

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 5 月 23 日 (23.05.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/103458 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 233/64 (2006.01) *B01J 31/22* (2006.01)
C07F 9/58 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/137414
- (22) 国际申请日: 2022 年 12 月 8 日 (08.12.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202211445634.9 2022 年 11 月 18 日 (18.11.2022) CN
- (71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。中国科学院深圳理工大学 (筹) (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国广东省深圳市

南山区桃源街道学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

- (72) 发明人: 殷勤 (YIN, Qin); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。荣念新 (RONG, Nianxin); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。
- (74) 代理人: 北京中巡通大知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHONG XUN TONG DA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国北京市西城区西直门外大街 1 号院 2 号楼 7 层 7C1, Beijing 100044 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,

(54) **Title:** LIGAND AND METAL IRIIDIUM COMPLEX HAVING PROTON RESPONSE FUNCTION, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种具有质子响应功能的配体、金属铱络合物及其制备方法和应用

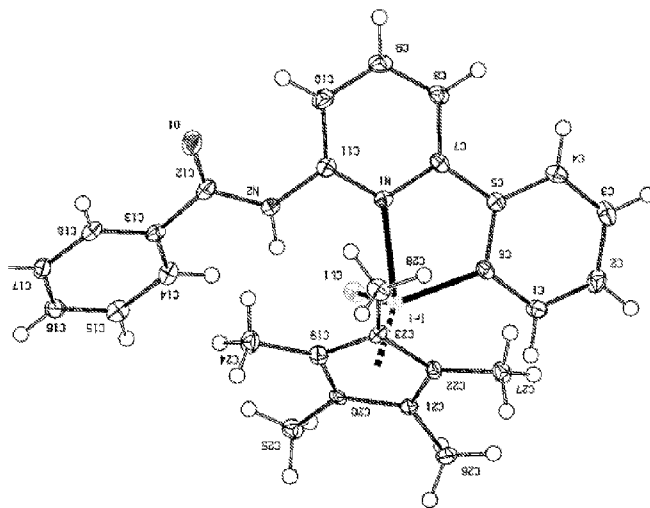


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed are a ligand and a metal iridium complex having proton response function, a preparation method therefor, and use thereof. The ligand having proton response function has a structure represented by formula L below. The metal iridium complex having proton response function can be easily and quickly prepared from simple, easily available starting materials. The complex can be dearomatized and rearomatized in situ during the reaction. This eliminates the need to prepare dearomatization type ligands in advance, thereby reducing the number of synthesis steps and simplifying the process; moreover, the synthesis of such ligands is simple and modular, which is conducive to the establishment of libraries of ligands and complexes. The disclosed metal iridium complex exhibits relatively high catalytic performance in "hydrogen borrowing" hydrogen transfer reactions.



WO 2024/103458 A1



LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 公开了一种具有质子响应功能的配体、金属铈络合物及其制备方法和应用, 所述具有质子响应功能的配体具有如下式L所示的结构。从简单易得的原料出发可以简单快速的制备具有质子响应功能的金属铈络合物。该络合物在反应中可以原位进行去芳构化以及重新芳构化, 从而可以避免预先制备去芳构化类型配体, 达到减少合成步骤、提高操作简便性的目的;并且该类配体的合成简便, 可模块化合成, 利于建立配体和络合物库。公开的金属铈络合物在"借氢"氢转移反应中具有较高的催化性能。

一种具有质子响应功能的配体、金属铱络合物及其制备方法和应用

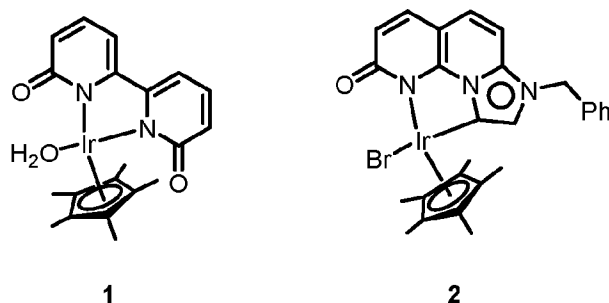
技术领域

本发明属于金属有机领域，具体涉及一种具有质子响应功能的配体、金属铱络合物及其制备方法和应用，尤其涉及一种具有质子响应功能的配体、环戊二烯基金属铱络合物及其制备方法和应用。

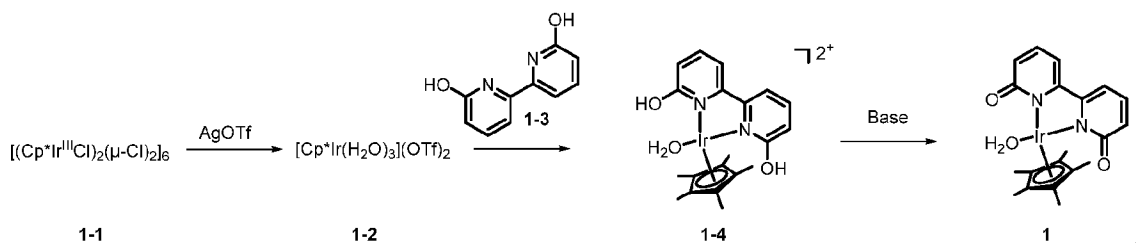
背景技术

质子配体能够通过质子的获得或失去在两种不同的电子状态之间进行可逆的相互转换。配体控制质子响应单元的质子转移和金属中心的氢化物从合适的供体转移到受体。正因为此特点，含有这类配体的催化剂往往能有效应用于脱氢或借氢等氢化物和质子响应的反应中。质子响应单元的性质(酸碱性质)和配位方式是实现金属-配体协同的关键因素。

在探索此类催化剂的合成中，发现以吡啶基为核心单元，OH/=O，CH₂=CH 和 NH/=N 为相互转换基团的金属络合物具有较好的催化活性。尤其是金属铱催化剂在相关的氢转移方面拥有优异的催化性能，例如如下式 1 和式 2 所示的金属铱催化剂：

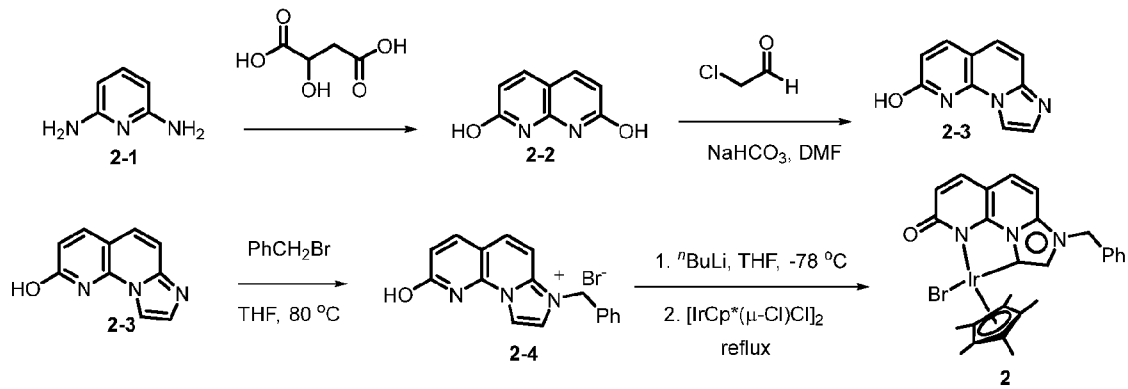


络合物 **1** 是由 Yamaguchi 在 2012 年首次报道，此类配合物通过质子响应，在芳基醇的脱氢反应中表现出优异的催化性能，该络合物通过配体与金属铱络合得到，再通过反应得到去芳构化的金属络合物。在反应过程中，通过与底物羟基反应，重构了配体中的芳构化，再脱氢进行去芳构化，完成催化循环。(Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, 51,12790)。该路线首先要合成金属前体 **1-2**，然后与双氮配体络合得到中间体 **1-4**，并在强碱作用下得到化合物 **1**。



文献报道络合物 **2** 的制备路线如下：从化合物 **2-1** 出发经过两步得到化合物 **2-3**，化合物

2-3 通过三步可以得到金属络合物 **2**。上述要经过五步得到最终的金属络合物，并且在路线中还使用了有一定毒性的溴化苄。除此之外，在路线中还需要化学计量正丁基锂四氢呋喃溶液，反应操作和后处理比较繁琐。合成此络合物整体路线长，收率低，且生产成本高，产生废料多。



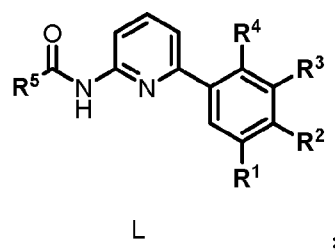
以上两种络合物的配体在制备方面都存在一定的局限性，例如难以实现配体发散性合成，且配体的衍生相对困难，这导致催化剂的种类比较单一，难以建立催化剂库。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种具有质子响应功能的配体、金属络合物及其制备方法和应用。文献报道的合成此类性能的络合物路线和方法较为复杂，需预先制备去芳构化的金属络合物，在反应中实现重构芳构化，达到质子响应的功能，并且相关配体的合成方法较为复杂。本发明旨在发展一种新的配体及其铱金属络合物，从简单易得的原料出发可以简单快速的制备具有质子响应功能的铱金属络合物。该络合物在反应中可以原位进行去芳构化以及重新芳构化，从而可以避免预先制备去芳构化类型配体，达到减少合成步骤、提高操作简便性的目的。并且该类配体的合成简便，可模块化合成，利于建立配体和络合物库。

为达此目的，本发明采用以下技术方案：

第一方面，本发明提供一种具有质子响应功能的配体，所述具有质子响应功能的配体具有如下式 **L** 所示的结构：



其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 各自独立地选自氢、卤素、C1-C10 (例如可以是 C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10 等) 直链或支链烷基、C1-C10 (例如可以是 C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10 等) 烷氧基、卤素取代的 C1-C10 (例如可以是 C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10 等) 烷基或 $-NR_aR_b$ 中的任意一种;

R^5 选自取代或未取代的 C6-C12 (例如可以是 C6、C7、C8、C9、C10、C11、C12 等) 芳基、C1-C10 (例如可以是 C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10 等) 直链或支链烷基中的任意一种;

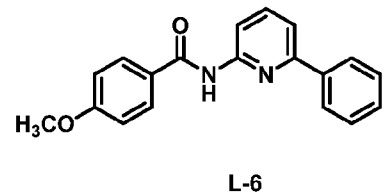
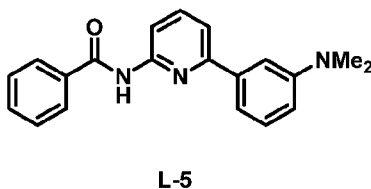
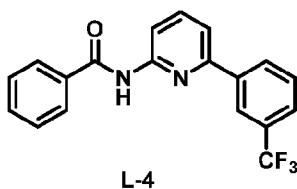
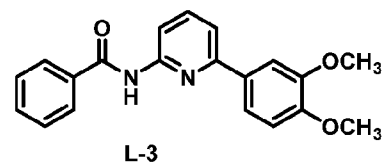
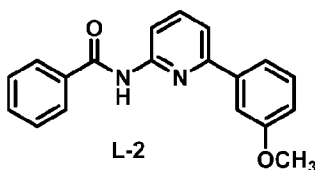
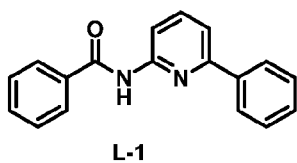
R_a 、 R_b 各自独立地选自 C1-C10 (例如可以是 C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10 等) 直链或支链烷基。

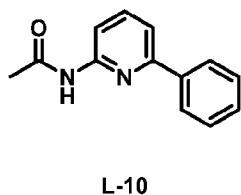
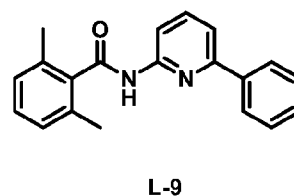
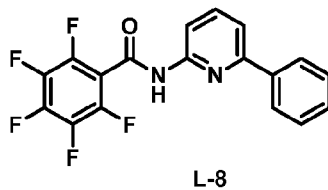
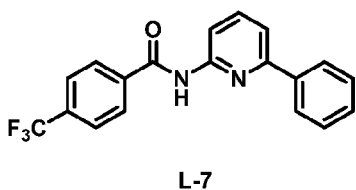
在本发明中, 所述 C6-C12 芳基的取代基选自卤素、C1-C10 (例如可以是 C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10 等) 直链或支链烷基、C1-C10 烷氧基 (例如可以是 C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10 等)、卤素取代的 C1-C10 (例如可以是 C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10 等) 烷基或 $-NR_cR_d$ 中的任意一种或至少两者的组合; R_c 、 R_d 各自独立地选自 C1-C10 (例如可以是 C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10 等) 直链或支链烷基 (C6-C12 芳基可以为单取代或多取代)。

在本发明中, 所述 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 各自独立地选自氢、氟、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、正戊基、正己基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基或 $-N(Me)_2$ 中的任意一种。

优选地, 所述 R^5 选自未取代或 R_e 取代的苯基、C1-C10 (例如可以是 C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10 等) 直链或支链烷基中的任意一种, 所述 R_e 选自氢、氟、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、正戊基、正己基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基或 $-N(Me)_2$ 中的任意一种或至少两种的组合 (苯基可以为单取代或多取代)。

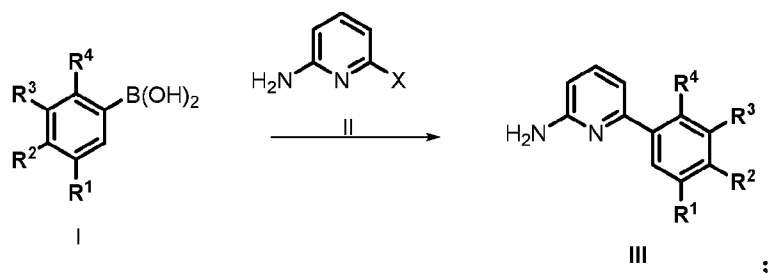
优选地, 所述具有质子响应功能的配体具有如下式 L-1~L-10 所示的结构:



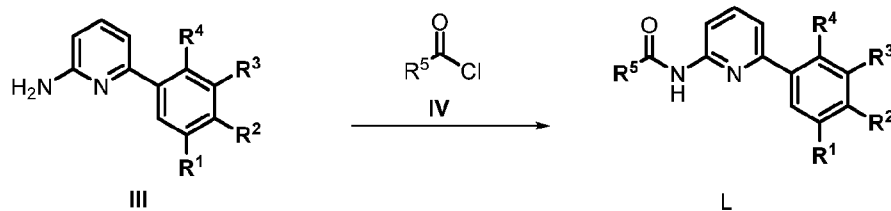


第二方面，本发明提供一种根据第一方面所述具有质子响应功能的配体的制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

(1) 将式 I 所示化合物与式 II 所示化合物发生偶联反应，生成式 III 所示化合物，反应式如下所示：



(2) 将式 III 所示化合物与式 IV 所示化合物发生缩合反应，生成式 L 所示化合物，反应式如下所示：



其中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 的限定范围与第一方面保持一致，X 选自 Cl、Br 或 I 中的任意一种。

优选地，步骤 (1) 中，所述式 I 所示化合物与式 II 所示化合物的摩尔比为 (1-2):1 (其中，“1-2” 可以是 1、1.2、1.4、1.6、1.8、2 等)。

优选地，步骤 (1) 中，所述偶联反应在催化剂存在下进行，所述催化剂包括醋酸钯和/或四(三苯基膦)钯。

优选地，所述式 I 所示化合物与催化剂的摩尔比为 (30-45):1 (其中，“30-45” 可以是 30、33、36、39、41、43、45 等)。

优选地，步骤（1）中，所述偶联反应在脱气水中进行。

优选地，步骤（1）中，所述偶联反应的温度为 90-110°C（例如可以是 90°C、100°C、110°C 等），时间为 4-6 h（例如可以是 4 h、4.5 h、5 h、5.5 h、6 h 等）。

在本发明中，步骤（2）中，所述式 III 所示化合物与式 IV 所示化合物的摩尔比为 1:(1-1.2)（其中，“1-1.2”可以是 1、1.05、1.1、1.15、1.2 等）。

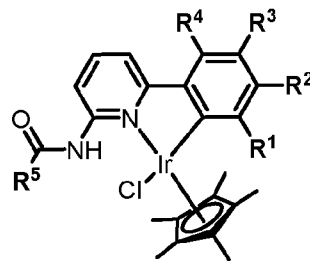
优选地，步骤（2）中，所述缩合反应在碱存在下进行，所述碱包括三乙胺、*N,N*-二异丙基乙胺或吡啶中的任意一种或至少两种的组合。

优选地，所述式 III 所示化合物与碱的摩尔比为 1:(1.8-2.2)（其中，“1.8-2.2”可以是 1.8、1.9、2、2.1、2.2 等）。

优选地，步骤（2）中，所述缩合反应在有机溶剂中进行，所述有机溶剂包括二氯基烷、氯仿或甲苯中的任意一种或至少两种的组合。

优选地，步骤（2）中，所述缩合反应的温度为 0-30°C（例如可以是 0°C、5°C、10°C、15°C、20°C、25°C、30°C 等），时间为 8-15 h（例如可以是 8 h、9 h、10 h、11 h、12 h、13 h、14 h、15 h 等）。

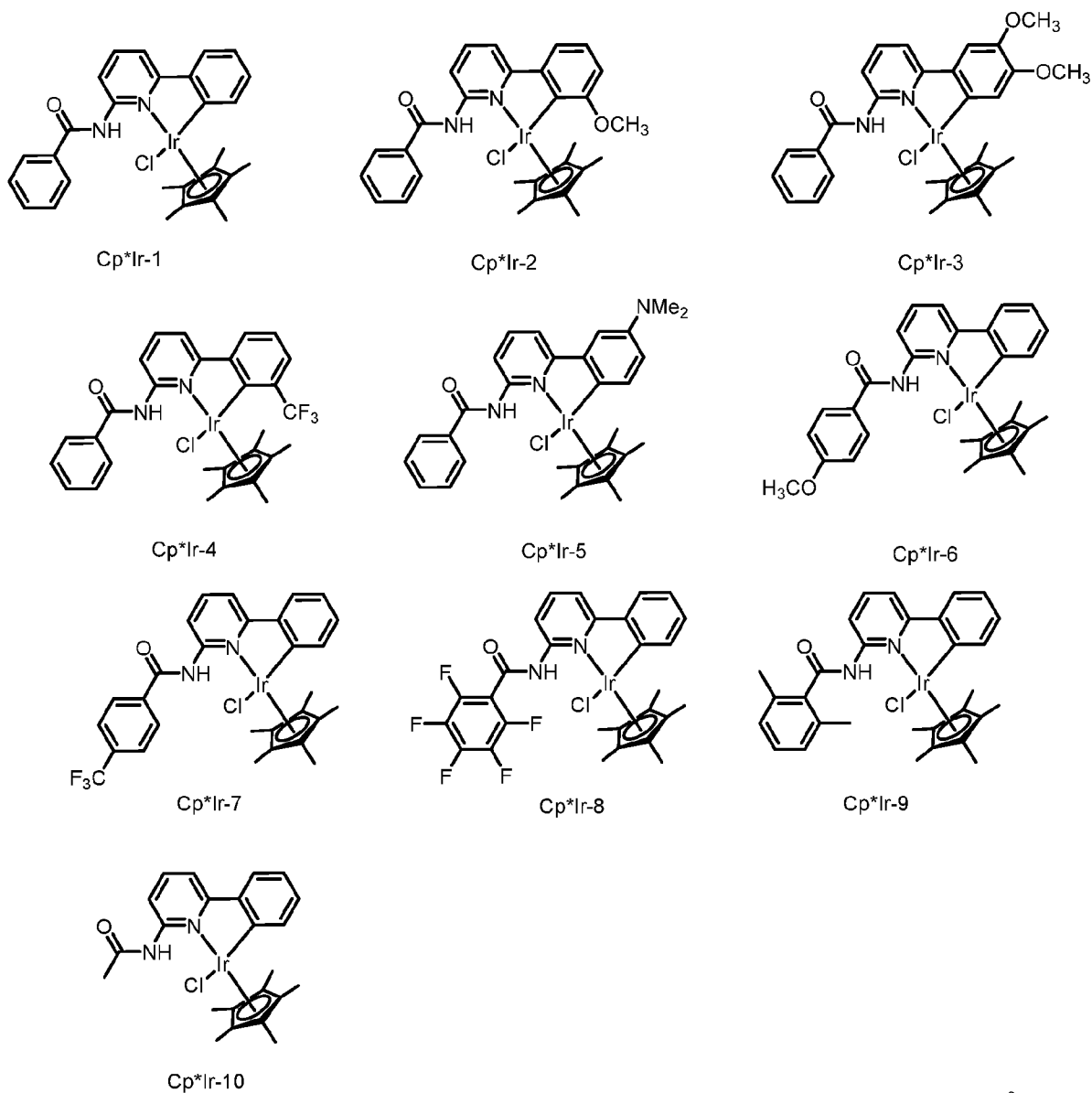
第三方面，本发明提供一种具有质子响应功能的金属铱络合物，所述具有质子响应功能的金属铱络合物的配体选自根据第一方面所述具有质子响应功能的配体，所述具有质子响应功能的金属铱络合物具有如下式 Cp*Ir 所示的结构：



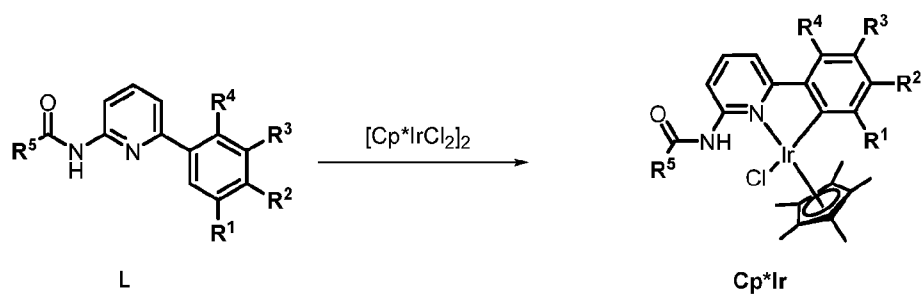
Cp*Ir ;

其中，R¹、R²、R³、R⁴、R⁵的限定范围与第一方面保持一致。

在本发明中，所述具有质子响应功能的金属铱络合物具有如下式 Cp*Ir-1~ Cp*Ir-10 所示的结构：



第四方面，本发明提供一种根据第三方面所述的具有质子响应功能的金属铱络合物的制备方法，所述制备方法包括以下步骤：将式 L 所示化合物与 $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ 发生络合反应，生成式 Cp*Ir 所示的金属铱络合物，反应式如下所示：



其中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 的限定范围与第一方面保持一致。

在本发明中，所述式 L 所示化合物与 $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ 的摩尔比为 1:(0.2-0.5)（其中，“0.2-0.5”可以是 0.2、0.3、0.4、0.5 等）。

优选地，所述络合反应在碱存在下进行，所述碱包括醋酸钠、碳酸钠、醋酸钾或碳酸钾中的任意一种或至少两种的组合，优选为醋酸钠。

优选地，所述式 L 所示化合物与碱的摩尔比为 1:(2-5)（其中，“2-5”可以是 2、3、4、5 等）。

优选地，所述络合反应在有机溶剂中进行，所述有机溶剂包括二氯甲烷、甲苯或四氢呋喃中的任意一种或至少两种的组合，优选为二氯甲烷。

优选地，所述络合反应的温度为 20-30°C（例如可以是 20°C、22°C、24°C、26°C、28°C、30°C 等），时间为 20-30 h（例如可以是 20 h、22 h、24 h、26 h、28 h、30 h 等）。

本发明通过采用商业可得硼酸、吡啶胺类化合物和金属铱前体，通过三步反应得到环戊二烯基铱络合物。并对其在醇脱氢方面催化性能进行相关的探索研究。通过此路线，提供一种具有质子响应功能金属铱络合物的制备方法，具有收率高、成本低、条件温和、工艺简单等优点。

本发明从简单易得的原料出发，通过三步可以制备具有质子响应功能的 Cp^*Ir 金属络合物，对比相关文献报道的现有最好技术，具有起始原料经济、反应步骤少、操作相对简便、整体收率高等明显的优点，合成路线中没有涉及剧毒化学品，对环境相对友好和绿色。更重要的是，利用此方法可以模块化合成多样性配体，利于建立配体和络合物库，从而提高其在有机合成中的广谱性。

第五方面，本发明提供一种根据第一方面所述的具有质子响应功能的配体或根据第三方面所述的具有质子响应功能的金属铱络合物在催化氢转移反应中的应用。

优选地，所述氢转移反应包括醇氢转移反应。

优选地，所示醇氢转移反应包括苯乙酮与苄基醇的 α 烷基化反应或芳烃与苄基醇的烷基化反应。

本发明提供的金属铱络合物在催化酮或烯烃的烷基化反应中具有较高的催化性能。该络合物的配体和金属部分协同作用于底物，配体能够在反应中原位脱质子去芳构化生成活性铱催化物种，通过所谓的质子响应过程来实现氢的转移。

相对于现有技术，本发明具有以下有益效果：

(1) 本发明提供的配体能够在反应中原位脱质子去芳构化生成活性铱催化物种，通过质子响应过程来实现氢的转移。

(2) 本发明提供的金属铱络合物中配体和金属部分协同作用于底物，在“借氢”氢转移反应中具有较高的催化性能。

(3) 本发明从简单易得的原料出发可以简单快速的制备具有质子响应功能的金属铱络合物。该络合物在反应中可以原位进行去芳构化以及重新芳构化，从而可以避免预先制备去芳构化类型配体，达到减少合成步骤、提高操作简便性的目的。并且该类配体的合成简便，可模块化合成，利于建立配体和络合物库。

附图说明

图 1 为金属铱络合物 $\text{Cp}^*\text{Ir-1}$ 的单晶结构。

图 2 为金属铱络合物 $\text{Cp}^*\text{Ir-2}$ 的单晶结构。

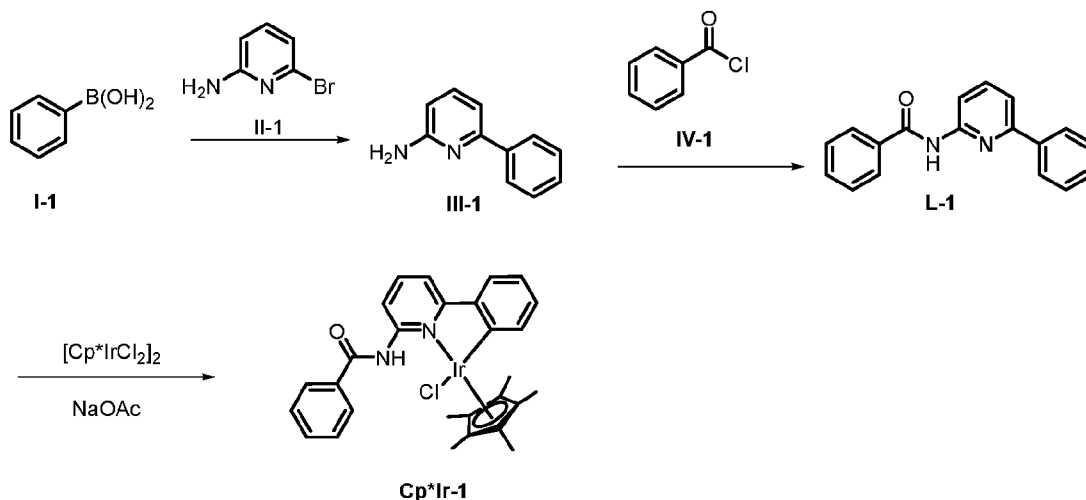
图 3 为金属铱络合物 $\text{Cp}^*\text{Ir-6}$ 的单晶结构。

具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本发明，不应视为对本发明的具体限制。

实施例 1

本实施例提供一种具有质子响应功能的配体 L-1 和金属铱络合物 $\text{Cp}^*\text{Ir-1}$ ，制备方法如下：



配体 L-1 的合成：将式 I-1 化合物苯硼酸(1.5 mmol)、式 II-1 化合物 2-氨基-6-溴吡啶(1 mmol)以及醋酸钯(8.9 mg, 4 mol%)加入到 50 mL Schlenk 管中，抽真空置换氮气三次，在氮气氛围下，加入脱气水 5 mL。氮气氛围下，反应温度 100°C，反应 5 h 后，冷至室温，加入 30%NaOH 水溶液，使 $\text{PH}>12$ ，用乙酸乙酯萃取，滤液加入无水硫酸钠干燥，溶剂真空蒸发。得到化合物 **III-1** 粗产物无需纯化，直接进行下一步。将化合物 **III-1** 加入 50 mL 反应瓶中，加入 10 mL DCM，保持 0°C，并将式 IV-1 化合物苯甲酰氯 (1.1 equiv)、三乙胺 (2.0 equiv) 缓慢加入到上述溶液中，搅拌 10 h 后，加入 NaHCO_3 饱和溶液淬灭反应，用 DCM 萃取，滤液加入无水

硫酸钠干燥，溶剂真空蒸发。粗产物使用柱层析提纯，洗脱剂为石油醚/乙酸乙酯（5:1）。最终得到白色固体 L-1，产率 90%。

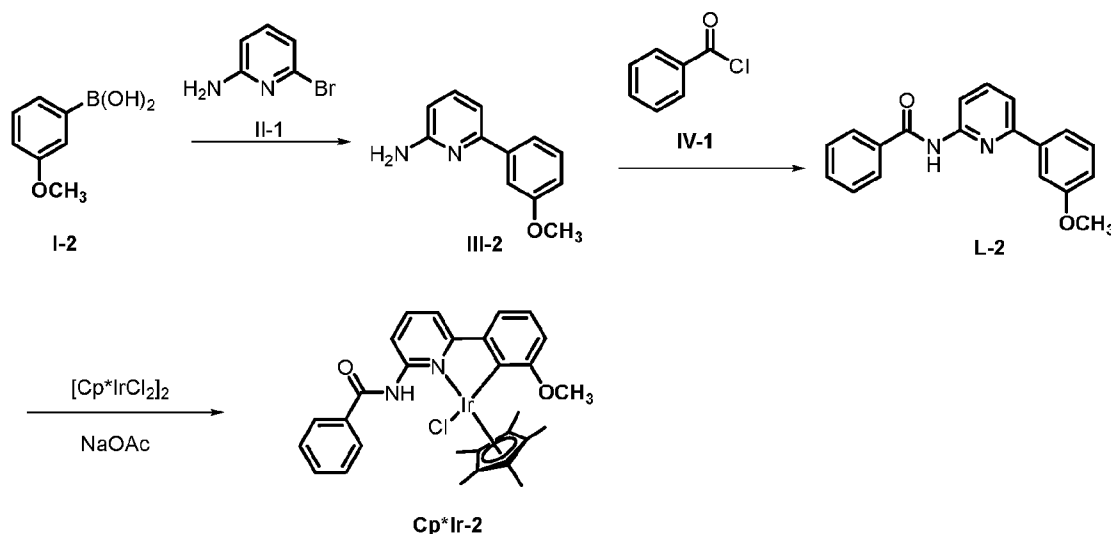
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.72 (s, 1H), 8.34 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.98-7.94 (m, 4H), 7.84 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.58 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.54-7.42 (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 165.9, 156.2, 151.4, 139.4, 138.8, 134.5, 132.4, 129.3, 129.0, 128.9, 127.3, 127.0, 116.9, 112.6.

金属铱络合物 $\text{Cp}^*\text{Ir-1}$ 的合成: 将配体 L-1 (0.055 mmol)、 $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ (0.02 mmol) 以及醋酸钠 (0.2 mmol) 加入到 10 mL Schlenk 管中，加入 DCM 3 mL，室温条件下反应 24 h。反应完成后，溶剂真空蒸发，粗产物使用柱层析进行分离提纯，洗脱剂为石油醚/乙酸乙酯（3:1），随后溶剂真空蒸发，得到黄色固体，产率 91%。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 10.69 (s, 1H), 8.26 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.22 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.80 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.47 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.57-7.66 (m, 5H), 7.23 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.07 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 1.40 (s, 15H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 166.1, 165.5, 163.8, 152.6, 145.2, 139.2, 136.5, 133.6, 132.8, 130.8, 129.0, 128.3, 124.1, 122.5, 113.5, 112.2, 89.3, 8.9.

实施例 2

本实施例提供一种具有质子响应功能的配体 L-2 和金属铱络合物 $\text{Cp}^*\text{Ir-2}$ ，反应式如下：



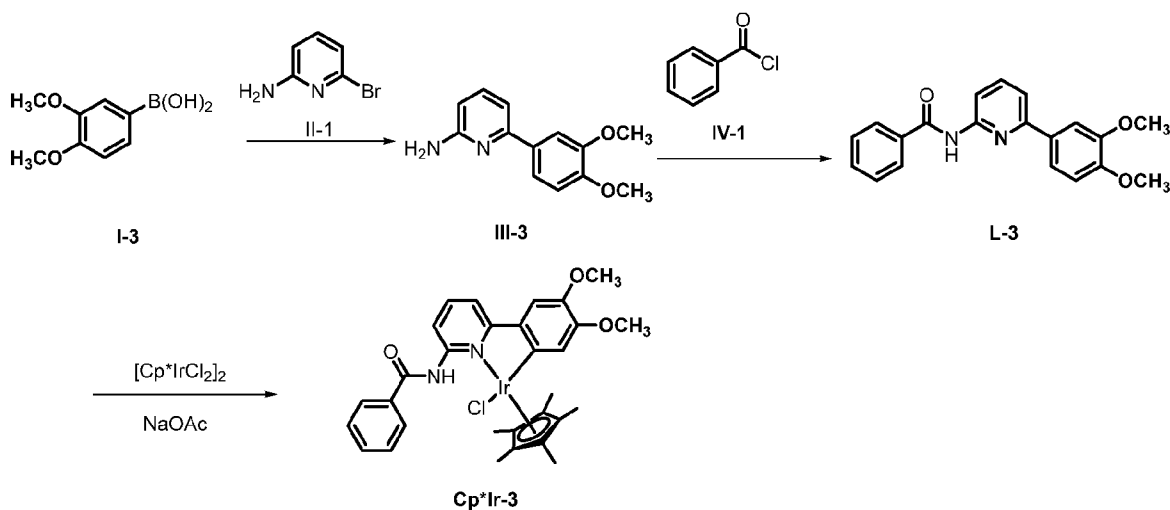
配体 L-2 和金属铱络合物 $\text{Cp}^*\text{Ir-2}$ 的制备方法同实施例 1。

配体 L-2: 产率 89%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.84 (s, 1H), 8.35 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.82 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.56-7.53 (m, 2H), 7.50-7.46 (m, 4H), 7.37 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.97 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 1H), 3.86 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 166.0, 160.2, 155.8, 151.4, 140.2, 139.4, 134.4, 132.3, 129.9, 128.9, 127.3, 119.3, 116.9, 115.1, 112.8, 112.3, 55.5.

金属铱络合物 **Cp*Ir-2**: 产率 67%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 10.88 (s, 1H), 8.29 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 8.17 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 7.75 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.64 (t, 7.2 Hz, 1H), 7.56-7.64 (m, 3H), 7.33 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 7.06 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.79 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 1.40 (s, 15H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 166.4, 165.6, 162.8, 152.8, 152.6, 146.4, 139.1, 133.5, 132.8, 128.9, 128.3, 123.9, 118.1, 114.0, 113.3, 112.6, 89.5, 56.7, 8.8.

实施例 3

本实施例提供一种具有质子响应功能的配体 L-3 和金属铱络合物 **Cp*Ir-3**, 反应式如下:



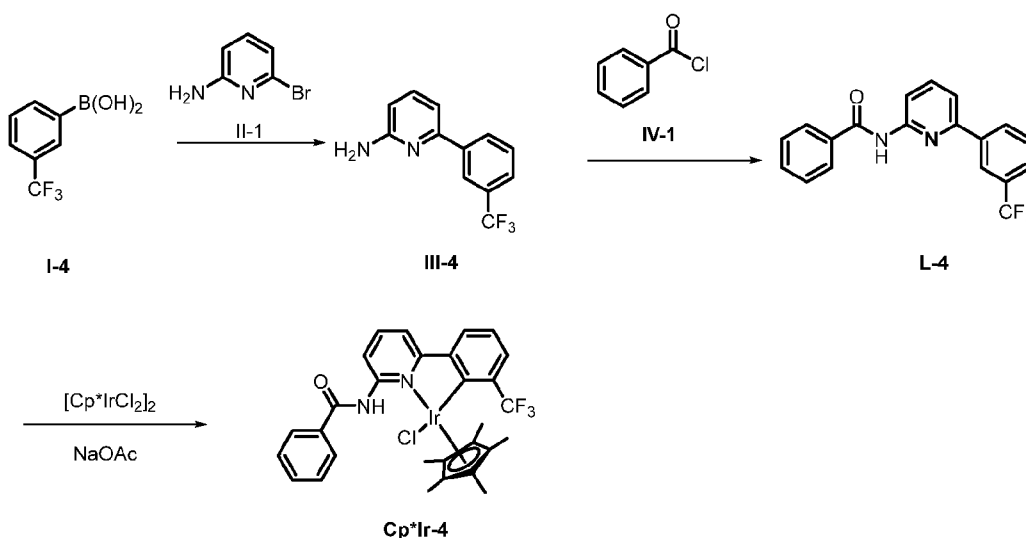
配体 L-3 和金属铱络合物 **Cp*Ir-3** 的制备方法同实施例 1。

配体 **L-3**: 产率 91%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.76 (s, 1H), 8.29 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.80 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.58-7.55 (m, 2H), 7.52-7.46 (m, 4H), 6.95 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 3.97 (s, 3H), 3.94 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 166.0, 155.8, 151.3, 150.2, 149.3, 139.3, 134.5, 132.3, 131.7, 128.9, 127.3, 119.6, 116.3, 112.0, 111.2, 109.9, 56.1, 56.1.

金属铱络合物 **Cp*Ir-3**: 产率 95%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 10.62 (s, 1H), 8.26 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.69 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.56-7.64 (m, 3H), 7.42 (dd, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 0.8$ Hz, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.16 (s, 1H), 4.05 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 1.41 (s, 15H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 166.1, 165.5, 156.4, 152.4, 151.3, 145.7, 139.1, 136.6, 133.7, 132.8, 128.9, 128.2, 118.1, 112.8, 110.8, 108.2, 89.1, 56.2, 55.8, 8.9.

实施例 4

本实施例提供一种具有质子响应功能的配体 L-4 和金属铱络合物 **Cp*Ir-4**, 反应式如下:



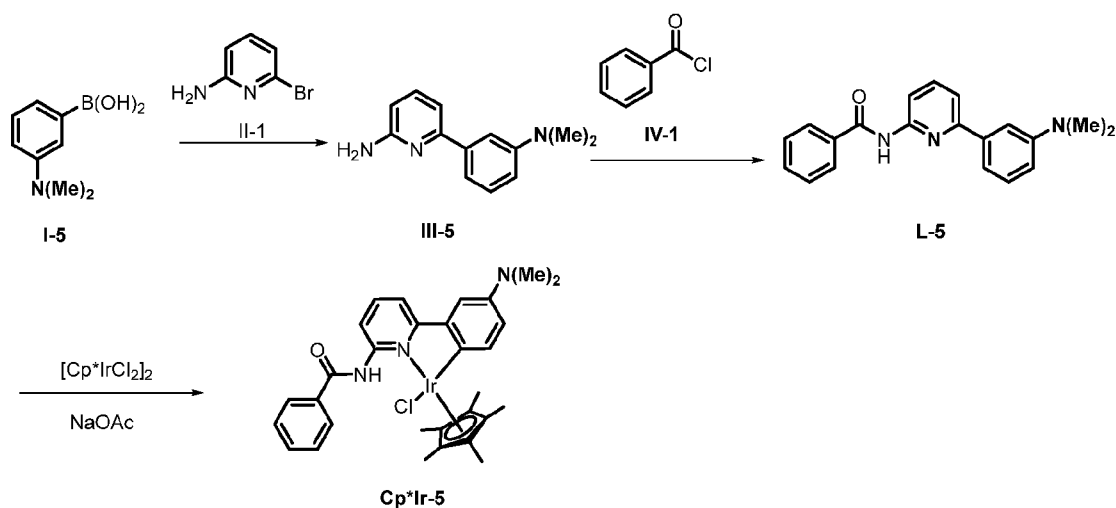
配体 L-4 和金属铱络合物 Cp*Ir-4 的制备方法同实施例 1。

配体 L-4: 产率 83%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.77 (s, 1H), 8.40 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.12 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.95 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.86 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.58-7.49 (m, 5H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 166.0, 154.3, 151.7, 139.6, 139.5, 134.3, 132.5, 131.3 (q, $J = 27.0$ Hz), 130.0, 139.3, 129.0 (q, $J = 2.0$ Hz), 127.4, 125.8 (q, $J = 4.0$ Hz), 125.7, 123.9 (q, $J = 4.0$ Hz), 122.9, 116.7, 113.4; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): -62.6.

金属铱络合物 Cp*Ir-4: 产率 89%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 10.64 (s, 1H), 8.29 (dd, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz, 1H), 8.24 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 2H), 7.92 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.80-7.84 (m, 2H), 7.65 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.60 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.44 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 2.5$ Hz, 1H), 1.41 (s, 15H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 169.5, 165.5, 164.7, 152.9, 145.7, 139.6, 136.9, 133.4, 133.0, 129.0, 128.2, 126.6 (q, 3.0 Hz), 125.2, 124.9, 123.6, 120.4 (q, 3.9 Hz), 113.8, 113.2, 89.8, 8.9; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): -61.8.

实施例 5

本实施例提供一种具有质子响应功能的配体 L-5 和金属铱络合物 Cp*Ir-5, 反应式如下:



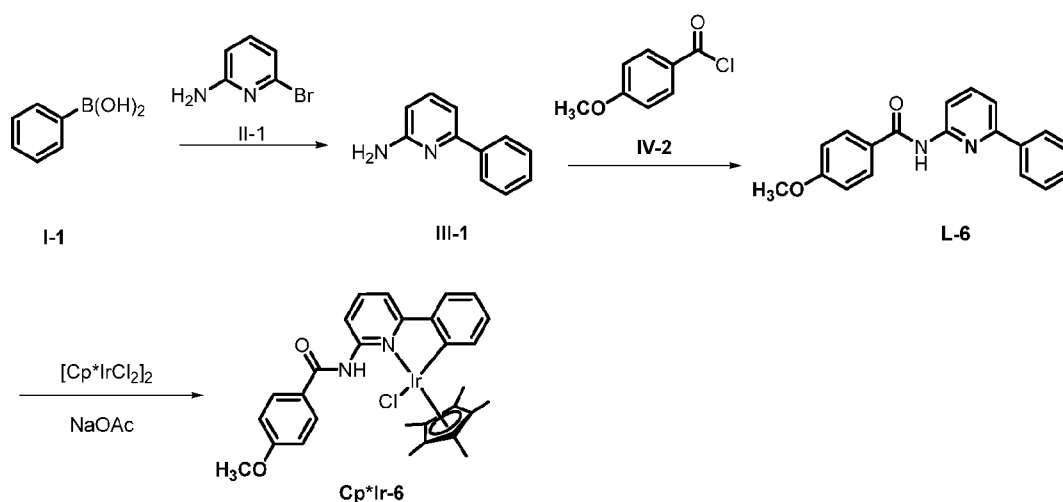
配体 L-5 和金属铱络合物 Cp*Ir-5 的制备方法同实施例 1。

配体 L-5: 产率 80%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 9.38 (s, 1H), 8.38 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.90-7.87 (m, 2H), 7.83 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.45-7.38 (m, 3H), 7.54-7.50 (m, 2H), 7.34 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.27-7.24 (m, 1H), 6.82 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz, 1H), 2.97 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 166.3, 157.0, 151.6, 139.5, 139.3, 134.4, 132.0, 129.5, 128.7, 127.3, 117.1, 115.4, 113.6, 113.7, 112.7, 111.1, 40.6.

金属铱络合物 Cp*Ir-5: 产率 77%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 10.72 (s, 1H), 8.26 (dd, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 8.21 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.74 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.55-7.64 (m, 5H), 7.13 (s, 1H), 6.94 (dd, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 1H), 2.97 (s, 6H), 1.40 (s, 15H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 166.4, 165.5, 152.5, 145.1, 139.0, 136.5, 133.7, 132.8, 128.9, 128.3, 118.9, 113.4, 112.0, 89.0, 42.0, 8.9.

实施例 6

本实施例提供一种具有质子响应功能的配体 L-6 和金属铱络合物 Cp*Ir-6，反应式如下：



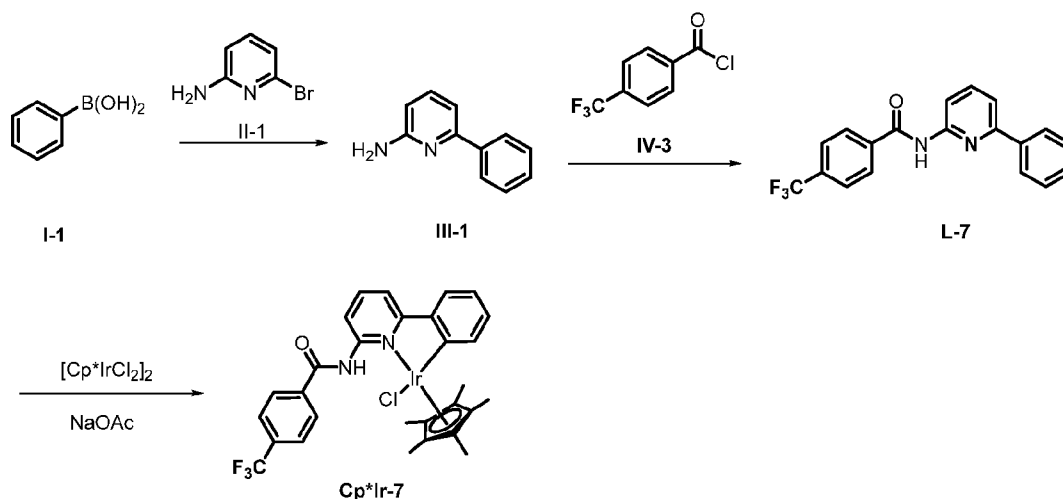
配体 L-6 和金属铱络合物 Cp*Ir-6 的制备方法同实施例 1。

配体 L-6: 产率 88%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.62 (s, 1H), 8.32 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.97 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.92 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 7.81 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.40-7.50 (m, 4H), 6.99 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.88 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 165.4, 162.9, 156.1, 151.6, 139.3, 138.9, 129.3, 129.2, 128.9, 127.0, 126.6, 116.6, 114.2, 112.5, 55.6.

金属铱络合物 Cp*Ir-6: 产率 89%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 10.57 (s, 1H), 8.26 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 8.21 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.78 (dd, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 7.71 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.60 (dd, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 7.54 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 7.21 (td, $J_1 = 7.2$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 7.02-7.07 (m, 3H), 3.90 (s, 6H), 1.40 (s, 15H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 165.9, 165.0, 163.7, 163.2, 152.8, 145.2, 139.1, 136.5, 130.7, 130.3, 125.8, 124.1, 122.5, 114.1, 113.2, 112.1, 89.3, 55.5, 8.9.

实施例 7

本实施例提供一种具有质子响应功能的配体 L-7 和金属铱络合物 Cp*Ir-7，反应式如下：



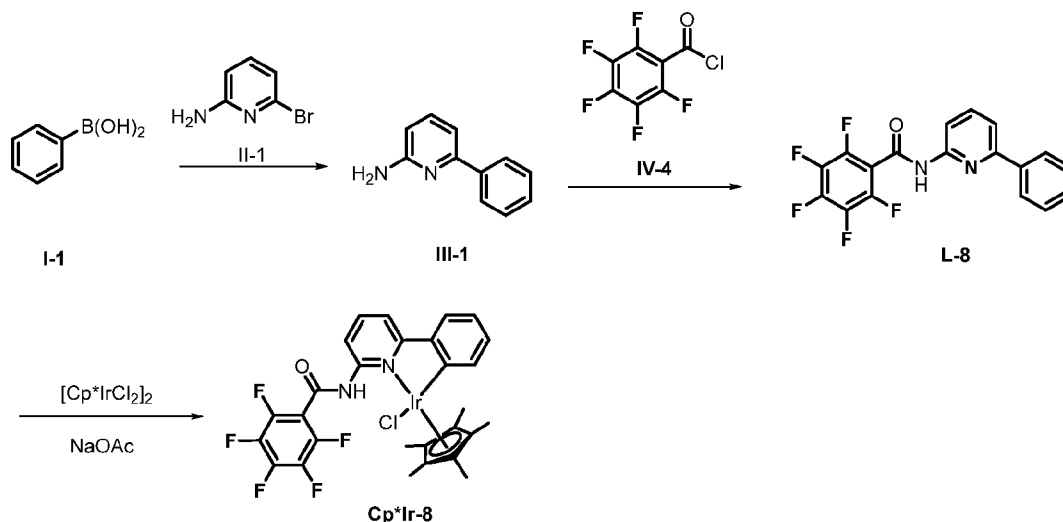
配体 L-7 和金属铱络合物 Cp*Ir-7 的制备方法同实施例 1。

配体 L-7: 产率 89%; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 9.09 (s, 1H), 8.33 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.95 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.90 (dd, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 1.8$ Hz, 2H), 7.85 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.46-7.41 (m, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): 164.9, 156.3, 151.3, 139.6, 138.6, 137.7, 133.8 (q, $J = 33$ Hz), 129.4, 128.9, 127.8, 126.9, 125.9 (q, $J = 3.0$ Hz), 123.7 (q, $J = 271.5$ Hz), 117.2, 112.7; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): -63.0.

金属铱络合物 Cp*Ir-7: 产率 90%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 10.75 (s, 1H), 8.32 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.12 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.77-7.66 (m, 2H), 7.55-7.50 (m, 2H), 7.15 (td, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 6.98 (td, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 1.37 (s, 15H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): 166.3, 163.9 (d, $J = 10$ Hz), 152.2, 145.0, 139.4, 136.8, 136.5, 134.5, 134.2, 130.9, 128.8, 126.0 (q, $J = 3.6$ Hz), 125.0, 124.3, 122.6, 122.3, 113.8, 112.0, 89.3, 8.9; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): -63.0.

实施例 8

本实施例提供一种具有质子响应功能的配体 L-8 和金属铱络合物 Cp*Ir-8, 反应式如下:



配体 L-8 和金属铱络合物 Cp*Ir-8 的制备方法同实施例 1。

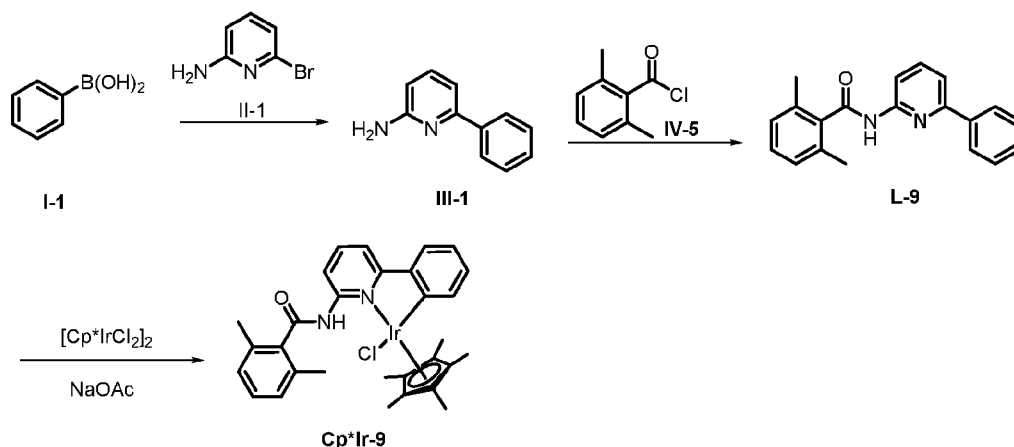
配体 L-8: 产率 89%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 9.87 (s, 1H), 8.34 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.85-7.81 (m, 2H), 7.56 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.48-7.44 (m, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): 154.8, 154.7, 150.2, 139.3, 138.4, 136.2, 129.1, 128.8, 128.0, 127.9, 125.3, 119.6, 119.4, 116.1, 112.2; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): -139.8 (d, $J = 18.8$ Hz), -150.9 (t, $J = 22.6$ Hz), -159.8 (td, $J_1 = 22.6$ Hz, $J_2 = 7.5$ Hz).

金属铱络合物 Cp*Ir-8: 产率 87%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 10.65 (s, 1H), 8.11 (dd, J_1

= 8.0 Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 7.78-7.74 (m, 2H), 7.62 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.21 (dd, $J_1 = 7.2$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 7.06 (td, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz, 1H), 1.44 (s, 15H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 166.7, 164.3, 155.8, 151.6, 145.1, 144.8, 143.4, 139.6, 138.6, 138.5, 136.9, 130.9, 129.0, 126.9, 124.5, 122.6, 114.5, 112.2, 89.1, 8.6; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): -139.8 (d, $J = 14.6$ Hz), -148.4 (t, $J = 21.1$ Hz), -158.7 (td $J_1 = 20.3$ Hz, $J_2 = 5.6$ Hz).

实施例 9

本实施例提供一种具有质子响应功能的配体 L-9 和金属铱络合物 $\text{Cp}^*\text{Ir-9}$, 反应式如下:



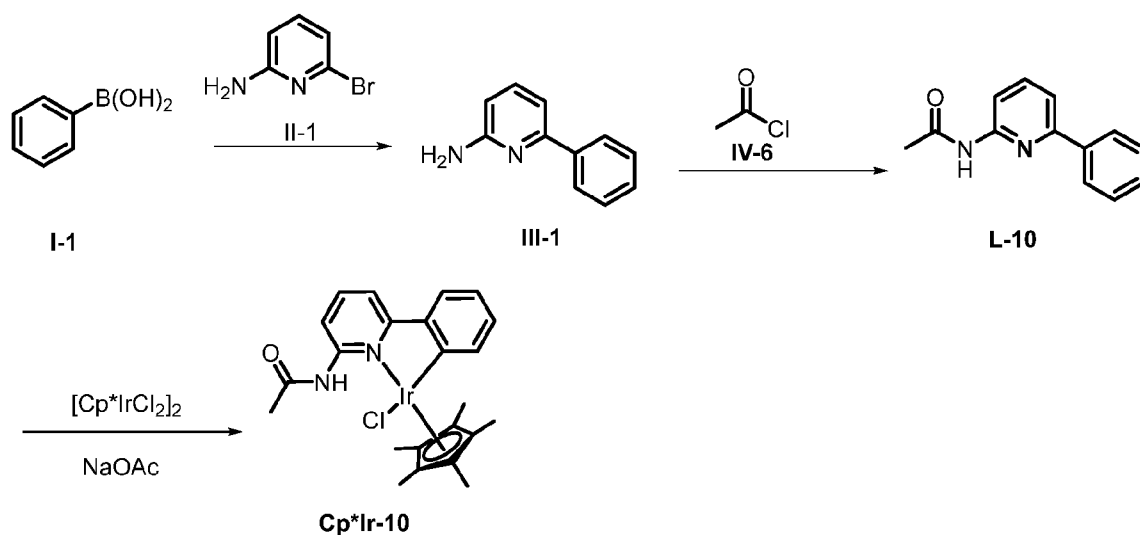
配体 L-9 和金属铱络合物 $\text{Cp}^*\text{Ir-9}$ 的制备方法同实施例 1。

配体 L-9: 产率 87% ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 9.12 (s, 1H), 8.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.94 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.82 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.47-7.41 (m, 4H), 7.14 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.90 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 2.20 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 169.3, 155.5, 151.5, 139.5, 138.1, 137.1, 133.9, 129.2, 128.8, 128.7, 127.6, 126.7, 116.4, 112.4, 19.1.

金属铱络合物 $\text{Cp}^*\text{Ir-9}$: 产率 89%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.91 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz, 2H), 7.48-7.47 (m, 3H), 7.25-7.18 (m, 2H), 7.09-7.04 (m, 2H), 6.71 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 5.09 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 2.36 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 1.55 (s, 15H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 172.1, 167.6, 156.0, 140.4, 138.8, 138.6, 134.3, 132.6, 129.5, 129.2, 128.8, 128.4, 128.2, 127.6, 115.3, 110.2, 85.7, 19.2, 9.9.

实施例 10

本实施例提供一种具有质子响应功能的配体 L-10 和金属铱络合物 $\text{Cp}^*\text{Ir-10}$, 反应式如下:



配体 L-10 和金属铱络合物 Cp*Ir-10 的制备方法同实施例 1。

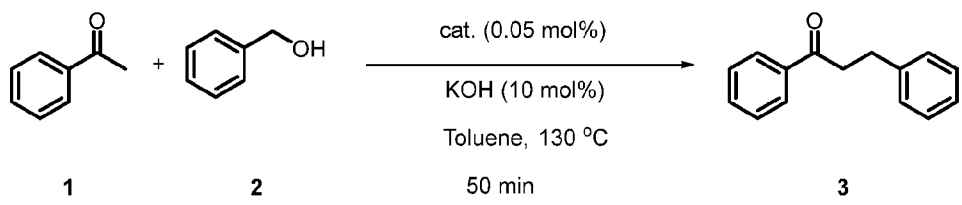
配体 L-10: 产率 89% ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.24 (s, 1H), 8.15 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.77 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.48-7.41 (m, 4H), 2.15 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 168.9, 155.9, 151.2, 139.3, 138.8, 129.2, 128.8, 126.8, 116.5, 112.2, 24.7.

金属铱络合物 Cp*Ir-10: 产率 89%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 10.01 (s, 1H), 8.05 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.75 (dd, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 7.65 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.56 (dd, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 7.49 (dd, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 7.18 (td, $J_1 = 7.2$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 7.02 (td, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 2.30 (s, 3H), 1.52 (s, 15H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 168.7, 165.9, 163.8, 152.3, 145.2, 139.3, 136.7, 130.7, 124.2, 122.6, 113.4, 111.7, 89.2, 25.2, 8.9.

应用例 1

Cp*Ir 催化苯乙酮与苄基醇的 α 烷基化反应

在氮气氛围下,向 10 个 10 mL Schlenk 分别加入化合物 1 (1.0 mmol)、化合物 2 (1.1 mmol)、氢氧化钾 (10 mol%)、超干甲苯 1 mL 以及不同的 Cp*Ir 金属络合物 (0.05 mol%),在油浴加热 130°C ,反应 50 min 后停止反应,将溶剂旋蒸干,得到的粗产品通过柱层析进行分离提纯,得到淡黄色油状液体 (化合物 3)。

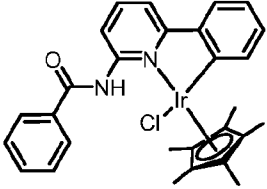
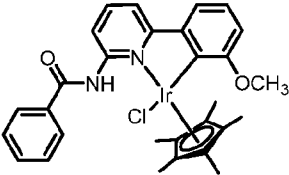
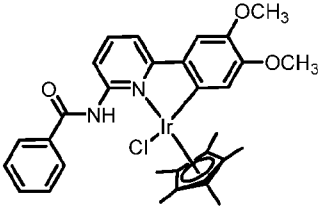
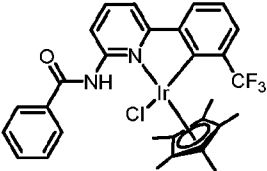
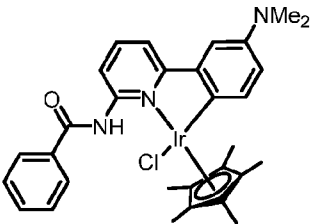


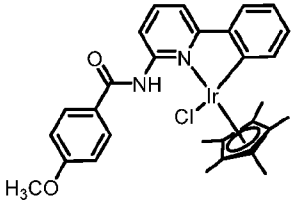
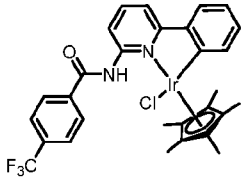
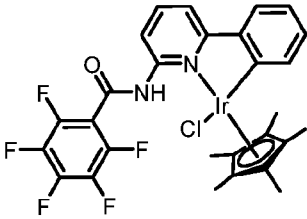
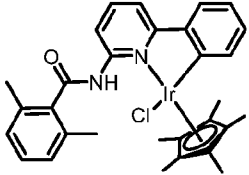
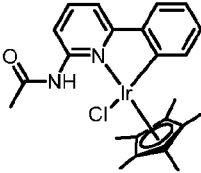
化合物 3: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.90 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.55 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.48 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.18-7.23 (m, 5H), 3.27 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 2.98 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H); ^{13}C

(100 MHz, CDCl_3) $\delta = 199.3, 141.2, 136.9, 133.1, 128.7, 128.6, 128.5, 128.1, 126.2, 40.6, 30.6$.

采用不同催化剂催化苯乙酮与苄基醇的 α 烷基化反应，转化率和产率统计结果如下表 1 所示：

表 1

样本	催化剂	转化率 (%)	产率 (%)
1	 Cp*Ir-1	91	86
2	 Cp*Ir-2	85	74
3	 Cp*Ir-3	99	90
4	 Cp*Ir-4	91	73
5	 Cp*Ir-5	90	80

6	 Cp*Ir-6	89	72
7	 Cp*Ir-7	93	78
8	 Cp*Ir-8	85	71
9	 Cp*Ir-9	91	85
10	 Cp*Ir-10	93	70

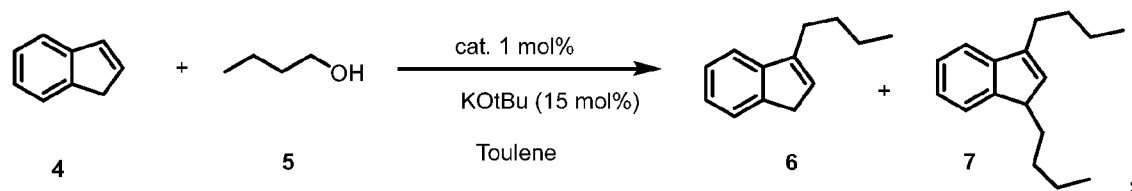
由表 1 数据可知，采用本发明提供的 Cp*Ir 催化苯乙酮与苄基醇的 α 烷基化反应，具有较高的转化率和收率。

应用例 2

Cp*Ir 催化茚与伯醇的烷基化反应

在氮气氛围下，向 10 个 10 mL Schlenk 分别加入化合物 4 (1.0 mmol)、化合物 5 (1.1 mmol)、叔丁醇钾 (15 mol%)、超干甲苯 1 mL 以及不同的 Cp*Ir 金属络合物 (1 mol%) 中，在油浴

加热 130°C, 反应 8 h 后停止反应, 将溶剂旋蒸干, 得到的粗产品通过柱层析进行分离提纯, 得到无色液体。



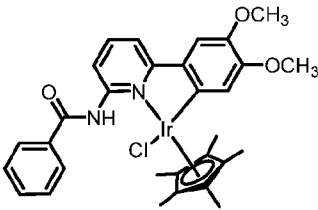
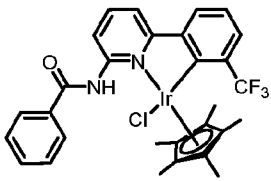
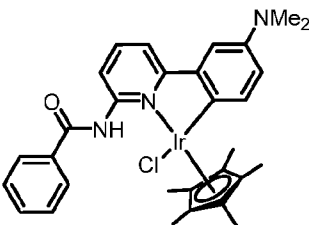
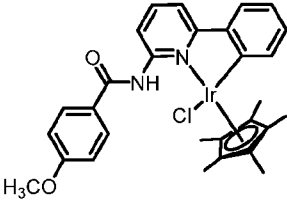
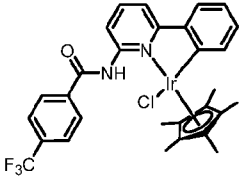
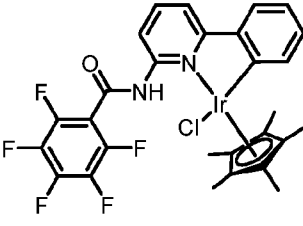
化合物 6: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.45 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.36 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.29 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.19 (t, $J = 7.6$, 1H), 6.11 (t, $J = 8.0$ Hz 1H), 3.32 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H), 2.58 - 2.53 (m, 2H), 1.69 - 1.65 (m, 2H), 1.46 - 1.41 (m, 2H), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 145.8, 144.9, 144.7, 127.7, 126.0, 124.7, 123.9, 119.0, 37.8, 30.4, 27.6, 22.9, 14.2.

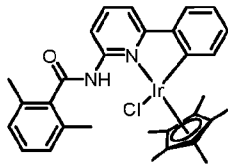
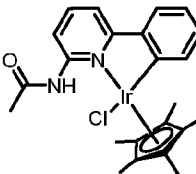
化合物 7: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.52-7.50 (m, 1H), 7.32-7.36 (m, 3H) 6.13-6.11 (m, 1H), 3.90-3.85 (m, 1H), 2.62 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 1.87 - 1.80 (m, 1H), 1.75 - 1.67 (m, 1H), 1.61 - 1.56 (m, 1H), 1.55 - 1.50 (m, 1H), 1.11 - 0.99 (m, 5H), 0.88 - 0.72 (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 147.4, 145.9, 145.6, 126.8, 126.5, 124.6, 123.0, 119.6, 51.2, 32.1, 32.0, 30.2, 29.0, 22.4, 22.3, 14.0, 13.9

采用不同催化剂催化芳烃与伯醇的烷基化反应, 转化率和产率统计结果如下表 2 所示:

表 2

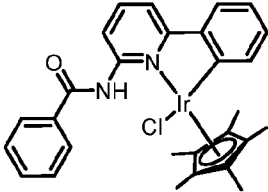
样本	催化剂	转化率 (%)	化合物 6 产率 (%)
1	 Cp*Ir-1	97	60
2	 Cp*Ir-2	90	59

3	 Cp*Ir-3	99	79
4	 Cp*Ir-4	91	60
5	 Cp*Ir-5	91	57
6	 Cp*Ir-6	90	63
7	 Cp*Ir-7	93	55
8	 Cp*Ir-8	86	52

9	 Cp*Ir-9	85	59
10	 Cp*Ir-10	87	67

由表 1 数据可知，采用本发明提供的 Cp*Ir 催化芳烃与伯醇的烷基化反应，具有较高的转化率和收率。

结构鉴定 1（金属铱络合物 Cp*Ir-1）



Cp*Ir-1 ;

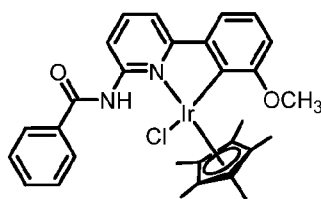
金属铱络合物 Cp*Ir-1 的单晶结构如图 1 所示，主要参数如下表 3 所示：

表 3

Bond precision:		C-C = 0.0048 Å		Wavelength=1.54178	
Cell:	a=17.8906(6)	b=7.2396(2)		c=35.6985(12)	
	alpha=90	beta=90		gamma=90	
Temperature:	100 K				
		Calculated		Reported	
Volume		4623.7(3)		4623.7(3)	
Space group		P b c a		P b c a	
Hall group		-P 2ac 2ab		-P 2ac 2ab	
Moiety formula		C ₂₈ H ₂₈ Cl Ir N ₂ O		C ₂₈ H ₂₈ Cl Ir N ₂ O	
Sum formula		C ₂₈ H ₂₈ Cl Ir N ₂ O		C ₂₈ H ₂₈ Cl Ir N ₂ O	
Mr		636.19		636.17	

Dx,g cm-3	1.828	1.828
Z	8	8
Mu (mm ⁻¹)	12.427	12.427
F000	2496.0	2496.0
F000'	2465.78	
h,k,lmax	22,8,44	22,8,44
Nref	4554	4547
Tmin,Tmax	0.248,0.289	0.385,0.754
Tmin'	0.159	
Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.385 Tmax=0.754 AbsCorr = MULTI-SCAN		
Data completeness= 0.998		Theta(max)= 72.258
R(reflections)= 0.0286(4284)		wR2(reflections)= 0.0775(4547)
S = 1.086	Npar= 303	

结构鉴定 2 (金属铱络合物 Cp*Ir-2)



Cp*Ir-2

;

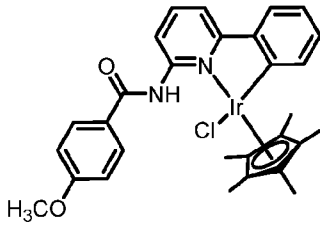
金属铱络合物 Cp*Ir-2 的单晶结构如图 2 所示，主要参数如下表 4 所示：

表 4

Bond precision:		C-C = 0.0030 Å		Wavelength=1.34138	
Cell:	a=14.513(2)	b=16.479(2)	c=20.752(3)		
	alpha=90	beta=90	gamma=90		
Temperature:	100 K				
		Calculated		Reported	
Volume		4963.0(12)		4963.0(12)	

Space group	P b c a	P b c a
Hall group	-P 2ac 2ab	-P 2ac 2ab
Moiety formula	C29 H30 Cl Ir N2 O2	C29 H30 Cl Ir N2 O2
Sum formula	C29 H30 Cl Ir N2 O2	C29 H30 Cl Ir N2 O2
Mr	666.22	666.20
Dx,g cm ⁻³	1.783	1.783
Z	8	8
Mu (mm ⁻¹)	7.721	7.721
F000	2624.0	2624.0
F000'	2584.99	
h,k,lmax	19,22,28	19,22,28
Nref	6652	6593
Tmin,Tmax	0.236,0.291	0.454,0.753
Tmin'	0.146	
Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.454 Tmax=0.753 AbsCorr = MULTI-SCAN		
Data completeness= 0.991		Theta(max)= 66.531
R(reflections)= 0.0205(5916)		wR2(reflections)= 0.0487(6593)
S = 1.094	Npar= 323	

结构鉴定 3 (金属铱络合物 Cp*Ir-6)



Cp*Ir-6 ;

金属铱络合物 Cp*Ir-6 的单晶结构如图 3 所示，主要参数如下表 5 所示：

表 5

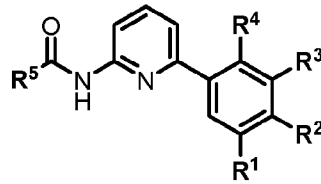
Bond precision:	C-C = 0.0040 Å		Wavelength=1.34139
Cell:	a=8.5333(11)	b=10.0655(13)	c=15.400(2)

	alpha=98.740(5)	beta=97.788(4)	gamma=105.270(5)
Temperature:	100 K		
	Calculated	Reported	
Volume	1239.7(3)	1239.7(3)	
Space group	P -1	P -1	
Hall group	-P 1	-P 1	
Moiety formula	C29 H30 Cl Ir N2 O2	C29 H30 Cl Ir N2 O2	
Sum formula	C29 H30 Cl Ir N2 O2	C29 H30 Cl Ir N2 O2	
Mr	666.22	666.20	
Dx,g cm-3	1.785	1.785	
Z	2	2	
Mu (mm ⁻¹)	7.727	7.727	
F000	656.0	656.0	
F000'	646.25		
h,k,lmax	10,12,19	10,12,19	
Nref	5085	5085	
Tmin,Tmax	0.267,0.341	0.563,0.751	
Tmin'	0.171		
Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.563 Tmax=0.751 AbsCorr = MULTI-SCAN			
Data completeness= 0.999		Theta(max)= 56.986	
R(reflections)= 0.0192(4866)		wR2(reflections)= 0.0445(5081)	
S = 1.055	Npar= 323		

申请人声明，本发明通过上述实施例来说明本发明的工艺方法，但本发明并不局限于上述工艺步骤，即不意味着本发明必须依赖上述工艺步骤才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本发明的任何改进，对本发明所选用原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等，均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种具有质子响应功能的配体，其特征在于，所述具有质子响应功能的配体具有如下式 L 所示的结构：



L ;

其中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 各自独立地选自氢、卤素、C1-C10直链或支链烷基、C1-C10烷氧基、卤素取代的C1-C10烷基或 $-NR_aR_b$ 中的任意一种；

R^5 选自取代或未取代的C6-C12芳基、C1-C10直链或支链烷基中的任意一种；

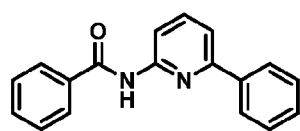
R_a 、 R_b 各自独立地选自C1-C10直链或支链烷基。

2、根据权利要求1所述的具有质子响应功能的配体，其特征在于，所述C6-C12芳基的取代基选自卤素、C1-C10直链或支链烷基、C1-C10烷氧基、卤素取代的C1-C10烷基或 $-NR_cR_d$ 中的任意一种或至少两者的组合； R_c 、 R_d 各自独立地选自C1-C10直链或支链烷基。

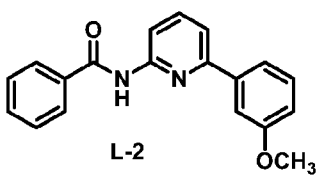
3、根据权利要求1或2所述的具有质子响应功能的配体，其特征在于，所述 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 各自独立地选自氢、氟、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、正戊基、正己基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基或 $-N(Me)_2$ 中的任意一种；

优选地，所述 R^5 选自未取代或 R_e 取代的苯基、C1-C10直链或支链烷基中的任意一种，所述 R_e 选自氢、氟、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、正戊基、正己基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基或 $-N(Me)_2$ 中的任意一种或至少两种的组合；

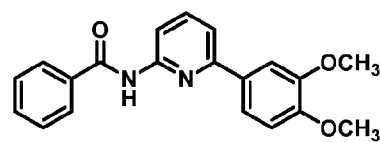
优选地，所述具有质子响应功能的配体具有如下式L-1~L-10所示的结构：



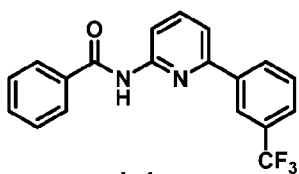
L-1



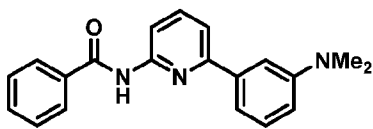
L-2



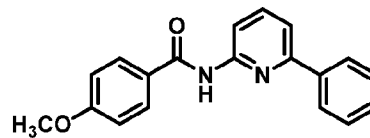
L-3



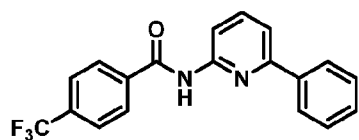
L-4



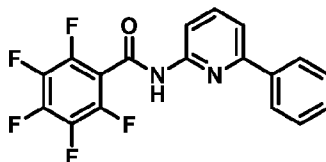
L-5



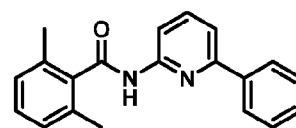
L-6



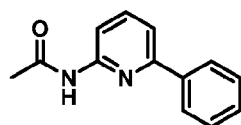
L-7



L-8



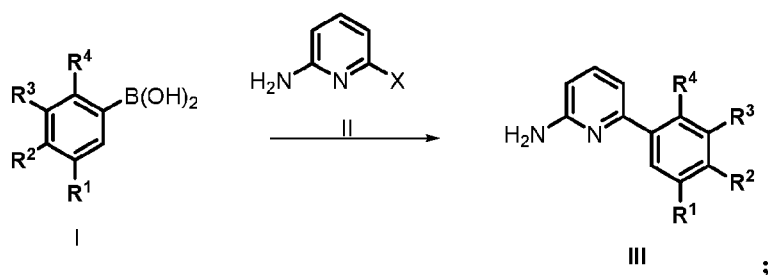
L-9



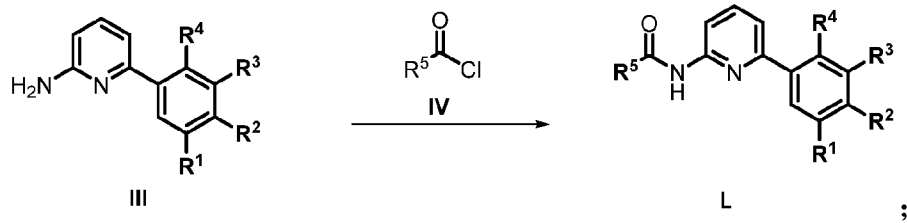
L-10

4、一种根据权利要求 1-3 任一项所述具有质子响应功能的配体的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括以下步骤：

(1) 将式 I 所示化合物与式 II 所示化合物发生偶联反应，生成式 III 所示化合物，反应式如下所示：



(2) 将式 III 所示化合物与式 IV 所示化合物发生缩合反应，生成式 L 所示化合物，反应式如下所示：



其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 的限定范围与权利要求 1-3 任一项保持一致, X 选自 Cl、Br 或 I 中的任意一种。

5、根据权利要求 4 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤 (1) 中, 所述式 I 所示化合物与式 II 所示化合物的摩尔比为(1-2):1;

优选地, 步骤 (1) 中, 所述偶联反应在催化剂存在下进行, 所述催化剂包括醋酸钯和/或四(三苯基膦)钯;

优选地, 所述式 I 所示化合物与催化剂的摩尔比为(30-45):1;

优选地, 步骤 (1) 中, 所述偶联反应在脱气水中进行;

优选地, 步骤 (1) 中, 所述偶联反应的温度为 90-110°C, 时间为 4-6 h;

优选地, 步骤 (2) 中, 所述式 III 所示化合物与式 IV 所示化合物的摩尔比为 1:(1-1.2);

优选地, 步骤 (2) 中, 所述缩合反应在碱存在下进行, 所述碱包括三乙胺、*N,N*-二异丙基乙胺或吡啶中的任意一种或至少两种的组合;

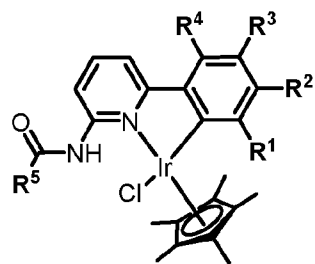
优选地, 所述式 III 所示化合物与碱的摩尔比为 1:(1.8-2.2);

优选地, 步骤 (2) 中, 所述缩合反应在有机溶剂中进行, 所述有机溶剂包括二氯甲烷、氯仿或甲苯中的任意一种或至少两种的组合;

优选地, 步骤 (2) 中, 所述缩合反应的温度为 0-30°C, 时间为 8-15 h。

6、一种具有质子响应功能的金属铱络合物, 其特征在于, 所述具有质子响应功能的金属铱络合物的配体选自根据权利要求 1-3 任一项所述具有质子响应功能的配体, 所述具有质子响应功能的金属铱络合物具有如下式 Cp^*Ir 所示的

结构:

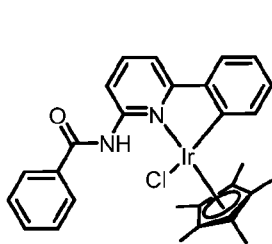


Cp*Ir

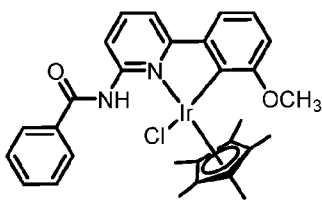
;

其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 的限定范围与权利要求 1-3 任一项保持一致。

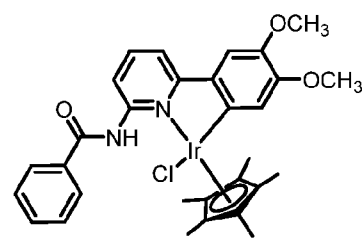
7、根据权利要求 6 所述的具有质子响应功能的金属铱络合物, 其特征在于, 所述具有质子响应功能的金属铱络合物具有如下式 Cp*Ir-1~Cp*Ir-10 所示的结构:



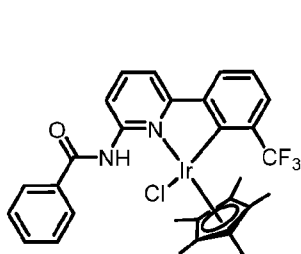
Cp*Ir-1



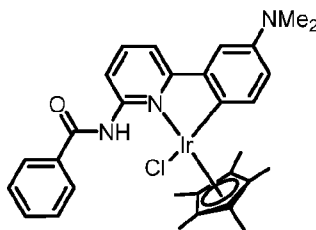
Cp*Ir-2



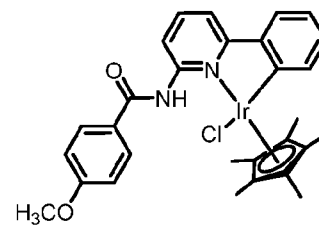
Cp*Ir-3



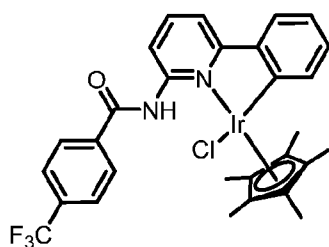
Cp*Ir-4



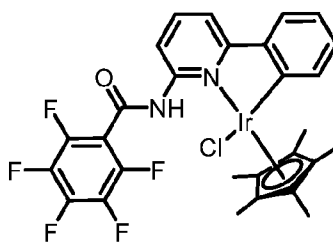
Cp*Ir-5



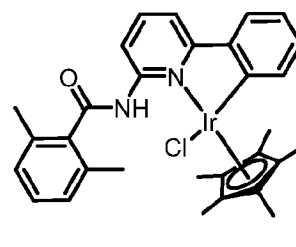
Cp*Ir-6



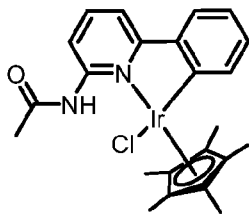
Cp*Ir-7



Cp*Ir-8

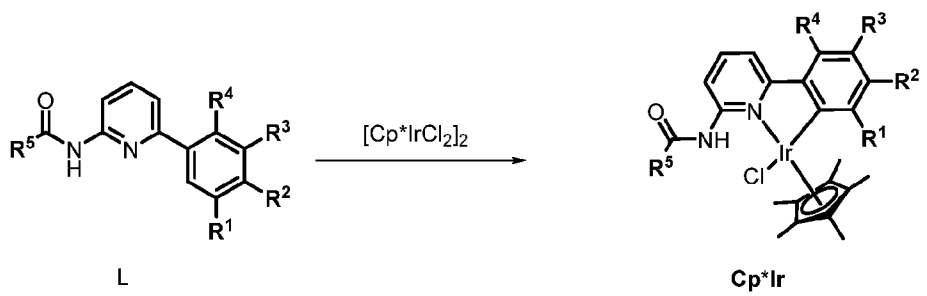


Cp*Ir-9



Cp*Ir-10

8、一种根据权利要求 6 或 7 所述的具有质子响应功能的金属铱络合物的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括以下步骤：将式 L 所示化合物与 $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ 发生络合反应，生成式 Cp*Ir 所示的金属铱络合物，反应式如下所示：



其中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 的限定范围与权利要求 1-3 任一项保持一致。

9、根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于，所述式 L 所示化合物与 $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ 的摩尔比为 1:(0.2-0.5)；

优选地，所述络合反应在碱存在下进行，所述碱包括醋酸钠、碳酸钠、醋酸钾或碳酸钾中的任意一种或至少两种的组合，优选为醋酸钠；

优选地，所述式 L 所示化合物与碱的摩尔比为 1:(2-5)；

优选地，所述络合反应在有机溶剂中进行，所述有机溶剂包括二氯甲烷、甲苯或四氢呋喃中的任意一种或至少两种的组合，优选为二氯甲烷；

优选地，所述络合反应的温度为 20-30°C，时间为 20-30 h。

10、一种根据权利要求 1-3 任一项所述的具有质子响应功能的配体或根据权利要求 6 或 7 所述的具有质子响应功能的金属铈络合物在催化氢转移反应中的应用；

优选地，所述氢转移反应包括醇氢转移反应；

优选地，所示醇氢转移反应包括苯乙酮与苄基醇的 α 烷基化反应或芳烃与苄基醇的烷基化反应。

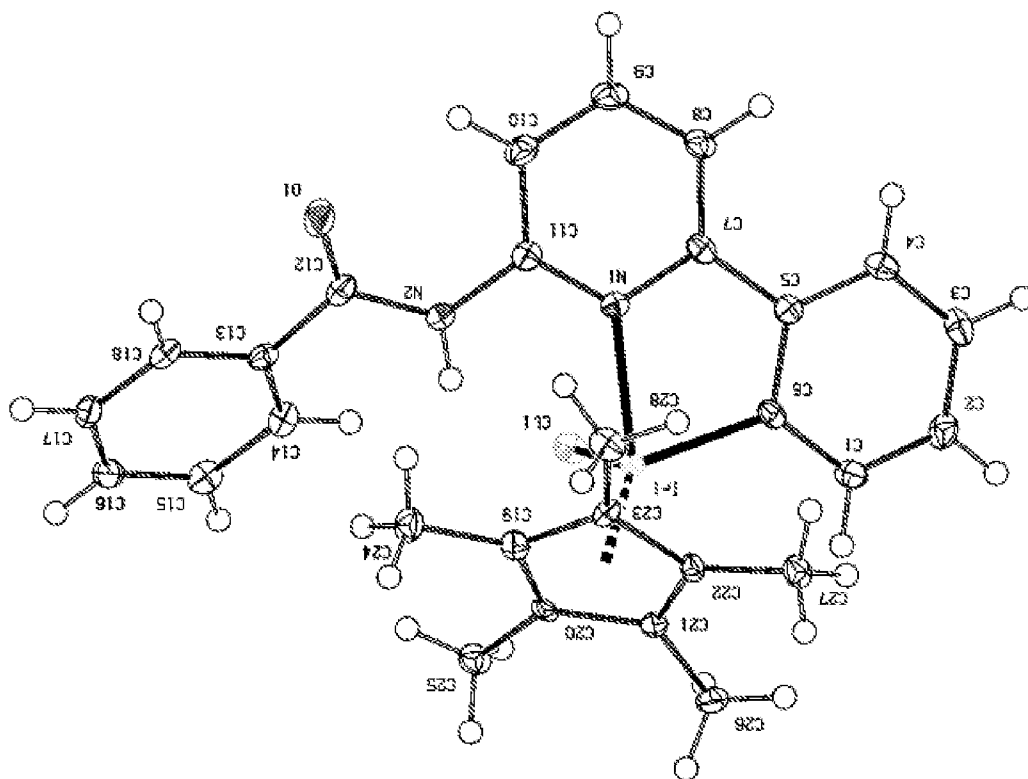


图 1

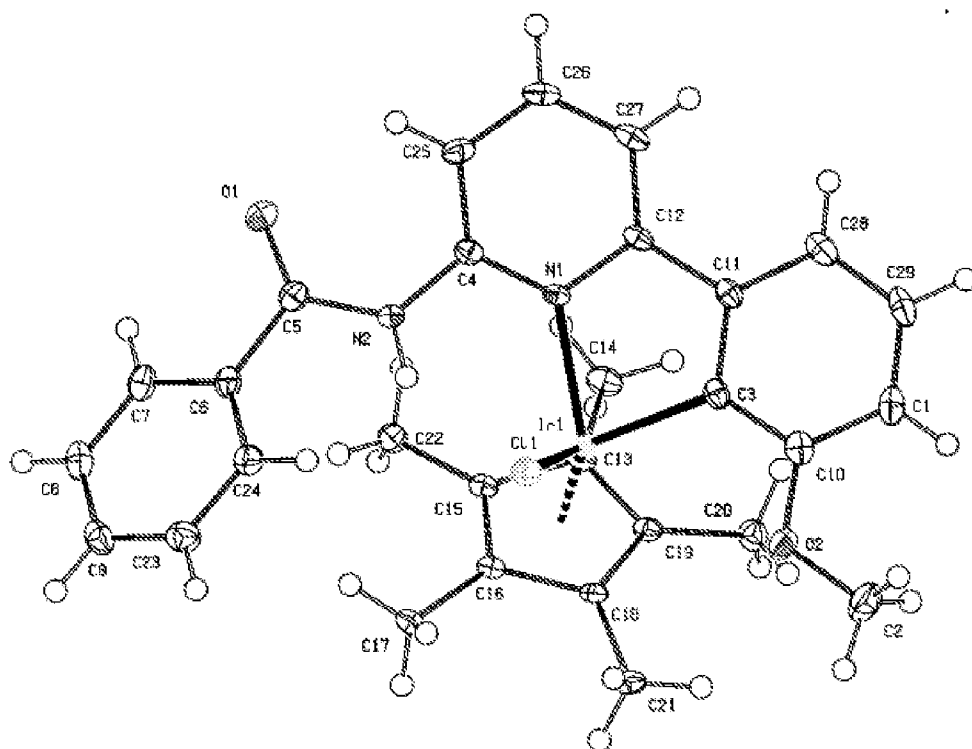


图 2

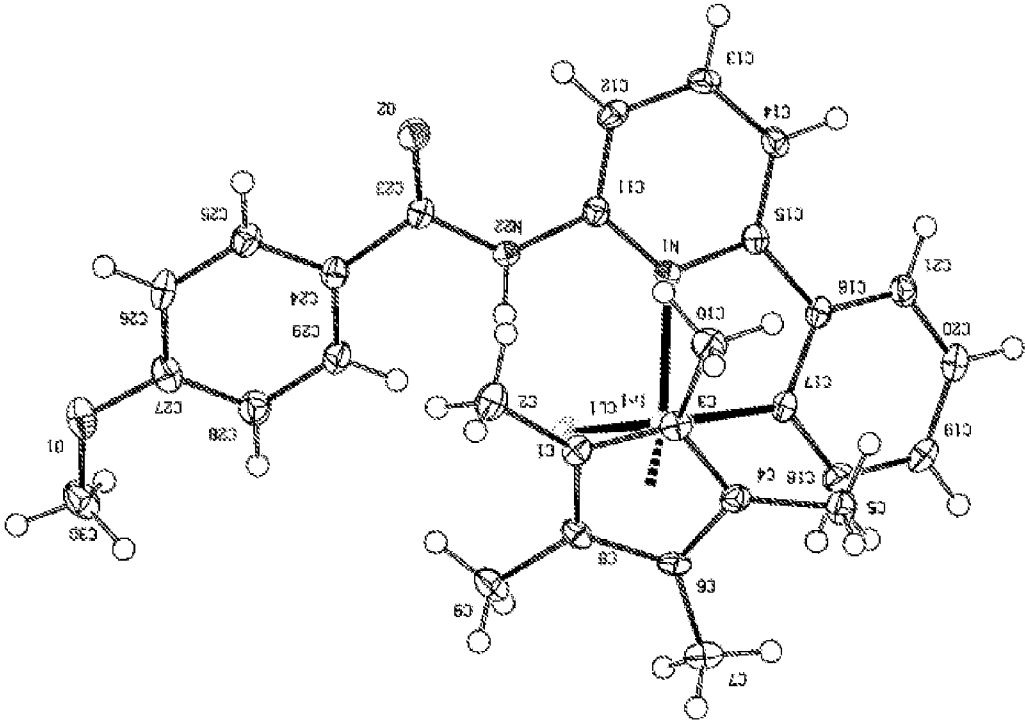


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/137414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C233/64(2006.01)i; C07F9/58(2006.01)i; B01J31/22(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C, C07F, B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, CNABS, WPABSC, CNKI, STN (结构检索, structural search), 铱, Ir, Iridium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE. "CAS: 1044239-11-3 et al." <i>DATABASE REGISTRY</i> , 10 November 2022 (2022-11-10), compounds 1-19	1-3
X	HEITMAN, Laura H. et al. "False Positives in a Reporter Gene Assay: Identification and Synthesis of Substituted N-Pyridin-2-ylbenzamides as Competitive Inhibitors of Firefly Luciferase" <i>Journal of Medicinal Chemistry</i> , Vol. 51, 23 July 2008 (2008-07-23), 4724-4729 table 1, and scheme 3	1-5
A	ZENG, Zheng et al. "Hydrogen Transfer Coupling with 100% Atom Economy: Synthesis of 2-Indolyltetrahydronaphthyridine Derivatives" <i>Journal of Organic Chemistry</i> , Vol. 87, 31 August 2022 (2022-08-31), 12257-12264 scheme 3	1-10
A	CN 104804041 A (SHANGHAI INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 29 July 2015 (2015-07-29) claims 1-10	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"D" document cited by the applicant in the international application

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2023

Date of mailing of the international search report

21 June 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/137414

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	104804041	A	29 July 2015	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/137414

A. 主题的分类 C07C233/64(2006.01)i; C07F9/58(2006.01)i; B01J31/22(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07C, C07F, B01J 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNTXT, CNABS, WPABSC, CNKI, STN(结构检索), 铱, Ir, Iridium		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE. "CAS: 1044239-11-3等" DATABASE REGISTRY, 2022年11月10日 (2022 - 11 - 10), 化合物1-19	1-3
X	HEITMAN, Laura H., et al. "False Positives in a Reporter Gene Assay: Identification and Synthesis of Substituted N-Pyridin-2-ylbenzamides as Competitive Inhibitors of Firefly Luciferase" J. Med. Chem., 第51卷, 2008年7月23日 (2008 - 07 - 23), 4724-4729 表1, 方案3	1-5
A	ZENG, Zheng, et al. "Hydrogen Transfer Coupling with 100% Atom Economy: Synthesis of 2-Indolyltetrahydronaphthyridine Derivatives" J. Org. Chem., 第87卷, 2022年8月31日 (2022 - 08 - 31), 12257-12264 方案3	1-10
A	CN 104804041 A (中国科学院上海有机化学研究所) 2015年7月29日 (2015 - 07 - 29) 权利要求1-10	1-10
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "D" 申请人在国际申请中引证的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2023年6月15日		国际检索报告邮寄日期 2023年6月21日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 张茹 电话号码 (+86) 010-53962147

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/137414

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 104804041 A	2015年7月29日	无	