

水溶性氮杂环卡宾金属化合物的催化应用

崔美丽, 郭芳杰, 周明东

辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 抚顺 113001

摘要 水溶性氮杂环卡宾金属化合物因催化效率高、选择性和稳定性较好及应用范围广, 成为有机合成中重要的催化剂, 在选择性催化有机反应中发挥着重要作用。本文综述近年来水溶性氮杂环卡宾金属配合物的主要类型、合成方法及其在金属有机催化反应中的研究进展。

关键词 水溶性; 氮杂环卡宾; 催化反应

氮杂环卡宾(N-Heterocyclic Carbenes, NHCs)是目前金属有机化学及均相催化中的研究热点。卡宾是一种非常活泼的有机反应中间体, 与自由基、碳正离子等活性中间体相比稳定性较低, 但处于游离状态的卡宾与金属络合形成金属卡宾络合物后可稳定存在。自1964年Fischer等将卡宾引入金属有机化学之后, 卡宾作为二价碳烯化合物被广泛应用于有机合成^[1,2]。与金属有机化学中广泛应用的有机磷金属配合物相比, 氮杂环卡宾配合物有诸多优点, 如在空气和潮湿环境中可稳定存在, 具有较好的热稳定性, 可以调节空间位阻控制反应的选择性等^[3]。由于大多数金属化合物在水溶剂中溶解性及稳定性较差, 过渡金属化合物的催化应用一般只能限制在有毒、易致癌、易燃易爆的有机溶剂介质中进行。水是化学反应中最环保、丰富的溶剂, 因此在NHCs金属化合物研究领域, 开发水溶性卡宾催化剂逐渐受到重视。通过

设计合适的多种多样具有水溶性功能的配体, NHCs水溶性过渡金属催化剂可以具有很好的性能, 如好的富电子供体, 配体好的稳定性和很好的水溶解性^[4]。早在1997年第一个NHC配合物合成时, 就对于其水溶性功能化就做了简单介绍^[5]。2009年Shaughnessy就提出了一系列不同种类的水溶性NHCs金属配合物^[6]。近10年来, 对水溶性NHCs的研究工作逐年增加, 特别是在金属有机领域中的催化反应及工业应用。

1 水溶性氮杂环卡宾的类型及合成方法

水溶性氮杂环卡宾金属配合物的合成是基于在NHCs中引入水溶性基团设计其类型和合成方法。水溶性氮杂环卡宾的类型主要有: 碳酸盐、羧酸盐或酯基类、磺酸盐类、醇或醚类、水溶性巨环或聚合物类、天然产物类及带电配体或质子基类(图1)。

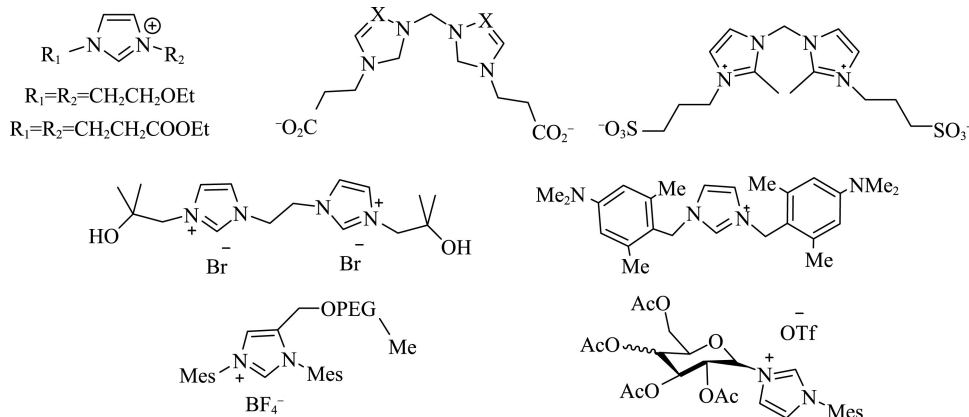


图1 水溶性氮杂环卡宾的类型

Fig. 1 Types of water-soluble N-heterocyclic carbene

收稿日期: 2015-08-04; 修回日期: 2015-11-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21101085); 国家科技支撑计划项目(2012BAF03 B00)

作者简介: 崔美丽, 硕士研究生, 研究方向为氮杂环卡宾金属有机化学, 电子信箱: cuimeili1114@163.com; 周明东(通信作者), 教授, 研究方向为稀有金属催化化学, 电子信箱: mingdong.zhou@hotmail.com

引用格式: 崔美丽, 郭芳杰, 周明东. 水溶性氮杂环卡宾金属化合物的催化应用[J]. 科技导报, 2016, 34(8): 45-53; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.08.008

水溶性氮杂环卡宾金属化合物的合成方法,主要是利用水溶性侧链基团通过传统的碱性条件下氮烷基化反应,形成水溶性氮杂环卡宾金属化合物前体咪唑盐,随后利用金属作为反应中心,在强碱条件下通过咪唑盐去质子形成卡宾后键

合金属的方法得到(图2)。这种方法反应条件温和,容易发生反应,形成的水溶性氮杂环卡宾金属化合物催化剂易于从反应体系中分离出来。然而,迄今为止只有少数过渡金属绑定到水溶性的NHCs上。

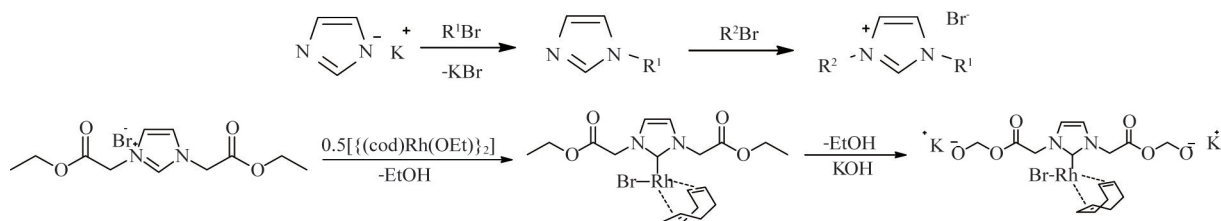


图2 水溶性氮杂环卡宾的合成方法

Fig. 2 Synthesis of water-soluble N-heterocyclic carbene

2 水溶性氮杂环卡宾金属化合物的催化应用

大量文献已经报道了过渡金属氮杂环卡宾化合物在催化反应及医学研究上的应用,表明水溶性金属氮杂环卡宾化合物在这些催化反应中的优势是显而易见的。在催化反应中,催化剂易于从反应体系中分离是水溶性金属氮杂环卡宾化合物最主要的优势,同时还具有以下2个优点:1) 催化剂在水中和离子液体中具有极好的溶解性;2) 反应结束后,可以使用其他非极性溶剂萃取得到纯净产物^[7]。Youngs^[8]报道了水溶性氮杂环卡宾银金属化合物在医学上的应用(如抗微生物活动性和抗细胞毒性等),以下部分将重点介绍水溶性氮杂环卡宾过渡金属化合物在 Suzuki 偶联反应、其他偶联反应、氢化硅烷化反应、催化加氢反应和烯烃复分解反应中的催化应用。

2.1 Suzuki 偶联反应

相关文献提到水溶性氮杂环卡宾金属钯化合物催化以有机卤化物和有机硼试剂为原料的 Suzuki 偶联反应^[9]。然

而,使用 Pd 金属水溶性氮杂环卡宾催化剂催化 Suzuki 偶联反应并非十分有用,因为研究发现,即使是无配体的钯盐,也可以催化芳基溴化物和苯基硼酸在水溶液中的反应^[10]。

最近, Nolan 等^[11]报道在室温条件下, NHC 催化剂 1 $[\{Pd(\mu-Cl)Cl(NHC)\}_2]$, (NHC = bis(2, 6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene, Ipr) 催化 4-氯甲苯和苯基硼酸之间的反应,催化剂加入 0.01eq(当量),反应 0.5 h,产率能达到 99%(图3)。

Fleckenstein 等^[12]使用催化剂 2 将反应控制在 100℃, 12 h 实现了反应物的完全转化,然而,这一反应的实现使用了反应性较好的苯甲基硼酸作为偶联试剂(图4)。

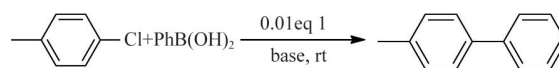


图3 水溶性氮杂环卡宾 1 催化的 Suzuki 偶联反应

Fig. 3 Suzuki coupling reactions carried out using water-soluble NHC catalysts 1

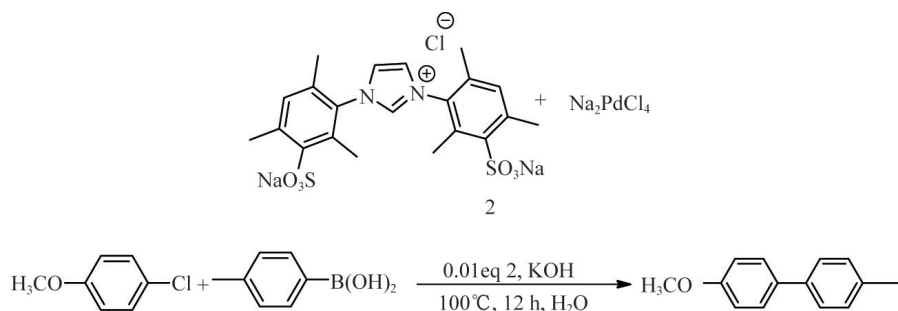


图4 水溶性氮杂环卡宾 2 催化的 Suzuki 偶联反应

Fig. 4 Suzuki coupling reactions carried out using water-soluble NHC catalysts 2

Karimi 等^[13]报道了在水溶剂中,室温条件下反应 30 h,仅使用了 0.001eq Pd 催化剂 3 就使反应产率达到 74%。更重要的是,催化剂可以循环使用 17 次而没有任何活性损失(图5)。

Turkmen 等^[14]使用催化剂 4,底物氯苯甲醚和苯硼酸在水溶液中反应,加热到 100℃,反应 4 h 结束,气相产率高达 89%。这个结果与本研究小组使用催化剂 5 得到的结果相

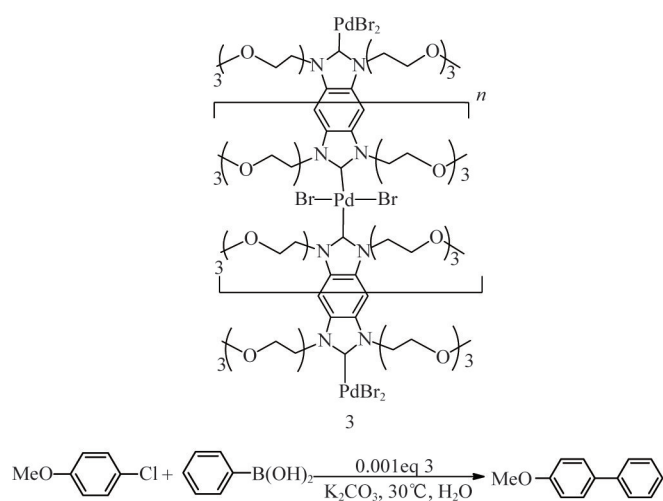


图5 水溶性氮杂环卡宾3催化的 Suzuki 偶联反应
 Fig. 5 Suzuki coupling reactions carried out using water-soluble NHC catalysts 3

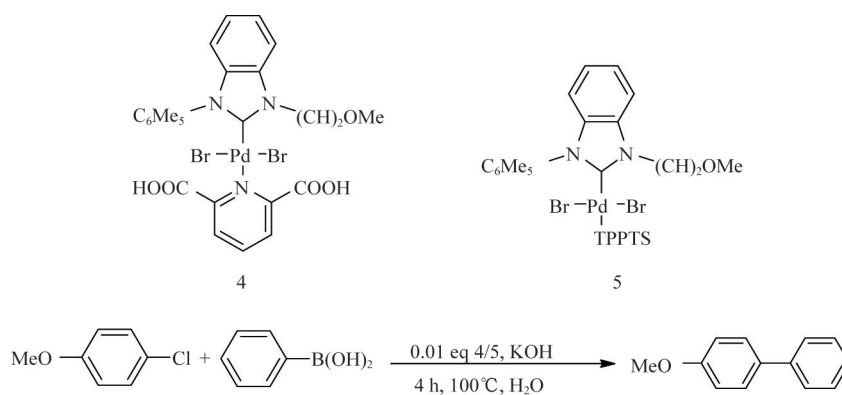


图6 水溶性氮杂环卡宾4/5催化的 Suzuki 偶联反应
 Fig. 6 Suzuki coupling reactions carried out using water-soluble NHC catalysts 4/5

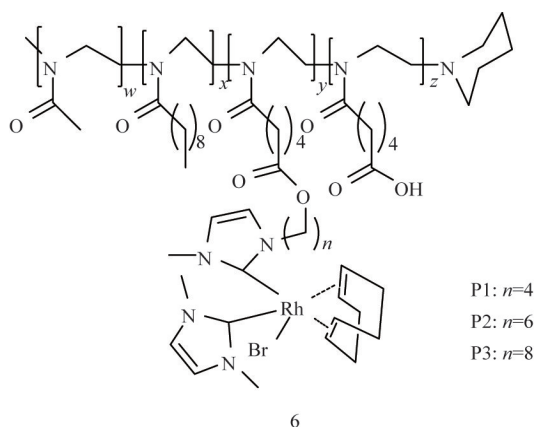


图7 水溶性氮杂环卡宾钯金属催化剂6
 Fig. 7 Water-soluble NHC palladium metal catalysts 6

似。因此,可以得出结论,尽管理论上提高催化剂水溶性可以进一步提高反应产率,可实际并没有观察到明显的产率增加^[15]。正如之前提到的,催化芳基硼酸和溴化物的偶联反应得到的是一个不具代表性的结果,出现这样的情况是因为虽然将催化剂量从0.01eq降低到0.005eq,而温度却从室温增加到了110°C(图6)。

2.2 其他偶联反应

除了 Suzuki Miyaura 偶联反应外,水溶性氮杂环卡宾金属化合物催化的偶联反应还有 Heck 反应^[16]和 Sonogashira 反应^[17]。

Schçnfelder 等^[18]根据最近的诺贝尔获奖者 Richard Heck 的反应,使用相似的 Pd-NHC 水溶性催化剂6(图7)做了催化反应。他们使用碘苯和苯乙烯作为底物,加热到90°C,反应1.5 h,得到产率为93%的反式二苯乙烯产物,它的转化频率(TOF)值是570 h⁻¹。通过多次循环实验,观察到催化剂活性的微小损失,使用聚合数不同的催化剂P1、P2、P3催化的 Heck 偶联反应结果表1所示。

表1 Heck 偶联反应结果

Table 1 Calculation results of Heck coupling reactions

催化剂6	反应时间/h	反式二烯烃产率/%	TOF/h ⁻¹
P1	2	> 93	150
P2	1.5	> 93	570
P3	1.5	> 93	530

之后,他们进一步拓展底物,使用催化剂6和相关催化剂进行了多次 Heck 反应。当催化剂量加到0.007eq,90°C温度下反应1.5 h,产率可达到93%^[19](图8)。

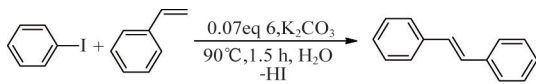


图8 水溶性氮杂环卡宾6催化的Heck偶联反应
Fig. 8 Heck coupling reactions carried out using water-soluble NHC catalysts 6

Luo等^[20]使用咖啡因派生出的水溶性氮杂环卡宾催化剂7,催化4-溴苯乙酮和丙烯酸甲酯在水溶剂的偶联反应。使用催化剂的量为0.02eq,加热到90°C反应12 h,反应结束后,产率高达92%(图9)。其他已知相似反应,甚至是使用芳基氯化物作为底物,在非水溶液体系中也展现出高的反应活性。

为进行比较, Lee等^[21]使用反应活性最好的氨基为侧链的水溶性氮杂环卡宾金属化合物8,在120°C温度下催化4-氯苯甲酮和苯乙烯的偶联反应,发现在DMA(DMA=二甲基乙

胺)中反应,得到的产率为40%,在离子液体中反应,反应2 h,产率达99%(图10)。然而,芳基氯化物作为底物,室温条件下的Heck偶联反应仅限于苯基膦催化体系^[22]。

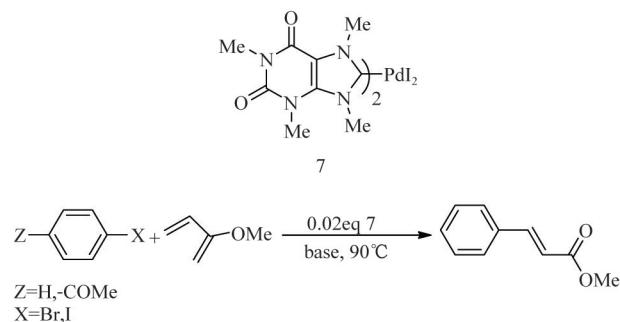


图9 水溶性氮杂环卡宾7催化的Heck偶联反应
Fig. 9 Heck coupling reactions carried out using water-soluble NHC catalysts 7

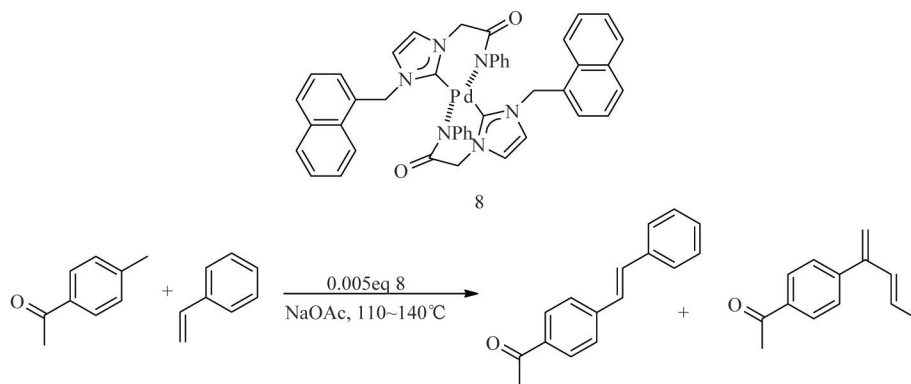


图10 水溶性氮杂环卡宾8催化的Heck偶联反应
Fig. 10 Heck coupling reactions carried out using water-soluble NHC catalysts 8

Luo等^[20]报道了催化剂9在Sonogashira偶联反应中的应用。同样催化剂量为0.02eq,使用4-溴硝基苯和苯乙炔作为

底物,氢氧化钾作为碱,反应结束后,分离产率达到96%(图11)。

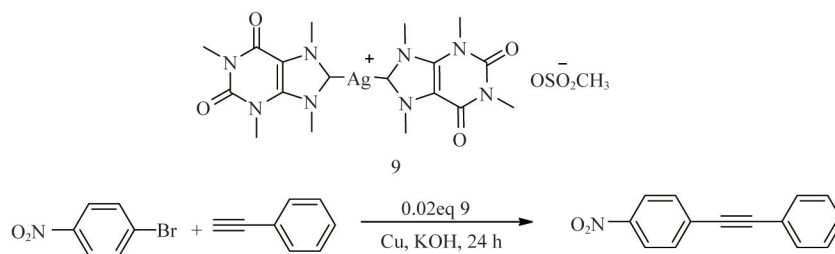


图11 水溶性氮杂环卡宾9催化的Sonogashira偶联反应
Fig. 11 Sonogashira coupling reactions carried out using water-soluble NHC catalysts 9

Plenio等^[23]报道了以芳基磺酸酯为侧链的水溶性氮杂环卡宾配体10(图12)在Sonogashira偶联反应中的应用,开展了一系列底物拓展实验。

催化剂量仅为0.0025eq,2-氯吡啶和不同种类的炔的偶

联反应就能达到非常高的产率,这一研究结果远超过之前的报道^[24]。例如, Yang等使用0.01eq Pd催化剂,2-氯吡啶和苯乙炔在DMA溶液中,80°C条件下反应24 h,产率仅为29%。

Plenio等^[23]利用相同的反应原料在H₂O/iPrOH 1:1混合

溶剂中, 90°C条件下反应 12 h, 产率就高达 94%(图 13)。

而 Zhou 等利用对甲基溴苯和丁基硫醇为反应原料, 使用水溶性氮杂环卡宾配体 10, 加入量为 0.01 eq, 催化金属有机领域中的 C-S 偶联反应, 在 H₂O/iPrOH 1:1 混合溶剂中, 70°C 条件下反应 13 h, 产率可以达到 64%(图 14)。同时, 大量拓展底物, 使用具有吸电子基和推电子基的取代溴苯和不同种类的一级、二级烷基硫醇进行反应, 最终都通过柱分离得到了目标产物, 产率都能达到 50%以上。

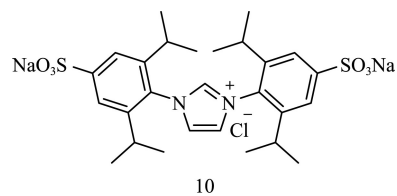


图 12 芳基磺酸酯为侧链的水溶性氮杂环卡宾配体 10
Fig. 12 Water-soluble NHC ligands 10 of the side chains of aromatic sulfonic acid ester

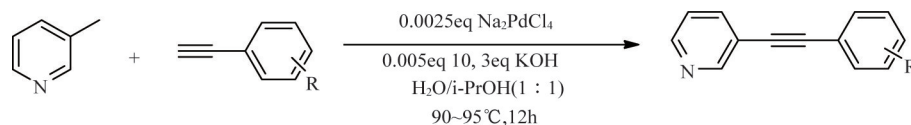


图 13 水溶性氮杂环卡宾 10 催化的 Sonogashira 偶联反应

Fig. 13 Sonogashira coupling reactions carried out using water-soluble NHC catalysts 10

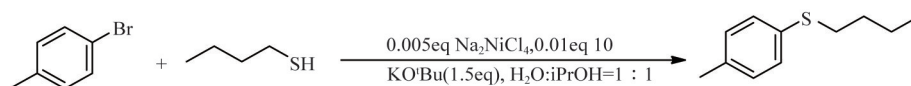


图 14 水溶性氮杂环卡宾 10 催化的 C-S 偶联反应

Fig. 14 C-S coupling reactions carried out using water-soluble NHC catalysts 10

2.3 氢化硅烷化反应

一些研究小组也报道了水溶性铂、铑金属氮杂环卡宾催化剂在氢化硅烷化反应中的催化应用^[25]。

例如环己酮的硅氢化反应, Ohta 等^[26]使用三甘醇为侧链的水溶性氮杂环卡宾配体键合金属 Rh 作为催化剂 11, 催化剂用量为 0.005 eq, 室温条件下, 尝试在不同溶剂中反应 3 h, 产率最高达 61%(图 15)。

在相似的条件, Virboul 等^[27]报道了使用 CH₂Cl₂ 作为溶剂, 12 作为催化剂, 室温反应 3 h, 产率能达到 72%。然而, 这 2 个反应在水溶液中没有得到结果, 这与 Flores 和 Jesus 报道的正好相反, 后两者是使用了 2 种具磺酸功能的 NHCs 催化剂 13/14(图 16)。

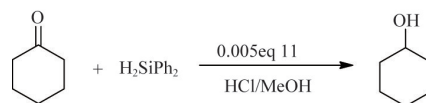
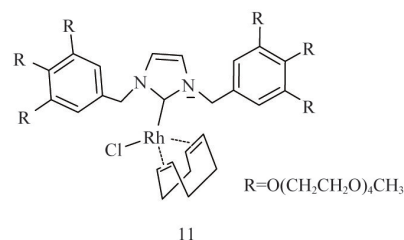


图 15 水溶性氮杂环卡宾 11 催化的氢化硅烷化反应
Fig. 15 Hydrosilylation reactions carried out using water-soluble NHC catalysts 11

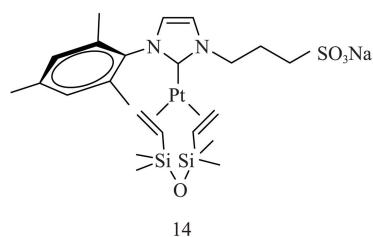
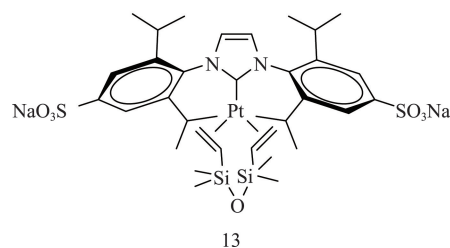
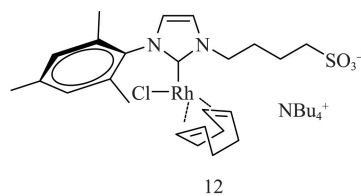


图 16 具磺酸功能的 NHCs 催化剂

Fig. 16 NHCs catalysts with sulfonic acid function

他们使用1-辛炔和不同的硅烷作为底物,控制催化剂量范围为0.005~0.001eq,30℃温度下在水溶剂中反应6 h,产率可达到94%。这与其他类似的NHC催化剂催化水体系中的反应相比,结果令人吃惊。然而,在循环实验中发现,催化剂13和14使用多次后,催化活性急剧下降。因此,这2个NHC-Pt催化剂还需在提高其稳定性这一方面做更大的努力^[28]。

2.4 催化加氢反应

水溶性钌氮杂环卡宾化合物另一个可能的应用是水溶剂中的催化加氢反应^[29]。

Herrmann等^[30]最近报道了Ru化合物15催化的苯乙酮在水中的加氢反应。当催化剂量为0.025 eq,室温条件下,氢气压力为4 MPa,反应21 h,产率能达到87%(图17)。

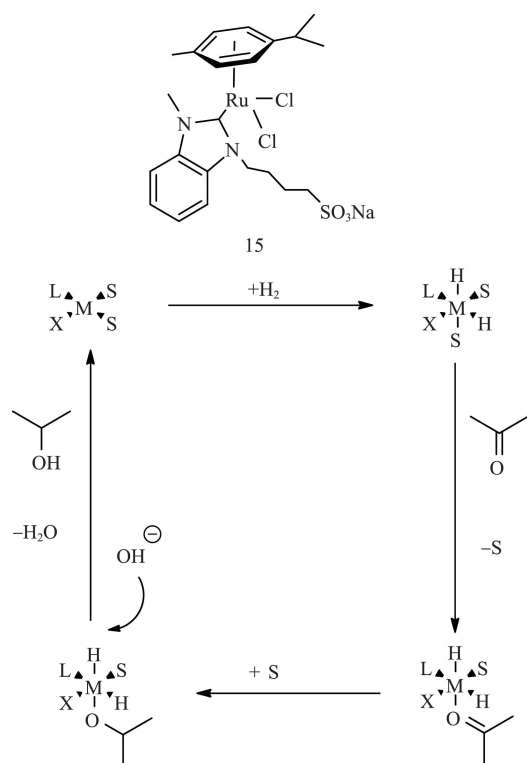


图17 苯乙酮在水中的加氢反应
Fig. 17 Hydrogenation of acetophenone in water

Csabai等^[31]同样报道了使用水溶性氮杂环卡宾催化剂能提高其溶解性这一性质催化苯乙酮在水中的加氢反应。当催化剂16(图18)量仅为0.007eq,氢气压力降至1 MPa,得到的反应物转化率可达到46%,TOF值是65 h⁻¹。

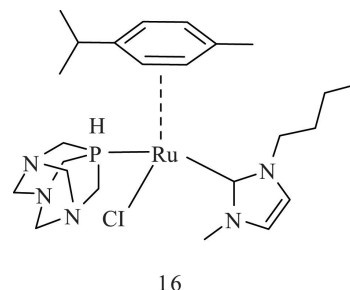


图18 水溶性氮杂环卡宾催化剂16
Fig. 18 Water-soluble NHC catalysts 16

Peris等^[32]报道了具有磺酸功能的铱金属氮杂环卡宾催化剂17和18催化水中CO₂还原为甲酸钾的还原反应(图19)。同时还报道了正丁基取代17和18的同类催化剂与未被取代的催化剂对比实验。在6 MPa(H₂:CO₂为1:1)气体压力下,加热到80℃反应,正丁基取代的催化剂TON(底物用量/催化剂用量,表示催化剂可以周转的最大圈数)值为243,而未被取代的水溶性铱金属氮杂环卡宾化合物17和18的TON值分别为1247和1663。由此可得出结论,在这些反应中,良好的水溶性是防止催化剂失活的关键因素。在更严谨的条件下,能够检测到的催化剂TON值最高可达到190000(200℃,75 h,扣除未加催化剂形成的甲酸的背景浓度),这个值是在这一领域中能得到的最高值^[33]。

2.5 烯烃复分解反应

烯烃间的复分解反应是过渡金属催化反应中最有趣的反应之一。对于水为溶剂的催化反应,烯烃复分解反应无疑是最好的,这是因为Ru金属为中心的催化体系具有高稳定性^[34]。极性底物在水体系中的复分解反应是十分容易的,此外,水溶性催化剂的亲水体系对于将它们从非极性反应体系分离出来是有利的。在这个领域中,已经开展了一系列水溶

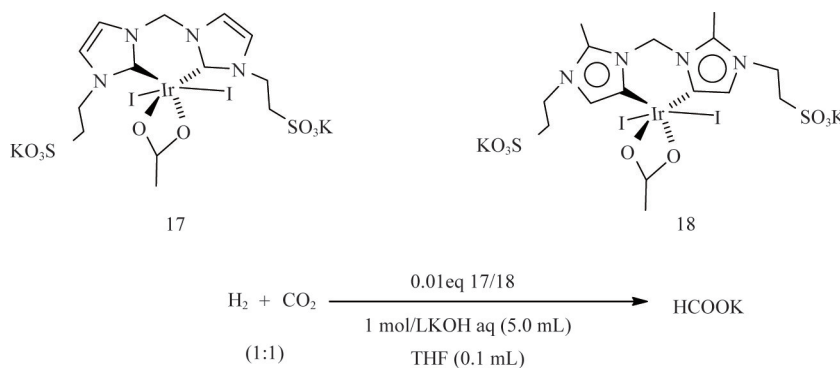


图19 CO₂在水中的还原反应
Fig. 19 CO₂ reduction reaction in water

性氮杂环卡宾研究工作,并受益于水溶性氮杂环卡宾化合物的这两点优势。

Gallivan 等^[35]使用离子取代的有空间阻碍的降冰片烯为底物,检测了催化剂 19 在水中的开环复分解反应(图 20)。与同类水溶性的双膦配体催化剂相比,催化剂 19 反应活性较高。酸性条件下,加热到 45°C,反应 24 h,转化率能达到 95%。

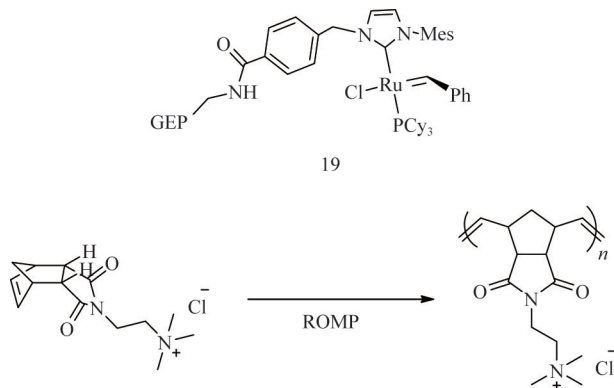


图 20 开环复分解反应

Fig. 20 Ring-opening metathesis polymerization reaction

Hong 等^[36]报道了同样底物的反应,使用催化剂 20(图 21)同样能够检测到这个反应具有较高的反应活性。不同的是,这个反应不需要加入盐酸提高其催化活性,使用 0.05eq 催化剂,45°C 温度下反应 3 min,即可实现反应物完全转化。

进一步, Jordan 等^[37]使用胺功能化的水溶性氮杂环卡宾催化剂 21(图 22),催化同样底物的 ROMP 反应(图 18)。为了对比,他同时使用催化剂 19 和 20 做了相同的催化反应,催化剂量加到 0.03eq, 3 个反应的活性似乎没有任何差异, 3 min

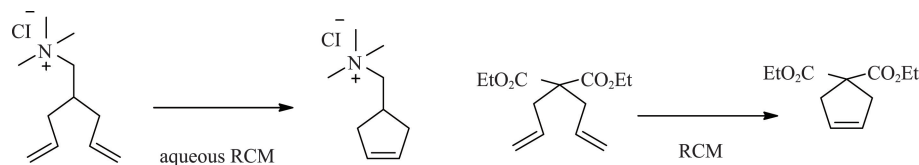


图 23 闭环复分解反应

Fig. 23 Ring-closing metathesis reaction

Hong 等^[38]在 CH_2Cl_2 溶剂中也做了这个反应,催化剂 20 与传统的 Grubbs II 和 Grubbs-Hoveyda 催化剂相比具有高的反应活性, 0.01eq 催化剂, 30°C, 反应 35 min, 转化率即可达到 99%。

另外, Balof 等^[39]在苯溶剂中使用胺功能化的水溶性催化剂 22(图 24)做了相同的 RCM 反应,与 Grubbs II 和 Grubbs-Hoveyda 催化剂相比,这 3 类催化剂均有较高的催化活性。催化剂量为 0.005eq, 室温反应 1 h, 催化剂 Grubbs-Hoveyda 催化转化率为 70%, 催化转化率为 60%, 而催化剂 Grubbs II 催化转化率仅为 45%。然而,水溶性催化剂 22 可以较好的从反

即可观察到反应物完全转化。但是,结果却可以充分说明,水溶性氮杂环卡宾钌化合物是十分好的催化剂来催化烯烃复分解反应。

另一个可以催化的反应是闭环复分解反应(图 23)。Gallivan 等^[35]测试了 45°C 条件下甲醇溶液中的 RCM 反应,并比较了水溶性的 Grubbs I 和催化剂 19 的催化活性,前者催化剂量虽已加到 0.05eq, 但最高转化率仅有 40%。与 Grubbs I 催化剂相比较,催化剂 19 具有明显的高催化活性。

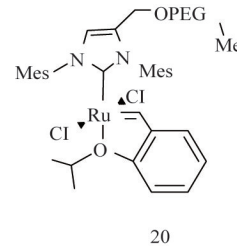


图 21 聚合功能的水溶性氮杂环卡宾催化剂 20

Fig. 21 Polymerization functionalized water-soluble NHC catalysts 20

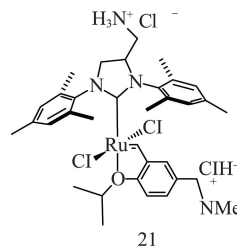


图 22 胺功能化的水溶性氮杂环卡宾催化剂 21

Fig. 22 Amine functionalized water-soluble NHC catalysts 21

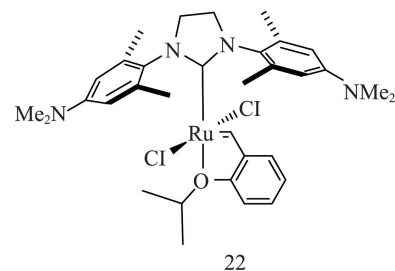


图 24 胺功能化的水溶性氮杂环卡宾催化剂 22

Fig. 24 Amine functionalized water-soluble NHC catalysts 22

应体系中分离出来,分离方法是:猝灭反应,反应体系中加入一定量的盐酸,类似二价阳离子的 22 立刻沉淀下来,用尽量减少钌损失的方法将沉淀过滤出来。酯基为取代基的催化剂 23、24 同样在 CH_2Cl_2 溶剂中做了相同的反应,得到的转化率与使用 Grubbs II 得到的转化率相似。进一步看,半乳糖功能化催化剂 24 的催化活性比葡萄糖取代基的 23 催化活性高^[40](图 25)。

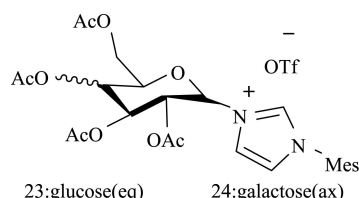


图 25 葡萄糖/半乳糖功能化的催化剂 23/24
Fig. 25 Glucose/galactose functionalized water-soluble NHC catalysts 23/24

最后,分别使用 0.05eq 催化剂 20 和 21 在水中利用二烯做了水溶性 RCM 反应。使用催化剂 20,室温下反应 12 h,转化率达 95%。与之对比,使用小分子催化剂 21,30℃条件下反应 30 min,转化率也达 95%^[36,37]。值得注意的是,传统的非水溶性的 Ru 氮杂环卡宾催化剂在这种水溶性 RCM 反应中是不适用的。

3 结论

氮杂环卡宾因催化效率高、选择性好和稳定性比较好及应用范围广而在选择性催化有机反应中发挥着越来越重要的作用。然而,氮杂环卡宾过渡金属化合物的催化应用只能限制在有毒、易致癌、易燃易爆的有机溶剂中进行反应。因此,通过引入一些亲水功能化基团,使得氮杂环卡宾金属化合物的亲水性不断增强,成为水溶性氮杂环卡宾金属化合物,这使得其在工业应用中也具有很大的潜在优势。在这一领域中大量文献也报道了水溶性过渡金属氮杂环卡宾化合物的催化研究应用。研究发现,水溶性氮杂环卡宾金属化合物催化烯烃复分解反应和加氢反应中催化效果最好。当然,水溶性氮杂环卡宾金属化合物在 Suzuki 偶联反应、其他 C-C 偶联反应和氢化硅烷化反应中也具有好的催化效果。然而,水溶性氮杂环卡宾金属化合物在整个催化领域的研究工作仍然有待开拓。例如,这种类型的配体非常适合水性介质或离子液体介质中的催化氧化反应。这一领域的研究将会在未来越来越重要,很有希望研究出更加环境友好和能源节约的催化反应。

参考文献 (References)

[1] Öfele K. 1,3-Dimethyl-4-imidazolylidene-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1968, 12(3): 42-43.

[2] Wanzlick H W, Schönherr H J. Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1968, 7(2): 141-142.

[3] 刘波, 张娜, 陈万芝. 过渡金属 N-杂环卡宾配合物合成[J]. 化学进展, 2010, 22(11): 2134-2146.

Liu Bo, Zhang Na, Chen Wanzhi. The synthesis of transition metals N-heterocyclic carbene[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(11): 2134-2146.

[4] Glorius F. N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis[M]. Berlin: Springer, 2007: 1-20.

[5] Herrmann W A, Gooßen L J, Spiegler M. Functionalized imidazoline-2-ylidene complexes of rhodium and palladium[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1997, 547(2): 357-366.

[6] Shaughnessy K H. Hydrophilic ligands and their application in aqueous-phase metal-catalyzed reactions[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(2): 643-710.

[7] Butler R N, Coyne A G. Water: Nature's reaction enforcer-comparative effects for organic synthesis "In-Water" and "On-Water"[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(10): 6302-6337.

[8] Panzner M J, Tessier C A, Cannon C L, et al. N-Heterocyclic carbene-silver complexes: A new class of antibiotics[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2007, 251(5): 884-895.

[9] Hassan J, Sevignon M, Gozzi C, et al. Aryl-Aryl bond formation one century after the discovery of the Ullmann reaction[J]. Chemical Reviews, 2002, 102(5): 1359-1470.

[10] Leadbeater N E, Marco M. Ligand-free palladium catalysis of the Suzuki reaction in water using microwave heating[J]. Organic Letters, 2002, 4(17): 2973-2976.

[11] Diebolt O, Braunstein P, Nolan S P, et al. Room-temperature activation of aryl chlorides in Suzuki-Miyaura coupling using a $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{NHC})_2]$ complex (NHC = N-heterocyclic carbene)[J]. Chemical Communication, 2008, 27(27): 3190-3192.

[12] Fleckenstein C, Roy S, Leuthau S, et al. N-heterocyclic carbenes for Suzuki coupling in water[J]. Chemical Communication, 2007, 27(27): 2870-2872.

[13] Karimi B, Akhavan P F. A novel water-soluble NHC-Pd polymer: An efficient and recyclable catalyst for the Suzuki coupling of aryl chlorides in water at room temperature[J]. Chemical Communication, 2011, 27(47): 7686-7688.

[14] Turkmen H, Can R, Cetinkaya B. Aqueous-phase Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions catalyzed by Pd-NHC complexes[J]. Dalton Transactions, 2009, 35(35): 7039-7044.

[15] Turkmen H, Pelit L, Cetinkaya B. Water-soluble cis- $[(\text{NHC})\text{PdBr}_2(\text{TPPTS})]$ catalysts and their applications in Suzuki-Miyaura coupling of aryl chlorides[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 348(1): 88-93.

[16] Beletskaya I P, Cheprakov A V. The Heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis[J]. Chemical Reviews, 2000, 100(8): 3009-3066.

[17] Chinchilla R, Najera C. The Sonogashira Reaction: A booming methodology in synthetic organic chemistry[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(3): 874-922.

[18] Schonfelder D, Fischer K, Schmidt M, et al. Poly(2-oxazoline)s functionalized with palladium carbene complexes: soluble, amphiphilic polymer supports for C-C Coupling reactions in water[J]. Macromolecules, 2005, 38(2): 254-262.

[19] Schonfelder D, Nuyken O, Weberskirch R. Heck and Suzuki coupling

- reactions in water using poly(2-oxazoline)s functionalized with palladium carbene complexes as soluble, amphiphilic polymer supports[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, 690(22): 4648-4655.
- [20] Luo F T, Lo H K. Short synthesis of bis-NHC-Pd catalyst derived from caffeine and its applications to Suzuki, Heck, and Sonogashira reactions in aqueous solution[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2011, 696(6): 1262-1265.
- [21] Lee J Y, Cheng P Y, Tsai Y H, et al. Efficient Heck reactions catalyzed by palladium(0) and -(II) complexes bearing N-Heterocyclic carbene and amide functionalities[J]. *Organometallics*, 2010, 29(17): 3901-3911.
- [22] Littke A F, Fu G C. A versatile catalyst for Heck reactions of aryl chlorides and aryl bromides under mild conditions[J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2001, 123(29): 6989-7000.
- [23] Roy S, Plenio H. Sulfonated N-Heterocyclic carbenes for Pd-catalyzed Sonogashira and Suzuki-Miyaura coupling in aqueous solvents[J]. *Advanced Synthesis Catalysis*, 2010, 352(6): 1014-1022.
- [24] Yang F, Cui X, Li Y N, et al. Cyclopalladated ferrocenylimines: efficient catalysts for homocoupling and Sonogashira reaction of terminal alkynes[J]. *Tetrahedron*, 2007, 63(9): 1963-1969.
- [25] Riener K, Hçgerl M P, Gigler P, et al. Rhodium-catalyzed Hydro-silylation of ketones: catalyst development and mechanistic insights[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(4): 613-621.
- [26] Ohta H, Fujihara T, Tsuji Y. N-Heterocyclic carbene ligands bearing hydrophilic and/or hydrophobic chains: Rh(I) and Pd(II) complexes and their catalytic activity[J]. *Dalton Transactions*, 2008, 3(3): 379-385.
- [27] Morgane A N, Virboul M, Lutz M A, et al. One-pot synthesis and immobilisation of Sulfonate-Tethered N-Heterocyclic carbene complexes on Polycationic Dendrimers[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2009, 15(39): 9981-9986.
- [28] Silbestri G F, Flores J C, Jesffls E D. Water-Soluble N-Heterocyclic carbene Platinum(0) complexes: recyclable catalysts for the Hydro-silylation of alkynes in water at room temperature[J]. *Organometallics*, 2012, 31(8): 3355-3360.
- [29] Dwars T, Oehme G. Complex-catalyzed Hydrogenation reactions in aqueous media[J]. *Advanced Synthesis Catalysis*, 2002, 344(3): 239-260.
- [30] Syska H, Herrmann W A, Kühn F E. Water-soluble carbene complexes as catalysts for the hydrogenation of acetophenone under hydrogen pressure[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2012, 703(15): 56-62.
- [31] Csabai P, Jo F. Synthesis and catalytic properties of new water-soluble Ruthenium(II)-N-heterocyclic carbene complexes[J]. *Organometallics*, 2004, 23(23): 5640-5643.
- [32] Azua A, Sanz S, Peris E. Water-soluble Ir^{III} N-heterocyclic carbene based catalysts for the reduction of CO₂ to formate by transfer hydrogenation and the deuteration of aryl amines in water[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(14): 3963-3967.
- [33] Himeda Y N, Sugihara H, Kasuga K. Simultaneous tuning of activity and water solubility of complex catalysts by acid-base equilibrium of ligands for conversion of carbon dioxide[J]. *Organometallics*, 2007, 26(3): 702-712.
- [34] Binder J B, Blank J J, Raines R T. Olefin metathesis in homogeneous aqueous media catalyzed by conventional ruthenium catalysts[J]. *Organic Letters*, 2007, 9(23): 4885-4888.
- [35] Gallivan J P, Jordan J P, Grubbs R H. A neutral, water-soluble olefin metathesis catalyst based on an N-heterocyclic carbene ligand[J]. *Tetrahedron Letters*, 2005, 46(15): 2577-2580.
- [36] Hong S H, Grubbs R H. Highly active water-soluble olefin metathesis catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(11): 3508-3509.
- [37] Jordan J P, Grubbs R H. Small-molecule N-heterocyclic carbene containing olefin-metathesis catalysts for use in water[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(27): 5152-5155.
- [38] Hong S H, Grubbs R H. Efficient removal of Ruthenium byproducts from olefin metathesis products by simple aqueous extraction[J]. *Organic Letters*, 2007, 9(10): 1955-1957.
- [39] Balof S L, Steven J P, Berger N J, et al. Olefin metathesis catalysts bearing a pH-responsive NHC ligand: a feasible approach to catalyst separation from RCM products[J]. *Dalton Transactions*, 2008, 42(42): 5791-5799.
- [40] Keitz B K, Grubbs R H. Facile synthesis of efficient and selective Ruthenium olefin metathesis catalysts with sulfonate and phosphate ligands[J]. *Organometallics*, 2010, 29(22): 403-408.

Study on catalytic application of water soluble N-heterocyclic carbene metal complex as organocatalysts

CUI Meili, GUO Fangjie, ZHOU Mingdong

School of Chemistry and Materials Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China

Abstract In recent years, water-soluble N-heterocyclic carbene metal complex have been widely used in organic synthesis due to its high catalytic efficiency, good selectivity and stability. It is playing an increasingly important role in the selective catalytic organic reactions and has aroused great concern. This paper reviews the types, the synthesis and the application of research results of water-soluble N-heterocyclic carbene metal compound in the field of organometallic catalytic chemistry, and its prospect is also depicted.

Keywords water-soluble; N-heterocyclic carbene; catalytic reaction

(编辑 田恬)