

钼炔基氢化物反应性研究

白桐桐, 王铜道*

(大连理工大学 张大煜(化学)学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 金属炔基氢化物由于同时具有金属炔基和金属氢的结构特性,在金属有机化学领域受到广泛关注.探索了钼炔基氢化物 $\text{OsH}(\text{CO})(\text{C}\equiv\text{CTMS})(\text{PPh}_3)_3$ (1)和 $\text{OsH}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CTMS})(\text{PPh}_3)_2$ (2)的反应性.经研究发现,配合物 1 与一氧化碳的配体取代反应得到了更具稳定性的配合物 2.配合物 2 与三乙胺盐酸盐异构化反应得到了钼乙烯基配合物 3.此外,配合物 1 与不同化学计量的 $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+[\text{BF}_4]^-/\text{H}_2\text{O}$ 反应分别单一地生成了配合物 4 与 5.所有产物都得到了核磁共振谱、高分辨质谱以及 X 射线单晶衍射的表征.通过对钼炔基氢化物的反应性研究,得到了一系列结构稳定的钼配合物.

关键词: 钼;金属炔基化合物;金属氢化物;反应性

中图分类号: O614.82

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb202105001

0 引言

过渡金属炔基配合物由于其多元化的分子构型、丰富的光致发光性能引发了巨大的研究热潮,特别是作为一种新型的有机发光材料,在现代科技领域发挥着重要的作用^[1-2].炔基单元的线性构型和 π 共轭性使其与金属中心存在高度灵活的键合模式,如形成 σ 共价键或 $d_\pi-p_\pi$ 相互作用^[3-4].金属氢化物在金属有机化学中扮演着重要的角色,因其可以与很多不饱和有机化合物发生插入反应生成含 M-C 键的反应中间体,因而备受关注.鉴于很多化学反应的关键步骤是金属氢化物的插入^[5],因此对于金属氢化物的研究不仅在合成化学方面意义重大,而且对于催化领域也意义非凡.金属炔基氢化物兼具金属炔基配合物和金属氢化物的结构属性,受到了广大化学工作者的广泛关注,但是目前文献上关于其合成方法和反应性的研究并不多.这主要是由于其结构大都不稳定,因此其相关的化学研究受到了极大的限制.

金属炔基氢化物的合成方法主要有下列 3

种:(1)通过末端炔与不饱和过渡金属配合物氧化加成^[6];(2)通过炔基阴离子取代过渡金属配合物卤素等配体^[7];(3)通过二氢金属配合物与末端炔烃的反应^[8].金属炔基氢化物由于其特定的碳碳三键和金属氢结构特性,可以发生配体取代反应^[8]、分子内重排反应^[9]及其他一些有趣的金属有机反应^[1,10-13].其中分子内重排反应是金属炔基氢化物最常见的反应之一,比如金属炔基氢化物发生氢转移生成金属亚乙烯基配合物.目前对于金属炔基氢化物的合成及反应性研究主要集中于铑、钌、铱等过渡金属上.总体而言,金属炔基氢化物的反应性研究仍然比较少^[14-15].

鉴于上述情况,本文设计由钼炔基氢化物 $\text{OsH}(\text{CO})(\text{C}\equiv\text{CTMS})(\text{PPh}_3)_3$ (1)合成稳定的 $\text{OsH}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CTMS})(\text{PPh}_3)_2$ (2),并进一步探索钼炔基氢化物的化学反应性,比如配合物 2 与三乙胺盐酸盐的反应,以及配合物 1 与不同化学计量的 $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+[\text{BF}_4]^-/\text{H}_2\text{O}$ 的反应,通过核磁共振谱、高分辨质谱、X 射线单晶衍射对所有产物进行表征.

收稿日期: 2021-01-25; 修回日期: 2021-05-31.

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(DUT19LK39);大连市青年科技之星项目(2019RQ135).

作者简介: 白桐桐(1995-),女,硕士生, E-mail: tongtong_bai@163.com;王铜道*(1986-),男,特聘研究员,硕士生导师, E-mail: wangtd@dlut.edu.cn.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:核磁共振谱在 Bruker AV 400 (400 MHz) 核磁共振仪上测定;X 射线单晶衍射在 Bruker Smart APEX II 上测定,若无特别说明,操作温度为 200 K;高分辨质谱均在 Agilent 6224 TOF LC/MS 上测定。

试剂:本文所涉及的原料均购于安耐吉、阿拉丁等正规渠道,若无特殊说明,实验均在氮气保护下的 Schlenk 反应瓶中进行。二氯甲烷、四氢呋喃、正己烷等均为经溶剂纯化系统处理过的无水无氧溶剂。

1.2 实验方法

配合物 2 在干燥洁净的 100 mL 厚壁耐压瓶中,称取配合物 1 (1 101.2 mg, 1.00 mmol), 加入 20 mL 二氯甲烷,得到无色溶液。然后将此耐压瓶置于 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,真空除去耐压瓶中的气体,在室温下将 8 Pa 的一氧化碳气体通入。在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,混合液反应 3 d,真空除去溶剂及残余的一氧化碳气体,将所得固体用正己烷 (10 mL) 洗涤 3 次,过滤并真空干燥,可得到纯白色固体产物 2。产量为 783.6 mg,产率为 90%。 ^1H NMR (400 MHz, 299 K, CDCl_3) δ : 7.34 ~ 7.81 (m, 45H, Ph), -0.39 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -6.24 (t, $^2J(\text{PH})=20.8\text{ Hz}$, 1H, OsH), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, 299 K, CDCl_3) δ : 6.46 (s, PPh_3)。 ^1H , ^{13}C GHSQC (400 MHz/101 MHz, 299 K, CDCl_3) $\delta^1\text{H}/\delta^{13}\text{C}$: $-0.39/0.61$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)。 ^1H , ^{13}C GHMBC (400 MHz/101 MHz, 299 K, CDCl_3): $\delta^1\text{H}/\delta^{13}\text{C}$: $-0.39/118.88$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3/\text{C}^{\text{Si}(\text{CH}_3)_3}$), $-6.24/116.45$, 182.11 (OsH/ $\text{C}^{\text{Si}(\text{CH}_3)_3}$, Os(CO) $_2$)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, 299 K, CDCl_3) δ : 182.48, 181.49 (t, $^2J(\text{PC})=6.1\text{ Hz}$, Os(CO) $_2$), 127.81 ~ 135.34 (Ph), 118.88 (t, $^3J(\text{PC})=2.0\text{ Hz}$, $\text{C}^{\text{Si}(\text{CH}_3)_3}$), 116.45 (t, $^2J(\text{PC})=17.2\text{ Hz}$, $\text{C}^{\text{Si}(\text{CH}_3)_3}$), 0.61 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)。 HRMS (ESI): 893.178 0; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{SiP}_2\text{OsNa}$ 理论值: 893.178 0)。

配合物 3 在干燥洁净的 100 mL 厚壁耐压瓶中,称取配合物 2 (300.2 mg, 0.35 mmol) 和三乙胺盐酸盐 (50.4 mg, 0.37 mmol), 加入 20 mL

二氯甲烷和 1 mL 甲醇,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下混合液反应约 3 d。将所得产物抽干,以二氯甲烷和正己烷体积比为 1 : 1 作为洗脱剂进行柱色谱 (氧化铝) 分离,收集组分并抽干后得到白色固体 3。产量为 279.3 mg,产率为 89%。 ^1H NMR (400 MHz, 299 K, CDCl_3) δ : 7.98 (d, $^3J(\text{HH})=17.1\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$), 7.34 ~ 7.65 (m, 30H, Ph), 5.83 (d, $^3J(\text{HH})=17.2\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$), -0.46 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, 299 K, CDCl_3) δ : -8.83 (s, PPh_3)。 HRMS (ESI): 929.151 2; $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{ClO}_2\text{SiP}_2\text{OsNa}$ 理论值: 929.154 7)。

配合物 4 在干燥洁净的 100 mL Schlenk 反应瓶中,称量配合物 1 (205.6 mg, 0.19 mmol) 和 $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+[\text{BF}_4]^-$ (127.0 mg, 0.47 mmol), 加入 15 mL 二氯甲烷,充分搅拌,室温反应约 13 h 后,得到深绿色悬浊液。用低孔径滤膜进行过滤得到深绿色溶液,除去溶剂,将所得固体溶于二氯甲烷 (5 mL) 中,再加入正己烷 (50 mL) 后析出翠绿色的固体,过滤并干燥后得到翠绿色的固体产物 4。其产量为 159.0 mg,产率为 77%。 ^1H NMR (400 MHz, 299 K, CDCl_3) δ : 6.84 ~ 7.81 (m, 45H, Ph), 2.92 (s, 2H, OsOH $_2$), -6.99 (dt, $^2J(\text{PH})=84.3, 25.1\text{ Hz}$, 1H, OsH), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, 299 K, CDCl_3) δ : 15.12 (d, $^2J(\text{PP})=11.1\text{ Hz}$, Os ($\text{P}^{(3)}\text{Ph}_3$) $_2$), 2.81 (t, $^2J(\text{PP})=10.9\text{ Hz}$, OsP $^2\text{Ph}_3$)。

配合物 5 在干燥洁净的 100 mL Schlenk 反应瓶中,称量配合物 1 (223.7 mg, 0.20 mmol) 和 $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+[\text{BF}_4]^-$ (68.0 mg, 0.25 mmol), 加入 15 mL 二氯甲烷,充分搅拌,室温反应约 15 h 后,得到墨绿色悬浊液。用低孔径滤膜进行过滤得到墨绿色溶液,除去溶剂,将所得固体溶于二氯甲烷 (5 mL) 中,再加入正己烷 (50 mL) 后析出浅绿色固体,过滤并干燥后得到浅绿色固体产物 5。产量为 166.3 mg,产率为 73%。 ^1H NMR (400 MHz, 299 K, CDCl_3) δ : 5.83 ~ 7.84 (m, 44H, Ph), 4.42 (t, $J(\text{HH})=9.1\text{ Hz}$, 1H, OsCH), 2.57, 2.40 (s, 1H, OsCH $_2$), -4.58 (dt, $^2J(\text{PH})=25.1, 12.3\text{ Hz}$, 1H, OsH), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, 299 K, CDCl_3) δ : 11.25 (t, $^2J(\text{PP})=22.2\text{ Hz}$, 1P, OsPPh $_2$), 8.33 (dd, $^2J(\text{PP})=140.9, 22.5\text{ Hz}$,

1P, OsPPh₃), -5.73 (dd, ²J(PP) = 140.9, 22.1 Hz, 1P, OsPPh₃). ¹H, ¹H GCOSY (400 MHz/400 MHz, 299 K, CDCl₃) δ ¹H/δ ¹H: 4.42/2.57, 2.40 (OsCH/OsCH₂, OsCH₂), ¹H, ¹³C GHSQC (400 MHz/101 MHz, 299 K, CDCl₃) δ ¹H/δ ¹³C: 4.42/72.01 (OsCH), (2.57, 2.48)/49.76 (OsCH₂). ¹H, ¹³C GHMBC (400 MHz/101 MHz, 299 K, CDCl₃): δ ¹H/δ ¹³C: 4.42/49.76 (OsCH/OsCH₂), 2.57/72.01 (OsCH₂/OsCH), -4.58/49.76, 72.01, 178.87 (OsH/OsCH₂, OsCH, CO). ¹³C {¹H} NMR (101 MHz, 299 K, CDCl₃) δ: 178.87 (CO), 122.64 ~ 152.26 (Ph), 72.01 (OsCH), 49.76 (OsCH₂). HRMS (ESI): 1033.2530; [M-BF₄]⁺ (C₅₇H₄₈OP₃Os 理论值: 1033.2527).

2 结果与讨论

2.1 钼炔基氢化物的配体取代反应

由于反位效应, 配合物 1 中金属氢原子可以弱化处于其反位的 Os-PPh₃ 键, 使 Os-PPh₃ 键变长, 此外三苯基膦基团具有很大的位阻效应, 从而使得该三苯基膦基团更容易被取代. 基于此种思考, 探索了配合物 1 与一氧化碳的反应性. 以厚壁耐压瓶为反应容器, 将配合物 1 溶于少量二氯甲烷后低温下抽至负压, 然后通入一氧化碳气体, 在 60 °C 条件下反应 3 d 后, 真空除去溶剂及气体, 经洗涤, 以 90% 的产率得到配合物 2 (图 1). 该配合物中的一氧化碳取代钼氢原子对位三苯基膦基团, 其稳定性比配合物 1 大大提高. 其结构得到了 X 射线单晶衍射、核磁共振谱以及高分辨质谱的确认.

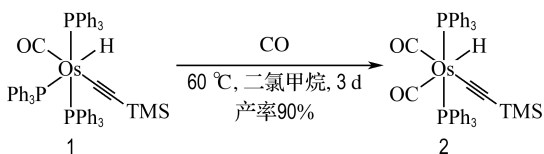


图 1 配合物 2 的合成

Fig. 1 Synthesis of complex 2

在 ¹H NMR 谱图中, δ = -6.24 处存在一个明显的三重峰, 为邻位两个三苯基膦基团和对位一个三苯基膦基团对钼氢的裂分^[16], 偶合常数 ²J(PH) = 20.8 Hz. -0.39 处的化学位移为三甲

基硅基中的甲基氢信号, 其与钼氢原子的峰面积积分比例约为 9 : 1. 在 δ = 7.34 ~ 7.81 处, 可观察到苯环上氢的多重峰信号. 在 ³¹P {¹H} NMR 谱图中, 化学位移为 6.46 处存在一个单峰, 此为与钼原子相连的两个化学环境等价三苯基膦基团的磷信号.

此外, 对配合物 2 进行了高分辨质谱测试, 其理论分子式为 C₄₃H₄₀O₂SiP₂Os, 理论相对分子质量为 870.1888. 在 ESI 作为电离源, 以二氯甲烷和乙腈体积比为 1 : 1 作为溶剂的条件下, 观察到配合物 2 的加钠离子峰 [配合物 2 + Na]⁺: 893.1780, 其理论出峰位置为 893.1780, 误差为 0.

对配合物 2 进行单晶培养并得到无色块状晶体 (两相法: 将产物溶于二氯甲烷, 然后覆盖正己烷, -25 °C 下静置 2 d). X 射线单晶衍射结构 (图 2) 显示一氧化碳取代氢原子对位的三苯基膦基团. 配合物 2 可以看作一个扭曲的八面体结构, 两个三苯基膦基团处于钼原子轴向位置, 而 C1、O1、C2、O2、C3、C4、Si1 占据钼原子的赤道平面位置. 配合物 2 的 C3-C4 的键长为 0.120 6(4) nm, 这是典型的碳碳三键键长. Os1-C3-C4 的键角为 178.6(3)°, P1-Os1-P2 的键角为 170.3(2)°.

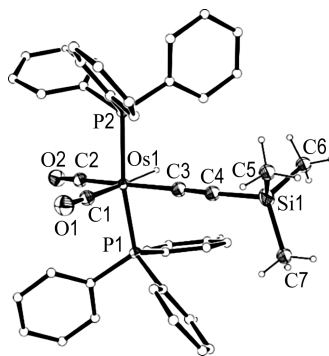


图 2 配合物 2 的 X 射线单晶衍射结构 (CCDC-2058302)

Fig. 2 Single-crystal X-ray diffraction structure of complex 2 (CCDC-2058302)

2.2 配合物 2 与三乙胺盐酸盐的反应

配合物 2 与三乙胺盐酸盐混合物在 60 °C 条件下反应 3 d 后, 经中性氧化铝柱色谱分离, 可得到钼炔基还原为钼乙烯基产物 3 (图 3), 产率为 89%. 其结构也得到了 X 射线单晶衍射、核磁共振谱以及高分辨质谱的确认.

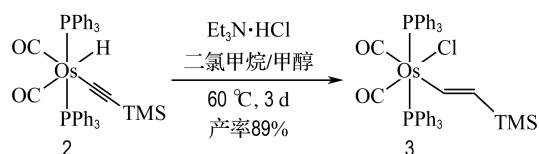


图 3 配合物 3 的合成

Fig. 3 Synthesis of complex 3

在 ^1H NMR 谱图中, $\delta=7.98, 5.83$ 处的两个九重峰信号归属为 $\text{CH}=\text{CHTMS}$ 的反式烯烃氢信号,偶合常数 $^3J(\text{HH})=17.1\text{ Hz}$. -0.46 处的化学位移为三甲基硅基上的氢原子信号. 在 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 中,化学位移 -8.83 处的单峰为轴向两个化学环境等价三苯基膦基团的磷信号.

此外,对配合物 3 进行了高分辨质谱测试,其理论分子式为 $\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{ClO}_2\text{SiP}_2\text{Os}$,理论相对分子质量为 906.165 4. 在 ESI 作为电离源,以二氯甲烷和乙腈体积比为 1:1 作为溶剂的条件下,观察到配合物 3 的加钠离子峰[配合物 3 + Na] $^+$: 929.151 2,其理论出峰位置为 929.154 7,相对误差为 3.8×10^{-6} .

如图 4 所示,配合物 3 也是一个扭曲的八面体结构,钽氢原子被氯原子取代,同时炔基还原为反式烯基,两个三苯基膦基团处于钽原子轴向位置. C1、O1、C2、O2、C3、C4、Si1、Cl1 占据钽原子的赤道平面位置. C3-C4 的键长为 0.134 3(11) nm,这是典型的碳碳双键键长. 反式烯基中 Os1-C3-C4 的键角为 $130.2(6)^\circ$, C3-C4-Si1 的键角为 $126.3(7)^\circ$,这些均为典型碳碳双键键角.

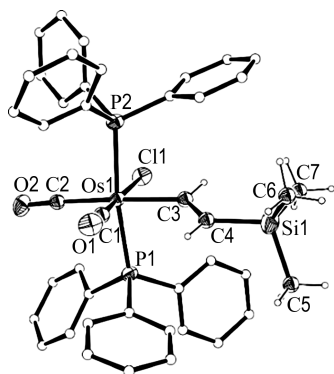


图 4 配合物 3 的 X 射线单晶衍射结构 (CCDC-2058303)

Fig. 4 Single-crystal X-ray diffraction structure of complex 3 (CCDC-2058303)

如图 5 所示,推测了钽乙炔基配合物 3 的生成机理. 首先钽炔基的 β -碳具有亲核性,进攻三乙胺盐酸盐中 H^+ ,得到中间体 3A;然后中心金属钽上氢原子发生 1,2-氢迁移得到中间体 3B 结构;最后游离的 Cl^- 配位到钽中心的空位上,得到 18e 稳定结构,即配合物 3.

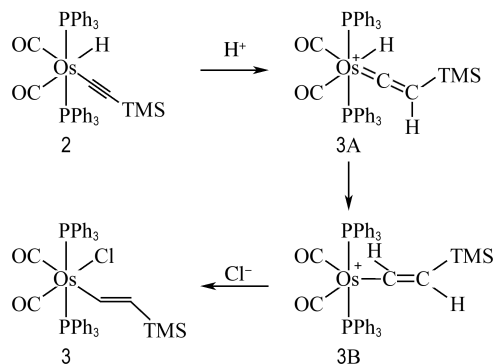
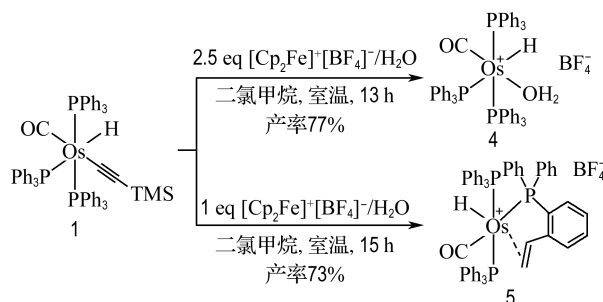


图 5 配合物 3 可能的生成机理

Fig. 5 Possible mechanism for the formation of complex 3

2.3 配合物 1 与 $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+[\text{BF}_4]^-/\text{H}_2\text{O}$ 的反应

$[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+[\text{BF}_4]^-$ 是一种被广泛应用的单电子氧化剂^[17-18]. 在探索配合物 1 与其反应性时,根据化学计量比的差异,得到了两种完全不同的产物 4 和 5 (图 6). 配合物 1 与 2.5 当量的 $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+[\text{BF}_4]^-/\text{H}_2\text{O}$ 室温下可发生反应,得到单一的翠绿色固体产物 4,产率为 77%;当配合物 1 和 $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+[\text{BF}_4]^-/\text{H}_2\text{O}$ 的反应摩尔比为 1:1 时,在室温条件下反应 15 h,得到浅绿色固体产物 5,产率为 73%. X 射线单晶衍射、核磁共振谱和高分辨质谱确定了配合物 4 和 5 的结构.

图 6 配合物 1 与 $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+[\text{BF}_4]^-/\text{H}_2\text{O}$ 的反应Fig. 6 Reaction of complex 1 with $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+[\text{BF}_4]^-/\text{H}_2\text{O}$

在配合物 4 的 ^1H NMR 谱图中, $\delta=2.92$ 处的单峰归属为 OsOH_2 的氢信号. OsH 的氢信号

在 $\delta = -6.99$ 处, 为 dt 裂分峰. 在 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱图中, $\delta = 15.12$ 处的两重峰为轴向两个化学环境等价三苯基膦基团的磷信号, $\delta = 2.81$ 处的三重峰为处于赤道平面的三苯基膦基团的磷信号.

在配合物 5 的 ^1H NMR 谱图中, OsH 的信号在 $\delta = -4.58$ 处, 峰型为 dt. OsCH 的信号在 $\delta = 4.42$ 处. $\delta = 2.57$ 和 2.40 处的信号归属于 OsCH_2 , 为两重峰, 其与 OsCH 信号的峰面积积分比例为 $2:1$. 在 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱图中, $\delta = 11.25$ 处的三重峰为含有被活化苯环三苯基膦基团的磷信号, $\delta = 8.33$ 和 -5.73 处的两个 dd 裂分峰为钌原子轴向两个三苯基膦基团上的磷信号.

配合物 4 和 5 的晶体均较难培养, 经过不断地尝试, 最终通过溶剂挥发法成功地得到了能用于单晶测试的绿色细长针状晶体. 在配合物 4 的 X 射线单晶衍射结构(图 7)中, 水取代了三甲基硅乙炔基, 抗衡离子为 BF_4^- . 由于空间位阻原因, 处于钌原子轴向位置的两个三苯基膦基团发生一定程度的扭曲, P1-Os1-P3 的键角为 $159.93(13)^\circ$, 偏离 180° 约 20° .

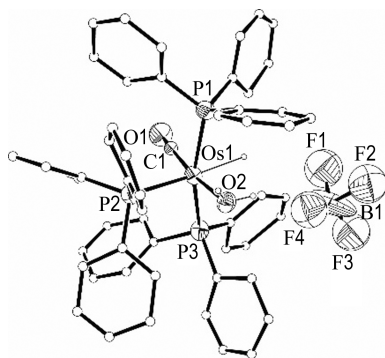


图 7 配合物 4 的 X 射线单晶衍射结构 (CCDC-2058304)

Fig. 7 Single-crystal X-ray diffraction structure of complex 4 (CCDC-2058304)

图 8 列出了配合物 4 可能的生成机理. 首先配合物 1 与 $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+[\text{BF}_4]^-$ 反应, 钌中心由 +2 价被氧化成 +3 价得到中间体 4A; 进一步地, $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+[\text{BF}_4]^-$ 氧化钌中心至 +4 价, 得到中间体 4B; 最后钌中心发生还原消除, 离去 $\text{TMS}-\text{C}\equiv\text{C}^+$ 和 BF_4^- 组分(可能进一步反应为 $\text{TMS}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{F}$ 和 BF_3 , 实验中未对副产物进行表征和分离), 同时 H_2O 中的 O 配位至钌中心, 得到稳定产物 4.

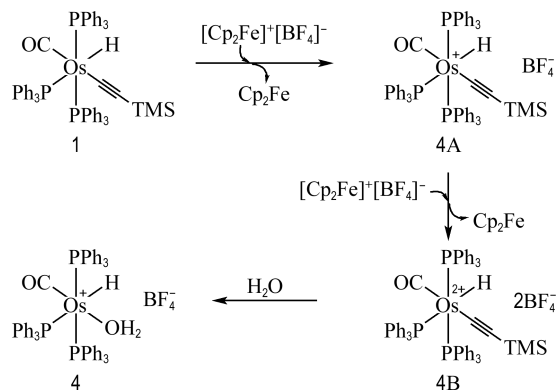


图 8 配合物 4 可能的生成机理

Fig. 8 Possible mechanism for the formation of complex 4

在配合物 5 的 X 射线单晶衍射结构(图 9)中, 炔基被还原为烯基并且与赤道平面上的一个三苯基膦基团的苯环邻位碳发生偶联. 钌原子轴向位置的两个三苯基膦基团由于受到赤道平面上的巨大空间位阻作用, 两个三苯基膦基团发生较大的偏离, P1-Os1-P3 键角为 $146.80(10)^\circ$, 比配合物 4 小约 13° , 偏离 180° 约 33° . C2-C3 的键长为 $0.1414(14)$ nm, 介于碳碳单键和碳碳双键之间, 这是由于钌金属中心与 C2-C3 双键的离域 π 键作用使得其键长被拉长.

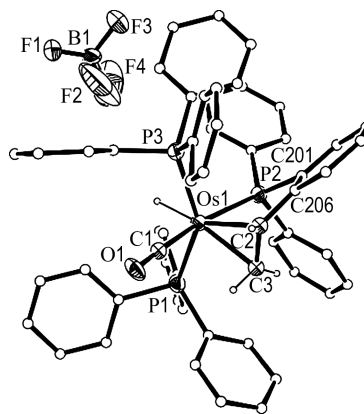


图 9 配合物 5 的 X 射线单晶衍射结构 (CCDC-2058305)

Fig. 9 Single-crystal X-ray diffraction structure of complex 5 (CCDC-2058305)

如图 10 所示, 推测了配合物 5 的生成机理. 首先 $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+[\text{BF}_4]^-$ 和 H_2O 原位形成的 HBF_4 中的质子受到炔基 β -碳的亲核进攻, 生成金属亚乙烯阳离子中间体 5A; 随后 TMS 基团水解得到

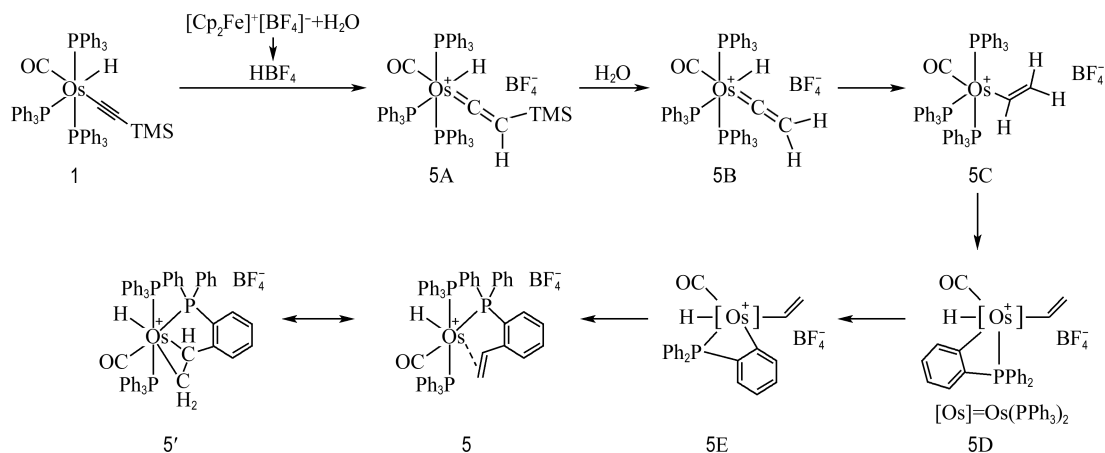


图 10 配合物 5 可能的生成机理

Fig. 10 Possible mechanism for the formation of complex 5

中间体 5B, 5B 发生 1,2-氢迁移生成 5C; 接着赤道平面上三苯基膦基团的苯基邻位 C-H 对中心金属钌氧化加成生成中间体 5D; 经过构型翻转得到 5E, 最后发生还原消除反应得到乙烯基配位到钌中心的结构 5, 其共振结构式为 5'.

3 结 语

本文通过对钌炔基氢化物 $\text{OsH}(\text{CO})(\text{C}\equiv\text{CTMS})(\text{PPh}_3)_3$ (1) 结构特征的分析, 经配体取代反应, 高产率地得到了更稳定且含有两个羰基配体的钌炔基氢化物 $\text{OsH}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CTMS})(\text{PPh}_3)_2$ (2). 配合物 2 可以与三乙胺盐酸盐在加热条件下反应, 其碳碳三键被还原为碳碳双键, 得到钌乙烯基配合物 3, 该反应实现了金属炔基氢化物向金属乙烯基配合物的转化. 此外, 配合物 1 与不同计量比的 $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+[\text{BF}_4]^-/\text{H}_2\text{O}$ 的反应, 经过复杂的转化过程, 可分别单一地得到配合物 4 和 5. 所有产物都得到了核磁共振谱、高分辨质谱以及 X 射线单晶衍射的表征. 上述研究结果进一步丰富了金属炔基氢化物的反应性.

参考文献:

- [1] CIFUENTES M P, HUMPHREY M G. Alkynyl compounds and nonlinear optics [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2004, **689**(24): 3968-3981.
- [2] CIFUENTES M P, POWELL C E, MORRALL J P, *et al.* Electrochemical, spectroelectrochemical, and molecular quadratic and cubic nonlinear optical

properties of alkynylruthenium dendrimers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(33): 10819-10832.

- [3] LONG N J. Organometallic compounds for nonlinear optics-The search for en-light-enment! [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 1995, **34**(1): 21-38.
- [4] WU I Y, LIN J T, LUO J, *et al.* Syntheses and reactivity of ruthenium σ -pyridylacetylides [J]. *Organometallics*, 1997, **16**(10): 2038-2048.
- [5] GHOSH R, ZHANG Xiwei, ACHORD P, *et al.* Dimerization of alkynes promoted by a pincer-ligated iridium complex. C-C reductive elimination inhibited by steric crowding [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**(4): 853-866.
- [6] GROTHJAHN D B, ZENG Xi, COOKSY A L. Alkyne-to-vinylidene transformation on trans-(Cl) Rh(phosphine)₂: acceleration by a heterocyclic ligand and absence of bimolecular mechanism [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(9): 2798-2799.
- [7] ZUO Jinglin, HERDTWECK E, FABRIZI DE BIANI F, *et al.* Ruthenium(ii)alkynyl-hydride and ruthenium(ii) bis(σ -pyridylacetylides) as ligands and linkers for metal-metal-bonded complexes [J]. *New Journal of Chemistry*, 2002, **26**(7): 889-894.
- [8] SCHÄFER M, WOLF J, WERNER H. Vinyliden-übergangsmetallkomplexe XXX. Reaktionen von acetato- und trifluoracetato-rhodium(I)-komplexen mit 1-alkinen: Ein beispiel für die balance zwischen isomeren π -alkin-alkinyl(hydrido)- und vinyliden-metallverbindungen [J]. *Journal of Organometallic*

- Chemistry**, 1995, **485**(1/2): 85-100.
- [9] WAKATSUKI Y, YAMAZAKI H, KUMEGAWA N, *et al.* Regio- and stereocontrolled dimerization of tert-butylacetylene to (Z)-1, 4-di-tert-butylbutatriene by ruthenium catalysis. Reaction mechanism involving alkynyl-vinylidene coupling and rearrangement of the metal-bound C4 unit [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 1991, **113**(25): 9604-9610.
- [10] COWLEY M J, LYNAM J M, SLATTERY J M. A mechanistic study into the interconversion of rhodium alkyne, alkynyl hydride and vinylidene complexes [J]. **Dalton Transactions**, 2008 (34): 4552-4554.
- [11] HILL A F, RAE A D, SCHULTZ M, *et al.* Bis(alkynyl), metallacyclopentadiene, and diphenylbutadiyne complexes of ruthenium [J]. **Organometallics**, 2007, **26**(6): 1325-1338.
- [12] BUSTELO E, DE LOS RÍOS I, TENORIO M J, *et al.* Analysis of the solid-state rearrangement of hydrido-alkynyl ruthenium complexes to their vinylidene tautomers [J]. **Monatshefte für Chemie**, 2000, **131**: 1311-1320.
- [13] WERNER H, HÖHN A. Synthese und reaktivität des diphenylacetyleniridium-komplexes $C_5H_5Ir(C_2Ph_2)PPh_3$ und bildung einer isomeren iridainden-verbindung [J]. **Journal of Organometallic Chemistry**, 1984, **272**(1): 105-113.
- [14] GROTH JAHN D B, ZENG Xi, COOKSY A L, *et al.* Experimental and computational study of the transformation of terminal alkynes to vinylidene ligands on trans-(chloro)bis(phosphine)Rh fragments and effects of phosphine substituents [J]. **Organometallics**, 2007, **26**(14): 3385-3402.
- [15] DOBSON A, MOORE D S, ROBINSON S D, *et al.* Coordination, oligomerisation and transfer hydrogenation of acetylenes by some ruthenium and osmium carboxylato complexes: crystal and molecular structure of (1,4-diphenylbut-1-en-3-yn-2-yl)trifluoroacetato(carbonyl)bis(triphenylphosphine)ruthenium(II) [J]. **Journal of Organometallic Chemistry**, 1979, **177**(2): C8-C12.
- [16] GAYDON Q, CASSIDY H, KWON O, *et al.* Structural and spectroscopic trends in the phosphine $Os(II)$ complexes $OsHCl(CO)(L)(PPh_3)_2$ [J]. **Journal of Molecular Structure**, 2019, **1192**: 252-257.
- [17] SCHUMANN H. Alkylidenverbrückte diphosphane und dichlalkogenodiphosphorane als liganden in kationischen cyclopentadienyleisencarbonyl-komplexen [J]. **Journal of Organometallic Chemistry**, 1987, **320**(2): 145-162.
- [18] TAO Ke, WU Le, Wurenqimug, *et al.* Application of the reactions of ferrocene(I) salts with bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)iron] and bis[dicarbonyl(η^4 -butadiene)cobalt] complexes to organic synthesis [J]. **Chemical Research in Chinese Universities**, 1994, **10**(4): 280-284.

Study of reactivities of osmium alkynyl hydride complexes

BAI Tongtong, WANG Tongdao*

(Zhang Dayu School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Metal alkynyl hydride complexes are currently given considerable attention in organometallic chemistry because of their unique structural characteristics of both metal alkynyl and metal hydride frameworks. Herein, the reactivities of osmium alkynyl hydride complexes $OsH(CO)(C\equiv CTMS)(PPh_3)_3$ (1) and $OsH(CO)_2(C\equiv CTMS)(PPh_3)_2$ (2) are studied. It is found that complex 1 can react with CO by substitution reaction to give the more stable complex 2. Treatment of complex 2 with $Et_3N \cdot HCl$ leads to the formation of osmium vinyl complex 3. Additionally, reactions of complex 1 and $[Cp_2Fe]^+[BF_4]^-/H_2O$ in different ratios solely generate complexes 4 and 5, respectively. All the products are characterized by NMR spectroscopy, high-resolution mass spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction. A series of structural stable osmium complexes are obtained through the above study of reactivities of osmium alkynyl hydride complexes.

Key words: osmium; metal alkynyl complex; metal hydride complex; reactivity