

含三中心、二電子橋氫鍵 ($\mu\text{-H}$) $\text{W}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$

反應性之研究

黃秉炘

私立康寧護理專科學校專任講師

摘要

本文係研究含三中心、二電子橋氫鍵雙鎢化合物 ($\mu\text{-H}$) $\text{W}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 為起始物 and 不同配位基 (ligand) 進行取代反應的反應方式是行結合式反應機構 (association), 抑或行解離式反應機構 (dissociation)? 進而對 ($\mu\text{-H}$) $\text{W}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 的反應性有更進一層地瞭解。並探討起始物和不飽和有機物的反應。

關鍵詞：結合式反應機構、解離式反應機構、三中心、二電子橋氫鍵

壹、前言

筆者以 $(\mu\text{-H})\text{W}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 為研究對象，是因為此雙核化合物可視為含金屬橋氫鍵最簡單的金屬簇 (metal cluster)。金屬簇由於具有多變化的結構[1]，活化小分子的能力[2]，以及相異分子間的關連性[3]，所以金屬簇一直是化學家感興趣的研究主題。金屬簇亦是研究金屬表面的理想模型[4]，透過 X-ray 繞射，核磁共振和紅外線吸收光譜等物理方法進行研究可幫助瞭解金屬表面的特殊構造所進行的吸附和催化反應。另一方面，過渡金屬氫化物在 hydroformylation, hydrogenation 和 hydrogenolysis 的催化反應中扮演重要中間產物的角色[5]，同時亦能有效還原許多有機分子，如 aldehydes, ketones 以及 alkyl halides[6]，其重要性可見一斑。

貳、實驗

1. 一般程序

所有操作過程皆進行於真空系統 (vacuum line and schlenk system) 和氮氣工作箱 (vacuum atmosphere DL-08/85 dry box)。

紅外線光譜完成於 Perkin-Elmer Paragon 1000FT-IR。

核磁共振光譜完成於 Bruker AC300 型。

元素分析完成於 Perkin-Elmer 2400 CHN 型。

2. 實驗用的溶劑皆經實驗室標準法處理[10]，先經乾燥去水步驟，然後再於氮氣下蒸出使用。

3. $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ (100mg, 0.154mmol) 分別和 20 倍過量 Pph_3 (807mg, 3.08mmol)、60 倍過量 Pph_3 (2421mg, 9.24mmol)、200 倍過量 Pph_3 (8070mg, 30.8mmol) 溶在 150ml CH_2Cl_2 中反應。於氮氣下，每 30 分鐘測 IR 一次，觀察 $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ $\nu(\text{CO})$ 2041 cm^{-1} 的吸收帶消失情況。

4. $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ (100mg, 0.154mmol) 分別和 20 倍過量 $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ (3.08mmol)、200 倍過量 $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ (30.8mmol)，於氮氣下、150ml CH_2Cl_2 中。每 30 分鐘測 IR 一次，觀察 $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ $\nu(\text{CO})$ 2041 cm^{-1} 的吸收帶消失情況。

5. $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 250mg 和 5 倍過量的 3-Butyl-1-ol 於氮氣下、100ml THF 中反應 48 小時，然後在氮氣下過濾而後真空抽乾溶劑，得到黃棕色的發黏物，再以 hexane 萃取。得到黃色的溶液在真空下濃縮，剩至約 2~3c.c.，即可得到微量 (trace amount) 色結晶的 $(\text{OC})_5\text{W}=\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{O}$ 。

IR (THF, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2069 (m), 1975 (w), 1939 (s)

^1H NMR (CD_3CN): δ = 4.97 (t, J (H-H) = 7.8Hz, 2H)

δ = 2.00 (m, 2H)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (CD_3CN): δ = 316.4 (s, 1C, W=C)

δ = 205.6 (s, 1C, trans CO)

δ = 198.3 (s, 4C, cis CO)

δ = 88.3 (s, 1C), 64.8 (s, 1C), 19.8 (s, 1C)

參、結果與討論

中央研究院化學研究所 林建村教授實驗室曾針對 $(\mu\text{-H})\text{W}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 的取代反應做一系列的探討[7]，發現：

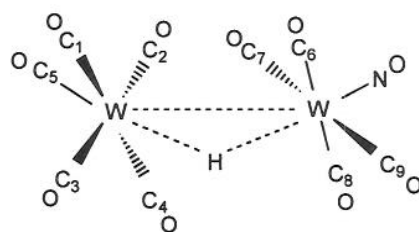
(1) 取代反應皆發生在有 NO 的鎢原子上，且佔據立體障礙較小的 exo 位置

(8) 和 (9) (圖一)。

(2) NO 基在某些反應會發生重排現象，會由圖一中軸向位置 (axial) 轉至赤道面 (equatorial)

(6) 或 (7) 的位置。

(3) $(\mu\text{-H})\text{W}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 在溶劑中並不穩定，會分解為單核化合物，如 $\text{W}(\text{CO})_6$ 。



exo : 3,4,8,9

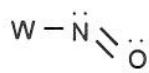
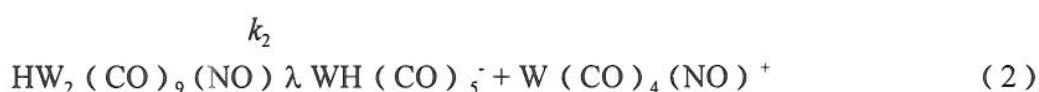
endo : 1,2,6,7

圖一、 $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 的立體結構

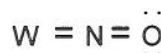
軸向位置：NO, 5

赤道面位置：1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9

由這些現象引發林教授實驗室對 $(\mu\text{-H})\text{W}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 的取代反應機構的好奇，懷疑 W-H-W 鍵在反應過程中是否斷裂為方程式 (1) 或方程式 (2) 的形態[7-3]？因為在過去文獻中已有類似的記載報導[8]。然而實驗結果發現 W-H-W 鍵在反應過程中並未斷裂，但此發現並不能完全解開 $(\mu\text{-H})\text{W}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 反應機構的謎。因為取代反應發生在含有 NO 基的 W 原子上，W 和 NO 基的結合有 1e's 彎曲型結構 (圖二)，亦有 3e's 直線型結構 (圖三)。

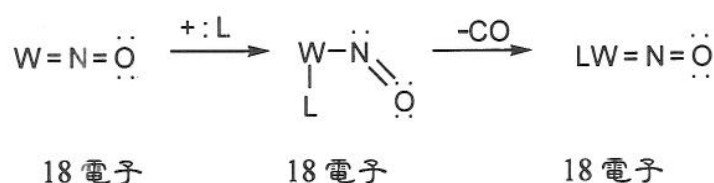


圖二



圖三

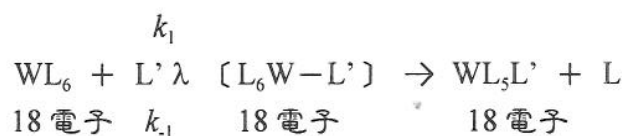
使得取代反應除了可以先解離掉 CO 基，再進行取代的解離式反應機構 (dissociation) 外，亦可如圖四所示進行結合式反應機構 (association)。



圖四、W 金屬上的 CO 基並未顯現

文獻上諸多報導證實單金屬核 NO 基化合物可進行圖四的反應機構[9]，不過雙金屬核的取代方式尚未見諸文獻。為了解決這個問題，在此我們設計一系列實驗並以 IR 追蹤反應。

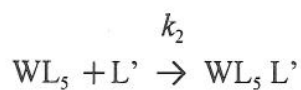
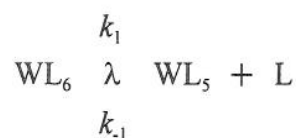
對結合式取代反應（圖四）而言，如果第一步是速率決定步驟（R. D. S），且取代基非常多倍過量時，那麼反應速率將和取代基濃度成〔L'〕比例（圖五）。



$$R = K k_2 [\text{WL}_6] [\text{L}']$$

圖五

對解離式取代反應而言，如果第一步是速率決定步驟，那麼反應機構將如圖六所示，即使取代基濃度〔L'〕變得再大，反應速率還是可簡化成只與起始的濃度〔WL₆〕有關。



$$R_{[\text{L}'] \rightarrow} = k_1 [\text{WL}_6]$$

圖六

因此，以一定量的 $(\mu\text{-H})\text{W}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 分別與 20 倍、60 倍及 200 倍當量的 Pph_3 在相同體積的 CH_2Cl_2 中反應，以 IR 追蹤起始物 $(\mu\text{-H})\text{W}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 2041cm^{-1} 的吸收帶，觀察起始物消失的速率。結果發現三者的 $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 消耗速率一致，約 15 小時左右皆看不見 2041cm^{-1} 的 IR 吸收帶（表一）。可見 $(\mu\text{-H})\text{W}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 和 Pph_3 的反應是進行解離式的取代反應機構。筆者亦曾在略高過一大氣壓 CO 氣體存在的環境下觀察， $(\mu\text{-H})\text{W}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 和 Pph_3 的反應，結果在 20 小時後，仍有 $(\mu\text{-H})\text{W}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 的存在，這也是此反應進行解離式的取代反應機構的最佳證據。除了 IR 外，我們也利用 ^1H NMR 來偵測定量 $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 不同比例 Pph_3 在 CH_2Cl_2 中的反應，企圖由起始物的消失速率或取代衍生物 $\mu\text{-H}$ 的生成速率判斷取代方式，不過卻因 metal hydride 的 T_1 relaxation time 過長，無功而返。亦嘗試用 UV 追蹤反應，可是由於起始物和生成物的吸收位置重疊而毫無所獲。

表一、 $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 和過量 Pph_3 反應， $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 的消耗速率

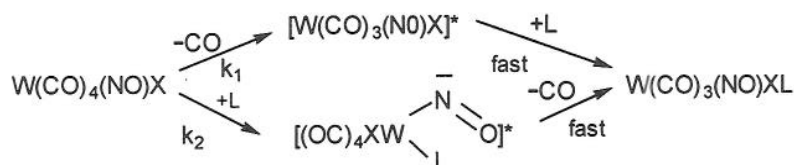
	20 倍過量 Pph_3	60 倍過量 Pph_3	200 倍過量 Pph_3
$\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ $\nu(\text{CO}) 2041\text{cm}^{-1}$ 消失時間	15 小時	15 小時	15 小時

若將取代基改為 $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ 時，情況則有不同。在與上述相同的條件下， $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 分別和 20 倍過量、200 倍過量的 $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ 反應， $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 在 IR 上消失的時間截然不同（表二）。此現象表示反應速率 R 和取代基的濃度有某種程度的關係。

表二、 $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 和過量 $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ 反應， $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 的消耗率

	20 倍過量 $\text{P}(\text{n-Bu})_3$	200 倍過量 $\text{P}(\text{n-Bu})_3$
$\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ $\nu(\text{CO}) 2041\text{cm}^{-1}$ 消失時間	13 小時	4 小時

Basolo 曾觀察 $XW(CO)_4(NO)$ 的取代反應[9-3]。當取代基是 PPh_3 時，反應速率和 PPh_3 的濃度無關，行解離式反應機構；若取代基為 $P(n-Bu)_3$ 時，反應則以解離式和結合式機構兩條路徑同時進行（圖七），此結果與筆者所觀察到的現象一致。

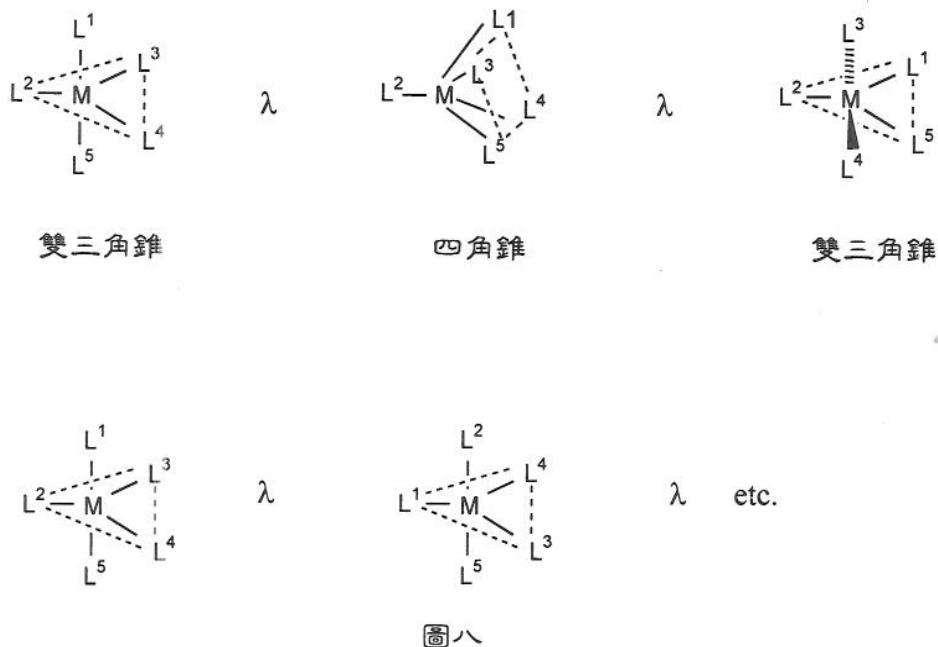


圖七

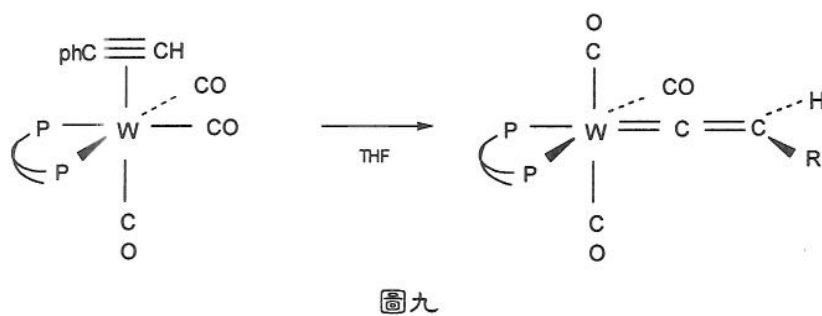
根據 Basolo 的解釋，因為 $P(n-Bu)_3$ 是比 PPh_3 為更好的親核性試劑，與金屬鎢核的結合力較強，所以有機會行結合式反應機構，但立體效應是否亦有影響（ $P(n-Bu)_3$ 的 cone angle = 136° ； PPh_3 的 cone angle = 145° ），Basolo 則未述及。

在此雖未如 Basolo 一樣做嚴謹的動力學研究（kinetic study），但基於起始物 $(CO)_5W-H-W(CO)_4(NO)$ 結構上發生取代反應的半部份“ $HW(CO)_4(NO)$ ”與“ $XW(CO)_4(NO)$ ”結構相似，取代反應結果亦雷同的情況下，我們有充分的理由相信取代 $HW_2(CO)_9(NO)$ 上 CO 基的途徑將視取代基親核性的強弱而定。也就是親核性較弱的取代基（如 PPh_3 ）將只進行解離式反應機構。反之，親核性較強的試劑（如 $P(n-Bu)_3$ ），則解離式和結合式反應機構可同時進行。

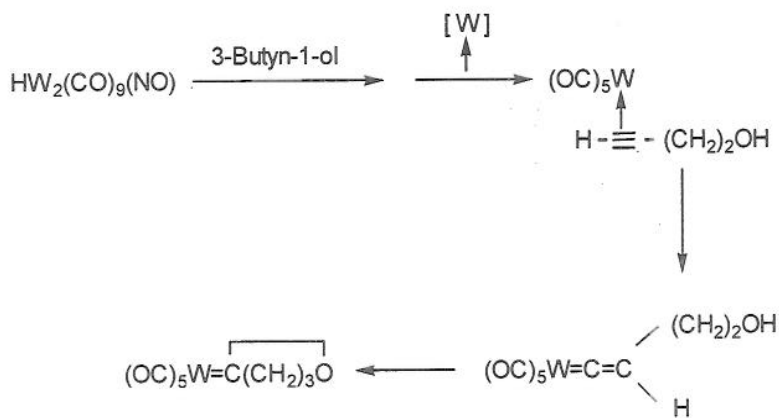
經由上述的認識之後，我們應不難瞭解為何 $W-H-W$ 鍵沒有斷裂，而 NO 基卻發生重排的現象（軸向轉赤道面）。因為當反應進行解離式的反應機構，CO 基解離而取代基未接上金屬 W 核時，只剩五配位（penta-coordination）的鍵結型態，根據 Berry process（圖八），金屬五配位可以是雙三角錐（TBP），亦可是四角錐（square pyramid），二者在溶液中轉換非常快。所以 NO 基重排的現象亦自然發生。



除了瞭解 $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 的反應機構外，筆者亦初步嘗試利用不飽和的有機分子和 $(\mu\text{-H})\text{W}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 反應。期待碳-碳鍵的生成並應用於有機合成方面。如圖九即為 terminal alkyne ($\text{phC}\equiv\text{CH}$) 和金屬鎢形成 Vinylidene 的金屬化合物[11]。



因此以 $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 和 3-butyn-1-ol 反應，結果鑑定出少量單核類似 metal carbene 的錯化合物 $(\text{OC})_5\text{W}=\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{O}$ 。筆者預測此化合物是經由 $\text{W}-\text{H}-\text{W}$ 鍵的斷裂而產生，如圖十所示。希望在不久的將來能對碳-碳鍵的生成有所突破。



十

肆、結論

在此我們透過各種實驗建立 $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ 合理的反應機構，相信取代基與金屬結合力之強弱會影響反應機構的方式。但我們仍希望像 Basolo 一樣做嚴謹的動力學研究，對反應機構有更精確的瞭解。除此外，亦希望在不久的將來能將取代反應擴展到碳-碳鍵的生成，以期能應用在有機化合物的合成。

伍、謝誌

感謝中央研究院化學研究所 林建村教授的指導與協助，使本文順利完成。

陸、參考文獻

1. Mingos, D. M. P. *et al.* (1990), *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, Shriver, D. F. *et al.* Ed., VCH Publishers, Inc, pp.11.
2. Lavigne, G. (1990), *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, Shriver, D. F. *et al.* Ed., VCH Publishers, Inc, pp.201.
3. Lamb, H. H. *et al.* (1988), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27, pp.1127.
4. Johnson, B.F.G. (1980), *Transition Metal Clusters*, John Wiley and Sons.
5. (1) Ojima, I., Eguchi, M., Tzamarioucaki, M. (1995), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Hegedus L.S. Ed., Pergamon, Oxford, Vol. 12, pp.9.
(2) Collman, J. P., Hegedus, L. S., Norton, J. R., Finke, R. G. (1987), *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, California.
(3) Slocum, D. W. and Moser W. R. (1983), *Catalytic Transition Metal Hydrides*, the New York Academy of sciences, New York.
(4) Kaesz H. D. and Saillant R. B. (1972), *Chem. Rev.*, vol.72, pp.231.
6. (1) Chisholm, M. H. and Kramer, K. S. (1996), *Chem. Commun.*, pp.1331.
(2) Ash, C. E.; Hurd, P. W., Darensbourg, M. Y., and Newcomb, M. (1987), *J. Am. Chem. Soc.*, vol.109, pp.3313.
(3) Gaus, P. L.; Kao, S. C., Youngdahl, K., and Darensbourg, M. Y. (1985), *J. Am. Chem. Soc.*, vol.107, pp.2428.
(4) Kao, S. C., Spillett, C. T., Ash, C., Lusk, R., Park, Y. K. and Darensbourg, M. Y. (1985), *Organometallics*, vol.4, pp.83.
(5) Kao, S. C., Gaus, P. L., Youngdahl, K. and Darensbourg, M. Y. (1984), *ibid*, vol.3, pp.1601.
(6) Kao, S. C. and Darensbourg, M. Y. *ibid*, pp.656.
- (7) Boldrini, G. P. and Umani-Ronchi, A. (1979), *J. Organomet. Chem.*, vol.171, pp.85.
- (8) Kinney, R. J., Jones, W. D. and Bergman, R. G. (1978), *J. Am. Chem. Soc.*, vol.100, pp.7902.
- (9) Collman, J. P., Finke, R. G., Matlock, P. L., Wahren, R., Komoto, R. G., and Brauman, J. I. (1978), *J. Am. Chem. Soc.*, vol.100, pp.1119.
- (10) Boldrini, G. P. and Umani-Ronchi, A. (1976), *Synthesis*, pp.596.
7. (1) Lin, J. T. *et al.* (1990), *J. Organomet. Chem.*, vol.388, pp.151.
(2) Lin, J. T. *et al.* (1990), *Organometallics*, Vol.9, No.8, pp.2181-2183.
(3) Lin, J. T. *et al.* (1992), *Inorg. Chem.*, Vol.31, No.22, pp.4444.
(4) Lin, J. T. *et al.* (1993), *Organometallics*, Vol.12, No.10, pp.4016-4024.

8. Darensbourg, M. Y., Ash, C. E., Kao, S. C., Silva, R., and Springs, J. (1988), *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 60, No. 1, pp. 131-136.
9. (1) Thorsteinson, E. M. and Basolo, F. (1966), *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 88, pp. 3929.
(2) Wawersik, H. and Basolo, F. (1967), *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 4646.
(3) Sulfab, Y., Basolo, F. and Rheinold, A. L. (1989), *Organometallics*, vol. 8, pp. 2139-2143 and references quoted therein.
10. Arnarego, W. L., Perrin, D. R. and Perrin, D. D. (1980), *Purification of Laboratory Chemicals* 2nd Ed, Pergamon Press.
11. Birdwristell K. R., Tomker, T. L. and Templeton, J. L. (1987), *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, pp. 1401-1407.

**Mechanisms and Synthesis of Dimer Tungsten
Complexes Containing A Nitrosyl Ligand and a 3c-2e
W-H-W Bridge (μ -H) W₂ (CO)₉ (NO)**

Ping Hsin Huang

Kang-Ning Junior College of Nursing, Taipei, Taiwan, Republic of China

Abstract

This dissertation describes the mechanisms of phosphines for CO ligand in HW₂(CO)₉(NO) and the reaction of HW₂(CO)₉(NO) with unsaturated organic substrate.

The substitution of the phosphine ligand is associative or dissociative seems to depend on the bonding strength between incoming ligands and the metal.

