电子获得镍的富电子态。研究人员发现，将Cr掺杂入铂镍合金不仅获得镍的富电子态来抑制σN-H→dmetal电子供给，同时还使d带中心下移阻隔了d→σ\*N-H的反向电子供给，两者协同作用大大削弱了氨吸附。

旋转圆盘电极测试表明，该催化剂在2 ppm氨存在条件下电化学循环1万次性能几乎没有损失，在实际的碱性膜燃料电池中，以该催化剂作为阳极组装的器件在10 ppm氨存在下可保留95%的初始峰值功率密度。

衰减全反射-表面增强红外吸收光谱测试表明，没有Cr掺杂的铂镍合金与商业铂碳催化剂在不同电位下对氨具有吸附行为。经Cr调制的催化剂表面则没有任何氨吸附峰的存在。同时，电子能量损失谱和电子顺磁共振分析也表明Cr的引入使得镍的d带占据数更高，验证了其富电子态催化中心；理论计算发现Cr引入可降低镍的d带中心，佐证了氨在其表面吸附被削弱。



## 研究进展

### 中国科大在非晶固体稳定性研究中取得新进展

中国科大物理学院、合肥微尺度物质科学国家研究中心徐宁教授研究组与美国宾夕法尼亚大学Andrea J. Liu教授和芝加哥大学Sidney R. Nagel教授合作，在非晶固体稳定性机理研究中取得重要进展，相关成果于8月16日在线发表于《美国科学院院刊》。

徐宁教授与Andrea J. Liu教授、Sidney R. Nagel教授合作，近年来开展了非晶固体稳定性机理及应用的研究，他们发表于《物理评论快报》(Physical Review Letters, 2017, 119: 215502)的工作用折叠不稳定(fold instability)理论给出了非晶固体在外力加载下失稳的一般性图像，并且预言了力学失稳会使得非晶固体本征振动模的态密度与其频率的三次方成正比。然而，他们也发现了一类不能用折叠不稳定理论解释的怪异失稳模式，该模式在具有纯排斥简谐作用势的非晶固体中普遍存在，并且起到了主导作用。成功揭示该模式的形成机理对完善非晶固体稳定性的理论具有重要的意义。

该研究组经过长时间的努力，最终获得了该怪异模式形成的清晰图像。他们发表于《美国科学院院刊》的工作首次报道并表征了这种新的非晶固体失稳模式。折叠不稳定模式的主要特征是非晶固体在趋近力学失稳方向的势垒高度逐渐减小并消失，对应于最低频本征振动模频率的幂律减小并消失。然而，新模式在趋近失稳过程中，本征振动模没有任何征兆，力学失稳是非连续、突然发生的，因此，该研究组将其命名为非连续不稳定(discontinuous instability)。他们发现，非连续不稳定的产生源于非晶固体中一根键(粒子间的相互作用)的断裂，然而，并不是所有键的断裂都会造成力学失稳。形成非连续不稳定需要具备两个条件：1.键的劲度系数在濒临断裂的边缘不为零，2.断裂的键必须是稳定键(stabilizing bond)。稳定键是该工作首次提出的一个重要概念。该工作发现，稳定键在非晶固体中普遍存在，它的发现源于理解非晶固体新的失稳模式，然而，作为一个新的局域特征量，相比于过去提出的其它微观表征量，稳定键的定义非常明确，它在表征、预测和调控非晶固体不稳定性的研究中有潜在的应用、将产生重要的影响。



## 国家研究中心简讯

### ◆陈仙辉院士荣获2023年“未来科学大奖”

8月16日，未来科学大奖2023年获奖名单揭晓，共有8位学者获奖。中心陈仙辉院士荣获“物质科学奖”，以表彰他对高温超导材料的突破性发现和对转变温度的系统性提升所做出的开创性贡献。

超导体作为一种量子材料，其独特的零电阻和完全抗磁性特性，在能源、信息、医疗、交通和电力等领域带来深刻变革，有极大的应用前景。传统的超导材料达到超导状态的转变温度都很低(低于-230摄氏度)。高温超导材料的出现极大地提高了超导现象可以存在的温度范围。一方面这为超导材料的大规模应用提供了更多可能性，同时也揭示出形成超导现象的物理机制的复杂性。高温超导材料主要有两大类：铜氧化物超导体和铁基超导体。在铁基超导体方面，陈仙辉研究组首先将超导转变温度提高到麦克米兰极限之上，证明铁基超导体确实是非常规的高温超导体。在提高超导转变温度的同时，陈仙辉对于高温超导的物理机制做了大量系统性的研究，在过去数十年内推动了高温超导领域的发展。

陈仙辉，1992年在中国科学技术大学获博士学位。现为中国科学技术大学教授，中国科学院院士，发展中国家科学院院士。曾在德国卡尔斯鲁厄研究中心和斯图加特马普固体物理研究所做洪堡学者，先后在日本高等研究院(北陆)、美国休斯敦大学德克萨斯超导研究中心、新加坡国立大学做访问教授。1998年获国家杰出青年基金，2002年入选国家重大人才工程项目。主要研究方向为超导、强关联和拓扑量子等新型量子材料的探索及其物理研究，已在《自然》(8篇)、《科学》(2篇)、《自然》子刊(26篇)和《物理评论快报》(42篇)等刊物接受、发表SCI论文480余篇。2009年获中国物理学会—叶企孙奖，2009年获香港求是科技基金会—求是杰出科技成就集体奖，2013年获国家自然科学基金一等奖，2015年获国际超导材料Bernd T. Matthias奖，2016年获安徽省重大科技成就奖，2017年获首届全国创新争先奖章、何梁何利基金科学与技术进步奖，2019年获发展中国家科学院物质科学奖等。

未来科学大奖成立于2016年，是由华裔科学家、企业家群体共同发起的民间科学奖项。未来科学大奖关注原创性的基础科学研究，奖励为大中华区科学发展做出杰出科技成果的科学家。奖项以定向邀约方式提名，并由优秀科学家组成科学委员会专业评审，秉持公正、公平、公信的原则，保持评奖的独立性。未来科学大奖目前设置“生命科学”“物质科学”“数学与计算机科学”三大奖项，单项奖金100万美金。