

无机化合物合成手册补充手册（第一卷）

前言

本手册旨在从其他文献中摘录翻译一些《无机化合物合成手册》（以下简称《手册》）中没有的化合物以供其他爱好者合成和制备化合物。目前发布计划以及发布时间全部由译者随缘决定（咕咕咕），下一卷预计在2024年9月发布。希望这卷补充手册能对你的合成有所帮助。

感谢Yusaki,睿睿等一些人在翻译过程中做出的贡献。

本手册部分物质没有性质描述，译者也并没有去查找其性质，若有补充可以发邮件到译者QQ邮箱（1367522889@qq.com）。

个人能力有限，难免会有些翻译错误，如若发现可以发送邮件到译者QQ邮箱，若有其他化合物制备投稿也请发到QQ邮箱。

译者

2023年12月

目录

1.简单盐

1.1.WOCl₄

1.2.(n-C₄H₉N)₂W₆O₁₉

1.3.亚硒酸盐 (Cu Co Ni Mn)

2.配合物

2.1.铼配合物

2.2.钇配合物

2.3.钼配合物

2.4.铂配合物

2.5.金配合物

2.6.锰配合物

2.7.铬配合物

2.8.钴配合物

2.9.三苯基膦配合物

2.10.三苯氧磷配合物

3.非金属化合物

3.1.三溴化砷

1.简单盐

1.WOCl₄=341.65

制法1：将Na₂WO₄·2H₂O(3.9 g · 11.75 mmol)装入50 ml蒸馏瓶中，其外径应小于45 mm，以便装在 Büchi玻璃炉(GRK-50或B-580)或类似的水平电炉内。用水泵抽真空在150°C下干燥3小时，用油泵抽真空下在250°C下再干燥2小时。冷却后，将烧瓶从烤箱中取出，并插入一根搅拌棒。加入新鲜蒸馏的SOCl₂(20 ml · 257 mmol)(蒸馏后的氯化亚砷可直接收集到反应瓶中)。烧瓶上装有回流冷凝器和氯化钙干燥器。搅拌反应混合物并在油浴中加热；随着温度的升高，会出现橙色，SO₂在约60°C时开始演化。在110°C下回流，然后继续搅拌一夜。冷凝器被迅速移除，用一个小的蒸馏器代替，多余的氯化亚砷被蒸馏掉，最后一点微量氯化亚砷在减压下被去除。烧瓶连接到一个鼓泡的蒸馏装置，产品在140-150°C(5 mmHg)下升华，得到橙红色的粉末。收率：4.0 g(98%)

制法2：将细磨碎的钨酸(H₂WO₄)(40g · 0.16mol)放入3口的2L烧瓶中，加入1LSOCl₂。烧瓶装有2个旋塞和两个螺旋回流冷凝器，以及所有玻璃附件(以防止喷射)。混合物以避免剧烈搅拌的速度回流，直到大部分H₂WO₄被消耗掉(3-5天)。如果有碰撞证明有问题，应使用机械搅拌器。如果回流过程中溶液体积减少，则补加氯化亚砷；定期擦拭冷凝管口，以防止液滴落入反应混合物中。降低温度，未反应的H₂WO₄，都沉到橙红色溶液的底部。当溶液还温热时，除去回流冷凝器，插入一个橡胶隔膜，然后用氮气冲洗烧瓶。液体通过不锈钢针管转移到另一个2L双颈烧瓶(装有旋塞、橡胶隔膜和排气针，并冲有氮气)。使用正压氮气小心地进行转移，直到溶液开始携带H₂WO₄。接收烧瓶应用加热套保持温热，因为冷却会导致WOCl₄沉淀。如果H₂WO₄与热溶液混杂了，应让其沉淀，并将溶液转移到另一个烧瓶中。(或者，溶液在氮气下过滤，需要保持温热，冷玻璃过滤装置会导致WOCl₄沉淀，并堵塞玻璃管)溶剂在真空下被去除，化合物成为针状晶体。固体干燥后，用研钵研磨碎，放入史莱克烧瓶中，然后通氮气几个小时。WOCl₄的产率约为48-51克(88-93%)该固体可能有一点SOCl₂的味道，但对于大多数用途来说，它有足够的纯度。

性质：为橙红色固体，对水分敏感，应在手套袋中处理，并在氮气保护下储存在特氟隆塞烧瓶中。为了长期储存，烧瓶应放在含有氯化钙的干燥器中。固体溶于有机溶剂形成暗红色溶液：1,1,1-三氯乙烷(可溶)、1,2-二氯乙烷(可溶)、甲苯(略微溶解)、二氯甲烷(不溶)和邻二氯苯(不溶)。

2.(n-C₄H₉N)₂W₆O₁₉=1549.27

制法：钨酸钠Na₂WO₄·2H₂O(13.2 g · 40 mmol)用150 ml水溶解的溶液在500 ml烧杯中搅拌；在高速搅拌下滴加入硫酸四丁基铵(n-Bu₄N)HSO₄(27.2 g · 80 mmol)用150 ml水溶解的溶液。当加入大约一半的硫酸盐时，固体开始沉淀；在加入结束后继续搅拌30 min。产品经布氏漏斗过滤收集，用水清洗，风干过夜。产量：12.4克(98%)。用乙腈/二氯甲烷重结晶可以得到光谱表征的样品。

性质：白色的薄片，可溶于大多数有机溶剂，特别是氯化烃。

3.CuSeO₃·2H₂O=226.53

制法：用硝酸铜和亚硒酸钠溶液合成了CuSeO₃·2H₂O。将0.1 mol/L的Na₂SeO₃溶液(pH 6.0-6.2)以5 ml/min的速率缓慢加入到0.1 mol/L的Cu(NO₃)₂·3H₂O(pH=6)溶液中，加热到80°C。加热2小时后，将得到的含沉淀的溶液缓慢冷却至室温。溶液中析出沉淀物CuSeO₃·2H₂O，用蒸馏水洗涤，在室温下干燥6h以上。所得物质由小的柱状蓝色晶体组成，长80-100微米，厚30-50微米

4.CoSeO₃·2H₂O=221.92 NiSeO₃·2H₂O=221.68

制法：向温(50°C)0.2N的硝酸镍或硝酸钴(pH 5.2-5.3)的溶液中，缓慢滴加0.2 N的Na₂SeO₃溶液(pH 6.0-6.2)。加热2-3h后，在室温下静置20天，然后通过过滤分离沉淀物，用蒸馏水洗涤，在室温下干燥

5.MnSeO₃·2H₂O=217.9268

制法：称取 SeO_2 (9 mmol)和 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5.05 mmol)溶于水，在水溶液中合成了 $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

用氨水将pH值调到1.5^注。20天后缓慢蒸发得到浅粉红色的单晶，产率为85%

注：原文献所写数据，译者也很迷惑

6. $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = 199.9115

制法：在含有 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5.05 mmol)和 SeO_2 (9 mmol)的水溶液中缓慢蒸发合成了 $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。使用氢氧化铵调整PH到6.5。室温下蒸发2天后，产生了沉淀。所得产物过滤，用水和丙酮洗涤，置于五氧化二磷干燥器重6h。

2. 配合物

2.1. 铼配合物

7. $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{ReOCl}_4]$ = 586.4821

制法：取一个100毫升的双颈圆底烧瓶，配有氮气入口、旋塞适配器和旋塞。加入 $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{ReO}_4]^{1-}$ (0.83 g, 1.68 mmol)溶于氯仿(6.0 ml)中的溶液。将容器放置在冰浴中搅拌和冷却。将三甲基氯硅烷(4.9 ml, 39 mmol)用5 min左右缓慢加入，产生深棕色固体沉淀。加入干燥的无氧甲醇(1.6 ml, 39 mmol)，在冰浴中搅拌溶液3小时。然后，将该溶液在真空下将体积减少到约2 ml。将无水乙醇(10 ml)与三甲基氯硅烷(10 ml)混合后加入到圆底烧瓶中，用力摇动容器1 min。然后在室温下搅拌1h，在真空下将体积减小至约10 ml，然后将浓缩溶液置于深度冷冻(-15°C)中3h。形成的黄色/绿色晶体在氮气下过滤收集，用冷(0°C)干燥脱氧己烷(4 x 30 ml)洗涤，在56°C(丙酮沸点)真空中干燥5小时(产率0.93 g, 94%)

(1: $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{ReO}_4]$ 是通过将高铼酸钠(2.0 g, 7.3 mmol)溶解在一个250毫升的锥形烧瓶中的纯净水(100 ml)中。将溶液搅拌并加热至60°C，然后加入到60°C, 250ml烧杯中的四丁基氯化铵(2.6g, 903 mmol)溶于纯净水(100 ml)的溶液中，让溶液在室温下搅拌30 min，形成的白色固体在No. 3烧结玻璃滤管上过滤收集，用蒸馏水(4 x 20 ml)和乙醚(4 x 30 ml)洗涤，在56°C(丙酮沸点)真空中干燥5小时(产率2.86 g, 79%)

性质： $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{ReOCl}_4]$ 为吸湿性的黄色/绿色晶体，暴露在潮湿的空气中分解，形成黑色固体。

8. $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{ReOBr}_4]$ = 764.2861

制法：同氯的制法，但是用 $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{ReO}_4]$ (1.86g, 3.77 mmol)溶于氯仿(10.0 ml)的溶液，用三甲基溴硅烷(4.0 ml, 30.0 mmol)代替三甲基氯硅烷，干燥的无氧甲醇用1.25 ml, 用10.0 ml三甲基溴硅烷混合加入到圆底烧瓶中，真空下将体积减少到约8.0 ml，形成的棕色/紫色固体通过氮气过滤收集，用冷(-15°C)干燥的脱氧乙醚(4 x 30 ml)洗涤，并在56°C(丙酮沸点)下真空干燥5小时(产率2.40 g, 83%)

性质： $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{ReOBr}_4]$ 是一种吸湿性的棕色/紫色固体，暴露在潮湿的空气中分解，形成黑色固体。

9. $\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)$ = 648.9843

制法：将 $\text{trans-Re}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2$ (10 g, 0.011 mol)放置在500ml圆底烧瓶(装有250 ml苯)中，放入一枚磁性搅拌子。将浓盐酸(44 ml, 12 M)缓慢加入悬浮液中，然后加入二甲亚砜(10 g, 0.13 mol)搅拌5天。通过抽滤收集浅绿色固体，先用(2 x 30 ml)丙酮洗涤，然后用冷二氯甲烷(2 x 30 ml)洗涤。在空气中干燥。产率为7.5 g(95%)。

性质： $\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)$ 为绿色粉末。在空气中稳定，微溶于乙醇。

10. $[\text{ReO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 606.0890 and $[\text{ReO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_4]\text{ClO}_4$ = 634.0560

制法：将5毫升吡啶(62 mmol)加入到1 g (1.19 mmol) $[\text{ReOCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ 在25 ml乙醇的悬浮液中，由此产生的混合物在回流下煮沸2小时，然后在旋转蒸发器上过滤并浓缩到10 ml的体积。黄橙产物通过滴加乙醚沉淀，过滤，用乙醚洗涤，并在空气中干燥。(收益率为95%，约0.7 g)。高氯酸盐是通过向氯化物的溶液加高氯酸钠溶液制得的。

性质： $[\text{ReO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为红色的可溶性晶体，置于氧化磷干燥器中会慢慢失去结晶水。 $[\text{ReO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_4]\text{ClO}_4$ 是一种橙色或橙黄色的结晶物质。它微溶于水，但可溶于丙酮和乙醇。它在室温下不

失去吡啶，但在100°C以上分解。酸化时，由于 $[\text{ReO}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]^+$ 的质子化形成 $[\text{ReO}(\text{OH})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]^{2+}$ ，呈现出紫红色。

11. $[\text{Re}(\text{N}=\text{NC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]=914.8113$

制法： $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_3]\text{Cl}$ 的制备方法如下。在12 ml无水乙醇中加入3g $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2$ (22 mmol)，加入3 ml浓盐酸(36 mmol)。将该混合物搅拌5 min，然后加入100 ml乙醚。将白色沉淀物通过吸入过滤收集，用3 x 50 ml部分的Et₂O洗涤。在真空干燥过夜后，得到3.2 g (18.6 mmol；84%)的产品。

$[\text{Re}(\text{N}=\text{NC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 的制备方法如下。3.0g $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ (3.6 mmol) · 3.0g $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_3]\text{Cl}$ (17.4 mmol) · 3.0g PPh_3 (11.4 mmol) 250 ml无水乙醇和2 ml浓盐酸的混合物放入500ml的圆底烧瓶中。混合物在N₂气氛下回流加热，剧烈搅拌30 min。在此期间，黄色的悬浮液逐渐变成绿色。冷却至室温后，通过吸力过滤收集产品，用3 x 25 ml的无水乙醇洗涤，然后用3 x 25 ml的乙醚洗涤然后将粗反应产物溶解在100 ml的氯仿中，并过滤以去除不溶性杂质。在氯仿溶液中加入100 ml的无水乙醇，并缓慢搅拌，以便在2小时内混合两层，再沉淀配合物。(为了方便，检查人员建议原料的制备在第一天完成，重结晶过程在第二天进行)。然后通过抽滤收集绿色固体，然后用3 x 25 ml无水乙醇洗涤，然后用3 x 25 ml乙醚洗涤，并通过抽滤抽干30 min。以这种方式分离后，该配合物含有结晶乙醇。平均产量：2.5克(72%)。反应可以加倍。

性质： $[\text{Re}(\text{N}=\text{NC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 是一种翠绿色、空气稳定的固体，可溶于低极性溶剂，如苯、甲苯、氯仿和二氯甲烷，但不溶于高极性溶剂。氯仿溶液可以稳定好几天，但在二氯甲烷中，配合物在几分钟内开始分解。据报道，熔点为196°C，但根据我们的制备，配合物在184-189°C开始分解，然后在196°C熔化。

12. $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]=795.6906$

制法：在装有回流冷凝器和氮气入口的圆底烧瓶中加入6.88 g (8.26 mmol) *trans*- $\text{Re}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2$ · 4.50 g (17.2 mmol) PPh_3 和1.2 g (8.3 mmol) $[\text{PhNHNH}_3]\text{Cl}$ 。在加入150 ml的无水乙醇和6 ml的蒸馏水后，将混合物在剧烈搅拌下回流加热2小时。回流时的加热时间是至关重要的，因为在较短的时间内，分离的氯化物被未反应的 *trans*- $\text{Re}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 污染，而在较长的时间内，会形成的深棕色的乙醇可溶性物质，降低了产品的产量。同样地，在反应中加入水也是至关重要的，因为它会使盐酸盐的电离平衡向自由联氨转移。将反应冷却到室温后，将红棕色滤液过滤。固体用以下溶剂依次洗涤：水(2 x 25 ml)、无水乙醇(2 x 25 ml)、丙酮(3 x 25 ml)和乙醚(3 x 25 ml)。用丙酮洗涤后，可以去除大量的红褐色杂质。风干后，首先抽吸1小时，然后在室温下连续干燥几天，测定橙棕色微晶固体的产率为5.60 g (7.04 mmol) (85%)。在这种状态下的材料适用于制备用途。

性质： $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 是一种空气稳定的配合物，不溶于配位溶剂，如醇、乙腈、丙酮和乙醚，仅少量溶于低极性溶剂，如二氯甲烷、氯仿和苯。据报道，熔点为219-221°C

13. *trans*- $[\text{ReOI}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]=1025.6468$

制法：将1.2 g (4.1 mmol) KReO_4 、5 ml 56% HI和30 ml无水乙醇的混合物在锥形烧瓶中加热至煮沸10 min。在此期间之后，加入5.0 g (19 mmol)的 PPh_3 ，用15 ml的无水乙醇清洗烧瓶的侧面，同时保持强烈的搅拌。将混合物继续沸腾约30 min。沉淀的浅卡其色晶体立即从热溶液中过滤，用无水乙醇(3 x 50 ml)和乙醚(3 x 50 ml)洗涤，然后用真空干燥器干燥1小时。产率为3.16克(77%)。

性质：*trans*- $[\text{ReOI}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ 可以用苯-乙醇作为苯溶剂重结晶，反应可以放大六倍以上进行。

14. $[\text{ReO}_2(\text{PPh}_3)_2]=869.6812$

制法：在锥形烧瓶中，*trans*- $[\text{ReOI}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ (1.0g；0.98 mmol) 悬浮在50 ml丙酮和2 ml水的混合物中。悬浮液搅拌1小时，之后沉积出一种紫色结晶物质。将其过滤，用无水乙醇(2 x 30 ml)和乙醚(2 x 30 ml)洗涤，然后用吸力干燥1小时。产率为0.73克(75%)。这种合成方法可以成功地放大20倍等以上进行。

性质： $[\text{ReO}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 是一种配位不饱和前体，在氯化烃中具有相当良好的溶解度，在苯或甲苯等非极性溶剂中溶解度中等至较差。它是一种反应性极强的配合物，甚至可以用于溶解度较差的溶剂中，其中

它可以得到含有 $trans\text{-ReO}_2$ 单元的配合物。例如， $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，通过将 $[\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$ 在纯吡啶中轻轻加热15 min中制备，可以得到约90%的收率。从化学键的角度来看，一个特别有趣的反应是 $[\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$ 和炔烃。这就给出了一种新的 Re(III)-oxo 配合物， $[\text{ReOI}(\text{炔烃})_2]$

15. $\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2=717.8335$

制法：一个300毫升的三颈圆底烧瓶，装有 $trans\text{-Re(O)Cl}_3(\text{PPh}_3)_2$ (4.0g 4.8mmol)和聚四氟乙烯涂层的搅拌棒，装有橡胶口塞、气体入口管和含有 LiAlH_4 (1.4g，37 mmol)的固体添加管。用 N_2 清洗烧瓶，用注射器加入30 ml干燥的THF。用冰水浴将搅拌过的悬浮液冷却到 0°C 。 LiAlH_4 用20 min的时间内缓慢添加。在随后的2h+40 min的搅拌期间，将混合物恢复至室温。然后将烧瓶再次冷却到 0°C ，然后除去粉末添加管。通过烧瓶冲洗氮气下，滴加15ml THF和5ml H_2O 的溶液，以水解任何未反应的 LiAlH_4 。水解完成后，烧瓶内停止反应，并用真空蒸馏除去溶剂。剩下残渣转移到一个中等孔隙的60毫升烧结玻璃过滤器。残渣用30ml H_2O 洗涤两次，30ml乙醇洗涤两次，30ml乙醚洗涤5次。洗液被丢弃，将真空干燥的残渣用三次30ml的THF抽提到一个250ml的过滤瓶中。在减压下，THF的体积减小到约50 ml。加入乙醚(100 ml)和戊烷(100 ml)以析出沉淀。将白色微晶 $\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$ 过滤，用 3×30 毫升的乙醚洗涤，并在真空下干燥。收率：2.0g(58%)。

性质：本产品的纯度足够，不需要再结晶。化合物 $\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$ 是一种空气稳定的白色微晶固体，可溶于二氯甲烷、苯和THF。杂质可以通过用乙醚洗涤或用二氯甲烷-甲醇重结晶来去除。

16. $[\text{Re}_2\text{Cl}_6(\text{PPh}_3)_2]=1109.7029$

制法：该化合物是通过向 $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ (1.0g，0.88mmol)在200ml的甲醇中加入5 ml的6mol/l的HCl，加入三苯基膦(0.54g，2.1 mmol)，搅拌悬浮液30 min。将橄榄绿的沉淀物过滤。依次用30ml的丙酮，乙醇，苯和乙醚洗涤。在真空下干燥。收率为0.89g(91%)。

17. $[\text{Re}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4\text{Cl}]=802.2602$

制法：将4.0g $[\text{Re}(\text{N}(\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2)]$ (4.45 mmol)和80 ml 1:1甲醇：甲苯的混合物在500ml、配备回流冷凝器和氮气入口的圆底烧瓶中脱氧25 min。然后在尽量避免空气下加入4克 PMe_2Ph (28.95 mmol)，然后将混合物加热到沸腾。在回流几分钟后，绿色的悬浮液变成了一个棕色的溶液。回流2小时后，将得到的棕色到黄色溶液冷却到室温，并加入150 ml甲醇。然后，通过旋蒸蒸发，溶液的体积减少到约50 ml。这时，甲苯被除去，从溶液中开始形成棕色到黄色的油。现在，用甲醇(约100 ml)重新溶解油，溶解后，可能产生淡黄色沉淀。(我们要感谢检查员注意到该产品非常易溶于许多溶剂；不建议清洗粗产品，使用最少量的甲醇是一个明智的主意。)混合物被放在冰箱中(-25°C)过夜。这些淡黄色的晶体是通过过滤而收集起来的。粗配合物将固体溶解在15 ml甲苯中，过滤去除不溶性杂质，用玻璃漏斗滴入150 ml搅拌甲醇中。搅拌停止，复合物的晶体开始形成。再次将混合物放入冰箱中(-25°C)过夜。晶体通过过滤收集，并用 2×10 ml的冷甲醇洗涤。收率1.88 g(53%)

性质： $[\text{Re}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4\text{Cl}]$ 是一种空气稳定的淡黄色固体，可溶于弱极性溶剂，如甲苯、氯仿和二氯甲烷。然而，在正常的实验室条件下，氯仿溶液只能稳定几分钟。其熔点报告为 $165\text{-}169^\circ\text{C}$

18. $\text{ReI}_3=566.9204$

制法：准确称取1g铼粉(0.00536mol)，加入4 ml水。然后滴加4ml 30%的过氧化氢。溶液在沙浴中蒸发成粘稠状。然后加入4毫升的水，再次蒸发溶液。这个过程再重复两次，用4毫升水，以确保去除多余的过氧化氢。向粘稠物加入20ml 55%的氢碘酸和20ml乙醇的混合物在沙浴中蒸发，在一小时内体积减少到约5ml。将溶液冷却至室温，用布氏漏斗过滤出黑色结晶沉淀。用5毫升冷无水乙醇将杯中剩余固体转移到布氏漏斗上，再用极少的冷无水乙醇洗涤后转移到干燥器中干燥。过滤后的母液在沙浴中蒸发到接近干燥，加入几毫升乙醇，沉淀物用之前洗涤过晶体的乙醇冲洗到漏斗中。先用25毫升乙醇清洗该产品。然后用10毫升四氯化碳来去除多余的碘。根据铼的用量，收率为2.16克(71%)(检查人员发现收率为55%至60%)

性质： ReI_3 为有光泽的黑色针状晶体。它只少量的溶于水和稀酸，几乎不溶于甲醇、乙醇、石油醚、乙醚和四氯化碳。

19. $\text{ReI}_4=693.8249$

制法：将10.0g(0.0356 mol)高铼酸钾对应剂量的高铼酸溶液(用铼粉则为6.44g)浓缩到20毫升。室温下加入50毫升(54%)氢碘酸。(氢碘酸是在使用前从红磷中蒸馏出来的)烧杯放置在有固体氢氧化钠和磷(V)氧化物的真空干燥器中，并通过一个抽气泵进行抽气。根据干燥剂状态有时可以更换干燥剂，并保持在低压。大约需要48小时才能从产品中去除水并得到 ReI_4 (可以根据条件适当延长)(检查人员发现，干燥过程需要的时间比报告的要多得多。他们建议在干燥器中用氯化钙进行初步干燥，然后用磷(V)氧化物干燥。通过这样的操作，干燥可以在大约3天内完成)

20. $\text{K}_2\text{ReI}_6=1025.8304$

制法：将22ml新鲜蒸馏的氢碘酸(57%)放于100毫升的高型烧杯中，加入3.5g(21.1 mmol)的细碘化钾粉末。烧杯上盖上一块玻璃，然后在一个热板上轻轻加热，直到所有的碘化钾溶解。之后移走玻璃，搅拌后加入3.0g(10.4 mmol)细高铼酸钾粉末。溶液的颜色立刻变成深棕色，生成碘蒸汽，并产生深棕色的固体。烧杯上口用玻璃盖住一部分，将混合物轻轻煮沸约15 min，偶尔搅拌。在这一段时间内，碘蒸汽停止产生，体积减少到约12 ml。让混合物在室温下静置过夜，然后在烧结玻璃漏斗(孔隙度4)上进行吸入过滤。持续抽吸2小时，然后将漏斗和产物一起放在装有熔融的氯化钙的真空干燥器中，2天后，将产品转移到容器中，在同一干燥器中再干燥2天。产率约为90%。

性质： K_2ReI_6 是深棕色，接近黑色的结晶。它溶于甲醇、乙醇和丙酮中，得到深紫色的溶液。可由热氢碘酸(57%)重结晶。在干燥器中保存稳定，但在潮湿的空气中会缓慢的水解。在中性或碱性介质中水解迅速。

2.2. 钌配合物

21. $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO})_4]=484.5098$

制法：一个装有冷凝器和磁性搅拌棒的100ml圆底烧瓶中装有 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (2.00 g, 7.65 mmol 假设 $x=3$)，加入乙醇(50 ml)并在搅拌下尽量溶解氯化钌。将搅拌后的混合物加热至回流3小时，在此期间，氯化钌完全溶解，溶液的颜色从棕色变为深绿色。用旋转蒸发器除去乙醇(如果在烧瓶底部发现未溶解的黑色物质，则应在浓缩前在纸上进行过滤)。剩余的深绿色油性残留物溶解在DMSO(8 ml)中并倒入一个100ml的圆底烧瓶中。将烧瓶连接到冷凝器上，将混合物置于150°C的油浴中，并进行搅拌2小时。在最初的几分钟内，溶液的流动性变好，其颜色从绿色变成了亮橙色(典型的 Ru(III) -氯离子-DMSO中间体)。1h后，产生黄色固体。冷却到室温后，会有更多的沉淀。加入丙酮(60 ml)，产生了亮黄色微晶固体。将浆液在室温下静置1天后，通过过滤收集产品，用丙酮(3×5 ml)洗涤，并在真空中干燥。收率：2.77克(5.72 mmol, 75%)。

性质：该产品是有光泽的亮黄色片状结晶、有空气、水分在室温下长时间稳定。它可溶于水、硝基甲烷、氯仿和二氯甲烷，部分可溶于甲醇和DMSO。在水溶液中，这种化合物在几分钟内释放出O配位的DMSO

22. $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO})_4]=484.5098$

制法：取一个100毫升的圆底烧瓶，配有冷凝器和磁性搅拌棒，混合DMSO(40ml)和 $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO})_4]$ (2.50g, 5.16 mmol)。搅拌混合物并加热至80°C，直到黄色固体完全溶解(约30 min)。将黄色溶液转移到一个装有125w汞灯的水冷光反应器中，并辐照4小时。在此期间，温度保持在约25°C，同样的反应也可以在阳光直射下进行，但通常需要至少6小时。将深黄色的微晶沉淀物进行过滤，用DMSO(2 ml)和丙酮(3×5 ml)洗涤，并在室温下真空干燥。产率：2.00 g(4.13 mmol, 80%)。

性质：该化合物为深黄色固体，在室温下长时间稳定。它和顺式异构体一样，可溶于水，但溶解需要几分钟。它也可溶于硝基甲烷、氯仿和二氯甲烷，但在DMSO中的溶解性要低得多。它在水溶液中非常不稳定。

23. $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]=726.1871$

制法1：反应在一个500 ml的双颈圆底烧瓶中进行，烧瓶配有磁性搅拌棒、滴液漏斗和顶部有氮气旁路的回流冷凝器。该装置用氮气净化，加入三苯基膦(8.4 g, 32 mmol)和无氧乙醇(300 ml)*。三苯基膦通过加热到回流而溶解在乙醇中。将水合的三氯化钌(2.1 g, 8 mmol)溶于沸腾的乙醇(40 ml)中，然后冷却。将新鲜蒸馏的环戊二烯(4 ml, 50 mmol)加入到三氯化钌溶液中，并将混合物转移到滴入漏斗中。然后将深棕色的溶液用10 min加入到开始回流的三苯基膦溶液中。反应混合物呈深棕色，1小时后变为暗红色-橙色，带有橙色沉淀。溶液现在可以接触空气。将溶液冷却到室温。通过过滤收集固体，用乙醇(4×10 ml)和正己烷(4×10 ml)洗涤，并在真空中干燥。收率：5.14 g(89%)

*检查人员注意到，150 ml乙醇对应1g氯化钌的比例对于获得良好的产率很重要：例如，如果使用200 ml·g⁻¹，产率会大幅下降

制法2：反应是在一个2升的双颈圆底烧瓶中进行的，烧瓶配有一个500ml的滴液漏斗和一个顶部有氮气旁路的回流冷凝管。该装置用氮气冲洗。三苯基膦(21.0 g, 0.08mol)通过加热溶解在1L乙醇中(如果溶液未澄清，应该在下一步之前进行过滤)将水合的三氯化钌(5.0 g, 0.02mol)溶解在乙醇(100 ml)中，将溶液煮沸，然后冷却。将新鲜蒸馏的环戊二烯(10 ml, 8.0 g, 0.12mol)加入三氯化钌溶液中，将混合溶液转移到滴漏斗中。然后用10min将深棕色的溶液滴入到三苯基膦溶液中，同时保持回流。加入三氯化钌/环戊二烯溶液后，混合物呈深棕色，1h后变为清亮的深红橙色。这时溶液可以暴露在空气中，将其快速过滤，并在-10°C下冷却一夜。(也可以通过将该溶液在旋转蒸发器上蒸发到约三分之一的体积然后分离出产物的细晶体。后续的操作同下)分离出橙色的晶体，留下淡黄绿色的上清液。用烧结玻璃过滤器过滤出晶体，用乙醇(4 x 25 ml)和轻质石油(4 x 25 ml)洗涤，并在干燥器中干燥。产量：~14克，90-95%。产率取决于所使用的三氯化钌的组成。虽然名义上是一种三水合物，但市售的水合三氯化钌含有不同数量的水。提交者引用的产量是使用近似成分RuCl₃·2H₂O的材料获得的。该反应已经成功地用RuCl₃·4H₂O复现，用这种氯化钌作为原料获得了~12g的产物。检查人员用RuCl₃·3.2H₂O获得12.2克。

性质：[(η⁵-C₅H₅)Ru(PPh₃)₂Cl]是一种橙色固体，对空气和水分都很稳定。mp 130-133°C(12月，密封管)(检查人员：134-136°C)。它不溶于轻质石油和水，微溶于冷甲醇或乙醇、乙醚或环己烷，易溶于氯仿、四氯化碳、二氯甲烷、二硫化碳和丙酮，非常易溶于苯、乙腈和硝基甲烷。

24. Ru(η⁵-C₅H₅)₂=231.2564

制法：将1.0 g(27 mmol)RuCl₃·nH₂O，2.0 g(27 mmol)碳酸锂和0.66 g(10 mmol)新鲜蒸馏的环戊二烯的混合物在有50 ml异丙醇中的100ml圆底瓶中回流16小时。溶剂在减压下蒸发，烧瓶连接到一个短直的水冷回流冷凝器。该化合物在80°C和10⁻³bar下升华，并从冷凝器的底部收集。产率：0.88克(95%)的灰白色晶体

性质：Ru(η⁵-C₅H₅)₂是一种空气稳定的灰白色结晶材料，可溶于所有非极性和大多数极性有机溶剂而不分解。

25. [Ru(NO)₂(PPh₃)₂]=685.6531

制法：0.26g(1mmol)水合三氯化钌溶于20ml乙醇，然后加入到溶有1.56g(6.0mmol)三苯基膦的60ml沸腾乙醇中。然后滴加三乙胺(ca.4 ml)，直到变成深紫色。将N-甲基-N-亚硝基对甲苯磺酰胺(0.4 g)溶于20ml乙醇和6ml三乙胺后迅速加入到钌溶液中。将混合物回流加热5分钟，然后冷却。过滤灰色沉淀物，依次用乙醇、水、乙醇和正己烷洗涤，并在真空中干燥，得到所需的配合物。产量为0.55g(82 %以RuCl₃·3H₂O计)

性质：[Ru(NO)₂(PPh₃)₂]为橙红色微针，在空气中144-145°C熔化，在氮气下185-186°C熔化。该配合物可溶于二氯甲烷、氯仿和苯。[Ru(NO)₂(PPh₃)₂]与两个氧气分子反应生成[Ru(O₂)(NO₃)(NO)(PPh₃)₂]

26. [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]=709.6712

制法：将0.39g(1.5mmol)水合三氯化钌溶于30ml冷的乙二醇单甲醚，然后加入热的甲醛水溶液30 ml和0.6 g.氢氧化钾溶于30ml热的乙二醇单甲醚，将混合溶液迅速加入到有2.37g(9mmol)PPh₃的90ml沸腾的乙二醇单甲醚。将反应液搅拌均匀，回流加热1小时，然后冷却至室温。生成的黄色微晶沉淀用乙醇、水、乙醇和正己烷洗涤，并在真空中干燥。产量为0.95克(89%以RuCl₃·3H₂O计)

性质：[Ru(CO)₃(PPh₃)₂]为淡黄色微晶，在空气中在170-173°C熔化，在氮气中的毛细管中于262-266°C熔化。该配合物可溶于苯和二氯甲烷。

27.[RuHCl(CO)(PPh₃)₂]=690.1120

制法：0.26g(1.0mmol)水合三氯化钌的20 ml乙二醇单甲醚溶液和20ml甲醛水溶液迅速加入到1.58g(6mmol)PPh₃溶于60 ml的乙二醇单甲醚溶液并迅速搅拌。将混合物回流10分钟，然后冷却。产生的沉淀物依次用乙醇、水、乙醇、正己烷洗涤，在真空中干燥，产率为0.89g(93%以RuCl₃·3H₂O记)

性质：[RuHCl(CO)(PPh₃)₂]为乳白色微晶，在空气中于209-210(10.7 mmol)熔化，在毛细管中于235-237°C熔化。该配合物难溶于苯，微溶于氯仿

2.3. 钼配合物

28.[MoO₂Cl₂(C₂H₆SO)₂]=355.1317

制法：将20.0 g(0.138 mol)的MoO₃粉末、100 ml的浓(12 M)盐酸和100 ml的蒸馏水的混合物在搅拌下加热至略低于沸腾，直到MoO₃溶解(约1.5-2 h)(注意：操作应在通风良好的通风橱中进行。)冷却得到的溶液，在搅拌下加入50.0 ml(0.7005mol)的二甲亚砷(注意：由于DMSO很容易穿透皮肤和其他组织，所以应该戴橡胶手套。此外，因为它是易燃的，所以应该远离明火。)15 min后，通过抽滤过滤收集白色的微晶沉淀物，用4×30ml的丙酮洗涤，并在真空中干燥。收率：43.0 g(86.4%)

性质：[MoO₂Cl₂(C₂H₆SO)₂]在172-173°C处熔化并进行分解。它微溶于二氯甲烷，非常易溶于热甲醇，溶于乙腈，不溶于丙酮。它可以用这两种溶剂重结晶。它在室温下非常稳定，可以在没有特别小心的情况下操作(在干燥器上保存6个月后，保持不变)。一些化合物，如MoO₂Cl₂(L)₂·(L = 六甲基磷酰胺、1/2 联吡啶)、MoO₂(S₂CNEt₂)₂和MoO₂(dpc)(L) (dpc = 吡啶-2,6-二羧酸；L=吡啶、DMSO、六甲基磷酰胺)可以以该物质为起始原料制备。

29.[MoO₂Br₂(H₂O)₂]_xL and [MoO₂Br₂(L)₂]

A.MoO₂Br₂(H₂O)₂(aq. In Et₂O)

制法：向100ml的锥形瓶中加入50g(145.2 mmol)(47%)氢溴酸，浸入冰水浴中，在搅拌下加入5.0 g(20.7 mmol)的粉状Na₂MoO₄·2H₂O。搅拌5 min后，钼酸盐溶解，产生一些溴化钠沉淀。将烧瓶从浴液中取出，在室温下加入25 ml干燥的、新鲜蒸馏的乙醚。在分离漏斗中大力搅拌5 min或摇晃1 min。将黄色(上)乙醚相收集在一个100ml的锥形烧瓶中，并重复提取剩余水相(2×25 ml)。合并乙醚提取液与5g无水硫酸镁搅拌5 min。溶液通过玻璃碎屑过滤并收集到一个250毫升的圆底烧瓶中，用三个10毫升的干乙醚洗涤硫酸镁得到了约90-100 mL的黄色溶液，其中含有超过95%以上的初始钼，如[MoO₂Br₂(H₂O)₂]。它可以在室温下在一个密闭的容器中保存数周，并在冰箱中保存数月，黄色的[MoO₂Br₂(H₂O)₂]₂Et₂O会结晶出来。

B.[MoO₂Br₂(H₂O)₂]₂·C₆H₁₄O₃=457.9709

制法：将新鲜蒸馏的二甘醇二甲醚(5 g，37.3 mmol)加入到如A所述制备的乙醚溶液中。所得到的溶液在室温下于一个旋转蒸发器上浓缩，最终体积为25 ml。在这个过程中形成了大量的黄色晶体。固体通过真空过滤收集，用两份5毫升的乙醚洗涤，并在温和的真空中干燥。以钼酸盐记，初产率为7.0 g(74%)。通过浓缩剩余的母液和洗涤液，然后在-30°C下冷却2小时，得到第二批晶体。总产量：8.5g(90%)

性质：黄色[MoO₂Br₂(H₂O)₂]₂·C₆H₁₄O₃在54-55°C下分解融化。该产品不溶于正己烷，可溶于大多数极性有机溶剂。该化合物足够稳定，可以在室温空气下操作，不需要特殊的短期预防措施。在室温下，在一个紧密封闭的容器中放置几周后，它会呈浅绿色，尽管分解的程度不大。

C.[MoO₂Br₂(C₆H₇NO)₂]

制法：制备A所述的[MoO₂Br₂(H₂O)₂]的乙醚溶液。加入3.0 g(41.0 mmol)新鲜蒸馏的DMF溶于15 ml的Et₂O溶液，并进行搅拌。将淡黄色沉淀过滤，用3×10ml的Et₂O洗涤，并在真空中干燥。收率8.4 g(93%)。

性质：固体 $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2]$ 在139-141°C下分解熔化。该配合物不溶于正己烷和二乙醚，可溶于甲醇、乙醇、二氯甲烷、氯仿、丙酮、二甲基甲酰胺和二甲基亚砷。它在室温下在空气中稳定，无需特别小心即可操作。本产品特别用于合成一些含有吡啶和相关碱的加合物，因为被取代的二甲基甲酰胺可以很容易地用大多数常见的有机溶剂洗涤去除。

D. $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO})_2]=433.9544$

制法：制备出A所述的 $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 的乙醚溶液。加入3.2 g(41.0 mmol)DMSO溶于25 ml丙酮中的溶液并搅拌。将所产生的淡黄色沉淀过滤，用三份10毫升的丙酮洗涤，并在真空下干燥。收率8.6 g(93%)。

性质： $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO})_2]$ 在143-144°C下分解并熔化。该化合物不溶于正己烷和二乙醚；略溶于二氯甲烷、氯仿、甲醇、乙醇和丙酮；可溶于二甲基甲酰胺和二甲基亚砷。它在室温下的空气中很稳定，可以在黑暗中储存数周。

E. $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPC}_{18}\text{H}_{15})_2]=844.3365$

制法：制备成如A所述的 $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 的乙醚溶液。取一半，加入5.4 g(19.4 mmol) OPPh_3 溶于60 ml丙酮的溶液并搅拌。将黄色沉淀过滤，用3×10ml丙酮洗涤，并在真空下干燥。以 OPPh_3 记产率为7.9 g(96%)

性质： $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPC}_{18}\text{H}_{15})_2]$ 在熔化前分解。该化合物不溶于正己烷和二乙醚；微溶于甲醇、乙醇、丙酮、二氯甲烷和氯仿；可溶于二甲基甲酰胺和二甲基亚砷。它在室温下很稳定，可以在空气中操作，无需特别的注意措施。

30. $\text{K}_2[\text{MoF}_5\text{O}]=285.1480$

制法：2g(12.3mmol)的 $[\text{MoO}(\text{OH})_3]$ 溶解在一个小体积(6 ml)的40%氢氟酸中。之后，加入4.8 g(61.5mmol) KHF_2 溶解在10 mL40%的氢氟酸中的溶液。聚乙烯搅拌器刮擦器壁会出现细小的绿色晶体。放置半小时后，用布氏漏斗抽滤产品。将它倒在折叠纸上，在滤纸折叠之间彻底干燥(潮湿的样品在放置时变成蓝色)将配合物转移到聚乙烯皿中，在干燥器中用浓硫酸干燥至恒定重量(大约5天即可)。一个装有烧碱颗粒的小盘子也被放置在干燥器中。产量为2.1克(60%)。

性质：这种化合物在大多数用途下都是足够纯的。然而，它可以用40%的氢氟酸重结晶。潮湿的样品会变成蓝色，但干燥的样品在空气中是稳定的。它可溶于水，但绿色溶液逐渐变成红棕色。

31. $\text{MoO}_2(\text{acac})_2=328.1904$

制法：将3.0g(2.4mmol)的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 搅拌溶解在6.0 ml氨水(15%)中。在这个透明溶液中加入7.0 ml(6.8 mmol)的2,4-戊二酮，并进行搅拌。最后是一个浅黄色的溶液。通过剧烈搅拌，缓慢加入5.0ml的浓硝酸(密度1.42)。混合物放热，颜色变成黄绿色。当出现黄色沉淀时，将溶液冷却到室温。半小时后通过吸滤分离固体。先用水清洗，然后再用乙醇清洗。产量约为4.0克(72%)。该化合物纯度适中，可用于普通用途。将2.0 g粗产品溶解在6.0 ml热(约90°C)2,4-戊二酮中，然后在冰箱中冷却18小时。黄色结晶物质经吸过滤分离，乙醇洗涤，真空干燥。再结晶的收率是1.8克。

性质： $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 这种化合物是一种浅黄色的晶体物质，在荧光灯下储存在空气中，会随着时间分解，产生浅蓝色固体。但在真空或氮气条件下储存时，不发生分解。它在179°C时融化。它不溶于水，但极轻微溶于乙醇和氯仿。

2.4. 铂配合物

32. $\text{K}[\text{PtCl}_3\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}]=418.6747$

制法：将 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (3.00 g · 7.23 mmol)置于100毫升烧杯中，在室温下溶于水中(50 ml)。加入二甲基亚砷(0.52 ml · 7.33 mmol)，在20-25°C下搅拌12 h。形成的黄色溶液通过滤纸过滤，少量淡黄色 $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}_2]$ 被滤出，将滤液倒入另一个100毫升烧杯中。滤液在90-95°C下蒸发，同时搅拌直到体积为10-12 ml，此时黄橙色晶体开始沉淀。将混合物冷却到室温，搅拌不超过1小时，然后在布氏漏斗上收集沉淀，用两份0.5毫升水、两份5毫升乙醇和两份5毫升乙醚洗涤，并在20-25°C的空气中干燥。 $\text{K}[\text{PtCl}_3\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}]$

$3\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}$ 的产率：2.49 g(82%)

性质： $\text{K}[\text{PtCl}_3\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}]$ 从水中结晶成针状的黄橙色晶体

33. $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}_2]=422.2569$

制法：将 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (1.00 g, 2.41 mmol)置于30毫升烧杯中，在室温下溶解于水中(20 ml)。加入二甲基亚砷(0.69 ml, 9.64 mmol)，在20-25°C下搅拌4小时。形成的淡黄色沉淀物收集在布氏漏斗上，用3×1毫升的水洗涤，并在20-25°C的空气中干燥。 $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}_2]$ 的产率：0.66 g(65%)

性质： $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}_2]$ 从反应物的溶剂中结晶为淡黄色的杆状晶体

34. $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]\cdot\text{H}_2\text{O}=386.6097$

制法：在125ml锥形烧瓶中加入45 ml 5M盐酸，加入4.5 g四氯铂(II)酸钾(0.00108 mol)。烧瓶用翻口塞和密封膜密封，通过延伸到溶液中的聚乙烯管连接到针入口，用氮气或乙烯冲洗30 min，另一个针作为气体出口。[一些未溶解的四氯铂酸钾(II)可能仍在底部]。然后将40 mg $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0002 mol)放入5ml烧瓶中，烧瓶中用翻口塞密封，用针作为气体进出口的纯氮冲洗脱氧。用注射器，将5 ml脱氧蒸馏水加入 $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中，产生的悬浮液也通过注射器转移到含有四氯铂(II)酸钾的烧瓶中。一股乙烯流通过所产生的反应混合物缓慢起泡，并周期性地摇晃。在2-4小时的过程中，最初的红棕色悬浮液变成黄色，大部分固体随着反应的进行而溶解。反应混合物被加热到40-45°C，并通过烧结玻璃过滤器过滤来澄清。(不要使用纸张。)在冰浴中冷却滤液，产生蔡司盐的针状晶体， $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的黄色沉淀，通过过滤分离，用少量冰水洗涤，并在室温下风干。产率为3.6g(86%)

性质：蔡司盐是一种形状良好的黄色针状晶体。该化合物在室温固态下稳定，在180°C左右随乙烯损失分解

2.5. 金配合物

35. $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]=494.7050$

制法1：这种合成是在氙气的气氛下进行的。溶剂在使用前通过鼓泡氙气2 min。四氯金酸 $[\text{HAuCl}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}]$, $x=3$, 1.00g, 含有2.54mmol的Au, 或根据参考文献由黄金制备]。加入到一个250毫升的圆底史莱克烧瓶中，它有一个旋塞侧臂和一个磁性搅拌棒。然后将烧瓶抽真空并用氙气充入，反复两次。加入脱气的95%乙醇(35 ml)以溶解四氯金酸。在氙气中加入 PPh_3 (1.364g, 5.20mmol)，溶于50 ml脱气的96%乙醇中的溶液，用玻璃移液管加入。几秒钟后反应物褪色。将混合物搅拌2 min，然后通过玻璃漏斗(中等孔隙率)过滤去除产品，用 Et_2O (3×15 ml部分)洗涤，并在真空中干燥。然后将固体直接溶解到一个含有 CH_2Cl_2 (10ml)的250毫升史莱克烧瓶中。缓慢加入戊烷(60 ml)并冷却到-25°C，可在几分钟内形成 $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ 的白色针晶。产量：1.156克(92%)

制法2：三苯基膦(3.08 g, 11.74 mmol)溶解在50 ml中的绝对乙醇中，必要时加热以完全溶解。将2.0 g(5.87 mmol)四氯金酸 $\text{HAuCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解在10 ml乙醇中过滤，去除任何不溶性含金物质，加入三苯基膦溶液中并搅拌。生成一种白色的沉淀物。搅拌15 min后，将白色微晶固体收集在破碎玻璃过滤器上，用乙醇(2 x 5 ml)洗涤，在真空中干燥，得到纯 $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ 。产量：1.94-2.32g(67-80%)

性质： $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ 为白色晶体(mp 242-243°C)，在空气中稳定，可溶于丙酮、苯、二氯甲烷以及四氢呋喃。这种晶体不溶于乙醇。分子结构已确定，并表明该化合物含有线性二配位金。

2.6. 锰配合物

36. $(\text{NH}_4)_2[\text{MnF}_5]=186.00698$ and $\text{K}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]=246.14194$

制法：将2.0g(12.67mmol)高锰酸钾和6.5 g(113.75 mmol)氟化氢铵在玛瑙研钵中研磨混合。混合的粉末溶解在最小体积的水中，过滤溶液。将滤液收集在150ml聚乙烯烧杯中，加入15.4 ml(154 mmol)的2,4-戊二酮到溶液中，不断搅拌。发生放热反应，形成玫瑰红色的微晶 $(\text{NH}_4)_2[\text{MnF}_5]$ 。母液变得几乎无色或略黄色。该化合物在聚乙烯离心管中离心分离，用庚烷洗涤2到3次，然后用酒精洗涤两次。在真空中干燥。 $(\text{NH}_4)_2[\text{MnF}_5]$ 的产率为2.2 g(93.6%)。

制法：钾盐的制备类似铵盐，使用6.0 g(76.8 mmol)的 KHF_2 ，产率为3.08克(99%)【检查报告获得2.28克(73%)】

性质： $(\text{NH}_4)_2[\text{MnF}_5]$ 和 $\text{K}_2[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]$ 是玫瑰粉红色的化合物，在水中不稳定，在潮湿的空气存在下缓慢腐蚀玻璃。然而，这些化合物可以长期储存在密封的聚乙烯袋中，并通过滴定锰进行定期检查。它们不溶于普通的有机溶剂。

2.7. 铬配合物

37. $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{NCS})_2\text{bipy}]=354.3509$

制法：将1.0 g K_2CrO_4 (0.0052摩尔)和3.9g NH_4SCN (0.052摩尔)溶于40ml水的溶液置于250毫升烧杯中，加入5.4 g(0.078摩尔) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ，用约40min加热到80°C。期间用转子不断搅拌。得到一种绿紫溶液，然后冷却到27°C，并通过玻璃过滤器过滤以去除硫。将水溶液(50 ml)bipy (1.22 g，0.0078摩尔)的溶液加热(60°C)，然后滴入绿紫色的溶液，剧烈搅拌5分钟。加入后，继续搅拌一个小时，有时刮擦，同时保持反应混合物的温度(50°C)。离析出一种黄褐色固体，然后将反应混合物冷却到室温，并通过一个细烧结玻璃过滤器过滤。沉淀物用冷水、冷水-90%的乙醇混合物(1：1)洗涤，然后用乙醚洗涤，并在真空下在 CaCl_2 上干燥。粗产品的产率为1.79克(98%)。然后用丙酮提取该产物。将丙酮蒸发产生明亮的黄褐色晶体 $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{NCS})_2\text{bipy}]$ 。纯品的收率为1.50克(82%)。

性质： $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{NCS})_2\text{bipy}]$ 为黄褐色，有光泽的结晶。这些配合物在空气中稳定相当长的时间(~30天)，可溶于丙酮、乙腈和N、N-二甲基甲酰胺。

2.8. 钴配合物

38. $[\text{Co}(\text{dien})(\text{SCN})_2(\text{OH})]=295.2715$

制法：将5g(0.017mol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和5.5g KSCN (0.057mol)加入20毫升10%的二乙基三胺的水溶液中。将该溶液被调整到pH4-6范围内的。通空气一小时可以分离出暗红色非结晶型固体。将沉淀放置过夜。过滤，用水洗涤，在110°C干燥。该化合物可通过将4g固体溶解于100 ml2M氢氧化钠溶液中，然后中和溶液得到提纯。产率为3.7 g(60%)

39. $[\text{Co}(\text{dien})(\text{SCN})_3]=336.3465$

制法：将6ml的二乙基三胺和50ml无水乙醇混合后缓慢加入到溶有10g(0.057mol) $\text{Co}(\text{SCN})_2$ 和5g(0.051mol) KSCN 的200ml无水乙醇的溶液中。几乎立即开始形成棕褐色的沉淀物。空气通过干燥剂干燥后通入混合物中1h。将沉淀抽滤，用无水乙醇洗涤，直到洗涤液无色。必须小心的不要让沉淀物抽干。最后用乙醚清洗，并将该化合物储存在干燥器中。产量为18g(95%)

2.9. 三苯基膦配合物

40. PPh_3 与过渡金属的简单配合物

$\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2=651.3219$: PPh_3 (10.5g,40.0 mmol)和无水 FeCl_2 (1.36g,10.7 mmol)在苯(60ml)中回流6小时。趁热过滤，冷却时分离出 $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 的无色晶体，沉淀的无色晶体用苯洗涤，在70°C下减压(5 mmHg)干燥6小时

$\text{FeCl}_3(\text{PPh}_3)_2=686.7749$:将 PPh_3 (2.157g，8.22 mmol)加入到无水 FeCl_3 (0.667g，4.11 mmol)悬浮液中，在20 ml(-20°C)的甲苯中，所得到的混合物在该温度下搅拌1小时。过滤黑色结晶产物，用10 ml甲苯洗涤，真空干燥，产率2.34 g(83%)

$\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3=881.2426$:①：在氮气环境下将 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.6 g，2.5mmol)和 PPh_3 (2.0 g，7.6mmol)溶于乙醇(70 ml)中，加入硼氢化钠(0.08 g，2.1mmol)在30-40°C搅拌处理。将得到的棕绿色沉淀物用乙醇和水洗涤几次，然后干燥。这个化合物177°C分解。可溶于苯和二氯甲烷。固体中对空气相当稳定，但在溶液中则不稳定。

②：在氮气环境下将 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 g，2.1mmol)和 PPh_3 (1.65 g，6.3mmol)投入乙醇(70 ml)，加入锌粉(0.5 g，7.7mmol)。在室温下剧烈搅拌1小时。将得到的绿色沉淀在2.5N盐酸水溶液中搅拌，直到锌完全溶解，用乙醇洗涤并干燥。熔点188°C。

$\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2=654.4101$:将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.01mol)溶于热的10ml乙醇, PPh_3 (0.02mol)溶于沸腾的30ml乙醇, 趁热混合, 冷却后过滤, 得到蓝色粉末。产率86.80%

$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2=654.1703$:将 PPh_3 (5.0g)加热溶于40ml乙醇, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.5 g)溶于30ml乙醇。立刻产生沉淀, 将溶液和沉淀加热回流0.5h, 冷却后过滤产物, 产量3.3g

$\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3=930.3064$:在装有聚四氟乙烯搅拌棒的锥形烧瓶中, 将甲醇(100 ml)加热至沸腾, 然后将三苯基膦(6g, 22.4 mmol)慢慢加入到甲醇中。三苯基膦完全溶解后, 将 CuBr_2 (1.24 g, 5.27 mmol)固体加入。没有采取任何排除空气的特别预防措施。在加入溴化铜后, 形成了一个白色的沉淀物。加入完成后, 搅拌内容物10 min, 并让烧瓶冷却至室温。然后通过布氏漏斗过滤反应混合物, 用乙醇反复洗涤白色残留物, 然后用乙醚洗涤。合成的白色固体在真空中干燥, 得到产物(5.73 g, 产率85%, mp164°C)

2.10.三苯氧磷配合物

41. OPPh_3 与过渡金属的简单配合物

$\text{MnCl}_2(\text{OPPh}_3)_2=682.4138$:将 OPPh_3 和 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 以2.2:1的摩尔比在热无水乙醇(20-40ml)中混合。冷却时, 得到晶体, 过滤, 用冷无水乙醇洗涤, 真空干燥。该配合物微溶于丙酮、乙腈、硝基苯和硝基甲烷, 但在其他有机溶剂中很少溶解。

$\text{MnCl}_3(\text{OPPh}_3)_2=717.8668$:在一个配备搅拌棒容积为250 ml的烧瓶中, KMnO_4 (0.300 g, 0.1.89 mmol, 1eq.) 和 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ (1.31 g, 7.59 mmol, 4eq.)在室温下用150 ml超干乙腈溶解。加入 TMSCl (3.81 ml, 30.4 mmol, 16eq.), 然后剧烈搅拌, 得到了一种深紫色溶液。15分钟后, OPPh_3 (4.23 g, 15.2 mmol, 8eq.)加入到反应混合物中, 颜色迅速变为蓝绿色, 并形成深蓝色沉淀物。再将混合物搅拌45分钟, 过滤后得到深蓝色微晶固体(4.20 g, 5.85 mmol, 产率77%)

$\text{FeCl}_3(\text{OPPh}_3)_2=718.7737$:称取0.54g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1g OPPh_3 , 热乙醇溶液混合, 冷却即可

$\text{CoCl}_2(\text{OPPh}_3)_2=686.4089$:0.005mol氯化钴的5ml热乙醇溶液和0.01mol OPPh_3 的6ml热乙醇溶液混合, 冷却即可

$\text{CuCl}_2(\text{OPPh}_3)_2=691.0217$: OPPh_3 (4.88g, 0.0176mol)和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.36g, 0.008mol)的无水乙醇(29ml)溶液在硫酸真空干燥器中蒸发, 直到形成淡黄色晶体簇。过滤这些物质, 用少量的冷无水乙醇洗涤, 并在硫酸上真空干燥(产率为85%)

$\text{ZnCl}_2(\text{OPPh}_3)_2=692.8557$:0.005mol氯化锌的热乙醇溶液和0.01mol OPPh_3 的热乙醇溶液混合, 搅拌直到所有固体溶解。溶液回流5min后, 冷却至室温, 得到白色多晶产物。通过过滤分离得到白色晶体

42. $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{OPPh}_3)_2]=944.7053$

制法: 硝酸铈铵(IV)(2.0 g, 3.64mmol)在丙酮(20 ml)中用 OPPh_3 (2.05 g, 7.36mmol)的丙酮溶液(20 ml)处理。混合物被过滤以去除白色沉淀 NH_4NO_3 , 并在减压下去除溶剂。橙色晶体用氯仿洗涤, 用乙腈重结晶。得到 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{OPPh}_3)_2]$ 的橙色结晶

3.非金属化合物

3.1.三溴化砷

43. $\text{AsBr}_3=314.6336$

制法: 将20g(0.051mol) As_4O_6 粉末放入250ml锥形瓶中, 加入160 ml的48%氢溴酸, 将混合物在120°C搅拌10-20 min, 直到所有三氧化二砷溶解。混合物在冰浴中冷却, 产生大量的白色固体。倒出水溶液, 在室温下用100 ml的正己烷处理固体(如果产生两相, 则倒出少量水相并加入到先前获得的水溶液中)。用三个100毫升的己烷提取得到的水溶液, 并将得到的溶液与30 g无水硫酸镁搅拌15 min。过滤后, 将己烷溶液浸在冰水浴中, 真空蒸发。然后得到51克(80%)纯 AsBr_3 , 以无色针状的形式存在。由于 AsBr_3 的蒸汽压显著, 如果去除己烷后抽真空时间延长, 产率就会降低。

性质: AsBr_3 是一种无色的晶体固体, 在32°C时融化, 在空气中缓慢水解, 形成白色固体。它非常易溶于常见的非质子溶剂, 包括碳氢化合物和醚。

