



原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：徐国强 日期：2010.05.29

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解山东大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权山东大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名：徐国强 导师签名：李品立 日期：2010.05.29

目录

中文摘要	1
ABSTRACT	3
符号说明	5
第一章 绪 论	7
1.1 碳-氢键的活化	7
1.2 过渡金属化合物催化的交叉偶联反应	23
1.3 钳式配体及其过渡金属配合物	31
1.4 本课题的立题思想和研究内容	36
第二章 铁、钴、镍的钳式配合物的制备	37
2.1 结果与讨论	37
2.1.1 配体的合成	37
2.1.2 钴系列化合物的合成及性质探索	38
2.1.3 铁系列化合物的合成及性质探索	50
2.1.4 镍系列化合物的合成及反应性质探索	60
2.2 实验部分	66
2.2.1 概述	66
2.2.2 原料、配体和新化合物的的制备	67
第三章 钳式镍配合物在交叉偶联反应中的应用	81
3.1 引言	81
3.2 结果与讨论	83
3.3 实验部分	92
3.3.1 概述	92
3.3.2 实验过程	93
第四章 总结论	97

附录.....	100
附录一 晶体结构部分数据.....	100
附录二 典型光谱谱图.....	112
参考文献.....	123
致谢.....	141
博士期间撰写论文目录.....	142
英文文章	144

CONTENTS

CHINESE ABSTRACT	1
ABSTRACT,.....	3
INTRODUCTION OF THE SYMBOLS	5
CHAPTER 1 INTRODUCTION	7
1. 1 C-H BOND ACTIVATION	7
1. 2 CROSS COUPLING REACTIONS	23
1. 3 PINCER COMPLEXES.....	31
1. 4 INTENTION AND CONTENT.....	36
CHAPTER 2 SYNTHESIS OF PINCER IRON, COBALT AND NICKEL COMPLEXES	37
2. 1 RESULTS AND DISCUSSION.....	37
2. 1. 1 SYNTHESIS OF LIGANDS	37
2. 1. 2 SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COBALT COMPLEXES.....	38
2. 1. 3 SYNTHESIS AND PROPERTIES OF IRON COMPLEXES	50
2. 1. 4 SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NICKEL COMPLEXES	60
2. 2 EXPERIMENTAL SECTION	66
2. 2. 1 GENERAL REMARKS.....	66
2. 2. 2 SYNTHESIS OF STARTING MATERIALS, LIGANDS AND NEW COMPLEXES	67
CHAPTER 3 APPLICATION OF PINCER NICKEL COMPLEX IN CORSS COUPLING REACTIONS	81
3. 1 INTRODUCTION.....	81
3. 2 RESULTS AND DISCUSSION.....	83
3. 3 EXPERIMENTAL SECTION	92
3. 3. 1 GENERAL REMARKS.....	92

3. 3. 2 EXPERIMENTAL PROCEDURES	93
CHAPTER 4 CONCLUSION	97
APPENDIX.....	100
APPENDIX 1 SELECTED DATAS OF SINGLE CRYSTALS	100
APPENDIX 2 TYPICAL SPECTRUMS	112
REFERENCES.....	123
ACKNOWLEDGE.....	141
LIST OF PUBLICATIONS.....	142
ENGLISH ARTICLES	144

中文摘要

通过碳-氢键的活化直接将有机化合物中的一个(类)碳-氢键转化为需要的结构,一直是化学家关注的目标。过渡金属有机化合物在实现非活性的碳-氢键的选择性活化方面,具有不可比拟的优势。 sp^2 型碳-氢键在有机化合物中普遍存在,到目前为止,碳-氢键的活化的研究主要集中 sp^2 型碳-氢键上,并且已经取得了很好的进展;而对于普通的 sp^3 型碳-氢键,由于饱和烷烃中没有类似与 sp^2 型碳-氢键体系中的 π 轨道可以和催化剂发生相互作用,它的活化要困难的多。钳式配体作为一种三齿配体可以和多种金属形成双螯合配位的结构,通过双环金属化效应可以使非活性的 sp^3 型碳-氢键更容易与催化剂发生相互作用,从而促进碳-氢键的活化。钳式配合物独特的化学结构使人们可以调控它的稳定性和反应活性之间的关系,在催化反应中有很多应用。

在碳-氢键的活化,包括催化反应的研究中,钯、钌、铑、钐等 4d 和 5d 的贵金属催化剂最引人关注。3d 的铁、钴、镍金属催化剂与它们相比,优势在于价格更便宜、毒性更低、更加环境友好。

本论文主要分为两部分:

1. 铁、钴、镍的金属配合物在碳-氢键活化,尤其是 sp^3 型碳-氢键的活化中的应用。在温和条件下实现了非活性碳-氢键的选择性活化,在铁系列化合物的研究中, sp^3 型碳-氢键被切断之后还进一步实现了甲基化。通过规律性的改变配体骨架的结构,本论文证明在 sp^3 C-H 键活化的研究中,首先要解决的问题就是要通过各种方法拉近 sp^3 C-H 键和催化剂金属中心的距离,使 sp^3 C-H 键处在能与催化剂发生相互作用的范围内。氧化加成机理和质子消除机理的结合起到的作用也非常明显。对于通过碳-氢键的活化而制得的铁、钴、镍的钳式配合物采用 IR, NMR 等分析手段进行了表征,部分配合物采用 X-Ray 单晶衍射分析进一步确定了其结构。

2. 在第一部分的研究基础上,设计了 PCP-Ni-Cl 钳式配合物催化的亲核试剂和卤代烷烃间的偶联反应。苯乙炔基锂和三甲基硅乙炔基锂试剂与简单卤代烷

烃间的偶联反应($\text{Csp} - \text{Csp}^3$)所需条件温和、效率高、催化体系简单易于操作,与传统的制备烷基取代炔烃的方法相比,该催化体系有明显的优势。

关键词: 碳-氢键的活化; 钳式配合物; 交叉偶联反应; 铁; 钴; 镍

Abstract

The direct functionalization of hydrocarbons to various useful chemicals via transition-metal-mediated selective C-H bond activation has now become a major topic of research. Until recently, the majority of the catalytic processes reported were applicable to only sp^2 C-H bonds. Owing to the strength of sp^3 C-H bonds and the weakly coordinating nature of aliphatic moieties, the activation of unreactive sp^3 C-H bonds was much more difficult. Transition metal complexes with pincer ligands have attracted a substantial amount of interest. However, research activity in this field has also mainly focused on sp^2 -carbon (rigid phenyl ring backbone) rather than sp^3 -carbon-based (aliphatic backbone) compounds. Pd, Ru, Rh and Ir-based catalysts have attracted much more attention in C-H activation and catalysis. Fe, Co and Ni complexes are relatively underrepresented, although they have potentially lower cost and environmental impact.

Main contents of this dissertation are shown as below:

1. The application of Fe, Co and Ni complexes in the activation of C-H bonds, especially sp^3 C-H bonds. $C(sp^2/sp^3)$ -cyclometalated complexes were obtained under mild conditions, and sp^3 C-H bond was selectively methylated in iron complex. In our investigation, the pre-coordination of two donor atoms from the substrate can facilitate the interaction between C-H bonds and metal center and results in an easier and highly selective C-H bond cleavage. Oxidative addition and proton abstraction mechanism play the same important role. New complexes are characterized by IR and NMR. Structures of some single crystals have been confirmed by X-ray diffraction techniques.

2. Under the investigation of the first part, we reasoned that the PCP-Ni complex might be able to promote the coupling of alkyl halides with nucleophiles. This protocol proves productive and unactivated alkyl halides could be coupled with phenylethynyl- and trimethylsilyl ethynyllithium reagents at room temperature efficiently. In comparison with the traditional ways in preparing the corresponding

substituted alkynes, which were carried out in liquid ammonia, this simple system shows much advantage.

Keywords: C-H bond activation, pincer complexes, cross-coupling reaction, iron, cobalt, nickel.

符号说明

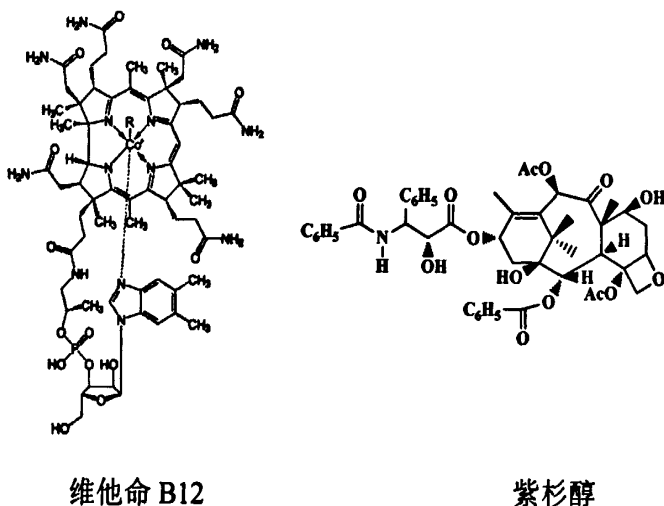
C_6D_6	Benzene-D	氘代苯
$CDCl_3$	Chloroform-D	氘代氯仿
GC	Gas Chromatography	气相色谱
IR	Infra-Red Spectrum	红外光谱
1H NMR	Proton Magnetic Resonance	质子核磁共振波谱
^{13}C NMR	Carbon Magnetic Resonance	^{13}C 核磁共振波谱
^{31}P NMR	Phosphine Magnetic Resonance	^{31}P 核磁共振波谱
δ	化学位移, 单位 ppm	
ν	波数, 单位 cm^{-1}	
	红外光谱: 强吸收峰	
s	核磁共振: 位移单峰	
m	核磁共振: 位移多重峰	
d	核磁共振位移二重峰	
t	核磁共振位移三重峰	
q	核磁共振位移四重峰	
hept	核磁共振位移七重峰	
J	核磁共振耦合常数	
m/z	质荷比	
alkyl	烷基	
ar	苯基	
$^{\circ}C$	摄氏温度	
k	绝对温度	
h	小时	
min	分钟	
g	克	
mol	摩尔	
mmol	毫摩尔	

mL	毫升	
dec.	分解温度	
A.R.	Analytical Reagent	分析纯
C.P.	Chemical Pure	化学纯
THF	Tetrahydrofuran	四氢呋喃
DMF	N,N-Dimethyl Formamide	N,N-二甲基甲酰胺
DMA	N,N-Dimethyl Acetamide	N,N-二甲基乙酰胺
DME	1,2-Dimethoxyethane	1,2-二甲氧基乙烷
DMSO	Dimethy Sulfoxide	二甲基亚砷
NMP	N-methylpyrrolidone	N-甲基吡咯烷酮
Et ₂ O	Diethyl Ether	乙醚
NBS	N-bromosuccinimide	N-溴代丁二酰亚胺
COD	1,5-Cyclooctadiene	1,5-环辛二烯
HOAc	Acetic acid	醋酸
Piv	Pivaloyl	特戊酰基
TMEDA	N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine	四甲基乙二胺
HMTA	Hexamethylenetetramine(methenamine)	六次甲基四胺
TFA	Trifluoroacetic Acid	三氟乙酸
NHC	N-Heterocyclic Carbene	N-杂环卡宾
Bn	Benzyl	苄基
mp	Melting Point	熔点
pH	Hydrogen Ion Exponent	氢离子浓度指数
atm	Atmosphere Pressure	大气压
RT		室温
FID	Flame Ionization Detector	火焰离子化监测器

第一章 绪 论

1.1 碳-氢键的活化

作为化学和相关学科持续发展的基础,合成化学的研究一直是化学研究中最活跃的领域,以合成化学的基本理论为指导而发展起来的现代化学工业,制造出了药物、食品、材料等等,满足了人们多种多样的需求^[1]。构造新的碳-碳键和碳-杂原子键则是有机合成化学的基础。在不到两个世纪以前,有机化合物还被认为是只能通过“生命力”(vital forces)的作用在生命过程中才能生成,然而今天许多非常复杂的分子已经能够人为合成出来,像维他命 B12、紫杉醇(Scheme 1-1)等,毫无疑问这是有机化学家取得的巨大成就^[2]。

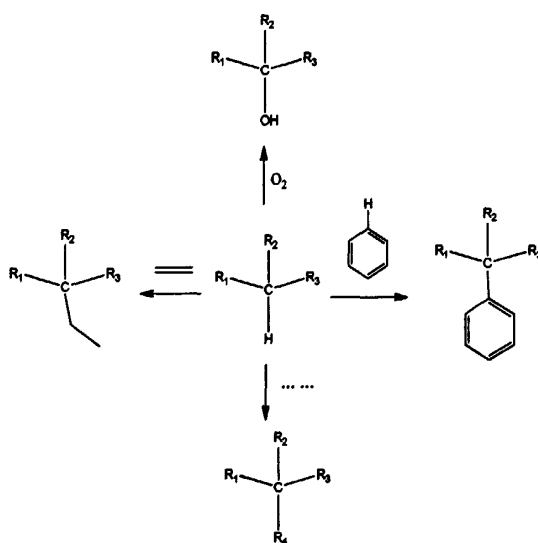


Scheme 1-1.

在 21 世纪,随着“绿色化学”的兴起,环境保护和资源利用方面对合成化学的发展提出了新的更高的要求。现在的有机合成方法主要是依赖官能团和保护基团来实现底物向产物的转化,它们的引入以及反应完成后的除去都需要额外的操作步骤,如此要制得 1kg 的精细化学品会有 5-100 倍的化学废料生成,化学转化过程中的效率低并且对环境造成污染。所以要想达到“绿色合成”、“原子经济性”、“环境友好”、“高选择性”的目标,化学家们需要从理念、原理、方法诸方面进行变革与创新^[3]。

有机化学是研究含碳化合物的化学,而碳-氢键几乎存在于有机化学中的每

一个角落，和碳-碳键、碳-杂原子键一起成为构建有机分子的基本成员。对于有机化合物本身的结构转化，归根结底都将回归到碳-氢键的官能团化。所谓碳-氢键的活化(C-H activation)，就是在一定的条件下切断某有机化合物中的一个(类)碳-氢键和实现它的定向转化，有时这个过程也被称为碳-氢键的活化和功能化(C-H activation and functionalization) (Scheme 1-2)。由于碳-氢键在有机化合物结构中的普遍性和在化学结构转化中的重要性，不经过其它的化学操作而直接将有机化合物中的一个(类)碳-氢键转化为需要的结构并最终应用于工业生产，将从源头上解决污染问题，并且可以大大提高合成化学中的效率，会是最为经济的物质转化方式，也一直是化学家们关注的目标^[4]。

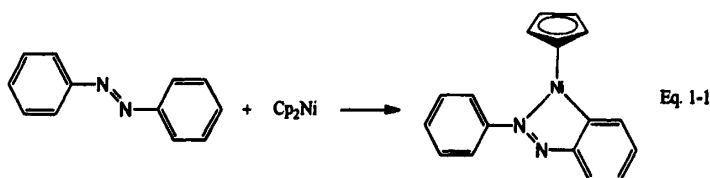


Scheme 1-2.

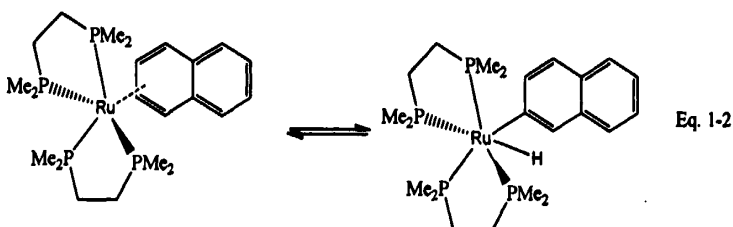
尽管某些异相催化过程和超强酸催化体系已经为人们所熟知并且实现了工业化^[5]，但是在相对温和的条件下实现普通有机化合物中碳-氢键的选择性转化还是非常困难的。其中面临的最大的挑战有两个：碳-氢键的惰性和转化中的选择性。由于碳原子和氢原子电负性接近，使得碳-氢键极性很小并且相对稳定，切断普通的碳-氢键需要的能量(Bond Dissociation Energy, BDE)很高，比如，切断甲烷中的一个碳-氢键需要105 kcal/mol，切断苯中的一个碳-氢键则需要110 kcal/mol^[6]，所以在没有被其它官能团活化时，这样的碳-氢键在温和条件下很难断裂。并且，在一个普通的有机化合物中会含有多个不同种类的碳-氢键，如果说碳-氢的反应活性低可以通过加剧反应条件在一定程度上解决的话，如何实现一个(类)碳-氢键的转化而不影响其它的碳-氢键则是更为关键的问题。

比如燃烧的过程，有机化合物中的碳原子和氢原子最终转化成了二氧化碳和水，碳-氢键发生断裂但是却不是选择性活化。在煤炭、石油和天然气三种主要的能源中，天然气储量丰富使用时对环境造成的影响最小，但是天然气的分布分散，其主要成分是甲烷，不适合运输，这限制了它的利用，将甲烷中的碳-氢键选择性的氧化成甲醇等易于运输的燃料或化工原料，仍然是一个十分重要但尚未解决的问题^[7]，其中最关键的则是开发出稳定高效的催化剂。金属有机化合物的反应，其巨大的应用价值之一正是它们可以促进或催化有机物的化学反应而形成相应的金属-碳键、金属-氢键以及其它元素-金属键，进而可进一步转化成其它目标化合物。近年来金属有机化学的迅速发展及其在合成化学中的普遍应用表明，在实现非活性的碳-氢键的选择性活化方面，金属有机化合物具有不可比拟的优势^[8]。

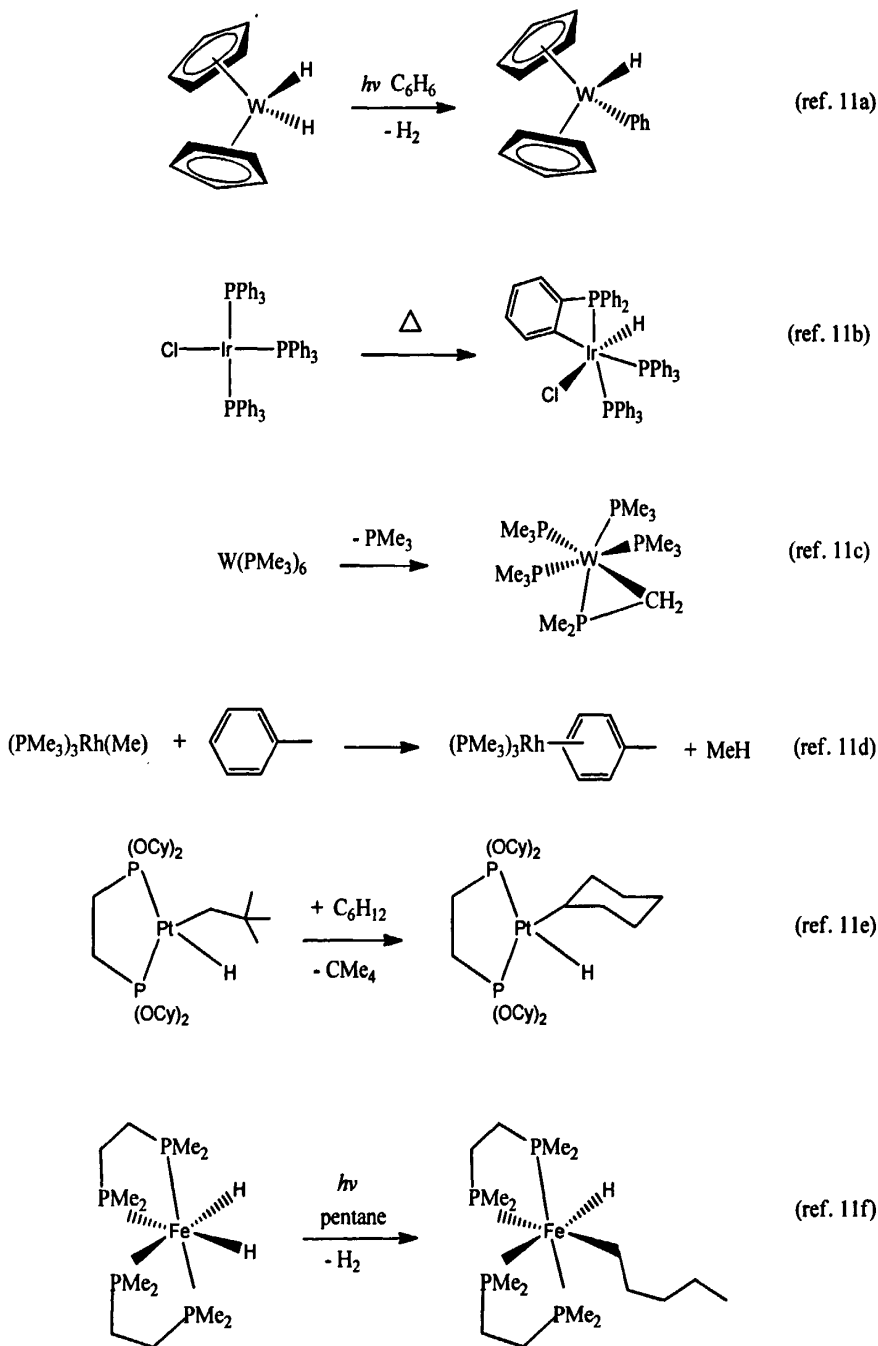
虽然在更早的文献报道中可以发现碳-氢键活化的内容，但是从现代有机化学的角度来看，碳-氢键活化研究的起源是在 20 世纪 60、70 年代。在 1963 年，Kleiman 和 Dubeck 报道了一例在金属有机化合物作用下通过环金属化反应促进的碳-氢键的活化(Eq. 1-1)，虽然反应的机理当时并不明了，但是明显的是，偶氮苯邻位的碳-氢键被 Cp_2Ni 切断了^[9]。



两年以后，1965 年，Chatt 报道了首例碳-氢键经由氧化加成机理被零价态钌活化的反应(Eq. 1-2)，在这个平衡中，一端是萘通过 π -配位与钌形成的配合物，另一端则是萘上的一个碳-氢键断裂后与钌形成的金属氢化物^[10]。



随后有很多研究组都报道了在过渡金属中心发生的碳-氢键被切断的反应 (Scheme 1-3)。

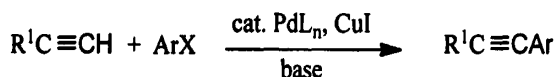


Scheme 1-3

在这些探索的基础上,人们从实验化学和理论化学两面积累了一些对于过渡金属促进的碳-氢键活化的认识。对于不同类型的碳-氢键,因为性质不同其活化的难易程度有很大区别。端基炔烃中的 sp 型碳-氢键和经其它官能团活化的碳-氢键,因其较为活泼,碳-氢键的官能团化可以在相对温和的条件下实现。比如

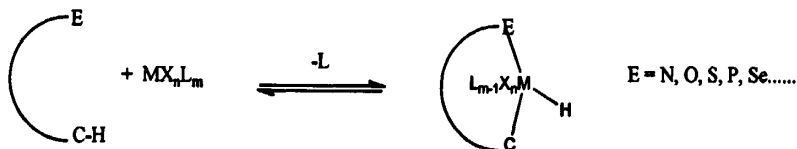
Sonogashia 偶联反应^[12], 在 1975 年被发现, 就是利用 Pd 和 Cu 的协同作用, 将 sp 型端基炔烃中的碳氢键芳基化(Scheme 1-4)。

Sonogashira alkynylation reaction



Scheme 1-4

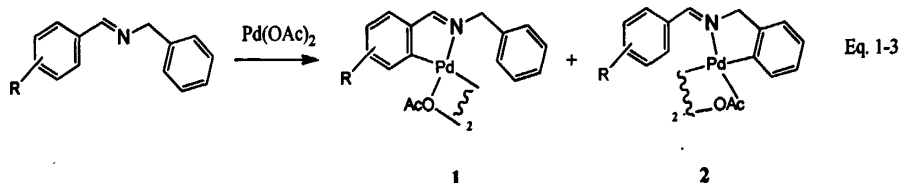
对于普通的 sp^2 型碳氢键, 其键能要比 sp 型的高许多, 但是在芳烃和烯烃中的存在 π 体系, 过渡金属催化剂容易通过 π -配位的形式与这类分子先形成一定的相互作用, 从而大大降低了活化 sp^2 型碳-氢键的难度。因为 sp^2 型碳氢键在有机化合物中普遍存在, 这类碳-氢键的活化一直是研究的热点, 并且这方面的研究已经取得了很好的进展, 人们对于碳-氢键活化的认识首先就来自芳环体系, 比如环金属化反应(cyclometallation)(Scheme 1-5), 氧化加成反应机理等。



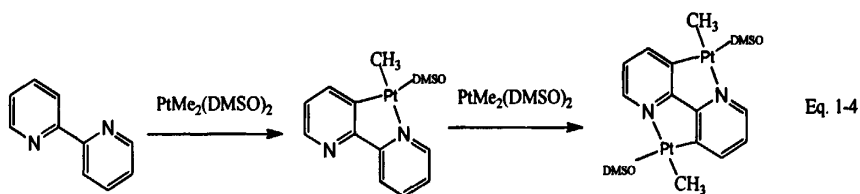
Scheme 1-5

环金属化反应最常见的金属有机反应之一, 是活化的碳-氢键构造金属-碳 σ 键时最为便捷的方法^[13]。氧、氮、磷等杂原子与过渡金属配合物的配位会使得某个碳-氢键处在更容易与金属中心发生作用的环境中, 螯合作用还增加了生成的金属杂环的稳定性, 如此杂原子的首先配位在降低了碳-氢键活化难度的同时还有定位作用, 提高了活化的碳-氢键时的选择性。

比如, 在Manuel Martinez教授的研究中^[14], 下面的含氮原子的分子发生环Pd化反应时, 通常情况下是生成内型(*endo*-)的五元金属杂环化合物(Eq.1-3, 1), 苯环上亚胺基邻位的C-H键被活化, 只有在生成*endo*-型产物时遇到的空间位阻特别大或者需要活化的是 sp^3 型C-H键时, 才会生成外型(*exo*-)的产物(Eq.1-3, 2)。

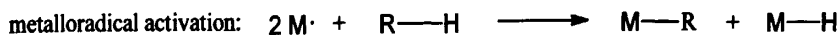
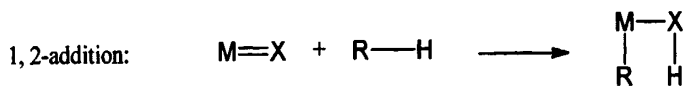
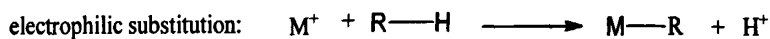
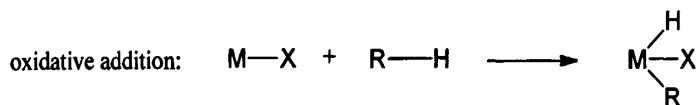


当采用富电性的 Pt 配合物时, 在联吡啶底物上甚至可以发生两次环金属化反应, 生成双金属化合物(Eq.1-4), 被活化的都是苯环上邻位的 C-H 键^[15]。



几乎所有的过渡金属都被成功应用到环金属化反应中, 其中以钌, 铑, 铱, 铱, 钯, 铂等4d和5d的贵金属催化剂最引人关注。原因在于与3d的铁钴镍相比, 它们形成的金属-碳键和金属-氢键更强, 从而更容易使碳-氢键活化^[16]。

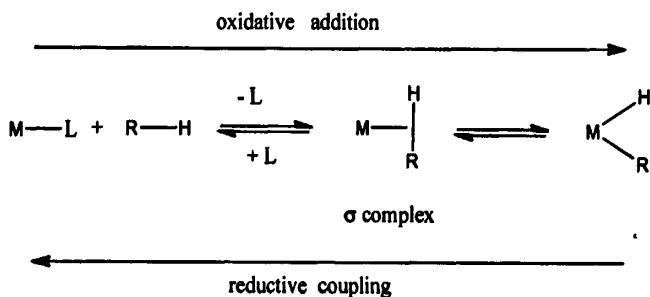
那么, 过渡金属促进的碳-氢键活化是如何进行的呢? 人们提出了多种反应机理。根据反应底物的不同, 碳-氢键的活化可以分成五种类型(Scheme 1-6)^[17]:



Scheme 1-6

最常见的是碳-氢键在富电性的低价态金属中心发生的氧化加成反应机理,

要使氧化加成反应顺利进行,金属配合物需要具有一个 σ -类型的分子轨道和一个含有孤对电子的高能量的分子轨道,这对孤对电子在反应中可转移至碳-氢键的 σ^* 轨道。通常,整个过程从配体的解离开始,金属配合物形成配位不饱和的结构; C-H 键以两个电子向金属配合物的空轨道配位,形成 σ 配合物,这时 C-H 键和金属中心之间存在弱的相互作用,但是 C-H 键并未断裂;然后金属中心插入到 C-H 键中间,形成了新的 M-C 键和 M-H 键,金属中心的氧化态升高。整个过程中,配体的解离和配位, C-H 键在金属中心的氧化加成和还原消除是可逆的 (Scheme 1-7)。多数情况下,因为氧化加成的产物 $M(R)(H)$ 是不稳定的,很难直接观察或从体系中分离出 $M(R)(H)$ 。

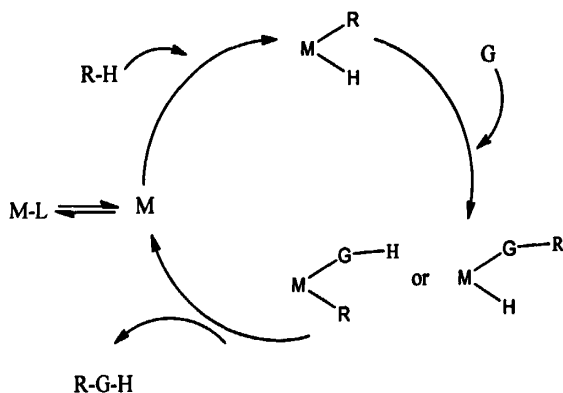


Scheme 1-7

亲电取代机理也较常见,也可以称为质子消除机理, C-H 键和亲电性金属中心的配位使得该 C-H 键被弱化,在碱性添加剂、溶剂或者配合物中合适的碱性配体的辅助下发生质子消除,生成新的金属-碳键。氢原子通过金属和配体之间形成的四中心四电子的过渡态从一个配体转移到另一个配体的方式被称为 σ -键复分解机理,该机理尤其适用于在某些缺电子金属中心发生的 C-H 键的活化,比如某些高价态前过渡金属配合物。需要说明的是, C-H 键的活化方式依赖于底物、催化剂、溶剂和配体等,某些反应机理之间并没有明显的界限。

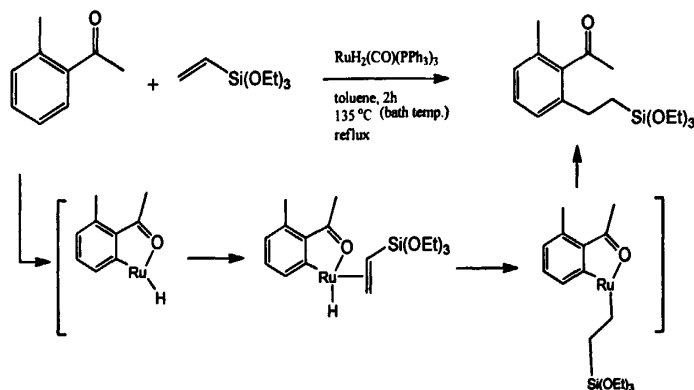
研究碳-氢键在过渡金属配合物的作用下如何断裂,是非常重要的,因为这是碳-氢键活化过程中的开始阶段,对于反应机理的理解会帮助我们开发更有效的催化剂,随后我们还需要继续反应使已经断裂的碳-氢键进一步官能团化。往往后面这个过程更具挑战性,需要选择合适的反应底物 G,需要使金属配合物再生以达到催化反应的效果 (Scheme 1-8)。直到 20 世纪 90 年代,人们发现了很多

过渡金属配合物作用下碳-氢键被切断的反应，但是这些发现存在一个很大的不足是绝大多数的转化过程都需要等物质的量的金属配合物^[18]。



Scheme 1-8

Shinji Murai教授的研究是里程碑式的。在1993年，他发现了首个高效、高选择性的碳-氢键/烯烃偶联的反应^[19]。在 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 的催化作用下，芳酮上羰基 α -位的碳-氢和烯烃反应生成相应的烷基化物，构造了新的碳碳键。杂原子与金属配位产生的定位效应非常关键，由于羰基和Ru原子配位后发生的环金属化反应，使得催化剂可以选择性的对羰基 α -位的碳-氢键进行活化(Scheme 1-9)。



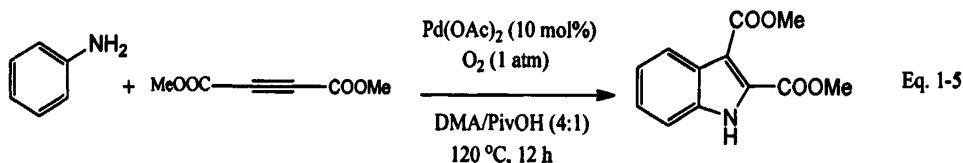
Scheme 1-9

该反应具有良好的官能团相容性，Murai、Trost、Jun 等人的后续的研究表明不同结构的芳酮、烯酮、烯酯和烯炔都可用于此类反应，亚胺吡啶等氮原子定位的类似体系也可以应用到这样的反应中^[20]。

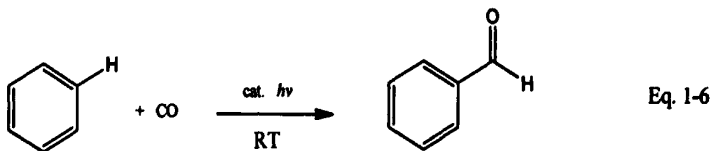
利用碳-氢键断裂后在金属中心形成的金属-氢键或金属-碳键与含不饱和键的分子发生加成反应，是将已经断裂的碳氢键官能团化的重要反应方式，碳碳双

键、碳碳三键、腈、一氧化碳等都被应用到这类反应中^[21]。

2009 年, 焦宁教授的报道中, 利用 O_2 做氧化剂, 在 $Pd(OAc)_2$ 的催化下, 苯胺中的氮-氢键、苯环邻位上的碳-氢键和碳-碳三键反应构造出了吲哚(Eq. 1-5)。虽然具体的反应过程还不十分清楚, 但是明显的是, 反应中含有碳-氢(或氮-氢)键活化后与碳-碳三键的加成^[22]。

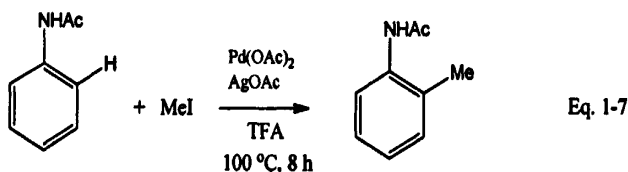


利用光化学的方法, 在 $RhCl(CO)(PPh_3)_3$, $RhH(CO)(PPh_3)_3$ 或 $IrCl(CO)(PPh_3)_3$ 等 Rh(I) 和 Ir(I) 的金属配合催化下, 利用 CO 可以实现芳烃的羰基化反应(Eq. 1-6)。使用供电子性更强的 PMe_3 配体代替 PPh_3 , 催化效果会更好^[23]。



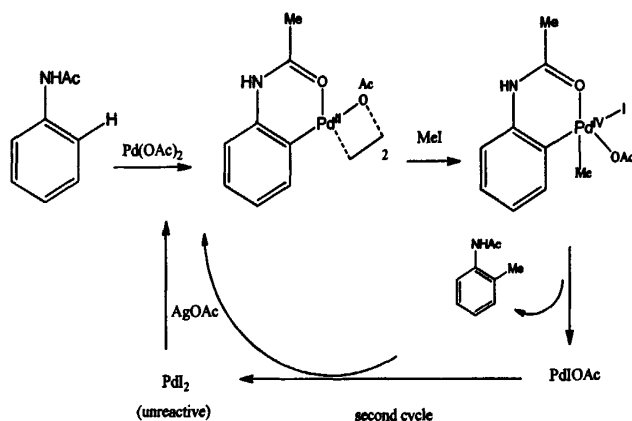
除此以外, 人们还探索了许多利用其它类型的底物使碳-氢键官能团化的反应方式, 这些探索也不局限在只是构造新的碳-碳键上, 应该说选择性的将碳-氢键转化成其它任何形式的官能团都是非常有意义的, 都是基于碳-氢键活化而开发出的新的合成方法。

早在 1984 年, Samuel J. Tremont 就报道过用碘甲烷将苯胺邻位的碳-氢键烷基化的例子(Eq. 1-7)^[24]。



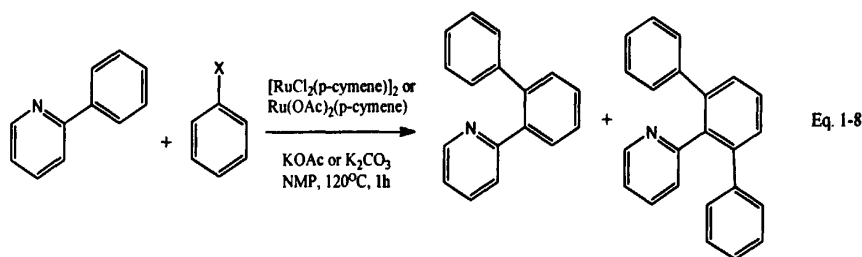
在 $Pd(OAc)_2$ 活化了碳-氢键之后, 碘甲烷进一步在 Pd 中心氧化加成, 随后发生

C-C 偶联反应。整个反应是经 $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$ 机理进行的, AgOAc 起到了使催化剂再生的作用(Scheme 1-10)。

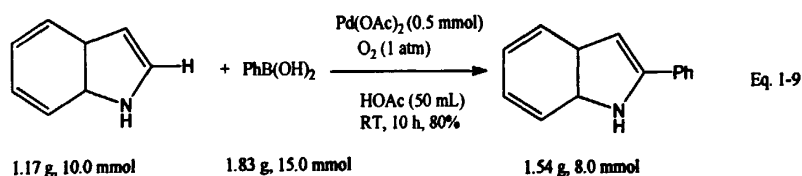


Scheme 1-10

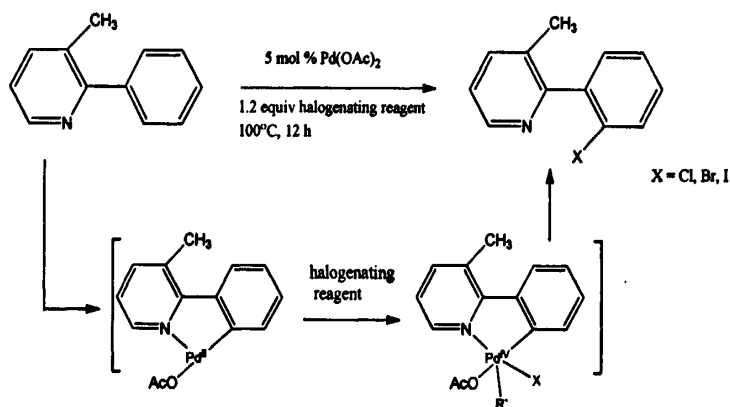
卤代烷烃、卤代芳烃是使断裂后的碳-氢键官能团化一种重要试剂, 相关的报道有很多, 在反应机理上有人认为碳-卤键在催化剂金属中心发生氧化加成反应要先于碳-氢键的断裂发生(Eq. 1-8)^[25]。



高碘化物、苯硼酸、有机锌试剂、有机锡试剂等在 Suzuki、Negishi、Still 偶联反应中常用到的有机金属试剂, 也被应用到碳-氢键活化的研究中^[26]。有机金属试剂较为活泼, 易于在过渡金属中心发生亲核取代反应。比如施章杰教授在 2008 年报道^[27], 在 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 可以催化芳香杂环中的 C-H 键和苯硼酸的偶联反应, 反应可以放大到克级(Eq. 1-9)。



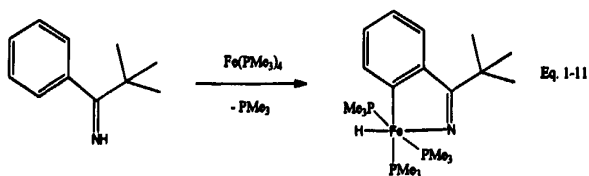
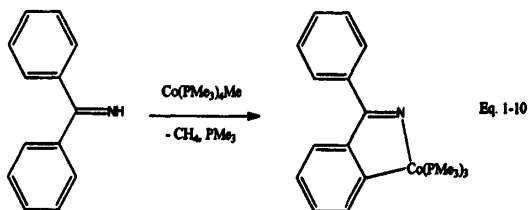
过渡金属配合物催化的碳-氢键转化为碳-氮、碳-氧、碳-卤、碳-硼等碳-杂原子键的研究,也取得了一些进展^[28]。



Scheme 1-11

比如, Melanie S. Sanford 同样是利用 Pd(OAc)₂ 作为催化剂,通过不同的卤代试剂,如 NBS, PhICl₂, I₂ 等,可以将芳烃中的 C-H 键转化为 C-X 键^[29]。反应也是首先经过了氮原子配位的环钯化过程,随后卤代试剂在钯原子中心发生氧化加成反应,卤原子和碳原子偶联完成了 C-H 键的卤代(Scheme 1-11)。

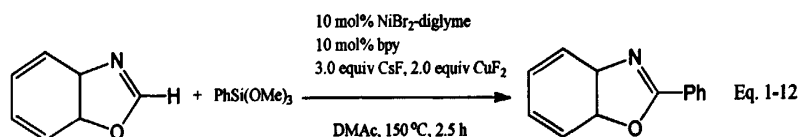
如前所述,到目前为止,碳-氢键活化的研究还是主要集中在钯、钌、铑等贵金属催化剂上,通过合理的调控,3d 铁、钴、镍金属配合物也可以实现碳氢键的活化。用铁、钴、镍的金属配合物代替贵金属催化剂是研究的一个趋势,他们的优势在于价格更便宜、毒性更低、更加环境友好。



2005年, Hans-Friedrich Klein利用Fe和Co的金属配合物,通过环金属化反应模拟出了Murai开发的C-H/C=C偶联体系的第一步(Eq. 1-10, 1-11)。C-H键断裂后

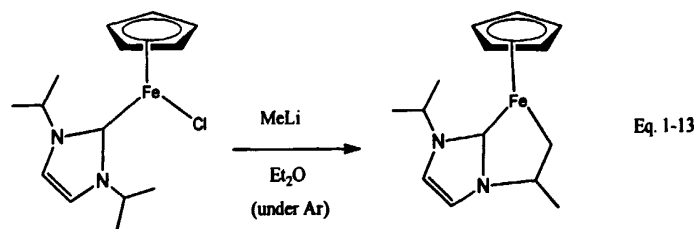
所得到的配合物中Fe和Co仍然处于较低的氧化态，有可能继续活化合适底物中的C-H键或C-X键，随后如果能继续发生还原消除反应，这个体系将在Fe和Co金属配合物的催化下实现C-H键向C-C键的转化^[30]。

Masahiro Miura教授的报道中，在Ni催化剂的作用下，芳香杂环中的C-H键被有机硅试剂芳基化(Eq. 1-11)^[31]。



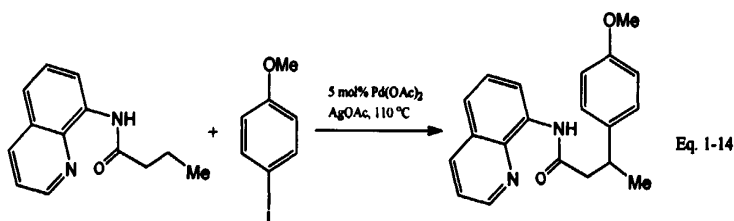
尽管从键能的比较来说，芳香烃(110 kcal/mol)比烷烃(96-105 kcal/mol)中碳氢键的键能更大，但是研究中发现，烷烃中普通的 sp^3 型碳氢键更难被活化。原因可以从动力学上找到，在芳香烃碳-氢键的活化中，整个分子可以首先和催化剂的金属中心通过 π 配位的形式相互作用，从而大大降低活化 sp^2 碳氢键的难度，而饱和烷烃则没有类似的最低的空轨道LUMO和最高的占据轨道HOMO可以参与反应。就是说普通烷烃中的 sp^3 型碳氢键很难和催化剂发生相互作用，从而也就无法发生随后的碳氢键的断裂和转化^[32]。正因为如此，对于普通烷烃中的 sp^3 型碳氢键，因其极低的反应活性和反应的选择性，更难于被活化，这一领域也成为有机化学家研究的终极目标。

从文献中我们能够找到一些这样的例子，过渡金属配合物中配体上的 sp^3 型碳氢键有些在金属中心被活化了，比如 Eq. 1-13 中 NHC 配体中异丙基上的 sp^3 C-H 键被 Fe 所活化^[33]。

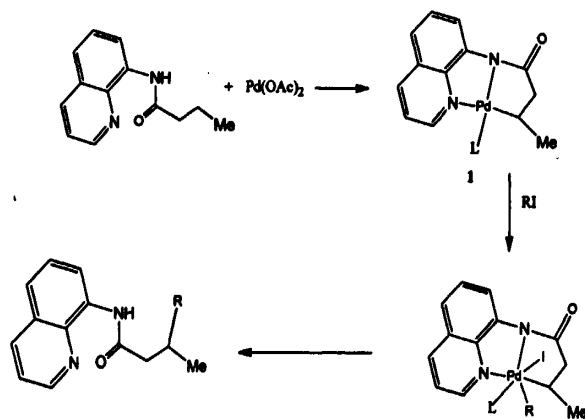


很多实验结果或许是无意中发现的,但是这些发现说明只要 sp^3 型碳氢键处在合适的环境中,处在金属催化剂的作用范围以内,它的活化也是可以进行的。与 sp^2 型碳氢键的活化相比并没有机理上的区别,环金属化反应和不同试剂作用下多样的转化方式一样广泛适用。

Olafs Daugulis教授利用 $Pd(OAc)_2$ 作为催化剂,实现了 sp^3 C-H键的芳基化(Eq. 1-14)^[34]。



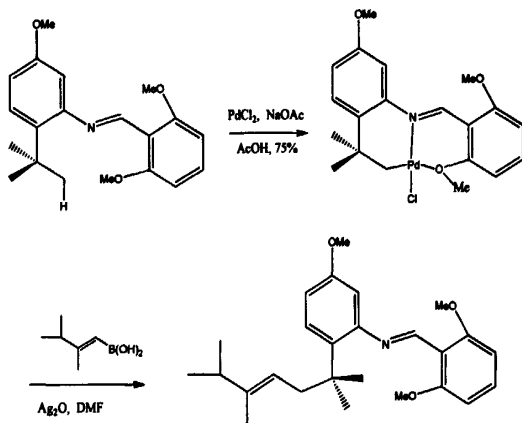
反应也是经过了环Pd化的过程,双螯合效应更有利于使合适位置的 sp^3 C-H键处于催化剂的作用范围以内,C-H键被切断之后在卤代芳烃的进一步作用下实现了C-H键的芳基化,反应中间体1可以分离出来,AgOAc也是起到了使催化剂再生的作用(Scheme 1-12)。



Scheme 1-12

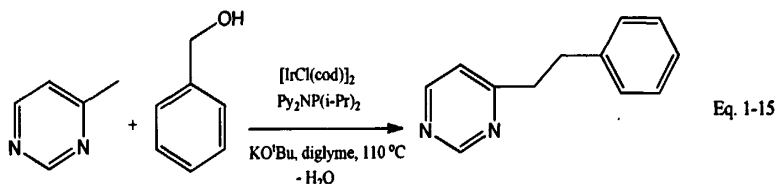
Dalibor Sames教授报道过类似的体系^[35],他使用 $PdCl_2$ 作为催化剂,反应一样经过了形成双螯合环的环Pd化机理,在C-H键被切断之后,Sames使用烯基硼酸试剂完成了 sp^3 C-H键向C-C键的转化(Scheme 1-13),整个过程是构建天然产物

teleocidin B4复杂母核的一部分。



Scheme 1-13

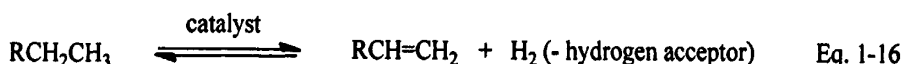
Rhett Kempe教授的研究证明, 醇也可以作为功能化试剂实现 sp^3 C-H键的烷基化^[36]。芳环 α -位的 sp^3 C-H键较为活泼, 在Ir催化剂和N-P螯合配体的作用下, 可以实现Eq. 1-15所示的转化。



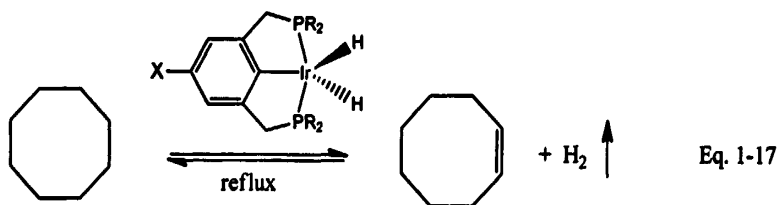
尽管这些反应适用的范围有限, 只限于某些特殊结构的底物, 比如被官能团活化的 sp^3 型碳氢键, 如苄基, 烯丙基, 以及含有导向辅助基团的体系, 与活化普通的 sp^3 型碳氢键, 将烷烃催化功能化的目标相比, 虽然还是有很远的距离, 但是, 这是使 sp^3 型C-H键官能团化的新的合成方法, 在研究 sp^3 型碳氢键活化过程中的各种影响因素, 加深对于此类反应的理解方面, 仍然有重要意义, 并且利用辅助基团将碳-氢键转化为其它官能团, 仍然会大大改进传统的合成工艺^[37]。

到目前为止, 对于普通烷烃中的 sp^3 型碳氢键的活化取得了一定的进展。例如, 催化烷烃脱氢的研究(Eq. 1-16)。现代石油化工以烃类(碳氢化合物)为起始原料, 经高温裂解, 制成乙烯、丙烯、丁二烯等低级烯烃, 同时伴有苯、甲苯等芳烃副产物; 或者采用部分氧化法先制成合成气, 然后再进一步加工合成一系列

有机化工产品。由于这些反应选择性差，副产物复杂，故分离较困难。尤其是乙烯装置，高温裂解、深冷分离，温度一高一低，势必消耗很多能量，影响经济效益。尽管采取节能措施，但是不能从根本上解决问题。开发新型高效催化剂，采用新的碳-氢键活化方法，将推动现代石油化工的发展。金属有机化合物催化的烷烃脱氢生产烯烃的反应，选择性好，并且这种活化方式在较低的温度甚至常温常压下进行，在节省能源简化工艺降低生产成本方面的优势不言而喻。



在较低温度下的烷烃脱氢反应是热力学升高的过程，因此，为了促进脱氢反应的发生，通常需要加入氢受体使上述平衡向右移动。有数种基于 Ir、Rh 和 Ru 的金属有机配合物催化剂可以催化该反应，烷烃在催化剂的金属中心发生 C-H 键的氧化加成反应，然后经过 β -H 消除生成相应的烯烃^[38]。大量的研究表明，在金属有机化合物催化下，烷烃中碳氢键的反应活性顺序是伯氢>仲氢>叔氢，因此烷烃末端的甲基易于脱氢生产相应的端烯烃。在反应的前期开始阶段，生成端烯烃的选择性会大于 90%，但是随着反应的进行，产物发生竞争性异构化反应，会生成较多的热力学稳定产物非端烯烃，脱氢反应的选择性降低。如果使用具有高热稳定性的钳式配合物（pincer complex）作为催化剂，在环辛烷（bp 151℃）等具有较高沸点的烃类溶剂中回流，氢会以氢气的形式逸出，上述反应中的平衡也会右移，如此甚至可以不加入氢受体(Eq. 1-17)^[39]。



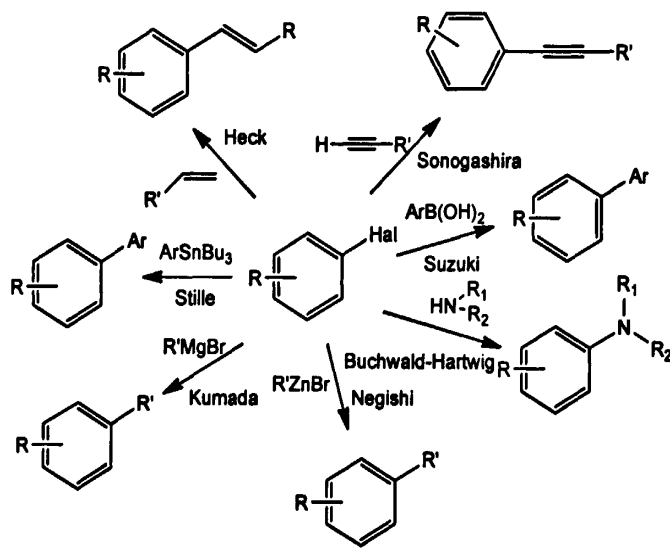
另外，Alexander E. Shilov等开发的Pt催化剂体系可以使甲烷被氧化成甲醇，经过Roy A. Periana改进的催化体系可以达到更好的效果^[40]；John F. Hartwig等开发的Rh、Ir和Ru的催化剂可以实现烷烃中的C-H键向C-B键的转化^[41]，这些研究

都十分引人关注。

通过近三十年代探索,对于碳-氢键活化的研究取得了很多进展。金属有机化合物催化的非活性碳-氢键的活化以及通过这些催化反应实现合成化学的新方法将是未来化学研究中最具活力最有意义的研究领域之一,作为新一代的物质转化途径,它的发展将可能最终导致现有的合成理念或思维方式发生彻底改变,也将可能最终导致合成化学工业的革命。但是综合看来,目前大部分还都是特殊的反应体系,并无规律可循,人们所得到的认识也有待深入,距离高效高选择以及实际应用还有遥远的路要走。比如多数的催化体系还需要在较高的反应温度下(> 100°C)才能进行;催化剂的用量仍然偏大,效率不够高,并且主要是贵金属催化剂;反应底物的适用范围需要进一步扩宽,需要开发出更多的催化体系,尤其是涉及 sp^3 型碳-氢键的体系还有许多工作要做。

1.2 过渡金属化合物催化的交叉偶联反应

碳-碳键和碳-杂原子键形成方法的发展,推动着有机合成化学发展的进程。历史上,亲核加成反应,亲核取代反应,环加成反应以及傅克类型的反应是分子间碳-碳键形成的主要方法。在过渡金属化合物催化作用下,芳基、烯基和烷基卤代物或类卤代物与碳原子或杂原子亲核试剂发生反应生成碳-碳或碳-杂原子键的过程通常被称为交叉偶联反应 (cross-coupling reaction),交叉偶联反应的迅速发展,使现代有机合成化学中碳-碳键和碳-杂原子的合成效率得到了很大的提高,其适应范围也得到了极大的拓展,不论是在学术研究还是化学工业生产领域,交叉偶联反应都发挥着巨大的作用,从天然产物的全合成到新材料的制备,从生物有机化学和药物化学到精细化学品的制备都能够发现交叉偶联反应的实际应用^[42]。



Scheme 1-14

过渡金属催化的碳-碳和碳-杂原子偶联最早可追溯到 Kharasch 等^[43a]报道的格氏试剂与卤代烃的偶联反应。由于早期的催化偶联反应产率低,产物组成复杂,因此没有引起人们的重视。1970 年, Yamamoto 等^[43b]提出了 Ni 的氧化加成以及还原消除反应机理。随后, Masse^[43c]与 Kumada^[43d]各自独立地发现了真正具有使用价值的 Ni 催化的碳-碳偶联反应。1975 年, Heck 等^[43e]又发现了高效的钯催化碳-碳偶联反应。在此之后,过渡金属催化的碳-碳和碳-杂原子偶联反应受到了越来越多研究者的注意,经过近几十年的研究发展,涌现出诸如 Stille, Negishi,

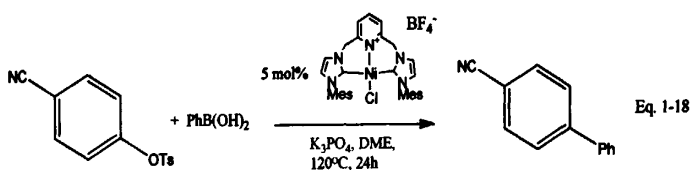
Suzuki, Hiyama 以及 Buchwald-Hartwig 等一系列人名反应(Scheme 1-14), 过渡金属催化的碳-碳和碳-杂原子偶联反应已发展成为现代有机合成不可缺少的关键方法^[44]。

为了适应环境保护和资源利用方面对于现代化学提出的新要求, 达到“绿色化学”的目标, 科学家也一直致力于开发新的偶联反应, 探索包括新的催化剂、配体、反应底物、反应介质等等, 这类研究既面临着强有力的挑战, 也蕴含着巨大的机遇。

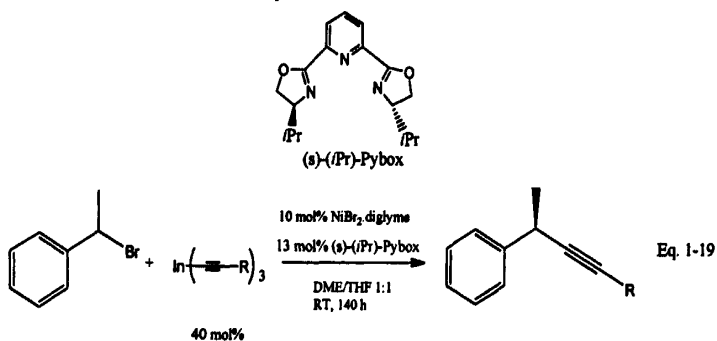
多种过渡金属化合物可以有效的催化交叉偶联反应, 同碳-氢键活化领域的研究一样, 目前的探索也是主要集中在Pd, Ru, Rh, Ir等4d和5d的贵金属配合物的催化作用研究方面, 尤其是金属Pd催化剂。但是金属Pd价格昂贵, 而且对于许多配体或催化剂体系, 存在结构复杂、制备困难、容易失活及反应后难以回收等问题, 使得其实际应用受到了很大的限制, 这也给这一研究提出了要求和挑战。减少催化剂用量, 寻找其它金属催化剂, 设计简单易得的催化剂体系以及催化反应条件温和化等成为催化偶联反应研究中一系列需要解决的问题。

在寻找其它催化金属方面, 近年来, 围绕着更为经济、环境友好、毒性更低的铁, 钴和镍配合物的研究已引起科学家的注意, 并且已有相当的文献报道证明了这类应用的可行性。金属镍的催化体系研究较多, 也取得了较好的实验结果。

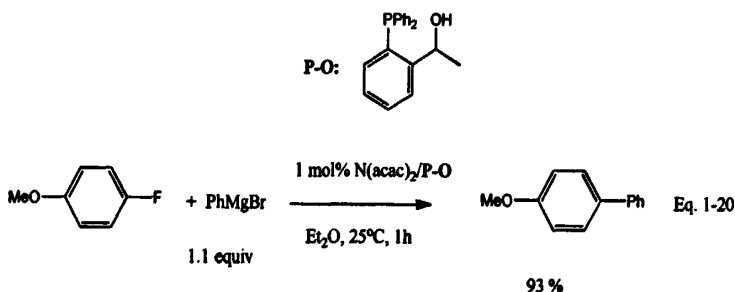
比如, 在NHC的钳式镍配合物催化下, 可以发生Eq. 1-18所示的Suzuki偶联反应, 但是只能达到中等产率^[45]。



José Pérez Sestelo和Luis A. Sarandeses利用Ni前驱体和(s)-(iPr)-Pybox配体代替Pd(dppf)Cl₂作为催化剂, 可以实现炔基钼试剂和苄基溴的偶联, 反应可以达到中等程度以上的产率和ee值(Eq. 1-19)^[46]。

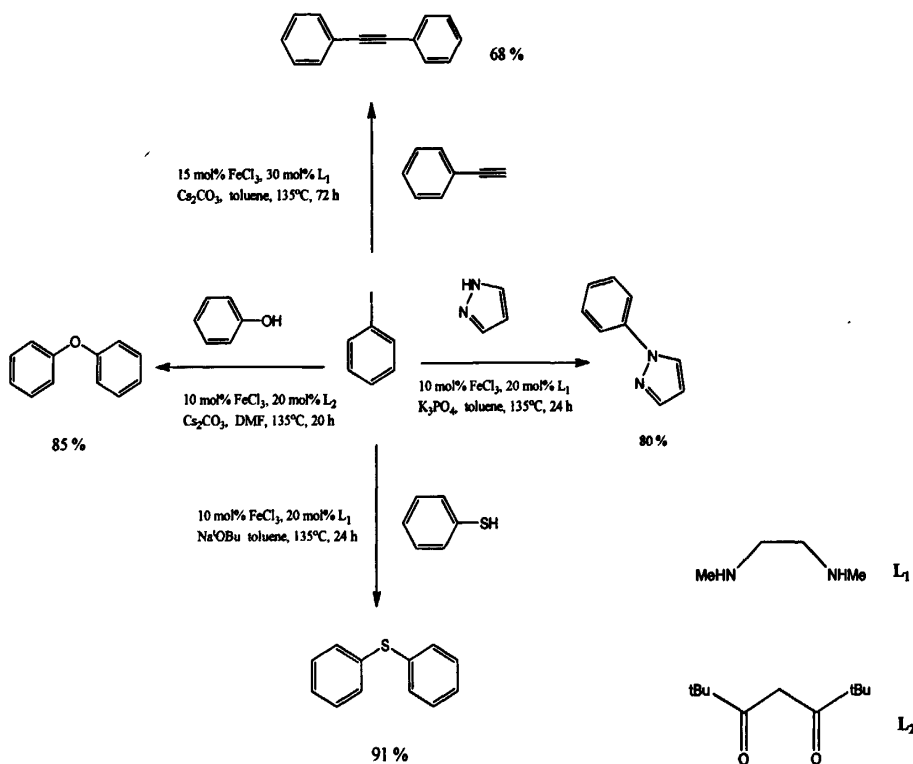


Eiichi Nakamura教授利用P-O配体和Ni(acac)₂作为催化剂, 可以实现氟代芳烃和芳基格式试剂的偶联反应, 反应条件温和, 效率高(Eq. 1-20)^[47]。



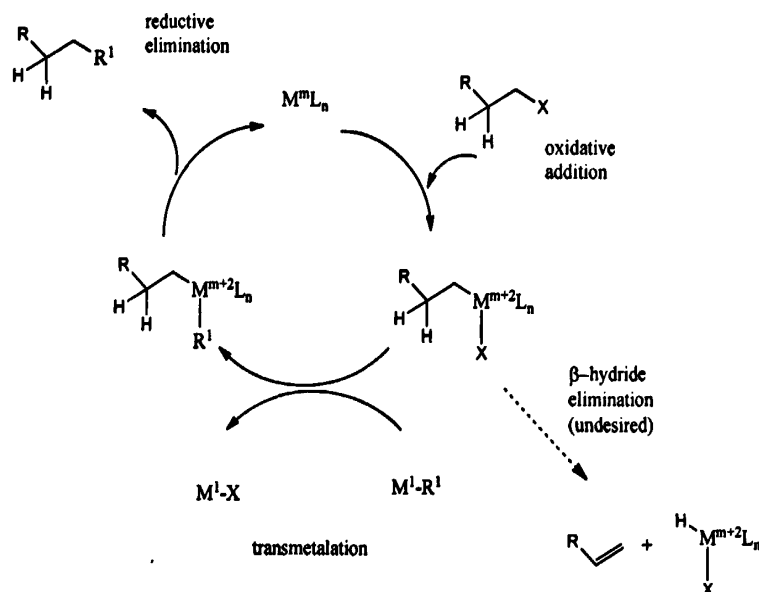
虽然和钯相比, 镍催化剂还存在催化剂用量相对较大、催化效率还不是太高等缺点, 但毕竟为碳-碳交叉偶联反应开辟了一个新的方向。

Fe和Co有着多种氧化还原价态, 它们的催化化学应该具有极其丰富的内容。然而由于种种原因, Fe和Co的催化剂很少得到有机化学家的关注。直到最近几年, 人们才发现Fe和Co的催化剂可以很好地催化碳-碳偶联反应^[48]。比如Carsten Bolm教授利用FeCl₃作为催化剂, 在不同的配体和添加剂的辅助下, 进行了一系列卓有成效的工作, 吡啶、苯酚、苯硫酚和苯乙炔类底物都可以与卤代芳烃(主要是碘代芳烃)发生偶联反应, 分别实现了C-N、C-O、C-S和C-C偶联(Scheme 1-15)^[49]。

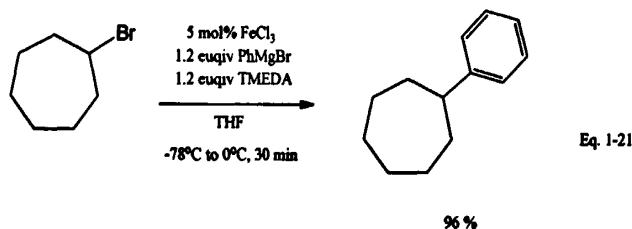


Scheme 1-15

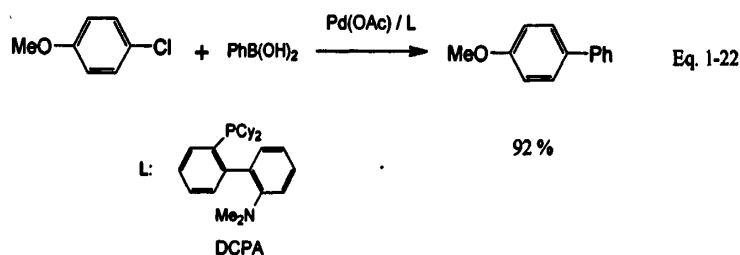
在交叉偶联反应中，反应底物的适用范围正在进一步被扩展。上述的交叉偶联反应一般以卤代芳烃($\text{sp}^2 \text{ C-X}$)作为反应试剂，而对于卤代烷烃($\text{sp}^3 \text{ C-X}$)的研究则要滞后很多，这一状况有些类似于碳-氢键活化研究中 $\text{sp}^2 \text{ C-H}$ 键和 $\text{sp}^3 \text{ C-H}$ 键的研究现状。卤代烷烃作为反应试剂时主要有两个难题，阻碍了相关研究的发展：首先，卤代烷烃向金属催化剂发生的氧化加成反应通常要比卤代芳烃慢很多；其次，如果发生了氧化加成反应，生成了烷基金属中间体，随后还有可能发生分子内的 β -氢消除反应，而不是期望发生的金属转移反应(Scheme 1-16)。如此，就要对于反应底物、添加剂、溶剂等反应条件进行一系列的摸索或者开发出新型的催化剂。最近几年，一些研究表明这些问题是可以解决的^[50]。



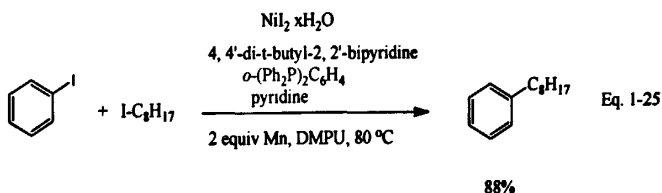
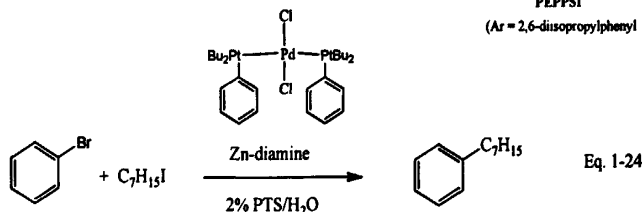
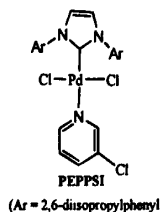
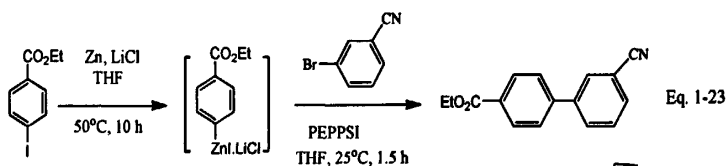
Nakamura教授利用 FeCl_3 作为催化剂, 实现了卤代环烷烃和苯基格式试剂的偶联^[51]。添加剂TMEDA对于期望发生的偶联反应起到了非常重要的作用, 不加任何添加剂或者加入 Et_3N_3 、P配体等其它类型的添加剂时, 效果都相差甚远(Eq. 1-21)。



更为廉价和稳定的氯代物也有了更多的应用^[52]。比如Stephen L. Buchwald利用他们合成的新型膦配体(DCPA), 其与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 组合, 在室温下能够催化氯代芳烃和苯硼酸的交叉偶联反应, 产率高达92% (Eq. 1-22)^[52b]。

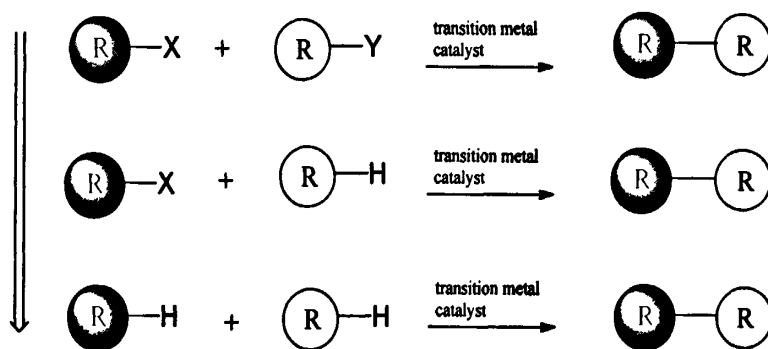


作为另一反应底物的亲核试剂多数是有机金属试剂 (RM), $[RM = RB(OH)_2, RMgX, RZnX, RSnR'_3]$ 等。通常这些有机金属试剂需要通过单独的反应过程从有机卤代物来制得, 并且多数对于空气和水分敏感。为了减少反应步骤, 最近已有研究小组报道了通过有机金属试剂(RM)原位生成的一锅法(one-pot procedures)反应路线。2008年, Paul Knochel教授课题组在LiCl的作用下, 将Zn插入到碳-卤键之间, 原位生成有机锌试剂, 一锅法实现了卤代烃间的偶联(Eq. 1-23)^[53a]; Bruce H. Lipshutz教授课题组则在Pd催化剂和Zn的共同作用下, 以水作为反应介质实现了卤代烃的偶联反应^[53b], 如此, 反应过程中可能并不生成有机金属试剂(Eq. 1-24); Daniel J. Weix最近的报道中, 利用Ni催化剂和Mn的共同作用同样实现了卤代烃的偶联, 并且证明反应过程中没有类似的有机锰试剂生成(Eq. 1-25)^[53c]。



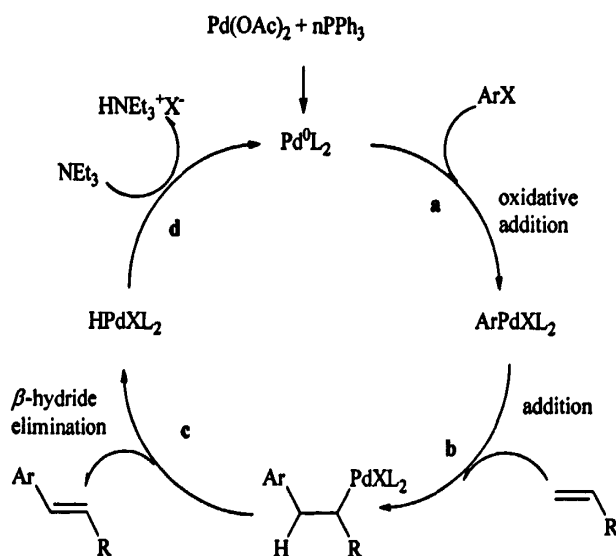
上述偶联反应大多都需要一个以上的官能团来确定和活化参与反应的位点。因为C-H键在有机化合物中的普遍性, 在金属催化剂的作用下, 选择性地活化反应底物中的某类(个)C-H键, 进而促进底物间的偶联反应则是更具挑战性的方

法。由于省去了起始原料中参与反应的官能团的制备以及保护和去保护的过程,这种“直接偶联反应”将具有更高的原子经济性和更简短高效的合成路线(Scheme 1-17)。近年这一领域成为了人们所关注的焦点,已有多个研究小组活跃在这一研究领域,如施章杰,焦宁,雷爱文,Olafs Daugulis, J. Du Bois, Melanie S. Sanford, M. Christina White, Jinquan Yu 等课题组,从他们发表的文献中可以发现相关的研究工作。碳-氢键活化的研究和交叉偶联反应的研究是紧密相连的,这种“直接偶联反应”是基于碳-氢键活化而发展起来的,它本身就可以看作是碳-氢键活化研究的一部分。



Scheme 1-17

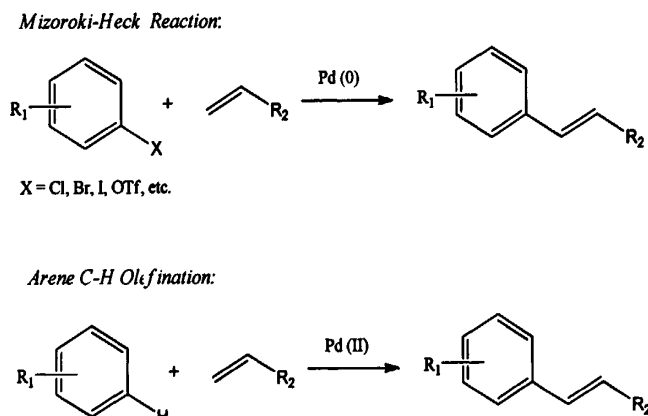
以 Heck 偶联反应为例,



Scheme 1-18

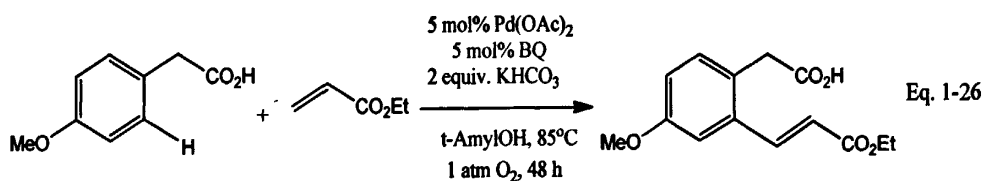
一般认为 Heck 反应催化循环分为四个主要步骤：催化剂前体转化为活性 Pd(0)物种，进入催化循环，经(a) C-X 键对 Pd(0)的氧化加成；(b) 取代烯烃的配位和迁移插入；(c) β -H 消除，形成产物；(d) 催化剂再生进入新一轮催化循环 (Scheme 1-18) [54]。

当用普通芳烃代替卤代芳烃作为反应物进行烯基化(olefination)反应时，因为少了C-X键官能团，反应的区域选择性差(Scheme 1-19)。从碳-氢键活化的研究中积累的经验可以应用到这里，包括像使用含N、O等杂原子的辅助基团来定位，依赖不同类型的碳-氢键的反应活性的区别以及在有机化学中常用到的电性和空间位阻效应等，都被用来提高反应的选择性。



Scheme 1-19

Yu Jinqun教授利用Pd(OAc)₂体系，在O₂作为氧化剂时，实现了芳基羧酸底物上C-H键的直接烯基化反应，羧酸基团提高了C-H键活化时的选择性。这样的合成方法可以用来构建天然产物的母核2-Tetralones (Eq. 1-26) [55]。



1.3 钳式配体及其过渡金属配合物

开发稳定高效的催化剂是碳-氢键的活化，包括交叉偶联催化反应领域非常重要的内容。钳式配体（pincer ligand）作为一种三齿配体可以和多种金属形成双螯合配位的结构（Figure 1-1），既双环金属化反应。独特的化学结构使人们可以调控钳式配合物在稳定性和反应活性之间的关系。两个配位原子以及中心碳（或杂）原子和金属组成的三（齿）配位形式有利于抑制金属和配体间的解离以及配体交换的过程，使得钳式配合物具有较高的热稳定性。这是其它许多金属有机化合物催化剂所不具有的优点；改变配位原子（D 和 Z）、间隔基（spacer）（G）、配体的骨架及其取代基（Y）和螯合角（bite angle）（ $\angle ZMD$ ）等可实现对中心金属原子的电子密度和其空间环境的调控。而这两个因素则决定了该配合物的催化活性和选择性。

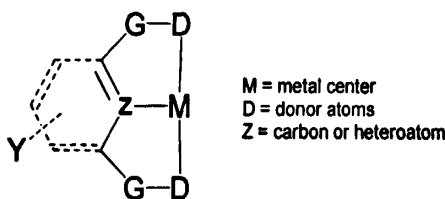
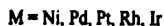
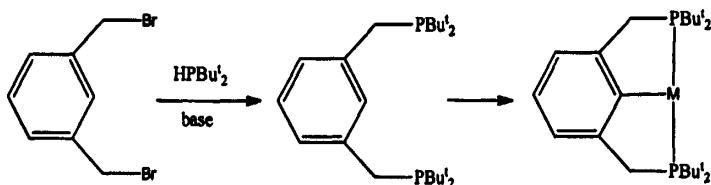


Figure 1-1

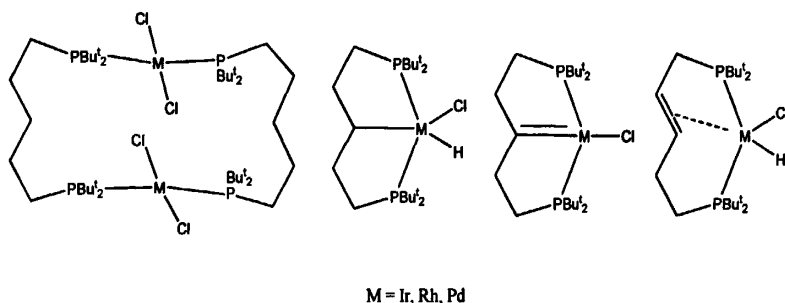
早在三十多年以前，Bernard L. Shaw 对于由两个磷原子和一个碳原子组成的 PCP 型三齿配体就进行了一系列的研究^[56]。当配体是苯环骨架时，通过环金属化反应，Ni, Pd, Pt, Rh, Ir 的钳式配合物都比较容易得到(Scheme 1-20)，在 200℃ 到 300℃ 时不会分解，显示了良好的热稳定性^[56a]。



Scheme 1-20

但是当配体是脂肪族碳链骨架时，与苯环骨架相比，脂肪链骨架弹性大，配体上中间位置的碳原子并不容易金属化，与金属前驱体反应生成的配合物会有些

复杂, 包括由两分子配体配位组成的大环配合物, 中心碳原子上的碳-氢键被活化的钳式配合物, 以及发生两次碳-氢键活化而生成的卡宾配合物和烯烃配合物等(Scheme 1-21)^[56b-h]。

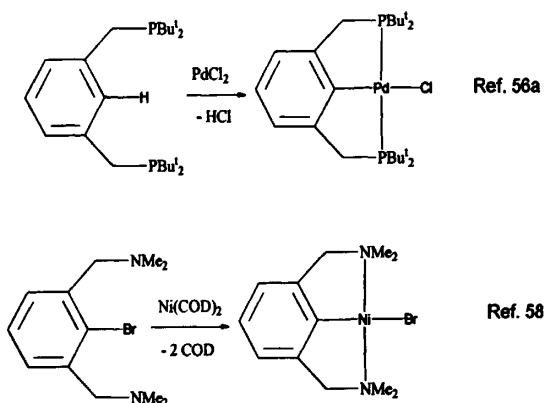


Scheme 1-21

然而, 在此之后相当长的时间内, Bernard L. Shaw 开创的这一研究领域并未引起人们足够的关注, 直到将近二十年以后, 由于这种结构的配合物在有机合成和催化等领域所表现出来的特性, 才引起了化学家的广泛兴趣。在 N_2 、碳-氢、氮-氢键活化, 催化脱氢和催化氢化, 催化氢转移, 烯烃聚合, 碳-碳和碳-杂原子键的偶联等研究领域都可以找到钳式配合物的应用^[57]。前面的文献综述中就出现过数次钳式配合物的应用, 这一节将着重介绍一下这种特殊结构的配合物。

钳式配合物的合成方法:

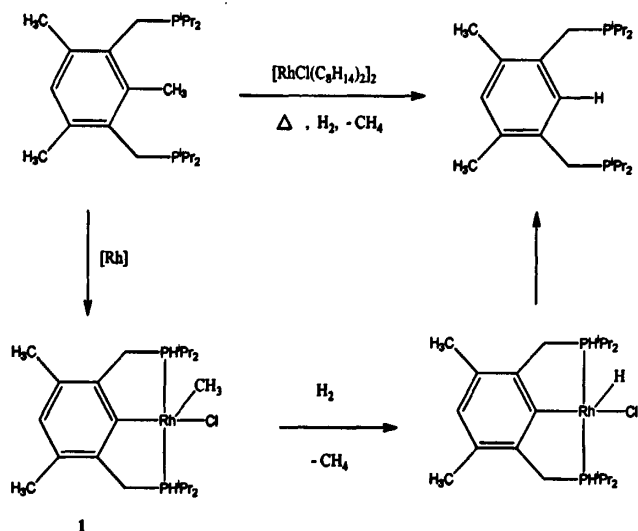
1. 通过亲电取代, 氧化加成反应等各种方式活化碳-氢键等惰性键来制备钳式配合物 (Scheme 1-22)。



Scheme 1-22

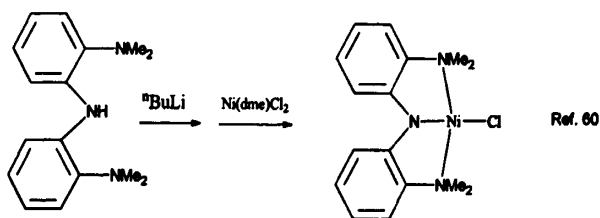
碳-碳键的活化比碳-氢活化要少见得多, 仅在一些存在很大张力或是被其它

官能团活化的体系中才发生,如三元、四元的环状有机化合物。在生成钳式配合物的情况下,配体中相应位置的碳-碳键都会被金属切断(Scheme 1-23, 1),由此可见所形成的三配位双螯合结构是多么稳定。在 H_2 做还原剂的情况下,该反应可以设计成催化循环,把碳-碳键还原为碳-氢键^[59]。



Scheme 1-23

2. 金属转移反应

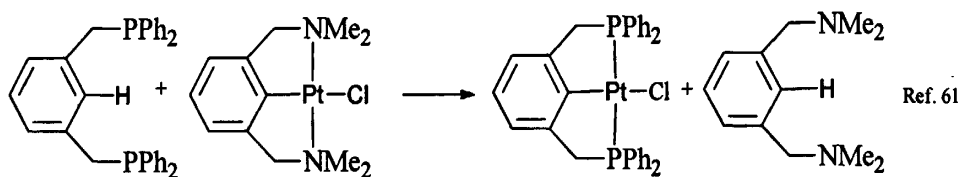


Scheme 1-24

将钳式配体首先转化成锂盐类型的强亲核试剂,再与金属前驱化合物作用来合成钳式配合物的方法也较常用。

3. 配体交换反应

这样的方法有时也会用到。

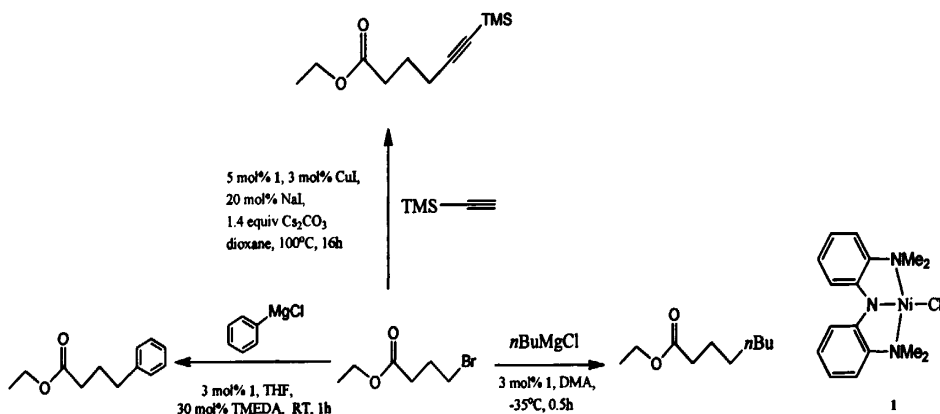


Scheme 1-25

钳式配合物应用实例：

1. 交叉偶联反应中的应用：

Hu Xile 教授利用 NNN-Ni 型钳式配合物(Scheme 1-26, 1)进行了一系列的研究工作^[60, 62]，包括卤代烷烃的 Kumada 反应，调整反应条件，芳基格式试剂和烷基格式试剂都可以应用到这个催化体系中，对于卤代烷烃中醚、酯、酰胺、腈等官能团有耐受性，并且由于钳式配合物独特的结构，有效的抑制了反应中间体发生 β -H 消除时需要经过的过渡态的形成，从而不会发生 β -H 消除带来的副反应；用 NNN-Ni 型钳式配合物代替 Pd 催化剂进行的卤代烷烃的 Sonogashia 偶联反应效果也非常好，反应同样对多种官能团有耐受性，氯代烷烃在添加 NaI 等添加剂的情况下也可以应用到该体系中(Scheme 1-26)。



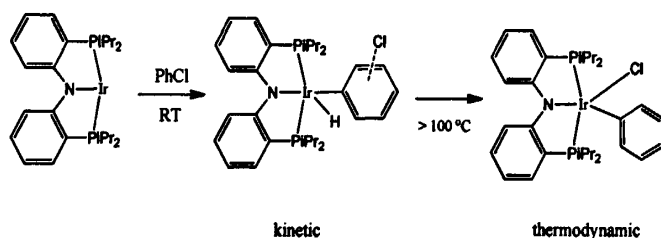
Scheme 1-26

另外在 Suzuki^[63]，Heck^[64]，Negishi^[65]等偶联反应中都可以找到钳式配合物的应用，人们可以将 NHC 配体、P 配体等组合在一起设计成新型的钳式配体，独特的配位结构为人们开发新型催化剂提供了新的选择。

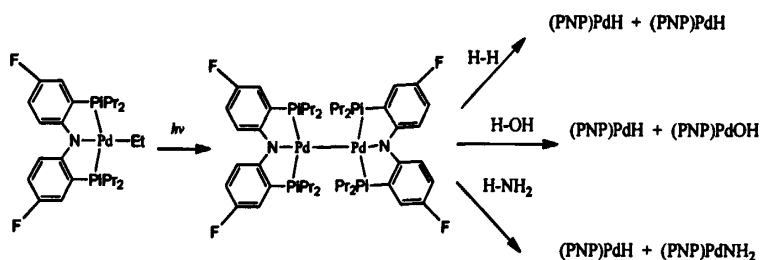
2. 惰性化学键的活化:

在上述交叉偶联反应中就包括诸如 C-Cl 的活化过程, 催化脱氢过程中也包括 C-H 键的活化。

Oleg V. Ozerov 教授在对于 PNP-Ir 钳式配合物的研究中发现, 氯苯底物中 C-H 键的活化是动力学控制的过程, 而活化 C-Cl 键则受热力学控制(Scheme 1-27), PNP-Pd 钳式配合物在一定条件下则可以切断 H-H、H-O、H-N 键(Scheme 1-28)^[66]。

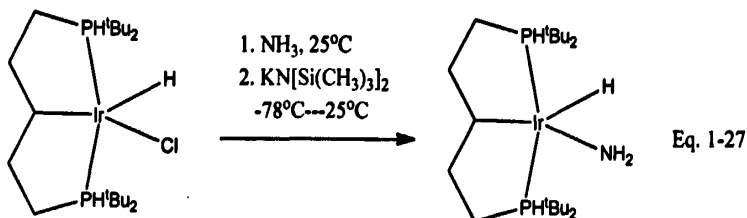


Scheme 1-27



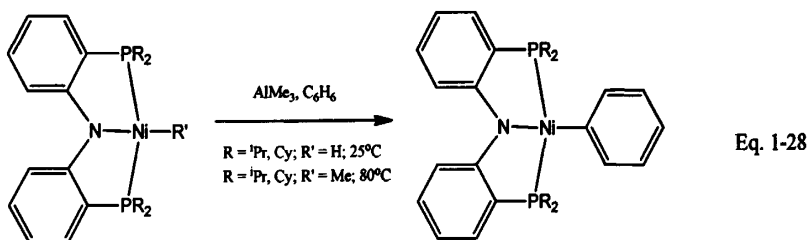
Scheme 1-28

Alan S. Goldman和John F. Hartwig^[67]教授研究中也发现, PCP-Ir配合物能活化NH₃中的N-H键, 而通常情况下, NH₃只是向金属配位。



在Lan-Chang Liang^[68]教授对于PNP-Ni配合物的研究中, 在没有辅助基团的

情况下，苯上的C-H键在温和条件下可以被活化。



除此以外，在许多反应中都可以发现钳式配合物的应用。比如 Grubbs 教授课题组利用 PNP-Ir 型配合物实现了甲基叔丁基醚的催化氧化^[69]，Milstein 教授课题组对于 PNP-Ru 和 PNN-Ru 型配合物的研究则实现了由醇和胺直接制备酰胺的催化过程^[70a]，并且控制反应条件可以实现由酯还原氢化制备醇和由醇氧化制备酯的反应^[70b,70c]。尤其值得指出的是，Milstein 还利用 PNN-Ru 配合物作为催化剂，在太阳光辐射的条件下，实现了 H₂O 分子的连续分解^[70d]。

1.4 本课题的立题思想和研究内容

综合上述分析，本论文拟从以下几个方面开展工作，

1. 设计新型钳式配体，系统地改变配体的结构，包括配体骨架、间隔基、螯合角等，使用不同的铁、钴和镍的前驱体化合物，通过碳-氢键的活化，侧重于 sp³ 型碳-氢键，制备新型的钳式配合物；分离表征反应中间体和产物，为开发新的碳-氢键活化体系提供理论支持，并探索使碳-氢键功能化的途径。
2. 研究所合成的配合物的实际应用价值，重点探讨这些配合物在交叉偶联反应中催化作用规律。

第二章 铁、钴、镍的钳式配合物的制备

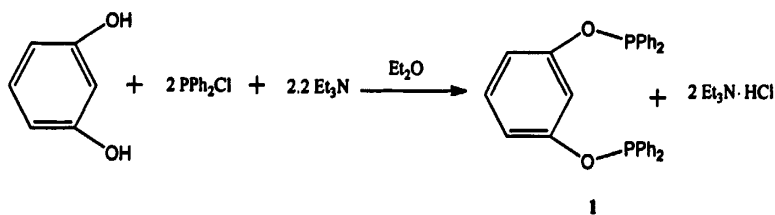
2.1 结果与讨论

2.1.1 配体的合成

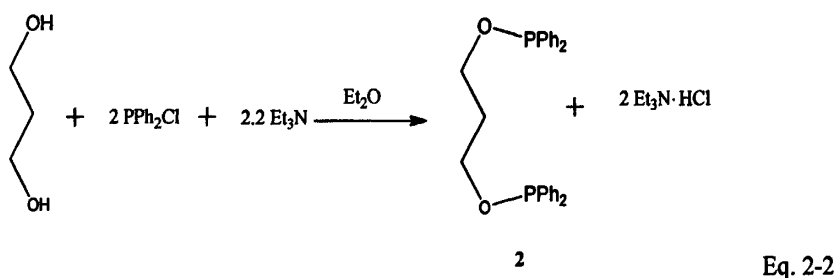
见于文献报道的钳式配体有很多种。过渡金属同三价磷化合物的亲和力强,含磷配体对 M-C 键有很强的稳定化作用,广泛存在于金属有机化合物中。另外,改变含磷配体的种类和结构常常可以起到调节均相催化剂活性和选择性的作用。所以,含磷配体的配合物在有机化学中占有重要的地位^[71]。本论文选择了以下三种钳式配体。

配体 1 和 2:

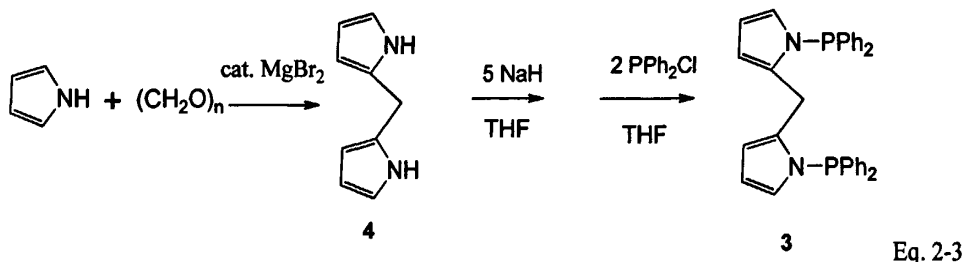
在文献调研的基础上,我们首先选择了以下两种基于间苯二酚和 1,3-丙二醇的 POCOP 型钳式配体 1 和 2,其中配体 1 是以苯环为基础的刚性骨架,配体 2 则是脂肪链的柔性骨架。文献中关于 PCP 型钳式配合物的研究大多集中在苯环类刚性骨架的配体上,脂肪链类骨架的钳式配合物中,参与配位的 sp^3 -C 原子供电子性更强,有可能会使钳式配合物的反应活性增大^[72]。在合成和后处理中,对比参考文献^[73-77],我们做了些许小的改进,采用更为廉价易得的 Et_3N 代替 DMAP 作为缚酸剂捕捉反应中生成的 HCl,在乙醚溶剂中室温条件下均可以以较高的产率合成配体 1 和 2 (Eq. 2-1, 2-2); 配体 1 通过重结晶可以得到白色晶体,配体 2 则是浅黄色油状液体。



Eq. 2-1



配体 3:



为了进一步测试钳式配体的骨架对于其反应性质的影响,我们又选择了一种以联吡咯为骨架构造起来的 PNCNP 型钳式配体 **3**, 其活动的自由度介于苯环和脂肪链之间, 是半柔性半刚性骨架的配体。该反应的中间体 **4** 二吡咯甲烷的合成, 对比参考文献^[78, 79], 我们也做了些许小的改进, 在合成中我们采用价廉易得的 MgBr_2 代替 InCl_3 作为催化剂, 用 K_2CO_3 代替 NaOH 来终止反应效果会更好, 后处理阶段则采用直接从乙酸乙酯和正己烷混合溶剂中重结晶的办法, 可以得到白色固体二吡咯甲烷。

2.1.2 钴系列化合物的合成及性质探索

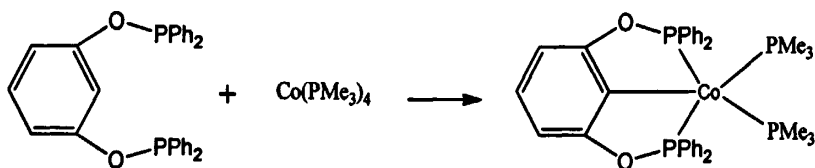
本论文尝试利用多种钴的前驱体化合物, 通过活化配体中的碳-氢键来制备钴的钳式配合物, 并进一步研究所合成的新型配合物的性质。

三甲基膦对过渡金属具有良好的配位性能, 在金属有机化学中其配位化合物占有重要地位。有大量的文献报道表明三甲基膦支持的过渡金属配合物在碳-氢键、碳-卤键等惰性化学键的活化方面具有优良的表现^[80-81]。由于其结构上具有良好的对称性, 使其具有显著的光谱特征。因此, 在金属配合物的基础理论研究

中是一个很好的支持配体。我们首先选用了三甲基膦支持的钴的低价态配合物 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ 和 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4\text{Me}$, 探索活化配体中的碳-氢键, 制备新型钴的钳式配合物的可能性。

2.1.2.1 配体 1 的反应

一些只有一个 PPh_2 取代基的芳烃, 通过环金属化反应, 苯环上邻位的 $\text{sp}^2\text{C-H}$ 键能够被活化^[82-84]。在生成两个五元杂环的情况下, 活化配体 1 中苯环骨架上中间位置的 C-H 键应该比较容易的。通过和本课题组的廉哲合作, 从配体 1 和 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ 的反应中 (Eq. 2-4), 我们分离出了一种棕红色晶体, 并测定了它的单晶结构。虽然产率只有 30%, 但是该配合物是能分离出来的主要产品。配合物 5 是稍显扭曲的四方锥型结构, 以一个 PMe_3 配体中的 P 原子为顶点, 向 Co 配位的另外三个 P 原子和一个 C 原子为底面。反应中确实发生了 $\text{sp}^2\text{C-H}$ 键的活化, 但是从晶体结构数据和 IR、NMR 光谱数据中都没有发现 C-H 键被 Co 活化后应该生成的 Co-H 键的信号, 我们尝试过多种反应溶剂, 包括正戊烷、乙醚和四氢呋喃, 得到的结果是一样的。



1

5

Eq. 2-4

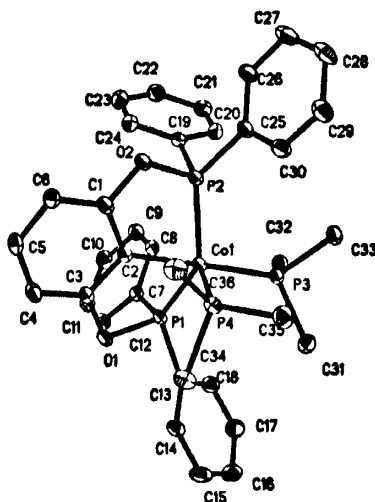
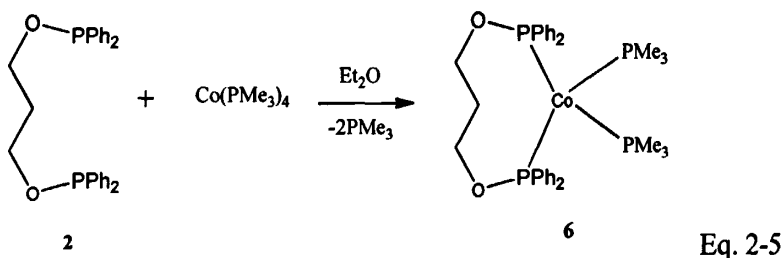


Figure 2-1 Molecular structure of **5** and selected bond distances (Å) and angles (deg): Co(1)-C(2) 1.961(2), Co(1)-P(1) 2.1277(7), Co(1)-P(2) 2.1338(6), Co(1)-P(3) 2.1821(7), Co(1)-P(4) 2.2178(13), C(2)-Co(1)-P(1) 76.63(6), C(2)-Co(1)-P(3) 171.96(6).

金属-氢键的断裂通常有三种方式，可以消除质子、氢原子或者氢阴离子。有些金属多氢化合物在真空条件下会消除 H_2 ，有些金属氢化物则可以继续促进分子内或分子间合适环境下 C-H 键的断裂，也消除 H_2 ^[85]。我们推测配体 **1** 和 $Co(PMe_3)_4$ 反应首先生成 Co-H 化合物中间体，Co-H 键的活性较高，随后又发生了 Co-H 键的断裂，消除一个氢原子，生成了配合物 **5**，其中 Co 原子的外层电子构型达到 18 电子结构，是一种稳定状态。配合物 **5** 是该反应体系中能分离出来的唯一产物，Co-H 键断裂导致的其它反应尚不清楚。

2.1.2.2 配体 **2** 的反应

在研究中，本论文更侧重于 sp^3C-H 键的活化。



配体 **2** 的脂肪链骨架更具弹性，中间碳原子上的 sp^3C-H 键不容易与 $Co(PMe_3)_4$ 的 Co 原子发生相互作用。在实验中，我们分离得到了配体 **2** 取代两个 PMe_3 配体而生成的八元环状钴配合物 **6**(Eq. 2-5)。配合物 **6** 是以 Co 原子为中心的四面体构型，四个 P 原子向 Co 配位，配体脂肪链骨架上的中心 C 原子与 Co 原子之间没有发生相互作用。

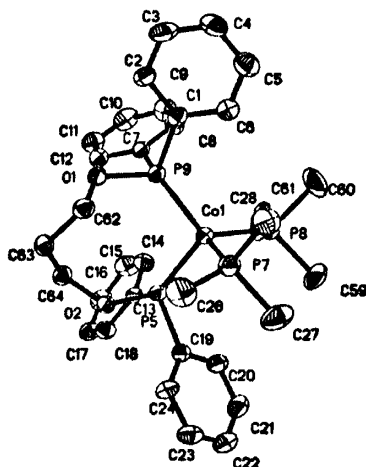
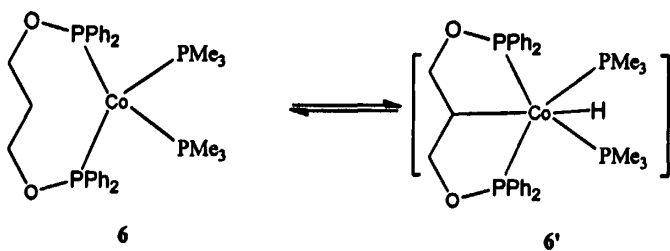


Figure 2-2 Molecular structure of **6** and selected bond distances (Å) and angles (deg): Co(1)-P(9) 2.1409(16), Co(1)-P(5) 2.1472(16), Co(1)-P(8) 2.1962(18), Co(1)-P(7) 2.2195(19), P(9)-Co(1)-P(8) 115.79(7), P(9)-Co(1)-P(7) 116.03(7).

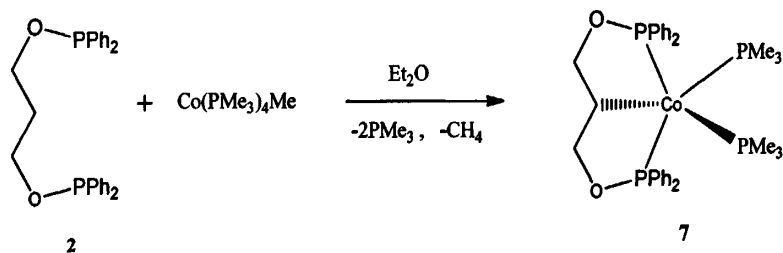
在反应混合物的红外光谱中，我们在 1880 cm^{-1} 可以发现比较尖锐的吸收峰，推测应该是金属-氢键的信号。所以，虽然配体发生取代反应而生成的配合物 **6** 是分离出来的主要产物，但是该体系中还是有可能存在 Eq. 2-6 所示的 C-H 键的氧化加成和还原消除的平衡，只是在这样的反应条件下 C-H 键被活化的产物不占优势，虽然两个 PPh_2 基团的配位已经增大了 Co 原子和 $\text{sp}^3\text{C-H}$ 键发生相互作用的几率，但是脂肪链的骨架弹性太大， $\text{sp}^3\text{C-H}$ 键的活化还是较难发生。我们尝试过加入正己烯，苯乙炔等含不饱和键的有机分子，试图捕捉平衡中可能生成的 Co-H 键，但是没有明显的效果。在 C-H 键活化的研究中，确实有一些这样的情况，活化后的产物因为不稳定而难以分离出来，甚至有些活化过程都不被人意识到^[86]。



Eq. 2-6

虽然没有发生 $\text{sp}^3\text{C-H}$ 键的活化，但是配合物 **6** 的分离和表征至少证明 P 原

子向金属中心的预先配位是确实存在的,配合物 **6** 可以看作是在其它合适条件下活化 $\text{sp}^3\text{C-H}$ 键的中间状态。应用这种杂原子预先配位的策略,当采用 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4\text{Me}$ 作为反应物时,我们得到了钳式配合物 **7**,这里确实发生了 $\text{sp}^3\text{C-H}$ 键的活化,并且反应条件温和,在室温下即可进行,配合物 **7** 的分离产率在 70% 以上(Eq. 2-7)。



Eq. 2-7.

配体骨架上中心C原子的 sp^3 型C-H键被Co原子活化了,这首先可以从NMR光谱中得到证实。在 ^1H NMR 光谱中,CH基团(br, $\delta = 2.425$ ppm)和 CH_2 基团(doublets, $\delta = 3.500$ and 3.733 ppm)的积分比例是1:4,表明配体骨架中心C原子上只剩下一个H原子,另外一个被Co原子切断了;0.8和1.0 ppm 的信号来自两个 PMe_3 配体,苯环上的质子出现在6.9-8.1 ppm。在 ^{13}C NMR光谱中,在典型的化学位移区域我们可以找到Co-C (sp^3) ($\delta = 22.3$ ppm)、 CH_2 ($\delta = 71.5$ ppm)、 PMe_3 ($\delta = 12.9$ and 20.8 ppm)和 aryl-C ($\delta = 125$ -147 ppm)的信号。 ^{31}P NMR光谱中存在两个 PMe_3 ($\delta = 12.3$ and -12.5 ppm)配体的信号,表明它们所处的化学环境有区别,PPh₂基团出现在 156.3 ppm,耦合常数 $^2J(\text{P}, \text{P}) = 83$ Hz。

通过在乙醚溶液中降温结晶的方法,可以得到适合于进行X-Ray单晶衍射分析的配合物**7**的单晶,从测定的单晶结构中,我们进一步确认了配合物**7**是 sp^3 型C-H键被Co原子活化的产物,与从光谱数据中得到的信息相符。配合物**7**是以Co原子为中心的三角双锥结构,C1-Co1-P4处于轴向,P2, P3, P5接近于共平面。Co原子和配体**2**构成的两个五元金属杂环中,配体发生了相当程度的扭曲(sum of internal angles = 526.84° and 523.85°)。Co1-C1的键长 [$2.081(4)$ Å]在正常的Co-C (sp^3)键范围内(2.03 - 2.15 Å)^[83], Co1-P4的键长[$2.1693(13)$ Å]明显的比Co1-P5 [$2.2170(13)$ Å]的短,表明trans-C (sp^3)原子的供电子性强。

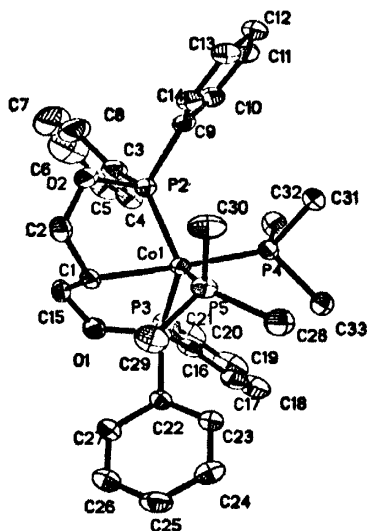
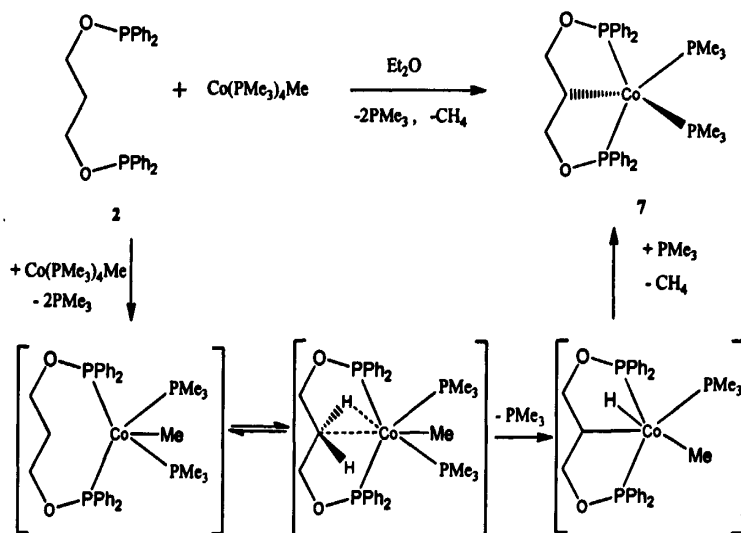


Figure 2-3 Molecular structure of **7** and selected bond distances (Å) and angles (deg): Co(1)-C(1) 2.081(4), Co(1)-P(4) 2.1693(13), Co(1)-P(5) 2.2170(13), C(1)-Co(1)-P(4) 172.88(14), P(2)-Co(1)-P(3) 124.35(5), P(2)-Co(1)-P(4) 97.43(5), P(2)-Co(1)-P(5) 115.01(5), P(3)-Co(1)-P(5) 114.59(5), C(2)-C(1)-C(15) 111.8(4).

我们认为配合物 **7** 的生成经历了 Scheme 2-1 所示的过程，Co 原子上的 Me 基团在其中起到了非常重要的作用。



Scheme 2-1

配体 **2** 的两个 PPh₂ 基团首先和 Co 配位后，增大了 Co 和 sp³ C-H 键相互作用的机会，C-H 键在富电子性的 Co 原子上发生氧化加成反应生成 Co-H 化合物

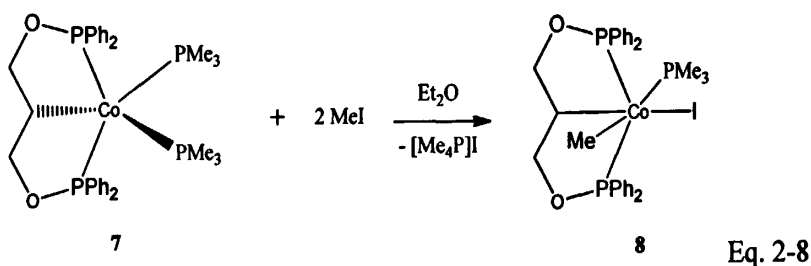
后, Me 基团和 H 基团会以 CH_4 的形式逸出, 使得类似于 Eq. 2-6 中的平衡右移, 促进了配合物 7 的生成。实验现象的变化支持上述的机理, $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4\text{Me}$ 和配体 2 混合后, Et_2O 溶液的颜色首先由橙红色变为深红色, 开始阶段溶液澄清, 随着反应的进行, 慢慢会有红色粉末析出, 经过分析, 这些红色粉末就是配合物 7。整个反应过程可以看做是氧化加成机理和质子消除机理的结合。在 Gunnoe 和 Cundari 报道的用甲基钨(II)进行 sp^3 C-H 键活化的研究中, 消除 CH_4 在体系中起到了相同的作用^[87]。

普通的烷基金属化合物对空气和水非常敏感, 由于双螯合效应, 配合物 7 显示了相当程度的稳定性, 在空气环境中 2h 以上不会分解。在对类似配体骨架的 Ir, Ru, Rh 的钨式配合物的研究中, 有时会伴随有发生再次 α -H 消除而生成卡宾配合物和 β -H 消除而生成的双键配位的配合物^[88, 89], 配合物 7 已经是 18 电子的稳定结构, 没有这样的异构体生成。

配合物 7 的性质反应:

在非常温和的条件下, 用钴的金属配合物使惰性的 sp^3 型碳-氢键断裂是非常有意义的。从前面的文献综述中我们可以发现, 多数 sp^3 型碳-氢键的活化需要在比较剧烈的条件下才能发生($>100^\circ\text{C}$)。在有了这样的实验结果的基础上, 我们进一步探索了配合物 7 的反应性质, 尝试使已经断裂的碳-氢键官能团化。

从前面的文献综述中我们知道, 碳-氢键被金属配合物切断化之后进一步与卤代烃的反应是使碳-氢键官能团化的重要方式。配合物 7 可以和碘甲烷发生氧化加成反应, 生成配合物 8 (Eq. 2-8)。配合物 8 是进一步反应使碳-氢键官能团化的中间产物, 但是在这样的反应条件下没有发生进一步的碳-碳偶联反应。



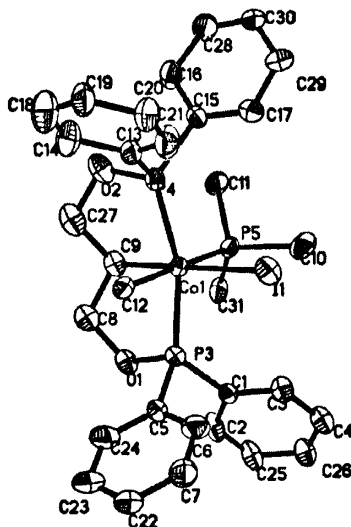
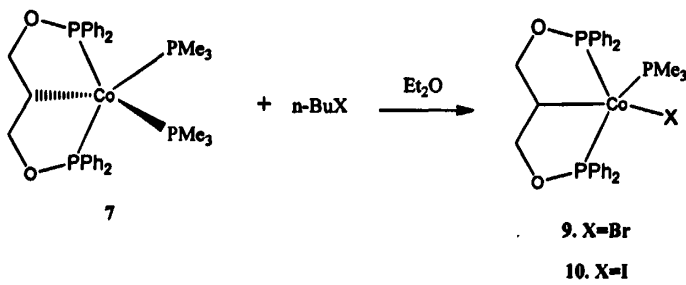


Figure 2-4 Molecular structure of **8** and selected bond distances (Å) and angles (deg): C(9)-Co1 2.021(5), C(12)-Co1 2.065(5), Co1-P(5) 2.3043(14), I(1)-Co1 2.6673(7), C(9)-Co1-I(1) 178.75(18), C(12)-Co1-P(5) 175.43(19), P(4)-Co1-P(3) 162.71(6), C(27)-C(9)-C(8) 111.8(5).

适合单晶衍射分析的晶体可以从乙醚溶液中培养得到。配合物**8**是以Co原子为中心的八面体结构，I原子处在金属化的 sp^3 -C原子对位， PMe_3 和Me处于对位。Co1-C9 的键长是 2.019(5) Å，略短于配合物**7**中Co-C (sp^3)键[2.081(4) Å]，表明I原子的反位效应要弱一些。

配合物 **8** 没有进一步经过还原消除而发生碳-碳偶联反应，是不是因为碘甲烷中的甲基空间位阻太小了呢？我们随后又选择了几种卤代烃，包括碘代正丁烷，溴代正丁烷，苄基氯，对二碘苯，9, 10-二溴蒽等。配合物 **7** 和我们选择的两种芳香族卤代烃在室温条件下不反应，和几种脂肪族卤代烃都可以发生反应。



Eq. 2-9

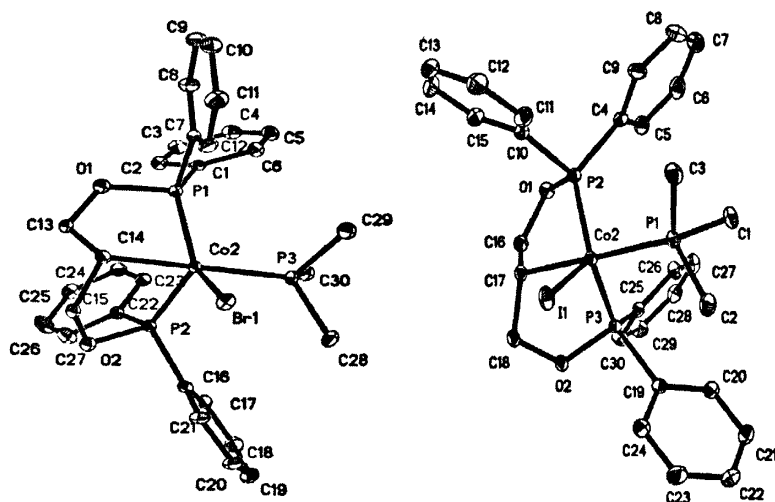


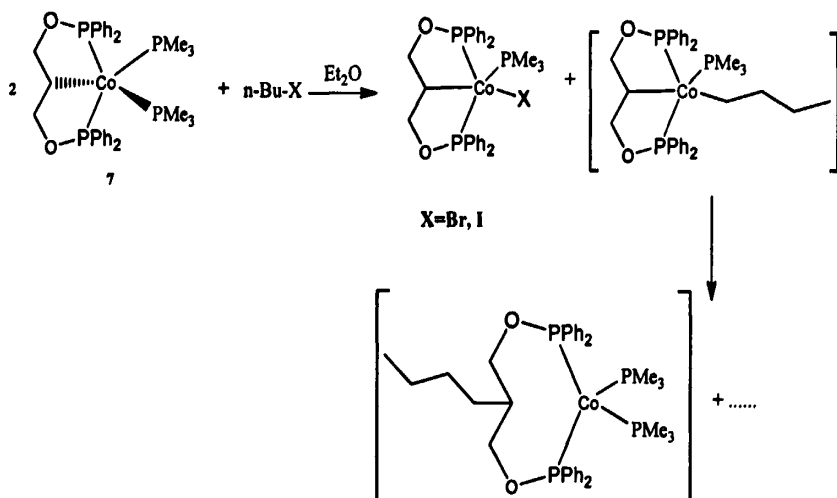
Figure 2-5 Molecular structure of 9 and 10.

Selected bond distances (Å) and angles (deg) of 9 and 10:

complex 9		complex 10	
Br(1)-Co(2)	2.4411(7)	I(1)-Co(2)	2.5979(6)
Co(2)-C(14)	2.055(4)	Co(2)-C(17)	2.0685(18)
Co(2)-P(2)	2.1826(11)	Co(2)-P(2)	2.1597(6)
Co(2)-P(1)	2.1842(10)	Co(2)-P(3)	2.1734(6)
Co(2)-P(3)	2.2309(11)	Co(2)-P(1)	2.2278(6)
C(14)-Co(2)-P(3)	178.20(13)	C(17)-Co(2)-P(1)	178.46(6)
C(14)-Co(2)-Br(1)	89.21(12)	C(17)-Co(2)-I(1)	91.37(6)
P(1)-Co(2)-Br(1)	132.95(3)	P(2)-Co(2)-I(1)	124.952(18)

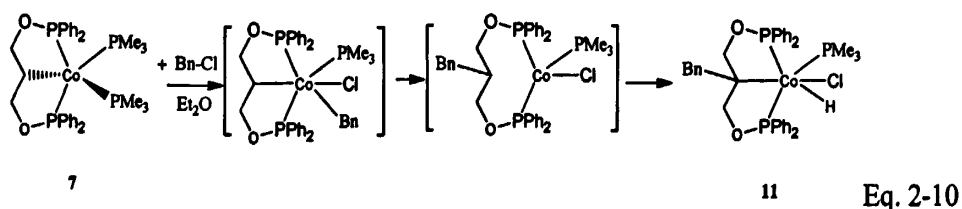
从与溴代正丁烷和碘代正丁烷的反应中我们分离出两种类似结构的配合物9和10 (Eq. 2-9)。PMe₃和金属化的sp³-C原子处于三角双锥结构的顶点。我们推测配合物9和10是配合物7和卤代烷烃经单电子氧化加成机理生成的，卤代烷烃中的有机基团进一步发生了碳-碳偶联反应或者其它副反应(Scheme 2-2)。遗憾的是我们没能通过重结晶或柱层析的方法分离出相应的产物。

在我们课题组进行的其它相关研究中，溴苯可以和全氟甲苯在 Co(PMe₃)₄ 的作用下经单电子氧化加成机理发生碳-碳偶联反应^[81]。在 Gerard van Koten 教授较早时候对于以苯环为骨架的 NCN-Pt 配合物的研究中^[90, 91]，苄基溴可以在 Pt 原子上发生氧化加成反应，随后苄基迁移发生 C-C 偶联反应。



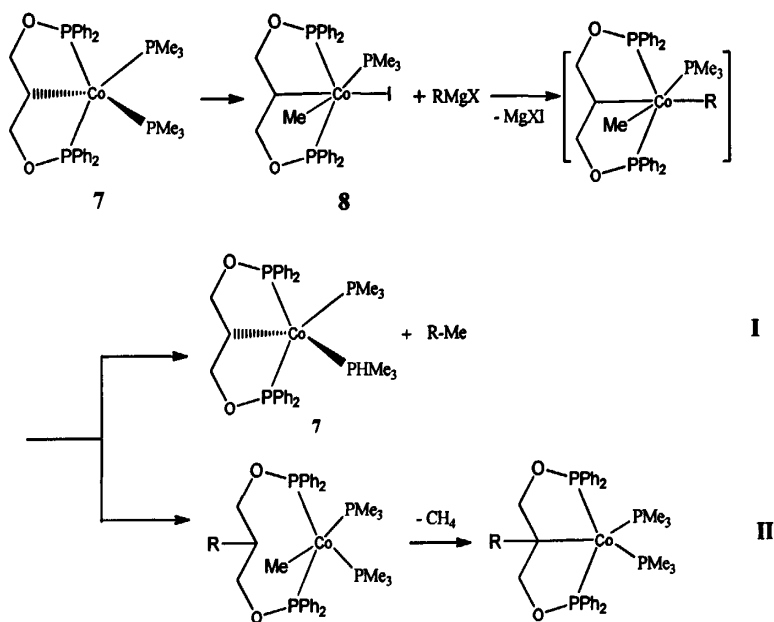
Scheme 2-2

我们也尝试了苄基氯与配合物7的反应，反应现象明显，并且分离出了一种棕色固体，在其 ^1H NMR 光谱中，我们意外的在-9.04 ppm发现了金属-氢的信号，由此我们大胆的推测该反应的方式有可能如Eq. 2-10所示，在苄基迁移之后伴随有第二次的C-H键活化发生。Koten教授的研究中，因为钳式配体的苯环骨架上没有多余的C-H键，所以在苄基迁移之后也就不可能再次发生C-H键的活化。这样的推测我们是有一定依据的，在后面铁系列化合物的研究中，我们证实确实有C-C偶联之后再次的C-H键活化发生。但遗憾的是，因为我们没能培养出适合X-Ray单晶衍射分析的配合物11的晶体，仅从光谱数据中还不能完全确定配合物11的结构，在这里还是应该持谨慎的态度。



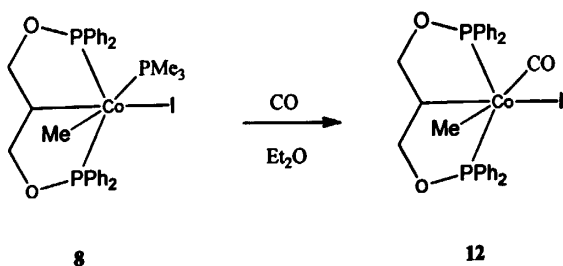
配合物8中含有Co-I的结构单元，我们想继续设计反应，在亲核试剂比如格式试剂、有机锌试剂、锂试剂的进一步作用下，使配合物8可以催化卤代烃和亲核试剂的偶联反应(Scheme 2-3, I)，或者在亲核试剂的作用下使已经断裂的 sp^3 型碳-氢键官能团化(Scheme 2-3, II)。但是实验中发现，配合物8与苯基格式试剂、

甲基锂试剂的反应非常复杂,难以分析,可能是因为在这样的反应条件下,配合物 **8** 不稳定。



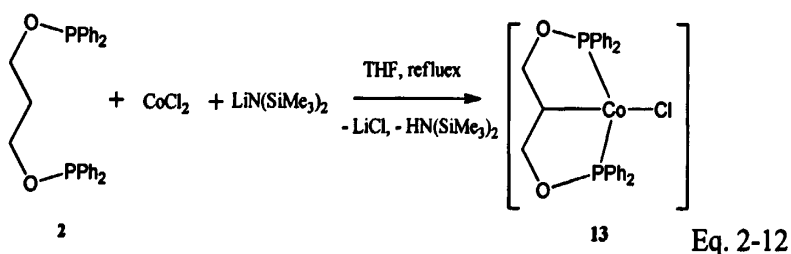
Scheme 2-3

我们还尝试了配合物 **8** 和 CO 的反应,利用金属配合物将 CO 转化为有机物中的醛基、羰基或羧基等,使 CO 固定化的研究是非常有意义的^[92]。在研究中我们用红外光谱检测了反应中得到的橙黄色粉末,发现只有 CO 配位后的吸收峰($\nu = 2032 \text{ cm}^{-1}$),CO 没有发生插入反应,并且在 930 cm^{-1} 附件的 PMe_3 配体的特征吸收峰也消失了(Eq. 2-11)。文献中也有这样的情况报道^[92b],在 Christian M. Frech 和 David Milstein 对于 PCP-Rh 化合物的研究中,CO 也没有发生向 Rh-Me 之间的插入反应,而是只向 Rh 配位或者配位之后还能把 Me 和 I 挤下来。在制备配合物 **8** 的过程中通入 CO,既向配合物 **7** 的乙醚溶剂中加入过量的 CH_3I ,然后立即将反应体系与 CO 联通,也是只会发生 CO 取代 PMe_3 配体的反应。



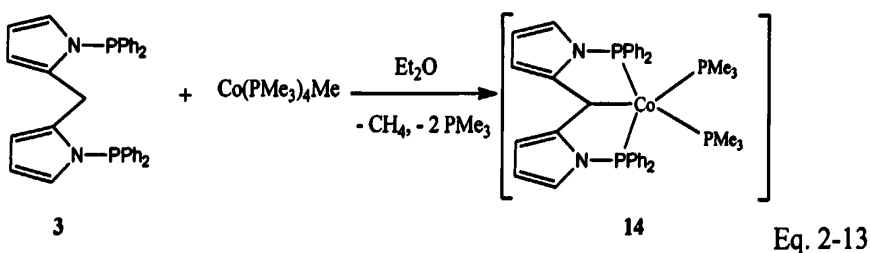
Eq. 2-11

用 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4\text{Me}$ 可以在非常温和的反应条件下使 sp^3 型 C-H 键断裂并以较高的产率分离出了产物, 在有了这样的认识的基础上, 我们改变实验条件, 尝试用 CoCl_2 活化 sp^3 型碳-氢键。在 $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ 或 Et_3N 的辅助下, 改用更剧烈的反应条件(四氢呋喃或甲苯中回流), 配体 **2** 和 CoCl_2 可以发生反应。对照文献中相关的研究^[93, 94], 我们认为反应是按 Eq. 2-12 中的方式进行的。但是遗憾的是, 没能培养出适合单晶衍射分析的晶体, 加上所生成的配合物是顺磁性的, 配合物 **13** 的结构还不能完全确定。从红外光谱的粗略分析中可以找到配体相应的振动吸收峰。



2.1.2.3 配体 3 的反应

参考配体 **2** 和 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4\text{Me}$ 的反应, 我们认为配体 **3** 也会被 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4\text{Me}$ 切断中心 C 原子上的 C-H 键(Eq. 2-13)。配合物 **14** 在室温下的 ^1H -NMR 有些宽化, 室温下结构上是瞬变的分子, 仅通过 NMR 数据不能完全确定结构。重结晶时所得到的晶体一直偏小, 不适合单晶衍射分析。



小结:

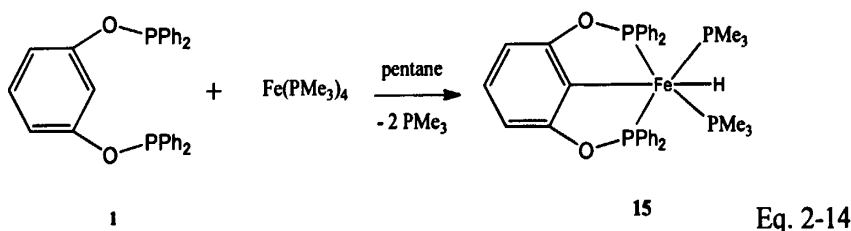
在用 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$, $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4\text{Me}$ 和 CoCl_2 前驱体化合物进行的研究中, 我们找到了可以在温和条件下选择性活化惰性 C-H 键, 尤其是 $\text{sp}^3\text{C-H}$ 键的方法。合成了 10 种新型的配合物, 其中 5 种钳式配合物和 1 种配体取代的大环配合物通过单晶衍射、NMR 等分析方法进行了完全的表征, 确定了结构; 但是在钳式配合物的应用和将断裂的 C-H 键功能化的研究中, 还没有得到明确的实验结果。

2.1.3 铁系列化合物的合成及性质探索

2.1.3.1 配体 1 的反应

我们首先也是选择了三甲基磷支持的铁配合物进行 C-H 键活化的研究。

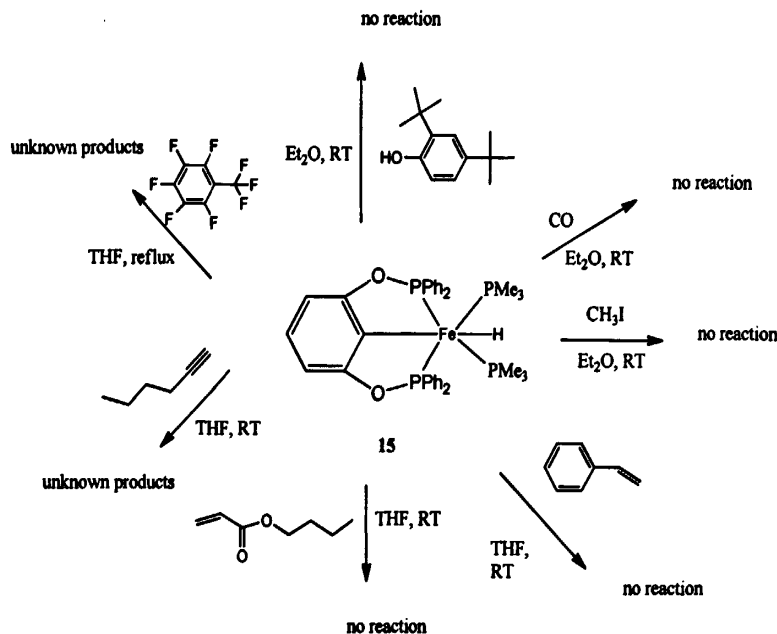
配体 1 和 $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ 在正戊烷溶液中反应, 可以分离出黄色粉末, 产率 60% 以上, 我们推测得到的是钳式配合物 15。配合物 15 的红外光谱中有明显的 Fe-H 键的信号($\nu = 1857 \text{ cm}^{-1}$)。NMR 光谱数据清晰可辨, 在 $^1\text{H-NMR}$ 中, Fe-H 出现在 -13.3 ppm, 被裂分成双四重峰, 表明该配合物中有 4 个 P 原子; 在 0.6 和 1.0 ppm 有两组 PMe_3 配体中 H 原子的信号; 在 $^{31}\text{P-NMR}$ 中, 6.0 ppm 和 201.1 ppm 的积分比例相同, 表明了 PPh_2 和 PMe_3 在配合物 15 中的个数相同。基于这些光谱数据, 虽然我们没能培养出适合 X-Ray 单晶衍射分析的配合物 15 的晶体, 我们还是有理由相信配合物 15 的结构就是如我们所推测的一种金属-氢化物。



Fe-H 配合物 15 的性质反应:

过渡金属-氢化物是非常重要的一类中间体, 许多过渡金属配合物的催化和计量反应都涉及氢配体, 比如石油化工行业的一些生产过程和前面介绍过的 Murai 反应、CO 的羰基化反应, 真正的催化活性物种一般是过渡金属-氢化物, 因此过渡金属-氢化物的结构、物理和化学性质在金属有机化学中占有重要的

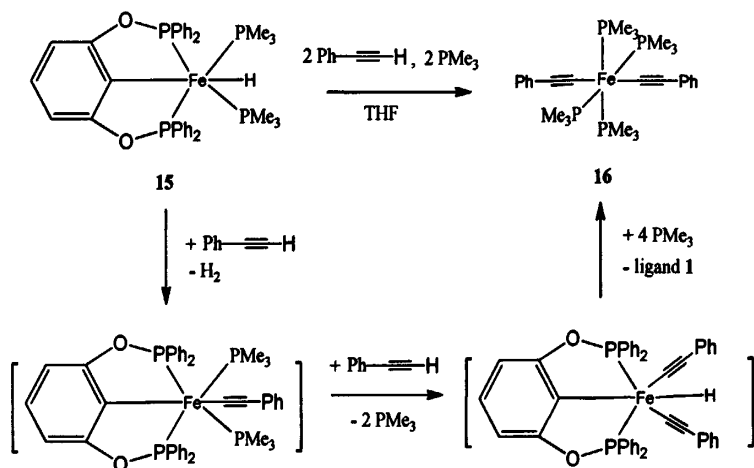
地位^[95]。CO, CO₂, 烯烃, 炔烃等小分子对金属-氢键的加成反应是金属有机化学研究中的基本研究方向之一。包括钳式配合物在内的多种铁-氢化合物已经被应用到催化氢化、惰性化学键的活化等研究中^[96]。



Scheme 2-4

为了进一步研究生成的铁-氢化合物 **15** 的反应性质, 并且期望从后续反应中获得信息来确证该配合物的结构, 我们探索了配合物 **15** 和烯烃、炔烃等含不饱和键的化合物以及 CO、CH₃I 等小分子的反应, 并探索了配合物 **15** 在活化全氟甲苯中的 C-F 键和醇类化合物中较活泼的 O-H 键的反应。这些探索有个优点是可以通过红外光谱及时监测 Fe-H 键的变化, 从实验结果中我们发现配合物 **15** 在温和条件下有相当程度的稳定性, 比如在 Et₂O 溶液中, 室温条件下配合物 **15** 和 2, 4-二叔丁基苯酚都不发生反应, Fe-H 键没有变化。另一些反应, 比如和正己炔的反应以及在加热条件下和全氟甲苯的反应, 虽然红外光谱显示 Fe-H 键已经消失, 但是实验结果显得有些复杂, 没能分离出适合表征的产物(Scheme 2-4)。

配合物 **15** 与苯乙炔的反应中, 我们意外的分离出了配合物 **16**, 钳式配体完全被炔基和三甲基膦取代(Scheme 2-5)。与配合物 **15** 相比, 在配合物 **16** 的 ¹H-NMR 和 ³¹P-NMR 中, 钳式配体相应的信号都消失了, ³¹P-NMR 中只有三甲基膦的信号($\delta = 20.9$ ppm); 红外光谱中, 碳碳三键出现在 2037 cm⁻¹。

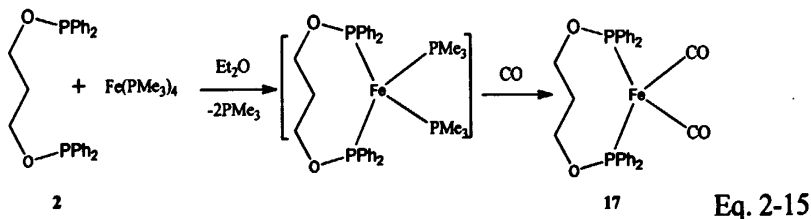


Scheme 2-5

在我们课题组之前对于苯硫酚类 Fe-H 化合物的研究中，也分离出过同样的苯乙炔基和三甲基膦配位的铁配合物，光谱数据相吻合^[97]。在 Leslie D. Field 教授较早些时候的研究中，dmpe 支持的 Fe-H 化合物和端基炔烃反应，会生成双炔基配位的化合物，但是 dmpe 配体没有被取代^[98]。尽管钳式配体可以和金属形成双螯合三配位的独特结构，有效的抑制了配体的解离，但是从这里得到的实验结果来看，这种稳定化作用也是相对的。在后面对于另一种 Fe-H 化合物的研究中，我们又一次分离出了配合物 16，具体结果在下面的论述中会详细介绍。

2.1.3.2 配体 2 的反应

配体 2 和 $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ 的反应现象变化很明显，因为所形成的配合物难以结晶，我们进一步向反应母液中通入 CO，结果分离出了配合物 17， PMe_3 完全被 CO 配体取代，配体 2 只是发生了配体取代反应，生成的是未发生 C-H 键活化的八元大环配合物(Eq. 2-15)。由此我们认为在未通入 CO 之前，配体 2 和 $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ 之间也是发生配体取代反应，与配体 2 和 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ 之间的反应类似，C-H 键的活化可能在平衡中存在，但是不占优势。



Eq. 2-15

配合物 17 的红外光谱中有明显的两个端羰基伸缩振动信号(1923cm^{-1} 和 1889cm^{-1}), 而没有 PMe_3 在 930cm^{-1} 附件的 P-C 键伸缩振动信号。配合物 17 是以 Fe 为中心的四面体构型, 配体骨架中的中心 C 原子与 Fe 原子之间不存在相互作用。

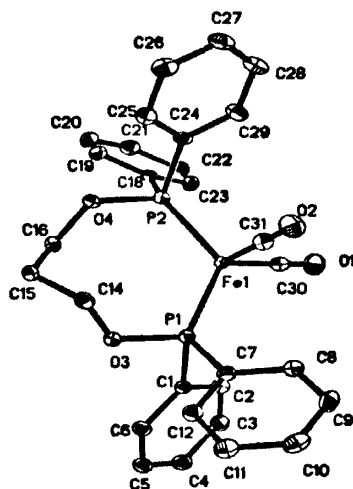
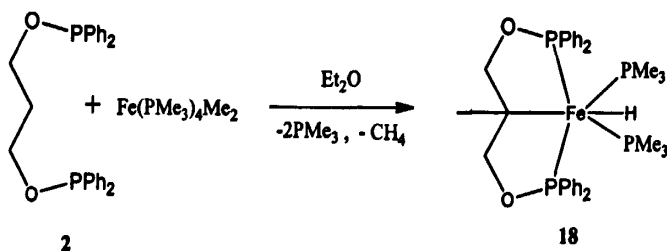


Figure 2-6. Molecular structure of 17 and selected bond distances (Å) and angles (deg): Fe(1)-P(1) 2.1462(10), Fe(1)-P(2) 2.1414(10), C(31)-Fe(1)-C(30) 101.01(16), C(31)-Fe(1)-P(2) 96.31(12), C(30)-Fe(1)-P(2) 115.62(12), C(30)-Fe(1)-P(1) 117.64(11), P(2)-Fe(1)-P(1) 119.37(4).

在钴系列配合物的研究中, $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4\text{Me}$ 与 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ 相比, Me 基团在活化 C-H 键的过程中起到了非常重要的作用, 氧化加成机理和质子消除机理的结合促进了 sp^3 型碳-氢键的断裂。用 $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4\text{Me}_2$ 代替 $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ 与配体 2 反应, Me 基团起到了同样重要的作用, 并且实验结果更精彩。

配体 2 在乙醚溶液中和 $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4\text{Me}_2$ 反应, 我们以较高的产率($>50\%$)分离出了一种黄色配合物 18 (Eq. 2-16)。



Eq. 2-16

该配合物的红外光谱中, 在 1919cm^{-1} 处存在尖锐的吸收峰。室温下的 ^1H -NMR 光谱中信号有一定的宽化, 不容易精确指认, 但是在 -16.4ppm 处有明

显的宽峰。结合这两种光谱数据,我们推测分离出的配合物可能含有 Fe-H 键。在 Co 配合物 7 中, 2.42 ppm 有 CH 基团中质子的信号, 表明被 Co 金属化的中心 C 原子上还有 H 原子存在, 而在该 Fe 配合物的 ^1H -NMR 光谱中, 则没有相应的质子信号, 表明配体骨架的中心 C 原子上已经没有 H 原子了。 ^{13}C NMR 光谱中, 可以找到 Fe-C (sp^3) 64.48 ppm、 CH_3 28.04 ppm, 以及 PMe_3 14.15 ppm 和 22.9 ppm、 CH_2 78.98 ppm 等信号; ^{31}P NMR 光谱中, 在 176.3 ppm 有 PPh_2 基团的双峰($^2J_{\text{P,P}} = 59$ Hz)和两个 PMe_3 的信号($s, \delta = 5.7$ 和 16.1 ppm), PPh_2 和 PMe_3 基团的积分比例为 1:1。通过在乙醚中重结晶, 我们培养出了适合 X-Ray 单晶衍射分析的配合物 18 的晶体。配合物 18 是以 Fe 为中心的八面体构型, 稍微有些扭曲。一个 PMe_3 配体处在被 Fe 原子金属化的 sp^3 -C 原子的对位, 通过理论加氢的方法计算出来的 H 原子处在另一个 PMe_3 配体的对位, Fe1-C26 的键长[2.189(2) Å]在正常的 Fe-C (sp^3)键长范围内^[33]。在配合物 18 的结构中, 最有意思的是金属化的 sp^3 -C 原子(C26)上结合了一个甲基。

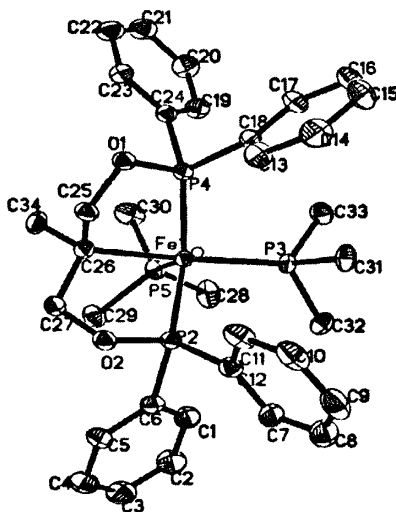
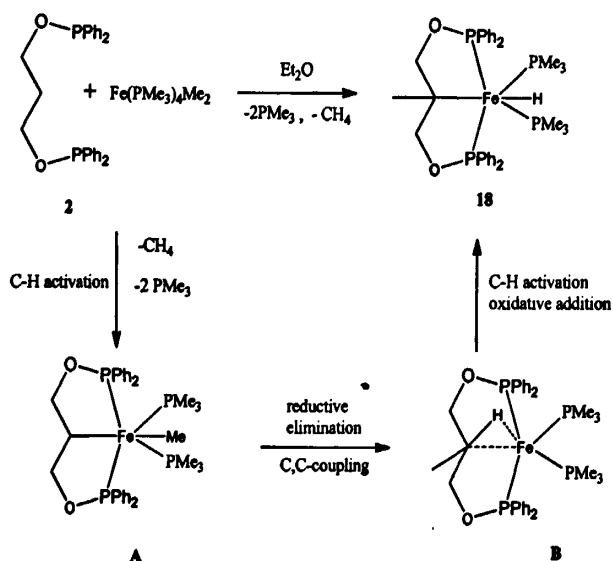


Figure 2-7. Molecular structure of 18 and selected bond distances (Å) and angles (deg): C(26)-Fe(1) 2.189(2), Fe(1)-P(3) 2.2301(7), Fe(1)-P(5) 2.2560(8), C(26)-Fe(1)-P(3) 170.02(7), P(2)-Fe(1)-P(4) 140.06(3), C(26)-Fe(1)-P(5) 93.34(7), C(27)-C(26)-C(25) 106.2(2), C(27)-C(26)-C(34) 108.3(2), C(25)-C(26)-C(34) 106.7(2), C(34)-C(26)-Fe(1) 119.71(18).

我们认为该反应经过了如 Scheme 2-6 所示的反应过程。配体 2 首先也是取代 PMe_3 配体, PPh_2 的配位作用使得配体骨架中心 C 原子上的 sp^3 C-H 键更容易与 Fe 相互作用, 这与前面的实验结果类似。在消除 CH_4 的情况下, 配体骨架的

中心 C 原子被金属化, 因为形成的配合物 A 中还有一个 Fe-Me 结构单元, 会发生还原消除反应, 经过 C-C 偶联而生成了新的配体骨架。因为在新生成的配体骨架的中心叔 C 原子上还有一个 C-H 键, 还能发生再一次的 C-H 键活化, 最后生成了配合物 18。在这一步反应中, 包含两次 C-H 键的活化, 一次 C-C 偶联反应。尤其是第二次叔碳原子上的碳-氢活化, 因为空间位阻的原因, sp^3 C-H 键活化的顺序是伯 > 仲 > 叔 C-H 键, 通常的 sp^3 型碳-氢键活化发生在烷烃的末端, 只有在少数情况下, 空间位阻最大的叔碳原子上的 C-H 键才能被金属配合物活化^[99]。

Klein 教授对于亚胺体系中 sp^2 C-H 键活化的研究中, 有类似的两次 C-H 键的活化和一次 C-C 偶联反应结合在一起的发现, 并且他们通过在核磁管中的实验可以检测到反应中生成的 CH_4 ^[100]。

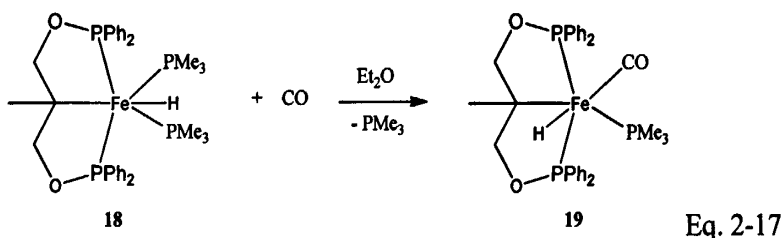


Scheme 2-6

C-H 键活化的研究内容包括 C-H 键的切断和随后 C-H 键的转化两部分, 而将 C-H 键转化为其它官能团往往是更为关键和困难的一步。这里我们在一步反应中, 在非常温和的实验条件下, 非常巧妙也有些意外地实现了惰性 sp^3 C-H 键的选择性切断和随后 C-H 键的烷基化。

Fe-H 配合物 18 的性质反应:

配合物 **18** 的产率较高, 在空气中也有一定的稳定性, Et_2O 溶液中或者固体状态下 1 h 以上都不会变化。我们也进一步探索了它的反应性质, 从实验结果中可以发现, 由于配体骨架的变化, 配合物 **18** 明显要比类似的 Fe-H 化合物 **15** 活泼, 而两者的区别就在配体是柔性骨架还是刚性骨架以及配位 C 原子是 sp^3 杂化还是 sp^2 杂化上。



我们研究了配合物 **18** 和 CO 的反应(Eq. 2-17)。虽然这里 CO 能取代一个 PMe_3 配体, 但是并没有发生 CO 的插入反应, Fe-H 键和 Fe-C 键都没有发生变化。

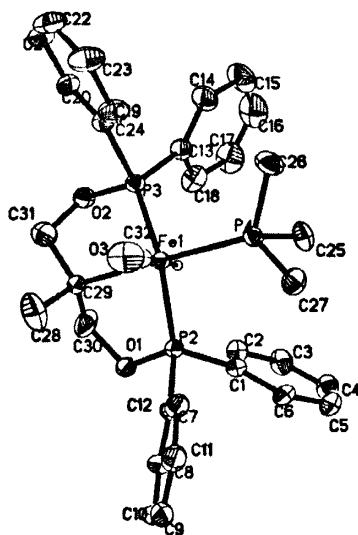


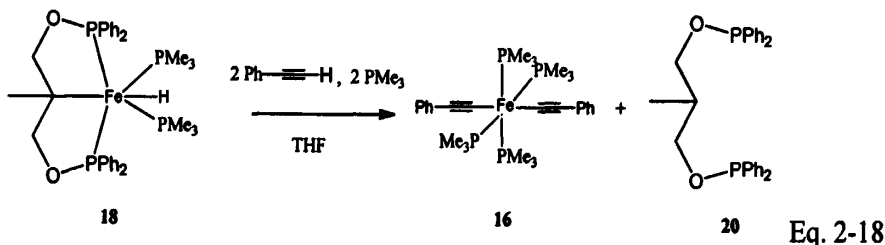
Figure 2-8. Molecular structure of **19** and selected bond distances ($\text{\AA}$) and angles (deg): C(29)-Fe(1) 2.157(3), Fe(1)-P(4) 2.2231 (10), C(32)-Fe(1) 1.749(4), O(3)-C(32) 1.167(4), C(29)-Fe(1)-P(4) 174.18(10), P(3)-Fe(1)-P(2) 143.94(4), C(30)-C(29)-C(31) 107.8(4), C(28)-C(29)-C(31) 105.2(4), O(3)-C(32)-Fe(1) 178.1(4), C(32)-Fe(1)-C(29) 93.44(16), C(32)-Fe(1)-P(4) 92.37 (13).

配合物 **19** 的晶体可以从正戊烷溶液中重结晶得到。配合物 **19** 是以 Fe 为中心的八面体构型, PMe_3 配体和金属化的 C 原子处于对位, Fe-H 键和 CO 配体处

于对位。红外光谱中有明显的 Fe-H 键($\nu = 1861\text{ cm}^{-1}$)和 CO ($\nu = 1907\text{ cm}^{-1}$)的吸收峰。配合物 **19** 的 $^1\text{H-NMR}$ 信号清晰可辨, Fe-H 出现在-10.01 ppm, 被三个 P 原子裂分成双三重峰 CH₃ 基团出现在 1.00 ppm, CH₂ 在 3.55 ppm 和 3.95 ppm, 只有一组 PMe₃ 的信号在 0.70 ppm。 ^{31}P NMR 光谱中, PMe₃ (m, $\delta = 20.2\text{ ppm}$, $^2J_{\text{P,P}} = 39\text{ Hz}$)和 PPh₂ (d, $\delta = 188.7\text{ ppm}$, $^2J_{\text{P,P}} = 56\text{ Hz}$)基团的积分比例为 1:2, 也表明配合物中只剩下一个 PMe₃ 配体。 ^{13}C NMR 光谱中, 我们也可以找到相应的信号, PMe₃ (d, $\delta = 21.0\text{ ppm}$), CH₃ ($\delta = 30.9\text{ ppm}$), Fe-C (d, $\delta = 58.1\text{ ppm}$), CH₂ (t, $\delta = 79.8\text{ ppm}$), and aromatic-C ($\delta = 127.3\text{-}146.0\text{ ppm}$)。

我们还研究了配合物 **18** 和碳碳双键和碳碳三键的反应。

在与过量的苯乙炔的反应中, 我们又一次分离到了钳式配体被三甲基膦和苯乙炔基取代而生成的配合物 **16**, 产率不高, 只有 37%(Eq. 2-18)。解离下来的新的钳式配体 **20** 可以从 LC-MS ($m/z+K = 497.2013$)和原位 $^{31}\text{P-NMR}$ 中观察到($\delta = 113.2\text{ ppm}$), 但是柱层析时 **20** 会发生结构上的变化, 我们没能分离出 **20** 的纯净物。

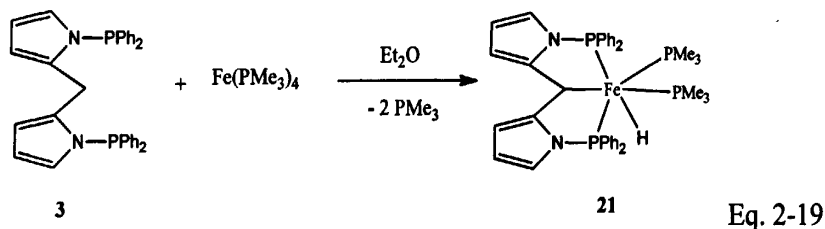


钳式配合物 **15** 和 **18** 两种 Fe-H 化合物与苯乙炔的反应都生成了钳式配体被取代后完全解离下来的产物 **16**, 表明配合物 **16** 在该反应体系中相关组分的热力学对比上有相当程度的优势。我们尝试过改用其它含不饱和键的有机物进行实验, 包括三甲基硅乙炔, 正己炔, 二苯基乙炔, 苯乙烯, 环己烯, 丙烯酸丁酯等, 所有这些底物在室温条件下都可以和配合物 **18** 发生反应。我们课题组之前对于 Ni-H 化合物和炔烃的反应进行过许多有益的探索^[101], 但是在这里对于 Fe-H 配合物 **18** 的研究中, 由于实验经验和分析手段等方面的限制, 多数实验结果难以分析清楚, 有的生成油状产物, 可能是发生了聚合反应。我们还尝试过碘甲烷和对二碘苯等卤代烃与配合物 **18** 的反应, 试图使配合物 **18** 中金属化的 C 原子继

续烷基化或芳基化，非常遗憾的是也没能分离出可以表征清楚的产物。

2.1.3.3 配体 3 的反应

配体 3 的骨架其柔性介于配体 1 和配体 2 之间。从 $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ 与配体 3 的反应中，我们分离出来另一种通过碳-氢键活化而生成的 Fe-H 配合物 21，产率在 30% 左右 (Eq. 2-19)。



配合物 21 的红外光谱中，在 1923 cm^{-1} 处有尖锐的 Fe-H 键的伸缩振动信号。 ^1H -NMR 中的 Fe-H 出现在 -16 ppm 左右，室温下的核磁信号有一定的宽化，不容易精确指认。 ^{31}P -NMR 中可以找到 PMe_3 ($\delta = 23.4\text{ ppm}$) 和 PPh_2 ($\delta = 48.6\text{ ppm}$) 基团的信号。

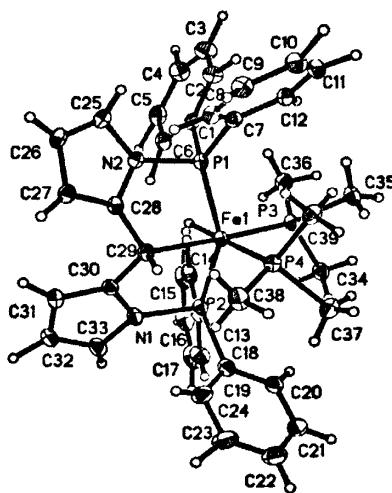
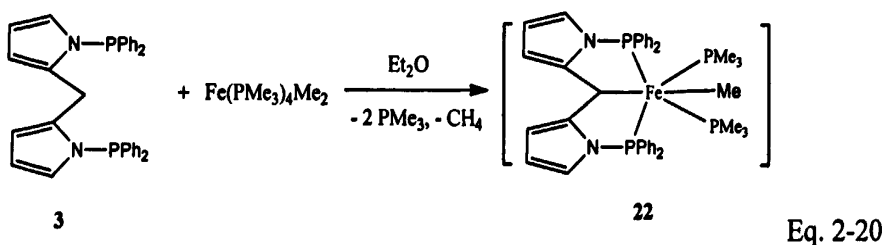


Figure 2-9. Molecular structure of 21 and selected bond distances ($\text{\AA}$) and angles (deg): $\text{Fe}(1)\text{-C}(29)$ 2.164(4), $\text{Fe}(1)\text{-P}(1)$ 2.1554(12), $\text{Fe}(1)\text{-P}(2)$ 2.1645(12), $\text{Fe}(1)\text{-P}(3)$ 2.2397(11), $\text{Fe}(1)\text{-P}(4)$ 2.2641(12), $\text{C}(29)\text{-Fe}(1)\text{-P}(3)$ 175.69(11), $\text{P}(1)\text{-Fe}(1)\text{-P}(2)$ 148.40(5).

从 Et_2O 溶液中通过重结晶我们可以得到配合物 **21** 的黄色针状晶体, 通过 X-Ray 单晶衍射分析, 我们确认了配合物 **21** 是以 Fe 原子为中心的八面体结构, 一个 PMe_3 配体和金属化的 C 原子处在对位, 另一个 PMe_3 配体和 Fe-H 键中的 H 原子处于对位。 $\text{Fe}(1)\text{-C}(29)$ 的键长是 $2.164(4) \text{ \AA}$, 略短于配合物 **18** 中的 $\text{Fe-C}(\text{sp}^3)$ 键长 [$2.189(2) \text{ \AA}$], 显示出配体 **2** 比配体 **3** 更具弹性。

从 $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ 与配体 **1**, **2** 和 **3** 的反应中, 我们可以发现: 配体 **1** 是苯环刚性骨架, PPh_2 基团向 Fe 预配位之后, 就使得 sp^2 C-H 键容易被切断, 生成的 Fe-H 化合物 **15** 产率也较高; 配体 **3** 的弹性增大了一些, 但是 sp^3 C-H 键的活化还是可以发生, 能以中等产率得到相应的 Fe-H 化合物 **21**; 配体 **2** 是脂肪链骨架, 弹性更大了, 中心 C 原子上的 sp^3 C-H 键在这时都不能和 Fe 发生相互作用, 也就不可能进而发生 C-H 键的断裂, 只是生成了配体取代的产物。这一组变化很好的证明在 sp^3 C-H 键活化的研究中, 首先要解决的问题就是要通过各种方法拉近 sp^3 C-H 键和催化剂金属中心的距离, 使 sp^3 C-H 键处在能与催化剂发生相互作用的范围内, 而这正是 sp^3 C-H 键活化与 sp^2 C-H 键活化的研究中一个重要的区别, sp^2 C-H 键的底物中通常含有 π 体系, 它们可以和过渡金属催化剂通过 π 配位的方式产生一定的相互作用, 从而使 sp^2 C-H 键的断裂变得容易些。 $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4\text{Me}_2$ 与配体 **2** 的反应则成功的切断了配体骨架中心 C 原子上的 sp^3 C-H 键, 结合上一节 Co 系列化合物的研究中得到的实验结果, 我们得到的另一个启示应该是协同作用的重要性, 单是靠氧化加成反应无法促进 sp^3 C-H 键的断裂, 加上消除 CH_4 就可以达到目的了, 质子消除机理起到了重要作用。这类似于在催化反应的研究中添加剂所起到的作用, 单是靠一种催化剂不能促使反应发生, 只靠添加剂当然也不可能, 但是两者结合起来协同作用, 往往会带来明显的变化。



虽然没能培养出适合于 X-Ray 单晶衍射分析的晶体, 但是根据从前面实验

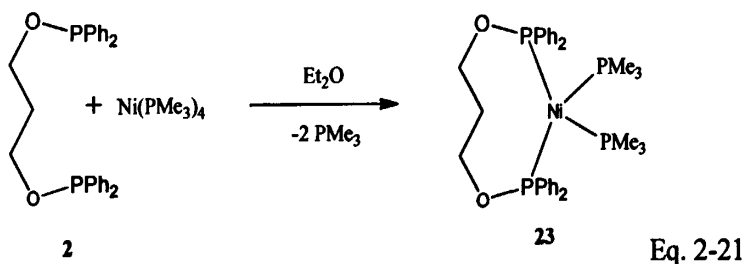
中积累的经验,我们认为配体 **3** 和 $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4\text{Me}_2$ 的反应也会切断配体中的 sp^3 C-H 键(Eq. 2-20)。从配合物 **22** 的红外光谱和 $^1\text{H-NMR}$ 中没有相应的 Fe-H 键的信号,所以我们认为配合物 **22** 不像前面的配合物 **18** 一样会发生两次 C-H 键活化和一次 C-C 偶联,而只是生成了 C-H 键被活化的产物。因为配合物 **22** 的 $^1\text{H-NMR}$ 也是有些宽化,不容易精确指认,所以准确的结构还不能确定。

小结:

在铁系列化合物的研究中,我们得到了五种新型的钳式配合物和一种配体取代的大环配合物。通过碳-氢键的活化我们分别合成并表征了配体 **1**、**2**、**3** 的三种含 Fe-H 键的钳式配合物,通常含金属-氢键的配合物较难从碳-氢键活化的体系中分离出来,而是通过加氢反应合成。配合物 **18** 的形成过程结合了两次 sp^3 C-H 键的活化和一次 sp^3 C- sp^3 C 的偶联,一步反应就选择性的完成了 sp^3 C-H 键的烷基化。对 Fe-H 钳式配合物的化学性质也做了很多探索,但是暂时没有得到非常积极的实验结果。

2.1.4 镍系列化合物的合成及反应性质探索

在前面的实验基础上,我们首先探索了 $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ 和 $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3\text{Me}_2$ 与配体 **2** 的反应,但是两个反应都生成了配体取代的八元环产物 **23**,不管 Ni 前驱体配合物中有没有 Me 基团,都没能促进 C-H 键的活化(Eq. 2-21, Eq. 2-22)。配合物 **23** 的产率也很高,在 70%以上,并且易于从 Et_2O 溶液中结晶析出,有别于前面铁、钴系列中的配体取代产物。在以前用 $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3\text{Me}_2$ 进行的研究中,也发现过这样的现象,Me 基团没有促进 C-H 键的活化,而是以 C_2H_6 的形式消除^[102]。



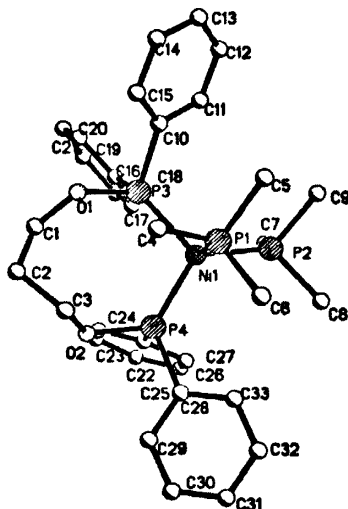
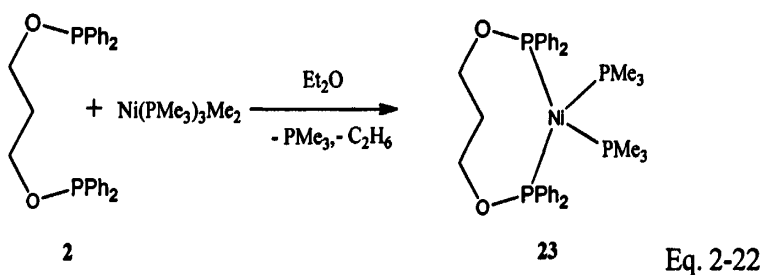
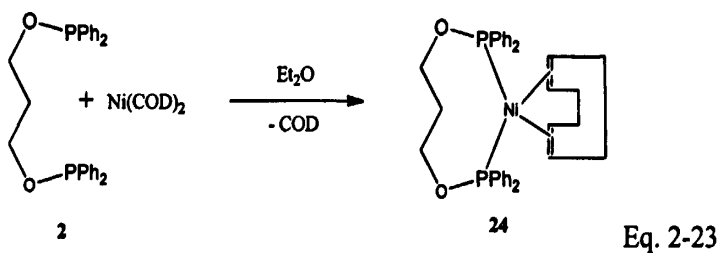


Figure 2-10. Molecular structure of **23** and selected bond distances (Å) and angles (deg): Ni(1)-P(3) 2.1348(10), Ni(1)-P(4) 2.1349(9), Ni(1)-P(2) 2.1759(12), Ni(1)-P(1) 2.2021(11), P(3)-Ni(1)-P(4) 106.93(4), P(3)-Ni(1)-P(2) 113.79(4), P(4)-Ni(1)-P(2) 111.31(4), P(3)-Ni(1)-P(1) 101.51(4), P(4)-Ni(1)-P(1) 115.76(4), P(2)-Ni(1)-P(1) 107.34(4).

配合物 **23** 是以 Ni 为中心的四方锥构型，Ni(1)和 C(2)之间距离远，没有相互作用。

随后我们又选择了 Ni(COD)₂ 作为反应前驱体，配体 **2** 和 Ni(COD)₂ 的反应同样是生成配体取代的产物 **24** (Eq. 2-23)。配合物 **24** 易于从乙醚溶液中结晶，但产率要低一些，只有 40%左右。



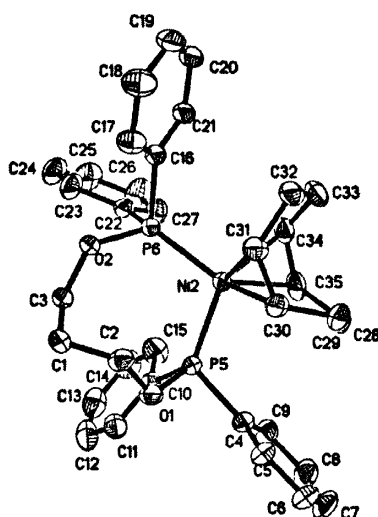


Figure 2-11. Molecular structure of **24** and selected bond distances (Å) and angles (deg): Ni(2)-P(5) 2.1477(10), Ni(2)-P(6) 2.1476(10), Ni(2)-C(34) 2.110(4), Ni(2)-C(35) 2.108(4), Ni(2)-C(30) 2.155(4), Ni(2)-C(31) 2.157(4), C(30)-C(31) 1.381(6), C(34)-C(35) 1.411(7), C(28)-C(29) 1.579(8), P(6)-Ni(2)-P(5) 107.20(4).

环辛二烯中的两个双键和两个 PPh_2 中的 P 原子与 Ni 组成了四方锥的构型，环辛二烯配体中 C(30)-C(31) [1.381 Å] 和 C(34)-C(35) [1.411 Å] 的键长明显比其它的 C-C 键短。

那么是不是在温和的实验条件下 Ni 配合物在 sp^3 C-H 键的活化中不大凑效呢？文献中确实有很多这样的报道^[103, 104]，脂肪链骨架的钳式配体在反应中没能发生环金属化反应，而是生成了单分子或双分子的大环配合物；有些在比较剧烈的条件下的反应，比如在甲苯中回流，可以发生 sp^3 C-H 键的活化，但是得到的钳式配合物的产率较低。随后我们转而尝试了配体 **1** 的反应，因为配体 **1** 和配体 **2**, **3** 相比，苯环骨架显刚性，更容易发生 C-H 键的活化生成钳式配合物。比如在 Bernard L. Shaw 早期的研究中^[56a]，用金属氯化物就可以通过环金属化反应而制得多种过渡金属的钳式配合物。虽然在课题选择中我们更倾向于探索 sp^3 C-H 键的活化，但是出人意料的是，在用配体 **1** 进行的 sp^2 C-H 键活化的研究中，也有让人惊喜的实验结果。

$\text{Ni}(\text{COD})_2$ 和配体 **1** 反应生成一种黄色粉末，因为在氘代苯中溶解性太差，得不到清晰的 NMR 数据，我们就尝试在不同溶剂中重结晶来培养该黄色粉末的单晶。四氢呋喃、甲苯、乙醚、正戊烷等都不是合适的溶剂，当选择用二氯甲烷

作为溶剂重结晶时，我们分离出了一种黄色晶体，通过 X-Ray 单晶衍射分析，非常意外的发现它是配合物 **26**。

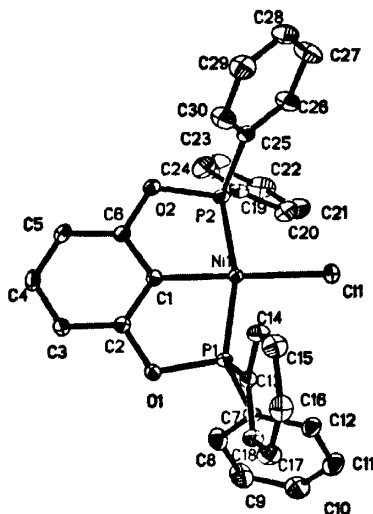
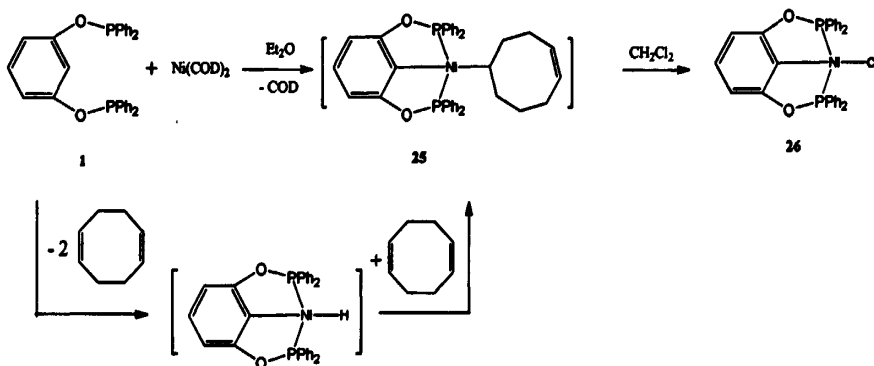


Figure 2-12. Molecular structure of **26** and selected bond distances (Å) and angles (deg): Ni(1)-C(1) 1.8810(16), Ni(1)-P(1) 2.1606(7), Ni(1)-P(2) 2.1626(7), Ni(1)-Cl(1) 2.1922(6), P(1)-Ni(1)-P(2) 164.180(19), C(1)-Ni(1)-Cl(1) 178.62(5).

配合物 **26** 是以 Ni 为中心的平面构型，含有 Ni-Cl 结构单元，通过文献检索，在 2006 年^[105]，David M. Morales 报道过相同结构的配合物，NiCl₂ 和配体 **1** 在甲苯中回流就可以制得配合物 **26**。比较我们的单晶结构数据和光谱数据，和 Morales 的报道相吻合。

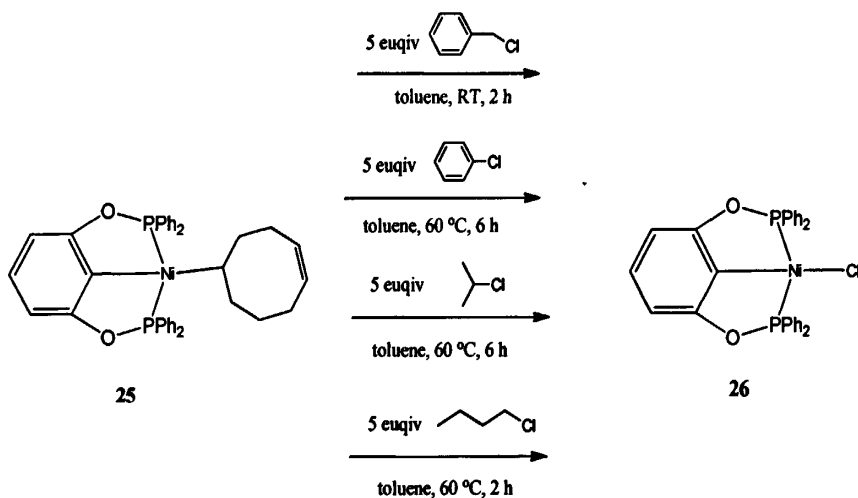


Scheme 2-7

在我们的实验过程中，直到在二氯甲烷中重结晶之前的所有步骤，整个体系

都没有接触过含氯试剂,由此我们推测,配合物 **26** 应该是当时并不确定具体结构的配合物 **25** 活化二氯甲烷中碳-氯键而得到的产物(Scheme 2-7),并且我们认为配合物 **25** 是如 Scheme 2-7 中所示的结构,它是经 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 活化配体 **1** 中的 C-H 键生成 Ni-H 化合物,随后 Ni-H 键又与环辛二烯中的碳碳双键加成而形成的。2008 年, Lan-Chang Liang 报道过类似的实验结果^[106], 在对于 PNP-Ni-H 化合物与烯烃反应性质的研究中,就分离出过 Ni-H 键和环辛二烯发生加成反应的产物。

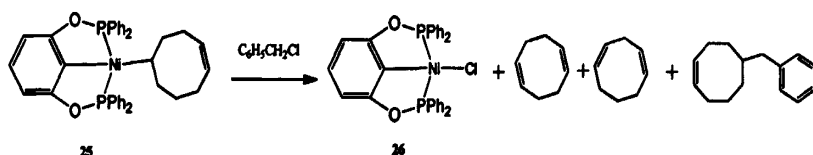
为了证明我们的推测,我们又选择了其它的含氯试剂和配合物 **25** 反应,包括苄基氯,氯苯,氯代异丙烷和氯代正丁烷,实验证明,配合物 **25** 在氯代烃作用下向配合物 **26** 的转化不是偶然的,这些氯代烃中的 C-Cl 键都可以被配合物 **25** 活化,当然反应条件会有些差别,苄基氯中的碳-氯键比较活泼,室温下 2 h 就可以完成配合物 **25** 向配合物 **26** 的转化,氯苯、氯代异丙烷的反应条件要剧烈一些,需要 60 °C 下 6 h 才能完成转化。配合物 **25** 和配合物 **26** 的红外光谱有比较明显的区别(见典型光谱图附录),通过红外光谱可以方便的检测 Scheme 2-8 中转化的进度。



Scheme 2-8

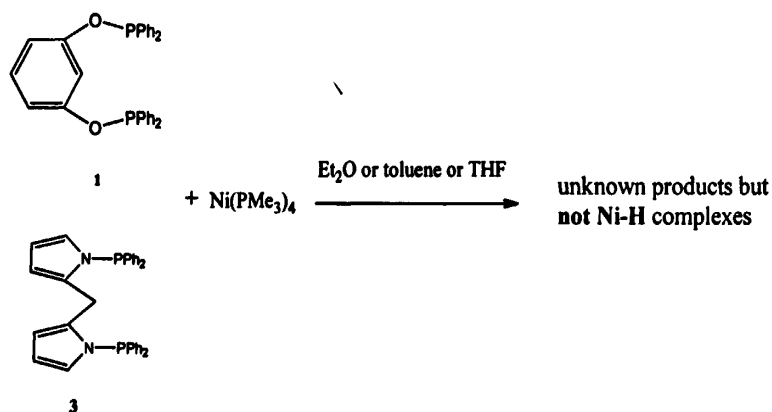
从核磁和红外光谱数据中难以分析清楚配合物 **25** 的具体结构,他的单晶又不容易培养,那么他到底是不是我们推测的结构呢?通过 GC-MS 分析配合物 **25** 和苄基氯反应的溶液,我们发现 1, 4-环辛二烯和 1, 3-环辛二烯共存,应该能从在一定程度上证明配合物 **25** 是我们推测的结构。1, 4-环辛二烯和 1, 3-

环辛二烯是从两个不同的 β -C 上发生 β -H 消除的产物(Eq. 2-24)。另外, 从 GC-MS 中我们也能发现环辛烯和苄基偶联的产物的分子离子峰($m/z = 200.9$), 但是含量不多。



+ Eq. 2-24

我们也做了 $Ni(PMe_3)_4$ 与配体 1 和配体 3 的反应(Scheme 2-9), 调换过多种溶剂, 包括乙醚、四氢呋喃和甲苯。



Scheme 2-9

反应的现象变化都很明显, 并且都可以分离出黄色的固体产品, 但是共同的问题是这些产物溶解性太差或者室温下在溶液中是瞬变的分子, NMR 数据不理想, 在多种溶剂中的重结晶也没有明显效果, 所以暂时还不能确定反应是如何进行的以及生成了什么, 不过两种产物的红外光谱中都没有金属-氢键的信号, 这是可以肯定的。文献报道中有一些类似的情况, 化合物难溶难结晶, 它们的结构就不容易确定了, 多数情况下这些化合物是由多个金属中心和多个配体形成的大分子量的物质^[104]。

小结:

在 Ni 系列化合物的探索中,我们没能在温和条件下实现 sp^3 C-H 键的活化,只是得到了两种发生配体取代反应的八元环配合物, $Ni(PMe_3)_3Me_2$ 中的 Me 基团没有起到类似与 Co 和 Fe 系列化合物研究中发现的那样明显的作用。但是我们也有意外的收获, $Ni(COD)_2$ 和配体 **1** 反应生成配合物 **25**, 是配体 **1** 发生 C-H 活化后生成的 Ni-H 键和环辛二烯中的一个碳碳双键发生加成反应而得到的产物。配合物 **25** 可以活化二氯甲烷、氯苯、氯代异丙烷和氯代正丁烷等普通氯代烃中的惰性的 C-Cl 键。基于这个有些意外的发现,在文献调研的基础上我们设计了基于配合物 **26** 的催化反应,将在第三章中介绍。

2.2 实验部分

2.2.1 概述

2.2.1.1 合成和表征手段

本实验从配体到目标产物的合成和表征,除少数反应外均在无水无氧的真空线或双排管中通过使用标准的 schlenk 技术进行;所用氮气均为高纯氮;实验所用溶剂(正戊烷、乙醚、四氢呋喃、二氯甲烷、甲苯等)均经预先干燥处理后通过新鲜蒸馏获得。红外光谱表征采用液体石蜡溴化钾压片制样。

2.2.1.2 试剂

常用有机溶剂和试剂:正戊烷、乙醚、四氢呋喃、二氯甲烷、甲苯、乙醇、浓硫酸、盐酸、氢氧化钾等

六水合氯化钴 上海国药集团

六水合氯化镍 上海国药集团

三氯化铁、铁粉 上海国药集团

碘甲烷、碘代正丁烷、氯代正丁烷 上海国药集团

镁屑 天津科密欧化学试剂有限公司

三苯氧基磷	ACROS ORGANICS
甲基锂	ACROS ORGANICS
氢化钠	上海国药集团
吡咯	上海国药集团
间苯二酚	天津科密欧化学试剂有限公司
1, 3-丙二醇	上海国药集团
二苯基氯化磷	上海国药集团
环辛二烯	Aldrich

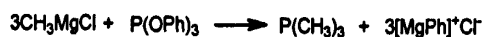
2.2.1.3 仪器

红外光谱仪	Bruker spectrophotometer type VECTOR 22
核磁共振光谱仪	Brucker AV 400 (or 300) MHz spectrometer
单晶衍射仪	Bruker Smart 1000 diffractometer
熔点仪	上海精密仪器厂 X-4 显微熔点仪
液质联用仪	Agilent 6510 Accurate-Mass Q-TOF
元素分析仪	Vario ELIII elemental analyzer

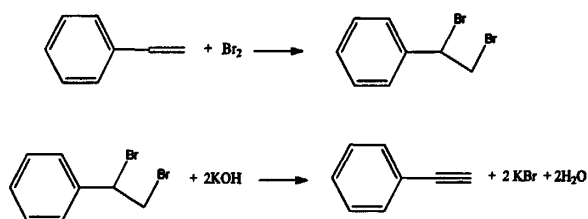
2.2.2 原料、配体和新化合物的制备

三甲基磷，苯乙炔，二（三甲基硅基）氨基钠，四三甲基磷合钴等原料都有成熟的方法合成，这里仅列出方程式。

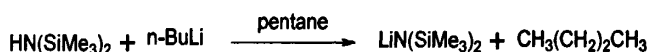
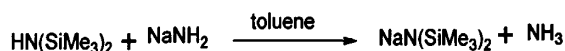
三甲基磷的制备^[102]：



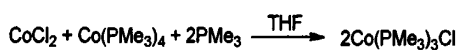
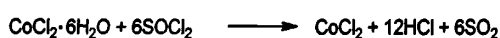
苯乙炔的制备^[107]：



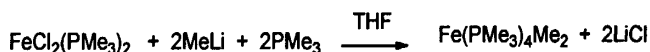
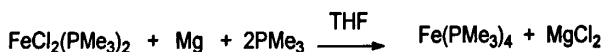
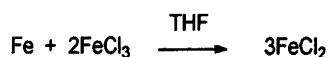
二(三甲基硅基)氨基钠和二(三甲基硅基)氨基锂的制备^[108]:



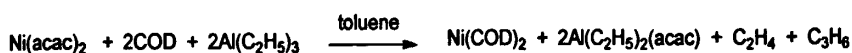
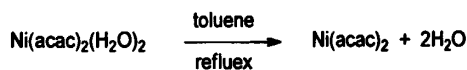
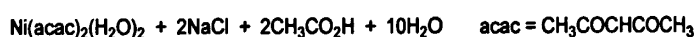
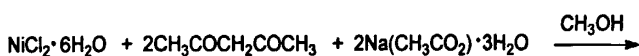
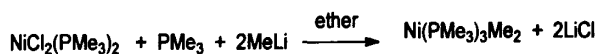
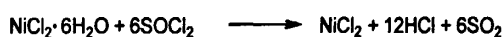
钴系列前驱体化合物^[102]:



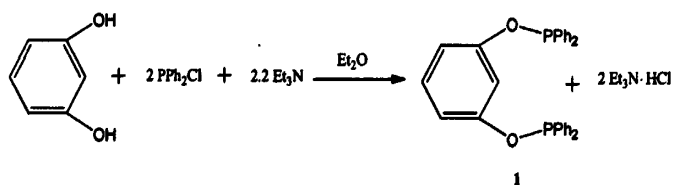
铁系列前驱体化合物^[109]:



镍系列前驱体化合物^[102, 110]:

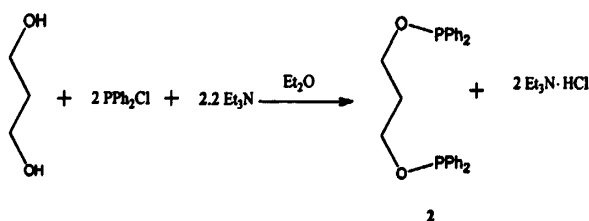


配体1[(C₁₂H₁₀OP)₂(C₆H₄)]:



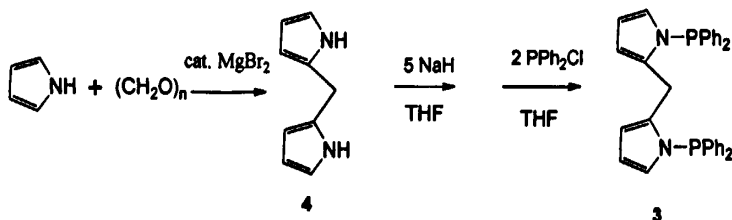
将间苯二酚 (5.00 g, 45.4 mmol) 和 Et₃N (13.3 mL, 95.4 mmol) 溶于 Et₂O 中 (100 mL), 冰浴下慢慢滴加 ClPPh₂ (16.3 mL, 90.8 mmol), 过程中有白色沉淀 Et₃NHCl 生成。室温下搅拌 2 h, 过滤, 滤液浓缩, -18 °C 下结晶, 产品以白色固体形式析出。产率: 18.8 g, 86%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 294K, ppm): δ 6.90-7.60 (m, Ph); ³¹P NMR (121.5 MHz, CDCl₃, 294K, ppm): δ 111.77 (s)。

配体2[(C₁₂H₁₀OP)₂(C₃H₆)]:



将 1,3-丙二醇 (3.45 g, 45.4 mmol) 和 Et₃N (13.3 mL, 95.4 mmol) 溶于 Et₂O 中 (100 mL), 冰浴下慢慢滴加 ClPPh₂ (16.3 mL, 90.8 mmol), 过程中有白色沉淀 Et₃NHCl 生成。室温下搅拌 2 h, 过滤, 滤液减压下移除溶剂, 得到产品, 为浅黄色油状液体, 可以用正戊烷洗一遍以提高纯度。产率: 16.1 g, 80%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 294K, ppm): δ 2.91 (m, 2H, CH₂), 3.95 (m, 4H, OCH₂), 7.23-7.83 (m, 20H, Ph); ³¹P NMR (121.5 MHz, CDCl₃, 294K, ppm): δ 112.6 (s)。

配体 3[(C₁₂H₁₀P)₂(C₄H₃N)₂(CH₂)]:

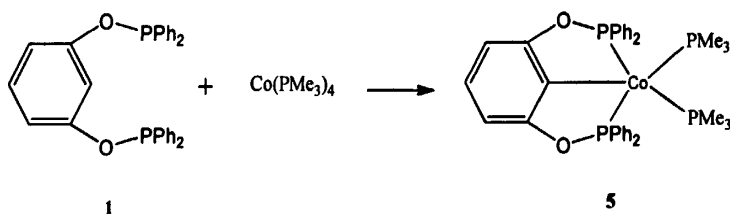


将多聚甲醛 (1.5 g, 50.0 mmol) 和吡咯 (347 mL, 5.00 mol) 置于一充满氮气的 500-mL 圆底烧瓶中, 55 °C 下预热 10 min, 此时多聚甲醛基本完全溶解。

加入无水 MgBr_2 (1.82 g, 10 mmol), 溶液立即变成浅棕黄色, 55 °C 下持续搅拌 2.5 h 后, 停止加热, 溶液颜色稍微加深, 加入 K_2CO_3 粉末 (13.8 g, 0.10 mol) 终止反应。搅拌 1 h 后, 过滤, 经旋转蒸发可回收大部分吡咯。粗产品为深棕色液体, 用体积比为 1: 4 的乙酸乙酯和正己烷混合溶剂 50 ml 萃取 2-3 次, 合并萃取液。浓缩过程中溶液会分层, 底层为深红色油状物, 上层无色至浅黄色有机相, 经多次浓缩, 可从无色的上层有机相中重结晶得到白色固体二吡咯甲烷 (3.06 g, 42% 产率)。

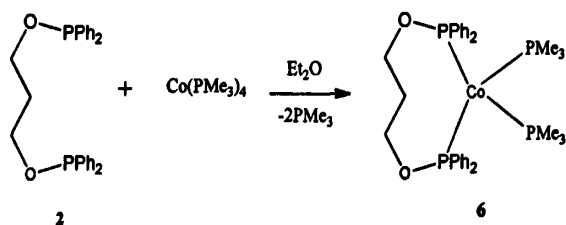
将二吡咯甲烷 (783 mg, 5.36 mmol) 溶于 THF (20 mL), 缓慢加入 NaH (643 mg, 26.8 mmol), 室温搅拌 2 h, 然后加入 ClPPh_2 (1.92 mL, 10.72 mmol), 再搅拌 10 h。真空转走溶剂, 用 Et_2O 萃取, 过滤然后再转走 Et_2O , 抽干得到浅灰色油状产品。产率: 2.48 g (90%)。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 294K, ppm): δ 4.47 (s, 2H, CH_2), 5.97 (s, 2H, py H), 6.13 (m, 2H, py H), 6.21 (s, 2H, py H), 7.24-7.84 (m, 20H, Ph); ^{31}P NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , 294K, ppm): δ 35.3 (s)。

配合物 **5** $[(\text{PPh}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Co})(\text{PMe}_3)_2$:



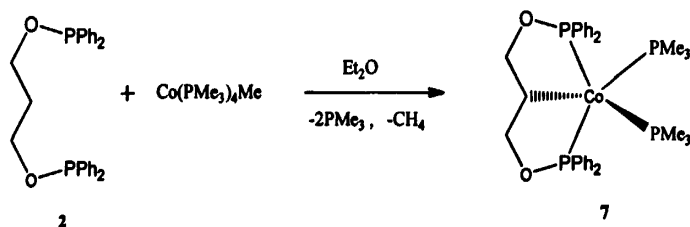
将配体 **1** $(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ (0.81 g, 1.7 mmol) 的 30 mL Et_2O 溶液和 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ (0.62 g, 1.7 mmol) 的 30 mL Et_2O 溶液在 0 °C 下混合, 搅拌, 反应溶液的颜色从橙红色慢慢变成深红色, 回复至室温, 搅拌 24 h。过滤, Et_2O 母液适当浓缩, 4 °C 下静置结晶可得到适合单晶衍射分析的深红色块状晶体。产率: (30.1%, 0.35 g)。以 THF 作为反应溶剂时, 经过类似的反应过程, 可以从正戊烷和 Et_2O 萃取液中得到同样的红色块状晶体; 正戊烷作为反应溶剂时, 经过类似的反应和处理过程, 从正戊烷母液中可以得到红色块状晶体。 ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 294 K, ppm): δ 0.89 (br, 18H, PCH_3), 7.09-7.90 (m, 23H, aromatic-H); ^{31}P NMR (121.5 MHz, C_6D_6 , 294 K): δ -4.0 (s, 2P, PCH_3), 170.6 (s, 2P, PPh_2)。

配合物 6 $[(\text{PPh}_2\text{OCH}_2)_2\text{CH}_2](\text{Co})(\text{PMe}_3)_2$:



将配体 2 $(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$ (0.75 g, 1.69 mmol) 的 30 mL Et_2O 溶液和 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ (0.58 g, 1.60 mmol) 的 30 mL Et_2O 溶液在 0°C 下混合, 搅拌, 反应溶液的颜色从橙红色慢慢变成鲜红色, 回复至室温, 搅拌 24 h。过滤, 浓缩, -18°C 下静置, 有红色油状物析出。可进行 IR 分析, 在 1880 cm^{-1} 有吸收峰。经过数次重结晶可以得到深红色晶体。产率: (11%, 0.11 g)

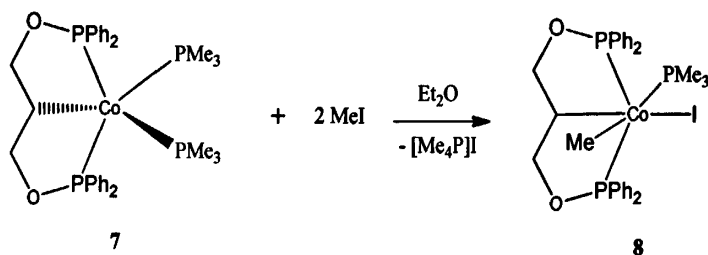
配合物 7 $[(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}](\text{Co})(\text{PMe}_3)_2$:



将配体 2 $(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$ (2.0 g, 4.5 mmol) 的 30 mL Et_2O 溶液和 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4\text{Me}$ (1.55 g, 4.1 mmol) 的 30 mL Et_2O 溶液在 0°C 下混合, 搅拌, 反应溶液的颜色从橙红色立即变成深红色, 回复至室温, 搅拌 24 h, 在这段时间, 有红色粉末从 Et_2O 中慢慢析出。过滤, Et_2O 母液 4°C 下静置结晶可得到适合单晶衍射分析的红色块状晶体; 滤出的红色粉未经分析也是配合物 7, 用 Et_2O 溶液重结晶可以得到一样的红色晶体。产率: (77.2%, 2.07 g)。mp (dec) $> 112^\circ\text{C}$ 。 Anal. Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{CoO}_2\text{P}_4$ (7, 654.48 g/mol): C, 60.56; H, 6.62. Found: C, 60.82; H, 6.28. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 294 K, ppm): δ 0.87 (d, $^2J(\text{PH}) = 6.9$ Hz, 9H, PCH_3), 1.02 (d, $^2J(\text{PH}) = 4.8$ Hz, 9H, PCH_3), 2.42 (br, 1H, CH), 3.47 (m, 2H, CH_2), 3.72 (m, 2H, CH_2), 6.92-8.10 (m, 20H, aromatic-H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 294 K, ppm): δ 12.9 (s, PCH_3), 20.5 (d, $^3J(\text{PC}) = 16.6$ Hz, PCH_3), 22.3 (s, Co-C), 71.5 (d, $^2J(\text{PC}) = 6.0$ Hz, CH_2), 125.7-147.2 (m, aromatic-C); ^{31}P NMR (121.5 MHz, C_6D_6 , 294 K): δ -12.5 (t, $^2J(\text{PP}) = 98.5$ Hz, 1P, PCH_3), 12.3 (s, 1P, PCH_3), 155.9 (d,

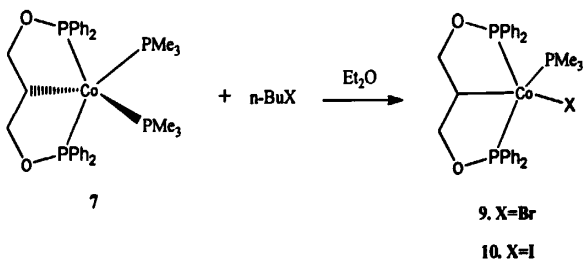
$^2J(\text{PP}) = 83.0 \text{ Hz}$, 2P, PPh₂).

配合物 **8** [(Ph₂POCH₂)₂CH](Co)(PMe₃)(Me)(I):



将配合物 **7** (610 mg, 0.93 mmol) 和 CH₃I (754 mg, 5.31 mmol) 的 50 mL Et₂O 溶液在 0 °C 下混合, 回复至室温, 搅拌 24 h, 有白色粉末慢慢析出, 反应溶液为深红色。过滤, 剩余的固体用 30 ml Et₂O 萃取 4 次, 合并 Et₂O 溶液, 适当浓缩, 4 °C 下静置结晶可得到适合单晶衍射分析的红色块状晶体。产率: (460 mg, 69%)。mp (dec) > 134 °C. Anal. Calcd for C₃₁H₃₇CoIO₂P₃ (**8**, 720.35 g/mol): C, 51.69; H, 5.18. Found: C, 52.03; H, 5.02. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ 0.84 (d, ²J(PH) = 5.2 Hz, 9H, PCH₃), 1.23 (m, 3H, Co-CH₃), 2.37 (br, 1H, CH), 3.22-3.82 (m, 4H, CH₂), 6.67-8.66 (m, 20H, aromatic-H); ¹³C NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 300 K, ppm): δ 15.8 (d, ³J(PC) = 27.3 Hz, PCH₃), 25.6 (s, Co-CH₃), 29.9 (s, CH₃), 67.6 (s, Co-C), 71.7 (s, CH₂), 128.4-144.1 (m, aromatic-C); ³¹P NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 298 K): δ -20.6 (s, 1P, PCH₃), 148.7 (s, 2P, PPh₂).

配合物 **9** 和配合物 **10** [(Ph₂POCH₂)₂CH](Co)(PMe₃)(X):



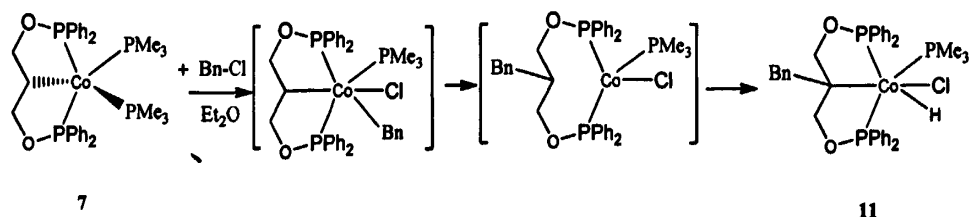
将配合物 **7** (610 mg, 0.93 mmol) 和 n-BuI (793 mg, 4.31 mmol) 的 50 mL Et₂O 溶液在 0 °C 下混合, 回复至室温, 搅拌 24 h, 有棕红色粉末慢慢析出, 反应溶液为红棕色。过滤, 剩余的固体用 30 ml Et₂O 萃取 3 次, 合并 Et₂O 溶液, 适当浓缩, 4 °C 下静置结晶可得到适合单晶衍射分析的红色块状晶体。产率: (144 mg,

22%)。

n-BuBr 的反应类似, 产率 19%。

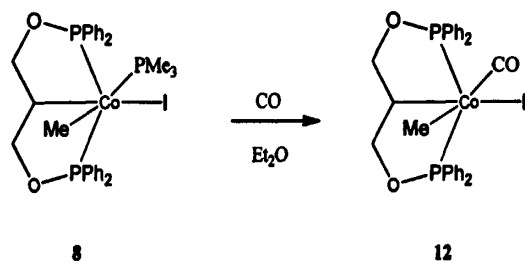
配合物 9 和配合物 10 是顺磁性物质。

配合物 11 $[(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2(\text{CH})(\text{Bn})](\text{Co})(\text{PMe}_3)_2(\text{Cl})(\text{H})$:



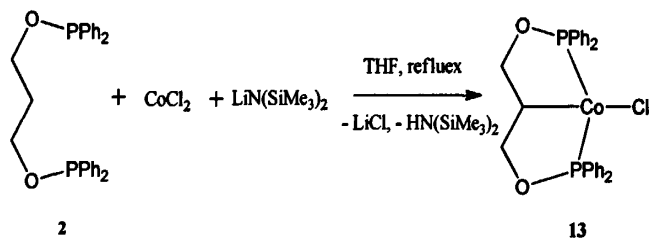
将配合物 7 (510 mg, 0.78 mmol) 和 Bn-Cl (635 mg, 5.01 mmol) 的 50 mL Et_2O 溶液在 0°C 下混合, 回复至室温, 搅拌 24 h, 有棕红色粉末慢慢析出, 反应溶液为红棕色。过滤, 剩余的固体用 30 mL Et_2O 萃取 3 次, 合并 Et_2O 溶液, 适当浓缩, 4°C 下静置结晶, 析出红色固体, 数次重结晶仍不适合单晶衍射分析。产率: (248 mg, 45%)。室温下 ^1H NMR 有一定的宽化。 ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 294 K, ppm): δ -9.04 (br, Co-H), 1.36 (br, PCH3), 3.56 (br, CH_2), 4.21 (br, CH_2), 6.88-7.84 (br, aromatic-H); ^{31}P NMR (121.5 MHz, C_6D_6 , 294 K): δ -20.3 (m, PCH3), 127.6 (m, PPh2)。

配合物 12 $[(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}](\text{Co})(\text{Me})(\text{CO})(\text{I})$:



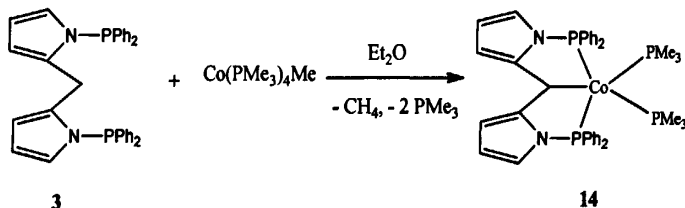
将配合物 8 (510 mg, 0.71 mmol) 的 30 mL Et_2O 溶液室温下和 1 atm 的 CO 联通, 搅拌 12 h。溶液慢慢变为橙红色。过滤, 适当浓缩, 4°C 下静置结晶, 析出黄色固体, 数次重结晶仍不适合单晶衍射分析。产率: (245 mg, 51%)。IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, 2032 cm^{-1} 。

顺磁性。

配合物 13 $[(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}](\text{Co})(\text{Cl})$:


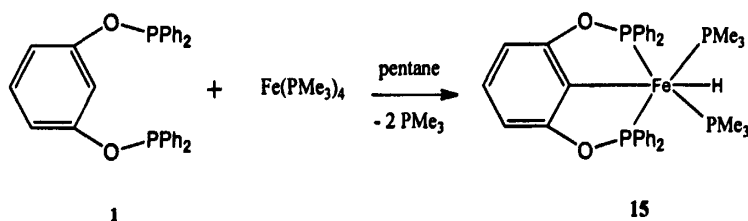
将配体 2 $(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$ (2.01 g, 4.5 mmol) 的 25 mL THF 溶液和 CoCl_2 (0.58 g, 4.5 mmol) 的 25 mL THF 溶液在室温下混合, 搅拌, 反应溶液的颜色从浅蓝色立即变成深蓝色, 0.5 h 后, 加入 $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (1.36 g, 4.5 mmol) 的 THF 溶液 20 mL, 反应体系稍微放热。加热回流 6 h 左右, 溶液为蓝黑色。减压转移干溶剂, 依次用正戊烷和乙醚溶剂萃取, -18°C 下静置结晶, 乙醚溶液中析出蓝色针状固体, 但是不适合单晶衍射分析。产率: (20.2%, 0.48 g)。顺磁性。

乙醇、甲苯溶剂中的反应步骤类似。

 配合物 14 $[(\text{PPh}_2)(\text{C}_4\text{H}_3\text{N})_2\text{CH}](\text{Co})(\text{PMe}_3)_2$:


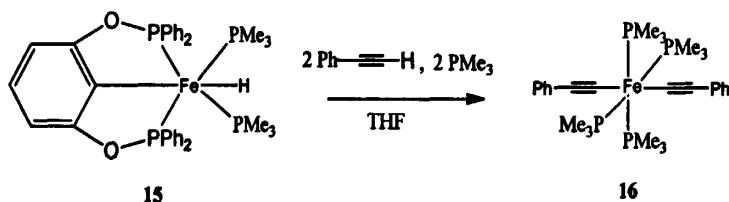
将配体 3 $(\text{Ph}_2\text{PNC}_4\text{H}_3)_2\text{CH}_2$ (1.03 g, 2.0 mmol) 的 30 mL Et_2O 溶液和 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4\text{Me}$ (0.75 g, 2.0 mmol) 的 30 mL Et_2O 溶液在 0°C 下混合, 回复至室温, 搅拌 24 h, 反应溶液的颜色从橙红色慢慢变成深红色, 在这段时间, 有红色粉末从 Et_2O 中慢慢析出。过滤, Et_2O 母液 4°C 下静置结晶, 析出红色晶体, 但是尺寸偏小, 数次重结晶仍不适合单晶衍射分析。产率: (57.2%, 0.83 g)。室温下 ^1H NMR 宽化。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 294 K, ppm): δ 0.88-1.55 (br, PCH_3), 3.4-3.7 (br, CH), 6.27 (br, py-H), 7.2 (br, Ar-H); ^{31}P NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , 294 K): δ 23.7 (s, 2P, PCH_3), 51.7 (s, 2P, PPh_2)。

 配合物 15 $[(\text{PPh}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Fe})(\text{H})(\text{PMe}_3)_2$:



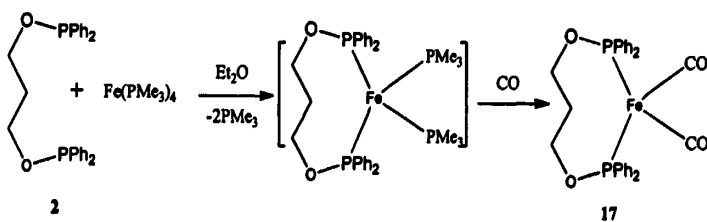
将配体 1 ($(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_4$) (0.81 g, 1.7 mmol) 的 30 mL 正戊烷溶液和 $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ (0.61 g, 1.7 mmol) 的 30 mL 正戊烷溶液在 0°C 下混合, 然后水浴 30°C 反应 24 h, 反应溶液呈黄色, 有大量黄色固体粉末析出。过滤, 剩余的固体即为配合物 15。可以用 Et_2O 溶液重结晶, 但是所得到的黄色晶体一直不适合单晶衍射分析。产率: (67%, 0.78 g)。mp (dec) $> 140^\circ\text{C}$ 。IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{Fe-H})$, 1857 cm^{-1} 。 ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 294 K, ppm): δ -13.3 (m, 1H, Fe-H), 0.59 (s, 9H, PCH_3), 1.13 (s, 9H, PCH_3), 6.98-8.14 (m, 23H, Ar-H); ^{31}P NMR (121.5 MHz, C_6D_6 , 294 K): δ 5.8 (m, 2P, PCH_3), 201.2 (m, 2P, PPh_2)。

配合物 16 ($(\text{PhCC})_2(\text{PMe}_3)_4(\text{Fe})$)



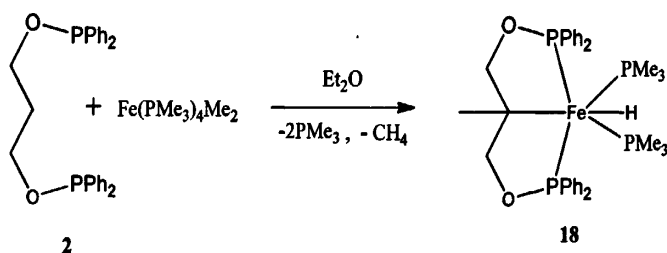
将配合物 15 (0.68 g, 1.0 mmol) 的 THF 溶液和苯乙炔 (0.51 g, 5.0 mmol) 的 THF 溶液各 30 mL 于室温下混合, 搅拌 24 h, 溶液呈黄色, 有少量黄色固体沉淀。过滤, THF 母液适当浓缩, -18°C 下静置, 析出黄色块状晶体。产率: 0.17 g, 30%。IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2037, $\nu(\text{PMe}_3)$ 936。 ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 296 K, ppm): δ 1.41 (m, 36H, PCH_3), 6.96-7.41 (m, 10H, Ar-H); ^{31}P NMR (121 MHz, C_6D_6 , 296 K, ppm): δ 20.9 (s, PCH_3)。与文献中的光谱数据相符^[97]。

配合物 17 $[(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2](\text{Fe})(\text{CO})_2$:



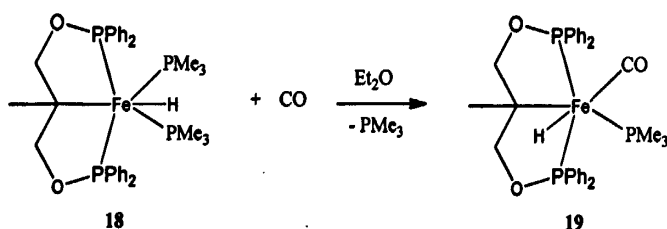
将配体2 (Ph_2POCH_2) $_2\text{CH}_2$ (0.88 g, 2.0 mmol)的25 mL Et_2O 溶液和 $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ (0.61 g, 1.7 mmol) 的30 mL Et_2O 溶液在0 °C下混合, 回复至室温反应2 h, 溶液黄色澄清。将反应体系与1 atm的CO联通, 继续搅拌5 h, 溶液慢慢变为橙黄色。真空转移干 Et_2O , 用40 mL正戊烷萃取, 4 °C下静置结晶, 析出橙黄色块状晶体, 适合X-Ray单晶衍射分析。产率: 0.38 g, 41%。IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 1923 cm^{-1} , 1889 cm^{-1} 。

配合物 18 [$(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CCH}_3$](Fe) (H) (PMe_3) $_2$:



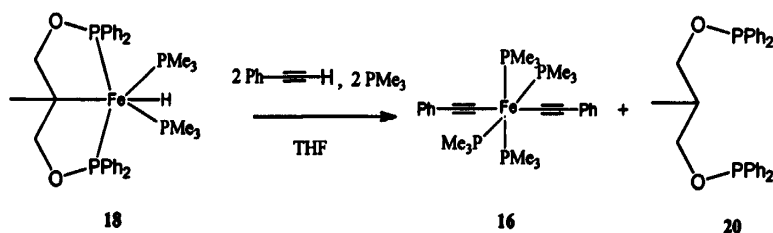
将配体2 (Ph_2POCH_2) $_2\text{CH}_2$ (2.0 g, 4.5 mmol)的30 mL Et_2O 溶液和 $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4\text{Me}_2$ (1.61 g, 4.1 mmol)的30 mL Et_2O 溶液在0 °C下混合。室温下搅拌24 h, 溶液慢慢由棕色变为红色, 有些黄色粉末析出。过滤, 剩余固体用 Et_2O 萃取。4 °C下静置结晶, 析出适合X-Ray单晶衍射分析的黄色块状晶体。产率: 1.46 g, 53%。mp (dec) > 131 °C。Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{FeO}_2\text{P}_4$ (18, 666.44 g/mol): C, 61.28; H, 6.96. Found: C, 60.87; H, 7.08。IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{Fe-H})$; 1919 s。 ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 294 K, ppm): δ -16.4 (br, 1H, Fe-H), 0.69 (br, 9H, PCH_3), 0.88 (br, 9H, PCH_3), 3.26-3.95 (br, 4H, CH_2), 7.15-8.15 (m, 20H, Ar-H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 294 K, ppm): δ 12.5 (s, PCH_3), 22.8 (d, $^3J(\text{PC}) = 15.1$ Hz, PCH_3), 28.0 (s, CH_3), 64.5 (s, Fe-C), 78.9 (s, CH_2), 126.3-130.6 (m, Ar-C); ^{31}P NMR (121.5 MHz, C_6D_6 , 294 K): δ 5.7 (s, 1P, PCH_3), 16.2 (s, 1P, PCH_3), 176.3 (d, $^2J(\text{PP}) = 59.2$ Hz, 2P, PPh_2)。

配合物 19 [$(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CCH}_3$](Fe) (H) (PMe_3)(CO):



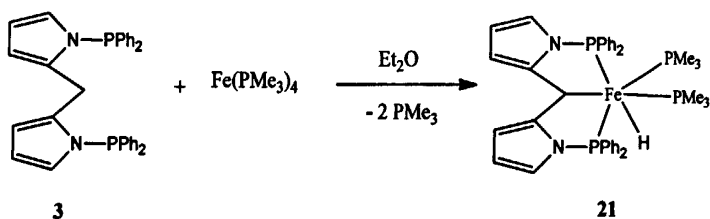
将配合物18 (450 mg, 0.67 mmol)的40 mL Et₂O溶液和1 atm的CO联通, 室温下反应12 h。减压转走溶剂, 用正戊烷萃取, -18 °C下静置结晶, 析出适合X-Ray单晶衍射分析的浅黄色晶体。产率: 270 mg, 65%。mp (dec) > 140 °C。Anal. Calcd for C₃₂H₃₇FeO₃P₃ (19, 618.38 g/mol): C, 62.15; H, 6.03. Found: C, 62.40; H, 6.21。IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C≡O), 1907 s; ν(Fe-H), 1861 s。 ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ -10.0 (td, ²J(P_{PPH}H, 75.7° and 72.8°) = 56.9 Hz, ²J(P_{PMe}H, 88.5°) = 33.1 Hz, 1H, Fe-H), 0.70 (d, ²J(PH)=7.7 Hz, 9H, PCH₃), 1.00 (t, ⁴J(PH)=7.2 Hz, 3H, CH₃), 3.55 (m, 2H, CH₂), 3.95 (m, 2H, CH₂), 7.05-8.41 (m, 20H, Ar-H); ¹³C NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 300 K, ppm): δ 22.0 (d, ³J(PC) = 24.2 Hz, PCH₃), 30.9 (s, CH₃), 58.1 (d, ²J(PC) = 12.5 Hz, Fe-C), 79.8 (t, ²J(PC) = 10.4 Hz, CH₂), 127.3-146.0 (m, Ar-C); ³¹P NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): δ 20.3 (br, 1P, PCH₃), 188.7 (d, ²J(PP)=56.8 Hz, 2P, PPh₂)。

配合物 18 和苯乙炔的反应



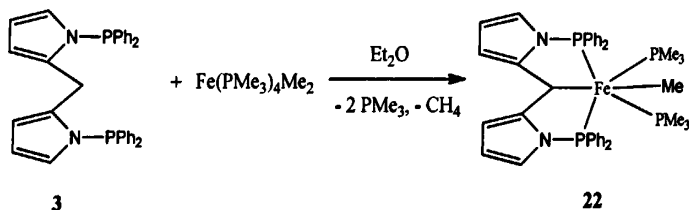
实验步骤与配合物 15 的反应相同。产率 39%。

配合物 21 [(PPh₂)(C₄H₃N)₂CH](Fe)(H)(PMe₃)₂:



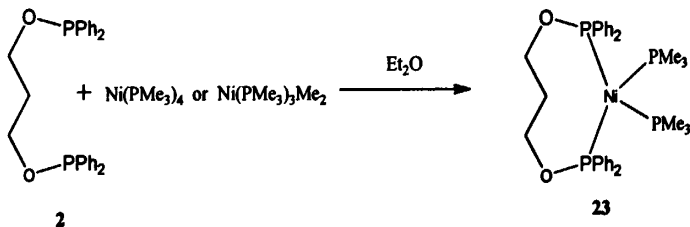
将配体 **3** ($\text{Ph}_2\text{PNC}_4\text{H}_3)_2\text{CH}_2$ (1.03 g, 2.0 mmol) 的 30 mL Et_2O 溶液和 $\text{Fe(PMe}_3\text{)}_4$ (0.72 g, 2.0 mmol) 的 30 mL Et_2O 溶液在 0°C 下混合, 回复至室温, 搅拌 24 h, 反应溶液的颜色从橙黄色慢慢变成棕红色。过滤, Et_2O 母液 -18°C 下静置结晶, 析出黄色晶体, 适合 X-Ray 单晶衍射分析。产率: 0.42 g, 31%。室温下 ^1H NMR 宽化。IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{Fe-H})$ 1923 s. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 294 K, ppm): δ -16 (br, Fe-*H*), 1.18 (br, *PCH*₃), 3.4 (br, *CH*), 6.2 (br, *py-H*), 7.2 (br, *Ar-H*); ^{31}P NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , 294 K): δ 23.4 (s, 2P, *PCH*₃), 48.6 (s, 2P, *PPh*₂)。

配合物 **22** [$(\text{PPh}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{N})_2\text{CH}](\text{Fe})(\text{Me})(\text{PMe}_3)_2$:



实验步骤与配合物 **21** 的制备过程相同。配合物 **22** 是深红色固体, 重结晶数次, 仍没有得到适合 X-Ray 单晶衍射分析的晶体。产率 45%。室温下 ^1H NMR 宽化, IR 中没有 M-H 键的吸收峰。 ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 294 K, ppm): δ 0.7 (br, *CH*₃), 1.20 (br, *PCH*₃), 3.4 (br, *CH*), 6.0 (br, *py-H*), 7.2 (br, *Ar-H*); ^{31}P NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , 294 K): δ 18.4 (s, 2P, *PCH*₃), 48.4 (s, 2P, *PPh*₂)。

配合物 **23** [$(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2](\text{Ni})(\text{PMe}_3)_2$:

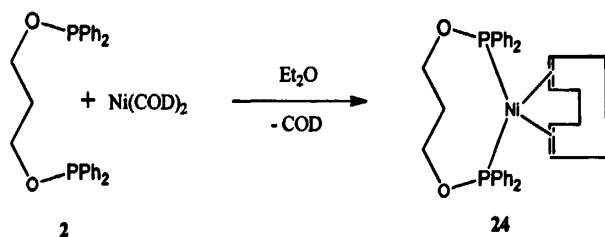


将配体 **2** ($\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$ (2.0 g, 4.5 mmol) 的 30 mL Et_2O 溶液和 $\text{Ni(PMe}_3\text{)}_4$

(1.49 g, 4.1 mmol)的 30 mL Et₂O 溶液在 0 °C 下混合, 溶液立即由浅黄色变为黄色。室温下搅拌 24 h, 溶液黄色澄清。减压转走 Et₂O, 用正戊烷萃取, 基本能完全溶解。过滤, 4 °C 下静置结晶, 析出适合 X-Ray 单晶衍射分析的橙黄色晶体。产率: 1.88 g, 70%。 ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 294 K, ppm): δ 0.96 (br, 18H, PCH₃), 2.42 (m, 2H, CH), 3.70-3.85 (m, 4H, CH₂), 7.06-7.94 (m, 20H, Ar-H); ³¹P NMR (121.5 MHz, C₆D₆, 294 K): δ -26.9 (s, 2P, PCH₃), 138.7 (s, 2P, PPh₂)。

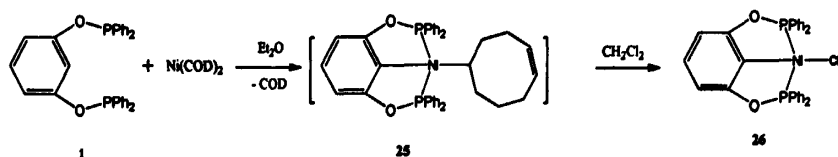
Ni(PMe₃)₃Me₂的实验步骤相同。

配合物 24 [(Ph₂POCH₂)₂CH₂](Ni)(COD)



将配体 2 (Ph₂POCH₂)₂CH₂ (2.0 g, 4.5 mmol)的 30 mL Et₂O 溶液和 Ni(COD)₂ (1.12 g, 4.1 mmol)的 30 mL Et₂O 溶液在 0 °C 下混合, 溶液立即由浅黄色经橙黄色变为深黄色。室温下搅拌 24 h, 有少量沉淀析出。过滤, 剩余的固体用 Et₂O 再萃取一次, 仍然有些不能溶解。-18 °C 下静置结晶, 析出适合 X-Ray 单晶衍射分析的黄色晶体。产率: 1.08 g, 46%。室温下 ¹H NMR 宽化。³¹P NMR (121.5 MHz, C₆D₆, 294 K): δ 62.9 (s, PPh₂)。

配合物 25 和 26 [(PPh₂O)₂C₆H₃](Ni)(Cl):



将配体 1 (Ph₂PO)₂C₆H₄ (0.81 g, 1.7 mmol)的 20 mL Et₂O 溶液和 Ni(COD)₂ (0.47 g, 1.7 mmol)的 30 mL Et₂O 溶液在 0 °C 下混合, 慢慢有黄色粉末析出, 溶液呈黄色。室温搅拌 24 h, 黄色粉末大量析出。过滤, 滤液有 COD 气味。收集到黄色粉末 0.95 g。在 CH₂Cl₂ 中重结晶, 得到适合 X-Ray 单晶衍射分析的黄色晶体。¹H NMR

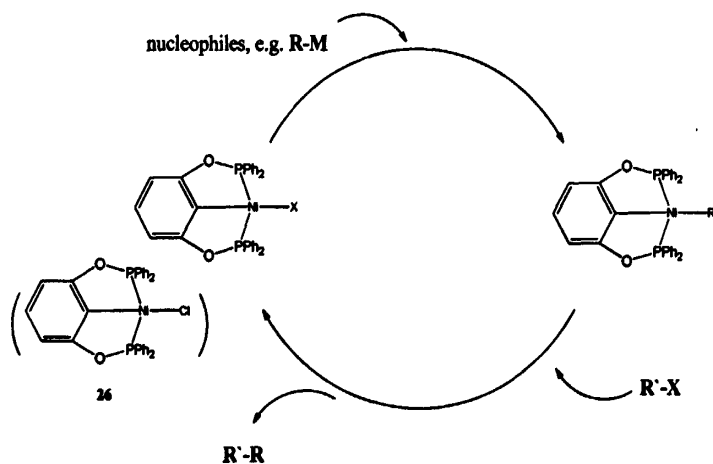
(300 MHz, CDCl_3): δ 6.61 (d, $^3J(\text{HH}) = 8.0$ Hz, 2H, Ar-*H*), 7.06 (t, $^3J(\text{HH}) = 7.7$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.47 (m, 12H, Ar-*H*), 7.99 (m, 8H, Ar-*H*); ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 140.9$ (s, PPh_2).

光谱数据和晶体数据与文献相符^[105]。

第三章 钳式镍配合物在交叉偶联反应中的应用

3.1 引言

在前面的实验中，我们意外的发现配合物 **25** 可以活化二氯甲烷、氯苯、氯代异丙烷、氯代正丁烷等氯代烷烃和氯代芳烃中的惰性 C-Cl 键，并且反应条件温和。含氯有机物具有长期残留性，生物蓄积性以及强致癌性，对环境的造成的污染已经引起了学术界和公众的广泛关注。因此，我们的这一发现至少可以看作是新的 C-Cl 键活化手段，首先应该肯定它的积极意义。



Scheme 3-1

因为配合物 **25** 在多种氯代烃的作用下都转化成了配合物 **26**，并且通过 GC-MS 检测苄基氯和配合物 **25** 反应后的溶液，我们可以找到苄基和环辛烯发生偶联反应的信号，尽管其含量有限，表明偶联反应的效率偏低。在这个实验发现的基础上，我们设想在合适的反应条件下，配合物 **26** 有可能会催化合适的亲核试剂和卤代烃间的偶联反应(Scheme 3-1)。

事实上，从文献检索中我们可以发现一些相关的研究。比如在前面的文献综述中，Hu Xile 教授只用同一种 NNN-Ni-Cl 型钳式配合物就进行了一系列包括 Kumada 偶联反应和 Sonogashia 偶联反应在内的研究工作^[60, 62a, b, c, d]，效果非常好。有趣的是他们也是从发现钳式 NNN-Ni-R 烷基配合物能活化二氯甲烷中的

C-Cl 键得到了启示。其它的还有：PCP-Pd-Cl 用于氯代芳烃的 Heck 反应^[111]，CNC-Pd-Cl 用于溴代芳烃的 Suzuki 反应^[112]，OCO-Pd-Cl 用于氯代溴代芳烃的 Kumada 反应^[113]，PNP-Ni-Cl 用于卤代芳烃的 Kumada 反应^[114]等等。还有一些体系，用到的催化剂虽然不是分离出来的钳式金属-卤化物，但是反应的催化循环过程中肯定也会有相应的钳式金属-卤化物生成，比如用 NNN 钳式配体和 Ni(COD)₂ 组成的催化体系来促进卤代烷烃的 Negishi 反应^[115, 116]。从这些文献中我们还发现催化剂是 M-Cl 键还是 M-Br 或 M-I 键，不会带来明显的影响，就是说如果用 PCP-Ni-Cl 催化剂来催化溴代烃的反应时，虽然反应中 PCP-Ni-Cl 会转化成 PCP-Ni-Br，但是催化循环不会被打破，换言之，PCP-Ni-Cl 可以看作是催化剂前驱体，PCP-Ni-Br 则是真正的催化剂。

选择什么体系作为研究对象是我们面临的第一个问题。从前面的文献综述中我们了解到，传统的偶联反应大多都是基于卤代芳香烃底物(sp² C-X)，使用卤代烷烃底物(sp³ C-X)的体系则要少得多，直到最近几年才有了一些使用 sp³ C-X 的催化体系见于报道[50]。所以，我们首先倾向于选择卤代烷烃作为反应物之一。至于另一反应物即亲核试剂的选择，我们考虑因为有机金属试剂较为活泼，为了测试催化剂的性能，首先我们想选用有机金属试剂来作为研究对象。基于对 C-H 键活化的认识，我们知道省去官能团转化过程而进行的“直接偶联反应”的重要意义，所以，在对我们设计的 PCP-Ni 催化体系积累了一定的认识之后，我们也想进行这方面的探索，既选择某些含有 C-H 键的有机物来作为偶联反应的底物。

以烷基、芳基格式试剂或锌试剂作为亲核试剂的报道有很多。比如 Gregory C. Fu 用 Pd₂(dba)₃ 和 PCyp₃ 组成的催化剂，可以促进烷基或烯基锌试剂与卤代烷烃(主要是溴代碘代烷烃)的偶联反应^[117]，Michael G. Organ 则用 Pd-NHC 催化剂实现了烷基锌试剂和溴代烷烃的偶联反应^[118]，两个催化体系对酰胺、酯、腈等官能团都有耐受性；Diego J. Cárdenas 用 Ni 和 (S)-R-Pybox(手性 NNN 钳式配体)组成的催化体系，可以实现烷基锌试剂和碘代烷烃的手性催化^[119]；Janine Cossy 用 FeCl₃ 和 TMEDA 体系，催化了烯基格式试剂和卤代烷烃的偶联反应^[120]；Gérard Cahiez 用 Fe(acac)₃/TMEDA/HMTA 和 CoCl₂/LiI/TMEDA 分别实现了芳基格式试剂和卤代烷烃的偶联反应，催化体系中的添加剂到了重要作用^[121, 122]。而以炔烃做为亲核试剂与卤代烷烃进行的偶联反应的报道则有限，台湾的 Tien-Yau Luh 教授用

$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 和 PPh_3 组成的催化体系研究过炔基亲核试剂和卤代烷烃的偶联反应^[123], 日本的Hideki Yorimitsu和Koichiro Oshima用 $\text{Co}(\text{acac})_3/\text{TMEDA}$ 研究过三甲基硅乙炔格式试剂和卤代烷烃的偶联^[124], 我们了解到的文献仅此几例。Sonogashia偶联反应目前是制备取代炔烃的常用方法^[125, 126, 127], 但是绝大多数反应体系是以 sp^2 C-X为反应底物, 卤代烷烃底物(sp^3 C-X)的研究则滞后许多。前面提到的Hu Xile 教授用NNN-Ni-Cl型钳式配合物进行过卤代烷烃和多种炔烃的Sonogashia偶联反应研究^[62d], 取得了很好的效果; 稍早些时候, Gregory C. Fu^[128]和Frank Glorius^[129]用Pd催化剂研究过卤代烷烃和炔烃的Sonogashia偶联反应, 我们了解到文献报道也只有这几例而已。

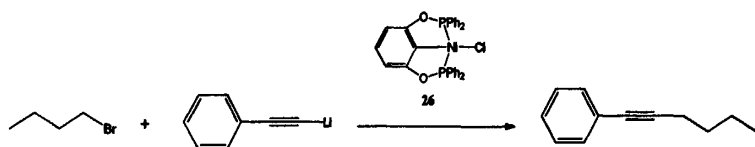
3.2 结果与讨论

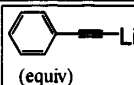
由此, 我们首先选择了炔基亲核试剂和卤代烷烃的偶联反应作为研究对象。炔基锂试剂的制备方便, 但是在以往的研究中应用的较少^[128], 原因是在通常 Pd 催化体系中, 锂试剂会毒化催化剂, 形成没有催化活性的 $\text{Li}_2\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CR})_4$ 。通过有意的调整反应条件, 选择合适的配体可以避免这些副反应, 比如 Luh 教授的研究中就使用过炔基锂试剂^[123]。

我们首先选择了溴代正丁烷和苯乙炔基锂的反应作为模板来测试我们设计的催化反应是否可行, 并摸索反应条件, 实验结果总结在 Table 1 中。

一开始的实验中我们选择的催化剂用量是 2 mol%; 根据从文献中获得的经验, 亲核试剂稍微过量时会有更好的产率, 所以溴代正丁烷和苯乙炔基锂的摩尔比是 1:1.3; 先不使用其它添加剂并优先选择室温下的反应; 用 GC 及时检测偶联反应的效果。在 THF, TMEDA, 甲苯中反应的实验结果都不如人意, 室温下反应时产率在 10%以下, THF 溶剂中 60℃下反应也只能达到中等产率(Table 1, entries 1-4)。当换用酰胺类溶剂时, 让我们非常高兴的是得到了非常积极的实验结果(Table 1, entries 6-8), DMF 和 NMP 溶剂中室温下反应 1.5 h 都可以取得 95%以上的产率, 使用 NMP 和 THF 混合溶剂(体积比 2:1)时效果稍差, 但是也可以达到 90%的产率。

Table 1. Catalytic coupling of 1-bromobutane with phenylethynyllithium.^[a]



entry	solvent	cat (mol%)	t (h)	T (°C)	 (equiv)	yield (%) ^[b]
1	THF	2	1.5	r.t.	1.3	5
2	THF	2	12	r.t.	1.3	7
3	THF	2	1.5	60	1.3	60
4	toluene	2	1.5	r.t.	1.3	3
5	TMEDA	2	1.5	r.t.	1.3	8
6	DMF	2	1.5	r.t.	1.3	97
7	THF-NMP 2:1	2	1.5	r.t.	1.3	90
8	NMP	2	1.5	r.t.	1.3	96
9	NMP	0.5	1.5	r.t.	1.3	99
10	NMP	0.5	0.75	r.t.	1.3	90
11	NMP	0.1	1.5	r.t.	1.3	94
12	NMP	0.5	12	r.t.	1.3	72
13	NMP	0.5	1.5	r.t.	1	88
14	NMP	0.5	12	r.t.	1	78
15	NMP	0.5	1.5	r.t.	2	90
16	NMP	0.5	12	r.t.	2	50
17	NMP	0	1.5	r.t.	1.3	50

[a] Typical reaction conditions: 1-bromobutane (1 mmol), Ni catalyst and internal standard (n-dodecane) were mixed in the solvent (4ml), phenylethynyllithium in THF (1ml) was added dropwise in 1min according to the conditions specified in Table 1. [b] GC yield relative to 1-bromobutane against internal standard.

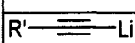
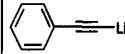
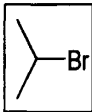
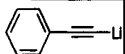
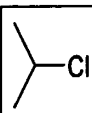
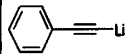
随后我们以 NMP 为溶剂，在室温下测试了催化剂用量、反应时间和两反应底物的比例对催化效果影响(Table 1, entries 9-17)。实验我们发现催化剂的用量减少至 0.1 mol%时，仍能有效催化溴代正丁烷和苯乙炔基锂的偶联反应，不会使产率明显降低。反应时间会有稍微复杂些的影响。因为炔基锂、炔基锌等是非常活泼的亲核试剂，它们能和碳碳三键发生反应生成烯基金属试剂^[117, 130]。所以在实验中过度延长反应时间，过量的苯乙炔锂和偶联产物会发生这样的竞争性副反应，反而会使产率降低(Table 1, entry 12)。我们期望发生的偶联反应在这里以

1.5 h 为宜, 时间太短反应也会进行的不完全(Table 1, entry 9, 10)。苯乙炔基锂过量太多, 也会使产率降低(Table 1, entries 11-16), 原因也在于存在上述副反应。在这里我们还要强调一下溶剂效应给偶联反应带来的影响, NMP 溶剂中的空白实验也会有中等程度的收率(Table 1, entry 17)。在催化反应的研究中, 溶剂和添加剂等有时会给反应带来非常显著的影响, 难以预测, 人们对这样的现象的理解还有待深入^[50]。但是, 无论如何, 配合物 **26** 作为催化剂在苯乙炔基锂和溴代正丁烷的偶联反应中所起到的作用还是明显的, 0.1 mol% 的用量就能使产率有显著提高。

初步的实验结果证明我们设计的催化反应有一定的可行性。随后我们又把反应底物扩大到氯代正丁烷、氯代异丙烷、溴代异丙烷和三甲基硅乙炔基锂, 以期在更大的范围内验证我们的设想并继续优化反应条件(Table 2)。从氯代正丁烷和苯乙炔基锂的反应中, 我们认为 NMP 溶剂中的反应效果是最好的, DMF 和 DMA 溶剂次之; TMEDA 作为添加剂能起到一定的效果; 0.5 mol% 的催化剂用量足以; 并且室温条件下反应就可以达到最佳效果; THF 和 TMEDA 溶剂中的反应, 调整反应温度和添加剂也只有较低的产率(Table 2, entries 1-10)。对于仲卤代烃, 上述体系显得不是特别适用, 溶剂效应和添加剂没有非常明显的影响。溴代异丙烷作为底物时, 反应还能达到中等偏下的产率, 当使用氯代异丙烷时, 多数反应没有效果(Table 2, entries 11-25)。仲卤代烃和伯卤代烃的主要区别在于活化 C-X 键时要克服的空间位阻, 配合物 **26** 作为催化剂时的活性一般, 在以后的实验中, 我们还需要调整钳式配体的取代基, 改变金属中心的电子环境和立体环境。将亲核试剂换成三甲基硅乙炔基锂时, 偶联反应进行的会更快一些。不改变其它反应条件, 虽然催化体系的效率不及使用苯乙炔基锂时的效率高, 但是溴代正丁烷的偶联产物也能达到中等偏上的产率, 显示催化体系还能凑效(Table 2, entries 26-28), 我们没有继续优化反应条件。文献报道中, 很多催化体系的适用范围要更窄一些, 高效性和普遍性往往不可兼得。比如 Hideki Yorimitsu 和 Koichiro Oshima 的研究中, $\text{Co}(\text{acac})_3/\text{TMEDA}$ 组成的催化剂可以促进三甲基硅乙炔格式试剂和包括仲溴代烃在内的卤代烷烃的偶联反应, 效果很好, 但是催化剂和亲核试剂的用量偏大(20 or 40 mol% $\text{Co}(\text{acac})_3$, 4 equiv 三甲基硅乙炔格式试剂), 并且换做其它类型的亲核试剂时, 比如苯乙炔的格式试剂, 产率很低, 催

化体系就不应用了^[124]。

Table 2. Cross-Coupling Reaction of Alkyl Halides with phenylethynyl- and trimethylsilyethynyllithium reagents.

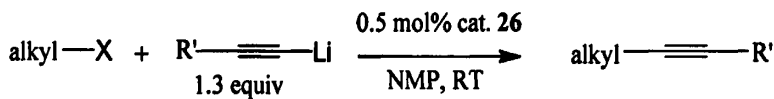
entry	R-X		solvent	cat mol%	t (h)	T (°C)	additive	yield (%) ^a
1			NMP	0.5	1.5	60	none	62
2			NMP	5	1.5	r. t.	none	65
3			NMP	0.1	1.5	r. t.	none	61
4			NMP	0.5	1.5	r. t.	TMEDA 1 equiv	72
5			DMF	0.5	1.5	r. t.	none	45
6			DMA	0.5	1.5	r. t.	none	30
7			THF	0.5	1.5	60	none	0
8			THF	0.5	1.5	60	KI 20%	15
9			TMEDA	0.5	1.5	60	none	10
10			TMEDA	0.5	1.5	60	KI 20%	25
11			THF	0.5	1.5	r. t.	none	30
12			THF	0.5	1.5	60	none	25
13			THF	0.5	1.5	r. t.	KI 20%	30
14			THF	0.5	1.5	r. t.	NaI 20%	28
15			TMEDA	0.5	1.5	r. t.	none	32
16			TMEDA	0.5	1.5	r. t.	KI 20%	33
17			TMEDA	0.5	1.5	60	KI 20%	35
18			NMP	0.5	0.5	r. t.	none	30
19			NMP	0.5	1.5	r. t.	TMEDA 1 euqiv	42
20			NMP	5	1.5	r. t.	none	38
21			NMP	0.5	1.5	60	none	trace
22			NMP	5	1.5	r. t.	none	trace
23			NMP	0.5	1.5	60	KI 20%	trace
24			TMEDA	0.5	1.5	r. t.	KI 20%	trace
25			TMEDA	0.5	1.5	90	KI 20%	10
26			NMP	0.5	0.5	r. t.	none	70
27			NMP	0.5	5	r. t.	none	69
28			NMP	0.5	12	r. t.	none	69

a: GC yield relative to organic halides against internal standard (n-dodecane).

在尽量使催化体系简单和易于操作的前提下，我们选择了这样的优化条件：
0.5 mol%催化剂量、室温下反应、NMP 溶剂、省去任何添加剂、亲核试剂稍

微过量(1.3 equiv)、反应时间稍作调整(0.75 h-2.0 h)。随后, 我们测试了该催化体系的适用范围(Table 3)。

Table 3. $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(OPh)}_2\}]$ (**26**) catalyzed cross-coupling reaction of alkyl halides with phenylethynyl- and trimethylsilyl ethynyllithium reagents



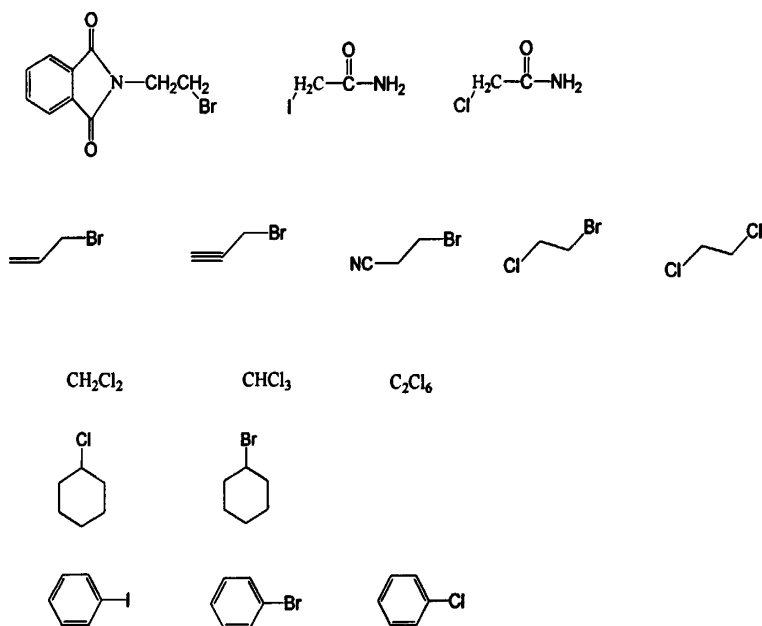
entry	R-X	R'-Li	product	t (h)	yield (%) ^a
1				0.75	99 (X=I) ^b
				1.5	90 (X=Br)
				1.5	70 (X=Cl) ^b
2				1.5	91
3				2	74
4				1.5	85
5				1.5	30 (X=Br) trace (X=Cl)
6				0.75	70 (X=I) 61 (X=Br) 40 (X=Cl)
7				0.75	56
8				0.75	55
9				0.75	60
10				0.75	38 (X=Cl) ^c 57 (X=Br) ^c

[a]: isolated yield. [b] GC yield relative to alkyl halides against internal standard (n-dodecane). [c] 2.5 equiv of 2-trimethylsilyl ethynyllithium were used

实验结果显示, 多种简单伯卤代烷烃可以被有效的催化偶联, 氯代烃的偶联产率低一些, 我们主要选取了溴代烷烃。当卤代烃的脂肪链增长时, 反应产率稍

有降低,但是实验结果仍可接受(Table 3, entries 2-4)。当以三甲基硅乙炔基锂作为亲核试剂时,产率要比相应的苯乙炔基锂的偶联反应低 20%-30%,为了使反应条件尽量一致,我们暂时没有进一步优化条件来提高产率。双卤代烃也适用于该催化体系,使用 1,4-二溴丁烷和 1,4-二氯丁烷时都可以得到双炔化合物(Table 3, entry 10)。

还有很多底物在这个条件下不适合于和炔基锂的偶联反应,或者是结果太复杂,难以分析(Scheme 3-2)。



Scheme 3-2

含官能团的稍复杂些的卤代烃底物,包括酰胺、腈、烯、炔等,这个条件下不适合与炔基锂的偶联反应。调整反应条件,控制反应温度在 -10°C 以下,仍然没有好的实验结果。这是该催化体系的一个不足,催化剂的活性不够,或者炔基锂试剂太活泼,不适合于含官能团的复杂卤代烃底物,这需要我们进一步的努力。

二氯甲烷,三氯甲烷,六氯乙烷等多氯代物的反应虽然明显,底物被消耗,但是反应复杂结果难以分析,调整多氯代物和炔基锂的比例,仍然没有好的实验结果。较短脂肪链的双卤代烃,如 1,2-二氯乙烷,1-氯-2-溴乙烷,偶联反应也无法达到可接受的产率($< 5\%$)。

卤代环烷烃发生偶联反应的效果也不好,类似于氯代异丙烷作为反应物的情

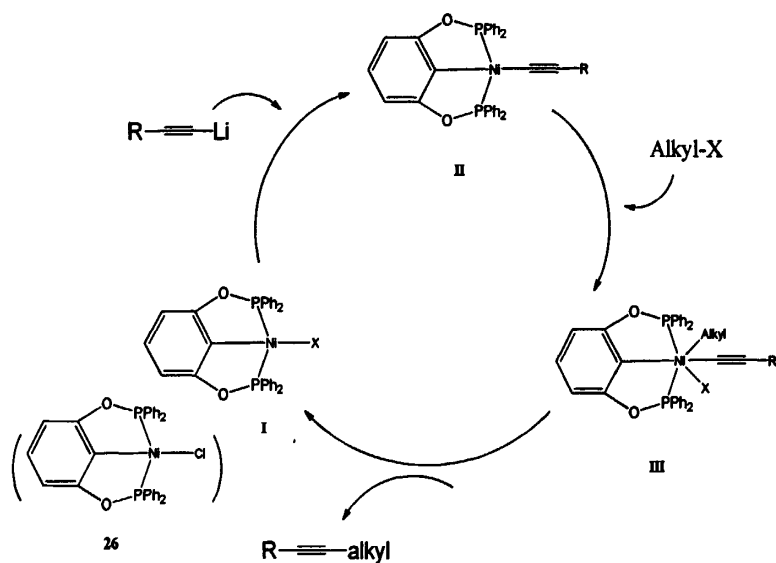
况，只有很低的产率。

氯苯、溴苯等芳香族卤代物不适合于该反应体系，添加 TMEDA, HMTA 等其它催化体系中常用的添加剂，没有明显的效果。

Hu Xile 教授用 NNN-Ni-Cl 配合物，代替钯催化剂，研究了炔和卤代烷烃的 Sonogashia 偶联反应，取代了很好的效果^[62d]。与 Hu xile 的研究相比，我们选择的偶联反应多了一步炔的锂化，并且对于含官能团的复杂卤代炔效果不好，但是对于简单卤代烷烃的偶联反应来说，我们认为该反应条件还是有一定优势的，比如反应条件温和时间短，催化剂稳定易于制备。不含官能团的烷基取代炔烃在有机合成中是重要的原料，采用这种方法来制备简便易于操作。传统的制备烷基取代炔烃的方法是在液氮中用炔基钠或炔基锂和卤代烷烃反应，条件苛刻，这样的方法直到最近几年还在被使用，与之相比，我们开发的催化体系更具优势。以 1-苯基-3-甲基-1-丁炔(溴代异丙烷和苯乙炔基锂的偶联产物)的制备为例，传统的方法要先在液氮中反应，再改换溶剂，先低温($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$)再回流($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$)，反应体系还要承受一定的压力，最后反应产率仅有 20%左右^[131]。我们开发的催化体系对于仲卤代炔底物虽然不太适应，但是在 NMP 溶剂中，溴代异丙烷和苯乙炔基锂室温条件下反应 1.5 h 也可以达到 30% 的分离产率，相比而言要简便易行的多。在合成中当然还有其它的选择，比如在 Gérard Cahiez 最近的报道中，以 CuCl_2 作为催化剂，炔烃溴代物可以和卤代烷烃的格式试剂发生偶联反应，收到了很好的效果^[132]，并且回避了要活化仲卤代炔中 C-X 键的问题。但是，炔烃溴代物需要一到两步单独的步骤来制备，也有一定的不足。

我们认为该催化体系是这样进行的(Scheme 3-3)：在配合 26 (或配合物 I) 的催化下，炔基锂首先发生亲核取代反应，生成炔基配位的配合物 II，在 Davit Zargarian 教授的研究中，苯乙炔基锂可以和结构相似的钳式镍配合物， $\{(\text{i-Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}\}\text{NiBr}$ ，发生类似的取代反应^[133]，但是我们没能从体系中分离出炔基配位的配合物；卤代烷烃随后经过氧化加成反应得到中间体 III，进一步的还原消除反应生成了炔基和烷基($\text{Csp} - \text{Csp}^3$)偶联的产物，催化剂同时再生。对于卤代烷烃中 C-X 键的活化，一些基于 Ni, Co, Fe 和 Pd 的催化体系研究表明，反应中包含自由基的过程，是单电子转移机理^[115]，并且有些情况下体系中生成的自由基可以和底物中的双键发生关环反应^[119, 124]。要确认反应机理，我

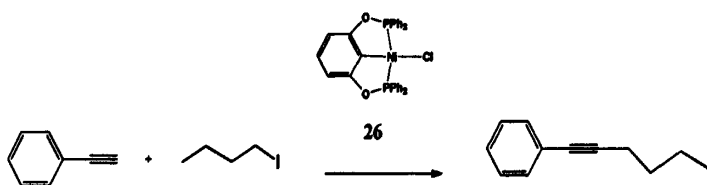
们还需要进行更详细的研究。



在读博士的过程中，对于化学的理解，对于催化反应的理解是逐步深入的。基于 C-H 键的活化而发生的“直接偶联反应”，相比于以有机金属试剂为底物的传统偶联反应来说，更有发展潜力，当然目前该领域的研究还不完善，比如需要的催化剂用量比较大、反应时间长、温度高等，它也不可能完全取代传统的偶联反应。在研究上述以炔基锂为亲核试剂的偶联反应的同时，我们也探索了在配合物 **26** 的催化下通过活化合适底物中的 C-H 键而发生的“直接偶联反应”。最相关的研究体系莫过于 Sonogashira 偶联反应，端基炔烃中的 sp C-H 键也较为活泼，易于被催化剂活化。Craig M. Jensen 用相同骨架的钯式配合物 PCP-Pd-Cl 研究过氯代芳烃和苯乙炔的偶联反应，ZnCl₂ 添加剂起到了重要的作用^[134]。我们以苯乙炔和碘代正丁烷的反应为模板，探索了配合物 **26** 催化的 Sonogashira 偶联反应的可能性。Table 4 列出了部分实验结果。

总得来说，这部分的探索没有取得积极的回应，也许是我们摸索的实验条件还太窄，苯乙炔和碘代正丁烷偶联反应的效果不好。只有当使用 n-BuLi 作为碱时，才能得到一定的产物(Table 4, entry 8)。但是这样的组合不能令人满意，炔烃和 n-BuLi 反应生成炔基锂只需要 10 min 的时间，以炔基锂作为亲核试剂来反应，效果要好的多。

Table 4. Catalytic coupling of 1-Iodobutane with phenylacetylene^[c].

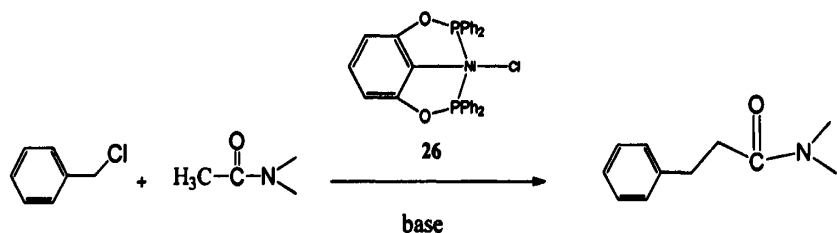


entry	solvent	Cat (mol %)	t(h)	T(°C) ^[a]	Additive (0.5 equiv)	base (2 equiv)	yield (%) ^[b]
1	Et ₃ N	5	12	120	\	\	\
2	Et ₃ N	5	12	120	CuI	\	\
3	dioxane	5	12	140	CuI	K ₃ PO ₄	\
4	dioxane	5	12	140	CuI	t-BuOK	\
5	dioxane	5	12	140	ZnCl ₂	K ₃ PO ₄	\
6	dioxane	5	24	160	ZnCl ₂	K ₃ PO ₄	\
7	dioxane	5	24	160	ZnCl ₂	K ₂ CO ₃	\
8	dioxane	5	12	140	\	n-BuLi	31
9	toluene	5	12	140	CuI	t-BuOK	\
10	NMP	5	12	140	ZnCl ₂	t-BuOK	\
11	toluene	10	24	140	CuI	K ₃ PO ₄	\
12	NMP	10	24	140	ZnCl ₂	K ₃ PO ₄	\

[a] bath temperature. [b] GC yield relative to internal standard (n-dodecane). [c]

Typical reaction conditions: 1-iodobutane (1 mmol), phenylacetylene (1 mmol), Ni catalyst, additive, base and internal standard (n-dodecane) were mixed in the solvent (5ml), reaction take place according to the conditions specified in Table 4.

另外，有些在实验过程中意外的发现，证明配合物 26 催化的“直接偶联反应”是可行的。比如我们在研究 DMA 溶剂中苄基氯和苯乙炔基锂的偶联反应的时候，意外的发现两者的偶联产物产率很低，但是 DMA 中 α -位的 C-H 键被活化后与苄基氯的偶联产物却有相当程度的产率。这启示我们，通过调整反应条件，酰胺类底物与卤代烃的“直接偶联反应”有可能是一个很有希望的反应体系(Eq. 3-1)。



Eq. 3-1

由于时间的原因,这部分的研究还很不深入,我们暂时没能更多的涉及“直接偶联反应”催化体系,在今后的工作中,我们会拿出更多的时间和精力专注于这方面的研究。

小结:

在上一章的基础上,我们设计了配合物 **26** 催化的亲核试剂和卤代烃间的偶联反应。炔基锂和简单卤代烷烃间的偶联反应($\text{Csp} - \text{Csp}^3$)所需条件温和、效率高、催化体系简单易于操作,与传统的制备烷基取代炔烃的方法相比,有明显的优势。但是该催化体系的官能团耐受性不好,当反应底物是仲卤代烃时效率也不高,基于 C-H 键活化而进行的“直接偶联反应”在今后 would 做更多细致的工作。

3.3 实验部分

3.3.1 概述

3.3.1.1 试剂:

N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯)	天津市科密欧化学试剂有限公司
N,N-二甲基乙酰胺(DMA, 分析纯)	天津市科密欧化学试剂有限公司
二甲基亚砷(DMSO, 分析纯)	天津市科密欧化学试剂有限公司
N-甲基吡咯烷酮(NMP, 分析纯)	天津市科密欧化学试剂有限公司
二氧六环(Dioxane, 分析纯)	天津市科密欧化学试剂有限公司
甲苯, 四氢呋喃, 二氯甲烷等常用溶剂	天津广成、大茂或科密欧化学试剂有限
和盐酸, 三乙胺, 氢氧化钾等常用试剂	公司和莱阳市康德化工有限公司
石油醚(分析纯, 沸点 60-90°C)	天津市富宇精细化工有限公司
乙酸乙酯(分析纯)	天津广成化学试剂有限公司
层析用硅胶(200-300 目)和硅胶板	青岛海洋化工厂
丁基锂	江西赣峰锂业有限公司
正十二烷(分析纯)	中国医药上海化学试剂公司

苯丙醇、正辛醇、异戊醇(分析纯) 中国医药上海化学试剂公司
 氯代、溴代、碘代正丁烷, 氯代异丙烷,
 1, 4-二氯/溴丁烷, 1, 2-二氯乙烷, 六 中国医药上海化学试剂公司
 氯乙烷, 氯苯、溴苯、邻溴甲苯(分析纯)

三溴化磷, 氢溴酸(分析纯) 中国医药上海化学试剂公司
 氯代乙酰胺, 氯乙醇, 丙稀腈(分析纯) 中国医药上海化学试剂公司

实验所用溶剂均干燥后新鲜蒸馏获得。

溴代正辛烷、溴代异戊烷、溴代苯丙烷, 碘代乙酰胺, 1-氯-3 丙腈, 氯丙烯,
 氯丙炔参照文献方法制备^[139], GC 检测纯度>95%。

炔基锂经相应的炔烃和 $n\text{-BuLi}$ (正己烷溶液)在 THF 中反应制得。

3.3.1.2 测试仪器:

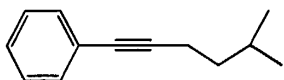
气相色谱仪	浙大福立 9790, SE-30, DB-1 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25μm), FID 监测器
核磁共振仪	Bruker Avance 300 spectrometer
GC-MS	Thermo Trace GC Ultra-DSQ

3.3.2 实验过程

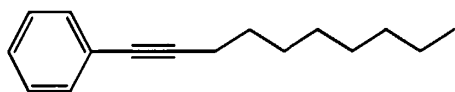
卤代烷烃和炔基锂偶联反应的通用实验步骤: 反应体系需氮气保护下, 室温下, 配合物 PCP-Ni-Cl 26 (0.5 mol%)和卤代烷烃(10 mmol)先混合于 30 mL NMP 溶剂中, 将 10 mL 苯乙炔基锂或三甲基硅乙炔基锂的 THF 溶液(13 mmol) 5 min 内滴加到上述 NMP 溶液中。经过一定的反应时间, 加 H_2O 终止反应, 有机相用 Et_2O 萃取 3 次, 合并, 然后再用水洗有机相以除去 NMP。 MgSO_4 干燥, 过滤, 悬转蒸发除去溶剂, 剩余物经硅胶柱色谱分离(正己烷或石油醚 : 乙酸乙酯 = 40:1)。



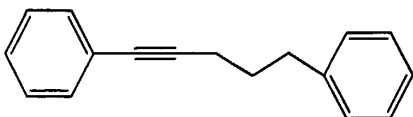
1-苯基-1-己炔: 依据通用的实验步骤, 溴代正丁烷(10 mmol, 1.36 g)和苯乙炔基锂(13 mmol, 10 ml THF solution)反应, 得到 1.41 g 无色液体。产率: 90%。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 0.95 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 1.41-1.63 (m, 4H), 2.40 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 7.20-7.27 (m, 3H), 7.37-7.40 (m, 2H)。与之前报道的光谱数据相符^[123]。



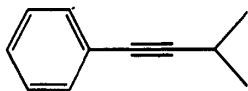
1-苯基-5-甲基-1-己炔: 1-溴-3-甲基丁烷(10 mmol, 1.50 g) 和苯乙炔基锂(13 mmol, 10 ml THF solution)反应, 得到 1.55 g 无色液体。产率: 91%。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz)^[135]: δ 0.85 (d, J = 6.6 Hz, 6H), 1.41 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 1.67-1.74 (m, 1H), 2.32 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.14-7.21 (m, 3H), 7.28-7.32 (m, 2H)。



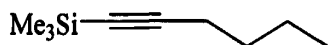
1-苯基-1-癸炔: 溴代正辛烷(10 mmol, 1.93 g)和苯乙炔基锂 (13 mmol, 10 ml THF solution) 反应, 得到 1.58 g 无色液体, 产率: 74%。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz)^[123]: δ 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.25-1.50 (m, 10H), 1.55-1.64 (m, 2H), 2.38 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 7.22-7.27 (m, 3H), 7.31-7.40 (m, 2H)。



1,5-二苯基-1-戊炔: 1-溴-3-苯基丙烷(10 mmol, 1.98 g) 和苯乙炔基锂 (13 mmol, 10 ml THF solution) 反应, 得到 1.87 g 无色液体, 产率: 85%。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 1.96 (quin, J = 7.4 Hz, 2H), 2.45 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 2.82 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.20-7.35 (m, 8H), 7.44-7.47 (m, 2H)。

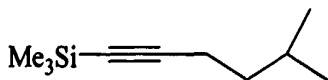


1-苯基-3-甲基-1-丁炔: 2-溴丙烷(10 mmol, 1.22 g) 和苯乙炔基锂 (13 mmol, 10 ml THF solution) 反应, 得到 0.43 g 无色液体, 产率: 30%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz)^[131]: δ 1.32 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H), 2.83 (m, 1H), 7.28-7.59 (m, 5H).

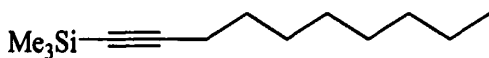


1-三甲基硅基-1-己炔: 碘代正丁烷 (10 mmol, 1.81 g)和三甲基硅乙炔基锂(13 mmol, 10 ml THF solution)反应, 得到 1.07 g 浅黄色液体, 产率: 70%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz)^[136]: δ 0.10 (s, 9H), 0.86 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.28-1.52 (m, 4H), 2.16 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H).

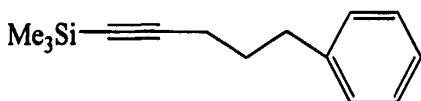
溴代正丁烷和氯代正丁烷的反应分别是 61% 和 40% 的产率。



1-三甲基硅基-5-甲基-1-己炔: 1-溴-3-甲基丁烷(10 mmol, 1.50 g) 和三甲基硅乙炔基锂(13 mmol, 10 ml THF solution)反应, 得到 0.94 g 浅黄色液体, 产率: 56%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 0.14 (s, 9H), 0.89 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.43 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.60-1.70 (m, 1H), 2.22 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H).



1-三甲基硅基-1-癸炔: 溴代正辛烷(10 mmol, 1.93 g) 和三甲基硅乙炔基锂(13 mmol, 10 ml THF solution)反应, 得到 1.15 g 浅黄色液体, 产率: 55%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz)^[123]: δ 0.15 (s, 9H), 0.86-0.90 (m, 3H), 1.27-1.46 (m, 10H), 1.48-1.55 (m, 2H), 2.21 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H).



1-三甲基硅基-5-苯基-1-戊炔: 1-溴-3-苯基丙烷 (10 mmol, 1.98 g)和三甲基硅乙

炔基锂(13 mmol, 10 ml THF solution)反应, 得到 1.29 g 浅黄色液体, 产率: 60%。

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz)^[137]: δ 0.15 (s, 9H), 1.84 (quin, $J = 7.3\text{Hz}$, 2H), 2.22 (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, 2H), 2.70 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2H), 7.14-7.29 (m, 5H).



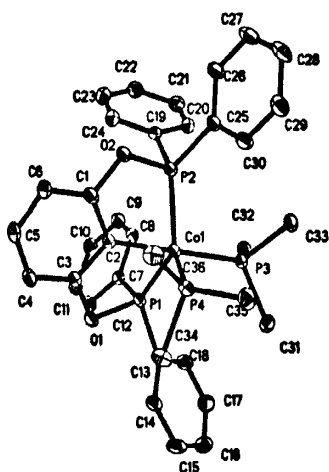
1,8-二三甲基硅基-1,7-二辛炔: 1,4-二溴丁烷 (10 mmol, 2.15g) 和三甲基硅乙炔基锂(13 mmol, 10 ml THF solution)反应, 得到 1.41 g 浅黄色液体, 产率: 57%。

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz)^[138]: δ 0.10 (s, 18H), 1.55-1.59 (m, 4H), 2.18-2.22 (m, 4H).

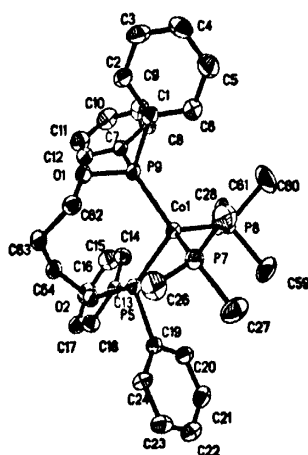
1,4-二氯丁烷的反应产率是 38% 。

第四章 总结论

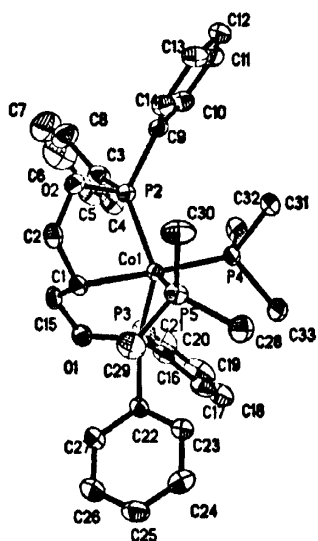
在用 $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$, $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4\text{Me}$, CoCl_2 , $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$, $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4\text{Me}_2$, $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$, $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3\text{Me}_2$, $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 等金属前驱体化合物进行的碳-氢键活化研究中, 找到了可以在温和条件下选择性活化惰性 C-H 键, 尤其是 $\text{sp}^3\text{C-H}$ 键的方法。对于合成的新型钳式配合物和配体取代的大环配合物通过 X-Ray 单晶衍射、NMR 等分析方法进行了表征, 确定了结构。



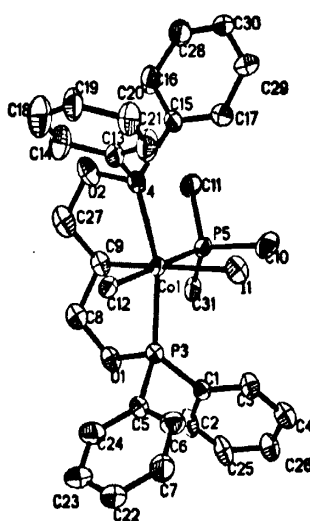
Molecular structure of 5



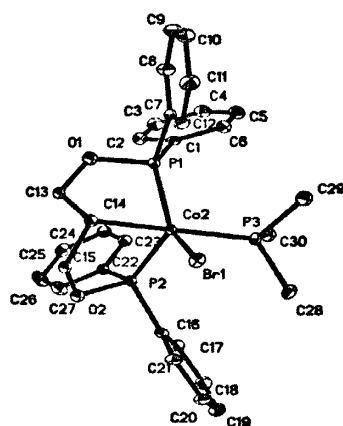
Molecular structure of 6



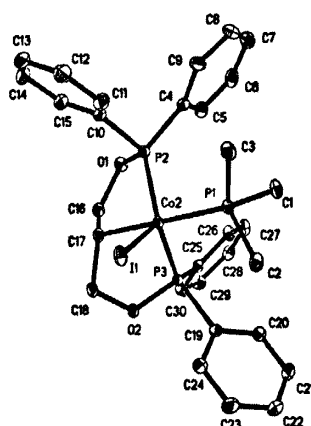
Molecular structure of 7



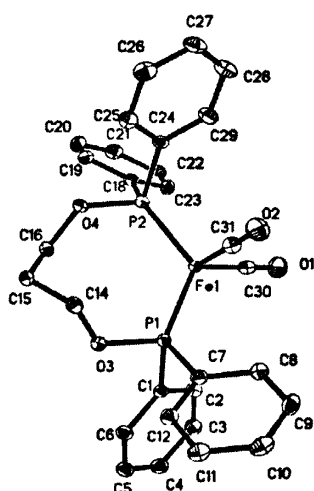
Molecular structure of 8



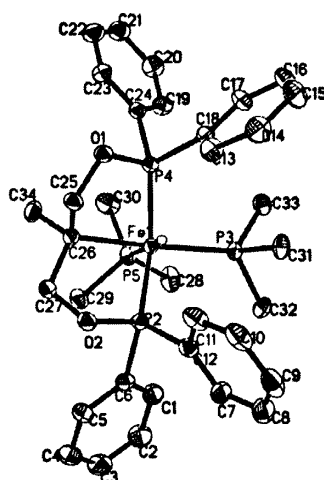
Molecular structure of 9



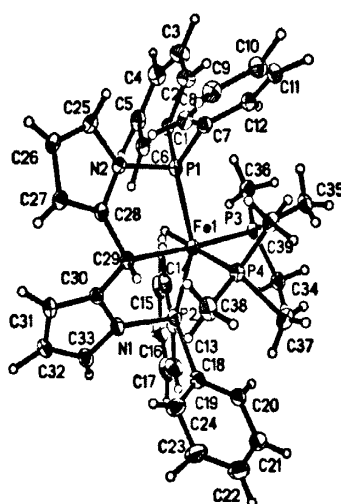
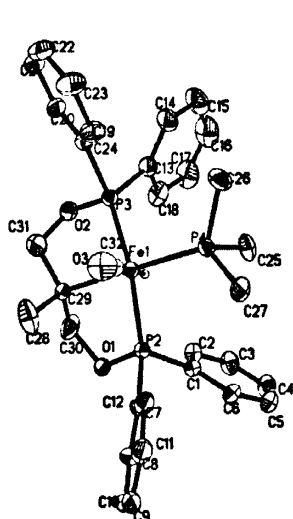
Molecular structure of 10.



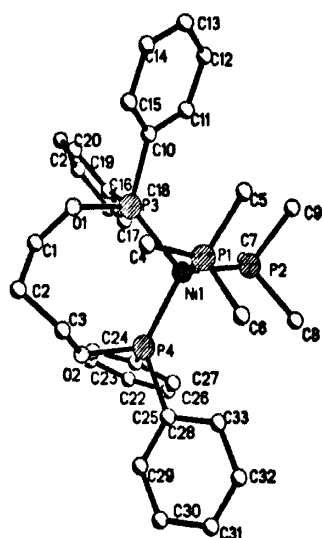
Molecular structure of 17



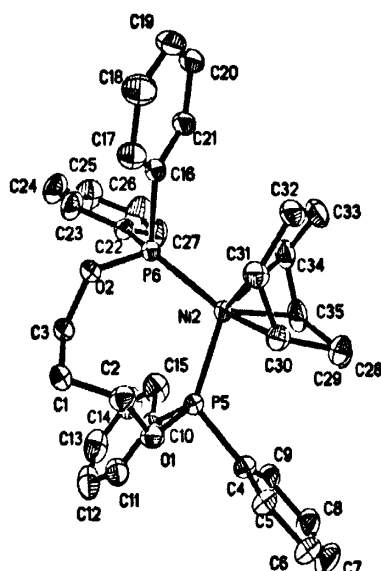
Molecular structure of 18



Molecular structure of 19



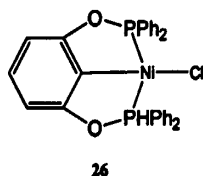
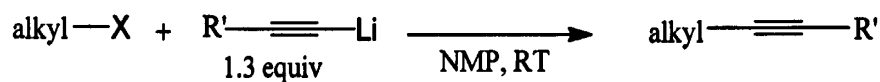
Molecular structure of 21



Molecular structure of 23

Molecular structure of 24

对新合成的配合物的化学性质也做了很多探索。在 Ni 系列化合物的探索中，在实验发现和文献调研的基础上设计了配合物 **26** 催化的亲核试剂和卤代烃间的偶联反应。苯乙炔基锂以及三甲基硅乙炔基锂和简单卤代烷烃间的偶联反应(Csp³-Csp³)所需条件温和、效率高、催化体系简单易于操作，与传统的制备烷基取代炔烃的方法相比，有明显的优势。


 0.5 mol% cat. **26**


但是该催化体系的官能团耐受性不好，当反应底物是仲卤代烃时效率也不高，基于 C-H 键活化而进行的“直接偶联反应”今后也会做更多细致的工作。

附录

附录一 晶体结构部分数据

配合物 5 的晶体结构数据

Identification code	sun911a
Empirical formula	C36 H41 Co O2 P4
Formula weight	688.50
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclin, C2/c
Unit cell dimensions	a = 31.437(6) Å alpha = 90 deg. b = 13.344(3) Å beta = 123.85(3) deg. c = 19.187(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	6684(2) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.368 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.737 mm ⁻¹
F(000)	2880
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	1.56 to 26.75 deg.
Limiting indices	-39<=h<=39, -16<=k<=16, -24<=l<=24
Reflections collected / unique	25414 / 7056 [R(int) = 0.0726]
Completeness to theta = 26.75	99.1 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7056 / 0 / 486
Goodness-of-fit on F ²	1.028
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0391, wR2 = 0.0980
R indices (all data)	R1 = 0.0470, wR2 = 0.1033
Largest diff. peak and hole	0.555 and -0.631 e.Å ⁻³

配合物 6 的晶体结构数据

Identification code	test
Empirical formula	C136 H0 Co4 O8 P16
Formula weight	623.15
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)
Unit cell dimensions	a = 15.065(3) Å alpha = 90 deg. b = 12.846(2) Å beta = 90.943(4) deg. c = 17.492(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	3384.7(10) Å ³
Z, Calculated density	1, 1.223 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.722 mm ⁻¹
F(000)	1228
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	1.35 to 27.66 deg.
Limiting indices	-18<=h<=18, -16<=k<=15, -20<=l<=22
Reflections collected / unique	19679 / 7695 [R(int) = 0.1063]
Completeness to theta = 27.66	97.4 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7695 / 0 / 473
Goodness-of-fit on F ²	0.876
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0626, wR2 = 0.1407
R indices (all data)	R1 = 0.1812, wR2 = 0.2118
Largest diff. peak and hole	0.520 and -0.422 e.Å ⁻³

配合物 7 的晶体结构数据

Identification code	1
Empirical formula	C33 H43 Co O2 P4
Formula weight	654.48
Temperature	273(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P2(1)2(1)2(1)
Unit cell dimensions	a = 9.352(3) Å alpha = 90 deg. b = 17.919(6) Å beta = 90 deg. c = 20.276(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	3397.7(18) Å ³
Z, Calculated density	1, 0.320 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.180 mm ⁻¹
F(000)	344
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	1.52 to 27.60 deg.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 23, -25 ≤ l ≤ 23
Reflections collected / unique	19845 / 7678 [R(int) = 0.0459]
Completeness to theta = 27.60	98.2 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7678 / 0 / 370
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0496, wR2 = 0.1031
R indices (all data)	R1 = 0.0902, wR2 = 0.1208
Absolute structure parameter	0.772(19)
Largest diff. peak and hole	0.393 and -0.290 e.Å ⁻³

配合物 8 的晶体结构数据

Identification code	test
Empirical formula	C ₃₁ H ₃₇ Co I O ₂ P ₃
Formula weight	720.35
Temperature	273(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Trigonal, R3c
Unit cell dimensions	a = 20.7214(10) Å alpha = 90 deg. b = 20.7214(10) Å beta = 90 deg. c = 39.396(4) Å gamma = 120 deg.
Volume	14649.4(18) Å ³
Z, Calculated density	18, 1.470 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.648 mm ⁻¹
F(000)	6552.0
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	1.54 to 30.46 deg.
Limiting indices	-29 ≤ h ≤ 20, -26 ≤ k ≤ 29, -56 ≤ l ≤ 45
Reflections collected / unique	30111 / 9906 [R(int) = 0.0265]
Completeness to theta = 30.46	93.5 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8375 / 1 / 347
Goodness-of-fit on F ²	0.996
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1351
R indices (all data)	R1 = 0.0572, wR2 = 0.1464
Absolute structure parameter	0.879(19)
Largest diff. peak and hole	1.311 and -0.315 e.Å ⁻³

配合物 9 的晶体结构数据

Identification code	sun07a
Empirical formula	C30 H34 Br Co O2 P3
Formula weight	658.32
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, Iba2
Unit cell dimensions	a = 20.229(4) Å alpha = 90 deg. b = 20.767(4) Å beta = 90 deg. c = 13.760(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	5780(2) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.513 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.169 mm ⁻¹
F(000)	2696
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	1.41 to 26.73 deg.
Limiting indices	-24 ≤ h ≤ 24, -21 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	13176 / 5838 [R(int) = 0.0564]
Completeness to theta = 26.73	98.2 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5838 / 1 / 337
Goodness-of-fit on F ²	0.855
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0429, wR2 = 0.1032
R indices (all data)	R1 = 0.0448, wR2 = 0.1044
Absolute structure parameter	0.008(8)
Largest diff. peak and hole	1.640 and -1.291 e.Å ⁻³

配合物 10 的晶体结构数据

Identification code	sun01a
Empirical formula	C30 H34 Co I O2 P3
Formula weight	705.31
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pbc _a
Unit cell dimensions	a = 15.161(3) Å alpha = 90 deg. b = 18.194(4) Å beta = 90 deg. c = 21.410(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	5906(2) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.587 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.815 mm ⁻¹
F(000)	2840
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	1.99 to 26.73 deg.
Limiting indices	-19<=h<=18, -23<=k<=23, -27<=l<=20
Reflections collected / unique	35496 / 6237 [R(int) = 0.0714]
Completeness to theta = 26.73	99.5 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6237 / 0 / 357
Goodness-of-fit on F ²	1.077
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0238, wR2 = 0.0549
R indices (all data)	R1 = 0.0302, wR2 = 0.0582
Largest diff. peak and hole	0.572 and -0.513 e.Å ⁻³

配合物 17 的晶体结构数据

Identification code	sun06a
Empirical formula	C29 H26 Fe O4 P2
Formula weight	556.29
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 12.589(3) Å alpha = 90 deg. b = 15.191(3) Å beta = 106.14(3) deg. c = 14.384(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	2642.4(9) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.398 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.725 mm ⁻¹
F(000)	1152
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	1.90 to 26.79 deg.
Limiting indices	-15<=h<=14, -19<=k<=15, -18<=l<=18
Reflections collected / unique	17176 / 5590 [R(int) = 0.0803]
Completeness to theta = 26.79	99.1 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5590 / 0 / 325
Goodness-of-fit on F ²	0.990
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0487, wR2 = 0.0840
R indices (all data)	R1 = 0.0877, wR2 = 0.0936
Largest diff. peak and hole	0.550 and -0.301 e.Å ⁻³

配合物 18 的晶体结构数据

Identification code	test
Empirical formula	C ₃₄ H ₄₆ Fe O ₂ P ₄
Formula weight	666.44
Temperature	273(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 9.8543(11) Å alpha = 90 deg. b = 17.5207(19) Å beta = 102.574(2) deg. c = 20.085(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	3384.7(6) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.308 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.664 mm ⁻¹
F(000)	1408.0
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	1.56 to 29.49 deg.
Limiting indices	-13<=h<=12, -18<=k<=24, -26<=l<=27
Reflections collected / unique	21089 / 9426 [R(int) = 0.0405]
Completeness to theta = 29.49	94.3 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8885 / 0 / 381
Goodness-of-fit on F ²	0.771
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0495, wR2 = 0.1342
R indices (all data)	R1 = 0.0749, wR2 = 0.1701
Largest diff. peak and hole	1.111 and -0.304 e.Å ⁻³

配合物 19 的晶体结构数据

Identification code	test
Empirical formula	C ₃₂ H ₃₇ Fe O ₃ P ₃
Formula weight	618.38
Temperature	273(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 9.4228(8) Å alpha = 81.630(2) deg. b = 13.1829(11) Å beta = 78.7680(10) deg. c = 13.6974(12) Å gamma = 75.4550(10) deg.
Volume	1607.0(2) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.278 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.648 mm ⁻¹
F(000)	648.0
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	1.60 to 28.56 deg.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 17, -14 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	9884 / 8220 [R(int) = 0.0195]
Completeness to theta = 28.56	89.2 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7329 / 0 / 360
Goodness-of-fit on F ²	1.046
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0580, wR2 = 0.1481
R indices (all data)	R1 = 0.0841, wR2 = 0.1692
Largest diff. peak and hole	1.444 and -0.776 e.Å ⁻³

配合物 21 的晶体结构数据

Identification code	sun1a
Empirical formula	C ₈₅ H ₉₂ Fe ₂ N ₄ O ₂ P ₈
Formula weight	1561.09
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 9.4130(19) Å alpha = 90 deg. b = 16.606(3) Å beta = 91.83(3) deg. c = 25.818(5) Å gamma = 90 deg.
Volume	4033.6(14) Å ³
Z, Calculated density	5, 1.426 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.574 mm ⁻¹
F(000)	1830
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	2.16 to 25.99 deg.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 10, -20 ≤ k ≤ 20, -31 ≤ l ≤ 31
Reflections collected / unique	25271 / 7894 [R(int) = 0.1083]
Completeness to theta = 25.99	99.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7894 / 0 / 544
Goodness-of-fit on F ²	1.088
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0684, wR2 = 0.1752
R indices (all data)	R1 = 0.0838, wR2 = 0.1842
Largest diff. peak and hole	1.170 and -1.577 e.Å ⁻³

配合物 23 的晶体结构数据

Identification code	sun908a
Empirical formula	C33 H44 Ni O2 P4
Formula weight	655.27
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 2c/1
Unit cell dimensions	a = 14.824(3) Å alpha = 90 deg. b = 12.819(3) Å beta = 90.02(3) deg. c = 17.352(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	3297.4(12) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.320 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.811 mm ⁻¹
F(000)	1384
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	1.37 to 26.73 deg.
Limiting indices	-18<=h<=18, -16<=k<=15, -21<=l<=13
Reflections collected / unique	13552 / 6739 [R(int) = 0.0645]
Completeness to theta = 26.73	96.3 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6739 / 0 / 471
Goodness-of-fit on F ²	1.079
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0550, wR2 = 0.1456
R indices (all data)	R1 = 0.0735, wR2 = 0.1582
Largest diff. peak and hole	0.892 and -0.887 e.Å ⁻³

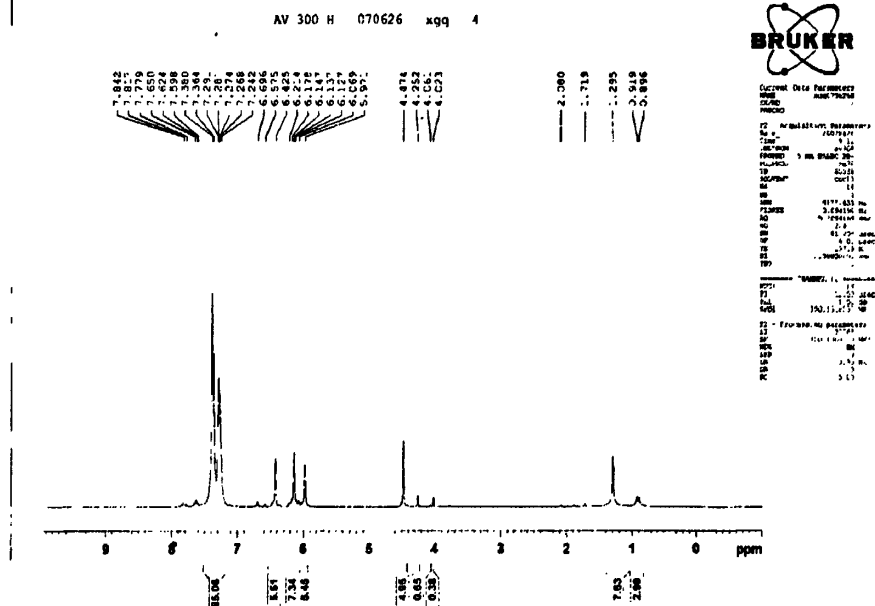
配合物 24 的晶体结构数据

Identification code	test
Empirical formula	C35 Ni O2 P2
Formula weight	573.00
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P1
Unit cell dimensions	a = 10.9837(16) Å alpha = 67.530(2) deg. b = 12.9271(19) Å beta = 74.620(2) deg. c = 14.053(2) Å gamma = 69.624(2) deg.
Volume	1708.3(4) Å ³
Z, Calculated density	1, 1.114 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.686 mm ⁻¹
F(000)	568
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	1.59 to 30.42 deg.
Limiting indices	-8<=h<=15, -16<=k<=17, -18<=l<=19
Reflections collected / unique	10846 / 8208 [R(int) = 0.0197]
Completeness to theta = 30.42	79.3 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8208 / 0 / 361
Goodness-of-fit on F ²	1.096
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0785, wR2 = 0.2559
R indices (all data)	R1 = 0.0916, wR2 = 0.2727
Largest diff. peak and hole	2.291 and -0.378 e.Å ⁻³

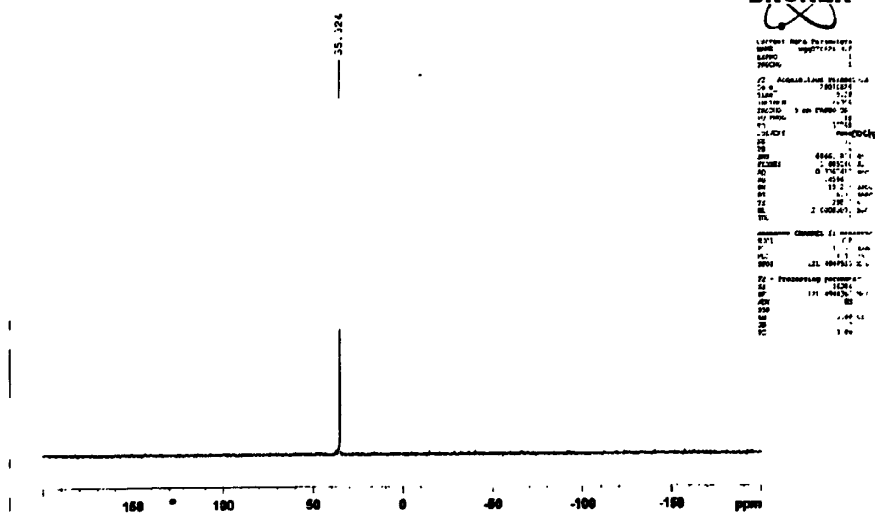
附录二 典型光谱谱图

配体 3. $^1\text{H-NMR}$ $^{31}\text{P-NMR}$

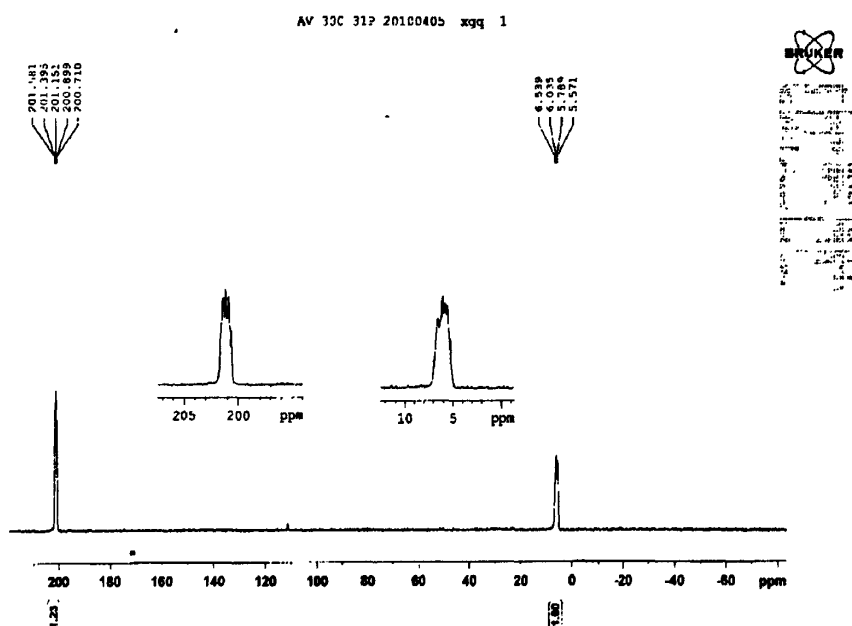
配体



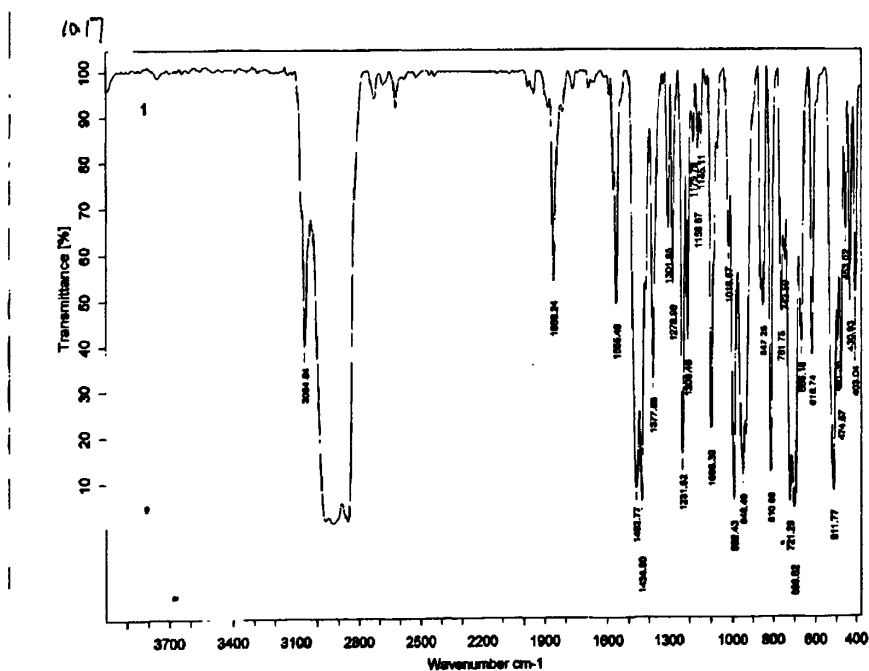
AVANCE 300 3.F 070626 xgq 4



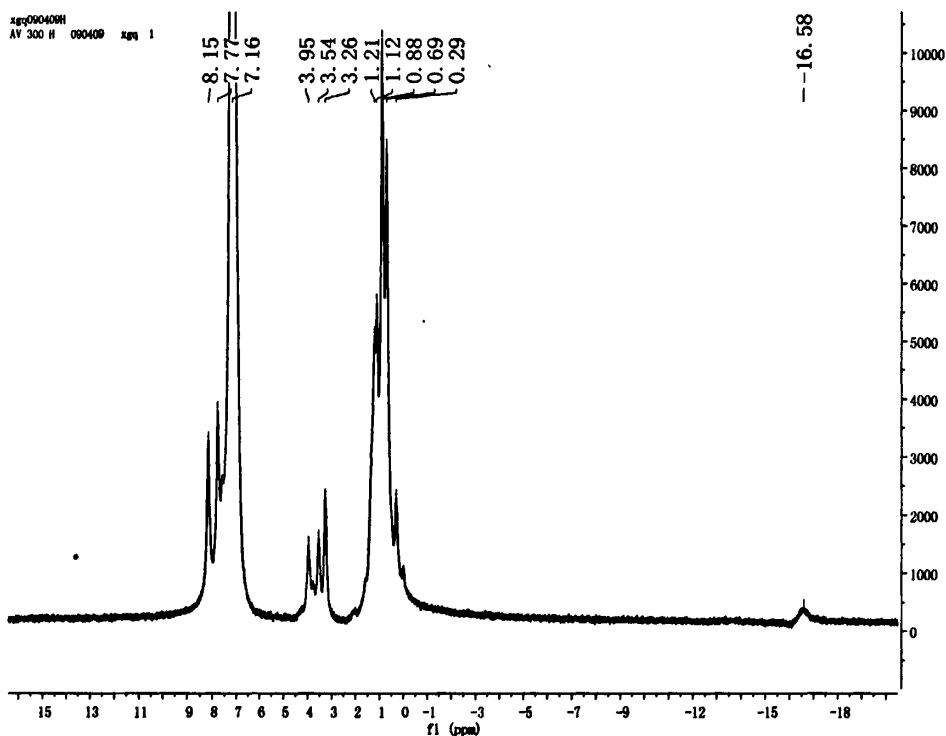
配合物 15 ^{31}P -NMR



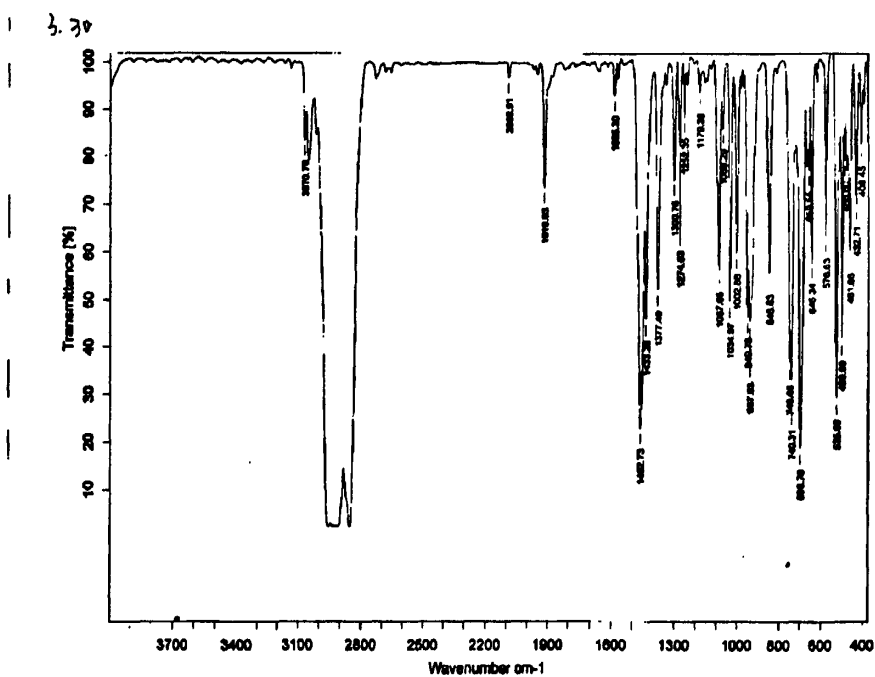
配合物 15 IR



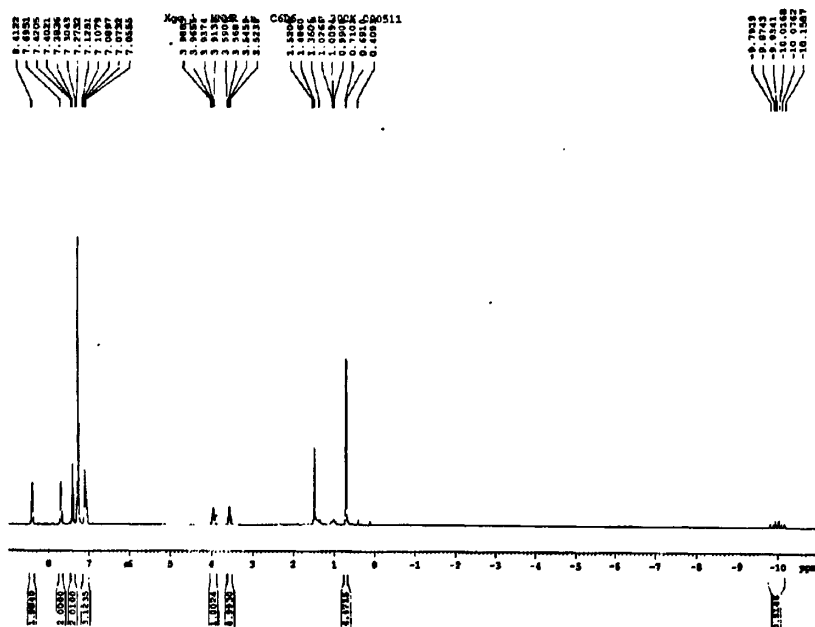
配合物 18 ^1H -NMR (室温下宽化)



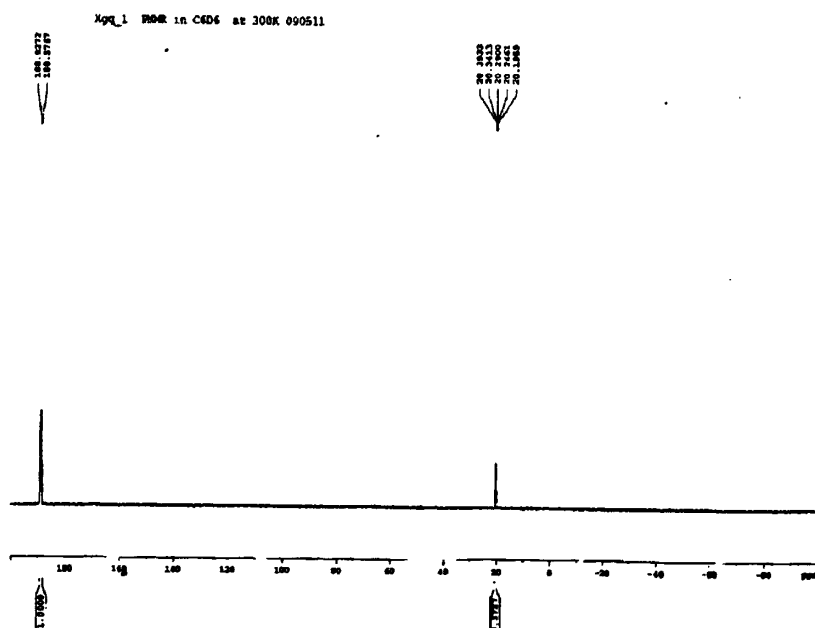
配合物 18 IR



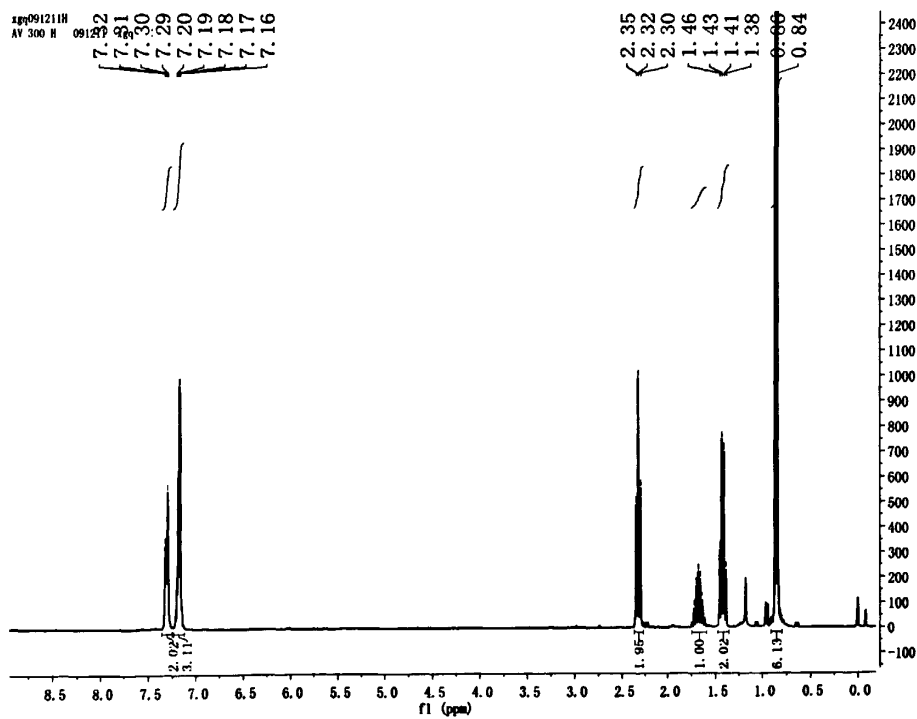
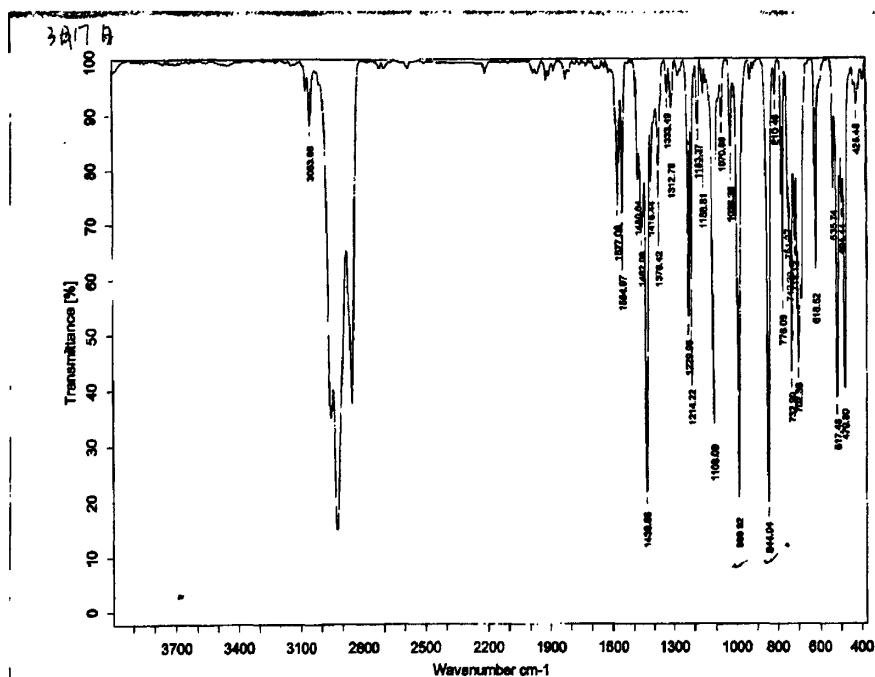
配合物 19 ¹H-NMR

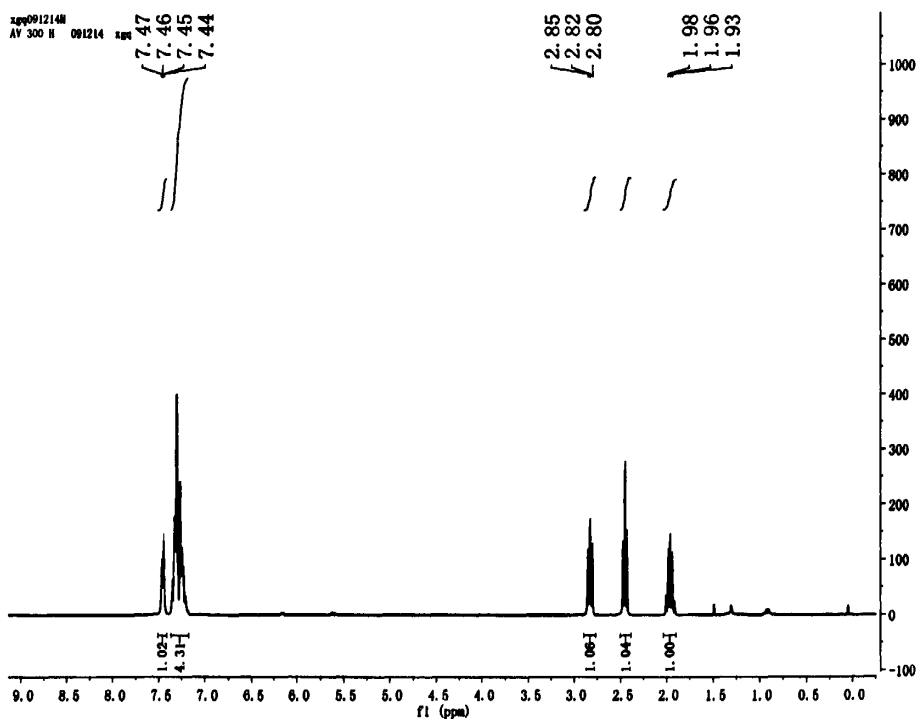
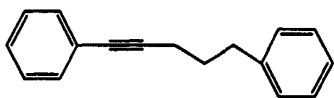
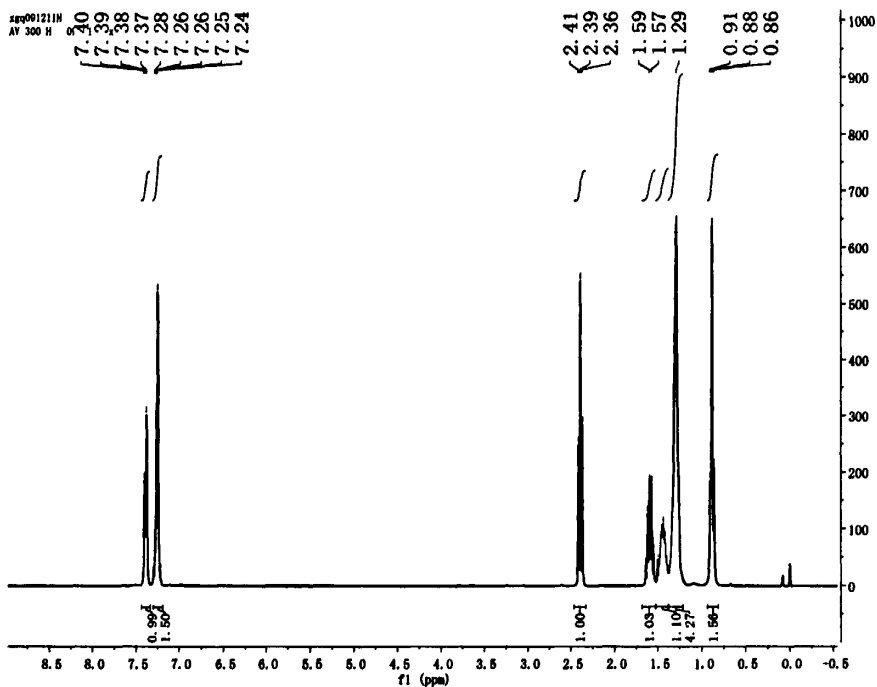
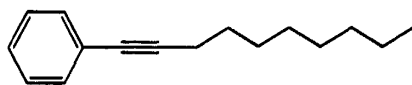


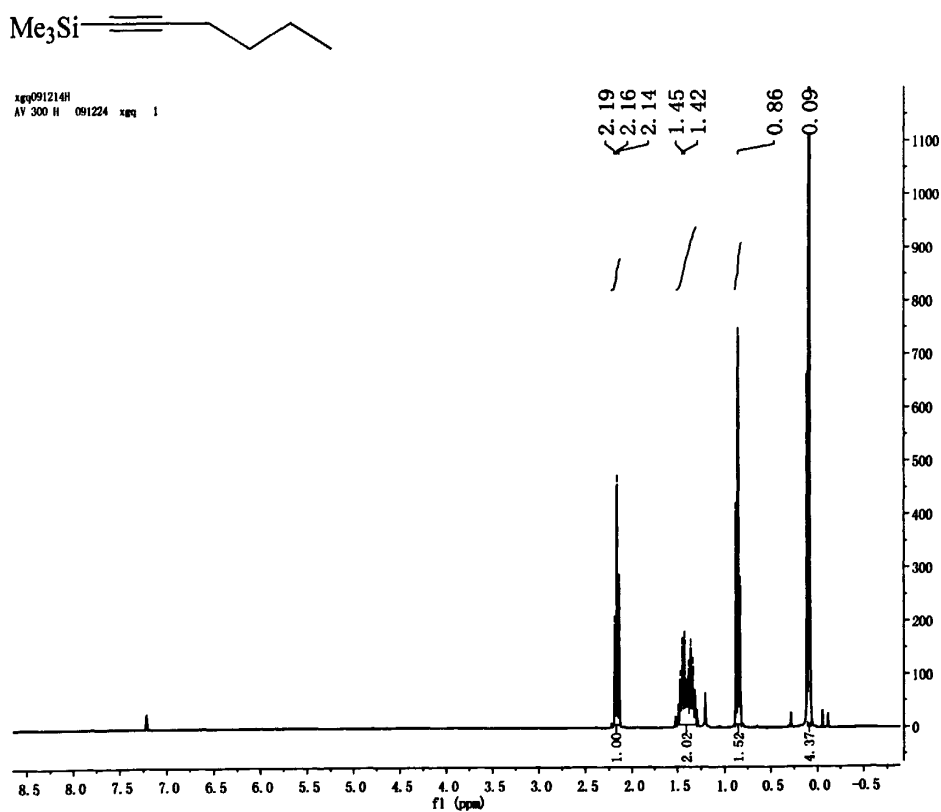
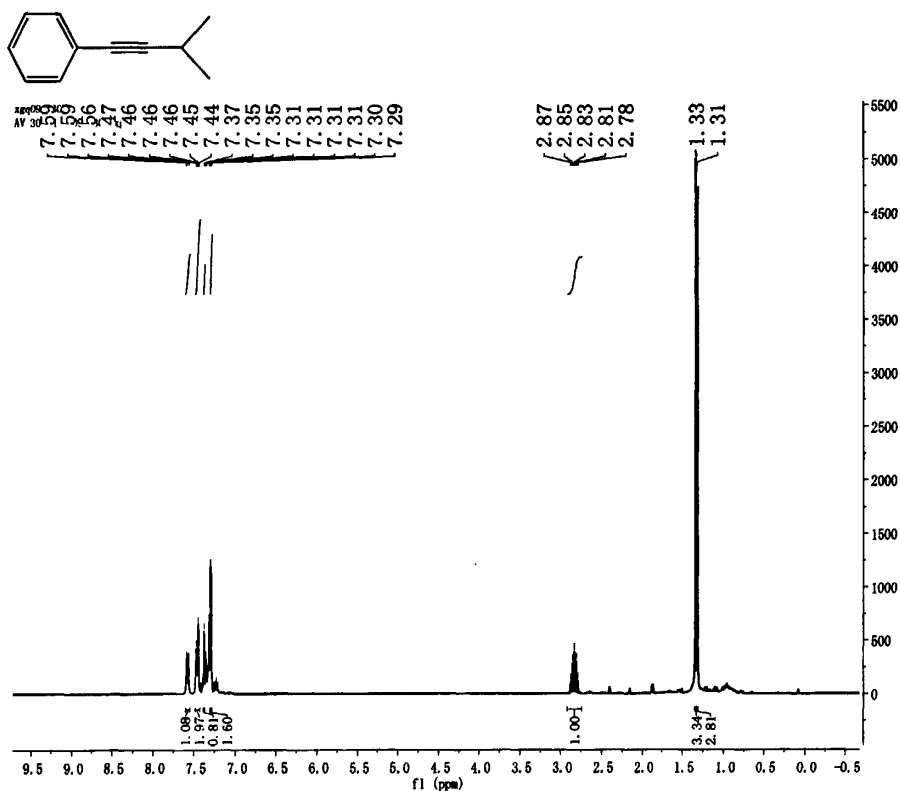
配合物 19 ³¹P-NMR

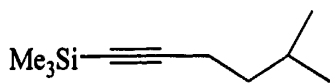


配合物 26 IR

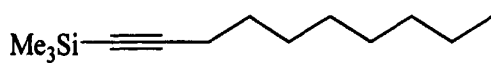
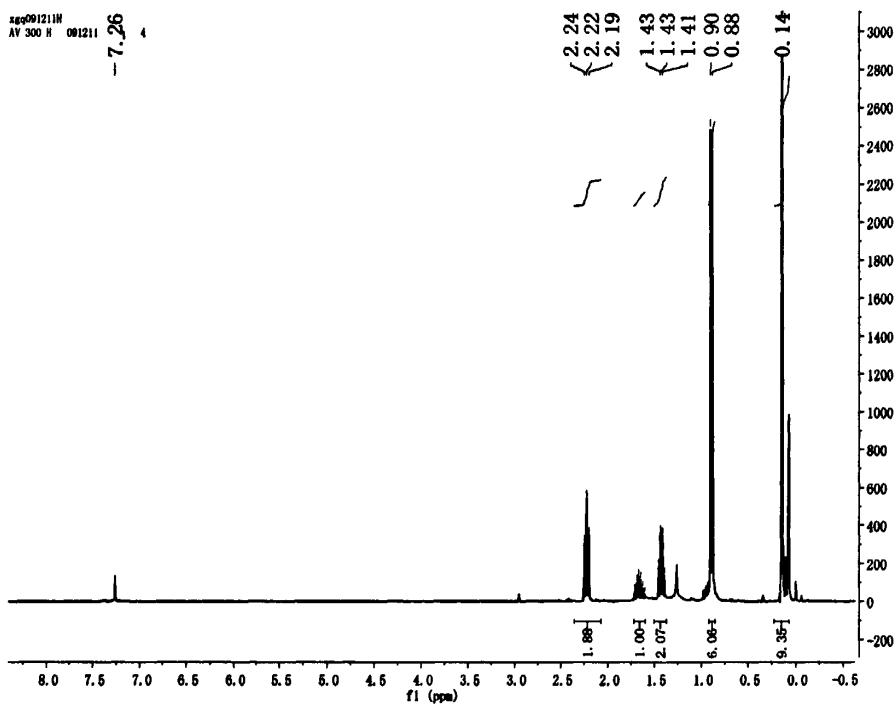




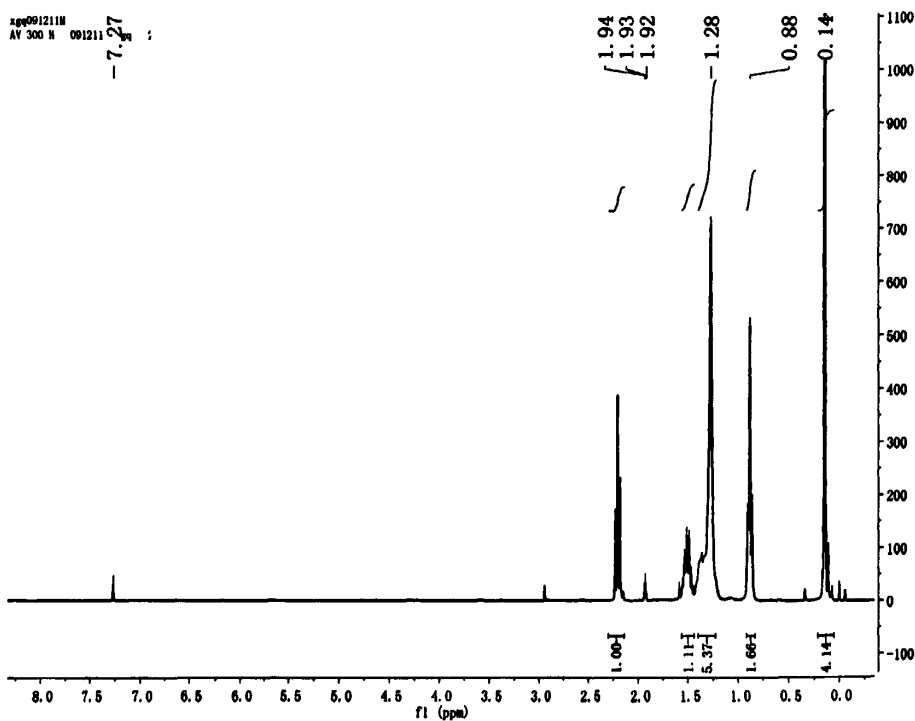


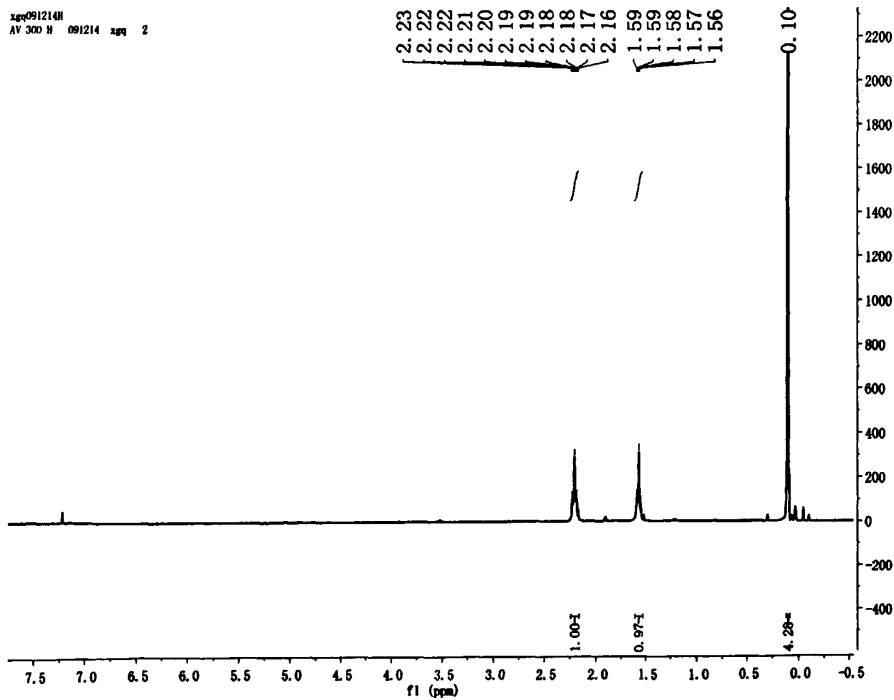
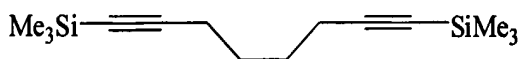
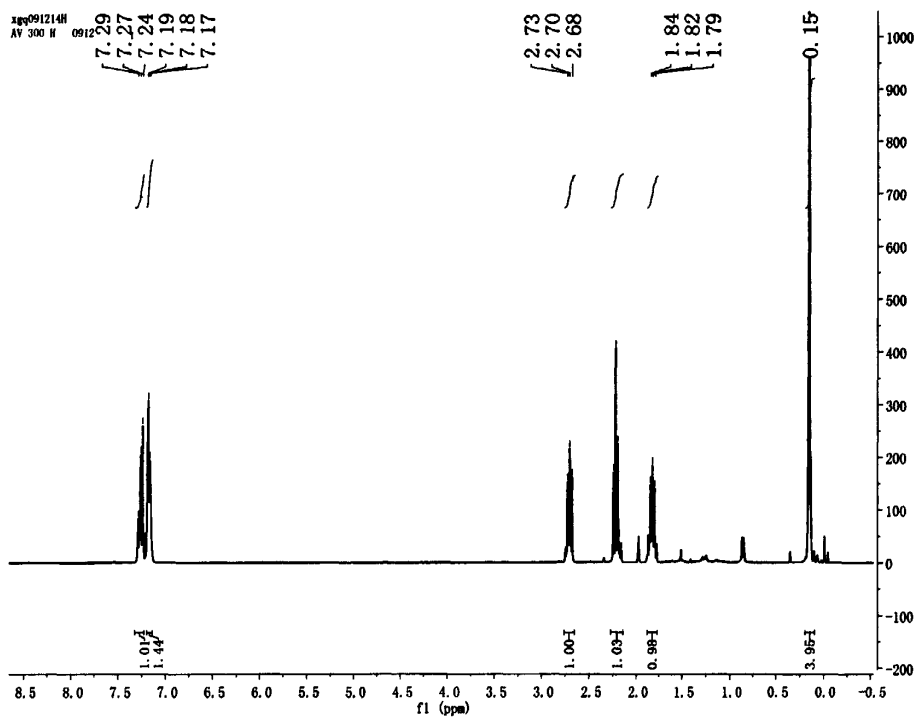
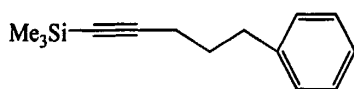


xgg001211H
 AY 300 H 001211
 -7.26 4



xgg001211H
 AY 300 H 001211
 -7.27 5





参考文献

- [1]. 潘春跃 合成化学 教材出版中心 2005, ISBN 7-5025-7038-1
- [2]. (a) Nicolaou, K. C.; Vourloumis, D.; Winssinger, N.; Baran, P. S. The Art and Science of Total Synthesis at the Dawn of the Twenty-First Century. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 44-122. (b) 林国强, 李月明, 陈耀全, 陈新滋 手性合成-不对称反应及其应用 (第二版) 科学出版社, 2005, ISBN 7 03-014533-X
- [3]. (a) 杜灿屏, 刘鲁生, 张恒 《21 世纪有机化学发展战略》化学工业出版社, 2001 (b) Li, C. J.; Trost, B. M. Green chemistry for chemical synthesis. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 2008, 105, 13197-13202.
- [4]. (a) Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. Understanding and exploiting C-H bond activation. *Nature* 2002, 417, 507-514. (b) Bergman, R. G. C-H activation. *Nature* 2007, 446, 391-393.
- [5]. Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. Activation of C-H Bonds by Metal Complexes *Chem. Rev.* 1997, 97, 2879-2932.
- [6]. Dean J. A. Lange's Handbook of Chemistry (Fifteenth Edition)
McGRAW-HILL, INC. ISBN 0-07-016384-7
- [7]. Periana, R. A.; Bhalla, G.; Tenn, W. J. III.; Young, K. J. H.; Liu, X. Y.; Mironov, O.; Jones, C. J.; Ziatdinov, V. R. Perspectives on some challenges and approaches for developing the next generation of selective, low temperature, oxidation catalysts for alkane hydroxylation based on the CH activation reaction *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 220, 7-25.
- [8]. (a) 麻生明 金属参与的现代有机合成反应 广州: 广东科技出版社 2001 (b) 杜灿屏, 朱仕正, 李桂英, 陈拥军 金属促进的非活性化学键的选择性切断与应用 *中国科学基金* 2007, 6, 345-347 (c) Arndtsen, B. A.; Bergman, R. G.; Mobley, T. A.; Peterson, T. H. Selective Intermolecular Carbon-Hydrogen Bond Activation by Synthetic Metal Complexes in Homogeneous Solution *Acc. Chem. Res.* 1995, 28, 154-162. (d) Goldman, A. S.; Goldberg, K. I. Organometallic C-H Bond Activation: An Introduction 2004, ACS Symposium Series 885, 1-43. (e) Murai, S. Topics in

Organometallic chemistry, Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis.

1999, Vol. 3, Berlin: Springer, (f) Crabtree, R. H. Introduction to Selective

Functionalization of C-H Bonds. *Chem. Rev.* 2010, 110, 575.

[9]. Kleiman, J. P.; Dubeck, M. The Preparation of Cyclopentadienyl

[o-(Phenylzao)Phenyl] Nickel *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 1544-1545

[10]. Chatt, J.; Davidson, J. M. The tautomerism of arene and ditertiary phosphine complexes of ruthenium(0), and the preparation of new types of hydrido-complexes of ruthenium(II). *J. Chem. Soc.* 1965, 843-855

[11]. (a) Green, M. L. H.; Knowles, P. J. Formation of a tungsten phenyl hydride

derivative from benzene *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970, 1677. (b) Bennett, M.

A.; Milner, D. L. Chlorotris(triphenylphosphine)iridium(I): An example of hydrogen

transfer to a metal from a coordinated ligand. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1967,

581-582 (c) Rabinovich, D.; Parkin, G. Hexakis(trimethylphosphine) tungsten(0):

Synthesis, Structure, and Reactivity *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5381-5383 (d) Price,

R. T.; Andersen, R. A.; Muetterties, E. L. Arene C-H bond activation: reaction of

(Me₃P)₃Rh(Me) with toluene to give (Me₃P)₃Rh(Ar) where Ar is o-, m- and p-tolyl

J. Organomet. Chem. 1989, 376, 407-417 (e) Squires, M. E.; Sardella, D. J.; Kool, L.

B. C-H Activation by [Bis(dialkoxyposphino)ethane]platinum(O) and

[Bis(diaminophosphino)ethane]platinum(O) Complexes: Platinum-Platinum Dimer

Formation Limits Yields *Organometallics* 1994, 13, 2970-2978. (f) Whittlesey, M.

K.; Mawby, R. J.; Osman, R.; Perutz, R. N.; Field, L. D.; Wilkinson M. P.; George, M.

W. Transient and Matrix Photochemistry of Fe(d m p e)₂H₂ (dmpe = Me₂PC

H₂CH₂PM e₂): Dynamics of C-H and H-H Activation *J. Am. Chem. Soc.* 1993,

115, 8627-8637.

[12]. Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. A convenient synthesis of acetylenes:

catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and

bromopyridines. *Tetrahedron Lett.* 1975, 4467-4470.

[13]. Albrecht, M. Cyclometalation Using d-Block Transition Metals: Fundamental

Aspects and Recent Trends *Chem. Rev.* 2010, 110, 576-623

[14]. Gomez, M.; Granell, J.; Martinez, M. Variable-Temperature and -Pressure

- Kinetics and Mechanism of the Cyclopalladation Reaction of Imines in Aprotic Solvent *Organometallics* **1997**, *16*, 2539-2546
- [15]. Zucca, A.; Petretto, G. L.; Stoccoro, S.; Cinellu, M. A.; Manassero, M.; Manassero, C.; Minghetti, G. Cyclometalation of 2,2'-Bipyridine. Mono- and Dinuclear C,N Platinum(II) Derivatives *Organometallics* **2009**, *28*, 2150-2159
- [16]. Lersch, M.; Tilset, M. Mechanistic Aspects of C-H Activation by Pt Complexes *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471-2526
- [17]. Stahl, S. S.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. Homogeneous Oxidation of Alkanes by Electrophilic Late Transition Metals *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2180-2192
- [18]. Kakiuchi, F.; Chatani, N. Catalytic Methods for C-H Bond Functionalization: Application in Organic Synthesis *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1077-1101
- [19]. Murai, S.; Kakiuchi, F.; Sekine, S.; Tanaka, Y.; Kamatani, A.; Sonoda, M.; Chatani, N. Efficient Catalytic Addition of Aromatic Carbon-Hydrogen Bonds to Olefins. *Nature* **1993**, *366*, 529-531.
- [20]. (a) Kakiuchi, F.; Tanaka, Y.; Sato, T.; Chatani, N.; Murai, S. Catalytic Addition of Olefinic C-H Bonds to Olefins. *Chem. Lett.* **1995**, 679-680. (b) Trost, B. M.; Imi, K.; Davies, I. W. Elaboration of Conjugated Alkenes Initiated by Insertion into a Vinylic C-H Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5371-5372. (c) Jun, C.-H.; Chung, K.-Y.; Hong, J.-B. C-H and C-C Bond Activation of Primary Amines through Dehydrogenation and Transimination. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 785-787. (d) Kakiuchi, F.; Murai, S. Catalytic C-H/Olefin Coupling. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 826-834.
- [21]. Ritleng, V.; Sirlin, C.; Pfeffer, M. Ru-, Rh-, and Pd-Catalyzed C-C Bond Formation Involving C-H Activation and Addition on Unsaturated Substrates: Reactions and Mechanistic Aspects. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1731-1769
- [22]. Shi, Z.; Zhang, C.; Li, S.; Pan, D.; Ding, S.; Cui, Y.; Jiao, N. Indoles from Simple Anilines and Alkynes: Palladium-Catalyzed C-H Activation Using Dioxxygen as the Oxidant. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4572-4576
- [23]. (a) Kunin, A. J.; Eisenberg, R. Photochemical carbonylation of benzene by iridium(I) and rhodium(I) square-planar complexes. *Organometallics* **1988**, *7*, 2124-2129. (b) Sakakura, T.; Sodeyama, T.; Sasaki, K.; Wada, K.; Tanaka, M.

- Carbonylation of hydrocarbons via carbon-hydrogen activation catalyzed by $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ under irradiation *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7221-7229.
- [24]. Tremont, S. J.; Rahman, H. U. Ortho-Alkylation of Acetanilides Using Alkyl Halides and Palladium Acetate. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5759-5760
- [25]. Pozgan, F.; Dixneuf, P. H. Ruthenium(II) Acetate Catalyst for Direct Functionalisation of $\text{sp}^2\text{C-H}$ Bonds with Aryl Chlorides and Access to Tris-Heterocyclic Molecules. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1737-1743.
- [26]. (a) Chen, X.; Engle, K. M.; Wang, D. H.; Yu, J. Q. Palladium(II)-Catalyzed C-H Activation/C-C Cross-Coupling Reactions: Versatility and Practicality. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094 – 5115. (b) Lyons, T. W.; Sanford, M. S. Palladium-Catalyzed Ligand-Directed C-H Functionalization Reactions. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147–1169.
- [27]. Yang, S. D.; Sun, C. L.; Fang, Z.; Li, B. J.; Li, Y. Z.; Shi, Z. J. Palladium-Catalyzed Direct Arylation of (Hetero)Arenes with Aryl Boronic Acids *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1473 –1476.
- [28]. Hartwig, J. F. Carbon–heteroatom bond formation catalysed by organometallic complexes. *Nature* **2008**, *455*, 314-322.
- [29]. Kalyani, D.; Dick, A. R.; Anani, W. Q.; Sanford, M. S. Scope and selectivity in palladium-catalyzed directed C–H bond halogenation reactions. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11483–11498.
- [30]. Klein, H.-F.; Camadanli, S.; Beck, R.; Leukel, D.; Flörke, U. Cyclometalation of Substrates Containing Imine and Pyridyl Anchoring Groups by Iron and Cobalt Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 975 –977.
- [31]. Hachiya, H.; Hirano, K.; Satoh, T.; Miura, M. Nickel-Catalyzed Direct C-H Arylation and Alkenylation of Heteroarenes with Organosilicon Reagents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2202–2205.
- [32]. Crabtree, R. H. Organometallic alkane CH activation. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4083-4091.
- [33]. Ohki, Y.; Hatanaka, T.; Tatsumi, K. C-H Bond Activation of Heteroarenes Mediated by a Half-Sandwich Iron Complex of N-Heterocyclic Carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17174–17186.

- [34]. Shabashov, D.; Daugulis, O. Auxiliary-Assisted Palladium-Catalyzed Arylation and Alkylation of sp^2 and sp^3 Carbon-Hydrogen Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3965-3972.
- [35]. Dangel, B. D.; Godula, K.; Youn, S. W.; Sezen, B.; Sames, D. C-C Bond Formation via C-H Bond Activation: Synthesis of the Core of Teleocidin B4. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11856-11857.
- [36]. Blank, B.; Kempe, R. Catalytic Alkylation of Methyl-*N*-Heteroaromatics with Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 924-925.
- [37]. Godula, K.; Sames D. C-H Bond Functionalization in Complex Organic Synthesis. *Science* **2006**, *312*, 67-72.
- [38]. Dobereiner, G. E.; Crabtree, R. H. Dehydrogenation as a Substrate-Activating Strategy in Homogeneous Transition-Metal Catalysis. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 681-703.
- [39]. Liu, F.; Goldman, A. S. Efficient thermochemical alkane dehydrogenation and isomerization catalyzed by an iridium pincer complex. *Chem. Commun.*, **1999**, 655-656.
- [40]. Conley, B. L.; Tenn III, W. J.; Young, K. J.H.; Ganesh, S. K.; Meier, S. K.; Ziatdinov, V. R.; Mironov, O.; Oxgaard, J.; Gonzales, J.; Goddard III, W. A.; Periana, R. A. Design and Study of Homogeneous Catalysts for the Selective Low Temperature Oxidation of Hydrocarbons. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *251*, 8-23.
- [41]. Mkhaliid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F. C-H Activation for the Construction of C-B Bonds. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890-931.
- [42]. *Acc.Chem.Res.* **2008**, *41*. Cross Coupling Special Issue.
- [43]. (a). Karasch, M. H.; Reinmuth, O. Grignard Reagents of Nonmetallic Substances, Prentice-Hall Inc. New York, 1954. (b). Uchino, M.; Yamamoto, A.; Ikeda, S. Preparation of a Phenyl-Nickel Complex, Phenyl (dipyridyl) Nickel Chloride, an Olefin Dimerization Catalyst *J. Orgnaomet. Chem.* **1970**, *24*, C63-C64. (c). Corriu, R.J.P.; Masse, J. P. Activation of Grignard Reagents by Transition-Metal Complexes. A New and Simple Synthesis of *Trans*-Stilbenes and Polyphenyls *J. Chem. Soc. Chem.*

Commun. **1972**, 144a-144a. (d). Tmaao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. Selective Carbon-Carbon Bond Formation by Cross-Coupling of Grignard Reagents with Organic Halides, Catalysis by Nickel-Phosphine Complexes *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374-4376. (e). Dieck, H. A.; Heck, R. F. Palladium-Catalyzed Conjugated Diene Synthesis from Vinylic Halides and Olefinic Compounds *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1083-1090.

[44]. 胡跃飞, 林国强 现代有机反应 化学工业出版社 **2008**

ISBN 978-7-122-03903-3

[45]. Kuroda, J.; Inamoto, K.; Hiroya, K.; Doi, T. N-Heterocyclic Carbene Derived Nickel-Pincer Complexes: Efficient and Applicable Catalysts for Suzuki-Miyaura Coupling Reactions of Aryl/Alkenyl Tosylates and Mesylates. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2251-2261

[46]. Caeiro, J.; Sestelo, J. P.; Sarandeses, L. A. Enantioselective Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Trialkynylindium Reagents with Racemic Secondary Benzyl Bromides. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 741 - 746

[47]. Yoshikai, N.; Matsuda, H.; Nakamura, E. Hydroxyphosphine Ligand for Nickel-Catalyzed Cross-Coupling through Nickel/Magnesium Bimetallic Cooperation *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9590-9599.

[48]. 王晨, 傅尧, 刘磊, 郭庆祥, Fe 和 Co 催化的碳-碳偶联反应的最新进展, *有机化学*, **2007**, *27*, 703-723.

[49]. (a) Correa, A.; Bolm, C. Iron-Catalyzed N-Arylation of Nitrogen Nucleophiles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8862 -8865. (b) Bistri, O.; Correa, A.; Bolm, C. Iron-Catalyzed C-O Cross-Couplings of Phenols with Aryl Iodides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 586 -588. (c) Correa, A.; Carril, M.; Bolm, C. Iron-Catalyzed S-Arylation of Thiols with Aryl Iodides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2880 -2883. (d) Carril, M.; Correa, A.; Bolm, C. Iron-Catalyzed Sonogashira Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4862 -4865.

[50]. (a) Netherton, M. R.; Fu, G. C. Nickel-Catalyzed Cross-Couplings of Unactivated Alkyl Halides and Pseudohalides with Organometallic Compounds. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1525 -1532. (b) Frisch, A. C.; Beller, M. Catalysts for

Cross-Coupling Reactions with Non-activated Alkyl Halides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 674–688. (c) Rudolph, A.; Lautens, M. Secondary Alkyl Halides in Transition-Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2656–2670.

[51]. Nakamura, M.; Matsuo, K.; Ito, S.; Nakamura, E. Iron-Catalyzed Cross-Coupling of Primary and Secondary Alkyl Halides with Aryl Grignard Reagents. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3686–3687.

[52]. (a) Littke, A. F.; Fu, G. C. Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Chlorides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176–4211. (b) Old, D. W.; Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. A Highly Active Catalyst for Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: Room-Temperature Suzuki Couplings and Amination of Unactivated Aryl Chlorides. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722–9723.

[53]. (a) Sase, S.; Jaric, M.; Metzger, A.; Malakhov, V.; Knochel, P. One-Pot Negishi Cross-Coupling Reactions of In Situ Generated Zinc Reagents with Aryl Chlorides, Bromides, and Triflates, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7380–7382. (b) Krasovskiy, A.; Duplais, C.; Lipshutz, B. H. Zn-Mediated, Pd-Catalyzed Cross-Couplings in Water at Room Temperature *Without* Prior Formation of Organozinc Reagents, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15592–15593. (c) Everson, D. A.; Shrestha, R.; Weix, D. J. Nickel-Catalyzed Reductive Cross-Coupling of Aryl Halides with Alkyl Halides, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 920–921.

[54]. Brown, J. M.; Hii, K. K. Characterization of Reactive Intermediates in Palladium-Catalyzed Arylation of Methyl Acrylate (Heck Reaction) *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*(6), 657–659.

[55]. Wang, D. H.; Engle, K. M.; Shi, B. F. Yu, J. Q. Ligand-Enabled Reactivity and Selectivity in a Synthetically Versatile Aryl C–H Olefination. *Science* **2010**, *327*, 315–319.

[56]. (a). Moulton, C. J., Shaw, B. L. Transition Metal-Carbon Bonds. Part XLII. Complexes of Nickel, Palladium, Platinum, Rhodium and Iridium with the Tridentate Ligand 2,6-Bis[(di-*t*-butylphosphino)methyl]phenyl. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024. (b). Empsall, H. D., Hyde, E. M., Markham, R., McDonald, W. S.,

- Norton, M., Shaw, B. L., Weeks, B. Synthesis and X-Ray Structure of an Unusual Iridium Ylide or Carbene Complex. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 589-590.
- (c). Crocker, C., Errington, R. J., McDonald, W. S., Odell, K. J., Shaw, B. L. Rapid Reversible Fission of a C-H Bond in a Metal Complex: X-Ray Crystal Structure of $[\text{RhHCl}(\text{Bu}^t_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)]$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 498-499. (d). Salem, N. A., McDonald, W. S., Markham, R., Norton, M. C., Shaw, B. L. Formation of Large Chelate Rings and Cyclometallated Complexes from $\text{Bu}^t_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CHMeCH}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$ and Platinum and Palladium Chlorides. Crystal Structure of $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4\{\text{Bu}^t_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CHMeCH}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2\}_2]$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 59-63. (e). Crocker, C., Errington, R. J., Markham, R., Moulton, C. J., Shaw, B. L. Further Studies on the Interconversion of Large Ring Cyclometallated Complexes of Rhodium, with the Diphosphines $\text{Bu}^t_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{P}^t\text{Bu}_2$ and $\text{Bu}^t_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 387-395. (f). Crocker, C., Empsall, H.D., Errington, R. J., Hyde, E. M., McDonald, W. S., Markham, R., Norton, M. C., Shaw, B. L., Weeks, B. Transition Metal-Carbon Bonds. Part 52. Large Ring and Cyclometallated Complexes formed from $\text{Bu}^t_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CHRCH}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$ (R = H or Me) and IrCl_3 or $[\text{Ir}_2\text{Cl}_4(\text{cyclo-octene})_4]$: Crystal structures of the Cyclometallated Hydride and Carbene Complex. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1217-1224. (g). Errington, R. J., Shaw, B. L. The Preparation of Fluxional Tetrahydrides $[\text{IrH}_4\{\text{Bu}^t_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CHRCH}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2\}](\text{R} = \text{H or Me})$ and Their Reactions with CO, Bu^tNC or HBr. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 238, 319-325. [h]. Crocker, C.; Errington, R. J.; Markham, R.; Moulton, C. J.; Odell, K. J.; Shaw, B. L. Large-Ring and Cyclometalated Rhodium Complexes from Some Medium-Chain α,ω -Diphosphines. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4373-4379.
- [57]. (a) Albrecht, M.; Kotten, v G. Platinum Group Organometallics Based on Pincer Complexes: Sensors, Switches, and Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781. (b) Singleton, J. T. The uses of pincer complexes in organic synthesis. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837-1857. (c) Boom, M. E.; Milstein, D. Cyclometalated Phosphine-Based Pincer Complexes: Mechanistic Insight in Catalysis, Coordination, and Bond Activation. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759-1792.

- [58]. Grove, D. M.; van Koten, G.; Ubbels, H. J. C.; Zoet, R.; Spek, A. L. Organonickel(II) complexes of the tridentate monoanionic ligand *o,o'*-bis[(dimethylamino)methylphenyl (N-C-N). Syntheses and the x-ray crystal structure of the stable nickel(II) formate [Ni(N-C-N)O₂CH]. *Organometallics* **1984**, *3*, 1003-1009.
- [59]. Liou, S.-Y.; van der Boom, M. E.; Milstein, D. Catalytic selective cleavage of a strong C–C single bond by rhodium in solution. *Chem. Commun.* **1998**, 687-688.
- [60]. Csok, Z.; Vechorkin, O.; Harkins, S. B.; Scopelliti, R.; Hu, X. Nickel Complexes of a Pincer NN₂ Ligand: Multiple Carbon-Chloride Activation of CH₂Cl₂ and CHCl₃ Leads to Selective Carbon-Carbon Bond Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8156–8157.
- [61]. (a) Dani, P.; Albrecht, M.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. Transcyclometalation: A Novel Route to (Chiral) Bis-*Ortho*-Chelated Bisphosphinoaryl Ruthenium(II) Complexes. *Organometallics* **2000**, *19*, 4468-4476. (b) Albrecht, M.; Dani, P.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G. Transcyclometalation Processes with Late Transition Metals: C_{aryl}–H Bond Activation via Noncovalent C–H···Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11822-11833.
- [62]. (a) Vechorkin, O.; Csok, Z.; Scopelliti, R.; Hu, X. Nickel Complexes of a Pincer Amido bis (amine) Ligand: Synthesis, Structure, and Activity in Stoichiometric and Catalytic C–C Bond-Forming Reactions of Alkyl Halides. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3889 – 3899. (b) Vechorkin, O.; Hu, X. Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Non-activated and Functionalized Alkyl Halides with Alkyl Grignard Reagents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2937 –2940. (c) Vechorkin, O.; Proust, V.; Hu, X. Functional Group Tolerant Kumada-Corriu-Tamao Coupling of Nonactivated Alkyl Halides with Aryl and Heteroaryl Nucleophiles: Catalysis by a Nickel Pincer Complex Permits the Coupling of Functionalized Grignard Reagents. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9756–9766. (d) Vechorkin, O.; Barmaz, D.; Proust, V.; Hu, X. Ni-Catalyzed Sonogashira Coupling of Nonactivated Alkyl Halides: Orthogonal Functionalization of Alkyl Iodides, Bromides, and Chlorides. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12078–12079.

- [63]. Inamoto, K.; Kuroda, J.; Kwonb, E.; Hiroya, K.; Doi, T. Pincer-type bis(carbene)-derived complexes of nickel(II): Synthesis, structure, and catalytic activity. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 389–396.
- [64]. Mitsudo, K.; Imura, T.; Yamaguchi, T.; Tanaka, H. Preparation of a cationic bisoxazolinic nickel pincer catalyst and its applications to Michael addition and Mizoroki–Heck reaction. *Tetrahedron Letters*, **2008**, *49*, 7287–7289.
- [65]. Wang, L.; Wang, Z. X. Efficient Cross-Coupling of Aryl Chlorides with Arylzinc Reagents Catalyzed by Amido Pincer Complexes of Nickel. *Organic Letters* **2007**, *9*, 4335–4338.
- [66]. (a) Fan, L.; Parkin, S.; Ozerov, O. V. Halobenzenes and Ir(I): Kinetic C-H Oxidative Addition and Thermodynamic C-Hal Oxidative Addition. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16772–16773. (b) Fafard, C. M.; Adhikari, D.; Foxman, B. M.; Mindiola, D. J.; Ozerov, O. V. Addition of Ammonia, Water, and Dihydrogen Across a Single Pd-Pd Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10318–10319.
- [67]. Zhao, J.; Goldman, A. S.; Hartwig, J. F. Oxidative Addition of Ammonia to Form a Stable Monomeric Amido Hydride Complex. *Science* **2005**, *307*, 1080–1082.
- [68]. Liang, L. C.; Chien, P. S.; Huang, Y. L. Intermolecular Arene C-H Activation by Nickel(II). *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15562–15563.
- [69]. (a) Whited, M. T.; Grubbs, R. H. Oxygen-Atom Transfer from Carbon Dioxide to a Fischer Carbene at (PNP)Ir. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5874–5875. (b) Whited, M. T.; Grubbs, R. H. Catalytic Cycle for Oxidation of *tert*-Butyl Methyl Ether by a Double C-H Activation-Group Transfer Process. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16476–16477.
- [70]. (a) Gunanathan, C.; David, Y. B.; Milstein, D. Direct Synthesis of Amides from Alcohols and Amines with Liberation of H₂, *Science*, **2007**, *317*, 790–792 (b) Zhang, J.; Leitens, G.; David, Y. B.; Milstein, D. Facile Conversion of Alcohols into Esters and Dihydrogen Catalyzed by New Ruthenium Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840–10841. (c) Zhang, J.; Leitens, G.; David, Y. B.; Milstein, D. Efficient Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Esters to Alcohols, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1113–1115. (d) Kohl, S. W.; Weiner, L.; Schwartsburd, L.;

- Konstantinovski, L.; Shimon, L. J. W.; David, Y. B.; Iron, M. K.; Milstein, D. Consecutive Thermal H₂ and Light-Induced O₂ Evolution from Water Promoted by a Metal Complex. *Science*, **2009**, *324*, 74-77.
- [71]. Tolman, C. A. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.*, **1977**, *77*, 313-348.
- [72]. Leis, W.; Mayera, H. A.; Kaska, W. C. Cycloheptatrienyl, alkyl and aryl PCP-pincer complexes: Ligand backbone effects and metal reactivity. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1787-1797.
- [73]. Hunks, W. J.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. Self-Association in Gold Chemistry: A Tetragold(I) Complex Linked by Both Auophilic and Hydrogen Bonding. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2699-2702.
- [74]. Bedford, R. B.; Draper, S.; Scully, N.; Welch, S. L. Palladium bis(phosphinite) .PCP-pincer complexes and their application as catalysts in the Suzuki reaction. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745-747.
- [75]. Schnetmann, I. G.; White, P.; Brookhart, M. Iridium Bis(phosphinite) p-XPCP Pincer Complexes: Highly Active Catalysts for the Transfer Dehydrogenation of Alkanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804-1811.
- [76]. Bolan, S.; Bravo, J.; Castro, J.; Fontan, S. G.; Marin, M. C.; Seoane, P. R. New bromo-, triflato-, and hydridotricarbonylrhenium(I) complexes with diphosphinite ligands: Structural, spectral and protonation studies of various hydrides. *J. Organomet. Chem* **2005**, *690*, 4945-4958.
- [77]. Pandarus, V.; Zargarian, D. New Pincer-Type Diphosphinito (POCOP) Complexes of Nickel. *Organometallics* **2007**, *26*, 4321-4334.
- [78]. Laha, J. K.; Dhanalekshmi, S.; Taniguchi, M.; Ambroise, A.; Lindsey, J. S. A Scalable Synthesis of Meso-Substituted Dipyrromethanes. *Organic Process Research & Development* **2003**, *7*, 799-812.
- [79]. Weng, W.; Parkin, S.; Ozerov, O. V. Double C-H Activation Results in Ruthenium Complexes of a Neutral PCP Ligand with a Central Carbene Moiety. *Organometallics* **2006**, *25*, 5345-5354.
- [80]. Chen, Y.; Sun, H.; Flörke, U.; Li, X. Cyclometalation Reactions Involving C-Cl

Bond Activation of *ortho*-Chlorinated Substrates with Imine as Anchoring Groups by Cobalt Complexes. *Organometallics* **2008**, *27*, 270–275.

[81]. Zheng, T.; Sun, H.; Chen, Y.; Li, X.; Radius, U.; Harms, K. Synergistic Effect of a Low-Valent Cobalt Complex and a Trimethylphosphine Ligand on Selective C-F Bond Activation of Perfluorinated Toluene. *Organometallics* **2009**, *28*, 5771–5776.

[82]. Klein, H.F.; Beck, R.; Flörke, U.; Haupt, H. J. Five- and Six-Membered Cobaltocycles with C,P-Chelating Ligands through Regiospecific Cyclometalation of Mono(2-Substituted) Triphenylphosphane. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1380–1387.

[83]. Klein, H.F.; Beck, R.; Flörke, U.; Haupt, H. J. Regiospecific Cyclometalation of Diphenyl(2-substituted phenyl)phosphane with Methyltetrakis(trimethylphosphane)cobalt(I). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 853–862.

[84]. Klein, H.F.; Beck, R.; Flörke, U.; Haupt, H. J. Fluxional and Rigid (Trimethylphosphane)cobalt Complexes Containing Chelating (2-Diphenylphosphanyl)anilido Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 240–248.

[85]. (a) Wang, K.; Goldman, M. E.; Emge, T. J.; Goldman, A. S. Transfer-dehydrogenation of alkanes catalyzed by rhodium(I) phosphine complexes. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 55–68. (b) Esteruelas, M. A.; Fernandez, I.; Herrera, A.; Ortiz, M. M.; Alvarez, R. M.; Olivan, M.; Onate, E.; Sierra, M. A.; Valencia M. Multiple C-H Bond Activation of Phenyl-Substituted Pyrimidines and Triazines Promoted by an Osmium Polyhydride: Formation of Osmapolycycles with Three, Five, and Eight Fused Rings. *Organometallics* **2010**, *29*, 976–986. (c) Nemeh, S.; Flesher, R. J.; Gierling, K.; Maichle-Mossmer, C.; Mayer, H. A.; Kaska, W. C. Iridium Chemistry of 1,6-Bis((*tert*-butylphosphino)methyl)-1,3,5-cycloheptatriene. *Organometallics* **1998**, *17*, 2003–2008. (d) Ciancanelli, R.; Noll, B. C.; DuBois, D. L., DuBois, M. R. Comprehensive Thermodynamic Characterization of the Metal-Hydrogen Bond in a Series of Cobalt-Hydride Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2984–2992.

[86]. Halpern, J. Activation of carbon hydrogen-bonds by metal complexes: mechanistic, kinetic and thermodynamic considerations. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, 41–48.

- [87]. Foley, N. A.; Gunnoe, T. B.; Cundari, T. R.; Boyle, P. D.; Petersen, J. L. Activation of sp³ Carbon-Hydrogen Bonds by a Ruthenium(II) Complex and Subsequent Metal-Mediated C-C and C-N Bond Formation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 726–730.
- [88]. Vigalok, A.; Milstein, D. Direct Synthesis of Thermally Stable PCP-Type Rhodium Carbenes. *Organometallics* **2000**, *19*, 2061-2064.
- [89]. Kuznetsov, V. F.; Rashid, K. A.; Lough, A. J.; Gusev, D. G. Carbene vs Olefin Products of C-H Activation on Ruthenium via Competing γ - and α -H Elimination. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14388-14396.
- [90]. Albrecht, M.; Gossage, R. A.; Spek, A. L.; Koten, G. Metal-Mediated C-C Bond Making and Breaking: First Direct Evidence for a Reversible Migration of a Benzyl Group along a Metal-Carbon Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11898-11899.
- [91]. Albrecht, M.; Spek, A. L.; Koten, G. Carenium-Calkyl Bond Making and Breaking: Key Process in the Platinum-Mediated Caryl-Calkyl Bond Formation. Analogies to Organic Electrophilic Aromatic Substitution. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7233-7246.
- [92]. (a) Neumann, H.; Brennfhrer, A.; Beller, M. An Efficient and Practical Sequential One-Pot Synthesis of Suprofen, Ketoprofen and Other 2-Arylpropionic Acids. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2437–2442.
- (b) Frech C. M.; Milstein, D. Direct Observation of Reductive Elimination of Methyl Iodide from a Rhodium(III) Pincer Complex: The Importance of Sterics. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12434-12435
- [93]. Pandarus, V.; Zargarian, D. New Pincer-Type Diphosphinito (POCOP) Complexes of Nickel. *Organometallics* **2007**, *26*, 4321-4334.
- [94]. Castonguay, A.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, D. Preparation and Reactivities of PCP-Type Pincer Complexes of Nickel. Impact of Different Ligand Skeletons and Phosphine Substituents. *Organometallics* **2008**, *27*, 5723–5732.
- [95]. McGrady, G. S.; Guilera, G. The multifarious world of transition metal hydrides. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 383–392.
- [96]. (a) Albertin, G.; Antoniutti, S.; Bortoluzzi, M. Preparation and Reactivity of

- Mixed-Ligand Iron(II) Hydride Complexes with Phosphites and Polypyridyls. *Inorg. Chem* **2004**, *43*, 1328-1335. (b) Sadique, A. R.; Gregory, E. A.; Brennessel, W. W.; Patrick L. Holland Mechanistic Insight into NdN Cleavage by a Low-Coordinate Iron(II) Hydride Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8112-8121. (c) Casey, C. P.; Guan H. An Efficient and Chemoselective Iron Catalyst for the Hydrogenation of Ketones. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5816-5817. (d) Field, L. D.; Messerle, B. A.; Smernik, R. J. Synthesis and Properties of Iron(II) Hydride Complexes Containing the Tripodal Tetraphosphine Ligand P(CH₂CH₂PMe₂)₃. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5984-5990.
- [97]. Zheng, T.; Li, M.; Sun, H.; Harms, K.; Li, X. Synthesis of new thiophenolato hydrido iron(II) complexes and their substitution reactions with alkynes. *Polyhedron* **2009**, *28*, 3823-3827.
- [98]. Field, L. D.; George, A. V.; Malouf, E. Y.; Slip, I. H. M.; Hambley, T. W. Bis(acetylide) Complexes of Iron. *Organometallics* **1991**, *10*, 3842-3848
- [99]. Espino, C. G.; Bois, J. D. A Rh-Catalyzed C γ H Insertion Reaction for the Oxidative Conversion of Carbamates to Oxazolidinones. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 598-600.
- [100]. Camadanli, S.; Beck, R.; Florke, U.; Klein, H. F. C-H Activation of Imines by Trimethylphosphine-Supported Iron Complexes and Their Reactivities. *Organometallics* **2009**, *28*, 2300-2310.
- [101]. She, L.; Li, X.; Sun, H.; Ding, J.; Frey, M.; Klein, H.F. Insertion of Alkynes into Ni-H Bonds: Synthesis of Novel Vinyl Nickel(II) and Dinuclear Vinyl Nickel(II) Complexes Containing a [P, S]-Ligand. *Organometallics* **2007**, *26*, 566-570.
- [102]. 余蕾 有机膦协助的镍氢及钴氢配合物的反应性质研究 山东大学博士学位论文 **2007**
- [103]. Pandarus, V.; Castonguay A.; Zargarian, D. Ni(II) complexes featuring non-metallated pincer-type ligands. *Dalton Trans.* **2008**, 4756-4761.
- [104]. Olsson, D.; Arunachalampillai A.; Wendt, O. F. Synthesis and characterisation of PCsp³P phosphine and phosphinite platinum(II) complexes. Cyclometallation and simple coordination. *Dalton Trans.* **2007**, 5427-5433.

- [105]. -Benitez, V. G.; Pantaleon, O. B.; Alvarez, C. H.; Toscano R. A.; Morales, D. M. High yield thiolation of iodobenzene catalyzed by the phosphinite nickel PCP pincer complex: $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$. *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 5059–5062.
- [106]. Liang, L. C.; Chien P. S.; Lee, P. Y. Phosphorus and Olefin Substituent Effects on the Insertion Chemistry of Nickel(II) Hydride Complexes Containing Amido Diphosphine Ligands. *Organometallics* **2008**, *27*, 3082–3093.
- [107]. 孙国建, 董志勇 苯乙炔的制备 天津化工 **2000**, *3*, 26-27.
- [108]. 王爱臣 1. 高价态过渡金属膦基卡宾卡拜化合物的合成及反应性能研 2. 富电性钴配合物对 C-H 键活化的研究 山东大学博士学位论文 **2009**
- [109]. 史玉杰 三甲基膦支持的铁配合物对 C-Cl 键、C-F 键的活化 山东大学硕士学位论文 **2009**
- [110]. 陈寿山 金属有机化合物合成手册 化学工业出版社 **1986**
- [111]. Morales, D. M.; Redón, R.; Yung, C.; Jensen, C. M. High yield olefination of a wide scope of aryl chlorides catalyzed by the phosphinito palladium PCP pincer complex: $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{OPri}_2)_2\text{-2,6}\}]$. *Chem. Commun.*, **2000**, 1619–1620.
- [112]. Wei W.; Qin, Y.; Luo, M.; Xia, P.; Wong, M. S. Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of Palladium(II) Complexes of New CNC Pincer-Type N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Organometallics* **2008**, *27*, 2268–2272.
- [113]. Zhang, Y.; Song, G.; Ma, G.; Zhao, J.; Pan, C. L.; Li, X. 1,3-Dinitrone Pincer Complexes of Palladium and Nickel: Synthesis, Structural Characterizations, and Catalysis. *Organometallics* **2009**, *28*, 3233–3238.
- [114]. Sun, K.; Wang, L.; Wang, Z.X. Synthesis and Characterization of Amido Pincer Complexes of Lithium and Nickel and Catalysis of the Nickel Complexes in the Kumada Cross-Coupling. *Organometallics* **2008**, *27*, 5649–5656.
- [115]. Jones, G. D.; Martin, J. L.; McFarland, C.; Allen, O. R.; Hall, R. E.; Haley, A. D.; Brandon, R. J.; Konovalova, T.; Desrochers, P. J.; Pulay, P.; Vicic, D. A. Ligand Redox Effects in the Synthesis, Electronic Structure, and Reactivity of an Alkyl-Alkyl Cross-Coupling Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13175–13183.
- [116]. Zhou, J.; Fu, G. C. Cross-Couplings of Unactivated Secondary Alkyl Halides:

- Room-Temperature Nickel-Catalyzed Negishi Reactions of Alkyl Bromides and Iodides. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14726-14727.
- [117]. Zhou, J.; Fu, G. C. Palladium-Catalyzed Negishi Cross-Coupling Reactions of Unactivated Alkyl Iodides, Bromides, Chlorides, and Tosylates. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12527-12530.
- [118]. Hadei, N.; Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. Room-Temperature Negishi Cross-Coupling of Unactivated Alkyl Bromides with Alkyl Organozinc Reagents Utilizing a Pd/N-Heterocyclic Carbene Catalyst. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8503- 8507.
- [119]. Phapale, V. B.; Buuel, E.; Iglesias, M. G.; Cárdenas, D. J. Ni-Catalyzed Cascade Formation of C(sp³)-C(sp³) Bonds by Cyclization and Cross-Coupling Reactions of Iodoalkanes with Alkyl Zinc Halides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8790-8795.
- [120]. Gurinot, A.; Reymond, S.; Cossy, J. Iron-Catalyzed Cross-Coupling of Alkyl Halides with Alkenyl Grignard Reagents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6521-6524.
- [121]. Cahiez, G.; Habiak, V.; Duplais, C.; Moyeux, A. Iron-Catalyzed Alkylations of Aromatic Grignard Reagents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4364 –4366.
- [122]. Cahiez, G.; Chaboche, C.; Duplais, C.; Giulliani, A.; Moyeux, A. Cobalt-Catalyzed Cross-Coupling Reaction between Functionalized Primary and Secondary Alkyl Halides and Aliphatic Grignard Reagents. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1484 – 1488.
- [123]. Yang, L. M.; Huang, L. F.; Luh, T. Y. Kumada-Corriu Reactions of Alkyl Halides with Alkynyl Nucleophiles. *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 1461-1463.
- [124]. Ohmiya, H.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. Cobalt-Mediated Cross-Coupling Reactions of Primary and Secondary Alkyl Halides with 1-(Trimethylsilyl)ethynyl- and 2-Trimethylsilylethynylmagnesium Reagents. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3093-3096.
- [125]. Negishi, E.; Anastasia, L. Palladium-Catalyzed Alkynylation. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979-2017.
- [126]. Doucet, H.; Hierso, J. C. Palladium-Based Catalytic Systems for the Synthesis

of Conjugated Enynes by Sonogashira Reactions and Related Alkynylations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 834 – 871.

[127]. Chinchilla, R.; Najera, C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922.

[128]. Eckhardt, M.; Fu, G.C. The First Applications of Carbene Ligands in Cross-Couplings of Alkyl Electrophiles: Sonogashira Reactions of Unactivated Alkyl Bromides and Iodides. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13642-13643.

[129]. Altenhoff, G.; Wurtz, S.; Glorius, F. The first palladium-catalyzed Sonogashira coupling of unactivated secondary alkyl bromides. *Tetra. Lett.* **2006**, *47*, 2925-2928.

[130]. Stiidemann, T.; Ouali, M. I.; Knochel, P. A Nickel-Catalyzed Carbozincation of Aryl-Substituted Alkynes. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1299-1316.

[131]. Ma, S.; He, Q. The cyclopropyl effect on the regioselectivity of coupling reactions involving the lithiation of 1-cyclopropyl-2-arylacetylenes. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2769-2778

[132]. Cahiez, G.; Gager, O.; Buendia, J. Copper-Catalyzed Cross-Coupling of Alkyl and Aryl Grignard Reagents with Alkynyl Halides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1278-1281

[133]. Castonguay, A.; Beauchamp, A.; Zargarian, D. Preparation and Reactivities of PCP-Type Pincer Complexes of Nickel. Impact of Different Ligand Skeletons and Phosphine Substituents. *Organometallics* **2008**, *27*, 5723-5732

[134]. Eberhard, M. R.; Wang, Z.; Jensen, C. M. Investigations into the Pd-catalysed cross-coupling of phenylacetylene with aryl chlorides: simple one-pot procedure and the effect of ZnCl₂ co-catalysis. *Chem. Commun.* **2002**, 818-819

[135]. Takeda, T.; Ando, M.; Sugita, T.; Tsubouchi, A. Titanocene(II)-Promoted, One-Pot, Three-Component Coupling of Thioacetals, Alkynyl Sulfones, and Carbonyl Compounds: Highly Stereoselective Formation of tert-Homopropargyl Alcohols. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2875-2878

[136]. Page, P. B.; Rosenthal, S. Simple preparation of α -bromo acyl silanes α -ketoacyl silanes and α -ketoesters from silyl acetylenes. *Tetrahedron*. **1990**, *46*, 2573-2586

[137]. Rahaim, R. J.; Shaw, J. T. Zinc-Catalyzed Silylation of Terminal Alkynes. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2912-2915

[138]. Bushnell, L. M.; Evitt, E. R.; Bergman, R.G. Reaction of η^5 -cyclopentadienylbis(triphenylphosphine)cobalt(I) with alkadiynes. Preparation and reactions of bicyclic cobalt metallocycles and a stable trimethylsilyl-substituted mono-complexed alkadiyne. Comments on the mechanism of cobalt-catalyzed alkyne cooligomerization. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 445-456

[139]. 樊能廷 有机合成事典 北京理工大学出版社 **1992** ISBN 7-81013-485-2

致谢

值此论文完成之际，谨向李晓燕和孙宏建老师表示崇高的敬意和深深的感谢。过去五年多的时间，不论是在人生阅历还是求学求知的路上，都有着丰富的体验和思考。感谢两位老师的谆谆教诲和悉心指导，让我不但加深了对于化学和科研的理解，并且学着更加坚强和乐观。老师的为人处事为我树立了学习的榜样。

感谢实验室的兄弟姐妹，娜珍、婷婷、晓峰等等，名字不用一一列出，我们是很大的一个集体，在实验室互相帮助齐心协力，才取得了现在的成绩。同时感谢和我一起经历研究生生活的同学和朋友。

感谢化学与化工学院的贾炯老师在分析测试上所给予的支持和帮助。

最后我要感谢我的家人，是你们细心的关怀和问候，不断的鼓励和支持，让我感到温暖找到力量，谨把此论文献给你们。

徐国强

2010年4月

博士期间撰写论文目录

1. **Guoqiang Xu, Hongjian Sun, and Xiaoyan Li**
Activation of sp^3 Carbon-Hydrogen Bonds by Cobalt and Iron Complexes and
Subsequent C-C Bond Formation
Organometallics 2009, 28, 6090–6095.
2. **Guoqiang Xu, Xiaoyan Li**
[1,3-Bis((diphenylphosphino)oxy)propane]bis(carbonyl)iron(0)
Acta Crystallographica Section E 2010, E66, m544.
3. **Guoqiang Xu, Xiaoyan Li**
{1,3-Bis[(diphenylphosphino)oxy]propane}(trimethylphosphane)iodidocobalt(II)
Acta Crystallographica Section E 2010, E66, m545
4. **Guoqiang Xu, Hongjian Sun, and Xiaoyan Li**
Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Alkyl Halides with Phenylethynyl- and
Trimethylsilylethynyllithium Reagents
Submitted

学位论文评阅及答辩情况表

论文评阅人	姓 名		专业技术 职 务	是否博导 (硕导)	所在单位		总体评价 ※
答辩委员会成员	姓 名		专业技术 职 务	是否博导 (硕导)	所 在 单 位		
	主席						
	委 员						
答辩委员会对论文的 总体评价※			答辩秘书		答辩日期		
备注							

※优秀为“A”；良好为“B”；合格为“C”；不合格为“D”。

Activation of sp^3 Carbon–Hydrogen Bonds by Cobalt and Iron Complexes and Subsequent C–C Bond Formation

Guoqiang Xu, Hongjian Sun, and Xiaoyan Li*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Shanda Nanlu 27, 250100 Jinan, People's Republic of China

Received August 17, 2009

The sp^3 C–H bond activation induced by $CoMe(PMe_3)_4$ and $FeMe_2(PMe_3)_4$ was investigated. $C(sp^3)$ -cyclometalated complexes, based on diphosphinito PCP ligand $(Ph_2POCH_2)_2CH_2$, $Co\{(Ph_2POCH_2)_2CH\}(PMe_3)_2$ (**1**), and $Fe\{(Ph_2POCH_2)_2MeC\}(H)(PMe_3)_2$ (**2**), were obtained under mild conditions. Iodomethane is oxidatively added to **1**, affording $Co\{(Ph_2POCH_2)_2CH\}(PMe_3)(Me)(I)$ (**3**). Monocarbonylation of the hydrido-iron complex **2** occurs with substitution of a trimethylphosphine ligand *trans* to the hydrido ligand, affording $Fe\{(Ph_2POCH_2)_2MeC\}(H)(CO)(PMe_3)$ (**4**). The reaction of **2** with phenylacetylene delivered the demetalated new diphosphine ligand $(Ph_2POCH_2)_2CHCH_3$ (**6**) and bis(phenylethynyl)iron complex $Fe(PhCC)_2(PMe_3)_4$ (**5**). The new complexes **1**–**4** were characterized by spectroscopic methods and by X-ray diffraction analysis.

Introduction

The direct functionalization of hydrocarbons to various useful chemicals via transition-metal-mediated C–H bond activation has now become a major topic of research.¹ Until recently, the majority of the catalytic processes reported were applicable to only sp^2 C–H bonds. There is still no series of general, selective, efficient catalytic functionalization reactions of unactivated sp^3 C–H bonds owing to the strength of sp^3 C–H bonds and the weakly coordinating nature of aliphatic moieties.² The transition-metal-mediated activation of unreactive C–H bonds proceeds by several mechanisms, which include σ -bond metathesis, substitution by electrophilic metal complexes, and oxidative addition to low-valent metal centers, while most of the understanding of alkane activation has been obtained from studies of oxidative addition reactions. The precoordination of a substrate can facilitate the interaction between C–H bonds and metal centers and results in an easier and highly selective C–H bond cleavage. So, some transition metal species can

cleave the sp^3 C–H bonds of their own ancillary ligands,³ and some promising catalytic systems for the selective functionalization of sp^3 C–H bonds have been developed in the past few years.⁴

Transition metal complexes with PCP pincer ligands incorporating two phosphane arms and a central carbon atom as donor have attracted a substantial amount of interest.⁵ The strong chelating nature of PCP pincer ligands makes them bond to a wide variety of transition metals and prevents the dissociation and ligand exchange process. However, research activity in this field has also mainly focused on sp^2 -carbon- rather than sp^3 -carbon-based compounds. Compared to the systems with a rigid phenyl ring backbone, ligands with an aliphatic backbone exhibit high flexibility as well as the higher electron-donating ability of the sp^3 -metalated carbon atom in the corresponding metal complexes, which increase their reactivity.⁶ A number of complexes with aliphatic backbones were recently described in nickel,⁷ platinum,⁸ iridium,⁹ ruthenium,¹⁰ and rhodium¹¹ chemistry.

*Corresponding author. E-mail: xli63@sdu.edu.cn.

(1) (a) Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879. (b) Crabtree, R. H. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4083. (c) Goldman, A. S.; Goldberg, K. I. *Activation and Functionalization of C–H Bonds*; American Chemical Society: Washington, DC, ACS Symposium Series 885; 2004; pp 1–43. (d) Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Nature* **2002**, *417*, 507.

(2) (a) Kakiuchi, F.; Murai, S. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 826. (b) Foley, N. A.; Lail, M.; Lee, J. P.; Gunnoe, T. B.; Cundari, T. R.; Petersen, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6765. (c) Tobisu, M.; Chatani, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1683.

(3) (a) Foley, P.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2732. (b) Klein, H.-F.; Beck, R.; Flörke, U.; Haupt, H.-J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 853. (c) Ohki, Y.; Hatanaka, T.; Tatsumi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17174.

(4) (a) Bolig, A. D.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14544. (b) Foley, N. A.; Gunnoe, T. B.; Cundari, T. R.; Boyle, P. D.; Petersen, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 726. (c) Vetter, A. J.; Rieth, R. D.; Jones, W. D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 6957. (d) Shi, L.; Tu, Y.; Wang, M.; Zhang, F.; Fan, C.; Zhao, Y.; Xia, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10836. (e) Li, Z.; Cao, L.; Li, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6505.

(5) (a) Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750. (b) van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759. (c) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837.

(6) Leis, W.; Mayera, H. A.; Kaska, W. C. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1787.

(7) (a) Castonguay, A.; Sui-Seng, C.; Zargarian, D.; Beauchamp, A. L. *Organometallics* **2006**, *25*, 602. (b) Pandarus, V.; Zargarian, D. *Organometallics* **2007**, *26*, 4321. (c) Castonguay, A.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, D. *Organometallics* **2008**, *27*, 5723.

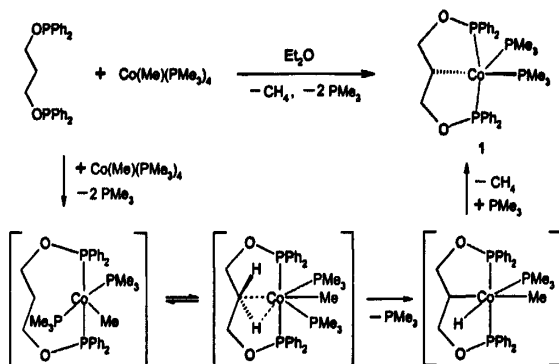
(8) Olsson, D.; Arunachalampillai, A.; Wendt, O. F. *Dalton Trans.* **2007**, 5427.

(9) (a) Azerraf, C.; Gelman, D. *Chem.—Eur. J.* **2008**, *14*, 10364. (b) Crocker, C.; Empsall, H. D.; Errington, R. J.; Hyde, E. M.; McDonald, W. S.; Markham, R.; Norton, M. C.; Shaw, B. L.; Weeks, B. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1217. (c) Zhao, J.; Goldman, A. S.; Hartwig, J. F. *Science* **2005**, *307*, 1080.

(10) (a) Kuznetsov, V. F.; Abdur-Rashid, K.; Lough, A. J.; Gusev, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14388. (b) Weng, W.; Parkin, S.; Ozerov, O. V. *Organometallics* **2006**, *25*, 5345.

(11) Vigalok, A.; Milstein, D. *Organometallics* **2000**, *19*, 2061.

Scheme 1. Proposed Formation Mechanism of 1

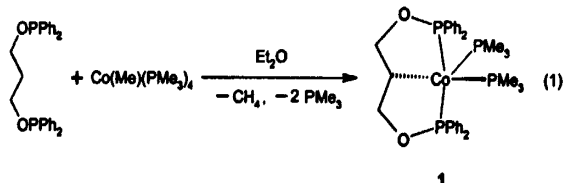


Compared to the other platinum group metals (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Ni), iron- and cobalt-based catalysts are relatively underrepresented in the field of catalysis, although they have potentially lower cost and environmental impact. Our group has been investigating the use of first-row metals in the transformation of strong bonds.¹² The precoordination strategy in sp^3 C–H bond activation proves productive and results in the isolation and characterization of novel cobalt and iron complexes. We herein report our initial studies on the stoichiometric activation and functionalization of sp^3 C–H bonds under mild conditions by iron- and cobalt-based systems.

Results and Discussion

1. Reaction of $\text{Co}(\text{Me})(\text{PMe}_3)_4$ with $(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$

When a solution of $(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$ was treated with $\text{Co}(\text{Me})(\text{PMe}_3)_4$ in diethyl ether, compound 1 was isolated as a red solid in over 75% yield upon workup, which could be crystallized from diethyl ether at 0 °C (eq 1).



The reaction likely begins with the coordination of the cobalt to the phosphorus atom in ligand $(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$ by substituting two of the trimethylphosphines, which brings the metal closer to the central sp^3 C–H bond. This precoordination facilitates the interaction between C–H bonds and the metal center and results in an easier and highly selective C–H bond cleavage (Scheme 1). The methylmetal function here can utilize the new hydrido ligand, and reductive elimination of methane renders the reaction irreversible and affords a Co(I) complex 1 with two five-membered cobaltacycles in high yield.

The existence of the Co–C (sp^3) bond in 1 is initially indicated by NMR spectroscopic analysis. In the ^1H NMR spectrum the intensity ratio of the CH group (br, $\delta = 2.43$ ppm) and the CH_2 group ($\delta = 3.50$ and 3.73 ppm) is 1:4, which indicates that there is only one H left at the central carbon atom, while one C–H bond has been cleaved. 1 is stable in air for several hours. X-ray crystallography confirmed the molecular configuration of 1 (Figure 1) derived

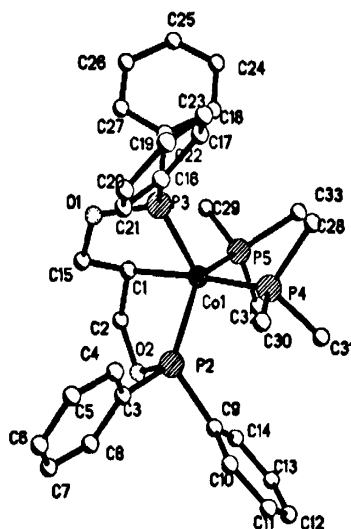
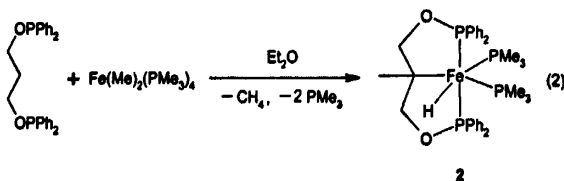


Figure 1. Molecular structure of 1 and selected bond distances (Å) and angles (deg): Co1–C1 2.081(4), Co1–P4 2.1693(13), Co1–P5 2.2170(13); C1–Co1–P4 172.88(14), P2–Co1–P3 124.35(5), P2–Co1–P4 97.43(5), P2–Co1–P5 115.01(5), P3–Co1–P5 114.59(5), C2–C1–C15 111.8(4).

from solution data. Two five-membered cobaltacycles with considerable ring bending (sum of internal angles = 526.84° and 523.85°) are formed through two P atoms of the PPh_2 groups and a metalated sp^3 -C atom. The cobalt atom is centered in a trigonal bipyramid. The Co1–C1 distance (2.081(4) Å) is within the range of Co–C (sp^3) bonds (2.03–2.15 Å),^{3b} and the Co1–P4 distance (2.1693(13) Å) is substantially shorter than Co1–P5 (2.2170(13) Å), which is due to the electron-donating ability of the *trans*-C (sp^3) atom.

2. Reaction of $\text{Fe}(\text{Me})_2(\text{PMe}_3)_4$ with $(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$

Treating a diethyl ether solution of $(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$ with $\text{Fe}(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_3)_4$ gave rise to hydrido-iron(II) complex 2 (eq 2). Crystallization at 0 °C afforded a yellow crystalline solid in over 50% isolated yield. Complex 2 both in the solid state and in solution is stable at room temperature for 1 h at least.

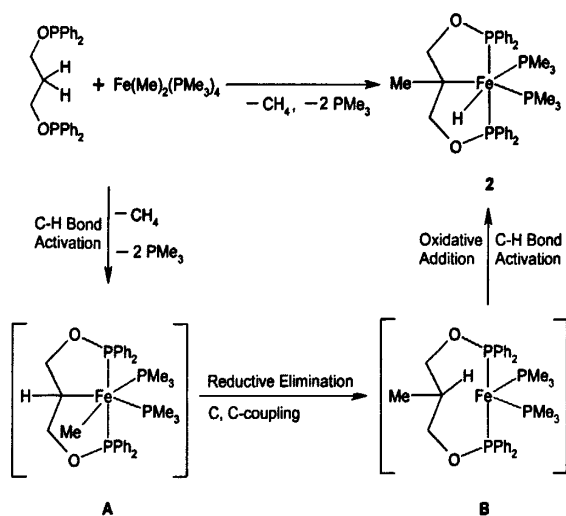


Similar to the formation of cobalt complex 1, the reaction may also start with the precoordination of the iron adduct, but the following double C–H activation process and C,C-coupling between two sp^3 carbons exhibit an unusual reaction pathway (Scheme 2). The substitution of two trimethylphosphines and elimination of methane afford A, then the C,C-coupling between the methyl group and the central carbon atom of $(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$ and the subsequent reductive elimination of iron species produce a new ligand backbone with a 3° sp^3 C–H bond, and then a C–H activation process once again in the new ligand backbone gives 2 as the final product. Klein and co-workers have reported similar results for the imine systems recently.¹³

(12) (a) Chen, Y.; Sun, H.; Flörke, U.; Li, X. *Organometallics* 2008, 27, 270. (b) Cao, R.; Sun, H.; Li, X. *Organometallics* 2008, 27, 1944. (c) Shi, Y.; Li, M.; Hu, Q.; Li, X.; Sun, H. *Organometallics* 2009, 28, 2206.

(13) Camadanli, S.; Beck, R.; Flörke, U.; Klein, H.-F. *Organometallics* 2009, 28, 2300.

Scheme 2. Proposed Formation Mechanism of 2



For less sterically hindered C–H bonds and bonds with more *s* character, the activation is both kinetically and thermodynamically preferred. So, the 3° *sp*³ C–H bond is the most difficult to cleave. In Klein's earlier research, when the monosubstituted triphenylphosphane substituents are changed from 2-methyl to 2-ethyl or 2-isopropyl, for steric strain reasons, the C–H activation can only happen to the *ortho*-*sp*² C–H bonds.^{3b} Limited examples of transition-metal-mediated 3° *sp*³ C–H bond activation have been reported.¹⁴ However, in this whole process, A and B, with a new ligand backbone, have not been isolated. There should exist some interactions between the eliminated iron(0) fragment and the newly formed 3° *sp*³-carbon; the second C–H activation could not be a pure 3° *sp*³ C–H bond cleavage.

In contrast to the C–H activation, the alkane functionalization, which involves replacement of a C–H hydrogen by an organic functional group, has proved more difficult than the activation step, since alkyl hydride complexes tend to release alkane on attempted functionalization. Because formation of carbon–carbon bonds is the foundation of organic chemical synthesis, the activation of C–H bonds and the formation of C–C bonds in a single preparative step combine economy, efficiency, and elegance.

van Koten has also reported that, upon treatment of a Pt–NCN pincer complex with methyl iodide or higher alkyl halide reactants, a *sp*²–*sp*³ C–C coupling was induced between the *ipso*-C-donor atom of the ligand and the methyl or alkyl group, and the intermediate platinum-stabilized arenium complex [Pt(1-Me-NCN)](X') was isolated and characterized,¹⁵ while Milstein and co-workers have focused on C–C bond cleavage, which can be seen as the reverse process of C–C bond formation, by using alkylated pincer ligands.¹⁶

The IR spectrum gives evidence for hydrido-iron(II) 2, with a typical $\nu(\text{Fe–H})$ stretching band at 1919 cm^{−1}. The resonance of the hydrido hydrogen in the NMR spectrum is registered as a broad signal at −16.4 ppm. 2 shows CH₃ at 28.04 ppm and Fe–C(*sp*³) at 64.48 ppm. This configuration

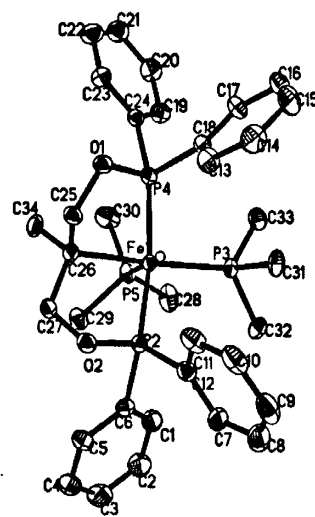


Figure 2. Molecular structure of 2 and selected bond distances (Å) and angles (deg): C26–Fe 2.189(2), Fe–P3 2.2301(7), Fe–P5 2.2560(8); C26–Fe1–P3 170.02(7), P2–Fe–P4 140.06(3), C26–Fe1–P5 93.34(7), C27–C26–C25 106.2(2), C27–C26–C34 108.3(2), C25–C26–C34 106.7(2), C34–C26–Fe1 119.71(18).

of 2 is confirmed by X-ray structure analysis (Figure 2). The iron atom is centered in a slightly distorted octahedral geometry. The Fe–C26 distance (2.185(2) Å) is within the range of Fe–C(*sp*³) bonds.^{3c} The most striking feature in the molecular structure of 2 is the methyl substituent attached to the metalated *sp*³-carbon (C26).

3. Reaction of 1 with Iodomethane. Motivated by our results of iron, we investigated the reaction of iodomethane with 1. 1 reacted with excess iodomethane in diethyl ether by dissociation and quaternization of a trimethylphosphine (eq 3), undergoing an oxidative substitution reaction. Crystals of 3 were obtained from diethyl ether. An X-ray diffraction study of complex 3 revealed that the cobalt atom attains an octahedral coordination, with PMe₃ opposite CH₃, and the I atom opposite the metalated *sp*³-carbon (Figure 3). The Co–C9 distance is 2.019(5) Å, which is slightly shorter than the Co–C(*sp*³) bond length in complex 1, reflecting the weaker *trans*-influence of the iodo ligand.



4. Study on Iron Hydride Complex 2. The insertion of small molecules such as CO, CO₂, olefins, and alkynes into the metal–hydride bond of mononuclear transition metal complexes represents a fundamental reaction in organometallic chemistry, which is also of great relevance for homogeneous catalysis, and the transition metal hydrides play a central role. Indeed, virtually all the major industrial processes in the petrochemical industry rely on the involvement of an M–H moiety in one or more key steps.¹⁷ The chemistry of iron(II) classical and nonclassical hydride complexes has

(14) Espino, C. G.; Bois, J. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2001, 40, 3598.

(15) Albrecht, M.; Spek, A. L.; van Koten, G. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 7233.

(16) Cohen, R.; van der Boom, M. E.; W. Shimon, L. J.; Rozenberg, H.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 7723.

(17) McGrady, G. S.; Guilera, G. *Chem. Soc. Rev.* 2003, 32, 383.

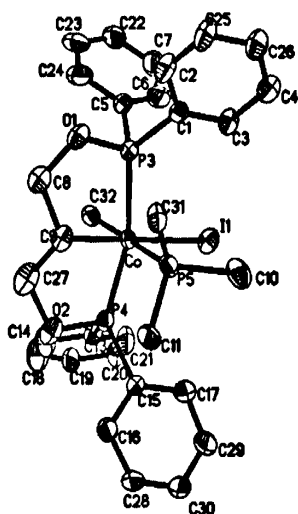
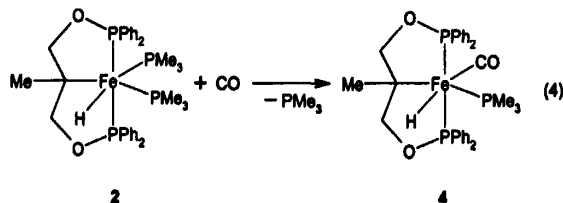


Figure 3. Molecular structure of **3** and selected bond distances (Å) and angles (deg): C9–Co 2.019(5), C32–Co 2.070(6), Co–P5 2.3040(16), I1–Co 2.6678(7), C9–Co–I1 178.6(2), C32–Co–P5 175.3(2), P4–Co–P3 162.72(6), C27–C9–C8 110.9(6).

considerably developed in the last 30 years, highlighting the syntheses of a number of complexes with interesting properties.¹⁸ Our initial focus was on reactions involving insertion of unsaturated organic molecules into an iron hydride or iron alkyl.

4.1. Reaction of Complex 2 with Carbon Monoxide. For the catalytic C–H bond carbonylation by the $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ system, the rhodium hydride complexes $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ and $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ were postulated as catalytic intermediates.¹⁹

The carbonyl hydride complex **4** is readily formed by placing a diethyl ether solution of **2** under an atmosphere of CO at 20 °C (eq 4). Yellow-orange crystals of **4** were obtained from pentane.



The Fe–H bond remains unaffected in this transformation. Carbon monoxide substitutes one of the trimethylphosphines, selectively occupying the *trans*-position to the hydrido ligand. In the infrared spectra a strong ($\text{C}=\text{O}$) absorption is registered at 1907 cm^{-1} and clearly indicates a terminal carbon monoxide ligand. The Fe–H band is found at 1861 cm^{-1} . In ^1H NMR spectrum, the proton resonance of the Fe–H is recorded at -10.01 ppm as a doublet of triplets due to the coupling of the hydrido nucleus with *trans*- and *cis*-disposed phosphorus atoms. In comparison with **2**, the downfield shifting of Fe–H resonance is

(18) (a) Albertin, G.; Antoniutti, S.; Bortoluzzi, M. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 1328. (b) Sadique, A. R.; Gregory, E. A.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 8112. (c) Casey, C. P.; Guan, H. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 5816. (d) Field, L. D.; Messerle, B. A.; Smelik, R. *J. Inorg. Chem.* 1997, 36, 5984.

(19) Choi, J.; Sakakura, T. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 7762.

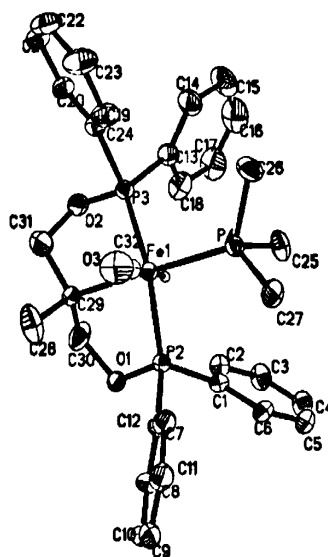
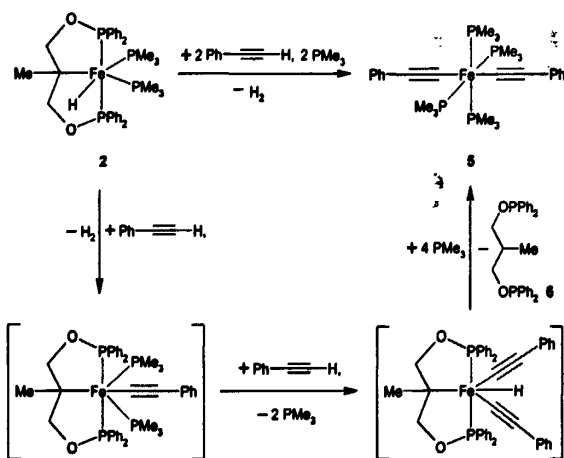


Figure 4. Molecular structure of **4** and selected bond distances (Å) and angles (deg): C29–Fe1 2.157(3), Fe1–P4 2.2231(10), C32–Fe1 1.749(4), O3–C32 1.167(4), C29–Fe1–P4 174.2(1), P3–Fe1–P2 144.0(1), C30–C29–C31 107.8(4), C28–C29–C31 105.2(4), O3–C32–Fe1 178.1(4), C32–Fe1–C29 93.4(2), C32–Fe1–P4 92.4(2).

Scheme 3. Proposed Formation Mechanism of **5**



caused by strong back-bonding and the *trans*-influence of CO ligand.

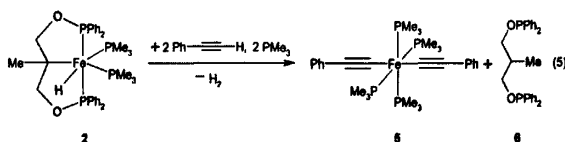
The expected configuration is confirmed by X-ray diffraction analysis (Figure 4). The iron atom is coordinated with two five-membered metallacycles, one trimethylphosphine, one carbonyl ligand, and one hydride ligand in a distorted octahedral geometry.

4.2. Reaction of Complex 2 with Phenylacetylene. We first investigated the reaction of **2** with phenylacetylene, but this attempt resulted in total dissociation of the diphosphinite PCP ligand to afford the bis(phenylethynyl)iron(II) **5** in over 39% yield (eq 5). **5** was identified by IR and NMR spectroscopy. In the IR spectrum, the typical Fe–H absorption at 1919 cm^{-1} of the hydrido iron complex **2** is absent, and the $\text{C}=\text{C}$ band is found at 2037 and 1986 cm^{-1} . The ^1H NMR spectrum in C_6D_6 reveals only PMe_3 and aromatic protons at 1.4 and 7.0–7.5 ppm, respectively, indicating that the

Table 1. Crystallographic Data for Complexes 1, 2, 3, and 4

	1	2	3	4
empirical formula	C ₃₃ H ₄₃ CoO ₂ P ₄	C ₃₄ H ₄₆ FeO ₂ P ₄	C ₃₁ H ₃₇ CoIO ₂ P ₃	C ₃₂ H ₃₇ FeO ₃ P ₃
fw	654.48	666.44	720.35	618.38
cryst syst	orthorhombic	monoclinic	trigonal	triclinic
space group	P2(1)2(1)2(1)	P2(1)/n	R3c	P1
a, Å	9.352(3)	9.8543(11)	20.7214(10)	9.4228(8)
b, Å	17.919(6)	17.5207(19)	20.7214(10)	13.1829(11)
c, Å	20.276(6)	20.085(2)	39.396(4)	13.6974(12)
α, deg	90	90	90	81.630(2)
β, deg	90	102.574(2)	90	78.7680(10)
γ, deg	90	90	120	75.4550(10)
V, Å ³	3397.7(18)	3384.7(6)	14649.4(18)	1607.0(2)
Z	4	4	18	2
D _c , g cm ⁻³	1.279	1.308	1.470	1.278
no. of rflns collected	19 845	21 089	30 111	9884
no. of unique data	7885	9426	9906	8220
R _{int}	0.0459	0.0405	0.0265	0.0195
θ _{max} , deg	27.60	29.49	30.46	28.56
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0496	0.0495	0.0443	0.0580
wR ₂ (all data)	0.1208	0.1701	0.1464	0.1692

dissociation of the PCP ligand did occur. In the ³¹P NMR spectrum, this conjecture is proved through only one singlet assigned to PMe₃ at 20.9 ppm. All of these spectroscopic data are consistent with the results we obtained from the reaction of thiophenoliron hydrides with alkynes.²⁰ The proposed mechanism is depicted in Scheme 3. The demetalated new diphosphine ligand, (Ph₂POCH₂)₂CHCH₃ (6), was confirmed with LC/MS. Compound 6 is no longer a pincer ligand and has weak coordination ability.



Conclusion

In conclusion, using a precoordination strategy, we have achieved the activation of sp³ C–H bonds induced by electron-rich cobalt and iron species in reaction with aliphatic PCP ligand (Ph₂POCH₂)₂CH₂. The reaction of Fe(Me)₂(PMe₃)₄ with (Ph₂POCH₂)₂CH₂ afforded a noteworthy hydrido iron(II) complex with a double sp³ C–H activation process and a subsequent C,C-coupling between the sp³ carbon of the aliphatic backbone and the CH₃ fragment.

The reaction of 1 with CH₃I gave rise to iodomethylcobalt(III) complex 3. Carbonylation reaction of hydrido iron 2 afforded a monocarbonyl substituent derivative, where possible insertion reactions of CO into the Fe–C or Fe–H bonds were not observed. The reaction of 2 with phenylacetylene delivered the demetalated new diphosphine ligand 6 and bis(phénylethynyl)iron complex 5.

Experimental Section

General Procedures and Materials. Standard vacuum techniques were used in manipulations of volatile and air-sensitive materials. Solvents were dried by known procedures and distilled under nitrogen before use. Infrared spectra (4000–400 cm⁻¹), as obtained from Nujol mulls between KBr disks, were recorded on a Nicolet 5700. NMR spectra were recorded using a Bruker Avance 300 or 400 MHz spectrometer. X-ray

crystallography was performed with a Bruker Smart 1000 diffractometer. LC/MS were carried out using an Agilent 6510 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS system. Melting points were measured in capillaries sealed under argon and were uncorrected. Elemental analyses were carried out on an Elementar Vario EL III.

Synthesis of Co{(Ph₂POCH₂)₂CH}(PMe₃)₂, 1. (Ph₂POCH₂)₂CH₂ (2.0 g, 4.5 mmol) in 30 mL of diethyl ether was combined with Co(CH₃)(PMe₃)₄ (1.55 g, 4.1 mmol) in 40 mL of diethyl ether with stirring at 0 °C. The reaction mixture changed immediately from orange-red to deep red and was kept stirring at room temperature for 24 h. During this period, some red powder precipitated slowly from the diethyl ether solution. After filtration, the solvents were reduced to give a red solid, which crystallized from diethyl ether at 4 °C. Yield: 2.07 g, 77%; mp (dec) > 112 °C. Anal. Calcd for C₃₃H₄₃CoO₂P₄ (1, 654.48 g/mol): C, 60.56; H, 6.62. Found: C, 60.82; H, 6.28. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 294 K, ppm): δ 0.87 (d, ²J(PH) = 6.9 Hz, 9H, PCH₃), 1.02 (d, ²J(PH) = 4.8 Hz, 9H, PCH₃), 2.42 (br, 1H, CH), 3.47 (m, 2H, CH₂), 3.72 (m, 2H, CH₂), 6.92–8.10 (m, 20H, aromatic-H). ¹³C NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 294 K, ppm): δ 12.9 (s, PCH₃), 20.5 (d, ³J(PC) = 16.6 Hz, PCH₃), 22.3 (s, Co–C), 71.5 (d, ²J(PC) = 6.0 Hz, CH₂), 125.7–147.2 (m, aromatic-C). ³¹P NMR (121.5 MHz, C₆D₆, 294 K): δ –12.5 (t, ²J(PP) = 98.5 Hz, 1P, PCH₃), 12.3 (s, 1P, PCH₃), 155.9 (d, ²J(PP) = 83.0 Hz, 2P, PPh₂).

Synthesis of Fe{(Ph₂POCH₂)₂(CH₃)C}(H)(PMe₃)₂, 2. (Ph₂POCH₂)₂CH₂ (2.0 g, 4.5 mmol) in 30 mL of diethyl ether was combined with Fe(CH₃)₂(PMe₃)₄ (1.61 g, 4.1 mmol) in 30 mL of diethyl ether with stirring at 0 °C. The mixture was kept stirring at room temperature for 24 h; at this time the color changed from brown to red, and some yellow-orange powder precipitated from the solution. After filtration, the solid residue was extracted with diethyl ether. Complex 2 suitable for X-ray diffraction as yellow crystals was obtained from diethyl ether. Yield: 1.46 g, 53%; mp (dec) > 131 °C. Anal. Calcd for C₃₄H₄₆FeO₂P₄ (2, 666.44 g/mol): C, 61.28; H, 6.96. Found: C, 60.87; H, 7.08. IR (Nujol, cm⁻¹): ν(Fe–H), 1919 s. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 294 K, ppm): δ –16.4 (br, 1H, Fe–H), 0.69 (br, 9H, PCH₃), 0.88 (br, 9H, PCH₃), 3.26–3.95 (br, 4H, CH₂), 7.15–8.15 (m, 20H, aromatic-H). ¹³C NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 294 K, ppm): δ 12.5 (s, PCH₃), 22.8 (d, ³J(PC) = 15.1 Hz, PCH₃), 28.0 (s, CH₃), 64.5 (s, Fe–C), 78.9 (s, CH₂), 126.3–130.6 (m, aromatic-C). ³¹P NMR (121.5 MHz, C₆D₆, 294 K): δ 5.7 (s, 1P, PCH₃), 16.2 (s, 1P, PCH₃), 176.3 (d, ²J(PP) = 59.2 Hz, 2P, PPh₂).

Synthesis of Co{(Ph₂POCH₂)₂CH}(PMe₃)(CH₃)(I) 3. 1 (610 mg, 0.93 mmol) was combined with CH₃I (754 mg, 5.31 mmol) in diethyl ether with stirring at 0 °C. The reaction mixture was kept stirring at room temperature for 24 h. During this period, a

(20) Zhen, T.; Li, M.; Sun, H.; Harms, K.; Li, X. *Polyhedron*, accepted 2009.

white powder precipitated slowly from the diethyl ether solution. After filtration, the solid residue was extracted with diethyl ether four times, and then the diethyl ether was combined together to afford reddish-pink crystals of **3** at 4 °C. Yield: 460 mg, 69%; mp (dec) > 134 °C. Anal. Calcd for $C_{31}H_{37}CoIO_2P_3$ (**3**, 720.35 g/mol): C, 51.69; H, 5.18. Found: C, 52.03; H, 5.02. 1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ 0.84 (d, $^2J(PH) = 5.2$ Hz, 9H, PCH_3), 1.23 (m, 3H, Co- CH_3), 2.37 (br, 1H, CH), 3.22–3.82 (m, 4H, CH_2), 6.67–8.66 (m, 20H, aromatic- H). ^{13}C NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 300 K, ppm): δ 15.8 (d, $^3J(PC) = 27.3$ Hz, PCH_3), 25.6 (s, Co- CH_3), 29.9 (s, CH_3), 67.6 (s, Co-C), 71.7 (s, CH_2), 128.4–144.1 (m, aromatic-C). ^{31}P NMR (162.0 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ -20.6 (s, 1P, PCH_3), 148.7 (s, 2P, PPh_2).

Synthesis of $Fe\{(Ph_2POCH_2)_2(CH_3)C\}(H)(CO)(PMe_3)_4$, **4.** A sample of **2** (450 mg, 0.67 mmol) in diethyl ether was stirred under 1 bar of CO at 20 °C. After 12 h, all volatiles were removed in vacuo, and the residue was extracted with pentane, which gave yellow-pink crystals of **4** at -18 °C. Yield: 270 mg, 65%; mp (dec) > 140 °C. Anal. Calcd for $C_{32}H_{37}FeO_3P_3$ (**4**, 618.38 g/mol): C, 62.15; H, 6.03. Found: C, 62.40; H, 6.21. IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(C=O)$, 1907 s; $\nu(Fe-H)$, 1861 s. 1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ -10.0 (td, $^2J(P_{PPh}H)$, 75.7° and 72.8°) = 56.9 Hz, $^2J(P_{PMe}H)$, 88.5°) = 33.1 Hz, 1H, Fe- H), 0.70 (d, $^2J(PH) = 7.7$ Hz, 9H, PCH_3), 1.00 (t, $^4J(PH) = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 3.55 (m, 2H, CH_2), 3.95 (m, 2H, CH_2), 7.05–8.41 (m, 20H, aromatic- H). ^{13}C NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 300 K, ppm): δ 22.0 (d, $^3J(PC) = 24.2$ Hz, PCH_3), 30.9 (s, CH_3), 58.1 (d, $^2J(PC) = 12.5$ Hz, Fe-C), 79.8 (t, $^2J(PC) = 10.4$ Hz, CH_2), 127.3–146.0 (m, aromatic-C). ^{31}P NMR (162.0 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 20.3 (br, 1P, PCH_3), 188.7 (d, $^2J(PP) = 56.8$ Hz, 2P, PPh_2).

Reaction of **2 with Phenylacetylene.** Phenylacetylene (552 mg, 5.42 mmol) in 10 mL of diethyl ether was added to a sample of **2**

(570 mg, 0.86 mmol) in 30 mL of diethyl ether at 0 °C. The mixture was kept stirring at 20 °C for 16 h, effecting a change of color from yellow to orange-red and precipitation of a yellow powder. The mixture was then filtered. The yellow solid residue was dissolved in 20 mL of THF and crystallized at 20 °C to give yellow crystals of **5**, $Fe(PhCC)_2(PMe_3)_4$, which were suitable for X-ray diffraction.²⁰ Yield: 188 mg, 39%. IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(C\equiv C)$, 2037 and 1986 cm^{-1} . 1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K, ppm): δ 1.44 (br, 36H, PCH_3), 7.07–7.51 (m, 20H, aromatic- H). ^{31}P NMR (162.0 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 20.9 (s, PCH_3). The demetalated new diphosphine ligand, $(Ph_2POCH_2)_2CHCH_3$ (**6**), was found in the mother solution with LC/MS.

X-ray Structure Determinations. Intensity data were collected on a Bruker SMART diffractometer with graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation (λ , 0.71073 Å). Crystallographic data for complexes **1**, **2**, **3**, and **4** are summarized in Table 1. The structures were solved by direct methods and refined with full-matrix least-squares on all F^2 (SHELXL-97) with non-hydrogen atoms anisotropic. CCDC-735322 (**1**), CCDC-735323 (**2**), CCDC-735320 (**3**), and CCDC-735321 (**4**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: (+44)1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Acknowledgment. We gratefully acknowledge the support by NSF China No. 20872080/20772072.

Supporting Information Available: Crystallographic data for **1**, **2**, **3**, and **4**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

{1,3-Bis[(diphenylphosphanyl- κ P)oxy]-propane}dicarbonyliron(0)

Guoqiang Xu and Xiaoyan Li*

 School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Shanda Nanlu 27, Jinan 250100, People's Republic of China
Correspondence e-mail: xli63@sdu.edu.cn

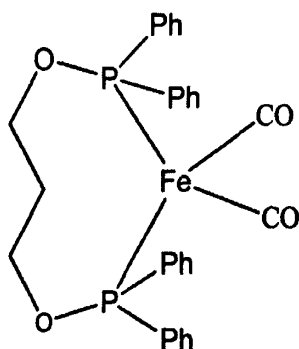
Received 15 March 2010; accepted 14 April 2010

 Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 293$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.005$ Å; R factor = 0.049; wR factor = 0.094; data-to-parameter ratio = 17.2.

The structure of the title compound, $[\text{Fe}(\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}_2)(\text{CO})_2]$, exhibits a distorted tetrahedral coordination [bond angle range = $96.31(12)$ – $119.37(4)^\circ$], comprising two P-atom donors from the chelating 1,3-bis[(diphenylphosphanyl)oxy]-propane ligand [$\text{Fe}-\text{P} = 2.1414(10)$ and $2.1462(10)$ Å] and two carbonyl ligands [$\text{Fe}-\text{C} = 1.763(4)$ and $1.765(3)$ Å].

Related literature

For a related carbonylation reaction, see: Klein *et al.* (2003). For general background to metal complexes with the 1,3-bis[(diphenylphosphino)oxy]propane ligand, see: Pandarus *et al.* (2008); Xu *et al.* (2009).



Experimental

Crystal data

$[\text{Fe}(\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}_2)(\text{CO})_2]$
 $M_r = 556.29$
Monoclinic, $P2_1/n$
 $a = 12.589(3)$ Å
 $b = 15.191(3)$ Å
 $c = 14.384(3)$ Å
 $\beta = 106.14(3)^\circ$

$V = 2642.4(11)$ Å³
 $Z = 4$
Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 0.73$ mm⁻¹
 $T = 293$ K
 $0.27 \times 0.20 \times 0.15$ mm

Data collection

Bruker SMART CCD area-detector diffractometer
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Sheldrick, 1996)
 $T_{\min} = 0.828$, $T_{\max} = 0.899$

17176 measured reflections
5590 independent reflections
3864 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.080$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.049$
 $wR(F^2) = 0.094$
 $S = 0.99$
5590 reflections

325 parameters
H-atom parameters constrained
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.55$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.30$ e Å⁻³

Data collection: SMART (Bruker, 1997); cell refinement: SAINT (Bruker, 1997); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: SHELXTL (Sheldrick, 2008); software used to prepare material for publication: SHELXTL.

We gratefully acknowledge support by NSF China (No. 20872080/20772072).

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: ZS2034).

References

- Bruker (1997). SMART and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Klein, H. F., Beck, R., Flörke, U. & Haupt, H. J. (2003). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 853–862.
- Pandarus, V., Castonguay, A. & Zargarian, D. (2008). *Dalton Trans.* pp. 4756–4761.
- Sheldrick, G. M. (1996). University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A* **64**, 112–122.
- Xu, G., Sun, H. & Li, X. (2009). *Organometallics*, **28**, 6090–6095.

[1,3-Bis[(diphenylphosphanyl- κ P)oxy]-prop-2-yl- κ C²]iodido(trimethylphosphane)cobalt(II)

Guoqiang Xu and Xiaoyan Li*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, People's Republic of China

Correspondence e-mail: xli63@sdu.edu.cn

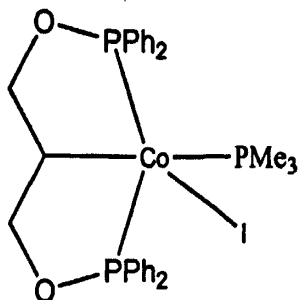
Received 19 March 2010; accepted 14 April 2010

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 293$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003$ Å; R factor = 0.024; wR factor = 0.061; data-to-parameter ratio = 17.5.

The title compound, $[\text{Co}(\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}_2)\text{I}(\text{C}_3\text{H}_9\text{P})]$, was synthesized by the addition of 1-iodobutane to a solution of the parent cobalt complex [1,3-bis[(diphenylphosphanyl)oxy]prop-2-yl]bis(trimethylphosphane)cobalt(II). Two five-membered cobaltocycles with considerable ring bending (sum of internal angles = 516.4 and 517.7°) are formed through two P atoms of the PPh_2 groups and a metallated Csp^3 atom. The Co^{II} atom is centered in a trigonal-bipyramidal configuration.

Related literature

For general background to transition metal complexes with PCP pincer ligands and their preparation, see: Boom & Milstein (2003); Pandarus *et al.* (2008); Xu *et al.* (2009); Zheng *et al.* (2009). For $\text{Co}-\text{Csp}^3$ bond lengths, see: Klein *et al.* (2003).

**Experimental***Crystal data*

$[\text{Co}(\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}_2)\text{I}(\text{C}_3\text{H}_9\text{P})]$
 $M_r = 705.31$
 Orthorhombic, $Pbca$
 $a = 15.161$ (3) Å
 $b = 18.194$ (4) Å
 $c = 21.410$ (4) Å

$V = 5906$ (2) Å³
 $Z = 8$
 Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 1.82$ mm⁻¹
 $T = 293$ K
 $0.20 \times 0.15 \times 0.10$ mm

Data collection

Bruker SMART CCD area-detector diffractometer
 Absorption correction: multi-scan (SADABS; Sheldrick, 2004)
 $T_{\text{min}} = 0.713$, $T_{\text{max}} = 0.876$

35496 measured reflections
 6237 independent reflections
 5551 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.071$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.024$
 $wR(F^2) = 0.061$
 $S = 1.04$
 6237 reflections
 357 parameters

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.57$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.54$ e Å⁻³

Data collection: SMART (Bruker, 1997); cell refinement: SAINT (Bruker, 1997); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: SHELXTL (Sheldrick, 2008); software used to prepare material for publication: SHELXTL.

We gratefully acknowledge support by NSF China (No. 20872080/20772072).

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: ZQ2034).

References

- Boom, M. & Milstein, D. (2003). *Chem. Rev.* **103**, 1759–1792.
 Bruker (1997). SMART and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Klein, H.-F., Beck, R., Flörke, U. & Haupt, H.-J. (2003). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 853–862.
 Pandarus, V., Castonguay, A. & Zargarian, D. (2008). *Dalton Trans.* pp. 4756–4761.
 Sheldrick, G. M. (2004). SADABS. University of Göttingen, Germany.
 Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A* **64**, 112–122.
 Xu, G., Sun, H. & Li, X. (2009). *Organometallics*, **28**, 6090–6095.
 Zheng, T., Sun, H., Chen, Y., Li, X., Dürr, S., Radius, U. & Harms, K. (2009). *Organometallics*, **28**, 5771–5776.

