

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_密级\_\_\_\_

学 号: 20520141151544

UDC\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

钌杂戊搭烯的反应化学研究

Reaction Chemistry of Ruthenapentalyne

康慧君

指导教师姓名: 张 弘 副教授

夏海平 教授

专 业 名 称: 有机化学

论文提交日期: 2017 年 5 月

论文答辩时间: 2017 年 5 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2017 年 05 月



# **Reaction Chemistry of Ruthenapentalyne**

**A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of  
the Requirements for the Degree of Master**

**By**

**Huijun Kang**

**Supervised by**

**Asso. Prof. Hong Zhang**

**Prof. Haiping Xia**

**Department of Chemistry**

**Xiamen University**

**May, 2017**

# 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 目录

中文摘要.....	I
-----------	---

英文摘要.....	II
-----------	----

### 第一章 绪论

1.1 金属卡拜化合物的反应性简介.....	2
1.1.1 与亲电试剂反应.....	2
1.1.2 与亲核试剂反应.....	3
1.2 金属杂稠环芳香化合物简介.....	5
1.2.1 金属苯并型稠环芳香化合物.....	5
1.2.2 其他金属杂稠环芳香化合物.....	12
1.3 金属杂戊搭炔简介.....	14
1.3.1 金属杂戊搭炔的合成.....	14
1.3.2 金属杂戊搭炔的反应性.....	16
1.3.3 金属杂戊搭炔与金属杂戊搭烯的光学性能.....	20
1.4 本论文的设想与目的.....	25
1.5 参考文献.....	25

### 第二章 钐杂戊搭炔与亲电试剂反应研究

2.1 前言.....	33
2.2 结果与讨论.....	33
2.2.1 钐杂戊搭炔与亲电试剂的反应研究.....	33
2.2.2 光学性能.....	42
2.3 小结.....	42
2.4 实验部分.....	43
2.5 参考文献.....	45

### 第三章 钐杂戊搭炔与异腈反应研究

3.1 前言.....	47
3.2 结果与讨论.....	48
3.2.1 钌杂戊搭炔与异腈的亲核加成反应.....	48
3.2.2 钌杂戊搭炔与异腈的扩环反应.....	55
3.2.3 光学性能.....	62
3.3 小结.....	63
3.4 实验部分.....	63
3.5 参考文献.....	68
<b>第四章 钌杂戊搭炔与腈类化合物反应研究</b>	
4.1 前言.....	71
4.2 结果与讨论.....	72
4.2.1 钌杂戊搭炔与(硫)氰酸钠的反应.....	72
4.2.2 钌杂戊搭炔与二氰胺钠的反应.....	82
4.2.3 钌杂戊搭炔与丙二腈的反应.....	96
4.2.4 光学性能.....	101
4.3 小结.....	104
4.4 实验部分.....	104
4.5 参考文献.....	110
<b>第五章 论文的创新性和展望</b>	
5.1 论文的创新性.....	113
5.2 研究工作展望.....	113
<b>附录 硕士学位论文各章节反应式汇总及单晶结构</b> .....	115
<b>致谢</b> .....	118

**CONTENTS**

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	II
<b>Chapter 1 Introduction</b>	
<b>1.1 Reativity of Metal Carbyne Complexes</b> .....	2
1.1.1 Electrophilic Addition .....	2
1.1.2 Nucleophilic Addition .....	3
<b>1.2 Fused Metallaaromatic Complexes</b> .....	5
1.2.1 Fused Metallabenzenoids .....	5
1.2.2 Other Fused Metallaaromatics .....	12
<b>1.3 Metallapentalynes</b> .....	14
1.3.1 Synthesis of Metallapentalynes .....	14
1.3.2 Reativity of Metallapentalynes .....	16
1.3.3 Optical Properties of Metallapentalynes and Metallapentalenes .....	20
<b>1.4 Objectives and Plans of the Dissertation</b> .....	25
<b>1.5 References</b> .....	25
<b>Chapter 2 Reactions of Ruthenapentalyne with Electrophiles</b>	
<b>2.1 Introduction</b> .....	33
<b>2.2 Results and Discussion</b> .....	33
2.2.1 Reactions of Ruthenapentalyne with Electrophiles .....	33
2.2.2 Optical Properties .....	42
<b>2.3 Conclusions</b> .....	42
<b>2.4 Experimental Section</b> .....	43
<b>2.5 References</b> .....	45
<b>Chapter 3 Reactions of Ruthenapentalyne with Isocyanides</b>	
<b>3.1 Introduction</b> .....	47

---

<b>3.2 Results and Discussion</b> .....	48
3.2.1 Nucleophilic Addition of Ruthenapentalyne with Isocyanides.....	48
3.2.2 Rings Expansion Reaction of Ruthenapentalyne with Isocyanides.....	55
3.2.3 Optical Properties.....	62
<b>3.3 Conclusions</b> .....	63
<b>3.4 Experimental Section</b> .....	63
<b>3.5 References</b> .....	68
 <b>Chapter 4 Reactions of Ruthenapentalyne with Nitrile-Substituted Nucleophiles</b>	
<b>4.1 Introduction</b> .....	71
<b>4.2 Results and Discussion</b> .....	72
4.2.1 Reactions of Ruthenapentalyne with Sodium (Thio)yanate.....	72
4.2.2 Reactions of Ruthenapentalyne with Sodium Dicyanamide.....	82
4.2.3 Reactions of Ruthenapentalyne with Malononitrile.....	95
4.2.4 Optical Properties.....	100
<b>4.3 Conclusions</b> .....	103
<b>4.4 Experimental Section</b> .....	104
<b>4.5 References</b> .....	109
 <b>Chapter 5 Conclusion and Outlook</b>	
<b>5.1 Conclusion</b> .....	112
<b>5.2 Outlook</b> .....	112
 <b>Appendix: The Reactions and Crystal Structures of the Dissertation</b>	
.....	114
 <b>Acknowledgements</b> .....	117



## 摘要

金属杂戊搭炔是一类特殊的金属桥位型金属杂稠芳环。一方面，与类似的有机反芳香性戊搭烯/炔分子相比，其桥位金属可导致芳香性并稳定双环体系；另一方面，极度弯曲的环内卡拜键表现出丰富的反应性质。钷杂戊搭炔作为首例被报道的金属杂戊搭炔，其反应性已被系统研究，并由此衍生出一系列结构多样的钷杂戊搭烯分子。这些化合物一方面丰富了金属杂稠环芳香家族；另一方面，独特结构引发了独特的性能，有望应用于材料、能源及生命科学等领域。钷杂戊搭炔作为金属杂戊搭炔化学的新成员，其相关反应性研究很少，钷杂戊搭烯的种类也相对较少。本论文致力于研究钷杂戊搭炔的反应性，系统研究了钷杂戊搭炔与亲电试剂、亲核试剂的反应，构筑了一系列结构新颖的钷杂戊搭烯衍生物，并对这些化合物的光学性能做了初步研究。各章主要内容概括如下：

第一章为绪论，结合本论文的研究工作，概述了金属卡拜的反应性及金属杂稠环芳香化合物的合成现状；并对与本论文密切相关的金属杂戊搭炔化学进行了概括性介绍。此外，还对本论文的设想与目的进行了阐述。

第二章主要考察了钷杂戊搭炔与亲电试剂的反应性质。本章通过研究钷杂戊搭炔与多种亲电试剂的反应，分离表征了两例亲电加成产物——钷杂戊搭烯并三元环化合物。

第三章主要考察了钷杂戊搭炔与异腈类亲核试剂的反应。不仅实现了异腈对卡拜键的加成获得钷杂戊搭烯衍生物，而且通过异腈的插入反应构筑了首例金属桥位型钷杂萘。

第四章主要考察了钷杂戊搭炔与腈类亲核试剂的反应。合成了一系列全新的金属桥位型钷杂多环芳香骨架，并对这些新结构的光学性能进行了初步研究。

第五章对本论文的创新性进行了总结，并对后续工作做出展望。

**关键词：**钷杂戊搭炔；钷杂戊搭烯；钷杂稠环

## Abstract

As a distinct member of metal-bridged fused metallaaromatics, metallapentalynes are very attractive for both experimental chemists and theoretical chemists. The introduction of bridge-head metal leads to the aromaticity and stabilizes the bicyclic rings, compared to the antiaromatic organic counterpart. In addition, metallapentalynes exhibit unique reactivity due to the extremely high ring strain of the five-membered ring containing M-C triple bond. For osmapentalynes, the related physical and chemical properties have been systematically studied, resulting in a series of osmapentalene derivatives with novel skeletons. These compounds not only enlarge the family of fused metallaaromatics, but also provide potential useful candidates in the field of materials, energy, life sciences and so on by virtue of their unique structures and novel properties. In contrast, the chemistry of ruthenapentalyne has been less developed. In this dissertation, the reactivity of ruthenapentalyne has been studied, which gives access to a series of ruthenapentalene derivatives with novel structures. In addition, the optical properties of these compounds have been preliminarily studied. The main contents of this dissertation were shown in below:

In chapter 1, the reactivity of metal carbynes and the synthesis of fused metallaaromatics are summarized. Besides, the chemistry of metallapentalyne which closely related to the main objective is discussed in detail. In addition, the idea and purpose of this dissertation are described.

In chapter 2, the reactions of ruthenapentalyne with a series of electrophiles have been studied. Similar to osmapentalyne, the carbyne carbon of ruthenapentalyne is reactive to electrophiles. Several electrophilic addition products, i.e. tricyclic ruthenapentalene complexes fused with three-membered rings were isolated and characterized.

In chapter 3, the reactions of ruthenapentalyne with isocyanides have been

studied, which led to several isocyanide-substituted ruthenapentalene derivatives and the first metal-bridged ruthenaindene derivatives.

In chapter 4, the reactions of ruthenapentalene with nitriles have been studied. A series of novel fused ruthenacycles were synthesized, and the optical properties of these compounds were also studied.

In chapter 5, the innovation of this dissertation was concluded and the outlook of this dissertation was presented.

**Key words:** Ruthenapentalynes; Ruthenapentalenes; Fused Ruthenacycles

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 第一章 绪论

金属有机化合物是一类含金属碳键的化合物,金属有机化学则是一门研究此类化合物的合成、结构、反应、性能以及应用的学科,被视为有机化学和无机化学的交叉学科。近几十年来,金属有机化学在与材料、能源、环境和生命科学等领域相互交叉的研究新领域做出了卓越贡献,成为近代化学的热门研究领域之一[1-4]。

金属卡宾化合物( $R_2C=ML_n$ )是指金属与卡宾配体以双键结合的一类化合物,而金属与卡拜配体以三键结合的一类化合物( $RC\equiv ML_n$ )则称为金属卡拜化合物。这两类化合物是含金属碳多重键的典型金属有机化合物,因其具有独特的结构与性质而备受关注。1964年, Fischer 和 Maasböl 报道了首例稳定的金属卡宾化合物( $CO)_5W=C(OMe)R$  ( $R = Me, Ph$ )<sup>[5]</sup>, 之后各种金属中心的金属卡宾化合物相继问世<sup>[6-10]</sup>。近年来,金属卡宾化学发展迅速,在烯烃复分解反应中表现出优异的催化性能<sup>[11]</sup>,并已广泛应用于天然产物全合成及药物分子的高效构筑等领域<sup>[12]</sup>。1973年, Fischer 等人首次报道了金属卡拜化合物  $X(CO)_4M\equiv CR$  ( $M = Cr, Mo, W$ ;  $R = CH_3, C_6H_5$ ;  $X = Cl, Br, I$ )<sup>[13]</sup>, 之后大量的金属卡拜化合物相继被合成<sup>[14,15]</sup>。虽然自首例金属卡拜化合物合成以来,金属卡拜化学取得了较大的发展,然而与金属卡宾化学相比,仍然发展缓慢,因此有待进一步的探索与研究。

金属杂芳香化学是金属有机化学与芳香化学交叉形成的一门分支学科。1982年, Roper 等人合成并表征了首例稳定的金属杂芳香化合物——钨苯<sup>[16]</sup>。之后,金属杂芳香化学蓬勃发展,大量的金属杂芳香化合物相继被报道。根据分子骨架中环个数的不同,金属杂芳香化合物可分为金属杂单环芳香化合物和金属杂稠环芳香化合物。与金属杂单环芳香化合物的合成及其反应性已有较为系统的研究<sup>[17-20]</sup>相比,金属杂稠芳环的研究相对较少。事实上,相对于金属杂单环芳香化合物,金属杂稠芳环的发展空间更加广阔:不同的并环个数、并环种类、并环方式以及不同的金属种类、金属位置等均可带来不同的金属杂稠芳环。

以下,将结合本论文的研究工作,对金属卡拜的反应性,金属杂稠芳环的合成与反应性以及与本论文密切相关的一类特殊金属杂稠芳环——金属杂戊搭炔

的合成、反应性及性能进行概述。

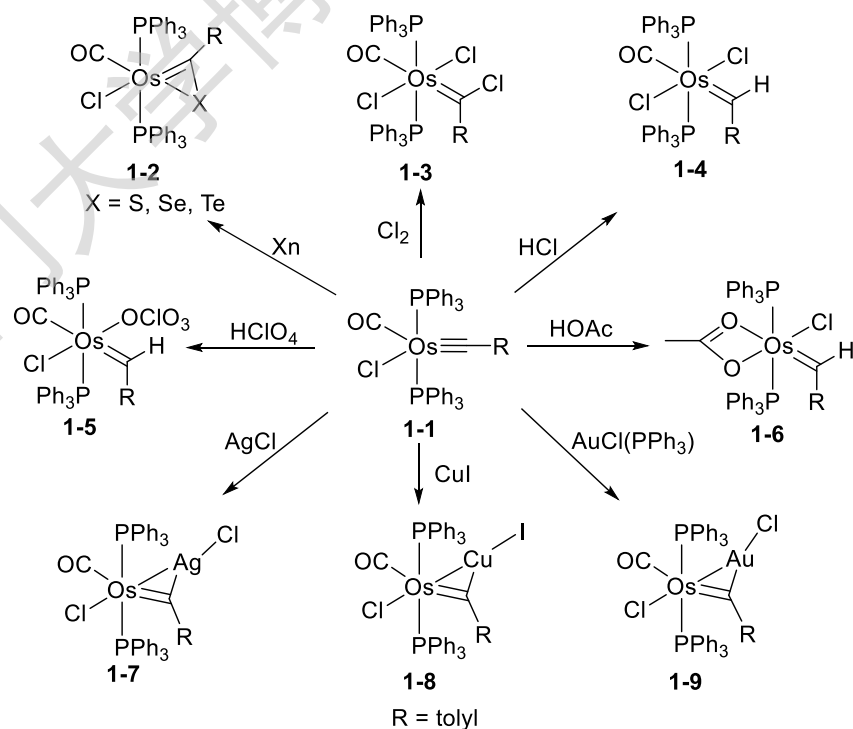
## 1.1 金属卡拜化合物的反应性简介

金属卡拜化合物 ( $R_2C \equiv ML_n$ ) 在 1964 年由 Fischer 首次报道。早期的金属卡拜化合物被分为 Fischer 型卡拜和 Schrock 型卡拜两种类型。Fischer 型卡拜相对比较稳定, 分子中含有杂原子 (多数是 N、O), 典型金属中心为零价的铁、钨、锰、铬, 配体多为  $PPh_3$  和 CO; 而 Schrock 型卡拜相对不稳定, 分子中通常只含有 C、H (不含杂原子), 典型金属中心为高价的钽、铌、钛。随着卡拜化学的发展, 各种具有较高的反应活性的金属卡拜化合物相继被报道, 作为金属有机化合物、有机化合物的前体或催化剂, 在现代有机合成化学中占据重要地位。以下, 将结合本论文的研究工作, 对金属卡拜化合物的反应性进行概述。

### 1.1.1 与亲电试剂反应

理论计算结果表明, 中性及阴离子型金属卡拜化合物的卡拜碳带有一定的负电荷, 因而可被亲电试剂进攻, 发生亲电加成反应。

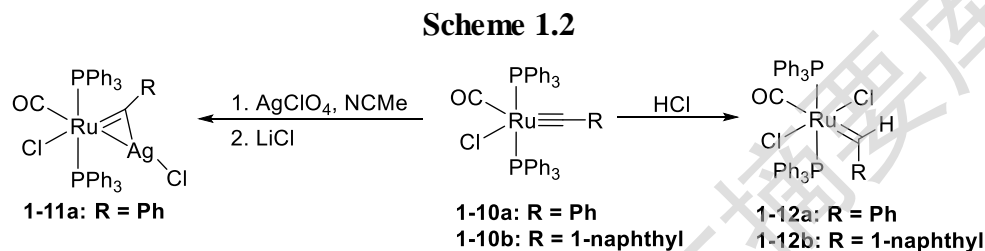
Scheme 1.1



Roper 等人<sup>[21-26]</sup>系统研究了金属卡拜化合物与亲电试剂的反应。如 Scheme

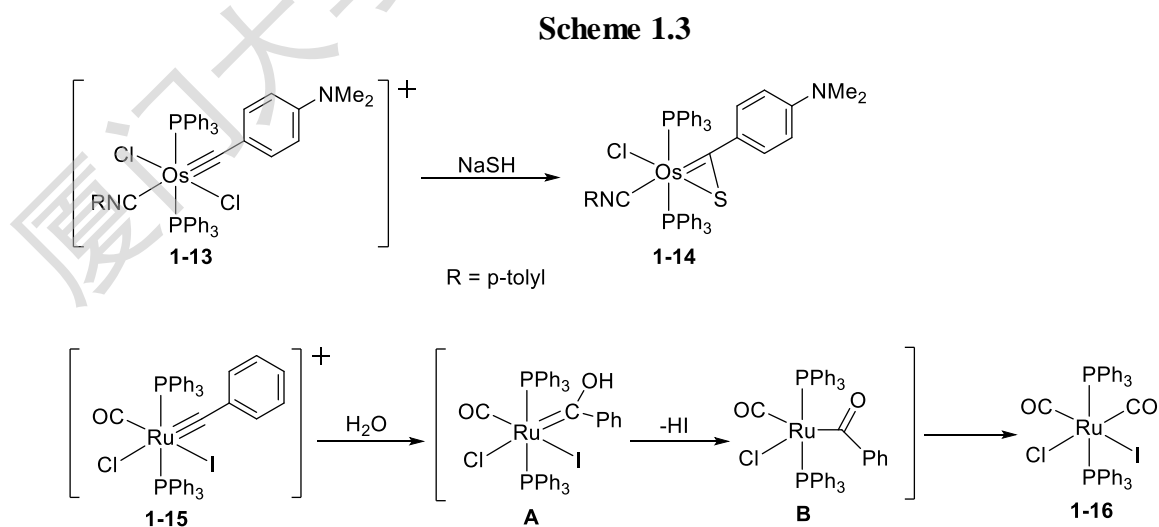
1.1 所示，钌卡拜 **1-1** 的卡拜碳可被一系列的亲电试剂（如，硫单质、硒单质、碲单质、氯气、氯化氢、高氯酸、乙酸等）进攻，生成钌卡宾化合物 **1-2—1-6**；另外，第 I 副族的金属卤化物（如，氯化银，碘化亚铜，三苯基膦一氯化金等）也可作为亲电试剂与钌卡拜反应，获得相应的亲电加成产物 **1-7—1-9**。

如 Scheme 1.2 所示，钌卡拜化合物 **1-10** 与钌卡拜 **1-1** 具有相似的反应性，其也可与亲电试剂反应，生成相应的钌卡宾化合物 **1-11** 和 **1-12**<sup>[25]</sup>。



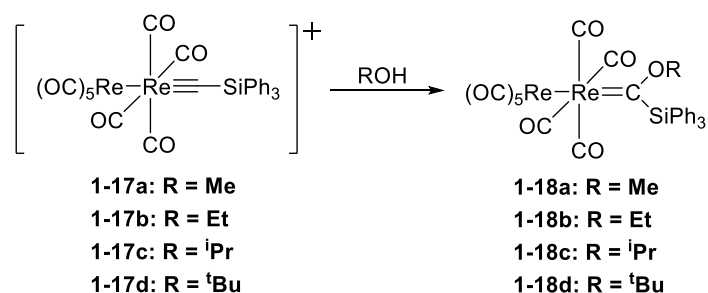
### 1.1.2 与亲核试剂反应

一些金属卡拜化合物也表现出亲电的性质，特别是阳离子型金属卡拜化合物。如 Scheme 1.3 所示，钌卡拜 **1-13** 与钌卡拜 **1-15** 的卡拜碳均可被亲核试剂进攻。**1-13** 与硫化氢反应生成钌杂三元环 **1-14**；**1-15** 与水反应则生成羰基化合物 **1-16**。推测反应过程为，水先亲核进攻 **1-15** 的卡拜碳原子形成卡宾中间体 **A**；随后，**A** 发生异构，同时离去一分子碘化氢，再发生羰基的反插入反应，最终生成产物 **1-16**<sup>[27]</sup>。



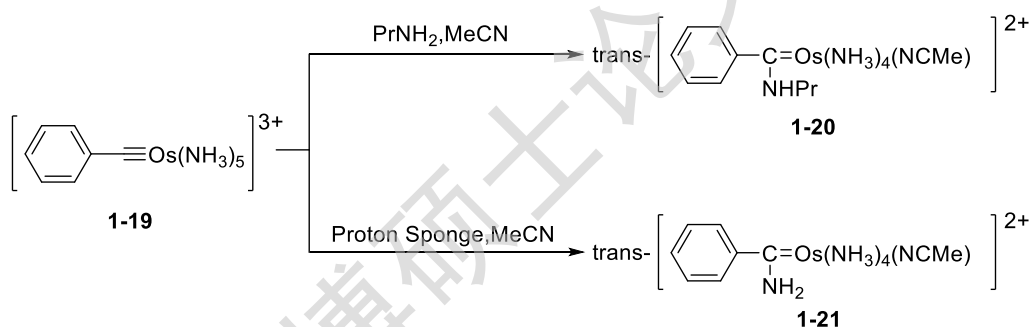
类似的，铱卡拜化合物 **1-17** 也可与亲核性的醇反应，获得相应的金属卡宾化合物 **1-18**<sup>[28]</sup> (Scheme 1.4)。

Scheme 1.4



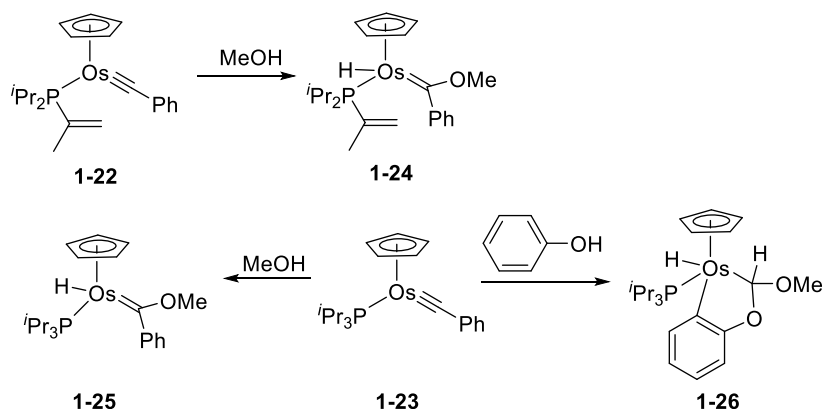
如 Scheme 1.5 所示, Hannan 等人<sup>[29]</sup>对含三个正电荷的阳离子型钨卡拜化合物 **1-19** 进行了反应性质研究, 研究表明该化合物具有较强的亲电性。如其可与正丙胺发生亲核加成反应生成钨卡宾化合物 **1-20**。另外, 外加质子海绵时, 从金属中心解离的氨也可作为亲核试剂进攻卡拜碳, 生成相应的金属卡宾化合物 **1-21**。

Scheme 1.5



除阳离子型金属卡拜化合物外, 一些中性金属卡拜化合物也表现出一定的亲电性。如 Scheme 1.6 所示, Esteruelas 等人<sup>[30,31]</sup>发现钨卡拜化合物 **1-22** 和 **1-23** 均可与甲醇反应, 分别生成相应的亲核加成产物——钨卡宾化合物 **1-24** 和 **1-25**。有趣的是, 以苯酚作为亲核试剂与 **1-23** 反应时, 生成的亲核加成产物可发生进一步的碳氢活化及金属卡宾的 1,2-氢迁移反应, 最终形成环状烷基化合物 **1-26**。

Scheme 1.6





Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库