

## 锗杂芳香化合物研究进展

崔晶晶\*

(武汉工程大学化学与环境工程学院 武汉 430205)

**摘要** 锗杂共轭体系在有机光电材料领域有着广阔的应用前景. 锗杂芳香化合物作为一类重要的锗杂共轭体系, 同时还是碳基芳香化合物的重元素类似物, 近年来引起了科学家们的极大兴趣并得以迅速发展. 将锗杂芳香化合物按其所带电荷种类的不同分为电中性型、负电型及正电型三类, 对其合成方法及化学反应性进行了归纳总结, 着重对各化合物的芳香性判定的依据进行介绍. 锗杂芳香化合物与碳基芳香化合物的结构特性与磁性质类似, 但是二者的反应性却有很大的差别. 对锗杂芳香化合物的总结不仅有利于新结构、新反应的开发, 同时还有利于对“芳香性”这一概念的更深入的认识.

**关键词** 锗元素; 芳香性; 主族元素化学

## State of the Art in Germanium-Containing Aromatic Systems

Cui, Jingjing\*

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205)

**Abstract** Germanium-containing conjugated compounds are regarded as powerful candidates for the development of optoelectronic material. As a subclass of germanium-containing conjugated compounds and a crucial type of the heavy analogues of aromatic compounds, germanium-containing aromatic hydrocarbons (Ge-AHs) have attracted much attention and developed rapidly in recent days. According to the charge of the Ge-AHs, these species were categorized into three subclasses: neutral, anionic and cationic species. Herein, the synthetic methodology together with the reactivity of these reported Ge-AHs is summarized and the parameters used for the evaluation of the aromaticity of these compounds is highlighted. Ge-AHs and aromatic hydrocarbons share similar structural and magnetic properties. However, their major reactivity is quite different. This review will not only inspire the discovery of new structures and reactivities of Ge-AHs, but also help to form a deeper understanding of the concept of aromaticity.

**Keywords** germanium; aromaticity; main group chemistry

随着元素有机化学的发展, 向有机共轭体系中引入主族元素已经成为一种调节其光电性能快速而有效的方法. 锗杂共轭体系作为碳基共轭体系的重元素类似物, 在大面积杂环共轭太阳能电池、晶体管及半导体材料、发光材料等领域具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>. 自从 1982 年 Roper 课题组<sup>[2]</sup>合成首例金属芳香化合物以来, 金属杂芳香化合物因其潜在的特殊物理、化学性质, 吸引了众多科学家的兴趣. 锗杂芳香化合物(Ge-AHs)不仅是锗杂共轭体系的一个分支, 同时还是一类重要的金属芳香化合物, 近年来得到迅速发展, 但同时也面临着一些问题, 例如结构类型较为单一、应用前景不明朗等. 本文

希望通过对现有工作的归纳总结, 展示 Ge-AHs 在催化有机反应, 制备过渡金属配合物等领域的应用前景, 吸引更多研究者的关注与参与.

目前关于 Ge-AHs 的综述已有报道<sup>[3]</sup>, 但是这些综述或年代久远, 或只涉及某一类的 Ge-AHs. 本文立足 Ge-AHs, 将已报道的此类化合物按所带电荷不同分为三类: 电中性体系、负电荷体系和正电荷体系, 并按此分类依次讨论其合成方法及化学反应性, 着重于讨论此类化合物的芳香性判定的依据.

衡量一个体系是否为 Hückle 型芳香体系可以从四个方面入手<sup>[4]</sup>: (1)空间结构(环系的平面性、 $4n+2$  规则、

\* Corresponding author. E-mail: 17061701@wit.edu.cn

Received May 26, 2018; revised June 20, 2018; published online July 5, 2018.

Project supported by the Knowledge Innovation Program of Hubei Province (Natural Science Foundation) (No. 2018CFB347) and the Youths Science Foundation (No. K201832) of Wuhan Institute of Technology.

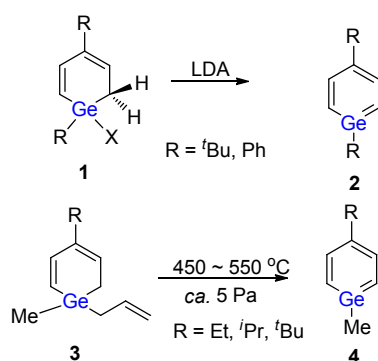
湖北省知识创新专项(自然科学基金)(No. 2018CFB347)和武汉工程大学青年科学基金(No. K201832)资助项目.

键长的平均化等); (2)波谱(紫外-可见光谱信号红移、拉曼光谱频率降低及强度增加、化学位移等); (3)能量[异构化能(ISE)、芳香化能(ASE)]; (4)磁性[核独立化学位移(NICS)、感应电流密度各项异性(ACID)]. 由于空间结构与波谱数据可以通过实验表征获得, 因此早期研究主要依赖于这两种方法判断化合物的芳香性. 受益于计算化学的快速发展, 目前能量与磁性等方面的参数也在化合物芳香性的判断中得到越来越多的应用. 需要注意的是, 除 Hückle 型锗杂芳香化合物外, Möbius 型锗杂芳香化合物也已有报道<sup>[5]</sup>, 但由于其判断依据不同, 在本文中不做讨论.

## 1 电中性体系

### 1.1 锗杂芳烃

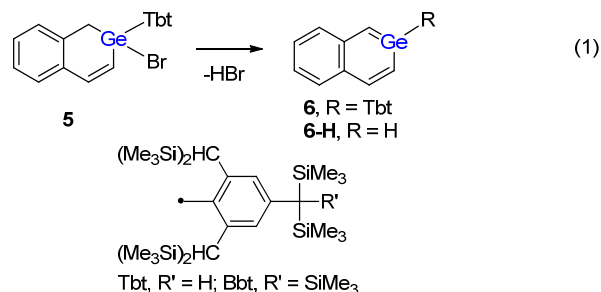
电中性的锗杂芳烃稳定性差, 极易发生重排或二聚. Barton 课题组通过脱除 HX (X=Cl 或 Br)<sup>[6]</sup>和高温分解<sup>[7]</sup>的方法最早合成了 1,4-二烷基锗杂苯(**2**与**4**, Scheme 1), 但由于产物的稳定较差, 研究者仅能通过二聚反应及捕捉反应等间接证明锗杂苯的生成.



图式 1 低稳定性的 1,4-二烷基-1-锗杂苯 **2** 和 **4** 的合成  
Scheme 1 Synthesis of the unstable 1,4-dialkyl-1-germabenzenes **2** and **4**

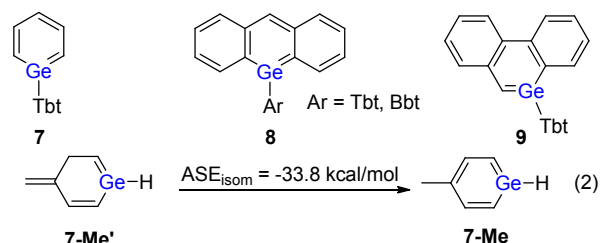
首例室温稳定的锗杂芳烃由 Tokitoh 团队<sup>[8]</sup>于 2001 年报道. 研究者引入了大位阻取代基 Tbt (Eq. 1), 使用动力学稳定的策略分离得到了室温稳定的 2-锗杂萘(化合物**6**). 化合物**6**对水氧敏感, 但其热稳定性较高, 惰性气氛下固体样品 140 °C 熔融不分解, 样品溶液 100 °C 时 1 h 内不分解. X 射线单晶衍射结果显示, 化合物**6**中, Ge 中心呈平面三角形(键角和 359.8°), 其所在的六元环为平面结构(内角和为 720.0°). 在化合物**6**中, 两个 Ge—C 键长分别为 1.803 和 1.859 Å, 处于 Ge—C 单键(1.908~2.001 Å)与 Ge=C 双键(1.767 Å)之间. 此外, 锗杂萘环上各碳原子及与其相连的 H 原子的核磁信号均处于低场(<sup>1</sup>H NMR  $\delta$ : 7.03~8.55, <sup>13</sup>C NMR  $\delta$ : 126.26~145.89). 锗杂萘的紫外-可见吸收光谱中最大

吸收峰分别为 275 和 340 nm, 较萘(221 和 286 nm)有明显的红移<sup>[9]</sup>, 表明 Ge 元素的引入降低了分子的 HOMO(最高占据轨道)与 LUMO(最低空轨道)之间的能级差.



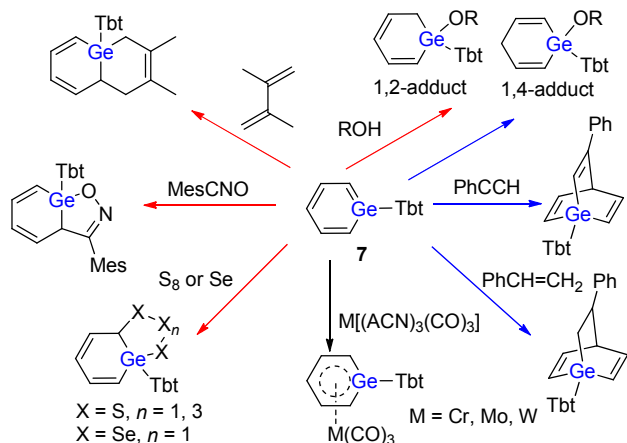
DFT 理论计算表明<sup>[9]</sup>, 化合物**6-H**(**6**中 Tbt 基团简化为 H)的 HOMO-LUMO 能级差与萘相比显著降低(萘: 10.63 eV, **6-H**: 8.90 eV). **6-H**中 C<sub>5</sub>Ge 环的 NICS(0)值为 -7.2, 约为萘[NICS(0)=-8.0]的 90%, 这表明萘环中一个碳原子被锗原子取代后, 体系的芳香性虽然有所降低, 但仍具有较高程度的电子离域.

以上实验观测数据与理论计算均支持锗杂萘**6**具有芳香性. 使用类似的合成方法, Tokitoh 课题组又相继报道了锗杂苯**7**<sup>[10]</sup>、9-锗杂萘**8**以及 9-锗杂菲**9**<sup>[11]</sup>等一系列锗杂芳香化合物. 理论计算指出<sup>[12]</sup>锗杂苯母核的芳香化稳定化能(Eq. 2)为 -33.8 kcal/mol, 略小于苯(ASE = -34.1 kcal/mol).



以锗杂苯**7**为例讨论锗杂芳烃的反应性. 与苯相似, 化合物**7**是 6 $\pi$  电子体系, 可作为  $\eta$ -6 配体与过渡金属形成加合物<sup>[3c,13]</sup>(Scheme 2). 其次, C<sub>5</sub>Ge 环内 Ge—C 键活泼, 可以与醇<sup>[8,10a]</sup>、共轭二烯烃<sup>[10a]</sup>、芳基胍氧化物<sup>[10a]</sup>、16 族元素单质<sup>[10b,14]</sup>等发生 1,2-加成(Scheme 2), 还可以与醇、烯烃、炔烃发生 1,4-加成反应<sup>[10a]</sup>(Scheme 2). 其它锗杂芳烃的反应性与**7**稍有不同, 例如锗杂萘**8**只发生 1,2-加成<sup>[8,15]</sup>, 而锗杂菲**9**与过渡金属 Cr 配位时, 配位点为 C<sub>6</sub>环而非 C<sub>5</sub>Ge 环.

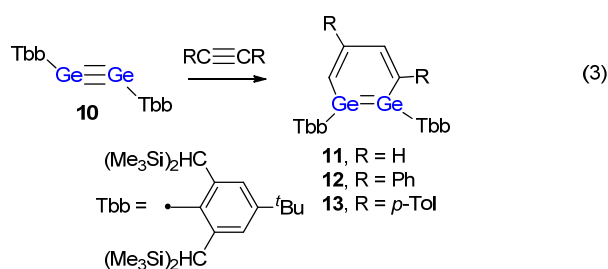
2015 年, Tokitoh 课题组<sup>[16]</sup>发现二锗炔**10**与乙炔反应, 生成 1,2-二锗杂苯**11** (Eq. 3). X 射线单晶衍射显示, 化合物**11**的 C<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> 六元环不是理想的平面结构, 其中 Ge—Ge 键与 C<sub>4</sub>平面之间的夹角为 8.6°, 且 Ge—Ge 键



图式 2 化合物 7 的配位及氧化加成反应

Scheme 2 Coordination and oxidative addition reactions of 7

具有双键性质(2.3117 Å), C—C 键单双键交替明显(1.359 和 1.417 Å)。以上结构特征不利于芳香体系的形成, 然而研究者同时还发现  $C_4Ge_2$  六元环上氢原子与碳原子的核磁共振信号均位于低场( $^1H$  NMR  $\delta$ : 8.41, 7.89;  $^{13}C$  NMR  $\delta$ : 157.4, 137.0), 并且理论计算所得 **11** 的 NICS(0)为-6.81, 此外 **11-H**(将 Tbb 基团简化为 H)的 ASE 约为 13 kcal/mol。综上所述, **11** 具有的芳香性, 但是由于其非平面的立体结构, 体系芳香程度有所降低。

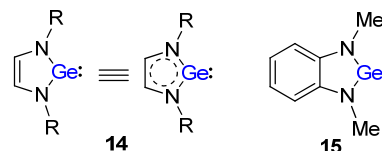


使用相同的合成方法, Tokitoh 团队<sup>[17]</sup>还制备了 2,4 位取代的 1,2-二锗杂苯 **12**~**13** (Eq. 3)。X 射线单晶衍射表征显示化合物 **12**~**13** 的  $C_4Ge_2$  六元环内角和分别为 718.6°、718.8°, 因此可判断环上六个原子基本共平面, 并且分子中的两个 Ge 中心构型接近平面三角形(键角和 **12**: 348.9°、347.8°; **13**: 350.0°、348.5°)。此外, **12**~**13** 的键长、键角也与 **11** 相近。至今尚未有关化合物 **12**~**13** 芳香性的报道, 考虑到此两例化合物与 **11** 结构上的高度相似性, 可推断 **12**~**13** 应当具有一定程度的芳香性。研究中 Tokitoh 等<sup>[17]</sup>还发现, 在端基炔烃的区域选择性三聚环化反应中, 化合物 **12**~**13** 可作为原位生成的催化剂。

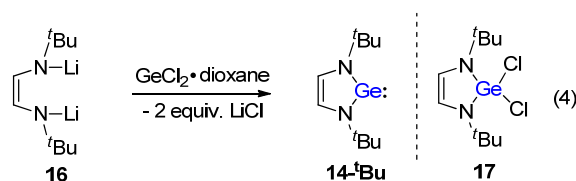
## 1.2 N-杂环锗烯

电中性的锗杂芳香化合物的另一个重要的类型为不饱和 N-杂环锗烯, 研究者对此类化合物的代表型化

合物 **14** 的空间结构、氢化能<sup>[18]</sup>、自然键轨道与芳香稳定化能<sup>[19]</sup>、拉曼光谱、紫外可见光谱<sup>[20]</sup>等进行了研究, 并指出 N-杂环锗烯的  $C_2N_2Ge$  五元环中六个  $\pi$  电子处于离域状态, 体系具有芳香性, 因此不饱和 N-杂环锗烯通常较为稳定。例如苯并甲基锗烯(化合物 **15**)早在 1989 年就已经由 Meller 课题组制备<sup>[21]</sup>。



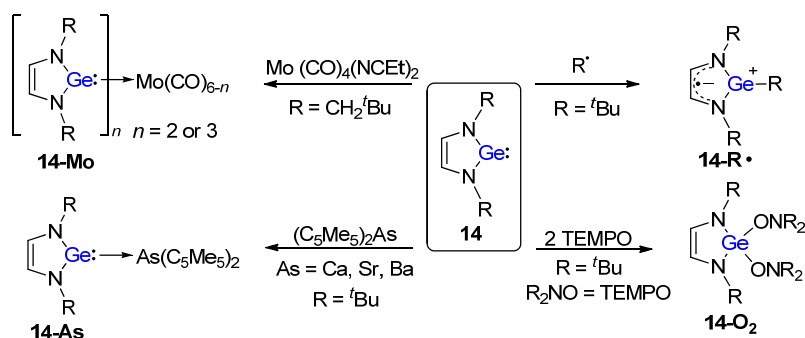
1992 年, Herrmann 团队<sup>[22]</sup>通过二氨基二锂盐 **16** 与二氯化锗的盐消除反应制备了二氨基锗烯 **14**-Bu (Eq. 4), 该化合物的稳定性较高, 固体样品可以短暂暴露于空气中。X 射线单晶衍射结果显示 **14**-Bu 的五元环为平面结构, 环上 N—C 键、C=C 键长度分别为 1.384 和 1.364 Å, 与吡啶中的 N—C、C=C 键长度接近<sup>[23]</sup>。核磁共振谱图中, HC=CH 化学位移位于低场( $^1H$  NMR  $\delta$ : 7.05,  $^{13}C$  NMR  $\delta$ : 121.4)。拉曼光谱<sup>[24]</sup>( $\nu_{C=C}$ =1550, 1556  $cm^{-1}$ , 固体)与其二氯化物 **17** ( $\nu_{C=C}$ =1628  $cm^{-1}$ , 固体)相比, 波数显著降低。DFT 理论计算显示<sup>[25]</sup>, 化合物 **14**-Bu 的 NICS(0)值为-8.6; **14**-Me (**14**-Bu 中两个 tBu 被 Me 取代)的(FiPC)NICS<sup>[26]</sup> (free of in-plane component-NICS)值为-5.9。综合以上数据可推断, **14**-Bu 具有芳香性。



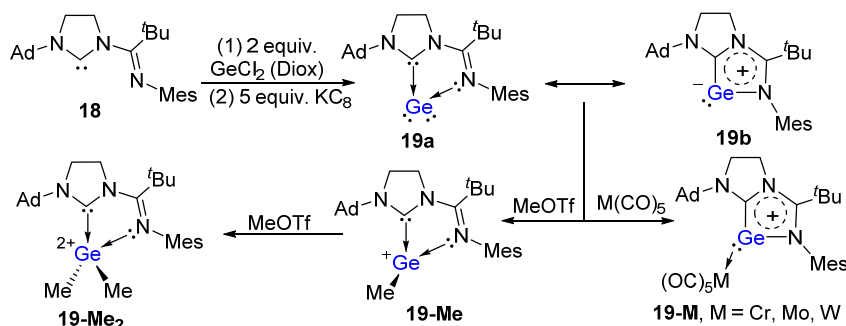
此后, 人们又制备了一系列芳环并二氨基锗烯, 这些化合物的芳香性也经过了详细的论证<sup>[26]</sup>。

化合物 **14** 主要表现二价锗烯的性质(Scheme 3), 例如作为二电子  $\sigma$ -供体与过渡金属<sup>[27]</sup>、碱土金属<sup>[28]</sup>形成加合物; 与烷基自由基<sup>[29]</sup>、四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)<sup>[30]</sup>等的加成反应。至今尚未有化合物 **14** 的  $6\pi$  电子参与配位的报道。

2016 年, Kinjo 团队<sup>[31]</sup>从亚胺基氮杂环卡宾 **18** 出发, 经过两步反应制备了锗烯 **19** (Scheme 4)。产物 **19** 有两种共振形式, 其中 **19a** 为卡宾与亚胺配体稳定的零价 Ge, 而 **19b** 则为电子离域的五元环锗烯。晶体结构中  $C_2N_2Ge$  环为平面结构(内角和 539.97°), Ge—C 键(1.8870 Å)长度位于 Ge—C 单键与 Ge=C 双键之间。此外, 同 **18** 的  $GeCl_2$  加合物相比, **19** 的  $C_2N_2Ge$  环中的



图式 3 化合物 **14** 与 Lewis 酸、自由基及氧化剂的反应  
Scheme 3 Reactions of **14** with Lewis acids, radical and oxidant



图式 4 化合物 **19** 的制备、共振式及反应性  
Scheme 4 Synthesis, resonance structures and reactivity of **19**

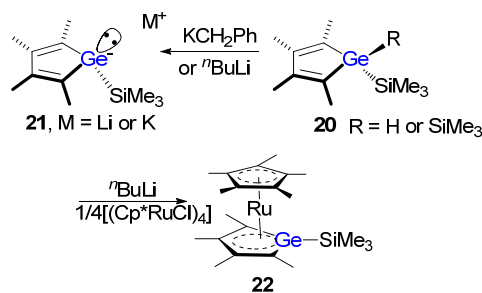
Ge—C、N<sub>NHC</sub>—C<sub>imine</sub> 键均缩短, 而 N<sub>imine</sub>—C<sub>imine</sub>、N<sub>NHC</sub>—C<sub>NHC</sub> 均变长, 因此研究者推测 **19** 中存在  $\pi$  电子的离域. 与化合物 **14** 类似的, **19** 作为亲核试剂, 可以与甲基正离子、过渡金属等亲电试剂<sup>[31,32]</sup>反应.

化合物 **21** 不具有芳香性的可能的原因是体系的芳香稳定化能不足以弥补 Ge 中心平面化引起的体系能量的提升.

## 2 负电荷体系

### 2.1 锗杂环戊二烯单负离子

环戊二烯单负离子是有机化学中一类重要的芳香性配体, 然而其锗元素相似体的芳香性却不显著. 1993 年, Tilley 与 Ostrander 等<sup>[33]</sup>通过强碱断裂 5-锗杂环戊二烯 **20** (Scheme 5) 中 Ge—R 键的方法, 制备了锗杂环戊二烯单负离子 **21**. 实验证明, 化合物 **21** 中电子呈定域分布<sup>[33,34]</sup>, 锗中心呈三角锥形(键角和约为 281°), 并且分子结构中 C—C 键存在着显著的单双键交替(键长分别为 1.36, 1.46, 1.35 Å). Schleyer 课题组<sup>[35]</sup>对 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>GeH<sup>-</sup> 分子的理论计算表明, C<sub>2v</sub> 型(即 Ge 中心为平面三角形)结构的 NICS 为 -11.78, 为明显的芳香结构, 而 C<sub>s</sub> 型(即 Ge 中心为三角锥形)结构的 NICS 仅为 -2.71, 芳香性很低. 这一结果说明只要锗中心为平面型, 锗杂环戊二烯单负离子就具有成为芳香体系的可能. Tilley 与 Rheingold 等<sup>[34]</sup>的研究结果表明, 对于化合物 [Li(12-crown-4)]<sub>2</sub>[C<sub>4</sub>Et<sub>4</sub>GeSiMe<sub>3</sub>], C<sub>s</sub> 型结构的能量较 C<sub>2v</sub> 型低 10.5 kcal/mol. 综合以上两个课题组的研究成果可知,



图式 5 锗杂环戊二烯单负离子 **21** 及其加合物 **22** 的制备  
Scheme 5 Preparation of germylene mono-anion **21** and its adduct **22**

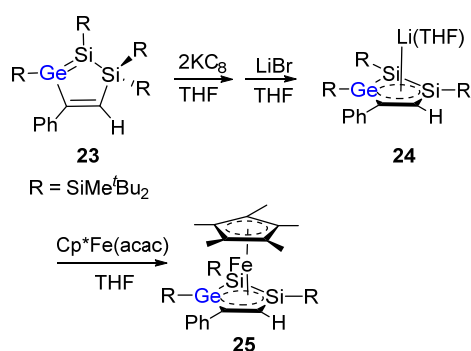
当 **21** 作为配体与过渡金属 Ru 生成加合物 **22** 时, 锗中心键角和变为 358°, Ge 原子与 C<sub>4</sub>Ge 形成的最小二乘平面的距离仅为 0.02 Å<sup>[36]</sup>, 这些数据支持 **22** 中五元环为平面结构. 环内 C—C 键呈现平均化(键长分别为 1.425, 1.415, 1.424 Å), 即配位后的 C<sub>4</sub>Ge 环中,  $\pi$  电子离域性提高, 芳香性增加.

此外, 人们还制备了锗杂环戊二烯单负离子的钠盐<sup>[34]</sup>. 对化合物 **22** 的电化学研究表明<sup>[37]</sup>, 化合物 **21** 的给电子能力可能高于 Cp\*. 目前 **21** 已经应用于多种过渡



金属配合物的制备<sup>[37,38]</sup>, 值得注意的是, 与化合物 **22** 相似的, 在这些过渡金属配合物中, 多数产物的  $C_4Ge$  环具有芳香性<sup>[37,39]</sup>.

化合物 **24** 是唯一具有芳香性的锗杂环戊二烯单负离子<sup>[40]</sup>. 研究人员通过还原反应消除  $KSiMe^tBu_2$ , 首先制备了五元环体系的钾盐, 再由  $Li/K$  阳离子交换反应制备了 **24** (Scheme 6). 化合物 **24** 中  $C_2Si_2Ge$  环上五个原子接近共平面(内角和为  $536.32^\circ$ ), 五元环以  $\eta-5$  的形式与锂离子配位. 理论计算显示 **24-SiH<sub>3</sub>** ( $R = SiH_3$ ) 的 NICS(1)值为  $-12$ , 表明  $C_2Si_2Ge$  环具有显著的芳香性. 化合物 **24** 作为亲核性试剂, 可用于制备多种过渡金属配合物<sup>[41]</sup>(例如化合物 **25**).

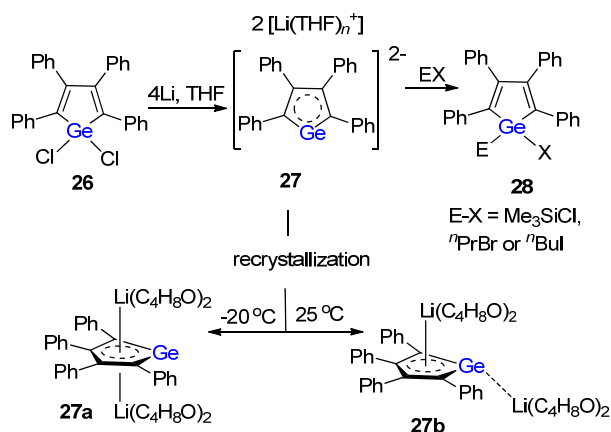


图式 6 化合物 **24** 的制备及反应性

Scheme 6 Synthesis and reactivity of compound **24**

## 2.2 锗杂环戊二烯二负离子

早在 20 世纪 90 年代, 化学家们就对锗杂环戊二烯二负离子表现出了极大的兴趣. 1996 年, West 课题组与 Apeloig 课题组<sup>[42]</sup>合作, 以四苯基二氯锗咯(**26**)为原料, 经金属锂还原首次分离得到了四苯基锗杂环戊二烯二负离子 **27** (Scheme 7).



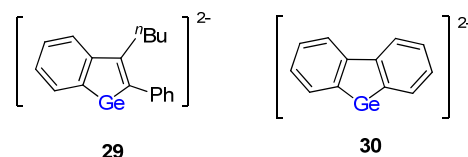
图式 7 化合物 **27** 的制备、晶体结构及反应性

Scheme 7 Preparation, crystal structures and reactivity of **27**

因结晶温度不同, 化合物 **27** 中锂离子与四苯基锗

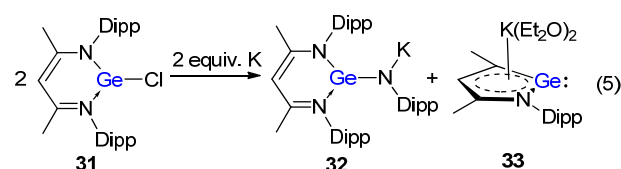
咯二负离子的配位方式有上下双  $\eta-5$  配位(**27a**,  $-20^\circ C$ , 黄色)、 $\eta-5$  加  $\eta-1$  配位(**27b**,  $25^\circ C$ , 橙色)两种模式. **27a** 中各  $C-C$  键的键长分别为  $1.429$ 、 $1.431$  及  $1.449$  Å, 键长平均化明显, 同样的, **27b** 中各  $C-C$  键的键长也呈现平均化( $1.421$ 、 $1.421$  和  $1.435$  Å). 此外, 分子中的  $Ge-C$  键长度处于单双键之间(**27a**:  $1.956$ ,  $1.957$  Å; **27b**:  $1.930$  Å). 理论计算表明化合物 **27** 的芳香化能为  $13.0$  kcal/mol, 结合晶体数据可推断 **27** 具有芳香性. 化合物 **27** 能与多种亲电试剂反应, 锗中心发生氧化加成生成四价锗(Scheme 7, 化合物 **28**).

使用碱金属还原四价锗的方法, 研究人员又制备了苯并锗杂环戊二烯二负离子 **29**<sup>[43]</sup>和 **30**<sup>[44]</sup>. 化合物 **30** 中五元环内  $C-C$  键长有平均化的趋势( $1.41$ ,  $1.47$ ,  $1.39$  Å), 而六元环内键长差距变大( $1.43$ ,  $1.35$ ,  $1.38$ ,  $1.40$ ,  $1.39$ ,  $1.47$  Å), 表明电子离域主要发生在五元环内, 六元环的芳香性降低. 理论计算显示五元环与六元环的 NICS(2)值分别为  $\delta -5.0$  和  $-4.0$ , 即六元环芳香性低于五元环.



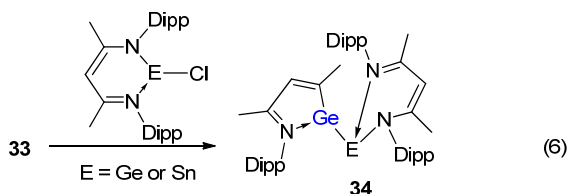
## 2.3 其它负电型锗杂芳香体系

2008 年, Driess 课题组<sup>[45]</sup>在还原  $\beta$ -二亚胺配位的锗的氯化物 **31** 时, 分离得到  $\beta$ -二亚胺配位的锗的氨基化合物 **32** 以及环戊二烯负离子的重元素类似物 **33** (Eq. 5). 化合物 **33** 中钾离子与  $C_3NGe$  环为  $\eta-5$  配位,  $C_3NGe$  中五个原子环接近共平面(环内角和为  $539.90^\circ$ ), 其中  $C-C$  键( $1.371$  和  $1.411$  Å)、 $C-N$  键( $1.382$  Å)、 $Ge-C$  键( $1.887$  Å)键长均处于单双键之间, 表明分子中存在  $\pi$  电子离域. 核磁共振显示环上  $CH$  化学位移位于低场( $^1H$  NMR  $\delta$ :  $6.18$ 、 $^{13}C$  NMR  $\delta$ :  $118.5$ ), 并且理论计算所得 **33** 的 NICS(0)与 NICS(1)的值分别为  $-7.4$  和  $-7.7$ , 这些数据印证了化合物 **33** 的芳香性. 此外, Jones 课题组<sup>[46]</sup>也对  $C_3NGe$  型母核的芳香性进行了探讨.

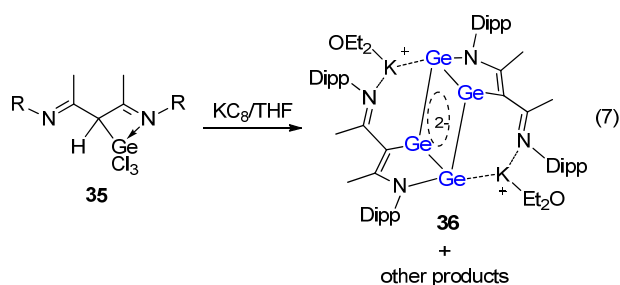


化合物 **33** 可以作为亲核试剂与  $Ge$  或  $Sn$  的氯化物发生盐消除反应<sup>[47]</sup>(Eq. 6), 产物 **34** 的  $C_3NGe$  环中  $Ge$  中心呈三角锥形( $E = Ge$  或  $Sn$ , 五元环内  $Ge$  中心键角和分别为  $302.99^\circ$ ,  $301.28^\circ$ ),  $C_3NGe$  环中五个原子保持共平面

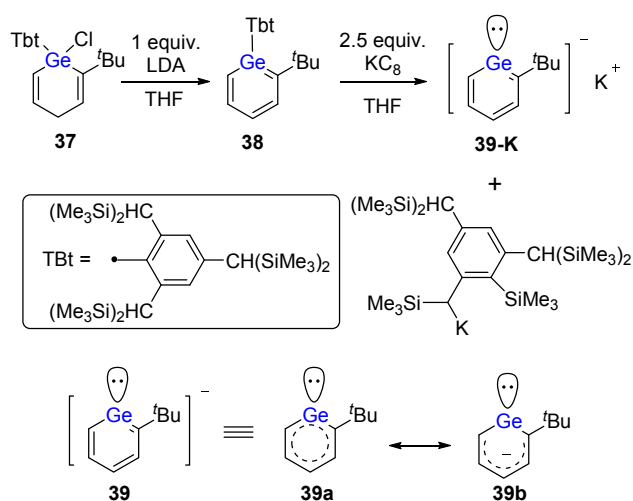
(内角和分别为  $538.57^\circ$ ,  $537.29^\circ$ ). 理论计算结果证明  $C_3NGe$  环仍具有显著的芳香性( $E=Ge$ :  $NICS(0)=-8.8$ ,  $NICS(1)=-8.2$ ;  $E=Sn$ :  $NICS(0)=-7.6$ ,  $NICS(1)=-7.4$ ).



Driess 课题组<sup>[45]</sup>在研究中还通过还原 **35** 的方法制备了少量环丁二烯二负离子的全锗类似物 **36** (Eq. 7). 化合物 **36** 中 Ge 中心呈三角锥形, 且 Ge—Ge 键(2.512 和 2.553 Å)属于单键, 这些结构特点不利于芳香性的形成, 然而研究人员同时还发现,  $Ge_4$  环为平面结构(内角和  $360.00^\circ$ ), 其  $NICS(0)$ 与  $NICS(1)$ 的值分别为  $-38.9$  和  $-21.5$ , 表明 **36** 具有显著的芳香性.



2017 年, Tokitoh 课题组<sup>[48]</sup>发现在碱金属的作用下, 中性锗杂苯(化合物 **38**, Scheme 8)的 Ge—C<sub>Tbt</sub> 键发生断裂, 生成首例锗杂苯负离子 **39-K**. 六元环的  $^1H$  NMR 信号范围为  $\delta$  6.33~8.92,  $^{13}C$  NMR 信号范围为  $\delta$  112.9~203.7, 均处于芳香区. X 射线单晶衍射结果显示, 化合物 **39-K** 中六元环为理想的平面结构(内角和  $720.0^\circ$ ), C—C 键长度接近, 处于 1.3856~1.4068 Å 的范围, 与苯环中 C—C 键长(约 1.40 Å)相似; Ge—C 键(1.9439 及 1.9167 Å)与锗杂二负离子 **27** 的 Ge—C 键长度相近. 理论计算表明, 化合物 **39** 的  $NICS(0)$ 值为  $-5.48$ , 小于中性锗杂苯 **38** ( $NICS(0)=-7.24$ ). 理论计算还表明负离子 **39** 中  $\pi$  电子离域程度比苯负离子弱, 这一现象是由于  $4p$  AO(Ge)+ $2p$  AO(C)的轨道重叠度弱于  $2p$  AO(C)+ $2p$  AO(C)的缘故. 光谱分析、X 射线单晶衍射以及理论分析均表明 **39** 具有芳香性加锗烯负离子的性质(共振形式 **39a**), 同时还具有中性锗烯加离域负离子的性质(共振形式 **39b**), 即化合物 **39** 为两可负离子. 化合物 **39** 可以与 18-冠-6、[2,2,2]-穴醚发生钾离子的配体交换, 分别生成  $K^+$ 与负离子 **39** 的  $\eta$ -6 配合物以及处于游离态的锗杂苯负离子 **39**.

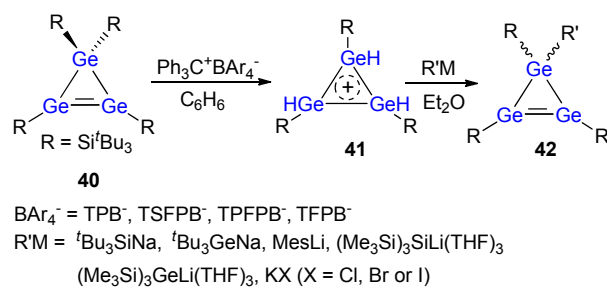


图式 8 锗杂苯负离子 **39** 的制备及共振形式

Scheme 8 Synthesis and resonance structures of gemabenzene anion **39**

### 3 正离子体系

1997 年, Sekiguchi 课题组<sup>[49]</sup>使用  $[PhC]^+[BPh_4]^-$  试剂氧化断裂化合物 **40** 中 Si—Ge 键的方法, 制备了环三锗烯正离子 **41** (Scheme 9). 晶体结构分析表明 **41** 中三个 Ge—Ge 键处于 2.321 至 2.333 Å 之间, 呈现平均化, 较 Ge—Ge 单键(2.522 Å)短, 但是比 Ge=Ge 双键(2.239 Å)长, Ge—Ge—Ge 键角范围为  $59.8^\circ$  至  $60.3^\circ$ . 这些数据表明 **41** 的两个  $\pi$  电子在  $Ge_3$  内离域, 即化合物 **41** 可看做环丙烯基正离子的重元素类似体. 化合物 **41** 具有亲电性, 可以与多种亲核试剂  $R'-M$  作用<sup>[50]</sup>, 生成中性的环三锗丙烯 **42**.

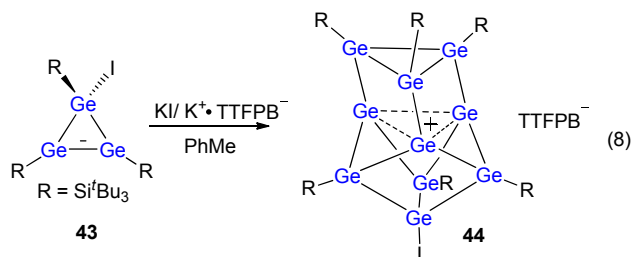


图式 9 化合物 **41** 的制备及反应性

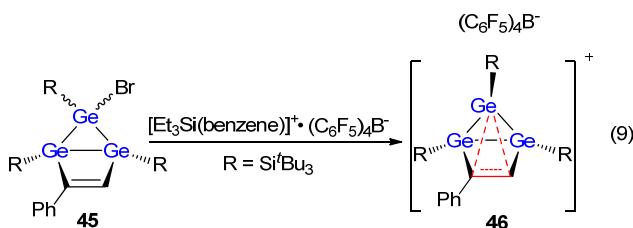
Scheme 9 Preparation and reactivity of compound **41**

使用如上方法, Sekiguchi 课题组<sup>[51]</sup>制备了三元环的碘化物 **43**, 并研究了其脱卤素的反应, 反应产物为簇化合物 **44** (Eq. 8). 其母核包含十个 Ge 原子. X 射线单晶衍射结果表明, **44** 中间层的  $Ge_3$  环中三个 Ge—Ge 键长平均化(3.2542~3.2642 Å), 与  $Ge_9^{3-}$  中 Ge—Ge 键长接近. 将化合物 **44** 中的 Si<sup>*t*</sup>Bu 基团简化为氢原子, 并进行理论计算, 可知正电荷在  $Ge_3$  环的三个 Ge 原子上平均分布,

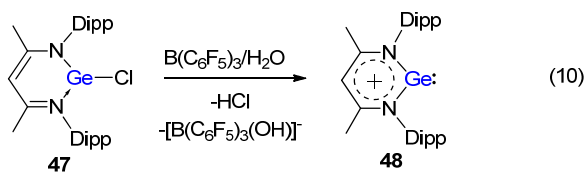
Wiberg 键级(0.288)与自然原子轨道键级(0.183)表明  $\text{Ge}_3$  环内存在 3c-2e 键。此外, 理论计算还表明  $\text{Ge}_3$  环的芳香化能为  $-19.2 \text{ kcal/mol}$ , NICS(0)为  $\delta -26.4$ 。这些数据表明  $\text{Ge}_3$  环具有芳香性。



Sekiguchi 团队<sup>[52]</sup>还报道了锗杂桥环化合物 **45** 与三乙基硅基正离子作用, 脱除溴离子生成化合物 **46** 的反应(Eq. 9)。由于静电作用,  $\text{C}=\text{C}$  双键的  $\pi$  电子进入锗中心的 4p 轨道, 发生跨空间共轭, 极大地拉近了 Ge 与烯炔碳的空间距离(2.415, 2.254 Å), 同时拉长了  $\text{C}=\text{C}$  双键(1.411 Å, **45** 的同类型化合物<sup>[53]</sup>中  $\text{C}=\text{C}$  键长为 1.357 Å)。NBO 计算显示 4p(Ge)轨道中电子数为 0.42,  $\pi(\text{C}=\text{C})$  轨道中电子数为 1.28, 说明  $\text{GeC}_2$  三元环具有 3c-2e 电子的性质。理论计算所得 **46** 的 NICS(1)值为  $-11.0$ 。综上所述, 化合物 **46** 为同芳香化合物。



Power 课题组<sup>[54]</sup>以  $\beta$ -二亚胺配体稳定的  $\text{Ge(II)}$  为原料, 通过脱除卤素的方法, 制备了 **48** (Eq. 10)。对产物进行单晶结构表征可知  $\text{C}_3\text{N}_2\text{Ge}$  内角和为  $719.98^\circ$ , 环上  $\text{N}-\text{C}$  键与  $\text{C}-\text{C}$  键的平均键长分别为 1.348 与 1.392 Å, 与吡啶中  $\text{N}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{C}$  键长相近, 说明 **48** 具有形成芳香体系的结构基础。化学位移方面,  $\text{C}_3\text{N}_2\text{Ge}$  环上  $\text{CH}$  ( $^1\text{H}$  NMR  $\delta$ : 4.23,  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$ : 92.4)不处于标准的芳香区域。Driess 课题组<sup>[55]</sup>的理论计算表明  $\text{C}_3\text{N}_2\text{Ge}$  型母核的 NICS(0)与 NICS(1)的值分别为  $\delta -0.2$  和  $\delta -2.4$ , 即 **48** 的芳香性不显著, 这一计算结果与实验观测数据一致。



## 4 结论与展望

随着元素有机化学的发展, 锗杂芳香化合物不再只是一种活性中间体, 而是已经成为一类可分离表征的物种, 同时还展现出了一些特殊反应性及应用前景。虽然自 20 世纪 90 年代至今, 锗杂芳香化合物化学已经取得了长足的发展, 但是与其碳基芳香化合物相比, 锗杂芳香化合物的种类仍较为单一, 很多碳基芳香化合物的锗类似物仍未得到制备和分离。此外, 锗杂芳香化合物的反应类型也仅包含加成反应、配位反应等, 尚未有芳香化合物特征的亲电取代反应的报道。此外, 目前锗杂芳香化合物在过渡金属配体开发、小分子催化等领域已经了初步的应用, 但是因为此类物质对水、氧等十分敏感, 限制了其实际应用。未来锗杂芳香化合物的研究工作可以从拓展母核多样性, 提高稳定性这两个方向开展, 以期锗杂芳香化合物在更多的领域得到应用, 同时锗杂芳香化合物的发展也有利于人们对于“芳香性”的更加深入的认识。

## References

- (a) Toal, S. J.; Trogler, W. C. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2871.  
(b) Amb, C. M.; Chen, S.; Graham, K. R.; Subbiah, J.; Small, C. E.; So, F.; Reynolds, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10062.  
(c) Shynkaruk, O.; He, G.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Rivard, E. *Chem. Eur. J.* **2015**, *22*, 248.  
(d) Lu, L.; Zheng, T.; Wu, Q.; Schneider, A. M.; Zhao, D.; Yu, L. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12666.  
(e) Ohshita, J.; Miyazaki, M.; Nakashima, M.; Tanaka, D.; Ooyama, Y.; Sasaki, T.; Kunugi, Y.; Morihara, Y. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 12686.  
(f) Parke, S. M.; Boone, M. P.; Rivard, E. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9485.
- (a) Elliott, G. P.; Roper, W. R.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 811.  
(b) Zhu, C.; Li, S.; Luo, M.; Zhou, X.; Niu, Y.; Lin, M.; Zhu, J.; Cao, Z.; Lu, X.; Wen, T.; Xie, Z.; Schleyer, P. V. R.; Xia, H. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 698.  
(c) Cao, X.-Y.; Zhao, Q.; Lin, Z.; Xia, H. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 341.  
(d) Roy, S.; Rosenthal, U.; Jemmis, E. D. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2917.  
(e) Fernandez, I.; Frenking, G.; Merino, G. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6452.  
(f) Wei, J.; Zhang, Y.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 9986.  
(g) Wei, J.; Zhang, Y.; Chi, Y.; Liu, L.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 60.  
(h) Zhang, Y.; Wei, J.; Chi, Y.; Zhang, X.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5039.  
(i) Zhang, Y.; Chi, Y.; Wei, J.; Yang, Q.; Yang, Z.; Chen, H.; Yang, R.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Organometallics* **2017**, *36*, 2982.  
(j) Frogley, B. J.; Wright, L. *J. Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2025.
- (a) Lee, V. Y.; Sekiguchi, A. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1652.  
(b) Lee, V. Y.; Sekiguchi, A. In *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*, John Wiley & Sons, Ltd, **2010**, p. 335.  
(c) Tokitoh, N.; Inamura, K.; Mizuhata, Y. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2011**, *186*, 1323.  
(d) Wei, J.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 560.  
(e) Saito, M. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 160.

- [4] Hua, Y. H.; Zhang, H.; Xia, H. P. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 11 (in Chinese). (华煜晖, 张弘, 夏海平, 有机化学, **2018**, *38*, 11.)
- [5] Izawa, M.; Kim, T.; Ishida, S. i.; Tanaka, T.; Mori, T.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 3982.
- [6] Märkl, G.; Rudnick, D. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1405.
- [7] Märkl, G.; Rudnick, D.; Schulz, R.; Schweig, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1982**, *21*, 221.
- [8] Nakata, N.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *Organometallics* **2001**, *20*, 5507.
- [9] Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Nagahora, N.; Watanabe, Y.; Furukawa, Y.; Tokitoh, N. *Dalton Trans.* **2008**, 4409.
- [10] (a) Nakata, N.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6914.  
(b) Nakata, N.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *672*, 66.
- [11] Sasamori, T.; Inamura, K.; Hoshino, W.; Nakata, N.; Mizuhata, Y.; Watanabe, Y.; Furukawa, Y.; Tokitoh, N. *Organometallics* **2006**, *25*, 3533.
- [12] Tokitoh, N. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 86.
- [13] (a) Tokitoh, N.; Nakata, N.; Shinohara, A.; Takeda, N.; Sasamori, T. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1856.  
(b) Mizuhata, Y.; Inamura, K.; Tokitoh, N. *Can. J. Chem.* **2014**, *92*, 441.
- [14] (a) Nakata, N.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 818.  
(b) Nakata, N.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 115.
- [15] Nakata, N.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *Organometallics* **2003**, *22*, 481.
- [16] (a) Sasamori, T.; Sugahara, T.; Agou, T.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Streubel, R.; Tokitoh, N. *Organometallics* **2015**, *34*, 2106.  
(b) Sugahara, T.; Guo, J.-D.; Sasamori, T.; Karatsu, Y.; Furukawa, Y.; Ferao, A. E.; Nagase, S.; Tokitoh, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 1375.
- [17] Sugahara, T.; Guo, J. D.; Sasamori, T.; Nagase, S.; Tokitoh, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 3499.
- [18] Boehme, C.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039.
- [19] Tuononen, H. M.; Roesler, R.; Dutton, J. L.; Ragogna, P. J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10693.
- [20] Leites, L. A.; Bukalov, S. S.; Aysin, R. R.; Piskunov, A. V.; Chegerv, M. G.; Cherkasov, V. K.; Zabula, A. V.; West, R. *Organometallics* **2015**, *34*, 2278.
- [21] Meller, A.; Pfeiffer, J.; Noltemeyer, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *572*, 145.
- [22] Herrmann, W. A.; Denk, M.; Behm, J.; Scherer, W.; Klingan, F. R.; Bock, H.; Solouki, B.; Wagner, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, *31*, 1485.
- [23] Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [24] Leites, L. A.; Bukalov, S. S.; Zabula, A. V.; Garbuzova, I. A.; Moser, D. F.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4114.
- [25] Guha, A. K.; Sarmah, S.; Phukan, A. K. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 7374.
- [26] (a) Aysin, R. R.; Leites, L. A.; Bukalov, S. S.; Zabula, A. V.; West, R. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4698.  
(b) Aysin, R. R.; Bukalov, S. S.; Leites, L. A.; Zabula, A. V. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8774.
- [27] Köhl, O.; Lönnecke, P.; Heinicke, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2836.
- [28] Blom, B.; Said, A.; Szilvási, T.; Menezes, P. W.; Tan, G.; Baumgartner, J.; Driess, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8840.
- [29] Tumanskii, B.; Pine, P.; Apeloig, Y.; Hill, N. J.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8248.
- [30] Naka, A.; Hill, N. J.; West, R. *Organometallics* **2004**, *23*, 6330.
- [31] Su, B.; Ganguly, R.; Li, Y.; Kinjo, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 13106.
- [32] Su, B.; Ganguly, R.; Li, Y.; Kinjo, R. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 613.
- [33] Freeman, W. P.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Ostrander, R. L.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1744.
- [34] Freeman, W. P.; Tilley, T. D.; LiableSands, L. M.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10457.
- [35] Goldfuss, B.; Schleyer, P. V. R. *Organometallics* **1997**, *16*, 1543.
- [36] Freeman, W. P.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Ostrander, R. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, 1744.
- [37] Dysard, J. M.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3097.
- [38] (a) Dysard, J. M.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8245.  
(b) Freeman, W. P.; Dysard, J. M.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2002**, *21*, 1734.
- [39] Dysard, J. M.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2000**, *19*, 2671.
- [40] (a) Lee, V. Y.; Kato, R.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13142.  
(b) Lee, V. Y.; Takanashi, K.; Kato, R.; Matsuno, T.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2800.
- [41] (a) Lee, V. Y.; Kato, R.; Sekiguchi, A.; Krapp, A.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10340.  
(b) Lee, V. Y.; Kato, R.; Sekiguchi, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86*, 1466.
- [42] West, R.; Sohn, H.; Powell, D. R.; Müller, T.; Apeloig, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1002.
- [43] Choi, S.-B.; Boudjouk, P.; Qin, K. *Organometallics* **2000**, *19*, 1806.
- [44] Liu, Y. X.; Ballweg, D.; Müller, T.; Guzei, I. A.; Clark, R. W.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12174.
- [45] Wang, W.; Yao, S.; van Wüllen, C.; Driess, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9640.
- [46] Driess, M.; Woodul, W. D.; Richards, A. F.; Stasch, A.; Jones, C. *Organometallics* **2010**, *29*, 3655.
- [47] Wang, W.; Inoue, S.; Yao, S.; Driess, M. *Chem. Commun.* **2009**, 2661.
- [48] Mizuhata, Y.; Fujimori, S.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 4588.
- [49] (a) Sekiguchi, A.; Tsukamoto, M.; Ichinohe, M.; Fukaya, N. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1997**, *124*, 323.  
(b) Sekiguchi, A.; Tsukamoto, M.; Ichinohe, M. *Science* **1997**, *275*, 60.
- [50] (a) Sekiguchi, A.; Fukaya, N.; Ichinohe, M.; Takagi, N.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11587.  
(b) Sekiguchi, A.; Ishida, Y.; Fukaya, N.; Ichinohe, M.; Takagi, N.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1158.
- [51] Sekiguchi, A.; Ishida, Y.; Kabe, Y.; Ichinohe, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8776.
- [52] Ishida, Y.; Sekiguchi, A.; Kabe, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11468.
- [53] Fukaya, N.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3881.
- [54] Stender, M.; Phillips, A. D.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5314.
- [55] Driess, M.; Yao, S.; Brym, M.; Wüllen, C. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4349.

(Zhao, X.)