

# 同碳雙碳烯在小分子活化的應用與探討

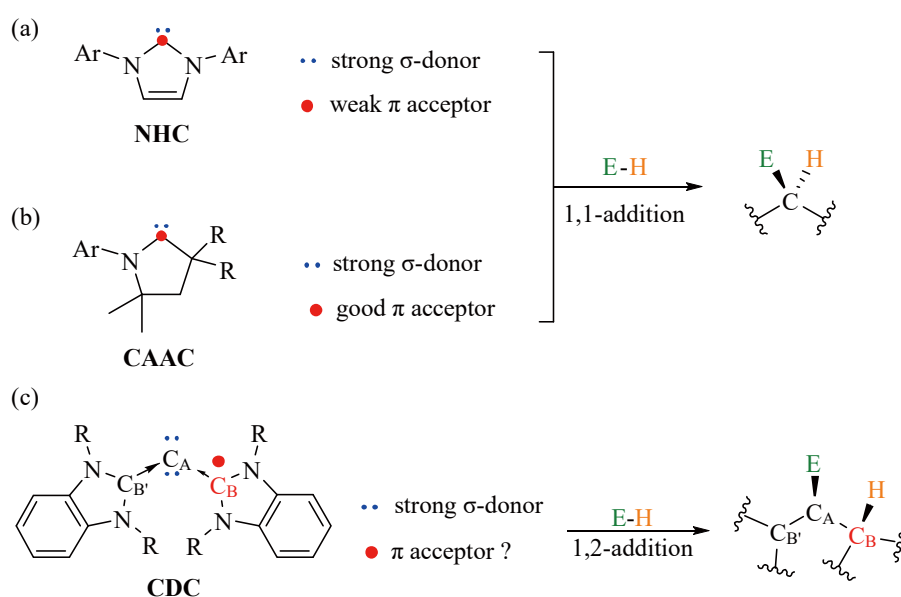
中央研究院化學研究所 陳文清 王朝諤

## 前言

近幾十年來，許多化學家對於具有獨特電子組態的碳配位基及其伴隨之反應性的研究具有高度的興趣，經過長時間的努力之後終於克服了八隅體的僵局，分離出具有六個電子的二價碳配位基，也就是穩定且未配位的磷矽烷碳烯(phosphino-silyl carbenes) [1]和氮異環碳烯(N-heterocarbene, NHCs) [2]。由於 NHC 具有相對較好的穩定性與反應性及良好的配位能力，因此被廣泛應用在過渡金屬催化及有機催化反應中[3]，其在 NCN 的中心碳上具有強的 $\sigma$ -電子贈與能力與弱的 $\pi$ -電子接受能力，如流程圖一(a)所示。近年來研究碳烯的化學家越來越多，其中 Bertrand 的研究團隊發展出 $\sigma$ -電子贈與能力更強的環烷胺碳烯[Cyclic (alkyl)(amino)carbenes, CAACs] [4]，不僅如此，在其 NCC 的中心碳上具有較強的 $\pi$ -電子接受能力，如流程圖一(b)所

示。這種兩性(ambiphilic)特質使其伴隨的反應性與 NHC 產生了許多差異性，譬如能夠與更多不同氧化態的過渡金屬或主族元素形成穩定的錯合物。

化學家除了廣泛的探索 NHC 及 CAAC 之外，也積極探索其他碳配位基。透過 Frenking 研究團隊在理論計算及 Bertrand 研究團隊在實驗方面的共同努力下，成功發展出新穎的 CDC (carbodicarbene)配位基[5]，它是以 NHC 作為配位基 L 之卡本(carbone) [6]家族  $CL_2$  的一員，具有兩對孤電子對的二配位零價中心碳原子，其 $\sigma$ -電子贈與能力比 NHC 與 CAAC 更強，如流程圖一(c)所示，由於具有特殊的電子型態，因此在配位化學及催化反應的應用上，更有著特殊的效應[7]。本實驗室曾經利用 CDC 為配位基去穩定雙陽離子硼氫錯合物[7d]，這種結構無法利用 NHC 或 CAAC 達成。除此之外，本實驗室及 Meek、Stephan 等研究團隊也利用 CDC 作為過渡金屬



流程圖一 NHCs、CAACs 與 CDCs 的電子結構型態及其伴隨的反應性

催化的配位基，完成了一些不同型態的催化反應 [7e-i]，但是到目前為止，CDC 的應用還無法像 NHC 及 CAAC 如此普及化，因此還有很大的發展空間。

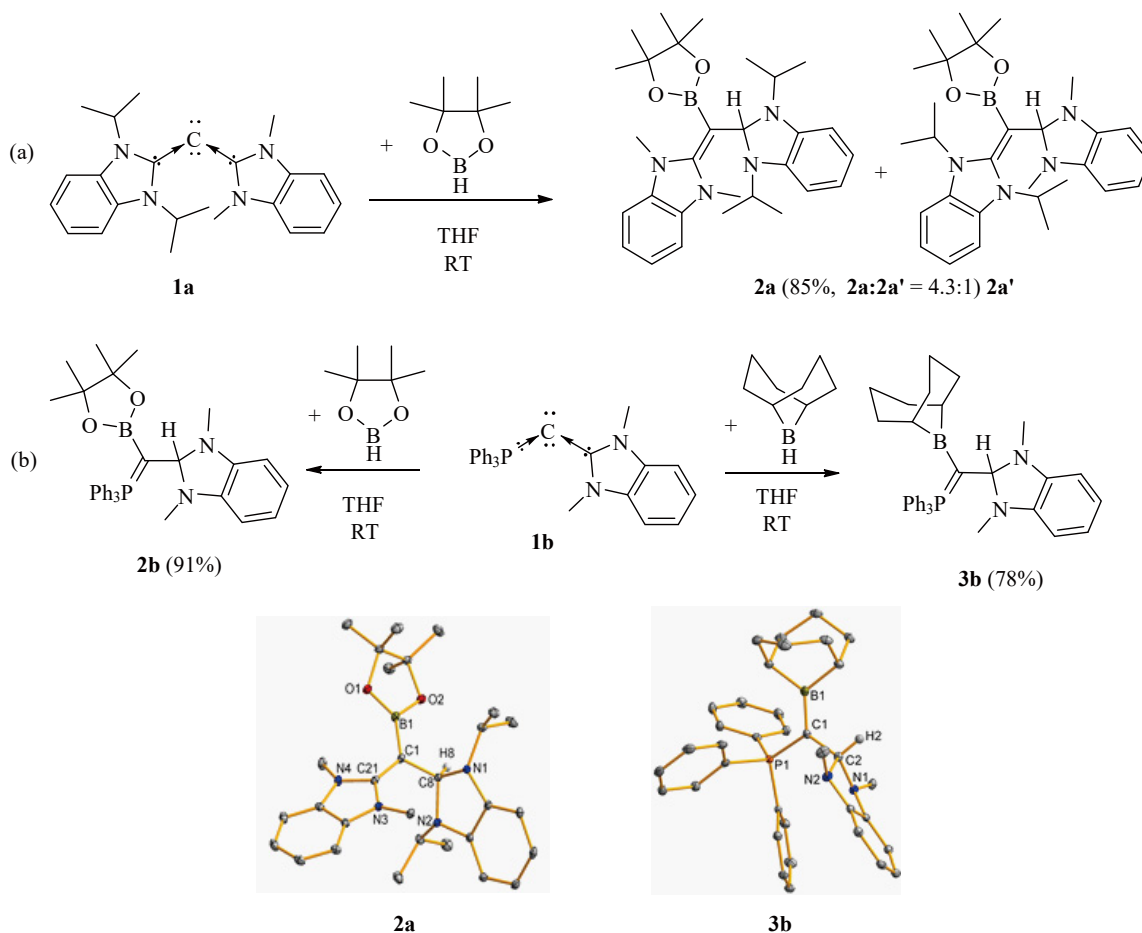
碳烯(carbene)獨特的性質來自於它的前緣軌域(frontier orbitals) HOMO 與 LUMO，它們分別由一對孤電子對的 $\sigma$ 軌域及空的低能量正交  $p$  軌域所組成，這使得碳烯的中心碳原子具有兩性的特質，因此造成其獨特的反應性。由於這些特性，使得碳烯進行硼烷、矽烷和其他有機小分子的活化能力被化學家廣泛的研究。因為碳烯的中心碳具有兩性的性質，使得典型活化 E-H 鍵(E = B、Si)以 1,1-加成反應的方式進行，如流程圖一(a)(b)所示。

本實驗室近年來致力於發展 CDC 的骨架多樣性，並且探討它們活化 E-H 鍵(E = B、Si)的反應性，雖然之前我們主要的報導都聚焦於 CDC 的 $\sigma$ 電子贈與能力及中心碳上的兩對孤電子對，

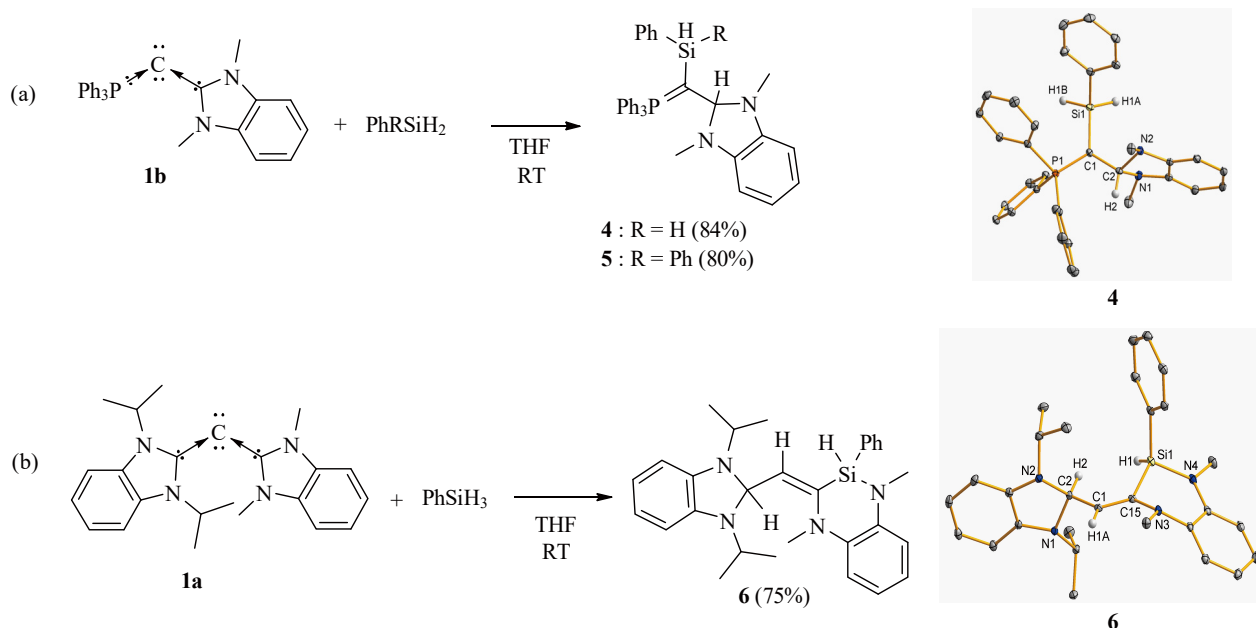
但是我們最近的研究發現，隱藏或潛在空的低能量  $p$  軌域存在於 CDC 的骨架中。CDC 的兩性特質促使其與有機小分子的 E-H 進行反應，其中原子 E 與 CDC 的中心碳原子反應，亦即流程圖一(c)中的  $C_A$ ，而 H 則是與側翼 NHC 的  $C_B$  反應，最後完成協同式 1,2-加成反應，這種 1,2-加成反應的型態與傳統碳烯的 1,1-加成反應有非常顯著的差異性，如此的特性讓我們聯想到 FLP 活化小分子的性質[8]。

## 結果與討論

活化 B-H 鍵在有機和有機金屬化學中是很基本且重要的反應，因此，我們首先利用 CDC 化合物 **1a** 與 pinacol borane(B-pin)反應進行 B-H 鍵活化，可以生成 **2a** 與 **2a'** 兩種異構物，總產率 85%，如流程圖二(a)所示。由化合物 **2a** 的 X-ray 晶體結構解析可以確認其正確構形，推測其反應過程為 CDC 上多電子中心  $C_A$  對缺電子的硼中心進



流程圖二 CDCs 與硼烷的反應



流程圖三 CDCs 與矽烷的反應

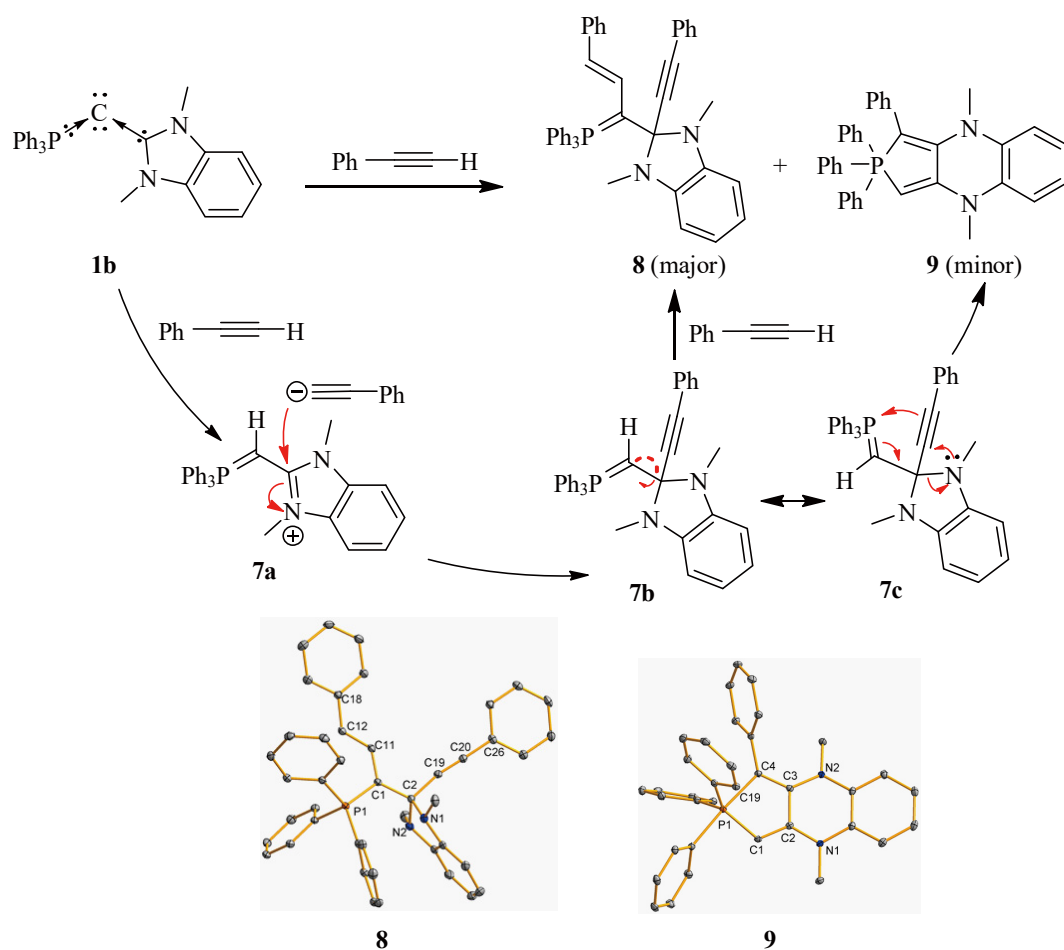
行親核攻擊，中心碳原子  $C_A$  與硼形成鍵結，原本硼上的氫則轉移攻擊至側翼的  $C_B$  上，這個結果讓我們推測 CDC 骨架中的  $C_B$  存在低能量的空軌域。類似的硼烷活化反應也發生在化合物 **1b** 與 B-pin 及 9-BBN(borabicyclononane)，反應後可分別生成化合物 **2b** 與 **3b**，分子結構及反應型態與 **2a** 相似，如流程圖二(b)所示。

卡本活化 B-H 鍵的成功，讓我們對活化其他小分子產生了信心，因此我們嘗試以卡本活化一級和二級矽烷的 Si-H 鍵。當利用卡本 **1b** 與 phenylsilane 及 diphenylsilane 反應時，能夠很容易得到 1,2-加成的產物 **4** 與 **5**，而且都有很好的產率，如流程圖三(a)所示，由 X-ray 晶體結構解析可以確認其反應形式與硼烷類似。但有趣的是 CDC 化合物 **1a** 與 phenylsilane 反應時，無法停留在預期的產物，而會生成化合物 **6**，如流程圖三(b)所示。由生成的化合物 **6** 的結構可以推測，在進行第一次矽烷 1,2-加成反應後，苯並咪唑的 C-N 鍵斷裂開環並伴隨矽烷的插入，隨後形成含矽雜環，過程中經過兩次氫的轉移至  $C_A$  及  $C_B$  上。

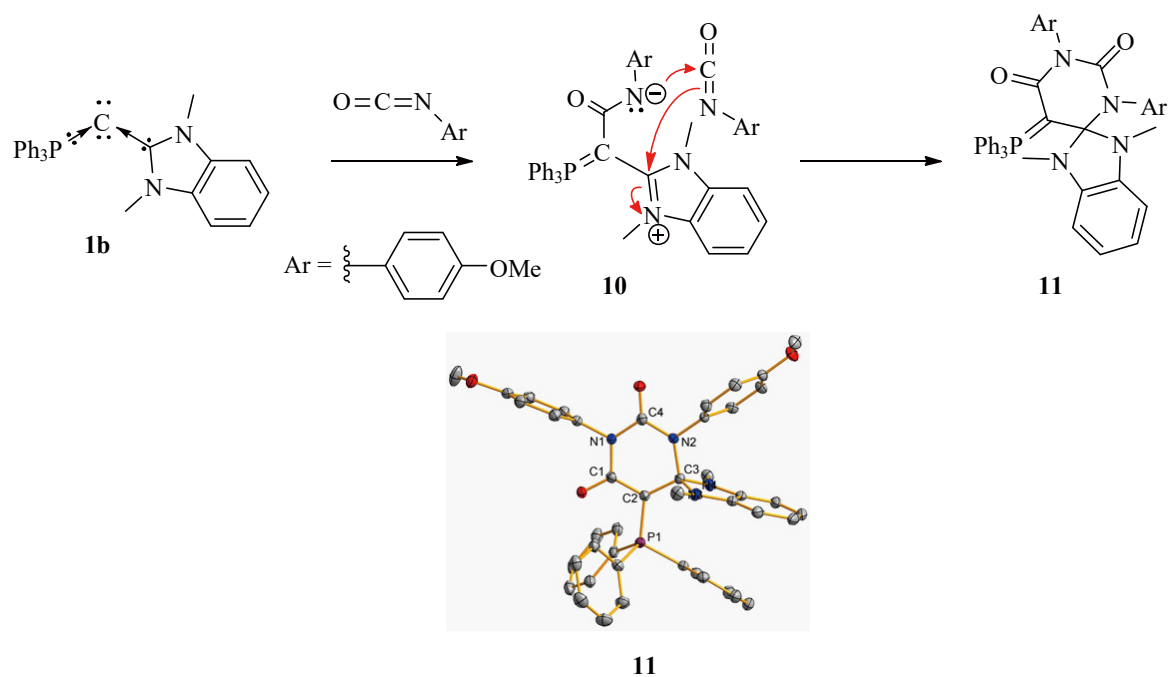
利用 CDC 活化硼烷或矽烷的反應中，B-H 或 Si-H 與 CDC 上的  $C_A$  及  $C_B$  進行 1,2-加成的反應路徑，相對於 NHC 及 CAAC 的 1,1-加成反應有非常顯著的差異。這種 1,2-加成的反應型式與

具有雙功能反應位置的  $NHC \rightarrow B(C_6F_5)_3$  為架構的 FLP 非常類似，也就是具有強親和性的  $C_A$  作為路易斯鹼，而  $C_B$  為路易斯酸。為了讓此概念更加明朗化，我們利用 CDC 進行苯乙炔(phenyl acetylene)的 C-H 鍵活化，這是作為測試  $NHC \rightarrow B(C_6F_5)_3$  型態的 FLP 的常用方式。當 CDC 化合物 **1b** 與苯乙炔反應後會生成兩個產物，也就是主產物 **8** 與副產物 **9**，其分別結構可由 X-ray 晶體結構得知。在化合物 **8** 的結構中可以發現烯基衍生物  $PhCH=CH-$  連接在  $C_A$ ，炔基衍生物  $PhC \equiv C-$  連接在  $C_B$ ，由先前 1,2-加成的例子，我們推測第一個苯乙炔分子被  $C_A$  去質子後生成 **7a**，接著去質子後的苯乙炔基陰離子攻擊親電子性的  $C_B$  形成 **7b**，隨後再插入苯乙炔形成主產物 **8**；一部分 **7b** 會進行異構化形成 **7c**，最後生成了副產物 **9**，如流程圖四所示。

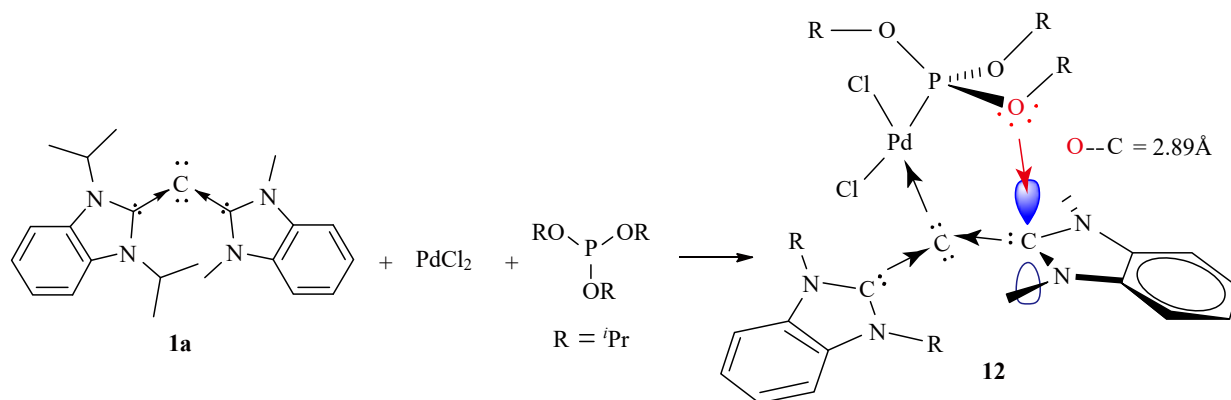
為了更加瞭解卡本對小分子的反應性，我們利用親核試劑 t-butylisocyanide 與 **1b** 反應，很可惜的完全不反應，結果顯示卡本親電子端的  $C_B$  沒有開啓。然而，若選擇親電子試劑 isocyanate 與 **1b** 反應，會生成化合物 **11**，如流程圖五所示；由化合物 **11** 的結構可以得知，它是由化合物 **1b** 與兩當量的 isocyanate 進行兩次親核反應後形成的六元雜環化合物。



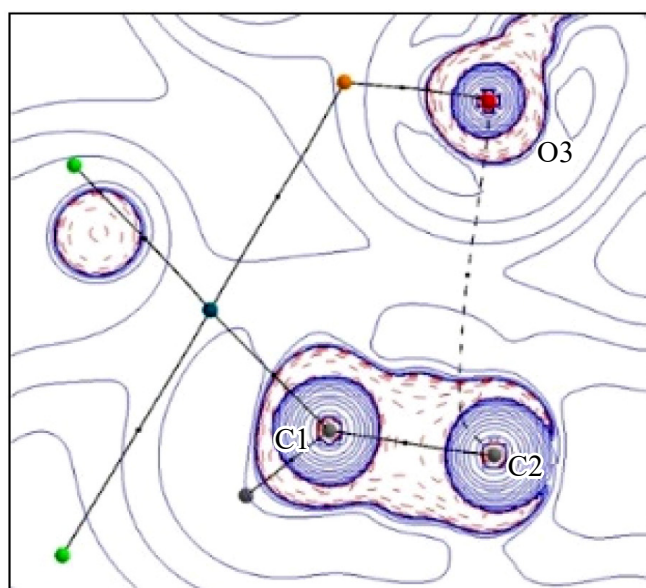
流程圖四 CDC 與苯乙炔的反應機制



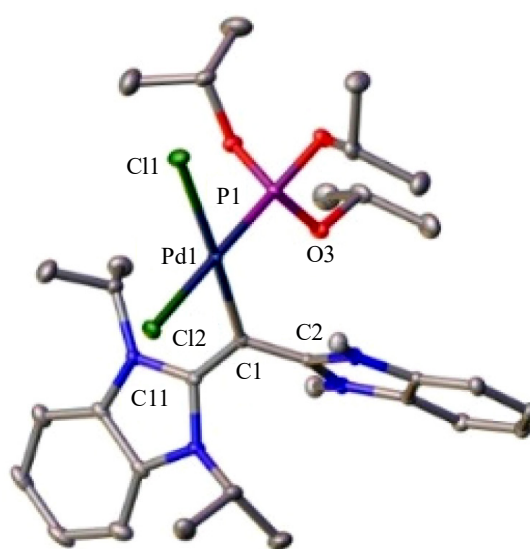
流程圖五 CDC 與 isocyanate 的反應機制



Laplacian distribution  $\Delta^2\rho(r)$   
in the C1C2O3 plane of **12**



X-ray structure



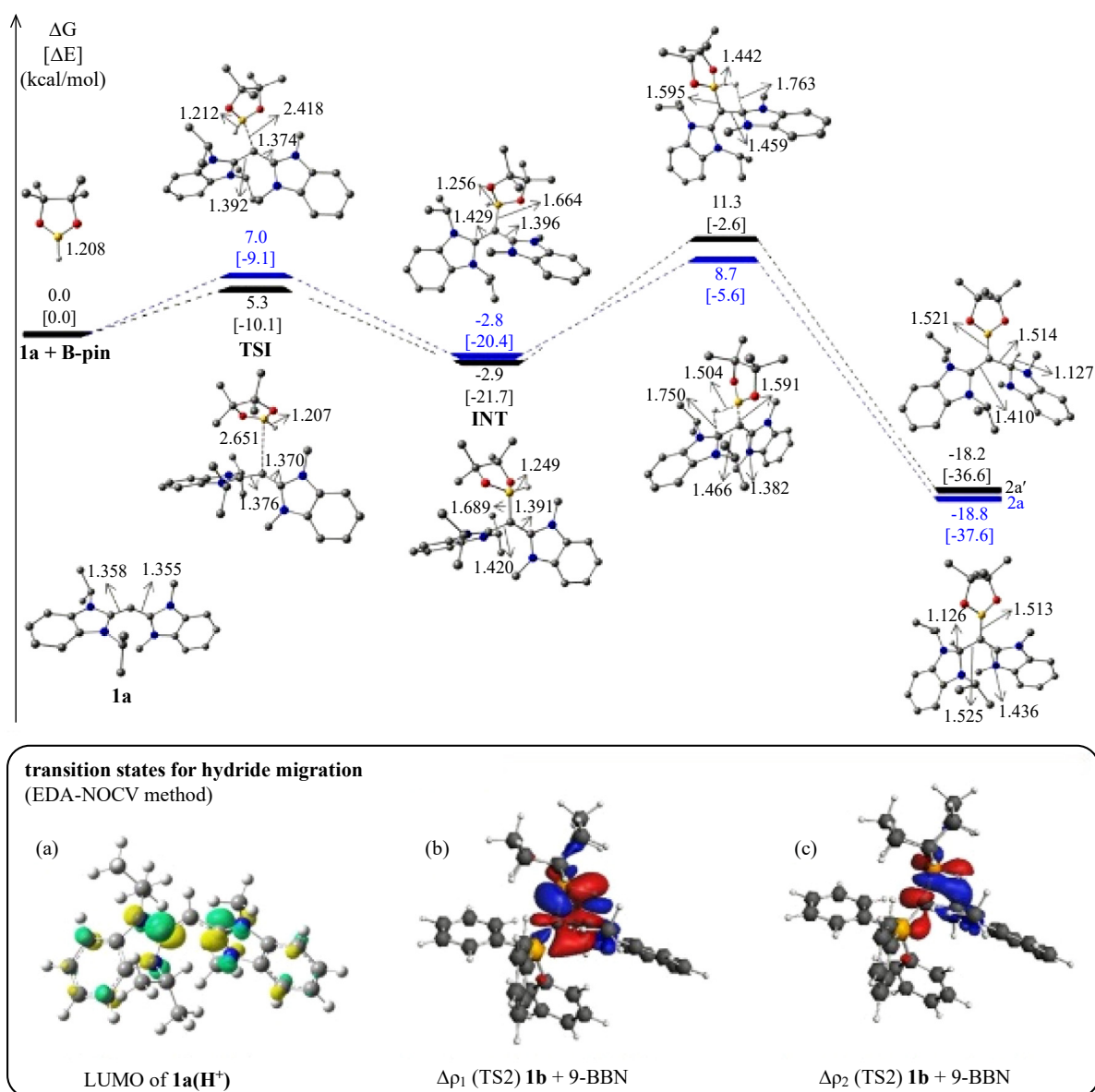
圖一 化合物 **12** 的合成及 Laplacian distribution  $\Delta^2\rho(r)$  在 C1C2O3 平面與 X-ray 晶體結構[11]

由前面敘述 CDCs 進行小分子活化，會得到 1,2-加成反應的產物，此結果讓我們確認 CDCs 的  $C_B$  位置具有令人訝異的 $\pi$ -電子接受能力，為了更進一步闡述隱藏的 $\pi$ -電子接受能力，我們嘗試利用 **1a** 與  $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3]_2$  合成錯合物 **12**，由 X-ray 晶體結構分析可以測得 O3 與 C2 的距離為 2.890 Å，比凡德瓦半徑 3.27 Å 更小，因此 O3 與 C2 之間存在交互作用的吸引力，再度證明了  $C_B$  位置具有 $\pi$ -電子接受能力。Bertrand 的研究團隊先前曾經發現質子化的 CDC 前驅物的鹽類，利用 KO<sup>t</sup>Bu 進行去質子化的過程中非但沒有拔氫，反而是加成在  $C_B$  的位置上[9]。

利用量子化學理論計算 QTAIM(Quantum Theory of Atom in Molecules)的方法[10]，可以對

錯合物 **12** 電子結構的幾何型態進行分析，經過計算所得最佳化的幾何型態與實驗所得的結果非常吻合，而且由 Laplacian distribution  $\Delta^2\rho(r)$  的結果可以得知錯合物 **12** 的 C1C2O3 平面中，C2 與 O3 之間有鍵臨界點(bond critical point)存在，也就是代表 C2 與 O3 之間有非常明顯的電子交互作用力，如圖一所示。

由圖二上所示，我們利用理論計算分析化合物 **1a** 與 B-pin 反應，硼烷的加成是經由兩個步驟，第一步是低活化能障的自發性反應，生成碳硼結合的中間體；第二步是氫從硼上轉移至 NHC 配位基的中心碳  $C_B$  上，此步驟比第一步具有較高的活化能，但同樣也是自發性反應。因為化合物 **1a** 左右兩側 NHC 的取代基不同，所以會



圖二 (上)化合物 **1a** 與 B-pin 加成反應的理論計算能量圖[BP86+(D3BJ)/def2-SVP level], (下 a)化合物 **1a(H<sup>+</sup>)**的 LUMO 圖, (下 b、c)化合物 **1b**+9-BBN 過渡態 TS<sub>2</sub>的形變密度 $\Delta\rho_1$ 與 $\Delta\rho_2$  [11]

生成不同的產物 **2a** 及 **2a'**, 理論計算的結果是氫較容易轉移到具有異丙基且立障較大的 NHC 上, 而形成主產物 **2a**, 此與實驗所得的結果相吻合。由理論計算化合物 **1a** 與 B-pin 反應的中間體及過渡態的電子結構, 結果皆能支持我們的論點, 也就是當卡本中心碳  $C_A$  與硼鍵結後, NHC 配位基上的  $C_B$  可以做為電子接受者, 最明顯的物種是反應中間體 INT, 它是由氫轉移所形成, 中間體的空軌域很容易非定域化的分佈在 $\pi$ 系統中, 因此, 我們將被質子化的 **1a** 作為路易斯酸的模型進行計算, 的確發現其 LUMO 在 NHC 的

$C_B$  上具有最大的係數, 如圖二下(a)所示。利用 EDA-NOCV 的方法分析過渡態 TS<sub>2</sub> 的氫轉移 [12], 可以讓我們看見分子內的鍵形成時電子結構的改變, 這是藉由繪製與成對軌域交互作用相關的形變密度來完成, 圖二下(b)(c)分別表示 TS<sub>2</sub> 的兩個最大形變密度 $\Delta\rho_1$ 與 $\Delta\rho_2$ , 其電荷流動的方向是由紅色到藍色, 儘管沒有嚴格的分開, 但是很明顯的是 $\Delta\rho_1$ 主要來自 C $\rightarrow$ B 鍵, 而 $\Delta\rho_2$ 與新生成的 C-H 鍵有關, 後者的形狀很清楚地顯示有一個電荷從 B-H 鍵流向 NHC 配位基上的原子  $C_B$ 。

## 結 論

我們利用 CDC 與小分子進行一系列的反應過程中，發現它會使硼烷和矽烷等小分子產生裂解，並且在 CDC 的中心碳原子 C<sub>A</sub> 與側翼的苯並咪唑 NCN 的中心碳 C<sub>B</sub> 上進行 1,2-加成反應，結合 X-ray 單晶結構和理論計算分析其鈹錯合物 **12**，確切的證明同碳雙碳烯的 C<sub>B</sub> 具有 $\pi$ -電子接受能力。這種對於小分子活化模式的化學特徵與 FLP 具有非常相似的行爲模式，與傳統含碳配位基 NHCs 與 CAACs 的反應模式之間具有很大的差異性。

## 致 謝

本文及其他相關的研究成果受科技部 (MOST-104-2628-M-001-005-MY4 和 MOST-105-2113-M-001-027-MY2) 與中央研究院前瞻計畫(104-CDA-M08) 研究經費補助。

此篇報導的內容已發表於 *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 12830 (2017). “Carbodicarbenes: Unexpected  $\pi$ -Accepting Ability during Reactivity with Small Molecules”.

## 參考文獻

- [1] (a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo and G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6463 (1988); (b) A. Igau, A. Barceiredo, G. Trinquier and G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **28**, 621 (1989).
- [2] (a) A. J. Arduengo, R. L. Harlow and M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 361 (1991); (b) A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow and M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5530 (1992).
- [3] (a) D. Enders, O. Niemeier and A. Henseler, *Chem. Rev.* **107**, 5606 (2007); (b) S. Díez-González, N. Marion and S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **109**, 3612 (2009); (c) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler and F. Glorius, *Nature* **510**, 485 (2015).
- [4] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu and G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 5705 (2005)
- [5] (a) R. Tonner and Frenking, *G. Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 8695 (2007); (b) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu and G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 3206 (2008).
- [6] R. Tonner and G. Frenking, *Pure Appl. Chem.* **81**, 597 (2009).
- [7] (a) V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadieu and G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 5411 (2008); (b) M. Melaimi, P. Parameswaran, B. Donnadieu, G. Frenking and G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 4792 (2009); (c) W.-C. Chen, Y.-C. Hsu, C.-Y. Lee, G. P. A. Yap and T.-G. Ong, *Organometallics* **32**, 2435 (2013); (d) W.-C. Chen, C.-Y. Lee, B.-C. Lin, Y.-C. Hsu, J.-S. Shen, C.-P. Hsu, G. P. A. Yap and T.-G. Ong, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 914 (2014); (e) Y.-C. Hsu, J.-S. Shen, B.-C. Lin, W.-C. Chen, Y.-T. Chan, W.-M. Ching, G. P. A. Yap, C.-P. Hsu and T.-G. Ong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 2420 (2015); (f) M. J. Goldfogel, C. C. Roberts and S. J. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 6227 (2014); (g) C. C. Roberts, D. M. Matías, M. J. Goldfogel and S. J. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 6488 (2015); (h) C. Prankevicus, L. Fan and D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 5582 (2015); (i) W.-C. Chen, J.-S. Shen, T. Jurca, C.-J. Peng, Y.-H. Lin, Y.-P. Wang, W.-C. Shih, G. P. A. Yap and T.-G. Ong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 15207 (2015); (j) T.-H. Wang, W.-C. Chen and T.-G. Ong, *J. Chin. Chem. Soc.* **64**, 124 (2017).
- [8] (a) D. W. Stephan and G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 46 (2010); (b) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **10**, 5740 (2012); (c) D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **48**, 306 (2015); (d) D. W. Stephan and G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 6400 (2015); (e) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10018 (2015).
- [9] D. A. Ruiz, M. Melaimi and G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **8**, 2940 (2013).
- [10] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [11] W.-C. Chen, W.-C. Shih, T. Jurca, L. Zhao, D. M. Andrada, C.-J. Peng, C.-C. Chang, S.-k. Liu, Y.-P. Wang, Y.-S. Wen, G. P. A. Yap, C.-P. Hsu, G. Frenking and T.-G. Ong *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 12830 (2017).
- [12] A. Michalak, M. Mitoraj and T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A.* **112**, 1933 (2008).