

金属苯的亲核加成和芳香亲核取代反应

林 然, 张 弘*, 曹晓宇, 夏海平

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要:近年来有关金属苯亲核反应的研究工作为证实金属苯的芳香性提供了有力的实验证据, 发展了经典有机化学的芳香亲核取代反应理论. 同时, 借助金属苯亲核反应的研究还可获得一系列结构新颖的金属有机化合物. 本文就迄今为止已报道的金属苯的亲核加成和芳香亲核取代反应进行了全面的总结.

关键词:金属苯; 芳香性; 亲核加成反应; 亲核取代反应

中图分类号: O 625. 8; O 614

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2011)S-0001-04

金属苯(Metallabenzene), 是苯环上一个 CH 基团被一个含配体的过渡金属(ML_n)取代的金属杂环己三烯. 自 1982 年首例钷苯^[1]的合成报道以来, 金属苯的研究进入迅速发展时期, 新的合成方法的不断涌现, 合成了许多结构新颖的金属苯^[2-4]. 已经有铁、镍、钌、钼、钨、铼、锇、铱、铂等多种过渡金属被用于构筑金属苯^[2-4]; 金属苯的共价异构体(盆式铱苯、盆式铑苯)和结构类似物(钷苯炔、异钷苯)也已见报道^[3,5-6]. 金属苯作为一类全新的“芳香性”表现物种得到了金属有机化学、材料化学、有机合成化学和理论化学等领域研究者的广泛关注, 成为当代化学的前沿研究领域之一.

在金属苯合成化学迅速发展的同时, 对其反应性的研究亦受到极大的关注. 众所周知, 芳香族化合物的典型特征体现为高稳定性及常温常压下的低反应活性. 然而, 作为芳香族化合物的新成员, 金属苯既体现出经典芳香族化合物的性质, 又兼具金属有机化合物的反应活性. 由于具有高反应活性的中心金属, 金属苯多能发生中心金属的配体取代、环加成或氧化加成反应^[7], 而体现其芳香性的芳香亲电取代(electrophilic aromatic substitution, S_EAr)^[8-9]和芳香亲核取代(nucleophilic aromatic substitution, S_NAr)^[10-12]反应的报道较为少见. 近年来, 有关金属苯亲核反应^[10-14]的研究工作为金属苯芳香性的进一步证实提供了有力的实验证据. 本文就迄今为止已报道的金属苯的亲核加成和芳香亲核取代反应进行全面的总结.

1 芳香亲核取代反应的发展

传统的有机芳香亲核取代反应需要苯环上带有强吸电子基团时才能够发生, 按照离去基团的不同(X⁻或 H⁻)又可以分为两种类型. 如果亲核试剂进攻苯环上带 X⁻基团(容易离去的基团, 通常为卤素原子)的位点, 则首先生成亲核加成产物 σ^x 化合物, 随后迅速发生消除反应离去 X⁻, 得到相应的芳香亲核取代产物(图 1(1)). 在一些反应中, 中间体 σ^x 化合物(也经常被称为 Jackson-Meisenheimer 化合物)能够得到分离和表征, 从而证实了 S_NAr 反应的加成-消除的反应历程^[15]. 如果亲核试剂进攻苯环上带 H 原子的位点, 则生成相应的 σ^H 化合物(图 1(2)), 但此类型反应中能自发消除 H⁻的例子非常罕见, 往往都需要通过氧化或消除 HY 分子的形式离去 H⁻(Y 可以是亲核试剂的辅助离子, 或者苯环上已有的基团)^[16-17].

为了考察在金属苯体系是否也能够发生经典的芳香亲核取代反应(图 1(3)), 首先要寻找具有合适结构的金属苯做为研究对象. 显然, 带吸电子基团的金属苯能够明显降低金属苯环的电荷密度^[18], 使其更易受到亲核试剂进攻. 此外, 空间位阻较小的底物, 以及合适的亲核试剂也将有利于金属苯芳香亲核取代反应的发生.

2 金属苯的亲核加成反应

2003 年, Paneque 等^[13]报道通过亲核试剂 OH⁻或 MeO⁻进攻铱苯 1 的 γ-C 位点, 得到了铱杂环己-1, 4-二烯 2. 其中 1 的铱杂六元环的 5 个碳原子上都含有

收稿日期: 2011-05-31

基金项目: 教育部科技发展中心博士点基金(200803841034); 高等学校博士点新教师基金(2009012110010)

* 通信作者: zh@xmu.edu.cn

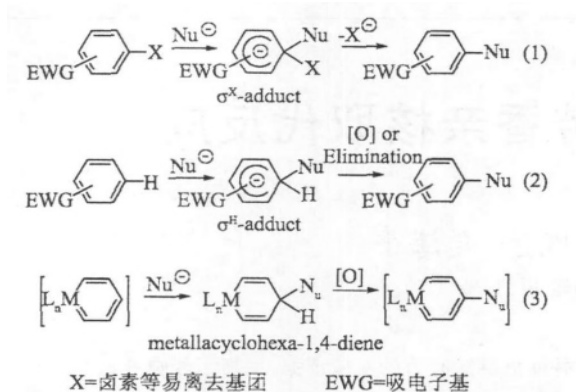


图1 芳香亲核取代反应示意图

Fig. 1 The scheme of nucleophilic aromatic substitution

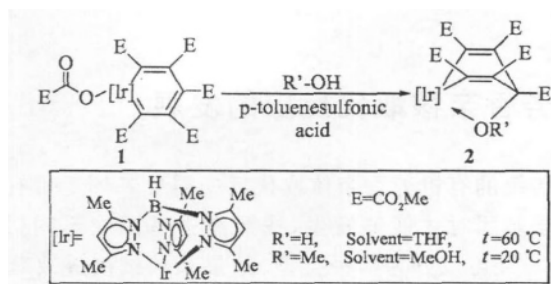


图2 铱苯的亲核加成反应

Fig. 2 Nucleophilic aromatic addition reaction of iridabenzene

强吸电子基团 CO_2Me 。该反应首次获得了金属苯芳香亲核取代反应的中间体:金属杂 σ 化合物(图2)。

2009年,张弘和夏海平等^[14]报道了亲核试剂双(二苯基磷)甲烷(bis(diphenylphosphino)methane, DPPM)与双季磷钉苯3的反应。如图3所示,由于DPPM对中心金属的强螯合作用,钉苯3与2分子的DPPM首先经过三步配体取代反应,得到金属苯C。由于受到季磷强吸电子效应的影响,C金属苯环上的 α -C很容易受到亲核试剂的进攻。因此反应中第2分子DPPM上未配位磷原子亲核进攻C金属苯环上的 α -C,生成金属杂环己-2,4-二烯4,4也可以视为金属杂 σ 化合物。

值得一提的是:在有机化学中, σ 化合物的分离很罕见。可能由于金属杂环己二烯2和4结构中过渡金属的存在对 σ 化合物起到一定的稳定化作用,使得 σ 化合物得以顺利的分离和表征。

3 金属苯的芳香亲核取代反应

2009年,夏海平等报道了首例金属苯的芳香亲核

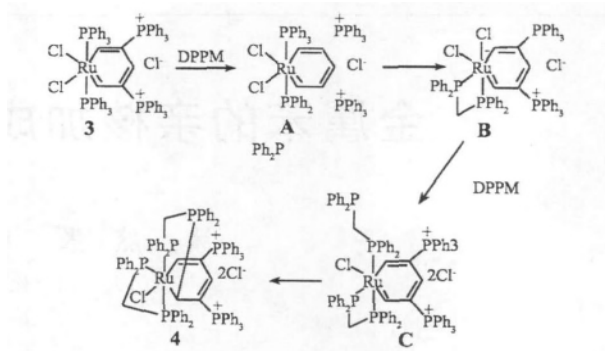


图3 钉苯的芳香亲核加成反应

Fig. 3 Nucleophilic aromatic addition reaction of ruthenabenzene

取代反应^[10]: 铱苯5结构中的活性官能团SCN在MeONa的作用下,首先发生了末端氰基的加成反应,得到中间体D。随后D发生分子内的亲核进攻,产生 σ 化合物E。E可以通过共振异构化形成相对稳定的中间体F,随后与反应溶剂甲醇结合,以一分子 H_2 的形式离去金属苯环上的 H^- ,最终形成首例金属苯并噻唑6。实验中,我们采用气相色谱法,对化合物6形成过程中产生的气体进行了监测,证实反应机理中的 H^- 确实以产生 H_2 的形式离去。

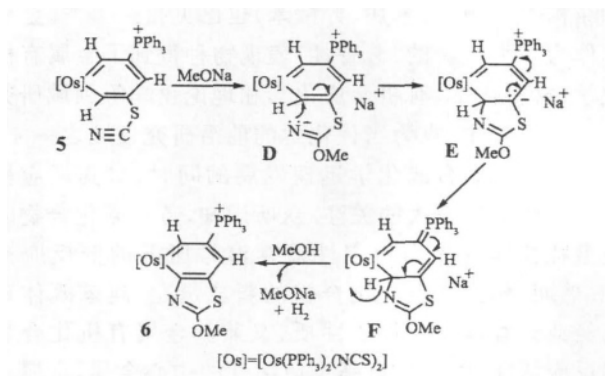


图4 铱苯的分子内芳香亲核取代反应

Fig. 4 Intramolecular $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ reaction of osmabenzene

2010年,Wright等^[11]报道了铱苯7和铱苯8分别与 NaBH_4 , MeLi或EtONa反应,获得相应的金属杂环己-1,4-二烯9~13。这些金属杂环己二烯在DDQ(2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌)或 CuCl_2 等氧化剂的作用下,会离去 H^- ,转变成相应的金属苯(图5),从而首次成功地实现了外加亲核试剂对金属苯的芳香亲核取代反应。文中还采用收敛的Fukui函数对亲核取代反应中的活性位点进行了理论计算,结果表明: α -C和 γ -C都是很好的亲核反应位点。但是作者认为,在实际反应中亲核试剂更倾向于进攻 γ -C的原因应当归结

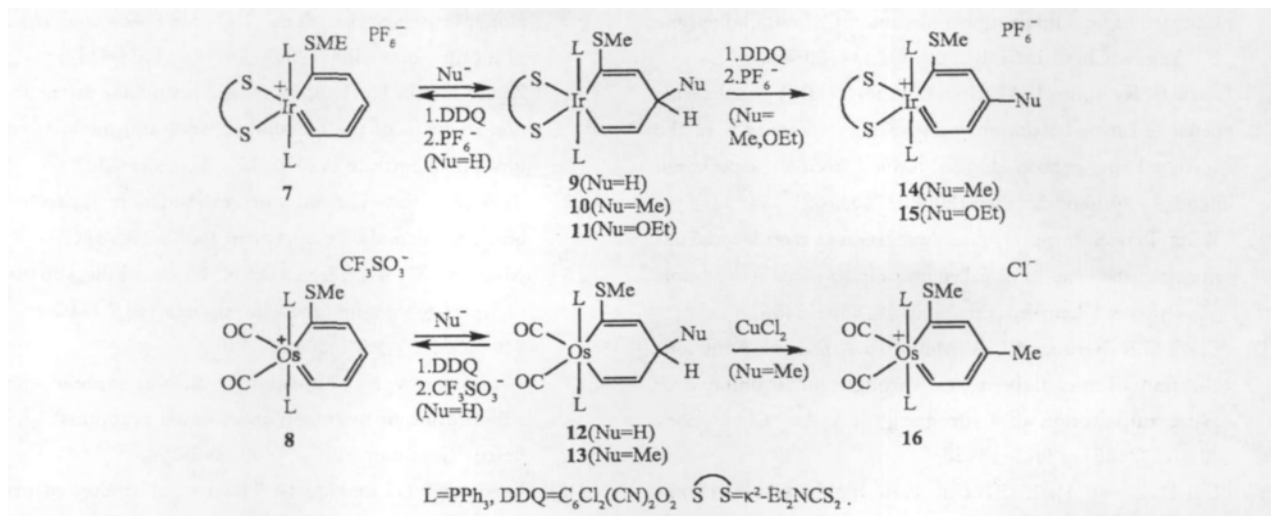


图5 铱苯和锇苯的芳香亲核取代反应

Fig. 5 S_NAr reactions of iridabenzene and osmabenzene

于金属苯空间结构的位阻效应. 金属苯 7 和 8 的五碳骨架上连接的 SMe 基团虽然具有给电子性, 但由于中心金属具有一价的正电荷, 仍然能够有效地降低金属苯环的电子云密度.

在张弘和夏海平等最近的研究中发现, 分子间的芳香亲核取代反应在双季磷钉苯体系中同样可以实现 (图 6). 在氧气氛下, 8-羟基喹啉分子上的羟基能够作为亲核试剂进攻钉苯 17 的 $\alpha-C$ 位点, 生成多环钉苯配合物 18. 我们还利用化合物 18 制备了一系列具有荧光特性的高稳定性多环钉苯配合物, 大大丰富了“钉苯化学”^[12].

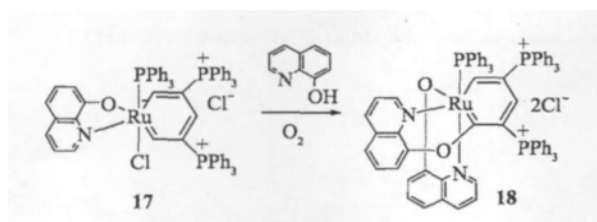


图6 钉苯的芳香亲核取代反应

Fig. 6 S_NAr reaction of ruthenabenzene

从上述反应中不难发现, 有机化学中很难发生的离去 H^- 的芳香亲核取代反应, 在金属苯体系中在温和的条件即可顺利进行, 并且在有些反应体系中甚至无需氧化剂就可以完成消除步骤.

4 总结

金属苯亲核反应的研究不但进一步发展了经典有

机化学的芳香亲核取代反应理论, 促进研究者对金属苯性质的深入探索, 而且借助此类反应还可获得一系列结构新颖的金属有机化合物. 但传统的芳香化合物相比, 金属苯亲核反应性的研究工作仍不多见. 已报道的相关反应普遍存在不同过渡金属体系的特殊性, 展示了该领域研究工作机遇和挑战并存的局面. 因此, 此领域的研究工作尚有广阔的空间亟待探索.

参考文献:

- [1] Elliott G P, Roper W R, Waters J M. Metallacyclohexatrienes or metallabenzene[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1982(14):811-813.
- [2] 王奇峰, 林辰, 席振峰. 金属杂六元环的合成方法研究进展[J]. 有机化学, 2010, 30(2):157-166.
- [3] Landorf C W, Haley M M. Recent advances in metallabenzene chemistry[J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45(24):3914-3936.
- [4] Poon K C, Liu L, Guo T, et al. Synthesis and characterization of rhenabenzene[J]. Angew Chem Int Ed, 2010, 49(15):2759-2762.
- [5] Jia G. Recent progress in the chemistry of osmium carbyne and metallabenzynes complexes[J]. Coord Chem Rev, 2007, 251(17/18/19/20):2167-2187.
- [6] Zhao Q, Gong L, Xu C, et al. Stable iso-osmabenzene from a formal [3+3] cycloaddition reaction of metal vinylidene with alkynols[J]. Angew Chem Int Ed, 2011, 50(6):1354-1358.
- [7] Wright L J. Metallabenzene and metallabenzene[J]. Dalton Trans, 2006(15):1821-1827.
- [8] Rickard C E F, Roper W R, Woodgate S D, et al. Electro-

- philic aromatic substitution reactions of a metallabenzene [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(4): 750-752.
- [9] Clark G R, Johns P M, Roper W R, et al. A stable iridabenzene formed from an iridacyclopentadiene where the additional ring-carbon atom is derived from a thiocarbonyl ligand[J]. *Organometallics*, 2008, 27(3): 451-454.
- [10] Wang T, Li S, Zhang H, et al. Annulation of metallabenzenes; from osmabenzene to osmabenothiazole to osmabenzoxazole [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 6453-6456.
- [11] Clark G R, Ferguson L A, McIntosh A E, et al. Functionalization of metallabenzenes through nucleophilic aromatic substitution of hydrogen[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(38): 13443-13452.
- [12] Lin R, Zhang H, Li S, et al. New highly stable metallabenzenes via nucleophilic aromatic substitution reaction [J]. *Chem Eur J*, 2011, 17(15): 4223-4231.
- [13] Paneque M, Posadas C M, Poveda M L, et al. Metallacycloheptatrienes of iridium (III): synthesis and reactivity [J]. *Organometallics*, 2007, 26(14): 3403-3415.
- [14] Zhang H, Lin R, Hong G, et al. Nucleophilic aromatic addition reactions of the metallabenzenes and metallapyridinium[J]. *Chem Eur J*, 2010, 16(23): 6999-7007.
- [15] Terrier F. Rate and equilibrium studies in Jackson-Meisenheimer complexes[J]. *Chem Rev*, 1982, 82(2): 77-152.
- [16] Makosza M, Wojciechowski K. Nucleophilic substitution of hydrogen in heterocyclic chemistry [J]. *Chem Rev*, 2004, 104(5): 2631-2666.
- [17] Charushin V N, Chupakhin O N. Nucleophilic aromatic substitution of hydrogen and related reactions[J]. *Mendeleev Commun*, 2007, 17(5): 249-254.
- [18] Fernandez I, Frenking G. Theoretical studies of organometallic compounds, part 55. Aromaticity in metallabenzenes[J]. *Chem Eur J*, 2007, 13(20): 5873-5884.

The Electrophilic Aromatic Addition and Substitution Reactions of Metallabenzenes

LIN Ran, ZHANG Hong*, CAO Xiao-yu, XIA Hai-ping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Significant progress of the nucleophilic aromatic substitution (S_NAr) reaction of metallabenzenes has been made in recent years. S_NAr reaction not only can provide strong chemical support for the aromaticity of the metallabenzene rings but also obtain new interesting organometallic complexes. All the S_NAr reactions of metallabenzenes, which have been reported, are reviewed in this article.

Key words: metallabenzene; aromaticity; nucleophilic aromatic addition reaction; nucleophilic aromatic substitution reaction