



甲醛与 $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ 的一个新反应

张世中* 贝浣智 陈惠麟 郭和夫

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连)

自从 Roper 等人^[1]在 1979 年合成了第一个钌的甲醛配合物 $\text{Os}(\eta^2\text{-CH}_2\text{O})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ 以来, Fe、Ir、V 等过渡金属配合物与甲醛反应的研究结果相继报道^[2]. 这些工作对研究一氧化碳的加氢机理有着十分重要的意义^[3]. 甲醛的氢甲酰化合成乙二醇在 C_1 化学中是一个值得开展的研究课题^[4]. 因此, 甲醛在过渡金属配合物上反应性质的研究与寻找有效的甲醛氢甲酰化催化剂密切相关.

Misono 等人^[5]在 1968 年报道过甲醛与 $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ (**1**) 发生了脱羰基反应, 得到钴的羰基配合物 $\text{HCo}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. 最近, 我们对这个反应重新进行了研究, 从中发现了一些新的结果.

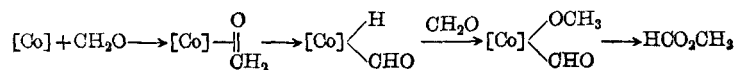
当 **1** 与过量的聚甲醛在 THF 中 25°C 搅拌反应 12h 后, 经 Toepler 泵-气相色谱测定生成的气体, 发现 90% 以上的 N_2 从 **1** 中放出, 同时还有约 20% H_2 生成(产率为 **1** 的摩尔百分比, 下同). 分析溶液中的成分, 经 GC-MS 测定有 32% 甲酸甲酯生成. 从溶液中还分离出桔色钴羰基配合物晶体.

在晶体的红外光谱中, 有两个强度相当的羰基吸收峰 $1904(\text{s}, \nu_{\text{C}=\text{O}})$ 和 $1877(\text{s}, \nu_{\text{C}=\text{O}})$ cm^{-1} . 这和 $\text{HCo}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 的红外光谱有着明显的不同^[6]. 重结晶后, 这两个羰基吸收峰的强度发生了相对变化, 说明它们是分属两个羰基配合物的, 也就是说生成的是两个羰基配合物的混合物. 其中之一具有吸收峰 1904cm^{-1} 的羰基配合物(定其为 **2**, 另一个为 **3**), 经多次重结晶可以从混合物中分离出来. 元素分析 $\text{Co}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (计算值: C, 75.80; H, 5.17. 实测值: **2**, C, 75.07; H, 5.13. **2** 和 **3** 的混和物, C, 75.10; H, 5.15) 和酸解(计算值: $\text{Co}:\text{CO}:\text{PPh}_3=1:1:3$. 实测值: **2**, $\text{Co}:\text{CO}:\text{PPh}_3=1:0.84:2.90$. **2** 和 **3** 的混和物, $\text{Co}:\text{CO}:\text{PPh}_3=1:0.92:2.93$) 等结果证明了, **2** 和 **3** 具有相同的化学组成 $[\text{Co}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]_n$. 此时钴与配位体个数之比为 1:4, 因此, n 只能是 1 和 2. 因为钴的三原子簇化合物的一般组成为 $(\text{CoL}_3)_n\text{CR}$, 当 L 为 4 个时, 不可能有钴的三核或多于三核的簇化合物存在^[7]. 当 $n=2$ 时的双核钴的配合物 $[\text{Co}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$ 曾被 Yamamoto^[8] 在 **1** 与异腈酸酯的反应中分离出过, 并根据它的羰基红外吸收 1877cm^{-1} 及其反磁性确证了它是具有桥式配位羰基的双核钴配合物. 我们这里配合物 **3** 的红外及元素分析的结果均与其相符. 单核配合物 $\text{Co}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**2**) 中由于 0 价钴具有一个单电子, **2** 应有顺磁性. 经 ESR 测定, 它确实具有顺磁信号, $g=2.059$. **2** 是至今未见报道的新化合物.

1986 年 1 月 27 日收到.

钴的羰基配合物的生成,说明甲醛在 **1** 上发生了脱羰基反应,同时放出 H_2 。生成的羰基配合物是 $[\text{Co}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]_n (n=1, 2)$, 而不是 $\text{HCo}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 。当重复 Yamamoto^[6] 报道的 **1** 与 CO 反应时,也发现有一部分钴上的氢失去放出 H_2 , 并伴有 $\text{Co}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 生成。

反应产物中发现甲酸甲酯是一个非常有趣的新反应。这意味着甲醛可以在钴上进行歧化反应。从近期报道的有关甲醛与过渡金属配合物的反应中^[9], 可以推测甲酸甲酯的生成过程可能为:



参 考 文 献

- [1] Brown, K. L.; Clark, G. R.; Headford, C. E. L.; Marsden, K.; Roper, W. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 503.
- [2] Floriani, C., *Pure Appl. Chem.*, **1982**, *55*, 1.
- [3] Muetterties, E. L.; Stein, J., *Chem. Rev.*, **1978**, *79*, 479.
- [4] Spencer, A., *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *194*, 113.
- [5] Misono, A.; Uchida, Y.; Hidai, M.; Kuse, T., *Chem. Commun.*, **1988**, 981.
- [6] Yamamoto, A.; Kitazume, S.; Pu, S. L.; Ikeda, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 371.
- [7] Seyferth, D., *Adv. Organomet. Chem.*, **1976**, *14*, 97.

A New Reaction of Formaldehyde with $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$

Zhang Shi-Zhong* Bei Mei-Zhi Chen Hui-Lin Guo He-Fu

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian)

Abstract

The reaction of cobalt dinitrogen complex $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ with formaldehyde was studied. Decarbonylation of formaldehyde occurred and a new complex $\text{Co}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ was isolated and characterized. It is interesting that considerable amount of methyl formate was formed, and the mechanism of its formation was discussed.