
大连化物所等在三环金属杂螺芳香化合物的芳香性研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/13288.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！

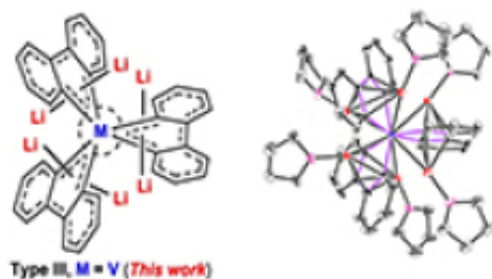
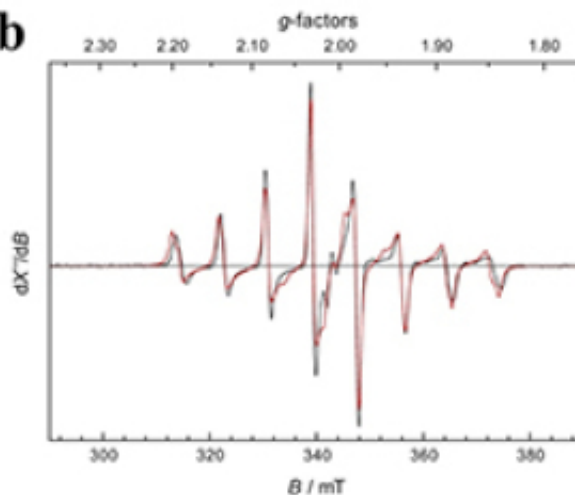
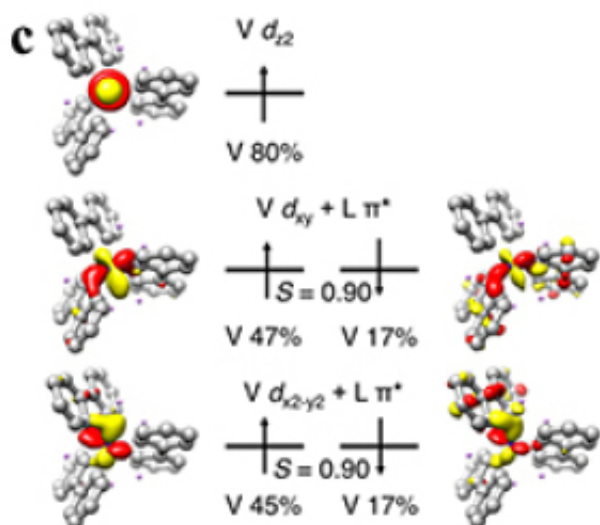
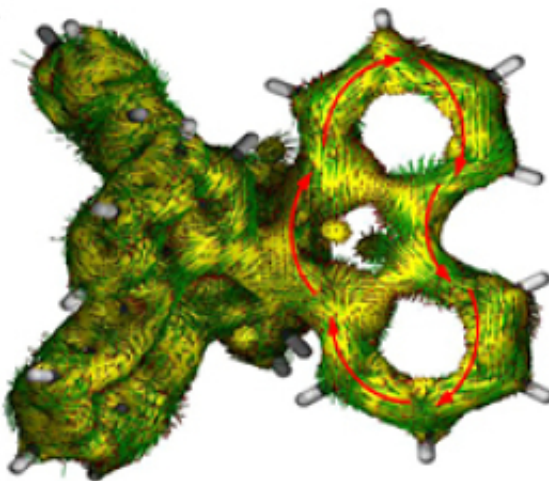
近日，中国科学院大连化学物理研究所生物无机催化研究组研究员叶生发团队与北京大学博雅讲席教授、中科院院士席振峰，北京大学教授张文雄研究团队合作，成功制备出新型金属杂螺芳香化合物，并对其电子结构开展了深入研究。

螺芳香性最早是用于描述具有跨环超共轭作用的有机螺环化合物，其中作为螺原子的 sp^3 碳原子不参与共轭。有学者曾提出设想，认为可利用螺原子自身参与共轭，从而形成一类新型螺芳香化合物。这类螺芳香化合物在螺原子为碳原子时难以实现，因为碳原子只有四个价层原子轨道。与碳原子相比，过渡金属具有可参与成键的 d 轨道，因而将过渡金属引入芳香体系中可实现有机芳香化合物中难以存在的芳香性结构。

该研究合成了一种三环钒杂螺芳香化合物，电子顺磁共振（EPR）测试表明该化合物的基态为二重态，并且单电子主要位于金属中心上。根据X射线光电子能谱（XPS）的结果推测，该化合物中钒的氧化态最有可能高于正三价。DFT计算结果表明，合成的三环钒杂螺芳香化合物中钒中心的 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 两个 d 轨道与三个配体的 π^* 轨道组合形成分子轨道，使钒中心的4个 d 电子很大程度地离域到三个配体上。NICS计算值、电子定域化函数（ELF）和各向磁感应电流密度（AICD）分析表明，钒中心提供的四个 d 电子与配体本身的36个 π 电子共同形成一个包含三个金属杂芳香环的40 π 芳香体系。此外，理论计算还表明，锂离子对芳香性有不可或缺的作用，而螺原子的种类也对电子离域程度有影响。该研究成功合成了三环钒杂螺芳香化合物，并揭示出过渡金属的加入可以实现其芳香性结构。

相关研究成果以A Tris-spiro Metalla-aromatic System Featuring Craig-Mobius Aromaticity为题，发表在《自然-通讯》上。

[论文链接](#)

a**b****c****d**

大连化物所验证三环金属杂螺芳香化合物的芳香性

研究团队单位：大连化学物理研究所

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](http://www.iikx.com)转发