

β -二酮二亚胺铝化合物的 CO 插入反应 机理及其成键性质分析

阎林胤 刘 霖 樊 芳 杨作银*

(北京化工大学 理学院, 北京 100029)

摘 要: 采用 ONIOM (B3LYP/6-31G(d):AM1) 方法, 对 β -二酮二亚胺 Al 配合物 $\text{LAl}[\eta^2-(\text{CSiMe}_3)_2]$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) 和 $\text{LAl}[\eta^2-(\text{CPh})_2]$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) 的 CO 插入反应进行了理论研究, 并在 B3LYP/6-311G(d,p) 水平上分析了反应物、过渡态和产物的键合特征。结果表明: 反应活化能和前线分子轨道能级差较低, 该插入过程易于进行; 与过渡金属原子的酰基配合物不同, 主族元素 Al 的酰基配合物中, Al 原子与酰基碳原子之间不存在 $\sigma-\pi$ 配键, 而是 Al 的 3s 轨道与酰基 C 原子的 sp^2 杂化轨道形成的电价配键, 且 Al 的酰基配合物可能较过渡金属类似物有更高的化学活性。

关键词: 铝配合物; 酰基化反应; 量子化学计算; 反应机理; NBO 分析

中图分类号: O641; O561.1

引 言

一些以主族金属元素为中心原子形成的配合物中, 由于存在高张力环的结构, 反应活性较高, 近来逐渐受到广泛的关注^[1]。最近, 一类三元环 AlC_2 型化合物如: $\text{LAl}[\eta^2-(\text{CSiMe}_3)_2]$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), 其与一系列的小分子如 CO_2 、酮、氰、有机叠氮化合物、 O_2 、 CS_2 以及 CO 的扩环或消除反应逐渐成为实验研究的热点^[2-3]。理论研究已经表明 CO 与过渡金属的化合物在发生反应^[4-5]过程中, 涉及到 CO 向金属空轨道的电子转移, 以及过渡金属的 d 电子对 CO 的 π^* 空轨道的反馈 π 键作用, 并最终形成 $\sigma-\pi$ 配键的过渡金属-碳键^[6]。

鉴于主族金属原子与过渡金属原子的电子组态的显著差异^[7-8], 以及少见报道 CO 与主族金属元素化合物反应生成酰基型化合物的机理^[9], 本文选取 β -二酮二亚胺铝化合物, 对其与 CO 作用生成酰基型化合物的机理进行了探讨, 分析了 $\text{Al}-\text{C}(\text{O})$ 键的性质, 并同过渡金属的类似物进行了比较。

1 计算方法

针对 β -二酮二亚胺铝化合物的 CO 插入反应 (见图 1) 体系, 本文使用 AM1, B3LYP/6-31G(d) 以及 ONIOM (B3LYP/6-31G(d):AM1) 分层计算等不同的方法对 $\text{LAl}[\eta^2-(\text{CPh})_2]$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) 的分子结构进行优化, 并与实验数据对比以验证各方法的可行性。

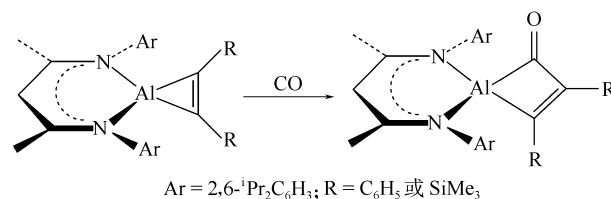


图 1 β -二酮二亚胺铝化合物的 CO 插入反应

Fig. 1 The CO insertion reaction of β -diketiminato aluminum complexes

在选用 ONIOM 方法考察机理时, 为合理描述反应过程中的电子效应, 将 CO 分子和金属 Al 及其配体骨架采用 B3LYP/6-31G(d) 方法, 配体骨架外围的取代基则使用 AM1 方法以考查该反应过程中可能的立体效应。 β -二酮二亚胺铝化合物 CO 插入反应路径上各驻点的性质通过 ONIOM (B3LYP/6-31G(d):AM1) 方法进行振动分析加以确认并在 B3LYP/6-311G(d,p) 水平上对各驻点的能量进行

收稿日期: 2009-04-20

基金项目: 北京化工大学青年基金(QN0411)

第一作者: 男, 1984 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: yangzy@mail.buct.edu.cn

了校正。为了揭示酰基化 Al 的键合特征,在 B3LYP/6-311G(d,p) 水平上对以上各结构的轨道与成键性质进行了 NBO 分析。

2 结果与讨论

2.1 不同计算方法与实验结果的比较

利用不同的计算方法对 $\text{LAl}[\eta^2-(\text{CPh})_2](\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2, \text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ 的分子结构(如图 2)进行了优化,所得的结构数据与实验测得的晶体数据如表 1 所示。该结果显示,中心原子 Al 周围的化学键处,ONIOM (B3LYP/6-31G(d):AM1) 分层计算方法与 B3LYP/6-31G(d) 都可以较好地描述,但是 AM1 却与实验值偏差明显。而对于配体侧链上的基团,3 种不同的计算方法优化所得的结构数据差别很小(数据未列出)。为了减少计算量,本文选用 ONIOM (B3LYP/6-31G(d):AM1)

方法来考察该体系的 CO 插入反应过程。

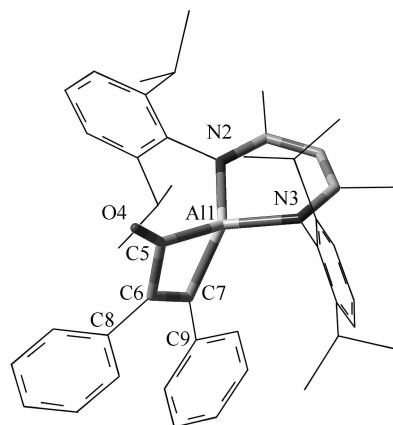


图 2 $\text{LAl}[\eta^2-(\text{CPh})_2](\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2, \text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ 分子结构示意图

Fig. 2 Molecular structure of $\text{LAl}[\eta^2-(\text{CPh})_2](\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2, \text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$

表 1 实验所测 $\text{LAl}[\eta^2-(\text{CPh})_2](\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2, \text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ 与计算所得晶体结构数据

Table 1 Experimental and computational crystal structure data for $\text{LAl}[\eta^2-(\text{CPh})_2](\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2, \text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$

方法	键长/nm								
	Al1—N2	Al1—N3	Al1—C7	Al1—C5	O4—C5	C6—C7	C6—C5	C6—C8	C7—C9
实验值 ^[10]	0.18933	0.18933	0.19725	0.20066	0.12196	0.13747	0.15276	0.14506	0.14896
B3LYP/6-31G(d)	0.19348	0.19348	0.19986	0.20168	0.12243	0.13768	0.15269	0.14863	0.14699
AM1	0.17625	0.17625	0.18423	0.18598	0.12260	0.13651	0.12260	0.14482	0.14419
ONIOM (B3LYP/6-31G(d):AM1)	0.19481	0.19481	0.20019	0.20316	0.12193	0.13762	0.15333	0.14536	0.14424

2.2 反应过程中几何结构的变化与反应势垒

以配体骨架上取代基是 SiMe_3 为例,反应物是以 Al 为中心的螺环结构(记为 R),几何结构如图 3(a)所示,整个分子具有 Cs 对称性,其三元环 AICCC 所在平面为分子的对称面,CO 从以 AlNCCCN 形成的六元环的一侧,穿过两个 $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ 基团(以下简称 Ar 基团)中间的空隙,向中心 Al 靠近。随着 CO 中的 C 原子与 Al 原子距离缩短到 0.204 nm,距离 CO 较近的 Al-烷基键的键长逐渐由 0.190 nm 伸长到 0.212 nm,此时得到反应途径上的过渡态(记为 TS),其结构如图 3(b)所示。最后,该 Al-烷基键完全断裂,形成 $\text{Al}-\text{C}(\text{O})$ 和 烷基—C(O) 两个新键,得到一个由 AICCC 组成的四元环的产物(记为 P,结构如图 3(c)所示,反应机理见图 4)。在产物 P 中,Al—C(O) 和 Al-烷基的键长分别为 0.203 nm 与 0.202 nm,并以 AICCC 所在的四

元环平面为镜面,整个分子与 R 一样具有 Cs 对称性。

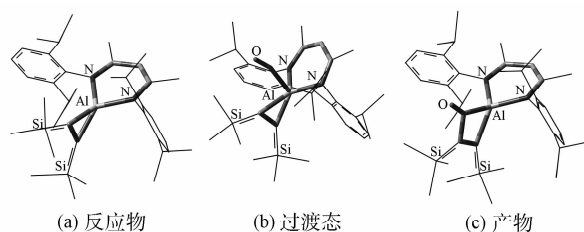


图 3 反应物,过渡态以及产物的分子结构

Fig. 3 Calculated molecular structures for the reactant (a), the transition state (b) and the product (c)

虽然因与 CO 作用,R 中的三元环变为了 P 中的四元环,但中心原子 Al 周围仍以四面体形式排列。能量校正后的结果表明,反应过程中需要越过大约 33.95 kJ/mol 的势垒(参见图 5),说明该反应易于发生,与在室温下迅速反应的实验现象吻合。

对于反应物配体骨架上取代基为苯基的反应(反应物、过渡态、产物分别记为 R' 、 TS' 、 P')，其与 CO 作用过程中所经历的几何结构变化几乎与上述取代基是 $SiMe_3$ 时的相同，但能量校正后的结果显示取代基为苯基时的反应势垒只有大约 29.32 kJ/mol (参见图 5)，即比取代基是 $SiMe_3$ 时的略低。

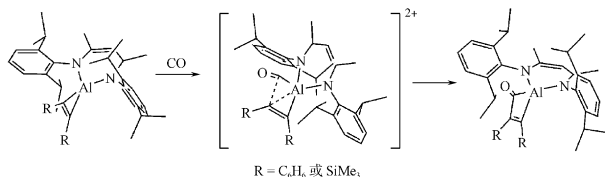


图 4 CO 插入反应机理

Fig. 4 The mechanism of the CO insertion reaction

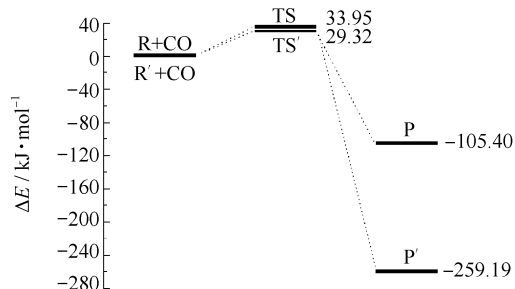


图 5 反应势能曲线

Fig. 5 Calculated potential energy profile

2.3 反应过程中电子结构的变化

仍以配体骨架上取代基是 $SiMe_3$ 为例，由 NBO 分析可以得知，在反应的前半程，随 CO 向中心 Al 靠近，Al 与烷基基团作用的主导因素由最初的 Al 原子 3s 轨道与烷基碳原子的 sp^2 轨道作用为主转变为 Al 原子的 3p 轨道与烷基碳原子的 sp^2 轨道作用。而在反应终了的 P 中，Al 同 C(O) 之间的作用主要源自酰基端碳的 sp^2 轨道与 Al 的 3s 和两个 3p 轨道的作用。Al—C(O) 键不具备共价性特征，而是异性电荷间吸引作用的电价配键，其强度与成键因素可由供—受轨道间相互作用的二级微扰稳定化能($E(2)$)进一步判定，结果发现酰基碳的 sp^2 轨道与 Al 的 3s 轨道的作用因素对 Al—C(O) 贡献的 $E(2)$ 值为 126.33 kJ/mol，而酰基中的 π^* 轨道对 Al—C(O) 贡献的 $E(2)$ 值只有 6.14 kJ/mol，且还存在其他与之贡献相当的因素，比如 Al 的 3p 成键轨道与 C 的 sp^2 轨道的作用对 Al—C(O) 贡献的 $E(2)$ 值达 8.10 kJ/mol，说明 C—O 中的 π^* 轨道对 Al—C(O) 作用强度的贡献很小，与之相比较，对于过渡金属羰基化合物如 $Ni(CO)_4$ (四面体型)，相同的计

算表明，羰基碳中的 π^* 轨道对金属—C(O) 间的作用强度的贡献很大，对每个 Ni—C(O) 都有 4 个 Ni 的 d 轨道与该 CO 的 π^* 轨道作用， $E(2)$ 值分别为 35.98, 35.94, 30.17 和 30.12 kJ/mol，并且在该过渡金属的羰基配合物中，羰基碳中的 π^* 轨道是金属—C(O) 间的作用强度的第 2 重要贡献因素。因此在所考察的 CO 插入反应生成酰基配合物的过程中，不存在类似过渡金属化合物中的反馈 π 键。

2.4 β -二酮二亚胺铝配合物的反应活性

通过前线分子轨道的组成可以判断分子发生反应时可能的活性部位，图 6 为 P 分子的最高占据轨道(HOMO)示意图(P' 的 HOMO 示意图与此类似)，从中易见，反应活性位置都紧邻中心原子铝。P 与 P' 的前线分子轨道能级差值分别为 3.29 eV 和 3.18 eV，明显小于四羰基合镍的值 5.88 eV，说明由主族元素 Al 所形成的酰基配合物的活性将可能高于过渡金属 Ni 的类似物。

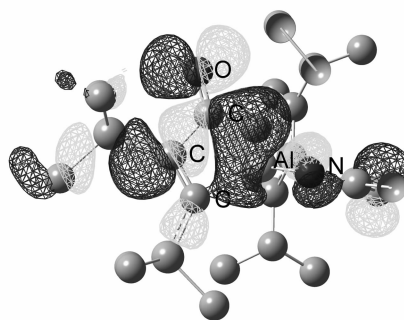


图 6 P 的 HOMO 轨道示意图

Fig. 6 The contour outline of the HOMOs of P

3 结论

(1) 具有三元环结构的 β -二酮二亚胺的 Al 配合物易于同 CO 反应生成酰基配合物，在该反应过程中，CO 采取直接插入 Al-烷基键的一步作用模式，所得产物中具有四元环结构。

(2) 与过渡金属元素的酰基配合物不同，在 Al 的酰基配合物中，金属—C(O) 之间不存在 σ - π 配键，而是异性电荷间产生相互吸引作用的电价配键，仅从前线分子轨道能级差的结果，预计主族元素 Al 的酰基化合物比过渡金属的类似物具有更高的化学反应活性。

参考文献:

- [1] Sekiguchi A. Heavy Cyclopropenes of Si, Ge, and Sn-A New Challenge in the Chemistry of Group 14 Elements

- [J]. Chemical Reviews, 2003, 103(4): 1429 – 1447.
- [2] Cui C, Kopke S, Roesky H W, et al. Facile synthesis of cyclopropene analogues of aluminum and an aluminum pinacolate, and the reactivity of $\text{LAl}[\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2]$ toward unsaturated molecules ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) [J]. Journal of American Chemical Society, 2001, 123(37): 9091 – 9098.
- [3] Zhu H, Chai J, Roesky H W, et al. A seven-membered aluminum sulfur allenyl heterocycle arising from the conversion of an aluminacyclopentene with CS_2 [J]. Journal of American Chemical Society, 2004, 126(33): 10194 – 10195.
- [4] Calderazzo F. Synthetic and Mechanistic Aspects of Inorganic Insertion Reactions. Insertion of Carbon Monoxide [J]. Angewandte Chemie International Edition, 1977, 16(5): 299 – 311.
- [5] Brunner H, Vogt H. Carbonylation of $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{CH}_3)\text{L}$ -a CO-Insertion and No CH_3 -Migration [J]. Angewandte Chemie International Edition, 1981, 20(4): 405 – 406.
- [6] Cotton F A, Wilkinson G, Murillo C A, et al. Advanced Inorganic Chemistry [M]. New York: John Wiley & Sons, 1999: 246.
- [7] Mason M R, Song B, Kirschbaum K. Remarkable room-temperature insertion of carbon monoxide into an aluminum-carbon bond of tri-tert-butylaluminum [J]. Journal of American Chemical Society, 2004, 126(38): 11812 – 11813.
- [8] Li X, Ni C, Cui C, et al. Formation of aluminacyclobutenes via carbon monoxide and isocyanide insertion [J]. Chemical Communication, 2006, 16: 1763 – 1765.
- [9] Zheng W, Stasch A, Roesky H W, et al. A Polyhedral Aluminum Compound with an $\text{Al}_4\text{C}_4\text{N}_4$ Framework [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2001, 40(18): 3461 – 3464.
- [10] 杨林. 铝杂环丁烯酮化合物的合成、结构与反应 [D]. 北京:北京化工大学理学院, 2007.
- Yang L. Synthesis, Characterization And Reactions of Aluminacyclobutene [D]. Beijing: School of Science, Beijing University of Chemicals Technology, 2007. (in Chinese)

A computational analysis of the CO insertion reactions of β -diketiminato aluminum complexes: Defining the mechanistic pathway and special structure

YAN LinYin LIU Lin FAN Fang YANG ZuoYin

(School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: CO insertion into $\text{LAl}[\eta^2\text{-(CSiMe}_3)_2]$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) and $\text{LAl}[\eta^2\text{-(CPh)}_2]$ ($\text{L} = \text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})]_2$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) have been studied theoretically using the ONIOM (B3LYP/6-31G(d):AM1) method. The bonding characters about the stationary points during the reactions have been explored by natural bond orbital (NBO) analysis at the B3LYP/6-311G(d,p) level. It was found that the acylation reactions are facile due to their rather low activation energy barriers and considerable similarity between their frontier molecular orbitals. Furthermore, unlike transition metal elements which interact with $\text{C}(\text{O})$ by both σ and π bonding, the Al atom is linked to the carbon atom by a coordinate bond involving the Al 3s orbital and the sp^2 hybridized orbital of carbon. As a result, acyl compounds of Al may be more reactive than those formed by transition metals.

Key words: aluminum coordination complexes; acylation reaction; quantum chemistry computation; reaction mechanisms; NBO analysis