

## 低配位含磷官能团的研究进展

蒋文, 林洁丽, 李忠曙\*

中山大学化学学院, 广州 510006

**摘要:** 官能团是分子组成的重要构筑基元, 决定着分子的物理化学性质。对官能团的结构、性质和功能的研究是合成化学最核心的内容, 进而构筑了现代合成化学的理论体系。在“发现和创造新物质”这一化学学科核心工作中, 设计和开发新型官能团尤为重要。随着合成技术的进步, 逐渐出现了一些含P、B、S、Si等新型官能团的报道。基于对角线规则, 含磷官能团可能会表现出类似含碳官能团的性质。同时, 磷元素的引入还将进一步调节官能团的位阻和电子性质, 从而展现出其独特的物理化学性质和应用潜力。本文综述了近年来低配位含磷官能团, 如磷炔、双磷分子、磷宾、磷烯、双磷烯、磷杂苯等的研究进展, 并对该领域未来的发展方向进行展望。

**关键词:** 含磷官能团; 对角线规则; 有机磷; 低配位磷

**中图分类号:** G64; O6

## Recent Advances in Low-Coordinated Phosphorus-Containing Functional Groups

Wen Jiang, Jieli Lin, Zhongshu Li \*

School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China.

**Abstract:** Functional groups are essential molecular building blocks that govern the physicochemical properties of molecules. The study of their structure, properties, and functions is central to synthetic chemistry, forming the foundation of modern synthetic chemistry theories. In the pursuit of discovering and creating new substances, the design and development of novel functional groups is of particular importance. With advancements in synthetic technology, new functional groups containing main-group elements such as phosphorus (P), boron (B), sulfur (S), and silicon (Si) have been reported. According to the diagonal rule, phosphorus-containing functional groups can exhibit properties similar to their carbon-containing counterparts. Moreover, the introduction of phosphorus atoms can further modulate the steric and electronic properties of these groups, revealing distinctive physicochemical characteristics and broad application potential. This review summarizes recent developments in low-coordinated phosphorus-containing functional groups, such as phosphalkynes, diphosphorus compounds, phosphinidenes, phosphalkenes, diphosphenes, and phosphinines, and discusses the future directions for research in this field.

**Key Words:** Phosphorus-containing functional groups; Diagonal rule; Organophosphorus; Low-coordinated phosphorus

自然界中存在的含磷化合物都是以高配位(即与磷直接相连的原子数 $> 3$ 的为高配位,  $< 3$ 的为低配位)的形式存在(图1), 比如磷酸盐或者三磷酸腺苷分子中磷的配位数为4。高配位磷化合物在空气中一般比较稳定, 其应用领域已经十分广泛, 例如农药、化肥、阻燃剂、光固化体系中的光引发剂

收稿: 2024-09-30; 录用: 2024-12-26; 网络发表: 2025-03-05

\*通讯作者, Email: lizhsh6@mail.sysu.edu.cn

基金资助: 中山大学本科教学质量与教学改革工程项目

Irgacure 819和有抗冠状病毒疗效的含磷药物磷酸氯喹和瑞德西韦等。而介于高配位和低配位之间的三配位有机磷化合物广泛地用于金属有机催化剂中<sup>[1]</sup>。由于磷元素和氧元素的结合能力非常强，含低价态磷中心的有机磷化合物容易在空气中被氧化而转变为高配位的磷氧化物。其中具有含磷不饱和键的低配位有机磷化合物反应活性最为突出，这是因为磷元素处于元素周期表第三周期，其最外层3p轨道比第二周期元素的2p更瘦长，肩并肩成键交叠面小，难以形成 $\pi$ 键而更倾向于成 $\sigma$ 键<sup>[2]</sup>，导致低配位含磷官能团热力学稳定性差而难以制备分离。官能团的结构和性质介绍是大部分有机化学教科书的主要内容，但是其中几乎没有关于低配位含磷官能团的介绍，这限制了学生对有机磷化学领域的认识和探索。近年来，对低配位有机磷官能团的开发和利用在不断深入，特别是利用碳-磷的对角线规则，化学家们合成出了一系列常见官能团的含磷类似物<sup>[3]</sup>。在2010年段征教授综述论文基础上<sup>[4]</sup>，本文综述了近年来在几例经典低配位含磷官能团上的研究进展，着重介绍了各种官能团的合成方法，旨在展现前沿科研成果与本科生所学知识之间的紧密联系，激发学生们对有机磷化学和前沿科学研究的兴趣，培养其科研思维能力。

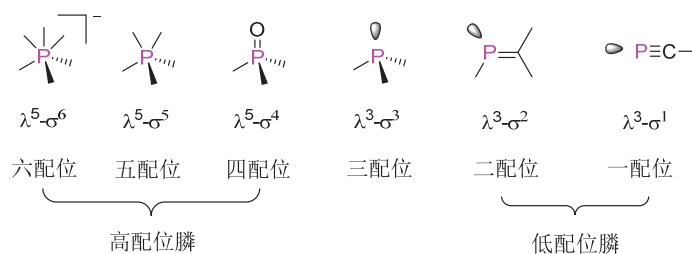


图1 高配位和低配位磷对比示意图

## 1 一配位含磷官能团(磷炔、双磷分子、磷宾)

### 1.1 磷炔

化合物的命名往往暗示着其性质，相比于腈类化合物中的 $C\equiv N$ 三键，磷炔中 $C\equiv P$ 三键的物理化学性质和炔烃中 $C\equiv C$ 三键的更类似。叔丁基磷炔的光电子能谱显示其最高占据轨道(HOMO)主要由两个简并的成键 $\pi$ 轨道组成，其能级比 $sp$ 杂化的磷原子孤对电子轨道高1.83 eV<sup>[5]</sup>。因此，磷炔的化学反应活性主要集中在 $C\equiv P$ 三键上，而不是在磷的孤对电子上。实验上，磷炔的 $C\equiv P$ 既容易发生环化或者聚合反应，也容易和金属以 $\eta^2$ 的模式配位。不过在位阻等因素影响下，磷炔的磷原子也能和金属以 $\eta^1$ 的模式生成配合物<sup>[6,7]</sup>。根据碳原子(2.5)、磷原子(2.1)和氮原子(3.0)电负性的区别，磷炔中磷原子通常带有部分正电荷，而腈类化合物中氮原子带有部分负电荷，所以腈类化合物在和Lewis酸反应时，反应位点通常是端位的氮原子，而不是 $C\equiv N$   $\pi$ 键。

1961年，Gier将 $PH_3$ 通入旋转的碳弧灯内，通过热解的方法制备出磷杂乙炔( $H-C\equiv P$ ，图2)<sup>[8]</sup>。这是第一个可以通过红外谱图检测到的磷炔分子，但是该化合物即使在低温条件下也不稳定，所以不能分离纯化。1976年，Kroto等人在高温环境下对有机磷分子 $CF_3PH_2$ 、 $CH_3PCl_2$ 和 $(CH_3)_2PH$ 进行热解脱卤化氢或甲烷，制备得到磷杂乙炔或其衍生物( $H-C\equiv P$ 或 $F-C\equiv P$ )<sup>[9]</sup>，进一步验证了Gier的实验结果。接下来几年，Nixon等人通过类似热解的方法，制备出系列小位阻的磷炔( $R-C\equiv P$ ， $R = H, Me, CN, Ph$ 等)，但是这些磷炔同样不稳定，容易发生低聚反应<sup>[10]</sup>。然而，上面提到的这些热解制备磷炔的方法均不适用于实验室常规制备。

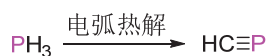


图2 磷杂乙炔的首次制备路径

1981年后, Becker等人通过酰氯和三(三甲基硅烷基)磷或者二(三甲基硅烷基)磷化锂反应, 原位生成二(三甲基硅烷基)酰基磷。该化合物随后经历分子内重排, 继而在碱的作用下脱去一分子六甲基二硅氧烷, 最后生成各种含较大位阻取代基的磷炔( $R-C\equiv P$ ,  $R = tBu, Mes, Mes^*, Ad$ 等, 方程式1, 图3) [11-16]。Becker等人发现的通过碱诱导消去的方法非常适合在普通实验室中采用。另外, 这些含更大位阻取代基的磷炔具有较好的动力学稳定性, 可以被分离提纯。这些开创性的工作, 为磷炔的进一步研究提供了物质和理论基础[7,10,17]。2001年, Denis等人发现了另一种碱诱导下生成磷炔的方法, 他们以二氯烷基伯磷为原料, 在低温条件下和碱反应, 可以消去两个当量的盐酸从而非常方便地制备出磷炔方程式(方程式2, 图3) [18]。2018年, Cummins课题组制备出可以在温和条件下加热释放磷炔的前体, 为一些动力学不稳定磷炔的化学性质研究提供了物质基础(方程式3, 图3) [19]。由此可以看出, 磷炔和炔烃在合成策略上有一定的差异, 主要源于结构和性质的不同。炔烃热力学较为稳定, 一般可以在空气条件下合成。但是磷炔热力学稳定性差, 既需要有大位阻取代基提供动力学保护, 还不能在空气条件下存在。

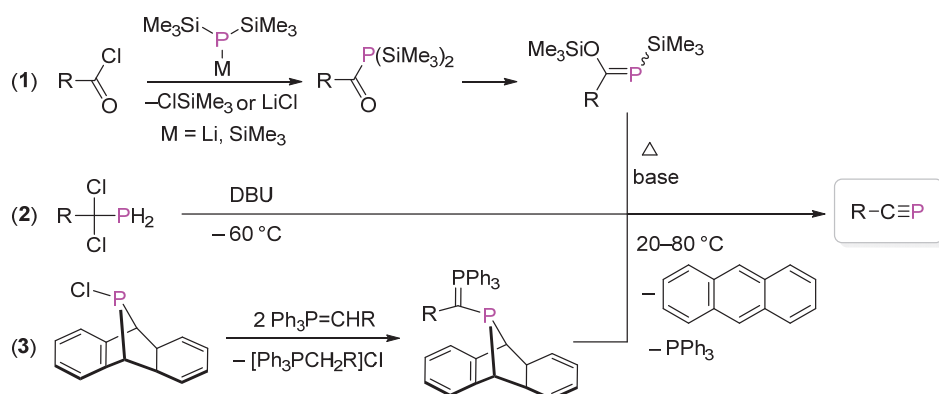


图3 磷炔的常规制备路径

## 1.2 双磷分子

炔烃分子的一个CR片段替换为磷原子, 生成的分子为磷炔, 而把两个CR片段都替换为磷原子, 则生成双磷分子( $P=P$ , 或 $P_2$ )。氮气( $N_2$ )是含有 $N\equiv N$ 三重键的稳定化合物, 而磷原子的稳定形态则是只含有 $P-P$ 单键, 且具有正四面体结构的白磷( $P_4$ ), 这一事实说明磷原子间形成的 $\pi$ 键热力学稳定性较差。理论计算表明氮气分子的键解离能为 $226 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = 4.184 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 接近双磷分子键解离能( $117 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )的两倍[20]。确实, 到目前为止游离的双磷分子依然不能分离提纯, 在低于 $1100 \text{ K}$ 时, 双磷分子将二聚成为白磷[21]。2006年, Cummins教授团队报道了一种可以在相对温和条件下释放 $P=P$ 中间体的有机磷试剂(1, 图4) [22]。由于具有非常高的反应活性, 该 $P=P$ 中间体是不能通过谱图技术被检测到的, 但是可以用双烯类化合物来捕获(图4)。之后, 该团队还开发了一种不含金属的热致释放 $P=P$ 中间体的有机磷试剂(2, 图4), 并且释放的 $P=P$ 中间体被双烯类化合物的捕获的高达90%以上[23]。Cummins教授团队的开创性工作使得瞬态的双磷分子在合成化学上的应用成为可能。他们团队还实现了瞬态双原子分子 $P=N$ 在温和条件下的原位释放[24]。

受到Cummins教授团队工作的启发, 美国Figueroa教授团队于2022年报道了第一例双磷分子以 $\eta^2$ 的模式和铁配位的单核配合物(6, 图5) [25]。其合成过程首先是含有两个大位阻异腈配体的二羰基负二价铁配合物(4, 图5)与一个当量的葱基氯化磷(3, 图5)发生盐消去反应, 生成单个葱基磷配体的铁配合物(5, 图5)。其次, 化合物5继续与另一个当量的葱基氯化磷3反应, 通过进一步消去两个当量的葱分子, 最终生成目标产物, 即化合物6。X射线单晶衍射研究证实化合物6中, 两个磷原子间的距离为 $1.988 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ )。处于共价键 $P=P$ 三键( $1.88 \text{ \AA}$ )和 $P=P$ 双键( $2.04 \text{ \AA}$ )之间。同时, 表明配合物

6还能和双烯发生环加成反应。这些实验都证实配合物6中的两个磷原子之间保留着一定程度的多重键性质。进一步的实验和理论研究表明配合物6和其含碳类似物具有非常接近的电子结构，证实双磷分子和炔烃具有相似的反应性质。确实，理论计算表明，双磷分子和炔烃的HOMO是两个简并的 $\pi$ 轨道，而氮气的HOMO是来自于氮原子的孤对电子<sup>[26]</sup>。

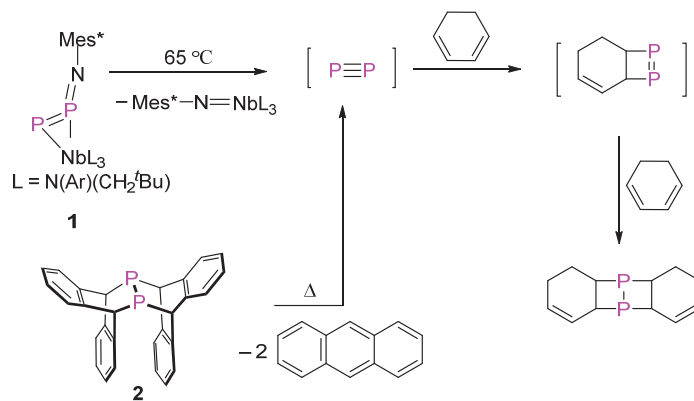


图4 双磷分子的原位制备路径

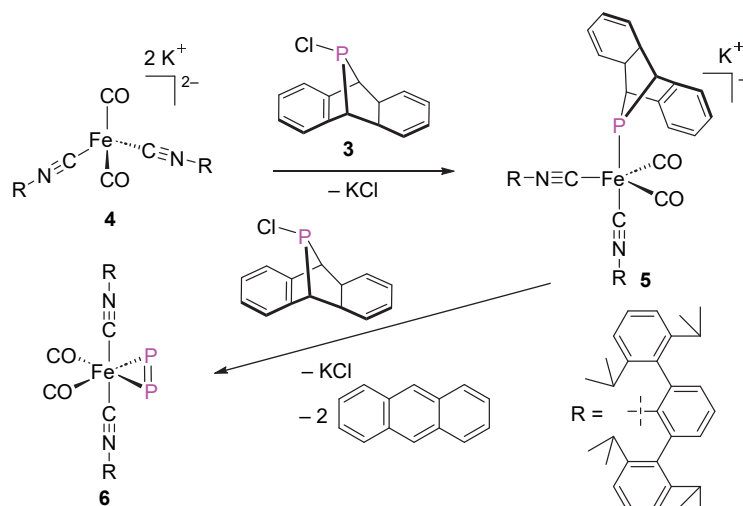


图5 双磷分子以 $\eta^2$ 的模式和铁配位的配合物制备路径

### 1.3 磷宾

卡宾( $R_2C$ )碳原子价电子层有两个非键电子和两个非键轨道，当两个电子分别占据一个轨道时，其基态为三线态，而当这两个电子只占据一个轨道时，其基态则为单线态。因为三线态的分子反应活性普遍比单线态要高很多，所以目前很多稳定卡宾基态为单线态<sup>[27]</sup>。稳定三线态卡宾的合成一直都是个难题<sup>[28]</sup>。通过将电子离域到邻近的共轭片段，目前仅有一种基态为三线态的稳定卡宾被成功分离并表征<sup>[29,30]</sup>。当把卡宾的一个CR片段替换为P原子，则得到一配位的磷宾(RP)。类似的，磷宾的基态也分为三线态和单线态两种情况。理论计算表明，母体磷宾(HP)的基态为三线态，相较于单线态稳定约24 kcal·mol<sup>-1</sup><sup>[31]</sup>。90年代开始，化学家们发现磷杂环烷烃在光照或加热条件下，可以发生开环反应，生成烯烃和磷宾中间体<sup>[32,33]</sup>。但是，这些磷宾中间体反应活性太高，通过电子顺磁共振(EPR)来确定其基态的尝试都没有成功。直到2017年，俄罗斯的Misochko教授等人通过对磷杂环丙烷在低温下光照获得了均三甲基磷宾中间体(8, 图6)，该磷宾在低温固体介质中具有较长的寿命。这一

观察结果为在低温化学和基质分离条件下探索高反应活性磷宾类化合物的结构和化学性质提供了新的启示。在EPR光谱中检测到了磷宾的超精细结构<sup>[34]</sup>，并得到其零场分裂值 $D = 4.116 \text{ cm}^{-1}$ 。同时，该文章还指出，在EPR测试过程中，如果样品管进入了空气，那么谱图中就会出现三线态氧气的信号，其零场分裂值 $D = 3.521 \text{ cm}^{-1}$ 。这个值和之前文献报道的三线态磷宾的EPR测试结果非常接近，表明之前文献报道的极有可能并非真正磷宾的EPR谱图<sup>[33]</sup>。

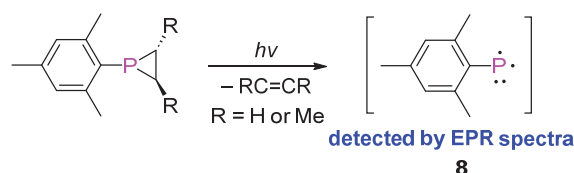


图6 瞬态磷宾的制备路径

到目前为止，稳定的三线态磷宾的制备还没有实现，稳定的单线态磷宾只有唯一一例得以报道。1996年，Nguyen等人通过理论计算发现，当磷宾取代基有 $\pi$ 型孤对电子，并且其给电子能力越强，磷宾的单线态变得越稳定<sup>[35]</sup>。需要说明的是，卡宾的体系里面也存在类似的趋势<sup>[27]</sup>。当取代基为二氨基磷基 $[(\text{NH}_2)_2\text{P}-\text{P}]$ 时，磷宾的单线态比三线态稳定 $8.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在这一理论预测的启发下，刘柳和Bertrand教授团队从二氨基磷基取代的磷烯酮出发(9)，在光照的条件下脱去一分子一氧化碳，可以原位生成磷宾(10，图7)<sup>[36]</sup>。当取代基位阻较小时，该磷宾会二聚成为双磷烯(11)，符合磷宾高反应活性的特征。当增加取代基的位阻后，该磷宾可以稳定并分离提纯。磷宾10没有EPR信号，其磷谱信号化学位移为80.2和 $-200.4$  ( $^1J_{\text{PP}} = 883.7 \text{ Hz}$ )。该实验结果表明，磷宾10的基态为单线态，并且两个磷原子之间有着多重键性质，端位的磷宾磷原子带有一定的负电荷。所以，磷宾10的电子结构更接近共振式10B(图7)。尽管如此，磷宾10还是表现出了缺电子宾类化合物特有的亲电性，例如可以和亲核试剂异腈反应，新生成含有 $\text{P}=\text{C}$ 双键的产物12(图7)。

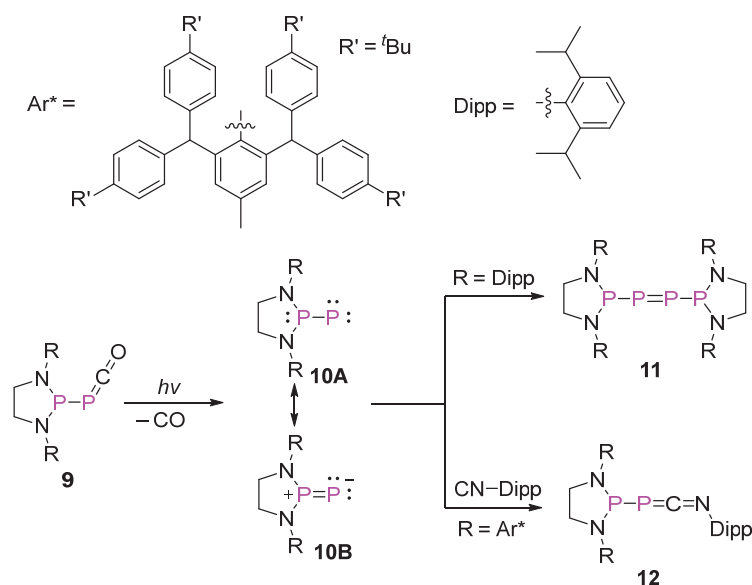


图7 单线态磷宾的制备路径和反应性

化学家们在尝试制备磷宾的过程中，合成出了一类含有三价磷中心的磷杂环化合物。这些化合物可以看作是磷宾中间体与 $\text{C}-\text{C}$ 不饱和键或者芳烃的 $[2+1]$ 环加成产物。虽然这些化合物中，磷原子

具有8个价层电子，但是它们在反应过程中，可以释放出单配位的磷宾，表现出磷宾的化学反应性质(13–19, 图8)<sup>[37–43]</sup>。它们要么释放出一个单配位磷宾，并被溶液中的不饱和底物捕捉生成磷杂环化合物，比如磷杂环丙烷、磷杂环丙烯等；要么这个磷宾可以用来活化小分子，比如插入到Si–H、N–H、P–H等单键中。另外这些磷宾转移试剂一般可以在室温保存，具有较好的稳定性。在可分离的磷宾只有唯一一例的情况下，这些磷宾转移试剂的成功制备为合成化学提供了基于磷宾的合成子，可以用于合成一些其他方法难以制备出的有机磷化合物，拓展了对磷宾化学性质的认知。

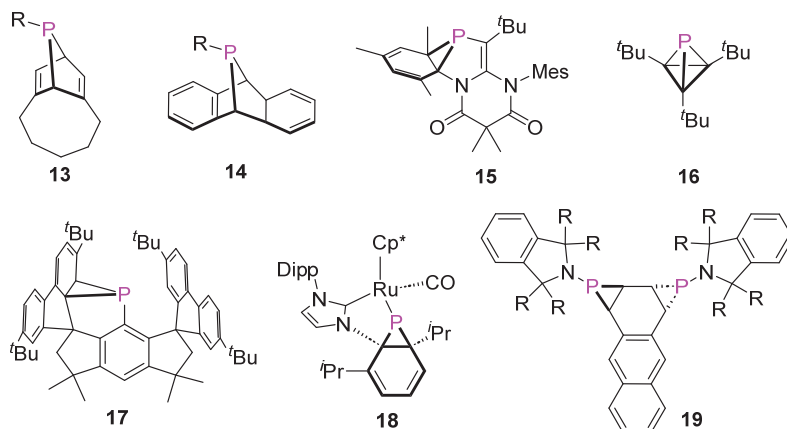


图8 代表性的磷宾转移试剂

## 2 二配位含磷官能团(磷烯、双磷烯、磷杂苯)

### 2.1 磷烯

磷烯是指含有一个磷碳双键(P=C)的二配位有机磷化合物。理论计算显示<sup>[44]</sup>，磷烯双键的键能比烯烃小约20 kcal·mol<sup>-1</sup>，表明磷烯具有较高的反应活性，需要大位阻的取代基提供动力学稳定性才能被合成出来。1976年，Becker通过用较大位阻的酰氯和二(三甲基硅基)磷(20)反应，在脱去一分子的三甲基氯化硅的同时，原位生成三甲基硅烷基酰基磷(21)。该酮式结构热力学稳定性差，在低于室温的条件下，会经历类似酮式到烯醇式的分子内重排，使得硅基迁移到氧原子上，生成首例稳定的磷烯(22, 图9)<sup>[45]</sup>。该反应发生的驱动力为硅原子的高亲氧性，且其硅氧基空间位阻大，对磷烯产物提供了一定的动力学稳定作用。

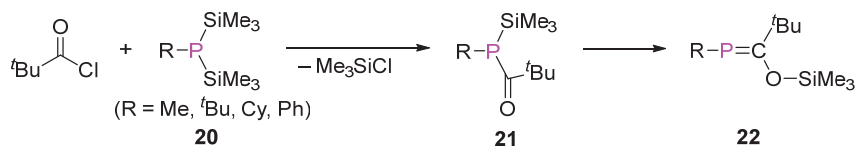


图9 第一例稳定磷烯的制备路径

在接下来的30多年内，化学家们发现了多种合成磷烯的方法(图10)<sup>[46]</sup>。根据起始原料的不同，这些合成方法可分为四类：(1) 以磷烷的二卤代物作为原料，比如芳基二氯化磷和二苯基甲基锂反应，在碱的作用下，可以制备出的磷烯(方程式4, 图10)<sup>[47]</sup>。芳基二氯化磷也可以和异丙基溴化镁反应，在氯化铝锂的存在下直接生成烯基仲磷，这个分子可以在少量碱(比如1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯, DBU)的存在下催化分子内异构而转化磷烯(方程式5, 图10)<sup>[48]</sup>。(2) 以伯磷为原料，比如在碱的作用下，伯磷和三卤甲烷，醛或者酮都可以反应生成磷烯(方程式6和7, 图10)<sup>[49,50]</sup>。(3) 同样在碱的作用下，二(三甲基硅烷基)磷可以和羰基底物反应，得到磷烯(方程式8, 图10)<sup>[51]</sup>。(4) 最

后是从三甲基磷或者金属稳定的磷宾转移试剂出发，利用类似Phospha-Wittig反应的机理，和羰基底物反应，生成磷烯(方程式9和10，图10)<sup>[52-54]</sup>。

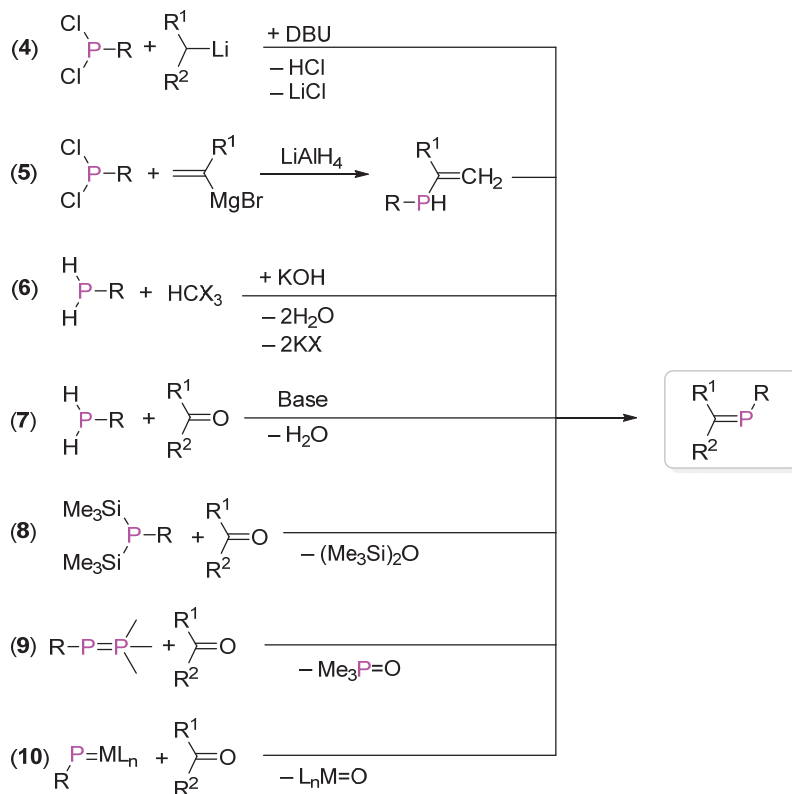


图10 磷烯的常用制备路径

亚胺( $\text{HN}=\text{CH}_2$ )的HOMO主要由氮原子的孤对电子组成，而HOMO-1主要是 $\text{N}=\text{C}$ 的成键 $\pi$ 轨道。与此相反，磷烯( $\text{HP}=\text{CH}_2$ )的光电子能谱结合理论计算结果显示其HOMO主要来自成键 $\pi$ 轨道<sup>[55]</sup>，其能级仅比磷原子孤对电子占据的HOMO-1轨道高0.4 eV。并且，磷烯的HOMO和HOMO-1都比亚胺的高很多，也比烯烃的高，说明磷烯具有非常高的反应活性，同时磷原子的孤对电子参与反应的可能性也很高。根据碳原子(2.5)和磷原子(2.1)电负性的区别，磷烯中 $\text{P}^{\delta+}=\text{C}^{\delta-}$ 磷原子通常带有部分正电荷，而碳原子通常带有部分负电荷。通过调节取代基的电子性质，可以合成出极性反转的磷烯，比如磷烯 $\text{HP}=\text{CH}(\text{NH}_2)$ 分子中磷原子的电荷密度就比碳原子高<sup>[56]</sup>。这两种分子的化学反应活性也不一样，分别表现出不同极性磷烯键的1,2-加成反应(图11)<sup>[57]</sup>。

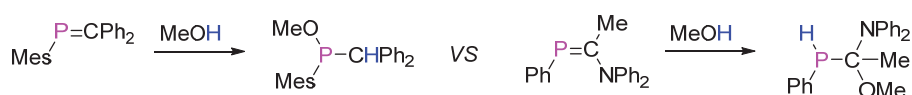


图11 不同极性磷烯双键的反应性

## 2.2 双磷烯

烯烃分子的一个CR片段替换为磷原子，生成的分子为磷烯，而把两个CR片段都替换为磷原子，则生成双磷烯分子( $\text{R}-\text{P}=\text{P}-\text{R}$ )。双磷烯分子中含有一个 $\text{P}=\text{P}$ 双键，反应活性同样很高。双磷烯通过引入大位阻取代基以提供足够的动力学稳定性，从而实现了一定程度的稳定性，使其得以成功制

备。1877年, Köhler和Michaelis合成出了偶氮苯的含磷类似物,  $\text{PhP}=\text{PPh}$  [58]。随后, Daly和Maier分别于1964和1965年通过X射线单晶衍射的方法确认了 $\text{PhP}=\text{PPh}$ 的低聚产物—— $(\text{PhP})_5$ 和 $(\text{PhP})_6$  [59,60], 说明苯基取代基位阻太小, 不足以稳定双磷烯分子。1981年, Yoshifuji和Inamoto教授团队通过采用更大位阻的芳基, 即2,4,6-三叔丁基苯基( $\text{Mes}^*$ ), 首次合成出含有 $\text{P}=\text{P}$ 双键的分子 $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$  (**23**, 图12) [61]。他们利用镁粉还原芳基二氯化磷, 原位生成芳基单取代的磷宾, 然后磷宾二聚为双磷烯。波谱分析和单晶衍射研究表明分离出的双磷烯为 $\text{trans}$ -构型, 两个芳基取代基和双磷烯之间存在 $64^\circ$ 左右的夹角, 两个磷原子键长为 $2.034 \text{ \AA}$ 。这些数据表明两个磷原子之间确实存在双键, 并且芳基取代基的位阻很大, 一定程度上阻碍了芳基和双磷烯的 $\pi$ 电子离域。烯烃和偶氮化合物在光或者热的刺激下, 可以发生顺反异构, 实现异构体之间的转化。通过在 $-80^\circ\text{C}$ 下光照双磷烯 $E$ -**23**的溶液, 可以通过谱图监控发现其异构产物 $Z$ -**23**的生成。但是, 一旦温度升到室温附近,  $Z$ -**23**就全部转化回 $E$ -**23** [62,63]。这说明大位阻取代基在顺式构型中靠得太近, 使得顺式结构动力学不稳定。因此, 采用大位阻取代基实现反式双磷烯制备的方法, 反而限制了顺式双磷烯的合成。

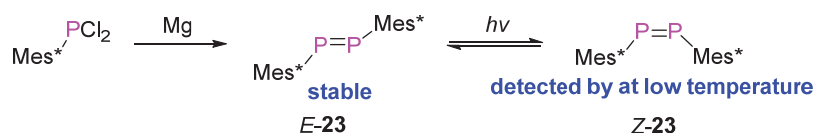


图12 首例双磷烯的制备路径和光激发顺反异构现象

在之后的几十年里, 通过二氯化磷和还原试剂, 如碱金属或碱土金属等, 经过磷宾中间体的二聚反应制备双磷烯的方法依然应用广泛(方程式11, 图13)。2016年, Yamaschita教授团队通过硼基取代的二氯化磷和镁粉反应, 制备出第一例硼基取代的双磷烯 [64]。在还原剂存在的条件下, 如果混合不同取代基二氯化磷, 则得到对称和不对称双磷烯 [65]。和卡宾类似, 磷烯酮在光照的条件下, 可能会脱去一分子的一氧化碳, 原位生成磷宾, 然后二聚得到对称双磷烯(方程式12, 图13) [36,66]。伯磷和四氯化锆在碱的存在下, 先脱去一个当量的盐酸生成三氯化锆取代的仲磷, 然后被碱脱去一个当量的二氯化锆生成一氯化磷中间体, 这个中间体在碱的作用下也可以生成对称双磷烯(方程式13, 图13) [67]。然而, 通过这两个方法都很难高选择性地制备不对称双磷烯。1983年, Yoshifuji教授团队发现, 在碱的存在下, 混合二氯化磷和伯磷, 可以高选择性地制备不对称双磷烯。该过程很可能先脱去一个当量的卤化氢, 生成含有 $\text{P}-\text{P}$ 单键的中间体, 然后脱去第二个当量的卤化氢, 生成产物(方程式14, 图13) [68,69]。采用类似的策略, 把伯磷换成硅基磷衍生物, 也能高选择性地制备不对称双磷烯(方程式15, 图13) [70]。Markovski等发现, 当用大位阻的磷基取代基的时候, 1-三甲基硅基磷基-磷烯分子可以快速发生分子内硅基从磷原子到磷烯碳原子的迁移, 生成不对称双磷烯(方程式16, 图13) [71]。还可以通过亲核取代反应来制备不对称双磷烯, 如用烷基或芳基锂试剂和氨基取代的不对称双磷烯反应, 先生成双磷烯的1,2-加成产物, 然后在加热的条件下可以脱去碱性更弱的氨基锂盐, 生成取代掉氨基的双磷烯(方程式17, 图13) [72]。2019年, 刘柳和Stephan教授团队发现氮杂卡宾可以和磷炔反应, 在低温下先生成[2+1]的三元杂环的磷烯中间体, 回到室温后, 这些中间体很快二聚为对称双磷烯(方程式18, 图13) [73]。这些合成方法的建立, 极大地丰富了双磷烯分子库, 为其在合成化学和材料科学中的应用奠定了基础 [70,74,75]。

到目前为止, 稳定且可分离纯化的顺式双磷烯非常罕见 [70,74,75]。2023年, 我们课题组发现当用氮杂环卡宾烯基( $\text{NHC}=\text{CH}$ )取代的二氯化磷和镁粉在室温和避光的条件下搅拌过夜, 反应混合液中同时测出反式和顺式双磷烯的存在, 其中反式( $E$ -**24**)和顺式( $Z$ -**24**)双磷烯的比例为 $1.0 : 0.3$ (图14A) [76]。这说明反式和顺式双磷烯同时具有较高的稳定性, 并且反式双磷烯的稳定性略高于顺式双磷烯。通过对反应混合液加热到 $110^\circ\text{C}$ , 20 min后, 混合液中的反式双磷烯占比进一步提高到91%。另外, 通

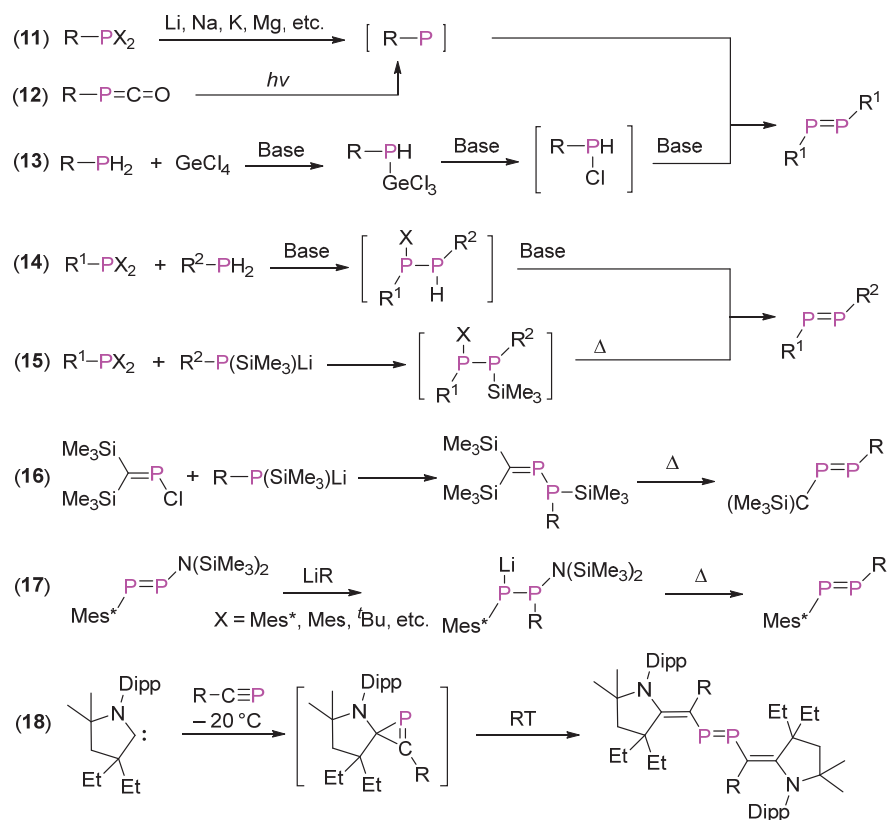


图13 双磷烯的常用制备路径

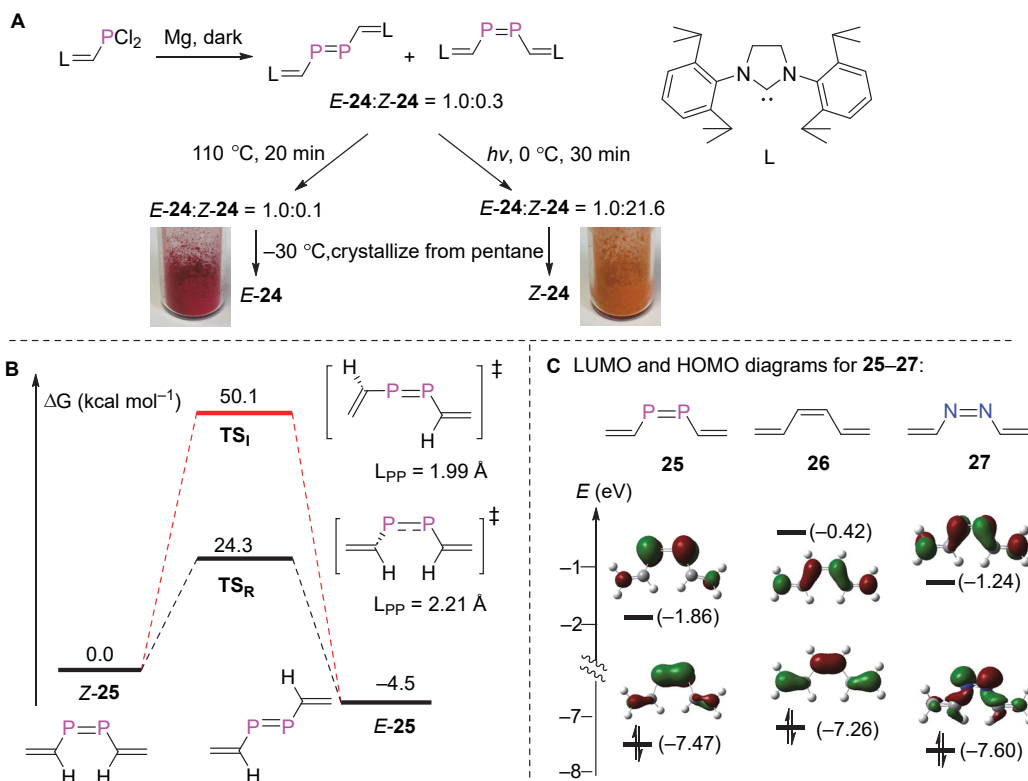


图14 (A) 稳定双磷烯的光和热激发顺反异构现象; (B) 双磷烯25可能的两种顺反异构机理; (C) 化合物25–27的前线轨道图

过对反应混合液在0 °C下进行光照, 30 min后, 混合液中的顺式双磷烯变为主要成分, 占比为96%。随后通过在-30 °C下重结晶提纯, 可以分别得到高纯度的红色反式(*E*-**24**)和黄色顺式(*Z*-**24**)的双磷烯粉末。单晶衍射表明反式双磷烯(2.069 Å)的P=P键长比顺式的略长(2.058 Å)。反式双磷烯中两边烯基取代基和中间P=P键几乎共平面( $\angle\text{CPPC} = 0.2^\circ$ ), 而在顺反双磷烯中, 这个二面角也不大( $\angle\text{CPPC} = 13.3^\circ$ )。这是一例罕见室温稳定, 并且可以用异构反应来分别制备顺反异构体的同骨架双磷烯。另外, 我们发现不仅在溶液中, 在固体粉末状态下, 这两种异构体也能在光照下相互转化。在这个基础上, 我们进一步通过核磁监控, 研究了其顺反异构的动力学和热力学性质。研究表明该异构反应为单分子异构过程, 反应能垒约为25.3 kcal·mol<sup>-1</sup>, 并且反式双磷烯比顺式只稳定0.6 kcal·mol<sup>-1</sup>。通过采用简化模型, 乙烯基取代的双磷烯**25**, 来预测反应机理(图14B)。我们发现经过P=P双键的旋转来实现顺反异构的能垒为24.3 kcal·mol<sup>-1</sup>, 而通过磷原子上一个取代基的反转来实现顺反异构的能垒为50.1 kcal·mol<sup>-1</sup>。和实验数据进行对比可以看出, 双磷烯**24**非常可能是通过P=P双键的旋转来实现顺反异构的, 这个机理和烯烃的异构机理一致。双磷烯**25**的LUMO和HOMO分别主要来自P=P双键的 $\pi^*$ 轨道和 $\pi$ 轨道, 这与其含碳类似物**26**的轨道一致(图13C)。其偶氮类似物**27**的LUMO主要是N=N双键的 $\pi^*$ 轨道, 而其HOMO主要来自于氮原子上的孤对电子。所以, 在实验结果和理论计算分析的基础上, 我们认为双磷烯**24**表现出更类似于其含碳类似物的性质, 而不是其含氮类似物, 这进一步验证了对角线规则的普适性。更多关于双磷烯的研究进展请参考综述文章<sup>[75,77]</sup>。

### 2.3 磷杂苯

苯分子中的一个CH片段替换为磷原子, 而生成分子称为磷杂苯(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>P)。电子衍射证实磷杂苯是平面结构, P-C键长约为1.73 Å, C-C键长都在1.40 Å附近, 没有出现单双键交替的现象, 这些结构特征说明磷杂苯具有一定的芳香性<sup>[78]</sup>。理论分析<sup>[79]</sup>表明磷杂苯的芳香性大约是苯的88%。另外, 磷杂苯的HOMO具有 $\pi$ 轨道的性质, 并且磷原子带有部分正电荷<sup>[80]</sup>。与此相反, 吡啶的HOMO轨道主要由氮原子的孤对电子占据, 并且氮原子带有部分负电荷。另外, 磷杂苯 $\pi^*$ 型的LUMO能级比吡啶的低。因此, 和吡啶相比, 磷杂苯具有较好的 $\pi$ 电子接受能力, 能够较好地稳定低价态和激发态金属中心<sup>[81-84]</sup>。经过多年发展, 多种磷杂苯衍生物已经被合成出来, 并且被广泛地应用于合成化学和材料科学<sup>[85-88]</sup>。

1966年, Märkl通过氧鎓盐和三羟甲基磷反应, 在沸腾的乙腈溶液中搅拌2 h, 成功地合成了首例2,4,6-三苯基磷杂苯(方程式19, 图15)<sup>[89]</sup>。到目前为止, 这个方法依然被广泛地应用于磷杂苯的合成<sup>[90-93]</sup>。1971年, Ashe, III通过1,4-二氢-1,1-二丁基锡苯和三溴化磷反应, 合成出首例磷杂苯母体(方程式20, 图15)<sup>[94]</sup>。这两个发现是低配位有机磷化学史上具有划时代意义的大事件, 证实磷原子可以进行 $sp^2$ 杂化参与到共轭体系成键, 打破了早期的经验, 即所谓的“双键”规则(双键规则: 第三周期及更重的元素不参与多重键的形成)<sup>[95]</sup>。1986年, Regitz等人发现磷炔可以参与到一系列的[4+2]环加成反应中。以叔丁基磷炔为例, 在110-140 °C温度下, 磷炔可以和环戊二烯酮、吡喃酮、1-苯基磷杂环戊二烯氧化物或1,3-环己二烯发生[4+2]环加成反应, 经过桥环中间体后, 脱去一分子的一氧化碳、二氧化碳、苯基磷硫中间体或乙烯, 生成邻位是叔丁基的磷杂苯衍生物(方程式21, 图15)<sup>[96]</sup>。该方法还适用于用钠氧磷炔[Na(OCP)]为原料的[4+2]环加成反应, 可以合成得到邻位为羟基的磷杂苯衍生物<sup>[97]</sup>。1996年, Mathey课题组发现1,3,2-二氮磷杂苯可以和炔烃反应两步[4+2]环加成反应, 在脱去两分子腈类副产物(R-CN)后, 可以生成2,3,5,6-四取代磷杂苯衍生物(方程式22, 图15)<sup>[98]</sup>。同年, Mathey课题组又发现二茂二甲基钛(Cp<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>)和炔烃在加热的条件下可以生成钛杂环戊烯, 随后和炔基二氯化磷反应, 在消去一分子二茂二氯钛(Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)的基础上生成磷杂环戊烯, 这个化合物在加热的条件下异构最终生成2,3,5-三取代磷杂苯(方程式23, 图15)<sup>[99]</sup>。2015年, Sakata和Nishibayashi等人发现在二价铁的催化下, 含有吸电子取代基的1,6-二炔和磷炔可以发生[2+2+2]的环加成反应, 一步生成磷杂苯(方程式24, 图15)<sup>[100]</sup>。

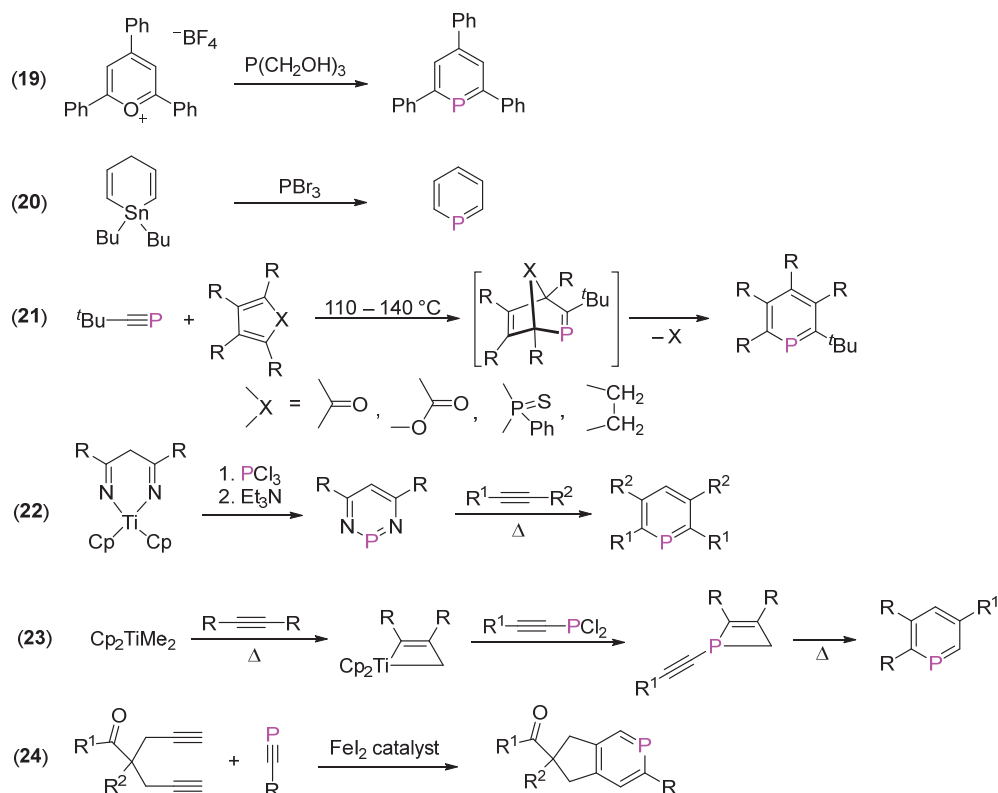


图15 磷杂苯的常用制备路径

### 3 结语

碳元素凭借其独特的成键能力和多样化的化合物结构，一直是有机化学研究的核心焦点。随着对元素周期表深入地探索，科学家们发现，磷元素在某些方面展现出与碳元素较高的相似性。例如，磷碳双键(P=C)的键能与碳碳双键(C=C)接近，类似于乙烯，磷杂芳香化合物表现出与碳芳香化合物相似的芳香性。在过去的几十年里，低配位含磷官能团的开发和设计已经取得了斐然的成绩，多种常见的含碳类似物已被成功合成并加以研究，比如磷炔、双磷分子、磷宾、磷烯、双磷烯和磷杂苯，它们也在合成化学和材料科学领域展现出了巨大的应用潜力。但是，还有更多的含磷官能团有待开发，如稳定的磷宾、重氮或者叠氮的含磷类似物、非环状的双磷杂烯酮等。此外，低配位含磷官能团通常对水和氧气高度敏感，无法在空气中稳定存在，这在一定程度上限制了其实际应用前景。因此，在低配位含磷官能团的未来研究方向上，不但要注重开发出更多的含磷官能团，更要着重探索其结构和空气稳定性之间的构效关系，突破空气稳定低配位含磷官能团的制备。相信在科研工作者的不断努力下，未来低配位含磷官能团的设计与应用方向一定会取得更多更好的研究成果。

### 参 考 文 献

- [1] Xu, G.; Senanayake, C. H.; Tang, W. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1101.
- [2] Kutzelnigg, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272.
- [3] Dillon, K. B.; Mathey, F.; Nixon, J. F. *Phosphorus: The Carbon Copy: From Organophosphorus to Phospha-organic Chemistry*; Wiley: West Sussex, UK, 1998.
- [4] Mathey, F.; Duan, Z. *Sci. Sin. Chim.* **2010**, *40*, 888.
- [5] Laurent, J. C. T. R. B.-S.; King, M. A.; Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Suffolk, R. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 755.

- [6] Bani-Fwaz, M. Z. *J. Coord. Chem.* **2020**, *73*, 887.
- [7] Chirila, A.; Wolf, R.; Chris Slootweg, J.; Lammertsma, K. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270–271*, 57.
- [8] Gier, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1769.
- [9] Hopkinson, M. J.; Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Simmons, N. P. C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 513.
- [10] Regitz, M. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191.
- [11] Becker, G.; Gresser, G.; Uhl, W. *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 16.
- [12] Markl, G.; Sejpka, H. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5507.
- [13] Laurent, J. C. T. R. B. S.; Cooper, T. A.; Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Ohashi, O.; Ohno, K. *J. Mol. Struct.* **1982**, *79*, 215.
- [14] Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Simmons, N. P. C. *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, *82*, 185.
- [15] Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Simmons, N. P. C. *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, *77*, 270.
- [16] Karaghiosoff, K.; Schmidpeter, A. *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.* **1988**, *36*, 217.
- [17] Nixon, J. F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327.
- [18] Guillemin, J.-C.; Janati, T.; Denis, J.-M. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7864.
- [19] Transue, W. J.; Yang, J.; Nava, M.; Sergeev, I. V.; Barnum, T. J.; McCarthy, M. C.; Cummins, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17985.
- [20] Benson, S. W. *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 502.
- [21] Bock, H.; Mueller, H. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4365.
- [22] Piro, N. A.; Figueroa, J. S.; McKellar, J. T.; Cummins, C. C. *Science* **2006**, *313*, 1276.
- [23] Velian, A.; Nava, M.; Temprado, M.; Zhou, Y.; Field, R. W.; Cummins, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13586.
- [24] Eckhardt, A. K.; Riu, M.-L. Y.; Ye, M.; Müller, P.; Bistoni, G.; Cummins, C. C. *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 928.
- [25] Wang, S.; Sears, J. D.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Neidig, M. L.; Figueroa, J. S. *Science* **2022**, *375*, 1393.
- [26] Xu, L. T.; Dunning, T. H. *J. Chem. Theo. Comput.* **2015**, *11*, 2496.
- [27] Nesterov, V.; Reiter, D.; Bag, P.; Frisch, P.; Holzner, R.; Porzelt, A.; Inoue S. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678.
- [28] Hirai, K.; Itoh, T.; Tomioka, H. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3275.
- [29] Iwamoto, E.; Hirai, K.; Tomioka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14664.
- [30] Tomioka, H.; Iwamoto, E.; Itakura H.; Hirai, K. *Nature* **2001**, *412*, 626.
- [31] Benkő, Z.; Streubel, R.; Nyulászi, L. *Dalton Trans.* **2006**, 4321.
- [32] Li, X.; Lei, D.; Chiang, M. Y.; Gaspar, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8526.
- [33] Li, X.; Weissman, S. I.; Lin, T.-S.; Gaspar, P. P.; Cowley, A. H.; Smirnov, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7899.
- [34] Akimov, A. V.; Ganushevich, Y. S.; Korchagin, D. V.; Miluykov, V. A.; Misochko, E. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7944.
- [35] Nguyen, M. T.; Van Keer, A.; Vanquickenborne, L. G. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7077.
- [36] Liu, L.; Ruiz, D. A.; Munz, D.; Bertrand, G. *Chem* **2016**, *1*, 147.
- [37] Luo, Q.; Liu, T.; Huang, L.; Yang, C.; Lu, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202405122.
- [38] Chen, Y.; Su, P.; Wang, D.; Ke, Z.; Tan, G. *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 4579.
- [39] Liu, L. L.; Zhou, J.; Andrews, R.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7466.
- [40] Riu, M.-L. Y.; Eckhardt, A. K.; Cummins, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7578.
- [41] Saint-Denis, T. G.; Wheeler, T. A.; Chen, Q.; Balázs, G.; Settineri, N. S.; Scheer, M.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 4369.
- [42] van Eis, M. J.; Zappey, H.; de Kanter, F. J. J.; de Wolf, W. H.; Lammertsma, K.; Bickelhaupt, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3386.
- [43] Velian, A.; Cummins, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **201**, *134*, 13978.
- [44] Schmidt, M. W.; Truong, P. N.; Gordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5217.
- [45] Recker, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 242.
- [46] Ziólkowska, A.; Doroszuk, J.; Ponikiewski, Ł. *Organometallics* **2023**, *42*, 505.
- [47] Klebach, T. C.; Lourens, R.; Bickelhaupt, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4886.
- [48] Hibbs, D. E.; Jones, C.; Richards, A. F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3531.

- [49] Romanenko, V.; Ruban, A.; Povolotskii, M.; Polyachenko, L.; Markovskii, L. *Zh. Org. Khim.* **1986**, *56*, 1186.
- [50] Appel, R.; Immenkeppel, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 7.
- [51] Yam, M.; Chong, J. H.; Tsang, C.-W.; Patrick, B. O.; Lam, A. E.; Gates, D. P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5225.
- [52] Shah, S.; Protasiewicz, J. D. *Chem. Commun.* **1998**, 1585.
- [53] Breen, T. L.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914.
- [54] Masuda, J. D.; Jantunen, K. C.; Ozerov, O. V.; Noonan, K. J. T.; Gates, D. P.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2408.
- [55] Lacombe, S.; Gonbeau, D.; Cabioch, J. L.; Pellerin, B.; Denis, J. M.; Pfister-Guillouzo, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6964.
- [56] Weber, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 2425.
- [57] Meriem, A.; Majoral, J.-P.; Revel, M.; Navech, J. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1975.
- [58] Köhler, H.; Michaelis, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 807.
- [59] Daly, J. J.; Maier, L. *Nature* **1964**, *203*, 1167.
- [60] Daly, J. J.; Maier, L. *Nature* **1965**, *208*, 383.
- [61] Yoshifuji, M.; Shima, I.; Inamoto, N.; Hirotsu, K.; Higuchi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587.
- [62] Caminade, A.-M.; Verrier, M.; Ades, C.; Paillous, N.; Koenig, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 875.
- [63] Masaaki, Y.; Takahiro, S.; Naoki, I. *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 1735.
- [64] Asami, S.-S.; Okamoto, M.; Suzuki, K.; Yamashita, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12827.
- [65] Smit, C. N.; van der Knaap, T. A.; Bickelhaupt, F. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2031.
- [66] Liu, L. L.; Ruiz, D. A.; Dahcheh, F.; Bertrand, G.; Suter, R.; Tondreau, A. M.; Grützmacher, H. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2335.
- [67] Escudie, J.; Couret, C.; Ranaivonjatovo, H.; Satgé, J. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1621.
- [68] Yoshifuji, M.; Shibayama, K.; Inamoto, N.; Matsushita, T.; Nishimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2495.
- [69] Doddi, A.; Bockfeld, D.; Zaretske, M.-K.; Kleeberg, C.; Bannenberg, T.; Tamm, M. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 15859.
- [70] Niecke, E.; Altmeyer, O.; Nieger, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1136.
- [71] Romanenko, V. D.; Ruban, A. V.; Iksanova, S. V.; Polyachenko, L. K.; Markovski, L. N. *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.* **1985**, *22*, 365.
- [72] Markovski, L. N.; Romanenko, V. D.; Ruban, A. V. *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.* **1987**, *30*, 447.
- [73] Liu, L. L.; Cao, L. L.; Zhou, J.; Stephan, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 273.
- [74] Niecke, E.; Kramer, B.; Nieger, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 215.
- [75] Weber, L.; Ebeler, F.; Ghadwal, R. S. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *461*, 214499.
- [76] Lin, J.; Liu, S.; Zhang, J.; Grützmacher, H.; Su, C.-Y.; Li, Z. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 10944.
- [77] Weber, L. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839.
- [78] Wong, T. C.; Bartell, L. S. *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 2840.
- [79] Baldrige, K. K.; Gordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4204.
- [80] Nyulászi, L.; Keglevich, G. *Heteroat. Chem.* **1994**, *5*, 131.
- [81] Zhang, J.; Li, Y.; Liu, S.; Lin, J.; Fan, Y.-N.; Li, Z. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, *26*, e202300595.
- [82] Zhang, J.; Hou, Y.; Liu, S.; Lin, J.; Li, Z. *Dalton Trans.* **2024**, *53*, 5608.
- [83] Hou, Y.; Li, Z.; Li, Y.; Liu, P.; Su, C.-Y.; Puschmann, F.; Grützmacher, H. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3168.
- [84] Chen, X.; Li, Z.; Grützmacher, H. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8432.
- [85] Müller, C.; Broeckx, L. E. E.; de Krom, I.; Weemers, J. J. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 187.
- [86] Coles, N. T.; Sofie Abels, A.; Leitl, J.; Wolf, R.; Grützmacher, H.; Müller, C. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *433*, 213729.
- [87] Müller, C.; Vogt, D. *Phosphorus Compounds: Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences*; Peruzzini, M., Gonsalvi, L. Eds.; Springer: Dordrecht, Netherlands, 2011; p. 151.
- [88] Müller, C.; Vogt, D. *Dalton Trans.* **2007**, 5505.
- [89] Märkl, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 846.
- [90] Carrasco, A. C.; Pidko, E. A.; Masdeu-Bultó, A. M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Vogt, D.; Müller, C. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1547.

- [91] Müller, C.; Pidko, E. A.; Staring, A. J. P. M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Santen, R. A.; Vogt, D. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4899.
- [92] Müller, C.; Pidko, E. A.; Totev, D.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Santen, R. A.; Vogt, D. *Dalton Trans.* **2007**, 5372.
- [93] Müller, C.; Pidko, E. A.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Vogt, D. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8803.
- [94] Ashe, A. J. III. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3293.
- [95] Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4493.
- [96] Rösch, W.; Regitz, M. *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 931.
- [97] Chen, X.; Alidori, S.; Puschmann, F. F.; Santiso-Quinones, G.; Benkő, Z.; Li, Z.; Becker, G.; Grützmacher, H.-F.; Grützmacher, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1641.
- [98] Avarvari, N.; Le Floch, P.; Mathey, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11978.
- [99] Avarvari, N.; Le Floch, P.; Charrier, C.; Mathey, F. *Heteroat. Chem.* **1996**, *7*, 397.
- [100] Nakajima, K.; Takata, S.; Sakata, K.; Nishibayashi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7597.