

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520131151587

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

炔基膦配位的锇卡拜配合物的合成及反应性质探索
暨钌、锇促进的炔基膦配体间的环加成反应研究

Synthesis and Reactivity of Osmium Carbyne Complexes with
Alkynylphosphine Ligands and Cycloaddition of
Alkynylphosphines Promoted by Ruthenium and Osmium

杨玉

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: 2016 年 5 月

论文答辩时间: 2016 年 6 月

学位授予日期: 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 6 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

目录

摘要.....	I
Abstract.....	IV
第一章 绪论	1
1.1 钷卡拜配合物的合成及反应性质研究	1
1.1.1 钷卡拜配合物的合成.....	1
1.1.2 钷卡拜配合物的反应性质研究.....	6
1.2 炔基磷的性质	13
1.2.1 炔基磷与过渡金属的配位化学.....	13
1.2.2 P-C 键、C-H 键的活化反应.....	15
1.2.3 炔基磷配体与 M-H 或 M-C 之间的插入反应.....	16
1.2.4 磷配体中碳-碳三键参与的分子内环加成反应.....	18
1.3 本论文的设想与目的	20
1.4 参考文献	23
第二章 含苯乙炔基磷配体的钷卡拜配合物的合成及性质探索	29
2.1 前言	29
2.2 结果与讨论	30
2.2.1 $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4$ (2-1)的合成及其与末端炔烃的反应.....	30
2.2.2 $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (2-7)的合成及性质探索.....	40
2.2.3 $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CPh})\{\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}-(\text{naphthalen-2-yl})\}_2$ (2-11)的合成及性质探索.....	56
2.2.4 $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CPh})\{\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}-(\text{naphthalen-1-yl})\}_2$ (2-14)的合成及性质探索.....	60
2.2.5 含 $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$ 配体的钷烯基卡拜配合物的合成及性质探索.....	68
2.2.6 炔基配位的含 $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$ 配体钷、钷配合物的合成及性质探索.....	81
2.3 小结	85
2.4 实验部分	86
2.5 参考文献	95

第三章 含苯乙炔基膦配体的钌、铑羰基配合物的反应性质研究	99
3.1 前言	99
3.2 结果与讨论	101
3.2.1 OsCl ₂ (PPh ₂ C≡CPh) ₄ (2-1)的[2+2+2]环加成反应探索.....	101
3.2.2 MCl ₂ (CO)(PPh ₂ C≡CPh) ₃ (M = Os, Ru)的合成及反应性质探索.....	101
3.2.3 MCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₂ C≡CPh) ₂ (M = Os, Ru)的合成及反应性质探索.....	108
3.2.4 含 Ph ₂ PC≡CPh 配体钌、铑配合物与乙腈的反应及性质探索.....	116
3.3 小结	124
3.4 实验部分	124
3.5 参考文献	128
第四章 总结	130
附录：核磁谱图和红外谱图	132
附录：硕士期间发表和交流的论文	139
致 谢	140

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	IV
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Synthesis and Reactivity of Osmium Carbyne Complexes	1
1.1.1 Synthesis of Osmium Carbyne Complexes.....	1
1.1.2 Reactivity of Osmium Carbyne Complexes.....	6
1.2 Reactivity of Alkynylphosphine Complexes	13
1.2.1 Coordination Chemistry of alkynylphosphine ligands.....	13
1.2.2 Activation of P-C、 C-H bond.....	15
1.2.3 Insertion of Alkynyl Group for the Phosphine Ligands into M-H、 M-C bond	16
1.2.4 Intramolecular Coupling of C≡C in Alkynylphosphine Ligands.....	18
1.3 Research Objectives of the Dissertation	20
1.4 References	23
Chapter 2 Synthesis and Reactivity of Osmium Carbyne Complexes Containing Alkynylphosphines	29
2.1 Introduction	29
2.2 Results and Disussion	30
2.2.1 Preparation of OsCl ₂ (PPh ₂ C≡CPh) ₄ (2-1) and Its Reactions with Terminal Alkynes.....	30
2.2.2 Preparation and Reactivity of OsCl ₃ (≡CPh)(PPh ₂ C≡CPh) ₂ (2-7).....	40
2.2.3 Preparation and Reactivity of OsCl ₃ (≡CPh){PPh ₂ C≡C-(naphthalen-2-yl)} ₂ (2-11).....	56
2.2.4 Preparation and Reactivity of OsCl ₃ (≡CPh){PPh ₂ C≡C-(naphthalen-1-yl)} ₂ (2-14).....	60

2.2.5 Preparation and Reactivity of Alkenylcarbyne complexes with Alkynylphosphine Ligands.....	68
2.2.6 Preparation and Reactivity of Alkynyl Ruthenium and Osmium Complexes with Alkynylphosphine Ligands.....	81
2.3 Conclusion.....	85
2.4 Experimental Section.....	86
2.5 References.....	95
Chapter 3 Preparation and Reactivity of Carbonyl Ruthenium and Osmium Complexes Containing Alkynylphosphines.....	99
3.1 Introduction.....	99
3.2 Results and Discussion.....	101
3.2.1 Reaction of $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4$ (2-1).....	101
3.2.2 Preparation and Reactivity of $\text{MCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3$ (M = Os, Ru).....	101
3.2.3 Preparation and Reactivity of $\text{MCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (M = Os, Ru)....	108
3.2.4 Preparation and Reactivity of Acetonitrile-Coordinated Ruthenium and Osmium Complexes with Alkynylphosphine Ligands.....	116
3.3 Conclusion.....	124
3.4 Experimental Section.....	124
3.5 References.....	128
Chapter 4 Summary.....	130
List of NMR and IR Spectra.....	132
List of Publications.....	139
Acknowledgements.....	140

摘要

过渡金属卡拜配合物因其独特的成键、结构、反应性质以及在复分解反应中应用而引起了人们的研究兴趣。作为目前研究得最多的后过渡金属卡拜配合物，钷卡拜配合物在近年来也越来越受到关注。一方面是由于钷卡拜配合物具有丰富的反应性质，特别是近年来发现的一些新奇反应；另一方面也由于目前炔烃复分解反应的催化剂还仅限于前过渡金属钼、钨的卡拜配合物或其前体，这也激发了人们对后过渡金属钷及同族的钷卡拜配合物的研究兴趣。而从炔烃复分解反应的经验来看，膦配体对钷卡拜配合物 $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PR}_3)_2$ 在炔烃复分解反应中的活性起着至关重要的作用。因此，我们实验室致力于含膦配体钷、钷卡拜配合物的合成及反应性质研究。本论文主要探索含炔基膦配体的钷卡拜配合物的合成及反应性质，在此过程中发现卡拜配体的存在可促成炔基膦配体间的碳-碳三键与苯基的 $[2+2+2]$ 环加成反应，因此，本论文也研究了钷、钷促进的这类炔基膦配体间的环加成反应。论文分以下四个部分：

第一章为绪论，结合本论文研究的内容简要介绍了钷卡拜配合物的研究进展，包括合成方法及反应性质，也介绍了炔基膦的配位化学性质及其配合物的反应性质，并阐述了本论文的设想和目的。

第二章主要研究了含炔基膦配体的钷卡拜配合物的合成及反应性质。合成了钷的炔基膦配合物 $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4$ (**2-1**)，通过与苯乙炔反应制得了亚乙烯基配合物 $\text{OsCl}_2(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3$ (**2-2**)。通过二苯基苯乙炔基膦配体 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 与 $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)_2$ 发生取代反应得到了钷芳基卡拜配合物 $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**2-7**)。在加热条件下，**2-7** 的两个膦配体中苯乙炔基的碳-碳叁键与苯基可发生 $[2+2+2]$ 环加成反应而生成 1-苯基-2,3-双二苯基膦萘 (1-Ph-dppNap)，因此得到了双齿膦 1-Ph-dppNap 配位的钷卡拜配合物 $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CPh})\{o\text{-C}_{16}\text{H}_{10}(\text{PPh}_2)_2\}$ (**2-8**)。化合物 **2-8** 可发生水解生成 $\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})\{o\text{-C}_{16}\text{H}_{10}(\text{PPh}_2)_2\}$ (**2-10**)。此 $[2+2+2]$ 环加成反应可拓展至双二苯基萘乙炔基膦卡拜配合物 $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CPh})\{\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}\}_2$ ($\text{R} = \text{naphthalen-2-yl}$ (**2-11**)、 naphthalen-1-yl (**2-14**)) 中。由于 **2-11** 中 2-萘乙炔基在环加成时可在萘环的 C1 或 C3 位发生反应，因此得到产物为一组异构体的混合物。

而 1-萘乙炔基膦配合物 **2-14** 在甲苯中加热分离得到单一的 [2+2+2] 环化产物 $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CPh})\{o\text{-C}_{20}\text{H}_{12}(\text{PPh}_2)_2\}$ (**2-15**)。同时, 也通过 $\text{OsXCl}(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}$) 与 3-氯-3-甲基-1-丁炔反应合成了钨烯基卡拜配合物 $\text{OsXCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, **2-16**; H , **2-17**)。 **2-16** 与 $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$ 反应得到了双炔基膦取代的钨的烯基卡拜配合物 $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**2-18**)。 **2-18** 与 $\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}$ 反应生成 16 电子的离子型五配位的烯基卡拜配合物 $[\text{OsCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2](\text{BF}_4)$ (**2-20**)。 **2-17** 与 $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ 反应生成了烯基卡宾配合物 $\text{OsCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CMe}_2)(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})_3$ (**2-22**)。此外, 也探索了探索了 σ -炔基钨、钨配合物发生类似分子内环化反应的可能性。通过钨、钨的亚乙炔基配合物 $\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3$ 或 $\text{OsCl}_2(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3$ (**2-2**) 分别与碱 $t\text{BuONa}$ 反应, 分离得到了双炔基配位的化合物 $\text{cis-Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4$ (**2-23**) 和 $\text{cis-Os}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4$ (**2-24**), 但二者在加热条件下都发生分解, 未能发生炔基膦配体间的 [2+2+2] 环加成反应或是 σ -炔基配体参与的环加成反应。

第三章主要研究了含炔基膦配体的钨、钨羰基配合物的合成及反应性质。合成和表征了单 CO 配位的钨、钨配合物 $\text{MCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3$ ($\text{M} = \text{Os}$, **3-11**; Ru , **3-12**) 及双 CO 配位的钨、钨配合物 $\text{cis, cis, trans-OsCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**3-15**) 和 $\text{trans, trans, trans-RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**3-16**)。单 CO 配合物 **3-11** 及 **3-12** 在加热条件下能够发生两个炔基膦配体间的 [2+2+2] 环加成反应, 顺利地转化为相应的不对称双齿膦 1-Ph-dppNap 配合物 $\text{MCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})\{o\text{-C}_{16}\text{H}_{10}(\text{PPh}_2)_2\}$ ($\text{M} = \text{Os}$, **2-10**; Ru , **3-13**)。另外, 也可以从已报道的化合物 $\text{RuCl}_2\text{CO}(\text{PCy}_3)_2$ (**3-14**) 出发, 通过直接加热 **3-14** 与二苯基苯乙炔基膦 $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$ 的甲苯溶液, 可以一锅法制得 **3-13**。而双 CO 的钨、钨配合物 **3-15** 和 **3-16** 在加热条件下无法得到预期的 [2+2+2] 环化产物, 前者不发生反应, 后者只转化成已报道的 $\text{cis, cis, trans-RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ 。此外, 还合成了含乙腈的炔基膦配合物 $\text{MCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3$ ($\text{M} = \text{Ru}$, **3-19**; Os , **3-20**), 二者在加热条件下均发生分解而未能分离得到相应的环化产物。

第四章总结了本论文研究工作的主要内容。

关键词：钨；钒；卡拜；炔基膦；[2+2+2] 环加成；羰基络合物

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Transition-metal carbyne complexes have attracted considerable attentions due to their unique bonding, structure and reactivity, as well as their applications in metathesis reactions. Osmium carbyne complexes, the most well-studied late transition-metal carbyne complexes, have also drawn increasing interest in recent years. Some of the impetus derived from their particularly rich and interesting reactivities. Further motivation has come from the quest to develop alkyne metathesis-active late transition-metal carbyne complexes because of the current situation for alkyne metathesis that the catalyst system is still limited to early metal-based carbyne complexes or their precursors, primarily molybdenum and tungsten. On the other hand, lessons from the well-developed olefin metathesis have shown that phosphine ligands play a crucial role for the metathesis activity of Grubbs'-type ruthenium carbene complexes. In this dissertation, we have explored the synthesis and reactivity of osmium carbyne complexes with alkynylphosphine ligands. During our investigation along this line, [2+2+2] cycloaddition of the C≡C bond and the aryl substituent for the arylalkynyl group of the phosphine ligands has been found to occur in the carbyne complexes. In this regard, this type of cycloaddition reactions of alkynyl phosphines promoted by ruthenium and osmium have also been studied. The dissertation consists of the following four chapters:

Chapter 1, the research progress on osmium carbyne complexes, including synthetic routes and reactivities are briefly reviewed. The coordination chemistry of alkynylphosphines and the typical reactivity of their transition-metal complexes are also introduced. In addition, the research objectives of this thesis are presented as well.

Chapter 2 describes the synthesis and reactivity of osmium carbyne complexes containing alkynylphosphine ligands. The osmium alkynylphosphine complex $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4$ (**2-1**) has been prepared from the reaction of $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ with phenylethynyl diphenylphosphine $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$, which reacted with $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ to give

the vinylidene complex $\text{OsCl}_2(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3$ (**2-2**). Whilst our further attempt to prepare carbyne complex *via* protonation of **2-2** failed, phosphine ligand substitution between the osmium carbyne complex $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)_2$ with $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ afforded the alkynylphosphine coordinated carbyne complex $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**2-7**). Under heating conditions, **2-7** could be converted to a new carbyne complex $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CPh})\{o\text{-C}_{16}\text{H}_{10}(\text{PPh}_2)_2\}$ (**2-8**) containing a bidentate phosphine ligand 1-phenyl-2,3-bis(diphenylphosphino)naphthalene (1-Ph-dppNap), which derived from the [2+2+2] cycloaddition of the $\text{C}\equiv\text{C}$ bond and the aryl substituent for the arylalkynyl group of the two phosphine ligands. Treatment of **2-8** with water under heating condition produce $\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})\{o\text{-C}_{16}\text{H}_{10}(\text{PPh}_2)_2\}$ (**2-10**) due to the hydrolysis of the carbyne ligand, which can also be conveniently synthesized from the one pot reaction of **2-7** with $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ in the presence of water. The related naphthylethynyl phosphine carbyne complexes $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CPh})\{\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}\}_2$ (R = naphthalen-2-yl, **2-11**; naphthalen-1-yl, **2-14**) were also prepared and used to examine whether similar [2+2+2] cycloaddition reactions were also operative. Indeed, heating a suspension of **2-14** in toluene at 130 °C could also led to the [2+2+2] cycloaddition of the naphthylethynyl phosphine ligands giving rise to the corresponding carbyne complexes $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CPh})\{o\text{-C}_{20}\text{H}_{12}(\text{PPh}_2)_2\}$ (**2-15**). In addition, the alkenylcarbyne complexes $\text{OsXCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (X = Cl, **2-16**; H, **2-17**) were prepared from the reactions of the $\text{OsXCl}(\text{PPh}_3)_3$ (X = Cl, H) with 3-chloro-3-methyl-1-butyne, respectively. The phosphine ligand substitution of **2-16** with $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ produced the alkynylphosphine alkenylcarbyne complex $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**2-18**), which by treatment with $\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}$ gave the cationic 16-e five-coordinate product $[\text{OsCl}_2(\equiv\text{CCH}=\text{CMe}_2)(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2](\text{BF}_4)$ (**2-20**). However, the [2+2+2] cycloaddition did not work for **2-18** and **2-20**. Reaction of **2-17** with $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ led to the formation of the alkenylcarbene complex $\text{OsCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CMe}_2)(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})_3$ (**2-22**). Moreover, treatment $\text{MCl}_2(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3$ (M = Ru, Os (**2-2**)) with $t\text{BuONa}$ produce the σ -acetylide complexes $\text{M}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4$ (M = Ru, **2-23**; Os, **2-24**).

Chapter 3 describes the synthesis and reactivity of carbonyl osmium and ruthenium compounds with alkynylphosphines. Reaction of $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4$ with CO at 35 °C produced $\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3$ (**3-11**), analogue reaction of $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4$ with CO at 0 °C gave $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3$ (**3-12**). Similar to the case for the carbyne complex $\text{OsCl}_3(\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**2-7**), treatment of a suspension of **3-11** or **3-12** at 130 °C lead to the formation of the corresponding 1-Ph-dppNap chelated complexes $\text{MCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})\{o\text{-C}_{16}\text{H}_{10}(\text{PPh}_2)_2\}$ (M = Os, **2-10**; M = Ru, **2-13**) derived from the [2+2+2] cycloaddition of the two C≡C bond and one phenyl ring for the arylalkynyl group of the two phosphine ligands. The ruthenium complex **3-13** can also be obtained from the one pot reaction of $\text{RuCl}_2\text{CO}(\text{PCy}_3)_2$ (**3-14**) with $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$ under heating condition. In addition, the dicarbonyl complexes *cis, cis, trans*- $\text{OsCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**3-15**) and *trans, trans, trans*- $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**3-16**) and the acetonitrile coordinated complexes $\text{MCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3$ (M = Ru, **3-19**; Os, **3-20**) were also synthesized and have been studied for the cycloaddition reactivity as well, which, however, did not work.

Chapter 4 summarizes the main contents of this dissertation.

Key words: osmium; ruthenium; carbyne; alkynyl-diphenylphosphine; [2+2+2] cycloaddition; carbonyl complex

第一章 绪论

含有金属-碳三键($M\equiv C$)的过渡金属配合物称为金属卡拜配合物。自从 1973 年 Fischer 报道了首例过渡金属卡拜配合物 $[MX(\equiv CR)(CO)_4]$ ($M = Cr, Mo, W; X = Cl, Br, I; R = Me, Ph$)^[1]以来, 此类配合物即因其特殊的成键性质及反应性质而引起人们极大的研究兴趣^[2]。钨卡拜配合物作为后过渡金属卡拜配合物中研究得最多的代表, 也越来越受到关注^[3]。一方面是由于钨卡拜配合物具有丰富的反应性质, 特别是近年来发现的一些有关钨卡拜的新奇反应^[4]。另一方面由于卡拜配合物和炔烃复分解反应相关^[5], 但迄今为止, 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^[5-8]), 尚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。这也激发了人们对后过渡金属钨及同族的钨卡拜配合物的研究兴趣^[9]。因此, 开展钨卡拜配合物的合成及其金属有机化学性质的研究有助于进一步发展后过渡金属卡拜配合物化学及探索后过渡金属的炔烃复分解活性。以下将结合本论文的研究工作, 对钨卡拜配合物研究进展进行简要介绍。

1.1 钨卡拜配合物的合成及反应性质研究

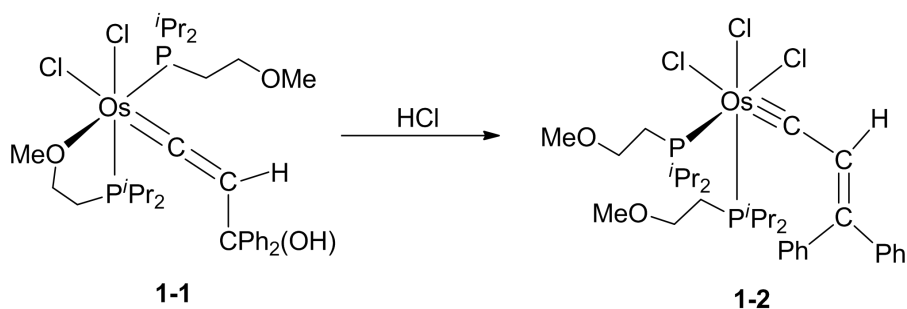
1.1.1 钨卡拜配合物的合成

自从 1980 年 Roper 小组报道了首例钨卡拜配合物^[9]以来, 人们发展了许多合成钨卡拜化合物的方法, 到目前为止, 制备钨卡拜配合物主要包括以下几种合成方法:

1.1.1.1 通过亚乙烯、亚丙二烯的 β -C 质子化反应

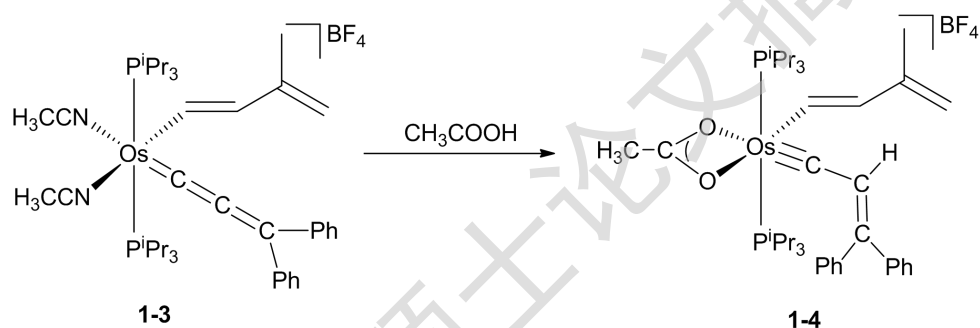
合成卡拜配合物最通用的方法是通过亚乙烯配合物与酸反应, 因此, 文献报道的相当大部分的钨卡拜配合物是用这种方法合成的^[10]。例如, 钨亚乙烯基配合物 **1-1** 与 HCl 反应可发生 β -C 质子化, 得到中性卡拜配合物 **1-2**^[10a]。(Scheme 1.1)。

Scheme 1.1



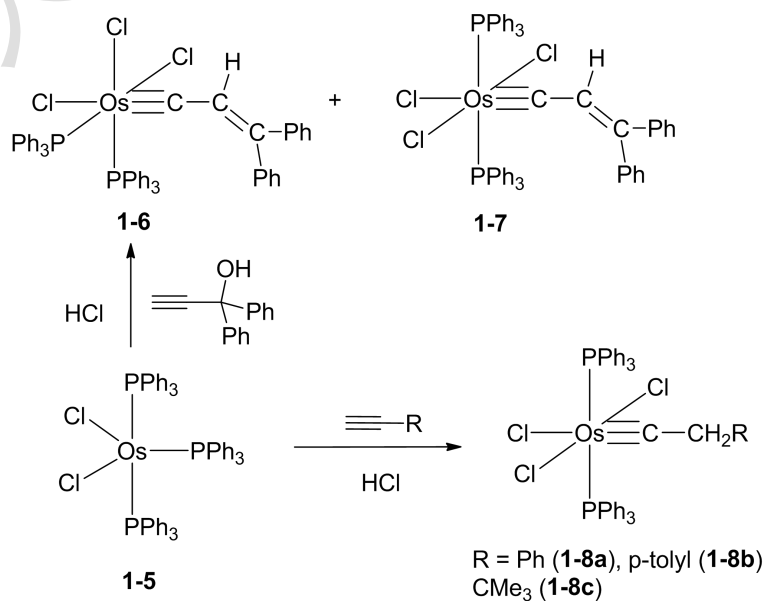
亚丙二烯基配合物发生 β -C 质子化也可以得到烯基卡拜配合物^[11]。例如，亚丙二烯基配合物 **1-3** 在 CH_3COOH 存在下反应可以得到 **1-4**^[11a](Scheme 1.2)。

Scheme 1.2



也可以直接通过简单的金属起始物与末端炔烃，在酸存在的条件下，经由亚乙烯基或亚丙二烯基中间体，直接进行 β -C 的酸化得到金属的卡拜配合物^[12](Scheme 1.3)。

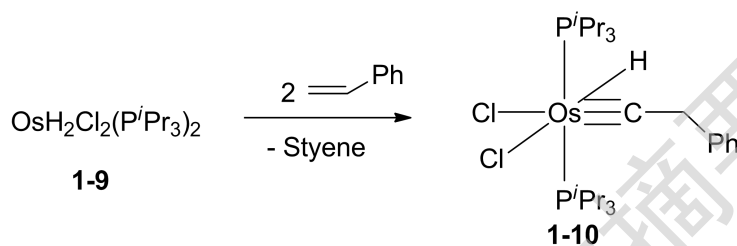
Scheme 1.3



1.1.1.2 通过简单金属氢化物与末端炔类反应

1998年, Caulton 课题组发现可以由钌的氢化物与末端炔烃反应制备钌卡拜配合物。OsH₂Cl₂(PⁱPr₃)₂ **1-9** 与两倍量的末端炔烃 CH₂=CHPh 加热反应得到含原子氢配位的钌卡拜配合物 **1-10** 和等量的炔烃氢化产物^[13] (Scheme 1.4)。

Scheme 1.4



钌氢化物也可与末端炔烃反应生成钌卡拜配合物。在 1993 年, Esteruelas 课题组就系统研究了 OsH₂Cl₂(PⁱPr₃)₂ **1-9** 与一系列末端炔烃的反应^[14], 这一反应的机理是炔烃与金属π-配位后, 两个原子氢配体 (dihydride) 先转化为分子氢 H₂ (dihydrogen)配位, 同时炔烃异构化为亚乙烯基 Os(=C=CHR)Cl₂(H₂)(PⁱPr₃)₂, 然后, 酸性的分子氢质子对亚乙烯基的 C_β进行亲电进攻生成卡拜 (Scheme 1.5)。如果使用的是丙炔醇类的末端炔烃, 生成的γ-羟基卡拜配合物可以在加热条件下失去一分子水生成烯基卡拜 **1-15** 和 **1-17**。

Scheme 1.5

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.