# 利用结构相关性方法研究碳氢键 活化反应 C-H+M→C<sup>-M</sup>、H 的机理 来鲁华 徐筱杰 罗宇· 研美成 唐有祺

(北京大学物理化学研究所,北京 100871)

周家驹

(中因科学院化学冶金所,北京 100080)

本文利用结构相关性方法对碳氢键活化反应的氧化加成反应机理进行了研究,建立了反应的过渡态,并对反应途径进行了描述,根据所得到的反应途径对碳氢键活化研究中的一些问题进行了解释。

关键词: 结构相关 键活化 晶体结构数据

结构相关性方法是一种利用大量的晶体数据对化学反应机理进行研究的方法<sup>(1)</sup>. 自从创 立以来<sup>(2,3)</sup>,已广泛地用于研究多种反应的机理,但在金属有机化学反应机理研究中的应用 还很少.

碳氢键活化研究是金属有机化学中一个很活跃的研究领域<sup>(4)</sup>。金属有机化合物对烷烃的 活化多包含 C-H 键对金属中心的氧化加成反应,其机理还有待于进一步研究。从七十年代末 ,M 开始陆续合成了不少所谓的 agostic 化合物(即含 C-H 三中心键的化合物)<sup>(3)</sup>。agostic 化合 物可认为是碳氢键活化反应的中间物,因此可用结构相关性方法,通过对 agostic 化合物及烷 基金属氢化物结构的研究,以了解碳氢键活化反应的机理。

# 数据检索及结构分析

利用 1986 年版的剑桥晶体结构数据库及有关文献检索出 agostic 化合物 24 个,烷基金属 氢化物 49 个,从中分别筛选出有坐标参数的合理结构 19 个和 10 个。

agostic 化合物中 C、H 原子同时与中心金属 M 作用,按照文献[9]的方法定义一个单一变 显来表示 C-H 键与 M 的接近程度。设点 A 为 C、H 原子共价半径的交 点,由于 C、H 的电负性差别不大,C-H 键键电子的高密度区应在 A 点附 近,这样 d<sub>MA</sub> 即可表示 M 到 C-H 键的距离。考虑到不同金属半径的影 响,金 r<sub>bp</sub>=d<sub>MA</sub>-r<sub>M</sub>,r<sub>M</sub> 为金属的配位半径,r<sub>bp</sub>即代表了 C-H 键键电子 的配位半径。我们称之MAH 为 φ 角,之MHC 为 θ 角。φ 角的大小代表了 C-H 键与 M 的不同配位形式。φ 角为零表示 C-H 键以 H 端端接方式与 M 作用,φ 角为九 十度则表示 C-H 键以正侧接方式与金属作用。

本文于1989年2月4日收到。

科学基金资助项目。

r<sub>bp</sub>及φ角的求法如下,由于 X-射线晶体结构测定得出的是电子密度图,测出的 C-H 键 键距偏小,需要校正,中子衍射数据不需校正。

$$d_{CH} = l_{CH} + 0.1(\Lambda) \quad (l_{CH}, l_{MH} 为 X - 射线衍射方法测出的距离)$$
  

$$d_{MH} = l_{MH} + 0.1 \times (\frac{l_{CH}^2 + l_{2H}^2 - d_{MC}^2}{2l_{CH} \cdot l_{MH}})$$
  

$$d_{MA} = [d_{MH}^2 + \alpha^2 d_{CH}^2 - \alpha (d_{MH}^2 + d_{CH}^2 - d_{MC}^2)]^{1/2}$$

$$(\alpha = \frac{r_{\rm H}}{r_{\rm H} + r_{\rm C}} = 0.28)$$

45 A 19 X 90 20 19 22 54	<u>表 1</u>	有关的结构;	辞数	
--------------------------	------------	--------	----	--

Table 1 Data Used in Structural Correlation Study\*

N		data**	. A.	1.dms	Ad <sub>MH</sub>	r <sub>he</sub>			bridge II
N9. D	metal	source	а <sub>сн</sub> ( )	(A)	(Y)	( <sub>Å</sub> )	r( <sup>-</sup> )	H( " )	position
1	Fe	x	1.153	0.17	0.13	0.53	72.3	97.0	β
2	Mn	N	1.072	0.40	0.38	0.76	71.3	99.9	β
3	Co	x	1.317	0.10	-0.13	0.25	66.5	100.0	β
4	w	x	0.960	0.50	0.44	0.84	62.8	112.4	β
5	Mo	x	0.986	0.16	0.26	0.61	75.7	95.9	ß
6	Mn	x	1.055	0.44	0.53	0.89	77.1	94.7	ρ
7	Os	x	1.050	0.23	0.15	0.59	64.8	106.3	β
	Os	х	1.059	0.24	0.22	0.65	69.2	102.2	ß
8	Zr	х	1.117	0.49	0.53	0.83	74.9	97.3	a
9	Fc	X	1.208	-0.02	-0.06	0.32	74.8	92.6	7
	Fe	N	1.190	-0.01	0.25	0.55	89.9	79.2	y
10	Ir	x	1.06	0.63	0.42	0.86	55.5	117.5	8
11	Pt	x	1.07	1.40	1.11	1,60	49.3	126	y y
12	Pd	x	1.15	1.44	1.07	1.56	46.7	128	y
13	Ru	x	1.79	1,24	0.92	1.46	52.0	123	γ
14	Pt	x	1.11	1.17	0.77	1.30	43.9	131	γ
15	Pd	<b>X</b> ·	1.18	1.17	0.67	1.26	39.2	137	7.
16	Mo	x	1.07	1.02	0.60	1.09	36.9	136	δ
17	Ti	x	1.12	0.53	0.73	0.98	84.2	28	β
18	Mo	x	1.10	0.56	0.42	0.81	63.2	109	β
19	Fc	N	1.16	0.44	0.37	0.73	69.6	101	β
20 ·	Pt	x	3.56				140.4	14.2	
21	Ir	x	2.74				107.5	48.9	
22	Mo	x	3.32				112.8	37.2	
23	Ir	x	2.60				99.1	52.8	
24	Ir	<b>X</b>	2.65				100.3	53.3	
25	P1	x	3.87	· ·			168.1	5.4	
26	Re	x	2.56				97.2	60.0	
2.7	Ir	x	2.52	1	}	1	100.2	54.3	
28	Ru	<b>X</b> ,	2,66				95.2	56.2	
29	Rh	<b>x</b> -	2.26				87.6	64.6	

single bond distances were calculated using Pauling's covalent radii (6) and electron negativity correction (7)

\* \* X indicates data from X-ray crystallography;

N indicates data from neutron diffraction study

\* \* \* the following are alkyl hydrides

r.,=d<sub>MA</sub>-r<sub>M</sub> φ=cos<sup>-1</sup>[(α · d<sub>CH</sub>-d<sub>MH</sub> · cos η) / d<sub>MA</sub>] 由以上方法算出的各种参数见表 1. 结构:目关与反广涂径

#### 一、结构相关

1.图 1 为 φ 角随 r<sub>im</sub> 变化图, 左端 r<sub>im</sub> 小于 0.3人的区域内 φ 趋于 80 度, 图的右端 r<sub>im</sub> 趋于 无穷大时 φ 趋于 46 度, 中间区域内 φ 随着 r<sub>im</sub> 的减小而增大。值得注意的是当 r<sub>im</sub> 趋于无穷 大时 φ 角不是趋于零, 而是趋于 46 度。虽然 agostic 化合物中由于几何条件的限制 φ 角不可 能为零, 但右端的几个化合物中的空间因常还是允许 φ 角小于 46 度的。这种现象可能是由特 定的电子因素所引起的,并可推广到一般的 C-H 锐对金属的氧化加成反应中去。



間 1 φ~r<sub>bp</sub> 変化图 Fig.1 Diagram of angle φ versus r<sub>bp</sub> Δ indicates α-hydrogen involved in reacting with metal ロ indicates β-hydrogen involved o indicates all other hydrogen involved

2.图 2 为 0 角随 r<sub>bo</sub> 变化图,变化趋势与 φ 角相反



図 2 0~rbp 変化图 Fig. 2 Diagram of angle 0 versus rbp

3. 图 3 为 C-H 键长 d<sub>CH</sub> 随 r<sub>bp</sub> 变化图、当 C-H 键向 M 靠近时,最初 d<sub>CH</sub> 的变化装微,到 r<sub>bp</sub> 小于 0.8人后开始明显伸长,这预示着反应中存在后过渡态.



作 d<sub>CH</sub>~logr<sub>bp</sub> 图,得到一条折线 (分別由 agostic 化合物及金属氢化物构成),可由以下的评析式表示:

 $d_{\rm CH} = \begin{cases} -0.36\log(r_{\rm bp}) + 1.06 & 0.2 < r_{\rm bp} < 1.0(\text{\AA}) & r = -0.88 \\ 1.06 & r_{\rm bp} > 1.0(\text{\AA}) \end{cases}$ 



图 4 d<sub>CH</sub>~log r<sub>bp</sub> 变化图 Fig. 4 Diagram of d<sub>CH</sub> versus log r<sub>bp</sub> 与 L.Pauling 的键长与键级关系式  $\Delta d = -c \log(n)$ 相比较可知此处 c = 0.36,  $r_{bp}$  到相当于键级 n. 也就是说在  $r_{bp} < 1.0$ 人的范围内,  $r_{bp}$ 的政谊(以入为单位)代表了 C-H 键的键级.

4.团 5、图 6 分别为 Δd<sub>MH</sub>, Δd<sub>MC</sub> 随 r<sub>bp</sub> 变化图,均为直线, Δd<sub>MH</sub>、 Δd<sub>MC</sub> 随 r<sub>bp</sub> 的减小而 同步地减小,两直线的评析式分别为:

 $\Delta d_{\rm MH} = 0.87 r_{\rm bp} - 0.29 (\rm \AA), r = 0.97$ 

 $\Delta d_{\rm MC} = 1.19 r_{\rm bp} - 0.45$ (Å), r = 0.96

 $r_{bp} = 0.33$ Å 时  $\Delta d_{MH} = 0$ ,  $r_{bp} = 0.38$ Å 时  $\Delta d_{MC} = 0$ .

两直线的斜率表明 M-C 键长比 M-H 键长随 C-H 键与 M 的接近面缩短的速度快近两倍. rbp 为 0.38 A 时的 Δd<sub>MC</sub> 已经为零,预示着过渡态中已形成接近完全的 M-C 单键.



5.φ~d<sub>CH</sub> 如图 7 所示,主要由烷基氢化物的结构参数构成,左端 d<sub>CH</sub><1.4Å后的点为 agostic 化合物,φ 随 C、H 原子的接近而减小,最后趋于~77 度。过渡态应该位于 1.3Å <d<sub>CH</sub><2.2Å范围内的断裂带中。从图 7 中还可以看出还原消除反应与氧化加成反应应经过同 一过渡态。



二、反应途径

1.过渡态模型的建立

由以上的讨论可知过渡态应在 0.05 <  $r_{bp}$  < 0.3 (Å)的范围内.  $d_{MC}$ ,  $d_{MH}$  随  $r_{bp}$ 的减小而减小,  $d_{CH}$ 则随  $r_{bp}$ 减小而增大.  $r_{bp}$  = 0.2Å时,  $d_{MC}$ ,  $d_{MH}$ 均接近单键标准键长, C-H键的键级只剩下 0.2。从而建立近似的过渡态模 型如下: M-C, M-H 接近于单键,  $d_{CH}$  = 1.32Å,  $\varphi$  = 80°. 这种过渡态 模型对具体反应机理的研究将具有指导作用. 还原消除反应也将经过同样

• 326 •

第3期

#### 2.氧化加成反应途径

C-H 键从无穷远处向金属中心靠近时,以斜接方式开始与金属作用 (φ=46°)。随弃反 应的进行 C-H 键除平移接近 M 外,还发生转动,φ 角逐渐增大。M、C 距离比 M、H 距离 缩短得快。到达过渡态时φ 角为 80 度、已接近产物。总的来说,进行反应时 C-H 键以斜接 方式与金属中心作用,反应初期偏向于端接,反应后期偏向于正侧接,φ 角在 46-80 度之 间。

导致这种反应方式的因素可能既有电子上的也有空间上的。从电子因素看,由于氛原子上的唯一电子参与 C-H 键的形成,成键电子云集中在 C、H 原子间,使得 H 端接作用方式 不利,侧接方式有利。从空间看到以 H 端接作用最为有利。两种因素的同时存在导致了斜接 反应方式。

3.还原消除反应途径

随着反应的进行∠CMH 逐渐减小, C、H 原子逐渐接近, φ 角也随之降低。还原消除反应与氧化加成反应经过相同的过渡态,过渡态接近于反应物。

4.与其他方法所得结果的比较

Ozin 等研究了光激发的金属原子对甲烷的活化<sup>(9)</sup>.他们利用从头计算法研究反应机理, 发现金属原子从侧面进攻 C-H 键,形成 Cs 对称性的三员金属环过波态。裸金属原子与烷烃 作用虽与金属有机化合物与烷烃作用方式有所不同,但均经过三员金属杂环过波态。

J.J.Low,ct al. <sup>(10)</sup> 用从头算法研究了  $M <_{Cl_3}^H$  (M = Pd、Pt)体系的还原消除反应. 他们 得到的过渡态与我们建立的近似过渡态模型很类似: Pt-H, Pt-C 键长偏离正常单键键长不 多, C、H 距离为 1.42人.

文献[9], [10]均经过计算得到了反应的过渡态, 但未能对反应途径进行分析, 我们利用结构相关性方法研究了碳氢键活化反应的途径, 给出了近似的过渡态几何构型, 这表明结构相关性方法是研究化学反应机理的一种有效方法.

### 结论

1.C-H 键从侧面与中心金属反应,进攻方式介于端接和正侧接之间,可称为斜接。反应 初期较近于端接方式,然后逐渐向侧接方式转变,到达过渡态后已有 89%正侧接性质.

2.综合各参数的变化趋势可建立近似的过渡态模型。过渡态接近于加成产物。

3.C-H 键的配位半径 rbo 在 0-1 (以人为单位)之间的数值代表了碳氢键的键级。

## 应用

从以上的讨论可知 C-H 键以斜接方式与金属中心作用,反应受空间因素影响较大。因此 除了具备两个空位以外,金属有机化合物中的其他配体占据的空间越小越有利于反应的进 行,这为碳氢键活化新体系的开发指明了方向。

根据所得的反应途径也可解释碳氢键活化研究中存在的一些问题。此处讨论分子内反应 与分子间反应的竞争问题。从反应的动力学机制看分子内与分子间的 C-H 键活化反应无多大 差别,影响分子内与分子间反应平衡的主要因素可能是能量上的,如反应的活化能及产物的 稳定性。表面上分子内反应似乎占据熵优势,但由于产物多为高张力的三、四员环,实际上 教合效应并未起多大作用,可能是配体的空间因素起对反应的控制作用,当空间拥挤时,大 配体的存在限制外来 C-H 键与金属中心的作用,利于可缓解空间拥挤的分子内反应的进行, 较为宽松的空间条件则利于外来 C-H 键与金属中心的作用,生成较稳定的分子间加成产物, 因此减小配体的空间阻碍也是控制分子内反应的有效途径,

#### 参考文献

- (1) Burgi, H.B., Dunitz, J.D., Acc. Chem. Res., 16, 153(1983).
- (2) Burgi, H.B., Angew. Chem., Int. Ed. (Engl.)14, 460(1975).
  - (3) Dunitz, J.D., X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY., P.337-390(1979).
  - (4) Crabtree, R.H., Chem. Rev., 85, 245(1985).
  - (5) Brookhart, M., Green, M.L.H., J. Organomet. Chem., 250, 395(1983).
  - (6) Pauling, L., The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY., (1964).
  - (7) Schomaker, V., Stevenson, D.P., J. Am. Chem. Soc., 63, 37(1941).
  - (8) Crebtree, R.H., Holt, E.M., Lavin, M., Morchouse, S.M., Inorg. Chem., 24, 1986(1985).
  - (9) Ozin, G.A., McCaffrey, J.G., McIntosh, D.F., Pure and Applied Chem., 56, 111(1985).

(10) Low, J.J., Goddard, W.A., Organometallics, 5, 609(1986).

#### STUDIES ON THE MECHANISM OF CARBON-HYDROGEN

# BOND ACTIVATION REACTION BY STRUCTURE CORRELATION METHOD

Lai Luhua Xu Xiaojic Luo Yu Shao Meicheng Tang Youqi

(Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

#### Zhou Jiaju

#### (Institute of Chemical Metallurgy, Academia Sinica, Beijing 100080)

Structure correlation method was used to investigate the react ion mechanisms of carbon-hydrogen bond activation with 19 agostic and 10 alkyl transition metal hydrides from the Cambridge Structure Database. A reaction path was established as such that hydrogen atom in the C-H bondpoints to the metal when started, but as the reaction goes, C-H bond comes to the metal atom along with the rotation of the carbon atom towards it. An approximate model of the transition state of the reaction was established with carbon hydrogen bond distance at 1.32 Å and M-C, M-H bond distances near those of their ordinary single bonds.

Keywords: structural correlation carbon-hydrongen bond activation crystal structure data