

三羰基吡咯基锰(I)的取代反应动力学

计亮年

(化学系)

摘 要

$Mn(\eta-C_4H_4N)(CO)_3$ 与弱碱类配位体 $P(OEt)_3$ 和 $P(ph)_3$ 反应产生单取代衍生物, 而它与强碱类配位体 $P(C-HX)_3$ 和 $P(n-Bu)_3$ 反应产生单和二取代衍生物。反应为二级取代过程, 一级为 $Mn(\eta-C_4H_4N)(CO)_3$ 一级为配位体。此外, 反应速率决定于配位体的性质, 特别是它的碱性和大小, 活化参数进一步支持在萘烷中反应为缔合性质 SN_2 。

1967年, Angelici^[1]比较了二羰基烯基环戊二烯基锰与三羰基环戊二烯基锰两个络合物中羰基稳定性的差异, 他们报导 $Mn(\eta-C_5H_5)(CO)_3$ 与 $P(ph)_3$ (三苯基膦)在140°C萘烷溶剂中三天后仍未发生羰基取代反应。作者曾对金属有机取代反应方面配位体效应作过详细评述^[2]并研究了 $Rh(\eta-C_9H_7)(CO)_2$, $Mn(\eta-C_9H_7)(CO)_3$ 络合物和 $P(ph)_3$ 的羰基取代反应^[3]。作者从实验中发现上述两个反应均为二级取代反应, 且一级为络合物, 一级为 $P(ph)_3$ 。具有一个苯环的茚基比相应环戊二烯基络合物具有更快的取代反应速度, 在 $Rh(\eta-C_9H_7)(CO)_2$ 中比相应 $Rh(\eta-C_5H_5)(CO)_2$ 羰基取代反应高了 10^8 倍。在此启发下, 作者^[4]进一步合成和研究了具有二个苯环的 $Mn(\eta^5-C_{13}H_9)(CO)_3$ 与各种磷酸盐膦化合物配位体的羰基取代反应, 实验结果表明环戊二烯周围吸电子基团苯环越多, 则羰基取代反应速度越快, 如果将电负性大的氮原子直接接在络合物的环戊二烯内合成相应的1-杂氮茚 $Mn(\eta-C_8H_6N)(CO)_3$ 和9-杂氮茚(咪唑) $Mn(\eta-C_{12}H_8N)(CO)_3$ 进行羰基取代反应将会获得更重要的结果。但经过大量的试验表明上述二个络合物在甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、二甲亚砜、四氢呋喃、硝基苯等溶剂中会慢慢分解, 而在萘烷中溶解度很小。本文选择三羰基吡咯基锰络合物 $Mn(\eta-C_4H_4N)(CO)_3$ 作为研究对象, 并研究了它与各种配位体的取代反应动力学和机理, 得到了一些新的结果。关于 η^5 -杂氮茚基三羰基锰(I)和 η^5 吡啶基三羰基锰(I)的合成和动力学将另文报导。

实 验 部 份

化合物与试剂 三羰基吡咯基锰络合物, $Mn(\eta-C_4H_4N)(CO)_3$ 制备按King^[5]介

本文1984年10月收到

本文是作者在美国西北大学Basolo实验室完成的工作, 得到Fred Basolo院士和Mark E Rerek博士协助。

绍的方法, 所得络合物的红外光谱和核磁共振谱的特征吸收峰均与文献报导相符^[5]。

1-杂氮茛 $Mn(\eta-C_8H_6N)(CO)_3$ 和9-杂氮茛(咪唑) $Mn(\eta-C_{12}H_8N)(CO)_3$ 按文献^[6]类似方法合成并经红外光谱验证。甲苯, 对二甲苯, 邻二甲苯, 硝基苯, 萘烷均在氮气氛下经金属钠重蒸馏, 己烷经金属钠二苯甲酮重蒸馏, 二氯甲烷经 P_4O_{10} 重蒸馏, 二甲亚砷, 四氢呋喃也均经重蒸馏后再使用。本文使用作为配位体的磷酸盐和磷化合物是Aldrich化学公司产品, 在氮气氛下经金属钠重蒸馏, 而 $P(ph)_3$ 和 $P(C-HX)_3$ 经乙醇重结晶, 熔点和元素分析与文献以及计算值均相一致, 其它试剂也均经纯化后再使用。

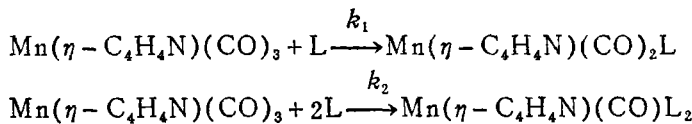
仪器 使用perkin-Elmer 283型红外分光光度计记录在取代反应过程中各种组份所具有的羰基特征吸收峰变化, 全部实验操作均在氮气氛中进行。

动力学测定 在各种温度(130-150°C)和各种亲核试剂配位体 $P(n-Bu)_3$ 、 $P(OEt)_3$ 、 $P(C-HX)_3$ 和 $P(ph)_3$ 浓度下, 在各种溶剂中测定了三羰基吡咯基锰络合物及其单取代和二取代产物以及取代反应过程中特征吸收峰的变化。根据原始络合物的羰基吸收峰值随时间的减少或单取代产物相应羰基吸收随时间增加, 得到了 k_1 (速度常数), 待原始络合物的相应羰基吸收峰全部消失后, 根据二取代产物羰基特征吸收峰值随时间增高得到了 k_2 (速率常数)。在3-4个半衰期反应期间, 用间隔取样测定红外光谱, 得到5-9个羰基吸收峰值 A_t 。以 $\log A_t$ 或 $\log(A_\infty - A_t)$ 对 t 作图在三个以上半衰期范围内获得满意的直线($R^2 > 0.995$)。从直线斜率中, 用最小平方方法确定了 k_{obsd} , 为了使反应在假一级条件下进行, 配位体溶液浓度至少10倍以上于络合物溶液浓度, 后者浓度为 $\sim 6 \times 10^{-3} M$ 。在反应结束时, 某些配位体L与络合物反应得到了单取代产物 $Mn(\eta-C_4H_4N)(CO)_2L$ (两个羰基吸收峰值 A_∞ 不随时间而变), 对某些配位体还出现了二取代产物 $Mn(\eta-C_4H_4N)(CO)L_2$ (羰基吸收峰值 A_∞ 不随时间而变)。单取代和二取代产物的元素分析结果和计算值一致, 虽然来自分析中的统计误差通常低于1%, 但 k_{obsd} 在实验过程中的实际重复性在 $\pm 5\%$ 以内。

结 果

$Mn(\eta-C_4H_4N)(CO)_3$ 与各种配位体 $P(n-Bu)_3$ 、 $P(OEt)_3$ 、 $P(ph)_3$ 、 $P(C-HX)_3$ 取代反应速度常数和相应取代物的羰基红外特征频率列于表1中。

表1 三羰基吡咯基锰与各种配位体L的反应速度常数(130°C萘烷溶剂中)



L	k_1 ($M^{-1}sec^{-1}$)	ν_{CO}	k_2 ($M^{-1}sec^{-1}$)	ν_{CO}
$P(n-Bu)_3$	3.88×10^{-4}	1945 1880	1.44×10^{-5}	1898
$P(OEt)_3$	4.3×10^{-5}	1962 1898	无反应	—
$P(ph)_3$	1.9×10^{-5}	1950 1890	无反应	—
$P(C-HX)_3$	3.8×10^{-5}	1938 1974	9.1×10^{-6}	1888

三羰基吡咯基锰与碱性较弱的配位体P(OEt)₃和P(ph)₃产生单羰基取代产物(橙色),但它们与碱性较强的配位体P(C-HX)₃和P(n-Bu)₃产生了单取代产物(橙色)和二取代产物(浅黄色)。图1表示Mn(η-C₄H₄N)(CO)₃的取代反应速度与各种配位体浓度之间成直线关系。零的截距表明没有可检测的离解反应即反应为SN₂。这表明它们对于络合物和亲核试剂L均呈一级反应。图2表示Mn(η-C₄H₄N)(CO)₃与各种配位体L的 $\log \frac{k_i}{T} - \frac{1}{T}$ 直线图,根据斜率和截距即可计算相应的热函ΔH*和焓ΔS*。

表2为Mn(η-C₄H₄N)(CO)₃的取代反应活化参数,大的负熵和小的热函进一步支持该反应的SN₂机理。

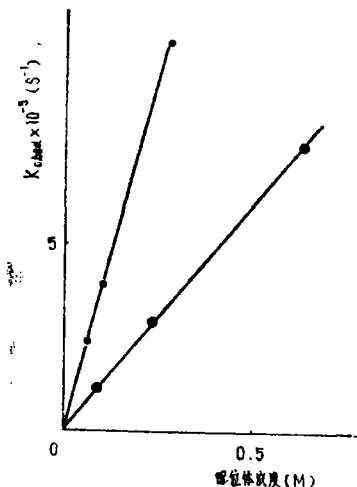


图1 Mn(η-C₄H₄N)(CO)₃的表观速度常数 K_{obsd}(S⁻¹)与配位体浓度(M)关系
(•) L = P(n-Bu)₃ t = 130°C
(◦) L = P(OEt)₃ t = 129°C

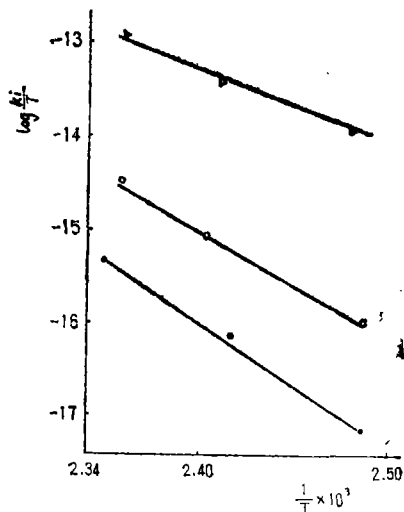


图2 Mn(η-C₄H₄N)(CO)₃与L反应的 $\log \frac{k_i}{T} - \frac{1}{T}$ 关系
(Δ) L = P(n-Bu)₃ ΔH₁, ΔS₁
(•) L = P(n-Bu)₃ ΔH₂, ΔS₂
(◦) L = P(OEt)₃ ΔH₁, ΔS₁

表2 在苯烷中Mn(η-C₄H₄N)(CO)₃的取代反应活化参数和速度常数

络合物	配位体	T (°C)	k (M ⁻¹ sec ⁻¹)	ΔH* (kcal/mol)	ΔS* (eu)
Mn(η-C ₄ H ₄ N)(CO) ₃	P(n-Bu) ₃	130	3.88 × 10 ⁻⁴	+14.7	-38.3
		142	7.35 × 10 ⁻⁴		
		151	10.07 × 10 ⁻⁴		
Mn(η-C ₄ H ₄ N)(CO) ₂ ·P(n-Bu) ₃		129	1.44 × 10 ⁻⁵	+25.9	-16.8
		141	3.90 × 10 ⁻⁵		
		153	9.38 × 10 ⁻⁵		
Mn(η-C ₄ H ₄ N)(CO) ₃	P(OEt) ₃	129	4.3 × 10 ⁻⁵	+23.1	-21.6
		143	1.19 × 10 ⁻⁴		
		151	2.04 × 10 ⁻⁴		

表3为Mn(η -C₄H₄N)(CO)₃, Mn(η^5 -C₁₃H₉)(CO)₃与 Mn(η^5 -C₉H₇)(CO)₃在苯烷溶液(130°C)与不同配位体取代反应速率比。表中所列配位体的锥形角和相对碱性分别见文献[6]和[7]。

表3 Mn(η -C₄H₄N)(CO)₃, Mn(η^5 -C₁₃H₉)(CO)₃与 Mn(η^5 -C₉H₇)(CO)₃ 和不同配位体取代反应的速率比(苯烷溶液130°C)

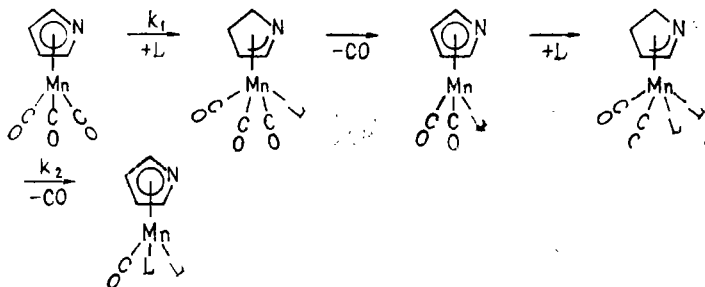
L	锥形角(度) ⁽⁶⁾	ΔHNP ⁽⁷⁾	R	R'
P(OEt) ₃	109	520	453	0.91
P(n-Bu) ₃	132	131	342	6
P(ph) ₃	145	573	67	11.3
P(C-HX) ₃	170	33	45	17.7

$$R = \frac{k_1[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)(\text{CO})_3]^{(4)}}{k_1[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_3]^{(3)}}$$

$$R' = \frac{k_1[\text{Mn}(\eta\text{-C}_4\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_3]}{k_1[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_3]^{(3)}}$$

讨 论

表1列出了Mn(η -C₄H₄N)(CO)₃与各种配位体的单取代和二取代产物的羰基伸缩频率,配位体的取代产物的羰基频率是低于原始络合物(2020(vs),1965(vs),1954(vs)),频率的移动随配位体的碱性(ΔHNP ⁽⁷⁾)增大而增大。因为碱性越大,推电子能力越大,它使金属Mn上集聚的的电荷越大,从而使取代物的羰基中碳氧原子之间键能减小。从表1可见, k₁取代反应速度主要决定配位体的碱性(ΔHNP)和锥形角,碱性较大锥形角较小的P(n-Bu)₃取代反应速度最大,而碱性较小锥形角较大的P(ph)₃取代反应速度最小。值得注意的是二级取代反应能否发生主要决定于配位体的碱性,锥形角最大的P(n-HX)₃(170°)能产生二级取代反应,而锥形角最小的P(OEt)₃(109°)却只产生单级取代反应,这是因为单级衍生物在金属Mn上有更多的电荷积累,它使二级取代反应需要更多能量。对于反应机理分别可用以下方程式表示。



反应的缔合性质主要归因于吡咯配位体中氮原子吸电子性能而使吡咯能从金属Mn

中接受一对电子使金属 Mn 产生一个空轨道而接受亲核试剂的进攻。相应的 $Mn(\eta-C_6H_5)(CO)_3$ 在相同条件下不能与 $P(Ph)_3$ 进行取代反应其根源即在于此。所得 $Mn(\eta-C_4H_4N)(CO)_3$ 与前文^[3,4] $Mn(\eta-C_6H_7)(CO)_3$ 和 $Mn(\eta-C_{13}H_9)(CO)_3$ 的速度常数相比列于表3。表3表明除了考虑配位体的大小碱性影响取代反应速度外,还必需考虑络合物的电子效应和空间效应,这二个因素往往产生相反作用。苯环在环戊二烯上是一个拉电子基团,它必然能从金属 Mn 上接受一对电子,苯环越多拉电子能力越强,从而使表3列出的 $Mn(\eta-C_{13}H_9)(CO)_3$ 的取代反应速度要比 $Mn(\eta-C_6H_7)(CO)_3$ 快得多,这进一步证明 Basolo^[8] 提出的电子效应影响反应速度的机理是正确的。但苯环的增多,它必然增加位阻效应,对于 $Mn(\eta^5-C_{13}H_9)(CO)_3-Mn(\eta^5-C_6H_7)(CO)_3$ 体系来说,随着配位体的锥形角增大,速度比迅速降低。但对于 $Mn(\eta-C_4H_4N)(CO)_3-Mn(\eta^5-C_6H_7)(CO)_3$ 体系来说,随锥形角增大速度比迅速升高。 $Mn(\eta-C_4H_4N)(CO)_3$ 络合物中氮原子的拉电子作用比 $Mn(\eta^5-C_6H_7)(CO)_3$ 中苯环强,且位阻效应较小,使得 $Mn(\eta-C_4H_4N)(CO)_3$ 的取代反应速度较快,按照这个方向进一步去探索增长 SN_2 取代反应速度的配位体,这对于均相氧化催化剂的研究具有特别重要的意义。

参 考 文 献

- [1] Angelic, R. J., Loewen, W., *Inorg Chem.*, 1967, 6, 682—686.
- [2] Mark E Rerek, Liang-Nian Ji (计亮年) and Fred Basolo, American Chemical Society, Division of Inorganic Chemistry 186th A C S National Meeting, Washington D. C., 1983. subject 354.
- [3] Mark E Reret, Liang-Nian Ji (计亮年) and Fred Basolo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 1208.
- [4] Liang-Nian Ji (计亮年) Mark. E Rerek and Fred Basolo, *Organometallic*, 3(1984), 5, 740—745.
- [5] King R. B. and Efraty, *J. Organomet Chem.*, 20 (1969), 264—268.
- [6] Tolman C. A., *Chem. Rev.*, 77 (1977), 313—348.
- [7] (a) Streuli, C. A., *Anal. Chem.*, 32 (1960), 985—987.
(b) Henderson, W. A., Streuli, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960), 5791—5794.
- [8] Schuster—Woldan, H. G., Basolo, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966), 1657—1663.

The Kinetics of the Carbonyl Substitution Reaction of Some Pyrrolyl Derivatives of Manganese Carbonyl

Ji Liangnian

Abstract

$Mn(C_4H_4N)(CO)_3$ reacts with a kind of ligands of weak basicity $P(OEt)_3$, $P(Ph)_3$ to produce mono-substituted derivatives. but it reacts with a kind of ligands of strong basicity $P(C-Hx)_3$, $P(n-Bu)_3$ to produce mono-disubstituted derivatives. The substitution proceeds solely by a second-order process with a rate law that is first order in both $Mn(C_4H_4N)(CO)_3$ and entering ligand. In addition, the rate is strongly dependent on the nature of the ligand, particularly its size and basicity. Activation parameters further support the associative nature SN_2 of the reaction in decaline.