

GIUSEPPE CETINI, OLIMPIA GAMBINO,
PIER LUIGI STANGHELLINI e ROSANNA ROSSETTI

Derivati acetilenici dei carbonilmetalli

Nota IV. Studi sulle reazioni di sostituzione in $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{C}_2\text{RR}'$ con alcuni leganti (*)

Riassunto: Si sono studiate le reazioni di sostituzione con alcuni leganti, tipo arsine, fosfine, con derivati acetilenici del tipo $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{C}_2\text{RR}'$. È risultato che la costante di velocità di reazione è esprimibile con l'equazione:

$$k_{\text{oss.}} = \frac{k_1 k_2 [\text{L}]}{k_{-1} + k_1 [\text{L}]}$$

dove k_1 è riferita ad un processo dissociativo. Si sono determinati i valori dei parametri di attivazione e si è proposto un meccanismo di reazione in cui lo stadio determinante risulta la rottura del legame Co-acetilene.

Résumé: On a étudié les réactions de substitution par des ligands du type phosphine, arsine sur les complexes de la série $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{C}_2\text{RR}'$. On peut exprimer la constante de vitesse de la réaction par l'équation suivante:

$$k_{\text{obs.}} = \frac{k_1 k_2 [\text{L}]}{k_{-1} + k_1 [\text{L}]}$$

la constante k_1 représente un processus dissociatif. On a déterminé les paramètres d'activation et on a proposé un mécanisme de réaction dans lequel le stade déterminant résulte la rupture d'une liaison Co-acétylène.

Summary: A detailed study is made on substitution reactions with some ligands on some carbonyl compounds such as $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{C}_2\text{RR}'$. We have found that the rate constant of reaction undergoes the following equation

$$k_{\text{obs.}} = \frac{k_1 k_2 [\text{L}]}{k_{-1} + k_1 [\text{L}]}$$

where k_1 is typical of dissociative process. The activation parameters are evaluated and mechanism, which involve, as determining-step, a dissociation of a Co-acetylene bond, was proposed.

(*) Memoria presentata dall'Accademico DOMENICO MAROTTA.

In un precedente lavoro (1) erano stati riportati i dati relativi allo scambio isotopico del CO in complessi della serie $\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{C}_2\text{RR}'$. Tali dati suggerivano un meccanismo di tipo SN_2 , ma sulla base dei valori delle frequenze di « stretching » dei CO, abbiamo dovuto escludere che lo stadio determinante la reazione fosse, in accordo con quanto è generalmente noto sulle proprietà dei metallo-carbonili e loro derivati, la dissociazione di un gruppo CO dal complesso. In effetti avevamo osservato che la velocità di scambio aumentava regolarmente con la diminuzione dell'elettronegatività dei gruppi R e R'; fenomeno che appariva difficilmente interpretabile sulla base della corrispondente diminuzione delle frequenze di « stretching » del CO che dovrebbe essere invece indicativa di un progressivo rafforzamento del legame Co—CO.

Questa osservazione ci ha indotto ad una analisi più approfondita sul comportamento chimico di questi complessi. In particolare, a studiare il meccanismo delle reazioni di spostamento di un gruppo acetilenico con un altro (già preso in esame sotto un altro punto di vista) (2) e la sostituzione di un gruppo CO con leganti, capaci di formare anch'essi legami $\sigma-\pi$ con il metallo, del tipo MR_2 (dove M = P, As, Sb e R = C_6H_5 , C_6H_{13} , Cl).

Un altro motivo d'interesse era quello di esaminare, su di una stessa serie di complessi, oltre alle reazioni di scambio isotopico del CO, quelle di sostituzione del CO con leganti, in quanto lavori recentemente pubblicati (3) hanno mostrato come talvolta esse seguano meccanismi completamente diversi, a differenza di quanto in genere era stato constatato in precedenza (4).

Infine le sostituzioni con i leganti potevano permettere di esaminare le cinetiche di reazione in un campo di concentrazioni del sostituito più vasto di quello consentito usando l'ossido di carbonio.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione e purificazione dei materiali.

I composti del tipo $\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{C}_2\text{RR}'$, dove R = R' = C_6H_5 ; CH_3 ; H; COOCH_3 e CF_3 sono stati preparati e purificati secondo i metodi indicati in letteratura (5, 6, 7). Trifenilstibina, difenilclorofosfina e tributilfosfina sono state fornite dalla K e K Laboratories, la trifenilfosfina della Fluka AG, la trifenilarsina dalla Alfa Inorganics, il difenilacetilene (tolano) dalla Aldrich Chemical e usati senza ulteriori trattamenti.

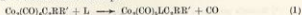
Il ^{13}C è stato fornito dal Radiochemical Centre of Amersham ed è stato diluito per l'uso con CO inattivo ad alto grado di purezza, preventivamente essiccato su colonne di cloruro di calcio e silicagel. Nello stesso modo è stato trattato l'elio.

Il n-eptano fornito dalla Ditta Merck è stato convenientemente purificato.

Studio della cinetica di reazione.

a) *Sostituzione del CO con leganti.*

Le reazioni da studiare erano del tipo:



Le velocità di reazione sono state misurate seguendo la diminuzione dell'attività specifica del complesso, marcato in precedenza con ^{14}C mediante scambio isotopico del CO nel complesso in soluzione con CO gassoso ad elevata attività specifica.

Si è ritenuto più idoneo per seguire le cinetiche di reazione l'impiego del metodo di indagine sopraccennato, in luogo del metodo spettrofotometrico a causa della non sempre soddisfacente separazione delle bande relative alle ν_{CO} di « stretching » del complesso di partenza rispetto a quelle del derivato sostituito. Occorre inoltre osservare che il metodo spettrofotometrico fornisce in genere buoni risultati dal punto di vista quantitativo solo quando le concentrazioni delle soluzioni in esame sono relativamente elevate; in tal caso viene però ad essere abbastanza limitato il campo dei valori del rapporto fra concentrazione del complesso e concentrazione del legante che può essere esplorato, a causa della non elevata solubilità dei leganti da noi presi in considerazione.

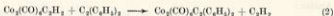
Le reazioni sono state eseguite in soluzione di n-eptano, in atmosfera di elio e in assenza di luce. Allo scopo sono state usate fiale di vetro del tipo descritto in precedenza (2), effettuandone il riempimento e i prelievi secondo quanto già indicato. La quantità di CO sviluppatasi durante la reazione era sempre molto piccola in relazione al volume della fiala occupato dal gas inerte; tale cioè da ritenere del tutto trascurabile la reazione nel senso inverso a quello indicato dalla (1).

Durante ogni reazione sono state eseguite analisi di controllo sulla soluzione, sottoponendo piccole frazioni di questa a cromatografia su strato sottile (fase fissa: silice tipo G secondo Stahl; eluente: soluzione al 10% di etere dietilico in etere di petrolio 40-70°). Nell'intervallo di tempo in cui è stata seguita ciascuna reazione, si è constatato la formazione di un solo composto che, terminate le misure di cinetica, è stato separato mediante cromatografia su strato sottile e identificato come il monosostituto del composto in esame per confronto del suo spettro IR con quello del derivato preparato a parte.

La misura dell'attività specifica della soluzione è stata effettuata mediante un Tricarb Liquid Scintillation Spectrometer 314 E Model della Packard Instrument Company. Lo scintillatore usato era una soluzione in toluene di 2,5 difenilossazolo (PPO): 4 g/l e di 1,4- di [2-(5-fenilossazolil)] benzene (POPOP): 0,05 g/l.

b) *Sostituzione del gruppo acetilenico con un altro derivato acetilenico.*

La reazione studiata è la seguente:



Abbiamo scelto questa reazione in quanto la sua velocità è abbastanza alta rispetto alle altre già viste e il complesso che si forma è facilmente separabile per via cromatografica da quello di partenza.

Le esperienze sono state condotte con la tecnica già nota, in soluzione di n-eptano e in assenza di luce.

Le misure, a tempi determinati, delle concentrazioni di $\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_2$ che non ha reagito e $\text{Co}_4(\text{CO})_8\text{C}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ formatosi sono state eseguite mediante due diversi metodi. Il primo consisteva nel sottoporre a cromatografia su strato sottile (fase fissa: silice tipo G secondo Stahl, elemento: n-eptano) volumi noti della miscela di reazione e nella successiva determinazione della concentrazione dei complessi così separati. L'altro, nel determinare nello spettro della soluzione contenente i due complessi l'assorbimento relativo alle frequenze di « stretching » dei CO di ciascuno dei due composti.

I due metodi hanno sempre dato dei risultati praticamente coincidenti.

Le misure di densità ottica su lestre per cromatografia su strato sottile sono state effettuate con TLC Densitometer Mod. 530 della Photovolt Corporation. Per gli spettri IR ci si è serviti di uno spettrofotometro Mod. IR 12 della Beckmann a doppio raggio ed ottica a NaCl.

Preparazione dei complessi.

$\text{Co}_4(\text{CO})_8\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_2$. — g. 1,96 di $\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_2$ e g. 2,10 di $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, sono stati fatti reagire in soluzione di etere di petrolio e in atmosfera di CO riscaldando a refluxo a 45-50° C per 10 ore. La miscela è stata sottoposta a cromatografia su strato sottile e il complesso monosostituito cristallizzato da etere di petrolio a -20° C. Resa g. 1,20. $\text{Co}_4(\text{CO})_8\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_2$ è una sostanza cristallina di colore rosso vivo, solubile nei solventi organici, abbastanza stabile all'aria; fonde a 122° C. Analisi:

	trov. %:	C 50,79;	H 3,07;	As 12,4;	Co 19,6;	O 13,61;
per $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{AsCo}_4\text{O}_3$	calc.:	50,87;	2,90;	12,7;	20;	13,56.

Peso molecolare determinato mediante tensione di vapore in toluene:

	trov.:	570;
per $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{AsCo}_4\text{O}_3$	calc.:	590,2.

$\text{Co}_4(\text{CO})_8\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. — Si sono fatti reagire a refluxo in etere di petrolio g. 3,25 di $\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{C}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con g. 2,50 di $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ riscaldando a 50° C per 10 ore. Si sono separati i prodotti mediante cromatografia su strato sottile e il monosostituito è stato cristallizzato da n-eptano a -20° C: resa g. 1,45. $\text{Co}_4(\text{CO})_8\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ è un solido color bruno, abbastanza solubile nei solventi organici, non molto stabile all'ossidazione all'aria. Punto di fusione 118° C. Analisi:

	trov. %:	C 59,72;	H 3,59;	As 16,30;	Co 15,6;	O 10,86;
per $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{AsCo}_4\text{O}_3$	calc.:	59,86;	3,39;	10,09;	15,88;	10,78.

Peso molecolare determinato mediante tensione di vapore in toluene:

	trov.:	716;
per $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{AsCo}_4\text{O}_3$	calc.:	742,4.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2$. — La reazione fra g 2,85 di $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2$ e g 2,30 di $\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ è stata effettuata in n-eptano riscaldando a refluxo per un giorno a 70° C. Si sono ottenuti, dopo separazione del prodotto per cromatografia su strato sottile e cristallizzazione da n-eptano, g 1,04 di $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2$, cristallino, di colore rosso scuro, solubile in solventi organici, stabile all'aria allo stato solido. Punto di fusione 97° C. Analisi:

	trov. % :	C 49, 29 ; H 3, 13 ; As 10, 4 ; Co 16, 9 ; O 20, 1 ;
per $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{AsCo}_2\text{O}_6$	calc. :	49, 32 ; 3 ; 10, 61 ; 16, 69 ; 20, 39.

Peso molecolare determinato mediante tensione di vapore in toluene:

	trov. :	725 ;
per $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{AsCo}_2\text{O}_6$	calc. :	706.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. — Si sono fatti reagire come descritto in precedenza g 3,5 di $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{C}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ e g 3,0 di $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. Resa g 1,1 di $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, cristallizzato da etere di petrolio, solido verde bruno, solubile nei solventi organici, abbastanza stabile all'aria. Punto di fusione: 132° C. Analisi:

	trov. % :	C 56, 28 ; H 3, 30 ; Co 15, 1 ; O 10, 3 ; Sb 15 ;
per $\text{C}_{77}\text{H}_{22}\text{Co}_2\text{O}_8\text{Sb}$	calc. :	56, 31 ; 3, 19 ; 14, 93 ; 10, 14 ; 15, 43.

Peso molecolare determinato mediante tensione di vapore in toluene:

	trov. :	752 ;
per $\text{C}_{77}\text{H}_{22}\text{Co}_2\text{O}_8\text{Sb}$	calc. :	789.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. — La reazione tra g 3,0 di $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{C}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ e 1,3 ml di $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ha dato g 0,85 di $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, in cristalli rosso scuri. Il composto è solubile nei solventi organici, stabile all'aria. Punto di fusione: 103° C. Analisi:

	trov. % :	C 56, 98 ; H 3, 18 ; Cl 5, 38 ; Co 17, 7 ; O 12, 6 ; P 4, 6 ;
per $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ClCo}_2\text{O}_3\text{P}$	calc. :	56, 69 ; 3, 07 ; 5, 4 ; 17, 95 ; 12, 18 ; 4, 7.

Peso molecolare determinato mediante tensione di vapore in toluene:

	trov. :	642 ;
per $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ClCo}_2\text{O}_3\text{P}$	calc. :	657.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_2$. — La reazione è stata effettuata come già descritto fra g 1,60 di $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{C}_2(\text{CH}_3)_2$ e g 1,60 di $\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. Resa g 0,45 di prodotto monosostituito, color rosso bruno, solubile nei solventi organici. Il complesso non è molto stabile all'aria e si decompone senza fondere oltre i 90° C. Analisi:

trov. % : C 52,61 ; H 3,54 ; As 12 ; Co 19,3 ; O 13 ;
 per $C_{27}H_{21}AsCo_2O_3$ calc. : 52,45 ; 3,42 ; 12,12 ; 19,07 ; 12,94.

Peso molecolare determinato mediante tensione di vapore in toluene :

trov. : 635 ;
 per $C_{27}H_{21}AsCo_2O_3$ calc. : 618,3.

$Co_2(CO)_2As(C_4H_9)_2C_2(CF_3)_2$. — Si ottengono g 1,50 di complesso ben cristallizzato, di colore rosso vivo dopo reazione a 80° C per 15 ore di g 2,4 di $As(C_4H_9)_2$ e g 3,2 di $Co_2(CO)_2C_2(CF_3)_2$ in n-eptano. Il composto ottenuto è stabile all'aria, molto solubile nei solventi organici. Punto di fusione 99° C. Analisi :

trov. % : C 44,52 ; H 2,24 ; As 10,1 ; Co 16,5 ; F 15,6 ; O 11,1 ;
 per $C_{27}H_{12}AsCo_2F_2O_3$ calc. : 44,65 ; 2,08 ; 10,32 ; 16,2 ; 15,7 ; 11.

Peso molecolare determinato mediante tensione di vapore in toluene :

trov. : 705 ;
 per $C_{27}H_{12}AsCo_2F_2O_3$ calc. : 726,2.

Reazione fra $Co_2(CO)_2C_2(C_4H_9)_2$ e $P(nC_4H_9)_3$. — Si sono fatti reagire a 60° C per 10 ore g 4,6 di $Co_2(CO)_2C_2(C_4H_9)_2$ e 4,0 ml di $P(nC_4H_9)_3$. La separazione mediante cromatografia su strato sottile (fase fissa : silice tipo G secondo Stahl, eluente : soluzione al 10% di etere dietilico in etere di petrolio) ha dato luogo a due bande intensamente colorate, la prima rosso bruno, la seconda rosso vivo. I due composti, cristallizzati da n-eptano, non molto stabili all'aria e solubili nei solventi organici sono risultati :

$Co_2(CO)_4[P(nC_4H_9)_3]_2C_2(C_4H_9)_2$ il primo e $Co_2(CO)_2P(nC_4H_9)_2C_2(C_4H_9)_2$ il secondo.
 Analisi :

trov. % : C 58,2 ; H 5,95 ; Co 18,3 ; O 12,5 ; P 4,78 ;
 per $C_{21}H_{27}Co_2O_2P$ calc. : 58,31 ; 5,84 ; 18,46 ; 12,52 ; 4,85.

Peso molecolare determinato mediante tensione di vapore in toluene :

trov. : 635 ;
 per $C_{21}H_{27}Co_2O_2P$ calc. : 638,5.

trov. % : C 62,1 ; H 8 ; Co 14,7 ; O 7,80 ; P 7,5 ;
 per $C_{12}H_{14}Co_2O_2P_2$ calc. : 62,06 ; 7,94 ; 14,5 ; 7,87 ; 7,62.

Peso molecolare determinato mediante tensione di vapore in toluene :

trov. : 834 ;
 per $C_{12}H_{14}Co_2O_2P_2$ calc. : 812,8.

In tabella I sono riportate le bande principali degli spettri IR dei composti ottenuti nelle reazioni, nella regione delle frequenze di « stretching » dei carbonili.

TABELLA I.

ASSORBIMENTO NELL'INFRAROSSO NELLA REGIONE DA 1900 A 2100 cm^{-1} DI ALCUNI DERIVATI DEI COMPLESSI $\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{C}_2\text{RR}'$ IN D-EPTANO.

Composto	Frequenze (cm^{-1}) *		
$\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_2\text{H}_5$	2070	2018	2010
$\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2$	2086	2042	2031
$\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_2$	2061	2006	2000
$\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2$	2094	2052	2041
$\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2065	2018	2007
$\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2064	2017	2011
$\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2068	2022	2011
$\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{P}(\text{nC}_4\text{H}_9)_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2060	2008	2002
$\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{P}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2014	1968	1960

* l'intensità è per le bande (s), (s), (s).

RISULTATI.

La velocità di reazione per la reazione (1) segue una legge del tipo :

$$\text{velocità} = k_{\text{oss}} [\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{C}_2\text{RR}']$$

cioè una dipendenza del 1° ordine dalla concentrazione del complesso. In base a ciò le velocità specifiche di reazione sono state ricavate dalla relazione (3) :

$$\log \frac{A_t - A_{\infty}}{A_0 - A_{\infty}} = -2,303 k_{\text{oss}} t \quad (3)$$

riportando in grafico $\log \frac{A_t - A_{\infty}}{A_0 - A_{\infty}}$ in funzione del tempo t . In tale relazione A_0 è l'attività specifica della soluzione al tempo $t = 0$, A_t l'attività specifica della soluzione al tempo $t = t$, A_{∞} l'attività specifica della soluzione al tempo $t = \infty$. Dalla (1) segue che :

$$A_{\infty} = \frac{5}{6} A_0 \quad (4)$$

per cui la (3) si trasforma in : $\log \frac{6 A_t - 5 A_0}{A_0} = -2,303 k_{\text{oss}} t$.

TABELLA II.

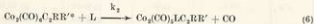
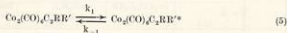
VELOCITÀ SPECIFICHE k_{cat} DI $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{C}_2\text{H}_4$, CON LEGANTE.CONC. DI $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{C}_2\text{H}_4 = 0,600$ mM/l.

Legante	[L] mM/l	Temp. °C	$k_{\text{cat}} \cdot 10^4$ sec ⁻¹	
$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1,15	25	0,385	
	1,86		0,375	
	2,04		0,426	
	4,02		0,829	
	16,4		0,827	
	24,2		0,833	
	29,5		0,807	
	40,0		0,778	
	50,1		0,872	
	1,00		32	0,91
	1,00			1,16
	1,51			1,02
	2,28			1,02
	4,54			1,66
	4,54			1,85
5,84	2,12			
5,84	2,22			
13,2	2,34			
19,6	2,37			
19,6	2,53			
25,9	2,30			
25,9	2,38			
39,4	2,61			
39,4	2,63			
0,73	40	5,00		
1,00		3,77		
1,08		5,74		
1,99		5,39		
4,15		8,00		
8,14		7,95		
24,2		8,61		
40,0		8,64		
$\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$		0,81	32	1,97
		0,94		1,04
		1,49		1,27
		4,02		1,79
		10,5		2,72
		21,0		2,68
		30,6		2,50
40,5	2,68			
$\text{PCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2,18	32	2,02	
	3,81		2,67	
	3,82		2,49	
	19,9		2,69	
	19,9		2,86	
	30,0		2,54	
	38,2		2,72	
49,2	2,82			
$\text{P}(\text{nC}_4\text{H}_9)_3$	2,86	32	1,83	
	2,86		2,35	
	4,09		2,37	
	4,09		2,49	
	4,09		2,38	
	8,18		3,94	
	8,18		4,06	
	20,4		6,22	
	20,4		6,45	
	39,7		7,28	
39,7	7,59			
39,7	7,67			

Il valore di A_{∞} è stato determinato sperimentalmente, quando ciò è stato possibile: in tali casi si è trovato che tale valore coincideva con quello calcolato mediante la (4). In alcuni altri casi la determinazione sperimentalmente di A_{∞} non è stata possibile, a causa della parziale reazione del derivato monosostituito con il legante per dare il derivato bisostituito: in tali casi si è usato senz'altro il valore teorico di A_{∞} ottenuto, secondo la (4).

I valori delle velocità specifiche di pseudo 1° ordine k_{oss} dipendono dalla concentrazione del legante L, come è mostrato dai dati riportati in tabella II.

La dipendenza di k_{oss} da L, è la stessa che si ha applicando l'approssimazione dello stato stazionario alle reazioni:



dove $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{C}_2\text{RR}'^*$ rappresenta la forma attivata del complesso che reagisce. Dalla (5) e (6) si ricava:

$$k_{\text{oss}} = \frac{k_1 k_2 [\text{L}]}{k_{-1} + k_2 [\text{L}]} \quad (7)$$

Per $\text{L} \rightarrow \infty$ la (7) dà $k_{\text{oss}} = k_1$; il valore di k_1 può essere ricavato più esattamente per estrapolazione della (8), derivata dall'equazione precedente:

$$\frac{1}{k_{\text{oss}}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1 k_2} \quad (8)$$

I valori di k_1 e dei parametri di attivazione relativi alla sostituzione con $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sono riportati in tabella III.

TABELLA III.

VELOCITÀ SPECIFICHE k_1 PER LA REAZIONE DI $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{C}_2\text{RR}'$ CON LEGANTI.

Legante	Temp. °C	$k_1 \cdot 10^3$ sec ⁻¹
$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^*$	25	0,893
	32	2,58
	40	8,56
$\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	32	2,67
	32	2,84
$\text{P}(\text{nC}_2\text{H}_5)_3$	32	9,68

* $E_{\text{Att}} = 28,0 \pm 0,3$ Kcal/mole °C; $\Delta H^* = 27,4 \pm 0,3$ Kcal/mole °C; $\Delta S^* = 10,5 \pm 1,0$ u. e.

In tabella IV abbiamo invece riportato le k_{oss} per le sostituzioni con $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ eseguite con complessi a differente R, R' e in condizioni analoghe a quelle usate per lo scambio del CO.

I dati relativi alla reazione (2) indicano una velocità di reazione che, nei limiti di concentrazione da noi sperimentati, risultano essere di ordine uno rispetto alla concentrazione di $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{C}_2\text{H}_4$ e di ordine zero rispetto alla concentrazione di $\text{C}_2\text{H}_5(\text{H}_2)_2$.

TABELLA IV.
VELOCITÀ SPECIFICHE k_{oss} PER LA REAZIONE DI $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{C}_2\text{H}_4\text{RR}'$ CON $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

R = R'	$\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{C}_2\text{H}_4\text{RR}'$ mM/l	$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mM/l	Temp. °C	$k_{\text{oss}} \cdot 10^4$ sec. ⁻¹
CH ₃	10,4	19,1	32	1,56
	10,4	39,2	40	4,66
H	14,4	16,6	25	0,118
	14,4	59,4		0,111
	31,0	34,2	32	0,354
	31,0	34,2		0,397
	14,4	16,6	40	1,69
	14,4	50,4		1,57
COOCH ₃	4,3	5,9	40	0,223
	5,1	6,3	50	1,55
	4,5	15,2		1,33
	4,8	14,6	60	5,89
	5,0	5,8		5,95
CF ₃	10,2	12,1	60	2,65
	10,3	37,1		3,37

Non si sono potute seguire le reazioni fino a scomparsa totale del complesso iniziale a causa di reazioni secondarie con formazione di prodotti non identificati [probabilmente derivati di $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ con più gruppi acetilenici (4)]. È stato escluso comunque che a $t = \infty$ si avesse un equilibrio, esaminando la reazione inversa alla (2) eseguita nelle stesse condizioni di temperatura e di concentrazione: non si è notata infatti alcuna formazione di $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{C}_2\text{H}_4$ anche dopo tempi di reazione 10 volte superiori al tempo di semitrasformazione della reazione diretta.

Pertanto i valori della velocità specifica di reazione k sono stati ricavati applicando la relazione:

$$\log \frac{C_t}{C_t + C'_t} = -2,303 k t$$

e per $C'_t \ll C_t$:

$$\frac{C'_t}{C_t} = k t$$

dove C_1 e C_1' sono rispettivamente le concentrazioni di $\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{C}_2\text{H}_2$ e $\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{C}_2(\text{H}_2)_2$ al tempo t . I risultati sono elencati in tabella V.

TABELLA V.

VELOCITÀ SPECIFICHE k_{oss} PER LA REAZIONE DI $\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{C}_2\text{H}_2$ CON $\text{C}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

$\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{C}_2\text{H}_2$ mM/l	$\text{C}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mM/l	Temp. °C	$k_{\text{oss}} \cdot 10^7$ sec ⁻¹
35,09	42,30	20	0,87
34,83	33,38	25	1,95
35,56	60,43	25	1,95
34,98	32,46	25	1,7
34,88	42,29	32	5,5
32,16	38,91	32	5,8
32,17	41,18	32	4,9
34,73	41,88	32	6,1

$$E_{\text{att.}} = 27,4 \pm 0,6 \text{ Kcal/mole } ^\circ\text{C}; \Delta H^\ddagger = 26,8 \pm 0,6 \text{ Kcal/mole } ^\circ\text{C}; \Delta S^\ddagger = 0,7 \pm 2,8 \text{ u.e.}$$

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI.

Il complesso dei risultati, ottenuti nelle ricerche riportate nella presente nota e di quelli riferiti in precedenti comunicazioni (1, 2), mettono in risalto alcuni fatti, riportati nei punti successivi, di particolare importanza ai fini della interpretazione del meccanismo delle reazioni indagate.

1) Cinetica delle reazioni di sostituzione e scambio isotopico.

L'andamento delle reazioni di sostituzione del CO con altri leganti è rappresentabile con una legge cinetica che deriva dal trattamento, mediante l'approssimazione dello stato stazionario, di un insieme di reazioni nel quale si considerino almeno due stadi del tipo (5) e (6) considerato in precedenza. In tal caso nella legge che rappresenta l'andamento della cinetica si possono identificare:

a) un termine, cui corrisponde una k_1 , relativo alla reazione più lenta che porta alla formazione dell'intermedio attivato, che sta ad indicare la presenza di un processo di tipo dissociativo;

b) un secondo termine, caratterizzato dalla k_2 , cui corrisponde la reazione di formazione del nuovo complesso contenente il legante L e la conseguente espulsione del gruppo CO, che mostra una dipendenza dalla concentrazione del legante L.

A proposito della k_1 , si deve osservare che essa dovrebbe essere indipendente dalla natura del legante. Viceversa come già osservato in altri casi (*), la k_1 sembra presentare anche nelle nostre esperienze una certa dipendenza dal tipo di legante usato nella reazione, secondo quanto riportato nella tabella IV.

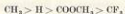
Da questa si può rilevare un aumento della velocità di reazione coll'aumentare della basicità del legante, mentre per leganti a basicità non molto diversa la k_1 rimane praticamente costante. Pur non potendosi allo stato attuale delle conoscenze proporre una esauriente spiegazione del fenomeno, si può tuttavia ritenere che un legante più nucleofilo abbia maggiore possibilità di attacco al posto di coordinazione vacante del Co nella reazione (6) portando ad uno spostamento dell'equilibrio nella reazione (5) verso la formazione dell'intermedio attivato.

Una spiegazione analoga potrebbe avere la diversità notevole tra i valori delle velocità specifiche, k_{oss} , relative alla reazione (2) rispetto a quelli relativi alla reazione (1) per la trifenilarsina; tenendo però presente che in questo caso potrebbe influire in modo decisivo l'ingombro sterico del gruppo acetilenico entrante.

I valori dell'energia e dell'entropia di attivazione, che risultano tra l'altro molto prossimi a quelli riscontrati nelle reazioni di scambio isotopico, unitamente alla legge di dipendenza della k dalla concentrazione del legante deducibile dall'equazione (7), sembrano senz'altro deporre a favore dell'asserto che, anche per le reazioni di sostituzione esaminate, uno degli stadi della reazione sia governato da un meccanismo di tipo dissociativo. Ciò anche se in questo caso il meccanismo che si può postulare, si presenta di tipo alquanto particolare come dedotto più innanzi in base all'evidenza dei dati sperimentali ottenuti, sia per via diretta, attraverso gli studi della cinetica di sostituzione di un acetilene con un altro (2) e del CO con la trifenilarsina, sia indirettamente sulla base dei dati spettroscopici.

2) Velocità specifica e natura dei gruppi sostituenti R ed R' presenti nell'acetilene.

Anche per le reazioni di sostituzione si trova la correlazione, già osservata in precedenza nelle reazioni di scambio isotopico, tra i valori della velocità specifica e la natura dei gruppi R ed R' presenti nell'acetilene; variando infatti entro limiti abbastanza ampi il potere elettron-attrattore dei gruppi R ed R' si osserva che la velocità della reazione di sostituzione decresce regolarmente, in relazione all'aumento del potere elettron-attrattore dei sostituenti, secondo la sequenza:



il cui andamento coincide con un progressivo rafforzamento del legame Co-acetilene.

3) Velocità specifica di reazione e dati spettroscopici.

Qualora si tenti di correlare tra di loro i dati spettroscopici (frequenze di « stretching » del CO) e la velocità di reazione, risulta evidente, anche per le reazioni di sostituzione l'apparente anomalia già constatata per le reazioni di scambio isotopico.

Anche in questo caso infatti, invece di trovare una progressiva diminuzione della velocità di reazione in corrispondenza di un aumento dell'ordine di legame per Co—CO, come si potrebbe desumere dalla diminuzione delle frequenze di « stretching » del CO, si osserva un andamento esattamente opposto. Ciò starebbe ad indicare che, anche per le reazioni di sostituzione, nella reazione (5), determinante l'andamento della reazione, non è il legame Co—CO ad essere direttamente interessato ma verosimilmente il legame Co-acetilene. Non è pertanto in questo stadio di formazione dell'intermedio attivato che si verifica il distacco del CO, in seguito alla dissociazione del legame Co—CO, ma solo nella successiva reazione (6), nella quale, in seguito all'attacco del sostituito L al posto di coordinazione vacante all'atomo di Co, si verificherà pure il distacco del gruppo CO ed il probabile riarrangiamento del complesso.

Meccanismo delle reazioni di scambio isotopico e di sostituzione.

Sembra pertanto legittimo concludere, sulla base di quanto sopra riportato, che nelle reazioni di scambio isotopico e di sostituzione nei composti esaminati vi sia uno stadio comune che determina l'andamento delle reazioni in questione.

Questo stadio (dovendosi escludere che il legame interessato nel processo dissociativo primario sia il legame Co—CO, mentre sulla base dell'andamento delle reazioni si dimostra una diretta correlazione colla stabilità del legame Co-acetilene) comporterebbe una rottura di un legame Co-acetilene.

A questo stadio farebbe seguito una reazione più veloce con :

a) ingresso di ^{14}CO ed espulsione di un gruppo CO nelle reazioni di scambio isotopico ;

b) ingresso del legante monodentato L o del derivato acetilenico capace di formare un legame più stabile ed espulsione del CO o del derivato acetilenico che viene spostato nelle reazioni di sostituzione.

In entrambe le reazioni si avrebbe naturalmente nello stadio finale un riarrangiamento del complesso con riformazione del legame Co-acetilene.

Torino - Istituto Chimico dell'Università.

Lavoro eseguito con parziale contributo del C.N.R.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) G. CETINI, O. GAMBINO, P.L. STANGHELLINI e G.A. VAGLIO, in corso di pubblicazione su *Inorg. Chem.*
- (²) G. CETINI, O. GAMBINO, R. ROSSETTI e E. SAPPÀ, *J. Organometal. Chem.* **3**, 149 (1967).
- (³) F. BASOLO e A. WOJCICKI, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 520 (1961).
 R.F. HECK, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 651 (1961).
 S. BREITSCHAFT e F. BASOLO, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2702 (1966).
 E.M. THORSTEINSON e F. BASOLO, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3929 (1966).
 L.R. KANGAS, R.F. HECK, P.M. HENRY, S. BREITSCHAFT, E.M. THORSTEINSON e F. BASOLO, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2334 (1966).
- (⁴) A. WOJCICKI e F. BASOLO, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 525 (1961).
 R.J. ANGELICI e F. BASOLO, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2495 (1962).
 G. CETINI e O. GAMBINO, *Atti Accad. Sci., Torino* **97**, 757 (1963).
 G. CETINI e O. GAMBINO, *Atti Accad. Sci., Torino* **97**, 1197 (1963).
 H. WERNER e R. PRINE, *J. Organometal. Chem.* **5**, 79 (1966).
 H. WERNER, *J. Organometal. Chem.* **5**, 100 (1966).
 H. WERNER e R. PRINE, *Chem. Ber.* **99**, (1966).
- (⁵) H. GREENFIELD, H.W. STERNBERG, R.A. FRIEDEL, J. WOTIZ, R. MARKEY e I. WENDER, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 120 (1956).
- (⁶) U. KRÜCKER e W. HÜBEL, *Chem. Ber.* **94**, 2829 (1961).
- (⁷) J.L. BOSTON, D.W.A. SHARP e G. WILKINSON, *Chem. and Ind.* 1137 (1960).
- (⁸) R.J. ANGELICI e J.R. GRAHAM, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5590 (1965).