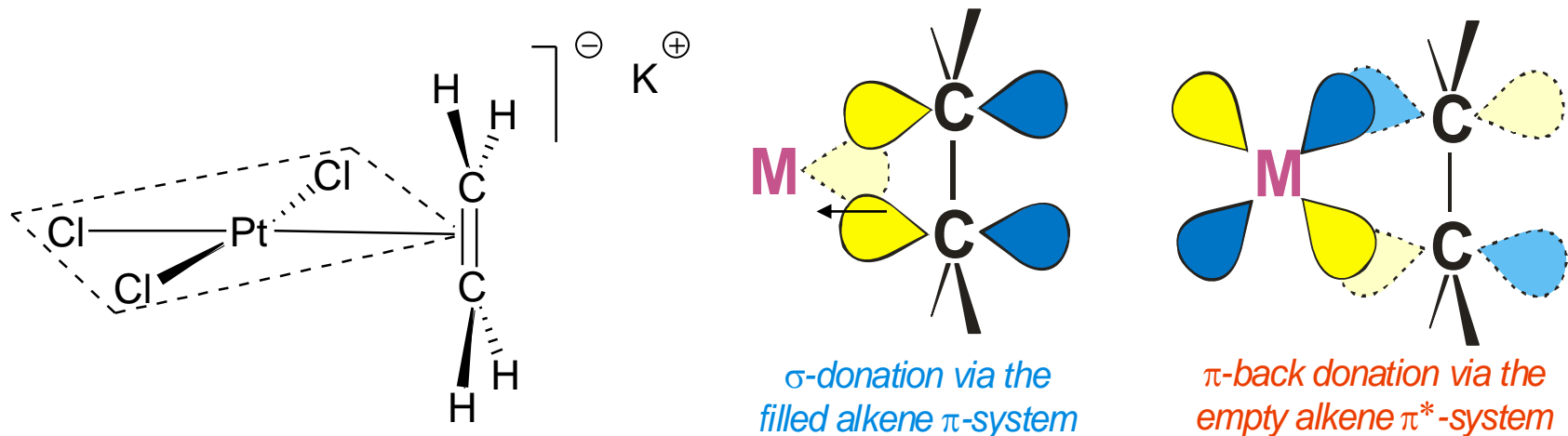


金属有机化学基础

第10章 过渡金属单或多烯烃、 炔烃 π -络合物

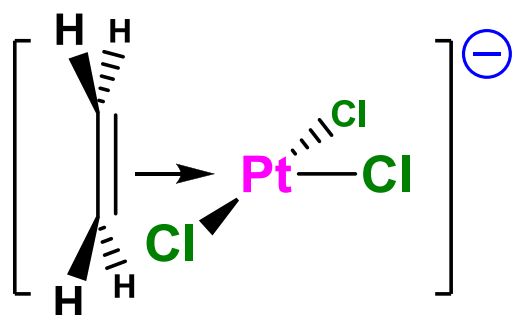
10.1 金属烯烃 π -配合物的结构特点

10.1.1 金属-单烯烃配合物

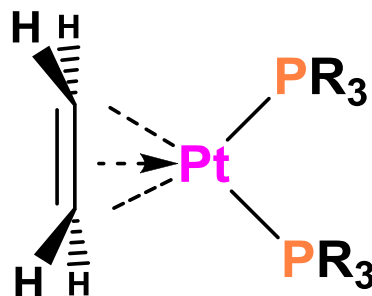


- ◆ 烯烃作为**中性2e⁻给体**从侧边与金属配位；
- ◆ 烯烃通过其 π -轨道与金属形成 σ -键的方式向金属提供电子；
- ◆ 金属利用其充满的d轨道通过 π -反馈作用向烯烃的 π^* -轨道提供电子云密度；
- ◆ 烯烃与金属的这种配位作用是有效的活化方法，在定量转化与催化反应中起着非常重要的作用。

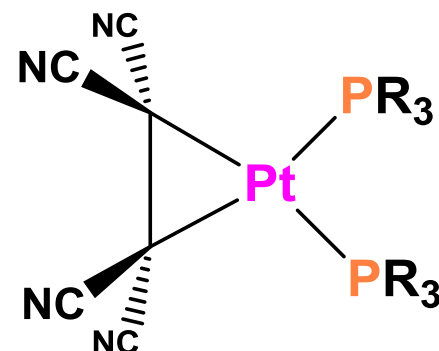
- ◆ 烯烃相对而言是比较弱的配体；
- ◆ 金属对烯烃 π -反馈作用的强弱取决于：（1）金属的富电子性以及金属HOMO和配体LUMO在能量上的匹配程度（*低氧化态的前过渡金属有更高能量的d轨道，能与配体的 π^* 轨道很好地匹配*）（2）烯烃上是否连接有吸电子的取代基使之成为更好的 π -受体；



Pt(2+)
C=C = 1.37Å
Zeise's Salt

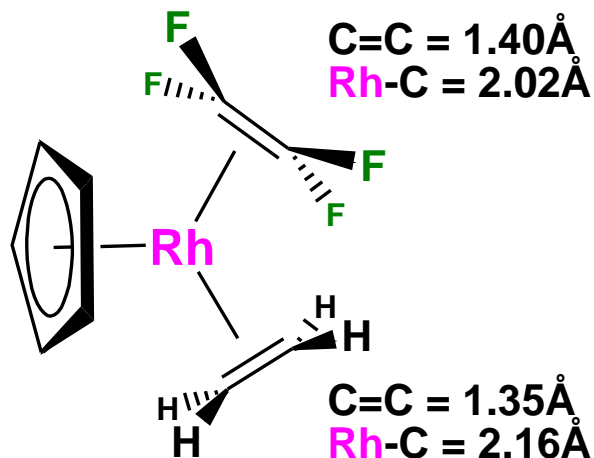


Pt(0)
C=C = 1.43Å



Pt(+2)
C-C = 1.49Å
metallocyclopropane

- 在极端情况下，如最右图所示，如果金属有足够的电子云密度及烯烃上取代有吸电子基团（如CN⁻），事实上可以通过金属向烯烃转移2e⁻，发生氧化反应而最终得到二阴离子的金属杂环丙烷结构：烯烃配体与金属之间成为两个阴离子的烷基 σ -键，金属中心的价态成为（+2）。



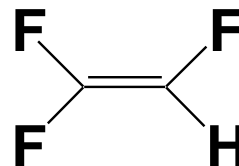
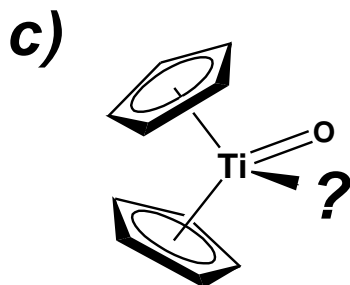
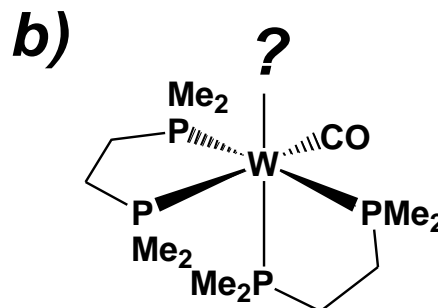
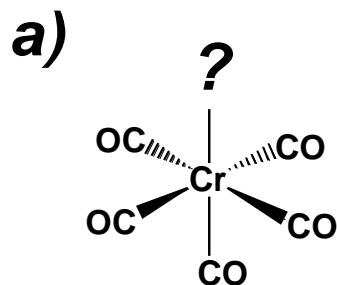
- 其中一个烯烃上的 F 取代基使其成为很好的 π -受体，即金属对该烯烃的 π -反馈作用要强一些，结果使C=C双键变弱，金属与烯烃之间配位键增强。

◆ 烯烃与金属配位对烯烃电子因素的影响可以比较容易地通过红外光谱（IR）的手段加以测定（与CO类似）： **π -反馈作用越强，C=C双键越弱，IR中C=C双键的伸缩振动频率越低；**

- Ag^+ 络合物通常认为不具有 π -反馈能力，因此C=C双键伸缩振动频率的降低仅仅是由于烯烃对 Ag^+ 中心的 σ -给电子作用。

Ethylene Complex	$\nu_{\text{C}=\text{C}}(\text{cm}^{-1})$
Free Ethylene	1623
$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)]^+$	1584
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$	1551
$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]^+$	1539
$[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)]^+$	1527
$\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2$	1525
$[\text{PtCl}_3(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)]^-$	1516
$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$	1508
$\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2$	1506
$\text{CpRh}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2$	1493

氟代乙烯与下列a)、b)、c) 三种中的哪一个结构形成最稳定的配合物？

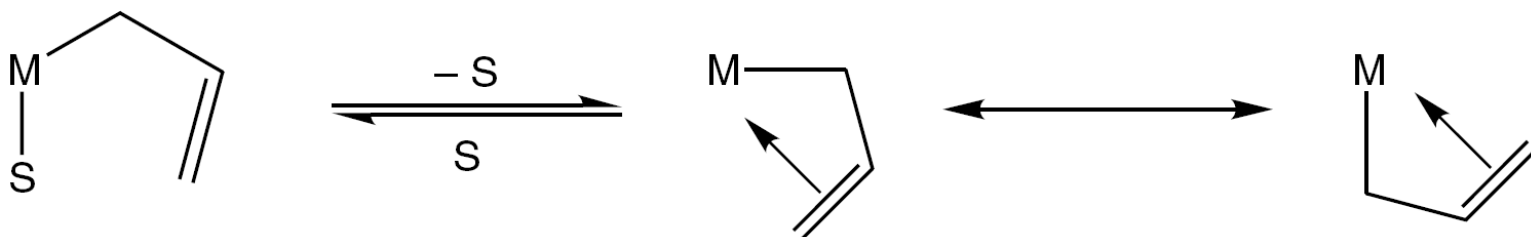


a) 中CO是好的 σ -给体，也是好的 π -受体，使金属中心的电子云密度分散，因此对烯烃的 π -反馈作用比较弱；

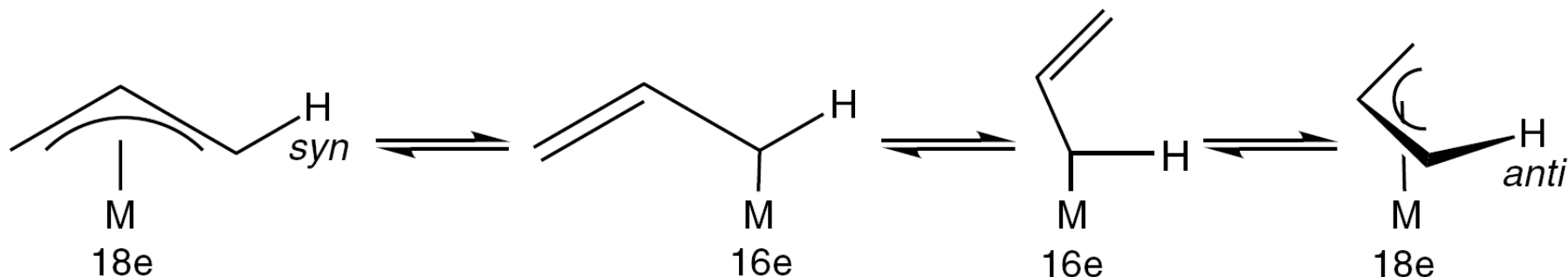
b) 中烷基磷配体是好的 σ -给体，差的 π -受体，且W是0价，有 d^6 电子，因此能与烯烃形成最强的键；

c) 中Ti(+4)，没有d电子，与烯烃不能形成稳定的配位作用。

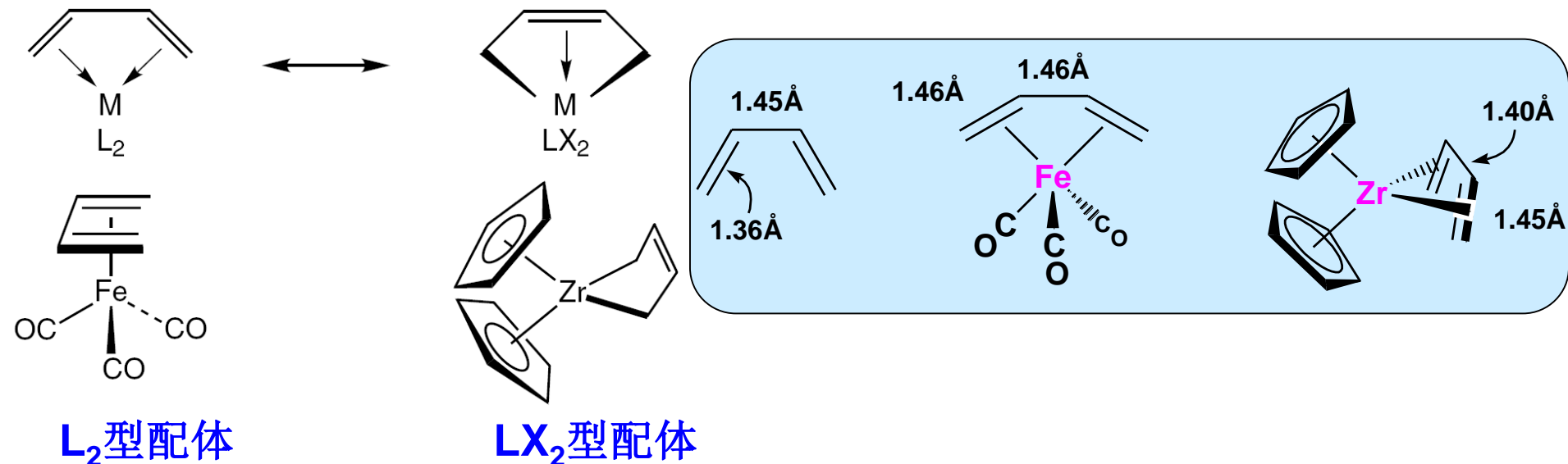
10.1.2 金属-烯丙基配合物



- ◆ 烯丙基可以以 σ -键即 η^1 的形式与金属形成金属烷基化合物，但更多情况下是利用其离域的 π -轨道以 η^3 的形式与金属成键，为单阴离子4e-给体；
- ◆ 以上这两种结构快速互变，弱配位的溶剂可以加速这一互变过程，这也解释了核磁谱图中处于 syn -和 $anti$ -氢的动态平衡。

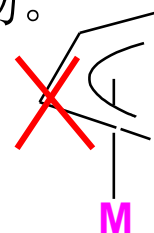


10.1.3 金属-丁二烯配合物



- ◆ 与单烯烃类似，根据金属中心（金属的富电子性）和烯烃的性质不同也可能存在两种极端的情况；
- ◆ Fe对烯烃的反馈作用以及烯烃对金属中心的 σ -给电子作用，使得C=C双键减弱、变长。
- ◆ Zr络合物中中间的单键反而变短：这是由于金属中心为低氧化态（+2，极倾向于变成+4），因此相对是富电子的，极易通过 π -反馈作用转移 $2e^-$ 给丁二烯，从而产生金属杂环烷的共振结构，相当于氧化加成形成的产物。

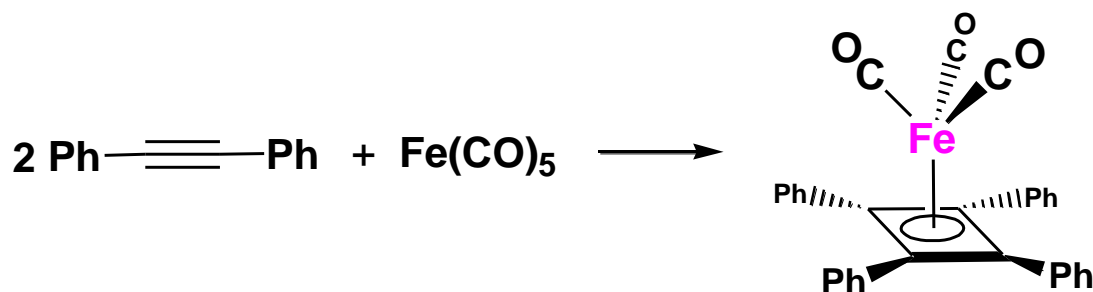
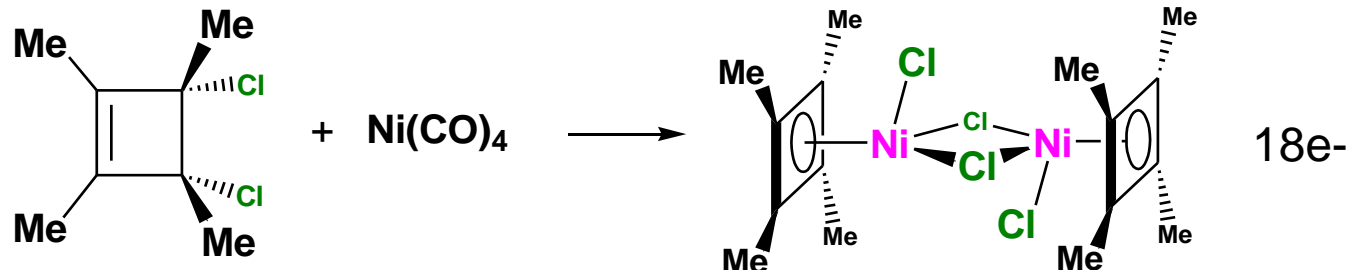
注意：丁二烯与金属配位时，并不形成离域的 π -体系，而只是利用两个双键分别作用。



10.1.4 金属-环丁二烯配合物

- ◆ 环状共轭 π -体系当其 π 电子满足 $4n+2$ 规则时具有芳香性，而环丁二烯具有4个 π 电子，**具有反芳香性**。环丁二烯的反芳香性以及大的环张力使这一分子非常不稳定而不能作为一个自由的分子独立存在。
- ◆ 但稳定的环丁二烯金属配合物却能分离得到，环丁二烯可作为二阴离子 $6e^-$ 给体：

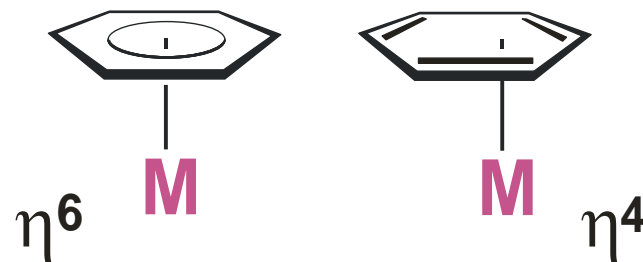
1959年 Criegee



金属环丁二烯配合物的高稳定性来源于环丁二烯自身的4个 π 电子以及金属的d轨道提供的 $2e^-$ 构成了 $6e^-$ 具有芳香性的体系。

10.1.5 金属-芳烃配合物

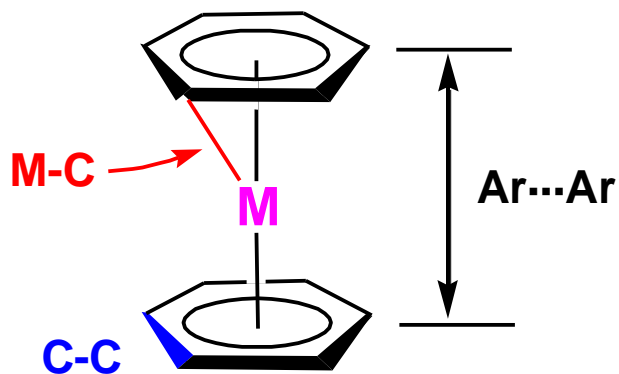
- ◆ 芳烯烃（苯是最简单的芳烯烃）主要作为中性 $6e^-$ 配体以 η^6 的形式与金属配位，在某些情况下也可采取较低的配位模式（ η^4 和 η^2 ）。



- ◆ 芳烯烃与金属的配位作用不是很强；
- ◆ 芳烯烃配合物中 π -反馈作用也起到了一个相对比较重要的作用，芳烯烃与金属的低氧化态更容易形成稳定的配合物。但其接受 π -反馈作用的能力还是要比CO差很多；
- ◆ 由于接受 π -反馈的能力不强，芳烯烃C=C双键的键长并不能十分明确地指示 π -反馈作用的强弱。

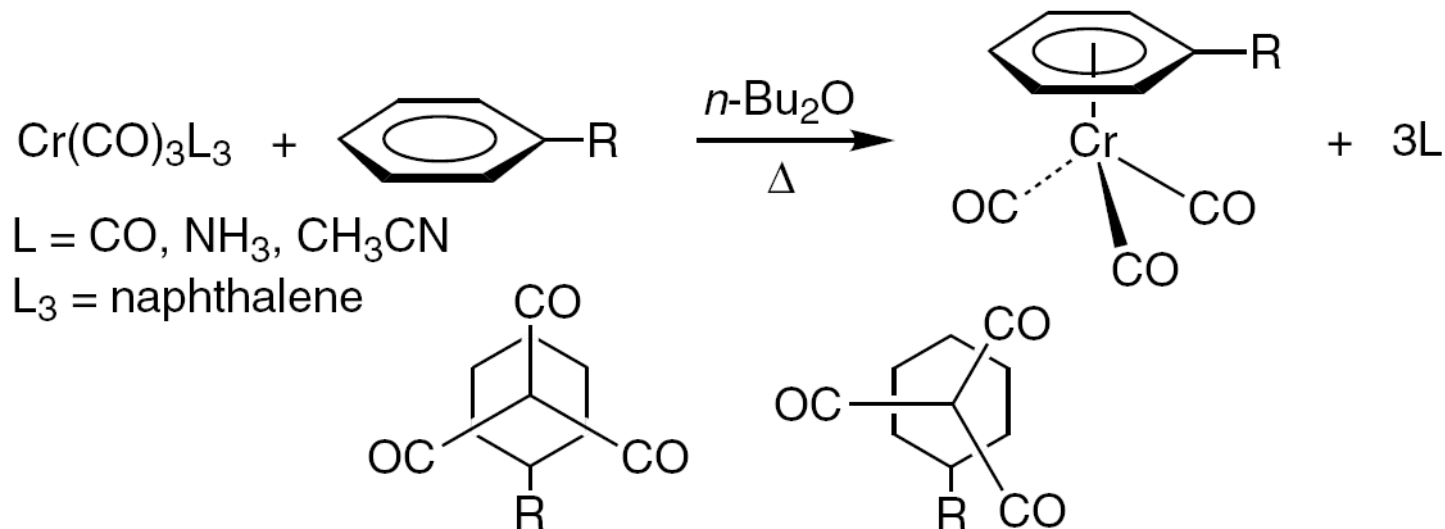
Distances (Å)

M	M-C	Ar...Ar	C-C
Benzene	--	--	1.39
Ti	2.22	3.48	1.38
Nb	2.33	3.72	1.41
Cr	2.14	3.21	1.42
[Cr] ⁺	2.10	3.20	1.36
Me ₆ -[Fe] ²⁺	2.14	3.26	1.38
Me ₆ -[Ru] ²⁺	2.25	3.50	1.40
[Ru] ²⁺	2.22	3.42	1.42

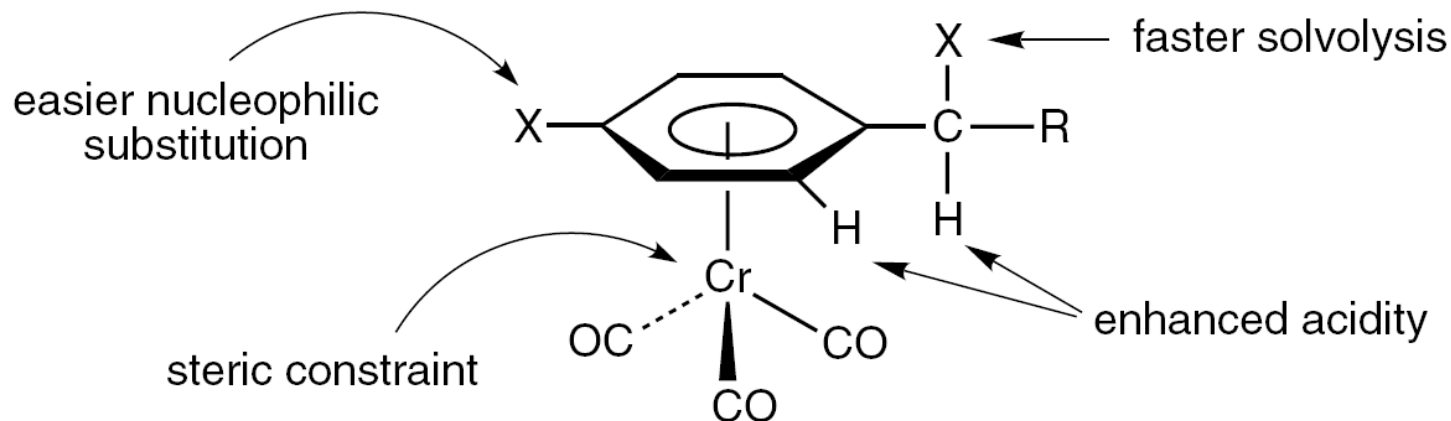


芳烃的三羰基铬络合物是研究最多的体系：

在二丁醚中加热芳烃和 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 可得到芳烃配位的铬络合物（如果使用的芳烃热不稳定则可使用含其它配体的三羰基铬络合物为原料）

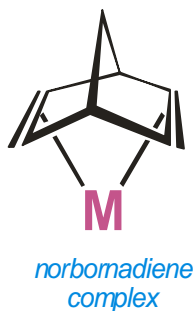


芳烃与金属配位后，在好的 π -受体 CO 的存在下，使芳环的电子云密度流向 CO ，从而使芳烃具有了原先所没有的反应性：



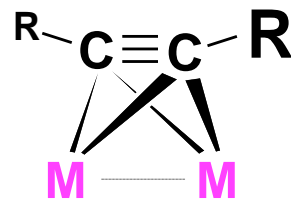
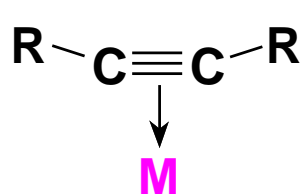
小结:

- ◆ 金属与烯烃配合物的热力学稳定性主要取决于烯烃以及金属中心的性质：
 - 烯烃上吸电子取代基的存在往往增加金属与烯烃之间的成键强度，而烯烃上供电子取代基则使金属烯烃配合物的稳定性降低；
 - 如果烯烃与金属的配合物存在 *cis* 和 *trans* 异构体，那么顺式的二烯往往能形成更为稳定的烯烃金属配合物；
 - 金属与具有环张力烯烃（如环丙烯）之间的配合物表现出比我们所想更高的稳定性。环张力使环烯烃体系的能量升高，从而使其成为更好的给电子体（轨道能量更好地匹配）；
 - 螯合型的二烯从螯合效应获得预料中的稳定性，如降冰片二烯，环辛二烯。值得注意的是，这些烯烃很容易被配位作用更强的配体如膦配体从金属中心上取代下来；

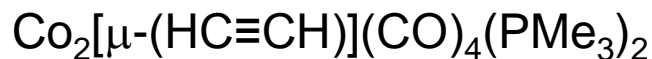
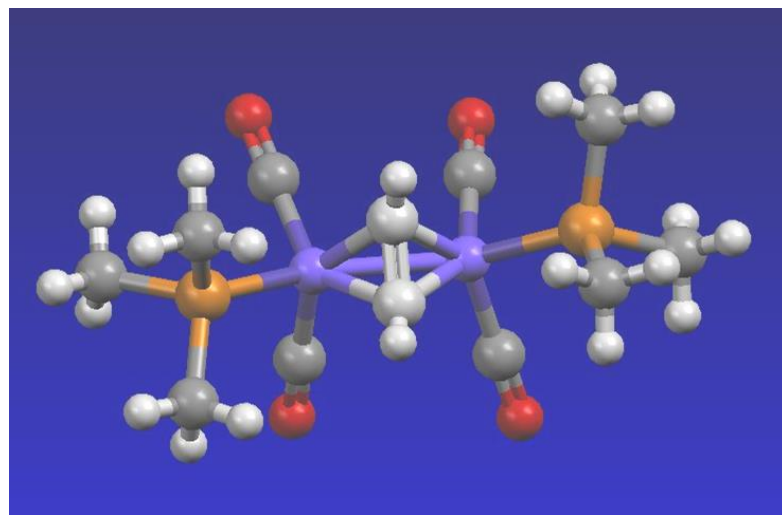


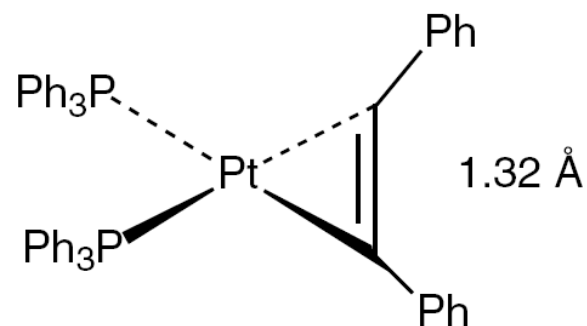
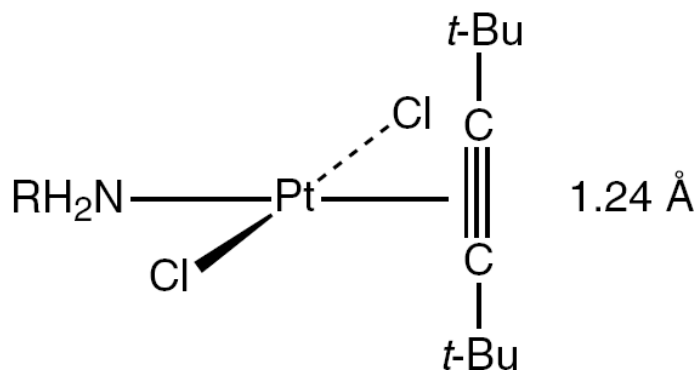
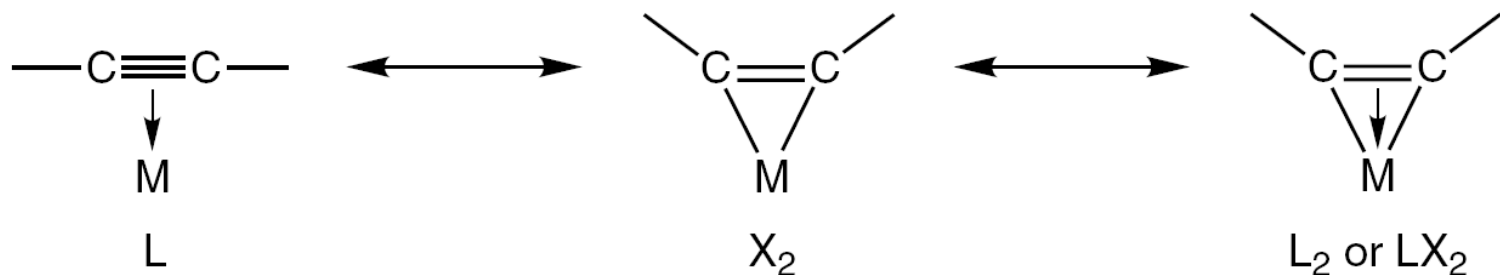
- 第三过渡系金属与烯烃形成最强的键以及最稳定的配合物（对大多数配体）。

10.1.6 金属-炔烃配合物



- ◆ 除了还具有另一对处于垂直位置的 π 电子外，炔烃在很大程度上与烯烃类似；根据金属中心的需求，炔烃可以作为中性 $2e^-$ 或 $4e^-$ 给体；
- ◆ 立体因素（更敞开，位阻少）和电子因素（更好的给电子体，2或4个电子）两个方面的原因都促使其与金属形成更为稳定的配位模式。
- ◆ 也由于第二对 π 电子的存在，炔烃比较容易形成桥配体：
- ◆ 当炔烃作为桥配体与两个金属中心作用时，总是倾向于形成垂直于M-M连线的结构。
 - 注意桥基炔烃的表示方法，这表明两个垂直的配位形式，炔烃的两个碳原子与两个金属中心发生同等程度的作用，炔烃向每个金属提供 $2e^-$ ；并不表明每个碳有6根键！！





- ◆ 炔烃比烯烃更容易被还原（很低的 π^* 轨道的能量）；
- ◆ 且金属d轨道的反馈作用对炔烃的影响更大；
- ◆ 因此金属炔烃配合物更容易形成金属杂环丙烯结构；

10.2 金属烯烃、炔烃 π -配合物的合成

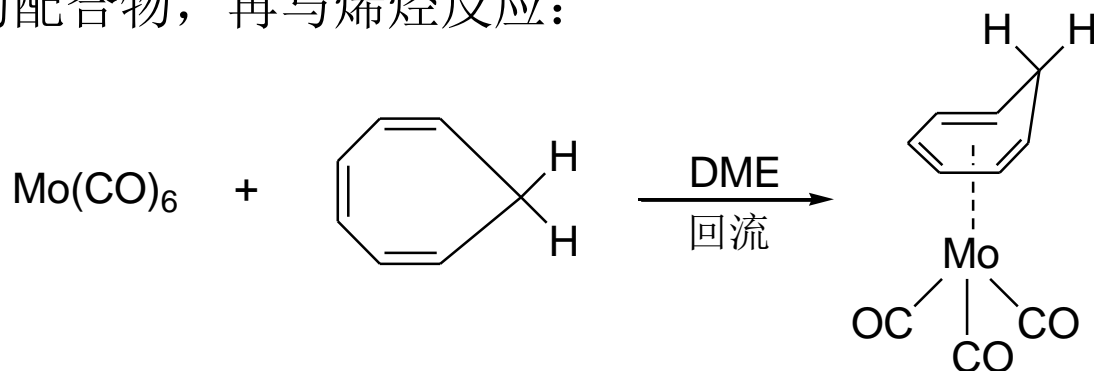
1. 利用缔合或取代反应

- 具有如单烯、双烯、三烯等偶数电子配位体的烯烃配合物，可以通过烯烃与金属化合物直接反应来合成。合成时根据烯烃和金属成键的稳定性选择适当的方法：

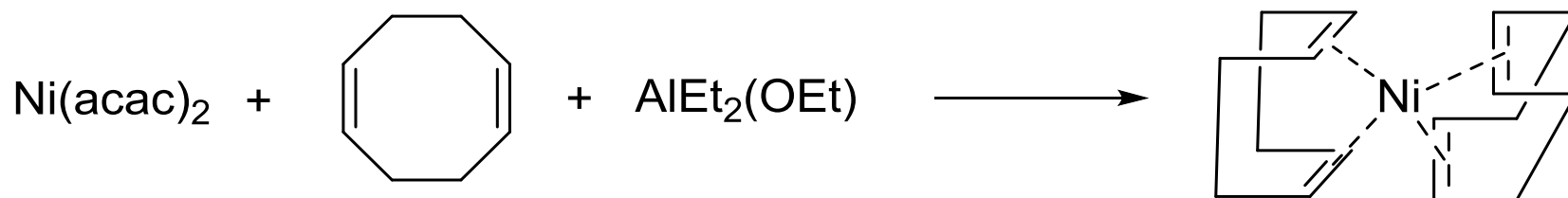


将乙烯通入 K_2PtCl_4 水溶液得黄色晶状沉淀

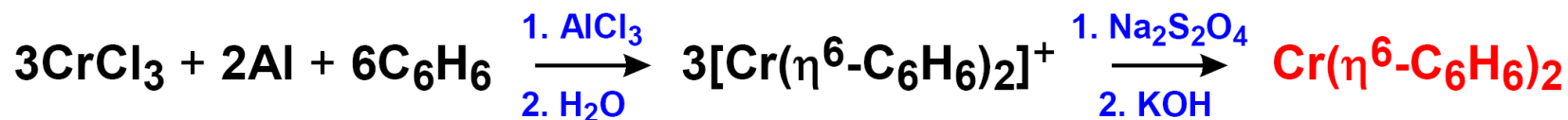
- 将原料金属化合物中的配体用加热、光照等方法解离，生成配位不饱和的配合物，再与烯烃反应：



- 在低氧化态的金属与烯烃能形成稳定配合物的情况下，可以将高氧化态的金属化合物在烯烃存在下以某种方式还原来合成烯烃配位的金属配合物：

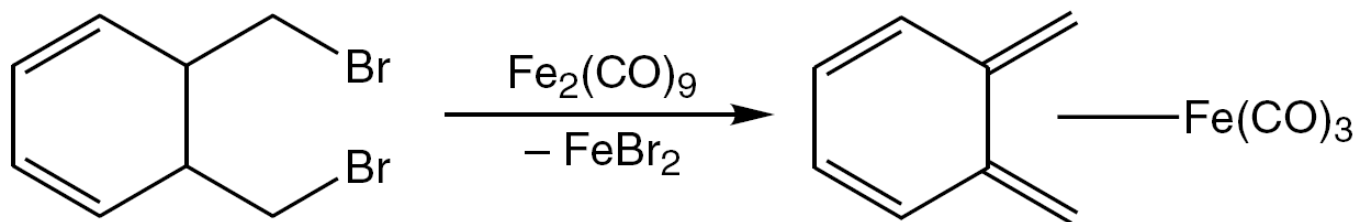
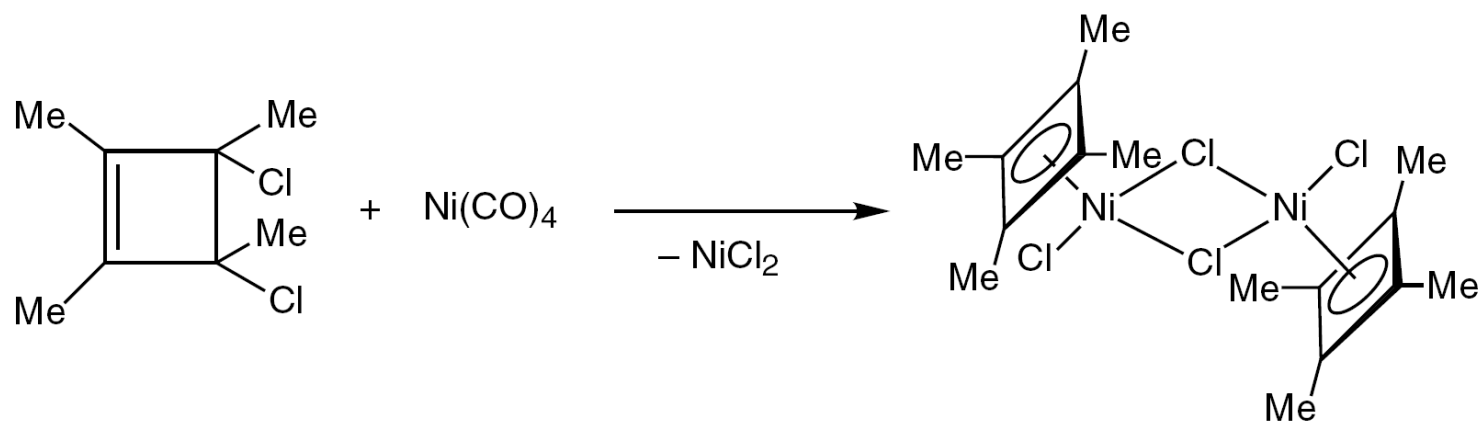
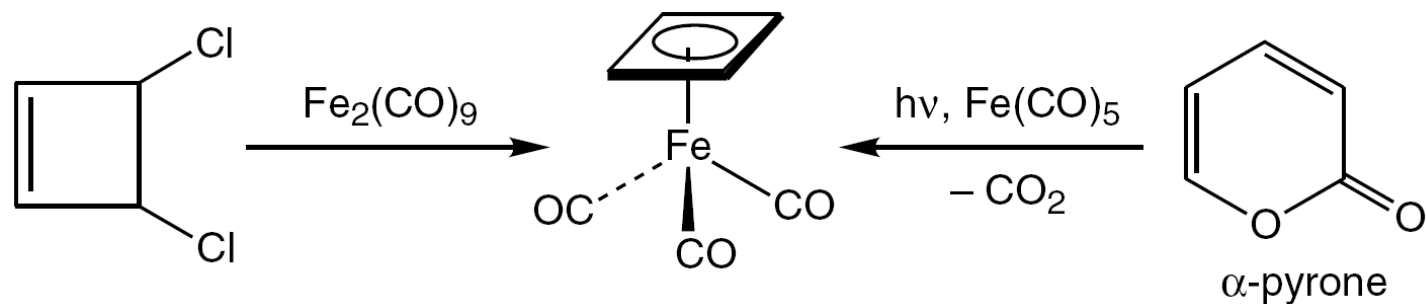


$\text{AlEt}_2(\text{OEt})$ 作为还原剂将Ni(II)还原为Ni(0)



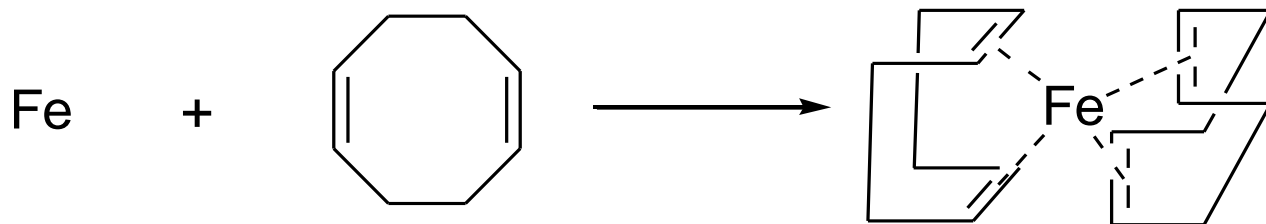
局限性：低产率，难分离金属有机络合物产物。所用的芳烯必须对 AlCl_3 惰性。（烷基取代的芳烯在 AlCl_3 存在下易异构化；有孤对电子基团取代的芳烯因其与 AlCl_3 配位而抑制反应）。

■ 对于不能稳定存在的烯烃，可以采取利用烯烃前体化合物现场生成烯烃配体，然后与金属化合物发生缔合、取代反应：



2. 利用金属蒸气的方法

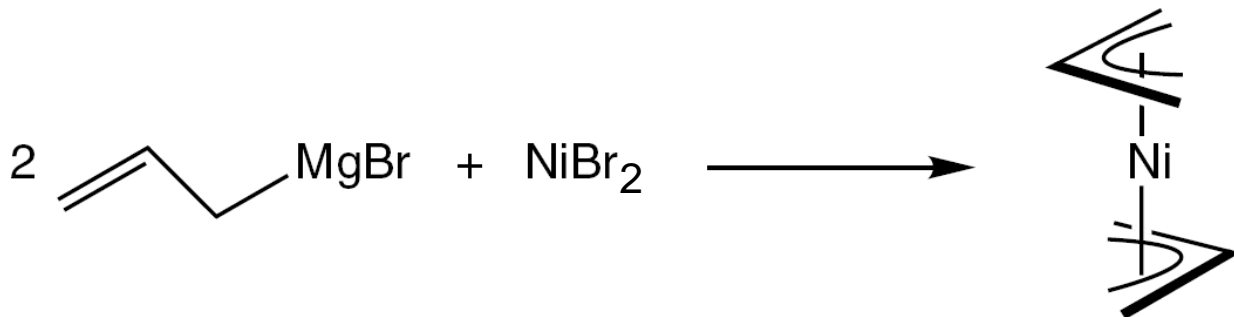
- 作为烯烃- π 络合物的特殊合成方法，可将金属在高真空下加热，蒸发的金属原子和烯烃一起在低温下（液氮温度）凝聚而生成烯烃配位的配合物，这一方法可用以合成其它方法不易合成的络合物：



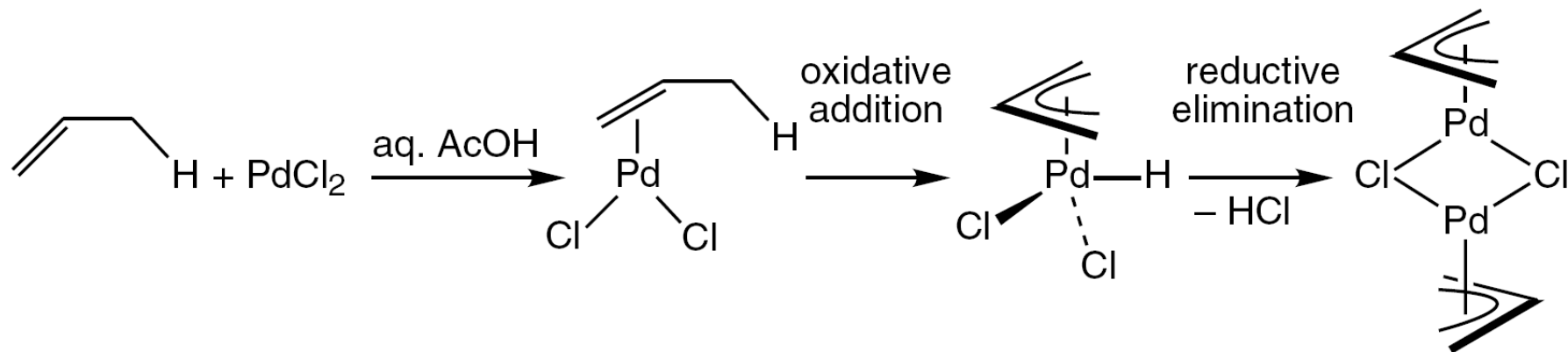
金属蒸气反应器很昂贵且难以维护

3. 利用金属交换反应

- 含有奇数电子的烯烃类配体如烯丙基金属络合物，可以通过该方法合成：



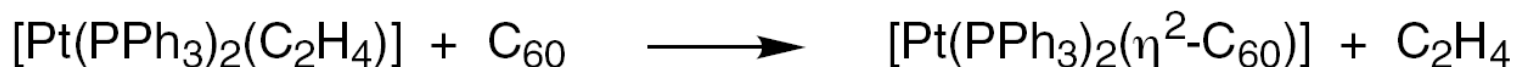
4. 利用氧化加成反应



10.3 金属烯烃、炔烃 π -配合物的反应性

1. 配体置换反应:

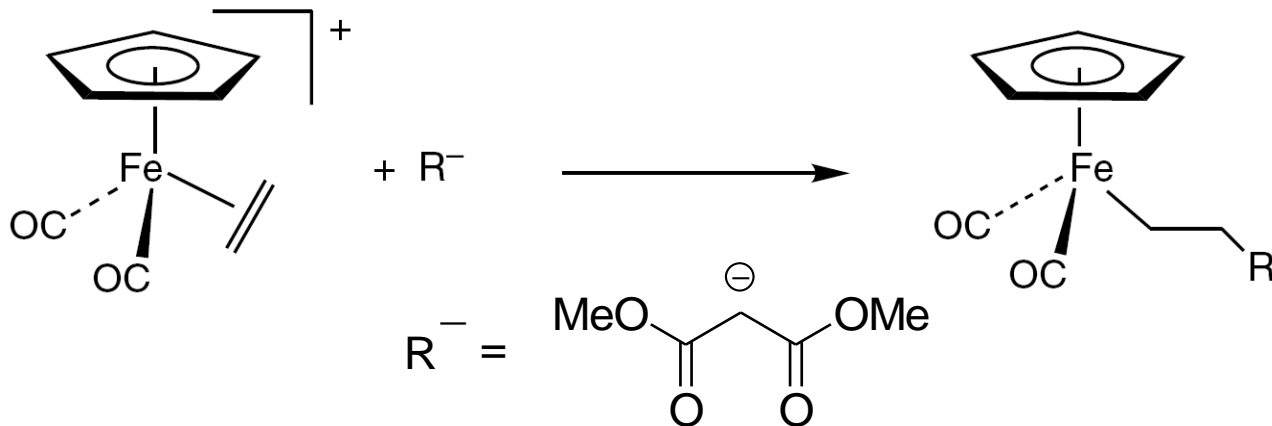
- 金属-烯烃 π -配合物最主要的反应是烯烃配体被其他配体取代:



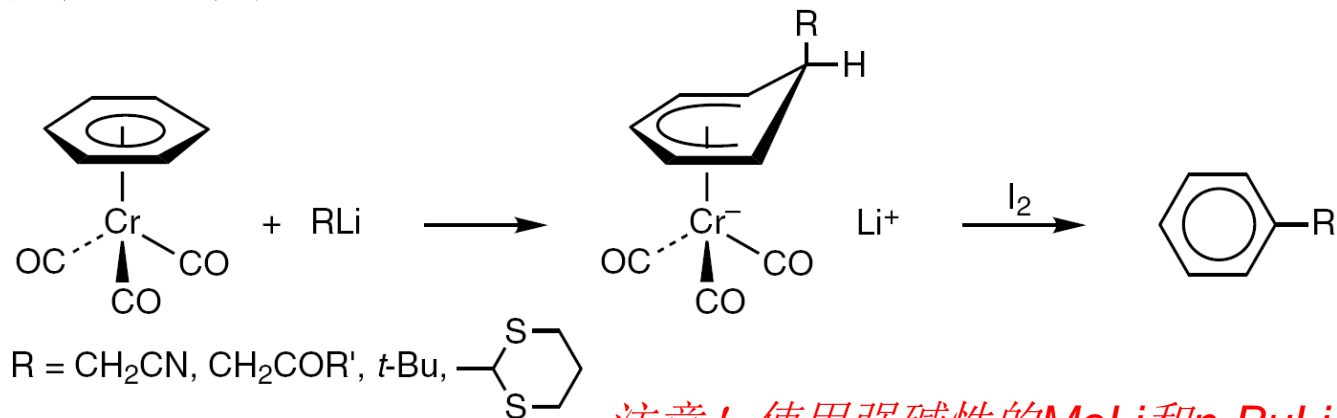
零价**Pd**、**Pt**、**Ni**催化剂常以其烯烃配合物的形式储存，配体的失去使催化循环开始

2. 对配位烯烃的亲核进攻:

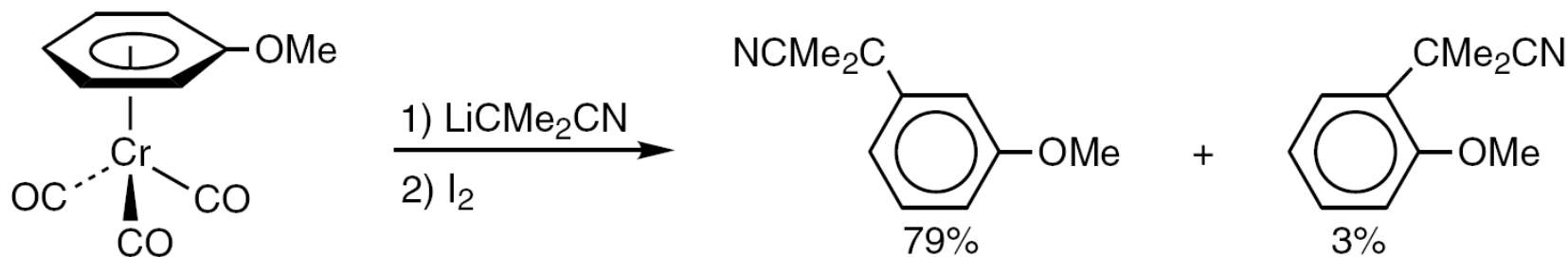
- 常规而言，烯烃是富电子的，易受到亲电进攻；烯烃与金属配位后使电子云密度远离烯烃，从而可接受亲核进攻：（烯烃与强拉电子金属片段的配位使烯烃性质相反——极性翻转）



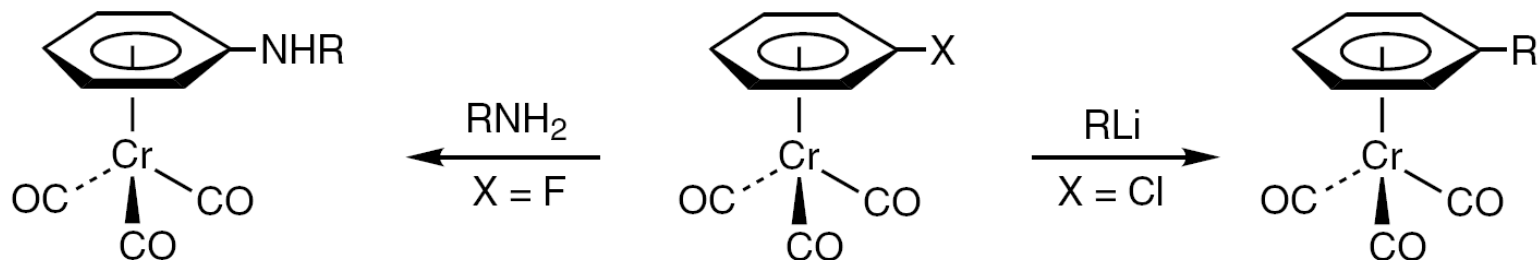
■ η^6 芳烯上的亲核反应



注意！使用强碱性的MeLi和n-BuLi发生攫氢反应

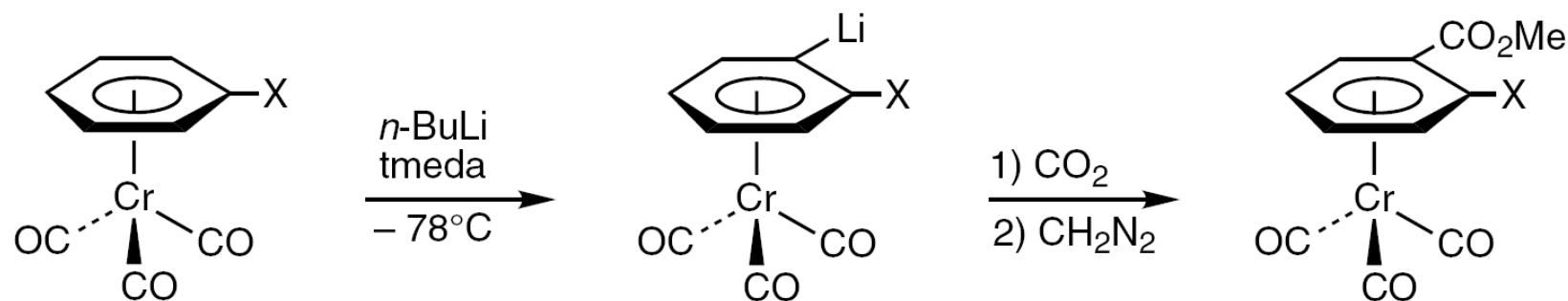


MeO的存在使亲核进攻在间位

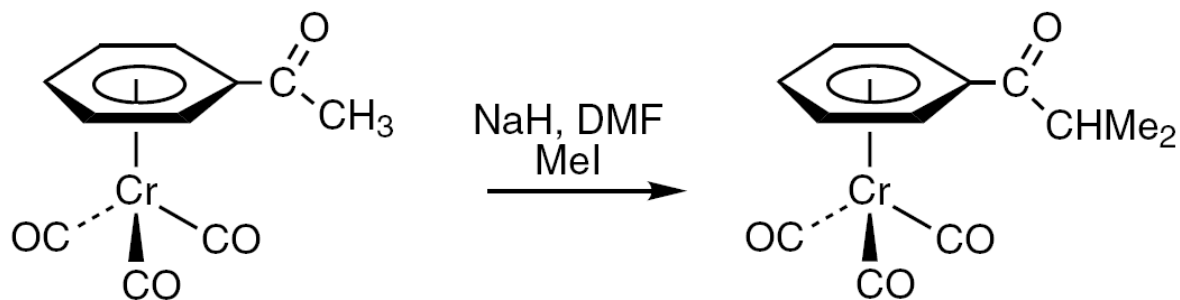


X = Cl 时，胺不能发生亲核取代

3. 烯烃C-H的酸性:



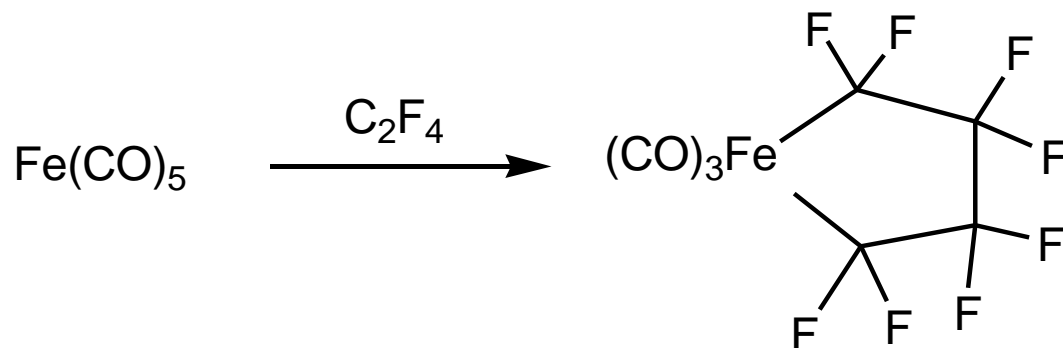
X = H, F, OMe



4. 氧化偶联反应

配位在富电子金属中心上的相邻的两个烯烃可以发生氧化偶联：

- 这类反应对缺电子的烯烃非常有效



- 对于炔烃也很有效，能用来从炔烃合成多取代苯

