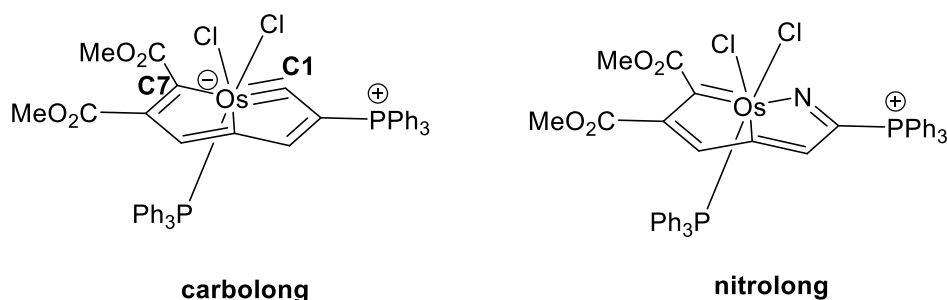


乃龙（Nitrolone）的性质：几何和电子结构，氧化还原行为及芳香性

最近奶龙很火。在化学的王国里，我们可以设想存在一类碳龙（carbolong）的 N-取代类似物——乃龙（nitrolong）。第一类 N-取代的碳龙在 2023 年由夏海平报道，是使用偶氮化合物合成的（Chem. Commun., 2023,59, 4173-4176），其中骨架里有 2 个 C 被换成了 N。

这种取代模式力度不够，不足以称为乃龙。在本文中，我们定义乃龙分子为将碳龙中最具标志性的 C–Os 三键替换为 N–Os 键的化合物。相比于电中性的碳龙，乃龙带有一个正电荷。



Scheme 1. 碳龙和乃龙的结构

本文将研究如下问题：

1. 乃龙分子中 Os–N 键是几重键？
2. 碳龙和乃龙分子的氧化还原行为如何？
3. 碳龙和乃龙分子的芳香性如何？它们被单电子和两电子还原后的芳香性又如何？

几何结构与成键

碳龙和乃龙都具备单重态基态。在 PBE0-D3BJ/def2-TZVP/SMD(MeCN)//PBE0-D3BJ/def2-SVP/SMD(MeCN)水平下，两者的三重态相对于基态的自由能分别为 31.1 和 20.6 kcal/mol。碳龙的基态几何结构呈现出明显的键长平均化，环内各 C–C 键均在 1.40 angstrom 左右；C1–Os 相当短，为 1.83 angstrom；相比之下 C7–Os 就到了 2.06 angstrom，体现出键级的显著差异。确实，Fuzzy 键级显示，两根 C–Os 键的键级分别为 1.13 和 1.87。

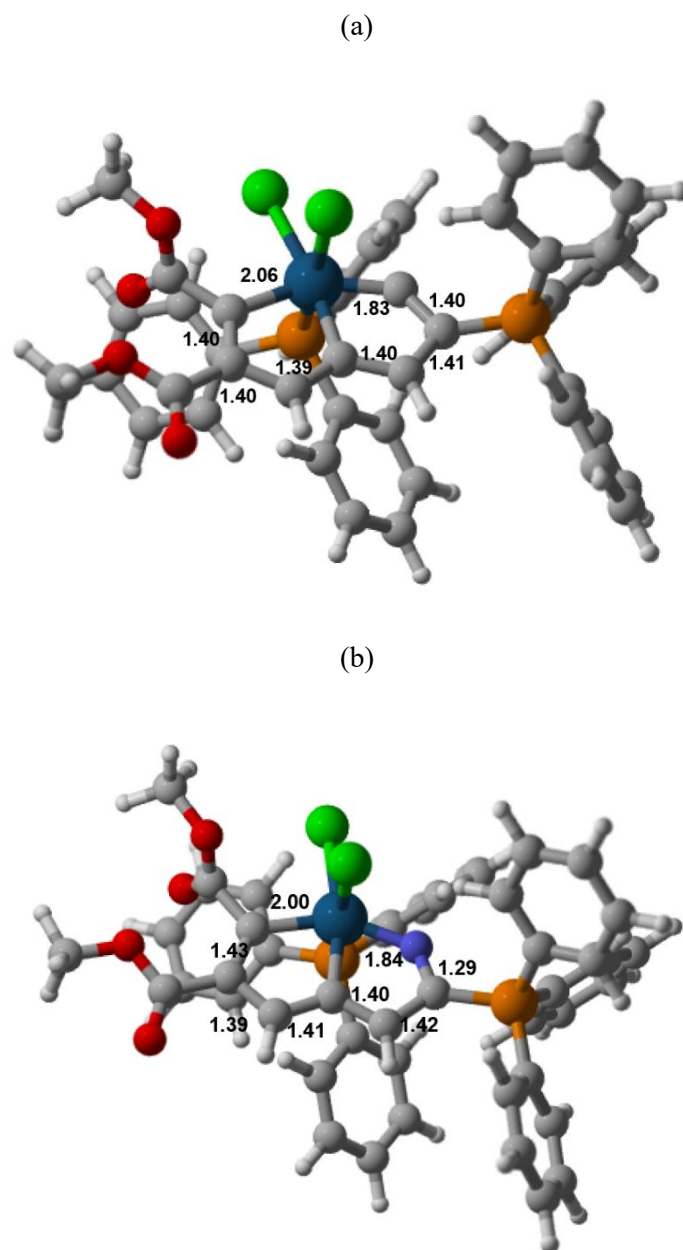


Figure 1. 碳龙(a)和乃龙(b)的分子结构

引入氮原子后，可以想见会一定程度上减弱共轭，这也体现在了环内各 C-C 键长略微弱一点的平均化程度。N-Os 距离为 1.84 angstrom，考虑到 N 更小的原子半径，提示 N-Os 键级应该比碳龙中的 C-Os 三键小不少；确实，它的 Fuzzy 键级变成了 1.69。另一边的 C-Os 键反而明显缩短到了 2.00 angstrom，Fuzzy 键级升高到了 1.26。

定域分子轨道显示，除了 sigma 键外，碳龙中 C1-Os 还形成了两根 pi 键，分别对应两组正交的 p-d 相互作用，对应于 C1-Os 的三重键。在乃龙中，有趣的是，定域分子轨道只给出了一组 C-Os-N 三中心作用。结合乃龙的键长变化，可知乃龙中至少不应认为存在 N-Os 三键；它比较适合用两个共振式均等地描述。

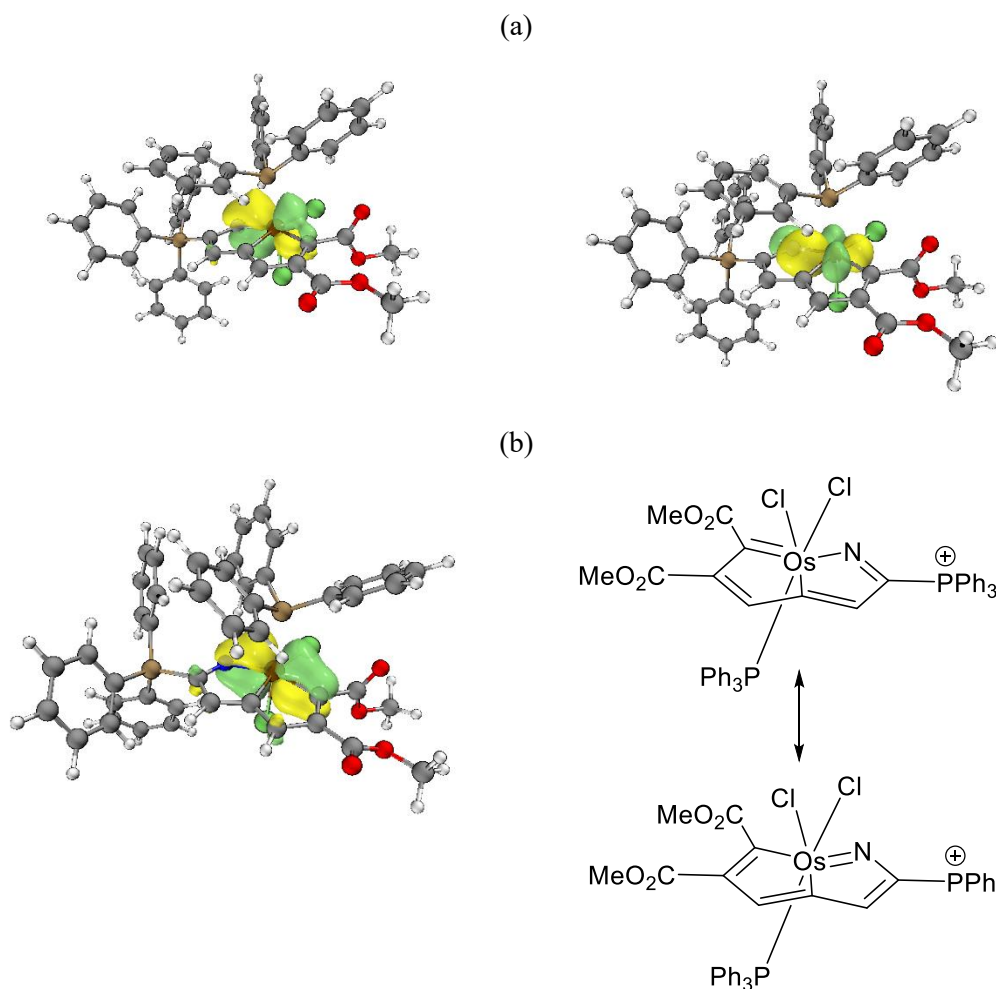


Figure 2. 碳龙和乃龙中与 N-Os 和 C-Os 的 pi 成键有关的定域分子轨道

氧化还原行为

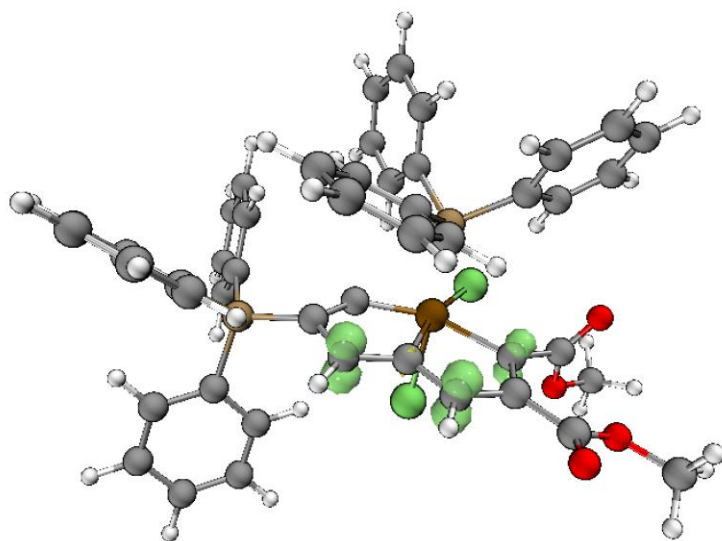
碳龙及其类似物是个电子计数为 $4n$ - 的 Craig 芳香性体系，因此不免引人遐想，如果它们被双电子还原，就会变成 $4n+2$ 的 Huckel 芳香或 Craig 反芳香体系，此时的芳香性究竟如何？为此，首先需要知道两者的氧化还原行为。

碳龙在乙腈中相当难以被还原。计算得到碳龙的单电子和双电子还原电势分别为 -1.18 V 和 -1.54 V。相比之下，由于多了一个正电荷，乃龙容易被还原得多：单电子和双电子还原电势分别为 -0.06 V 和 0.01 V（均相对于 NHE）。乃龙很容易被还原，而且一下就是得到两个电子。显然，乃龙很适合作为研究碳龙类似物被还原后的芳香性的平台分子。

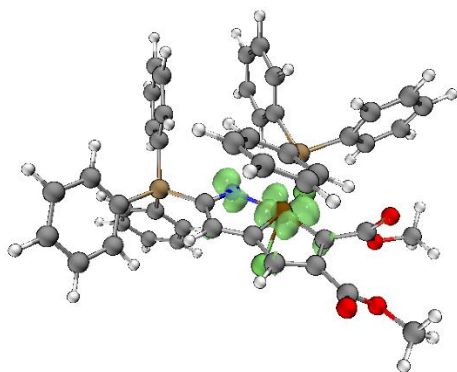
碳龙和乃龙的双电子还原态的基态自旋多重度也不同。碳龙的双电子还原态的基态为闭壳层单重态，自由能比三重态低 8.5 kcal/mol；而乃龙的双电子还原态的基态变成了三重态，同时与开壳层单重态接近简并（ 1.8 kcal/mol）。Figure 3 中展示了碳龙和乃龙

得电子后的自旋密度。

(a)



(b)



(c)

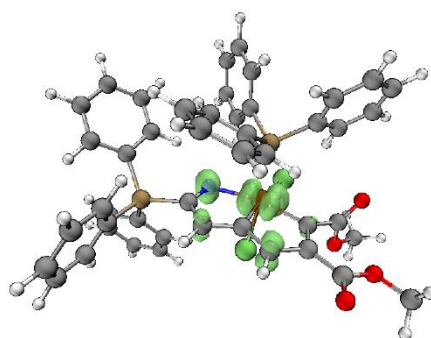


Figure 3. 碳龙单电子还原态 (a)、乃龙单电子 (b) 和双电子 (c) 还原态的自旋密度。

无论是单电子还是双电子还原态，碳龙的 C1-Os 键长都没什么变化（都是 1.84 angstrom）。而 C7-Os 伸长到了 2.12（单电子）和 2.19（双电子）angstrom，而且两个环都发生了明显的键长交替。从自旋密度来看，电子填充到了平面共轭体系的 π^* 轨道。酯基的几何结构可能是重要的：由于相邻酯基的排斥，恰好 C7 的酯基采取与平面垂直的构象，使得双电子还原产物的 C7 以烯醇负离子的形式被有效稳定。这导致了很长的 C7-Os 距离，并使得单重态作为基态。

而乃龙则很不一样：C-Os 和 N-Os 是一起伸长的，一荣俱荣，一损俱损：N-Os 键长在单电子和双电子还原产物中分别伸长到了 1.96 和 2.05 angstrom。这也与自旋密度一致：碳龙被还原时，单电子得在芳环上，而乃龙被还原时，单电子主要得在 N-Os 键和 d(Os) 上。这可能与 N 更高的电负性有关。

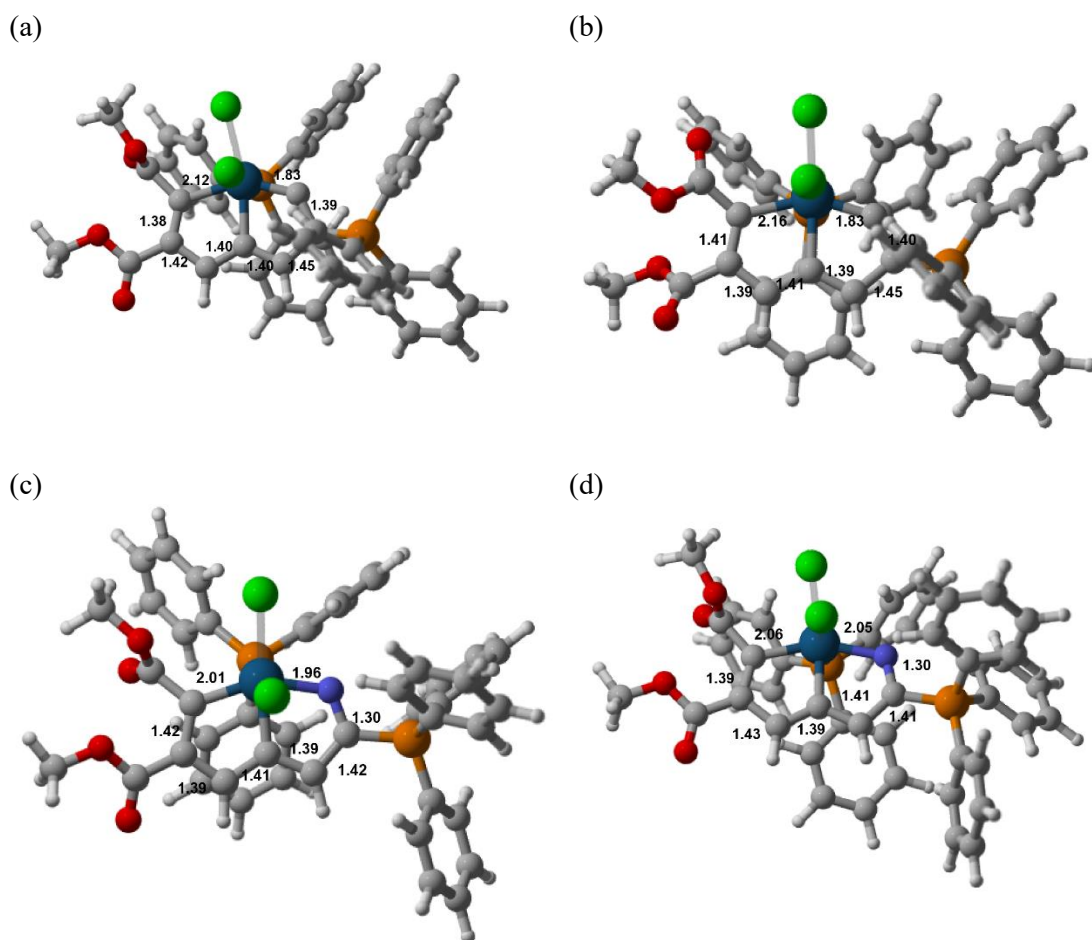


Figure 4. 碳龙单电子 (a) 和双电子 (b, 单重态) 还原态、乃龙单电子 (c) 和双电子 (d, 三重态) 还原态的几何结构。

芳香性

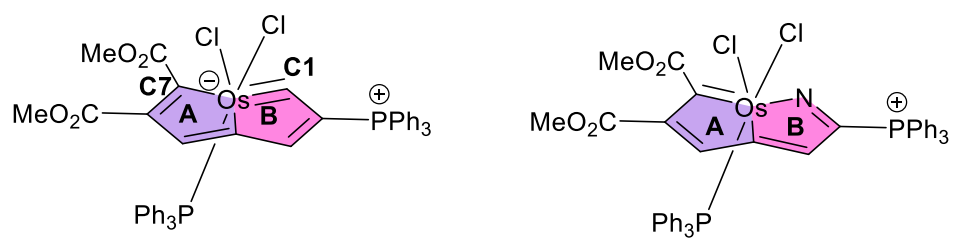
简单起见，此处只用 NICS 作为芳香性的指标。

碳龙的基态具备 Craig 芳香性，而根据 NICS（此处均为 NICS(0)，以避免环平面外可能受到的三苯基膦芳环的干扰），三重态则是非芳香或弱反芳香的。与几何结构中观察到的明显键长交替一致，由于在 π 体系得到电子，碳龙被单电子和双电子还原后都变成了非芳香的。

而对于乃龙，情况明显不同。三重态的电子激发是位于正交于芳环的 $\pi(\text{Os-N})$ 的局域激发（可从 Figure 4 的自旋密度看出），因此三重态仍然是芳香的。由于得电子时也是填充在 $\pi^*(\text{Os-N})$ ，它的单电子还原态和双电子还原的单重态也都是芳香的。

乃龙得到 2 个电子后的三重态是这个系列中唯一的一类非芳香分子。对于它们，可以考虑为 $\pi^*(\text{Os-N})$ 已经被填满，接着激发到三重态后不得不填充电子大共轭体系中，因此芳香性被消除。

Table 1. 碳龙和乃龙各种状态下的 NICS(0)



	Carbolong		Nitrolong	
	Ring A	Ring B	Ring A	Ring B
Neutral (S0)	-5.7	-10.0	-10.1	-11.2
Neutral (T1)	+1.7	+5.9	-5.6	-4.2
1e-reduced	+1.8	-2.1	-4.7	-9.2
2e-reduced (S)	+3.5	+3.4	-4.3	-3.6
2e-reduced (T)	+1.4	-2.3	+0.3	+2.8

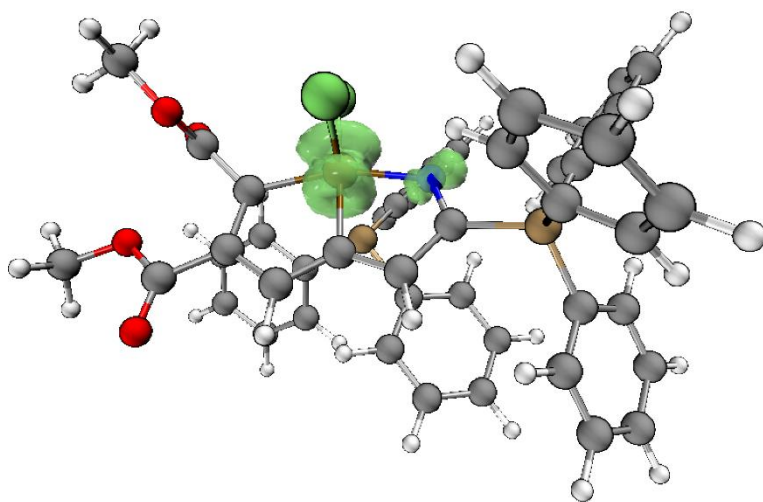


Figure 5. 乃龙三重态的自旋密度