

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 20520091151447

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

苯乙炔基及苯基硼杂苯钌配合物的合成与性质研究

Syntheses and Reactivity of Ruthenium Complexes Containing

B-Phenylethynyl or Phenyl Substituted Boratabenzene Ligands

许 俊 杰

指导教师姓名: 温庭斌 教授

专业名称: 有机化学

论文提交日期: 2012 年 12 月

论文答辩时间: 2012 年 12 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 12 月

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

摘要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 Boratabenzene 化学	2
1.2.1 配体的合成	2
1.2.2 Boratabenzene 配合物的合成	3
1.2.3 Boratabenzene 配合物的金属有机化学性质	5
1.3 环戊二烯基钌配合物化学	7
1.3.1 $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{RuCl}(\text{PR}_3)_2$ 的金属有机化学性质	7
1.3.2 $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')(\text{L}'')$ 的金属有机化学性质	11
1.4 课题组前期工作	12
1.5 本论文的研究设想与内容	14
1.6 参考文献	18
第二章 化合物 $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ 的反应性质	21
2.1 前言	21
2.2 结果与讨论	22
2.2.1 配合物 $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ 硼上的亲核取代反应	23
2.2.2 炔基配合物与亚乙烯基化合物的转化	40
2.2.3 配合物 $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ 与炔醇的反应	45
2.2.4 乙腈配合物的合成及反应性质	54
2.2.5 配合物 $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ 与末端炔烃的反应机理验证	64
2.3 小结	66
2.4 实验部分	66
2.5 参考文献	72

第三章	(η^6-C₅H₅BPh)Ru(PPh₃)₂Br 的合成、表征及反应性研究	73
3.1	前言	73
3.2	结果与讨论	73
3.2.1	(η^6 -C ₅ H ₅ BPh)Ru(PPh ₃) ₂ Br 的合成	73
3.2.2	(η^6 -C ₅ H ₅ BPh)Ru(PPh ₃) ₂ Br 的配体取代反应	80
3.2.3	(η^6 -C ₅ H ₅ BPh)Ru(PPh ₃) ₂ Br 与末端炔烃的反应	87
3.2.4	乙腈配合物的合成及反应性质	95
3.3	小结	107
3.4	实验部分	108
3.5	参考文献	112
第四章	总结	113
	致 谢	114

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Preface	1
1.2 Boratabenzene Chemistry	2
1.2.1 Synthetic Methods of Boratabenzene	2
1.2.2 Synthetic Methods of Boratabenzene Complexes	3
1.2.3 Reactivities of Boratabenzene Complexes.....	5
1.3 Cyclopentadienyl Ruthenium Complexes Chemistry	7
1.3.1 Reactivities of $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{RuCl}(\text{PR}_3)_2$	7
1.3.2 Reactivities of $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')(\text{L}'')$	12
1.4 Previous Work of Our Research Group	12
1.5 Scheme and Objective of the Thesis	14
1.6 References	18
Chapter 2 Investigation on the Reactivities of $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh})\text{-Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$	21
2.1 Introduction	21
2.2 Results and Discussion	22
2.2.1 Nucleophilic substitution of $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh})\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$	22
2.2.2 Interconversion between the acetylide complex and vinylidene complex	40
2.2.3 Reaction of $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ with ω -alkynols	45
2.2.4 Synthesis and Reactivities of Acetonitrile complexes	54
2.2.5 Verification of reaction mechanism for the reaction of $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ with terminal alkynes	64
2.3 Summary	66

2.4 Experimental Section	66
2.5 References	72
Chapter 3 Synthesis, Characterization and Reactivity of $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$	73
3.1 Introduction	73
3.2 Results and Discussion	74
3.2.1 Synthesis of $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$	74
3.2.2 Ligand substitution reactions of $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$	80
3.2.3 Reactions of $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$ with terminal alkynes	87
3.2.4 Synthesis and Reactivities of Acetonitrile complexes	95
3.3 Summary	107
3.4 Experimental Section	108
3.5 References	112
Chapter 4 Conclusions	113
Acknowledgements	114

摘要

硼杂苯 (Bb) (boratabenzene) 是含 6 个 π 电子的芳香性杂环, 其配位行为与化学性质和环戊二烯基离子 (Cp) 类似, 可作为 Cp 的等电子配体, 又可以方便地通过改变硼上的取代基调节配体的电子性质和空间位阻, 从而调控相应配合物的反应性质。本论文合成了一系列的硼杂苯钌配合物及其相关化合物, 并对其进行了表征, 同时对于部分产物的反应性质进行了研究。论文分为以下三个部分:

第一章为绪论, 结合本论文核心内容简要介绍了硼杂苯、硼杂苯配合物以及半夹心型环戊二烯基钌配合物 ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}^5$)RuXL₂ 研究进展, 同时阐述了本论文的设想与主要研究内容。

第二章为硼杂苯钌配合物 ($\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh}$)Ru(PPh₃)₂Cl (**2-4**) 的反应性质研究。考察了化合物 **2-4** 与不同炔基亲核试剂及醇类亲核试剂的反应, 发现亲核试剂先进攻 B, 再通过分子内的苯乙炔基迁移至 Ru 中心得到一系列 B 上发生亲核取代产物。研究了炔基配合物 ($\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh}$)Ru(PPh₃)₂(C \equiv CPh) (**2-5**) 与亚乙烯基化合物 $\{(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(=\text{C}=\text{CHPh})\}\text{BF}_4$ (**2-9**) 的相互转化关系。考察了化合物 **2-4** 与 3-丁炔-1-醇等 ω -炔醇反应, 得到硼杂苯钌卡宾化合物。合成了乙腈配合物 ($\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh}$)RuCl(CH₃CN)PPh₃ (**2-12**) 和 $\{(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh})\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}\text{PF}_6$ (**2-13**)。同时, 通过化合物 **2-11** 与苯乙炔反应合成了亚乙烯基化合物 ($\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh}$)RuCl(=C=CHPh)PPh₃ (**2-14**)。化合物 **2-14** 加热后会转变为环金属化烯烃配位产物 **2-15**, 从而验证了 ($\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh}$)Ru(PPh₃)₂Cl (**2-4**) 与苯乙炔反应生成 **2-15** 的机理。而在三苯基膦的存在下, **2-14** 加热后发生亚乙烯基到端基炔的异构化并解离, 转变为化合物 **2-4**。

第三章为 ($\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BPh}$)Ru(PPh₃)₂Br (**3-8**) 的合成、表征及反应性研究。合成了硼上苯基取代的硼杂苯配体, 并与 RuCl₂(PPh₃)₃ 反应, 得到半夹心型化合物 **3-8**, 并通过配体 (dppf, PMe₃) 取代反应, 丰富了硼杂苯钌配合物的种类。考察了化合物 **3-8** 与端基炔的反应, 得到了烯烃配位的金属环化产物 ($\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BPh}$)RuBr[$\kappa^3\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{HC}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$] (**3-11**) 和 ($\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BPh}$)RuBr[$\kappa^3\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{HC}=\text{CH}_2$] (**3-12**)。合成了乙腈配合物

$(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})\text{Br}$ (**3-13**) 和 $\{(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})\}\text{PF}_6$ (**3-14**), 并发现化合物 **3-13** 在加热的条件下会发生二聚。

第四章总结了本论文的研究工作。

关键词: 硼杂苯, 钌, 半夹心型配合物, 环戊二烯基, 炔烃, 亚乙烯基

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Boratabenzenes are six-membered aromatic borataheterocycle bearing six π -electrons, which are isoelectronic and isostructural with the ubiquitous cyclopentadienyl ligands. Their coordination properties are similar to that of Cp. In addition, it is easier to modulate their electronic contributions by the choice of the exocyclic substituent on boron. In this thesis, a series of half-sandwich ruthenium complexes with boratabenzene ligands and relevant complexes have been synthesized and well characterized. The reactivities of some complexes have also been studied. This thesis consists of the following three chapters:

In chapter 1, the research progress of boratabenzene complexes including the synthetic methods, organometallic chemistry and catalytic activities are briefly introduced. The reactivities of $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ are also summarized. In addition, the objectives of this thesis are presented.

Chapter 2 is mainly about of the reactivities of boratabenzene complexes $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ (**2-4**). Nucleophilic substitution reaction of **2-4** with different alkynyl nucleophiles and alcohol nucleophile have been investigated, which probably proceeded via nucleophile attack at the boron atom followed by intramolecular migration of the phenylalkynyl from boron to the ruthenium center to give a series of boratabenzene ruthenium complexes with different alkynyl substituents at boron. The interconversion between the acetylide complex $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (**2-5**) and the vinylidene complex $\{(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(=\text{C}=\text{CHPh})\}\text{BF}_4$ (**2-9**) has also been investigated. Boratabenzene ruthenium carbene complexes were obtained quantitatively from the reactions of complex **2-4** with ω -alkynols. In addition, the acetonitrile complex $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh})\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})\text{PPh}_3$ (**2-12**) has been synthesized. Treatment of complex **2-12** with $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ yielded the expected ruthenium vinylidene complex $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BC}\equiv\text{CPh})\text{RuCl}(=\text{C}=\text{CHPh})\text{PPh}_3$ (**2-14**), which, upon heated in benzene

solution, led to the formation of the alkenyl-phosponio product **2-15**, thereby supported the proposed mechanism for the formation of **2-15** from the reaction of **2-4** with terminal acetylenes. Treatment of complex **2-14** with PPh_3 led to the isomerization of the vinylidene ligand to terminal alkyne.

In chapter 3, the synthesis and reactivity of $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$ (**3-8**) have been studied. The phenyl-boratabenzene was synthesized, which was allowed to react with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ directly without isolation to afford the phenyl-boratabenzene ruthenium complex **3-8**. Complex **3-8** could undergo ligand substitution reactions readily with dppf or PMe_3 . The reactions of complex **3-8** with hexyne or $\text{HC}\equiv\text{CTMS}$ gave the corresponding alkenyl-phosponio complexes $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BPh})\text{RuBr}[\kappa^3\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{HC}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$ (**3-11**) and $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BPh})\text{RuBr}[\kappa^3\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{HC}=\text{CH}_2]$ (**3-12**). Acetonitrile complexes $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})\text{Br}$ (**3-13**) and $\{(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BPh})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})\}\text{PF}_6$ (**3-14**) have been obtained. It is interesting to find that complex **3-13** could be dimerized via ligands redistribution upon heating in solution.

In chapter 4, the research work of the thesis is concluded.

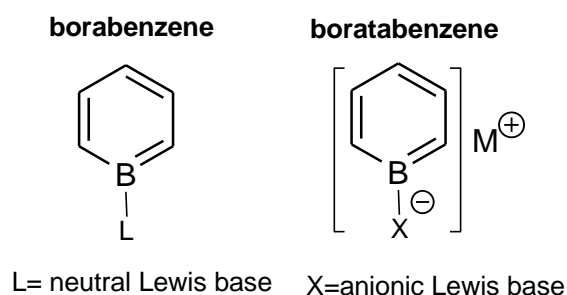
Keywords: Boratabenzene; Ruthenium; Half-sandwich Complex; Alkyne; Vinylidene.

第一章 绪论

1.1 引言

自从 1827 年丹麦哥本哈根大学的 W. C. Zeise 制得第一个公认的有机过渡金属络合物—Zeise 盐^[1]以及 1951 年美国杜肯大学的 T. J. Kealy 和 P. J. Pauson 意外发现了二环戊二烯基铁^[2] ($C_5H_5-Fe-C_5H_5$) 以来, 过渡金属与芳香配体的配位化学引起了化学家们极大的兴趣。特别是二茂铁的发现, 使得 π -络合物化学开始蓬勃地发展。

环戊二烯基 (Cp) 和取代环戊二烯基配体兼具有 σ -给体和 π -受体的性质, 能够使低价态和高价态的过渡金属配合物都得以稳定, 是金属有机化学中最常用和最有效的配体之一, 也是金属有机化学发展过程中至关重要的配体^[3,4]。硼杂苯 (boratabenzene, borabenzene) 是含 6 个 π 电子的芳香性杂环, 可作为 Cp 的等电子配体 (Scheme 1.1), 表现出和环戊二烯基极为相似的配位化学性质, 能和许多过渡金属形成类茂配合物。同时, boratabenzene 要比 Cp 配体缺电子, 使得配合物的金属中心更具亲电性, 因此, 这些配合物又可表现出和相应的 Cp 配合物不尽相同的反应性质, 在催化反应中可得到不同的催化产物。此外, 硼杂苯配合物还可以通过改变硼上的取代基调节配体的电子性质和空间位阻, 从而调控配合物的反应性质。因此, 这些含硼杂环配合物的合成及反应性质引起了人们极大的兴趣^[6]。特别是这些配体的前过渡金属和稀土金属的配合物在改良烯烃聚合催化剂方面的研究已成为这一领域最热门的研究方向之一^[7]。



Scheme 1.1

另一方面, 在众多的环戊二烯基配合物中, 半夹心型环戊二烯基钐的配合物

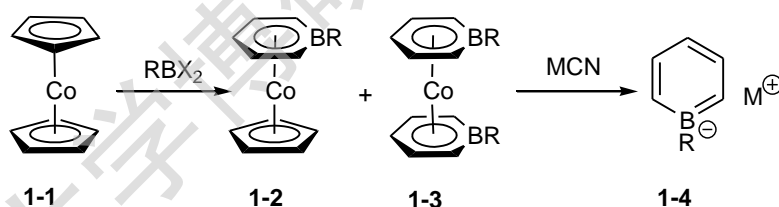
$(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{RuXL}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{L} = 2\text{e donor ligand}$) 及其相关化合物具有丰富的金属有机化学性质，在金属有机合成和有机合成中得到越来越广泛的应用^[5]，是金属有机化学发展过程中奠基石之一。

本章将结合本论文的研究内容，对硼杂苯配合物以及半夹心型环戊二烯基钌配合物 $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{RuXL}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{L} = 2\text{e donor ligand}$)的研究进展进行简要介绍。

1.2 Boratabenzene 化学

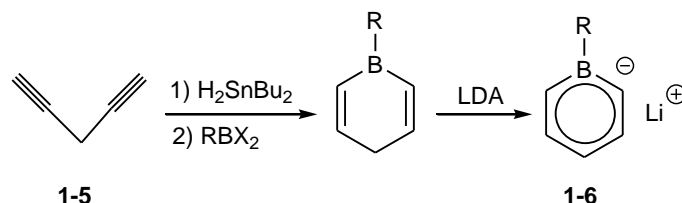
1.2.1 配体的合成

1970年，Herberich^[8a]等人报道了首例硼杂苯的衍生物 **1-2** 的合成。二茂钴 **1-1** 与烷基二卤化硼 RBX_2 反应得到新奇的 BR 基团插入到 Cp 环中的硼杂苯配合物 **1-2** 及少量的 **1-3**。后来研究发现这些硼杂苯配合物可以被氰化物 MCN 分解得到游离的硼杂苯 **1-4** (Scheme 1.2)^[8b]。



Scheme 1.2

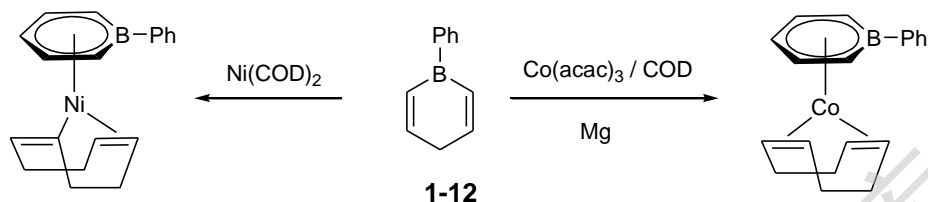
次年，Ashe^[9]等人又发现一个从 1,4-戊二炔 (**1-5**)出发合成硼杂苯的锂盐 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{B-R})^-$ (**1-6**) 的常规方法 (Scheme 1.3)。



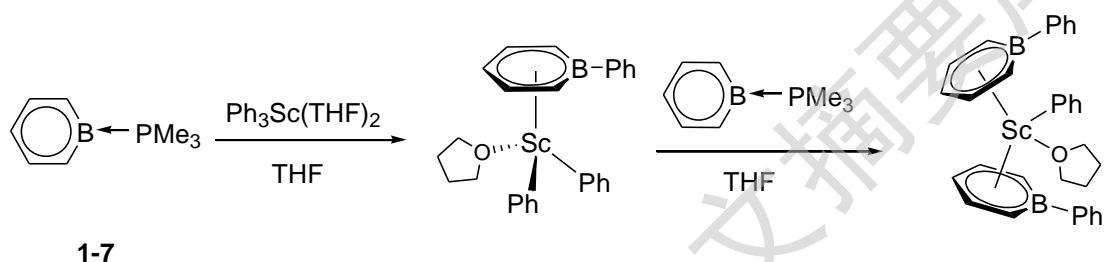
Scheme 1.3

1996年，Fu^[10a]等人又在此基础上发展了一个合成中性的硼杂苯 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{B-PMe}_3)$ (borabenzene) (**1-7**)的方法。这是一个 PMe_3 的加合物，它能和一系

从离子性硼杂苯前体中性的硼杂-2,5-环己二烯基配体 **1-12**^[18] (Scheme 1.7) 以及从中性的硼杂苯配体 **1-7**^[19] (Scheme 1.8) 出发, 也是合成硼杂苯配合物的有效方法。



Scheme 1.7



1-7

Scheme 1.8

有关钌的硼杂苯化合物的报道只有很少几例 (Figure 1.1)^{[20][21]}, 且都为三层夹心型或夹心型的配合物。例如 2011 年报道的低聚物 $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ 和 1-boratabenzonitrile^[22] 反应可得到夹心型产物 **1-13** (Scheme 1.9)。

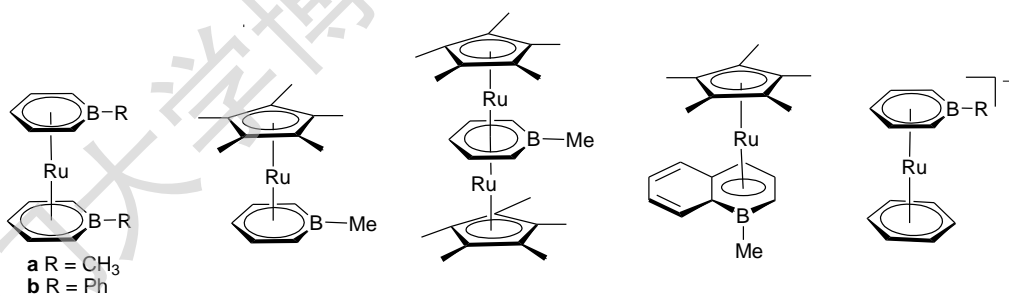
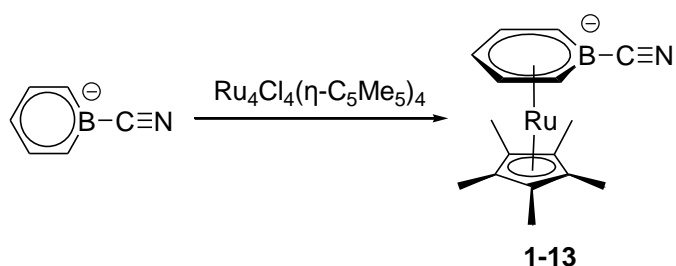


Figure 1.1

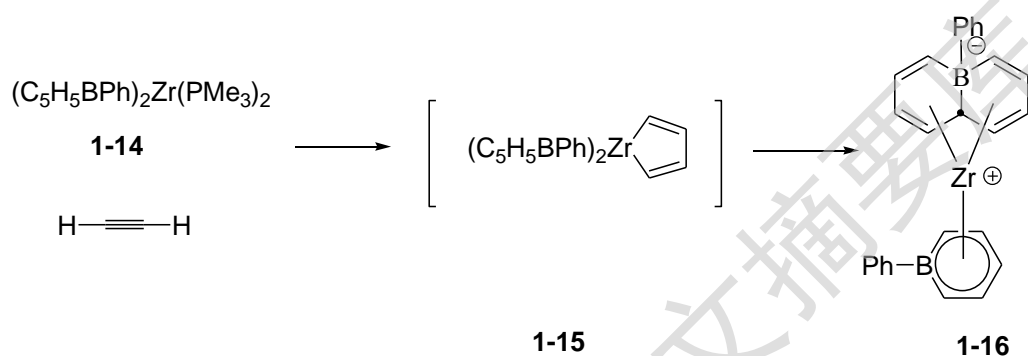


Scheme 1.9

1.2.3 Boratabenzene 配合物的金属有机化学性质

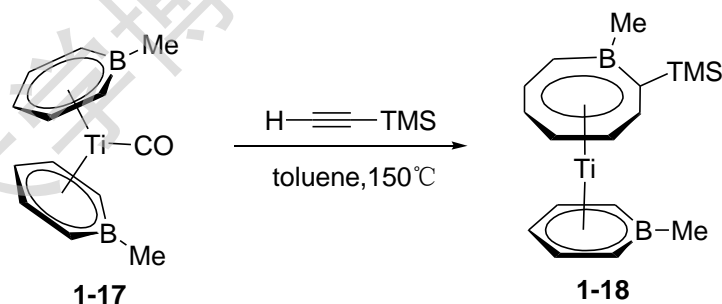
1. 环化反应

硼杂苯锆的配合物 (**1-14**) 能与炔烃发生特殊的环化反应^[23]。该反应过程被认为是先经过金属杂环戊二烯的中间体 (**1-15**), 接着发生 Zr-C 键迁移至亲电性的硼上, 然后形成新的C-C 键, 最终生成化合物 **1-16** (Scheme 1.10)。



Scheme 1.10

2003年, Bazan 小组发现硼杂苯钛的配合物**1-17**与三甲基硅基乙炔在一定条件下能发生扩环反应^[24], 生成 η^8 -BCOT (boratacyclooctatetraene) 配位的化合物 **1-18** (Scheme 1.11)。



Scheme 1.11

2 配位反应

2008年, Chen^[25]小组于报道了 Bb- PMe_3 与镜的氨化物反应得到 $-\text{CH}_2\text{PMe}_2$ 桥连的手柄型 (ansa) 配合物 **1-19**。这个化合物中同时含有中性和离子性两种硼杂苯配体 (Scheme 1.12)。

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.

厦门大学博硕士学位论文摘要库