



几种螺环稠合六元环氮杂卡宾-铱(III)钯型配合物的衍生合成

言志博¹, 彭猛¹, 谢文平², 王鸿³, 卢卡¹, 彭俊钦¹, 蔡恒¹, 代坤龙², 张辅民¹, 张晓明¹, 涂永强^{1,2*}

1. 兰州大学功能有机分子化学国家重点实验室, 化学化工学院, 兰州 730000

2. 上海交通大学化学化工学院, 变革性分子前沿科学研究中心, 上海 200240

3. 浙江工业大学药学院, 绿色制药协同创新中心, 杭州 310014

*通讯作者, E-mail: tuyq@lzu.edu.cn, tuyq@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2022-12-29; 接受日期: 2023-02-01; 网络版发表日期: 2023-02-23

中国教育部“111”计划、科技部重大项目(编号: 2018ZX09711001-005-002)、上海市科技委员会(编号: 19JC1430100)和国家自然科学基金(编号: 21502080, 21772019, 21772076, 21871117, 91956203, 21971095)资助项目

摘要 2014年, 我们设计合成了一类结构独特的螺环稠合六元环-氮杂卡宾配体(SNHC), 并初步证明了该配体比一般的咪唑型五元环氮杂卡宾具有更强的亲核能力和配位能力. 在温和条件下, SNHC配体与Ir(I)发生快捷的氧化还原配位, 生成了含有两个Ir-C共价键的Ir(III)钯形有机金属氢化物SNIr-H, 产率高达91%. 该类配合物在催化C-H活化/C-Si、C-C键形成反应中具有较高的活性和区域选择性, 因此有必要合成更多的类似物和衍生物, 进一步拓宽并深化该类配合物催化性质研究. 本文通过扩展配体类型和Ir-C共价键的杂化模式, 进一步转化和衍生该类金属有机配合物. 这些化合物为开发新的金属有机试剂、新的催化反应性质提供了物质基础.

关键词 螺环稠合氮杂卡宾, 衍生合成, 金属-碳共价键, 迁移插入

1 引言

金属有机配位化合物的反应性质在很大程度上取决于配体的结构. 设计合成具有新颖配体结构的金属有机化合物、开发它们的化学反应性质, 是金属有机化学领域持续的研究热点. 对于给定的中心金属, 如配体与金属之间具有更多的金属-碳共价键, 则配合物可能比相应金属-杂原子键(N、O、P)配合物更加活泼, 更具有化学反应的多样性, 特别是对于C-H活化/C

-C形成的反应^[1]. 然而, 更多的金属-碳共价键会使配合物更不稳定, 且合成的难度也随之增大, 因此具有多个金属-碳共价键的配合物的报道很少^[2]. 鉴于此, 自2012年以来, 本课题组就致力于合成具有强给电子能力和亲核性的配体, 进而合成新型的金属有机配合物, 并期望研究、发现新的化学反应性质.

氮杂卡宾(N-heterocyclic carbenes, NHC)本身可作为有机催化剂, 同时又是一类有别于氮、磷、氧、硫等杂原子的配体. NHC与过渡金属络合形成了一大类

引用格式: Yan ZB, Peng M, Xie WP, Wang H, Lu K, Peng JQ, Cai H, Dai KL, Zhang FM, Zhang XM, Tu YQ. Synthesis and characterization of Ir(III) complexes with highly nucleophilic spirocyclic 6-membered ring's NHC ligands. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 516–521, doi: 10.1360/SSC-2022-0255

金属有机化合物,除了用于催化剂,还在材料科学、生物医药等领域中发挥着极其重要的作用^[3].特别是与Ru等过渡金属形成的Grubbs催化剂,可催化烯烃复分解反应,这一反应和催化剂已获得诺贝尔化学奖,卡宾化学因此得到了广泛的关注和研究.其中,以具有咪唑骨架的五元环氮杂卡宾报道最多,这主要得益于咪唑骨架中稳定的五元环系和与杂原子共轭的双键存在,使卡宾配体在制备和转化过程中不易发生分解^[4].1991年,Arduengo等^[5]证明了增大卡宾位点周围空间位阻可以增加其稳定性,并成功分离得到了游离态氮杂卡宾IAd.之后,Bertrand课题组^[6]发展了一类结构中存在大位阻季碳的环烷基氨基卡宾(cyclic alkyl amino carbenes, CAACs),在反应中表现出很强的亲核性.据报道,CAAC^{Menthyl}的TEP值(Tolman electronic parameter)为2042 cm⁻¹,远小于正常卡宾的数值(2048~2052 cm⁻¹)^[7].如图1a所示,卡宾的TEP值越小,表明卡

宾的亲核性或配位能力越强.六元环氮杂卡宾具有相对柔性的骨架,依靠氮原子、芳环的共轭作用不足以稳定卡宾,所以报道得较少.结合本课题组在螺环化合物方面的工作,我们设想通过引入空间位阻和刚性较大的螺[4,4]壬烷结构,有可能增加卡宾的稳定性.2014年,本课题组^[8]合成了这类具有独特螺环耦合结构的SNHC,根据羰基配合物的红外光谱数据计算得到它的TEP值为2044 cm⁻¹,这说明SNHC比多数氮杂卡宾配体具有更强的亲核性.

之后,我们成功将这种强亲核性氮杂卡宾配体应用于钳形配合物的制备中,在温和条件下高效地合成了一类具有两个Ir-C共价键的Ir(III)钳形配合物^[9],并成功将这类配合物应用于C-H键活化、C-C键形成的催化活性反应研究中(图1b).在进一步的研究过程中我们发现,一般的五元咪唑型氮杂卡宾并不能促进一些低价金属发生连续的C-H活化反应而生成含有多碳-金属共价键的目标产物.因此,我们推断,具有螺环耦合的强亲核性氮杂卡宾配体可以进一步引入各种副配体,得到更多具有多碳-金属共价键的衍生物.本文中,以我们前期工作为基础,设计合成了CO、PPh₃、2-Phpy等配体配位,以及含有更多Ir-C共价键的有机金属配合物(图1c).

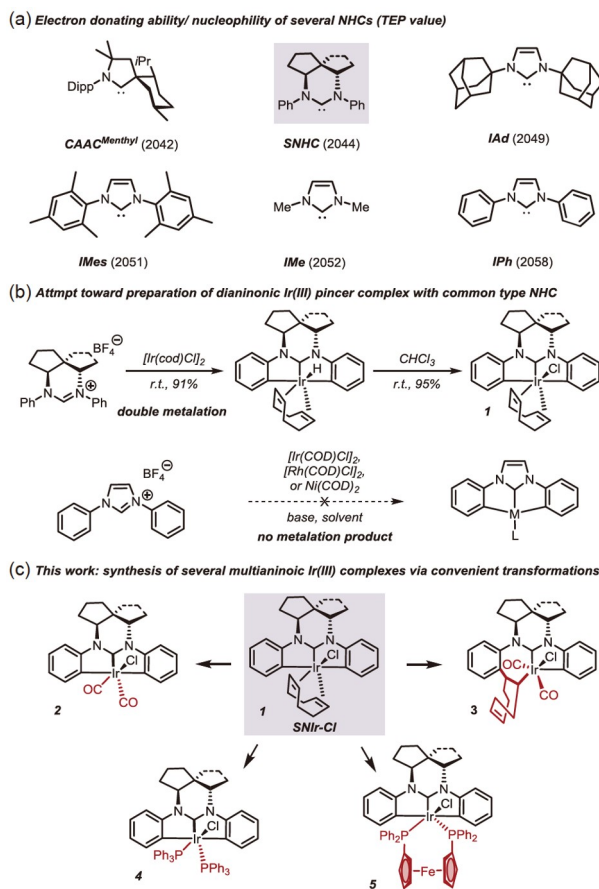


图1 含有多个Ir-C共价键配合物的转化和合成(网络版彩图)
Figure 1 Transformation and synthesis of complexes possessing Ir-C covalent bonds (color online).

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 本文所有提及试剂均为商业购买的国产分析纯试剂,实验所有溶剂均通过标准操作方法纯化.二氯甲烷(DCM)、1,2-二氯乙烷(DCE)、氯仿(CHCl₃)溶剂用氢化钙干燥蒸馏得到,甲苯(toluene)、四氢呋喃(THF)、乙醚(Et₂O)溶剂使用钠干燥回流得到.薄层层析色谱采用紫外荧光显色(254 nm),磷钼酸显色或者碘缸显色.

仪器: 若无特别说明,本文中无水无氧操作均在手套箱中进行(水<0.05 ppm,氧<0.05 ppm).核磁共振¹H NMR、¹³C NMR、¹⁹F NMR和³¹P NMR谱使用Bruker AM-400MHz、Bruker AVANCE-500MHz或Varian Mercury-600MHz测得(德国).X射线衍射数据使用Agilent SuperNova Eos衍射仪(美国)和Bruker D8 VENTURE衍射仪收集.

2.2 实验方法

配合物**2**的合成步骤: 在手套箱中, 将配合物**1** (195 mg, 0.3 mmol)溶解在3 mL干燥甲苯中, 向其中加入化合物2-苯基吡啶(214 μ L, 1.5 mmol), 搅拌均匀后将反应体系密封, 置于120 $^{\circ}$ C下反应12 h. 反应完毕将体系降至室温, 向其中充入4 MPa CO气体, 密封, 将反应容器继续置于120 $^{\circ}$ C下反应12 h. 待反应结束后, 将反应液使用硅胶柱层析直接分离纯化, 使用石油醚:乙酸乙酯(10:1)洗脱, 得到产物**2**为白色粉末(152.7 mg, 85%收率).

3 结果与讨论

配合物与活泼金属卤化物、膦配体、CO等发生交换反应在多功能配合物及衍生物的制备中发挥重要作用, 可得到具有不同化学性质的配合物^[10]. 在配体解离-络合过程中, 金属周围的配位点被释放, 此时高活性的中心金属即可以通过氧化还原过程插入惰键^[11], 进而发生进一步转化, 得到结构和性质不同的配合物或衍生物.

按照配体交换规则, 我们设想配合物**1**中的1,5-环辛二烯(cod)配体很容易与传统的强场配体CO发生交换反应. 如本课题组^[8]先前报道, 向具有螺环稠合氮杂卡宾骨架的单阴离子配合物Rh-cod前体中通入常压CO, 可以几乎定量地获得SNHC-Rh-CO羰基配合物. 但出乎意料的是, 向配合物**1**的DCM溶液中通入1 atm CO配体后, 该反应并未发生. 将体系置于120 $^{\circ}$ C下反应24 h, 仍然不能得到目标羰基配合物**2** (图2). 基于以上实验结论, 我们推测, 正常情况下, 配合物**1**的双阴离子骨架具有较强刚性, 很大程度上屏蔽了金属与其他配体的配位位点. 根据Mashima课题组^[12]和本课题组^[13]所报道的*N*-芳基化杂环卡宾的半不稳定配体的最新进展, 我们设计了一种2-苯基吡啶配位的“半开放”的活性转化中间体**2-1**, 它可以在中心金属周围提供足够的配位空间, 并通过与两种不同配体依次实现脱金属化/金属化过程来获得最终产物. 根据这一设想, 我们将配合物**1**与2-Phpy在120 $^{\circ}$ C下反应12 h后, 向其中充入4 MPa CO, 成功地在一锅中得到了所需羰基配合物**2**, 产率为85%. 值得注意的是, 半开放中间体**2-1**可以67%的产率分离. 第二步转化可以使用**2-1**和CO单独进行, 这表明中间体**2-1**在该配体交换反应中

介导了脱金属化/金属化过程.

我们接下来对不对称型羰基钳形配合物的合成进行了探索和研究. 使用配合物**1**在120 $^{\circ}$ C下充入4 MPa高压CO气体, 得到的混合物直接通过快速柱层析纯化后, 可以77%的产率获得罕见的不对称型双离子CCC钳形络合物**3** (图3). 我们认为, 在强场配体CO的作用下, 配合物**1**中的双齿cod配体首先与中心金属Ir发生部分解离, 得到可能的中间体**3-1**. 随后, cod的配位双键和双阴离子骨架上的sp² C-Ir键发生了直接的同面分子内迁移插入反应, 从而形成了具有空轨道的不对称型中间体**3-2**. 最后, CO配位得到不对称型钳形配合物**3**. 据我们所知, 这是一个很罕见的分子内插入cod配体的例子.

我们通过X射线单晶衍射分析确认了配合物**3**的分子结构(图4). Ir(1)-C(16)的键长(2.073 Å)处于氮杂卡宾Ir配合物配位键的正常范围内^[9,14]. 配合物中心Ir原子采用八面体配位结构, cod迁移插入后, C(6)-Ir(1)-C(16)咬角为91.08 $^{\circ}$. 此外, 两个小位阻的CO配体呈现出近乎垂直的张角(91.7 $^{\circ}$). 在迁移插入发生后, 形成了独特的不对称型双阴离子钳型骨架, 在稠合的5,6,7元

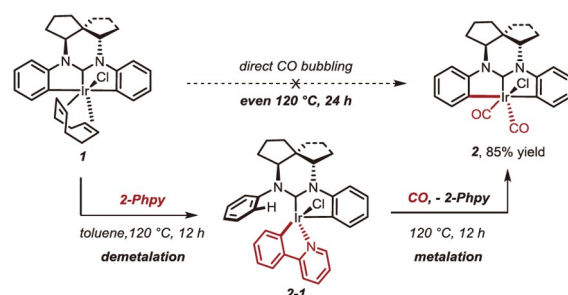


图2 “一锅法”合成羰基钳形配合物**2** (网络版彩图)

Figure 2 One-pot synthesis of pincer-type carbonyl complex **2** (color online).

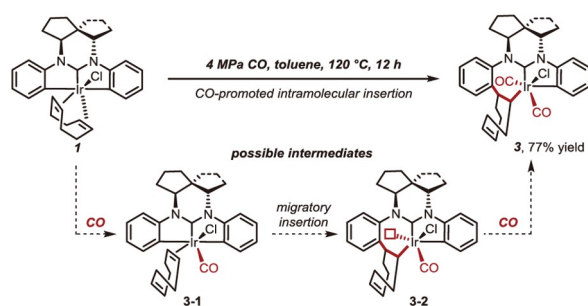


图3 不对称型钳形配合物**3**的合成(网络版彩图)

Figure 3 Synthesis of asymmetric pincer complex **3** (color online).

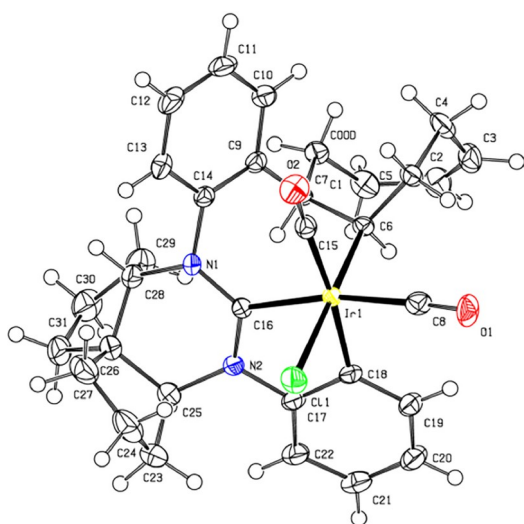


图 4 配合物3的单晶衍射结构(CCDC 2130630). 代表性的键长(Å)和键角(°): Ir(1)–C(16) 2.073(3), Ir(1)–C(6) 2.154(2), Ir(1)–C(8) 1.932(3), Ir(1)–C(15) 1.956(3), Ir(1)–C(18) 2.066(3), Ir(1)–Cl(1) 2.490(6), Ir(1)–C(6) 2.154(2), C(6)–C(7) 1.550(3), C(7)–C(9) 1.516(3), Ir(1)–C(6)–C(7) 110.2°(16), C(6)–Ir(1)–C(16) 91.08°(10), C(6)–C(7)–C(9) 111.9°(2), C(7)–C(9)–C(14) 121.5°(2), C(8)–Ir(1)–C(15) 91.7°(12), C(14)–N(1)–C(16) 120.0°(2), C(16)–N(2)–C(17) 114.8°(2), C(25)–C(26)–C(28) 110.4°(2) (网络版彩图)

Figure 4 X-ray crystal structure of complex **3** (CCDC 2130630). Selected bond lengths (Å) and angles (°): Ir(1)–C(16) 2.073(3), Ir(1)–C(6) 2.154(2), Ir(1)–C(8) 1.932(3), Ir(1)–C(15) 1.956(3), Ir(1)–C(18) 2.066(3), Ir(1)–Cl(1) 2.490(6), Ir(1)–C(6) 2.154(2), C(6)–C(7) 1.550(3), C(7)–C(9) 1.516(3), Ir(1)–C(6)–C(7) 110.2°(16), C(6)–Ir(1)–C(16) 91.08°(10), C(6)–C(7)–C(9) 111.9°(2), C(7)–C(9)–C(14) 121.5°(2), C(8)–Ir(1)–C(15) 91.7°(12), C(14)–N(1)–C(16) 120.0°(2), C(16)–N(2)–C(17) 114.8°(2), C(25)–C(26)–C(28) 110.4°(2) (color online).

杂环体系中同时具有 sp^3 和 sp^2 C–Ir共价键。该过程中, 配合物1中原始的5,6,5元稠合环系的高环张力得到释放, 使两个苯环之间产生46.8°的二面角。此外, 配合物3中的螺[4.4]壬烷-1,6-二胺部分C(25)–C(26)–C(28)的角度(110.4°)与配合物1的角度(112.7°)基本一致, 这证明了cod的插入对螺环部分的键角键长影响不大。核磁共振波谱分析也证实了不对称螯合结构的形成。 ^1H NMR谱中双键的化学位移从4.8 ppm向低场移动到了5.5 ppm, 表明配合物3中双键与金属Ir未发生配位^[9]。此外, ^1H NMR谱中cod配体的一个双键信号消失, ^{13}C

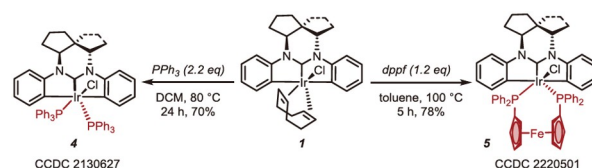


图 5 配合物4/5的合成(网络版彩图)

Figure 5 Synthesis of complexes **4** and **5** (color online).

NMR中两个CO配体的信号分别出现为171.3和168.9 ppm, 与实验结论相符^[15]。

接着, 我们试图引入其他含磷配体。如图5所示, 将配合物1和过量的 PPh_3 配体在二氯甲烷溶剂中加热反应24 h, 即可顺利制得双 PPh_3 配合的氮杂卡宾钳形配合物4, 该反应原料完全转化, 收率为70%, 配合物结构通过X射线单晶衍射确认。类似地, 双(二苯基膦)二茂铁(dppe)与配合物1在甲苯中于100 °C下反应5 h, 可以顺利交换cod配体, 得到Ir-dppe配合物5, 产率为78%。产物结构由 ^{31}P NMR谱和X射线单晶衍射证实。

4 结论

综上所述, 我们合成并表征了一系列新型双离子CCC钳形配合物, 这些物质衍生自螺环稠合氮杂卡宾配合物1。这些转化表明SNHC配体对金属具有很强的给电子能力和亲核性。其中, 我们详细描述了羰基配合物2是经过与2-Phpy和CO的脱金属化/金属化过程, 通过“一锅法”配体交换反应合成的。不对称型钳形配合物3具有独特的 sp^3 和 sp^2 C–Ir共价键。这些配合物均进行了核磁共振谱和单晶X射线衍射表征。截至目前, 关于多阴离子钳形配合物的报道仍然十分有限。配合物的结构多样性决定了性质多样性, 对于本文报道的各种配合物, 我们正在进一步研究它们在羰基化反应、烷基化反应以及惰性 sp^3 C–H键活化领域的可能应用。尽管该工作需要配合物性质进行更详细的研究, 但我们认为, 本文对阴离子钳形配合物的发展具有重要意义, 尤其对需要利用强配体来促进化学键金属化的情况更有参考价值。

参考文献

- (a) Morales-Morales D. *Pincer Compounds Chemistry and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2018; (b) Peris E, Crabtree RH. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 1959–1968

- 2 (a) Kubo K, Jones ND, Ferguson MJ, McDonald R, Cavell RG. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 5314–5315; (b) Eguillor B, Esteruelas MA, Lezáun V, Oliván M, Oñate E, Tsai JY, Xia C. *Chem Eur J*, 2016, 22: 9106–9110; (c) Taakili R, Lepetit C, Duhayon C, Valyaev DA, Lugan N, Canac Y. *Dalton Trans*, 2019, 48: 1709–1721
- 3 (a) Wanzlick HW. *Angew Chem Int Ed*, 1962, 1: 75–80; (b) Bourissou D, Guerret O, Gabbai FP, Bertrand G. *Chem Rev*, 2000, 100: 39–92; (c) Hopkinson MN, Richter C, Schedler M, Glorius F. *Nature*, 2014, 510: 485–496; (d) Cui Z, Wang B, Li J, Pang R, Kang Y, Xiao X-. *Chin J Chem*, 2021, 39: 2410–2416; (e) Zhang W, Zhang X, Luo M. *Chin J Chem*, 2012, 30: 1423–1428; (f) Zhang Y, Liu B, Wu HY, Chen WZ. *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 2368–2376; (g) Cheng Y, Meth-Cohn O. *Chem Rev*, 2004, 104: 2507–2530
- 4 Heinemann C, Müller T, Apeloig Y, Schwarz H. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 2023–2038
- 5 Arduengo AJ III, Harlow RL, Kline M. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 361–363
- 6 Lavallo V, Canac Y, Präsang C, Donnadieu B, Bertrand G. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 5705–5709
- 7 (a) Tolman CA. *Chem Rev*, 1977, 77: 313–348; (b) Dröge T, Glorius F. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 6940–6952
- 8 Yang BM, Xiang K, Tu YQ, Zhang SH, Yang DT, Wang SH, Zhang FM. *Chem Commun*, 2014, 50: 7163–7165
- 9 Yan ZB, Dai KL, Yang BM, Li ZH, Tu YQ, Zhang FM, Zhang XM, Peng M, Chen QL, Jing ZR. *Sci China Chem*, 2020, 63: 1761–1766
- 10 (a) Hamby TB, LaLama MJ, Sevov CS. *Science*, 2022, 376: 410–416; (b) Wernet P, Kunnus K, Josefsson I, Rajkovic I, Quevedo W, Beye M, Schreck S, Grübel S, Scholz M, Nordlund D, Zhang W, Hartsock RW, Schlotter WF, Turner JJ, Kennedy B, Hennies F, de Groot FMF, Gaffney KJ, Techert S, Odelius M, Föhlisch A. *Nature*, 2015, 520: 78–81
- 11 Qiao L, McGrady JE, Sun ZM. doi: 10.1016/B978-0-12-823144-9.00014-5
- 12 Choi G, Tsurugi H, Mashima K. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 13149–13161
- 13 (a) Yan ZB, Peng M, Chen QL, Lu K, Tu YQ, Dai KL, Zhang FM, Zhang XM. *Chem Sci*, 2021, 12: 9748–9753; (b) Dai K, Chen Q, Xie W, Lu K, Yan Z, Peng M, Li C, Tu Y, Ding T. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e.202206446
- 14 (a) Viciano M, Mas-Marzá E, Poyatos M, Sanaú M, Crabtree RH, Peris E. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 444–447; (b) Chianese AR, Kovacevic A, Zeglis BM, Faller JW, Crabtree RH. *Organometallics*, 2004, 23: 2461–2468
- 15 (a) Beerhues J, Aberhan H, Streit TN, Sarkar B. *Organometallics*, 2020, 39: 4557–4564; (b) Seyboldt A, Wucher B, Alles M, Rominger F, Maichle-Mössmer C, Kunz D. *J Organomet Chem*, 2015, 775: 202–208

Synthesis and characterization of Ir(III) complexes with highly nucleophilic spirocyclic 6-membered ring's NHC ligands

Zhi-Bo Yan¹, Meng Peng¹, Wen-Ping Xie², Hong Wang³, Ka Lu¹, Jun-Qin Peng¹, Heng Cai¹, Kun-Long Dai¹, Fu-Min Zhang¹, Xiao-Ming Zhang¹, Yong-Qiang Tu^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry & College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

² School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

³ College of Pharmaceutical Science and Collaborative Innovation Center of Yangtze River Delta Region Green Pharmaceuticals, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

*Corresponding author (email: tuyq@lzu.edu.cn; tuyq@sjtu.edu.cn)

Abstract: In 2014, we designed and synthesized a unique spiro-fused six-membered *N*-heterocyclic carbene (SNHC), and preliminarily proved that it has stronger nucleophilic nature than the widely reported five-membered carbenes. Taking the advantage of these features of SNHC ligand, we have further succeeded in the convenient synthesis of a series of new and maybe more active Ir(III) pincer organometallics **2–5** through conventional transformations. Many complexes derived from complex **1** have high catalytic activity in the C–H activation/C–C bond formation reaction. This paper will introduce the conversion and synthesis of organometallic complexes containing multiple Ir–C covalent bonds. These compounds and their analogues will be helpful to develop new organometallic alkylation reagents or new organometallic catalytic reactions. This case is considerably different from the typical coordination strategies and thus provides an alternative synthetic methodology of organometallics.

Keywords: spirocyclic NHC framework, derivative synthesis, C–M covalent bonds, migratory insertion

doi: [10.1360/SSC-2022-0255](https://doi.org/10.1360/SSC-2022-0255)