络合物的反应

APR 12

大本钟的表盘使用金色和蓝色作为配色，蓝色源于颜料『普鲁士蓝』，一种铁氰络合物颜料，其在1706年首次被制造出来

配体取代反应

- 配体取代是络合物的基本反应之一，反应中 Lewis 碱配体取代了原有的配体

$$Re(Cp)(CO)_3 + PPh_3 \rightarrow Re(Cp)(CO)_2(PPh_3)$$

$$Re(Cp)(CO)_2(PPh_3) + NOBF_4 \rightarrow [Re(Cp)(CO)(NO)(PPh_3)][BF_4]$$

- 有些络合物不易发生配体取代反应，如Co(III)和Pt(II)的络合物
- 得益于此，科学家研究立体异构体时，Co(III)和Pt(II)的络合物

配体取代反应

- 配体取代反应的动力学与简单分子的动力学没有本质区别

- 解离机理 **D**

$$ML_nX \rightarrow ML_n + X$$

$$ML_n + Y \rightarrow ML_nY$$

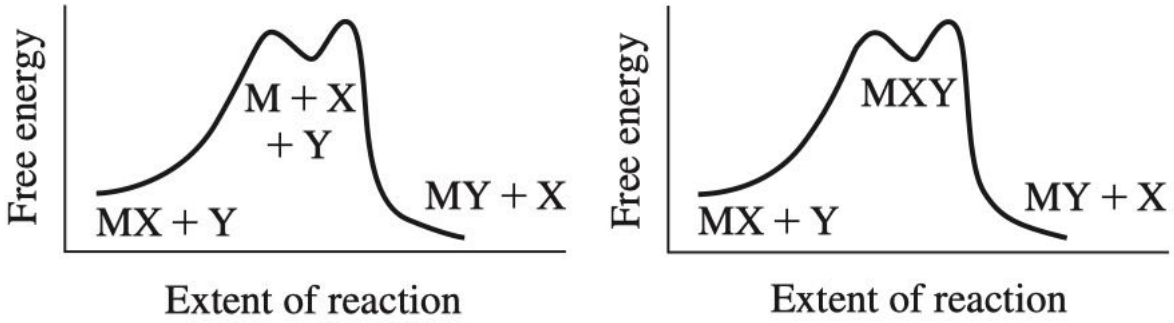
- 缔合机理 **A**

$$ML_nX + Y \rightarrow ML_nXY$$

$$ML_nXY \rightarrow ML_nY + X$$

配体取代反应

- 解离机理 **D** 和缔合机理 **A** 的反应坐标图没有太大区别，但中间体不同：



- 处于两个极端之间的机理称为交换机理 **I**，交换机理不能检测到中间体

$$ML_nX + Y \rightarrow X\cdots ML_n\cdots Y \rightarrow ML_nY + X$$

配体取代反应

- 共轭碱机理：

$$ML_n(NH_3)X + OH^- \rightarrow ML_n(NH_2)X^- + H_2O$$

$$ML_n(NH_2)X^- \rightarrow ML_n(NH_2) + X^-$$

$$ML_n(NH_2) + H_2O \rightarrow ML_n(NH_3)(OH)$$

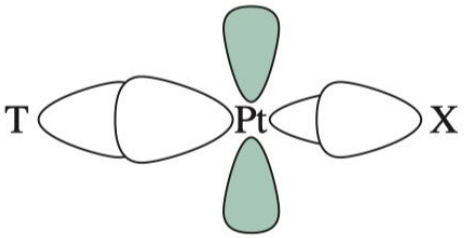
- 总反应： $ML_n(NH_3)X + OH^- \rightarrow ML_n(NH_3)(OH) + X^-$

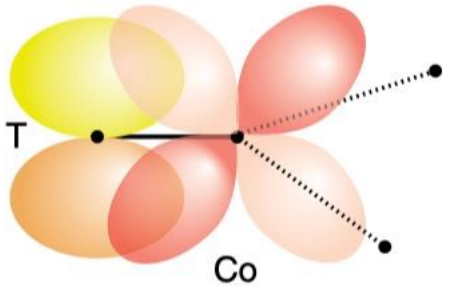
反位效应

- 强 σ 给体或 π 受体能大大加速四方平面络合物中反位配体的取代过程

$$CN^- \sim CO \sim C_2H_4 > PH_3 \sim SH_2 > NO_2^- > I^- > Br^- > Cl^- > NH_3 \sim py > OH^- > H_2O$$

- σ 键因素：Pt 与 T 配体之间强的 σ 作用会削弱 X配体与 Pt 的成键
- π 键因素：强 π 受体会降低金属的电子密度，使得其更容易被亲核进攻，稳定 5 配位中间体
- 此外也能稳定断裂 Pt–X 过程中的过渡态





反位效应

- 利用反位效应，可合成一些特定的异构体
- 顺和反式的 $Pt(NH_3)_2Cl_2$ 通过不同的方式合成：

$$[Pt(NH_3)_4]^{2+} + Cl^- \rightarrow [Pt(NH_3)_3Cl]^+ \rightarrow \textit{trans}\text{-}Pt(NH_3)_2Cl_2$$

$$[PtCl_4]^{2-} + NH_3 \rightarrow [Pt(NH_3)Cl_3]^- \rightarrow \textit{cis}\text{-}Pt(NH_3)_2Cl_2$$

$$CN^- \sim CO \sim C_2H_4 > PH_3 \sim SH_2 > NO_2^- > I^- > Br^- > Cl^- > NH_3 \sim py > OH^- > H_2O$$

反位效应

- 使用 $[PtCl_4]^{2-}$ 为原料，如何合成顺式/反式的$Pt(NH_3)(PPh_3)Cl_2$

- 顺式：$[PtCl_4]^{2-} + NH_3 \rightarrow [Pt(NH_3)Cl_3]^- \rightarrow$ *cis*-$Pt(NH_3)(PPh_3)Cl_2$
- 反式：$[PtCl_4]^{2-} + PPh_3 \rightarrow [Pt(PPh_3)Cl_3]^- \rightarrow$ *trans*-$Pt(NH_3)(PPh_3)Cl_2$

$$CN^- \sim CO \sim C_2H_4 > PH_3 \sim SH_2 > NO_2^- > I^- > Br^- > Cl^- > NH_3 \sim py > OH^- > H_2O$$

氧化还原反应

- 络合物的氧化还原反应有两种机理

1. 包括原子转移的内层机理
2. 包括电子转移的外层机理

- 内层机理涉及配体与金属配位，形成『桥』，然后发生电子转移

$$[Co(NH_3)_5(Cl)]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \longrightarrow [(NH_3)_5Co(Cl)Cr(H_2O)_5]^{4+} + H_2O \quad (1)$$

Co(III) oxidant　　Cr(II) reductant　　Co(III)　Cr(II)

$$[(NH_3)_5Co(Cl)Cr(H_2O)_5]^{4+} \longrightarrow [(NH_3)_5Co(Cl)Cr(H_2O)_5]^{4+} \quad (2)$$

Co(III)　Cr(II)　　Co(II)　Cr(III)

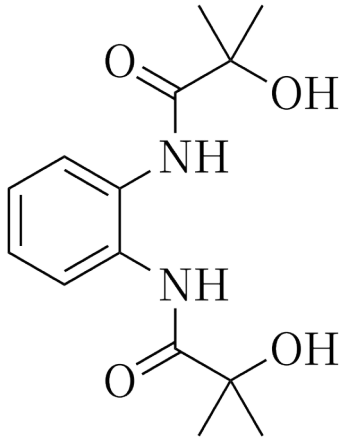
氧化还原反应

- 外层机理中，电子通过量子隧穿效应转移到配合物上

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + e^- \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} \quad E^\circ = +1.808\ V$$

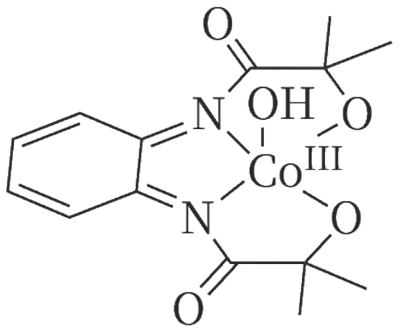
$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} \quad E^\circ = +0.108\ V$$

- 此外还有些络合物的反应，氧化发生在配体而不是金属上



H_4L

$M = 280.32$



金属有机化学反应

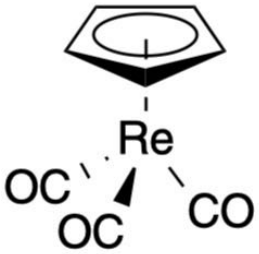
- 金属有机络合物在有机催化中应用很多

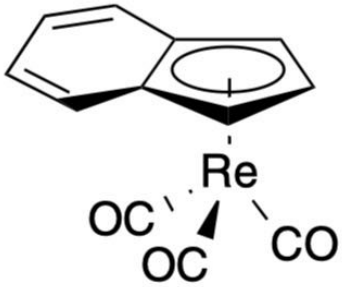
- 金属有机络合物中的取代反应：
- 考虑到金属有机络合物中的强 σ 作用，超 18 电子的构型是不太稳定的

- 14/16 电子的络合物倾向于络合机理
- 18 电子的络合物倾向于解离机理

金属有机化学反应

- 下列化合物，何者与 PPh_3 反应取代 CO 的速率更快?





- 右边的化合物，因为其变为 η_3-结构更容易（相当于解离机理）

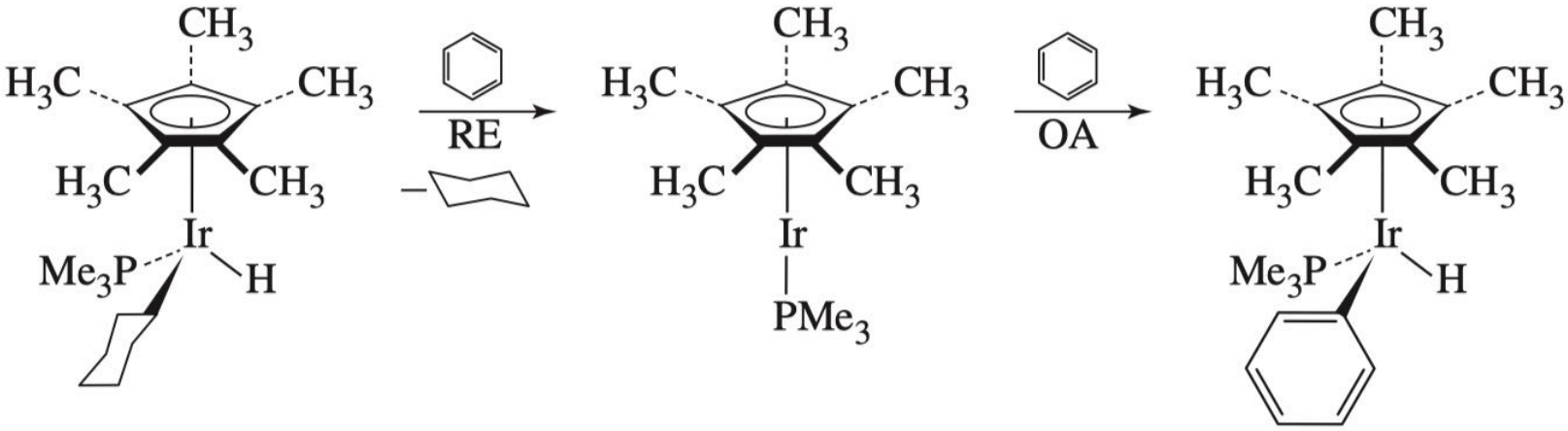
氧化加成与还原消除

- 二氢配体与金属成键时，若金属 d 电子较多填入反键 σ 轨道，会导致形成氢化物

- 这种反应相当常见，称为氧化加成，被插入的化学键可以是卤代烃（烷基或芳基）、简单烃类
- 发生氧化插入前，金属络合物一般是14/16电子的

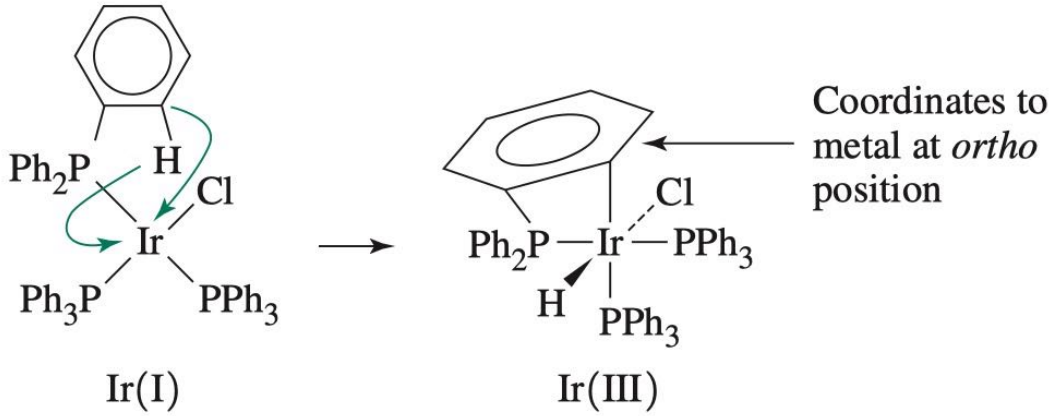
氧化加成与还原消除

- 氧化加成在过渡金属催化的碳氢活化中扮演重要角色

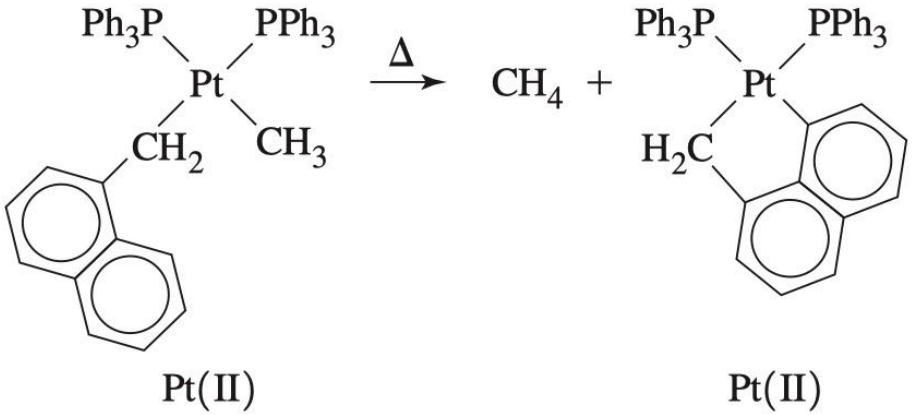


氧化加成与还原消除

- 环金属化反应可以选择性进行 C–H 活化



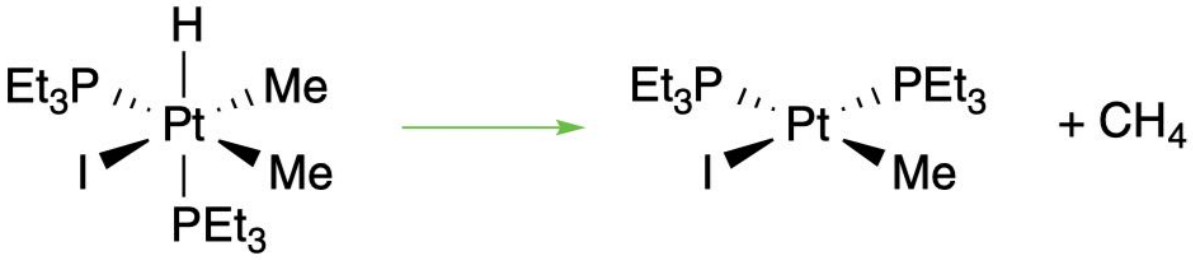
Ir(I) Ir(III)



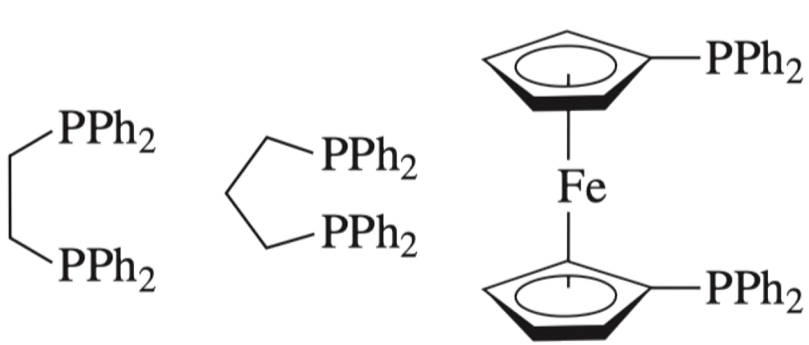
Pt(II) Pt(II)

氧化加成与还原消除

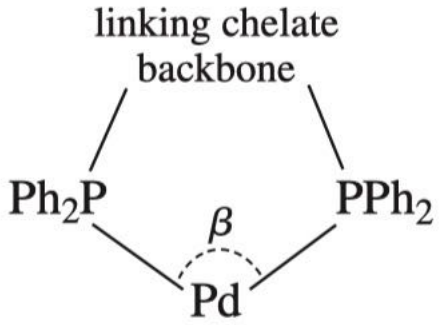
- 氧化插入的逆过程被称为还原消除：



- 未消除的基团越大，消除速率越越快



DPPE　　DPPP　　DPPF



Bite angle = β

氧化加成与还原消除

- 钯催化偶联反应

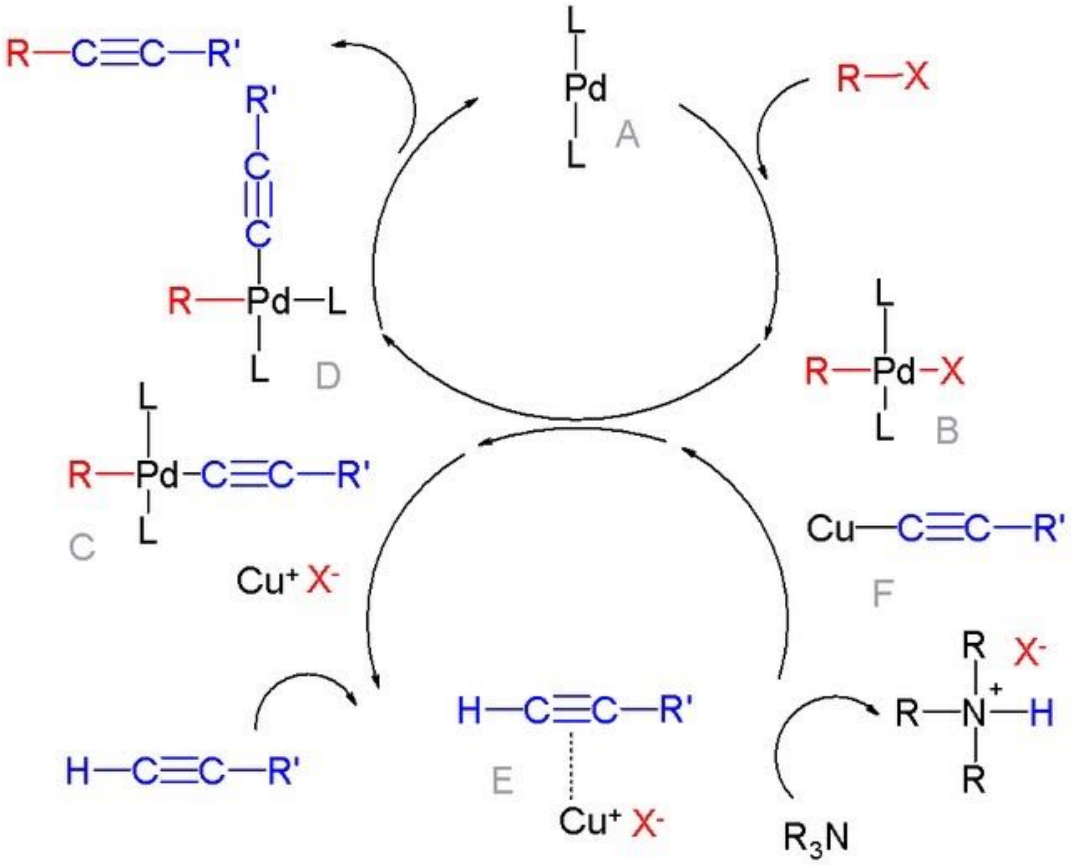
Name	First Reported	M	Example of Catalyst Precursor
Heck	1968	Hg	Li_2PdCl_4
Sonogashira	1975	Cu	$PdCl_2(PPh_3)_2$
Negishi	1977	Zn	$PdCl_2(PPh_3)_2$
Stille	1978	Sn	$PhCH_2Pd(PPh_3)_2Cl$
Suzuki[a]	1979	B	$Pd(PPh_3)_4$

Reaction	Year	Reactant A		Reactant B		Catalyst	Remark
Cadiot–Chodkiewicz coupling	1957	RC≡CH	sp	RC≡CX	sp	Cu	requires base
Castro–Stephens coupling	1963	RC≡CH	sp	Ar-X	sp^2	Cu	
Corey–House synthesis	1967	R_2CuLi or RMgX	sp^3	R-X	sp^2, sp^3	Cu	Cu-catalyzed version by Kochi, 1971
Kumada coupling	1972	RMgBr	sp^2, sp^3	R-X	sp^2	Pd or Ni or Fe	
Heck reaction	1972	alkene	sp^2	Ar-X	sp^2	Pd or Ni	requires base
Sonogashira coupling	1975	ArC≡CH	sp	R-X	sp^3 sp^2	Pd and Cu	requires base
Negishi coupling	1977	R-Zn-X	sp^3, sp^2, sp	R-X	sp^3 sp^2	Pd or Ni	
Stille cross coupling	1978	$R-SnR_3$	sp^3, sp^2, sp	R-X	sp^3 sp^2	Pd or Ni	
Suzuki reaction	1979	$R-B(OR)_2$	sp^2	R-X	sp^3 sp^2	Pd or Ni	requires base
Murahashi coupling[16]	1979	R-Li	sp^2, sp^3	R-X	sp^2	Pd or Ru	
Hiyama coupling	1988	$R-SiR_3$	sp^2	R-X	sp^3 sp^2	Pd	requires base
Fukuyama coupling	1998	R-Zn-I	sp^3	RCO(SEt)	sp^2	Pd or Ni	see Liebeskind–Srogl coupling, gives ketones
Liebeskind–Srogl coupling	2000	$R-B(OR)_2$	sp^3, sp^2	RCO(SEt) Ar-SMe	sp^2	Pd	requires CuTC, gives ketones
Cross dehydrogenative coupling	2004	R-H	sp, sp^2, sp^3	R'-H	sp, sp^2, sp^3	Cu, Fe, Pd etc.	requires oxidant or dehydrogenation
Decarboxylative cross-coupling	2000s	$R-CO_2H$	sp^2	R'-X	sp, sp^2	Cu, Pd	Requires little-to-no base

氧化加成与还原消除

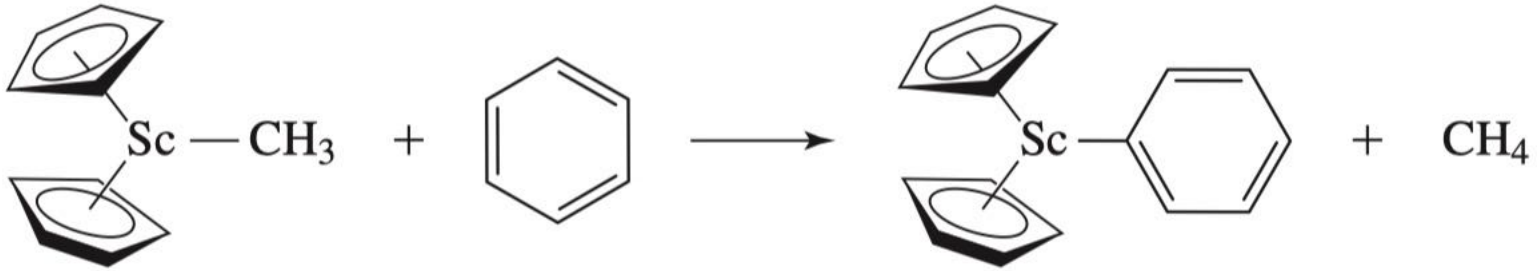
- 钯催化偶联反应

Sonogashira反应：

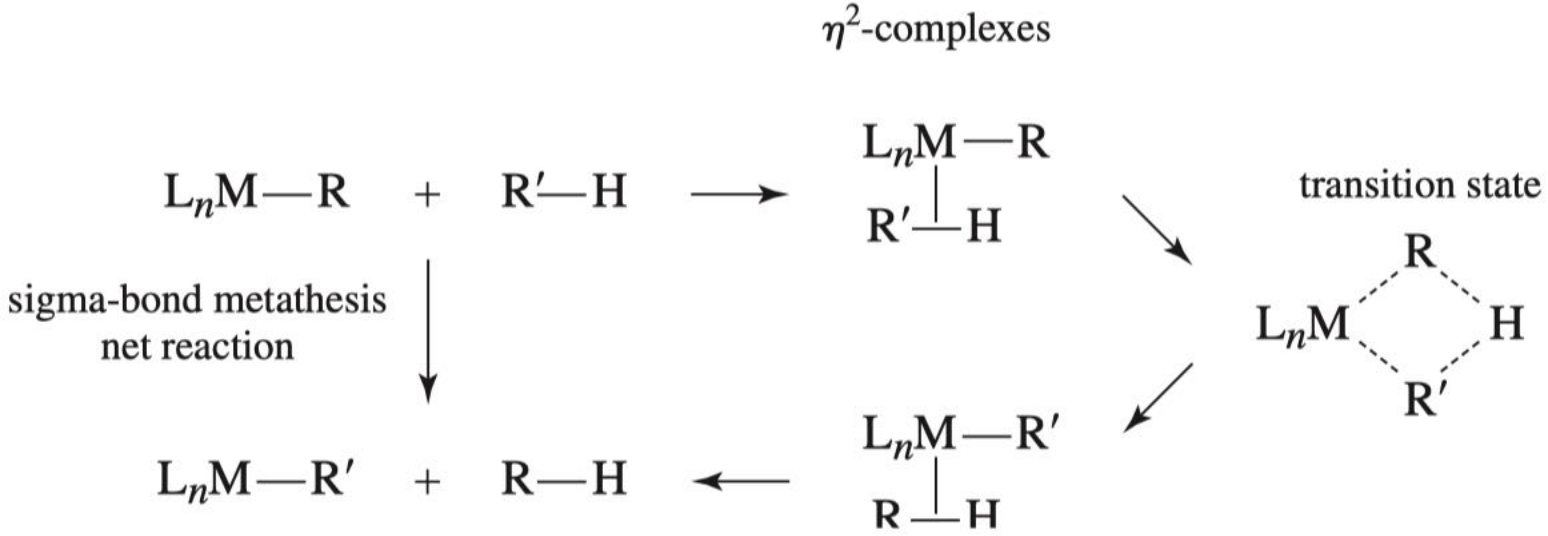


σ 键复分解

- 下列反应看起来似乎是发生了氧化加成-还原消除的连续反应

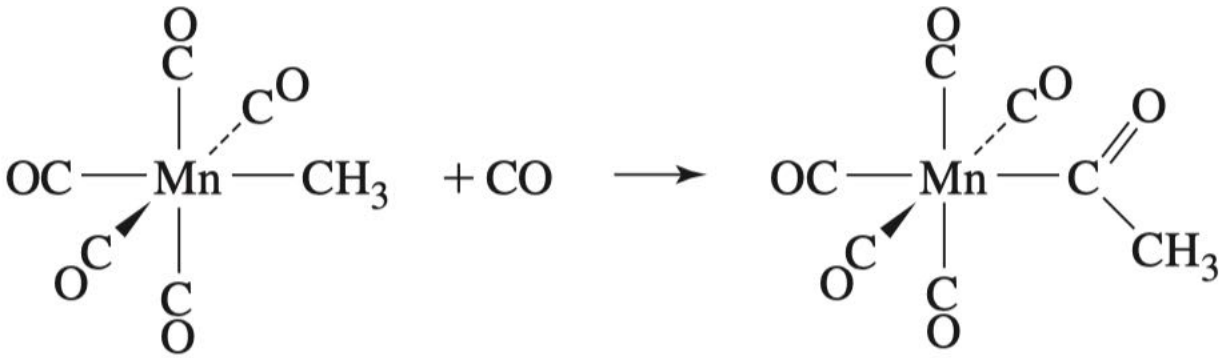


- 但氧化加成会让Sc的价态变为 +5，这是不可能发生的



插入反应

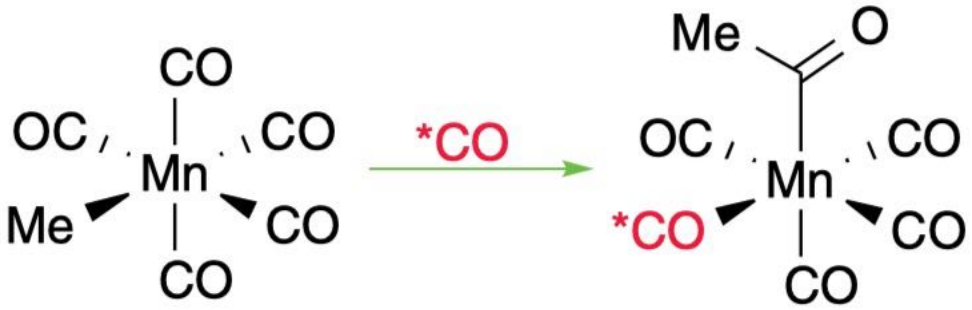
- 某些情况下，络合物上的某个配体会插入 M–C 之间



- 该反应被记为1,1-迁移插入反应

插入反应

- 通过同位素标记的 *CO，可研究 1,1-迁移插入反应的机理

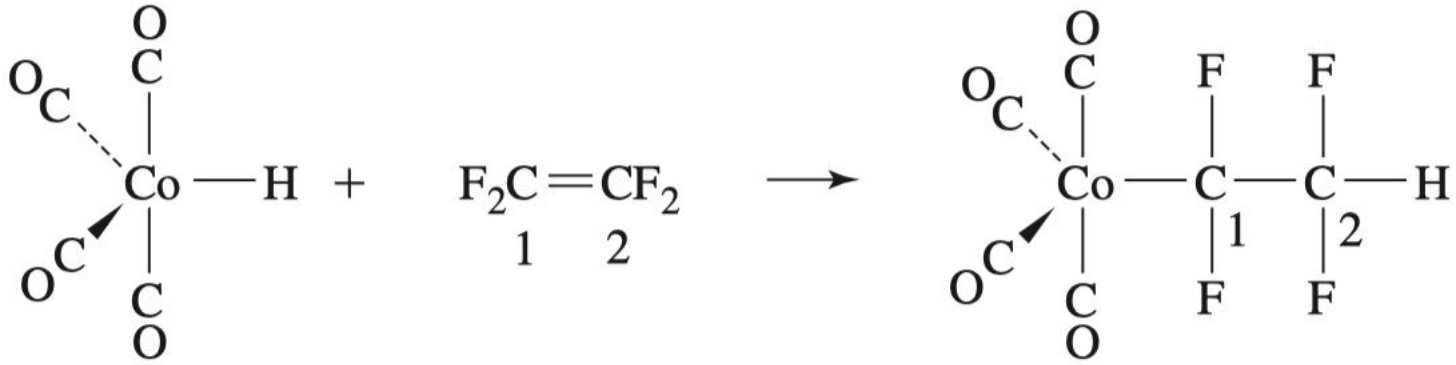


- 表明应当先发生 1,1-迁移插入，生成 16e 中间产物，再与 *CO 结合
- 问题：对产物cis-Mn(Ac)$(CO)_4$(*CO)加热，分解得到的Mn(Me)$(CO)_5$有几种？比例如何

$Mn(Me)(CO)_5$ trans-$Mn(Me)(CO)_4$(*CO)
cis-$Mn(Me)(CO)_4$(*CO) 1:1:2

插入反应

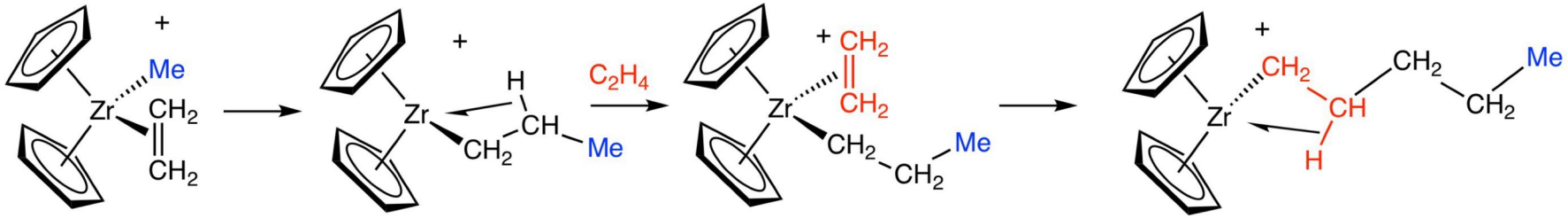
- 1,2-插入反应发生在 M–X 与烯烃上：



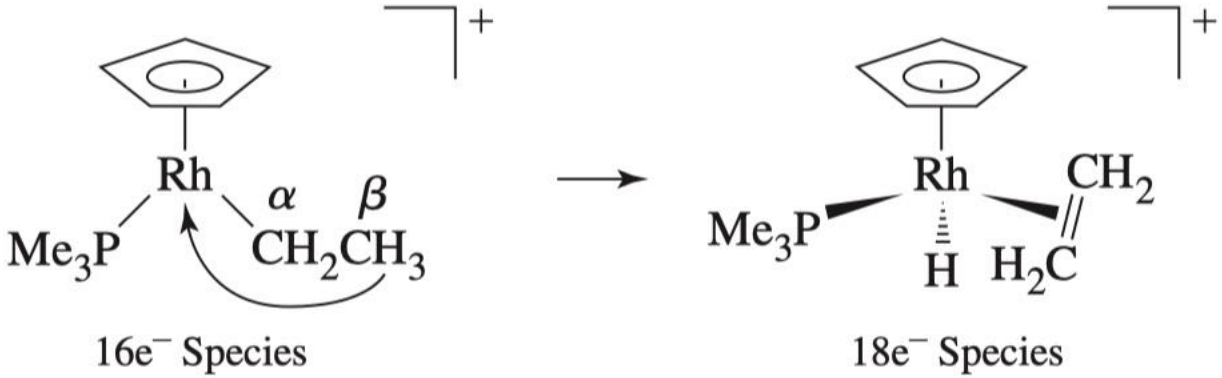
- 首先烯烃对金属进行η_2-配位（可能涉及配体取代反应）
- 1,2-插入会使得金属电子数减2
- 烯烃聚合反应（Ziegler-Natta催化）与1,2-插入有关

插入反应

- Ziegler-Natta 催化



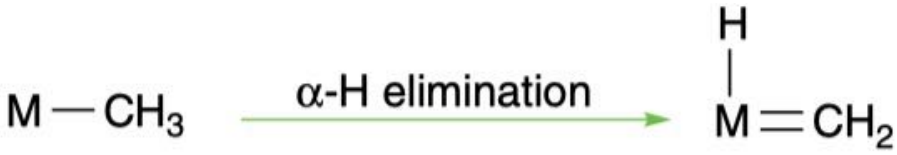
- 1,2-插入的逆反应一般只发生在氢原子消除上，所以也叫β氢消除



插入反应

- 环金属化反应也可称为γ-氢消除 / δ-氢消除

- α-氢消除可产生卡宾配体：



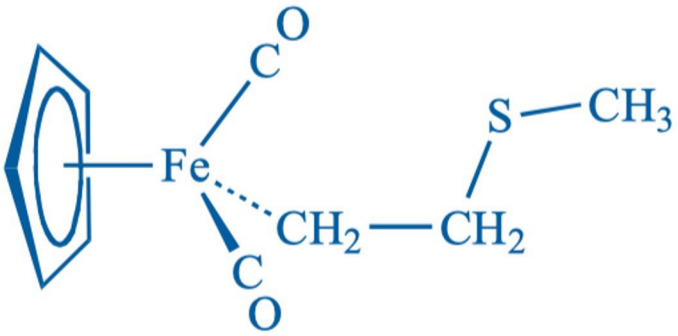
练习题

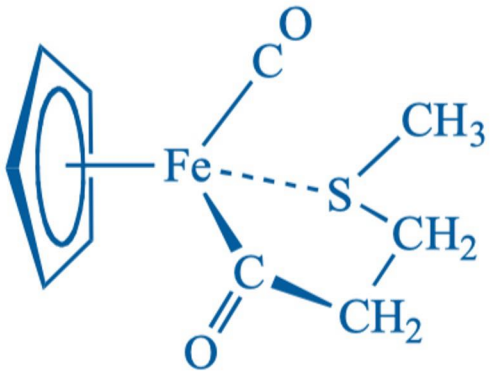
- [Mo(Cp)(CO)$_3$Me] 能与膦发生配体取代，在溶液中溶解有同位素标记的*CO的情况下，没有观察到产物中含有*CO。请给出两种可能的机理

1. Cp 环从 η_5- 变为 η_3-，此时 16 电子构型可以结合膦配体
2. 发生 Me 对 CO 的 1,1- 插入，结合膦配体后再发生逆反应消除

练习题

- $Na[CpFe(CO)_2]$ 与 $ClCH_2CH_2SCH_3$ 反应，得到产物 **A**，其 IR 有两个峰 (1980 1940)
- **A** 加热后得到 **B**，其 IR 也有两个峰，但波数发生了变化(1920 1630)
- 画出结构

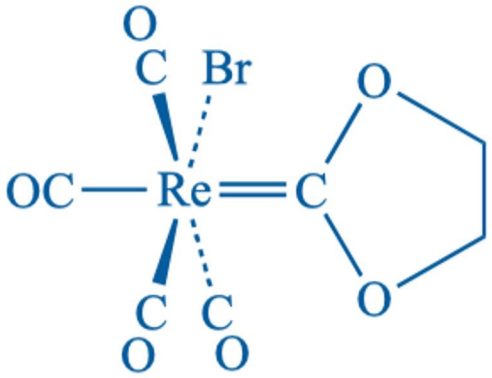




练习题

- $Re(CO)_5Br$ 与 $BrCH_2CH_2ONa$ （实际上是环氧乙烷与 NaBr）反应，得到络合物 **X** 与 NaBr

1. $BrCH_2CH_2ONa$ 的反应位点是什么原子?
2. 已知 **X** 满足 18e 规则，反应没有 CO 产生，画出 **X** 的结构

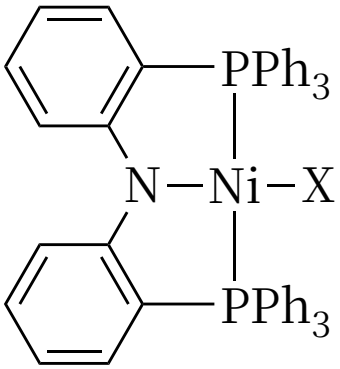


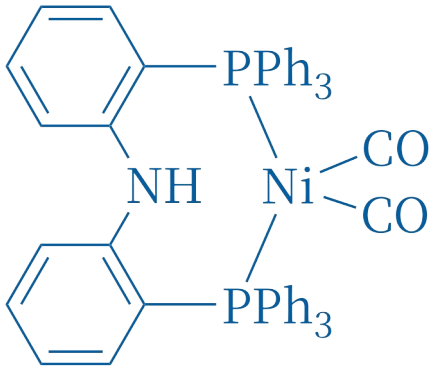
练习题

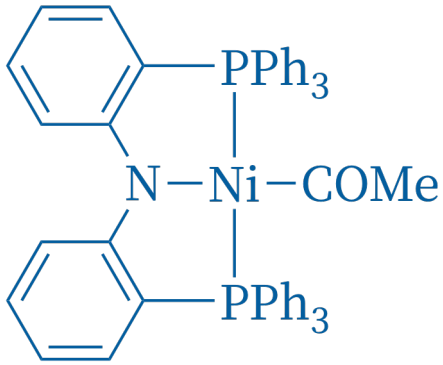
- 下列物质与 CO 反应，并通过 H-NMR 观察反应

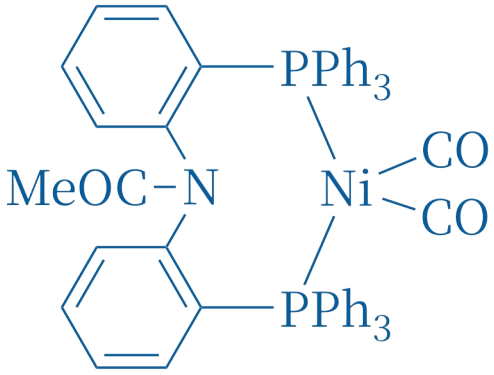
1. 当 X = H 时，反应导致δ = −18 ppm的峰消失，并产生新的8.61 ppm的峰
2. 当 X = CH_3 时，反应导致δ = −0.1 ppm的峰消失，并产生新的2.1 ppm的峰。继续延长反应时间，位移变为2.2 ppm

- 画出产物以及中间体的结构



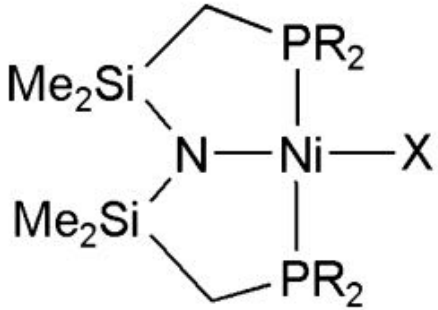


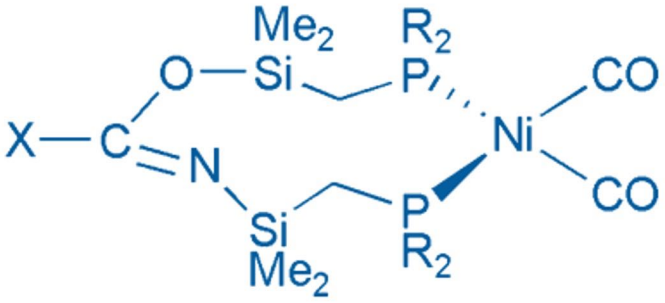




练习题

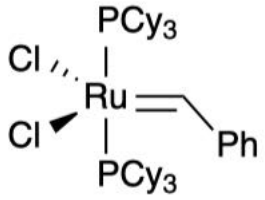
- 仔细思考，画出下列物质与 CO 反应的产物结构，反应后质谱表明分子量增加了84 u（X 为苯基），IR 表明分子中不存在羰基

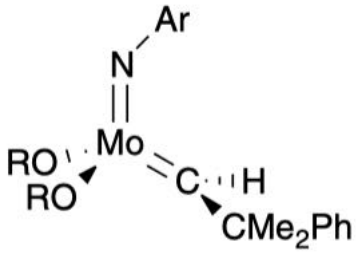




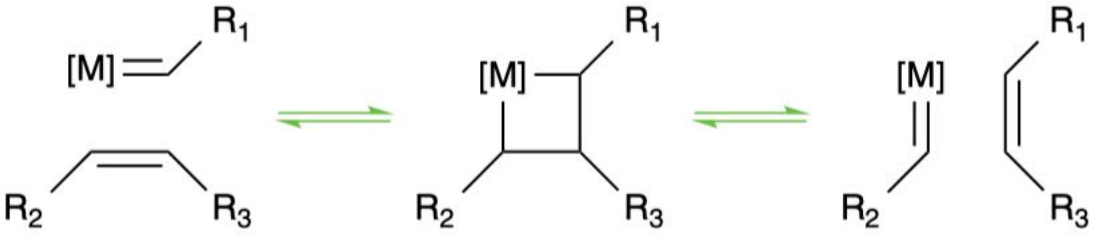
烯烃复分解

- Grubbs 和 Schrock 独立发现以下两种催化剂可用于烯烃复分解反应

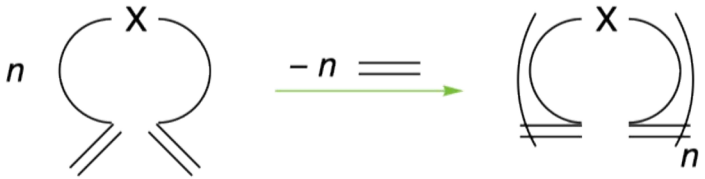




- Schrock 催化剂活性更好但对水、氧气敏感
- 烯烃复分解涉及4元环中间体（Chauvin 机理）



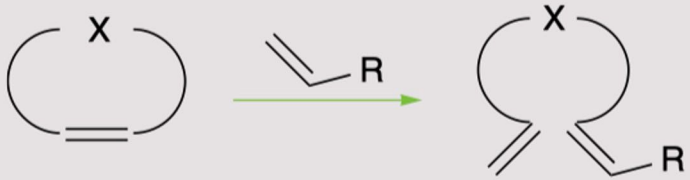
Ring-opening metathesis polymerization (ROMP)



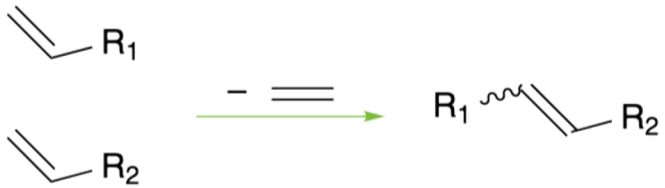
Acyclic diene metathesis polymerization (ADMET)

Diene ring-closing metathesis (RCM)

Enyne ring-closing metathesis (RCM)



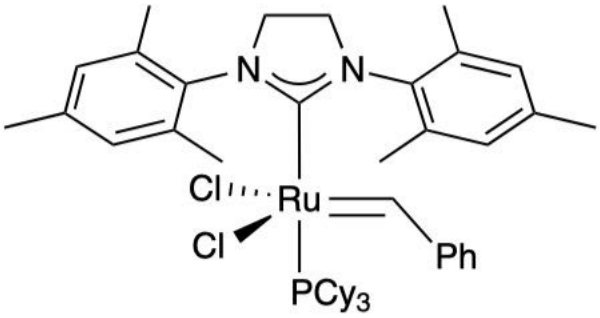
Ring-opening metathesis (ROM)

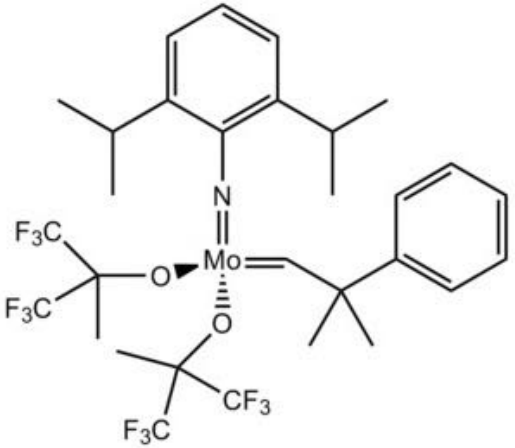


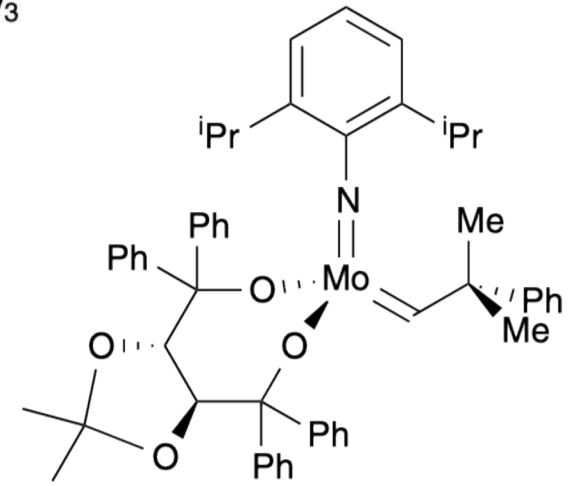
Cross-metathesis (CM or XMET)

烯烃复分解

- 现在实验使用的催化剂经过了优化，效率更高
- 还有手性复分解催化剂

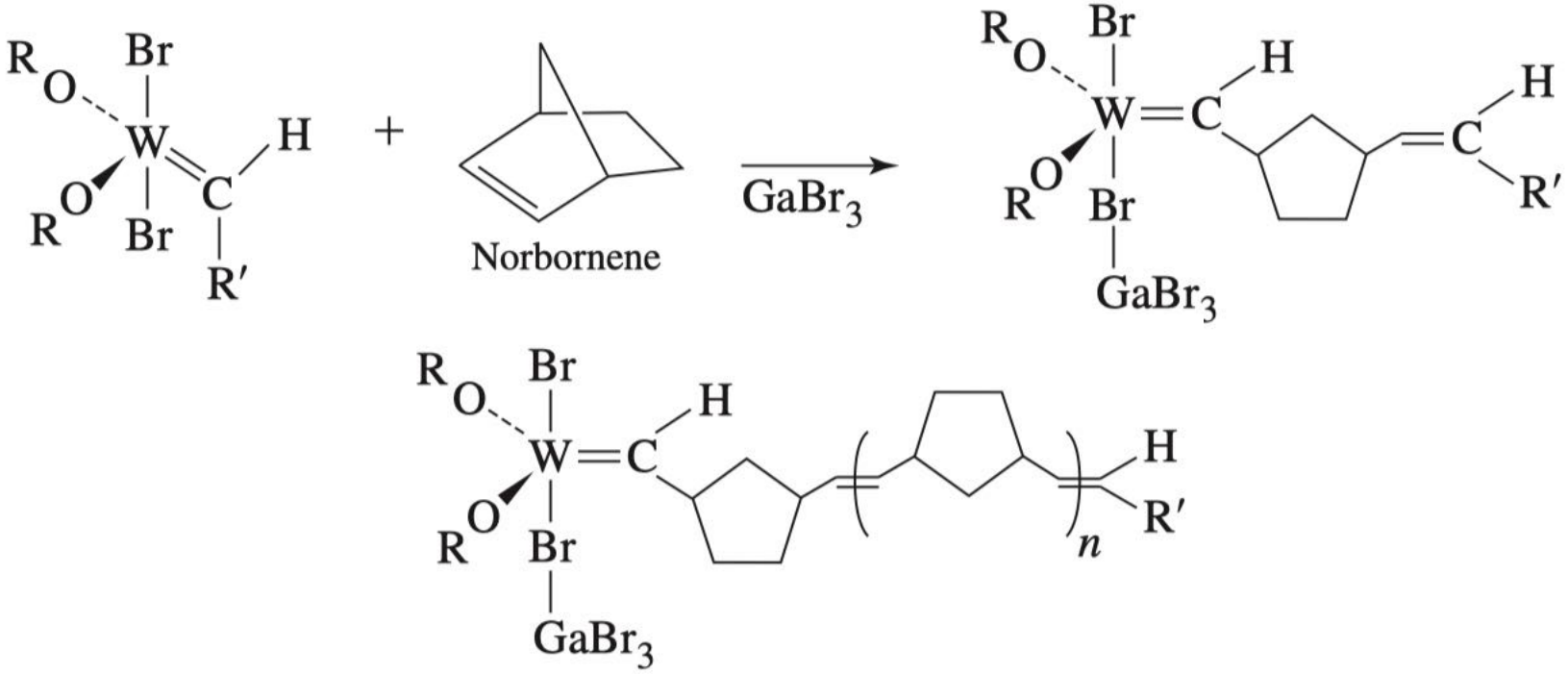






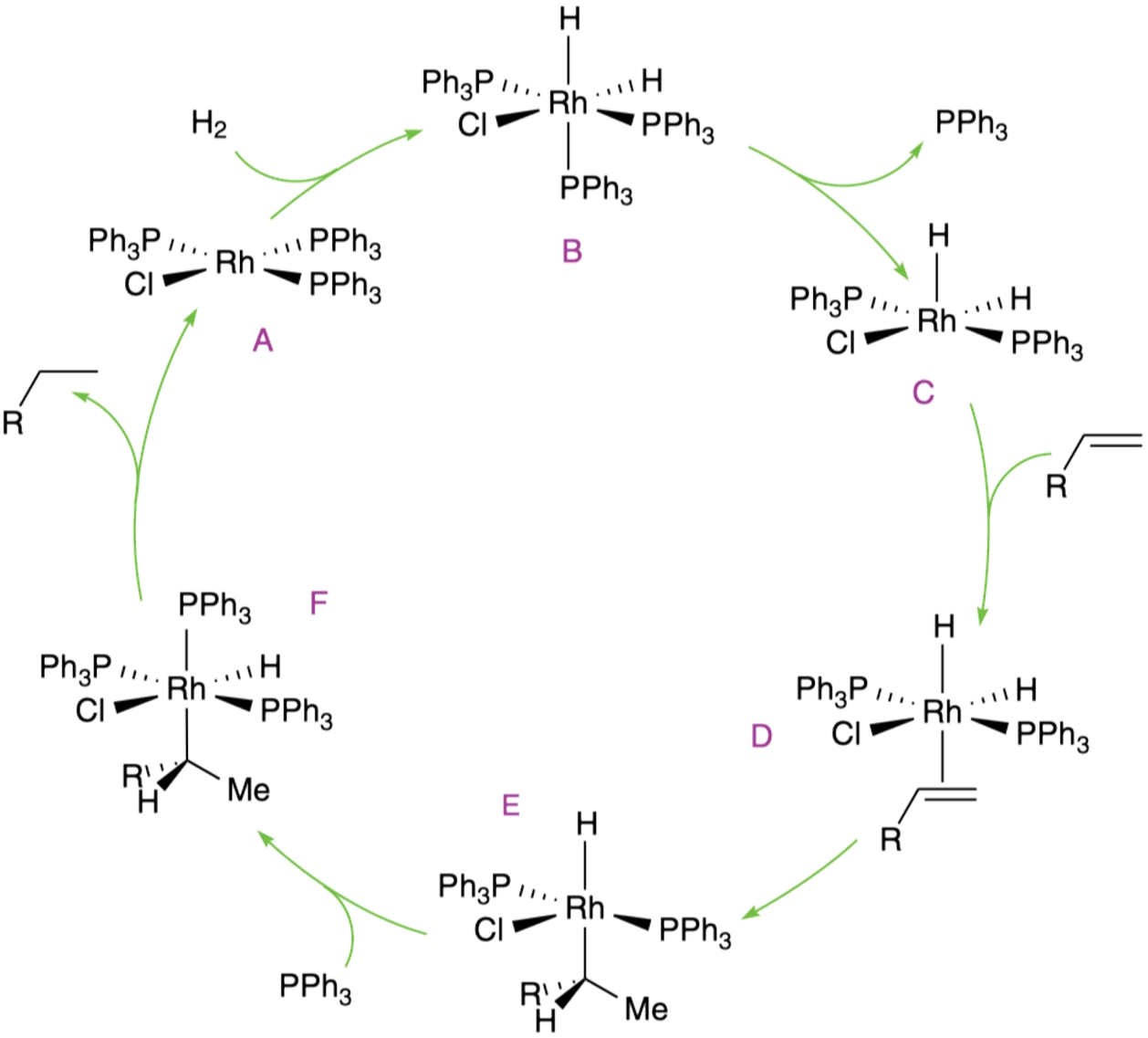
烯烃复分解

- 也有其他元素催化的烯烃复分解反应，例如 W 催化的开环聚合 ROMP
- 炔烃也可以通过卡拜络合物发生复分解



均相氢化

- 烯烃氢化一般使用Wilkinson催化剂
- 使用不对称膦配体可实现不对称氢化
- 位阻越大速度越慢



氢甲酰化

- 在氢甲酰化反应中，烯烃、CO 与 H_2 反应生成醛

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow RCH_2CH_2CHO$$

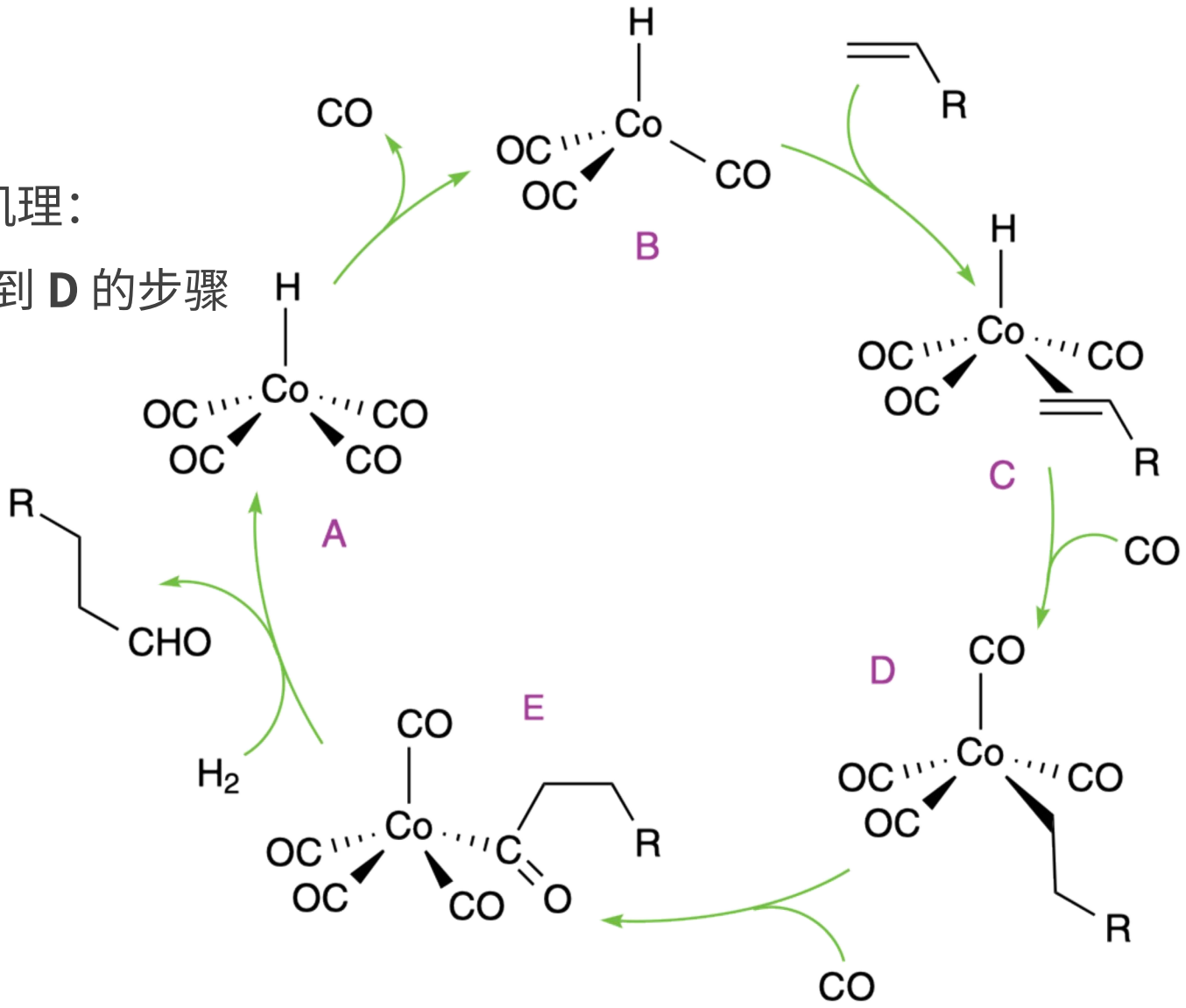
- 反应在一般 Co、Rh、Ir 催化下进行，如 $Co_2(CO)_8$

$$[Co_2(CO)_8] + H_2 \rightarrow 2\ [Co(CO)_4H]$$

$$[Co(CO)_4H] \rightarrow [Co(CO)_3H] + CO$$

氢甲酰化

- 羰基 Co 催化机理：
- 有研究认为 **C** 到 **D** 的步骤涉及抓氢键



氢甲酰化

- 对于氢甲酰化的第一步：

$$[Co_2(CO)_8] + H_2 \rightarrow 2\ [Co(CO)_4H]$$

- 反应速率方程 $r = k[Co_2(CO)_8]\ [H_2] / [CO]$
- 请提出合理的机理

$$Co_2(CO)_8 \rightleftharpoons Co_2(CO)_7 + CO \quad K_1 \text{ (fast equilibrium)}$$

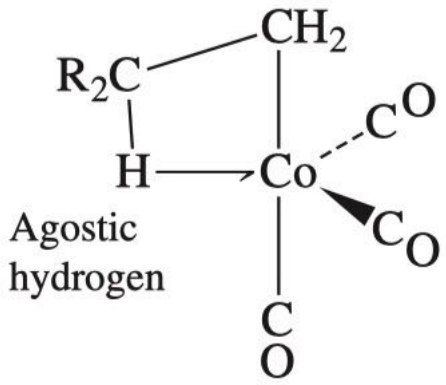
$$Co_2(CO)_7 + H_2 \longrightarrow Co_2(CO)_7H_2 \quad k_2 \text{ (slow)}$$

$$Co_2(CO)_7H_2 + CO \longrightarrow 2\ HCo(CO)_4 \text{ (fast)}$$

氢甲酰化

- 抓氢键是 C–H···M 形成的三中心两电子键

- 抓氢键在烯烃聚合以及金属催化的立体化学中起关键作用

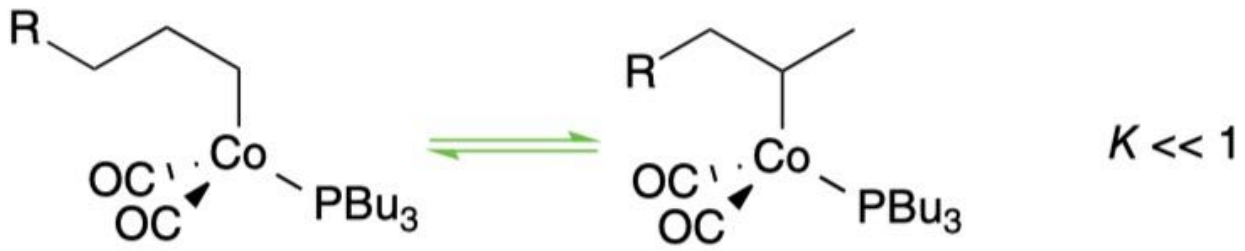


氢甲酰化

- 有的时候1,2-插入时，金属连接非末端碳（马氏加成），产物不是伯醛（反马氏加成）

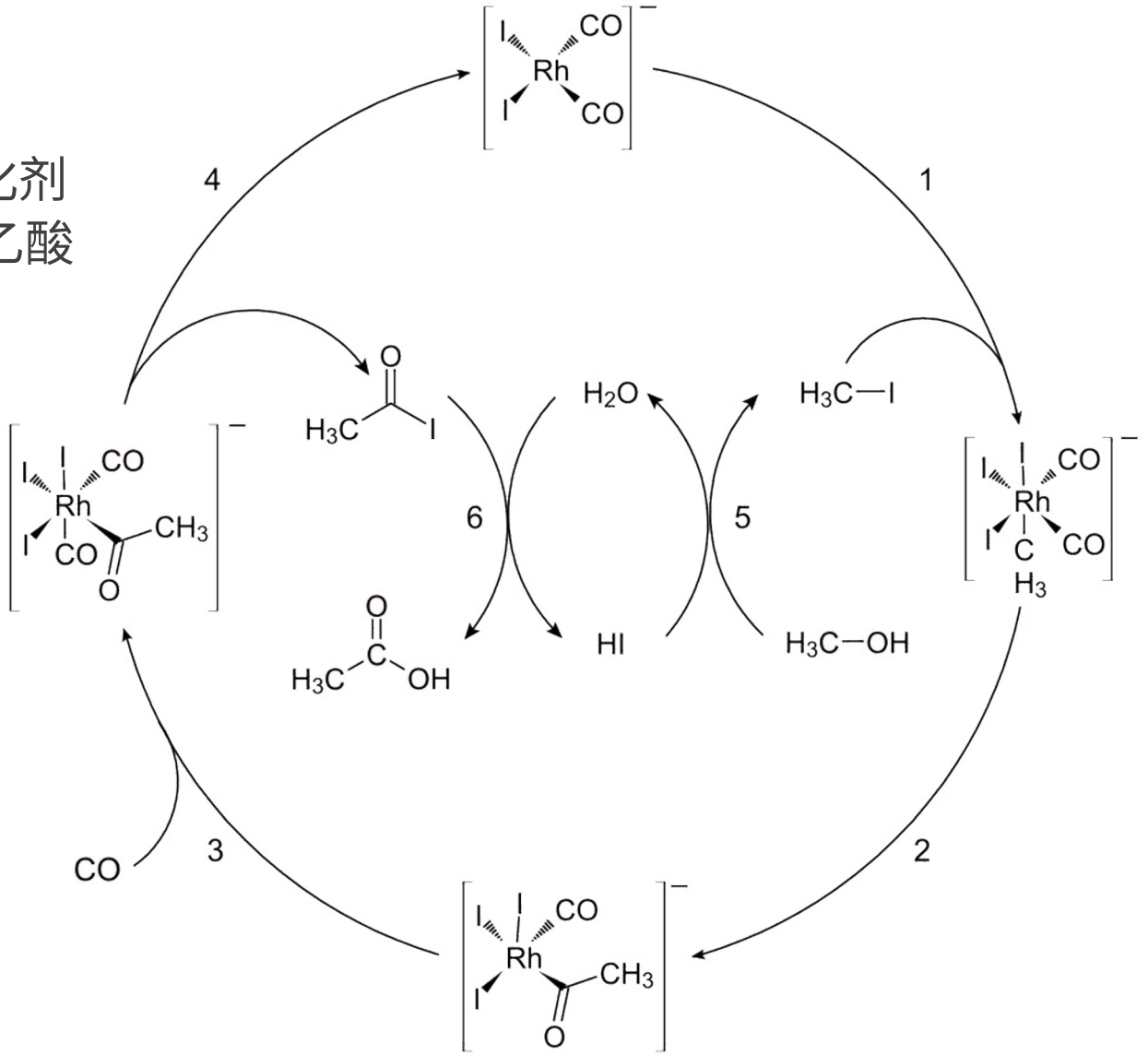
$$H_2 + CO + CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow \begin{cases} CH_3CH_2CH_2CHO & \text{(normal)} \\ (CH_3)_2CHCHO & \text{(iso)} \end{cases}$$

- 位阻是主要的影响因素，使用膦配体代替羰基能增大 Co 的位阻



乙酸合成

- 孟山都法以 Rh 为催化剂甲醇和 CO 反应合成乙酸



Wacker 过程

- 在 Pd 催化下，烯烃被氧化生成醛的过程称为 Wacker 氧化

$$C_2H_4 + PdCl_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO + Pd(0) + 2\,HCl$$

- Pd(0) 在 Cu 催化下被空气氧化为 Pt(II)，催化剂再生

$$Pd(0) + 2\,[CuCl_4]^{2-} \rightarrow Pd^{2+} + 2\,[CuCl_2]^{-} + 4\,Cl^{-}$$

$$2\,[CuCl_2]^{-} + \tfrac{1}{2}O_2 + 2\,H^{+} + 4\,Cl^{-} \rightarrow 2\,[CuCl_4]^{2-} + H_2O$$

Wacker 过程

- 2014 年 28 届决赛考查了该反应的动力学（过程有简化）

① $[PdCl_4]^{2-} + C_2H_4 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [PdCl_3(C_2H_4)]^- + Cl^-$ 快反应

② $[PdCl_3(C_2H_4)]^- + H_2O \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} [PdCl_2(H_2O)(C_2H_4)] + Cl^-$ 快反应

③ $[PdCl_2(H_2O)(C_2H_4)] \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} [PdCl_2(OH)(C_2H_4)]^- + H^+$ 快反应

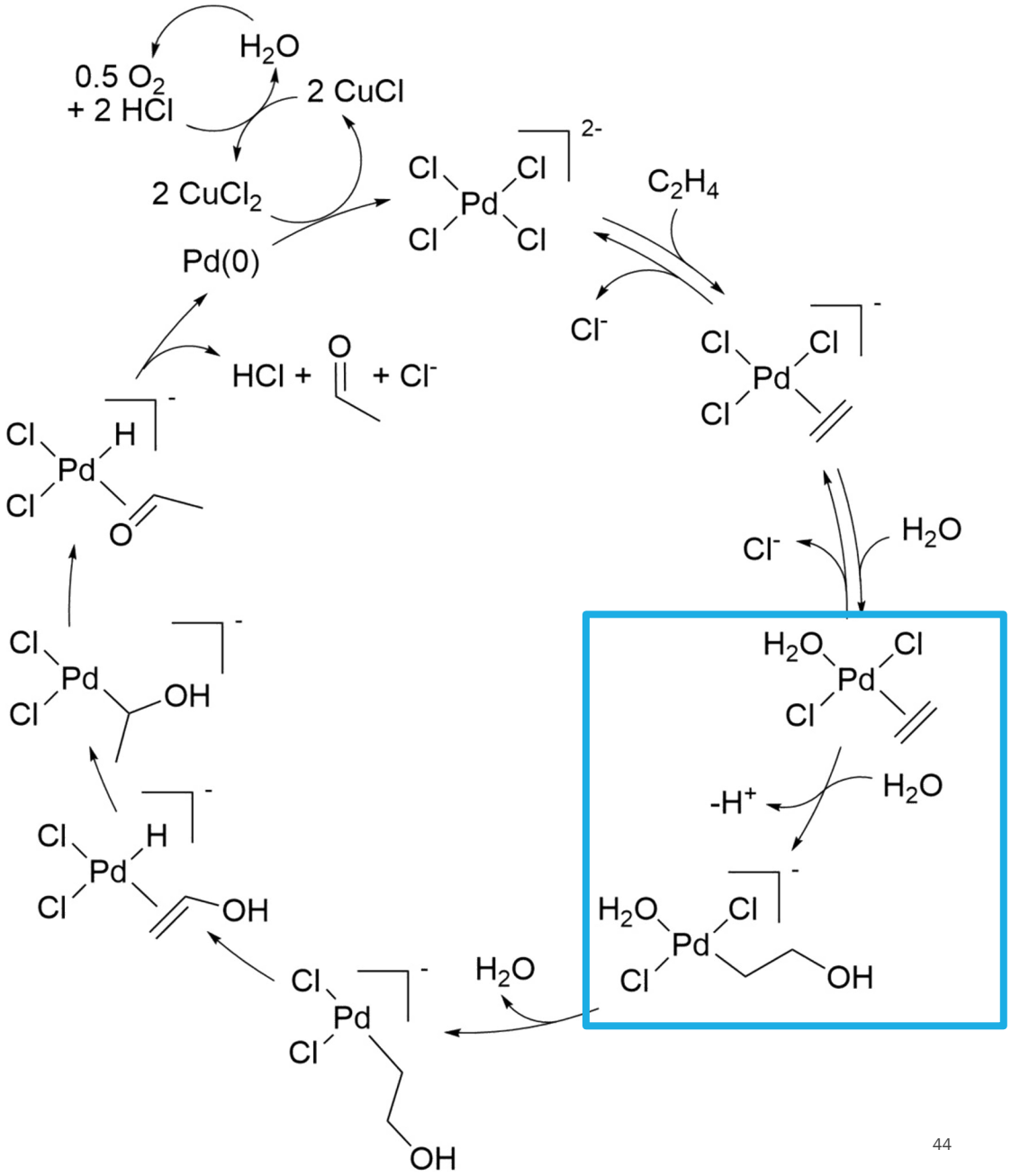
④ $[PdCl_2(OH)(C_2H_4)]^- \xrightarrow{k_4} [Cl_2PdCH_2CH_2OH)]^-$

⑤ $[Cl_2PdCH_2CH_2OH)]^- \xrightarrow{k_5} CH_3CHO + Pd + HCl + Cl^-$

- 对于⑤的过程，有一个Pd的四配位中间体，请画出结构

Wacker 过程

- 完整的催化过程：
- 整个机理过程的确定是漫长且复杂的
- 以方框中的部分为例



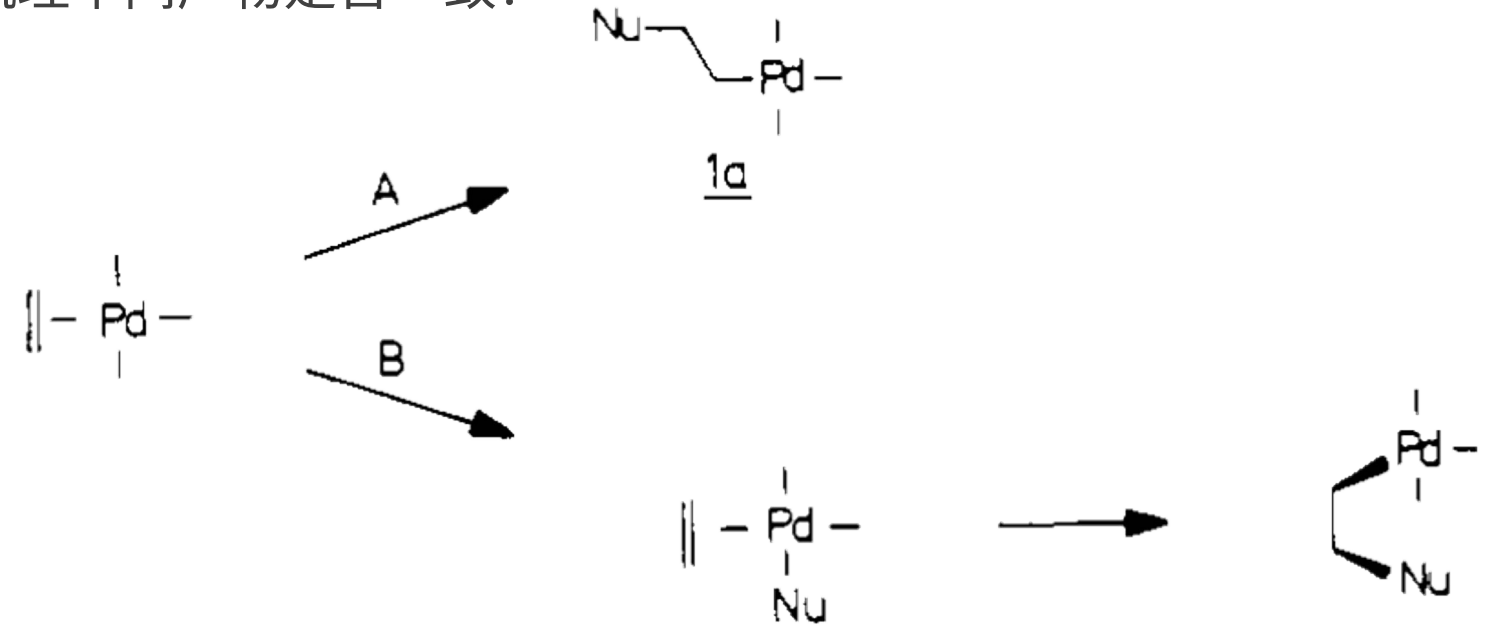
Wacker 过程

- 科学家使用trans-1,2-二氘代乙烯进行反应，假设存在两种机理：

A. 水分子外部进攻

B. 羟基配体的1,2-插入

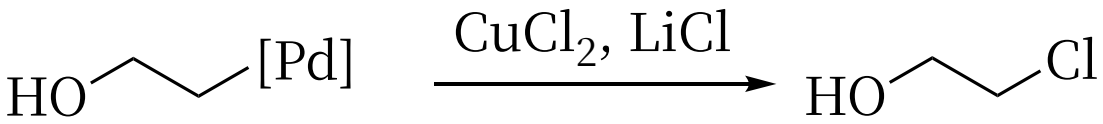
- 两种机理中间产物是否一致?



10.1021/ja00503a029

Wacker 过程

- 使用 LiCl + $CuCl_2$ 可以通过 S_N2 反应将 2-羟基乙基钯络合物转化为2-氯乙醇， 用碱处理 2-氯乙醇，得到环氧乙烷

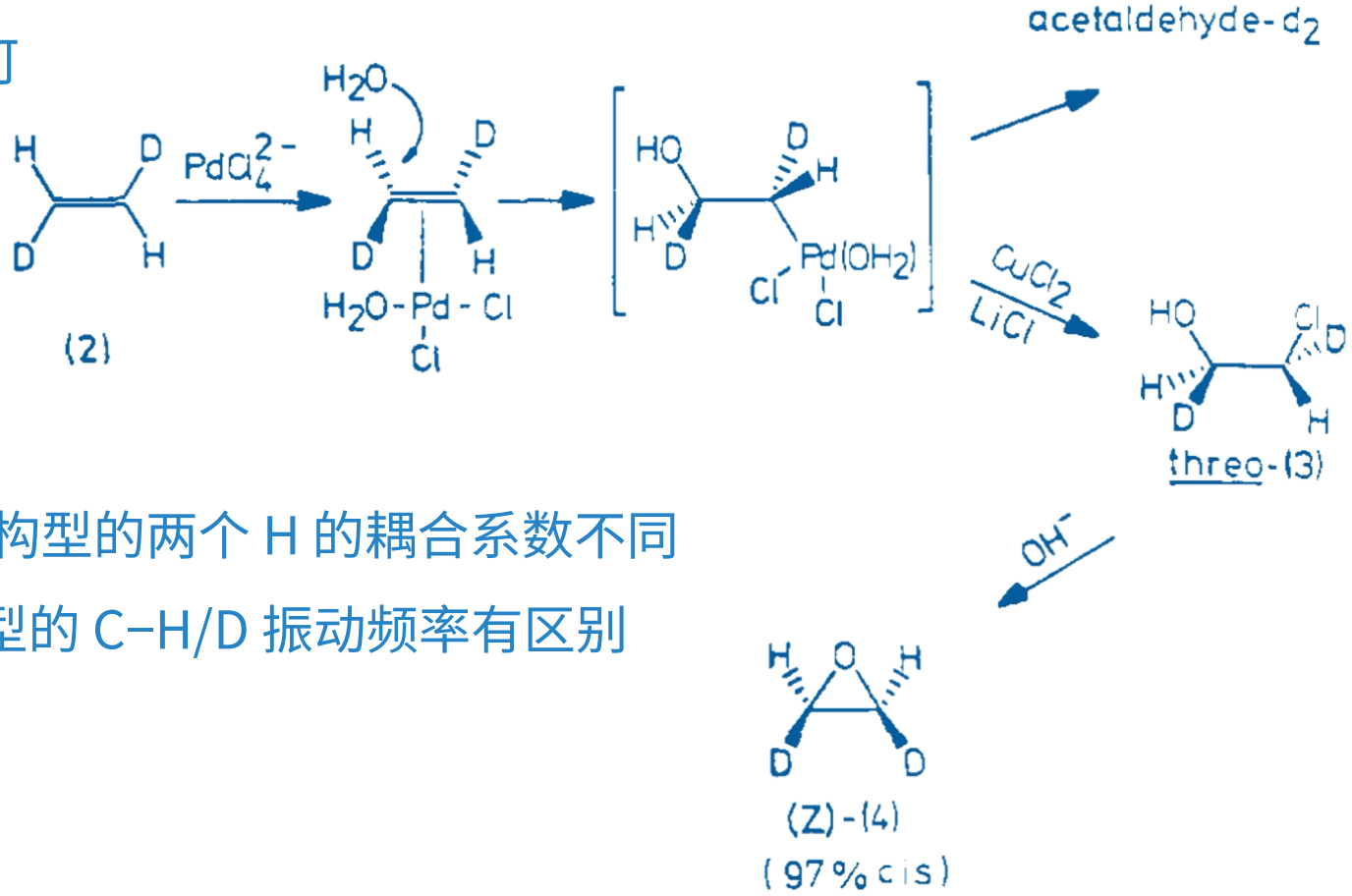


- Q：对于两种不同的机理，使用trans-1,2-二氘代乙烯反应，分别得到何种构型的1,2-二氘代环氧乙烷？可以通过什么手段（谱学）判断产物的构型？简述方案

10.1021/ja00503a029

Wacker 过程

- 外界水进攻得到顺式产物，内部羟基插入得到反式产物
- IR 和 NMR 均可

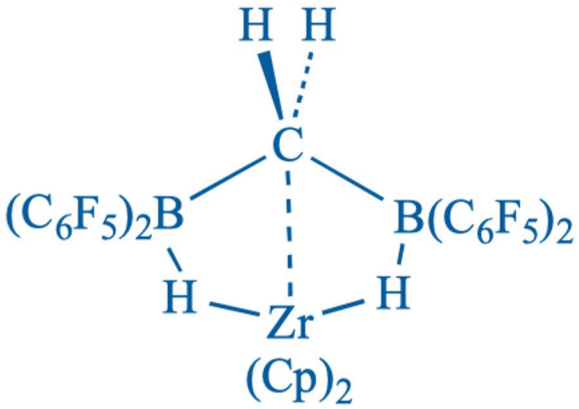


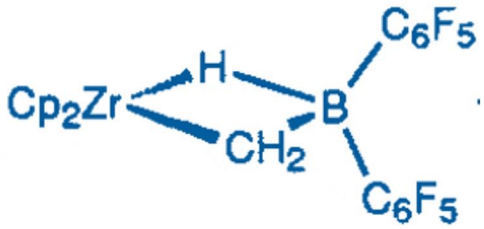
- NMR：顺或反构型的两个 H 的耦合系数不同
- IR：顺或反构型的 C–H/D 振动频率有区别

10.1021/ja00503a029

练习题

- 络合物 $(Cp)_2Zr(CH_3)_2$ 与 2 当量 $HB(C_6F_5)_2$ 反应，得到具有罕见的五配位碳结构络合物 **A** 以及小分子气体产物 **B**。
- 科学家推测机理如下：首先 $(Cp)_2Zr(CH_3)_2$ 与 1 当量$HB(C_6F_5)_2$ 反应，得到 4 元环状中间体 **X** 以及 **B**。随后 **X** 与$HB(C_6F_5)_2$ 反应得到 **A**
- 已知 **X** 和 **A** 中所有硼原子均为 4 配位，请画出 **A**、**B**、**X** 的结构

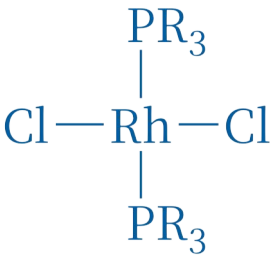


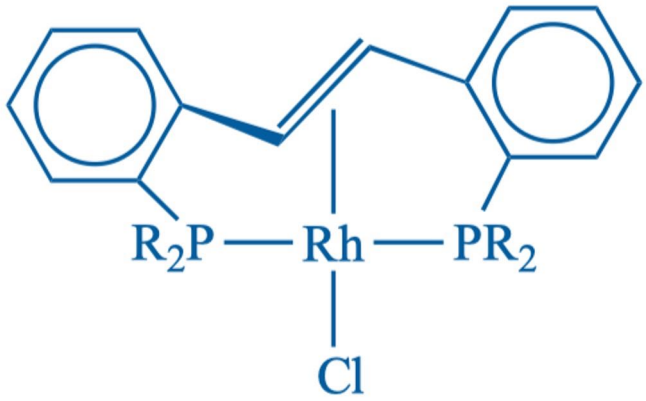


10.1002/anie.199512301

练习题

- 三(邻甲基苯基)膦与 $RhCl_3 \cdot nH_2O$在乙醇中反应，得到络合物 **I**。IR 和元素分析表明有两个Cl配体，环境相同，且处对位。磁矩测量结果为 2.3 B.M.
- 络合物 **I** 加热得到抗磁性物质 **II**，失重约5.0% 。IR 表明仍然存在 Cl 配体
- 请画出 **I** 和 **II** 的结构



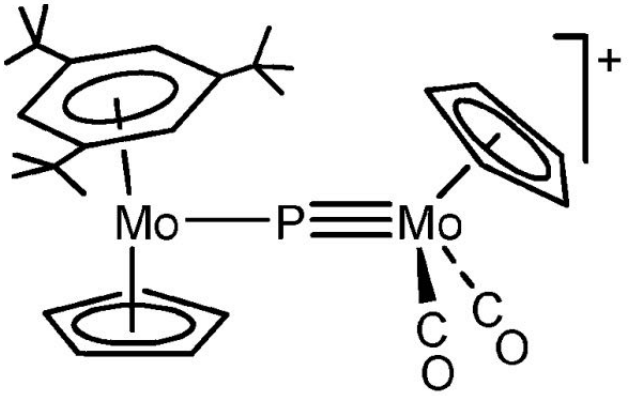


10.1021/ja01051a014

练习题

- 下图中的阳离子 $\mathbf{1}^+$ 用不同的硼氢化物还原，得到不同的电中性产物
- $\mathbf{1}^+$ 有几个不同的H-NMR峰？比例为多少？

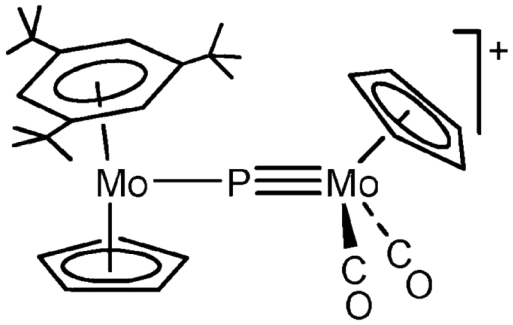
- 4个峰，5:5:3:27

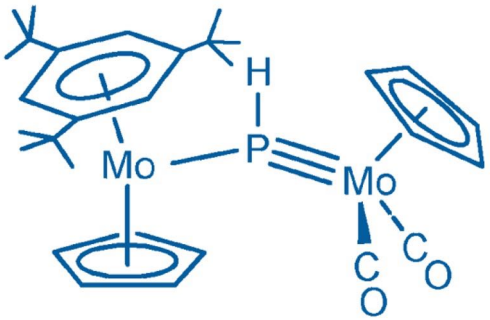


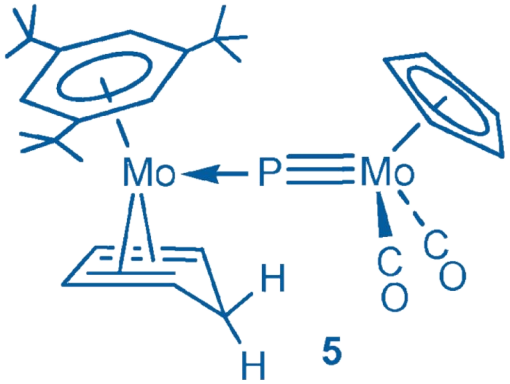
10.1021/om061097m

练习题

- **1**$^{+}$ 用 Li[$BHEt_3$] 还原，产物 **A** 的H-NMR多出一个化学位移为12.44 ppm的峰
- 用 Li[$BH^{sec}Bu_3$] 还原得到产物 **B** ，其 H-NMR 有超过6个峰。**B** 加热超过 −20 °C 会异构化形成 **A**。
- 请给出 **A** 和 **B** 的结构，解释为何产物不同?
- 大位阻还原剂难以接近 P 原子





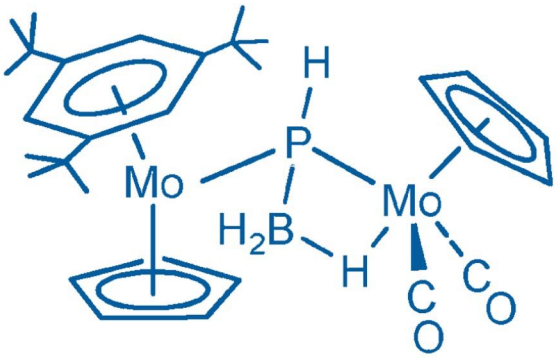


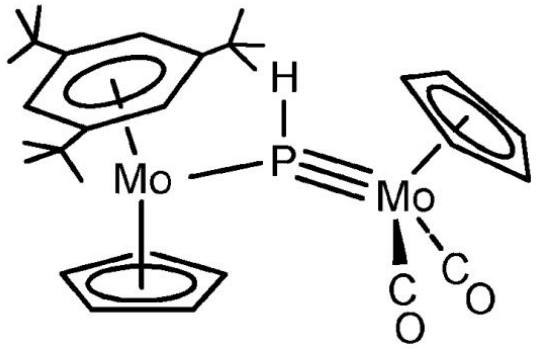
5

10.1021/om061097m

练习题

- **A** 能继续与 BH_3 反应得到化合物 **C**。反应结束后，12.44 ppm 的峰消失，出现了位移为 2.33、−0.46、−0.73、以及 −9.62 ppm 的四个峰，积分面积均对应 1 个 H，
- −0.46 和 −0.73 的两个峰对应的 H 化学环境相同
- 2.33 ppm 的 H 与 ^{31}P 存在耦合
- 产物包含环状结构，画出 **C** 的结构

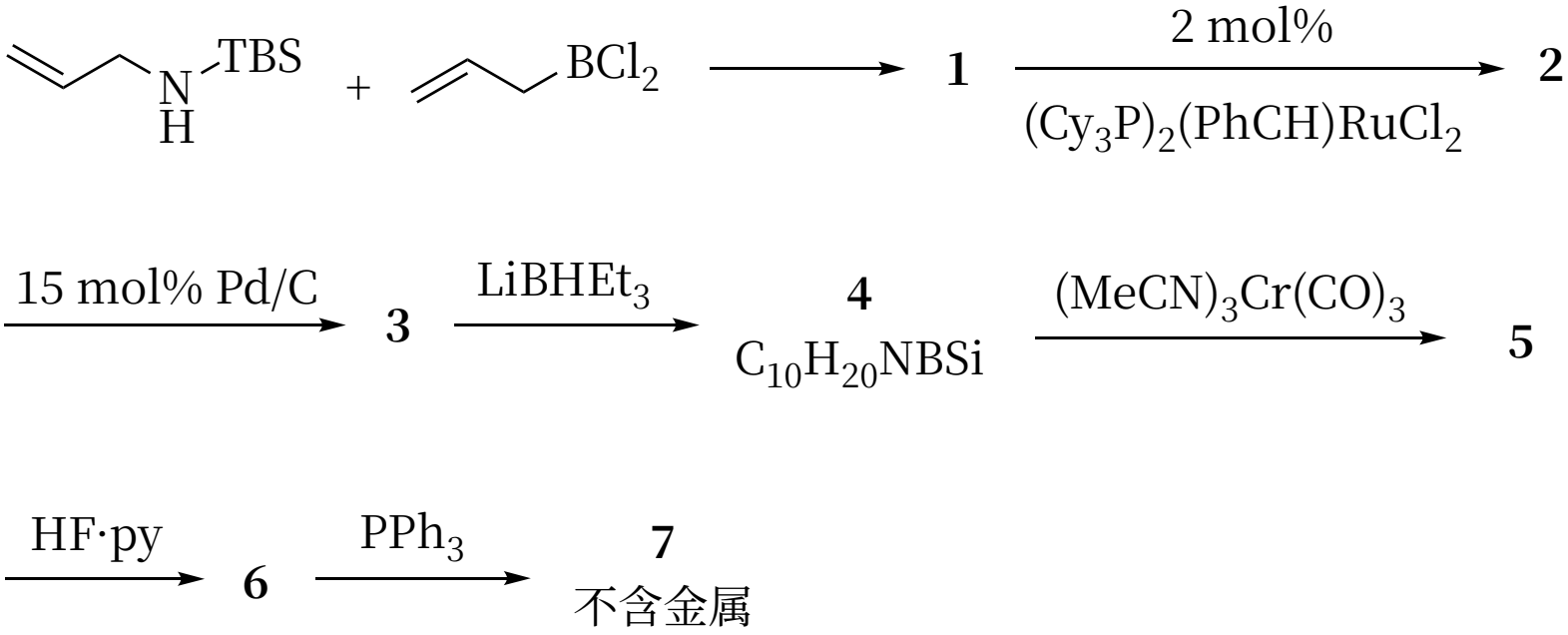




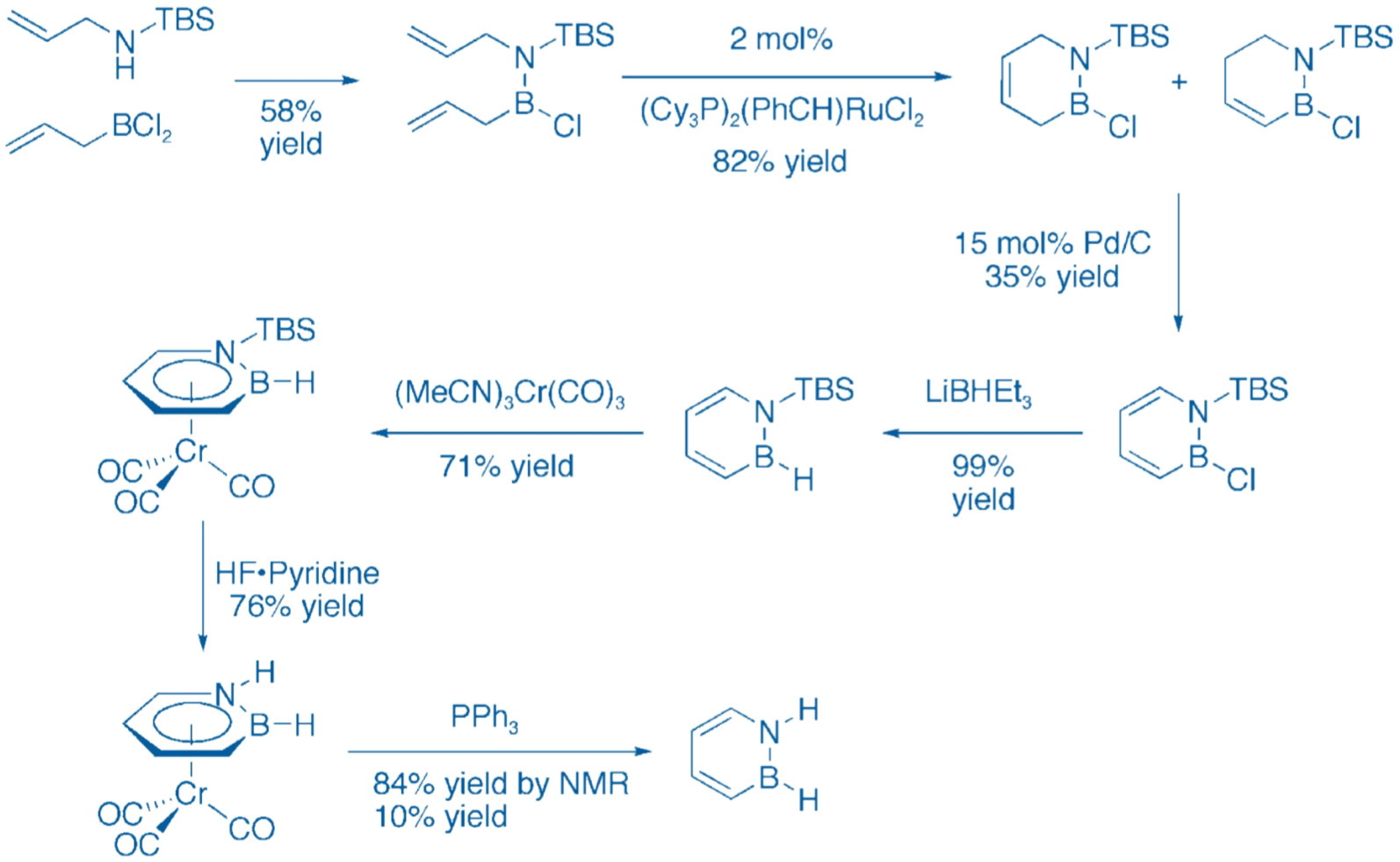
10.1021/om061097m

练习题

- 科学家通过如下反应合成了有趣的络合物 **6**，其用 PPh_3 处理后能获得游离的配体 **7**
- 给出 **1-7** 的结构



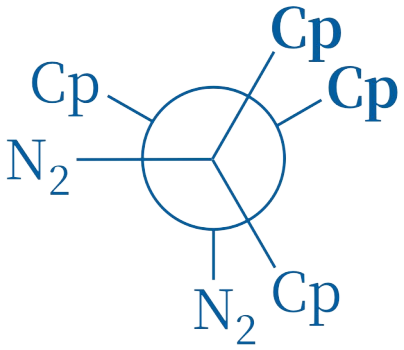
练习题



10.1002/anie.200805554

练习题

- 化合物 $[Zr_2(Cp^*)_4(N_2)_3]$ 符合 18 电子规则，存在一个近似直线的 Zr–N≡N–Zr 结构，Zr 的配位环境近似于四面体（在这里 Cp 看作配位数为 1 的配体）
- 室温下 H-NMR 谱图为双峰，表明 Zr–N≡N–Zr 不能任意旋转。若 N_2 只能从 x、y、z 三个方向上接近金属。请以纽曼投影式，画出符合 NMR 数据的构象（五甲基环戊二烯基只需写成Cp，N_2 只需写成N_2）

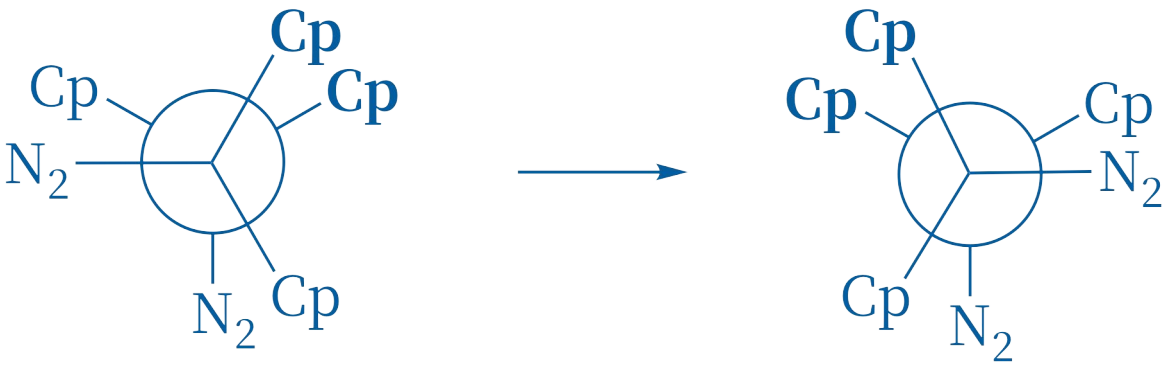


10.1021/ja00478a020

练习题

- 往 $[Zr_2(Cp^*)_4(N_2)_3]$ 溶液中加入 N_2，NMR 双峰变为单峰，表明此时 Cp 环可互相交换。请通过机理解释

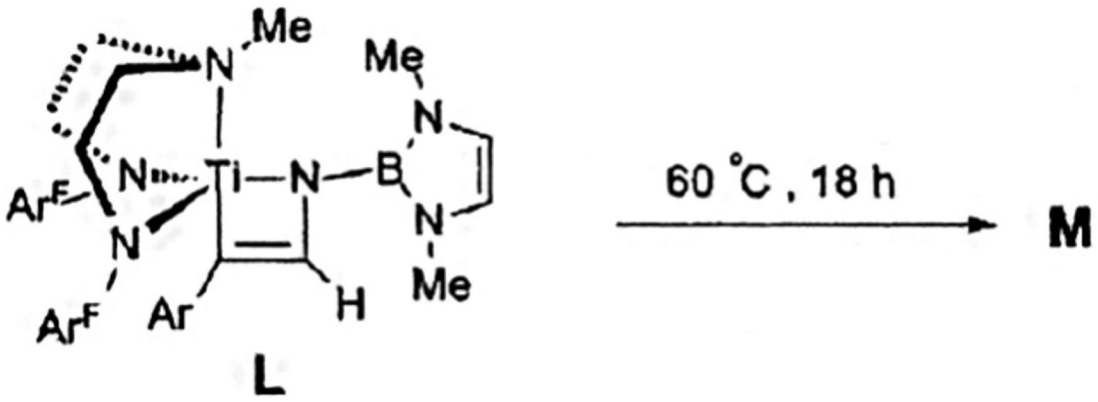
- 类似 S_N2 的过程：



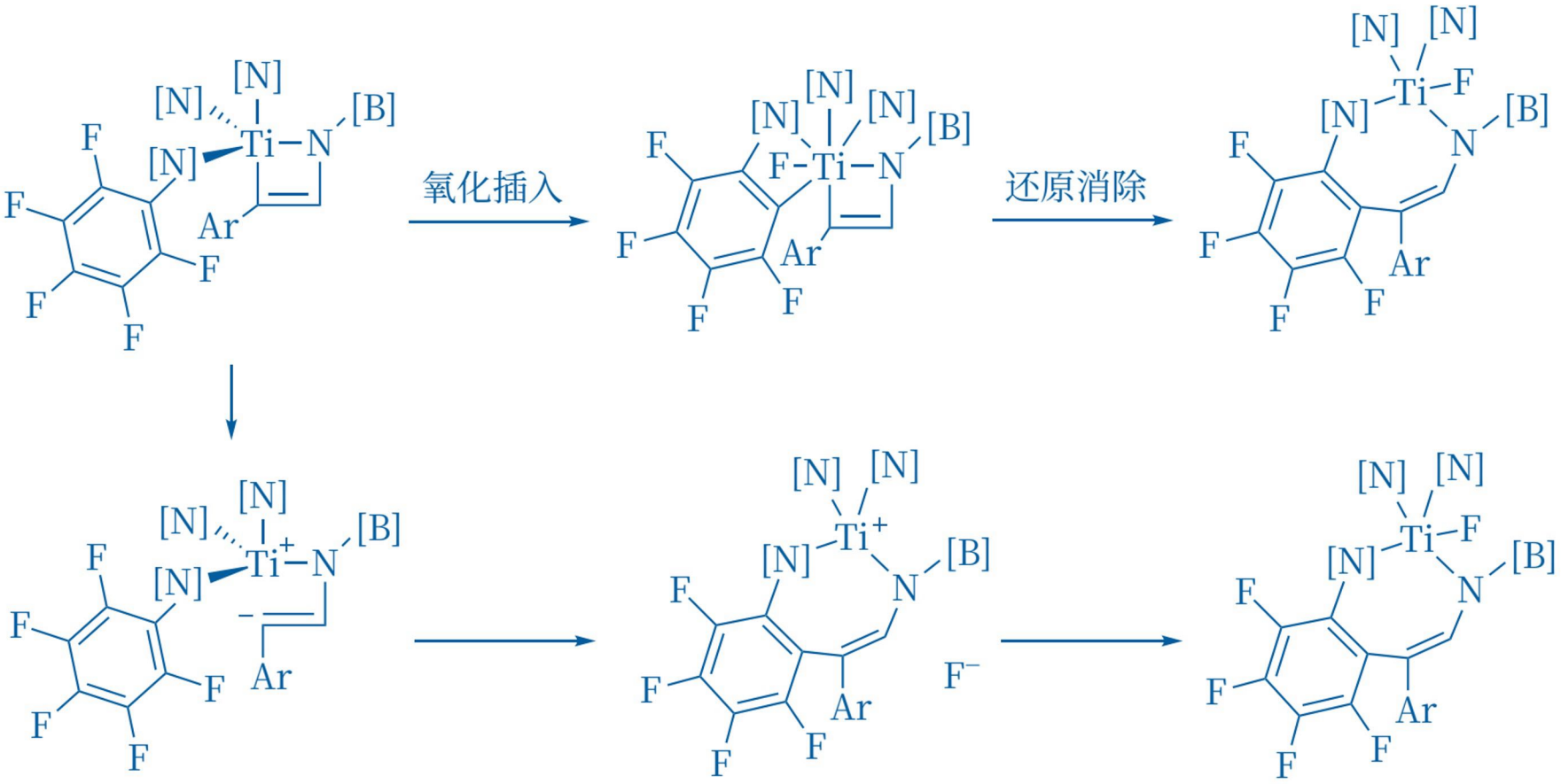
10.1021/ja00478a020

练习题

- 2024年决赛一 第六题：化合物 **L** ($Ar^F = C_6F_5$) 在长时间加热后，可发生分子内重排转化为化合物 **M**。已知重排后生成了一个新的C–C键和一个Ti–F键。画出 **M** 的结构（不参与反应的配体可用[N]和[B]表示）。



- 有两种可能性：1. Ti 对 C—F 氧化插入形成 Ti—F，然后还原消除形成 C—C，这是金属催化中很常见的机理。2. 分子异裂形成碳负离子，对五氟苯进行 S_NAr 取代，随后再形成 Ti—F：

练习题

- 两种可能的机理