



**TURUN
YLIOPISTO**

Matemaattis-luonnontieteellinen
tiedekunta

Yhden elektronin σ -sidokset

Matilda Hietalahti

Kemia

LuK-tutkielma

Laajuus: 6 op

17.6.2025

Turku

Turun yliopiston laatu järjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu

Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

LuK-tutkielma

Oppiaine: Kemia

Tekijä(t): Matilda Hietalahti

Otsikko: Yhden elektronin σ -sidokset

Ohjaaja: Dosentti Petri Tähtinen

Sivumäärä: 18 sivua

Päivämäärä: 17.6.2025

Kemialliset sidokset ja kemiallisen sitoutumisen ymmärtäminen ovat perusta kaiken kemian ja kemiallisten ilmiöiden tutkimiselle. Orgaanisessa kemiassa tavallisia sidoksia ovat kovalenttiset sidokset, joiden on jo vuosikymmenten ajan yleisesti ajateltu muodostuvan elektronipareista ja tyypillisesti näin onkin. Viime vuonna raportoidut tutkimustulokset kuitenkin haastavat tätä käsitystä, sillä tutkijoiden onnistui syntetisoida yhdiste, jossa hiiliatomien välille muodostui sidos ainoastaan yhdellä elektronilla.

Vastaavia tutkimustuloksia muille alkuaineille on vain muutamia, sillä yhden elektronin sidokset ovat harvinaisempia, heikompia ja epästabiilimpia kuin tavalliset elektronipareista muodostuvat kovalenttiset sidokset. Yhden elektronin sidoksista on melko vähän kokeellista näyttöä, sillä parittomien elektronien reaktiivisuus tekee sidosten tutkimisesta haastavaa. Tässä tutkielmassa paneudutaan erityisesti neljään tutkimukseen, joissa on saatu poikkeuksellista tietoa yhden elektronin sidoksista röntgenkristallografian avulla.

Tutkielmassa esitellään näiden tutkimusten tärkeimpiä havaintoja, joiden perusteella yhden elektronin sidoksen olemassaolo on voitu todentaa seuraavien alkuaineiden välille: Cu·B, B·B, Cu·Al, Cu·Ga, ja C·C. Kiderakenteen tutkimisen lisäksi sidoksia on tutkittu kokeellisesti muun muassa NMR-, EPR- ja UV-Vis-spektroskopiolla sekä teoreettisilla laskelmilla ja tietokonemallinnuksella. Tulokset haastavat yleisiä käsityksiä kemiallisesta sitoutumisesta ja toisaalta auttavat ymmärtämään kemian ilmiöitä paremmin.

Avainsanat: yhden elektronin sidos, σ -sidos, kemiallinen sitoutuminen

Sisällysluettelo

Lyhenteet.....	4
1 Johdanto.....	5
2 Yhden elektronin σ -sidokset.....	6
2.1 Kuparin ja boorin välinen sidos	7
2.2 Booriatomien välinen sidos.....	8
2.3 Kuparin ja alumiinin sekä kuparin ja galliumin välinen sidos.....	11
2.4 Hiiliatomien välinen sidos	13
3 Yhteenveto.....	17
Lähteet.....	18

Lyhenteet

EPR	Electron paramagnetic resonance - Elektronin paramagneettinen resonanssi
TPB	Tris[2-(diisopropylphosphino)phenyl]borane - Tris[2-(diisopropyylifosfiino)fenyyli]boraani
Benzo-15-C-5	Benzo-15-Crown-5 - Bentso-15-kruunu-5
THF	Tetrahydrofuran - Tetrahydrofuraani
NMR	Nuclear magnetic resonance - Ydinmagneettinen resonanssi
UV-Vis	Ultraviolet-visible - Ultravioletti-näkyvä
DFT	Density functional theory - Tiheysfunktionaaliteoria
NBO	Natural bond orbital – Luonnollinen sidosorbitaali
18-C-6	18-Crown-6 - 18-kruunu-6
COD	1,5-cyclooctadiene - 1,5-syklo-oktadieeni
Bar ^F ₄	Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate - Tetrakis[3,5-bis-(trifluorometyyli)fenyyli]boraatti
HPE	Hexaphenylethane - Heksafenyylietaani
DBCHT	Dibenzocycloheptatriene - Dibentsosykloheptatrieni
HOMO	Highest occupied molecular orbital - Korkein miehitetty molekyyliorbitaali
SOMO	Singly occupied molecular orbital - Yhdesti miehittynyt molekyyliorbitaali

1 Johdanto

Kemiallinen sitoutuminen on olennainen osa peruskemiaa ja kemiallisten vuorovaikutusten ymmärtämistä. Orgaanisessa kemiassa molekyyliä pitävät koossa kovalenttiset sidokset, joiden yleisesti ajatellaan muodostuvan elektronipareista. Ajatus perustuu Gilbert Lewisin julkaisuun¹ vuodelta 1916, jossa hän esittää, että kovalenttisissa sidoksissa atomit jakavat keskenään valenssielektroneja saavuttaakseen energeettisesti edullisemmän elektronirakenteen. Malli soveltuu kuvaamaan sidoksia, jotka muodostuvat parillisella määrällä elektroneja. Erityistapaukset, joissa sidos muodostuu yhdellä tai kolmella elektronilla, eivät sovi Lewisin teoriaan. Ajatusta on kehitelty eteenpäin Pauling.²

Tämä tutkielma käsittelee kemiallisen sitoutumisen erikoistapauksia, yhden elektronin sigmasidoksia (σ -sidos). Aiheeseen liittyvää tutkimusta on vielä melko vähän ja siitä suurin osa on teoreettista. Tutkielma keskittyy tarkastelemaan uusimpia kokeellisia näyttöjä, joissa yhdisteiden kiderakenne on selvitetty tarkasti ja siten on varmennettu yhden elektronin sidoksen olemassaolo.³⁻⁶ Tutkielmassa esitellään näiden kokeellisten näyttöjen pohjalta kirjoitetuissa artikkeleissa esitettyjä kokeellisia ja teoreettisia havaintoja, joiden perusteella yhden elektronin sidos on voitu varmentaa. Tutkielman tavoite on koota yhteen tärkeimmät kokeelliseen tutkimukseen perustuvat näytöt yhden elektronin σ -sidoksista.

2 Yhden elektronin σ -sidokset

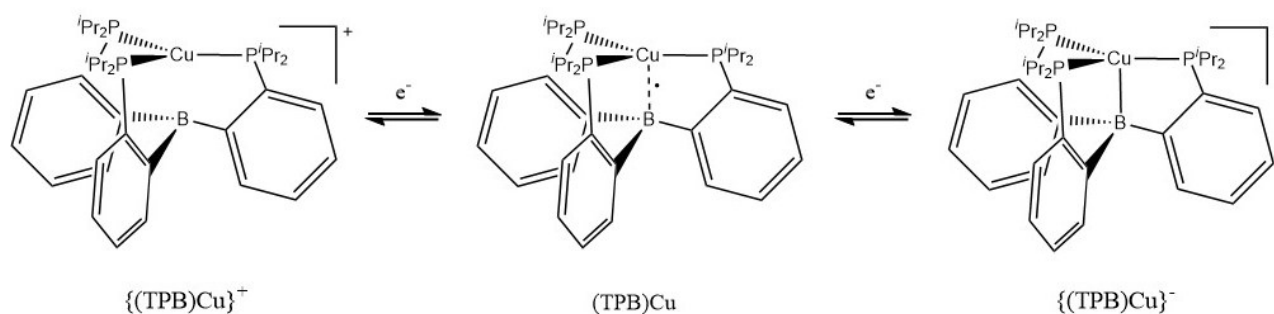
Linus Pauling kehitteli Lewisin ajatusta kemiallisesta sitoutumisesta pidemmälle valenssisidosteoriaa hyödyntäen ja loi vuonna 1931 teorian yhden ja kolmen elektronin sidoksista.² Tavallisesti σ -sidoksessa atomit jakavat yhden elektroniparin, mutta yhden elektronin σ -sidokset ovat harvinaislaatuksia tapauksia, joissa elektroniparin sijaan sidoksen muodostuu ainoastaan yhdellä elektronilla.

Yhden elektronin sidosten oletetaan olevan selvästi heikompia ja siksi harvinaisempia kuin tavallisten elektronipareista muodostuvien kovalenttisten sidosten, minkä vuoksi saatavilla oleva tutkimustieto perustuu pääasiassa teoreettisiin tuloksiin.^{7,8} Tällaisten sidosten kokeellista tutkimista hankaloittaa monissa tapauksissa niiden epästabiilius ja radikaali luonne. Kaikille alkuaineille yhden elektronin sidosten muodostaminen ei ole mahdollista. Eniten tutkimusta on tehty jaksollisen järjestelmän ryhmien 1, 2, 13 ja 14 ensimmäisten jaksojen alkuaineille. EPR-spektroskopiolla on näytetty yhden elektronin σ -sidoksen olemassaolo muun muassa seuraavissa yhdisteissä: $[\text{H}_3\text{B}\cdot\text{BH}_3]^-$, $[\text{Ph}_3\text{B}\cdot\text{BPh}_3]^-$, $[(\text{MeO})_3\text{B}\cdot\text{B}(\text{OMe})_3]^-$, $[\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_3]^-$ ja $[(\text{CH}_3)_3\text{R}\cdot\text{R}(\text{CH}_3)_3]^+$ (R = C, Si, Ge).

Vaikka näyttöä yhden elektronin sidoksista on saatu, on vielä melko harvinaista, että yhden elektronin sidoksen sisältävä yhdiste olisi riittävän stabiili kiteytettäväksi.⁷ Parittomia elektroneja sisältävät yhdisteet ovat tyypillisesti reaktiivisia, minkä vuoksi pysyvän yhden elektronin sidoksen aikaansaaminen on hankalaa. Viime vuosina on onnistuneesti eristetty ja kiteytetty joitain yhdisteitä ja siten saatu varmaa näyttöä muutamista yhden elektronin sidoksista: $\text{Cu}\cdot\text{B}$,³ $\text{B}\cdot\text{B}$,⁴ $\text{Cu}\cdot\text{Al}$,⁵ $\text{Cu}\cdot\text{Ga}$, $\text{C}\cdot\text{C}$.⁶ Tällaiset kokeelliset tulokset haastavat peruskemian ja yleistä käsitystä, jonka mukaan kovalenttiset sidokset muodostuvat elektronipareista.⁷

2.1 Kuparin ja boorin välinen sidos

Eräs ensimmäisistä raportoiduista onnistumisista eristää ja karakterisoida yhden elektronin σ -sidoksen sisältävä yhdiste on julkaisu vuodelta 2013.³ Tutkimuksessa oli erityistä se, että siinä eristettiin sekä Cu·B-sidoksen sisältävä kompleksinen yhdiste ((TPB)Cu) (**1**) (TPB = tris[2-(di-isopropyyli)fosfiino]fenyyli]boraani) että sen hapettunut ($\{(TPB)Cu\}^+$ (**1⁺**)) ja pelkistynyt ($\{(TPB)Cu\}^-$ (**1⁻**)) muoto, joissa kaikissa esiintyi sama perusrakenne (kaavio 1). Näin ollen tutkimuksessa saatiin erityisen tarkkaa tietoa kaikista kolmesta hapetusasteesta ja eroavuuksia niiden välillä voitiin vertailla.



Kaavio 1 Kompleksin **1** hapettunut, yhden elektronin sidoksen sisältävä sekä pelkistynyt muoto.

(TPB)Cu-kompleksi valmistettiin sekoittamalla TPB:n ja kuparibromidin (CuBr) liuos ylimäärään natrium-elohopea-amalgaamia tetrahydrofuraanissa (THF).³ Tässä muodostui violetti suspensio, josta **1** eristettiin mustina kiteinä. Kationi $\{(TPB)Cu\}^+$ kiteytettiin vastaavasti $\{(TPB)Cu\} \{Bar^F_4\}$ -suolaksi ja anioni $\{(TPB)Cu\}^-$ puolestaan muodosti $\{K(\text{benzo-15-C-5})_2\} \{(TPB)Cu\}$ -kompleksin K^+ -ioniin selektiivisesti sitoutuvan bentso-15-C-5-kruunueetterin kanssa. Kiteisistä muodoista saatiin tietoa NMR- ja UV-Vis-spektreistä sekä röntgendiffraktiolla. Lisäksi tehtiin DFT-laskelmat ja NBO-analyysi.

(TPB)Cu:n EPR-spektri osoitti, että pariton elektroni on delokalisoituneena kuparille ja boorille.³ Tulkintaa vahvistivat NBO-analyysi ja DFT-laskelma, joiden mukaan elektroni olisi delokalisoitunut eniten boorille (spin-populaatio 0,57), sitten kuparille (0,13) ja loput ympäröiville fosforiatomeille sekä fenyleenilinkkereille. Päätelmää yhden elektronin sidoksesta tukee se, että kupari osallistuu Cu·B-sidokseen selvästi eniten 4p-orbitaalillaan.

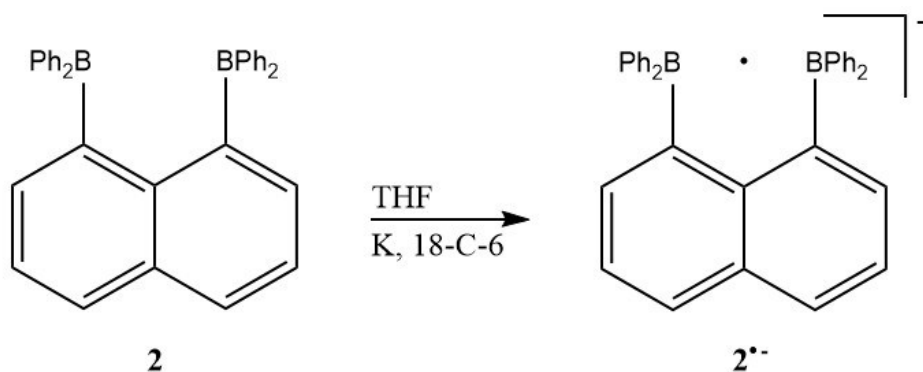
Röntgendiffraktion ja NMR:n tuloksia vertailtaessa havaittiin olennaisia eroja hapetusasteiden välillä, jotka osoittivat pelkistyneempien muotojen sidosvuorovaikutukset.³ $\{(TPB)Cu\}^-$

kationissa kuparin ja boorin välillä ei ole sidosta. Sen ^{11}B kemiallisen siirtymän arvoksi havaittiin 67 ppm, joka on hyvin lähellä trifenyyliboraanille mitattua (67,4 ppm) ja TPB-ligandille laskettua arvoa (65,4 ppm), mikä viittaa siihen, ettei kuparin ja boorin välillä ole kationissa merkittävää vuorovaikutusta. $\{(\text{TPB})\text{Cu}\}\{\text{BAr}^{\text{F}}_4\}$:n kiderakenteessa kuparin ja boorin väliseksi etäisyydeksi havaittiin 2,495 Å sekä lähes tasomainen boorikeskus ($\Sigma(\text{C-B-C}) = 355^\circ$). Kohti pelkistyneempiä muotoja mentäessä kuparin ja boorin välinen vuorovaikutus lisääntyi ja sidospituudet lyhenivät. (TPB)Cu-kompleksissa kuparin ja boorin välinen etäisyys oli lyhentynyt 2,289 Å:in ja boorikeskuksen pyramidimaisuus lisääntyi ($\Sigma(\text{C-B-C}) = 347,1^\circ$). Vastaavat muutokset havaittiin myös $\{(\text{TPB})\text{Cu}\}^-$ -anionille, jonka Cu-B-sidospituus oli 2,198 Å ja $\Sigma(\text{C-B-C}) = 338,9^\circ$. Muutokset osoittavat sidosvuorovaikutuksen lisääntymisen hapetusasteiden mukaisesti.

2.2 Booriatomien välinen sidos

Booriatomien välisistä yhden elektronin sidoksista on tehty jonkin verran tutkimusta esimerkiksi radikaalianionien kuten $[\text{R}_3\text{B}\cdot\text{BR}_3]^-$ (R = H, OMe) avulla.⁹ On myös havaittu, että Ph_3B :n pelkistyksessä syntyy seos, jossa on sekä pelkistyneitä anioneja $[\text{Ph}_3\text{B}]^-$ että pelkistymättömiä varauksettomia Ph_3B -molekyylejä, ja on huomattu viitteitä niiden välille muodostuvista B·B-sidoksista. Epästabiiliuden takia havainnot sidoksista perustuvat muun muassa EPR-spektroskopiaan.

Stabiilimpi sidos oli tavoitteena vuonna 2000 julkaistussa tutkimuksessa, jossa raportoitiin booriatomien välisestä yhden elektronin σ -sidoksesta.⁹ Kyseisessä tutkimuksessa tuotetta ei kuitenkaan onnistuttu eristämään ja kiteyttämään. Lähtöaineen perusrakenne ennen pelkistystä määritettiin röntgenkristallografialla ja yhden elektronin sidoksen todennus pohjautui EPR-spektroskopiasta ja DFT-laskelmista saatuihin tuloksiin.

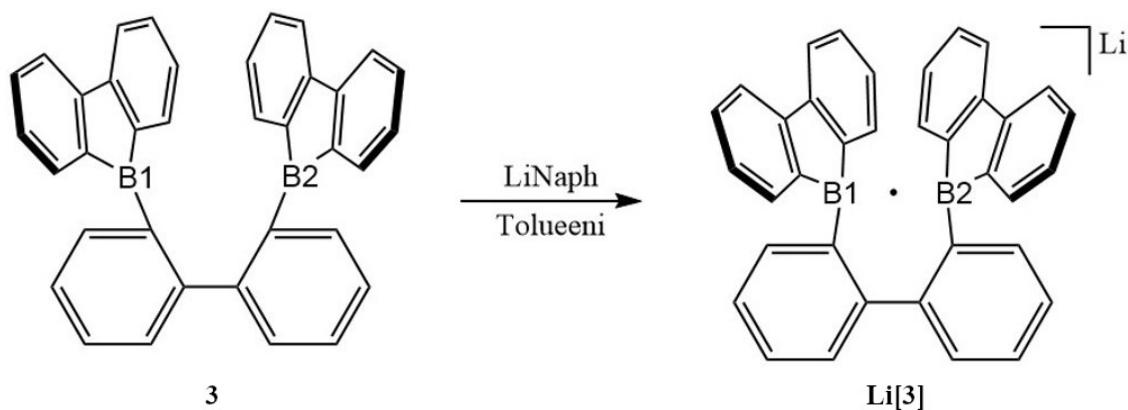


Kaavio 2 1,8-bis(difenyyliboryyli)-naftaleenin (**2**) pelkistysreaktio tetrahydrofuraaniliuoksessa, jossa oli ekvimolaarinen määrä K/18-C-6:tta (K⁺-ioniin sitoutunut 18-C-6-kruunueetteri).

Tutkimuksessa valmistettiin 1,8-bis(difenyyliboryyli)-naftaleeni (**2**), jonka pelkistysreaktiossa (kaavio 2) booriatomien välille muodostui yhden elektronin σ -sidos ja syntyi **2**^{•-}.⁹ Yhdisteen **2** röntgenkristallografia-analysissä havaittiin steerisesti ahdas molekyyli rakenne ja booriatomien väliseksi etäisyydeksi 3,002(2) Å. Laskelmat ja röntgenkristallografian tulokset yhdisteen perusrakenteesta vastasivat hyvin toisiaan. Laskelmissa booriatomien välinen etäisyys oli arvioitu hieman suuremmaksi kuin röntgenkristallografiasta selvisi.

Pelkistynyt muoto **2**^{•-} karakterisoitiin EPR-spektroskopiolla ja vertailu perusrakenteen ja pelkistyneen muodon välillä perustui DFT-laskelmien vertailuun.⁹ Eroavuuksia havaittiin esimerkiksi boorin ja siihen sitoutuneiden atomien geometriassa. Röntgenkristallografialla nähtiin, että **2**:lla boori ja siihen liittyneet hiiliatomit asettuvat tasomaisesti. Vastaavasti **2**^{•-}:lla geometriassa havaittiin pientä pyramidimaisuutta. Olennainen ero oli myös booriatomien välisen etäisyyden pieneneminen 2,820 Å:in sidosvaikutuksen ansiosta.

Jatkoa booriatomien yhden elektronin sidosten tutkimus sai vuonna 2014 julkaistusta raportista.⁴ Tuolloin onnistuttiin syntetisoimaan yhdiste, jossa booriatomien välinen yhden elektronin sidos oli riittävän stabiili kiderakenteen määrittämiseksi. Tutkimuksessa käytetyn yhdisteen rakenteen suunnittelussa hyödynnettiin tietoa 1,8-bis(difenyyliboryyli)naftaleenin⁹ rakenteesta. Pääteltiin, että tasomaiset 9-borafluorenyylirakenteet haittaisivat vähemmän yhden elektronin sidoksen muodostumista kuin propellimaiset BPh₂-rakenteet. Toisaalta myös 1,8-naftaleenidiyyliyllisillan ajateltiin olevan jäykempi ja siksi huonompi vaihtoehto kuin **3**:n 2,2'-bifenyylidiyylin, joka sallisi paremmin sidoksen muodostumisen booriatomien välille.



Kaavio 3 Pelkistysreaktio, jossa booriatomien välille muodostuu yhden elektronin σ -sidos. (LiNaph = litiumnaftalenidi)

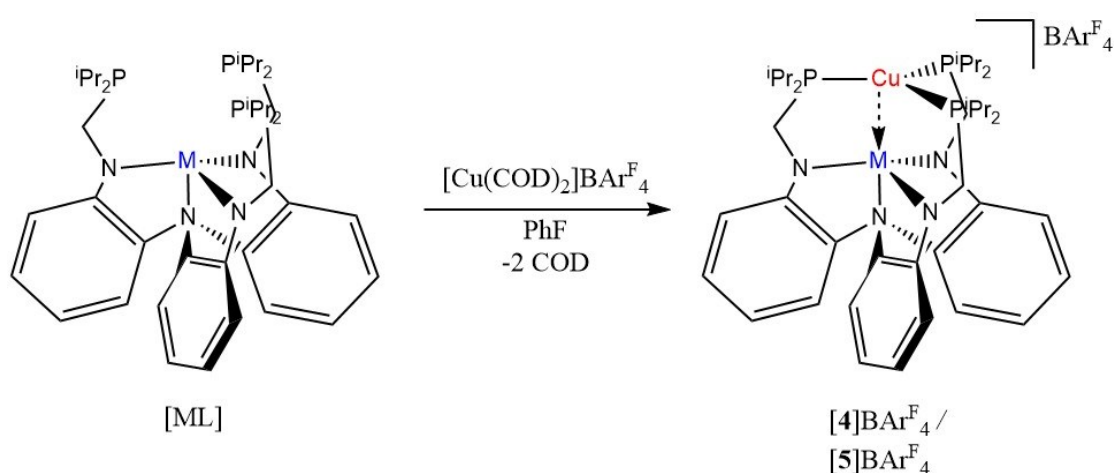
Kaaviossa 3 kuvataan synteysi, jossa booriatomien välille saatiin muodostettua yhden elektronin σ -sidos.⁴ **3** liuotettiin tolueneeniin ja pelkistynyt radikaalianioni $[\mathbf{3}]^{\cdot-}$ saatiin kiteytymään tetrahydrofuraaniin liuotetun litiumnaftalenidin (LiNaph) avulla $\text{Li}[\mathbf{3}]$:ksi. Liuoksesta eristettiin mustia kiteitä ($[\text{Li}(\text{thf})_4][\mathbf{3}] \times 0,5 \text{ C}_{10}\text{H}_8$).

Kiderakenteet määritettiin röntgenkristallografialla sekä lähtöaineesta että tuotteesta, jolloin voitiin havaita sidoksen muodostumisen myötä tapahtuneet muutokset.⁴ Booriatomien välinen etäisyys pieneni sidoksen muodostuessa 2,920(6) Å:stä 2,265(4) Å:in. Tavallisen elektroniparilla muodostuneen B-B-sidoksen sidospituus yhdisteessä $[\text{R}_2(\text{H})\text{B}-\text{B}(\text{H})\text{R}_2]^{2-}$ on 1,83(2) Å ($\text{R}_2(\text{H})\text{B}$: substituoitu 9-H-9-borafluoreeni). Nähdään, että yhden elektronin B·B-sidoksen sidospituus osuu hyvin sidoksettoman ja elektroniparisidoksen väliin. Tietokonemallinnuksen sidospituudet täsmäsivät myös hyvin kokeellisten tulosten kanssa. Yhden elektronin sidoksen sidospituus $[\text{Li}(\text{thf})_4][\mathbf{3}]$ -mallissa oli 2,262 Å eli lähes sama kuin kokeellisesti havaittu (2,265(4) Å). Ilman Li^+ -kationia mallinnetuille yhdisteille **3**, $[\mathbf{3}]^{\cdot-}$ ja $[\mathbf{3}]^{2-}$ booriatomien etäisyyksiksi määritettiin vastaavasti 2,894 Å, 2,251 Å ja 1,889 Å.

$[\text{Li}(\text{thf})_4][\mathbf{3}] \times 0,5 \text{ C}_{10}\text{H}_8$:n kiderakenteesta selvitetiin booriatomien geometriaa.⁴ Tuotteen C-B-C-kulmien summan perusteella havaittiin hieman pyramidimaisuutta (B1: $\Sigma(\text{C-B-C}) = 351,6^\circ$; B2: $\Sigma(\text{C-B-C}) = 353,0^\circ$), mikä on havaittavissa myös tietokonemallinnetussa $[\text{Li}(\text{thf})_4][\mathbf{3}]$:ssa (B1: $\Sigma(\text{C-B-C}) = 354,2^\circ$; B2: $\Sigma(\text{C-B-C}) = 353,7^\circ$). Vastaavien kulmien summa tetraedrissä on $328,5^\circ$, joten kiteissä havaittu pyramidimaisuus oli hyvin vähäistä.

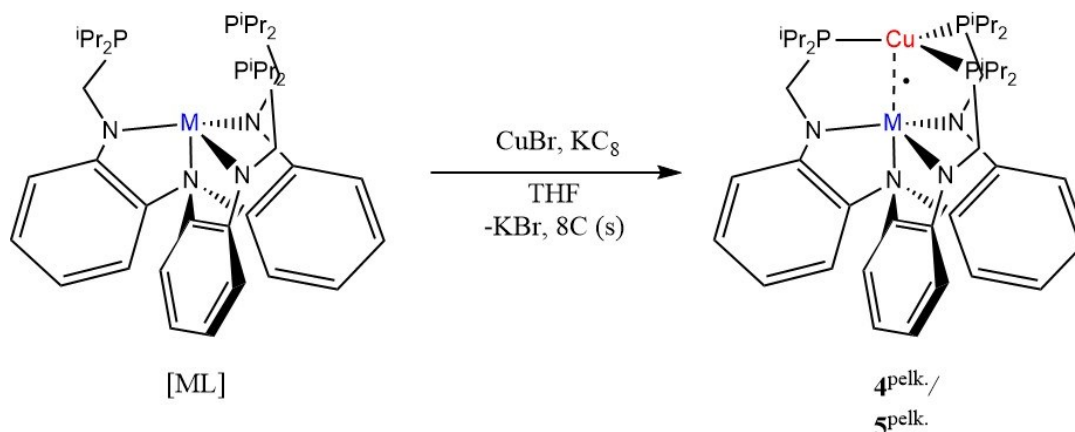
2.3 Kuparin ja alumiinin sekä kuparin ja galliumin välinen sidos

Toinen kuparikomplekseja käsittelevä tutkimus julkaistiin 2022.⁵ Tutkimuksessa valmistettiin kaksi $[\text{CuML}]^+$ -kompleksia ($\text{L} = [\text{N}((o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_3]^{3-}$; $\text{M} = \text{Al}$ (**4**) tai Ga (**5**)), joita pelkistämällä saatiin aikaan vastaavat yhden elektronin sidoksen sisältävät kompleksit. Erityislaatuista on se, että kyseessä on Cu·B-sidoksen³ lisäksi ainoa tapaus, jossa yhden elektronin sidos on muodostettu eri alkuaineiden välille ja yhdiste on onnistuttu kiteyttämään. Cu·B-sidoksessa³ pariton sidoselektroni oli vahvasti polarisoitunut booriatomille, joten pääteltiin, että vastaava sidos voisi olla mahdollinen myös raskaammille ryhmän 13 alkuaineille johtuen niiden matalammasta elektronegatiivisuudesta verrattuna booriin.⁵



Kaavio 4 Reaktio ML-kompleksista [$\text{M} = \text{Al}$ (**4**) tai Ga (**5**)] $[\text{CuML}]\text{BAR}^{\text{F}}_4$ -kompleksiksi ($\text{BAR}^{\text{F}}_4 =$ tetrakis[3,5-bis(trifluorometyyli)-fenyyl]boraatti). (COD = 1,5-syklo-oktadieeni; PhF = fluorobentseeni)

Kaaviossa 4 kuvataan tutkimuksessa valmistettujen $[\text{CuML}]^+$ -kompleksien synteesi.⁵ Synteessissä $[\text{Cu}(\text{COD})_2]\text{BAR}^{\text{F}}_4$ (COD = 1,5-syklo-oktadieeni; $\text{BAR}^{\text{F}}_4 =$ tetrakis[3,5-bis(trifluorometyyli)-fenyyl]boraatti) reagoi metalloligandien AlL ja GaL kanssa fluorobentseenissä tuottaen vastaavasti kompleksit $[\text{4}]\text{BAR}^{\text{F}}_4$ ja $[\text{5}]\text{BAR}^{\text{F}}_4$, jotka esiintyivät keltaisena ja oranssina jauheena. Kompleksit onnistuttiin kiteyttämään, mutta kiteet eivät olleet riittävän laadukkaita röntgenkristallografiaa varten. Näin ollen kiteyttäminen tehtiin pelkistyneiden kompleksien (**4**^{pelk.} ja **5**^{pelk.}) kautta.



Kaavio 5 Pelkistysreaktio $[ML]$ -kompleksista ($M = \text{Al}$ tai Ga) $4^{pelk.}$ ja $5^{pelk.}$ -komplekseiksi, joissa on yhden elektronin sidos $\text{Cu}\cdot\text{M}$ -sidos.

Pelkistyneet muodot CuAlL ($4^{pelk.}$) ja CuGaL ($5^{pelk.}$) syntetisoitiin metalloimalla ML ensin kuparibromidilla (CuBr) ja sitten lisäämällä kaliumgrafiittia (KC_8) tetrahydrofuraanissa (kaavio 5).⁵ Reaktiossa syntyi punaruskea ($4^{pelk.}$) ja tummanpunainen ($5^{pelk.}$) liuos, joista kiteet voitiin eristää. Näitä komplekseja $4^{pelk.}$ ja $5^{pelk.}$ $\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$:lla hapettamalla saavutettiin röntgenkristallografiaan soveltuvia kiteitä myös hapettuneille muodoille $[4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ ja $[5]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$.

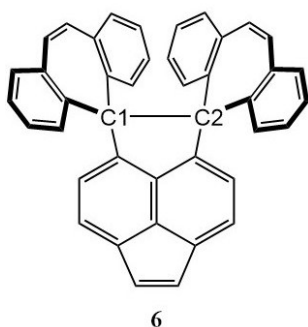
Röntgenkristallografian perusteella komplekseissa $[4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ ja $[5]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ ei havaittu lähes lainkaan $\text{Cu}\cdot\text{M}$ -vuorovaikutusta metalliatomien välisten etäisyyksien (2,6239(8) Å ja 2,5737(5) Å) ollessa suurempia kuin metallien kovalenttisäteiden summien (2,53 Å ja 2,54 Å).⁵ Tutkimuksessa metallisidosten sidospituuksien vertailussa käytettiin arvoa r (formal shortness ratio), joka voidaan laskea sidospituuden ja yksinkertaisen sidoksen kovalenttisäteiden summan suhteesta. Komplekseille $[4]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ $r = 1,04$ ja $[5]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ $r = 1,01$.

Pelkistyneiden kompleksien kohdalla metalliatomien välinen etäisyys oli selkeästi pienentynyt verrattuna edellä esitettyihin sidospituuksiin.⁵ Kasvaneen sidosvuorovaikutuksen myötä metalliatomien välinen sidospituus lyheni $4^{pelk.}$:lla 2,5298(4) Å:in ($r = 1,00$) ja $5^{pelk.}$:lla 2,4541(6) Å:in ($r = 0,97$). Komplekseille lasketut r -arvot olivat odotettuja. Niitä verrattiin tunnettujen $\text{Cu}\cdot\text{Al}$ - ja $\text{Cu}\cdot\text{Ga}$ -kompleksien r -arvoihin, joissa metalliatomien välillä on tavallinen yksinkertainen kovalenttinen sidos. Tällöin arvot ovat tyypillisesti 0,90–0,91. Nähdään, että yhden elektronin sidoksilla r -arvot ovat tätä suurempia, mutta eivät suurempia kuin komplekseissa, joissa sidosta metalliatomien välillä ei ole lainkaan.

2.4 Hiiliatomien välinen sidos

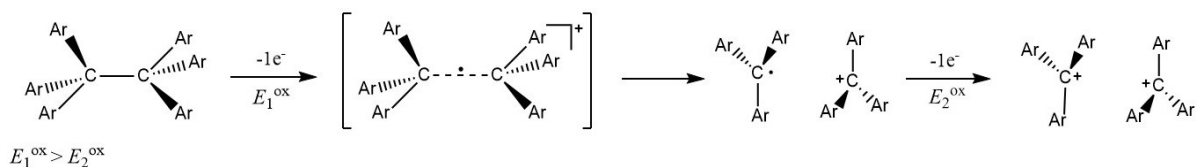
Uusin julkaisu eristetystä ja karakterisoidusta yhden elektronin σ -sidoksesta on vastikään vuonna 2024 julkaistu raportti hiilten välille muodostuneesta yhden elektronin sidoksesta.⁶ Aiemmat kokeelliset havainnot hiilten välisistä yhden elektronin σ -sidoksista on tehty radikaalikationeissa EPR-mittauksiin perustuen, eikä vastaavan sidoksen sisältävää yhdistettä ole onnistuttu eristämään. Uusin tutkimustulos on ensimmäinen, jossa hiilten välisen yhden elektronin σ -sidoksen sisältämä yhdiste on eristetty ja sen tarkka kiderakenne on voitu selvittää röntgenkristallografialla.

Tyypillisesti hiilten väliset kovalenttiset sidokset ovat jäykkiä ja kestäviä, eikä niissä siksi esiinny juurikaan vaihtelua.¹⁰ Standardipituus yksinkertaiselle C-C-sidokselle on 1,54 Å. Kiinnostusta ovatkin herättäneet sellaiset molekyylit, joilla ahtaan ja jännittyneen rakenteensa vuoksi esiintyy esimerkiksi tyypillisestä poikkeavia sidospituuksia ja -kulmia. Julkaisusta vuodelta 2020 ilmenee erään heksafenyylitaanin (HPE) johdannaisen spiro-DBCHT:n (**6**) (DBCHT = dibentsosykloheptatrieni; kuva 1) poikkeavia ominaisuuksia, kuten erityisen pitkä Csp^3-Csp^3 -sidos (1,806 Å 400 K:ssä).



Kuva 1 Spiro-DBCHT:n rakenne

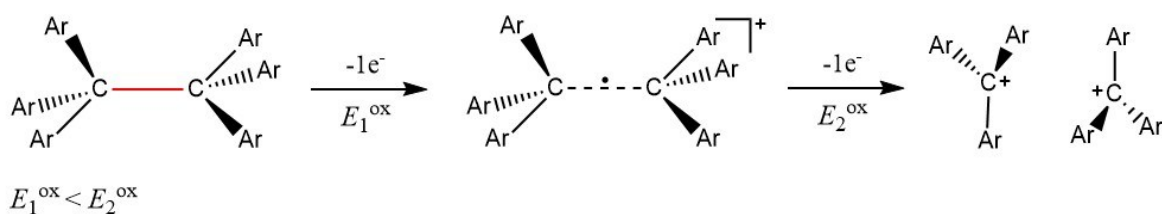
HPE-johdannaista **6** (kuva 1) ja sen hapetusreaktiota hyödynnettiin yhden elektronin sidoksen aikaansaamisessa.⁶ Useimpien HPE-johdannaisten hapetusreaktiot etenevät hyvin nopeasti, lähes yksivaiheisena, kationivälivaiheen kautta tuottaen kaksi triaryylimetyyliikationia (kaavio 6). Hapetusreaktiossa muodostuu siis hetkellisesti radikaalikationi, jossa on yhdellä elektronilla muodostunut sidos. Väliuotetta ei kuitenkaan pystytä nopean reaktion vuoksi eristämään. Jotta reaktio saadaan etenemään selkeämmin vaiheittain, täytyy neutraalin tilan korkeimman miehittyneen molekyyliorbitaalin (HOMO) olla korkeaaenergisempi kuin radikaalikationin yhdellä elektronilla miehittyneen molekyyliorbitaalin (SOMO) ($E_1^{ox} < E_2^{ox}$).



Kaavio 6 Heksafenyylitaanin tyypillinen hapetusreaktio.

HPE-johdannaisessa **6** DBCHT-yksiköistä johtuva steerinen ahtaus aiheuttaa Csp^3-Csp^3 -sidoksen poikkeuksellisen pituuden, mikä ratkaisee nopean hapetusreaktion ongelman.⁶

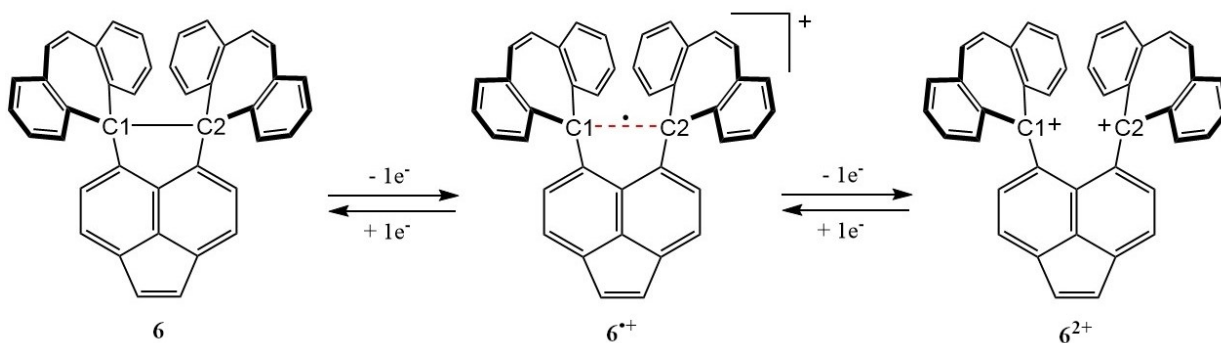
Poikkeuksellisen pitkä sidos kasvattaa HOMO:n energiaa ja saa reaktion etenemisen vaihteellisemmaksi ja tällöin $E_1^{\text{ox}} < E_2^{\text{ox}}$ (kaavio 7). Lisäksi asenaftyleenirungon jäykkyys edesauttaa sidoksen pidentymisessä, jotta yhden elektronin sidoksen muodostuminen on mahdollista.



Kaavio 7 Heksafenyylitaanin hapetusreaktio, kun siinä on normaalia pidempi yksinkertainen Csp^3-Csp^3 -sidos (merkitty punaisella). (Ar = aryyliryhmä)

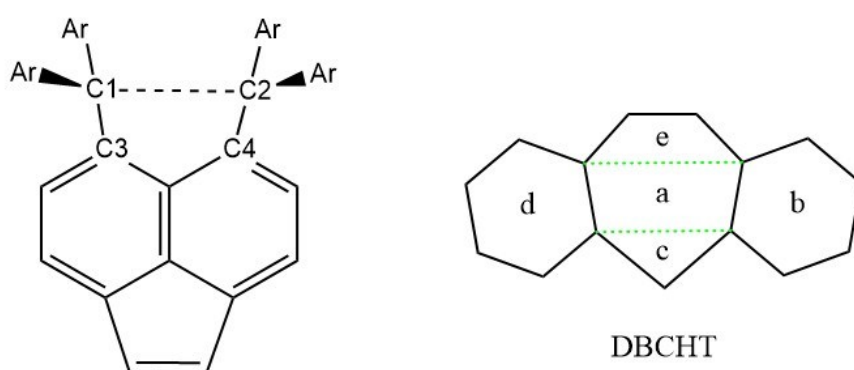
Kaaviossa 8 näkyy tutkimuksessa käytetyn HPE-johdannaisen **6** hapetus-pelkistysreaktiot.⁶

Välituotteena hapetusreaktiossa muodostuva radikaalikationi $6^{+\bullet}$ kiteytettiin trijodidin (I_3^-) avulla $6^{+\bullet}I_3^-$ -suolana. Dikationi 6^{2+} puolestaan kiteytettiin $6^{2+}(I_3^-)_2$ -suolana.



Kaavio 8 Hapetus-pelkistysreaktiot yhdisteen **6** eri muotojen välillä.

Yhdisteen eri hapetusilojen rakenteet selvitettiin röntgenkristallografialla ja tarkasteltiin eroavaisuuksia niiden välillä.⁶ Dikationin 6^{2+} rakenteessa havaittiin C1-C2-C3-C4-kiertokulmaksi (θ) $20,8(6)^\circ$ ja DBCHT-yksiköt (kuva 2) olivat asettuneet tasomaisesti keskenään yhdensuuntaisesti. Radikaalilla 6^{+} puolestaan θ oli ainoastaan $2,19(19)^\circ$. C1:n puoleisessa DBCHT-yksikössä oli hieman suurempi *a-e*-kulma (kuva 2), ja siten hieman taipunut konformaatio, kuin toisessa DBCHT-yksikössä, joka oli lähes tasomainen. Huolimatta epäsymmetrisestä geometriasta molemmissa DBCHT-rakenteissa oli lähes identtiset sidospituudet, mikä viittaa spinin ja positiivisen varauksen delokalisoituneen kummallekin.



Kuva 2 Spiro-DBCHT:n rakenne sekä DBCHT-yksikön jaottelu osiin a-e.

DBCHT-rakenteiden epäsymmetria 6^{+} :ssa muistuttaa **6**:n samankaltaista epäsymmetristä geometriaa, minkä voisi selittää C1- ja C2-atomien välinen kovalenttinen sidoslunne molemmilla hapetusmuodoilla.⁶ $6^{+}I_3^{-}$ -kiteissä C-C-sidoksen pituudeksi määritettiin röntgenkristallografialla $2,921(3) \text{ \AA}$ ($T = 110 \text{ K}$), kun taas yhdisteen **6** vastaavaksi sidospituudeksi mitattiin parhaimmillaan 400 K :ssa $1,806(2) \text{ \AA}$. Sidoksettomalla hapetusmuodolla $6^{2+}(I_3^{-})_2$ hiilten välinen etäisyys oli $3,027(8) \text{ \AA}$ ($T = 100 \text{ K}$).

Yhden elektronin sidoksesta tehtiin havaintoja myös Raman-spektroskopiolla, jossa tutkittiin yksittäistä $6^{+}I_3^{-}$ -kidettä 298 K :n lämpötilassa. Kokeellisesti havaittua Raman-spektriä verrattiin teoreettisten DFT-laskelmien pohjalta ennustettuun spektriin. Kokeellisessa spektrissä Raman-siirtymä havaittiin 379 cm^{-1} kohdalla ja ennustetussa spektrissä 390 cm^{-1} kohdalla. Tulokset täsmäsivät hyvin toisiinsa. Neutraalille yhdisteelle **6**, jolla on poikkeuksellisen pitkä yksinkertainen C-C-sidos, Raman-siirtymä havaitaan selvästi

korkeammalla: 589 cm^{-1} kohdalla. Lisäksi DFT-laskelmien avulla saatiin lisätietoa yhden elektronin sidoksen vahvuudesta. Sidokselle arvioitu voimavakio ($56,8\text{ Nm}^{-1}$) vastasi hyvin lasketun voimavakion arvoa ($50,8\text{ Nm}^{-1}$). Yhden elektronin sidoksen voimavakion arvot ovat merkittävästi pienempiä kuin tavallisella yksinkertaisella C-C-sidoksella **6**:ssa ($113,7\text{ Nm}^{-1}$) tai etaanissa ($445,9\text{ Nm}^{-1}$). Tulokset puoltavat yhden elektronin sidoksen kovalenttista luonnetta C1- ja C2-atomien välillä.

3 Yhteenveto

Tässä tutkielmassa käsiteltiin kemiallisen sitoutumisen harvinaislaatuisia tapauksia: yhden elektronin σ -sidoksia. Tutkielmassa keskityttiin tarkastelemaan monipuoliseen kokeelliseen näyttöön perustuvia tutkimuksia, joissa yhden elektronin sidos on voitu todennäköisesti varmentaa. Tavoitteena oli esitellä tutkimuksissa tehdyt tärkeimmät havainnot, joiden perusteella päätelmät yhden elektronin sidoksista on tehty.

Tutkielma keskittyi erityisesti neljään tutkimukseen, joissa käsiteltiin seuraavia yhden elektronin σ -sidoksia: Cu·B, B·B, Cu·Al, Cu·Ga ja C·C. Näissä tutkimuksissa tärkeää oli se, että tutkittavien yhdisteiden kiderakenne oli voitu selvittää röntgenkristallografian avulla ja siten saada erityisen tarkkaa tietoa yhdisteen rakenteesta ja sidoksista. Vastaavat kiderakenteeseen perustuvat tutkimustulokset ovat hyvin harvinaisia johtuen parittomien elektronien reaktiivisuudesta ja yhden elektronin sidosten epästabiiliudesta.

Röntgenkristallografian avulla kiderakenteesta selvitettiin muun muassa yhden elektronin sidoksen sidospituus ja verrattiin sidoksettomaan muotoon sekä elektroniparilla muodostuneen sidoksen pituuteen. Alla on taulukoituna (taulukko 1) yhdisteiden kiderakenteista havaitut atomien väliset etäisyydet eri hapetusmuodoissa. Nähdään, että kaikissa tapauksissa sidosvuorovaikutuksen lisääntyessä sidoksen muodostavien atomien välinen etäisyys pienenee. Havaitaan myös, että yhden elektronin sidosten kohdalla etäisyydet ovat suurempia kuin elektroniparilla muodostuneilla sidoksilla, mutta pienempiä kuin sidoksettomilla hapetusmuodoilla. Voidaan päätellä, että yhden elektronin sidoksessa on sidosvuorovaikutusta, mutta heikompaa kuin tavallisissa yksinkertaisissa σ -sidoksissa.

Taulukko 1 Atomien väliset etäisyydet yhdisteiden eri hapetusmuotojen kiderakenteissa.

etäisyys (Å)	ei sidosta	yhden elektronin sidos	elektroniparilla muodostunut sidos
Cu – B	2,495	2,289	2,198
B – B	2,920	2,265	1,83*
Cu – Al	2,624	2,53	-
Cu – Ga	2,574	2,454	-
C – C	3,027	2,921	1,806

* Havaittu yhdisteestä $[R_2(H)B-B(H)R_2]^{2-}$ ($R_2(H)B$: substituoitu 9-H-9-borafluoreeni).

Lähteet

1. Lewis, G. N. The Atom and the Molecule. *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 762–785 (1916).
2. Pauling, Linus. The Nature of the Chemical Bond. II. The One-Electron Bond and the Three-Electron Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3225–3237 (1931).
3. Moret, M. E., Zhang, L. M. & Peters, J. C. A Polar Copper-Boron One-Electron σ -Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 3792–3795 (2013).
4. Hübner, A. *et al.* Confirmed by X-ray Crystallography: The B.B One-Electron σ Bond. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 4832–4835 (2014).
5. Graziano, B. J. *et al.* One-electron bonds in copper–aluminum and copper–gallium complexes. *Chem. Sci.* **13**, 6525–6531 (2022).
6. Shimajiri, T., Kawaguchi, S., Suzuki, T. & Ishigaki, Y. Direct evidence for a carbon-carbon one-electron σ -bond. *Nature* **634**, (2024).
7. de Sousa, D. W. O. & Nascimento, M. A. C. One-electron bonds are not ‘half-bonds’. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 13319–13336 (2019).
8. de Sousa, D. W. O. & Nascimento, M. A. C. Are One-Electron Bonds Any Different from Standard Two-Electron Covalent Bonds? *Acc. Chem. Res.* **50**, 2264–2272 (2017).
9. Hoefelmeyer, J. D. & Gabbai, F. P. An Intramolecular Boron–Boron One-Electron σ -Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9054–9055 (2000).
10. Shimajiri, T., Suzuki, T. & Ishigaki, Y. Flexible C-C Bonds: Reversible Expansion, Contraction, Formation, and Scission of Extremely Elongated Single Bonds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 22252–22257 (2020).