## 氟化学：小元素里有大世界

**宇宙中的物质由各种化学元素组成，在这些化学元素中，有一个独特而神奇的元素，那就是氟元素。含氟的新型材料能让北京奥运会的水立方、上海世博会的中国馆等建筑大放异彩；很多新药中含有氟原子，手机、电脑的显示屏也会用到含氟液晶材料……尽管氟化学科学已有200多年的历史，但这个“古老”的学科仍极具生命力，更多新结构、反应和功能还在不断被发现，从而影响和改变世界。**

**奇特又重要的氟元素**

在生活中，氟并不鲜见。2008年北京奥运会主游泳馆——水立方，它的膜结构所使用的就是含氟材料——四氟乙烯。这种材料耐腐蚀性、保温性俱佳，自洁能力强，是一种新兴的环保材料。氟碳涂料还曾在上海世博会上大放异彩，大气雄伟的中国馆采用了聚偏二氟乙烯氟碳涂料喷涂，形成了绚丽的“中国红”。

在国际氟化学科学界，有两个词语用来概括氟的重要性。第一个是独特。它是最具颠覆性的元素，为何能用“最”来形容一个化学元素？这是因为氟的电负性大，化学性质非常极端。这使得很多含氟原料性质很活泼，但含氟产物却很稳定——活泼的含氟原料发生化学反应时，会释放出很大的能量，但能量释放之后所得到的含氟产物却特别稳定。这个过程有些像爆米花，经历过“燃爆”，然后沉淀下来。氟还能跟碳原子形成最强的化学键，这种特性让含氟材料非常稳定，例如塑料网特氟龙，即聚四氟乙烯，就是最稳定的材料之一。

氟的原子半径非常小，这也是氟元素的一大特性。利用这三个性质，可以制造出许多非常独特且重要的含氟材料。

第二个形容氟的词语是有用。全球新注册的药物中20%—25%含有氟原子。一些患者做PET—CT检查时，也要用到18F—FDG，即氟代脱氧葡萄糖。人们日常所用的手机、电脑等电子设备的显示屏都会用到含氟液晶材料。

国防领域含氟材料的应用也非常广泛。在航空航天领域，陀螺油、高低温润滑油等都是含氟材料。在原子弹等所需的国防尖端材料中，含氟材料亦占有重要的一席之地。

含氟材料这么重要，但令人奇怪的是，目前对人类有用的含氟物质，都是人类依靠自己的聪明智慧造出来的。大自然中虽然有很多无机氟化物，例如氟化钙等，然而对人类社会有用的，含有碳—氟（C—F）键的有机氟化物却非常稀少。

**全新的科学观点“负氟效应”**

正因为氟这么神奇，对人类社会的贡献这么大，理解和掌握氟化学科学反应规律，实现含氟有机分子的高效合成，理所当然是当前化学研究的前沿领域。

在这方面，我国已经取得了很大的进步。经过10多年的深入研究和思考，在进一步研究了对环氧烷的氟烷基化反应之后，我国的研究团队在国际上首次提出了一个全新的科学观点——“负氟效应”，即氟原子对碳负离子中心的取代个数越多，碳负离子对许多亲电底物的亲核反应活性往往会随之降低。这一观点得到了国内外同行认可，并被写入《中级有机化学》教科书。

以新理论为基础，我们的科研人员研发出3类10多种新型氟化学合成试剂，包括砜试剂系列、亚砜亚胺试剂系列、二氟卡宾试剂等。这些基于“负氟效应”调控的试剂，解决了一氟甲基化和二氟甲基化、二氟和一氟烯基化、二氟卡宾化学等问题。这些试剂被250多家公司或研究机构使用超过528次。美国科学家研究含氟生物化学活性物质时，多次用到这些试剂，日本科学家也用到其中的亚砜亚胺试剂，他们均在公开发布的论文中，把这些试剂称为“胡试剂”。

在氟化学科学里，还有一个长期难以破解的大难题——氟碳链延长容易爆炸。2017年，我们的研究团队在这方面取得了突破，实现了由碘化钠催化的三氟甲基三甲基硅烷中一个碳变成两个碳相连，从而生成四氟乙烯的反应。该反应被美国《化学与工程新闻》评价为“一个制备四氟乙烯的突破性方法”。

随后，我们的研究团队还实现了铜促进的氟碳链从一个碳变成两个碳和从一个碳到三个碳的延长。这种氟碳链延长的办法，将原有的爆炸隐患一扫而空，还可以按照科研人员的意愿可控延长。2020年，一位意大利化学家来信，称这是该研究方向的先驱。

在这些研究成果基础上，氟化学的成果转化也取得了显著效果。与相关企业合作，我国原创的氟化学试剂——sulfoxfluor，已实现了批量的商品化生产和销售。最近还有一个氟试剂吨级生产工艺也已经成功实施。在此之前，这个试剂由美国企业在全球销售。

我国的这些氟化学科研成果在国际上取得了良好的反响。国际知名制药公司辉瑞，也主动邀请我国的科研团队帮助解决一个最新的，治疗癌症的药物生产问题。经过半年的努力，双方合作解决了药物里面高效引入二氟甲基的问题。

**氟化学科学未来可期**

在突破性科学理论的基础上，再加上由此构建的新型试剂和反应体系，现在的氟化学，可以为国家重大需求和经济社会发展，研制更多新型含氟功能分子。

以锂的提纯为例，天然的锂资源——碳酸锂，1吨的价格，目前大约是18万元人民币，但是提纯以后，纯度为99.9%的锂7，目前国际市场价格1吨大约为1亿元人民币，如果纯度更高一些，99.99%的锂7国际市场什么价格呢？2.3亿元人民币/吨。

从价格的巨大差异可以看出，锂提纯的难度所在。目前世界上提纯锂的方法，还是1936年美国科学家的锂7汞齐交换法，分离1吨锂同位素需要1000吨的汞，而汞是有毒金属。这样大量使用汞，不仅成本很高，对环境的危害性也非常大。

早在1967年，我国科学家就曾提出用有机方法来实现锂同位素分离的设想。两代人接力创新，我们年轻一代科学家站在老一代科学家肩膀上，遵循这样的设想，发明了新的含氟萃取剂，极大提高了化工工艺稳定性和经济性。目前，在工程研制阶段，利用这种新型含氟萃取剂，我们可以把天然的92.5%锂7同位素提纯到99%以上，这是在世界上首次利用有机萃取法实现对锂的提纯。在实验室里，还可以把99.9%的锂7富集到99.99%以上，这也是世界上第一次利用有机萃取法实现的，此前国际上从来没有报道过。

这项成果不仅得到中国科学家的好评，在与美国同行交流之后，他们也认为这是非常新的绿色先进技术。

经过多年的持续创新，我国在氟化学研究方面，也获得了国际同行的好评。2022年美国化学会化学创造性工作奖授予了中国团队，此前，我国的团队也曾获得过英国皇家化学会的氟化学奖等。在氟化学科学领域，曾经产生过三个诺贝尔奖。尽管这个学科已经发展了200多年，但仍具有新的生命力。这是因为化学科学主要在于发现新结构、新反应和新功能，新一代科学家仍然能在前人的基础上创制具有独特结构和功能的物质，服务社会，造福百姓。未来，我们还要继续努力，让分子创造价值，影响和改变世界。