

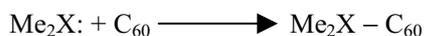
Heavy Carbenes 與 C₆₀ 之環加成反應機構的理論研究

嘉義大學應用化學系 蘇明德 藍肇穎

一、前言

在過去二十年來，由於 C₆₀ 衍生物的在材料應用上的潛力，吸引了很多人的關注。而環加成反應是一個方便的衍生化方式，使用 carbene 對 C₆₀ 做加成反應產生新的 C-C 鍵是 C₆₀ 在主族化學中很重要的一個反應。儘管人們對 C₆₀ 的加成反應實驗感到興趣，但是詳細的反應機構仍無法由實驗或理論研究來確立。

因此，如果能夠了解不同的 heavy carbenes 對 C₆₀ 的化學反應性是受哪些基本的因子所影響，將有助於改善設計合成的系統。針對上述的想法尋找有關 carbene 和 heavy carbenes 反應性的一般性理論，並且說明它們單重態和三重態的能量差扮演的角色。嘗試使用密度泛函理論對 heavy carbene 的反應做研究。計算下列反應的位能曲面：



(6-6 加成 - 路徑 2.)



(6-5 加成 - 路徑 1.)

(X = C、Si、Ge、Sn、Pb)

二、計算方法

就 DFT (Density Functional Theory) 的計算，採用一般常見的 B3LYP 方法。描述除了三重態的起始物以外所有的 stationary points。此外，用 RHF/LANL2DZ 理論層次對所有結構做振動頻率的計算，以便描繪出它們的 stationary point。然後再進一步地用 B3LYP/LANL2DZ 理論層次對所有的 stationary points 做計算。

三、Heavy Carbenes + C₆₀ 的幾何結構和能量學

在這裡分成三部分列出位能曲面的計算結果：16 電子的 Me₂X: (X = C、Si、Ge、Sn、Pb)

加上單一的 C₆₀ (Rea)，再來是過渡狀態(TS)，最後是環加成反應後的產物 (Pro)。而用 B3LYP/LANL2DZ 理論層次最佳化後的 stationary points。

1. Heavy Carbene 系統和 C₆₀

Me₂X: 的三重態相較於單重態，它有比較大的鍵角(∠CXC)和比較短的鍵長(X-C)。此外，不論是單重態或是三重態的 X-Y 單鍵距離隨著第 14 族的 C 到 Pb 呈現出規律地增加。這是因為 X 原子的原子半徑從 C 到 Pb 逐漸增加。另外不管單重態或是三重態的鍵角(ΔCXC)從中心原子 C 到 Pb 逐漸變小。其原因可能和相對論效應有關，當從 C 改變至 Pb 的時候，價電子層的 s 軌域會比所對應的 p 軌域更為收縮，於是，價電子層的 s 軌域和 p 軌域的大小差異從 C 到 Pb 漸增，所以在第 14 族元素中，原子序愈大的元素，其價電子層的 s 軌域和 p 軌域會因重疊度較小而不宜形成強的混成軌域。因此可預期的是，當中心原子 X 的原子序愈大，化合物 Me₂X 會有比較小的 ∠CXC 鍵角。

然而其他的研究內容將著重於單重態和三重態之間的能量差(ΔE_{st} = E_{triplet} - E_{singlet})。參考表 Table 1，所計算的 carbene 所對應的 ΔE_{st} 增加的順序為：C < Si < Ge < Sn < Pb。如前所示，這樣的差異可能是電子效應的因素產生的結果。

此外，雖然 C₆₀ 上的每一個碳在化學上都是等價的，不過其 C-C 鍵有兩種不一樣的型態。一種是六元環和六員之間環聯結的 [6,6] 鍵，另一種是六元環和五員之間環聯結的 [6,5] 鍵。C₆₀ 和 heavy carbenes 的加成反應是可以產生兩種不同的 C₆₀ 衍生物。於是在 I_h 對稱的條件下，對單一個 C₆₀ 作幾何結構的最佳化。

結果暗示 carbene (Me₂C:) 會是以三重態的型式經由雙自由基模式的反應機構加成到 C₆₀ 的 C=C 雙鍵上。然而，B3LYP 的計算結果顯示 Me₂C: 的單重態從基態躍遷至三重態的激發態時

所須的能量較小($\Delta E_{st} = -5.5$ kcal/mol)。也就是說， Me_2C 的 ΔE_{st} 較小，而其他的 heavy carbene 還是停留在單重態的基態。所以，雖然大部分的反應物一開始是三重態，但是 heavy carbenes (Me_2X)還是有可能可以和 C_{60} 進行環加成反應。

2. 過渡狀態

在之前提到， C_{60} 有兩種不同型態的化學鍵，所以當 heavy carbene 接近 C_{60} 時，這兩種型態的化學鍵都有可能被攻擊。在稍早的討論中，明顯的看到，在兩個途徑中，由於[6,6]鍵被攻擊的活化能比[6,5]鍵被攻擊的來的低，所以反應傾向於[6,6]鍵被攻擊的反應途徑。

接著探討改變不同的 14 族的中心原子，結果顯示原子序較小的系統其能障較小。

另外記錄[6,5]-TS的 X - C 鍵之間相對於三元環產物的平均伸張程度：**[6,5]-TS-C**、**[6,5]-TS-Si**、**[6,5]-TS-Ge**、**[6,5]-TS-Sn** 和**[6,5]-TS-Pb** 分別為：56%、35%、32%、13%和 12%；[6,6]-TS的 X - C 鍵和上列有相似的順序：**[6,6]-TS-C**、**[6,6]-TS-Si**、**[6,6]-TS-Ge**、**[6,6]-TS-Sn** 和**[6,6]-TS-Pb** 分別為：26%、20%、12%、11%和 8.7%。由此可知，反應中 Me_2C 、 Me_2Si 和 Me_2Ge 其反應速度比 Me_2Sn 和 Me_2Pb 來的快。換句話說，中心原子比較小而且電負度比較大的 heavy carbene 相對來說會比較快達到過渡狀態。

3. 環化產物

其環化產物的 C - C 鍵的鍵長有遞減的趨勢，此外在反應熱焓量和活化能有相同的趨勢。由以上的結果中有三點小結論：(1)再一次的顯示[6,6]鍵被攻擊的反應熱其放熱的程度較大。(2)不管是以動力學或熱力學的觀點，其化學反應性皆為 $\text{Me}_2\text{C} > \text{Me}_2\text{Si} > \text{Me}_2\text{Ge} \gg \text{Me}_2\text{Sn} > \text{Me}_2\text{Pb}$ 。(3)從之前的能量資料來看**[6,6]-Pro-Pb**和**[6,5]-Pro-Pb**，可以發現 Me_2Pb 非常穩定，和 Me_2C 、 Me_2Si 、 Me_2Ge 、 Me_2Sn 比起來很難和 C_{60} 進行環加成反應。

四、The Configuration Mixing 模型

爲了要了解影響這些加成反應結構的關鍵要素，由 Pross 和 Shaik 提出來的 Configuration

Mixing (CM) model 可以對不同反應物的反應性進行了解。根據這個模型所得到的結果，活化能和反應熱焓量的趨勢可由反應物 (heavy carbene 和 C_{60}) 的 ΔE_{st} 來表示。因此以各個單重態和三重態的能量差作爲判斷能障高低的依據。現在將用這個模型來解釋之前所觀察到的趨勢：

(1)爲什麼 heavy carbene 和 C_{60} 的環加成反應 C、Si、Ge 的反應性比 Sn 和 Pb 的反應性來的好？

這個原因可以先來看 6 個價電子的 carbene 的 ΔE_{st} 。在之前提到，如果 heavy carbene 有較小的 ΔE_{st} 則將可以促進它和 C_{60} 進行環加成反應。確實，當 carbene 的中心原子的電負度較大時，它的 ΔE_{st} 也會比較小。所以 ΔE_{st} 隨著中心 14 族元素的原子序的增加而增加。

(2)在相同的控制條件下，同樣是進行環加成反應，爲何反應不管是動力學上還是熱力學上都是傾向於[6,6]鍵被攻擊，而不是[6,5]鍵被攻擊？

這趨勢的原動力可以由 ΔE_{st} 看。根據稍早提到的 CM 模型，知道二相鄰環系統有較小的 ΔE_{st} 能障則放熱愈多。因爲比較兩者的的鍵結結構已經在其他的研究工作中被證實，所以沒有詳細的討論有關兩者的鍵結結構 ([6,6]鍵被攻擊和 [6,5]鍵被攻擊)。

五、結論

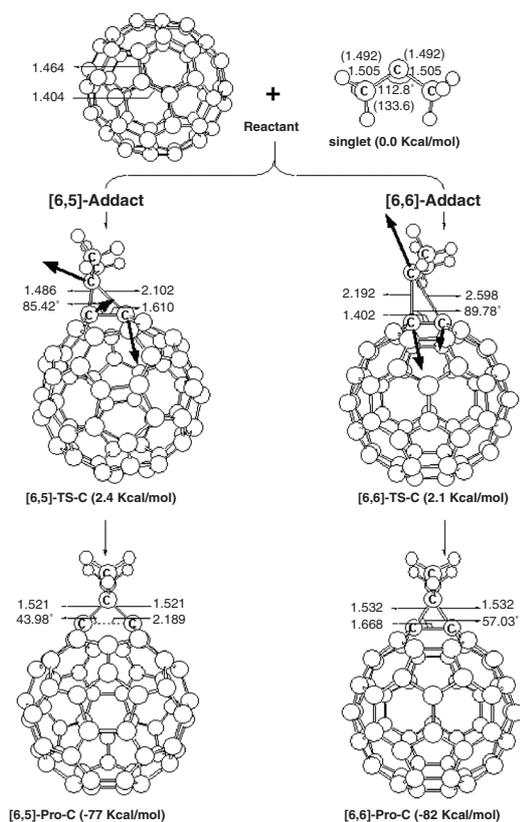
在本篇的研究工作中，找到了一個很好的模型來描述 6 個價電子的 heavy carbene (L_2X)對 C_{60} 進行環加成反應，並且了解它們的單重態和三重態能量差(ΔE_{st})是重要的。也就是說，環加成反應的效率和外圍的取代基 L 以及 14 族的中心原子 X 系統是有關係的，當它們有較小的 ΔE_{st} 時，則反應有利於和 C_{60} 進行環加成反應。這樣的預測結果或許對於未來理論或是實驗上的合成的努力和解決遇到的問題是一個有價值的研究。不啻是判斷像這樣的由理論計算層次的環加成反應的能障和反應熱焓量的量，並且定性的預測的結果也和實驗上的證據有很好的一致性。

以下是 heavy carbene 相似物以之單重態和三重態的相對能量以及和 C_{60} 反應過程： $\text{Me}_2\text{X} + \text{C}_{60} \rightarrow$ 過渡狀態 \rightarrow 環化產物的相對能量。

表一

systems	Est	Eact	H
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
Me ₂ C [6,6]-attack	-5.482	2.110	-82.10
Me ₂ Si [6,6]-attack	20.87	4.338	-40.76
Me ₂ Ge [6,6]-attack	26.95	13.04	-22.90
Me ₂ Sn [6,6]-attack	28.80	19.17	-7.257
Me ₂ Pb [6,6]-attack	36.68	20.16	15.13
Me ₂ C [6,5]-attack	-5.482	2.404	-76.61
Me ₂ Si [6,5]-attack	20.87	7.480	-24.76
Me ₂ Ge [6,5]-attack	26.95	20.62	-3.845
Me ₂ Sn [6,5]-attack	28.80	41.95	12.83
Me ₂ Pb [6,5]-attack	36.68	42.33	35.04

在 B3LYP/LANL2DZ 的理論層次計算，見全文。 ΔE_{act} 為過渡狀態與反應物的能量差，也就是活化能。 ΔH 為產物與反應物的能量差，也就是反應熱焓量。



圖一

以中心原子碳為例:carbene 和 C₆₀ 反應的反應物、過渡狀態與產物之 B3LYP/LANL2DZ 最佳化結構 (單位為 Å 和度)。

參考資料

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 354 (1985).
- [2] (a) W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature*, **347**, 354 (1990). (b) W. Kratschmer, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 167 (1990).
- [3] For reviews, see (a) R. Taylor and D. R. M. Walton, *Nature*, **363**, 685 (1993). (b) A. Hirsch, *Angew. Chem.*, **105**, 1189 (1993).
- [4] For reviews, see (a) F. Diederich, L. Isaacs and D. Philp, *J. Chem. Soc. Rev.*, 243 (1994). (b) C. Wrotnowski, *Genetic Engineering News*, 36 (1994). (c) W. Z. Li, K. X. Qian, W. D. Huang, X. X. Zhang and W. X. Chen, *Chin. Phys. Lett.*, **11**, 207 (1994). (d) A. S. Boutorine, H. Tokuyama, M. Takasugi, H. Isobe, E. Nakamura and C. Helene, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 2462 (1994). (e) A. W. Jensen, S. R. Wilson and D. I. Schuster, *Bioorg. Med. Chem.*, **4**, 767 (1996).
- [5] For instance, see: (a) A.M. Benito, A.D. Darwish, H.W. Kroto, M.F. Meidine, R. Taylor and D.R.M. Walton, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 1085 (1996). (b) Z. Li, K.H. Bouhadir and P.B. Shevlin, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4651 (1996). (c) J. Osterodt and F. Vögtle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 547 (1996). (d) A. F. Kieluy, R. C. Haddon, M. S. Meier, J. P. Selegue, C. P. Brock, B. O. Patrick, G.-W. Wang and Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7971 (1999). (e) G.-X. Dong, J.-S. Li and T.-K. Chan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1725 (1995). (f) N. Wand, J. Li, D. T. Zhu and H. Chan, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 431 (1995). (g) G. Schick, T. Grösser and A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2289 (1995). (h) J. Averdung, C. Wolff and J. Mattay, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4633 (1996). (i) A. B. Smith III and H. Tokuyama, *Tetrahedron*, **52**, 5257 (1996). (j) M. Tsuda, T. Ishida, T.

- Nogami, S. Nogami and M. Ohashi, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 6911 (1993). (k) H. Tokuyama, M. Nakamura and E. Nakamura, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 7429 (1993). (l) H. J. Bestmann, D. Hadawi, T. Röder and C. Moll, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 9017 (1994). (m) Y. Wan, J. Cao, D. I. Shuster and R. R. Wilson, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 6843 (1995).
- [6] (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1998). (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372 (1993).
- [7] (a) P. Pykkö and J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 276 (1979). (b) W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 272 (1984). (c) P. Pykkö, *Chem. Rev.*, **88**, 563 (1988). (d) P. Pykkö, *Chem. Rev.*, **97**, 597 (1997).
- [8] (a) W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, H. W. Hare, R. Taylor and D. R. M. Walton, *Natur.*, **353**, 147 (1991). (b) K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson and M. de Vries, *Science*, **254**, 410 (1991).
- [9] For details, see: (a) S. Shaik, H. B. Schlegel and S. Wolfe, In *Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., USA (1992). (b) A. Pross, In *Theoretical and Physical principles of Organic Reactivity*, John Wiley & Sons Inc., USA (1995). (c) S. Shaik, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **15**, 197 (1985).
- [10] (a) The first paper that originated the CM model see: S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3692 (1981). (b) About the most updated review of the CM model, one can see: S. Shaik and A. Shurki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 586 (1999).
- [11] J.-H. Sheu and M.-D. Su, *Eur. J. Chem.* (in print)