
中国科学家通过芳香性接力驱动策略实现缩环反应

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/21210.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！

中国科学家通过芳香性接力驱动策略实现缩环反应。北京时间2022年12月13日，南方科技大学/厦门大学夏海平教授、厦门大学林玉妹副教授团队在Nature Synthesis期刊上发表了一篇题为Ring Contraction of Metallacyclobutadiene to Metallacyclopropene Driven by π - and σ -Aromaticity Relay的研究成果。

该成果提出了一种基于 π -和 σ -芳香性接力驱动的策略，实现了首例金属杂环丁二烯到金属杂环丙烯的缩环反应，通过捕获反应中间体和DFT理论计算，揭示了反应机理和驱动力，为芳香性在合成化学中的应用提供了新思路，也激发了化学家探索芳香驱动在有机化学合成中的应用新模式。

论文通讯作者是夏海平、林玉妹;第一作者是卓凯玥、刘亚南。

芳香性是芳香化学的基石。传统芳香性的特征是环状闭合共轭体系中 π 电子高度离域。 σ -芳香性则是以 σ -电子的离域化为特征，这是1984年由杜瓦率先提出的解释环丙烷异常磁性行为的理论。 σ -芳香性是合成芳香化合物的重要驱动力，由 σ -芳香性驱动的反应很罕见。同时，金属杂小环的形成与转化是炔烃复分解、聚合反应、C-H键活化等的关键步骤，在有机合成和催化应用中具有重要价值。鉴于高的环张力，金属杂小环倾向于发生重排、加成等开环或扩环反应，缩环反应因通常会导致环张力增大而较少见。

图1：-和-芳香接力驱动的缩环反应：金属杂环丁二烯 金属杂环丙烯。

在这项工作中，夏海平教授(南方科技大学/厦门大学)/林玉妹副教授(厦门大学)团队基于课题组特色的金属杂芳香化合物——碳龙配合物，因金属的d轨道和主族原子的p轨道形成d-p共轭而具有独特的物理、化学性能，设计并合成了位氯取代的金属杂环丁二烯并戊搭烯化合物2a-2c，其在酸性条件下发生缩环反应，生成金属杂环丙烯并戊搭烯化合物3a-3c(图2)。而此前的研究中，金属杂环丁二烯的缩环过程仅作为机理研究的中间体被推测。

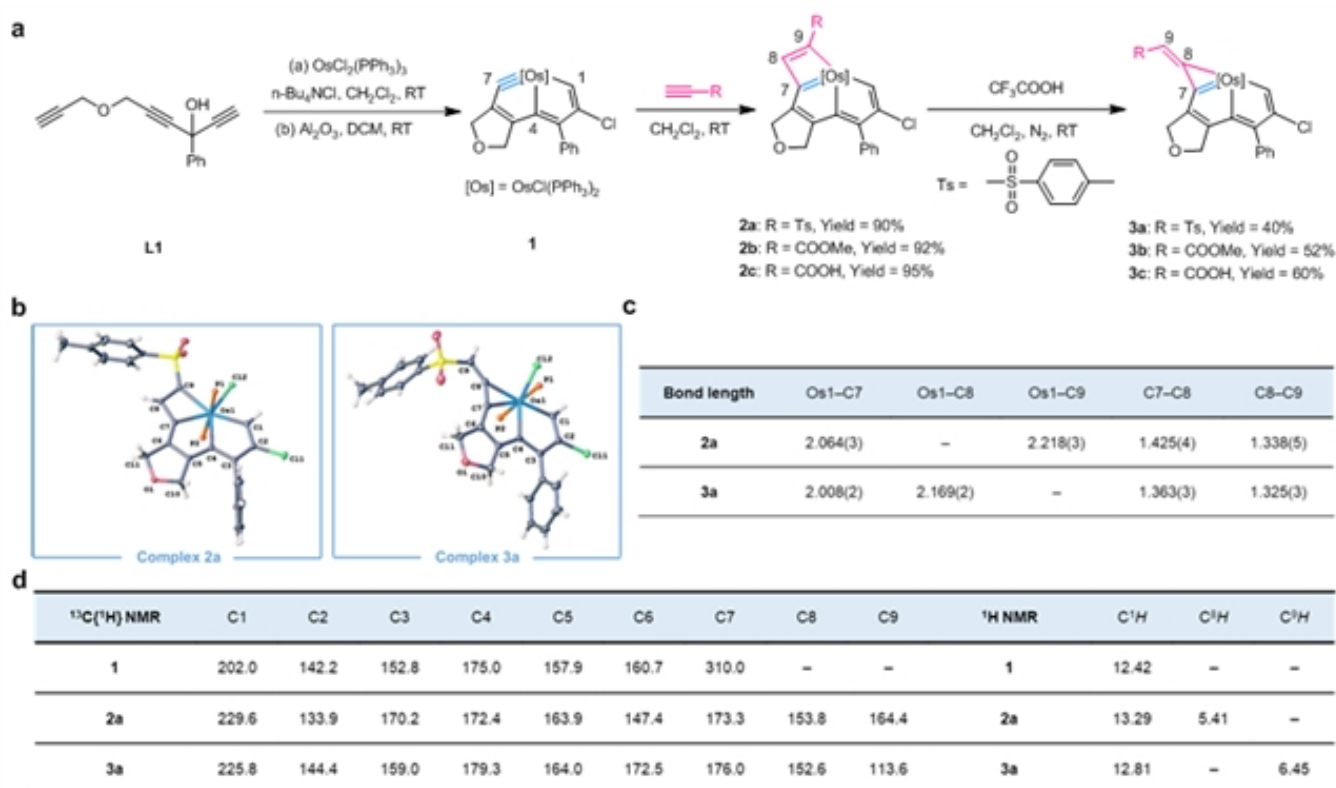


图2：四元环化合物2a – 2c缩环为三元环化合物3a – 3c的研究。

为进一步理解缩环机理，作者进行了DFT计算。结果表明反应可能经历先开环-后关环的分步机理，即2a中金属杂环丁二烯被质子进攻，四元环开环后生成金属中心16电子的乙烯基卡宾中间体4a，随后，去质子化关环生成能量有利的最终产物3a(图3)。

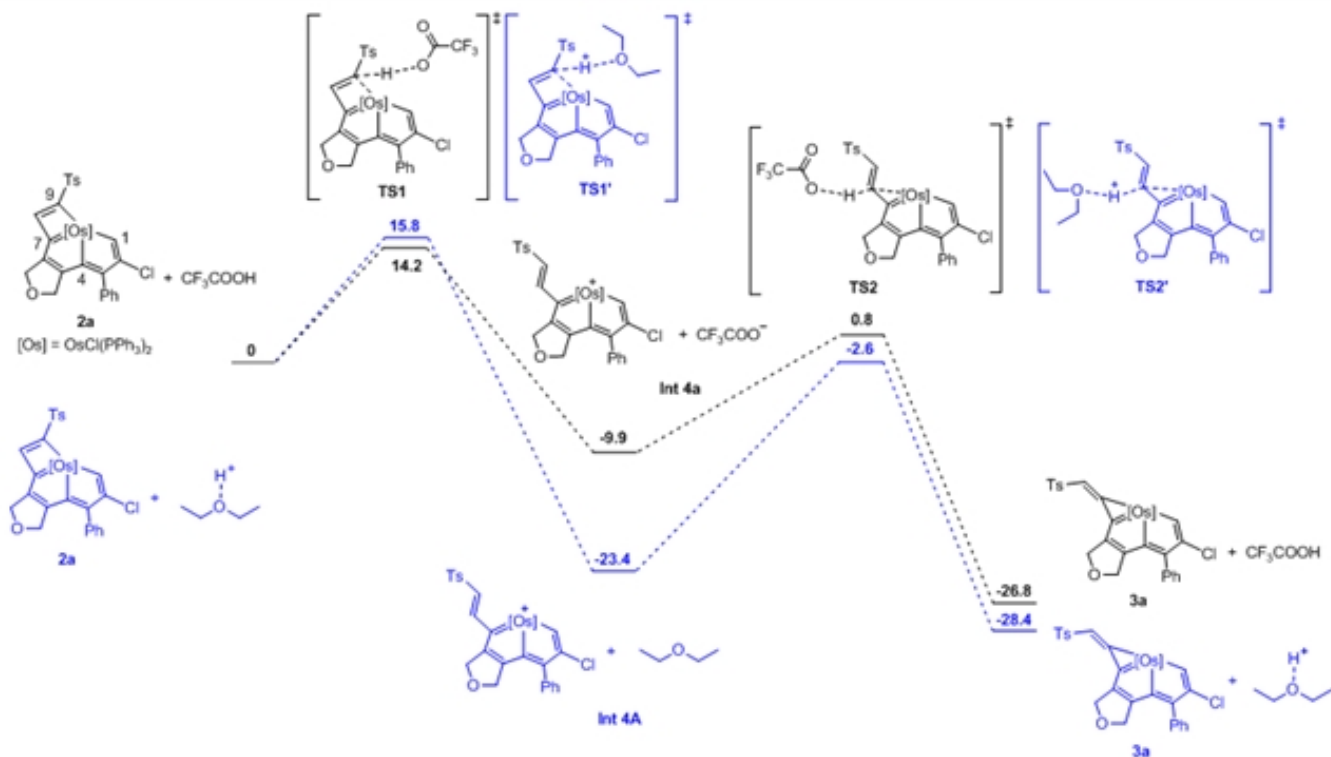


图3：机理探究：DFT计算。

通过对酸的当量及种类的调控，在四氟硼酸乙醚的条件下，成功捕获了反应中间体4A(图4)。理论计算揭示了酸对缩环反应的影响在于不同中间体4A及4a的能量差异，以及中间体转化为最终产物3a的过程的能垒高低。即在四氟硼酸乙醚的条件下，中间体4A相比三氟乙酸条件下的4a具有更低的能量，且下一步关环所经历过渡态TS2'的能垒更高，室温下转化速率较慢，热力学上更有利，为中间体4A的捕获提供了可能。吉布斯自由能曲线表明化合物2a → 4A → 3a的过程能量持续降低，推测这一转化过程与芳香稳定化能有关。

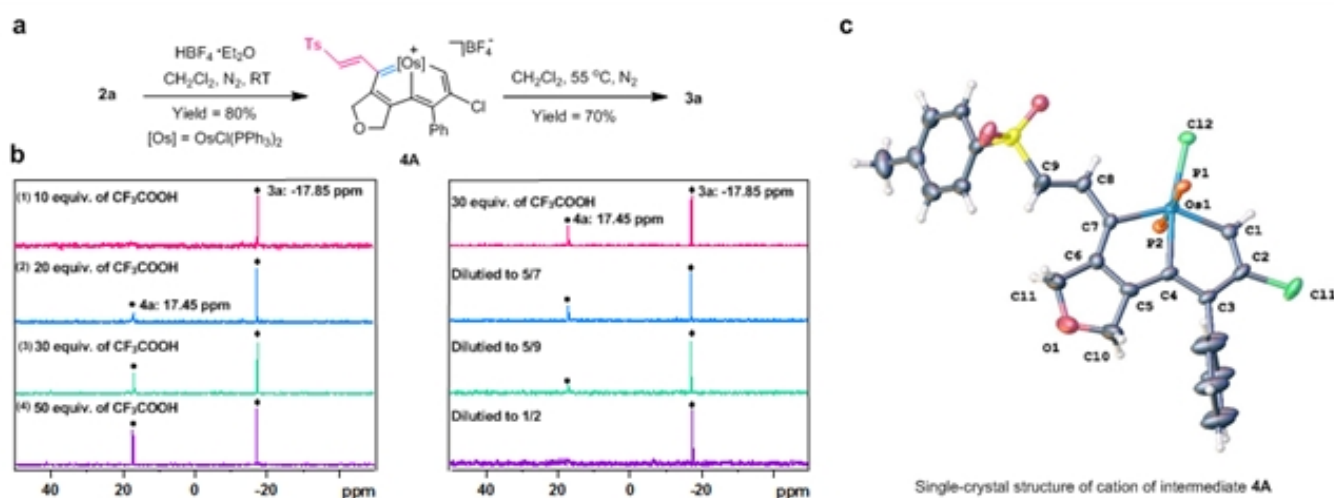
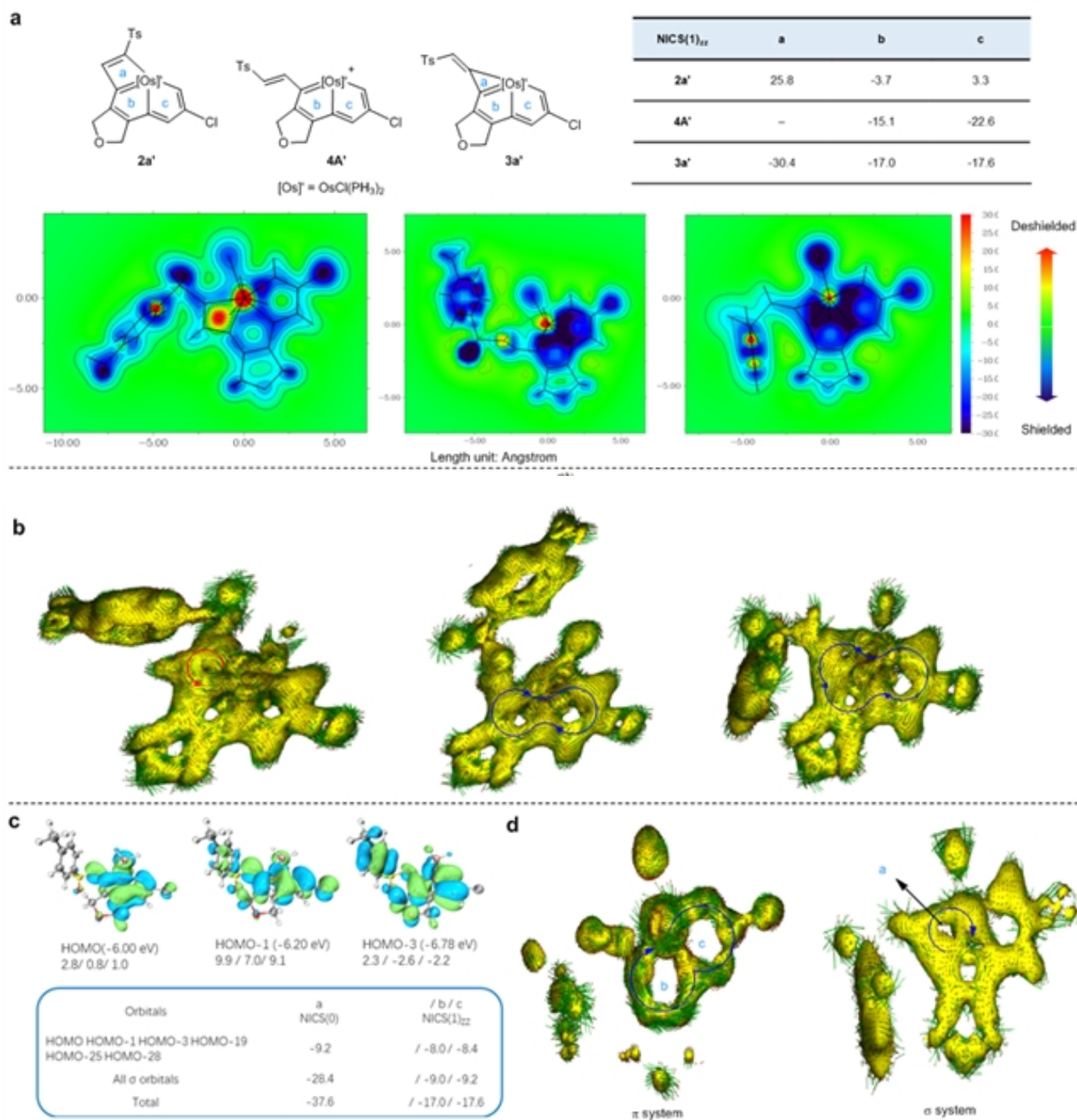


图4：控制实验和关键中间体4A的分离。

随后，作者采用多种芳香性判据对模型化合物2a'、4A'和3a'的芳香性进行研究。拆分轨道的核独

立化学位移(NICS)计算、感应电流密度(ACID)、等键反应等判据一致表明2a'中金属杂环丁二烯的 π -反芳香性, 中间体4A'的 π -芳香性及3a'中金属杂环丙烯的 σ -芳香性特征(图 5), 揭示了先开环-再关环分步机理的驱动力: π -芳香性驱动四元环的开环释放了反芳香性; 然后, 在所生成三元环 σ -芳香性的驱动下实现再次关环, 生成具有 π -和 σ -双重芳香性稳定化的金属杂环丙烯并戊搭烯, 扩展了芳香骨架, 体系能量进一步下降。



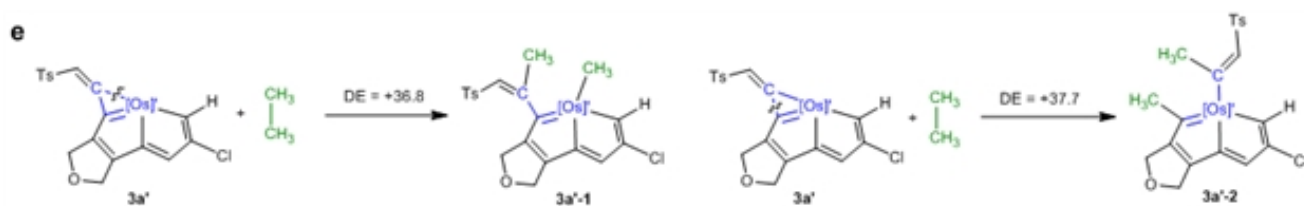


图5：通过理论计算对模型化合物2a'、4A'和3a'的芳香性进行评估。图片来源：Nature Synthesis

碳龙配合物因过渡金属的d轨道参与共轭而性能独特。该团队近期发展了以碳龙骨架为基础的新催化剂体系(J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 2301 – 2310);设计合成了吸收光谱可抵达NIR-II的碳龙配合物(Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 61, e202211734)，该工作进一步展示了碳龙骨架这一新结构基元的潜在价值，展现了芳香驱动在有机化学合成中的应用新模式，为芳香化学的发展带来新机遇。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s44160-022-00194-2>

作者：林玉妹等 来源：《自然—合成》

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