

碳硼烷和碳硼炔金属配合物中金属-碳键的化学性质

邱早早, 谢作伟*

香港中文大学化学系, 香港

*通讯作者, E-mail: <mailto:zxie@cuhk.edu.hk>

收稿日期: 2009-07-06; 接受日期: 2009-07-09

摘要 碳硼烷和碳硼炔金属配合物中的金属-碳键具有不同于经典金属-碳键的化学性质。一方面,二十面体碳硼烷独特的电子和空间效应使得碳硼烷金属配合物中的金属-碳键不参与和不饱和分子的反应;另一方面,在一定条件下具有大空间位阻的碳硼笼可以诱导某些碳-碳偶联反应。然而,碳硼炔金属配合物中的金属-碳键能与多种不饱和分子发生反应,其反应模式取决于中心金属离子的电子构型。本文简要总结了我们近期在这方面的研究进展。

关键词
碳硼烷
碳硼炔
碳硼笼
金属-碳键
插入反应

1 引言

金属-碳键(M—C)的构建与转化作为金属有机化学的中心课题已经得到了深入的研究^[1~3],而且M—C键的反应在化学合成^[4~9]及一些重要的化工领域^[10](如氢甲酰化^[11], Monsanto process^[12], 烯烃氢化^[13]等)有着广泛的应用。相比之下,虽然金属碳硼烷化学的发展已经历了半个世纪^[14~19],然而人们对碳硼烷和碳硼炔(碳硼炔: 1,2-dehydro-1,2-carborane)金属配合物(图1)中的金属-碳键(M—C_{cage}, C_{cage}指笼上六配位的碳原子)的化学性质却知之甚少^[20~22]。我们研究发现[η⁵:σ-A(C₅H₄)(C₂B₁₀H₁₀)]MX₂及[η⁵:σ-A(C₉-H₆)(C₂B₁₀H₁₀)]MX₂(A=Me₂C,^[23~26] Me₂Si,^[25~27] 'Pr₂NB,^[28] 'Pr₂NP,^[29] P=O;^[30,31] M=Ti, Zr, Hf; X=NMe₂, Cl)中的M—C_{cage}键在烯烃聚合^[26,28]、己内酯聚合^[25]及与不饱和有机分子^[23~25,27,29]或Me₃NHCl^[26]的反应中都不参与反应,进一步研究表明上述配合物中的M—N键(M为前过渡金属)较M—C_{cage}键活泼得多。一般而言,M—C键由于其键能较低应该比M—N键活泼^[32~36],但我们得到的实验结果与文献报道的刚好相反。为

了理解M—C_{alkyl}(C_{alkyl}指烷基或芳基上的碳原子)与M—C_{cage}键反应活性的差别,我们详细研究了碳硼烷金属配合物中M—C_{alkyl}、M—C_{cage}和M—N键的相对反应性及碳硼炔金属配合物中M—C_{cage}键的化学性质。本文简要介绍了我们近期在碳硼烷和碳硼炔金属配合物化学方面的研究进展。

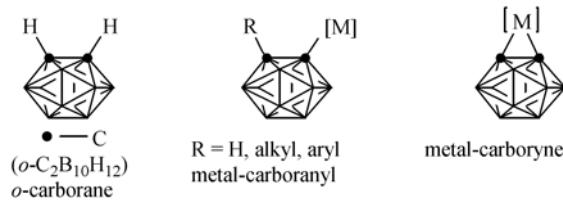


图 1

2 M—C_{cage}与M—N键的相对反应活性

为了比较M—C_{cage}与M—N键的相对反应活性,我们通过相应配体与M(NMe₂)₄的胺消除反应合成了系列分子中同时含有M—C_{cage}和M—N键的第四族金属胺化物[η⁵:σ-Me₂A(C₉H₆)(C₂B₁₀H₁₀)]M(NMe₂)₂(1)和

$[\eta^5:\sigma\text{-Me}_2\text{A}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{M}(\text{NMe}_2)_2$ (**2**) ($\text{A} = \text{C}, \text{Si}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$)^[26], X射线单晶结构分析表明分子中两个氮原子是平面三角形构型, 这说明除 σ 键以外还存在着 $p_{\pi}(\text{N})-\text{d}_{\pi}(\text{M})$ 作用。因此, 配合物**1**和**2**中的 $\text{M}-\text{N}$ 键比 $\text{M}-\text{C}_{\text{cage}}$ 键强; 与文献报道相同^[33]。我们接下来研究了配合物**1**与不饱和分子的反应(图2)^[25], 出乎预料, 小分子例如 CS_2 、 PhCN 、 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ 、 ${}^n\text{BuNCS}$

和 PhNCO 只插入 $\text{M}-\text{N}$ 键, 根据不同的底物得到单、双和三插入的产物, 而 $\text{M}-\text{C}_{\text{cage}}$ 键都不参与反应。

上述反应的可能机理如图3所示, 不饱和底物的孤对电子和金属原子配位使之得到活化, 然后分子内的亲核进攻引发对 $\text{Zr}-\text{N}$ (路线a)或者 $\text{Zr}-\text{C}_{\text{cage}}$ (路线b)键的插入, 插入的位置主要由位阻因素决定^[37,38]。为

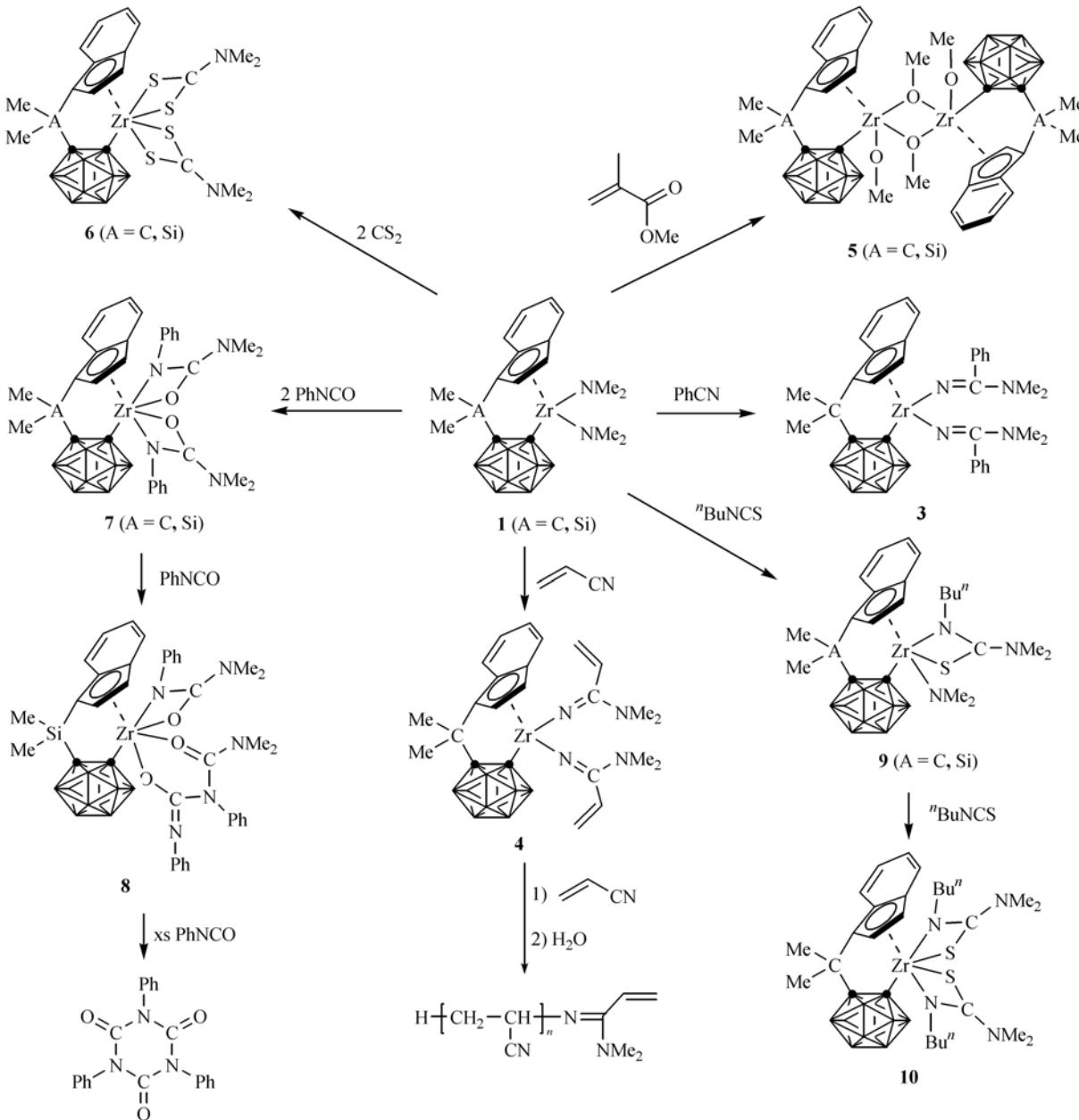


图2

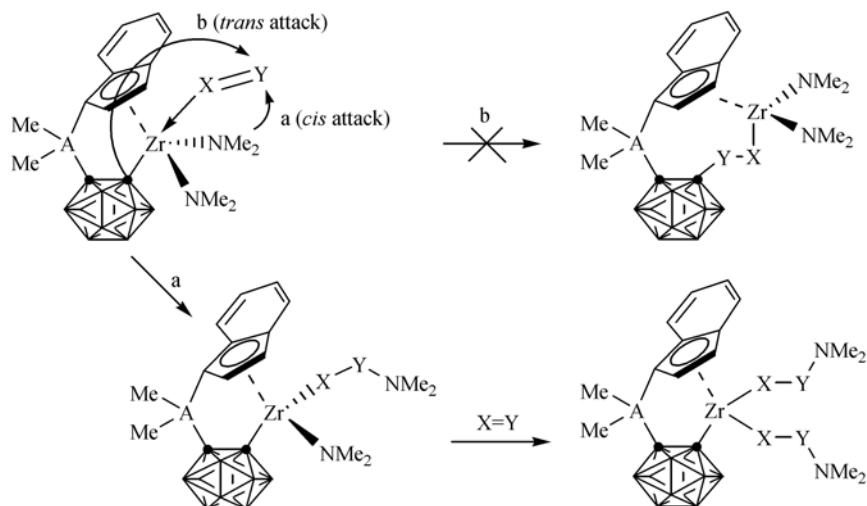


图 3

了解此过程, 我们由 **1** 的晶体数据得出了它的空间填充图(图4), 由该图可知锆原子上可供不饱和分子配位的最大空间处于五元环及两个 NMe₂ 基之间。因此, 不饱和分子只能从碳硼烷基团的反式位与锆配位, 这阻止了路线 b 中的硼笼迁移而使得路线 a 中的 Zr—N 键插入成了唯一的反应途径。第一分子不饱和底物插入后, 尽管锆原子周围的配位环境变得更加拥挤, 但最大的配位空间仍处于两个氮原子与五元环间的三角区域内, 第二个不饱和分子仍从碳硼烷

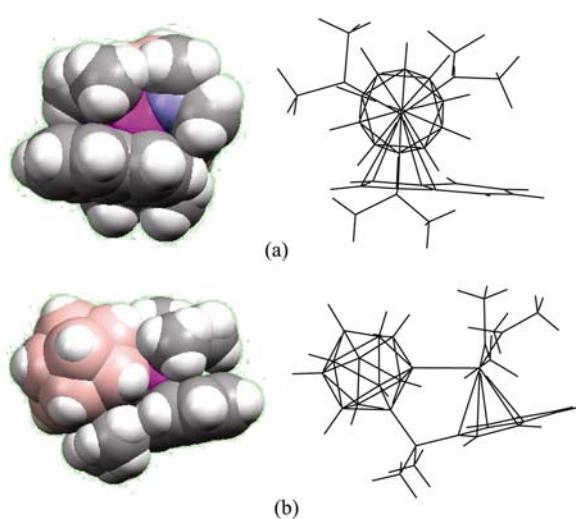


图 4 $[\eta^5:\sigma\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$ (**1**) 的空间填充图

(a) 沿 Zr—C_{cage} 键轴向示意图; (b) 侧面示意图

基团的反式位和锆配位, 这有利于顺式位的 NMe₂ 迁移插入生成动力学产物。

为了证明桥联碳硼烷的灵活性不影响上述反应中 Zr—N 键比 Zr—C_{cage} 键活泼的实验事实, 我们设想通过将配合物 **2** 中的两个末端胺用亚甲基相连以降低其灵活性, 然后研究所生成的金属杂环配合物对不饱和分子的反应。 $[\eta^5:\sigma\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{M}(\text{NMe}_2)_2$ (**2**) 与二胺 HN(Me)(CH₂)_nN(Me)H ($n=2, 3$) 可发生胺交换反应生成第四族金属杂环配合物 $[\eta^5:\sigma\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{M}[\eta^2\text{-N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})]$ (**11**) 和 $[\eta^5:\sigma\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{M}[\eta^2\text{-N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})]$ (**12**) ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) (图 5), 反应所生成的

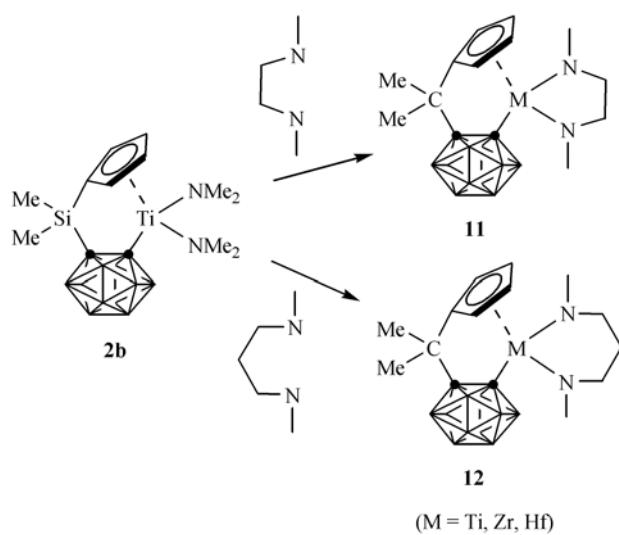


图 5

($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$)

高挥发性 Me_2NH 及二胺配体的鳌合作用是上述胺交换反应的原动力。单晶结构证实 **12** 与 **2** 中的 N—M—N 键角基本相同，表明在该六元金属杂环配合物中不存在环张力。实验结果证明不饱和分子只插入 M—N 键生成扩环产物，而 M—C_{cage} 键不参与反应(图 6 和 7)^[23]。

图 6 解释了生成 **13** 的可能反应机理。配合物 **11** 与 CH_3CN 发生酸碱反应生成中间体 **A**，它同时含有 Zr—C_{alkyl}、Zr—C_{cage} 和 Zr—N 键；第二个 CH_3CN 分子插入 Zr—C_{alkyl} 键生成单插入产物 **B/B'**，然后二聚形成最终产物 **13**。实验结果表明反应活性遵从以下顺序: $\text{Zr—C}_{\text{alkyl}} > \text{Zr—N} > \text{Zr—C}_{\text{cage}}$ 。

另一方面，配合物 **12** 与 XyNC ($2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}$) 或 PhCN 反应生成双插入产物 $[\eta^5\text{-}\sigma\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{-}(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})\text{M}[\eta^2\text{-}\eta^2\text{-XyN(=C)N(Me)(CH}_2)_3\text{N(Me)C=NX}]$ (**14**, M = Zr, Hf) 或 $\{\eta^5\text{-}\sigma\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{(C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})\text{Zr}[\mu\text{-N=C(Ph)N(Me)(CH}_2)_3\text{N(Me)C=N}]\}_2$ (**15**) (图 7)。结果表明无论金属杂环的大小，不饱和分子都只插入 M—N 键，这可以归因于碳硼笼的空间位阻效应。

在某些情况下空间位阻也可以阻止亲电试剂对

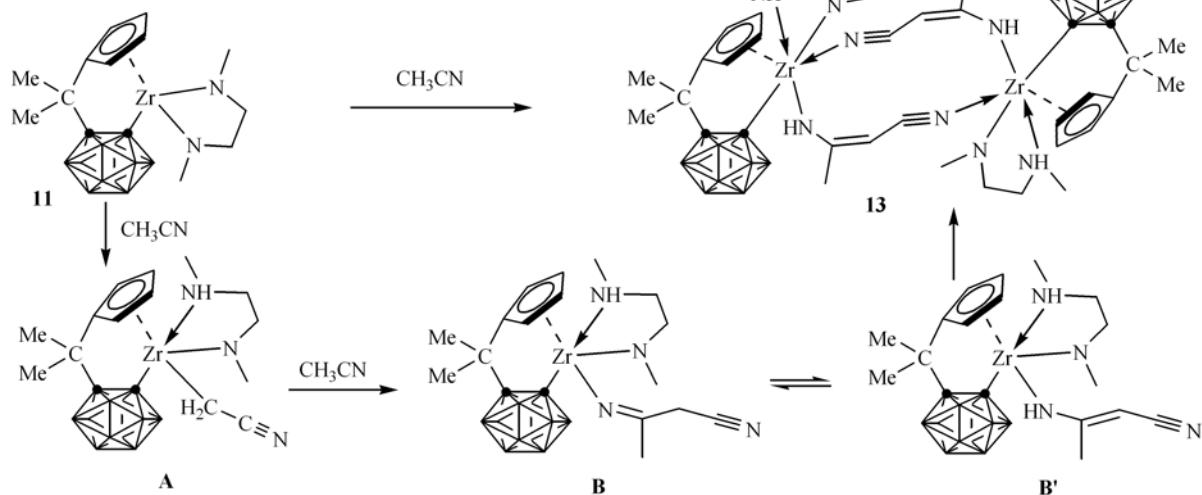


图 6

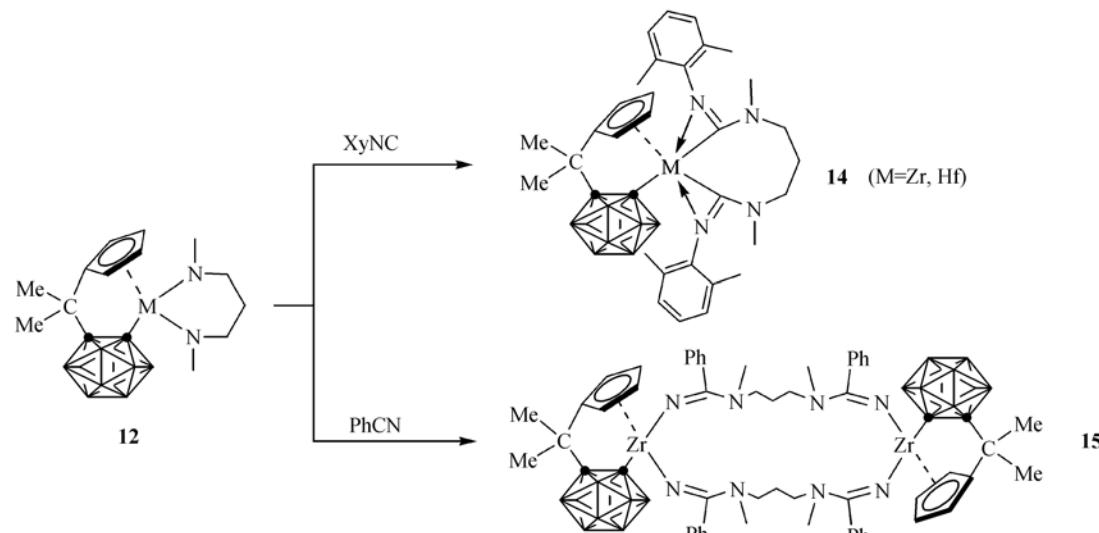


图 7

$M-C_{alkyl}$ 键的进攻. 例如室温下 $[\sigma.\eta^5-(C_9H_6)C_2B_{10}H_{10}]Zr(NMe_2)(DME)$ (**16**) 与 $R'N=C=NR'$ 在 THF 中等当量反应以 71%~74% 的收率生成单插入产物 $[\eta^5:\sigma-(C_9H_6)C_2B_{10}H_{10}]Zr[\eta^2-(R'N)_2C(NMe_2)](THF)$ (**17**, $R'=iPr, Cy$) (图 8)^[39]. 碳二亚胺选择性地插入 $Zr-N$ 键生成胍基单元, 而 $Zr-C(sp^3)$ 键不参与反应. 此结果进一步证明了空间位阻效应在迁移插入反应中的重要作用.

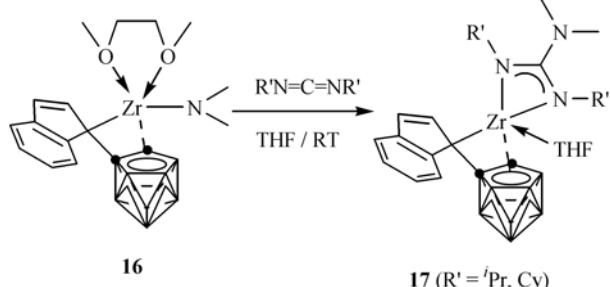


图 8

3 $M-C_{cage}$ 、 $M-N$ 和 $M-C_{alkyl}$ 键的相对反应活性

一般来说 $M-N$ 键的插入反应只能在没有 $M-C$ 键存在的情况下发生^[40,41], 我们在上述反应中所观察到的 $Zr-N$ 键较 $Zr-C$ 活泼的现象非常少见^[42], 这促使我们合成同时含有 $M-C_{alkyl}$ 、 $M-C_{cage}$ 和 $M-N$ 键的配合物, 然后研究其对不饱和底物的反应. 基于这个设想, 合成该目标配合物的最简便方法就是将配合物 **1** 或 **2** 中的一个 NMe_2 用烷基来取代.

我们发现 $[\eta^5:\sigma-Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})]Ti(NMe_2)_2$ (**2a**) 与过量 Me_3SiCl 反应以高收率生成 $[\eta^5:\sigma-Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})]TiCl(NMe_2)$ (**18**)^[26], 该方法可以选择性地将一个 $Ti-NMe_2$ 转化为 $Ti-Cl$ 单元. 配合物 **18** 与等当量烷基化试剂如 Me_3SiCH_2Li 或 CH_3MgBr 反应得到其烷基化产物 $[\eta^5:\sigma-Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})]TiR(NMe_2)$ (**19**; $R=CH_2SiMe_3, CH_3$), 配合物 **19** 中含有两种 $Ti-C\sigma$ 键及一个 $Ti-N$ 键. **19** 与等当量的 $R'NC$ 反应生成配合物 $[\eta^5:\sigma-Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})]Ti(NMe_2)[\eta^2-C(R)=N(R')]$ (**20**; $R=CH_2SiMe_3, CH_3; R'=2,6-Me_2C_6H_3, 'Bu$) (图 9)^[24]. 尽管单晶结构显示 $Ti-C_{alkyl}$ 和 $Ti-C_{cage}$ 键的键长基本相当, 实验结果却证明 $Ti-C_{alkyl}$ 键较 $Ti-N$ 键活泼, 而 $Ti-C_{cage}$ 键在所有情况下都不参与反应.

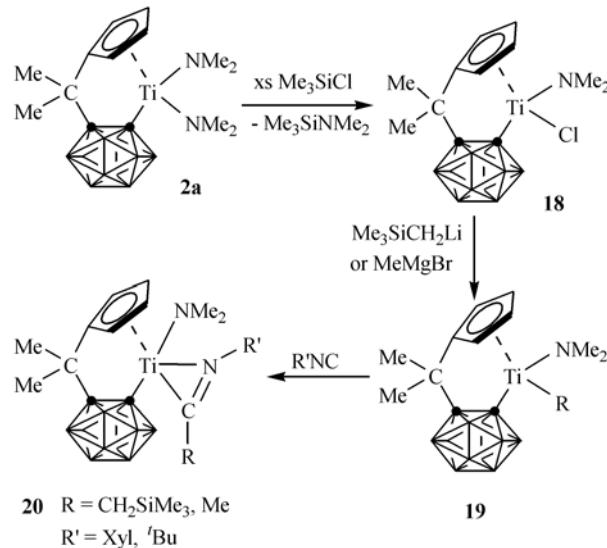


图 9

下都不参与反应.

以上的实验结果清楚表明相对反应活性遵循以下趋势: $Ti-C_{alkyl} > Ti-N \gg Ti-C_{cage}$. $Ti-C_{alkyl}$ 键比 $Ti-N$ 键活泼主要是由 $Ti-C$ 和 $Ti-N$ 键的键能所决定, 而 $Ti-C_{cage}$ 键的惰性则来自于位阻因素.

4 $[\eta^5:\sigma-Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})]Ru(L_2)$ 与炔的反应: 惰性的 $Ru-C_{cage}$ 键

钌配合物可以催化炔烃三聚以及亲核试剂对炔烃的加成^[43~45], 后者是通过亚乙烯基钌卡宾中间体来实现的. 一般来说, 该类卡宾配合物可直接由 $[Ru](COD)$ ($COD =$ 环辛二烯) 或 $[Ru](PPh_3)_2$ 与炔烃反应生成^[46,47]. 由于 $[\eta^5:\sigma-Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})]Ru(COD)$ 不与炔烃反应^[48], 而 $[\eta^5:\sigma-Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})]Ru(PPh_3)_2$ 则难以合成^[49], 我们选择了 $[\eta^5:\sigma-Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})]Ru(NH''Pr)_2$ (**21**)^[50] 作为模型化合物来研究限制型钌配合物和炔的反应.

配合物 **21** 与两当量对甲基苯乙炔或 1-己炔反应可选择性地生成钌胺基卡宾配合物 $[\eta^5:\sigma-Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})]Ru[=C(NH''Pr)CHR-\eta^2-CH=CHR]$ (**22**); 另一方面, **21** 与两当量对卤素苯乙炔反应则选择性地生成钌二烯配合物 $[\eta^5:\sigma-Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})]Ru[\eta^4-CHAR=C(NH''Pr)CH=CHAR]$ (**23**) (图 10)^[51], 值得注意的是 $Ru-C_{cage}$ 键都不参与反应.

图 11 列出了可能的反应机理. **21** 与 $RC\equiv CH$ 反应

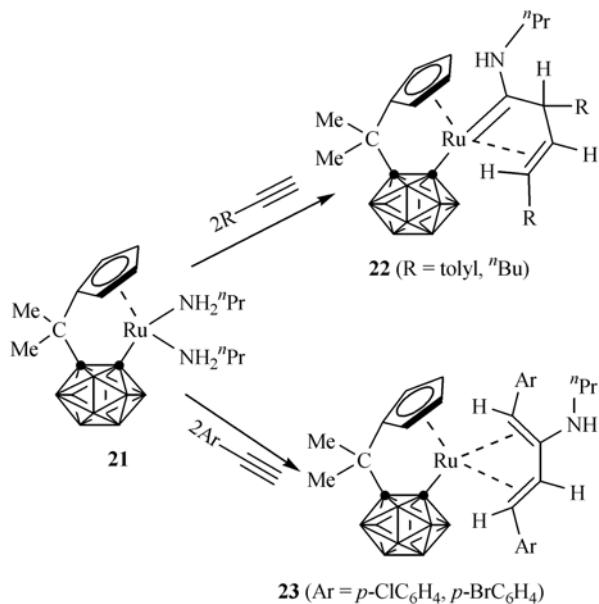


图 10

生成亚乙烯基钉卡宾中间体 **C**, 富电子炔烃($R = \text{EDG}$, 供电子基)与 **C** 通过[2 + 2]环加成及开环反应生成中间体 **F**, 伯胺对 **F** 中 α -C 的亲核进攻生成最终产物钉胺基卡宾配合物 **22**; 另一方面, 在缺电子炔烃($R = \text{EWG}$, 吸电子基)的存在下, 伯胺先对 **C** 中的 $\text{Ru}=\text{C}$ 发生亲核进攻生成中间体 **G**, 炔烃插入 $\text{Ru}-\text{C}$ 键生成中间体 **H**, 接着还原消除得到最终产物钉二烯配合物 **23**.

考虑到 CH_3CN 的亲核性比胺弱, 配合物 $[\eta^5\text{-}\sigma\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{Ru}(\text{CNCH}_3)_2$ (**24**) 应该更适于用来合成亚乙烯基钉卡宾. **24** 与过量的 $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ 在甲苯中反应生成钉双卡宾配合物 $[\eta^5\text{-}\sigma\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{Ru}=[\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**25**); 另一方面, **24** 与过量的 $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ 在甲苯中反应生成另一类单钉卡宾配合物 $[\eta^5\text{-}\sigma\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{Ru}\{\mu\text{-}\eta^4\text{-}[\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{CH}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)]\}\text{Ru}[\eta^5\text{-}\sigma\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ (**26**) (图 12) [52]. 我们认为 **25** 和 **26** 的生成都经过了同一个亚乙烯基钉卡宾中间体 $[\eta^5\text{-}\sigma\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{Ru}=[\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{R}]$ (**I**), 如果 R 是大位阻取代基 Me_3Si , 第二个 $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ 分子与第一个分子一样通过氧化加成生成钉配合物 **25** [53]; 如果 R 为 H, 则第二个 $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ 分子和 **I** 发生[2 + 2]环加成反应生成 **K**, 然后 **K** 再与 **24** 反应生

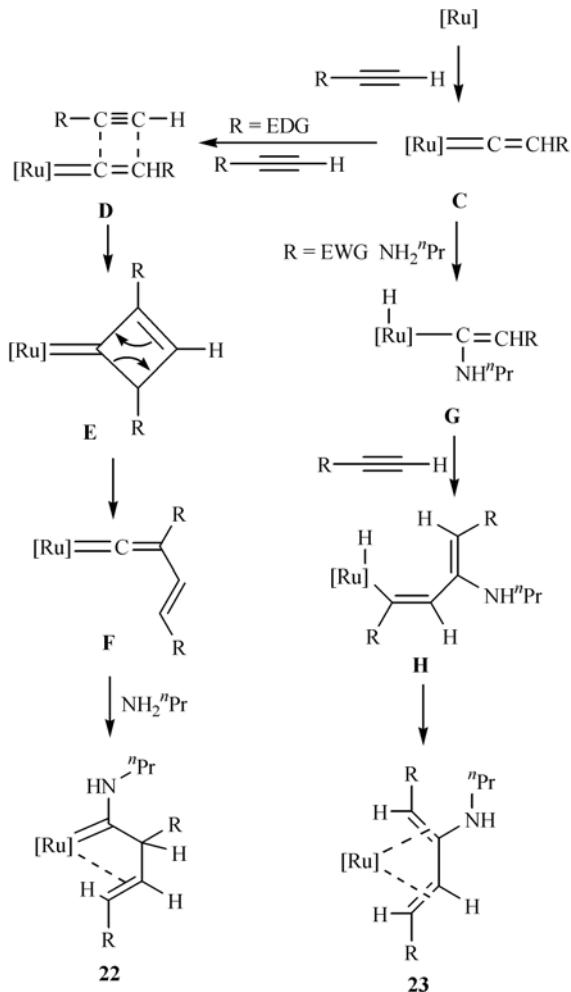


图 11

成钉卡宾配合物 **26** 并释放出乙腈^[54]. 值得注意的是在这些反应中 $\text{Ru}-\text{C}_{\text{cage}}$ 键仍然表现为惰性.

5 位阻效应诱导的 $\text{C}_{\text{cage}}-\text{C}$ 偶联反应

碳硼烷具有很大的空间位阻, 它不仅能在如前所述的反应中保护 $\text{M}-\text{C}_{\text{cage}}$ 键, 而且还可以在某些特定的条件下诱导 $\text{C}-\text{C}$ 偶联反应. 盐消除反应通常被认为是合成环戊二烯基钉配合物的有效方法^[55,56], 室温下 $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ 与 $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_x$ 反应生成限定构型的碳硼烷钉配合物 $[\eta^5\text{-}\sigma\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{Ru}(\text{COD})$ ^[48]; 另一方面,

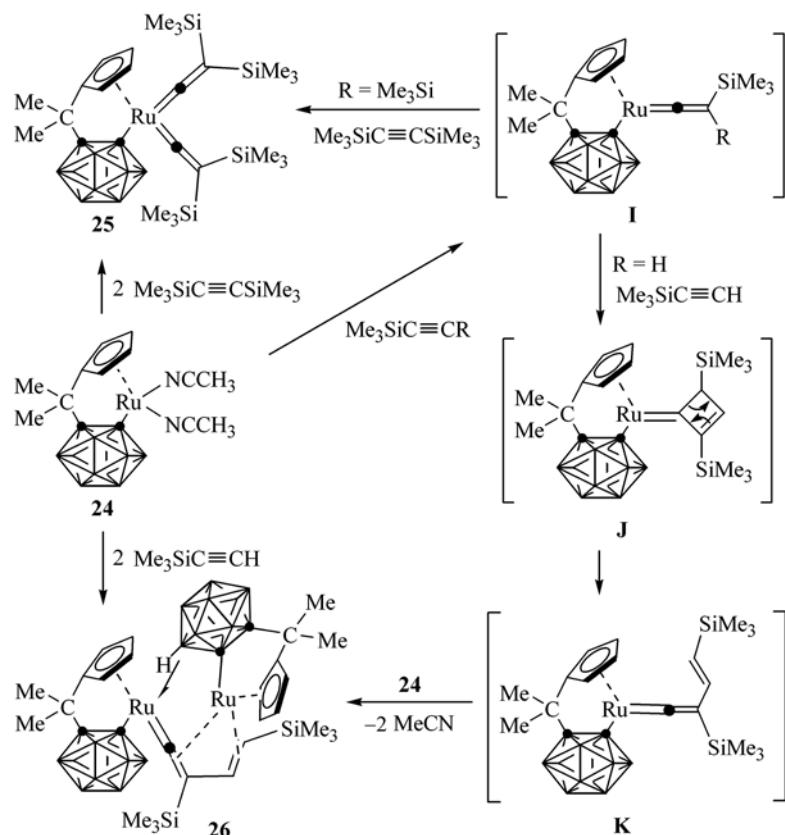


图 12

等当量的 $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ 与 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 反应则生成钉(Ⅱ)氢配合物 $[\eta^5\text{C}_5\text{H}_5\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}]\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2$ (27)，其中配体是由 $\text{C}_{\text{cage}}-\text{C}_{\text{ring}}$ 偶联反应而得(图13)^[49,57]。这个实验结果出乎意料并且未见文献报道^[55,56]，我们认为大位阻的碳硼烷和有大锥角的膦配体在这个C—C偶联反应中起了重要的作用。图13解释了这个由位阻效应诱导的钉参与的C—C偶联反应的可能机理： $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ 与 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 反应生成中间体L，还原消除得到二烯中间体M，氧化加成生成N，然后脱除 PPh_3 及 η^1 到 η^5 的转化得到最终产物。

另一个由碳硼烷诱导的C—C偶联反应是24与炔烃的反应。钉配合物 $[(\eta^5\text{C}_5\text{R}_5)\text{RuXL}_2](\text{R}=\text{H}, \text{Me}; \text{X}=\text{halide}; \text{L}_2=\text{neutral ligands})$ 可催化炔烃三聚生成苯衍生物，而且普遍认为[CpRu]在反应中是非常稳定的官能团^[58-62]。室温下24与三当量芳炔 $\text{ArC}\equiv\text{CH}$ 在甲苯中反应以高收率得到了含有三环结构的钉配合物 $[\eta^4:\sigma\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Ar}_3)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{Ru}(\text{NCCH}_3)$ (28)

(图14)，其结构得到了单晶X射线衍射所证明^[63]。很明显，配合物24中的环戊二烯基被活化且与炔烃发生偶联反应。通过DFT计算我们提出了反应机理如图14所示，两分子炔烃对Ru(Ⅱ)的氧化偶联得到中间体O，其反应的区域选择性主要由两个芳基控制； CH_3CN 配位得到钉杂环戊二烯中间体P，由于大位阻的碳硼烷基团阻止了第三分子炔烃的配位，从而改变了反应途径，使P中新生成的二烯单元分步迁移至环戊二烯基上得到Q；新配位的炔烃与环己二烯基中的配位双键通过氧化偶联生成R，最后还原消除得到28。碳硼烷的空间位阻效应在这个反应中起到了至关重要的作用，它不仅保护了 $\text{Ru}-\text{C}_{\text{cage}}$ 键，而且阻止了炔烃对P中Ru原子的配位，从而促进了C—C偶联的发生。

6 碳硼烷配合物中 $\text{Zr}-\text{C}_{\text{cage}}$ 键的反应

由于碳硼烷金属配合物中 $\text{M}-\text{C}_{\text{cage}}$ 键的惰性在很大程度上限制了碳硼烷的衍生化，我们认为如果

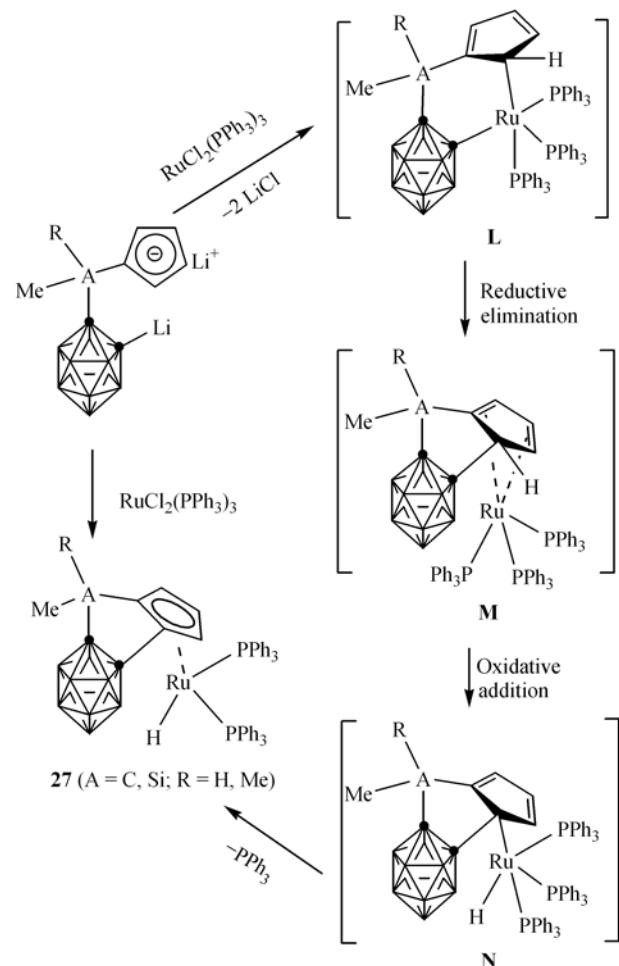


图 13

金属同时与碳硼烷笼上的两个碳原子键联, 所得的三元金属杂环(碳硼炔金属配合物, 图1)由于环的张力及金属具有较大的配位空间而变得活泼, 较容易与不饱和分子发生反应, 该设想得到了实验的证实。

2003年, 我们首先通过 $[\eta^5:\sigma\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_9\text{H}_6)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{ZrCl}_2$ 与等当量的 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 在THF中反应以60%的产率得到了第一例碳硼炔锆配合物 $[\{\eta^5:\sigma\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_9\text{H}_6)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}\text{ZrCl}(\eta^3\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})][\text{Li}(\text{THF})_4]$ (29)(图15)^[64], 但尝试多种除去配位的Cl原子的方法来制备中性配合物都没有成功。单晶结构表明, 锯除了与碳硼烷上相邻的两个碳原子直接键联外, 还和碳硼烷通过“agostic-like”的 $\text{Zr}-\text{H}-\text{B}$ 键相联, 这个新键型可用 $\text{Zr}-\eta^3\text{-}(\text{o-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 来表示。 $[\eta^3\text{-}(\text{o-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]^{2-}$ 配体向中心金属提供了三对电子, 它与环戊二烯基

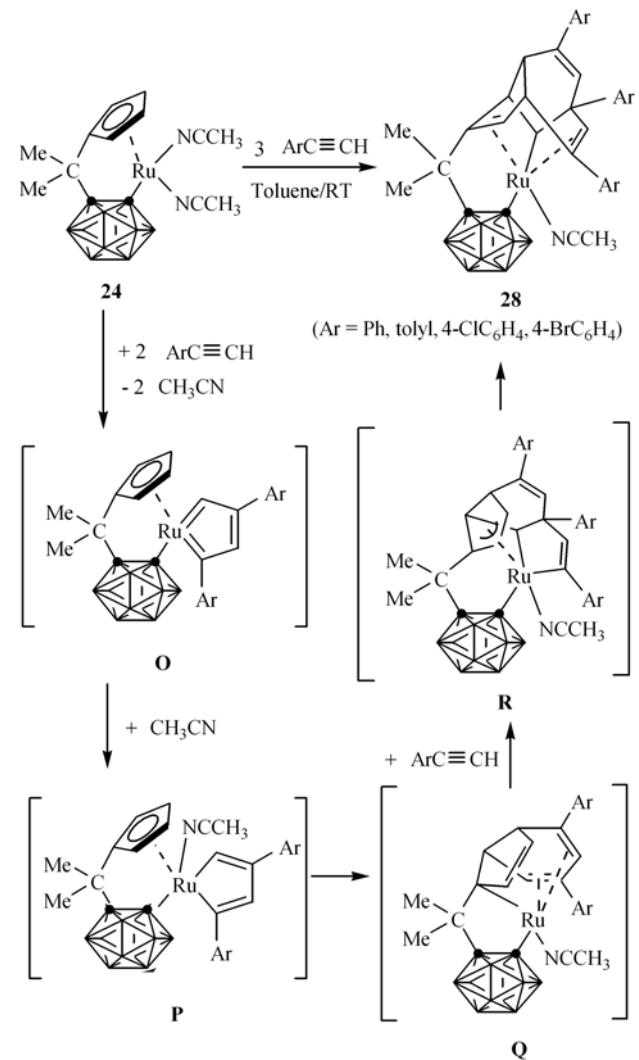


图 14

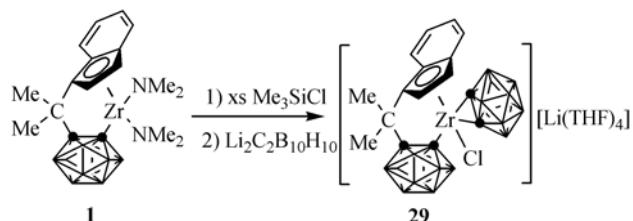


图 15

负离子是等电子体, 于是我们可以很容易地将这个锆阴离子配合物和茂金属配合物 Cp_2MX_2 联想起来。DFT计算表明锆原子与碳硼炔间的相互作用可以用 $\text{Zr}-\text{C}\sigma$ 和 $\text{Zr}-\text{C}\pi$ 键的共振式来表示, 这与 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-benzyne})$ 中锆和苯炔的键合作用非常类似(图16)^[65]。

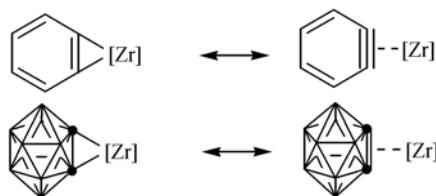


图 16

由于二茂锆-苯炔配合物是有机合成的重要中间体^[66], 我们试图制备其类似物二茂锆-碳硼烷配合物并研究它的化学性质。出乎预料, Cp_2ZrCl_2 和等当量 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 反应并未得到预期产物 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ (L), 而是以 70% 的分离产率得到了其前体 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ (**30**) (图 17)^[67]。

配合物 **30** 与 PhCN、 $\text{CyN}=\text{NCy}$ 及 PhN_3 反应分别生成单插入产物 $\text{Cp}_2\text{Zr}[\sigma:\sigma\text{-N}=\text{C}(\text{Ph})(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ (PhCN) (**31**)、 $\text{Cp}_2\text{Zr}[\sigma:\sigma\text{-CyNC}(\text{=NCy})(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ (**32**) 和 $\text{Cp}_2\text{Zr}[\eta^2:\sigma\text{-}(\text{PhNN=N})(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ (**33**) (图 17)^[67]。在这些反应中, 不饱和分子只插入其中一个 $\text{Zr}-\text{C}_{\text{cage}}$ 键, 另一个则不参与反应。

图 18 列出了可能的反应机理。LiCl 从 **30** 解离生成关键中间体 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ (**S**), PhCN 先配位后插入生成五元金属杂环(**T**), 锆原子再与另一分子的

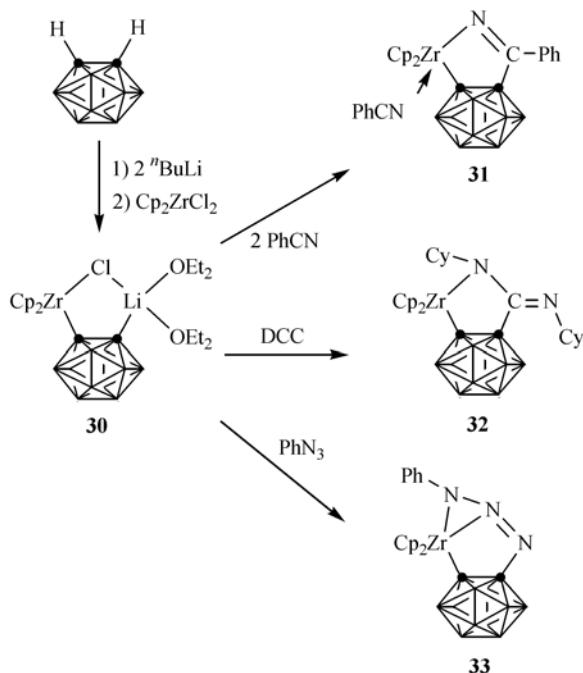


图 17

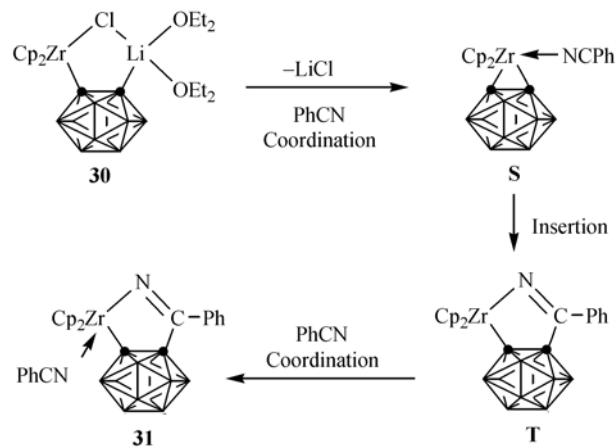


图 18

PhCN 配位以满足其对配位空间的要求。如前所述, 碳硼烷的大空间位阻阻止了 PhCN 进一步的插入反应, 使得碳硼烷的反应具有很高的选择性。

配合物 **30** 也能与多种炔烃反应生成金属杂环戊烯。例如, **30** 与等当量的 $\text{RC}\equiv\text{CR}$ 在甲苯中回流反应以很高的分离产率得到 $1,2\text{-}[\text{Cp}_2\text{ZrC(R)=C(R)}]\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (**34**) (图 19)^[68]; 炔烃配位的化合物 **U** 可以认为是这个反应的中间体, 而且炔烃的极性决定了插入产物的区域选择性; 与极性不饱和分子的反应一样, 在过量炔烃存在下, 延长反应时间也不能得到进一步插入的产物^[68]。

配合物 **34** 是合成官能团化碳硼烷的有效中间体 (图 20)。它在酸性条件下水解生成烯烃取代碳硼烷

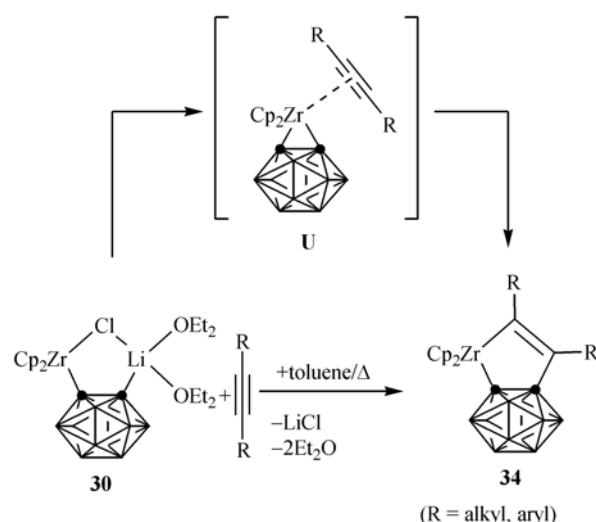


图 19

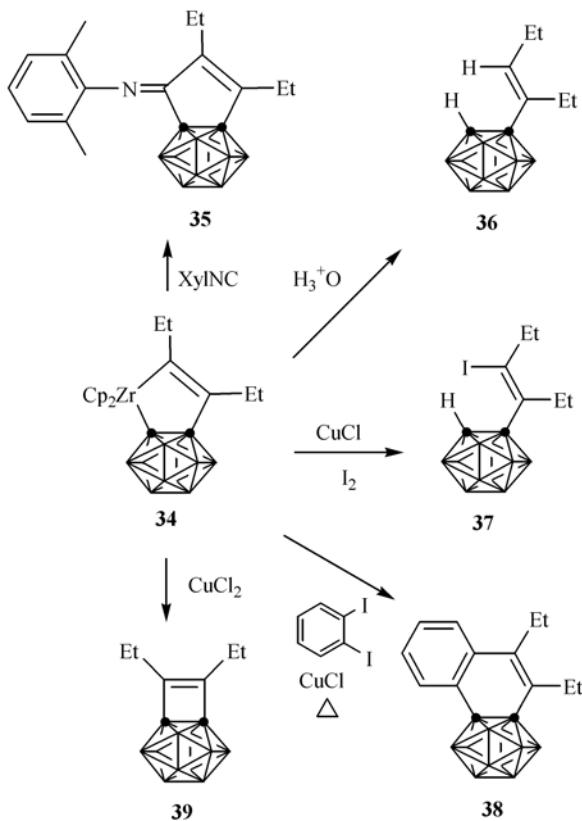


图 20

1-[HC(Et)=C(Et)]-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (**36**); **34** 在 CuCl 存在下与 I₂ 作用以 71% 的分离产率得到单碘取代化合物 1-[CI(Et)=C(Et)]-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (**37**), 反应中没有观察到双碘取代产物 1-I-2[CI(Et)=C(Et)]-1,2-C₂B₁₀H₁₀。而在 **34** 的类似物锆杂环戊二烯 Cp₂Zr[C(R)=C(R)-C(R)=C(R)] 的反应中, 在 CuCl 存在下, 主要产物是二碘化物^[69]。其原因可能是在与 Cu(I) 发生转金属化后, 只有 Cu—C_{vinyl} 键可以参与和 I₂ 的反应, 而 Cu—C_{cage} 键则不参与反应^[70]。配合物 **34** 在 CuCl 存在下与邻二碘苯反应以 81% 的收率生成萘并碳硼烷 1,2-[o-C₆H₄C(Et)=C(Et)]-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (**38**); 80℃ 下 **34** 在甲苯溶液中与 CuCl₂ 作用得到 C—C 偶联产物 1,2-[C(Et)=C(Et)]-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (**39**); 在没有 CuCl 的存在下, 2,6-(CH₃)₂C₆H₃N 可以插入 **34** 中的 Zr—C_{vinyl} 键生成插入产物 1,2-[2',6'-Me₂C₆H₃N=)CC(Et)=C(Et)]-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (**35**)^[71]。

7 碳硼炔镍配合物中 Ni—C_{cage} 键的反应

晶体结构数据显示(η^2 -C₂B₁₀H₁₀)Ni(PPh₃)₂ (**40**)^[72]

中的 C_{cage}—C_{cage} 键的键长比相应的碳硼炔锆配合物^[64]中的短, 这说明金属中心的电子构型对金属和碳硼炔间的成键作用有一定的影响, 使得相应的碳硼炔金属配合物具有不同的反应活性。例如, 配合物 **40** 不与极性不饱和分子反应, 但它能与炔烃及烯烃反应。

配合物 **40** 与中间炔通过 [2+2+2] 环加成反应生成多取代的苯并碳硼烷 1,2-[C(R¹)=C(R²)C(R¹)=C(R²)]-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (**41**) (图 21)^[73], **41** 可以理解为由炔烃对 Ni—C 键的分步插入及随后的还原消除反应而生成。第一分子炔烃插入 Ni—C_{cage} 键生成镍杂环戊烯中间体 **V**, 第二当量的炔烃插入 Ni—C_{vinyl} 键得到区域选择性的产物, 然后还原消除生成 **41** 和金属镍。

配合物 **40** 也能与烯烃反应以很好的区域及立体选择性生成烯基取代的碳硼烷(图 22)^[74]。烯烃首先插入 Ni—C_{cage} 键得到镍杂环戊烷中间体 **X**, 该反应的区域选择性由碳硼烷的位阻控制; β-H/β'-H 消除的速度优于第二当量的烯烃插入而得到烯基取代碳硼烷 1-[HC(Ph)=CH]-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (**42**) (Heck 类型产物) 或 1-[CH₂=C(Ph)CH₂]-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (**43**) (ene 反应类型产物), 值得指出的是五元金属杂环上的 β-H 消除比 β'-H 消除困难^[75]。

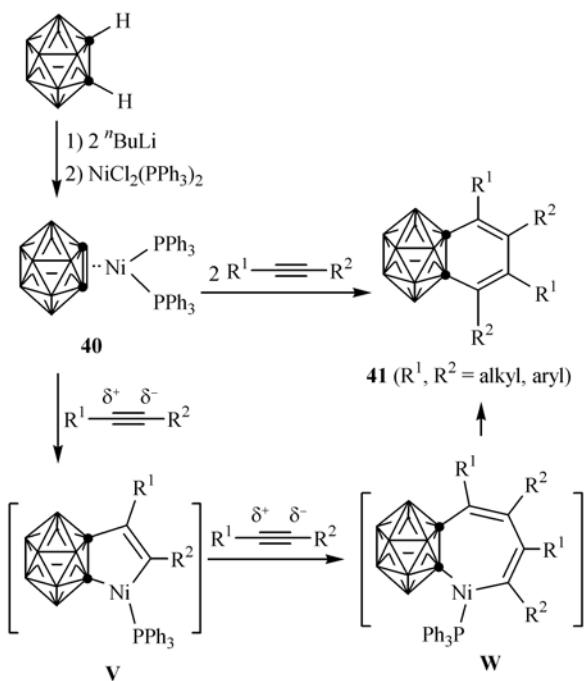


图 21

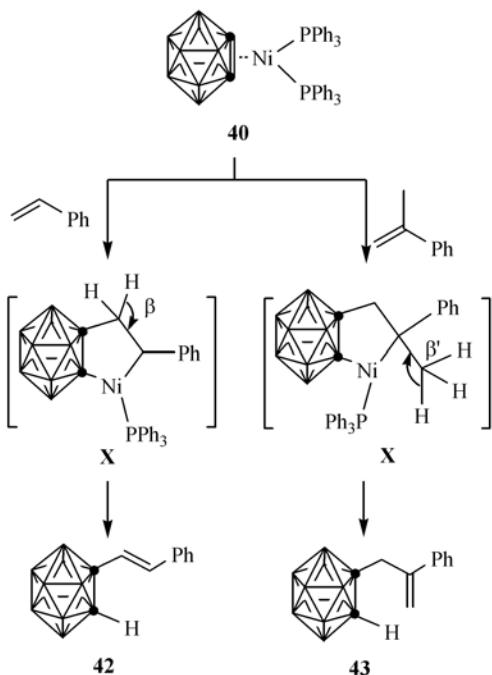


图 22

对于一些含有活化基团的烯烃, 由于分子内杂原子的配位作用阻止了 β -H消除反应的发生。例如, 配合物 **40** 和甲基丙烯酸甲酯或 2-乙烯基吡啶的反应可以得到镍杂环戊烷 [$2\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$]

$\text{Ni}(\text{PPh}_3)$ (**44**) 和 $[\{\text{2-CH}_2\text{CH}(o\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\}\text{Ni}]_3(\mu_3\text{-Cl})[\text{Li}(\text{DME})_3]$ (**45**) (图 23)^[76], 配合物 **44** 和氘水反应可得到氘代产物 $1\text{-}(\text{CH}_2\text{CDHCO}_2\text{Me})\text{-2-D-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (**46**), X 射线衍射分析证明了 **45** 和 **46** 的分子结构。配合物 **44** 或 **45** 可进一步与炔烃反应生成二氢苯并碳硼烷 $1,2\text{-}[\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^3)\text{C}(\text{R}^1)=\text{C}(\text{R}^2)]\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (**47**), 该产物是由炔烃选择性地插入 $\text{Ni}-\text{C}_{\text{alkyl}}$ 键, 然后还原消除而生成, 炔烃的极性决定了反应的区域选择性。在碳硼烷金属配合物的反应中, 含有活化基团的烯烃比炔烃活泼的多, 所以上述反应可以采用一锅法来实现。因此, 金属镍促进的碳硼烷、烯烃、炔烃的三组分反应是合成二氢苯并碳硼烷的非常有效的方法(图 24)^[76]。

8 结论与展望

碳硼烷的位阻效应可以阻止亲电试剂对 $\text{M}-\text{C}_{\text{cage}}$ 键的进攻。通常化学键的相对反应活性由其键能决定, 因此不饱和底物只能在没有 $\text{M}-\text{C}_{\text{alkyl}}$ 键存在的情况下才插入 $\text{M}-\text{N}$ 键; 碳硼烷金属配合物中的 $\text{M}-\text{C}_{\text{cage}}$ 键在反应中的惰性可以归结为位阻因素所致。我们认为在预测化学键的相对反应活性时, 位阻效应比键能更为重要。

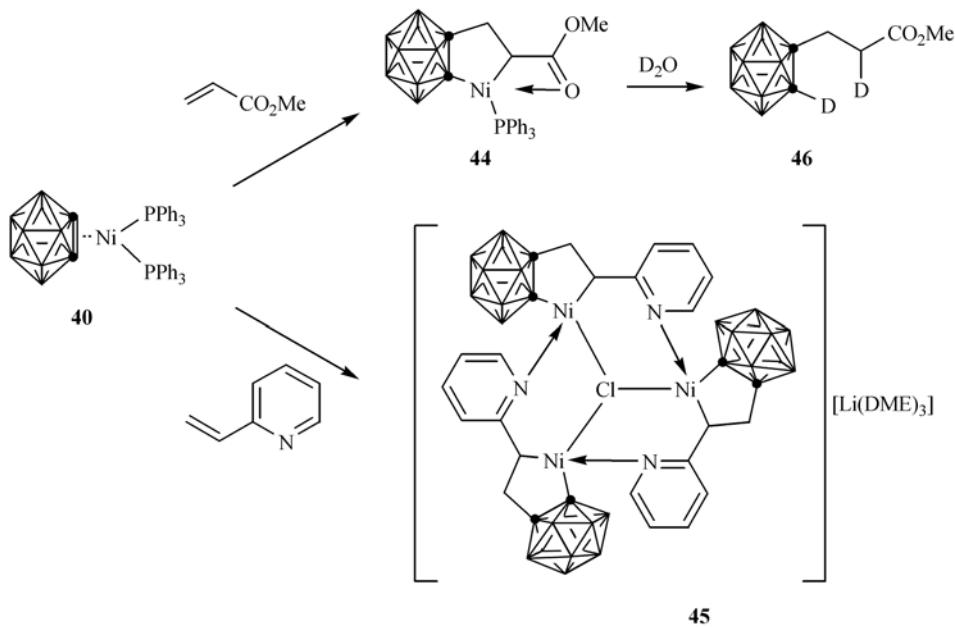


图 23

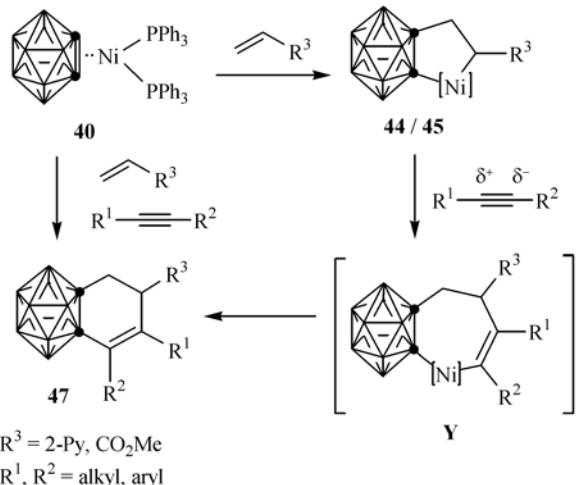


图 24

碳硼烷的位阻效应也能够诱导某些 C—C 偶联反应, 这类由立体位阻诱发的反应也可能适用于其它一些含有大取代基的体系中。

$\text{M}-\text{C}_{\text{cage}}$ 键在碳硼烷金属配合物中是惰性的, 但在碳硼炔金属配合物中却很活泼, 其反应活性和中心金属的电子构型有关; 通过碳硼炔金属配合物和不饱和有机分子的反应可以制备一系列官能团化的碳硼烷衍生物。

尽管 $\text{M}-\text{C}_{\text{cage}}$ 和 $\text{M}-\text{C}_{\text{alkyl}}$ 键的键长基本相同, 然而碳硼烷独特的电子和立体性质导致了它们的化学性质存在很大差别; 相对于发展较完善的经典金属-碳键化学, 对 $\text{M}-\text{C}_{\text{cage}}$ 键的研究还处于初始阶段, 有待将来进一步的探索。

致谢 本工作得到香港特别行政区研究资助局研究基金资助, 特此致谢。

参考文献

- 1 Elschenbroich C, Salzer A. Organometallics-A Concise Introduction. Weinheim: VCH, 1989
- 2 Collman J P, Hegedus L S, Norton J R, Finke R G. Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry. California: University Science Books, 1987
- 3 Crabtree R H. The Organometallic Chemistry of the Transition Metal. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005
- 4 Knowles W S. Asymmetric hydrogenations (Nobel lecture). Angew Chem Int Ed, 2002, 41(12): 1998–2007 [[DOI](#)]
- 5 Noyori R. Asymmetric catalysis: Science and opportunities (Nobel lecture). Angew Chem Int Ed, 2002, 41(12): 2008–2022 [[DOI](#)]
- 6 Sharpless K B. Searching for new reactivity (Nobel lecture). Angew Chem Int Ed, 2002, 41(12): 2024–2032 [[DOI](#)]
- 7 Chauvin Y. Olefin metathesis: The early days (Nobel lecture). Angew Chem Int Ed, 2006, 45(23): 3740–3747 [[DOI](#)]
- 8 Schrock R R. Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reactions (Nobel lecture). Angew Chem Int Ed, 2006, 45(23): 3748–3759 [[DOI](#)]
- 9 Grubbs R H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel lecture). Angew Chem Int Ed, 2006, 45(23): 3760–3765 [[DOI](#)]
- 10 Huheey J E, Keiter E A, Keiter R L. Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity. New York: HarperCollins College Publishers, 1993
- 11 Pruitt R L. Hydroformylation: An old yet new industrial route to alcohols. J Chem Educ, 1986, 63(3): 196–198
- 12 Forster D, Dekleva T W. Catalysis of the carbonylation of alcohols to carboxylic acid synthesis from methanol. J Chem Educ, 1986, 63(3): 204–206
- 13 Tolman C A. The 16 and 18 electron rule in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. Chem Soc Rev, 1972, 1(3): 337–353 [[DOI](#)]
- 14 Xie Z. Advances in the chemistry of metallacarboranes of f-block elements. Coord Chem Rev, 2002, 231(1-2): 23–46
- 15 Deng L, Xie Z. Advances in the chemistry of carboranes and metallacarboranes with more than 12 vertices. Coord Chem Rev, 2007, 251(17-20): 2452–2476 [[DOI](#)]
- 16 Deng L, Xie Z. A journey from 12-vertex to 14-vertex carboranes and to 15-vertex metallacarboranes. Organometallics, 2007, 26(8): 1832–1845 [[DOI](#)]

- 17 Hosmane N S, Maguire J A. Metallacarborane of d- and f-Block Metals. *Comprehensive Organometallic Chemistry III*. Vol 3. Oxford: Elsevier, 2007
- 18 Saxena A K, Hosmane N S. Recent advances in the chemistry of carborane metal complexes incorporating d- and f-block elements. *Chem Rev*, 1993, 93(3): 1081—1124
- 19 Grimes R N. Transition Metal metallacarboranes. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. Vol 1. Oxford; New York; Tokyo: Pergamon, 1995
- 20 Xie Z. Cyclopentadienyl-carboranyl hybrid compounds: A new class of versatile ligands for organometallic chemistry. *Acc Chem Res*, 2003, 36(1): 1—9
- 21 Xie Z. Group 4 metallocenes incorporating constrained-geometry carboranyl ligands. *Coord Chem Rev*, 2006, 250(1-2): 259—272
- 22 Shen H, Xie Z. Constrained-geometry ruthenium carboranyl complexes and their unique chemical properties. *Chem Comm*, 2009, (18): 2431—2445
- 23 Sit M M, Chan H S, Xie Z. Synthesis, structure, and reactivity of group 4 metallacycles incorporating a Me_2C -linked cyclopentadienyl-carboranyl ligand. *Dalton Trans*, 2008, (11): 1454—1464 [[DOI](#)]
- 24 Wang H, Wang Y, Chan H S, Xie Z. Synthesis, structural characterization, reactivity, and thermal stability of $[\eta^5:\sigma\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{Ti}(\text{R})(\text{NMe}_2)$. *Inorg Chem*, 2006, 45(14): 5675—5683 [[DOI](#)]
- 25 Wang H, Li H W, Xie Z. Multiple insertion of unsaturated molecules into the $\text{Zr}-\text{N}$ bonds of $[\eta^5:\sigma\text{-Me}_2\Lambda(\text{C}_9\text{H}_6)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$ ($\Lambda = \text{C}, \text{Si}$). *Organometallics*, 2003, 22(22): 4522—4531 [[DOI](#)]
- 26 Wang H, Wang Y, Li H W, Xie Z. Synthesis, structural characterization, and olefin polymerization behavior of group 4 metal complexes with constrained-geometry carborane ligands. *Organometallics*, 2001, 20(24): 5110—5118 [[DOI](#)]
- 27 Wang Y, Wang H, Wang H, Chan H S, Xie Z. Reactions of $\text{L}_2\text{Zr}(\text{NMe})_2$ with Me_3Al and $\text{PhC}\equiv\text{CH}$: synthesis and structural characterization of new zirconium carborane complexes [$\text{L}_2 = \text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_9\text{H}_6)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ and $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$]. *J Organomet Chem*, 2003, 683(1): 39—43 [[DOI](#)]
- 28 Zi G, Li H W, Xie Z. Synthesis, structural characterization, and catalytic property of group 4 metal carborane compounds with a $\text{'Pr}_2\text{NB}$ -bridged constrained-geometry ligand. *Organometallics*, 2002, 21(19): 3850—3855 [[DOI](#)]
- 29 Wang H, Chan H S, Okuda J, Xie Z. Synthesis, structural characterization, and catalytic properties of group 4 metal complexes incorporating a phosphorus-bridged indenyl-carboranyl constrained-geometry ligand. *Organometallics*, 2005, 24(13): 3118—3124 [[DOI](#)]
- 30 Wang H, Chan H S, Xie Z. Pentavalent vs tervalent phosphorus-bridged ligands. Synthesis and structural characterization of unexpected group 4 metal complexes incorporating an indenylide unit, $[\sigma\text{-}\sigma\text{-Pr}_2\text{NP}(\text{O})(\text{C}_9\text{H}_6)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{M}(\text{NR}_2)_2$. *Organometallics*, 2006, 25(10): 2569—2573 [[DOI](#)]
- 31 Wang H, Shen H, Chan H S, Xie Z. Synthesis and structural characterization of group 4 metal complexes bearing pentavalent phosphorus-bridged ligands $[(\text{C}_{13}\text{H}_8)(\text{'Pr}_2\text{N})\text{P}(\text{-O})(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]^{2-}$ and $[(\text{C}_{13}\text{H}_9)(\text{'Pr}_2\text{N})\text{P}(\text{=O})(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]^{2-}$. *Organometallics*, 2008, 27(15): 3964—3970 [[DOI](#)]
- 32 Tunge J A, Czerwinski C J, Gately D A, Norton J R. Mechanism of insertion of carbodiimides into the $\text{Zr}-\text{C}$ bonds of zirconiaaziridines. Formation of α -amino amidines. *Organometallics*, 2001, 20(2): 254—260 [[DOI](#)]
- 33 Martins A M, Ascenso J R, de Azevedo C G, Dias A R, Duarte M T, da Silva J F, Veiros L F, Rodrigues S S. Insertion of isocyanides into group 4 metal-carbon and metal-nitrogen bonds. Syntheses and DFT calculations. *Organometallics*, 2003, 22(21): 4218—4228 [[DOI](#)]
- 34 Cano J, Sudupe M, Royo P, Mosquera M E G. Insertion reactions into the metal-alkyl and metal-amido bonds of 1,3-di(silyl- η -amido)cyclopentadienyl titanium and zirconium complexes. *Organometallics*, 2005, 24(10): 2424—2432 [[DOI](#)]
- 35 Vujkovic N, Ward B D, Maisse-François A, Wadeohl H, Mountford P, Gade L H. Imido-alkyne coupling in titanium complexes: New insights into the alkyne hydroamination reaction. *Organometallics*, 2007, 26(23): 5522—5534 [[DOI](#)]
- 36 Sánchez-Nieves J, Royo P, Pellinghelli M A, Tiripicchio A. Insertion of isocyanides into tantalum-methyl and tantalum-amido bonds. *Organometallics*, 2000, 19(16): 3161—3169 [[DOI](#)]
- 37 Gately D A, Norton J R, Goodson P A. Insertion of isocyanates, CO_2 , and ethylene carbonate into the Zr-C and Zr-N bonds of imine complexes. Construction of chiral centers like those in α -amino acids. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(3): 986—996 [[DOI](#)]
- 38 Gambarotta S, Strologo S, Floriani C, Chiesi-Villa A, Guastini C. Insertion of carbon dioxide-like molecules into zirconium-carbon bonds: reactivity of dialkylbis(cyclopentadienyl)zirconium(IV) with diphenylketene, aryl isocyanates, and *p*-tolylcarbodiimide. *Inorg*

- Chem, 1985, 24(5): 654—660[\[DOI\]](#)
- 39 Shen H, Chan H-S, Xie Z. Reaction of $[\sigma\eta^5-(C_9H_6)C_2B_9H_{10}]Zr(NMe_2)(DME)$ with guanidines: metallacarborane-mediated C—N bond cleavage and 1,5-sigmatropic rearrangement. J Am Chem Soc, 2007, 129(43): 12934—12935[\[DOI\]](#)
- 40 Thirupathi N, Yap G P A, Richeson D S. Mono- and dianionic guanidinate ligands. Reactivity of $[^3PrNC(N^3Pr)_2]Ta(NMe_2)_3$ and $[(^3PrNH)C(N^3Pr)_2]TaCl(NMe_2)_3$ with Me_3SiCl and $ArNC$ ($Ar = 2,6-Me_2C_6H_4$). Organometallics, 2000, 19(13): 2573—2579[\[DOI\]](#)
- 41 Wu Z, Dimmick J B, Xue Z. Multi-insertion reactions of isocyanides with zirconium amido silyl complexes. Organometallics, 1999, 18(6): 1002—1010[\[DOI\]](#)
- 42 Amor F, Sánchez-Nieves J, Royo P, Jacobsen H, Blaque O, Berke H, Lanfranchi M, Pellinghelli M A, Tiripicchio A. Competitive insertion of isocyanide into tantalum-amido and tantalum-methyl bonds. Eur J Inorg Chem, 2002, (11): 2810—2817[\[DOI\]](#)
- 43 Saoud M, Romerosa A, Peruzzini M, Water-soluble ruthenium vinylidene and allenylidene complexes: Potential catalysts for ring-opening metathesis. Organometallics, 2000, 19(20): 4005—4007[\[DOI\]](#)
- 44 Chen X, Xue P, Sung H H Y, Williams I D, Peruzzini M, Bianchini C, Jia G. Ruthenium-promoted Z-selective head-to-head dimerization of terminal alkynes in organic and aqueous media. Organometallics, 2005, 24(18): 4330—4332[\[DOI\]](#)
- 45 Katayama H, Yari H, Tanaka M, Ozawa F. (Z)-Selective cross-dimerization of arylacetylenes with silylacetylenes catalyzed by vinylideneruthenium complexes. Chem Commun, 2005, (34): 4336—4338[\[DOI\]](#)
- 46 Wakatsuki Y, Koga N, Yamazaki H, Morokuma K. Acetylene π -coordination, slippage to σ -coordination, and 1,2-hydrogen migration taking place on a transition metal. The case of a Ru(II) complex as studied by experiment and *ab initio* molecular orbital simulations. J Am Chem Soc, 1994, 116(18): 8105—8111[\[DOI\]](#)
- 47 Yi C S, Liu N, Rheingold A L, Liable-Sands L M, Guzei I A. Reaction of the *in-situ*-generated ruthenium-acetylidyne complex $C_5Me_3Ru(PPh_3)C \equiv CPh$ with small molecules. Organometallics, 1997, 16(17): 3729—3731
- 48 Sun Y, Chan H S, Dixneuf P H, Xie Z. Synthesis, structural characterization, ligand displacement reaction, and electrochemical property of ruthenium complexes incorporating linked cyclopentadienyl-carboranyl ligands. Organometallics, 2004, 23(24): 5864—5872[\[DOI\]](#)
- 49 Sun Y, Chan H S, Dixneuf P H, Xie Z. An unprecedented intramolecular coupling of *o*-carboranyl and cyclopentadienyl. Synthesis and structural characterization of a ruthenium complex containing a novel doubly-bridged cyclopentadienyl-carboranyl ligand. Chem Commun, 2004, 2588—2589
- 50 Sun Y, Chan H S, Dixneuf P H, Xie Z. Reactions of $[\eta^5:\sigma\text{-}Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})]Ru(\text{COD})$ with Lewis bases: Synthesis, structure, and electrochemistry of ruthenium amine, nitrile, carbene, phosphite and phosphine complexes. J Organomet Chem, 2006, 691(13): 3071—3082[\[DOI\]](#)
- 51 Sun Y, Chan H S, Xie Z. Reaction of $[\eta^5:\sigma\text{-}Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})]Ru(NH_2Pr')_2$ with alkynes. Synthesis and structural characterization of ruthenium aminocarbene and enamine complexes. Organometallics, 2006, 25(14): 3447—3453[\[DOI\]](#)
- 52 Sun Y, Chan H S, Dixneuf P H, Xie Z. Reaction of $[\eta^5:\sigma\text{-}Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})]Ru(NCCH_3)_2$ with $Me_3SiC \equiv CR$. Synthesis and structural characterization of mononuclear ruthenium bis(vinylidene) and vinylvinylidene complexes. Organometallics, 2006, 25(11): 2719—2721[\[DOI\]](#)
- 53 Katayama H, Wada C, Taniguchi K, Ozawa F. Effect of substituents on the formation of vinylideneruthenium(II) complexes. X-ray structures of $RuCl_2\{=C=C(Z)Ph\}(dcpmp)$ ($Z = H, SiMe_3$; dcpmp = $C_5H_5N(CH_2PCy_2)_2$). Organometallics, 2002, 21(15): 3285—3291[\[DOI\]](#)
- 54 Tenorio M A J, Tenorio M J, Puerta M C, Valerga P. Alkyne coupling reactions mediated by tris(pyrazolyl)borate ruthenium vinylidene complexes: X-Ray crystal structures of $[TpRu=C=CHPh(PEt_3)_2][BPh_4]$ and $[TpRu=C=C(COOMe)CH=CHCOOMe(PEt_3)_2][BPh_4]$. Organometallics, 2000, 19(7): 1333—1342[\[DOI\]](#)
- 55 Carmichael D, Klankermayer J, Ricard L, Seebot N. Synthesis and resolution of the planar chirality of ester-functionalised phospharuthenocenes. Chem Commun, 2004, 1144—1145
- 56 Kunz D, Fröhlich R, Erker G. Preparation and structural features of lithium cyclopentadienides that contain amino acid-derived Cp-substituents. Organometallics, 2001, 20(3): 572—574[\[DOI\]](#)
- 57 Sun Y, Chan H S, Xie Z. Reaction scope and mechanism of sterically induced ruthenium-mediated intramolecular coupling of *o*-carboranyl with cyclopentadienyl. Synthesis and structure of ruthenium complexes incorporating doubly linked cyclopentadienyl-carboranyl ligands. Organometallics, 2006, 25(17): 4188—4195[\[DOI\]](#)
- 58 Trost B M, Toste F D, Pinkerton A B. Non-metathesis ruthenium-catalyzed C—C bond formation. Chem Rev, 2001, 101(7): 2067—2096[\[DOI\]](#)

- 59 Ritleng V, Sirlin C, Pfeffer M. Ru-, Rh-, and Pd-catalyzed C—C bond formation involving C—H activation and addition on unsaturated substrates: Reactions and mechanistic aspects. *Chem Rev*, 2002, 102(5): 1731—1770 [[DOI](#)]
- 60 Bruneau C, Dixneuf P H. Ruthenium Catalysts and Fine Chemistry. Berlin: Springer, 2004
- 61 Trost B M, Frederiksen M U, Rudd M T. Ruthenium-catalyzed reactions - A treasure trove of atom-economic transformations. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(41): 6630—6666 [[DOI](#)]
- 62 Bruneau C, Dixneuf P H. Metal vinylidenes and allenylidenes in catalysis: Applications in anti-markovnikov additions to terminal alkynes and alkene metathesis. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(14): 2176—2203 [[DOI](#)]
- 63 Sun Y, Chan H S, Zhao H, Lin Z, Xie Z. Ruthenium-mediated coupling/cycloaddition of the cyclopentadienyl ligand in $\{[\eta^5:\sigma\text{-Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_2\}$ with alkynes. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(33): 5533—5536 [[DOI](#)]
- 64 Wang H, Li H W, Huang X, Lin Z, Xie Z. Synthesis, structure, and bonding of a zirconocene-1,2-dehydro-*o*-carborane complex. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(36): 4347—4349 [[DOI](#)]
- 65 Buchwald S L, Watson B T, Huffman J C. Trimethylphosphine adduct of the zirconocene-benzyne complex: Synthesis, reactions, and X-ray crystal structure. *J Am Chem Soc*, 1986, 108(23): 7411—7413 [[DOI](#)]
- 66 Buchwald S L, Nielsen R B. Group 4 metal complexes of benzenes, cycloalkynes, acyclic alkynes, and alkenes. *Chem Rev*, 1988, 88(7): 1047—1058 [[DOI](#)]
- 67 Deng L, Chan H S, Xie Z. Synthesis, structure, and reactivity of a zirconocene-carbonyne precursor. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(40): 13774—13775 [[DOI](#)]
- 68 Ren S, Chan H S, Xie Z. Reaction of zirconocene-carbonyne precursor with alkynes: an efficient route to zirconacyclopentenes incorporating a carboranyl unit. *Organometallics*, 2009, 28(14): 4106—4116 [[DOI](#)]
- 69 Xi C, Huo S, Afifi T H, Hara R, Takahashi T. Remarkable effect of copper chloride on diiodination of zirconacyclopentadienes. *Tetrahedron Lett*, 1997, 38(23): 4099—4102 [[DOI](#)]
- 70 Ren S, Xie Z. A facile and practical synthetic route to 1,1-Bis(*o*-carborane). *Organometallics*, 2008, 27(19): 5167—5168
- 71 Ren S, Chan H S, Xie Z. Synthesis, structure, and reactivity of zirconacyclopentene incorporating a carboranyl unit. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(11): 3862—3863 [[DOI](#)]
- 72 Sayler A A, Beall H, Sieckhaus J F. Unusual chelated *o*-carborane transition metal complex. *J Am Chem Soc*, 1973, 95(17): 5790—5792 [[DOI](#)]
- 73 Deng L, Chan H S, Xie Z. Nickel-mediated regioselective [2+2+2] cycloaddition of carbonyne with alkynes. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(24): 7728—7729 [[DOI](#)]
- 74 Qiu Z, Xie Z. Nickel-mediated coupling reactions of carbonyne with alkenes: a synthetic route to alkenylcarboranes. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(35): 6572—6575 [[DOI](#)]
- 75 Huang X, Zhu J, Lin Z. β -Hydrogen elimination of five-membered-ring metallacycles. Is it possible? *Organometallics*, 2004, 23(17): 4154—4159 [[DOI](#)]
- 76 Qiu Z, Xie Z. Nickel-mediated three-component cycloaddition reaction of carbonyne, alkenes, and alkynes. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(6): 2084—2085 [[DOI](#)]

Unique chemical properties of metal-carbon bonds in metal-carboranyl and metal-carboryne complexes

QIU ZaoZao & XIE ZuWei*

Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, China

Abstract: The metal-carbon bonds in metal-carboranyl and metal-carboryne complexes behave very differently from those in classical organometallic complexes. The unique electronic and steric properties of icosahedral carboranyl moiety make the M—C bond in metal-carboranyl complexes inert toward unsaturated molecules, and on the other hand, the sterically demanding carborane cage can induce unexpected C—C coupling reactions. The M—C bonds in metal-carboryne complexes are, however, active toward various kinds of unsaturated molecules and the reactivity patterns are dependent upon the electronic configurations of the metal ions. This account provides an overview of our recent work in this area.

Keywords: boron cluster, carborane, carboryne, insertion, metal-carbon bond