

学校编码: 10384  
学号: 20520130153880

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_  
UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

氮杂环卡宾和铝类卡宾成键及催化性质的  
理论研究

Theoretical Study on Bonding and Catalytic Properties of  
N-heterocyclic Carbenes and Aluminum Carbenoids

张 向 飞

指导教师姓名: 曹泽星 教授

申请学位级别: 理 学 博 士

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2016 年 8 月

论文答辩时间: 2016 年 9 月

学位授予日期: 2016 年 9 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评阅人: \_\_\_\_\_

2016 年 8 月

# 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）经费或实验室的资助，在（）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 目 录

摘 要 .....	I
Abstract .....	III
第一章 绪论 .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 卡宾的种类 .....	3
1.3 杂环卡宾种类: .....	4
1.4 氮杂环卡宾与有机催化 .....	5
1.5 氮杂环铝类卡宾 .....	7
1.6 受阻路易斯酸碱对(FLP) .....	9
1.7 本论文拟展开的工作 .....	11
参考文献 .....	12
第二章 计算方法 .....	15
2.1 密度泛函理论 .....	15
2.1.1 Thomas-Fermi-Dirac 模型 .....	16
2.1.2 Hohenberg-Kohn 定理 .....	16
2.1.3 Kohn-Sham 方程 .....	17
2.1.4 局域密度近似 .....	18
2.1.5 广义梯度近似 .....	19
2.1.6 杂化泛函 .....	20
2.2 溶剂化模型 .....	21
2.2.1 显含溶剂化模型 .....	22
2.2.2 隐含溶剂化模型 .....	22
2.2.3 离散-连续组合模型 .....	23
2.3 过渡态理论 .....	23
2.4 基组的选择 .....	24
2.5 计算软件: .....	25
参考文献 .....	26

<b>第三章 氮杂环卡宾(NHC)与第一过渡金属裸原子相互作用的理论研究</b>	<b>30</b>
<b>研究</b>	<b>30</b>
3.1 前言	30
3.2 计算方法	31
3.3 结果与讨论	32
3.3.1 氮杂环卡宾的电子结构	32
3.3.2 取代基对氮杂环卡宾 $\sigma$ 给电子能力的影响	35
3.3.3 氮杂环卡宾与第一过渡金属裸原子的相互作用	36
3.3.4 [NHC-TM]的 $\sigma$ 键合物的结构与成键性质	37
3.3.5 [NHC-TM]的 $\pi$ 键合物的结构与成键性质	40
3.3.6 [NHC-TM-NHC]的结构和成键性质	41
3.5 结论	43
参考文献	44
<b>第四章 氮杂环卡宾(NHC)催化不饱和醛发生 <math>\delta</math> 位加成反应的量子化学计算</b>	<b>49</b>
4.1 前言	49
4.2 计算方法	51
4.3 结果与讨论	51
4.3.1 反应物的结构以及反应机理	51
4.3.2 1,6-Michael 加成反应机理的研究	54
4.3.3 烯醇阳离子的选择性反应	57
4.4 结论	60
参考文献	61
<b>第五章 铝类卡宾参与催化 <math>\sigma</math> H-X(X = H、B、Al、C、Si、N、P 和 O)键加成反应的量子化学计算</b>	<b>66</b>
5.1 前言	66
5.2 计算方法	68

5.3 结果与讨论 .....	69
5.3.1 分子氢 $\sigma$ H-H 键的加成反应 .....	70
5.3.2 $\sigma$ B-H and Al-H 键的加成反应 .....	75
5.3.3 $\sigma$ C-H 和 Si-H 键的加成反应 .....	77
5.3.4 $\sigma$ N-H, P-H, 和 O-H 键的加成反应 .....	82
5.4 结论 .....	84
参考文献 .....	85
<b>第六章 氮杂环铝类卡宾参与催化 <math>\sigma</math> X-C(X=F、O)键加成反应的量子化学计算 .....</b>	<b>89</b>
6.1 前言 .....	89
6.2 计算方法 .....	90
6.3 结果和讨论 .....	93
6.3.1 $sp^2$ 杂化的含氟苯化合物 .....	93
6.3.2 $sp^3$ 杂化的含氟苯化合物 .....	100
6.3.2 含 C-O 键化合物 .....	102
6.4 结论 .....	106
参考文献 .....	107
<b>发表 论 文 .....</b>	<b>111</b>
<b>致    谢 .....</b>	<b>112</b>

**TABLE OF CONTENTS**

<b>Abstract .....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1. 1 introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>1. 2 Classification of carbene.....</b>	<b>3</b>
<b>1. 3 The kinds of heterocyclic carbene .....</b>	<b>4</b>
<b>1. 4 The organocatalysis of NHC .....</b>	<b>5</b>
<b>1. 5 The aluminum carbenoid NacNacAl.....</b>	<b>7</b>
<b>1. 6 The reaction mechanism of FLP .....</b>	<b>9</b>
<b>1. 7 The research plan of this dissertation .....</b>	<b>11</b>
<b>References .....</b>	<b>12</b>
<b>Chapter 2 Computational methods.....</b>	<b>15</b>
<b>2. 1 Density functional theory .....</b>	<b>15</b>
2. 1. 1 Thomas-Fermi-Dirac model.....	16
2. 1. 2 Hohenberg-Kohn theory .....	16
2. 1. 3 Kohn-Shame quation .....	17
2. 1. 4 Local density approximation.....	18
2. 1. 5 Generalized gradient approximation.....	19
2. 1. 6 Hybrid functionals .....	20
<b>2. 2 Solvation model .....</b>	<b>21</b>
2. 2. 1 Explicit solvation model .....	22
2. 2. 2 Implicit solvation model .....	22
2. 2. 3 Discrete-continuum model.....	23
<b>2. 3 Transitions state theory .....</b>	<b>23</b>
<b>2. 4 Basis set .....</b>	<b>24</b>
<b>2. 5 Program package .....</b>	<b>25</b>
<b>References .....</b>	<b>26</b>
<b>Chapter 3 Theoretical studies on Interactions of N-Heterocyclic</b>	

<b>Carbene with the Bare First-Row Transition Metals.....</b>	<b>30</b>
<b>3. 1 Introduction.....</b>	<b>30</b>
<b>3. 2 Computational methods .....</b>	<b>31</b>
<b>3. 3 Results and discussion .....</b>	<b>32</b>
3. 3. 1 Electronic structures of NHC.....	32
3. 3. 2 Influence of substituent group on the electron-donating behavior of NHC .....	35
3. 3. 3 Interactions of NHC with the bare first-row transition metals .....	36
3. 3. 4 The $\sigma$ -type structure and bonding .....	37
3. 3. 5 The $\pi$ -type structure and bonding .....	40
3. 3. 6 Structure and bonding of [NHC-TM-NHC].....	41
<b>3. 4 Conclusions.....</b>	<b>43</b>
<b>References.....</b>	<b>44</b>
<b>Chapter 4 Theoretical studies on the Oxidative Addition of Strong <math>\sigma</math> Bonds to an Al(I) Center .....</b>	<b>49</b>
<b>4. 1 Introduction.....</b>	<b>49</b>
<b>4. 2 Computational methods .....</b>	<b>51</b>
<b>4. 3 Results and discussion .....</b>	<b>51</b>
4. 3. 1 Geometry and electronic structures of reactants.....	51
4. 3. 2 1,6- Michael additions.....	54
4. 3. 3 Regioselectivity of homoenolate cation.....	57
<b>4. 4 Conclusion .....</b>	<b>60</b>
<b>References.....</b>	<b>61</b>
<b>Chapter 5 Theoretical studies on the selective <math>\delta</math>-carbon activation of unsaturated aldehydes Catalyzed by NHC .....</b>	<b>66</b>
<b>5. 1 Introduction.....</b>	<b>66</b>
<b>5. 2 Computational methods .....</b>	<b>68</b>
<b>5. 3 Results and discussion .....</b>	<b>69</b>
5. 3. 1 Addition of $\sigma$ H-H bond .....	70

---

5. 3. 2 Additions of $\sigma$ B–H and Al–H bonds .....	75
5. 3. 3 Additions of $\sigma$ C–H and Si–H bonds .....	77
5. 3. 4 Additions of $\sigma$ N–H, P–H, and O–H bonds of Lewis bases .....	82
<b>5. 4 Conclusion .....</b>	<b>84</b>
<b>References .....</b>	<b>85</b>
<b>Chapter 6 Theoretical studies on the Oxidative Addition of Strong <math>\sigma</math></b>	
<b>F–C and O–C Bonds to an Al(I) Center.....</b>	
<b>89</b>	<b>89</b>
<b>6. 1 Introduction.....</b>	<b>89</b>
<b>6. 2 Computational methods .....</b>	<b>90</b>
<b>6. 3 Results and discussion .....</b>	<b>93</b>
6. 3. 1 Additions of $\sigma$ F–Aryl bonds .....	93
6. 3. 2 Additions of $\sigma$ F–Alkyl bonds .....	100
6. 3. 3 Additions of $\sigma$ O–C bond of Lewis base .....	102
<b>6. 4 Conclusion .....</b>	<b>106</b>
<b>References .....</b>	<b>107</b>
<b>List of Publications .....</b>	<b>111</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>112</b>



## 摘 要

氮杂环卡宾(N-heterocyclic carbene, NHC)中 $sp^2$ 杂化的卡宾碳具有独特的 $\sigma^2\pi^0$ 电子结构,表现出较强的 $\sigma$ 给电子能力和一定的 $\pi$ 电子接受能力。作为 $\sigma$ 型的配体,NHC可以与过渡金属(Transition metal, TM)原子相互作用形成 $\sigma$ -型配合物,并导致过渡金属中心呈现出富电子特征,使其在催化反应中具有较高的反应活性。强亲核性的NHC进攻醛,可以使其由亲电试剂反转为亲核试剂,所产生的Breslow中间体具有较高的反应活性,能与多种亲电试剂发生丰富的化学反应。当醛上具有不饱和共轭链时,反应的活性位点可以传递到远端 $\delta$ 位的碳原子上,并发生和1,6-Michael加成反应。金属铝类卡宾NacNacAl (NacNac $^-$  = [ArNC(Me)CHC(Me)NAr], Ar = 2,6- $i$ Pr $_2$ C $_6$ H $_3$ )和氮杂环卡宾具有类似的电子结构,可以作为主族金属催化剂。铝类卡宾中的Al(III)中心原子,具有较强的 $\sigma$ 给电子能力和一定的接受反馈 $\pi$ 电子的能力,能催化H-X (X = H、B、C、Si、N、P、O)和X-C (X=F、O)等强 $\sigma$ 键的氧化加成。

目前,关于这些体系及其相关化学反应的实验研究已有很多,但详细的催化机理还不清楚。本论文以氮杂环卡宾和铝类卡宾为研究对象,通过广泛的理论计算,调查了它们的电子结构特征和一系列催化反应的机理,讨论了计算方法的适用性,获得的主要结果如下:

1. NHC与第一过渡金属原子结合,主要生成 $\sigma$ -型的[NHC-TM]配合物,NHC表现出较强的 $\sigma$ 给电子能力,而接受TM原子反馈的 $\pi$ 电子能力较弱。计算表明,结合能较大的配合物分别是NHC-V ( $X^4A_2$ , 26.2 kcal/mol)和NHC-Ni ( $X^1A_1$ , 29.7 kcal/mol),而NHC-Mn ( $X^6A_1$ )的键离解能最小(0.6 kcal/mol)。这主要因为对于V和Ni原子,在接受NHC给予的电子后达到较稳定的半满( $d^5$ )和全满( $d^{10}$ )电子壳层结构;而Mn原子半满的电子结构接受电子的能力较弱,导致键的离解能也较小。此外, $\sigma$ -型的[NHC-TM]配合物可以进一步结合NHC配体,形成具有 $D_{2d}$ 或 $D_{2h}$ 的对称性的[NHC-TM-NHC]配合物。过渡金属原子的d轨道也可以与NHC中的C=C双键相互作用,形成 $\eta^2$ -型的[NHC-TM]  $\pi$ 配合物。预测的结合能显示,第二个NHC的配位,可以加强[NHC-TM-NHC] (TM=Sc、Ti、V、Mn、Fe和Co)配合物中的成键相互作用。

2. 通过系统的密度泛函理论计算,预测了NHC催化不饱和醛 $\delta$ 位活化加成的

反应机理及其活性的调控。计算表明，NHC结合不饱和醛使其极性反转，可以被氧化剂氧化成高烯醇阳离子，反应的活性位点通过共轭链传递到 $\delta$ 位碳原子，与双酮阴离子发生Michael 1,6-加成反应。不饱和醛 $\beta$ 位上引入较大位阻的-Ph基团，可以增加该反应的区域和化学选择性。当不饱和醛上R是具有共轭性的吸电子基团时，它能降低Michael加成反应的能垒；当双酮上R'是给电子基团时，它能增加双酮上碳原子的亲核性，并降低反应的能垒，有利于反应的顺利进行。

3. 开展了一系列较强 $\sigma$ 键X-H (X=H、Si、B、Al、C、N、P和O)在Al(I)中心氧化加成反应机理的理论模拟研究。计算结果表明，这些氧化加成反应各自有着不同的反应机理，如协同反应机制、协同非同步机制、或分步反应机制等。对于H<sub>2</sub>在Al(I)中心的氧化加成反应，具有过渡金属催化分子氢活化的反应特征； $\sigma$ 键Al-H的加成反应是氢迁移过程； $\sigma$ 键 B-H、N-H、P-H和O-H等加成到Al(I)中心原子上，类似路易斯酸-碱结合的反应过程。对于第四主族的C-H和Si-H  $\sigma$ 键，C-H  $\sigma$ 键的氧化加成涉及质子转移过程，而Si-H  $\sigma$ 键的加成是分步进行的，由于Si存在d的未占轨道，首先是Al-Si键的耦合，然后是氢原子从Si上转移到Al原子上。这些X-H  $\sigma$ 键发生的氧化加成反应在热力学方向有利的，合理地解释了实验研究结果。

4. 采用密度泛函理论方法，研究了NHC催化氟化苯和氟化烷烃中C-F键及四氢呋喃和苯呋喃中O-C键氧化加成的反应机理。计算表明，这些 $\sigma$ 键的氧化加成主要有两类反应机制，协同同步和协同非同步反应机理。氟化苯中C-F键在Al(I)中心的氧化加成类似过渡金属催化反应，而氟化烷烃类中C-F键的氧化加成是S<sub>N</sub>2类型的反应机理。O-C  $\sigma$ 键的加成反应，类似于路易斯酸-碱加成反应。本文测试不同计算方法所获得的结果均揭示，这些强 X-C (X=F, O)  $\sigma$ 键在Al中心的氧化加成反应，在热力学上都是有利的，然而，预测的活化能与活化自由能存在显著的方法依赖性，合理的理论研究，需针对目标体系进行方法优选和验证。

**关键词：**氮杂环卡宾；铝类卡宾； $\sigma$ 键氧化加成；密度泛函理论计算；反应机理；电子结构

## Abstract

In the N-heterocyclic carbene (NHC), the carbene carbon adopts the  $sp^2$  hybridization with a special  $\sigma^2\pi^0$  electronic structure, and shows the ability of stronger  $\sigma$ -electron donor and weak  $\pi$ -electron acceptor. The  $\sigma$  dative bond between NHC and the transition metal (TM) results in a rich electron TM center with high catalytic reactivity. As a nucleophilic catalyst, NHC combines with an electrophilic aldehyde to yield a nucleophilic Breslow intermediate with high activity, which can initiate abundant chemical reactions with a variety of electrophilic reagents. For the aldehyde containing the unsaturated conjugate chain, the active site can be transmitted to a remote  $\delta$ -carbon with the aid of NHC moiety, which triggers 1,4- and 1,6-Michael addition reactions. An aluminum carbenoid  $\text{NacNacAl}$  has an electronic structure similar with NHC, and as a main-group metal catalyst, its  $\text{Al(I)}$  center has the ability of strong  $\sigma$ -electron donor and suitable accepting  $\pi$ -feedback.

Experimentally, the oxidative additions of a series of strong  $\sigma$  bonds, including  $\text{H-X}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{B}, \text{C}, \text{Si}, \text{N}, \text{P}, \text{O}$ ),  $\text{F-C}$ , and  $\text{O-C}$  bonds at the single  $\text{Al(I)}$  center have been reported. However, the detailed catalytic mechanisms are still less known up to now. Here we performed extensive DFT calculations to explore the electronic structures and catalytic mechanisms of N-heterocyclic carbenes and its analogues, and the main conclusions are summarized as follow:

1. The interactions between bare first-row transition metals and NHC ligands have been investigated by DFT calculations. In  $[\text{NHC-TM}]$  complexes, NHC serves as a  $\sigma$ -electron donor, while TMs are generally  $\sigma$ -electron acceptors. The relatively large bond dissociation energies of 26.2 and 29.7 kcal/mol appear in the  $\sigma$ -type  $[\text{NHC-V}]$  ( $X^4A_2$ ) and  $[\text{NHC-Ni}]$  ( $X^1A_1$ ) complexes, respectively, whereas the dissociation of  $[\text{NHC-Mn}]$  ( $X^6A_1$ ) just requires 0.6 kcal/mol. Such sharp difference can be ascribed to the half- and full-filled stable electronic configurations ( $3d^5$  and  $3d^{10}$ ) of V and Ni atoms after accepting the  $\sigma$ -lone pair electrons of NHC. The free Mn with  $3d^5$  is unlikely to capture the lone pair of NHC, yielding a loosely associated

[NHC-Mn]. These  $\sigma$ -type [NHC-TM] complexes may accommodate second NHC ligand to form the stable  $\sigma$ -type [NHC-TM-NHC] complexes in  $D_{2d}$  and  $D_{2h}$  symmetries. The  $\pi$  interactions between C=C double bond and TM give rise to metastable  $\eta^2$ -type [NHC-TM]  $\pi$  complexes, and the second NHC can ligate to the  $\eta^2$ -type [NHC-TM] to form more stable  $\pi$ -type complexes of [NHC-TM-NHC]. The predicted bond dissociation energies indicate that multiple NHC ligands have cooperation role in enhancing the interactions between TM and NHC.

2. Extensive DFT calculations suggest that the nucleophilic NHC may induce the umpolung of the  $\alpha,\beta\text{-}\gamma,\delta$ -unsaturated aldehyde from the electron acceptor to donor, and their adduct can be oxidized to an active homoenolate cation. The active site can be transmitted to  $\delta$ -carbon through the conjugate chain and triggers 1,6-Michael addition reaction with 1,3-diketone. The newly-formed Breslow intermediate can initiate abundant reactions with the electrophilic reagent. As a large steric phenyl group is introduced to the  $\beta$  site of unsaturated aldehyde, the regio- and chemo-selectivities in reaction can be enhanced. The electron-withdrawing group R can lower the barrier of Michael addition reaction. The electron-donating group R' in diketone can increase the nucleophilicity of C8 carbon atom and lower the energy barrier, which may benefit the reaction.

3. Density functional calculations have been used to explore the oxidative additions of robust  $\sigma$  X-H bonds (X=H, Si, B, Al, C, N, P, and O) to the Al(I) center, and plausible reaction mechanisms and optimized structures of reactants, intermediates, transition states, and products have been predicted. Calculations reveal that these oxidative additions follow different reaction mechanisms and they may be concerted, concerted but asynchronously, or stepwise. In particular, the oxidative addition of  $H_2$  to Al follows a conventional transition-state-like catalysis, the addition of  $\sigma$  Al-H bond is initiated by the hydride transfer, and the combination of Lewis acids and bases is involved in the oxidative additions of  $\sigma$  B-H, N-H, P-H, and O-H bonds to the Al(I) center. For Group IVA elements, the oxidative addition of strong  $\sigma$  C-H bond is driven by the proton transfer prior to the Al-C bond formation, while the low-energy reaction channel for the addition of  $\sigma$  Si-H bond follows a stepwise

mechanism, including the Al–Si bond formation coupled with the hydrogen transfer and the intramolecular rotation. These oxidative additions of robust  $\sigma$  X–H bonds are calculated to be much favorable thermodynamically and the B97–D predicted free energy barriers range from 8 to 32 kcal/mol. For most cases, the remarkable steric interactions may encumber the formation of initial reactant complex and result in relatively long reaction periods although they are favorable both thermodynamically and dynamically.

4. Both M06–2X and B97–D functionals have been used to explore the oxidative additions of robust  $\sigma$  X–C bonds (X=F and O) to the Al(I) center, and the optimized structures of reactants, intermediates, transition states, and products have been determined. Based on DFT calculations, plausible reaction mechanisms, such as concerted and synchronously, and concerted but asynchronously, were proposed. In particular, the  $sp^2$  aryl–F bond adds to the Al(I) follows a conventional transition-metal-like catalytic mechanism, while the oxidative addition of strong  $sp^3$  alkyl–F bond is driven by the  $F^-$  anion transfer to the p-like empty orbital of Al atom, which is prior to the Al–C bond formation. The oxidative additions of robust  $\sigma$  X–C bonds are calculated to be much favorable thermodynamically, although the predicted free energy barriers strongly depend on the choice of methodologies. The present results provide a basis to understand the oxidative additions of such robust  $\sigma$  bonds.

**Keywords:** N-Heterocyclic Carbene (NHC); Aluminum Carbenoid; Oxidative Addition of  $\sigma$  bonds; DFT Calculations; Catalytic Mechanisms; Electronic Structures.

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

1964 年, Fischer 第一次发现了金属卡宾 (Metal carbene) 配合物, 1974 年 Schrock 成功地合成出第一例金属卡拜 (Metal carbyne) 配合物, 从此, 卡宾体系崭露头角而日益受到多学科领域的关注<sup>[1, 2]</sup>, 在金属有机化学、催化化学中具有十分重要的地位。在烯烃置换反应过程中, 卡宾体系作为高效的催化剂, 起到了中间转换的作用, 其特殊的电子结构特征在配位化学、金属有机化学、有机催化等领域得到了广泛的应用。

1968 年 Öfele 和 Wanzlick 两个小组<sup>[3, 4]</sup>分别首次合成了氮杂环卡宾 (N-Heterocyclic Carbenes, NHC)金属配合物: 氮杂环卡宾汞配位化合物和氮杂环卡宾铬配位化合物。起初人们认为游离态卡宾并不能稳定存在, NHC 被简单地归属于“膺”一类的配体, 并没引起人们太多的注意(Figure 1.1)。此后, Lappert 小组报道了几例氮杂环卡宾在催化方面的应用<sup>[5]</sup>。直到 1991 年, 第一例稳定的氮杂环卡宾单体(咪唑-2-碳烯-3)被 Arduengo<sup>[6]</sup>等人成功地分离得到后, 才引起人们的广泛关注。继而 Hermann<sup>[7-9]</sup>和 Nolan<sup>[10]</sup>各自合成了多例氮杂环卡宾金属配合物, 并将其应用在催化反应中。氮杂环卡宾配合物在催化领域中得到了长足的发展和应用, 在过去 20 多年里, 关于氮杂环卡宾方面的研究得到了飞速的发展。

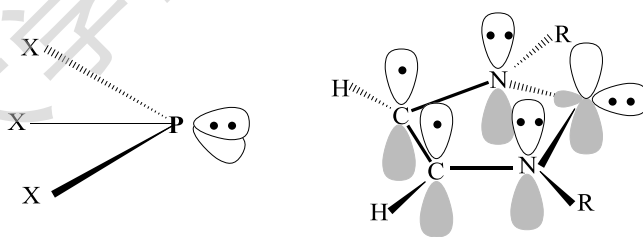


图 1.1 膺配体和 NHC 配体, 其中 P 原子可作为  $\sigma$ -电子给体,  $\sigma_{P-H}^*$  轨道可以作为  $\pi$ -受体; NHC 上是卡宾 C 可作为  $\sigma$ -电子给体和弱的  $\pi^*$ -受体。为了显示清晰, 成键轨道和反键轨道同时在图中出现。

**Figure 1.1** Ligands of  $PX_3$  and NHC, where the P atom can serve as the  $\sigma$ -electron donor, and the  $\sigma_{P-H}^*$  orbital serves as the  $\pi$ -electron acceptor; the carbene carbon in NHC can serve as the strong  $\sigma$ -electron donor and a weak  $\pi$ -electron acceptor. The bonding orbital and anti-bonding orbital all showed for clarity.

法国科学家伊夫·肖万(Yves Chauvin)于 1970 年, 在理论上阐述了金属卡宾配合物催化有机分子复分解反应机理。美国科学家理查德·施罗克(Richard R



研究热点。

## 1.2 卡宾的种类

根据卡宾碳原子与所连接原子的成键性质，卡宾分为 Fischer 型和 Schrock 型卡宾，它们的主要区别在于连接卡宾碳原子的取代基。若取代基至少有一个是能与卡宾碳原子形成具有共轭性质的键，这类卡宾属于 Fischer 卡宾。由于卡宾碳原子 C 的电负性相对于杂原子 N 较小，通常 Fischer 卡宾接的取代基 R 都具有  $\sigma$  吸电子能力，同时具有  $p_{\pi}$  给、吸电子性，比如  $-\text{OMe}$ 、 $-\text{NMe}_2$  等，这类卡宾碳原子通常带有正电荷，具有亲电性。如果与卡宾碳原子所连接的是非  $\pi$  受电子或非  $\pi$  给电子的取代基，则属于 Schrock 型卡宾，通常情况下，这类卡宾碳原子带有部分负电荷，它具有亲核性。本论文所涉及的研究对象氮杂环卡宾及其衍生物，它属于 Fischer 型卡宾。

由于氮杂卡宾在均相催化和配位化学等方面的广泛应用，氮杂环卡宾及它的过渡金属配位化合物已经成了理论和实验科研人员的研究热点<sup>[18-22]</sup>。在与金属的配位上，Fischer 卡宾通常是呈单线基态，配体卡宾碳原子上的  $\sigma$  孤对电子给予金属原子 M 电子( $\text{C} \rightarrow \text{M}$ )，它上面空的 p 轨道是一个弱的电子受体，接受金属原子 M 的  $d^2$  轨道的电子形成反馈  $\pi$  键( $\text{C} \leftarrow \text{M}$ )的能力较弱。而 Schrock 型卡宾可以看做是：Fischer 卡宾下金属原子 M 反馈给卡宾碳原子 C 较强  $\text{C} \leftarrow \text{M}$  的特殊情况(图 1.3)。通常 Schrock 型卡宾通过三线态和金属的两个未成对电子间的相互作用，形成两根共价键，由于 C 原子的电负性比金属原子 M 的强，此时卡宾碳原子被认为具有亲核性(Figure 1.3)。

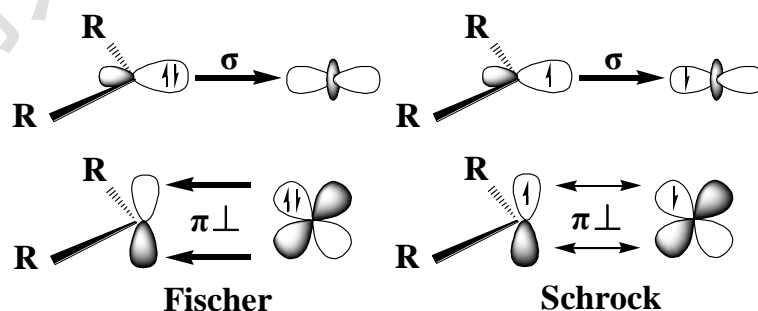


图 1.3 Fischer 型和 Schrock 型卡宾与金属原子轨道的相互作用图。

Figure 1.3 Schematic representations of donor-acceptor and covalent bonding interactions in Fischer and Schrock carbene complexes, respectively.

一般情况下，Fischer卡宾的成键并不会改变金属原子的氧化态，而Schrock



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.