



## 含碳硼烷金属有机化学研究进展

古林莎·果依其巴依<sup>1,2</sup> 张 锐<sup>1</sup> 燕 红<sup>\*,1</sup>

(<sup>1</sup> 南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

(<sup>2</sup> 新疆伊犁师范学院化学与生物科学学院, 伊犁 835000)

**摘要:** 碳硼烷因其独特的性质, 及其在应用方面的广阔前景, 受到化学家们的广泛关注。本文将从结构、合成、机理、催化, 以及生物活性等方面概述含碳硼烷的金属有机化学的部分最新进展。着重论述了与 16e 金属碳硼烷相关的反应、机理及产物。

**关键词:** 碳硼烷; 金属有机化合物; 机理; 催化; 炔烃

中图分类号: O613.71; O613.8\*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)05-0733-11

## Recent Development on Organometallic Chemistry Containing Carborane Ligand

GULINSA Guoyiqibayi<sup>1,2</sup> ZHANG Rui<sup>1</sup> YAN Hong<sup>\*,1</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(<sup>2</sup> College of Chemistry and Life Science, Ili Normal University, Ili, Xinjiang 835000)

**Abstract:** Carborane has special properties and potential applications, so many chemists are interested in this field. In this perspective, the recent progress on organometallic chemistry containing carborane ligand has been briefly described, depending on the aspects of structures, synthesis, mechanism, catalysis and biological activity, focusing on the reactivity, mechanism and products of 16e metal-carborane complexes.

**Key words:** carborane; organometallic complex; mechanism; catalysis; alkyne

## 0 引 言

硼是可以形成许多不同种类化合物的类金属元素, 其有机化合物主要包括烷基硼、硼碳化合物、碳硼烷、金属碳硼烷等<sup>[1]</sup>。硼烷、碳硼烷按其结构分为巢式、网式和闭式 3 类, 不管那一种结构类型的(碳)硼烷化合物都是缺电子原子簇化合物, Wade 通过对原子簇化合物分子轨道的研究总结了硼的成键规律<sup>[2]</sup>。有机硼化学的研究一直是全世界科学家关注的重点, 而硼烷、碳硼烷类化合物一般都具有稳定的热和光等方面的性质, 尤其受到化学家的关注。随着人们对碳硼烷化学感兴趣程度, 以及人们

对其实用性认识的加深, 碳硼烷化学的发展经历了几个具有标志性的时代<sup>[3-14]</sup>。近年来, 随着各学科的发展, 金属碳硼烷化学在有机化学、无机化学和金属化学间搭建起了桥梁, 吸引着化学家们进入这个多方向融合交叉的研究领域。

由已知的 5~12 顶碳硼烷出发, 合成得到了 13, 14, 15 顶的新颖的金属碳硼烷<sup>[15-16]</sup>及含碳硼烷的化合物<sup>[17-36]</sup>。研究金属碳硼烷的反应性、反应机理<sup>[37-45]</sup>, 以及金属碳硼烷的催化性能, 如金属碳硼烷用作氢甲酰化反应及氢硅烷化反应的催化剂<sup>[46-47]</sup>。近些年基础研究领域的发展使其在应用上更进一步。利用碳硼烷分子对热、光、氧化剂、还原剂和酸

收稿日期: 2009-11-22。收修稿日期: 2010-01-04。

国家自然科学基金资助项目(No.20771055)。

\*通讯联系人。E-mail: hyan1965@nju.edu.cn

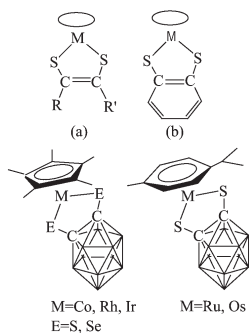
第一作者: 古林莎·果依其巴依, 女, 47 岁, 讲师; 研究方向: 无机合成化学。

的稳定性,以及易于功能化的优越性质,引入碳硼烷分子会很大的改良材料的性质。碳硼烷类高燃速调节剂 NHC,可使丁羟推进剂达到  $80\sim 100\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $9.8\text{ MPa}$ )的高燃速<sup>[48]</sup>。含有碳硼烷基的聚合物复合材料可用于基体树脂、陶瓷前驱体、碳/碳复合材料,使其表面涂层和耐原子氧涂层等先进材料的耐热、抗氧化性能得到改善<sup>[49]</sup>。金属碳硼烷多层结构化合物可以用于开发具有电性质、磁性质和光学性质的新材料,应用于数据的贮存恢复和光学开关等<sup>[47,50]</sup>。而且,碳硼烷本身可以作为药效团<sup>[47]</sup>,还可以作为官能团将现有药物改性。利用其在生物体内低毒等特点,将碳硼烷结构引入分子中,用于硼中子捕获疗法(BNCT)治疗癌症。含有金属碳硼烷的分子在初步测试中已显示出作为抗艾滋病毒 HIV 的一种新药的潜力<sup>[51]</sup>。利用碳硼烷硼中子捕获滑膜切除术(BNCS)可用于治疗和缓解风湿性关节炎。另外,碳硼烷已经作为放射源的载体应用于放射疗法,同时还可应用于医学成像中<sup>[52]</sup>。碳硼烷具有很好的溶解性,在放射性核的溶剂萃取中,用作非水溶剂、阳离子相转移剂及高能电池的电解质<sup>[46]</sup>,是兼顾高效和环保的选择。

本综述以金属碳硼烷为基础,综合基本理论展开。

## 1 金属碳硼烷催化炔烃环三聚反应

不饱和烃的聚合反应用于合成新化合物和聚合物,其中炔烃可以在催化剂( $\text{CpCoL}_2$ )的作用下发生环三聚反应,生成苯的衍生物。此类过渡金属配合物催化炔烃环三聚反应的机理<sup>[53]</sup>,主要是炔烃与金属中心形成的一系列  $\pi$ -配合物的转化。由于催化过程由单一的金属中心控制,并且受到配体的性质和稳定性的限制。催化剂本身也有稳定性和回收利用方面的限制。将单齿配体改良为螯合配体化合物 a,b(Scheme 1)也因为容易发生二聚不适合作为催



图示 1 炔烃环三聚反应催化剂

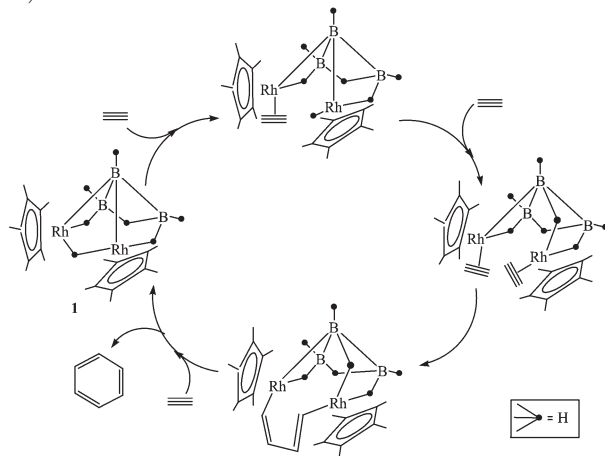
Scheme 1 Catalysts for alkyne cyclotrimerization

化剂。碳硼烷的引入稳定了催化剂体系,合成得到一系列具有良好催化性能的炔烃环三聚催化剂,并研究了其催化机理。

### 1.1 饱和金属碳硼烷催化炔烃环三聚反应及其机理

自从 20 世纪 90 年代开始,出现了大量关于金属硼烷化合物的报道,但用途报道很少。Fehlner 课题组首先发现了铑硼烷化合物可催化炔烃加氢及三聚,并研究了催化机理<sup>[54-55]</sup>。其中含两个铑金属中心的 *nido*-2,3-( $\text{Cp}^*\text{Rh}$ ) $_2\text{B}_3\text{H}_7$  (**1**)显示了良好的催化活性及催化稳定性。催化剂的活性及选择性依赖于炔烃的性质;端炔烃的活性高于二取代炔烃,缺电子炔烃(如  $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ )催化产率较高。

此类反应之前的催化机理多为单一金属中心催化,即其配体解离为基质提供空位的催化过程。以铑硼烷饱和簇合物为催化剂的反应机理中不需金属中心解离配体提供空位,而是打开簇接纳基质,释放产物后关闭簇、催化剂复原(Scheme 2)。此催化机理源于铑硼烷的特殊结构, $\text{Rh-H-Rh}$  键能打开-恢复,而不影响簇结构本身。金属硼烷簇合物骨架 H 原子(包括 B-H-B, B-H-M, M-H, M-H-M, M-H(B-M))的“流动性”也起着特殊的重要作用。



图示 2 饱和簇催化炔烃环三聚机理

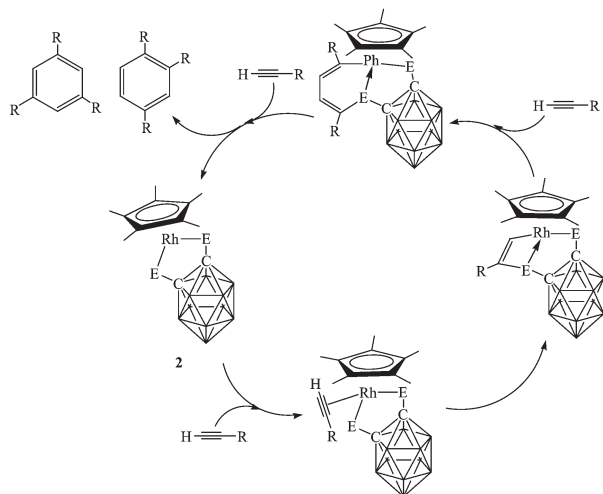
Scheme 2 Proposed mechanism on saturated cluster-catalyzed alkyne cyclotrimerization

### 1.2 不饱和金属碳硼烷催化炔烃环三聚反应及其机理

Herberhold 课题组设计合成了不同金属( $\text{Co}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Os}$ )中心的配位和电子不饱和(16e)金属碳硼烷配合物作为炔烃环三聚反应催化剂<sup>[56]</sup>,结构见 Scheme 1。碳硼烷的引入增加了催化剂的化学及热稳定性,碳硼烷及金属茂的结构和空间位阻决定了不饱和催化剂分子可以单体稳定存在。实验中也证明

了这一系列 16e 金属碳硼烷是以稳定单体存在的。

此类催化剂对端炔环三聚反应具有优良的催化性能,尤其是 Rh 催化剂 **2**,其活性高,选择性好(无其他有机产物),反应条件温和(100 °C),催化剂可全部回收。催化反应的机理中的 2 个关键的中间体已被分离并表征结构,印证了机理的合理性(Scheme 3)。与以往单一金属中心催化体系不同,催化中心涉及金属和氧族元素,为二中心金属/非金属体系,通过 S-C/M-C 键的形成与断裂完成催化循环。



图示 3 不饱和金属碳硼烷催化炔烃环三聚反应机理

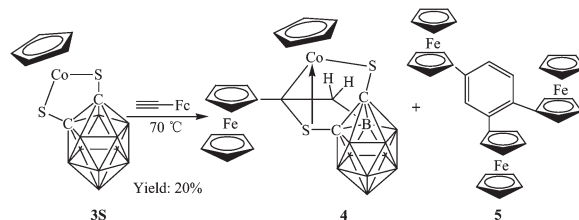
Scheme 3 Proposed mechanism on unsaturated 16e complex-catalyzed alkyne cyclotrimerization

过渡金属催化的炔烃环三聚反应还存在如下问题:催化剂与特殊炔烃取代基(烷基卤,羟基)的兼容性问题;大体积取代基的炔烃由于位阻因素,不易发生环三聚反应;1,3,5-及 1,2,4-产物的区域选择性不高。这些问题局限了这类反应的应用。

最近燕红课题组发现 16e 的  $\text{CpCo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  (**3S**)化合物不但能催化乙炔基二茂铁发生环三聚反应(类似的 16e  $\text{Cp}^*\text{Rh}$  (**2**),  $\text{Cp}^*\text{Ir}$  (**9S**, **9Se**)化合物不能),而且可以选择性地生成不对称的 1,2,4-三茂铁基苯(**5**)催化产物<sup>[57]</sup>。**3S**能够发生反应可能与 Cp 的位阻相对于  $\text{Cp}^*$  较小有关,更有意义的是生成的催化产物具有区域选择性(Scheme 4)。此反应实现了大位阻炔烃的环三聚反应,也实现了炔烃环三聚反应的区域选择性。

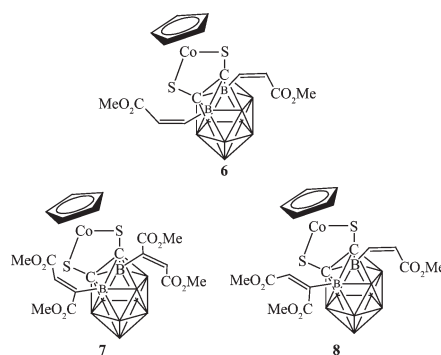
在 16e  $\text{CpCo}(\text{E}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  (**3S**,  $\text{E}=\text{S}$ ; **3Se**,  $\text{E}=\text{Se}$ )催化剂与炔烃反应中还生成饱和的无催化活性的取代碳硼烷化合物(如 Scheme 4 中的化合物 **4**)。为提高催化剂的催化活性及催化产率,合成得到的 B(3)/B(6)位双取代的 16e 半夹心金属化合物可作为新型

催化剂(Scheme 5)。通过控制催化剂双臂取代基的类型和底物的种类,可控制催化产物的专一性。催化剂 **6**, **7**, **8** 是通过过渡金属诱导的金属碳硼烷分子内选择性功能化实现的<sup>[58-59]</sup>。



图示 4 乙炔基二茂铁环三聚反应

Scheme 4 Cobalt-catalyzed cyclotrimerization of ferrocenyl acetylene



图示 5 一些新型的高效选择性炔烃环三聚 16e 催化剂

Scheme 5 New type 16e catalysts for alkyne cyclotrimerization

## 2 过渡金属诱导的碳硼烷选择性 B-H 键功能化

20 世纪 60 年代,碳硼烷发现初期,即实现了 C-H 键功能化,由于 B-H 键酸性低难以功能化。1995 年 Hawthorne 小组通过 Friedel-Crafts 反应完成碳硼烷 B 位点的甲基全取代<sup>[60-61]</sup>,但对碳硼烷的选择性功能化仍是挑战。Herberhold 课题组与燕红课题组研究发现不饱和的含双齿硫族碳硼烷配体的过渡金属化合物  $\{\text{Cp}^*\text{M}(\text{E}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ;  $\text{E}=\text{S}, \text{Se}$ ) 以及  $\{(p\text{-cymene})\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})\}$  ( $\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}$ ),具有缺电子的金属活性中心,有反应性的 M-E 键和可活化的 B-H 键,通过对该类化合物反应性的研究,实现了碳硼烷的选择性定位取代 B(3,6)单、双取代(Scheme 6)<sup>[62-64]</sup>,并分离表征了 B-H 键功能化反应产物的各种异构体(Scheme 7),推理验证了反应机理(Scheme 8)。

反应始于炔烃插入一个 M-E 键形成含  $\text{M} \rightarrow \text{E}$  配位键的化合物,  $\text{M} \rightarrow \text{E}$  键的强弱取决于炔烃的性质,如果  $\text{M} \rightarrow \text{E}$  键强,反应就停止在这一步。如果

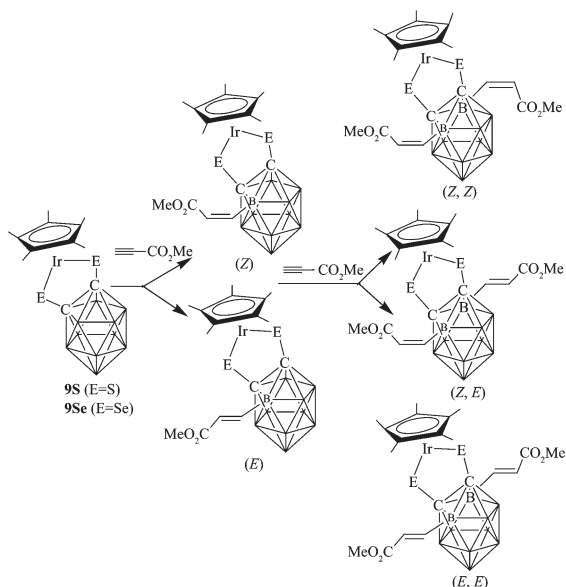


图 6 碳硼烷分步定位取代

Scheme 6 Step-wise and selective substitution at carborane

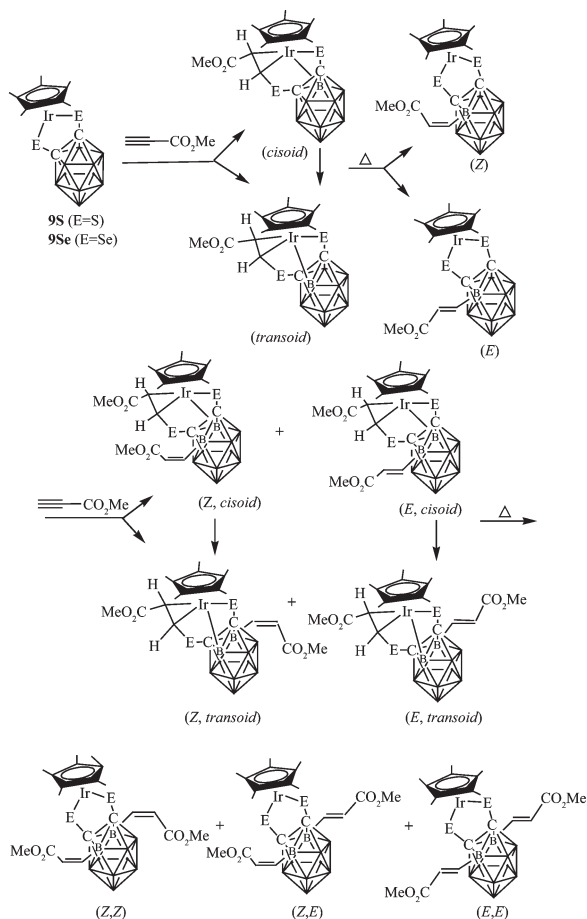


图 7 一个过渡金属诱导碳硼烷分步定位取代反应实例(含分离的中间体)

Scheme 7 An example of metal-induced stepwise and selective substitution at carborane

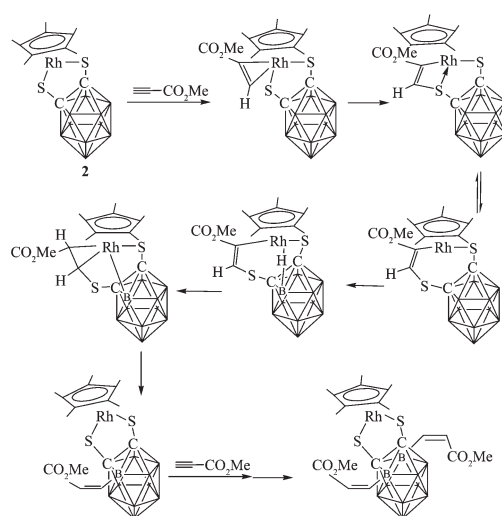
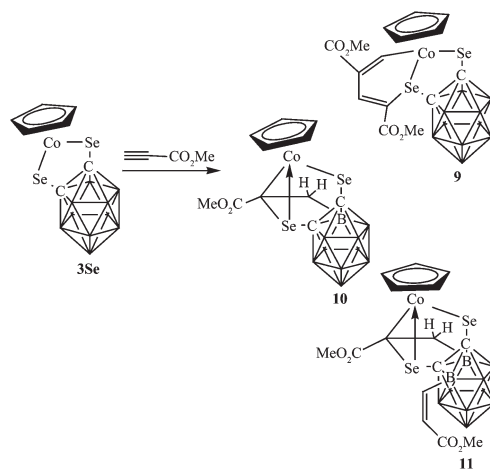


图 8 过渡金属诱导的 B-H 键活化, 碳硼烷定位二取代机理

Scheme 8 Proposed mechanism on metal-induced B-H activation and boron-substitution at carborane

M→E 键较弱则存在 18e 及 16e 物种的平衡, 16e 结构的柔性使得金属原子可活化石硼烷的 B(3,6) 位点, 进而活化 B-H 键形成 M-H-B, 然后形成 M-B 键, 同时 H 原子迁移至金属中心, 继续迁移至已插入 M-E 键的炔烃, 继而 M-B 键断裂形成单取代的 16e 化合物。以后重复之前的步骤形成 B(3,6) 二取代 16e 产物, 通过金属诱导 B-H 键的活化反应实现碳硼烷选择性功能化<sup>[62]</sup>。

对同族金属元素 Co 的金属碳硼烷 16e 化合物反应的研究, 得到一系列含 Co 的碳硼烷衍生物, 明确了同族过渡金属在该系列反应的活性递变规律: Co>Rh>Ir, 以及硫族元素的反应递变规律: S>Se。Co

图 9 CpCo(Se<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>) 与 HCCCCO<sub>2</sub>Me 的反应  
Scheme 9 Reaction products of CpCo(Se<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>) and HCCCCO<sub>2</sub>Me

金属也可活化碳硼烷 B-H 键,得到类似于 Rh, Ir 体系的碳硼烷 B(3)/B(6) 二取代的产物。与 Rh, Ir 体系不同的是  $\text{CpCo}(\text{Se}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$  (**3Se**) 与  $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$  反应还获得了碳硼烷单臂取代的产物, **11** (Scheme 9), 表明该体系炔烃的加成无立体选择性, **11** 的产生是由于 Co 的原子半径小于 Rh, Ir, 炔烃可以两种方式加成。

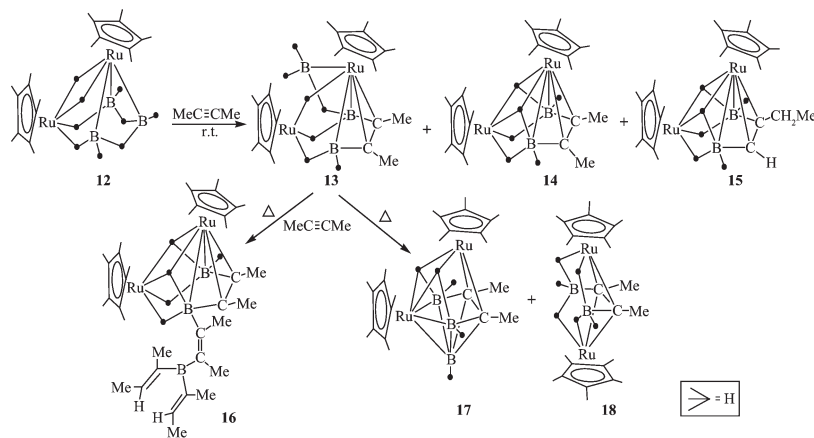
### 3 金属碳硼烷合成新方法及新颖的金属碳硼烷衍生物

### 3.1 金属碳硼烷的合成新方法

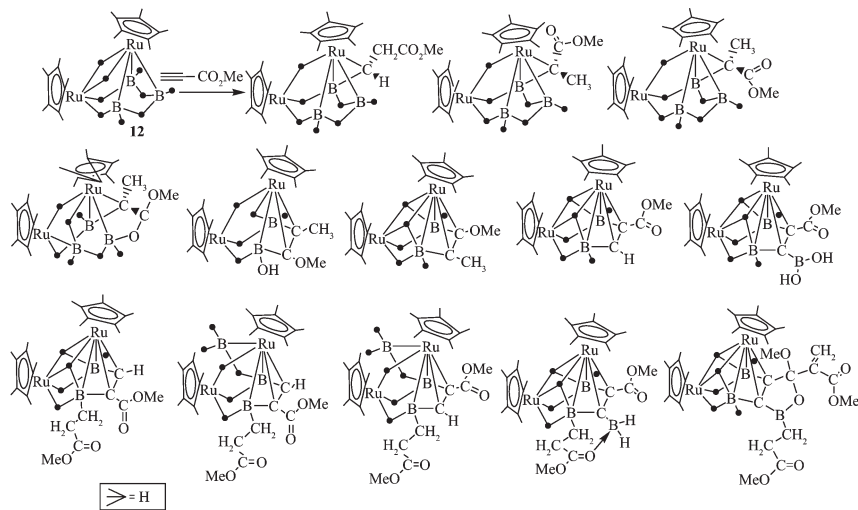
金属碳硼烷是一类具有丰富的反应性的物种。在之前的研究中,都是采用由硼烷→碳硼烷→金属碳硼烷的合成路线,即先生成 B-C 键,再生成 B-M/C-M 键<sup>[65]</sup>。Fehlner 课题组研究的改进方法为由硼烷→金属硼烷→金属碳硼烷的合成途径,即先生成

B-M 键,再进一步生成 B-C/C-M 键的过程<sup>[66]</sup>。由于先生成较弱的键,后生成较强的键,有效地降低了反应的能垒,缩短反应时间,而且这一新的合成路径可制备得到,传统方法无法获得的结构新颖的金属碳硼烷化合物。此改进方法<sup>[66]</sup>在 C-H 功能化及抗癌方面的具有潜在价值。

钌硼烷化合物 *nido*-1,2-(Cp\**RuH*)<sub>2</sub>B<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) (**12**) 与不同的炔烃反应 (MeC≡CMe (Scheme 10), HC≡CCO<sub>2</sub>Me (Scheme 11))<sup>[66-69]</sup>, 可得到不同新颖结构的金属碳硼烷产物, 其共同结构特征是炔烃的 C≡C 键插入金属硼烷骨架, 形成了金属碳硼烷。另外, 形成了一类 H 三桥键 M-H (B)-M, 此类 H 具有特征的 NMR 化学位移, 其性质介于 M-H-M 及 M-H-B 之间。**12** 与 MeC≡CMe 在室温反应生成 3 个产物, **13** 含有一簇外 BH<sub>2</sub> 基团, **14** 为插入产物, **15** 为 CH<sub>2</sub> 重排迁移的产物。**13** 还可以发生转化, 升温导致 **13** 重



图示 10  $1,2-(\text{Cp}^*\text{RuH})_2\text{B}_3\text{H}_7$  和  $\text{MeCCMe}$  的反应产物

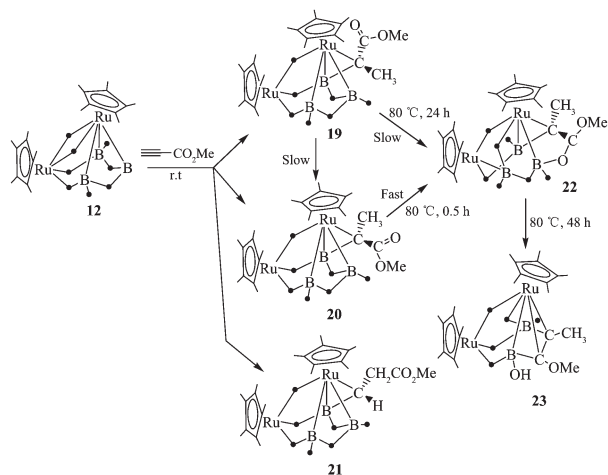
Scheme 10 Reaction products of 1,2-(Cp\*RuH)<sub>2</sub>B<sub>3</sub>H<sub>7</sub> with MeCCMe

图示 11  $1,2-(\text{Cp}^*\text{RuH})_2\text{B}_3\text{H}_7$  和  $\text{HCCCO}_2\text{Me}$  反应的产物

Scheme 11 Products from the reaction of 1,2-(Cp\**RuH*)<sub>2</sub>B<sub>3</sub>H<sub>7</sub> with HCCCO<sub>2</sub>Me

排,其簇外  $\text{BH}_2$  基团形成闭合(*closa*)簇的一个顶点(见化合物 **17**),**13** 还可失去  $[\text{BH}]$  形成“open”结构 **18**。在过量炔烃存在下加热 **13**,产生化合物 **16**。该过程中化合物 **13** 的簇外  $\text{BH}_3$  结合 3 个炔烃形成一个碳硼烷取代基,簇外的连接碳硼烷取代基的 B-C 键对潮湿敏感,因此小碳硼烷  $[\text{B}(\text{CMeCHMe})_3]$  可通过水解获得。**13** 簇外  $\text{BH}_2$  基团具有“流动性”:可重归簇合物(**17**),可远离簇合物(**16**),甚至可丢失(**18**)。

化合物 **19**、**20**、**21** 为同一种类型(Scheme 12)<sup>[70]</sup>。端炔从 Ru-H-Ru 及 B-H 中获得 2 个 H 原子形成含  $\mu$ -alkylidene 的化合物,其中炔烃还原以 Markovnikoff 加成为主(**19**、**20**),anti-Markovnikoff 加成产物(**21**)为辅。化合物 **19** 和 **20** 均可转化成相对稳定的化合物 **22**,但二者的热稳定性有很大差异。转化过程中 C=O 的 O 原子配位到簇骨架 B,导致一个 B-H-B 打开。从 **22** 到 **23** 的转化中,C-O 单键断裂,O 原子插入 B-H 键形成 B-OH,同时 C 原子插入金属硼烷骨架形成金属碳硼烷 **23**。整个反应涉及  $\equiv \text{CH}$  还原为  $\text{CH}_3$ ,C=O 被活化从双键到单键进而断裂,O 原子插入 B-H 以及  $\text{C}_2$  插入簇骨架。

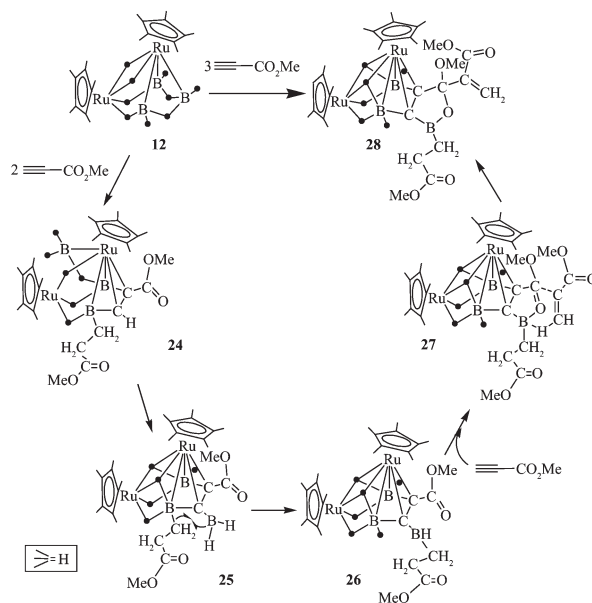


图示 12 1,2-( $\text{Cp}^*\text{RuH}$ ) $_2\text{B}_3\text{H}_7$  和  $\text{HCCCO}_2\text{Me}$  反应的部分产物

Scheme 12 Selected products from the reaction of 1,2-( $\text{Cp}^*\text{RuH}$ ) $_2\text{B}_3\text{H}_7$  with  $\text{HCCCO}_2\text{Me}$

复杂的金属碳硼烷化合物 **28** 的形成过程,见 Scheme 13。钌硼烷化合物 **12** 与  $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$  在 90 °C 的反应生成钌碳硼烷 **28**,它含有 1 个由 3 个炔烃及 1 个 B 原子组成的有机部分。化合物 **24** 在室温下分离并表征结构,在加热条件下导致了其簇外  $\text{BH}_2$  基团迁移并取代已插入炔烃的 C-H 形成化合物 **25**,该化合物通过光谱进行表征,其中簇外

$\text{BH}_2$  基团有另一种归属。B-R 与 B-H 互换形成中间体 **26**<sup>[71]</sup>,其 B-H 更加活泼,接纳另一个炔烃形成中间体 **27**,其 B-H 氢原子转移到炔烃,最终形成 B-O、C-C 键,生成化合物 **28**。



图示 13 化合物 **28** 的生成机理

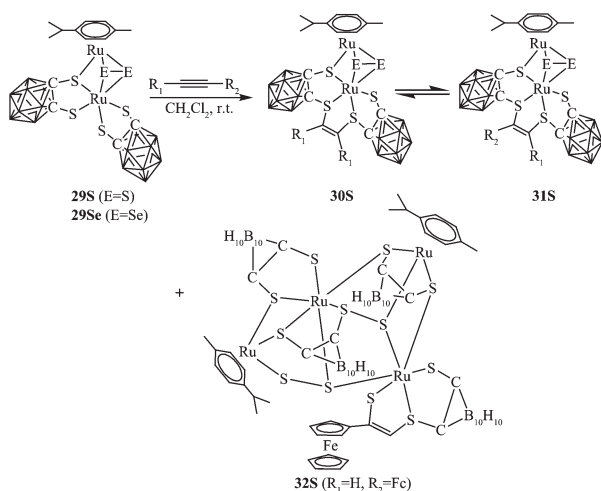
Scheme 13 Formation mechanism of compound **28**

### 3.2 结构新颖的碳硼烷衍生物的合成

在过去数 10 年中,由于碳硼烷衍生物独特的分子结构,基本性质以及在合成材料、微电子、光学、医药等方面潜在的应用,有关这类碳硼烷化合物的衍生物的研究引起了人们广泛的兴趣<sup>[46,72-76]</sup>。含螯合( $\text{E}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ )<sup>2-</sup>的 Co、Rh、Ir、Ru、Os 的单核 16e 半夹芯式有机金属化合物的反应得到了广泛研究<sup>[77-84]</sup>。

燕红课题组在 16e Ru 碳硼烷的研究中得到了 2 个结构新颖的混合价  $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{Ru}^{\text{II}}$  半夹芯式含硫族碳硼烷有机金属化合物 **29S**/**29Se**<sup>[85]</sup>(Scheme 14),其中一个金属呈严重畸变八面体构型,在结构上存在较大的张力。该金属中心电子不饱和(16e),可与炔烃反应生成加合产物<sup>[86]</sup>(**30S**,**31S**,Scheme 14),金属中心变成 18e 饱和构型,缓和了结构上的张力。**29S**/**29Se** 与不对称端炔反应得到一对结构异构体,端炔烃上的取代基不同对反应产物的种类没有影响,但对化学反应速率有明显影响( $\text{CO}_2\text{Me} > \text{ph} \approx \text{Fc}$ )。对于同一炔烃,**29S** 的反应性大于 **29Se**,可能与  $\text{Se}(1)-\text{Ru}(1)-\text{Se}(2)$  键角( $54^\circ$ )大于  $\text{S}(5)-\text{Ru}(1)-\text{S}(6)$  键角( $50^\circ$ )有关。另外,**29S** 晶体结构中存在的 S-S 桥联基团也是反应的活性位点,**29S** 与乙炔基二茂铁的反应除了得到 2 个 1:1 加成产物 **30S** 和 **31S** 外还得

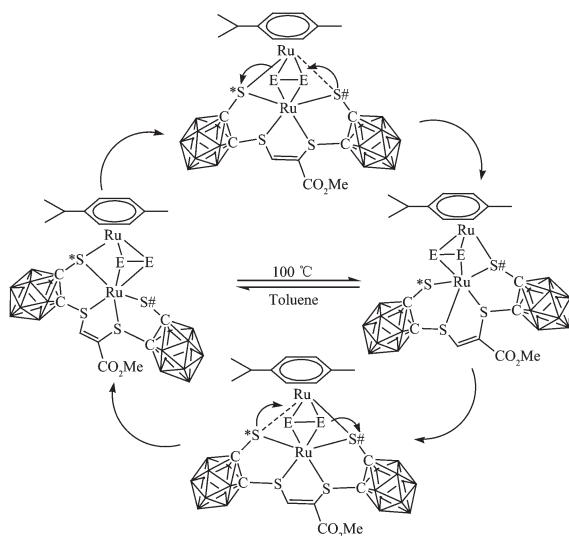
到了 **32S**。**32S** 晶体结构表明是 1 个四核混合价  $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{II}}_3\text{S}_{12}$  金属簇。



图示 14 化合物 **32** 与炔烃的反应

Scheme 14 Reactivity of compound **32** with alkynes

实验表明不对称炔烃立体选择加成产生的结构异构体之间在高温下可以相互转化,且经过足够长的时间后基本达到等量的 2 个异构体的混合物。其转化机理应为桥联  $\mu\text{-E}_2$  基团绕  $\text{Ru}(1)\cdots\text{Ru}(2)$  轴旋转导致  $\text{Ru-S}$  键协同断裂和生成(Scheme 15)<sup>[87]</sup>。



图示 15 异构体相互转化的机理

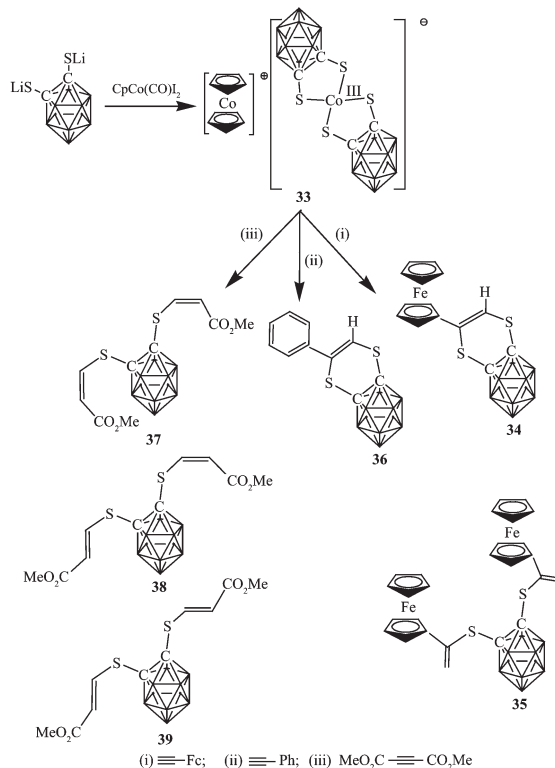
Scheme 15 Conversion mechanism of two isomers

## 4 金属碳硼烷化合物应用研究

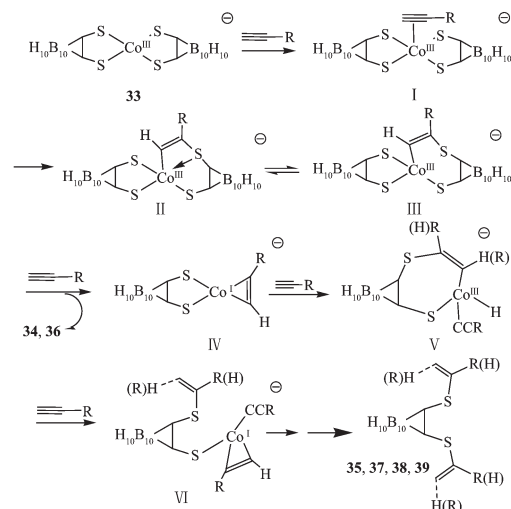
### 4.1 含碳硼烷的平面四配位 $\text{Co}(\text{III})$ 化合物与炔烃的双硫化及氢硫化反应

$\text{Co}(\text{III})$  化合物多为八面体配位构型,平面四配位  $\text{Co}(\text{III})$  化合物较少报道<sup>[88-90]</sup>,尤其是 4 个 S 配位的平

面四配位  $\text{Co}(\text{III})$  化合物报道更少<sup>[91]</sup>。通过改进合成方法,燕红课题组制备了一种平面四配位  $\text{Co}(\text{III})$  离子型化合物  $[\text{Cp}_2\text{Co}][\text{Co}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2]$  (**33**)(Scheme 16)<sup>[92]</sup>。**33** 的阴离子具有 14e 不饱和金属中心,轴向有 2 个



图示 16 化合物 **33** 的平面结构及其与炔烃的反应  
Scheme 16 Formation of square-planar compound **33** and its reactivity with alkynes



图示 17 平面四配位  $\text{Co}(\text{III})$  化合物催化炔烃的双硫化以及氢硫化反应机理

Scheme 17 Proposed mechanism on square-planar  $\text{Co}(\text{III})$  species-mediated disulfuration and hydrosulfuration of alkynes

空位,有活性的 Co-S 键,此化合物可能具有丰富的反应性。

**33** 作为催化剂参与了炔烃的双硫化以及氢硫化反应(Scheme 16),产物类型取决于炔烃的性质二取代炔烃只生成双硫化产物;不活泼端炔烃  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$  也只生成双硫化产物;活泼炔烃(如  $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ )则只生成氢硫化产物,得到的 3 种异构体。 $\text{HC}\equiv\text{CFc}$  既生成双硫化产物,又有氢硫化产物。反应机理始于炔烃的插入及氧化加形成金属氢化物中间体,炔烃加成的立体选择性决定了氢硫化产物的类型(共两大类)(见 Scheme 17)。

#### 4.2 金属碳硼烷化合物生物活性研究

王雪梅课题组对合成得到的金属碳硼烷化合物进行了体外抗癌活性实验,发现部分化合物在较低的浓度条件下( $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )可有效抑制癌细胞生长或杀死体外癌细胞,并有效抑制癌细胞抗药性<sup>[93]</sup>。

将化合物 **40**(Scheme 18)作用于柔红霉素发现其具有明显的增强载药性和药物靶向性作用。通过共聚焦荧光显微镜(图 1)观察表明,在化合物 **40** 的协同作用下细胞内柔红霉素荧光明显增强。电化学研究研究表明(图 2):在未加入 **40** 前,只有大约 7% 柔红霉素扩散进入耐药癌细胞,大约 27% 柔红霉素扩散进入药物敏感癌细胞。加入 **40** 后,DPV 峰电流发生了显著的变化,大约 52% 柔红霉素进入耐药癌细胞,大约 60% 柔红霉素进入药物敏感癌细胞。显然在 **40** 的存在下更多的柔红霉素分子穿透并聚集在了相应癌细胞内,化合物 **40** 具有明显促进柔红霉素进入癌细胞(leukemia K562)的能力,这与上述共聚焦荧光光谱是一致的。

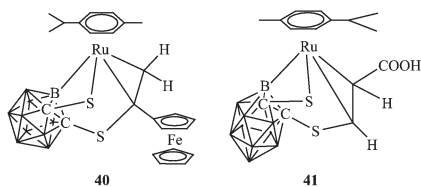
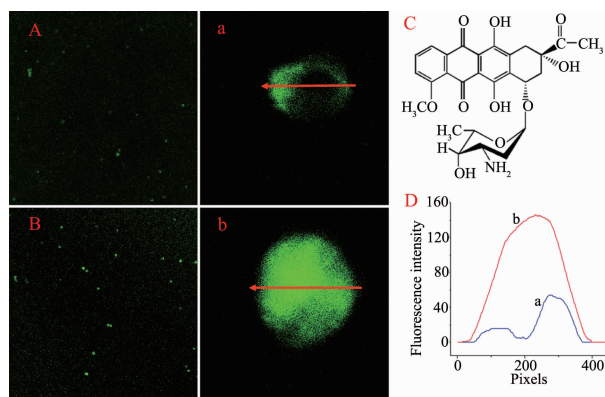


图 18 进行生物活性测试的 Ru-碳硼烷化合物

Scheme 18 Selected orangoruthenium complexes with *o*-carborane 1,2-dithiolate ligand for biological activity test

对化合物 **40** 进行的体外细胞生长抑制试验结果发现:(a) 该类化合物可导致癌细胞变形,包括细胞膜,细胞核的变形。在低浓度时对正常细胞无毒性,但对癌细胞仍有毒性;(b) 该类化合物可促进抗癌药物进入癌细胞内,为癌症的抗药性研究提供了

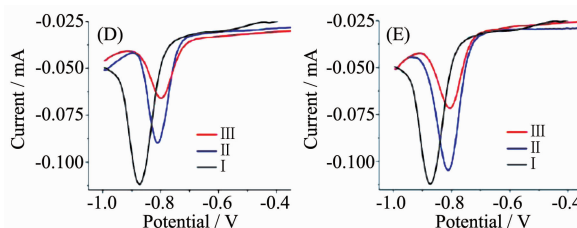
一些依据;(c) 该类化合物抑制耐药癌细胞生长比敏感癌细胞生长更有效,并且 **40** 浓度的增加对两类细胞的抑制生长也更有效(图 3)。



A and B represent panoramic images. a and b illustrate a typical single cell image from A and B, respectively. C shows DNR molecule. D indicates relative fluorescence intensity curves of a and b. All images were obtained after incubating the leukemia K562 cells for 15 min. The arrows illustrate the direction of the sampling. A, B scale:  $1\,000\times1\,000\ \mu\text{m}$ ; a, b scale:  $31.25\times31.25\ \mu\text{m}$

图 1 带荧光基团处理的癌细胞共聚焦荧光光谱

Fig.1 Confocal fluorescence microscopy of drug resistant leukemia K562 cells incubated with DNR ( $180\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in the absence (A, a) and presence (B, b) of **40** ( $14\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

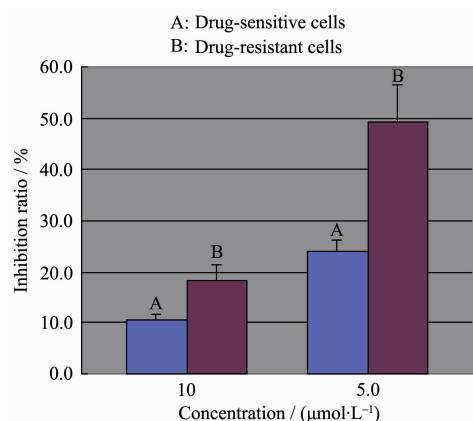


(I) DNR ( $130\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ); (II) in the absence of **40**; (III) in the presence of **40** ( $14\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Pulse amplitude:  $0.05\ \text{V}$ . Pulse width:  $0.05\ \text{s}$ . Pulse period:  $0.1\ \text{s}$

图 2 微分脉冲伏安法研究柔红霉素与癌细胞 leukemia K562 的作用

Fig.2 Differential pulse voltammetry (DPV) study of DNR for drug sensitive (E) and drug resistant (F) leukemia K562 cells

王雪梅课题组还研究了其结构类似物 **41** (Scheme 18)对癌细胞及正常细胞生长抑制,将二者进行对比,发现了包含不同取代基的钌-碳硼烷在抗肿瘤活性上存在较大差别<sup>[94]</sup>。研究发现化合物分子中二茂铁单元转换为羧基单元时,可以提高其对癌细胞的靶向性,并且提高了对靶向癌细胞的繁殖抑制。当前正在通过实验及理论的方法研究抑制癌细胞耐药性的机理。



Growth Inhibition on drug-sensitive (A), and drug-resistant (B) cancer cells of compound 40

图3 贴壁细胞 MTT 实验

Fig.3 MTT test of the adherent cells

## 5 结论与展望

碳硼烷自身特殊的性质决定了其广泛的应用,碳硼烷化学的发展也是由基本的性质、结构以及反应机理的研究开始,同各个学科的研究成果交叉融合、共同发展的。本文从(金属)碳硼烷的结构和反应性的研究出发,探讨其新颖的合成方法、反应机理,对其催化活性以及生物活性等方面的研究刚刚起步。当前的总结只是碳硼烷化学发展中的一小部分,目前对于碳硼烷的研究和应用仍需深化发展,以为人类所用、造福社会。

### 参考文献:

- [1] Wang Ji-Tao(王积涛). *Organometallics Chemistry*(金属有机化学). Beijing: Science Press, **1989**.
- [2] Wade K. *Chem. Commun.*, **1972**(13):792-799
- [3] Hermanek S. *Chem. Rev.*, **1992**,**92**(2):175
- [4] Schlesinger H I, Burg A B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**,**53**(12): 4321-4322
- [5] Schlesinger H I, Sanderson R T, Burg A B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**,**62**(12):3421-3425
- [6] Burg A B, Schlesinger H I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**,**62**(12): 3425-3429
- [7] Schlesinger H I, Brown H C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**,**62** (12):3429-3435
- [8] Schlesinger H I, Brown H C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**,**75**(1): 186-190
- [9] Schlesinger H I, Brown H C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**,**75**(1): 219-221
- [10] Bauer W H, Wiberley S E. *Adv. Chem. Ser.*, **1961**,**32**:115-
- [11] Lipscomb W N. *J. Chem. Phys.*, **1954**,**22**:985
- [12] Shapiro I, Good G C, Williams R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**,**84**(20):3837-3840
- [13] Greenwood N N, Mcginnety J A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1965**(14):331-332
- [14] Hawthorne M F, Young D C, Wegner P A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**,**87**(8):1818-1819
- [15] Fu X D, Chan H C, Xie Z W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129** (25):8964-8965
- [16] Deng L, Zhang J, Chan H S. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**(26):4309-4313
- [17] Xie Z W. *Acc. Chem. Res.*, **2003**,**36**(1):1-9
- [18] ZHANG Guo-Min(张国敏), ZHU Hong(祝虹). *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **1978**,**36**:315-319
- [19] ZHANG Guo-Min(张国敏), ZHU Hong(祝虹), DING Qiang(丁强). *J. Wuhan Univ.: Nat. Sci. (Wuhan Daxue Xuebao)*, **1981**,**2**:101-104
- [20] GUO Yu-Shen(郭玉申), ZHANG Guo-Min(张国敏), ZHANG Lun(张伦). *J. Wuhan Univ.:Nat. Sci. (Wuhan Daxue Xuebao)*, **1990**,**4**:67-71
- [21] ZHANG Lun(张伦), HU Pei-Zhi(胡培植), QIAN Chun-Hua(钱春华), et al. *Chem. Res. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1984**,**5**:114-117
- [22] ZHANG Lun(张伦), DING Zi-Rong(丁自荣), QIAN Chun-Hua(钱春华), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1986**,**10**:877-881
- [23] Chen X L, Zhang L. *Polyhedron*, **1991**,**10**(23/24):2779-2783
- [24] ZHANG Yong-Mao(张永茂), PAN Ke-Zhen(潘克祯). *Chinese J. Struct. Chem.(Jiegou Huaxue)*, **1982**,**1**:45-47
- [25] FU Zhu-Ji(傅珠玢), BO Ke-Zhen(播克祯), LU Jia-Xi(卢嘉锡), et al. *Chinese J. Struct. Chem.(Jiegou Huaxue)*, **1982**,**1**: 57-62
- [26] ZHANG Yong-Mao(张永茂), CHEN Zhi-Wei(陈志伟), CAI Zhao-Ping(蔡兆平), et al. *Chinese J. Struct. Chem.(Jiegou Huaxue)*, **1983**,**2**:201-204
- [27] CHEN Li-Qing(陈立清), BO Ke-Zhen(播克祯). *Chinese J. Struct. Chem.(Jiegou Huaxue)*, **1984**,**3**:1-5
- [28] CHEN Li-Qing(陈立清), BO Ke-Zhen(播克祯). *Chinese J. Struct. Chem.(Jiegou Huaxue)*, **1984**,**3**:5-9
- [29] FU Zhu-Ji(傅珠玢), BO Ke-Zhen(播克祯). *Chinese J. Struct. Chem.(Jiegou Huaxue)*, **1985**,**4**:203-206
- [30] LÜ Yi-Xin(吕一辛), HUANG Xiu-Yun(黄锈云), SUN Cui-Fang(孙粹芳), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **1982**,**40**:191-196
- [31] NI Chao-Zhou(倪朝周), MA Yi-Lin(马益林), SUN Cui-Fang(孙粹芳). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **1985**,**43**:411-416

- [32] Xie Z W, Wu B M, Mak T C W, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**(1):121-128
- [33] Xie Z W, Liu Z X, Chui K Y, et al. *Organometallics*, **1997**, **16**(11):2460-2464
- [34] Dou J M, Zhang D P, Li D C, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, **9**(11):1099-1102
- [35] Dou J M, Zhang D P, Li D C, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**(1):53-59
- [36] Zhang D P, Dou J M, Li D C, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, **359**(13):4243-4249
- [37] Shen H, Chan H S, Xie Z W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(43):12934-12935
- [38] Han Y F, Lin Y J, Jia W G, et al. *Organometallics*, **2008**, **27**(16):4088-4097
- [39] Jin G X, Wang J Q, Zhang C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**(2):259-262
- [40] Han Y F, Lin Y J, Jia W G, et al. *Chem. Commun.*, **2008**(15):1807-1809
- [41] LU Jia-Xi (卢嘉锡). *Chinese Chemical Society Academic Reports Collection of 1978's Annual Conference* (中国化学会 1978 年会学术报告集). Beijing: Science Press, **1981**. 35
- [42] ZHANG Qian-Er (张乾二), LIN Lian-Tang (林连堂), WANG Qin-Nan (王钦南), et al. *J. Xiamen Univ.: Nat. Sci. (Xiamen Daxue Xuebao)*, **1981**, **20**:226-231
- [43] XU Guang-Xian (徐光宪). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1982**:114-119
- [44] TANG Ao-Qing (唐敖庆), LI Qian-Shu (李前树), WU Rong-Zhi (吾榕之). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **1984**, **42**:341-347
- [45] TANG Ao-Qing (唐敖庆), LI Qian-Shu (李前树). *Chem. Lett. (Huaxue Tongbao)*, **1984**, **4**:12-14
- [46] Pleck J. *Chem. Rev.*, **1992**, **92**(2):269-278
- [47] Grimes R N. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, **200-202**:773-811
- [48] TANG Jin-Song (唐松青), DINH Hong-Xun (丁宏勋). *Chem. Propell. Poly. Mater. (Huaxue Tuijinji Yu Gaofenzi Cailiao)*, **2004**, **2**(1):8-11
- [49] ZHOU Quan (周 权), MAO Zu-Ju (茅祖菊), NI Li-Zhong (倪礼忠), et al. *Chinese Plast. (Zhongguo Suliao)*, **2006**, **20**(7):6-13
- [50] Russell N. *Appl. Organomet. Chem.*, **1996**, **10**:209-225
- [51] Cigler P, Kozisek M, Rezacova P. et al. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **2005**, **102**(43):15394-15396
- [52] Valliant F J. *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, **232**:173-230
- [53] Vollhardt K P C. *Acc. Chem. Res.*, **1977**, **10**(1):1-8
- [54] Yan H, Beatty A M, Fehlnert T P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**(23):4498-4501
- [55] Yan H, Beatty A M, Fehlnert T P. *Organomet.*, **2002**, **21**(23):5029-5037
- [56] Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Organomet.*, **2000**, **19**(21):4289-4294
- [57] Xu B H, Wu D H, Li Y Z, et al. *Organomet.*, **2007**, **26**(17):4344-4349
- [58] Xu B H, Tao J C, Li Y Z, et al. *Organomet.*, **2008**, **27**(3):334-340
- [59] Xu B H, Peng X Q, Li Y Z, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**, **14**(30):9347-9356
- [60] Jiang W, Knobler C B, Mortimer M D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, **34**(12):1332-1334
- [61] Herzog A, Maderna A, Harakas G N, et al. *Chem. Eur. J.*, **1999**, **5**(4):1212-1217
- [62] Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**(24):3689-3691
- [63] Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Chem. Eur. J.*, **2000**, **6**(16):3026-3032
- [64] Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**(11):1782-1799
- [65] Hawthorne M F, Dunks G B. *Science*, **1972**, **178**:462-464
- [66] Yan H, Beatty A M, Fehlnert T P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**(14):2578-2581
- [67] Yan H, Beatty A M, Fehlnert T P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(52):16367-16382
- [68] Yan H, Noll B C, Fehlnert T P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:4831-4844
- [69] Yan H, Beatty A M, Fehlnert T P. *J. Organomet. Chem.*, **2003**, **680**(13):66-80
- [70] Yan H, Beatty A M, Fehlnert T P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(35):10280-10281
- [71] Crevier T J, Mayer J M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**(13/14):1891-1893
- [72] Larsen A S, Holbrey J D, Tham F S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**(30):7264-7272
- [73] Jin G X. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, **248**(7/8):587-602
- [74] Moxham G L, Douglas T M, Brayshaw S K, et al. *Dalton Trans.*, **2006**(46):5492-5505
- [75] Grimes R N. *Appl. Organomet. Chem.*, **1996**, **10**:209-213
- [76] Crabtree R H, Mingos D M P. *Comprehensive Organometallic Chemistry III*. Oxford, U.K.: Elsevier, **2006**, **3**:175-264
- [77] Herberhold M, Jin G X, Yan H, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**(5):873-875
- [78] Herberhold M, Jin G X, Yan H, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, **587**(2):252-257
- [79] Liu S, Wang X, Jin G X. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, **691**(1/2):261-265
- [80] Bae J Y, Lee Y J, Kim S J, et al. *Organomet.*, **2000**, **19**(8):1514-1521
- [81] Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *J. Organomet. Chem.*,

- 2000,598**(1):142-149
- [82]Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Chem. Eur. J.*, **2002**, **8**(2):388-395
- [83]Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000,626**:1627-1633
- [84]Herberhold M, Yan H, Milius W, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2000,604**(2):170-177
- [85]Wu D H, Ji C, Li Y Z, et al. *Organomet.*, **2007,26**(7):1560-1562
- [86]Wu D H, Li Y G, Han L, et al. *Inorg. Chem.*, **2008,47**(14): 6524-6531
- [87]Wu D H, Xu B H, Li Y Z, et al. *Organomet.*, **2007,26**(25): 6300-6306
- [88]Rao C P, Dorfman J R, Holm R H. *Inorg. Chem.*, **1986,25** (4):428-439
- [89]Kang B S, Peng J H, Hong M C, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**(11):2897-2902
- [90]Millar M, Koch S A. *Inorg. Chem.*, **1985,24**(21):3311-3312
- [91]Yu X Y, Lu S X, Jin G X, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, **357**(2):361-366
- [92]Xu B H, Peng X Q, Xu Z W, et al. *Inorg. Chem.*, **2008,47**: 7928-7933
- [93]Wu D H, Wu C H, Li Y Z, et al. *Dalton Trans.*, **2009**(2): 285-290
- [94]Wu C H, Wu D H, Liu X, et al. *Inorg. Chem.*, **2009,48**: 2352-2354