

有机化合物中单电子 σ 键研究进展

陈麒文, 王宝雷*

南开大学化学学院, 元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071

摘要: 共价键的概念最早由美国化学家Lewis提出, 其中 σ 键是共价键基本类型之一, 经典的 σ 键是由两个原子共用一对电子而形成。作为一种特殊的 σ 键——单电子 σ 键, 是由两个原子共用一个电子所形成, 早在1931年由美国化学家Pauling从理论上提出其存在的可能性。然而由于这种化学键的稳定性较差, 在此后较长的时间里都没有相关的有机化合物被合成出来。本文重点介绍近二十几年来陆续被发现的若干有机化合物(含有机金属化合物)中单电子 σ 键的形成和性质相关研究进展, 其中主要包括磷磷单电子 σ 键、硼硼单电子 σ 键、碳碳单电子 σ 键, 以及极性的硼/铝/镓和铜原子之间的单电子 σ 键。

关键词: 化学键; 单电子 σ 键; 有机化合物; 研究进展

中图分类号: G64; O6

Research Progress on One-Electron σ -Bond of Organic Compounds

Qiwen Chen, Baolei Wang *

State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

Abstract: The concept of covalent bonds was initially introduced by the American chemist Lewis, with the σ bond being one of its fundamental types. A classical σ bond is formed through the sharing of an electron pair between two atoms. A distinctive variant, the one-electron σ bond, involves two atoms sharing a single electron, a possibility first theorized by the American chemist Pauling in 1931. Due to its inherent instability, the synthesis of organic compounds featuring such bonds remained elusive for many years. This review highlights the advancements in the study of the formation and characteristics of one-electron σ bonds in various organic compounds, including organometallic compounds, over the past two decades. Key focus areas include phosphorus-phosphorus, boron-boron, and carbon-carbon one-electron σ bonds, as well as polar one-electron σ bonds between boron/aluminum/gallium and copper atoms.

Key Words: Chemical bond; One-electron σ -bond; Organic compound; Research progress

1916年, Lewis提出一个共价键是由两个原子间共享一对电子而成的概念。直到今天, 电子对依然是化学家关于化学成键的中心思想^[1]。 σ 键是一类非常重要的共价键, 我们一般所说的 σ 键是由两个原子共用一对电子形成的。而有一类 σ 键, 是由一个未配对的单电子形成的, 这种 σ 键被称为单电子 σ 键, 其最早由美国化学家Pauling于1931年从理论预测^[2]。单电子 σ 键在许多无机物结构中被发现, 例如最简单的分子氢气自由基阳离子 H_2^+ (存在于气相), 即是现如今用作解释化学成键的详细物理特性的关键模型之一。含单电子 σ 键的有机物相关研究也不断有报道, 本文重点介绍有机化合物中形成

收稿: 2024-12-30; 录用: 2025-04-17; 网络发表: 2025-07-29

*通讯作者, Email: nkwb1@nankai.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22077070)

单电子 σ 键的研究情况,同时将有机金属化合物(金属与有机化合物配体形成的配合物)中发现的此类化学键在此也一并讨论。单电子 σ 键由于其键的稳定性差,在液体溶液中和固态形式对含有单电子 σ 键的有机化合物进行合成与表征的实例仍然屈指可数。直至近二十几年,一些不同类型含有单电子 σ 键的有机化合物才陆续被合成并证实。鉴于这类化合物结构的特殊性,在本文中我们将简要介绍这方面的研究进展情况。

1 磷磷单电子 σ 键

1998年Schoeller和Bertrand等人发现以THF作溶剂、50 °C温度和氩气保护条件下,含二异丙氨基的diphosphirene(化合物1)与催化量的 BF_3 和三乙胺作用可瞬时产生自由基2,进而生成含四个磷原子的二聚体3(如图1所示)^[3],为一稳定的红色晶体(熔点140 °C)。通过X射线单晶衍射分析表明,化合物3的分子含有一个由四个磷原子形成的框架结构,两侧的含磷三元环近乎垂直,两个三元环之间的P•P键很长(“•”表示单电子 σ 键,下同),为2.634(3) Å (1 Å = 0.1 nm),但短于两个P的范德华半径之和(3.8 Å),通过*ab initio*计算表明该键是一个单电子键,这一重要发现发表在《科学》(*Science*)杂志上,为其他相关磷磷单电子 σ 键的研究提供了参考。

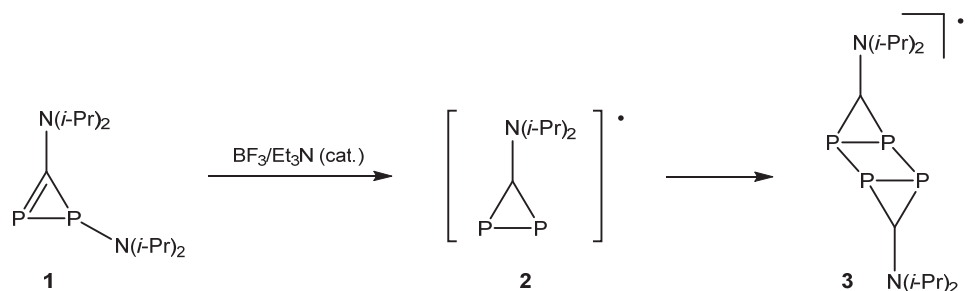


图1 含磷自由基2及其二聚体3的生成^[3]

随后, Geoffroy、Mathey和Le Floch等人在以萘钠/THF还原大环化合物4的过程中,用电子顺磁共振(EPR)和 ^{31}P NMR手段检测到了其自由基阴离子的产生($[4]^{\cdot-}$)^[4],为便于结晶,在反应介质中使用穴醚(2.2.2),获得了由一个双阴离子物种 $[4]^{2-}$ 和两个 $[\text{Na}(2.2.2)]^+$ 单元形成的盐6(经由中间体5形成),如图2所示。

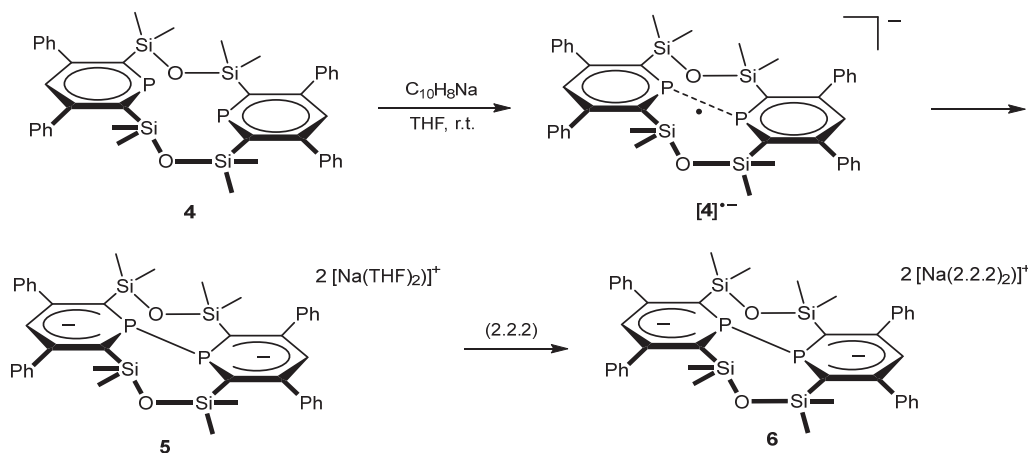


图2 含P•P单电子 σ 键的自由基阴离子 $[4]^{\cdot-}$ 及含P-P σ 键的双阴离子钠盐6的生成

作者获得了化合物**4**和**6**的单晶,通过X射线衍射解析出其分子结构,表明在化合物**4**中两个磷杂环处在大致平行的两个平面上,两个P原子间的距离很短,约3.256 Å。而在化合物**6**中,两杂环间形成了一个双电子的P—P键,具有较长的键长——2.305(2) Å(正常的P—P键长为2.1 Å)。由密度泛函理论(DFT)计算结果显示了与晶体结构中相应参数值的一致性,同时通过DFT计算表明中间体自由基阴离子[**4**]⁻中P•P距离为2.763 Å,明显小于两个磷原子范德华半径之和(3.8 Å),比正常的P—P键长更长,并略长于Bertrand等人报道的二聚体**3**两环间P•P单电子键的长度(2.635 Å)^[3],结合计算等实验结果说明在中间体[**4**]⁻中两磷原子间通过p轨道的σ重叠形成了一个单电子σ键,该键的形成被认为是通过两个磷原子彼此靠近,确保大环允许一个外电子被二者之间具有成键特点的单占分子轨道(SOMO轨道)所容纳^[4,5]。而通过进一步还原作用,在该轨道填充第二个电子则使P—P键长减小至接近正常的P—P双电子σ键长。

2 硼硼单电子σ键

2000年美国化学家Gabbai等人成功合成出含有硼硼单电子σ键的有机化合物^[6]。在18-冠-6存在下,将1,8-双(二苯基硼基)萘(化合物**7**)的THF溶液用等当量的金属钾处理,迅速生成具有顺磁性的深紫色溶液,其中含有如图3中所示的含硼硼单电子σ键的化合物(结构式**8**)。

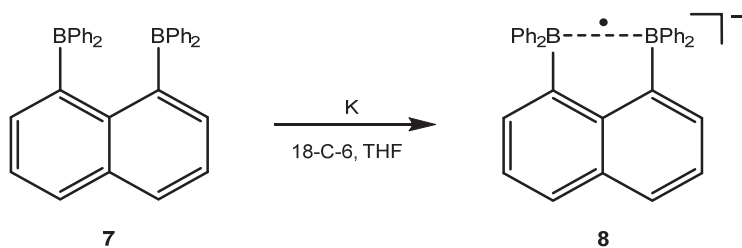


图3 含硼硼单电子σ键的化合物**8**的合成路径

通过EPR谱图证实化合物**8**中的硼硼单电子σ键是由两个硼原子的原有空的p_z轨道重叠而形成。由于在当时化合物**8**尚未能获得单晶,无法得到其X射线衍射数据,只能通过DFT计算获得一系列的键参数。该研究发现通过DFT计算得到的化合物**7**的数据与通过X射线衍射得到的实验数据比较接近,表明DFT计算的结果有相当的可信度。与化合物**7**相比,化合物**8**中的硼原子都采取略呈金字塔形的几何结构,硼碳键的键长略有增加(从1.569 Å(X-ray)/1.573 Å(DFT)增长到1.582 Å(DFT)),萘骨架和包含与每个硼原子相连的三个碳原子所在平面形成的二面角略有增加,而硼硼键的键长大幅减小(从3.002 Å(X-ray)/3.161 Å(DFT)减小到2.820 Å(DFT)),说明反应后硼原子之间存在成键相互作用,证明了硼硼单电子σ键的存在。值得一提的是该化合物(**8**)溶于THF的溶液在-25 °C可以保存几周,但在室温或暴露于空气很快分解,其单电子σ键的描述仅依赖于EPR谱。

2014年,德国化学家Wagner等人在Gabbai等人的研究基础上,将1,8-双(二苯基硼基)萘换成一种易于结晶的桥联的双(二有机硼基)的化合物,实现了首次对硼硼单电子σ键有机化合物的X射线衍射晶体学表征^[7]。如图4所示,他们在-78 °C低温下向化合物**9**的甲苯溶液中加入萘锂(LiNaph)的THF溶液,反应1 h后再升至室温得到黑色晶体状的含有硼硼单电子σ键的有机化合物**10**。

在化合物**10**中,硼硼单电子σ键的键长为2.265(4) Å,比化合物**9**中的两个硼原子之间的距离2.920(6) Å小,缩短了0.655 Å。2.265(4) Å这一键长值正处于化合物**9**中两硼原子未成键距离长度和双阴离子物种[R₂(H)B—B(H)R₂]²⁻中双电子B—B σ键长度(1.83(2) Å; R₂(H)B为取代硼茱)之间^[8],与计算所得B•••B距离十分吻合(2.262 Å)。同时,化合物**10**中的硼硼单电子σ键要比化合物**8**中的相应键长略短,这说明化合物**10**中的硼硼单电子σ键更为稳定,这是由于一方面化合物**10**中具有两个平面的9-硼茱片段,较化合物**8**中两个螺旋桨形的二苯基硼片段空间位阻小,从而有利于两个硼原子靠近;另

一方面, 2,2'-联苯二基的结构相较于1,8-萘二基有更大的构象灵活性(较小的位阻), 更有利于硼硼单电子 σ 键的形成。

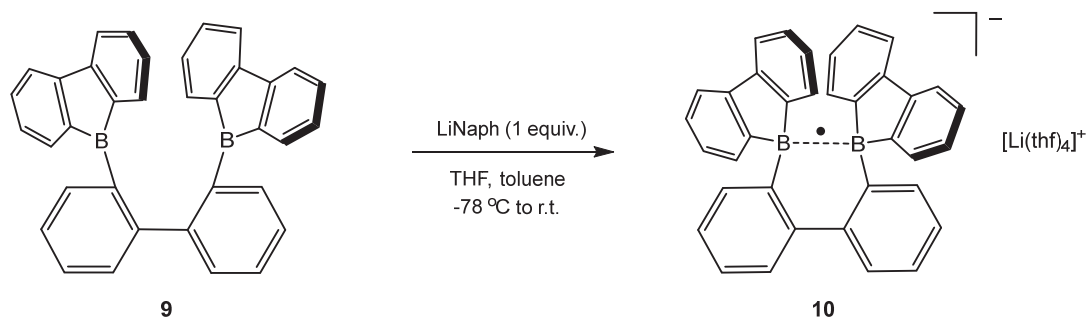


图4 含硼硼单电子 σ 键的化合物10的合成路径

随着一些零散的含有单电子 σ 键的有机化合物相继被发现和表征, 科学家们对于单电子 σ 键提出了一系列问题, 诸如, 这种单电子 σ 键的本质是什么? 它究竟是我们传统意义上所说的 σ 键还是应该被认为是一种弱相互作用? 又有哪些取代基的存在更有利于这种键的形成? 几何约束(如前文所提及的萘骨架和联苯结构)是否在单电子 σ 键的形成中起到了重要作用? 基于这些问题, 2016年西班牙化学家Yáñez等人基于硼硼单电子 σ 键和B-X-B桥键的对比, 构建了两种模型结构(图5), 尝试对以上问题进行解答^[9]。在这里我们主要对其硼硼单电子 σ 键方面的研究进行介绍。

类型1的化合物具有通式 $[B_2X_6]^-$ 的自由基阴离子结构, 其中X = H, Me, OMe, OH, F, Cl, CN, Ph。对于这一类型的化合物, 由于分子内不存在刚性结构的几何约束, 硼原子之间的相互作用是自然而然产生的。而类型2的化合物具有 $[X_2B-NA-BX_2]^-$ 的自由基阴离子结构, 其中X = H, Me, OMe, OH, F, Cl, CN, Ph。对于这一类型的化合物, 由于存在芳香骨架的刚性结构限制因素, 硼原子之间不得不保持一定的距离。

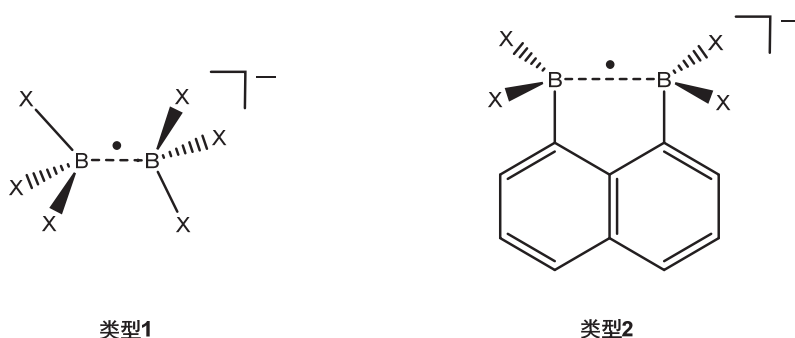


图5 两种硼硼单电子 σ 键化合物的类型

对于类型1的化合物, 通过分子中原子的量子理论(QTAIM)、电子局域函数(ELF)和非共价相互作用图(NCIPLLOT)等一系列手段, 对硼原子之间的电子密度大小分析(范围在0.032–0.069 a.u.), 可以证明硼硼单电子 σ 键的强度与取代基X有直接关系, 并按照CN < Me < H < OMe < Cl < OH < F的顺序依次增加, 这表明与硼原子直接相连的原子(F, Cl, O)的电负性越大, 硼硼单电子 σ 键越稳定。除取代基电负性对硼硼单电子 σ 键的稳定性有影响外, 空间位阻效应也有一定的影响。按照上述的结论, $[Ph_3B \cdot BPh_3]^-$ 的稳定性应该介于带有氰基(CN)和氢原子(H)的物种之间, 但是实验证明, 对于苯基(Ph)取代的硼硼单电子 σ 键化合物, 硼原子之间的电子密度非常小(0.002 a.u.), 说明该化合物中的硼硼单电子 σ 键非常弱, 这极大可能是由于Ph的体积过大, 使得硼原子无法充分靠近所导致的(此B•B长度为

4.352 Å)。

对于类型2的化合物,硼原子之间的电子密度大小(范围在0.039–0.064 a.u.)的变化与类型1的化合物大致相同,同样是CN取代时电子密度最小(0.039 a.u.), B•B键长2.349 Å,此单电子 σ 键最不稳定。氟原子(F)取代时电子密度最大(0.064 a.u.), B•B键长2.159 Å。但是对于X = H, OMe, Ph取代的硼硼单电子 σ 键化合物存在例外:在H取代时几乎无法检测到硼硼单电子 σ 键的存在,因为在该化合物中,更易形成两个三中心两电子的氢桥键;在甲氧基(OMe)取代时,同样无法检测到硼硼单电子 σ 键的存在,在该化合物中,两个硼原子之间的区域存在着一个不对称B–O–B桥键,出乎意料的是,包含两个B–O–B桥键模式的化合物反而没有只含有一个不对称B–O–B桥键稳定;在Ph取代时,虽然B•B距离为2.349 Å,但由于空间位阻效应,硼原子之间的电子密度($\rho = 0.018$ a.u.)非常微弱,几乎可以忽略不计,即硼原子之间既不存在硼硼单电子 σ 键也不存在桥联结构,这种极弱的相互作用可以视为仅仅是一种范德华相互作用力(与类型1相应化合物情况类似)。

3 极性单电子 σ 键

2013年,美国化学家Peters成功制备、分离并表征了含有在异核间形成的极性单电子 σ 键——铜硼单电子 σ 键的化合物^[10]。如图6所示,使用THF作溶剂,用钠汞齐还原三(2-(二异丙基膦基)苯基)硼烷(TPB, 化合物11)和CuBr的混合物,得到墨紫色悬浊液,并从中以50%产率分离出黑色的晶体,这个黑色晶体就是(TPB)Cu(化合物12)。

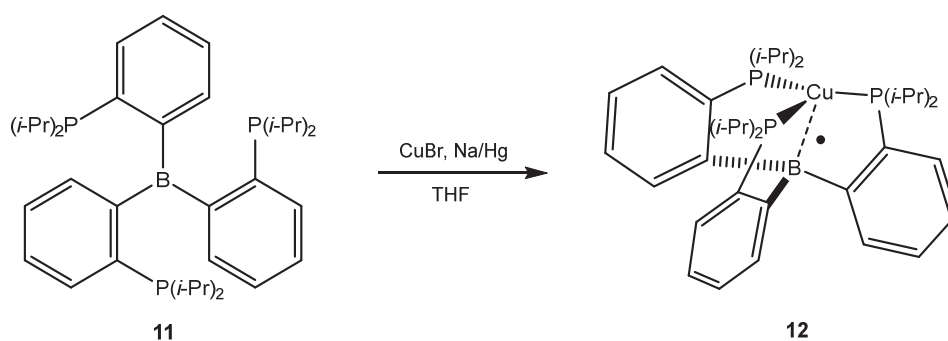


图6 (TPB)Cu(化合物12)的合成路径

作者通过XRD晶体结构测试,结合EPR谱和DFT计算等手段研究发现(TPB)Cu中的铜硼单电子 σ 键的键长(2.289 Å)介于[(TPB)Cu]⁺中铜原子与硼原子之间不存在键合的距离(2.495 Å)和[(TPB)Cu]⁻中铜硼双电子 σ 键的键长(2.198 Å)之间,证实了铜硼之间单电子 σ 键的存在,并表明作为极性单电子 σ 键,单电子主要分布在硼原子上,而铜原子的3d轨道的参与程度较低,从而提出(TPB)Cu应具有R₃B⁻Cu⁺模式的离子共振结构。此外,从[(TPB)Cu]⁺到(TPB)Cu再到[(TPB)Cu]⁻的还原过程,随着铜原子和硼原子之间的键合程度不断提高,硼原子中心的金字塔形结构愈发显著。后来,在2017年Yáñez等人研究(TPB)Cu的合成反应中,通过多种计算化学方法分析表明硼原子起着路易斯碱的作用^[11]。

2022年,美国化学家Lu等人模仿(TPB)Cu的结构,使用类似于TPB的螯合配体,制备出如图7所示的含有铜铝或铜镓极性单电子 σ 键的化合物13,其结构可简单表示为[CuML]⁺(M = Al, Ga; L = [N((o-C₆H₄)NCH₂PⁱPr₂)₃]³⁻),并通过X射线衍射、循环伏安法、EPR和DFT计算对得到的产物进行研究^[12]。

合成这类化合物可通过两种途径进行,方法一是将化合物ML直接与[Cu(COD)₂]BAR₄^F(BAR₄^F = tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate)在氟苯中进行反应,脱去COD分别得到黄色或橙色粉末状的含有铝/镓铜单电子 σ 键的化合物[CuML]BAR₄^F(13a, 13b)(图8)。

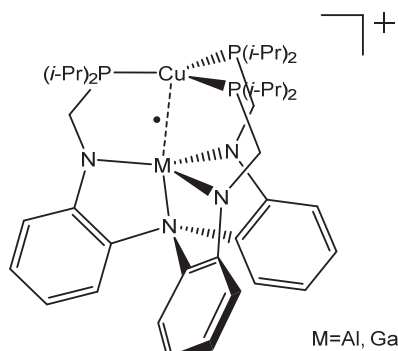
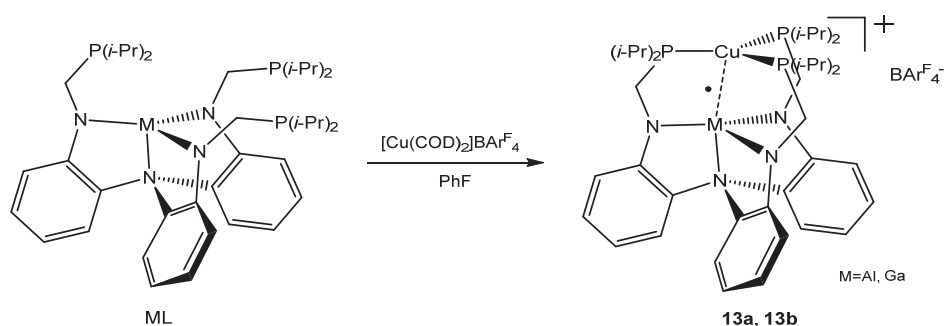

 图7 [CuML]⁺的结构


图8 含M•Cu单电子σ键化合物(13a, 13b)的合成路径一

方法二是将化合物ML先在溶剂THF中依次与CuBr和KC₈反应，得到含有铝/镓铜双电子σ键(M—Cu)的化合物，随后再经Ag₂[B₁₂Cl₁₂]氧化得到黄色或橙色晶体状含有铝/镓铜单电子σ键(M•Cu)的化合物[CuML]₂[B₁₂Cl₁₂] (14a, 14b) (图9)。

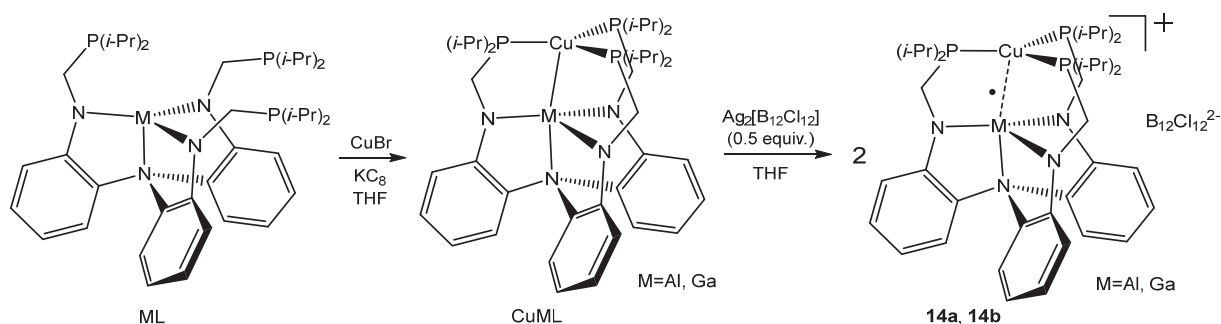


图9 含M•Cu单电子σ键化合物(14a, 14b)的合成路径二

方法一和方法二得到的含有M•Cu单电子σ键化合物中的自由基阳离子部分是一样的，只是与它们结合成盐的阴离子有所不同。通过循环伏安法测试发现方法一制备的化合物的氧化还原过程是一个单电子的过程。但由于该法制备的化合物不易结晶，因此采用方法二将阴离子换成[B₁₂Cl₁₂]²⁻成功制得两个易结晶的含有M•Cu单电子σ键的化合物，并对其单晶进行X射线衍射分析。结果表明，化合物14a结构中Cu•Al单电子σ键的键长为2.6239(8) Å，化合物14b结构中Cu•Ga单电子σ键的键长为2.5737(5) Å。EPR谱表明大部分未配对电子自旋信号来自两原子的键合轴上，证实了M•Cu单电子σ键的存在。DFT计算进一步支持了实验数据的可靠性，计算结果也与X射线衍射的结果高度吻合。

4 碳碳单电子 σ 键

对于含碳碳单电子 σ 键物种，尽管其被认为可能作为一些有机反应(如: Cope重排反应)的中间体而存在，但由于相较于经典的碳碳双电子 σ 键，由单电子形成的 σ 键强度要弱的多，在很长一段时间内，并没有实验证据(例如X射线单晶结构)直接支持碳碳单电子 σ 键的存在，其研究主要体现在理论上。

2024年9月，《自然》(*Nature*)杂志报道了日本北海道大学的Ishigaki和Shimajiri等人首次分离出含有碳碳单电子 σ 键的有机化合物，并通过X射线衍射、拉曼光谱以及DFT计算证实了其结构中碳碳单电子 σ 键的存在^[13]。

化合物**15**含有两个螺二苯并环庚三烯(DBCHT)单元，它具有一个极长的 $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ 单键，其键长在400 K为1.806(2) Å。用1.5当量的碘对化合物**15**进行一电子氧化，得到含有碳碳单电子 σ 键的深棕色的固体化合物**16**(图10)。该化合物在室温条件下可以保存至少2周而不分解，显示出一定的稳定性。

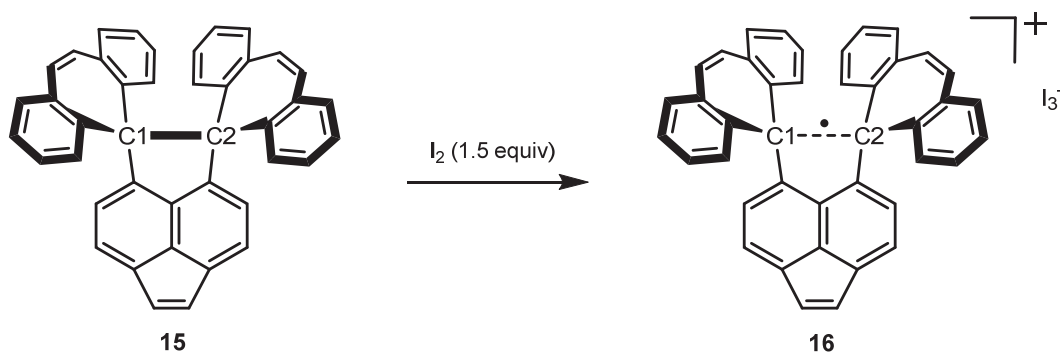


图10 含碳碳单电子 σ 键的化合物**16**的合成路径

作者对获得的化合物**16**的单晶进行X射线衍射分析，发现该化合物并非是一个对称的结构，即包含C1的DBCHT单元中的七元环呈现出一种弯曲的结构，其凹面朝向另一个DBCHT单元，而包含C2的DBCHT单元呈现出近乎平面的结构。同时，C1、C2与萘环芳香平面不共平面，其间存在着一定的扭转角，对于化合物**15**，这个扭转角的大小是1.8500(9)°，在化合物**16**中则是2.190(19)°，这说明化合物**15**和**16**具有类似的结构，化合物**16**中C1和C2之间同样存在着一种具有共价键性质的化学键。实验证明，化合物**16**中C1和C2之间的共价键的键长(2.921(3) Å)相较于化合物**15**(1.7951(19) Å)中的数值更大，说明生成的碳碳单电子 σ 键比一般的碳碳双电子 σ 键要弱得多。此外，C1和C2原子周围的三个键角之和分别为359.3°和359.6°，表明尽管该化合物在整体上呈现出一种非对称的结构特点，但两个碳原子的杂化方式均为 sp^2 杂化。

对化合物**16**的单晶进一步进行拉曼光谱研究，结果表明其对称的C1•C2伸缩振动的拉曼位移为379 cm^{-1} ，要远远小于化合物**15**中C1—C2伸缩振动的拉曼位移589 cm^{-1} ，但高于在一些含有超过2.0 Å的碳碳键合相互作用的分子中观察到的位移，从而说明C1和C2之间存在着一个弱的共价键，而不是两个DBCHT单元之间简单的 $\pi-\pi$ 堆积作用，因为通过 $\pi-\pi$ 堆积作用形成的二聚体之间并不存在拉曼位移。此外，还通过DFT计算估算出化合物**16**中单电子 σ 键C1•C2的力常数约为56.8 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，这要比估算出来的化合物**15**中拉长的双电子 σ 键C1—C2的力常数113.7 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 或乙烷中碳碳 σ 键的力常数445.9 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 都要小得多，从而表明该碳碳单电子 σ 键是一种较弱的共价键。

5 结语

自1931年Pauling从理论上预测单电子 σ 键存在的可能性以来，直至近二十几年来才有一些稳定

性相对较好的含单电子 σ 键有机化合物陆续被人们合成并得到结构表征。从目前发现的绝大多数的单电子 σ 键有机化合物来看都是基于具有一定刚性环状结构的原料来进行制备,这是因为单电子 σ 键本身很不稳定,刚性结构可以提供一种空间几何约束,使得形成单电子 σ 键的两个原子之间不得不保持一定的距离。当然,单电子 σ 键的发现也离不开现代仪器分析手段的发展,电子顺磁共振(EPR)可以直接证实单电子 σ 键的存在,X射线衍射可以对能得到单晶的单电子 σ 键化合物的一系列键参数进行表征。与此同时,计算化学也发挥着十分重要的作用,人们可以通过密度泛函理论(DFT)等方法对一些难以结晶的单电子 σ 键化合物进行理论计算预测其理论键参数,甚至可以对尚未制得的一些单电子 σ 键化合物进行预测(如有机铍化合物铍铍单电子 σ 键^[14])。即使到目前为止,人们对于单电子 σ 键的认识还在探索阶段,尚未形成系统的理论并将其应用于实际的合成之中,但我们相信随着技术的不断进步,更多含单电子 σ 键化合物的发现及其发展应用将会为化学相关领域带来更大惊喜。

参 考 文 献

- [1] Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 762.
- [2] Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 3225.
- [3] Canac, Y.; Bourissou, D.; Baccaredo, A.; Gornitzka, H.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Science* **1998**, 279, 2080.
- [4] Cataldo, L.; Choua, S.; Berclaz, T.; Geoffroy, M.; Mézailles, N.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6654.
- [5] Choua, S.; Dutan, C.; Cataldo, L.; Berclaz, T.; Geoffroy, M.; Mézailles, N.; Moores, A.; Ricard, L.; Le Floch, P. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4080.
- [6] Hoefelmeyer, J. D.; Gabbai, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9054.
- [7] Hübner, A.; Diehl, A. M.; Diefenbach, M.; Endeward, B.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Holthausen, M. C.; Wagner, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4832.
- [8] Grigsby, W. J.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7981.
- [9] Kusevska, E.; Montero-Campillo, M. M.; Mó, O.; Yáñez, M. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 13697.
- [10] Moret, M.-E.; Zhang, L.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 3792.
- [11] Kusevska, E.; Montero-Campillo, M. M.; Mó, O.; Yáñez, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 6788.
- [12] Graziano, B. J.; Scott, T. R.; Vollmer, M. V.; Dorantes, M. J.; Young, V. G. Jr.; Bill, E.; Gagliardi, L.; Lu, C. C. *Chem. Sci.* **2022**, 13, 6525.
- [13] Shimajiri, T.; Kawaguchi, S.; Suzuki, T.; Ishigaki, Y. *Nature* **2024**, 634, 347.
- [14] Brea, O.; Mó, O.; Yáñez, M.; Alkorta, I.; Elguero, J. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 9656.