

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520130153836

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

钺杂戊搭炔的反应化学研究

Reaction Chemistry of Osmapentalynes

罗明

指导教师姓名: 夏海平 教授

张弘 副教授

专业名称: 有机化学

论文提交日期: 2016年 05月

论文答辩时间: 2016年 05月

学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016年 04月



Reaction Chemistry of Osmapentalynes

**A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Doctor Philosophy**

By

Ming Luo

Supervised by

Prof. Haiping Xia

Asso. Prof. Hong Zhang

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2016

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文,并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版),允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索,将学位论文的标题和摘要汇编出版,采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于:

() 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文,于
年 月 日解密,解密后适用上述授权。

() 2. 不保密,适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文,未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的,默认为公开学位论文,均适用上述授权。)

声明人(签名):

年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 绪论	
1.1 金属卡拜化合物的反应性简介.....	2
1.1.1 亲电加成反应.....	3
1.1.2 亲核加成反应.....	3
1.1.2 环加成反应.....	6
1.2 过渡金属杂芳香化合物简介.....	7
1.2.1 金属苯并稠环类化合物.....	7
1.2.2 金属苯炔.....	16
1.2.3 金属杂戊搭炔.....	18
1.2.4 氮杂金属杂戊搭烯.....	22
1.2.5 金属杂戊搭炔/烯的物理性质.....	22
1.3 本论文的设想与目的.....	28
1.4 参考文献.....	29
第二章 金属杂戊搭炔和亲电试剂的反应	
2.2 前言.....	38
2.2 结果与讨论.....	39
2.2.1 首例不饱和环状卤鎓离子的合成与表征.....	39
2.2.2 不饱和环状鎓离子 2-1 和 2-2 的化学性质研究.....	47
2.2.3 含硫、硒、碲的不饱和环状鎓离子的合成与表征.....	51
2.3 小结.....	71
2.4 实验部分.....	72
2.5 参考文献.....	86

第三章 金属杂戊搭炔和异腈的反应

3.1 前言.....	91
3.2 结果与讨论.....	92
3.2.1 金属杂戊搭炔与含强给电子基团异腈的反应.....	92
3.2.2 金属杂戊搭炔与含吸电子基团异腈的反应.....	101
3.2.3 金属杂戊搭炔与含弱给电子基团异腈的反应.....	107
3.2.4 3-4的吸收光谱.....	135
3.3 小结.....	135
3.4 实验部分.....	136
3.5 参考文献.....	157

第四章 金属杂戊搭炔和叠氮化钠的反应

4.1 前言.....	164
4.2 结果与讨论.....	165
4.2.1 金属杂戊搭炔和叠氮化钠的反应.....	165
4.2.2 4-1与炔烃的扩环反应.....	176
4.2.2 4-1、4-2和4-3的吸收光谱.....	210
4.3 小结.....	210
4.4 实验部分.....	211
4.5 参考文献.....	226

第五章 钼杂戊搭炔到金属杂环戊二烯并亚乙烯转化

5.1 前言.....	230
5.2 结果与讨论.....	231
5.2.1 金属杂环戊二烯并亚乙烯的合成.....	231
5.2.2 5-3的吸收光谱.....	247
5.3 小结.....	247
5.3 实验部分.....	248
5.4 参考文献.....	255

第六章 论文的创新性和展望

6.1 论文的创新性..... 260

6.2 工作展望..... 263

附录一 论文中所涉及的反应关系式..... 265

附录二 论文中部分化合物的单晶结构..... 269

附录三 博士期间发表和交流的论文..... 270

厦门大学博硕士学位论文摘要库

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	
1.1 Reactivity of Metal Carbyne Complexes	2
1.1.1 Electrophilic Addition.....	3
1.1.2 Nucleophilic Addition.....	3
1.1.3 Cycloaddition.....	6
1.2 Transition Metal-Containing Aromatics	7
1.2.1 Fused-ring metallabenzenes.....	7
1.2.2 Metallabenzynes.....	16
1.2.3 Metallapentalynes.....	18
1.2.4 Aza-metallapentalenes.....	22
1.2.5 Physical Properties of Metallapentalynes.....	22
1.3 Objectives and Plan of the Dissertation	28
1.4 References	29
Chapter 2 Reactions of Osmapentalynes with Electrophiles	
2.1 Introduction	38
2.2 Result and Discussion	39
2.2.1 Synthesis of First Metallahalogenium.....	39
2.2.2 Chemical Properties of Metallahalogenium.....	47
2.2.3 Isolation of Metallachalcogenium.....	51
2.3 Conclusions	71
2.4 Experimental Section	72
2.5 References	86

Chapter 3 Reactions of Metallapentyne with isonitriles

3.1 Introduction	91
3.2 Result and Discussion	92
3.2.1 Reactions of Metallapentyne with isonitriles containing strong electron donating group.....	92
3.2.2 Reactions of Metallapentyne with isonitriles containing strong electron withdrawing group.....	101
3.2.3 Reactions of Metallapentyne with isonitriles containing weak electron withdrawing group.....	107
3.2.4 Absorption Spectra of 3-4	135
3.3 Conclusions	135
3.4 Experimental Section	136
3.5 References	157

Chapter 4 Reactions of Metallapentyne with NaN_3

4.1 Introduction	164
4.2 Result and Discussion	165
4.2.1 Reactions of Metallapentyne with NaN_3	165
4.2.2 Ring Expansion Reactions of 4-1 with Alkynes.....	176
4.2.3 Absorption Spectra of 4-1 , 4-2 and 4-3	210
4.3 Conclusions	210
4.4 Experimental Section	211
4.5 References	226

Chapter 5 Synthesis of Metallacyclopentadiene-vinylidene Complexes

5.1 Introduction	230
5.2 Result and Discussion	231
5.2.1 Synthesis of Metallacyclopentadiene-vinylidene Complexes.....	231
5.2.2 Absorption Spectra of 5-3	247

5.3 Conclusions. 248

5.4 Experimental Section. 248

5.5 References. 255

Chapter 6 Conclusion and Outlook

6.1 Conclusion. 260

6.2 Outlook. 263

Appendix 1: The Reactions of the Dissertation. 265

Appendix 2: The Crystal Structures of the Dissertation. 269

Appendix 3: Publications during PhD Study. 270

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

金属卡宾、金属卡拜化合物是一类含有金属碳多重键的化合物。因其独特的结构和性质，自发现以来就备受关注。2013年，本课题组报道了首例五元环内金属卡拜化合物——金属杂戊搭炔。该五元环内金属卡拜存在着极大的环张力，具有更高的反应活性。本论文研究了金属杂戊搭炔的五元环内金属卡拜键与各类亲电亲核试剂的反应，并发展了以金属杂戊搭炔为起始原料构筑新型金属杂稠环的方法。主要内容概括如下：

第一章为绪论，结合本论文的研究内容，简述了金属卡拜反应性质，并对金属杂稠环化学进行了概述。此外，对金属杂稠环化合物的物理性能以及潜在应用也进行了简要介绍。

第二章主要研究了钷杂戊搭炔和多种亲电试剂反应。通过实验发现，钷杂戊搭炔可与卤素反应，生成金属戊搭炔并卤杂三元环化合物。金属卤杂三元环中的卤素可以正离子形式离去，进一步证明其为首例的金属杂不饱和环状鎓离子化合物。钷杂戊搭炔与氧族亲电试剂反应，也可得到相应的金属杂不饱和环状鎓离子。

第三章主要研究了钷杂戊搭炔和异腈的反应。异腈的取代基的电子效应，会影响反应走向，形成各种类型的金属杂芳单环及金属杂芳稠环。钷杂戊搭炔与含强给电子基团的异腈发生亲核加成反应，生成金属杂戊搭炔；钷杂戊搭炔与含吸电子基团的异腈反应，生成金属杂戊搭炔并环丙烯（该反应首次实现了异腈与金属卡拜的[2+1]环加成）；钷杂戊搭炔与含弱吸电子基团的异腈反应不仅可以生成金属杂戊搭炔并环丙烯，而且在过量异腈的作用下，还能发生异腈对金属碳键的插入，生成首例金属在桥位的金属杂茛。此外，对这类新颖的金属杂茛的光谱特性进行了初探。

第四章研究了钷杂戊搭炔与叠氮的反应。钷杂戊搭炔与叠氮反应可以生成含氮杂金属杂环丙烯结构的金属杂稠环。该化合物可与多种末端炔烃反应，生成一系列含氮的金属杂多环。这类含氮金属杂多环在不同pH条件下可发生颜色突变，因此，也对这类氮杂金属杂多环化合物的光谱特性进行初步研究。本章工作为利用金属杂戊搭炔作为底物构筑金属杂多环提供了新思路。

第五章主要研究了钷杂戊搭炔在碱的作用下与末端炔烃的反应，构筑了首例的含有金属亚乙烯配体的金属杂环戊二烯。含有金属亚乙烯配体的金属杂环戊二

摘要

烯是目前公认的金属催化炔烃偶联反应的关键中间体，却一直未被捕获。该化合物的成功分离和表征有助于深入研究金属催化炔烃偶联反应机理。此外，也对这类化合物的光谱特性进行初步研究，发现其在可见光区域有较好的吸收。

第六章总结了本论文的创新性，并对后续工作进行了展望。

关键词：金属杂戊搭炔；金属杂戊搭烯；过渡金属杂稠环；三元环鎓离子；金属杂茛；金属杂环戊二烯

Abstract

Metal carbenes and carbynes are organometallic compounds containing metal-carbon multiple bonds, which play an important role in organic synthesis owing to their unique structures and reactivities. Recently, our group reported the first five-membered cyclic metal carbyne complexes, metallapentalynes, which are more reactive because of the large ring strain. In this dissertation, we studied the reaction chemistry of the metallapentalynes, which leads to the formation of polycyclic metallacycles. The main contents of this dissertation are shown in below.

In chapter 1, the chemistry of metal carbynes and fused-ring metallaaromatics are summarized. In addition, the physical properties and promising applications of fused-ring metallaaromatics are reviewed.

In chapter 2, three-membered unsaturated metallaiodirenium ion and metallabromirenium ion were unprecedentedly isolated from the reaction of metallapentalynes with ICl and Br₂. Treatment of metallapentalynes with chalcogen electrophiles, three-membered unsaturated metallachalcogenium ions can also be obtained. The reactivities of these metallachalcogenium ions were also investigated.

In chapter 3, the reactions of metallapentalynes with isocyanides were studied. Treatment of metallapentalynes with isocyanides containing the strong electron donating groups resulted in the nucleophilic addition reaction. In contrast, the reactions of metallapentalynes with isocyanides containing the moderate electron donating groups led to the isolation of η^2 -iminoketenyl metallapentalene. For the isocyanides containing the weak electron donating groups, the reactions produced the η^2 -iminoketenyl metallapentalene, which can further undergo the insertion with isocyanides to afford the metallabenzofulvenes. The metallabenzofulvenes can be regarded as the first metal-bridged indenenes, in which the transition metal center is shared by the two rings. The metal-bridged indene exhibit the near-infrared absorption.

In chapter 4, aza-metallacyclopropene was achieved by the reaction of osmapentalyne with NaN₃. The insertion reactions of various alkynes to

aza-metallacyclopropene resulted in the transformation to polycyclic metallacycles. The color of the resulted polycyclic metallacycles changed obviously under different pH values. In addition, these polycyclic metallacycles show good absorption ranging from visible light to near-infrared.

In chapter 5, the first stable metallacyclopentadiene-vinylidene complexes were isolated from the reactions of metallapentalynes with alkynes in presence of base. The metallacyclopentadiene-vinylidene complexes have never been isolated before, although they are well-accepted as the key intermediates of metal-catalyzed alkyne coupling reactions. The visible absorption spectroscopy of metallacyclopentadiene-vinylidene complexes was also preliminarily investigated.

Key words: metallapentyne, unsaturated cyclic metallahalonium ion, metal-bridged indene, metallapolycycles, metallacyclopentadiene.

第一章 绪论

金属有机化学主要研究含金属-碳键化合物，是一门融合了无机化学和有机化学的交叉学科。金属有机化合物在有机催化及高分子合成中扮演着无可替代的角色。同时，金属有机化合物还具有特殊的物理性能，在能源材料、生命科学等学科中发挥着重要的作用，涉及当今化学研究的诸多热门领域^[1]。

金属卡宾、金属卡拜化合物是一类含有金属碳多重键的化合物。这类化合物因其独特的结构和性质，自发现以来就备受关注。金属卡宾化合物，也即包含有金属碳双键的化合物，不仅被广泛应用于催化烯烃复分解反应，而且在有机合成以及材料合成中也有着重要的应用^[2-5]。2005年，法国科学家 Yves Chauvin、美国科学家 Robert H. Grubbs 和 Richard R. Schrock，因在金属卡宾催化烯烃复分解反应的机理研究和应用方面做出了突出贡献，共同获得了诺贝尔化学奖^[6-8]。1973年，Fischer 等人首次报道了金属卡拜化合物的合成^[9]。金属卡拜化合物，也即包含有金属碳三键的化合物，由于其特殊的结构，自发现以来，金属卡拜的合成以及反应性研究受到了广泛的关注。2000年以后，在 Fürstner 和 Bunz 等人将金属卡拜用于炔烃复分解，并在有机合成和高分子合成中的应用也取得了重要进展^[10-21]。

在金属有机化学中，金属杂环从结构上可以看作是有机环骨架中至少一个碳原子被金属基团取代。许多催化反应关键中间体都具有金属杂环结构，尤其是一些过渡金属导向的有机合成反应。因此，金属杂环的合成以及性质研究可以深入探索均相催化的机理，从而促进对许多重要的有机合成反应开发。同时，由于过渡金属参与构筑杂环骨架，其物理性质相对于有机化合物发生极大改变，可能产生一些奇特的光、电、磁等性能。因此，过渡金属杂环也能为能源材料科学以及生命科学提供“素材”，对其合成以及物理性质的研究可为实际应用奠定良好的科学基础。

金属杂环内（尤其是小环内）如含有金属卡拜结构单元，由于环张力的影响，其化学性质与传统的开链型金属卡拜化合物可能具有很大的差别。但是，目前文献中关于这类化合物的研究很少，理论和实验上的研究都亟待开发。

以下将结合本论文的研究工作，对金属卡拜的化学性质以及过渡金属杂环化

学中一类特殊化合物——金属杂芳香化合物进行概括性介绍。并简述金属杂芳香稠环的物理性能以及潜在应用。

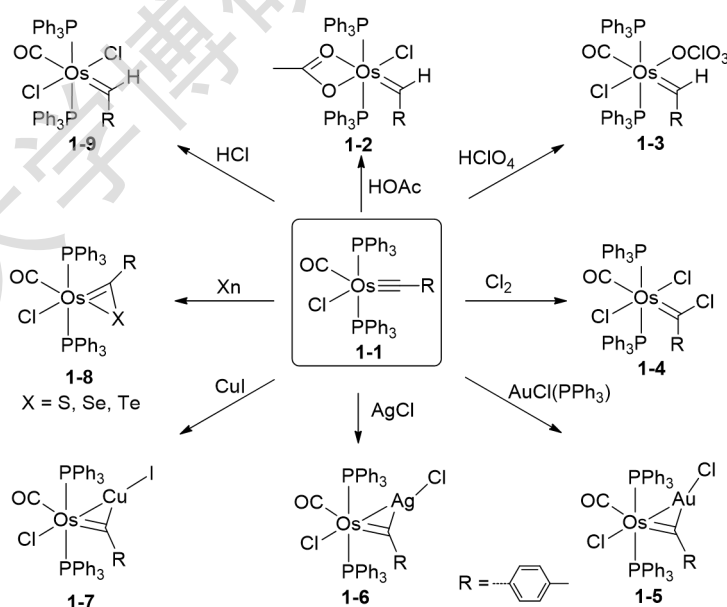
1.1 金属卡拜化合物的反应性简介

金属卡拜化合物是含有金属碳三键($L_nM\equiv CR$)结构的金属有机化合物。其三键是由一个 σ 键和两个 π 键构成。如果将碳原子看成一个配体,金属卡拜化合物也可以称作次烃基金属配合物(alkylidyne metal complex)。金属卡拜类化合物在合成炔烃和腈类化合物中有着重要的应用。很多过渡金属都能形成金属卡拜化合物,下面将结合本论文的研究内容,对金属卡拜化合物的共同性质进行简要介绍。

1.1.1 亲电加成反应

金属卡拜化合物具有类似炔烃的性质,可以和各类亲电试剂发生反应,如 Scheme 1.1 所示, Roper 式卡拜可以和 Brønsted 酸、Lewis 酸等发生亲电加成反应^[22-27],形成金属卡宾化合物。不同的是,与 Brønsted 酸通常形成不含三元环的金属卡宾化合物,而与 Lewis 酸一般形成含三元环的金属卡宾化合物。

Scheme 1.1



1999年, Floriani 等人研究一类以杯芳烃为配体的金属卡拜类化合物与亲电试剂的反应^[28], 如 Scheme 1.2 所示, 钨卡拜 **1-10** 金属中心带负电荷, 金属卡拜富电子, 更易与亲电试剂反应。此类卡拜可与三苯基氯化锡, 三氟甲磺酸甲酯以

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库