

化学工业

新型 N-杂环卡宾研究进展

孔 勇 褚 奇 杨 帆 李 胜

(中国石油化工工程技术研究院,北京 100101)

摘要 近 20 年来,N-杂环卡宾已经成为有机化学研究领域的明星分子。随着研究不断深入,各种新型 N-杂环卡宾被合成出来。结合 N-杂环卡宾的相关研究报道,简要介绍了经典 N-杂环卡宾(1,3-二取代咪唑卡宾)的基本情况,随后重点介绍了反常 N-杂环卡宾和其他新型 N-杂环卡宾的合成和研究情况。在此基础上,指出了今后 N-杂环卡宾合成研究的发展方向。

关键词 N-杂环卡宾 合成 官能团 催化 综述

中图法分类号 TQ 322; 文献标志码 A

N-杂环卡宾配体(NHCs)自 1991 年被第一次分离得到以来,已成为有机化学和均相催化等领域明星分子^[1,2]。N-杂环卡宾合成研究与应用已成为近 20 年化学研究的热点之一^[3]。N-杂环卡宾化学性质与膦配体相似,可在有机催化反应中替代膦配体,同时由于 N-杂环卡宾 σ 给电子能力更强使其比膦配体更加稳定,在催化反应过程中不会发生类似膦配体损失等问题^[4]。目前 N-杂环卡宾及其金属化合物已广泛应用于烯烃复分解反应、Heck 偶联反应、Suzuki 偶联反应、Kumada 偶联反应等 C-C 和 C-杂键偶联反应、开环易位聚合、原子转移自由基聚合、烯烃配位聚合、CO 共聚合和内酯开环聚合等多种聚合反应^[5-7]。特别是在烯烃复分解反应中,N-杂环卡宾的引入使 Ru 系催化剂成为烯烃复分解领域最著名的催化剂。由于在 Ru 系催化剂上的突出贡献,2005 年 Grubbs 教授被授予诺贝尔化学奖^[8]。

近年来,随着 N-杂环卡宾研究的不断深入,各种结构新颖的 N-杂环卡宾陆续被报道出来,文中首先介绍 1,3-二取代咪唑卡宾和反常 N-杂环卡宾的基本情况,随后对近年来其他新型 N-杂环卡宾的合成和研究情况进行评述。

1 1,3-二取代咪唑卡宾

最典型的 N-杂环卡宾为 1,3-二取代咪唑卡宾,也是目前为止研究最多、应用最广的 N-杂环卡宾,根据 4,5 位是否存在双键,又可以分为饱和和不饱

和 N-杂环卡宾(图 1)^[9,10]。1,3-二取代咪唑卡宾拥有四个取代基,而且每个取代基都可以引入不同的官能团,丰富 N-杂环卡宾种类。同时其具有良好的稳定性,而引入官能团能够提高催化剂的选择性和催化性能^[11]。

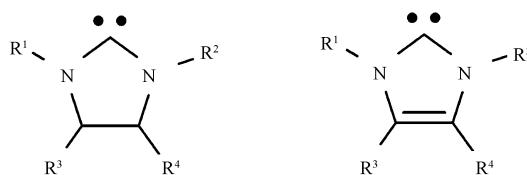


图 1 饱和 N-杂环卡宾和不饱和 N-杂环卡宾

Fig. 1 Saturated N-heterocyclic carbene and unsaturated N-heterocyclic carbene

由于咪唑的 N 原子具有比较强的亲核性,而单取代咪唑又易于制备合成。利用单取代咪唑和含有官能团的卤代物反应,即可得到官能团化的 N-杂环卡宾前体,如含有酯基、羰基、醚键、卤代烷烃、亚胺等官能团的 N-杂环卡宾前体(图 2)^[12,13]。引入拉电子或给电子基团,还可以改变五元环的电子分布,增加卡宾对多种金属的亲核能力^[14]。引入大位阻和手性基团则可以提高其催化的立体选择性和金属化合物的稳定性,防止高价金属配合物发生还原消除反应^[15,16]。引入含有其他配体的官能团则可以对其金属配合物进行立体选择合成,通过多齿配体可以制备一些具有特定结构的化合物,如合成具有多重金属键的金属材料^[17,18]。此外,利用多齿配体还可以得到多金属的催化体系,利用金属间的协同作用提高催化的选择性。

利用重氮化合物原位生成 N-杂环卡宾,或者经过多步合成,还可以得到含有 B、O、P、S、N 等原子

2016 年 7 月 1 日收到 国家科技重大专项(2016ZX05021004-002)和
中石化科技部项目(P15105)资助

第一作者简介:孔 勇(1986—),男,博士,副研究员。研究方向:有机化学、高分子化学、油田化学。E-mail: kyloner003@163.com。

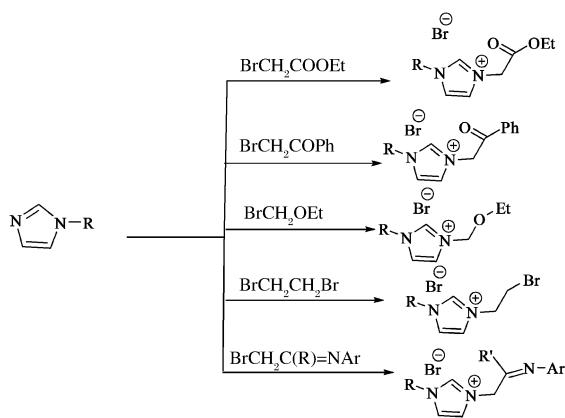


图 2 N-杂环卡宾官能团化

Fig. 2 Functionalization of N-heterocyclic carbenes

官能团的 N-杂环卡宾,甚至可以得到含有自由基、二茂铁等官能团的 N-杂环卡宾(图 3)^[19–21]。Weiss 等成功地将自由基引入合成 I 类型 N-杂环卡宾,从而将自由基化学和卡宾化学结合在一起^[22]。II 类型 N-杂环卡宾成功引入了硼原子,由于硼强烈的缺电子,可影响 N-杂环卡宾的电子排布,进而提高其对金属反馈 π 电子接受能力和金属化合物的稳定性,同时还可进一步增加金属中心的正电性,提高催化效果^[23]。III 类型 N-杂环卡宾则由于其 4 位的羰基可共轭成烯醇式,可扮演电子开关的角色^[24]。IV 类型 N-杂环卡宾则成功地在侧臂引入二茂铁官能团,一方面可以作为新型的金属材料,同时可以利用二茂铁的特殊性质提高催化的选择性^[25]。V 类型则成功将环戊二烯和卡宾结合在一起,环戊二烯基(Cp)作为一种通用配体在金属催化尤其烯烃聚合具有广泛的应用,而卡宾对后过渡金属具有很强的配位能力,这就为实现双金属 VI 协同催化提供了可能^[26]。同时当 M 为第八族金属,则该类化合物又可成为一种潜在的金属材料。但由于合成方法复杂,同时双金属制备比单金属困难,且金属之间存在竞争反应,这一部分的研究还比较少,有待于进一步深入研究其应用价值。

2 反常 N-杂环卡宾

除 1,3-二取代咪唑卡宾(A)外,B、C、D 和 E 类型 N-杂环卡宾也是较为常见的类型(图 4)。B 类型 N-杂环卡宾不同于 A,2 位氢离去形成卡宾结构,而是由 4 位氢离去形成卡宾^[27,28]。C 类型为 2,4-二取代三氮唑卡宾,D 类型为 3-取代噻唑卡宾,E 为 3-取代噁唑卡宾。

由于 B 类型卡宾不同于传统的 1,3-二取代咪唑卡宾,最初由 Nolan 制得其钯的配合物^[29]。该类

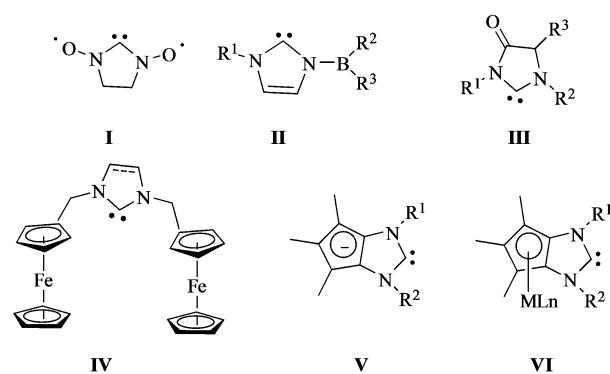


图 3 部分官能团化 N-杂环卡宾

Fig. 3 Some Functionalized N-heterocyclic carbenes

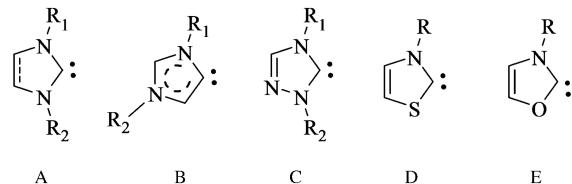


图 4 常见的 N-杂环卡宾类型

Fig. 4 Common N-heterocyclic carbenes

型卡宾被称之为反常 N-杂环卡宾(abnormal NHC)^[30,31]。Nolan 研究发现含有反常 N-杂环卡宾的钯化合物催化 Suzuki-Miyaura 反应,其催化活性高于正常 N-杂环卡宾钯化合物^[32,33]。最近 Bertrand 第一次分离到这种反常 N-杂环卡宾的单晶结构,从而解开了这种反常 N-杂环卡宾的面纱(图 5)^[34]。Bertrand 将 2 位的碳以苯基保护,以 nBuLi 和 LDA 负离子化只能得到 N-杂环卡宾配位的 Li 配合物,而以 KN(SiMe₃)₂ 负离子化则可以分离到反常 N-杂环卡宾,该化合物非常不稳定,50 °C 下即发生歧化反应^[35,36]。此外,Bertrand 还成功制得反常 N-杂环卡宾的 Au 配合物和 CO₂ 加合物^[37]。

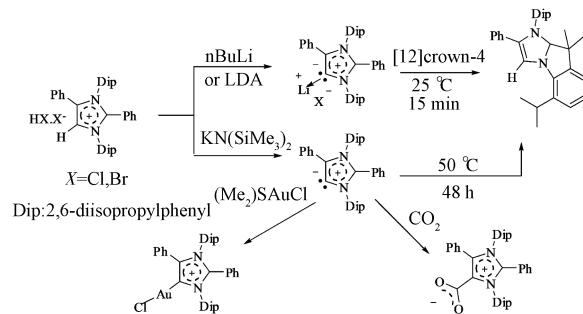


图 5 反常 N-杂环卡宾分离

Fig. 5 The separation of abnormal N-heterocyclic carbene

笔者等在进行邻酚氧基 N-杂环卡宾金属配合物研究中,成功得到具有反常 N-杂环卡宾配位的钯配合物(图 6)^[38~40]。反常 N-杂环卡宾配位的钯配合物¹³C NMR 谱图上 170×10^{-6} (ppm) 左右并无卡宾碳的特征峰,但是在 $(150 \times 10^{-6} \sim 160 \times 10^{-6}$ (ppm) 出现 159.5×10^{-6} (ppm) 和 158.3×10^{-6} (ppm) 两个峰^[41]。进一步通过 X-射线衍射分析测定了其晶体结构,钯原子与两个邻酚氧基 N-杂环卡宾配位,形成一个扭曲的平面四边形结构^[42]。两个邻酚氧基 N-杂环卡宾以顺式构型与钯原子配位。虽然其中一个邻酚氧基 N-杂环卡宾以正常配位方式与 Pd 原子配位,但是另一个邻酚氧基 N-杂环卡宾以较少见的反常卡宾方式与 Pd 配位。笔者推测认为 N-杂环卡宾上的叔丁基较大的空间位阻效应导致了金属化过程中一个邻酚氧基 N-杂环卡宾发生反转,以反常卡宾方式与 Pd 配位^[43,44]。酚氧基与钯原子缔合增强了分子结构的刚性,加强了叔丁基与其它官能团之间的相互作用,采取反常卡宾方式与 Pd 配位使叔丁基远离其他官能团,降低了分子内张力。进一步研究其催化降冰片烯加成聚合,以 MAO 为助催化剂,该配合物可高效地催化降冰片烯加成聚合,催化活性达到 10^7 g of PNB (mol of Pd)⁻¹ h⁻¹。

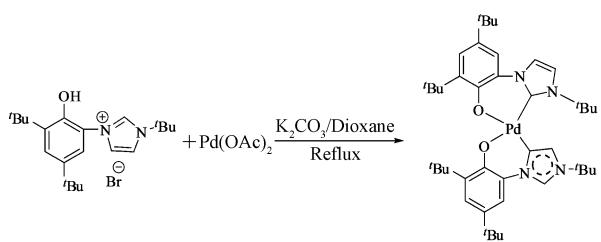


图 6 反常 N-杂环卡宾钯配合物合成

Fig. 6 The synthesis of Palladium complexes bearing complexes abnormal N-heterocyclic carbene

3 新型 N-杂环卡宾研究

除了以上几种常见 N-杂环卡宾以外,含有多杂原子及四元杂环、六元杂环、七元杂环的 N-杂环卡宾或其金属配合物最近也陆续被报道出来(图 7)^[45~47]。

其中,四元杂环的 N-杂环卡宾目前有 F 和 G 两种类型^[48,49]。2006 年, Bertrand 成功利用卡宾前体经六甲基二硅胺基钾(KHMDS)负离子化后,加入 N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TMEDA),分离得到硼杂 N-杂环卡宾 F 的单晶结构^[50,51]。Grubbs 等利用磷杂 N-杂环卡宾 G 的前体,与 Grubbs-Hoveyda I 催化剂反应,制得磷杂 N-杂环卡宾 Ru 烯烃复分解催化剂,并研究了其催化性能(图 8)^[52]。与 Grubbs I 和 Grubbs II 催化剂相比,该催化剂在催化丙基苯与 cis-1,4-二乙酸基-2-丁烯交叉复分解反应中,虽然最终转换率相差不大,但需要的反应时间长达 40 h,而传统 Grubbs 催化剂仅需要 30 min;进一步利用该催化剂催化二烯丙基丙基丙二酸二乙酯关环复分解反应,其所需时间同样大于传统 Grubbs 催化剂;在开环易位聚合催化中,发现该催化剂室温下难以催化 COD 的 ROMP 反应^[53]。为进一步研究磷杂 N-杂环卡宾的结构特性,Grubbs 等还利用该卡宾的前体与 [Rh(CO)₂Cl]₂ 反应,制得其铑配合物^[54]。

五元杂环 N-杂环卡宾主要有单氮原子的 N-杂环吡咯卡宾 H, 吡唑类型 N-杂环卡宾 I、J、K, 以及 L 等类型^[55~57]。Bertrand 等利用五元 N-杂环吡咯卡宾 H 的前体经 LDA 负离子化成功制得 N-杂环吡咯卡宾 H, 并进一步与烯丙基氯化钯反应,高产率地得到 N-杂环吡咯卡宾配位的烯丙基氯化钯化合物,其可在空气中稳定存在(图 9)^[58,59]。进一步研究发现,此钯配合物可高效催化苯丙酮的 α 芳基化反应,转化数(TON)高达 7 200。

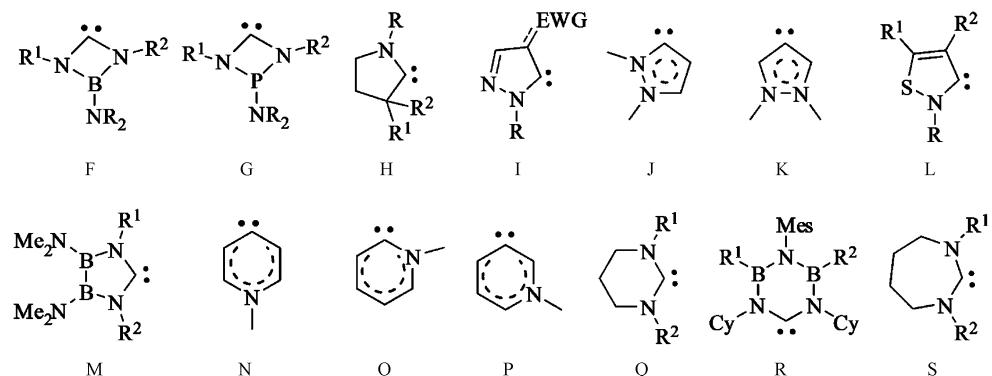


图 7 新型 N-杂环卡宾

Fig. 7 New N-heterocyclic carbenes

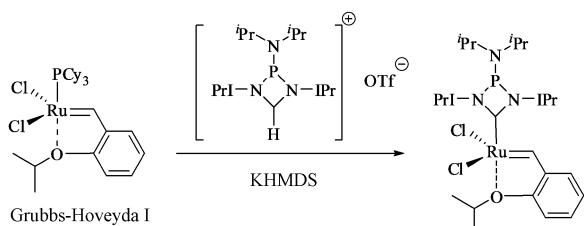


图 8 G 类型 N-杂环卡宾
Fig. 8 G type N-heterocyclic carbene

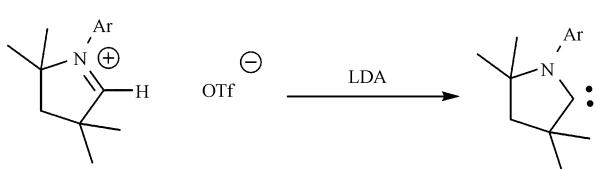


图 9 H 类型 N-杂环卡宾
Fig. 9 H type N-heterocyclic carbene

Furstner 等以硫、磷的叶立德稳定苯并吡咯 N-杂环卡宾的前体,与 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ 、CO 反应制得其 Rh 的卡宾配合物(图 10)^[60–62]。随后又以 J、K 吡唑 N-杂环卡宾前体利用类似的反应,得到 J、K 类型 N-杂环卡宾的 Rh 配合物^[63,64]。与 J、K 吡唑 N-杂环卡宾相比,L 类型是将其中一个 N 原子替换为硫原子^[65,66]。

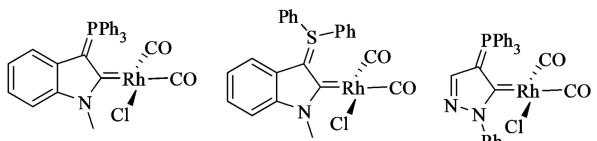


图 10 J/K/L 类型 N-杂环卡宾
Fig. 10 J/K/L type N-heterocyclic carbene

不同于以往对咪唑类 N-杂环卡宾的两个侧臂进行修饰,M 类 N-杂环卡宾将其 4,5 位的碳原子用硼原子替代^[67–69]。Roesler 等以硼杂咪唑类前体利用 KHMDS 负离子化,成功分离得到 M 类 N-杂环卡宾的单晶,并在光照下与 $\text{W}(\text{CO})_6$ 反应,得到其钨配合物(图 11)^[70]。由于硼具有强烈的吸电子能力,可提高其对金属反馈 π 电子接受能力,增加金属中心的正电性,提高其催化效果。

N、O、P 为吡啶类 N-杂环卡宾,由于其电子共轭效应而配位位置不同^[71–73]。Bercaw 等利用吡啶基的 N-杂环卡宾前体与 $[(\mu-\text{SMe}_2)\text{Pt}(\text{CH}_3)_2]$ 等反应成功制得吡啶类 N-杂环卡宾 Pt 的配合物,并通过配体交换反应制得相应的 CO 配位产物(图 12)^[74,75]。通过晶体结构和理论计算,与环金属化

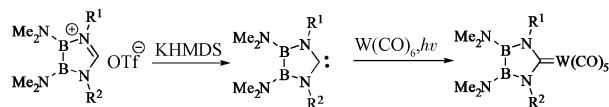


图 11 M 类型 N-杂环卡宾
Fig. 11 M type N-heterocyclic carbene

苯基吡啶 Pt 配合物进行对比研究,表明其与 Pt 的作用方式为卡宾配位^[76]。

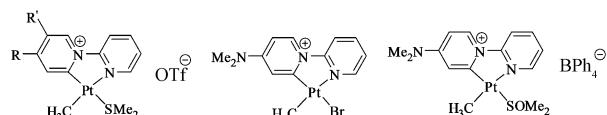


图 12 N/O/P 类型 N-杂环卡宾
Fig. 12 N/O/P type N-heterocyclic carbene

Q 类 N-杂环卡宾为嘧啶类型 N-杂环卡宾,R 类型 N-杂环卡宾为环硼氮烷类型 N-杂环卡宾。此外,还成功开发出七元环 R 类 N-杂环卡宾(图 13)^[77,78]。Richeson 等成功利用 LiHMDS 负离子化成功分离得到 Q 类 嘧啶 N-杂环卡宾,分别与 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ 、 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 反应,成功制得其相应的 Rh 配合物^[79]。Bertrand 等利用 R 类 N-杂环卡宾前体经 -78 ℃ 下四甲基哌啶锂(TMPLi)负离子化,分离得到 R 类 N-杂环卡宾,与 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ 、 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 反应,制得其 Rh 配合物^[80]。Iglesias 通过构建七元环 S 类 N-杂环卡宾前体,与 Ag_2O 、 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ 、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ 反应,首次分离得到其 Ag、Rh 和 Ir 的配合物^[81]。

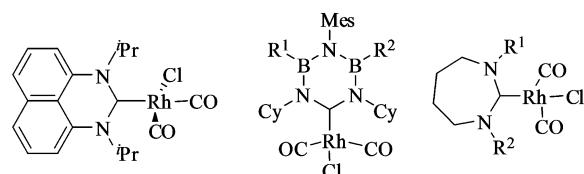


图 13 Q/R/S 类型 N-杂环卡宾
Fig. 13 Q/R/S type N-heterocyclic carbene

4 结论

近年来,人们陆续报道了多种的新型 N-杂环卡宾并初步研究了其催化活性,但受制于合成分离困难,相关研究尚处于起步阶段。今后新型 N-杂环卡宾的研究应主要集中在以下两点。

(1) 新型 N-杂环卡宾深入研究。目前虽然已开发出从四元环到七元环的多种 N-杂环卡宾,并成功分离得到部分游离卡宾的结构,但这些新型 N-杂

环卡宾的理化性质研究还有待开展,今后应进一步通过理论计算深入研究其与传统 1,3-二取代咪唑卡宾的区别,同时在 N-杂环卡宾的骨架中引入自由基、二茂铁、杂原子等多种官能团,进一步丰富 N-杂环卡宾的种类。

(2) 新型 N-杂环卡宾金属配合物研究与应用。目前已初步制备出少数几种过渡金属配合物,并初步研究了其在开环易位聚合、 α 芳基化等反应中的催化性能。但相关金属配合物研究主要局限于 Au、Ru、Rh、Ir、W 等少数几种过渡金属,且相关催化反应仅初步开展了催化活性研究。今后应进一步拓展新型 N-杂环卡宾金属配合物的种类,并深入研究其在烯烃复分解反应、C-C 和 C-杂键偶联反应、聚合反应中的催化性能,推动新型 N-杂环卡宾在相关催化反应研究中的应用。

参 考 文 献

- 1 Arduengo III A J, Harlow R L, Kline M. A stable crystalline carbene. *J Am Chem Soc*, 1991; 113(1): 361—363
- 2 Arduengo III A J. Looking for stable carbenes: the difficulty in starting. *Anew Acc Chem Res*, 1999; 32(11): 913—921
- 3 Hopkinson M N, Richter C, Schedler M, et al. An overview of N-heterocyclic carbenes. *Nature*, 2014; 510(7506): 485—496
- 4 Cradden C M, Allen D P. Stability and reactivity of N-heterocyclic carbene complexes. *Coord Chem Rev*, 2004; 248(21—24): 2247—2273
- 5 Samojlowicz C, Bieniek M, Grela K. Ruthenium-based olefin metathesis catalysts bearing N-heterocyclic carbene ligands. *Chem Rev*, 2009; 109(8): 3708—3742
- 6 Diez-González S, Marion N, Nolan S P. N-Heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis. *Chem Rev*, 2009; 109 (8): 3612—3676
- 7 Glorius F Ed. N-heterocyclic carbenes in transition Metal catalysis. *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol 21; Berlin/Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 2007
- 8 Grubbs R H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel Lecture). *Angew Chem, Int Ed*, 2006; 45(23): 3760—3765
- 9 Herrmann W A. N-heterocyclic carbenes: a new concept in organometallic catalysis. *Angew Chem, Int Ed*, 2002; 41 (8): 1290—1309
- 10 Nolan S P Ed. N-heterocyclic carbenes in synthesis. New York: Wiley-VCH, 2006
- 11 Kühl O. The chemistry of functionalised N-heterocyclic carbenes. *Chem Soc Rev*, 2007; 36 (4): 592—607
- 12 Hahn F E, Jahnke M C. Heterocyclic carbenes: synthesis and coordination chemistry. *Angew Chem Int Ed*, 2008; 47 (17): 3122—3172
- 13 de Frémont P, Marion N, Nolan S P. Carbenes: synthesis, properties, and organometallic chemistry. *Coord Chem Rev*, 2009; 293 (7—8): 862—892
- 14 Zhukhovitskiy A V, MacLeod M J, Johnson J A. Carbene ligands in surface chemistry: from stabilization of discrete elemental allotropes to modification of nanoscale and bulk substrates. *Chem Rev*, 2015; 115(20): 11503—11532
- 15 Plikht A, Pöthig A, Herdtweck E, et al. Toward new organometallic architectures: synthesis of carbene-centered Rhodium and Palladium bisphosphine complexes. Stability and Reactivity of [PCBI-PRh(L)][PF₆] Pincers. *Inorg Chem*, 2015; 54(19): 9517—9528
- 16 Mata J A, Poyatos M, Peris E. Structural and catalytic properties of chelating bis- and tris-N-heterocyclic carbenes. *Coord Chem Rev*, 2007; 251(5—6): 841—859
- 17 Peris E, Crabtree R H. Recent homogeneous catalytic applications of chelate and pincer N-heterocyclic carbenes. *Coord Chem Rev*, 2004; 248(21—24): 2239—2246
- 18 Roy S, Mondal K C, Roesky H W. Cyclic alkyl(amino) carbene stabilized complexes with low coordinate metals of enduring nature. *Acc Chem Res*, 2016; 49(3): 357—369
- 19 Pugh D, Danopoulos A A. Metal complexes with ‘pincer’-type ligands incorporating N-heterocyclic carbene functionalities. *Coord Chem Rev*, 2007; 251(5—6): 610—641
- 20 Ai P, Danopoulos A A, Braunstein P. N-phosphanyl- and N,N'-diphosphanyl-substituted N-heterocyclic carbene Chromium complexes: synthesis, structures, and catalytic ethylene oligomerization. *Organometallics*, 2015; 34(16): 4109—4116
- 21 Klawitter I, Anneser M R, Sebastian Dechert S, et al. Iron complexes of a macrocyclic N-heterocyclic carbene/pyridine hybrid ligand. *Organometallics*, 2015; 34(12): 2819—2825
- 22 Weiss R, Kraut N. Dinitroxide carbenes, a new class of carbenes with autoxidation character: preparation in solution and stabilization in transition metal complexes. *Angew Chem Int Ed*, 2002; 41 (2): 311—314
- 23 Weiss A, Pritzkow H, Siebert W. Macroyclic imidazolylboranes. *Angew Chem Int Ed*, 2000; 39(3): 547—549
- 24 Willms H, Frank W, Ganter C. Hybrid ligands with N-heterocyclic carbene and chiral phosphaferrocene components. *Chem Eur J*, 2008; 14(9): 2719—2729
- 25 Biju A T, Hirano K, Frohlich R, et al. Switching the electron-donor properties of N-heterocyclic carbenes by a facile deprotonation strategy. *Chem. Asian J*, 2009; 4(12): 1786—1789
- 26 Arduengo III A J, Tapu D, Marshall W J. The generation of a metallocene-fused imidazol-2-ylidene and its mercury complex. *Angew. Chem.*, 2005; 117(44): 7406—7410
- 27 Schuster O, Yang L, Raubenheimer H G, et al. Beyond conventional N-heterocyclic carbenes: abnormal, remote, and other classes of NHC ligands with reduced heteroatom stabilization. *Chem Rev*, 2009; 109(8): 3445—3478
- 28 Arnold P L, Pearson S. Abnormal N-heterocyclic carbenes. *Coord. Chem Rev*, 2007; 251(5—6): 596—609
- 29 Lebel H, Janes M K, Charette A B, et al. Structure and reactivity of “unusual” N-heterocyclic carbene (NHC) Palladium complexes synthesized from imidazolium salts. *J Am Chem Soc*, 2004; 126 (16): 5046—5047
- 30 Kluser E, Neels A, Albrecht M. Mild and rational synthesis of Palladium complexes comprising C(4)-bound N-heterocyclic carbenes. *Chem Commun*, 2006; (43): 4495—4497
- 31 Heckenroth M, Kluser E, Neels A, et al. Neutral ligands with ex-

- ceptional donor ability for Palladium-catalyzed alkene hydrogenation. *Angew Chem Int Ed*, 2007; 46(33) : 6293—6296
- 32 Ellul C E, Mahon M F, Saker O, et al. Abnormally bound N-heterocyclic carbene complexes of ruthenium: C-H activation of both C4 and C5 positions in the same ligand. *Angew Chem Int Ed*, 2007; 46(34) : 6343—6345
- 33 Albrecht M. C4-bound imidazolylidenes: from curiosities to high-impact carbene ligands. *Chem Commun*, 2008; (31) : 3601—3610
- 34 Aldeco-Perez E, Rosenthal A J, Donnadieu B, et al. Isolation of a C5-deprotonated imidazolium, a crystalline “abnormal” N-heterocyclic carbene. *Science*, 2009; 326: 556—559
- 35 Soleilhavoup M, Bertrand G. Cyclic (alkyl) (amino) carbenes (CAACs): stable carbenes on the rise. *Acc Chem Res*, 2015; 48(2) : 256—266
- 36 Ung G, Bertrand G. Stability and electronic properties of imidazole-based mesoionic carbenes. *Chem-Eur J*, 2011; 17(37) : 8269—8272
- 37 Ung G, Mendoza-Espinosa D, Bertrand G. Ynamides: stable ligands and equivalents of unstable oxazol-4-ylidenes (novel mesoionic carbenes). *Chem Commun*, 2012; 48(56) : 7088—7090
- 38 孔 勇. 邻酚氧基N-杂环卡宾金属配合物在烯烃聚合中的应用. 天津:南开大学化学学院,2012
Kong Y. Transition metal polymerization catalysts bearing o-aryloxide-N-heterocyclic carbene. Tianjin: Doctoral Dissertation of Nankai University, 2012
- 39 Kong Y, Song H, Xu S, et al. An efficient ruthenium ring-opening metathesis polymerization catalyst bearing o-Aryloxide-N-heterocyclic carbene. *Organometallics*, 2012; 31(15) : 5527—5532
- 40 Kong Y, Tang Y, Wang Z, et al. Ruthenium ring-opening metathesis polymerization catalysts bearing o-Aryloxide-N-Heterocyclic carbenes. *Macromolecules Chemistry and Physics*, 2013; 214(4) : 492—498
- 41 Kong Y, Ren H, Xu S, et al. Synthesis, structures, and norbornene polymerization behavior of bis(aryloxide-N-heterocyclic carbene) palladium complexes. *Organometallics*, 2009; 28(20) : 5934—5940
- 42 Kong Y, Cheng M, Ren H, et al. Synthesis, structures, and norbornene polymerization behavior of bis(aryloxide-N-heterocyclic carbene) nickel complexes. *Organometallics*, 2011; 30(6) : 1677—1681
- 43 Kong Y, Wen L, Song H, et al. Synthesis, structures, and norbornene polymerization behavior of aryloxide-N-heterocyclic carbene ligated palladacycles. *Organometallics*, 2011; 30(1) : 153—159
- 44 Yang D, Tang Y, Song H, et al. O-Aryloxide-N-heterocyclic carbenes: efficient synthesis of the proligands and their p-Cymene Ruthenium complexes. *Organometallics*, 2015; 34(10) : 2012—2017
- 45 Levin E, Ivry E, Diesendruck C E, et al. Water in N-heterocyclic carbene-assisted catalysis. *Chem Rev*, 2015; 115(11) : 4607—4692
- 46 Schuster O, Yang L, Raubenheimer H G, et al. Beyond conventional N-heterocyclic carbenes: abnormal, remote, and other classes of NHC ligands with reduced heteroatom stabilization. *Chem Rev*, 2009; 109(8) : 3445—3478
- 47 刘桂艳. 功能化钌卡宾烯烃复分解催化剂的合成及性能研究. 天津:天津大学理学院, 2009
Liu G Y. Synthesis and property study of functional Ru-based olefin metathesis complexes. TianJin: Doctoral Dissertation of Tianjin University, 2009
- 48 Vougioukalakis G C, Grubbs R H. Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin metathesis catalysts. *Chem Rev*, 2010; 110(3) : 1746—1787
- 49 胡金金, 黄汉民, 左秀锦. Grubbs 催化剂合成研究进展. 分子催化, 2012; 26(6) : 566—575
Hu J J, Huang H M, Zuo X J. Research advances of Grubbs catalysts synthesis. *J Mol Cat(China)*, 2012; 26(6) : 566—575
- 50 Ishida Y, Donnadieu B, Bertrand G. Stable four- π -electron, four-membered heterocyclic cations and carbenes. *Proc Natl Acad Sci, USA*, 2006; 104: 13585—13588
- 51 Bidal Y D, Lesieur M, Melaimi M, et al. Copper(I) complexes bearing carbenes beyond classical N-heterocyclic carbenes: synthesis and catalytic activity in “click chemistry”. *Adv Synth Catal*, 2015; 357(14—15) : 3155—3161
- 52 Grubbs R H. Olefin metathesis. *Tetrahedron*, 2004; 60(34) : 7117—7140
- 53 Despagnet-Ayoub E, Grubbs R H. A stable four-membered N-heterocyclic carbene. *J Am Chem Soc*, 2004; 126(33) : 10198—10199
- 54 Despagnet-Ayoub E, Grubbs R H. A ruthenium olefin metathesis catalyst with a four-membered N-heterocyclic carbene ligand. *Organometallics*, 2005; 24(3) : 338—340
- 55 Lavallo V, Canac Y, Prasang C, et al. Stable cyclic (alkyl) (amino) carbenes as rigid or flexible, bulky, electron-rich ligands for transition-metal catalysts: a quaternary carbon atom makes the difference. *Angew Chem, Int Ed*, 2005; 44(35) : 5705—5709
- 56 Jin L, Melaimi M, Kostenko A, et al. Isolation of cationic and neutral (allenylidene) (carbene) and bis (allenylidene) gold complexes. *Chem Sci*, 2016; 7(1) : 150—154
- 57 Dahcheh F, Stephan D W, Bertrand G. Oxidative addition at a carbene center: synthesis of an iminoboryl—CAAC adduct. *Chem-Eur J*, 2015; 21(1) : 199—204
- 58 Jazza R, Dewhurst R D, Bourg J B, et al. Intramolecular “hydrodiminium” of alkenes: application to the synthesis of conjugate acids of cyclic alkyl amino carbenes (CAACs). *Angew Chem, Int Ed*, 2007; 46(18) : 2899—2902
- 59 Jazza R, Bourg J B, Dewhurst R D, et al. Intramolecular “hydrodiminium and -amidinium” of alkenes: a convenient, flexible, and scalable route to cyclic iminium and imidazolinium salts. *J Org Chem*, 2007; 72(9) : 3492—3499
- 60 Martin D, Canac Y, Lavallo V, et al. Comparative reactivity of different types of stable cyclic and acyclic mono- and diamino carbenes with simple organic substrates. *J Am Chem Soc*, 2014; 136(13) : 5023—5030
- 61 Martin D, Melaimi M, Soleilhavoup M, et al. A brief survey of our contribution to stable carbene chemistry. *Organometallics*, 2011; 30(20) : 5304—5313
- 62 Mohapatra C, Samuel P P, Li B, et al. Insertion of cyclic alkyl (amino) carbene into the Si-H bonds of hydrochlorosilanes. *Inorg Chem*, 2016; 55(5) : 1953—1955
- 63 Furstner A, Alcarazo M, Radkowski K, et al. Carbenes stabilized by ylides: pushing the limits. *Angew. Chem, Int Ed*, 2008; 47(43) : 8302—8306

- 64 Herrmann W A, McGrady G S. Electron delocalization in acyclic and N-heterocyclic carbenes and their complexes: a combined experimental and theoretical charge-density study. *J Am Chem Soc*, 2002; 124(20): 5865—5880
- 65 Lavallo V, Dyker C A, Donnadieu B, et al. Synthesis and ligand properties of stable five-membered-ring allenes containing only second-row elements. *Angew Chem, Int Ed*, 2008; 47(29): 5411—5414
- 66 Raubenheimer H G, Desmet M, Olivier P, et al. Preparation and characterization of carbene complexes of iron from azolyl and thienyl precursors. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1996; (23): 4431—4438
- 67 Fuks G, Saffon N, Maron L, et al. Ionic-type reactivity of 1,3-dibora-2,4-diphosphoniocyclobutane-1,3-diyls: regio- and stereoselective addition of hydrazides. *J Am Chem Soc*, 2009; 131(38): 13681—13689
- 68 Melaimi M, Soleilhavoup M, Bertrand G. Stable cyclic carbenes and related species beyond diaminocarbenes. *Angew Chem, Int Ed*, 2010; 49(47): 8810—8849
- 69 Ruiz D A, Ung G, Melaimi M, et al. Deprotonation of a borohydride: synthesis of a carbene-stabilized boryl anion. *Angew. Chem, Int Ed*, 2013; 52(29): 7590—7592
- 70 Krahulic K E, Enright G D, Parvez M, et al. A stable N-heterocyclic carbene with a diboron backbone. *J. Am Chem Soc*, 2005; 127(12): 4142—4143
- 71 Rao B, Tang H, Zeng X, et al. Cyclic (amino)(aryl) carbenes (CAArCs) as strong σ -donating and π -accepting ligands for transition metals. *Angew Chem, Int Ed*, 2015; 54(49): 14915—14919
- 72 Cave G W V, Hallett A J, Errington W, et al. Inter- versus intramolecular C-H activation: synthesis and characterization of a novel Platinum-carbene complex. *Angew Chem, Int Ed*, 1998; 37(23): 3270—3272
- 73 Owen J S, Labinger J A, Bercaw J E. Pyridinium-derived N-heterocyclic carbene complexes of Platinum: synthesis, structure and ligand substitution kinetics. *J Am Chem Soc*, 2004; 126(26): 8247—8285
- 74 Alvarez E, Conejero S, Paneque M, et al. Iridium(III)-induced isomerization of 2-substituted pyridines to N-heterocyclic carbenes. *J Am Chem Soc*, 2006; 128(40): 13060—13061
- 75 Alvarez E, Conejero S, Lara P, et al. Rearrangement of pyridine to its 2-carbene tautomer mediated by Iridium. *J Am Chem Soc*, 2007; 129(46): 14130—14131
- 76 Conejero S, Lara P, Paneque M, et al. Monodentate, N-heterocyclic carbene-type coordination of 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline to Iridium. *Angew Chem, Int Ed*, 2008; 47(23): 4380—4383
- 77 López-Gómez M J, Martin D, Bertrand G. Anti-bredt N-heterocyclic carbene: an efficient ligand for the gold(I)-catalyzed hydroamination of terminal alkynes with parent hydrazine. *Chem Commun*, 2013; 49(40): 4483—4485
- 78 Iglesias M, Beetstra D J, Stasch A, et al. First examples of diazepanylidene carbenes and their late-transition-metal complexes. *Organometallics*, 2007; 26(19): 4800—4809
- 79 Bazinet P, Yap G P A, Richeson D S. Constructing a stable carbene with a novel topology and electronic framework. *J Am Chem Soc*, 2003; 125(44): 13314—13315
- 80 Präsang C, Donnadieu B, Bertrand G. Stable planar six- π -electron six-membered N-heterocyclic carbenes with tunable electronic properties. *J Am Chem Soc*, 2005; 127(29): 10182—10183
- 81 Iglesias M, Beetstra D J, Knight J C, et al. Novel expanded ring N-heterocyclic carbenes: free carbenes, Silver complexes, and structures. *Organometallics*, 2008; 27(13): 3279—3289

Research Advances of New N-heterocyclic Carbene

KONG Yong, CHU Qi, YANG Fan, LI Sheng

(Research Institute of Petroleum Engineering, Sinopec, Beijing 100101, P. R. China)

[Abstract] N-heterocyclic carbene has become a star in the field of organic chemistry research, over the past 20 years. A number of new N-heterocyclic carbenes have been synthesized, while the research is developing. According to the recent reports, the classic N-heterocyclic carbene (1,3-disubstituted imidazole carbene) was briefly introduced, firstly. The recent research advances of abnormal N- N-heterocyclic carbene and other novel N-heterocyclic carbene were focused on. The development trends of N-heterocyclic carbene synthesis and research were proposed, on the basis.

[Key words] N-heterocyclic carbene synthesis functional group catalyze review