

金属羰基化合物的结构对氧原子转移反应速率的影响

王建奇

高忆慈*

王尧宇

史启祯

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

本文研究了氧化三甲胺 Me_3NO 与羰基簇合物 $\text{M}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ir}; n = 1, 2; \text{L} = \text{磷配体}$) 的氧转移反应动力学, 讨论了反应机理。反应符合二级速率方程: $r = K_2[\text{Me}_3\text{NO}][\text{M}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n]$ 。 $\text{M}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n$ 的氧转移反应活性呈现如下顺序: 中心元素不同时 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n < \text{Ir}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n$; 取代配体不同时 $\text{M}_4(\text{CO})_{12-n}(\text{P}(\text{OMe})_3)_n > \text{M}_4(\text{CO})_{12-n}(\text{P}(\text{OEt})_3)_n > \text{M}_4(\text{CO})_{12-n}(\text{P}(n\text{-Bu})_3)_n$; 取代程度不同时 $\text{M}_4(\text{CO})_{10}\text{L}_2 < \text{M}_4(\text{CO})_{11}\text{L}$ 。本文重点讨论了配合物的结构因素对氧转移反应活性的影响。

关键词: 羰基钴簇合物 羰基铱簇合物 氧原子转移反应 动力学与机理

金属羰基化合物配体取代反应动力学与机理研究有助于阐明均相催化过程和合理设计新催化剂。金属羰基化合物的氧转移反应是金属羰基化合物在氧原子转移试剂(如 Me_3NO)催化下发生的配体取代反应。它与经典的热或光诱导取代反应相比具有反应条件温和、产率高、副反应少等优点, 因而引起了合成化学家的极大兴趣^[1]。该类反应在均相催化方面也有潜在的应用前景。由于这类反应的重要性, 近年来我们对其反应动力学与机理进行了研究, 取得了有意义的结果^[2]。为了进一步了解羰基化合物结构因素对氧转移反应速率的影响, 本文选择 $\text{M}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ir}; n = 1, 2; \text{L} = \text{磷配体}$) 簇合物体系作为研究对象, 研究了该体系在氧原子转移试剂氧化三甲胺(Me_3NO)的存在下发生 CO 取代反应的动力学和机理。

实 验 部 分

试剂: $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ir}$) 购自美国 Strem Chemical 公司。 $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$ 是德国 E. MERCK 公司产品。 $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ 由中科院上海有机所提供, 并经减压蒸馏提纯(400Pa, $\sim 95^\circ\text{C}$)。 PPh_3 在无水乙醇中重结晶。 Me_3NO 按文献[3]合成并提纯。 CHCl_3 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 分别用 P_2O_5 和 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 干燥, 用前 N_2 气氛下蒸出。

动力学实验: 动力学数据在 Nicolet 5DX FT-IR 光谱仪上采集, 反应温度维持在 $t \pm 0.2^\circ\text{C}$ 内。所有实验操作均采用标准 Schlenk N_2 气保护技术。涉及 Co 配合物的所有操作在避光条件下进行。所有反应均维持拟一级条件, 即配体 L 和 Me_3NO 的浓度至少大于配合物浓度 10 倍。 $\text{M}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ir}; n = 1, 2$) 的红外光谱通过原位反应获得。典型的动力学实验方法和数据处理参见文献[8]。

本文于1992年11月28日收到。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

结果与讨论

在 $\text{CHCl}_3\text{-EtOH}(V/V, 29:1)$ 混合溶剂中, $\text{M}_4(\text{CO})_{11}\text{L}$ 、 Me_3NO 及 L 的反应按(1)式进行:



其中 $\text{M} = \text{Co}$, $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{P}(n\text{-Bu})_3$; $\text{M} = \text{Ir}$, $\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{P}(n\text{-Bu})_3$.

在 CHCl_3 溶剂中, $\text{M}_4(\text{CO})_{10}\text{L}_2$ 和 Me_3NO 及 L 的反应按(2)式进行:



其中 $\text{M} = \text{Co}$, $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$; $\text{M} = \text{Ir}$, $\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{P}(n\text{-Bu})_3$.

图 1 是反应(2)的典型的红外动力学谱图。图中 $2066, 2042, 2007, 1825\text{cm}^{-1}$ 处的 ν_{CO} 吸收峰在反应过程中逐渐下降, 这些峰的位置和强度与 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2$ 的文献报道结果^[4]一致。而在 $2045, 1996, 1969, 1790\text{cm}^{-1}$ 处有新峰生成且不断上升, 这些 ν_{CO} 吸收峰的位置与 $\text{Ir}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3$ 的文献值^[5]相符。图中存在很好的等吸光点, 说明反应按化学计量进行。其他反应也类似, 所有反应物与产物的红外光谱与文献结果^[4, 5, 6]一致。

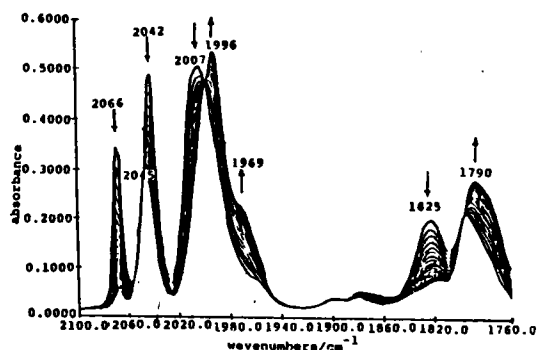


图 1 25.7℃时 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2$ 与 Me_3NO 、 PPh_3 反应的红外动力学谱图

Fig.1 Time-dependent IR spectra recorded in the ν_{CO} region for the reaction of $\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2$ with $\text{Me}_3\text{NO-PPh}_3$ in CHCl_3 at 25.7℃

选择反应物的 ν_{CO} 值最大的吸收峰作为跟踪对象, 测量体系的吸光度(A)随时间(t)的变化。以 $\ln(A_1 - A_\infty)$ 对时间 t 作图得直线, 说明反应速率与 $[\text{M}_4(\text{CO})_{12-2n}\text{L}_n]^1$ 成正比, 直线的斜率

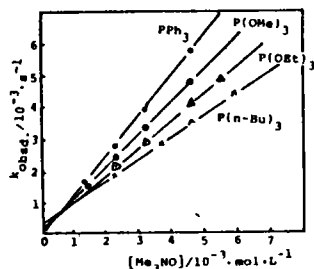


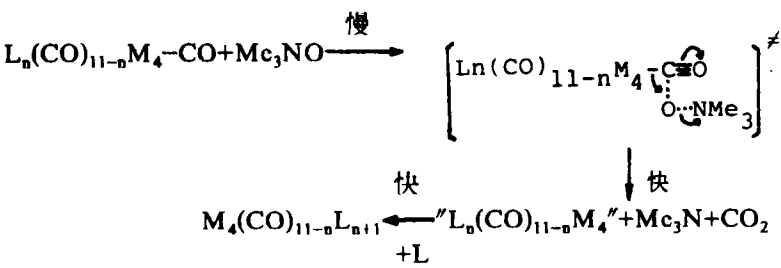
图 2 26.6℃时 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}$ 与 Me_3NO 、 L 反应的 k_{obsd} 对 $[\text{Me}_3\text{NO}]$ 的依赖关系

Fig.2 Plots of k_{obsd} vs. $[\text{Me}_3\text{NO}]$ for the reactions of $\text{Ir}_4(\text{CO})_{11}\text{L}$ with $\text{Me}_3\text{NO-L}$ in $\text{CHCl}_3\text{-EtOH}$ ($V/V = 29:1$) at 26.6℃

为拟一级速率常数(k_{obsd}), 以 k_{obsd} 对 $[\text{Mc}_3\text{NO}]$ 作图表明反应速率与 $[\text{Mc}_3\text{NO}]^1$ 成正比(如图 2), 直线斜率为反应的二级速率常数 k_2 ; 反应速率与外加配体浓度无关, 因此反应遵循下列二级速率方程:

$$-d[\text{M}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n] / dt = k_2[\text{M}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n][\text{Mc}_3\text{NO}]$$

该速率方程和动力学行为与曾报道的 $\text{M}_3(\text{CO})_{12}^{(7)}$ 和 $\text{M}_3(\text{CO})_{11}\text{L}^{(8)}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) 体系的氧转移反应的动力学结果类似, 因此提出下面反应机理:



该机理中控速步骤为 Mc_3NO 的 O 原子对羰基 C 原子的亲核进攻, “ $\text{M}_4(\text{CO})_{11-n}\text{L}_n$ ” 是配位不饱和的中间体。由此机理导出的理论速率方程与实验动力学方程一致。

文献报道⁽⁹⁾, 亲核试剂对金属羰基化合物的羰基碳原子的亲核进攻的难易与羰基碳原子上的正电荷密度有关, 亲核进攻优先发生在具有最大正电荷密度的碳原子上。据此推测 Mc_3NO 对 $\text{M}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n$ 的羰基碳的亲核进攻很可能发生在顶端羰基上($\text{M}(\text{CO})_3$), 因为这些羰基碳原子在分子中具有最大正电荷密度, 然后过渡态发生羰基重排, 使配位不饱和和中心由顶端原子移至底面原子上, 最终生成热力学较稳定的底面上取代的衍生物。如 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ 经晶体结构分析实验⁽¹⁰⁾ 证实两个 $\text{P}(\text{OMe})_3$ 配体均结合在底面原子上。

$\text{M}_3(\text{CO})_{11}\text{L}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}; \text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$) 体系的氧转移反应的研究结果^(7, 8) 表明反应速率按 $\text{Fe} > \text{Ru} > \text{Os}$ 顺序降低, 我们将其解释为从 Fe 至 Os 配合物反应过渡态形成羰基桥的倾向减小所致。桥羰基与端羰基相比具有更大的电负性, 过渡态中桥基的存在能更好地

表 1 反应(1)和(2)的二级速率常数

Table 1 Second-Order Rate Constants for Reactions of (1) and (2)				
M	L	$\Delta\text{HNP}(\text{mV})^a$	$k_2 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	
			$\text{M}_4(\text{CO})_{11}\text{L}^b$	$\text{M}_4(\text{CO})_{10}\text{L}_2^c$
Co	$\text{P}(\text{OMe})_3$	580	0.528	0.0387
	$\text{P}(\text{OEt})_3$	520	0.279	0.0104
	$\text{P}(\eta\text{-Bu})_3$	131	0.0910	—
Ir	$\text{P}(\text{OMe})_3$	580	0.988	0.337
	$\text{P}(\text{OEt})_3$	520	0.851	0.118
	$\text{P}(\eta\text{-Bu})_3$	131	0.676	0.0739
	PPh_3	573	1.28	0.189

a Difference in half neutralization potentials of ligands L from that of N,N-diphenylguanidine as a standard
b Rates measured in $\text{CHCl}_3\text{-EtOH}(V/V = 29:1)$ at 26.6°C
c Rates measured in CHCl_3 at 25.7°C

容纳亲核试剂 $\text{Me}_3\text{N}^+ \rightarrow \bar{\text{O}}$ 氧原子上的负电荷而有利于亲核进攻反应。如果上述解释合理, $\text{M}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ir}, n = 1, 2$) 体系就不应出现前一体系所出现的那种速率顺序, 因为 $\text{M}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ir}$) 体系与 $\text{M}_3(\text{CO})_{11}\text{L}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) 体系不同, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n$ 与 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n$ 具有相同的结构, 在 Co_4 与 Ir_4 的四面体分子底面上都各有三个边桥基, 因此成桥能力的差别可能对 $\text{M}_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n$ 的反应活性不会再有明显的影 响, 而基态的反应活性则可能成为决定二者氧转移反应活性次序的主要因素。表 1 给出了反应(1)和(2)的二级速率常数, 比较表中 Co_4 与 Ir_4 配合物的速率常数可知: 同族自上而下反应活性顺序为 $\text{Co} < \text{Ir}$, 与 $\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ 体系的 $\text{Fe} > \text{Os}$ ^(7, 8) 顺序正好相反。Co 配合物的反应速率小于 Ir 配合物可能是由于 M_4 簇中 Co-Co 键长小于 Ir-Ir 键长造成的, 由于 L 的电子效应可通过 M-M 键传递 ⁽⁸⁾, 较短的 Co-Co 键更易于传递 L 所提供的电子密度, 因此键合于 Co 原子上的羰基原子的正电性较小, 反应活性较低。

比较不同配体取代的衍生物的反应活性可进一步考察配体电子效应及结构因素对反应速率的影响。L 不同时 $\text{M}_4(\text{CO})_{11}\text{L}$ 的反应活性按 $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3 > \text{P}(\text{OEt})_3 > \text{P}(n\text{-Bu})_3$ 顺序递减。这与在 $\text{M}_3(\text{CO})_{11}\text{L}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) 中观察到的顺序一致, 即配合物的反应活性随取代配体的 σ 给予能力(或碱性)的增加而降低。膦配体与 CO 配体相比是较强的 σ 给予体和较弱的 π 酸受体, 当膦配体取代 CO 基后, 使金属向其他 CO 的 π 反馈加强, 因此增加了羰基原子上的电子密度。对于 $\text{M}_4(\text{CO})_{10}\text{L}_2$ 得到了与 $\text{M}_4(\text{CO})_{11}\text{L}$ 类似的结果。

比较 $\text{M}_4(\text{CO})_{11}\text{L}$ 与 $\text{M}_4(\text{CO})_{10}\text{L}_2$ 的活性顺序, L、M 相同时, $\text{M}_4(\text{CO})_{11}\text{L} > \text{M}_4(\text{CO})_{10}\text{L}_2$, 即配合物取代程度越高, 氧转移活性越低。这可能是由于取代程度越高, L 的电子效应越大, 基态更趋稳定所致。值得一提的是, 上述结果与 Me_3NO 不存在时配合物的简单热取代反应动力学结果 ⁽⁵⁾ 恰好相反。氧原子转移反应与简单热取代反应具有不同的反应机理, 这可能是造成二者结果不同的主要原因。

参 考 文 献

- [1] Alberts, M. O., *Coord. Chem. Rev.*, **60**, 55(1984).
- [2] Basolo, F., *Polyhedron*, **9**, 1503(1990).
- [3] Lecher, H. Z., Hardy, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3789(1984).
- [4] Stunts, G. F., Sharpely, J. R., *Inorg. Chem.*, **15**, 1994(1976).
- [5] Darensbourg, D. J., Baldwin-Zusche, B. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3906(1982).
- [6] Darensbourg, D. J., Incorvia, M. J., *J. Organomet. Chem.*, **171**, 89(1979).
- [7] Shen, J. K., Shi, Y. L., Gao, Y. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2414(1988).
- [8] Shen, J. K., Gao, Y. C., Shi, Q. Z. et al., *Inorg. Chem.*, **27**, 4236(1988).
- [9] Angelici, R. J., *Inorg. Chem.*, **11**, 1754(1972).
- [10] Darensbourg, D. J., Incorvia, M. J., *Inorg. Chem.*, **20**, 1911(1981).

EFFECT OF STRUCTURAL FACTORS ON THE RATES OF OXYGEN ATOM TRANSFER TO METAL CARBONYLS

Wang Jianqi

Gao Yici

Wang Yaoyu

Shi Qizhen

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

The comparative study on kinetics and mechanism was made to examine further the importance of CO bridging concept to the reactivity of metal clusters in the CO substitution by L of $M_4(CO)_{12-n}L_n$ ($M = Co, Ir$; L = phosphorous ligand; $n = 1, 2$) in the presence of Me_3NO . The second-order rate law and kinetic behavior are the same as that reported earlier on such reaction and hence provide a common basis for comparison. The reaction rates of Ir compounds are greater than those of corresponding Co compounds ($Co < Ir$) with the phosphorous ligands studied in this paper. The results obtained here are different from earlier studies on the $M_3(CO)_{12}$ and $M_3(CO)_{11}L$ ($M = Fe, Ru, Os$) where it was found that the reactivities decrease in the order $Fe > Ru > Os$ and this was discussed in terms of the presumed important contribution of CO bridging to the rates of associative reactions in metal carbonyl clusters. Some other effects of structural factors on rates of the oxygen atom transfer to metal carbonyls were also discussed.

Keywords:

cobalt carbonyl cluster

iridium carbonyl cluster

oxygen atom transfer reaction

kinetics