Pd-NHC 络合物催化交叉偶联反应的新进展

倪晨^b 沈安^{a,b} 曹育才^{*,a,b} 叶晓峰^{a,b}^(a) 上海市聚烯烃催化技术重点实验室 上海 200062^(b) 上海化工研究院 有机化工研究所 上海 200062

摘要 钯催化的交叉偶联反应能非常有效且方便构建碳-碳键并应用于农药、医药、新型材料和有机中间体等领域。多年来, 各种不同结构的配体以及新型的催化体系被不断开发出来。其中 N-杂环卡宾(NHC)配体毒性低, 稳定性好, 同时在反应过程中具备良好的配位能力, 因而被作为新一代催化体系应用于各种不同的交叉偶联反应中。根据 NHC 结构特点综述了近年来新开发的 Pd-NHC 催化剂及其在多种交叉偶联反应中的应用。

关键词 钯催化剂; N-杂环卡宾; 交叉偶联反应

New Progress in Crossing Coupling Reactions Catalyzed by Pd-NHC Complexes

Ni, Chen^b Shen, An^{a,b} Cao, Yucai^{*,a,b} Ye, Xiaofeng^{a,b}^(a) Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai 200062^(b) Organic Chemistry Division, Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062

Abstract Palladium-catalyzed cross-coupling reaction has become one of the most powerful and convenient protocol for the construction of carbon-carbon bonds in agrochemistry, pharmaceutical chemistry, materials and synthetic chemistry. In recent years, a variety of different structures of ligands and novel catalysts have been widely explored. Wherein N-heterocyclic carbene (NHC) ligands are employed as new generation catalysts in cross-coupling reactions due to low toxicity, good stability as well as appropriate coordination ability. The application of new developed Pd-NHC catalysts in cross-coupling reactions is reviewed according to the characteristics of NHC structures.

Keywords Pd catalyst; N-heterocyclic carbene (NHC); cross-coupling reaction

钯催化交叉偶联反应是一类用于碳-碳键形成的重要化学反应, 该类反应具有反应条件温和、转化率高、选择性好等优点, 因而在合成液晶化合物、医药、农药和有机合成中间体等领域有着广泛应用。其中不同结构的催化剂也逐渐被开发出来, 包括经典的钯-膦配体催化体系及随后发展的钯-氮杂环卡宾(NHC)类催化体系。

N-杂环卡宾配体是近年来被广泛研究报道的一类配体。特别是其可以与金属很好络合并参与众多化学反应的特性使得科学家们对其进行广泛而深入的研究。早在 1968 年, Ofele^[1]和 Wanzlick 等^[2]就报道了 N-杂环卡宾金属络合物的结构和制备方法。但在随后的二十多年里, 对于 N-杂环卡宾化学的研究进展缓慢。直到 1991 年, Arduengo 等^[3]报道了一种游离态的且在空气中可以

稳定存在的卡宾 **1**, 才引起了科学界的广泛关注。随后各种不同结构的 N-杂环卡宾逐步发展起来(Scheme 1)。

Scheme 1

* E-mail: caoyc@srict.cn

Received August 26, 2013; revised October 28, 2013; published online November 14, 2013.

Project supported by the Shanghai Municipal Science and Technology Commission (Nos. 12NM0504500, 13XD1421700).

上海市科学技术委员会(Nos. 12NM0504500 和 13XD1421700)资助项目。

N-杂环卡宾配体具有以下几种优良特性: (1)是一种良好的 σ -供电子体, 可与多种金属配位形成比较牢固的 C—M 键, 因此在催化反应中不需要加入过量的配体以防止配体解离, 并可加速反应中底物与钯活性中心的氧化加成; (2)配体本身具有共轭结构, 稳定性良好. 首先, N 杂原子具有的吸电子性质可以稳定卡宾 C 原子的孤对电子; 其次, N 原子 P 轨道上的孤对电子还可以与卡宾 C 上的一对电子发生共轭作用从而稳定卡宾结构; 另外与氮原子相连的杂环上的 C=C 参与共轭, 也增加了整个体系的稳定性; (3)结构多元化, 易于修饰, 通过改变 N 原子上所连基团, 就能调整配体空间结构和电子效应, 位阻效应明显; (4)制备简单、使用方便、毒性小、稳定性高, 可以广泛应用于多种有机金属催化反应中; (5)对空气、水、热具有良好的稳定性.

NHC 配体可与多种金属配位形成 N 杂环卡宾金属络合物, 如 Ag, Cu, Ru, Os, Cr, Mo, Ni, Fe, Pd, 例如著名的 Grubbs 二代催化剂^[4]. 本文探讨了近年来, 特别是 2010 年以来新发现的不同结构 NHC 配体与 Pd 络合形成的 Pd-NHC 型催化剂在多种交叉偶联反应中的应用. 除了 Pd-NHC 催化剂运用较多的 Suzuki, Heck 等交叉偶联反应外, 还包括该类催化剂在 Kumada, Hiyama, Buchwald, Negishi 等反应中的应用.

N 杂环卡宾配体主体结构具有多种类型的结构, 例如最常见的五元咪唑环, 以及近年来出现较多的苯并咪唑环, 还有六元 N 杂环结构配体, 以及其他类型的 N 杂环结构等. 本文将根据 NHC 配体结构的不同, 在李争宁^[5], Nolan^[6], Haque^[7], Huynh^[8]等相关综述的基础之上, 着重对 2010 年以后的 Pd-NHC 催化剂催化的多种交叉偶联反应进行综述(除少数一些经典的催化剂体系外, 多数催化体系是在 2010~2013 年之间报道的).

1 单五元咪唑环结构的 Pd-NHC 催化剂

这类型结构的催化剂是目前报道最多, 也是最常见的一类催化体系, 其在 Suzuki 交叉偶联反应中的应用最早由 Herrmann 等报道. 他们所制备的具有五元环咪唑结构的 Pd-NHC 具有里程碑的意义. 上述催化剂 **2** 催化活泼的溴代底物效果非常好(Scheme 2). 次年, 该小组^[9]通过改变 N 原子上的连接基团得到了一种大位阻催化剂 **3**. 运用此催化剂催化苯硼酸与卤代芳烃的偶联时, 无论非卡宾配体是 PPh_3 还是 PCy_3 , 对于催化活泼的或者是不活泼的溴代芳烃如对溴苯乙酮、对溴苯甲醚等, 反应 12~14 h 均能达到 99% 的产率; 而催化相对惰性的氯代芳烃时, 当 $\text{R}=\text{PCy}_3$ 时, 催化活泼的对氯苯乙酮, 反应 13 h, 收率可达 90%, 催化不活泼的对氯苯甲醚, 更换 Cs_2CO_3 作碱, 反应 32 h, 收率则为 69%, 当 $\text{R}=\text{PPh}_3$ 时, 效果不如 $\text{R}=\text{PCy}_3$ 显著. 此后, 基于五元环咪唑结构的 NHC 配体有了更大的发展, 包括 N 原子上取代基的进一步丰富以及全新类型非卡宾配体的开发.

Scheme 2

对 Pd-NHC 催化体系作出重要贡献的 Nolan 课题组^[10]在 1999 年合成报道了一种 1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)咪唑盐结构的化合物 **4** 与 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 结合使用来催化对氯甲苯和苯硼酸偶联. 当 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 用量为 1.5 mol%, 配体 **4** 用量为 3.0 mol%, Cs_2CO_3 作碱情况下, 80℃ 反应 1.5 h 收率可达 96%. 并且催化与大位阻的芳基硼酸偶联, 同样条件下收率仍可达 80% 以上. 而后, Nolan 等^[11]运用典型的五元咪唑环 NHC 配体与钯络合, 并采用烯丙基结构的化合物作为非卡宾配体, 形成颇具特色的催化剂(如 Scheme 3 所示)并且具有非常好的催化效果, 甚至对于非活化的氯代芳烃的 Suzuki 偶联效果也很理想, 催化剂用量甚至可以低至 0.005 mol%.

Scheme 3

Dorta 课题组^[12]受 Nolan 等工作的影响, 同样采用肉桂基作为非卡宾配体, 但对五元环咪唑 N 原子上的取代基做了极大改变. 他们在 N 原子上引入 2 位或是 2, 7 位连接有环辛基(cyclooctyl groups, 简称为 Cyoct)的萘环, 合成了催化剂 **8**, 并与 Nolan 和 Organ 等前报道的经典催化剂 **9**, **10**, **12e** 进行比较. 室温下催化 2,4,6-三甲基氯苯和 2,6-二甲基苯硼酸的偶联形成大位阻的邻位四取

代联苯化合物 **7** (Eq. 1), 结果显示 **8** 的催化反应收率可达 90%, 结果优于 Nolan 和 Organ 等之前报道的 (SIPr)Pd(cin)Cl, (IPr)Pd(cin)Cl 和 Pd-PEPPSI-IPent 催化剂体系; 计算化学显示, **8** 具有更大的位阻. 随后, 以 KO t -Bu 作碱, 甲苯作溶剂, 室温下催化剂 **8** 即可非常高效的催化多种类型大位阻的溴代以及氯代芳烃与芳基硼酸的偶联.

在 Nolan 小组的工作基础上, Organ 小组也对五元环咪唑类结构的 NHC 配体做了进一步的衍生, 通过对咪唑环上 N 原子所连基团的改变, 发展出一些新型的大位阻 Pd-NHC 催化剂 (Eq. 2). 2006 年, Organ 等^[13]克服了 Pd-NHC 型催化剂合成条件严格, 收率不高的缺陷, 在敞开体系中加热 NHC·HCl 的盐 **11** 与 PdCl₂ 和 3-氯吡啶反应就可高效地以 >90% 的收率得到目标催化剂 **12**. 在这里, 他们小组首次报道了利用吡啶作为非卡宾配体配合 NHC 与钯络合形成催化剂, 称其为 PEPPSI 型催化剂 (Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation). 他们将该催化剂用于氯代芳烃的偶联, 结果也非常令人满意. 以对氯苯甲醚为例, 采用 KO t -Bu 作碱, i -PrOH 为溶剂, 以及 1 mol% **12a** 作为催化剂在室温下反应 2 h, 即可达到 97% 的收率. 随后他们又用更廉价的苯基三氟硼酸钾与对氯苯甲醚反应, MeOH 作溶剂, K₂CO₃ 作碱, 室温下反应 24 h 收率为 86%, 若加热至 60 °C 反应, 收率可升至 90%; 不仅如此, 催化剂 **12a** 还可催化合成多种大位阻的联芳基化合

物(如很有应用价值的邻位四取代联芳基化合物)以及联杂环芳基化合物等.

Martin 等^[14]利用上述已商用的 Pd-PEPPSI-IPr 型催化剂 **12a** 催化邻位双取代碘代芳烃与芳基硼酸的插碳偶联, 得到联芳基酮类化合物 **14** (Scheme 4). 反应于 101 kPa CO 气压, 氯苯为溶剂, Cs₂CO₃ 作碱, 80 °C 反应 24 h, 并与在 CO 0.41 MPa 压力, 二氧六环作溶剂, 140 °C 环境的反应对比, 结果显示前者反应收率(95%)高于后者(82%), 并且该催化反应体系适用于多种有机硼试剂和邻位双取代碘代芳烃的羰基化偶联; 而后他们又将此催化体系运用在邻位双取代碘代芳烃和有机锌试剂的 Negishi 偶联反应中, 亦表现出了不错的催化活性.

Scheme 4

Organ 等^[15]发现他们合成的这种类型催化剂同样在 Buchwald 偶联反应中表现出了极佳的催化性能. 前期探索实验显示, 碱和溶剂的选择对催化剂活性影响很大, 最终确定了 KO t -Bu, DME 反应体系. 他们发现在室温下, 催化剂 **12a** 即可高效的催化氯代芳烃与有机胺化合物的偶联, 底物可以是一些大位阻的氯代芳烃和有机胺类, 对于杂环芳烃同样适用. 研究发现催化体系可以

接受溶剂极性的变化, 并且对于一些对强碱 KOt-Bu 比较敏感的底物, 碱可以更换为一些弱碱诸如 Cs_2CO_3 参与反应, 对反应收率影响不大.

2010 年, Organ 等^[16]又运用它们合成报道的 Pd-PEPPSI 型催化剂应用在卤代芳烃和有机锌试剂的 Negishi 偶联反应中. 结果发现催化剂 **12a** (Pd-PEPPSI-IPr), **12e** (Pd-PEPPSI-IPent) 表现出来最佳的催化活性, 并且 **12e** 对大位阻底物表现尤其突出. 同时在试验中他们发现 LiBr 作为添加剂的加入以及在反应用量的多少中非常关键, 他们认为 LiBr 参与形成活性转金属化物种, 而转金属化这一步骤是该反应的速控步骤.

2012 年, Nolan 课题组^[17]在 Organ 等合成的 Pd-PEPPSI 型催化剂基础上, 通过改变 N 原子所连苯环上的基团结构合成了催化剂 **16** (Scheme 5). **16** 可在用量低至 0.5 mol% 时, 室温下高效催化多种类型氯代芳烃(包括杂环芳烃)与一系列有机胺类化合物的 Buchwald 偶联, 收率在 74%~96%.

Scheme 5

Chen 等^[18]通过修饰咪唑环上 N 原子所连基团引入嘧啶结构, 通过 C, N 原子的双配位形成催化剂 **17** (Scheme 6). 该催化剂展现出了对于各种类型的溴代芳烃以及活化的氯代芳烃非常高的催化活性, 1 mol% 在很短时间 (0.5 h~2 h) 就能高效催化其与苯硼酸的 Suzuki 偶联, 反应收率多在 90% 以上. 而后, 他们将催化剂 **17** 用于卤代芳烃与苯基三甲氧基硅烷的 Hiyama 偶联中, 结果显示对于溴代芳烃以及一些活化的氯代芳烃, **17** 的表现令人满意, 但对于一些未活化的氯代芳烃, 催化性能稍差.

Scheme 6

Lu 课题组^[19]同样采用五元环咪唑结构的 NHC 配体, 引入甲基咪唑作为非卡宾配体, 成功开发出 NHC-

Pd-methylimidazole 型催化剂 **18** (Scheme 7). 在室温下, 仅使用 1 mol% 催化剂就可催化氯代芳烃与芳基硼酸的偶联. 使用 $V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{THF}) = 2 : 1$ 的混合溶剂配合水合磷酸钾作碱, 反应 24 h 就可以 85%~99% 的收率得到活化或未活化氯代芳烃与芳基硼酸的偶联产物. 该催化剂亦可催化大位阻氯代芳烃与大位阻芳基硼酸的偶联, 收率也很高.

Scheme 7

Lu 等^[20]后又将催化剂 **18** 应用于 Hiyama 偶联反应中, 1 mol% 催化剂用量催化对氯苯乙酮与苯基三甲氧基硅烷的偶联反应, 经过实验确定了反应条件, 并且发现 $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 作为活化剂为反应所必须, 反应收率较高可至 85%; 随后扩展底物范围至未活化, 大位阻以及一些杂环氯代芳烃, 反应收率均较理想. 不仅如此, 他们还发现该催化剂还可运用于在水相中催化多种类型芳基硼酸与芳基羧酸酐的偶联^[21], 得到芳基酮化合物 **21** (Eq. 3), 反应条件温和、方便简单, 收率也非常理想. 作者认为除了应用于常见的偶联反应体系, Pd-NHC 催化剂催化合成联芳基酮化合物的可以为有机合成提供新的思路.

Huynh 等^[22]在 Herrmann 小组^[23]曾报道催化剂基础上, 将 N 原子所连基团变更为大位阻 2,4,6-三甲基苯基基团, 并经金属交换得到了另外两种催化剂 **22** 和 **23** (Eq. 4), 在合成催化剂 **23** 时, 意外的得到了一种双核 Ag-Pd-NHC 催化剂 **24**. 1 mol% 催化剂 **22** 和 **23** 在催化溴代芳烃与正丁基丙烯酸酯的 Heck 反应时, 比较非卡宾配体对催化剂活性的影响, 其中 **23b** 表现最好; 当底物变化为氯代芳烃时, 加入 1.5 equiv. $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]\text{Br}$ 作为稳定剂时, 催化剂 **22**, **23b** 表现出了一定的活性.

Jin 等^[24]合成报道了一种环戊二烯和 NHC 配体与 Pd 配位形成的催化剂 **25** (Scheme 8), 由于催化剂结构中环戊二烯环在还原消除这一步骤中的高度敏感性, 因此对含有环戊二烯配体的催化剂研究并不深入. Jin 小组所合成的催化剂成功避免了环戊二烯的不良影响, 显示出对氯代芳烃偶联反应的高效性能. 他们以对甲基苯硼酸与对氯苯甲醚的偶联反应为例, 催化剂使用量为 1 mol%, 室温下 **25d** 催化效率最高, 反应收率可达 100%, 于是他们扩展底物范围, 发现该催化剂对一系列活化或未活化的氯代芳烃以及一些大位阻的硼酸均表现出了很好的催化性能; 非常有意思的是, 他们将此催化剂用于硼酸的自偶联反应中, 发现同样在室温下, 便可催化无大位阻硼酸的自偶联反应, 收率也非常高(>90%). 当意识到催化剂 **25** 表现出的催化性能如此优秀时, Jin 等又将催化剂应用在构建 C—N 键的 Buchwald 胺化反应. 在 DME, NaOt-Bu 环境中, 1 mol% 催化剂在室温下就可催化多种类型氯代芳烃与一级或二级芳胺的偶联, 反应收率多在 80% 以上. 作者认为该催化剂在催化 Suzuki 以及 Buchwald 反应的高效活性应当归结于环戊二烯基团在反应中易与 Pd 脱离, 从而更易形成 NHC-Pd(0) 催化活性中心. 他们后又将该催化剂用于催化对氯苯甲醚与苯基格式试剂的 Kumada 偶联反应^[25]时, **25a**~**25d** 室温下均可催化反应发生, 其中位阻最小的催化剂 **25a**, **25c** 的活性远高于另外两种大位阻的催化剂, 这与我们通常认为的大位阻则高活性催化体系相反; 其后 1 mol% 催化剂 **25c** 用于多种类型氯代芳烃的偶联时, 表现出了不俗的催化活性.

Scheme 8

2011 年, Hashmi 等^[26]对五元咪唑环 N 原子上的连接基团进行了调整, 引入多元大环烷基作为其中一个取

代基, 并探索取代基的空间位阻效应对催化剂 **26** 活性的影响. 他们发现五元咪唑环上取代基的位阻对催化剂的活性影响很大, 其中连有环十二烷和 2,6-二异丙基苯基团构建的催化剂 **26a** 活性最好, 在室温下就可高效催化氯苯与 2,5-二甲基苯硼酸的偶联, 反应 0.5 h, 收率可达 97% (Eq. 5).

Saito 等^[27]合成报道了一种刚性联萘基团桥连的双核 Pd-NHC 催化剂 **27** (Scheme 9), 该催化剂在催化溴代芳烃与丙烯酸丁酯的 Heck 反应时, N 原子所连基团的变化对催化剂性能影响不大, 该系列催化剂在催化活化的溴代芳烃时, 表现出不错的催化活性, 但在催化未活化的溴代芳烃时, 反应收率不高.

Scheme 9

2012 年, Cai 等^[28]报道了一种基于五元咪唑结构的

催化剂 **28** (Scheme 10), 但与传统的催化剂不同, 该催化剂首次在五元咪唑环的 N 原子上引入全氟取代的 C_6F_{13} 基团形成氟化的催化剂. 由于大多数的氟代催化剂在有机溶剂中相对难溶, 因此作者采用对此类催化剂具有较好溶解性的“氟两相”——全氟环己烷 $I(C_6F_{12})$: $I(EtOH)=1:1$ 的溶剂体系, 顺利地解决了催化剂的溶解度问题. 另外, 全氟取代的溶剂与有机溶剂之间相互溶解性与温度密切相关, 温度高时可以完全互溶, 而温度低时则呈两相. 在反应中, 温度控制在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 使用 $0.1\text{ mol}\%$ 催化剂, KOH 作碱, 可以高效催化溴代芳烃的偶联. 而当反应结束后, 冷却, 原本在高温下相溶的两种溶剂变得互不相溶, 含氟的催化剂 **28** 就可与有机相中的产物很好的分离, 可以方便实现催化剂的再次利用. 他们在此催化体系中反复使用了催化剂 3 次, 活性仍可保持最初的催化效率.

Scheme 10

Plenio 小组^[29]用类似的水溶性配体, 引入肉桂基作为非卡宾配体合成了催化剂 **29**, 催化剂 **29** 实现了在低催化剂用量条件下 ($0.1\text{ mol}\%$), 在混合溶剂 $I(H_2O)$: $I(n\text{-butanol})=1:1$ 体系中, 催化未活化氯代芳烃及杂环芳烃与芳基硼酸的 Suzuki 偶联. 反应收率大多在 90% 以上, 多数甚至可达 99% . 不仅如此, 该催化剂在催化卤代芳烃与末端炔烃的 Sonogashira 反应时 (Eq. 6), 同样表现出极高的催化活性.

Cazin 等^[30]合成报道了一种二聚的 Pd-NHC 催化剂 **33** 催化氯代芳烃与芳基格氏试剂的 Kumada 偶联 (Eq. 7),

反应在 $0.2\sim 0.45\text{ mol}\%$ 催化剂用量下, THF 为溶剂, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应, 反应结果显示催化剂 **33** 对官能团有很好的耐受性, 可以高效催化一系列活化或是未活化氯代芳烃以及一些杂环芳烃, 同样对于大位阻的底物也有着很好的催化性能.

2012 年, Lu 等^[31]在咪唑环 N 原子上引入吡咯烷结构进一步合成了一种双核 Pd-NHC 催化剂 **37** (Scheme 11). $1\text{ mol}\%$ 该催化剂在纯水中能很好的催化碘代及活化的溴代芳烃与丙烯酸酯的 Heck 反应.

Scheme 11

最近, Nolan 等^[32]又报道了一种能在无溶剂环境中催化 Buchwald 偶联反应的 Pd-NHC 催化剂 **38** (Scheme 12). $1\text{ mol}\%$ 该催化剂在 KOt-Am 作碱, 室温下反应很短时间 ($5\text{ min}\sim 2\text{ h}$) 便可极其高效催化多种类型氯代芳烃与大位阻有机胺类的 Buchwald 偶联反应, 收率多在 90% 以上. 有意思的是, 当 DME 参与作溶剂时, 该反应却不能发生.

Scheme 12

Yus 等^[33]利用咪唑盐 $NHC\cdot HCl$ 与 $Pd(OAc)_2$ 原位生成的催化剂 **39** 参与 Hiyama 偶联反应中, 该催化体系的特点是无需氟活化剂的参与, 且 $Pd(OAc)_2/NHC\cdot HCl$ 的

物质的量比对反应收率的影响大(Scheme 13). 催化剂在 50% NaOH 水溶液中, 120 °C 微波条件下反应 30 min 催化对溴苯甲醚与苯基三甲氧基硅烷的偶联, 结果显示当 Pd(OAc)₂/NHC·HCl 的物质的量比为 1 : 5 时, 反应收率最高可至 95%. 当催化对氯苯甲醚的偶联时, 1 equiv. TBAB 的加入为反应所必须, 同样当 Pd(OAc)₂/NHC·HCl 的物质的量比为 1 : 5 时, 反应收率最高可至 92%. 该催化体系对多种结构类型的溴代或是氯代芳烃同样适用.

Scheme 13

2 双五元咪唑环结构的 Pd-NHC 催化剂

双五元咪唑环结构的 Pd-NHC 催化剂最早见于 Herrmann 小组^[34]的报道. 该小组在发展了单五元咪唑环结构的 Pd-NHC 催化剂的基础上, 又开发出具有对称结构, 四金刚烷基取代的双五元咪唑环结构的大位阻催化剂 **40** (Scheme 14), 该催化剂在 1,4-二氧六环作溶剂, CsF 作碱条件下, 使用 3 mol% 催化剂用量就可在常温下催化一系列活化以及非活化氯代芳烃与苯硼酸的偶联, 效果非常好.

Scheme 14

2010 年, Liu 等^[35]合成了一系列由饱和五元咪唑环、不饱和五元咪唑环以及两种咪唑环混合作为配体的双 NHC 配位的 Pd-NHC 催化剂 **41**~**44** (Scheme 15). 作者

Scheme 15

比较 N 原子上所连基团对催化剂性能的影响. 结果显示在该催化剂体系中拥有更强 σ 供电子能力的不饱和 NHC 配体在催化性能上却弱于饱和 NHC 配体, 同时相同 NHC 配体的催化剂优于采用混合 NHC 配体的催化剂. 该反应在回流温度下, 催化剂使用量仅为 0.002 mol%, K₃PO₄ 作碱, 水相中可催化对氯苯乙酮与苯硼酸的偶联反应, 使用催化剂 **41a** (反应加入 *t*-Bu₃P) 反应收率最高(>99%), 并且 **42a** 也表现出了优良的性能. 在此催化体系中, 数据显示有着大位阻的 Pd-NHC 催化剂在催化性能上的表现却不如小位阻催化剂.

Whittlesey 等^[36]报道了一种全新的、具有双五元咪唑环配位的三核三角架结构的 Pd-NHC 催化剂 **45**. 这是为数不多的多核 Pd-NHC 催化剂的例子. 该类型催化剂催化溴代以及碘代芳烃时, 使用 0.83 mol% 催化剂, Cs₂CO₃ 作碱, dioxane 作溶剂, 控制反应温度在 120 °C, 催化效果良好, 但是该反应体系对氯代芳烃底物并不适用. 并且他们还尝试了催化剂 **45** 在 Sonagashira 以及 Buchwald 反应中的运用(Eq. 8). 2011 年, Liu 等^[37]也合成了一种新颖的 1,8-二氮杂萘桥连的双 NHC 配位的催化剂, 二氮杂萘本身的 N 原子可以参与配位. 该催化剂可以很好地催化溴代芳烃底物的偶联; 同时对溴代以及碘代芳烃和溴化苯基镁的 Kumada 偶联也展现出了不错的活性.

2012 年, Luo 等^[38]报道了五元咪唑环上 N 原子连有冠醚结构的 Pd-NHC 催化剂 **48** (Scheme 16), 可在较低用量且无需气体保护的条件下参与水相溴代芳烃的 Suzuki 交叉偶联反应. 作者认为冠醚基团能有利于形成更稳定的 C—Pd 键. 在催化水相对溴苯甲醚和苯硼酸的偶联反应实验中, 发现 KO^{*t*}-Bu 是最适合该催化剂的碱, 其中 **48b** 展现出了更好的催化活性, 催化剂用量仅需

0.001~0.005 mol%.

Scheme 16

双咪唑环配位的 Pd-NHC 催化剂中, 在两个咪唑环之间引入桥连基团或可以调节催化剂的空间位阻效应, 或可以增加催化剂的刚性, 抑或可以引入更多配位点, 从而直接影响到该类催化剂的催化性能. 受 Steel 等^[39]工作的启发, SanMartin 等^[40]报道了用吡啶桥连的一种双咪唑环配位 Pd-NHC 催化剂 **49** (Scheme 17), 引入的吡啶基团与两个 NHC 配体形成三配位. 同时, 他们在吡啶的对位引入羧基, 从而使催化剂能很好的溶解在水相中参与反应. 催化剂 **49** 在用量 0.1 mol% 时, 就可非常高效催化活泼或是不活泼溴代芳烃与芳基硼酸的偶联, 反应收率几乎都在 99% 以上. 而后他们以溴苯与苯硼酸的偶联为例, 将催化剂用量降至 10^{-7} mol%, 发现反应收率仍可 >99%, 反应 TON 数高达 1×10^9 . 另外, 该催化剂易与产物分离, 反应结束后, 加入乙醚即可将反应产物萃取出来, 而存在于水相中催化剂可以顺利回收并继续使用, 且催化活性几乎没有下降.

Scheme 17

2011 年, Luo 等^[41]又合成了一种新型的联苯基桥连的催化剂 **50** (Scheme 18). 该催化剂在敞开体系中催化一系列活泼或是不活泼的氯代芳烃的 Suzuki 偶联时表现出了很好的效果, 且该催化剂可通过进一步修饰环上所连基团来调整空间位阻及电子效应.

2011 年, Hazari 等^[42]合成报道了由苄胺为起始物合成的三级胺化合物桥连的 Pd-NHC 催化剂 **51** (Scheme 19). 该催化剂对活泼的溴代底物催化活性不错, 但是不能催化氯代底物与苯硼酸的偶联.

Scheme 18

Scheme 19

Peris 课题组^[43]最近又报道了一种 NHC 配体所连基团被磺化的 Pd-NHC 催化剂 **52** 于水相中参与的 Suzuki 反应, 并获得了很好的 TON 数 (Scheme 20). 1 mol% 催化剂催化溴代以及氯代苯乙酮催化效果很好, 反应收率非常理想; 当降低 **52** 用量, 在用量 0.001 mol% 时, 催化对溴苯乙酮收率仍可维持在 99% 以上, 反应 TON 数 100000, 在 0.1 mol% 用量下, 催化对氯苯乙酮表现仍非常不错. 该类型的催化剂能很好的溶解于水中, 难溶于大多数有机溶剂.

Scheme 20

Strassner 等^[44]仅用亚甲基桥连合成双咪唑环配位的 Pd-NHC 催化剂 **53** (Scheme 21), 并着重比较了 N 原子上所连基团的不同对于催化性能的影响. 他们发现连有供电子基团的 **53b** 催化效果最好, 接着是连有大位阻基团的 **53f**, 两者均好于带吸电子基团的 **53c** 和 **53d**. 作者认为催化剂上的强吸电子基团会导致催化剂活性中心的电子密度下降, 进而有可能影响到氧化加成这一决速步骤, 导致更低的反应转化率. 当使用 1 mol% 催化剂 **53b** 催化对溴甲苯与苯硼酸的偶联时, 在 40 °C 的条件下反应时间最短 (2 h), 收率达 100%; 在室温下亦可反应, 4 h 反应收率 65%. 当降低反应催化剂用量至 0.5 mol%, 40 °C 反应 6 h 反应收率也可达 100%. 在该反应体系中, 无论降低催化剂用量抑或是降低反应温度都能顺利进行反应, 而且随着反应时间的延长, 反应收率都能逐步提高.

Scheme 21

3 苯并咪唑环结构类型 Pd-NHC 催化剂

NHC 配体不仅可通过修饰 N 所连原子以修饰催化剂的催化活性, 也可改变环结构上 C 原子所连基团影响 C(2) 的 σ -供电子能力以改变催化剂的活性. 2008 年, Dötz 等^[45]合成了吡啶桥连双苯并咪唑 NHC 配位的 Pd-NHC 催化剂 **54** (Scheme 22). 该催化剂可在用量低至 0.0001 mol% 时, K_2CO_3 作碱, *N*-甲基吡咯烷酮为溶剂, 140 °C 反应置于空气环境中, 可比较高效催化碘代芳烃与苯硼酸的偶联, 以及对溴苯乙酮与苯硼酸的偶联, 反应 TON 数高达 10^5 级; 当催化剂用量降至 1×10^7 mol% 时, 仍可观察到碘代芳烃的偶联. 该金属化合物共轭 π 体系的增加, 显著增强催化剂的催化活性.

Scheme 22

2009 年, Ghosh 等^[46]报道合成了一种不同寻常的 N-杂环卡宾配体与 Pd 络合形成的 Pd-NHC 催化剂 **55**, 该催化剂是五元咪唑环上 C(3) 原子与钯络合成键, 非卡宾配体仍选用了吡啶环. 催化剂 **55** 置于敞开环境, 在无 Cu 无胺活化体系中催化溴代芳烃与末端炔烃的 Sonogashira 偶联反应 (Eq. 9), 结果显示该催化剂对于溴

代芳烃具有非常高的催化活性, 其中 **55a** 表现最好, 催化反应收率达到了 99%; 但对于氯代芳烃表现不佳. 密度泛函理论计算显示催化剂 C(3) 原子具有很好的 σ 供电子能力, 能与吡啶环 N 原子络合紧密.

Baker 等^[47]报道了三种烷氧基取代的苯并咪唑型 Pd-NHC 催化剂 **58~60** (Scheme 23). 咪唑环上 N 原子的取代基团选用了甲基, 使之对催化剂整体的空间位阻的影响降到最低, 以此来着重考察卡宾配体与非卡宾配体 (NHC vs. phosphane vs. pyridine) 对催化性能的影响. 分别在 0.02 mol% 和 0.002 mol% 催化剂、 K_2CO_3 作碱、DMF 作溶剂的条件下, 催化剂催化对溴甲苯与苯硼酸的偶联, 反应的活性 $59 > 58 > 60$, 但催化活性并无太大差别, 非卡宾配体为 PPh_3 的催化剂 **59** 活性略好于其他两种.

Scheme 23

使用水相作溶剂参与到 Pd 催化的 Suzuki 反应最近也引起了深入的研究. 用水代替有机溶剂不仅仅因为水廉价易得, 安全无毒, 而且用水作溶剂反应后催化剂更易分离回收. 在催化剂中引入水溶性基团如羧基、磺酸基、硅基等等都能大大提高催化剂的水溶性. 2010 年, Huynh 等^[48]在苯并咪唑环的 N 原子上引入巯基, 制备出 NHC 配体和 S 原子与 Pd 双配位的双核 (Pd_2S_2) 型催化剂 **61** (Scheme 24). 该催化剂仅在用量 0.001 mol% 时, 在水相或 dioxane 中, 便可高效催化溴代芳烃底物的偶联, 收率 $>99\%$, 反应 TON 数高达 100000.

Scheme 24

带有磺化基团配体的 Pd-NHC 催化剂也可以很好的溶解在水相之中, 其中最有效的配体之一是 TPPTS (三苯基膦三间磺酸钠). Türkmen 等^[49]报道了一种 Pd 原子与 TPPTS 配体相连的苯并咪唑型 Pd-NHC 催化剂 **62** (Scheme 25), 在水相环境中用 1 mol% 催化剂催化氯代

芳烃与苯硼酸的偶联反应时展示出了非常高的活性。

Liu 等^[50]将吡啶连接到苯并咪唑环的 N 原子上形成双吡啶与 NHC 配体三配位的 NCN 型 Pd-NHC 催化剂 **63** (Scheme 26). 他们以溴苯与苯硼酸的偶联为实验得出最适合该催化剂反应的体系是 KOH 作碱, $V(\text{MeOH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 5 : 1$ 作溶剂, 仅需 0.2 mol% 的催化剂用量即可催化一系列溴代底物的偶联反应。

Zhang 等^[51]由 1,2-环己二胺为起始物反应引入对称的苯并咪唑结构 Pd-NHC 催化剂 **64** (Scheme 27). 该催化剂采用了非常大位阻的取代基团, 可能对催化剂活性有些影响, 因而该催化剂对溴代以及氯代底物表现一般. 但对溴萘与芳基硼酸的偶联却有特殊的选择性, 催化溴萘和萘硼酸反应收率可达 99%.

柳湘晴课题组^[52]报道了乙氧基桥连的苯并咪唑型的开链双核 Pd-NHC 催化剂 **65** (Scheme 28), 同时引入了乙腈作为非卡宾配体, 其显著特点是对空气非常稳定. 他们使用 0.1 mol% 催化剂用量, 在三水合磷酸钾或

氢氧化钾作碱, $V(\text{MeOH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1$ 条件下, 50 °C 置于空气环境中可以高效催化对溴甲苯与苯硼酸的偶联; 而后, 他们又研究了氯代芳烃的偶联, 发现加入 TBAB 或 PPh_3 作为助催化剂后, 可以显著地增加反应收率.

在该类催化剂中, 桥连基团的结构、碳链的长短以及空间和立体效应都会影响到催化剂的活性. 因此 2013 年, 他们课题组^[53]又报道了正己基桥连的苯并咪唑型开链双核 Pd-NHC 催化剂 **66** 催化对溴甲苯与苯硼酸的偶联 (Scheme 29).

他们发现将反应置于空气环境中, 三水合磷酸钾作碱, 在水相溶剂中加入 TBAB 可以大幅增加反应的收率; 并且不仅仅催化对溴甲苯很高效, 对一些活化或是未活化的氯代芳烃以及带有大位阻基团的芳基硼酸的偶联也很有效. 但遗憾的是, 和之前的工作相比, 虽然改变了桥连基团, 但是催化剂的活性并没有明显的改善. 作者认为可能是引入的己基碳链过长, 导致两个钯核距离过远反而不利于配位. 因此这种开链双核类的催化剂还需进一步探索. 不仅如此, 催化剂 **66** 还可在 110 °C 条件下高效催化溴代芳烃与苯乙烯的 Heck 反应 (Eq. 10).

Doucet 等^[54]比较了他们合成的一系列 Pd-NHC 在选择性的催化吡咯类化合物的 C(2)或 C(5)原子上进而活化 C—H 键, 可以和连有吸电子基团的氯代芳烃进行交叉偶联反应, 他们在苯并咪唑结构的卡宾配体基础上, 通过改变 N 原子所连基团合成了 9 种不同结构催化剂, 并催化吡咯衍生物与氯代芳烃的偶联(Eq. 11), 催化剂用量 1 mol%, KOAc 作碱, DMAc 作溶剂, 150 °C 反应 20 h, 反应收率显示 N 原子连有更大空间位阻基团的催化剂 **70**~**74** 活性更高. 这也是第一次有报道利用 Pd-NHC 催化剂直接活化 C—H 键和连有吸电子基团的氯代芳烃进行交叉偶联反应.

4 六元 N 杂环以及其它杂环结构类型 Pd-NHC 催化剂

摆脱传统五元 N 杂环咪唑结构卡宾的束缚, 科学家们尝试合成了多种不同类型环状结构的卡宾配体, 并将其应用至金属催化反应中, 其中一部分催化剂在催化多种交叉偶联反应都表现出不错的性能. 2005 年, Herrmann 等^[55]合成报道了一种并非基于传统的五元咪唑环类型 Pd-NHC 型催化剂. 该催化剂具有饱和的四氢嘧啶六元 N 杂环卡宾结构, 同时运用膦配体作为非卡宾配体. 他们发现催化剂 **78** 是一种对活化和未活化溴代芳烃都非常高效的催化剂(Scheme 30), 当在 0.0001 mol% 用量下, 可以 100% 催化对溴苯乙酮与苯硼酸的偶联, 反应 TON 数可达 10⁶. 但对于同样结构的 NHC 配体, 若减少一个膦配体得到的催化剂 **79**, 在相同反应条件下反应收率仅为 63%. 作者认为催化剂 **78** 比 **79** 多一个膦配体, 因而具有更强的 σ 供电子能力, 更易形成活性物种. 同时他们观察到反应中催化剂 **79** 比 **78** 更快出现钯黑, 也说明了更富电子的催化剂 **78** 稳定性也相对更好.

Scheme 30

同年, 他们^[56]又报道了一种被他们称作 rNHC (remote NHC) 配体与钯配位形成的 Pd-rNHC 型催化剂 **80** (Scheme 31), 这类型的催化剂目前报道还非常少. 该催化剂的特点是环上 N 原子与卡宾碳原子相隔较远, 通常在对位. 他们也将该催化剂用于 Suzuki 反应验证其催化效率. 惊喜的是, 催化剂 **80** 在催化活化的溴代芳烃如对溴苯乙酮与苯硼酸的偶联时, 仅用 0.0001 mol%, 就可以得到 >99% 的收率, 反应 TON 数高达 10⁶. 降低催化剂用量至 10⁻⁵ mol%, 反应收率依然有 32%, 反应 TON 数为 3.2 $\times$ 10⁶. 当催化溴苯与苯硼酸的偶联时, 使用 0.1 mol% 用量, 反应仅 10 min 时, 收率就可达 95%; 使用 0.001 mol% 用量, 延长反应时间, 最终反应收率也可达 98%. 同样催化剂在低用量下, 催化溴代芳烃的 Heck 反应, 也能达到很好的收率.

Scheme 31

在此基础上, Herrmann 小组^[57]对该催化剂的结构进行进一步改造, 又合成了四种源于吡啶、喹啉、吲哚结构的 Pd-rNHC 催化剂 **81**~**84** (Scheme 32), 这四种催化剂在催化活泼的溴代芳烃如对溴苯乙酮的反应时, 用量低至 0.001 mol%, 催化反应收率均可大于 99%; 催化剂的用量可以进一步降至 0.0001 mol%.

Scheme 32

2009 年, Ghosh 等^[58]将咪唑啉以及苯三唑结构作为 N-杂环卡宾配体与 Pd 络合形成的一系列 Pd-PEPSI 类型催化剂用于 Hiyama 反应和 Sonogashira 反应中. 催化

剂 **85**~**86** 合成简单方便(Scheme 33), 并且能在敞开体系中高效催化溴代芳烃与有机硅化合物的 Hiyama 偶联反应, 反应不需氟活化剂的加入; 该系列催化剂对溴代芳烃的 Sonogashira 反应也有着非常高的催化活性, 反应也不需 Cu 试剂的作用。

Scheme 33

Luo 等^[59]合成了一种源于咖啡因结构的 NHC 配体与钯形成的二聚体形式催化剂 **87** (Scheme 34), 并且在水相中催化溴代芳烃与苯硼酸的偶联。反应结果显示在 H_2O 作溶剂、 NaOt-Bu 作碱、 25°C 条件下, 催化对溴甲苯与苯硼酸偶联反应, 收率可达 88%, 升高温度到 65°C 、 KOH 作碱, 反应收率可提升至 95%。作者又发现 2 mol% 该催化剂在水相中催化对溴硝基苯与苯乙炔的 Sonogashira 反应时, 在 CuI 参与下, 反应并不能很好的发生, 但把溶剂体积比调整为 $V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{Brij } 30) = 2 : 1$ 时, Brij 30(四聚乙二醇单月桂醚)作为非离子表面活性剂, 反应收率有了极大提升; 同样在催化 Heck 反应时, 溶剂体系为 $V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{Brij } 30) = 2 : 1$ 亦能显著提高反应的收率。

Scheme 34

2011 年, Cavell 等^[60]合成了一系列新颖的零价钯 $\text{Pd}(0)(\text{dvtms})\text{-NHC}$ 催化剂(dvtms = 乙烯基四甲基二硅氧烷)**88**~**94** (Scheme 35), 他们将 0.1 mol% 此系列催化剂用于 Heck 反应中, 以对溴苯乙酮和正丁基丙烯酸酯的反应作为催化剂活性探索实验。他们首先比较了配体 N 杂环上碳原子个数对催化活性的影响, 当 N 原子所连基团相同时, 七元环结构催化剂活性显著高于六元环催化剂, 其中催化剂 **92**, **93** 催化反应收率可至 100%, 而对应的 **88** 和 **89** 催化反应收率几乎只有一半左右; 后他们又比较 N 原子上所连取代基的不同对反应活性影响, 结果显示当配体结构为六元环时, R 和 R' 基团的改变对催化

活性影响不大, 而对配体结构为七元环催化剂的活性则影响很大。

Scheme 35

Siemeling 等^[61]也报道了一种非传统 Pd-NHC 型催化剂 **95** (Scheme 36), 将原有的五元咪唑环上 C(4), C(5) 原子用二茂铁基团取代得到的一种新型钯催化剂 $\text{cis}[\text{PdCl}_2(1\text{-Np})(\text{PPh}_3)]$ 。该催化剂在极少用量的情况下就可催化多种溴代以及氯代芳烃与苯硼酸的偶联, 例如在 0.0001 mol% 用量下催化溴苯的偶联, 反应收率可达 95%, 反应 TON 数高达 9.5×10^5 。

Scheme 36

Newman 等^[62]以 1,2,2-三甲基环戊烷-1,3-二胺和 2-(二苯基磷)苯甲醛为起始物合成了一种双膦与六元 N 杂环卡宾配体与钯配位形成的 Pd-NHC 催化剂 **96** (Scheme 37)。该催化剂对活化及未活化的溴代底物展示了非常好的催化性能, 但对氯代芳烃则无催化活性。

Scheme 37

受到 Organ 等工作的启发, Tu 等^[63]通过修饰 NHC 配体上咪唑环的结构, 引入萘基团, 合成了催化剂 **97**。利用该催化剂他们考察了多种大位阻的卤代芳烃和大位阻的芳基硼酸的偶联反应。以 2-甲氧基溴萘与 2,6-二甲基苯硼酸的偶联反应为例, 他们发现, 在该催化体系

中不同的碱以及溶剂的选择对反应收率影响很大. 碱性越强反应产率越好, 在叔丁醇钾和甲苯条件下, 使用 0.5 mol% 的催化剂即可达到 >99% 的反应收率. 同 Organ 等合成的 PEPPSI 催化剂体系一样, 催化剂 **97** 对于多种类型大位阻底物具有适用广谱性, 特别是对于多氯取代底物, **97** 可高效催化其与大位阻硼酸的偶联(Eq. 12), 反应收率可至 90% 以上; 此外, 除去 NHC 配体的影响, 修饰配体结构对催化剂整体性能影响很大. 作者认为萘结构基团影响了 C(2) 原子与 Pd 的配位.

Peris 等^[64]报道了一种新颖的双金属络合的 Pd-NHC-Ir 催化剂 **100** (Scheme 38), 金属 Ir 参与形成 N 杂环卡宾. 该催化剂在催化对溴苯乙酮与苯硼酸的偶联时, 产物并不仅仅是偶联产物, 而是随着反应时间的增加, 对溴苯乙酮的脱溴产物逐渐减少, 还原产物逐渐增加, 偶联产物在反应时间 0.5 h 达到最大, 随后逐渐减少, 随着反应时间的增加, 反应获得的偶联产物渐渐被还原. 而他们合成的另一种 Pd-NHC-Ir 催化剂 **101** 在同样反应条件下, 则不会出现这些现象, 但随着反应时间的延长, 偶联产物也会逐渐被还原.

Scheme 38

2013 年, Türkmen 等^[65]在嘧啶咪唑配体与 Pd 络合基础上, 考量了三种非卡宾配体吡嗪、吡啶, 以及嘧啶咪唑对催化剂整体性能的影响. 以 1 mol% 催化剂用量催

化对氯苯乙酮与苯硼酸的 Suzuki 偶联反应为例, 催化剂 **104** 催化反应收率明显低于 **102** 和 **103** (Scheme 39). 作者认为是嘧啶咪唑配体的供电子能力弱于吡嗪和吡啶. 而催化剂 **102** 则展现出相对更高的活性, 特别对于催化氯代芳烃底物, 收率很高, 催化剂用量甚至可以低至 0.001 mol%. 他们又将催化剂 **102** 用于 Kumada 偶联反应中, 2 mol% 催化剂催化氯代芳烃与溴化苯基镁的偶联, 反应收率在 60% 以上. 关于催化剂 **102** 的其他偶联反应的探索仍在进行中.

Scheme 39

3 结论及展望

本文总结了 2010 年来新发展起来的不同结构类型的 NHC 配体与 Pd 络合形成的 Pd-NHC 催化剂在催化多种不同交叉偶联反应中的催化效果. 特别关注催化剂结构与催化剂效果之间潜在的联系. Pd 催化交叉偶联反应现已成为重要的构建 C—C 键, 生成联芳基化合物方法之一, 探索多种类型的 Pd-NHC 催化剂并研究其在偶联反应中的催化活性具有现实的意义. 而相比于膦配体等, N-杂环卡宾配体以其众多优点正被广泛深入的研究. 目前在材料、液晶以及医药中间体等领域对联芳基化合物的需求要求高效、环保、稳定性高的 Pd 催化剂体系, Pd-NHC 催化剂体系一个显著的优点便是制备简单、毒性小, 这为将来工业应用也提供了一定的可能性.

References

- [1] Ofele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- [2] Wanzlick, H.-W.; Schönherr, H.-J. *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154.
- [3] (a) Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
(b) Arduengo, A. *J. Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913.
- [4] Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C.-W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [5] Jiang, L.; Li, Z. N.; Zhao, D. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 200 (in Chinese).
(姜岚, 李争宁, 赵德峰, 有机化学, **2010**, *30*, 200.)
- [6] Correa, A.; Nolan, S. P.; Cavallo, L. *Springer Berlin Heidelberg* **2011**, 131.
- [7] Budagumpi, S.; Haque, R. A.; Salman, A. W. *Coord. Chem. Rev.*

- 2012, 256, 1787.
- [8] Yuan, D.; Huynh, H. V. *Molecules* **2012**, 17, 2491.
- [9] Weskamp, T.; Böhm, V. P. W.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 348.
- [10] Zhang, C.-M.; Huang, J.-K.; Trudell, M. L.; Nolan, S. P. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3804.
- [11] (a) Marion, N.; Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1440.
(b) Navarro, O.; Kelly, R. A.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16194.
(c) Marion, N.; Navarro, O.; Mei, J.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4101.
- [12] Wu, L.; Drinkel, E.; Gaggia, F.; Capolicchio, S.; Linden, A.; Falivene, L.; Dorta, R. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12886.
- [13] O'Brien, C. J.; Kantchev, E. A. B.; Valente, C.; Hadei, N.; Chass, G. A.; Lough, A.; Organ, M. G. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4743.
- [14] O'Keefe, B. M.; Simmons, N.; Martin, S. F. *Org. Lett.* **2008**, 10, 5301.
- [15] Organ, M. G.; Abdel-Hadi, M.; Avola, S.; Dubovik, I.; Hadei, N.; Kantchev, E. A. B.; Valente, C. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2443.
- [16] Valente, C.; Belowich, M. E.; Hadei, N.; Organ, M. G. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 23, 4343.
- [17] Chartoire, A.; Frogneux, X.; Boreux, A.; Slawin, A. M.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2012**, 31, 6947.
- [18] Zhang, X.-M.; Xia, Q.-Q.; Chen, W.-Z. *Dalton Trans.* **2009**, 7045.
- [19] Tang, Y.-Q.; Lu, J.-M.; Shao, L.-X. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3741.
- [20] Gu, Z.-S.; Shao, L.-X.; Lu, J.-M. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 700, 132.
- [21] Lin, X.-F.; Li, Y.; Li, S.-Y.; Xiao, Z.-K.; Lu, J.-M. *Tetrahedron* **2012**, 68, 5806.
- [22] Yeung, A. D.; Ng, P. S.; Huynh, H. V. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 112.
- [23] Herrmann, W. A.; Reisinger, C.-P.; Spiegler, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 93.
- [24] Jin, Z.; Guo, S. X.; Gu, X. P.; Qiu, L. L.; Song, H. B.; Fang, J. X. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1575.
- [25] Jin, Z.; Gu, X.-P.; Qiu, L.-L.; Wu, G.-P.; Song, H.-B.; Fang, J.-X. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 859.
- [26] Hashmi, A. S. K.; Lothschütz, C.; Böhlring, C.; Rominger, F. *Organometallics* **2011**, 30, 2411.
- [27] Saito, S.; Saika, M.; Yamasaki, R.; Azumaya, I.; Masu, H. *Organometallics* **2011**, 30, 1366.
- [28] Yu, H.; Wan, L.; Cai, C. *J. Fluorine Chem.* **2012**, 144, 143.
- [29] Roy, S.; Plenio, H. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 1014.
- [30] Hartmann, C. E.; Nolan, S. P.; Cazin, C. S. J. *Organometallics* **2009**, 28, 2915.
- [31] Ma, M.-T.; Lu, J.-M. *Appl. Organomet. Chem.* **2012**, 26, 175.
- [32] Chartoire, A.; Boreux, A.; Martin, A. R.; Nolan, S. P. *RSC Adv.* **2013**, 3, 3840.
- [33] Peñafiel, I.; Pastor, I. M.; Yus, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1479.
- [34] Gstöttmayr, C. W.; Böhm, V. P.; Herdtweck, E.; Grosche, M.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 1363.
- [35] Fu, C.-F.; Lee, C.-C.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Warsink, S.; Elsevier, C. J.; Chen, J.-T.; Liu, S.-T. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3011.
- [36] Ellul, C. E.; Reed, G.; Mahon, M. F.; Pascu, S. I.; Whittlesey, M. K. *Organometallics* **2010**, 29, 4097.
- [37] Chang, Y.-H.; Liu, Z.-Y.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Chen, J.-T.; Liu, S.-T. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 489.
- [38] Zhang, W.; Zhang, X.; Luo, M. *Chin. J. Chem.* **2012**, 30, 1423.
- [39] Steel, P. G.; Teasdale, W. T. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 8977.
- [40] Churrua, F.; SanMartin, R.; Inés, B.; Tellitu, I.; Domínguez, E. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1836.
- [41] Nan, G.; Rao, B.; Luo, M. *ARKIVOC* **2011**, 2, 29.
- [42] Blakemore, J. D.; Chalkley, M. J.; Farnaby, J. H.; Guard, L. M.; Hazari, N.; Incarvito, C. D.; Suh, H. W. *Organometallics* **2011**, 30, 1818.
- [43] Godoy, F.; Segarra, C.; Poyatos, M.; Peris, E. *Organometallics* **2011**, 30, 684.
- [44] Micksch, M.; Strassner, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5872.
- [45] Tu, T.; Malineni, J.; Dötz, K. H. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1791.
- [46] John, A.; Shaikh, M. M.; Ghosh, P. *Dalton Trans.* **2009**, 10581.
- [47] Baker, M. V.; Brown, D. H.; Simpson, P. V.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1977.
- [48] Yuan, D.; Huynh, H. V. *Organometallics* **2010**, 29, 6020.
- [49] Türkmen, H.; Pelit, L.; Çetinkaya, B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, 348, 88.
- [50] Liu, Q.-X.; Li, H.-L.; Zhao, X.-J.; Ge, S.-S.; Shi, M.-C.; Shen, G.; Zang, Y.; Wang, X.-G. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 376, 437.
- [51] Shigeng, G.; Tang, J.; Zhang, D.; Wang, Q.; Chen, Z.; Weng, L. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 700, 223.
- [52] Liu, Q.-X.; Wang, H.; Zhao, X.-J.; Yao, Z.-Q.; Wang, Z.-Q.; Chen, A.-H.; Wang, X.-G. *CrystEngComm* **2012**, 14, 5330.
- [53] Liu, Q.-X.; Zhang, W.; Zhao, X.-J.; Zhao, Z.-X.; Shi, M.-C.; Wang, X.-G. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1253.
- [54] Özdemir, I.; Gürbüz, N.; Kaloğlu, N.; Doğan, Ö.; Kaloğlu, M.; Bruneau, C.; Doucet, H. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 303.
- [55] Schneider, S. K.; Herrmann, W. A.; Herdtweck, E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 245, 248.
- [56] Schneider, S. K.; Roembke, P.; Julius, G. R.; Loschen, C.; Raubenheimer, H. G.; Frenking, G.; Herrmann, W. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2973.
- [57] Schneider, S. K.; Roembke, P.; Julius, G. R.; Raubenheimer, H. G.; Herrmann, W. A. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1862.
- [58] Dash, C.; Shaikh, M. M.; Ghosh, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1608.
- [59] Luo, F.-T.; Lo, H.-K. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1262.
- [60] Dunsford, J. J.; Cavell, K. J. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9131.
- [61] Siemeling, U.; Färber, C.; Bruhn, C.; Fürmeier, S.; Schulz, T.; Kurlemann, M.; Tripp, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1413.
- [62] Newman, P. D.; Cavell, K. J.; Kariuki, B. M. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 12395.
- [63] Tu, T.; Sun, Z.; Fang, W.; Xu, M.; Zhou, Y. *Org. Lett.* **2012**, 14, 4250.
- [64] Gonell, S.; Poyatos, M.; Mata, J. A.; Peris, E. *Organometallics* **2012**, 31, 5606.
- [65] Türkmen, H.; Kani, İ. *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, 27, 489.

(Cheng, F.)