

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号 110489_____

厦 门 大 学

博 士 后 研 究 工 作 报 告

共轭型钺杂环体系的合成及转化相关理论研究

张弘

工作完成日期 2013 年 11 月

报告提交日期 2013 年 11 月

厦门大学

2013 年 11 月

共轭型钺杂环体系的合成及转化相关理论研究

**The Theoretical Study of the Synthesis and Conversion of Conjugated
Osmacycles**

博 士 后 姓 名 张弘

流动站（一级学科）名称 化学

专 业（二级学科）名称 有机化学

研究工作起始时间 2011 年 11 月

研究工作期满时间 2013 年 11 月

厦门大学

2013 年 11 月

厦门大学博士后研究工作报告著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密（ ）， 2、不保密（ ）

纸本在 年解密后适用本授权书；

电子版在 年解密后适用本授权书。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

内 容 摘 要

在站期间的研究工作主要集中在“新型金属杂稠环芳烃的构筑研究”、“经典有机反应在金属杂环体系中的拓展研究”两大方向。本报告主要内容概括如下：

(1) 首次将碘促进的亲电环化反应拓展到金属苯体系，得到了一系列新的金属杂多环化合物，并对该亲电环化反应的关键中间体（碘鎓化合物）进行分离和表征。结合实验数据进行理论计算表明该碘鎓化合物为一个紧密型离子对化合物，并非被广泛认可的环状碘鎓结构。从而对碘促进的亲电环化反应体系的相关研究提供了全新的视角。

(2) 设计实现了基于金属苯合成具有新颖结构的金属杂稠环芳烃——含有全新金属杂吡啶炔单元的金属杂异喹啉炔及含全新 *m*-金属杂吡啶单元的金属杂异喹啉，从而发展构筑金属杂稠芳环的新方法，还进行相关理论计算以评估该新物种的芳香性。

(3) 在经典有机反应在金属杂环体系中的拓展研究中，成功的实现了首例金属杂芳香体系的移位取代反应，并进一步结合理论计算，对反应机理和决速步骤进行分析和推测。并且，基于相关理论计算结果和理论分析又进一步拓展该领域的实验内容。

(4) 利用理论计算，研究了具有高反应活性的烯基钷卡拜与过量氰类试剂在回流条件下生成金属苯的反应机理。通过理论计算结果实现了反应的关键中间体的分离，从而明晰了烯基钷卡拜经多重脱氢向金属苯转化的反应机理。为后续的烯基钷卡拜为原料构筑共轭型金属杂环体系提供了理论指导。

关键词： 金属杂环； 共轭体系； 金属杂芳香化合物； 理论计算； 机理研究

Abstract

Transition-metal-containing metallacycles are currently attracting considerably attentions because of their unique properties and organometallic reactivities. In this report, several unprecedented fused osmacycles were prepared by employing some classic organic reactions. The related mechanisms of these reactions have also been thoroughly studied. In addition, several key intermediates of the reactions have been isolated and structurally characterized. This report consists of the following three sections:

In Section 1, the key intermediates in the iodine-mediated electrophilic cyclization reactions of metallabenzene have also been isolated and structurally characterized, which is different to the general accepted iodonium form. DFT calculations further support that the intimate ion pair resonance form makes a greater contribution to the overall structure of the complex. And these reactions also represent the first successful examples of employing this valuable methodology in metallacycle chemistry.

In Section 2, the first *m*-metallapyridine and the first metallapyridyne have been successfully synthesized under mild reaction conditions. The two novel complexes can also be regarded as the first metallaisoquinoline and the first metallaisoquinolyne. DFT calculations were carried out to evaluate the aromaticity related to the metallapyridyne ring of complexes.

In Section 3, the first examples of cine-substitution reactions of metalla-aromatics have been studied experimentally and studied computationally. All the investigations support that the cine-substitution reactions resemble the classical ANRORC mechanism. These findings were corroborated by DFT calculations and demonstrate that the nucleophilicity of the nucleophiles and the basicity of the reaction conditions are crucial for the cine-substitution reactions.

In Section 4, the conversion of hydrido-butenylcarbyne complex to metallabenzene via triple hydrogen eliminations has been studied experimentally and computationally. With the aid of DFT calculations and further experimental proof, we demonstrated that the lability of the nitrile ligand is crucial for the conversion.

目 次

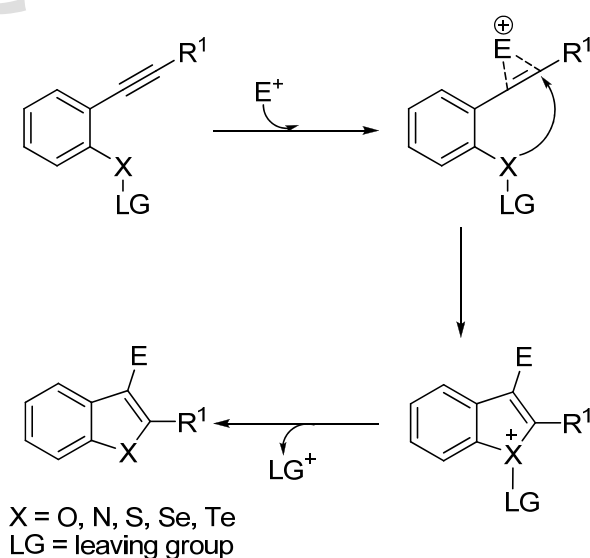
1. 碘促进烃亲电环化反应关键中间体捕获及其结构研究	6
1.1 前言.....	6
1.2 结果与讨论.....	7
1.3 小结.....	12
1.4 实验部分.....	12
1.5 参考文献.....	13
2. 藉由亲电环化反应构筑金属杂稠环芳烃的研究	14
2.1 前言.....	14
2.2 结果与讨论.....	15
2.3 小结.....	21
2.4 实验部分.....	22
2.5 参考文献.....	25
3. 移位取代反应在金属杂芳香体系中的拓展研究	30
3.1 前言.....	30
3.2 结果与讨论.....	32
3.3 小结.....	39
3.4 实验部分.....	40
3.5 参考文献.....	41
4. 烯基金属卡拜经多重脱氢转化为金属苯的研究	46
4.1 前言.....	46
4.2 结果与讨论.....	47
4.3 小结.....	53
4.4 实验部分.....	53
4.5 参考文献.....	54
博士后期间发表的学术论文、专著.....	58

1. 碘促进炔亲电环化反应关键中间体捕获及其结构研究

1.1 前言

具有生物活性的天然和非天然化合物往往具有杂环骨架,而且环状化合物也是有机化合物中种类最多、数目最庞大的物种之一。环化反应和环状化合物的合成一直是化学工作者密切关注的研究热点^[1]。环状化合物的合成方法多种多样,过渡金属催化^[2-7]的环化反应合成环状化合物是迄今为止发展最成熟和最为广泛应用的方法。但是金属催化的环化反应在不断发展过程中,也逐渐显现各种弊端。如:(1)反应条件往往比较苛刻,绝大多数反应需要惰性气体保护或加热等条件;(2)使用价格昂贵的过渡金属和N、P、O类配体;(3)由于过渡金属催化反应本身的一些特点,一些活泼官能团较难被保留下来,使产物的进一步衍生化比较困难。随着人们对于绿色合成化学的重要性的认识与日俱增,寻求更加有效和更加经济的方法来合成杂环化合物是目前重要研究课题之一。近年来快速发展的炔亲电环化构筑杂环化合物^[8-11],无需加热且不需要配体参与反应,并且产物保留一个卤素原子(I, Br, Cl)残基可供进一步衍生和修饰。由于该方法兼具操作简便、体系温和、机理简单和环境友好的特点,逐渐发展成为目前被广为倡导的绿色合成化学的新方法之一。

Scheme 1.1

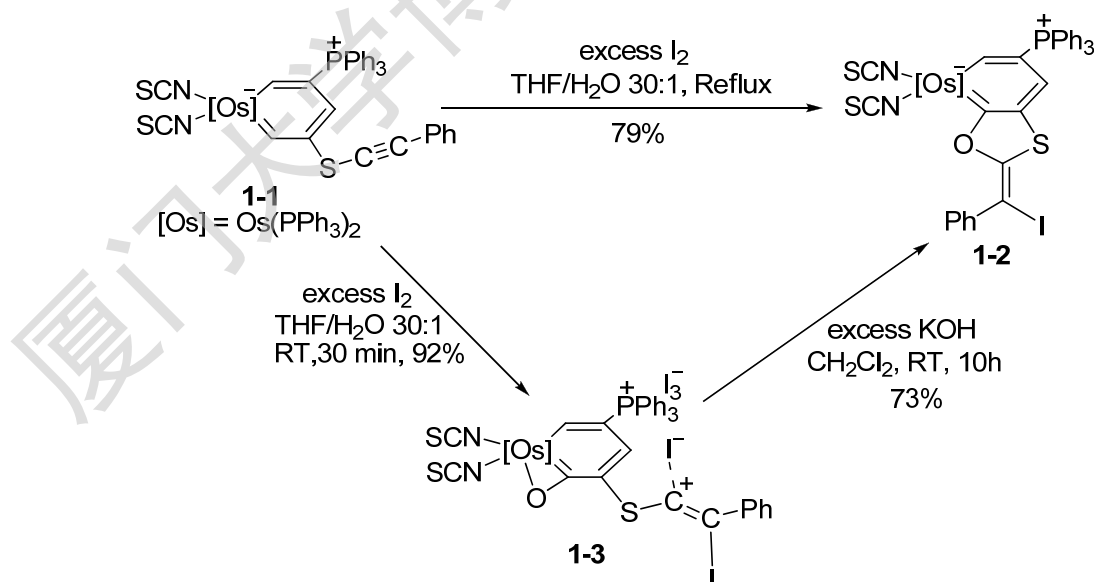


Scheme 1.1 为亲电试剂促进的炔烃亲电环化反应机理^[10]。首先是亲电试剂（如 I₂、ICl、NIS、Br₂、NBS、PhSeCl 等等）对碳碳三键进行亲电加成，形成鎓离子中间体；然后分子内邻位基团亲核进攻活化后的三键得到环化中间体，最后消去离去基团得到最终产物。目前此反应发展异常迅速，几乎此前所有过渡金属催化以炔烃为底物的环化反应，都可以通过它来实现。此外，虽然 Scheme 3.1 所示的反应机理得到了广泛认可，但是迄今为止，该机理中鎓离子中间体一直未被捕获。因此，对该反应机理的进一步验证将促进对这一反应更深入的探索和广泛的应用。

1.2 结果与讨论（实验部分由博士生王铜道同学完成，理论计算部分由本人独立完成）

钌苯 **1-1**、5 当量的碘单质和过量的 KOH 在 THF/H₂O(v/v, 30:1)的混合溶剂中，可以 79%的产率得到化合物 **1-2**。而无 KOH 的条件下，则单一地得到化合物 **1-3**，分离产率达到 92%。进一步的研究发现，化合物 **1-3** 和过量的 KOH 反应，可以 73%的产率分离得到化合物 **1-2**。因此，认为化合物 **1-3** 实际上是钌苯 **1-1** 发生亲电环化反应产生 **1-2** 的关键中间体。

Scheme 1.2



化合物**1-2**的结构得到了X-射线单晶衍射的确认是钌杂稠环化合物（Figure 1.1）。钌苯环稠合的是一个含有硫原子和氧原子的双杂原子五元环，C(4)—S(1)(1.761(9) Å)和C(6)—S(1)(1.739(9) Å)均为典型的C—S单键键长，并且

C(5)—O(1)(1.381(10) Å)和C(6)—O(1)(1.381(10) Å)的键长也属于C—O单键键长数值范围内。而五元环外双键键长为1.348(12) Å (C(6)=C(7)), 且双键上还残留碘取代基, 其C(7)—I(1)键长为2.103(9) Å。虽然五元环并无芳香性, 但是整个钌杂稠环骨架仍具有很好的平面性, 这体现在Os1/C1/C2/C3/C4/C5/C6/S1/O1九个原子组成的双环的偏离拟合平面的均方根偏差值为0.0198 Å。

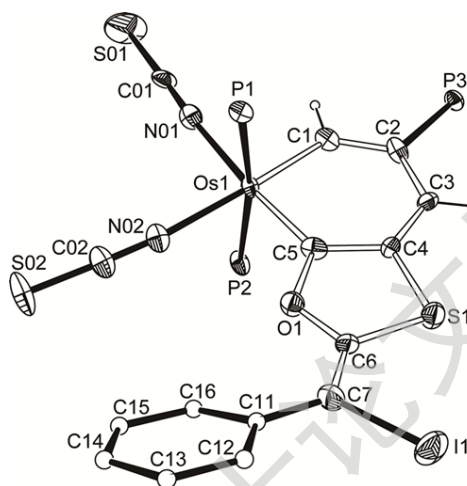


Figure 1.1 X-ray structure of complex **1-2** (ellipsoids at the 50% probability level). Phenyl rings in PPh₃ groups and some of the hydrogen atoms are omitted for clarity.

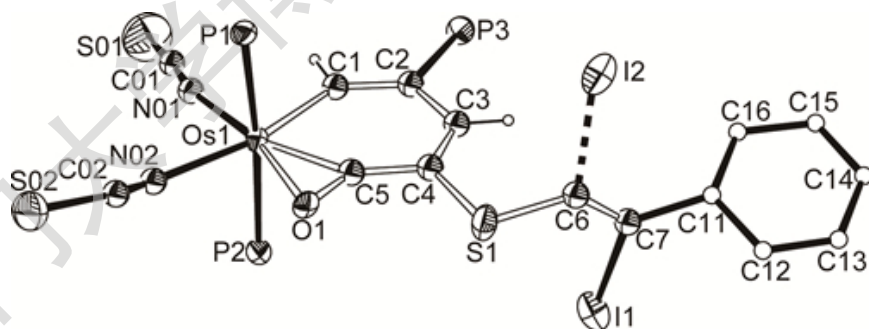


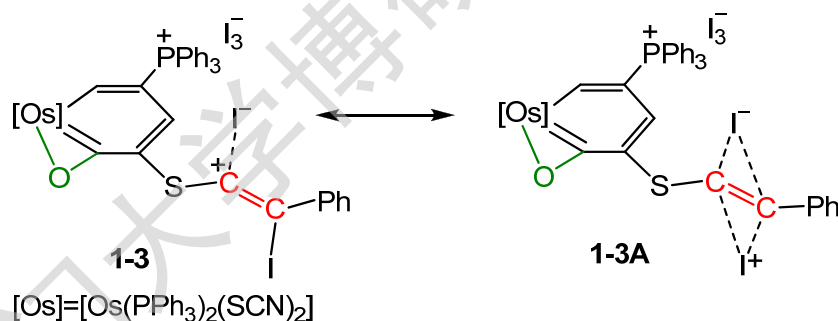
Figure 1.2 X-ray structure of complex **1-3** (ellipsoids at the 50% probability level). Phenyl rings in PPh₃ groups, some of the hydrogen atoms and the counter anion are omitted for clarity.

化合物 **1-3** 的单晶结构如 Figure 1.2 所示, 为钌苯环上并有一个含氧钌杂三元环, 且钌苯环上带有一个炔基被碘活化后的官能团。在键长方面, Os(1)—C(5)(1.971(9) Å) 键长要比 Os(1)—C(1)(2.061(9) Å) 短一些,

C(1)—C(2)(1.361(14) Å) 与 C(3)—C(4)(1.344(15) Å) 的键长也比 C(2)—C(3)(1.415(14) Å)和 C(4)—C(5)(1.398(14) Å)的键长要短。这些结构特征与 Jia 等报道的钌苯 Os(C(O-1)CCLCMeCClCH)Cl₂(PPh₃)₂^[11], 以及 Roper 等报道的钌苯 Os(C₅H₄(S-1))(CO)(PPh₃)₂^[12]和铱苯 [Ir(C₅H₄(S-1))(MeCN)(PPh₃)₂] [CF₃SO₃]^[13] 是类似的。

更有趣的是化合物**1-3**结构中炔烃碘鎓部分, C(6)—C(7) 的键长是1.17(2) Å, 其键长数值是典型的三键键长, 但是 C(6) 和 C(7) 参与的两个键角 S(1)—C(6)—C(7)(136.9(17)°)和C(6)—C(7)—C(11)(128.7(18)°)都远小于180°, 而更接近120°。此外, C(7)—I(1) (2.098(17) Å)也是典型的C—I键长, 而C(6)—I(2) (2.362(19) Å)的键长相对要长得多, 已经超出了C—I单键的键长范围(如Table 3.6 所示), 这与文献上报道的对称型碘鎓化合物的C—I键长(2.338和2.362 Å)^[14]比较接近。键长和键角数据表明该结构应描述为一个作用很强的紧密型离子对**1-3** (如Scheme3.17所示)。C(6)—I(1) 的空间距离是2.752 Å, 存在较弱的相互作用, 因此碘鎓型共振结构**1-3A**对**1-3**的结构贡献相对较小。

Scheme 1.3



DFT 理论计算结果进一步证实了紧密型离子对 **1-3** 共振结构的重要性。如 Figure1.3 所示, 计算所得的 C7-I1 键和 C6-I2 键的 Wiberg bond indices (键级参数, 用于表征化学键的强度) 分别为 0.87 和 0.70。由此可以推测化合物 **1-3** 结构中的碳正离子被邻位硫原子上的孤对电子稳定, 体现为 S1-C6 (1.713(14) Å) 的键长明显短于 S1-C4 (1.768(10) Å)键长这一现象。而 C6-C7 (1.17(2) Å)键长比典型碳碳双键键长偏短可能是由于 C6 原子带正电荷使其原子半径变小所致。

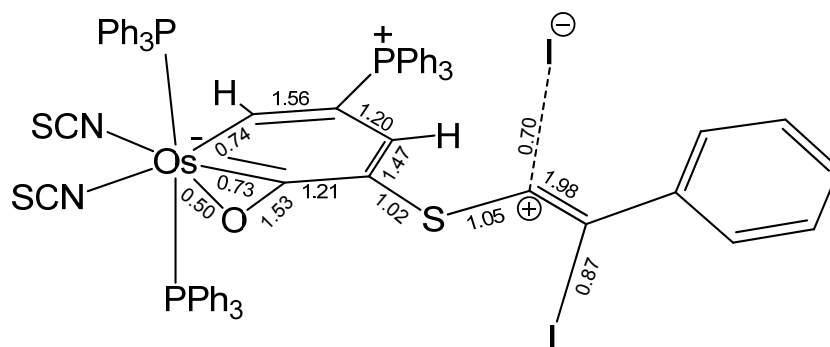


Figure 1.3. Calculated Wiberg bond indices for the complex 3.

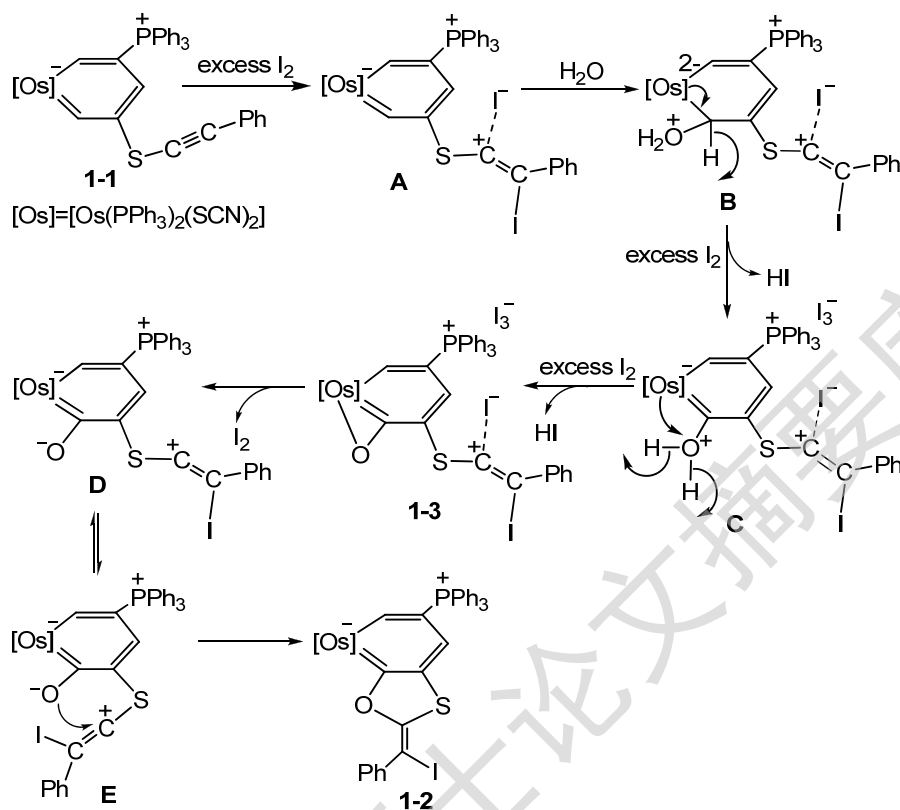
目前，亲电试剂促进的炔烃亲电环化反应已被广泛的用于有机合成中，是构筑杂环化合物的高效手段，但是对于其机理的详细论证还很少见。**1-3**的分离和单晶表征实现首次从实验上捕获炔烃亲电环化反应的关键中间体，而结合理论计算的对其结构的分析对该反应机理的进一步明晰具有重要意义。

此外，通过 O^{18} 标记的 H_2O 进一步对 **1-1** 到 **1-2** 的转化机理进行验证。实验表明：1) **1-3** 中 O^{18} 含量为 100%，其分子离子峰 $[M-I_3]^+$ 为 1561.0194 (理论计算值为 1561.0196)。2) **1-3** 中 O^{18} 含量也为 100%，其分子离子峰 $[M+Na]^+$ 为 1457.1046 (理论计算值为 1457.1049)。标记实验证实 **1-3** 和 **1-2** 的氧原子来源于反应中的水。

此外，若反应中不加入 KOH，则 **1-4** 的 CH_2Cl_2 溶液即使加热到 $60^\circ C$ 也不会转化为 **1-2**。而如果向 **1-3** 的 CH_2Cl_2 溶液中加入 nBu_4I ，室温下 7h 即可完全转化为 **1-2**。这表明：1) I^- 离子可以促进 **1-3** 向 **1-2** 的转化。2) 反应条件中的 KOH 与体系中的 I_3^- 结合能够释放出 I^- 离子，从而进一步促进 **1-3** 向 **1-2** 的转化。

结合上述的结果，推测了从钷苯 **1-1** 到 **1-2** 的转化机理。如 Scheme 1.4 所示，首先碘亲电加成到炔烃的三键上得到中间体 **A**，随后水亲核进攻钷苯环上的邻位碳原子，生成 σ^H 加成物 **B**。**B** 在碘氧化下芳构化得到 **C**，**C** 中氧原子上的氢被反应体系中的过量碘氧化，得到 **1-3**。**1-3** 结构中外围 I_3^- 可与 KOH 反应释放出 I^- 离子，该 I^- 离子与离子对中的 I^- 离子可共同还原钷中心，得到中间体 **D** 和碘单质。中间体 **D** 自身发生异构，产生 **E** 并发生分子内亲电环化反应，得到最终产物 **1-2**。

Scheme 1.4



1.3 小结

首次将炔烃亲电环化反应拓展到了金属杂芳香体系，即扩展了该反应的应用范围，又丰富了金属杂芳香体系的反应性研究，合成出了结构极其新颖的金属杂多环化合物。首次在实验上捕获了碘单质促进的炔烃亲电环化反应的关键中间体，通过理论计算，分析了其结构特征，从而进一步明晰了碘促进的金属苯的亲电环化反应的反应历程。并结合实验和理论计算结果对相关反应机理做了详细研究。

1.4 实验部分

All the calculations were performed with the Gaussian 03 software package.^[15] Input geometry of the complex **3** was taken from the X-ray coordinates. Single point energy calculation and natural bond orbital (NBO)^[16] analysis was performed at the B3LYP /6-31G* level.^[17] In the B3LYP calculations, the effective core potentials

(ECPs) of Hay and Wadt with a double- ζ valence basis set (LanL2DZ) were used to describe Os, P, I and S atom, whereas the standard 6-31G* basis set was used for C, O, and H.^[18] Polarization functions were added for Os ($\zeta(f) = 0.886$), S ($\zeta(d) = 0.421$), I (0.266) and P ($\zeta(d) = 0.34$).^[19]

1.5 参考文献

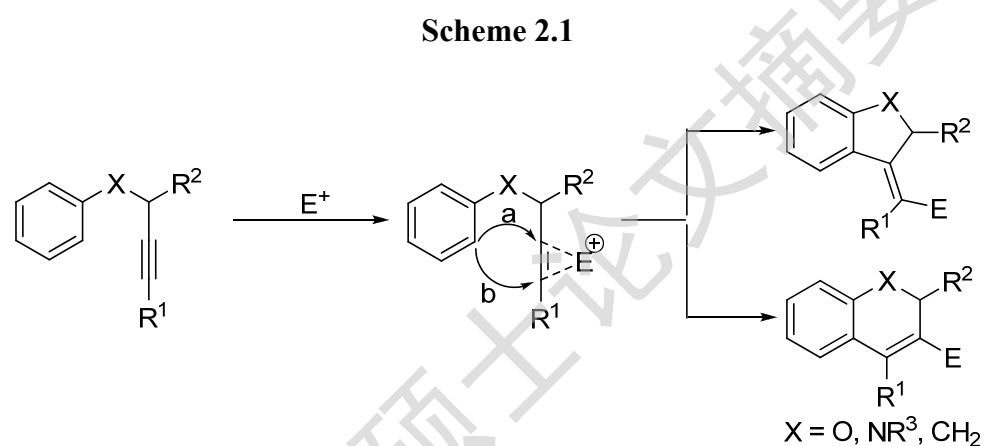
- [1] For a special issue, see: Chem. Rev., 2004, 104, Issue 5.
- [2] Rodriguez F, Fananas F J. Targets in Heterocyclic Systems[M]. Attanasi O A, Spinelli D.(Eds.), Royal Society of Chemistry: London, 2009.
- [3] Yamamoto Y, Gridnev I D, Patil N T, Jin T. Alkyne activation with Bronsted acids, iodine, or gold complexes, and its fate leading to synthetic application[J]. Chem. Commun., 2009, 34: 5075-5087.
- [4] Nakamura I, Yamamoto Y. Transition-Metal-Catalyzed Reactions in Heterocyclic Synthesis[J]. Chem. Rev., 2004, 104(5): 2127-2198.
- [5] Zeni G, Larock R C. Synthesis of Heterocycles via Palladium π -Olefin and π -Alkyne Chemistry[J]. Chem. Rev. 2004, 104(5): 2285-2310.
- [6] Zeni G, Larock R C. Synthesis of Heterocycles via Palladium-Catalyzed Oxidative Addition[J]. Chem. Rev., 2006, 106(11): 4644-4680.
- [7] Li J J, Gribble G W. Palladium in Heterocyclic Chemistry[M]. Pergamon: New York, 2000.
- [8] Larock R C. Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology and Material Science[M]. Diederich F, Stang P J, Tykwinski R R.(Eds.), Wiley-VCH: New York, 2005: 51-99.
- [9] Rodriguez F, Fananas F J. Handbook of Cyclization Reactions[M]. Ma S.(Ed.), Wiley-VCH: New York, 2010.
- [10] Godoi B, Schumacher R F, Zeni G. Synthesis of Heterocycles via Electrophilic Cyclization of Alkynes Containing Heteroatom[J]. Chem. Rev., 2011, 111 (4): 2937-2980.
- [11] Hung W Y, Liu B, Shou W, Wen T B, Shi C, Sung H H Y, Williams I D, Lin Z, Jia G. Electrophilic Substitution Reactions of Metallabenzynes[J]. J. Am. Chem. Soc., 2011, 133(45): 18350-18360.
- [12] Elliott G P, Roper W R, Waters J M. Metallacyclohexatrienes or metallabenzenes[J]. J. Chem.

- Soc. Chem. Commun., 1982, (14): 811-813.
- [13] Dalebrook A F, Wright L J. Annulation of an Iridabenzene through Formal Cycloaddition Reactions with Organonitriles[J]. *Organometallics*, 2009, 28(18): 5536-5540.
- [14] Brown R S, Nagorski R W, Benuet A J, McClung R E D, Aarts G H M, Klobukowski M, McDonald R, Santaniero B D. Stable Bromonium and Iodonium Ions of the Hindered Olefins Adamantylideneadamantane and Bicycle[3.3.1]nonylidenebicyclo[3.3.1]nonane. X-Ray Structure, Transfer of Positive Halogens to Acceptor Olefins, and ab Initio Studies[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116(6): 2448-2456.
- [15] *Gaussian 03, Revision E 01*; M. J. Frisch, G.W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, **2004**.
- [16] a) F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., **2005**; b) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735; c) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 1736; d) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- [17] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, 37, 785; b) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [18] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
- [19] S. Huzinaga, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier Science Pub.Co.: Amsterdam; **1984**.

2. 藉由亲电环化反应构筑金属杂稠环芳烃的研究

2.1 前言

在亲电试剂促进的炔烃亲电环化反应中，有一类反应^[1-7]为我们提供构筑金属杂稠环芳烃的新思路（如 Scheme 2.1 所示）。该反应的特点是，芳环上炔烃取代基邻位碳作为亲核中心，对活化后的炔烃进行亲核进攻，通过碳碳键的构筑实现了五元杂环和六元杂环的合成。

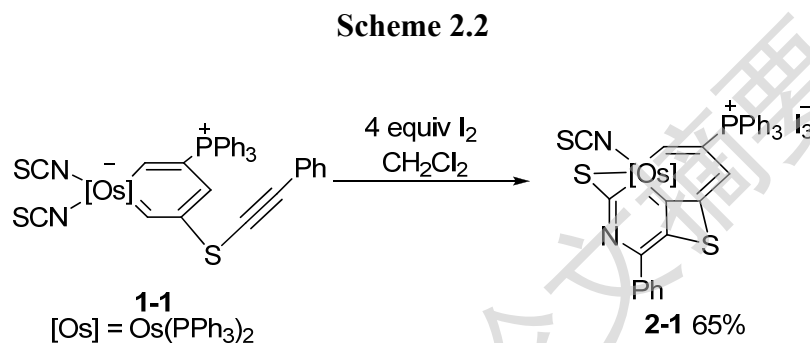


金属杂芳香体系作为新的芳香化学体系，因其独特的分子结构、化学和物理性能，且兼具芳香性和金属有机化合物的反应性，受到越来越多的关注^[8-16]。但是，目前金属杂芳香体系的合成报道主要为金属杂单环芳香化合物，且大多为金属苯的合成和结构表征，稠环或多环体系的金属杂芳香化合物研究相对较少。因此探索金属杂稠环芳烃的构筑方法显得尤为迫切和重要。

金属苯环上含有苯乙炔基团的铁苯 **1-1** 与 Scheme 2.1 所示反应底物结构非常相似，有望以此为研究对象探索实现经由亲电环化反应构筑金属杂稠环芳香体系。此外，基于本报告上一节的研究内容，我们已从实验和理论计算两方面对此反应的机理进行深入探索，对反应的关键中间体进行捕捉和表征，为该反应的拓展和运用提供了良好的前期基础。

2.2 结果与讨论 (实验部分由博士生王铜道同学完成, 理论计算部分由本人独立完成)

如 Scheme 2.2 所示, 钌苯 **1-1** 与 4 当量的碘单质在 CH_2Cl_2 中室温下反应 12 h 后, 能以 65% 的产率分离得到钌杂异喹啉化合物 **2-1** (实验部分由本人指导的博士生王铜道同学完成)。



化合物 **2-1** 的结构得到了 X-射线单晶衍射的确认, 其主体结构为钌杂异喹啉单元, 同时还包含了一个硫杂四元环和一个含硫的钌杂三元环单元。如 Figure 2.1 所示, Os1/C1/C2/C3/C4/C5/C6/C7/C8/N1 十个原子组成的钌杂异喹啉单元是共平面的(偏离拟合平面的均方根偏差值: 0.0195 Å), 其中 C6 偏离该平面为 0.0385 Å。更有趣的是, Os1/C1/C2/C3/C4/C5/C6/C7/C8/N1/S1/S2 十二个原子组成的四个环也在同一个平面上, 而且其平面性更好, 体现为其偏离拟合平面的均方根偏差值为 0.0178 Å。化合物 **2-1** 结构中的钌杂吡啶环与 Roper 课题组报道的第一例金属苯(钌苯)^[17]很相似, 其六元环外都并有一个含硫钌杂三元环。

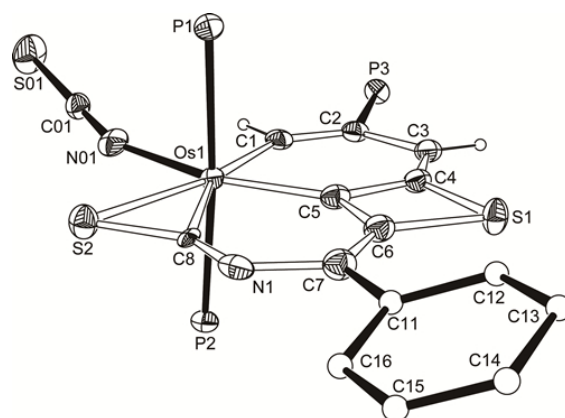


Figure 2.1 X-ray structure of complex **2-1** (ellipsoids at the 50% probability level). Phenyl rings in PPh₃ groups, some of the hydrogen atoms and the counter anion are omitted for clarity.

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 for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库