

OsXCl(PPh₃)₃ (X=H, Cl)与炔丙基氯反应合成烯基卡拜配合物及 膦配体调控的钷-氢卡拜向卡宾配合物的转化

杨 玉 蔡 涛 温庭斌*

(厦门大学化学化工学院化学系 厦门 361005)

摘要 简单的钷起始物 OsHCl(PPh₃)₃ (**1**)或 OsCl₂(PPh₃)₃ (**2**)与 3-氯-3-甲基-1-丁炔反应可分别得到钷的烯基卡拜配合物 OsHCl₂(≡CCH=CMe₂)(PPh₃)₂ (**3**)和 OsCl₃(≡CCH=CMe₂)(PPh₃)₂ (**4**)。化合物 **3** 与二苯基(苯乙炔基)膦反应可转化为三个二苯基(苯乙炔基)膦配位的钷烯基卡宾配合物 OsCl₂(=CHCH=CMe₂)(Ph₂PC≡CPh)₃ (**5**)，而化合物 **4** 与二苯基(苯乙炔基)膦反应得到膦配体取代产物 OsCl₃(≡CCH=CMe₂)(Ph₂PC≡CPh)₂ (**6**)。二苯基(苯乙炔基)膦配体较弱的供电子能力及较小的空间位阻是促成化合物 **3** 发生钷上的原子氢配体到卡拜碳的 1,2-迁移而转化为卡宾配合物 **5** 的原因。

关键词 钷; 卡拜; 卡宾; 二苯基(苯乙炔基)膦; 炔丙基氯

Alkenylcarbyne Complexes Derived from the Reactions of OsXCl-(PPh₃)₃ (X=H, Cl) with Propargyl Chloride and Phosphine Ligand-Controlled Transformation of Hydride-Carbyne to Carbene

Yang, Yu Cai, Tao Wen, Tingbin*

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Reactions of the simple osmium precursors OsHCl(PPh₃)₃ (**1**) or OsCl₂(PPh₃)₃ (**2**) with 3-chloro-3-methylbut-1-yne afforded OsHCl₂(≡CCH=CMe₂)(PPh₃)₂ (**3**) or OsCl₃(≡CCH=CMe₂)(PPh₃)₂ (**4**), respectively. Treatment of **3** with Ph₂PC≡CPh led to the formation of the tris-diphenyl(phenylethynyl)phosphine alkenylcarbene complex OsCl₂(=CHCH=CMe₂)(Ph₂PC≡CPh)₃ (**5**), while complex **4** underwent simple phosphine ligand substitution with Ph₂PC≡CPh to give OsCl₃(≡CCH=CMe₂)(Ph₂PC≡CPh)₂ (**6**). Presumably, upon the phosphine ligand substitution of PPh₃ in **3** by Ph₂PC≡CPh, the relatively electron-poor nature of the later decreased the electron density of the osmium center, and thus promoted the transformation of the hydride-carbyne to carbene via the 1,2-shift of the hydride ligand from Os to the carbyne carbon, which was then further facilitated by the coordination of a third less bulky Ph₂PC≡CPh ligand to the osmium center to give the stable 18e product **5**.

Keywords osmium; carbyne; carbene; diphenyl(phenylethynyl)phosphine; propargyl chloride

过渡金属卡拜配合物(L_nM≡CR, 亦即含金属-碳叁键的配合物)因具有特殊的性质以及在有机合成和催化反应中的重要应用而引起了人们广泛的研究兴趣^[1], 特别是以卡拜配合物为催化活性物种的炔烃复分解反应现已逐渐成为有机合成中的一个重要工具反应^[2]。然而, 目前具有炔烃复分解活性的催化剂还仅限于前过渡金属(主要为 Schrock 型的钼、钨的卡拜配合物或其前体)^[2,3]。作为目前研究得最多的后过渡金属卡拜配合物,

钷卡拜也因其丰富的反应性质以及人们对探索后过渡金属卡拜配合物的炔烃复分解活性的兴趣而越来越受到关注^[4], 近年来涌现了相当多钷卡拜配合物的报道, 并发现了许多有趣的反应性质^[4a,4b,5-8]。

另一方面, 卡拜配合物不论在结构、合成方法还是在反应性质方面都和卡宾配合物存在着密切的关系^[1d,1e,2b,9], 例如, 文献报道了许多金属-氢卡拜配合物 L_nMH(≡CR)和卡宾配合物 L_nM(=CHR)之间转化的例

* Corresponding author. E-mail: chwfb@xmu.edu.cn

Received August 18, 2016; revised September 4, 2016; published online September 6, 2016.

Project supported by the National Basic Research Program of China (973 Program, No. 2012CB821600) and the National Natural Science Foundation of China (No. 21072161).

国家重点基础研究发展计划(973 计划, No. 2012CB821600)和国家自然科学基金(No. 21072161)资助项目。

子, 一系列 6~8 族的金属-氢卡拜配合物可以通过氢配体从金属向卡拜 α -碳的迁移而转化为卡宾^[10~13], 卡宾配合物也可经氢原子从卡宾 α -碳向金属中心的 1,2-氢迁移转化为卡拜配合物, 但主要发生在第三过渡系的 Os^[5f,14]和 Re^[15]体系. 事实上, $L_nMH(\equiv CR)$ 和 $L_nM(=CHR)$ 可看作一对氧化-还原异构体, 两者之间存在着平衡, 而这个氧化-还原平衡的位置及相互转化的活化能取决于金属中心的电子富足程度, 因此与金属中心本身及配体都有关系^[4a,12]. 对于富电子金属中心的配合物, 金属还原性强, 易被氧化而更倾向于形成含更多金属-碳键的氧化异构体, 因而有利于生成配位饱和的 18 电子产物 $L_nMH(\equiv CR)$, 反之则是倾向于生成还原异构体 $L_nM(=CHR)$. 在钌、铱体系中, $MCl_2(=CHR)(PR'_3)_2$ 类型的卡宾配合物与相应的金属-氢卡拜 $MHCl_2(=CR)(PR'_3)_2$ ($M=Ru, Os$)的情况很好地体现了这种趋势. 铱与钌虽为同一族过渡金属, 但铱处于更下一个周期, 还原性比钌强, 因此, 在反应中更倾向于生成配位饱和的氧化异构体铱-氢卡拜配合物 $OsHCl_2(=CR)(PR'_3)_2$ ^[4a,12,16], 而钌的类似反应则是生成其还原异构体卡宾配合物 $RuCl_2(=CHR)(PR'_3)_2$ ^[16,17]. 正因如此, 报道的铱-氢卡拜 $OsHCl_2(=CR)(PR'_3)_2$ ^[4a,b,5f,12,13c,16,17c,18,19]和钌卡宾 $RuCl_2(=CHR)(PR'_3)_2$ ^[17,20]的例子很多, 相应的五配位的铱卡宾 $OsCl_2(=CHR)(PR'_3)_2$ 却很少见^[5f,21]. Esteruelas 小组^[4a,6c]通过密度泛函理论(DFT)计算发现, 六配位的铱-氢卡拜与五配位的铱卡宾在能量上是相近的, 但是发生氢迁移的能垒太高, 可以通过改变配合物中的辅助配体的电子性质来调控金属中心的电子密度, 从而控制两者之间的平衡, 实现两者的相互转化.

在发展烯烃复分解钌卡宾催化剂的过程中, Grubbs 小组于 1997 年报道了 $RuH(H)_2Cl(PCy_3)_2$ 与炔丙基氯 $HC\equiv CC(Cl)R^1R^2$ 的反应, 发展了一个通过炔烃插入 $Ru-H$ 键再发生 γ -氯消除的机理合成一系列钌烯基卡宾化合物 $RuCl_2(=CHCH=CR^1R^2)(PCy_3)_2$ 的简便方法^[22]. Hofmann^[23]和 Fogg 小组^[24]随后也各自分别报道了类似的 $RuHCl(PPh_3)_3$ 与 3-氯-3-甲基-1-丁炔 $[HC\equiv CC(Cl)Me_2]$ 反应, 很容易地合成了钌烯基卡宾 $RuCl_2(=CHCH=CMe_2)(PPh_3)_2$. 与此相关, Werner 等^[25]于 1999 年曾报道了 $OsH_3Cl(PCy_3)_2$ 与 3-氯-3-甲基-1-丁炔的反应, 通过原位核磁检测到 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应生成了分子氢配位的烯基卡宾配合物 $Os(H)_2Cl_2(=CHCH=CMe_2)(PCy_3)_2$ 和烯基卡拜配合物 $OsHCl_2(=CCH=CMe_2)(PCy_3)_2$ 的混合物, 但前者非常不稳定, 室温下易释放出配位的氢分子并在 1 h 内就完全转化为后者. 鉴于 $OsHCl(PPh_3)_3$ ^[26]是比 $OsH_3Cl(PCy_3)_2$ 更为简便易得的铱原料, 以及前面所述钌、铱体系反应性质的区别, 本

文研究了 $OsHCl(PPh_3)_3$ 与 $HC\equiv CC(Cl)Me_2$ 的反应, 发现可简便地制备铱-氢烯基卡拜配合物 $OsHCl_2(=CCH=CMe_2)(PPh_3)_2$ (**3**), 将反应拓展到 $OsCl_2(PPh_3)_3$ 与 $HC\equiv CC(Cl)Me_2$ 的反应, 则可方便地制备三氯配位的铱烯基卡拜配合物 $OsCl_3(=CCH=CMe_2)(PPh_3)_2$ (**4**).

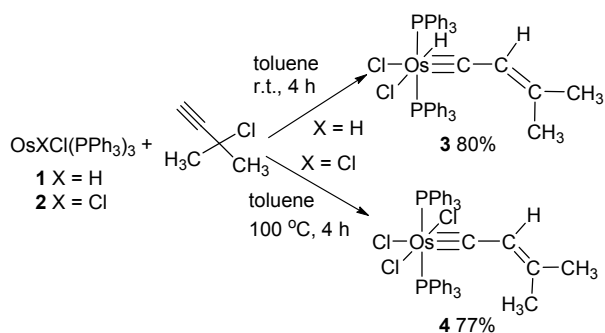
此外, 有机磷配体可通过改变取代基来调节其电子性质和空间位阻, 从而调控络合物的反应性质. 二苯基(苯乙炔基)膦($Ph_2PC\equiv CPh$)与 PPh_3 、 PCy_3 、 $P(i-Pr)_3$ 等膦配体相比, 具有体积小、给电子能力相对较弱的特点, 而且迄今为止还未见炔基膦配位的铱卡拜配合物的报道, 因此, 本文也研究了 $OsXCl_2(=CCH=CMe_2)(PPh_3)_2$ ($X=H$, **3**; $X=Cl$, **4**)与二苯基(苯乙炔基)膦的反应, 发现前者发生了膦配体取代促成的铱上的原子氢配体到卡拜 α -碳的 1,2-迁移而转化为 3 个二苯基(苯乙炔基)膦配位的烯基卡宾配合物 $OsCl_2(=CHCH=CMe_2)(Ph_2PC\equiv CPh)_3$ (**5**), 后者仅发生膦配体取代生成双二苯基(苯乙炔基)膦配位的铱烯基卡拜配合物 $OsCl_3(=CCH=CMe_2)(Ph_2PC\equiv CPh)_2$ (**6**).

1 结果与讨论

1.1 $OsXCl(PPh_3)_3$ ($X=H, Cl$)与 3-氯-3-甲基-1-丁炔的反应

钌氢配合物 $RuH(H)_2Cl(PCy_3)_2$ 或 $RuHCl(PPh_3)_3$ 与炔丙基氯反应可简便地制备钌烯基卡宾化合物 $RuCl_2(=CHCH=CR^1R^2)(PR'_3)_2$ ^[22~24], 而铱氢配合物 $OsH_3Cl(PCy_3)_2$ 与 3-氯-3-甲基-1-丁炔反应则是生成铱-氢烯基卡拜 $OsHCl_2(=CCH=CMe_2)(PCy_3)_2$ ^[25], 因此, 我们考察了更为简单易得的铱原料 $OsHCl(PPh_3)_3$ 与 3-氯-3-甲基-1-丁炔的反应. 室温下, $OsHCl(PPh_3)_3$ 和 3-氯-3-甲基-1-丁炔的物质的量比为 1:1.2 时, 在甲苯中即可发生反应, 且有棕色固体产物析出, 4 h 后将反应液静置, 经 $^31P\{^1H\}$ NMR 检测上清液发现, 原料的信号消失, 除了在 $\delta -5.3$ 附近有解离的 PPh_3 信号外, 在 $\delta 6.0$ 处有新的单峰信号生成, 将上述反应液浓缩后, 经过滤、洗涤分离得到铱-氢烯基卡拜配合物 $OsHCl_2(=CCH=CMe_2)(PPh_3)_2$ (**3**), 产率 80% (Scheme 1).

化合物 **3** 经过了 X 射线单晶衍射、核磁及元素分析等完整表征, 晶体结构如图 1 所示, 与已报道铱氢烯基卡拜配合物 $OsHCl_2(=CCH=CMe_2)(PCy_3)_2$ 相似^[25]. 铱中心的配位构型可以看成是一个扭曲的八面体, 两个 PPh_3 配体反式排列占据轴向位置, 而两个氯配体呈顺式, 并与氢配体以及卡拜碳占据赤道面. 化合物 **3** 的 $Os(1)-C(1)$ 的键长为 0.1734(4) nm, 是典型的铱卡拜化合物中 $Os-C$ 叁键的键长^[4b,5,6], $C(2)-C(3)$ 的键长为



图式 1 $\text{OsXCl}(\text{PPh}_3)_3$ ($X=\text{H}, \text{Cl}$)与 3-氯-3-甲基-1-丁炔的反应

Scheme 1 Reactions of $\text{OsXCl}(\text{PPh}_3)_3$ ($X=\text{H}, \text{Cl}$) with 3-chloro-3-methylbut-1-yne

0.1352(5) nm, 是典型双键的键长, C(1)—C(2)的键长为 0.1422(5) nm, 为 $\text{C}(\text{sp})-\text{C}(\text{sp}^2)$ 单键的键长, 因此是烯基卡拜的结构, 与其他一些已报道的钷烯基卡拜化合物类似^[5a,5f ~ 5h,5p,13c,18a,18c,25], Os(1)—C(1)—C(2)键角为 $166.7(4)^\circ$, 接近线型结构. 有些轻微的弯曲, 在一些已报道的钷卡拜化合物中也有相似情况^[4b,5f,5g,5p,14a,27].

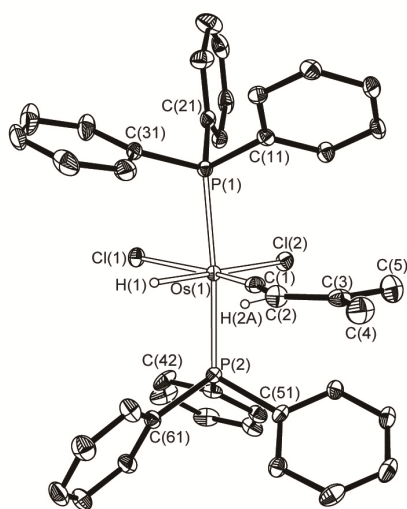


图 1 $\text{OsHCl}_2(\text{=CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (**3**)的晶体结构图

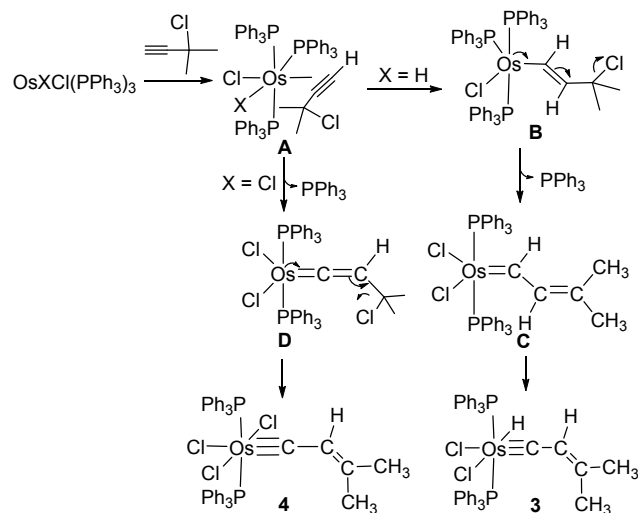
Figure 1 Molecular structure of $\text{OsHCl}_2(\text{=CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (**3**)

Selected bond length (nm) and bond angles ($^\circ$): Os(1)—C(1)=0.1734(4), Os(1)—H(1)=0.1780(10), Os(1)—P(1)=0.23929(11), Os(1)—P(2)=0.23885(11), Os(1)—Cl(1)=0.24799(9), Os(1)—Cl(2)=0.24583(11), C(1)—C(2)=0.1422(5), C(2)—C(3)=0.1352(5), C(3)—C(4)=0.1482(6), C(3)—C(5)=0.1473(6); Os(1)—C(1)—C(2)= $166.7(4)^\circ$, C(1)—C(2)—C(3)= $125.5(4)^\circ$, P(1)—Os(1)—P(2)= $175.26(3)^\circ$, Cl(1)—Os(1)—Cl(2)= $105.94(15)^\circ$, C(1)—Os(1)—Cl(1)= $163.73(15)^\circ$

化合物 **3** 的核磁数据与它的晶体结构一致, 其 $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱在 δ 6.0 处显示一个单峰信号: 在 ^1H NMR 谱中, OsH 质子信号位于 δ -6.37 处, 表现为三重峰($J_{\text{PH}}=16.0$ Hz), 烯基质子信号位于 δ 3.74 处, 表现为

单峰. 在 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱中, $\text{Os}\equiv\text{C}$ 信号位于 δ 265.4, 是个三重峰($J_{\text{PC}}=11.9$ Hz), β -和 γ -位的烯基碳的信号分别位于 δ 132.7 和 166.5 处.

$\text{OsHCl}(\text{PPh}_3)_3$ 与 3-氯-3-甲基-1-丁炔反应的可能机理如 Scheme 2 所示. 16 电子的 $\text{OsHCl}(\text{PPh}_3)_3$ 与 3-氯-3-甲基-1-丁炔反应可首先生成炔烃 π -配位中间体 **A**, 和 Grubbs 报道的钷氢配合物 $\text{RuH}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2$ 与炔丙基氯反应的“插入-消除”机理类似^[22], 中间体 **A** 中 π -配位的炔烃插入到 Os—H 键生成钷的烯基配合物中间体 **B**, 随后发生 γ -氯消除, 同时消除的氯离子再配位到钷中心得到五配位的钷烯基卡宾中间体 **C**. 和钷体系的情况不同的是, 由于钷的还原性比钷强, 在反应中更倾向于生成配位饱和的含更多重金属-碳键的氧化异构体, 因此, 中间体 **C** 不稳定, 很容易发生 α -H 消除而转化为原子氢配位的烯基卡拜配合物 **3**. Werner 等^[25]也发现 $\text{OsH}_3\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2$ 与 3-氯-3-甲基-1-丁炔在低温下反应可生成分子氢配位的钷烯基卡宾 $\text{Os}(\text{H}_2)\text{Cl}_2(\text{=CHCH}=\text{CMe}_2)(\text{PCy}_3)_2$, 但该化合物非常不稳定, 室温下易释放出配位的氢分子而转化为钷-氢烯基卡拜 $\text{OsHCl}_2(\text{=CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PCy}_3)_2$. 与此类似, 我们^[5]最近也发现钷烯基卡拜 $\text{OsCl}_3(\text{=CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ 与 NaOEt 在室温下反应可得到钷烯基卡宾 $\text{OsCl}_2(\text{=CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$, 但是该化合物也不稳定, 在溶液中易转化为热力学稳定的钷-氢烯基卡拜 $\text{OsHCl}_2(\text{=CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$.



图式 2 $\text{OsXCl}(\text{PPh}_3)_3$ ($X=\text{H}, \text{Cl}$)与 3-氯-3-甲基-1-丁炔反应的可能机理

Scheme 2 Proposed mechanism for the reactions of $\text{OsXCl}(\text{PPh}_3)_3$ ($X=\text{H}, \text{Cl}$) with 3-chloro-3-methylbut-1-yne

既然钷、钷的原子氢配合物可与炔丙基氯通过“插入-消除”的机理进行反应, 作为平行研究, 我们也希望探究不含原子氢配体的金属起始物与炔丙基氯反应的情况, 因此, 考察了 $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 和 3-氯-3-甲基-1-丁炔

的反应, 室温下两者物质的量比为 1 : 1.2 时反应缓慢, 但在 100 °C 油浴下于甲苯中反应 4 h, 可析出大量粉红色固体, 将反应液静置后, 通过 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 检测澄清的溶液部分, 发现原料的信号消失, 除了在 $\delta -5.3$ 附近有解离的 PPh_3 信号外, 在 $\delta -14.0$ 处有新的单峰信号生成, 将上述反应液浓缩后, 过滤分离得到固体, 经表征确认为三氯配位钨烯基卡拜配合物 $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (**4**), 产率为 77% (Scheme 1).

化合物 **4** 经过了 ^{31}P NMR, ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱及元素分析表征, 其 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱在 CDCl_3 中于 $\delta -14.1$ 处显示一个单峰信号, 在 ^1H NMR 谱中, 其烯基质子信号在 $\delta 3.77$ 处, 表现为一个单峰, 在 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱中, $\text{Os}\equiv\text{C}$ 信号为位于 $\delta 268.6$ 处的三重峰 ($J_{\text{PC}}=11.3$ Hz), β -和 γ -位的烯基碳的信号分别位于 $\delta 133.8$ 和 170.6 处, 与化合物 **3** 及已报道的三氯配位的钨烯基卡拜配合物 $\text{mer-OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ 相应的 ^{13}C 信号接近^[5p].

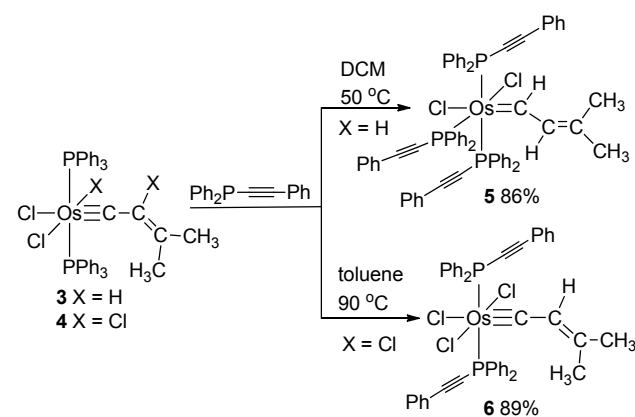
$\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 与 3-氯-3-甲基-1-丁炔反应生成化合物 **4** 的可能机理如 Scheme 2 所示, 和 $\text{OsHCl}(\text{PPh}_3)_3$ 的反应不同的是, 16 电子的 $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 与 3-氯-3-甲基-1-丁炔发生 π -配位后, 中间体 **A** 中 π -配位的末端炔烃在钨上异构化成亚乙基, 同时解离一个 PPh_3 配体, 生成中间体 **D**, 中间体 **D** 可发生 γ -氯消除, 同时消除的氯离子再配位到钨中心得到三氯配位的钨烯基卡拜 **4**. 端基炔在 d^6 电子八面体构型的配合物上发生表现的 1,2-氢迁移转化成亚乙烯基配合物已是一个成熟反应^[18a,28], 而且已有一系列报道表明, $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 可与不同的端基炔反应, 经过亚乙烯基中间体生成卡拜、亚丙二烯基、丙二烯基卡宾、钨苯炔等有趣的产物^[5m,5p,7a,7g,29].

最近几年文献报道了许多与配合物 **3** 或 **4** 类似的钨-氢烯基卡拜或三氯配位的钨烯基卡拜配合物, 特别引人注目的是其中不少配合物的新奇反应^[4a,4b,7a,7b,8a]. 例如, 钨-氢烯基卡拜 $[\text{OsHCl}_2\{\equiv\text{C}-\text{C}(\text{PPh}_3)=\text{CHPh}\}-\text{PPh}_3)_2(\text{BF}_4)$ 可以发生分子内的 C-H 键活化反应生成钨杂萘化合物^[8c], 也可与乙腈发生 [4+2] 环化反应得到钨杂吡啶化合物^[8f]; 三氯配位的钨烯基卡拜 $[\text{OsCl}_3\{\equiv\text{CCH}=\text{C}(2\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\}(\text{PPh}_3)_2]$ 在经 Zn/PPh_3 还原可生成钨杂萘炔和 η^5 -茛基配位的钨配合物^[7c]; $\text{OsCl}_3\{\equiv\text{CCH}=\text{C}(\text{CMe}_3)\text{CH}=\text{CRCl}\}(\text{PPh}_3)_2$ 用锌粉还原可以得到钨苯炔化合物 $[\text{R}=(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3]$, 或钨苯炔发生还原消除而生成钨卡宾产物 $(\text{R}=\text{H})$ ^[7c], 这些钨-氢烯基卡拜配合物主要通过钨的双原子氢配合物 $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2$ ($\text{R}=\text{Cy}$, $i\text{-Pr}$) 与末端炔丙醇^[5f,13c,18a]、联炔^[30]、共轭烯炔^[18a,c]、共轭二烯^[18c] 等有机底物反应制备^[4a,4b], 或是通过 $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 与炔丙醇反应后再与 HBF_4 作用得到^[8f], 而

三氯配位的钨烯基卡拜配合物主要通过 $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$ ^[5f] 或 $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ^[5g,5p,7c,7e] 与炔丙醇在 HCl 存在下一锅法反应制得. $\text{OsXCl}(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{X}=\text{H}, \text{Cl}$) 与 3-氯-3-甲基-1-丁炔反应的结果表明, 可望发展一个通过简单易得的钨起始物 $\text{OsHCl}(\text{PPh}_3)_3$, 或 $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 与炔丙基氯反应合成这类钨-氢烯基卡拜和三氯配位的钨烯基卡拜配合物的简便方法.

1.2 $\text{OsXCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{X}=\text{H}, \text{Cl}$) 与二苯基(苯乙炔基)膦的反应

从炔烃复分解反应的经验可以看出, 膦配体对钨卡宾配合物 $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PR}_3)_2$ 在炔烃复分解反应中的活性起着至关重要的作用^[20c], 二苯基(苯乙炔基)膦 ($\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$) 与 PPh_3 、 PCy_3 、 $\text{P}(i\text{-Pr})_3$ 等膦配体相比, 具有体积小、给电子能力相对较弱的特点, 而且目前还未见炔基膦配位的钨卡拜配合物的报道, 因此, 我们也考察了卡拜配合物 $\text{OsXCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{X}=\text{H}, \mathbf{3}$; $\text{X}=\text{Cl}, \mathbf{4}$) 与二苯基(苯乙炔基)膦的反应. 室温下, 钨氢卡拜化合物 **3** 与 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 配体在二氯甲烷中反应非常缓慢, 升高至 40 °C 反应时, 发现 8 h 后化合物 **3** 还未能反应完全, 而当化合物 **3** 与 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ (物质的量比为 1 : 5) 在二氯甲烷中 50 °C 下于耐压管中反应, 4 h 即可完全转化为 3 个 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 配位的钨烯基卡宾配合物 $\text{OsCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CMe}_2)(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})_3$ (**5**), 分离产率为 86% (Scheme 3).



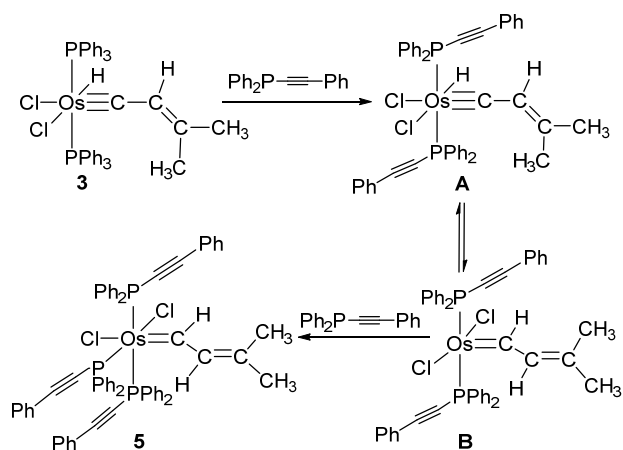
图式 3 $\text{OsXCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{X}=\text{H}, \text{Cl}$) 与二苯基(苯乙炔基)膦的反应

Scheme 3 Reactions of $\text{OsXCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{X}=\text{H}, \text{Cl}$) with $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$

化合物 **5** 经过了 ^{31}P NMR, ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱及元素分析表征. 其 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱在 CDCl_3 中表现为一对未完全劈裂开的三重峰和两重峰, 化学位移分别为 $\delta -28.1$ 和 -28.6 , 对应积分比例为 1 : 2, 表明存在两种不等价的膦配体, 分别对应赤道面的一个膦和轴向处于对位的两个膦配体的信号. 在 ^1H NMR 谱中, 卡宾氢

的信号位于 δ 21.75, 显示为一个宽峰, 但可由 $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ 确认其受邻位烯基质子的偶合而劈裂成两重峰($J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz), 其烯基质子信号在 δ 6.98 处, 表现为一个两重峰($J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, 与苯基质子信号有部分重叠). 在 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱中, 化合物 **5** 的 Os=C 信号位于 δ 274.9 处, 由于受到 3 个膦配体的偶合, 表现为多重峰, β -和 γ -位的烯基碳的信号分别位于 δ 157.2 和 145.7 处. 特别是 δ 84.3 (d, $J_{\text{PC}} = 83.4$ Hz) 和 83.0 (t, $J_{\text{PC}} = 47.9$ Hz) 处显示两种炔基膦 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 的炔基 C_α 信号, 很清楚地反映出化合物 **5** 中的 3 个膦配体都为炔基膦配体, 前者为两重峰, 表明只受一个磷的偶合, 从偶合常数可以看出为炔基的 C_α 信号, 因此可清楚地归属为赤道面上的一个炔基膦上炔基的 C_α 信号; 后者为轴向的两个膦配体的炔基 C_α 信号, 因处于对位的这两个膦配体对其的虚拟偶合(Virtual Coupling)而表现为三重峰. 与此相一致, 对应的两种炔基膦 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{C}_\beta\text{Ph}$ 的炔基 C_β 信号分别位于 δ 109.73 (d, $J_{\text{PC}} = 8.34$ Hz, 赤道面) 和 109.50 (t, $J_{\text{PC}} = 6.1$ Hz, 轴向).

钷-氢卡拜化合物 **3** 与 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 反应生成化合物 **5** 的可能机理如 Scheme 4 所示. 钷-氢烯基卡拜配合物 **3** 首先与 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 发生配体取代反应, 生成双 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 配位的钷-氢烯基卡拜配合物 **A**, 由于 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 的给电子能力较 PPh_3 弱, 因此, $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 的配位降低了钷中心的电子密度, 相应削弱了 Os—H 及 Os=C 键的强度, 从而也降低了 H 配体从钷迁移到卡拜 α -碳上的能垒, 使得钷-氢烯基卡拜 **A** 和钷烯基卡宾中间体 **B** 之间的平衡有利于移向后者, 并且由于 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 的空间位阻较小, 16 电子的中间体 **B** 可进一步与另一个 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 配位, 生成热力学更稳定的 18 电子产物 **5**.



图式 4 $\text{OsHCl}_2(\text{=CCH=CMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ 与二苯基(苯乙炔基)膦反应的可能机理

Scheme 4 Proposed mechanism for the reaction of $\text{OsHCl}_2(\text{=CCH=CMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ with $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$

钷处于第三过渡系, 在钷-氢卡拜 $\text{L}_n\text{OsH}(\text{=CR})$ 与钷卡宾 $\text{L}_n\text{Os}(\text{=CHR})$ 这对氧化-还原异构体的平衡中, 通常情况下以其氧化异构体 $\text{L}_n\text{OsH}(\text{=CR})$ 更稳定. DFT 理论计算已表明^[4a,6c,16], 在一般条件下, 由于氢迁移所需要的能量较高, 所以不易发生钷上的氢配体到卡拜 α -碳上的迁移, 但是氢迁移的能垒与金属中心的电子富足程度有关, 因此可以通过改变配合物中的辅助配体的电子性质来调控金属中心的电子密度, 从而控制两者之间的平衡. 例如, Caulton 小组^[31]发现 π 酸配体 CO 能有效地促进 $\text{OsHCl}_2(\text{=CCH}_2\text{R})\{\text{P}(i\text{-Pr})_3\}_2$ ($\text{R}=\text{Ph, Me}$) 转化为卡宾配合物 $\text{OsCl}_2(\text{=CHCH}_2\text{R})(\text{CO})\{\text{P}(i\text{-Pr})_3\}_2$. Esteruelas 小组^[6c]通过实验与理论计算相结合, 发现依次将钷-氢卡拜 $\text{OsHCl}_2(\text{=CCH=CPh}_2)\{\text{P}(i\text{-Pr})_3\}_2$ 中的 Cl 配体取代为乙腈配体, 使其依次转化为离子型卡拜配合物 $[\text{OsHCl}(\text{=CCH=CPh}_2)(\text{MeCN})\{\text{P}(i\text{-Pr})_3\}_2](\text{BF}_4)$ 和 $[\text{Os}(\text{=CCH=CPh}_2)(\text{MeCN})_2\{\text{P}(i\text{-Pr})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$ 后, 可逐步降低金属中心的电子密度, 从而也逐步降低了金属中心到卡拜 α -碳上氢迁移的能垒, 使得其越来越容易转化为相应的五配位卡宾物种, 并在溶液中易与过量的乙腈进一步配位得到更稳定的卡宾产物 $[\text{OsCl}(\text{=CHCH=CPh}_2)(\text{MeCN})_2\{\text{P}(i\text{-Pr})_3\}_2](\text{BF}_4)$ 和 $[\text{Os}(\text{=CHCH=CPh}_2)(\text{MeCN})_3\{\text{P}(i\text{-Pr})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$. 在上述反应中, 通过 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 对钷-氢卡拜 **3** 中的 PPh_3 配体的取代, 实现了钷-氢卡拜转化为卡宾的调控.

我们也考察了 $\text{OsCl}_3(\text{=CCH=CMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (**4**) 与 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 的反应, 化合物 **4** 与 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 混合物的物质的量比为 1 : 5 时, 在甲苯中于 90°C 下反应, 并在反应过程中通过检测反应液的 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 跟踪反应情况, 发现 5 h 后反应尚未完全且变得非常缓慢, 这时 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱显示有 4 种含膦化合物的信号, 即除了过量的 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 配体的信号和解离的 PPh_3 的信号、以及化学位移位于 $\delta -28.0$ 附近的新生成产物的信号外, 还有部分未反应完全的原料 **4** 的膦信号(约 30%), 显然, 由于溶液中解离的 PPh_3 和 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 配体存在着竞争, 使得反应达到一个平衡而未能进行完全, 因此, 需要先分离除去体系中游离的 PPh_3 后, 所得固体产物再次与过量的 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 反应继续在甲苯中于 90°C 下加热反应 5 h 才使得反应进行完全, 经分离以 89% 的产率得到纯的二苯基(苯乙炔基)膦双取代的钷烯基卡拜化合物 $\text{OsCl}_3(\text{=CCH=CMe}_2)(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})_2$ (**6**) (Scheme 3).

化合物 **6** 经过了 ^{31}P NMR, ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱及元素分析表征进行了核磁表征. 其 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱在 CDCl_3 中显示 $\delta -28.2$ 处的一个单峰信号, 在 ^1H NMR 谱中, 其烯基质子信号在 δ 4.21 处, 表现为一个单峰.

在 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱中, 化合物 **6** 的 $\text{Os}\equiv\text{C}$ 信号位于 δ 269.1 处, 表现为三重峰($J_{\text{PC}}=11.3$ Hz), β -和 γ -位的烯基碳的信号分别位于 δ 173.8 和 121.3 处, $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{C}\beta\text{Ph}$ 配体的两个炔基碳信号分别位于 δ 112.7 处和 79.3 处, 分别对应炔基的 $\text{C}\beta$ 和 $\text{C}\alpha$ 的信号, 因处于对位的这两个膦配体对其的虚拟耦合(Virtual Coupling), 各自都被劈裂为三重峰, 偶合常数分别为二重峰 $J_{\text{PC}}=8.6$ Hz 和 $J_{\text{PC}}=54.2$ Hz.

2 结论

研究了 $\text{OsHCl}(\text{PPh}_3)_3$ 和 $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 分别与 3-氯-3-甲基-1-丁炔反应, 简便地合成了铱-氢烯基卡宾配合物 $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (**3**) 和三氯配位的铱烯基卡宾配合物 $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (**4**), 前者的反应经炔炔插入及 γ -Cl 消除产生五配位的烯基卡宾中间体, 再发生 α -H 消除转化成 **3**, 后者的反应经亚乙烯基中间体的 γ -Cl 消除得到 **4**, 因此, 可望将此炔丙基氯的 γ -Cl 消除反应拓展为一个由简单易得的 $\text{OsXCl}(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{X}=\text{H}, \text{Cl}$) 起始物合成这类铱-氢烯基卡宾和三氯配位的铱烯基卡宾配合物的简便方法. 化合物 **3** 与二苯基(苯乙炔基)膦反应可转化为 3 个二苯基(苯乙炔基)膦配位的铱烯基卡宾配合物 $\text{OsCl}_2(\equiv\text{CHCH}=\text{CMe}_2)(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})_3$ (**5**), 而化合物 **4** 与二苯基(苯乙炔基)膦反应得到膦配体取代产物 $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})_2$ (**6**). 二苯基(苯乙炔基)膦配体对铱-氢卡宾 **3** 中的 PPh_3 配体取代后, 因其较弱的供电子能力降低了铱中心的电子密度, 促成了铱上的原子氢配体到卡宾 α -碳的 1,2-迁移而转化为卡宾物种, 同时因二苯基(苯乙炔基)膦配体较小的空间位阻可进一步与铱中心配位, 因此生成了更稳定的 18 电子的六配位卡宾配合物 **5**, 实现了膦配体调控的铱-氢卡宾向卡宾配合物的转化.

3 实验部分

除非特别说明, 所有实验均采用标准的 Schlenk 实验技术, 在氩气保护的无水无氧条件下进行.

3.1 仪器与试剂

所有溶剂均为分析纯级, 四氢呋喃(THF)、乙醚、正己烷、甲苯使用前均在氩气氛中经钠-二苯甲酮回流处理, 二氯甲烷使用前经氢化钙回流处理, $\text{OsHCl}(\text{PPh}_3)_3$ ^[26]、 $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ^[32]、 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ ^[33] 根据文献方法合成, 其他试剂均从 Sigma-Aldrich, ACROS 和 Alfa-Aesar 购买.

测试仪器: 核磁共振谱 ^1H NMR、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 在 Bruker AV400 (400 MHz) 或 Bruker AV500 (500 MHz) 核磁共振仪上测定, ^1H NMR、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

NMR 采用 TMS 定标; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 采用 85% H_3PO_4 定标, 元素分析使用 Carlo Erba Instruments 仪器公司生产的 Vario EL 型元素分析仪, 熔点用 Yanaco MP-500 型显微熔点仪(温度计未校正)测定, 如无特别说明, 操作温度为 298 K.

3.2 实验步骤

3.2.1 $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (**3**) 的合成

往 $\text{OsHCl}(\text{PPh}_3)_3$ (400 mg, 0.39 mmol) 的甲苯(15 mL) 悬浊液中加入 3-氯-3-甲基-1-丁炔(53 μL , 0.47 mmol), 室温下搅拌反应 4 h, 生成大量棕色沉淀, 将反应液浓缩至约 5 mL, 过滤得到固体, 经乙醚(5 mL \times 2) 洗涤后, 真空下抽干, 收集得到棕色固体 265 mg, 产率 80%. m.p. 220~229 $^\circ\text{C}$ (分解); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : -6.37 (t, $J_{\text{PH}}=16.0$ Hz, 1H, OsH), 1.00 (s, 3H, CH_3), 1.17 (s, 3H, CH_3), 3.74 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 7.26~7.37 (m, 18H, Ph), 7.84~7.86 (m, 12H, Ph); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 265.4 (t, $J_{\text{PC}}=11.9$ Hz, $\text{Os}\equiv\text{C}$), 166.5 [s, $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 134.9 (t, $J_{\text{PC}}=5.1$ Hz, *ortho*- PPh_3), 133.3 (t, $J_{\text{PC}}=26.4$ Hz, *ipso*- PPh_3), 132.7 (s, $\text{CH}=\text{C}$), 130.0 (s, *para*- PPh_3), 127.8 (t, $J_{\text{PC}}=5.2$ Hz, *meta*- PPh_3), 26.4 (s, CH_3), 21.9 (s, CH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 6.0. Anal. calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{OsP}_2$: C 57.67, H 4.49; found C 57.98, H 4.86.

将正己烷溶剂缓慢注入到该化合物的二氯甲烷溶液的上层, 通过缓慢扩散得到棕红色块状晶体.

3.2.2 $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (**4**) 的合成

往 $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (400 mg, 0.38 mmol) 的甲苯(20 mL) 溶液中加入 3-氯-3-甲基-1-丁炔(52 μL , 0.46 mmol), 反应液在 100 $^\circ\text{C}$ 下加热搅拌反应 4 h, 生成大量粉红色沉淀, 过滤得到固体, 经乙醚(10 mL \times 2) 洗涤后, 真空下抽干, 收集得到粉色固体 198 mg; 滤液减压浓缩至 2 mL, 加入乙醚(20 mL) 搅拌, 生成粉色沉淀, 经乙醚(10 mL \times 2) 洗涤后, 真空下抽干, 又收集得到部分粉色固体 62 mg, 总产量 260 mg, 产率 77%. m.p. 235~244 $^\circ\text{C}$ (分解); ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 1.09 (s, 3H, CH_3), 1.39 (s, 3H, CH_3), 3.77 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 7.34~7.36 (m, 18H, PPh_3), 7.94~7.95 (m, 12H, PPh_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 126 MHz) δ : 268.6 (t, $J_{\text{PC}}=11.3$ Hz, $\text{Os}\equiv\text{C}$), 170.6 [s, $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 135.2 (t, $J_{\text{PC}}=4.4$ Hz, *ortho*- PPh_3), 133.8 (s, $\text{CH}=\text{C}$), 131.0 (t, $J_{\text{PC}}=26.2$ Hz, *ipso*- PPh_3), 130.0 (s, *para*- PPh_3), 127.5 (t, $J_{\text{PC}}=4.6$ Hz, *meta*- PPh_3), 26.6 (s, CH_3), 24.5 (s, CH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 202 MHz) δ : -14.1. Anal. calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{OsP}_2$: C 55.44, H 4.20; found C 55.86, H 4.54.

3.2.3 OsCl₂(=CHCH=CMe₂)(Ph₂PC≡CPh)₃ (**5**) 的合成

将 OsHCl₂(≡CCH=CMe₂)(PPh₃)₂ (**3**) (150 mg, 0.18 mmol) 和 Ph₂PC≡CPh (252 mg, 0.88 mmol) 的混合物在耐压反应管中溶于二氯甲烷(6 mL)中, 在 50 °C 浴温下加热搅拌反应 4 h, 溶液颜色由黄色变为浅绿色, 将反应液转移入 50 mL 的 Schlenk 瓶中, 在减压条件下浓缩至 2 mL, 并在持续搅拌下加入乙醚(20 mL), 生成浅绿色沉淀, 过滤得到固体, 经乙醚(5 mL×2) 洗涤后, 真空下抽干, 收集得到浅绿色固体 180 mg, 产率 86 %。m.p. 288~298 °C(分解); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 21.75 (br, J_{HH}=12.0 Hz, 1H, Os=CH), 8.10~6.75 [m, 46 H, Ph and CH=, 其中烯基质子信号位于 6.98 (d, J_{HH}=12.0 Hz, 经 H-H COSY 确认), 与苯基质子信号有部分重叠], 1.28 (s, 3H, CH₃), 0.51 (s, 3H, CH₃); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ: 274.9 (m, Os=CH), 157.2 (s, CH=CMe₂), 145.7 (s, =CMe₂), 138.0 (d, J_{PC}=60.8 Hz, *ipso*-PPh₂, *trans* to Cl), 134.3 (t, J_{PC}=4.5 Hz, *o*-PPh₂, *trans*), 132.7~132.5 (m, *o*-PPh₂ (*trans* to Cl) and *o*-PPh₂ (*trans*), partially overlapped), 132.4 (s, C≡CPh), 131.8 (t, J_{PC}=30.3 Hz, *ipso*-PPh₂, *trans*), 131.7 (s, C≡CPh), 129.6 (s), 129.4 (s), 128.9 (s), 128.5 (s), 128.4 (s) (C≡CPh, *p*-PPh₂), 128.8 (t, J_{PC}=28.0 Hz, *ipso*-PPh₂, *trans*), 128.2 (s, C≡CPh), 127.3 (d, J_{PC}=10.1 Hz, *m*-PPh₂, *trans* to Cl), 127.0 (t, J_{PC}=4.4 Hz, *m*-PPh₂, *trans*), 126.6 (t, J_{PC}=4.3 Hz, *m*-PPh₂, *trans*), 121.3 (s, *ipso*-PhC≡C), 109.7 (d, J_{PC}=8.3 Hz, Ph₂PC≡C_βPh, *trans* to Cl), 109.5 (t, J_{PC}=6.1 Hz, Ph₂PC≡C_βPh, *trans*), 84.3 (d, J_{PC}=83.4 Hz, Ph₂PC_α≡CPh, *trans* to Cl), 83.0 (t, J_{PC}=47.9 Hz, Ph₂PC_α≡CPh, *trans*), 28.2 (s, CH₃), 22.8 (s, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 162 MHz) δ: -28.1 (t, unresolved), -28.6 (d, unresolved). Anal. calcd for C₆₃H₅₃Cl₂OsP₃: C 65.17, H 4.50; found C 65.34, H 4.95.

3.2.4 OsCl₃(≡CCH=CMe₂)(Ph₂PC≡CPh)₂ (**6**) 的合成

将 OsCl₃(≡CCH=CMe₂)(PPh₃)₂ (**4**) (500 mg, 0.56 mmol) 和 Ph₂PC≡CPh (802 mg, 2.80 mmol) 溶于甲苯 (25 mL) 中, 90 °C 下加热搅拌反应, 并在反应过程中通过检测反应液的 ³¹P{¹H} NMR 跟踪反应情况, 发现 5 h 后反应尚未完全且变得非常缓慢, 将反应液在减压条件下浓缩至 2 mL, 加入乙醚/正己烷混和溶剂(V:V=3:1) 20 mL 并搅拌, 有大量紫红色沉淀生成, 过滤得到固体, 经正己烷(5 mL×2) 洗涤后, 真空下抽干, 往所得的紫红色固体中再加入 Ph₂PC≡CPh (802 mg, 2.80 mmol), 并继续在甲苯(25 mL)中于 90 °C 下加热反应 5 h 使得反应进

行完全, 重复上述处理步骤, 收集得到纯净的紫红色固体 467 mg, 产率 89%。m.p. 177~185 °C(分解); ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 202 MHz) δ: -28.2; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 8.36~8.11 (m, 8H, Ph), 7.74~7.72 (m, 4H, Ph), 7.55~7.32 (m, 18H, Ph), 4.21 (s, 1H, CH=), 1.61 (s, 3H, CH₃), 1.10 (s, 3H, CH₃); ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 126 MHz) δ: 269.1 (t, J_{PC}=12.5 Hz, Os≡C), 173.8 [s, =C(CH₃)₂], 133.7 (t, J_{PC}=5.4 Hz, *ortho*-PPh₂), 133.4 (s, *ipso*-PhC≡C), 133.0 (s, PhC≡C), 130.5 (s, Ph-C≡C), 130.1 (s, *para*-PhC≡C), 129.8 (t, J_{PC}=31.2 Hz, *ipso*-PPh₂), 128.4 (s, *para*-PPh₂), 127.8 (t, J_{PC}=5.4 Hz, *meta*-PPh₂), 121.3 (s, CH=), 112.7 (t, J_{PC}=8.6 Hz, Ph₂PC≡C_βPh), 79.3 (t, J_{PC}=54.2 Hz, Ph₂PC_α≡CPh), 26.7 (s, CH₃), 24.4 (s, CH₃). Anal. calcd for C₄₅H₃₇Cl₃-OsP₂: C 57.72, H 3.98, found C 57.98, H 4.21.

3.3 配合物晶体结构测定

挑选适当的化合物 **3** 的晶体, 173 K 下, 在 Rigaku R-Axis RAPID IP 单晶衍射仪上, 采用石墨单色化的 Mo K_α 射线(λ=0.071073 nm)收集数据. 衍射数据经过 multi-scan 吸收校正, 晶体结构采用 SHELXS-97 程序包解析, 对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正. 化合物 **3** 的晶体数据存于英国剑桥数据中心, CCDC 号为 1497480.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **3~6** 的 ³¹P{¹H}、¹H 和 ¹³C{¹H} 核磁共振谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] For selected general reviews on the chemistry of transition metal carbyne complexes see:
 - (a) Fischer, H.; Hofmann, P.; Kreissl, F. R.; Schrock, R. R.; Schubert, U.; Weiss, K. In *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, Germany, **1988**.
 - (b) Maya, A.; Hoffmeister, H. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 227.
 - (c) Engel, P. F.; Pfeffer, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2281.
 - (d) Schrock, R. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2541.
 - (e) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145.
 - (f) Shi, C.; Jia, G. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 666.
 - (g) Herndon, J. W. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *317*, 1;
- [2] For selective reviews on alkyne metathesis see:
 - (a) Fürstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2794 and references cited therein.
 - (b) Schrock, R. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748.
 - (c) Zhang, W.; Moore, J. S. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 93.
 - (d) Fürstner, A.; Davies, P. W. *Chem. Commun.* **2005**, 2307.
 - (e) Bunz, H. F. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 998.
- [3] Selected recent examples of alkyne metathesis:
 - (a) on Kugelgen, S.; Bellone, D. E.; Cloke, R. R.; Perkins, W. S.; Fischer, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6234.

- (b) Wang, Q.; Yu, C.; Long, H.; Du, Y.; Jin, Y.; Zhang, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 7550.
- (c) Ralston, K. J.; Ramstadius, H. C.; Brewster, R. C.; Niblock, H. S.; Hulme, A. N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 7086.
- (d) Haberlag, B.; Freytag, M.; Jones, P. G.; Tamm, M. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1255.
- (e) Lhermet, R.; Fürstner, A. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13188.
- (f) Li, S. T.; Schnabel, T.; Lysenko, S.; Brandhorst, K.; Tamm, M. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7189.
- (g) Yang, H.; Jin, Y.; Du, Y.; Zhang, W. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5986.
- (h) Heppekausen, J.; Stade, R.; Goddard, R.; Fürstner, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11045.
- (i) Weissman, H.; Plunkett, K. N.; Moore, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 585.
- [4] For reviews on osmium carbyne complexes see:
- (a) Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3911.
- (b) Jia, G. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2167.
- (c) Roper, W. R. In *Transition Metal Carbyne Complexes*, Ed.: Kreissl, F. R., Kluwer Academic: Dordrecht, The Netherlands, **1993**, 155.
- (d) Gallop, M. A.; Roper, W. R. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 121.
- [5] Selected recent examples of osmium carbyne complexes:
- (a) Casanova, N.; Esteruelas, M. A.; Gulías, M.; Larramona, C.; Mascareñas, J. L.; Oñate, E. *Organometallics* **2016**, *35*, 91.
- (b) Zhou, X.; He, X.; Lin, J.; Zhuo, Q.; Chen, Z.; Zhang, H.; Wang, J.; Xia, H. *Organometallics* **2015**, *34*, 1742.
- (c) Chen, J.; Huang, Z.-A.; Hua, Y.; Zhang, H.; Xia, H. *Organometallics* **2015**, *34*, 340.
- (d) Buil, M. L.; Cardo, J. J. F.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Oñate, E. *Organometallics* **2015**, *34*, 547.
- (e) Chen, J.; Zhang, C.; Xie, T.; Wen, T. B.; Zhang, H.; Xia, H. *Organometallics* **2013**, *32*, 3993.
- (f) An, R.; Li, T.; Wen, T.-B. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1697 (in Chinese).
- (安冉, 李亭, 温庭斌, 有机化学, **2013**, *33*, 1697.)
- (g) Chen, J. X.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Jia, G. *Organometallics* **2011**, *30*.
- (h) Richter, B.; Werner, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 5137.
- (i) Bolaño, T.; Alba Collado, A.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2009**, *28*, 2107.
- (g) Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2008**, *27*, 3547.
- (k) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Lalrempuia, R.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2008**, *27*, 795.
- (l) Lee, J. H.; Pink, M.; Caulton, K. G. *Organometallics* **2006**, *25*, 802.
- (m) Wen, T. B.; Hung, W. Y.; Zhou, Z. Y.; Lo, M. F.; Williams, I. D.; Jia, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2837.
- (n) Asensio, A.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 5787.
- (o) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Royo, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 3021.
- (p) Wen, T. B.; Zhou, Z. Y.; Lo, M. F.; Williams, I. D.; Jia, G. *Organometallics* **2003**, *22*, 5217.
- (q) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 2472.
- (r) Weberndörfer, B.; Henig, G.; Hockless, D. C. R.; Bennett, M. A.; Werner, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 744.
- (s) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2001**, *20*, 3283.
- (t) Wen, T. B.; Cheung, Y. K.; Yao, J.; Wong, W. T.; Zhou, Z. Y.; Jia, G. *Organometallics* **2000**, *19*, 3803.
- [6] (a) Buil, M. L.; Cardo, J. J. F.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2016**, *35*, 2171.
- (b) Buil, M. L.; Cardo, J. J. F.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Oñate, E. *Organometallics* **2014**, *33*, 2689.
- (c) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Modrego, F. J.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11184.
- (d) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1946.
- [7] (a) Jia, G. *Organometallics* **2013**, *32*, 6852 and references cited therein.
- (b) Hung, J.; He, G.; Jia, G. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 792 (in Chinese).
- (陈江溪, 何国梅, 贾国成, 有机化学, **2013**, *33*, 792.)
- (c) Chen, J.; Shi, C.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7295.
- (d) Hung, W. Y.; Liu, B.; Shou, W.; Wen, T. B.; Shi, C.; Sung, H. H.-Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18350.
- (e) He, G.; Zhu, J.; Hung, W. Y.; Wen, T. B.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9065.
- (f) Hung, W. Y.; Zhu, J.; Wen, T. B.; Yu, K. P.; Sung, H. H.-Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13742.
- (g) Jia, G. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 479.
- [8] (a) Cao, X.-Y.; Zhao, Q.; Lin, Z.; Xia, H. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 341.
- (b) Chen, J.; Huang, Z.-A.; Lu, Z.; Zhang, H.; Xia, H. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5363.
- (c) Zhu, C.; Yang, Y.; Luo, M.; Yang, C.; Wu, J.; Chen, L.; Liu, G.; Wen, T.; Zhu, J.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6181.
- (d) Zhu, C.; Li, S.; Luo, M.; Zhou, X.; Niu, Y.; Lin, M.; Zhu, J.; Cao, Z.; Lu, X.; Wen, T.; Xie, Z.; Schleyer, P. V. R.; Xia, H. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 698.
- (e) Liu, B.; Xie, H.; Wang, H.; Wu, L.; Zhao, Q.; Chen, J.; Wen, T. B.; Cao, Z.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5461.
- (f) Liu, B.; Wang, H.; Xie, H.; Zeng, B.; Chen, J.; Tao, J.; Wen, T. B.; Cao, Z.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5430.
- [9] Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 4th ed., John Wiley & Sons, New York, **2005**, pp. 309~340.
- [10] (a) Mayr, A.; Asaro, M. F.; Kjelsberg, M. A.; Lee, K. S.; Van Engen, D. *Organometallics* **1987**, *6*, 432.
- (b) Doyle, R. A.; Angelici, R. J. *Organometallics* **1989**, *8*, 2207.
- (c) Blosch, L. L.; Abboud, K.; Boncella, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7066.
- (d) Bastos, C. M.; Daubenspeck, N.; Mayr, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 743.
- (e) Giannini, L.; Solari, E.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 823.
- (f) Bannwart, E.; Jacobsen, H.; Furno, F.; Berke, H. *Organometallics* **2000**, *19*, 3605.
- [11] Boone, M. P.; Brown, C. C.; Ancelet, T. A.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2010**, *29*, 4369.
- [12] Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 795.
- [13] (a) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 2037.
- (b) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8850.

- (c) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; Oñate, E. *Organometallics* **2009**, *28*, 5691.
- [14] (a) Esteruelas, M. A.; González, A. I.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 414.
(b) Esteruelas, M. A.; González, A. I.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 4858.
(c) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 2129.
(d) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2008**, *27*, 4680.
- [15] Ozerov, O. V.; Watson, L. A.; Pink, M.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6003.
- [16] Caulton, K. G. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617~618*, 56.
- [17] (a) Ferrando, G.; Gérard, H.; Spivak, G. J.; Coalter III, J. N.; Huffman, J. C.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6610.
(b) Ferrando-Miguel, G.; Gérard, H.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6440.
(c) Ferrando, G.; Coalter, J. N.; Gerard, H.; Huang, D.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1451.
(d) Grünwald, G.; Gevert, O.; Wolf, J.; González-Herrero, P.; Werner, H. *Organometallics* **1996**, *15*, 1960.
- [18] (a) Espuelas, J.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Ruiz, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4683.
(b) Collado, A.; Esteruelas, M. A.; López, F.; Mascareñas, J. L.; Oñate, E.; Trillo, B. *Organometallics* **2010**, *29*, 4966.
(c) Collado, A.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2011**, *30*, 1930.
- [19] Spivak, G. J.; Coalter, J. N.; Oliván, M.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *Organometallics* **1998**, *17*, 999.
- [20] (a) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746.
(b) Grubbs, R. H. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117.
(c) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.
- [21] Grubbs has reported the reaction of $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ with diphenylcyclopropene to afford $\text{OsCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$, but no experimental evidence has been given, see:
(a) Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
(b) Grubbs, R. H.; Schwab, P.; Nguyen, S. T. *WO 9706185*, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 238816].
- [22] Wilhelm, T. E.; Belderrain, T. R.; Brown, S. N.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **1997**, *16*, 3867.
- [23] (a) Volland, M. A. O.; Rominger, F.; Eisenträger, F.; Hofmann, P. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 220.
Related syntheses of a series of ruthenium alkenylcarbenes $\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CR}^1\text{R}^2)(\text{dtbpm})$ with a chelating ligand bis(di-*tert*-butyl-phosphanyl)methane *t*-Bu₂PCH₂P*t*-Bu₂ (dtbpm) from the reactions of a dinuclear ruthenium hydride $[\text{RuH}(\mu_2\text{-Cl})(\text{dtbpm})]_2$ with propargylic chlorides $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Cl})\text{R}^1\text{R}^2$ have also been reported by Hofmann:
(b) Hansen, S. M.; Rominger, F.; Metz, M.; Hofmann, P. *Chem.-Eur. J.* **1999**, *5*, 557.
(c) Hansen, S. M.; Volland, M. A. O.; Rominger, F.; Eisenträger, F.; Hofmann, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1273.
- [24] Amoroso, D.; Snelgrove, J. L.; Conrad, J. C.; Drouin, S. D.; Yap, G. P. A.; Fogg, D. E. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 757.
- [25] Werner, H.; Jung, S.; Weberndörfer, B.; Wolf, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 951.
- [26] Ferrando, G.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4168.
- [27] (a) Bustelo, E.; Jiménez-Tenorio, M.; Mereiter, K.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **2002**, *21*, 1903.
(b) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **1999**, *18*, 2953.
(c) Crochet, P.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Martínez, M. P.; Oliván, M.; Oñate, E.; Ruiz, N. *Organometallics* **1998**, *17*, 4500.
- [28] (a) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197.
(b) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2797.
- [29] (a) Wen, T. B.; Yang, S. Y.; Zhou, Z. Y.; Lin, Z.; Lau, C. P.; Jia, G. *Organometallics* **2000**, *19*, 3757.
(b) Wen, T. B.; Zhou, Z. Y.; Jia, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1951.
(c) Wen, T. B.; Hung, W. Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Jia, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2856.
(d) Wen, T. B.; Lee, K.-H.; Chen, J.; Hung, W. Y.; Bai, W.; Li, H.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. *Organometallics* **2016**, *35*, 1514.
- [30] Collado, A.; Esteruelas, M. A.; López, F.; Mascareñas, J. L.; Oñate, E.; Trillo, B. *Organometallics* **2010**, *29*, 4966.
- [31] Spivak, G. J.; Caulton, K. G. *Organometallics* **1998**, *17*, 5260.
- [32] Hoffmann, P. R.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4221.
- [33] Kondoh, A.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4099.

(Qin, X.)