

双阳离子卡宾

冯智铭, 吴莉莉, 王成明*

暨南大学化学系, 广州 511443

摘要: 碳是一种重要的非金属元素, 也是地球上一切生命的基础, 其化学结构一般符合“八隅规则”。然而, 随着科学的发展, 人们逐渐发现了多种特殊价电子结构的碳物种, 例如: 七价层电子的碳自由基和六价层电子的碳正离子与卡宾, 它们的发现极大地推动了有机合成、药物化学及天然产物化学的发展。长久以来, 少于六价层电子的碳物种因稳定性差而难以合成与表征。近期, 这一科学难题在Bertrand等人的不懈努力下终于实现了突破。本文主要介绍了具有四价层电子双阳离子卡宾的合成、表征及反应活性, 意在帮助学生了解最新的化学前沿知识, 开拓思维, 提高自主学习能力, 并进一步激发他们学习化学的兴趣。

关键词: 碳元素; 八隅规则; 双阳离子卡宾; 价电子

中图分类号: G64; O6

Doubly Oxidized Carbene

Zhiming Feng, Lili Wu, Chengming Wang *

Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 511443, China.

Abstract: Carbon is a crucial non-metallic element and serves as the foundation for all life on earth. Its chemical structure is typically governed by the “octet rule”. However, advancements in science have led to the discovery of various carbon species with unique valence electron configurations, such as radicals with seven valence electrons, carbocations, and carbenes with six valence electrons. These discoveries have significantly propelled the fields of organic synthesis, medicinal chemistry, and natural product chemistry. Conversely, carbon species with fewer than six valence electrons have been challenging to synthesize and characterize due to their inherent instability and the lack of suitable techniques. Recently, a breakthrough in this scientific challenge has been achieved through the diligent efforts of Bertrand and colleagues. This article primarily focuses on the synthesis, characterization, and reactivity of doubly oxidized carbenes with four valence electrons. It aims to provide students with insights into cutting-edge chemical research, stimulate their thinking, enhance their independent learning capabilities, and further ignite their interest in the study of chemistry.

Key Words: Carbon; Octet rule; Doubly oxidized carbene; Valence electron

碳元素被誉为“生命的基石”, 在元素周期表中属于第IV主族, 是基础化学的研究重点, 从生命起源到现代科学技术的发展, 碳元素充当了不可或缺的角色。碳的化学结构大多遵循着“八隅规则”, 即组成离子或分子的原子最外电子层拥有八个电子^[1], 但也存在着某些特殊的情况。例如, 存在含七个价层电子的三苯基甲基自由基($\text{Ph}_3\text{C}\cdot$)^[2]和六个价层电子的碳正离子(Ph_3C^+)^[3], 以及六个价层电子的卡宾($\text{R}_2\text{C:}$)——这种高度活泼的中间体自发现一个多世纪后才得以分离表征^[4]。现在, 卡宾

收稿: 2024-11-01; 录用: 2025-01-21; 网络发表: 2025-03-25

*通讯作者, Email: cmwang2019@jnu.edu.cn

基金资助: 中央高校基本科研业务费(21620318, 2019QNGG22); 广东省基础与应用基础研究基金(2025A1515012467)

在化学、材料及医学等领域有着广泛应用^[5]。对于少于六个价层电子的碳物种，其活性更高，因而分离表征难度更大。经过科学家的不懈努力，现在，该领域已取得了部分实质性的进展。在本文中我们将结合Bertrand等人近期发表的论文^[6]，着重介绍四价层电子碳物种的发现、分离、表征及反应情况。

1 四价层电子双阳离子卡宾的合成及表征

卡宾是一类具有六个价层电子特殊的碳物种，许多人尝试着在卡宾结构的基础上继续去除一到两个非键电子，进而得到少于六价层电子的卡宾自由基阳离子或双阳离子卡宾。早在20世纪，就有科学家利用苯环对自由基的共轭作用，以二芳基重氮甲烷为原料，通过单电子氧化释放一分子氮气生成卡宾自由基阳离子，并对产物使用光谱手段进行了表征(图1a)^[7]。但由于卡宾自由基阳离子极其不稳定，这样的阳离子在生成后迅速消失。鉴于此，数个研究团队尝试从氮杂环卡宾(英文全称：*N*-heterocyclic carbene, 缩写：NHC)和环状(烷基)(氨基)卡宾(英文全称：cyclic (alkyl) (amino) carbenes, 缩写：CAAC)入手，对其进行二次氧化；不幸地是，这些实验无一例外都因卡宾自由基阳离子迅速发生攫氢反应而失败(图1b)^[8-10]。最近，Bertrand团队采用新的策略，成功合成出有四个价层电子的双阳离子卡宾，并获得了其晶体结构^[6]。

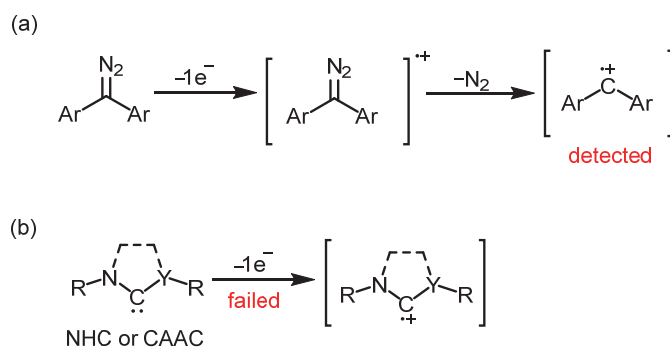


图1 少于六价层电子碳物种的合成尝试

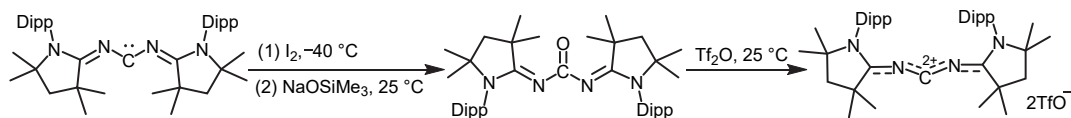
在此前的研究工作中，该团队已证明：含两个*N*-杂环亚胺(英文全称：*N*-heterocyclic imine, 缩写：NHI)强给电子基团的非环卡宾具有强亲核性^[11]，它的富电性及无环骨架使双阳离子卡宾的合成成为可能。为了避免生成活泼的卡宾自由基阳离子，他们采取了“两步法”合成策略：先将卡宾与氧化剂反应，随后在去除氧化剂的同时移除双电子。按照该策略，它们以I₂作为双电子氧化剂，使用双(亚氨基)卡宾进行反应，随后用NaOSiMe₃处理得到双(亚胺基)羰基化合物，最后用三氟甲磺酸酐攫取O²⁻，成功分离到了双阳离子卡宾目标产物(图2)。

上述化合物结构经X射线单晶衍射确定(图3)，从中可以看出：整个结构呈锯齿状，顶端环状(烷基)(氨基)卡宾为顺式弯曲型，中心碳原子C1与N1和N1'的平均距离为1.197(3) Å (1 Å = 0.1 nm)，位于C_{sp}=N双键范围内，而末端C2、C2'分别与N1、N1'的距离为1.349(3) Å，介于C_{sp}²-N单键与双键之间，这表明氮上孤对电子不仅参与C1的π键形成，还参与C2、C2'反馈π键的构建，这与[4]联烯构型相似^[12]，两者属于等电子体，因而具有一定的稳定性。外围的两个三氟甲磺酸阴离子指向C1，相距3.202(3) Å，这表明NHI取代基的立体构型阻碍着三氟甲磺酸阴离子向C1靠近，显示出C1的强亲电性。

2 四价层电子双阳离子卡宾参与的反应

Bertrand等人所合成的卡宾双阳离子化合物1结构中C1是主要的亲电位点，其与4-二甲基氨基吡

啉(英文全称: 4-dimethylaminopyridine, 缩写: DMAP)或吡啶反应时, 得到Lewis碱稳定的卡宾双阳离子化合物**2** (图4)。出乎意料的是, 氰基能从1-金刚烷异腈转移至化合物**1**中, 生成(氰基)碳阳离子**4**: 该反应可能先形成了异氰配位的双阳离子卡宾中间体**3**, 后转化为碳阳离子化合物**4**, 进一步体现出中心C1的强亲电性。



Mechanism:

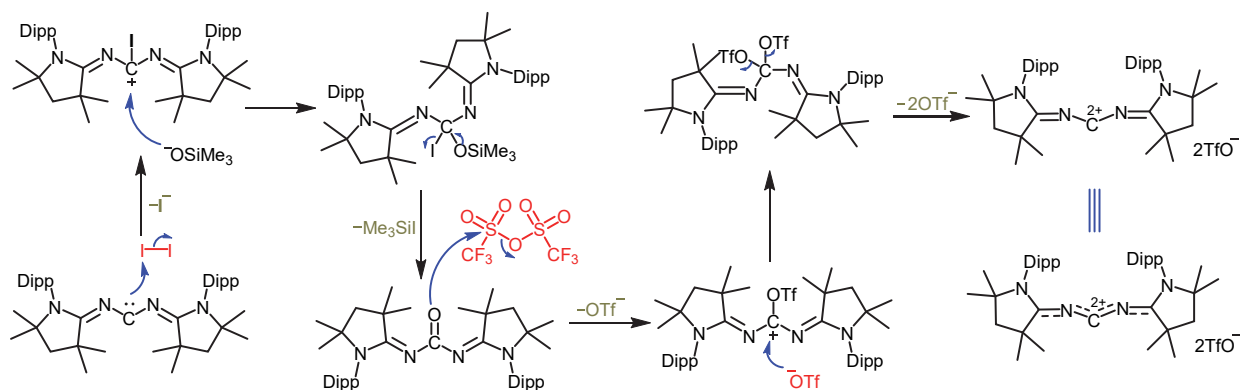


图2 卡宾双阳离子的合成路线及机理

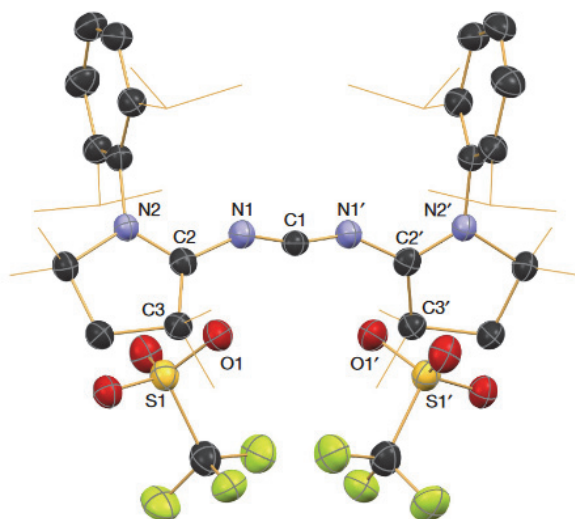


图3 卡宾双阳离子的晶体结构

Copyright: *Nature* **2023**, *623*, 66.

此外, 卡宾双阳离子**1**对各种阴离子也具有一定的攫取能力。如: Bertrand等人发现该分子可以攫取乙二醇二甲醚中的甲氧基阴离子和三甲基氯硅烷中的氯离子, 生成卡宾阳离子**5-6**, 体现出强亲氧性和亲卤性。当依次使用 H^- ($\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NEt}_3$)及 C_6F_5^- ($\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$)处理双阳离子卡宾**1**时, 可成功合成出双亲核试剂进攻的中性化合物**7**; 而使用 NaOSiMe_3 作为 O^{2-} 的转移试剂时, 得到双(亚胺基)羰基化合物**8**, 这也证实了中心C1存在两个空轨道, 并且具有双重亲电性(图5)。

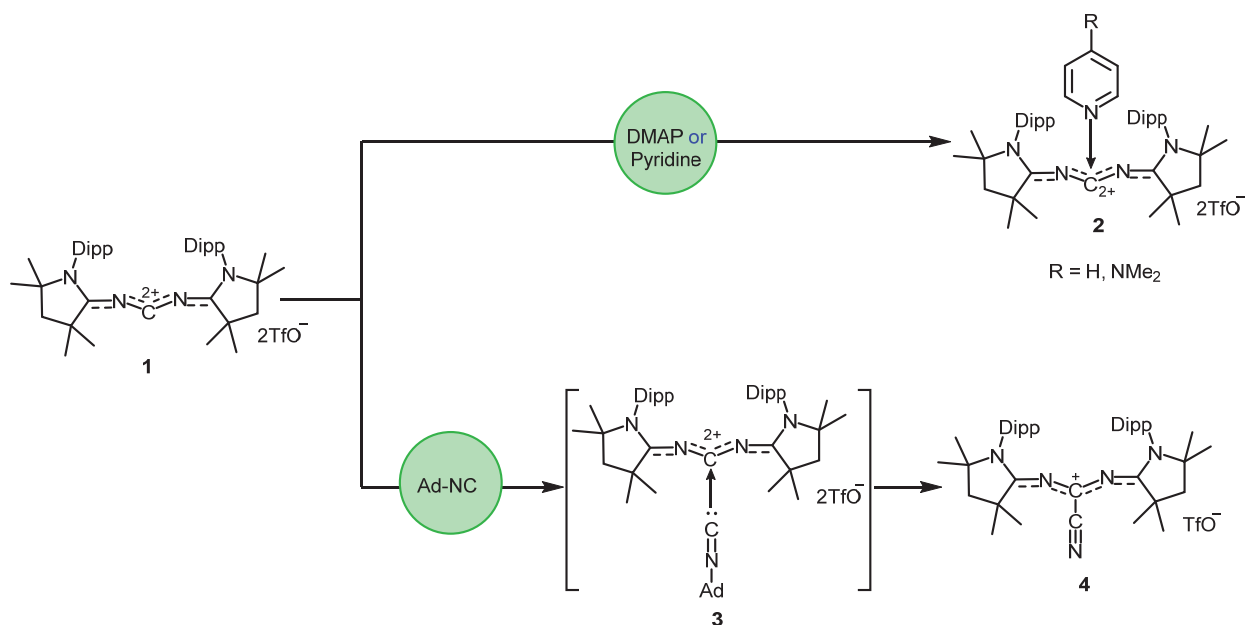


图4 卡宾双阳离子的亲电反应

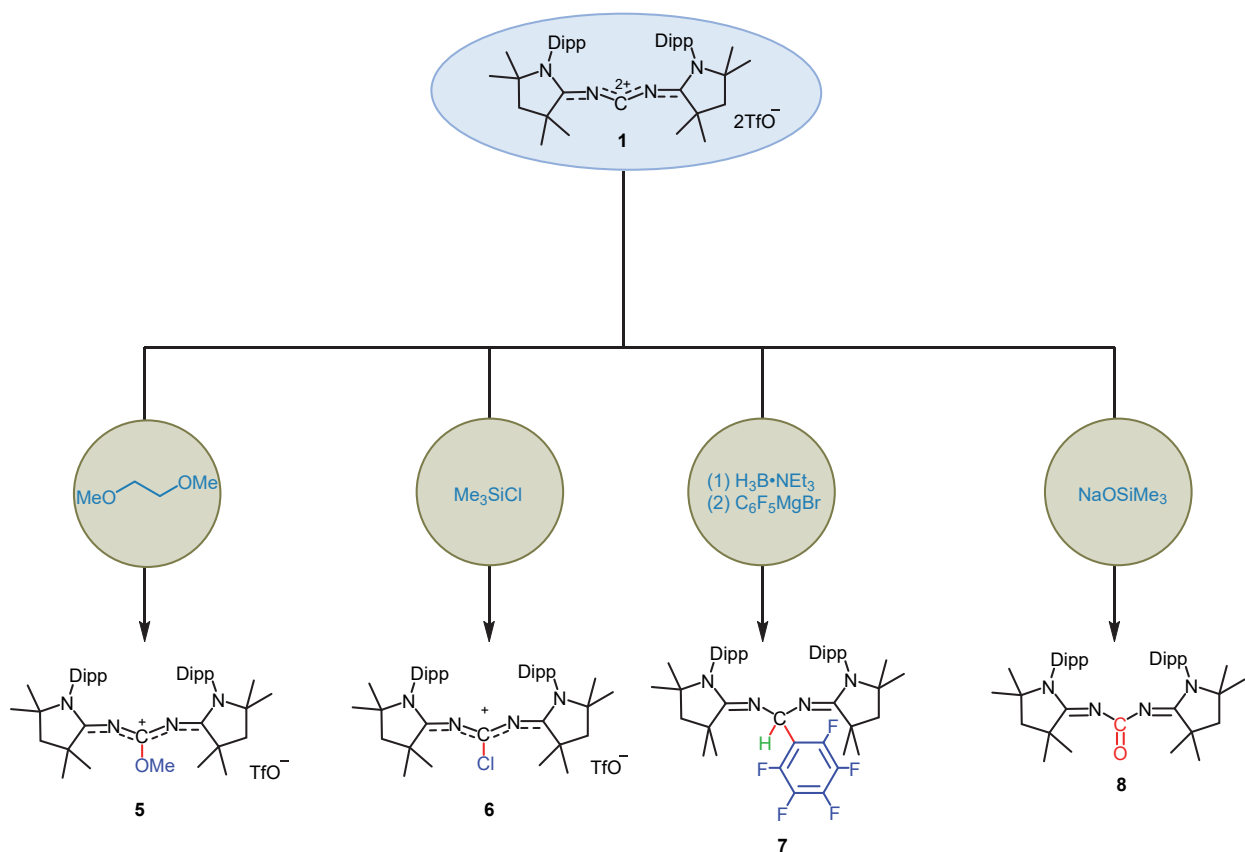
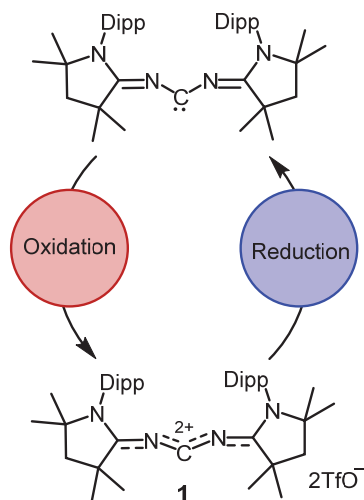


图5 卡宾双阳离子对阴离子的攫取

在此之前，双电子氧化还原体系常见于过渡金属催化领域^[13,14]，在主族元素化合物中非常稀有。该卡宾能经过双电子氧化生成卡宾双阳离子**1**，卡宾双阳离子**1**又能与 $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NEt}_3$ 反应发生质子化，再

由 $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ 去质子化得到卡宾，从而构建出双电子可逆的氧化还原体系(图6)，极大地拓展了催化化学的反应体系和应用边界。



Oxidation: (1) I_2 , NaOSiMe_3 ; (2) Tf_2O
 Reduction: (1) $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NEt}_3$; (2) $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$

图6 卡宾双阳离子可逆氧化还原体系的构建

3 结语

自碳元素的发现和“八隅规则”提出后，科学家们不满足于现状，不断向具有更少价层电子的碳物种合成发起挑战，一再打破常规，极大地推动了科学的发展。自三十多年前单线态卡宾首次被分离表征^[15]，它在有机合成、药学等领域的应用不断被发掘，但仍有很大的发展空间。而卡宾双阳离子的合成与分离无疑又让众多科学家耳目一新，根据历史的发展经验，我们有理由相信卡宾双阳离子一定会在各个领域发挥重要作用，并大胆假设：少于四个价层电子的碳物种也会被陆续合成、分离、表征。

本文对文献中最新报道的卡宾双阳离子做了较详细的介绍，意在增强学生的学习热情，激发他们对未知事物探索的欲望。我们也期待着更多年轻人能献身科学事业，为四个现代化建设贡献力量，更为实现中华民族的伟大复兴增砖添瓦。

参 考 文 献

- [1] 路慧哲, 杜凤沛. 大学化学, **2015**, *30* (6), 75.
- [2] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学(下册). 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2016: 842–843.
- [3] 李志. 六盘水师范高等专科学校学报, **2003**, *15* (4), 39.
- [4] Arduengo, A. J. III.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [5] Bellotti, P.; Koy, M.; Hopkinson, M. N.; Glorius, F. *Nat. Rev. Chem.* **2012**, *5*, 711.
- [6] Loh, Y. K.; Melaimi, M.; Gembicky, M.; Munz, D.; Bertrand, G. *Nature* **2023**, *623*, 66.
- [7] Stoub, D. G.; Goodman, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11110.
- [8] Ramnial, T.; McKenzie, I.; Gorodetsky, B.; Tsang, E. M. W.; Clyburne, J. A. C. *Chem. Commun.* **2004**, 1054.
- [9] Shaikh, A. C.; Veleta, J. M.; Moutet, J.; Gianetti, T. L. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 4841.
- [10] Song, H.; Lee, E. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202203364.

- [11] Goettel, J. T.; Gao, H.; Dotzauer, S.; Braunschweig, H. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 1136.
- [12] Pinter, P.; Munz, D. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 10100.
- [13] 许珈铭, 向羽, 林维晟, 苗志伟. 大学化学, **2024**, *39* (3), 239.
- [14] 陈天阳, 张文雄. 大学化学, **2017**, *32* (6), 1.
- [15] Lgau, A.; Grützmacher, H.; Bacciredo, A.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.