

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201411242

www.whxb.pku.edu.cn

铜催化 CO<sub>2</sub> 和 1-苯基丙炔的氢羧基化反应机理及区域选择性赵 义<sup>1,2</sup> 刘永军<sup>2,\*</sup> 嵇淑萍<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>山东理工大学化学工程学院, 山东 淄博 255049; <sup>2</sup>中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001

**摘要:** 采用密度泛函理论(DFT)方法研究了在还原剂(EtO)<sub>3</sub>SiH存在下, 铜(I) (Cl<sub>2</sub>IPrCuF)催化 CO<sub>2</sub>插入 1-苯基丙炔生成 $\alpha,\beta$ 不饱和羧酸的反应机理. 计算结果表明, Cl<sub>2</sub>IPrCuF首先与(EtO)<sub>3</sub>SiH生成活性催化剂 Cl<sub>2</sub>IPrCuH, 然后经历三个步骤完成催化反应: (1) Cl<sub>2</sub>IPrCuH与 1-苯基丙炔加成生成烯基铜中间体. 由于炔烃的不对称性, 烯基铜中间体有两种同分异构体, 最后可导致生成两种对应的 $\alpha,\beta$ 不饱和羧酸衍生物; (2) CO<sub>2</sub>插入烯基铜中间体得到羧基铜中间体; (3) (EtO)<sub>3</sub>SiH与羧基铜中间体发生 $\sigma$ 转位反应形成最终产物, 同时重新生成催化剂 Cl<sub>2</sub>IPrCuH. 理论研究还表明, 生成两种 $\alpha,\beta$ 不饱和羧酸衍生物的反应路径所对应的决速步骤不同, 在 Path a 中炔烃插入反应和 CO<sub>2</sub>插入反应都可能是整个催化反应的决速步骤, 自由能垒分别为 68.6 和 67.8 kJ·mol<sup>-1</sup>, 而在 Path b 中, 仅炔烃插入反应是整个催化反应的决速步骤, 自由能垒为 78.7 kJ·mol<sup>-1</sup>. 此结果很好地给出了实验上两种 $\alpha,\beta$ 不饱和羧酸衍生物收率不同的原因. 炔烃与 Cl<sub>2</sub>IPrCuH 的加成决定了反应的区域选择性, 其中电子效应是影响反应区域选择性的主要原因.

**关键词:** CO<sub>2</sub>; 1-苯基丙炔; 密度泛函理论; 氢羧基化; 区域选择性

中图分类号: O643

## Reaction Mechanism and Regioselectivity of Cu(I)-Catalyzed Hydrocarboxylation of 1-Phenyl-propyne with Carbon Dioxide

ZHAO Yi<sup>1,2</sup> LIU Yong-Jun<sup>2,\*</sup> ZHUO Shu-Ping<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong Province, P. R. China;<sup>2</sup>Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, P. R. China

**Abstract:** Density functional theory (DFT) calculations have been used to conduct a detailed study of the mechanism involved the copper(I)-catalyzed hydrocarboxylation of 1-phenyl-propyne using CO<sub>2</sub> and hydrosilane. Theoretical calculations suggested that the activated catalyst Cl<sub>2</sub>IPrCuH is initially generated *in situ* by the reaction of Cl<sub>2</sub>IPrCuF with (EtO)<sub>3</sub>SiH, and that the entire catalytic reaction involves three steps, including (1) the addition of Cl<sub>2</sub>IPrCuH to 1-phenyl-propyne to afford two isomeric copper alkenyl intermediates, which lead to the formation of the corresponding final  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid derivatives; (2) CO<sub>2</sub> insertion to give the corresponding copper carboxylate intermediate; and (3)  $\sigma$ -bond metathesis of the copper carboxylate intermediate with a hydrosilane to provide the corresponding silyl ester with the regeneration of the active catalyst. The results of our calculations show that the rate-limiting steps for the two paths leading to the two  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid derivatives are different. In Path a, the alkyne and CO<sub>2</sub> insertion steps were both identified as possible rate-limiting steps, with free energy barriers of 68.6 and 67.8 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectively. However, in Path b, the alkyne insertion step was identified as the only possible rate-limiting step with an energy barrier of 78.7 kJ·mol<sup>-1</sup>. These results were in agreement with the experimental observations. It was also found

Received: July 4, 2014; Revised: November 24, 2014; Published on Web: November 24, 2014.

\*Corresponding authors. LIU Yong-Jun, Email: yongjunliu\_1@sdu.edu.cn; Tel: +86-531-88365576. ZHUO Shu-Ping, Email: zhuosp@sdu.edu.cn; Tel: +86-533-2781257.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21173129, 21373125) and Combined with Shandong Provincial Natural Science Foundation of China (ZR2014BL012).

国家自然科学基金(21173129, 21373125)和山东省自然科学基金联合专项(ZR2014BL012)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

that the alkyne insertion step controlled the regioselectivity of the products, and that electronic effects were responsible for the experimentally observed regioselectivity.

**Key Words:** CO<sub>2</sub>; 1-Phenyl-propyne; Density functional theory; Hydrocarboxylation; Regioselectivity

## 1 引言

CO<sub>2</sub>具有价廉、易处理、无毒等优点,被认为是一种理想的、可再生的C<sub>1</sub>资源.<sup>1-4</sup>但其显著的化学惰性限制了在有机合成中的广泛应用.最近研究发现,利用过渡金属配合物催化的有机锌和有机硼化合物的羧基化反应,可将CO<sub>2</sub>转化为有用的有机化合物.<sup>5-13</sup>此外,C—C多重键与CO<sub>2</sub>的催化氢羧基化反应<sup>14-16</sup>也引起了人们的广泛关注.例如,Ni-二吡啶配合物可催化1,3-二炔或1,3-烯炔与CO<sub>2</sub>的耦合反应,但由于反应需要使用对空气非常敏感的还原剂ZnEt<sub>2</sub>和AlEt<sub>3</sub>,限制了其实际应用.最近,Tsuji等<sup>17</sup>以IMesCuF作为催化剂,在温和条件下以易于处理的氢硅烷为还原剂,实现了二苯基丙炔与CO<sub>2</sub>的氢羧基化反应.他们还发现,当使用1-苯基丙炔替代二苯基丙炔作为反应底物时,反应温度即使高达100 °C,也只能得到痕量的目标产物.但当以Cl<sub>2</sub>IPrCuF作为催化剂时,<sup>18,19</sup>1-苯基丙炔和CO<sub>2</sub>的氢羧基化反应在正己烷溶剂中实现了高达86%的产率,有两种主要产物**P**和**P'**,且具有较高的区域选择性(**P**与**P'**产率比为75%:25%,图1).<sup>17</sup>

对于该类反应,Tsuji等<sup>17</sup>提出了大致的反应机理,如图2所示.整个催化循环包括三个步骤:炔烃插入(step a),CO<sub>2</sub>插入(step b)和σ-键转位过程伴随催化剂再生(step c).Wang等<sup>20</sup>曾用密度泛函理论(DFT)B3LYP方法研究了在铜(I)(Cl<sub>2</sub>IPrCuF)催化下CO<sub>2</sub>与一系列不对称炔烃的氢羧基化反应机理.他们使用简化的催化剂模型(将催化剂N原子上的两个芳香取代基用甲基代替)定性比较了不同炔烃与

催化剂Cl<sub>2</sub>IPrCuH加成反应的自由能垒.但计算结果不能很好地解释图2中两种产物(**P**和**P'**)收率的巨大差别.由于催化剂(如图1所示)N原子上的两个芳香环对卡宾的催化活性有重要的影响,尤其严重地影响与它配位的Cu原子的反应活性,因此本文采用更大的催化剂模型充分考虑芳香环对卡宾催化剂的影响,研究Cl<sub>2</sub>IPrCuF与(EtO)<sub>3</sub>SiH生成活性催化剂Cl<sub>2</sub>IPrCuH的机制,对Cl<sub>2</sub>IPrCuH催化1-苯基丙炔和CO<sub>2</sub>的氢羧化反应机理进行详细研究,阐明影响反应区域选择性的主要原因.本文采用密度泛函理论B3LYP方法<sup>21,22</sup>来研究整个反应机制,该方法在研究过渡金属催化反应时可以给出准确的结果.

## 2 计算方法

所有分子结构包括局域最低点和过渡态的几何优化在密度泛函理论B3LYP水平上完成,<sup>23-26</sup>所有涉及的过渡态均通过内禀反应坐标(IRC)计算,<sup>27,28</sup>以验证它们确实连接两个所期望的局域最小点.对所获得的稳定结构进行进一步的振动频率分析以确定是否为真正的局域最小点(没有虚频)或者一级鞍点(有一个虚频).

对体系中的C、H、N、O、F和Si原子使用标准的6-31G(*d,p*)基组,而对中心Cu原子使用6-311G(*d*)基组.<sup>29-31</sup>在同一DFT水平上考虑溶剂化效应,其溶剂化能量是在极化连续模型(PCM)联合原子拓扑(UAS)空穴基础上,使用简单的自洽反应场,所有原子使用6-311++G\*\*基组,计算气态下稳定结构的单点能所获得.<sup>32-34</sup>所有的计算使用Gaussian 03程序

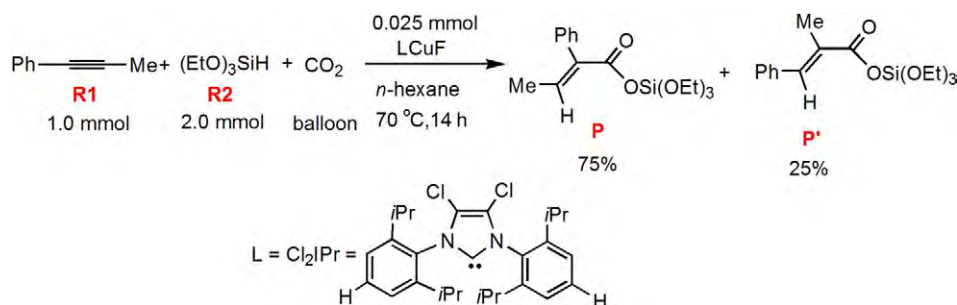


图1 1-苯基丙炔(R1)、氢硅烷(R2)和CO<sub>2</sub>的氢羧基化反应

Fig.1 Hydrocarboxylation of 1-phenyl-propyne (R1), hydrosilane (R2), and CO<sub>2</sub>.

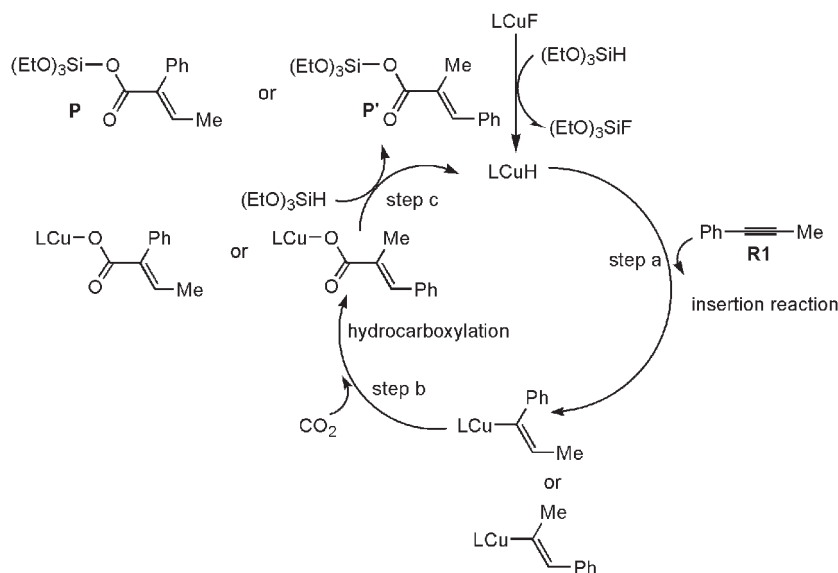


图2 氢羧基化反应可能的催化循环

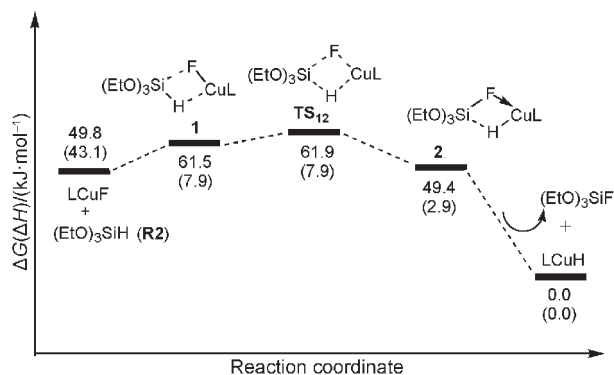
Fig.2 Plausible catalytic cycle of the hydrocarboxylation

软件包.<sup>35</sup> 因为正己烷的介电常数 $\epsilon=1.8819$ 与正庚烷的( $\epsilon=1.9113$ )接近, 本文用正庚烷的PCM参数代替正己烷. 为了考虑色散效应的影响, 本文还采用 Grimme 的 DFT-D3 程序<sup>36</sup>进行了色散校正. 另外, 还对 Cl<sub>2</sub>IPrCuF 和 (EtO)<sub>3</sub>SiH 生成活性催化剂 Cl<sub>2</sub>IPrCuH 的反应过程进行了研究. 在所有的势能剖面中, 给出了溶剂化校正的相对自由能(kJ·mol<sup>-1</sup>)和相对焓能(kJ·mol<sup>-1</sup>).

### 3 结果与讨论

#### 3.1 催化剂 Cl<sub>2</sub>IPrCuH 的生成

催化剂 Cl<sub>2</sub>IPrCuH (LCuH) 生成过程的自由能及势能剖面见图3. 图3中各驻点的能量均以 LCuH 的能量作为零点, 其相关的结构和键长数据在图4中列

图3 催化剂 LCuH (L=Cl<sub>2</sub>IPr) 的生成路径自由能势能面Fig.3 Potential free energy profile for the generation of active catalyst LCuH (L=Cl<sub>2</sub>IPr)

The relative free energies and relative enthalpies (in parentheses) are given in kJ·mol<sup>-1</sup>.

出. 如图3所示, 活性催化剂 LCuH 是通过 Cl<sub>2</sub>IPrCuF 与 (EtO)<sub>3</sub>SiH (R2) 之间 Si 到 Cu 的转移金属化反应生成的. Cl<sub>2</sub>IPrCuF 与 R2 首先生成一个四元环中间体 1. 在中间体 1 中, Cu-F 键从 0.1760 nm 拉长到 0.1838 nm, Si-H 键从 0.1464 nm 拉长到 0.1540 nm, 说明在中间体 1 中, Cu-F 与 Si-H 键分别被 Si 和 Cu 中心有效地活化. 从中间体 1 经过过渡态 TS<sub>12</sub> 生成中间体 2, Cu-H 和 Si-F 的  $\sigma$  键生成, 实际上这是一步  $\sigma$  键的交换反应. 在中间体 2 中, Cu-H 和 Si-F 的键长分别为 0.1642 和 0.1746 nm. 步骤 (1→2) 的活化势垒仅为 0.4 kJ·mol<sup>-1</sup>, 表明这个  $\sigma$  键交换过程很容易进行. 然后, 从中间体 2 解离掉 (EtO)<sub>3</sub>SiF 生成催化剂 Cl<sub>2</sub>IPrCuH, 自由能降低至 49.4 kJ·mol<sup>-1</sup>. 总体来看, 从 LCuF+R2 到过渡态 TS<sub>12</sub> 的自由能垒仅为 12.1 kJ·mol<sup>-1</sup>, 生成 Cl<sub>2</sub>IPrCuH 后体系的自由能降低了 49.8 kJ·mol<sup>-1</sup>, 表明活泼催化剂 Cl<sub>2</sub>IPrCuH 很容易生成, 这与实验中催化剂能在室温下生成的结果<sup>17</sup>相符.

#### 3.2 铜催化剂催化 CO<sub>2</sub>与炔烃的羧基化反应

研究了以硅烷为还原剂, 在铜催化剂存在下 CO<sub>2</sub>与炔烃的羧基化反应机理. 由于催化剂 LCuH 与不对称 1-苯基丙炔的加成可生成两种同分异构的烯基铜中间体, 最后导致两种不同的  $\alpha,\beta$  不饱和羧酸, 所以, 我们将整个催化反应分两个路径来讨论, 分别以 Path a 和 Path b 表示.

##### 3.2.1 Path a: 生成产物 P 的反应机理

图5为催化反应按 Path a 进行反应时的自由能剖面图. 可以看出, 整个催化反应包括催化剂与炔

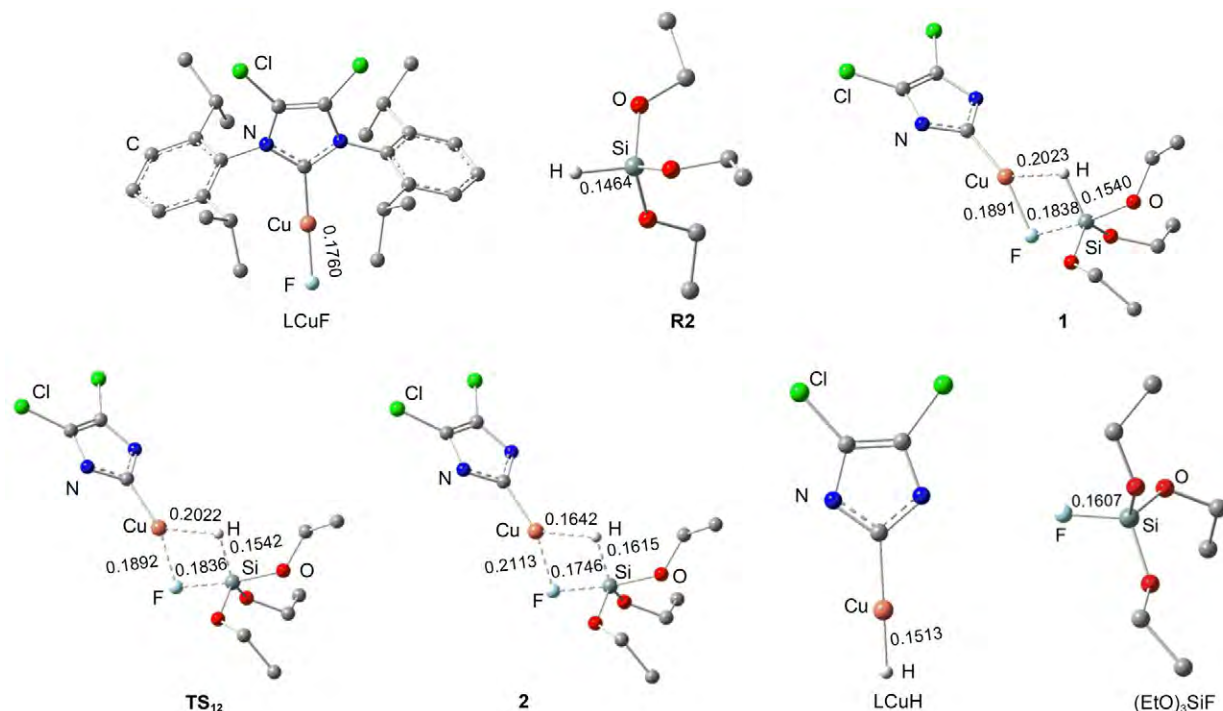


图4 催化剂LCuH (L=Cl<sub>2</sub>IPr)生成过程中的各物种的优化空间结构和关键键长(nm)

Fig.4 Optimized structures together with key bond lengths (nm) for the species involved in the process of generation of the active catalyst LCuH (L=Cl<sub>2</sub>IPr)

For clarity, the hydrogen atoms attached to carbon atoms and the groups attached to nitrogen atoms are omitted.

烃的加成、CO<sub>2</sub>插入以及σ键交换等三大步骤. 首先催化剂LCuH顺式加成到1-苯基丙炔(R1)上, 经过一个过渡态1-TS<sub>34</sub>, 生成一个铜烯基中间体1-4; 然后CO<sub>2</sub>插入到Cu原子和烯基之间, 经历过渡态1-TS<sub>56</sub>得到铜羧基中间体1-6, 1-6经过C-C σ键的旋转得到中间体1-7; 最后(EtO)<sub>3</sub>SiH与中间体1-7发生σ键交换反应, 得到硅脂P, 并重新生成催化剂LCuH.

图6为优化得到的各中间体和过渡态的结构. 可以看出, R1首先与催化剂的Cu原子配位生成加合体1-3. 在1-3中, C≡C键长从0.1208 nm拉长为0.1273 nm, 表明此键已经被催化剂有效的活化. 然后炔烃插入到Cu-H键, 生成插入产物1-4. 图5表明, 从R1+LCuH到1-TS<sub>34</sub>的自由能垒为68.6 kJ·mol<sup>-1</sup>, 从R1+LCuH到1-4的反应自由能变化为-98.7 kJ·mol<sup>-1</sup>, 说明这个插入反应很容易发生. 然后, 中间体1-4再与CO<sub>2</sub>生成加合化合物1-5. 在1-5中Cu-O1和Cu-O2的键长分别为0.4263和0.4207 nm. 步骤1-5→1-6是CO<sub>2</sub>插入到Cu-C键, 同时一个O原子朝向金属Cu中心, 得到一个羧基铜化合物(1-6). 在1-TS<sub>56</sub>中, CO<sub>2</sub>不与Cu-C部分共平面, 这个结果与Lin等<sup>37</sup>报道的CO<sub>2</sub>插入Cu-Ph键的过渡态相似. 中间体1-6可通过O1-C3 σ键的旋转异构化生成更

稳定的中间体1-7. 中间体1-6不如7稳定的主要原因由于O=C-C=C部分的非平面所致, 在1-7中, 由于O=C-C=C部分更有效的共轭使其比1-6更稳定. 总体来看, CO<sub>2</sub>插入过程的总自由能势垒为67.7 kJ·mol<sup>-1</sup> (1-4→1-TS<sub>56</sub>), 自由能变化为-51.5 kJ·mol<sup>-1</sup> (1-4→1-7). 因此, CO<sub>2</sub>的插入过程也较容易进行. 虽然在CO<sub>2</sub>插入反应中, 碳原子也可进攻Cu中心, 但这个路径被证明是不太可能发生的.<sup>37</sup>

接下来的两步是关于Cu-O与Si-H之间的σ键交换过程(1-7→1-8→P). 中间体1-7和(EtO)<sub>3</sub>SiH先通过范德华作用生成一个中间体1-8, 然后, 1-8中的Cu-O与Si-H键断开, 相应的Cu-H和Si-O键生成, 属于典型的σ键交换反应. 整个交换过程的自由能势垒为18.4 kJ·mol<sup>-1</sup> (1-8→1-TS<sub>9p</sub>). 从图5中还可以看出, 在整个催化反应中, 从R1+LCuH到1-4的炔烃插入反应和从1-4到1-7的CO<sub>2</sub>插入反应都可能是整个反应的决速步骤. 但在Wang等<sup>20</sup>的研究中, CO<sub>2</sub>的插入反应是整个反应的决速步骤. 这可能是由于本文采用的催化剂模型与Wang等的简化模型不同所致, 芳香环对卡宾催化剂的影响不能忽略.

### 3.2.2 Path b: 生成产物P'的反应机理

Path b与Path a经历的反应过程是相似的. 不同



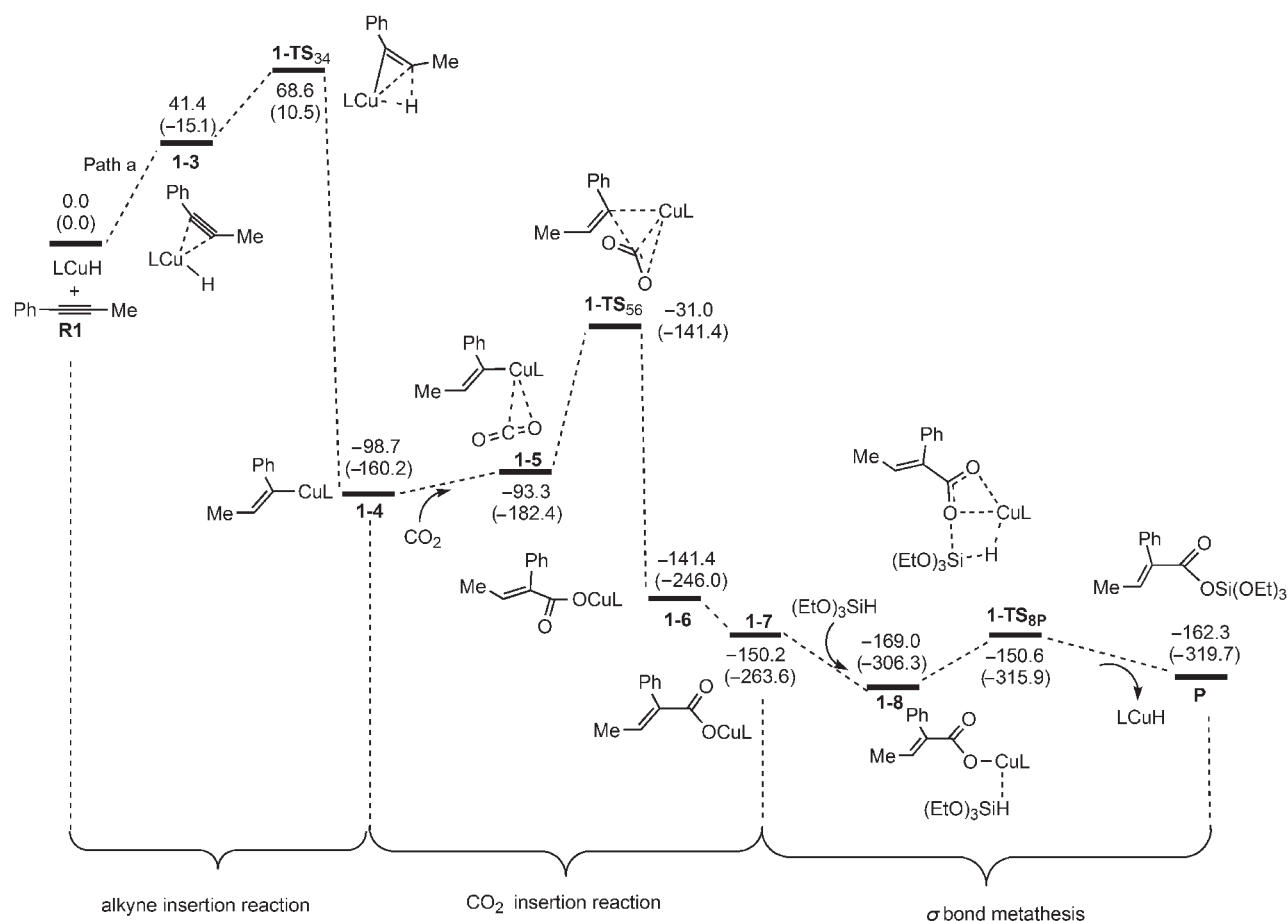


图5 生成氢羧基化产物P (Path a)的势能剖面

Fig.5 Potential energy profiles leading to the hydrocarboxylated product (P) (Path a)

The relative free energies and relative enthalpies (in parentheses) are given in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

之处是由于催化剂和 1-苯基丙炔的加成产物中与 Cu 原子相连的 H 的位置不同导致生成了同分异构的烯基铜中间体。图 7 为经过 Path b 生成产物 P' 的自由能剖面图, 共经过三步: 第一步为 LCuH 与 1-苯基丙炔(R1)的顺式加成, 经过过渡态 2-TS<sub>34</sub>生成铜烯基中间体 2-4; 第二步为 CO<sub>2</sub>插入到 Cu 原子和烯基之间, 经过过渡态 2-TS<sub>56</sub>得到铜羧基中间体 2-7; 最后一步是 (EtO)<sub>3</sub>SiH 与中间体 2-7 之间的  $\sigma$ 键交换反应, 经过过渡态 2-TS<sub>8P</sub>得到硅脂 P', 并重新生成催化剂 LCuH。图 8 为优化得到 Path b 中各中间体和过渡态的结构。

从 R1+LCuH 到 2-TS<sub>34</sub>的自由能垒为 78.7  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 从 R1+LCuH 到 2-4 的反应自由能变化为 -78.7  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 表明反应也很容易进行。CO<sub>2</sub>插入过程的总自由能势垒为 46.9  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (2-4→2-TS<sub>56</sub>), 自由能变化为 -81.5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (2-4→2-7)。相对于 Path a, 2-6 不能稳定存在, 直接转化为异构体 2-7。最后一步(2-7→P')是典型的  $\sigma$ 键交换过程, 整个交

换过程的自由能垒为 33.0  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (2-8→2-TS<sub>8P</sub>)。从图 7 中可以看出, 在 R1→P' 的反应机理中, R1+LCuH 到 2-4 的炔烃插入反应仍然是整个反应的决速步骤。而在 Wang 等<sup>20</sup>的研究中, CO<sub>2</sub>的插入反应是整个反应的决速步骤, 与本文的计算结果也不一致。

### 3.2.3 Path a 与 Path b 对比

上述分析表明两种反应路径是相似的, 但决速步骤明显不同。在 Path a 中, 炔烃插入反应的势垒为 68.6  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , CO<sub>2</sub>插入反应的自由能垒为 67.8  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 这两步反应都可能是 Path a 的决速步骤; 但  $\sigma$ 键交换的自由能势垒为 18.4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在 Path b 中, 炔烃插入反应的势垒为 78.7  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 而 CO<sub>2</sub>插入反应的自由能势垒为 46.9  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 所以炔烃插入反应为 Path b 的决速步骤;  $\sigma$ 键交换的自由能势垒为 33.0  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。两种路径决速步骤的自由能垒相差 10.1  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 所以可以预测, 产物 P 产率比 P' 高。在温度为 70 °C, 一个大气压下, 根据阿伦尼乌斯方程可估算出 1-4 的生成速度是 2-4 的生成速度的 2.3

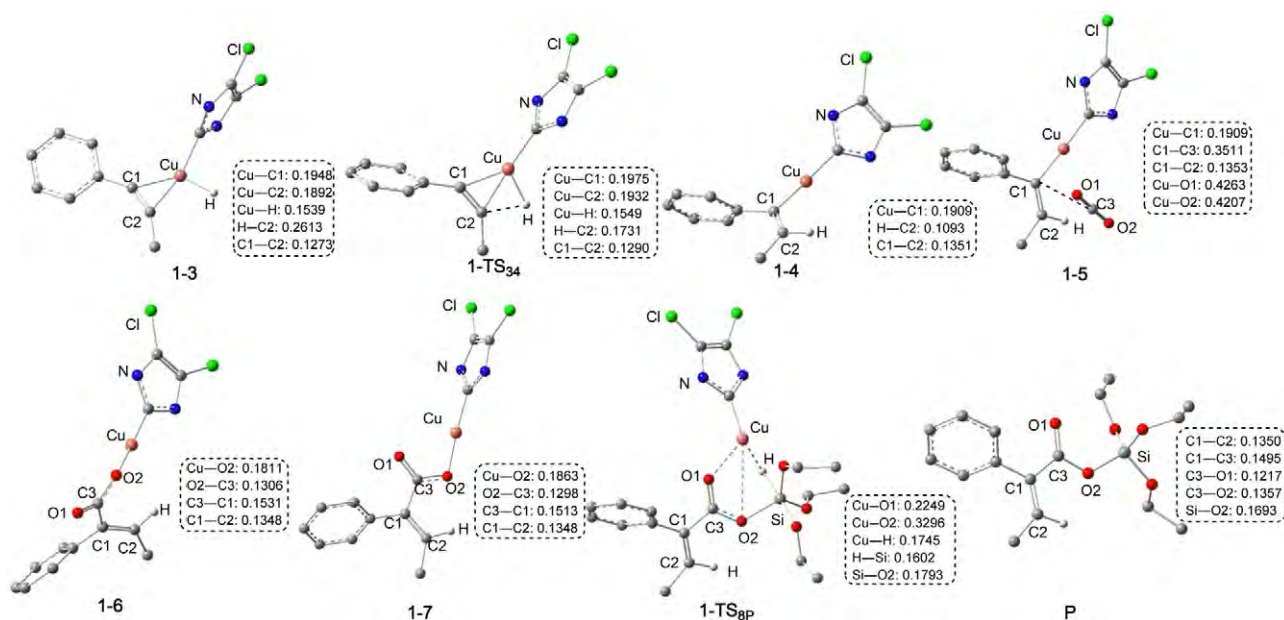


图6 Path a中物种的优化几何结构和关键键长(nm)

Fig.6 Optimized geometric structures together with key bond lengths (nm) for the species of Path a

For clarity, some hydrogen atoms attached on carbon atoms or groups attached on the N atoms are omitted.

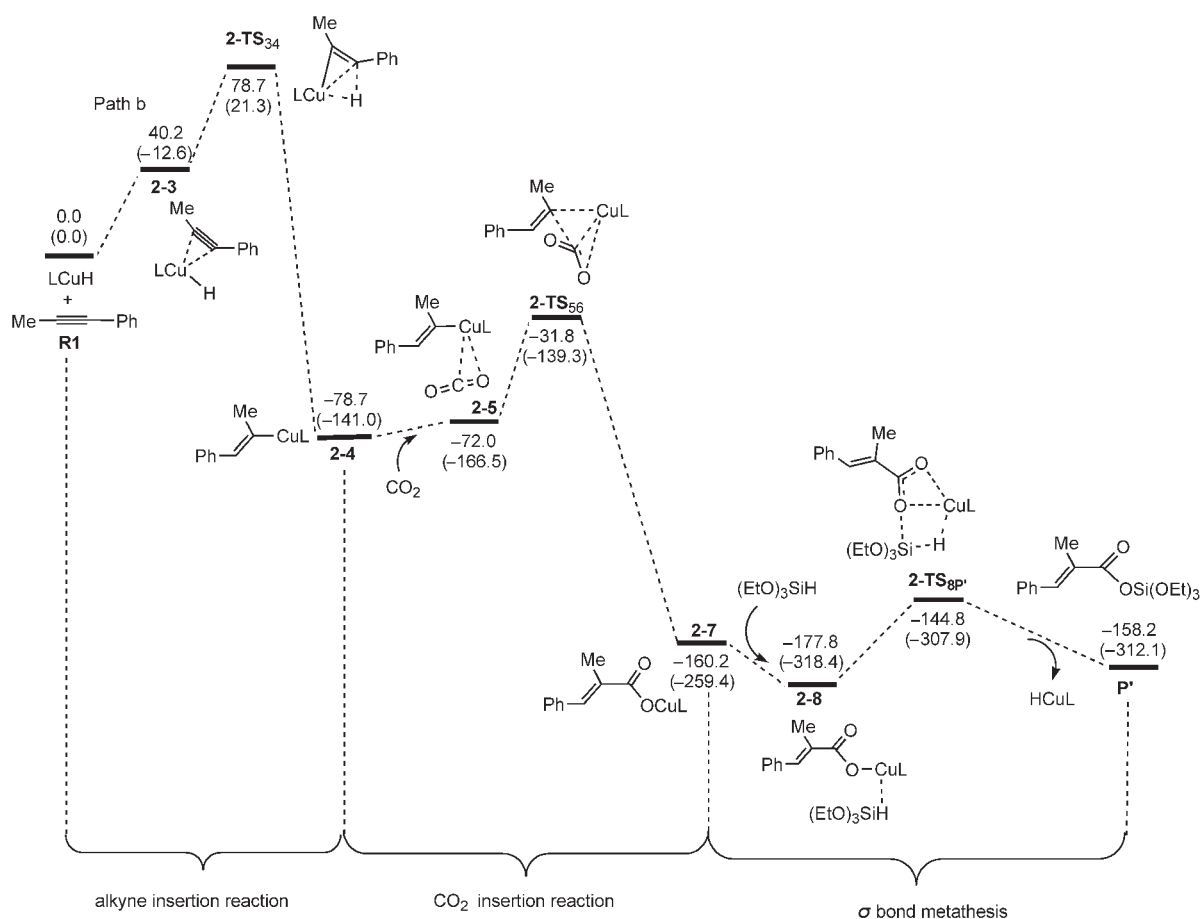


图7 生成羧基化产物P' (Path b)的自由能剖面

Fig.7 Free energy profiles leading to the hydrocarboxylated product (P') (Path b)

The relative free energies and enthalpies (in parentheses) are given in kJ·mol<sup>-1</sup>.

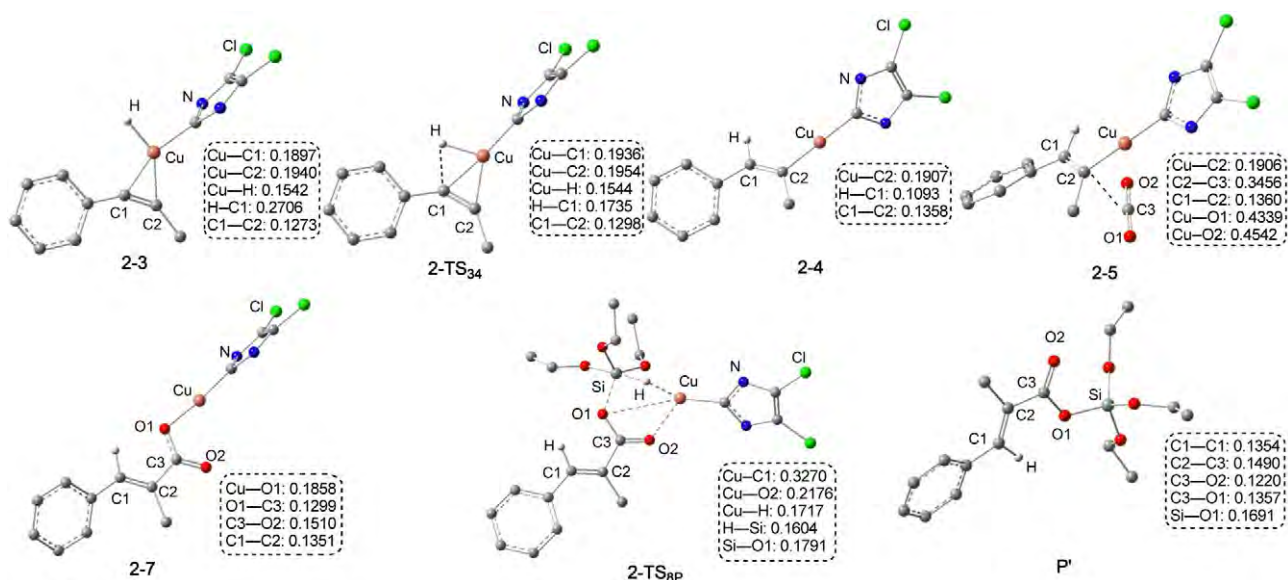


图8 Path b中各物种的优化几何结构和关键键长(nm)

Fig.8 Optimized geometric structures together with key bond lengths (nm) for the species of Path b

For clarity, some hydrogen atoms attached on carbon atoms or the groups attached on the N atoms are omitted.

倍,这与P的产率(75%)比P'的产率(25%)高是非常吻合的。

Wang等<sup>20</sup>通过简化模型,用甲基替代N原子上的芳香环,Path a的计算结果为:炔烃插入、CO<sub>2</sub>插入、σ键交换的能垒分别为45.2、90.4和70.7 kJ·mol<sup>-1</sup>。Path b的计算结果为:52.3、79.9和64.0 kJ·mol<sup>-1</sup>,所以Path a和Path b的决速步骤都为CO<sub>2</sub>的插入反应。

但Path a的能垒比Path b的能垒高10.5 kJ·mol<sup>-1</sup>,由此估算出Path b的反应速率应为Path a反应速率的2.5倍,产物P'的产率应该比P的产率高,与实验事实不符。

### 3.3 影响区域选择性的因素

炔烃与催化剂的加成是影响反应区域选择性的关键一步,或者说过渡态1-TS<sub>34</sub>与2-TS<sub>34</sub>的相对稳定性在很大程度上决定了反应的区域选择性。图9列出了过渡态1-TS<sub>34</sub>和2-TS<sub>34</sub>的空间结构和关键原子的电荷。1-TS<sub>34</sub>和2-TS<sub>34</sub>的主要区别在于与Cu原子相连的H原子的相对位置不同,在1-TS<sub>34</sub>中,该H原子与C2相连,由于C2原子带有较少的负电荷,造成该H原子与C2的排斥作用减弱,另一方面C1原子带有较多的负电荷,与Cu原子所带的正电荷具有较强的静电吸引作用,也造成体系分能降低。相反,在2-TS<sub>34</sub>中,C1原子带有较多的负电荷,而C1原子带有较少的负电荷,导致H原子与C1的静电排斥增强和Cu原子与C1的静电吸引作用减弱,总的的作用是2-TS<sub>34</sub>比1-TS<sub>34</sub>的自由能高10.1 kJ·mol<sup>-1</sup>。

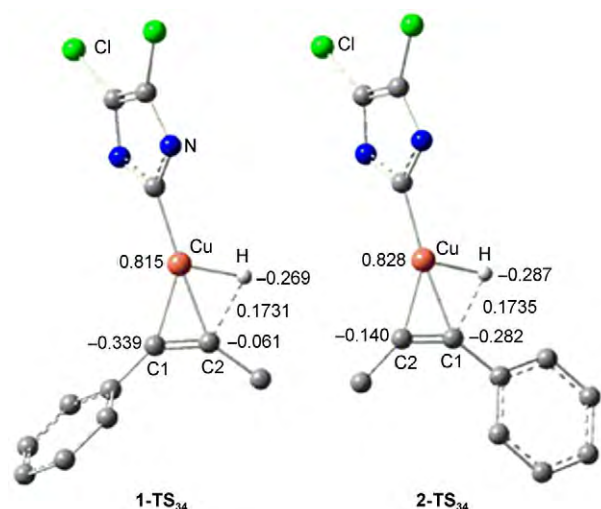


图9 1-TS<sub>34</sub>和2-TS<sub>34</sub>的优化几何结构、关键键长(nm)和Mulliken电荷(e)

Fig.9 Optimized geometric structures together with key bond lengths (nm) and Mulliken charges (e) for the species of 1-TS<sub>34</sub> and 2-TS<sub>34</sub>

For clarity, some hydrogen atoms attached on carbon atoms or the groups attached on the N atoms are omitted

## 4 结论

本文借助密度泛函理论方法研究了铜(I)催化1-苯基丙炔与CO<sub>2</sub>氢羧基化反应的机理,揭示了反应生成的两种α,β不饱和羧酸衍生物产率存在较大差别的原因。研究表明,Cl<sub>2</sub>IPrCuF首先和(EtO)<sub>3</sub>SiH反应生成活性催化剂Cl<sub>2</sub>IPrCuH,后者再

与 1-苯基丙炔(**R1**)发生顺式加成生成两个同分异构的烯基铜中间体. 计算结果表明, 生成两种 $\alpha,\beta$ 不饱和羧酸衍生物的反应路径所对应的决速步骤不同, 在 Path a 中炔烃插入反应和  $\text{CO}_2$  插入反应都可能是整个催化反应的决速步骤, 自由能垒分别为  $68.6$  和  $67.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 而在 Path b 中, 仅炔烃插入反应是整个催化反应的决速步骤, 自由能垒为  $78.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 由于生成两个烯基铜中间体所对应的自由能垒相差  $10.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 导致生成烯基铜中间体 **1-2** 的反应速率是 **2-4** 的 2.3 倍, 由此可解释实验上得到的两种 $\alpha,\beta$ 不饱和羧酸衍生物的产率(分别为 75% 和 25%)为什么存在较大的差别. 由于烯基铜中间体 **1-4** 和 **2-4** 具有较高的活性, 很容易发生的  $\text{CO}_2$  插入反应. 另外, 由于炔烃插入的逆过程对应的自由能垒较高(Path a 和 Path b 的自由能垒分别为  $167.3$  和  $157.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 所以一旦烯基铜中间体生成, 它将很快进行  $\text{CO}_2$  的插入反应, 这也说明炔烃与催化剂  $\text{Cl}_2\text{IPrCuH}$  的加成是区域选择性的关键步骤. 最后是  $(\text{EtO})_3\text{SiH}$  与烯基铜中间体之间发生  $\sigma$  键转位反应生成 $\alpha,\beta$ 不饱和羧酸衍生物, 并导致催化剂  $\text{Cl}_2\text{IPrCuH}$  的再生.

## References

- (1) Sakakura, T.; Choi J.; Yasuda, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (6), 2365. doi: 10.1021/cr068357u
- (2) Darensbourg, D. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (6), 2388. doi: 10.1021/cr068363q
- (3) Correa, A.; Martín, R. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2009**, *48* (34), 6201. doi: 10.1002/anie.200900667
- (4) Boogaerts, I. I. F.; Nolan, S. P. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (11), 3021. doi: 10.1039/c0cc03890c
- (5) Yeung, C. S.; Dong, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (25), 7826. doi: 10.1021/ja803435w
- (6) Ochiai, H.; Jang, M.; Hirano, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2008**, *10* (13), 2681. doi: 10.1021/ol800764u
- (7) Ukai, K.; Aoki, M.; Takaya, J.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (27), 8706. doi: 10.1021/ja061232m
- (8) Takaya, J.; Tadami, S.; Ukai, K.; Iwasawa, N. *Org. Lett.* **2008**, *10* (13), 2697. doi: 10.1021/ol800829q
- (9) Correa, A.; Martín, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (44), 15974. doi: 10.1021/ja905264a
- (10) Tsuj, Y.; Fujihara, T. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (80), 9956. doi: 10.1039/c2cc33848c
- (11) Beweries, T.; Burlakov, V. V.; Peitz, S.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U. *Organometallics* **2008**, *27* (15), 3954. doi: 10.1021/om8003064
- (12) Ohishi, T.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47* (31), 5792. doi: 10.1002/anie.v47:31
- (13) Fujihara, T.; Tani, Y.; Semba, K.; Terao, J.; Tsuji, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, *51* (46), 11487. doi: 10.1002/anie.201207148
- (14) Hiyama, T. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653* (1–2), 58. doi: 10.1016/S0022-328X(02)01157-9
- (15) Williams, C. M.; Johnson, J. B.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (45), 14936. doi: 10.1021/ja8062925
- (16) Takaya, J.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (46), 15254. doi: 10.1021/ja806677w
- (17) Fujihara, T.; Xu, T.; Semba, K.; Terao, J.; Tsuji, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *50* (2), 523. doi: 10.1002/anie.201006292
- (18) Herron, J. R.; Ball, Z. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (49), 16486. doi: 10.1021/ja8070804
- (19) Arduengo, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M. *Tetrahedron* **1999**, *55* (51), 14523. doi: 10.1016/S0040-4020(99)00927-8
- (20) Wang, Q.; Jia, J.; Guo, C.; Wu, H. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *748*, 84. doi: 10.1016/j.jorganchem.2012.12.029
- (21) Wang, J. Y.; Bi, S. W.; Zhao, J. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27* (3), 571. [王家勇, 毕思玮, 赵俊凤. 物理化学学报, **2011**, *27* (3), 571.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110312
- (22) Fan, T.; Chen, X.; Lin, Z. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (88), 10808. doi: 10.1039/c2cc34542k
- (23) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648. doi: 10.1063/1.464913
- (24) Miehllich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157* (3), 200. doi: 10.1016/0009-2614(89)87234-3
- (25) Lee, C.; Yang, W.; Parr, G. *Phys. Rev. B* **1988**, *39*, 785.
- (26) Stephens, P. J.; Devlin, J. F.; Chabalowski, C. F. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (45), 11623. doi: 10.1021/j100096a001
- (27) Fukui, K. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74* (23), 4161. doi: 10.1021/j100717a029
- (28) Fukui, K. *Accounts Chem. Res.* **1981**, *14* (12), 363. doi: 10.1021/ar00072a001
- (29) Wachters, A. J. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52* (2), 1033.
- (30) Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66* (3), 1306. doi: 10.1063/1.434025
- (31) Wang, M.; Lin, Z. *Organometallics* **2010**, *29* (14), 3077. doi: 10.1021/om100304t
- (32) Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (11), 1995. doi: 10.1021/jp9716997
- (33) Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24* (6), 669. doi: 10.1002/jcc.10189
- (34) Tomas, J.; Mennucc, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 8, 2999.
- (35) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. *Gaussian 03*, Revision C.02; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2004.
- (36) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104. doi: 10.1063/1.3382344
- (37) Dang, L.; Lin, Z.; Marder, T. B. *Organometallics* **2010**, *29* (4), 917. doi: 10.1021/om901047e