

## 一些钨烯基卡拜配合物的合成及其金属有机化学性质研究

安冉 李亭 温庭斌\*

(厦门大学化学化工学院化学系 厦门 361005)

**摘要**  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$  (**1**)与炔丙醇  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Ph}_2$  在室温及加热条件下反应可分别生成原子氢配位的  $\gamma$ -羟基卡拜配合物  $\text{OsHCl}_2[\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2](\text{PCy}_3)_2$  (**2**)和原子氢配位的烯基卡拜  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**3**)。 **2** 和 **3** 在氯化氢乙醚溶液作用下可转化为三氯配位的烯基卡拜  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**4**)。也可通过  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$  与  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Ph}_2$  在氯化氢乙醚溶液存在下反应,由一锅法直接合成烯基卡拜配合物 **4**。化合物 **4** 还可通过  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$  (**5**) 与  $\text{PCy}_3$  的配体取代反应来制备,在反应过程中可分离到单个  $\text{PPh}_3$  配体被  $\text{PCy}_3$  取代的产物  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)$  (**6**)。化合物 **4** 可与水及吡啶发生配体取代反应,分别生成水或吡啶配位的单膦卡拜配合物  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)(\text{S})$  ( $\text{S}=\text{H}_2\text{O}$ , **7**;  $\text{S}=\text{Py}$ , **8**)。此外, **4** 与  $\text{NaOEt}$  在室温下反应可得到钨烯基卡宾配合物  $\text{OsCl}_2(\equiv\text{CHCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**9**),而与  $\text{EtOH}$  需在加热条件下才可反应,生成的是原子氢卡拜 **3**。化合物 **9** 在溶液中不稳定,可完全转化为热力学稳定的原子氢配位的卡拜 **3**。

**关键词** 钨; 卡拜; 卡宾; 端基炔烃; 原子氢配合物

## Synthesis and Organometallic Properties of Several Osmium Alkenylcarbyne Complexes

An, Ran Li, Ting Wen, Ting-Bin\*

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

**Abstract** Reactions of the dihydride complex  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$  (**1**) with  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Ph}_2$  at room temperature or under heating condition produce the hydride hydroxycarbyne complex  $\text{OsHCl}_2[\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2](\text{PCy}_3)_2$  (**2**) and the hydride alkenylcarbyne complex  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**3**), respectively. Treatment of **2** or **3** with  $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  affords the trichlorocarbyne complex  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**4**), which can be conveniently synthesized by the one pot reaction of **1** with  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Ph}_2$  in the presence of  $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ . Complex **4** can be alternatively prepared from the phosphine ligand substitution of the trichlorocarbyne complex  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$  (**5**) with  $\text{PCy}_3$ , from which the mono-substituted intermediate  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)$  (**6**) can be isolated. Complex **4** undergoes ligand substitution reactions with water and pyridine leading to the formation of the aqua and pyridine-coordinate mono phosphine carbyne complexes  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)(\text{S})$  ( $\text{S}=\text{H}_2\text{O}$ , **7**;  $\text{S}=\text{Py}$ , **8**). In addition, complex **4** reacts with  $\text{NaOEt}$  at room temperature to produce the alkenylcarbene complex  $\text{OsCl}_2(\equiv\text{CHCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**9**), which is unstable in solution and evolves into the thermally more stable hydride carbyne complex **3**. In contrast, the reaction of **4** with  $\text{EtOH}$  can only take place at elevated temperature to give the hydride carbyne **3**.

**Keywords** osmium; carbyne; carbene; terminal alkyne; hydride complex

过渡金属卡拜配合物因其特殊的成键性质以及在金属有机合成和催化反应中的重要作用而引起人们极大的研究兴趣<sup>[1]</sup>,其中最引人注目的是这类配合物和炔烃复分解反应相关<sup>[2~5]</sup>。但是,迄今为止,炔烃复分解反应的催化剂还仅限于前过渡金属,主要是 Schrock 型

的钼、钨的卡拜配合物或其前体<sup>[2~6]</sup>,还未见到有关后过渡金属卡拜配合物具有炔烃复分解反应活性的报道。然而,从现在已发展得很好的烯炔复分解反应来看,Grubbs 型的后过渡金属钨卡宾配合物是烯炔复分解反应的高效催化剂<sup>[7]</sup>,并在催化反应中表现出与前过渡金

\* E-mail: chwtb@xmu.edu.cn

Received May 27, 2013; revised May 31, 2013; published online June 4, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21072161), the National Basic Research Program of China (973 Program, No. 2012CB821600), the Program for Changjiang Scholars and the Innovative Research Team in University (PCSIRT).

国家自然科学基金(No. 21072161)、国家重点基础研究发展计划(973 计划, No. 2012CB821600)及长江学者和创新团队发展计划资助项目。

属催化剂(Schrock 型的钼、钨卡宾配合物)<sup>[2b,2c]</sup>互补的性质,已被广泛应用于有机合成、天然产物和药物合成、材料等领域<sup>[7,8]</sup>。鉴于钨卡宾配合物在炔烃复分解反应中所表现出的优势,可预期后过渡金属卡宾配合物化学的研究将有助于进一步发展炔烃复分解反应。

另一方面,钨卡宾配合物是目前最受关注的后过渡金属卡宾配合物<sup>[9]</sup>。自 Roper 小组<sup>[10]</sup>于 1980 年报道了首例钨卡宾化合物  $\text{Os}(\equiv\text{CAr})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  的合成以来,人们已发展了许多不同的方法合成了相当数量的钨卡宾化合物,有关其化学性质的研究也已有了显著的进展<sup>[9,11]</sup>。在已报道的钨卡宾配合物中,部分化合物在结构上与 Grubbs 催化剂  $\text{RuCl}_2(\text{=CHPh})(\text{PCy}_3)(\text{L})$  ( $\text{L} = \text{PCy}_3, \text{NHC}$ )相近。例如,含原子氢配体的卡宾配合物  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CR})(\text{PR}'_3)_2$  ( $\text{R}' = i\text{-Pr}$ <sup>[13-17]</sup>,  $\text{Ph}$ <sup>[17,18]</sup>,  $\text{Cy}$ <sup>[19]</sup>)及其相关的离子型配合物 $[\text{OsHCl}(\equiv\text{CCH}_2\text{Ph})(\text{PCy}_3)_2]\text{BF}_4$ <sup>[19]</sup>,  $[\text{OsHCl}(\equiv\text{CPh})(\text{PR}'_3)(\text{NHC})]\text{OTf}$  ( $\text{R}' = i\text{-Pr}, \text{Ph}$ )<sup>[20]</sup>,  $[\text{OsH}(\equiv\text{CR})(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ <sup>[21]</sup>, 以及三氯卡宾配合物  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)_2$ <sup>[9a]</sup>,  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CH}_2\text{R})(\text{PPh}_3)_2$  ( $\text{R} = t\text{-Bu}, \text{Ph}, \text{CH}_3$ )<sup>[22a]</sup>,  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ <sup>[22b]</sup>。即便如此,仍未见到这些配合物的炔烃复分解活性的报道,可能的一个原因是和这些配合物的稳定性有关。这些原子氢钨卡宾化合物(特别是离子型配合物)在一定条件下可能发生原子氢配体迁移到卡宾碳上,转化成卡宾物种<sup>[9,13,18,21,23]</sup>。 $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}_2\text{R})(\text{PPh}_3)_2$  类型的钨卡宾配合物则容易发生去质子化生成亚乙烯基化合物<sup>[22a]</sup>。 $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)_2$  与  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$  虽然在稳定性上具有优势,但可能由于  $\text{PPh}_3$  配体不易解离而不易发生反应。Grubbs 的系统研究已表明<sup>[7b,7d]</sup>, 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,和  $\text{P-}i\text{-Pr}_3, \text{PPh}_3$  等膦配体相比,  $\text{PCy}_3$  配体具有更强的  $\sigma$ -给电子能力,同时又因其体积大、在反应中易解离,可使得金属配合物表现出更高的活性。因此,我们希望合成含  $\text{PCy}_3$  配体的钨烯基卡宾  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  并研究其金属有机化学性质。文献报道的含  $\text{PCy}_3$  配体的钨卡宾化合物还较少<sup>[19,24]</sup>。

Esteruelas 小组<sup>[12]</sup>于 1993 年报道了通过钨二氢配合物  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2$  与端基炔  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  反应合成了一系列原子氢配体的卡宾化合物  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}_2\text{R})(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2$ , 如果所用的炔烃原料为炔丙醇  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{R}^1\text{R}^2$ , 生成的  $\gamma$ -羟基卡宾  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{R}^1\text{R}^2)(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2$  可进一步脱水,得到相应的烯基卡宾产物  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CR}^1\text{R}^2)(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2$ 。与此类似, Werner 小组<sup>[19]</sup>在 1999 年报道了钨二氢配合物  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$  与端基炔  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{SiMe}_3$ )反应分别得到了原子氢

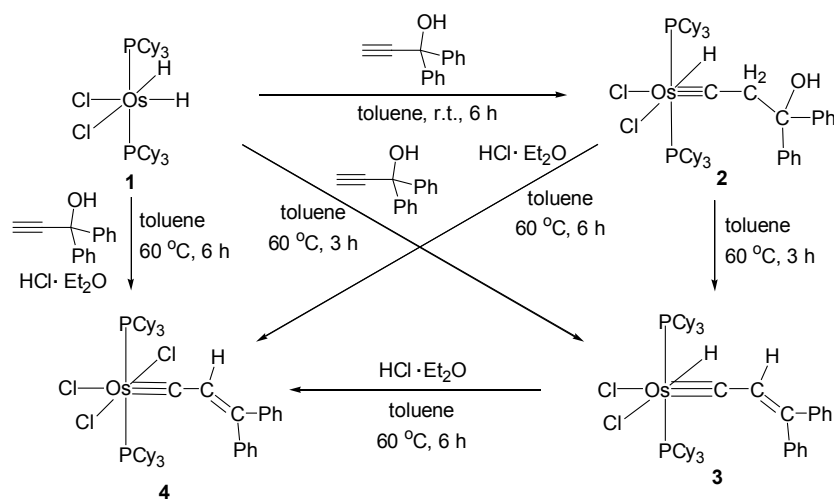
配位的卡宾化合物  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}_2\text{Ph})(\text{PCy}_3)_2$  和  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{PCy}_3)_2$ , 后者可水解转化为  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}_3)(\text{PCy}_3)_2$ 。本文研究了  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$  (**1**)与炔丙醇  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Ph}_2$  的反应,发现在不同条件下可分别生成原子氢配位的  $\gamma$ -羟基卡宾配合物  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**2**), 原子氢配位的烯基卡宾  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**3**)及三氯配位的烯基卡宾  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**4**), 并研究了化合物 **4** 与水及吡啶的配体取代反应,分别得到水或吡啶配位的单膦卡宾配合物。此外,还考察了 **4** 与  $\text{NaOEt}$  及  $\text{EtOH}$  的反应,可得到钨烯基卡宾配合物  $\text{OsCl}_2(\text{=CHC}=\text{H}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**9**)和原子氢卡宾 **3**, 化合物 **9** 在溶液中不稳定,可完全转化为热力学稳定的产物 **3**。化合物 **9** 是 Grubbs 型的钨卡宾  $\text{RuCl}_2(\text{=CHR})(\text{PR}'_3)_2$  对应的钨的相似物,目前尚未见报道。

## 1 结果与讨论

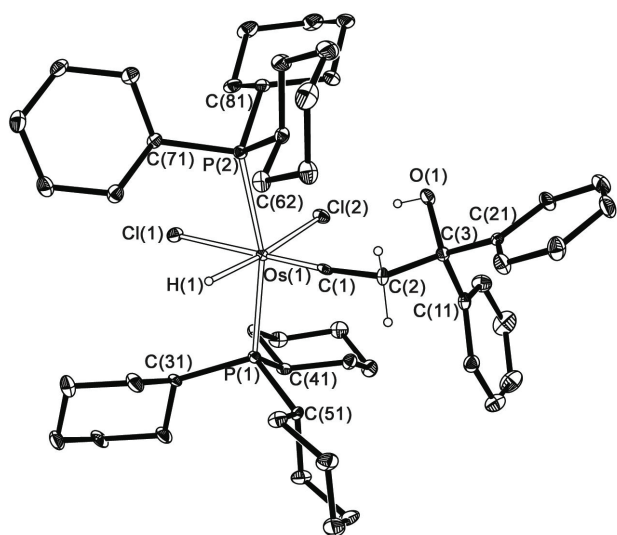
### 1.1 $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$ 与炔丙醇 $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Ph}_2$ 的反应

$\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$  (**1**)与炔丙醇  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Ph}_2$  (**1**:**2**) 在甲苯中于室温下反应 6 h, 可完全转化为原子氢配位的  $\gamma$ -羟基卡宾配合物  $\text{OsHCl}_2[\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2](\text{PCy}_3)_2$  (**2**), 经分离得到黄色固体 **2**, 产率 64%。如果是在 60 °C 下加热反应,可单一地生成原子氢配位的烯基卡宾配合物  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**3**)。化合物 **3** 为绿色固体,在甲苯、四氢呋喃、氯仿及二氯甲烷等常规有机溶剂中溶解度极好,在乙醚、正己烷中也有一定溶解度,因此,分离产率仅有 56%。分离得到的化合物 **2** 在甲苯中加热也可完全转化为化合物 **3** (Scheme 1)。

化合物 **2** 和 **3** 的结构都经过了 X 射线单晶衍射确认,分别如图 1 和图 2 所示。两个化合物的总体结构相似,每个钨中心的配位构型可以看成是一个扭曲的八面体,两个  $\text{PCy}_3$  配体反式排列占据轴向位置,而两个氯配体呈顺式,并与氢配体以及卡宾碳占据赤道面。化合物 **2** 和 **3** 的  $\text{Os}(1)\text{—C}(1)$  的键长都很短,分别为 0.1700(5) 和 0.1721(11) nm, 是典型的钨卡宾化合物中  $\text{Os}\equiv\text{C}$  叁键的键长<sup>[9c]</sup>。化合物 **2** 的  $\text{Os}(1)\text{—C}(1)\text{—C}(2)$  键角为 175.2(5)°, 接近线性结构。化合物 **3** 的  $\text{Os}(1)\text{—C}(1)\text{—C}(2)$  的键角为 167.0(8)°, 有些轻微的弯曲,一些钨卡宾化合物中也有这种情况<sup>[22b,25,26]</sup>。两者结构上最明显的区别在于化合物 **2** 的  $\text{C}(2)\text{—C}(3)$  的键长为 0.1564(6) nm, 是典型的单键,而且还存在 1 个  $\text{C}(3)\text{—O}(1)$  键,键长为 0.1426(5) nm, 表明是个  $\gamma$ -羟基卡宾的结构;而化合物 **3** 的  $\text{C}(2)\text{—C}(3)$  键长为 0.1345(14) nm, 是典型的双键,因此是烯基卡宾的结构。

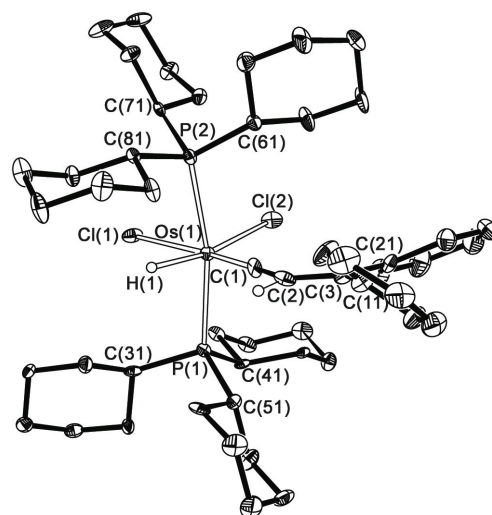


Scheme 1

图 1  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (2) 的结构图**Figure 1** Molecular structure of  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (2)

Selected bond lengths (nm) and bond angles ( $^\circ$ ):  $\text{Os}(1)-\text{C}(1)=0.1700(5)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{H}(1)=0.17057$ ,  $\text{Os}(1)-\text{P}(1)=0.24249(14)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{P}(2)=0.24412(14)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{Cl}(1)=0.24588(12)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{Cl}(2)=0.25112(12)$ ,  $\text{C}(1)-\text{C}(2)=0.1482(6)$ ,  $\text{C}(2)-\text{C}(3)=0.1564(6)$ ,  $\text{C}(3)-\text{O}(1)=0.1426(5)$ ;  $\text{Os}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)=175.2(5)$ ,  $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)=112.4(4)$ ,  $\text{P}(1)-\text{Os}(1)-\text{P}(2)=164.24(4)$ ,  $\text{Cl}(1)-\text{Os}(1)-\text{Cl}(2)=86.29(4)$ ,  $\text{C}(1)-\text{Os}(1)-\text{Cl}(1)=178.44(17)$

化合物 2 和 3 的核磁数据与它们的晶体结构一致。两者的  $^{31}\text{P}$  信号分别位于  $\delta$  14.8 (2) 和 6.8 (3), 各表现为一个单峰。在  $^1\text{H}$  NMR 谱中, 两者的 OsH 质子信号分别位于  $\delta$  -5.24 (2) 和 -6.92 (3)。化合物 2 的卡拜配体中  $\beta$ -C 上的亚甲基质子信号在  $\delta$  2.10 处, 而  $\gamma$ -C 上羟基的质子信号位于  $\delta$  5.73, 可通过重水交换实验得到确认。化合物 3 的烯基质子信号位于  $\delta$  4.82。在  $^{13}\text{C}$  NMR 谱中, 化合物 2 的  $\text{Os}\equiv\text{C}$  信号位于  $\delta$  268.22,  $\beta$ -C 和  $\gamma$ -C 的信号分别位于  $\delta$  62.96 和 75.68。化合物 3 的  $\text{Os}\equiv\text{C}$  信号位于  $\delta$  252.34,  $\beta$ -和  $\gamma$ -位的烯基碳的信号分别位于  $\delta$  135.69 和

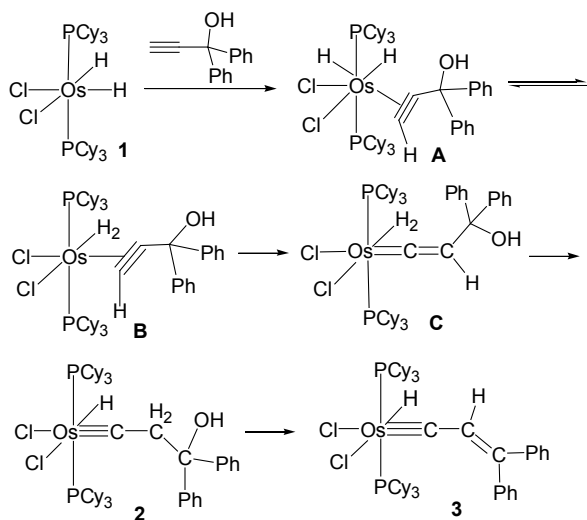
图 2  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (3) 的结构图**Figure 2** Molecular structure of  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (3)

Selected bond lengths (nm) and bond angles ( $^\circ$ ):  $\text{Os}(1)-\text{C}(1)=0.1721(11)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{H}(1)=0.18183$ ,  $\text{Os}(1)-\text{P}(1)=0.2455(2)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{P}(2)=0.2433(3)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{Cl}(1)=0.2466(3)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{Cl}(2)=0.2486(3)$ ,  $\text{C}(1)-\text{C}(2)=0.1441(14)$ ,  $\text{C}(2)-\text{C}(3)=0.1345(14)$ ;  $\text{Os}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)=167.0(8)$ ,  $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)=131.9(11)$ ,  $\text{P}(1)-\text{Os}(1)-\text{P}(2)=168.06(9)$ ,  $\text{Cl}(1)-\text{Os}(1)-\text{Cl}(2)=87.74(9)$ ,  $\text{C}(1)-\text{Os}(1)-\text{Cl}(1)=170.8(3)$

156.13.

$\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$  (1) 与  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Ph}_2$  反应生成卡拜化合物 2 和 3 的可能机理如 Scheme 2 所示。16 电子的化合物 1 与炔烃反应先生成炔基  $\pi$ -配位的七配位中间体 A, 这时钨金属中心上配位的两个氢原子可存在双原子氢状态和分子氢状态的平衡, 使得钨中心在表观上从 +4 价被还原为 +2 价, 相应的 d 轨道电子数就由 A 中的  $d^4$  转变为中间体 B 中的  $d^6$ , 从而有利于  $\pi$ -配位的端基炔异构化成亚乙烯基, 得到分子氢配位的亚乙烯基中间体 C。端基炔在  $d^6$  电子八面体构型的配合物上发生表观

的 1,2-氢迁移而转化成亚乙烯基配合物已是个被广泛认同的成熟反应<sup>[27]</sup>,而这种转化在  $d^4$  金属中心上却很少观察到<sup>[28]</sup>. 中间体 **C** 再经过酸性的分子氢配体的质子对亚乙烯基  $\beta$ -C 的亲电进攻,生成原子氢配位的卡拜化合物 **2**, 化合物 **2** 在加热的条件下脱水生成烯基卡拜化合物 **3**. Esteruelas 小组<sup>[12]</sup>与 Werner 小组<sup>[19]</sup>分别都提出过相似的机理来解释铱二氢配合物  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PR}'_3)_2$  与端基炔  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  反应生成原子氢-卡拜配合物  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CR})(\text{PR}'_3)_2$  ( $\text{R}'=i\text{-Pr}, \text{Cy}$ ) 的过程. 值得注意的是, Esteruelas 小组报道的  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2$  与  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Ph}_2$  在  $60^\circ\text{C}$  下的反应只能生成  $\gamma$ -羟基卡拜化合物  $\text{OsHCl}_2[\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2](\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2$ , 而不能进一步脱水得到相应的烯基卡拜产物, 而与  $\gamma$ -位双烷基取代的炔丙醇反应则可以进一步脱水得到相应的烯基卡拜产物<sup>[12,13]</sup>. 其原因可以解释为,  $\text{PCy}_3$  比  $\text{P-}i\text{-Pr}_3$  具有更强的给电子能力, 相应的  $\gamma$ -羟基卡拜化合物的金属中心更富电子, 有利于羟基的消除, 因此,  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$  与  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Ph}_2$  在  $60^\circ\text{C}$  下反应可得到烯基卡拜化合物 **3**, 而  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2$  与  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Ph}_2$  在  $60^\circ\text{C}$  下反应只能生成  $\gamma$ -羟基卡拜化合物. 同样, 在 Esteruelas 的反应中,  $\gamma$ -位上的烷基取代基为给电子基团, 也有利于羟基消除而得到烯基卡拜产物.



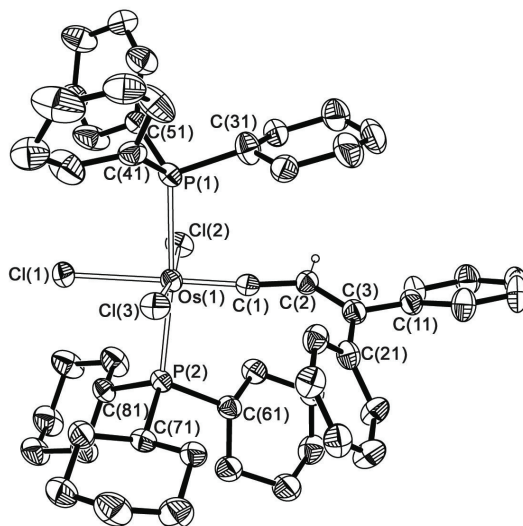
Scheme 2

文献报道的由原子氢铱配合物原料合成相关的原子氢-卡拜配合物  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CR})(\text{PR}'_3)_2$  的其它方法还包括: Werner 小组<sup>[19]</sup>通过  $\text{OsH}_3\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2$  与炔丙基氯  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Cl})\text{Me}_2$  反应得到烯基卡拜  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PCy}_3)_2$ ; Caulton 小组<sup>[16]</sup>通过  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2$  与端基烯  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  ( $\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$ ) 反应得到了  $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}_2\text{R})(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2$ ; 在此基础上, Esteruelas 等<sup>[14,15]</sup>最近以一些联烯、丁二烯及烯炔衍生物作为端基烯原料与

$\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2$  反应合成了一系列烯基卡拜化合物.

对原子氢配合物进行质子化可能生成分子氢配合物<sup>[29]</sup>, 进而通过消除氢气可得到不含原子氢配体的产物. 因此, 为了得到不含原子氢配体的烯基卡拜配合物, 我们考察了羟基卡拜配合物 **2** 及烯基卡拜 **3** 与氯化氢乙醚溶液的反应. 正如我们所期望的, 两者都可顺利地完全转化为 3 个氯配位的烯基卡拜化合物  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**4**), 分离产率都在 90% 以上 (Scheme 1). 更为简便的是, 可通过  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$  与炔丙醇  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Ph}_2$  在氯化氢乙醚溶液存在下反应, 一锅法直接合成烯基卡拜配合物 **4**, 产率可达 82% (Scheme 1).

化合物 **4** 为绿色固体, 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 3 所示, 与已报道三氯配位烯基卡拜配合物  $\text{mer-OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$  相似<sup>[22b]</sup>, 铱中心的构型为 1 个扭曲的八面体, 两个  $\text{PCy}_3$  配体占据轴向位置相互处于对位, 而 3 个氯以及卡拜碳在赤道面上.  $\text{Os}(1)-\text{C}(1)$  的键长为  $0.1742(7)$  nm, 是典型的铱卡拜化合物中  $\text{Os}-\text{C}$  叁键的键长<sup>[9c]</sup>.  $\text{C}(2)-\text{C}(3)$  键长为  $0.1379(9)$  nm, 是典型的双键. 与化合物 **3** 及其他一些已报道的铱卡拜化合物类似<sup>[22b,25,26]</sup>,  $\text{Os}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)$  单元表现出轻微的弯曲, 键角为  $166.3(5)^\circ$ .

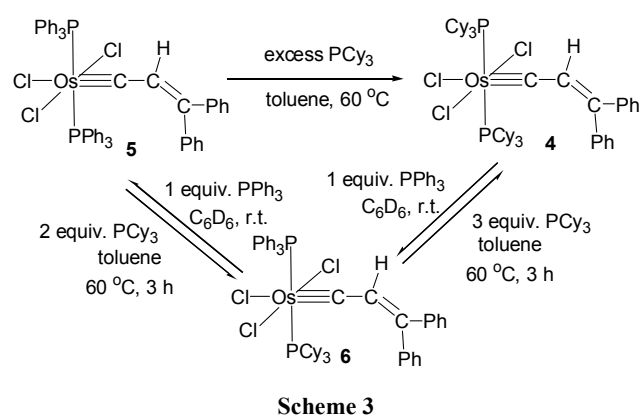
图 3  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**4**) 的结构图Figure 3 Molecular structure of  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**4**)

Selected bond lengths (nm) and bond angles ( $^\circ$ ):  $\text{Os}(1)-\text{C}(1)=0.1742(7)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{P}(1)=0.24856(19)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{P}(2)=0.24831(19)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{Cl}(1)=0.24800(19)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{Cl}(2)=0.24162(19)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{Cl}(3)=0.23842(19)$ ,  $\text{C}(1)-\text{C}(2)=0.1414(10)$ ,  $\text{C}(2)-\text{C}(3)=0.1379(9)$ ;  $\text{Os}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)=166.3(5)$ ,  $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)=127.7(6)$ ,  $\text{P}(1)-\text{Os}(1)-\text{P}(2)=173.70(6)$ ,  $\text{Cl}(2)-\text{Os}(1)-\text{Cl}(3)=171.61(6)$ ,  $\text{C}(1)-\text{Os}(1)-\text{Cl}(1)=174.6(2)$

与晶体结构一致, 化合物 **4** 的  $^{31}\text{P}$  NMR 谱在  $\delta$

-19.0 处显示一个单峰; 在  $^1\text{H}$  NMR 谱中, 烯基质子信号位于  $\delta$  5.27, 表现为一个单峰;  $^{13}\text{C}$  NMR 谱在  $\delta$  258.01 处显示 1 个三重峰( $J_{\text{PC}}=10.7$  Hz)为  $\text{Os}\equiv\text{C}$  信号,  $\delta$  137.26 和 155.78 处的两个单峰分别为  $\beta$ -和  $\gamma$ -位的烯基碳的信号。

Johnson 等<sup>[24]</sup>最近报道了可通过  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}_3)(\text{PPh}_3)_2$  与  $\text{PCy}_3$  的配体取代反应制备  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}_3)(\text{PCy}_3)_2$ , 因此, 我们<sup>[22b]</sup>也尝试了通过已报道的含  $\text{PPh}_3$  配体的卡拜配合物  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$  (**5**) 与  $\text{PCy}_3$  的配体取代反应来制备  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**4**)。在反应过程中可分离得到单个  $\text{PPh}_3$  配体被  $\text{PCy}_3$  取代的卡拜配合物  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)(\text{PPh}_3)$  (**6**) (Scheme 3)。



Scheme 3

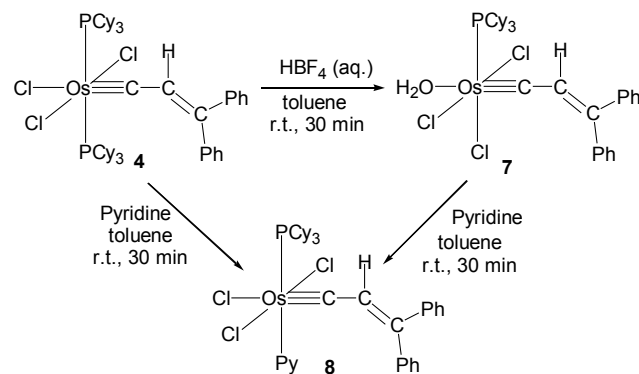
$\text{PPh}_3$  配位的化合物 **5** 与  $\text{PCy}_3$  以 1 : 2 的比例在甲苯中  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下加热 3 h, 可分离得到化合物 **6**, 产率 91%。如果化合物 **5** 与过量的  $\text{PCy}_3$  (1 : 4.5) 在甲苯中  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下加热 6 h, 虽然原位  $^{31}\text{P}$  NMR 检测显示已完全转化为化合物 **4**, 但由于  $\text{PPh}_3$  对  $\text{PCy}_3$  配体的取代要容易得多, 在分离过程中随着溶液中两种游离的膦配体比例的改变, 又会发生  $\text{PPh}_3$  对  $\text{PCy}_3$  配体的取代而生成少量的化合物 **6**, 因此需要在第一次分离除去体系中游离的  $\text{PPh}_3$  后, 所得固体产物再次与过量的  $\text{PCy}_3$  反应才能得到纯的化合物 **4**。核磁管中的模拟反应也表明  $\text{PPh}_3$  对  $\text{PCy}_3$  配体的取代要容易得多, 化合物 **4** 与  $\text{PPh}_3$  以 1 : 1 的比例在核磁管中混合后加入  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 在室温下很快就可以从  $^{31}\text{P}$  NMR 谱上观测到完全转化为化合物 **6**。同样, 化合物 **6** 中加入  $\text{PPh}_3$  在  $\text{C}_6\text{D}_6$  中反应, 室温下很快就可以完全转化为 **5**。

化合物 **6** 为绿色固体, 经过了  $^{31}\text{P}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 谱及元素分析表征。  $^{31}\text{P}$  NMR 谱在  $\delta$  -5.2 和 -20.6 处显示两组相互耦合的双峰, P—P 耦合常数为 326.0 Hz, 表明存在两种不等价的膦配体, 大的耦合常数说明两个膦配体相互处于对位。  $^1\text{H}$  NMR 谱中的烯基质子信号在  $\delta$  4.75 处, 表现为 1 个单峰。在  $^{13}\text{C}$  NMR 谱

中,  $\text{Os}\equiv\text{C}$  的信号位于  $\delta$  262.72, 受  $\text{PPh}_3$  和  $\text{PCy}_3$  的偶合表现为 1 个三重峰( $J_{\text{PP}}=10.7$  Hz),  $\beta$ -和  $\gamma$ -位的烯基碳的信号分别位于  $\delta$  133.81 和 158.24。

## 1.2 $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (**4**) 与水 and 吡啶的配体取代反应

在尝试酸存在下通过  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2$  与  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Ph}_2$  一锅反应合成三氯配位的烯基卡拜化合物  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**4**) 的过程中, 如果用的是盐酸水溶液, 分离得到的产物在晶体生长过程中可析出少量的 1 个  $\text{PCy}_3$  配体被水取代的卡拜产物  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)(\text{H}_2\text{O})$  (**7**), 于是, 我们考察了化合物 **4** 在与水的配体取代反应。但是, 我们发现化合物 **4** 的甲苯溶液中加入几滴水后, 即使在回流 8 h 后,  $^{31}\text{P}$  NMR 谱检测不到有明显的反应发生, 从反应液也观察不到变化。我们推测原先有酸存在下的反应能得到化合物 **7** 可能是由于  $\text{PCy}_3$  配体会被酸质子化后发生解离而容易被水取代。因此, 我们考察了 **4** 和  $\text{HBF}_4$  水溶液的反应, 在溶有化合物 **4** 的甲苯溶液中加入少量  $\text{HBF}_4$  水溶液, 立即产生大量绿色沉淀, 分离得到固体后, 经表征确认为水配位的单膦卡拜配合物 **7** (Scheme 4)。



Scheme 4

化合物 **7** 的  $^{31}\text{P}$  NMR 在  $\delta$  9.23 处显示一个宽峰,  $^1\text{H}$  NMR 谱在  $\delta$  5.37 处显示一个单峰, 为烯基氢的质子信号。因化合物 **7** 溶解度太差, 没有收集  $^{13}\text{C}$  NMR 谱, 但我们通过 X 射线单晶衍射进一步确认了结构。如图 4 所示, 化合物 **7** 中钌中心的配位构型为扭曲的八面体, 1 个  $\text{Cl}$  配体和  $\text{PCy}_3$  配体位于轴向位置。赤道面上的配位水处于卡拜配体的对位, 2 个  $\text{Cl}$  配体也相互处于对位, 与 Jia 小组<sup>[22b]</sup>报道的离子型烯基卡拜  $[\text{OsCl}_2(\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  一致。与化合物 **3**, **4** 及其它一些已报道<sup>[22b,25,26]</sup>的钌卡拜化合物类似,  $\text{Os}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)$  单元也存在轻微的弯曲, 键角为  $163.4(4)^\circ$ ,  $\text{Os}(1)-\text{C}(1)$  的键长为  $0.1709(5)$  nm, 是典型的钌卡拜化合物中  $\text{Os}-\text{C}$  叁键的键长<sup>[9c]</sup>。  $\text{C}(2)-\text{C}(3)$  键长为  $0.1371(7)$  nm, 表明是双键。

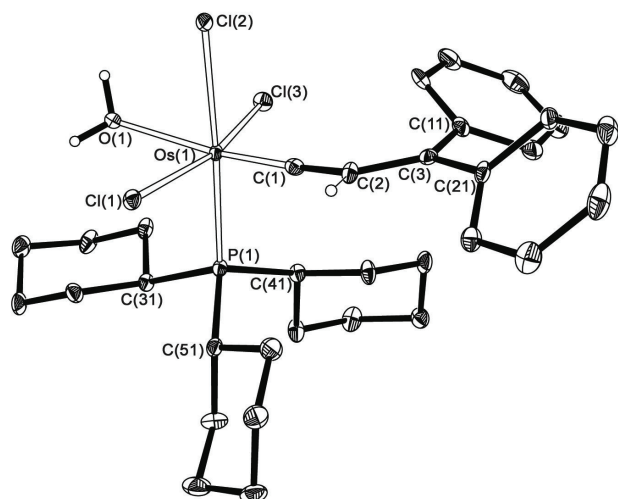


图 4  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)(\text{H}_2\text{O})$  (**7**)的结构图

Figure 4 Molecular structure of  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)(\text{H}_2\text{O})$  (**7**)

Selected bond lengths (nm) and bond angles ( $^\circ$ ):  $\text{Os}(1)-\text{C}(1)=0.1709(5)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{P}(1)=0.23771(12)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{O}(1)=0.2219(3)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{Cl}(1)=0.23808(12)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{Cl}(2)=0.24611(11)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{Cl}(3)=0.23508(13)$ ,  $\text{C}(1)-\text{C}(2)=0.1426(7)$ ,  $\text{C}(2)-\text{C}(3)=0.1371(7)$ ;  $\text{Os}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)=163.4(4)$ ,  $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)=127.4(5)$ ,  $\text{P}(1)-\text{Os}(1)-\text{Cl}(2)=175.22(4)$ ,  $\text{Cl}(1)-\text{Os}(1)-\text{Cl}(2)=90.77(4)$ ,  $\text{Cl}(1)-\text{Os}(1)-\text{Cl}(3)=165.14(4)$ ,  $\text{Cl}(2)-\text{Os}(1)-\text{Cl}(3)=86.33(4)$ ,  $\text{C}(1)-\text{Os}(1)-\text{O}(1)=169.03(16)$

我们也考察了烯基卡拜化合物  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**4**)与吡啶的配体取代反应。室温下,将 3 equiv.的吡啶加入到化合物 **4**的甲苯溶液中,5 min 后通过  $^{31}\text{P}$  NMR 检测就显示完全反应。分离得到绿色的固体产物,经表征确认为单个膦被吡啶取代的产物  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)\text{Py}$  (**8**),产率 85% (Scheme 4)。水合化合物 **7**也可很快与吡啶反应,得到吡啶配合物 **8**。将 3 equiv.的吡啶加入到化合物 **7**在甲苯的悬浊液中,几乎立即就可观察到反应物完全溶解, $^{31}\text{P}$  NMR 检测显示反应完全,经分离以 95%收率得到 **8**。

化合物 **8**的结构经过 X 射线单晶衍射确认,其晶体结构如图 5 所示。吡啶配体位于卡拜配体的顺式位置,处于  $\text{PCy}_3$  配体的反位,并与  $\text{PCy}_3$  占据配位八面体的轴向位置,而 3 个氯及卡拜碳在赤道面上。 $\text{Os}(1)-\text{C}(1)$ 的键长为 0.1736(2) nm,与文献<sup>[9c]</sup>报道的钌卡拜化合物中  $\text{Os}-\text{C}$  叁键的键长相近, $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ 的键长为 0.1363(3) nm,表明是双键, $\text{Os}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 的键角为  $165.35(19)^\circ$ ,也与文献<sup>[22b,25,26]</sup>报道的钌卡拜化合物一致。

化合物 **8**的核磁数据与其晶体结构一致, $^{31}\text{P}$  NMR 谱在  $\delta -4.5$  处显示一个单峰;在  $^1\text{H}$  NMR 谱中,烯基质子信号位于  $\delta 5.47$ ,表现为一个单峰; $^{13}\text{C}$  NMR 谱在  $\delta 263.25$  处显示一个双重峰( $J_{\text{PC}}=13.7$  Hz)为  $\text{Os}\equiv\text{C}$  信号, $\delta 134.36$  和  $162.08$  处的两个单峰分别为  $\beta$ -和  $\gamma$ -位的烯基

碳的信号。

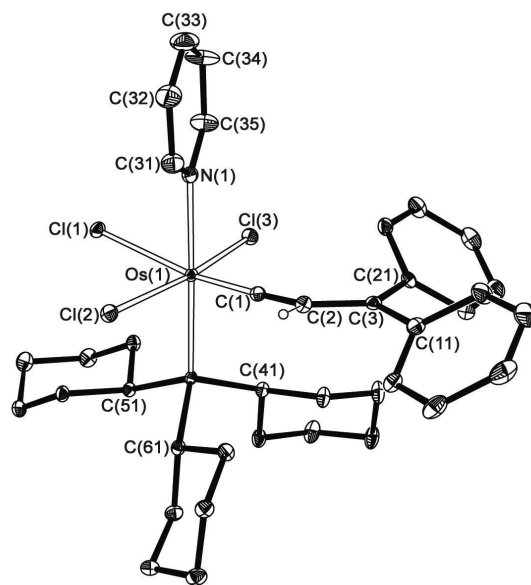


图 5  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)\text{Py}$  (**8**)的结构图

Figure 5 Molecular structure of  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)\text{Py}$  (**8**)

Selected bond lengths (nm) and bond angles ( $^\circ$ ):  $\text{Os}(1)-\text{C}(1)=0.1736(2)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{P}(1)=0.24010(6)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{N}(1)=0.2210(2)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{Cl}(1)=0.24690(6)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{Cl}(2)=0.24054(6)$ ,  $\text{Os}(1)-\text{Cl}(3)=0.23702(6)$ ,  $\text{C}(1)-\text{C}(2)=0.1412(3)$ ,  $\text{C}(2)-\text{C}(3)=0.1363(3)$ ;  $\text{Os}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)=165.35(19)$ ,  $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)=128.4(2)$ ,  $\text{P}(1)-\text{Os}(1)-\text{N}(1)=178.88(5)$ ,  $\text{Cl}(2)-\text{Os}(1)-\text{Cl}(3)=169.85(2)$ ,  $\text{C}(1)-\text{Os}(1)-\text{Cl}(1)=166.97(8)$

值得注意的是,在水配合物 **7**中,配位水位于卡拜配体的对位,而在吡啶配合物 **8**中,吡啶配体是处于卡拜配体的顺式位置。产生这一区别的主要原因与卡拜配体的性质以及水分子、氯离子和吡啶的配位能力及反位效应的强弱有关。卡拜配体具有很强的反位效应,其反位的配体倾向于是个弱的给电子配体。**7**中的配位水分子可很容易地被吡啶取代,反映出水分子与钌的配位能力较弱,而且水的反位效应也小于氯离子配体<sup>[30]</sup>,因此处于卡拜配体的反位。另外,吡啶的配位能力及反位效应虽然要弱于氯离子,但是,可能是吡啶的立体位阻导致了吡啶配合物 **8**构型的不同。

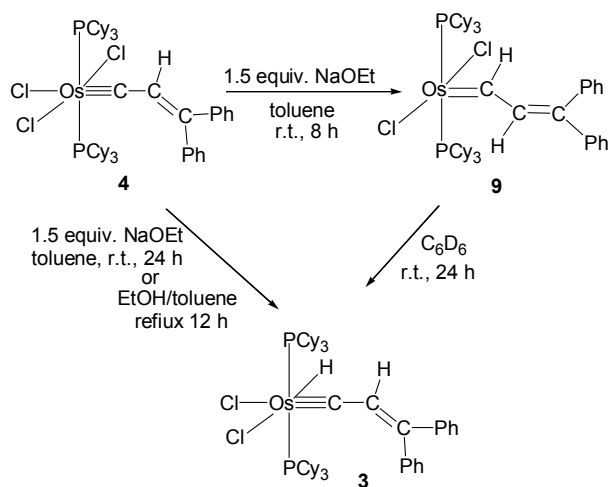
### 1.3 $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (**4**)与 NaOEt 及 EtOH 的反应

卡拜配体  $\beta$ -C 上的质子通常具有一定酸性,特别是  $\text{L}_n\text{Os}\equiv\text{CCH}_2\text{R}$  类型的钌卡拜配合物,可以与碱反应而去质子化生成亚乙烯基化合物<sup>[9c]</sup>。文献报道了钌的烯基卡拜  $\text{RuCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$  可被  $\text{Et}_3\text{N}$  去质子化而生成亚丙二烯基配合物<sup>[31]</sup>,一些离子型的钌烯基卡拜配合物也可被碱去质子化而转化成亚丙二烯基产物<sup>[32]</sup>,因此,我们也考察了  $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**4**)

与碱的反应. 吡啶是个弱碱, 上述研究已表明吡啶不能使化合物 **4** 去质子化, 即便在加热条件下也只发生配体取代反应, 生成单个膦配体被取代的产物 **8**. 化合物 **4** 与  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$  及  $\text{NaOH}$  等也不发生任何反应, 于是我们选取了碱性较强的  $\text{NaOEt}$  与化合物 **4** 反应.

室温下, 化合物 **4** 与 1.5 equiv.  $\text{NaOEt}$  在甲苯中反应 8 h 后, 通过核磁检测反应, 发现生成的主要产物为一种新的含膦物种及烯基卡拜化合物 **3**, 比例约为 4 : 1, 经分离得到这个新产物, 为绿色固体, 通过元素分析及  $^{31}\text{P}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 表征, 推测其为 16 电子五配位的烯基卡宾配合物  $\text{OsCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$  (**9**), 产率只有 16% (Scheme 5). 如果在室温下反应 24 h, 生成的主要产物则是烯基卡拜化合物 **3**, 而化合物 **9** 消失, 可以 52% 的收率分离得到 **3**. 我们发现, 已分离得到的烯基卡宾配合物 **9** 在溶液中不稳定, 容易转化为化合物 **3**, 室温下在  $\text{C}_6\text{D}_6$  溶液中 24 h 就可完全转化. 而卡拜化合物 **3** 却很稳定, 即便在甲苯溶液中回流 4 h 也未见有明显变化.

作为平行研究, 我们也考察了化合物 **4** 与乙醇的反应. 室温下, 化合物 **4** 在乙醇和甲苯的混和溶剂中 6 h 都未见有反应, 但在加热回流 12 h 后可完全转化为化合物 **3**, 并以 68% 的产率分离得到产物 (Scheme 5).



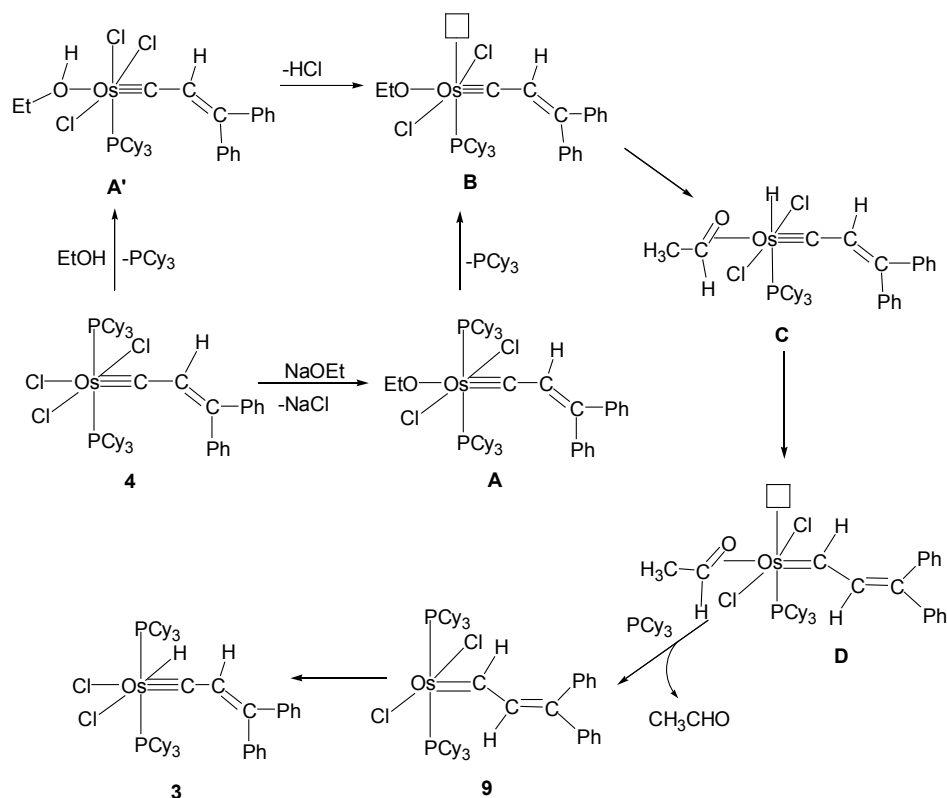
化合物 **9** 的  $^{31}\text{P}$  NMR 谱在  $\delta$  13.95 处显示一个单峰.  $^1\text{H}$  NMR 谱在  $\delta$  27.69 低场处显示一个双重峰, 可归属为卡宾质子的特征信号, 烯基的质子信号位于  $\delta$  8.35, 也表现为双重峰, 通过  $^1\text{H}$  NMR 及 H-HCOSY 可确认这两组质子信号的劈裂是由于它们相互耦合所致, H-H 耦合常数为 10.4 Hz, 而钷上配位的膦对卡宾质子基本没有偶合作用, 这与 Grubbs 等<sup>[33]</sup>报道的钷卡宾配合物  $\text{trans-RuCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CPh}_2)(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{Cy}$ ,  $i\text{-Pr}$ ) 中所观察到的现象一致. 由于化合物 **9** 在溶液中不稳定, 在收

集碳谱的过程中 (8 h) 就发现有近 70% 的 **9** 转化成 **3**, 因此, 在  $^{13}\text{C}$  NMR 谱中, 只可指认卡宾  $\alpha\text{-C}$  的信号, 位于  $\delta$  250.81, 是一个单峰.

从我们掌握的文献资料看, 目前尚未见有关 16 电子五配位的  $\text{OsCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}'_3)_2$  类型的钷卡宾配合物的报道. Werner 等<sup>[19]</sup>在研究  $\text{OsH}_3\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2$  与炔丙基氯  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Cl})\text{Me}_2$  反应中, 在低温 ( $-40^\circ\text{C}$ ) 下反应并通过原位核磁检测, 发现生成了六配位的分子氢-烯基卡宾配合物  $\text{Os}(\text{H}_2)\text{Cl}_2(=\text{CHCH}=\text{CMe}_2)(\text{PCy}_3)_2$  和烯基卡拜配合物  $\text{OsHCl}_2(=\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PCy}_3)_2$  的混合物, 前者也非常不稳定, 在温度升高至室温后 1 h 内就完全转化为后者, 因此, 是通过低温下的原位核磁对烯基卡宾配合物进行表征, 其卡宾质子的信号位于  $\delta$  16.88. 文献报道的钷卡宾配合物  $[\text{Os}(=\text{CHCH}=\text{CMe}_2)(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{CO})(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ <sup>[25a]</sup>,  $[\text{Os}(=\text{CHCH}=\text{CPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2][\text{BF}_4]_2$ <sup>[21]</sup>,  $[\text{Os}(=\text{CHCH}=\text{CMe}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2][\text{BF}_4]_2$ <sup>[21]</sup>,  $[\text{OsCl}(=\text{CHCH}=\text{CPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ <sup>[21]</sup>,  $[\text{Os}(=\text{CHCH}=\text{CPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CO})(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2][\text{BF}_4]_2$ <sup>[21]</sup> 的卡宾质子的化学位移都在  $\delta$  16~21 之间. 化合物 **9** 中异常低场的卡宾质子信号 ( $\delta$  27.69) 可能是由于与这些已报道的钷卡宾配合物配位数的不同, 结合元素分析的结果以及化合物 **9** 容易转化为烯基卡拜化合物 **3** 的现象, 我们推测化合物 **9** 的结构是一个 16 电子、四方锥构型的卡宾配合物, 也就是 Grubbs 型的钷卡宾  $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}'_3)_2$  对应的钷的相似物<sup>[7c,7d,33,34]</sup>.

$\text{OsCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}'_3)_2$  类型的钷卡宾配合物与原子氢卡拜化合物  $\text{OsHCl}_2(=\text{CR})(\text{PR}'_3)_2$  可看作是一对氧化还原异构体. 钷与钷虽然在同一族, 但钷在更下一个周期, 还原性比钷强, 因此, 在反应中更倾向于生成配位饱和的 18 电子产物及形成更多重金属-碳键的氧化还原异构体<sup>[9d,15,16,21,35]</sup>. 也正是因为这个原因, 钷卡拜  $\text{OsHCl}_2(=\text{CR})(\text{PR}'_3)_2$  和钷卡宾  $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}'_3)_2$  可以稳定存在, 而相应的钷卡宾  $\text{OsCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}'_3)_2$  和钷卡拜  $\text{RuHCl}_2(=\text{CR})(\text{PR}'_3)_2$  却还未见报道. 在我们的实验中, 卡宾配合物 **9** 容易异构化为卡拜化合物 **3**, 而 **3** 却很稳定, 也反映了这个趋势. 另一方面, Esteruelas 小组<sup>[9d,15,21]</sup>最近发现, 可以通过改变卡拜化合物  $\text{OsHCl}_2(=\text{CR})(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2$  上的配体的电子性质, 降低金属中心的电子密度, 来促成原子氢配体到卡拜  $\alpha\text{-C}$  的迁移得到卡宾配合物.

综合以上信息并结合我们的实验结果, 我们推测卡拜配合物 **4** 与  $\text{NaOEt}$  及  $\text{EtOH}$  反应的机理如 Scheme 6 所示. 化合物 **4** 与  $\text{NaOEt}$  反应可通过消除  $\text{NaCl}$  得到乙氧基配位的卡拜化合物 **A**, 再解离一个  $\text{PCy}_3$  配体生成 16 电子的中间体 **B**. 如果是与  $\text{EtOH}$  反应, 可以先生成



Scheme 6

EtOH 取代一个 PCy<sub>3</sub> 配体的化合物 **A'**, 再消除 HCl 得到 **B**。我们前面已证实, 在酸性条件下, 水可以与 **4** 发生配体取代反应得到配位水处于卡拜配体对位的产物 **7**。**B** 再发生  $\beta$ -H 消除, 生成乙醛  $\pi$ -配位的原子氢卡拜中间体 **C**。 $\pi$ -配位的乙醛具有  $\pi$ -受体性质, 而且由于解离了一个具有强供电子性质的 PCy<sub>3</sub> 配体, 导致中间体 **C** 中的钌中心电子密度降低, 这时可发生原子氢配体到卡拜  $\alpha$ -C 的迁移转化为卡宾中间体 **D**, **D** 再与溶液中的 PCy<sub>3</sub> 配位, 同时释放出乙醛生成卡宾配合物 **9**, 再经过  $\alpha$ -H 消除转化为热力学稳定原子氢-卡拜配合物 **3**。事实上, 我们在通过核磁管实验模拟化合物 **4** 与 NaOEt 的反应过程中, 通过 <sup>1</sup>H NMR 检测到了乙醛, 化合物 **4** 与 1.5 equiv. 的 NaOEt 在 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 苯中于室温下反应, 在反应前期(2 h 以内), 在 <sup>1</sup>H NMR 谱中可观察到  $\delta$  9.26 处的四重峰( $J_{\text{HH}} = 2.9$  Hz), 是醛上的质子信号(甲基质子的信号被 PCy<sub>3</sub> 配体的信号掩盖), 虽然积分比例小于生成的卡宾 **9** 的  $\alpha$ -H 质子信号(约 1:4), 但这可能是由于乙醛易挥发(沸点 20.8 °C), 从溶液中逸出的缘故。

## 2 结论

我们通过 OsH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 与炔丙醇 HC≡CC(OH)Ph<sub>2</sub> 的反应, 在不同条件下分别得到了原子氢配位的  $\gamma$ -羟基卡拜配合物 OsHCl<sub>2</sub>(≡CCH<sub>2</sub>C(OH)-

Ph<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**2**) 和原子氢配位的烯基卡拜 OsHCl<sub>2</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**3**)。化合物 **2** 和 **3** 在氯化氢乙醚溶液作用下可转化为三氯配位的烯基卡拜 OsCl<sub>3</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**4**), 更为简便的是, 可通过 OsH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 与 HC≡CC(OH)Ph<sub>2</sub> 在氯化氢乙醚溶液存在下反应, 由一锅法直接合成烯基卡拜配合物 **4**。化合物 **4** 也可通过 OsCl<sub>3</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**5**) 与 PCy<sub>3</sub> 的配体取代反应来制备, 在反应过程中还分离得到了单个 PPh<sub>3</sub> 配体被 PCy<sub>3</sub> 取代的产物 OsCl<sub>3</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>) (**6**)。化合物 **4** 可与水及吡啶发生配体取代反应, 分别生成水或吡啶配位的单膦卡拜配合物 OsCl<sub>3</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)(S) (S=H<sub>2</sub>O, **7**; S=Py, **8**)。此外, 还考察了 **4** 与 NaOEt 及 EtOH 的反应。**4** 与 NaOEt 在室温下反应可得到钌烯基卡宾配合物 OsCl<sub>2</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**9**), 而 **9** 在溶液中不稳定, 可完全转化为热力学稳定的原子氢配位的卡拜 **3**。**4** 与 EtOH 需在加热条件下才可反应, 生成的是原子氢卡拜 **3**。化合物 **9** 是 Grubbs 型的钌卡宾 RuCl<sub>2</sub>(=CHR)(PR'<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对应的钌的相似物, 目前尚未见报道。有关这一系列卡拜化合物其它反应性质的后续研究正在进行中。

## 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, 在氮气(或氩气)保护的无水无氧条件下进行。

### 3.1 仪器与试剂

四氢呋喃(THF)、乙醚、正己烷、甲苯: AR, 使用前在氮气氛围中经钠-二苯甲酮回流蒸馏。二氯甲烷: AR, 使用前经氯化钙回流蒸馏。OsH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[19]</sup>, OsCl<sub>3</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[22b]</sup>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 <sup>1</sup>H NMR, <sup>31</sup>P NMR, <sup>13</sup>C NMR 在 Bruker AV500 (500 MHz)核磁共振仪上测定, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR 采用 TMS 定标, <sup>31</sup>P NMR 采用 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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。如无特别说明, 操作温度为 298 K。

### 3.2 实验步骤

#### 3.2.1 OsHCl<sub>2</sub>(≡CCH<sub>2</sub>C(OH)Ph<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2)的合成

往炔丙醇 HC≡CC(OH)Ph<sub>2</sub> (200 mg, 0.96 mmol)和 OsH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (400 mg, 0.48 mmol)的混合物中加入甲苯(20 mL), 室温下搅拌反应 6 h 得棕黄色溶液, 减压除去溶剂后, 加入乙醚(10 mL)搅拌, 生成黄色沉淀, 过滤得到固体, 经乙醚(5 mL×3)洗涤后, 真空下抽干, 收集得黄色固体 320 mg, 产率 64%。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz) δ: -5.40 (t, J<sub>PH</sub>=18.0 Hz, 1H, OsH), 5.73 (s, 1H, OH), 2.10 (s, 2H, Os≡CCH<sub>2</sub>), 7.23~7.49 [m, 10H, C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], 1.15~3.04 (m, 66H, PCy<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz) δ: 268.22 (t, J<sub>PC</sub>=10.0 Hz, Os≡C), 62.96 (s, Os≡CCH<sub>2</sub>), 75.68 [s, C(OH)], 125.72~147.06 (m, Ph), 27.07~36.07 (m, PCy<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 202 MHz) δ: 14.8 (s)。Anal. calcd for C<sub>51</sub>H<sub>80</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OOs: C 59.34, H 7.81; found C 59.31, H 7.88。单晶培养: 将正己烷溶剂缓慢注入到化合物的苯溶液的上层, 通过缓慢扩散得到黄色片状晶体。

#### 3.2.2 OsHCl<sub>2</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (3)的合成

往炔丙醇 HC≡CC(OH)Ph<sub>2</sub> (200 mg, 0.96 mmol)和 OsH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (400 mg, 0.48 mmol)的混合物中加入甲苯(20 mL), 60 °C 下加热反应 3 h 得绿色溶液, 减压除去溶剂, 加入正己烷(10 mL)并搅拌, 生成绿色沉淀, 过滤得到固体, 并用正己烷(5 mL×3)洗涤后, 真空下抽干, 收集得绿色固体 290 mg, 产率 56%。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz) δ: -6.92 (br, 1H, OsH), 4.82 (s, 1H, CH=), 7.25~7.88 [m, 10H, C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], 1.04~2.34 (m, 66H, PCy<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz) δ: 252.34 (s, Os≡C), 135.69 (s, CH=C), 156.13 (s, CH=C), 128.16~141.56 (m, Ph), 26.75~37.54 (m, PCy<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 202 MHz) δ: 6.78 (s)。Anal. calcd for C<sub>51</sub>H<sub>78</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OOs: C 60.39,

H 7.75; found C 60.12, H 8.10。单晶培养: 将正己烷溶剂缓慢注入到化合物的四氢呋喃溶液的上层, 通过缓慢扩散得到绿色块状晶体。

#### 3.2.3 OsCl<sub>3</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (4)的合成

方法 A: 往炔丙醇 HC≡CC(OH)Ph<sub>2</sub> (200 mg, 0.96 mmol)和 OsH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (400 mg, 0.48 mmol)的混合物中加入甲苯(20 mL), 并加入氯化氢乙醚溶液(0.1 mL, 1 mmol), 60 °C 下加热反应 6 h, 得到绿色溶液, 减压除去溶剂, 加入正己烷(10 mL)并搅拌, 生成绿色沉淀, 过滤得到固体, 并用正己烷(5 mL×3)洗涤后, 真空下抽干, 收集得绿色固体 420 mg, 产率 82%。

方法 B: 将 2 (300 mg, 0.29 mmol)溶于甲苯(20 mL), 加入氯化氢乙醚溶液(0.1 mL, 1 mmol), 60 °C 下加热反应 6 h, 得到绿色溶液, 减压除去溶剂, 加入正己烷(10 mL)并搅拌, 生成绿色沉淀, 过滤得到固体, 并用正己烷(5 mL×3)洗涤后, 真空下抽干, 收集得绿色固体 280 mg, 产率 92%。

方法 C: 将 3 (310 mg, 0.31 mmol)溶于甲苯(20 mL)中, 加入氯化氢乙醚溶液(0.1 mL, 1 mmol), 60 °C 下加热反应 6 h, 得到绿色溶液, 减压除去溶剂, 加入正己烷(10 mL)并搅拌, 生成绿色沉淀, 过滤得到固体, 并用正己烷(5 mL×3)洗涤后, 真空下抽干, 收集得绿色固体 300 mg, 产率 94%。

方法 D: 往 OsCl<sub>3</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5) (400 mg, 0.39 mmol)和 PCy<sub>3</sub> (500 mg, 1.78 mmol)的混合物中加入甲苯(20 mL), 60 °C 下加热反应 3 h, 减压除去溶剂, 加入正己烷(10 mL)并搅拌, 生成绿色沉淀, 过滤得到固体, 并用正己烷(5 mL×3)洗涤后, 真空下抽干, 收集得绿色固体。将该绿色固体和 PCy<sub>3</sub> (300 mg, 1.07 mmol)的混合物中加入 20 mL 甲苯, 于 60 °C 下再加热反应 3 h, 减压除去溶剂, 加入正己烷(10 mL)并搅拌, 生成绿色沉淀, 过滤得到固体, 并用正己烷(5 mL×3)洗涤, 真空下抽干, 收集得绿色固体 360 mg, 产率 88%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ: 5.27 (s, 1H, CH=), 7.32~7.92 [m, 10H, C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], 1.16~2.8 (m, 66H, PCy<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ: 258.01 [t, J<sub>PC</sub>=10.7 Hz, Os≡C], 137.26 (s, CH=C), 155.78 (s, CH=C), 125.42~140.86 (m, Ph), 14.21~35.47 (m, PCy<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>, 202.5 MHz) δ: -19.0 (s)。Anal. calcd for C<sub>51</sub>H<sub>77</sub>Cl<sub>3</sub>P<sub>2</sub>OOs: C 58.41, H 7.40; found C 58.80, H 7.79。单晶培养: 将正己烷溶剂缓慢注入到化合物的甲苯溶液的上层, 通过缓慢扩散得到绿色块状晶体。

#### 3.2.4 OsCl<sub>3</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)(PCy<sub>3</sub>) (6)的合成

往 OsCl<sub>3</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5) (400 mg, 0.39 mmol)和 PCy<sub>3</sub> (230 mg, 0.82 mmol)的混合物中加入甲苯

(20 mL), 于 60 °C 下加热反应 3 h, 得到绿色溶液, 减压除去溶剂, 加入正己烷(10 mL)并搅拌, 生成绿色沉淀, 过滤得到固体, 并用正己烷(5 mL×3)洗涤后, 真空下抽干, 收集得绿色固体 420 mg, 产率 91%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ: 4.75 (s, 1H, CH=), 7.12~7.88 [m, 25H, PPh<sub>3</sub>, C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], 1.16~2.81 (m, 33H, PCy<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ: 262.72 (t, J<sub>PC</sub>=10.7 Hz, Os≡C), 133.81 (s, CH=C), 158.24 (s, CH=C), 127.37~140.39 (m, PPh<sub>3</sub>, Ph), 27.96~35.35 (m, PCy<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>, 202.5 MHz) δ: -5.2 (d, J<sub>PP</sub>=326.0 Hz, PPh<sub>3</sub>), -20.6 (d, J<sub>PP</sub>=326.0 Hz, PCy<sub>3</sub>). Anal. calcd for C<sub>51</sub>H<sub>59</sub>Cl<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Os: C 59.44, H 5.77; found C 59.12, H, 5.79.

### 3.2.5 OsCl<sub>3</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O) (7) 的合成

将 HBF<sub>4</sub> 的水溶液(1.7 mL, 0.8 mmol, w=40%) 加入到 4 (400 mg, 0.38 mmol) 的甲苯(20 mL) 溶液中, 立即产生大量绿色沉淀, 搅拌 30 min 后, 过滤得到固体, 用乙醚(5 mL×3) 洗涤, 真空下抽干, 收集得绿色固体 270 mg, 产率 96%. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz) δ: 5.37 (s, 1H, CH=), 7.14~7.77 [m, 10H, C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], 0.87~2.61 (m, 33H, PCy<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 202.5 MHz) δ: 9.23 (br). 因 7 的溶解度很差, 未能收集 <sup>13</sup>C NMR 谱. Anal. calcd for C<sub>33</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>3</sub>OPOs<sub>2</sub>: C 50.41, H 5.90; found C 49.95, H 5.982. 单晶培养: 化合物 7 的氯仿饱和溶液在室温下放置数天, 析出绿色块状晶体.

### 3.2.6 OsCl<sub>3</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)Py (8) 的合成

方法 A: 将吡啶(90 μL, 1.1 mmol) 加入到溶有 4 (400 mg, 0.38 mmol) 的甲苯(20 mL) 溶液中, 室温下搅拌 30 min, 将绿色反应液减压除去溶剂, 加入乙醚(10 mL) 并搅拌生成绿色沉淀, 过滤得到固体, 并用乙醚(5 mL×3) 洗涤后, 真空下抽干, 收集得绿色固体 250 mg, 产率 85%.

方法 B: 将吡啶(90 μL, 1.1 mmol) 加入到溶有 7 (390 mg, 0.38 mmol) 在甲苯(20 mL) 的悬浊液中, 室温下搅拌 30 min, 将绿色反应液减压除去溶剂, 加入乙醚(10 mL) 并搅拌生成绿色沉淀, 过滤得到固体, 并用乙醚(5 mL×3) 洗涤后, 真空下抽干, 收集得绿色固体 270 mg, 产率 95%. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz) δ: 5.47 (s, 1H, CH=), 7.19~9.01 [m, 15H, C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N], 1.28~2.72 (m, 33H, PCy<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz) δ: 263.25 (d, J<sub>PC</sub>=13.7 Hz, Os≡C), 162.08 (s, C=CH), 134.36 (s, C=CH), 124.46~153.46 [m, C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N], 15.48~66.02 (m, PCy<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 202.5 MHz) δ: -4.5 (s). Anal. calcd for C<sub>38</sub>H<sub>49</sub>Cl<sub>3</sub>NOsP: C 53.86, H 5.83, N 1.65; found C 53.51, H 6.106, N 1.854.

单晶培养: 将乙醚溶剂缓慢注入到化合物的氯仿溶液的上层, 通过缓慢扩散得到绿色块状晶体.

### 3.2.7 OsCl<sub>3</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (4) 与 NaOEt 反应制备 OsCl<sub>2</sub>(=CHCH=CPh<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (9) 的合成

将 NaOEt (45 mg, 0.72 mmol) 和 4 (400 mg, 0.48 mmol) 混合于甲苯(20 mL) 中, 室温下搅拌反应 8 h, 得到暗绿色溶液, 过滤, 将滤液减压除去溶剂, 加入乙醚(5 mL), 抽干, 加入正己烷(5 mL) 并搅拌, 过滤得固体, 真空下抽干, 收集得墨绿色固体 80 mg, 产率 16%. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz) δ: 27.69 (d, J<sub>HH</sub>=10.4 Hz, 1H, Os=CH), 8.35 (d, J<sub>HH</sub>=10.4 Hz, 1H, CH=), 6.84~7.53 [m, 10H, C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], 1.03~2.71 (m, 66H, PCy<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 202.5 MHz) δ: 13.95 (s). 因化合物 9 在溶液中极易转化为化合物 3, 收集 <sup>13</sup>C NMR 谱的过程中(8 h) 发现已有 70% 转化为化合物 3, 故只能指认其特征的卡宾 α-C 的 <sup>13</sup>C NMR 信号: δ 250.81 (s, Os=C). Anal. calcd for C<sub>51</sub>H<sub>78</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Os: C 60.39, H 7.75; found C 60.09, H 8.104.

### 3.2.8 OsCl<sub>3</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (4) 与 NaOEt 反应制备 OsHCl<sub>2</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (3)

往 NaOEt (45 mg, 0.72 mmol) 和 4 (400 mg, 0.48 mmol) 的混合物中加入甲苯(20 mL), 室温下搅拌反应 24 h, 过滤除去 NaCl 固体, 得到绿色溶液, 所得滤液在减压下除去溶剂, 加入正己烷(5 mL) 并搅拌, 生成绿色沉淀, 过滤得到固体, 并用正己烷(5 mL×2) 洗涤后, 真空下抽干, 收集得绿色固体 260 mg, 产率 52%.

### 3.2.9 OsCl<sub>3</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (4) 与 EtOH 反应制备 OsHCl<sub>2</sub>(≡CCH=CPh<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (3)

将 4 (400 mg, 0.38 mmol) 在甲苯(20 mL) 和 EtOH(5 mL) 的混合溶剂中回流 12 h, 得到绿色溶液, 冷却至室温后, 减压除去溶剂, 加入正己烷(5 mL) 并搅拌, 生成绿色沉淀, 过滤得到固体, 并用正己烷(5 mL×2) 洗涤后, 真空下抽干, 收集得绿色固体 260 mg, 产率 68%.

## 3.3 配合物晶体结构测定

挑选适当的晶体, 低温[173(2) K] 下, 在 Oxford Gemini-S Ultra CCD(化合物 2, 3, 7, 8) 或 Rigaku R-Axis RAPID IP(化合物 4) 单晶衍射仪上, 采用石墨单色化的 Mo Kα 射线(λ=0.071073 nm) 收集数据, 电压 50 kV, 电流 40 mA. 全部数据均经过 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. 这些配合物的晶体学数据见表 1, 数据存于英国剑桥数据中心, CCDC 号分别为: 2, CCDC-922433; 3, CCDC-922434; 4, CCDC-922435; 7, CCDC-922437; 8, CCDC-922438.

表 1 化合物 **2**·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, **3**, **4**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·0.25CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·0.25H<sub>2</sub>O, **7**·2CHCl<sub>3</sub> 和 **8**·Et<sub>2</sub>O 的晶体学数据  
 Table 1 Crystal data and refinement details for **2**·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, **3**, **4**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·0.25CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·0.25H<sub>2</sub>O, **7**·2CHCl<sub>3</sub> and **8**·Et<sub>2</sub>O

Complex	<b>2</b> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	<b>3</b>	<b>4</b> ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ·0.25CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·0.25H <sub>2</sub> O	<b>7</b> ·2CHCl <sub>3</sub>	<b>8</b> ·Et <sub>2</sub> O
Empirical formula	C <sub>51</sub> H <sub>80</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>51</sub> H <sub>78</sub> Cl <sub>2</sub> OsP <sub>2</sub>	C <sub>51</sub> H <sub>77</sub> Cl <sub>3</sub> OsP <sub>2</sub> ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ·0.25CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·0.25H <sub>2</sub> O	C <sub>33</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>3</sub> OPOs·2CHCl <sub>3</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>49</sub> Cl <sub>3</sub> NPOs·Et <sub>2</sub> O
<i>F</i> <sub>w</sub>	1110.30	1014.17	1166.49	1024.95	921.42
Temperature/K	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Radiation	0.071073	0.071073	0.071073	0.71073	0.71073
Mo, Kα λ/nm					
Cryst syst.	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> /nm	1.08665(4)	1.19611(7)	1.3946(3)	1.27547(6)	1.17478(3)
<i>b</i> /nm	1.38485(6)	2.62534(15)	1.5378(3)	1.27620(6)	1.36921(4)
<i>c</i> /nm	1.96622(8)	1.54556(9)	1.5655(3)	1.50351(6)	1.44084(4)
α/(°)	108.843(4)	90	67.57(3)	87.491(3)	63.844(3)
β/(°)	99.451(3)	91.395(6)	76.53(3)	66.509(4)	78.708(2)
γ/(°)	99.258(4)	90	76.84(3)	68.763(4)	76.431(3)
<i>V</i> /nm <sup>-3</sup>	2.68878(19)	4.8519(5)	2.9819(10)	2.07755(16)	2.01086(10)
<i>Z</i>	2	4	2	2	2
<i>D</i> <sub>calcd</sub> /(g·cm <sup>-3</sup> )	1.371	1.388	1.299	1.638	1.522
Abs. coeff./mm <sup>-1</sup>	2.568	2.837	2.383	3.714	3.443
<i>F</i> (000)	1152	2096	1206	1020	936
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.20×0.20×0.10	0.15×0.15×0.10	0.25×0.25×0.10	0.30×0.20×0.20	0.20×0.15×0.15
θ range/(°)	2.79 to 26.00	2.68 to 25.00	3.06 to 25.00	2.79 to 26.00	2.91 to 26.00
No. of reflns collected	21492	29424	22989	23127	17932
Indep reflns	10555	8213	10365	8074	7903
Obsd reflns [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	8950	5892	8292	6993	7546
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0686	0.1428	0.0984	0.0927	0.0276
Abs. corr.	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
Data/restraints/params	10555/0/568	8213/18/505	10365/22/613	8074/4/461	7903/0/442
GOF (S)	1.023	1.080	1.004	1.034	1.089
<i>R</i> indices	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0505,	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0874,	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0677,	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0434,	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0194,
[ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	<i>wR</i> <sub>2</sub> =0.0775	<i>wR</i> <sub>2</sub> =0.1120	<i>wR</i> <sub>2</sub> =0.1536	<i>wR</i> <sub>2</sub> =0.0800	<i>wR</i> <sub>2</sub> =0.0463

## References

- [1] For general reviews on the chemistry of transition metal carbyne complexes see:  
 (a) Kim H. P.; Angelici, R. J. *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 51.  
 (b) Fischer, H.; Hofmann, P.; Kreissl, F. R.; Schrock, R. R.; Schubert, U.; Weiss, K. In *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, Germany, **1988**.  
 (c) Maya, A.; Hoffmeister, H. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 227.  
 (d) Engel, P. F.; Pfeffer, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2281.  
 (e) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145.  
 (f) Schrock, R. R. *Chem. Commun.* **2005**, 2773.
- [2] For selective reviews on alkyne metathesis see:  
 (a) Fürstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2794.  
 (b) Schrock, R. R.; Czekelius, C. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 55.  
 (c) Schrock, R. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748.  
 (d) Zhang, W.; Moore, J. S. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 93.  
 (e) Fürstner, A.; Davies, P. W. *Chem. Commun.* **2005**, 2307.
- [3] (a) Schrock, R. R.; Clark, D. N.; Sancho, J.; Wengrovius, J. H.; Rocklage, S. M.; Pderson, S. F. *Organometallics* **1982**, *1*, 1645.  
 (b) Wengrovius, J. H.; Sancho, J.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3932.
- [4] (a) Zhang, W.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11863.  
 (b) Weissman, H.; Plunkett, K. N.; Moore, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 585.
- [5] (a) Hickmann, V.; Alcarazo, M.; Fürstner, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11042.  
 (b) Heppekausen, J.; Stade, R.; Goddard, R.; Fürstner, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11045.
- [6] Bunz, H. F. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 998.
- [7] (a) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746.  
 (b) Grubbs, R. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760.  
 (c) Grubbs, R. H. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117.  
 (d) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.
- [8] (a) Villar, H.; Frings, M.; Bolm, C. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 55.  
 (b) Compain P. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1829.  
 (c) Deiters, A.; Martin, S. F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2199.  
 (d) Fürstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012.
- [9] For reviews on osmium carbyne complexes see:  
 (a) Gallop, M. A.; Roper, W. R. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 121.  
 (b) Roper, W. R. In *Transition Metal Carbyne Complexes*, Ed.: 1707

- Kreissl, F. R., Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, **1993**, 155.
- (c) Jia, G. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2167.
- (d) Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3911.
- [10] Clark, G. R.; Marsden, K.; Roper, W. R.; Wright, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6570.
- [11] Selected recent examples of osmium carbyne complexes:
- (a) Chen, J.; Shi, C.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7295.
- (b) Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Mozo, S.; Oñate, E. *Organometallics* **2010**, *29*, 4071.
- (c) Richter, B.; Werner, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 5137.
- (d) Bolaño, T.; Alba Collado, A.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2009**, *28*, 2107.
- (e) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2008**, *27*, 4680.
- (f) Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2008**, *27*, 3547.
- (g) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Lalrempuia, R.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2008**, *27*, 795.
- (h) Lee, J. H.; Pink, M.; Smurnyy, Y. D.; Caulton, K. G. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1426.
- (i) 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.
- (j) Lee, J. H.; Pink, M.; Caulton, K. G. *Organometallics* **2006**, *25*, 802.
- (k) Esteruelas, M. A.; González, A. I.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 4858.
- (l) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1946.
- (m) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 2472.
- (n) Weberndörfer, B.; Henig, G.; Hockless, D. C. R.; Bennett, M. A.; Werner, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 744.
- (o) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Royo, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 3021.
- (p) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2001**, *20*, 3283.
- (q) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Gutiérrez-Puebla, E.; Oliván, M. *Organometallics* **2000**, *19*, 2184.
- (r) Wen, T. B.; Cheung, Y. K.; Yao, J.; Wong, W. T.; Zhou, Z. Y.; Jia, G. *Organometallics* **2000**, *19*, 3803.
- [12] Espuelas, J.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Ruiz, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4683.
- [13] Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; Oñate, E. *Organometallics* **2009**, *28*, 5691.
- [14] Collado, A.; Esteruelas, M. A.; López, F.; Mascareñas, J. L.; Oñate, E.; Trillo, B. *Organometallics* **2010**, *29*, 4966.
- [15] Collado, A.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2011**, *30*, 1930.
- [16] Spivak, G. J.; Coalter, J. N.; Oliván, M.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *Organometallics* **1998**, *17*, 999.
- [17] Ferrando, G.; Coalter, J. N.; Gerard, H.; Huang, D.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1451.
- [18] (a) 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.
- (b) Liu, B.; Xie, H.; Wang, H.; Wu, L.; Zeng, B.; Chen, J.; Tao, J.; Wen, T. B.; Cao, Z.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5430.
- [19] Werner, H.; Jung, S.; Weberndörfer, B.; Wolf, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 951.
- [20] Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 2129.
- [21] Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Modrego, F. J.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11184.
- [22] (a) Wen, T. B.; Hung, W. Y.; Zhou, Z. Y.; Lo, M. F.; Williams, I. D.; Jia, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2837.
- (b) Wen, T. B.; Zhou, Z. Y.; Lo, M. F.; Williams, I. D.; Jia, G. *Organometallics* **2003**, *22*, 5217.
- [23] Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 2037.
- [24] Stewart, M. H.; Johnson, M. J.; Kampf, J. W. *Organometallics* **2007**, *26*, 5102.
- [25] (a) Crochet, P.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Martínez, M. P.; Oliván, M.; Oñate, E.; Ruiz, N. *Organometallics* **1998**, *17*, 4500.
- (b) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **1999**, *18*, 2953.
- (c) Bustelo, E.; Jiménez-Tenorio, M.; Mereiter, K.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **2002**, *21*, 1903.
- (d) Esteruelas, M. A.; González, A. I.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 414.
- [26] Chen, J. X.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Jia, G. *Organometallics* **2011**, *30*, 6159.
- [27] (a) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197.
- (b) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2797.
- [28] Nickias, P. N.; Selegue, J. P.; Young, B. A. *Organometallics* **1998**, *7*, 2248.
- [29] Kuhlman, R. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *167*, 205.
- [30] (a) Quagliano, J. V.; Schubert, L. *Chem. Rev.* **1952**, *50*, 201.
- (b) Coe, B. J.; Glenwright, S. J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 5.
- [31] Shaffer, E. A.; Chen, C. L.; Beatty, A. M.; Schanz, H. J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5221.
- [32] (a) Baya, M.; Crochet, P.; Esteruelas, M. A.; Gutiérrez-Puebla, E.; López, A. M.; Modrego, J.; Oñate, E.; Vela, N. *Organometallics* **2000**, *19*, 2585.
- (b) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3965.
- [33] Nguyne, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858.
- [34] (a) Nguyne, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- (b) Schwab P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- [35] (a) Caulton, K. G. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *617*, 56.
- (b) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 1.
- (c) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 795.

(Qin, X.)