

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学 号: 20520061151884

UDC \_\_\_\_\_

Master Dissertation

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

钉苯配合物的立体化学及其应用初探

Preliminary Studies on the Stereochemistry and Applications  
of Ruthenabenzene Complexes

Preliminary Studies on the Stereochemistry and Applications of  
Ruthenabenzene Complexes

陈 雷 奇

Leiqi Chen

指导教师姓名: 章 慧 教 授

专业名称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2009 年 11 月

论文答辩时间: 2009 年 11 月

学位授予日期: 2009 年 月

Supervisor

Prof. Hui Zhang

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

Department of Chemistry, Xiamen University,

Xiamen, 361005

2009 年 11 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）：

200 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):

200 年    月    日

# 目 录

中文摘要	i
Abstract	ii
结构式索引	iii
<b>第一章 绪论</b>	<b>1</b>
1.1 金属苯简介	1
1.2 八面体配合物的立体化学	2
1.2.1 手性金属中心配合物与不对称催化	4
1.3 手性配合物的制备	8
1.3.1 手性配合物的立体选择性合成	9
1.3.2 手性配合物的 HPLC 分离	10
1.4 金属钌配合物在催化反应中的应用	12
1.5 手性光学开关	14
1.5.1 电致变构的手性配合物光学开关	14
1.5.2 手性配合物光学开关的表征—CD 光谱的激子手性方法简介	17
1.6 本论文选题依据和研究目标	18
参考文献	19
<b>第二章 手性半胱氨酸取代的钌苯配合物的分离与表征</b>	<b>23</b>
2.1 前言	23
2.1.1 研究回顾	23
2.1.2 本章选题设计	24
2.2 实验试剂与仪器	26
2.2.1 试剂	26
2.2.2 仪器	26
2.3 实验步骤	26
2.3.1 钌苯配合物 <b>2-3a</b> 和 <b>2-3b</b> 的合成	26
2.3.2 钌苯配合物 <b>2-3a</b> 和 <b>2-3b</b> 的分离	27
2.3.3 表征方法	27
2.4 结果与讨论	28
2.4.1 钌苯配合物 <b>2-3a</b> 的分离结果	28
2.4.2 钌苯配合物 <b>2-3b</b> 的分离结果	31
2.5 表征	32
2.5.1 手性高效液相色谱	32

2.5.2 CD 光谱	32
2.5.3 核磁	33
2.5.4 晶体结构	37
<b>2.6 本章小结</b>	39
<b>参考文献</b>	40
<b>第三章 手性钌苯配合物的金属中心手性构型翻转初探</b>	41
<b>3.1 前言</b>	41
3.1.1 手性金属中心的作用	41
3.1.2 手性光学开关与手性金属中心构型的翻转或异构化	41
3.1.3 本章实验设计	44
<b>3.2 实验</b>	44
3.2.1 反应相关溶液的配制	44
3.2.1.1 钌苯配合物 <b>2-2</b> 储备液的配制	44
3.2.1.2 钌苯配合物( $\Lambda_{Ru}, R_C$ )- <b>2-3a</b> 储备液的配制	45
3.2.1.3 钌苯配合物 ( $\Lambda_{Ru}, R_C$ )- <b>2-3a</b> 手性高效液相色谱分离液 (样品编号 <b>S1</b> )的获得	45
3.2.1.4 手性半胱氨酸储备液的配制	45
3.2.1.5 Tris-HCl 缓冲溶液的配制	45
3.2.1.6 不同浓度 HCl 溶液的配制	45
3.2.1.7 浓度梯度实验测试样品的配制	46
3.2.1.8 时间梯度实验测试样品的配制	46
3.2.1.9 温度影响实验测试样品的配制	46
3.2.1.10 放置方式实验测试样品的配制	47
3.2.1.11 pH 梯度实验测试样品的配制	47
3.2.2 圆二色光谱表征	47
<b>3.3 表征与讨论</b>	47
3.3.1 钌苯配合物( $\Lambda_{Ru}, R_C$ )- <b>2-3a</b> (组分L2)随时间变化的CD光谱	47
3.3.2 钌苯配合物 <b>2-2</b> 与 D-/L-半胱氨酸反应过程的 CD 光谱跟踪	48
3.3.2.1 手性半胱氨酸浓度对反应的影响	48
3.3.2.2 时间对反应的影响	50
3.3.2.3 温度对反应的影响	52
3.3.2.4 放置方式对反应的影响	54
3.3.3 pH值对( $\Lambda_{Ru}, R_C$ )- <b>2-3a</b> 的影响	55
<b>3.4 本章小结</b>	57
<b>参考文献</b>	58

<b>第四章 手性钌苯配合物现场催化芳香酮氢转移氢化</b>	59
<b>4.1 研究背景</b>	59
4.1.1 手性氮配体	59
4.1.2 钌苯及其衍生物在芳香酮氢转移氢化中的应用	59
<b>4.2 实验部分</b>	62
4.2.1 试剂	62
4.2.2 仪器	63
4.2.3 脯氨酸衍生手性含氮三齿配体 <b>4-L</b> 的合成和表征	63
4.2.4 催化实验步骤	64
<b>4.3 数据与讨论</b>	65
4.3.1 配体 <b>4-L</b> 与钌苯体系现场催化芳香酮氢转移氢化	65
4.3.2 氨基吡啶与钌苯体系现场催化芳香酮氢转移氢化	67
4.3.3 三苯基膦对钌苯配合物 <b>4-1</b> 体系催化芳香酮氢转移氢化的影响	67
<b>4.5 本章小结</b>	68
<b>参考文献</b>	69
<b>第五章 手性金属中心双核钌苯配合物的合成与表征</b>	70
<b>5.1 研究背景</b>	70
<b>5.2 实验部分</b>	70
5.2.1 试剂	70
5.2.2 仪器	71
<b>5.3 实验步骤</b>	71
5.3.1 桥配体 2,2'-联嘧啶( <b>5-1</b> )的合成	71
5.3.2 外消旋钌(II)配合物的合成	72
5.3.3 手性金属中心钌配合物的合成和拆分	73
<b>5.4 表征与讨论</b>	74
5.4.1 UV-Vis 光谱	74
5.4.2 CD 光谱	77
5.4.3 NMR 谱	79
<b>5.5 本章小结</b>	79
<b>参考文献</b>	79
<b>第六章 全文小结与未来研究工作展望</b>	80
<b>附录 在学期间发表论文</b>	83
<b>致谢</b>	85

# Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	i
<b>Abstract in English</b> .....	ii
<b>List of Abbreviations</b> .....	iii
<b>1. Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Brief Generalization on Metallabenzene</b> .....	1
<b>1.2 Stereochemistry of Octahedral Metal Complexes</b> .....	2
1.2.1 Chiral-at-metal Complexes and Asymmetric Catalysis.....	4
<b>1.3 Preparation of Chiral Complexes</b> .....	8
1.3.1 Stereoselective Synthesis of Chiral Complexes.....	9
1.3.2 Separation of Chiral Complexes by HPLC.....	10
<b>1.4 Applications of Ruthenium Complexes as Catalysts</b> .....	12
<b>1.5 Chiroptical Molecular Switch</b> .....	14
1.5.1 Chiroptical Molecular Switch of Chiral Complexes by Electronic Stimulus.....	14
1.5.2 Characterization of Chiroptical Molecular Switch—Exciton Chirality Method.....	17
<b>1.6 The purpose and content of the article</b> .....	18
<b>References</b> .....	19
<b>2. Separation and Characterization of Chiral Cysteine Derived Ruthenabenzene</b> .....	23
<b>2.1 Introduction</b> .....	23
2.1.1 Research Background.....	23
2.1.2 Purposes and Goals.....	24
<b>2.2 Experimental</b> .....	26
2.2.1 Materials.....	26
2.2.2 Instrumentation.....	26
<b>2.3 Procedures of Experiments</b> .....	26
2.3.1 Synthesis of Ruthenabenzene Complexes <b>2-3a</b> and <b>2-3b</b> .....	26
2.3.2 Separation of Ruthenabenzene Complexes <b>2-3a</b> and <b>2-3b</b> .....	27
2.3.3 Characterizing Methods.....	27
<b>2.4 Results and Discussion</b> .....	28
2.4.1 Results of separation of Ruthenabenzene Complexes <b>2-3a</b> .....	28
2.4.2 Results of separation of Ruthenabenzene Complexes <b>2-3b</b> .....	31
<b>2.5 Characterization</b> .....	32
2.5.1 HPLC.....	32
2.5.2 CD Spectra.....	32
2.5.3 NMR Spectra.....	33

2.5.4 Crystal Structure.....	37
<b>2.6 Summary of this Chapter</b> .....	39
<b>References</b> .....	40
<b>3. Preliminary Studies on Transformation of Chirality at Metal Center of Chiral Ruthenabenzene Complexes</b>	41
<b>3.1 Research Background</b> .....	41
3.1.1 Application of Chiral Metal Center.....	41
3.1.2 Chiroptical Molecular Switch and Transformation of Chirality at Metal Centers.....	41
3.1.3 Research Purposes.....	44
<b>3.2 Experimental</b> .....	44
3.2.1 Preparation of Reaction Solution.....	44
3.2.1.1 Preparation of Solution of Ruthenabenzene Complexes <b>2-2</b> .....	44
3.2.1.2 Preparation of Solution of Ruthenabenzene Complexes ( $\Lambda_{Ru}$ , $R_C$ )- <b>2-3a</b> .....	45
3.2.1.3 Solution of HPLC Separation of ( $\Lambda_{Ru}$ , $R_C$ )- <b>2-3a</b> (Named as <b>S1</b> ).....	45
3.2.1.4 Preparation of Solution of Chiral Cysteine.....	45
3.2.1.5 Preparation of Buffer Solution Tris-HCl.....	45
3.2.1.6 Preparation of HCl Solution with different concentration.....	45
3.2.1.7 Samples for Concentration Gradient Test.....	46
3.2.1.8 Samples for Time Gradient Test.....	46
3.2.1.9 Influence of Temperature.....	46
3.2.1.10 Influence of Placement Method.....	47
3.2.1.11 Samples for pH Gradient Test.....	47
3.2.2 CD Spectra Analysis.....	47
<b>3.3 Characterization and Discussions</b> .....	47
3.3.1 Real-time Tracking CD Spectra of Ruthenabenzene Complexes ( $\Lambda_{Ru}$ , $R_C$ )- <b>2-3a</b> .....	47
3.3.2 Tracking Reaction Process of Ruthenabenzene Complexes <b>2-2</b> and D-/L-Cysteine by CD Spectra.....	48
3.3.2.1 Influence of Concentration of Cysteine.....	48
3.3.2.2 Influence of Reaction Time.....	50
3.3.2.3 Influence of Temperature.....	52
3.3.2.4 Influence of the ways of Placement.....	54
3.3.3 Influence of pH Value for ( $\Lambda_{Ru}$ , $R_C$ )- <b>2-3a</b> .....	55
<b>3.4 Summary of this Chapter</b> .....	57
<b>References</b> .....	58
<b>4. Applications of Ruthenabenzene as in-situ Efficient Catalysts for Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones</b>	59
<b>4.1 Research Background</b> .....	59



4.1.1 Chiral Nitrogen-containing Ligands.....	59
4.1.2 Applications of Ruthenabenzenes as Efficient Catalysts for Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones.....	59
<b>4.2 Experimental Section</b> .....	62
4.2.1 Materials.....	62
4.2.2 Instrumentation.....	63
4.2.3 Synthesis and Characteration of Chiral Nitrogen-containing Tridentate Ligand.....	63
4.2.4 General Procedure for the Transfer Hydrogenation of Ketones.....	64
<b>4.3 Results and Discussion</b> .....	65
4.3.1 Asymmetric Transfer Hydrogenation of Acetophenone by the in-situ System of Ligand 4-L and Ruthenabenzenes.....	65
4.3.2 Asymmetric Transfer Hydrogenation of Acetophenone by the in-situ System of ampy and Ruthenabenzenes.....	67
4.3.3 Influence of PPh <sub>3</sub> for Asymmetric Transfer Hydrogenation Reaction.....	67
<b>4.4 Summary of this Chapter</b> .....	68
<b>References</b> .....	69
<b>5. Synthesis and Characterization of Chiral-at-metal Binuclear Ruthenium Complex</b>	70
<b>5.1 Research Background</b> .....	70
<b>5.2 Experimental Section</b> .....	70
5.2.1 Materials.....	70
5.2.2 Instrumentation .....	71
<b>5.3 Procedures of Experiments</b> .....	71
5.3.1 Synthesis of Bridging Ligand 2,2'-bipyrimidine.....	71
5.3.2 Synthesis of Racemic Ruthenium Complexes.....	72
5.3.3 Synthesis and Resolution of Chiral-at-Metal Ruthenium Complexes.....	73
<b>5.4 Results and Discussion</b> .....	74
5.4.1 UV-Vis Spectra.....	74
5.4.2 CD Spectra.....	77
5.4.3 NMR Spectra.....	79
<b>5.5 Summary of this Chapter</b> .....	79
<b>References</b> .....	79
<b>6. Conclusions and Prospects for Further Investigation</b>	80
<b>Publications during Master Study</b> .....	83
<b>Acknowledgement</b> .....	85

## 摘 要

“金属苯”被理论推测和成功合成迄今已 20 多年，厦门大学夏海平教授及其课题组成功地合成了稳定的钉苯，该络合物为准八面体构型且含有两个单膦配体，有丰富的立体化学信息，并与已发现的通式为 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N}-\text{N})]$  ( $\text{N}-\text{N} =$  双齿氮配体)的Ru(II)催化剂在结构上具有相似性，因此推测钉苯及其衍生物可能具有潜在应用前景。本论文主要考察了钉苯衍生物的配位立体化学，并初步探索其作为手性分子开关以及在催化芳香酮氢转移氢化中的应用。论文主要内容如下：

第一章为绪论，介绍了本文研究背景，选题依据和研究目标。简要介绍了金属苯、八面体配合物的立体化学和手性、手性配合物的制备和分离、催化氢转移氢化、手性光学分子开关以及圆二色(CD)光谱的激子手性方法等相关知识。

第二章叙述了利用手性HPLC对手性半胱氨酸和 1,10-菲罗林取代的钉苯配合物  $[\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{L}/\text{D}-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{COO})\text{NH}_2)]\text{Cl}$  (**2-3a** 和 **2-3b**)和进行分离提纯，获得 4 种单一手性的光学异构体。综合CD谱、核磁共振谱，以及基于 **2-3a**晶体结构计算模拟CD光谱的数据，分别指认这 4 种异构体的绝对构型为： $(\Delta_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})\text{-2-3a}$ 、 $(\Lambda_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})\text{-2-3a}$ 、 $(\Delta_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})\text{-2-3b}$ 和 $(\Lambda_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})\text{-2-3b}$ 。

第三章涉及利用 CD 光谱和核磁共振对手性钉苯配合物 **2-3a** 和 **2-3b** 的合成反应过程进行实时跟踪；并分别考察浓度、温度、光照、放置方式等对反应的影响，探讨了该反应体系作为手性光学分子开关的潜在应用。

第四章研究以自行设计合成的新型手性含氮三齿配体与钉苯构成的现场催化体系，以及氨甲基吡啶与钉苯构成的现场催化体系，分别考察其对苯乙酮等芳香酮底物的催化氢转移效果，通过比较分析发现：(1) 这两种体系只有对空间位阻较大的芳香酮有催化效果；(2) 在同样反应条件下，现场催化比起手性钉苯配合物体系的催化活性大幅下降；(3) 存在高浓度的三苯基膦会降低催化活性。

第五章的工作主要围绕着桥配体 2,2'-联嘧啶的合成，以及获得被拆分的 $\Delta/\Lambda\text{-cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})_2][\text{dibenzoyl-D/L-tartrate}]$ ，设计合成了手性金属中心的双核钉苯配合物 $\Delta\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-bpym})\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH})](\text{PF}_6)_4$ ，并对其进行紫外可见和CD光谱表征。

最后是本文小结和未来研究工作展望。

关键词：八面体钉苯配合物，立体化学，手性光学分子开关

## Abstract

Metallabenzenes were theoretically predicted and successfully synthesized over 20 years. In recent years, Professor Haiping Xia's group at Xiamen University has made big contributions to the synthesis of stable ruthenabenzenes  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_3)(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_3$ , which are octahedral complexes with abundant stereochemistry information to be explored. Since the ruthenabenzenes contains two single phosphorus ligands, which is similar to a series of well-known ruthenium catalysts with a general formula as  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})](\text{N-N} = \text{bidentate nitrogen ligands})$ , it is a significant essential for its potential applications. In this dissertation, we focus on the investigation of the stereochemistry of derived ruthenabenzenes, their applications as chiroptical molecular switches and efficient catalysts for transfer hydrogenation of aromatic ketones. The main results are obtained as follows:

In the chapter 1, the research background, research theme and goals are briefly outlined. A general introduction of the concepts on metallabenzenes, chirality and stereochemistry of octahedral complexes, preparation and separation of chiral complexes, transfer hydrogenation, chiroptical molecular switches and exciton chirality method of circular dichroism(CD) spectra were given.

In the chapter 2, the complexes of L/D-cysteine and 1,10-phenanthroline(phen) derived ruthenabenzenes  $[\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{L/D-SCH}_2\text{CH}(\text{COO})\text{NH}_2)]\text{Cl}$  (**2-3a** and **2-3b**) were separated and purified by high-performance liquid chromatography(HPLC) using a chiral stationary phase(CSP). As a result, four enantiomeric pure optical isomers were obtained and further characterized by CD spectra and NMR analyses. From the computational simulation studies of CD spectra basing on the crystal structure of **2-3a**, their absolute configurations could be assigned as  $(\Delta_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})$ -**2-3a**,  $(\Lambda_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})$ -**2-3a**,  $(\Delta_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -**2-3b**,  $(\Lambda_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -**2-3b**, respectively.

In the chapter 3, the reaction of L/D-cysteine with the phen-derived ruthenabenzene was real-time tracked by CD spectra and NMR analyses. The influence of concentration of cysteine, reaction temperature, illumination condition and way of placement for the reaction were also investigated, demonstrating that this reaction system may have application prospect as chiroptical molecular switch.

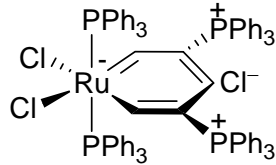
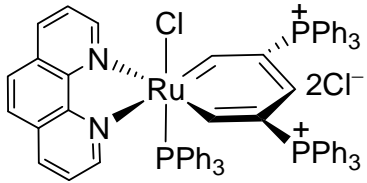
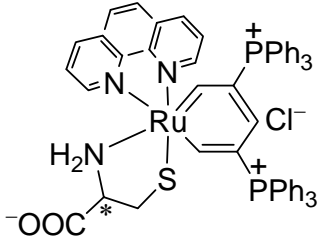
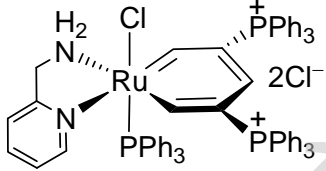
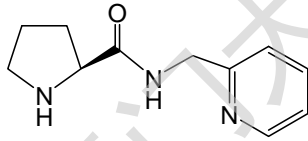
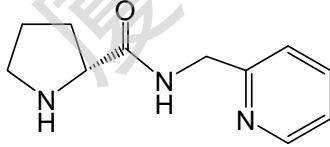
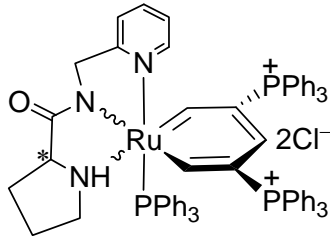
In the chapter 4, ruthenabenzenes were reacted with new chiral nitrogen-containing tridentate ligands designed by our group and ampy [2-(aminomethyl)pyridine] to form two new in situ catalytic systems for the transfer hydrogenation of aromatic ketones. Consequentially, these two systems can only give high yields for the substrates with substitution of steric bulk alkyl groups. And the catalytical activity of in situ condition was much lower than the pure ruthenabenzene system. The high concentration of  $\text{PPh}_3$  would also greatly damage the catalytical activity.

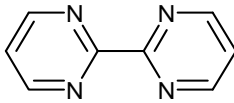
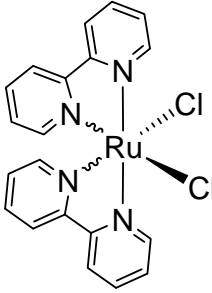
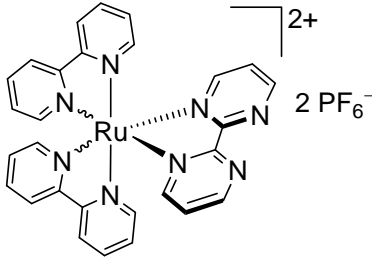
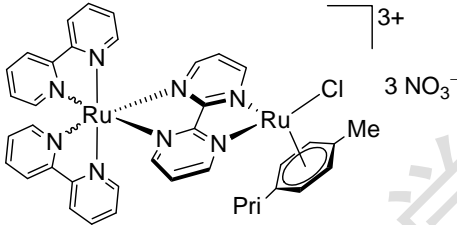
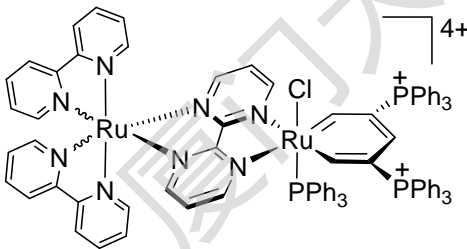
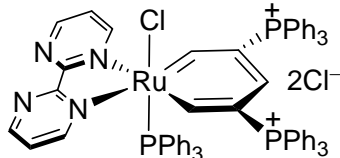
In the chapter 5, chiral-only-at-metal binuclear ruthenium complex  $\Delta$ - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\mu\text{-bpym})\text{RuCl}(\text{PPh}_3)(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH})](\text{PF}_6)_4$  was synthesized by reacting the resolved complex  $\Delta$ -*cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})_2][\text{dibenzoyl-D-tartrate}]$  with the bridging ligand 2,2'-bipyrimidine and the ruthena- benzene, which were then characterized by UV-vis and CD spectra.

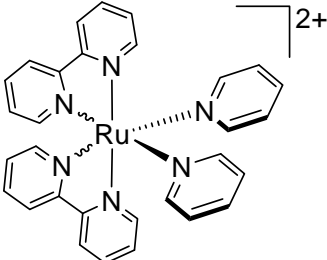
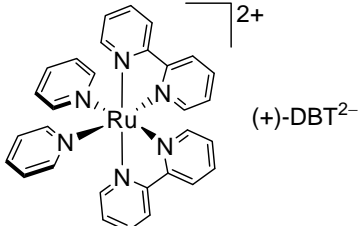
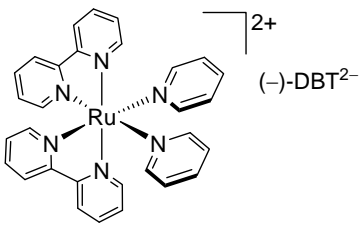
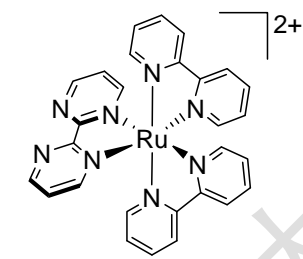
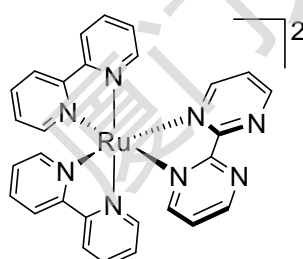
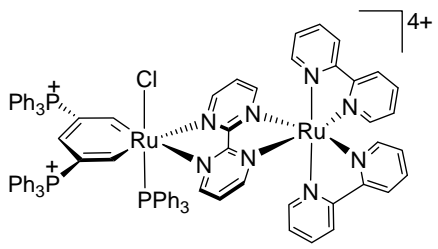
Finally, conclusion of this dissertation and future research prospect were presented.

**Keywords:** Octahedral ruthenabenzene; Stereochemistry; Chiroptical molecular switch

## 论文中主要化合物的结构式

化合物	结构式
<p>钌苯 2-1</p>	
<p>1,10-邻菲啰啉取代的钌苯 2-2</p>	
<p>1,10-邻菲啰啉与 L/D-半胱氨酸取代的钌苯 2-3a 和 2-3b</p>	
<p>氨甲基吡啶取代的钌苯 4-1</p>	
<p>手性含氮三齿配体 4-L(L)</p>	
<p>手性含氮三齿配体 4-L(D)</p>	
<p>4-L 取代的钌苯 4-2</p>	

化合物	结构式
2,2'-联嘧啶(bpym) <b>5-1</b>	
<i>rac-cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <b>5-2</b>	
<i>rac</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> bpym][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> <b>5-3</b>	
<i>rac</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> (μ-bpym)RuCl ( <i>p</i> -cymene)][NO <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> <b>5-4</b>	
<i>rac</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> (μ-bpym)RuCl(PPh <sub>3</sub> ) (CHC(PPh <sub>3</sub> )CHC(PPh <sub>3</sub> )CH)] <sup>4+</sup> <b>5-5</b>	
[(bpym)RuCl(PPh <sub>3</sub> ) (CHC(PPh <sub>3</sub> )CHC(PPh <sub>3</sub> )CH)]Cl <sub>2</sub> <b>5-6</b>	

化合物	结构式
$rac-cis-[Ru(bpy)_2(py)_2]Cl_2$ <b>5-7</b>	
$\Delta-cis-[Ru(bpy)_2(py)_2][dibenzoyl-D-tartrate]$ <b>5-8</b>	
$\Lambda-cis-[Ru(bpy)_2(py)_2][dibenzoyl-L-tartrate]$ <b>5-9</b>	
$\Delta-[Ru(bpy)_2(bpym)]^{2+}$ <b>5-10</b>	
$\Lambda-[Ru(bpy)_2(bpym)]^{2+}$ <b>5-11</b>	
$\Delta-[Ru(bpy)_2(\mu-bpym)RuCl(PPh_3)(CHC(PPh_3)CHC(PPh_3)CH)]^{4+}$ <b>5-12</b>	

## 第一章 绪论

### 1.1 金属苯简介

1825年, Faraday发现了典型的芳香族化合物—苯<sup>[1]</sup>。1865年, Kekulé引入了“芳香性”这一术语来描述这类化合物的结构、成键和独特性能<sup>[2-3]</sup>。许多芳香族化合物, 包括苯环上的一个CH基团被等电子杂原子(N、P、As、O<sup>+</sup>、S<sup>+</sup>)取代之后所生成苯的同系物, 都被证实具有“芳香性”(即 $\pi$ 电子离域、高热力学稳定性、低化学反应性以及抗磁环电流等特性)<sup>[4]</sup>。其后, “芳香性”被大量运用于解释和预测芳香族化合物的分子结构、化学与物理性质等研究。一个多世纪以来, 芳香族化学一直是最受关注的研究领域之一。

“金属苯”(Metallabenzene)是苯环上部分碳原子被过渡金属取代所形成的一系列“金属杂环己三烯”化合物的总称。与传统的含杂原子芳香化合物(例如吡啶、呋喃、噻吩等)不同的是, 金属苯中过渡金属原子的 $p$ 轨道参与配体的 $\sigma$ 成键, 过渡金属的 $d(\pi)$ 轨道参与配体的 $\pi$ 成键[主族元素则由 $p(\pi)$ 轨道参与 $\pi$ 成键]<sup>[5-8]</sup>。

1979年, 理论化学家Thorn和Hoffmann最先将Hückel规则运用到金属苯的理论推测上, 预言了如图 1-1 中所示的三类金属杂环(其中, L = 含孤对电子的中性配体, X = 卤素离子)应该存在着离域键并可能显示出一些芳香性。他们认为, 六元环上的 4 个电子来自于五碳骨架上的 $p$ 轨道, 另外 2 个电子来自于金属饱和的 $d_{xz}$ 轨道, 因此, 金属苯符合Hückel的“芳香性”定义<sup>[9]</sup>。

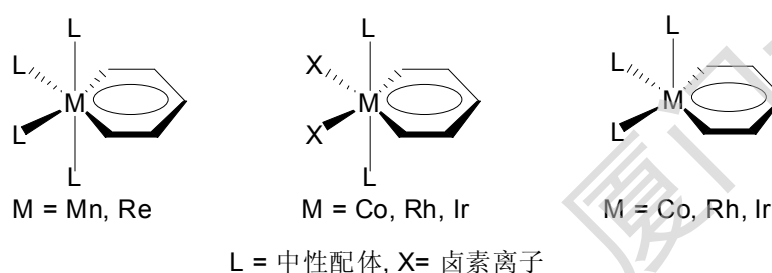


图 1-1 理论推测具芳香特性的三类金属苯

稳定的金属苯的合成和表征是金属苯化学研究的重要组成部分。自 1982 年, Elliott等通过硫羰基钨配合物与乙炔环化反应制得了首例稳定的“金属苯”以来, 已有Os、Ir、Ru、Fe、Mo、Ni、Pt等多种过渡金属被用于构筑金属苯<sup>[10-12]</sup>。近年来夏海平等在稳定的金属(钌、钨、铱)苯的合成和表征方面进行了具有国际先进水平的创新性研究, 建立了一种简捷的、“一锅煮”合成金属苯的有效方法<sup>[13-18]</sup>。其中合

成钉苯的方法如图 1-2 所示。

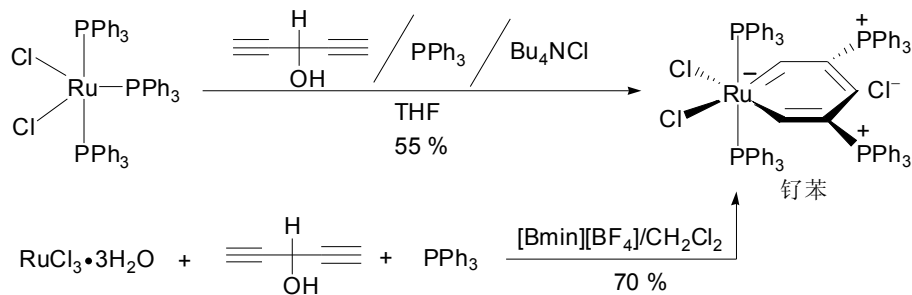


图 1-2 “一锅煮”法简便合成钉苯的两种途径

上述稳定金属苯的获取为金属苯及其衍生物的性质和应用研究打下了良好基础。在固体状态下，钉苯非常稳定(甚至在 100 °C 的空气氛中加热 5 小时也不分解)，因此对其进行配体取代反应具有可操作性；钉苯及其配合物(为叙述简便，本论文将图 1-2 所示的简单钉苯称为“钉苯”，任何以其为母体进行配体取代产物均称为“钉苯配合物”)具有准八面体构型，其配位立体化学丰富多彩，并且由于其催化活性、生物选择性、电化学特性、磁性等在催化、分析化学、化学生物学和物理化学等领域的潜在应用而倍受关注。例如，图 1-2 所示的钉苯含有两个单磷配体，与已发现的一系列具有通式  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$  ( $\text{N-N} =$  双齿氮配体) 的 Ru(II) 配合物的优秀催化剂非常相似<sup>[19-21]</sup>，可能将其应用于催化性能研究。但迄今为止，金属苯及其衍生物的应用研究仅处于起步阶段。

## 1.2 八面体配合物的立体化学

在已发现的具有不同配位数和立体构型的各类配合物中，六配位八面体配合物是最常见也是最重要的一类。经典配位化学诞生于配位化学创始人 Werner 对六配位八面体配合物的成键方式和立体构型提出的假说及其论证<sup>[22]</sup>。在配位化学创立初期，Werner 和 Jørgensen 之间激烈的学术争论引人注目，他们对配合物所做的细致研究在实验和理论上相辅相成，堪称良好学术争鸣的典范，由此奠定了配位化学的基础。

1890 年，Jørgensen 首次发现了  $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$  有紫色和绿色两种异构体存在，并根据链式理论把颜色的差异归咎于两个乙二胺连接方式不同引起的结构异构。而 Werner 却认为两个异构体之间的颜色差异是八面体的顺反几何异构引起的，并于 1907 年制备出紫色的  $\text{cis-}[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ，从而在与链式理论争论的第一个回合中



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

廈門大學博碩