

## 芳香碱金属试剂的结构、性质及其应用

陈梓桐, 苏子佩, 钱江锋\*

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

**摘要:** 芳香碱金属试剂的制备是通过碱金属与芳香化合物在非质子溶剂中自发反应得到, 在该反应中碱金属将电子转移给芳香化合物, 形成自由基负离子。使用不同的芳香化合物, 碱金属以及非质子溶剂得到的芳香碱金属试剂的性质也存在差异。目前该类试剂已经被广泛应用于高分子阴离子聚合、电极材料化学预锂化以及二维材料离子插层剥离等领域。基于芳香碱金属化合物广泛的应用前景, 以及其在国内外多数基础化学教材中非常有限的介绍, 本文结合文献和最新研究成果, 重点介绍了该类试剂的结构、性质和应用研究进展, 拓展了芳香碱金属试剂在教学中的深入介绍, 有助于开阔学生的前沿科学视野, 提升学生的科学素养, 进一步体现科学研究对本科教学内容改革的推进作用。

**关键词:** 电子转移反应; 芳香化合物; 还原性

**中图分类号:** G64; O6

## Aromatic Alkali Metal Reagents: Structures, Properties and Applications

Zitong Chen, Zipei Su, Jiangfeng Qian \*

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China.

**Abstract:** Aromatic alkali metal reagents are prepared through the spontaneous reaction between alkali metals and aromatic compounds in aprotic solvents. This reaction involves the transfer of electrons from the alkali metal to the aromatic compound, resulting in the formation of radical anions. The properties of aromatic alkali metal reagents vary depending on the choice of aromatic compounds, alkali metals, and aprotic solvents. These reagents have found extensive applications in fields such as anionic polymerization, chemical prelithiation of electrode materials and ion-intercalation-assisted exfoliation of two-dimensional materials. Despite their promising applications, the introduction of aromatic alkali metal compounds in most basic chemistry textbooks is limited. This article aims to address this gap by providing a comprehensive review of the structure, properties, and recent advances in the application of aromatic alkali metal reagents. By expanding the coverage of these reagents in teaching, it will contribute to broadening students' understanding of cutting-edge scientific research, enhancing their scientific literacy, and promoting the reform of undergraduate chemistry education.

**Key Words:** Electron transfer reaction; Aromatic compounds; Reducibility

芳香碱金属试剂是一类重要的化合物, 在材料化学、合成化学中有着广泛的应用。该试剂区别于我们熟知的“芳基金属试剂”, 芳香碱金属试剂的制备往往是通过碱金属与芳香化合物的直接反

收稿: 2023-11-16; 录用: 2024-02-01; 网络发表: 2024-02-22

\*通讯作者, Email: jfqian@whu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22075216, 22279093); 湖北省自然科学基金(2022CFB096)

应, 碱金属将电子转移给芳香化合物(图1), 形成自由基负离子( $\text{ArH}^{\cdot-}$ ); 而芳基金属试剂中的氢原子往往被金属离子取代, 形成负离子( $\text{Ar}^-$ )。

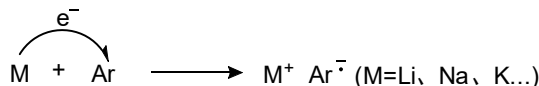


图1 芳香碱金属试剂形成过程

两者的主要区别在于: 在芳香碱金属试剂中, 芳香分子的LUMO轨道接受了碱金属给与的电子, 在单电子占据时, 其具有自由基的性质, 能够在电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)中产生信号; 而芳基金属试剂往往是单纯负离子, 不具有自由基的特点(图2)。

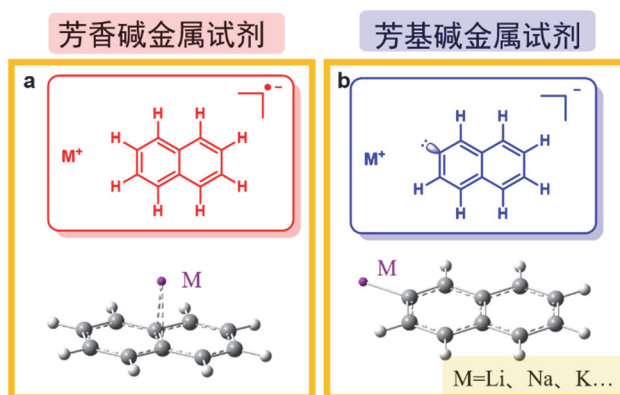


图2 芳香碱金属试剂和芳基金属试剂的区别

芳香化合物作为该反应过程中的反应物之一, 其种类、环系大小、取代基位点及连接方式等的不同导致了反应的多样性, 另外使用不同的碱金属试剂也进一步拓宽了芳香碱金属试剂的种类。特殊的多电子离域体系与负电性赋予了芳香碱金属试剂独特的物理化学性质, 例如不同的碱金属芳香试剂具有不同的吸收波长以及较高的还原性, 使得该类化合物成为电极材料化学预锂化、二维材料插层剥离等领域研究的热点。然而, 当前大部分基础化学教材中对该类化合物的介绍非常有限, 缺乏结构、性质以及应用的详细论述, 尤其是新型碱金属化合物以及相关研究进展未能在教材里及时体现, 存在一定的局限性和滞后性。因此有必要将此部分在教材中进行更新和补充, 以凸显最新的理论观点, 达到科研成果与基础知识相互促进, 实现通过基础课的学习培养学生科研素养。为此, 本文重点介绍了芳香碱金属化合物的制备、结构、性质和应用研究进展。

## 1 芳香族化合物与芳香性

芳香族化合物(aromatic compound)是指碳氢化合物分子中至少含有一个带离域键的苯环, 具有与开链化合物或脂环烃不同的独特性质的一类有机化合物<sup>[1]</sup>, 如苯、萘、蒽、菲等苯环化合物以及吡啶、吩嗪、9-芴酮等杂环化合物。有些分子中虽然不含苯环但也具有与苯相似的芳香性的化合物, 称为非苯芳香化合物<sup>[2]</sup>, 如萘盐、萘等(图3)。自1825年Michael Faraday首次从煤焦油中分离出苯开始, 芳香族化合物的研究已有近200年的历史。随着研究的深入, 科学家发现芳香化合物具有特殊的稳定性, 易发生取代反应而难以发生加成反应的性质。芳香化合物种类繁多, 主要分为三大类: 单环芳烃、多环芳烃、非苯芳烃。除了芳烃以外, 不同取代基团以及杂原子进入芳环形成种类繁多的杂环化合物, 大大扩充了芳香化合物的种类以及其应用范围。

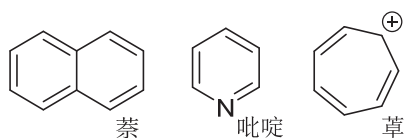


图3 部分芳香化合物结构

### 1.1 芳香性的判断

1925年, Armit和Robinson<sup>[3]</sup>发现苯环的芳香性质与闭合的电子环——芳香六隅体有关, 认为芳香化合物是具有离域键的。并且在核磁共振(NMR)技术的辅助下, 可以快速判定某个化合物是否存在闭合的电子环。芳香性由此定义为维持环电流的能力。基于NMR化学位移值( $\delta$ 值)可以快速判断一个化合物是否具有芳香性。由于NMR中质子的化学位移取决于质子周围的电子云密度, 因此当外加磁场在芳环上, 芳环形成的环电流产生感应磁场, 感应磁场的磁力线与质子所在区域与外加磁场平行, 质子感受到的磁场偏大, 形成“去屏蔽”效应, 导致质子的化学位移向低场位移( $\delta$ 值更大)。

以苯分子为例(图4)<sup>[4]</sup>, 由于其环内电子具有离域性, 因此在外加磁场 $B_0$ 下会产生分子内环电流 $i$ , 从而产生感应磁场 $B'$ 。 $B'$ 在环内与外界磁场的方向相反, 在环外有与外界磁场方向相同, 因此, 苯环的外侧会产生去屏蔽区域, 表观磁场将增大为 $(B_0 + B')$ , 而内侧则是屏蔽区域, 表观磁场将减小至 $(B_0 - B')$ 。

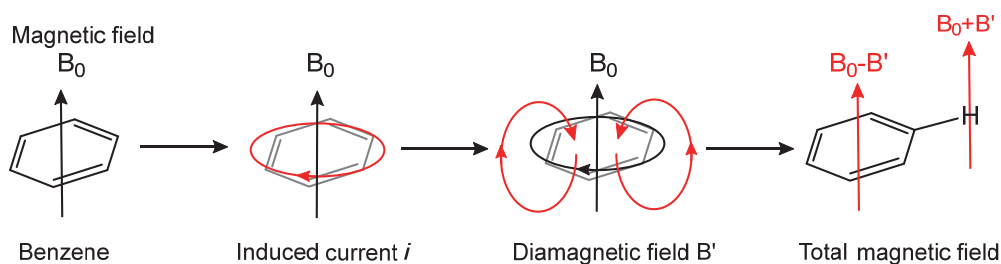


图4 苯环产生屏蔽区域的过程

埃里希·休克尔(Erich Hückel)于1931年提出休克尔规则<sup>[5]</sup>, 该规则是一个经验规则, 用以判断具有共轭烯烃结构的环状有机化合物是否具有芳香性。这套规则简述为 $(4n + 2)$ , 即在 $sp^2$ 杂化碳原子平面单环体系中如果参与构成共轭 $\pi$ 电子的个数为 $4n + 2$ 个, 其中 $n$ 为自然数(如2, 6, 10, 14等), 则此化合物就具有芳香性; 反之, 则不具有芳香性。应用休克尔规则的分子需要遵循以下两个限定条件:

- (1) 分子为单环, 且环为平面;
- (2) 在环内的所有骨架原子均存在与环状骨架平面垂直的 $p$ 轨道, 对碳原子来说, 这意味着 $sp^2$ 杂化。

随着科学技术的不断发展, 能够判断化合物芳香性的方法不断出现, 但是到目前为止仍然没有一种方法能够做到准确且适用于所有化合物。因此对于一种物质芳香性的判断需要依靠几种方法的共同使用。其中使用较多的方法是根据其实验判据, 该判据从结构、电磁性以及反应性等本质特征来展开研究。

计算机科学的发展、算力的不断提高以及计算化学方法的不断出现, 极大地推动了化学研究的便利。判断一个新的化合物的芳香性同样可以通过建立结构模型, 使用理论计算的方法模拟并研究其相关性质, 进而判断其是否具有芳香性。随着密度泛函理论(Density functional theory, DFT)<sup>[6-8]</sup>的快速发展, 理论计算化学的可信度不断提高, 已能较为准确地用于体系不太大的分子结构及电子结构的研究。判断芳香性的计算方法主要有: 计算体系 $\pi$ 电子数、芳香稳定化能、核独立化学位移以及各向磁感应电流密度等。

## 1.2 芳香化合物中的离域 $\pi$ 键

在多原子分子中如有相互平行的 $p$ 轨道，它们连贯重叠在一起构成一个整体， $p$ 电子在多个原子间运动形成 $\pi$ 型化学键，这种不局限在两个原子之间的 $\pi$ 键称为离域 $\pi$ 键，或共轭大 $\pi$ 键，简称大 $\pi$ 键。

以苯分子为例(图5)，每个碳原子以 $sp^2$ 杂化轨道与另外三个原子相连，形成 $\sigma$ 键，因此12个原子处于同一平面。每个碳原子还剩余一个 $p$ 轨道，每个 $p$ 轨道包含一个电子；所有这些 $p$ 轨道都与相邻碳原子的 $p$ 轨道等性重叠，形成六个新轨道，其中有三个是成键轨道，有三个为反键轨道；成键轨道上电子是全充满的，这三个成键轨道中有一个能量稍低，另外两个是简并的，苯的大 $\pi$ 键是平均分布在六个碳原子上，所以苯分子中每个碳碳键的键长和键能是相等的。

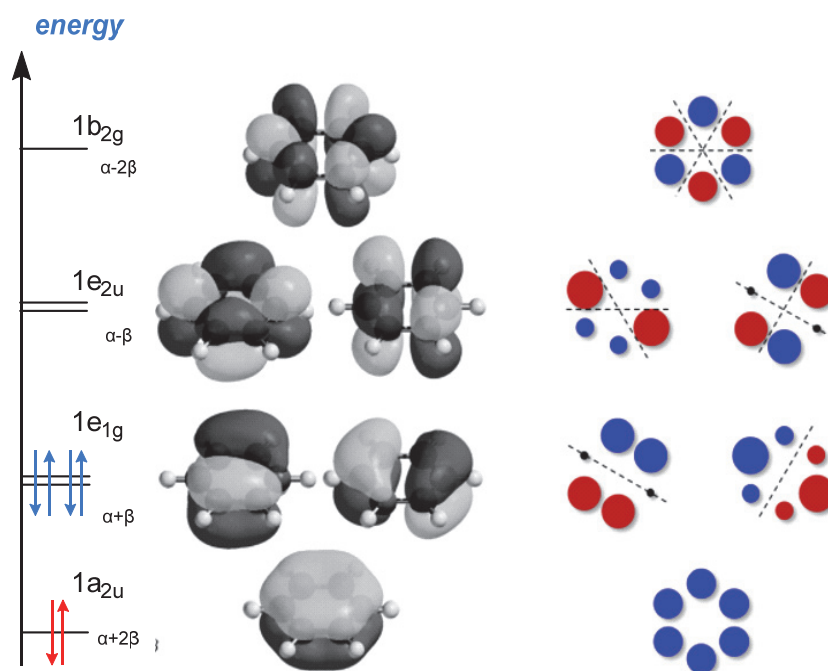


图5 苯的分子轨道示意图以及结构式

## 2 芳香碱金属试剂的结构

关于芳香碱金属试剂的结构研究主要包括溶液结构与分离出的固体结构：溶液内的结构主要包括碱金属离子的溶剂化，以及碱金属离子与芳香自由基负离子的离子对结构，而分离出的固体结构包括了对其化学组成以及晶体结构的相关研究。

在早期研究中，Willstatter认为碱金属与芳环的结合是键合的<sup>[9]</sup>，以共价形式发生结合。然而在实际制备过程中这种化合物往往在极性的醚类溶剂中生成，如二甲醚、四氢呋喃等，同时得到的芳香碱金属试剂具有很强的导电性，据此Hückel和Bretschneider对Willstatter的理论提出了质疑<sup>[10]</sup>，他们认为这种化合物是由碱金属将电子转移给芳香化合物生成的，并且得到的产物是离子化合物而非共价化合物。

对于芳香碱金属化合物来说，其具有较高的反应活性，单独稳定存在较为困难，其在溶液中的结构与碱金属离子类型、芳香化合物类型、溶剂、温度等因素密切相关。阴阳离子的结合方式有如下几种：大型聚集结构、紧密离子对、溶剂分离离子对、自由离子等，不同的结合方式实质上是阴阳离子结合程度不同的体现<sup>[11]</sup>，如图6所示，阴阳离子结合程度越大，越趋向于形成大型聚集结构，阴阳离子结合程度越小，越趋向于生成自由离子。

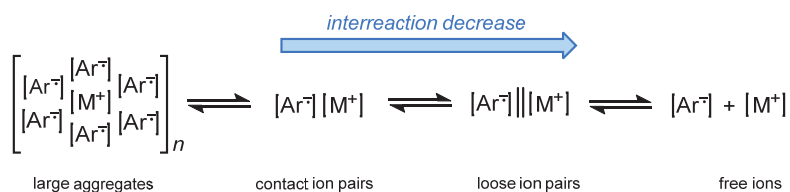


图6 芳香碱金属试剂的不同聚合状态

溶剂种类影响离子对形态的主要因素是阳离子的溶剂化程度以及阴阳离子之间的静电相互作用，即溶剂分子与阴离子之间对阳离子的争夺，阳离子的溶剂化效应强，就导致阳离子的正电荷被削弱，其与阴离子的静电相互作用降低，反之亦然。因此在高极性溶剂(例如六甲基磷酰三胺, HMPA)中，倾向于生成游离态离子；在中极性溶剂(乙二醇二甲醚, DME)中倾向于生成松散的溶剂分离离子对；在低极性和配位性溶剂(四氢呋喃, THF、二氧六环)中倾向于生成紧密离子对。

Szwarc以萘钠生成反应为例探究了温度对芳香碱金属试剂的影响<sup>[12]</sup>，根据表1可以得出随着温度降低，平衡常数逐渐增大，说明该反应放热，即温度越高钠离子与萘阴离子结合作用越弱，试剂趋于分解，在溶液中越容易生成自由离子对。

表1 萘与钠生成萘钠反应的平衡常数

<i>T</i> /°C	MME	1,2-DMPr	THF	2-MeTHF	DEE	THP	1,3-DMPr
40	0.12	0.09	0.11				
30	0.28	0.21	0.21				
20	0.75	0.49	0.36	0.02	0.07		
10	2.55	1.41	0.66	0.036	0.11		
0	7.01	5.01	1.51	0.055	0.19	0.06	
-10			2.91	0.11	0.39	0.11	0.12
-20				0.21	1.25	0.17	0.34
-30				0.45	8.71	0.29	1.21
-40				1.18		0.48	

乙二醇醚类(MME、1,2-DMPr)的溶剂的反应平衡常数比丙二醇类(1,2-DMPr)、环醚类(THF、MeTHF、THP)更大。原因在于溶剂与阳离子之间的相互作用存在不同(图7)：乙二醇醚类可以与碱金属离子形成五元螯环，丙二醇类可以形成六元螯环，相比之下，五元环相对稳定，而环醚类与碱金属离子的络合没有类似的螯合效应，所以对阳离子的溶剂化作用小一些。

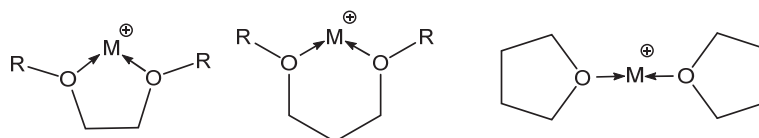


图7 阳离子-溶剂配位模型

科学家对芳香碱金属试剂的结构研究一直在深入，除了探讨其溶剂结构，科学家还在想方设法将其作为固体分离出来，对固体的晶体结构进行研究。以下简要介绍三个例子：1) 分离出带有螯合配位试剂的芳香碱金属化合物晶体。2) 分离出只有溶剂配位的芳香碱金属化合物晶体。3) 分离出不含溶剂配位的芳香碱金属化合物晶体。

1972年Stucky等人首次将芳香碱金属化合物以固体形式分离出来<sup>[13]</sup>,通过丁基锂与1,4-二氢萘的反应,在四甲基乙二胺的络合作用下,得到了化学组成为 $\{\text{Li}[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}_2\text{C}_{10}\text{H}_8$ 的深紫色针状晶体。图8a所示,通过单晶衍射分析表明晶体结构属于 $P_{21/c}$ 空间群,晶体结构表明,萘双负离子两个环分别与 $\text{Li}^+$ 相互配位, $\text{Li}^+$ 有序分布在萘双负离子的两个平面外。四甲基乙二胺分子的两个氮原子与 $\text{Li}^+$ 螯合,起到了稳定化合物结构的作用。

1995年,Zdenek等人在二乙二醇二甲醚(diglyme)中制备萘钠与蒽钠<sup>[14]</sup>,并从其中分离出化学组成为 $[\text{C}_{10}\text{H}_8][\text{Na}(\text{diglyme})_2]$ 和 $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}][\text{Na}(\text{diglyme})_2]$ 的晶体,得到了溶剂化的碱金属芳香化合物晶体。如图8b所示,其中 $[\text{C}_{10}\text{H}_8][\text{Na}(\text{diglyme})_2]$ 和 $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}][\text{Na}(\text{diglyme})_2]$ 均为单斜晶系, $C_{2v}$ 点群。

后续的研究中一直在努力探索几乎不含有配体分子来稳定固体结构的结晶固体。2009年,Joe等人首次报道了低溶剂含量的碱金属芳香化合物的晶体<sup>[15]</sup>,并对其具体结构进行了表征,从溶液中分离出化学组成为 $\text{K}(\text{Ph}_2\text{CO})$ 、 $\text{K}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2(\text{THF})$ 的物质,并对其进行了晶体结构的测定,图8c所示,结果表明该晶体结构隶属于单斜晶系, $C_{2v}$ 空间群。结构单元的核心是由两个钾离子通过THF分子桥接,萘自由基负离子通过 $\pi$ 配位键与钾离子键合,整体呈反对称结构。

最近,Petrukhina等通过在THF中通过对联五苯和碱金属反应得到了一系列的双金属配位的晶体(图8d)<sup>[16]</sup>,结构表征发现,其中 $\text{Li}^+$ 与 $\text{Na}^+$ 需要THF配位稳定,而 $\text{K}^+$ 与 $\text{Rb}^+$ 需要冠醚配位来稳定。

### 3 芳香碱金属化合物的性质

芳香碱金属试剂的研究具有悠久的历史,1953年,Weissman系统地介绍了芳香自由基化合物的种类、合成手段、谱学性质以及其在催化烯炔类单体进行聚合等方面的应用<sup>[17]</sup>。芳香自由基负离子的种种特性造就了芳香碱金属试剂的独特物理化学性质,此外阳离子对芳香碱金属试剂的影响也有着重要的影响,即芳香碱金属试剂中的“芳香”与“碱金属”是密不可分的。

#### 3.1 物理性质

芳香碱金属试剂最引人注目的是其具有鲜艳而多样的色彩(图9),不同的芳香化合物与碱金属反应会得到具有不同颜色的产物。例如Li与萘得到的芳香碱金属试剂呈现鲜艳的红色,并且在454 nm与531 nm处分别有强吸收。此外溶剂也会对芳香碱金属试剂的颜色产生影响,例如用于溶剂干燥处理的指示剂二苯甲酮自由基负离子试剂,在溶剂含水量较低时,二苯甲酮与钠发生电子转移反应,生成颜色极深的蓝色物质,在630 nm位置呈现一个较强的吸收<sup>[18]</sup>,进一步反应会由深蓝色变为紫色。

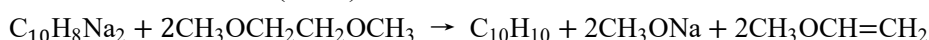
Weissman给出了部分芳香自由基负离子的紫外光谱(表2)<sup>[19]</sup>。并且对芳香烃与芳香自由基负离子的电子结构进行辨析。由于芳香烃接受电子形成自由基负离子后,电子跃迁过程的轨道能级改变较大,从紫外光区进入可见光区,导致自由基负离子在浓度较低时也会产生强烈的紫外吸收,例如,对于蒽负离子自由基其紫外吸收从364 nm到725 nm范围内均有吸收,且呈现出多个峰。

#### 3.2 化学性质

##### 3.2.1 碱性

在质子酸碱理论中<sup>[20]</sup>,碱性表示着化合物分子对质子的亲和力。而碱金属芳香化合物一般具有较强的质子亲和力,这种性质导致该类化合物通常不能在质子性溶剂中生成,而只能选择非质子的极性溶剂反应,如醚类或酰胺类溶剂。同时,碱金属芳香试剂的制备往往需要在无水无氧的环境中进行,水的存在会导致碱金属芳香化合物迅速与水发生质子交换,进而使碱金属芳香化合物发生分解,这种质子交换反应往往会得到氢化的芳香化合物。

关于芳香碱金属化合物的碱性研究,认为碱性源于芳香化合物分子得到1-2个电子之后形成的自由基负离子或双负离子具有夺取质子的能力,电负性越强其碱性也越强。在Hansley的早期研究中<sup>[21]</sup>,他发现用乙二醇二甲醚(DME)作溶剂时,萘钠会发生缓慢的分解:



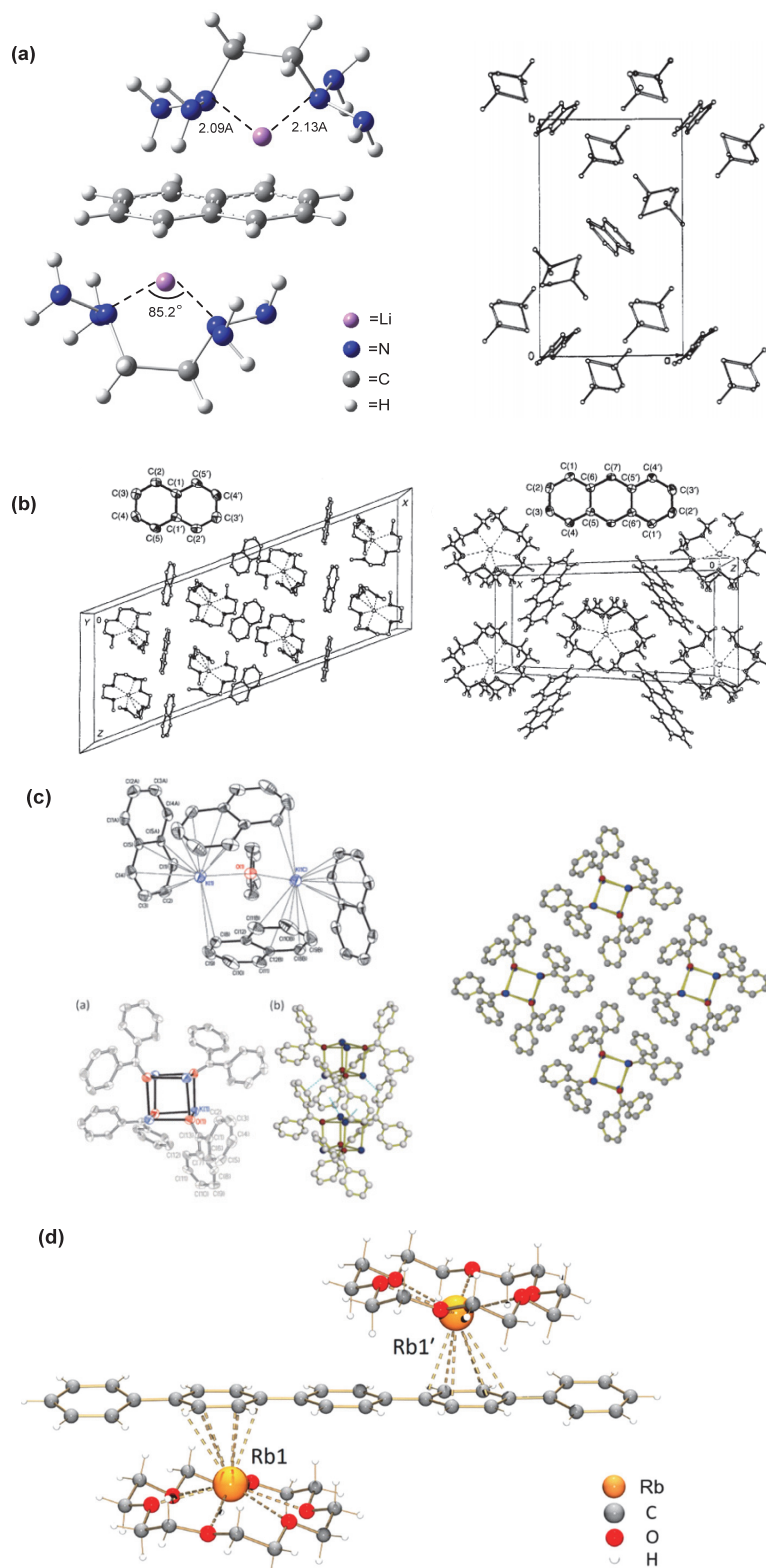


图8 典型芳香碱金属试剂的晶体结构

(a) 四甲基乙二胺络合得到的萘锂晶体结构<sup>[13]</sup>；(b)  $[C_{10}H_8][Na(diglyme)_2]$ 和 $[C_{14}H_{10}][Na(diglyme)_2]$ 晶体结构<sup>[14]</sup>；  
 (c)  $K_2(C_{10}H_8)_2(THF)$ 、 $K(Ph_2CO)$ 结构(左上为 $K_2(C_{10}H_8)_2(THF)$ 晶体结构，左下为 $K(Ph_2CO)$ 晶体结构，右为聚集态 $K(Ph_2CO)$ 链状结构)<sup>[15]</sup>；  
 (d)  $[Rb^+(18-crown-6)]_2(C_{30}H_2^-)$ 晶体结构<sup>[16]</sup>

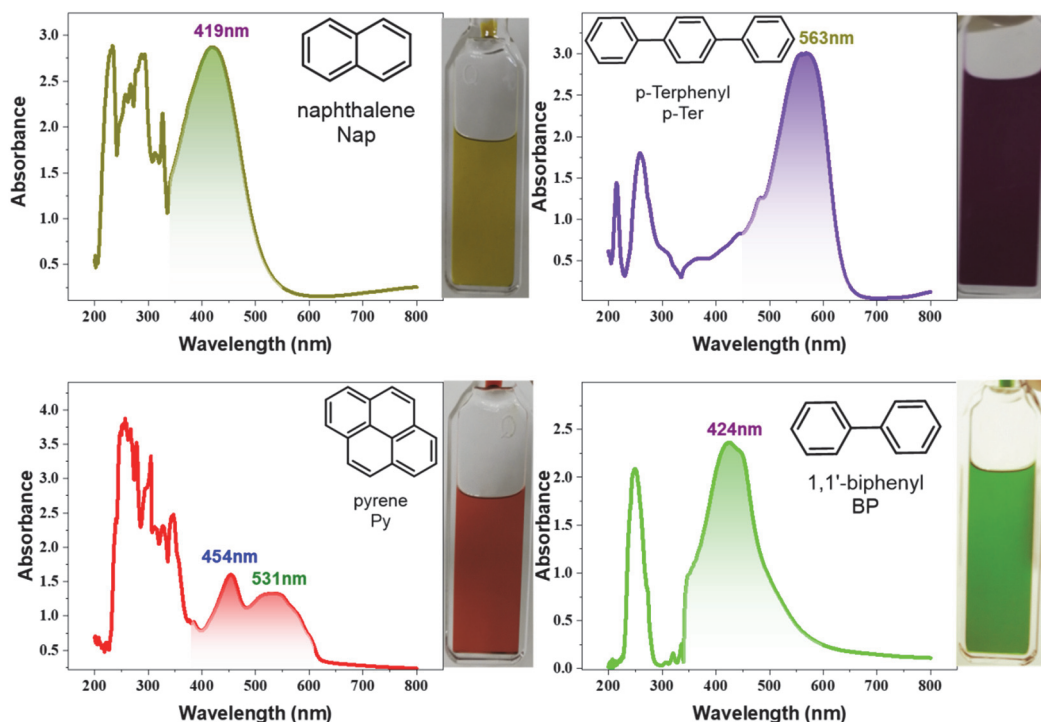


图9 Li金属与不同芳香化合物得到芳香碱金属试剂的颜色

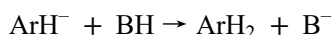
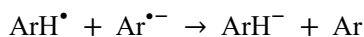
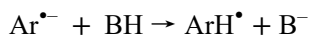
电子版为彩图

表2 部分芳香碱金属试剂紫外吸收

Hydrocarbon anion	Absorption/nm								
Biphenyl	407	610	648						
Naphthalene	368	437	466	775					
Anthracene	364	400	510	548	595	638	656	693	725
Phenanthrene	383	421	452	665					
Pyrene	365	385	450	496	742				
1,2-Benzanthracene	415	475	505	538	588	758	792		

该分解反应的发生证明钠萘试剂具有一定的碱性，另外当芳香化合物中连有烷基(—R)、烷氧基(—OR)等推电子基团时其碱性会进一步增强。芳香化合物与取代基的多样性会产生碱性不同的各类芳香碱金属化合物，从而为其在有机合成中广泛应用奠定了基础。

芳香碱金属化合物的质子化优先发生在电子密度最大的碳原子处，Weissman提出了一种可能的质子化反应机理<sup>[19]</sup>：



以萘钠与水的反应为例(图10)，首先是萘自由基负离子夺取水中的质子形成Nap-H<sup>•</sup>，该自由基与另一个萘自由基负离子反应，发生电子转移，生成Nap-H<sup>-</sup>和萘，Nap-H<sup>-</sup>进一步与水反应夺取质子形成1,4-二氢萘。其中反应的决速步为第一步， $k_1 = 1.01 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  (20 °C, THF中)，活化焓为  $10.0 \pm 1.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.186 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

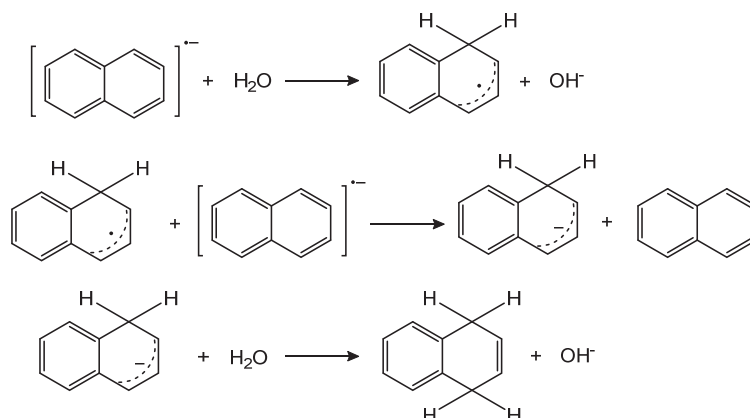


图10 萘自由基负离子与水的反应

### 3.2.2 还原性

由于芳香碱金属化合物中存在单电子以及特殊的共轭结构，因此在一些化学反应中该类化合物既可以发生氧化反应也可以发生还原反应，具体的性质取决于分子结构以及反应条件。其常见的反应包括电子转移反应<sup>[22,23]</sup>、及自由基链反应<sup>[24]</sup>等。

电子亲和势通常被用来表征芳香碱金属化合物的氧化还原活性强弱，电子亲和势是指一个原子或分子中的一个电子与外部电子进入原子或分子所产生的能量变化<sup>[25]</sup>。它是描述一个原子或分子对外部电子的吸引力强弱的指标，通常用负数表示。如果电子亲和势的值为负，表示能量降低，即系统更稳定，原子或分子更容易接受额外的电子。反之，如果电子亲和势的值为正，表示能量升高，系统不太稳定，原子或分子不太愿意接受外部电子。电子亲和势可以通过实验和计算的方法来测定，例如光电子能谱法(Photoelectron Spectroscopy, PES)<sup>[26]</sup>、电子解离法(Electron Detachment, DE)<sup>[27]</sup>和密度泛函理论(DFT)<sup>[28]</sup>等。

早期Wentworth等人使用电子捕获的方法测定了气相中部分芳香化合物分子电子的亲势<sup>[29]</sup>，如表3所示，随着共轭体系的逐渐增大，提供了更多的电子空间，从而使分子更稳定，能够更有效地容纳额外的电子进而导致分子更容易接受额外的电子，电子亲和势也逐渐增大。然而由于实验仪器与测定方法的限制，得到的数据较为粗略，此外在实际反应中，分子与碱金属的反应往往受到溶剂影响较大，因此测定电子亲和势时还需要考虑溶剂化作用。

## 4 芳香碱金属试剂的应用

### 4.1 缩合反应

缩合反应是有机化学中一类重要的增长碳链手段，常见的缩合反应包括羟醛缩合<sup>[30]</sup>、克莱森(Claisen)缩合<sup>[31]</sup>、珀金(Perkin)缩合<sup>[32]</sup>等，该类反应往往需要在碱性条件下进行，然而选择不同的碱性试剂产率也会有较大的差异，并且偶尔会伴随副反应的发生。不同的芳香碱金属试剂碱性范围较宽可以应用于各类缩合反应，同时由于其往往体积较大，亲核性较差，有效的避免副反应的发生。此外该类试剂大多具有较深的颜色，可以定性的指示反应的终点。如图11所示，Scott和Walker首先采用萘钠通过缩合反应制备了己腈和二苯己腈<sup>[33]</sup>。

### 4.2 还原反应

酮的双分子还原偶联是一类重要的制备频哪醇(pinacol)的方法<sup>[34]</sup>，常用的试剂是镁或锌汞齐在非质子溶剂中与酮发生反应；同样的，酯在Na-无水乙醇的条件下也能还原生成醇类化合物。这类还原反应利用的都是碱金属将电子转移给羰基，形成自由基负离子。在非质子溶剂中，自由基负离子会偶联形成双负离子；而在质子溶剂中，自由基负离子会接受质子，并且进一步接受碱金属的电子，发生还原。采用金属作为试剂比较简单方便，但也存在一定的缺点：

表3 Wentworth等人测定的芳香化合物气相中电子亲和势

英文名称	中文名称	电子亲和势(eV)
Naphthalene	萘	0.152 ± 0.016
Triphenylene	三亚苯	0.284 ± 0.020
Phenanthrene	菲	0.308 ± 0.024
Chrysene	二苯并萘	0.419 ± 0.036
Benzo[e]pyrene	苯并[e]芘	0.486 ± 0.155
Picene	芘	0.490 ± 0.110
Benzo[c]phenanthrene	苯并[c]菲	0.542 ± 0.040
Anthracene	蒽	0.552 ± 0.061
Pyrene	芘	0.579 ± 0.064
Dibenz[a,h]anthracene	二苯[a,h]蒽	0.676 ± 0.122
Dibenz[a,j]anthracene	二苯并[a,j]蒽	0.686 ± 0.155
Benzo[a]anthracene	苯并[a]蒽	0.696 ± 0.045
Benzo[a]pyrene	苯并[a]芘	0.829 ± 0.121
Azulene	萹	0.587 ± 0.065

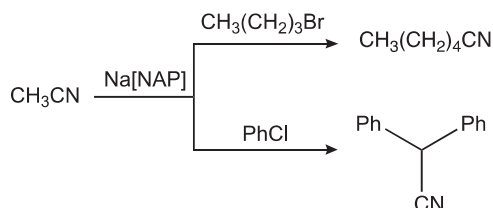


图11 Scott和Walker制备己腈和二苯基乙腈反应式

- 1) 金属往往在使用前需要预处理，如果处理效果不好，可能会显著影响反应的进行。
- 2) 纯金属往往是固体，导致非均相反应的发生，反应速率会降低，在缺少搅拌的情况下会引起局部浓度过高，导致副反应的发生。
- 3) 纯金属的电位是固定的，无法根据底物的实际情况来调整合适的还原电位。

若使用芳香碱金属试剂来替代传统的金属试剂，其优点在于可以通过滴加的方式来控制还原剂与底物的比例，调整反应的速度；溶液中的反应速率显著大于非均相反应；有大量的芳香化合物分子，可以选择性调整还原剂的电位，做到精准调控反应<sup>[35]</sup>。如图12所示，Holy等人利用萘钠作为还原试剂<sup>[36]</sup>，实现了苯甲醛分子的双分子还原偶联与单分子还原反应。

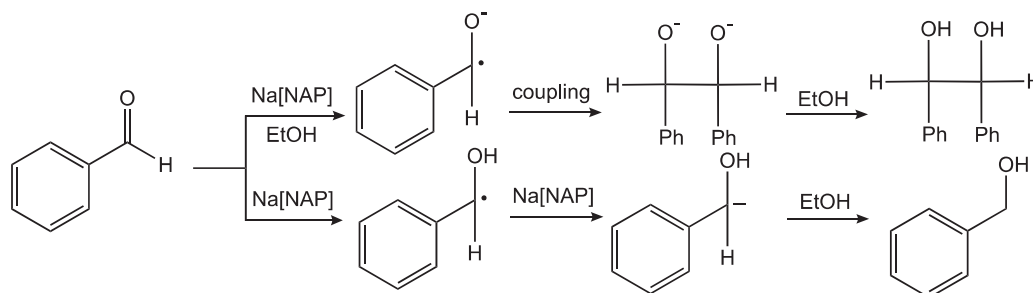


图12 苯甲醛分子双分子还原偶联与单分子还原反应

### 4.3 在 高分子化合物合成与表面处理中的应用

1956年, Szwarc在 高分子合成中首次提出了“活性聚合”的概念<sup>[37]</sup>。活性聚合是指在适当的合成条件下, 无链终止与链转移反应, 活性中心浓度保持恒定的时间比完成反应所需时间长数倍的聚合反应, 其典型代表为阴离子聚合。Szwarc采用萘钠作为苯乙烯阴离子聚合的引发剂, 钠和萘溶于四氢呋喃中, 钠将外层电子转移给萘, 形成萘钠自由基-阴离子, 呈绿色。溶剂四氢呋喃中氧原子上的未共用电子对与钠离子形成络合阳离子, 使萘钠结合疏松, 更有利于萘自由基-阴离子的引发。

目前, 萘钠、萘锂等芳香碱金属试剂仍然在 高分子化合物的合成中占据重要地位。萘钠、萘锂通常可以产生双阴离子活性端, 如图13, 具体机理是芳香碱金属试剂将电子转移给单体烯烃, 形成自由基负离子, 两个烯烃的自由基负离子发生偶联, 形成双阴离子, 从而进一步进行增长碳链的阴离子聚合反应<sup>[38]</sup>。

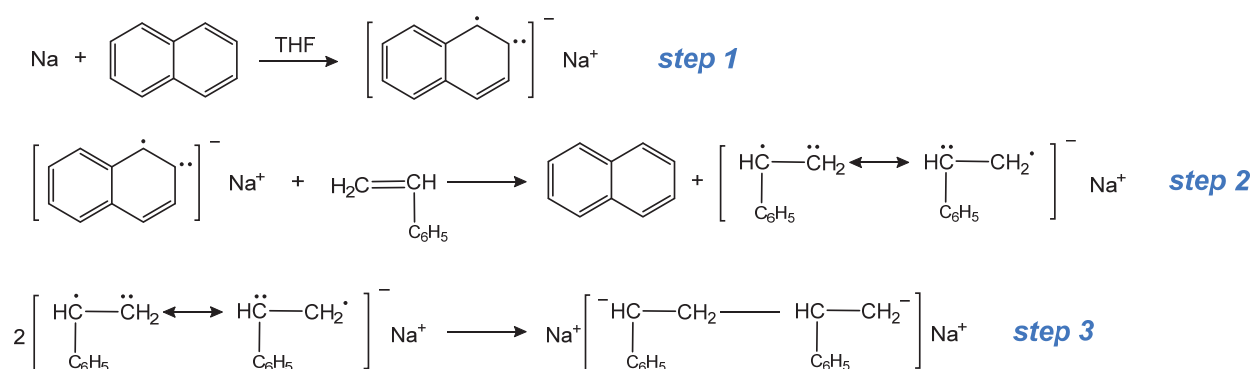


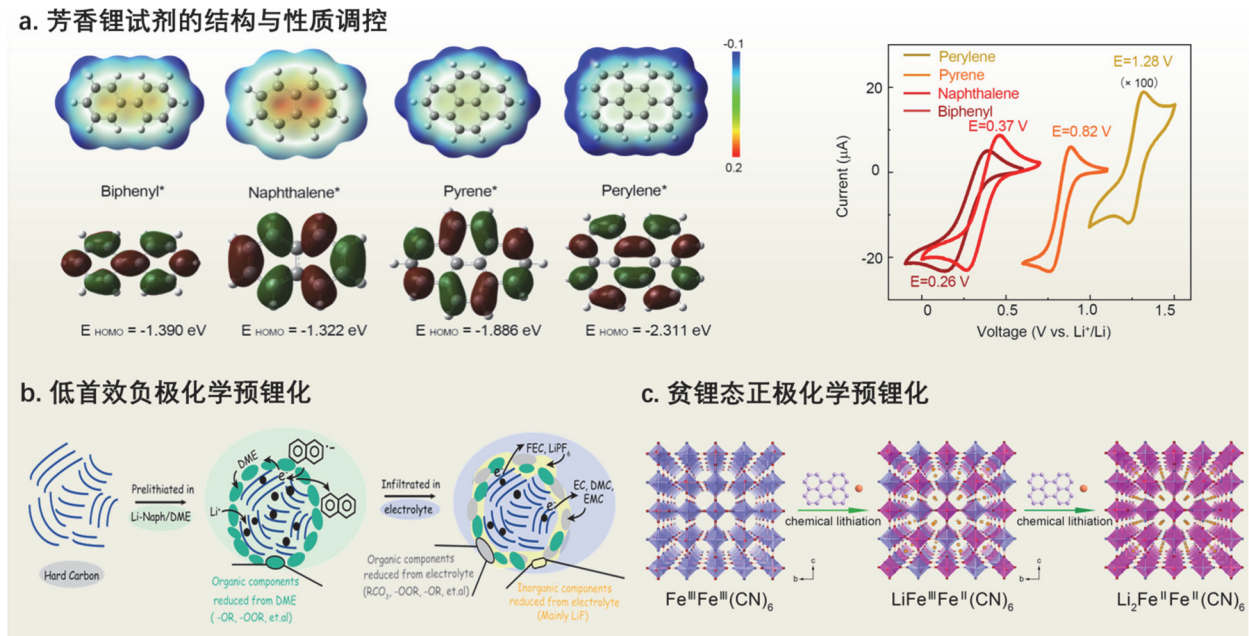
图13 苯乙烯阴离子聚合反应

芳香碱金属试剂除了在活性聚合中占有一席之地外, 在塑料表面处理中也占据重要地位。含氟树脂是生活中常见的高分子材料, 具有耐热、耐寒性能优良的特点, 其中聚四氟乙烯被成为“塑料王”, 这种材料具有耐酸耐碱, 耐各种有机溶剂的特点。这些优点也造成了它粘接困难, 由于分子链外是氟原子, 导致其表面惰性, 用粘合剂粘接得不到良好的粘接效果。所以在粘接前, 需要提前使用萘钠处理液对其进行表面改性<sup>[39]</sup>, 主要机理是萘钠将电子转移给高分子链, 材料部分脱去氟原子形成双键, 部分形成负离子后与质子结合, 从而达到表面改性的效果。经过萘钠处理后, 有效改善了含氟塑料的粘接问题。

### 4.4 在 电极材料预锂化中的应用

便携式电子设备和电动汽车的快速发展对锂离子电池的能量密度提出了更高要求。预锂化是提高锂电池能量密度的有效途径之一。然而, 由于缺乏合适的预锂化试剂, 预锂化技术的应用一直受限。

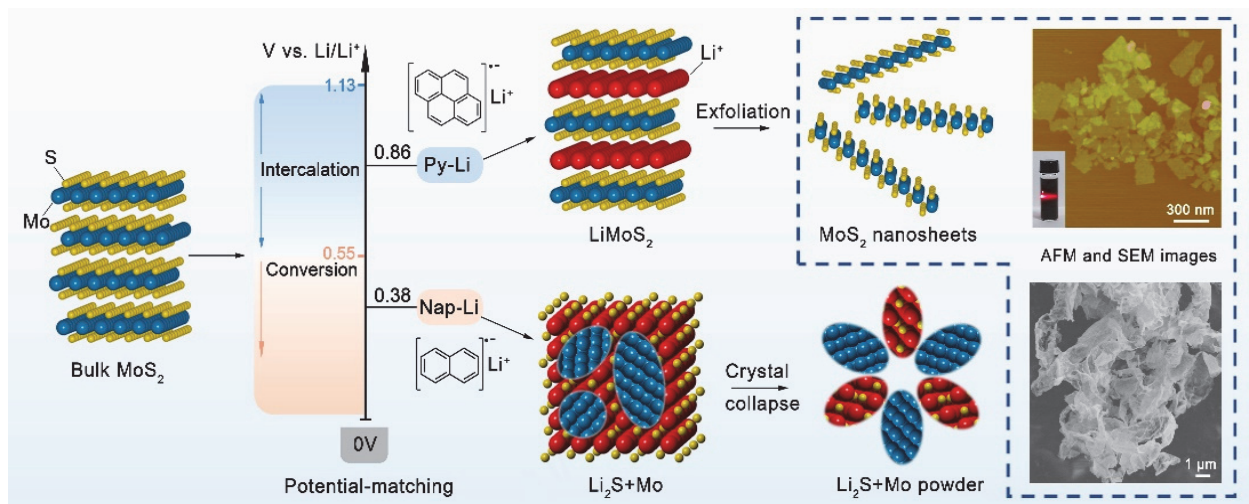
近年来, 笔者课题组从开发还原活性高、反应温和、环境稳定的锂化试剂入手, 制备了一系列芳香锂试剂(图14a)<sup>[40-46]</sup>, 考察了芳香母核大小、官能团修饰及溶剂种类对试剂还原性的影响规律, 进而为不同正负极材料设计适配的锂化试剂。针对硬碳、石墨、硅等低首效负极, 使用强还原性的萘锂或联苯锂试剂, 将其初始库伦效率显著提升至接近100% (图14b)。锂化后的负极材料同时具有了“高电负性”的表面, 可以进一步实施多种多样的表面修饰, 从而提高负极材料的容量利用率和循环性能。另外, 针对贫锂态嵌入正极, 如 $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ , 选用弱还原性的茈锂试剂(图14c), 在保证活性 $\text{Li}^+$ 有效嵌入的同时, 避免锂化试剂对普鲁士蓝结构框架的破坏, 从而首次制备了富锂态的 $\text{Li}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 材料。这些工作提供了一种高效易行的化学锂化技术, 即可以提高负极材料的初始库伦效率, 又可以将初始不含锂的正极转变为富锂态, 从而拓展高容量正负极材料的选材范围和发展新体系的空间。


 图14 (a) 芳香锂试剂的结构与性质调控; (b, c) 低首效负极和贫锂态正极化学预锂化原理图<sup>[40-46]</sup>

#### 4.5 基于化学锂化插层法辅助剥离高质量二维材料

作为二维材料中的典型代表,  $\text{MoS}_2$  纳米片克服了石墨烯零带隙的缺点, 在光电、催化及储能材料等领域获得广泛关注<sup>[47,48]</sup>。虽然薄层  $\text{MoS}_2$  纳米片的制备已被广泛研究, 但现有方法如, 机械剥离法、化学气相沉积法、超声液相剥离法等普遍存在效率低、安全性差、片径尺寸较小等缺点。

最近, 笔者课题组提出了一种基于“电势匹配性”原则的化学锂化插层法(如图15所示)<sup>[49]</sup>, 结合对  $\text{MoS}_2$  插层嵌锂/转换分解机制的分析, 筛选出了具有合适锂化电位的苊锂试剂, 在1小时内实现  $\text{MoS}_2$  的快速精准锂化插层。锂化后的  $\text{LiMoS}_2$  只需在水中超声分散, 即可成功剥离制备高质量的1T相  $\text{MoS}_2$  纳米片, 其平均尺寸约300 nm, 且单层产率高达80%。本工作为二硫化钼纳米片的高效制备提供了一个全新的路径, 并对其他二维材料(如  $\text{WS}_2$ 、 $\text{TaS}_2$ 、石墨烯等)插层剥离方法的设计具有着重要借鉴意义。


 图15 基于“电势匹配性”原则的化学锂化插层法实现  $\text{MoS}_2$  纳米片高效快速剥离<sup>[49]</sup>

## 5 结语

基于要“把最新研究成果引入教学内容”的教材改革要求,体现教学“知识-能力-素质有机融合”的理念,我们将芳香碱金属试剂的结构、性质及应用作了较为系统的介绍。通过调控芳香碱金属试剂的结构,改变环系大小、引入不同吸电子与推电子基团及使用不同碱金属,得到不同氧化还原电位的目标产物,进而实现在不同反应体系中都具有较好适用性的目的,未来有望进一步拓宽其在有机合成和电极材料化学补锂以及二维材料插层剥离等领域的应用范围。

总之,芳香碱金属试剂具有的特殊性质不管在理论研究还是新型功能材料潜在应用的开发方向都有重要作用。希望本文能有助于教师备课和学生自主拓展学习,特别是相关文献的系统学习,对提高学生对科学问题的理解力、思考力和判断力以及释放出创造能力都具有重要意义。

## 参 考 文 献

- [1] 黄宝磊, 孙昊, 李欣焯, 范雨亭, 陶涛. *大学化学*, **2021**, 36 (8), 2009060.
- [2] 施小宁. *大学化学*, **2008**, 23 (3), 68.
- [3] Armit, J. W.; Robinson, R. *Transactions* **1925**, 127, 1604.
- [4] 张春芳, 刘子扬, 赵紫琳, 凡绿洁, 张攢, 商艳丽, 霍树营, 马刚. *大学化学*, **2022**, 37 (12), 2205012.
- [5] Hückel, E. *Zeitschrift für Physik* **1931**, 70, 204.
- [6] Tsipis, A. C. *Coordin. Chem. Rev.* **2014**, 272, 1.
- [7] 余东海, 荣春英, 卢天, De Profit Frank, 刘述斌. *物理化学学报*, **2018**, 34 (6), 639.
- [8] 单春晖, 白若鹏, 蓝宇. *物理化学学报*, **2019**, 35 (9), 940.
- [9] Willstätter, R. *Science* **1933**, 78, 271.
- [10] Hückel, W.; Bretschneider, H. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1939**, 540, 157.
- [11] Yao, Y. X.; Chen, X.; Yan, C.; Zhang, X. Q.; Cai, W. L.; Huang, J. Q.; Zhang, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 60, 4090.
- [12] Slaters, R. V.; Szwarc, M. *J. Phys. Chem.* **2002**, 69, 4124.
- [13] Walczak, M.; Stucky, G. D. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 97, 313.
- [14] Bock, H.; Arad, C.; Näther, C.; Havlas, Z. *Chem. Commun.* **1995**, 2393.
- [15] Scott, T. A.; Ooro, B. A.; Collins, D. J.; Shatruck, M.; Yakovenko, A.; Dunbar, K. R.; Zhou, H. C. *Chem. Commun.* **2009**, 65.
- [16] Pennachio, M.; Zhou, Z.; Wei, Z.; Tsybizova, A.; Gershoni-Poranne, R.; Petrukhina, M. A. *Organometallics*. **2023**, 42, 2492.
- [17] Lipkin, D.; Paul, D. E.; Townsend, J.; Weissman, S. I. *Science* **1953**, 117, 534.
- [18] Beckett, A.; Porter, G. *Transactions of the Faraday Society* **1963**, 59, 2038.
- [19] Paul, D. E.; Lipkin, D.; Weissman, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 78, 116.
- [20] Bronsted, J. N. *J. Phys. Chem.* **1926**, 30, 777.
- [21] Scott, N. D.; Walker, J. F.; Hansley, V. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 58, 2442.
- [22] Fantin, M.; Lorandi, F.; Gennaro, A.; Isse, A. A.; Matyjaszewski, K. *Synthesis* **2017**, 49, 3311.
- [23] Darcy, J. W.; Koronkiewicz, B.; Parada, G. A.; Mayer, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 2391.
- [24] Mai, D. N.; Baxter, R. D. *Top. Catal.* **2017**, 60, 580.
- [25] Brooks, D. W.; Meyers, E. A.; Sicilio, F.; Nearing, J. C. *J. Chem. Educ.* **1973**, 50, 487.
- [26] Houle, F. A.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3290.
- [27] Hassan, S. Z.; Tauch, J.; Kas, M.; Nötzold, M.; Carrera, H. L.; Endres, E. S.; Wester, R.; Weidemüller, M. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 818.
- [28] Verma, P.; Truhlar, D. G. *Trends in Chemistry* **2020**, 2, 302.
- [29] Wentworth, W. E.; Chen, E.; Lovelock, J. E. *J. Phys. Chem.* **2002**, 70, 445.
- [30] Heathcock, C. H. *Science* **1981**, 214, 395.
- [31] Claisen, L.; Ponder, A. C. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1884**, 223, 137.

- [32] Perkin, W. H. *J. Chem. Soc.* **1868**, 21, 181.
- [33] Scott, N. D.; Walker, J. F. Preparation of Organic Cyano Compounds. US. Pat. 2171869, 1939.
- [34] Mundy, B. P.; Bruss, D. R.; Kim, Y. S.; Larsen, R. D.; Warnet, R. J. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 3927.
- [35] Zhu, X. Z.; Mitsui, C.; Tsuji, H.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13596.
- [36] Holy, N. L. *Chem. Rev.* **1974**, 74, 243.
- [37] Szwarc, M. *Nature* **1956**, 178, 1168.
- [38] 潘祖仁. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 2011: 141–154.
- [39] Hontsu, S.; Nakamori, M.; Kato, N.; Tabata, H.; Ishii, J.; Matsumoto, T.; Kawai, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, 37, L1169.
- [40] Shen, Y. F.; Qian, J. F.; Yang, H. X.; Zhong, F. P.; Ai, X. P. *Small* **2020**, 16, 1907602.
- [41] Liu, M.; Zhang, J.; Guo, S.; Wang, B.; Shen, Y.; Ai, X.; Yang, H.; Qian, J. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2020**, 12, 17620.
- [42] Shen, Y. F.; Shen, X. H.; Yang, M.; Qian, J. F.; Cao, Y. L.; Yang, H. X.; Luo, Y.; Ai, X. P. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2101181.
- [43] Liu, M.; Yang, Z.; Shen, Y.; Guo, S.; Zhang, J.; Ai, X.; Yang, H.; Qian, J. *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9, 5639.
- [44] Wu, C.; Hu, J. M.; Ye, L.; Su, Z. P.; Fang, X. L.; Zhu, X. L.; Zhuang, L.; Ai, X. P.; Yang, H. X.; Qian, J. F. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, 9, 16384.
- [45] Wu, C.; Hu, J. M.; Chen, H. X.; Zhang, C. Y.; Xu, M. L.; Zhuang, L.; Ai, X. P.; Qian, J. F. *Energy Storage Mater.* **2023**, 60, 102803.
- [46] Wu, C.; Xu, M.; Zhang, C.; Ye, L.; Zhang, K.; Cong, H.; Zhuang, L.; Ai, X.; Yang, H.; Qian, J. *Energy Storage Mater.* **2023**, 55, 154.
- [47] Wang, Z. Y.; Mi, B. X. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, 51, 8229.
- [48] Qiu, K. Q.; Zou, W. W.; Fang, Z.; Wang, Y. X.; Bell, S.; Zhang, X.; Tian, Z. Q.; Xu, X. Q.; Ji, B. H.; Li, D. C.; et al. *ACS Nano* **2023**, 17, 4716.
- [49] Zhu, X. L.; Su, Z. P.; Wu, C.; Cong, H. J.; Ai, X. P.; Yang, H. X.; Qian, J. F. *Nano Lett.* **2022**, 22, 2956.