

## 含烯烃配体的过渡金属配合物的研究

## IV. 钼和铬的环庚三烯二羰基[乙氧基(芳基)卡宾]配合物的合成和晶体结构

陈家碧\* 雷桂馨

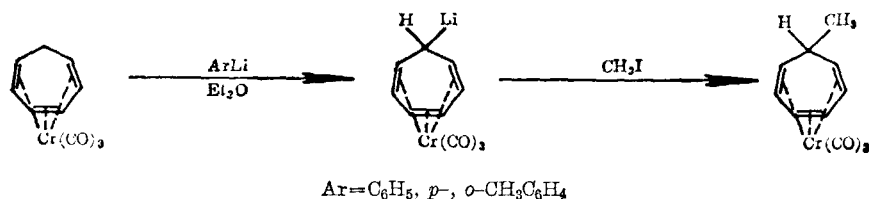
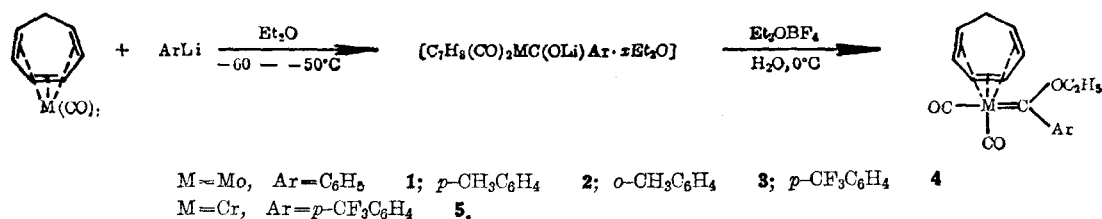
(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

邵美成 唐有祺

(北京大学物理化学研究所, 北京)

不久前, 我们报道了丁二烯三羰基铁和异戊二烯三羰基铁与亲核试剂芳基锂在低温下反应, 再用  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  烷基化, 可分别获得一族新奇的异构化的丁二烯-和异戊二烯二羰基[乙氧基(芳基)卡宾]铁配合物<sup>[1,2]</sup>. 我们又发现环辛四烯三羰基铁与芳基锂进行类似的反应, 也不生成正常的环辛四烯配位的卡宾配合物, 而是得到一系列具有新奇结构的环辛四烯二羰基[乙氧基(芳基)卡宾]铁的异构化产物和(或)环辛三烯三羰基芳基铁配合物<sup>[3]</sup>. 这些产物的结构显示了烯烃在金属化合物中的键合方式是复杂多样的, 十分令人感兴趣. 因此, 我们选择了含奇数碳的环状共轭三烯配体的环庚三烯三羰基钼和铬, 在类似的条件下与芳基锂进行反应, 以研究不同种类的烯烃配体和不同中心金属对反应产物的影响.

等摩尔的环庚三烯三羰基钼和芳基锂在乙醚中于  $-60^\circ\text{C}$  反应, 生成的酰羰基锂盐在水中于  $0^\circ\text{C}$  用  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  烷基化, 低温柱层析分离和重结晶后, 获得组成为  $\text{C}_7\text{H}_8(\text{CO})_2\text{MoC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Ar}$  的橙红色结晶化合物 **1—4**. 但环庚三烯三羰基铬与芳基锂在相同条件下反应, 只有强吸电子取代基的亲核试剂  $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$  才能获得类似的卡宾配合物 **5**. 用  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  或  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$  反应时, 环庚三烯配体饱和碳上的一个氢原子与  $\text{ArLi}$  的  $\text{Li}$  原子发生交换反应, 用  $\text{CH}_3\text{I}$  处理后获得甲基取代的环庚三烯三羰基铬衍生物, **7-*exo*-(CH<sub>3</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>**<sup>[4,5]</sup>.



这可能与芳基锂的碱性大小有关。1—5对空气和温度敏感。由元素分析和IR,  $^1\text{H}$  NMR及质谱分析,最后通过3的单晶X射线结构分析确定,它们为环庚三烯二羰基[乙氧基(芳基)卡宾]钼和铬配合物。这是首次获得的真正自由烯烃配位的中性金属卡宾配合物。

3晶体属于单斜晶系,空间群为 $C_{2h}^5-P2_1/c$ ,晶胞参数: $a=6.862(3)$ ,  $b=17.859(12)$ ,  $c=14.744(4)$  Å,  $\beta=100.88(3)^\circ$ ,  $V=1774(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $D_c=1.47$  g/cm<sup>3</sup>。晶体结构由Patterson法解出,经块矩阵修正后,最终得加权一致性因子 $R_w=0.0408$ 。3的分子构型见图1。

结构分析表明,中心Mo原子与九个碳原子键相连并受18电子规则制约。

两个单齿羰基配体中的C(1)和C(2)各贡献一对成键电子。环庚三烯配体中,除以 $sp^3$ 杂化轨道成键的C(5)外,其余六个碳原子与Mo的键长在2.31—2.50 Å之间,其对应的全部六个 $\pi$ 电子显然均参与 $\pi$ 离域成键 $\pi$ 轨函与Mo原子轨函间的 $d-\pi$ 型键合,而卡宾碳原子C(10)则贡献一对电子与Mo成键。C(10)周围的三个键角[C(11)—C(10)—O(3)  $104.3^\circ$ , Mo—C(10)—O(3)  $133.6^\circ$ , Mo—C(10)—C(11)  $122.1^\circ$ ]之和为 $360^\circ$ ,说明C(10)与相邻三个原子严格共面,并以 $sp^3$ 杂化轨函参与 $\sigma$ 键,且有条件再以纯 $p_z$ 轨函与Mo形成 $\pi$ 键。

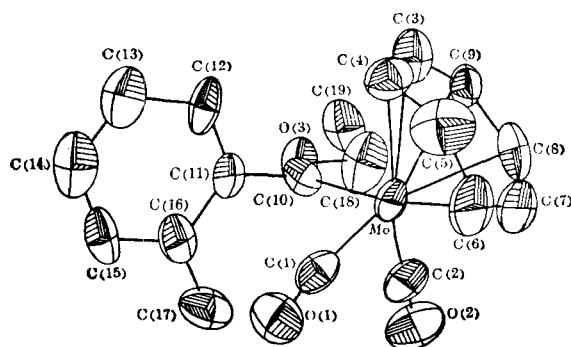


图1 3的分子结构

本文为中国科学院科学基金资助的课题。

### 参 考 文 献

- [1] Chen, J.-B.; Lei, G.-X.; Xu, W.-H.; Jin, X.-L.; Shao, M.-C.; Tang, Y.-Q., *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 286, 55.
- [2] 王天兰, 陈家碧, 徐维铎, 章士伟, 潘佐华, 唐有祺, 化学学报, 待发表。
- [3] Chen, J.-B.; Lei, G.-X.; Xu, W.-H.; Pan, Z.-H.; Zhang, S.-W.; Zhang, Z.-Y.; Jin, X.-L.; Shao, M.-C.; Tang, Y.-Q., *J. Am. Chem. Soc.*, to be published.
- [4] Pauson, P. L.; Smith, G. H.; Valentine, J. H., *J. Chem. Soc., (C)*, **1967**, 1057.
- [5] Abel, E. W.; Bennett, M. A.; Burton, R.; Wilkinson, G., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4559.

## Studies on Olefin-Coordinating Transition Metal Carbene Complexes

### IV. Synthesis and Crystal Structure of Cycloheptatriene(dicarbonyl)-[ethoxy(aryl)carbene] Complexes of Molybdenum and Chromium

Chen Jia-Bi\* Lei Gui-Xin

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

Shao Mei-Cheng Tang You-Qi

(Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing)

#### Abstract

Reaction of cycloheptatriene(tricarbonyl)molybdenum and -chromium with aryllithium, ArLi (Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *o*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), in ether at -60°C, followed by the alkylation of the acylmetallate formed with Et<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> in aqueous solution at 0°C gave red crystalline compounds **1**—**4** with the composition H<sub>8</sub>(CO)<sub>2</sub>-MoC(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Ar and black crystalline compound **5**, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>(CO)<sub>2</sub>CrC(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-*p*, formulated as cycloheptatriene(dicarbonyl)[ethoxy(aryl)carbene]molybdenum and -chromium complexes respectively, based on elemental analyses, spectra studies and single crystal X-ray structure determination. **3** crystallize in monoclinic system, space group C<sub>2h</sub>-P2<sub>1</sub>/c with unit cell parameters: *a*=6.862(3), *b*=17.859(12) *c*=14.744(4) Å, β=100.88(3)°, *V*=1774(1) Å<sup>3</sup>, *Z*=4 and *D<sub>c</sub>*=1.47 g/cm<sup>3</sup>. The structure of **3** was solved by Patterson-Fourier techniques and refined by block-matrix least-squares method to give a final discrepancy indices *R<sub>w</sub>*=0.0408.