

---

# 填补轮烯领域70年空白——献礼于苯分子发现200周年

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/33041.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！*

填补轮烯领域70年空白——献礼于苯分子发现200周年。近日，南方科技大学夏海平教授团队在轮烯化学领域取得突破性进展，首次将金属置于轮烯平面中心，制备了芳香性的金属[15]轮烯。这一突破填补了金属轮烯领域长达70余年的空白，拓展了轮烯化学、芳香化学、金属有机化学的边界。2025年4月30日，相关研究成果以Metal-centered planar [15]annulenes为题发表在Nature期刊上。

该研究工作南方科技大学为第一研究单位，夏海平讲席教授为唯一通讯作者。

---

图1：(a) 第一个轮烯分子苯；(b) 金属轮烯二茂铁；(c) 金属全碳卟啉；(d) 该论文工作。

轮烯是一类全共轭多烯化合物，其研究史堪称现代化学的缩影。1825年，法拉第发现了第一个轮烯分子——苯，芳香化学由此诞生。1951年，金属原子位于轮烯平面上下方的夹心型轮烯配合物——二茂铁（图1a）横空出世，奠定了现代金属有机化学基础。此后70余年，轮烯领域的科学家们始终未能将金属放在轮烯平面中心，制备平面金属轮烯。其挑战在于：1) 结构困境：小环轮烯（如苯）尺寸不足以在其中心放入金属，轮烯够大时往往非平面结构；2) 活化难题：轮烯缺乏杂原子导向基团，难以诱导金属实现多个C-H键活化。实际上，也有卟啉科学家想将金属卟啉的四个氮原子都用碳原子替代，所得全碳卟啉配合物（图1b）即为平面金属轮烯衍生物，但其至今仍未被成功合成。

夏海平课题组致力于金属有机芳香化学的研究，开创了具有中国标签的碳龙化学体系，合成了一系列7C-12C碳龙配合物（图2）。

图2：碳龙同花顺体系。

在该工作中，研究团队依靠碳龙化学多年的积累，巧妙地设计合成了含有钷碳三键与碳碳三键的11C-碳龙配合物（图3，1a-c），并以其为原料与炔烃发生环加成反应，先制备出结构不规则的[55753]金属轮烯（图3，2a-c）。这是第一类金属位于轮烯平面内的物质。经过几步转化，该[15]轮烯环会按照能量降低的原则逐步重构，最终获得具有D<sub>5h</sub>对称性、能量最低的[55555]金属轮烯骨架（图3，4a-c和5a-c）。

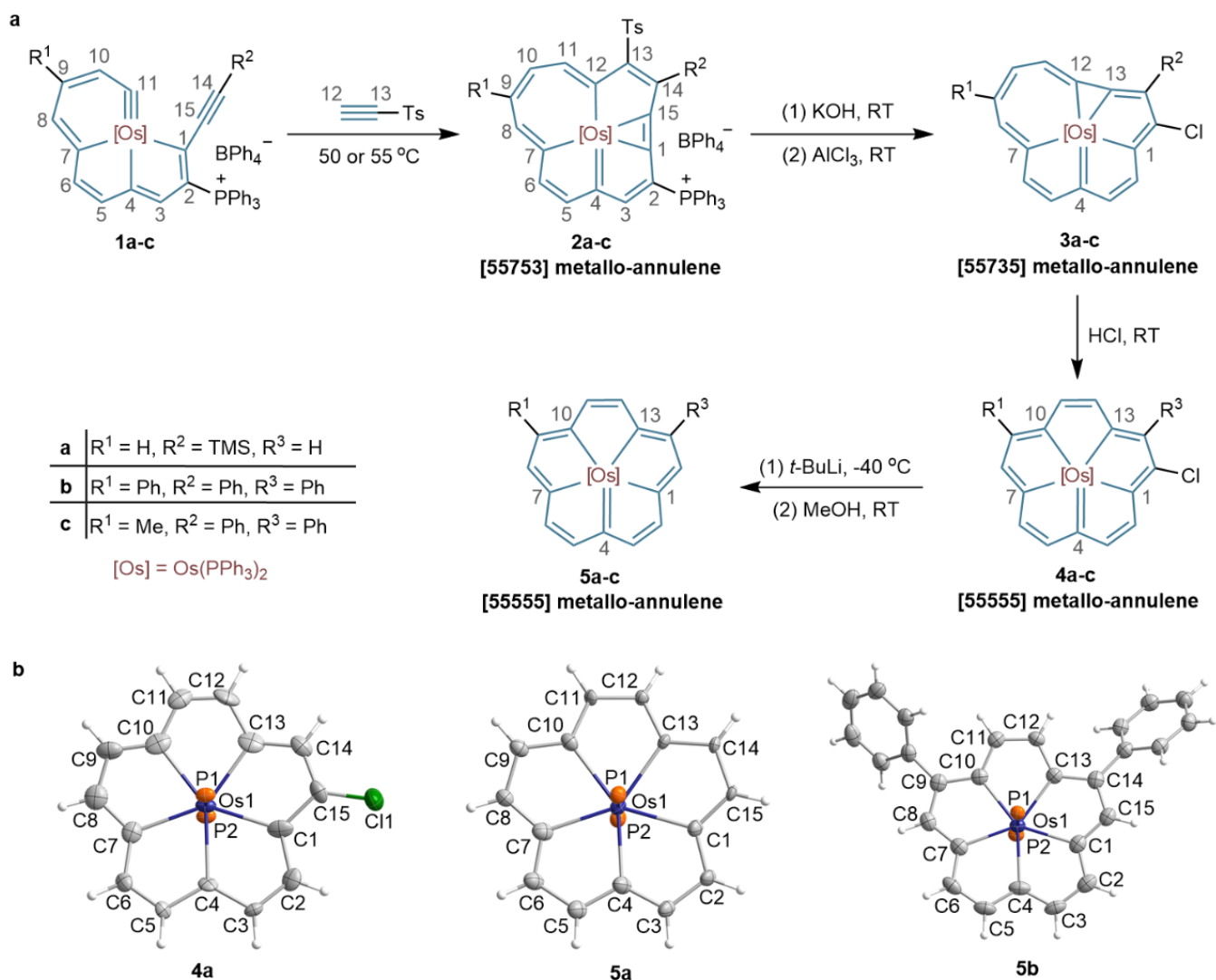


图3：平面金属[15]轮烯的制备与表征。

a：[55753]、[55735]与[55555]金属轮烯的合成路线；b：化合物4a、5a以及5b的单晶结构示意图。

轮烯环上不含取代基的化合物5a是最对称的物质，其具有很好的空气、水、光、热以及电化学稳定性（其固体在240 °C的空气氛中不分解）。X-射线单晶衍射表明，5a轮烯骨架具有良好的平面性，以及平均化的键长键角；值得注意的是：化合物6a（图4）的<sup>1</sup>H-NMR在0-9ppm这个有机化合物氢谱的窗口没有任何峰，强烈的环外去屏蔽效应使6a轮烯环上的10个氢表现为9.79 ppm处的一个单峰，而强烈的环内屏蔽效应则使PET<sub>3</sub>的乙基氢化学位移处于负值，而且，由于CH<sub>2</sub>受到的屏蔽效应更强，所以，氢谱比CH<sub>3</sub>更负，出现在-1.28 ppm（图4a）。这些结果预示着[55555]金属轮烯分子强烈的芳香性，可描述成如图4b所示共振式。



---

图4 : a : 化合物6a的<sup>1</sup>H-NMR谱图 ; b : [55555]金属轮烯共振式。

为进一步论证金属轮烯的芳香性，作者进行了DFT计算。芳香稳定化能（整体ASE = 93.3 kcal mol<sup>-1</sup>；苯环为33.1 kcal mol<sup>-1</sup>）、核独立化学位移（NICS(1)zz = -41.9 ppm，苯环为-29.3 ppm）以及各向异性环电流图，证实了金属轮烯的整体芳香性。

作者还进一步研究了[55555]金属轮烯的衍生化反应（图5）。他们分离表征了丰富多样的衍生化产物，包括轴向配体取代产物，轮烯环上碘代产物、全氯代产物、硝化产物，以及碘代物质的后续Suzuki偶联产物。这些反应性表明[55555]金属轮烯非常容易衍生化，有望成为二维/三维材料的理想构筑基元。其相当于在富勒烯、石墨烯等纯碳团簇中嵌入一个过渡金属。金属d轨道参与共轭，在性能与应用上具有丰富的想象空间。

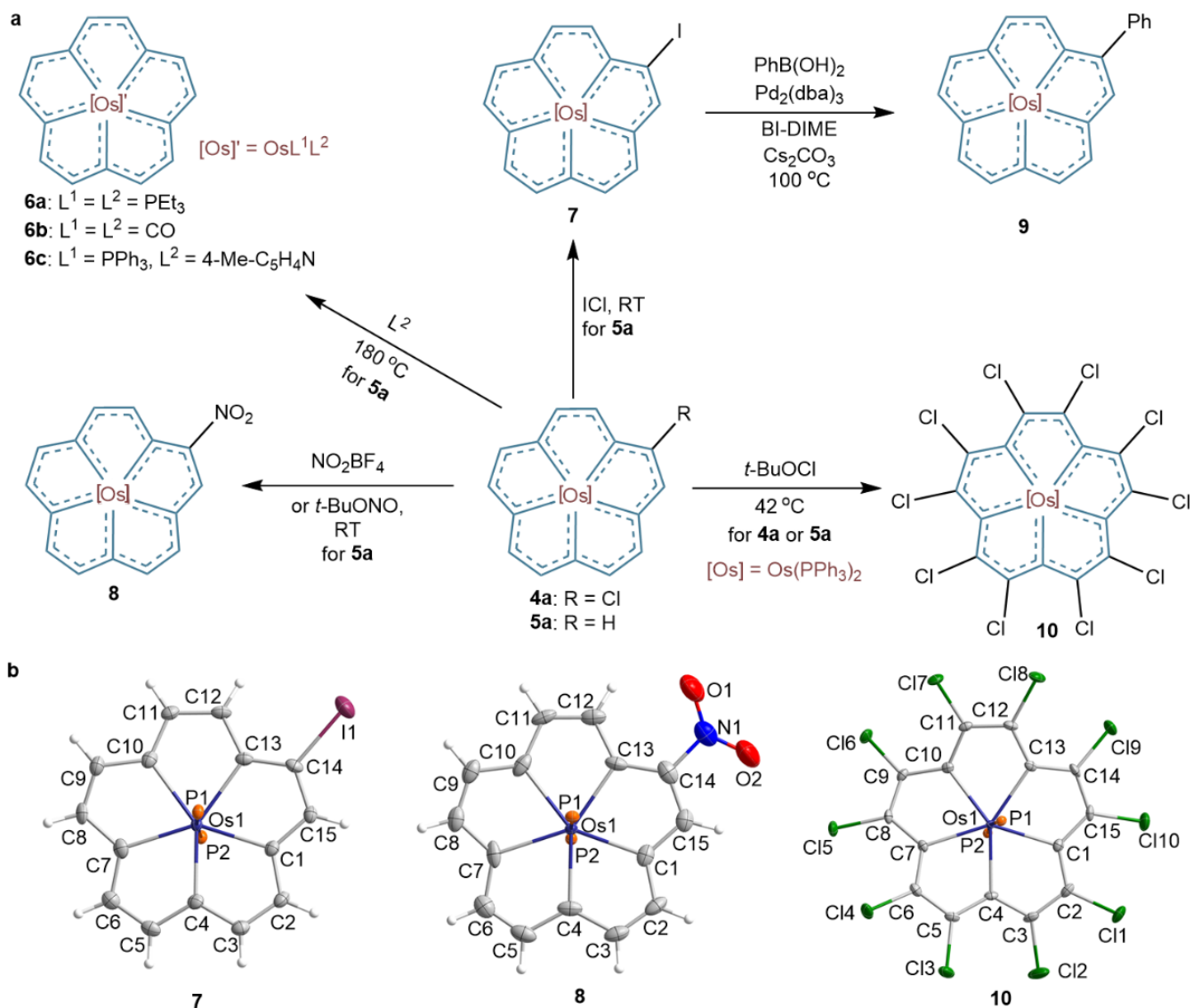


图5：化合物4a与5a的衍生化反应。a：5a的轴向配体取代反应（生成化合物6），轮烯环上的碘代反应（生成化合物7）、硝化反应（生成化合物8）、全氯代反应（生成化合物10，其也可由4a制备），7的Suzuki偶联反应（生成化合物9）；b：化合物7、8和10的单晶结构示意图。

该分子骨架巧妙融合了多种明星分子的结构特征，兼具科学价值与人文意蕴（图6）：1）类比金属卟啉与碗烯：与金属卟啉结构类似，可看做是脱氮的卟啉；与C<sub>60</sub>的切块分子碗烯类似，可看作为用一个过渡金属替代碗烯内部五元环而形成的平面骨架；2）美学意象：形似中国十大名花之首——梅花；形似南方科技大学化学系多年使用的logo。

---

图6：平面金属[15]轮烯及系列比较物。

该研究成果以其独特的科学价值，向首个轮烯分子——苯的发现200周年献上了一份完美的学术贺礼。研究团队建议将其命名为Carborin，这一命名既巧妙融合了碳龙化学（Carbon）、卟啉（Porphyrin）、环状结构（Ring）三重核心科学内涵，又体现了其分子结构的独特魅力。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41586-025-08841-2>

作者：夏海平等 来源：《自然》

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