铱杂碳龙配合物的合成及反应性

李金华^a 卓庆德^b 卓凯玥^b 陈大发^{*a} 夏海平^{*a,b}

(^a 南方科技大学化学系 深圳格拉布斯研究院 深圳 518055)

(^b 厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 碳龙配合物由一条碳数不少于 7 的碳链配体螯合过渡金属而成, 代表了一系列全新的 π 共轭分子骨架基元, 并表现出独特的光物理性质, 具有很好的应用前景. 通过合理设计多炔化合物, 实现了“一锅法”构筑具有大 π 共轭体系的铱杂碳龙配合物 **4** 和 **5**, 首次将碳龙配合物拓展至金属铱体系. 此外, 还研究了 **4** 和 **5** 的配体取代反应, 制备了铱杂碳龙配合物 **6**~**9**. 所制备的一系列铱杂碳龙配合物在紫外-可见区具有很好的吸收, 部分甚至在近红外区也表现出一定的吸收特性. 光热性能研究表明, 化合物 **5** 具有较好的近红外光热效果: 在 808 nm 的激光照射下, 含有 **5** (0.1 mg·mL⁻¹) 的乙醇/水溶液在 10 min 内温度可升高近 40 °C, 这为后续铱杂碳龙配合物的应用研究提供了可能性.

关键词 碳龙配合物; 一锅法合成; 铱; 多炔化合物; 光热性能

Synthesis and Reactivity Studies of Irida-carbolong Complexes

Li, Jinhua^a Zhuo, Qingde^b Zhuo, Kaiyue^b Chen, Dafa^{*a} Xia, Haiping^{*a,b}

(^a Department of Chemistry, Shenzhen Grubbs Institute, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055)

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

Abstract The term “carbolong complexes” represents a series of novel π -conjugating aromatic frameworks, which are formed by the chelation of a carbon chain (carbolong ligand) containing not less than 7 carbon atoms with a transition metal fragment. Carbolong complexes show unique photophysical properties, thus exhibiting promising potential applications. Inspired by the efficient strategies for the construction of Os-, Ru-, and Rh-carbolong complexes by the reactions of multiynes with simple metal sources, we describe here the reasonable design of two multiyne compounds **1** and **2**, which could react with the iridium precursor [Ir(CH₃CN)(CO)(PPh₃)₂]BF₄ (**3**) to produce the irida-carbolong complexes **4** and **5** with a large π conjugation system via a “one-pot” method, respectively. This is the first time to expand the carbolong complex to iridium. In addition, the ligand substitution reactions of **4** and **5** have been investigated. Treatment of corresponding ligands with **4** and **5** resulted in the generation of several new irida-carbolong complexes **6**~**9**. All the prepared irida-carbolong complexes were fully characterized by NMR and HRMS. The molecular structures of the irida-carbolong complexes **4**~**8** were further confirmed by single crystal X-ray diffractions. A possible mechanism was proposed for the formation of the irida-carbolong complexes on the basis of the X-ray characterization of the key intermediate **Int 2**. Due to the unique large π conjugation system, all the synthesized irida-carbolong complexes exhibit remarkable absorption properties in the ultraviolet visible region, and some of them even show considerable absorption characteristics in the near infrared region (NIR). The consequent photothermal property investigation indicates that complex **5** has a good NIR photothermal effect: by measuring the temperature of its solution under the NIR laser irradiation (808 nm, 1.0 W·cm⁻²), the temperature of ethanol/water solution containing **5** (0.1 mg·mL⁻¹) can be increased by nearly 40 °C in 10 min, providing numerous possibilities for the follow-up application research based on carbolong complexes.

Keywords carbolong complex; “one-pot” method; iridium; multiyne; photothermal property

1 引言

金属杂芳香化合物因兼具芳香性和金属有机反应性的特点, 吸引了越来越多学者的关注. 早期对于金属杂芳香化合物的研究主要局限于金属苯^[1]、金属苯炔^[2]、金属萘^[3]以及含有主族杂原子的金属杂芳环^[4]. 随着研究的不断深入, 一些具有新颖结构的金属杂芳香化合物

应运而生, 如金属杂环戊二烯双负离子^[5]、金属杂螺环化合物^[6]、双金属杂轮烯^[7]、金属杂环丙烯^[8]和金属杂稠环芳烃^[9]等, 这极大地丰富了金属杂芳香化学.

近年来, 一系列具有全新芳香骨架基元的金属杂芳香化合物——碳龙配合物(carbolong complexes)相继被报道^[10]. 碳龙配合物的定义为: 由一条碳数不少于 7 的

* E-mail: chendf@sustech.edu.cn; xiahp@sustech.edu.cn.

Received August 26, 2020; published September 24, 2020.

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

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. U1705254, 21931002, 21871068), the Guangdong Provincial Key Laboratory of Catalysis (No. 2020B121201002).

国家自然科学基金(Nos.: U1705254, 21931002, 21871068), 广东省催化化学重点实验室(No. 2020B121201002)资助项目.

共轭碳链(碳龙配体)通过至少三个金属-碳键整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。首例被报道的碳龙配合物为钌杂戊搭烯,因其碳龙配体为七碳链,故也称为 7 碳龙配合物^[11]。经过多年的发展,8~12 碳龙配合物也相继被合成(Figure 1)。碳龙配合物具有独特的光物理性质,并已成功应用于光声成像^[12]、光热治疗^[13]、单分子电子学^[14]及高分子自修复材料^[15]等多个领域。

图 1 7~12 碳龙配合物示意图

Figure 1 The sketch map of 7C~12C carbolong complexes

2017 年,我们发展了由多炔碳链直接整合过渡金属合成碳龙配合物的新策略,这一策略实现了温和条件下“一锅法”高效构筑不超过三个并环的钌杂碳龙配合物^[16]。不仅如此,该方法还可用于钌杂碳龙配合物^[17]和铱杂碳龙配合物^[18]的合成,这拓展了碳龙化学的研究空间。为了进一步丰富碳龙化学,本文设计合成了两个新颖的多炔有机物,通过它们与 $[\text{Ir}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ 的反应,“一锅法”合成了具有四个共轭并环结构的铱杂碳龙配合物,并研究了它们的反应性及光热性能。这些碳龙配合物具有刚性骨架及易修饰等特性,在紫外-可见区甚至近红外区表现出较好的吸收特性,并展现出良好的光热转化效果,在光电转换材料领域具有很好的应用前景。这不仅是首次实现含四个共轭并环的碳龙配合物“一锅法”合成,也是首次将碳龙化学拓展至金属 Ir 体系。

2 结果与讨论

2.1 多炔化合物 1 和 2 的合成

共轭程度的增加通常能够提升化合物的稳定性,同时还能改善其光物理性质。为了合成具有更多共轭并环的碳龙配合物,我们将苯环引入到碳龙前体中,合成了如 Scheme 1 所示的两种多炔化合物 1 和 2,详细合成步骤以及表征见实验部分及支持信息 Figures S1~S18。

2.2 铱杂碳龙配合物 4 和 5 的合成

成功合成多炔化合物 1 和 2 后,我们进一步探究了它们与铱金属源 $[\text{Ir}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (3) 的反应性。如 Scheme 2 所示,在常温下往 3 和三苯基膦的二氯甲烷溶液中加入多炔化合物 1,溶液颜色很快由黄色变成红色。继续反应 30 min 后加入过量氟硼酸水溶液,反应体系立即由红色变成绿色。反应结束后经浓缩、乙醚洗涤和真空干燥后得到绿色固体 4,产率为 85%。化合物 4 的结构得到了核磁、X-射线单晶衍射结构以及高分辨质谱表征。

图式 1 多炔化合物 1 (a) 和 2 (b) 的合成

Scheme 1 Synthesis of multiyne compounds 1 (a) and 2 (b)

图式 2 铱杂碳龙配合物 4 和 5 的合成

Scheme 2 Synthesis of irida-carbolong complexes 4 and 5

在配合物 4 的 ^1H NMR 谱图中, 14-H、1-H 和 3-H 这三个氢化学位移分别位于 10.62, 9.80 和 8.42 处; 在 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 中, 两个季磷的信号分别位于 13.45 和 6.66, 而金属中心两个等价磷的信号则位于 1.98; 在 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 中, 金属杂双五元环内与金属直接相连的三个碳原子的化学位移分别位于 177.5 (1-C), 170.3 (4-C) 和 195.2 (14-C) 处, 而其它四个碳原子的化学位移则分别位于 121.8 (2-C), 139.4 (3-C), 158.2 (5-C) 和 173.6 (13-C) 处。这些数据与铱杂戊搭烯的数据类似^[18], 验证了化合物 4 中金属杂双五元的共轭性。此外, 12-C 的化学位移为 73.5, 受到季磷耦合作用裂分为双峰, 耦合常数为 118.2 Hz, 这与文献报道的具有类似结构的 9-苄基膦中相应碳原子的化学位移接近^[19]。

配合物 4 的结构进一步得到了 X-射线单晶衍射的确认。如 Figure 2 所示, 其主环平面由四个并环组成,

金属被两个五元环所共用. 由 Ir1 和 C(1)~C(14)十五个原子组成的主环平面具有很高的共平面性, 其偏离拟合平面的均方根偏差仅为 0.032 Å. 由键长数据可知(Table S3), 主环内 C—C 键的键长(1.347~1.459 Å)介于单键和双键之间, 并位于具有离域结构的铱杂苯中 C—C 键的键长范围内(1.335~1.464 Å)^[20], 因此它们表现出了一定的离域性. 此外, 金属杂双五元环中的 Ir(1)—C(1) (2.085(4) Å), Ir(1)—C(4) (2.077(4) Å)和 Ir(1)—C(14) (2.081(4) Å)的键长接近, 尽管略长于具有离域结构的铱杂苯中的最长 Ir=C 双键(2.066(13) Å)键长^[21], 但短于已报道的两例非芳香铱杂稠双五元环中 Ir—C(sp²)单键的键长(2.100 Å 和 2.105 Å)^[22], 因此, **4** 中的 Ir—C 键也具有一定的离域特性. 有趣的是, 多炔化合物 **1** 中与 C12 连接的羟基在反应过程中被三苯基膦所取代, 导致配合物 **4** 中含有一个 C(12)—P(4)键, 且它的键长(1.740(4) Å)也介于单键和双键之间: 短于 C(2)—P(3)单键键长(1.801(4) Å), 但是长于具有类似结构的 9-苄基膦中 C=P 双键的键长(1.7160(19) Å 和 1.7237(15) Å)^[19]. 高分辨质谱数据与它的单晶结构吻合(实验值 722.1885, 二价阳离子的理论值 722.1880).

图2 铱杂碳龙配合物**4**的阳离子晶体结构

Figure 2 Molecular structure for the cation of irida-carbolong complex **4**. Ellipsoids at the 50% probability level. Counteranion and hydrogen atoms in PPh₃ are omitted for clarity.

以上结果表明, 配合物**4**具有如 Scheme 3 所示的 **A** 和 **B** 两种共振式, 它可以看成是含有铱杂戊搭烯结构单元且具有四个并环结构的大 π 共轭体系. 这是首次通过过渡金属源与多炔化合物经“一锅法”反应合成含四个共轭并环的碳龙配合物, 也是首次将碳龙化学拓展至金属 Ir 体系.

图式3 铱杂碳龙配合物阳离子的共振式

Scheme 3 Resonance structures of the irida-carbolong cations.

类似地, 铱杂碳龙配合物**5**也可以由铱金属源**3**与多炔化合物**2**经“一锅法”合成, 产率为 65%(Scheme 2). 配合物**5**的结构与**4**类似, 它也具有 **A** 和 **B** 两种共振式(Scheme 3). 需要指出的是, 与**4**相比, 配合物**5**中由 Ir(1)和 C(1)~C(14)十五个原子组成的主结构共面性稍差, 这可能是由于 C(14)上苯基取代基的引入导致的, 其偏离拟合平面的均方根偏差为 0.099 Å (Figure 3). 此外, 尽管**5**中 C14 上苯基的吸电子作用导致它的 Ir(1)—C(14)键更倾向于单键化, 使该键的键长(2.135(7) Å)要长于**4**中 Ir(1)—C(14)键的键长(2.081(4) Å); 但是由于苯基的吸电子作用同时也降低了 C(14)原子的电子云密度, 去屏蔽效应促使**5**中 14-C 的化学位移(212.3)却要比**4**中 14-C 的化学位移(195.2)处于更低场.

图3 铱杂碳龙配合物**5**的阳离子晶体结构

Figure 3 Molecular structure for the cation of irida-carbolong complex **5**. Ellipsoids at the 50% probability level. Counteranion and hydrogen atoms in PPh₃ are omitted for clarity.

2.3 铱杂碳龙配合物**4**和**5**的反应性

成功制备了配合物**4**和**5**之后, 我们继续研究了它们的反应性. 在脱羰基试剂二水合氧化三甲胺的作用下, **4**和**5**均可以和四丁基氯化铵反应, 分别生成产物**6**和**7**, 分离收率分别为 90%和 91%(Scheme 4). 在配合物**6**中, 金属中心两个等价磷的 ³¹P 信号位于 -3.67 处, 这与**4**相比具有较明显的变化, 因为它的金属中心配位环境发生了改变. 有趣的是, 在**6**的 ¹H NMR 和 ¹³C{¹H} NMR 谱图中, 不论是 14-H 和 1-H 的化学位移(分别位于 12.94 和 11.23)还是 14-C 和 1-C 的化学位移(分别位于 225.1 和 197.3), 相较于**4**而言, 均移向了低场, 且与铱杂苯中的卡宾碳的化学位移接近^[20], 这表明配合物**6**中

图式4 铱杂碳龙配合物**6**和**7**的合成

Scheme 4 Synthesis of irida-carbolong complexes **6** and **7**

的 14-C 卡宾性质更加明显, 即相对于 **4** 而言, **6** 更倾向于以共振式 **A** 形式存在(Scheme 3).

配合物 **6** 的阳离子结构如图 4 所示. 它的主结构与 **4** 的阳离子结构类似, 仅仅是金属中心的一个 CO 变成了氯配体. 主结构仍具有很好的平面性, 由 Ir(1) 和 C(1)—C(14) 十五个原子组成的平面偏离拟合平面的均方根偏差仅为 0.049 Å. 与 **4** 相比, 配合物 **6** 中的 Ir(1)—C(1) (2.045(6) Å) 和 Ir(1)—C(14) (2.067(6) Å) 的键长稍短, 表明其双键性质更为明显, 这与它的 NMR 数据是吻合的, 进一步验证了 **6** 更倾向于以共振式 **A** 形式存在 (由于配合物 **7** 具有与 **6** 类似的结构, 在这里我们不作详细讨论, 它的单晶结构见 Figure S43). 值得一提的是, 铱杂碳龙配合物 **4**~**6** 与铱杂 7 碳龙配合物^[23]相比, 由于金属最外层电子数不同(Ir 为 d^9 金属, 而 Os 为 d^8 金属), 导致金属中心在配位环境相同时所带的电荷不同. 比如与双电子配体 CO 配位时, Ir 中心带正电而 Os 中心不带电; 与单电子配体 Cl 配位时, Ir 中心不带电而 Os 中心带正电.

接下来, 我们对铱杂碳龙配合物 **5** 和 **7** 的生成机理进行了推测. 如 Scheme 5 所示, 在亲核试剂三苯基膦的作用下, 铱金属源 **3** 中弱配位的乙腈配体首先发生解离,

图 4 铱杂碳龙配合物 **6** 的阳离子晶体结构

Figure 4 Molecular structure for the cation of irida-carbolong complex **6**. Ellipsoids at the 50% probability level. Counteranion and hydrogen atoms in PPh_3 are omitted for clarity.

然后与多炔化合物 **2** 及三苯基膦反应, 生成中间体 **Int 1**; 随后 **Int 1** 发生分子内 [2+2+1] 环加成形成中间体 **Int 2**; 在氟硼酸水溶液的作用下, **Int 2** 中与 C(3) 相连的羟基离去形成中间体 **Int 3**; **Int 3** 中 C(12) 上的羟基在氟硼酸水作用下进一步被体系内过量的三苯基膦亲核取代后形成中间体 **Int 4**; **Int 4** 失去一分子氟硼酸后形成配合物 **5**. 在脱羰基试剂二水合氧化三甲胺作用下, **5** 可以失去 CO 从而形成 16 电子中间体 **Int 5**, 之后再与四丁基氯化铵反应生成配合物 **7**.

需要指出的是, 由于中间体 **Int 2** 中的 C(3) 和 C(12) 均为手性碳, 理论上它应该包含两对对映异构体. 幸运的是, 通过原位培养单晶的方式我们得到了其中一对异构体的单晶 (C(3) 和 C(12) 上的两个羟基处于反式). 但是由于还包含其它副产物, **Int 2** 无法通过核磁等其它手段被进一步鉴定.

如图 5 所示, **Int 2** 的主结构仍由四个并环组成, 其中金属被两个五元环所共用. 由键长数据可知, C(2)—C(3) (1.506(6) Å), C(3)—C(4) (1.523(5) Å), C(11)—C(12) (1.510(7) Å) 和 C(12)—C(13) (1.530(6) Å)

图 5 中间体 **Int 2** 的阳离子晶体结构

Figure 5 Molecular structure for the cation of intermediate **Int 2**.

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

图式 5 铱杂碳龙配合物 **5** 和 **7** 的可能生成机理

Scheme 5 The proposed mechanism for the formations of irida-carbolong complexes **5** and **7**

均为典型的 C—C 单键; 而 C(3)—O(1) (1.427(5) Å) 以及 C(12)—O(2) (1.442(6) Å) 为 C—O 单键, 因此 C(3) 以及 C(12) 均为 sp^3 碳。有趣的是, 尽管 C(3) 体现出 sp^3 碳的特性, 但是由 Ir1, C(1)~C(5), C(13) 和 C(14) 组成的铱杂双五元环仍具有较好的平面性, 其偏离拟合平面的均方根偏差仅为 0.041 Å。

基于上述机理, 我们继续研究了配合物 **4** 和其它配体的取代反应。如 Scheme 6 所示, 同样在脱羰基试剂二水合氧化三甲胺的作用下, **4** 与双电子配体环己基异腈反应可以得到铱杂碳龙配合物 **8**, 产率为 85%。化合物 **8** 的单晶结构见 Figure S44。

图式 6 铱杂碳龙配合物 **8** 的合成

Scheme 6 Synthesis of irida-carbolong complex **8**

配合物 **4** 还可以与苯乙炔直接发生反应, 生成金属中心苯乙炔基取代的铱杂碳龙配合物 **9**, 产率为 80% (Scheme 7)。

图式 7 铱杂碳龙配合物 **9** 的合成

Scheme 7 The synthesis of irida-carbolong complex **9**

其可能的生成机理如 Scheme 7 所示: 在二水合氧化三甲胺的作用下, 配合物 **4** 首先失去 CO, 形成与 Int **5** 类似的含有空配位点的 16 电子中间体 Int **6**; Int **6** 继续和苯乙炔发生氧化加成反应形成金属氢化物 Int **7**, 此时金属中心满足 18 电子结构; Int **7** 可以在原位生成的三甲胺作用下失去一分子 HBF₄ 从而生成最终的产物 **9**。

在配合物 **9** 的 ¹H NMR 中, 14-H 和 1-H 的信号分别位于 12.34 和 10.60; 在 ¹³C{¹H} NMR 中, 14-C 和 1-C 两个碳原子的化学位移分别位于 218.7 和 189.9, 它们与铱

杂碳龙配合物 **6** 的核磁数据类似。与金属中心配位的苯乙炔基的两个炔基碳原子的化学位移分别为 116.15 (16-C) 和 99.1 (15-C), 这与文献报道的直接与金属铱配位的苯乙炔基的两个炔基碳化学位移接近^[24]。需要指出的是, 15-C 因受到金属中心两个膦配体的耦合作用裂分为三重峰。在 ³¹P{¹H} NMR 中, 金属中心两个等价膦的化学位移为 -0.89, 而季磷信号分别位于 6.24 和 9.98。此外, 高分辨质谱表明, 其实验值 1518.4249 与 **9** 的一价阳离子的理论值 [C₉₄H₇₂IrP₄]⁺ 1518.4242 吻合, 这进一步确认了 **9** 的结构。苯乙炔基的引入为 **9** 的后续衍生化提供了可能性。

2.4 铱杂碳龙配合物的吸收光谱及光热性能研究

本文所合成的一系列铱杂碳龙配合物均具有较大的共轭结构, 因此我们对它们的光物理性质进行了考察。首先对铱杂碳龙配合物 **4**~**8** 的紫外-可见-近红外吸收光谱进行了测试。如 Figure 6 所示, 以上五种化合物在紫外-可见区均具有良好的吸收, 其中化合物 **4**, **5** 和 **7** 在近红外区也具有一定的吸收。金属中心的配体对其吸收会有一定的影响, 比如 **4** 比 **6** 和 **8** 的吸收更红移, 而 **5** 也要比 **7** 的吸收更加红移, 这主要归因于金属中心的 CO 配体具有一定的反馈作用, 可以参与整个体系的共轭。值得一提的是, 由于苯基的引入进一步增加了共轭程度, 因此配合物 **5** 的红移程度最为明显, 在 800~900 nm 区域仍具有一定的吸收。以上结果表明, 通过结构改性可以很好地调控铱杂碳龙配合物的吸收特性。化合物 **4**~**8** 所体现出的宽频吸收特性为后续进行性能研究提供了丰富的素材。

图 6 铱杂碳龙配合物 **4**~**8** 的紫外-可见-近红外吸收光谱

Figure 6 UV-Vis-NIR absorption spectra of irida-carbolong complexes **4**~**8**, measured in CH₂Cl₂ (1.0 × 10⁻⁴ mol/L) at room temperature

由于铱杂碳龙配合物 **4** 和 **5** 在 808 nm 附近具有吸收, 因此我们进一步考察了它们于不同浓度下在 808 nm (1.0 W · cm⁻²) 红外激光照射下的光热效果^[25]。如 Figure 7 所示, 相同浓度下, 化合物 **5** 比 **4** 具有更好的光

热效果,这主要是因为**5**在808 nm附近具有更高的摩尔吸光系数。Figure 7b的结果表明,含有0.1 mg/mL **5**的乙醇/水($V_{\text{乙醇}}/V_{\text{水}}=95/5$)在808 nm的激光照射下,于10 min内可以使溶液温度升高将近40 °C,而在相同条件下空白实验的温度则几乎没有变化,表明**5**具有良好的光热效果,这一现象与本课题组之前报道的相同浓度下钽杂碳龙配合物的光热效果相当^[13],为后续基于光热性能的应用研究提供了可能性。

图7 钽杂碳龙配合物**4**(a)和**5**(b)的光热效果

Figure 7 Temperature curves of solutions of irida-carbolong complexes **4** (a) and **5** (b), measured in EtOH/H₂O ($V(\text{EtOH})/V(\text{H}_2\text{O})=95/5$) irradiated with an 808 nm laser at a power density of $1.0 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ at the different concentrations

3 结论

本文通过两个多炔化合物**1**和**2**与简单金属钽原料 $[\text{Ir}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (**3**)的反应,一步合成了具有四个共轭并环结构的钽杂碳龙配合物**4**和**5**,并通过配体取代反应制备了具有类似结构的钽杂碳龙配合物**6**~**9**。这不仅是首次通过“一锅法”制备含四个共轭并环的碳龙配合物,也是首次将碳龙化学拓展至金属钽体系。光物理性质研究表明,这些独特的大 π 共轭体系在紫外-可见区具有很好的吸收,部分甚至在近红外区也表现出较好的吸收特性;光热性能研究表明,化合物**5**具有良好的光热转化效果。本文不仅拓展了由多炔有机物与金属源一锅法构筑碳龙配合物这一策略的适用范围,而且丰富了碳龙配合物的种类,有望为后续开发碳龙配合物的应用研究提供新素材。

4 实验部分

如无特别说明,所有操作都采用标准 Schlenk 操作并在氮气氛围下进行。四氢呋喃采用在氮气保护下与钠丝一起加热回流的方法进行干燥处理。二氯甲烷采用加入 CaH_2 加热回流的方法进行干燥处理。

4.1 化合物**1a**的合成

在250 mL的反应瓶中,往 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (5 mol%, 1.9 g), CuI (5 mol%, 0.5 g)和邻溴苯甲醛(10 g, 54.0 mmol)的混合物中加入干燥 THF (100 mL),随后加入炔丙醇(3.8 mL, 64.9 mmol)和 Et_3N (50 mL),反应在60 °C下充分搅拌过夜。经 TLC 跟踪反应完全后,将上述反应液过

滤,固体用 THF(2×20 mL)淋洗,滤液收集后旋干,以硅胶为固定相,正己烷/乙酸乙酯($V_{\text{正己烷}}/V_{\text{乙酸乙酯}}=10/1$)为洗脱剂,经柱层析分离得到 6.1 g 橙黄色油状液体 **1a**,产率为70%; ^1H NMR (400.0 MHz, CDCl_3): δ : 10.46 (d, $J(\text{HH})=0.6$ Hz, 1H), 7.84 (td, $J(\text{HH})=7.7$ Hz, $J(\text{HH})=0.8$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J(\text{HH})=3.8$ Hz, 2H), 7.43~7.38 (m, 1H), 4.56 (d, $J(\text{HH})=4.1$ Hz, 2H), 3.12 (br, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ : 191.9, 135.9, 133.8, 133.4, 128.8, 127.5, 126.1, 94.7, 81.1, 51.4; HRMS-ESI (m/z) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2$ [$\text{M}+\text{H}$]⁺ 161.0597, found 161.0597.

4.2 化合物**1b**的合成

在100 mL的圆底烧瓶中加入 **1a**(3.2 g, 20.0 mmol)和2-碘酰基苯甲酸(6.7 g, 24.0 mmol),随后加入50 mL DMSO,在室温和空气氛下搅拌2 h,经 TLC 跟踪反应完全后,加入50 mL水猝灭反应,在该过程中伴随着沉淀析出和放热,待恢复至室温后,将沉淀过滤并用乙酸乙酯淋洗(2×20 mL),合并滤液,用乙酸乙酯(3×200 mL)萃取,饱和 NaCl 溶液(3×100 mL)洗涤,有机相经无水硫酸镁干燥后旋干。然后以硅胶为固定相,正己烷/乙酸乙酯($V_{\text{正己烷}}/V_{\text{乙酸乙酯}}=10/1$)为洗脱剂,经柱层析分离得到 2.0 g 橙黄色固体 **1b**,产率为62%; ^1H NMR (400.0 MHz, CDCl_3): δ : 10.48 (s, 1H), 9.49 (s, 1H), 8.00~7.98 (m, 1H), 7.74~7.72 (m, 1H), 7.69~7.62 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ : 190.0, 176.2, 137.2, 134.8, 133.9, 131.5, 128.3, 122.0, 93.1, 89.6; HRMS-ESI (m/z) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NaO}_2$ [$\text{M}+\text{H}$]⁺ 159.0441, found 159.0442.

4.3 化合物**1c**的合成

在经过高温烘烤的200 mL反应瓶中加入三甲基硅基乙炔(3.9 mL, 27.7 mmol),并用50 mL THF 稀释,随后在-78 °C下用注射泵于40 min内缓慢滴加正丁基锂(12.6 mL, 2.5 M in THF, 31.5 mmol)。滴加结束后在该温度下继续搅拌20 min,然后用注射泵将含有 **1b**(2.0 g, 12.6 mmol)的 THF(20 mL)溶液缓慢加入上述反应体系中。经 TLC 跟踪反应,2 h后反应结束,然后用饱和 NH_4Cl (50 mL)淬灭反应。待恢复至室温后,用乙酸乙酯(3×100 mL)萃取,饱和 NaCl 溶液(3×100 mL)洗涤,有机相经无水硫酸镁干燥后旋干。然后以硅胶为固定相,正己烷/乙酸乙酯($V_{\text{正己烷}}/V_{\text{乙酸乙酯}}=5/1$)为洗脱剂,经柱层析分离得到 2.6 g 棕黄色油状物 **1c**,产率为60%; ^1H NMR (400.0 MHz, CDCl_3): δ : 7.74 (d, $J(\text{HH})=7.6$ Hz, 1H), 7.45 (t, $J(\text{HH})=7.4$ Hz, 1H), 7.36 (t, $J(\text{HH})=7.6$ Hz, 1H), 7.27 (t, $J(\text{HH})=7.4$ Hz, 1H), 5.86 (d, $J(\text{HH})=9.5$ Hz, 1H), 5.37 (d, $J(\text{HH})=9.5$ Hz, 1H), 4.10 (br, 1H), 3.58 (br, 1H), 0.22 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ : 141.9, 132.4, 129.1, 128.2, 126.9, 120.8, 104.2, 101.7, 91.7, 91.4, 89.5, 81.6, 62.9, 52.7, 0.3; HRMS-ESI (m/z) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_2\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$]⁺ 377.1364, found

377.1366.

4.4 多炔化合物 **1** 的合成

在 100 mL 的圆底烧瓶中加入 **1c** (2.6 g, 7.3 mmol) 并用 50 mL THF 稀释, 然后在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加入四丁基氯化铵的四氢呋喃溶液 (1.0 M in THF, 17.6 mL, 17.6 mmol). 空气中室温搅拌 30 min 后, 经 TLC 跟踪发现反应完全, 然后加入饱和 NH_4Cl 溶液 (50 mL) 淬灭反应. 经乙酸乙酯 (3 $\times$ 100 mL) 萃取, 饱和 NaCl 溶液 (3 $\times$ 50 mL) 洗涤, 有机相经无水硫酸镁干燥后旋干. 然后以硅胶为固定相, 正己烷/乙酸乙酯 ($V_{\text{正己烷}}/V_{\text{乙酸乙酯}}=2/1$) 为洗脱剂, 经柱层析分离得到 1.4 g 黄色油状物 **1**, 产率为 93%; ^1H NMR (400.0 MHz, CDCl_3) δ : 7.74 (dd, $J(\text{HH})=7.4\text{ Hz}$, $J(\text{HH})=2.9\text{ Hz}$, 1H), 7.49~7.46 (m, 1H), 7.41~7.36 (m, 1H), 7.31~7.27 (m, 1H), 5.86 (d, $J(\text{HH})=9.5\text{ Hz}$, 1H), 5.38 (br, 1H), 4.22 (br, 1H), 3.67 (br, 1H), 2.67 (dd, $J(\text{HH})=2.2\text{ Hz}$, $J(\text{HH})=1.2\text{ Hz}$, 1H), 2.63 (t, $J(\text{HH})=2.1\text{ Hz}$, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 141.6, 132.7, 129.5, 128.5, 126.9, 120.5, 91.0, 82.6, 81.8, 80.6, 75.3, 73.2, 62.6, 52.3; HRMS-ESI (m/z) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Na} [\text{M}+\text{H}]^+$ 211.0754, found 211.0755. 需要指出的是, 该化合物存在两对对映异构体, 其物质的量比例大约为 1:1.

4.5 化合物 **2a** 的合成

在 250 mL 的反应瓶中, 往 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (5 mol%, 1.9 g)、CuI (5 mol%, 0.5 g) 和邻溴苯甲醛 (10 g, 54.0 mmol) 的混合物中加入干燥 THF (100 mL), 随后加入三甲基硅基乙炔 (9.2 mL, 64.8 mmol) 和 Et_3N (50 mL), 反应在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下充分搅拌过夜. 经 TLC 跟踪反应完全后, 将上述反应液过滤, 固体用 THF (2 $\times$ 20 mL) 淋洗, 滤液收集后旋干, 以硅胶为固定相, 正己烷/乙酸乙酯 ($V_{\text{正己烷}}/V_{\text{乙酸乙酯}}=30/1$) 为洗脱剂, 经柱层析分离得到 10.4 g 橙黄色固体 **1a**, 产率为 95%; ^1H NMR (400.0 MHz, CDCl_3) δ : 10.56 (s, 1H), 7.91 (d, $J(\text{HH})=7.8\text{ Hz}$, 1H), 7.56~7.54 (m, 2H), 7.43 (t, $J(\text{HH})=7.8\text{ Hz}$, 1H), 0.29 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 191.8, 136.2, 133.7, 133.5, 128.8, 126.9, 126.7, 102.4, 100.1, -0.2 . 化合物 **2a** 的核磁数据与文献一致^[26].

4.6 化合物 **2b** 的合成

在经过高温烘烤的 500 mL 反应瓶中加入 **2a** (8.8 g, 43.5 mmol), 并用 200 mL THF 稀释, 随后在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下用注射泵于 40 min 内缓慢加入苯乙炔基锂 (52.2 mL, 1.0 M in THF, 31.6 mmol). 加完后在该温度下继续搅拌 20 min 后恢复至室温, 反应 1 h 后经 TLC 跟踪反应完全. 用饱和 NH_4Cl 溶液 (100 mL) 淬灭反应, 用乙醚 (3 $\times$ 100 mL) 萃取, 饱和 NaCl 溶液 (3 $\times$ 100 mL) 洗涤, 有机相经无水硫酸镁干燥后旋干. 然后以硅胶为固定相, 正己烷/乙酸乙酯 ($V_{\text{正己烷}}/V_{\text{乙酸乙酯}}=30/1$) 为洗脱剂, 经柱层析分离

得到 10.7 g 黄色油状物 **2b**, 产率为 81%; ^1H NMR (500.1 MHz, CDCl_3) δ : 7.76 (d, $J(\text{HH})=7.9\text{ Hz}$, 1H), 7.54 (dd, $J(\text{HH})=7.6\text{ Hz}$, $J(\text{HH})=1.3\text{ Hz}$, 1H), 7.51~7.49 (m, 2H), 7.41 (t, $J(\text{HH})=7.8\text{ Hz}$, 1H), 7.34~7.31 (m, 4H), 6.09 (d, $J(\text{HH})=5.9\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{OH})$), 3.07 (d, $J(\text{HH})=5.9\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{OH})$), 0.31 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3) δ : 142.9, 132.8, 131.8, 129.2, 128.5, 128.3, 128.2, 126.7, 122.6, 121.2, 102.4, 100.8, 88.2, 88.5, 63.8, -0.1 . 化合物 **2b** 的核磁数据与文献一致^[27].

4.7 化合物 **2c** 的合成

在 200 mL 的圆底烧瓶中加入 **2b** (6.8 g, 22.3 mmol) 并用 100 mL THF 稀释, 然后在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加入四丁基氯化铵的四氢呋喃溶液 (1.0 M in THF, 26.8 mL, 26.8 mmol), 空气中室温搅拌 30 min, 经 TLC 跟踪反应完全后, 加入饱和 NH_4Cl 溶液 (100 mL) 淬灭反应, 经乙醚 (3 $\times$ 100 mL) 萃取, 再用饱和 NaCl 溶液 (3 $\times$ 50 mL) 洗涤, 有机相经无水硫酸镁干燥后旋干. 然后以硅胶为固定相, 正己烷/乙酸乙酯 ($V_{\text{正己烷}}/V_{\text{乙酸乙酯}}=10/1$) 为洗脱剂, 经柱层析分离得到 5.0 g 黄色油状物 **2c**, 产率为 96%; ^1H NMR (500.1 MHz, CDCl_3) δ : 7.83 (d, $J(\text{HH})=7.1\text{ Hz}$, 1H), 7.58 (dd, $J(\text{HH})=7.6\text{ Hz}$, $J(\text{HH})=1.1\text{ Hz}$, 1H), 7.52~7.49 (m, 2H), 7.45 (t, $J(\text{HH})=7.6\text{ Hz}$, 1H), 7.35~7.32 (m, 4H), 6.14 (d, $J(\text{HH})=4.4\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{OH})$), 3.44 (s, 1H, CCH), 2.90 (d, $J(\text{HH})=4.4\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{OH})$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3) δ : 142.9, 132.2, 131.8, 129.5, 128.6, 128.3, 126.9, 122.5, 120.5, 88.2, 88.6, 82.8, 81.1, 63.5. 化合物 **2c** 的核磁数据与文献一致^[28].

4.8 化合物 **2d** 的合成

在经过高温烘烤的 200 mL 反应瓶中加入 **2c** (9.3 g, 40.0 mmol), 并用 200 mL THF 稀释, 随后在氮气氛围、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下用注射泵于 1 h 内缓慢加入二异丙基氨基锂 (2.0 M in THF, 50 mL, 100.0 mmol). 加完后在该温度下继续搅拌 1 h 后升至 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应过夜. 经 TLC 跟踪反应完全, 用饱和 NH_4Cl 溶液 (100 mL) 淬灭反应, 用乙酸乙酯 (3 $\times$ 100 mL) 萃取, 再用饱和 NaCl 溶液 (3 $\times$ 100 mL) 洗涤, 有机相经无水硫酸镁干燥后旋干. 然后以硅胶为固定相, 正己烷/乙酸乙酯 ($V_{\text{正己烷}}/V_{\text{乙酸乙酯}}=5/1$) 为洗脱剂, 经柱层析分离得到 8.7 g 棕黄色油状物 **2d**, 产率为 61%; ^1H NMR (500.1 MHz, CDCl_3) δ : 7.81 (d, $J(\text{HH})=7.7\text{ Hz}$, 1H), 7.53~7.49 (m, 3H), 7.43~7.40 (m, 2H), 7.34~7.31 (m, 3H), 6.09 (d, $J(\text{HH})=4.2\text{ Hz}$, 1H), 5.40 (d, $J(\text{HH})=4.2\text{ Hz}$, 1H), 3.39 (br, 1H), 3.28 (br, 1H), 0.24 (s, 9H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3) δ : 142.8, 132.7, 131.8, 129.4, 128.6, 128.3, 127.0, 123.9, 122.5, 120.6, 120.5, 101.7, 91.7, 90.1, 88.2, 86.8, 81.9, 63.5, 53.1, -0.3 ; HRMS-ESI (m/z) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{SiNa} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 381.1281, found 381.1285.

4.9 多炔化合物 **2** 的合成

在 200 mL 的圆底烧瓶中加入 **2d** (8.7 g, 24.3 mmol) 并用 100 mL THF 稀释, 然后在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加入四丁基氯化铵的四氢呋喃溶液 (1.0 M in THF, 29.2 mL, 29.2 mmol), 常温、空气中搅拌 30 min, 经 TLC 跟踪反应完全后, 加入饱和 NH_4Cl 溶液 (100 mL) 淬灭反应, 经乙酸乙酯 ($3 \times 100\text{ mL}$) 萃取, 饱和 NaCl 溶液 ($3 \times 50\text{ mL}$) 洗涤, 有机相经无水硫酸镁干燥后旋干. 然后以硅胶为固定相, 正己烷/乙酸乙酯 ($V_{\text{正己烷}}/V_{\text{乙酸乙酯}} = 3/1$) 为洗脱剂, 经柱层析分离得到 5.9 g 棕色油状物 **2**, 产率为 85%; ^1H NMR (500.1 MHz, CDCl_3) δ : 7.83 (d, $J(\text{HH}) = 7.4\text{ Hz}$, 1H), 7.49~7.48 (m, 3H), 7.39 (t, $J(\text{HH}) = 7.6\text{ Hz}$, 2H), 7.34~7.28 (m, 3H), 6.11 (d, $J(\text{HH}) = 12.9\text{ Hz}$, 1H), 5.40 (d, $J(\text{HH}) = 9.2\text{ Hz}$, 1H), 4.33, 4.24 (br, 1H), 3.75 (br, 1H), 2.61 (d, $J(\text{HH}) = 2.3\text{ Hz}$, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3) δ : 142.4, 132.8, 131.8, 129.5, 128.6, 128.4, 128.3, 127.1, 122.5, 120.6, 120.5, 91.3, 88.1, 86.9, 81.9, 80.8, 80.7, 73.1, 63.4, 52.4; HRMS-ESI (m/z) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Na} [\text{M} + \text{Na}]^+$ 309.0886, found 309.0884. 需要指出的是, 该化合物存在两对对映异构体, 其比例大约为 5 : 3.

4.10 铱原料 $[\text{Ir}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (**3**) 的合成

在 200 mL 的圆底烧瓶中加入 Vaska's 络合物 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (1.0 g, 1.28 mmol) 和四氟硼酸银 (275 mg, 1.41 mmol), 随后加入 100 mL 乙腈溶解, 在常温下反应 40 min. 待反应结束后, 用硅藻土滤去银盐, 滤液旋干^[7a]. 然后以硅胶为固定相, 丙酮/二氯甲烷 ($V_{\text{丙酮}}/V_{\text{二氯甲烷}} = 1/10$) 为洗脱剂, 经柱层析分离得到 950 mg 黄色固体 **3**, 产率为 85%.

4.11 铱杂碳龙配合物 **4** 的合成

在 50 mL 的反应瓶中加入铱原料 **3** (1.00 g, 1.15 mmol) 和三苯基膦 (900 mg, 3.44 mmol), 用 30 mL 二氯甲烷溶解, 随后加入多炔化合物 **1** (364 mg, 1.73 mmol) 的二氯甲烷 (5 mL) 溶液. 在常温下搅拌 30 min 后得到红色溶液, 之后加入氟硼酸水溶液 (366 μL , 5.75 mmol) 立即变成红色, 继续反应 20 min. 将反应液浓缩、乙醚洗涤 ($3 \times 20\text{ mL}$) 和真空干燥后得到 1.58 g 绿色固体 **4**, 产率为 85%. ^1H NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2) δ : 10.62 (s, 1H, C14H), 9.80 (d, $J(\text{PH}) = 21.5\text{ Hz}$, 1H, C1H), 8.42 (s, 1H, C3H), 7.94~6.34 (64H, Ph); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2) δ : 13.45 (s, CPh_3), 6.66 (s, CPh_3), 1.98 (s, IrPPh_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , plus ^{13}C -dept 135, ^1H - ^{13}C HSQC and ^1H - ^{13}C HMBC) δ : 195.2 (br, C14), 177.5 (br, C1), 174.6 (t, $J(\text{PC}) = 9.2\text{ Hz}$, C15), 173.6 (d, $J(\text{PC}) = 13.4\text{ Hz}$, C13), 170.3 (dt, $J(\text{PC}) = 24.1\text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 4.1\text{ Hz}$, C4), 158.2 (d, $J(\text{PC}) = 10.8\text{ Hz}$, C5), 139.4 (d, $J(\text{PC}) = 24.0\text{ Hz}$, C3), 121.8 (d, $J(\text{PC}) = 90.9\text{ Hz}$,

C2), 135.5~119.3 (Ph), 73.5 (d, $J(\text{PC}) = 118.2\text{ Hz}$, C12); IR ν : 2019 (CO) cm^{-1} ; HRMS-ESI (m/z) calcd for $[\text{C}_{87}\text{H}_{67}\text{IrOP}_4]^{2+}$ 722.1880, found, 722.1885.

4.12 铱杂碳龙配合物 **5** 的合成

在 50 mL 的反应瓶中加入铱原料 **3** (500 mg, 0.57 mmol) 和三苯基膦 (448 mg, 1.71 mmol), 用 15 mL 二氯甲烷溶解, 随后加入多炔化合物 **2** (196 mg, 0.68 mmol) 的二氯甲烷 (5 mL) 溶液. 在常温下搅拌 60 min 后得到绿色溶液, 之后加入氟硼酸水溶液 (180 μL , 2.85 mmol) 立即变成黄绿色, 继续反应 30 min. 将反应液浓缩, 经中性氧化铝柱色谱 (洗脱剂: $V_{\text{二氯甲烷}}/V_{\text{丙酮}} = 5/1$) 分离得到 603 mg 黄绿色固体 **5**, 产率为 65%. ^1H NMR (600.1 MHz, CD_2Cl_2) δ : 9.75 (d, $J(\text{PH}) = 20.2\text{ Hz}$, 1H, C1H), 8.41 (s, 1H, C3H), 7.94~6.19 (69H, Ph and C7H-C10H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (242.9 MHz, CD_2Cl_2) δ : 12.32 (s, CPh_3), 7.49 (s, CPh_3), -6.80 (s, IrPPh_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.9 MHz, CD_2Cl_2 , plus ^{13}C -dept 135, ^1H - ^{13}C HSQC and ^1H - ^{13}C HMBC) δ : 212.3 (br, C14), 175.9 (br, C1), 175.7 (t, $J(\text{PC}) = 8.9\text{ Hz}$, C15), 170.8 (d, $J(\text{PC}) = 10.6\text{ Hz}$, C13), 166.1 (dt, $J(\text{PC}) = 23.0\text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 5.4\text{ Hz}$, C4), 159.3 (d, $J(\text{PC}) = 11.1\text{ Hz}$, C5), 139.4 (d, $J(\text{PC}) = 23.3\text{ Hz}$, C3), 119.3 (d, $J(\text{PC}) = 87.4\text{ Hz}$, C2), 154.7~123.1 (Ph and C6-C11), 73.6 (d, $J(\text{PC}) = 117.4\text{ Hz}$, C12); IR ν : 2011 (CO) cm^{-1} ; HRMS-ESI (m/z) calcd for $[\text{C}_{93}\text{H}_{71}\text{IrOP}_4]^{2+}$ 760.7054, found 760.7060.

4.13 铱杂碳龙配合物 **6** 的合成

在 50 mL 的反应瓶中加入铱碳龙配合物 **4** (500 mg, 0.31 mmol)、二水合氧化三甲胺 (69 mg, 0.62 mmol) 和四丁基氯化铵 (86 mg, 0.31 mmol), 用 15 mL 二氯甲烷溶解, 在常温下搅拌 20 min. 将反应液浓缩、乙醚洗涤 ($3 \times 20\text{ mL}$) 和真空干燥后得到 429 mg 绿色固体 **6**, 产率为 90%. ^1H NMR (600.1 MHz, CD_2Cl_2) δ : 12.94 (s, 1H, C14H), 11.23 (d, $J(\text{PH}) = 22.9\text{ Hz}$, 1H, C1H), 8.33 (br, 1H, C3H), 6.38~7.32 (64H, Ph); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (242.9 MHz, CD_2Cl_2) δ : 9.08 (s, CPh_3), 6.89 (s, CPh_3), -3.67 (s, IrPPh_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.9 MHz, CD_2Cl_2 , plus ^{13}C -dept 135, ^1H - ^{13}C HSQC and ^1H - ^{13}C HMBC) δ : 225.1 (br, C14), 197.3 (br, C1), 175.4 (d, $J(\text{PC}) = 14.9\text{ Hz}$, C13), 163.2 (dt, $J(\text{PC}) = 20.5\text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 3.4\text{ Hz}$, C4), 154.4 (d, $J(\text{PC}) = 12.9\text{ Hz}$, C5), 149.8~120.3 (C3, C6-C11 and Ph), 133.2 (d, $J(\text{PC}) = 26.3\text{ Hz}$, C3), 121.7 (d, $J(\text{PC}) = 86.1\text{ Hz}$, C2), 66.4 (d, $J(\text{PC}) = 119.8\text{ Hz}$, C12); HRMS-ESI (m/z) calcd for $[\text{C}_{88}\text{H}_{67}\text{IrClP}_4]^+$ 1451.3506, found 1451.3552.

4.14 铱杂碳龙配合物 **7** 的合成

在 50 mL 的反应瓶中加入铱碳龙配合物 **5** (304 mg, 0.18 mmol)、二水合氧化三甲胺 (40 mg, 0.36 mmol) 和四丁基氯化铵 (50 mg, 0.18 mmol), 用 10 mL 二氯甲烷溶

解, 在常温下搅拌 9 h. 将反应液浓缩、乙醚洗涤(3×20 mL)和真空干燥后得到 263 mg 绿色固体 **7**, 产率为 91%. ^1H NMR (600.1 MHz, CD_2Cl_2) δ : 10.94 (d, $J(\text{PH})=21.1$ Hz, 1H, C1H), 8.32 (br, 1H, C3H), 7.82~6.17 (69H, Ph); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (242.9 MHz, CD_2Cl_2) δ : 9.08 (s, CPh_3), 7.47 (s, CPh_3), -9.76 (br, IrPPh_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.9 MHz, CD_2Cl_2 , plus ^{13}C -dept 135, ^1H - ^{13}C HSQC and ^1H - ^{13}C HMBC) δ : 233.2 (br, C14), 196.1 (br, C1), 173.1 (d, $J(\text{PC})=11.4$ Hz, C13), 159.9 (dt, $J(\text{PC})=23.9$ Hz, $J(\text{PC})=5.6$ Hz, C4), 155.3 (d, $J(\text{PC})=12.8$ Hz, C5), 150.4 (d, $J(\text{PC})=12.6$ Hz, C11), 134.6~119.7 (C6-C10 and C3 and C2 and Ph), 132.3 (d, $J(\text{PC})=25.7$ Hz, C3), 121.3 (d, $J(\text{PC})=86.5$ Hz C2), 66.1 (d, $J(\text{PC})=119.1$ Hz C12); HRMS-ESI (m/z) calcd for $[\text{C}_{92}\text{H}_{71}\text{IrClP}_4]^+$ 1527.3819, found 1527.3899.

4.15 铱杂碳龙配合物 **8** 的合成

在 50 mL 的反应瓶中加入铱碳龙配合物 **4**(500 mg, 0.31 mmol)、二水合氧化三甲胺(69 mg, 0.62 mmol), 用 15 mL 二氯甲烷溶解, 随后加入环己基异腈(77 μL , 0.62 mmol), 在常温下搅拌 2 h. 将反应液浓缩、乙醚洗涤(3×20 mL)和真空干燥后得到 446 mg 绿色固体 **8**, 产率为 85%. ^1H NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2) δ : 11.25 (s, 1H, C14H), 10.04 (d, $J(\text{PH})=21.9$ Hz, 1H, C1H), 8.57 (s, 1H, C3H), 7.94~6.35 (64H, Ph), 3.42~3.38 (m, 1H, C16H), 0.76~1.37 (10 H, CyH); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2) δ : 11.80 (s, CPh_3), 6.41 (s, CPh_3), 2.00 (s, IrPPh_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , plus ^{13}C -dept 135, ^1H - ^{13}C HSQC and ^1H - ^{13}C HMBC) δ : 204.3 (br, C14), 182.6 (br, C1), 175.2 (d, $J(\text{PC})=13.3$ Hz, C13), 171.3 (td, $J(\text{PC})=24.5$ Hz, $J(\text{PC})=3.6$ Hz C4), 157.9 (d, $J(\text{PC})=11.5$ Hz, C5), 152.9 (d, $J(\text{PC})=12.2$ Hz, C15), 138.0 (d, $J(\text{PC})=25.2$ Hz C3), 135.1~122.2 (Ph, C6-C11), 120.5 (d, $J(\text{PC})=87.4$ Hz, C2), 70.7 (d, $J(\text{PC})=119.0$ Hz C12), 55.40 (s, C16), 31.91~23.19 (CyC); IR ν : 2169 (CN) cm^{-1} ; HRMS-ESI (m/z) calcd for $[\text{C}_{93}\text{H}_{78}\text{IrNP}_4]^{2+}$ 763.2368, found 763.2388.

4.16 铱杂碳龙配合物 **9** 的合成

在 50 mL 的反应瓶中加入铱碳龙配合物 **4**(500 mg, 0.31 mmol)、二水合氧化三甲胺(69 mg, 0.62 mmol), 用 15 mL 二氯甲烷溶解, 随后加入苯乙炔(170 μL , 1.55 mmol), 在常温下搅拌 2 h. 将反应液浓缩、乙醚洗涤(3×20 mL)和真空干燥后得到 397 mg 绿色固体 **9**, 产率为 80%. ^1H NMR (500.1 MHz, CDCl_3) δ : 12.34 (s, 1H, C14H), 10.60 (d, $J(\text{PH})=23.0$ Hz, 1H, C1H), 8.33 (br, 1H, C3H), 7.81~6.18 (69H, Ph); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3) δ : 9.98 (s, CPh_3), 6.24 (s, CPh_3), -0.89 (s, IrPPh_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , plus ^{13}C -dept 135, ^1H - ^{13}C HSQC and ^1H - ^{13}C HMBC) δ : 218.7 (br, C14),

189.9 (br, C1), 181.1 (d, $J(\text{PC})=28.2$ Hz, C13), 177.7 (d, $J(\text{PC})=14.6$ Hz, C5), 157.4 (dt, apparant d, $J(\text{PC})=13.3$ Hz, C4), 150.3~119.9 (C6-C11 and Ph), 135.4 (d, $J(\text{PC})=26.5$ Hz, C3), 124.3 (d, $J(\text{PC})=89.8$ Hz C2), 116.5 (s, C16), 99.1 (t, $J(\text{PC})=17.0$ Hz C15), 65.1 (d, $J(\text{PC})=120.9$ Hz C12); HRMS-ESI (m/z) calcd for $[\text{C}_{94}\text{H}_{72}\text{IrP}_4]^+$ 1518.4242, found, 1518.4249.

References

- [1] Selected reviews: (a) He, G.; Xia, H.; Jia, G. *Chin. Sci. Bull.* **2004**, 49, 1543. (b) Landorf, C. W.; Haley, M. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3914. (c) Chen, J.; Jia, G. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 2491. (d) Cao, X.-Y.; Zhao, Q.; Lin, Z.; Xia, H. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 341. (e) Frogley, B. J.; Wright, L. J. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 270-271, 151. (f) Fernández, I.; Frenking, Gernot.; Merino, G. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 6452. (g) Frogley, B. J.; Wright, L. J. *Chem. -Eur. J.* **2018**, 24, 2025. (h) Hua, Y.; Zhang, H.; Xia, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, 38, 11 (in Chinese). (华煜辉, 张弘, 夏海平, 有机化学, **2018**, 38, 11)
- [2] Selected reviews: (a) Jia, G. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 479. (b) Chen, J.; He, G.; Jia, G. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 792 (in Chinese). (陈江溪, 何国梅, 贾国成, 有机化学, **2013**, 33, 792) (c) Jia, G. *Organometallics* **2013**, 32, 6852.
- [3] (a) Paneque, M.; Posadas, C. M.; Poveda, M. L.; Rendón, N.; Salazar, V.; Oñate, E.; Mereiter, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9898. (b) Paneque, M.; Posadas, C. M.; Poveda, M. L.; Rendón, N.; Santos, L. L.; Álvarez, E.; Salazar, V.; Mereiter, K.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, 26, 2403. (c) Vivancos, Á.; Hernández, Y. A. Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Álvarez, E. *Organometallics* **2015**, 34, 177.
- [4] (a) He, G.; Chen, J.; Xia, H.; *Sci. Bull.* **2016**, 61, 430. (b) Zhou, X.; Zhang, H. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 8962. (c) Wang, H.; Zhou, X.; Xia, H. *Chin. J. Chem.* **2018**, 36, 93.
- [5] Wei, J.; Zhang, W.; Xi, Z. *Chem. Sci.* **2018**, 9, 560.
- [6] (a) Zhang, Y.; Wei, J.; Chi, Y.; Zhang, X.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 5309. (b) Liu, L.; Zhu, M.; Yu, H.-T.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 13688. (c) Zhang, Y.; Wei, J.; Zhu, M.; Chi, Y.; Zhang, W.-X.; Ye, S.; Xi, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 9625.
- [7] (a) Wei, J.; Zhang, Y.; Chi, Y.; Liu, L.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 60. (b) An, K.; Shen, T.; Zhu, J. *Organometallics* **2017**, 36, 3199. (c) Huang, Z.; Zhang, Y.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Organometallics* **2019**, 38, 2807.
- [8] (a) Lv, Z.-J.; Huang, Z.; Shen, J.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 20547. (b) Wang, K.; Zhou, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 1084 (in Chinese). (王凯, 周锡庚, 有机化学, **2020**, 40, 1084)
- [9] (a) Frogley, B. J.; Wright, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 143. (b) Ruan, W.; Leung, T.-F.; Shi, C.; Lee, K. H.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. *Chem. Sci.* **2018**, 9, 5944. (c) Talavera, M. Peña-Gallego, A. Alonso-Gómez, J. L. Bolaño, S.; *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 10974. (d) Zhang, M.-X.; Xu, Z.; Lu, T.; Yin, J.; Liu, S. H. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 14891. (e) Zhang, M.-X.; Xu, Z.; Lu, T.; Yin, J.; Jin, X.; Sun, X.; Yin, J.; Hartl, F.; Liu, S. H. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 18998. (f) Hu, Y. X.; Zhang, J.; Wang, X.; Lu, Z.; Zhang, F.; Yang, X.; Ma, Z.; Yin, J.; Xia, H.; Liu, S. H. *Chem. Sci.* **2019**, 10, 10894. (g) Chu, Z.; He, G.; Cheng, X.; Deng, Z.; Chen, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 9174.
- [10] (a) Zhu, C.; Xia, H. *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 1691. (b) Luo, M.; Hua, Y.; Zhuo, K.; Long, L.; Lin, X.; Deng, Z.; Lin, Z.; Zhang, H.; Chen, D.; Xia, H. *CCS Chem.* **2020**, 2, 758. (c) Lin, J.; Xu, Q.; Lin, X.; Hua, Y.; Chen, D.; Ruan, Y.; Zhang, H.; Xia, H. *Chin. J. Chem.* **2020**, 38, 1273.
- [11] 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.
- [12] (a) 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. (b) Yang, C.; Lin, G.; Zhu, C.; Pang, X.; Wang, X.; Li, X.; Wang, B.; Xia, H.; Liu, G. *J. Mater. Chem. B*, **2018**, 6, 2528. (c) Zhou, X.;

- Pang, X.; Nie, L.; Zhu, C.; Zhuo, K.; Zhuo, Q.; Chen, Z.; Liu, G.; Zhang, H.; Lin, Z.; Xia, H. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1488.
- [13] 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**, *6*, e1601031/1.
- [14] Li, R.; Lu, Z.; Cai, Y.; Jiang, F.; Tang, C.; Chen, Z.; Zheng, J.; Pi, J.; Zhang, R.; Liu, J.; Chen, Z.-B.; Yang, Y.; Shi, J.; Hong, W.; Xia, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14344.
- [15] (a) Zhang, H.; Zhao, H.; Zhuo, K.; Hua, Y.; Chen, J.; He, X.; Weng, W.; Xia, H. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 386. (b) Chen, Y.; Yang, L.; Zheng, W.; Ouyang, P.; Zhang, H.; Ruan, Y.; Weng, W.; He, X.; Xia, H. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9*, 344.
- [16] Zhuo, Q.; Lin, J.; Hua, Y.; Zhou, X.; Shao, Y.; Chen, S.; Chen, Z.; Zhu, J.; Zhang, H.; Xia, H. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1912.
- [17] (a) Zhuo, Q.; Zhang, H.; Hua, Y.; Kang, H.; Zhou, X.; Lin, X.; Chen, Z.; Lin, J.; Zhuo, K.; Xia, H. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaat0336. (b) Li, J.; Kang, H.; Zhuo, K.; Zhuo, Q.; Zhang, H.; Lin, Y.-M.; Xia, H. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 1156.
- [18] Zhuo, Q.; Zhang, H.; Ding, L.; Lin, J.; Zhou, X.; Hua, Y.; Zhu, J.; Xia, H. *iScience* **2019**, *19*, 1214.
- [19] (a) Schröder, F. G.; Sundermeyer, J. *Organometallics* **2015**, *34*, 1017. (b) Hariharan, P. S.; Mariyatra, M. B.; Mothi, E. M.; Neels, A. Rosair, G.; Anthony, S. P. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 4592.
- [20] (a) Bleeke, J. R.; Behm, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8503. (b) Clark, G. R.; Johns, P. M.; Roper, W. R.; Wright, L. *Organometallics* **2008**, *27*, 451.
- [21] Wu, H.-P.; Ess, D. H.; Lanza, S.; Weakley, T. J. R.; Houk, K. N.; Baldrige, K. K.; Haley, M. M. *Organometallics* **2007**, *26*, 3957.
- [22] (a) O'Connor, J. M.; Pu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9663. (b) O'Connor, J. M.; Pu, L.; Chadha, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 543.
- [23] 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.
- [24] (a) Ilg, K.; Werner, H. *Organometallics* **2001**, *20*, 3782. (b) Chin, C. S.; Kim, M.; Lee, H.; Noh, S.; Ok, K. M. *Organometallics* **2002**, *21*, 4785. (c) Torres, O.; Martin, M.; Sola, E. *Organometallics* **2010**, *29*, 3201.
- [25] (a) Li, J.; Lin, Y.-M.; Zhang, H.; Chen, Y.; Lin, Z.; Xia, H. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 5077. (b) Wu, F.; Huang, W.; Zhuo, K.; Hua, Y.; Lin, J.; He, G.; Chen, J.; Nie, L.; Xia, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1743 (in Chinese). (吴凡, 黄文超, 卓凯玥, 华煜晖, 林剑锋, 何国梅, 陈江溪, 聂立铭, 夏海平, 有机化学, **2019**, *39*, 1743) (c) Lu, Z.; Zhu, Q.; Cai, Y.; Chen, Z.; Zhuo, K.; Zhu, J.; Zhang, H.; Xia, H. *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eaay2535.
- [26] Bedard, T. C.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10662.
- [27] Dubé, P.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12062.
- [28] Kaiser, R. P.; Hessler, F.; Mosinger, J.; Císařová, I.; Kotora, M. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13577.

(Yang, X.)