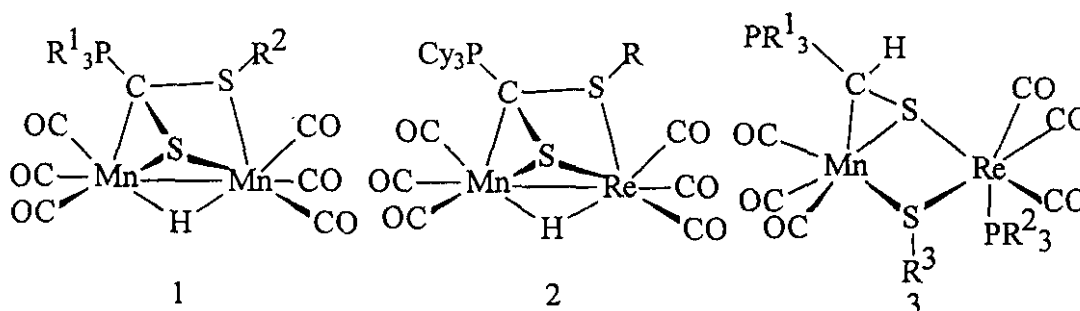


The Alkylation Reaction of Some Binuclear Anions Containing Sulfur Ligands

Abstract

In this thesis the alkylation of some binuclear metal anions containing sulfur ligand is described and three series of 17 binuclear complexes containing sulfur ligands are synthesized. The structure of these complexes are determined by elemental analysis, IR, NMR spectra and X-ray crystal diffraction.



IR spectra is used to observe the vibration absorption of carbonyls that bonded to metal atoms. There are 5 or 6 carbonyl absorptions in band of $1800-2100\text{cm}^{-1}$, and this is used to determine the process of reaction. Complexes 1 and 2 have characteristic hydroxy bridges, which NMR spectra appears in high field ($\delta < 0$). Complexes 3 have two phosphine ligands, both having 2 characteristic peaks in ^{31}P NMR, one of which is bonded to metal and appears in high field, and has SCHPR_3 characteristic peak in $\delta = 3$. The structure of $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-(CH}_2)_4\text{CH}_3\text{SC(S)PCy}_3)]$ (2b) and $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-(CH}_2)_3\text{CH}_3)(\mu\text{-SC(H)PPR}^1_3)(\text{PBu}_3)]$ (3b) are resolved and determined by X-ray crystal diffraction. In the structure of 2b, R and the S atom bonded to C atom are in the other side of the ring of Mn, Re, S, and C. In the structure of 3b, $\text{R}^3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ and CHPPR^1_3 are in the same side of the ring of Re, S, Mn and S, and in the other side of the ring of Re, S, Mn, S with PBu_3 .

For complexes 1 and 2, another space structure is observed in NMR spectra. The change of reaction temperature has little effect on their isomerization. It's thought that isomerization is related to the steric and the electron donating effect of alkylation group.

Key words: organic phosphine, carbon disulfide, heterodinuclear complex, nucleophilic reaction, carbonyl, hydro bridge

第一章 前言

在近数十年来,金属有机化学及其在催化反应中应用是化学界发展最快的领域之一。它不仅与无机、有机、结构、催化及材料等学科的理论发展有密切的关系,而且在探索蛋白质和固氮酶的活性部位的结构和功能^[1-2]以及在新型催化剂^[3]和新型高分子材料的设计合成^[4]等许多方面都有重要的实际应用^[5]。经过人们的不断努力,不但合成了数以万计的新型金属有机化合物,更求证及建立了相当重要的新概念,使该类研究由简单的尝试而演变成理性设计,在基础研究和实际应用上都取得了辉煌成就^[6]。

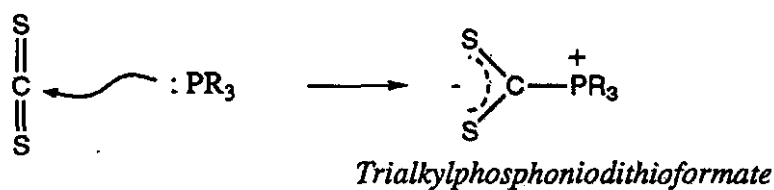
含有金属金属键的金属有机化学是金属有机化学的重要研究方向之一,包括同核和杂核两大类化合物。在含有金属金属键的化合物中,金属与金属之间可以存在不同的成键方式,可以有多金属中心的协同作用以及不同的配体影响。这些性质决定了这些化合物可能具有独特的催化活性以及选择控制反应产物的能力^[7,8],可以发生金属金属键的形成、断裂、小分子对金属金属键的插入,配体从端基向桥联位置转移等。特别是由于相邻金属中心可以协调,金属异双核、多核络合物作为催化剂比单金属可能更具优越性。通常一些小分子如氢、腈等很难被还原,但它们被多金属中心键合后,就表现出一定的反应活性。例如: $M_2Ge=M$ 不仅反应活性高,而且含有不同的反应中心,在催化剂研究中是个理想模式^[9]。

含有金属金属键的负离子一般是非常活泼而不稳定的,但是它是合成含有金属金属键化合物的重要方法,特别是合成多核簇合物的重要方法。对于金属有机化合物的合成和应用具有非常重要的价值,其成果对于金属有机化学的发展具有积极的推动作用。

含 S_2CPR_3 配体的金属络合物

二硫化碳与碱性的亲核试剂 PR_3 反应得到中性加合物 S_2CPR_3 , 见下图^[10]

S_2CPR_3 , a neutral, zwitterionic, phosphoniodithiolate

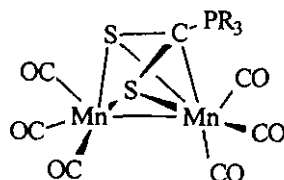


S_2CPR_3 配体能与过渡金属发生多种形式的配位, 因而受到化学家们的关注, 进行了广泛的研究。在研究中人们发现 S_2CPR_3 可作为 2、4、6、8 电子给体, 与过渡金属形成单齿, 螯合及桥联配合物。下表列出了该配体双核配位形式^[11]。

表 1 S_2CPR_3 的双核配位形式及实例

编号	配位形式	简式	实例
a	$\eta^2, 4e$		
b	$\eta^2, 4e$		
c	$\eta^2, \sigma, 6e$		
d	$\eta^3, \sigma, 6e$		
e	$\eta^2, \eta^3, 8e$		

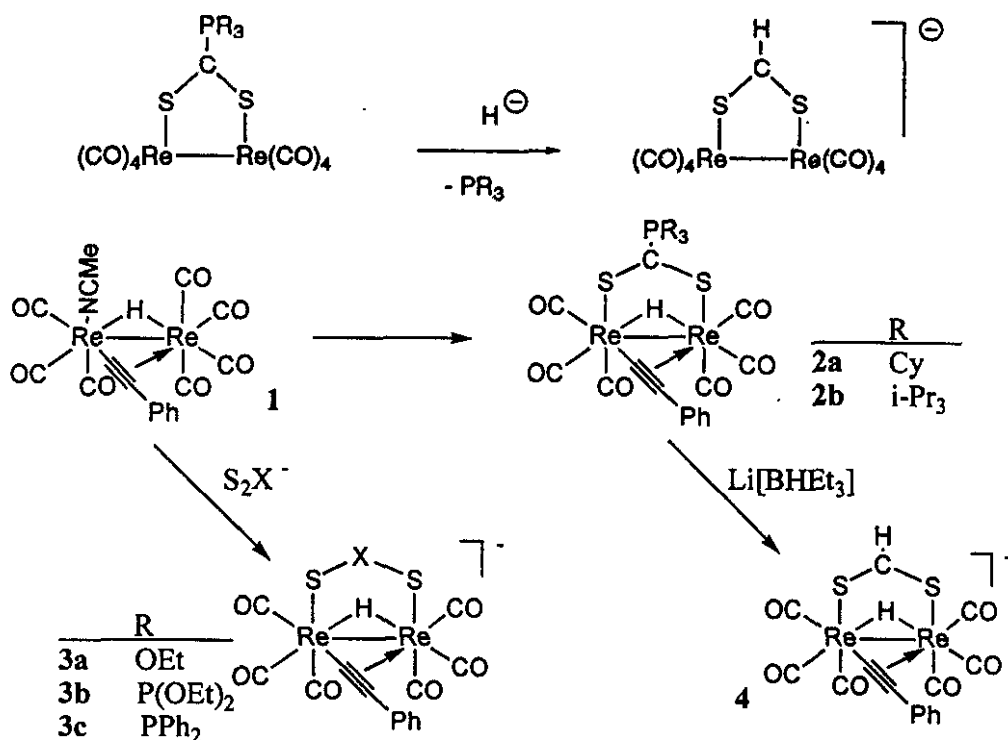
1987 年, Daniel Miguel 小组合成出 S_2CPR_3 作为 $\eta^2, \eta^3, 8e$ 给体的过渡金属双核络合物^[17], 如下图所示: 由于这类化合物奇特的配位形式和反应性能而受到关注。



含 S_2CPR_3 配体的金属络合物化学中, 由于该配体可以多种形式变换配位方式, 从而稳定金属负离子, 对于含有该配体的负离子及反应性能研究成为该类络合物研究中最重要的一部分。

1. $\mu-\eta^1-(S); \eta^1-(S')$ 桥联的负离子

在这样桥联的含有金属金属键的负离子中因为碳原子没有与金属原子配位, 该配体的反应性能主要由中心碳原子的亲电性支配。碳原子可以被亲核试剂进攻, 同时三烷基磷离去^{[18][19]}, 见下图:

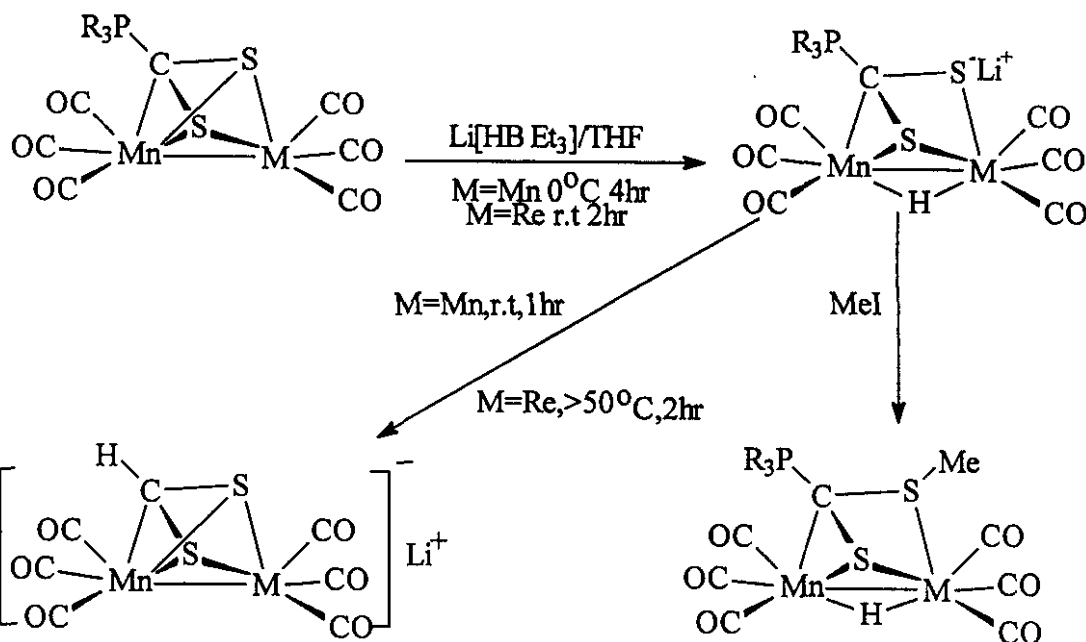


2. $\mu-\eta^2-(S, S'); \eta^3-(S, C, S')$ 桥联

2.1 氢化物加成到含金属金属键形成负离子及反应

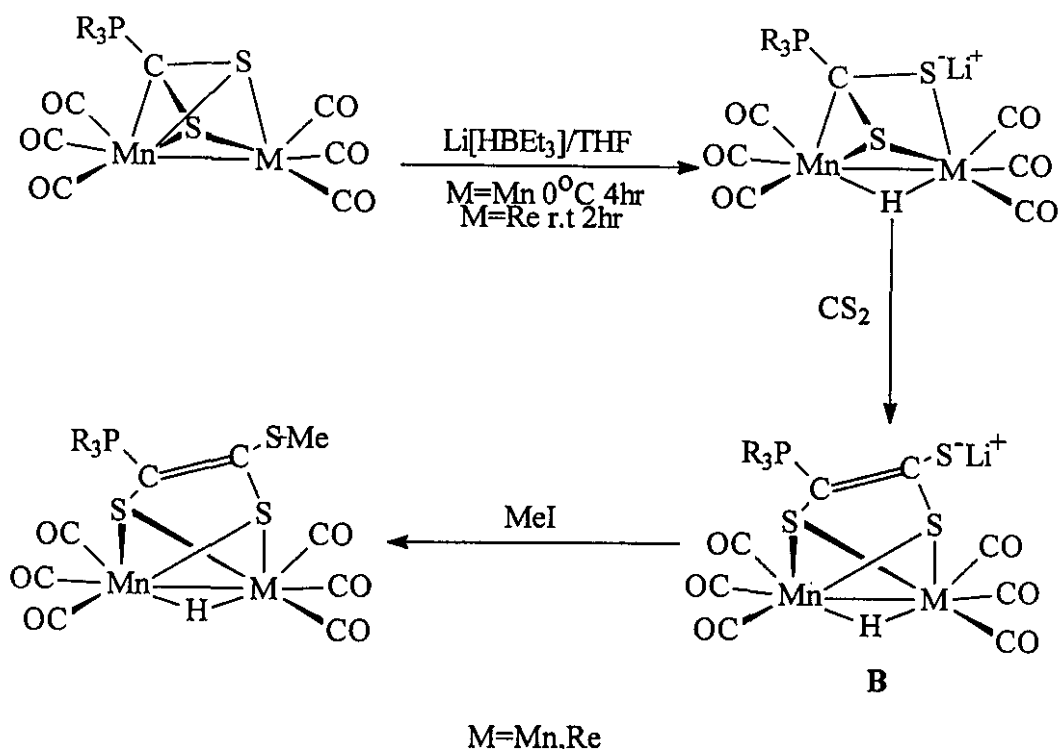
该类反应主要局限于第七族过渡金属, 该类负离子的形成及主要的反应见

下图: $\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_2\text{CPCy}_3)$ 及含 Mn-Re 或 Re-Re 键的类似物可以与 LiBHET_3 反应, 在金属金属键上氢化, 形成含桥氢的负离子 $[\text{MM}'(\text{CO})_6(\mu\text{-H}) \{\mu\text{-}\eta^2\text{-(S,S')};\eta^2\text{-(C,S)}\text{-S}_2\text{CPCy}_3\}]^-$ ^[20] 晶体结构表明加氢形成负离子后, 发生与中心碳相连的金属的 M-S 键的断裂, 金属的配位形式从 $\eta^2\text{-(S,S')};\eta^3\text{-(S,C,S')}$ 8 电子形式变为 $\eta^2\text{-(S,S')};\eta^2\text{-(C,S')}$ 6 电子形式, 负离子的稳定性主要依赖于相连的金属的性质, 例如: Re-Mn 或 Re-Re 键的负离子在室温下可以在溶液中稳定存在, 而 Mn-Mn 键的负离子在室温下 30 min 就发生氢迁移, 失去 PR_3 产生 S_2CH^- 以 $\eta^2;\eta^3$ 形式配位的负离子 $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{S}_2\text{CH})]^-$ ^[20]。负离子 $[\text{MM}'(\text{CO})_6(\mu\text{-H}) \{\mu\text{-}\eta^2\text{-(S,S')};\eta^2\text{-(C,S)}\text{-S}_2\text{CPCy}_3\}]^-$ 易于在非键硫上与卤代烷烃的反应^[11], 形成中性配合物。



在以上基础上, Daniel Miguel 小组还尝试了将一些中性亲电试剂用于与 $[\text{MMn}(\text{CO})_6(\mu\text{-H}) \{\mu\text{-}\eta^2\text{-(S,S')};\eta^2\text{-(C,S)}\text{-S}_2\text{CPCy}_3\}]^-$ ($\text{M}=\text{Mn, Re}$) 反应, 然而只有在与 CS_2 反应时才发生 CS 插入到配体 S_2CPR_3 的 C-S 键中, 形成较稳定的新负离子 $[\text{MMn}(\text{CO})_6(\mu\text{-H}) \{\mu\text{-SC(S)=C(S)PR}_3\}]^-$, 该负离子包含新颖配体 $[\text{S}_2\text{C=C(S)PR}_3]^-$ 。并且分离得到了该负离子的单晶结构并利用同位素标记法确定了 CS 片段是插入到原配体的 C-S 键而不是 C-P 键中。含该新颖配体的负离子可以发生烷基化反应 ^{[21][22]}。

A: 与卤代烃的反应



上述第一类负离子 A 比较活泼，其与碘甲烷或二氯甲烷反应较快。 MnRe 化合物得负离子比 MnMn 化合物得负离子要稳定很多，需要加热至 50°C 以上才会发生氢迁移反应，所以在其进行亲核反应过程中对于一些不活泼卤代烷基可以略微加热。而 MnMn 得必须在冰水浴或者更低温度下进行。

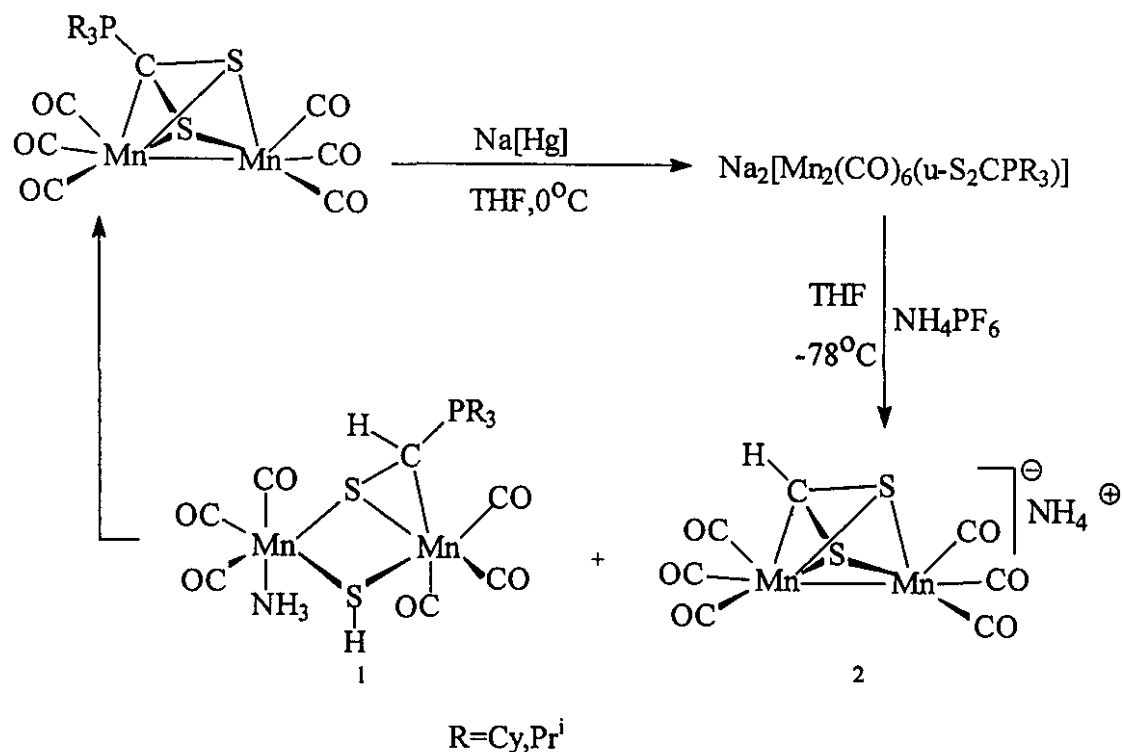
该类负离子的烷基化反应，Daniel 等人虽有初步研究，但还没有深入系统的研究，目前本课题组与 Daniel 教授合作，计划对这部分工作进行进一步完善。研究卤代烃结构对反应的影响；烷基的立体，电子效应对络合物结构的影响等。为此本论文在前面工作的基础上，设计合成了 9 个新的烷基化产物，对反应条件和化合物的结构进行了研究。并首次利用双卤代试剂合成了含两个双金属团的新型络合物。

2.2 $\text{Na}[\text{Hg}]$ 作用下的 M-M 和 C-S 键断裂反应

$\text{MnM}'(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_2\text{CPR}_3)$ ($\text{M}'=\text{Mn}, \text{Re}$) 与 $\text{Na}[\text{Hg}]$ 反应形成非常活泼的无法分离的双负离子，该负离子可与 MeI 反应形成含 SMe_2 桥的中性化合物。该负离子可以与 NH_4PF_6 发生质子化反应，形成中性化合物 $[\text{MM}'(\text{CO})_6(\text{NH}_3)(\mu\text{-SH})\{\mu\text{-SC}(\text{H})\text{CPR}_3\}]$ 。当为异核金属时，反应过程中可发生中心碳原子的迁移^[23, 24]。其中的 NH_3 配体易被磷配体取代，晶体结构表明包含一个 SH 桥和一个以 $\eta^1\text{-(S)}$;

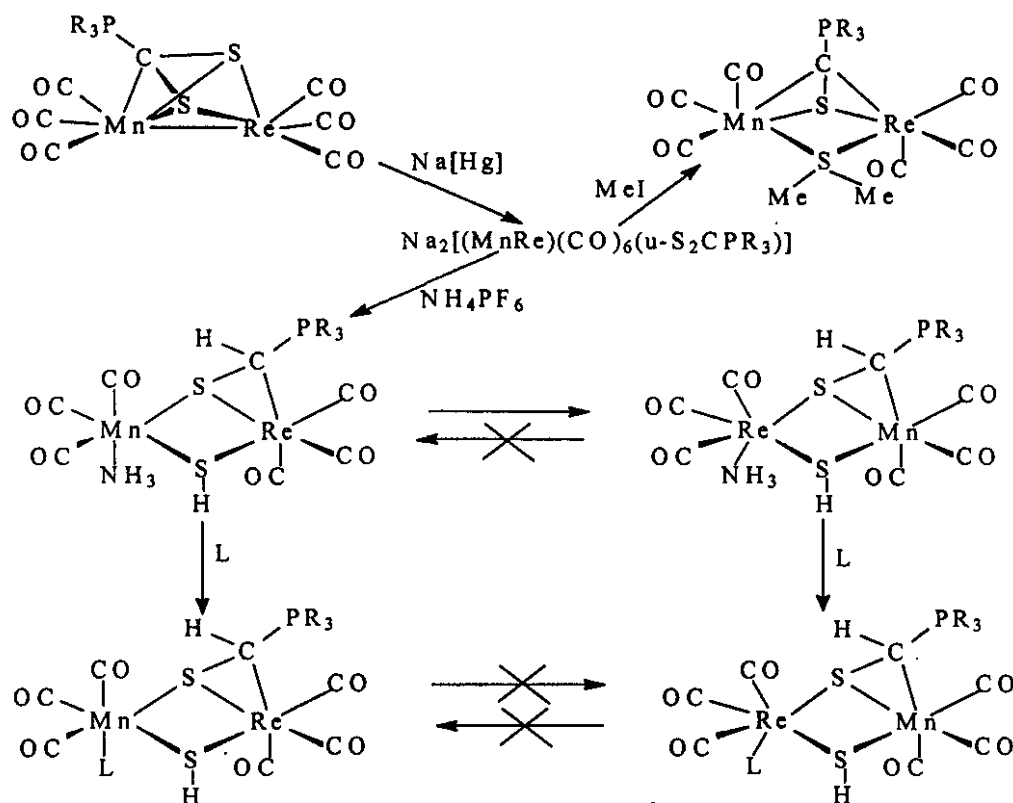
$\eta^2-(C,S')$ 配位的 $R_3PC(H)S^-$, 反应如图所示。

A: 同核金属 (Mn-Mn) 金属键断裂反应图



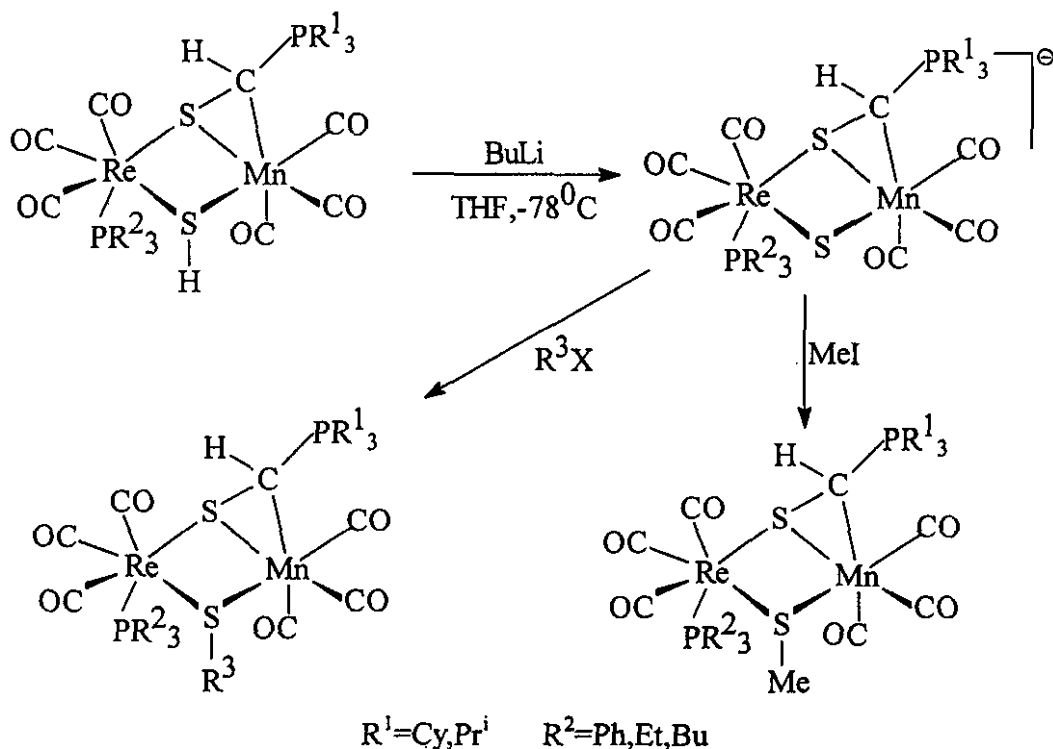
此类反应得产物 1 稳定性比较差, 所以对于它的反应性质并没有进一步研究。

B: 异核金属 (Mn-Re) 金属键断裂及其反应图^[25]



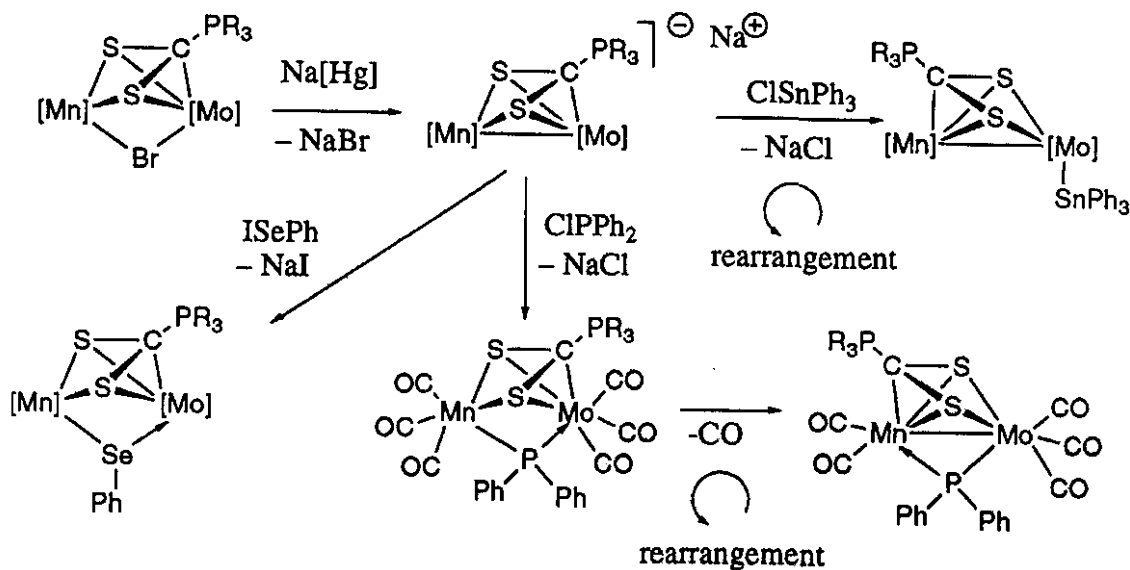
配体取代反应后形成的稳定络合物中含有一个桥联的 SH 基团，其中的活泼氢应具有一定的酸性。理论上可以在碱的作用下形成新的负离子，进而进一步发生烷基化或金属化反应。

本论文对以下设想进行了研究并得到了证实，合成出一类新的络合物。

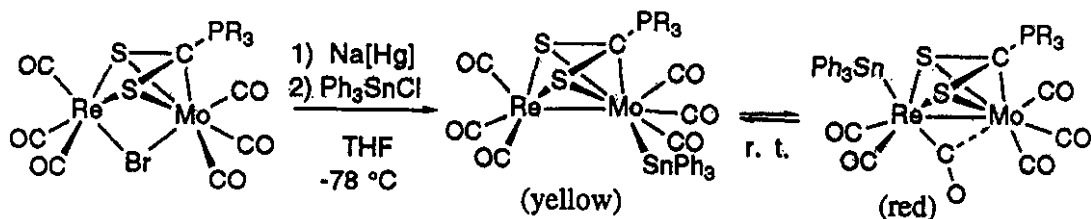


2.3 Br 桥联的底物与 $\text{Na}[\text{Hg}]$ 反应形成的负离子及亲核反应

在 THF 中用 $\text{Na}[\text{Hg}]$ 还原 $\text{MnMo}(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})(\mu\text{-S}_2\text{CPR}_3)$ ，形成负离子 $[\text{MnMo}(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})(\mu\text{-S}_2\text{CPR}_3)]^-$ ，负离子可以在 Mo 上发生亲电加成形成含有 Mn-Mo 键的化合物^[26]，令人感兴趣的是反应过程中发生中心碳的迁移重排，从 Mo 迁移到了 Mn ，导致 S_2CPR_3 配体的配位方式变为 Mn 为 $\eta^3(\text{S}, \text{C}, \text{S}')$ 配位； Mo 为 $\eta^2(\text{S}, \text{S}')$ 配位，这可能因为中心碳原子倾向于与最低氧化态相连的缘故：在开始化合物中， $\text{Mn} (+1)$ ， $\text{Mo} (0)$ ，在最终的产物中， $\text{Mn} (0)$ ， $\text{Mo} (+1)$ 。该负离子同样可发生亲核反应。与上述(3.1, 3.2 部分)烷基化反应不同，烷基化不是发生在非键硫上，而是发生在过渡金属 Mn 或 Mo 上，当负离子与具有较强配位能力的 Ph_2PCl ， PhSeI 反应时，又形成了新的 P 桥或 Se 桥。在反应过程中存在金属金属键的断裂然后再生成的过程。



相反, 在开始物中 Mn 换成 Re, 随后的反应中就不发生中心碳原子的迁移, 但升温到室温, 发生有机锡基团从 Mo 迁移到 Re 原子上, 见下图^[27]。



4. 工作设计

通过对文献的总结, 我们把工作重点放在了研究如下两类反应上 A: 负离子 $[MM'(CO)_6(\mu-H)(\mu-\eta^2-(S,S'))(\eta^2-(C,S)-S_2CPR_3)]^-$ 与卤代烷基的反应。B: $[MnRe(CO)_6(\mu-S)(\mu-SC(H)PR^1_3)(PR^2_3)]^-$ 与卤代烷基和 $ClSnR^3_3$ 的反应上。

确定工作 A 的原因是研究当使用不同卤代烷基的反应, 这种负离子的反应能力的强弱。并且当形成负离子后, 由于一个 M-S 键的断裂, 整个分子不再具有对称面, 所以其与卤代烷基反应后, S 上的烷基具有不同的空间伸展方向从而产生异构现象。

确定工作 B 的原因是为了扩展含 S 桥的络合物类型, 并通过采用不同的卤代烷基研究负离子的反应活性和产物的结构。

在实际工作中, 为了达到设计目标, 我们做了上述两个系列的反应, 合成了 17 个新的化合物, 这些化合物均通过了元素分析验证, 1H NMR, ^{31}P NMR 以及

CO 的红外验证。我们还培养了化合物 $[(\text{MnRe})(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-(CH}_2)_4\text{CH}_3\text{SC(S)PCy}_3)]$ (2b) 和 $[(\text{MnRe})(\text{CO})_6(\mu\text{-S-(CH}_2)_3\text{CH}_3)(\mu\text{-SC(H)PPr}_3^i)(\text{PBu}_3)]$ (3b) 的单晶，并对它们进行了 X-射线单晶衍射分析。

第二章 含金属—金属键的 R_3PCS_2 配位的双核金属络合物的合成及结构表征

2.1 实验部分

2.1.1 试剂和仪器

十羰基化二锰 $[Mn_2(CO)_{10}]$ ACROS

十羰基化二铼 $[Re_2(CO)_{10}]$ ACROS

六氟磷酸胺 $[NH_4PF_6]$ ACROS

三苯基膦 PPh_3 化学纯 南开大学新材料研究院

金属钠 Aldrich 99% 汞 [A.R.] 二氯甲烷 [A.R.]

四氢呋喃 [A.R.] 无水乙醚 [A.R.] 乙腈 [A.R.]

石油醚(60-90℃) [A.R.] 1, 2-二溴乙烷 [A.R.] 溴代异丙烷 [A.R.]

溴化苄 [A.R.] 溴代正戊烷 [A.R.] 溴代十二烷 [A.R.]

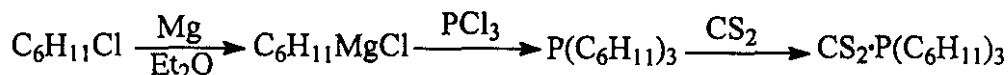
氯甲基苯乙烯 [A.R.] ACROS 二硫化碳 [A.R.] 1, 4-二溴丁烷 [A.R.]

所有合成实验均在高纯氩气保护下进行, 二氯甲烷经氢化钙处理, 石油醚, 四氢呋喃, 无水乙醚均经过金属钠进行无水处理, 乙腈经五氧化二磷处理。

元素分析用 Vario EL 型分析仪, 1H 、 ^{13}C 和 ^{31}P 核磁共振谱在 BRUKER AC-P200 或者 Varian Mercury-Vx300 核磁共振仪上测定(TMS 为 1H NMR, ^{13}C NMR 为内标, 85%磷酸为 ^{31}P NMR 内标)。红外光谱用 Bruker-FT-IR-Equinox55 型红外仪(液体红外样品池)。X-衍射单晶结构测定均在室温下进行, 采用石墨单色化的 $MoK\alpha$ 射线($\lambda=0.71073\text{\AA}$)辐射, 以 BRUKER SMART 1000 衍射仪收集数据, 使用 SHELXS-97 程序以直接法解析单晶结构。

2.1.2 中间体的合成

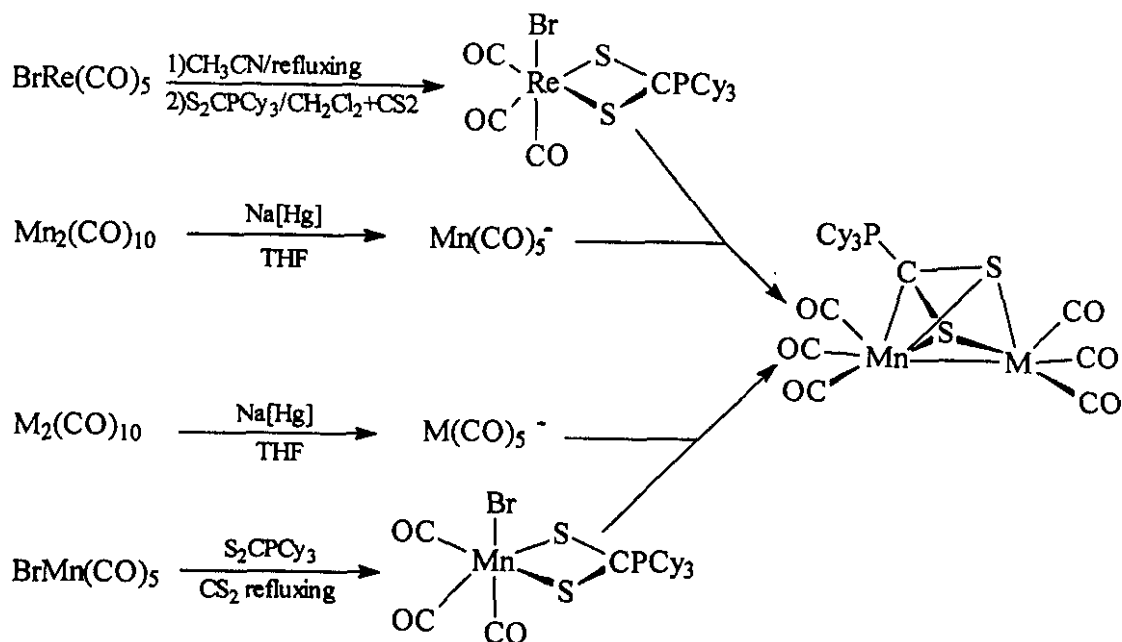
1): 三环己基膦二硫化碳 (S_2CPCy_3) 的合成:



于 50 毫升四口瓶中加入 3.6(0.15mol)克镁屑, 17.7(0.15mol)毫升氯代环己烷溶于 40 毫升无水乙醚中, 滴加至反应瓶中, 反应放热, 生成黑色环己基格式试剂, 加热回流二小时后, 在冰水浴冷却下, 滴入 4.5(0.05mmol)毫升三氯化磷/40 毫升无水乙醚, 反应放热, 生成白色固体, 回流 2 小时后, 滴入 2.0 毫升二硫化

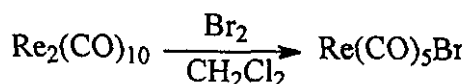
碳, 出现橙红色固体, 回流 1.5 小时后, 加入氯化铵饱和溶液水解, 静置分层后, 分出乙醚层, 加入二氯甲烷进行萃取, 分离, 真空抽去二氯甲烷, 得红色固体, 用二氯甲烷/石油醚重结晶, 得红色晶体 10.2 克。产率 20.2%。熔点: 90–92℃, ^{31}P NMR: $\delta=19.60\text{ppm(s)}$

2) $\text{MM}'(\text{CO})_6[\text{S}_2\text{CPCy}_3]$ 的合成



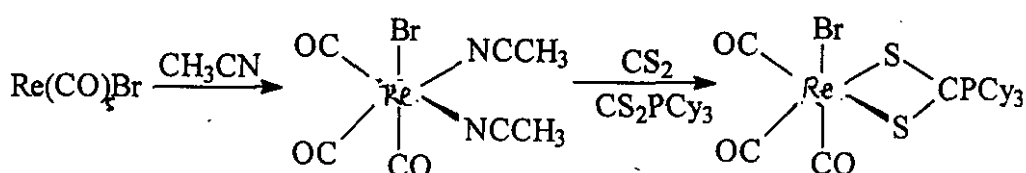
路线 1

A: $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 的合成



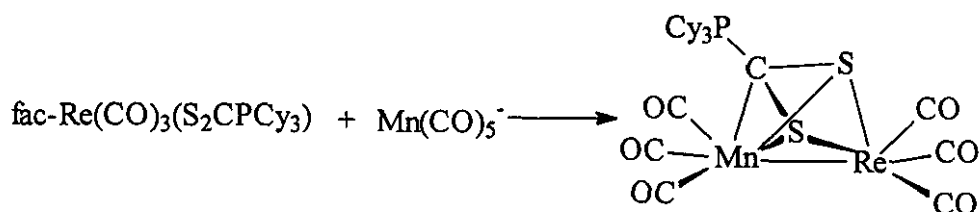
将 51.5ul(0.1mmol) 的液溴溶于 10ml CH_2Cl_2 中, 将此溶液滴入溶有 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 652mg(0.1mmol) 的 CH_2Cl_2 溶液 20ml 中, 使溶液保持黄色, 室温搅拌 1 小时后, 将反应瓶放入冰箱中过夜, 析出无色(略带黄色)晶体, 将此晶体用无水乙醚 $3 \times 20\text{ml}$ 洗涤, 抽干, 称重, 得产品 730mg, 产率 90%。

B: $\text{fac-Re}(\text{CO})_3[\text{S}_2\text{CPCy}_3]\text{Br}^{[28][29][30][31]}$



称取 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 406mg (1mmol), 溶于 20ml 乙腈中, 加热回流 3 小时后, 抽干溶剂, 得白色固体, 加入 S_2CPCy_3 356mg (1mmol), 20ml CH_2Cl_2 , 5ml CS_2 , 溶液迅速变为深红色, 室温反应一小时后, 真空抽去溶剂, 用 $3 \times 10\text{ml}$ 乙醚洗涤, CH_2Cl_2 过滤, 真空抽去溶剂, 得深红色固体 451mg, 产率 64%。

C: $\text{MnRe}(\text{CO})_6[\eta^2\eta^3\text{S}_2\text{CPCy}_3]$ 的合成^[32]



称取 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 89mg (0.25mmol), 溶于 20ml THF 中, 加入 1% 的 $\text{Na}[\text{Hg}]$, 室温反应 1.5 小时后, 反应液为绿色浑浊液, 将此溶液在氩气保护下转移至有 $\text{fac-Re}(\text{CO})_3[\text{S}_2\text{CPCy}_3]\text{Br}$ 353mg (0.5mmol) 的反应瓶中, 反应液立即变为红色, 加热回流 3 小时后, 溶液为橙红色, 真空抽去溶剂后, 用 $3 \times 20\text{ml}$ 石油醚洗涤, CH_2Cl_2 过滤后, 抽去溶剂得橙黄色固体 298mg, 产率 78%。

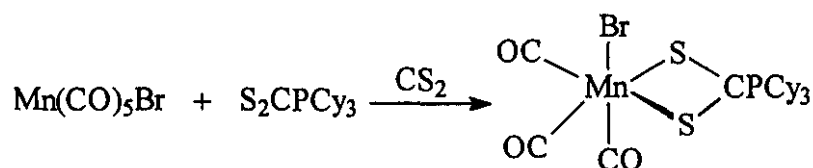
路线 2



A: $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ 的制备

称取 390mg (1mmol) 十羰基化二锰于反应瓶中, 并溶于 20 毫升二氯甲烷中, 取 1 毫升液溴于 20 毫升二氯甲烷中制成溶液, 取此溶液 1.5 毫升滴入反应瓶中, 溶液由黄色变为橙红色, 室温搅拌 3 小时后, 有橙红色固体出现, 真空蒸去二氯甲烷, 用水: 甲醇 (5: 1) 洗去过量的液溴, 干燥后得产品 512.4mg, 产率 93.5%; $\text{IR } \nu_{\text{CO}}: 2138.7(\text{m}), 2052.0(\text{Br}), 1989.4(\text{s})$ 。

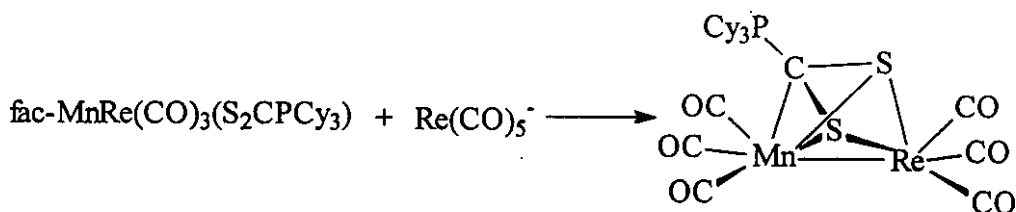
B: $\text{fac-Mn}(\text{CO})_3[\text{S}_2\text{CPCy}_3]\text{Br}$ 的合成^[29]



称取 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ 275 mg (1mmol), S_2CPCy_3 357mg (1mmol) 溶于 20 毫升二硫化碳中, 加热回流四小时后, 反应液变为深蓝色。真空抽去溶剂, 用石油醚 $3 \times$

20ml 洗涤固体, 用 CH_2Cl_2 /石油醚重结晶, 的深蓝色固体 412mg, 产率: 71.7%。

C: $\text{MnRe}(\text{CO})_6[\eta^2\eta^3\text{-S}_2\text{CPCy}_3]$ 的合成



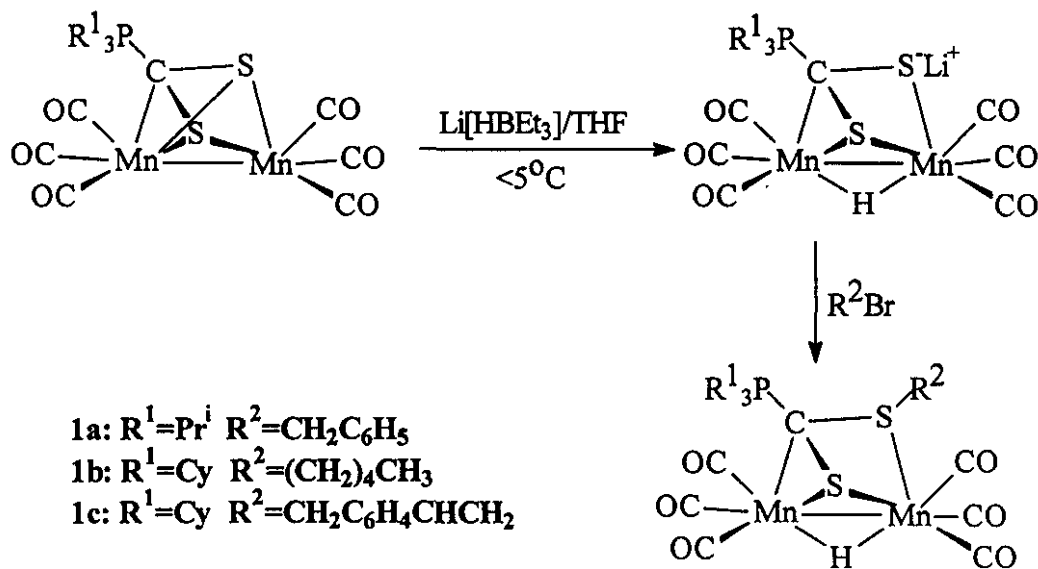
称取 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 163mg(0.25mmol), 溶于 20ml THF 中, 加入 1% 过量的 $\text{Na}[\text{Hg}]$, 室温搅拌 2 小时后, 溶液为橙红色, 将此溶液在氩气保护下转移至有 $\text{fac-Mn}(\text{CO})_6[\text{S}_2\text{CPCy}_3]\text{Br}$ 287mg(0.5mmol) 的反应瓶中, 反应液立即变为深红色, 室温搅拌 3 小时后, 再加热回流 6 小时, 反应液变为橙黄色, 真空脱去溶剂后, 用 $3 \times 20\text{ml}$ 石油醚洗涤固体, 用二氯甲烷作柱层析分离($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{III})$), 得黄色溶液, 真空脱去溶剂后, 得黄色固体 199mg, 产率 52%。

$^{31}\text{PNMR}$: $\delta = 41.06\text{ppm}(\text{s})$ 。

三异丙基磷络合物的合成方法与上述类似。

2.1.3 产物的合成

A: 第一系列化合物的合成



$[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}(\text{S})\text{PPr}^i_3)]$ (1a) 的合成

称取 $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6\text{CS}_2\text{PPr}^i_3]$ 52mg(0.1mmol), 溶于 20 毫升 THF 中, 加入 1M $\text{Li}[\text{HB}(\text{Et})_3]$ 的 THF 溶液 0.6 毫升(0.6mmol), 冰水浴下反应 4 小时, 然后加入 0.1

毫升溴化苄,继续冰水浴反应 2 小时,溶液由红色变为橙红色,真空脱去溶剂后,用 1/1 的二氯甲烷和石油醚进行柱层析($\text{Al}_2\text{O}_3\text{III}$),所得橙红色溶液真空抽干后用 CH_2Cl_2 /石油醚重结晶,得红色晶体 37mg,产率 61.0%。元素分析理论值: C, 45.55%; H, 4.83%。元素分析测试值: C, 45.46%; H, 4.64%。IR(THF): $\nu(\text{CO})$ 2021s, 1984vs, 1930s, 1916s, 1900m, 1882m, cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3): δ 7.29(m, 5H, C_6H_5), 4.14(d, 2H, SCH_2), 2.73(m, 3H, $3\times\text{CH}$ of Pr^i), 1.21–1.67(m, 18H, $6\times\text{CH}_3$ of Pr^i), -12.07(s, $\mu\text{-H}$)。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): δ 36.833(s, S2CP)。

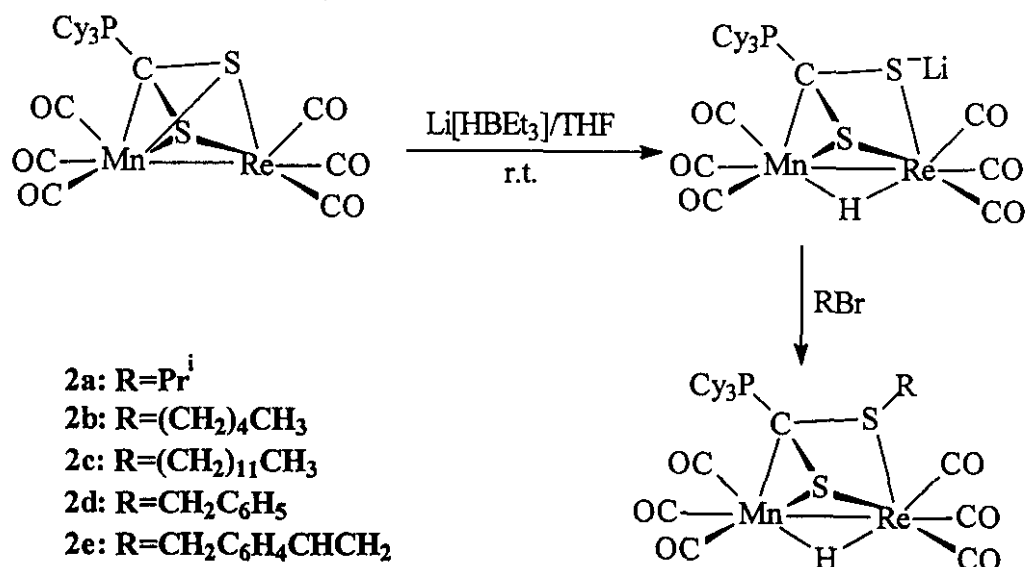
[$\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-(CH}_2)_4\text{CH}_3\text{SC(S)PCy}_3)$](1b)的合成

称取 [$\text{Mn}_2(\text{CO})_6\text{CS}_2\text{PCy}_3$] 63mg(0.1mmol),溶于 20 毫升 THF 中,加入 1M $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ 的 THF 溶液 0.6 毫升(0.6mmol),冰水浴下反应 4 小时,然后加入 0.1 毫升 $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$,继续冰水浴反应 2 小时,溶液由红色变为橙红色,真空脱去溶剂后,用 1/1 的二氯甲烷和石油醚进行柱层析($\text{Al}_2\text{O}_3\text{III}$),所得橙红色溶液真空抽干后用 CH_2Cl_2 /石油醚重结晶,得红色晶体 40mg,产率 56.6%。元素分析理论值: C, 50.99%; H, 6.43%。元素分析测试值: C, 51.46%; H, 6.54%。IR(THF): $\nu(\text{CO})$ 2020s, 1982vs, 1928s, 1914s, 1899m, 1878m, cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3): δ 0.82–2.65(m, 44H, H of $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ and Cy), -12.18/-13.35(s, 1H, $\mu\text{-H}$)。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 33.912/28.887(d, S2CP)。

[$\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{SC(S)PCy}_3)$](1c)的合成

称取 [$\text{Mn}_2(\text{CO})_6\text{CS}_2\text{PCy}_3$] 63mg(0.1mmol),溶于 20 毫升 THF 中,加入 1M $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ 的 THF 溶液 0.6 毫升(0.6mmol),冰水浴下反应 4 小时,然后加入 0.1 毫升 $\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$,继续冰水浴反应 2 小时,溶液由红色变为橙红色,真空脱去溶剂后,用 1/1 的二氯甲烷和石油醚进行柱层析($\text{Al}_2\text{O}_3\text{III}$),所得橙红色溶液真空抽干后用 CH_2Cl_2 /石油醚重结晶,得红色晶体 37mg,产率 49.2%。元素分析理论值: C, 54.25%; H, 5.76%。元素分析测试值: C, 54.19%; H, 5.76%。IR(THF): $\nu(\text{CO})$ 2021s, 1982vs, 1928s, 1916s, 1901m, 1879m, cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3): δ 7.04(m, 4H, C_6H_4), 6.67(t, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 5.1–5.7(m, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.36(m, 2H, $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$), -13.39/-12.60(s, 1H, $\mu\text{-H}$)。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): δ 31.315/28.4127 (d, S2CP)。

B: 第二系列化合物的合成

**[MnRe(CO)₆(μ-H)(μ-PrⁱSC(S)PCy₃)](2a)的合成**

称取[MnRe(CO)₆CS₂PCy₃]76mg, 溶于 20 毫升 THF 中, 室温下加入 0.6 毫升 1M 的 Li[HB(Et)₃]的 THF 溶液, 反应 2 小时后在室温下加入 0.1 毫升溴代异丙烷, 搅拌 2 小时, 真空抽干溶剂, 用 1/1 的 CH₂Cl₂ 和石油醚柱层析(Al₂O₃III), 真空抽干溶剂, 用二氯甲烷和石油醚重结晶, 得淡黄色晶体 42mg, 产率 51.9%。元素分析理论值: C, 41.52%; H, 5.11%。元素分析测试值: C, 41.88%; H, 5.58%。IR(THF): ν(CO) 2023s, 1989vs, 1923s, 1908s, 1882m, cm⁻¹。¹H NMR(CDCl₃): δ 3.78(m, 1H, SCH of Prⁱ), 1.24–2.80(m, 39H, 2×CH₃ of Prⁱ and Cy), -12.22/-12.94(s, 1H, μ-H)。³¹P{¹H}NMR(CDCl₃): δ 45.405/35.305 (d, S₂CP)。

[MnRe(CO)₆(μ-H)(μ-(CH₂)₄CH₃SC(S)PCy₃)](2b)的合成

称取[MnRe(CO)₆CS₂PCy₃]76mg, 溶于 20 毫升 THF 中, 室温下加入 0.6 毫升 1M 的 Li[HB(Et)₃]的 THF 溶液, 反应 2 小时后在室温下加入 0.1 毫升溴代正戊烷, 搅拌 2 小时, 真空抽干溶剂, 用 1/1 的 CH₂Cl₂ 和石油醚柱层析(Al₂O₃III), 真空抽干溶剂, 用二氯甲烷和石油醚重结晶, 得淡黄色晶体 39mg, 产率 46.5%。元素分析理论值: C, 43.00%; H, 5.42%。元素分析测试值: C, 42.54%; H, 5.70%。IR(THF): ν(CO) 2023s, 1989vs, 1924s, 1908s, 1883m, cm⁻¹。¹H NMR(CDCl₃): δ 0.83–3.00(m, 44H, H of (CH₂)₄CH₃ and Cy), -12.72/-11.92(s, 1H, μ-H)。³¹P{¹H}NMR(CDCl₃): δ 45.205/35.482 (d, S₂CP)。

[MnRe(CO)₆(μ-H)(μ-(CH₂)₁₁CH₃SC(S)PCy₃)](2c)的合成

称取[MnRe(CO)₆CS₂PCy₃]76mg, 溶于 20 毫升 THF 中, 室温下加入 0.6 毫升 1M 的 Li[HBEt₃]的 THF 溶液, 反应 2 小时后在室温下加入 0.1 毫升溴代十二烷, 搅拌 2 小时后, 真空抽干溶剂, 用 1/1 的 CH₂Cl₂ 和石油醚柱层析(Al₂O₃III), 真空抽干溶剂, 用二氯甲烷和石油醚重结晶, 得淡黄色晶体 44mg, 产率 46.9%。元素分析理论值: C, 47.46%; H, 6.36%。元素分析测试值: C, 47.39%; H, 6.29%。IR(THF): ν(CO) 2023s, 1989vs, 1924s, 1907s, 1884m, cm⁻¹。¹H NMR(CDCl₃): δ 0.83 – 3.78(m, 58H, H of (CH₂)₁₁CH₃ and Cy), -12.65/-11.92(s, 1H, μ-H)。³¹P{¹H}NMR (CDCl₃): δ 45.224\37.662 (d, S₂CP)。

[MnRe(CO)₆(μ-H)(μ-CH₂C₆H₅SC(S)PCy₃)](2d)的合成

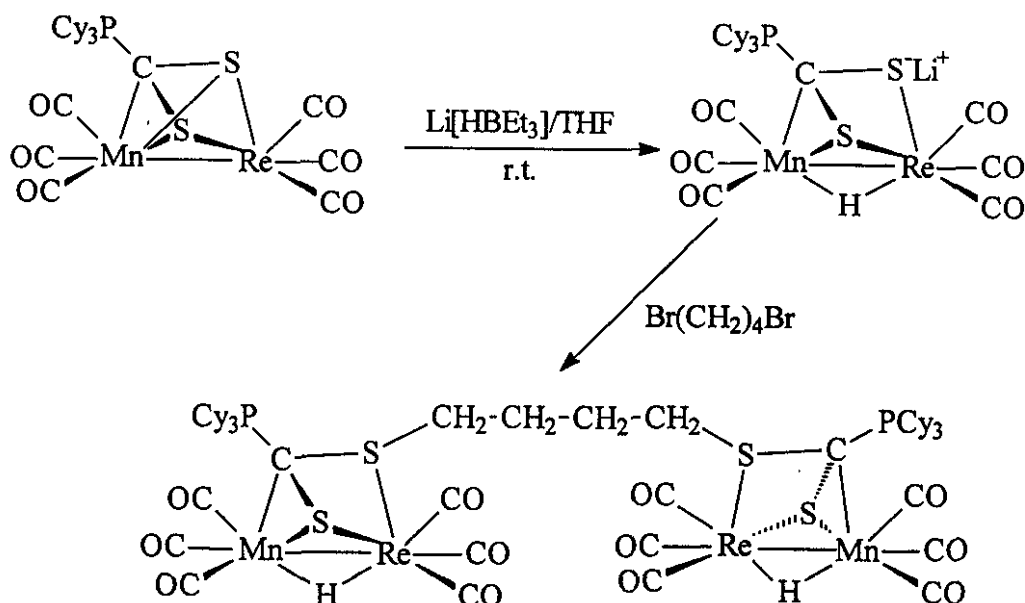
称取[MnRe(CO)₆CS₂PCy₃]76mg, 溶于 20 毫升 THF 中, 室温下加入 0.6 毫升 1M 的 Li[HBEt₃]的 THF 溶液, 反应 2 小时后在 0 度下加入 0.1 毫升溴化苄, 搅拌 2 小时后, 真空抽干溶剂, 用 1/1 的 CH₂Cl₂ 和石油醚柱层析(Al₂O₃III), 真空抽干溶剂, 用二氯甲烷和石油醚重结晶, 得淡黄色晶体 48mg, 产率 54.3%。元素分析理论值: C, 44.79%; H, 4.83%。元素分析测试值: C, 44.59%; H, 4.80%。IR(THF): ν(CO) 2023s, 1900vs, 1925s, 1911s, 1903m, 1882m cm⁻¹。¹H NMR(CDCl₃): δ 7.29(m, 5H, C₆H₅), 4.27 – 4.33(m, 2H, SCH₂ –), 1.30 – 2.60 (m, 33H, Cy), -12.60/-11.81(s, 1H, μ-H)。³¹P{¹H}NMR (CDCl₃): δ 45.269\40.244 (d, S₂CP)。

[MnRe(CO)₆(μ-H)(μ-CH₂C₆H₄CHCH₂SC(S)PCy₃)](2e)的合成

称取[MnRe(CO)₆CS₂PCy₃]76mg, 溶于 20 毫升 THF 中, 室温下加入 0.6 毫升 1M 的 Li[HBEt₃]的 THF 溶液, 反应 2 小时后在 0 度下加入 0.1 毫升氯甲基苯乙烯, 搅拌 2 小时后, 真空抽干溶剂, 用 1/1 的 CH₂Cl₂ 和石油醚柱层析(Al₂O₃III), 真空抽干溶剂, 用二氯甲烷和石油醚重结晶, 得淡黄色晶体 46mg, 产率 53.6%。元素分析理论值: C, 46.19%; H, 4.91%。元素分析测试值: C, 46.13%; H, 5.11%。IR(THF): ν(CO) 2024s, 1990vs, 1924s, 1911s, 1883m, cm⁻¹。¹H NMR(CDCl₃): δ 7.35(m, 4H, C₆H₄), 6.80(t, 1H, -CH=), 5.2 – 5.7(m, 2H, =CH₂), 1.31 – 2.31(m, 33H, Cy), -12.59/-11.80(s, 1H, μ-H)。³¹P{¹H}NMR (CDCl₃): δ

44.636\39.575 (d, S₂CP)。

C: 偶联化合物[MnRe(CO)₆(μ-H)(μ-(CH₂)₂S₂CPCy₃)]₂的合成



[MnRe(CO)₆(μ-H)(μ-S₂CPCy₃)]₂(CH₂)₄(2f)的合成

称取 76 毫克[MnRe(CO)₆CS₂PCy₃], 溶于 20 毫升 THF 中, 室温下加入 0.6 毫升 1M 的 Li[HB(Et)₃]的 THF 溶液, 反应 2 小时后在-78℃加入 30 微升 Br(CH₂)₄Br (0.25mmol), 然后逐渐升温反应, 至 0℃时保持温度反应 2 小时。升温至 40℃后, 再加入 6 微升(0.05mmol)反应 1 小时。真空抽干溶剂, 用 1/1 的 CH₂Cl₂和石油醚柱层析(Al₂O₃III), 真空抽干溶剂, 得淡黄色固体 26mg, 产率 32.7%。元素分析理论值: C, 40.82%; H, 4.83%。元素分析测试值: C, 40.34%; H, 5.04%。IR(THF): ν(CO) 2023s, 1990vs, 1924s, 1907s, 1883m, cm⁻¹。 ¹H NMR(CDCl₃): δ 0.90–3.78(m, 74H, –(CH₂)– and Cy), -12.69/-12.64(s, 1H, μ-H)。 ³¹P{¹H}NMR (CDCl₃): δ 45.319\45.219 (d, S₂CP)。

表 2-1 化合物 1a-1c, 2a-2f 的产率及元素分析数据

编号	化合物分子式	分子量	产率 %	C% 实测/理论	H% 实测/理论
1a	[Mn ₂ (CO) ₆ (μ-H)(μ-CH ₂ C ₆ H ₅ SC(S)PPr ₃)]	606.4	61.0	45.46/45.55	4.64/4.83
1b	[Mn ₂ (CO) ₆ (μ-H)(μ-(CH ₂) ₄ CH ₃ SC(S)PCy ₃)]	706.6	56.6	51.46/50.99	6.54/6.43
1c	[Mn ₂ (CO) ₆ (μ-H)(μ-CH ₂ C ₆ H ₄ CHCH ₂ SC(S)PCy ₃)]	752.7	49.2	54.19/54.25	5.76/5.76
2a	[MnRe(CO) ₆ (μ-H)(μ-Pr ⁱ SC(S)PCy ₃)]	809.9	51.9	41.88/41.52	5.58/5.11
2b	[MnRe(CO) ₆ (μ-H)(μ-(CH ₂) ₄ CH ₃ SC(S)PCy ₃)]	838.0	46.5	42.54/43.00	5.70/5.42

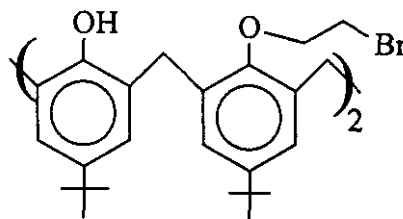
2c	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{CH}_2\text{SC(S)PCy}_3)]$	936.2	46.9	47.39/47.46	6.29/6.36
2d	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SC(S)PCy}_3)]$	884.0	54.3	44.59/44.79	4.80/4.83
2e	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{SC(S)PCy}_3)]$	858.0	53.6	46.13/46.19	5.11/4.91
2f	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}_2\text{CPCy}_3)]_2(\text{CH}_2)_4$	1589.8	32.7	40.34/40.82	5.04/4.83

2.2 结果与讨论

2.2.1 实验讨论

在实验中曾经尝试用此类负离子与双溴代的杯芳烃进行反应, 由于杯芳烃在 THF 中溶解度很小, 在丙酮中要好一些, 所以在做完负离子后真空抽干溶剂, 改用丙酮为溶剂, 再加入 1/2eq. 的杯芳烃 (每摩尔含 2 摩尔 Br), 反应 2 小时, 真空抽干溶剂, 柱层析后抽干溶剂得到很少一点粘稠物质, 加入 THF 溶解, 用红外观测羰基的红外吸收发现其羰基吸收峰于原料 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6\text{CS}_2\text{PCy}_3]$ 一样。

从此结果我们推测在负离子的反应中并没有发生亲核取代反应, 而是发生的还原反应, 因为此杯芳烃分子结构如下:



由于它含有一个酚羟基, 酚羟基上的氢与金属桥联的氢生成氢气, 而负离子也被还原为原料。在反应中我们还观察到, 从液封中有少量的气体溢出。因此, 我们利用亲核反应与此杯芳烃生成多金属络合物的设想并没有实现。该结果表明, 虽然金属负离子的桥氢具有一定的稳定性, 如可以存在于水, 醇等条件下, 但对酸性氢仍相当敏感。

在实验中我们采用双卤代烃 $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ 希望得到两个 Br 被负离子取代的多金属络合物, 为了使过量的还原剂 LiHBEt_3 不影响反应, 实验中使用了少量的水分解过量的 LiHBEt_3 , 生成的 LiOH 也容易于卤代烃发生反应, 所以我们加入一些 NH_4Cl 中和生成的 LiOH , 但是最后分离得到的产物从羰基的红外吸收看十分杂乱, 并没有实现这一构想。我们又采用了在水解后加入 Et_4NBr 发生交换反应生成较为稳定形式的一 Et_4N 盐类, 就可以通过柱层析分去水解所产生的 LiOH , 这样我们只投入原料 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6\text{CS}_2\text{PCy}_3]$ 1/2 倍摩尔量的 $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ 进行反应。而过完柱子后经过一段时间的搅拌生成了大量的不溶于 THF 的物质, 柱层析后

抽干溶剂, 所得物质在 CH_2Cl_2 中溶解度变得很小, 羰基的红外吸收也变得很弱, 并且元素分析与理论相差很大。

之后我们又使用位阻较大的卤代烃来反应掉过量的 LiHBEt_3 , 但是最后得到一粘稠状物资, 难以提纯。所以最后我们采用了逐步升温, 精确控制加入 $\text{Br}(\text{CH})_4\text{Br}$ 的方法才得到所设想的产物, 并通过了元素分析和核磁的验证。

在室温下和先冰水浴再逐渐升温至室温合成 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-(CH}_2)_4\text{CH}_3\text{SC(S)PCy}_3)]$ 和 $[(\text{MnRe})(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SC(S)PCy}_3)]$ 的时候, 反应得到的结果基本一致, 这表明温度对该反应影响不大。

2.2.2 红外光谱

对于金属羰基化合物, IR 是一种很好的检测手段, 通常金属羰基的振动吸收峰与其他振动模式不发生偶合, 也不会因为其他振动谱带的出现而被掩盖, 因此研究 $\nu(\text{CO})$ 便可以得到有关羰基络合物的结构和成键的有用信息。并且通过羰基吸收峰的变化, 我们可以把其作为判断反应进程的标准。

表 2-2 化合物 1a-1c, 2a-2f 的 $\nu(\text{CO})$ 数据

编号	化合物分子式	IR(THF) $\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$
1a	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SC(S)PPr}^i_3)]$	2021s, 1984vs, 1930s, 1916s, 1900m, 1882m
1b	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-(CH}_2)_4\text{CH}_3\text{SC(S)PCy}_3)]$	2020s, 1982vs, 1928s, 1914s, 1899m, 1878m
1c	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{SC(S)PCy}_3)]$	2021s, 1982vs, 1928s, 1916s, 1901m, 1879m
2a	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-Pr}^i\text{SC(S)PCy}_3)]$	2023s, 1989vs, 1923s, 1908s, 1882m
2b	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-(CH}_2)_4\text{CH}_3\text{SC(S)PCy}_3)]$	2023s, 1989vs, 1924s, 1908s, 1883m
2c	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-(CH}_2)_{11}\text{CH}_3\text{SC(S)PCy}_3)]$	2023s, 1989vs, 1924s, 1907s, 1884m
2d	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SC(S)PCy}_3)]$	2023s, 1900vs, 1925s, 1911s, 1903m, 1882m

2e	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{SC}(\text{S})\text{PCy}_3)]$	2024s, 1990vs, 1924s, 1911s, 1883m
2f	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}_2\text{CPCy}_3)]_2(\text{CH}_2)_4$	2023s, 1990vs, 1924s, 1907s, 1883m

由上表可见, 化合物 1a-1c, 2a-2f 的 IR 在 1800-2030(cm^{-1})均有 5-6 个羰基特征振动吸收峰, 并与金属负离子的 4 个 CO 红外吸收峰峰值 ($[\text{MnMn}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}_2\text{CPCy}_3)]\text{Li}^+$: 1988s, 1951vs, 1880vs, 1839m; $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}_2\text{CPCy}_3)]\text{Li}^+$: 1992s, 1959vs, 1880vs, 1846s) 和峰形不同。这些 CO 吸收峰证明了金属羰基的存在。并且它们的峰形、频率接近, 表明这些化合物具有类似的结构。

2.2.3 核磁共振光谱

表 2-3 化合物 1a-1c, 2a-2e 的 ^1H NMR 和 ^{31}P NMR 数据

化合物	^1H NMR(CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$
1a	7.29(m, 5H, C_6H_5), 4.14(d, 2H, SCH_2-), 2.73(m, 3H, 3 $\times$ CH of Pr^i), 1.21—1.67(m, 18H, 6 $\times$ CH ₃ of Pr^i), -12.07(s, $\mu\text{-H}$)	36.833
1b	0.82—2.65(m, 44H, H of $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ and Cy), -12.18/-13.35(s, 1H, $\mu\text{-H}$)	33.912, 28.887
1c	7.04(m, 4H, C_6H_4), 6.67(t, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 5.1—5.7(m, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.36(m, 2H, $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$), -13.39/-12.60(s, 1H, $\mu\text{-H}$)	31.315, 28.413
2a	3.78(m, 1H, SCH of Pr^i), 1.24—2.80(m, 39H, 2 $\times$ CH ₃ of Pr^i and Cy), -12.22/-12.94(s, 1H, $\mu\text{-H}$)	45.045, 35.035
2b	0.83—3.00(m, 44H, H of $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ and Cy), -12.72/11.92(s, 1H, $\mu\text{-H}$)	45.205, 35.482
2c	0.83—3.78(m, 58H, H of $(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ and Cy), -12.65/11.92(s, 1H, $\mu\text{-H}$)	45.224, 37.662
2d	7.29(m, 5H, C_6H_5), 4.27—4.33(m, 2H, SCH_2-), 1.30—2.60(m, 33H, Cy), -12.60/-11.81(s, 1H, $\mu\text{-H}$)	45.269, 40.244
2e	7.35(m, 4H, C_6H_4), 6.80(t, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 5.2—5.7 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.35(m, 2H, $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$), 1.31—2.31	44.636, 39.575

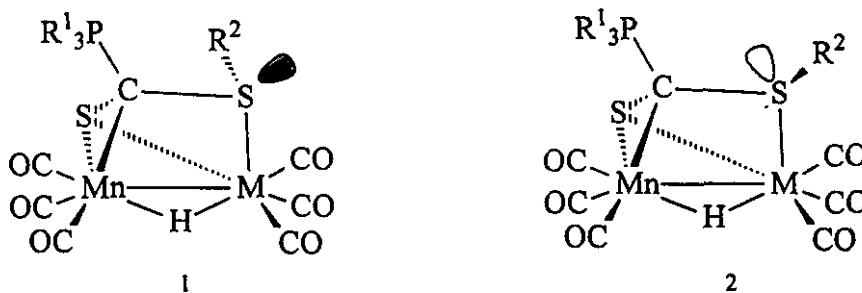
	(m,33H,Cy),-12.59/-11.80(s,1H, μ -H)	
2f	0.90—3.78(m,74H,—(CH ₂)— and Cy), -12.69/-12.64(s,1H, μ -H)	45.319, 45.219

表 2-3 化合物 2b 和 2d 的 ^{13}C NMR 数据:

化合物	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl ₃), δ (ppm)
2b	229.1, 222.8, 221.9[3 $\times$ Mn(CO)], 196.1, 192.1, 190.5[3 $\times$ Re(CO)] 55.4[s, C ¹ (C ₅ H ₁₁)], 31.3[s, C ² (C ₅ H ₁₁)], 28.2[s, C ³ (C ₅ H ₁₁)], 22.1[s, C ⁴ (C ₅ H ₁₁)], 13.8[s, C ⁵ (C ₅ H ₁₁)], 33.5[d, C ¹ (Cy)], 29.7[d, C ^{3,5} (Cy)] 27.2[d, C ^{2,6} (Cy)], 26.9[s, C ^{2,6} (Cy)], 25.8[d, C ⁴ (Cy)]
2d	229.3, 224.1, 221.8[3 $\times$ Mn(CO)], 195.9, 192.2, 190.8[3 $\times$ Re(CO)] 136.8[s, C ^{3,5} (Ph)], 133.8[s, C ¹ (Ph)], 129.8[d, C ^{2,6} (Ph)], 128.7[d, C ⁴ (Ph)] 66.1 and 60.1[d, SCH ²], 34.3[d, C ¹ (Cy)], 28.5[d, C ^{3,5} (Cy)], 27.8[d, C ^{2,6} (Cy)], 27.2[d, C ^{2,6} (Cy)], 25.8[d, C ⁴ (Cy)]

由于负离子 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}(\text{S})\text{PCy}_3)]^-$ 的 S 上电子可能具有 2 个伸展方向, 所以产物具有一定的立体构性, 从 ^1H NMR 和 ^{31}P NMR 图谱中观察到 ^{31}P NMR 为双峰, ^1H NMR 的高场特征峰也为双峰。

我们推测其结构如下图:



在合成 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-(CH}_2)_4\text{CH}_3\text{SC}(\text{S})\text{PCy}_3)]$ 和 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}(\text{S})\text{PCy}_3)]$ 的时候我们使用在不同温度下进行的参照实验, 当负离子 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}(\text{S})\text{PCy}_3)]^-$ 在低温 ($0\text{ }^\circ\text{C}$ - $10\text{ }^\circ\text{C}$, 温度太低 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}(\text{S})\text{PCy}_3)]^-$ 与溴代正戊烷反应不能进行) 和室温 ($30\text{ }^\circ\text{C}$) 下得到的结果差不多, 对于 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-(CH}_2)_4\text{CH}_3\text{SC}(\text{S})\text{PCy}_3)]$ 从其 ^1H NMR 和 ^{31}P NMR 中看出, 其存在一种异构体, 但是其含量很小, 而 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6$

$(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}(\text{S})\text{PCy}_3)]$ 得到的结果从 ^1H NMR 和 ^{31}P NMR 看出异构体的比例均为 1.5/1 左右, 所以其反应的方向与温度并无太大的关系, 而主要与反应过程中的位阻有关。在实验中还发现当使用 $[(\text{Mn})_2(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}(\text{S})\text{PCy}_3)]^-$ (^1H NMR 和 ^{31}P NMR) 和 $[(\text{Mn})_2(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}(\text{S})\text{PPr}^i_3)]^-$ 与溴化苄反应得到的结果中, 当配体为 Cy 时, 其异构体含量比较大, 大约在 10/6 左右, 而配体为 Pr^i 时, 另外一种异构体基本没有。这两个系列化合物的核磁结果给出了这些化合物具有空间异构的特点而并没有给出一些关于位阻和电子效应的明显规律, 所以对于反应中异构化的现象还需进一步研究, 以找寻出位阻和电子效应的明显规律, 或者其他因素对于反应产生异构的影响。

从 2b, 2d 的 ^{13}C NMR 中看到在 $\delta 200\text{ppm}$ 以上均有羰基特征吸收峰, 结合红外元素分析, ^1H NMR, ^{31}P NMR 和部分 ^{13}C NMR 提供的信息来看, 与预期的结构符合。

2.2.4 晶体结构解析

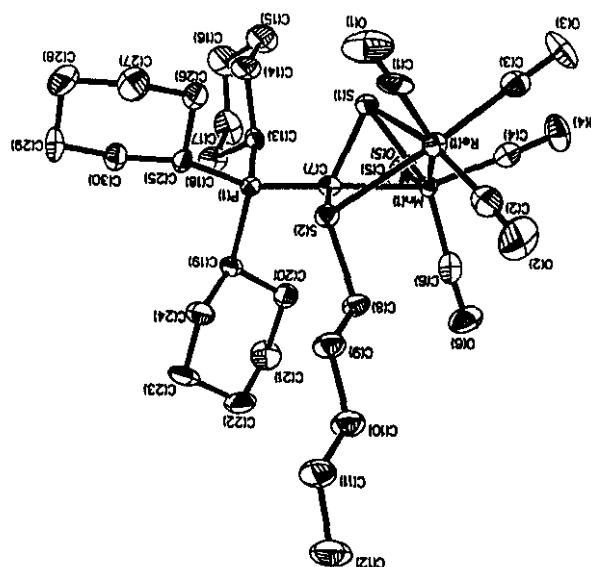
为了进一步确定化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-(CH}_2)_4\text{CH}_3\text{SC}(\text{S})\text{PCy}_3)]$ (2b) 的结构, 我们培养了此化合物的单晶, 并对其进行了 X-射线单晶衍射。表 2-6, 2-7 是化合物 2b 的重要的键长和键角数据。

在此化合物中 Mn(1), Re(1), S(2), C(7) 构成一个四元环, 正戊基和 S(1) 处于此四元环的异侧。此化合物的 Re(1)-Mn(1) 长度为 $2.9648(12)\text{\AA}$ 相对于原料化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6\text{CS}_2\text{PCy}_3]$ 的 Mn-Re 长度 $2.830(1)\text{\AA}$ 略长。Mn(1)-C(7) 键长为 $2.153(6)\text{\AA}$ 相对于原料化合物的对应的 Mn-C 键长度 $2.030(5)\text{\AA}$ 略长。S(2)-Mn(1) 间距为 $3.294\text{\AA}$, 说明 Mn(1)-S(2) 发生了断裂。P(1)-C(7) 的键长为 $1.804(6)\text{\AA}$, Mn(1)-S(1) 的键长为 $2.2751(19)\text{\AA}$, Re(1)-S(1) 的键长为 $2.4525(18)\text{\AA}$, Re(1)-S(2) 的键长为 $2.4854(18)\text{\AA}$ 。

锰铼原子与 S(2), S(1), C(7) 成键形成两个三元环和两个四元环。S(2)-C(7)-Mn(1) 键角为 $111.6(3)^\circ$, S(1)-C(7)-Mn(1) 角度为 $69.0(2)^\circ$, 这也表明了 Mn(1)-S(2) 发生了断裂。在 Mn(1), S(1), C(7) 形成的三角形中, C(7)-Mn(1)-S(1) 角度为 $48.93(17)^\circ$, Mn(1)-S(1)-C(7) 的角度为 $62.06(18)^\circ$ 。在 S(1), Re(1), Mn(1) 形成的三角形中 S(1)-Re(1)-Mn(1) 的角度为 $48.54(5)^\circ$, Mn(1)-S(1)-Re(1) 的角度 $77.58(6)^\circ$, S(1)-Mn(1)-Re(1) 的角度为 $53.88(5)^\circ$ 。S(1)-Re(1)-S(2) 角度

为 71.51(6)度, S(2)-Re(1)-Mn(1) 的角度为 73.83(5)度, C(7)-Mn(1)-Re(1)的角度为 68.96(15)度。C(7)-S(1)-Re(1)的角度为 86.51(19)。P(1)-C(7)-Mn(1)的角度为 132.8(3)度。

图 2-1 晶体结构图

表 2-4 化合物[MnRe(CO)₆(μ-H)(μ-(CH₂)₄CH₃SC(S)PCy₃)]的晶体数据

Formula	C ₃₀ H ₄₅ MnO ₆ PreS ₂
Formula Weight	837.89
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal System	Orthorhombic
Space Group	P2(1)2(1)2(1)
a, Å	11.944(4)
b, Å	15.943(5)
c, Å	18.392(6)
α=β=γ, deg	90

Volume, Å ³	3502.2(19)
Z	4
Calculated Density	1.589 Mg/m ³
F(000)	1680
Crystal Size, mm	0.20 x 0.20 x 0.20
Scan Range, deg	2.03 to 25.02
Reflections collected	13350
Unique	6176 [R(int) = 0.0465]
Absorption Correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and Min. Transmission	0.5006 and 0.5006
Refinement Method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameters	6176 / 0 / 370
Final R Indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0471
R Indices (All Data)	R1 = 0.0605, wR2 = 0.0520
Absolute Structure Parameter	0.012(7)
Largest diff. Peak and Hole	0.709 and -0.735 e.Å ⁻³

表 2-5 Atomic coordinates (x 10⁴) and Thermal Parameters(Å²)

Atoms	x	y	z	U(eq)
Re(1)	7455(1)	7762(1)	1097(1)	35(1)
Mn(1)	7727(1)	7160(1)	2612(1)	26(1)
P(1)	7551(2)	9309(1)	3250(1)	31(1)
S(1)	6417(1)	8087(1)	2213(1)	34(1)
S(2)	8466(1)	8891(1)	1759(1)	34(1)
O(1)	6303(4)	8964(4)	24(3)	91(2)
O(2)	9275(4)	7381(4)	-38(3)	101(2)
O(3)	6017(5)	6263(3)	615(3)	82(2)
O(4)	6846(4)	5488(3)	2252(3)	72(2)
O(5)	7015(4)	6818(3)	4118(3)	77(2)
O(6)	10019(4)	6619(4)	2971(3)	73(2)
C(1)	6731(6)	8496(5)	428(4)	53(2)
C(2)	8594(6)	7505(5)	389(4)	56(2)
C(3)	6548(6)	6820(5)	778(4)	49(2)

C(4)	7197(5)	6138(5)	2395(4)	43(2)
C(5)	7291(6)	6984(4)	3521(4)	49(2)
C(6)	9116(7)	6851(4)	2834(4)	48(2)
C(7)	7741(5)	8509(4)	2567(3)	28(2)
C(8)	9930(4)	8567(4)	1844(4)	42(2)
C(9)	10645(5)	9129(5)	1370(4)	51(2)
C(10)	11864(5)	8934(5)	1433(4)	60(2)
C(11)	12638(6)	9500(4)	1036(4)	66(2)
C(12)	13865(5)	9350(6)	1187(5)	84(3)
C(13)	6471(5)	8984(4)	3913(4)	41(2)
C(14)	5253(5)	9126(5)	3655(4)	59(2)
C(15)	4465(7)	8681(6)	4193(5)	78(3)
C(16)	4619(7)	8976(7)	4969(5)	82(3)
C(17)	5827(7)	8906(5)	5208(4)	72(3)
C(18)	6625(5)	9321(5)	4689(4)	54(2)
C(19)	8845(5)	9471(4)	3770(4)	35(2)
C(20)	9339(6)	8643(4)	4031(4)	50(2)
C(21)	10326(7)	8798(6)	4556(5)	70(3)
C(22)	11205(6)	9321(6)	4176(5)	77(3)
C(23)	10735(5)	10140(5)	3930(4)	58(2)
C(24)	9747(5)	10023(5)	3418(4)	50(2)
C(25)	7235(5)	10315(4)	2814(3)	36(2)
C(26)	6334(6)	10291(4)	2223(4)	54(2)
C(27)	6292(7)	11150(5)	1833(5)	75(3)
C(28)	6053(7)	11852(5)	2386(5)	84(3)
C(29)	6923(7)	11866(4)	2979(5)	77(3)
C(30)	6994(5)	11017(4)	3371(4)	53(2)

表 2-6 化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-(CH}_2)_4\text{CH}_3\text{SC(S)PCy}_3)]$ 部分键长数据

Bond	Dist	Bond	Dist
Re(1)-C(1)	1.905(9)	C(8)-C(9)	1.514(8)
Re(1)-C(2)	1.928(8)	C(9)-C(10)	1.493(8)
Re(1)-C(3)	1.943(8)	C(10)-C(11)	1.484(8)

Re(1)-S(1)	2.4525(18)	C(11)-C(12)	1.511(9)
Re(1)-S(2)	2.4854(18)	C(13)-C(14)	1.546(8)
Re(1)-Mn(1)	2.9648(12)	C(13)-C(18)	1.537(9)
Mn(1)-C(6)	1.777(8)	C(14)-C(15)	1.540(10)
Mn(1)-C(5)	1.773(8)	C(15)-C(16)	1.513(11)
Mn(1)-C(4)	1.793(8)	C(16)-C(17)	1.513(10)
Mn(1)-C(7)	2.153(6)	C(17)-C(18)	1.501(9)
Mn(1)-S(1)	2.2751(19)	C(19)-C(20)	1.523(8)
P(1)-C(7)	1.804(6)	C(19)-C(24)	1.535(8)
S(1)-C(7)	1.837(6)	C(19)-C(24)	1.535(8)
S(2)-C(7)	1.825(6)	C(21)-C(22)	1.512(10)
O(1)-C(1)	1.171(8)	C(22)-C(23)	1.493(10)
O(2)-C(2)	1.148(8)	C(23)-C(24)	1.520(9)
O(3)-C(3)	1.131(8)	C(25)-C(26)	1.531(8)
O(4)-C(4)	1.148(7)	C(25)-C(30)	1.544(8)
O(5)-C(5)	1.177(8)	C(26)-C(27)	1.547(9)
O(6)-C(6)	1.168(7)	C(27)-C(28)	1.539(11)
C(28)-C(29)	1.507(10)	C(29)-C(30)	1.536(9)

表 2-7 化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-(CH}_2)_4\text{CH}_3\text{SC(S)PCy}_3)]$ 键角数据

Angles	deg	Angles	deg
C(1)-Re(1)-C(2)	90.8(3)	C(1)-Re(1)-C(3)	91.5(3)
C(2)-Re(1)-C(3)	91.4(3)	C(1)-Re(1)-S(1)	100.5(2)
C(2)-Re(1)-S(1)	165.2(2)	C(3)-Re(1)-S(1)	97.8(2)
C(1)-Re(1)-S(2)	95.3(2)	C(2)-Re(1)-S(2)	98.2(2)
C(3)-Re(1)-S(2)	168.2(2)	S(1)-Re(1)-S(2)	71.51(6)
C(1)-Re(1)-Mn(1)	148.9(2)	C(2)-Re(1)-Mn(1)	119.3(2)
C(3)-Re(1)-Mn(1)	95.4(2)	S(1)-Re(1)-Mn(1)	48.54(5)
S(2)-Re(1)-Mn(1)	73.83(5)	C(6)-Mn(1)-C(5)	90.8(3)
C(6)-Mn(1)-C(4)	97.4(3)	C(5)-Mn(1)-C(4)	87.8(3)
C(6)-Mn(1)-C(7)	106.2(3)	C(5)-Mn(1)-C(7)	101.3(3)
C(4)-Mn(1)-C(7)	154.4(3)	C(6)-Mn(1)-S(1)	153.6(2)
C(5)-Mn(1)-S(1)	101.8(2)	C(4)-Mn(1)-S(1)	106.0(2)

C(7)-Mn(1)-S(1)	48.93(17)	C(6)-Mn(1)-Re(1)	114.1(2)
C(5)-Mn(1)-Re(1)	154.8(2)	C(4)-Mn(1)-Re(1)	92.7(2)
C(7)-Mn(1)-Re(1)	68.96(15)	S(1)-Mn(1)-Re(1)	53.88(5)
C(7)-P(1)-C(25)	109.9(3)	C(7)-P(1)-C(19)	110.9(3)
C(25)-P(1)-C(19)	106.1(3)	C(7)-P(1)-C(13)	110.4(3)
C(25)-P(1)-C(13)	113.0(3)	C(19)-P(1)-C(13)	106.4(3)
C(7)-S(1)-Mn(1)	62.06(18)	C(7)-S(1)-Re(1)	86.51(19)
Mn(1)-S(1)-Re(1)	77.58(6)	C(7)-S(2)-C(8)	106.8(3)
C(7)-S(2)-Re(1)	85.78(19)	C(8)-S(2)-Re(1)	107.6(2)
O(1)-C(1)-Re(1)	178.2(8)	O(2)-C(2)-Re(1)	177.6(7)
O(3)-C(3)-Re(1)	177.7(7)	O(4)-C(4)-Mn(1)	179.2(7)
O(5)-C(5)-Mn(1)	176.0(6)	O(6)-C(6)-Mn(1)	177.5(7)
P(1)-C(7)-S(2)	113.0(3)	P(1)-C(7)-S(1)	113.4(3)
S(2)-C(7)-S(1)	104.0(3)	P(1)-C(7)-Mn(1)	132.8(3)
S(2)-C(7)-Mn(1)	111.6(3)	S(1)-C(7)-Mn(1)	69.0(2)
C(9)-C(8)-S(2)	108.9(5)	C(10)-C(9)-C(8)	112.5(6)
C(11)-C(10)-C(9)	116.3(6)	C(10)-C(11)-C(12)	114.7(7)
C(14)-C(13)-C(18)	110.2(6)	C(14)-C(13)-P(1)	114.4(6)
C(18)-C(13)-P(1)	115.6(4)	C(15)-C(14)-C(13)	108.1(7)
C(16)-C(15)-C(14)	112.9(8)	C(15)-C(16)-C(17)	111.6(7)
C(18)-C(17)-C(16)	112.8(7)	C(17)-C(18)-C(13)	111.1(6)
C(20)-C(19)-C(24)	110.9(5)	C(20)-C(19)-P(1)	111.6(5)
C(24)-C(19)-P(1)	116.9(5)	C(19)-C(20)-C(21)	110.8(6)
C(22)-C(21)-C(20)	109.3(7)	C(23)-C(22)-C(21)	111.2(6)
C(22)-C(23)-C(24)	111.8(6)	C(23)-C(24)-C(19)	110.7(6)
C(26)-C(25)-C(30)	111.0(5)	C(26)-C(25)-P(1)	115.7(5)
C(30)-C(25)-P(1)	112.5(4)	C(25)-C(26)-C(27)	109.2(6)
C(28)-C(27)-C(26)	110.0(7)	C(29)-C(28)-C(27)	111.2(6)
C(28)-C(29)-C(30)	111.4(6)	C(29)-C(30)-C(25)	109.7(6)

2.2.5 部分化合物的红外, 核磁图

图 2-1 化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-(CH}_2)_4\text{CH}_3\text{SC(S)PCy}_3)](2b)\text{CO}$ 红外吸收图

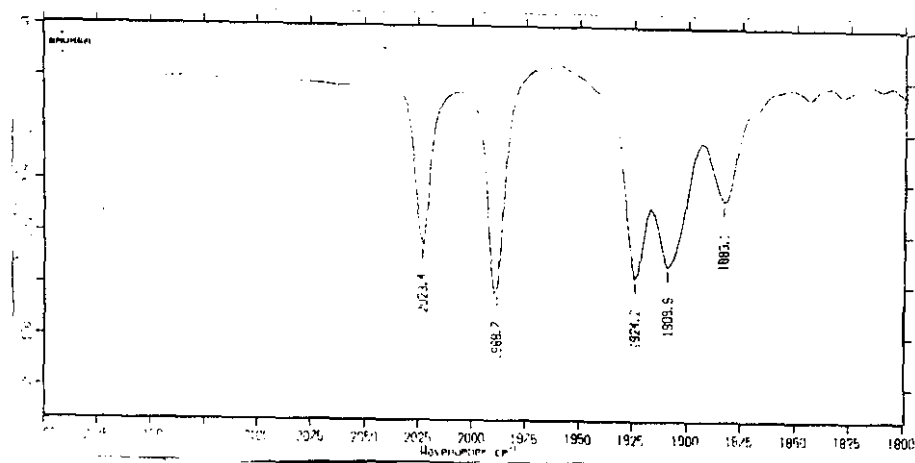


图 2-3 化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SC(S)PCy}_3)](2d)\text{CO}$ 的 CO 红外吸收图

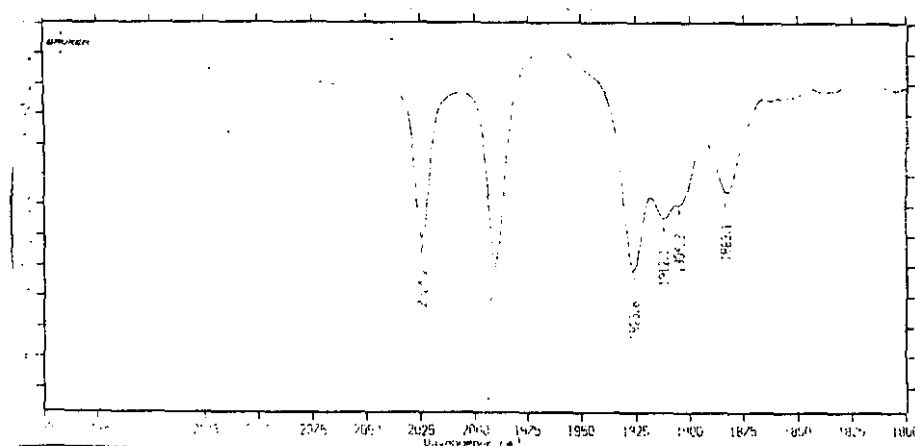
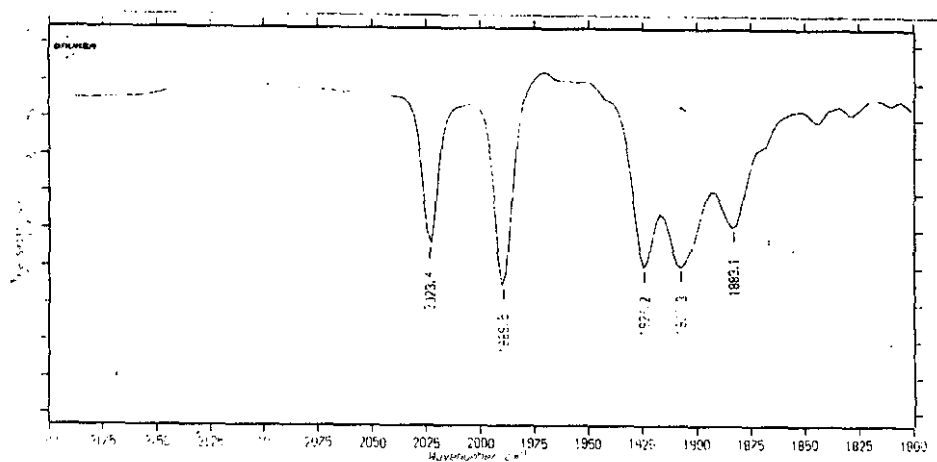


图 2-4 化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}_2\text{CPCy}_3)]_2(\text{CH}_2)_4(2f)\text{CO}$ 红外吸收图



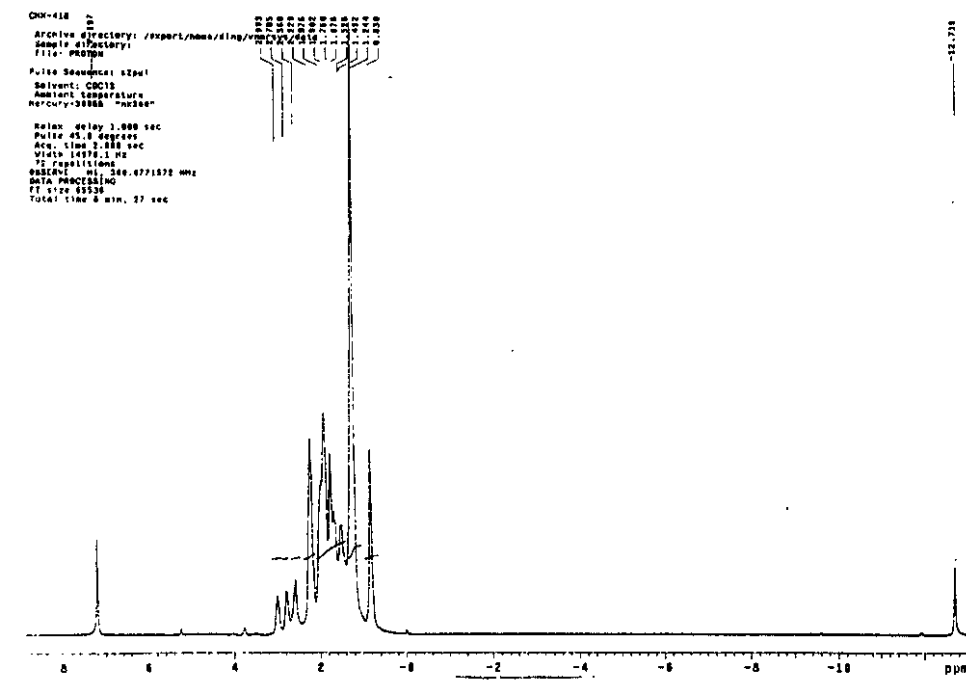


图 2-6 化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}(\text{S})\text{PCy}_3)](2\text{d})$ 的 ^1H NMR 图

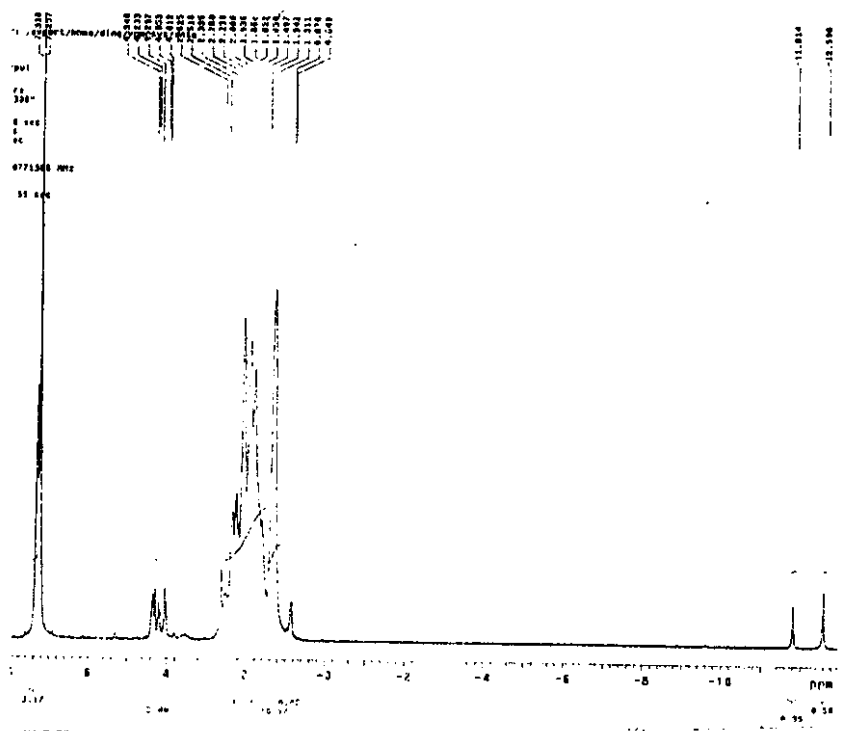


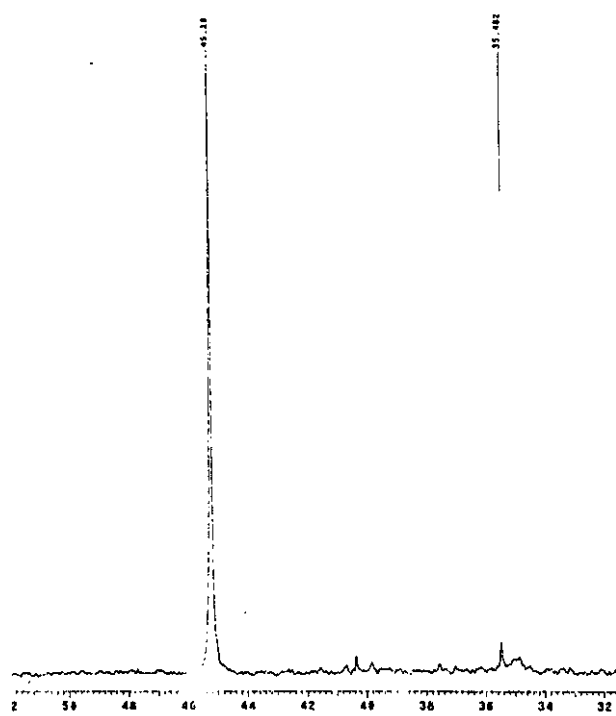
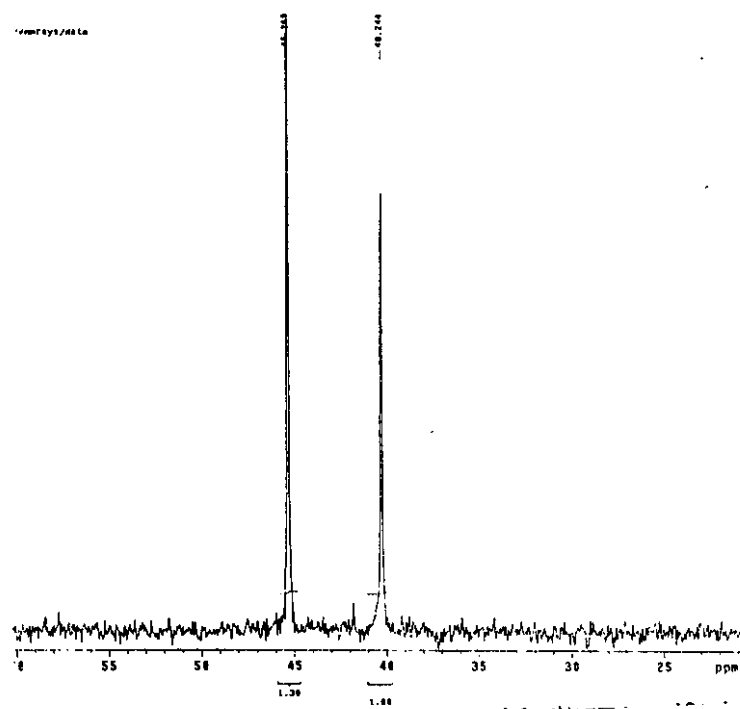
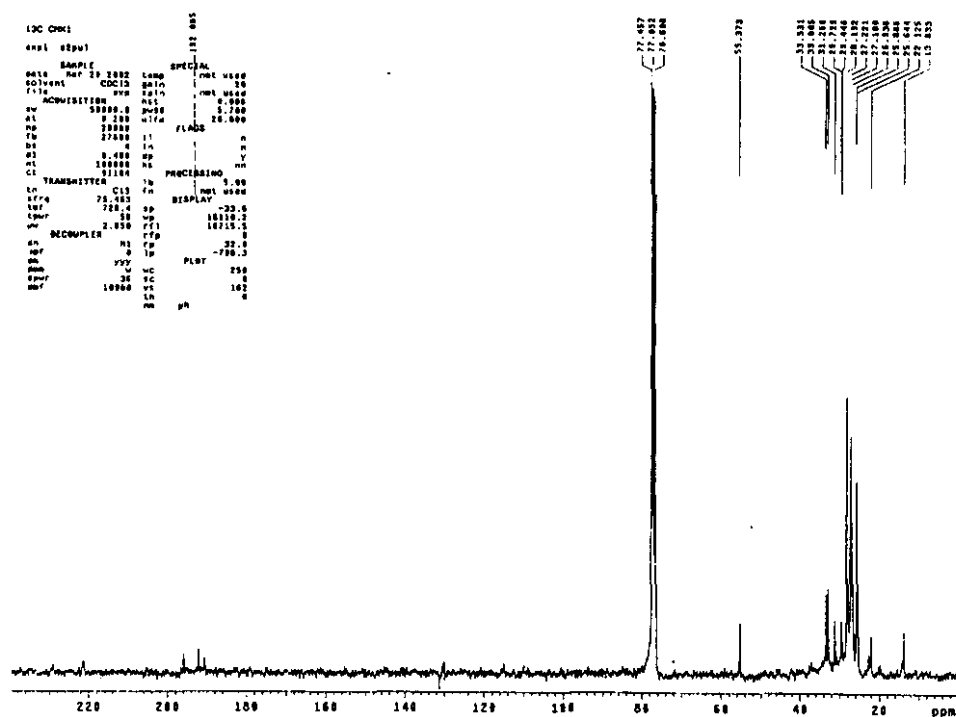
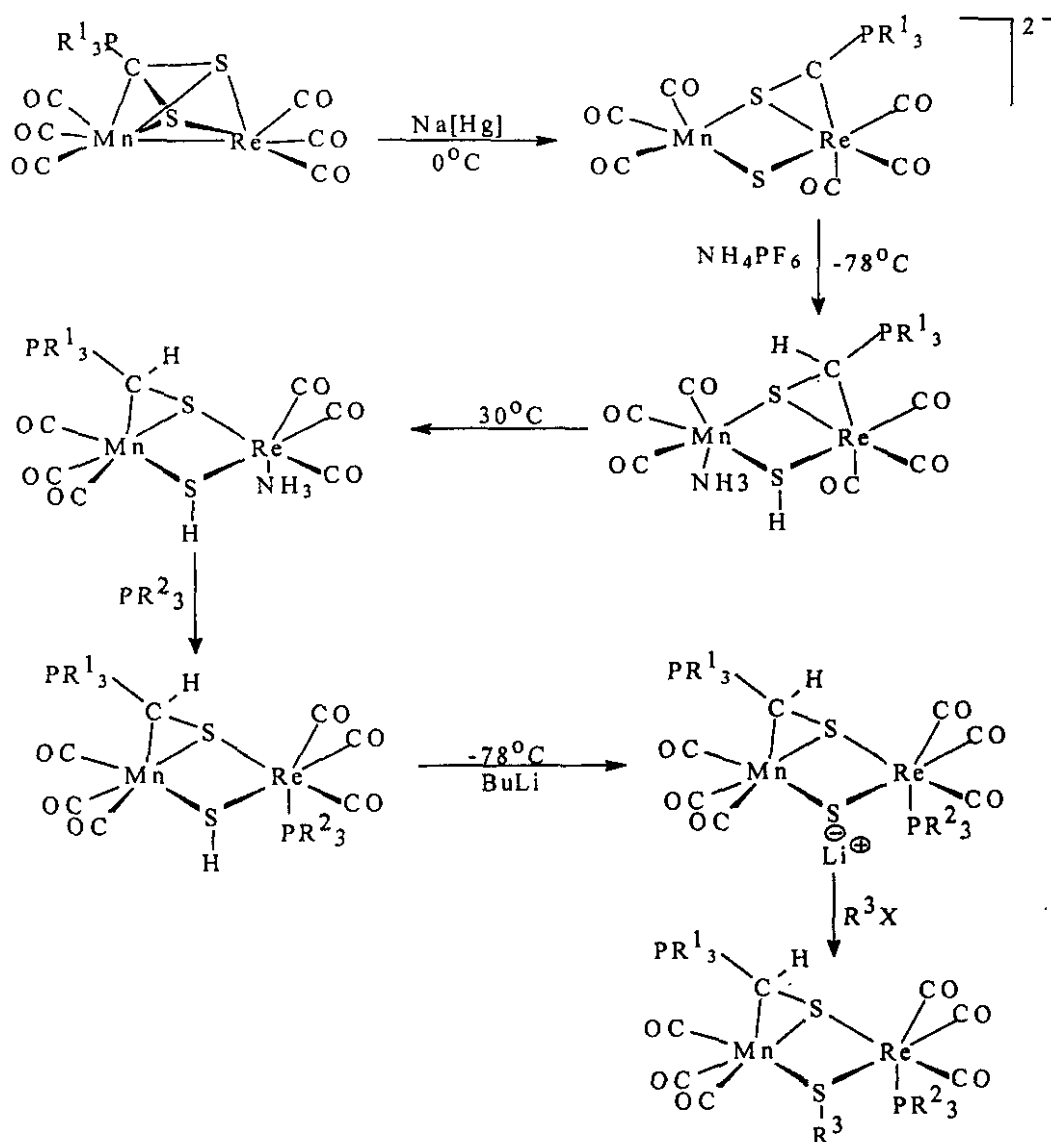
图 2-7 化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-(CH}_2)_4\text{CH}_3\text{SC(S)PCy}_3)](2b)$ 的 ^{31}P NMR 图图 2-8 化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SC(S)PCy}_3)](2d)$ 的 ^{31}P NMR 图

图 2-9 化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-(CH}_2)_4\text{CH}_3\text{SC(S)PCy}_3)](2b)$ 的 ^{13}C NMR 图

第三章 Na[Hg]作用下金属键断裂的反应及含 RS 桥联的络合物合成和结构表征

3.1 实验部分

$[(\text{MnRe})(\text{CO})_6(\mu\text{-S-R}^3)(\mu\text{-SC(H)PR}^1_3)(\text{PR}^2_3)]$ 的合成^[33]



- 3a:** $\text{R}^1 = \text{Pr}^i$ $\text{R}^2 = \text{Bu}$ $\text{R}^3 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
3b: $\text{R}^1 = \text{Pr}^i$ $\text{R}^2 = \text{Bu}$ $\text{R}^3 = (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
3c: $\text{R}^1 = \text{Pr}^i$ $\text{R}^2 = \text{Ph}$ $\text{R}^3 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
3d: $\text{R}^1 = \text{Cy}$ $\text{R}^2 = \text{Ph}$ $\text{R}^3 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
3e: $\text{R}^1 = \text{Pr}^i$ $\text{R}^2 = \text{Ph}$ $\text{R}^3 = \text{CH}_3$
3f: $\text{R}^1 = \text{Pr}^i$ $\text{R}^2 = \text{Ph}$ $\text{R}^3 = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
3g: $\text{R}^1 = \text{Pr}^i$ $\text{R}^2 = \text{Ph}$ $\text{R}^3 = -\text{SnBu}_3$

化合物[MnRe(CO)₆(μ-S-CH₂C₆H₅)(μ-SC(H)PPrⁱ₃)(PBu₃)](3a)的合成

称取 63 毫克[MnRe(CO)₆CS₂PPrⁱ₃], 溶于 20 毫升 THF 中, 在冰盐浴下加入 1%Na[Hg], 反应半小时后在-78℃把反应液转移到盛有 NH₄PF₆ 的反应瓶中。搅拌 20 分钟后, 撤去冷源自然升温, 再用水浴加热至 30℃反应 1 小时。真空抽干溶剂, 加入 20 毫升二氯甲烷, 加入过量的三丁基膦, 保持反应温度在 30℃左右, 再反应半小时。用石油醚/二氯甲烷柱层析(柱层析硅胶, 200—300 目), 收集黄色带溶液, 真空抽干溶剂后再加入 20 毫升 THF, 在-78℃下加入 2.5M 的 BuLi 的正己烷溶液 0.15 毫升, 反应液颜色立即变为红色, 加入 0.1 毫升溴化苄后撤去冷源, 自然升温, 颜色逐渐变为黄色。反应 1 小时后, 真空抽干溶剂, 用 2:1 的石油醚/二氯甲烷过柱子(柱层析硅胶, 200—300 目), 收取黄色带溶液, 真空抽干, 得黄色固体 22mg, 产率 23.41%^[34]。元素分析理论值: C, 44.73%; H, 6.01%。元素分析测试值: C, 44.59%; H, 6.04%。IR(THF): ν(CO) 2007m, 1977vs, 1906s, 1894s, 1882s, 1869m, cm⁻¹。 ¹H NMR(CDCl₃): δ 7.13-7.23 (m, 5H, CH₂ C₆H₅), 3.43-3.83 (q, 2H, CH₂ C₆H₅), 3.05 (d, 1H, H of SCHPrⁱ₃), 2.69-2.75(m, 3H, CH of Prⁱ₃), 2.15(t, 6H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.85-1.65(m, 39H, CH₂CH₂CH₂CH₃ and CH₃ of Prⁱ₃)。 ³¹P{¹H} NMR (CD Cl₃): S₂CP₁, δ 49.726; Mn-P, δ -6.779。

化合物[MnRe(CO)₆(μ-S-(CH₂)₃CH₃)(μ-SC(H)PPrⁱ₃)(PBu₃)]的合成(3b)

称取 63 毫克[(MnRe)(CO)₆CS₂PPrⁱ₃], 溶于 20 毫升 THF 中, 在冰盐浴下加入 1%Na[Hg], 反应半小时后在-78℃把反应液转移到盛有 NH₄PF₆ 的反应瓶中。搅拌 20 分钟后, 撤去冷源自然升温, 再用水浴加热至 30℃反应 1 小时。真空抽干溶剂, 加入 20 毫升二氯甲烷, 加入过量的三丁基膦, 保持反应温度在 30℃左右, 再反应半小时。用石油醚/二氯甲烷柱层析(柱层析硅胶, 200—300 目), 收集黄色带溶液, 真空抽干溶剂后再加入 20 毫升 THF, 在-78℃下加入 2.5M 的 BuLi 的正己烷溶液 0.15 毫升, 反应液颜色立即变为红色, 加入 0.1 毫升溴代正丁烷后撤去冷源, 自然升温, 颜色逐渐变为黄色。反应 1 小时后, 真空抽干溶剂, 用 2:1 的石油醚/二氯甲烷过柱子(柱层析硅胶, 200—300 目), 收取黄色带溶液, 真空抽干, 得黄色固体 16mg, 产率 17.74%。元素分析理论值: C, 42.37%; H, 6.46%。元素分析测试值: C, 42.43%; H, 6.53%。IR(THF): ν(CO) 2006m,

1977vs, 1904s, 1890s, 1884s, 1867m, cm^{-1} . $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 2.98(s, 1H, SCHPPr^i_3), 2.69(m, 3H, CH of Pr^i_3), 2.47(t, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.94—2.36(m, 52H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, CH_3 of Pr^i_3 , $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): S_2CP_1 , δ 50.043; Mn-P, δ -6.792。

化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PPh}_3)]$ 的合成 (3c)

称取 63 毫克 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6\text{CS}_2\text{PPr}^i_3]$, 溶于 20 毫升 THF 中, 在冰盐浴下加入 1%Na[Hg], 反应半小时后在 -78°C 把反应液转移到盛有 NH_4PF_6 的反应瓶中。搅拌 20 分钟后, 撤去冷源自然升温, 再用水浴加热至 30°C 反应 1 小时。真空抽干溶剂, 加入 20 毫升二氯甲烷, 加入过量的三苯基膦, 保持反应温度在 30°C 左右, 再反应半小时。用石油醚/二氯甲烷柱层析 (柱层析硅胶, 200—300 目), 收集黄色带溶液, 真空抽干溶剂后再加入 20 毫升 THF, 在 -78°C 下加入 2.5M 的 BuLi 的正己烷溶液 0.15 毫升, 反应液颜色立即变为红色, 加入 0.1 毫升溴化苄后撤去冷源, 自然升温, 颜色逐渐变为黄色。反应 1 小时后, 真空抽干溶剂, 用 2:1 的石油醚/二氯甲烷过柱子 (柱层析硅胶, 200—300 目), 收取黄色带溶液, 真空抽干, 得黄色固体 21mg, 产率 21.00%。元素分析理论值: C, 49.25; H, 4.44%。元素分析测试值: C, 49.48%; H, 4.36%。IR(THF): $\nu(\text{CO})$ 2011m, 1981vs, 1911s, 1902s, 1888s, 1866m, cm^{-1} . $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 7.16-7.66(m, 20H, H of PPh_3 and $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 3.53-3.88(q, 2H, $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 3.15(s, 1H, SCHP), 2.63(m, 3H, CH of Pr^i_3), 1.53 (m, 18H, CH_3 of Pr^i_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): S_2CP_1 , δ 49.429; Mn-P, δ 10.720。

化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-SC(H)PCy}_3)(\text{PPh}_3)]$ 的合成 (3d)

称取 76 毫克 $[(\text{MnRe})(\text{CO})_6\text{CS}_2\text{Cy}_3]$, 溶于 20 毫升 THF 中, 在冰盐浴下加入 1%Na[Hg], 反应半小时后在 -78°C 把反应液转移到盛有 NH_4PF_6 的反应瓶中。搅拌 20 分钟后, 撤去冷源自然升温, 再用水浴加热至 30°C 反应 1 小时。真空抽干溶剂, 加入 20 毫升二氯甲烷, 加入过量的三苯基膦, 保持反应温度在 30°C 左右, 再反应半小时。用石油醚/二氯甲烷柱层析 (柱层析硅胶, 200—300 目), 收集黄色带溶液, 真空抽干溶剂后再加入 20 毫升 THF, 在 -78°C 下加入 2.5M 的 BuLi 的正己烷溶液 0.15 毫升, 反应液颜色立即变为红色, 加入 0.1 毫升溴化苄后撤去

冷源, 自然升温, 颜色逐渐变为黄色。反应 1 小时后, 真空抽干溶剂, 用 2: 1 的石油醚/二氯甲烷过柱子 (柱层析硅胶, 200—300 目), 收取黄色带溶液, 真空抽干, 得黄色固体 29mg, 产率 25.88%。元素分析理论值: C, 53.60; H, 5.05 %。元素分析测试值: C, 53.51%; H, 5.03%。IR(THF): $\nu(\text{CO})$ 2009m, 1979vs, 1910s, 1901s, 1886s, 1865m, cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3): δ 7.37-7.66(m, 20H, H of PPh_3 and $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 3.45-3.80(q, 2H, $\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 3.15(s, 1H, SCHP), 0.85-2.35(m, 33H, H of Cy)。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): S_2CP_1 , δ 40.257; Mn-P, δ 11.031。

化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-CH}_3)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PPh}_3)]$ 的合成(3e)

称取 63 毫克 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6\text{CS}_2\text{Cy}_3]$, 溶于 20 毫升 THF 中, 在冰盐浴下加入 1%Na[Hg], 反应半小时后在 -78°C 把反应液转移到盛有 NH_4PF_6 的反应瓶中。搅拌 20 分钟后, 撤去冷源自然升温, 再用水浴加热至 30°C 反应 1 小时。真空抽干溶剂, 加入 20 毫升二氯甲烷, 加入过量的三苯基膦, 保持反应温度在 30°C 左右, 再反应半小时。用石油醚/二氯甲烷柱层析 (柱层析硅胶, 200—300 目), 收集黄色带溶液, 真空抽干溶剂后再加入 20 毫升 THF, 在 -78°C 下加入 2.5M 的 BuLi 的正己烷溶液 0.15 毫升, 反应液颜色立即变为红色, 加入 0.1 毫升碘甲烷后撤去冷源, 自然升温, 颜色迅速变为黄色。反应 1 小时后, 真空抽干溶剂, 用 2: 1 的石油醚/二氯甲烷过柱子 (柱层析硅胶, 200—300 目), 收取黄色带溶液, 真空抽干, 得黄色固体 25mg, 产率 27.04%。元素分析理论值: C, 45.49%; H, 4.37%。元素分析测试值: C, 45.47%; H, 4.36%。IR(THF): $\nu(\text{CO})$ 2010m, 1981vs, 1911s, 1901s, 1889s, 1866m, cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3): δ 7.39—7.56(m, 15H, H of PPh_3), 3.09 (s, 1H, SCHP), 2.19(s, 3H, SCH_3), 2.58(m, 3H, CH of Pr^i_3), 1.40-1.54(m, 18H, CH_3 of Pr^i_3)。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): S_2CP_1 , δ 49.584; Mn-P, δ 11.800。

化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-CH}_2\text{CHCH}_2)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PPh}_3)]$ 的合成(3f)

称取 63 毫克 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6\text{CS}_2\text{Cy}_3]$, 溶于 20 毫升 THF 中, 在冰盐浴下加入 1%Na[Hg], 反应半小时后在 -78°C 把反应液转移到盛有 NH_4PF_6 的反应瓶中。搅拌 20 分钟后, 撤去冷源自然升温, 再用水浴加热至 30°C 反应 1 小时。真空抽干

溶剂, 加入 20 毫升二氯甲烷, 加入过量的三苯基膦, 保持反应温度在 30℃ 左右, 再反应半小时。用石油醚/二氯甲烷柱层析 (柱层析硅胶, 200—300 目), 收集黄色带溶液, 真空抽干溶剂后再加入 20 毫升 THF, 在 -78℃ 下加入 2.5M 的 BuLi 的正己烷溶液 0.15 毫升, 反应液颜色立即变为红色, 加入 0.1 烯丙基溴后撤去冷源, 自然升温, 颜色迅速变为黄色。反应 1 小时后, 真空抽干溶剂, 用 2: 1 的石油醚/二氯甲烷过柱子 (柱层析硅胶, 200—300 目), 收取黄色带溶液, 真空抽干, 得黄色固体 20mg, 产率 21.06%。元素分析理论值: C, 46.79%; H, 4.47%。元素分析测试值: C, 46.60%; H, 4.49%。IR(THF): $\nu(\text{CO})$ 2011m, 1982vs, 1907s, 1902s, 1889s, 1867m, cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3): δ 7.40-7.74(m, 15H, H of PPh_3), [5.75, 5.07, 3.73(m, 5H, H of $\text{SCH}_2\text{CHCH}_2$), 3.03(s, 1H, SCHP), 2.57(m, 3H, CH of Pr^i), 1.40-1.83(m, 18H, CH_3 of Pr^i)。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): S_2CP_1 , δ 49.398; Mn-P, δ 11.166。

化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-SnBu}_3)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PPh}_3)]$ 的合成 (3g)

称取 63 毫克 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6\text{CS}_2\text{C}_3\text{H}_7]$, 溶于 20 毫升 THF 中, 在冰盐浴下加入 1%Na[Hg], 反应半小时后在 -78℃ 把反应液转移到盛有 NH_4PF_6 的反应瓶中。搅拌 20 分钟后, 撤去冷源自然升温, 再用水浴加热至 30℃ 反应 1 小时。真空抽干溶剂, 加入 20 毫升二氯甲烷, 加入过量的三苯基膦, 保持反应温度在 30℃ 左右, 再反应半小时。用石油醚/二氯甲烷柱层析 (柱层析硅胶, 200—300 目), 收集黄色带溶液, 真空抽干溶剂后再加入 20 毫升 THF, 在 -78℃ 下加入 2.5M 的 BuLi 的正己烷溶液 0.15 毫升, 反应液颜色立即变为红色, 加入 0.1 毫升 SnBu_3Cl 撤去冷源, 自然升温, 颜色迅速变为黄色。反应 1 小时后, 真空抽干溶剂, 用 2: 1 的石油醚/二氯甲烷过柱子 (柱层析硅胶, 200—300 目), 收取黄色带溶液, 真空抽干, 得黄色固体 31mg, 产率 25.85%。元素分析理论值: C, 46.07%; H, 5.39%。元素分析测试值: C, 46.06%; H, 5.35%。IR(THF): $\nu(\text{CO})$ 2007m, 1981vs, 1907s, 1891s, 1861m, cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3): δ 7.24-7.74(m, 15H, H of PPh_3), 3.10(s, 1H, SCHP), 2.70(m, 3H, CH of Pr^i), 1.33-2.30(m, 45H, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ and CH_3 of Pr^i)。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): S_2CP_1 , δ 50.129; Mn-P, δ 14.217。

表 3-1 化合物 3a-3g 的产率及元素分析数据

编号	化合物分子式	分子量	产率%	C% 实测/理论	H% 实测/理论
3a	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PBu}_3)]$	939.7	23.41	44.59/44.73	6.04/6.01
3b	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-(CH}_2)_3\text{CH}_3)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PBu}_3)]$	901.7	17.74	42.43/42.37	6.53/6.46
3c	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PPh}_3)]$	999.7	21.00	49.48/49.25	4.36/4.44
3d	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-SC(H)PCy}_3)(\text{PPh}_3)]$	1120.4	25.88	53.51/53.60	5.03/5.05
3e	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-CH}_3)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PPh}_3)]$	924.5	27.04	45.47/45.49	4.36/4.37
3f	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-CH}_2\text{CHCH}_2)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PPh}_3)]$	949.7	21.06	46.60/46.79	4.49/4.47
3g	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-SnBu}_3)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PPh}_3)]$	1199.2	25.85	46.05/46.07	5.35/5.39

3.2 结果与讨论

3.2.1 实验讨论

使用 NH_4PF_6 使双负离子氢化时, 在 -78°C 下转移, 会有一些副反应产生。其红外光谱的羰基吸收峰比较杂乱。所以在实验中采取了液氮冷却反应液, 然后逐渐升温的方法, 在氢化反应中基本上没有什么副反应产生, 其羰基的红外吸收光谱十分纯净。然后再升温至 30°C 使其发生异构化。当配体为 PPh_3 时, 在 THF 中需要很长时间和比较高的温度才能发生反应, 而此类化合物在溶剂中并不是很稳定, 时间长了就会逐渐分解。在此实验中我们发现在加入 PPh_3 之前, 先真空抽干溶剂, 加入二氯甲烷, 在二氯甲烷中再加入 PPh_3 , 使得反应很快就能发生。同时, 把此方法应用在于 PBu_3 的反应上, 也取得了很好的效果。

在这一系列化合物的基础上, 还尝试了使用 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6\text{CS}_2\text{PCy}_3]$ 与 $\text{Na}[\text{Hg}]$ 反应, 氢化反应后以 PPh_3 为配体, 加入 BuLi 后与长链卤代烃反应 (如 3b), 但是反应并没有取得预期的效果, 得到的产物红外吸收光谱非常杂乱和微弱。这可

能是由于使用 PPh_3 时, 它和 Cy_3 同时作用使得分子体系的位阻增大, 使此反应进行缓慢, 由于此负离子很不稳定, 在长时间下发生分解, 最后得到的是油状物质难以分离提纯。

为了得到较纯的产品, 在柱层析后都要用石油醚再洗涤两次, 由于这类化合物在石油醚中也具有一些溶解度, 所以造成产率下降。

在这一系列的反应中我们也尝试使用双卤化物 $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$, 但是在定量加入 BuLi 后还没有能确定 BuLi 和 $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ 反应的最低温度(在此温度下金属负离子不参与反应)所以得到的产物并不能确定其结构, 元素分析结果与偶联产物的理论值相差近 2 个百分点, 所以极有可能产物为一混合物, 其极性相近, 难以分离, 所以对于这个反应有待进一步研究。

3.2.2 红外光谱

表 3-2 化合物 3a-3g 的 $\nu(\text{CO})$ 数据

编号	化合物	IR(THF) $\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$
3a	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PBu}_3)]$	2007m, 1977vs, 1906s, 1894s, 1882s, 1869m
3b	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-(CH}_2)_3\text{CH}_3)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PBu}_3)]$	2006m, 1977vs, 1904s, 1890s, 1884s, 1867m
3c	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PPh}_3)]$	2011m, 1981vs, 1911s, 1902s, 1888s, 1866m
3d	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-SC(H)PCy}_3)(\text{PPh}_3)]$	2009m, 1979vs, 1910s, 1901s, 1886s, 1865m
3e	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-CH}_3)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PPh}_3)]$	2010m, 1981vs, 1911s, 1901s, 1889s, 1866m
3f	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-CH}_2\text{CHCH}_2)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PPh}_3)]$	2011m, 1982vs, 1907s, 1902s, 1889s, 1867m
3g	$[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-SnBu}_3)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PPh}_3)]$	2007m, 1981vs, 1907s, 1891s, 1861m

由上表可以看出, 化合物 3a—3g 的 IR 在 $1800\text{--}2020(\text{cm}^{-1})$ 均有 5 或者 6 个羰基特征吸收峰(与 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PPh}_3)]$ 的 CO 吸收峰: 2013m,

1982vs, 1915s, 1900s, 1888s, 1867m, 频率不同)证明了金属羰基的存在。这些羰基特征吸收峰峰形频率相近, 峰形相似, 也说明了这些化合物的结构的近似。

3.2.3 核磁共振光谱

表 3-3 化合物 3a-3g 的 ^1H NMR 和 ^{31}P NMR 数据

编号	^1H NMR(CDCl_3) δ (ppm)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3) δ (ppm) SC(H)P	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3) δ (ppm) Mn-P
3a	7.13-7.23 (m, 5H, CH_2 C_6H_5), 3.43-3.83 (q, 2H, CH_2 C_6H_5), 3.05 (d, 1H, H of SCHPr^i), 2.69-2.75(m, 3H, CH of Pr^i), 2.15(t, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.85-1.65(m, 39H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ and CH_3 of Pr^i)	49.726	-6.779
3b	2.98(s, 1H, SCHPPr^i), 2.69(m, 3H, CH of Pr^i), 2.47(t, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.94-2.36(m, 52H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, CH_3 of Pr^i , $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)	50.043	-6.792
3c	7.16-7.66(m, 20H, H of PPh_3 and SCH_2 C_6H_5), 3.53-3.88(q, 2H, SCH_2 C_6H_5), 3.15(s, 1H, SCHP), 2.63(m, 3H, CH of Pr^i), 1.53 (m, 18H, CH_3 of Pr^i)	49.429	10.720
3d	7.37-7.66(m, 20H, H of PPh_3 and SCH_2 C_6H_5), 3.45-3.80(q, 2H, SCH_2 C_6H_5), 3.15(s, 1H, SCHP), 0.85-2.35(m, 33H, H of Cy)	40.257	11.031
3e	7.39-7.56(m, 15H, H of PPh_3), 3.09 (s, 1H, SCHP), 2.19(s, 3H, SCH_3), 2.58(m, 3H, CH of Pr^i), 1.40-1.54(m, 18H, CH_3 of Pr^i)	49.584	11.800
3f	7.40-7.74(m, 15H, H of PPh_3), [5.75, 5.07, 3.73(m, 5H, H of $\text{SCH}_2-\text{CHCH}_2$)], 3.03(s, 1H, SCHP), 2.57(m, 3H, CH of Pr^i), 1.40-1.83(m, 18H, CH_3 of Pr^i)	49.398	11.166
3g	7.24-7.74(m, 15H, H of PPh_3), 3.10(s, 1H,	50.129	14.217

	SCHP), 2.70(m, 3H, CH of Pr ⁱ), 1.33-2.30(m, 45H, Sn(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃ and CH ₃ of Pr ⁱ)		
--	--	--	--

表 3-4 化合物 3a 和 3f 的 C¹³ NMR 数据

化合物	C ¹³ NMR(CDCl ₃) (ppm)
3a	229.0, 225.6, 223.0[3×MnCO], 197.8, 192.1, 190.4[3×ReCO], 141.7[s, C ^{3,5} (Ph)], 129.0[s, C ¹ (Ph)], 128.2[s, C ^{2,6} (Ph)], 126.4[s, C ⁴ (Ph)], 40.5[d, SCH ₂], 29.8[d, SC(H)P], 24.6[d, CH(Pr ⁱ)], 18.2[d, CH ₃ (Pr ⁱ)], 25.8[s, C ¹ (Bu)], 25.2[d, C ² (Bu)], 24.0[d, C ³ (Bu)], 13.9[s, CH ₃ (Bu)]
3f	228.1, 224.7, 221.2[3×MnCO], 196.4, 193.3, 190.1[3×ReCO], 137.3[s, C ^{3,5} (Ph)], 134.5[s, C ¹ (Ph)], 130.1[s, C ^{2,6} (Ph)], 127.9[s, C ⁴ (Ph)], 130.1[d, SCH ₂ CHCH ₂], 115.8[s, SCH ₂ CHCH ₂], 40.5[d, SCH ₂ CHCH ₂], 32.9[d, SC(H)P], 26.9[d, CH(Pr ⁱ)], 18.0[d, CH ₃ (Pr ⁱ)]

此类化合物均含有 2 个有机膦基团, ³¹P NMR 对于产物的纯度和化合物的结构可以提供很多有用的信息。化合物 3a—3g 均为双峰, 证明了两个有机膦配体的存在。

与溴化苄反应得到的 3 个化合物的 ¹H NMR 在 δ7—8 多具有一组多重峰, 为 PPh₃ 和 CH₂C₆H₅ 中苯环氢的特征峰。δ3.4—3.8 间的四重峰表明了 SCH₂C₆H₅ 中 CH₂ 的存在。

3.2.4 晶体结构解析

为了进一步确证该类化合物的结构, 我们培养了化合物 [(MnRe)(CO)₆(μ-S-(CH₂)₃CH₃)(μ-SC(H)PPrⁱ₃)(PBu₃)] (3b) 的晶体。图 3-1 是此化合物的晶体结构; 图 3-2 是此化合物的单元晶胞堆积形式图。表 3-7, 3-8 是此化合物重要的键长和键角数据。

分子结构中主要包括 Re(CO)₃, Mn(CO)₃ 两个部分, 通过 SⁱBu 和 SC(H)PBu₃ 两个桥桥联起来, 三丁基膦配体与铼相连, Re(1)和 P(2)的键长为 2.492 Å, 并且从单晶结构图中观测到 PBu₃ 与 Bu 和 PPrⁱ₃ 处于 Re(1), S(1), Mn(1), S(2)构成的四圆环的异侧。Mn(1), Re(1)之间的距离是 3.762 (1)Å, 所以不存在金属金属键。

对于 SC(H)PPr^i_3 桥采用了 $\eta^1(\text{S})$ 配位形式的键连到了铼上, Re(1)-S(2) 为 $2.523\text{\AA}$, $\eta^2(\text{C,S})$ 配位形式键联到了锰上, Mn(1)-S(2) , Mn(1)-C(7) 分别为 $2.351(3)\text{\AA}$ 和 $2.113(10)\text{\AA}$ 。另外 SBu 桥 Re(1)-S(1) 和 Mn(1)-S(1) 分别为 $2.523(3)\text{\AA}$ 和 $2.435(3)\text{\AA}$ 。该晶体结构表明在还原和质子化过程中发生了金属金属键的断裂和一个硫碳键的断裂。

在 S(2) , Mn(1) , C(7) 形成的三角形中 S(2)-Mn(1)-C(7) 角度为 $47.0(2)^\circ$, Mn(1)-C(7)-S(2) 角度为 $73.5(3)^\circ$, Mn(1)-S(2)-C(7) 角度为 $59.5(3)^\circ$ 。锰铼与桥联的硫的键角为 Re(1)-S(1)-Mn(1) 和 Re(1)-S(2)-Mn(1) 其角度分别为 $97.99(10)^\circ$ 和 $100.24(10)^\circ$ 。 O(1)-C(1)-Re(1) 角度为 $179.2(11)^\circ$, O(2)-C(2)-Re(1) 角度为 $177.2(11)^\circ$, O(3)-C(3)-Re(1) 角度为 $176.6(10)^\circ$, 这是因为 O(3)-C(3)-Re(1) 与 SBu 的 Bu 基团在 Re(1) , S(1) , Mn(1) , S(2) 构成的四元环的同侧, 所以相对于 O(1)-C(1)-Re(1) 和 O(2)-C(2)-Re(1) 直线偏离度要大一些。

图 3-1 化合物 $[\text{MnRe(CO)}_6(\mu\text{-S-(CH}_2)_3\text{CH}_3)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PBu}_3)]$ 的晶体结构

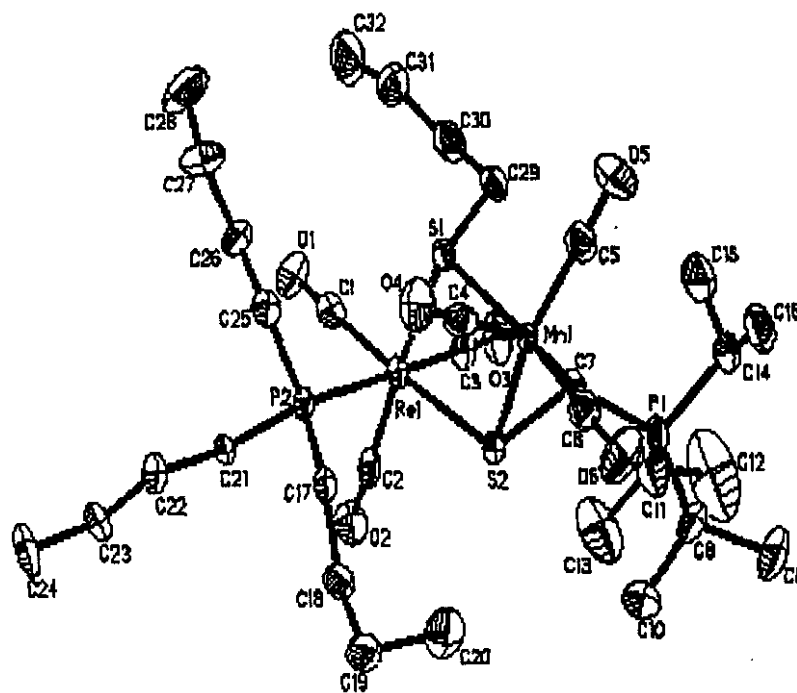


图 3-2 化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-(CH}_2)_3\text{CH}_3)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PBu}_3)]$ 单元晶胞堆积形式

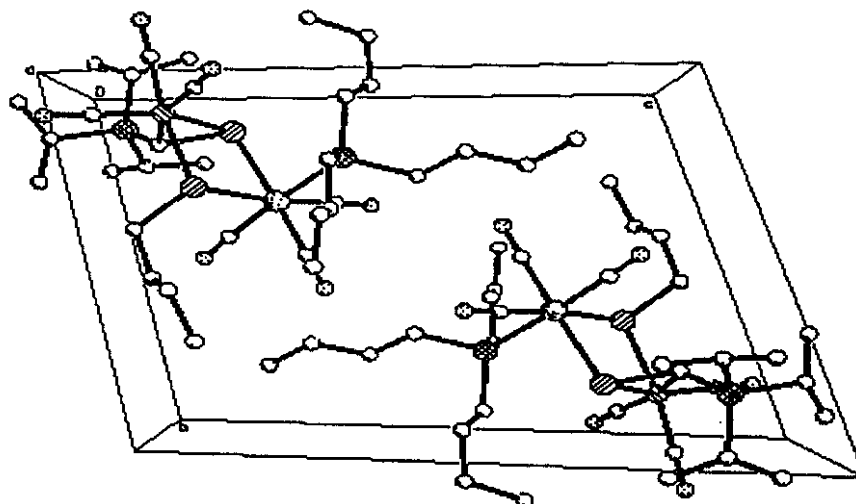


表 3-5 化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-(CH}_2)_3\text{CH}_3)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PBu}_3)]$ 晶体数据

Formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{57}\text{MnO}_6\text{P}_2\text{ReS}_2$
Formula Weight	904.98
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal System	Triclinic
Space Group	P-1
a, Å	10.536(3)
b, Å	12.960(4)
c, Å	17.047(6)
α , deg	71.148(6)
β , deg	72.674(5)
γ , deg	70.285(6)
Volume, Å ³	2026.6(11)
Z	2
Calculated Density	1.483 Mg/m ³
F(000)	918
Crystal Size, mm	0.20 x 0.15 x 0.10

Scan Range,deg	1.29 to 23.29
Reflections Collected	7087
Unique	5832 [R(int) = 0.0440]
Absorption Correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and Min. Transmission	0.7202 and 0.5400
Refinement Method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / Restraints / Parameters	5832 / 0 / 397
Final R Indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0464, wR2 = 0.1020
R Indices (All Data)	R1 = 0.0785, wR2 = 0.1318
Largest diff. Peak and Hole	0.792 and -0.670 e.Å ⁻³

表 3-6 Atomic coordinates (x 10⁴) and Thermal Parameters(Å²)

	x	y	z	U(eq)
Mn(1)	3913(1)	1488(1)	2080(1)	29(1)
Re(1)	1464(1)	3641(1)	3237(1)	37(1)
S(1)	3758(3)	3349(2)	2203(2)	40(1)
S(2)	1649(3)	1835(2)	2895(2)	39(1)
P(1)	1084(3)	1723(3)	1245(2)	52(1)
P(2)	2716(2)	2556(2)	4409(2)	34(1)
O(1)	1516(8)	5823(7)	3557(6)	72(3)
O(2)	-1258(8)	3676(8)	4570(6)	77(3)
O(3)	-168(10)	5098(8)	1838(6)	87(3)
O(4)	6111(8)	579(7)	3054(5)	71(3)
O(5)	6044(10)	1685(9)	519(6)	100(3)
O(6)	4295(10)	-887(8)	2155(7)	88(3)
C(1)	1490(10)	5003(10)	3442(7)	49(3)
C(2)	-210(12)	3635(10)	4057(7)	50(3)
C(3)	451(12)	4539(9)	2337(7)	52(3)
C(4)	5201(12)	947(9)	2698(7)	50(3)
C(5)	5183(13)	1608(10)	1135(8)	56(3)

C(6)	4093(12)	44(11)	2129(7)	55(3)
C(7)	1955(10)	2173(9)	1759(6)	40(3)
C(8)	1157(14)	228(11)	1590(8)	72(4)
C(9)	569(18)	-147(14)	1018(10)	114(6)
C(10)	624(18)	-245(13)	2513(8)	112(6)
C(11)	-712(14)	2634(16)	1292(10)	110(6)
C(12)	-1419(18)	2720(20)	665(14)	238(16)
C(13)	-1521(15)	2510(18)	2174(10)	148(9)
C(14)	1887(14)	2000(12)	118(7)	66(4)
C(15)	2093(17)	3163(14)	-199(8)	104(5)
C(16)	3260(14)	1117(13)	-91(8)	87(5)
C(17)	2989(9)	1018(8)	4729(6)	38(3)
C(18)	1659(11)	632(9)	5133(7)	51(3)
C(19)	1912(12)	-634(10)	5329(7)	61(3)
C(20)	2436(15)	-1094(10)	4548(9)	84(4)
C(21)	1804(10)	2990(9)	5391(5)	38(3)
C(22)	2474(11)	2399(10)	6173(6)	52(3)
C(23)	1546(11)	2698(9)	6984(6)	50(3)
C(24)	2182(14)	2087(12)	7751(7)	83(4)
C(25)	4460(10)	2690(9)	4228(7)	45(3)
C(26)	4533(11)	3907(10)	4037(7)	56(3)
C(27)	5911(12)	4066(11)	3916(9)	80(4)
C(28)	5978(17)	5266(13)	3623(11)	115(6)
C(29)	3637(13)	4395(9)	1182(6)	56(3)
C(30)	3397(15)	5603(10)	1228(8)	79(4)
C(31)	4457(17)	5862(13)	1485(9)	94(5)
C(32)	4010(20)	7073(14)	1631(10)	146(8)

表 3-7 化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-(CH}_2)_3\text{CH}_3)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PBu}_3)]$ 键长数据

Bond	Dist.	Bond	Dist.
Mn(1)-C(5)	1.762(13)	C(9)-H(9C)	0.9600
Mn(1)-C(4)	1.783(13)	C(10)-H(10A)	0.9600
Mn(1)-C(6)	1.792(13)	C(10)-H(10B)	0.9600
Mn(1)-C(7)	2.113(10)	C(10)-H(10C)	0.9600
Mn(1)-S(2)	2.351(3)	C(11)-C(12)	1.43(2)
Mn(1)-S(1)	2.435(3)	C(11)-C(13)	1.479(19)
Re(1)-C(2)	1.897(12)	C(12)-H(12A)	0.9600
Re(1)-C(1)	1.917(14)	C(12)-H(12B)	0.9600
Re(1)-C(3)	1.958(11)	C(12)-H(12C)	0.9600
Re(1)-P(2)	2.492(2)	C(13)-H(13A)	0.9600
Re(1)-S(1)	2.523(3)	C(13)-H(13B)	0.9600
Re(1)-S(2)	2.523(3)	C(13)-H(13C)	0.9600
S(1)-C(29)	1.837(10)	C(14)-C(15)	1.496(18)
S(2)-C(7)	1.795(9)	C(14)-C(16)	1.539(17)
P(1)-C(7)	1.766(10)	C(14)-H(14A)	0.9800
P(1)-C(8)	1.815(12)	C(15)-H(15A)	0.9600
P(1)-C(14)	1.825(12)	C(15)-H(15B)	0.9600
P(1)-C(11)	1.856(15)	C(15)-H(15C)	0.9600
P(2)-C(21)	1.826(9)	C(16)-H(16A)	0.9600
P(2)-C(25)	1.829(10)	C(16)-H(16B)	0.9600
P(2)-C(17)	1.832(10)	C(16)-H(16C)	0.9600
O(1)-C(1)	1.152(13)	C(17)-C(18)	1.538(13)
O(2)-C(2)	1.184(12)	C(17)-H(17A)	0.9700
O(3)-C(3)	1.134(11)	C(17)-H(17B)	0.9700
O(4)-C(4)	1.169(12)	C(18)-C(19)	1.509(15)
O(5)-C(5)	1.167(12)	C(18)-H(18A)	0.9700
O(6)-C(6)	1.141(13)	C(18)-H(18B)	0.9700
C(7)-H(7A)	0.9800	C(19)-C(20)	1.512(17)
C(8)-C(10)	1.499(16)	C(19)-H(19A)	0.9700
C(8)-C(9)	1.562(16)	C(19)-H(19B)	0.9700

C(8)-H(8A)	0.9800	C(20)-H(20A)	0.9600
C(9)-H(9A)	0.9600	C(20)-H(20B)	0.9600
C(9)-H(9B)	0.9600	C(20)-H(20C)	0.9600
C(21)-C(22)	1.548(12)	C(26)-H(26B)	0.9700
C(21)-H(21A)	0.9700	C(27)-C(28)	1.491(17)
C(21)-H(21B)	0.9700	C(27)-H(27A)	0.9700
C(22)-C(23)	1.518(14)	C(27)-H(27B)	0.9700
C(22)-H(22A)	0.9700	C(28)-H(28A)	0.9600
C(22)-H(22B)	0.9700	C(28)-H(28B)	0.9600
C(23)-C(24)	1.510(14)	C(28)-H(28C)	0.9600
C(23)-H(23A)	0.9700	C(29)-C(30)	1.524(16)
C(23)-H(23B)	0.9700	C(29)-H(29A)	0.9700
C(24)-H(24A)	0.9600	C(29)-H(29B)	0.9700
C(24)-H(24B)	0.9600	C(30)-C(31)	1.480(17)
C(24)-H(24C)	0.9600	C(30)-H(30A)	0.9700
C(25)-C(26)	1.528(14)	C(30)-H(30B)	0.9700
C(25)-H(25A)	0.9700	C(31)-C(32)	1.56(2)
C(25)-H(25B)	0.9700	C(31)-H(31A)	0.9700
C(26)-C(27)	1.480(14)	C(31)-H(31B)	0.9700
C(26)-H(26A)	0.9700	C(32)-H(32A)	0.9600
C(32)-H(32B)	0.9600	C(32)-H(32C)	0.9600

表 3-8 化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-(CH}_2)_3\text{CH}_3)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PBu}_3)]$ 键角数据

Angles	deg.	Angles	deg.
C(5)-Mn(1)-C(4)	90.9(5)	C(12)-C(11)-C(13)	116.2(15)
C(5)-Mn(1)-C(6)	91.6(5)	C(12)-C(11)-P(1)	118.5(13)
C(4)-Mn(1)-C(6)	86.5(5)	C(13)-C(11)-P(1)	111.5(11)
C(5)-Mn(1)-C(7)	108.3(5)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5
C(4)-Mn(1)-C(7)	160.3(4)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
C(6)-Mn(1)-C(7)	97.1(5)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(5)-Mn(1)-S(2)	154.9(4)	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5
C(4)-Mn(1)-S(2)	113.4(3)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5

C(6)-Mn(1)-S(2)	96.2(4)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(7)-Mn(1)-S(2)	47.0(2)	C(11)-C(13)-H(13A)	109.5
C(5)-Mn(1)-S(1)	92.4(4)	C(11)-C(13)-H(13B)	109.5
C(4)-Mn(1)-S(1)	86.6(4)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(6)-Mn(1)-S(1)	172.0(4)	C(11)-C(13)-H(13C)	109.5
C(7)-Mn(1)-S(1)	88.1(3)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
S(2)-Mn(1)-S(1)	83.01(10)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(2)-Re(1)-C(1)	90.0(5)	C(15)-C(14)-C(16)	110.2(12)
C(2)-Re(1)-C(3)	91.1(4)	C(15)-C(14)-P(1)	110.6(10)
C(1)-Re(1)-C(3)	90.1(4)	C(16)-C(14)-P(1)	113.0(9)
C(2)-Re(1)-P(2)	87.9(3)	C(15)-C(14)-H(14A)	107.6
C(1)-Re(1)-P(2)	88.1(3)	C(16)-C(14)-H(14A)	107.6
C(3)-Re(1)-P(2)	177.9(3)	P(1)-C(14)-H(14A)	107.6
C(2)-Re(1)-S(1)	171.9(4)	C(14)-C(15)-H(15A)	109.5
C(1)-Re(1)-S(1)	97.1(3)	C(14)-C(15)-H(15B)	109.5
C(3)-Re(1)-S(1)	92.9(3)	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
P(2)-Re(1)-S(1)	88.30(8)	C(14)-C(15)-H(15C)	109.5
C(2)-Re(1)-S(2)	95.0(4)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
C(1)-Re(1)-S(2)	174.9(3)	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
C(3)-Re(1)-S(2)	90.9(3)	C(14)-C(16)-H(16A)	109.5
P(2)-Re(1)-S(2)	90.97(9)	C(14)-C(16)-H(16B)	109.5
S(1)-Re(1)-S(2)	77.90(8)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
C(29)-S(1)-Mn(1)	110.4(4)	C(14)-C(16)-H(16C)	109.5
C(29)-S(1)-Re(1)	110.5(4)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
Mn(1)-S(1)-Re(1)	97.99(10)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(7)-S(2)-Mn(1)	59.5(3)	C(18)-C(17)-P(2)	114.3(7)
C(7)-S(2)-Re(1)	104.8(4)	C(18)-C(17)-H(17A)	108.7
Mn(1)-S(2)-Re(1)	100.24(10)	P(2)-C(17)-H(17A)	108.7
C(7)-P(1)-C(8)	115.6(5)	C(18)-C(17)-H(17B)	108.7
C(7)-P(1)-C(14)	107.8(5)	P(2)-C(17)-H(17B)	108.7
C(8)-P(1)-C(14)	106.3(6)	H(17A)-C(17)-H(17B)	107.6
C(7)-P(1)-C(11)	109.7(6)	C(19)-C(18)-C(17)	112.9(9)
C(8)-P(1)-C(11)	112.3(8)	C(19)-C(18)-H(18A)	109.0

C(14)-P(1)-C(11)	104.4(7)	C(17)-C(18)-H(18A)	109.0
C(21)-P(2)-C(25)	104.7(5)	C(19)-C(18)-H(18B)	109.0
C(21)-P(2)-C(17)	103.4(4)	C(17)-C(18)-H(18B)	109.0
C(25)-P(2)-C(17)	102.1(4)	H(18A)-C(18)-H(18B)	107.8
C(21)-P(2)-Re(1)	111.7(3)	C(18)-C(19)-C(20)	113.6(9)
C(25)-P(2)-Re(1)	115.9(3)	C(18)-C(19)-H(19A)	108.8
C(17)-P(2)-Re(1)	117.4(3)	C(20)-C(19)-H(19A)	108.8
O(1)-C(1)-Re(1)	179.2(11)	C(18)-C(19)-H(19B)	108.8
O(2)-C(2)-Re(1)	177.2(11)	C(20)-C(19)-H(19B)	108.8
O(3)-C(3)-Re(1)	176.6(10)	H(19A)-C(19)-H(19B)	107.7
O(4)-C(4)-Mn(1)	175.4(10)	C(19)-C(20)-H(20A)	109.5
O(5)-C(5)-Mn(1)	178.7(11)	C(19)-C(20)-H(20B)	109.5
O(6)-C(6)-Mn(1)	175.7(11)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
P(1)-C(7)-S(2)	121.0(5)	C(19)-C(20)-H(20C)	109.5
P(1)-C(7)-Mn(1)	132.6(6)	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
S(2)-C(7)-Mn(1)	73.5(3)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
P(1)-C(7)-H(7A)	108.2	C(22)-C(21)-P(2)	117.5(7)
S(2)-C(7)-H(7A)	108.2	C(22)-C(21)-H(21A)	107.9
Mn(1)-C(7)-H(7A)	108.2	P(2)-C(21)-H(21A)	107.9
C(10)-C(8)-C(9)	111.3(11)	C(22)-C(21)-H(21B)	107.9
C(10)-C(8)-P(1)	117.5(10)	P(2)-C(21)-H(21B)	107.9
C(9)-C(8)-P(1)	112.8(10)	H(21A)-C(21)-H(21B)	107.2
C(10)-C(8)-H(8A)	104.6	C(23)-C(22)-C(21)	113.3(8)
C(9)-C(8)-H(8A)	104.6	C(23)-C(22)-H(22A)	108.9
P(1)-C(8)-H(8A)	104.6	C(21)-C(22)-H(22A)	108.9
C(8)-C(9)-H(9A)	109.5	C(23)-C(22)-H(22B)	108.9
C(8)-C(9)-H(9B)	109.5	C(21)-C(22)-H(22B)	108.9
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22B)	107.7
C(8)-C(9)-H(9C)	109.5	C(24)-C(23)-C(22)	113.1(9)
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	C(24)-C(23)-H(23A)	109.0
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(22)-C(23)-H(23A)	109.0
C(8)-C(10)-H(10A)	109.5	C(24)-C(23)-H(23B)	109.0

C(8)-C(10)-H(10B)	109.5	C(22)-C(23)-H(23B)	109.0
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	107.8
C(8)-C(10)-H(10C)	109.5	C(23)-C(24)-H(24A)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	C(23)-C(24)-H(24B)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(23)-C(24)-H(24C)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5	C(26)-C(25)-P(2)	114.0(7)
C(26)-C(25)-H(25A)	108.8	P(2)-C(25)-H(25A)	108.8
C(26)-C(25)-H(25B)	108.8	P(2)-C(25)-H(25B)	108.8
H(25A)-C(25)-H(25B)	107.6	C(27)-C(26)-C(25)	116.5(10)
C(27)-C(26)-H(26A)	108.2	C(25)-C(26)-H(26A)	108.2
C(27)-C(26)-H(26B)	108.2	C(25)-C(26)-H(26B)	108.2
H(26A)-C(26)-H(26B)	107.3	C(26)-C(27)-C(28)	115.1(11)
C(26)-C(27)-H(27A)	108.5	C(28)-C(27)-H(27A)	108.5
C(26)-C(27)-H(27B)	108.5	C(28)-C(27)-H(27B)	108.5
H(27A)-C(27)-H(27B)	107.5	C(27)-C(28)-H(28A)	109.5
C(27)-C(28)-H(28B)	109.5	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
C(27)-C(28)-H(28C)	109.5	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(30)-C(29)-S(1)	113.5(8)
C(30)-C(29)-H(29A)	108.9	S(1)-C(29)-H(29A)	108.9
C(30)-C(29)-H(29B)	108.9	S(1)-C(29)-H(29B)	108.9
H(29A)-C(29)-H(29B)	107.7	C(31)-C(30)-C(29)	118.1(12)
C(31)-C(30)-H(30A)	107.8	C(29)-C(30)-H(30A)	107.8
C(31)-C(30)-H(30B)	107.8	C(29)-C(30)-H(30B)	107.8
H(30A)-C(30)-H(30B)	107.1	C(30)-C(31)-C(32)	113.5(15)
C(30)-C(31)-H(31A)	108.9	C(32)-C(31)-H(31A)	108.9
C(30)-C(31)-H(31B)	108.9	C(32)-C(31)-H(31B)	108.9
H(31A)-C(31)-H(31B)	107.7	C(31)-C(32)-H(32A)	109.5
C(31)-C(32)-H(32B)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
C(31)-C(32)-H(32C)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5		

3.2.5 一些化合物的红外, 核磁图

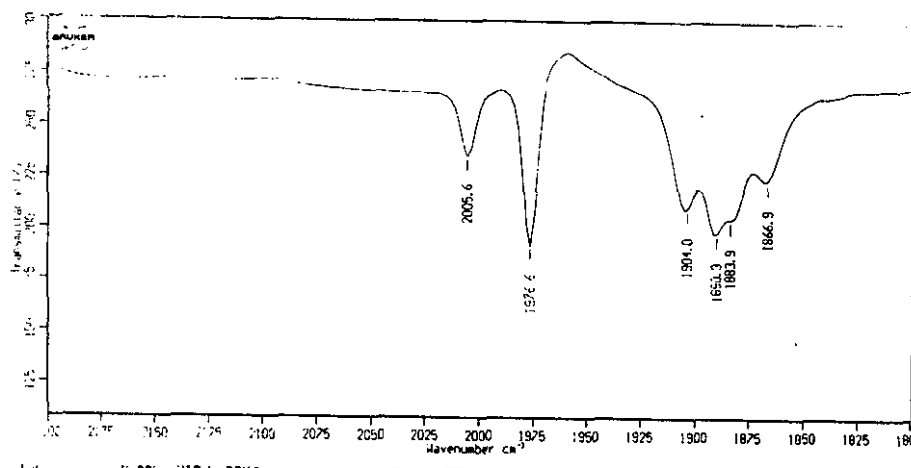
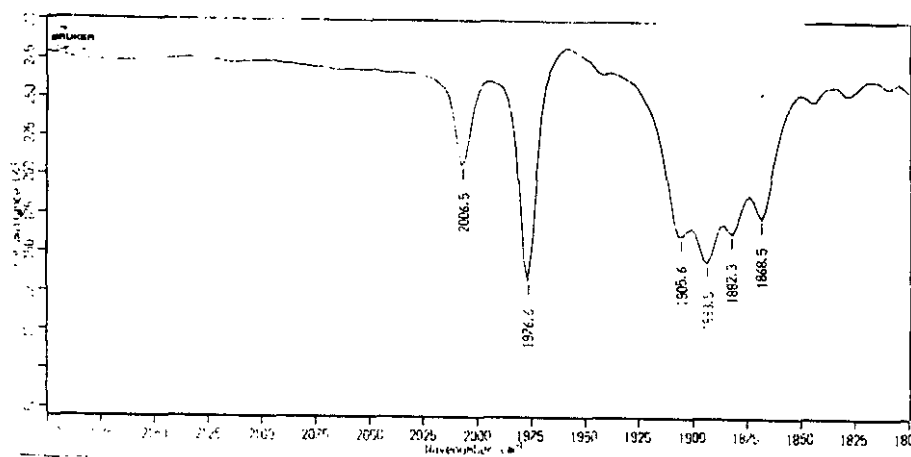
图 3-3 化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-(CH}_2)_3\text{CH}_3)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PBu}_3)]$ (3b) CO 红外吸收图图 3-4 化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PBu}_3)]$ (3a) 的 CO 的红外吸收图

图 3-5 化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PBu}_3)](3\text{a})$ 的 ^1H NMR 图

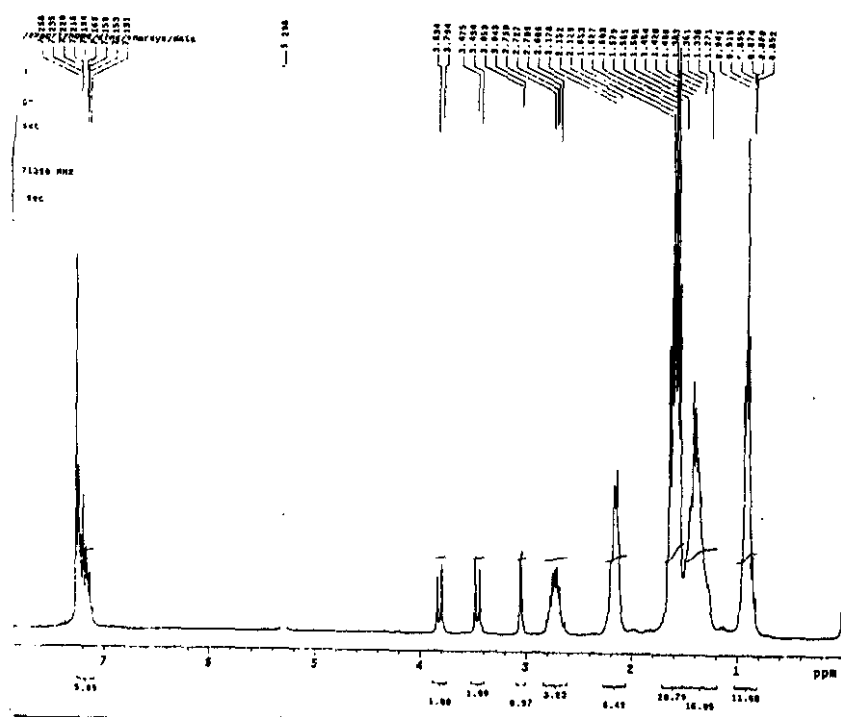
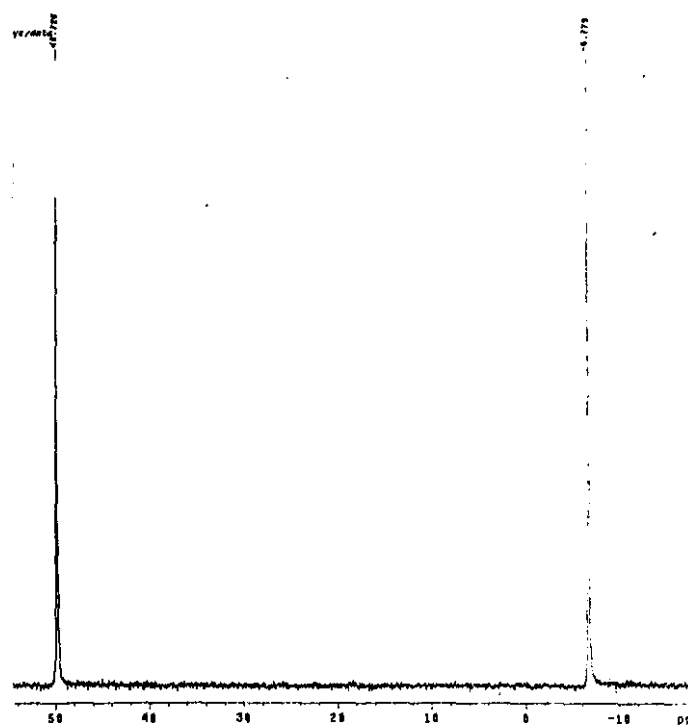


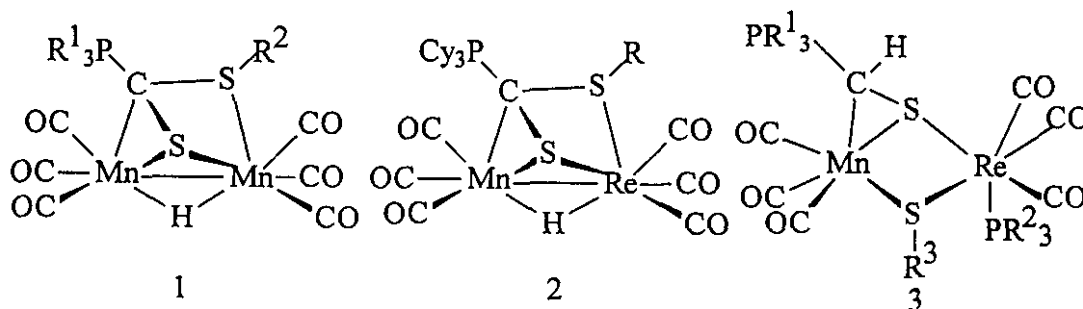
图 3-6 化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-SC(H)PPr}^i_3)(\text{PBu}_3)](3\text{a})$ 的 ^{31}P NMR 图





结论

一、本文对一些含硫配体的双核金属负离子的烷基化反应进行了研究并合成了三个系列 17 个含有硫配体的双核金属络合物。利用元素分析、红外光谱、核磁共振以及 X-射线单晶衍射方法表征并确定了化合物的结构。



二、红外光谱主要是观测与金属相连的羰基的振动吸收峰，在 $1800-2100\text{cm}^{-1}$ 范围内有 5 个或 6 个羰基吸收峰，并且可以通过羰基的振动吸收峰来确定反应的进程；第 1, 2 系列的化合物存在特征的与金属相连的桥氢，桥氢的核磁共振光谱出现在高场($\delta < 0$)；第 3 个系列的化合物具有两个磷配体，所以其 ^{31}P NMR 具有 2 个特征的峰，与金属相连的 P 出现在高场，并在 $\delta=3(\text{ppm})$ 左右具有 SCHPR_3 的特征峰。

三、通过 X-射线单晶衍射对两个(第 2 和第 3 系列各一个)化合物 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu\text{-(CH}_2)_4\text{CH}_3\text{SC(S)PCy}_3)]$ (2b) 和 $[\text{MnRe}(\text{CO})_6(\mu\text{-S-(CH}_2)_3\text{CH}_3)(\mu\text{-SC(H)PPr}^1_3)(\text{PBu}_3)]$ (3b) 进行了结构解析，得到了它们的单晶结构。化合物 2b 的结构中 R 和不与其相连的 S 处于 Mn, Re, S, C 组成的四元环的异侧。化合物 3b 的结构中 $\text{R}^3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 和 CHPPr^1_3 处于 Re, S, Mn, S 组成的四元环的同侧，与 PBu_3 处于 Re, S, Mn, S 组成的四元环的异侧。

四、对于第 1, 2 个系列的化合物，从其核磁共振观测到其存在另外一种空间异构。进行的改变温度的参照实验发现温度对其异构现象并无很大影响。所以产生异构的现象应与反应过程中的空间位阻和反应物的给电子效应有关。

参考文献

1. D. Conuouvanis *Acc. Chem. Rev.* **1991**, *24*, 1
2. K. D. Karlin *Science* **1993**, *261*, 701
3. H. Vahrenkamp In: *Transition Metal Chemistry-Current Problems of General Biological and Catalytical Relevance*; A.Muller; E.Diemann Eds. Berlin:Verlag Chemie, **1981**, 35
4. C. P. Gibson; D. S. Bem; S. B. Falloon; T. K. Hitchens; J. E. Cortopassi *Oganomet-allics* **1992**, *11*, 1742
5. 陆熙炎, 杜灿屏主编, 《金属有机化合物的化学反应》, 化学工业出版社, **2000** 年
6. 钱延龙, 陈新滋主编, 《金属有机化学与催化》, 化学工业出版社, **1997** 年
7. M. Herberhold; G. X. Jin *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **1994**, *33*, 964
8. N. Wheatly; P. Kalck *Chem. Rev* **1999**, *99*, 3379
9. C. M. 洛克哈特著, 史君校等译, 沈凤等校, 《过渡金属有机化学》, 兰州大学出版社, **1989**
10. M. Daniel *Cord. Chem. Rev* **1999**, *193-195*, 643
11. 尹宁 硕士论文 1999
12. C. Bianchini. C. A.Ghilardi; A. Meli; A. Oflandini; G. Sepacci *J. Chem, Soc. Dalton Trans* **1983**, 1969
13. D. M. Baird; P. Fanwick and Tom Barwick *Inorg. Chem* **1985**, *24*, 3753
14. H. Werner *Coordination Chem. Reviews* **1982**, *43*, 165
15. C. Bianchini; C. A. Ghilardi; A. Meli; S. Midollini and A. Orlandini *J. Organomet Chem* **1981**, *C13*, 219
16. M. Daniel; V. Riera; J. A. Miguel; Mt Gomez and X.Solans *Organometallics* **1991**, *10*, 1683
17. M. Daniel; V. Riera; J. A. Miguel; X. Solans and Z. F. Altata *J. Chem. Commun*, **1987**, 472
18. B. Alvarez; J. Li; D. Miguel; M. D. Morales; V. Riera; S. Garcia-Granda *Chem. Ber* **1997**, *130*, 1507

19. A. Galindo; D. Miguel; Perez *J. Coord. Chem. Rev* **1999**, 193-195, 643
20. B. Alvarez; S. Garcia-Granda; Y. Jeannin; D. Miguel; J. A. Miguel; V. Riera *Organometallics* **1991**, 10, 3005
21. B. Alvarez; S. Garcia-Granda; J. Li; D. Miguel; V. Riera *Organometallics* **1991**, 13, 16
22. Bernardo alvarez; S. Garcia-Granda; J. Li; D. Miguel; V. Riera *Organometallics* **1994**, 13, 16
23. J. Li; D. Miguel; M. D. Morales; V. Riera; S. Garcia-Granda *Organometallics* **1998**, 17, 3448
24. D. Miguel; J. Li *Organometallics*, accepted
25. D. Miguel; Jing Li; Dolores Morales and V. Riera *Organometallics* **2001**, 20, 3063
26. D. Miguel; J. A. Perez-Martinez; V. Riera; S. Garcia-Granda *Organometallics* **1993**, 12, 2888
27. E. M. Lopez; D. Miguel; J. Perez; V. Riera; C. Bios; Y. Jeannin *Organometallics* **1999**, 18, 490
28. D. Miguel; V. Riera and Jesus A. Miguel *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, 127
29. D. Miguel; V. Riera; Jesus A. Miguel; Claudatte Boes; Michele Philoche-Levisalles and Yves Jeannin *J. Chem. Soc., Dalton trans.* **1987**, 2875
30. D. Miguel; V. Riera; F. Diego; J. A. Miguel; C. Bios; Y. Jeannin *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2719
31. D. Miguel; J. A. Miguel; V. Riera; X. Solans *Angew. Chem, Int. Ed. Engl* **1989**, 28, 1014
32. B. Alvarez; D. Miguel; V. Riera *Organometallics* **1991**, 10, 384
33. D. Miguel; J. A. Perez-Martinez; V. Riera; S. Garcia-Granda *Organometallics* **1994**, 13, 4667
34. G. Barrado; M. M. Hricko; D. Miguel; V. Riera; H. Wally; S. Garcia-Granda; *Organometallics* **1998**, 17, 820

致谢

在李靖教授的悉心指导下,我踏进了金属有机化学的研究领域并顺利的完成了我的硕士学位论文,为我今后进行科学研究打下了坚实的基础。李老师在金属有机化学领域中活跃的科研思维、严谨的治学态度、宽以待人的学者风范和诲人不倦的育人精神,使我终身受益。在此对恩师李靖教授表示深深的谢意。论文工作中谢庆兰教授深厚的学术造诣,渊博的知识和丰富的经验对我的实验工作给予了很大的启发,在此也由衷地感谢。

翁林红、王宏根及冷雪冰老师在单晶衍射实验中给予了很多帮助,化学系刘双喜教授,丁飞老师和关旭东同学在核磁共振研究中给予了很多启发,张正之教授在红外光谱研究中给予了很多帮助,在此向他们表示深深的感谢。

论文研究过程中,和实验室的兄弟姐妹结下了深厚的友谊,感谢马永强和吕妍博士在我的实验中给予的建议和帮助,也感谢温梅姣、周洋、胡成松、唐龙、袁明、于磊、彭斌、邹阳、蔡觉晓、何可给予的各方面的帮助。

承本所马建新、李琥老师进行元素分析测试,张殿坤、付岚冰老师进行 200M 核磁测试。

感谢李之春老师在在学习和生活上给予的关怀和帮助,感谢元素所的老师们在论文过程中提供的许多方便。

感谢所有关心、支持和帮助我的老师和同学们!

最后要感谢我的父母,我的亲人在我外出求学中给我的教诲和关怀,在挫折中是他们的支持、鼓励和期待促使我顺利的完成了学业。

谢谢大家!

陈晓

二零零二年五月

南开园

陈晓