钯催化的苯基取代杂环芳烃的 C—H 活化反应研究进展

刚芳莉 徐光利 董涛生 杨丽 杜正银*

(西北师范大学化学化工学院 生态环境相关材料教育部重点实验室 甘肃省高分子材料重点实验室 兰州 730070)

摘要 碳氢键活化官能化反应是直接构建碳碳键、碳杂原子键的原子经济性高的有效途径,也是近年来有机合成化学研究的热点之一。从五元杂环芳烃和六元杂环芳烃的角度,按不同类别的偶联反应方式综述了近十年来钯催化的苯基取代杂环芳烃的 C—H 活化反应最新进展,包括苯基吡啶、苯基吡唑、苯基三氮唑等与芳基试剂、酰基试剂、氰化试剂、烷基化试剂的反应,重点对杂原子的导向机理进行了讨论,并对今后碳氢活化反应进行了展望。

关键词 苯基杂环芳烃; C—H 活化; 钯催化; 偶联反应; 机理

Advances in Palladium-Catalyzed C—H Activation of Phenyl Substituted Heterocyclic Aromatics

Gang, Fangli Xu, Guangli Dong, Taosheng Yang, Li Du, Zhengyin*

(Key Laboratory of Eco-Environment Related Polymer Materials of Ministry of Education, Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province & College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract The catalytic functionalization of carbon-hydrogen bond is the high efficient and atom economical strategy to construct carbon-carbon bond and carbon-heteroatom bond. It is also one of the hot topics in organic synthetic chemistry in recent years. Palladium catalysis in C—H bond activation has some advantages which include high catalytic activity, easily availability and high region-selectivity. In this paper, the latest advances in palladium catalyzed C—H activation of phenyl substituted heterocyclic aromatics in recent ten years are reviewed. The substrates involved phenyl substituted five- and six-membered heterocycle aromatics, which include phenylpyridines, phenylpyrimidines, phenylpyrazoles, phenyltriazoles, phenylthiazoles and phenyloxazoles. The different types of coupling reactions, such as arylation, acylation, cyanation and alkylation reactions are described in detail. The reaction mechanisms are also discussed on emphasis. The summary and prospects about the reaction are proposed.

Keywords phenyl substituted heterocyclic aromatics; C—H activation; palladium catalyzed reactions; coupling reaction; mechanism

近十年来,金属催化的 C—H 活化一直是合成有机化学中的研究热点之一,因为直接从广泛存在的 C—H 键出发,通过金属催化剂对其选择性切断进而实现其官能团化,是一条直接并且原子经济性高的途径,是一种环境友好的“绿色化学”过程,也成为构建 C—C 键、C—X 键最有吸引力的策略^[1~4]。关于这一反应已有不少综述分别从不同角度做了总结,比如李朝军等^[1]基于钯催化的不同催化循环过程对 C—H 选择性官能团化进行了阐述;Glorius 等^[2a]选取无导向基团的简单芳烃衍生物为切入点,分别从构筑 C—C、C—X 键的不同反应作

了评述;Dong 等^[2c]重点对交叉脱氢偶联反应来构筑 C—C 键进行了综述;史炳锋等^[3]则主要探讨了不同过渡金属催化下 C_{sp³}—H 活化芳基化反应及机理。

实现 C—H 活化过程往往需要过渡金属铑^[5]、钌^[6]、钯^[7,8]等的配合物作为催化剂。钌和铑化合物虽然在芳环 C—H 活化后与烯烃、炔烃、异腈、一氧化碳、酰化试剂等的反应中表现出很强的活性,但这些反应条件较为苛刻,多需要高温高压。廉价金属铜^[9]也可以用于催化芳烃的 C—H 活化反应并表现出良好的区域或立体选择性,但其催化效率在很多反应中远远低于钯。相对而

* E-mail: clinton_du@126.com

Received February 11, 2015; revised March 12, 2015; published online March 13, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20702042, 21262028) and the Natural Science Foundation of Gansu Province (No. 1208RJZA140).

国家自然科学基金(Nos. 20702042, 21262028)及甘肃省自然科学基金(No. 1208RJZA140)资助项目。

言钯具有优异的 C—H 活化催化活性, 具有广泛的 C—H 键官能化反应类型和良好的底物适用范围.

苯基取代的杂环芳烃是重要的有机合成、农药医药合成的中间体, 也是合成具有生物活性的天然产物的重要砌块. 苯基杂环芳烃的官能化通常采用 C—H 活化来实现, 反应中 N 杂环芳烃上的 N 原子与 Pd 催化剂螯合形成五元或六元环中间体^[10], 该中间体较为稳定, 在反应中具有决定性的作用, 可与不同偶联试剂配位, 并经还原消除可得到官能团化的苯基杂环芳烃(Scheme 1). 这是 N 杂环芳烃导向的芳烃邻位碳氢活化的主要方式. 当然, 苯基取代杂环芳烃 C—H 活化的位置不仅仅局限在芳环上, 还可以是杂环的其它位, 这时芳杂环并不起导向作用, 催化机理也与前者不同. 本文将从官能化反应的角度综述钯催化的苯基取代杂环芳烃的这两类 C_{sp^2} —H 活化反应.

图式 1 导向基控制的 Pd 催化选择性 C—H 活化

Scheme 1 Pd-catalyzed regioselective C—H activation using directing groups

1 苯基取代六元杂环芳烃

1.1 2-芳基吡啶的 C—H 活化反应

1.1.1 芳基化反应

2-芳基吡啶是一种有机合成中常见的中间体, 以它为基础可方便地制备许多有机化合物. 近年来利用吡啶基导向的芳环上邻位选择性 C—H 活化也可以高效地实现芳基化反应, 而芳基化试剂可以是芳基卤化物、拟卤化物, 也可以是芳基高价碘化物、芳酰基过氧化物以及芳基硅烷等.

有机合成中应用最多的芳基化试剂当属卤代芳烃, 反应中会脱除卤化氢, 所以一般需要加入碱性缚酸剂. Sames 等^[11]曾报道了 $Pd(OAc)_2$ 催化下苯基取代硝基吡啶的 C—H 芳基化反应(Eq. 1), 以 Cs_2CO_3 作为碱, Ag_2CO_3 主要起氧化作用, 将低价态的 Pd 氧化为高价态, 从而完成催化循环. 该反应仅选择性地发生在吡啶环上, 与原来吡啶环上的苯基无关, 而新引入的苯基处于硝基的邻位. 显然, 这一碳氢活化反应受硝基吸电子效应的影响更大. C(4)和 C(5)位的活性比较高, 苯基化产

物的产率高于 78%, C(2)的活性很差, 仅得到不到 5%的芳基化产物.

2009 年, Sanford 等^[12]以醋酸钯为催化剂, 使用高价碘化物 $[Ph_2I]BF_4$ 实现了 2-苯基吡啶的邻位芳基化(Eq. 2), 反应过程中仅加入了 5 mol% 的 Pd 催化剂, 1.1 equiv. 的 $[Ph_2I]BF_4$, 以乙酸为溶剂, 在 100 °C 下反应 8~24 h 即可高选择性、高效地得到邻位芳基化的苯基吡啶, 产率高达 91%.

同年, Chan 等^[13]使用廉价的芳酰基过氧化物经加热脱羧得到芳基自由基, 再在 $Pd(OAc)_2$ 催化下与 2-芳基吡啶反应得到芳基化产物. 反应机理被认为是先通过导向基团的辅助形成环钯化合物, 然后再与过氧化物热分解后原位生成的芳基自由基反应生成产物(Scheme 2). 这项研究也表明由钯螯合物与芳基自由基交叉偶联

图式 2 芳酰基过氧化物参与的 2-苯基吡啶的芳基化反应

Scheme 2 Arylation reaction of 2-phenylpyridine with aryl acylperoxides

可以高产率地得到联芳烃类化合物, 这是合成联芳化合物的一种新方法. 芳基硅烷也可以作为高效的芳基化试剂. 2011 年, 孙培培课题组^[14]开发了一种 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 催化的 2-苯基吡啶与三甲氧基芳基硅烷的交叉偶联反应, 生成联芳化合物. 反应需要加入苯醌和氯化银作为辅助试剂. 该反应机理如 Scheme 3 所示, 涉及 $\text{Pd}(0)/\text{Pd}(\text{II})/\text{Pd}(\text{IV})$ 的转变过程. 首先, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 与 2-苯基吡啶形成中间体 **4**, 再与三甲氧基芳基硅烷原位生成中间体 **5**, 其中苯醌可以作为配体与氧化剂, **5** 进一步还原消除释放出产物芳基化的 2-苯基吡啶, 而钯被还原为 $\text{Pd}(0)$, 进而被 $\text{Ag}(\text{I})$ 和对苯醌氧化, 完成催化循环.

图式 3 $\text{ArSi}(\text{OMe})_3$ 参与的 2-苯基吡啶的芳基化反应机理
Scheme 3 Arylation reaction mechanism of 2-phenylpyridine with $\text{ArSi}(\text{OMe})_3$

1.1.2 酰化反应

酰基化反应是有机合成中重要的反应类型之一, 酰基化试剂的选择也是多种多样. Ge 等^[15]第一次报道了 α -羰基羧酸作为酰化试剂与苯基吡啶的反应 (Scheme 4a). 反应以二苯腈二氯化钯为催化剂, 通过 C—H 活化、脱羧后得到酰基化产物. 该反应不仅对苯环上的各种吸电子基团和供电子基团有较强的耐受性, 并且对酰化试剂苯环上的不同取代基也有较强的容忍性, 产物的产率在 56%~95% 之间. 与羰基羧酸类似, 邻二酮也能作为酰化试剂. 王磊等^[16]首先让 α -二酮在叔丁基过氧化氢 (TBHP) 的氧化下断裂得到羰基自由基, 进而发生 2-苯基吡啶的酰基化反应 (Scheme 4b). 值得注意的是, 当酰化试剂为非对称的芳基脂基二酮时, 会有芳酰化和脂酰化两种产物, 该反应会高选择性地生成后者, 比例大约为 1:7; 当非对称二苯基二酮的一个苯环上含有取代基时, 该反应更倾向于生成芳环上有取代基的芳酰化产物, 二者比例大约为 2:1. 同样, 苯环上含有不同取代基的二苯甲基醚在 TBHP 的氧化下先生成羰基自由

基, 而后在醋酸钯催化下可发生 2-芳基吡啶的 C—H 键酰基化反应 (Scheme 4c)^[17].

图式 4 羰基羧酸/二酮/醚参与的 2-苯基吡啶的酰基化反应
Scheme 4 Arylation reaction of 2-phenylpyridine with oxocarboxylics/diketones/ethers

将种类繁多、廉价易得的醇类物质作为羰基源也是近年来化学家们研究的热点之一. 李朝军等^[18]报道了氯化钯催化的芳基吡啶与醇的酰基化反应. 该反应需要加入氧化剂 TBHP 并在氯苯中、140 °C 下进行, 其反应机理如 Scheme 5 所示. 首先醇被氧化成醛 **3** 后与 $\text{Pd}(\text{II})$

图式 5 醇参与的 2-苯基吡啶酰基化反应机理
Scheme 5 Arylation reaction mechanism of 2-phenylpyridine with alcohols

的螯合物 **2** 反应得到 Pd(IV) 中间体 **4**, 进而还原消除得到酰化产物 **5** 和 Pd(II), 后者再进入下一催化循环. 在该反应中除了苄醇可以以最高 88% 收率得到相应的产物外, 长链状的正己醇和正辛醇都能得到很好的酰化产物, 收率分别为 62% 和 67%. 该方法的另一优点是催化剂直接使用工业来源丰富的 PdCl₂ 而不需加入任何配体.

一般说来, 端烯参与的 C—H 活化大多发生烯基化反应^[19], 以端烯作为酰化试剂的反应也鲜有报道. 然而在 TBHP 和氯化钯的综合作用下, 苯乙烯经过一系列变化被氧化成苯甲酰基自由基, 可参与 2-苯基吡啶的 C—H 键酰基化反应中 (Scheme 6). 该反应条件温和, 不论是 2-苯基吡啶的苯环有推电子取代基, 还是苯乙烯环上有推电子及吸电子取代基, 反应产率均保持在 60%~94% 之间.

图式 6 苯乙烯参与的 2-苯基吡啶的酰基化反应

Scheme 6 Arylation reaction of 2-phenylpyridine with styrenes

1.1.3 氰化反应

芳香氰的用途很广泛, 不但是众多商业药物、染料、颜料和农用化学品等的关键结构单元^[20], 而且也是某些官能团如醛、酰胺、胺、脌、四唑、羧酸的有用前体^[21]. 合成芳香氰的传统方法是以重氮盐为底物的 Sandmeyer 反应法. 近年来随着 C—H 活化研究的逐步深入, 导向基辅助的芳烃 C—H 键氰化反应越来越普遍.

通常氰源的选择成为众多氰化反应的优先考虑因素. K₃[Fe(CN)₆]^[22]、CuCN^[23] 等多种氰源已经成功应用到苯基杂环芳烃的 C—H 官能团化反应中 (Scheme 7). 这两种氰化反应的条件类似, 均使用 Pd(OAc)₂ 催化, CuBr₂ 作为氧化剂. 不过, 以 K₃[Fe(CN)₆] 作为氰化试剂时催化剂的量 (5 mol%) 仅为以 CuCN 作为氰化试剂的一半, 且相对于有毒的 CuCN, 绿色安全的氰源 K₃[Fe(CN)₆] 具有更大优势. 上述反应均涉及 Pd(0)/Pd(II) 的催化过程, 且生成了中间体 **1** 和 **2** (Scheme 7). **2** 进一步还原消除得到邻位氰化的 2-苯基吡啶.

Chang 等^[24]首次使用氨水与二甲基甲酰胺作为组合氰源, 成功实现了吡啶基导向的邻位芳环的氰化反应

图式 7 不同氰源参与的 2-苯基吡啶的氰化反应

Scheme 7 Cyanation reaction of 2-phenylpyridine with various cyanides

(Eq. 3). 同位素示踪研究表明产物中氰基的 ¹⁵N 和 ¹³C 分别源于 ¹⁵NH₃(aq.) 和 H¹³CON(CH₃)₂. 该反应的底物适用范围很广, 除了各种取代的 2-苯基吡啶 (氰化产物的收率最高达 82%) 外, 1-苯基异喹啉、苯并[h]喹啉、2-苯基喹啉都可以得到高区域选择性的氰化产物, 收率分别为 48%、75% 和 86%.

1.1.4 烷基化反应

2006 年, Yu 等^[25]首次以 2 equiv. 的三甲基环三硼氧烷为甲基化试剂, 以 1 equiv. 苯醌为氧化剂, 二氯甲烷为溶剂, 醋酸铜为添加剂, 在醋酸钯催化下与芳基吡啶反应, 成功实现了 C_{sp²}—H 甲基化反应 (Eq. 4). 虽然对三甲基环三硼氧烷的利用不够充分, 但该有机硼试剂可以有效地防止过程中自偶联过程的发生. 处于吡啶导向的苯环上不同位置的吸电子和推电子基团均能发生反应,

产率高达 93%, 说明这个反应对官能团耐受性较好。

通常, 二叔烷基过氧化物只作为氧化剂使用, 但近来发现它们还可以作为烷基化试剂用于芳环 C—H 键烷基化反应中(Eq. 5)^[26]。不仅如此, 反应过程中二叔烷基过氧化物作为质子接受体, 还能促进反应的进行。该反应的优点是催化体系简单, 只在 PdCl₂ 的催化下进行, 而不需要加入其他的试剂; 缺点是有单甲基化和双甲基化两种烷基化产物, 以前者为主要产物, 同时二叔烷基过氧化物转化成相应的叔醇和酮。

1.1.5 羟基化反应

虽然目前过渡金属催化的 C—H 键直接羟基化生成醇或酚的反应已经得到了很大程度的发展^[27], 但导向基定位的区域选择性 C_{sp²}—H 键羟基化仍然是一个具有挑战性的任务。

焦宁等^[28]在 PdCl₂ 和 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)共催化下, 以氧气(101 kPa)作为单一氧化剂, 完成了 2-苯基吡啶的苯基 C_{sp²}—H 羟基化反应(Eq. 6)。反应过程中除了通过 C—H 活化生成环钯中间体外, 羟基的来源也值得斟酌。首先均裂的 NHPI 生成 PINO 自由基(Scheme 8a), 从而引发苯基自由基 2 的生成, 2 在 O₂ 的作用下产生过氧化物自由基 3, 其随后形成羟基自由基 4 (Scheme 8b), 羟基自由基 4 就可参与到后来的 Pd 配合物的形成过程中(Scheme 8c)。¹⁸O₂ 同位素跟踪实验也证明氧气是羟基的唯一来源。显然这是一种简单而廉价的芳烃直接羟基化的方法。

1.1.6 酯化反应

芳基羧酸酯是一类重要的商用化学品。合成该类物质的方法很多, 但利用 C_{sp²}—H 活化来一步构建芳基羧酸酯官能团的报道却不多。Shi 等^[29]在 PdCl₂ 催化下, 通

图式 8 氧气参与的 2-苯基吡啶的羟基化反应

Scheme 8 Hydroxylation reaction of 2-phenylpyridine with O₂

过 2-苯基吡啶与氮氧杂环丙烷二羧酸酯的碳氢活化反应来构筑新的 C—C 键, 从而生成 2-苯基吡啶的酯基化产物, 而氮氧杂环丙烷二羧酸酯分解为酰胺酯。反应中氮氧杂环丙烷二羧酸酯不仅是酯基源, 而且能将 Pd(II)氧化成 Pd(IV)。利用该方法合成了 14 种酯基化 2-苯基吡啶衍生物, 收率高达 88%。反应机理同样涉及 Pd(II)/Pd(IV)的循环: 五元环 Pd(II)中间体 1 与 N—O 键断裂的氮氧杂环丙烷生成 Pd(IV)中间体 2, 它可重新排列成中间体 3, 进一步还原消除得到酯基化的 2-苯基吡啶 (Scheme 9)。

图式 9 氮氧杂环丙烷参与的 2-苯基吡啶的酯化反应

Scheme 9 Esterification reaction of 2-phenylpyridine with oxaziridines

α -酮酯作为酯基化试剂与 2-苯基吡啶的反应也有报道^[30], 该反应在 5 mol%的 Pd(OAc)₂ 催化下, 只需加入氧化剂 TBHP 即可得到 50%~92%的酯化产物(Eq. 7)。该方法具有官能团耐受性好, 区域选择性高, 产率高等优点。

1.1.7 磺化与溴化反应

C—H 键选择性官能团化是杂环芳烃导向的苯环邻位磺化的重要手段,但是它往往受限于催化剂的活性和种类,也会受氧化剂和偶联试剂的影响. 2009 年, Dong 等^[31]使用磺酰氯与联芳烃衍生物实现了邻位 C—H 磺酰化反应,产物为二芳基砜(Eq. 8). 当催化剂选用 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ 时, 2-苯基吡啶的转化率为 92%, 产率为 82%; 可是当使用 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和 $\text{Pd}(\text{dba})_3$ 作为催化剂时, 转化率却分别只有 14% 和 11%.

2006 年, Sanford 等^[32]使用 5 mol% 的 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 催化剂实现了 2-苯基吡啶的苯环邻位溴化(Eq. 9), 所选溴化试剂为 *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS), 产率在 51%~70% 之间.

1.1.8 其它偶联反应

3-苯基吡啶氮氧化物在 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 催化下与 *N*-甲基吲哚可发生脱氢交叉偶联, 吲哚以其 3-位键接到吡啶氮氧化物的 6 位上, 产率为 57%^[33].

三氟甲磺基(CF_3S^-)是优良的官能团化试剂. *N*-三氟甲磺基丁二酰亚胺与 2-苯基吡啶可发生 C—H 键三氟甲磺化反应^[34]. 除了催化剂 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和溶剂 AcOH 外, 反应中不需加入任何其它试剂, 而且该方法对苯环上吸电子的酯基、醛基、酰基和供电子的烷基、烷氧基等都有良好的耐受性(Eq. 10).

最近, Nishihara 等^[35]通过在 $\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2$ 的催化实

现了 2-苯基吡啶与二硒醚的 C—H 键硒醚化反应(Eq. 11), 收率为 58%~87%. 另外, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 和 $\text{Pd}(\text{dba})_3$ 也能较好地催化此反应, 不过产率较低, 在 51%~68% 之间. 该方法可用于硒代咕吨酮的简便合成. Kamebe 等^[36]除了使用 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 为催化剂, 还额外加入 2 equiv. 的氧化剂 CuBr_2 , 在 DMF 中 80 °C 需反应 48 h 实现了 C—Se 的转换.

研究发现 2-苯基吡啶不仅可以与众多试剂偶联, 也可以发生自身偶联. 在 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 催化、阳极中 I_2 作为氧化剂的条件下, 2-芳基吡啶会发生区域选择性的邻位自偶联(Eq. 12), 产率在 50%~80% 之间^[37].

1.2 2-苯氧基吡啶的 C—H 活化反应

钯催化下 2-苯氧基吡啶的 C—H 活化与 2-苯基吡啶类似, 区别在于前者一般形成六元环钯配合物中间体, 后者形成五元环钯配合物中间体.

2009 年, 成江等^[38]报道了一种 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 催化下 2-苯氧基吡啶的 C—H 键苯甲酰化反应(Eq. 13). 该反应在空气中进行, 氧气为单一氧化剂, 不需加入碱、酸和配体, 不足之处在于反应时间长达 48 h.

将取代苯醇作为偶联试剂参与反应, 即可在较温和的条件下实现了 2-苯氧基吡啶的邻位氧化酰化反应^[39](Eq. 14), 且对不同的官能团有很好的耐受性, 产率可高达 87%. TBHP 的量对反应影响较大, 当该量降发生 C—H 卤化反应的方法, 共合成了 10 种卤代芳烃, 为 3 equiv. 时, 产率仅为 56%, 值得注意的是, 即使延长

时间, 该反应在室温下并不发生. 可能是因为无法生成稳定的中间体.

$R^1 = \text{Cl, F, Me, OMe}; R^2 = \text{H, Me, OMe, CF}_3, \text{CO}_2\text{Me, F, Cl}$

2-苯氧基吡啶也可以与芳基三氟硼酸钾发生邻位芳基化反应^[40], 以 10 mol% 的醋酸钯催化, 在 130~140 °C 下反应 48 h, 产物收率高达 95% (Scheme 10). 该反应的产物用三氟甲磺酸甲酯和甲醇钠处理, 可使吡啶氧基脱掉, 得到联芳基酚. 显然这是间接合成联芳基酚的有效方法之一.

图式 10 Ar-BF₃K 参与的 2-苯氧基吡啶的芳基化反应

Scheme 10 Arylation reaction of 2-phenoxybenzimidazole with Ar-BF₃K

同样在 Pd(OAc)₂ 的催化下, 孙培培等^[41]完成了苯氧基吡啶邻位磺酰化反应, 该方案既使用于富电子的底物, 也可用于缺电子的底物. 机理显示, 在反应过程中涉及 Pd(II)/Pd(IV) 循环, 且生成的中间体均为以 Pd 为中心的六元环, 首先 2-苯氧基吡啶与 Pd(II) 形成中间体 **1**, 而后和磺酰氯氧化加成形成 Pd(IV) 中间体 **2**, 最后还原消除得到磺化产物 (Scheme 11).

一种高效的通过双 C—H 活化直接氧化环化得到苯并咪唑[3,2-*b*]吡啶氧化物类化合物的方法已经报道^[42], 所生成的产物在 Pd/C 催化下脱氧生成相应的苯并咪唑

$R^1 = \text{Cl, F, Me, Et, OMe}; R^2 = \text{H, Me, OMe, Br, Cl}$

图式 11 苯磺酰氯参与的 2-苯氧基吡啶的磺酰化反应

Scheme 11 Sulfonylation reaction of 2-phenoxybenzimidazole with benzenesulfonyl chloride

[3,2-*b*]吡啶 (Scheme 12). 可能的反应机理如下: 3-苯氧基吡啶与 Pd(II) 通过 C—H 键活化的得到 **1**, 然后进行分子内环化形成双芳基钯物种 **2**, 这一步涉及另一个 C—H 键活化. 所获得的 **2** 还原消除得到产物 **3** 和 Pd(0), 其中 Pd(0) 由 Ag(I) 氧化以再生 Pd(II) 而完成催化循环. 最后, **3** 在 Pd/C 的存在下脱氧得到最终产品 (Scheme 13).

图式 12 2-苯氧基吡啶的自环化反应

Scheme 12 Self-cyclization reaction of 2-phenoxybenzimidazole

1.3 2-苯基咪唑的 C—H 活化反应

咪唑是一种高效、高选择性的定位基团. Kakiuchi

图式 13 2-苯氧基吡啶的自环化反应机理

Scheme 13 Self-cyclization reaction mechanism of 2-phenoxypyridine

等^[43]报道了一种在电化学氧化条件下 2-苯基吡啶直接产率在 87%~95% 之间(Eq. 15). 该方法以 HCl 或 HBr 水溶液为卤素源, 氯化钯作为催化剂, 无需任何额外的添加剂、氧化剂、配体及电解质, 也不会产生其它有机副产品. 这是一种新型的、环境友好的、高效、高选择性的芳基卤代的方法, 同时也为 C_{sp^2} -H 活化与电化学氧化的结合从而在芳环上引入一个官能团提供了新的思路.

Yu 等^[44]发现在 2-苯基吡啶的 C—H 键三氟甲基化反应中, 不同结构的三氟甲基化试剂对 $ArCF_3$ 的形成具有很大的影响. 当以 **1c** 作为三氟甲基化试剂时, 收率为 11%; 当以 **1a** 作为三氟甲基化试剂时, 收率为 70%; 当以 **1b** 为三氟甲基化试剂时, 收率可提高到 86%. 这是因为 **1b** 的三氟甲基显示出更强的亲电性, 能更好地与 $ArPd(II)$ 中间体反应, 从而促进目标产物的生成(Eq. 16).

2-苯基吡啶与一系列的 α -酮酯发生酯化反应^[30], 可得到中等至良好的收率(Eq. 17). 吡啶的这种导向作用还体现在它能使吡咯和吲哚环上的 C—H 键发生酯化, 产率在 41%~69% 之间. 这为进一步制备有价值的吡咯和吲哚衍生物提供了更多的选择.

2 苯基取代五元 N-杂芳烃

2.1 1-苯基吡啶的 C—H 活化反应

2.1.1 酰化反应

1-苯基吡啶的大多数 C—H 活化反应与 2-苯基吡啶类似, 导向基团往往充当路易斯碱与过渡金属催化剂钯配位, 生成以钯为中心的五元环状化合物, 继而与各种亲电试剂发生反应, 而该过程与 2-苯基吡啶的反应机理类似. 1-苯基吡啶的区域选择性苯甲酰化就是由 2-苯基吡啶的酰化衍生而来的. 在 $Pd(OAc)_2$ 催化下 1-苯基吡啶与苯甲醛偶联, 空气提供了理想的氧化剂, 得到 65% 的芳香酮^[45](Eq. 18).

2.1.2 硼氢化反应

2013 年, Takai 等^[46]首次成功地在醋酸钯催化下实现了 1-苯基吡啶的区域选择性硼烷化. 该反应在室温下进行, 所用硼烷化试剂为 9-硼双环[3.3.1]壬烷 (9-BBN), 无需添加任何氧化剂或碱, 而且反应也可适用于 2-苯基吡啶、2-苯基噻唑等底物. 他们认为反应的区域选择性源于 B、N 原子间的路易斯酸-碱相互作用. 首先醋酸钯被 9-BBN 还原为 Pd(0), 继而 Pd(0) 从 B—H 键中氧化插入, 其后钯原子接近苯环邻位 C—H 键发生活化转金属化, 最后还原消除得到产物. 这有别于 N-定

位的芳烃 C—H 活化功能化反应(Eq. 19). 需要指出的是如果硼化试剂的 Lewis 酸性不够, 该反应则不会进行.

2.1.3 芳基化反应

3,5-二甲基-1-苯基吡唑与溴代芳烃反应可选择性的得到 4-位的芳基化产物, 而不会发生苯环上的 C—H 芳基化^[47]. 反应中 Pd(OAc)₂ 的量仅为 1 mol%, 大大降低了贵金属催化剂的使用量, 且反应中只加入了 KOAc 作为碱, 没有其它试剂的加入, 产率在 58%~80%之间 (Eq. 20). 然而, 该反应仅局限于缺电子的芳基溴化物如 2-或 4-溴苄腈, 4-溴苯甲醛和溴吡啶衍生物等. 当采用 4-溴苯甲醚作为偶联试剂时, 没有形成 4-芳基化产物.

2014 年, Doucet 等^[48]选用 2 mol% 的 PdCl(C₃H₅)-(dppb)为催化剂, 以 1-苯基吡唑或 1-苯基-3-甲基吡唑为底物, 加入 3 equiv. 的溴代芳烃, 可以得到 4、5 位双芳基化的产物(Eq. 21). 其中, 4-溴苄腈与以上两种底物反应的产率分别为 40%和 43%, 3,5-双(三氟甲基)溴苯与 1-苯基-3-甲基吡唑反应的产率为 78%.

R = H, CH₃; Ar = 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl, 4-phenyl

与上述反应类似, 取代 1-苯基吡唑可以与活性较差的氯苄发生芳杂环上的 C—H 活化芳基化反应^[49]. 位于吡唑 C(4)的吸电子基团(如硝基、氯和酯基), 呈现出路易斯碱性使得吡唑环比其他环 C—H 具有更强的酸性, 从而更易于发生 C(5)芳基化(Eq. 22).

2.2 苯基取代的 1,2,3-三唑的 C—H 活化反应

2.2.1 三唑环上的 C—H 活化反应

2.2.1.1 芳基化反应

Gevorgyan 等^[50]选用 1-正庚基-4-苯基-1,2,3-三唑为底物, 与溴代芳烃反应, 得到的是三唑环上 5 位的芳基化产物(Scheme 14a), 而不是苯环上的 C—H 键芳

基化产物. 当唑环上 4 位和 5 位都没有取代基的时候, C—H 活化还是发生在 5 位. 对三唑环上不同位置的静电势进行密度泛函(DFT)模拟计算, 发现 5 位具有更多的负电荷, 更容易发生亲电反应. 除了溴代芳烃能参与三唑的 C—H 官能团化外, 溴代苯并吡唑^[51]在相似条件下也能使三唑的 5 位发生芳基化反应, 收率高达 98% (Scheme 14b).

图式 14 溴苯参与的 1,2,3-三唑的芳基化反应

Scheme 14 Arylation reaction of 1,2,3-triazole with aryl bromide

使用对甲苯磺酸芳基酯作为亲电芳基化试剂, 在醋酸钯催化下 1,4-二取代三唑的 5-位也会发生芳基化反应^[52], 产率高达 97%. 当所用配体为单膦联苯配体 X-Phos (L), 并以 K₂CO₃作为碱时反应效果最佳(Eq. 23).

以碘苯作为芳基化试剂, 2-芳基-1,2,3-三唑不与其发生反应. 但是如果将 2-芳基-1,2,3-三唑制成对应的 N-氧化物, 其 C—H 键官能化反应会顺利进行, 得到 5 位芳基化的产物^[48](Eq. 24), 该反应共拓展了 16 种底物, 产率都在 81%以上. 这除了跟高活性的碘苯有关外,

三唑的 N-氧化物也大大提高了反应的活性. 这种方法可用于替代传统交叉偶联技术合成 2,4-二取代 1,2,3-三唑.

将苯作为芳基化试剂与 2-芳基-1,2,3-三唑氮氧化物偶联已经报道^[53], 反应中仅需要加 5 mol% 的 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, Ag_2CO_3 为氧化剂, 过程只脱出小分子的水, 废物环保, 原子利用率高(Eq. 25).

2.2.1.2 其它反应

1,2,3-三唑的 C—H 官能团化除了芳基化, 烯基化及吡啶氧化基化反应都已有报道. 匡春香课题组^[53]制备了一种 2-芳基-1,2,3-三唑-N-氧化物并与丙烯酸甲酯反应, 能高效地得到 5 位烯基化产物(Scheme 15a). 同年, 该小组用吡啶-N-氧化物代替丙烯酸甲酯, 发现 2-芳基-1,2,3-三唑-N-氧化物也能完成此类转变, 生成三唑的 5 位与吡啶 2 位脱氢交叉偶联产物(Scheme 15b)^[54]. 该反应以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 为催化剂, Ag_2CO_3 为氧化剂, 二氧六环作溶剂, 在 120 °C 下反应 24 h 就能得到相应产物, 收率在 77%~93% 之间. 与钯催化苯基取代吡啶的苯环 C—H 活化过程不同, 2-芳基-1,2,3-三唑-N-氧化物在发生杂环上的 C—H 键官能团化反应过程中并未生成环钯中间体, 而是底物首先与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 选择性生成 $\text{Pd}(\text{II})$ 中间体 **1**, 然后再与吡啶氮氧化物形成 **2**, 随后脱去交叉偶联产物

图式 15 三唑-N-氧化物参与的 C—H 交叉偶联反应

Scheme 15 C—H cross-coupling reaction of triazole N-oxides

和 $\text{Pd}(0)$, $\text{Pd}(0)$ 能在 Ag_2CO_3 的氧化下进入下一循环中 (Scheme 16)^[55].

图式 16 三唑-N-氧化物参与的 C—H 交叉偶联反应机理

Scheme 16 Mechanism of C—H cross-coupling reaction of triazole N-oxides

2.2.2 苯环上的 C—H 活化反应

2013 年, 匡春香等^[56]以 2-苯基-1,2,3-三唑为底物, 在醋酸钯的催化下加入 NXS ($X = \text{Cl, Br, I}$), 能够在苯环邻位发生卤化反应(Eq. 26). 研究表明, 质子化添加剂对该反应有明显的促进作用, PivOH 比有机酸 TFA、乙酸、 TsOH 、 MsOH 和 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 有更高的产率.

同样地, 2-苯基三唑与醛或酸反应能得到相应的苯基邻位酰化^[57]和酯化^[58]产物. 醛可以在 TBHP 的氧化下形成对应的酰基自由基进而与 $\text{ArPd}(\text{II})$ 中间体配位 (Scheme 17a), 不过该反应机理尚未得到验证. 而酸参与的酯化反应过程中, 氧化剂是 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Scheme 17b), 反应温度相对较高, 反应时间也更长点.

图式 17 醛/酸参与的 1,2,3-三唑的酰化/酯化反应

Scheme 17 Acylation/esterification reaction of 1,2,3-triazole with aldehyde/acid

2.3 其它 2-苯基五元杂环芳烃的 C—H 活化反应

2.3.1 2-苯基噻唑的 C—H 活化

2010 年, Yu 等^[44]以 2-苯基噻唑为底物, (三氟甲基)四氟二苯并噻吩为三氟甲基化试剂, 区域选择性地实现了噻唑导向的苯环邻位 C—H 键三氟甲基化反应 (Scheme 18a). 该反应除了 Pd(OAc)₂ 催化外, TFA 作为促进剂和 Cu(OAc)₂ 作为氧化剂同样至关重要, 但收率仅为 74%. 同样是 2-苯基噻唑的 C—H 活化, Miura 等^[59]却发现在 Pd(OAc)₂ 催化下, 以 AgOAc 为氧化剂, 丙酸为溶剂, 缺电子烯烃与之进行 C—H 活化的反应位点有所不同, 在与丙烯酸正丁酯反应后得到了噻唑环 5-位上的烯基化产物 (Scheme 18b).

图式 18 苯基噻唑参与的 C—H 偶联反应

Scheme 18 C—H coupling reaction with phenyl-thiazol

碘苯和苯硼酸都是行之有效的芳基化试剂. Shin 等^[60]制备了纳米钯-二氧化硅纳米管作为高效纳米反应器, 以水作为溶剂, 实现了 2-苯基噻唑和碘苯的 C—C 交叉偶联反应, 高区域选择性地得到 2-苯基噻唑 5 位芳基化产物 (Scheme 19a), 产率高达 99%. Itami 等^[61]在 Pd(OAc)₂ 的作用下, 加入配体 L, 并以 TEMPO 作为氧化剂, N,N-二甲基乙酰胺为溶剂, 在 100 °C 下, 2-苯基噻唑与苯硼酸反应得到 4 位芳基化的产物 (Scheme 19b). 该催化体系同样适用于取代噻吩的芳基化反应.

图式 19 碘苯/苯硼酸参与的 2-苯基噻唑的芳基化反应

Scheme 19 Arylation reaction of 2-phenyl thiazole with Iodobenzene/phenylboronic acid

2.3.2 2-苯基噻唑的 C—H 活化

噻唑结构片段在天然产物、药物、聚合物材料及荧光染料中均有存在, 噻唑衍生物的合成方法已有很多报道, 但通过 C—H 键官能化来制备噻唑衍生物的实例还比较少. 当噻唑环的 C(2)位和 C(5)位分别被芳基和甲氧基取代的时候, 以丙烯酸甲酯等作为烯基化试剂, C—H 键烯基化会在温和条件下发生在噻唑环 4 号位形成烯基化噻唑^[62], 而这种烯基噻唑可进一步在温和条件下转化成官能化的氨基醇和氨基酸衍生物 (Scheme 20a). 当噻唑环的 C(2)位为芳基, C(4)位为甲氧基而 C(5)位没有取代基的时候, C—H 键烯基化反应会完全区域选择性地发生在 C(5)位上, 而不会发生在苯环上^[59], 这可能与苯环和杂环上电子云密度的差异有关 (Scheme 20b).

图式 20 2-苯基噻唑的 C—H 偶联反应

Scheme 20 C—H coupling reaction of 2-phenyl oxazoles

Punji 等^[63]制备了一种 P、N 多齿配位的钯配合物用来催化活化 2-苯基噻唑类化合物的 5-芳基化反应 (Eq. 27). 研究发现无论是碘苯的环上含有供电子基和吸电子基, 还是噻唑导向的苯环上具有供电子基和吸电子基都能很好的参与反应. 更重要的是, 该反应仅仅需要 0.5 mol% 的 Pd 催化剂, 这是较低的催化剂用量.

3 结论与展望

分别从五元杂环芳烃和六元杂环芳烃的角度, 综述了钯催化的各种苯基取代杂环芳烃的 C—H 键官能团化反应, 包括烷基化、芳基化、酰化、卤化、羟基化、磺酰化、氰化、三氟甲基化、烯基化等。当底物为苯基取代吡啶、嘧啶、吡唑时, 钯催化剂会首先与底物形成五元环钯, C—H 键官能团化反应选择性地发生在苯环邻位上; 当底物为苯基取代噻唑、噁唑时, 由于杂环的碳原子上的电子云密度比苯环上大, 钯优先与底物的杂环碳原子形成线型配合物而不与苯基形成钯环, 因而 C—H 键官能团化反应多发生在杂环碳上。碳氢活化官能团化是一种脱氢偶联反应, 通常活化过程中会生成较稳定的钯配合物中间体, 在反应中具有决定性的作用。

近年来, 随着 C—H 活化的研究越来越深入, 苯基取代杂环芳烃的碳氢键官能团化也将越来越完善。寻求反应条件温和、原料无毒易操作、催化剂廉价易得、催化效率高、副产物少、催化过程绿色环保、产物选择性好的高效合成方法仍是当前乃至今后研究的重点。具有导向基团的芳烃 C—H 官能团化发展已经比较成熟, 但非导向的芳烃 C—H 活化发展尚未完备, 这也将是研究者们以后努力的方向。

References

- [1] Guo, X. W.; Li, Z. P.; Li, C. J. *Prog. Chem.* **2010**, 22, 1434 (in Chinese). (郭兴伟, 李志平, 李朝军, 化学进展, **2010**, 22, 1434.)
- [2] (a) Kuhl, N.; Hopkins, M. N.; Wencel-delord, J.; Glorius, F. *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10382.
(b) Kuhl, N.; Hopkins, M. N.; Wencel-delord, J.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 10236.
(c) Yeung, C. S.; Dong, V. M. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1215.
(d) Ackermann, L. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1315.
(e) Li, C. J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 335.
- [3] Zhang, B.; Guan, H. X.; Liu, B.; Shi, B. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 1487 (in Chinese). (张博, 管晗曦, 刘斌, 史炳烽, 有机化学, **2014**, 34, 1487.)
- [4] Shang, X.; Liu, Z.-Q. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3253.
- [5] Colby, D. A.; Tsai, A. S.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 814.
- [6] (a) Gunanathan, C.; Milstein, D. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 588.
(b) Gunanathan, C.; Ben, D. Y.; Milstein, D. *Science* **2007**, 317,

790.
(c) Arockiam, P. B.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 5879.
- [7] Yu, S. C.; Ma, S. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2002**, 22, 307 (in Chinese). (余世超, 麻生明, 有机化学, **2002**, 22, 307.)
- [8] Wang, Y.; Cheng, G. L.; Cui, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 2018 (in Chinese). (王勇, 程国林, 崔秀, 有机化学, **2012**, 32, 2018.)
- [9] Yu, H. Z.; Su, S. Q.; Zhang, C.; Dang, Z. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 1628 (in Chinese). (于海珠, 苏生钦, 张弛, 党智敏, 有机化学, **2013**, 33, 1628.)
- [10] Li, H.; Shi, Z. J. *Prog. Chem.* **2010**, 22, 1414 (in Chinese). (李湖, 施章杰, 化学进展, **2010**, 22, 1414.)
- [11] Guo, P. F.; Joo, J. M.; Rakshit, S.; Sames, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16338.
- [12] Deprez, N. R.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11234.
- [13] Yu, W. Y.; Sit, W. N.; Zhou, Z. Y.; Chan, A. S. *Org. Lett.* **2009**, 11, 3174.
- [14] Li, W.; Yin, Z. W.; Jiang, X. Q.; Sun, P. P. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 8543.
- [15] Li, M. Z.; Ge, H. B. *Org. Lett.* **2010**, 12, 3464.
- [16] Zhou, W.; Li, H. J.; Wang, L. *Org. Lett.* **2012**, 14, 4594.
- [17] Han, S.; Sharma, S.; Park, J.; Kim, I. S. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 275.
- [18] Xiao, F. H.; Shuai, Q.; Li, C. J. *Org. Lett.* **2011**, 13, 1614.
- [19] Khemnar, A. B.; Bhanage, B. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 30, 6746.
- [20] (a) Uehling, D. E.; Nanthakumar, S. S.; Croom, D.; Besterman, J. M. *J. Med. Chem.* **1995**, 38, 1106.
(b) Nagamura, S.; Kobayashi, I. E.; Gomi, K.; Saito, H. *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, 4, 1379.
(c) Sundermeier, M.; Zapf, A.; Beller, M.; Sans, S. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 6707.
- [21] Rappoport, Z. *The Chemistry of the Cyano Group*, Interscience Publishers, London, **1970**.
- [22] Jia, X. F.; Yang, D. P.; Cheng, J. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 9470.
- [23] Jia, X. F.; Yang, D. P.; Cheng, J. *Org. Lett.* **2009**, 11, 4716.
- [24] Kim, J. H.; Chang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10272.
- [25] Chen, X.; Goodhue, C. E.; Yu, J. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12634.
- [26] Sharma, A. K.; Roy, D.; Sunoj, R. B. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 10183.
- [27] (a) Giri, R.; Liang, J.; Lei, J. G.; Li, J. J.; Wang, D. H.; Chen, X.; Yu, J. Q. *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7586.
(b) Giri, R.; Liang, J.; Lei, J. G.; Li, J. J.; Wang, D. H.; Chen, X.; Yu, J. Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 7420.
(c) Desai, L. V.; Hull, K. L.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9542.
(d) Chuang, G. J.; Wang, W.; Lee, E.; Ritter, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1760.
(e) Yang, Y.; Moinoddeen, F.; Chin, W.; Ma, T.; Jiang, Z.; Tan, C. H. *Org. Lett.* **2012**, 14, 4762.
(f) Bigi, M. A.; Reed, S. A.; White, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9721.
- [28] Yan, Y. P.; Feng, P.; Zheng, Q. Z.; Liang, Y. F.; Lu, J. F.; Cui, Y. X.; Jiao, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 5827.
- [29] Peng, X. G.; Zhu, Y. G.; Ramirez, T. A.; Zhao, B. G.; Shi, Y. *Org. Lett.* **2011**, 19, 5244.
- [30] Zhou, W.; Li, P. H.; Zhang, Y. C.; Wang, L. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 2343.
- [31] Zhao, X. D.; Dimitrijevic, E.; Dong, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**,

- 131, 3466.
- [32] Kalyani, D.; Dick, A. R.; Anani, W. Q.; Sanford, M. S. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11483.
- [33] Gong, X.; Song, G. Y.; Zhang, H.; Li, X. W. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1766.
- [34] Xu, C. F.; Shen, Q. L. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2046.
- [35] Iwasaki, M.; Tsuchiya, Y.; Nikajima, K.; Nishihara, Y. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4920.
- [36] Qiu, R. H.; Reddy, V. P.; Iwasaki, T.; Kambe, N. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 367.
- [37] Saito, F.; Aiso, H.; Kochi, T.; Kakiuchi, F. *Organometallics* **2014**, *33*, 6704.
- [38] Jia, X. F.; Zhang, S. H.; Wang, W. H.; Luo, F.; Cheng, J. *Org. Lett.* **2009**, *14*, 3120.
- [39] Kim, M.; Sharma, S.; Park, J.; Kim, M.; Choi, Y.; Joen, Y.; Kawk, J. H.; Kim, I. S. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 6552.
- [40] Chu, J. H.; Lin, P. S.; Wu, M. J. *Organometallics* **2010**, *18*, 4058.
- [41] Xu, Y. F.; Liu, P.; Li, S. L.; Sun, P. P. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 1269.
- [42] Sun, W.; Wang, M.; Zhang, Y. C.; Wang, L. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 426.
- [43] Kakiuchi, F.; Kochi, T.; Mutstani, H.; Kobayashi, N.; Urano, S.; Sato, M.; Nishiyama, S.; Tanabe, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11310.
- [44] Wang, X. S.; Truesdale, L.; Yu, J. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3648.
- [45] Jia, C. F.; Zhang, S. H.; Wang, W. H.; Luo, F.; Cheng, J. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3120.
- [46] Kuninobu, Y.; Twnaga, T.; Omura, T.; Takai, K. *Angew. Chem.*, **2013**, *125*, 4527.
- [47] Fall, Y.; Doucet, H.; Santelli, M. *Synthesis* **2010**, *42*, 127.
- [48] Takfaoui, A.; Zhao, L. Q.; Touzani, R.; Dixneuf, P. H.; Doucet, H. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1697.
- [49] Bae, S.; Jang, H. L.; Jung, H.; Joo, J. M. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 690.
- [50] Chuprakov, S.; Chernyak, N.; Dudnik, A. S.; Gevorgyan, V. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2333.
- [51] Li, F.; Park, Y.; Hah, J. M.; Ryu, J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 1083.
- [52] Ackermann, L.; Althammer, A.; Fenner, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 201.
- [53] Liu, W.; Li, Y. H.; Wang, Y.; Kuang, C. X. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *24*, 5272.
- [54] Liu, W.; Li, Y. H.; Xu, B.; Kuang, C. X. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2342.
- [55] Liu, W.; Li, Y. H.; Wang, Y.; Kuang, C. X. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4682.
- [56] Tian, Q. S.; Chen, X. M.; Liu, W.; Wang, Z. C.; Shi, S. P.; Kuang, C. X. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 7830.
- [57] Wang, Z. C.; Tian, Q. S.; Yu, X.; Kuang, C. X. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 961.
- [58] Wang, Z. C.; Kuang, C. X. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1549.
- [59] Miyasaka, M.; Hirano, K.; Satoh, T.; Miura, M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5421.
- [60] Park, G.; Lee, S.; Son, S. J.; Shin, S. *Green Chem.* **2013**, *15*, 3468.
- [61] Kirchberg, S.; Tani, S.; Ueda, K.; Yamaguchi, J.; Studer, A.; Itami, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2387.
- [62] Cui, S. L.; Wojtas, L.; Antilla, J. C. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5040.
- [63] Kjaer, S. M.; Soni, V.; Gonnadeband, R. G.; Punji, B. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16084.

(Qin, X.)