
碳龙化学进展：中国科学家发现Craig芳香性物种的芳香亲电取代反应

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15891.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！

碳龙化学进展：中国科学家发现Craig芳香性物种的芳香亲电取代反应。 芳香亲电取代反应作为芳香化合物的经典特征反应，是证明芳香性的重要实验判据，也实现芳香化合物衍生化的重要手段。Craig-Möbius芳香化合物是指碳原子与杂原子形成d-p共轭的一类平面型、违反Hückel规则的芳香化合物，已有许多合成实例。但此前尚未发现Craig-Möbius芳香化合物的芳香亲电取代反应。

夏海平/张弘团队合作发明了以多炔碳链螯合过渡金属原子的方法，成功合成了一系列具有Craig-Möbius芳香性的碳龙化合物，并将有机化学教科书中的一系列经典反应的适用范围拓展到金属有机体系，建立、命名了碳龙化学。基于前期积累，最近该课题组实现经典有机反应的新拓展，结合计算化学，系统研究了卤素类亲电试剂与一系列Craig-Möbius芳香化合物的芳香亲电取代反应。

2021年9月21日，该研究以Electrophilic aromatic substitution reactions of compounds with Craig-Möbius aromaticity为题发表在PNAS上。

图1

如图2 (a) 所示, 金属杂戊搭烯1与含氯、溴的高价碘试剂反应, 获得了具有不饱和环卤鎓结构的化合物2和4。2为首次分离表征的环氯鎓离子。2和4在碱的作用下可使卤鎓开环形成卤代的金属杂戊搭烯3和5。理论计算表明金属杂不饱和卤鎓环具有 σ -芳香性。

图2

在上述研究中, 作者发现金属杂戊搭烯的7号碳位点较其他位点更易发生亲电取代。因此, 作者进一步研究了7号位点存在并环的其他Craig-Möbius芳香化合物相应的芳香亲电取代反应。金属杂戊搭烯并呋喃6与卤素类亲电试剂反应生成二卤代金属杂戊搭烯并呋喃7和8。通过控制实验, 可以进一步获得单卤代金属杂戊搭烯并呋喃化合物9和10, 表明卤素的取代反应为先取代8号位点, 再取代3号位点。通过Fukui函数和反应机理计算, 表明单取代的产物为动力学产物。

对于分子骨架中含有金属杂戊搭烯、金属苯及苯环取代基的大并环体系12，通过控制实验，可以成功制备单取代、双取代、三取代、四取代的产物13-16（图4）。进一步DFT计算表明电子效应和位阻效应共同决定了取代位点的先后次序。

图4：桥位金属杂萘的发现开辟了碳龙化学新篇章

卤代这一经典的有机反应及其后续衍生化反应是拓展芳烃品种的重要手段，而逐步多卤代反应顺序与机理的明晰为后续实现碳龙配合物的全面衍生化奠定基础。碳龙配合物已在光致发光（Nat. Chem. 2013, 5, 698）、肿瘤光热治疗与光声成像（Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 6181；Sci. Adv. 2016, 2, e1601031）、有机太阳能电池（Nat. Commun. 2020, 11, 4651；Adv. Mater. 2021, 33, 2101279）和钙钛矿太阳能电池（J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 7759）等领域展现出广阔的应用前景。而分子易修饰性与结构多样性对各种性能与应用开发极为重要。因此，本研究为碳龙配合物的广泛应用提供了重要的技术支撑。

该成果于中秋节当天以Research Article的形式在PNAS发表。相关研究工作得到了国家自然科学基金委和中央高校基本科研基金的资助。

厦门大学能源材料化学协同创新中心博士生蔡沅廷与南方科技大学博士后华煜晖为该论文共同第一作者。通讯作者为夏海平教授和张弘教授，厦门大学为论文第一单位，南方科技大学为论文第二单位。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1073/pnas.2102310118>

作者：夏海平等 来源：《美国科学院院刊》

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](https://www.iikx.com)转发