

中国科学家发现扭曲的萘，“碳龙化学”开新篇

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15850.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！

中国科学家发现扭曲的萘，“碳龙化学”开新篇。近日，南方科技大学夏海平教授与厦门大学朱军教授合作在碳龙化学研究方面取得进展。该团队合成了首例桥位金属杂萘，并结合理论计算证明了桥位金属杂萘具有平面反芳香性质。这一研究证明，将稠芳环的桥位用过渡金属替代，得到的化合物将表现出与其有机母体骨架相反的芳香性。

该论文以Releasing Antiaromaticity in Metal-Bridgehead Naphthalene为题为于2021年9月17日发表在《美国化学会志》（Journal of the American Chemical Society）。

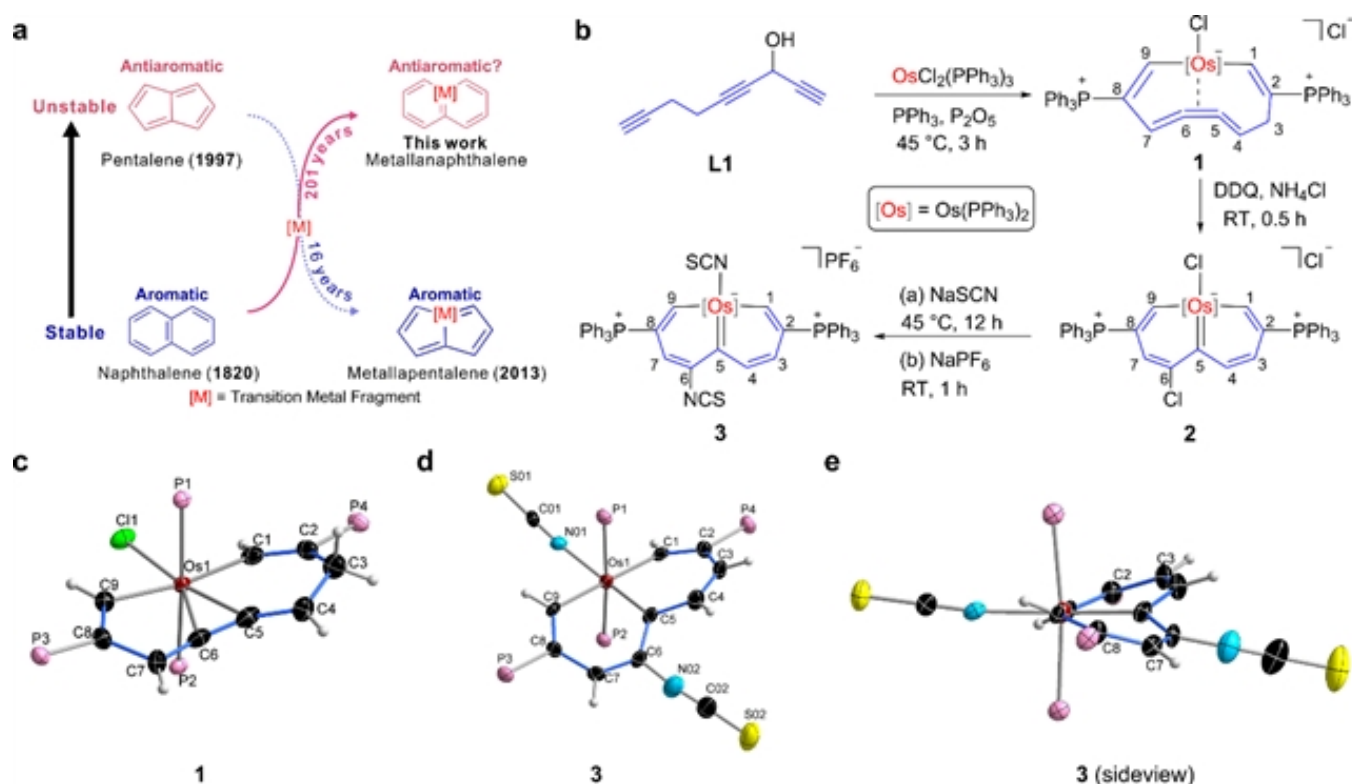


图1：（a）桥位金属杂环的发展历史；（b）化合物合成路线；（c-e）化合物1和化合物3的晶体结构

该团队在2013年报道了首例金属杂戊搭炔 (Nat. Chem. 5, 698-703, 2013)，将反芳香戊搭炔骨架中的桥位碳原子用金属替代，得到了芳香性的金属杂戊搭炔，随后构筑了一系列同花顺式的、基于金属桥位双五元环为基本结构单元的全新分子骨架，逐步建立、命名了碳龙化学 (Carbolong Chemistry) (图2, Acc. Chem. Res. 51, 1691-1700, 2018)。其中，long取自于龙的汉语拼音。



图2：碳龙化学发现的一系列同花顺式的分子结构基元

将反芳香性双五元环（戊搭烯/炔）的桥头碳置换为过渡金属，成为芳香性的金属杂戊搭烯/炔过程的芳香性转变是热力学有利的，即从不稳定反芳香骨架向稳定芳香骨架的转变。基于此，人们长期认为这种芳香性转变过程是单方向的，因为其反过程生成反芳香化合物是热力学不利的。

夏海平团队在总结过去数十年金属杂芳香化学的发展基础上 (Chem. Rev. 120, 12994-13086, 2020)，提出桥位的过渡金属引入很有可能是导致芳香性发生根本逆转的关键。萘是人类发现的第一个芳香化合物（比发现苯还早4年），也是最简单的稠环芳香分子，是芳香化学品的重要基本结构单元，萘的全球年产量近30万吨。对萘的芳香化学研究具有重要价值。

经过多年努力，该团队成功制备了将萘的桥位原子用过渡金属替代的桥位金属杂萘，并通过晶体数据观察到其高度扭曲的构象 (图

1e)。理论计算表明：桥位金属杂萘的平面构象是反芳香的，与萘的芳香性是截然相反的 (图3)，桥位金属杂萘变为扭曲构象的驱动力来自于其平面反芳香性的释放，并且发现季磷取代基也对反芳香性的释放具有贡献。

图3：(a-b) 萘和桥位金属杂萘的芳香性计算，二者表现出截然相反的环电流信号和去屏蔽效应

桥位金属杂萘的发现开辟了碳龙化学的新篇章：从双五元环基本骨架到双六元环基本骨架；从反芳香性骨架转变为芳香性骨架到芳香性骨架逆转为反芳香性骨架；从平面二维骨架到扭曲三维骨架(图4)。

图4：桥位金属杂萘的发现开辟了碳龙化学新篇章

以上研究成功证明了将有机母体桥位原子用金属取代，将带来芳香性的根本性反转。这对理解金属杂石墨烯等稠芳香体系的芳香性具有一定的指导意义。论文也首次证明了季磷取代基对稳定反芳香化合物的作用，这对研究者合成并稳定化反芳香化合物也具有借鉴价值。

该论文第一作者是南方科技大学研究助理唐淳，通讯作者为夏海平教授和朱军教授，南方科技大学是论文第一单位，厦门大学是论文第二单位。

该研究得到了国家自然科学基金委、深圳市科技创新委员会、广东省催化重点实验室的资助。理论计算得到福建省理论化学计算重点实验室的支持。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1021/jacs.1c08106>

作者：夏海平等 来源：《美国化学会志》

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