多咪唑盐合成的 N-杂环卡宾金属配合物研究进展

林彩霞^a 郭琳^b 李庆山^b 张正之^b 袁耀锋^{*,a,b} 徐凤波^{*,b}(^a 福州大学化学系 福州 350108)(^b 南开大学元素有机化学研究所 元素有机化学国家重点实验室 天津 300071)

摘要 N-杂环卡宾金属配合物具有良好的化学稳定性和催化活性,一直是有机化学研究领域中的热点.咪唑盐作为 N-杂环卡宾的前体,其制备容易,结构多样的特点为构建拓扑结构的 N-杂环卡宾金属配合物提供了基础.主要针对近年来由环状多咪唑盐、非环状多咪唑盐为配体与金属进行组装,或以咪唑盐与 P/N 配体与金属共同组装,或经过异腈分布合成法形成的具有特殊柱状、笼状、环状、“分子方”和“分子矩形”等结构的多 N-杂环卡宾金属配合物的合成,结构及物理化学性质进行归纳总结,并对其研究前景进行了展望.

关键词 N-杂环卡宾;多咪唑盐;金属配合物;超分子;结构

Recent Progress of N-Heterocyclic Carbene Complexes Synthesized by Poly-imidazolium Salts

Lin, Caixia^a Guo, Lin^b Li, Qingshan^b Zhang, Zhengzhi^bYuan, Yaofeng^{*,a,b} Xu, Fengbo^{*,b}(^a Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108)(^b State Key Laboratory and Institute of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Owing to the excellent chemical stability and catalytic activity, N-heterocyclic carbene (NHC) complexes have always been the hotspot in the field of organic chemistry. Imidazolium salts are the precursors of NHCs, and their easy preparation and structure diversity properties make them useful for the generation of NHC complexes with topology structures. In this paper, the recent progress of synthesis, structure and physicochemical properties of NHC complexes with cylindrical, cage-like, macrocyclic, square and rectangular molecular structures which are synthesized by poly-imidazolium salts is summarized and reviewed.

Keywords N-heterocyclic carbene; poly-imidazolium salts; metal complexes; supramolecular; structure

1991 年, Arduengo 研究小组分离出首个稳定的游离态 N-杂环卡宾(N-Heterocyclic Carbenes, NHCs)^[1], NHCs 得到了化学家们的注意并迅速发展起来. NHCs 一般以单线态形式存在, C 原子采用 sp^2 杂化形式, 卡宾 C 原子周围只有六个电子, 是一个缺电子体系. 从诱导效应考虑, 两个电负性较大的氮原子与卡宾碳相连, 氮原子的吸电子作用使卡宾碳原子上的孤对电子趋于稳定; 从共轭效应考虑, 两个氮原子 p 轨道上的孤对电子和卡宾碳原子上的空 p 轨道发生给电子共轭效应, 从而降低了卡宾碳原子的缺电子性^[2]. NHCs 独特的电子结构特征使得它几乎能够与周期表中的所有元素进行反应^[3]. 作为

一类过渡金属配体, NHCs 的化学稳定性和配位多样性是其迅速发展的最主要的两个原因. NHCs 在有机化学研究领域起着举足轻重的作用^[4], NHC 金属配合物应用广泛, 在有机催化^[4a,5]、材料科学^[6]、生物医药^[7]等领域都有很好的应用.

鉴于 NHCs 的多样性及 NHC—M 键的特殊稳定性, 以多 NHC 为配体可以制备得到许多具有新奇结构的 NHC 金属配合物, 从而产生新的性质. 咪唑盐与强碱作用脱质子后与金属离子反应, 或咪唑盐与金属氧化物直接反应是制备 NHC 金属配合物最常用、最有效的方法^[8]. 近年来, 以多咪唑盐为配体设计合成 M—C_{NHC} 键

* E-mail: yaofeng_yuan@fzu.edu.cn; xufb@nankai.edu.cn

Received July 31, 2013; revised October 3, 2013; published online October 11, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21172114, 21172036).

国家自然科学基金(Nos. 21172114, 21172036)资助项目.

组装的具有拓扑结构的 NHC 金属配合物引起了化学家的浓厚兴趣^[9]. 与传统的 M—N/O 配位键组装的超分子化合物相比, 由 M—C 键组装而成的 NHC 金属超分子更为稳定, 性质更为丰富. 2007 年, 西班牙的 Peris 等^[10]曾经对多 NHC 配体制备的金属配合物的结构特点及其在催化领域的应用进行了综述. 本文主要针对近年来报道的以多咪唑盐出发构造的具有特殊结构的多 NHC 金属配合物进行归纳和总结. 主要包括: (1) 环状多咪唑盐为配体构造的柱状、笼状等结构的 NHC 金属配合物; (2) 非环状多咪唑盐为配体构造的笼状结构和环状等结构的 NHC 金属配合物; (3) 以杯芳烃为骨架的双咪唑盐合成的 NHC 金属配合物; (4) 由咪唑盐与 P/N 配体共同组装或由异腈分布合成法构建的 NHC 金属“分子方”和“分子矩形”化合物.

1 环状多咪唑盐配体合成的 NHC 金属配合物

环状多咪唑盐又称作“环番咪唑盐”, 按照分子内咪唑鎓的个数(n)分类, 可分为环状二咪唑盐, 三咪唑

盐, 四咪唑盐和六咪唑盐等. 咪唑盐配体的刚性和配位金属的配位几何对所形成金属配合物的配位模式都有影响, 且后者影响较大. 平面四配位的过渡金属(Pd, Pt, Ni, Rh, Ir 等)一般利于形成 M_mL 型(M =metal, L =Ligand, $m < n$)的金属配合物. 直线二配位的一价金属(Cu, Ag, Au 等)利于形成 M_nL_2 型的金属夹于配体间的超分子结构.

1.1 环状二咪唑盐配体合成的环番 NHC 金属配合物

文献报道的环状二咪唑盐大多是芳烃桥连, 连接基团一般长度较短. 澳大利亚的 Baker 课题组报道了一系列通过芳烃邻位桥连的二咪唑鎓环番 **1**~**4**. 配体与平面四配位的金属 Pd^[11], Pt^[12], Ni^[11], Rh^[13], Ir^[13]等反应形成同一配体的两个卡宾碳原子与金属离子配位的 ML 型金属配合物 **5**~**11**^[11~13]; 配体与线性二配位几何的金属 Ag, Au 反应则形成金属夹于两配体间的 M_2L_2 型金属配合物 **12**~**14**^[14] (Scheme 1).

Scheme 1

ML 型配合物 **5~11** 分子内金属与配体的卡宾碳原子采用顺式配位, 两 NHC 环二面角呈 90° 左右, 卡宾碳-金属(C—M)键键长位于 $1.862\sim 1.985\text{ \AA}$, C—M—C 键角为 $80^\circ\sim 90^\circ$, 与文献报道的有关 NHC 金属配合物的键长、键角近似^[15]. 与 ML 型配合物不同, M_2L_2 型配合物分子内金属与两个配体的卡宾碳采用反式配位, 有时可能同时生成顺、反两种构型的产物. 配合物 **12~14** 分子内两个 C—M—C 单元配位几何趋近于直线, 键角介于 $164.7^\circ\sim 179.8^\circ$, 且二者趋于平行. 当桥连双咪唑鎓的基团不同, C—M—C 键容易发生扭曲. 例如, 金属配合物 **14** 分子内连接两配体的 C—Ag—C 键, 与传统 Ag(I)-NHC 配合物中直线型的配位模式相比^[16], 发生了一定程度的扭曲, 键角为 $164.7(1)^\circ$ (表 1)^[14a].

环状咪唑盐配体刚性较大, 其合成的金属配合物一般具有很好的热稳定性, 对空气和水都不敏感. 如: 配合物 **5b** 的 DMSO 溶液空气中 140°C 加热过夜, 仅 15% 分解^[11]. 此外, 金属配合物的刚性还通过核磁信号表现出来. 配位金属前, 咪唑盐构象不断变化^[17], 芳环上的质子为宽峰; 配位金属后, 分子内芳环与 NHC 环呈顺式, 配合物为单一“锥式”构象, 芳环上质子氢谱信号表现为尖峰^[12]. 卤素阴离子的配合物溶解性较差, 部分仅溶于 DMF, DMSO; 体积大的有机阴离子 (PF_6^- , BF_4^- , BPh_4^-) 为抗衡阴离子的配合物溶解性较好, 易溶于 CH_3CN , 丙酮, DMF, DMSO 等溶剂. 在咪唑鎓间的连接基团引入烷基链, 亲水基等都有利于提高配合物的溶解性.

环番 NHC 金属配合物具有 NHC 金属配合物一般的物理化学性质. 例如, Pd(II) 配合物 **5a**, **5b**, **9~11** 可催化卤代芳烃的 Heck 和 Suzuki 交叉偶联反应, 且配合物 **5b** 的催化活性高于非环状咪唑盐合成的 Pd(II)-NHC 金属配合物, TON 值高达 10^7 ^[11]. 此外, Ag(I) 配合物 **12~14** 的卡宾碳与 Ag 之间存在耦合, ^{13}C 信号为双峰, 耦合常数位于 $180\sim 210\text{ Hz}$, 与文献报道的 Ag(I)-NHC 配合物相似^[16]. 由于刚性骨架的影响, 环状咪唑盐与金属 Ag(I)/Au(I) 组装得到的 M_2L_2 型配合物分子内的两金属间距离较短(表 1), 常存在弱相互作用, 从而使配合物具有特殊的发光性能, 可应用于生物抗菌, 抗癌及发光材料等.

例如, Baker 研究小组^[18]报道的邻苯二甲基及 1,3-正丙基桥连的环状咪唑盐 **15** 与 $\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}$ 反应形成了顺、反两种构型的 M_2L_2 型金属配合物 **16a** 和 **16b** (Eq. 1). 配合物 **16a** 和 **16b** 溶于水和乙醇. 顺式配合物 **16a** 在水中的溶解度较大, 可通过重结晶进行分离. 配合物 **16a** 和 **16b** 分子内 $\text{Au}\cdots\text{Au}$ 距离分别为 $2.9290(4)$ 和 $2.9582(4)\text{ \AA}$. 在 313 nm 激发波长条件下, 配合物 **16a** 的

水溶液大发射峰为 396 nm ($\Phi=0.29$), 当激发波长为 355 nm , 最大发射峰波长为 496 nm ($\Phi=0.98$). 配合物 **16a** 可作为溶酶体和线粒体染料用于标记癌细胞^[18].

类似的, 美国 Youngs 等^[19]报道的 2,6-吡啶二甲基及 1,3-(2,2-丙二醇)基桥连的环状咪唑盐 **17** 与 Ag_2O 反应制备的 M_2L_2 型金属配合物 **18** (Eq. 2) 也溶于水, 醇等极性溶剂, 且分子内 $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 间距离为 $3.3751(10)\text{ \AA}$, 具有真菌和细菌抗菌活性. 将配合物 **18** 包裹于纳米纤维内可以通过缓慢释放银粒子大大延长金属配合物对微生物的抗菌有效期.

2010 年, 德国 Hahn 课题组^[20]报道了 2,6-吡啶二甲基与 1,4-正丁基桥连的环状咪唑盐 **19** 与 Ag_2O 反应, 分离得到 M_2L_2 型金属配合物 *cis*-**20a** (Scheme 2). 与配合物 **16a** 和 **16b** 类似, 反应产物以顺式: 反式 = 2:1 (物质的量) 的形式存在, 通过重结晶可分离得到顺式配合物 **20a**. 由于桥连基团(丁基)较长, 分子内 $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 距离为 $4.6636(7)\text{ \AA}$, 没有弱相互作用. 由此说明, 桥连咪唑鎓基团对金属配合物的分子内金属间的距离与有着一定的影响. 此外, 咪唑盐 **19** 与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 反应形成 ML 型的 Pd(II) 配合物 **21**. 且由于刚性骨架的影响, 配合物 **21** 中吡啶的氮原子不参与配位, 与文献报道的非环状双咪唑盐合成的“钳形”型 Pd(II)-NHC 配合物不同^[21].

表 1 环状二咪唑盐配体合成的 NHC 金属配合物的典型结构特征^a

Table 1 Characteristic molecular structures of NHC complexes synthesized by cyclophane bis-imidazolium salts

Compd ^{Ref.}	M	X	M—C/Å	C—M—C/(°)	M···M/Å	¹³ C NMR δ
ML						
5a ^[11]	Pd	Br [−]	1.962(6), 1.970(6)	85.5(2)	—	160.0 ^b
5b ^[11]	Pd	I [−]	1.9849(4)	82.2(1)	—	162.4 ^b
5c ^[11]	Ni	Cl [−]	1.862(2), 1.863(2)	87.49(8)	—	162.1 ^b
5d ^[12]	Pt	Cl [−]	1.943(4), 1.938(4)	87.5(2)	—	147.1 ^b
9 ^[11]	Pd	Br [−]	1.962(6), 1.970(6)	85.5(2)	—	163.1 ^c
21 ^[20]	Pd	Br [−]	2.011(3), 2.006(3)	98.01(12)	—	161.0 ^d
M ₂ L ₂						
12a ^[14a]	Ag	PF ₆ [−]	2.095(3), 2.093(3)	176.3(1)	2.9620(6)	183.9 (dd, <i>J</i> _{C-Ag} =210, 181 Hz) ^b
12b ^[14b]	Au	Br [−]	1.979(6), 2.066(6)	173.0(2)	3.0485(3)	187.0 ^c
14 ^[14a]	Ag	BPh ₄ [−]	2.088(4), 2.087(4)	164.7(1)	3.2908(4)	180.0 (dd, <i>J</i> _{C-Ag} =212, 182 Hz) ^b
16a ^[18]	Au	Br [−]	2.035(6), 2.033(6)	177.4(3)	2.9290(4)	187.7 ^e
16b ^[18]	Au	Br [−]	2.036(6), 2.029(6)	175.5(3)	2.9582(4)	187.7 ^e
18 ^[19]	Ag	OH [−]	2.085(5), 2.077(5)	175.20(18), 170.56(18)	3.3751(10)	184.9 (d, <i>J</i> _{C-Ag} =211 Hz) ^f
20a ^[20]	Ag	PF ₆ [−]	2.095(11), 2.084(11)	171.7(3), 172.5(4)	4.6636(7)	181.0 (dd, <i>J</i> _{C-Ag} =209, 181 Hz) ^d
26a ^[14b]	Au	Br [−]	2.016(4), 2.015(4)	177.5(1)	3.7917(4)	188.1 ^g
26b ^[14a]	Ag	PF ₆ [−]	2.095(4), 2.089(4)	174.8(1)	5.0267(5)	181.1 (dd, <i>J</i> _{C-Ag} =208, 180 Hz) ^b
27a ^[14b]	Au	Br [−]	2.029(6), 2.040(6)	175.7(2)	3.7554(5)	186.1 ^g
27b ^[22]	Ag	PF ₆ [−]	2.096(9), 2.084(9)	171.3(3)	—	183 (broad) ^e
28 ^[23]	Ag	PF ₆ [−]	2.133(6)	179.8(4)	2.8512(8)	162~165 (broad) ^e

^a M: 金属, X: 配合物的抗衡阴离子, M—C: 金属-卡宾键长, C—M—C: 卡宾碳-金属-碳键角; ^b 298 K, 125.8 MHz, DMSO-*d*₆; ^c 298 K, 125.8 MHz, (CD₃)₂CO; ^d 298 K, 100 MHz, DMSO-*d*₆; ^e 298 K, 125.8 MHz, CD₃OD; ^f 298 K, 75 MHz, DMSO-*d*₆; ^g 298 K, 150.9 MHz, D₂O.

与 Baker 组所报道的 ML 型配合物 **5**~**11** 相比, 分子张力较小, C—Pd 的键长略长, C—Pd—C 键角略大。

Scheme 2

此外, 配体/金属的反应物质的量比也会影响金属配合物的配位模式。例如, 配体 **22** 与 0.5 equiv. 的 PdI₂ 反应得到钯与四个卡宾碳配位的 ML₂ 型金属配合物 **23** (Eq. 3)^[11]。配合物 **23** 与单核环番金属钯配合物 **5b** 相比, 具有相似的物理化学性质, 但对 Suzuki, Heck 交叉偶联反应活性不如单核配合物 **5b**。

2004 年, Baker 小组^[14,22]报道了间苯二甲基桥连的环状二咪唑盐(**24**)和 2,6-吡啶二甲基桥连的环状二咪唑盐 **25** 与 Au, Ag 配位分别得到 M₂L₂ 型配合物 **26**, **27** (Scheme 3)。配合物 **26a**, **27a** 溶于水, 分子内 Au···Au 间距离分别为 3.7917(4)和 3.7554(5) Å^[14a]。有趣的是, 2,6-吡啶二甲基桥连且阴离子为 PF₆[−] 的咪唑盐 **25b** 与 4 equiv. Ag₂O 反应可形成相当一分子 **27b**^[22]通过 Ag···Ag 相互作用[距离 2.8512(8) Å]包结两分子 AgPF₆ 的四核金属配合物 **28**^[23]。配合物 **26**, **27** 具有很好的热, 光稳定性, 而配合物 **28** 光照两天可脱去两分子 AgPF₆ 转化为 **27b**。此外, 配体 **25a** 与 NiBr₂ 反应, 得到金属镍与两个卡宾碳和两个吡啶氮同时配位的金属处于环中心的 ML 型金属配合物^[24]。

Scheme 3

1.2 环状三咪唑盐合成的 NHC 金属配合物

环状三咪唑盐合成较为困难, 由此制备的 NHC 金属配合物报道较少. 2010 年, 大连理工的段春迎等^[25]以环己烷为骨架具有光学活性的环亚胺 **30** 合成了手性的三咪唑盐环番 **31**, 与 Ag₂O 反应构建了 M₃L₂ 型的 Ag(I)-

NHC “圆柱形”超分子 **32** (Scheme 4). 圆柱的直径约 1 nm (9.5 Å), 柱高约 13.4 Å, 形成一个体积约为 450 Å³ 的空腔, 可通过 Ag...F 间作用(距离 3.49 Å)包结 BF₄⁻ 阴离子. 分子内 M—C 键键长为 2.078(6), 2.118(7) Å, C—Ag—C 几何近乎直线, 夹角 176.40(2)°, 卡宾碳-银间存在耦合, 表现为卡宾碳原子信号为 δ 210.30 处的双峰 (*J*_{C-Ag} = 180 MHz). 此外, 配合物 **32** 可应用于催化亚胺的氰化反应(Eq. 4), 并表现出一定的对映选择性. NHC-金属超分子的研究与开发有望将 NHC-金属配合物优异的催化性能延伸至超分子领域.

1.3 环状四咪唑盐合成的 NHC 金属配合物

对称性较好的环状四咪唑盐合成较为简单, 由此合成的 NHC 金属配合物报道也较多. 与环状二咪唑、三咪唑盐不同, 环状四咪唑盐自身具有较大的空腔, 配体与直线配位几何的金属(Cu, Ag, Au 等)容易形成金属位于环内的平面结构, 连接咪唑盐的基团为柔性更大的烷基时, 这种金属位于环内的结构更易形成.

Hahn 课题组报道了 2,6-吡啶二甲基/邻苯二甲基和亚甲基桥连的环状四咪唑盐 **33**^[26]和 **38**^[27]在不同反应条件下与 Ag(I) 配位得到金属处于环内的 M₂L 型金属配合物 **34**, **39** 和金属金属与配体中 1,3 位的两个 NHC 单元配位的 ML 型金属配合物 **36**, **41** (Schemes 5, 6)^[26]. 以足量的 Ag₂O 与配体 **33**, **38** 反应得到 M₂L₂ 型配合物 **34**, **39**. 以 1.0 equiv. Ag₂O 与配体 **38** 反应或在 NaH 作用下以 2.0 equiv. AgPF₆ 与配体 **33** 反应分别得到 ML 型配合物 **36**, **41**. 有趣的是, 配合物 **41** 未配位的两对咪唑盐在 0°C 的温和条件下, 可以进一步与 Ag₂O 组装得到具有特殊“柱状”结构的 M₄L₂ 型金属超分子 **43**. Ag(I)配合物 **34**, **36**, **39**, **41** 与 Au(SMe₂)Cl/AuCl(tht)经过金属交换都

Scheme 4

可制备得到保持了分子结构的 Au(I)配合物. 由于骨架刚性的影响, 金属处于环内的 M_2L 型配合物分子内存在金属间弱相互作用, $M\cdots M$ 距离 2.705(2)~3.0737(3) Å, 且邻苯二甲基桥连的配合物 **39**, **40** 刚性较大, C—M—C 键发生较大程度的扭曲, 键角位于 152.6(3)~

160.4(2)°(表 2). 此外, 抗衡阴离子为 Br^- 的金属配合物的稳定性不如阴离子为 PF_6^- 的金属配合物. 配合物 **34a** 在 50 °C 条件下分解, 而配合物 **34b** 在回流的乙腈中保持稳定.

环状四咪唑盐桥连基团的刚性越大越利于形成金

Scheme 5

Scheme 6

表 2 环状四咪唑盐配体合成的 NHC 金属配合物的分子结构特征^a

Table 2 Characteristic molecular structures of NHC complexes synthesized by cyclophane tetra-imidazolium salts

Comp. ^{Ref.}	Type ^b	M	X	M—C/Å	C—M—C/(°)	M $\cdots$ M/Å	¹³ C NMR δ
34b ^[26]	M_2L	Ag	PF_6^-	2.186(10), 2.106(9) 2.219(11)	169.9(4)	2.874(2) 2.705(2)	181.3 ^c
36 ^[26]	ML	Ag	PF_6^-	2.077(11), 2.057(11)	172.6(5)	—	183.7 (dd, J_{C-Ag} =212, 184 Hz) ^c
37 ^[26]	ML	Au	PF_6^-	1.999(4), 2.007(4)	177.29(15)	—	186.6 ^c
39 ^[27]	M_2L	Ag	PF_6^-	2.082(6), 2.073(6) 2.109(6), 2.105(7)	157.3(2) 152.6(3)	3.0331(6)	183.8 ^c
40 ^[27]	M_2L	Au	PF_6^-	2.019(5), 2.023(5) 2.005(5), 2.023(5)	160.4(2) 160.8(2)	3.0737(3)	185.9 ^c
42 ^[27]	ML	Au	PF_6^-	2.024(3), 2.033(3)	178.92(14)	—	183.2 ^c
43 ^[27]	M_4L_2	Ag	PF_6^-	2.124(4), 2.120(4) 2.109(4), 2.115(4)	168.11(16), 173.5(2), 176.0(2)	—	180.0 (dd, J_{C-Ag} =194, 199 Hz) ^c
45 ^[20]	M_4L_2	Ag	PF_6^-	2.084(5)~2.103(6)	175.05(14)~176.45(15)	—	Not detected

^a M: 金属, X: 配合物的抗衡阴离子, C—M: 卡宾碳—金属键长, C—M—C: 卡宾碳—金属—碳键角, M $\cdots$ M: 分子内金属间的距离; ^b Type: 金属与配体的配位模式; ^c 293 K, 100 MHz, DMF.

属夹于配体间的金属超分子化合物. 2010 年, Hahn 等^[20]以刚性的 2,6-吡啶基和对苯二甲基作为桥连的环状四咪唑盐 **44** 在氨水作用下与硝酸银进行组装得到唯一 M_4L_2 型的“柱状”金属超分子 **45** (Eq. 5).

当环状四咪唑盐的桥连基团都为烷基时, 分子柔性增大, 与金属配位一般形成金属处于配体环内的金属配合物. 英国 Murphy 等^[28]报道的 1,3-正丙基连接的环状四齿咪唑盐 **46** 与 Ag_2O/Cu_2O 反应得到金属位于环中心的 M_2L 型金属配合物 **47a**, **47b**. 分子内 $Ag\cdots Ag$ 距离和 $Cu\cdots Cu$ 距离分别为 2.8349(6) 和 2.553(2) Å. 当 **46** 与四配位的 Pd 反应, 得到金属与配体环内四个卡宾碳配位的 ML 型配合物 **48** (Scheme 7).

2012 年, 美国 Jenkins 小组^[29]报道了咪唑环 4,5 位取代了苯基的环状四咪唑盐 **49**. 配体 **49** 位阻较大, 与 1 equiv. $Ag(OTf)$ 反应得到金属位于环中心的 ML 型配合物 **50**; 与 2 equiv. $Ag(OTf)/AgPF_6$ 组装形成“笼状”结构的 M_4L_2 型金属超分子 **51** (Scheme 8). 由于张力影响, 配合物 **51a** 分子内两组 C—M—C 夹角不同: 同一配体内的 C—Ag—C 键扭曲程度较大, 键角为 162.7° 和 161.8°; 而连接两个配体间的 C—Ag—C 键, 张力较小, 键角较大为 170.0° 和 173.3°. 配合物 **51** 作为金属转移试剂与 $Pt(NCPh)_2Cl_2$, RhI_3 , $Ni(PPh_3)_2Cl_2$, $CoCl_3$, PdI_2 , FeI_2 , $Ru(DMSO)_4Cl_2$, $CrCl_2$, $HAuCl_4$ 等进行金属交换得到金属位于环中心的 ML 型配合物 **52**. 值得一提的是, **51** 与 $CrCl_2$, $HAuCl_4$ 金属交换形成的配合物 **52h** 和 **52i** 的 Cr, Au 离子也为四配位, 与文献报道的 $Cr(II)$ -NHC, $Au(I)$ -NHC 金属配合物不同.

1.4 环状六咪唑盐合成的“圆柱形”分子

环状六咪唑盐合成困难, 研究较少. 2008 年, Hahn 等^[26]报道了 2,6-吡啶二甲基和亚甲基桥连的环状六咪唑盐 **53** 与 Ag_2O 组装形成的“柱状”的金属超分子 **54**. 配合物 **54** 分子内存在三组 $Ag\cdots Ag$ 间弱相互作用, $Ag\cdots Ag$ 距离位于 3.2055(8)~3.3348(8) Å 范围内, 且 C—Ag—C 键发生了一定程度的扭曲, 键角为 161.4(3)°~165.3(3)°. 此外, 通过银离子与溴离子的弱相互作用 [$Ag\cdots Br$ 距离介于 3.4644(12)~3.7469(13) Å 之间], 分子内包结一个溴离子 (Eq. 6).

由上可知, 环状多齿咪唑盐合成的 NHC 金属配合物一般具有以下几个特点: (1)具有一定尺寸的刚性空腔, 位阻大的配体与直线型配位的金属有利于形成多配体参与配位的超分子结构. (2)具有较好的稳定性, 对光、热、空气和湿都不敏感; 体积大的有机阴离子 (PF_6^- , BF_4^- , BPh_4^-) 有利于配合物的稳定. (3)具有一般 NHC 金属配合物的物理化学性质: 如催化活性, $Ag(I)$ -NHC 配合物可与其他金属进行金属交换等. (4)分子内存在金属弱作用的配合物具有特殊的发光性能, 可用于发光材料或生物分子探针.

2 非环状多咪唑盐合成的 NHC 金属配合物

非环状多齿咪唑盐, 按照咪唑盐的个数可分为双齿配体, 三齿配体, 四齿配体等. 按照桥连咪唑盐的基团类型可分为苯环为平台, 单原子为中心, 烷烃桥连, 芳烃桥连, 醚链桥连等类型的多咪唑盐配体.

Scheme 7

Scheme 8

2.1 苯环为平台的三齿/四齿咪唑盐合成的 NHC 金属配合物

苯环为平台的多齿配体是构建金属有机超分子的有效配体^[30]. 2010 年, Hahn 课题组报道了苯环为平台的以 1,3,5-苯基的三齿咪唑盐 **55** 和 1,2,4,5-苯基为骨架的四齿咪唑盐 **61** 与 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 反应分别得到具有“笼状”结构的 M_3L_2 和 M_4L_2 型金属配合物 **56**^[9,31] (Scheme 9) 和 **62** (Scheme 10)^[9]. 配合物 **56**, **62** 与 $\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}$, CuBr 进行金属交换得到具有同样“笼状”结构的 $\text{Au}(\text{I})/\text{Cu}(\text{I})$ 配合物 **57**, **63**.

与环番多咪唑盐类似, 直线二配位的金属(Cu , Ag , Au , Hg 等)利于形成多配体参与配位的, 金属夹于配体间的 M_nL_2 ($n=3, 4$) 型“笼状”超分子. 平面四配位的过渡金属(Pd , Pt , Ni , Rh , Ir 等)常常只是得到单配体配位的平面型结构金属配合物. 有趣的是, 咪唑盐 **55c** 在碳酸铯的作用下与 0.75 equiv. 烯丙基氯化钾的二聚体 $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$ 反应也得到了具有“笼状”结构的 M_3L_2 型金属配合物 **58**^[32]. 这是为数不多的由多 NHC 配体与平面四配位几何的过渡金属配位形成的多配体参与配位的金属配合物.

Scheme 9

Scheme 10

然而, 三咪唑盐 **55d** 与 $(\text{MCp}^*\text{Cl}_2)_2$ (M = Rh, Ir) 反应, 相邻苯环的氢被活化, 形成金属与卡宾碳, 苯环碳同时配位的 M_2L 型的金属配合物 **59**^[32]. 分子中第三个未反应的咪唑盐单元进一步与 Ag_2O 反应, 再与茂金属进行金属交换得到 M_3L 型金属配合物 **60**. 四咪唑盐 **61a** 与 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 反应得到 M_2L 型平面型结构的金属配合物 **64**.

2013 年, 印度 Ghosh 研究小组^[33]报道了 1,2,4,5-苯四甲基为骨架的四齿咪唑鎓盐 **65** (Scheme 11). 当咪唑氮原子上取代基为甲基和苄基时, 配体 **65a** 和 **65b** 与

Ag_2O 反应得到金属位于苯环上方的 M_2L 型金属配合物 **66**. 分子内 Ag 与苯环的碳原子形成强的 C—Ag 配位键, 距离 2.688 Å 当 R 取代基为乙基时, 配体 **65c** 与 Ag 配位得到 M_4L_2 型的“笼状”金属配合物 **67**.

1994 年, Dias 研究小组^[34]利用苯环桥连的三咪唑盐与 *t*-BuOK 作用得到游离卡宾 **68**. 2003 年 Meyer 等^[35]利用化合物 **68** 在 -35 °C 条件下与 $\text{Ti}(\text{OTf})_3$ 反应得到金属位于苯环正上方的 ML 型 $\text{Ti}(\text{I})\text{-NHC}$ 金属配合物 **69** (Eq. 7). 该配合物不稳定, 溶液中室温条件下迅速分解.

Scheme 11

2.2 单原子为中心的“爪”型三咪唑盐合成的 NHC 金属配合物

单原子为中心的“爪”型三咪唑盐根据中心原子的类型可分为以硼原子为中心, 碳原子为中心以及氮原子为中心的三种咪唑盐. 所合成的金属配合物的配位模式主要由所配位金属的配位几何决定.

2.2.1 以硼原子为中心的三齿咪唑盐制备的 NHC 金属配合物

硼原子为中心的三齿咪唑盐在强碱作用下可以与元素周期表的许多金属配位. 德国的 Fehlhhammer 课题组报道了一系列硼原子中心的“爪”型三齿咪唑盐 **70** 通过 *n*-BuLi 脱质子形成游离卡宾后与 Fe^[36], Co^[36b], Li^[37] 多种金属配位形成一系列 ML₂, M₂L₂ 型金属配合物 **71**~**76** (Scheme 12). 2008 年, 意大利的 Biffis 等^[38]以三咪唑盐 **70a** 与 [CuBr(PPh₃)₃] 反应得到金属夹于配体间的 M₃L₂ 型三角分子支架 **77** (Eq. 8). 然而, 当阴离子为卤素时, 由于金属与卤素间易形成弱作用, 咪唑盐 **70** 与 Cu(I) 配位得到的是复杂的金属簇化合物 **78** (Scheme 13)^[38]. 配合物 **77** 可催化碘代芳烃/氯代芳烃和吡啶, 咪唑, 三唑的偶联反应 (Eq. 9).

2.2.2 以碳原子为中心的三齿咪唑盐构建的 NHC 金属配合物

2004 年, 加州大学 Meyer 研究小组^[39]报道了碳原子为中心的“爪”型三咪唑盐 **79** 与 Ag₂O 反应得到的金属夹于配体间的 M₃L₂ 型金属配合物 **80** (Scheme 14). 化合物 **80b** 在空气中较为稳定, 可作为金属转移试剂制备具有同样结构的 Au(I)-NHC, Cu(I)-NHC 金属配合物 **81**,

Scheme 12

Scheme 13

82^[40]. 当咪唑盐 *N*-取代基为叔丁基, 配体 **79c** 通过 *t*-BuOK 脱质子与[(CH₃CN)₄Cu]反应得到的是 Cu 与两个配体的两个卡宾碳, 咪唑的 C4 配位的金属配合物 **83**^[41], 分子中存在着罕见的 sp²-C 与 Cu 成键形式, 其键长为 1.9933(13) Å, 与常见的卡宾碳-铜键长相当. 另外, 这种独特的 sp²-C—Cu 成键使得配合物 **83** 中 C_{NHC}—Cu—C_{NHC} 键不再呈直线型, 键角为 124.27(5)°.

2.2.3 氮原子为中心的三齿咪唑盐导向的 NHC 金属配合物

2003 年, Meyer 等^[42]报道了氮原子为中心的三咪唑盐配体 **84** 与 Ag₂O 反应后经过金属交换得到的 M₃L₂ 型金属配合物 **85** (Scheme 15). 配合物 **85** 分子内两个铜离子分别连接于两个配体的两个卡宾碳原子与的氮原子中心[Cu—N 间距离为 2.365(3), 2.371(3) Å], 另一个铜离子将两个配体的另两个卡宾碳原子相连. 同一配体

内, C—Cu—C 键键角为 172.54(19)°和 166.50(17)°, 产生一定程度的扭曲; 而连接两个配体的 C—Cu—C 键近乎直线, 键角为 178.74(17)°. 当配体咪唑 N 上取代基为位阻较大的叔丁基或苄基时, 咪唑盐 **84** 经过叔丁醇钾脱质子形成游离卡宾 **86**, 后进一步与[(CH₃CN)₄Cu(PF₆)]配位得到结构奇特的铜四配位的 ML 型金属配合物 **87**. 以 *N*-取代基为叔丁基的金属配合物 **87a** 为例, 分子内铜离子与同一配体的三个卡宾碳及配体的氮原子同时配位, 键长分别为 1.976(3), 1.987(3), 1.993(3)和 2.567(3) Å; 分子内 C—Cu—C 键配位几何不再为直线, 键角为 120.03(12)°, 117.96(12)°和 121.98(12)°.

2.3 非环状二咪唑盐合成的 NHC 金属配合物

非环状双齿咪唑盐根据连接链(Spacer)的类型不同可分为烷烃链(alkyl chains), 芳烃(Aryl)桥, 醚链(ether chains)等桥连的双齿配体. 配体与金属配位可形成环状 ML 型金属配合物 **I** 和 M₂L₂ 型金属配合物 **II**, M₂L 型金属配合物 **III** 以及非环状 M₂L 型金属配合物 **IV** (Scheme 16). 2007 年, Peris 等^[10a]针对双 NHC 金属配合物在催化

Scheme 14

Scheme 15

领域中的应用进行了总结. 本文主要对近几年来报道的具有环状结构 **I**, **II**, **III** 的双 NHC 金属配合物进行分析总结. 与传统 P/N 配位形成的金属大环相比, 由此形成的 NHC 金属大环化合物由更为牢固的 C—M 键组装而成, 具有更高的稳定性和结构多样性.

Scheme 16

2.3.1 烷基链桥连的双咪唑盐合成的 NHC 金属配合物

烷基链(CH_2)_n ($n=1\sim10$)桥连的双 NHC 金属配合物研究的较多^[10b]. 配合物的配位模式受配体的影响较大. (1) 烷基链长度较短($n=1\sim5$), 一般形成 **II** 型的金属环(表 3); $n>6$, 同时形成 **I** 型和 **II** 型配合物. (2) 体积大, 配位能力弱的有机阴离子有利于金属大环 **II** 的形成; 阴离子为卤素, 易形成结构复杂的金属簇化合物. 与其他多齿咪唑盐类似, 直线配位几何的一价金属(Cu, Ag, Au 等)利于形成金属中心直线配位几何的 M_2L_2 型大环状 NHC 金属配合物. 配合物的卡宾 C—M 键长位于 1.918~2.092 Å 之间, C—M—C 配位近乎直线, 键角位于 170°~179°之间. 有趣的是, 由于 Ag(I)-NHC 配合物分子内的不断流动, 许多配合物的卡宾碳信号有时未能检测到(表 4), 与文献报道的 Ag(I)-NHC 配合物类似^[43].

烷基桥连的二咪唑盐配体与金属反应形成的 M_2L_2 型金属配合物分子内两金属常存在弱相互作用(表 3, 4), 具有特殊的发光性能. 2004 年, 日本的 Tsubomura 等^[44]报道的(CH_2)₃桥连的, 咪唑 *N*-取代基(R)为甲基的双咪唑盐 **88a** 与 Ag_2O 反应后与 CuI 进行金属交换得到的 M_2L_2

型金属配合物 **89b**, 分子内 Cu...Cu 间距离为 2.903(1) Å. 室温条件下, 化合物 **89b** 固体发蓝-绿色磷光, 最大发射峰为 374 和 482 nm, 量子产量为 0.43; 当温度降到 77 K, 双峰变为 500 nm 的单峰. 室温条件下, **89b** 的甲醇溶液发黄-绿色磷光, 最大发射峰为 542 nm 处的单峰.

咪唑鎓氮原子上的取代基对制备的 M_2L_2 型金属大环内金属间距离存在着一定的影响. 2009 年, Hemmert 课题组^[45]报道的(CH_2)₃桥连, R 取代基为 *i*-PrOH 的 M_2L_2 型金属大环 **89c**. 由于取代基位阻较大, **89c** 分子内 Ag...Ag 间距离增大为 6.305 Å. 当 R 为亲水基团(CH_2)₂CO₂ 时, 水溶性的双金属配合物 **89d** 分子内羧基与钠配位促使分子折叠, 金属间作用较强, Au...Au 距离为 3.589 Å^[46](表 4). 室温条件下, 配合物 **89d** 水溶液在 340 nm 激发波长条件下, 最大发射峰位于 420 nm 处.

表 3 烷基链(CH_2)_n ($n=1\sim5$)桥连的双咪唑盐(L)合成的 NHC 金属配合物

Table 3 NHC complexes synthesized with bis-imidazolium salts (L) bridged by alkyl chains (CH_2)_n ($n=1\sim5$)

L	n	M	R	X	Compd.
88a	1	Ag	Me	I ⁻	89a
88a	1	Cu	Me	I ⁻	89b^a
88b	1	Ag	<i>i</i> -PrOH	OTs ⁻	89c^b
88c	1	Au	(CH ₂) ₂ CO ₂ ⁻	—	89d
90a	3	Au	Me	PF ₆ ⁻	91a
90b	3	Au	<i>i</i> -PrOH	PF ₆ ⁻	91b
90c	3	Au	CH ₂ CO(NHPh)	Cl ⁻	91c
90d	3	Au	CH ₂ CO(NHPh)	BPh ₄ ⁻	91d
90e	3	Au	CH ₂ CO(NHCH ₂ Ph)	Br ⁻	91e
90f	3	Ag	Et	[AgBr ₂] ⁻	91f
90g	3	Ag	CH ₂ Ph	PF ₆ ⁻	91g
92a	4	Ag	Et	PF ₆ ⁻	93a
92b	4	Ag	CH ₂ Ph	PF ₆ ⁻	93b
94a	5	Ag	Et	PF ₆ ⁻	95a
94b	5	Ag	CH ₂ Ph	PF ₆ ⁻	95b
96a^c	2	Ag	<i>n</i> -Bu	PF ₆ ⁻	97a
96b^c	2	Ag	CH ₂ Ph	PF ₆ ⁻	97b

^a **89b** 由配合物 **89a** 与 CuI 交换得到. ^b 经过阴离子交换, **89c** 的阴离子为 PF₆⁻.

^c 卡宾源为苯并咪唑(BenIm).

2012 年, Hemmert 等^[46]报道了桥连基团为(CH_2)₃, R 取代基为 *i*-PrOH 的 M_2L_2 型金属大环 **91b**, 分子柔性增大利于分子折叠, Au...Au 距离为 3.3015(2) Å. 2012 年 Tubaro 等^[47]报道的(CH_2)₃桥连, R 取代基为甲基的环状结构的 M_2L_2 型 Au(I)-NHC 金属配合物 **91a**, 分子内 Au...Au 距离为 3.2722(5) Å, 固体室温条件下发蓝色荧

光, 量子产率高达 0.96.

事实上, 较长烷烃链桥连的 M_2L_2 型的双 NHC 环状金属配合物分子内金属间距离还是较大的. 例如, 柳清湘等^[48]报道的一系列 $(CH_2)_n$ ($n=3\sim5$) 桥连的金属配合物 **91f**, **91g**, **93**, **95**, 分子内金属间距离较大, 范围位于 4.8~9.4 Å 之间(表 4). 烷烃链较短, 卡宾源为位阻较大的苯并咪唑叶立德时, 配体 **96** 与 Ag_2CO_3 反应得到 M_2L_2 型金属配合物 **97**, 由于 NHC 环位阻的影响, 配合物分子内金属间距离较大, 为 6.356 Å 左右^[48].

此外, 分子内抗衡阴离子与 R 取代基形成氢键对金属配合物分子结构存在一定的影响. 2012 年, Hemmert 和 Gornitzka 等^[49]报道了桥连基团为 $(CH_2)_3$, R 取代基 $CH_2CO(NHPh)/CH_2CO(NHCH_2Ph)$, 抗衡阴离子为 Cl^- , BPh_4^- 和 Br^- 的 M_2L_2 型 $Au(I)$ -NHC 配合物 **91c**~**91e**. 配合物 **91c** 和 **91e** 分子内酰胺的氢原子易与卤素阴离子形成氢键, 从而促使配合物分子折叠, 形成金属间作用, 分子内 $Au\cdots Au$ 距离分别为 3.0782(5) 和 3.0779(9) Å. 配合物 **91c** 和 **91e** 的水/乙腈溶液 77 K, 260 nm 条件下发光, 量子产量分别高达 0.66 和 0.9. 配合物 **91d** 抗衡阴离子为 BPh_4^- , 分子内 $Au\cdots Au$ 间距离较大为 6.280 Å.

抗衡阴离子为卤素离子, 由于金属银与溴离子容易配位, 有时所得到的 $Ag(I)$ -NHC 配合物结构较为复杂. 如 Eq. 10 所示, 甲基桥连的双齿咪唑鎓盐 **98** 与等物质的量的 Ag_2O 在二氯甲烷中室温反应得到银金属簇配合物 **99**^[50].

2012 年, 西班牙的 Gil-Rubio 和 Vicente 等^[51]研究了烷烃链 $(CH_2)_n$ ($n=6, 7, 8, 10$) 桥连的双咪唑盐配体与金属 Ag, Au 反应生成 ML 型金属配合物与 M_2L_2 型金属配合物间的动力学关系. 当抗衡阴离子为 PF_6^- 有利于 M_2L_2 型金属大环的形成(Scheme 17). 研究表明, 金属为 Ag 时, ML 型和 M_2L_2 型配合物快速相互转换; 而金属为 Au 时, 转换较为缓慢, 加入碘单质, 则全部转化为单核的 ML 型三价金配合物(Scheme 18)^[51].

2.3.2 醚链桥连的双齿咪唑盐合成的 NHC 金属配合物

醚链桥连的双齿咪唑盐合成的具有环状结构的 NHC 金属配合物也可称作“金属冠醚”^[53]. 与传统金属

Scheme 17

Scheme 18

表 4 烷烃链 $(CH_2)_n$ 为桥连基团的双咪唑盐合成的 M_2L_2 型 NHC 金属配合物的典型分子结构特征^a

Table 4 Characteristic molecular structures of NHC complexes of “ M_2L_2 ” type synthesized with bis-imidazolium salts bridged by alkyl chains $(CH_2)_n$

Compd	M—C/Å	C—M—C/(°)	M···M/Å	¹³ C NMR δ
89b ^[44b]	1.918(9), 1.927(9)	169.7(4)	2.9031(17)	—
89c ^[45]	2.086(3), 2.084(3), 2.087(3), 2.093(3)	170.96(13), 174.29(12)	6.305	181.9 ^c
89d ^[46,52]	2.004(7), 2.010(7)	173.0(3)	3.589	183.5 ^d
91a ^[47]	2.026(4), 2.023(4)	177.59(16)	3.2722(5)	184.1 ^c
91b ^[46]	2.0120, 2.0174, 2.027(4), 2.031(4)	175.91(16), 179.11(16)	3.3015(2)	184.2 ^e
91c ^[49]	2.026(5), 2.029(5)	174.6(2)	3.0782(5)	184.9 ^c
91d ^[49]	2.017(8), 1.997(7)	173.5(3)	6.280	184.4 ^c
91e ^[49]	2.019(4), 2.021(4)	176.6(2)	3.0779(9)	184.5 ^f
91f ^[48]	2.081(9), 2.068(9)	174.3(4)	5.735(3)	None ^g
91g ^[48]	2.092(2), 2.087(2)	171.4(9)	5.578(2)	None ^g
93a ^[48]	2.081(3), 2.081(3)	175.4(1)	6.844(1)	None ^g
93b ^[48]	2.092(5), 2.085(5)	174.7(1)	7.808(3)	None ^g
95a ^[48]	2.070(4), 2.076(4)	176.9(1)	4.773(4)	None ^g
95b ^[48]	2.087(11), 2.070(9)	178.9(5)	9.394(2)	None ^g
97a ^{[48]b}	2.086(4), 2.085(4)	173.5(1)	6.444(3)	None ^g
97b ^{[48]b}	2.091(9), 2.091(9)	174.1(4)	6.356(1)	None ^g

^a M—C: 金属-卡宾碳键长; C—M—C: 卡宾碳-金属-碳键角; M···M: 分子内金属间的距离; ^b 配合物 **103a** 和 **103b** 的卡宾源为苯并咪唑(BenIm).
^c 298 K, 75 MHz, CD₃CN. ^d 273 K, 63 MHz, D₂O. ^e 273 K, 63 MHz, CD₃CN.
^f 273 K, 63 MHz, DMSO-*d*₆. ^g 卡宾碳的信号未能检测到.

冠醚相比,“NHC 金属冠醚”具有以下优点:(1)多样性.可通过改变咪唑环骨架或在咪唑氮原子上引入各种功能基团;且 NHC 配体可以与元素周期表的多种金属配位.(2)具有一般 NHC 金属配合物的催化活性.

醚链桥连的二咪唑盐柔性较大,与金属配位一般形成 ML 型结构的金属配合物.只有醚链较短的咪唑盐与直线配位几何的一价金属(Cu, Ag, Au)配位才形成 M_2L_2 型大环状金属配合物.徐凤波和王君文等^[54]报道的醚链桥连双咪唑盐 **100**~**102** 制备的“NHC 金属冠醚”**103**~**112** (Scheme 19).当醚链较短($n=1$)时,二咪唑盐 **100** 与 Ag_2O 反应得到 M_2L_2 型配合物 **103**^[54a].当醚链较长($n=2, 3$),二咪唑盐 **101, 102** 与 Ag_2O 反应得到 ML 型的小环金属配合物 **105**~**106**^[54b].Ag(I)配合物与 $Au(SMe_2)Cl$ 进行金属交换得到保持了分子结构的 Au(I)配合物 **104, 110**~**111**;与 $Pd(CH_3CN)_2$ 进行金属交换得到 ML 型 Pd(II)金属配合物 **107**~**109**,可应用于催化卤代芳烃与苯硼酸的 Suzuki-Miyara 偶联反应^[55].此外,配体 **101** 与 $Hg(OAc)_2$ 反应得到 ML 型 Hg(II)配合物 **112**.分子内 Hg^{2+} 与醚氧原子存在弱相互作用, $Hg\cdots O$ 距离 2.8655(57)和 3.0180(52) Å.

柳清湘等^[56]报道的一系列醚链桥连的双苯并咪唑盐 **113, 114** ($n=1\sim2$) 在 $KOt-Bu$ 作用下与 $Hg(II)$, $Ag(I)$ 配位的产物 **115**~**117** 都是 ML 型(Scheme 20).有趣的是,咪唑盐 **113b** 与 HgI_2 反应未得到金属配合物,得到阴离子交换为 $[HgI_4]^{2-}$ 的双咪唑盐 **113c**.将 **113b** 利用 CuI 反应后再进一步与 HgI_2 反应,则得到阴离子为 $[HgI_4]^{2-}$ 的单核 Cu(I)配合物 **116**.“NHC 金属冠醚”的卡宾 C—M—C 键几乎是直线二配位.由于 Hg^{2+}/Cu^+ 与

碘离子,醋酸根易配位,配合物 **115, 116** 中 C—M—C 配位几何几乎都偏离直线(表 5).配合物 **115d** 中扭曲程度最大, C—H—C 键角 $147.3(3)^\circ$.

2.3.3 芳烃桥连的二咪唑盐配体合成的 NHC 金属配合物

常见的桥连二咪唑盐的芳烃体系有:苯环/杂环及其衍生物,多环芳烃衍生物,芳烃和醚链相结合,杯芳烃衍生物等.芳烃体系与咪唑盐连接的方式可分为两种:(1)通过芳环上的碳原子与咪唑盐氮原子直接相连;(2)通过芳环上的取代基与咪唑盐相连.前者刚性较大,与金属反应容易形成 M_2L_2 型的金属大环.后者合成的金属配合物结构较为多样.

2.3.3.1 苯环/杂环及其衍生物桥连的二咪唑盐配体合成的 NHC 金属配合物

2011 年, Hahn 等^[31b]利用 1,4-苯基桥连的二咪唑盐 **118** 与 Ag_2O 反应得到具有矩形空腔的 M_2L_2 型金属配合物 **119** (Scheme 21).配合物 **119** 经过与 $Au(SMe_2)Cl$ 金属交换得到具有同样结构的 Au(I)配合物 **120**.然而, **118** 与 $Hg(OAc)_2$ 反应,由于 Hg^{2+} 容易与醋酸根配位,得到的是非环状的 M_2L 型金属配合物 **121**.类似地, 2009 年 Baker 等^[57]以 2,6-二吡啶基桥连的咪唑盐 **122** 为配体制备得到 M_2L_2 型 Au(I)/Hg(II) 配合物 **123, 124** (Eq. 11).与其他通过 Ag(I)配合物进行金属交换合成的 M_2L_2 型 Au(I)-NHC 配合物不同,配合物 **123** 是为数不多的由多咪唑盐与 $Au(SMe_2)Cl$ 直接反应形成的 M_2L_2 型 Au(I)配合物.配合物 **123** 分子内金属间存在弱相互作用, $Au\cdots Au$ 间距离为 3.2971(4) Å.室温, 290 nm 激发波长条件下,配合物 **123** 的乙腈溶液发光,发射峰为 446 nm 处的

Scheme 19

Scheme 20

表 5 醚链桥连的双咪唑盐合成的 NHC 金属配合物的典型分子结构特征^a

Table 5 Characteristic molecular structures of NHC complexes synthesized by bis-imidazolium salts bridged with ethyl chains

Compd.	n	Type	M	R	X	M—C/Å	C—M—C/(°)	¹³ C NMR δ
103a ^[54a]	1	M ₂ L ₂	Ag	1-Napme ^b	PF ₆ ⁻	2.069(7), 2.082(6),	170.40(15)	None ^d
103b ^[54a]	1	M ₂ L ₂	Ag	9-Anme ^b	PF ₆ ⁻	2.083(7), 2.085(6)	174.2(3)	None ^d
104a ^[54a]	1	M ₂ L ₂	Au	1-Napme ^b	PF ₆ ⁻	2.017(9), 2.044(10)	173.1(2)	187.36 ^e
105a ^[54b]	2	ML	Ag	1-Napme ^b	PF ₆ ⁻	2.101(3), 2.104(3)	170.63(12)	None ^d
106a ^[54b]	3	ML	Ag	1-Napme ^b	PF ₆ ⁻	2.066(7), 2.078(7)	178.3(3)	None ^d
107a ^[55]	1	ML	Pd	1-Napme ^b	PF ₆ ⁻	1.981(5), 1.997(5)	92.34(18)	165.02 ^e
110a ^[54b]	2	ML	Au	1-Napme ^b	PF ₆ ⁻	2.005(17), 2.038(14)	177.1(7)	183.4 ^d
111a ^[54b]	3	ML	Au	1-Napme ^b	PF ₆ ⁻	2.0283(12), 2.0370(12)	176.813(17)	183.8 ^d
112a ^[56b]	2	ML	Hg	CH ₂ Ph	I ⁻	2.074(8), 2.055(8)	170.9(3)	175.8 ^f
115a ^{[56b]c}	1	ML	Hg	Et	HgI ₄ ⁻	2.109(15), 2.091(13)	158.7(5)	180.2 ^f
115b ^{[56b]c}	2	ML	Hg	CH ₂ Ph	OAc ⁻ , HgI ₃ ⁻	2.074(12), 2.104(12)	163.0(4)	184.8 ^f
115c ^{[56a]c}	2	ML	Hg	Et	HgI ₃ ⁻	2.137	147.3(3)	173.0 ^f
115d ^{[56a]c}	2	ML	Hg	Sec-Bu	I ⁻	2.072(11), 2.078(12)	175.9(4)	—
116 ^{[56b]c}	1	ML	Cu	n-Bu	HgI ₄ ²⁻	2.52(3)	162.8(13)	186.1 ^f
117a ^{[56b]c}	2	ML	Ag	Et	PF ₆ ⁻	2.095(6), 2.099(6)	177.5(2)	None ^d
117b ^{[56a]c}	2	ML	Ag	Sec-Bu	PF ₆ ⁻	2.088(6), 2.090(6)	174.0(2)	None ^d

^a n : 化合物中桥连基团中(CH₂OCH₂)的个数; Type: 配合物的结构类型, 配体与金属的比例; M: 金属; R: 卡宾氮原子上的取代基; X: 配合物的抗衡阴离子; M—C: 金属-卡宾碳键长; C—M—C: 卡宾碳-金属-碳键角. ^b R 取代基 1-Napme=1-萘甲基, 9-Anme=9-蒽甲基. ^c 配合物卡宾源为苯并咪唑(BenIm). ^d 卡宾碳的信号未检测到. ^e 298 K, 75 MHz, DMSO-*d*₆. ^f 298 K, 100 MHz, DMSO-*d*₆.

Scheme 31

强峰和 526 nm 处的弱峰.

苯环/杂环体系用于连接二咪唑的取代基, 较多是取代在苯环/杂环对位/间位的亚甲基. 烷基位于芳环对位, 有利于反应形成 M_2L_2 型的金属大环. Haque 课题组报道了对苯二甲基桥连的双咪唑盐 **125** 和双苯并咪唑盐 **127** 与 Ag_2O 反应得到 M_2L_2 型金属配合物 **126**^[58] 和 **128**^[59] (Eq. 12). 配合物 **128** 分子间存在 $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 间的相互作用, 距离 $3.10(6)\text{ \AA}$, 对 HCT 116 癌细胞表现出很好的抗癌活性.

芳环通过间位取代的烷基桥连的二咪唑盐, 配体与具有不同配位能力的金属反应, 可得到 ML 型, M_2L_2 型的环状金属配合物或 M_2L 型的非环状金属配合物. 其中, 直线二配位几何的一价金属 Cu , Ag , Au 有利于 M_2L_2 型金属大环的形成. 例如, Baker 和 Haque 分别报道的 2,6-吡啶二甲基/间苯二甲基桥连的双咪唑盐 **129a**,

130a^[14b] 和双苯并咪唑盐 **131**^[60] 与 $\text{Au}(\text{I})$, $\text{Ag}(\text{I})$ 配位得到一系列 M_2L_2 型金属大环化合物 **132**~**134** (Eq. 13). 配合物 **134** 不存在分子内/分子间的金属间相互作用, 但与 **128** 类似对 HCT 116 癌细胞的也具有抗癌活性. 由此说明, 金属间相互作用不是 $\text{Ag}(\text{I})\text{-NHC}$ 配合物具有抗癌活性的必要条件.

2008 年, Braunstein 等^[61]以阴离子为 PF_6^- , R 取代基为乙基的双咪唑盐 **130b** 与四配位的 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 在碳酸铯的作用下反应也得到了 M_2L_2 型金属配合物 **135** (Eq. 14). 这是极少数的双咪唑盐与四配位过渡金属形成的环状结构的 M_2L_2 型配合物.

2,6-吡啶二甲基/间苯二甲基桥连的阴离子为 PF_6^- 双咪唑盐与配位能力较强的 $\text{Hg}(\text{II})$ 配位容易形成 ML 型的金属环. Haque 等^[62]报道的取代/未取代的间苯二甲基桥连的双咪唑盐与 $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 反应得到一系列 ML 型金属配合物 (Scheme 22). 当苯环 2 位无取代基时, 配合物 **137b**, **139** 分子内 Hg^{2+} 与苯环 2 位碳原子存在弱相互作用, $\text{C}\cdots\text{Hg}$ 的距离位于 $2.724\sim 2.750\text{ \AA}$. 苯环上取代基较多时, 其桥连的二咪唑盐与金属 $\text{Ag}(\text{I})$ 配位也不容易

形成 M_2L_2 型的金属大环配合物。如 1,3-(2,4,5-三甲基)-苯二甲基桥连的二咪唑盐 **140b** 与 Ag_2O 反应得到 ML 型配合物 **142** (Scheme 22)^[58]。

Scheme 22

2012 年, 柳清湘等^[63]报道的 1,3-(2,4,5-三甲基)-苯二甲基桥连的苯并咪唑盐 **143** 以 CH_2Cl_2 为溶剂在 KOt-Bu 作用下脱质子后与 $\text{HgI}_2/\text{HgBr}_2/\text{AgNO}_3$ 反应也得到一系列 ML 型环状金属配合物 **144~145** (Scheme 23) 值得一提的, 配体 **140c** 在乙腈中, KOt-Bu 作用下与 HgI_2 反应, 咪唑盐脱去两个活泼氢的同时, 乙腈的甲基碳也脱去其中两个质子形成 $[\text{CHCN}]^{2-}$ 碳负离子与两个汞离子配位, 从而得到 M_2L 型的环状金属配合物 **146**^[63b]。有趣的是, 1,3-(2,4,5-三甲基)-苯二甲基桥连的二咪唑盐 **140d** 与 Ag_2O 在 CH_2Cl_2 中反应形成了 M_2L_2 型的金属阳离子的二聚体 (Scheme 24)^[63b]。配合物 **147** 与 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ 进行金属交换得到非环状的 M_2L 型 $\text{Pd}(\text{II})$ 化合物 **148**。配合物 **148** 在空气中, 以 $V(\text{MeOH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 5 : 1$ 为溶剂, 0.2 mol% 的催化剂用量可以高效地催化溴代芳烃的 Suzuki 偶联反应。此外, 1,4-(2,3,5,6-四甲基)-苯二甲基桥连的双苯并咪唑盐在乙腈/ CH_2Cl_2 中, KOt-Bu 作用下与 $\text{HgI}_2/\text{Ag}_2\text{O}/\text{HgBr}_2/\text{CuI}$ 反应得到一系列 $[\text{CHCN}]^{2-}$ /卤素配位的环状金属配合物 **149~153**, 在 KOH 作用下与 Ag_2O 反应得到是非环状的 M_2L 型配合物 **154** (Scheme 25)^[64]。

Scheme 23

Scheme 24

2.3.3.2 多环芳烃衍生物桥连的双咪唑盐配体合成的 NHC 金属配合物

文献报道的用于桥连二咪唑鎓的多环芳烃体系主要有: 蒽、蒽、喹啉、喹喔啉等。多环芳烃体系桥连的双咪唑盐与金属配位容易形成 M_2L_2 型的金属大环。这

Scheme 25

些金属大环配合物一般具有荧光性质。配合物可通过分子内的 N, O, M, 芳环 π 电子等结合位点用于识别客体分子, 是一种新型的荧光化学传感器。这种多环芳烃桥连的二咪唑盐一般与直线配位金属(Ag, Hg 等) 反应形成 M_2L_2 型的矩形空腔, 分子内两 C—M—C 键呈直线配位且相互平行, 两金属间的距离相当于“矩形的长”; 两芳环所在平面的平行距离相当于“矩形的宽”。

2010 年, 日本的 Saito 等^[65]合成了一系列 2,7-萘二甲基桥连的 M_2L_2 型金属大环配合物 **156**~**157** (Scheme 26)。Pd(II) 配合物 **157** 通过 Ag(I) 配合物 **156** 与 $Pd(cod)Cl_2/Pd(CH_3CN)Cl_2$ 经过金属交换制备得到, 是为数不多由双咪唑盐合成的 M_2L_2 型的 Pd(II)-bis(NHC) 金属大环化合物。配合物 **157** 中 Pd 与两个 NHC 采用反式配位模式, 夹角近乎直线, 与常见的 Pd(II)-NHC 配合物

不同(表 6)。配合物 **157** 可应用于催化卤代芳烃与丙烯酸丁酯的 Mizoroki-Heck 偶联反应。

2011 年, 徐凤波课题组^[66]以 9,10-二甲基萘桥连的双咪唑盐 **158a** 与 Ag_2O 合成了 M_2L_2 型金属大环化合物 **159**。配合物 **159** 分子内两萘环间存在 π - π 作用, 距离 3.19 Å。然而, 咪唑 N-取代基为吡啶的配体 **159b** 与 $Hg(OAc)_2$ 反应, 由于汞离子具有很强的配位能力, 反应得到的是 ML 型 Hg(II) 配合物 **160** (Scheme 27)^[67]。配合物 **160** 中, Hg^{2+} 与萘环中心存在 η^6 的金属-芳烃 π 作用, 汞离子到萘环中心距离为 3.129 Å。此外, 汞离子还与吡啶 N 原子配位, 距离为 2.670(6) 和 2.590(7) Å。

2013 年, 我们^[68]报道了 5,8-喹啉二甲基桥连的 M_2L_2 型 Ag(I) 配合物 **162** 和 Hg(II) 配合物 **163** (Scheme 28)。Ag(I) 配合物 **162a** 分子内金属银离子间距离 7.593

Scheme 26

Scheme 27

Å; 两喹啉环所在平面的平行距离 5.578 Å, 无相互作用. 而配合物 **163a** 中汞离子与喹啉氮原子配位, 距离 2.779(0) Å, 分子内两喹啉环平行, 距离 3.288 Å, 存在 π - π 作用.

2013 年, 柳清湘等^[69]报道了喹啉桥连的双苯并咪唑盐 **164** 与 Ag_2O , $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, NiCl_2 分别反应得到 M_2L_2 型环状金属配合物 **165**, **166** 和四配位的 ML 型 $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物 **167** (Scheme 29). 与上述“矩形”的 M_2L_2

型配合物不同, $\text{Ag}(\text{I})$ 配合物 **165a**, **165b** 分子内两喹啉呈一定夹角. 经核磁和光谱实验证实, 配合物 **165a**, **165b** 可以通过 π 作用选择性识别 Cu^{2+} , 配位常数分别为 1.58×10^4 和 $3.86 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. 此外, 配合物 **166c** 中 OAc^- 的氧原子参与配位, 与其他碱性条件下与 $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 制备得到的 $\text{Hg}(\text{II})$ -bis(NHC) 金属配合物 **115b**, **121** 类似.

Scheme 28

Scheme 29

2013年, Hahn课题组^[70]通过 $\text{Ar}-\text{C}=\text{C}-\text{Ar}$ 桥连的环状 $\text{Ag}(\text{I})$ -bis(NHC)配合物 **169** 逆向合成具有四元环中心的咪唑盐 **173** (Scheme 30), 为合成具有特殊结构的咪唑盐提供了一种新的思路. $\text{Ar}-\text{C}=\text{C}-\text{Ar}$ 桥连的双咪唑盐 **168** 与 Ag_2O 合成得到 M_2L_2 型 $\text{Ag}(\text{I})$ 配合物 **169**. 配合物 **169** 在 365 nm 光照条件下发生 [2+2] 环加成得到具有四元环中心的配合物 **170**. 配合物 **170** 在 NH_4Cl 作用下脱去金属可得到咪唑盐 **173**. 此外, 配合物 **169**~**170** 经过金属交换可得到具有相同结构的 $\text{Au}(\text{I})$ 配合物 **171**~**172**. 类似的, 配合物 **171** 在溶液/固态 365 nm 光照条件下转化为配合物 **172**.

2.3.3.3 芳烃和醚链相结合桥连的二咪唑盐合成的 NHC 金属配合物

芳烃结合醚链作为桥连基团的双齿咪唑盐配体不仅具有芳烃的刚性, 同时具有传统冠醚的柔性. 根据芳烃, 醚链与咪唑鎓的连接顺序不同, 其桥连的二咪唑盐可分为: 芳烃为中心和醚链为中心两种类型. 芳烃为中心时, 当氧原子取代在芳环异侧时, 咪唑盐与金属配位容易形成 M_2L_2 型的金属大环; 当氧原子位于芳环同侧时, 咪唑盐与金属配位容易形成 ML 型的金属配合物. 醚链为中心时, 咪唑盐柔性较大, 与金属配位往往不容

易形成 M_2L_2 型的金属大环.

2005年, 徐凤波等^[71]报道了邻苯二氧乙基桥连的二咪唑盐 **174** 与 Ag_2O 反应得到的 ML 型金属配合物 **175**, 进一步与 CuI 进行金属交换得到具有相同结构的铜配合物 **176** (Scheme 31).

2011年, 柳清湘和徐凤波等^[72]分别报道了 1,4-二苯氧乙基/1,5-二萘氧乙基和 9,10-二蒽氧乙基桥连的二咪唑/苯并咪唑盐 **178**~**179** 与 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 反应得到一系列 M_2L_2 型的金属大环配合物 **180**~**183** (Scheme 32). 配合物 **180**~**183** 分子内两苯环/萘环/蒽环相互平行, 金属间距离较长, 位于 11.680(4)~9.551(8) Å (表 6). 与噻啉桥连的 M_2L_2 型大环金属配合物 **165a**~**165b** 类似, 配合物 **180**, **181** 可作为荧光化学传感器识别对苯二胺, 配位常数分别为 0.1×10^5 和 $0.28 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ [72a].

2012年, 柳清湘等^[63a]报道了烷氧基 $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}$ 为中心通过芳烃桥连的二苯并咪唑盐 **184**~**185** 与 Ag_2O 反应得到 $\text{Ag}-\text{X}-\text{Ag}$ 桥形成的二聚和多聚型配合物 **186**~**187** (Scheme 33). 当烷氧链 ($n=2$) 较短时, 反应得到二聚体 **186**; 当烷基链较长 ($n=3$), 反应得到多聚体 **187**. 配合物 **186** 与 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ 进行金属交换后, 得到链状结构的金属配合物 **188**.

Scheme 30

Scheme 31

Scheme 32

Scheme 33

此外, 罗美明课题组报道了醚链 $\text{O}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3$ 桥连的环状 25 元的“金属冠醚”**189**^[73]和长链状金属配合物 **190**^[74] (Eq. 15). 醚链的引入使得配合物 **189**, **190** 在

水中具有很好的溶解性, 在空气中, $\text{KO}t\text{-Bu}$ 作用下皆可催化芳基溴代物水相中的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应, 且效果相当. 当咪唑 *N*-取代基位阻较大时, 催化活

表6 芳烃衍生物桥连的双咪唑盐配体合成的环状 NHC 金属配合物的分子结构特征^a

Table 6 Characteristic molecular structures of cyclic NHC complexes synthesized by bis-imidazolium salts bridged with aryl derivatives

Compd. ^{Ref.}	M	R	X	M—C/Å	C—M—C/(°)	¹³ C NMR δ
M ₂ L ₂						
120 ^[31b]	Au	Et	PF ₆ [−]	2.015(7)~2.041(8)	173.6(3), 171.8(3)	182.1 ^c
123 ^[57a]	Au	(CH ₂) ₂ OH	PF ₆ [−]	2.023(7)~2.042(8)	173.1(3), 171.7(3)	182.3 ^d
124 ^[57b]	Hg	Me	PF ₆ [−]	2.08(2), 2.06(3)	172.5(1), 169.1(14)	—
126 ^[58]	Ag	Allyl	PF ₆ [−]	2.081(2), 2.082(2)	172.50(7)	176.7 ^d
128 ^{[59]b}	Ag	PhCH ₂	PF ₆ [−]		171(10)~173.(10)	188.5 (dd, <i>J</i> _{C—Ag} = 208, 185 Hz) ^d
132 ^[14b]	Au	Me	Br [−]	2.024(8), 2.017(8)	179.3(5)	188.1 ^d
133 ^[14b]	Au	Me	Br [−]	2.017(6), 2.019(5)	179.0(2)	186.1 ^d
134a ^{[60]b}	Ag	Et	PF ₆ [−]	2.0847(16), 2.0869(16)	175.60(6)	189.0 (d, <i>J</i> _{C—Ag} = 180, 207 Hz) ^e
134b ^{[60]b}	Ag	<i>n</i> -Bu	PF ₆ [−]	2.0861(14), 2.0873(14)	177.43(5)	189.7 (dd, <i>J</i> _{C—Ag} = 191, 209 Hz) ^e
135 ^[61]	Ir	Et	PF ₆ [−]	2.050(6)~2.068(6)	98.1(2), 95.6(2)	177.5 ^g
156a ^[65]	Ag	2,6- <i>i</i> -Pr ₂ C ₆ H ₃	Br [−]	2.09(1)	173.5(4)	None ^f
156c ^[65]	Ag	2,6- <i>i</i> -Pr ₂ C ₆ H ₃	PF ₆ [−]	2.072(8), 2.102(8)	174.9(3)	181.1 (dd, <i>J</i> _{C—Ag} = 181, 211 Hz) ^f
157b ^[65]	Pd	2,6- <i>i</i> -Pr ₂ C ₆ H ₃	Cl [−]	2.027(3), 2.030(3)	175.7(1)	172.0 ^h
157c ^[65]	Pd	2,6- <i>i</i> -Pr ₂ C ₆ H ₃	Br [−]	1.997(8)—2.045(7)	177.3(3), 176.9(3)	171.3 ^h
157d ^[65]	Pd	<i>n</i> -Bu	I [−]	2.02(1), 2.03(1)	176.0(4)	167.9 ^h
163a ^[68]	Hg	Me	PF ₆ [−]	2.071(3), 2.074(3)	176.5(7)	177.2 ^d
162a ^[68]	Ag	Me	PF ₆ [−]	2.074(1), 2.085(5)	179.8(2)	182.6 ^d
165a ^{[69]b}	Ag	<i>n</i> -Pr	PF ₆ [−]	2.079(4), 2.087(4), 2.075(4) 2.076(4)	177.1(1)	None ^f
165b ^{[69]b}	Ag	CH ₂ Py	PF ₆ [−]	2.040(9), 2.102(7)	176.3(3)	None ^f
180 ^{[72a]b}	Ag	<i>n</i> -Bu	PF ₆ [−]	2.075(5), 2.074(5)	179.6(1)	None ^f
181 ^{[72a]b}	Ag	<i>n</i> -Bu	PF ₆ [−]	2.093(3), 2.086(3)	175.1(1)	206.2 ^d
182 ^[72b]	Ag	Et	PF ₆ [−]	2.075(6), 2.076(6)	176.0(2)	None ^f
183 ^[72b]	Hg	Et	PF ₆ [−]	2.053(7), 2.060(7)	176.3(3)	175.30, 173.93 ^d
ML						
136 ^[78]	Hg	Me	PF ₆ [−]	2.063, 2.054(3)	172.01(11)	174.2 ^e
137a ^[62a]	Hg	Me	PF ₆ [−]	2.067(3), 2.070(3)	179.29(10)	173.5 ^c
137b ^[62a]	Hg	<i>n</i> -Bu	PF ₆ [−]	2.067(3), 2.067(7)	179.5(2)	172.6 ^c
139a ^[62a]	Hg	<i>n</i> -Bu	PF ₆ [−]	2.070(16), 2.058(15)	177.4(5)	172.8 ^d
139b ^[62b]	Hg	Me	PF ₆ [−]	2.0622(19), 2.067(2)	179.33(7)	173.8 ^d
141 ^[62b]	Hg	<i>n</i> -Bu	PF ₆ [−]	2.031(17), 2.06(2)	177.3(8)	172.1 ^d
142 ^[58]	Ag	Allyl	PF ₆ [−]	2.1215(17), 2.1229(17)	176.81(7)	179.5 ^e
144a ^{[63a]b}	Hg	<i>n</i> -Bu	HgI ₄ ^{2−}	2.110(1)	166.5(4)	184.3 ^d
144b ^{[63b]b}	Hg	<i>n</i> -Pr	HgI ₄ ^{2−}	2.098(9), 2.100(9)	158.9(4)	184.1 ^d
144c ^{[63a]b}	Hg	CH ₂ Py	HgBr ₄ ^{2−}	2.108(7)	173.3(3)	182.4 ^d
159 ^[66]	Ag	Et	PF ₆ [−]	2.090(6), 2.083(6)	176.7	178.73 ^d
160 ^[67]	Hg	CH ₂ Py	PF ₆ [−]	2.102(7), 2.107(7)	176.1(2)	171.0 ^d
175 ^[71]	Ag	1-Napme	PF ₆ [−]	2.077(4), 2.082(5)	174.48(18)	—

^a M: 金属, R: 化合物咪唑 *N*-取代基, X: 配合物的抗衡阴离子, M—C: 卡宾碳-金属键长, C—M—C: 卡宾碳-金属键角. ^b 配合物卡宾源为苯并咪唑(BenIm). ^c 298 K, 100 MHz, CD₃CN. ^d 298 K, 100 MHz, DMSO-*d*₆. ^e 298 K, 125 MHz, DMSO-*d*₆. ^f 卡宾碳的信号未检测到. ^g 298 K, 75 MHz, CH₂Cl₂. ^h 298 K, 150 MHz, CDCl₃.

性较高. 如配合物 **189b** 催化甲氧基溴苯与苯硼酸的产率可以高达 91%. 且这是水相催化 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应中, 反应不需要惰性气体保护且催化剂量低至 0.001 mol% 为数不多的例子之一^[75].

此外, 当桥连基团为杂环或咪唑氮取代基中含杂原子时, 由于金属与杂原子配位, 由此制备得到的金属配合物结构较为复杂. 例如陈万芝课题组^[76]报道了一系列以含氮官能团杂环为桥连基团或 *N*-取代吡啶等的 NHC 金属配合物 **191**~**193**, 分子内金属-氮配位从而形成结构复杂的金属簇 (Scheme 34). 2013 年, 陈万芝等^[77]对多齿 C, N-配体合成的 NHC 过渡金属化合物的合成与应用进行了总结, 这里就不再详细叙述.

3 杯芳烃为骨架的二咪唑盐合成的 NHC 金属配合物

杯芳烃作为继冠醚和环糊精后的“第三代超分子”, 在分子识别、分子组装、酶模拟、化学传感器和光电材料等方面得到了广泛的应用^[79]. 以杯芳烃为骨架的双咪唑盐为配体形成的 NHC 金属配合物也可能在继承杯芳烃的超分子性能的基础上还具有 NHC 金属配合物优良的催化活性.

2004 年, 德国的 Schatz 等^[80]报道了咪唑氮修饰在杯[4]芳烃上缘的咪唑盐 **194a**~**194b** 合成的 ML 型 Pd(II), Hg(II), Ag(I) 金属配合物 (Scheme 35). 咪唑盐 **194a**~**194b** 与 Hg(II), Ag(I) 配位得到都为顺式配位的产

Scheme 34

物 **196**; 而与 Pd(II) 配位则得到顺、反两种构型的配合物 **195**, **197a**. 配体与 Pd(OAc)₂ 在 DMSO 中直接反应得到顺式配合物 **195a**~**195b** (C—Pd—C=96.6°)^[80b]. 配体在 KO^{*t*}-Bu 作用下与 AgBF₄ 反应得到反式配位的 ML 型 Ag(I) 配合物 **196a** 后, **196a** 与反式的 Pd(CH₃CN)₂Cl₂ 进行金属交换则得到反式配位的 Pd(II) 配合物 **197a**^[80a]. 然而, 西班牙的 Dinarès 等^[81]以阴离子为 Br⁻ 的咪唑盐 **194c**, **194d** 与 Pd(OAc)₂ 在二氧六环中反应也得到了反式配位的 Pd(II) 金属配合物 **197b** [C—Pd—C=175.69(9)°], **197c**. 作为 Pd(II)-NHC 配合物, **197a**~**197c** 都可以催化 Suzuki 偶联反应且活性相当, 然而配合物催化效果都不如原位催化. 此外, Ag(I) 配合物 **196a**~**196b** 可以与 [Ir(COD)Cl]₂, [Ru(*p*-cymene)Cl]₂, [Pt(MeCN)₂Cl]₂ 等进行金属交换制备一系列杯芳烃为骨架的 NHC 过渡金属配合物.

近年来, Xu 和我们课题组^[82]共同合成了一系列由杯芳烃碎片桥连的 Ag(I)-NHC 的 M₂L₂ 型金属杯芳烃

Scheme 35

199a~199g (Eq. 16). 鉴于 NHC 环是具有芳香性的^[2], 咪唑啉可看作传统杯芳烃的芳香单元, 金属离子则为杯芳烃的起桥连作用的亚甲基. 当连接基团为 1/4 杯[4]碎片时($m=1$), 配体 **198a~198c** 所合成的金属配合物 **199a~199c** 分子内空腔一般为“矩形”, 金属间距离为 6.792~9.235 Å; 当连接基团为 2/4 和 3/4 杯[4]碎片时($m=2, 3$), 配体 **198e~198g** 所合成的金属配合物 **199e~199g** 分子内两配体的杯芳烃碎片呈反式, 且分子内空腔较大, 分子内 Ag...Ag 间距离为 12.5462~16.986 Å. 这些 NHC 金属杯芳烃具有较大尺寸的空腔

和多个结合位点(O, N, Ag, π 体系等). 此外, 咪唑 N 原子取代了蒽/萘荧光团, 可作为荧光化学传感器识别尺寸大小与配合物空腔较为匹配的中性分子. 例如, 配合物 **199c** 可包结识别对苯醌, 配位常数为 $2.45 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ [82a]; 配合物 **199e~199g** 可包结识别 C_{60} 和 C_{70} 分子(Scheme 36)^[82b]. 其中 2/4 杯[4]碎片连接时, 苯环取代基为叔丁基, 配合物 **199f** 对 C_{60} 的配位常数最大, 为 $3.48 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$; 3/4 杯[4]碎片连接时, 苯环取代基为叔丁基, 配合物 **199g** 对 C_{70} 的配位常数最大, 为 $1.64 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Scheme 36

4 分布合成法构建的多 NHC 金属“分子方”与“分子矩形”

除了利用多咪唑盐合成一系列具有“笼状、柱状、环状”等特殊结构的多 NHC 金属配合物. 近年来, 以 Hahn 课题组为代表发展了一些分步组装形成 NHC 金属超分子的新方法.

利用具有对位配位能力的(Janus-head type)^[6a]的刚性二咪唑盐与金属配位得到线性的 NHC 金属配合物后进一步具有 N, P 配位点的有机配体进行组装形成“分子方”或“分子矩形”.

2008 年, Hahn 等^[83]以苯并二咪唑盐 **200** 与 [Ni(cp)₂]

组装得到线性配位不饱和的配合物 **201**; 在 AgBF₄ 的作用下, 配合物 **201** 进一步与直线型的 4,4'-联吡啶(bpy)组装得到“分子方” **202** (Scheme 37).

2009 年, Hahn 等^[84]报道了咪唑盐 **200** 与 Ag₂O, [AuCl(THT)]反应形成两个氯原子配位的线性二卡宾 Au(I) 配合物 **203** 后, 在 AgBF₄ 的作用下脱去两个氯原子与 1,2-双(二苯膦基)乙烷(dppe), AgBF₄ 进一步组装形成“分子矩形” **204** (Scheme 38).

通过 3,5-二异丙氧基硅-1,4-二异腈苯(**205**)与金属配位形成“方形”结构的金属异腈化合物 **207**, 在异丙醇盐酸中进一步脱去异丙基硅, 同时与邻位的异腈合环形成卡宾金属“分子方” **208** (Scheme 39)^[85].

Scheme 37

Scheme 38

Scheme 39

5 结论与展望

NHC 金属配合物具有种类多样性和分子结构稳定性等特点, 在金属有机化学领域发挥着重要的作用. 以多咪唑盐为配体可制备得到具有柱状、笼状、环状、“分子方”和“分子矩形”等特殊结构的多 NHC 金属配合物. 这些金属框架的形成受到咪唑盐配体、配位金属的综合影响. 刚性较强, 阴离子为有机离子(PF_6^- , BPh_4^- , BF_4^- 等)的咪唑盐配体与直线二配位几何的一价金属(Cu , Ag , Ag)配位有利于 M_nL_2 型金属大分子的形成.

这些具有特殊结构的 NHC 金属配合物具有 NHC 金属配合物一般优良的稳定性和合成多样性的优点, 同时又具有一些新的物理和化学反应性能, 具有广阔的应用前景. 主要包括以下几个方面: (1) 这类多 NHC 金属配合物同时具有一定的刚性和柔性, 分子内容易形成金属间、金属-碳等弱作用, 使得其在发光材料、生物抗癌、抗菌医药方面显示出很大的应用潜力. (2) 这类多 NHC 金属配合物分子结构常常包含具有一定尺寸的空腔, 可通过阳离子- π 作用、 π - π 作用等包结识别阴离子、中性分子等, 是一种新型的主体分子化合物; 此外, 与传统的 M-N/O 组装的超分子金属化合物相比, 也可能具有储气、储氢的性能. (3) 这种基于 $\text{M}-\text{C}_{\text{NHC}}$ 键构建的超分子金属化合物具有一般 NHC 金属配合物的催化潜力, 能有效地将分子结构和分子催化有效地结合起来, 发展新型的超分子催化剂. (4) 发展了逆向合成具有特定结构的咪唑盐配体新的合成思路. 目前, 文献报道的多 NHC 金属配合物的研究多数热衷于新结构的设计和新合成

方法的建立. 鉴于 NHC 特殊的电子和结构特征, 我们可以推测其在各领域中的应用也将得到更进一步的发展.

References

- [1] Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
- [2] Kühl, O. *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2010**.
- [3] Liu, Q.-X.; Li, Z.-M. *Chemistry* **2004**, *10*, 715 (in Chinese). (柳清湘; 李正名, 化学通报, **2004**, *10*, 715.)
- [4] (a) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.
(b) de Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862.
- [5] (a) Velazquez, H. D.; Verpoort, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7032.
(b) Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *44*, 91.
(c) Credendino, R.; Falivene, L.; Cavallo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8127.
(d) Zhang, R.; Xu, Q.; Shi, M. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1593 (in Chinese). (张睿; 徐琴; 施敏, 化学学报, **2012**, *70*, 1593.)
(e) Cai, X.; Xie, B. *Chin. Appl. Chem.* **2013**, *30*, 123 (in Chinese). (蔡小华; 谢兵, 应用化学, **2013**, *30*, 123.)
(f) Chen, Y.; Kong, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 511 (in Chinese). (承勇; 孙礼林, 有机化学, **2012**, *32*, 511.)
(g) He, T.; Wang, M.; Li, P.; Wang, L. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 979.
(h) Zhang, R.; Wang, D.; Xu, Q.; Jiang, J.; Shi, M. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 1295.
(i) Qu, M.-N.; He, J.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1388 (in Chinese). (屈孟男; 何金梅, 有机化学, **2011**, *31*, 1388.)
- [6] (a) Boydston, A. J.; Williams, K. A.; Bielawski, C. W. *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2005**, 127, 12496.
- (b) Boydston, A. J.; Bielawski, C. W. *Dalton Trans.* **2006**, 4073.
- (c) Tennyson, A. G.; Kamplain, J. W.; Bielawski, C. W. *Chem. Commun.* **2009**, 2124.
- (d) Merces, L.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H.; Albrecht, M. *Dalton Trans.* **2009**, 7168.
- [7] (a) Hindi, K. M.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3859.
- (b) Ray, S.; Mohan, R.; Singh, J. K.; Samantaray, M. K.; Shaikh, M. M.; Panda, D.; Ghosh, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15042.
- (c) Hickey, J. L.; Ruhayel, R. A.; Barnard, P. J.; Baker, M. V.; Berners-Price, S. J.; Filipovska, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12570.
- [8] Liu, Q.-X.; Li, Z.-M. *Chem. Res. Appl.* **2005**, 17, 147 (in Chinese). (柳清湘; 李正名, 化学研究与应用, **2005**, 17, 147.)
- [9] Rit, A.; Pape, T.; Hepp, A.; Hahn, F. E. *Organometallics* **2011**, 30, 334.
- [10] (a) Mata, J. A.; Poyatos, M.; Peris, E. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 841.
- (b) Poyatos, M.; Mata, J. A.; Peris, E. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3677.
- [11] Baker, M. V.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Williams, C. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 111.
- [12] Baker, M. V.; Brown, D. H.; Simpson, P. V.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Williams, C. C. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5845.
- [13] Baker, M. V.; Brayshaw, S. K.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Williams, C. C. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2312.
- [14] (a) Baker, M. V.; Brown, D. H.; Haque, R. A.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Dalton Trans.* **2004**, 3756.
- (b) Barnard, P. J.; Baker, M. V.; Berners-Price, S. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Dalton Trans.* **2004**, 1038.
- [15] Fortman, G. C.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5151.
- [16] 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.
- [17] Baker, M. V.; Brown, D. H.; Heath, C. H.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Williams, C. C. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 9340.
- [18] Barnard, P. J.; Wedlock, L. E.; Baker, M. V.; Berners-Price, S. J.; Joyce, D. A.; Skelton, B. W.; Steer, J. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 5966.
- [19] Melaiye, A.; Sun, Z.; Hindi, K.; Milsted, A.; Ely, D.; Reneker, D. H.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2285.
- [20] Radloff, C.; Gong, H.-Y.; Schulte to Brinke, C.; Pape, T.; Lynch, V. M.; Sessler, J. L.; Hahn, F. E. *Chem.-Eur. J.* **2010**, 16, 13077.
- [21] Loch, J. A.; Albrecht, M.; Peris, E.; Mata, J.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2002**, 21, 700.
- [22] Garrison, J. C.; Simons, R. S.; Talley, J. M.; Wesdemiotis, C.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **2001**, 20, 1276.
- [23] Garrison, J. C.; Simons, R. S.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 673, 1.
- [24] Baker, M. V.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Williams, C. C. *Organometallics* **2002**, 21, 2674.
- [25] Wang, D.; Zhang, B.; He, C.; Wu, P.; Duan, C. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4728.
- [26] Hahn, F. E.; Radloff, C.; Pape, T.; Hepp, A. *Chem.-Eur. J.* **2008**, 14, 10900.
- [27] Schulte to Brinke, C.; Pape, T.; Hahn, F. E. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 7330.
- [28] McKie, R.; Murphy, J.; Park, S.; Spicer, M.; Zhou, S.-z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 6525.
- [29] Lu, Z.; Cramer, S. A.; Jenkins, D. M. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 3081.
- [30] Hiraoka, S.; Shiro, M.; Shionoya, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1214.
- [31] (a) Rit, A.; Pape, T.; Hahn, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4572.
- (b) Rit, A.; Pape, T.; Hahn, F. E. *Organometallics* **2011**, 30, 6393.
- [32] Maity, R.; Rit, A.; Schulte to Brinke, C.; Daniliuc, C. G.; Hahn, F. E. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1011.
- [33] Ahamed, B. N.; Dutta, R.; Ghosh, P. *Inorg. Chem.* **2013**, 8, 4269.
- [34] Dias, H. V. R.; Jin, W. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1365.
- [35] Nakai, H.; Tang, Y.; Gantzel, P.; Meyer, K. *Chem. Commun.* **2003**, 24.
- [36] (a) Kernbach, U.; Ramm, M.; Luger, P.; Fehlhammer, W. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, 310.
- (b) Fränkel, R.; Kernbach, U.; Bakola-Christianopoulou, M.; Plaia, U.; Suter, M.; Ponikwar, W.; Nöth, H.; Moinet, C.; Fehlhammer, W. P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617~618, 530.
- [37] Fränkel, R.; Birg, C.; Kernbach, U.; Haberer, T.; Nöth, H.; Fehlhammer, W. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 1907.
- [38] Tubaro, C.; Biffis, A.; Scattolin, E.; Basato, M. *Tetrahedron* **2008**, 64, 4187.
- [39] Hu, X. L.; Tang, Y. J.; Gantzel, P.; Meyer, K. *Organometallics* **2003**, 22, 612.
- [40] Hu, X.; Castro-Rodriguez, I.; Olsen, K.; Meyer, K. *Organometallics* **2004**, 23, 755.
- [41] Hu, X.; Castro-Rodriguez, I.; Meyer, K. *Organometallics* **2003**, 22, 3016.
- [42] Hu, X.; Castro-Rodriguez, I.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12237.
- [43] Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3978.
- [44] (a) Quezada, C. A.; Garrison, J. C.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **2004**, 23, 4846.
- (b) Matsumoto, K.; Matsumoto, N.; Ishii, A.; Tsukuda, T.; Hasegawa, M.; Tsubomura, T. *Dalton Trans.* **2009**, 6795.
- [45] Jean-Baptiste dit Dominique, F.; Gornitzka, H.; Hemmert, C. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 579.
- [46] Cure, J.; Poteau, R.; Gerber, I. C.; Gornitzka, H.; Hemmert, C. *Organometallics* **2012**, 31, 619.
- [47] Baron, M.; Tubaro, C.; Biffis, A.; Basato, M.; Graiff, C.; Poater, A.; Cavallo, L.; Armaroli, N.; Accorsi, G. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1778.
- [48] (a) Liu, Q.-X.; Yang, X.-Q.; Zhao, X.-J.; Ge, S.-S.; Liu, S.-W.; Zang, Y.; Song, H.-b.; Guo, J.-H.; Wang, X.-G. *CrystEngComm* **2010**, 12, 2245.
- (b) Liu, Q. X.; Zhang, W.; Zhao, X. J.; Zhao, Z. X.; Shi, M. C.; Wang, X. G. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1253.
- [49] Hemmert, C.; Poteau, R.; dit Dominique, F. J.-B.; Ceroni, P.; Bergamini, G.; Gornitzka, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3892.
- [50] Paulose, T. A. P.; Wu, S.-C.; Olson, J. A.; Chau, T.; Theaker, N.; Hassler, M.; Quail, J. W.; Foley, S. R. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 251.
- [51] Gil-Rubio, J.; Cámara, V.; Bautista, D.; Vicente, J. *Inorg. Chem.* **2013**, 7, 4071.
- [52] Papini, G.; Pellei, M.; Lobbia, G. G.; Burini, A.; Santini, C. *Dalton Trans.* **2009**, 6985.
- [53] Wang, J.; Gao, L.; Gan, Z.; Meng, F. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, 28, 775 (in Chinese). (王君文, 高林英, 甘志刚, 孟繁慧, 有机化学, **2008**, 28, 775.)
- [54] (a) Wang, J.-W.; Song, H.-B.; Li, Q.-S.; Xu, F.-B.; Zhang, Z.-Z. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 3653.
- (b) Wang, J.-W.; Li, Q.-S.; Xu, F.-B.; Song, H.-B.; Zhang, Z.-Z. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 1310.
- [55] Wang, J.-W.; Gao, L.-Y.; Meng, F.-H.; Jiao, J.; Ding, L.-Y.; Zhang, L.-F. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2012**, 73, 119.
- [56] (a) Liu, Q.-X.; Zhao, X.-J.; Wu, X.-M.; Guo, J.-H.; Wang, X.-G. *J.*

- Organomet. Chem.* **2007**, 692, 5671.
- (b) Liu, Q.-X.; Yu, J.; Zhao, X.-J.; Liu, S.-W.; Yang, X.-Q.; Li, K.-Y.; Wang, X.-G. *CrystEngComm* **2011**, 13, 4086.
- [57] (a) Jean-Baptiste dit Dominique, F.; Gornitzka, H.; Sournia-Saquet, A.; Hemmert, C. *Dalton Trans.* **2009**, 340.
- (b) Chen, J. C. C.; Lin, I. J. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 839.
- [58] Haque, R. A.; Ghdhayeb, M. Z.; Salman, A. W.; Budagumpi, S.; Khadeer Ahamed, M. B.; Abdul Majid, A. M. S. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 22, 113.
- [59] Iqbal, M. A.; Haque, R. A.; Budagumpi, S.; Khadeer Ahamed, M. B.; Abdul Majid, A. M. S. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 28, 64.
- [60] Haque, R. A.; Iqbal, M. A.; Budagumpi, S.; Khadeer Ahamed, M. B.; Abdul Majid, A. M. S.; Hasanudin, N. *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, 27, 214.
- [61] Raynal, M.; Cazin, C. S. J.; Vallee, C.; Olivier-Bourbigou, H.; Braunstein, P. *Chem. Commun.* **2008**, 3983.
- [62] (a) Haque, R. A.; Salman, A. W.; Guan, T. S.; Abdallah, H. H. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3507.
- (b) Salman, A. W.; Haque, R. A.; Budagumpi, S. *Polyhedron* **2012**, 42, 18.
- [63] (a) Liu, Q.-X.; Wang, H.; Zhao, X.-J.; Yao, Z.-Q.; Wang, Z.-Q.; Chen, A.-H.; Wang, X.-G. *CrystEngComm* **2012**, 14, 5330.
- (b) Liu, Q.-X.; Zhao, L.-X.; Zhao, X.-J.; Zhao, Z.-X.; Wang, Z.-Q.; Chen, A.-H.; Wang, X.-G. *J. Organomet. Chem.* **2013**, 731, 35.
- [64] Liu, Q.-X.; Chen, A.-H.; Zhao, X.-J.; Zang, Y.; Wu, X.-M.; Wang, X.-G.; Guo, J.-H. *CrystEngComm* **2011**, 13, 293.
- [65] Saito, S.; Saika, M.; Yamasaki, R.; Azumaya, I.; Masu, H. *Organometallics* **2011**, 30, 1366.
- [66] Wan, X.; Xu, F.; Zhang, Z.; Song, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 34.
- [67] Liu, Y.-S.; Wan, X.-J.; Xu, F.-B. *Organometallics* **2009**, 28, 5590.
- [68] Lin, C.-X.; Kong, X.-F.; Xu, F.-B.; Zhang, Z.-Z.; Yuan, Y.-F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 881.
- [69] Liu, Q.-X.; Yao, Z.-Q.; Zhao, X.-J.; Zhao, Z.-X.; Wang, X.-G. *Organometallics* **2013**, 32, 3493.
- [70] Han, Y.-F.; Jin, G.-X.; Hahn, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9263.
- [71] Wan, X.-J.; Xu, F.-B.; Li, Q.-S.; Song, H.-B.; Zhang, Z.-Z. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 1053.
- [72] (a) Liu, Q.-X.; Yao, Z.-Q.; Zhao, X.-J.; Chen, A.-H.; Yang, X.-Q.; Liu, S.-W.; Wang, X.-G. *Organometallics* **2011**, 30, 3732.
- (b) Wan, X.-J.; Xu, F.-B.; Li, Q.-S.; Song, H.-B.; Zhang, Z.-Z. *Organometallics* **2005**, 24, 6066.
- [73] Zhang, X.; Qiu, Y.; Rao, B.; Luo, M. *Organometallics* **2009**, 28, 3093.
- [74] Zhang, W.; Zhang, X.; Luo, M. *Chin. J. Chem.* **2012**, 30, 1423.
- [75] (a) Liu, N.; Liu, C.; Jin, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 860 (in Chinese).
- (刘宁; 刘春; 金子林, 有机化学, **2012**, 32, 860.)
- (b) Karimi, B.; Akhavan, P. F. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7686.
- (c) Fihri, A.; Luat, D.; Len, C.; Solhy, A.; Chevrin, C.; Polshettiwar, V. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 3116.
- [76] (a) Liu, B.; Chen, W.; Jin, S. *Organometallics* **2007**, 26, 3660.
- (b) Zhang, X.; Xi, Z.; Liu, A.; Chen, W. *Organometallics* **2008**, 27, 4401.
- [77] Gu, S.-J.; Huang, J.-J.; Chen, W.-Z. *J. Org. Chem.* **2013**, 33, 713 (in Chinese).
- (顾绍金, 黄菁菁, 陈万芝, 有机化学, **2013**, 33, 713.)
- [78] Budagumpi, S.; Haque, R. A.; Salman, A. W.; Ghdhayeb, M. Z. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 392, 61.
- [79] Mokhtari, B.; Pourabdollah, K.; Dalali, N. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2011**, 69, 1.
- [80] (a) Fahlbusch, T.; Frank, M.; Maas, G.; Schatz, J. *Organometallics* **2009**, 28, 6183.
- (b) Frank, M.; Maas, G.; Schatz, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 607.
- [81] Dinarès, I.; Garcia de Miguel, C.; Font-Bardia, M.; Solans, X.; Alcalde, E. *Organometallics* **2007**, 26, 5125.
- [82] (a) Lin, C.-X.; Kong, X.-F.; Li, Q.; Zhang, Z.-Z.; Yuan, Y.; Xu, F.-B. *CrystEngComm* **2013**, 15, 6948.
- (b) Qin, D.-B.; Zeng, X.-X.; Li, Q.-X.; Xu, F.-B.; Song, H.-B.; Zhang, Z.-Z. *Chem. Commun.* **2007**, 147.
- [83] Hahn, F. E.; Radloff, C.; Pape, T.; Hepp, A. *Organometallics* **2008**, 27, 6408.
- [84] Radloff, C.; Weigand, J. J.; Hahn, F. E. *Dalton Trans.* **2009**, 9392.
- [85] Conrady, F. M.; Froehlich, R.; Brinke, C. S. T.; Pape, T.; Hahn, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11496.

(Li, L.)