CCC型钳形铑配合物的反应性

林剑锋^{1,2}, 罗明¹, 夏海平^{1,2*}

1. 南方科技大学化学系, 广东省催化化学重点实验室, 深圳格拉布斯研究院, 深圳 518055;

2. 厦门大学化学系, 厦门 361005

* 联系人, E-mail: xiahp@sustech.edu.cn

2021-01-10 收稿, 2021-02-01 修回, 2021-02-05 接受, 2021-02-08 网络版发表

国家自然科学基金(U1705254, 21931002)、广东省催化化学重点实验室基金(2020B121201002)和深圳市科技创新委员会基础研究重点项目(JCYJ20200109140812302)资助

摘要 钳形金属配合物因其独特的结构、性质和应用引起了化学家的广泛关注. 然而该类配合物大部分都是以2~3个杂原子(基团)与金属原子配位. 只有极少数例子同时具有3个碳原子与金属配位(CCC钳形金属配合物). 这是由于该类配合物具有3个金属-碳共价键, 通常会具有较高的反应活性. 我们对一类新颖的CCC型钳形铑配合物: 铑碳龙配合物的反应性开展了深入的研究, 发现这类铑配合物能与二氧化锰反应, 得到氧化产物和开环产物; 也能与叠氮三甲基硅烷和二苯基膦发生亲核反应, 实现了氮和磷对铑卡宾的插入反应, 分别得到氮、磷插入到金属杂环中的扩环产物: CCN型和CCP型铑配合物. 这些研究拓展了碳基钳形金属配合物(以碳为主要配位原子的螯合物)的反应化学, 并为碳基铑配合物在催化上的应用打下基础.

关键词 CCC型钳形配合物, 碳龙化学, 开环反应, 扩环反应, 铑配合物

过渡金属的钳形配合物(pincer complexes)是一类常用于催化有机反应的高效催化剂, 具有催化活性强、选择性高的特点^[1~5]. 此类配合物大部分都是基于以杂原子(如氮、磷和氧)为配位原子的配体与金属形成的配合物. 碳-金属键是研究金属有机反应的出发点, 然而以3个碳原子直接与金属形成的钳形配合物(CCC型钳形配合物)的研究却不多^[6~10], 其反应特点仍不清楚.

近年来, 本课题组^[10~14]报道了一系列金属位于双五元环桥头的金属杂芳香化合物, 统称为碳龙配合物. 碳龙配合物是一类特殊的碳基钳形配合物, 其定义为: 由一条碳数不少于7的共轭碳链(碳龙配体)通过至少3个碳-金属 σ 键螯合过渡金属形成的配合物, 其特点是过渡金属的d轨道参与了 π 共轭. 由于过渡金属的参与,

碳龙配合物有别于经典芳香化合物, 具有许多特殊的芳香性质, 如混合芳香性^[15~17]和芳香性/反芳香性的转变^[18], 并在生物医学^[19,20]和材料^[21~23]领域都具有较好的应用前景. 2019年, 本课题组^[24]合成了首例铑碳龙配合物 $\mathbf{1}$, 并通过 $\mathbf{1}$ 首次分离得到了具有内芳香性的CCC型钳形铑配合物: 铑杂戊搭烯 $\mathbf{2}$. 初步研究发现, 这类化合物展现了许多独特的性质, 有望可以实现催化上的应用. 为进一步探究碳基钳形配合物的反应特点, 我们对这类化合物的反应性进行了深入的研究. 首先研究了这类钳形配合物与二氧化锰的反应, 获得氧化产物和开环产物. 而后又进一步研究了铑杂戊搭烯 $\mathbf{2}$ 与亲核试剂的反应, 获得了杂原子插入的扩环产物, 构建了一系列含杂原子的铑杂稠环新分子骨架, 实现了铑配合物从CCC型到CCN型和CCP型的转化.

引用格式: 林剑锋, 罗明, 夏海平. CCC型钳形铑配合物的反应性. 科学通报, 2021, 66: 3333~3341

Lin J F, Luo M, Xia H P. The reactivities of novel rhodium CCC-type pincer complexes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 3333~3341, doi: 10.1360/TB-2021-0040

1 实验

(i) 合成实验. 合成实验均在氮气或氩气气氛中采用标准的Schlenk技术操作. 反应所用溶剂中, 乙醚在金属钠/二苯甲酮条件下经除水、重蒸后使用; 二氯甲烷(DCM)在氢化钙条件下经除水、重蒸后使用. 其他试剂从安耐吉和百灵威公司购得直接使用, 未经进一步处理. 柱色谱分离均使用200~300目硅胶. 起始原料**1**和**2**根据文献[24]报道制备. 核磁共振波谱数据在BRUKER AV-400核磁共振仪(^1H , 400.0 MHz; ^{13}C , 100.6 MHz; ^{31}P , 161.9 MHz)上室温下测定. ^1H 和 ^{13}C NMR化学位移由四甲基硅烷(TMS)定标, ^{31}P NMR化学位移由85%磷酸溶液(H_3PO_4)定标. 耦合常数的绝对值以赫兹(Hz)表示. 多重性简写为单峰(s)、双重峰(d)、三重峰(t)、多重峰(m)、四重峰(q)和宽峰(br). 元素分析在Vario EL III元素分析仪上测定.

化合物**3**和**4**的合成: 将铑杂环化合物**1**(300 mg, 0.253 mmol)和活性二氧化锰(220 mg, 2.53 mmol)混于二氯甲烷中(10 mL), 反应20 h得到黄色悬浊液. 将固体过滤, 所得滤液浓缩至5 mL左右, 再用硅胶柱色谱分离(洗脱剂:二氯甲烷/丙酮 = 5:1), 得到化合物**3**和**4**的混合物. 将该混合物用二氯甲烷(5 mL)和乙醚(15 mL)洗涤3次, 分别收集沉淀(化合物**4**的粗产物)和滤液(化合物**3**的粗产物). 将滤液(化合物**3**的粗产物)浓缩至3 mL, 再用30 mL乙醚将产物沉淀, 过滤后即可得到化合物**3**(100 mg, 产率33%). 将上一步所得沉淀(化合物**4**的粗产物)用二氯甲烷(5 mL)和乙醚(10 mL)洗涤3次, 即可得到化合物**4**(52 mg, 产率21%).

化合物**5**的合成: 将化合物**3**(300 mg, 0.253 mmol)和四氟硼酸的乙醚溶液(50wt%, 207 μL , 0.759 mmol)混于二氯甲烷中(10 mL), 反应3 h得到黄色溶液. 将所得溶液浓缩至5 mL左右, 再用硅胶柱色谱分离(洗脱剂:二氯甲烷/丙酮 = 7:1). 最终得黄色产物204 mg, 产率为60%.

化合物**7**的合成: 将铑杂戊搭烯**2**(300 mg, 0.239 mmol)、叠氮三甲基硅烷(82.6 mg, 0.717 mmol)

和醋酸(43.1 mg, 0.717 mmol)混于二氯甲烷中(10 mL), 反应3 h得到红色溶液. 将所得溶液浓缩至5 mL左右, 再用硅胶柱色谱分离(洗脱剂:二氯甲烷/丙酮 = 10:1). 最终得红色产物222 mg, 产率为73%.

化合物**8**的合成: 将铑杂戊搭烯**2**(300 mg, 0.239 mmol)和二苯基膦(222 mg, 1.20 mmol)混于二氯甲烷中(10 mL), 反应15 min得到浅黄色溶液. 将所得溶液浓缩至5 mL左右, 再用硅胶柱色谱分离(洗脱剂:二氯甲烷/丙酮 = 10:1). 最终得黄色固体222 mg, 产率为72%.

(ii) 晶体结构测定与解析. 晶体培养利用溶剂扩散法, 将正己烷溶剂覆盖至溶解有化合物的二氯甲烷(化合物**3**、**4**、**6**、**7**)或1,2-二氯乙烷(化合物**8**)溶液上层, 通过缓慢扩散得到合适的晶体. 其中化合物**3**由于溶剂高度无序出现有残余峰无法确定导致检查报告中一个A类错误, 但不影响主结构的解析. 化合物**6**利用三氟甲磺酸置换了外围抗衡离子以培养可测试晶体. 所有晶体结构均在Oxford Gemini S Ultra衍射仪上收集数据. 化合物**7**采用Mo K α 射线($\lambda=0.71073$ Å), 化合物**3**、**4**、**6**、**8**采用Cu K α 射线($\lambda=1.54184$ Å). 所有衍射数据均使用multi-scan进行吸收校正. 晶体结构的解析和精修采用Olex2软件^[25]、ShelXT程序包解析^[26], 并采用ShelXL方法^[27]对全部非氢原子坐标及其各向异性参数进行最小二乘法精修, 氢原子坐标由理论方法确定并视为刚性原子. 晶体数据存于英国剑桥数据中心, CCDC号为: 2052440(**3**)、2052441(**4**)、2052442(**6**)、2036818(**7**)、2036819(**8**).

2 结果与讨论

2.1 铑碳龙配合物的氧化反应和开环反应

如图1所示, 铑碳龙配合物**1**与二氧化锰在常温下于DCM溶液中反应20 h后, 获得两个产物. 柱色谱粗分离后, 通过分级沉淀的方式将二者分离, 最终分别以

图1 铑碳龙配合物**1**与二氧化锰反应

Figure 1 The reaction of rhodium carbolone complex **1** with MnO_2

33%和21%的分离产率获得化合物**3**和**4**。从化合物**1**到**3**的反应是CCC配体环上被氧化的过程；而化合物**1**到**4**则是铑杂环金属-碳键断裂开环同时发生配体取代反应的过程。这说明钳形配合物**1**不倾向于发生还原消除反应，易发生酸解开环反应。

X射线单晶衍射、核磁共振波谱和元素分析表征了化合物**3**和**4**的结构，其晶体结构示意图如图2所示。化合物**3**由Rh1、C1~C7八个原子构成双五元环的金属杂环主体结构，金属中心铑为六配位八面体构型。金属-碳键键长(Rh1-C1 2.029 Å、Rh1-C4 1.999 Å和Rh1-C7 2.115 Å)为典型的铑-碳单键。双五元环上的碳-碳键键长(C1-C2 1.358 Å、C4-C5 1.361 Å、C6-C7 1.365 Å)是共轭型双键，而C2-C3 1.479 Å、C3-C4 1.460 Å、C5-C6 1.416 Å则为共轭型单键，但二者键长差别较大，表明该环不具有芳香性。原本的羟基则被氧化成羰基，C3-O1键长为1.246 Å。但是该双五元环上8个原子也具有一定的平面性(Rh1/C1/C2/C3/C4/C5/C6/C7)，其偏离拟合平面的均方根偏差为0.028 Å。化合物**4**由Rh1、C1~C4五个原子构成金属杂环戊烯主体结构，金属中心铑为五配位三角双锥构型。金属-碳键键长(Rh1-C1 1.942 Å、Rh1-C4 1.983 Å)是典型的铑-碳单键。五元环上的碳-碳键键长(C1-C2 1.337 Å、C2-C3 1.521 Å、C3-C4 1.518 Å)，表明只有C1-C2是双键，为比较少见的铑杂环戊烯。而C4-C5 1.344 Å、C5-C6 1.460 Å、C6-C7 1.328 Å的键长表明这是一个环外的1,3-二烯，并且与金属中心较远，无相互作用。这说明金属中心由18电子构型被氧化成了16电子构型。其环上C3-O1键长为1.436 Å，说明原本的羟基未被氧化。

核磁共振波谱进一步证实了化合物**3**和**4**的结构(详细谱图见图S1和S2)。化合物**3**的 ^1H NMR谱图中，与金

属相邻碳上的C1H化学位移为11.45 ppm(parts per million)，位于较低场的位置。另一个与金属相邻的碳上的C7H位于8.50 ppm。 ^{31}P NMR谱图中，化学位移在34.27和8.41 ppm的信号则分别归属于与金属配位的磷配体和环上的季磷取代基，并由于互相耦合及与金属铑的耦合作用，裂分为dd峰($^1J(\text{RhP}) = 115.66$ Hz, $^4J(\text{PP}) = 5.89$ Hz)和dt峰($^3J(\text{RhP}) = 11.35$ Hz, $^4J(\text{PP}) = 5.89$ Hz)。 ^{13}C NMR谱图中与金属相连的碳C1、C7和C4分别位于较低场的245.39、173.36和163.33 ppm。C2受到环上的季磷取代基的耦合，裂分为d峰，位于126.68($^1J(\text{CP}) = 55.33$ Hz)。化合物**4**的 ^1H NMR谱图中，与金属相邻碳上的C1H化学位移为9.22 ppm。4.59和4.45 ppm的信号则分别归属于C3H和OH。由于分子具有两个手性中心的缘故，其余氢信号都被裂分为两组，其中4.36和3.22 ppm归属于C7H，3.65和3.62 ppm归属于 COOCH_3 ，3.13和2.28 ppm归属于C8H，2.69和2.36 ppm归属于C10H。 ^{31}P NMR谱图中，化学位移在34.91和9.45 ppm的信号则分别归属于与金属配位的磷配体和环上的季磷取代基。 ^{13}C NMR谱图中，与金属相连的碳C1和C4分别位于较低场的186.50和167.30 ppm，并受到金属铑和配体磷的耦合作用，被裂分为多重峰。C2受到环上的季磷取代基的耦合，裂分为双重峰，位于126.61($^1J(\text{CP}) = 70.62$ Hz)。

化合物**3**也能被进一步酸解开环。如图3所示，化合物**3**与四氟硼酸在二氯甲烷中反应，经硅胶柱层析分离后，以60%的产率获得化合物**5**。这与生成化合物**4**的反应较为相似。可以看出，此类钳形配合物容易被开环，可在催化反应中提供更丰富的配位点。此外，化合物**5**在溶液中久置会发生双键的异构化反应。在培养化合物**5**的晶体时，只能得到化合物**6**。该异构化反应本质上

图2 (网络版彩色)50%椭圆概率下化合物**3**、**4**和**6**的晶体结构示意图。略去阴离子、PPh₃上的苯环

Figure 2 (Color online) X-ray molecular structure for the complex **3**, **4**, and **6** drawn with 50% probability. Counter ion and phenyl groups in PPh₃ moieties were omitted for clarity

图3 铑碳龙配合物3的酸解开环反应

Figure 3 Ring-opening reaction of rhodium carbolong complex 3 by protonation

是一个顺式的丁二烯异构成热力学上更为稳定反式丁二烯,但由于其结构的特殊性,导致其不需要经过 sp^2 碳的构型翻转,只涉及一个氢迁移的过程,故更容易发生。另一方面,该异构化反应使得烯烃从取代较少的环外双键异构成取代较多环内双键,能量上也是更有利。类似的双键异构化反应此前我们曾报道过^[24]。

核磁共振波谱和元素分析表征了化合物5的结构(详细谱图见图S3)。在其 1H NMR谱图中,与金属相邻碳上的 $C1H$ 化学位移为10.56 ppm。末端烯烃双键上的氢由于空间上化学环境的不同,裂分为两根峰,分别位于4.95和3.16 ppm。在 ^{31}P NMR谱图中,化学位移在25.95和11.94 ppm的信号则分别归属于与金属配位的膦配体和环上的季磷取代基。在 ^{13}C NMR谱图中,与金属相连的 $C1$ 和 $C4$ 分别位于210.65和166.66 ppm,并受到金属铑和配体膦的耦合作用,被裂分为多重峰。 $C2$ 受到环上的季磷取代基和与金属配位的膦配体的耦合,裂分为dt峰,位于128.88 ppm($^1J(CP) = 72.43$ Hz, $^3J(CP) = 3.02$ Hz)。羰基碳 $C3$ 位于196.18 ppm,其余 sp^2 杂化碳 $C5$ 、 $C6$ 和 $C7$ 分别位于155.94、155.21和107.02 ppm,与化合物3较为相似。

化合物6的晶体结构示意图如图2所示。化合物6由 $Rh1$ 和 $C1\sim C4$ 五个原子构成金属杂环戊烯主体结构,金属中心铑为五配位三角双锥构型。金属-碳键键长($Rh1-C1$ 1.941 Å、 $Rh1-C4$ 2.056 Å)是典型的铑-碳单键。五元环上的碳-碳键键长($C1-C2$ 1.349 Å、 $C2-C3$ 1.488 Å、 $C3-C4$ 1.466 Å)表明只有 $C1-C2$ 是双键,为比较罕见的稳定16电子构型的铑杂环戊烯。而 $C4-C5$ 1.346 Å、 $C5-C6$ 1.455 Å、 $C6-C10$ 1.338 Å的键长则是一个反式的1,3-二烯, $C6-C7$ 键长为1.474 Å,表明 $C7$ 已异构为 sp^3 碳。

2.2 铑碳龙配合物的杂原子插入扩环反应

如图4所示,铑碳龙配合物2能与叠氮三甲基硅烷反应,同时利用醋酸辅助三甲基硅基离去,于二氯甲烷

溶液中反应3 h,经硅胶柱色谱分离后能以73%的产率获得红色的CCN型铑配合物7。在该反应中,铑碳龙配合物被叠氮基所进攻开环,插入一个氮原子形成亚胺配位到金属中心。此前的报道中叠氮化物与金属卡宾、卡拜的反应得到的多为环加成产物^[28-38],氮插入的产物仅发生在金属铬、钨^[39]和钼^[40]配合物中,本反应实现了利用叠氮化物对铑卡宾的氮插入反应。铑碳龙配合物2也能与二苯基膦发生扩环反应,于二氯甲烷中15 min内溶液迅速由红色变成淡黄色,经硅胶柱色谱分离后能以72%的产率获得黄色的CCP型铑配合物8。该反应实现了利用二苯基膦对铑卡宾的磷插入反应,同时也是钳形铑配合物从CCC型到CCP型的转化。

X射线单晶衍射、核磁共振波谱和元素分析表征了化合物7的结构,其晶体结构示意图如图5所示。化合物7由 $Rh1$ 、 $N1$ 、 $C1\sim C7$ 九个原子构成五并六元环的金属杂环主体结构,金属中心铑为六配位八面体构型。铑杂五元环并六元环上碳-碳键键长($C1-C2$ 1.348 Å、 $C2-C3$ 1.456 Å、 $C3-C4$ 1.365 Å、 $C4-C5$ 1.443 Å、 $C5-C6$ 1.359 Å和 $C6-C7$ 1.451 Å)有明显的单双键交替现象,表明这两个环是比较定域的结构,因此原结构的

图4 铑碳龙配合物2与叠氮三甲基硅烷/二苯基膦的氮/磷插入扩环反应

Figure 4 N/P insertion reactions of rhodium carbolong complex 2 with $TMSN_3$ and $HPPH_2$

图 5 (网络版彩色)50%椭球概率下化合物7和8的晶体结构示意图. 略去阴离子、PPh₃ 和HPPPh₂上的苯环

Figure 5 (Color online) X-ray molecular structure for the complex 7 and 8 drawn with 50% probability. Counter ions and phenyl groups in PPh₃ and HPPPh₂ moieties were omitted for clarity

芳香被破坏. 插入的氮原子以亚胺的形式存在, 其键长 C7–N1 为 1.270 Å. 化合物8晶体结构示意图见图5. 与氮插入的产物相似, 化合物8于原本的双五元环中插入了一个磷, 形成了五并六元环的金属杂环主体结构, 同时原本金属中心的两个三苯基膦配体都被二苯基膦所取代. 铑杂五元环并六元环碳-碳键键长(C2–C3 1.334 Å、C3–C4 1.469 Å、C4–C5 1.345 Å、C5–C6 1.465 Å 和 C6–C7 1.347 Å)为明显的单双键交替, 表明这两个环是比较定域的结构, 原结构的芳香性被破坏. 与化合物7相似, 化合物8中C7碳的sp²杂化形式仍得到保持. 但出人意料的是, C1–C2键长为1.501 Å, 说明其由一个sp²杂化碳加氢转化成了一个sp³杂化碳.

核磁共振波谱进一步证实了化合物7和8的结构(详细谱图见图S4和S5). 在¹H NMR谱图中, 铑环戊二烯环上的C1H和C3H化学位移分别为9.75和5.75 ppm, 与之前报道的铑环戊二烯相近^[41,42]; 而亚胺的NH信号位于较低场的8.93 ppm, 其碳上氢的C7H信号也位于较低场的7.01 ppm, 二者互相耦合裂分为双重峰(³J(H, H) = 13.1 Hz). 在³¹P NMR谱图中, 可以观测到两个位于28.30和8.60 ppm的信号, 分别归属于与金属配位的膦配体和环上的季膦取代基, 与金属配位的膦受到金属铑的耦合作用, 裂分为双重峰(¹J(Rh, P) = 105.5 Hz). 在¹³C NMR谱图中, 与金属相连的碳C1和C4分别位于214.62和173.50 ppm, 受到金属铑和三苯基膦的耦合裂分为多重峰. C2受到环上的季膦取代基的耦合, 裂分为双重峰, 位于124.12 ppm(d, ¹J(P, C) = 66.9 Hz). 在化合物8的¹H NMR谱图中, 配体膦上的氢因为朝向不同的缘故, 受主环上的环境所影响, 裂分为两组不等价的峰,

但其中心化学位移都在5.65 ppm. C1H则位于2.78 ppm, 远小于化合物7的C1H(9.75 ppm), 其积分面积也表明了该碳上有两个氢, 是个饱和碳. 在³¹P NMR谱图中, 金属配位的二苯基膦出现在15.73 ppm; 而15.25和–6.02 ppm的信号则分别归属于环上的季膦取代基和环上的二苯基膦, 并由于互相耦合及与金属铑的耦合裂分为多重峰. 在¹³C NMR谱图中, C1在35.40 ppm处, 也远小于化合物7的C1(214.62 ppm). C2受到环上的季膦取代基和与金属配位的二苯基膦配体的耦合, 裂分为dt峰, 位于135.48 ppm(dt, ¹J(P, C) = 58.1 Hz, ³J(P, C) = 4.92 Hz), C7也受到环上二苯基膦的耦合, 裂分为双重峰, 位于101.75 ppm(d, ¹J(P, C) = 46.6 Hz).

基于已报道的类似反应生成机理^[24], 我们提出了形成化合物7可能的反应机理(图6). 首先, 三甲基硅叠氮作为亲核试剂进攻化合物2, 生成中间体7A, 随后氮发生开环插入, 在醋酸的辅助下脱去三甲基硅基和氮气, 形成亚胺, 最后亚胺再配位到金属中心, 即获得了CCN型铑形铑配合物7.

为探究化合物8中C1上所加氢原子的来源, 将二苯基膦用氘代二苯基膦替换, 在相同条件下进行反应, 获得了化合物8'. 铑碳龙配合物2与氘代二苯基膦(80%的氘)反应, 其核磁氢谱如图7所示(详细谱图见图S6). 可以看出, 化学位移处于2.78 ppm的C1氢积分比例降为1.18左右, 与原氘代二苯基膦的比例相似. 为排除氘代溶剂的干扰, 使用非氘代溶剂进行上述反应时可获得相同结果, 说明C1上的氢并非来自溶剂. 综上, 氘代实验证明C1上的氢是来自二苯基膦.

根据上述实验结果推测生成化合物8的反应机理如

图6 CCN型铑配合物7的生成机理推测

Figure 6 Proposed mechanism for the formation of CCN-type rhodium pincer complex **7** 图7 铑碳龙配合物2与HPPH₂和DPPH₂反应产物的氢谱Figure 7 The ^1H NMR spectra of rhodium carbonyl complex **2** with DPPH_2 or HPPH_2

图8所示. 首先二苯基膦直接对金属卡宾碳发生亲核进攻, 同时取代金属中心的三苯基膦, 生成中间体**8A**; 随后, 发生 β -H消除, 生成中间体**8B**; 最后, 经由1,2-氢迁移, 同时磷原子配位到金属中心生成环化产物**8**. 二苯基膦可在过渡金属催化的条件下实现膦-氢键对烯烃的加成

反应^[43-46], 而该反应也可视为相同形式上的加成反应.

3 结论

本工作研究了新颖的CCC型钳形铑配合物的反应特点. 发现了铑碳龙配合物**1**可与二氧化锰反应, 得到

图 8 CCP型铑配合物8的生成机理推测

Figure 8 Proposed mechanism for the formation of CCP-type rhodium pincer complex 8

氧化产物和开环产物,表现出丰富的反应性。此外,还成功实现了在温和条件下,通过叠氮三甲基硅烷和二苯基膦分别与铑碳龙配合物2反应,得到了相应的氮、

磷插入的扩环产物7和8,实现了钳形铑配合物从CCC型到CCN和CCP型的转化,为以后修饰碳基金属配合物提供了新的思路和方法。

参考文献

- Choi J, MacArthur A H R, Brookhart M, et al. Dehydrogenation and related reactions catalyzed by iridium pincer complexes. *Chem Rev*, 2011, 111: 1761–1779
- Gunanathan C, Milstein D. Metal-ligand cooperation by aromatization-dearomatization: A new paradigm in bond activation and “green” catalysis. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 588–602
- Gunanathan C, Milstein D. Bond activation and catalysis by ruthenium pincer complexes. *Chem Rev*, 2014, 114: 12024–12087
- Singh A, Gelman D. Cooperative reactivity in carbometalated pincer-type complexes possessing an appended functionality. *ACS Catal*, 2020, 10: 1246–1255
- Vogt M, Langer R. The pincer platform beyond classical coordination patterns. *Eur J Inorg Chem*, 2020, 2020: 3885–3898
- Bauer E B, Andavan G T S, Hollis T K, et al. Air- and water-stable catalysts for hydroamination/cyclization. Synthesis and application of CCC-NHC pincer complexes of Rh and Ir. *Org Lett*, 2008, 10: 1175–1178
- Navarro J, Torres O, Martín M, et al. Iridium complexes of the doubly cyclometalated NHC ligand IMes⁺. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 9738–9740
- Alabau R G, Eguillor B, Esler J, et al. CCC-pincer-NHC osmium complexes: New types of blue-green emissive neutral compounds for organic light-emitting devices (OLEDs). *Organometallics*, 2014, 33: 5582–5596
- Yan Z B, Dai K L, Yang B M, et al. Development of unique dianionic Ir(III) CCC pincer complexes with a favourable spirocyclic NHC framework. *Sci China Chem*, 2020, 63: 1761–1766
- Zhu C, Xia H. Carbolong chemistry: A story of carbon chain ligands and transition metals. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 1691–1700
- Zhu Q, Zhu C, Deng Z, et al. Synthesis and characterization of osmium polycyclic aromatic complexes via nucleophilic reactions of osmapentalene. *Chin J Chem*, 2017, 35: 628–634
- Li J, Kang H, Zhuo K, et al. Alternation of metal-bridged metallacycle skeletons: From ruthenapentalene to ruthenapentalene and ruthenaindene derivative. *Chin J Chem*, 2018, 36: 1156–1160
- Lin J, Xu Q, Lin X, et al. The first OCCCO pentadentate chelates: Osmium mediated stepwise oxidations of terminal alkynes by pyridine N-oxide. *Chin J Chem*, 2020, 38: 1273–1279
- Li J H, Zhuo Q D, Zhuo K Y, et al. Synthesis and reactivity studies of irida-carbolong complexes (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2021, 79: 71–80 [李金华, 卓庆德, 卓凯明, 等. 铱杂碳龙配合物的合成及反应性. *化学学报*, 2021, 79: 71–80]
- Zhu C, Zhou X, Xing H, et al. σ-Aromaticity in an unsaturated ring: Osmapentalene derivatives containing a metallacyclopropene unit. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 3102–3106
- Zhu C, Yang Y, Luo M, et al. Stabilizing two classical antiaromatic frameworks: Demonstration of photoacoustic imaging and the photothermal effect in metalla-aromatics. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 6181–6185
- Zhu C, Luo M, Zhu Q, et al. Planar Möbius aromatic pentalenes incorporating 16 and 18 valence electron osmiums. *Nat Commun*, 2014, 5: 3265
- Zhu C, Li S, Luo M, et al. Stabilization of anti-aromatic and strained five-membered rings with a transition metal. *Nat Chem*, 2013, 5: 698–703
- Zhu C, Yang C, Wang Y, et al. CCCCC pentadentate chelates with planar Möbius aromaticity and unique properties. *Sci Adv*, 2016, 2: e1601031
- Yang C, Lin G, Zhu C, et al. Metalla-aromatic loaded magnetic nanoparticles for MRI/photoacoustic imaging-guided cancer phototherapy. *J Mater Chem B*, 2018, 6: 2528–2535
- Li R, Lu Z, Cai Y, et al. Switching of charge transport pathways via delocalization changes in single-molecule metallacycles junctions. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14344–14347

- 22 Chen Y, Yang L, Zheng W, et al. Dynamic polymer network system mediated by radically exchangeable covalent bond and carbolong complex. *ACS Macro Lett*, 2020, 9: 344–349
- 23 Wu F, Huang W, Zhuo K, et al. Carbolong complexes as photothermal materials. *Chin J Org Chem*, 2019, 39: 1743–1752
- 24 Zhuo Q, Zhang H, Ding L, et al. Rhodapentalenes: Pincer complexes with internal aromaticity. *iScience*, 2019, 19: 1214–1224
- 25 Dolomanov O V, Bourhis L J, Gildea R J, et al. *OLEX2*: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J Appl Crystlogr*, 2009, 42: 339–341
- 26 Sheldrick G M. SHELXT-integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst*, 2015, 71: 3–8
- 27 Sheldrick G M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst*, 2015, 71: 3–8
- 28 Werner H, Weinand R, Knaup W, et al. Vinylidene transition-metal complexes. 18. (Arene)osmium complexes containing alkynyl, vinyl, vinylidene, and thio- and selenoketene units as ligands: A series of organometallic compounds built up from 1-alkynes. *Organometallics*, 1991, 10: 3967–3977
- 29 Werner H, Höhn A, Weinand R. Cycloadditionsreaktionen von organometallkomplexen. *J Organomet Chem*, 1986, 299: C15–C19
- 30 Werner H, Brekau U, Dziallas M. Vinyliden-übergangsmetallkomplexe. *J Organomet Chem*, 1991, 406: 237–260
- 31 Schütt W, Herdtweck E, Kreißl F R. Cycloaddition von azidoameisensäuremethylester an die metall-kohlenstoff-doppelbindung in CP(CO)PMe₃W=C(Ph)SMe⁺. *J Organomet Chem*, 1993, 456: C15–C17
- 32 Luo M, Hua Y, Zhuo K, et al. Carbolong chemistry: Planar CCCCX-type (X=N, O, S) pentadentate chelates by formal 3+1 cycloadditions of metalla-azirines with terminal alkynes. *CCS Chem*, 2020, 2: 758–763
- 33 Lu Z, Zhu Q, Cai Y, et al. Access to tetracyclic aromatics with bridgehead metals via metalla-click reactions. *Sci Adv*, 2020, 6: eaay2535
- 34 Kreißl F R, Schütt W, Ostermeier J, et al. Zur cycloaddition von azidoameisensäuremethylester an die metall-carben-doppelbindung in η^2 -thiocarbenkomplexen des molybdäns und wolframs/cycloaddition of azidoformic acid methylester to the metal carbon double bond of η^2 -thiocarbene complexes of molybdenum and tungsten. *Z für Naturforschung B*, 1993, 48: 1481–1487
- 35 Höhn A, Werner H. Cycloadditionsreaktionen von organometallkomplexen, X. Nitren-addition an die RhC-bindung von C₅H₅Rh(=C=CHR)P(ⁱPr)₃. Bildung fünfgliedriger metalla-heterocyklen und eines ketenimin-rhodiumkomplexes. *Chem Ber*, 1988, 121: 881–886
- 36 Harrold N D, Waterman R, Hillhouse G L, et al. Group-transfer reactions of nickel-carbene and -nitrene complexes with organoazides and nitrous oxide that form new C=N, C=O, and N=N bonds. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 12872–12873
- 37 Stegmair C M, Ullrich W, Schütt W, et al. Synthese von 3*H*-1,2,3,4-triazametallol-komplexen durch addition von azidoameisensäure-methylester an die metal-kohlenstoff-dreifachbindung cyclopentadienyl-substituierter carbin-komplexe von molybdän und wolfram. *Chem Ber*, 1992, 125: 1571–1573
- 38 Stegmair C M, Schütt W, Ullrich W, et al. Darstellung und struktur von 1-metalla-2,3,4-triazolen des molybdäns und wolframs. *J Organomet Chem*, 1993, 447: 251–257
- 39 Fischer H, Zeuner S. Überführung eines carben- in einen benzophenonimin-liganden. *J Organomet Chem*, 1985, 286: 201–207
- 40 Zhou X, Pang X, Nie L, et al. Successive modification of polydentate complexes gives access to planar carbon- and nitrogen-based ligands. *Nat Commun*, 2019, 10: 1488
- 41 Müller J, Akhnouch T, Pickardt J, et al. π -Olefin-Iridium-komplexe XVII. Synthese neuartiger rhoda- und iridacyclopentadienyl-komplexe über butadienmagnesium-verbindungen. *J Organomet Chem*, 1993, 459: 325–333
- 42 Xue P, Sung H S Y, Williams I D, et al. Alkyne oligomerization mediated by rhodium complexes with a phosphinosulfonamido ligand and isolation and characterization of a rhodacyclopentadiene complex. *J Organomet Chem*, 2006, 691: 1945–1953
- 43 Alonso F, Beletskaya I P, Yus M. Transition-metal-catalyzed addition of heteroatom-hydrogen bonds to alkynes. *Chem Rev*, 2004, 104: 3079–3160
- 44 Zhao D, Wang R. Recent developments in metal catalyzed asymmetric addition of phosphorus nucleophiles. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 2095–2108
- 45 Rosenberg L. Mechanisms of metal-catalyzed hydrophosphination of alkenes and alkynes. *ACS Catal*, 2013, 3: 2845–2855
- 46 Koshti V, Gaikwad S, Chikkali S H. Contemporary avenues in catalytic PH bond addition reaction: A case study of hydrophosphination. *Coord Chem Rev*, 2014, 265: 52–73

补充材料

图S1 化合物3的¹H、³¹P和¹³C核磁谱图

图S2 化合物4的¹H、³¹P和¹³C核磁谱图

图S3 化合物5的¹H、³¹P和¹³C核磁谱图

图S4 化合物7的¹H、³¹P和¹³C核磁谱图

图S5 化合物8的¹H、³¹P和¹³C核磁谱图

图S6 化合物8'的¹H核磁谱图

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “CCC型钳形铑配合物的反应性”

The reactivities of novel rhodium CCC-type pincer complexes

Jianfeng Lin^{1,2}, Ming Luo¹ & Haiping Xia^{1,2*}

¹ Shenzhen Grubbs Institute, Guangdong Provincial Key Laboratory of Catalysis, Department of Chemistry, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China;

² Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China

* Corresponding author, E-mail: xiahp@sustech.edu.cn

Pincer complexes have attracted chemists' attention because of their unique structures, properties, and catalytic applications. Among these pincer complexes, most of them are based on heteroatoms, such as nitrogen, oxygen, phosphorus, sulfur and so on. Few examples that three carbon atoms coordinate to metal (CCC-type pincer) have been reported due to their highly active reactivities. Recently, our group reported a series of novel metal bridgehead fused-ring organometallics, named carbolong complexes. Carbolong complexes are special pincer complexes which are metal bridgehead polycyclic frameworks featuring a conjugate carbon chain (at least 7 carbons and we call these carbon chains carbolong ligand) coordinated to a metal atom via at least three metal-carbon σ bonds and note that the d orbital of metal atom in cooperation with π conjugation is a particular characteristic in carbolong complexes. In cooperation with metal, carbolong complexes exhibit numerous distinctive properties different from typical aromatics, such as mixed aromaticity, broad absorption from the UV to the visible and near-infrared region, and excellent photothermal effects, indicating their potential applications in materials science and biomedicine.

The reported carbolong complexes were mostly based on osmium, limited their application development. Thanks to the efficient method we developed very recently, the rhodium carbolong complexes, rhodapentalenes were synthesized successfully, which displayed unique intrinsic aromaticity and diverse reactivities. As a novel CCC-type rhodium pincer complexes, the reactivities of rhodapentalenes were rarely investigated. In this report, we investigated the reactivities of two novel rhodium CCC-type pincer complexes. The results showed rhodium carbolong complex **1** could be oxidized by activated MnO_2 and led to complexes **3** and **4**, which were confirmed by NMR spectra and single crystal X-ray analysis. Complex **3** was an oxidation product and originated from the oxidation of hydroxy in CCC-type pincer ligand of complex **1**. However, complex **4** formed through an acid promoted ring-opening reaction. Meanwhile, acid promoted ring-opening reaction could also occur in complex **3**, leading to complex **5**. Whereas the *cis*-1,3-diene moiety in complex **5** was unstable in thermodynamics, thus it would isomerize to *trans*-1,3-diene and transformed to complex **6**, which was obtained from the crystallization process. Due to the special structure of complex **5**, the isomerization could occur easily by proton migration rather than configuration inversion of sp^2 carbon. In addition, rhodapentalene **2** could react with azidotrimethylsilane, leading to CCN-type pincer complex **7** at ambient conditions. In this reaction, the ring expansion reaction of rhodapentalene occurred by a nitrogen insertion, as a result, the insertion of nitrogen to rhodium carbene by azidotrimethylsilane and the transformation of a CCC-pincer complex to a CCN-pincer complex is realized for the first time. Besides, rhodapentalene **2** could react with diphenylphosphine and resulted in CCP-type pincer complex **8**. Similar ring expansion reaction of rhodapentalene took place by inserting a diphenylphosphine group. In particular, the sp^2 carbon coordinated to rhodium in the other five-membered ring was protonated to sp^3 carbon. Further, deuterium labeling reactions were performed and revealed that the proton originated from diphenylphosphine. Thus, we proposed a proton migration mechanism through a metal-hydride intermediate in this reaction. The reaction realized the insertion of phosphine to rhodium carbene by diphenylphosphine and the transformation of a CCC-pincer complex to a CCP-pincer complex for the first time. The dearomatization reactions of rhodapentalene were realized by this facile method.

In summary, these results revealed the diverse and unique reactivities of CCC-type rhodium pincer complexes and offered a convenient method to modify offered CCC-type rhodium pincer complexes. It also laid a good foundation for developing new rhodium pincer catalyzed reactions.

CCC-type pincer complex, carbolong chemistry, ring-opening reaction, ring-expanding reaction, rhodium complexes

doi: [10.1360/TB-2021-0040](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0040)