

有机化学

Youji Huaxue

Chinese Journal of Organic Chemistry

ISSN 0253-2786
CN 31-1321/O6
<http://sioc-journal.cn>

金属有机化学专辑

第 37 卷 第 5 期 Vol. 37 No. 5 2017



ISSN 0253-2786



中国化学会 主办
中国科学院上海有机化学研究所



安耐吉化学-缔造中国化学试剂高端品牌

- 安耐吉化学 (Energy Chemical) 是萨恩化学技术(上海)有限公司的自主试剂品牌。
- 以专业技术为主体，集化学产品的研发、制造、经营于一体。凭借强大的全球化学资源整合能力，专业的质控管理体系以及人性化的服务模式，尤其擅长小分子药物中间体、催化及反应试剂、有机膦配体等系列产品。
- 总部位于上海，建有国内首家控温、控湿、无尘化学品专业库房，在北京、上海、广州等地均设有分支机构。
- 可立即供应的常备库存达20,000余种，为科学研究乃至工业化生产的各个阶段提供品质卓越的高品质化学产品。

公司新地址：上海市浦东新区环科路515号1号楼1206室
购买试剂热线：400-005-6266
公司网址：www.energy-chemical.com



SepaBean™ machine 独特的快速液相色谱系统

三泰科技（常州）有限公司专利产品 专利号ZL2012 1032 0096.0

便捷的操作界面



可以通过平板电脑及手机等移动设备直接控制系统和功能操作

省时，省心，省力



色谱柱管理系统



专用的色谱柱具有唯一的RFID标识，可通过电子标签跟踪和管理色谱柱的使用历史，有助于多次使用

追踪相同色谱峰



试管架带彩色馏分收集显示屏方便识别追踪相同的色谱峰

应用领域：有机合成、天然药物化学、材料化学等领域的分离纯化过程

内置化学知识库



强大的内置化学知识库，每一次的分离纯化都可以变成经验和知识

还在使用玻璃柱做过柱分离纯化？

使用SepaBean™ machine，解放你的双手，帮您节省溶剂！

三种优惠方案，还能免费试用，更有惊喜“学院价”等你来！



SepaBean™ machine 贵吗？

有了“分离豆配额”，实际成交价非常低了，不要太划算啊。



SepaFlash®

高效系列
快速分离柱



键合相
快速分离柱



十三年专注快速分离柱
值得信赖的国际品牌
江苏省科技厅认定“高新技术产品”

iLOK系列
快速分离柱



标准型
快速分离柱



中国制造



试用/订购热线：400-625-6090
在线商店：www.chembeango.com

三泰科技（常州）有限公司 成立于2004年，是一家致力于开发和应用分离纯化技术的高科技企业。公司的产品和服务主要应用于生物医药、天然产物、精细化工和石油产品等领域。

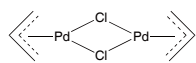




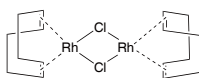
CHEMICAL
SERVICE

工厂直供试剂
真实 | 优质 | 平价

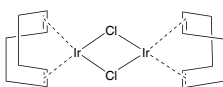
贵金属催化剂 有机配体 工厂直供



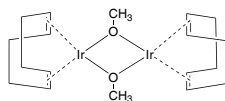
12012-95-2



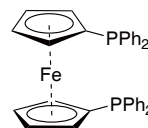
12092-47-6



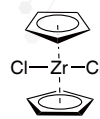
12112-67-3



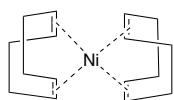
12148-71-9



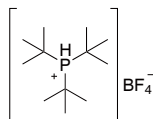
12150-46-8



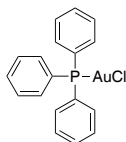
1291-32-3



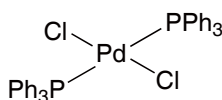
1295-35-8



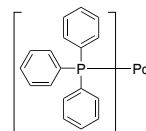
131274-22-1



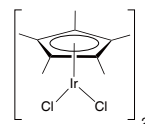
14243-64-2



13965-03-2



14221-01-3



12354-84-6

武林至尊

宝刀屠龙

号令天下

莫敢不从

倚天不出

谁与争锋

10万元现金大奖 舍我其谁

即日起

1. 发表Science, Nature期刊论文奖励10万元大奖
2. 发表JACS, Angew.Chem. Int.Ed.奖励1000元
3. Chemical Service将于每年的3、4月期间颁发10万元大奖

活动细则, 详见Chemical Service官网
或致电客服电话: 021-6070-2684

1000元优惠券 等你来拿

新用户注册即送100元×10张优惠券, 满500立减100, 减! 减! 减!

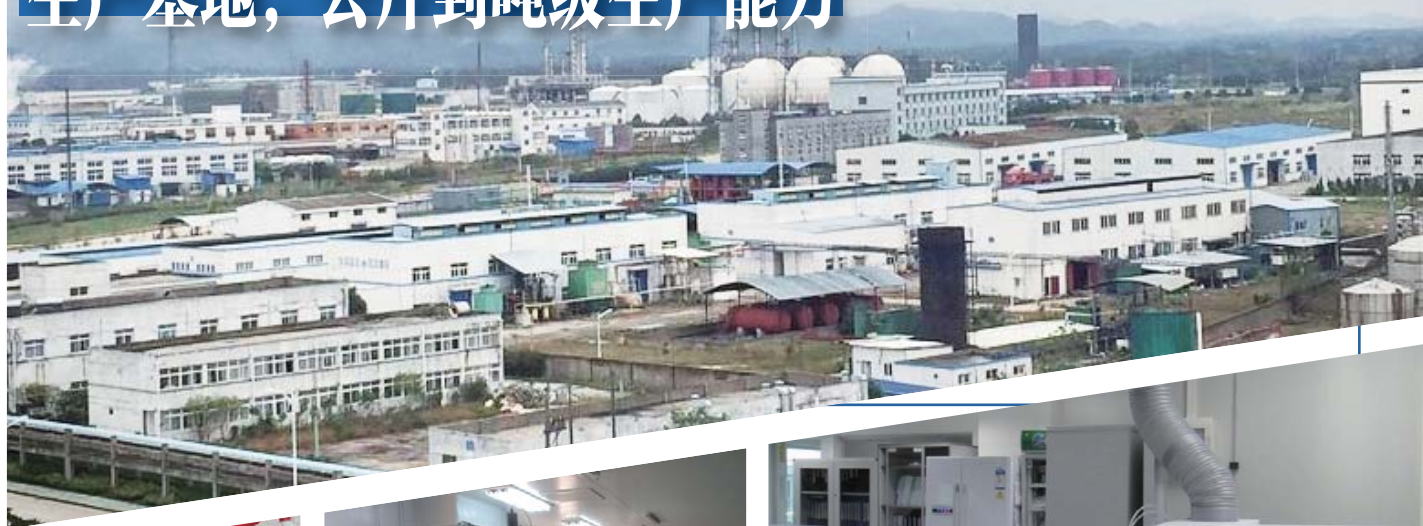
国内领先 国际品质

专注金属催化剂及膦配体10年

Ru	Rh	Pd	Ir	N
Au	Pt	P	S	Li

50^亩

生产基地，公斤到吨级生产能力



LC



洁净车间



ICP-MS

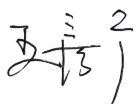
江苏欣诺科催化剂有限公司

前 言

中国化学会第十九届全国金属有机化学学术讨论会于2016年10月28~31日在浙江大学紫金港校区体育馆成功举行。本届会议由中国化学会主办,浙江大学化学系、浙江省化学会和中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学国家重点实验室共同承办,并得到国家自然科学基金委与浙江省科协的资助。本届会议云集了我国金属有机化学界的著名专家学者以及广大研究生约1500人,其中包括8位院士、25位国家杰青等著名专家学者,另外,还邀请了美国、香港以及新加坡的著名化学家。与会代表围绕金属有机化学研究的前沿科学问题展开热烈交流,展示最新研究成果、展望学科未来,极大地促进了我国金属有机化学研究的进一步发展。

本届会议共收到会议论文549篇,参会代表们围绕金属有机化学研究的前沿科学问题,以大会报告、邀请报告、口头报告和墙报展等进行了形式多样、丰富多彩交流。会议共安排了5个大会报告、1个黄耀曾金属有机化学终身成就奖获奖报告、2个黄耀曾金属有机化学奖获奖报告、25个邀请报告、24个口头报告以及317个墙报展。会议的成功举办,也获得中国化学会的赞誉,并授予本次会议承办单位“优秀学术交流组织奖”。本届会议还得到了国家自然科学基金委员会、浙江省科协和26家相关领域企业和公司的赞助与支持,在此表示衷心地感谢!

为了支持我国金属有机化学的发展,集中展示我国金属有机化学研究的最新成果,《有机化学》编辑部于2017年5月出版一期“金属有机化学专辑”。该专辑共录用稿件29篇,其中综述与进展8篇,研究论文14篇,研究简报6篇,研究通讯1篇。感谢《有机化学》编辑部对本专辑按时出版所付出的辛劳!萨恩化学技术(上海)有限公司、苏州欣家园化学科技有限公司、江苏欣诺科催化剂有限公司、三泰科技(常州)有限公司对本专辑印刷出版提供了大力支持,在此也深表感谢!



中国化学会第十九届全国金属有机
化学学术讨论会组委会主席



《有机化学》主编

含羟基氮杂环卡宾的咪唑盐前体的合成及其原位产生的卡宾配体在 Suzuki-Miyaura 和 Sonogashira 反应中的应用

白亚丽^a 李晓维^b 肖雪冬^a 刘佳琦^a 杨俊娟^{*,a} 王君文^{*,a}^(a) 山西师范大学化学与材料科学学院 临汾 041000^(b) 内蒙古大唐国际再生资源开发有限公司 呼和浩特 010000

摘要 合成了四种含羟基官能团的四元杂环氮杂环卡宾前体咪唑盐,并用核磁共振、红外和单晶衍射等手段对化合物的结构进行了表征。这些咪唑盐前体与钯源 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 组成的催化剂在碱(KOH)存在下可高效地催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应,该反应在叔丁醇/水($V:V=1:1$)的混合溶剂中室温下即可进行,具有条件温和、收率高、绿色环保等优点。此外, $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ /咪唑盐/CuI 的混合催化剂体系即便在小装载量时对构建芳基炔类化合物的 Sonogashira 偶联反应也表现出良好的催化活性。其中, PdCl_2 /咪唑盐 **3b** 催化剂对这两类偶联反应均表现出了高催化活性。

关键词 羟基官能团; 氮杂环卡宾; 钯; Suzuki 偶联反应; Sonogashira 偶联反应

Synthesis of Imidazolium Precursors for the Hydroxyl-Group-Modified N-Heterocyclic Carbenes and Applications of the *in situ* Generated Carbene Ligands in Suzuki-Miyaura and Sonogashira Coupling ReactionsBai, Yali^a Li, Xiaowei^b Xiao, Xuedong^a Liu, Jiaqi^aYang, Junjuan^{*,a} Wang, Junwen^{*,a}^(a) Department of Chemistry, Shanxi Normal University, Linfen 041000^(b) Inner Mongolia Datang International Renewable Resources Development Co. Ltd., Hohhot 010000

Abstract Four imidazolium precursors for the N-heterocyclic carbenes (NHCs) with a hydroxyl functionalized four-membered heterocyclic side arm were synthesized and characterized by IR, XRD and NMR spectroscopies. The corresponding NHC ligands thus generated *in situ* from these imidazolium precursors in the presence of base such as KOH, together with $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, exhibited excellent catalytic activity in Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions for the synthesis of a range of biaryl compounds. The reactions could be conducted in the mixed solvent of *tert*-butyl alcohol/water ($V:V=1:1$) at room temperature with the advantages of mild conditions, high efficiency as well as environmental friendliness. In addition, although in minor amount, the mixed catalyst system containing imidazolium salts, $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (0.1%) and CuI (1%) exhibited excellent catalytic activity in Sonogashira coupling reaction. In particular, the combination system of PdCl_2 /imidazolium salt **3b** has been shown to be higher catalytically active for both coupling reactions.

Keywords hydroxyl group; N-heterocyclic carbene; palladium; Suzuki-Miyaura cross-coupling; Sonogashira cross-coupling

自 1991 年 Auduengo 等^[1]首次分离出稳定的游离氮杂环卡宾后,氮杂环卡宾的开发与应用在过去的 20 年里已经得到了迅猛的发展^[2]。由于这些化合物具有较强的 σ -配位能力,可以作为配体与几乎所有的金属配位,

尤其是与过渡金属形成的金属卡宾配合物在构造 C—C 键中表现出了良好的催化活性^[3]。近年来,一些含有功能基团(N, O, N-O 等)的氮杂环卡宾被相继报道,在这些功能性侧臂的辅助下,所形成的氮杂环卡宾配合物更为

* Corresponding author. E-mail: wangjunwen2013@126.com

Received October 22, 2016; revised December 6, 2016; published online January 8, 2017.

Project supported by the Basic Research Project of Shanxi Province of China (No. 2015011029), the Undergraduate Innovative Experiment Program of Shanxi Normal University (No. SD2014CXXM-36) and the Shanxi Province Education Innovation Project for Postgraduate (No. 2015BY38).

山西省基础研究计划项目(No. 2015011029)、山西师范大学大学生创新实验项目(No. SD2014CXXM-36)及山西省研究生教育创新(No. 2015BY38)资助项目。

稳定, 其催化活性也更好^[4]. Barroso 等^[5]于 2014 年报道了 Zr 和 Hf 与 NHC 配体 **A** (图 1) 的络合物可高效催化分子内烯烃的加氢胺化反应; Zhao 等^[6]以手性 NHC 的金属络合物 **B** 为引发剂, 研究了外消旋丙交酯的开环聚合反应, 在酚羟基的辅助配位下, 催化剂的稳定性和活性均得到了较大程度的提高; Hameury 等^[7]研究了 N-杂环卡宾 **C** 在 Pd(II) 和 Ni(II) 的络合物中的羟基功能臂对其结构的影响, 研究表明羟基侧臂提高了 Ni(II) 络合物对乙烯低聚的催化性能. Ohmiya 等^[8]在 2016 年报道了萘酚羟基修饰的手性 N-杂环卡宾配体 **D** 作为前催化剂催化烯丙基的烷基化反应, 该反应的选择性高达 93%. 为此, 本工作设计合成了一系列含羟基官能团的氮杂环卡宾的前体咪唑盐 **3a~3d** (图 2), 并将其应用在钯催化的偶联反应中, 同时与不含羟基官能团的咪唑盐 **4a** 和 **4b** (图 2) 的反应活性进行了研究对比.

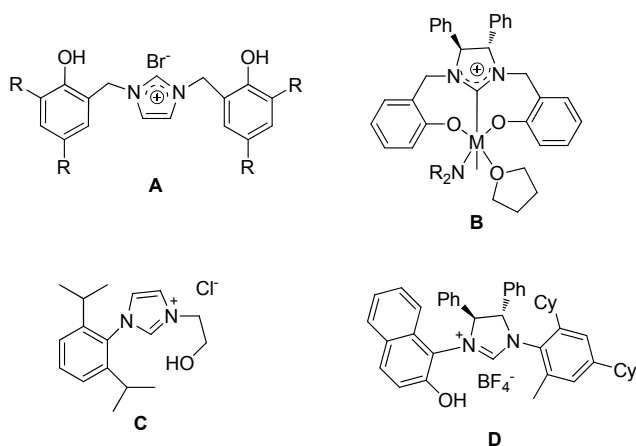


图 1 部分已报道的侧臂含羟基官能团的 NHC 配体和配合物
Figure 1 Selected examples of reported NHC ligands with hydroxyl-functionalized side arms or related metal complexes

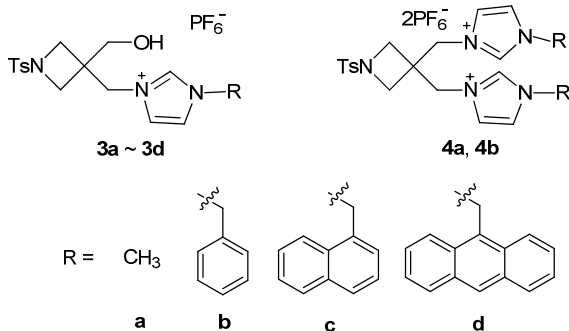


图 2 咪唑盐 **3a~3d** 和 **4a, 4b** 结构图

Figure 2 Structure of the imidazolium salts **3a~3d** and **4a, 4b**

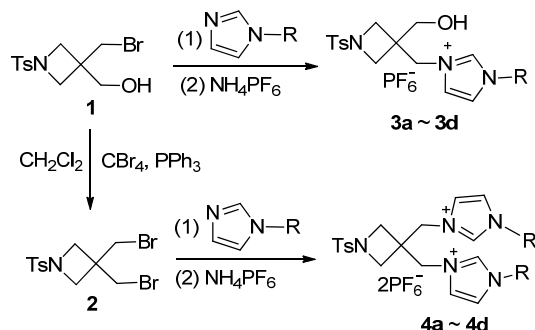
N-杂环卡宾钯配合物作为一种高效的催化剂, 已经被成功应用于许多催化反应中^[9]. 其中, Suzuki-Miyaura 偶联反应是合成联芳类化合物最有效的合成方法^[10], 并且, 近年来绿色化学的观念逐渐深入人心^[11,12]. 因此,

我们试图在低污染和低能耗下实现对 Suzuki-Miyaura 偶联反应的高效催化. 另一方面, Sonogashira 偶联反应的催化剂或前催化剂常用膦作为配体, 以氮杂环卡宾用作配体的报道相对较少^[13] (Caddick 和 Cloke 等^[14]首次将氮杂环卡宾作为配体应用于 Sonogashira 偶联反应中), 并且, 催化剂的用量也相对较大. 在本工作中, 我们探讨了含有羟基官能团的四元杂环氮杂卡宾咪唑盐前体在 Sonogashira 偶联反应中的催化活性, 并筛选了混合催化剂 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ /咪唑盐/CuI 的最小用量, 最大限度地提高了催化剂的利用率, 降低了反应的成本.

1 结果与讨论

1.1 咪唑盐的合成与表征

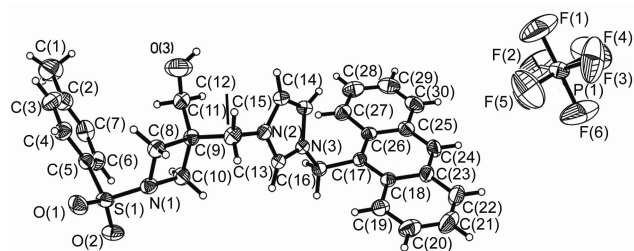
化合物 **1** 和 **2** 依据文献中的方法合成^[15~19]. 咪唑盐 **3a~3d** 或 **4a, 4b** 是通过化合物 **1** 或 **2** 与过量的 1-取代咪唑在四氢呋喃(THF)或 1,4-二氧六环溶剂中完全反应后, 再经过阴离子交换而制得(Scheme 1)^[15]. 这些咪唑六氟磷酸盐(**3a~3d, 4a, 4b**)的结构已通过 ^1H NMR, ^{13}C NMR、红外光谱、元素分析和单晶 X 射线衍射进行了表征. 在 **3a~3d** 和 **4a, 4b** 的 ^1H NMR 谱中, 咪唑 2 位氢质子归属为 δ 9.07~9.50 处的单峰, 在 ^{13}C NMR 谱中, 咪唑 2 位碳质子信号出现在 δ 144 附近, 这与文献中报道的相关咪唑盐的化学信号相一致.



图式 1 咪唑盐 **3a~3d** 和 **4a, 4b** 的合成

Scheme 1 Synthesis of imidazolium salts **3a~3d** and **4a, 4b**

采用 X 射线衍射对化合物 **3d** 的单晶结构进行了解析, 单晶 **3d** (CCDC 1476938) 是通过乙醚分散到饱和的乙腈溶液中得到的. 其晶体结构如图 3 所示, 选定的键长和键角列于表 1. 结果显示咪唑盐 **3d** 属于三斜晶系, 空间群 $P-1$. S 原子有一个扭曲的四面体环境, O(1)—S(1)—O(2) 键角为 $119.99(18)^\circ$, C(5)—S(1)—N(1) 键角为 $106.34(17)^\circ$. 晶体的堆积结构中包含了弱的 C—H...X (X=N, O) 氢键作用(表 1), 分子间通过这些氢键构筑成了一个网络结构.

图3 咪唑盐 **3d** 的分子晶体结构图Figure 3 Molecular structure of imidazolium salt **3d**表1 **3d** 的氢键键长(Å)及键角(°)^aTable 1 Hydrogen bond distances (Å) and angles (°) for **3d**

D—H···A	D—H	H···A	D···A	∠D—H···A
O(3)—H(3)···F(4) ⁱⁱ	0.82	2.49	3.091(9)	124
C(6)—H(6)···O(2)	0.93	2.59	2.935(5)	103
C(10)—H(10A)···F(2) ⁱⁱⁱ	0.97	2.53	3.431(7)	155
C(12)—H(12B)···O(1) ⁱ	0.97	2.56	3.429(5)	150
C(13)—H(13)···F(6) ^{iv}	0.93	2.39	3.269(6)	158
C(15)—H(15)···F(1) ⁱⁱ	0.93	2.31	3.236(7)	173

^a Symmetry codes: (i) $-x, 2-y, 2-z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iii) $x, y, 1+z$; (iv) $1-x, 2-y, 1-z$.

1.2 氮杂环卡宾的前体咪唑盐与乙腈氯化钾组成的催化体系在 Suzuki 偶联反应中的催化活性

1.2.1 Suzuki-Miyaura 偶联反应反应条件的优化

以溴代芳烃与苯硼酸作为模板底物, 使用 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (1.0 mmol%) 和咪唑盐 **3b** (1.0 mmol%) 作为催化剂, 通过改变溶剂、碱和时间, 优化其反应条件. 结果列于表 2 中.

由表 2 可知, 溶剂和碱对 Suzuki-Miyaura 偶联反应是至关重要的. 当溶剂选用非质子型溶剂二甲基亚砜(DMSO)和 1,4-二氧六环(Dioxane)时, 产率分别为 43% 和 10%, 效果不佳(表 2, Entries 1, 2). 当溶剂换成质子型溶剂 *i*-PrOH、叔丁醇(TBA)和 H_2O 时, 产率有一定的提高, 分别为 50%, 89% 和 42%(表 2, Entries 3~5). 我们从经济、环保和高效的角度出发, 尝试使用了一种混合溶剂(有机溶剂与水按体积 1 : 1 的混合), 结果表明, 混合溶剂与纯溶剂相比取得了更好的催化效果(表 2, Entries 6, 7 vs. 3, 4). 其中, 混合溶剂叔丁醇(TBA)/ H_2O ($V:V=1:1$) 的收率最高 99% (表 2, Entry 7). 因此, 选用 TBA/ H_2O ($V:V=1:1$) 作为最佳反应溶剂, 同时在室温反应 0.5 h 条件下进行碱的筛选. 由实验数据可以看出, KOH 是最有效的碱(表 2, Entry 7), 其它无机碱和有机碱(如 $\text{KOBu-}t$, K_2CO_3 , NaHCO_3 等)得到的产率都较低(表 2, Entries 8~10).

1.2.2 反应底物及咪唑盐对 Suzuki 偶联反应的影响

在优化的反应条件下, 我们测试了不同的反应底物对 Suzuki-Miyaura 偶联反应的影响, 所有的反应均在室

表2 不同的溶剂和碱对溴苯与苯硼酸偶联反应的影响^a

Table 2 Effect of different solvents and bases on the cross-coupling of bromobenzene and phenylboronic acid

Entry	Solvent ($V:V$)	Base	Time/h	Yield ^b /%
1	DMSO	KOH	1	43
2	Dioxane	KOH	1	10
3	<i>i</i> -PrOH	KOH	1	50
4	TBA	KOH	1	89
5	H_2O	KOH	1	42
6	<i>i</i> -PrOH/ H_2O (1 : 1)	KOH	1	85
7	TBA/ H_2O (1 : 1)	KOH	0.5	99
8	TBA/ H_2O (1 : 1)	$\text{KOBu-}t$	0.5	89
9	TBA/ H_2O (1 : 1)	K_2CO_3	0.5	85
10	TBA/ H_2O (1 : 1)	NaHCO_3	0.5	70

^a Reaction conditions: PhB(OH)_2 (0.6 mmol), bromobenzene (0.5 mmol), base (1.0 mmol), **3b** (1.0 mol%), $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (1.0 mol%) and solvent (2.0 mL) at 25 °C; ^b Isolated yields determined by chromatographic purification, and the products were characterized by ^1H NMR and ^{13}C NMR.

温下进行 0.5 h, 结果列于表 3 中.

表3 不同的溴代芳烃和芳基硼酸对 Suzuki-Miyaura 偶联反应的影响^a

Table 3 Suzuki-Miyaura reaction of various arylhalides with different arylboronic acids

Entry	R ¹	R ²	X	Yield ^b /%
1	H	H	Br	99
2	H	OC_2H_5	Br	94
3	H	Cl	Br	87
4	OCH_3	H	Br	92
5	OCH_3	OC_2H_5	Br	90
6	OCH_3	Cl	Br	82
7	CH_3	H	Br	95
8	CH_3	OC_2H_5	Br	91
9	CH_3	Cl	Br	85
10	NO_2	H	Br	99
11	NO_2	OC_2H_5	Br	99
12	NO_2	Cl	Br	99
13	CN	H	Br	99
14	CN	OC_2H_5	Br	99
15	CN	Cl	Br	99
16	H	H	Cl	15

^a Reaction conditions: arylboronic acids (0.6 mmol), arylhalides (0.5 mmol), KOH (1.0 mmol), **3b** (1.0 mol%), $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (1.0 mol%) and TBA/ H_2O ($V:V=1:1$) (2.0 mL) at 25 °C for 0.5 h; ^b Isolated yields determined by chromatographic purification, and all products were characterized by ^1H NMR and ^{13}C NMR.

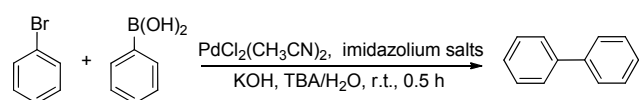
如表 3 所示, 所有的溴代芳烃和芳基硼酸转化为相应的联苯类化合物均取得了良好的收率(表 3, Entries

1~16). 实验表明, 反应收率与反应底物取代基的电子效应有关(表 3, Entries 1~15). 带有吸电子基团的反应底物活性较高, 反应收率相对较好. 相反, 带有给电子基团的底物则不利于 Suzuki-Miyaura 偶联反应的进行. 此外, 溴代芳烃取代基的电子效应对活性的影响比芳基硼酸取代基的影响作用明显.

为了考察咪唑盐取代基对催化性能的影响, 我们在优化的条件下, 测试了咪唑盐 **3a**~**3d** 和 **4a**, **4b** 在钯催化的 Suzuki-Miyaura 偶联反应中的反应活性, 结果如表 4 所示.

表 4 不同的咪唑盐对溴苯和苯硼酸的 Suzuki-Miyaura 偶联反应的影响^a

Table 4 Suzuki-Miyaura reaction of bromobenzene and phenylboronic acid with different imidazolium salts



Entry	Imidazolium salt	Yield ^b /%
1	3a	85
2	3b	99
3	3c	89
4	3d	85
5	4a	30
6	4b	41

^a Reaction conditions: PhB(OH)₂ (0.6 mmol), bromobenzene (0.5 mmol), KOH (1.0 mmol), imidazolium salts (1.0 mol%), PdCl₂(CH₃CN)₂ (1.0 mol%) and TBA/H₂O (*V*:*V*=1:1) (2.0 mL) at 25 °C for 0.5 h; ^b Isolated yields determined by chromatographic purification, and all products were characterised by ¹H NMR and ¹³C NMR.

由表 4 可知, 在相同的反应条件下, 与不含羟基官能团的咪唑盐相比, 含有羟基官能团的咪唑盐在钯催化的 Suzuki-Miyaura 偶联反应中表现出更好的反应活性(表 4, Entries 1~4 vs. 5, 6). 其中, 使用催化剂 PdCl₂/咪唑盐 **3b** 得到的催化活性最高(表 4, Entry 2, 99%).

1.3 氮杂环卡宾的前体咪唑盐在钯与铜催化的 Sonogashira 偶联反应中的催化活性

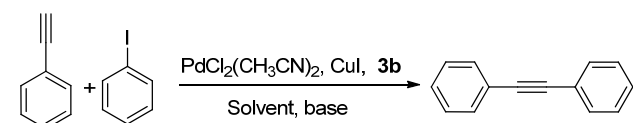
1.3.1 Sonogashira 偶联反应条件的优化

以碘苯和苯乙炔的偶联反应为模板反应, 以咪唑盐 **3b** 和 PdCl₂(CH₃CN)₂ 作为催化剂, CuI 作为助催化剂, 通过改变溶剂、碱、温度、反应时间、催化剂用量等, 筛选 Sonogashira 偶联反应的最优反应条件. 实验结果见表 5.

由表 5 可知, 当我们选用两种非质子型溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和 DMSO 作为反应溶剂时, 无机碱 KOH 和 K₂CO₃ 在 120 °C 下反应 24 h 的效果均较差(表 5, Entries 1~4), 而有机碱 Et₃N 则在 80 °C, 5 h 内获得了 99% 的收率(表 5, Entry 6), 所以, 选用 Et₃N 作为反应

表 5 不同的溶剂, 碱和催化剂用量对 Sonogashira 偶联反应的影响^a

Table 5 The effect of different solvents, bases and amounts of catalysts on the Sonogashira coupling reaction



Entry	Base	Solvent	[Cu]/ mmol%	[Pd]/ mmol%	Temp./°C	Time/h	Yield ^b /%
1	KOH	DMF	5	1	120	24	83
2	KOH	DMSO	5	1	120	24	38
3	K ₂ CO ₃	DMF	5	1	120	24	18
4	K ₂ CO ₃	DMSO	5	1	120	24	5
5	Et ₃ N	DMF	5	1	80	24	66
6	Et ₃ N	DMSO	5	1	80	5	99
7	Et ₃ N	NMP	5	1	80	16	92
8	Et ₃ N	1,4-Dioxane	5	1	80	16	66
9	Et ₃ N	EtOH	5	1	80	16	38
10	Et ₃ N	DMSO	0	1	80	24	44
11	Et ₃ N	DMSO	5	1	80	5	99
12	Et ₃ N	DMSO	1	1	80	5	98
13	Et ₃ N	DMSO	1	0.1	80	5	98
14	Et ₃ N	DMSO	0.1	0.1	80	5	59
15	Et ₃ N	DMSO	0.1	0.01	80	5	38
16	Et ₃ N	DMSO	5	0	80	48	68

^a Reaction conditions: phenylacetylene (0.6 mmol), iodobenzene (0.5 mmol), base (1.2 mmol), **3b**, PdCl₂(CH₃CN)₂, CuI and solvent (0.7 mL); ^b Isolated yields determined by chromatographic purification, and the products were characterised by ¹H NMR and ¹³C NMR.

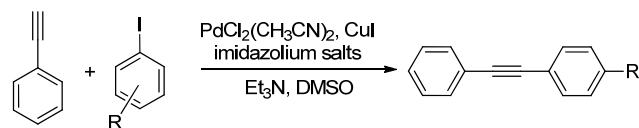
碱. 随后, 以 1.2 mmol Et₃N 为碱, 在筛选的所有溶剂中, 极性溶剂均取得了较好的效果(表 5, Entries 5~7), 而非极性溶剂和质子型溶剂则分别给出了较低的收率(表 5, Entries 8~9). 其中, 以 DMSO 为溶剂, Et₃N 为碱, 80 °C 下, 反应 5 h, 可得到 99% 的收率(表 5, Entry 6). 因此, 我们将此选为最佳反应条件. 此外, 催化剂用量也直接影响反应的效果, 使用 0.1 mmol% PdCl₂(CH₃CN)₂ 和 1 mmol% CuI 的混合催化剂可获得最佳的收率 98%(表 5, Entry 13).

1.3.2 反应底物及咪唑盐对 Sonogashira 偶联反应的影响

在优化的反应条件下, 我们测试了不同底物和带有不同取代基的咪唑盐对 Sonogashira 偶联反应的影响, 结果如表 6 所示.

由表 6 可知, 与 Suzuki-Miyaura 偶联反应相似, 在其他条件相同, 而加入的咪唑盐不同的情况下, 反应收率明显与咪唑盐的取代基有关(表 6, Entries 1~6). 与不含羟基官能团的咪唑盐相比, 含有羟基官能团的咪唑盐在钯与铜催化的 Sonogashira 偶联反应中表现出的反应活性更好(表 6, Entries 1~4 vs. 5, 6). 其中, 催化剂 PdCl₂/

表 6 不同咪唑盐和碘代烃对 Sonogashira 偶联反应的影响^a
Table 6 Sonogashira reactions of various iodobenzenes with different imidazolium salts



Entry	R	Imidazolium salt	Yield ^b /%
1	H	3a	77
2	H	3b	99
3	H	3c	98
4	H	3d	92
5	H	4a	61
6	H	4b	77
7	4-NO ₂	3b	99
8	4-OCH ₃	3b	95
9	2-NH ₂	3b	86
10	3-NH ₂	3b	71
11	4-NH ₂	3b	89

^a Reaction conditions: phenylacetylene (0.6 mmol), iodobenzene (0.5 mmol), triethylamine (1.2 mmol), imidazolium salts (0.1 mmol%), PdCl₂(CH₃CN)₂ (0.1 mmol%), CuI (1.0 mmol%) and DMSO (0.7 mL) at 80 °C for 5 h;
^b Isolated yields determined by chromatographic purification, and the products were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR.

咪唑盐 **3b** 表现出最高的催化活性 99%(表 6, Entry 2). 对于不同的反应底物, 带有吸电子基团的芳基碘代物得到较高的收率(表 6, Entries 7), 并且带有给电子基团的芳基碘代物得到的收率相对较低(表 6, Entries 8~11). 同时, 间位取代的氨基碘化物与邻位取代和对位取代的氨基碘化物相比, 得到的收率相对较低(表 6, Entries 9~11).

2 结论

合成了四个含羟基官能团的四元杂环氮杂环卡宾前体咪唑盐, 研究了其在钯催化的 Suzuki 和 Sonogashira 反应中的催化活性. 结果表明, 这些咪唑盐在碱 KOH 存在下原位产生的氮杂环卡宾配体与 PdCl₂(CH₃CN)₂ 在相对温和的条件下(叔丁醇/水, 室温, 0.5 h)可高效催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应. 而在 Sonogashira 偶联反应中, 以 DMSO 为溶剂, Et₃N 为碱, 使用小剂量的咪唑盐与催化剂(0.1 mol% PdCl₂(CH₃CN)₂ 和 1 mol% CuI), 可使碘代苯与苯乙炔的偶联反应得到良好的收率. 而对于不含羟基官能团的咪唑盐, 在此两类钯催化的偶联反应中表现出的反应活性较差.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR 和 ¹³C NMR 在常温下 Bruker AVANCE III HD 600 MHz Spectrometer 测定, TMS 为内标, CDCl₃ 或

DMSO-*d*₆ 为溶剂; 红外数据经 Varian 660-IR FT-IR Spectrometer 测得; 熔点经 WRS-3 Melting Point Apparatus 测得; 元素分析经 Vario MACRO cube 元素分析仪测定. 实验过程中所用的试剂均为市售分析纯, 未经特别说明, 均通过标准方法除水.

3.2 催化剂的制备

3.2.1 咪唑盐 **3a** 和 **4a** 的合成

在反应瓶中加入化合物 **1** (2.0 g, 6.0 mmol) 或化合物 **2** (2.0 g, 5.1 mmol) 和 1-甲基咪唑(9.5 mL, 119.0 mmol), 于 80 °C 下搅拌回流 5 h, 薄层色谱(TLC)跟踪反应至无原料点. 在粗产物中加入 100 mL 乙醚, 有白色沉淀生成. 过滤, 用乙醚洗涤, 得到白色粉末状固体, 然后在甲醇中与六氟磷酸铵进行阴离子交换后得到咪唑盐 **3a** 或 **4a**.

3.2.2 咪唑盐 **3b**~**3d** 和 **4b** 的合成

在反应瓶中加入化合物 **1** (2.0 g, 6.0 mmol) 或化合物 **2** (1.0 g, 2.5 mmol) 和 1-苄基咪唑(1.2 g, 7.6 mmol), 溶解于 50.0 mL 的四氢呋喃(THF)中, 于 80 °C 下搅拌回流, TLC 跟踪反应至无原料点. 反应体系中有白色沉淀生成, 过滤, 并用 10.0 mL THF 洗涤, 得到白色粉末状固体, 然后在甲醇中与六氟磷酸铵进行阴离子交换后得到咪唑盐 **3b** 或 **4b**, 咪唑盐 **3c**~**3d** 的制备方法类似.

3.3 Suzuki-Miyaura 偶联反应的一般实验方法

在氮气氛围下, 于反应管中加入卤代芳烃(0.5 mmol)、有机硼化物(0.6 mmol)、KOH (1.0 mmol)、PdCl₂(CH₃CN)₂ (1.0 mmol%)、咪唑盐(1.0 mmol%)和溶剂(2.0 mL), 在 25 °C 下反应, TLC 跟踪反应完成后. 用水润洗, 萃取, 将二氯甲烷有机相用无水 MgSO₄ 干燥, 过滤后, 减压蒸去溶剂得粗产物, 经柱色谱分离得到目标产物. 目标化合物结构经 ¹H NMR 确认.

3.3 Sonogashira 偶联反应的一般实验方法

在氮气氛围下, 于反应管中加入卤代芳烃(0.5 mmol)、苯乙炔(0.6 mmol)、Et₃N (1.2 mmol)、0.1% mmol (0.25 mg) PdCl₂(CH₃CN)₂、1.0 mmol% (1.90 mg) CuI、0.1 mmol%咪唑盐和 0.7 mL 溶剂, 在 80 °C 下反应, TLC 跟踪反应完成后, 用水润洗, 二氯甲烷萃取, 有机相用无水 MgSO₄ 干燥, 过滤, 减压蒸去溶剂得粗产物, 经柱色谱分离得到目标产物. 目标化合物结构经 ¹H NMR 确认.

3-(1-甲苯磺酰基氮杂环丁烷-3-羟甲基-3-亚甲基)-甲基咪唑六氟磷酸盐(**3a**): 白色固体, 产率 85%. m.p. 194.1~194.6 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ : 2.45 (s, 3H), 3.14 (d, *J*=4.7 Hz, 2H), 3.45 (d, *J*=8.7 Hz, 2H), 3.58 (d, *J*=8.7 Hz, 2H), 3.82 (s, 3H), 4.28 (s, 2H), 5.19 (t,

$J=4.7$ Hz, 1H), 7.49 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.63~7.66 (m, 4H), 9.07 (s, 1H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 144.571 (CH), 137.836 (C_{Ar}), 131.235 (C_{Ar}), 130.396 (CH_{Ar}), 128.587 (CH_{Ar}), 123.960 (CH), 123.600 (CH), 63.090 (CH_2), 54.885 (CH_2), 51.019 (CH_2), 38.918 (CH_3), 36.306 (C), 21.5849 (CH_3). Anal. calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}$: C 39.92, H 4.61, N 8.73; found C 40.01, H 4.61, N 8.75.

3-(1-甲苯磺酰基氮杂环丁烷-3-羟甲基-3-亚甲基)-苄基咪唑六氟磷酸盐(**3b**): 白色固体, 产率 89%. m.p. 122.0~122.5 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 2.45 (s, 3H), 3.11 (d, $J=4.5$ Hz, 2H), 3.46 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 3.62 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 4.33 (s, 2H), 5.17 (t, $J=4.5$ Hz, 1H), 5.40 (s, 2H), 7.38~7.45 (m, 5H), 7.48 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.65 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J=14.6$ Hz, 2H), 9.30 (s, 1H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 144.611 (CH), 137.621 (C_{Ar}), 135.195 (C_{Ar}), 131.237 (C_{Ar}), 130.424 (CH_{Ar}), 129.492 (CH_{Ar}), 129.214 (CH_{Ar}), 128.587 (CH_{Ar}), 124.278 (CH_{Ar}), 122.920 (CH), 63.177 (CH_2), 54.967 (CH_2), 52.482 (CH_2), 51.427 (CH_2), 38.851 (C), 21.583 (CH_3). Anal. calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}$: C 47.40, H 4.70, N 7.54; found C 47.52, H 4.71, N 7.55.

3-(1-甲苯磺酰基氮杂环丁烷-3-羟甲基-3-亚甲基)-萘甲基咪唑六氟磷酸盐(**3c**): 淡黄色固体, 产率 86%. m.p. 186.0~186.3 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 2.44 (s, 3H), 3.11 (d, $J=5.0$ Hz, 2H), 3.45 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.61 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 4.33 (s, 2H), 5.17 (t, $J=5.0$ Hz, 1H), 5.95 (s, 2H), 7.45 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.50 (d, $J=6.9$ Hz, 1H), 7.57~7.66 (m, 5H), 7.76 (d, $J=6.3$ Hz, 2H), 8.03 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 9.38 (s, 1H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 144.571 (CH), 137.861 (C_{Ar}), 133.874 (C_{Ar}), 131.233 (C_{Ar}), 130.812 (C_{Ar}), 130.547 (C_{Ar}), 130.417 (CH_{Ar}), 130.071 (CH_{Ar}), 129.372 (CH_{Ar}), 128.595 (CH_{Ar}), 127.887 (CH_{Ar}), 127.662 (CH_{Ar}), 126.925 (CH_{Ar}), 126.162 (CH_{Ar}), 124.111 (CH_{Ar}), 123.336 (CH), 123.176 (CH), 63.194 (CH_2), 54.955 (CH_2), 51.403 (CH_2), 50.463 (CH_2), 38.909 (C), 21.587 (CH_3). Anal. calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}$: C 51.40, H 4.65, N 6.92; found C 51.51, H 4.66, N 6.94.

3-(1-甲苯磺酰基氮杂环丁烷-3-羟甲基-3-亚甲基)-蒽甲基咪唑六氟磷酸盐(**3d**): 黄色固体, 产率 85%. m.p. 200.6~200.9 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 2.36 (s, 3H), 3.03 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 3.38 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 3.51 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 4.24 (s, 2H), 5.13 (t, $J=5.2$ Hz, 1H), 6.48 (s, 2H), 7.37 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.49 (s,

1H), 7.57~7.70 (m, 7H), 8.24 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.45 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.87 (s, 1H), 9.12 (s, 1H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 144.509 (CH), 137.182 (C_{Ar}), 131.555 (CH_{Ar}), 131.335 (C_{Ar}), 131.111 (C_{Ar}), 131.024 (C_{Ar}), 130.647 (C_{Ar}), 130.373 (CH_{Ar}), 129.887 (CH_{Ar}), 128.515 (CH_{Ar}), 128.271 (CH_{Ar}), 128.187 (CH_{Ar}), 126.094 (CH_{Ar}), 123.826 (CH), 122.698 (CH), 63.013 (CH_2), 54.868 (CH_2), 51.181 (CH_2), 45.479 (CH_2), 38.856 (C), 21.473 (CH_3). Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}$: C 54.79, H 4.60, N 6.39; found C 54.82, H 4.61, N 6.38.

3,3-二(1-甲基咪唑-3-亚甲基)-1-甲苯磺酰基氮杂环丁烷六氟磷酸盐(**4a**): 白黄色固体, 产率 78%. m.p. 193.2~193.4 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 2.49 (s, 3H), 3.59 (s, 4H), 3.85 (s, 6H), 4.48 (s, 4H), 7.44 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.66 (s, 2H), 7.80 (s, 2H), 9.31 (s, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 144.774 (CH), 138.146 (C_{Ar}), 130.368 (C_{Ar}), 128.477 (CH_{Ar}), 124.103 (CH_{Ar}), 123.747 (CH), 54.135 (CH_2), 51.200 (CH_2), 38.290 (CH_3), 36.481 (C), 21.646 (CH_3). Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{F}_{12}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$: C 34.74, H 3.94, N 10.13; found C 34.82, H 3.93, N 10.11.

3,3-二(1-苄基咪唑-3-亚甲基)-1-甲苯磺酰基氮杂环丁烷六氟磷酸盐(**4b**): 白黄色固体, 产率 82%. m.p. 106.2~106.5 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 2.49 (s, 3H), 3.62 (s, 4H), 4.47 (s, 4H), 5.46 (s, 4H), 7.44~7.49 (m, 12H), 7.49 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.84 (s, 2H), 9.50 (s, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 142.685 (CH), 135.721 (C_{Ar}), 132.922 (C_{Ar}), 128.269 (C_{Ar}), 127.308 (CH_{Ar}), 127.090 (CH_{Ar}), 126.649 (CH_{Ar}), 126.314 (CH_{Ar}), 122.140 (CH_{Ar}), 120.941 (CH), 52.029 (CH_2), 50.398 (CH_2), 49.361 (CH_2), 35.972 (C), 19.510 (CH_3). Anal. calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{F}_{12}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$: C 45.56, H 4.18, N 8.30; found C 45.63, H 4.19, N 8.30.

联苯^[20](表 3, Entry 1): ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 7.34 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.44 (t, $J=7.4$ Hz, 4H), 7.59 (d, $J=7.4$ Hz, 4H).

4-乙氧基联苯^[20](表 3, Entry 2): ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 1.36 (t, $J=6.9$ Hz, 3H), 4.00 (q, $J=6.9$ Hz, 2H), 6.89 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.22 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.34 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.44 (t, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.48 (t, $J=7.5$ Hz, 2H).

4-氯联苯^[21](表 3, Entry 3): ^1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 7.39 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.47 (t, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.66 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.69 (d, $J=8.4$ Hz, 2H).

4-甲氧基联苯^[20](表 3, Entry 4): ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 3.78 (s, 3H), 6.91 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.23 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.34 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=7.4$ Hz, 2H).

4-乙氧基-4'-甲氧基联苯^[22](表 3, Entry 5): ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 1.36 (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 3.77 (s, 3H), 4.00 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 6.88 (dd, $J=8.4$, 8.4 Hz, 4H), 7.40 (dd, $J=8.4$, 8.4 Hz, 4H).

4-氯-4'-甲氧基联苯^[21](表 3, Entry 6): ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 3.77 (s, 3H), 6.89 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J=8.7$ Hz, 2H).

4-甲基联苯^[20](表 3, Entry 7): ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 2.27 (s, 3H), 7.13 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.21 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.30 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J=7.1$ Hz, 2H).

4-乙氧基-4'-甲基联苯^[23](表 3, Entry 8): ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 1.36 (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 2.30 (s, 3H), 3.99 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J=8.7$ Hz, 2H).

4-氯-4'-甲基联苯^[21](表 3, Entry 9): ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 2.39 (s, 3H), 7.25 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J=8.5$ Hz, 2H).

4-硝基联苯^[20](表 3, Entry 10): ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 7.45 (t, $J=7.1$ Hz, 1H), 7.51 (t, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 8.30 (d, $J=8.9$ Hz, 2H).

4-硝基-4'-乙氧基联苯^[24](表 3, Entry 11): ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 1.46 (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 4.10 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.57 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.69 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 8.27 (d, $J=8.6$ Hz, 2H).

4-硝基-4'-氯联苯^[21](表 3, Entry 12): ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 7.47 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 8.30 (d, $J=8.7$ Hz, 2H).

4-氰基联苯^[25](表 3, Entry 13): ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 7.35 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.40 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J=8.4$ Hz, 2H).

4-乙氧基-4'-氰基联苯^[26](表 3, Entry 14): ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 1.37 (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 4.01 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 6.91 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.61 (d, $J=8.4$ Hz, 2H).

4-氯-4'-氰基联苯^[21](表 3, Entry 15): ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 7.38 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.57 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.65 (d, $J=8.5$ Hz, 2H).

1,2-二苯乙炔^[27](表 6, Entries 1~6): m.p. 60.2~60.7 °C (lit.^[28]: 60~61 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 7.17~7.28 (m, 6H), 7.45~7.47 (m, 4H).

4-硝基苯基苯乙炔^[27](表 6, Entry 7): ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 7.39~7.40 (m, 3H), 7.56~7.57 (m, 2H), 7.67 (m, $J=8.9$ Hz, 2H), 8.23 (m, $J=8.9$ Hz, 2H).

4-甲氧基苯基苯乙炔^[27](表 6, Entry 8): ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 3.75 (s, 3H), 6.80 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.23~7.27 (m, 3H), 7.40 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J=6.8$ Hz, 2H).

2-乙炔基苯基苯胺^[29](表 6, Entry 9): ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 4.13 (br, 2H), 6.63~6.66 (m, 2H), 7.07 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.25~7.30 (m, 4H), 7.45 (d, $J=7.8$ Hz, 2H).

3-乙炔基苯基苯胺^[30](表 6, Entry 10): ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 3.62 (br, 2H), 6.58 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 6.78 (s, 1H), 6.87 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.05 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.24~7.28 (m, 3H), 7.44 (d, $J=7.9$ Hz, 2H).

4-乙炔基苯基苯胺^[31](表 6, Entry 11): ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 3.71 (br, 2H), 6.53 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.19~7.26 (m, 5H), 7.41 (m, $J=6.8$ Hz, 2H).

辅助材料(Supporting Information) 所合成化合物的 ¹H NMR, ¹³C NMR 和 IR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [2] Qu, M. N.; He, J. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1388 (in Chinese). (屈孟男, 何金梅, 有机化学, **2011**, *31*, 1388.)
- [3] Tang, Y.; Yang, F. F.; Nie, S. P.; Wang, L.; Luo, Z. B.; Lu, H. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 705 (in Chinese). (唐演, 杨飞飞, 聂士鹏, 王林, 罗治斌, 陆鸿飞, 有机化学, **2015**, *35*, 705.)
- [4] Zhang, D.; Zi, G. F. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1898.
- [5] Barroso, S.; de Aguiar, S. R. M. M.; Munhá, R. F.; Martins, A. M. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *760*, 60.
- [6] Zhao, N.; Hou, G. H.; Deng, X. B.; Zi, G. F.; Walter, M. D. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8261.
- [7] Hameury, S.; de Frémont, P.; Breuil, P. A. R.; Olivier-Bourbigou, H.; Braunstein, P. *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 5189.
- [8] Ohmiya, H.; Zhang, H.; Shibata, S.; Harada, A.; Sawamura, M. *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4855.
- [9] (a) Wang, N. X. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1319 (in Chinese). (王乃兴, 有机化学, **2011**, *31*, 1319.)
(b) Maluenda, I.; Navarro, O. *Molecules* **2015**, *20*, 7528.
- [10] Fortman, G. C.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151.

- [11] Levin, E.; Ivry, E.; Diesendruck, C. E.; Lemcoff, N. G. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4607.
- [12] Schmid, T. E.; Jones, D. C.; Songis, O.; Diebolt, O.; Furst, M. R. L.; Slawin, A. M. Z.; Cazin, C. S. J. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7345.
- [13] Neumann, K. T.; Laursen, S. R.; Lindhardt, A. T.; Bang-Andersen, B.; Skrydstrup, T. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2216.
- [14] Caddick, S.; Cloke, F. G. N.; Clentsmith, G. K. B.; Hitchcock, P. B.; McKerrecher, D.; Titcomb, L. R.; Williams, M. R. V. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 635.
- [15] Burkhard, J. A.; Wagner, B.; Fischer, H.; Schuler, F.; Müller, K.; Carreira, E. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3524.
- [16] Burkhard, J. A.; Guérot, C.; Knust, H.; Rogers-Evans, M.; Carreira, E. M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1944.
- [17] Burkhard, J.; Carreira, E. M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3525.
- [18] Wuitschik, G.; Rogers-Evans, M.; Buckl, A.; Bernasconi, M.; Märki, M.; Godel, T.; Fischer, H.; Wagner, B.; Parrilla, I.; Schuler, F.; Schneider, J.; Alker, A.; Schweizer, W. B.; Müller, K.; Carreira, E. M. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4588.
- [19] Wang, J. W.; Li, Q. S.; Xu, F. B.; Song, H. B.; Zhang, Z. Z. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1310.
- [20] Yu, L.; Han, Z. *Mater. Lett.* **2016**, *184*, 312.
- [21] Al-Amin, M.; Akimoto, M.; Tameno, T.; Ohki, Y.; Takahashi, N.; Hoshiya, N.; Shuto, S.; Arisawa, M. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1142.
- [22] Ma, H. C.; Cao, W.; Bao, Z. K.; Lei, Z. Q. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 2291.
- [23] Zhao, X. H.; Zhao, Y. Y.; Zhang, J.; Li, X. *Appl. Organomet. Chem.* **2015**, *29*, 840.
- [24] Yadav, R. R.; Vishwakarma, R. A.; Bharate, S. B. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 5958.
- [25] Hassine, A.; Sebt, S.; Solhy, A.; Zahouily, M.; Len, C.; Hedhili, M. N.; Fihri, A. *Appl. Catal., A* **2013**, *450*, 13.
- [26] Siamaki, A. R.; Lin, Y.; Woodberry, K.; Connell, J. W.; Gupton, B. F. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 12909.
- [27] Iranpoor, N.; Firouzabadi, H.; Motevalli, S.; Rajabi, K. *Aust. J. Chem.* **2015**, *68*, 926.
- [28] Zhang, G. P.; Li, P. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 117 (in Chinese).
(张国平, 李品华, 有机化学, **2010**, *30*, 117.)
- [29] Elumalai, V.; Bjørsvik, H. R. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 1224.
- [30] Wang, X.; Wang, Z. H.; Wu, Y.; Luo, Y. L.; Zhang, G. F.; Jian, Y. J.; Sun, H. M.; Zhang, W. Q.; Gao, Z. W. *Appl. Organomet. Chem.* **2016**, *30*, 831.
- [31] Sagadevan, A.; Hwang, K. C. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3421.

(Zhao, C.)