基于氮杂环卡宾的多齿 C,N-配体过渡金属化合物的合成与应用

顾绍金^a 黄菁菁^a 陈万芝^{*,b}^(a) 武汉纺织大学纺织新材料与先进加工技术国家重点实验室培育基地 武汉 430200^(b) 浙江大学化学系 杭州 310028

摘要 综述了基于氮杂环卡宾的多齿 C,N-配体过渡金属化合物的合成与应用研究的最新进展, 结合本课题组的工作介绍了含有吡啶、嘧啶、吡唑、萘啶、哒嗪、三唑和邻菲罗啉等氮杂环基团的氮杂环卡宾过渡金属化合物在有机合成中的应用。

关键词 多齿 C,N-配体; 氮杂环卡宾; 过渡金属化合物; 合成; 应用

Synthesis and Catalytic Applications of Transition Metal Complexes of Multidentate N-Heterocyclic Carbenes

Gu, Shaojin^a Huang, Jingjing^a Chen, Wanzhi^{*,b}^(a) State Key Laboratory Breeding Base of New Textile Materials and Advanced Processing Technologies, Wuhan Textile University, Wuhan 430200^(b) Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028

Abstract Recent progresses in the organometallic chemistry of multidentate C,N-ligands based on functionalized N-heterocyclic carbenes is summarized. Our related works on pyridine-, pyrimidine-, pyrazole-, naphthyridine-, pyridazine-, triazole-, and phenanthroline-functionalized N-heterocyclic carbenes are included.

Keywords multidentate ligands; N-heterocyclic carbene; synthesis; catalysis

自从 Arduengo 等^[1]第一次成功分离得到稳定的可用于晶体结构分析的游离卡宾后, 由于氮杂环卡宾(NHC)具有以下独特的结构和性质: (1)具有强给电子效应及较高的碱性, 配位能力与膦相似, 其后过渡金属络合物具有高的热稳定性, 且对水和空气稳定, 便于规模化工业生产; (2)结构和性质易于调变, 结构类型多样化; (3)易于合成, 原料价格低廉, 引起了人们对氮杂环卡宾及其金属配合物极大的研究兴趣。经过 20 多年的发展, 氮杂环卡宾过渡金属化合物已在聚合反应^[2]、氢甲酰化反应^[3]、氢转移反应^[4]、烯炔的硅氢化加成^[5]、硼氢化反应^[6]、还原反应^[7]、环加成反应^[8]和各种偶联等催化反应、抗菌^[9]和抗癌活性^[10]等生物医学领域、光学材料^[11]、液晶材料^[12]和电子材料^[13]等方面展示了广阔的应用前景。截止目前, 已经出版专著 5 部^[14], 2007 年, Elsevier 的 Coordination Chemistry Reviews 出版了氮杂环卡宾金属

有机化学评述专辑^[15], 2009 年, 英国皇家化学会 Dalton Transactions^[16]和 Wiley 出版公司的 European Journal of Inorganic Chemistry^[17]也分别出版了氮杂环卡宾化学的专辑, 另外还有近 50 篇评述性文章相继在 Angewandte Chemie-International Edition^[18], Chemical Reviews^[19], Accounts of Chemical Research^[20], Chemical Society Reviews^[21], Coordination Chemistry Reviews^[3a,22]等国际重要期刊上发表。

氮杂环卡宾的 N-取代基引入杂原子基团可以形成 hemilabile 配体, 氮杂环卡宾与金属形成稳定的 M—C 键, 既增加相应催化剂的稳定性又可以提高金属中心电子云密度, 有利于氧化加成, 杂原子基团的弱配位作用有利于催化过程中的金属配体间的可逆缔合/解离过程, 动态产生配位空位, 生成配位不饱和和活性中心, 有利于反应底物与金属中心的络合。近年来, 许多含 P, N, O 和

* E-mail: chenwzz@zju.edu.cn

Received January 29, 2013; revised March 17, 2013; published online March 22, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21202127) and the China National Textile and Apparel Council Scientific and Technical Guidance of the Project Plan (No. 2012005).

国家自然科学基金(No. 21202127)和中国纺织工业联合会科技指导性(No. 2012005)资助项目。

S 等杂原子官能团的氮杂环卡宾过渡金属化合物被国内外研究小组合成, 在已报道的这些化合物中, 基于氮杂环卡宾的多齿 C,N-配体过渡金属化合物的研究最多. 国内研究者曾分别对不同类型的氮杂环卡宾过渡金属化合物的研究做过总结, 如酮硅氢加成反应中氮杂环卡宾金属配合物催化剂的应用新进展^[23], 官能团化 N,C 双齿氮杂环卡宾金属配合物研究的新进展^[24]. 2010 年我们^[25]系统总结了氮杂环卡宾镍配合物在均相催化偶联反应中的应用. 近 3 年来, 基于氮杂环卡宾的多齿 C,N-配体金属化合物研究有了可喜的新发展, 对各种过渡金属化合物的结构设计和修饰手段也更加丰富多彩. 本文结合我们课题组的研究工作, 按照吡啶、咪唑、吡唑、萘啶、哒嗪、三唑和邻菲罗啉的顺序对基于氮杂环卡宾的多齿 C,N-配体过渡金属化合物的结构、合成方法及其应用的最新发展状况进行归纳和总结, 并对多齿 C,N-配体过渡金属化合物在未来的研究和应用做了展望.

1 含吡啶 NHC 过渡金属化合物

吡啶及其衍生物是常见的弱配体, 其金属配合物已经被广泛的应用在均相催化领域. 2000 年, Cavell 等^[26]首次报道了吡啶官能化的双齿氮杂环卡宾钯化合物的合成并研究了其催化活性, 此类钯卡宾化合物在 C—C 偶联反应中具有很高的催化活性. 自此, 一系列吡啶官能化双齿和三齿-NHC 化合物被相继合成^[27]. 2007 年, 我们^[28]以亚甲基桥连的多齿吡啶类配体分别与过量的

Ag₂O 反应得到了结构新颖的 3 种四核 Ag-NHC 配合物 **1**~**3** (Scheme 1). 通过金属交换合成了 1 个两核金卡宾配合物 **4**, 含吡啶卡宾配体配位形式各异, 银原子分别排列成线型或菱形, 表明配体的结构对簇合物的排列方式具有很大的影响作用, 菱形结构的四核银卡宾配合物 **1** 和 **2** 具有较强的荧光性质, 为寻找合适的荧光材料提供了一定的理论依据.

我们^[29]以亚甲基桥连的双吡啶官能团化卡宾为配体合成了三核银卡宾化合物 **5** 和四核银卡宾化合物 **6**, 化合物 **5** 和 **6** 中都存在 Ag-Ag 相互作用. 通过金属交换反应, 得到了四配位的镍卡宾化合物 **7** 和 **8** (Scheme 2). 化合物 **7** 和 PPh₃ 组成的催化剂能够在较温和的条件下 (80 °C), 实现不同氯代芳烃和溴代芳烃与芳基硼酸的 Suzuki 偶联反应, 反应条件温和且收率高. 2011 年, Chang 等^[30]采用相似的方法制备了亚甲基、乙基和丙基桥连的双吡啶官能团化的氮杂环卡宾镍化合物, 其结构与化合物 **7** 相似, 在电催化条件下, 这些化合物能够高选择性的还原二氧化碳成一氧化碳.

2011 年, 我们^[31]由三核银卡宾化合物 **5** 出发通过金属转移反应合成了氮杂环卡宾配体支撑的金银混合原子簇合物 **9** 和 **10** (Scheme 3). 化合物 **10** 中 5 个金属原子呈链状排列, 其中银原子居于中间. 室温下, 这些化合物分别在 417, 415 和 457 cm⁻¹ 处表现出荧光. 用 MTT 实验方法研究了这些同核和异核金属化合物对 HuH7, C6 和 A375 肿瘤细胞的毒性, 其毒性顺序与这些化合物中银含量多少顺序一致.

Scheme 1

Scheme 2

Scheme 3

2009 年, 我们^[32]以亚甲基桥连的吡啶咪唑盐为配体, 先与 Ag_2O 反应后再与过量的铜粉发生金属置换反应合成了三核铜卡宾化合物 **11**. 以空气为氧化剂, 咪唑盐与等当量的铜粉反应, 得到了墨绿色的双核铜化合物 **12**, 其中铜的氧化态为 +1.5 价, 化合物 **12** 为第一个以 NHC 为配体的 $\text{Cu}(1.5)$ 配合物. 根据反应条件的不同, 两种 Cu-NHCs 之间可以相互转化(Scheme 4). 这种金属置换的方法把无机反应的概念引入到金属有机领域, 简单易行, 无需苛刻的反应条件和特殊试剂的使用, 且金属底物价格低廉, 为合成第一过渡系非贵金属卡宾配合

物提供了一条简单易行的途径. 通过这种金属单质置换法也可以高收率的制备镍卡宾化合物 **7** 和 **8** (Scheme 2).

在金属单质置换法制备过渡金属卡宾化合物的基础上, 基于电化学过程中氧化还原原理, 我们通过电化学氧化还原法成功制备了基于氮杂环卡宾配体的 Fe, Ni 和 Cu 化合物(Scheme 5). 化合物 **11** 以铜片为阳极, 咪唑盐的乙腈溶液或银卡宾的乙腈溶液为电解质, 通过电解反应得到. 同样以双吡啶官能化的咪唑盐为配体, 以铜片或铁片作为阳极, 惰性电极为阴极, 在空气氛围中, 以恒电流进行电解, 阳极铜片或铁片溶解, 以 Cu^+ 或

Scheme 4

Fe^{2+} 的形式进入到溶液中, 和阴极产生的游离卡宾配位得到了三核铜卡宾化合物 **13** 和单核铁卡宾化合物 **14**. 此方法以牺牲阳极把金属离子直接引入到反应体系中, 阴极咪唑盐阳离子同时被还原为游离卡宾, 与金属结合得到过渡金属化合物. 电解法制备金属卡宾化合物无需特殊试剂, 反应条件温和, 反应程度易于控制, 并且弥补了金属单质置换法的缺点, 成为合成氮杂环卡宾过渡金属配合物的有效方法^[33].

2010 年, Leung 等^[34]通过光学拆分外消旋的钯环化合物首次成功的制备了新颖的手性双齿六元环钯卡宾化合物(Scheme 6). 在盐酸溶液中, 通过手性氨基酸配体的辅助拆分高收率的得到了光学活性的 *R*-和 *S*-二氯环钯化合物 **15** 和 **16**, 并通过单晶衍射证实了其绝对构型.

2010 年, Li 等^[11a]通过简单方便的方法制备了含吡啶的苯并咪唑基钯卡宾化合物 **17** (Scheme 7), 利用卡宾

Scheme 5

Scheme 6

配体代替传统的联吡啶和多吡啶配体合成了新型的光敏化剂并应用到染料敏化太阳能电池中. 相对于全氮原子参与配位的 N719 染料敏化太阳能电池, 基于氮杂环卡宾化合物 **17** 光敏剂的太阳能电池显示出了优越的短路电流、开路电压和转化效率. 吸收光谱曲线显示, 通过增加辅助配体共轭链的长度可以促进吸收光谱带的红移, 从而增加其光俘获能力. 随后的研究中, 他们合成了一系列吡啶官能化的咪唑盐, 以此配体得到的钌化合物显示出了 6.43%~7.24% 的光电转化效率, 值得注意的是, 用 3,5-二氟苄基取代辛基链可以显示出 13% 的光电转化效率, 他们^[35]推测, 通过对吡啶官能化的卡宾配体结构进行调整可以得到和标准的 N719 染料具有相似光能转化效率的染料敏化太阳能电池, 有关卡宾配体基光敏剂的系统研究正在进行中.

2011 年, Cabeza 等^[36]利用直接氧化加成和银参与辅助后发生金属交换反应的方法制备了多种含吡啶的羰基钌卡宾化合物(Scheme 8). 选择不同的配体得到了结构不同的化合物, 选择不含甲基的咪唑盐 **18** 为配体时, 通过两种方法均得到吡啶邻位发生 $C_{sp^2}-H$ 键活化的化合物 **19**, 而选择 2-甲基吡啶的咪唑盐为配体时, 通过碱脱质子后与 $[Ru_3(CO)_{12}]$ 反应得到了卡宾配体取代 CO 的产物 **20**, 其中吡啶环没有参与配位, 而利用氧化银脱质子后与 $[Ru_3(CO)_{12}]$ 反应发生了 $C_{sp^3}-H$ 键的活化过程,

得到了甲基被转化为 $C-H$ 骨架的钌化合物 **21**. 尽管作者不能确定在发生 $C-H$ 键活化之前, 卡宾碳原子是否一直与钌原子结合, 但结果证实, 卡宾碳原子强的碱性增加了金属中心的碱性从而增强了其参与氧化加成的趋势.

2011 年, Brown 等^[37]利用吡啶桥连的双苯并咪唑盐与 $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 在高温下反应得到了不常见的五配位氮杂环卡宾镍化合物 **22**, 此化合物具有极低的溶解性, 在甲醇中, 将五配位的化合物 **22** 与 KPF_6 反应可以高收率的得到具有钳形结构的四配位化合物 **23** (Scheme 9). 四配位或者五配位结构的形成很大程度上取决于配体中间空腔体积的大小, 当含有较小的空腔尺寸和较大的卤原子配体时, 更有利于五配位结构的形成.

2012 年, Puerta 等^[38]通过银卡宾金属交换反应制备了一系列甲基吡啶官能化的烯丙基或甲基烯丙基氮杂环卡宾镍化合物 **24**, 无共催化剂的情况下, 化合物 **24** 在催化苯乙烯的二聚反应中具有很高的选择性, 可以中等到良好的收率实现反应(Scheme 10). 利用不同的苯乙烯为底物实现硅氢加成反应时可以得到不同异构产物, 当选择苯乙烯和甲基苯乙烯时主要得到马氏加成产物, 以 α -甲基苯乙烯为底物时主要得到反马氏加成产物. 后续研究中, 他们利用此配体合成了一系列含有不

Scheme 7

Scheme 8

Scheme 9

Scheme 10

同取代基的双齿螯合氮杂环卡宾钌化合物, 这些钌化合物在催化酮的氢转移反应和胺的 *N*-烷基化反应中具有很好的催化活性, 对比实验显示, 配体空间位阻的大小对催化活性的高低具有很重要的影响作用。

最近, 陈学太教授小组^[39]合成了一系列吡啶官能化的三羰基氮杂环卡宾铑化合物 **25** 和 **26**, 化合物 **25** 和 **26** 展示了有趣的荧光性能, 在 465~511 nm 的蓝绿光区域出现了其最大发射波长, 显示这些化合物可以作为很好的蓝绿发射体材料(Scheme 11)。他们^[40]还用此配体合成了一系列结构类似的羰基钌化合物, 这些钌化合物在催化氢转移反应中具有很好的催化活性, 钌化合物的催化活性很大程度上取决于卡宾配体的电子性能。

2 含嘧啶 NHC 过渡金属化合物

嘧啶和吡啶一样是一种常见的弱配体, 嘧啶官能化的氮杂环卡宾过渡金属化合物也相继被报道。2008 年, 我们^[41]首先合成了嘧啶官能化的单核和双核氮杂环卡宾银化合物 **27** 和 **28**, 通过银卡宾金属交换法得到了少见的五配位氮杂环卡宾钯化合物 **29**, 而用嘧啶和甲基嘧啶双官能化的咪唑盐为配体时, 得到了嘧啶环未参与配位的钯化合物 **30**, 化合物 **29** 和 **30** 在 Heck 反应中显示出了很好的催化活性(Scheme 12)。

我们^[42]以含有均三甲苯基的嘧啶咪唑盐为配体, 通过银卡宾金属交换反应得到了平面四边形结构的钯

Scheme 11

Scheme 12

和铂化合物 **31** 和 **32**, 以 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 作为金属盐时, 得到了少见的氯原子桥连的六配位双核镍化合物 **33**, 四配位到六配位结构的确定为金属镍催化反应的机理研究提供了重要的线索(Scheme 13).

我们^[43]还合成了含嘧啶的氮杂环卡宾 Co(III) 化合物. 在金属交换反应中, 3 个钴化合物均由 Co(II) 氧化成 Co(III) (Scheme 14). 3 种钴化合物在 Kumada-Corriu 反应中显示出了很好的催化活性, 其中化合物 **34** 的催化活性高于化合物 **35** 和 **36**, 室温下化合物 **34** 在催化溴代芳烃、溴代杂环芳烃、烯基溴与格氏试剂的偶联反应都表现出了很高的催化活性. 我们也合成了相应的氮杂环卡宾铂化合物, 所有这些铂化合物在催化炔烃的硅氢加成反应中显示了很好的催化活性, 其中钳形结构的铂化合物具有最好的活性^[44].

2009 年, 以含嘧啶的咪唑盐为配体, 我们^[45]成功制备了一系列四、五和六配位的氮杂环卡宾镍和钯化合物, 并对他们的结构进行了全面表征, 系统研究了取代基位阻变化对化合物结构的影响(Scheme 15). 随着配体位阻的增大, 氮杂环卡宾镍化合物呈现从 16 电子的四配位结构到 18 电子的五配位结构, 最后到 20 电子的六配位结构的变化趋势. 而钯化合物的结构变化相对简单, 仅有从四配位到五配位构型的转变而不会形成六配位

构型. 配体的刚性和位阻是导致生成特殊化合物的决定性因素, 在这些化合物中如果中心金属原子能够形成六元环, 不论取代基位阻大小, 六元环船式构型的柔韧性总是能够将取代基彼此远离, 而生成四配位的平面四边形结构. 如果中心金属原子与螯合的卡宾配体构成了刚性的五元环, 取代基的位阻将则会使得其结构发生扭转而生成五、六配位结构. 通过密度泛函理论(DFT)计算对这一结构变化的原因进行了理论研究, 发现具有刚性五元环构型的化合物, 从假想的平面四边形构型中间体转化为五、六配位结构化合物, 其生成能都为负值, 表明得到的五、六配位构型化合物更稳定.

我们^[46]还系统的比较了含嘧啶的四、五配位氮杂环卡宾钯化合物在 Suzuki 和 Hiyama 偶联反应中的活性, 发现单卡宾四配位的钯化合物具有最高的反应活性, 可高效催化芳基溴化物, 活化和非活化芳基氯化物的 Suzuki 和 Hiyama 偶联反应, 而对去活化的芳基氯化物底物催化活性一般.

以含嘧啶的单和双咪唑盐为配体, 利用我们^[32]发展的金属置换法也可以制备一系列 Fe, Co, Ni 和 Cu 的氮杂环卡宾配合物. 如 Scheme 16 所示, 以亚甲基桥连的嘧啶基咪唑为配体, 与氧化银反应得到了双核银化合物 **37**, 化合物 **37** 与单质铜或者咪唑盐直接在空气中与

Scheme 13

Scheme 16

单质铜反应仅仅得到双核铜化合物 **38**, 未出现吡啶官能化的双核和三核铜化合物之间的结构互变现象, 表明化合物 **38** 在乙腈溶液中具有更好的稳定性.

利用电解的方法也可以制备嘧啶官能化的氮杂环卡宾铁化合物 **39**, 以化合物 **39** 为反应子, 我们^[47]系统研究了其与各种辅助杂原子 N-, P-, O-和 S-给电子基配体的反应性能, 化合物 **39** 上的乙腈分子很容易被这些辅助配体取代得到含有不同辅助配体的铁化合物, 铁化合物 **39** 能够有效的催化格氏试剂与各种杂环溴化物或氯化物间的偶联反应(Scheme 17). 有关此配体的氮杂环卡宾铂化合物最近被 Strassner 等^[48]合成, 对于含有位

阻大的咪唑盐得到一个配体的金属化合物, 而使用位阻小的取代基时得到含有两个配体的金属化合物.

3 含蔡啶 NHC 过渡金属化合物

蔡啉是一种用途十分广泛的强碱性双齿配体, 具有良好的配位作用及螯合效应. 两个配位 N 原子之间的距离为 2.307 Å, 能较好的满足高配位刚性的要求. 同时由于 N 原子位置的特殊性, 使得其与金属配位时具有很大的灵活性, 将其与氮杂环卡宾相结合, 利用各自的特点和过渡金属配位, 可以获得具有很好的催化和光学性能金属材料. 2008 年, 我们^[49]以 1,8-蔡啉桥连的双咪

Scheme 17

唑盐化合物 **40** 为配体, 与氧化银反应首次得到了萘啶官能化的线性三核氮杂环卡宾银化合物 **41**, 化合物 **41** 在固态状态下具有很强的发光发射(Eq. 1).

我们^[50]从含萘啶、吡啶氮杂环卡宾配体 **42** 出发, 合成了具有四核银簇合物 **43** 和双卡宾钯化合物 **44** (Scheme 18). 钯化合物 **44** 在 Heck 反应中显示出良好的催化活性, 通过研究空气和水对化合物 **44** 催化 Heck 反应的影响发现化合物 **44** 对水有很好的容忍性, 但在催化剂量较低时会受空气影响而明显降低反应活性. 鉴于化合物 **44** 在芳基卤化物的 Heck 反应中优越的催化活性, 通过对反应条件的筛选, 成功地实现了一锅序列 Heck/Suzuki, Heck/Heck 和 Heck/Sonogashira 偶联反应 (Scheme 19)^[51].

2009 年, Bera 等^[52]选择 1-苄基-3-(5,7-二甲基-1,8-萘啶)咪唑盐作为配体, 与氧化银反应后接着与 PdCl_2 -

(COD)发生金属交换反应得到了顺式氮杂环卡宾钯化合物 **45**, 化合物 **45** 中萘啶没有参与配位, 将咪唑盐与 $\text{W}(\text{CO})_4(\text{piperidine})_2$ 直接反应得到了萘啶螯合的单核氮杂环卡宾钨化合物 **46**, 先将 $\text{RhCl}(\text{COD})_2$ 与叔丁醇钾反应, 随后再与咪唑盐按照 1:2 和 1:1 的比例反应得到了不同结构的铑化合物 **47** 和 **48**; 在相同的条件下, 以 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 为金属盐得到了结构新颖的氮杂环卡宾铱(III)化合物 **49** (Scheme 20), 铱化合物在催化氢转移反应中表现出很好的催化活性.

随后, 他们利用含有金属-金属键的化合物 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$ 作为金属反应试剂与咪唑盐反应, 通过 Ru(I)-Ru(I)键的氧化分裂得到了单核氮杂环卡宾 Ru(II)化合物 **50**, 化合物 **50** 在催化氢转移反应中显示了很好的催化活性, 化合物 **50** 也能够很好的催化转化重氮乙酸乙酯与各种有机底物的反应^[53]. 而选择醋

Scheme 18

Scheme 19

Scheme 20

酸根桥连的 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ 作为反应试剂时不能引起金属-金属键的分裂,得到了含有金属-金属键的双核 Ru(I)化合物 **51**。以苄基取代的咪唑盐为配体,利用相同的方法得到了单配体支撑的双核钌卡宾化合物 **52**,钌化合物 **51** 和 **52** 在催化转移重氮乙酸乙酯的叶立德形成反应、环丙烷化反应和 O—H, N—H 的插入反应中显示了很好的催化活性,其中双配体支撑的双核钌化合物 **51** 具有更好的催化活性(Scheme 21)^[54]。

在后续的工作中, 他们^[55]通过反应咪唑盐与 $[\text{Rh}_2-$

(CO)₄(acac)₂][OTf]高收率的得到了萘啉官能化的单核氮杂环卡宾 Rh(III)化合物 **53** (Scheme 21), 此反应过程包括了金属的氧化和 Rh(II)—Rh(II)键的分裂过程.

2010 年, Liu 等^[56]以萘啶官能化的三核氮杂环卡宾银化合物 **41** 作为卡宾试剂与 $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ 发生金属交换反应得到了双核钯化合物 **54** (Scheme 22), 在丙酮溶液中, 将化合物 **54** 与过量的碘化钾反应得到了 1 个 20 元环的中性大环双核钯卡宾化合物 **55**. 最近, 他们^[57]以银卡宾作为反应试剂与 $[\text{Au}(\text{Me}_2\text{S})\text{Cl}]$ 反应得到了 20 元

Scheme 21

Scheme 22

环的双核氮杂环卡宾金化合物 **56**, 化合物 **56** 在催化 2,2,5-三甲基-1,3-二噁烷-5-甲醇的水解反应中显出了很好的催化活性(Scheme 22).

4 含吡唑 NHC 过渡金属化合物

吡唑是一种良好的单齿或阴离子二齿配体, 可与两个和多个金属配位, 通过引入吡唑配体, 可制备具有特定结构和性质的多金属配合物, 从而得到具有金属-金属作用的双金属催化剂. 2007 年, 我们^[58]首先开展了吡唑桥连双卡宾配体过渡金属化合物的合成工作, 以吡唑为桥联配体, 合成了四核银化合物 **57** 和 **58** 和四核氮杂环卡宾金化合物 **59**. 化合物 **57** 中, 4 个银离子中心形成一个平面四边形结构, 金化合物 **59** 的结构与化合物 **57** 类似(Scheme 23). 通过改变配体的取代基, 将甲基变为异丙基或吡啶甲基分别得到了核数更多的六核氮杂环卡宾银化合物 **60** 和 **61**, 银化合物 **60** 和 **61** 中, 6 个银原子之间具有亲银相互作用, 呈新颖的环己烷型椅式结构(Scheme 23). 对以上化合物的荧光性质研究表明, 由于配体和配体之间或配体和金属之间的电荷转移使得它们具有很好的荧光性质, 其中四核金化合物 **59** 具有最强的荧光发射, 可望用于荧光探针.

将上述银化合物分别与镍和钯金属盐进行金属交换反应, 我们^[59]成功的制备了双核钯化合物 **62** 和双核镍化合物 **63**, **64** 和 **65**, 并研究了双核镍化合物 **63~65** 在 Suzuki 和 Kumada 偶联反应中催化活性(Scheme 24).

双核镍化合物 **64** 和 **65** 在催化 Suzuki 偶联反应中, 催化剂用量低, 反应时间短, 产率高, 相对于单核氮杂环卡宾镍配合物, 其催化活性高出 30~50 倍, 表现出明显的协同效应. 利用我们发展的金属单质交换法^[32]或电化学电解的方法^[33]也可以高收率的得到双核氮杂环卡宾镍化合物 **63~65**.

鉴于双核镍卡宾化合物 **64** 和 **65** 优越的催化活性, 我们^[60]研究了镍化合物在 Negishi 反应中的应用, 化合物 **64** 和 **65** 能够很好的实现各种氯代芳烃、杂环氯代芳烃和烯基氯化物的 Negishi 反应. 在 Negishi 反应中, 双核镍配合物 **64** 和 **65** 表现出双金属协同催化作用, 催化活性要高于单核镍化合物的催化活性.

2008 年, Meyer 小组^[61]利用吡唑桥连的均三甲苯基和 2,6-二异丙基大位阻基团的咪唑盐为配体, 以丙酮为溶剂, 结晶得到了具有平面四边形结构的四核银化合物 **66** 和具有“双皇冠”结构的八核银化合物 **67** (Scheme 25), 在溶液中, 化合物 **67** 存在着四核和六核银卡宾间的动态平衡, 并且取代基的位阻大小和结晶溶剂的选择对配合物的结构具有很大的影响.

随后, 他们利用 $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ 与原位产生的银卡宾发生金属交换反应得到了吡唑桥连的双核钯化合物 **68** (Scheme 26), 桥连吡唑多卡宾配体很好的将两个烯丙基钯骨架固定在非常有利的位置, 为研究双金属催化协同作用提供了很好的模型.

Scheme 23

Scheme 24

Scheme 25

Scheme 26

Waymouth 等^[63]制备了大位阻基团取代的吡唑桥连卡宾配体, 通过 NaHMDS 脱质子后与 $NiCl_2(dme)$ 反应得到了配位环境高度拥挤的“L2Ni₂”型结构化合物 **69**, 用 $[Rh(COD)Cl]_2$ 和 $[Ir(COD)Cl]_2$ 作为金属盐与自由卡宾反应分别以 85% 和 90% 的收率得到了单离子“LM₂”型 C₂-对称的氮杂环卡宾双铑和铱化合物 **70** 和 **71** (Scheme 27).

Scheme 27

我们^[64]以甲基吡啶取代的双咪唑盐为配体, 利用铜粉与原位产生的银卡宾反应金属交换反应或在空气中, 直接反应铜粉与咪唑盐得到了少见的羟基桥连的氮

杂环卡宾双核铜化合物 **72**, 以没有亚甲基桥连的咪唑盐 **73** 为配体时, 得到了四核铜卡宾化合物 **74**, 而选择噻唑取代的咪唑盐 **75** 为配体时, 得到了具有平面六元环结构的 Cu_2N_4 金属环化合物 **76** (Scheme 28), 铜卡宾化合物 **72**, **74** 和 **76** 在催化苯硼酸与咪唑或芳基胺的 *N*-芳基化反应中显示了很好的催化活性. 利用我们^[33]发展的电解法也可以制备双核双核铜卡宾化合物 **72** 和四核铜卡宾化合物 **74**.

利用金属置换法, 通过氧化银原位脱质子后与雷尼镍反应得到了一系列三核卡宾镍化合物 **77**, 与我们^[65]先前报道的双核镍化合物 **64** 和 **65** 一样, 化合物 **77** 中桥联羟基来自于反应溶剂中的水, 化合物 **77** 中, 3 个重复 $[Ni-N-N]$ 单元构成了少见的 9-金属冠-3 的结构. 在上述反应过程中, 通过结晶分离得到了另外一个三核镍化合物 **78**, 这些镍化合物也能通过相应的银卡宾化合物与 $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ 进行金属交换制备, 在 25 °C 下, 反应得到的主要产物是 **77b**, 而在较高温度 80 °C 反应得到的主要产物是 **78** (Scheme 29).

以吡唑官能化的双齿配体 **79** 为原料, 选择 $[(\eta^3-C_3H_5)PdCl]_2$ 作为金属试剂得到了少见的异核双金属钯/银氮杂环卡宾化合物 **80**, 异核双金属钯/银氮杂环卡宾化合物 **80** 在 Sonogashira 反应中, 表现出了很好的催化活性; 选择噻唑和吡唑官能化的咪唑盐 **81** 为配体, 与等物质的量的 $PtCl_2(cod)$ 反应得到了双核氮杂环卡宾铂化合物 **82** (Scheme 30).

最近, Messerle 等^[66]以含吡唑的双齿卡宾为配体, 通过原位银卡宾金属交换反应得到了一系列茂基 $Ir(III)$ 化合物 **83** 和 $Rh(III)$ 化合物 **84**. $Ir(III)$ 化合物 **83** 相对于 $Rh(III)$ 化合物 **84** 在氢胺化反应中具有更好的催化活性, 和氮、磷配体比较研究表明, 含有氮杂环卡宾配体的化合物具有更好的催化活性, 同时显示金属中心具有较小空间位阻的卡宾化合物具有最好的催化活性 (Scheme 31).

Scheme 28

Scheme 29

Scheme 30

Scheme 31

5 含咪唑 NHC 过渡金属化合物

由咪唑衍生的配体能够通过二咪唑骨架和外围的给电子基团将两个金属离子固定在合适的位置从而得到结构新颖的双金属化合物. 2001 年, Lin 等^[67]报道了第一个基于咪唑桥连双卡宾配体的汞化合物. 2007 年, 我们^[68]以咪唑桥连的双咪唑盐 **85** 为配体, 在乙腈中与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 反应得到了 C—H 键加成到 C—N 键形成亚胺的双核钯化合物 **86**. 而以甲醇为溶剂, 将原位反应生成的银卡宾化合物与 $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ 反应得到了含咪唑的 C,N-螯合双核钯卡宾化合物 **87** (Scheme 32). 3 个钯环化合物对 Suzuki 和 Heck 偶联反应具有很好的催化活性, 其中对具有吸电子基团的溴代芳烃具有非常高的转化率.

Scheme 32

在乙腈中, 向原位生成的银卡宾中加入雷尼铁, 我们^[32]成功地制备了咪唑官能化的氮杂环卡宾铁化合物 **88**. 化合物 **88** 中铁离子与两个卡宾碳、两个氮原子和两个乙腈分子配位, 都为棕红色固体, 其中双咪唑盐中只有一个咪唑盐参与反应, 即使加入过量的 Ag_2O 也只会生成单一的产物 (Scheme 33).

Scheme 33

2007 年, 我们^[28]将氧化银与咪唑桥连的多齿配体 **89** 反应得到了结构新颖的六核银卡宾化合物 **90**, 每个配体都和 4 个不同的 Ag 原子配位, 咪唑上的 N 原子未参与配位. 进一步研究中, 我们^[69]以化合物 **89** 为起始原料, 经银卡宾金属交换反应得到了双核氮杂环卡宾钌化合物 **91**, 整个分子具有很好的平面结构, 4 个乙腈分子垂直于平面; 通过原位反应银卡宾化合物与金属铜粉得到了咪唑、吡啶和卡宾参与配位的三核卡宾铜化合物 **92**, 在铜化合物 **92** 中, 其中一个卡宾被氧化成酮类化合物; 以乙腈为溶剂, 通过原位反应银卡宾化合物与 $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ 高收率的得到了含吡啶的双核烯丙基钯卡宾化合物 **93**; 而以乙腈和甲醇的混合液为溶剂, 通过氧化银脱质子, 随后分别与 $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ 和 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 反应得到了 C—N 分裂的单核镍卡宾化合物 **94** 和双核钯化合物 **95**, 双核钌化合物 **91** 在催化氧化烯烃成二酮的反应中显示出了优越的催化活性 (Scheme 34).

最近, Kollipara 等^[70]以咪唑桥连的氯化咪唑盐为原料, 通过氧化银原位脱质子, 后加入 0.5 equiv. 金属前体得到了含咪唑的单核卡宾 Ir, Ru 和 Rh 化合物, 而另外的一个咪唑盐未参与配位 (Scheme 35).

Scheme 34

Scheme 35

2012 年, Meyer 等^[71]合成了咪唑桥连卡宾和吡唑基团的多齿氮杂环卡宾配体 **96**。通过先与 Ag_2O 反应后与等单量的 $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ 发生金属交换反应得到了单核金化合物 **97**, 金卡宾键的稳定性和惰性为配体上其他配位点参与金属络合提供了机会。通过向单核金化合物 **97** 的二氯甲烷溶液中逐步加入 AgBF_4 得到了含有不同金属的异核多金属化合物, 当加入等物质的量的 AgBF_4

时, 得到了异核双金属 $\text{Au}(\text{I})/\text{Ag}(\text{I})$ 化合物 **98**, 加入 3 equiv. AgBF_4 时, 在乙腈和乙醚溶液中重结晶分离得到了含有 1 个 Au 原子和 3 个 Ag 原子的四核金属化合物 **99**, 此外, 单核金化合物 **97** 的丙酮溶液与 $\text{Cu}(\text{OTf})\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ 反应以 90% 的收率得到了异核双金属 $\text{Au}(\text{I})/\text{Cu}(\text{I})$ 化合物 **100** (Scheme 36)。

Scheme 36

6 含三唑 NHC 过渡金属化合物

铜催化的炔和叠氮生成的 1,4-二取代-1,2,3-三唑被称为“点击三唑”，在这类三唑化合物中，含有多个氮配位点，可以与金属形成单齿配体或者多齿螯合体的一部分，同时 5 位 C 也可以作为潜在的配位点，近年来，1,2,3-三唑作为良好的配体在配位化学和金属催化领域的研究已经取得了较大的成功。

2010 年，通过铜催化的点击反应我们^[72]首先合成了一系列三唑官能化的氮杂环卡宾配体。通过反应咪唑盐与氧化银，高收率地得到了三唑官能化的四核银卡宾化合物 **101**，化合物 **101** 中，整个分子由 4 个卡宾配体和 4 个银原子构成，结构中心的 4 个 Ag 原子呈“Z”型排列。通过银卡宾金属交换法合成了三唑官能化的非对称“NCN” 钳形氮杂环卡宾钯和铂化合物 **102** 和 **103**，并研究了化合物 **102** 在 1,1-二溴-1-烯炔与苯硼酸的双偶联

反应中的应用，水相中，仅用 0.02 mol% 的催化剂可以优秀的产率得到三取代的乙烯类化合物，为合成三取代双烯光学材料中间体提供了新的途径(Scheme 37)。

同年，Elsevier 等^[73]报道了模板化合成三唑官能化的双齿氮杂环卡宾钯化合物的方法，通过强碱原位脱质子或银卡宾金属交换反应都可方便的得到钯卡宾化合物 **104**。钯化合物在炔烃转移氢化制备烯炔的反应中显示了很好的催化活性，最好的选择性可以达到 99%，对含有不同取代基的化合物，其催化活性和选择性主要取决于三唑上的取代基和氮杂环卡宾氮上的取代基(Scheme 38)。

2012 年，我们^[74]发展了以镍卡宾作为金属转移试剂制备后过渡金属卡宾化合物的新方法。以三唑官能化的咪唑盐 **105** 为配体，通过与雷尼镍反应得到结构明确的单核镍卡宾化合物 **106**，以化合物 **106** 为合成子，分

Scheme 37

Scheme 38

别与 $\text{PdCl}_2(\text{COD})$ 和 $\text{PtCl}_2(\text{COD})$ 反应以优异的收率得到了钳型钯和铂化合物 **107** 和 **108**, 同时, 以化合物 **106** 为合成子与 CoCl_2 反应得到了三价钴化合物 **109** (Scheme 39), 此合成方法方便快捷, 且制备镍卡宾原料便宜, 利用此方法可以成功的制备已经报道的 $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{III})$ 和 $\text{Ru}(\text{II})$ 卡宾化合物。

最近, Burley 等^[75]以 *N*-炔基化的苯并咪唑为起始原料, 通过铜催化的点击反应方便的制备了三唑化合物 **110**, 随后通过碘甲烷季胺化得到了三唑官能化的苯并咪唑盐 **111**, 以醋酸钠为碱, 与 $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*]_2$ 反应得到了三唑官能化的双齿氮杂环卡宾铱化合物 **112** (Scheme 40)。

7 含邻菲啰啉 NHC 过渡金属化合物

邻菲啰啉作为一种广泛应用的螯合配体, 其相应的许多修饰物在化学分析、配位化学和催化化学等领域中起到了重要作用。鉴于其优越的配位能力, 我们课题组

将这种双齿配体与氮杂环卡宾配体结合合成了一系列结构新型的金属卡宾化合物, 并研究了这些氮杂环卡宾过渡金属化合物的催化性能。

2009 年, 我们^[76]合成了含邻菲啰啉的氮杂环卡宾配体, 通过银卡宾金属交换反应高收率的得到了邻菲啰啉官能团化的非对称“NNC”型钯化合物 **113** 和镍化合物 **114** 和 **115** (Scheme 41)。化合物 **113** 能够在无铜, 纯水和较温和的条件下 ($80\text{ }^\circ\text{C}$), 高产率的实现各种溴代芳基化合物与芳炔的偶联反应; 室温下, 镍卡宾化合物 **114** 和 **115** 对各种氯代芳炔都有非常高的催化活性, 催化剂对底物有很好的容忍性。

在总结吡啶甲基官能团化的钯卡宾化合物和邻菲啰啉官能团化的钯卡宾化合物的结构特征的基础上, 我们^[77]设计并合成了同时拥有邻菲啰啉基和吡啶甲基的多齿卡宾配体, 通过银卡宾金属交换法成功制备了异核双金属 Pd/Ag 化合物 **116** 和 Pd/Cu 化合物 **117** 以及双

Scheme 39

Scheme 40

Scheme 41

核和三核钯化合物 **118** 和 **119**, 测试了化合物 **117** 在一锅串联反应中的应用, 温和的条件下, 异核双金属 Pd/Cu 化合物 **117** 能够高效的催化一锅串联 Click/Sonogashira 反应, 在 1 个反应管内, 使用同一催化剂, 同时实现了 3 个 C—N 键和 1 个 C—C 键的形成 (Scheme 42).

随后, 以含邻菲罗啉的非对称钯型氮杂环卡宾作为配体, 通过与不同的钯盐发生金属交换反应合成了一系列钯型单核 Ru(II) 化合物 **121**~**124**, 当以丁基取代的咪唑盐化合物 **120b** 为原料, 以丙酮为溶剂, 得到了整合型的单核钯化合物 **124**. 向化合物 **121a** 的乙腈溶液中加入等物质的量的 AgPF_6 , 分离得到了异核双金属 Ru/Ag 化合物 **122**, 化合物 **122** 通过银桥相连, 整个分子中心呈现为类似折叠椅式构象的 zig 链. 另外, 在 60°C 下, 将化合物 **121** 的乙腈溶液与 AgPF_6 或 NH_4PF_6 反应, 可以优异的收率得到三个乙腈参与配位的化合物 **123** (Scheme 43). 电子吸收光谱和电化学研究显示, 这些钯化合物具有很好的光物理和电化学性能, 以一氧化碳和乙腈为辅助配体的化合物具有不同的光物理和电化学性能, 化合物 **121**, **122** 和 **124** 与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 拥有几乎相等的最大吸收波长^[78].

最近, 我们^[79]以亚甲基桥连的邻菲罗啉官能化的

咪唑盐 **125** 为配体, 通过银卡宾金属交换法制备了第一个四核氮杂环卡宾 Cu(I) 化合物 **126** (Scheme 44), 整个金属中心形成十六元环的金属大环化合物. 在室温下和水相中, 化合物 **126** 能够实现叠氮化合物与炔基化合物或卤化物、叠氮钠和炔基化合物一锅“点击”反应, 总收率高于 85%.

8 结语

经过 20 多年的发展, 氮杂环卡宾金属配合物 (M-NHC) 的合成和应用研究已经取得了很大的进步, 目前仍然是金属有机化学领域的研究热点之一, 每年仍有大量的工作报道. 基于氮杂环卡宾的多齿 C,N-配体过渡金属化合物由于其结构易于修饰, 具有可调的电子、立体效应和高的热稳定性, 使得其在均相催化、光电材料、抗菌、抗癌药物和液晶材料等方面显示出了很大的应用潜力, 相对于催化反应方面的应用, 光电材料、抗菌、抗癌药物和液晶材料等方面的应用的报道仍然很少, 因此扩展基于氮杂环卡宾的多齿 C,N-配体过渡金属化合物的应用范围值得期待. 另外多齿氮杂环卡宾的研究多数仍然处于新化合物的合成和合成新方法的建立, 研究者们对催化机理仅仅进行了初步的探讨, 还有待于进一步深入研究.

Scheme 42

Scheme 43

Scheme 44

References

- [1] Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [2] (a) Kong, Y.; Ren, H.; Xu, S.; Song, H.; Liu, B.; Wang, B. *Organometallics* **2009**, *28*, 5934.
(b) Flapper, J.; Kooijman, H.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Elsevier, C. J.; Kamer, P. C. J. *Organometallics* **2009**, *28*, 3272.
(c) Xiao, X. Q.; Jin, G. X. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3363.
- [3] (a) Gil, W.; Trzeciak, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 473.
(b) Downing, S. P.; Pogorzelec, P. J.; Danopoulos, A. A.; Cole-Hamilton, D. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1816.
(c) Poyatos, M.; Mata, J. A.; Falomir, E.; Crabtree, R. H.; Peris, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 1110.
- [4] (a) Zuo, W. W.; Braustein, P. *Organometallics* **2012**, *31*, 2606.
(b) Yu, R. P.; Darmon, J. M.; Hoyt, J. M.; Margulieux, G. W.; Turner, Z. R.; Chirik, P. J. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1760.
(c) Yigit, B.; Yigit, M.; Ozdemir, I.; Cetinkaya, E. *Transition Met. Chem.* **2012**, *37*, 297.
(d) O, W. W. N.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Organometallics* **2012**, *31*, 2137.
- [5] (a) Zhao, Q. W.; Curran, D. P.; Malacria, M.; Fensterbank, L.; Goddard, J. P.; Lacote, E. *Synlett* **2012**, 433.
(b) Postigo, L.; Royo, B. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2613.
(c) Junquera, L. B.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **2012**, *31*, 3355.
(d) Hashimoto, T.; Urban, S.; Hoshino, R.; Ohki, Y.; Tatsumi, K.; Glorius, F. *Organometallics* **2012**, *31*, 4474.
- [6] Frey, G. D.; Rentzsch, C. F.; von Preysing, D.; Scherg, T.; Muhlhofer, M.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5725.
- [7] (a) Malik, H. A.; Sormunen, G. J.; Montgomery, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6304.
(b) Liu, P.; Xu, X. F.; Dong, X. F.; Keitz, B. K.; Herbert, M. B.; Grubbs, R. H.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1464.
- [8] (a) Diez-Gonzalez, S.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Chem. Commun.* **2008**, 4747.
(b) Diez-Gonzalez, S.; Correa, A.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 7558.
- [9] (a) Youngs, W. J.; Knapp, A. R.; Wagers, P. O.; Tessier, C. A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 327.
(b) Wright, B. D.; Shah, P. N.; McDonald, L. J.; Shaeffer, M. L.; Wagers, P. O.; Panzner, M. J.; Smolen, J.; Tagaev, J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6500.
- [10] Ray, S.; Mohan, R.; Singh, J. K.; Samantaray, M. K.; Shaikh, M. M.; Panda, D.; Ghosh, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15042.
- [11] (a) Chang, W. C.; Chen, H. S.; Li, T. Y.; Hsu, N. M.; Tingare, Y. S.; Li, C. Y.; Liu, Y. C.; Su, C. C.; Li, W. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 8161.
(b) Park, H. J.; Kim, K. H.; Choi, S. Y.; Kim, H. M.; Lee, W. I.; Kang, Y. K.; Chung, Y. K. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7340.
(c) Chung, L. H.; Chan, S. C.; Lee, W. C.; Wong, C. Y. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8693.
- [12] Lee, C. K.; Peng, H. H.; Lin, I. J. B. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 530.
- [13] (a) Albrecht, M.; Maji, P.; Hausl, C.; Monney, A.; Muller-Bunz, H. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *380*, 90.
(b) Merics, L.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H.; Albrecht, M. *Dalton Trans.* **2009**, 7168.
- [14] (a) Nolan, S. P. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
(b) Glorius, F. *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer, **2006**.
(c) Kuhl, O. *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*, John Wiley & Sons, **2010**.
(d) Diez-González, S. *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*, Royal Society of Chemistry, Springer, **2011**.
(e) Cazin, C. S. J. *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis*, Springer, **2011**.
- [15] Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596~873.
- [16] Hahn, F. E. *Dalton Trans.* **2009**, *35*, 6875~7316.
- [17] Vashi, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1665~1758.
- [18] (a) Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
(b) Kunz, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3405.
(c) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810.
(d) Musgrave, R. A.; Turberville, R. S. P.; Irwin, M.; Goicoechea, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 10832.
(e) Schaper, L.-A.; Hock, S. J.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 270.
(f) Valente, C.; Çalimsiz, S.; Hoi, K. H.; Mallik, D.; Sayah, M.; Organ, M. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3314.
(g) Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162.
(h) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.
(i) Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
(j) Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768.
- [19] (a) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
(b) Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978.
(c) Diez-Gonzalez, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612.
(d) Lin, J. C. Y.; Huang, R. T. W.; Lee, C. S.; Bhattacharyya, A.; Hwang, W. S.; Lin, I. J. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561.
(e) Poyatos, M.; Mata, J. A.; Peris, E. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3677.
(f) Samojłowicz, C.; Bieniek, M.; Grela, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708.
(g) Arnold, P. L.; Casely, I. J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3599.
- [20] (a) Gaillard, S.; Cazin, C. S. J.; Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *45*, 778.
(b) Marion, N.; Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1440.
(c) Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *44*, 91.
- [21] (a) Cabeza, J. A.; Garcia-Alvarez, P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5389.
(b) Liddle, S. T.; Edworthy, I. S.; Arnold, P. L. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1732.
(c) Fortman, G. C.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151.
(d) Liu, W.; Gust, R. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 755.
(e) Merics, L.; Albrecht, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903.
(f) Velazquez, H. D.; Verpoort, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7032.
- [22] (a) Bierenstiel, M.; Cross, E. D. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 574.
(b) Budagumpi, S.; Haque, R. A.; Salman, A. W. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1787.
(c) Budagumpi, S.; Kim, K.-H.; Kim, I. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2785.
(d) Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755.
(e) Kuhl, O. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2481.
(f) Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239.
(g) Pugh, D.; Danopoulos, A. A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610.
(h) Wang, F.; Liu, L.-J.; Wang, W.; Li, S.; Shi, M. *Coord. Chem.*

- Rev. **2012**, 256, 804.
- [23] Li, J.; Peng, J.; Bai, Y.; Hu, Y. Q.; Zhang, G. D.; Lai, G. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, 29 1938 (in Chinese).
(厉嘉云, 彭家建, 白赢, 胡应乾, 张国栋, 来国桥, 有机化学, **2009**, 29, 1938.)
- [24] Cheng, Y.; Sun, L. L. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 511 (in Chinese).
(承勇, 孙礼林, 有机化学, **2012**, 511.)
- [25] Gu, S.; Ni, P.; Chen, W. *Chin. J. Catal.* **2010**, 31, 875.
- [26] McGuinness, D. S.; Cavell, K. J. *Organometallics* **2000**, 19, 741.
- [27] (a) Chen, J. C. C.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **2000**, 19, 5113.
(b) Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Tooze, R. P.; Cafferkey, S. M.; Kleinhenz, S.; Hursthouse, M. B. *Chem. Commun.* **2000**, 1247.
(c) Grundemann, S.; Albrecht, M.; Loch, J. A.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2001**, 20, 5485.
- [28] Liu, B.; Chen, W.; Jin, S. *Organometallics* **2007**, 26, 3660.
- [29] Xi, Z.; Zhang, X.; Chen, W.; Fu, S.; Wang, D. *Organometallics* **2007**, 26, 6636.
- [30] Thoi, V. S.; Chang, C. J. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6578.
- [31] Chen, C.; Qiu, H. Y.; Liu, A. L.; Chen, D.; Tang, G. P.; Chen, W. *Z. Chinese J. Inorg. Chem.* **2011**, 21, 1423 (in Chinese).
(陈超, 邱化玉, 刘爱玲, 陈丹, 汤谷平, 陈万芝, 无机化学学报, **2011**, 21, 1423.)
- [32] Liu, B.; Xia, Q.; Chen, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 5513.
- [33] Liu, B.; Zhang, Y.; Xu, D.; Chen, W. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2883.
- [34] Chiang, M. Y.; Li, Y. X.; Krishnan, D.; Sumod, P.; Ng, K. H.; Leung, P. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1413.
- [35] Chen, H. S.; Chang, W. C.; Su, C. C.; Li, T. Y.; Hsu, N. M.; Tingare, Y. S.; Li, C. Y.; Shie, J. H.; Li, W. R. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 6765.
- [36] Cabeza, J. A.; Damonte, M.; Garcia-Alvarez, P. *Organometallics* **2011**, 30, 2371.
- [37] Brown, D. H.; Skelton, B. W. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8849.
- [38] Fernandez, F. E.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **2012**, 31, 2175.
- [39] Li, X. W.; Li, H. Y.; Wang, G. F.; Chen, F.; Li, Y. Z.; Chen, X. T.; Zheng, Y. X.; Xue, Z. L. *Organometallics* **2012**, 31, 3829.
- [40] Li, X. W.; Wang, G. F.; Chen, F.; Li, Y. Z.; Chen, X. T.; Xue, Z. L. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 378, 280.
- [41] Ye, J. S.; Chen, W.; Wang, D. *Dalton Trans.* **2008**, 4015.
- [42] Chen, C.; Qiu, H.; Chen, W.; Wang, D. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3273.
- [43] Xi, Z.; Liu, B.; Lu, C.; Chen, W. *Dalton Trans.* **2009**, 7008.
- [44] Lu, C.; Gu, S.; Chen, W.; Qiu, H. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4198.
- [45] Zhang, X.; Liu, B.; Liu, A.; Xie, W.; Chen, W. *Organometallics* **2009**, 28, 1336.
- [46] Zhang, X. M.; Xia, Q. Q.; Chen, W. Z. *Dalton Trans.* **2009**, 7045.
- [47] Zhang, Y.; Liu, B.; Wu, H.; Chen, W. *Chin. Sci. Bull.* **2012**, 57, 2368.
- [48] Meyer, D.; Zeller, A.; Strassner, T. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 701, 56.
- [49] Ye, J.; Jin, S.; Chen, W.; Qiu, H. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 404.
- [50] Zhang, X.; Xi, Z.; Liu, A.; Chen, W. *Organometallics* **2008**, 27, 4401.
- [51] Zhang, X.; Liu, A.; Chen, W. *Org. Lett.* **2008**, 10, 3849.
- [52] Sinha, A.; Rahaman, S. M. W.; Sarkar, M.; Saha, B.; Daw, P.; Bera, J. K. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 11114.
- [53] Sinha, A.; Daw, P.; Rahaman, S. M. W.; Saha, B.; Bera, J. K. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1248.
- [54] Saha, B.; Ghatak, T.; Sinha, A.; Rahaman, S. M. W.; Bera, J. K. *Organometallics* **2011**, 30, 2051.
- [55] Sinha, A.; Sarbajna, A.; Dinda, S.; Bera, J. K. *J. Chem. Sci.* **2011**, 123, 799.
- [56] Chang, Y. H.; Liu, Z. Y.; Liu, Y. H.; Peng, S. M.; Chen, J. T.; Liu, S. T. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 489.
- [57] Liu, Z. Y.; Liu, S. T. *J. Chin. Chem. Soc.* **2012**, 59, 321.
- [58] (a) Zhou, Y.; Chen, W. *Organometallics* **2007**, 26, 2742.
(b) Zhou, Y.; Zhang, X.; Chen, W.; Qiu, H. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 205.
- [59] Zhou, Y.; Xi, Z.; Chen, W.; Wang, D. *Organometallics* **2008**, 27, 5911.
- [60] Xi, Z.; Zhou, Y.; Chen, W. *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 8497.
- [61] Scheele, U. J.; Georgiou, M.; John, M.; Dechert, S.; Meyer, F. *Organometallics* **2008**, 27, 5146.
- [62] Scheele, U. J.; John, M.; Dechert, S.; Meyer, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 373.
- [63] Jeon, S. J.; Waymouth, R. M. *Dalton Trans.* **2008**, 437.
- [64] Liu, B.; Liu, B.; Zhou, Y.; Chen, W. *Organometallics* **2010**, 29, 1457.
- [65] Chen, C.; Qiu, H.; Chen, W. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 8671.
- [66] Gray, K.; Page, M. J.; Wagler, J.; Messerle, B. A. *Organometallics* **2012**, 31, 6270.
- [67] Lee, K.-M.; Chen, J. C. C.; Lin, I. J. B. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617~618, 364.
- [68] Ye, J.; Zhang, X.; Chen, W.; Shimada, S. *Organometallics* **2008**, 27, 4166.
- [69] Liu, X.; Chen, W. *Organometallics* **2012**, 31, 6614.
- [70] Anna, V. R.; Kollipara, M. R. *Polyhedron* **2012**, 34, 176.
- [71] Wimberg, J.; Meyer, S.; Dechert, S.; Meyer, F. *Organometallics* **2012**, 31, 5025.
- [72] Gu, S. J.; Xu, H.; Zhang, N.; Chen, W. *Z. Chem.-Asian J.* **2010**, 5, 1677.
- [73] Warsink, S.; Drost, R. M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Elsevier, C. J. *Organometallics* **2010**, 29, 3109.
- [74] Liu, B.; Liu, X.; Chen, C.; Chen, C.; Chen, W. *Organometallics* **2012**, 31, 282.
- [75] Burley, G. A.; Boutadla, Y.; Davies, D. L.; Singh, K. *Organometallics* **2012**, 31, 1112.
- [76] Gu, S.; Chen, W. *Organometallics* **2009**, 28, 909.
- [77] Gu, S.; Xu, D.; Chen, W. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1576.
- [78] Gu, S.; Liu, B.; Chen, J.; Wu, H.; Chen, W. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 962.
- [79] Gu, S.; Huang, J.; Liu, X.; Liu, H.; Zhou, Y.; Xu, W. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 21, 168.

(Qin, X.)