

無機化學與有機化學真的很不一樣嗎？

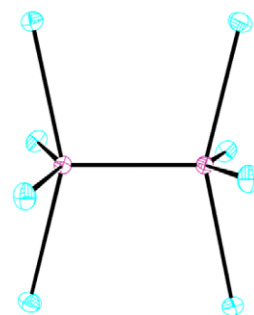
國立清華大學化學系（所） 蔡易州

一、前言

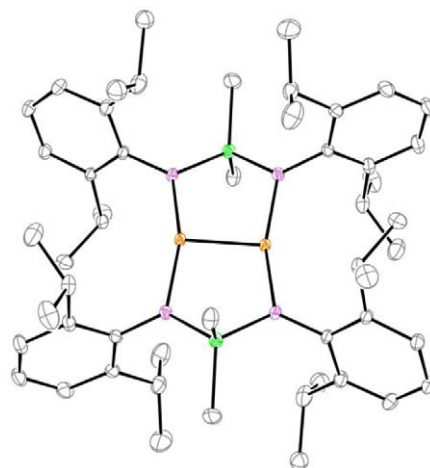
有機烯和炔烴中的碳-碳 π 鍵活性很高，因為比起碳-碳 σ 鍵的鍵結電子對， π 鍵的鍵結電子對離碳原子核較遠，所以能量較高，具有親核性，可進行許多有趣的反應，例如多樣化的親電性加成反應、環化和氧化等反應；值得注意的是，烯和炔烴的親核性可反轉為親電性，藉由與過渡金屬鍵結產生 π -錯合物，烯和炔烴的 π 電子密度會轉移至金屬中心而增加其親電性質反而可以進行親核性反應。

過渡金屬元素因為有 5 個 d 軌域，所以兩個金屬原子間可形成比碳-碳三鍵更高的鍵級，理論上可以達五重鍵。第一個具有金屬-金屬四重鍵 ($\sigma + 2\pi + \delta$) 的化合物 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 在 1964 年被合成出來[1]，如圖一所示，錯合物離子 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 的兩個 $[\text{ReCl}_4]^-$ 片段靠 Re-Re 四重鍵結合在一起並呈現罕見的重疊式構形 (eclipsed conformation)。之後具有四重鍵的化合物陸續被發現而開啓了金屬多重鍵化學的黃金 50 年，在過去的半個世紀裡，有超過一千個具有金屬-金屬四重鍵的化合物被報導[2]，這些為數眾多的金屬-金屬四重鍵化合物一開始被寄予厚望會具有類似烯和炔烴的化性，然而由於這些無機化合物的金屬中心的配位幾已達飽和狀態，而且金屬上的配位基不易解離，所以金屬沒有空位可進行反應，因此與碳-碳 π 鍵豐富的化學反應相比，金屬-金屬 δ 鍵的化性則鮮為人知。

有鑑於此，我的實驗室致力於挑戰合成配位未飽和且具有金屬-金屬多重鍵的無機化合物，我的研究團隊於 2006 年合成了一個具有鉬 - 鉬四重鍵的雙鉬化合物 $\text{Mo}_2[\mu\text{-Me}_2\text{Si}(\text{N-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]_2$ (**1**) [3] (圖二)，化合物 **1** 為第一個金屬-金屬四重鍵的化合物中每一個金屬只有兩配位，在已非常成熟的金屬-金屬四重鍵領域中，化合物 **1** 的發現為這領域帶來新的活水。我們之後根據對化合物 **1** 的電子結



圖一 第一個有金屬-金屬四重鍵的化合物 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 的晶體結構。為了清楚顯示此錯合物，陽離子已被省略。色碼：紫紅色是 Re、青色是 Cl

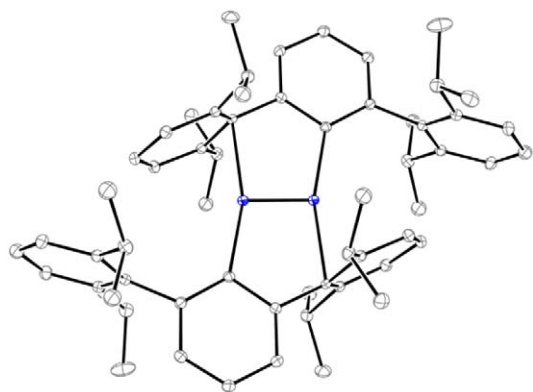


圖二 第一個具有低配位金屬中心的四重鍵化合物 $\text{Mo}_2[\mu\text{-Me}_2\text{Si}(\text{N-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]_2$ (**1**) 的晶體結構，為了清楚顯示此分子，所有氫原子皆已被省略。色碼：橘色是 Mo、綠色是 Si、紫色是 N、灰色是 C

構的瞭解而發展出獨特的金屬-金屬五重鍵 ($\sigma + 2\pi + 2\delta$) 化學，並發現金屬-金屬五重鍵與炔烴的性質很相似，進而得知無機化學與有機化學間有很高的相似性。

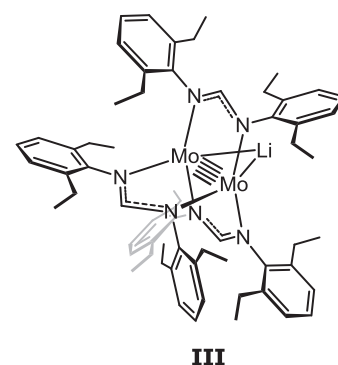
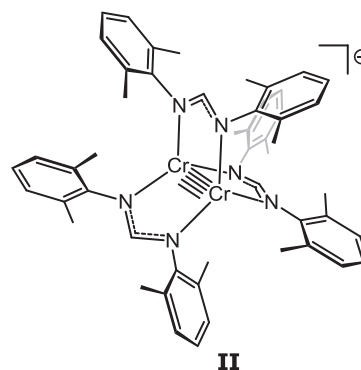
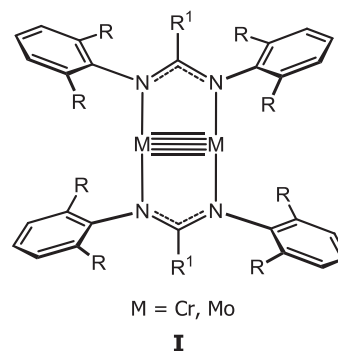
二、五重鍵化合物

自從 2005 年第一個金屬-金屬五重鍵化合物



圖三 第一個有金屬-金屬五重鍵的化合物 $\text{Cr}_2[\mu\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}\{2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2]_2$ 的晶體結構。為了清楚顯示此化合物，所有氫原子皆已被省略。色碼：藍色是 Cr、灰色是 C

$\text{Cr}_2[\mu\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}\{2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2]_2$ [4]被報導後(圖三)，我們利用了很簡單的雙氨基脒配位基合成了許多第六族的雙鉻和雙鉬五重鍵化合物[5]，值得注意的是這些化合物的金屬-金屬鍵長皆比已知的四重鍵短出甚多。從結構來分類，五重鍵化合物基本上分為三類(I-III)，第 I 類為目前數量最多的五重鍵化合物，每一個金屬中心只有兩配位，第 II 和 III 類的金屬中心為三配位，其中第 III 類僅有一個例子，每一個鉬原子除了三配位外還有一個鋰離子橋接兩個鉬原子，這三類化合物我的實驗室皆有報導，第 II 和 III 為我的實驗室先發現(圖四)。由簡單鍵結理論得知，要形成金屬-金屬多重鍵，鍵結於金屬的配位基要越少越好，然而 II 和 III 這兩類的五重鍵化合物中每一個金屬原子皆為三配位，這個發現到目前為止一直令人很難以理解，可能的原因是金屬與配位基的鍵結具有高度的離子性，金屬的 d 軌域參與金屬與配位基間的共價鍵結程度小，因此金屬-金屬五重鍵主要是經由兩個金屬原子之間的 d 軌域重疊產生。I 類的化合物中的每一個金屬原子除了低氧化態(1+)之外，每一個原子只有兩配位，所以引起大家最多的關注，也是目前最被廣泛研究的一類[6]。它們可被用來活化許多常見的無機小分子如：一氧化氮[7]、二氧化碳及二氧化硫[8]和十六及十七族的元素[9]。我們較關心的是雙金屬五重鍵化合物與炔和烯烴之間的關連性。與炔和烯烴的 π 鍵結軌域的電子對一

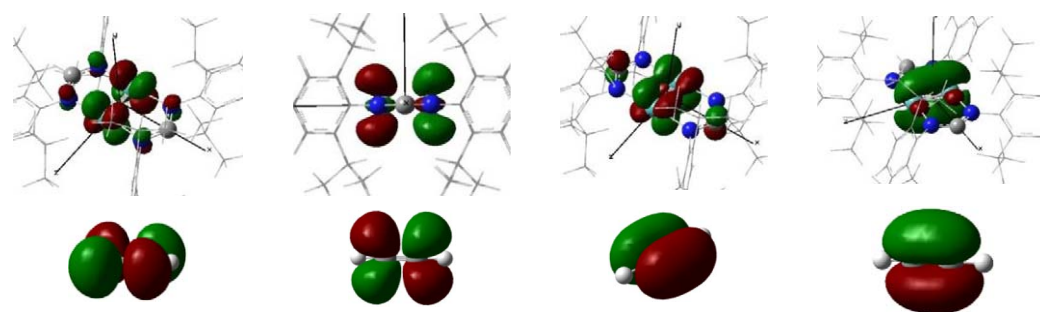


圖四 三種不同結構的雙金屬五重鍵化合物

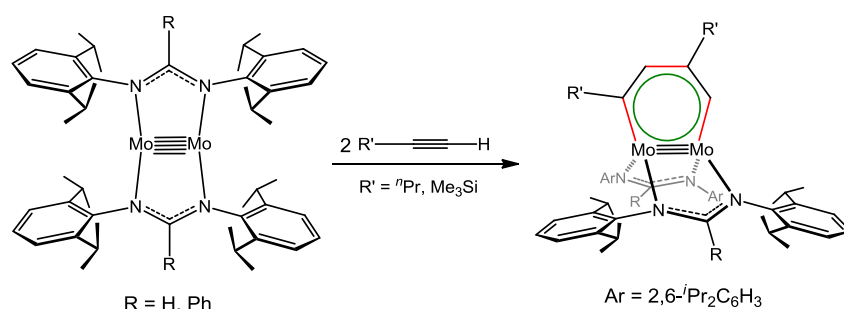
樣，在雙金屬五重鍵的化合物中，比起金屬-金屬 σ 和 π 鍵的鍵結電子對， δ 鍵結軌域的電子對能量高且活潑；除此之外，雙金屬五重鍵化合物與炔分子的邊界軌域有類似的對稱性，乙炔分子的一對最高能階簡併態的填電子軌域(HOMO)和另一對最低能階的簡併態未填電子軌域(LUMO)與雙金屬五重鍵化合物的一對最高和次高(HOMO-1)能階的填電子軌域及另一對的最低和第三低(LUMO+2)能階的未填電子軌域的一半有相同的對稱性(圖五)，據此吾人推測 I 類的雙金屬五重鍵化合物可進行類似炔烴的反應。

三、環化加成反應

環化加成反應是有機化學中製備環狀有機



圖五 第 I 類雙金屬五重鍵化合物與乙炔有局部對稱性相似的邊界軌域。上排由左至右分別為五重鍵化合物的 LUMO+2、LUMO、HOMO 和 HOMO-1，下排由左至右為乙炔的一對 LUMO 及一對 HOMO



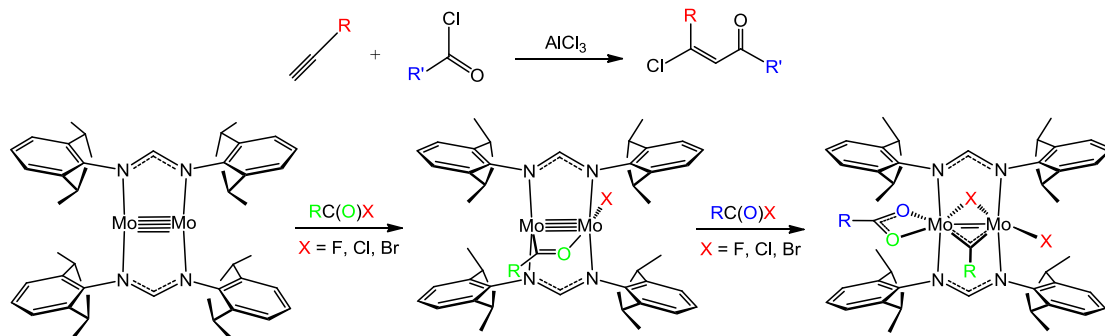
流程圖一 雙鉬五重鍵與單取代炔進行高選擇性的[2+2+2]環化加成反應

化合物的重要方法，該反應常利用未飽和的碳氫化合物（例如炔與烯）當反應物進行分子間或分子內的環化反應。例如在過渡金屬催化劑的幫助下，三分子的炔可進行[2+2+2]環化反應產生苯及其衍生物，兩分子的炔與一分子的腈也可環化成吡啶，還有共軛雙烯與攜有取代基的烯類可進行[4+2]環化加成（或稱狄耳士-阿德爾反應 (Diels-Alder reaction)）產生環己烯的衍生物。

雙金屬五重鍵化合物的高立體阻礙的配位基對金屬-金屬五重鍵提供良好的遮蔽效果，所以它們之間無法進行環化反應，但它們卻可與炔進行分子間環化反應。I 類的雙鉻五重鍵化合物與單取代或雙取代的炔在室溫下反應清一色地進行[2+2]的環化反應產生具有 C_2Cr_2 四員環結構的有機金屬化合物[10]，相較之下，雙鉬五重鍵化合物與炔的反應則顯得多元和有趣。攜有雙氫基脒配位基的雙鉬五重鍵化合物 $Mo_2[\mu-R_2C(N-2,6-^iPr_2C_6H_3)]_2$ ($R = H$ (**2**), Ph (**3**)) 與雙取代的炔反應時會進行與所有雙鉻五重鍵化合物一樣的[2+2]環化加成反應，產生具有 C_2Mo_2 四員環結構的有機金屬化合物，但是雙鉬五重鍵化合物 **2** 和 **3** 與單取代的炔在室溫及不

須任何催化劑的條件下反應時則進行[2+2+2]的環化加成反應產生具有 C_4Mo_2 六員環結構的化合物[10a]（流程圖一），經由核磁共振光譜儀量測得知這些 C_4Mo_2 六員環上的氫的化學位移與有機芳香環化合物的氫一樣皆出現在低場(9-13 ppm)的範圍，單晶 X-光繞射結構解析顯示 C_4Mo_2 六員環有很高的平面性，而且碳原子間的距離與苯分子內的碳-碳鍵長接近，鉬-鉬鍵長也介於三鍵與四鍵之間， C_4Mo_2 六員環的電子結構經由理論計算研究證實與苯分子一樣，具有很強的電子非定域的共振現象，亦即此六員環也具有芳香性，所不同的是，苯分子中的 3 對 π 鍵結電子對是透過 6 個碳原子的 p 軌域產生非定域現象，但是 C_4Mo_2 六員環中的芳香性質卻由 4 個碳原子中的兩對 π 鍵結電子對及一對鉬原子間的 δ 鍵結電子對透過 4 個碳原子的 p 軌域及兩個鉬金屬原子的 d 軌域產生。

由以上環化反應結果得知雙鉬五重鍵具有與炔相似的化學性質，但是卻有一個令人費疑猜的問題：碳-碳 π 鍵的[2+2]環化加成反應在有機化學中屬於軌域對稱性禁制反應，因此需利用光照以使反應進行，但是第 6 族的雙金屬五重



流程圖二 上反應式為三氯化鋁路易斯酸催化炔烴的鹵醯加成反應，下反應式為雙鉬五重鍵進行鹵醯加成反應及醯基自身氧化還原產生環化的反應

鍵化合物卻可以輕易地與炔烴進行[2+2]環化加成反應，原因何在？爲了回答這個問題，日本京都大學的阪崎研究團隊利用理論計算的方法對此反應的過程進行了詳細的研究，他們的研究結果指出雖然鉬-鉬五重鍵與碳-碳三重鍵有相似的化性，但是鉬原子畢竟與碳原子不同，雙金屬五重鍵化合物的金屬原子具有路易斯酸的性質，因此第一分子炔的兩個碳原子間的 π 鍵會以螯合的方式先配位至其中一個金屬原子，然後再經過分子內轉化變成每一個碳原子各接一個鉬金屬原子形成四員環的結構，接下來的第二個炔分子還是以螯合的方式先配位至其中一個鉬金屬原子，然後又經過一連串分子內反應產生[4+2]的環化產物，至於爲什麼只有雙鉬五重鍵可以與炔烴進行[2+2+2]環化反應則還沒有具體結論[11]。

四、鹵醯加成反應

氯乙烯酮及其衍生物是重要的有機原料，因爲許多化學及製藥工業中的雜環有機物可從氯乙烯酮製備。傳統上，氯乙烯酮的合成方法是混合炔烴與醯氯在適當的路易斯酸催化劑的條件下進行（即傅里德-克拉夫茨(Friedel-Crafts reaction)），值得注意的是氯乙烯酮產物的立體化學與所使用的路易斯酸有關，例如使用三氯化鋁當催化劑，則主要反應會進行反邊加成[12]，然而當使用三氯化鐵爲催化劑時，則主要的產物卻是由同一邊加成所得[13]。

無機化學中也有類似的反應，如流程圖二所示，在不需催化劑的條件下，雙鉬五重鍵化合物2在室溫下即可與一當量的有機醯鹵化物很有效

率地進行鹵醯化加成反應，有趣的是，與上述的有機化學反應不一樣的是此反應只產生一個異構物，即反邊加成的產物。以有機金屬化學的觀點，此反應又稱爲氧化性加成反應，因爲鉬原子的氧化態增加了，從1+變爲2+，所以鉬-鉬之間的鍵結從五重鍵變成四重鍵，此結果與炔烴中的碳-碳三鍵經鹵醯化反應後變成碳-碳雙鍵類似[14]。

與氯乙烯酮及其衍生物可再進行環化反應一樣，鹵醯化反應後的雙鉬四重鍵化合物也可進行環化反應。再加入第二當量的醯鹵化物後，出人意料之外的是該反應進行醯基的自身氧化還原反應或氧原子轉移反應，除了兩個鹵素原子之外，在兩個鉬原子上有一個羧基以螯合的方式配位於一個金屬原子產生一個 CO_2Mo 四員環，及一個碳炔基(carbyne)橋接兩個金屬原子而產生一個 CMo_2 三員環的結構。爲瞭解碳炔基是來自於第一或第二當量的醯鹵化物，我們以不同的順序先後加入兩種不同的醯氯，結果由單晶X-光繞射結晶學分析得知產物中的碳炔基來自於第一當量的醯基，而羧基則來自於第二當量的醯基。

五、結論

由目前雙鉬五重鍵化合物可進行加成反應的初步成果顯示，鉬-鉬 δ 鍵與碳-碳 π 鍵一樣具有親核性，但是由雙鉬五重鍵化合物進行加成反應時不需添加催化劑及只有產生一種異構物的高選擇性得知鉬金屬同時具有路易斯酸的特性，可以引導另反應物與雙鉬五重鍵化合物的位向，這是炔烴中的碳原子所沒有的性質，所

以炔烴進行加成反應時需要催化劑以達到具有高選擇性的產物。儘管金屬與碳元素的本質非常不一樣，但是透過選擇適當的配位基及金屬的氧化態可以組合出有趣的無機化合物，這些無機化合物會展現類似有機化合物的特性。

參考文獻

- [1] F. A. Cotton, N. F. Curtis, B. F. G. Johnson, J. T. Mague, J. S. Wood, C. B. Harris, W. R. Robinson and S. J. Lippard, *Science*, **145**, 1305 (1964).
- [2] F. A. Cotton, L. A. Murillo and R. A. Walton, *Multiple Bond Between Metal Atoms*, Springer, Berlin, 3rd Ed. (2005).
- [3] Y.-C. Tsai, Y.-M. Lin, J.-S. K. Yu and J.-K. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13980 (2006).
- [4] T. Nguyen, A. D. Sutton, S. Brynda, J. C. Fettinger, G. J. Long and P. P. Power, *Science*, **310**, 844 (2005).
- [5] (a) S.-C. Liu, W.-L. Ke, J.-S. K. Yu, T.-S. Kuo and Y.-C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 6394 (2012); (b) Y.-L. Huang, D.-Y. Lu, H.-C. Yu, J.-S. K. Yu, C.-W. Hsu, T.-S. Kuo, G.-H. Lee, Y. Wang and Y.-C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 7781 (2012); (c) Y.-C. Tsai, H.-Z. Chen, C.-C. Chang, J.-S. K. Yu, G.-H. Lee, Y. Wang and T.-S. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12534 (2009); (d) C.-W. Hsu, J.-S. K. Yu, C.-H. Yen, G.-H. Lee, Y. Wang and Y.-C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9933 (2008); (e) Y.-C. Tsai, C.-W. Hsu, J.-S. K. Yu, G.-H. Lee, Y. Wang and T.-S. Kuo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 7250 (2008).
- [6] a) A. Noor and R. Kempe, *Inorg. Chim. Acta*, **424**, 75 (2015); b) A. K. Nair, N. V. S. Harisomayajula and Y.-C. Tsai, *Inorg. Chim. Acta*, **424**, 51 (2015); c) A. K. Nair, N. V. S. Harisomayajula and Y.-C. Tsai, *Dalton Trans.*, **43**, 5618 (2014); d) N. V. S. Harisomayajula, A. K. Nair and Y.-C. Tsai, *Chem. Commun.*, **50**, 3391 (2014); e) S.-A. Hua, Y.-C. Tsai and S.-M. Peng, *J. Chin. Chem. Soc.*, **61**, 9 (2014); f) F. R. Wagner, A. Noor and R. Kempe, *Nat. Chem.*, **1**, 529 (2009).
- [7] P.-F. Wu, S.-C. Liu, Y.-J. Shieh, T.-S. Kuo, G.-H. Lee, Yu. Wang and Y.-C. Tsai, *Chem. Commun.*, **49**, 4391 (2013).
- [8] A. Noor, S. Qayyum, T. Bauer, S. Schwarz, B. Weber and R. Kempe, *Chem. Commun.*, **50**, 13127 (2014).
- [9] E. S. Tamne, A. Noor, S. Qayyum, T. Bauer and R. Kempe, *Inorg. Chem.*, **52**, 329 (2013).
- [10] a) H.-Z. Chen, S.-C. Liu, C.-H. Yen, J.-S. K. Yu, Y.-J. Shieh, T.-S. Kuo and Y.-C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 10342 (2012); b) A. Noor, E. S. Tamne, S. Qayyum, T. Bauer and R. Kempe, *Chem. Eur. J.*, **17**, 6900 (2011); c) J. Shen, G. P. A. Yap, J.-P. Werner and K. H. Theopold, *Chem. Commun.*, **47**, 12191 (2011).
- [11] Y. Chen and S. Sakaki, *Dalton Trans.*, **43**, 11478 (2014).
- [12] H. Martens, F. Janssens and G. Hoornaert, *Tetrahedron*, **31**, 177 (1975).
- [13] P. Gandeepan, K. Parthasarathy, T.-H. Su and C.-H. Cheng, *Adv. Synth. Catal.*, **354**, 457 (2012).
- [14] H.-G. Chen, H.-W. Hsueh, T.-S. Kuo and Y.-C. Tsai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 10256 (2013).