

有机过渡金属五卤苯基化合物的研究

III. $(\text{Ph}_2\text{PR})_2\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$ 的有效配位数及其 在苯溶液中的构型转化

周永洽*

(南开大学化学系, 天津)

王序昆 张正之

(南开大学元素有机化学研究所, 天津)

$(\text{Ph}_2\text{PR})_2\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$ 型化合物 ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}$) 中, $\text{Co}(\text{II})$ 的有效配位数可以通过磷上适当位置氢原子的成桥作用变成 6。配位可以在固相完成 ($\text{R}=\text{Et}, n\text{-Pr}$), 也可以在溶液中完成 ($\text{R}=\text{Me}, n\text{-Bu}$), 在溶液中进行的配位过程具有自催化反应的特点。六配位化合物在溶液中慢速地向四配位四面体构型转化 ($\text{R}=\text{Me}$ 的化合物例外), 这种转化服从一级过程规律。

某些四配位 $\text{Ni}(\text{II})$ 金属有机化合物在非配位性溶剂中有四方平面 \rightleftharpoons 四面体构型转化^[1], 但对类似的 $\text{Co}(\text{II})$ 化合物尚无报道。对 $\text{Co}(\text{II})$ 只有某些四配位配合物的类似转化是已知的^[2], 这些配合物的配位体上都有未共用的孤对电子, 构型转化可能都同有这些孤对电子参与的聚合-解聚相联系。

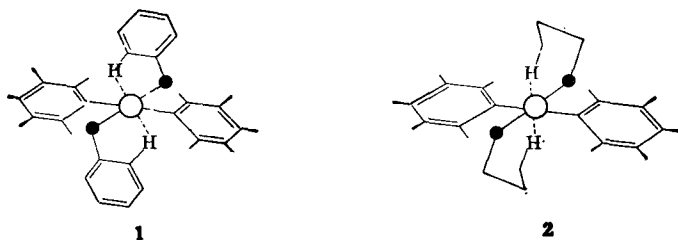
$\text{Ni}(\text{II})$ 化合物构型转化的一级速度常数为 $10^5 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ 数量级^[3]。这种转化使 ^1H NMR 化学位移对温度的关系偏离 McConnell 方程^[4], 预料有 $^4\text{A}_2$ 基态的 $\text{Co}(\text{II})$ 化合物没有这样的效应^[5]。因此, 研究 $\text{Co}(\text{II})$ 化合物的构型转化需要采用一种新的方法。

本文利用化合物在紫外区的电荷转移谱带的变化, 发现 $(\text{Ph}_2\text{PR})_2\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$ 型化合物 ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}$) 中, $\text{Co}(\text{II})$ 的有效配位数可以通过磷上适当位置氢原子的成桥配位而变成 6。配位可以在固相完成 ($\text{R}=\text{Et}, n\text{-Pr}$), 也可以在溶液中完成 ($\text{R}=\text{Me}, n\text{-Bu}$), 在溶液中进行的配位过程服从自催化反应的规律。除 $\text{R}=\text{Me}$ 的化合物外, 六配位构型在溶液中按一级过程规律慢速地向四配位四面体构型转化。

由类似化合物的 X 射线衍射分析数据推断^[6], 化合物在晶态为四方平面配位, $\text{Co}-\text{P}$ 键有显著的双键性。此类 $d_{\pi}-d_{\pi}$ 成键是通过金属对配位体的反馈^[7]。由此推算, 磷上苯基邻位 H 和 Co 原子的距离在有利取向下将为 3 \AA 左右; 当 $\text{R}=\text{Et}, n\text{-Pr}$ 时, 按自然键角的有利取向计算, 端位 H 和 Co 原子的距离也与此近似。H 原子的 van der Waals 半径为 1.45 \AA ^[8], Co 则要大得多^[9]。这表明, 这些位置上的 H 原子有可能同 Co 原子进一步配位。事实上, 在 Co 的催化下, 苯的邻位 C—H 键甚至可以对配位不饱和的 Co 发生氧化加成作用, 形成四员环^[10,11]。对于第二和第三过渡系的金属, 磷上苯环邻位 H 的成桥配位是已知的^[12~15]。对我们的试样, 因 Co 原子周围的空间很拥挤, 配位取三中心机理的可能性更大。如果苯环的邻位 H 配位, 将

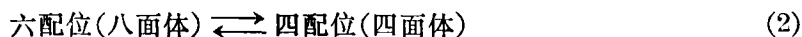
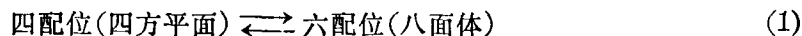
1984 年 1 月 28 日收到。

* 通讯联系人。



成构型 **1**; 如果 R 基(以丙基为例)的端位 H 配位, 则成构型 **2**, 并分别形成五员环和六员环。构型图上的实心圆圈代表磷原子, 省略了磷上无关的基团。

苯环在固相要遵从位置对称性的制约, 不大可能同时满足氢成桥的定位要求, 预计构型 **1** 只能在溶液中存在。而 R 基的取向是相对自由的, 因此, 构型 **2** 以及当 R 基为乙基时的五员环构型, 都有可能在固相存在。另一方面, 与 Ni(II) 化合物相似, 由于空间效应, CoC_2P_2 配位平面在溶液中有可能向四面体构型转化。因此, 在一般情况下, 有可能观察到下列两个转化:



这里式(1)表示配位过程, 式(2)表示构型转化。

配位过程将增大金属原子的电荷密度, 从而增强从金属到配位体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 型电荷转移跃迁, 使电荷转移谱带吸收增强。而构型转化将破坏金属和配位体间的 π 键, 使电荷转移谱带的吸收减弱。因此, 上述两个转化过程可以通过电荷转移谱带的变化分别进行研究。

实 验

熔点未经校正。UV 用 Shimadzu UV-240 型光谱仪测定。IR 用 DS-301 型光谱仪测定, KBr 压片。MS 用日立 M-80 型质谱仪测定。

二(二苯基正丙基膦)合二(五氯苯基)钴(II) $(\text{Ph}_2\text{PPr-}n)_2\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$ 的制备 2.85 g (0.01 mol) 六氯苯和 0.24 g (0.01 mol) 镁屑在 10 mL 无水四氢呋喃中, 经乙基溴化镁引发制成 Grignard 试剂后加入 2.3 g (0.004 mol) 二(二苯基正丙基膦)合二氯化钴(II), 室温反应 30 min。冷至 -10°C , 加入 25 mL 冰冷的甲酸。过滤, 用稀盐酸洗后, 再用水多次洗涤。以苯-甲酸重结晶, 得黄色晶体 2.5 g, 产率 62.5%, m. p. $156\sim 158^\circ\text{C}$ (分解)。元素分析: $\text{C}_{49}\text{H}_{34}\text{CoCl}_{10}\text{P}_2$ (计算值: C, 49.70; H, 3.35。实测值: C, 49.56; H, 3.72)。 ν_{\max} : 1315(s), 1275(s), 1225(m, C_6Cl_5)。 m/z : 1014(M^+)。

同法制得二(二苯基甲基膦)合二(五氯苯基)钴(II) $(\text{Ph}_2\text{PMe})_2\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$, m. p. $176\sim 178^\circ\text{C}$ (分解)。二(二苯基乙基膦)合二(五氯苯基)钴(II) $(\text{Ph}_2\text{PEt})_2\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$, m. p. $158\sim 160^\circ\text{C}$ (分解)。二(二苯基丁基膦)合二(五氯苯基)钴(II) $(\text{Ph}_2\text{PBu-}n)_2\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$, m. p. $164\sim 166^\circ\text{C}$ (分解)。元素分析: $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{CoCl}_{10}\text{P}_2$ (计算值: C, 50.67; H, 3.65, 实测值: C, 50.50; H, 3.77)。 ν_{\max} : 1315(s), 1275(s), 1225(m, C_6Cl_5)。

结 果 和 讨 论

$(\text{Ph}_2\text{PPr-}n)_2\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$ 和 $(\text{Ph}_2\text{PEt})_2\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$ 试样溶解于苯后, 在 200~400 nm 间进行定时扫描, 每 10 min 一条曲线。图 1 是正丙基试样的实验曲线, 在 $\lambda_{\max}=277$ 和 310

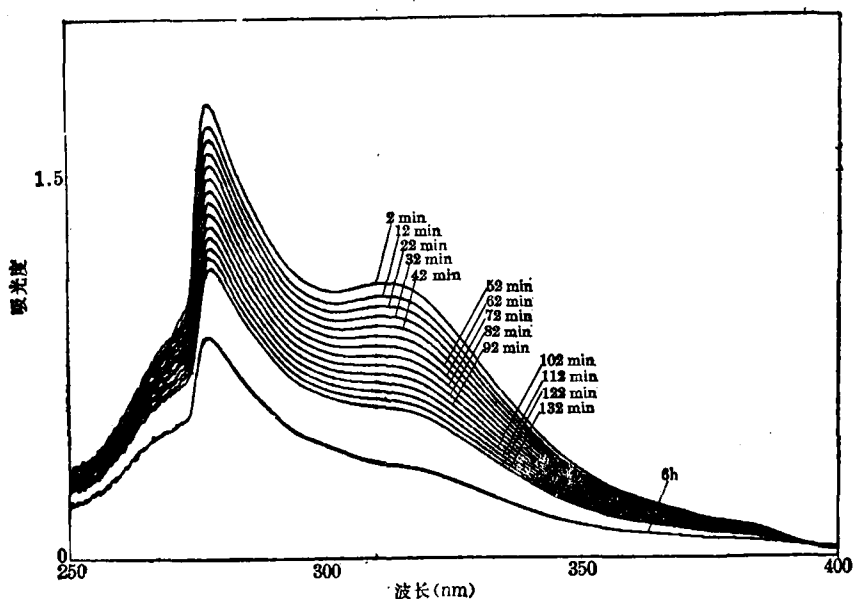


图1 R=n-Pr 试样的定时扫描曲线

nm 左右有两个强吸收带, 394 nm 处有一等吸光点 (isosbestic point). 经改变吸光度坐标, 在 380~400 nm 间反复扫描证实了等吸光点的存在, 这表明体系内存在某种平衡过程^[16,17]. 体系吸光度随时间不断下降, 大约 6h 后趋于稳定. 我们推断, 体系进行的是式(2)表示的构型转化过程. 这一过程符合一级反应规律:

$$dc_t/dt = k'(c - c_t) \quad (3)$$

这里的 c 和 c_t 分别是体系浓度和四面体构型的浓度. k' 是表观速度常数. 此式积分后得到

$$\ln[(c - c_t)/c] = -k't \quad (4)$$

另一方面, 由 Beer 定律可以写出

$$A = c\epsilon_0 - (\epsilon_0 - \epsilon_t)c_t \quad (5)$$

式中的 A 是体系的吸光度, ϵ_0 和 ϵ_t 分别是八面体构型和四面体构型在给定波长处的吸光系数. 由于假定构型转化进行到底, 即 $t = \infty$ 时, 有 $A_\infty = c\epsilon_t$, 式(4)可以化为

$$\ln(A - A_\infty) = -k't + \ln c(\epsilon_0 - \epsilon_t) \quad (6)$$

式(6)表明, 在给定波长下(我们取 310 nm), $\ln(A - A_\infty)$ 对 t 的关系是直线(见图 2). 由直线斜率可得 k' , 对于乙

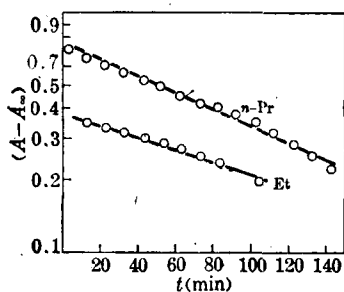


图2 R=Et, n-Pr 试样的 $\ln(A - A_\infty) - t$ 图

基和正丙基试样, k' 分别为 1.2×10^{-4} 和 $1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Ni(II)化合物的类似过程的速度常数为 $10^5 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$. 由两者数量级上的差异可以看出, R 基端位 H 附加配位可使八面体构型稳定化.

(Ph_3PMe)₂Co(C_6Cl_5)₂ 试样溶解于苯后, 在 200~500 nm 间定时扫描, 在 470 nm 附近有一等吸光点. 另配 $1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ 溶液, 在 200~400 nm 间定时扫描, 每 10 min 一条曲线. 在开始 10 min 内体系吸光度基本不变, 继而随时间增长而迅速增大, 大约 1h 后达到最大值, 之后保持恒定不变. 由此推断体系内进行的是式(1)表示的配位过程, 吸光度不变的阶段为诱导期. 当试样浓度增大时, 诱导期缩短, 达到吸收最大值所需时间也缩短. 整个过程可以用下

面的自催化反应公式描述:

$$dc_0/dt = k_c(c - c_0)c_0 \quad (7)$$

这里的 c , $(c - c_0)$ 和 c_0 分别是体系浓度, 四方平面构型浓度和八面体构型浓度, k_c 是配位过程速度常数. 式(7)积分后得到

$$\frac{1}{c} \ln \frac{c - c_0}{c_0} = -k_c t \quad (8)$$

经过类似于由式(4)到式(6)的处理, 可得

$$\frac{1}{c} \ln \frac{A_\infty - A}{A - A_0} = -k_c t \quad (9)$$

上式中的 A_0 是诱导期吸光度, A_∞ 是配位完成后的吸光度, 在给定波长下测得各个 t 下的 A 后, 以 $(A_\infty - A)/(A - A_0)$ 的对数对 t 作图, 得到直线(见图3). 由直线斜率和体系浓度 c 算得 $k_c = 30 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 自催化反应关系式的证实支持了吸光度的增大代表分子内附加配位的推断, 并表明通过配位增大了电子密度的金属原子对于附加配位过程具有催化作用. $R = \text{Me}$ 的试样, 吸光度增大到最大值后即恒定不变, 这表明体系可以稳定于八面体构型; 表明甲基对于推动构型转化只有比较小的效应, 因而苯邻位 H 的附加配位足以使八面体构型稳定.

$(\text{Ph}_2\text{PBu-}n)_2\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$ 体系的两个吸收极大的位置仍然分别在 $277 \sim 280$ 和 $310 \sim 312 \text{ nm}$ 附近, 但吸光度呈现出复杂的变化. 一开始, 体系吸光度下降(这段时间随体系浓度的增大而缩短, 一般不超过 15 min), 随后吸光度迅速上升, 达到一个最大值后又逐渐下降. 下降过程中在 390 nm 处有一清晰的等吸光点. 我们认为, 开始段吸光度下降时, 体系处在配位诱导期, 在正丁基的推动下发生缓慢的四方平面向四面体构型转化. 在配位的自催化过程开始后, 吸光度迅速上升. 最后的吸光度下降, 则是由于体积较大的正丁基使八面体构型不稳定, 推动了向四面体构型的转化. 所有四个试样的结果表明: (1) 当 $R = \text{Me}$ 和 $n\text{-Bu}$ 时, 由于 R 基的长度不利于端位 H 配位成环, 分子内的附加配位由苯基邻位 H 参与. 这一过程在溶液内进行, 观察到吸光度的上升. (2) 当 $R = \text{Et}$ 和 $n\text{-Pr}$ 时, R 基的端位 H 在固相已经配位, 在溶液中仅进行向四面体构型的转化, 观察到吸光度的下降. (3) 构型转化主要受 R 基的推动. 甲基试样发生附加配位后的八面体构型能够稳定, 就是因为体积最小的甲基对构型转化的推动力也最小.

为计算正丁基试样的速度常数, 我们忽略了开始段短暂的吸光度下降过程, 并取 310 nm 固定波长下时间扫描曲线的最低点作为 A_0 , 最高点作为 A_∞ , 仍用式(9)计算 k_c . 这样取 A_0 和 A_∞ 值可以抵消近似带来的部分误差. $\ln[(A_\infty - A)/(A - A_0)]$ 对 t 的图仍为很好的直线(图3), 得到 $k_c = 25 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 但是, 构型转化是一个慢过程, 配位过程对它有显著的影响, 计算 k' 已不能利用式(6). 因一级过程的规律没有变化, 式(3)仍然适用, 只是 c 应该用 c_0 代替, c_0 和 c 的关系可由式(8)导出

$$\frac{dc_t}{dt} = k' \left(\frac{c}{1 + e^{-c k_c t}} - c_t \right) \quad (10)$$

这一微分方程引入积分因子 $e^{k't}$ 后, 有如下形式的通解:

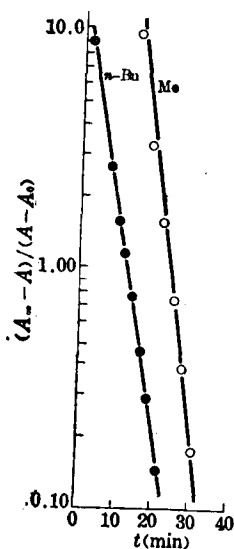


图3 $R = \text{Me}$, $n\text{-Bu}$ 试样的 $\ln[(A_\infty - A)/(A - A_0)] - t$ 图

$$c_t e^{k't} = \int \frac{ck'e^{k't}}{1+e^{-ck_0t}} dt + \text{常数} \quad (11)$$

利用已知条件 $ck \gg k'$ (正丁基试样的 $c = 1.4 \times 10^{-4}$ M) 和实验条件 $k't < 1$, 上式可近似变化为

$$(1+k't)c_t = \int \frac{ck'e^{ck_0t}}{1+e^{ck_0t}} dt + \text{常数} \quad (12)$$

积分后得到

$$(1+k't)c_t = \frac{k'}{k_c} \ln \frac{1+e^{ck_0t}}{2} \quad (13)$$

由于 $ck_0t \gg 1$, 因而 $(1+e^{ck_0t}) \simeq e^{ck_0t}$. 同时, $(k'/k_c) \ln 2 \simeq 0$, 故上式可简化为

$$(1+k't)c_t = ck't \quad (14)$$

这一公式适用于 t 值较大的范围. 变换成吸光度表示式:

$$(A - A_\infty)(1+k't) = c(\epsilon_0 - \epsilon_t) \quad (15)$$

在给定波长下, 对于给定体系, 公式右边是一定值. 通过试算可以确定 k' 值. 我们在第 57 min 后共记录了 8 条曲线, 这些曲线在 390 nm 处相交成一个等吸光点. 固定在 310 nm 处测得 $t = 57, 67, 77, 87, 97, 233$ 和 333 min 时, 分别有 $A = 1.62, 1.54, 1.48, 1.42, 1.37, 1.07$ 和 0.92 . 第 8 条曲线在开始后 22 h 记录, 吸光度不再变化, 得 $A_\infty = 0.54$. 由这些数据可得到 $k' = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

需要说明的是, 我们的实验结果表明, 苯并不满足非配位性溶剂的条件. 本文讨论的有效配位数并不包括溶剂化. 有关的问题将另文讨论.

参 考 文 献

- [1] Pignolet, L. H.; Horrocks, W. Dew. Jr.; Holm, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 1855.
- [2] Everett, G. W., Jr.; Holm, R. H., *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 776.
- [3] La Mar, G. N.; Sherman, E. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 2691.
- [4] McConnell, H. M.; Chesnut, D. B., *J. Chem. Phys.*, **1958**, *28*, 107.
- [5] Kurland, R.; McGarvey, B. R., *J. Magn. Resonance*, **1970**, *2*, 286.
- [6] Owstpn, P. G.; Rowe, J. M., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3411.
- [7] LaLancette, E. A.; Eaton, D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 5145.
- [8] Allinger, N. L.; Hirsch, J. A.; Miller, M. A.; Tyminski, I. J.; Van-Catledge, F. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 1199.
- [9] Dahl, L. F.; de Gill, E. R.; Feltham, R. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 1653.
- [10] Parshall, G. W.; Knoth, W. H.; Schunn, R. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 4990.
- [11] Parshall, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 1669.
- [12] Keim, W., *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *14*, 179.
- [13] Chatt, J.; Underhill, A. E., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2088.
- [14] La Placa, S. J.; Ibers, J. A., *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 778.
- [15] Bennett, M. A.; Milner, D. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 6983.
- [16] Basolo, F.; Baddley, W. H.; Weidenbaum, K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 1576.
- [17] Styne, D. V., *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 453.

STUDY ON THE ORGANOMETALLIC COMPOUNDS OF TRANSITION METALS CONTAINING PERHALOARYL LIGANDS

III. THE EFFECTIVE COORDINATION NUMBER AND THE CONFIGURATION TRANSFORMATION IN BENZENE SOLUTION OF COMPOUNDS $(\text{Ph}_2\text{PR})_2\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$

ZHOU YONG-QIA*

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

WANG XU-KUN ZHANG ZHENG-ZHI

(Institute of Elementoorganic Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

From the change of charge transfer spectra it was found that the effective coordination number of Co(II) in compounds $(\text{Ph}_2\text{PR})_2\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2$ could achieve 6. The increased effective coordination number was due to the bridging coordination of the hydrogen atoms in R or Ph groups. This process was accomplished either in solid state with compounds in which $\text{R} = \text{Et}$, $n\text{-Pr}$, or in solution with compounds $\text{R} = \text{Me}$, $n\text{-Bu}$. The process in solution which involved the ortho hydrogen of phenyl group was shown to be autocatalytic, the rate constants k_c were 30 and $25 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ for compounds with $\text{R} = \text{Me}$, $n\text{-Bu}$ respectively. Furthermore, in solution these compounds, except when $\text{R} = \text{Me}$, all underwent the 6-coordinate (octahedral) \rightleftharpoons 4-coordinate (tetrahedral) configurational transformation, which was shown to be a first-order process, the rate constants k' were 1.2×10^{-4} , 1.5×10^{-4} and $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ for the compounds with $\text{R} = \text{Et}$, $n\text{-Pr}$ and $n\text{-Bu}$ respectively.