

十四族卡本衍生物: 一类重要的活性中间体

刘康^{†,a} 李斌^{†,a,b} 于吉攀^{*,a} 石伟群^{*,a}

(^a 中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

(^b 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 哈尔滨 150001)

摘要 几十年来,在基础有机化学和理论化学研究领域,对具有非八隅体电子构型的碳物种的非常规成键特性的研究一直十分活跃.在这方面,最近已成功分离出一种独特的零价碳卡本物种,并将其定义为“碳双卡宾”或“弯曲的联烯”.这是继自由基、卡宾、卡拜被合成后,又一重要的活性中间体.这种中性的双配位螯合的碳原子中心具有两对孤对电子,具有很强的配位能力.本综述简要介绍了卡本的发现历史、基本性质以及相关的配位化学行为;同时介绍了其相关配合物在催化等方面的应用.

关键词 卡本; 零价十四族元素; 电子结构; 配位化学; 催化

Carbone Derivatives of Group 14: A Class of Important Reactive Intermediates

Liu, Kang^{†,a} Li, Bin^{†,a,b} Yu, Jipian^{*,a} Shi, Weiqun^{*,a}

(^a Laboratory of Nuclear Energy Chemistry, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(^b College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract The pursuit of unusual bonding environments of carbon species with non-octet electronic configurations has been quite active in fundamental organic and theoretical chemistry for many decades. In this respect, a distinct carbone species has been successfully isolated recently and defined as “carbodicarbene” or “bent allene.” Carbone is an important active intermediate since the synthesis of radical, carbene and carbyne. This neutral two-coordinated central carbon atom possesses two sets of lone pair electrons, possessing strong coordination ability. The present review introduces the discovery, fundamental properties and coordination chemistry of carbone. Meanwhile, the application of its relevant complexes in catalysis is introduced.

Keywords carbone; zero valence state of group 14 element; electronic structure; coordination chemistry; catalysis

1 引言

十四族元素(C, Si, Ge, Sn 和 Pb)的合成化学主要以四价的成键为主.经过几十年的发展,相关的自由基^[1-4]、卡宾^[5-10]和卡拜^[11]中间体也相继被合成.特别是以二价的卡宾化合物为主的合成化学在有机化学领域获得了极大的发展,其强的 σ 供体和 π 受体特性使得卡宾具有很好的活性,在有机催化等领域有着重要的应用.2006年,Frenking课题组通过理论计算结合实验认为碳二磷烷化合物(**1**, carbodiphosphoranes, CDPs)并不像常见联烯是直线型以及碳为四价的情况,在该结构中P—C—P具有一定的夹角,碳原子价层的两对孤对电子被保留,因此,该化合物具备强的 σ 供体和 π 受体特性(图1).对于一般结构的L→C←L而言,C原子的电子组态为 $2s^2 2p_x^0 2p_y^0 2p_z^2$,其中两个配体的两对孤对电子可以与碳中心的两个空的 p_x 和 p_y 轨道形成配位键,而剩余

两对孤对电子分别在 s 轨道和 p_z 轨道分别可以参与 σ 和 π 成键,其具体理论计算部分已由Frenking等^[12]在相关文献报道(图2).因此,这些化合物具备强的 σ 和 π 供体特性,该类化合物被命名为卡本(Carbone)或者碳双卡宾(Carbodicarbene, CDC)衍生物.虽然该化合物在1961年即被合成,但是很少有人研究它的结构和电子分布情况,都认为该化合物是直线型的联烯结构.因此,Frenking开创性的工作为后续的相关研究奠定了基础.

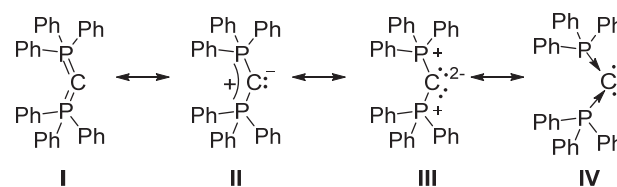


图1 碳二磷烷的各种共振结构

Figure 1 Conceivable resonance structures of CDP

* E-mail: yujipian@ihep.ac.cn; shiwq@ihep.ac.cn

† These authors contributed equally to this work.

Received January 6, 2022; published February 23, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21925603, 21806167, 22176191).

国家自然科学基金项目(Nos. 21925603, 21806167, 22176191)资助.

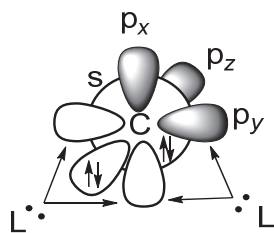


图2 卡本化合物的一般成键方式
Figure 2 The bonding mode of carbene compound

虽然已有相关综述对卡本和重卡本化合物的合成进行了总结^[13-18], 但本综述主要聚焦于卡本和重卡本化合物的发展历史, 并对其在催化等方面的应用做了详细总结和展望.

2 卡本化合物

自此之后, 化合物 **1** 的反应性引起了几个研究小组的广泛关注. 如图 3 所示, 碳二磷烷作为强的路易斯碱可以快速地和 H_2O 反应得到相应的盐 **2**. 和 1 equiv. 的路易斯酸 BH_3 和 AlBr_3 反应分别获得相应的盐 **3** 和 **4**. 以上结果表明化合物 **1** 具有较强的反应活性, 然而以上例子中, 碳二磷烷的中心碳原子只利用其中一对孤对电子

参与反应. 2002 年, Jones 小组^[19]发现一种双金属化的加成物 **5**, 形成的可能原因是 AuCl 是一种线性的不受立体因素影响的高度亲碳的路易斯酸. 与此同时, **5** 的成功制备也进一步证明了碳二磷烷以极端共振式 III 的方式存在, 并充分地展现了其反应性能. 此外, **1** 和金属羰基化合物 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 和 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ 作用时采用了不同的路径. 和 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 反应时, 获得了预期的产物 **6** 并且伴随着配体置换而消除 CO . 对于富电子水平较低的 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, 则发生了 Wittig-type 反应消除了 Ph_3PO , 并得到化合物 **7**.

除了过渡金属之外, 碳二磷烷与 f 区元素表现出独特的成键性质. 2018 年, 朱从青课题组^[20]采用 **1** 及其吡啶类似物和四氯化铀反应, 成功构筑了相应的配合物 **8A**, **8B** 和 **8C**, 而且零价碳的两对孤对电子作为供体与铀形成双重配位键. X-射线单晶衍射证实 $\text{U}-\text{C}$ 之间的距离处于 $\text{U}=\text{C}$ 双键的范围, 进一步证实了其双重配位键的成键属性. 化合物 **8C** 可继续与另外一分子双磷取代的卡本 **10** 反应^[21], 在四苯基硼化钠存在的情况下得到两个卡本螯合的四价铀配合物 **11**, 该配合物是首例具有两个双重配位键的分子. 相比而言, 化合物 **9** 表明^[22]三价铈与零价碳之间仅存在配位相互作用(图 4).

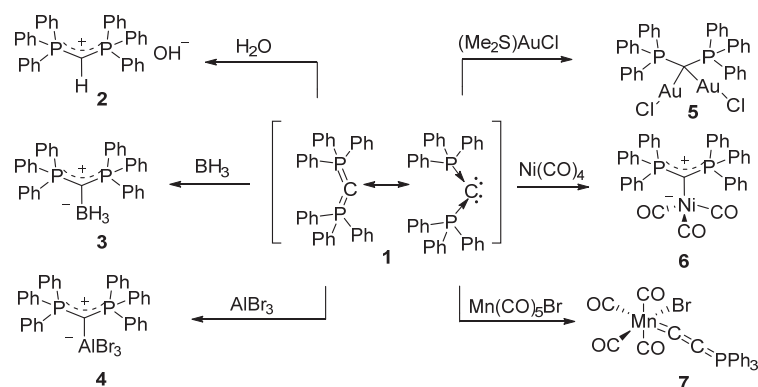


图3 碳二磷烷的反应性
Figure 3 Reactivity of carbodiphosphorane

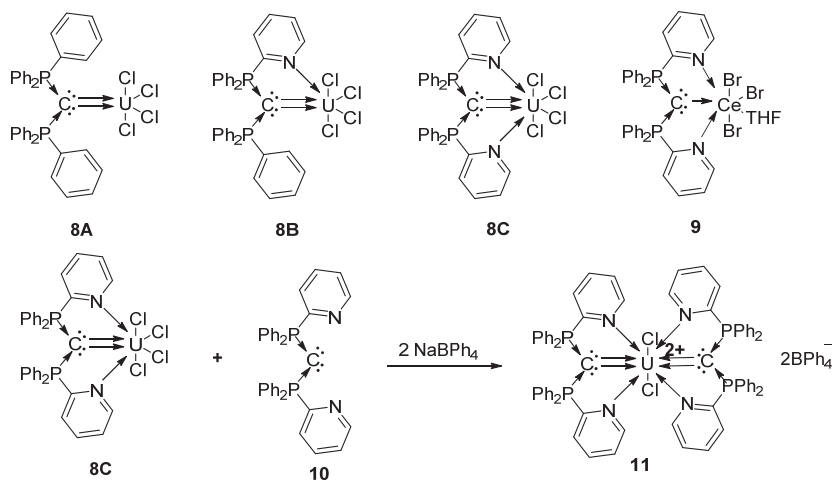


图4 碳二磷烷螯合的四价铀和三价铈衍生物的合成
Figure 4 Synthesis of CDP-UCl_4 , $(\text{CDP})_2\text{-UCl}_2^{2+}$ and $\text{CDP-CeBr}_3(\text{THF})$ adduct

2006 年, Bacciredo 及其合作者^[23]成功合成了新型的五元环状双磷卡本. 作者以磷取代的重氮卡宾前体 **12** 为原料通过 1,3-偶极环加成合成了重要的卡本前体 **13**, **13** 在强碱作用下成功制备了卡本衍生物 **14**(图 5). 与唯一报道的稳定的双磷卡本在 20~35 °C 就分解相比, **14** 在 80 °C 的氘代苯中数小时仍然没有分解. 单晶结构表明, 五元环状化合物 **14b** 为平面型结构, P—C—P 的夹角为 104.8°, 与报道的碳双磷卡本的夹角(117°~143°)相比弯曲程度更高. 同时, P—C 的键长也更短(0.164~0.166 nm), 这与中心碳原子的负电荷离域到磷原子有关.

为了进一步研究其配位行为, 作者分别用 Pd(II)和 Rh(I)复合物与 **14b** 作用, 几乎以定量的产率获得了 **15**, **16** 和 **17** 三种配合物(图 6). 单晶结构表明金属和环状配体几乎处于同一平面. 相较于卡宾的 Pd(II)复合物而言, 化合物 **17** 的红外光谱中 CO 的伸缩振动峰向低波数移动, 这也间接表明了 CDP 配体具有很强的供电子能力.

2008 年, Bertrand 课题组^[24]合成了首例氧参与的卡本衍生物. 作者以 3,5-二氨基吡啶盐 **18** 为前驱体

与酚反应得到卡本前体 **19**, **19** 在强碱 KHMDS(HMDS = hexamethyldisilazide)条件下得到卡本 **20**(图 7). **20** 中 C—C—C 有着极其小的键角(97.5°)且 C—C 键长(0.1370 和 0.1386 nm)长于经典的联烯键长 0.131 nm. 其中充当 π 供体的氧能使弯曲联烯结构稳定存在, 因为氧的孤对电子可与联烯的 π 体系共轭, 这点可由较短的 O—C 键(0.1358 和 0.1347 nm)得到印证. 有趣的是, 该发现引发了一场关于这种化合物成键性质的激烈辩论, Christl 和 Engels^[25]对 Bertrand 提出的所谓弯曲联烯概念提出了质疑. 他们认为芳香共振结构能量较低, 处于基态, 因此应该把该分子描述为结构 **20b**, 一种吡啶衍生的两性离子(zwitterion), 它更能反映该分子的结构特点, 而不应描述为 Bertrand 提出的 **20a** 结构. 尽管如此, Bertrand 也回应了 Christl 和 Engels 的质疑^[26]. 为了进一步支持自己的理论, 2009 年, Bertrand 小组^[27]继续开展相关工作, 并展示了环状的四元环全碳的弯曲联烯结构 **21**(图 8). 遗憾的是, 由于该化合物只能在低温条件下存在数小时的时间, 很不稳定, 无法获得单晶, 因此没有提供强有力的证据证实上面的观点. 然而 **21** 可与 [Rh(cod)Cl]₂

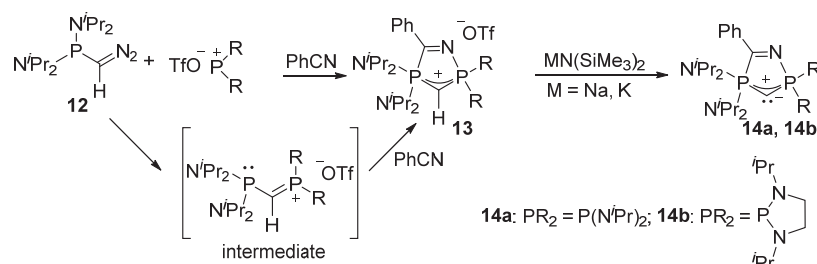


图 5 碳二磷烷 **14a** 和 **14b** 的合成
Figure 5 Synthesis of CDP **14a** and **14b**

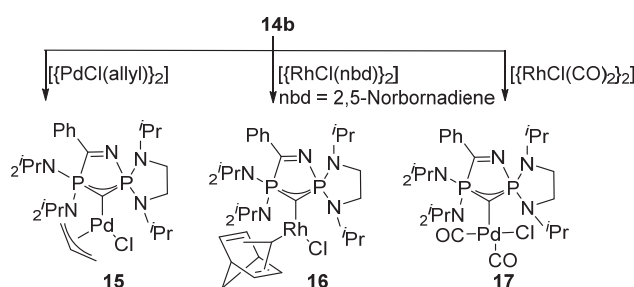


图 6 基于碳二磷烷过渡金属复合物的合成
Figure 6 Synthesis of transition metal complexes **15**~**17** by CDP

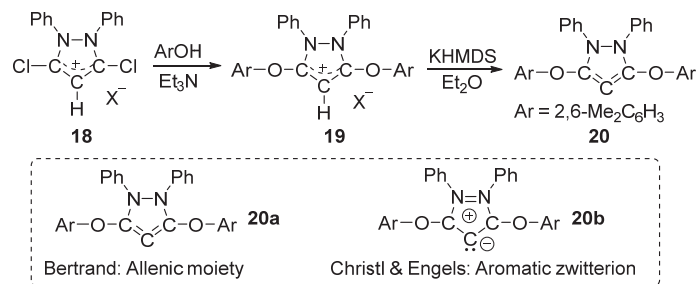


图 7 基于酚氧结构卡本的合成
Figure 7 Synthesis of cabone based on phenoxy

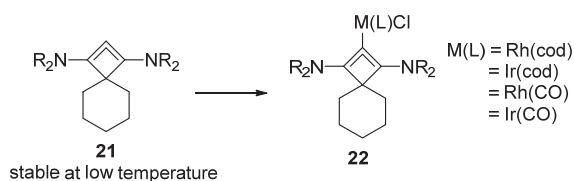
图8 卡本 **21** 及其过渡金属螯合物 **22** 的合成

Figure 8 Synthesis of carbene **21** and the corresponding transition metal complexes **22**

(cod = 1,5-cyclooctadiene)等反应, 在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 得到相应的配合物 **22**, 该配合物稳定存在, 这也是证实上述结构是零价碳的坚实证据。

2015年, Stephan课题组^[28]报道了上述五元 CDC 钌的复合物作为催化剂的应用, 代表了该类 CDC 钌氢复合物应用的首例报道。该配合物在烯烃的催化加氢反应中表现出极高的催化活性, 催化剂比例为 $n_{\text{催化剂}}/n_{\text{底物}} = 0.005\%$ 时, 仍可催化反应, 并且在 10 min 内即可反应完全(图 9)。该催化活性远高于常见卡宾-Ru 和磷-Ru 的复合物, 该催化剂对未活化的三取代烯烃和苯乙烯衍生物有着更好的普适性。其主要原因是 CDC 相较于卡宾而言, 是很强的四电子供体, 这有利于阳离子活性中间体的稳定性, 并提高了其催化活性和催化效率。

2008年, Bertrand课题组^[29]合成了碳双卡宾 CDC 衍生物。该卡本的合成以方便易得的 **23** 为原料通过两步来实现。首先, **23** 和过量的甲磺酸甲酯反应通过双烷基化得到化合物 **24**, **24** 用 KHMDS 为强碱脱质子得到 CDC 衍生物 **25**。25 中的 C—C—C 夹角为 134.8° , 而且是潜在的强螯合配体。该化合物对水极其敏感。单晶结构表明四个氮原子对卡本的几何构型具有重要的影响。显然,

25 的 π 体系已经被破坏, 中心碳原子不再是以 sp 杂环的方式存在, 而更有可能是以两对孤对电子存在的构型 **26**。26 和铑反应进一步得到其相关衍生物 **27**(图 10)。化合物 **27** 的红外谱图中 CO 的伸缩振动频率为 2014 cm^{-1} , 相比于常见的 NHC 类似物($\nu_{\text{CO}} = 2058 \sim 2036\text{ cm}^{-1}$)更小, 这进一步证明了化合物 **25** 是比卡宾配体更强的 σ 供体。

2013年, Ong 小组^[30]采用类似的方法合成了 Bertrand-type CDC 衍生物 **28a** 和 **28b**, 并进一步研究了其亲核性。研究表明, **28** 作为配体可以构筑铑的复合物 **29**、钯的复合物 **30** 以及铝的复合物 **31**(图 11)。然而, BH_3 和 **28** 的反应与 **1** 的反应有较大区别, 并没有得到类似于 **3** 的单加成产物, 而是生成了双 CDC 参与的三配位的双正离子 B-H 复合物 **32**。32 的形成进一步表明了卡本的强亲核活性。

2015年, Ong 小组^[31]将吡啶基团引入非环状的卡本, 进一步增加相应的配位点。该配体的合成方法如图 12 所示, 所采用的合成策略与前人的工作类似。然而, 吡啶的引入促使该配位具有刚性的三齿螯合位点, 这样的合理配体设计将在催化方面具有潜在的应用价值。

虽然基于 CDC 的金属复合物已经有一些报道, 然而其在催化方面的应用鲜有报道。作者将该配体与氯化铑螯合得到铑型的二价铑复合物 **36**, 为了评价该铑型 CDC 铑配合物的催化活性, 进一步研究了该配合物在 Mizoroki-Heck 交叉偶联反应的潜在应用(图 13)。实验结果表明, 当催化剂用量的摩尔比例为 0.5% 时, 无论是溴代芳烃还是氯代芳烃, 且芳环取代基为吸电子基团或给电子基团均可与芳基烯烃实现偶联, 产率高达 90% ; 其区域选择性也较好, 得到单一的偶联产物。而在

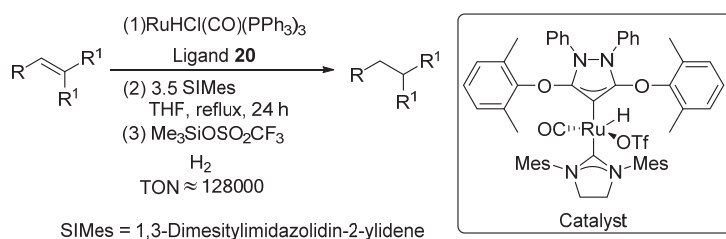


图9 铑的复合物催化的烯烃加氢反应

Figure 9 Hydrogenation of alkene catalyzed by Ru complexes

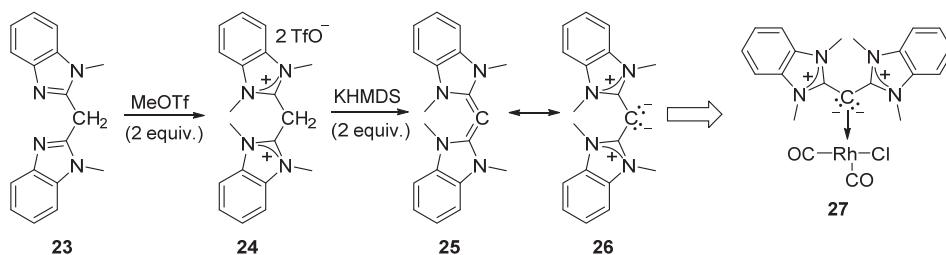
图10 卡本 **25** 及其铑的复合物 **27** 的合成

Figure 10 Synthesis of carbene **25** and corresponding $[\text{RhCl(CO)}_2\text{(L)}]$ complexes **27**

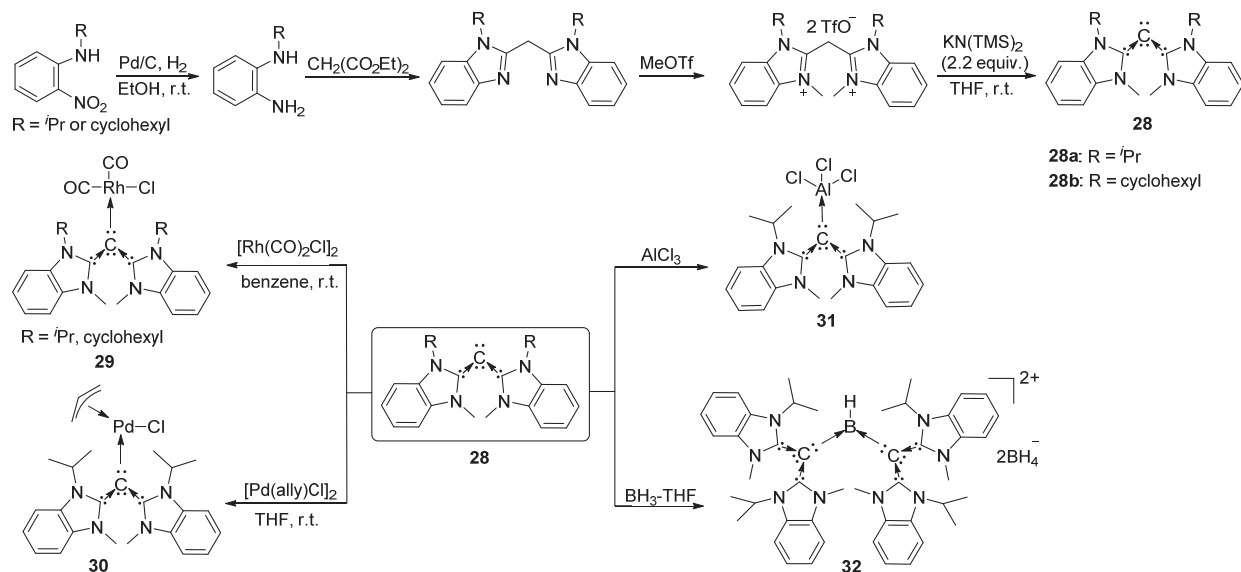


图 11 卡本 **28** 的合成及其反应性研究
Figure 11 Synthesis of carbene **28** and its reactivity

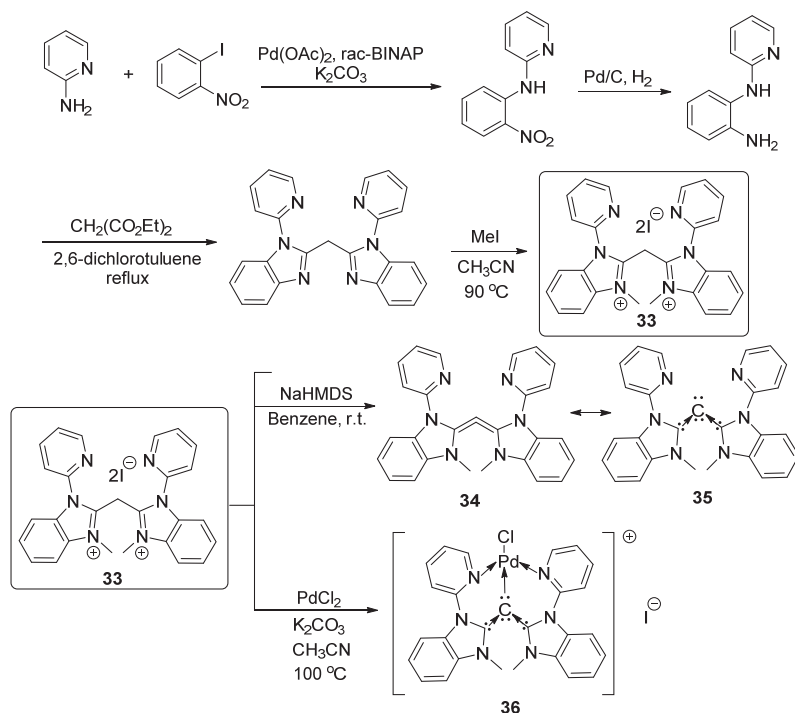


图 12 卡本衍生物 **35** 及其钯复合物 **36** 的合成
Figure 12 Synthetic routes toward carbene **35** and its palladium complex **36**

Suzuki 偶联反应中, 催化剂用量的摩尔比例为 3.5%, 对于较大位阻的三甲基苯基底物而言, 产物也有 80% 以上的产率. 将化合物 **36** 进行衍生, 其金属 Pd 中心的 Cl^- 离子取代为 BF_4^- 离子, 且外界抗衡离子更替为 OAc^- 离子, 该催化剂在可见光条件下, 其用量摩尔比例为 0.5% 时, 催化芳香醛与二级胺形成 C—N 键, 其产率可达到 91%^[32], 且对于不同取代基的醛和衍生的二级胺均有一定的普适性.

含氮杂环和含磷官能团是整合过渡金属常用的配体, Ong 等已经成功将吡啶引入 CDC 衍生物, 因此含磷基团的引入也是重要的研究课题.

基于以上内容, 2015 年 Meek 课题组^[33]成功将含磷基团引入前体化合物 **37**, 得到化合物 **38**. **38** 在强碱甲醇钠存在下, 并进一步和 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 反应, 得到相应的 CDC-Rh 的配合物 **39** (图 14). 为了阐明 **39** 的具体结构特征, 作者得到了乙腈络合的配合物 **40** 的单晶. **40** 的

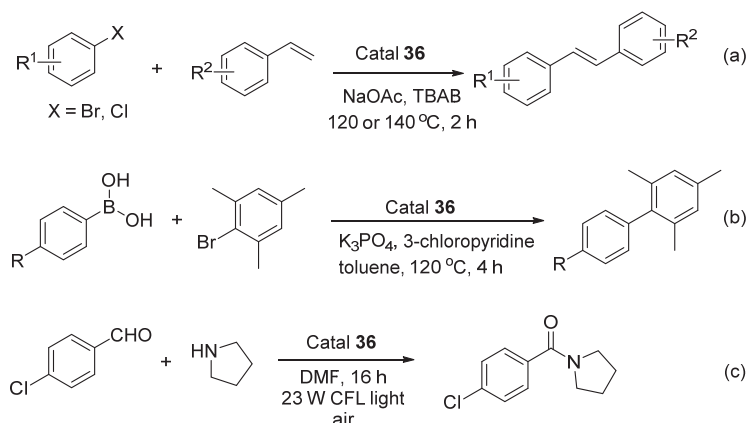


图 13 钯复合物 **36** 作为催化剂在 Mizoroki-Heck、Suzuki coupling 和 C—N 键形成反应中的应用

Figure 13 Mizoroki-Heck reaction, Suzuki Coupling and C—N bond formation catalyzed by complex **36**

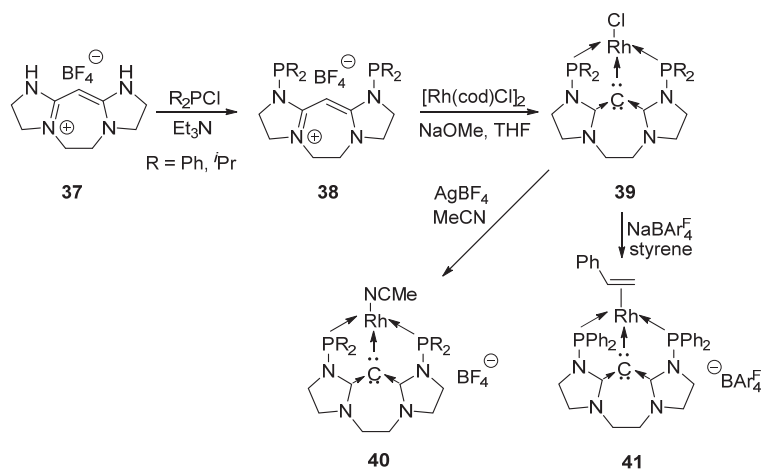


图 14 基于含磷基团 CDC 及其铑配合物的合成

Figure 14 Synthesis of phosphorus-based CDC and CDC-Rh complexes **39-41**

单晶 X-射线衍射表明, Rh—C 键长为 0.2043 nm. 进一步证实了 CDC 和 Rh 之间的强相互作用. 同时, 采用类似方法合成了乙烯基螯合的配合物 **41**. 作者采用 **39** 和 **41** 为催化剂, 分别实现了共轭烯烃的氢氨化、咪唑等杂芳香化合物的杂芳基化、噁唑酮和呋喃硅醚的氢烷基化反应(图 15), 底物的普适性广, 官能团容忍性好, 而且产率普遍较高. 这进一步展现了 CDC 螯合过渡金属作为催化剂的新应用.

2017 年, Meek 等^[34]报道了基于吡啶环的手性 CDC-Rh 的衍生物并应用于不对称催化的氢杂芳基化反应(图 16). 吡啶配体骨架将提供更大的构象灵活性, 同时保持一个明确的手性结合位点, 从而呈现出较为清晰的催化模式. 当该催化剂的用量摩尔比例为 5% 时, 反应的转化率高达 98%, 对映选择性高达 94 : 6 (*er*), 而对不同取代基的底物也展现出较好的催化活性, 说明该催化剂展现出较好的催化效果.

2016 年, Stephan 和 Bertrand 等^[35]合作, 报道了基于环丙烷的全碳 CDC 衍生物. 同时, 该配体可以很好地和主族元素和过渡金属络合形成相应的配合物(图 17). 早

在 2013 年, Gandon 及其合作者^[36]报道了一种“镓尺度”用于标定系列 CDC-GaCl₃ 的加成物与配体的 Tolman 电子参数(TEP)之间的相关性. 发现 26 种膦、NHCs、环烷基氨基卡宾(CAACs)以及 CDC/碳二磷衍生物之间具有良好的相关性. 按照上面的标定方法, 化合物 **39** 的 Tolman 电子参数为 2044.5(其他典型的配体 Tolman 参数为 2039~2027), 该结果表明化合物 **39** 相比于 NHCs 和 CAACs 等具有更强的供电子能力; 但是相比于其他 CDC 衍生物, 供电子能力反而稍差.

前面内容描述了卡本整合过渡金属 Ru、Pd 等配合物, 此类配合物能表现出良好的催化效果. 但卡本化合物本身就是一种很好的 Lewis 碱, 能作为亲核试剂活化底物来催化有机反应. 最近, Liberman-Martin 等^[37]报道了首例环状碳二膦烷作为有机催化剂, 直接催化酮和亚胺类化合物的硼氢化反应(图 18). 酮的硼氢化反应中, 催化剂的摩尔用量比例为 1%, 反应约 15 min, 不管是吸电子基还是供电子基的苯乙酮类底物, 都以较高产率得到目标产物; 含双键和氨基的底物也有一定的普适性. 在亚胺的硼氢化反应中, 催化剂的摩尔用量比例为

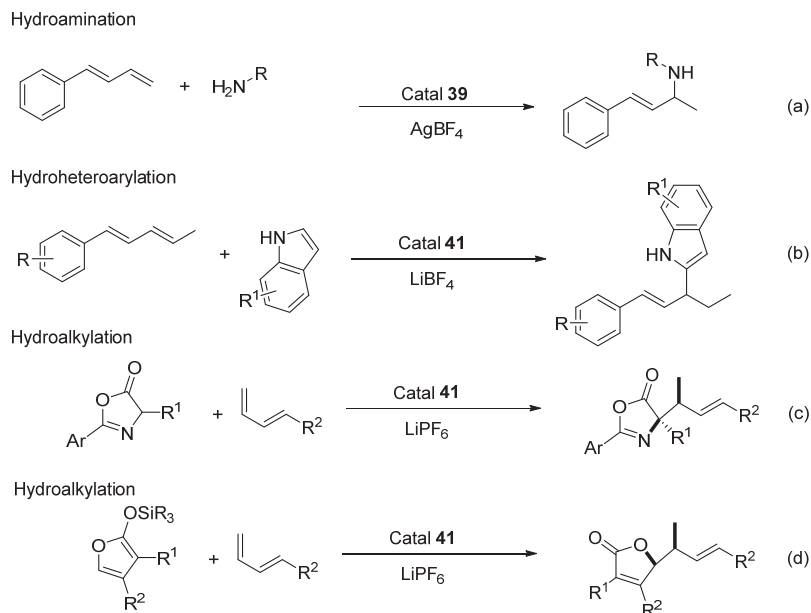


图 15 CDC-Rh 催化的共轭烯烃的氢胺化、杂芳基化和氢烷基化反应

Figure 15 Hydroamination, hydroheteroarylation and hydroalkylation of dienes catalyzed by CDC-Rh complexes

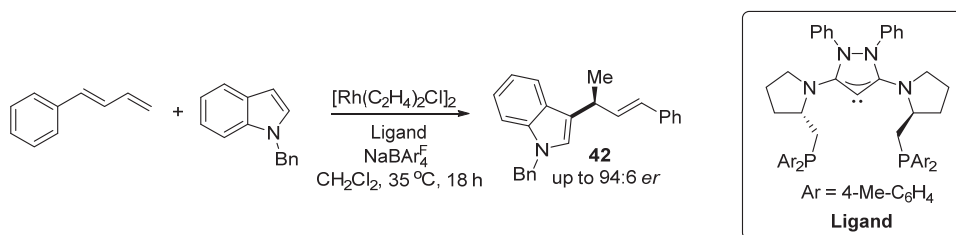


图 16 手性 CDC-Rh 衍生物的合成及其在氢芳基化反应中的应用

Figure 16 Synthesis of chiral CDC-Rh complex and its application on hydroarylation

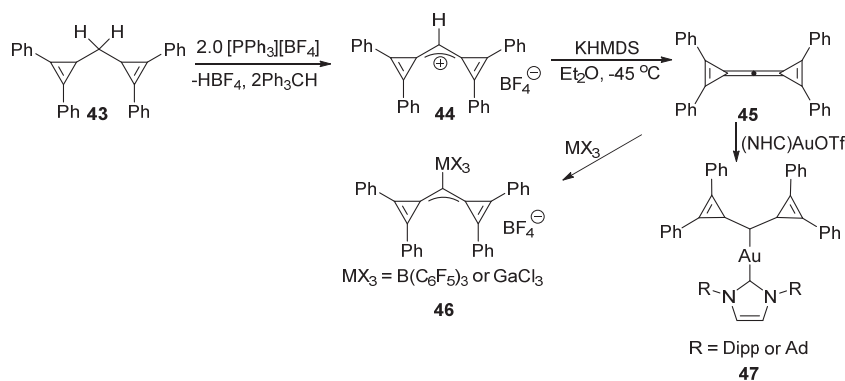


图 17 全碳 CDC 的合成及与主族和过渡金属衍生物的合成

Figure 17 Synthesis of CDC based solely on carbon and the corresponding main group and transition-metal complexes

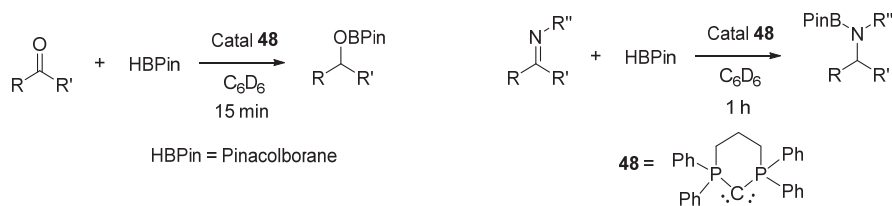


图 18 碳二膦烷催化酮和亚胺的硼氢化反应

Figure 18 CDP catalyzed hydroboration of ketones and imines

2%, 反应 1 h 后, 大部分产物产率均在 90% 以上, 但普适性不如上述酮的反应, 初步探索其反应机理发现, 该催化过程可能存在双叶立德活性物种。

毫无疑问, 增加 CDC 结构多样性的合成策略不仅将极大地扩大配体的用途, 而且还将促进发现新的和非常规的反应途径。以上所报道的关于 CDC 的结构均为对称的分子。然而, 先前报道的卡本化合物结构多样性主要是通过改变氮中心周围的取代基, 这导致配体拓扑结构的范围相对较窄。

为了扩大 CDC 配体框架的范围, 以获得新的反应途径, 非对称结构单元 CDC 的合成也是重要的研究课题。图 19 中所示的结构是已经报道的部分非对称的 CDC 衍生物。相比于对称的 CDC 衍生物, 非对称的

CDC 衍生物的合成难度相对较高。2015 年, Ong 小组^[38]合成了非对称的 CDC 衍生物, 合成路径如图 20 所示。作者通过多步合成, 以化合物 **53** 为重要的中间体, 分别实现了 **55**, **56**, **57**, **61** 和 **64** 的合成。通过不同取代基的引入, 可以有效调控 CDC 衍生物的空间位阻。以上 CDC 衍生物作为催化剂成功应用于二氧化碳的硼氢还原来实现二级胺的甲基化反应(图 21)。通过筛选发现当使用催化剂 **61** 的摩尔用量比例为 10%, 且温度为 100 °C 时, 其产物的产率可高达 90%, 对于其它含取代基的二级胺底物而言也有较高的产率。机理验证实验发现, 硼氢插入到 CDC 衍生物是关键中间体, 该中间体也通过 X-射线单晶衍射进行了证明。

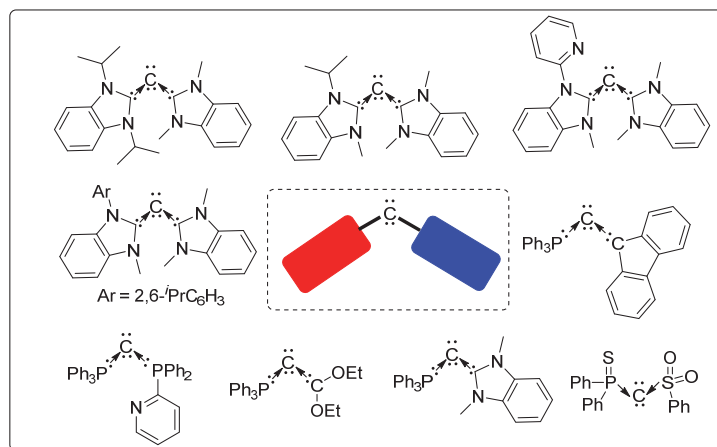
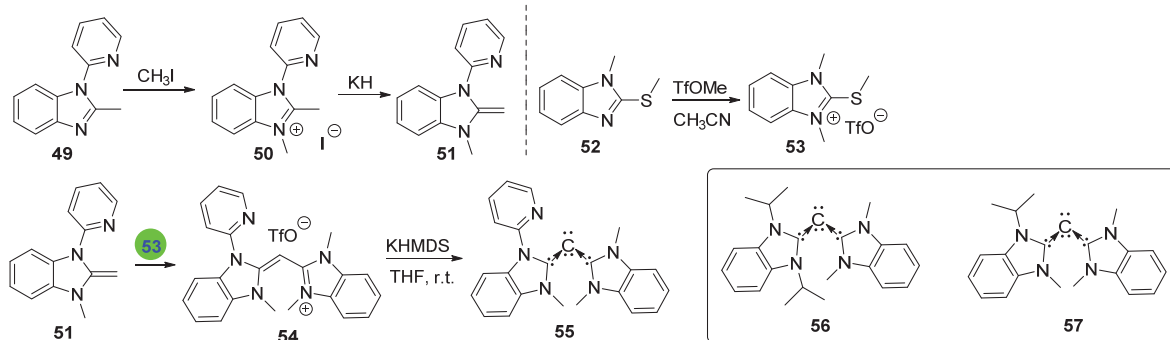


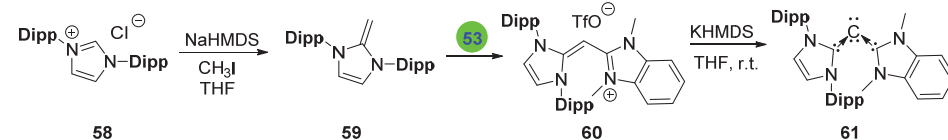
图 19 非对称 CDC 配体的种类

Figure 19 Different kinds of unsymmetric CDC ligand

(a) synthetic strategy for diversity of the carbidicarbene



(b) sterically demanding carbidicarbene



(c) Phosphine-based carbene

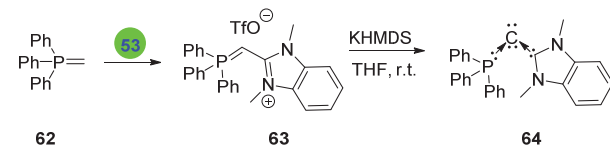


图 20 非对称 CDC 配体的合成

Figure 20 Synthesis procedure for unsymmetric CDC ligand

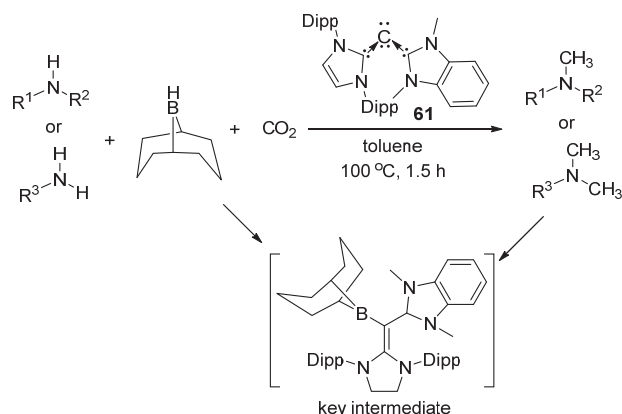


图 21 基于卡宾化合物实现的二氧化碳为原料胺的甲基化反应
Figure 21 Methylation of amine using CO₂ based on carbene

3 硅卡本和锗卡本化合物

硅和锗作为碳的同族元素, 通常表现出不同的化学性质. 科学家已经发现, 如果硅与电负性更强的原子成键, 它更倾向于带正电荷. 特别是具有较低氧化态的硅化合物是非常重要的前体, 它们可以实现过渡金属无法实现的有机小分子活化(图 22).

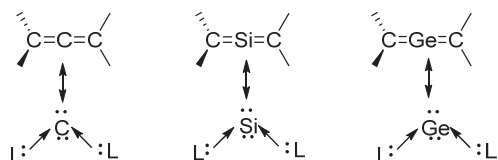


图 22 卡本、硅卡本和锗卡本示意图
Figure 22 Schematic representation of carbene, silylene and germylene

2003 年, Kira 小组^[39]在实验中意外得到 Si=Si=Si 结构单元的类联烯化合物. 其合成方法如图 23 所示, 以硅宾 **65** 为原料, 通过两步反应以总产率 42% 得到三硅烯的化合物 **67**. 化合物 **67** 对空气非常敏感, 但是其具有高的热稳定性(熔点: 198~200 °C). 通过核磁和 X-射线单晶衍射进一步确认了其结构. 单晶结构表明化合物 **67** 并不像联烯的直线型结构, 而是弯曲的, 三个硅原子之间的夹角为 136.49(6)°, 这也表明中心硅原子不能简单的用 sp 杂化的方式来解释其成键方式. 两个五元环之间几乎是垂直的, 夹角为 92.5°. 中心硅是动态无序的, 这是由于中心硅原子围绕分子轴的旋转造成的. 该工作为后续关于 14 族重元素卡本化学的开展奠定了良好的基础.

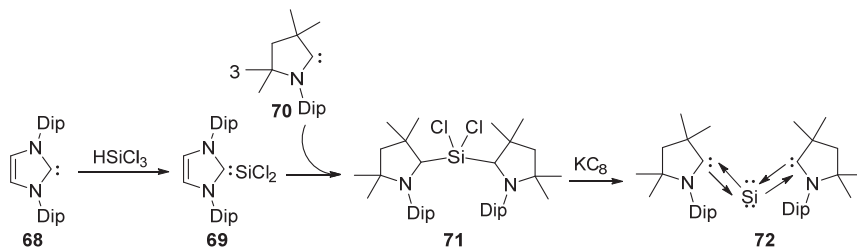


图 24 CAAC-螯合的硅卡本衍生物 **72** 的合成
Figure 24 Synthesis of CAAC-coordinated silylene complex **72**

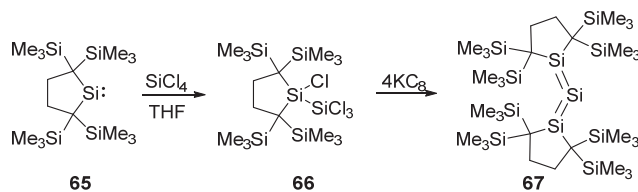


图 23 三硅烯的合成
Figure 23 Synthesis of trisilaallene

2013 年, Stalke 小组^[40]报道了双卡宾螯合的零价硅的合成, 反应路径如图 24 所示. 作者用容易制备的卡宾 **68** 为原料, 首先和三氯硅烷反应得到中间体 **69**, **69** 和 CAAC 卡宾 **70** 通过配体交换得到双自由基的衍生物 **71**, **71** 通过 KC₈ 还原得到目标化合物 **72**. **72** 的晶体在空气中可以稳定存放 1 d, 具有一定的稳定性. 其熔点为 194~195 °C, 分解温度为 202~203 °C, 和三硅烯类似具有一定的热稳定性. C—Si—C 的夹角为 117.70(8)°, 这要比曾经报道的 C—C—C 和 Si—Si—Si 的夹角要小很多, 因而弯曲程度更高. 顺磁测试结果显示没有电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)相关信号, 这也说明化合物 **72** 以单线态基态存在.

紧接着, 2013 年 Driess 小组^[41]采用类似的策略, 制备了环状的零价硅的衍生物 **75** 和零价锗的衍生物 **77**(图 25). 和 **71** 不同的是, **74** 是电荷分离的离子型化合物. **75** 的核磁共振硅谱在较高场 δ -83.8 处, 这说明 **75** 有较强的供电子能力. C—Si—C 的夹角为 89.1(1)°, 说明环状的化合物造成其夹角更小, 弯曲程度更高. 零价锗化合物 **77** 的制备方法与 **75** 类似.

2015 年 Driess 小组^[42]对于零价硅化合物 **75** 的反应性进行了深入研究. 作者发现, **75** 可被硫单质氧化为二硫化硅的衍生物 **79**, 这是首次实现二硫化硅衍生物的制备, **79** 可以进一步螯合三氯化镓得到 **80**. 当然 **80** 的合成也可通过先和三氯化镓螯合得到 **78**, 再被硫单质氧化的方法实现. **75** 也可以还原二氧化碳得到双环状化合物 **84**. 采用类似的策略, **78** 也可以通过单质硒氧化得到相应的二硒化硅衍生物 **81** 和 **82**. **78** 可以和三正丁基磷化硼通过配体交换得到二碲化硅的衍生物 **83**(图 26). 与三氯化镓不同的是, **75** 可以螯合两分子的二氯化锌得到 **85**. 以上结果均为双碳卡宾螯合的零价硅和零价锗的衍生物及其相关化学性质的研究. 2016 年, Driess 等^[43]将

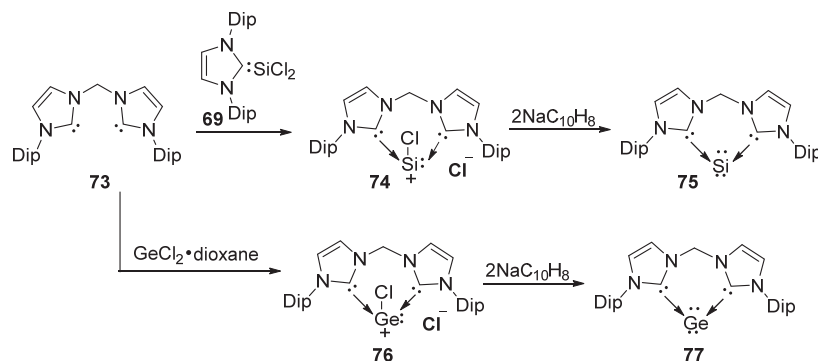


图 25 环状双卡宾整合的硅卡本和锗卡本的合成

Figure 25 Synthesis of cyclic bis-NHC stabilized silylone and germylone

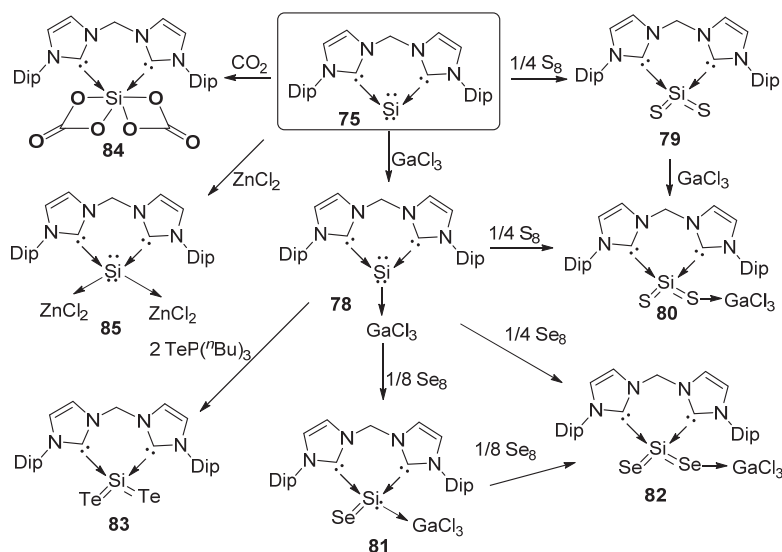


图 26 硅卡本衍生物 75 的反应性研究

Figure 26 Reactivity of silylone complex 75

吡啶衍生的硅卡宾 **86** 作为重要的配体用于零价锗衍生物前体化合物 **87** 的制备。**87** 和四羰基合铁的钾盐 **88** 通过盐消除得到零价锗配位的铁的配合物 **89**, **89** 进一步和一分子二氯化锗整合, 得到 “Ge→Ge→Fe” 的衍生物 **90** (图 27)。

碳硼烷分子具有独特的笼状结构, 能够表现出三维芳香性和稳定的物理化学性质, 这使得碳硼烷不仅能够应用于有机硼化学, 在金属有机化学等领域也有广泛的应用。2020 年, Driess 等^[44]将碳硼烷作为母体化合物, 用于硅卡本衍生物 **93** 的构筑 (图 28), **91** 在 KC_8 还原条件下实现了碳硼烷结构中 C—C 键的断裂得到 **92**, 与 **91** 相比双硅宾之间的距离更长, 这也为实现零价硅化合物 **92** 提供了保障。

除吡啶和碳硼烷为基体的零价硅和零价锗衍生物成功制备以外, 2019 年, Driess 等^[45-46]将有氧杂蒽作为前体用于零价锗配合物 **96** 和零价硅配合物 **98** 的制备 (图 29)。同时, 作者进一步研究了零价硅化合物 **98** 的反应

性, 其可在路易斯酸三苯基硼存在的条件下和乙烯进行加成。同时也可实现氨气和氢气 (甚至于氦气) 的活化, 得到硅氢化的衍生物。

4 总结与期望

结构新颖的活性中间体的合成是有机化学家追求的目标, 也是研究的热点。目前, 对于卡本及其衍生物的制备及其相关化合物在催化领域的应用已经取得了一定进展, 相比较而言, 硅卡本和锗卡本的研究还不系统, 其物理化学性质还有待深入研究。然而, 不同结构的配体对卡本的性质有着重要影响。因此, 设计合成不同配体整合的十四族卡本衍生物尤其是硅卡本、锗卡本衍生物, 增加配合物的结构多样性, 可以更加深入地研究其成键性质和反应活性。虽然卡本及其金属配合物在催化方面已经得到了较好的应用, 然而在其他方面的应用还非常有限, 因此还有很多工作有待进一步开展。

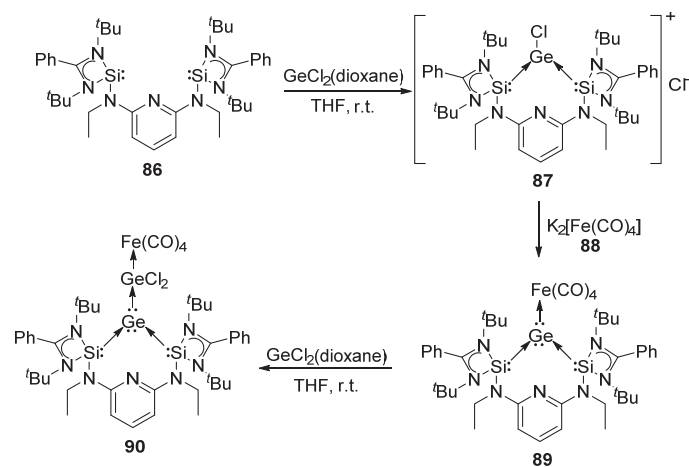


图 27 锗卡本 $[\text{SiNSi}]\text{GeGeFe}$ 的合成
Figure 27 Synthesis of $[\text{SiNSi}]\text{GeGeFe}$

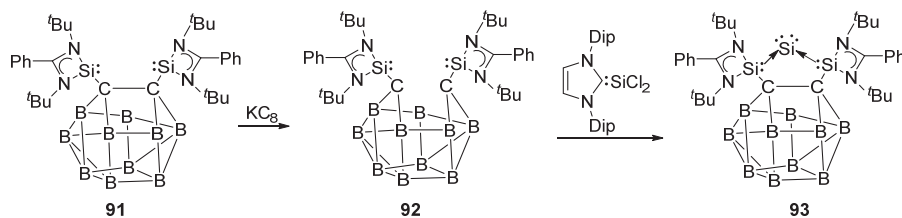


图 28 硅卡本衍生物 **93** 的合成
Figure 28 Synthesis of silylone complex **93**

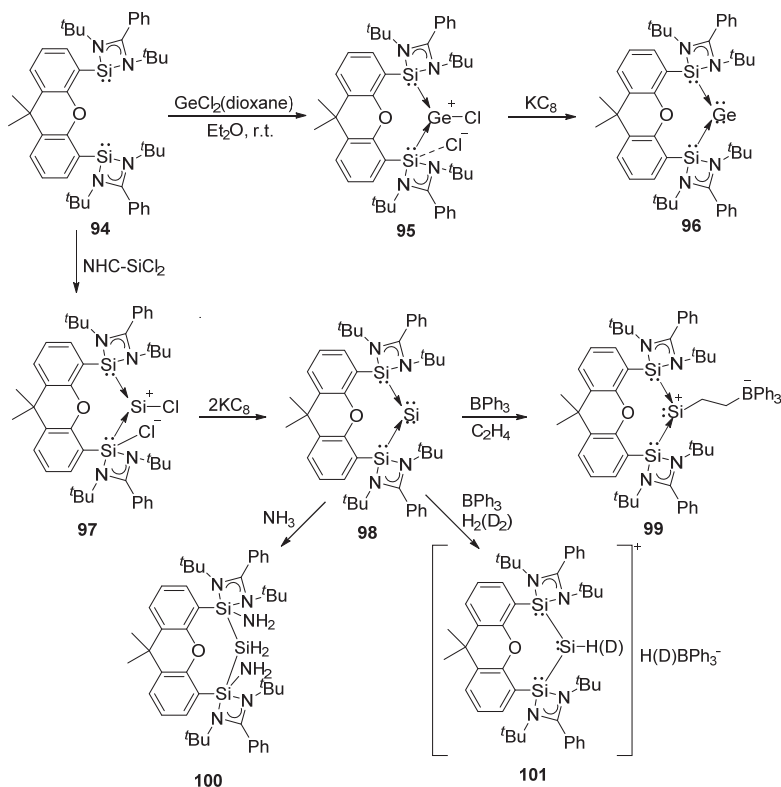


图 29 硅卡本和锗卡本衍生物的合成及硅卡本的反应性研究
Figure 29 Synthesis of silylone and germlylone derivatives and insight into the reactivity of silylone complex

作者简介



刘康, 2016年6月毕业于湖北大学化学化工学院, 获理学学士学位; 2016.09~2021.12 就读于中国科学院高能物理研究所无机化学专业并获博士学位, 导师为柴之芳院士和石伟群研究员。2021.12~至今, 中国科学院高能物理研究所核能放射化学实验室博士后, 合作导师为石伟群研究员。现主要从事低价态铜系元素与主族元素配合物的合成及成键性质的研究工作。



李斌, 2019年6月毕业于郑州大学化学学院, 获理学学士学位; 2019年9月至今为哈尔滨工程大学和g中国科学院高能物理研究所联合培养研究生。



于吉攀, 博士, 副研究员。2008年获江苏师范大学学士学位; 2011年获南开大学硕士学位; 2014年获清华大学博士学位; 2014.07~2016.07 清华大学化学系博士后; 2016年7月加入中国科学院高能物理研究所核能放射化学实验室。目前主要研究方向: 铜系元素化学。



石伟群, 研究员, 国家杰出青年科学基金获得者, 长期致力于核燃料循环化学与铜系元素化学相关基础研究, 在 JACS、Angew. Chem、Chem、CCS Chem、Nat. Commun、Adv. Mater、Environ. Sci. Technol. 等国际知名期刊发表 SCI 论文 200 余篇, 成果被国内外同行广泛关注和引用, 文章总引

7400 余次, H 因子 44 (Google Scholar)。分别担任英文期刊《Journal of Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology》和《Journal of Nuclear Science and Technology》的编委与国际顾问编委, 中文期刊《核化学与放射化学》编委。现为中国化学会核化学与放射化学专业委员会委员、中国核学会铜系物理与化学分会常务理事、中国有色金属学会熔盐化学与技术专业委员会副主任委员、中国核学会核化工分会理事兼副秘书长。

References

- [1] Yu, J.; Zhao, C.; Zhou, R.; Gao, W.; Wang, S.; Liu, K.; Chen, S.; Hu, K.; Mei, L.; Yuan, L.; Chai, Z.; Hu, H.; Shi, W. *Chem. -Eur. J.* **2020**, *26*, 16521.
- [2] Yang, W.; Zhang, M.; Chen, W.; Yang, X.; Feng, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 4060 (in Chinese). (杨文超, 张明明, 陈旺, 杨小虎, 冯建国, 有机化学, **2020**, *40*, 4060.)
- [3] Xiao, Y.-X.; Liu, Z.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 874 (in Chinese). (肖莹霞, 柳忠全, 化学学报, **2019**, *77*, 874.)
- [4] Zhang, Z.; Gong, L.; Zhou, X.-Y.; Yan, S.-S.; Li, J.; Yu, D.-G. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 783 (in Chinese). (张振, 龚莉, 周晓渝, 颜思顺, 李静, 余达刚, 化学学报, **2019**, *77*, 783.)
- [5] Guo, Y.; Xia, Z.; Liu, J.; Yu, J.; Yao, S.; Shi, W.; Hu, K.; Chen, S.; Wang, Y.; Li, A.; Driess, M.; Wang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19252.
- [6] Chi, X.-W.; Wu, Q.-Y.; Lan, J.-H.; Wang, C.-Z.; Zhang, Q.; Chai, Z.-F.; Shi, W.-Q. *Organometallics* **2019**, *38*, 1963.
- [7] Li, A.-L.; Zhang, N.-X.; Wu, Q.-Y.; Wang, C.-Z.; Lan, J.-H.; Nie, C.-M.; Chai, Z.-F.; Shi, W.-Q. *Organometallics* **2021**, *40*, 1719.
- [8] Wang, Y.-M.; Wang, H.-W.; Liu, Z.-H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 1085 (in Chinese). (王也铭, 王宏伟, 刘兆洪, 化学学报, **2021**, *79*, 1085.)
- [9] Zhang, J.-M.; Gao, J.; Feng, J.; Lu, T.; Du, D. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 3792 (in Chinese). (张建明, 高健, 冯捷, 陆涛, 杜鼎, 有机化学, **2021**, *41*, 3792.)
- [10] Zhang, H.-M.; Li, L.-Z.; Shen, F.-Q.; Cai, T.; Shen, R.-P. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 873 (in Chinese). (张慧苗, 李灵芝, 沈方旗, 蔡涛, 沈润涛, 有机化学, **2020**, *40*, 873.)
- [11] Arnett, C. H.; Agapie, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10059.
- [12] Frenking, G.; Hermann, M. *Struct. Bond.* **2016**, *169*, 131.
- [13] Yao, S.; Xiong, Y.; Driess, M. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2026.
- [14] Frenking, G.; Tonner, R.; Klein, S.; Takagi, N.; Shimizu, T.; Krapp, A.; Pandey, K. K.; Parameswaran, P. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5106.
- [15] Frenking, G.; Hermann, M.; Andrada, D. M.; Holzmann, N. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1129.
- [16] Frank, D. P.; Lies, B.; Jan, T.; Aleš, R.; Rudolph, W. *Can. J. Chem.* **2014**, *92*, 447.
- [17] Zhao, L.; Chai, C.; Petz, W.; Frenking, G. *Molecules* **2020**, *25*, 4943.
- [18] Yao, S.; Xiong, Y.; Saddington, A.; Driess, M. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 10139.
- [19] Vicente, J.; Singhal, A. R.; Jones, P. G. *Organometallics* **2002**, *21*, 5887.
- [20] Su, W.; Pan, S.; Sun, X.; Wang, S.; Zhao, L.; Frenking, G.; Zhu, C. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4997.
- [21] Fang, W.; Pan, S.; Su, W.; Wang, S.; Zhao, L.; Frenking, G.; Zhu, C. *CCS Chem.* **2021**, *3*, 2324.
- [22] Su, W.; Pan, S.; Sun, X.; Zhao, L.; Frenking, G.; Zhu, C. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 16108.
- [23] Marrot, S.; Kato, T.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2598.
- [24] Lavallo, V.; Dyker, C. A.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5411.
- [25] Christl, M.; Engels, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 1538.
- [26] Lavallo, V.; Dyker, C. A.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 1540.
- [27] Melaimi, M.; Parameswaran, P.; Donnadiou, B.; Frenking, G.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4792.
- [28] Pranckevicius, C.; Fan, L.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5582.
- [29] Dyker, C. A.; Lavallo, V.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206.

- [30] Chen, W.-C.; Hsu, Y.-C.; Lee, C.-Y.; Yap, G. P. A.; Ong, T.-G. *Organometallics* **2013**, 32, 2435.
- [31] Hsu, Y.-C.; Shen, J.-S.; Lin, B.-C.; Chen, W.-C.; Chan, Y.-T.; Ching, W.-M.; Yap, G. P. A.; Hsu, C.-P.; Ong, T.-G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 2420.
- [32] Hsu, Y.-C.; Wang, V. C. C.; Au-Yeung, K.-C.; Tsai, C.-Y.; Chang, C.-C.; Lin, B.-C.; Chan, Y.-T.; Hsu, C.-P.; Yap, G. P. A.; Jurca, T.; Ong, T.-G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 4622.
- [33] Roberts, C. C.; Matias, D. M.; Goldfogel, M. J.; Meek, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 6488.
- [34] Marcum, J. S.; Roberts, C. C.; Manan, R. S.; Cervarich, T. N.; Meek, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 15580.
- [35] Pranckevicius, C.; Liu, L. L.; Bertrand, G.; Stephan, D. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 5536.
- [36] El-Hellani, A.; Monot, J.; Tang, S.; Guillot, R.; Bour, C.; Gandon, V. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 11493.
- [37] Aversa-Fleener, C. R.; Chang, D. K.; Liberman-Martin, A. L. *Organometallics* **2021**, 40, 4050.
- [38] Chen, W.-C.; Shen, J.-S.; Jurca, T.; Peng, C.-J.; Lin, Y.-H.; Wang, Y.-P.; Shih, W.-C.; Yap, G. P. A.; Ong, T.-G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 15207.
- [39] Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kabuto, C.; Kira, M. *Nature* **2003**, 421, 725.
- [40] Mondal, K. C.; Roesky, H. W.; Schwarzer, M. C.; Frenking, G.; Niepötter, B.; Wolf, H.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 2963.
- [41] Xiong, Y.; Yao, S.; Tan, G.; Inoue, S.; Driess, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5004.
- [42] Xiong, Y.; Yao, S.; Müller, R.; Kaupp, M.; Driess, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 10254.
- [43] Zhou, Y.-P.; Karni, M.; Yao, S.; Apeloig, Y.; Driess, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 15096.
- [44] Yao, S.; Kostenko, A.; Xiong, Y.; Ruzicka, A.; Driess, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 12608.
- [45] Wang, Y.; Karni, M.; Yao, S.; Kaushansky, A.; Apeloig, Y.; Driess, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 12916.
- [46] Wang, Y.; Karni, M.; Yao, S.; Apeloig, Y.; Driess, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 1655.

(Cheng, B.)