

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 19/00

C07F 15/00

[12] 发明专利说明书

C07F 9/6506 C07F 9/6512

C07F 7/10 B01J 31/22

[21] ZL 专利号 95120153.0

[45] 授权公告日 2001 年 2 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1062273C

[22] 申请日 1995.12.22 [24] 颁证日 2000.12.22

[21] 申请号 95120153.0

[30] 优先权

[32] 1994.12.29 [33] DE [31] P4447066.5

[73] 专利权人 塞拉尼斯有限公司

地址 德国法兰克福

[72] 发明人 W·A·赫曼 M·阿里松

J·菲谢尔 C·库谢尔 K·约福勒

[56] 参考文献

J AM CHEM SOC 1994, 1164391 - 4394 1994. 10. 1
LOW COORDINATE CARBENO COMPLEXES OF
NICKEL AND PLATINUM

TETRAHEDRON LETTERS 18 1535 - 1538, 1978
1978. 1. 1 A NEW PREPARATION OF INDIAN
LIDINYLIDENE PALLADIUM COMPLEXES

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 樊卫民

审查员 张轶东

权利要求书 4 页 说明书 29 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 含有杂环碳烯的金属配合物

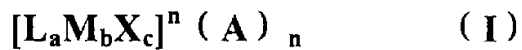
[57] 摘要

本发明涉及周期表的第 8、9 和 10 族元素与作为配
位体的杂环碳烯的新型配合物。

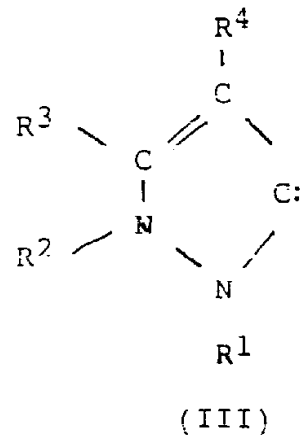
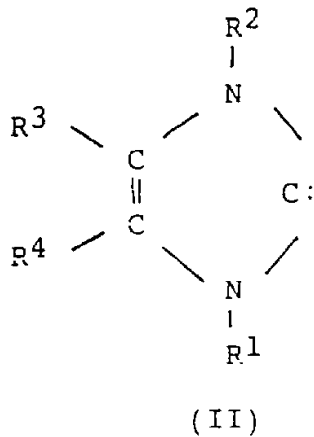
ISSN 1000-4274

权 利 要 求 书

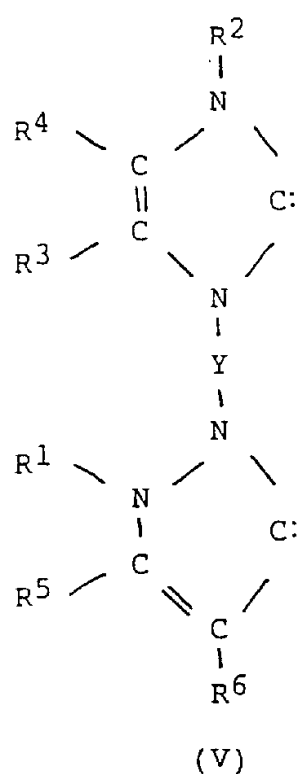
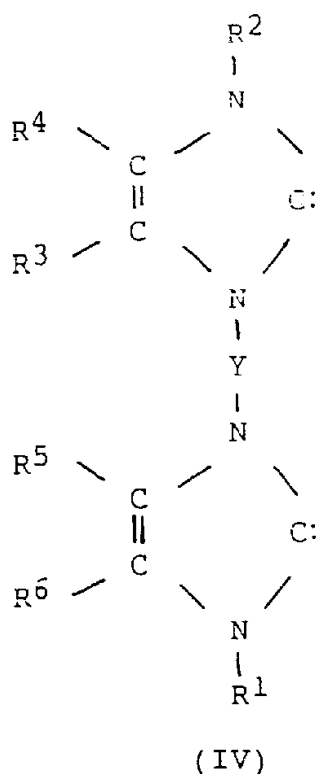
1. 具有以下通式的配合物:



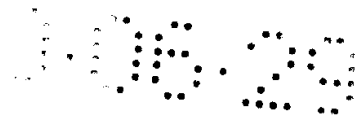
其中 M 表示作为中心原子的、周期表中第 8、9 和 10 族的金属的 1~8 价氧化态的离子, X 表示卤素、卤素离子、拟卤化物、羧酸根离子、磺酸根离子、一氧化碳、单烯烃或二烯烃和 π -芳族基, 和 L 表示类似地连接于中心原子 M 的配位体, 包括以下通式的单碳烯:



或以下通式的二碳烯:



其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 可以相同或不同, 是直链或支化的, 必要时磺化的 $C_1 \sim C_7$ 烷基, 必要时磺化的 $C_5 \sim C_{18}$ 的脂族单环或多环基团, 必要时磺化的 $C_2 \sim C_5$ 链烯基, 必要时磺化的 $C_6 \sim C_{14}$ 芳基或者必要时磺化的 $C_7 \sim C_{19}$ 芳基烷基, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 还代表氢, 在每种情况下 R^3 和 R^4 一起以及 R^5 和 R^6 一起表示相同的或不同的稠合的和必要时磺化的 $C_3 \sim C_7$ 基团, Y 是饱和的或不饱和的, 直链或支化的 $C_1 \sim C_4$ 亚烷基, 或二烷基亚甲硅基或四烷基二亚甲硅基, A 是带单个电荷的阴离子或带多个电荷的阴离子的化学当量, b 是 1-3 中的整数, a 是 1 至 $5 \times b$ 之间的整数, 和 $c = 0$ 或 1 至 $4 \times b$ 之间的整数, $n = 0$ 或 1-6 之间的整数, 以及 $c + n > 0$, 但不是 (N, N' - 二甲基苯并咪唑啉 - 2 - 亚



基)·氯·(1, 5-环辛二烯)合铈。

2. 根据权利要求 1 所要求的配合物, 其中在通式(II)、(III)、(IV)和(V)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 代表甲基, 异丙基, 叔丁基, 苄基, 三苯基甲基, 苯基, 甲苯基, 二甲苯基或茱基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所要求的配合物, 其中在通式(II)、(III)、(IV)和(V)中, R^1 和 R^2 可相同或不同, 且代表甲基、叔丁基、苯基、苄基或邻-甲苯基。

4. 根据权利要求 1 或 2 所要求的配合物, 其中在通式(II)、(III)、(IV)、和(V)中, R^3 和 R^4 代表氢和甲基。

5. 根据权利要求 1 或 2 所要求的配合物, 其中在通式(II)、(III)、(IV)和(V)中, R^3 和 R^4 一起以及 R^5 和 R^6 一起代表基团 $(CH)_4$, $(CH_2)_4$, $(CH_2)_5$ 。

6. 根据权利要求 1 或 2 所要求的配合物, 其中在通式(IV)和(V)中, Y 是亚甲基, 二甲基亚甲基, 二苯基亚甲基或亚乙基。

7. 根据权利要求 1 或 2 所要求的配合物, 其中在通式(II)、(III)、(IV)和(V)中, Y 是二甲基亚甲硅基或四甲基二亚甲硅基。

8. 根据权利要求 1 或 2 所要求的配合物, 其中在通式(I)中, a 是 1 或 2。

9. 根据权利要求 1 或 2 所要求的配合物, 其中在通式(I)中, b 是 1。

10. 根据权利要求 1 或 2 所要求的配合物, 其中在通式(I)中, n 是 0~3。

11. 根据权利要求 1 或 2 所要求的配合物, 其中在通式(I)

中，A 代表卤化物和拟卤化物离子，四苯基合硼酸根，四氟合硼酸根，六氟合磷酸根，乙酸根和四氟合铝酸根离子。

说明书

含有杂环碳烯的金属配合物

本发明涉及周期表(对应于 1985 年 IUPAC(国际理论化学和应用化学联合会)推荐版本)中 8、9 和 10 族元素的新型配合物。这些化合物的共有特征是含有杂环碳烯配位体,此外必要时还有其它配位体。该配合物溶于有机溶剂和/或水中不会分解。

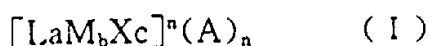
最近发现作为中心原子的过渡金属和键接于它的控制配位体(Steuerliganden)的配合物经常用作均相催化剂。对于构造 CC、CH、NC 和 OC 键的反应来说它们是特别重要的。在此类催化剂存在下进行的工业工艺的例子是 CC 不饱和有机化合物优选烯烃的加氢和加氢甲酰化(醛化)工艺。所使用的控制配位体(通常过量使用,同时用来稳定配合物且邻近中心原子确定特定的催化活性)在过去一直几乎仅仅是有机胺类、膦类或亚磷酸酯类。最佳已知实例是结构式为 ClRhL_3 的配合物,它用作加氢催化剂,和 $\text{H}(\text{CO})\text{RhL}_3$ 的配合物,它用作加氢甲酰化催化剂,在两种情况下 L 均是三苯基膦。

有机磷类归因于它们的多样性、它们的催化活性和它们的选择性在工业实践中用作控制配位体,然而,许多缺点妨碍了它们的广泛使用。其中最主要的是氧化敏感性,尤其在金属和金属离子存在下如此。当使用基于含膦配合物的催化剂时,有必要采取措施排除氧化剂,如氧或空气,为的是减少配位体的损失,它的制造成本高。

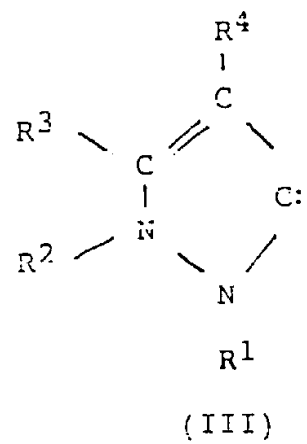
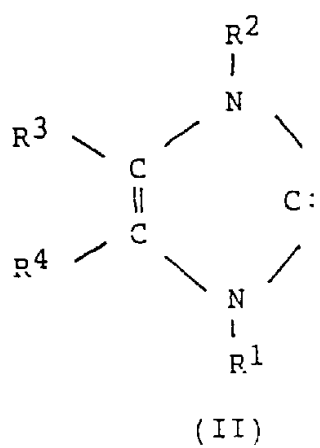
为所有的有机磷所共有的和限制其应用可能性的其它性质是磷——碳键的不可逆断裂，例如在加氢甲酰化反应中，它在某一温度以上发展到很严重的程度(取决于磷的类型)并使催化剂失活，因而消耗了大量的磷而削弱工艺的经济性。最后，传统的烷基磷和芳基磷类以及同样用作配位体的通式为 $P(OR)_3$ (其中 R 是烷基或芳基) 的有机亚磷酸酯类不可能覆盖催化活性金属中心的整个电子控制范围。特别是缺乏能耐氧化剂和与金属形成稳定的键的一类强亲核(即富电子)配位体。通常有机胺类适合这一目的，但这些配位体同样是氧化敏感性的和不适合于上面所提到的 CH 和 CC 键合反应。

所以，本发明的目的是开发一种新型的金属配合物，它不再有上述缺点，而且容易合成且合成成本不高。此外，控制配位体的结构变化起来简单，因而有可能制备可解决特殊的催化问题的金属配合物。

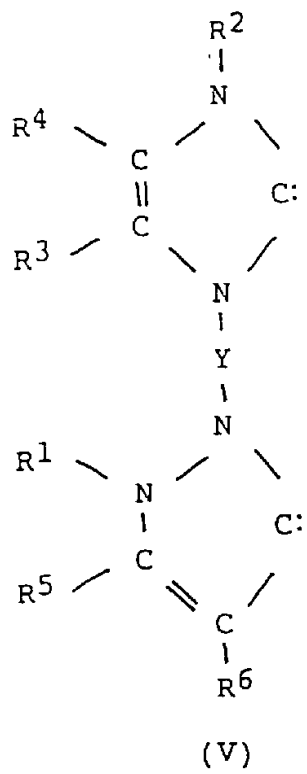
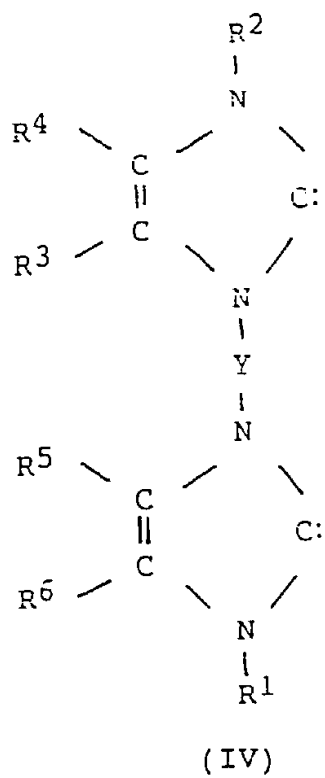
本发明存在以下通式的新型配合物：



其中 M 表示作为中心原子的、周期表中第 8、9 和 10 族的金属的 1~8 价氧化态的离子，X 表示键接于中心原子的单齿或多齿带电荷或不带电荷配位体，和 L 表示类似地连接于中心原子 M 的配位体，包括以下通式的单碳烯：



或以下通式的二碳烯:



其中, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 和 R^6 可以相同的或不同, 是直链或支化的、必要时磺化的 C_1-C_7 烷基, 必要时磺化的 C_5-C_{18} 的脂族单环或多环基团, 必要时磺化的 C_2-C_5 链烯基, 必要时磺化的 C_6-C_{14} 芳基或者必要时磺化的 C_7-C_{19} 芳基烷基, R^3, R^4, R^5 和 R^6 还代表氢, 在每种情况下 R^3 和 R^4 一起以及 R^5 和 R^6 一起表示相同的或不同的稠合的和必要时磺化的 C_3-C_7 基团, Y 是饱和的或不饱和的、直链或支化的 C_1-C_4 亚烷基, 或二烷基亚甲硅基或四烷基二亚甲硅基, A 是带单个电荷的阴离子或带多个电荷的阴离子的化学当量, b 是 1—3 中的整数, a 是 1 至 $5 \times b$ 之间的整数, 和 $c=0$ 或 1 至 $4 \times b$ 之间的整数, $n=0$ 或 1—6 之间的整数, 以及 $c+n>0$, 但不是 $(N, N'$ —二甲基苯并咪唑啉—2—亚基)·氯·(1,5—环辛二烯)合铑。

选择性地, 基团 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 和 R^6 可以是相同的或不同的磺化的、取代的、手性的和/或聚合物载体固定的 C_1-C_7 烷基。

周期表中 8、9 和 10 族金属与从咪唑或吡唑及其衍生物得到的碳烯组成的配合物, (其中金属以氧化态 +1~+8 存在), 除以上刚描述过的化合物 $(N, N'$ —二甲基苯并咪唑啉—2—亚基)·氯·(1,5—环辛二烯)合铑以外(参见有机金属化学杂志(J. Organometall. Chem.)481(1994 年), 89~95), 在此之前没有公开过。

该新型的化合物可溶于有机溶剂和水中, 尤其如果它们含有磺化基取代的脂族或芳族基团时。它们在能导致形成 $C-C$ 、 $C-H$ 和 $C-Si$ 键的反应中, 突出表现出显著的热稳定性(在某些情况下高于 $350^\circ C$)、高氧化稳定性和显著的催化活性。此外该新型化合物与膦和

亚磷酸酯配合物不同，没有离解的趋向，从而不需要过量的配位体来控制反应活性和稳定该配合物。权利要求所要求的碳烯—金属配合物的这一特性是不可预见的，因为已知具有碳烯配位体的配合物用作烯烃和炔复分解反应即具有碳—碳多重键的分子的裂解反应的催化剂，肯定包含了碳烯配位体。

该新型配合物是从金属铁、钌、铑、钴、铈、铌、镍、钨和铂获得的。除碳烯之外，存在于配合物中的且在通式(I)中由X表示的单齿或多齿配位体是氢，氢离子，卤素，卤素离子，拟卤化物，羧酸根离子，磺酸根离子，酰胺基，炔氧基，乙酰丙酮根，一氧化碳，具有1—7个碳原子的烷基，一氧化氮，腈，异腈，单或二烯烃，炔和 π -芳族基。如果在配合物分子中存在多个这类配位体，它们可以相同或不同。

在从咪唑和从吡唑或从它们的衍生物得到的、符合结构式(II)、(III)、(IV)和(V)的单或二碳烯中， $R^1 \sim R^6$ 尤其代表甲基，异丙基，叔丁基，苄基，三苯甲基，苯基，甲苯基，二甲苯基，萘基或金刚烷基； R^1 和 R^2 优选是甲基，叔丁基，苯基，苄基和邻甲苯基；以及 R^3 和 R^4 优选是氢或甲基。

基团 R^3 和 R^4 以及基团 R^5 和 R^6 能与咪唑环的两个相邻碳原子或吡唑环上的C—N基团的两个相邻碳原子一起相结合形成环体系。 R^3 和 R^4 或 R^5 和 R^6 均优选是基团 $(CH)_4$ ，它导致形成稠合的芳族6员环， $(CH_2)_4$ 和 $(CH_2)_5$ 。

结构式(IV)和(V)的二碳烯的Y桥单元优选是亚甲基、二甲基亚甲基、二苯基亚甲基、1,3-亚苯基或亚乙基。在含硅的桥单元当中，二甲基亚甲硅基和四甲基二亚甲硅基是优选的。

a 优选是 1 或 2, b 优选是 1; n 尤其是 0~3 中的整数。

A 优选是卤化物, 拟卤化物, 四苯基合硼酸根, 四氟合硼酸根, 六氟合磷酸根, 羧酸根(尤其乙酸根), 或金属配合物阴离子, 例如四羧基合钴酸根, 六氟合铁(III)酸根, 四氟合铁(III)酸根, 四氟合铝酸根或四氟合钼(II)酸根。

所要求的化合物能以各种途径获得。一种可能性是从简单化合物即构成配合物中心原子的每一种元素的盐或金属配合物(比如乙酰丙酮化物, 羧基金属)开始。另一种可能性是通过配位体交换或通过消除和/或取代反应从配位化合物, 例如从这些金属化合物的普通溶剂配合物如 $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{N})_2$, $\text{NiBr}_2 \times 2\text{DMF}$ ($\text{DMF} = \text{二甲基甲酰胺}$) 或 $\text{Cl}_2\text{Pt}[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 获得该新型化合物。所要求的化合物还可以经过碳烯对各金属组分的简单加成来形成, 这一加成反应还包括桥结构的断裂。

取决于它们的稳定性, 碳烯或者以游离形式作为溶液形式使用, 或者更常见的是在反应混合物中从在反应条件下能转化成碳烯的化合物制得。最重要的制备方法是咪唑或吡唑盐的脱质子反应, 必要时通过加入碱如金属氢化物, 羧基金属化物, 金属羧酸盐, 金属醇盐或金属酰胺化物。

起始化合物即简单盐或配合物与碳烯和必要时其它配位体的反应是通过在溶剂中混合反应物在室温或更高温度下进行的。反应高速率地进行, 而且在许多情况下几分钟后基本上结束。然而, 为了确保反应的充分完成, 还是建议维持高达几个小时的反应时间, 尤其当起始物质在所用介质中的仅仅部分溶解时, 即从悬浮液反应时。

为制备含有磺化配位体的配合物(可溶于水),至少一种反应物其分子或分子的一部分是磺化的。

从反应介质分离出该新型配合物的理想方式是在高真空度下除去溶剂。为了提纯粗产物,可将它洗涤或从适宜的溶剂或溶剂混合物中重结晶,在每一种情况下由初步实验来定。

下面将描述该新型化合物的制备方法和性能,但本发明并不限制于所列举的实施例。

实施例

一般方法

所有的包含有机金属化合物的反应,除非另有说明,均应在排除了氧和湿汽氛围的情况下,在标准化玻璃装置中在惰性气体氛围下(Schlenck 试管技术)进行。用作惰性气体的氮气经氧化铜催化剂、硅胶和分子筛(4 Å)提纯和干燥。所用溶剂均已由标准方法干燥过且添加分子筛(4 Å)贮存过。

1) 氯·(η^1 -1,5-环辛二烯)·(1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基)合铑(I)

1a) 1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基的制备

8.69g(38.8 毫摩尔)的碘化 1,3-二甲基咪唑啉与 1.03g(42.7 毫摩尔)氯化钠和 0.2g(1.8 毫摩尔)叔丁醇钾一起溶于 50 毫升四氢呋喃中并在 Schlenck 试管(联接有石蜡油止回阀)中在室温下搅拌 4 小时。溶液变黄,乃是形成了游离碳烯的结果。溶剂在高真空度下抽出,残留物在微蒸馏装置中在减压下蒸馏。获得黄色油状的 1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基。将该碳烯立即溶于 60 毫升四氢呋喃并在 -30°C 下贮存。

1b) 氯·(η^1 -1,5-环辛二烯)·(1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基)合铑(I)的制备

在室温下将 247 毫克(0.5 毫摩尔)的二(μ -氯)·双(η^1 -1,5-环辛二烯)合二铑吸收在 20 毫升的无水四氢呋喃中并与 192 毫克(1 毫摩尔)1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基混合。从浅黄色到深黄色的颜色变化可看出立即发生了反应。在室温下进一步搅拌 15 分钟,在高真空度下抽出溶剂,残留物通过 10 毫升乙醚洗涤而提纯。产物吸收在 10 毫升二氯甲烷中并小心地用 30 毫升戊烷覆盖。通过滗析除去溶剂混合物,得到所生成的黄色晶体,并在高真空下干燥。该化合物极易溶于氯仿和二氯甲烷中,易溶于四氢呋喃和甲苯中,微溶于乙醚和戊烷中(均带有黄色)。它在氧气氛下在湿(含水分)甲苯中加热几小时都不分解。收率 310 毫克(91%)。

表征

分析(按 $C_{13}H_{20}ClN_2Rh$ 计算)

计算值 C45.57 H5.88 N8.17

实测值 C45.63 H5.98 N8.35

1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$, 20°C, ppm)

6.8(s, 2H)和 4.1(s, 6H)碳烯

5.0(2H), 3.3(2H), 2.4(4H), 1.9(4H)环辛二烯

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR

182.6 d, 碳烯碳原子 $^1J(C-Rh)=20Hz$

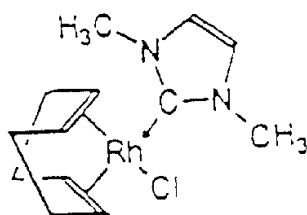
121.9 和 37.6 碳烯

98.5, 67.7, 33.0, 28.9 环辛二烯

IR(KBr) ν (cm^{-1})

3500, 3154, 3103, 2931, 2875, 2828, 1652, 1507, 1456, 1378,
1328, 1228, 1115, 1079, 992, 957, 865, 816, 744, 694, 459

结构



2) 氯化 $[(\eta^4-1,5\text{-环辛二烯}) \cdot \text{双}(1,3\text{-二甲基咪唑啉-2-亚基})\text{合铑(I)}]$

在室温下将 247 毫克(0.5 毫摩尔)二(μ -氯)·双($\eta^4-1,5$ -环辛二烯)合二铑吸收在 20 毫升无水四氢呋喃中并与 279 毫克(3 毫摩尔)1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基混合。从浅黄色到深黄色的颜色变化可看出立即发生了反应。在室温下继续搅拌 3 小时,在高真空下抽出溶剂,通过用 30 毫升乙醚洗涤提纯残留物。产物吸收在 10 毫升二氯甲烷中并小心用 10 毫升戊烷覆盖。通过透析除去溶剂混合物,得到所生成的黄色晶体,并在高真空度下干燥。该化合物易溶于氯仿和二氯甲烷,中等溶于四氢呋喃、水和甲苯,不溶于乙醚和戊烷。收率是 410 毫克(93%)。

表征

分析(按 $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{ClN}_4\text{Rh}$ 计算)

计算值 C49.27 H6.43 N12.77

实测值 C50.26 H6.44 N12.66

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20°C , ppm)

7.0(s,4H)和 4.0 (s,12H)碳烯

4.2(m, 4H), 2.3(4H), 2.1(4H)环辛二烯(COD)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

180.5 (d, $J(\text{C}-\text{Rh})=20\text{Hz}$)

123.1, 38.3 碳烯

88.8 和 30.4 COD

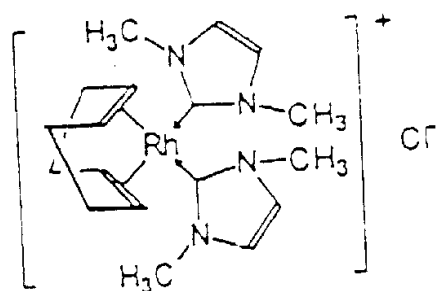
IR(KBr) ν (cm^{-1})

3450, 3154, 3094, 2920, 2977, 2828, 1634, 1574, 1458, 1380,

1230, 1115, 1084, 991, 823, 744, 695, 668, 461

该金属配合物均由单晶 X 射线结构分析来表征。

结构



3)[1,2-双(3-甲基咪唑啉-2-亚基)亚乙基]·双[氟-(η^1 -1,5-环辛二烯)合铑(I)]

3a)配位体 1,2-双(3-甲基咪唑啉-2-亚基)亚乙基的制备

352 毫克(1 毫摩尔)的 1,2-双(溴化 3-甲基咪唑啉)亚乙基与 224 毫克(2 毫摩尔)的叔丁醇钾一起在 -20°C 下加入到 20 毫升的无水四氢呋喃。反应溶液立即变黄。含有游离二碳烯的反应溶液进一步在 3b)中反应。

3b)[1,2-双(3-甲基咪唑啉-2-亚基)亚乙基]·双[氯(η^1 -1,5-环辛二烯)-铑(I)]

247 毫克(0.5 毫摩尔)的二(μ -氯)·双(η^1 -1,5-环辛二烯)合二铑在室温下吸收在 20 毫升无水四氢呋喃中并与 190 毫克(1 毫摩尔) 1,2-双(3-甲基咪唑啉-2-亚基)亚乙基(按 3a 所述制备的)混合。从浅黄色到深黄色的颜色变化可看出立即发生了反应。在室温下继续搅拌 3 小时,在高真空度下抽出溶剂,然后通过用 10 毫升乙醚洗涤而将残留物提纯。产物吸收在 10 毫升二氯甲烷中并小心用 20 毫升戊烷覆盖。通过色谱将溶剂混合物与所生成的黄色晶体分离,并在高真空下干燥。该化合物极易溶于氯仿和二氯甲烷。收率是 80 毫克(18%)。

表征

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 20°C, ppm)

6.85 (d, 2H, $J=1.9$ Hz), 6.47 (d, 2H, $J=1.9$ Hz)(咪唑)

4.01 (s, 6H) (N-甲基)

4.73 (m, 4H) (CH_2 - CH_2)

3.34 (m, 4H), 3.22 (m, 4H), 2.44 (m, 4H), 2.00 (m, 4H)

(COD)

5.17 (m, 4H), 4.98 (m, 4H)(烯属 COD 质子)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

181.30 (d, $^1J(\text{C}-\text{Rh})=50.5$ Hz)(碳烯碳原子)

123.85, 120.62 (咪唑)

37.76 (N-甲基)

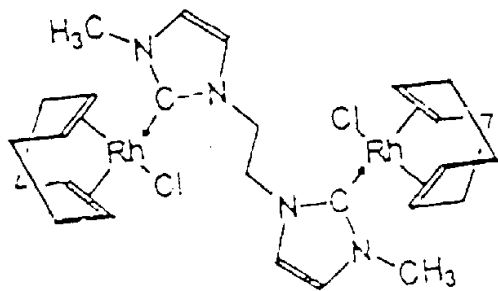
50.85 (CH_2 - CH_2)

69.18 ($d, {}^1J(\text{C}-\text{Rh})=14.6 \text{ Hz}$), 67.75 ($d, {}^1J(\text{C}-\text{Rh})=14.5 \text{ Hz}$) (烯属碳原子 COD)

29.45, 28.39 (COD)

该金属配合物由单晶 X 射线结构分析表征。

(X-射线结构)



4) 二羰基·氯·(1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基)合铑(I)

将 200 毫克(0.58 毫摩尔)的氯·(η^4 -1,5-环辛二烯)·(1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基)合铑(I)溶于 30 毫升的无水的二氯甲烷,溶液随后用一氧化碳充气 10 分钟。在溶液澄清后,在室温中继续搅拌 15 分钟。在高真空度下抽出溶剂,通过用 10 毫升乙醚洗涤而提纯残留物。产物吸收在 10 毫升二氯甲烷中并小心用 30 毫升戊烷覆盖。通过涸析将溶剂混合物与所生成的浅黄色晶体分离,并在高真空下干燥。该化合物极易溶于氯仿和二氯甲烷,易溶于四氢呋喃和甲苯,微溶于乙醚和戊烷,均带有黄色。收率是 160 毫克(95%)。

表征

分析(按 $C_7H_8ClN_2O_2Rh$ 计算)

计算值 C28.94 H2.78 N9.64

实测值 C29.18 H2.86 N9.56

^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, $20^\circ C$, ppm)

3.87 (s, 6H, NCH_3), 6.93 (s, 2H, NCH).

$^{13}C\{^1H\}-NMR$ ($CDCl_3$, 100.1 MHz, $20^\circ C$)

38.27 (NCH_3), 122.75 (NCH), 185.30 (d, $^1J(CRh)=53$ Hz,

碳烯碳)。

IR (KBr [cm^{-1}])

2076 (s, $\nu(CO)$), 2006 (sst), $\nu(CO)$ 。

MS (化学离子化): m/z

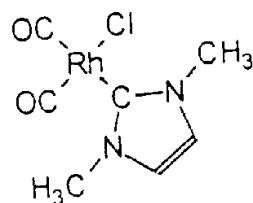
290(分子峰, 校正同位素模式)

262(M-CO, 校正同位素模式)

234 (262-CO, 校正同位素模式)

199 (234-Cl)

结构



5) 乙酸[($\eta^1-1,5$ -环辛二烯)·双(1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基)合铑(I)]

在室温下将 150 毫克(0.277 毫摩尔)的二(μ -氯)·双($\eta^1-1,5$ -环辛二烯)合二铑(I)吸收在 10 毫升的无水四氢呋喃中并与

1.2 毫摩尔的 1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基混合。起始黄色的溶液立即析出黄色沉淀物。在室温下继续搅拌 10 分钟, 在高真空度下抽出溶剂, 通过用各 30 毫升乙醚和戊烷洗涤而将残留物提纯。通过小心地用戊烷覆盖, 产物从二氯甲烷中重结晶。收率 101 毫克(79%)。

表征

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 20°C)

6.96 (s, 4H, 烯属碳烯 CH) 4.07 (m, 4H, 烯属 $\text{COD}-\text{CH}$), 3.83 (s, 12H, $\text{N}-\text{Me}$), 2.28 (m, 8H, $\text{COD}-\text{CH}_2$), 2.03 (s, 3H, Ac)

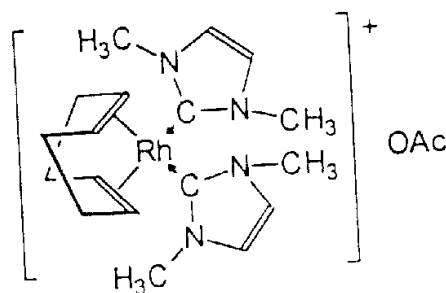
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.1, MHz, 20°C)

180.3 (d, $^1J(\text{C}-\text{Rh}) = 50.0$ Hz, 碳烯 $\underline{\text{C}}$), 176.5 (s, $\text{CH}_3-\underline{\text{COO}}$), 123.1 (s, 烯属碳烯 $\underline{\text{CH}}$), 88.7 (s, 烯属 $\text{COD}-\underline{\text{CH}}$), 38.8 (s, $\text{N}-\underline{\text{CH}_3}$), 30.5 (s, $\text{COD}-\underline{\text{CH}_2}$), 24.6 (s, $\underline{\text{CH}_3}-\text{COO}$)。

IR(KBr [cm^{-1}])

3500, 3100, 2923, $\nu(\text{CH})$; 2858, 2823, 1580, $\nu(\text{CC})$, 1530, 1423, $\nu(\text{CO})$, 1460, 1378, $\delta(\text{CH}_3)$, 1310, 1223, $\delta(\text{N}-\text{Me})$, 1082, 1023, 956, 864, 743, 693, $\delta(\text{CH}-\text{烯属})$ 。

结构



6) 氯 · (η^4 -1,5-环辛二烯) · (1,3-二环己基咪唑啉-2-亚基) 合铑(I)

将 250 毫克(0.51 毫摩尔)的二(μ -氯) · 双(η^4 -1,5-环辛二烯)合二铑溶于 20 毫升四氢呋喃中并通过在室温下搅拌与四氢呋喃中的 1 毫摩尔的 1,3-二环己基咪唑啉-2-亚基混合。然后在高真空度下抽出溶剂,保留下来的残留物用各 10 毫升戊烷和乙醚洗涤。收率是 410 毫克(85%)。

表征

^1H -NMR (400MHz, CDDl_3 , 20°C)

6.78 (s, 2H, NCH), 4.94 (s, 2H, COD), 3.23 (s, 2H, COD),

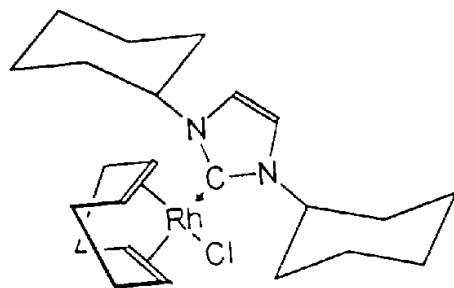
4.17 (br, 2H, 环己基), 2.4-1.2 (m, 28H, 环己基, COD)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.1 MHz, 20°C)

179.7 (d, $^1\text{J}(\text{C}-\text{Rh})=50.0\text{Hz}$, 碳烯 C), 117 (s, NCH),

97.4 (d, $^1\text{J}(\text{C}-\text{Rh})=8\text{Hz}$, 烯属 COD-CH), 67.2 (d, $^1\text{J}(\text{C}-\text{Rh})=6\text{Hz}$, 烯属 COD-CH), 60.0 (s, 环己基-C), 34.4 (s, 环己基-C), 33.6 (s, COD), 29.5 (s, COD), 24.1 (s, 环己基-C), 25.2 (s, 环己基-C)

结构



7) 二氯·(1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基)· $[\eta^6-(1\text{-异丙基})(4\text{-甲基})\text{苯}]$ 合铑(Ⅱ)

将 306 毫克(0.5 毫摩尔)的双 $[(\mu\text{-氯})\text{氯}(\eta^6-(1\text{-异丙基})(4\text{-甲基})\text{苯})\text{合铑(Ⅱ)}]$ 溶于 15 毫升四氢呋喃中并在室温下与在 5 毫升无水四氢呋喃中的 96 毫克(1 毫摩尔)(根据 1a 制备的)的 1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基相混合。从浅红色到深红色的颜色加深表明立即发生了反应。在进一步搅拌 15 分钟后,在高真空度下抽出溶剂。残留物被洗涤两次,每次用 10 毫升乙醚和戊烷。产物吸收在 10 毫升二氯甲烷中并小心用 20 毫升戊烷覆盖。得到深红色晶体,晶体通过透析除去溶剂混合物而得到分离,并在高真空度下干燥。该化合物极易溶于氯仿和二氯甲烷,易溶于甲苯和四氢呋喃。收率是 360 毫克(90%)。

表征

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 10°C , ppm)

6.97 (s, 2H) 和 3.96 (s, 6H) (碳烯)

5.36 (d, $^3J=5.9$ Hz, 2H), 5.10 (d, $^3J=5.9$ Hz, 2H),

2.04 (s, 3H, 甲基), 1.21 (d, $^3J=6.9$ Hz, 6H, 甲基), 2.88 (七重峰, $^3J=6.9$ Hz, 1H) (芳族)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (ppm)

123.71, 39.56 和 173.17 (碳烯)

84.71, 82.80, 30.78, 22.46, 18.62, 芳族, 加上两个另外在芳族区(季 C)的峰

MS(化学电离): m/z

400 (分子峰, 校正同位素模式)

266 ($\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}$)

231 ($266-\text{Cl}$)

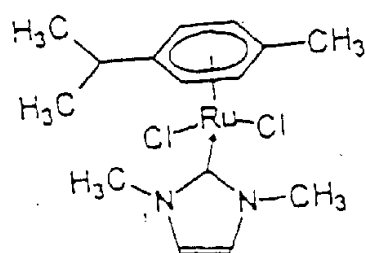
196 ($231-\text{Cl}$)

134 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}$)

119 ($134-\text{CH}_3$)

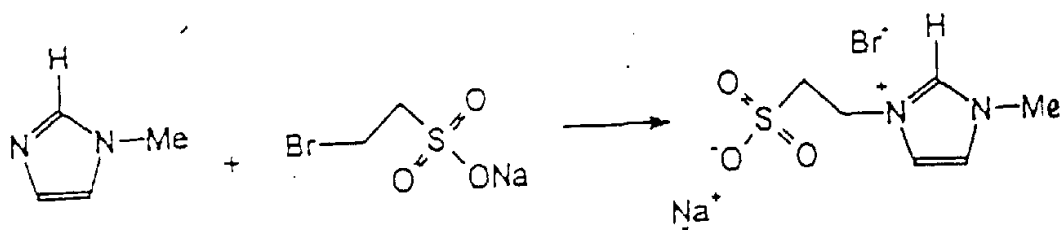
43 (丙基)

结构



8) 二氯·双[1-甲基-3-(乙基-2-磺酸钠)咪唑啉-2-亚基]合铂(II)

8a) 配位体前体溴化 1-甲基-3-(乙基-2-磺酸钠)咪唑啉的制备



在没有溶剂的情况下, 让 205 毫克(2.5 毫摩尔)的甲基咪唑与 210 毫克(1 毫摩尔)2-溴乙烷磺酸钠一起在 70℃ 下搅拌 3 天。冷却后, 残留物用 30 毫升乙醚洗涤 3 次, 除去多余的甲基咪唑。在高真空度下干燥(70℃, 10 小时)后留下白色固体, 它极易溶于水, 但难溶于有机溶剂(比如四氢呋喃, 甲苯, 戊烷)。收率是 280 毫克(96%)。

表征

分析(按 $C_6H_{10}BrN_2NaO_3S$ 计算)

计算值 C25.06 H3.86 N10.09 S10.33

实测值 C24.69 H3.40 N9.60 S10.90

1H -NMR (400 MHz, D_2O , 20℃, ppm)

9.40(s, 1H), 8.17 (d, 1H), 8.05 (d, 1H) (咪唑)

4.51 (s, 3H) (N-甲基)

5.22 (t, 2H, $^3J = 6.2$ Hz), 4.05 (t, 2H, $^3J = 6.2$ Hz) (CH_2 -

CH₂)

¹³C{¹H}-NMR

136.65, 123.55, 122.28, 35.66 碳烯

49.78, 44.98 (CH₂-CH₂)

IR (cm⁻¹, KBr)

3156, 3108, 2964, 2927, 2851, 1638(s)

1576, 1566, 1525, 1458, 1421, 1385, 1370, 1341, (w),

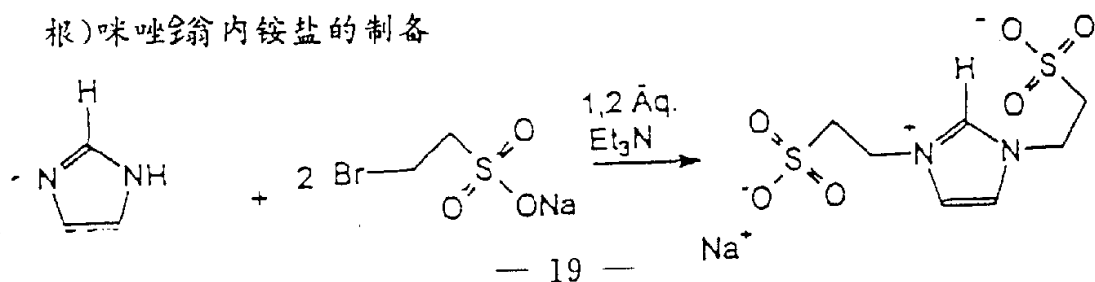
1279 (sh), 1206 (sst, br, SO), 1176 (sst), 1046, 744, 663, 620,
619, 575, 527.

8b) 二氯·双[1-甲基-3-(乙基-2-磺酸钠)咪唑啉-2-亚基]合铂(II)的制备

在室温下让 526 毫克(2 毫摩尔)的溴化 1-甲基-3-(乙基-2-磺酸钠)咪唑啉与在 20 毫升脱气水中的 415 毫克(1 毫摩尔)四氯铂(II)酸钾一起搅拌 24 小时。溶液从暗红色变到桔黄色。在减压下蒸除溶剂, 所得残余物在 215℃、高真空度下加热 5 小时, 除去氯化氢。粗产物溶于脱气水中, 并经过 Sephadex Gel G15 进行柱层色谱分离。无需进一步提纯就可使用该桔黄色化合物。

9) 二氯·双[1-(乙基-2-磺酸钠)-3-(乙基-2-磺酸钾)咪唑啉-2-亚基]合铂(II)

9a) 配位体前体 1-(乙基-2-磺酸钠)-3-(乙基-2-磺酸根)咪唑啉内铵盐的制备



已溶于 20 毫升二甲基乙酰胺的 557 毫克(8.2 毫摩尔)咪唑与 1.5 毫升(10.25 毫摩尔)三乙胺和 3.45g(16.3 毫摩尔)2-溴乙烷磺酸钠相混合。经升温至 120℃, 最初的悬浮液变澄清。进一步升温至 160℃, 白色沉淀物开始下沉。为实现完全的转化, 该溶液回流 4 小时。在将这一溶液冷至室温后, 过滤出白色沉淀物, 并用乙醇和乙醚各 20 毫升分别洗涤 2 次。

表征

分析(按 $(C_7H_{11}N_2Na_1O_6S_2)$ 计算)

计算值 C27.40 H3.62 N9.14 S20.94

实测值 C26.85 H3.67 N8.82 S20.31

1H -NMR(400 MHz, D_2O , 20℃ ppm)

9.18 (s, 1H), 7.55(s, 2H)(咪唑)

4.58 (t, 4H, $^3J=6.5$ Hz), 3.40(t, 4H, $^3J=6.5$ Hz),

(2 倍, CH_2-CH_2)

$^{13}C(^1H)$ -NMR

136.76, 122.59, 碳烯

48.77, 45.15 (CH_2-CH_2)

IR(cm^{-1} , KBr)

3152, 3104, 2992, 2978, 2954, 2930, 2851, 2677, 1641, 1564,
1459, 1410, 1367(m)

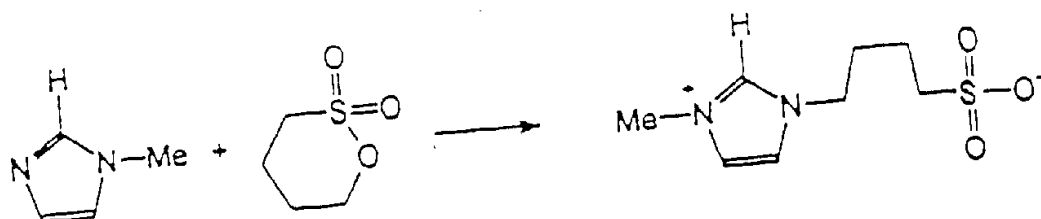
1226—1197, (sst, br, u SO), 1177(sst), 1059(sst), 1046 (sst)
900, 836, 746(s), 641 618, 590, 528

9b) 二氯·双[1-(乙基-2-磺酸钠)-3-(乙基-2-磺酸钾)咪唑啉-2-亚基]合铂(Ⅰ)的制备

在室温下让 612 毫克(2 毫摩尔)的 1-(乙基-2-磺酸钠)-3-(乙基-2-磺酸根)咪唑啉内铵盐与 20 毫升脱气水中的 415 毫克(1 毫摩尔)四氯铂酸(Ⅰ)钾混合搅拌 24 小时。该溶液从暗红变到绿黄色。在减压下蒸除溶剂, 所得残留物在 204℃、在高真空度下加热 5 小时, 除去氯化氢。粗产物溶于脱气水中并经过 Sephadex Gel G 15 进行柱层色谱分离。无需进一步提纯就可使用该桔黄色化合物。

10) 二氯·双[1-甲基-3-(丁基-4-磺酸钾)咪唑啉-2-亚基]合铂(Ⅱ)

10a) 配位体前体 1-甲基-3-(丁基-4-磺酸根)咪唑啉内铵盐的制备



在没有溶剂存在的情况下让 821 毫克(10 毫摩尔)甲基咪唑与 1361 毫克(10 毫摩尔)1,4-丁烷磺内酯一起在室温下搅拌 3 天。在物质变成固体之后, 每次用 20 毫升甲苯洗涤三次, 并在高真空下干燥。该白色固体易溶于水, 不易溶于有机溶剂。收率是 2100 毫克(96%)。

表征

分析(按 $C_8H_{14}N_2O_3S$)

计算值 C44.02 H6.47 N12.83

实测值 C43.97 H6.33 N12.87

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 20°C ppm)

8.65 (s, 1H), 7.41(d, 1H, $^3J=2.00\text{Hz}$), 7.34 (d, 1H, $^3J=2.00\text{Hz}$)(咪唑)

3.62 (s, 3H, (N 甲基)

4.15 (m, 2H), 2.85(m, 2H), 1.96(m, 2H), 1.67(m, 2H) ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$)

$^{13}\text{C}(^1\text{H})-\text{NMR}$

138.19, 123.61, 122.1, (咪唑)

35.75(N-甲基)

50.28, 48.88, 36.48, 28, 23, ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$)

10b) 二氯·双[1-甲基-3-(丁基-4-磺酸钾)咪唑啉-2-亚基]合铂(II)的制备

在室温下让 376 毫克(2 毫摩尔)的 1-甲基-3-(丁基-4-磺酸根)咪唑啉内铵盐与 415 毫克(1 毫摩尔)的四氯铂(II)酸钾混合搅拌 24 小时。该溶液从深红色变至黄色。在减压下蒸除溶剂, 所得残留物在 195°C 下、在高真空下加热 5 小时除去氯化氢。粗产物溶于脱气水中并经 Sephadex Gel G15 进行柱层色谱分离。无需进一步提纯就可使用该黄色化合物。

11) 二碘·双(1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基)合钨(II):

在室温下让 200 毫克(0.89 毫摩尔)的乙酸钨(II)与 2.1 摩尔当量(420 毫克, 1.87 毫摩尔)碘化 1,3-二甲基咪唑啉在 25 毫升无水四氢呋喃中进行混合。在回流加热 30 分钟后, 以前的暗棕色溶液

变黄。在高真空度下抽出溶剂，残留物用 20 毫升无水乙醚洗涤三次。从 5 毫升二氯甲烷和 3 毫升正己烷中重结晶，得到 370 毫克黄色晶体状固体形式的配合物(收率：75%)。

表征

分析(按 $C_{10}H_{16}N_4I_2Pd$ 计算)

计算值 C21.73 H2.92 N10.14

实测值 C23.26 H3.45 N10.00

(用 CH_2Cl_2 结晶)

分解点：299℃

^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 20℃, ppm)

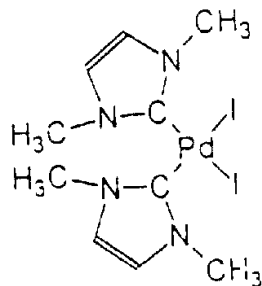
$\delta H=3.92$ (s 12H, N-甲基), 7.24 (s, 4H, 咪唑)。

$^{13}C-NMR$ (100.53 MHz, $CDCl_3$, 20℃, ppm)

$\delta C=168.18$ (碳烯 C), 122.32 (咪唑), 38.22 (N-甲基)

配合物的顺式构型由单晶 X-射线结构分析来清楚地证实。

结构



12) 二碘·(1,1'-亚甲基-3,3'-二甲基二咪唑啉-2,2'-二亚基)合钯(Ⅱ)

变体 A

在 25℃ 下让 200 毫克 (0.89 毫摩尔) 乙酸钯 (II) 与 400 毫克 (0.89 毫摩尔) 二碘化 1,1'-亚甲基-3,3'-二甲基咪唑鎓在 10 毫升无水甲苯中进行混合。在加热回流 2 小时后, 该溶液 (从暗红色变至黄色) 借助于插管进行过滤。在高真空度下抽出溶剂。残留物用 10 毫升无水乙醚和 20 毫升无水四氢呋喃洗涤三次。得到黄色固体形式的化合物 (收率: 290 毫克 = 61%)

表征

分析 (按 $C_9H_{12}N_4I_2Pd$ 计算)

计算值 C20.15 H2.25 N10.44 I47.31

实测值 C22.53 H2.78 N11.42 I47.6

(用四氢呋喃结晶)

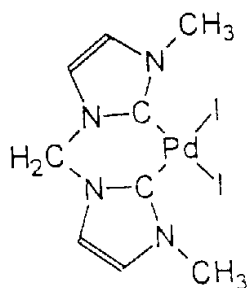
^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 20℃, ppm)

$\delta H = 3.92$ (s, 6, N-甲基), 6.61 (s, 2H, CH_2), 7.41 和 7.43 (s, 4H, 咪唑)。

$^{13}C-NMR$ (100.53 MHz, $CDCl_3$, 20℃, ppm)

$\delta C = 36.31$ (N-甲基), 53.60 (CH_2), 121.87 和 124.35 (咪唑), 185.50 (碳烯 C)

结构



变体 B

1.26 克(4.5 毫摩尔)的二碘化钼(Ⅰ)与 4.80 克的二碘 1,1'-亚甲基-3,3'-二甲基咪唑鎓一起悬浮于 100 毫升正己烷中。该细分悬浮液被冷冻至干冰温度,然后与 25 毫摩尔正丁基锂在正己烷中的溶液(搅拌下滴加)相混合。(该正丁基锂的溶液不应浓缩至约 1M 以上)。在干冰温度下搅拌 2 小时后,该溶液升温至室温。与此同时,形成几乎黑色的沉淀的,它通过由插管除去上层清液而加以分离。沉淀物然后用甲醇分几份萃取。合并的萃取液(含有该化合物)用稀盐酸中和。在油泵抽真空除去所有的挥发份之后,得到几乎无色的残留物。该残留物从含水甲醇重结晶得到 0.62g 无色晶体,它在 215~216°C 下分解,同时变成棕色或黑色。

从双四氯硼酸 1,1'-亚甲基-3,3'-二甲基咪唑鎓开始由该同样方法获得四氯硼酸化物($A=BF_4$)

13) 二乙酸根·双(1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基)合钼(Ⅱ)

在室温下让 50 毫克(0.22 毫摩尔)乙酸钼(Ⅱ)与在 7.5 毫升无水四氢呋喃中的 0.44 毫摩尔 1,3-二甲基咪唑-2-亚基(预先借助于无水 THF 中的叔丁醇钾和氢化钠从碘化 1,3-二甲基咪唑鎓就地合成而获得的)在 20 毫升无水甲苯中进行反应。所得黄色沉淀物被洗涤 3 次,从 3 毫升无水二氯甲烷和 2 毫升无水正己烷重结晶,并在高真空度下干燥。

14) 二氯·双(1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基)合钼(Ⅱ)

将 190 毫克(0.5 毫摩尔)的双(苯基腈)·二氯合钼(Ⅱ)溶于 15

毫升甲苯，并与溶于 THF 的 1 毫摩尔游离 1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基混合。在添加游离碳烯后溶液立即变为较浅的颜色，而且随着反应的进行而形成了沉淀物。在高真空度下抽出溶剂，所得粉红色固体用 10 毫升乙醚和 10 毫升戊烷反复洗涤。收率是 148 毫克 (80%)。

表征

^1H -和 ^{13}C -NMR 同时示出于顺式(cis)和反式(trans)构型的比例为约 1:1

^1H -NMR (400 MHz, CD_3NO_2 , 20°C, ppm)

7.11, 7.02(S, 在每种情况下 2H, $\text{CH}-\text{CH}$), 4.07, 3.71(S, 在每种情况下 6H, $\text{N}-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.1 MHz, CD_3NO_2 , 20°C, ppm)

172.8, 171.4(碳烯-C), 126.4, 125.6($\text{C}=\text{C}$), 40.4, 39.8($\text{N}-\text{CH}_3$)

IR(KBr, cm^{-1})

1683, 1652和1635($\nu \text{C}=\text{C}$), 1466 和 1397(δCH_3), 1230 ($\delta \text{N}-\text{CH}$), 744 和 686 ($\gamma \text{CH}=\text{CH}$)

15) 二氯·双(1,3-二异丙基咪唑啉-2-亚基)合铂(II)

在室温下让在100毫升乙腈中的3.48g(10毫摩尔)的氯化顺一双(乙腈)合铂(II)与两倍摩尔量的1,3-二异丙基咪唑啉-2-亚基在四氢呋喃中的溶液混合，并在40°C搅拌10小时。然后在油泵抽真空下抽出挥发份，无色残留物(不溶于普通的有机溶剂)用乙醚反复洗

涂,最终在高真空度下干燥。该残留物在高达200℃的温度下是完全热稳定的,从元素分析和 NMR 谱来看,它对应于化合物二氯·双(1,3-二异丙基咪唑啉-2-亚基)合铂(Ⅱ)。

本化合物可通过首先用100毫升乙腈或苯基腈处理氯化铂(Ⅱ),然后再次与两倍摩尔量的碳烯反应而获得。

16) 氯·(η^1 -1,5-环辛二烯)·(1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基)合铱(Ⅰ)

在室温下将282毫克(0.5毫摩尔)二(μ -氯)·双(η^1 -1,5-环辛二烯)合二铱溶解于20毫升无水 THF,并与192毫克(1毫摩尔)的1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基混合。从黄色到桔色的颜色变化可看出立即发生了转化反应。继续在室温下搅拌30分钟,在高真空度下抽出溶剂,残余物通过用10毫升乙醚洗涤而被提纯。产物吸收在10毫升二氯甲烷中并小心地用30毫升戊烷覆盖。通过透析将所得黄色晶体与溶剂混合物分离,并在高真空度下干燥。该化合物极易溶于氯仿和二氯甲烷,易溶于 THF 和甲苯,微溶于乙醚和戊烷,均带有黄色。收率是389毫克(90%)。

表征

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 20℃, ppm)

6.79(S, 2H), 3.67 (S, 6H)(咪唑)

5.23(m, 2H), 4.2(m, 2H), 1.50(m, 4H), 1.89(m, 4H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

37.77, 122.83, 176.62(咪唑)

59.24, 83.64, 31.68, 31.06(COD)

IR (KBr, cm^{-1})

3500, 3158, 3104, $\nu(\text{CH})$, 2919, 2876, 2828, 1652, 1575,
 $\nu(\text{CC})$, 1456, 1386, $\delta(\text{CH}_3)$, 1324, 1229, $\delta(\text{N-Me})$, 1115,
1081, 997, 872, 803, 745, 700, $\delta(\text{CH 烯属})$, 466

MS (化学电离): m/z

432(分子峰, 校正同位素模式)

397 (M-Cl , 校正同位素模式)

(17) 三羰基·二氯·(1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基)合铁(II)

将溶于5毫升无水四氢呋喃的1毫摩尔 1,3-二甲基咪唑啉-2-亚基缓慢滴加到345毫克(0.5毫摩尔)双 $[(\mu\text{-氯})\cdot\text{氯}\cdot\text{三羰基合铁(II)}]$ 在15毫升无水 THF 中的充分搅拌的溶液中。在高真空下抽出挥发分之后, 残留物用乙醚(2×20 毫升)和戊烷(2×20 毫升)洗涤, 并在高真空度下干燥。产物实际上是甚至不溶于二氯甲烷。通过将溶剂硝基甲烷从处在室温下的高度浓缩的溶液缓慢地蒸发到实验室氛围中而得到了适合于 X-射线结构分析的晶体。收率是418毫克(95%)。

表征

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3NO_2 , 20°C , ppm): $\delta=7.23$ (s, 2H), 4.14(s, 6H)(碳烯)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.1 MHz, CD_3NO_2 , 20°C , ppm): $\delta=171.54$ (碳烯 C), 168.94, 168.49 (CO), 125.70(NCH), 40.30 (NCH_3)

IR (KBr, cm^{-1}): 2115 (s, $\nu(\text{CO})$), 2014 (ss, $\nu(\text{CO})$), 1932

(s, $\nu(\text{CO})$)

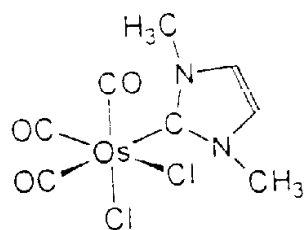
MS (化学电离): m/z

442(分子峰, 校正同位素模式)

407 ($\text{M}-\text{Cl}$, 校正同位素模式)

379 ($407-\text{CO}$, 校正同位素模式)

结构



氯化[$(\eta^1-1,5\text{-环辛二烯}) \cdot \text{双}(1,3\text{-二甲基咪唑}-2\text{-亚基})$ 合铑(I)]

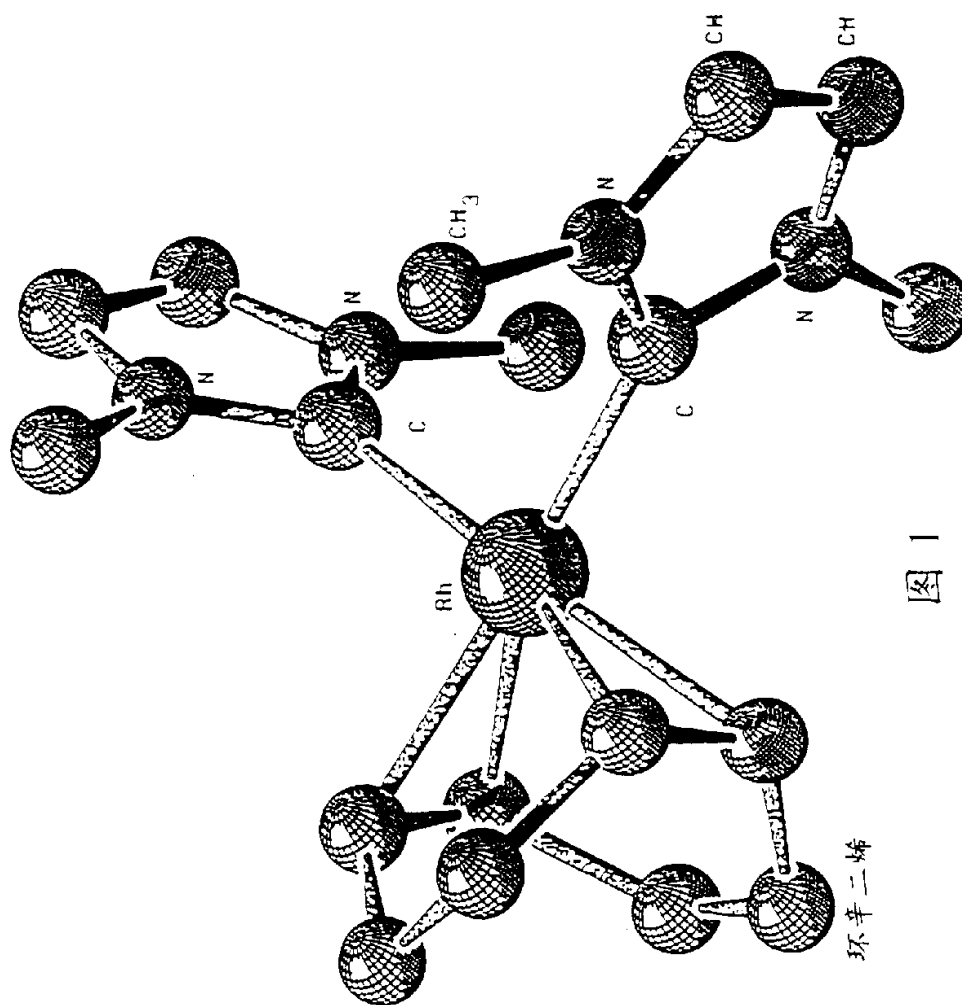


图 1

[1, 2 - 双 (3 - 甲基咪唑 - 2 - 亚基) 亚乙基] · 2 { 氧 (η⁴ - 1, 5 - 环辛二烯) 合铑 (I) }

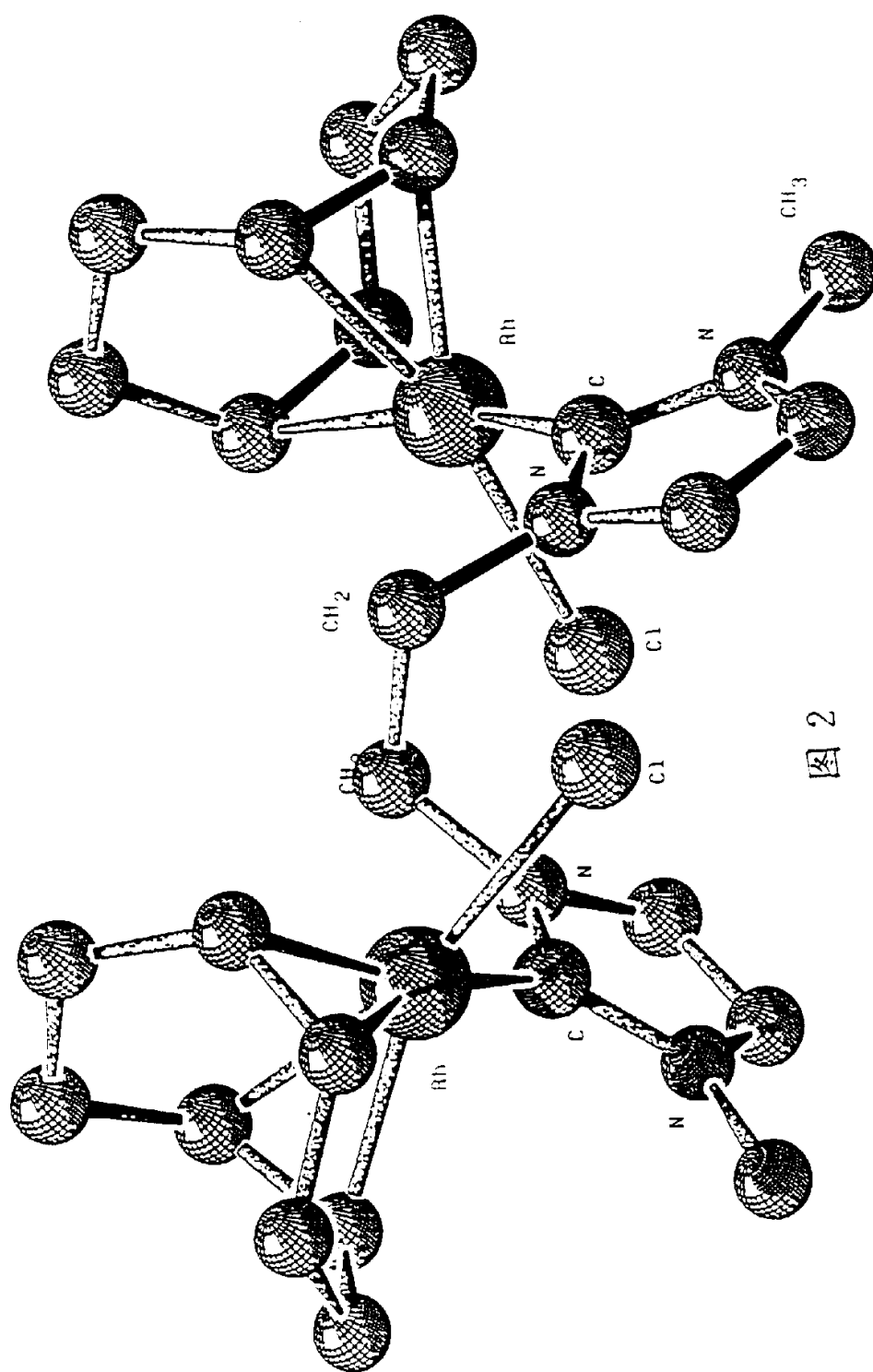


图 2

氯·(η⁴-1,5-环辛二烯)·(1,3-二甲基咪唑-2-亚基)合铑(I)

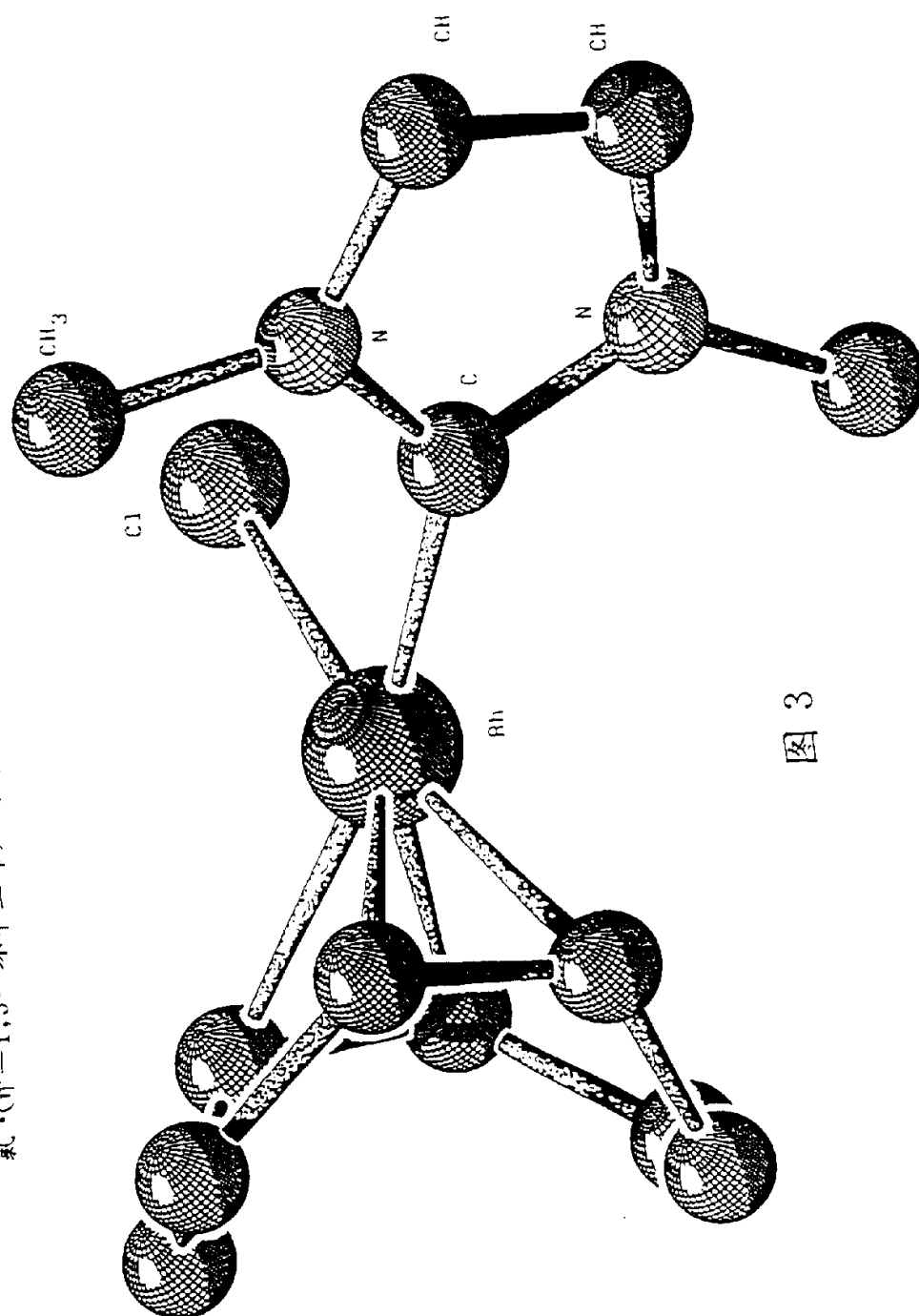


图 3