

光诱导氮杂环卡宾金属络合物催化研究进展

廖平¹, 王艳萍², 王之伊³, 王英俊¹, 秘云哲¹, 杨亮茹^{1*}

¹河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州

²濮阳职业技术学院能源与化学工程学院, 河南 濮阳

³河南工业大学国际教育学院, 河南 郑州

收稿日期: 2025年3月18日; 录用日期: 2025年5月30日; 发布日期: 2025年6月11日

摘要

氮杂环卡宾(*N*-Heterocyclic Carbenes, NHCs)本身具有高度共轭的平面五圆环结构, 在和金属中心配位后能够通过 σ - π 协同作用稳定金属中心的氧化态, 在光激发下, NHC配体能够通过分子内的电荷转移, 将能量高效地传递至金属中心, 使金属中心产生稳定的激发态活性。这种特殊的光物理性质能够显著地降低催化反应的活化能, 实现更加绿色的催化方式。配体的易修饰特点也有利于引入特征官能团对复杂光诱导催化体系中的副反应进程进行针对性限制, 甚至突破经典催化反应条件的局限性。此外, 光源参数波长和强度的精确可控性, 让光诱导的催化反应在复杂药物合成、功能材料制备以及光催化降解等多个重要领域都具有巨大的潜在应用价值。本文介绍了一系列具有光催化活性的氮杂环卡宾金属络合物的合成, 及其在光照条件下的催化应用及相关反应机理。

关键词

氮杂环卡宾金属络合物, 光诱导催化, 金属-配体电荷转移

Recent Advances in Photo-Induced Catalysis Mediated by *N*-Heterocyclic Carbene Metal Complexes

Ping Liao¹, Yanping Wang², Zhiyi Wang³, Yingjun Wang¹, Yunzhe Mi¹, Liangru Yang^{1*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

²School of Energy and Chemical Engineering, Puyang Vocational and Technical College, Puyang Henan

³School of International Education, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

Received: Mar. 18th, 2025; accepted: May 30th, 2025; published: Jun. 11th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 廖平, 王艳萍, 王之伊, 王英俊, 秘云哲, 杨亮茹. 光诱导氮杂环卡宾金属络合物催化研究进展[J]. 有机化学研究, 2025, 13(2): 94-103. DOI: 10.12677/jocr.2025.132010

Abstract

N-heterocyclic carbenes (NHCs) intrinsically possess a highly delocalized planar pentacyclic framework. Subsequent to coordination with the metallic core, they can stabilize the oxidation state of the metal via σ - π cooperative interactions. Upon photo-activation, NHC ligands are capable of transferring energy expeditiously to the metallic core through intramolecular charge displacement, thereby endowing the metallic core with stable excited-state reactivity. This distinctive photophysical property can significantly reduce the activation energy of the catalytic reaction, enabling a more environmentally friendly catalytic approach. The amenability of ligands to modification also facilitates the introduction of characteristic functional groups to specifically restrict the side-reaction processes in complex photo-induced catalytic systems, and even overcome the limitations of classical catalytic reaction conditions. Moreover, the precise controllability of the wavelength and intensity of the light source parameters endows photo-induced catalytic reactions with great potential application value in multiple important fields such as complex drug synthesis, functional material preparation, and photocatalytic degradation. This paper presents the synthesis of a series of *N*-heterocyclic carbene metal complexes with photocatalytic activity, as well as their catalytic applications under illumination conditions and the relevant reaction mechanisms.

Keywords

N-Heterocyclic Carbene Metal Complexes, Light-Induced Catalysis, Metal-Ligand Charge Transfer

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

本氮杂环卡宾金属络合物(NHC-M)因其高效且稳定的催化性能, 一直以来都在金属有机催化领域备受关注[1]。近些年, 光诱导催化作为一种在有机催化领域新兴的高效绿色合成手段迅速发展[2]。NHC-M络合物所展现的高效电子转移途径以及良好的底物兼容性使其逐渐成为光催化剂体系的热点研究方向, 实现了一些传统光催化剂难以达成的合成转化[3][4]。进一步了解光激发过程影响因素以及相应的催化机理将有利于合成具有特征性光催化活性的氮杂环卡宾金属络合物。在此背景下, 文章阐述了一系列特征官能团结构的氮杂环卡宾金属络合物的光物理化学性质以及相关的光诱导催化反应实例, 为优化和拓展该类型络合物的光诱导催化体系提供相应的参考。

2. 光诱导氮杂环卡宾金属络合物催化研究进展

2024年, Yang Li 课题组[5]为了寻找通过单电子转移(SET)过程实现多种含氮底物与未活化卤代烷烃偶联的通用方法, 报道了一种在原位生成的吡啶基卡宾配位的铜(I)催化剂 1, 在可见光照射下激发态铜的亲卤素性可以提取未活化的烷基碘化物/溴化物的卤化物原子, 使其在温和条件下实现未活化的烷基卤化物与各种 *N*-亲核试剂的 C-N 偶联, 并通过未活化的 3 (4-碘吡啶-1-羧酸叔丁酯)与 4 (对甲苯胺)偶联反应进行了进一步的验证。值得注意的是, 在催化实验中, 过量的 CuOAc 的加入会显著增强反应活性化合物 5 的产率提高, 在理论分析和实验验证发现双配体的络合物溶解在溶液中时往往会失去一个配体, 形成单配体 Cu(I)络合物 2 (如图 1 所示)。这为光激发反应机理的推测提供了重要的决断因素。同时通过对吡啶基的修饰 6a-c, 发现其发生供电子取代反应后, 会进一步增强原位生成的铜配合物的催化活性。

2018 年, Yu-Chen Hsu 等人[6]报道了一种双吡啶-环二胺强供电子结构的平面四边形钯配合物 **7a-c**, 用于光诱导催化 C-N 偶联反应。可见光激发态的有机金属光氧化还原一直以来选择以第二或第三排过渡金属进行配位, 因强自旋-轨道耦合有利于产生长寿命的三重激发态, Pd(II)激发态通常因为低能级的 d-d 态发生热失活而致使激发态寿命变短。该课题组选择 NHC 的强 σ 供电子效应提高钯络合物中低能级 d-d 态的能量解决了这一困境。成功地在 23 W 绿色、蓝色荧光灯下实现了芳香醛和仲胺的高效 C-N 偶联。并提出了相对应的光氧化还原机制(如图 2 所示), 首先, Pd(II)光致激发到 Pd(II)*激发态, 然后经氧化猝灭到 Pd(III), 从 O_2 产生超氧自由基。胺在整个催化循环中充当电子供体最后再生还原物质 Pd(II), 同时形成 H_2O_2 , 仲胺与芳香醛的亲核反应产生缩醛或缩醛加合物 **8**。然后被生成的 H_2O_2 氧化得到所需产物。

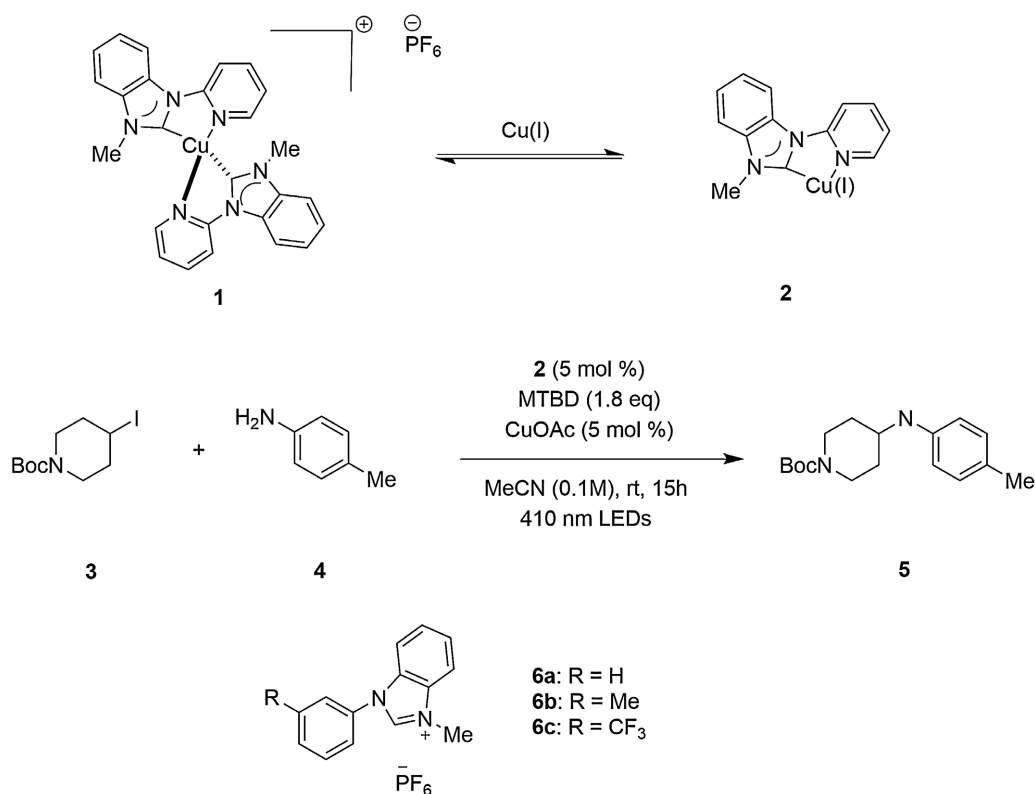


Figure 1. Synthesis of complex **1** and catalytic C-N coupling reaction

图 1. 络合物 **1** 的合成及催化 C-N 偶联

2022 年, Arnold 课题组[7]制备了一种由双齿芳氧基-N-杂环卡宾配体和 Ce 金属原子配位的络合物 **9a-b** 并成功地应用于选择性脱氟烷基化(如图 3 所示)。解决了一直以来 C-F 键的可控断裂困难问题, 芳氧基本身具有通过形成苯氧基配体自由基参与单电子氧化还原化学的潜力, 在氧化还原反应中一直备受关注, 而当其作为刚性双齿配体进行配位时具有吸收可见光的特殊性质。因此, 该催化剂可以在 40 W 蓝光照射下实现对三氟苯的脱氟烷基化。

2021 年, Hölzel T 课题组[8], 报道了一个以 1,3-双(三苯甲基)咪唑鎓盐[9]前体 **10** 进行去质子化、阴离子交换合成 NHC-Cu-吡啶络合物 **11**, 值得注意的是, 使用单三苯甲基取代的卡宾前体进行合成时会得到双卡宾络合物, 经报道该结构没有光学性质, 因此确定大空间位阻取代基修饰阻止了简单吡啶衍生物形成三配位的双配体配合物, 成功得到了发光 NHC-Cu(I)铜络合物 **12** (如图 4 所示)。固体状态下或者聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜中掺杂 10%时会发出强烈的蓝、橙色光。配体的刚性结构也降低了非辐射

衰减途径,使得三重态能够被观察到。辐射速率常数效率 $k_r = 10^5 \text{ s}^{-1}$ 也证明了存在热激活延迟荧光(TADF)或高效的 MLCT 磷光。进一步健全了光诱导催化 NHC-M 材料的合成研究。

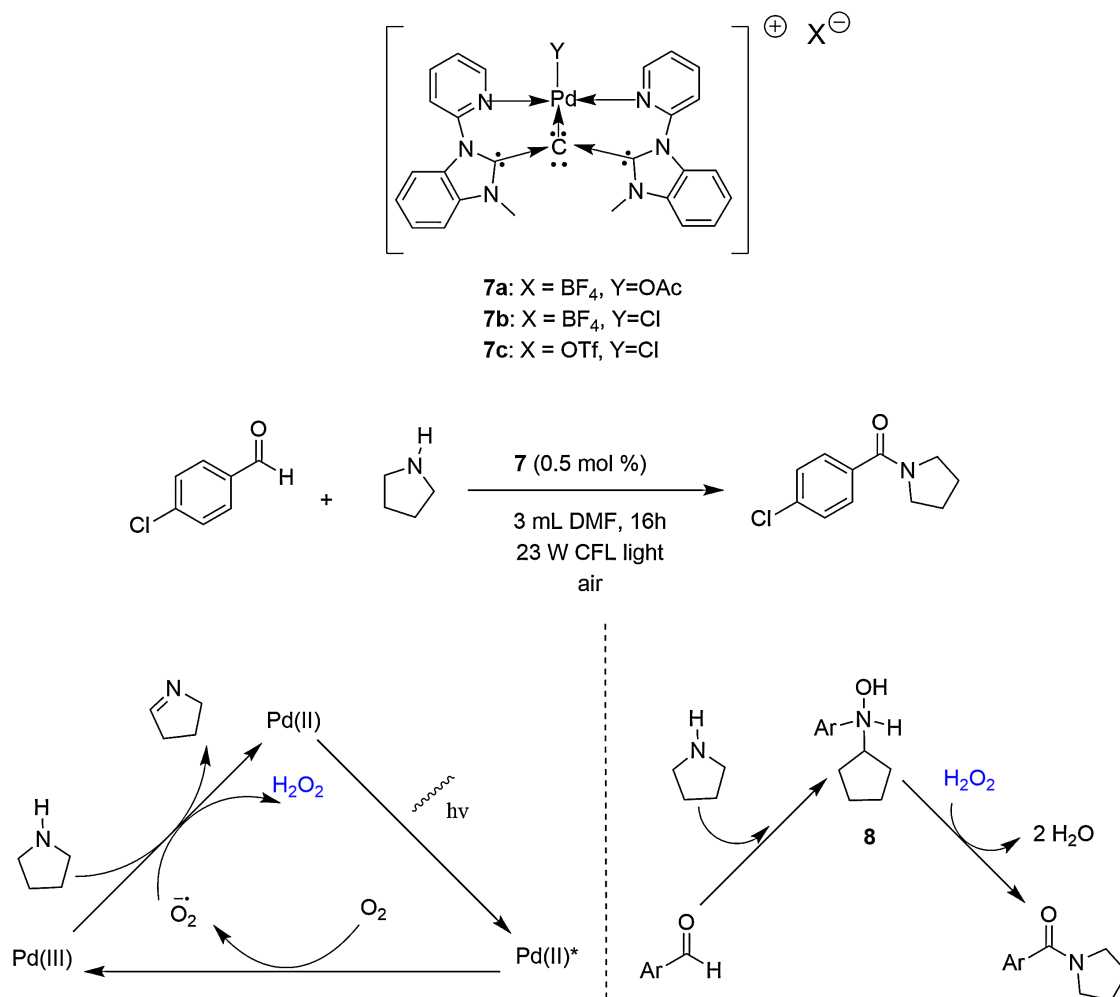


Figure 2. Synthesis of complex 7 and mechanism of photo-induced catalytic C-N

图 2. 络合物 7 的合成及光诱导催化 C-N 偶联机理

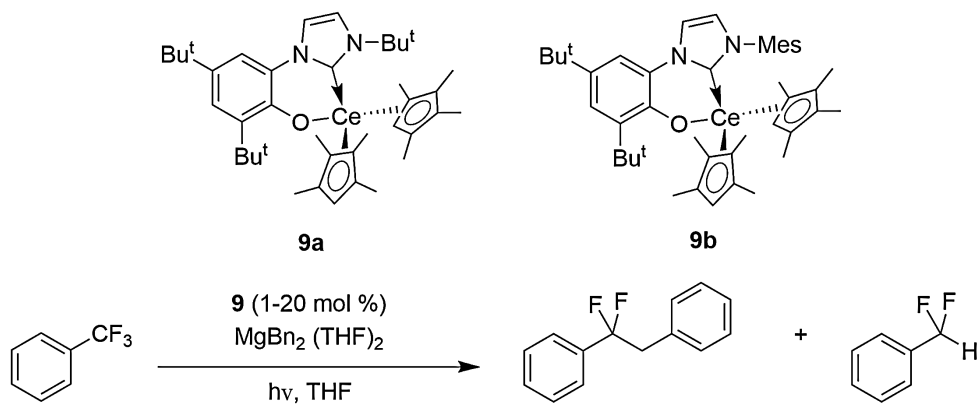


Figure 3. Synthesis of complex 9 and defluoroalkylation

图 3. 络合物 9 的合成及脱氟烷基化

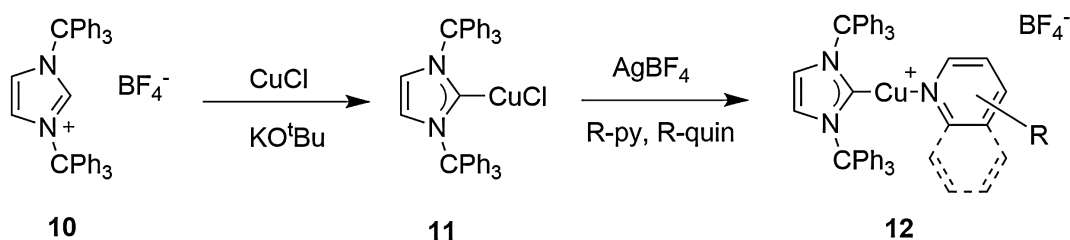


Figure 4. Synthesis of complex 12

图 4. 络合物 12 的合成

2022 年, Bissemer 课题组[10]通过直接金属化法将杂芳烃官能团化的咪唑鎓盐 13 与一系列的金属羰基化合物[M]反应, 得到了 5 种[ML(CO)₃X]卡宾络合物 14a-d 和 15 (如图 5 所示)。其中 15 在空气中不能稳定存在, 在光物理性质研究时出现困难, 而络合物 14a-d 均测得对应的高能吸收带, 以 467 nm 蓝光照射激发到最低的金属-配体电荷转移(MLCT)态时具有光反应活性。在介导对甲氧基苯乙烯的烯基磺酰化反应中成功得到了磺酰胺基的产物 16, 14a 和 14d 所表现出的良好催化活性, 证明其足够作为光氧化还原催化剂来进行催化反应。先前铬的光氧化还原催化剂的研究主要集中在作为强氧化剂加成反应的用途, 而 14a 的催化活性表明 Cr 络合物能够促进以更容易还原的转移剂为特征 ATRA 反应, 为开发涉及非常规内球电子转移途径的光诱导 ATRA 反应提供了有效实验依据。

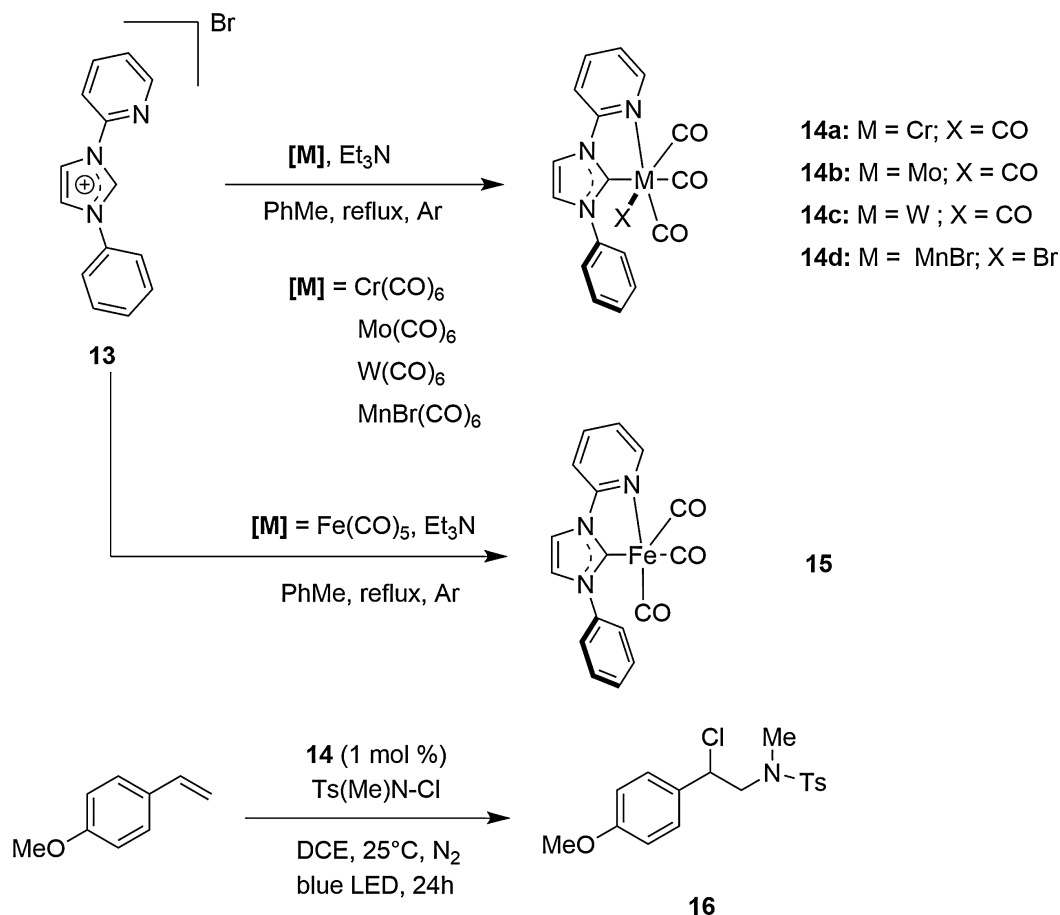


Figure 5. Synthesis of complexes 14~15 and catalytic sulfonation reactions

图 5. 络合物 14~15 的合成及催化磺酰化反应

2022 年, Steven P. Nolan 课题组[11]合成报道了一种氮杂环卡宾-金-咪唑基络合物 17 (如图 6 所示), NHC 及咪唑基官能团成功配位使络合物展现出优异的光物理化学性质, 在乙醇溶液中的光激发态寿命显著增加, 并且其能量转移值(ET)突破了传统铱金属光催化剂的能垒, 证明其具有超越传统光敏剂的光诱导催化活性。在光诱导催化未进行基团保护的吲哚衍生物 18 的分子内环化加成反应中展现出优异的催化性能, 以较高的产率得到目标产物 19, 进一步通过对络合物进行循环伏安法测试和发光猝灭研究得出了相应的电子转移机制为提高能量转移效率的研究奠定了基础。

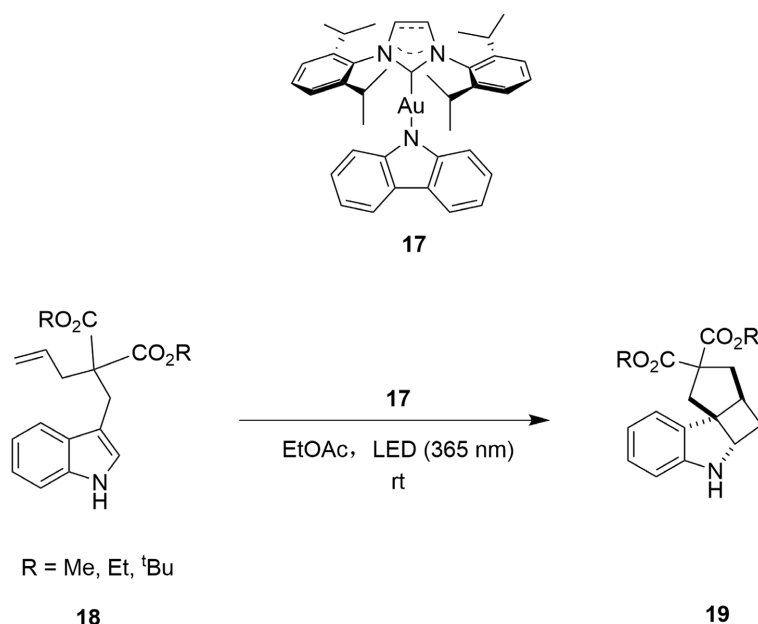


Figure 6. Synthesis of complex 17 and the catalytic intramolecular cyclization reaction
图 6. 络合物 17 的合成及催化分子内环化反应

2023 年, Xinyuan Ma 等人[12]通过双 NHC 盐 20 和[Au(DMS)Cl]化合物合成了一系列的芳基桥联配合物 21, 然后一锅煮法进行咪唑官能团化, 最终得到双核桥联 NHC-金络合物 22 (如图 7 所示)。并发现取代基的空间位阻和弱碱性环境是影响产率的关键因素。在 $\lambda = 365 \text{ nm}$ 的光照条件下对(1E,1'E)-氧双(丙-1-烯-3,1-二基)二苯 23 的分子内[2+2]环加成反应中表现出优异的性能, 对比最新研究的[Au(SIPr)(Cbz)]的催化剂, 能够普遍缩短 15 分钟的反应时间, 并且能在乙酸乙酯溶剂体系中依旧保持高催化活性, 充分体现了其优异的催化能力和溶剂耐受性。

2024 年, Wenger 小组[13]以钳形的双 NHC 配体 25 和 FeBr_2 反应得到了具有顺磁性的 NHC-Fe(III)络合物 26 (如图 8 所示), 26 在 375 nm 处均检测到 $\pi-\pi^*$ 跃迁(^2LC)和 $^2\text{MLCT}$ 跃迁的叠加吸收带。25 的低能量吸收带为 630 nm, 26 的低能量吸收带为 800 nm 具有显著的 LMCT 特征。络合物 26 中由于供电子胺基修饰的配体更容易被氧化, 因此低能量吸收带出现红移, 伴随 $^2\text{LMCT}$ 寿命从 267 ps 减少到 6.5 ps。在光诱导催化重氮盐的 C-H 芳基化反应中体现为具有长 $^2\text{LMCT}$ 寿命的光反应活性更高。因此, 为保证催化反应的顺利进行, 需要选取需要具有非常正的还原电位的高活性底物, 还需要提供较高的底物浓度, 以加强双分子电子转移与 $^2\text{LMCT}$ 的固有衰变之间优势, 在一定程度上揭示了 NHC 上官能团修饰对 $^2\text{LMCT}$ 能量的影响因素。

2024 年, Macarena Poyatos 课题组[14]合成了蔡二亚胺(NDI)官能化的 NHC-Au 络合物 28, 循环伏安法测得氧化激发态电位 $E_{\text{ox}}^*(1\cdot-/1^*) = -0.86 \text{ V}$, 还原激发态电位 $E_{\text{red}}^*(1^*/1\cdot-) = 1.34 \text{ V}$, 表明处于激发

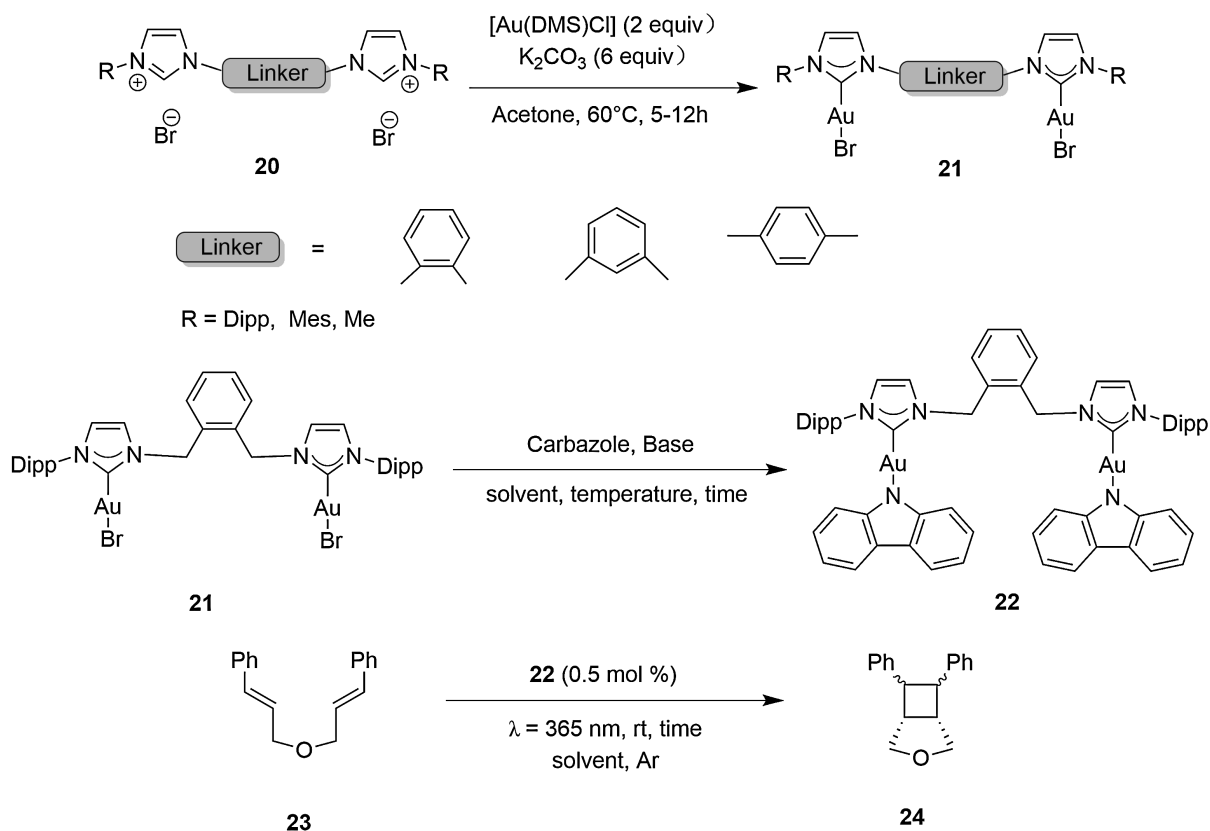


Figure 7. Synthesis of complex 21 and catalytic cycloaddition reactions

图 7. 络合物 21 的合成及催化环加成反应

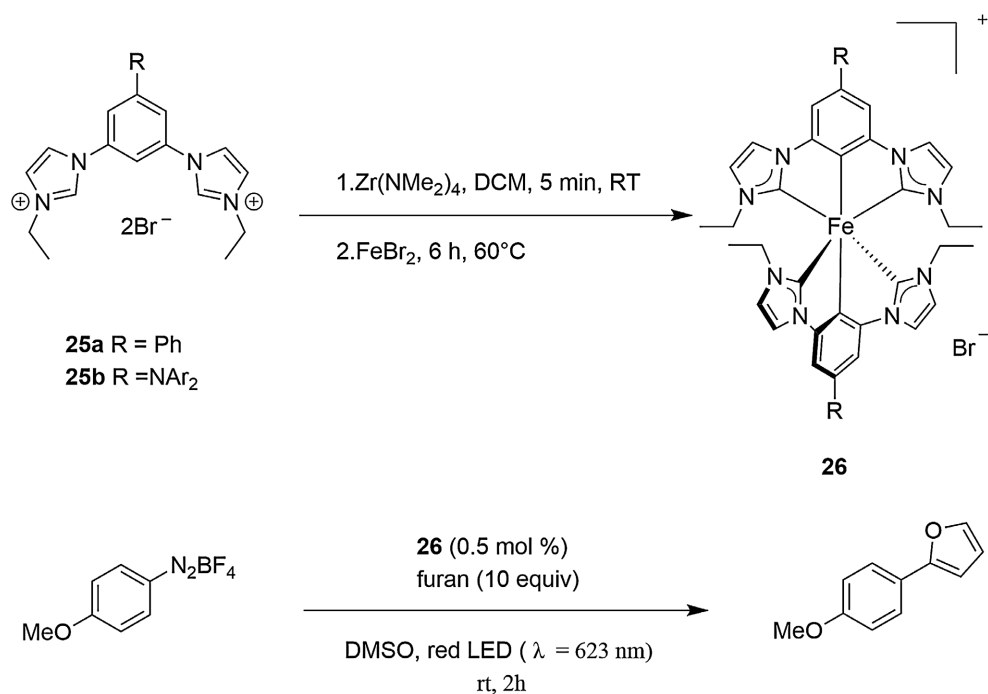


Figure 8. Synthesis of complex 26 and C-H activation

图 8. 络合物 26 的合成及 C-H 活化

态的 28 是一种强氧化剂和温和还原剂, 这正是光敏剂的重要特点。基于这些结论, 创造性地将 28 与 27 (2-吡啶基苯重氮四氟硼酸盐) 进行氧化加成得到了络合物 29 (如图 9 所示), 与具有光活性的酞二酰亚胺 (NDI) 相连使得该络合物能够光照条件下生成单线态氧, 因此, 能够有效地催化环状和链状烯烃的内过氧化和过氧化反应。既能参与 TTET 过程又能参与光氧化还原催化反应, 成功得到一种非常罕见的“二合一”金属光氧化还原催化剂。并成功在 LED ($\lambda = 527 \text{ nm}$) 的条件下高效催化了炔基硅烷与芳基重氮盐的 C-C 偶联。

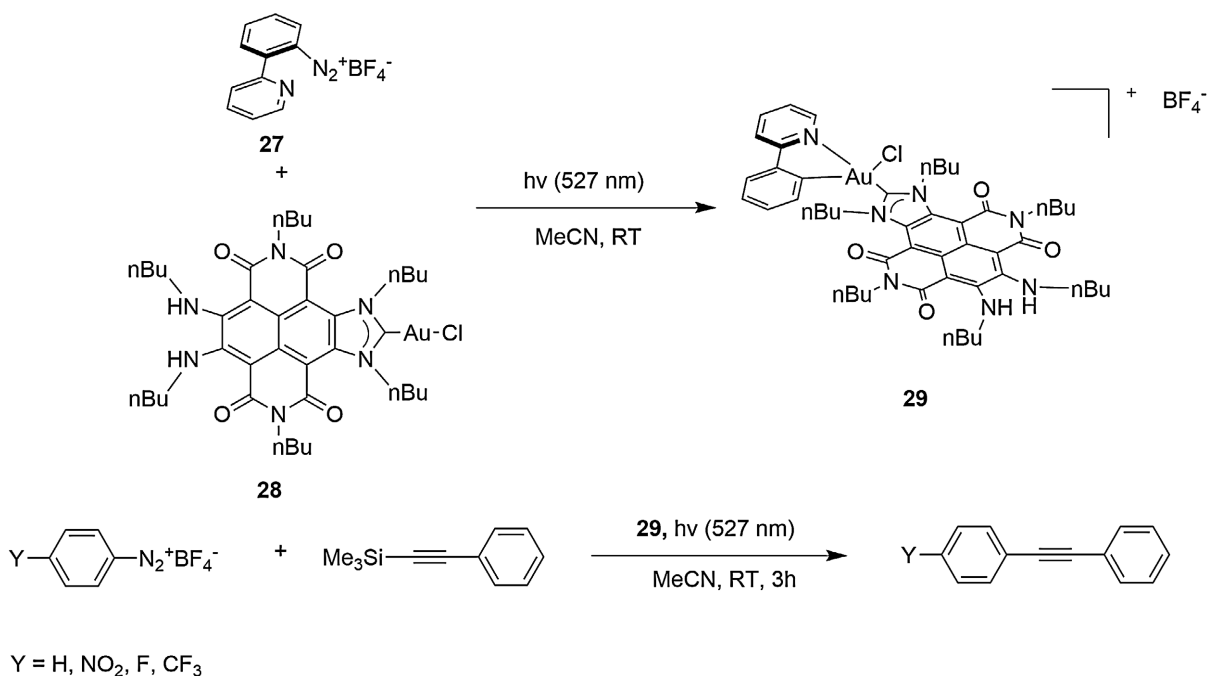


Figure 9. Synthesis of complex 29 and catalytic C-C coupling

图 9. 络合物 29 的合成及催化 C-C 偶联

2024 年, Goi 课题组[15]报道了一种立体对称的双 NHC-Fe(III)络合物 31, 通过含有两个易于去质子化的碳原子的苯并咪唑碘盐前体 30, 使用 KHMDS 对弱酸性苯基 C-H 键进行第一次去质子化, 然后使用 K₂CO₃ 夺取酸性更强的咪唑环上碳上的氢达到二次去质子目的(如图 10 所示)。在紫外光 LED (10 W, 365 nm)照射下实现了对甲基丙烯酸甲酯(MMA)光控原子转移自由基聚合反应。并且证明络合物的高稳定性使得通过原子转移自由基聚合(ATRP)机制介导的 MMA 光聚合反应不存在其他副反应竞争。

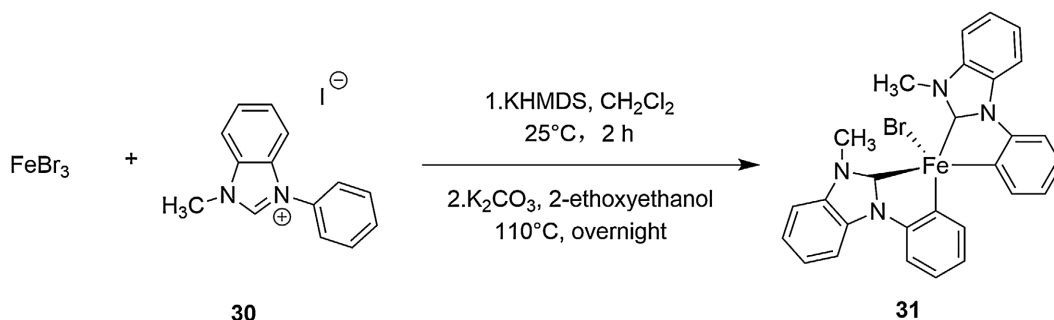


Figure 10. Synthesis of complex 31

图 10. 络合物 31 的合成

2024 年, Qingyun Wan 等人[16]报道了具有双核结构的环番型四齿 NHC-Cu 络合物 32 (如图 11 所示), 结构中由于 Cu- π (芳烃)的相互作用, 抑制了络合物的非辐射衰变过程, 提高了其激发态的反应活性, 可见光区域对光的吸收能力也得到增强, 实验数据表明在 378 nm 有强烈的吸收, 摩尔吸光系数 ϵ 高达 $6.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这也证明该催化剂能够更高效地利用光能。在光诱导催化 N-苯基四氢异喹啉 33 与环丙基的烷基卤化物进行的 C-C 偶联反应中展现出优异的催化活性。以优异的产率得到化合物 34。

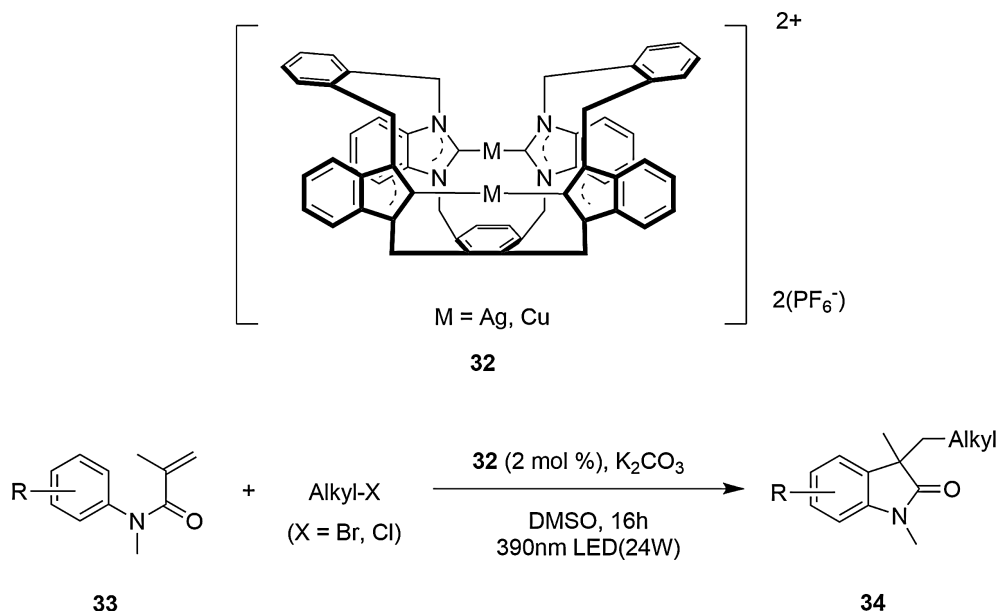


Figure 11. Synthesis of complex 32 and catalytic C-C coupling

图 11. 络合物 32 的合成及催化 C-C 偶联

可以看出, NHC-金属光催化体系提升催化效率的关键是配体的强 σ 供电子性质和刚性结构, 前者可调控金属中心电子态并延长激发态寿命, 后者能抑制非辐射衰减并增强光吸收能力。Yang Li 课题组发现激发态铜通过单电子转移(SET)过程活化烷基卤化物, Hsu 等人开发了双路径协同促进了胺的氧化偶联, 成功揭示了 SET 和能量转移(ET)协同作用的反应机制。这些研究表明通过精准调控配体结构、金属中心和激发态性质, 可以实现特定转化反应的高效催化。

3. 结论与展望

具有光活性的氮杂环卡宾金属络合物的结构多样, 配体的双齿刚性结构在与第四周期过渡金属 Cu 和 Fe 配位后往往有利于增强其光催化性能, 通过特殊官能团的引入, 例如三苯甲基、咪唑等均有效提升了光诱导催化效率。特殊的配体结构与不同的过渡金属之间的影响因素相对复杂, 相对应的催化应用以及机理探究仍处于初始阶段。未来光催化研究应着力开发多金属协同体系, 设计异核 NHC 配合物, 探索金属间电子耦合对反应选择性的调控作用。开发基于 Fe、Co 的非贵金属替代的 NHC 光催化剂, 并通过引入强场配体提升其激发态稳定性。结合超快光谱和理论计算对机理进行研究, 实时追踪激发态动力学过程, 特别是 SET 与 ET 的协同机制。随着研究的继续深入, 机理的合理探究, 该类型络合物在光诱导催化领域的独特优势将进一步显现。

基金项目

河南省自然科学基金项目(项目编号: 242300420186, 252300421284)和国家级大学生创新创业训练计

划支持项目(项目编号: 202410463037)。

参考文献

- [1] Jalal, M., Hammouti, B., Touzani, R., *et al.* (2020) Metal-NHC Heterocycle Complexes in Catalysis and Biological Applications: Systematic Review. *Materials Today: Proceedings*, **31**, S122-S129. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.398>
- [2] Song, L., Cai, L., Gong, L. and Van der Eycken, E.V. (2023) Photoinduced Copper-Catalyzed Enantioselective Coupling Reactions. *Chemical Society Reviews*, **52**, 2358-2376. <https://doi.org/10.1039/D2CS00734G>
- [3] Grudzień, K., Szeptuch, Z., Kubiszewski, H., *et al.* (2024) NHC-Cu Three-Coordinate Complex as a Promising Photocatalyst for Energy and Electron Transfer Reactions. *The Journal of Organic Chemistry*, **89**, 8546-8550. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.4c00450>
- [4] Huang, C., Li, J. and Li, C. (2021) A Cross-Dehydrogenative C(sp³)-H Heteroarylation via Photo-Induced Catalytic Chlorine Radical Generation. *Nature Communications*, **12**, Article No. 4010. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24280-9>
- [5] Luo, H., Yang, Y., Fu, Y., *et al.* (2024) *In Situ* Copper Photocatalysts Triggering Halide Atom Transfer of Unactivated Alkyl Halides for General C(sp³)-N Couplings. *Nature Communications*, **15**, Article No. 5647. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-50082-w>
- [6] Hsu, Y., Wang, V.C.-., Au-Yeung, K., Tsai, C., Chang, C., Lin, B., *et al.* (2018) One-Pot Tandem Photoredox and Cross-Coupling Catalysis with a Single Palladium Carbodicarbene Complex. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 4622-4626. <https://doi.org/10.1002/anie.201800951>
- [7] Kynman, A.E., Elghanayan, L.K., Desnoyer, A.N., Yang, Y., Sévery, L., Di Giuseppe, A., *et al.* (2022) Controlled Monofluorination and Alkylation of C(sp³)-F Bonds by Lanthanide Photocatalysts: Importance of Metal-Ligand Cooperativity. *Chemical Science*, **13**, 14090-14100. <https://doi.org/10.1039/d2sc04192h>
- [8] Hölzel, T., Belyaev, A., Terzi, M., Stenzel, L., Gernert, M., Marian, C.M., *et al.* (2021) Linear Carbene Pyridine Copper Complexes with Sterically Demanding N, N'-Bis(Trityl)Imidazolyldiene: Syntheses, Molecular Structures, and Photophysical Properties. *Inorganic Chemistry*, **60**, 18529-18543. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03082>
- [9] Roy, M.M.D., Lummis, P.A., Ferguson, M.J., McDonald, R. and Rivard, E. (2017) Accessing Low-Valent Inorganic Cations by Using an Extremely Bulky N-Heterocyclic Carbene. *Chemistry—A European Journal*, **23**, 11249-11252. <https://doi.org/10.1002/chem.201703215>
- [10] Tang, M., Cameron, L., Poland, E.M., Yu, L., Moggach, S.A., Fuller, R.O., *et al.* (2022) Photoactive Metal Carbonyl Complexes Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis, Characterization, and Viability as Photoredox Catalysts. *Inorganic Chemistry*, **61**, 1888-1898. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02964>
- [11] Martynova, E.A., Voloshkin, V.A., Guillet, S.G., *et al.* (2022) Energy Transfer (EnT) Photocatalysis Enabled by Gold-N-Heterocyclic Carbene (NHC) Complexes. *Chemical Science*, **13**, 6852-6857. <https://doi.org/10.1039/d2sc00864e>
- [12] Ma, X., Voloshkin, V.A., Martynova, E.A., Beliš, M., Peng, M., Villa, M., *et al.* (2023) Novel Dinuclear NHC-Gold (I)-Amido Complexes and Their Application in Energy Transfer Photocatalysis. *Catalysis Science & Technology*, **13**, 4168-4175. <https://doi.org/10.1039/d3cy00716b>
- [13] Wellauer, J., Ziereisen, F., Sinha, N., *et al.* (2024) Iron (III) Carbene Complexes with Tunable Excited State Energies for Photoredox and Upconversion. *Journal of the American Chemical Society*, **146**, 11299-11318. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c00605>
- [14] Ruiz-Zambrana, C., Poyatos, M. and Peris, E. (2024) Gold(I) Complex with a Photoactive Ligand Behaves as a Two-In-One Dual Metallaphotoredox Cross-Coupling Catalyst. *ACS Catalysis*, **14**, 4066-4073. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c05962>
- [15] Figueiredo, M.L.B., Bignardi, C., Pesqueira, N.M., Machado, A.E.H., Carvalho-Jr, V.P., Nascimento, O.R., *et al.* (2024) Well-Defined Non-Symmetric NHC-Iron(III) Catalyst for Photoinduced Atom-Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **452**, Article ID: 115567. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115567>
- [16] Tang, R., Wan, Q., Lam, T., To, W., Low, K., Tang, Z., *et al.* (2024) Copper(I)-Based Metal-Metal-to-Ligand Charge Transfer Excited State with Halogen-Atom Transfer Photo-Reactivity and Photocatalysis. *Chem*, **10**, 2807-2828. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2024.05.003>