

## 碳龙配合物的烯基化研究

路正宇<sup>a</sup> 陈江溪<sup>b</sup> 夏海平<sup>\*,a</sup><sup>a</sup> 厦门大学化学化工学院 厦门 361005<sup>b</sup> 厦门大学材料学院 厦门 361005

**摘要** 碳龙配合物是一类崭新的金属杂芳香化合物, 具有新颖的结构和独特的性能, 有着很好的潜在应用前景. 然而, 已报道的碳龙配合物绝大部分不带有可进一步化学修饰的有机官能团. 此状况阻碍了其进一步化学修饰和实现功能材料化的应用研究. 烯基基团是一类高活性有机官能团——可发生高转化率的聚合反应、点击反应等多种有机反应. 为此, 合成烯基化的碳龙配合物, 可实现这类新颖分子的有机功能团化, 对其后续实际应用有着重要的意义和价值. 利用钷杂戊搭炔的反应性以及合成底物的修饰, 设计合成了一系列烯基化的碳龙配合物, 并对其进行了系统表征.

**关键词** 碳龙配合物; 金属杂戊搭炔; 金属杂戊搭烯; 烯基化; 钷

## Synthesis of Olefinic Carbolong Complexes

Lu, Zhengyu<sup>a</sup> Chen, Jiangxi<sup>b</sup> Xia, Haiping<sup>\*,a</sup><sup>a</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005<sup>b</sup> College of Material, Xiamen University, Xiamen 361005

**Abstract** Carbolong complexes are a new type of metalla-aromatic compounds with novel skeleton and interesting properties, which could be used as potential interesting materials. However, most of them do not have reactive organic functional groups, which hinder their applications as functional materials via chemical modifications. Olefinic group is a reactive functional group that can be used for polymerization or click reaction and so on. In this work, the synthesis of carbolong complexes attached an olefinic group, which could be used to prepare carbolong-containing materials, is reported based on their reactivity.

**Keywords** carbolong; metallapentalyne; metallapentalene; olefinic; osmium

1979年, 美国康奈尔大学 Roald Hoffmann (1981年诺贝尔化学奖获得者)等<sup>[1]</sup>通过理论计算预测, 过渡金属可以像主族原子一样参与构筑芳环骨架, 过渡金属杂苯(中文简称为金属苯)应该具有芳香性. 三年后, Roper等<sup>[2]</sup>报道了首例稳定的金属苯, 证实了理论预测的正确性, 也真正开启了金属杂芳香化学<sup>[3]</sup>. 一般而言, 使用等瓣金属碎片取代传统有机芳环骨架中的碳原子可以得到金属杂环骨架, 其芳香性可以保持, 其产物具有比一般金属有机化合物好的稳定性. 例如芳香性的金属苯<sup>[2,4,5]</sup>、金属吡啶<sup>[6]</sup>、金属咪唑<sup>[7]</sup>、金属吡咯<sup>[8]</sup>等骨架(图 1a). 这些都可以算是 Hoffmann 预言的延伸.

与此不同, 2013年以来, 夏海平课题组<sup>[9]</sup>使用等瓣金属碎片替代反芳香性骨架戊搭炔/烯中的碳原子, 从

而实现分子骨架芳香性的反转, 得到一类结构新颖的芳香性化合物—金属杂戊搭炔/烯(图 1b). 此类化合物是由一条称之为“碳龙”的碳链整合一个过渡金属形成的, 我们称之为“碳龙配合物”(Carbolong Complexes)<sup>[9h]</sup>.

结构决定性能, 这类新的芳香体不仅稳定性好, 还具有独特的性质(尤其是光学性质). 它们在光热治疗、光声成像和光动力学治疗等<sup>[9e,9h]</sup>领域具有良好的应用前景. 然而, 报道过的碳龙配合物大多不含活性有机官能团, 不利于其后续进一步化学修饰和材料化研究. 烯基是最经典的有机官能团之一, 可以发生诸多的衍生化反应. 本文设计合成了一系列含烯基的碳龙配合物. 以期这类全新  $\pi$  共轭体系的功能化和应用研究打下基础.

\* Corresponding authors. E-mail: hpxia@xmu.edu.cn

Received March 1, 2017; revised March 17, 2017; published online April 10, 2017.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21490573, 21332002, 21472156).

国家自然科学基金(Nos. 21490573, 21332002, 21472156)资助项目.

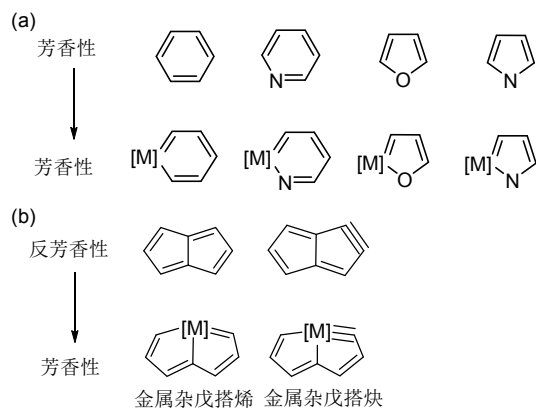


图1 芳香性转变  
Figure 1 Shift of aromaticity

## 1 结果与讨论

### 1.1 经含烯基的亲核试剂合成

我们曾报道: 钌杂戊搭烯 **1** 和 **2** 的卡拜碳具有亲电性(图 2)<sup>[9a,b]</sup>. 为了实现其有机官能团化目标, 本文采用含有烯基的亲核试剂与金属杂戊搭烯反应, 合成了一系列含烯基官能团的碳龙配合物, 并对其结构进行了系统表征.

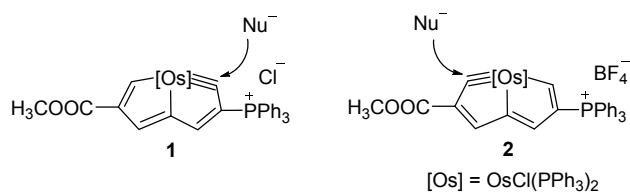
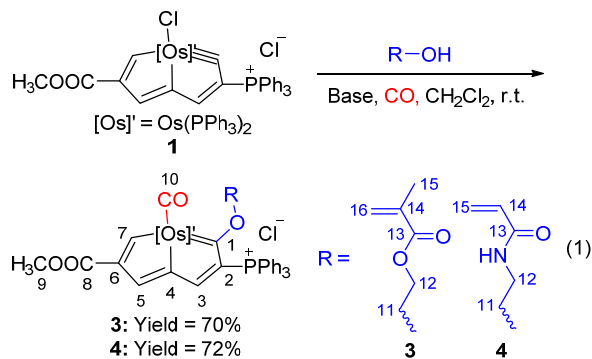


图2 本文合成策略  
Figure 2 Synthesis strategy

当使用甲基丙烯酸羟乙酯、*N*-(2-羟乙基)丙烯酰胺中羟基作为亲核试剂时, 其与钌杂戊搭烯 **1** 在一氧化碳气氛、室温下反应, 均得到红色溶液. 此溶液经浓缩及中性氧化铝柱分离后, 分别以 70% 和 72% 的收率得到含烯基官能团的碳龙配合物 **3** 和 **4** (Eq. 1).



碳龙化合物 **3** 和 **4** 的结构均得到了 X 射线单晶衍射的确认. 其单晶结构如图 3 所示. 其中, 化合物 **3** 的钌中

心呈六配位八面体构型. 戊搭烯骨架中两个五元环具有良好的平面性, 其偏离拟合平面均方根偏差为 0.029 Å, 其中 C(1) 原子为偏离平面最大(0.053 Å)的原子. 两个五元环内角和为 539.7° 和 540.0°, 与标准的平面五元环内角和(540°)一致. 与金属相连的 Os(1)—C(1), Os(1)—C(4) 和 Os(1)—C(7) 键长分别为 2.071, 2.095 和 2.098 Å, 三者十分接近, 此外, 环上 C—C 键长在 1.372~1.453 Å, 介于单-双键之间, 这说明主结构具有良好的离域性. 上述结构特征与报道过的钌杂戊搭烯 (R=Me)<sup>[9b]</sup> 基本相同. 不同的是, 化合物 **3** 中 C(1) 上连接有一个长链的烯基结构单元. 其中, C(14)—C(16) 键长为 1.320 Å, 为典型的碳-碳双键. 化合物 **4** 和 **3** 具有类似的结构特征.

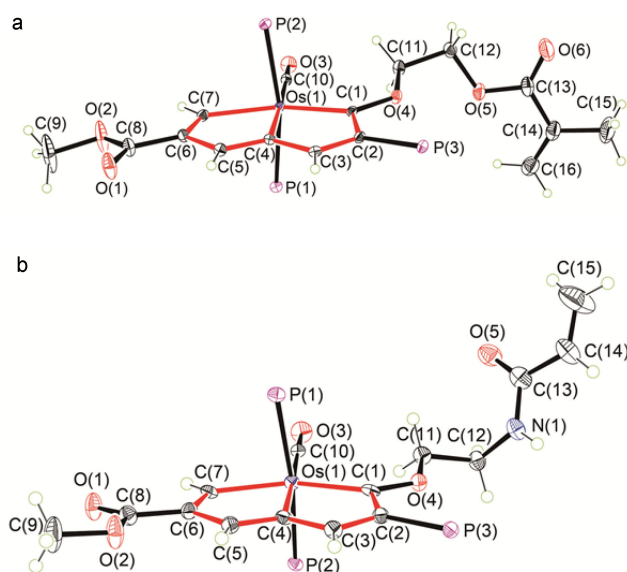
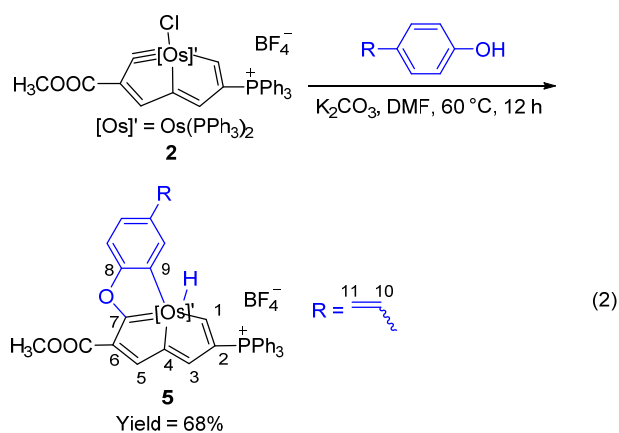


图3 化合物 **3** (a) 和 **4** (b) 阳离子部分的晶体结构图  
Figure 3 X-ray molecular structures for the cation of compounds **3** (a) and **4** (b)  
X-ray molecular structure for the cation of compounds **3** (a) and **4** (b) drawn with 50% probability level

化合物 **3** 和 **4** 的核磁共振波谱(NMR)、高分辨质谱(HRMS)数据所给出的结构信息与其单晶结构是相吻合的. 以化合物 **3** 为例, 在 <sup>1</sup>H NMR 谱中, 化学位移值为 δ 12.19, 8.13 和 7.72 的单峰分别归属为钌杂戊搭烯环上 7-H, 3-H 和 5-H 信号. 而化学位移值为 δ 5.42 和 5.34 的两个单峰则归属于烯基末端 16-H 信号(因为是不等位质子, 故表现为两个峰). 此外, 化学位移值为 δ 1.62 的单峰为甲基 15-H 的信号. 在 <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR 谱中, 金属中心三苯基膦配体的磷原子信号位于 δ 3.13 处; 季磷的磷原子信号则在 δ 12.59 处. 在 <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR 谱中, 与钌中心相连的四个碳原子化学位移分别位于 δ 247.5 (1-C), 210.1 (7-C), 192.7 (4-C), 191.1 (10-C) 处. 钌杂戊搭烯环上其他碳原子化学位移值分别为 δ 168.0 (3-C), 159.6

(5-C), 157.7 (6-C)和120.8 (2-C). 化合物 **3** 中甲基丙烯酸酯部分的 14-C, 15-C 和 16-C 信号则分别位于  $\delta$  135.2, 18.0 和 126.1 处. 化合物 **3** 的 HRMS (ESI)测试值为 1281.3232, 与  $[C_{70}H_{60}O_6OsP_3]^+$  理论值 1281.3220 相吻合. 这进一步证实含烯基碳龙配合物 **3** 的化学结构. 化合物 **4** 的 NMR 数据具有类似特征.

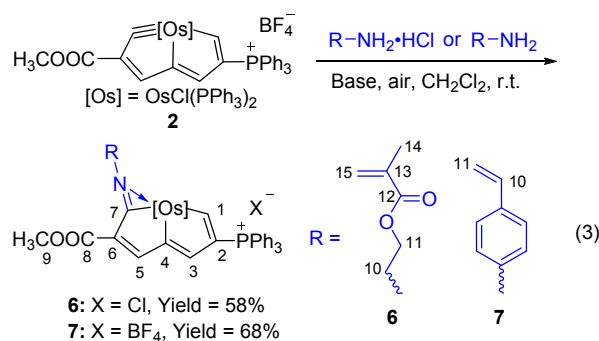
有趣的是, 若将上述亲核试剂的羟基化合物改为含烯基的有机酚(4-乙烯苯酚), 其与钽杂戊搭炔 **2** 反应得到含烯基的并咪唑环的碳龙配合物 **5** (产率 68% Eq. 2). 此反应在发生亲核反应同时, 还发生了环金属化.



化合物 **5** 结构也得到了 NMR 和 HRMS 确认. 例如, 在  $^1H$  NMR 谱中, 钽中心上的质子, 其化学位移处于  $\delta$  -3.32 的高场处, 并且受到钽中心的膦配体及 1-H 质子的双重偶合, 从而表现为多重峰. 钽邻位 1-H 化学位移出现在  $\delta$  11.97 处, 其同样受到环上季磷、3-H 和钽中心质子的多重偶合而表现为多重峰. 钽杂环上其它两个质子 3-H 和 5-H 信号分别位于  $\delta$  8.71 和 9.46 处. 由于烯烃顺式、反式偶合不同, 11-H 信号表现为  $\delta$  5.27 和 4.95 处的两个双峰, 10-H 信号表现为四重峰且在  $\delta$  6.34 处. 在  $^{31}P\{^1H\}$  NMR 谱中, 金属杂环上季磷信号处于  $\delta$  0.88; 钽中心膦配体信号则位于  $\delta$  13.43 处. 在  $^{13}C\{^1H\}$  NMR 谱中, 与钽相连的四个碳原子化学位移分别为  $\delta$  197.3 (1-C), 198.4 (4-C), 257.3 (7-C)和 139.4 (9-C). 苯乙烯结构单元中 10-C 和 11-C 信号则分别在  $\delta$  137.3 和 111.8 处. 化合物 **5** 主结构钽杂戊搭烯并咪唑中相应原子的化学位移均与已报道的类似化合物( $R=H$ )<sup>[9c]</sup>相近. 化合物 **5** 阳离子  $[C_{71}H_{58}O_3OsP_3]^+$  高分辨质谱实际测试值为 1243.3220, 与理论值 1243.3216 相吻合.

当亲核试剂采用伯胺类化合物时, 例如, 用 2-氨基乙基甲基丙烯酸酯盐酸盐或 4-乙烯苯胺作为亲核试剂时(Eq. 3 所示), 可在空气氛中与钽杂戊搭炔 **2** 反应(碱性条件), 得到碳龙配合物 **6**(产率 58%)和 **7**(产率 68%).

化合物 **6** 与 **7** 均得到了 NMR 和 HRMS 的表征, 其



中, 化合物 **6** 还得到了 X 射线单晶衍射表征, 其单晶结构如图 4 所示. 化合物 **6** 中由 Os(1), N(1)和 C(1)~C(7) 组成的主结构具有良好的平面性, 其偏离拟合平面均方根偏差为 0.023 Å. 化合物 **6** 的钽中心为七配位五角双锥构型, 具有 18 电子的稳定结构. Os(1)—C(1), Os(1)—C(4)和 Os(1)—C(7)键长分别为 2.020, 2.104 和 2.018 Å, 在已报道的典型的 Os=C (1.837~2.035 Å)<sup>[10]</sup>和 Os—C (2.026~2.387 Å)<sup>[10]</sup>键长范围内. Os(1)—N(1)键长为 2.326 Å 在已报道的 Os—N 单键范围内(目前报道的最长 Os—N 单键键长为 2.518 Å)<sup>[10]</sup>, 而 C(7)—N(1)键长为 1.254 Å 比 C—N 单键偏短, 接近双键, 因此单晶数据表明化合物 **6** 具有如 Eq. 4 所示两种共振式, 其中 **6** 贡献较大. 上述晶体结构数据与已报道的类似产物( $R=PhCH_2$ )<sup>[9a]</sup>相接近. 与之不同的是, 化合物 **6** 中含甲基丙烯酸酯结构单元, 其中 C(13)—C(15)键长为 1.313 Å, 为碳碳双键.

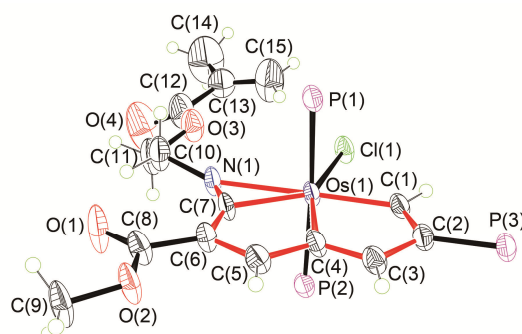
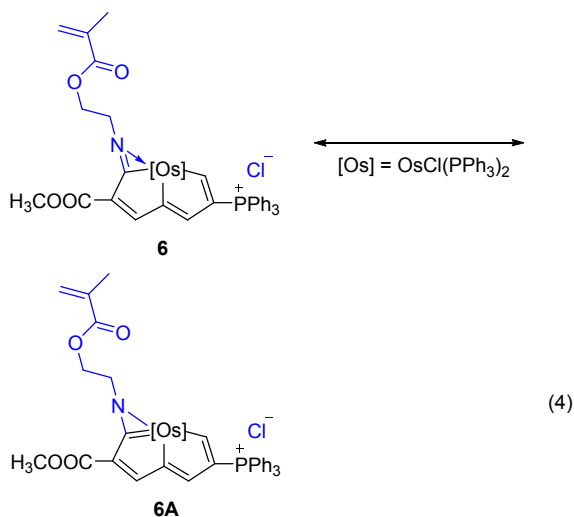


图 4 化合物 **6** 的阳离子部分的晶体结构图

Figure 4 X-ray molecular structure for the cation of compound **6** drawn with 50% probability level

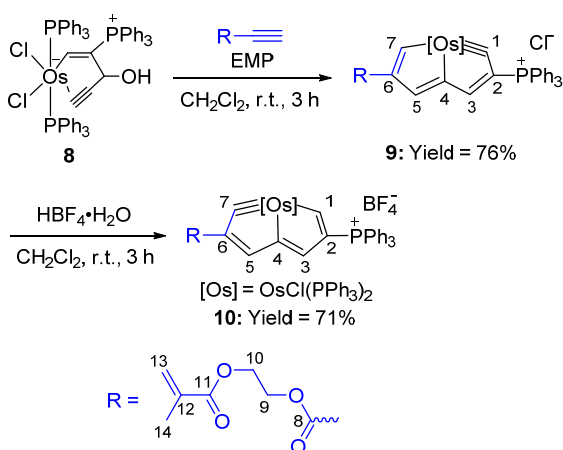
化合物 **6** 的 NMR 和 HRMS 数据进一步证实了它的晶体结构. 例如, 在  $^1H$  NMR 谱中,  $\delta$  12.60 的双峰归属为金属邻位 1-H 信号(受季磷偶合裂分为双峰, 偶合常数为 14.2 Hz).  $\delta$  6.27 和 5.66 的两个单峰为烯烃末端碳上 15-H 的信号;  $\delta$  1.99 为甲基丙烯酸酯子结构中甲基上的 14-H 信号. 在  $^{31}P\{^1H\}$  NMR 谱中, 金属杂环上季磷信号位于  $\delta$  -5.27 处; 两个等价的膦配体信号则出现在  $\delta$



10.42 处. 在  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR 谱中, 与金属中心相连碳原子信号分别在  $\delta$  230.7 (1-C), 180.0 (7-C) 和 176.8 (4-C) 处. 甲基丙烯酸酯片段上的 13-C, 14-C 和 15-C 信号则分别出现在  $\delta$  136.0, 18.4 和 126.3 处. 在高分辨质谱中, 化合物 **6** 阳离子  $[\text{C}_{69}\text{H}_{60}\text{ClNO}_4\text{OsP}_3]^+$  的实际测试值为 1286.3037, 与理论值(1286.3029)相吻合.

## 1.2 经钷乙烯基配合物 **8** 合成

上述合成含烯烃单元的金属杂戊搭烯类化合物均通过钷杂戊搭烯卡拜键的亲核加成反应来实现的. 为了直接合成带有有机官能的金属杂戊搭烯, 采用 2-(丙炔酰氧基)甲基丙烯酸乙酯(EMP)为原料<sup>[11]</sup>与钷乙烯基配合物 **8**<sup>[5d]</sup>反应(如 Scheme 1 所示). 在二氯甲烷溶液中, 室温反应 3 h, 最后以 76% 的产率分离得到含烯烃钷杂戊搭烯 **9**. **9** 在  $\text{HBF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  作用下, 可进一步发生金属碳三键迁移, 从而得到钷杂戊搭烯 **10**.



图式 1 化合物 **9** 和 **10** 的合成

Scheme 1 Synthesis of compounds **9** and **10**

含烯烃的钷杂戊搭烯 **9** 和 **10** 均得到了 NMR 和 HRMS 的表征, 其中化合物 **9** 还得到了 X 射线单晶衍射

结果的确认, 其单晶结构如图 5 所示. 在化合物 **9** 中, 由 Os 与 C(1)~C(7) 组成的双五元环结构和已报道的钷杂戊搭烯 **1** 结构类似, 具有良好的平面性, 其偏离拟合平面均方根偏差仅为 0.013 Å. 在双五元环中 Os(1)—C(1) 键长为 1.819 Å, 在已报道的 Os≡C 键长(1.671~1.845 Å)<sup>[10]</sup> 范围内. 钷杂戊搭烯 **9** 主结构中相应键长、键角均与钷杂戊搭烯 **1**<sup>[9a]</sup> 相应数据基本一致. 化合物 **9** 甲基丙烯酸酯单元中 C(12)—C(13) 键长为 1.362 Å, 为典型碳碳双键.

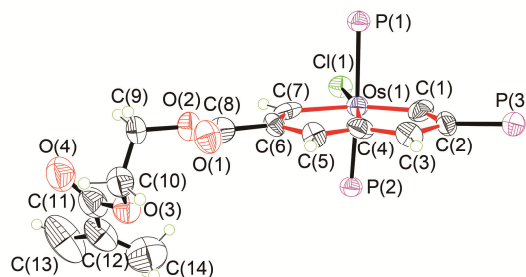


图 5 化合物 **9** 的阳离子部分的晶体结构图

Figure 5 X-ray molecular structure for the cation of complex **9** X-ray molecular structure for the cation of compound **9** drawn with 50% probability level

化合物 **9** 的 NMR 和 HRMS 数据进一步证实其结构. 例如, 在  $^1\text{H}$  NMR 谱中, 金属杂环上三个质子的信号在  $\delta$  14.26 (7-H), 9.23 (5-H) 和 8.23 (3-H) 处, 甲基丙烯酸酯片段中 13-H 的信号在  $\delta$  6.10 和 5.61 处, 14-H 的信号在  $\delta$  1.94 处. 在  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR 谱中, 磷配体和季磷信号分别位于  $\delta$  3.44 和 6.53 处. 在  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR 谱中, 金属卡拜碳原子 1-C 信号位于  $\delta$  324.9 的低场处, 与钷杂戊搭烯 **1** 相应信号( $\delta$  324.5)<sup>[9a]</sup> 基本一致. 甲基丙烯酸酯片段中烯烃碳原子 12-C 和 13-C 信号在  $\delta$  136.6 和 126.1 处. 对于化合物 **10**, 其金属杂戊搭烯骨架中各原子 NMR 数据均与钷杂戊搭烯 **2** 相应原子数据类似, 甲基丙烯酸酯片段中各原子 NMR 数据与化合物 **9** 中甲基丙烯酸酯片段相应原子数据类似, 这里不再赘述.

## 2 结论

我们设计并合成了一系列的含烯基的碳龙配合物, 其中利用金属卡拜键的亲核加成反应, 合成了含烯基的碳龙配合物 **3**~**7**; 根据金属杂戊搭烯的合成方法, 通过原料底物设计, 实现对环上酯基的修饰, 得到了含烯基的碳龙配合物 **9** 和 **10**. 这些化合物的制备为碳龙配合物进一步功能化、材料化奠定了基础.

## 3 实验部分

除非特别说明, 所有实验均采用标准的 Schlenk 实验技术, 在氮气或者氩气保护的无水无氧条件下进行.

### 3.1 仪器与试剂

核磁共振谱在 Bruker AV-500 (500 MHz)核磁共振仪上测定。<sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR 化学位移采用 TMS 定标, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR 化学位移采用 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 定标. 元素分析使用 Vario EL III 型元素分析仪. 高分辨质谱使用 Bruker En Apex Ultra 7.0T FT-MS 质谱仪.

所有溶剂均为分析纯级, 己烷和乙醚使用前均在氮气中经钠-二苯甲酮回流处理, 二氯甲烷和 1,2-二氯乙烷使用前在惰性气氛(氮气或氩气)中经氯化钙回流处理. 原料化合物 **1**<sup>[9a]</sup>, **2**<sup>[9a]</sup>, **8**<sup>[5d]</sup>, 2-(丙炔酰氧基)甲基丙烯酸乙酯(EMP)<sup>[11]</sup>根据文献方法合成, 其他试剂均通过商业途径购买且未经过后处理. 柱色谱使用 200~300 目中性氧化铝作为填料.

### 3.2 实验方法

#### 3.2.1 化合物 **3** 的合成

将甲基丙烯酸羟乙酯(97.0 μL, 0.80 mmol)和三乙胺(0.5 mL)加入化合物 **1** (200 mg, 0.16 mmol)的二氯甲烷溶液(10 mL)中, 并将此反应液于一氧化碳气氛下室温搅拌反应 12 h, 得到红色溶液. 溶液经减压浓缩至约 2 mL 后, 用中性氧化铝柱色谱分离, 二氯甲烷/甲醇(*V/V*=20/1)作为洗脱剂, 并收集红色色带. 将收集到的红色溶液抽干溶剂, 得到红色固体 **3** 147 mg, 产率 70%. <sup>1</sup>H NMR plus <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC (500.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 12.19 (s, 1H, 7-H), 8.13 (s, 1H, 3-H), 7.72 (s, 1H, 5-H, confirmed by HSQC), 5.42 (s, 1H, 16-H), 5.34 (s, 1H, 16-H), 4.33 (s, 2H, 11-H), 3.53 (s, 3H, 9-H), 3.33 (s, 2H, 12-H), 1.62 (s, 3H, 15-H), 7.82~7.07 (45H, other aromatic protons); <sup>31</sup>P NMR (202.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 12.59 (s, C<sub>1</sub>PPH<sub>3</sub>), 3.13 (s, O<sub>5</sub>PPH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR plus DEPT-135, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC and <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 247.5 (br, 1-C), 210.1 (br, 7-C), 192.7 (dt, *J*<sub>PC</sub>=27.8 Hz, *J*<sub>PC</sub>=5.1 Hz, 4-C), 191.1 (t, *J*<sub>PC</sub>=11.2 Hz, 10-C), 168.0 (d, *J*<sub>PC</sub>=17.4 Hz, 3-C), 166.4 (s, 13-C), 164.1 (s, 8-C), 159.6 (s, 5-C), 157.7 (s, 6-C), 135.2 (s, 14-C), 126.1 (s, 16-C), 120.8 (d, *J*<sub>PC</sub>=89.6 Hz, 2-C), 75.3 (s, 11-C), 62.1 (s, 12-C), 51.2 (s, 9-C), 18.0 (s, 15-C), 134.7~126.1 (other aromatic carbons). Anal. calcd for C<sub>70</sub>H<sub>60</sub>ClO<sub>6</sub>OsP<sub>3</sub>: C 63.90, H 4.60; found C 63.89, H 4.63. HRMS (ESI) calcd for C<sub>70</sub>H<sub>60</sub>O<sub>6</sub>OsP<sub>3</sub> 1281.3220; found 1281.3232.

#### 3.2.2 化合物 **4** 的合成

将 *N*-(2-羟乙基)丙烯酰胺(92.2 μL, 0.80 mmol)加入化合物 **1** (200 mg, 0.16 mmol)和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (221 mg, 1.60 mmol)的二氯甲烷悬浊液(10 mL)中, 并将此悬浊液在一氧化碳气氛下室温搅拌反应 6 h, 得到红色溶液. 溶液

经减压浓缩至约 2 mL 后, 用中性氧化铝柱色谱分离, 二氯甲烷/甲醇(*V/V*=20/1)作为洗脱剂, 并收集红色色带. 将收集到的红色溶液抽干溶剂, 得到红色固体 **4** 150 mg, 产率 72%. <sup>1</sup>H NMR plus <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC (500.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 12.13 (s, 1H, 7-H), 8.16 (s, 1H, 3-H), 7.69 (s, 1H, 5-H, confirmed by HSQC), 6.28 (dd, *J*<sub>HH</sub>=17.0, 10.1 Hz, 1H, 14-H), 6.15 (d, *J*<sub>HH</sub>=17.0 Hz, 1H, 15-H), 5.44 (d, *J*<sub>HH</sub>=10.1 Hz, 1H, 15-H), 4.22 (t, *J*<sub>HH</sub>=5.7 Hz, 2H, 11-H), 3.52 (s, 3H, 9-H), 2.65 (m, 2H, 12-H), 7.76~7.06 (45H, other aromatic protons); <sup>31</sup>P NMR (202.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 12.49 (s, C<sub>1</sub>PPH<sub>3</sub>), 3.66 (s, O<sub>5</sub>PPH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR plus DEPT-135, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC and <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 248.2 (br, 1-C), 209.5 (br, 7-C), 192.7 (d, *J*<sub>PC</sub>=28.0 Hz, 4-C), 190.1 (t, *J*<sub>PC</sub>=11.3 Hz, 10-C), 167.0 (d, *J*<sub>PC</sub>=17.4 Hz, 3-C), 166.4 (s, 13-C), 164.1 (s, 8-C), 158.8 (s, 5-C), 157.6 (s, 6-C), 132.2 (s, 14-C), 124.7 (s, 15-C), 120.9 (d, *J*<sub>PC</sub>=89.4 Hz, 2-C), 75.4 (s, 11-C), 51.0 (s, 9-C), 37.9 (s, 12-C), 134.4~124.5 (other aromatic carbons). Anal. calcd for C<sub>69</sub>H<sub>59</sub>ClNO<sub>5</sub>OsP<sub>3</sub>: C 63.71, H 4.57, N 1.08; found C 63.59, H 4.60, N 1.13. HRMS (ESI) calcd for C<sub>69</sub>H<sub>59</sub>NO<sub>5</sub>OsP<sub>3</sub> 1266.3223; found 1266.3230.

#### 3.2.3 化合物 **5** 的合成

将化合物 **2** (200 mg, 0.16 mmol)、4-乙烯苯酚(96.1 μL, 0.80 mmol)和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (221mg, 1.6 mmol)溶解于 10 mL *N,N*-二甲基甲酰胺中形成悬浊液, 60 °C 搅拌反应 10 h, 得到红色溶液. 反应完成后, 过滤除去不溶物, 向滤液中加入 30 mL 二氯甲烷, 之后用去离子水(15 mL×3)和饱和食盐水(15 mL)洗涤. 有机相用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥后, 过滤除去固体, 减压浓缩至约 2 mL, 用中性氧化铝柱色谱分离, 二氯甲烷/丙酮(*V/V*=1/1)作为洗脱剂, 并收集红色色带. 将收集到的红色溶液抽干溶剂, 得到红色固体 **5** 145 mg, 产率 68%. <sup>1</sup>H NMR plus <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC (500.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 11.97 (ddd, *J*<sub>PH</sub>=18.1 Hz, *J*<sub>HH</sub>=12.7 Hz, *J*<sub>HH</sub>=1.8 Hz, 1H, 1-H), 9.46 (s, 1H, 5-H), 8.71 (d, *J*<sub>PH</sub>=1.8 Hz, 1H, 3-H), 6.34 (dd, *J*<sub>HH</sub>=17.7 Hz, *J*<sub>HH</sub>=10.9 Hz 1H, 10-H), 5.27 (d, *J*<sub>HH</sub>=17.7 Hz 1H, 11-H), 4.95 (d, *J*<sub>HH</sub>=10.9 Hz, 1H, 11-H), 3.87 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>), -3.32 (td, *J*<sub>PH</sub>=16.3 Hz, *J*<sub>HH</sub>=12.7 Hz, 1H, OsH), 7.80~6.57 (48H, other aromatic protons); <sup>31</sup>P NMR (202.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 13.43 (t, *J*<sub>PP</sub>=5.0 Hz, C<sub>1</sub>PPH<sub>3</sub>), 0.88 (d, *J*<sub>PP</sub>=5.0 Hz, O<sub>5</sub>PPH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR plus DEPT-135, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC and <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 257.3 (t, *J*<sub>PC</sub>=6.1 Hz, 7-C), 198.4 (d, *J*<sub>PC</sub>=28.8 Hz, 4-C), 197.3 (t, *J*<sub>PC</sub>=10.8 Hz, 1-C), 169.5 (s, COOCH<sub>3</sub>), 169.1 (s, 5-C), 162.6 (s, 6-C), 150.8 (d, *J*<sub>PC</sub>=24.3 Hz, 3-C), 139.4 (t, *J*<sub>PC</sub>=9.2 Hz,

9-C), 137.3 (s, 10-C), 120.5 (d,  $J_{PC}=87.6$  Hz, 2-C), 111.8 (s, 11-C), 51.9 (s, COOCH<sub>3</sub>), 147.0~113.6 (other aromatic carbons). Anal. calcd for C<sub>71</sub>H<sub>58</sub>BF<sub>4</sub>O<sub>3</sub>OsP<sub>3</sub>: C 64.16, H 4.40; found C 64.38, H 4.50. HRMS (ESI) calcd for C<sub>71</sub>H<sub>58</sub>O<sub>3</sub>OsP<sub>3</sub> 1243.3216; found 1243.3220.

### 3.2.4 化合物 6 的合成

将化合物 2 (200 mg, 0.16 mmol)、2-氨基甲基丙烯酸酯盐酸(133 mg, 0.80 mmol)和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (221 mg, 1.60 mmol)溶解到 10 mL 二氯甲烷中形成悬浊液, 空气氛下室温搅拌反应 10 h. 过滤除去不溶物, 滤液减压浓缩至约 2 mL 后, 用中性氧化铝柱色谱分离, 二氯甲烷/甲醇(V/V=10/1)作为洗脱剂, 收集蓝色色带. 将收集到的蓝色溶液抽干溶剂, 得到蓝色固体 6 127 mg, 产率 58%. <sup>1</sup>H NMR plus <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC (500.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 12.60 (d,  $J_{PH}=14.2$  Hz, 1H, 1-H), 7.57 (s, 1H, 5-H, confirmed by HSQC), 7.41 (s, 1H, 3-H, confirmed by HSQC), 6.27 (s, 1H, 15-H), 5.66 (s, 1H, 15-H), 4.29 (t,  $J_{HH}=6.3$  Hz, 2H, 11-H), 4.05 (t,  $J_{HH}=6.3$  Hz, 2H, 10-H), 3.46 (s, 3H, 9-H), 1.99 (s, 3H, 14-H), 7.85~6.85 (45H, other aromatic protons); <sup>31</sup>P NMR (202.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 10.42 (s, CPPH<sub>3</sub>), -5.27 (s, OsPPh<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR plus DEPT-135, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC and <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 230.7 (br, 1-C), 180.0 (t,  $J_{PC}=4.6$  Hz, 7-C), 176.8 (dt,  $J_{PC}=21.4, 4.5$  Hz, 4-C), 170.2 (s, 5-C), 167.0 (s, 12-C), 161.4 (s, 8-C), 151.5 (d,  $J_{PC}=19.8$  Hz, 3-C), 136.0 (s, 13-C), 134.8 (s, 6-C), 126.3 (s, 15-C), 119.7 (d,  $J_{PC}=90.1$  Hz, 2-C), 62.9 (s, 11-C), 51.3 (s, 9-C), 45.0 (s, 10-C), 18.4 (s, 14-C), 134.8~119.8 (other aromatic carbons). Anal. calcd for C<sub>69</sub>H<sub>60</sub>BClF<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>OsP<sub>3</sub>: C 60.38, H 4.41, N 1.02; found C 60.38, H 4.27, N 1.15. HRMS (ESI) calcd for C<sub>69</sub>H<sub>60</sub>ClNO<sub>4</sub>OsP<sub>3</sub> 1286.3029; found 1286.3037.

### 3.2.5 化合物 7 的合成

将 4-乙烯苯胺(93.8 μL, 0.80 mmol)和吡啶(0.2 mL)加入化合物 2 (200 mg, 0.16 mmol)的二氯甲烷溶液(10 mL)中, 并将此反应液在室温下搅拌反应 10 h, 得到蓝色溶液. 溶液经减压浓缩至约 2 mL 后, 用中性氧化铝柱色谱分离, 二氯甲烷/甲醇(V/V=10/1)作为洗脱剂, 并收集蓝色色带. 将收集到的蓝色溶液抽干溶剂, 得到蓝色固体 7 148 mg, 产率 68%. <sup>1</sup>H NMR plus <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC (500.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 12.73 (d,  $J_{PH}=14.9$  Hz, 1H, 1-H), 7.84 (s, 1H, 5-H, confirmed by HSQC), 7.43 (s, 1H, 3-H, confirmed by HSQC), 6.58 (dd,  $J_{HH}=17.5, 10.9$  Hz, 1H, 10-H), 5.65 (d,  $J_{HH}=17.5$  Hz, 1H, 11-H), 5.17 (d,  $J_{HH}=10.9$  Hz, 1H, 11-H), 3.39 (s, 3H, 9-H), 7.79~6.84 (49H, other aromatic protons); <sup>31</sup>P NMR (202.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ:

10.57 (s, CPPH<sub>3</sub>), -7.67 (s, OsPPh<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR plus DEPT-135, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC and <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 231.4 (br, 1-C), 178.0 (br, 4-C), 177.8 (br, 7-C), 170.4 (s, 5-C), 159.9 (s, 8-C), 152.5 (d,  $J_{PC}=19.8$  Hz, 3-C), 135.6 (s, 10-C), 134.3 (s, 6-C), 118.9 (d,  $J_{PC}=89.9$  Hz, 2-C), 112.5 (s, 11-C), 50.4 (s, 9-C), 133.8~120.7 (other aromatic carbons). Anal. calcd for C<sub>71</sub>H<sub>58</sub>BClF<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>OsP<sub>3</sub>: C 62.58, H 4.29, N 1.03; found C 62.61, H 4.21, N 1.08. HRMS (ESI) calcd for C<sub>71</sub>H<sub>58</sub>ClNO<sub>2</sub>OsP<sub>3</sub> 1276.2974; found 1276.2976.

### 3.2.6 化合物 9 的合成

将 2-(丙炔酰氧基)甲基丙烯酸乙酯(EMP, 146 mg, 0.80 mmol)加入化合物 8 (300 mg, 0.27 mmol)的二氯甲烷溶液(15 mL)中, 并将此反应液室温下搅拌反应 3 h, 得到黄色溶液. 溶液经减压浓缩至约 2 mL 后, 用中性氧化铝柱色谱分离, 二氯甲烷/甲醇(V/V=15/1)作为洗脱剂, 并收集黄色色带. 将收集到的黄色溶液抽干溶剂, 得到黄色固体 9 265 mg, 产率 76%. <sup>1</sup>H NMR plus <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC (500.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 14.26 (s, 1H, 7-H), 9.23 (s, 1H, 5-H), 8.23 (s, 1H, 3-H), 6.10 (s, 1H, 13-H), 5.61 (s, 1H, 13-H), 4.34~4.30 (m, 2H, 10-H), 4.28~4.24 (m, 2H, 10-H), 1.94 (s, 3H, 14-H), 7.87~7.10 (45H, other aromatic protons); <sup>31</sup>P NMR (202.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 6.53 (t,  $J_{PP}=5.0$  Hz, CPPH<sub>3</sub>), 3.44 (d,  $J_{PP}=5.0$  Hz, OsPPh<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR plus DEPT-135, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC and <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 324.9 (td,  $J_{PC}=13.4, 13.1$  Hz, 1-C), 228.3 (s, 7-C), 182.5 (d,  $J_{PC}=23.3$  Hz, 4-C), 167.3 (s, 11-C), 162.7 (s, 8-C), 158.9 (d,  $J_{PC}=15.6$  Hz, 3-C), 155.7 (s, 6-C), 154.6 (s, 5-C), 136.6 (s, 12-C), 126.1 (s, 13-C), 119.9 (d,  $J_{PC}=90.2$  Hz, 2-C), 63.1 (s, 9-C), 62.5 (s, 10-C), 18.5 (s, 14-C), 135.7~127.9 (other aromatic carbons). Anal. calcd for C<sub>68</sub>H<sub>57</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>OsP<sub>3</sub>: C 63.20, H 4.45; found C 63.25, H 4.69. HRMS (ESI) calcd for C<sub>68</sub>H<sub>57</sub>ClO<sub>4</sub>OsP<sub>3</sub> 1257.2763; found 1257.2758.

### 3.2.7 化合物 10 的合成

将 HBF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (87 μL, 0.70 mmol)加入化合物 9 (300 mg, 0.23 mmol)的二氯甲烷溶液(15 mL)中, 并将此反应液室温搅拌反应 3 h, 得到红棕色溶液. 溶液经减压浓缩至约 3 mL 后, 加入 20 mL 乙醚, 生成黄色沉淀. 过滤得到固体, 经乙醚(5 mL×2)洗涤后, 抽干溶剂得到黄色固体 10 221 mg, 产率 71%. <sup>1</sup>H NMR plus <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC (500.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 13.35 (d,  $J_{PH}=17.1$  Hz, 1H, 1-H), 8.96 (s, 1H, 3-H), 8.09 (s, 1H, 5-H), 6.11 (s, 1H, 13-H), 5.59 (s, 1H, 13-H), 4.29~4.26 (m, 2H, 10-H), 4.26~4.23 (m, 2H, 9-H), 1.93 (s, 3H, 14-H), 7.87~6.96 (45H, other

aromatic protons);  $^{31}\text{P}$  NMR (202.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 13.79 (s,  $\text{C}(\text{PPh}_3)$ ), 5.51 (s,  $\text{Os}(\text{PPh}_3)$ );  $^{13}\text{C}$  NMR plus DEPT-135,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC and  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 330.8 (br, 7-C), 224.3 (s, 1-C), 180.6 (d,  $J_{\text{PC}}=18.8$  Hz, 4-C), 167.1 (s, 11-C), 162.3 (s, 5-C), 159.3 (s, 8-C), 152.1 (s, 6-C), 148.6 (d,  $J_{\text{PC}}=20.8$  Hz, 3-C), 135.9 (s, 12-C), 126.3 (s, 13-C), 118.9 (d,  $J_{\text{PC}}=88.5$  Hz, 2-C), 62.7 (s, 9-C), 62.2 (s, 10-C), 18.3 (s, 14-C), 135.2~127.8 (other aromatic carbons). Anal. calcd for  $\text{C}_{68}\text{H}_{57}\text{BClF}_4\text{O}_4\text{OsP}_3$ : C 60.79, H 4.28; found C 60.80, H 4.50. HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{68}\text{H}_{57}\text{ClO}_4\text{OsP}_3$  1257.2763; found 1257.2767.

### 3.3 晶体结构测定与解析

晶体培养: 将正己烷溶剂缓慢注入到溶解有化合物的二氯甲烷或三氯甲烷溶液上层, 通过缓慢扩散得到合适的晶体。

X射线单晶结构分析在 Oxford Gemini S Ultra (3, 6), Rigaku R-Axis SPIDER IP (9) 或 Agilent supernova diffractometer (4) 衍射仪上收集数据。3, 4, 9 采用  $\text{Mo K}\alpha$  射线( $\lambda=0.71073$  Å), 6 采用  $\text{Cu K}\alpha$  射线( $\lambda=1.54184$  Å)。3, 4, 6 衍射数据经过 multi-scan 吸收校正, 9 衍射数据经过 cylinder 吸收校正。晶体结构采用 Olex2<sup>[12]</sup> 软件, SHELX 程序包<sup>[13]</sup> 解析, 对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正, 氢原子坐标由理论计算确定。晶体数据存于英国剑桥数据中心, CCDC 号为: 1534758 (3), 1534759 (4), 1534760 (6), 1534762 (9)。

化合物 3 的晶体数据:  $\text{C}_{72.25}\text{H}_{62}\text{Cl}_{3.5}\text{O}_{6.5}\text{OsP}_3$  [ $\text{C}_{70}\text{H}_{58}\text{O}_6\text{OsP}_3$ ]Cl $\cdot$ 2CH $_2$ Cl $_2$  $\cdot$ 0.25CCl $_2$  $\cdot$ 0.5O ( $M_r=1512.30$ ): triclinic, crystal dimension 0.80 mm $\times$ 0.60 mm $\times$ 0.60 mm, space group  $P_{-1}$  (no. 2),  $a=14.2394(4)$  Å,  $b=14.3402(4)$  Å,  $c=17.1092(5)$  Å,  $\alpha=95.517(2)^\circ$ ,  $\beta=100.731(2)^\circ$ ,  $\gamma=95.314(2)^\circ$ ,  $V=3394.74(17)$  Å $^3$ ,  $Z=2$ ,  $T=174.6$  K,  $\mu(\text{Mo K}\alpha)=2.218$  mm $^{-1}$ ,  $D_c=1.479$  g/cm $^3$ , 31973 reflections measured ( $6.648^\circ\leq 2\theta\leq 55^\circ$ ), 15571 unique ( $R_{\text{int}}=0.0270$ ,  $R_{\text{sigma}}=0.0379$ ) which were used in all calculations. The final  $R_1$  was 0.0319 [ $I>2\sigma(I)$ ] and  $wR_2$  was 0.0842 (all data). GOF = 1.082. Residual electron density ( $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$ ) max/min: 1.89/−1.69.

化合物 4 的晶体数据:  $\text{C}_{75.5}\text{H}_{73.5}\text{Cl}_8\text{NO}_{5.75}\text{OsP}_3$  [ $\text{C}_{69}\text{H}_{59}\text{NO}_5\text{OsP}_3$ ]Cl $\cdot$ 3.5CH $_2$ Cl $_2$  $\cdot$ 0.75C $_2$ H $_5$ OC $_2$ H $_5$  ( $M_r=1653.56$ ): triclinic, crystal dimension 0.25 mm $\times$ 0.20 mm $\times$ 0.20 mm, space group  $P_{-1}$  (no. 2),  $a=10.9572(6)$  Å,  $b=13.4567(8)$  Å,  $c=25.8900(8)$  Å,  $\alpha=97.826(4)^\circ$ ,  $\beta=101.079(4)^\circ$ ,  $\gamma=97.701(5)^\circ$ ,  $V=3660.7(3)$  Å $^3$ ,  $Z=2$ ,  $T=100.00$  K,  $\mu(\text{Mo K}\alpha)=2.151$  mm $^{-1}$ ,  $D_c=1.500$  g/cm $^3$ ,

35130 reflections measured ( $6.724^\circ\leq 2\theta\leq 55^\circ$ ), 16760 unique ( $R_{\text{int}}=0.0459$ ,  $R_{\text{sigma}}=0.0675$ ) which were used in all calculations. The final  $R_1$  was 0.0436 [ $I>2\sigma(I)$ ] and  $wR_2$  was 0.1052 (all data). GOF = 1.070. Residual electron density ( $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$ ) max/min: 1.66/−1.68.

化合物 6 的晶体数据:  $\text{C}_{70.5}\text{H}_{63}\text{Cl}_5\text{NO}_{4.5}\text{OsP}_3$  [ $\text{C}_{69}\text{H}_{60}\text{ClNO}_4\text{OsP}_3$ ]Cl $\cdot$ 1.5CH $_2$ Cl $_2$  $\cdot$ 0.5O ( $M_r=1512.30$ ): triclinic, crystal dimension 0.40 mm $\times$ 0.40 mm $\times$ 0.15 mm, space group  $P_{-1}$  (no. 2),  $a=11.9731(3)$  Å,  $b=12.8215(3)$  Å,  $c=22.3749(5)$  Å,  $\alpha=80.6772(19)^\circ$ ,  $\beta=89.9883(19)^\circ$ ,  $\gamma=78.720(2)^\circ$ ,  $V=3322.25(14)$  Å $^3$ ,  $Z=2$ ,  $T=183(1)$  K,  $\mu(\text{Cu K}\alpha)=6.547$  mm $^{-1}$ ,  $D_c=1.456$  g/cm $^3$ , 20337 reflections measured ( $7.128^\circ\leq 2\theta\leq 121.982^\circ$ ), 10152 unique ( $R_{\text{int}}=0.0362$ ,  $R_{\text{sigma}}=0.0453$ ) which were used in all calculations. The final  $R_1$  was 0.0422 [ $I>2\sigma(I)$ ] and  $wR_2$  was 0.1198 (all data). GOF = 1.076. Residual electron density ( $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$ ) max/min: 1.43/−1.24.

化合物 9 的晶体数据:  $\text{C}_{69}\text{H}_{59}\text{Cl}_4\text{O}_{5.5}\text{OsP}_3$  [ $\text{C}_{68}\text{H}_{57}\text{O}_4\text{OsP}_3$ ]Cl $\cdot$ CH $_2$ Cl $_2$  $\cdot$ 1.5O ( $M_r=1401.07$ ): monoclinic, crystal dimension 0.40 mm $\times$ 0.15 mm $\times$ 0.05 mm, space group  $C2/c$  (no. 15),  $a=51.3734(13)$  Å,  $b=10.6865(3)$  Å,  $c=23.08970(7)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=101.2770(10)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=12431.5(6)$  Å $^3$ ,  $Z=8$ ,  $T=193$  K,  $\mu(\text{Mo K}\alpha)=2.352$  mm $^{-1}$ ,  $D_c=1.497$  g/cm $^3$ , 47185 reflections measured ( $6.064^\circ\leq 2\theta\leq 50^\circ$ ), 10904 unique ( $R_{\text{int}}=0.1179$ ,  $R_{\text{sigma}}=0.0893$ ) which were used in all calculations. The final  $R_1$  was 0.0545 [ $I>2\sigma(I)$ ] and  $wR_2$  was 0.1457 (all data). GOF = 1.048. Residual electron density ( $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$ ) max/min: 1.52/−2.17.

**辅助材料(Supporting Information)** 化合物 3, 4, 6, 9 晶体的 cif 文件, 以及化合物 3~7, 9, 10 的核磁共振谱图, 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

### References

- [1] Thorn, D. L.; Hoffmann, R. *Nouv. J. Chim.* **1979**, 3, 39.
- [2] Elliott, G. P.; Roper, W. R.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 811.
- [3] See for examples:
  - (a) Zhao, Q.; Gong, L.; Xu, C.; Zhu, J.; He, X.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 1354.
  - (b) Chen, J.; He, G.; Jia, G. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 792 (in Chinese).
  - (c) 陈江溪, 何国梅, 贾国成, 有机化学, **2013**, 33, 792.
  - (d) Chen, J.; Jia, G. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 2491.
  - (e) Jia, G. *Organometallics* **2013**, 32, 6852.
  - (f) Zhang, C.; Zhang, H.; Wei, A.; He, X.; Xia, H. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 1373 (in Chinese).
  - (g) 张春红, 张弘, 魏爱琳, 何旭敏, 夏海平, 化学学报, **2013**, 71,

- 1373.)  
(f) Zhu, C.; Cao, X.; Xia, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 657 (in Chinese).  
(朱从青, 曹晓宇, 夏海平, 有机化学, **2013**, *33*, 657.)  
(g) Zhou, X.; Zhang, C.; Lin, Y.; He, X.; Zhang, Y.; Wang, J.; Xia, H. *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 1077.  
(h) Zhuo, Q.; Wang, T.; Zhou, X.; Zhang, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 1471 (in Chinese).  
(卓庆德, 王铜道, 周小茜, 张弘, 有机化学, **2014**, *34*, 1471.)  
(i) Wei, Y.; Zhou, X.; Hong, G.; Chen, Z.; Zhang, H.; Xia, H. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 560.  
(j) Wei, J.; Zhang, Y.; Chi, Y.; Liu, L.; Zhang, W. X.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 60.  
(i) Frogley, B. J.; Wright, L. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 143.
- [4] For reviews see:  
(a) Bleeke, J. R. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1205.  
(b) He, G.; Xia, H.; Jia, G. *Chin. Sci. Bull.* **2004**, *49*, 1543 (in Chinese).  
(何国梅, 夏海平, 贾国成, 科学通报, **2004**, *49*, 1543.)  
(c) Landorf, C. W.; Haley, M. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3914.  
(d) Wright, L. J. *Dalton Trans.* **2006**, 1821.  
(e) Bleeke, J. R. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1035.  
(f) Paneque, M.; Poveda, M. L.; Rendón, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 19.  
(g) Cao, X. Y.; Zhao, Q.; Lin, Z.; Xia, H. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 341.  
(h) Frogley, B. J.; Wright, L. J. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270-271*, 151.
- [5] See for examples:  
(a) Gilbertson, R. D.; Weakley, T. J. R.; Haley, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2597.  
(b) Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Woodgate, S. D.; Wright, L. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 750.  
(c) Jacob, V.; Weakley, T. J. R.; Haley, M. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3470.  
(d) Xia, H.; He, G.; Zhang, H.; Wen, T. B.; Sung, H. H.; Williams, I. D.; Jia, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6862.  
(e) Zhang, H.; Xia, H.; He, G.; Wen, T. B.; Gong, L.; Jia, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2920.  
(f) Clark, G. R.; Ferguson, L. A.; McIntosh, A. E.; Sohnel, T.; Wright, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13443.  
(g) Huang, J.; Lin, R.; Wu, L.; Zhao, Q.; Zhu, C.; Wen, T. B.; Xia, H. *Organometallics* **2010**, *29*, 2916.  
(h) Poon, K. C.; Liu, L.; Guo, T.; Li, J.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2759.  
(i) Vivancos, Á.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Álvarez, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 10068.  
(j) Wang, T.; Zhang, H.; Han, F.; Long, L.; Lin, Z.; Xia, H. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10982.
- [6] See for examples:  
(a) Weller, K. J.; Filippov, I.; Briggs, P. M.; Wigley, D. E. *Organometallics* **1998**, *17*, 322.  
(b) Liu, B.; Wang, H.; Xie, H.; Zeng, B.; Chen, J.; Tao, J.; Wen, T. B.; Cao, Z.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5430.  
(c) Liu, B.; Zhao, Q.; Wang, H.; Chen, J.; Cao, X.; Cao, Z.; Xia, H. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 2158.  
(d) Wang, T.; Zhang, H.; Han, F.; Lin, R.; Lin, Z.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9838.
- [7] See for examples:  
(a) Gong, L.; Lin, Y.; Wen, T. B.; Xia, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 1101.  
(b) Lin, Y.; Gong, L.; Xu, H.; He, X.; Wen, T. B.; Xia, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 1524.  
(c) Zhang, H.; Lin, R.; Luo, M.; Xia, H. *Sci. China Chem.* **2010**, *53*, 1978.  
(d) Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Oñate, E. *Organometallics* **2013**, *32*, 2567.  
(e) Liu, B.; Zhao, Q.; Wang, H.; Zeng, B.; Cao, X.; Xia, H. *Sci. China Chem.* **2013**, *56*, 1105.  
(f) Alós, J.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Puylaert, P. *Organometallics* **2015**, *34*, 4908.  
(g) Batuecas, M.; Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; López, A. M.; Oñate, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 13749.  
(h) He, G.; Chen, J.; Xia, H. *Sci. Bull.* **2016**, *61*, 430.
- [8] See for examples:  
(a) Bolano, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Onate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3965.  
(b) Esteruelas, M. A.; Masamunt, A. B.; Oliván, M.; Onate, E.; Valencia, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11612.
- [9] (a) Zhu, C.; Li, S.; Luo, M.; Zhou, X.; Niu, Y.; Lin, M.; Zhu, J.; Cao, Z.; Lu, X.; Wen, T.; Xie, Z.; Schleyer, P. v. R.; Xia, H. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 698.  
(b) Zhu, C.; Luo, M.; Zhu, Q.; Zhu, J.; Schleyer, P. v. R.; Wu, J. I. C.; Lu, X.; Xia, H. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3265.  
(c) Zhu, C.; Zhu, Q.; Fan, J.; Zhu, J.; He, X.; Cao, X. Y.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 6232.  
(d) Zhu, C.; Yang, Y.; Luo, M.; Yang, C.; Wu, J.; Chen, L.; Liu, G.; Wen, T.; Zhu, J.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6181.  
(e) Zhu, C.; Yang, Y.; Wu, J.; Luo, M.; Fan, J.; Zhu, J.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 7189.  
(f) Zhu, C.; Zhou, X.; Xing, H.; An, K.; Zhu, J.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 3102.  
(g) Luo, M.; Zhu, C.; Chen, L.; Zhang, H.; Xia, H. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1815.  
(h) Zhu, C.; Yang, C.; Wang, Y.; Lin, G.; Yang, Y.; Wang, X.; Zhu, J.; Chen, X.; Lu, X.; Liu, G.; Xia, H. *Sci. Adv.* **2016**, *2*.  
(i) Zheng, Q. *Sci. China Chem.* **2014**, *57*, 1059.  
(j) Zhu, Q.; Zhu, C.; Deng, Z.; He, G.; Chen, J.; Zhu, J.; Xia, H. *Chin. J. Chem.* **2017**, *35*, 628.
- [10] Base on the search of the Cambridge Structural Database, CSD 5.36  
[11] Kuroda, H.; Nakatsuchi, S.; Kitao, N.; Nakagawa, T. *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 229.  
[12] Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339.  
[13] (a) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect A* **2015**, *71*, 3.  
(b) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect C* **2015**, *71*, 3.

(Li, L.; Fa, Y.)