

## 由钌杂 *s*-顺丁二烯化合物合成钌杂多环配合物的研究

张春红 张弘 魏爱琳 何旭敏\* 夏海平\*

(厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

**摘要** 研究了配位不饱和的钌杂 *s*-顺丁二烯化合物  $[\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH}(\text{2-Py}))\text{Cl}_2\text{PPh}_3]\text{BF}_4$  (**1**) 与水、甲醇、苯胺和 2-巯基吡啶等亲核试剂的 [4+1] 关环反应, 合成了一系列有趣的钌杂多环化合物  $[\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHR}(\text{2-Py}))\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  [ $\text{R}=\text{OH}$  (**2**),  $\text{OMe}$  (**3**), 和  $\text{NPh}$  (**4**)] 与  $[\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH}(\text{S}(\text{2-Py}))(\text{2-Py}))\text{PPh}_3(\text{S}(\text{2-Py}))]\text{BF}_4$  (**5**). 此外, 将配位不饱和的钌配合物 **1** 与三苯基膦配体反应, 制备了类似于氮杂金属萘的配位饱和化合物  $[\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH}(\text{2-Py}))\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  (**6**). **6** 与  $\text{HBF}_4$  反应可生成金属杂环结构类似的分子内含三氯桥的双钌核配合物  $[\{\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH}(\text{2-Py}))\text{PPh}_3\}_2(\mu\text{-Cl})_3](\text{BF}_4)_3$  (**7**). 以上产物均通过核磁(NMR)与元素分析进行了表征, 并解析了部分产物的 X 射线单晶结构.

**关键词** 钌卡宾; 烯基卡宾; 钌杂多环化合物; 亲核加成; [4+1] 关环

### Synthesis of Ruthena-polycyclic Complexes by Ruthenium-Vinylcarbene Complex

Zhang, Chunhong Zhang, Hong Wei, Ailin He, Xumin\* Xia, Haiping\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Treatment of ruthenium-vinylcarbene complex  $[\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH}(\text{2-Py}))\text{Cl}_2\text{PPh}_3]\text{BF}_4$  (**1**) and  $\text{PPh}_3$  with nucleophilic reagents  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\text{Ph}$ , or 2-mercaptopyridine led to the ruthena-polycyclic complexes  $[\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHR}(\text{2-Py}))\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  [ $\text{R}=\text{OH}$  (**2**),  $\text{R}=\text{OCH}_3$  (**3**),  $\text{R}=\text{NPh}$  (**4**)] or  $[\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH}(\text{S}(\text{2-Py}))(\text{2-Py}))\text{PPh}_3(\text{S}(\text{2-Py}))]\text{BF}_4$  (**5**). They are stable under air at solid state.  $\text{CH}_3\text{OH}$  in the reaction is not only the reagent but also the solvent and the reaction must be heated at  $60\text{ }^\circ\text{C}$  for 6 h. All the other reactions were carried out at room temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The crystals of **4** and **5** were grown from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{CHCl}_3$  solutions layered with diethyl ether, respectively. The structures of **4** and **5** were determined by X-ray crystallography. The crystal size of **4** is  $a=1.29145(3)\text{ nm}$ ,  $b=1.37687(5)\text{ nm}$ ,  $c=1.86914(4)\text{ nm}$ ,  $\alpha=92.114(2)^\circ$ ,  $\beta=106.271(2)^\circ$ ,  $\gamma=96.333(3)^\circ$  and the size of **5** is  $a=1.15333(18)\text{ nm}$ ,  $b=1.20072(19)\text{ nm}$ ,  $c=1.9081(3)\text{ nm}$ ,  $\alpha=88.466(3)^\circ$ ,  $\beta=87.918(3)^\circ$ ,  $\gamma=79.521(3)^\circ$ . In addition, refluxing **1** with  $\text{PPh}_3$  in  $\text{CHCl}_3$  for 6 h to produce red solid  $[\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH}(\text{2-Py}))\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  (**6**). The reaction of complex **6** with  $\text{HBF}_4$  at room temperature for 3 h afforded the  $(\mu\text{-Cl})_3$ -bridged bisruthenium-vinylcarbene complex  $[\{\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH}(\text{2-Py}))\text{PPh}_3\}_2(\mu\text{-Cl})_3](\text{BF}_4)_3$  (**7**) in 87% yield. The crystal of **6** was grown from  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  solution layered with diethyl ether, and the crystal of **7** was grown from  $\text{CHCl}_3$  solution layered with diethyl ether. The structures of **6** and **7** were also determined by X-ray crystallography. The crystal size of **6** and **7** are  $a=1.13777(3)\text{ nm}$ ,  $b=1.56466(7)\text{ nm}$ ,  $c=1.79541(7)\text{ nm}$ ,  $\alpha=75.822(3)^\circ$ ,  $\beta=79.502(2)^\circ$ ,  $\gamma=79.259(3)^\circ$ ,  $a=1.68830(3)\text{ nm}$ ,  $b=2.33421(4)\text{ nm}$ ,  $c=2.48603(4)\text{ nm}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=96.5530(10)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ , respectively. The CCDC number for **3**, **5**, **6**, and **7** are 945539 (**3**), 945538 (**5**), 945541 (**6**), and 945542 (**7**). All these complexes were fully characterized by elemental analysis and NMR spectroscopy.

**Keywords** ruthenium carbene; vinylcarbene; ruthena-polycyclic complex; nucleophilic addition; [4+1] cycloaddition

## 1 引言

烯基钌卡宾因可催化 C—C 键的生成, 在有机合成等领域有广泛的应用<sup>[1]</sup>, 其合成方法也引起了人们的普遍关注<sup>[1d]</sup>. 烯基钌卡宾 **A** 由 Grubbs 等<sup>[2]</sup>在 1992 年通过  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  与 3,3-二苯基环丙烯反应制备而成. 现在, 人们为了避免使用较难合成的环丙烯前体, 发展出了以

下几种烯基钌卡宾的合成方法: (1)通过 Ru-H 与炔醇或炔卤反应制备<sup>[3]</sup>, (2)通过  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  与烯基硫叶立德试剂反应制备<sup>[4]</sup>, (3)通过第一代 Grubbs 催化剂与丁二烯类化合物经烯炔复分解反应制备<sup>[5]</sup>. 已报道的  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  与炔醇反应产物多为茛基卡宾<sup>[6]</sup>或亚丙二烯基<sup>[7]</sup>化合物.

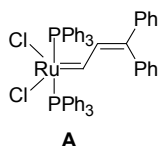
\* E-mail: hpxia@xmu.edu.cn; hejin@xmu.edu.cn; Tel.: 0592-2186658

Received June 30, 2013; published July 19, 2013.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Basic Research Program of China (No. 2012CB821600), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20925208, 21174115, 21272193) and the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University.

项目受国家重点基础研究发展计划(No. 2012CB821600)、国家自然科学基金(Nos. 20925208, 21174115, 21272193)及长江学者和创新团队发展计划资助.



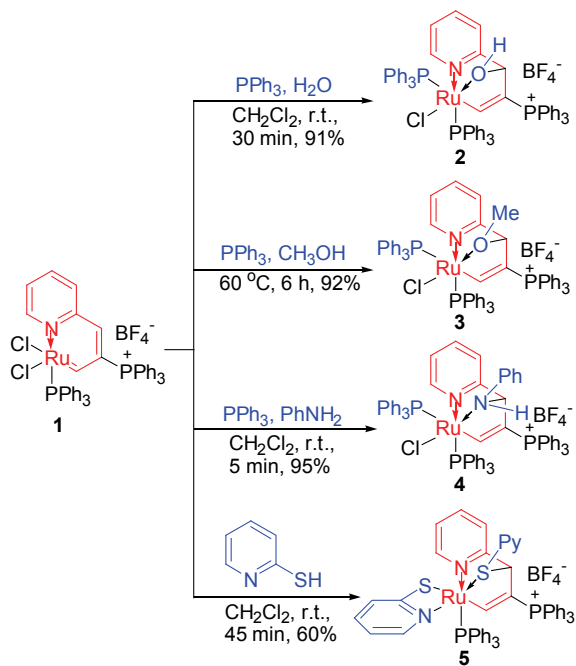
金属杂环化合物因其良好的反应活性<sup>[8]</sup>多为有机反应的重要中间体<sup>[9]</sup>. 近10年, 我们发展了由  $MCl_2(PPh_3)_3$  ( $M=Os, Ru$ )与一系列炔醇<sup>[10]</sup>或炔酸酯<sup>[11]</sup>发生[5+1]或[4+1]关环反应, 合成钷苯<sup>[10a]</sup>、钷咪喃<sup>[11]</sup>、钷苯<sup>[10b]</sup>、钷吡啶<sup>[10c]</sup>、钷萘<sup>[12]</sup>等一系列金属杂环化合物. 此类金属杂环分子内均含有烯基卡宾结构, 可看作一类特殊的烯基卡宾化合物.

最近, 我们又报道了一种分子内吡啶螯合钌杂 *s*-顺丁二烯化合物 **1**<sup>[13]</sup>的简便制备方法. 钌杂 *s*-顺丁二烯化合物为烯基钌卡宾化合物的一种特殊形式. 本工作通过研究这种具有钌杂 *s*-顺丁二烯结构的烯基钌卡宾化合物 **1**与水、甲醇、苯胺和 2-巯基吡啶等亲核试剂的[4+1]反应, 合成了一系列金属杂多环化合物. 另外配位不饱和的 **1**与三苯基膦可生成类似 N 杂萘的化合物 **6**, **6**在酸性条件下可发生二聚反应生成 **7**.

## 2 结果与讨论

### 2.1 钌杂 *s*-顺丁二烯 **1**与亲核试剂的[4+1]加成反应

如图式 1 所示, 向 **1**与  $PPh_3$ 的二氯甲烷溶液中加入少量水, 溶液迅速由绿色变为黄色, 经原位核磁监测, **1**定量地转化为了羟基配位的烯基钌配合物 **2**. 化合物 **2**的金属杂环结构与我们之前报道的化合物  $[RuCH-$



图式 1 化合物 **1**的[4+1]亲核加成反应

Scheme 1 [4+1] Nucleophilic addition reactions of compound **1**

$C(PPh_3)CH(OH)(2-Py)Cl(PPh_3)_2Cl^{[13]}$ 金属杂环结构相同, 核磁信号位置相近.

另外, **1**还可以同甲醇、苯胺和 2-巯基吡啶等亲核试剂发生[4+1]加成反应, 分别生成相应的多环钌配合物 **3**, **4**和 **5**. 其中仅与甲醇的亲核加成反应需在加热条件下进行, 产物晶体结构如图 1 所示. 化合物 **1**之所以与亲核试剂能发生这样的[4+1]反应, 可能是由于金属中心 18 电子的多环钌杂配合物较 16 电子的烯基钌卡宾 **1**更稳定, 且 **1**的  $\gamma$ -C 具有亲电性, 容易受到亲核试剂的进攻.

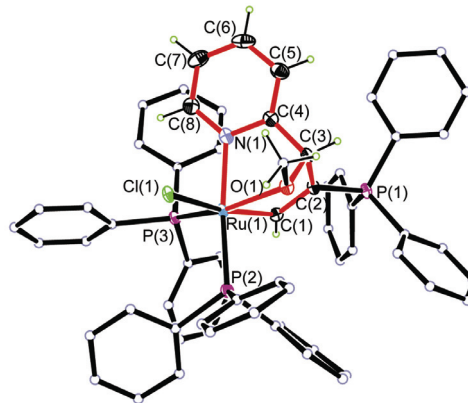
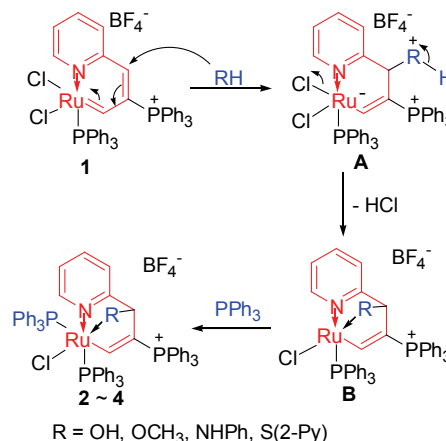


图 1 化合物 **3**的阳离子晶体结构图

Figure 1 Molecular structure for the cation of **3**

Ellipsoids at the 50% probability level. Counteranion and hydrogen atoms in  $PPh_3$  are omitted for clarity.

推测多环钌配合物的可能生成机理如图式 2. 首先, 水、甲醇和苯胺上的 O 或 N 原子对  $\gamma$ -C 进行亲核加成, 生成中间体 **A**, 经 **A**消除一分子 HCl 得到中间体 **B**, 而后一分子  $PPh_3$ 配位到钌金属中心生成[4+1]产物 **2~4**.



图式 2 多环钌配合物 **2**, **3**和 **4**的生成机理

Scheme 2 Possible mechanism for the formation of **2**, **3**和 **4**

另外, **1**与 2-巯基吡啶的反应, 不仅会发生亲核加成反应, 还会发生配体取代反应, 生成相应的钌配合物 **5**, 其晶体结构如图 2 所示. 钌配合物 **3**与 **5**的部分键长键角数据及部分晶体结构数据如表 1 与表 2 所示. 从 **5**

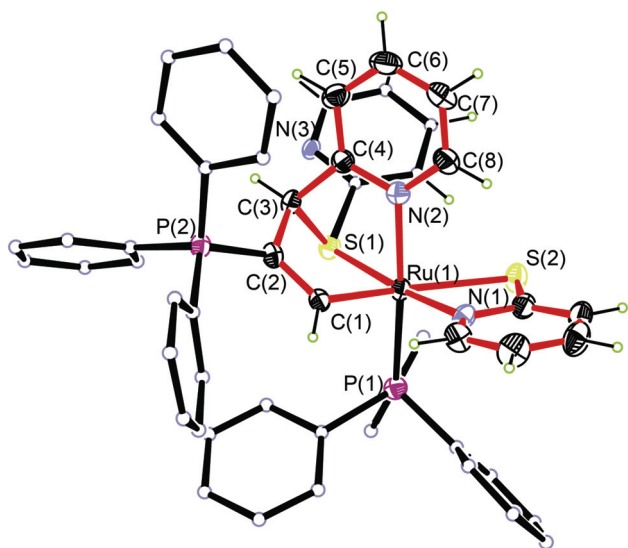


图2 化合物5的阳离子晶体结构图

**Figure 2** Molecular structure for the cation of compound 5. Ellipsoids at the 50% probability level. Counteranion and hydrogen atoms in  $\text{PPh}_3$  are omitted for clarity.

表1 化合物3, 5~7的部分键长(nm)与键角(°)数据

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for compounds 3, 5~7

	3	5	6	7
Ru(1)—C(1)	0.1971(5)	0.1975(3)	0.1893(3)	0.1861(6)
C(1)—C(2)	0.1360(7)	0.1348(5)	0.1413(3)	0.1449(8)
C(2)—C(3)	0.1508(7)	0.1515(5)	0.1364(4)	0.1344(9)
C(3)—C(4)	0.1496(7)	0.1504(5)	0.1446(4)	0.1433(9)
Ru(1)-C(1)-C(2)	115.0(3)	118.4(3)	127.9(2)	121.0(4)
C(1)-C(2)-C(3)	114.7(4)	114.3(3)	123.0(2)	122.8(5)
C(2)-C(3)-C(4)	110.2(4)	109.1(3)	127.7(3)	128.7(6)

的单晶结构图2中可以看到, 钌中心的配位结构为扭曲的八面体构型. C(1), S(1), N(1), S(2)分别占据八面体构型赤道平面上的四个顶点, N(2)与P(1)占据轴向位置, 互成反式. Ru(1)—C(1)的键长为0.1975(3) nm, 与我们之前报道的烯基钌配合物的键长0.1986(4) nm<sup>[13]</sup>相近, 为Ru—C单键. C(1)—C(2)的键长是0.1348(5) nm, 为典型的C=C双键. 另外, 化合物5的氯仿溶液可以在空气氛下放置两天无明显变化, 而其它化合物在溶液状态下空气氛不稳定.

表2 化合物3, 5, 6与7的部分晶体数据

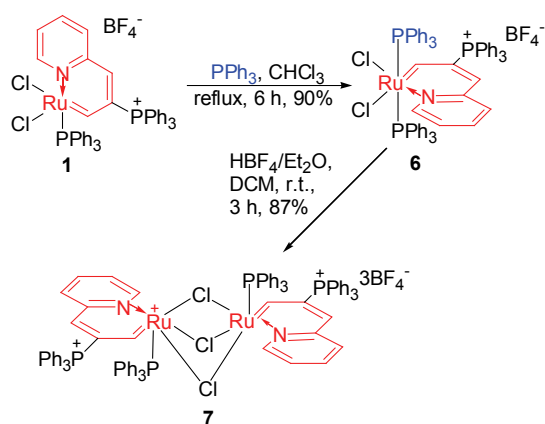
Table 2 Crystal data and structure refinement for 3, 5, 6 and 7

Complex	3•3CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5•CHCl <sub>3</sub>	6•2CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	7•10H <sub>2</sub> O
Formula	C <sub>66</sub> H <sub>60</sub> BCl <sub>7</sub> F <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ru	C <sub>55</sub> H <sub>45</sub> BCl <sub>3</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> RuS <sub>2</sub>	C <sub>68</sub> H <sub>63</sub> BCl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Ru	C <sub>88</sub> H <sub>92</sub> B <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> P <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	1412.09	1168.23	1277.88	2030.44
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>
<i>a</i> /nm	1.29145(3)	1.15333(18)	1.13777(3)	1.68830(3)
<i>b</i> /nm	1.37687(5)	1.20072(19)	1.56466(7)	2.33421(4)
<i>c</i> /nm	1.86914(4)	1.9081(3)	1.79541(7)	2.48603(4)
<i>α</i> (°)	92.114(2)	88.466(3)	75.822(3)	90
<i>β</i> (°)	106.271(2)	87.918(3)	79.502(2)	96.5530(10)
<i>γ</i> (°)	96.333(3)	79.521(3)	79.259(3)	90
<i>V</i> /nm <sup>3</sup>	3.16302(15)	2.5961(7)	3.0131(2)	9.7331(3)
<i>Z</i>	2	2	2	4
<i>d</i> <sub>calcd</sub> /(g•cm <sup>-3</sup> )	1.483	1.494	1.408	1.386
<i>F</i> (000)	1440	1188	1316	4144
Crystal size/mm	0.4×0.25×0.1	0.25×0.15×0.08	0.3×0.2×0.2	0.2×0.2×0.05
<i>θ</i> range/(°)	2.80~25.00	1.07~25.00	2.70~25.00	3.03~25.00
Reflns collected	25629	13197	25834	75112
Indep reflns	11117	8984	10608	17078
Data/restraints/params	11117/0/757	8984/0/640	10608/0/739	17078/12/1105
GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.033	1.249	0.828	1.071
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> >2σ( <i>I</i> ))	0.0622/0.1734	0.0501/0.1389	0.0360/0.0574	0.0754/0.2305
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0723/0.1799	0.0552/0.1426	0.0668/0.0610	0.0927/0.2488
largest peak/hole/(e <sup>-</sup> •Å <sup>-3</sup> )	2.323/−1.375	0.954/−0.724	0.580/−0.469	2.375/−0.971

## 2.2 五配位金属杂 *s*-顺丁二烯 1 向六配位金属杂 *s*-顺丁二烯 6 与二聚体 7 的转化

钌杂 *s*-顺丁二烯 **1** 的钌金属中心是 16 电子配位不饱和的, 其与一分子的三苯基膦反应可得到钌金属中心 18 电子配位饱和的化合物 **6**, 如图式 3 所示. 经核磁、X 射线单晶衍射等证实 **6** 是六配位的金属杂顺丁二烯.

化合物 **6** 的  $^{31}\text{P}$  NMR 显示为两组单峰: 配位在钌中心的两个等价膦配体的化学位移位于  $\delta$  3.82, 而与  $\beta$ -C 相连的季膦的化学位移位于  $\delta$  16.2. **6** 的  $^1\text{H}$  NMR 中,  $\alpha$ -H 化学位移为  $\delta$  21.7, 具有明显的卡宾氢特征,  $\gamma$ -H 化学位移为  $\delta$  8.32. 在  $^{13}\text{C}$  NMR 中,  $\alpha$ -C 的化学位移位于  $\delta$  294.8, 与化合物 **1** 中  $\alpha$ -C 的化学位移 ( $\delta$  258.3) $^{[13]}$  相比明显向低场移动, 说明其卡宾特征更为明显.



图式 3 化合物 **6** 与 **7** 的合成

Scheme 3 The synthesis of compounds **6** and **7**

化合物 **6** 的晶体结构(图 3)通过 X 射线单晶衍射确认, 与 **1** 的三角双锥构型不同, 为扭曲的八面体构型. Cl(1), Cl(2), C(1)和 N(1)分别占据八面体构型赤道面的四个顶点, 而 P(1)与 P(2)则分别占据八面体构型的两个轴向位置顶点. C(1)—C(2), C(2)—C(3)和 C(3)—C(4)的键长分别为 0.1413(3), 0.1364(4)和 0.1446(4) nm, 与我们之前报道的钌萘 $^{[12]}$ 的键长 [0.1395(13), 0.1375(12), 0.1421(13) nm]、钌苯 $^{[10b]}$ 的键长 [1.382(7), 1.395(7), 1.378(7) nm] 及钌吡啶的键长 [1.397(11), 1.447(11), 1.396(12) nm] 相比, 具有明显的单双键交替现象. 另外, Ru(1), C(1), C(2), C(3), C(4)和 N(1) 6 个原子的共平面性也较差(偏离拟合平面的均方根偏差值: 0.0979), 由 C(1), C(2), C(3), C(4), N(1) 所构成的平面与 C(1), Ru(1), N(1) 所构成的平面的二面角为  $19.6^\circ$ . 虽然其结构式可描述为“氮杂金属萘”, 但结构表征数据证实该体系不具有明显电子离域性, 因此本文并不将其定义为金属杂芳香化合物.

随后, 我们发现化合物 **6** 与  $\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}$  在室温下反应 3 h 可以高产率的得到化合物 **7**. **7** 为两分子的钌杂 *s*-顺丁二烯化合物通过三氯桥连接形成的二聚体, 其结构

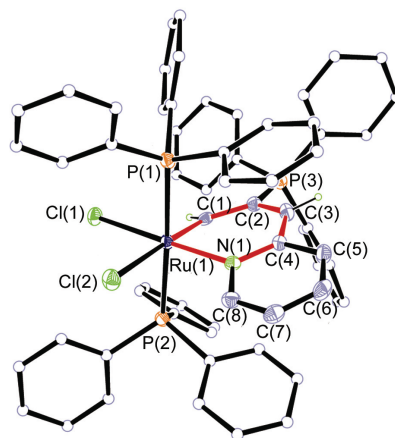


图 3 化合物 **6** 的阳离子部分的晶体结构图

Figure 3 Molecular structure for the cation of **6**. Ellipsoids at the 50% probability level. Counteranion and hydrogen atoms in  $\text{PPh}_3$  are omitted for clarity.

得到了 NMR 与 X 射线单晶衍射的证实. **7** 的单晶结构如图 4 所示, 其键长键角数据与 **6** 相近. 所明显不同的是, 两个金属杂环的扭曲程度增大. 由 C(1), C(2), C(3), C(4), N(1) 所构成的平面与 C(1), Ru(1), N(1) 所构成的平面的二面角为  $30.8^\circ$  (在包含 Ru(2) 的金属环中, 此数值为  $32.5^\circ$ ). 此二面角数值与我们之前报道的三氯桥双钌萘 [ $\{\text{Ru}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{CH})\text{PPh}_3\}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{BF}_4)_3$ ] ( $26.4^\circ$  和  $30.18^\circ$ ) $^{[10c]}$  及三氯桥双钌萘 [ $\{\text{Os}(\text{CHC}(\text{PPh}_3)\text{-CHCCHCHCHCHC})\text{PPh}_3\}_2(\mu\text{-Cl})_3[\text{BF}_4]$ ] ( $31.7^\circ$  和  $30.4^\circ$ ) $^{[12]}$  相近.

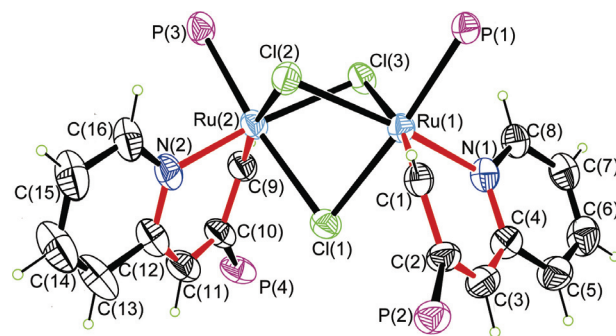


图 4 化合物 **7** 的阳离子部分晶体结构图

Figure 4 Molecular structure for the cation of compound **7**. Ellipsoids at the 50% probability level. Counteranion and some of the hydrogen atoms are omitted for clarity.

化合物 **7** 的核磁数据与固体结构相吻合.  $\alpha$ -H 因受到金属上的膦配体与环上季膦取代基的双重耦合在  $\delta$  18.76 处表现为三重峰,  $\gamma$ -H 受到季膦的耦合在  $\delta$  8.20 处表现为双峰. 在  $^{31}\text{P}$  中, 季膦的化学位移位于  $\delta$  19.52 处, 金属配体膦的化学位移位于  $\delta$  34.92 处.  $^{13}\text{C}$  NMR 中,  $\alpha$ -C 的化学位移与 **6** 相比更加低场, 在  $\delta$  314.5 处, 而  $\beta$ -C 的化学位移在  $\delta$  118.7 处因受到季膦的影响表现为双峰 [ $J(\text{PC})=88.4$  Hz].

### 3 结论

钌杂 *s*-顺丁二烯化合物 **1** 可视为一种特殊的烯基钌卡宾化合物. 其可与水、甲醇、苯胺和 2-巯基吡啶等亲核试剂发生[4+1]关环反应, 合成一系列有趣的金属杂多环化合物. 此外, 它还能进一步转化为两种形式上的“氮杂金属萘”化合物, 其结构表征证实这两种化合物的金属杂环不具有电子离域性. 此钌卡宾化合物的后续研究重点是对其催化性能的探索.

### 4 实验部分

如无特别说明, 所有的操作都在氮气气氛下采用标准 Schlenk 操作. 钌杂 *s*-顺丁二烯 **1** 参照文献[13]报道的方法合成.

#### 4.1 化合物 2 的合成

在 100 mL 反应瓶中, 加入 **1** (899 mg, 1.00 mmol) 和三苯基膦 (1.31 g, 5.00 mmol), 注入 40.0 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 加入 H<sub>2</sub>O (0.18 mL, 10.00 mmol). 反应 30 min, 浓缩, 乙醚洗涤, 干燥得到 1.04 g 亮黄色固体, 产率 91%. <sup>1</sup>H NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 11.56 (dt, *J*(PH)=18.0 Hz, 3.5 Hz, 1H, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)), 7.81~6.44 (m, 49H, CH in PPh<sub>3</sub> and Py), 5.94 (d, *J*(PH)=5.0 Hz, 1H, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)CH); <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (161.96 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 7.96 (s, C(PPh<sub>3</sub>)), 41.25 (d, *J*(PP)=37.1 Hz, RuPPh<sub>3</sub>), 61.05 (d, *J*(PP)=36.8 Hz, RuPPh<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (100.63 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 241.90 (m, RuCH), 156.40 (s, CHCHCHCHN), 155.84 (s, CH(OH)C), 105.75 (d, *J*(PC)=82.1 Hz, C(PPh<sub>3</sub>)), 80.73 (d, *J*(PC)=29.9 Hz, C(PPh<sub>3</sub>)CH), 136.69~119.85 (m, CH in PPh<sub>3</sub> and Py). Anal. calcd for C<sub>62</sub>H<sub>52</sub>ClNORuP<sub>3</sub>BF<sub>4</sub>: C 65.13, H 4.58, N 1.23; found C 65.25, H 4.64, N 1.37.

#### 4.2 化合物 3 的合成

在 100 mL 反应瓶中, 加入 **1** (899 mg, 1.00 mmol) 和三苯基膦 (1.31 g, 5.00 mmol), 注入 40.0 mL 甲醇, 使其溶解, 60 °C 加热 6 h. 冷却后浓缩, 乙醚沉淀洗涤, 过滤, 干燥得到 1.06 g 黄色固体, 产率 92%. <sup>1</sup>H NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 11.56 (dt, *J*(PH)=18.2 Hz, *J*(PH)=4.5 Hz, 1H, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)), 7.83~6.51 (m, CH in PPh<sub>3</sub> and Py), 5.41 (d, *J*(PH)=5.3 Hz, 1H, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)CH), 2.21 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (161.96 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 8.61 (s, C(PPh<sub>3</sub>)), 39.11 (d, *J*(PP)=38.9 Hz, RuPPh<sub>3</sub>), 63.87 (d, *J*(PP)=38.9 Hz, RuPPh<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (100.63 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 242.55 (m, RuCH), 154.35 (s, CH(OH)C), 156.95 (s, CHCHCHCHN), 136.50~119.69 (m, CH in PPh<sub>3</sub> and Py), 104.77 (d, *J*(PC)=81.3 Hz, C(PPh<sub>3</sub>)), 88.62 (d, *J*(PC)=28.8 Hz, C(PPh<sub>3</sub>)CH), 58.72 (s, OCH<sub>3</sub>). Anal. calcd for C<sub>63</sub>H<sub>54</sub>BClF<sub>4</sub>NOP<sub>3</sub>Ru: C 65.38, H 4.70, N 1.21; found C 65.35, H 4.84, N 1.28.

#### 4.3 化合物 4 的合成

在 100 mL 反应瓶中, 加入 **1** (899 mg, 1.00 mmol) 和三苯基膦 (1.31 g, 5.00 mmol), 注入 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 加入苯胺 (0.27 mL, 3.00 mmol). 反应 5 min, 浓缩, 乙醚洗涤, 干燥得到 1.15 g 亮黄色固体, 产率 95%. <sup>1</sup>H NMR (500.17 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 11.90 (d, *J*(PH)=17.4 Hz, 1H, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)), 8.47 (d, *J*(HH)=2.4 Hz, 1H, NCH), 8.16~6.91 (m, CH in PPh<sub>3</sub> and Py), 5.19 (d, *J*(PH)=3.9 Hz, 1H, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)CH), 4.56 (s, 1H, NH); <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (202.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.36 (s, C(PPh<sub>3</sub>)), 43.00 (d, *J*(PP)=35.7 Hz, RuPPh<sub>3</sub>), 50.17 (d, *J*(PP)=35.9 Hz, RuPPh<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 243.94 (br, RuCH), 156.98 (s, CHCHCHCHN), 156.83 (s, CH(OH)C), 136.20~119.91 (m, CH in PPh<sub>3</sub> and Py), 104.12 (d, *J*(PC)=78.6 Hz, C(PPh<sub>3</sub>)), 77.71 (d, *J*(PC)=27.9 Hz, C(PPh<sub>3</sub>)CH). Anal. calcd for C<sub>68</sub>H<sub>57</sub>BF<sub>4</sub>ClN<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Ru: C 67.03, H 4.72, N 2.30; found C 66.84, H 4.74, N 2.53.

#### 4.4 化合物 5 的合成

在 100 mL 反应瓶中, 加入 **1** (899 mg, 1.00 mmol), 2-巯基吡啶 (330 mg, 3.00 mmol), 注入 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. 反应 45 min, 抽干, 过中性氧化铝柱, 用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 先洗脱下杂质, 后 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/丙酮 (*V*:*V*=10:1) 洗脱得到黄色的溶液, 浓缩得到 0.63 g 黄色固体, 产率 60%. <sup>1</sup>H NMR (500.17 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 11.58 (dd, *J*(PH)=18.1 Hz, 4.3 Hz, 1H, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)), 8.36 (d, *J*(HH)=3.5 Hz, 1H, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)CHCNCH), 7.79~6.21 (m, CH in PPh<sub>3</sub> and Py), 5.89 (d, *J*(PH)=3.0 Hz, 1H, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)CH); <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (202.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 9.18 (s, C(PPh<sub>3</sub>)), 54.05 (s, RuPPh<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 240.85 (m, RuCH), 179.38~119.91 (m, CH in PPh<sub>3</sub> and Py), 104.79 (d, *J*(PC)=77.5 Hz, C(PPh<sub>3</sub>)), 71.43 (d, *J*(PC)=27.9 Hz, C(PPh<sub>3</sub>)CH). Anal. calcd for C<sub>54</sub>H<sub>44</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>RuS<sub>2</sub>: C 61.83, H 4.23, N 4.01; found C 61.80, H 4.56, N 4.31.

#### 4.5 化合物 6 的合成

在 100 mL 反应瓶中, 加入 **1** (899 mg, 1.00 mmol), 三苯基膦 (1.31 g, 5.00 mmol), 注入 30 mL 氯仿, 使其溶解. 60 °C 加热 6 h, 析出 1.04 g 深红色固体, 产率 90%. <sup>1</sup>H NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 21.75 (dt, *J*(PH)=12.7 Hz, 5.9 Hz, 1H, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)), 9.15 (d, *J*(PH)=5.8 Hz, 1H, NCH), 8.33 (d, *J*(PH)=17.7 Hz, 1H, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)CH), 7.86~6.45 (m, CH in PPh<sub>3</sub> and Py); <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (161.97 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 16.27 (s, C(PPh<sub>3</sub>)), 3.80 (s, RuPPh<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101.64 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ: 294.8 (m, RuCH), 160.0 (s, CHN), 153.0 (d, *J*(PC)=15.8 Hz, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)CHC), 143.6 (d, *J*(PC)=17.3 Hz, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)CH), 139.2~117.4 (m, CH in PPh<sub>3</sub> and Py), 121.5 (dt, *J*(PC)=89.1 Hz, 3.5 Hz, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)). Anal. calcd

for C<sub>62</sub>H<sub>51</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>3</sub>BF<sub>4</sub>NRu: C 64.10, H 4.42, N 1.21; found C 64.18, H 4.79, N 1.15.

#### 4.6 化合物 7 的合成

在 100 mL 反应瓶中, 加入 **6** (585 mg, 0.50 mmol), 注入 20 mL 二氯甲烷, 使其溶解. 加入四氟硼酸乙醚溶液(110  $\mu$ L, 0.650 mmol), 室温反应 3 h, 浓缩, 乙醚洗涤, 干燥得到 405 mg 橙红色固体 **7**, 产率 87%. <sup>1</sup>H NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$ : 18.76 (t, *J*(PH)=10.4 Hz, 2H, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)), 8.40 (d, *J*(PH)=3.9 Hz, 2H, NCH), 8.20 (d, *J*(PH)=18.0 Hz, 2H, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)CH), 7.98~6.59 (m, CH in PPh<sub>3</sub> and Py); <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (161.97 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$ : 34.92 (s, RuPPh<sub>3</sub>), 19.52 (s, CPPh<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (101.64 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$ : 314.5 (d, *J*(PC)=17.3 Hz, RuCH), 156.2 (d, *J*(PC)=15.2 Hz, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)CHC), 147.9 (d, *J*(PC)=17.3 Hz, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)CH), 141.8 (s, CHN), 118.7 (d, *J*(PC)=88.4 Hz, RuCHC(PPh<sub>3</sub>)). Anal. calcd for C<sub>88</sub>H<sub>72</sub>Cl<sub>3</sub>P<sub>4</sub>B<sub>3</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>: C 57.12, H 3.92, N 1.51; found C 56.81, H 4.20, N 1.57.

#### 4.7 晶体结构的测定与解析

X 射线单晶结构分析在 Oxford Gemini S Ultra 或 Rigaku R-AXIS SPIDER IP CCD 衍射仪上收集数据, 采用石墨单色化的 Mo K $\alpha$  射线( $\lambda=0.71073$  Å). 全部数据均经经验吸收校正, 结构由直接法解出. 结构解析和精修均采用 SHELXTL-97 软件完成. 非氢原子的坐标在差值 Fourier 合成中确定, 并对其坐标及各向异性参数进行了全矩阵最小二乘法修正, 氢原子坐标由理论计算确定. CCDC: 945539 (**3**), 945538 (**5**), 945541 (**6**) 和 945542 (**7**).

## References

- (a) Choi, S. K.; Gal, Y. S.; Jin, S. H.; Kim, H. K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1645; (b) Buchmeiser, M. R. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565; (c) Zhang, W.; Xu, S.; Han, X.; Bao, X. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 192; (d) Lozano-Vila, A. M.; Monsaert, S.; Bajek, A.; Verpoort, F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4865; (e) Samojłowicz, C.; Bieniek, M.; Grela, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708; (f) Vougioukalakis, G. C. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8868.
- Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- (a) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Onate, E.; Oro, L. A.; Zeier, B. *Organometallics* **1994**, *13*, 4258; (b) Wilhelm, T. E.; Belderrain, T. R.; Brown, S. N.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **1997**, *16*, 3867; (c) Wolf, J.; Stueer, W.; Gruenwald, C.; Gevert, O.; Laubender, M.; Werner, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1827; (d) Bieger, K.; Diez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Pavlista, M.; Rodriguez-Alvarez, Y.; Garcia-Granda, S.; Santiago-Garcia, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1647; (e) Volland, M. A. O.; Rominger, F.; Eisentrager, F.; Hofmann, P. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 220; (f) Conrad, J. C.; Yap, G. P. A.; Fogg, D. E. *Organometallics* **2003**, *22*, 1986; (g) Volland, M. A. O.; Hansen, S. M.; Rominger, F.; Hofmann, P. *Organometallics* **2004**, *23*, 800.
- (a) Gandelman, M.; Rybtchinski, B.; Ashkenazi, N.; Gauvin, R. M.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5372; (b) Gandelman, M.; Naing, K. M.; Rybtchinski, B.; Poverenov, E.; Ben-David, Y.; Ashkenazi, N.; Gauvin, R. M.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15265.
- (a) Maishal, T. K.; Mondal, B.; Puranik, V. G.; Wadgaonkar, P. P.; Lahiri, G. K.; Sarkar, A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1018; (b) Bolton, S. L.; Schuehler, D. E.; Niu, X.; Gopal, L.; Sponsler, M. B. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5298.
- (a) Shaffer, E. A.; Chen, C.-L.; Beatty, A. M.; Valente, E. J.; Schanz, H.-J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5221; (b) Kabro, A.; Roisnel, T.; Fischmeister, C.; Bruneau, C. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12255; (c) Kabro, A.; Ghattas, G.; Roisnel, T.; Fischmeister, C.; Bruneau, C. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3695.
- (a) Touchard, D.; Guesmi, S.; Bouchaib, M.; Haquette, P.; Daridor, A.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 2579; (b) Koutsantonis, G. A.; Schauer, P. A.; Skelton, B. W. *Organometallics* **2011**, *30*, 2680.
- (a) Fu, X.; Yu, S.; Fan, G.; Liu, Y.; Li, Y. *Organometallics* **2012**, *31*, 531; (b) Zhang, W.-X.; Zhang, S.; Sun, X.; Nishiura, M.; Hou, Z.; Xi, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7227; (c) Zhang, W.-X.; Zhang, S.; Xi, Z. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 541; (d) Xi, Z. F.; Takahashi, T. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 1177. (席振峰, 高桥宝, 化学学报, **2000**, *58*, 1177); (e) Zhao, J.; Zhang, S.; Zhang, W. X.; Xi, Z. *Organometallics* **2012**, *31*, 8370; (f) Zhu, B.; Wang, B. Q.; Xu, S.; Zhou, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2003**, *23*, 1049. (朱柏林, 王伯全, 徐善生, 周秀中, 有机化学, **2003**, *23*, 1049); (g) Wang, X.; Sit, M. M.; Sun, J.; Tang, Y.; Xie, Z. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1909. (王新科, Sit Met-Met, 孙杰, 唐勇, 谢作伟, 化学学报, **2012**, *70*, 1909); (h) Wang, Q.; Lin, C.; Xi, Z. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 157. (王奇峰, 林辰, 席振峰, 有机化学, **2010**, *30*, 157); (i) Zhang, X.; Song, H.; Tang, L. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2567. (张晓燕, 宋海滨, 唐良富, 化学学报, **2011**, *69*, 2567).
- (a) Chen, Y.; Chen, M.; Liu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6181; (b) Zhang, S.; Wei, J.; Zhan, M.; Luo, Q.; Wang, C.; Zhang, W. X.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11964; (c) Li, B.; Ma, J.; Liang, Y.; Wang, N.; Xu, S.; Song, H.; Wang, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 1950; (d) Wang, N.; Li, B.; Song, H.; Xu, S.; Wang, B. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 358; (e) Zhang, S.; Zhang, W. X.; Zhao, J.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14042; (f) Hu, J.; Peng, H.; Hu, X.; Ye, H.; Yan, H. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 892. (胡久荣, 彭化南, 胡昕, 叶红德, 燕红, 化学学报, **2013**, *71*, 892); (g) Mao, K.; Fu, X.; Liu, D.; Li, S.; Liu, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 780. (毛可彬, 付晓平, 刘丹, 李石, 刘元红, 有机化学, **2013**, *33*, 780); (h) Liu, J.; Zhang, S.; Zhang, W. X.; Xi, Z. *Organometallics* **2008**, *28*, 413; (i) Zheng, W.; Zhang, W.; Xi, Z. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, *24*, 1489. (郑卫新, 张文雄, 席振峰, 有机化学, **2004**, *24*, 1489).
- (a) Xia, H.; He, G.; Zhang, H.; Wen, T. B.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Jia, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6862; (b) Zhang, H.; Xia, H. P.; He, G. M.; Wen, T. B.; Gong, L.; Jia, G. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2920; (c) Zhang, H.; Feng, L.; Gong, L.; Wu, L.; He, G.; Wen, T.; Yang, F.; Xia, H. *Organometallics* **2007**, *26*, 2705; (d) Gong, L.; Lin, Y. M.; Wen, T. B.; Zhang, H.; Zeng, B. R.; Xia, H. P. *Organometallics* **2008**, *27*, 2584; (e) Gong, L.; Chen, Z. N.; Lin, Y. M.; He, X. M.; Wen, T. B.; Xu, X.; Xia, H. P. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6258; (f) Liu, B.; Wang, H. J.; Xie, H. J.; Zeng, B. R.; Chen, J. X.; Tao, J.; Wen, T. B.; Cao, Z. X.; Xia, H. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5430; (g) Zhu, C.; Cao, X.; Xia, H. P. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 657. (朱从青, 曹晓宇, 夏海平, 有机化学, **2013**, *33*, 657); (h) Liu, B.; Zhao, Q.; Wang, H.; Chen, J.; Cao, X.; Cao, Z.; Xia, H. P. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 2158; (i) 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**, doi: 10.1038/nchem.1690.
- Lin, Y. M.; Gong, L.; Xu, H.; He, X. M.; Wen, T. B.; Xia, H. P. *Organometallics* **2009**, *28*, 1524.
- Liu, B.; Xie, H. J.; Wang, H. J.; Wu, L. Q.; Zhao, Q. Y.; Chen, J. X.; Bin Wen, T.; Cao, Z. X.; Xia, H. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5461.
- Zhang, C.; Zhang, H.; Zhang, L.; Wen, T. B.; He, X.; Xia, H. *Organometallics* **2013**, *32*, 3738.

(Zhao, C.)