



面向世界科技前沿、面向经济主战场、面向国家重大需求、面向人民生命健康，率先实现科学技术跨越发展，率先建成国家创新人才高地，率先建成国家高水平科技智库，率先建设国际一流科研机构。

——中国科学院办院方针

[首页](#)[组织机构](#)[科学研究](#)[成果转化](#)[人才教育](#)[学部与院士](#)[科学普及](#)[党建与科学文化](#)[信息公开](#)[首页 > 科研进展](#)

上海有机所在非苯螺烯研究中取得进展

2022-03-22 来源：上海有机化学研究所

【字体：大 中 小】



语音播报



螺烯 (Helicene) 是一类由芳 (杂) 环邻位稠合而成的具有螺旋手性的非平面多环芳烃，在不对称催化、手性光学探针和传感、光电材料及手性光学开关等领域具有潜在的应用前景。由苯环构筑的经典螺烯已有长足的发展，但由四、五、七、八等碳环 (包括苯环) 构筑的非苯螺烯设计合成困难。非苯螺烯具有特殊的拓扑结构，有望产生新的性质和功能。

萘 (Azulene) 是一种非交替芳烃，由缺电子的七元环和富电子的五元环稠合而成，具有较大的分子偶极矩、非镜面对称的前线分子轨道、较低的能隙和反Kasha规则的荧光性质。鉴于萘独特的化学结构和物理化学性质，其构筑的多环芳烃尤其是含有螺旋结构的非平面多环芳烃一直备受关注，然而此类分子中的萘环大都是在合成后期形成的，存在一定的偶然性。精准合成嵌萘非平面多环芳烃 (如嵌萘螺烯)，一直面临较大的挑战。

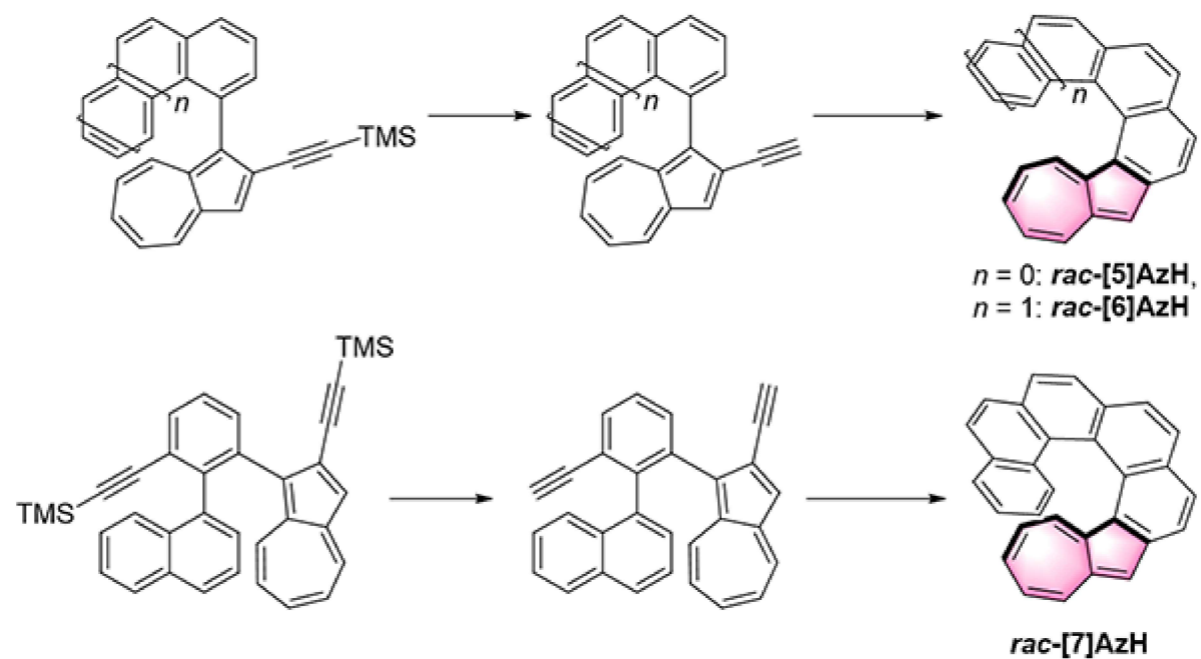
近期，中国科学院上海有机化学研究所高希珂课题组采用“自下而上”的合成策略，利用联芳基或三联芳基前体进行铂催化的环化异构化反应，合成三种嵌萘螺烯化合物[n]AzH (n = 5、6、7)。

在该研究中，[5]AzH因较小的异构化能垒未能进行手性拆分，[6]AzH和[7]AzH具有较大的异构化能垒 (实验值：30.1和34.7 kcal/mol) 可以进行HPLC手性拆分，获得光学纯的P-和M-对映异构体。单晶结构解析表明，三个螺烯化合物均具有高度扭曲的分子骨架，其中[5]AzH和[6]AzH以P-和M-外消旋体的形式存在，[7]AzH的P-和M-对映异构体可以通过结晶拆分，获得两种光学纯化化合物的单晶结构，这与单晶中以P-和M-外消旋体存在的苯基[7]螺烯明显不同；这些嵌萘螺烯的扭转角 (j) 和二面角 (q) 明显不同于传统苯基[n]螺烯，[7]AzH端位芳环的中心距离相比于苯基[7]螺烯变大。萘单元的引入改变了螺烯骨架的电子结构，赋予嵌萘螺烯特殊的性质。三个化合物的吸收谱相比于苯基[n]螺烯发生明显红移，具有更低的光学带隙；发射光谱均由高能态辐射跃迁产生，表现出反Kasha规则的荧光性质，其中[7]AzH的最大发射峰相对于[5]AzH和[6]AzH发生明显蓝移，表明[7]AzH的最大发射峰来自更高的振动能级。此外，[6]-AzH和[7]AzH的最大吸收不对称因子 (g_{abs}) 均约为0.02，这是目前报道的螺烯类化合物的最高值之一。

该研究采用“嵌入单元”的设计思路和“自下而上”的合成策略获得系列嵌萘螺烯，为非苯螺烯的理性设计和精准合成提供了新思路。

相关成果发表在Angew. Chem. Int. Ed.上。研究得到国家自然科学基金委、中科院、上海市科委的资助。

[论文链接](#)



责任编辑：程博

打印



更多分享

» 上一篇： 高分专项航空系统应用校飞及示范项目多个测区数据交付

» 下一篇： 激光辐照陨石揭示小行星表面太空风化光谱改造效应的多样性



扫一扫在手机打开当前页

电话：86 10 68597114（总机） 86 10 68597289（总值班室）

编辑部邮箱：casweb@cashq.ac.cn

