

## 有機硼烷化合物

國立臺灣大學化學系 林雅凡 邱靜雯

吉爾伯特路易士(Gilbert N. Lewis)在20世紀初，提出了當主族元素在形成化合物時，如分子中的原子(除了氫以外)皆符合八隅體規則(octet rule)，此化合物就會相對穩定。反之，如果分子中有原子未符合八隅體規則，就會因為缺乏電子而進行化學反應，以建立新的化學鍵來達到八隅體。這類未達八隅體的化合物都是很好的親電子試劑(electrophiles)，不但容易與其他親核物種反應，也容易透過電化學方式來接受外來電子，形成具有未成對電子的自由基分子。這些分子的高反應性也引發了化學家挑戰這類缺電子化合物合成的興致，期望這些缺電子分子可以帶領我們探索新的化學反應或是開發更有效率的光電材料[1]。

本實驗室這幾年所致力於的，便是設計開發多元的缺電子之十三與十四族有機金屬化合物，這些化合物通常具有較低的配位數與氧化態，除了電中性化合物外，我們也進行多項帶正電荷化合物的研究，由於篇幅限制，本文僅簡介本實驗室中與硼烷相關的兩項研究。

### 一、具酸性氫之硼烷化合物的氧化還原反應

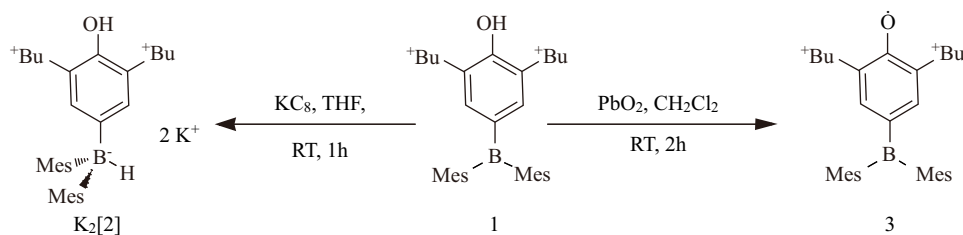
中性硼化合物多以三配位的形式存在，由於硼原子上有一個空的p軌域，是一個好的路易斯酸，因此硼化合物的反應性往往建構於其缺電子的特性上。硼烷分子的缺電子程度雖然可以透過量測硼烷還原電位來評估，也有多個還原後的硼烷自由基陰離子(radical anion)被成功分離並完成結構鑑定，但是對於硼烷自由基陰離子的反應性探討卻相當稀少[2]。因此，本實驗室除致力於合成鑑定硼烷分子的還原產物外，也試圖探討其電化學性質與化學反應性。

我們第一個研究課題是，如果硼烷分子上有布氏酸基團存在的情況下，作為路易斯酸的硼烷會不會有不一樣的電化學反應。為達此目的，我們決定在硼烷分子上引入苯酚基團[3]，除了苯酚

氧化後所產生的苯酚自由基(phenoxy radical)是一個具有可逆還原現象的穩定自由基外，也因為苯酚基團具有抗氧化性，可保護植物免受一些疾病，具生化應用潛力[4]。過去已有不少研究將苯酚與各種推拉電子基團或高共軛芳香取代基團相接，來研究其抗氧化程度[5]，卻沒有人研究如果引入缺電子的硼烷取代基，是否會影響苯酚或苯酚自由基的穩定度。

當我們成功合成出具有苯酚基團的硼烷化合物 **1** 後，我們發現在利用循環伏安法(Cyclic Voltammetry)量測化合物 **1** 的還原電位時，化合物 **1** 在 $-3.1\text{ V}$  (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )有一個不可逆的還原反應，這個不可逆的還原峰是很奇特的現象，因為一般而言，當硼原子上具有一個以上的三均甲基(mesityl)時，其電化學還原都是可逆的[6]。為了瞭解此不可逆還原反應，我們也使用化學還原的方式來嘗試合成還原後所產生的自由基陰離子，但是，當加入一當量的還原劑  $\text{KC}_8$  到化合物 **1** 的 THF 溶液時，我們完全無法觀測到還原產物的 EPR 光譜，顯示反應產物中並沒有帶有未成對電子的自由基分子存在。當我們改用 NMR 光譜儀來量測這個等當量的化學還原反應時，只測到了沒有反應的化合物 **1** 以及一個具有 B-H 鍵結的新化合物， $\text{K}_2$ [2]。若加入兩當量  $\text{KC}_8$  到化合物 **1** 的 THF 溶液中，則全數轉為產物  $\text{K}_2$ [2]。這些 NMR 光譜研究指出，化合物 **1** 的還原反應是個需要一次注入兩個電子的反應，而 CV 的研究卻告訴我們化合物 **1** 在 $-3.1\text{ V}$  的還原現象是一個一個電子的反應，並且這個被還原一個電子的產物是無法被 EPR 測得的。

綜合上述實驗結果，我們提出了一個可能的還原反應機制，其中包含了連續的電子轉移、氫原子轉移、以及第二個電子轉移的步驟。當具有酸性氫原子的硼烷被還原時，所產生的硼烷自由基陰離子很快地會將苯酚上的酸性氫原子捕捉過來，然後生成比較穩定的帶負電的苯酚自由基分子，由於苯酚自由基的還原電位比硼烷低，所



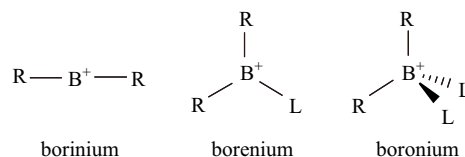
流程圖一 硼烷化合物的氧化還原反應

以在苯酚自由基尚未消耗完以前，是不會進行更多的硼烷的還原反應，也就是說，當注入第一個電子到化合物 **1** 後，我們是無法停止其伴隨的氫原子轉移與第二個電子的注入。為了驗證酸性氫的存在確實會造成硼烷還原產物的不穩定，我們決定先利用二氧化鉛氧化化合物 **1** 來移除苯酚的酸性氫，之後再藉由 CV 來量測，探看是否可觀察到可逆的還原反應。

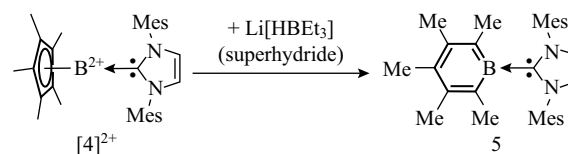
在化合物 **1** 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中加入過量二氧化鉛，溶液顏色瞬間轉變為深紫色，分離純化後可得外觀呈黑色粉末狀的化合物 **3**。由 EPR 的鑑定可知，化合物 **3** 為一個有機自由基分子，其  $g$  值為 2.0036，進一步分析 EPR 光譜中的超精細耦合(hyperfine coupling)資訊，發現除了有來自  $^{11}\text{B}$  與  $^{10}\text{B}$  的耦合外，還有來自 mesityl 取代基的對位甲基的耦合訊號，說明了在化合物 **3** 中的未成對電子可藉由硼原子上空的  $p$  軌域來進行未定域化，藉此穩定苯酚自由基。化合物 **3** 的還原電位除了較化合物 **1** 低了 2.6 V ( $-0.56$  V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )外，其還原譜峰為可逆的，顯示苯酚自由基相較於硼烷自由基陰離子而言是相對穩定的，所以會藉由氫原子轉移的方式，將不穩定的硼烷自由基陰離子轉換成穩定的苯酚自由基。

## 二、雙取代的硼雙陽離子

既然硼化合物的反應性與中心硼原子的缺電子特性相關，如果將硼上帶負電的取代基以中性配位基替代，所生成的硼化合物將會帶正電荷，如此的有機硼陽離子是否會更缺電子並且有更好的反應性？為了回答此問題，化學家亦致力於開發合成有機硼陽離子。帶一個正電荷的硼陽離子按照其配位數與幾何構形，可分為三類，分別是帶有二個配基二取代基的 boronium，一個配位基二個取代基的 borenium，以及只有二個取代



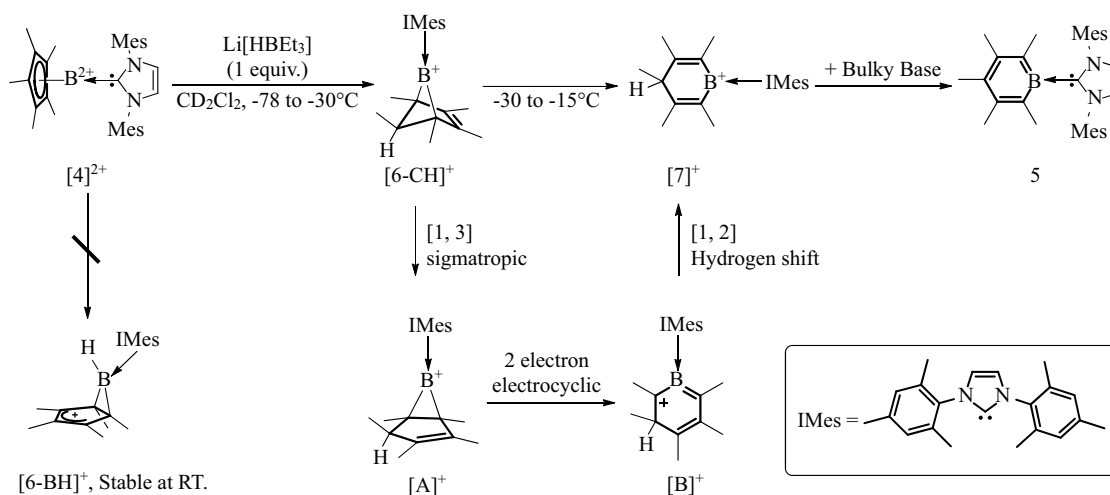
圖一 有機硼陽離子的類型



流程圖二 硼雙陽離子轉變成硼雜苯的反應示意圖

基的 boronium。後二者因中心硼原子上有空的  $p$  軌域，因此擁有相對豐富的反應性，不過也因此而十分不穩定，在合成、純化與鑑定上有一定程度的挑戰性[7]。

為了更進一步地增加硼陽離子的缺電子性質，帶有二、三個正電荷的硼陽離子也分別被合成出來[8]，但遺憾的是，這些硼陽離子雖帶有較高電荷，卻因為中心硼原子已達八隅體而未能有進一步的反應。為了能使帶二正電荷的硼雙陽離子有一定的穩定性又具備反應性，本實驗室在化合物的設計上做了以下考量：(1)以強  $\sigma$  電子給與者之氮雜環碳烯(N-Heterocyclic Carbene, NHC)作為硼雙陽離子的配位基，幫助穩定帶二個正電荷的硼中心。(2)引進五甲基環戊二烯基(pentamethyl cyclopentadienyl,  $\text{Cp}^*$ )作為硼雙陽離子的取代基，將  $\text{Cp}^*$ 與過渡金屬的多樣配位模式應用於主族元素上，使化合物或離子的幾何結構或電子結構有更豐富的變化。為落實這個分子設計概念，我們成功地使用  $\text{AlCl}_3$ 將中性前驅物



流程圖三  $[4]^{2+}$  的擴環反應與反應機制

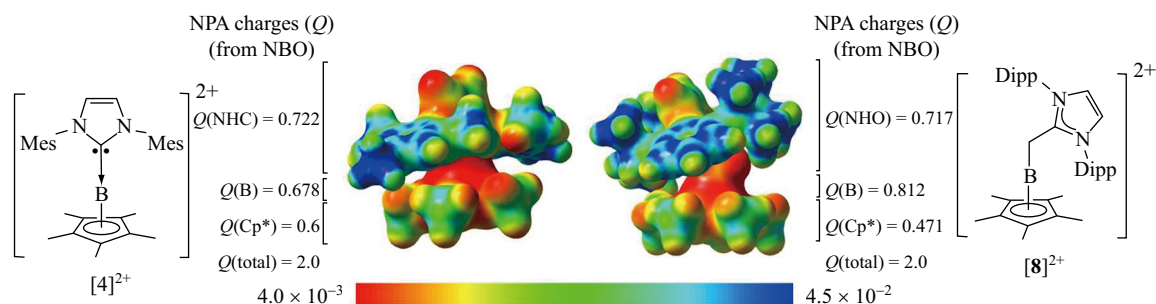
上的氯離子一個、一個地拔除來合成出新型的雙取代硼雙陽離子( $[4]^{2+}$ )[9]，雙陽離子 $[4]^{2+}$ 的生成會伴隨著一個特別高場的  $^{11}\text{B}$  NMR 訊號(-49 ppm)的出現，顯示在 $[4]^{2+}$ 中 Cp\*是以 eta-5 的形式與硼原子鍵結。除此之外，我們還發現 $[4]^{2+}$ 能在溫和的反應條件下，與 superhydride 反應發生 Cp\*的擴環反應，產生氮異環碳烯穩定的硼雜苯 **5** (borabenzene)，這不僅是一個很奇特的硼雜苯的合成方法，也是第一個硼雙陽離子的化學反應。

$[4]^{2+}$ 與氫負離子為什麼能進行擴環反應？是如何進行的？我們也針對此問題做更深入的探究[10]。對 $[4]^{2+}$ 而言，硼中心與 Cp\*環都因有正電荷分佈，而容易受親核基團攻擊，不過就立體障礙來說， $[\text{Cp}^*\text{B}]$ 的籠狀結構與 NHC 上的大取代基使硼原子相較於 Cp\*環上的碳原子而言被更好的保護，也就是說 Cp\*環上的碳較容易受氫負離子攻擊。當在低溫下將一當量三乙基硼氫化鋰(superhydride,  $\text{LiHB}(\text{Et})_3$ )加入 $[4][\text{AlCl}_4]_2$ 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中，在 $-30^\circ\text{C}$  下測量的 NMR 光譜顯示所得到的中間產物為帶一個正電的 [2.1.1]bicyclic 化合物， $[6\text{-CH}][\text{AlCl}_4]$ ，其結構如流程圖三。 $[6\text{-CH}]^+$ 只能在低溫下被觀察到，隨著溫度升高至 $-15^\circ\text{C}$ ， $[6\text{-CH}][\text{AlCl}_4]$ 會漸漸轉變為 $[7][\text{AlCl}_4]$ 。 $[7][\text{AlCl}_4]$ 在常溫、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中是穩定的，而且在加入立障大的布氏鹼即可去除氫離子得到化合物 **5**，說明了化合物 $[6\text{-CH}]^+$ 與 $[7]^+$ 都是 $[4]^{2+}$ 與氫負離子所進行的擴環反應的反應中

間體。為了更加確定 superhydride 是攻打 $[4]^{2+}$ 中 Cp\*的碳原子，我們也經由其他途徑合成鑑定了 $[6\text{-BH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ，並證實 $[6\text{-BH}]^+$ 不會轉變為 $[7]^+$ ，這也提供了間接證據，說明 superhydride 所誘發的擴環反應過程，氫負離子並非攻擊硼原子，而是攻擊 Cp\*環上的碳原子。此外，我們也藉由動力學實驗測量中間產物 $[6\text{-CH}]^+$ 轉變為 $[7]^+$ 的反應熱力學參數，以及相關的動力學同位素效應(Kinetic Isotope Effect, KIE)，配合上密度泛函理論計算 (Density Functional Theory, DFT) 推測了完整的 $[6\text{-CH}]^+$ 到 $[7]^+$ 的結構重排機制。如流程圖三所示， $[6\text{-CH}]^+$ 經由 1,3-sigmatropic rearrangement 得到 $[A]^+$ ，接著進行 electrocyclic 碳-碳鍵斷裂而開環，之後再進行 1,2-hydrogen migration 後得到 $[7]^+$ 。

我們進一步研究合成以含氮雜環烯烴(N-Heterocyclic Olefin, NHO)為配基的硼雙陽離子 $[8]^{2+}$ [11]，由於 NHO 推電子的能力較 NHC 弱且立體空間結構更為龐大[12]，因此 $[8]^{2+}$ 表現出不同於 $[4]^{2+}$ 的幾何構型、化學性質與反應性。雖然 $[8]^{2+}$ 的製備過程與 $[4]^{2+}$ 相似，皆以中性化合物為起始物，經由  $\text{AlCl}_3$  來移除硼原子上的氯離子，但是在 $[8][\text{AlCl}_4]_2$ 的合成過程中，所需要的  $\text{AlCl}_3$  的當量數是在合成 $[4][\text{AlCl}_4]_2$ 時的兩倍，而且產物 $[8][\text{AlCl}_4]_2$ 在 nitromethane 中的穩定度很低。

與 $[4]^{2+}$ 相似，硼雙陽離子 $[8]^{2+}$ 的  $^{11}\text{B}$  NMR 訊號也是在相對高場的區域出現(-46 ppm)，顯示在溶液中 Cp\*是以 eta-5 的形式與硼中心相接。不

圖二  $[4]^{2+}$ 與 $[8]^{2+}$ NPA 比較示意圖

過與 $[4]^{2+}$ 的晶體結構相比，會發現 $[8]^{2+}$ 中的硼原子雖坐落於 $\text{Cp}^*$ 的五員環之上，但是並不是在正中心的位置，而是以一種較靠近 $\eta\text{-}3$ 的構造存在，使 $[\text{Cp}^*\text{B}]$ 籠狀結構出現嚴重扭曲，造成 $[8]^{2+}$ 的不穩定性。

進一步以 DFT 來計算 $[4]^{2+}$ 和 $[8]^{2+}$ 在 nitromethane 中的氯離子親和力(Chloride Ion Affinity, CIA)，發現 $[8]^{2+}$ 的 CIA 較 $[4]^{2+}$ 為大，顯示 $[4]^{2+}$ 的路易士酸度較 $[4]^{2+}$ 大，此外，在 Natural Population Analysis (NPA)的計算中發現，不論是 $[8]^{2+}$ 或 $[4]^{2+}$ ，所攜帶的 2 個正電荷皆均勻分布在整個陽離子中，若比較碳烯配位基上所分佈的正電荷，兩者並無太大的不同。但以硼中心所分佈的正電荷來說， $[8]^{2+}$ 較 $[4]^{2+}$ 稍高，兩者分別是 0.812 與 0.678；另一方面， $[4]^{2+}$ 的 $\text{Cp}^*$ 環相對 $[8]^{2+}$ 有較高的正電荷密度，顯示在 $[8]^{2+}$ 中 $\text{Cp}^*$ 與硼原子的鍵結較差，比較無法幫忙分散硼原子上的正電荷，所以在 $[8]^{2+}$ 中硼原子有較高的 NPA。這些理論計算顯示，在硼雙陽離子中硼原子上配基的推電子能力並不是決定硼雙陽離子穩定度的最重要因素，反而是 $\text{Cp}^*$ 與硼原子之間的鍵結決定了硼雙陽離子的穩定度與反應性。

## 結語

硼烷化合物的合成與氧化還原反應並不是一個全新的研究領域，本實驗室很幸運地在實驗中觀察到了一些不尋常的氧化還原反應，發現在酸性氫存在的狀況下，硼自由基會因為氫原子轉移反應而失去活性。此外，我們也發現在硼雙陽離子中引入的 $\text{Cp}^*$ 是硼雙陽離子穩定度的決定因素，而且這類硼雙陽離子皆具有兩個親電子反應位置，一個是中心的硼原子，一個是 $\text{Cp}^*$ 上的碳原子。當氫負離子與 $[4]^{2+}$ 中的 $\text{Cp}^*$ 反應後，會

引發一連串的結構重排反應，在脫去氫離子後生成具芳香性的硼雜苯。目前，我們正在對 $[8]^{2+}$ 進行更多反應性探討，也會嘗試更換其他配基，希望可以看到更多硼雙陽離子與硼陽離子的反應性差異。

## 參考文獻

- [1] (a) C. D. Entwistle and T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2927 (2002); (b) C. D. Entwistle and T. B. Marder, *Chem. Mater.* **16**, 4574 (2004); (c) F. Jäkle, *Chem. Rev.* **110**, 3985 (2010); (d) Z. M. Hudson and S. Wang, *Dalton Trans.* **40**, 7805 (2011).
- [2] (a) Y. Aramaki, H. Omiya, M. Yamashita, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi and K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 19989 (2012); (b) R. J. Kwaan, C. J. Harlan and J. R. Norton, *Organometallics* **20**, 3818 (2001); (c) S. H. Ueng, A. Solovyev, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacote, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton and D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11256 (2009); (d) S. Telitel, A. L. Vallet, S. Schweizer, B. Delpech, N. Blanchard, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. P. Curran, M. Robert, E. Lacote and J. Lalevee, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 16938 (2013); (e) E. J. Lawrence, V. S. Oganessian, G. G. Wildgoose and A. E. Ashley, *Dalton Trans.* **42**, 782 (2013); (f) J. Bauer, H. Braunschweig, C. Horl, K. Radacki and J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **19**, 13396 (2013).
- [3] P.-Y. Feng, Y.-H. Liu, T.-S. Lin, S.-M. Peng and C.-W. Chiu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**,

- 6237 (2014).
- [4] (a) F. Shahidi and P. K. Wanasundara, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **32**, 67 (1992); (b) C. Rice-Evans, N. Miller and G. Paganga, *Trends Plant Sci.* **2**, 152 (1997); (c) M. P. Kähkönen, A. I. Hopia, H. J. Vuorela, J.-P. Rauha, K. Pihlaja, T. S. Kujala and M. Heinonen, *J. Agric. Food Chem.* **47**, 3954 (1997).
- [5] (a) H. Bock, A. John, Z. Havlas and J. W. Bats, *Angew. Chem. Int. Ed.* **32**, 416 (1993); (b) V. W. Manner, T. F. Markle, J. H. Freudenthal, J. P. Roth and J. M. Mayer, *Chem. Commun.* 256 (2008). (c) C. Xie, P. M. Lahti and C. George, *Org. Lett.* **2**, 3417 (2000); (d) J. M. Wittman, R. Hayoun, W. Kaminsky, M. K. Coggins and J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 12956 (2013). (e) Y. Morita, A. Ueda, S. Nishida, K. Fukui, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui and K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 2035 (2008); (f) A. Ueda, S. Nishida, K. Fukui, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Nakasuji and Y. Morita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 1678 (2010).
- [6] (a) W. Kaim and A. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **23**, 615 (1984); (b) A. Schulz and W. Kaim, *Chem. Ber.* **122**, 1863 (1989).
- [7] (a) P. Koelle and H. Noeth, *Chem. Rev.* **85**, 399 (1985); (b) W. E. Piers, S. C. Bourke and K. D. Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 5016 (2005); (c) T. S. De Vries, A. Prokofjevs and E. Vedejs, *Chem. Rev.* **112**, 4246 (2012).
- [8] (a) M. A. Mathur and G. E. Ryschkewitsch, *Inorg. Chem.* **19**, 3054 (1980); (b) M. J. Farquharson and J. S. Hartman, *Can. J. Chem.* **74**, 1309 (1996); (c) M. A. Mathur, G. E. Ryschkewitsch, T. C. Long and J. C. Carter, *Inorg. Synth.* 139 (2007). (d) A. Bekaert, O. Barberan, E. B. Kaloun, C. Rabhi, A. Danan, J. D. Brion, P. Lemoine, B. Viossat and Z. Kristallogr. *New Cryst. Struct.* **217**, 507 (2002); (e) A. Bekaert, O. Barberan, E. B. Kaloun, C. Rabhi, A. Danan, J. D. Brion, P. Lemoine, B. Viossat and Z. Kristallogr. *New Cryst. Struct.* **218**, 123 (2003); (f) D. Vidovic, M. Findlater and A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 11296 (2007); (g) I. Vargas-Baca, M. Findlater, A. Powell, K. V. Vasudevan and A. H. Cowley, *Dalton Trans.* 6421 (2008); (h) H. Braunschweig, M. Kaupp, C. Lambert, D. Nowak, K. Radacki, S. Schinzel and K. Uttinger, *Inorg. Chem.* **47**, 7456 (2008).
- [9] C.-T. Shen, Y.-H. Liu, S.-M. Peng and C.-W. Chiu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 13923 (2013).
- [10] Y.-F. Lin, C.-T. Shen, Y.-T. Hsiao, Y.-H. Liu, S.-M. Peng and C.-W. Chiu, *Organometallics, ASAP* (2016)
- [11] W.-H. Lee, Y.-F. Lin, G.-H. Lee, S.-M. Peng and C.-W. Chiu, *Dalton Trans. ASAP* (2016)
- [12] (a) C. J. Berger, G. He, C. Merten, R. McDonald, M. J. Ferguson and E. Rivard, *Inorg. Chem.* **53**, 1475 (2014). (b) A. C. Malcolm, K. J. Sabourin, R. McDonald, M. J. Ferguson and E. Rivard, *Inorg. Chem.* **51**, 12905 (2012). (c) M. R. Momeni, L. Shulman, E. Rivard and A. Brown, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 16525 (2015).