

金属有机化学基础

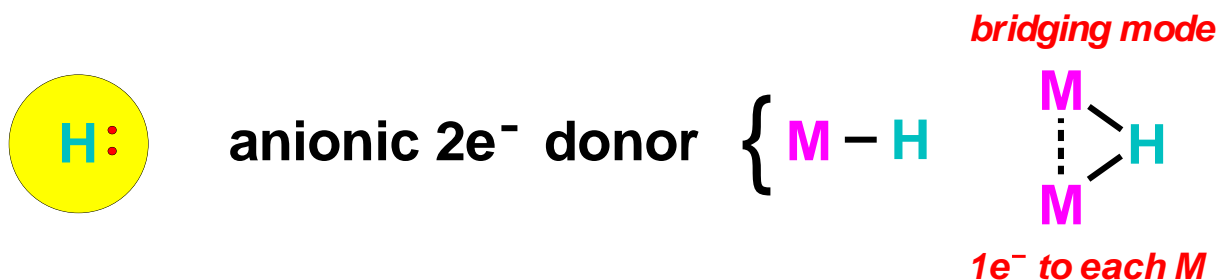
第9章 过渡金属氢化物、烷基 化物以及其他X型配体 的配合物

9.1 过渡金属氢化物

金属氢化物在金属有机化学中起着非常重要的作用：

- 可以与许多非饱和化合物发生插入反应，**构成具有M-C键**的稳定物质或反应中间体；
- 不仅在有机合成方面有着重要的应用，在许多催化反应中，**插入M-H键都是关键**的反应步骤。
- 1931年 Hieber报道 $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ （第一个金属氢化物）
1950年 Sidgwick仍认为可能是 $(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{COH})_2$
- 1984年 第一个分子氢配合物合成成功（里程碑）

9.1.1 过渡金属氢化物的结构和表征



■ 1H NMR

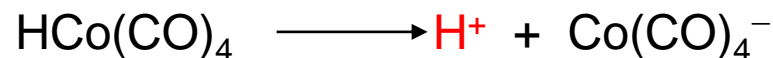
$d^1 \sim d^9$ 金属氢化物 $M-H$ -5 to -25 ppm

向高场移动并不是由于是“**氢负离子**”

➤ 在外加磁场中， $d^1 \sim d^9$ 电子构型金属化合物拥有低的电子激发态会与基态发生混合，使H核受到一定的屏蔽作用，化学位移移向高场。

➤ $HCo(CO)_4$ 1H NMR = -10.7 ppm

注意：



羰基能更好地稳定金属上的负电荷

在水、甲醇中是强酸，与HCl类似 !!

d^0 $Cp^*_2ZrH_2$ $\delta = +7.5$ ppm

d^{10} $[HCu\{P(p\text{-tolyl})_3\}]_6$ $\delta = +3.5$ ppm

- **IR Spectra:** M-H 2200 - 1600 cm^{-1} （可能很弱，甚至消失）
M₂(μ -H) 1600 - 800 cm^{-1} （宽峰，弱或没有）

通过IR来判断 M-H 的存在准确度很低、不完全可信

■ **X-ray单晶衍射:**

- 氢只有很少的电子云密度，是非常差的X-ray散射源，**H配体通常难以被检测到或从附近金属的电子云密度中区分出来。**
（极易受邻近其他原子特别是金属的影响）
- X-ray单晶衍射方法实质上检测的是电子云而不是原子核对X-ray的散射，因此检测到的是构成M-H键的电子，其位于两个原子核之间。
- X-ray方法系统性地低估了M-H核间距离约0.1 Å；最好的结果是在低温、低角度条件下测定。

氢是最小的配体，M-H键通常是很短；
根据金属的不同，处于1.8 ~ 约1.5 Å；
M-H键长具有规律性。

■ **中子衍射:**

- 中子衍射检测的是氢核本身，因此能获得准确的M-H键长。
- 需要大的单晶用于测定中子衍射，约0.01 mm³。

9.1.2 一些过渡金属氢化物的酸性

过渡金属氢化物在不同溶液中的 pK_a 值

Metal Hydride Complex		Solvent			
		H ₂ O	MeOH	CH ₃ CN	
HV(CO) ₆		strong acid			
HV(CO) ₅ (PPh ₃)		6.8			
金属电正性增强 ↓	CpCrH(CO) ₃		5.4	13.3	氢化物酸性降低 ↓
	CpMoH(CO) ₃		6.2	13.9	
	Cp*MoH(CO) ₃			17.1	
	CpWH(CO) ₃		8.0	16.1	
	CpWH(CO) ₂ (PMe ₃)			26.6	
HMn(CO) ₅				15.1	
HRe(CO) ₅				~21	
H ₂ Fe(CO) ₄		4.0		11.4	
H ₂ Ru(CO) ₄				18.7	
H ₂ Os(CO) ₄			15.2	20.8	

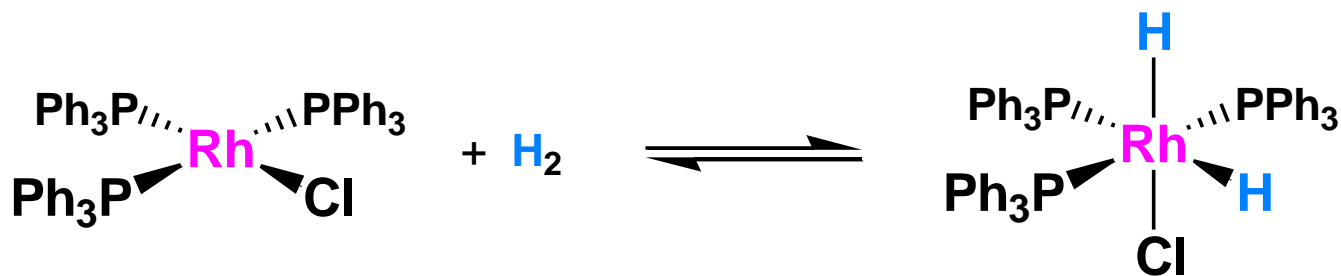
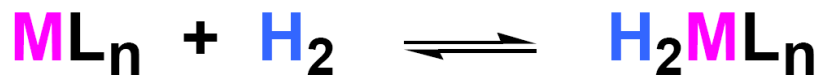
过渡金属氢化物在不同溶液中的 pK_a 值

Metal Hydride Complex	Solvent		
	H ₂ O	MeOH	CH ₃ CN
CpFeH(CO) ₂			19.4
Cp*FeH(CO) ₂			26.3
CpRuH(CO) ₂			20.2
HCo(CO) ₄	strong acid	strong acid	8.4
HCo(CO) ₃ {P(OPh) ₃ }	5.0		11.4
HCo(CO) ₃ (PPh ₃)	7.0		15.4
HNi[P(OMe) ₃] ₄ ⁺	<div>接受π-电子反馈的能力: $PR_3 < PPh_3 < P(OR)_3 < PX_3$ </div>	1.5	12.3
HPd[P(OMe) ₃] ₄ ⁺		1.0	8.0
HPt[P(OMe) ₃] ₄ ⁺		10.2	18.5
H ₄ Ru ₄ (CO) ₁₂		11.7	
H ₄ Os ₄ (CO) ₁₂		12.3	
H ₂ Ru ₄ (CO) ₁₃		11.1	

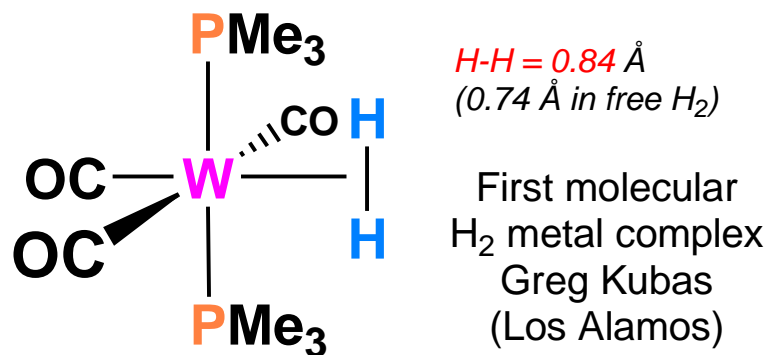
金属氢化物中含有**CO**、**P(OR)₃**等好的 π -电子受体时，能很好稳定金属上的负电荷，使金属氢化物具有酸性。

9.1.3 过渡金属氢化物的合成方法

- 对于具有2个或更多d电子的中等电子密度的金属，分子H₂对中心金属的氧化加成反应是很常见的，是用于合成的重要方法。

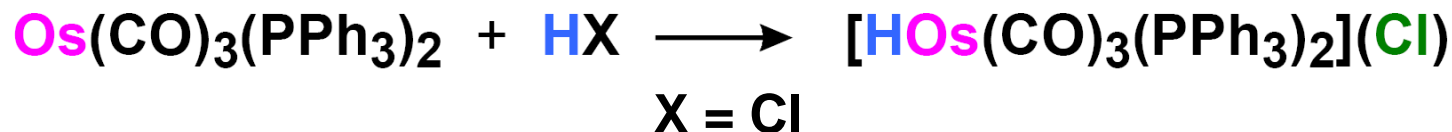
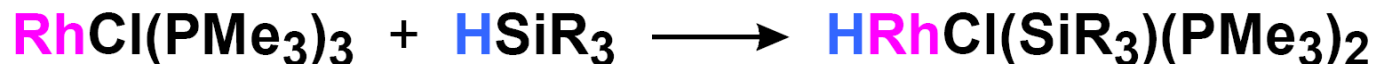


- 偶尔的，当金属中心具有比较合适的电子密度（不太多也不太少），可以获得分子氢配合物：



注意书写分子氢配合物的方法

- 金属氢化合物也可通过来自其它化合物如硅烷或酸的活泼氢的氧化加成得到：



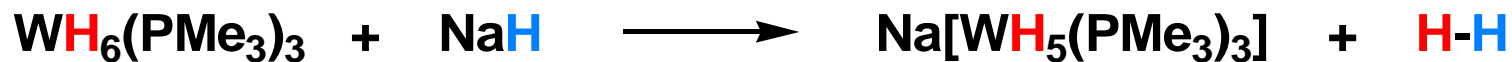
- LiAlH_4 , 硼氢化物, 甚至 NaH 等类化合物中的氢也能被用来取代金属络合物中更弱配位的配体, 如卤配体。



- 金属氢化物可以通过 $\beta\text{-H}$ 消除反应得到。

9.1.4 过渡金属氢化物的反应

- 脱氢反应：用H⁻对金属氢化物反应释放H₂是打开配位点的常用方法

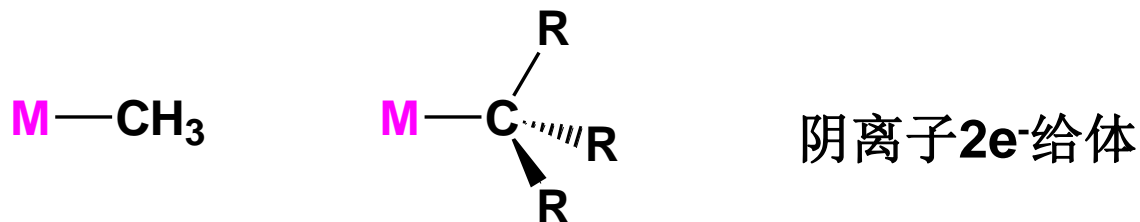


- 氢迁移和插入



9.2 金属烷基化合物

过渡金属与 sp^3 碳之间主要以端基 $\text{M}-\text{C}$ 键的形式存在；

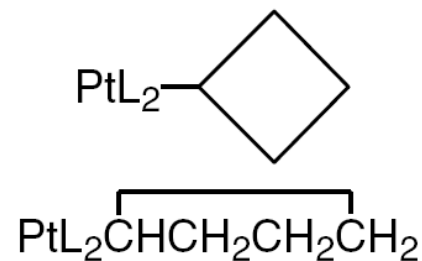
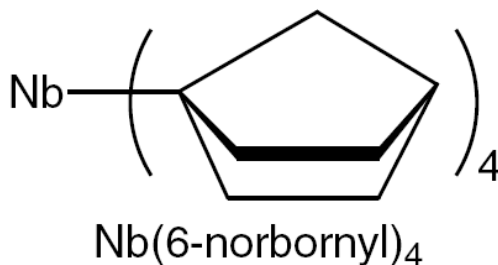
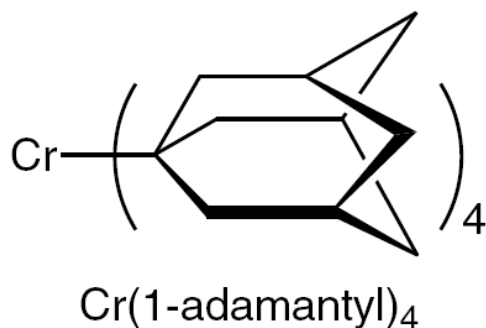


- 烷基是典型的**强阴离子 σ -给电子体**，仅次于氢，本质上**不具有 π -接受电子能力**。
- 增加碳上的取代基（甲基，乙基，丙基...）通常可增加烃基的给电子能力，但同时立体位阻因素也起一定作用，削弱 $\text{M}-\text{C}$ 键（如 *t*-butyl 立体位阻大而较难很好的成键）；引入氟取代，使烷基的给电子能力急剧降低（不是很强的给电子配体）。
- 金属烷基通常非常活泼，极易与分子氧、水以及其他许多配体或试剂反应。

9.2.1 金属烷基化合物稳定性

目前人们已经了解，金属烷基化合物满足以下条件之一时可稳定存在：

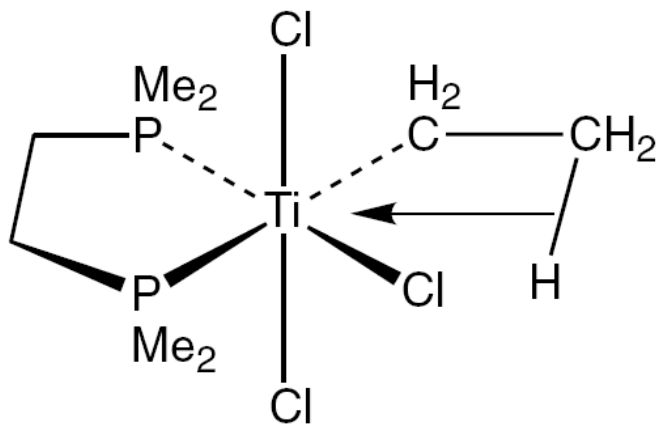
- 1) 金属中心已达到稳定的18电子构型；
- 2) 具有较少的价电子，但没有 β -氢；
- 3) 配体的立体构型不能形成有效的平面四元环过渡态。



其它稳定金属烷基化合物的因素

➤ Agostic C-H-M键

金属具有空的d轨道时（或者说金属拥有少于18的价电子数），一个已配位配体的C-H键上的电子对可作为额外的L型配体与金属作用：



相对于dⁿ金属，d⁰金属的agostic作用更为脆弱，这是因为d⁰金属缺少d电子进行π-反馈给C-H键的π*-轨道。

➤ 不稳定烷基金属络合物与其他配体的配位

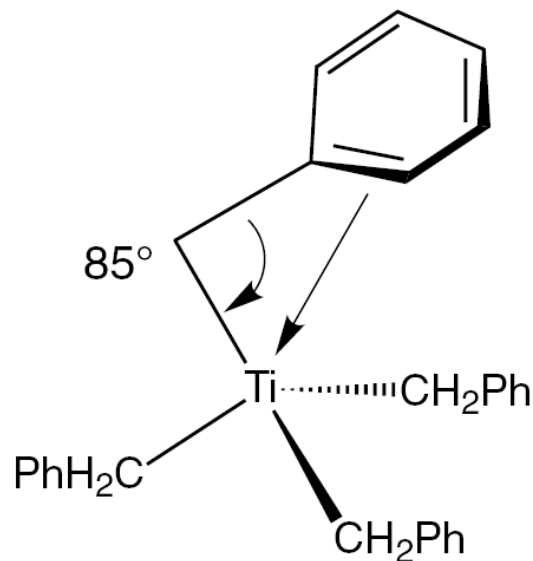
不稳定的烷基金属络合物，如 $[\text{TiMe}_4]$ ，通过与L型，更好如 L_2 型配体配位，使有效原子数接近18，配位数达到5或6，而变得比较稳定。

➤ 六配位构型

六配位的结构能有效稳定金属络合物，它能抵消其它一些不利因素：如 $[\text{WMe}_6]$ 虽然有效价电子数为12，但却是稳定的。

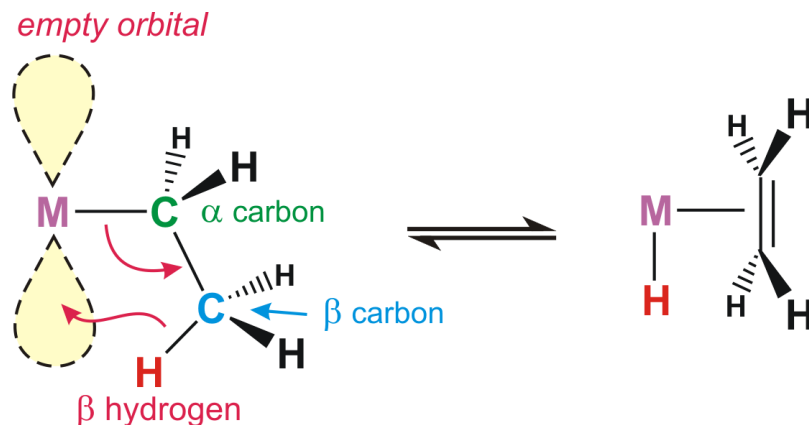
➤ 苣基配体

络合物 $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$ 中，Ti-C-C夹角为 $84\sim 86^\circ$ ，而不是 109° ；钛金属中心接受了苯环的2个 π -电子，使得有效价电子数增加。



9.2.2 β -H消除反应

β -H消除反应是金属烷基化合物的典型副反应：



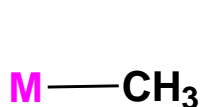
- ◆ β -氢消除的主要驱动力是形成更强的M—H键 (总是强于M-alkyl键)，并产生一个烯基配体，使金属中心的不饱和度降低。（其逆反应，我们知道是“迁移插入”反应）

要进行有效的 β -H 消除，必须满足：

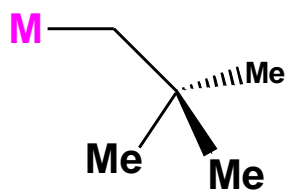
- 1) 与烷基相邻的顺位必须具有空配位（空的d轨道，配位不饱和）
- 2) 烷基上要有 β -H
- 3) 能有效形成平面四元环过渡态

d^2 或更高d电子数金属中心比 d^0 和主族金属更容易发生 β -H消除反应

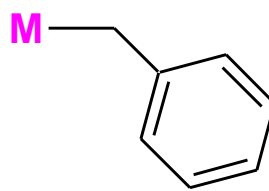
为了制备稳定的M-alkyl化合物，需要“远离”含有 β -氢的烷基，或使用不具有顺式空配位的金属。常用的不含 β -氢的烷基如下所示：



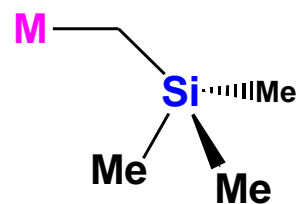
methyl



neopentyl



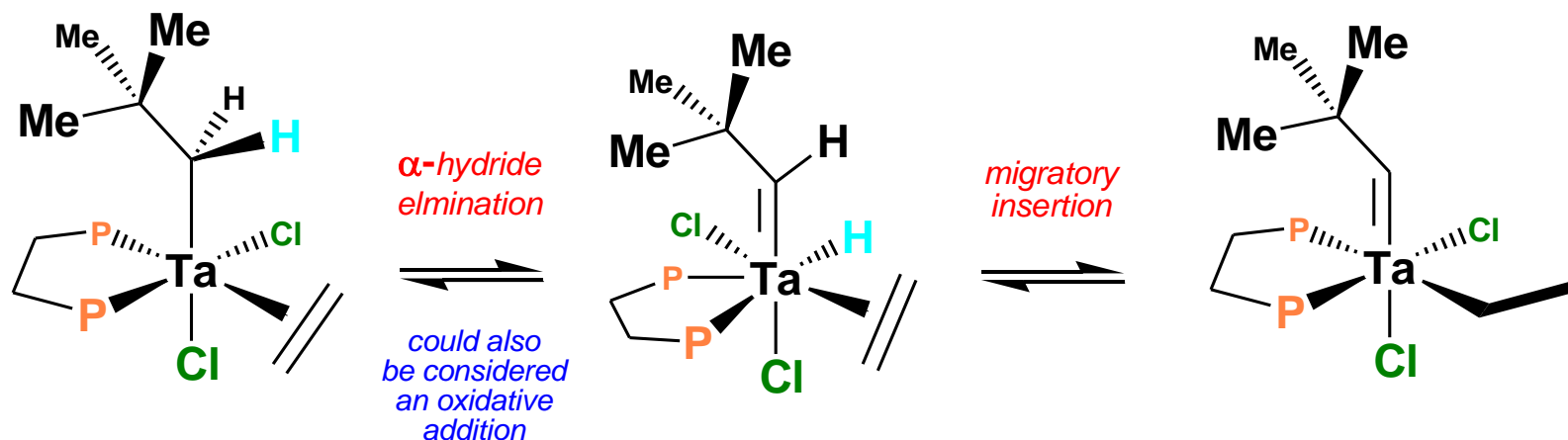
benzyl



trimethylsilylmethyl

9.2.3 α -H消除反应

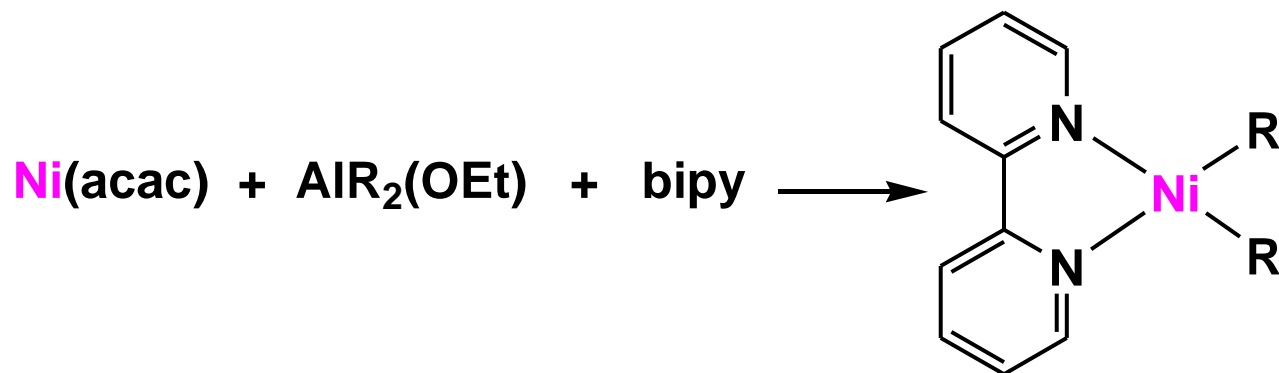
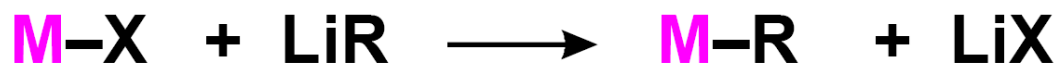
较为不常见的金属烃基化合物的反应是 α -H 消除，这里 α -碳上的氢被加到金属上，生成 $M=CR_2$ (卡宾或烷叉基化合物) 以及一个氢配体：

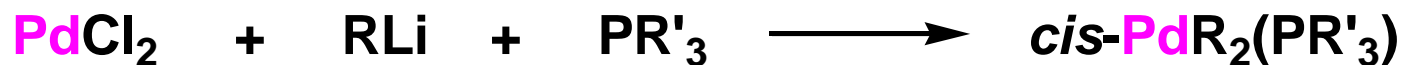
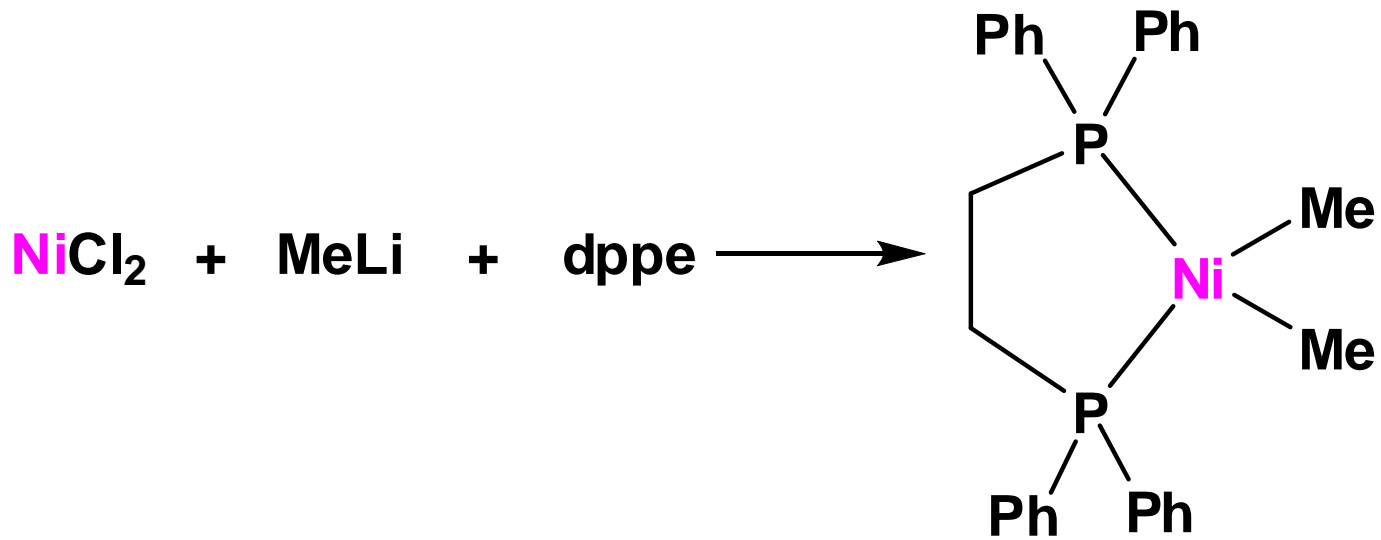


与 β -H 消除类似，也需要一个与 α -H 成顺式的空轨道。

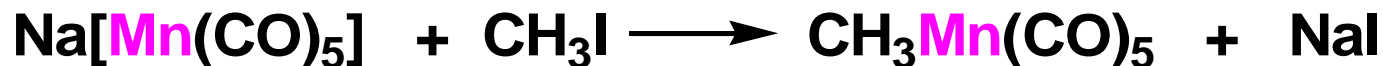
9.2.4 金属烷基化化合物的合成方法

1. 最常用的合成方法是通过转金属化反应进行合成：即用过渡金属卤化物、羧酸盐、乙酰丙酮络合物与烷基的碱金属盐或碱土金属盐（烷基化试剂）反应：

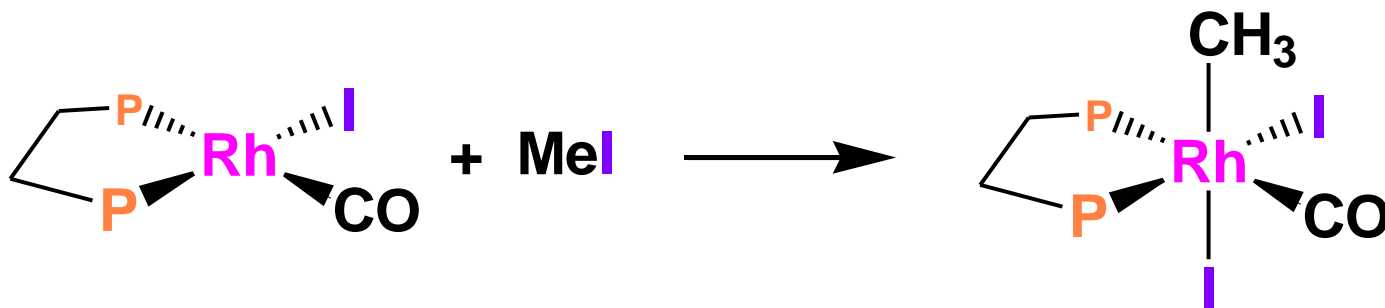
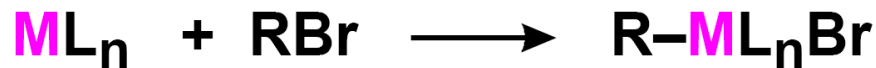




2. 金属羰基阴离子与卤代烷反应（特别适用于合成羰基络合物的过渡金属烷基化物）：

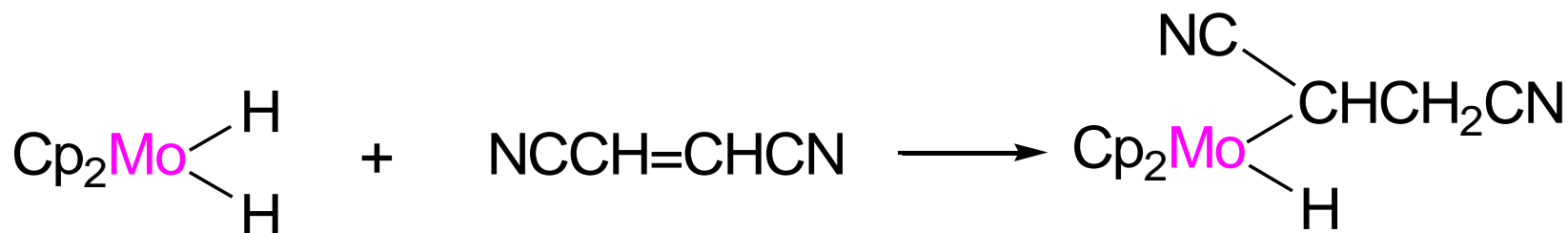
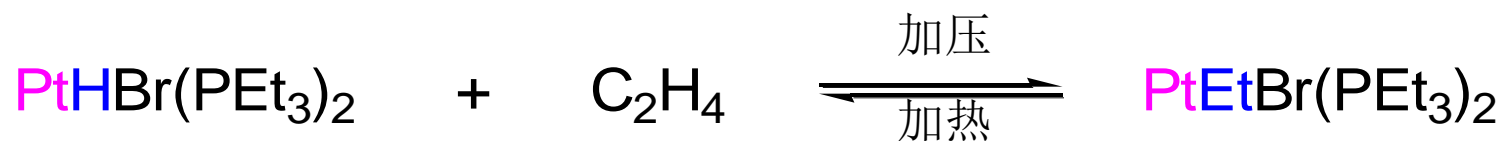


3. 具有中等程度电子密度的金属中心与卤代烷发生氧化加成反应：



4. 对过渡金属氢键的插入反应:

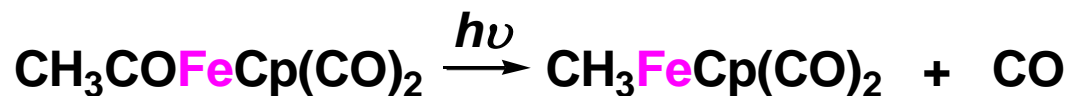
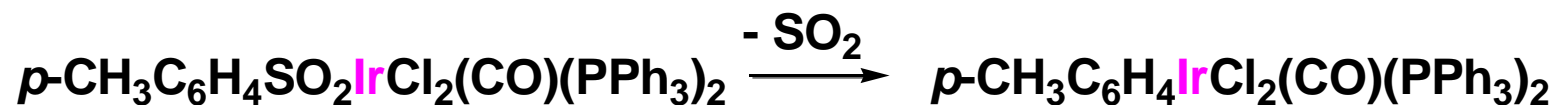
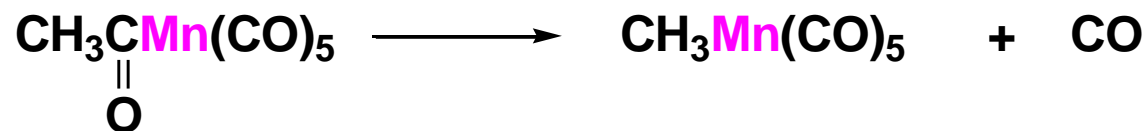
烷基过渡金属络合物的 β -氢消除反应的逆反应, 即是烯烃插入过渡金属氢化物的反应, 可以得到金属烷基络合物:



◆ 通常金属氢络合物较烷基络合物稳定, 从合成角度, 这一方法的适用性有限

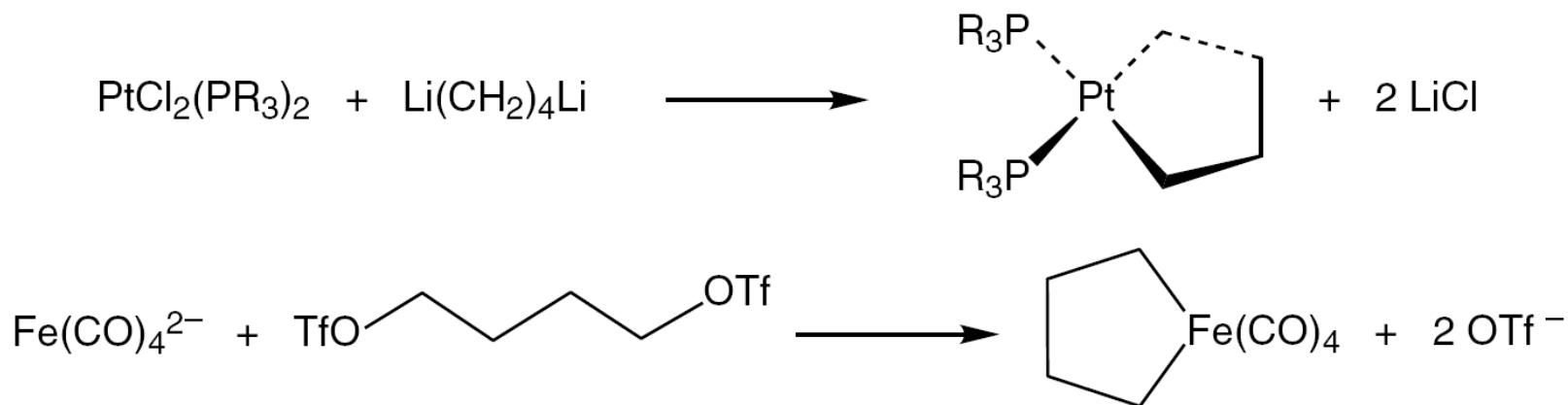
5. 由消除反应生成烷基络合物:

在特殊情况下, 从其它络合物发生消除反应, 可以生成烷基络合物



9.2.5 金属杂环烷基化合物

金属杂环烷烃是一类特殊的金属烷基络合物，但能通过合成常规过渡金属烷基络合物同样的合成方法加以制备：

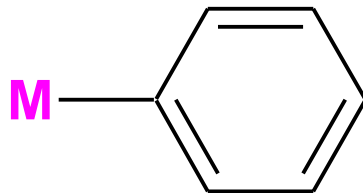


金属杂环烷烃除具有一般过渡金属烷基络合物的性质外，还有一些特殊性质：

- a) 获得金属杂环烷烃的反应是可逆的，可能回到起始反应物；
- b) 除a)外，还具有其他两种主要的演化途径：（1）还原消除得到环烷烃；（2） β -氢消除后，紧接着发生还原消除得到端基烯烃。

9.3 金属芳基、烯基、炔基等的 σ 键络合物

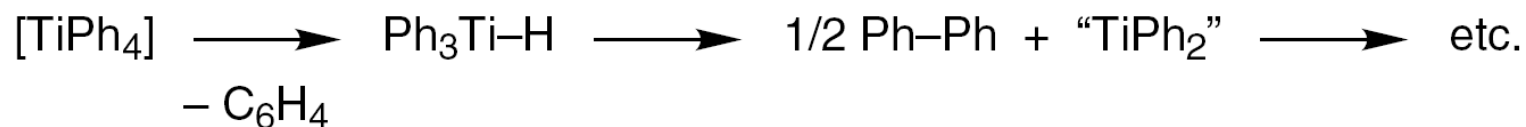
9.3.1 金属芳基络合物的一些特性



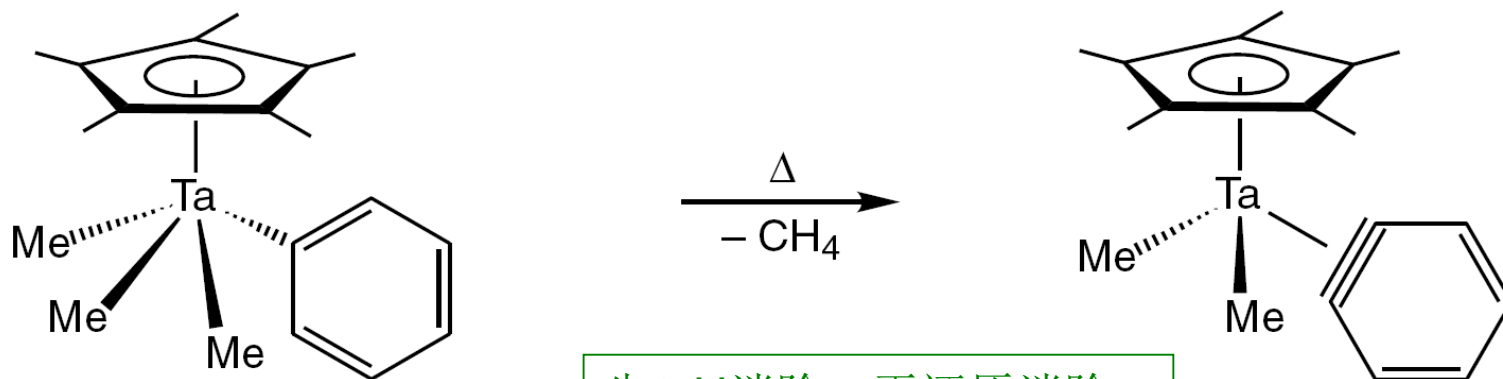
- ◆ 芳基是相对较强的阴离子 $2e^-$ 给体，总体上与烷基类似；
- ◆ 该类化合物较不易发生 β -氢消除（将生成非常不稳定的苯炔中间体）；
- ◆ 与具有 β -氢的金属烷基化合物相比，金属芳基化合物相对比较稳定；该稳定性只是一个相对的概念，金属芳基化合物仍然是对空气非常敏感、具反应性的；
- ◆ 芳基事实上能通过充满的 π -轨道贡献 π -电子，以及通过空的 π^* -反键轨道接受 π -反馈键，根据金属中心是否需要从配体获得额外的电子密度或需要给出多余的电子密度给配体，这些作用能向金属化合物提供额外的稳定性。

TiMe_4 在 -40°C 即发生分解（通过 α -氢消除，释放出甲烷）

TiPh_4 在 0°C 以上才发生分解，分解主要通过下式进行：



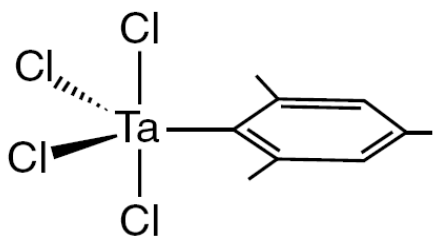
β -氢消除仍是主要过程：



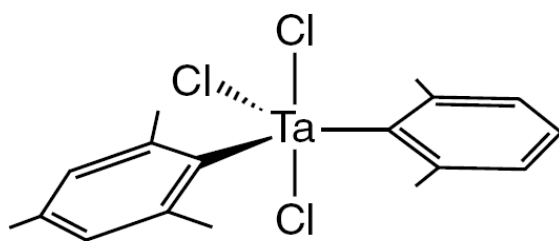
先 β -H消除，再还原消除

尽管含有一个或多个苯基的**18**电子金属络合物在结构上是稳定的，但仅含芳基的金属芳基络合物只有当 β -氢消除反应被完全阻碍后才是稳定的。

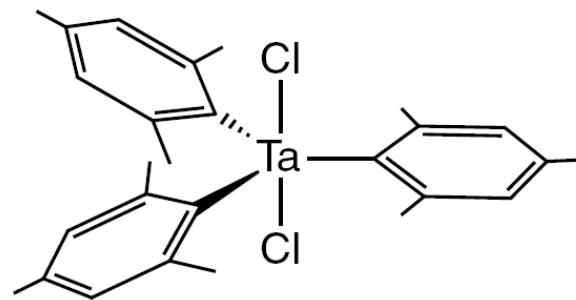
在苯环邻位用其他基团取代 β -H，避免 β -H消除反应；同时增大位阻也是较好的方法：



deep red,
spontaneous
ignition in air



orange,
smoothly hydrolyzed
in air in one minute



yellow,
air stable

9.3.2 金属烯基配合物

金属烯基 σ -键络合物可以通过（1）转金属化，（2）烯基卤代烃的氧化加成，（3）酸加成到中性的金属炔基络合物，（4）炔烃插入金属氢化物，（5）还原亚乙烯基金属络合物，（6）对阳离子的金属炔基络合物亲核加成等方法获得：

