

过渡金属有机化合物的取代反应机理

Fred Basolo

(Northwestern University, USA)

编者按 美国西北大学的F. Basolo教授, 多年来在配合物的合成、反应机理及动力学方面做了大量杰出的工作。本文根据1985年7月他在兰州大学的讲演录音整理而成, 在此刊出, 希望有助于读者对这一领域的了解和认识。

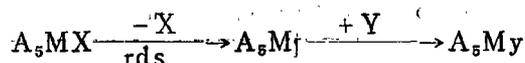
过渡金属有机化合物反应机理的研究是无机化学中一个非常重要的领域。目前世界上许多年青的无机化学家正在追逐和从事这一领域的研究工作。它之所以重要是因为这类化合物可以用作工业生产过程中的均相催化剂。三十年前也就是1955年, 当我还十分年青的时候, 我有幸在阿姆斯特丹召开的第三次国际配位化学会议(ICCC)上聆听了已故“金属羰基化学”先驱 Walter Heiber 教授的报告。他详细地介绍了在他的实验室中所进行的金属羰基化合物的反应和合成方面的研究工作。报告很长而且十分精彩。报告后我向他请教: “您的研究工作是十分有意义的, 您能不能告诉我, 这些反应是怎样发生的? 反应的机理和动力学又是怎样的?” Heiber 教授讲的是德语, 通过翻译的帮助, 他非常诚恳地对我说: “年青人, 我们感兴趣的是真正的化学(real chemistry,) 也就是指金属羰基化合物的反应和合成, 而不是化学哲学(philosophy of chemistry)——成键作用和机理”。

所以, 三十年前, 世界上几乎无人从事类似金属羰基化合物机理和动力学方面的课题的研究。Heiber 教授的谈话和评论给我很大启发。如果我们有可能开展这一领域的研究的话, 这就意味着我们所进行的每一项工作都将是新的, 并会得到激动人心的、可以发表的结果。我之所以想开拓这一领域研究的另一个原因, 是因为多年来在我们的实验室中, 曾经进行过许多在水溶液中的维尔纳配合物的反应机理和动力学的研究。我本认为研究生或许愿意选择这样的题目, 因为这样的论文易于发表, 也便于在博士学位论文答辩中通过。然而, 情况并非如此。每当安排研究生的博士论文时, 我惯于提出2~3个课题供他们挑选。他们和组内高年级学生讨论后对我说: “教授, 我们相信金属羰基化合物的研究是十分有趣的, 但是您在这方面几乎没有做过什么工作, 而在研究维尔纳配合物方面您是有丰富的经验的, 所以我们还是做维尔纳配合物的研究吧!” 这里我要提到 Wojcicki, (现在 Ohio 州立大学任教授), 他是我的学生中第一个勇敢地选择了金属羰基化合物的研究, 而且由于他的杰出研究成果影响和吸引了后来的学生。

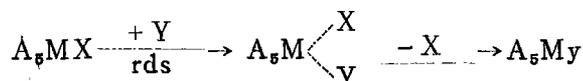
早期的研究

根据维尔纳配合物的取代反应机理和动力学研究, 它们的途径可以分成两类:

S_N1 或 $S_N1(\text{lim})$:



S_N2 或 $S_N2(\text{lim})$:



亲核试剂Y既可以按 S_N1 也可以按 S_N2 途径进行亲核取代反应。前者配体离去的一步是决定反应速度的,亲核试剂结合得到产物的一步速度极快,将它叫做离解机理。后者 S_N2 途径又叫缔合机理,它和 S_N1 不同,亲核试剂的结合则是决定反速度的一步。

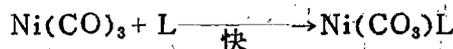
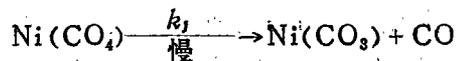
表1列出的是具有不同配位数的第一系列过渡金属羰基化合物,其中包括了桥式羰基化合物 $Co_2(CO)_8$ 。我们首先从这些简单的二元金属羰基化合物着手来研究它们不太复杂的交换反应。

表1 二元金属羰基化合物

Table 1 Binary Metal Carbonyl Compounds

簇次 groups	V	VI	VII	VIII		
化合物 compounds	$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$	$Mn_2(CO)_{10}$	$Fe(CO)_5$	$Co_2(CO)_8$	$Ni(CO)_4$
颜色 colors	黑 black	无色 colorless	黄 yellow	黄 yellow	橙红 orange red	无色 colorless
熔点(°C) m.p	70(分解) (decomp)		155	-20	51	-25
沸点(°C) b.p	升华(真空) sublimation (vaccum)	升华(真空) sublimation (vaccum)	升华(真空) sublimation (vaccum)	103	—	43

在那个年代还没有 ^{13}C 核磁共振技术。研究 $Ni(CO)_4$ 的CO交换反应时,我们用的是 ^{14}C 的示踪技术。由于探测方法上的困难,我们又用 $C^{18}O$ 和红外技术重复了这一体系的研究^[1],也进行了 pPh_3 的取代反应。得到的数据和下列的离解机理是一致的:



计算得到的活化焓(24 Kcal/mol)和活化熵(+14e.u.)也支持了这一结论。

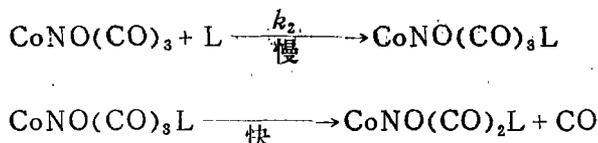
使人惊奇的是四配位的镍配合物并不通过缔合机理扩展它的配位数,这与经典的四配位铂(II)配合物截然不同,后者是通过五配位的过渡态进行反应的。为什么?根据我的浅见,Pt(II)有一空的 p_z 轨道,它能容纳来自亲核试剂的一对电子,提供一条配体取代的低能途径(S_N2);相反,当亲核试剂进攻 $Ni(CO)_4$ 时, $Ni(0)$ 上五个 d 轨道中的每一个均已占有一对电子,无法容纳来自亲核试剂的电子对,除非先离去一个羰基。同样的原理也有助于我们对 $Fe(CO)_5$ 和 $Cr(CO)_6$ 的离解取代反应机理的理解。

研究了 $Ni(CO)_4$ 后,对 $CoNO(CO)_3$, $Fe(NO)_2(CO)_2$ 和 $Mn(NO)_3CO$ 进行研究是合乎逻辑的。包括它们的母体化合物 $Ni(CO)_4$ 在内,这四个化合物是等电子体和等结构体,可

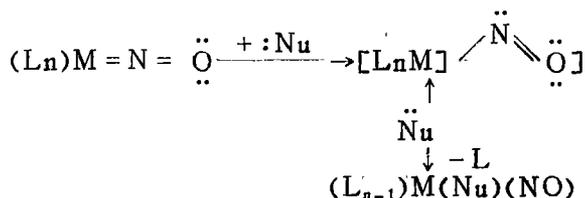
表2 拟金属羰基化合物
Table 2 Pseudo-Metal Carbonyl Compounds

$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Ni}(\text{NO})(\text{CO})_3$
$\text{V}(\text{NO})(\text{CO})_5$	$\text{MnNO}(\text{CO})_4$	$\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$
		$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$
		$\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$

以预期这三个化合物的反应行为稍 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 一样。事实却不然，当一个NO代替CO后， $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ 的取代反应极易按缔合机理进行：



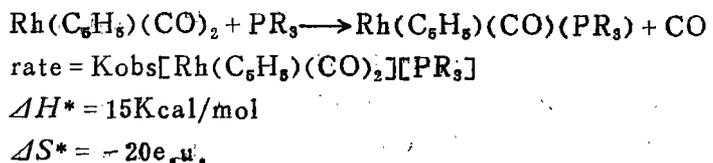
我们将注意力首先集中在NO和CO两种配位体究竟有什么不同这一个问题上。它们之间最重要的差别是：这些配合物中的NO是以 NO^+ 形式存在而CO则是电中性的；NO的配位原子N的电负性比CO的C大。由于这两点原因，在过渡态，N相对于C更易定域一对电子，使金属轨道腾出一个配位空位以便接受亲核试剂的进攻，提供低能的取代反应途径：



我还要提到 $\text{VNO}(\text{CO})_5$ ，这是一个“怀胎25年的难产儿”。25年前我就产生了研究这一化合物的兴趣。由于它对空气非常敏感，学生们不敢合成它。25年后中国的学者史启祯教授来到了我们的实验室，他出色地完成了这一研究，得到了理想的结果^[21]。

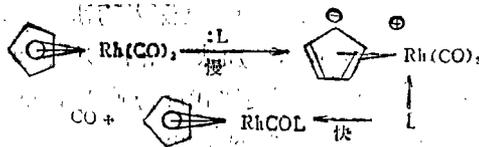
当我们正热衷于亚硝基化合物的研究时，美国国家科学基金会鼓励我和德国的E.O. Fisher教授签订培养博士研究生的交换协定。Fisher教授擅长于合成空气敏感化合物，我们是偏重研究动力学和机理的。无疑，交换协定将促进和有助于双方的学术相长。H.G. Schuster—Woldan是从Fisher教授那里派到我们实验室的第一个学生，他将用Schlench管对空气敏感化合物进行操作的技术引进了我们的实验室。他曾研究过 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{CO})_2$ ，我们商定就这一化合物及相应的铑、钌化合物的取代反应机理进行试验。

根据我的判断， $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 和三个CO基等价，因此 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{CO})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 是拟等电子体。既然 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 一样，它们的取代反应是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 途径，这就提醒人们，Co及其三元素组所形成的这类化合物可能也是以离解过程缓慢地进行取代的。但实验事实^[8]和预期的相反：



缔合(S_N2)反应

由于成功地解释了金属亚硝基羰基化合物的取代反应机理, 因此得到金属环戊二烯基羰基化合物取代反应的实验数据后, 我们很快地断言, 这是因为金属上的一对电子被定域在环戊二烯环上, 使亲核试剂上的一对电子对金属的进攻成为可能。这种反应机理的描述可用下列反应式表示:

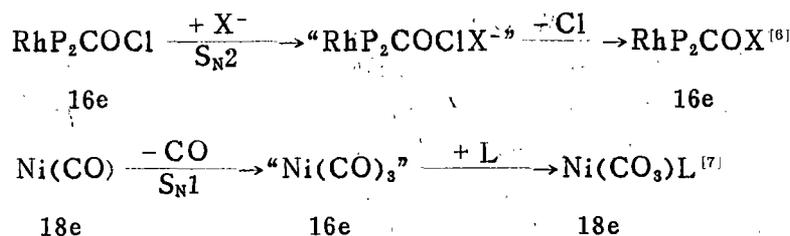


Schuster—Woldan在研究(η^5 -C₅H₅)M(CO)₂(M = Co, Rh, Ir) 的取代反应机理和动力学时, 观察到一种新奇的事实^[4], 那就是三元素组中三个过渡元素的配位体取代反应活泼性顺序为: Co < Rh > Ir, 这种次序与M(III)的经典配合物Co > Rh > Ir的次序不同。在其他的研究^[5]中也发现低氧化态的第二系列过渡元素所形成的金属有机化合物的取代反应速度在给定的三元素组中总是最快的:



强的取代活性对均相催化过程来说是至关重要的。因为在均相催化过程中, 键必须断裂, 配体必须离去。这就是为什么在制备均相催化剂时往往总是选择第二系列过渡元素作为中心原子的原因。人们熟悉的Wilkinson催化剂Rh(H)(CO)(PPh₃)₃就是很好的一例。

这里, 我想用杜邦公司的Tolman教授所提出的16—18电子规则来结束这一段讨论。这一规则可以概括为: “16电子体系通过S_N2机理进行取代反应; 18电子体系则通过S_N1机理进行取代反应”。例如:



前一个反应式说明, 16-电子体系化合物先接受亲核试剂上的一对电子成为18-电子的过渡态, 再失去一个配体回到16-电子体系, 这是S_N2机理的取代反应。

后一个反应式, 前面我们已经提起过, 18-电子的Ni(CO)₄不能接S_N2途径反应, 否则要形成一个20-电子的中间体, 16-18-电子规则告诉我们那是不太可能的。

因此16-e → 18-e → 16-e; 18-e → 16-e → 18-e 这就是金属有机化学的一条极其重要的规则。这一规则可广泛地用来设计和了解各类均相催化反应。

近期的研究

上面提到的一些工作是我我和我的学生在25年以前完成的。在七十年代的十年中, 我们进

行了生物氧载体的合成工作。最近四、五中又回到金属羰基化合物及其机理和动力学研究这一重要领域中来了。我们注意到某些18-电子体系在进行取代反应时确实也通过缔合机理发生的这一事实，提出了如下规则：

“18电子过渡元素金属有机化合物可以按缔合过程发生取代反应，只要配合物中的一对电子能够离域到它的配体上去”。

我的研究生希望对CpRh(CO)₂这一化合物作更深入的研究。可以设想，在配位的Cp环上引入拉电子基团(EWG)*，将促使反应速度加快，导致CO的伸展振动频率向高波数方向移动；若引入推电子基团(EDG)，如**，则使取代反应速度减慢，CO的伸展振动频率应向低波数方向移动。下面的实验数据支持了我们的设想：

(I)	(II)	(III)	(IV)
$\nu_{CO}(\text{cm}^{-1})$ 2067 2011	2057 1985	2021 1965	2062 2003
K_{rel} 1.2×10^4	1	2.2×10^{-2}	2.5×10^2

(相对速度常数)

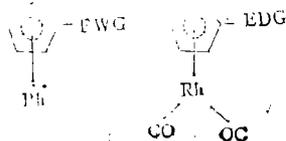
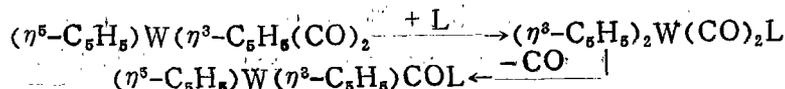
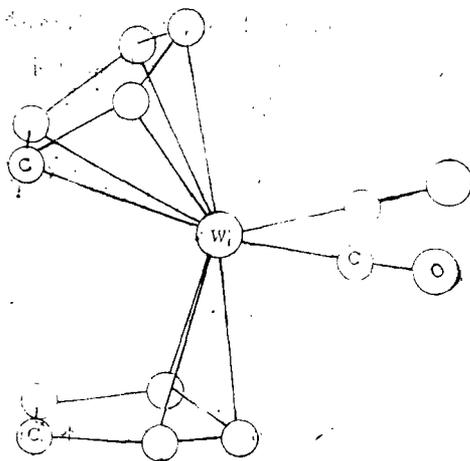
从上表可以看出：

1. NO₂是拉电子基团，所以(I)反应速度比母体化合物(II)增大10⁴倍，(III)由于推电子基团-CH₃的引入，其反应速度比(I)减小10²倍。(IV)的环上带了一个正电荷，所以反应速度加快了100倍。

2. $\nu_{CO}(\text{cm}^{-1})$ 的变化和预期的一致。

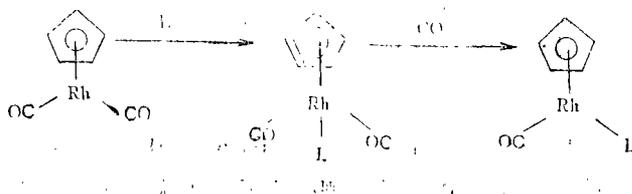
接着要介绍的是(C₅H₅)₂W(CO)₂的取代反应机理。近年来，X-射线晶体分析^[8]已经确定，在(C₅H₅)₂W(CO)₂分子中除了含有一个五齿键合的环戊二烯基配位体(η^5 -C₅H₅)外，还含一个与1,3-轴呈20°弯曲的三齿环戊二烯基配位体(η^3 -C₅H₅) (见图1)。显然它是一个18电子体系的化合物，而不是20电子结构的^[9]。

有了晶体结构作为依据，就能用一种新的方式来解释其取代反应历程：



由此可见, 驱使缔合取代反应的动力是 $(\eta^5-C_5H_5) \rightarrow (\eta^2-C_5H_5)$, 亲核试剂向金属上腾出的配位空位进攻, 最后失去CO得到产物。这里不论起始物、中间体或最终产物都是18e体系的。

同理, 可以用来阐明前面提到过的 $(C_5H_5)Rh(CO)_2$ 的 S_N2 取代反应:

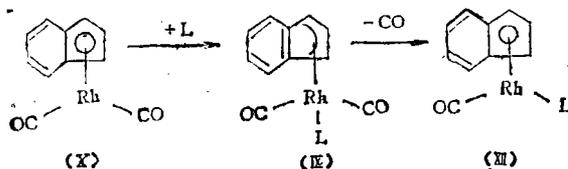


这种描述和25年前的解释十分相似, 但不完全一样。

再来看一下茛基配合物(II), 并和相同金属的环戊二烯配合物(IV)进行比较, 两者的结构十分相似。尽管它们的 ν_{CO} 相差不大, 但前者的取代反应速度比后者快 10^8 倍^[10]。茛基配位

(V)	(IV)	(VI)	(II)	
$\nu_{CO}(cm^{-1})$	2048	2051	2020	2021
	1993	1985	1967	1965
Krel	3.8×10^8	1	6.1×10^5	2.2×10^{-2}

体对取代反应速度戏剧性的效应, 称之为“茛基配体效应”(indenyl ligand effect), 这在过去的文献^[11]中也有记载。茛基配合物的取代反应可以表达为:

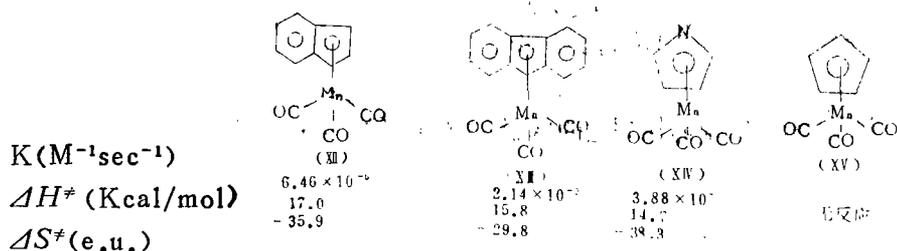


X-射线结构分析指出, 在化合物(V)中, 六元环上有不同键长的C-C键和C=C, 无芳香性的化合物具有较大的活泼性。速度的提高是由于苯环稳定了 $(\eta^3-烯丙基)$ 中间体(IX)。

我的学生 Anglici 曾研究过 $Mn(C_5H_5)(CO)_3$ 的取代反应:



140°C, 三天后没有可察觉的反应发生。我们决定用茛基来取代Cp基团, 预期在茛基配体影响下, 反应可能发生。当时中山大学的计亮年教授来到我们实验室, 开展了这一项有意义的研究, 得到了满意的结果:

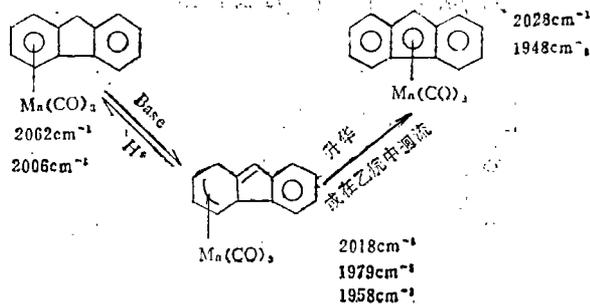


在设计的条件下, 尽管 $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ 和 PPh_3 作用, 无取代反应发生, 然而茚基配体的相应配合物(XII)就不同, 环戊二烯一侧的六元环大大加快了反应速度。低的 ΔH^\ddagger 值, 负的 ΔS^\ddagger 值均说明此反应属缔合机理。

进行类似的茚基配合物(XIII)的动力学研究时, 环戊二烯另一侧的第二个苯基也促使取代反应速度的进一步加快。从活化参数看也是缔合机理。我们还研究了 $(C_4H_4N)Mn(CO)_3$ 的反应历程, 它是用取代了环戊二烯配体上的一个C原子, 因为N的电负性比C大得多, 能起拉电子作用, 驱使这一化合物的取代反应迅速发生。我们对这样一类含N的环戊二烯配合物甚感兴趣。

正当我们开展这些研究时, 在 JACS 上发表 R. Hoffmann 的论文, 我们乐意验证 Hoffmann 的理论计算。

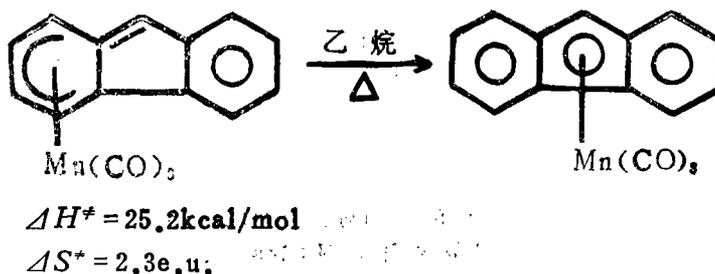
威斯康星大学的 Treichel^[12] 成功地合成了红色晶体化合物 $Mn(\eta^6-C_{13}H_9)(CO)_3$, 并用 1H NMR 和 ^{13}C NMR 技术证明了该化合物与 $Fe(C_5H_5)(\eta^6-C_{13}H_9)$ 同结构。与茚基配体上两个六元环有关的核磁共振的化学位移值显然不同这一事实表明了金属已经与茚基化合物的某一个六元环配位(XIII)。Treichel 等将红色晶体升华, 或在己烷中回流一小时, 得到橙黄色晶体。有趣的是后者的 IR 与 1H NMR 光谱和曾报道过的 $Mn(\eta^5-C_{13}H_9)(CO)_3$ ^[13] 完全相同。显然它是金属在配体六元环和五元环之间的配位迁移反应 (Migration of Metal Coordination)



红外光谱为这样一个重排反应提供了证据, 那就是金属与五元环键合的异构体只有两个 ν_{CO} 。(2018 cm^{-1} 和 1948 cm^{-1}) 吸收, 和六元环键合的起始物有三个 ν_{CO} 。(2028, 1979 和 1958 cm^{-1}) 吸收。

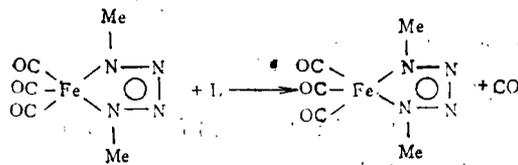
实验也证明了这个重排反应是不可逆的, 五元环配合物不象六元环配合物那样迅速与 CF_3COOH 反应, 质子化后得到 $Mn(C_{13}H_{10})(CO)_3$ 。

Hoffmann 对这一环转移反应所需要的最低能量进行理论计算(27 Kcal/mol)后, 我们

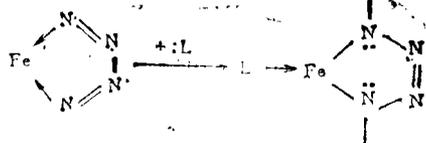


对其动力学和机理作了研究，可以看出实验值和理论值非常一致。理论化学家擅长于在某一实验室的反应路线实现后再做理论计算，使理论值向实验值靠拢。Hoffmann是位勇敢的理论化学家，他的计算先于实验，相互得到的结果能够如此吻合，这是难能可贵的，也是令人愉快的。

环金属化合物 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{N}_4\text{Me}_2)$ 的配体取代反应机理和动力学研究^[14]是和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应相关的又一个实例。我们相信，迄今为止这是所报道的取代反应机理中第一个属于环金属化合物体系的。

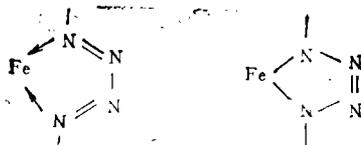
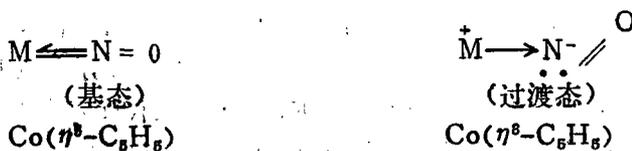


实验数据中给出零截距，即使所用的L为一最弱的亲核试剂，反应速度仍是服从二级反应速度定律的。为了电子记数的方便，能够用下列价键结构来表达定域一对基态电子的过渡态：

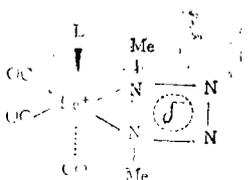


(过渡态)

于是过渡态中的就有余地接纳来自亲核试剂一对电子的进攻，使取代反应得以迅速实现。这种情况与 $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NO}$ 或 $\text{Co}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ 的解释方法是类似的：



由于 N_4Me_2 配体是一极强的 π -接受体，亲核进攻极易在这类配合物的中心原子上发生，我们还可以将这类配合物的过渡态描述为：



L: 进攻基团
 ...CO: 离去基团

这样的图式启发了我们去研究不同的溶剂对反应速度的影响。

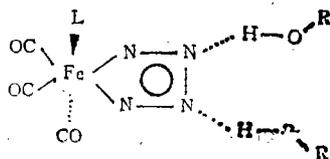
表3 XVII在不同溶剂中的反应速度

Table 3 Rate of Reaction in Various Solvents for Compound XVII*

溶 剂 solvent	介电常数($M^{-1}cm^{-1}$) dielectric constant	速度常数($K, M^{-1}S^{-1}$) rate constant
1 正庚烷 heptane	1.9	1.32×10^{-2}
2 甲苯 methylbenzene	2.4	3.03×10^{-2}
3 硝基甲烷 nitromethane	38.6	2.30×10^{-1}
4 乙腈 ethyl cyanide	36.2	2.70×10^{-1}
5 乙醇 alcohol	24.3	2.22
6 甲醇 methyl alcohol	32.6	4.45
7 氘化-甲醇 deuterated methylalcohol	32.6	4.40

*: L = PEt_2Ph , 296°K

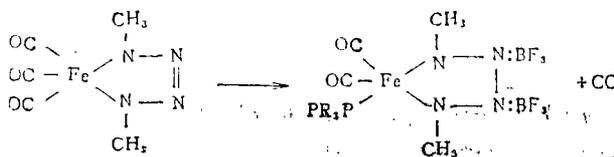
由表3可以看出,介电常数小的正庚烷和甲苯作溶剂,速度常数也小($\approx 10^{-2}$),3—7号溶剂的介电常数比较大,反应速度迅速加快,大约增加10—100倍,所以额外得到的取代速度是由于溶剂具有大的介电常数而产生的,可以预期极性非常强的溶剂稳定了一个极性过渡态(XVI),在过渡态中的(N_4Me_2)配体从中心体铁原子上移走了电子云密度,因此提高了反应速度。但尽管3—4和5—7两组溶剂的介电常数相近,后者的反应速度比前者增加10倍,这就很难用极性的大小来解释它们之间的差别了。这是因为甲醇和乙醇是质子性溶剂,乙腈是非质子性溶剂,质子性溶剂分子上的活泼氢和环配体2-,3-位上的氮形成氢键:



由于氢键的形成稳定了(N_4Me_2)配体上过量电子云密度,因而能降低过渡态的能量。

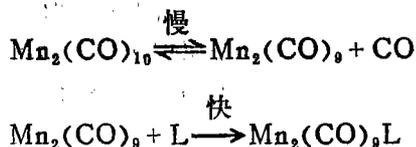
(N_4Me_2)配体与强路易斯酸 BF_3 的配位对取代反应速度产生戏剧性的效应。当过量 BF_3 加到 $Fe(CO)_3(N_4Me_2)$ 溶液中去,羰基的伸展振动向高频方向移动,这是 BF_3 已经配位到配体的2-3-位N原子上去的证明。在过量的 BF_3 存在下, PPh_3 的取代反应速度增加 1.3×10^8 倍。

路易斯酸 BF_3 和 $Fe(CO)_3(N_4Me_2)$ 形成酸碱加成物,这种加成物之间的成键作用要比氢键强得多,促使(N_4Me_2)配体有更大的吸电子能力,从而对亲核作用大大地有利。这就是下列反应速度增加百万倍的合理解释:



我们还合成了 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{DAB})(\text{DAB} = \text{C}_2\text{N}_2\text{Me}_2\text{R}_2)$, 并研究了它的配体取代反应机理和动力学^[16]。它的反应行为与 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{N}_4\text{Me}_2)$ 十分相似, 而反应速度比 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{N}_4\text{Me}_2)$ 小5个数量级。近期的理论研究^[10]和实验研究^[17]同时表明, (N_4Me_2) 和 (DAB) 配体相比前者是更强的 π -接受体。

二十年前, 我们曾研究过 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 的取代反应, 并发表了如下结果:

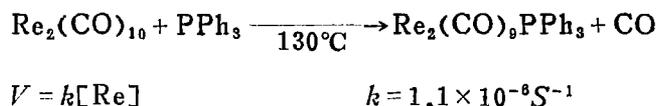


由实验结果得出三个结论:

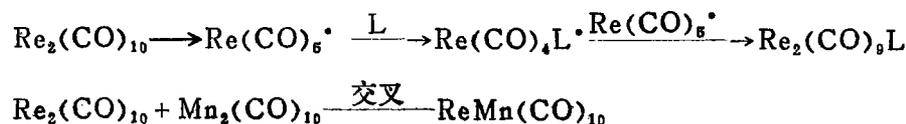
- (1) L 确定时, 为一级反应
- (2) 随着CO的加入, 反应速度受到阻滞
- (3) $\Delta H^\ddagger = 37\text{kcal}$ $\Delta S^\ddagger = +20. \text{e.u}$

显然, 这是离解反应机理。

加拿大多伦多大学的Poe教授, 在这方面发表了15~20篇论文。他所选择的体系还包括 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 。他认为我们研究的结论是错的, 根据他的观点, 这类反应的取代机理必需通过金属-金属键断裂一步。所以我们不得不重新核对我们的工作。这里先介绍Poe研究工作中的一个例子:



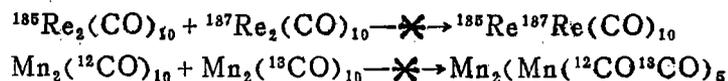
正如上面提到的那样, Poe认为决定速度的一步是 $\text{Re}-\text{Re}$ 键的断裂, 形成 $\text{Re}(\text{CO})_5^*$ 。17电子的自由基在动力学上是十分活泼的, 极易与 PPh_3 等亲核试剂反应得到 $\text{Re}(\text{CO})_4\text{L}^*$, 然后再与另一自由基偶合得到产物 $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{L}$ 。这就是Poe教授在他的论文中提出的 $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ 的取代反应机理。我们在相似条件下, 对Poe的工作进行试验, 我们的思路是: 如果下述反应成立, 则交叉反应一定发生, 而且会得到稳定的交叉产物:



但在 120°C , 一个半衰期 $t_{1/2}$ 后, 交叉反应没有发生, 交叉产物也未得到。实验事实说明 $\text{Re}(\text{CO})_5^*$ 并不包含在 $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{PPh}_3$ 的形成中。

通过这个例子我要告诫年青的化学家和所有的同行们, 千万千万不要相信机理是能够被验证为正确的, 就象理论不可能被证明是正确的。你可以证明某一机理是错误的, 但不可能证明某一机理是正确的。我们已经证明Poe提出的 $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ 的反应机理是错误的。

加里福尼亚大学贝克莱分校的Muetterties^[18]用同位素示踪技术进行交叉反应, 也出色地否定了的反应机理:



他在发表的论文中说,“我们的实验结果确凿地证明了Basolo的观点是正确的, Poe提出的机理是错的。”

从这以后,我们的研究兴趣被吸引到17e体系的反应上来了。Brown教授在这方面曾经作出过杰出的贡献^[19]。他发现17电子自由基如 $\text{Mn}(\text{CO})_5^{\cdot}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5^{\cdot}$ 和 $\text{Co}(\text{CO})_4^{\cdot}$ 的取代反应速度非常快。它们是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 还是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 的取代反应在Brown和Poe之间存在着不同的观点^{[20][21]},这暂且不管。要注意的是他们只是在反应混合物的体系中研究自由基的取代反应,并未分离出17电子自由基化合物。我们旨在合成一个稳定的17电子金属羰基化合物并研究它的反应机理和动力学^[22]。 $\text{V}(\text{CO})_6$ 这是个唯一稳定的单核羰基自由基(D^5)化合物。根据Heiber^[23]和后起的Ellis^[24]的报道,下列取代反应是可以发生的:



我们想进一步研究 $\text{V}(\text{CO})_6$ 与其他叔磷及亚磷酸盐的反应。

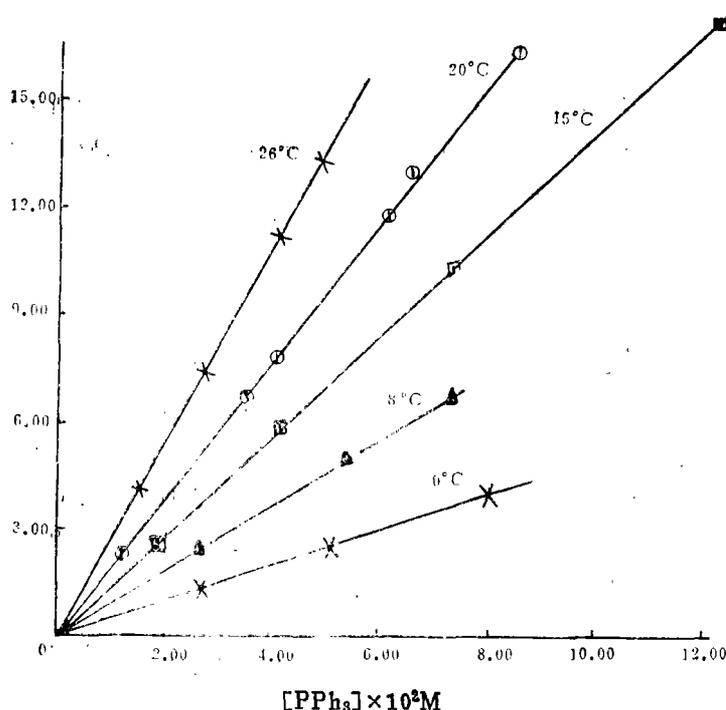
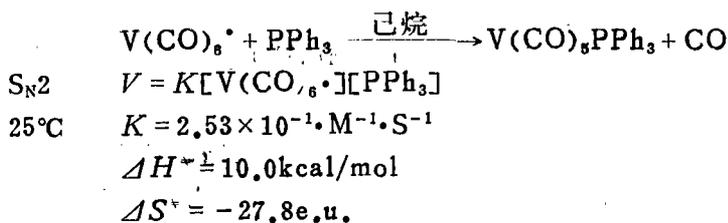


图2 $\text{V}(\text{CO})_6$ 取代反应表观速度常数与 PPh_3 浓度的关系(在正己烷溶液中)

Fig. 2 (Plot of $K_{\text{obs}} (\text{S}^{-1})$ vs. PPh_3 concentration for the reaction of $\text{V}(\text{CO})_6$ with PPh_3 in hexane; $T = 26^\circ\text{C}, 20^\circ\text{C}, 15^\circ\text{C}, 8^\circ\text{C}, 6^\circ\text{C}$)

由图2可以看出,不同温度下反应速度随 $[\text{PPh}_3]$ 的增大而加快。请注意所有直线都通过原点这是非常重要的,说明此反应是缩合机理。令人惊奇的是,若按缩合机理反应,六配位的起始物必形成七配位的中间体。无疑七配位的过渡态是不常见的,但在 $\text{V}(\text{CO})_6^{\cdot}$ 体系中这恰又似乎是合理的,因为 $\text{V}(\text{O})$ 能形成很多象 $\text{EV}(\text{CO})_6$ (尽管它们是18e的)那样的衍生物($E = \text{SnPh}_3$ 或 AuPPh_3)^[25]。从电子因素考虑,这类自由基的亲核进攻也是十分有利的,由17电子自由基形成的19电子物种是一个亚稳态的中间体^[26]。比较小的活化焓和比较大的负活化熵也为缩合机理提供了进一步的证据:

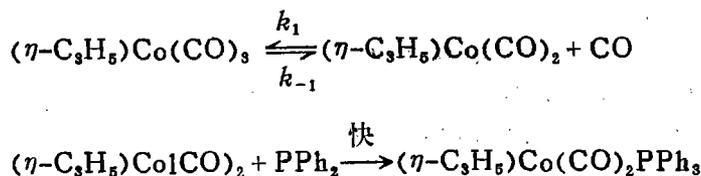


在这一研究中, 我们得到的最重要的信息是: $\text{V(CO)}_6 \cdot$ (17e) 和 Cr(CO)_6 (18e) 相比, 相同的亲核试剂, 相同的反应途径, 前者的反应速度竟比后者高 10^{10} 倍。这样巨大的差别简直令人难以置信。

其他方面的研究

前面介绍的都是已经发表了的工作。下面我想讲一些很快就要在 JACS 上发表的研究工作。首先要提到的是 η^3 -烯丙基化合物。

关于 η^3 -烯丙基化合物, 如 $\left\langle \text{Co(CO)}_3 \right\rangle$ 的早期研究工作^[27] 指出 $(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co(CO)}_3$ 和 PR_3 之间的取代反应过程如下:

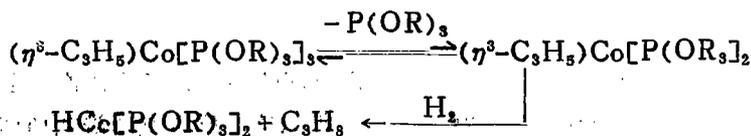


当 $[\text{PPh}_3] > 0.06 \text{ M}$ 时, 反应速度与磷的浓度无关。

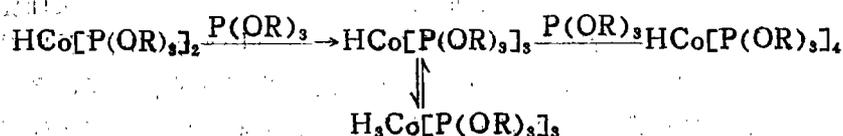
几位意大利学者也做了类似的研究工作, 认为这类反应发生的机理可能是 $\eta^3 \rightleftharpoons \eta^1$, 然后和 PPh_3 结合生成产物。



Mueterties^[28] 在用 $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}[\text{P(OR)}_3]_3$ 进行催化氢化过程中, 出现了烯丙基配体以丙烷形式失去的现象, 但因为烯丙基配体的完全失去与催化氢化过程的基本停止恰好偶合。作者起初也认为, 在氢化循环过程中, 钴金属上的烯丙基完整无缺地保留着 $\eta^3 \rightleftharpoons \eta^1$ 之间的交换是反应的可能途径。后来发现这一看法是错误的, 真正的催化物种应是最初生成的氢化物:

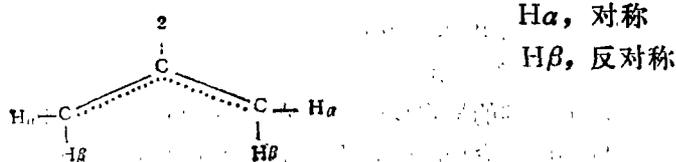


最初生成的氢化物 $\text{HCoc}[\text{P(OR)}_3]_2$ 是配位高度不饱和的配合物, 它极易与自由叔磷反应, 最后生成十分稳定的 $\text{HCoc}[\text{P(OR)}_3]_4$:



显然反应的途径不是 $\eta^3 \rightleftharpoons \eta^1$ 而是 $\eta^3 \rightleftharpoons \eta^0$ 。

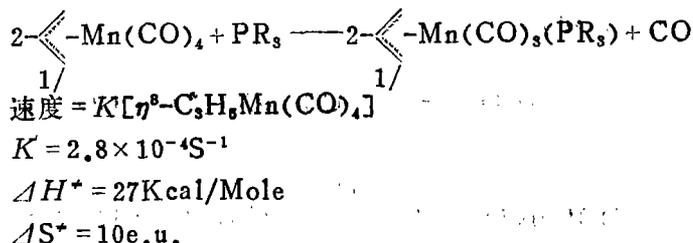
Cotton和他的学生曾用核磁共振技术对 $(\eta^3-C_3H_5)Mn(CO)_4$ 的顺反质子交换进行过研究^[29]，为这类取代反应机理寻找依据。



即使在 180°C 的高温下，顺，反质子并不交换，无合一化现象 (Coalescence)。不象 $(Ph_3As)_2Cl_2Ph(C_4H_7)$ 那样，在低温时，可以看到顺式和反式质子的各自的共振。随着温度的升高，这些信号变宽而且四个质子最后合并成一个单一信号(合一化现象)。这可解释为 η^3 -烯丙基金属-重排成一个瞬间的 η^1 -烯丙基-金属中间体的过程。

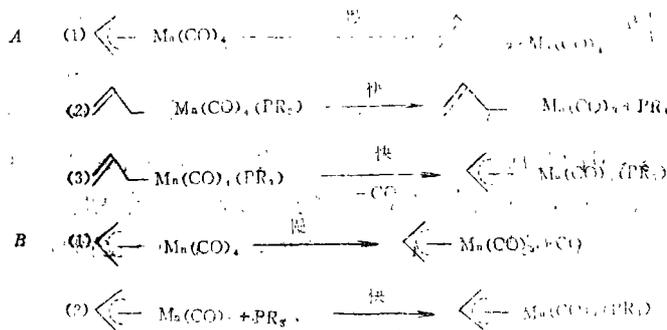
$(\eta^3-C_3H_5)Mn(CO)_4$ 的 $^1H_{NMR}$ 实验事实也支持了 $\eta^3 \rightleftharpoons \eta^1$ 之间相反交换的结论。

我和我是研究生现在做的工作是 $(\eta^3-C_3H_5)Mn(CO)_4$ 的反应机理和动力学，我们发现它的速度的与 $[PR_3]$ 无关的一级反应：



这些数据表明此反应为 S_N1 过程；还应该记住的是烯丙基上的 2 位和 1 位在反应前后没有改变。

这里存在着两种可能的途径：



A 机理中包含 $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ 过程，而且它是决定速度的一步。反应速度与 PR_3 的浓度无关。如果失去 CO 的那一步反应速度也非常快的话，那么这一反应机理就和预期的 S_N1 一致了。然而实验结果表明 $Mn-C$ 键断裂的第 (3) 步速度太慢以致不可能允许这种机理的发生，所以这一机理是不正确的。

或许机理(B)是正确的，CO 的加入阻滞了这一反应速度为这一机理提供了实验依据。

要在这样的烯丙基配合物上引入推电子或拉电子基团来研究电子效应对反应速度的影响是困难的。所以我们只能从取代基的立体效应着手。我们成功地合成了许多在烯丙基 1 和 2 位含不同体积的取代基的四羰基配合物，并研究了它们的取代反应。表 4 列出的是它们之间的

相对反应速度:

表4 (C₃H₄R)Mn(CO)₄的相对反应速度

Table 4 Relative Rate of (C₃H₄R)Mn(CO)₄ With Various Steric Effect

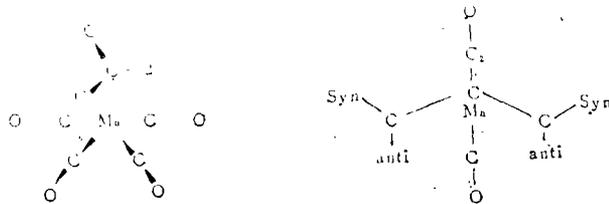
烯丙基配合物 allyl coordination compound	相对速度 relative rate
C ₃ H ₅	1
C ₃ H ₄ (1-Me)	0.7
C ₃ H ₄ (2-Me)	15
C ₃ H ₄ (1-Ph)	0.7
C ₃ H ₄ (2-Ph)	20
C ₃ H ₃ (1-t-Bu)	1.4
C ₃ H ₄ (2-t-Bu)	550
anti-C ₃ H ₃ [1,2-(Ph) ₂]	247
syn-C ₃ H ₃ [1,2-(Ph) ₂]	200

可以清楚地看出, 由于取代基的空间位阻在动力学上所产生的效应是显著的, 这种效应叫做取代基空间加速效应。表4列出的数字中有如下特点:

(1) 在1-位上的取代基不管体积多大, 产生的空间加速效应较小; 在2-位上的取代基空间加速效应就较大。例如C₃H₄(2-t-Bu)Mn(CO)₄的反应速度比它的母体化合物大了550倍, 而C₃H₄(1-t-Bu)Mn(CO)₄的反应速度仅是它母体化合物的0.7倍。

(2) 反位取代基的空间加速效应比顺位大。

剖析一下X-射线单晶结构图就不难理解上面二个结论了:



从侧面看

从烯丙基配体上方看

2-位上的取代基与配位在金属上的一个CO基在同一侧且距离很近, 空间位阻较大, 迫使这一羰基在取代反应中迅速离去; 而1-位上的取代基则处在与金属配位的二个羰基之间, 空间位阻就小一些, 进行取代反应时的空间加速效应也小。同样的道理可以用来解释-顺-反位取代基之间的差别。

(兰州大学化学系 高忆慈、史启祯整理)

参 考 文 献

- [1] Day, J.P., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 90 6927 (1968).
- [2] Shi Qizhe et al., *Inorg. Chem.*, 23 957 (1984).
- [3] Schuster, H. G., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3926 (1966).
- [4] Schuster, H. G., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1657 (1966).
- [5] Meier, M., et al., *Inorg. Chem.*, 8, 795 (1969).

- [6] Wojcicki, A., et al., *Proc. Chem. Soc.*, 358 (1960).
- [7] Wojcicki, A., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 520 (1961).
- [8] Huttner, G., et al., *J. Organomet. Chem.*, 145, 329 (1978).
- [9] Bell, L. G., et al., *J. Organomet. Chem.*, 135, 173 (1977).
- [10] Rerek, M. E., et al., *JCS Chem. Comm.*, 1208 (1983).
- [11] Hart-Davis, A., J., et al., *JCS Chem. A.*, 2403 (1969).
- [12] Treichel, P. M., et al., *Inorg. Chem.*, 16, 749 (1977).
- [13] King, R. B., *J. Organomet. Chem.*, 23, 527 (1970).
- [14] Chang, C. Y., et al., *Inorg. Chem.*, 20, 3167 (1981).
- [15] Shi Qizhe et al., *Organometallics*, 1, 33 (1982).
- [16] Trogler, W.C., et al., *Inorg. Chem.*, 20, 980 (1981).
- [17] Johnson, C. E., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6352 (1981).
- [18] Muetterties, E. L., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 822, 2499, (1983).
- [19] Brown, T. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 947 (1975).
- [20] Poč, A., *JCS Chem. Comm.*, 1052 (1981).
- [21] Brown T. L., et al., *Inorg. Chem.*, 17, 613 (1978).
- [22] Shi Qizhe, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 71 (1984).
- [23] Heiber, W., et al., *Chem. Ber.*, 94, 2572 (1961).
- [24] Ellis, J. E., et al., *Inorg. Chem.*, 19, 1082 (1980).
- [25] Davison, A., et al., *J. Organomet. Chem.*, 36, 118 (1972).
- [26] Stiegman, A. E., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 6032 (1983).
- [27] Heck, R. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 655 (1963).
- [28] Muetterties, E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 556 (1981).
- [29] Cotton, F. A., et al., *Inorg. Chem.*, 6, 179 (1967).