

不饱和半夹芯式 16e 化合物 $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 与 邻、间位取代苯基叠氮的反应性

钟 伟^{*,1,2} 燕 红^{*,2}

(¹ 嘉兴学院生物与化学工程学院, 嘉兴 314001)

(² 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 考虑取代基的位置和电子效应对反应体系的影响, 本文系统地研究了 16e 化合物 $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ (**1**) 与邻、间位取代苯基叠氮的反应。研究表明: 与邻、间位取代苯基叠氮反应均生成苯环邻位碳发生 C-H 活化形成 C-S 键的金属配合物。这些配合物通过核磁(¹H、¹¹B、¹³C)、红外、质谱、元素分析和单晶结构解析进行了全面地表征。在光照反应结果的基础上, 提出了形成这类产物的自由基机理。

关键词: 半夹芯式配合物; 取代苯基叠氮; 反应性; 机理

中图分类号: O614.82·5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)07-1305-10

DOI: 10.11862/CJIC.2015.205

Reactivity of Unsaturated 16e Half-Sandwich Complex $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ with *ortho*- and *meta*-Substituted Phenyl Azides

ZHONG Wei^{*,1,2} YAN Hong^{*,2}

(¹ College of Biological, Chemical Sciences and Engineering, Jiaxing University, Jiaxing, Zhejiang 314001, China)

(² State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: To test the influence of the position and electronic effect of the substituted group on the reaction system, detailed studies on the reactivity of unsaturated 16e half-sandwich complex $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ (**1**) with *ortho*- and *meta*-substituted phenyl azides were performed. Reaction of **1** with *ortho*- and *meta*-substituted phenyl azides led to the formation of metal complexes in which C-H activation at *ortho*-position of aryl ring happened to construct a new C-S bond. These complexes were fully characterized by NMR (¹H, ¹¹B, ¹³C), FTIR, MS, elemental analysis and single crystal X-ray diffraction. Basing on the results of the same reaction system with irradiation, the radical mechanism for the formation of these complexes was proposed. CCDC: 1046784, **2b**; 1046785, **2c**; 1046786, **2d**; 1046787, **3b**; 1046788, **3c**; 1046789, **3d**; 1046790, **7a**; 1046791, **7b**.

Key words: half-sandwich complex; substituted phenyl azide; reactivity; mechanism

0 引 言

在金属有机化学领域, 叠氮化合物与有机金属化合物的反应吸引了化学工作者的极大关注, 并因此制备分离得到了许多结构新颖、成键模式奇特的

化合物^[1-2], 大大丰富了金属有机化学的基础理论知识, 也为设计合成具备光、电、磁、催化等各种性质的材料和药物提供了丰富多样的筛选底物。作为一类重要的叠氮化合物, 苯基类叠氮因其在生物分子的光亲和标记^[3-4]、聚合物化学^[5-6]以及影印石版术^[7]

收稿日期: 2015-02-02。收修改稿日期: 2015-06-02。

国家自然科学基金(No.21301071)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: weizhong@mail.zjxu.edu.cn, hyan1965@nju.edu.cn

方面有着重要的应用而受到广泛的关注。其中,苯基类叠氮作为有机骨架被广泛地应用于制备金属-亚胺基类化合物和金属叠氮化合物^[1,8,9]。尽管苯基类叠氮与过渡金属配合物的反应及其形成产物的进一步功能化已有许多报道^[11-12],但涉及 C-H 活化以构建新的 C-C 键或 C-X 键(X=N,O,S 等杂原子)的结果却很少。Stephan 教授课题组报道了苯基类叠氮可以氧化 Ni(I)金属前驱物,并通过分子内偶联形成新的 C-X 键(X=C,N)^[13]。另一个例子就是我们之前报道的不饱和半夹芯式 16e 化合物 $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ (**1**)与 2,6-二甲苯基叠氮的反应性,通过光或热诱导的 C-H 活化或吸电子基团的迁移,构建形成新的 C-C 键或 C-S 键的金属配合物^[14]。

最近,我们在研究化合物 **1** 与间硝基苯基叠氮 (L_1)的反应中分离得到多个历经 C-H 键活化形成 C-C 键和 C-S 键的产物 **2a**, **3a** 和 **4~6**^[15](Scheme 1)。考虑苯基类叠氮取代基的位置和电子效应可能对反应体系产生一定的影响,本文中我们将系统地研究 16e 化合物 **1** 与邻、间位取代苯基叠氮的反应,探索研究这类反应的规律。

1 实验部分

1.1 试剂

各种取代苯胺、亚硝酸钠、叠氮化钠、四氟硼酸 (50wt%水溶液)以及其他所用到的试剂均为分析纯;化合物 **1** 按照与文献^[16]类似的方法合成。

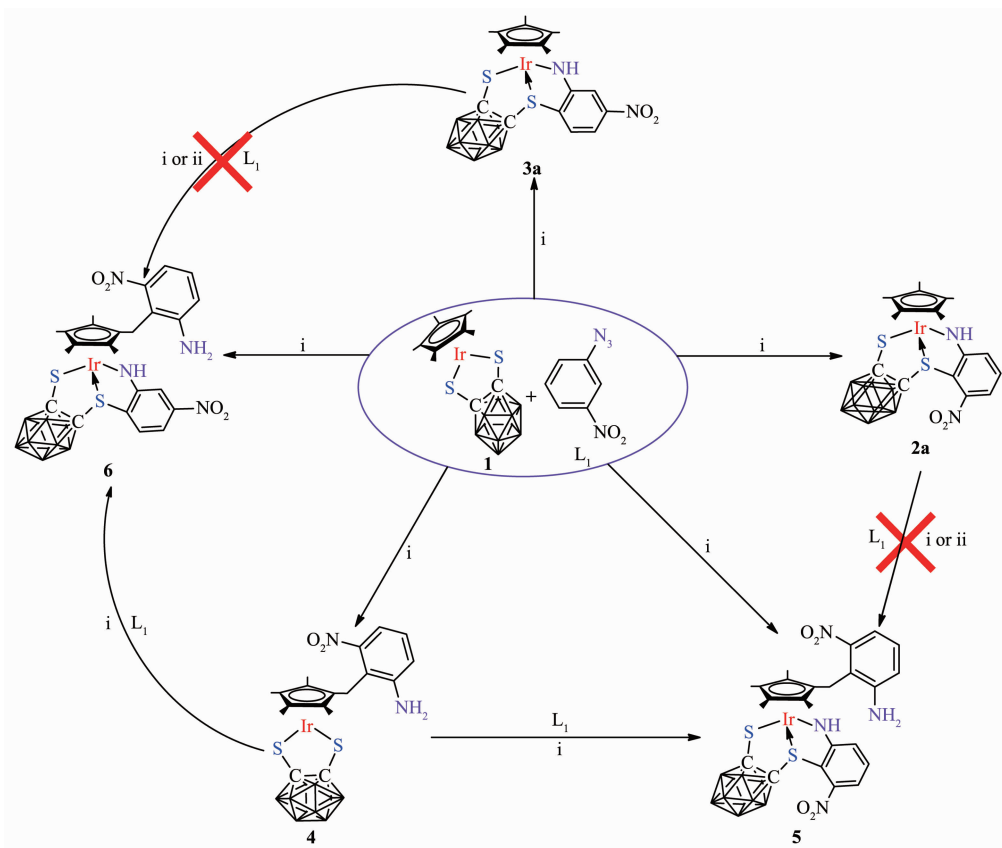
1.2 测试仪器

Bruker AM-500 型核磁共振仪 (500 MHz, TMS, CDCl_3); Vector-22 Bruker 型红外光谱仪 (KBr 压片); Elementar vario EL III 元素分析仪; X-6 显微熔点测定仪; XPA-7 型 (G8) 光化学反应仪; Finigan MAT TSQ7000 质谱仪; 晶体结构测定采用 Bruker SMART Apex CCD II 单晶衍射仪。

1.3 配体及配合物的合成

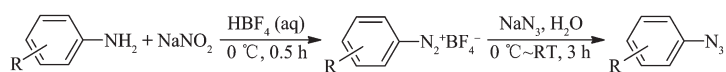
1.3.1 邻、间位取代苯基叠氮的合成(Scheme 2)^[17]

称取邻位或间位取代苯胺 (10 mmol) 溶于 25 mL 四氟硼酸的水溶液(40%)中,冰浴下向其中加入 15 mL 的 NaNO_2 (1.035 g, 15 mmol) 水溶液, 0 °C 下搅拌反应 0.5 h。然后向反应液逐滴加入 10 mL 的 NaN_3 (975 mg, 15 mmol) 水溶液(注意:控制逐滴缓慢

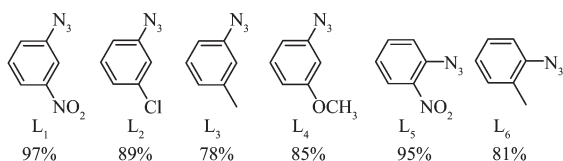


Reaction conditions: i: toluene, 80 °C, 3 hours or $h\nu$, RT, 30 minutes; ii: toluene, reflux, 24 hours or $h\nu$, RT, 3 hours

Scheme 1 Reactivity of 16e complex **1** with L_1

Scheme 2 Synthesis of *o*- and *m*-substituted phenyl azides

加入, 当起泡厉害时可以向反应液中加入适量乙醚消泡), 0 °C 至室温搅拌反应 3 h。停止反应后, 向反应液中加入适量的醋酸钠调节 pH 值为 5~7 之间, 经萃取、干燥、层析柱分离后得苯基类叠氮化合物 (收率为 78%~97%, Scheme 3)。IR(KBr, ν/cm^{-1}): 2 108 ~2 115(N_3)。

Scheme 3 Prepared *o*- and *m*-substituted phenyl azides

1.3.2 配合物的合成

一般实验步骤(Scheme 4 和 Scheme 5):

方法一: 氩气保护条件下, 化合物 **1** (106.8 mg, 0.2 mmol) 和相应的取代苯基叠氮 (1.0 mmol) 在甲苯中于 80 °C 加热或回流 5~48 h。减压抽除溶剂后, 初产物溶于少量的二氯甲烷, 然后通过柱层析分离得到纯的产物。

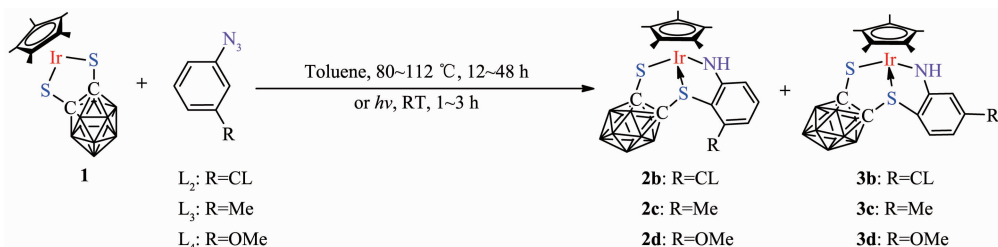
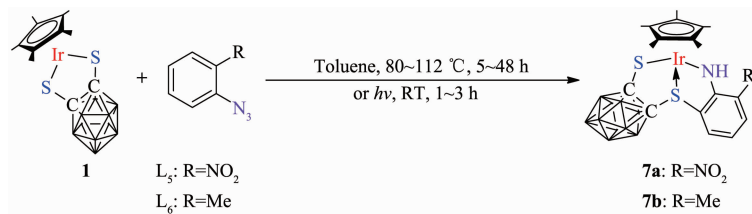
方法二: 化合物 **1** (53.4 mg, 0.1 mmol) 和相应的取代苯基叠氮 (0.5 mmol) 的甲苯溶液在氩气保护下用 500 W 的高压汞灯光照 1~3 h。减压抽除溶剂后, 初产物溶于少量的二氯甲烷, 然后通过柱层析分离得到纯的产物, 产率比加热条件时低。

2b (44.8 mg, 34.0%): 黄褐色固体。 ^1H NMR(CDCl_3): δ 6.78 (t, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 6.47 (d, $J=7.5$ Hz, 1H,

ArH), 6.17(d, $J=7.5$ Hz, 1H, ArH), 3.92(s, 1H, NH), 1.76 (s, 15H, CH_3 , Cp^*)。 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): δ -1.8(2B), -3.2 (3B), -4.4 (2B), -7.1 (2B), -7.9 (1B)。 ^{13}C NMR(CDCl_3): δ 8.55 (CH_3 , Cp^*), 90.81 (carborane), 92.58 (C, Cp^*), 108.40 (carborane), 111.52 (C, Ph), 112.01 (CH, Ph), 115.41 (CH, Ph), 133.91 (CH, Ph), 137.24 (C, Ph), 166.66 (C, Ph)。ESI-MS(m/z): 660.25(100%) [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 。元素分析(% , 按 $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{B}_{10}\text{IrNClS}_2$ 计算, 括号内为计算值): C 32.91(32.79), H 4.68(4.43), N 1.98(2.12)。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 2 582.6(B-H)。

2c (41.7 mg, 32.6%): 黄褐色固体。 ^1H NMR(CDCl_3): δ 6.78 (t, $J=7.5$ Hz, 1H, ArH), 6.43 (d, $J=7.0$ Hz, 1H, ArH), 6.00(d, $J=7.0$ Hz, 1H, ArH), 3.68(s, 1H, NH), 2.46 (s, 3H, CH_3), 1.76 (s, 15H, CH_3 , Cp^*)。 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3): δ -1.9(2B), -3.2(3B), -4.4(2B), -7.3(2B), -9.5 (1B)。 ^{13}C NMR(CDCl_3): δ 8.48(CH_3 , Cp^*), 20.08(CH_3), 91.31(carborane), 92.13(C, Cp^*), 93.14(carborane), 108.97 (C, Ph), 113.08(CH, Ph), 114.34(CH, Ph), 133.11(CH, Ph), 140.98 (C, Ph), 165.21 (C, Ph)。ESI-MS (m/z): 639.42 (22%) [M] $^+$, 640.42(26%) [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, 654.33(100%) [$\text{M}+\text{CH}_3$] $^+$ 。元素分析(% , 按 $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{B}_{10}\text{IrNS}_2$ 计算, 括号内为计算值): C 35.79(35.72), H 5.28(5.05), N 2.12(2.19)。IR(KBr, ν/cm^{-1}): 2 565.4(B-H)。

2d (44.3 mg, 33.8%): 黄褐色固体。 ^1H NMR(CDCl_3): δ 6.86 (t, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 6.20(d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 5.62(d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 3.82(s, 3H, OCH_3 ,

Scheme 4 Reactions of complex **1** with *m*-substituted phenyl azidesScheme 5 Reactions of complex **1** with *o*-substituted phenyl azides

3.75(s, 1H, NH), 1.75(s, 15H, CH₃, Cp^{*})。¹H{¹H} NMR (CDCl₃): δ -1.9(2B), -3.2(3B), -5.0(2B), -7.1(2B), -9.1(1B)。¹³C NMR(CDCl₃): δ 8.52(CH₃, Cp^{*}), 55.06(OCH₃), 90.72(carborane), 92.26(C, Cp^{*}), 92.69(CH, Ph), 101.11(C, Ph), 108.62(carborane), 109.61(CH, Ph), 134.49(CH, Ph), 160.25(C, Ph), 167.38(C, Ph)。ESI-MS(*m/z*): 656.32 (100%) [M+H]⁺。元素分析(% , 按 C₁₉H₃₂B₁₀IrNOS₂ 计算, 括号内为计算值): C 35.03(34.84), H 5.05(4.92), N 2.19(2.14)。IR(KBr, ν/cm⁻¹): 2 576.9(B-H)。

3b (69.4 mg, 52.6%)。黄褐色固体。¹H NMR (CDCl₃): δ 7.10(d, *J*=8.0 Hz, 1H, ArH), 6.56(s, 1H, ArH), 6.18(d, *J*=8.0 Hz, 1H, ArH), 3.73(s, 1H, NH), 1.77(s, 15H, CH₃, Cp^{*})。¹B{¹H} NMR(CDCl₃): δ -1.6(2B), -2.9(3B), -5.0(2B), -6.9(2B), -9.4(1B)。¹³C NMR(CDCl₃): δ 8.57(CH₃, Cp^{*}), 89.51(carborane), 92.68(C, Cp^{*}), 106.99(carborane), 110.32(C, Ph), 111.90(CH, Ph), 115.33(CH, Ph), 134.26(CH, Ph), 139.55(C, Ph), 165.46(C, Ph)。ESI-MS(*m/z*): 660.33(95%) [M+H]⁺。元素分析(% , 按 C₁₈H₂₉B₁₀IrNClS₂ 计算, 括号内为计算值): C 32.65(32.79), H 4.52(4.43), N 2.07(2.12)。IR(KBr, ν/cm⁻¹): 2 583.6(B-H)。

3c (64.1 mg, 50.2%)。黄褐色固体。¹H NMR (CDCl₃): δ 7.06(d, *J*=8.0 Hz, 1H, ArH), 6.41(s, 1H, ArH), 6.04(d, *J*=8.0 Hz, 1H, ArH), 3.56(s, 1H, NH), 2.22(s, 3H, CH₃), 1.77(s, 15H, CH₃, Cp^{*})。¹B{¹H} NMR (CDCl₃): δ -1.9(2B), -3.3(3B), -5.1(2B), -7.1(2B), -9.4(1B)。¹³C NMR(CDCl₃): δ 8.47(CH₃, Cp^{*}), 21.11(CH₃), 89.69(carborane), 92.31(C, Cp^{*}), 107.84(carborane), 108.62(C, Ph), 113.56(CH, Ph), 116.39(CH, Ph), 133.23(CH, Ph), 143.38(C, Ph), 165.46(C, Ph)。ESI-MS(*m/z*): 639.42(25%) [M]⁺, 654.33(100%) [M+CH₃]⁺。元素分析(% , 按 C₁₉H₃₂B₁₀IrNS₂ 计算, 括号内为计算值): C 35.83(35.72), H 5.01(5.05), N 2.08(2.19)。IR(KBr, ν/cm⁻¹): 2 569.3(B-H)。

3d (66.5 mg, 50.8%)。黄褐色固体。¹H NMR (CDCl₃): δ 7.07(d, *J*=7.0 Hz, 1H, ArH), 6.02(s, 1H, ArH), 5.89(d, *J*=7.0 Hz, 1H, ArH), 3.72(s, 3H, OCH₃), 3.68(s, 1H, NH), 1.76(s, 15H, CH₃, Cp^{*})。¹B{¹H} NMR(CDCl₃): δ -2.0(2B), -3.1(3B), -5.1(2B), -7.1(2B), -9.0(1B)。¹³C NMR(CDCl₃): δ 8.52(CH₃, Cp^{*}), 54.94(OCH₃), 89.66(carborane), 92.26(C, Cp^{*}), 97.86(CH, Ph), 101.60(CH, Ph), 104.11(C, Ph), 107.63(carborane), 134.03(CH, Ph), 164.23(C, Ph), 166.79(C, Ph)。ESI-MS(*m/z*): 656.50

(100%) [M+H]⁺。元素分析(% , 按 C₁₉H₃₂B₁₀IrNOS₂ 计算, 括号内为计算值): C 34.97(34.84), H 4.99(4.92), N 2.02(2.14)。IR(KBr, ν/cm⁻¹): 2 578.5(B-H)。

7a (76.1 mg, 56.8%)。紫色固体。¹H NMR(CDCl₃): δ 8.09(d, *J*=8.0 Hz, 1H, ArH), 7.96(s, 1H, NH), 7.51(d, *J*=8.0 Hz, 1H, ArH), 6.29(t, *J*=8.0 Hz, 1H, ArH), 1.83(s, 15H, CH₃, Cp^{*})。¹B{¹H} NMR(CDCl₃): δ -1.5(2B), -2.7(3B), -4.7(2B), -6.9(2B), -9.5(1B)。¹³C NMR(CDCl₃): δ 8.68(CH₃, Cp^{*}), 89.48(carborane), 93.62(C, Cp^{*}), 103.64(carborane), 110.94(CH, Ph), 123.14(C, Ph), 132.44(CH, Ph), 133.64(C, Ph), 142.60(CH, Ph), 158.45(C, Ph)。ESI-MS(*m/z*): 670.25(76%) [M]⁺。元素分析(% , 按 C₁₈H₂₉B₁₀IrN₂O₂S₂ 计算, 括号内为计算值): C 32.14(32.27), H 4.59(4.36), N 4.03(4.18)。IR(KBr, ν/cm⁻¹): 2 573.6(B-H)。

7b (65.4 mg, 51.2%)。黄褐色固体。¹H NMR (CDCl₃): δ 7.12(d, *J*=8.0 Hz, 1H, ArH), 6.81(d, *J*=8.0 Hz, 1H, ArH), 6.18(t, *J*=7.5 Hz, 1H, ArH), 3.76(s, 1H, NH), 2.16(s, 3H, CH₃), 1.78(s, 15H, CH₃, Cp^{*})。¹B{¹H} NMR (CDCl₃): δ -1.7(2B), -3.0(3B), -5.1(2B), -7.0(2B), -9.4(1B)。¹³C NMR (CDCl₃): δ 8.54(CH₃, Cp^{*}), 89.65(carborane), 92.41(C, Cp^{*}), 107.64(carborane), 110.83(C, Ph), 111.59(CH, Ph), 123.42(C, Ph), 131.90(CH, Ph), 132.75(CH, Ph), 164.11(C, Ph)。ESI-MS(*m/z*): 638.33(100%) [M]⁺。元素分析(% , 按 C₁₉H₃₂B₁₀IrNS₂ 计算, 括号内为计算值): C 35.91(35.72), H 5.13(5.05), N 2.06(2.19)。IR(KBr, ν/cm⁻¹): 2 570.2(B-H)。

1.4 晶体结构测定

本文涉及的单晶均采用二氯甲烷正己烷混合溶剂在常温或低温缓慢挥发的方法获得。在 Bruker SMART APEX CCD 衍射仪上收集强度数据。采用石墨单色器单色化了的 Mo Kα 射线 (λ=0.071 073 nm), 采用 ω-2θ 扫描方式, 其衍射数据用 SAINT 程序进行还原处理, 用 SADABS 程序进行数据校正^[18]。晶体初始结构模型, 用 SHELXS-97 结构解析程序, 选用直接法解出或 Patterson 法解出^[19]。对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。所有计算用 SHELXL-97 程序完成^[20]。

CCDC: 1046784, **2b**; 1046785, **2c**; 1046786, **2d**; 1046787, **3b**; 1046788, **3c**; 1046789, **3d**; 1046790, **7a**; 1046791, **7b**。

2 结果与讨论

2.1 邻、间位取代苯基叠氮与化合物 **1** 的反应性

类似化合物 **1** 与 L_1 的反应^[19], 由于间位取代苯基叠氮 $\text{L}_2\sim\text{L}_4$ 存在 2 个邻位空位可以发生环金属化, 与化合物 **1** 在加热的甲苯中反应也得到两类分别在 2 个邻位碳发生环金属化的产物 **2b~2d** 和 **3b~3d** (Scheme 4)。与 L_1 不同的是, $\text{L}_2\sim\text{L}_4$ 与化合物 **1** 的反应比较简单, 仅仅分离得到 **2b~2d** 和 **3b~3d** 两类产物, 并且分离总产率均在 80% 以上, 表现出很高的转化率。该反应在产物分布上没有表现明显的选择性, 从产物分离得到的产量来看, 产物 $m_2:m_3\approx 2:3$ 。而邻位取代的苯基叠氮 L_5 和 L_6 因其只有 1 个邻位空位, 与化合物 **1** 反应只能分离得到一类环金属化形成 S-C 键的产物 **7a** 和 **7b** (Scheme 5)。

值得注意的是, 不管取代基在邻位还是在间位, 含吸电子基团的苯基叠氮比含给电子基团的苯基叠氮表现出更好的反应活性, 具体体现在需要更低的反应温度和更短的反应时间上。例如含硝基的 L_1 和 L_5 与化合物 **1** 在 80 °C 反应 5 h 即可完全转

化, 而含甲基的 L_3 和 L_6 则需在甲苯溶液中回流 24 h 以上。可能的原因为含强吸电子基团的苯基叠氮在加热条件下容易失去一分子的 N_2 , 从而使得后续的转化反应变得更容易进行。

2.2 配合物的表征

我们对所有产物进行了核磁(^1H , ^{11}B , ^{13}C)、红外、质谱及元素分析等测试方法的完全表征, 并且用 X-射线单晶衍射测试确认其结构。

化合物 **2b~2d**、**3b~3d**、**7a** 和 **7b** 的单晶分子结构图如图 1~3 所示, 其晶体结构数据及重要的键长和键角数据分别列于表 1、2 和表 3、4。所有的产物都通过叠氮配体中苯环邻位氢的 C-H 活化构建一个 Ir-N-C-C-S 金属五元环, 并通过共享一个 Ir-S 键与原料 **1** 固有的 Ir-S-C-C-S 金属五元环相连接。这些化合物的 C13-N1 键长为 0.130~0.137 nm, 与文献报道的氨基-卡宾环金属化产物的 C-N 键长接近^[20], 具有 C=N 双键的特征。与之相一致的是, Ir1-N1-C13 的键角为 119°~124°, 表明 N1 原子为 sp^2 杂化。Ir-S 的键长为 0.230~0.237 nm, 稍微长于 **1** 中的

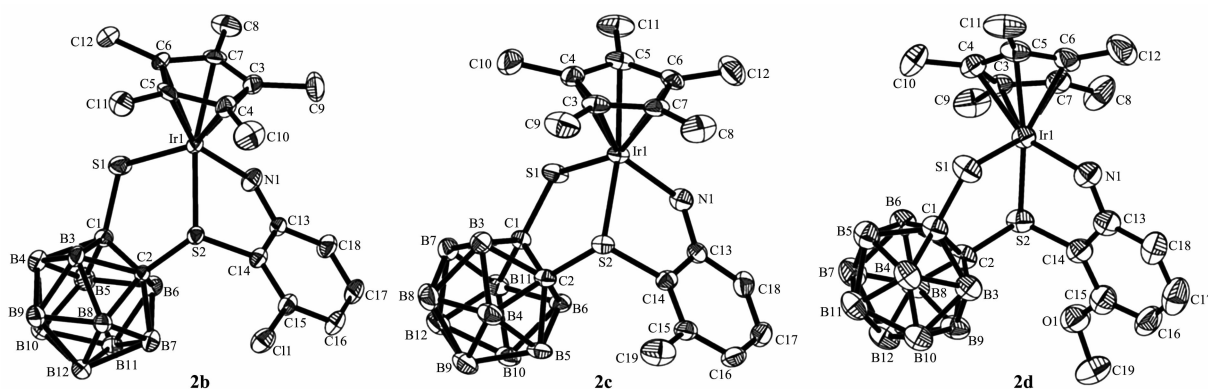


图 1 化合物 **2b~2d** 的分子结构图(30%的椭球率)

Fig.1 Molecular structures of complexes **2b~2d** (30% displacement ellipsoids)

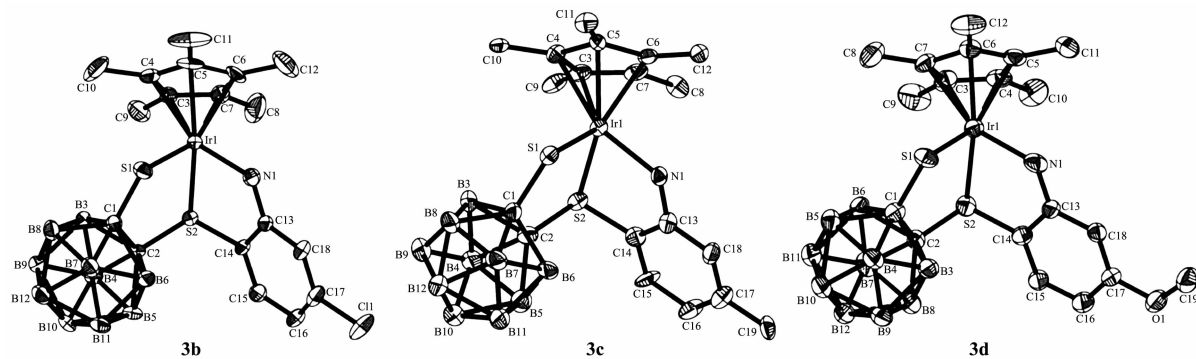
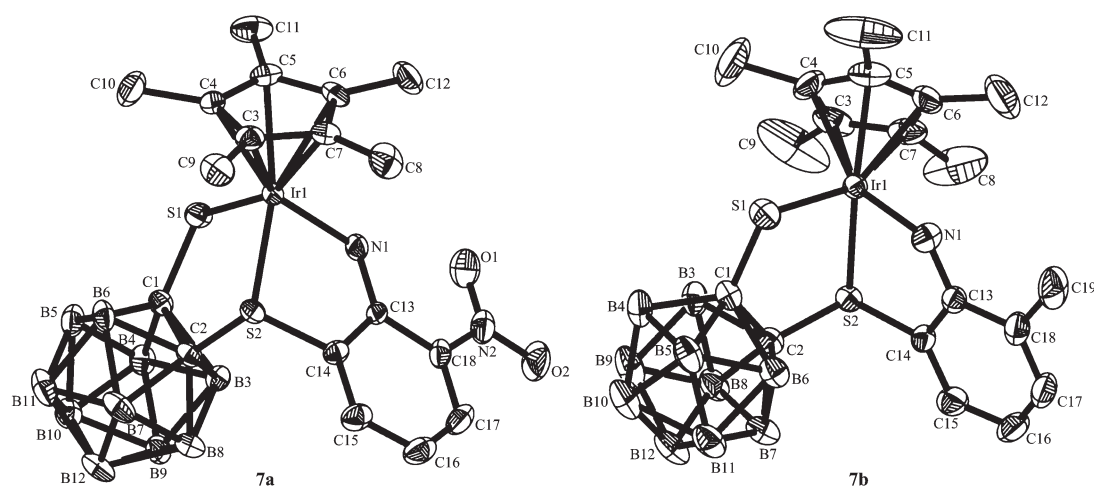


图 2 化合物 **3b~3d** 的分子结构图(30%的椭球率)

Fig.2 Molecular structures of complexes **3b~3d** (30% displacement ellipsoids)

图 3 化合物 **7a** 和 **7b** 的分子结构图(30%的椭球率)Fig.3 Molecular structures of complexes **7a** and **7b** (30% displacement ellipsoids)表 1 化合物 **2b~2d** 的晶体结构数据Table 1 Crystallographic data for complexes **2b~2d**

Compound	2b	2c	2d
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₀ B ₁₀ ClIrNS ₂	C ₁₉ H ₃₂ B ₁₀ IrNS ₂	C ₁₉ H ₃₂ B ₁₀ IrNOS ₂
Formula weight	659.33	638.88	654.88
Temperature / K	296(2)	296(2)	296(2)
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$Pbca$	$P2_1/n$
<i>a</i> / nm	1.132 71(12)	1.811 86(11)	1.000 43(19)
<i>b</i> / nm	1.150 66(12)	1.999 16(13)	2.150 9(4)
<i>c</i> / nm	1.178 07(12)	2.923 95(19)	1.257 6(2)
α / (°)	69.939 0(10)	90.00	90.00
β / (°)	89.078 0(10)	90.00	96.482(3)
γ / (°)	64.021 0(10)	90.00	90.00
<i>V</i> / nm ³	1.280 1(2)	1.059 11(12)	2.688 8(9)
<i>Z</i>	2	16	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.711	1.603	1.618
<i>F</i> (000)	640	4 992	1 280
Absorption coefficient / mm ⁻¹	5.492	5.21	5.136
θ range for data collection / (°)	1.86~25.00	1.67~26.00	1.88~25.35
Reflections collected	6 441	55 613	13 770
Ind reflns, <i>R_{int}</i>	4 421, 0.131 2	10 406, 0.097 9	4 904, 0.064 3
Data / restraints / parameters	4 421 / 0 / 303	10 406 / 924 / 607	4 904 / 470 / 313
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.029	1.004	1.033
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.074 9	0.036 3	0.055 3
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.188 7	0.073 0	0.114 7

Ir-S 的键长 0.226 nm^[22]。而 Ir1-N1 键长 0.204~0.208 nm 则与常见的 Ir-N 键长接近。这些化合物的核磁谱图较为简单,比较特征的氢谱为-NH 表现出来的矮宽信号峰,除了 **7a** 因为存在分子内氢键而出现

在 7.96,其他化合物都出现在 3.5~4.3 范围内。苯环上的 3 个氢分别在化合物 **7a**,**7b** 和 **2b~2d** 表现为 2 组双峰和 1 组三重峰,而在 **3b~3d** 表现为 1 组单峰和 2 组双峰。

表 2 化合物 3b~3d、7a 和 7b 的晶体结构数据
Table 2 Crystallographic data for complexes 3b~3d, 7a and 7b

Compound	3b	3c	3d	7a	7b
Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{B}_{10}\text{ClIrNS}_2$	$16(\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{B}_{10}\text{IrNS}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{B}_{10}\text{IrNOS}_2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{B}_{10}\text{IrN}_2\text{O}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{B}_{10}\text{IrNS}_2$
Formula weight	659.29	10 294.08	698.00	669.85	638.88
Temperature / K	296(2)	291(2)	296(2)	296(2)	293(2)
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$C2/c$	$Pbca$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a / nm	3.812 2(2)	1.819 22(19)	1.006 98(15)	1.249 27(7)	1.297 75(13)
b / nm	1.242 09(7)	2.008 7(2)	1.266 10(19)	1.573 59(9)	1.519 25(15)
c / nm	2.695 67(15)	2.910 5(3)	1.335 9(2)	1.391 65(8)	1.568 31(12)
α / ($^\circ$)	90.00	90.00	112.579(2)	90.00	90.00
β / ($^\circ$)	121.734 0(10)	90.00	91.792(2)	110.792 0(10)	120.549(6)
γ / ($^\circ$)	90.00	90.00	106.047(2)	90.00	90.00
V / nm ³	10.856 1(10)	10.635 5(19)	1.493 1(4)	2.557 6(3)	2.662 9(4)
Z	16	1	2	4	4
D_c / (g·cm ⁻³)	1.614	1.607	1.553	1.74	1.594
$F(000)$	5 120	5 032	690	1 304	1 248
Absorption coefficient / mm ⁻¹	5.181	5.19	4.629	5.405	5.181
θ range for data collection / ($^\circ$)	1.76~25.00	1.66~26.00	1.91~25.00	1.74~26.00	1.82~26.00
Reflections collected	26 824	55 265	8 192	13 773	14 353
Ind reflns, R_{int}	9 540, 0.143 1	10 456, 0.052 1	5 180, 0.116 4	5 019, 0.134 2	5 224, 0.090 1
Data / restraints / parameters	9 540 / 0 / 605	10 456 / 5 / 624	5 180 / 0 / 341	5 019 / 0 / 321	5 224 / 0 / 304
Goodness of fit on F^2	1.009	1.027	1.010	0.972	1.039
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.052 7	0.037 4	0.055 1	0.044 1	0.032 4
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.129 2	0.082 5	0.120 5	0.104 0	0.074 4

表 3 化合物 2b~2d 的主要键长(nm)和键角($^\circ$)
Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for complexes 2b~2d

	2b	2c	2d
Ir1-S1	0.235 7(4)	0.236 17(15)	0.235 9(3)
Ir1-S2	0.233 5(2)	0.231 78(13)	0.232 3(3)
Ir1-N1	0.208 7(11)	0.205 9(4)	0.205 0(8)
N1-C13	0.134 4(15)	0.134 4(6)	0.131 9(14)
C1-C2	0.167 6(15)	0.167 7(7)	0.166 5(13)
S1-C1	0.179 2(12)	0.178 4(5)	0.179 5(10)
S2-C2	0.183 2(11)	0.185 2(5)	0.182 9(10)
S2-C14	0.175 9(13)	0.176 8(6)	0.176 6(11)
S1-Ir1-S2	91.69(10)	92.76(5)	91.04(9)
S1-Ir1-N1	91.4(3)	88.51(13)	88.2(2)
S2-Ir1-N1	81.4(3)	81.01(13)	80.8(3)
Ir1-S1-C1	106.3(4)	104.89(18)	105.1(3)
Ir1-S2-C2	106.3(3)	105.37(17)	105.0(3)
Ir1-S2-C14	98.2(4)	100.4(2)	99.4(4)
Ir1-N1-C13	118.9(8)	121.4(4)	124.6(8)
C2-S2-C14	104.2(6)	104.5(2)	105.4(5)

续表 3

S1-C1-C2	118.5(8)	119.2(3)	116.8(6)
S2-C2-C1	117.2(7)	116.8(3)	118.1(6)
N1-C13-C14	119.1(11)	119.5(5)	116.6(10)
S2-C14-C13	116.8(9)	114.6(4)	118.0(8)

表 4 化合物 3b~3d、7a 和 7b 的主要键长(nm)和键角(°)

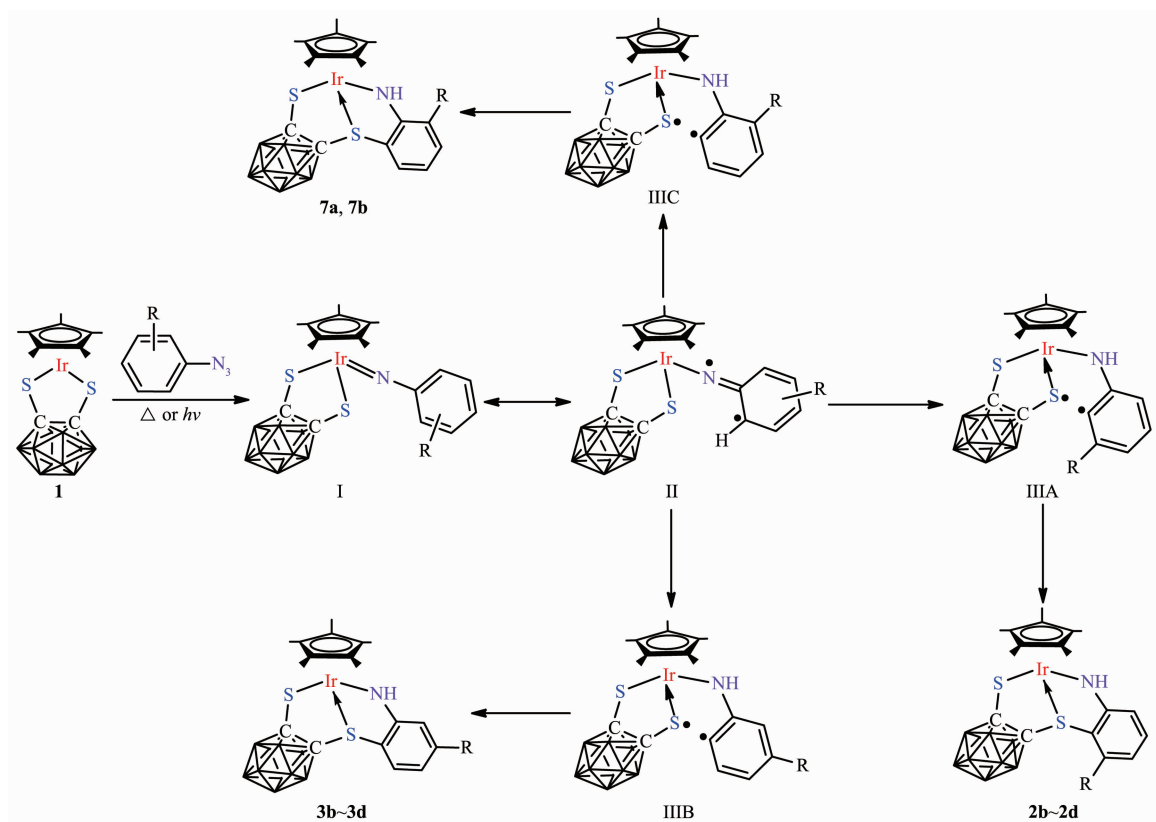
Table 4 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complexes 3b~3d, 7a and 7b

	3b	3c	3d	7a	7b
Ir1-S1	0.234 4(2)	0.235 72(12)	0.237 3(2)	0.236 97(18)	0.236 22(13)
Ir1-S2	0.233 2(2)	0.230 7(11)	0.230 69(14)	0.231 89(15)	0.231 92(12)
Ir1-N1	0.204 4(7)	0.207 0(4)	0.204 2(8)	0.206 1(5)	0.206 1(3)
N1-C13	0.135 0(10)	0.137 9(8)	0.135 2(11)	0.130 9(8)	0.132 8(6)
C1-C2	0.166 3(11)	0.167 7(9)	0.169 7(11)	0.168 6(8)	0.166 3(6)
S1-C1	0.176 0(8)	0.180 8(6)	0.177 9(9)	0.176 6(7)	0.177 5(5)
S2-C2	0.185 7(8)	0.185 4(6)	0.183 0(9)	0.182 7(7)	0.183 0(4)
S2-C14	0.176 7(9)	0.173 8(6)	0.175 4(10)	0.176 3(6)	0.176 8(5)
S1-Ir1-S2	91.47(7)	92.75(5)	91.04(8)	91.66(6)	91.83(4)
S1-Ir1-N1	87.2(2)	89.00(12)	88.1(2)	88.91(16)	88.78(12)
S2-Ir1-N1	82.0(2)	80.99(13)	81.5(2)	80.93(15)	81.47(12)
Ir1-S1-C1	104.6(3)	106.52(19)	104.7(3)	105.8(2)	104.79(16)
Ir1-S2-C2	104.9(2)	104.6(2)	105.7(3)	106.6(2)	105.67(15)
Ir1-S2-C14	99.9(3)	100.72(19)	100.8(3)	99.7(2)	99.71(17)
Ir1-N1-C13	121.7(6)	119.8(4)	121.6(6)	121.8(4)	120.5(3)
C2-S2-C14	103.6(4)	107.0(3)	104.9(4)	102.3(3)	106.6(2)
S1-C1-C2	120.2(5)	115.8(4)	118.4(6)	119.1(4)	119.3(3)
S2-C2-C1	115.3(5)	119.4(4)	116.6(5)	116.5(4)	116.8(3)
N1-C13-C14	119.6(8)	119.1(5)	119.9(9)	119.4(5)	119.8(4)
S2-C14-C13	115.9(6)	115.7(4)	115.5(7)	114.7(4)	115.5(3)

2.3 配合物可能的形成机理

通常而言,过渡金属化合物与有机叠氮的反应一般经历 2 种途径来完成转化^[1,23]:一种为通过偶极加成的离子反应与底物结合;另一种在一定条件下脱掉 N₂ 形成活泼的氮宾中间体,然后再进一步与底物反应完成转化,在某些情况下,该过程很容易形成自由基,最终产物经历自由基机理而形成。为确认本研究所得产物的形成经历了哪种过程,我们做了以下辅助实验进行验证。由于光照经常被用于自由基类型反应的研究,于是我们也考察了光照条件下的反应情况。实验结果表明该反应体系也能形成在加热情况下产生的产物,只是产率低了许多,并产生一些难于表征鉴定的分解产物。另外,我们

之前类似体系的研究通过电子顺磁共振及质谱捕获的方法证明了反应过程中的确形成了自由基^[14-15]。因此,结合实验事实,我们提出了 Scheme 6 所示的产物 2b~2d、3b~3d、7a 和 7b 的可能形成机理。首先,取代苯基叠氮与 16e 化合物 1 作用形成金属-亚胺基化合物 I,这在多数过渡金属化合物与有机叠氮的反应体系中被认为是第一步产物。金属-亚胺基化合物 I 通过共振可以转化为双自由基中间体 II。在此基础上,根据取代基位置的不同,经过吸氢反应和自由基转移过程^[24-25],可以形成其他的双自由基中间体 IIIA~IIIC,然后这些双自由基中间体发生分子内自由基偶合反应,即可生成产物 22b~2d、3b~3d、7a 和 7b。

Scheme 6 Proposed mechanisms for the formation of complexes **2b~2d**, **3b~3d**, **7a** and **7b**

3 结 论

本文系统地研究了半夹芯式 16e 化合物 **1** 与邻、间位取代苯基叠氮的反应性。研究结果表明：① 与间取代苯基叠氮反应，苯环的 2 个邻位碳都能发生 C-H 活化形成 C-S 键的产物 **2b~2d** 和 **3b~3d**，产物的形成不具选择性；② 与邻取代苯基叠氮反应生成单一的苯环邻位碳，发生 C-H 活化形成 C-S 键的产物 **7a** 和 **7b**；③ 含有吸电子基团的苯基叠氮比给电子基团的苯基叠氮表现出更强的反应活性；④ 结合光照反应以及前期类似体系^[15]电子顺磁共振和质谱捕获实验的证据，我们提出了化合物 **2b~2d**、**3b~3d**、**7a** 和 **7b** 经过 C-H 活化形成 C-S 键的自由基机理。该研究发展了一类分子内金属参与或诱导的 C-H 活化而形成 C-S 键的方法，为一些难于通过常规方法构建的化合物提供了一种新的合成思路。

参考文献：

- [1] Cenini S, Gallo E, Caselli A, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, **250**(11/12):1234-1253
- [2] Cenini S, La Monica G. *Inorg. Chim. Acta*, **1976**, **18**:279-293
- [3] Cai S X, Glenn D J, Gee K R, et al. *Bioconjugate Chem.*, **1993**, **4**(6):545-548
- [4] Plate M S. *Photochem. Photobiol.*, **1997**, **65**(2):193-194
- [5] Cai S X, Glenn D J, Keana J F W. *J. Org. Chem.*, **1992**, **57**(4):1299-1304
- [6] Nahar P, Wali N M, Gandhi R P. *Anal. Biochem.*, **2001**, **294**(2):148-153
- [7] Clecak N J, Cox R J, Moreau W M. *Polym. Eng. Sci.*, **1974**, **14**(7):491-493
- [8] Eikey R A, Abu-Omar M M. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, **243**(1/2):83-124
- [9] Wigley D E. *Prog. Inorg. Chem.*, **2007**, **42**:239-482
- [10] Burrell A K, Steedman A J. *Organometallics*, **1997**, **16**(6):1203-1208
- [11] Eikey R A, Khan S I, Abu-Omar M M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, **41**(19):3591-3595
- [12] Mindiola D J, Hillhouse G L. *Chem. Commun.*, **2002**(17):1840-1841
- [13] Bai G, Stephan D W. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, **46**(11):1856-1859
- [14] Zhong W, Xie M S, Jiang Q B, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**(15):2152-2154
- [15] Zhong W, Jiang Q B, Zhang Q, et al. *Dalton Trans.*, **2014**, **43**

- (13):4962-4968
- [16]Bae J Y, Park Y I, Ko J J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, **289**(1/2):141-148
- [17]Hebel D, Furlano D C, Phillips R S, et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1992**,**2**(1):41-44
- [18]*SMART Version 5.0, SAINT Version 6, SHELXTL Version 6.1 and SADABS Version 2.03*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2000**.
- [19]Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [20]Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [21]Kumaran E, Sridevi V S, Leong W K. *Organometallics*, **2010**, **29**(23):6417-6421
- [22]Bae J Y, Park Y I, Ko J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**,**289**(1/2):141-148
- [23]Nomura M, Yagisawa T, Takayama C, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2000**,**611**(1/2):376-385
- [24]Hou Z M, Fujita A, Koizumi T, et al. *Organometallics*, **1999**, **18**(10):1979-1985
- [25]Sun K, Sachwani R, Richert K J, et al. *Org. Lett.*, **2009**,**11**(16):3598-3601