镍催化酚衍生物的 Suzuki-Miyaura 偶联反应研究进展

陈国军^{*,a} 杜建时^{*,b}^(a) 长春工程学院理学院 长春 130012)^(b) 吉林大学中日联谊医院血管外科 长春 130033)

摘要 过渡金属镍催化的 Suzuki-Miyaura 偶联反应在有机合成中有着广泛的应用。综述了近年来以过渡金属镍催化的以酚的衍生物为底物的偶联反应的研究进展。主要包括芳基磺酸酯、氨基磺酸芳基酯、碳酸芳基酯、芳基羧酸酯、氨基甲酸芳基酯、芳基磷酸酯、芳醚、杂芳醚和酚盐的偶联反应。

关键词 镍; 酚衍生物; Suzuki-Miyaura 偶联反应

Progress of Nickel-Catalyzed Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions of Phenol Derivatives

Chen, Guojun^{*,a} Du, Jianshi^{*,b}^(a) College of Science, Changchun Institute of Technology, Changchun 130012)^(b) Vascular Surgery, The Third Hospital of Jilin University, Changchun 130033)

Abstract Suzuki-Miyaura coupling reaction catalyzed by transition-metal nickel is widely used in organic synthesis. In this review, the development of transition-metal nickel-catalyzed cross-coupling reactions is summarized, mainly including aryl sulfonates, aryl sulfamates, aryl carbonates, aryl carboxylates, aryl carbamates, aryl phosphorus derivatives, aryl ethers, aryl heteroaryl ethers and phenolate.

Keywords nickel; phenol derivatives; Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction

在现代有机合成中, 过渡金属催化的偶联^[1~4]反应是一种很实用的方法。通过偶联生成新的碳-碳键或是碳-杂原子键从而将两种不同的基团连接起来^[5]。在众多的偶联反应当中, Suzuki-Miyaura 偶联由于具有初始原料简单易得、反应条件温和、官能团兼容性好、受空间位阻影响不大、带硼副产物易除且可以用水作为溶剂或混合溶剂等优点, 使其备受关注。

随着工业的发展, 现代的工业能够为实验室的科研人员提供一系列的芳基、聚芳基、乙烯基、烯丙基和烷基卤化物。然而, 这些化合物的可用性远不及天然产物, 在生物合成中不能作为偶联组分。而酚最主要的优点就是极易获得, 它们在自然界广泛存在并且很容易通过其他芳环物质合成出来^[6]。用酚类衍生物作为亲电体, 还存在其他的优点。其中最显著的优点是可以通过包括芳环的亲电取代等很多方法在芳环上引入其它的取代基。由于受芳环上氧的影响, 主要形成邻位或对位取代产物。邻位取代的酚类衍生物可以通过邻位定向金属化反

应(DoM)来获得。

在过去的三十年里, Suzuki 偶联反应所采用的催化剂主要为钯催化剂。直到最近, 人们才把注意力转向过渡金属镍。原因之一是镍比钯便宜、稳定且储量丰富^[7]; 原因之二是钯只有 0 价、+2 价和 +4 价三种氧化态, 它对含碳-卤类型的偶联反应的催化效果非常好, 而对关于酚衍生物类亲电体的偶联反应并不适合。相反, 由于镍(有 0 价、+1 价、+2 价和 +3 价四种氧化态)的体积小、亲核性强, 能够提高酚衍生物等弱亲电体的反应活性。在镍催化的偶联反应当中, 可以少加或者不加配体。因此, 无论是从经济角度还是从反应的效果来讲, 对于有酚衍生物参加的偶联反应, 我们最好采用镍催化剂^[6]。

最近, 已经有了一些关于镍催化偶联反应的相关综述^[6,8,9], 本文主要介绍近年来以过渡金属镍为催化剂且以酚衍生物为亲电体的 Suzuki-Miyaura 偶联反应的研究进展。为了使条理清晰, 我们根据所用酚衍生物的类型对其进行分类。

* E-mail: chenguojun0082@163.com; dujianshi3043@126.com

Received July 23, 2013; revised September 6, 2013; published online September 25, 2013.

1 芳基磺酸酯的 Suzuki-Miyaura 偶联反应

1995 年之前, 研究最多的亲电试剂是三氟甲基磺酸酯和卤代芳烃. 与卤代芳烃相比, 三氟甲基磺酸酯反应活性高. 但是此类化合物有着不稳定和价格高两个致命的缺点, 严重的影响了它在偶联反应中的应用. 相比于三氟甲基磺酸酯, 芳基磺酸酯具有容易制备、稳定性好、价格较低. 由于芳基磺酸酯本身的稳定性和在反应中的相对不活泼性, 将其作为镍催化的 Suzuki 偶联反应的底物具有更大的挑战性.

Percec 等^[10]于 1995 首次报道了过渡金属镍催化的 Suzuki-Miyaura 偶联反应和镍催化的芳硼酸与对甲苯磺酸芳基酯的偶联反应. 该组选用 $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$ 作为催化剂, 用量为 10 mol%, Zn 作为还原剂且用量为 1.7 倍当量, 在此条件下的对甲苯磺酸芳基酯或甲磺酸芳基酯能够与芳硼酸在四氢呋喃中发生 Suzuki-Miyaura 偶联反应. 尽管在该条件下偶联反应的收率并不是很高且催化剂 $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$ 的用量高达 10 mol%, 而且必须用过量的 Zn 作为还原剂, 但此项研究在 Suzuki-Miyaura 偶联反应中仍是一项具有里程碑意义的研究工作. 因为它不仅仅是第一个采用过渡金属镍代替过渡金属钯催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应的研究, 同时也为扩展镍催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应的底物做出了贡献.

1998 年, Miyaura 等^[11]选用 $n\text{-BuLi}$ 作为甲磺酸芳基酯与芳硼酸偶联的还原剂且用量为 4.0 equiv.. 在该项研究中, Miyaura 等将催化剂 $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$ 的用量降低到了 3~4 mol%, 但必须在反应体系中另外加入 dppf 作为配体才能使甲磺酸芳基酯与芳硼酸进行有效的偶联. 在优化好的条件下, 间位和对位带有吸电子取代基和供电电子取代基的芳基磺酸酯与芳硼酸进行偶联时收率一般

都超过 90%, 而邻位带有取代基的芳基磺酸酯由于位阻效应而使反应的收率降低. 尽管此方法中催化剂的用量有所降低, 由于需要另外加入价格昂贵的 dppf 配体, 限制了它的应用(Eq. 1).

Monteiro 等^[12]于 2001 年对催化剂体系进行了改进. 该组选用 $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ 作为反应的催化剂且其用量减少到 1.5~3.0 mol%, 另外加入了 6~12 mol% 的 PCy_3 作为配体, 这样的催化剂体系能够使各种对甲苯磺酸芳基酯进行有效的偶联. 优化条件时发现 1,4-二氧六环为最佳溶剂, 反应最佳温度为 130 °C. 在优化条件下, 带有吸电基团的对甲苯磺酸芳基酯、萘酯与芳硼酸进行偶联时收率都高于 94%, 而带有供电基团的对甲苯磺酸芳基酯进行偶联时其收率一般在 79%~89%. 由于位阻的作用, 邻位带有取代基的对甲苯磺酸芳基酯进行偶联时的收率要比间位和对位带有取代基的对甲苯磺酸芳基酯的偶联收率低(Eq. 2).

2002 年, Kobayashi 等^[13,14]报道了关于有机硼酸酯锂盐与缺电子的甲磺酸芳基酯之间的偶联反应. 在 10 mol% 的 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 的催化作用下, 该偶联反应在室温或者是低于室温的条件下即可进行. 相比之下, 对甲苯磺酸芳基酯的反应活性比甲磺酸芳基酯差. 温和的反应条件是此项研究的最大优点, 而催化剂用量过高和硼酸酯的反应活性低却限制了它的应用(Eq. 3).

2004 年, Hu 等^[15]首次报道了在室温下过渡金属镍催化的关于对甲苯磺酸芳基酯或者苯磺酸酯与硼酸的偶联反应. 在此项研究中, 催化剂为 $\text{Ni}(\text{cod})_2$, 用量为 3 mol%, 需外加 12 mol% 的 PCy_3 的膦配体, 在室温下, 芳磺酸酯与芳硼酸能够顺利的进行偶联反应. 在优化好的反应条件下, 无论是富电子的芳基磺酸酯还是缺电子的芳基磺酸酯与各种硼酸都能进行很好的偶联, 反应在

6 h 内完成且收率都很高. 需要指出的是在这些底物当中, 对甲氧基苯基硼酸酯的反应活性较对甲苯磺酸芳基酯的反应活性要低, 需要 12 h 才能完成偶联反应. 虽然需要延长反应的时间, 但是其偶联的收率并未见降低 (>90%, Eq. 4).

在该组后来的研究工作中, 他们用更稳定的二茂铁基甲基磷代替 PCy_3 , 使催化剂体系变得更稳定. 在室温下, 该催化剂体系对(包括邻、对位有取代基在内的)活化和失活的对甲基苯磺酸芳基酯与苯硼酸的偶联反应都有很好的催化效果, 其收率都很好. 对于苯磺酸芳基

酯, 在该催化剂体系中的反应活性仍然较对甲苯磺酸芳基酯的活性低. 同样, 甲磺酸芳基酯的活性也要比它们相对应的对甲苯磺酸芳基酯的活性低, 在该优化条件下, 与硼酸的偶联并不能反应完全^[16].

对芳基磺酸酯偶联反应有着高催化活性的催化剂 Ni(cod)_2 越来越受到重视, 因此 Percec 等^[17,18]在 2008 年和 2011 年分别报道了用 6 mol% 的 Ni(cod)_2 作为催化剂, 用 12~18 mol% 的 PCy_3 作为外加的膦配体的偶联反应. 在室温下, 经 Ni(cod)_2 催化, 弱的亲核体硼酸新戊烷乙二醇酯能够和(富电子和缺电子)甲磺酸芳基酯、对甲苯磺酸芳基酯进行有效的偶联. 邻位带有单取代基的对甲苯磺酸芳基酯与硼酸新戊烷乙二醇酯(或者邻位同样具有单取代基的硼酸新戊烷乙二醇酯)进行偶联时, 需要将 Ni(cod)_2 的用量提高到 10 mol%, PCy_3 的用量提高到 20 mol% 才能够得到满意的收率. 由于 2,6-二取代底物的反应活性很低, 即使将催化剂用量提高到了 10 mol%, 偶联收率仍只能达到 13% (Eq. 5).

同年, Lipshutz 等^[19]首次报道了采用 Ni/C_g 作为催化剂、芳硼酸作为偶联组分的方法来形成碳-碳键. Lipshutz 等用 PPh_3 稳定碳负载的 Ni 催化剂(Ni/C_g). 在该项研究中, 活化的、未活化的和邻位有取代基的对甲苯磺酸芳基酯在都是很好的偶联反应底物. 在 180~200 $^\circ\text{C}$ 条件下, 反应只需 1.5~4 h 即可完成. 另外, 选用此种

催化剂的最大的优点是可以通过用 $n\text{-BuLi}$ 还原的方法对其进行回收再利用(Eq. 6).

2009 年, Inamoto 和 Dio 等^[20]研究了咪唑类氮杂环卡宾镍复合物(Scheme 1)的催化活性. 最优条件为以乙二醇二甲醚(DME)为溶剂, 反应温度为 120 °C, 催化剂的用量为 5 mol%. 在此最佳反应条件下, 带有吸电子取代基的对甲苯磺酸芳基酯与芳硼酸或者是烯基硼酸都能进行很好的偶联反应. 然而带有供电子基团或者是邻位带有取代基的对甲苯磺酸芳基酯的反应活性相对较差. 另外, 甲磺酸芳基酯的活性要比对甲苯磺酸芳基酯

Scheme 1

低一些(Eq. 7).

Ar-OMs did not be listed because of their low activity.

2010 年, Tu 等^[21]也进行了类似的研究. 该小组选用的氮杂环卡宾源于苯并咪唑(Scheme 2), 是一种很有应用前景的催化剂. 在 2 mol% 的催化剂存在下, 加入 10 mol% 的 PPh_3 配体, 缺电子的对甲苯磺酸芳基酯和对空间要求较高的对甲苯磺酸芳基酯活性较高, 偶联收率也很高. 而富电子和中性的对甲苯磺酸芳基酯进行偶联反应时, 收率只有 57%~69%. 当向反应体系中加入 20 mol% 的 PPh_3 配体时, 收率能提高到 87%. 对于甲磺酸

Scheme 2

芳基酯, 当 PPh_3 的用量为 10 mol% 时, 只有 3-吡啶甲磺酸酯和 4-甲磺酰氧基苯甲酸乙酯能进行有效的偶联, 其他的甲磺酸芳基酯进行偶联时要想得到理想的收率, 须将 PPh_3 的用量提高到 20 mol% (表 1)。

表 1 镍催化芳基甲磺酸酯和芳基对甲苯磺酸酯的 Suzuki-Miyaura 偶联反应

Table 1 Ni-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling of aryl mesylates and tosylates

$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X} + (\text{HO})_2\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5$ <p>$\text{X} = \text{OTs}, \text{OMs}$</p> <p>$\xrightarrow[\text{K}_3\text{PO}_4 (1.2 \text{ equiv}), \text{dioxane}, 100^\circ\text{C}, 24 \text{ h}]{\text{C} (2 \text{ mol}\%), \text{PPh}_3 (10 \text{ mol}\%)}$</p>		
	Yield/%	
	Ar-OMs	Ar-OTs
	77	80 ^a
	80	87 ^a
	91	>99
	99	94
	91 ^a	95

^a With 10 mol% PPh_3 as an additive.

同年, Molander 等^[22]首次报道了过渡金属镍催化的酚衍生物与杂芳环三氟硼酸钾盐的偶联反应. 在该项研究工作中选用 10 mol% 的 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 作催化剂, 20 mol% 的 PCy_3HBF_4 作为膦配体, 甲磺酸芳基酯和对甲苯磺酸芳基酯都能与有机三氟硼酸钾发生有效的偶联反应. 反应的溶剂为叔丁醇: 水 = 1:1 (体积比), 反应的温度为 110°C . 需要特别指出的是, 可以利用此方法来合成 2-杂原子联芳类化合物, 并且收率很高 (Eq. 8)。

Yang 等^[23]于 2010 年开发了一种 $\text{Ni}^{\text{II}}-(\sigma\text{-aryl})$ 复合物催化剂体系, 该复合物对空气及湿度具有很好的稳定性, 是一种非常实用的催化剂前体. 研究表明, 选用该复合物作为催化剂进行偶联反应时的最佳反应条件为: 5 mol% 的 Ni 复合物作为催化剂, 5 mol% 的 PPh_3 作为配

体, 溶剂为甲苯 (5 mL), 无机碱选用 K_2CO_3 (4.0 equiv.), 反应的温度为 100°C . 在该优化条件下, 各种对甲苯磺酸芳基酯与各种芳硼酸都能发生有效的偶联, 带有吸电子取代基的对甲苯磺酸芳基酯的反应活性较其他的底物的反应活性要高一些. 值得注意的是, 在该催化剂催化的条件下, 邻位带有取代基的对甲基磺酸芳基酯的反应活性没有受到位阻的影响, 收率达到了 92%. 进一步对反应条件进行优化发现, 用 PCy_3HBF_4 代替 PPh_3 , 该偶联反应可以在室温条件下进行且底物的范围很广^[24] (Eq. 9)。

2012 年, Percec 等^[25]发现, 在室温条件下, 此类 $\text{Ni}^{\text{II}}-(\sigma\text{-aryl})$ 复合物催化剂体系能够催化甲磺酸芳基酯与反应活性较差的硼酸酯之间的偶联反应 (Eq. 10). Hu 等^[26]使 $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PCy}_3)_2(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{OTs}$ 作为催化剂, 当此催化剂的用量为 5 mol% 时就能够使芳基磺酸盐与硼酸在室温下进行有效的偶联 (Eq. 11)。

为了对一些常用的镍催化剂 [如 $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 和 $\text{Ni}^{\text{II}}-(\sigma\text{-aryl})$ 复合物] 有一个系统的理解, 最近, Percec 等^[27,28]进一步对镍催化剂进行了深入研究. 在他们的研究中, 对比不同的镍催化剂催化不同的亲电体与不同的硼的亲核体间的偶联反应的活性。

随着科研工作的深入进行, 催化剂体系虽然有了很大的改进, 但大部分都存在催化剂用量较多(通常 ≥ 5 mol%)或者需要向反应体系中另加入膦配体. 为了发展一种高效的催化剂, Han 等^[29]发现对于芳基磺酸酯的偶

联反应, $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ 是一种高效的催化剂. 在很多芳基磺酸酯和芳基甲磺酸酯与芳硼酸的偶联反应中, $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ 的用量少于 1.0 mol%, 而且不需要另外再向反应体系中加入膦配体(表 2).

2 氨基磺酸芳基酯的 Suzuki-Miyaura 偶联反应

在酚的众多衍生物当中, 酚的氨基磺酸酯由于合成方法简便且具有较高的稳定性而显得尤为重要. 此外, 在其邻、对位可以直接引入功能性基团. 虽然已经有了经镍催化的以此类物质为底物的 Kumada 偶联反应的相关报道, 但却一直未见将其应用于 Suzuki-Miyaura 偶联反应的研究.

2009 年, Garg 等^[30]首次报道了关于氨基磺酸芳基酯的 Suzuki-Miyaura 偶联反应. 该研究的最佳的反应条件: 5 mol% 的 $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$, 无机碱选用 K_3PO_4 且用量为 4.5 equiv., 溶剂为甲苯, 反应的温度为 110°C . 在优化好的反应条件下, 各种氨基磺酸芳基酯(单芳环、稠环、带有吸电子基团、带有供电基团)都能进行有效的偶联且收率都很高(Eq. 12). 2 位上具有取代基 TMS 和 $\text{CO}t\text{-Bu}$ 的氨基磺酸苯酯为底物进行偶联时需要将催化剂的用量提高到 10 mol%, 硼酸的用量提高到 4.0 equiv., 无机碱的用量提高到 7.2 equiv., 反应的温度需要提高到 130°C 才能克服空间位阻效应而进行有效的偶联, 其收率可以达到 92% 和 85%. 对于其他有空间位阻的氨基磺酸芳基酯在优化条件下均能进行有效的偶联而不受到空间位阻的影响. 在该优化条件下, 杂环氨基磺酸酯也能够与多种硼酸进行有效的偶联^[31].

随着第一个关于过渡金属镍催化的氨基磺酸芳基酯偶联反应的出现, Kappe 等^[32]于 2011 年也对氨基磺酸芳基酯偶联反应进行了研究. 该组除采用微波加热外,

表 2 在 Han 等优化的条件下镍催化芳基甲磺酸酯和芳基对甲磺酸酯的 Suzuki-Miyaura 偶联反应

Table 2 Ni-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling of aryl mesylates and tosylates under Han's conditions

Product	Yield/%	
	ArOTs	ArOMs
	91	99
	97	81
	73	78
	95	90
	88	73
	73	88
	98	96

其他的偶联反应条件几乎与 Garg 等^[30,31]的报道相同. 微波处理使反应的时间由原来的 24 h 缩短到了 10 min, 但其他方面(如催化剂用量、碱的用量和硼酸的用量)并没有得到改善.

2011 年, Percec 等^[18,25,27,28]在研究镍催化甲磺酸芳基酯的室温偶联时发现他们所优化的反应条件同样适用于氨基磺酸芳基酯与新戊烷乙二醇酯的偶联反应. 经该小组优化且适合于两种底物的最佳反应条件为: $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 作为催化剂, 其用量为 6 mol%. 向反应体系中另外加入 12 mol% 的 PCy_3 配体时, 在室温下氨基磺酸芳基酯能与稍过量的硼酸新戊烷乙二醇酯(1.2 equiv.)进行

偶联反应. 在此最佳的反应条件下, 除了富电子且邻位带有取代基的氨基磺酸芳基酯与除缺电子的硼酸新戊烷乙二醇酯进行偶联时收率低外, 其他各种氨基磺酸酯和各种硼酸酯(包括吸电子基团、供电子基团、邻位带有取代基和杂环底物)进行偶联时都能得到很好的收率. 对于 2,6-二甲基苯酚经活化后生成的氨基磺酸酯在进行偶联时, 虽然将催化剂 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 的用量提高到了 10 mol%, PCy_3 的用量提高到 20 mol%, 其与硼酸酯进行偶联时的收率也仅达到了 13% (Eq. 13). 不久以后, 该组选用 $\text{trans-Ni}^{\text{II}}-(1\text{-naphthyl})-(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ 复合物作为氨基磺酸芳基酯偶联的催化剂. 用此复合物作为催化剂时其用量可以降低到 5 mol%, 膦配体同样也可以降低到 10 mol%, 此时氨基磺酸酯虽然也能在室温下进行有效的偶联, 但必须延长反应的时间^[25]. 该催化剂体系并不适用于邻位带有吸电子取代基的氨基磺酸芳基酯与邻位带有吸电子取代基的芳硼酸之间的偶联, 即使将催化剂的用量提高到 10 mol%, 膦配体的用量提高到 20 mol%, 反应时间延长到 64 h, 其收率也只达到 23%. 在 2012 年该组^[24]系统地研究了催化剂、碱、溶剂和硼酸的类型对偶联效率的影响.

Han 等^[33]在对该组过去的工作进行总结时发现 $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ 对于氨基磺酸芳基酯的偶联也是一种很好的催化剂. 经过对反应条件的优化, 得到氨基磺酸芳基酯的偶联反应的最佳条件是: 硼酸为 1.2 equiv., NiCl_2 -

(dppp)仅为 1~3 mol%, K_3PO_4 作碱且用量为 4.0 equiv., 以 1,4-二氧六环为溶剂, 反应温度为 100~110 °C, 反应时间为 12~24 h. 对于(带有吸电子基团和中性基团的)稠芳环、单芳环和杂环氨基磺酸酯在与硼酸进行偶联时需要 $NiCl_2(dppp)$ 仅为 1~1.5 mol% (Eq. 14). 带有供电子基团(OMe)的氨基磺酸酯进行偶联时需将催化剂用量提高到 2 mol%时才能发生有效的偶联. 需特别指出的是邻位带有氰基的单环氨基磺酸酯和 2-噻吩基氨基磺酸酯进行偶联时必须将催化剂用量提高到 3 mol%,该底物才能与芳硼酸进行有效的偶联.

3 碳酸芳基酯 Suzuki-Miyaura 偶联反应

在镍催化的 Suzuki-Miyaura 偶联反应中, 碳酸芳基酯也是一种非常重要的亲电体. 在 Garg 等^[30]2009 年的工作中就有了关于碳酸芳基酯 Suzuki-Miyaura 偶联反应的研究. 在该方面的研究工作中, 他们选用萘基叔丁基碳酸酯化合物为偶联底物, 在过渡金属镍的催化下使之与芳硼酸进行偶联. 研究表明, 2-萘基碳酸酯的活性比 1-萘基碳酸酯的活性要高. 该反应条件为: 10 mol% $NiCl_2(PCy_3)_2$ 作为反应的催化剂、碱为 K_3PO_4 , 采用甲苯为溶剂且反应的温度为 130 °C (Eq. 15).

2011 年, Kuwano 等^[34]也对碳酸芳基酯与芳硼酸的偶联反应做了相关的研究. 在该组的研究工作中, 选择 $Ni(cod)_2$ 作为催化剂, 用量为 10 mol%, 同时加入等物质的量的 DCyPF 双齿配体, 选用 K_2CO_3 作为碱, 溶剂为甲苯, 反应的温度为 60 °C. 在该条件下, 萘基甲基碳酸酯

和活化的苯基甲基碳酸酯都能够与各种芳硼酸发生有效的偶联, 以高收率生成双芳环化合物. 然而, 失活的碳酸芳基酯却不能作为偶联的底物. 通过对比实验, 发现在反应体系中加入双齿配体 DCyPF 要比加入单齿配体 PCy_3 更能有效地促进偶联反应的发生(Eq. 16).

4 芳基羧酸酯的 Suzuki-Miyaura 偶联反应

起初, 芳基羧酸酯只是用来作为酚羟基的保护基, 很少有关于将其作为过渡金属催化的偶联反应底物的相关研究, 这主要是因为断裂芳基碳-氧键的能量要高于酰基中碳-氧键的能量. 由于芳基羧酸酯易于合成, 如果能将其作为过渡金属催化的偶联反应的底物, 将会有很大的应用价值.

Shi 等^[35]于 2008 年首次报道了 $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ 催化芳基羧酸酯与芳基硼氧六环之间的 Suzuki-Miyaura 偶联反应。反应的最佳条件是: 10 mol% 的 $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$, K_3PO_4 作为碱, 溶剂为 1,4-二氧六环, 0.88 equiv. 的水, 反应温度为 110 °C。在此类反应中, 欲使反应顺利进行, 水是必不可少的。水在此反应体系中的作用很可能是为了促进硼氧六环的反应活性与降低羧酸酯的水解之间的平衡。在最佳反应条件下, 不仅各种酚的羧酸酯能够进行有效的偶联而得到双芳环化合物, 邻位、对位或者间位带有取代基的硼氧六环都具有很好的反应活性而不受空间位阻的影响(表 3)。2-吡啶的芳基羧酸酯作为偶联底物时不能和硼氧六环形成偶联产物, 主要是因为该吡啶衍生物能够与镍形成五元环的螯合物。

几乎在同一时间, Garg 等^[36]采用与 Shi 等^[31]相同的催化剂与碱, 在 80~130 °C 条件下, 稠芳环三甲基新戊酸酯和多种芳硼酸进行有效的偶联, 而单芳环的三甲基新戊酸酯偶联反应活性较低, 需要将催化剂用量提高到 10 mol%, 硼酸用量提高到 5 equiv. 才能发生有效的偶联。此外, 在该研究中并不将芳基三甲基新戊酸酯中间体进行分离, 而是直接采用一锅法使之直接进行偶联反应。2009 年, Liu 等^[37]通过理论计算的方法对酚的羧酸酯与芳硼酸的偶联反应进行了系统的理论研究。

5 氨基甲酸芳基酯的 Suzuki-Miyaura 偶联反应

酚的氨基甲酸酯与酚的氨基磺酸酯有相似的特点: 合成方法简便、具有高的稳定性且在其邻、对位可以直接引入功能性基团。但一直未见其关于 Suzuki 偶联反应的相关报道。

2009 年, Garg^[30]和 Snieckus 等^[38]几乎同时报道了镍

催化氨基甲酸芳基酯的 Suzuki-Miyaura 偶联反应。Garg 等采用氨基甲酸芳基酯与芳硼酸进行偶联来合成双芳环化合物。在他们优化的反应条件下, 除了带有吸电子取代基的稠环底物外, 其他的稠环氨基甲酸酯进行偶联时收率都很高, 而单芳环底物的偶联收率一般在 50% 左右(Eq. 17)。Snieckus 等在研究氨基甲酸芳基酯进行偶联时选用硼氧六环和硼酸(10:1, 物质的量比)作为硼源。在该组的研究中, 萘环、单环和杂环氨基甲酸酯都可以作为 Suzuki-Miyaura 偶联的底物。值得注意的是, 邻位带有取代基的底物也可以用作偶联底物, 在很多合成领域有着广泛的用途(Eq. 18)。Perece 等^[27,28]在 2012 年也对氨基甲酸芳基酯和氨基磺酸芳基酯的反应活性进行了比较。

2010 年, Shi 等^[39]报道的镍催化氨基甲酸芳基酯的 Suzuki-Miyaura 偶联反应中的催化剂体系与 Snieckus 等报道相似, 所不同的是该小组选用 K_2CO_3 作为碱, 1,4-二氧六环作为溶剂而且必须向反应体系中添加 1.0 equiv. 的水。在优化好的反应条件下, 活化的、未活化的和失活的氨基甲酸芳基酯都能和硼氧六环进行有效的偶联且收率都很高。需特别说明的是对苯二酚的两个羟基都形成氨基甲酸酯后, 在与硼氧六环进行偶联时可以一步完成双芳环化, 且得到很好的收率(65%, Eq. 19)。

同年, Kappe 等^[32]采用微波加热的方法代替传统的加热方法来对氨基甲酸酯的偶联进行研究。该研究中选用的催化剂、碱、溶剂都与 Garg 等^[30]报道的相同, 不同的是在此方法中未另外加入膦配体。通过对反应条件的优化得到最佳的反应条件为: 催化剂为 $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ 且用量为 5 mol%, K_3PO_4 为碱且用量为 7.0 equiv., 硼酸为 2.5 equiv., 甲苯作溶剂, 微波加热 180 °C 条件下反应 10 min。在优化条件下, 活化的、未活化的和失活的芳基氨基甲酸酯都能与硼酸在 10 min 内完成偶联(Eq. 20)。除此之外, 杂芳环的氨基甲酸酯和空间位阻很大的氨基甲酸芳基酯在该条件下也能发生有效的 Suzuki-Miyaura 偶联反应。

6 芳基磷酯 Suzuki-Miyaura 偶联

酚的磷酯在过渡金属催化的偶联反应中是一种非常重要的亲电体, 主要是因为磷酯易于合成、高的稳定性和在合成中产生无毒的副产物等优点决定的。由于此类化合物稳定性高, 它们的反应活性就会相应的降低, 使得它们在 Suzuki-Miyaura 偶联反应条件下的偶联非常困难。

首次关于酚的磷酯在过渡金属镍催化下成功的发生 Suzuki-Miyaura 的报道是由 Han 等^[40]于 2010 年报道的。该组选用 BOP-Cl[双(2-氧代-3-噁唑烷基)次磷酰氯]

表3 镍催化芳基羧酸酯的 Suzuki-Miyaura 偶联反应

Table 3 Ni-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling of aryl carboxylates

$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC(O)R}' + (\text{Ar}'\text{BO})_3 \xrightarrow[\text{K}_3\text{PO}_4 (2.0 \text{ equiv.}), \text{dioxane}, 110^\circ\text{C}]{\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2 (10 \text{ mol\%}), \text{H}_2\text{O} (0.88 \text{ equiv.})} \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Ar}'$			
ArOC(O)R	Ar' in boroxine	Product	Yield/%
			73
			60
			70
			67
			80

作为酚的活化基团,使酚生成芳基-BOP 磷酸酯.将此芳基-BOP 磷酸酯作为 Suzuki-Miyaura 偶联底物,经过大量实验来对反应条件进行优化,得到的最佳的反应条件为: 10 mol% 的 NiCl_2 , 20 mol% 的 dppp 作为膦配体, K_2CO_3 作为无机碱,溶剂为 1,4-二氧六环,反应温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Eq. 21). 在研究芳基-BOP 磷酸酯在此最佳反应条件下的反应活性时发现,带有各种取代基(供电基团、中性基团和吸电基团)的单环酚、稠环酚和杂环酚的 BOP 磷酸酯都能与 4-甲基苯硼酸或 4-甲氧基苯硼酸发生有效的 Suzuki-Miyaura 偶联反应,且收率都很高.但邻位带有取代基的芳基磷酸酯由于受位阻的影响反应活性低,其偶联收率仅达到了 46%. 该组同时研究了各种芳硼酸与 1-萘基-BOP 磷酸酯的反应活性,通过实验发现连有吸电基团、中性基团和供电基团的芳硼酸都能与 1-萘基-BOP 磷酸酯发生有效的偶联且其收率都在 75% 以上.

继第一篇关于芳基磷酸酯偶联的报道之后, Han 等^[41]于 2011 年又报道了一种经一锅法完成的过渡金属镍催化的芳基磷酸酯的 Suzuki-Miyaura 偶联反应(Eq. 22). 在该研究中作者采用 PyBroP (三吡咯烷基溴化磷六氟磷酸盐)作为酚的活化基团,使酚形成磷盐后,再研究此磷酸酯与硼酸间的偶联反应. 经过大量的实验得出该偶联的最佳反应条件: 催化剂 $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ 为 5 mol%、溶剂为 1,4-二氧六环、反应温度为 $100\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$. 在该反应中,有机碱 Et_3N 和无机碱 K_3PO_4 二者缺一不可. 在最佳条件下,各种酚的磷酸酯都能与各种硼酸进行有效的偶联反

应. 需要特别指出的是, 1-萘酚的磷酸酯在该优化条件下可以与不稳定的 2-噻吩硼酸进行偶联反应, 其收率达到了 60%; 1-萘酚的磷酸酯在该优化条件下还可以与带有未

保护的氨基硼酸进行偶联, 反应只发生在硼酸位置, 而未保护的氨基不参与反应, 这为合成多芳环氨基化合物提供了一种直接有效的合成方法. 该研究采用了一锅法即在同一反应体系中先进行酚的活化之后再进行偶联反应. 与传统的多步反应相比, 这种一锅法的反应不仅能够经济方面有所节约并且能够节省科研工作者的时间.

在研究经一锅法完成的过渡金属镍催化的芳基磷酸酯的 Suzuki-Miyaura 偶联反应过程, Han 等^[42]发现经 PyBroP 活化的酚的偶联反应有很多的优点, Han 等^[42]于 2011 年对经 PyBroP 活化酚的偶联反应的应用进行了详尽的研究. 根据化学选择性的不同, 该组采用一锅法来合成不同分子间的两种不同的芳基-芳基键(表 4). 其主要过程是向反应体系中投入 1:1 的氮杂环化合物(如 2-

表 4 通过以 PyBroP 活化的酚为底物的 Suzuki-Miyaura 偶联法一锅合成两种不同的芳基-芳基键

Table 4 One-pot construction of two different aryl-aryl bonds via the Suzuki-Miyaura cross-coupling of phenols mediated by PyBroP

Phenolic compound	(HO) ₂ BAr	Substrate	Product
			96%
			90%
			96%
			77%

羟基喹啉或者是 2-羟基吡啶)和普通的酚(如 1-萘酚或 2-萘酚), 先通过 PyBrOP 对其进行活化, 活化完毕再向反应体系中加入硼酸 $\text{Ar}^1\text{B}(\text{OH})_2$ 和钯催化剂 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$, 在加热条件下反应数小时后再向反应体系中加入第二种硼酸 $\text{Ar}^2\text{B}(\text{OH})_2$ 和另外一种镍催化剂 $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$, 让该体系接着在加热条件下反应数小时. 惊奇的发现在这种一锅三步反应过程中, 首先加入的硼酸 $\text{Ar}^1\text{B}(\text{OH})_2$ 在 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ 的催化作用下, 只与 2-羟基喹啉或者是 2-羟基吡啶发生偶联反应; 而第三步加入的硼酸 $\text{Ar}^2\text{B}(\text{OH})_2$ 在 $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ 催化作用下只与萘酚发生偶联, 二者都得到很好的收率.

Han 等^[42]还同时尝试了从分子内的两个羟基合成两种不同的芳基-芳基键(表 5). 由于分子内的两个羟基存在某些相互作用, 所以由分子内的两个羟基合成两种不同的芳基-芳基键较由分子间的两个羟基合成两种不同的芳基-芳基键更具挑战性. 通过 PyBroP 活化 2,4-二羟基喹啉或者是 2,4-二羟基吡啶后, 先向反应体系加入硼酸 $\text{Ar}^1\text{B}(\text{OH})_2$ 和钯催化剂 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$, 此时的偶联发生在 C-2 位上. 接下来向反应体系中加入另外一种硼酸 $\text{Ar}^2\text{B}(\text{OH})_2$ 和镍催化剂 $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$, 此时的偶联反应发生在 C-4 位上. 这种一锅多步反应提高了反应效率, 节省了反应的时间并且偶联收率很高.

表 5 经由分子内两羟基选择性偶联法一锅合成两种不同的芳基-芳基键

Table 5 One-pot construction of two different aryl-aryl bonds via the selective cross-coupling of two intramolecular phenolic OHs

2011 年, Zhao 和 Cheng 等^[43]也对酚的磷酸酯的偶联反应作了相关报道. 该组选用氯磷酸二乙酯作为酚的活化基团使之形成芳基磷酸二乙酯, 该芳基磷酸二乙酯在

最佳反应条件[10 mol%的 $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$, K_3PO_4 为碱, 1,4-二氧六环为溶剂反应温度为 110 °C]下能够与芳硼酸进行有效的偶联(Eq. 23). 在该项研究中, 带有吸电基团和供电基团的芳基磷酸二乙酯都能够和各种硼酸进行有效的偶联. 另外, 邻位带有取代基的杂环衍生物也是偶联中的很好的底物. 该研究小组还利用溴和磷酸酯不同的离去能力来合成多芳环化合物(Scheme 3)首先通过钯催化剂来催化 C-6 位溴与芳硼酸间的偶联反应, 接着再通过 $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ 来催化磷酸酯部位的偶联反应.

Scheme 3

7 芳醚的 Suzuki-Miyaura 偶联反应

作为酚的衍生物之一的芳醚, 同样具有合成简便和稳定性高的特点, 这使得此类化合物易于处理和保存. 芳醚的应用最早出现在 Kumada-Tamao-Corriu 偶联反应中. 由于进行裂解惰性芳醚的碳-氧键时很难选择断列的位置, 使得其一直未能在过渡金属催化的 Suzuki 偶联反应中得到应用.

第一个关于镍催化芳醚的 Suzuki-Miyaura 偶联反应是由 Chatani 等^[44]于 2008 年报道的. 该报道主要研究芳甲醚与芳硼酸酯在镍的催化作用下的 Suzuki-Miyaura 偶联反应(Eq. 24). 该组优化的最佳反应条件是: 10 mol%的 $\text{Ni}(\text{cod})_2$, 40 mol%的 PCy_3 作为膦配体、 CsF 作为碱、以甲苯作为溶剂、反应的温度为 120 °C. 在此最佳反应条件下, 稠环底物的芳甲醚能够与硼酸酯发生有效的偶联且有很高的收率. 对于苯甲醚, 在该条件下也能发生偶联反应. 连有吸电子取代基的芳基醚的反应活

性要比连有供电子取代基的芳基醚的反应活性高。无论是缺电子硼酸酯还是富电子的硼酸酯在偶联过程中的反应活性都很高, 都能得到很好的偶联收率。

8 杂芳醚的 Suzuki-Miyaura 偶联反应

2013 年, Jin 等^[45]首次报道了过渡金属镍催化杂芳醚的 Suzuki-Miyaura 偶联反应。此杂芳醚合成简便且价格便宜。受杂环中氮原子的影响, 使得芳碳-氧键易于断裂。该组选用 2-氯-4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪作为酚羟基的活化基团, 使之与酚进行反应形成杂芳醚并研究此杂芳醚在镍的催化作用下与芳硼酸进行的偶联反应(Eq. 25)。

该偶联反应的最佳反应条件是: $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$ 为催化剂且用量为 5 mol%, 碱为 K_3PO_4 用量为 7.0 equiv.; 甲苯为溶剂, 反应温度为 110 °C。在此最佳反应条件下, 带有各种取代基的单芳环的酚经活化基团活化后都能与芳硼酸进行有效的偶联并得到很好的收率。对于吡啶类化合物, 只有 3-羟基吡啶经活化基团活化后与苯硼酸进行偶联的收率达到了 61%, 而 2-羟基吡啶活化后的收率低于 50%, 主要得到副产物。对于 4-羟基吡啶, 用活化基团活化后并没有得到杂芳醚。

9 酚盐的 Suzuki-Miyaura 偶联反应

在传统的 Suzuki-Miyaura 偶联方法中, 当以酚为起始原料时, 所采用的方法普遍是选用价格便宜、稳定且高效的活化试剂对酚羟基进行活化, 之后再使之与硼酸

进行偶联。此方法虽然成熟且高效, 但由于需要多步反应, 不可避免的造成溶剂、能量以及时间的浪费, 同时还会造成对环境的影响。

2011 年, Shi 等^[46]打破了酚在发生 Suzuki-Miyaura 偶联时需要先对酚羟基活化再偶联的观念, 首次实现了酚与硼氧六环间的直接偶联。酚与碱生成酚盐后与硼试剂反应生成硼酸盐阴离子(Eq. 26)。在此硼酸盐阴离子中, 硼酸盐部分不仅做为一个离去基团, 而且可以做为酚的 $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$ 键的活化基团; 同时硼酸盐阴离子的形成也起到了对 $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{B}$ 键的活化作用, 从而有利于接下来的金属转移反应。此项研究工作的最大的优点是发生偶联的两个底物都来源于芳基硼酸盐, 而且芳基的 $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$ 键和芳基的 $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{B}$ 键共同活化, 避免了加入额外的试剂对酚羟基进行活化的步骤。通过大量实验, 对该反应进行条件的优化, 得到最佳反应条件为: $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 作为催化剂且用量为 10 mol%, 另外加入 40 mol% 的 PCy_3 作为磷配体, 1.0 equiv. 的 NaH 作为碱, 邻二甲苯与 THF 混合溶剂作为反应的溶剂并加入 1.5~3.0 equiv. 的 BEt_3 , 该反应的温度为 110 °C (Eq. 27)。在最佳反应条件下, 对于偶联底物之一的硼氧六环来说: 带有给电子基团 (OMe 和 NMe_2) 硼氧六环能促进偶联反应(收率为 80% 左右), 带有给电子基团的硼氧六环反应活性低, 收率仅为 43%, 对于带有位阻的硼氧六环并不因为位阻的作用而使反应的收率降低, 收率达到了 80%; 对于底物酚:

各种稠环酚都能够与硼氧六环发生有效的偶联, 收率都在 60% 以上。

10 结论与展望

综上所述, 随着对 Suzuki-Miyaura 偶联反应研究的深入, 以酚衍生物为代表价格低廉偶联底物的使用和新型镍催化剂的开发方面取得了令人瞩目的成绩, 为 C—C 键的形成提供了更好的方法。发展价格便宜的底物、简化反应步骤和选用成本低廉且高效的催化剂体系是 Suzuki-Miyaura 偶联反应未来发展的方向。

References

- [1] Zhang, D.; Qin, Y. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 147 (in Chinese). (张丹, 秦勇, 化学学报, **2013**, *71*, 147.)
- [2] Wen, Y.-M.; Jiang, H.-F. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1716 (in Chinese). (温燕梅, 江焕峰, 化学学报, **2012**, *70*, 1716.)
- [3] Pan, F.; Shi, Z.-J. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1679 (in Chinese). (潘菲, 施章杰, 化学学报, **2012**, *70*, 1679.)
- [4] Jin, L.-Q.; Luo, X.-C.; Lei, A.-W. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1538 (in Chinese). (靳立群, 罗贤才, 雷爱文, 化学学报, **2012**, *70*, 1538.)
- [5] Hassan, J.; Sevigom, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359.
- [6] Rosen, B. M.; Quasdorf, K. W.; Wilson, D. A.; Zhang, N.; Resmerita, A.-M.; Garg, N. K.; Percec, V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1346.
- [7] Miyaoura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [8] Jana, R.; Pathak, T. P.; Sigman, M. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1417.
- [9] Han, F.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5270.
- [10] Percec, V.; Bae, J.-Y.; Hill, D. H. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1060.
- [11] Ueda, M.; Saitoh, A.; Oh-tani, S.; Miyaoura, N. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13079.
- [12] Zim, D.; Lando, V. R.; Dupont, J.; Monteiro, A. L. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3049.
- [13] Kobayashi, Y.; Mizojiri, R. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8531.
- [14] Kobayashi, Y.; William, A. D.; Mizojiri, R. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 91.
- [15] Tang, Z.-Y.; Hu, Q.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3058.
- [16] Tang, Z.-Y.; Spinella, S.; Hu, Q.-S. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2427.
- [17] Wilson, D. A.; Wilson, C. J.; Rosen, B. M.; Percec, V. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4879.
- [18] Leowanawat, P.; Zhang, N.; Resmerita, A. -M.; Rosen, B. M.; Percec, V. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9946.
- [19] Lipshutz, B. H.; Butler, T.; Swift, E. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 697.
- [20] Kuroda, J.; Inamoto, K.; Hiroya, K.; Doi, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2251.
- [21] Tu, T.; Mao, H.; Herbert, C.; Xu, M.-Z.; Dötz, K. H. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7796.
- [22] Molander, G. A.; Beaumard, F. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4022.
- [23] Fan, X.-H.; Yang, L.-M. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2457.
- [24] Fan, X.-H.; Yang, L.-M. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1467.
- [25] Leowanawat, P.; Zhang, N.; Safi, M.; Hoffman, D. J.; Fryberger, M. C.; George, A.; Percec, V. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2885.
- [26] Xing, C.-H.; Lee, J.-R.; Tang, Z.-Y.; Zheng, J.-R.; Hu, Q.-S. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2051.
- [27] Leowanawat, P.; Zhang, N.; Percec, V. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1018.
- [28] Zhang, N.; Hoffman, D. J.; Gutsche, N.; Gupta, J.; Percec, V. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5956.
- [29] Gao, H.; Li, Y.; Zhou, Y.-G.; Han, F.-S.; Lin, Y.-J. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 309.
- [30] Quasdorf, K. W.; Riener, M.; Petrova, K. V.; Garg, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17748.
- [31] Quasdorf, K. W.; Antoft-Finch, A.; Liu, P.; Silberstein, A. L.; Komaromi, A.; Blackburn, T.; Ramgren, S. D.; Houk, K. N.; Snieckus, V.; Garg, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6352.
- [32] Baghbanzadeh, M.; Pilger, C.; Kappe, C. O. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1507.
- [33] Chen, G.-J.; Han, F.-S. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3575.
- [34] Kuwano, R.; Shimizu, R. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 913.
- [35] Guan, B.-T.; Wang, Y.; Li, B.-J.; Yu, D.-G.; Shi, Z.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14468.
- [36] Quasdorf, K. W.; Tian, X.; Garg, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14422.
- [37] Li, Z.; Zhang, S.-L.; Fu, Y.; Guo, Q.-X.; Liu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8815.
- [38] Antoft-Finch, A.; Blackburn, T.; Snieckus, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17750.
- [39] Xu, L.; Li, B.-J.; Wu, Z.-H.; Lu, X.-Y.; Guan, B.-T.; Wang, B.-Q.; Zhao, K.-Q.; Shi, Z.-J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 884.
- [40] Zhao, Y.-L.; Li, Y.; Li, Y.; Gao, L.-X.; Han, F.-S. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 4991.
- [41] Chen, G.-J.; Huang, J.; Gao, L.-X.; Han, F.-S. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 1018.

- 17, 4038.
- [42] Li, S.-M.; Huang, J.; Chen, G.-J.; Han, F.-S. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12840.
- [43] Chen, H.; Huang, Z.-B.; Hu, X.-M.; Tang, G.; Xu, P.-X.; Zhao, Y.-F.; Cheng, C.-H. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2338.
- [44] Tobisu, M.; Shimasaki, T.; Chatani, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 4866.
- [45] Li, X.-J.; Zhang, J.-L.; Geng, Y.; Jin, Z. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 5078.
- [46] Yu, D.-G.; Shi, Z.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 7097.

(Lu, Y.)