

# Synthesis of Pincer-Type N-Heterocyclic Carbene Predecessors Based on Anthracene Moity and Its Silver Carbene

Kun Huang<sup>1,2\*</sup>, Dabin Qin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong Sichuan

<sup>2</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou Sichuan

Email: \*[greatwall520@163.com](mailto:greatwall520@163.com)

Received: Jul. 25<sup>th</sup>, 2015; accepted: Aug. 9<sup>th</sup>, 2015; published: Aug. 12<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

---

## Abstract

Pincer-type N-heterocyclic Carbene (NHC) predecessor have been widely applied in anion recognition and preparation of meal NHCs. Herein, four pincer-type NHC predecessors and one of its silver complex containing anthracene ring were synthesized and characterized by NMR spectra.

## Keywords

N-Heterocyclic Carbene, Anthracene, Pincer

---

## 含蒽环的钳状氮杂环卡宾前体及银卡宾的合成

黄 昆<sup>1,2\*</sup>, 秦大斌<sup>1</sup>

<sup>1</sup>西华师范大学化学与化工学院, 四川 南充

<sup>2</sup>四川文理学院化学化工学院, 四川 达州

Email: \*[greatwall520@163.com](mailto:greatwall520@163.com)

收稿日期: 2015年7月25日; 录用日期: 2015年8月9日; 发布日期: 2015年8月12日

---

\*通讯作者。

## 摘要

钳状氮杂环卡宾广泛用于阴离子识别和金属卡宾络合物制备。本文合成了四种含葱环的钳状氮杂环卡宾前体和一种银氮杂环卡宾络合物，并对其结构进行了表征。

## 关键词

氮杂环卡宾, 葱, 钳状

## 1. 引言

自从上世纪 90 年代 Arduengo [1]等分离得到游离的氮杂环卡宾后, 二十多年来人们对氮杂环卡宾开展了深入而广泛的研究[2]-[5]。金属氮杂环卡宾的用途很广, 可用于诸如: 催化[5]、医疗[6]等方面。已报道的金属氮杂环卡宾主要集中在对其结构、催化性能[2]-[5]的研究, 也有少数文献报道了它们的识别性能[7] [8]。近年来, 以氮杂环卡宾前体作为主客体化学中识别主体的研究引起了科学家们的注意[9]-[12]。这类主体主要利用咪唑环 2 位 C 上的 C-H 键与阴离子作用形成非传统的氢键, 从而实现对某些阴离子的识别。钳状氮杂环卡宾前体对阴离子存在潜在的识别能力, 同时也可以与金属化合物形成金属氮杂环卡宾络合物。本文合成了含葱环的一系列钳状氮杂环卡宾前体和一个银氮杂环卡宾络合物, 并对产物进行了 NMR 表征。

## 2. 实验部分

### 2.1. 仪器与试剂

Bruker Avance III-400 Hz 型核磁共振仪, TMS 做内标, DMSO-d<sub>6</sub> 为溶剂, 药品、试剂除 1a、1b、1-(2-甲基吡啶)咪唑、苄基咪唑自制外其余均为市售分析纯。

### 2.2. 化合物的合成(图 1)

化合物 1a、1b 参照文献制备[13] [14]。

化合物 2 的合成: 将苄基咪唑(0.88 g, 5.5 mmol)和化合物 1 a (1.13 g, 2.5 mmol)溶解于 30 ml 无水四氢呋喃溶液后回流 24 小时左右, 析出淡黄色沉淀, TLC 监测至反应结束。过滤, 滤饼用四氢呋喃洗涤 1~2 次后用甲醇溶解, 然后加入 NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 饱和水溶液进行阴离子交换, 得到淡黄色固体产物。粗产品经乙腈/乙醚重结晶, 得到 1.72 g 化合物 2, 产率: 76.9%, 熔点: 173°C~175°C。<sup>1</sup>HNMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25°C, TMS)  $\delta$  (ppm) 9.28 (s, 2H, NCHN), 8.91 (d, 1H, J = 0.77 Hz), 8.45 (s, 1H), 7.89 (t, 2H, J = 1.78 Hz), 7.76 (t, 2H, J = 1.7 Hz), 7.64 (d, 2H, J = 8.9 Hz), 7.44~7.28 (m, 2H), 7.30~7.22 (m, 10H), 6.88 (d, 2H, J = 7.4 Hz), 5.27 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>), 4.47 (t, 4H, J = 6.8 Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.28 (t, 4H, J = 6.1 Hz, NCH<sub>2</sub>)。

化合物 3 的合成: 反应物为 1a 和甲基咪唑, 反应条件参照 2 的合成, 产品为浅黄色固体, 产率: 75.6%, 熔点: 198°C~200°C。<sup>1</sup>HNMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25°C, TMS)  $\delta$  (ppm) 9.12 (s, 2H, NCHN), 8.84 (s, 1H), 8.47 (s, 1H), 7.81 (t, 2H, J = 1.5 Hz), 7.63 (t, 4H, J = 7.3 Hz), 7.42 (q, 2H, J = 7.5 Hz), 6.90 (s, 2H, J = 7.3 Hz), 4.45 (t, 4H, J = 6.8 Hz), 4.30 (t, 4H, J = 6.1 Hz), 3.70 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>)。

化合物 4 的合成: 反应物为 1b 和 1-(2-甲基吡啶)咪唑, 反应条件参照 2 的合成, 得淡黄色黄固体。产率: 78.7%, 熔点: 178°C~180°C。<sup>1</sup>HNMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25°C, TMS)  $\delta$  (ppm) 9.34 (s, 2H, NCHN), 8.93 (s, 1H),

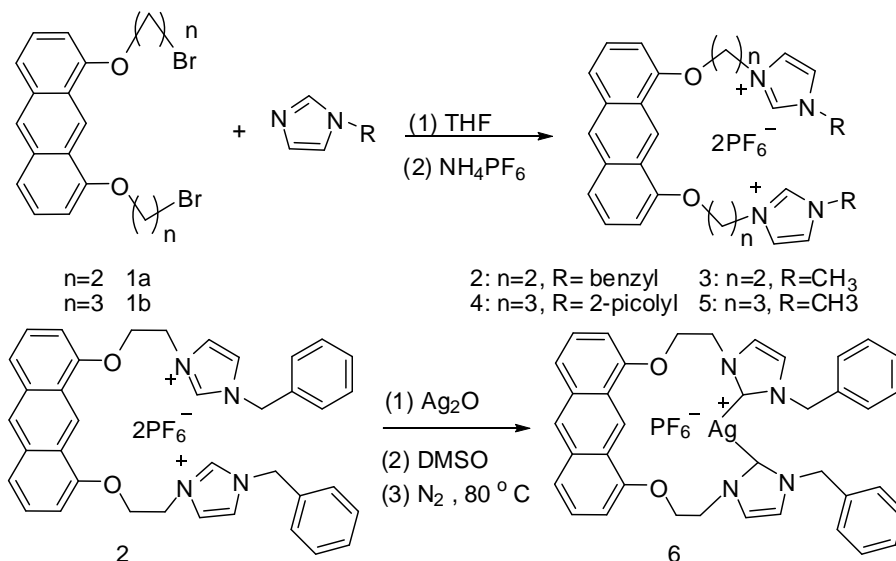


Figure 1. The synthesis of target compounds

图 1. 目标化合物的合成

8.46 (s, 1H), 8.43~8.41 (m, 1H), 7.90 (t, 2H,  $J = 1.8$  Hz), 7.84~7.44 (m, 6H), 7.62 (d, 2H,  $J = 7.9$  Hz), 7.42 (t, 2H,  $J = 7.9$  Hz), 7.36~7.30 (m, 4H), 6.88 (d, 2H,  $J = 7.4$  Hz), 5.45 (s, 4H,  $\text{PyCH}_2$ ), 4.52 (t, 4H,  $J = 6.8$  Hz), 4.29 (t, 4H,  $J = 6.2$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 2.57~2.50 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{HNMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS)  $\delta$  (ppm) 154.2, 153.7, 149.8, 137.8, 137.4, 132.8, 126.4, 124.0, 123.9, 122.8, 122.7, 120.6, 114.9, 103.6, 65.1, 53.4, 47.0, 29.4.

化合物 5 的合成: 反应物为 1b 和甲基咪唑, 反应条件参照 2 的合成, 得浅黄色固体。产率: 68.4%, 熔点:  $146^\circ\text{C} \sim 148^\circ\text{C}$ 。  $^1\text{HNMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS)  $\delta$  (ppm) 9.11 (s, 2H), 8.86 (s, 1H), 8.47 (s, 1H), 7.81 (s, 2H), 7.81~7.64 (m, 4H), 7.42 (t, 2H), 6.91 (d, 2H), 4.47 (t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.31 (t, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.70 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.52~2.25 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ )。

化合物 6 的合成: 将 0.225 g (0.25 mmol) 2 和 0.07 g (0.30 mmol)  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 加入 50 mL 圆底烧瓶后, 加入 6 mL DMSO 溶液, 氮气保护下,  $80^\circ\text{C}$  避光反应约 24 小时后停止反应。滤去未反应的  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 滤液加入 100 mL 蒸馏水, 析出白色固体。冷却至室温, 抽滤, 固体干燥后用乙腈/乙醚重结晶, 得产品 0.13 g。产率: 62.3%, 熔点:  $186^\circ\text{C}$ 。  $^1\text{HNMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS)  $\delta$  (ppm) 9.06 (d, 1H,  $J = 0.8$  Hz), 8.45 (s, 1H), 7.64~7.58 (m, 4H), 7.54 (d, 2H,  $J = 1.8$  Hz), 7.44~7.34 (m, 6H), 6.98~6.79 (m, 8H), 5.48 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2$ ), 4.73 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 4.5$  Hz), 4.36 (t, 4H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J = 4.5$  Hz)。  $^{13}\text{HNMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS)  $\delta$  (ppm) 137.7, 132.6, 128.7, 127.9, 127.7, 126.3, 123.7, 121.0, 115.0, 103.4, 67.5, 54.2, 51.4。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 合成过程讨论

1a, 1b 在合成过程中采用无水乙腈作为溶剂, 无水碳酸钾作为碱, 加大 1,2-二溴乙烷或 1,3-二溴丙烷的用量可以提高产量, 具体实验过程中我们通常加入 5 当量的二溴代物。1a, 1b 与取代咪唑反应较为容易, 但反应后生成含溴离子的咪唑鎓盐, 易在空气中潮解, 通过与  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  进行阴离子交换后可以避免此种情况出现。受邻位咪唑鎓 N 正离子吸电子效应的影响, 化合物 2 中五元咪唑环 C-2 上的氢变得活泼, 在一些弱碱作用下极易形成卡宾。由于氧化银具有一定的碱性, 可以利用其制备银卡宾。实验过程中通常加入 1~2 当量的氧化银, 反应后有时会有银镜现象出现, 没反应的氧化银可以在反应后过滤掉。考虑

到银卡宾见光会逐渐分解，实验最好在避光条件下进行。

### 3.2. 化合物 6 的氢谱分析及应用前景

化合物 6 与化合物 2 相比咪唑环 2 位 C 上氢已经没有，体现在核磁共振氢谱上，即可观察到化合物 6 在化学位移 9.28 (s, 2H) 处咪唑环 2 位 C 上的氢信号消失，说明了银卡宾络合物 6 的生成。我们认为，银氮杂环卡宾络合物目前相对容易合成，后续工作可以利用其作为中间体合成钯等具有催化性能的较难合成的金属卡宾络合物。同时，银氮杂环卡宾络合物具有一定的杀菌潜力，后续工作可以测试其对某些细菌的作用情况。此外，钳状氮杂环卡宾前体有望利用与某些阴离子之间产生非传统的 C-H...X 氢键作用进行识别性能探索。

## 4. 结论

本文合成了四种含葱环的钳状氮杂环卡宾前体和一种银氮杂环卡宾络合物，取得了 62% 以上的产率，并通过 NMR 谱确定产物结构。目标产物可用于金属氮杂环卡宾的合成并有望用于分子识别中。

## 参考文献 (References)

- [1] Arduengo, A.J. Harlow, R.L. and Kline, M. (1991) A stable crystalline carbene. *Journal of the American Chemical Society*, **113**, 361-363. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00001a054>
- [2] Lin, J.C.Y., Huang, R.T.W., Lee, C.S., et al. (2009) Coinage metal-N-heterocyclic carbene complexes. *Chemical Reviews*, **109**, 3561-3598. <http://dx.doi.org/10.1021/cr8005153>
- [3] Lin, I.J.B. and Vasam, C.S. (2007) Preparation and application of N-heterocyclic carbene complexes of Ag(I). *Coordination Chemistry Reviews*, **251**, 642-670. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2006.09.004>
- [4] Garrison, J.C. and Youngs, W.J. (2005) Ag(I) N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, structure, and application. *Chemical Reviews*, **105**, 3978-4008. <http://dx.doi.org/10.1021/cr050004s>
- [5] Kantche, E.A.B., O'Brien, C.J. and Organ, M.J. (2007) Palladium complexes of N-heterocyclic carbenes as catalysts for cross-coupling reactions—A synthetic chemists perspective. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 2768-2813. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200601663>
- [6] Nebioglu, A.K., Panzne, M.J., Tessier, C.A., et al. (2007) N-Heterocyclic carbene-silver complexes: A new class of antibiotics. *Coordination Chemistry Reviews*, **252**, 884-89. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2006.08.019>
- [7] Qin, D., Zeng, X.S., Li, Q.S., et al. (2007) Silver(I) N-heterocyclic carbene-bridged calix-[4] arene analogues as efficient [60]fullerene receptor. *Chemical Communications*, **38**, 147-149. <http://dx.doi.org/10.1039/B612421F>
- [8] Liu, Q.X., Yao, Z.Q., Zhao, X.J., et al. (2011) Two N-heterocyclic carbene silver(I) cyclophanes: Synthesis, structural studies, and recognition for p-phenylenediamine. *Organometallics*, **30**, 3732-3739. <http://dx.doi.org/10.1021/om1012117>
- [9] Kim, S.K., Seo, E., Han, S.J., et al. (2008) A new imidazolium acridine derivative as fluorescent chemosensor for pyrophosphate and dihydrogen phosphate. *Tetrahedron*, **64**, 6402-6405. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2008.04.085>
- [10] Lee, H.N., Singh, N.J., Kim, S.K., et al. (2007) New imidazolium systems bearing two pyrene groups as fluorescent chemosensors for anions and anion induced logicgates. *Tetrahedron Letters*, **48**, 169-172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.10.161>
- [11] Ghosh, K., Saha, I. and Patra, A. (2009) Design and synthesis of an ortho-phenylenediamine-based open cleft: A selective fluorescent chemosensor for dihydrogen phosphate. *Tetrahedron Letters*, **50**, 2392-2397. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.02.215>
- [12] Kim, S.K., Singh, N.J., Kwon, J., et al. (2006) Fluorescent imidazolium receptors for the recognition of pyrophosphate. *Tetrahedron*, **62**, 6065-6072. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2006.03.107>
- [13] Shi, Z.W., Li, Y. and Lu, G.Y. (2005) Synthesis of 1,8-Dihydroxy-9,10-dihydroanthracene. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **26**, 667-670.
- [14] Casnati, A., Pochini, A., Ungaro, R., et al. (1995) Synthesis, complexation, and membrane transport studies of 1,3-alternate calix[4] arene-crown-6 conformers: A new class of cesium selective ionophores. *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 2767-2777. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00115a012>