

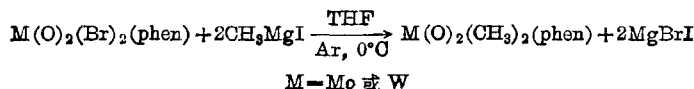
## 二氧二甲基(1,10-菲啰啉)合钼(VI)、 钨(VI)的合成及其性质研究

白明章 郭明林\* 玄镇爱

(南开大学元素有机化学研究所, 天津)

研究含有  $\sigma$ -键的过渡金属烷基配位化合物是金属有机化学中重要的课题之一, 它对于了解  $\beta$ -消除反应机理及影响金属有机化合物的稳定性的因素具有一定的指导意义。最近我们选择了  $M(O)_2(R)_2(phen)$  ( $M=Mo, W$ ) 体系来研究含有  $\sigma$ -键的过渡金属烷基配位化合物的稳定性和结构的关系。本文所报道的是这一系列第一个配位化合物  $M(O)_2(CH_3)_2(phen)$  [ $M=Mo(1), W(2)$ ,  $phen=1, 10$ -菲啰啉]的合成及性质。

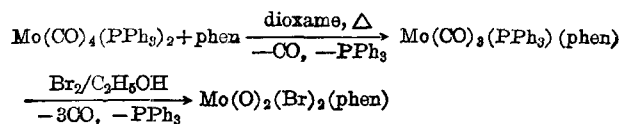
配位化合物  $M(O)_2(CH_3)_2(phen)$  是在无水无氧条件下由悬浮在四氢呋喃溶液中的二氧二溴(1, 10-菲啰啉)合钼或钨  $M(O)_2(Br)_2(phen)$  在冰水浴冷却下同甲基碘化镁乙醚溶液反应而制备的。即:



### 实 验

所有的试剂都是 A. R. 或 C. P. 级, 使用前没有进一步提纯。四氢呋喃和乙醚都用二苯甲酮和钠回流, 使用时提前在氩气气氛下蒸出, 再加金属钠作进一步干燥。氩气是天津华北氧气厂生产的纯度为 99.999% 的高纯气体。核磁共振用日本电子 FX-90Q 型仪测定。质谱用日立 M-80 型仪, FD 方法测定。紫外光谱用岛津 UV-240 型仪测定。红外光谱用 DS-301 型和 NICOLET 5-DX 型仪测定。差热分析用北京分析仪器厂 4.1 型差热-热失重联用仪测定。

**$Mo(O)_2(Br)_2(phen)$  的制备** 按文献[1]方法或按下列方法制备:



**$Mo(CO)_4(PPh_3)_2$  与 1, 10-菲啰啉的反应** 3.70 g  $Mo(CO)_4(PPh_3)_2$  (5.0 mmol) 和 1.00 g  $phen \cdot H_2O$  (约 5.0 mmol) 加入到 30 mL 二氧六环溶液中。搅拌下, 加热回流 4h。冷却析出紫红色结晶。过滤, 依次用少量苯、甲醇、乙醚洗涤, 真空干燥, 得紫红色结晶产物

1984 年 9 月 24 日收到。中国科学院科学基金资助课题。

\* 现在天津纺织工学院纺化系有机化学教研室。

$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{phen})$ , 产率接近 100%,  $\nu_{\text{CO}}$ : 1909(vs), 1809(vs), 1780(vs) $\text{cm}^{-1}$  [文献值<sup>[2]</sup>:  $\nu_{\text{CO}}$ : 1907(vs), 1808(vs), 1773(vs) $\text{cm}^{-1}$ ].

**$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{phen})$ 与过量溴的反应** 向 3.10 g  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{phen})$  (约 5.0 mmol) 的 20 mL 无水乙醇溶液中, 在搅拌下, 加入过量的溴 (约 8 mL), 有大量气体产生, 溶液呈红棕色。温热 (50~60°C) 0.5 h, 有橙黄色固体析出。冷却, 过滤, 依次用乙醚、甲醇、二氯甲烷洗涤, 真空干燥得 1.65 g,  $\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Br})_2(\text{phen})$ , 产率 70.5%,  $\nu_{\text{Mo=O}}$ : 932(s)、895(s) $\text{cm}^{-1}$ , 文献值<sup>[3]</sup>:  $\nu_{\text{Mo=O}}$ : 936(s), 903(s) $\text{cm}^{-1}$ 。  $m/z$ : 389( $M^+ - \text{Br}$ ) 及其同位素峰。

**$\text{Mo}(\text{O})_2(\text{CH}_3)_2(\text{phen})$  (1) 的制备** 反应是在高纯氩和绝对无水的条件下进行的。在 250 mL Schlenk 瓶中, 加入 1.65 g  $\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Br})_2(\text{phen})$  和 30 mL 四氢呋喃。在冰水浴冷却 0.5 h 后, 在搅拌下由注射器迅速注入 3.5 mL 的 2 M 甲基碘化镁乙醚溶液。继续冷却、搅拌反应 2 h。过滤, 滤出物用无水乙醚洗涤, 再溶于二氯甲烷, 用水洗涤, 浓缩, 真空干燥得粗产品。用甲醇-二氯甲烷重结晶, 过滤, 得浅黄色针状结晶, 真空干燥, 得 0.35 g, 产率 29%。 m.p. (分解) 259°C。  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{MoN}_2\text{O}_2$  (计算值: O, 49.70; H, 4.17; N, 8.29。 实测值: O, 49.52; H, 4.25; N, 8.36)。  $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ : 354(log  $\epsilon$  3.19), 337(3.21), 272(4.47), 234(4.38), 228(4.16) nm。  $\nu_{\text{Mo=O}}$ : 928, 887  $\text{cm}^{-1}$  (KBr 压片);  $\nu_{\text{Mo=O}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ : 932, 896  $\text{cm}^{-1}$ 。  $\delta_{\text{H}}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})$ : 0.62(6H, s), 7.90~9.92(8H, m) ppm。  $m/z$ : 325( $M^+ - \text{CH}_3$ ) 及其同位素峰。

#### **$\text{W}(\text{O})_2(\text{CH}_3)_2(\text{phen})$ (2) 的制备**

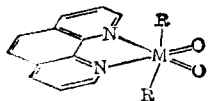
$\text{W}(\text{O})_2(\text{Br})_2(\text{phen})$  按文献[1]方法合成。

$\text{W}(\text{O})_2(\text{CH}_3)_2(\text{phen})$  的制备与钼的衍生物基本相同。浅黄色针状结晶, 产率 56.5%。 m.p. (分解) 290°C,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{W}$  (计算值: O, 39.46; H, 3.31; N, 6.58。 实测值: O, 39.64; H, 3.29; N, 6.71)。  $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ : 354(log  $\epsilon$  3.15), 337(3.19), 272(4.45), 235(4.25); 227(4.00) nm。  $\nu_{\text{W=O}}$  (KBr 压片): 950, 892  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{W=O}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ : 956, 897  $\text{cm}^{-1}$ 。  $\delta_{\text{H}}(\text{CDCl}_3, \text{TMS})$ : 0.39(6H, s), 7.93~9.92(8H, m) ppm。  $m/z$ : 413( $M^+ - \text{CH}_3$ ) 及同位素峰。

## 结果与讨论

新合成的配位化合物是通过元素分析、质谱、 $^1\text{H}$  NMR 谱、IR 光谱、UV 光谱及 TG-DTA-T 分析等确认的。

配位化合物 1 和 2 在室温下对空气稳定, 不溶于水且对水稳定。能溶于甲醇、二氯甲烷、氯仿等极性有机溶剂, 不溶于石油醚、乙醚。它们都是浅黄色针状结晶, 遇酸、碱及还原剂分解。配位化合物的溶液对日光不稳定。例如, 把  $\text{Mo}(\text{O})_2(\text{CH}_3)_2(\text{phen})$  的二氯甲烷溶液放置在日光下 1.5 h 后, 原来的浅黄色变成了紫红色, 约 20 h 后, 溶液变成无色, 在避光的条件下可用甲醇和二氯甲烷重结晶。



- 1  $M = \text{Mo}$ ;  $R = \text{Cl}$ ;  
 $R = \text{CH}_3$ ;  
 2  $M = \text{W}$ ;  
 $R = \text{CH}_3$

图 1 配位化合物的结构

配位化合物的低分辨质谱是用 FD 方法测到的。虽然我们没有得到分子离子峰, 但得到了  $M^+ - \text{CH}_3$  的碎片离子峰。结合  $^1\text{H}$  NMR 谱, 可以说明我们已经得到了预期的配位化合物。

参照已有报道的配位化合物  $\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{O})_2(\text{phen})$ <sup>[4]</sup> (图 1,  $R = \text{Cl}$ ) 和  $\text{Mo}(\text{O})_2(\text{CH}_3)_2(\text{bipy})$ <sup>[5]</sup> ( $\text{bipy} = 2, 2'$ -联吡啶) 的结构, 推测我们新制备的配位化合物与它们具有等同的结构, 即两个甲基分别处于由金属、两个氧原子和两个配位氮原子所组成的平面的上面和下面, 换句话说, 所得配位化合物 1

和**2**中两个氧原子处于顺式,两个甲基处于反式。它们对热具有较高的稳定性支持了我们对结构的推测。

配位化合物**1**和**2**的两个配位氧原子既可以是顺式也可以是反式。它们的红外光谱有两个M—O键的伸缩频率(**1**: 928, 887  $\text{cm}^{-1}$ 和**2**: 950, 892  $\text{cm}^{-1}$ ),所以我们认为配位化合物中的两个氧原子处于顺式。配位化合物**1**和**2**的这两个红外吸收带与 $\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Cl})_2(\text{phen})$ <sup>[3]</sup>是非常类似的,表明这些配位化合物结构上的相似性。也就是说,在配位化合物**1**和**2**中相当于两个甲基取代了原来的两个氯原子的位置。即两个甲基处于反式位置。

配位化合物**1**和**2**在空气中测定的TG-DTA-T曲线分析表明:配位化合物**1**在259°C发生分解,出现一放热峰,热失重9.00%(按两个甲基计算应为8.87%),表明失去了两个甲基,随后热失重52.6%(按phen计算应为53.3%),出现两个放热峰,表明失去了1,10-菲罗啉,并且1,10-菲罗啉的两个配位氮是步分离解的。配位化合物**2**的情形与**1**相同。在290°C发生分解,热失重7.84%(失去两个甲基的理论值7.04%),随后热失重41.6%(失去1,10-菲罗啉的理论值为42.3%)。

配位化合物**1**和**2**的热稳定性比 $\text{Mo}(\text{O})_2(\text{CH}_3)_2(\text{bipy})$ <sup>[5]</sup>高,1,10-菲罗啉作为稳定含有 $\sigma$ -键的过渡金属烷基配位化合物的配位体这一点是不能忽视的。

#### 参 考 文 献

- [1] Hull, G. G.; Stiddard, M. H. B., *J. Chem. Soc.*, **1966**, 1633.
- [2] Pardo, M. P.; Cano, M., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *247*, 293.
- [3] Butcher, R. J.; Gunz, H. P.; MacLagan, R. G. A. B.; Kipton, H.; Powell, J.; Wilkins, C. J.; Hian, Y. S., *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1975**, 1223.
- [4] Viossat, B.; Rodier, N., *Acta. Crystallogr. Sect. B*, **1979**, *35*, 2715.
- [5] Schrauzer, G. N.; Hughes, L. A.; Strampach, N.; Robinson, P. E.; Schlemper, E. O., *Organometallics*, **1982**, *1*, 44.

## STUDY ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF DIOXODIMETHYL-(*o*-PHENANTHROLINE) MOLYBDENUM(VI) AND TUNGSTEN(VI)

BAI MING-ZHANG, GUO MING-LIN\* XUAN ZHEN-AI  
(*Institute of Elementoorganic Chemistry, Nankai University, Tianjin*)

#### ABSTRACT

Two  $\sigma$  bonded transition metal methyl complexes  $\text{M}(\text{O})_2(\text{CH}_3)_2(\text{phen})$  ( $\text{M}=\text{Mo}$  or  $\text{W}$ , phen=*o*-phenanthroline) are synthesized. These compounds are stable to air and water at room temperature and show higher thermal stability but were decomposed by treatment with strong alkali, mineral acids or reducing agents. They are characterized by elemental analyses, MS,  $^1\text{H}$  NMR, IR, UV and TG-DTA-T analyses.