

线性二芳基碘盐在杂原子芳基化中的应用研究进展

马姣丽 陈立成 袁中文 程辉成*

(广东石油化工学院化学工程学院 茂名 525000)

摘要 有机高价碘盐化合物作为一种低毒性、对环境友好、高反应活性的试剂,受到了广泛的关注. 线性二芳基碘盐是一类重要的高价碘试剂,常在有机合成中作为芳基阳离子试剂进行芳基化反应,在有机合成领域具有广泛的应用. 在温和的条件下,线性二芳基碘盐与亲核试剂反应成为高效构建杂原子芳基化的有效手段之一. 按照成键类型分类讨论线性二芳基碘盐在杂原子(包括氧、氮、硫、磷等)芳基化反应中的应用,并就该领域的发展前景进行展望.

关键词 线性二芳基碘盐; 杂原子; 芳基化

Recent Advance of Acyclic Diaryliodonium Salts in Arylation of Heteroatom

Ma, Jiaoli Chen, Licheng Yuan, Zhongwen Cheng, Huicheng*

(College of Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000)

Abstract As a kind of low toxicity, environmentally friendly, high reaction activity reagent, hypervalent iodine compounds have received the widespread attention. Acyclic diaryl iodonium salt as aryl cationic reagent, has an important application in organic synthesis. Under mild conditions, diaryl iodonium salt can react with nucleophilic reagent, which has been one of the effective means of the arylation of heteroatom. According to the classification of chemical bond formation, the application of the acyclic diaryl iodonium salt in the arylation of heteroatom (including oxygen, nitrogen, sulfur, phosphorus, etc.) is discussed and the development direction in the field is prospected.

Keywords acyclic diaryl iodonium salt; heteroatom; arylation

高碘试剂具有价格低廉、低毒环保等优点,在有机合成化学中应用非常的广泛^[1]. 由于碘原子的缺电子性和芳基碘较好的离去能力,二芳基碘盐作为芳基化试剂被广泛应用在现代有机化学合成反应中. 与传统的重金属试剂相比,二芳基碘盐具有无毒稳定、原料来源广泛以及高选择性等优点,一直以来都受到科研工作者的广泛关注^[2-5].

自从1894年Hartman和Meyer^[3]合成出二苯基碘硫酸氢盐以来,研究者们又陆续合成出大量的二芳基碘盐化合物^[4]. 二芳基碘盐可以分为线性和环状两类(图1)^[4i-4j]. 在温和的条件下,线性二芳基碘盐参与的氟、氮、氧、硫及磷等杂原子亲核芳基化反应已有大量的研究,然而线性二芳基碘盐在杂原子芳基化中的应用研究

综述并未见到相关的报道. 本文按照化学键的形成并结合已发表的大量文献,对二芳基碘盐参与杂原子芳基化反应进行综述.

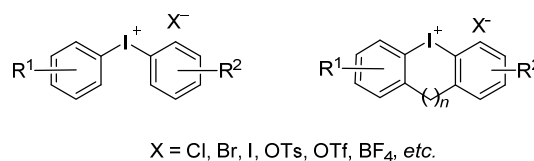


图1 线性二芳基碘盐和环状二芳基碘盐

Figure 1 Acyclic iodonium salts and cyclic iodonium salts

1 二芳基碘盐在杂原子芳基化反应的应用

1.1 二芳基碘盐参与的 C—F 键构建

芳香族氟化物在合成医药、农药和染料等领域有广

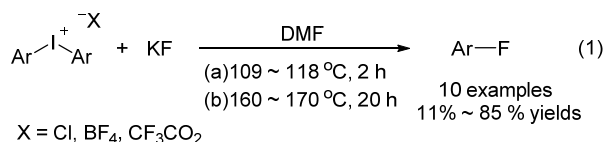
* Corresponding author. E-mail: awchengcheng@163.com

Received February 22, 2018; revised April 2, 2018; published online April 13, 2018.

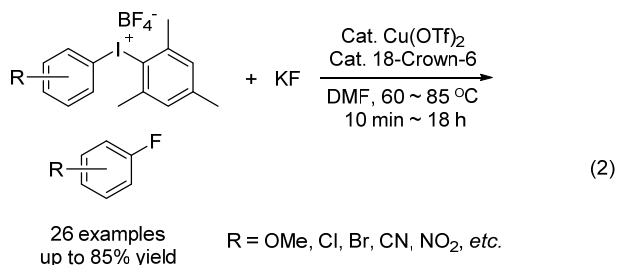
Project supported by the Maoming City Technology Bureau (No. 917313), the Guangdong University of Petrochemical Technology (Nos. 517152, 517136, 2017pyA006).

茂名市科技计划项目(No. 917313)、广东石油化工学院人才引进(No. 517152)、广东石油化工学院青年创新人才培育(No. 517136)、广东大学生攀登计划(No. pdjh2017b0343)及广东石油化工学院大学生创新创业培育计划(No. 2017pyA006)资助项目.

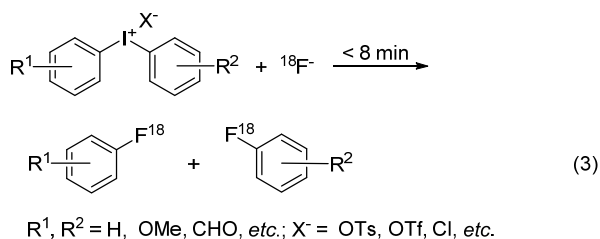
泛的应用, 其合成方法一直受到化学家们的广泛关注. 1982年, Der Puy^[6]报道了二芳基碘盐参与的氟代芳烃的合成(Eq. 1). 该反应采用廉价的KF为氟化试剂, 但该反应存在底物有限、温度较高等缺点. 在加热的条件下, 二芳基碘盐发生分解生成氟代芳烃.



2013年, Sanford课题组^[7]报道了铜催化的不对称二芳基碘盐的氟化反应(Eq. 2). 该反应不仅反应条件温和, 而且具有较好的化学选择性和官能团耐受性. DFT计算表明, 该反应经历了Cu(I)/Cu(III)的反应历程.



放射性¹⁸F是用于电子成像术(PET)的理想材料, 已被广泛用于肿瘤等疾病的诊断. 2011年, Lee等^[8]通过合成不对称二芳基碘盐与¹⁸F⁻反应合成了¹⁸F代氟马西尼药物分子. 2013年, Pike等^[9]报道了在微波反应器中, 利用二芳基碘盐和¹⁸氟离子快速合成¹⁸氟代芳烃(Eq. 3).



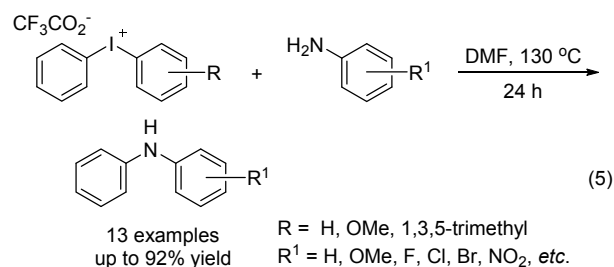
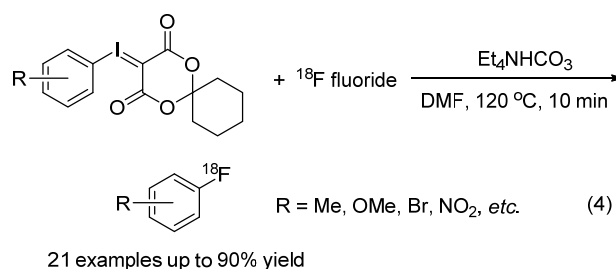
2014年, Rotstein等^[10]以螺环芳基三价碘盐为原料实现惰性芳烃和杂环芳烃的¹⁸F代产物的合成(Eq. 4). 含有富电子、缺电子基团及邻位位阻的芳环底物均能顺利实现转化. 此外, 该方法适用于多官能团芳烃底物和PET药物分子的放射性氟化.

1.2 二芳基碘盐参与的C—N键构建

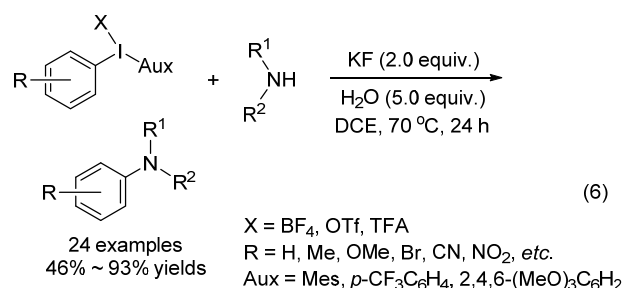
1.2.1 胺N—H的芳基化反应

过渡金属催化是实现氮原子芳基化的重要方法, 但是由于过渡金属价格较高、反应条件较为苛刻等原因, 无过渡金属参与的氮原子芳基化反应越来越受到化学家的关注. 2007年, Carroll等^[11]报道了芳胺的芳基化反

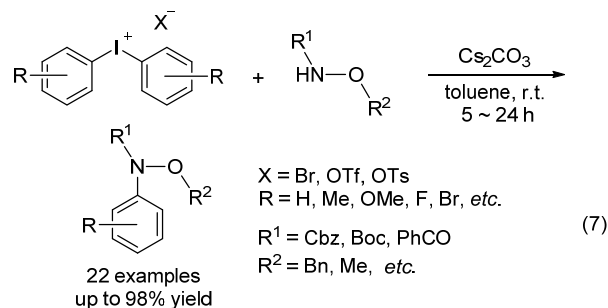
应(Eq. 5). 在DMF中, 无过渡金属参与也能顺利实现芳胺的芳基化反应.



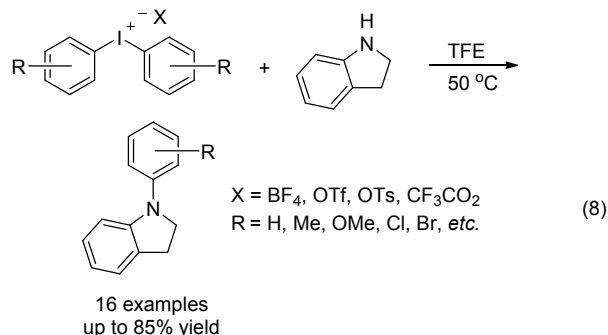
2016年, Stuart课题组^[12]报道了无过渡金属催化二芳基碘盐与脂环胺的偶联反应(Eq. 6). 研究发现: 当阴离子为三氟乙酸根时, 反应效果较好; 辅助芳基为2,4,6-三甲氧基苯基时产率较高, 芳基含有酯基、硝基及三氟甲基等吸电子基底物时都能较好的兼容. 值得注意的是, 以多取代的二芳基碘盐为底物时也能顺利得到目标产物.



2014年, Wang等^[13]发现以甲苯作为溶剂, 碳酸铯作为碱的条件下, 可以顺利地实现氧胺的芳基化反应(Eq. 7). 与卤代芳烃为底物偶联反应相比, 该方法避免了过渡金属和配体的使用, 更加的绿色实用.



2015 年, Riednler 等^[14]报道了吡啶氮原子的芳基化反应(Eq. 8). 该反应在无添加剂的条件下得到中等偏上的收率. 此外, 通过该方法苯并三氮唑也能实现氮原子的芳基化反应.

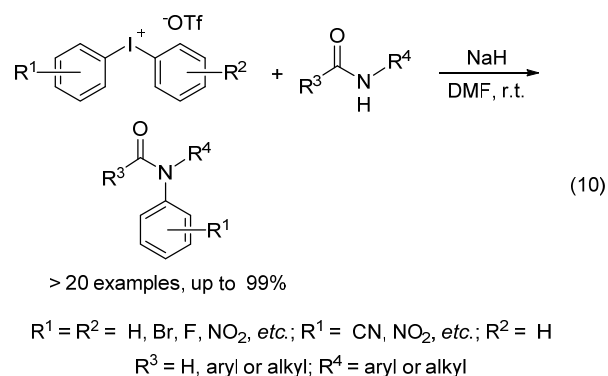
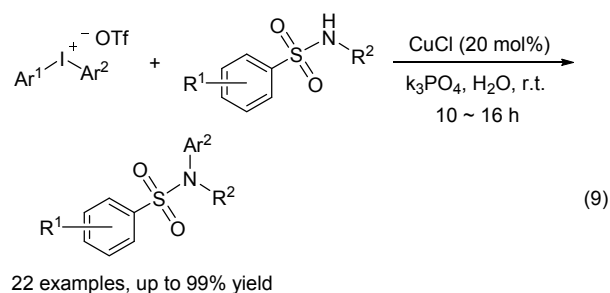


同年, Chen 等^[15]报道了无过渡金属参与的邻酰基苯胺与二芳基碘盐合成吡啶的新方法(Scheme 1). 该反应以二氯乙烷(DCE)为溶剂, 在 65 °C 时反应 12 h 就能得到优秀的产率. 当反应温度升高至 130 °C 时, 该反应在无碘化亚铜的条件下也能顺利反应. 该反应经历了芳基化反应、付克反应的反应历程.

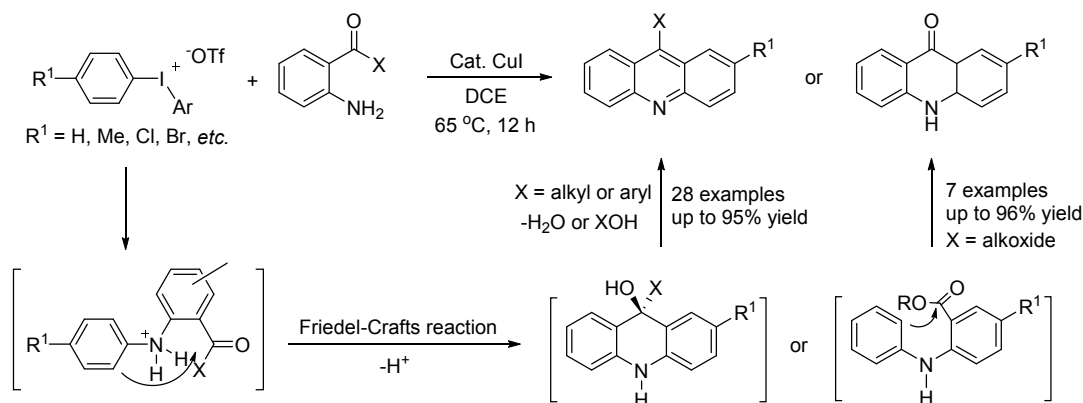
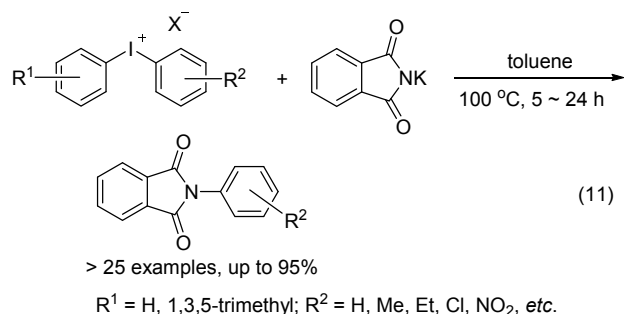
1.2.2 酰胺的 N—H 芳基化反应

2014 年, Wang 等^[16]发现在室温条件下氯化亚铜催化二芳基碘盐和磺酰胺 N—H 的芳基化反应(Eq. 9). 该反应以磷酸钾为碱、水为溶剂, 具有反应条件温和、产率高及官能团耐受性好等优点.

2015 年, Olofsson 课题组^[17]报道了二芳基碘盐参与的非环状 N-取代酰胺的芳基化反应(Eq. 10). 该反应无添加过渡金属和配体, 只需氢氧化钠为碱就能得到较高的产率. 当以不对称的二芳基碘盐为底物时, 含有富电子的芳基优先以碘代芳烃的形式离去, 得到选择性较高的 N-取代酰胺的芳基化产物.



同年, Muñiz 等^[18]实现了二芳基碘盐参与的四氟邻苯二甲酰亚胺钾盐的 N-芳基化反应(Eq. 11). 该反应可



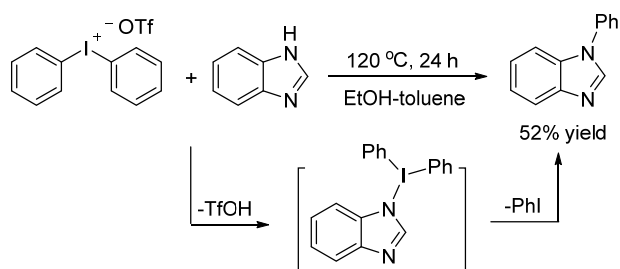
图式 1 氮原子芳基化合成吡啶及反应机理

Scheme 1 Synthesis of acridines via N-arylation and mechanism

以实现大位阻芳胺的合成, 并进一步应用于结合抑制剂 *N,N*-二芳基-5-氧代吡咯烷-3-甲酰胺的合成. 它弥补了过渡金属催化的不足, 提供了一条合成 2,6-取代及多取代芳胺的新途径, 为结构多样化苯胺类药物分子的筛选提供了一条合成捷径.

1.2.3 含氮杂环的 *N*-H 芳基化反应

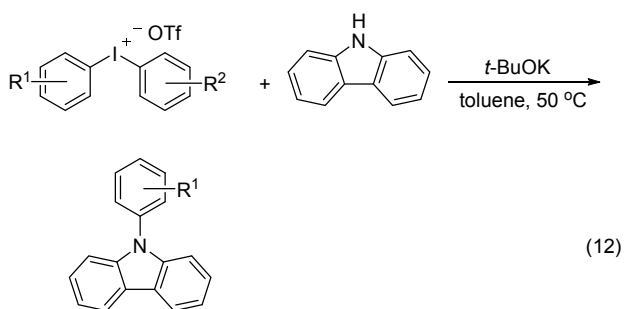
2011 年, Zhang 等^[19]发现利用二苯基碘三氟甲磺酸盐自身的氧化作用, 实现苯并咪唑的 *N*-苯基化反应 (Scheme 2). 在不加入碱与金属催化剂的条件下, 以乙醇和二甲苯为溶剂进行回流, 得到 52% 的产率. 该反应可能的机理如下: 苯并咪唑与二苯基三氟甲磺酸高碘盐作用失去一分子三氟甲磺酸生成三芳基高碘化合物中间体; 该中间体不稳定, 离去一分子碘苯生成目标产物.



图式 2 苯并咪唑的 *N*-苯基化反应及可能的反应机理

Scheme 2 *N*-Arylation of benzoimidazole and proposed mechanism

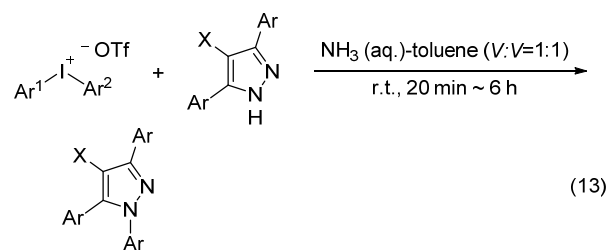
2012 年, Han 和 Wang 等^[20]报道了二芳基碘盐参与的咪唑 *N*-芳基化反应 (Eq. 12). 当四氢咪唑作为底物时生成 3 位碳芳基化产物. 该反应以甲苯作为溶剂、叔丁醇钾为碱, 避免了重金属试剂的使用, 为合成相关的功能化光电材料和生物碱提供了一种简单可行的方法.



13 examples, up to 92% yield

$R^1 = R^2 = \text{H, Me, F, Cl, Br, etc.}$; $R^1 = \text{H, } R^2 = 1,3,5\text{-trimethyl}$

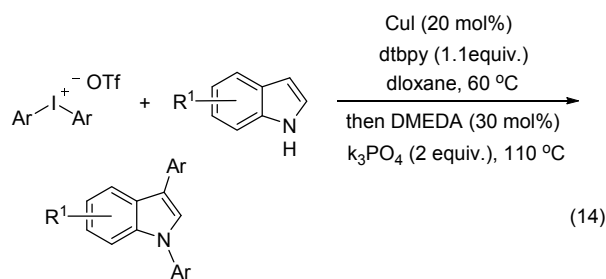
2015 年, Novak 小组等^[21]报道了在无金属条件下吡唑氮原子的芳基化反应 (Eq. 13). 室温条件下, 该反应能以较高的产率快速合成一系列吡唑 *N*-芳基化产物. 实验结果显示: 二芳基碘盐中缺电子和有较大位阻的芳基部分优先发生反应.



33 examples, up to 95% yield

$\text{Ar}^1 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, \text{etc.}$; $\text{Ar}^2 = 2\text{-thienyl}$;
 $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, \text{etc.}$; $\text{X} = \text{H, I}$

2015 年, Greaney 等^[22]进行了咪唑类化合物 *C*-*Ar*、*N*-*Ar* 串联的芳基化偶联的合成研究 (Eq. 14). 该反应借鉴了 Gaunt、Sanford 等所报道过的关于合成咪唑 1 位、3 位的芳基化偶联反应: 首先通过铜催化实现咪唑 3-位碳氢键芳基化反应, 接下来生成的芳基碘参与咪唑氮氢键的芳基化反应. 该反应实现了二芳基碘盐中芳基的高效利用, 具有较高的原子经济性.



16 examples, 20% ~ 67% yields

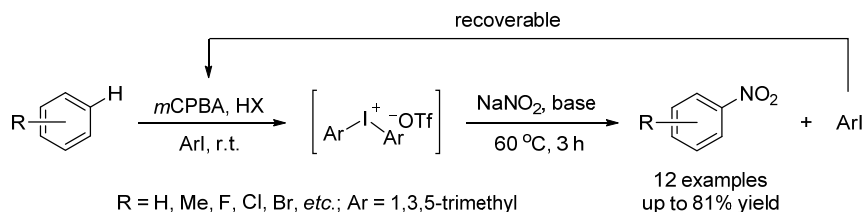
$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, \text{etc.}$
 $R^1 = \text{H, Me, OMe, etc.}$

1.2.4 二芳基碘盐的硝基化反应

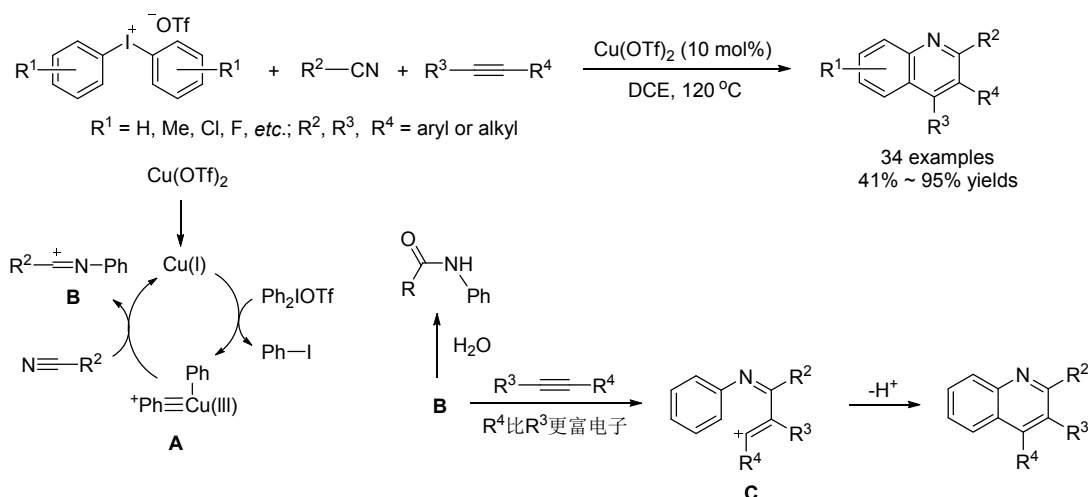
芳基硝化物是一种重要的化工原料, 可用于生产多种医药和染料中间体, 也用于制造橡胶促进剂、油漆、炸药等. 2016 年, Olofsson 课题组^[23]报道了在氧化剂的条件下, 从芳烃出发一步合成硝基芳烃的方法 (Scheme 3). 该方法通过原位生成二芳基碘盐, 然后在碱性条件与亚硝酸钠反应. 同年, Mo 等^[24]报道了二芳基碘盐与亚硝酸钠反应合成硝基芳烃的方法.

1.2.5 脍参与 *C*-*N* 键的构建及应用

2013 年, Chen 课题组^[25]发表了铜催化的二芳基碘盐、脍和炔三个化合物串联反应合成多取代的喹啉化合物 (Scheme 4). 该反应为多取代喹啉化合物的合成研究提供了高效的合成方法. 该反应机理如下: 首先二价铜通过还原或歧化反应生成活性催化剂一价铜; 然后二芳基碘盐与一价铜作用失去一分子碘代芳烃, 生成芳基三价铜碳正离子 **A** 与脍作用, 经过还原消除生成亚胺阳离子 **B**; 最后 **B** 物种与炔作用生成稳定的碳正离子 **C**,



图式 3 二芳基碘盐的硝基化反应
Scheme 3 Nitration of diaryliodonium salts

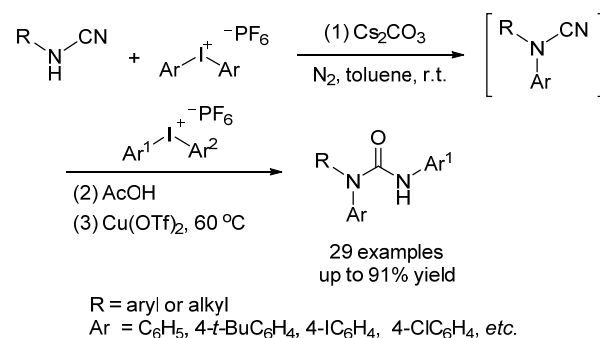


图式 4 喹啉化合物的合成及可能的反应机理
Scheme 4 Synthesis of substituted quinolines and proposed mechanism

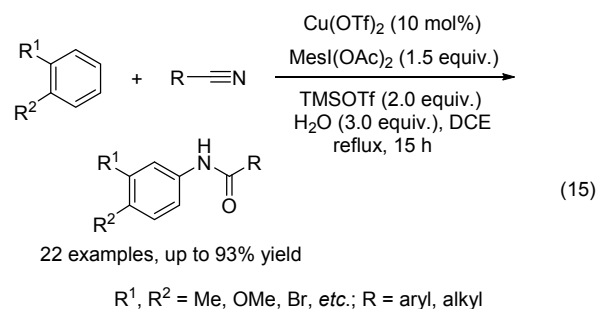
失去质子环化得到目标产物。其中芳基铜物种的生成对整个反应是至关重要的。同年, Chen 课题组^[26]又发现二芳基碘盐和两分子腈在铜催化下一锅法合成喹啉衍生物。随后, 该方法又进一步应用到四氢吡啶、喹啉衍生物等含氮杂环化合物的合成^[27~29]。

2014 年, Cui 等^[30]从 *N*-芳基氨基腈和二芳基碘盐出发, 通过一锅两步法合成不对称的芳基脲素化合物 (Scheme 5)。在碳酸铯的作用下, *N*-芳基氨基腈与二芳基碘盐反应首先发生芳基化生成 *N,N*-二芳基氨基腈, 然后通过铜催化发生羰基的芳基化反应。

N-芳基酰胺在药物分子、天然产物、有机合成等领域都得到了众多应用, 其合成方法引起了人们的广泛关注。2015 年, Xiang 等^[31]开发了铜催化腈对简单芳烃的选择性酰胺化反应 (Eq. 15)。通过原位生成的二芳基碘盐与腈类化合物反应, 一步实现简单芳烃碳氢键酰胺化反应。芳烃的位阻效应和电子效应通过生成的二芳基碘盐决定了该反应的对位选择性, 脂肪腈和芳香腈均能参与反应。当二乙酸均三甲基碘苯增加到 3 equiv. 时, 生成的 *N*-芳基酰胺产物进一步发生间位碳氢键芳基化反应。作者通过同位素实验发现: 酰基的氧来源于水。



图式 5 铜催化氨基腈的串联芳基化反应
Scheme 5 Copper-catalyzed tandem arylation of *N*-arylcyanamide

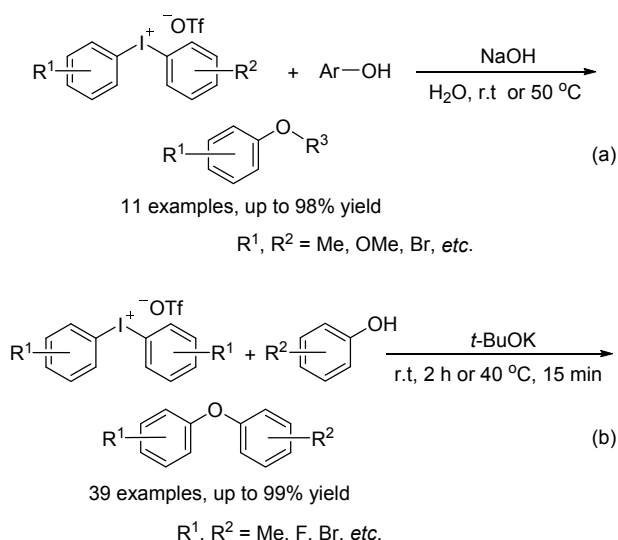


1.3 二芳基碘盐参与的 C—O 键构建

1.3.1 二芳基碘盐参与芳基醚类化合物的构建

芳基醚是重要的化工原料,也是天然产物和药物化学分子重要的合成砌块,尤其在抗生素和其它生物活性物的合成中十分常见.经典的 Ullmann 偶联反应是合成二芳基醚的重要方法.这类合成方法往往需要非常苛刻的反应条件,且不便纯化,尤其是芳卤中含有钝化苯环的基团时收率很低.

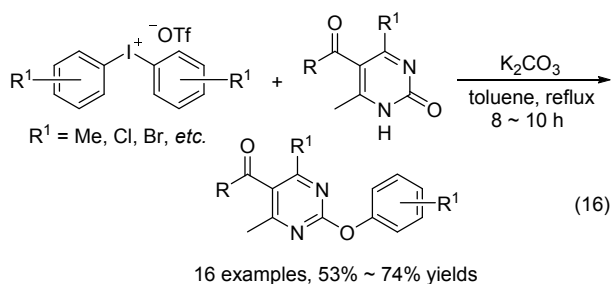
在前人工作的基础上^[32], Olofsson 课题组^[33a~33c]实现了在无金属催化的室温条件下,二芳基碘盐和酚类化合物反应快速合成二芳基醚(Scheme 6a).含有卤素、氨基等官能团的底物能顺利实现转化.此外,邻位位阻的底物也能较好参与反应,这是过渡金属催化不能实现的.研究发现:含有对甲氧基苯基的非对称性芳基碘盐与不同取代的酚反应时,含对甲氧基部分的芳基将会以碘代芳烃的形式离去,最终得到只含单一芳基取代的二芳基醚,实现了化学选择性(Scheme 6b). Gaunt 课题组^[33d]利用二芳基碘氟盐也进行了类似的报道.



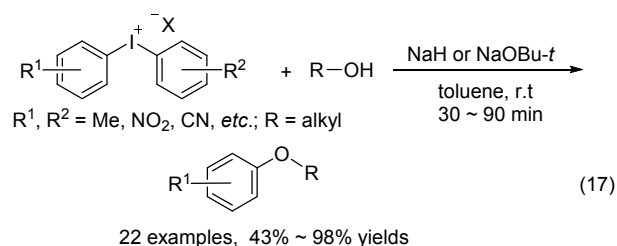
图式 6 酚的芳基化反应

Scheme 6 O-Arylation of phenols

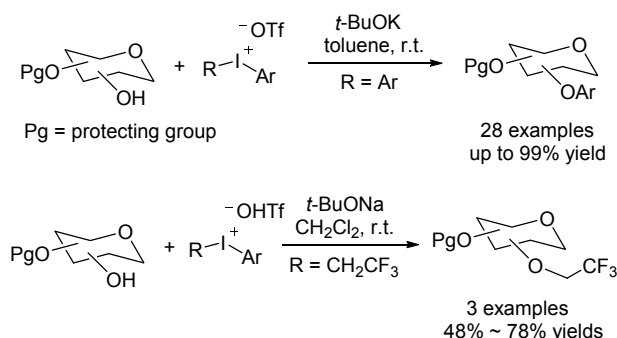
2014 年, Karade 等^[34]发现在无金属条件下,二芳基碘鎓盐能选择性地与 2-吡啶酮衍生物中的氧原子发生芳基化反应,而杂环上酰胺的 N—H 原子不发生 N-芳基化(Eq. 16).



早年, McEwen 等^[35a]发现二芳基碘四氟硼酸盐与醇钠反应能够生成芳基烷基醚,但反应产物较为复杂.2014 年, Olofsson 小组^[35b]发现了一级脂肪醇的氧原子也可以与线性二芳基碘盐发生芳基化反应.该反应对含有 NO₂、CN 等强吸电子基团的二芳基碘盐底物也适用(Eq. 17).稍后, Stuart 等^[36]报道了氢化钠作为碱促进三甲苯二芳基碘盐与脂肪醇合成醚的类似反应.该反应底物较为广泛,普通的一级醇、二级醇、三级醇、烯丙醇及苄醇均能得到较好的收率.

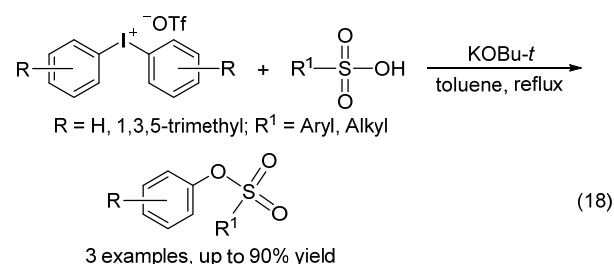


2016 年, Olofsson 课题组^[37]报道了首例二芳基碘盐参与碳水化合物中氧原子的芳基化反应(Scheme 7).在室温和无惰性气体保护的条件下,富电子和缺电子的芳基都能顺利地引入到目标分子.此外,三氟乙基芳基碘盐参与反应时,生成三氟乙基醚产物.

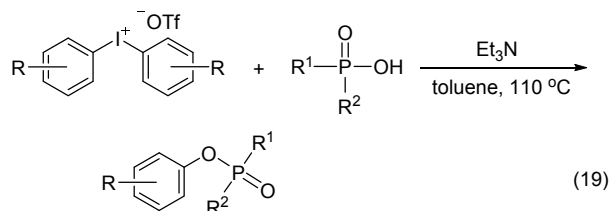
图式 7 碳水化合物的氧芳基化反应
Scheme 7 O-Arylation of carbohydrates

1.3.2 二芳基碘盐参与酯类化合物的构建

2012 年, Olofsson 课题组^[33b]开发了二芳基碘盐与磺酸合成芳基磺酸酯的方法(Eq. 18).该方法采用叔丁醇钾为碱,在甲苯回流的条件下就能顺利反应,脂肪磺酸及芳香磺酸均能参与反应.



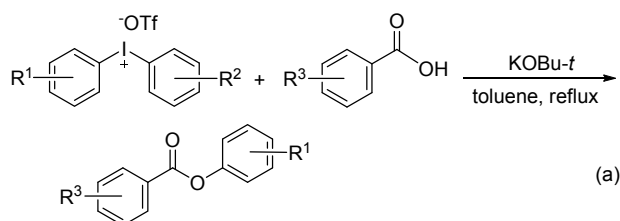
2014 年, 尹双凤课题组^[39]报道了一种高产率地合成出磷酸苯酯衍生物的方法(Eq. 19): 在以三乙胺提供碱性条件下, 磷酸衍生物与二芳基碘盐在甲苯中发生芳基化反应, 生成磷酸酯产率高达 96%。



21 examples, up to 96% yield

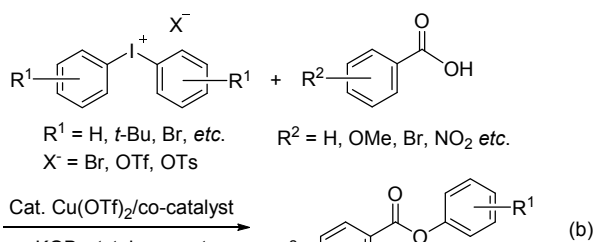
R = *t*-Bu, F, Br, I, etc.; R¹ = aryl, alkyl, alkoxy; R² = aryl, alkoxy

2011 年, Olofsson 课题组^[33b]报道了无过渡金属催化的羧酸的芳基化反应(Scheme 8a). 在甲苯回流条件下, 不仅芳基羧酸和脂肪羧酸能反应, 而且大位阻的二芳基碘盐也能顺利反应得到产物. 随后, Nagorny 等^[40]发现三取代硫代磷酸胺与铜盐共催化该反应在室温条件下进行(Scheme 8b). 不仅芳基羧酸和脂肪羧酸能反应, 而且胆酸及其衍生物也能参与反应. 三取代硫代磷酸胺是关键的协同催化剂, 作者推测它通过与阴离子配位增强二芳基碘盐的反应活性. 当反应体系不加入该物质时, 产率只有 18%。



> 23 examples, up to 98% yield

R¹ = R² = H, Me, OMe, Br, etc. R³ = H, OMe, NO₂, etc.



13 examples, up to 93% yield

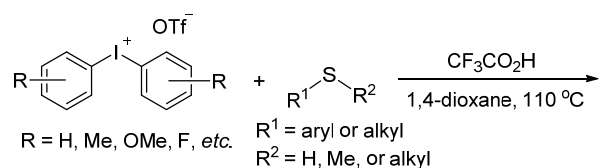
图式 8 羧酸的芳基化反应

Scheme 8 Synthesis of aryl esters from carboxylic acids

1.4 二芳基碘盐参与的 C—S 键构建

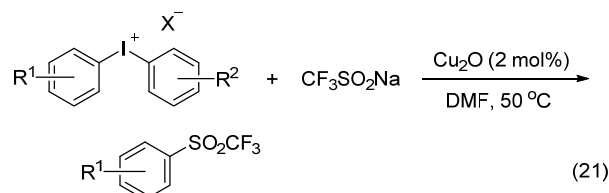
硫醚在医药、农业、染料工业和功能材料领域有着巨大的应用前景. 芳基硫醚的合成通常需要复杂的配体

或部分反应底物产率较低, 从而导致该类化合物的合成成本较高. 因此, 对该类化合物的合成方法进行进一步的探究具有重要的意义. 1947 年, Sandin 等^[41]第一次报道了硫原子作为亲核试剂可以与二芳基碘盐发生芳基化反应. 但反应产物的产率较低, 底物的普适性也不好. 2001 年, Huang 等^[42]报道了芳基硫醇与高聚物束缚的二芳基碘盐合成二芳基硫醚的反应. 2006 年, Krief 等^[43]报道了脂肪族硫醇化合物与二芳基碘盐合成烷基芳基硫醚的方法. 2014 年, Sanford 课题组^[44]在酸性无金属条件下合成出二芳基硫化物和烷基芳基硫化物. 该反应具有较高的产率和良好的官能团耐受性(Eq. 20).



16 examples, up to 37% ~ 90% yields

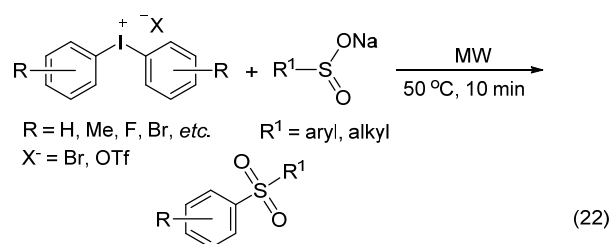
2013 年, Shekhar 等^[45]发现铜催化三氟甲基亚磺酸钠与二芳基碘盐的反应(Eq. 21). 该反应采用廉价的氧化亚铜为催化剂, 而且官能团耐受性很好. 当反应体系中加入化学计量的自由基捕获剂时, 反应仍能顺利进行. 作者推测该反应经历了 Cu(I)/Cu(III) 的反应机理.



13 examples, up to 88% yield

X = BF₄, PF₆, OTf, OTs; R¹, R² = H, Me, OMe, F, Br, NO₂, etc.

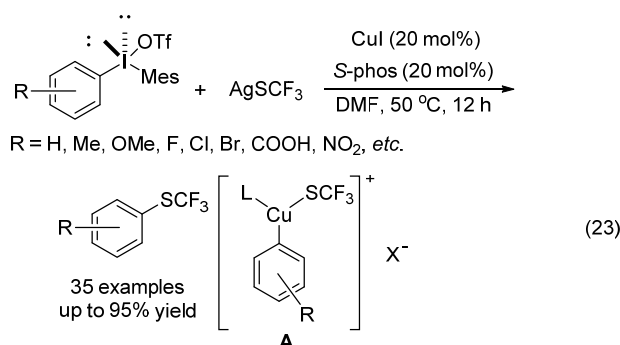
2013 年, Kumar 等^[38]实现了微波促进二芳基碘盐与亚磺酸钠反应合成芳基亚砜(Eq. 22). 在微波条件下, 反应时间只需 10 min, 产率高达 96%。



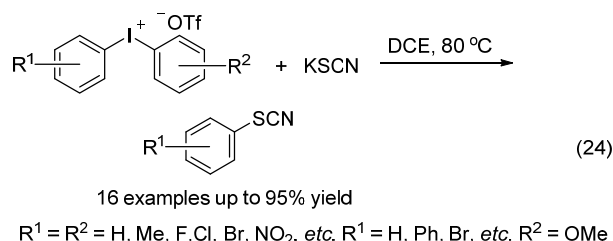
17 examples, 73% ~ 96% yield

2015 年, Anbarasan 等^[46]开发了碘化亚铜催化二芳

基碘盐参与的芳基的硫三氟甲基化反应(Eq. 23). 该反应以常见硫三氟甲基银为硫三氟甲基化试剂, *S*-phos 为配体. 含有氰基、羰基、酯基、羧基等的芳基底物也能顺利的实现硫三氟甲基化. 其中芳基三价铜 **A** 是该反应的重要中间体. 随后, Rueping 课题组^[47]报道了以硫三氟甲基亚铜为硫三氟甲基化试剂与不对称二芳基碘盐的反应, 实现了芳基的硫三氟甲基化. 该反应底物的范围较为广泛, 包含有喹啉、噻吩、噻唑等杂环底物也能取得中等偏上的收率.



2016 年, Mo 等^[24]报道了二芳基碘盐与硫氰酸钾合成芳基硫氰酯的反应(Eq. 24). 非对称性芳基碘盐与硫氰酸钾反应时, 含对甲氧基部分的芳基将以碘代芳烃的形式离去, 最终得到只含单一芳基取代的芳基硫氰酯产物, 具有较高的化学选择性.

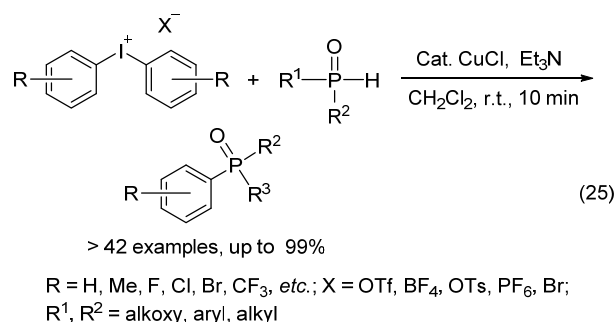


1.5 二芳基碘盐参与的 C—P 键构建

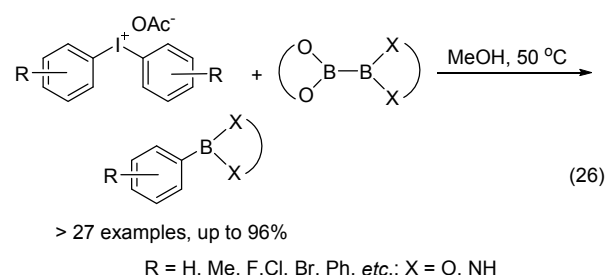
芳基膦化合物在药物化学、光电材料及有机合成方面有重要的应用. 2013 年, 赵玉芬课题组^[48]报道了一价铜盐催化的线性二芳基碘盐与芳基膦氢类化合物的反应(Eq. 25). 在室温下, 10 min 即可完成反应, 产率高达 98%. 该反应条件温和, 避免了传统上空气敏感试剂的使用而且可以进行放大. 研究发现: 非对称的二芳基碘盐参与反应时, 生成的缺电子芳基产物明显多于富电子的芳基产物. 作者由此推断该反应可能经历了自由基反应机理.

1.6 二芳基碘盐参与的 C—B 键构建

芳基硼酸酯具有易制备、稳定低毒及官能团耐受性好等优点, 因此, 硼酸类化合物的合成及转化一直是有机合成领域的热点之一. 2008 年, Miralles 等^[49]在发现联



硼类化合物与线性二芳基碘盐在无催化剂作用下能够直接高效地制备出芳基硼酯类化合物(Eq. 26). 与传统的合成方法相比, 该方法避免了原料单一、使用有机金属试剂或催化剂的弊端.



2 结论与展望

综上所述, 线性二芳基碘盐是一类化学反应活性较高、低毒稳定、易于制备的芳基化试剂, 在当代复杂的有机合成中发挥着愈发重要的作用, 成为有机合成中最活跃的研究领域之一. 二芳基碘盐与氟、氮、氧、硫及磷等杂原子亲核试剂反应生成芳基化产物, 目前已报道的绝大部分反应伴随副产物碘代芳烃的产生, 原子利用率较低. 因此, 利用催化量的碘代芳烃实现催化循环, 提高原子利用率是化学家们需要努力的方向. 此外, 二芳基碘盐对药物分子、天然产物及全合成芳基化修饰的报道比较有限, 有待进一步研究和开发.

References

- [1] (a) Zhdankin, V. V. *Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure, and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds*, Wiley, Chichester, **2013**.
 (b) Wirth, T. *Hypervalent Iodine Chemistry*, Springer, Berlin, **2003**.
 (c) Varvoglis, A. *Hypervalent Iodine in Organic Syntheses*, Academic Press, San Diego, **1996**.
 (d) Zhdankin, V. V. *ARKIVOC* **2009**, (i), 1.
 (e) Wirth, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *117*, 3722.
 (f) Richardson, R. D.; Wirth, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4402.
 (g) Zhang, X.; Cong, Y.; Lin, G.-Y.; Guo, X.-L.; Cao, Y.; Lei, K.-H.; Du, Y.-F. *J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 2513 (in Chinese).
 (张翔, 丛颖, 林光宇, 郭旭亮, 曹阳, 雷坤华, 杜云飞, 有机化学, **2016**, *36*, 2513.)
 (h) Duan, Y.-N.; Jiang, S.; Han, Y.-C.; Sun, B.; Zhang, C. *J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 973 (in Chinese).
 (段亚南, 姜山, 韩永超, 孙博, 张弛, 有机化学, **2016**, *36*, 1973.)

- [2] (a) Koser, G. F.; Wettach, R. H.; Smith, C. S. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1543.
 (b) Stang, P. J.; Zhdankin, V. V.; Tykwinski, R. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1419.
 (c) Merritt, E. A.; Olofsson, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9052.
 (d) Bielawski, M.; Olofsson, B. *Chem. Commun.* **2007**, 25, 2521.
 (e) Bielawski, M.; Zhu, M.; Olofsson, B. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 2610.
 (f) Bielawski, M.; Olofsson, B. *Chem. Commun.* **2007**, 2521.
 (g) Zhu, M.; Jalalian, N.; Olofsson, B. *Synlett* **2008**, 592.
 (h) Yusubov, M. S.; Maskaev, A. V.; Zhdankin, V. V. *ARKIVOC* **2011**, (i), 370.
 (i) Xiao, Z.-C.; Xia, C.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 2119 (in Chinese).
 (肖志超, 夏成峰, 有机化学, **2013**, 33, 2119.)
 (j) Zhang, B.-X.; Zhao, X.-Y.; Wu, Q.; Guo, Y.-L. *Prog. Chem.* **2013**, 25, 1142 (in Chinese).
 (张变香, 赵晓芸, 吴群, 郭一力, 化学进展, **2013**, 25, 1142.)
 (k) Olofsson, B. *Top. Curr. Chem.* **2015**, 373, 135.
 (l) Aradi, K.; Tóth, B. L.; Tolnai, G. L.; Novák, Z. *Synlett* **2016**, 27, 1456.
- [3] Hartmann, C.; Meyer, V. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 426.
- [4] (a) Koser, G. F.; Wettach, R. H.; Smith, C. S. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1543.
 (b) Carman C. S.; Koser G. F. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2534.
 (c) Margida A. J.; Koser G. F. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3643.
 (d) Kitamura T.; Matsuyuki J.; Taniguchi H. *Synthesis* **1994**, 147.
 (e) Mascarelli, L.; Benati, G. *Gazz. Chim. Ital.* **1908**, 38, 627.
 (f) Merritt, E. A.; Malmgren, J.; Klinke, F. J.; Olofsson, B. *Synlett* **2009**, 2277.
 (g) Bielawski, M.; Aili, D.; Olofsson, B. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4602.
 (h) Lindstedt, E.; Reitti, M.; Olofsson, B. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 11909.
 (i) Grushin, V. V. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 315.
 (j) Chatterjee, N.; Goswami, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 3023.
- [5] (a) Stang P. J.; Zhdankin V. V. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1123.
 (b) Olofsson B.; Merritt, E. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 9052.
- [6] (a) Der Puy, M. V. *J. Fluorine Chem.* **1982**, 21, 385.
 (b) Pike, W. W.; Aigbirhio, F. I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2215.
 (c) Shah, A.; W. Pike, V.; A. Widdowson, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, (13), 2043.
 (d) Graskemper, J. W.; Wang, B.; Qin, L.; Neumann, K. D.; Di-Magno, S. G. *Org. Lett.* **2011**, 13, 3158.
- [7] (a) Ichiishi, N.; Canty, A. J.; Yates, B. F.; Sanford, M. S. *Org. Lett.* **2013**, 15, 5134.
 (b) Ichiishi, N.; Canty, A. J.; Yates, B. F.; Sanford, M. S. *Organometallics* **2014**, 33, 5525.
 (c) Ichiishi, N.; Brooks, A. F.; Topczewski, J. J.; Rodnick, M. E.; Sanford, M. S.; Scott, P. J. H. *Org. Lett.* **2014**, 16, 3224.
- [8] Moon, B. S.; Kil, H. S.; Park, J. H.; Kim, J. S.; Park, J.; Chi, D. Y.; Lee, B. C.; Kim, S. E. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 8346.
- [9] Chun, J.-H.; Pike, V. W. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 6300.
- [10] (a) Rotstein, B. H.; Stephenson, N. A.; Vasdev, N.; Liang, S. H. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4365.
 (b) Calderwood, S.; Collier, T. L.; Gouverneur, V.; Liang, S. H.; Vasdev, N. *J. Fluorine Chem.* **2015**, 178, 249.
- [11] Carrol, M. A.; Wood, R. A. *Tetrahedron* **2007**, 63, 11349.
- [12] Sandtorv, A. H.; Stuart, D. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 15812.
- [13] Yang, Y.; Wu, X.; Han, J.; Mao, S.; Qian, X.; Wang, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 6854.
- [14] Riedmüller, S.; Nachtsheim, B. J. *Synlett* **2015**, 26, 651.
- [15] Pang, X.; Lou, Z.; Li, M.; Wen, L.; Chen, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 3361.
- [16] Geng, X.; Mao, S.; Chen, L.; Yu, J.; Han, J.; Hua, J.; Wang, L. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 3856.
- [17] Tinnis, F.; Stridfeldt, E.; Lundberg, H.; Adolfsson, H.; Olofsson, B. *Org. Lett.* **2015**, 17, 2688.
- [18] Lucchetti, N.; Scalone, M.; Fantasia, S.; Muñoz, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 13335.
- [19] Yang, Q.; He, X.-X.; Chang, J.; Wu, Q.; Zhang, B.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 1687 (in Chinese).
 (杨祺, 和潇夏, 常姣, 吴群, 张变香. 有机化学, **2011**, 31, 1687.)
- [20] Guo, F.; Wang, L.; Wang, P.; Yu, J.; Han, J. *Asian J. Org. Chem.* **2012**, 1, 218.
- [21] Gonda, Zs.; Novák, Z. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 16801.
- [22] Modha, S. G.; Greaney, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1416.
- [23] Reitti, M.; Villo, P.; Olofsson, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 8928.
- [24] Li, X.; Li, L.; Mo, X.; Mo, D. *Synth. Commun.* **2016**, 46, 963.
- [25] Wang, Y.; Chen, C.; Peng, J.; Li, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 5323.
- [26] Su, X.; Chen, C.; Wang, Y.; Chen, J.; Lou, Z.; Li, M. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6752.
- [27] (a) Cahard, E.; Bremeyer, N.; Gaunt, M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 9284.
 (b) Sinai, A.; Me-sza-ros, A.; Ga-ti, T.; Kudar, V.; Pallò, A.; Novák, Z. *Org. Lett.* **2013**, 15, 5654.
 (c) Wang, Y.; Chen, C.; Peng, J.; Li, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 5323.
 (d) Zhang, F.; Das, S.; Walkinshaw, A. J.; Casitas, A.; Taylor, M.; Suero, M. G.; Gaunt, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 8851.
- [28] (a) Aradi, K.; Bombicz, P.; Novák, Z. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 920.
 (b) Wen, R.-L.; Dou, Q.; Wang, Y.-C.; Zhang, J.-W.; Guo, W.-S.; Li, M. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 1428.
 (c) Wen, R.-L.; Shen, Q.-Y.; Guo, W.-S.; Li, M. *Org. Chem. Front.* **2016**, 3, 870.
 (d) Chi, Y.; Yan, H.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Org. Lett.* **2017**, 19, 2694.
- [29] (a) Chi, Y.; Yan, H.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Org. Lett.* **2017**, 19, 2694.
 (b) Oh, K. H.; Kim, J. G.; Park, J. K. *Org. Lett.* **2017**, 19, 3994.
- [30] Li, P.; Cheng, G.; Zhang, H.; Xu, X.; Gao, J.; Cui, X. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 8156.
- [31] Xiang, S.-K.; Li, J.-M.; Huang, H.; Feng, C.; Ni, H.-L.; Chen, X.-Z.; Wang, B.-Q.; Zhao, K.-Q.; Hu, P.; Redshaw, C. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 3435.
- [32] (a) Beringer, F. M.; Gindler, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3203.
 (b) Caserio, M. C.; Glusker, D. L.; Roberts, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 336.
- [33] (a) Jalalian, N.; Ishikawa, E. E.; Silva, L. F. Jr.; Olofson, B. *Org. Lett.* **2011**, 13, 1552.
 (b) Jalalian, N.; Petersen, T. B.; Olofsson, B. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 14140.
 (c) Lindstedt, E.; Ghosh, R.; Olofsson, B. *Org. Lett.* **2013**, 15, 6070.
 (d) Chan, L.; McNally, A.; Toh, Q. Y.; Mendoza, A.; Gaunt, M. J. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 1277.
- [34] Thorat, P. B.; Waghmode, N. A.; Karade, N. N. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 5718.
- [35] (a) Lubinowski, J. J.; Knapczyk, J. W.; Calderon, J. L.; Petit, L. R.; McEwen, W. E. *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 3010.
 (b) Ghosh, R.; Lindstedt, E.; Jalalian, N.; Olofsson, B. *ChemistryOpen* **2014**, 3, 54.
- [36] Sundalam, S. K.; Stuart, D. R. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 6456.
- [37] Tolnai, G. L.; Nilsson, U. J.; Olofsson, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 11226.
- [38] Kumar, D.; Arun, V.; Pilania, M.; Shekar, K. P. C. *Synlett* **2013**, 24, 831.
- [39] Xiong, B.; Feng, X.; Zhu, L.; Chen, T.; Zhou, Y.; Au, C.-T.; Yin, S.-F. *ACS Catal.* **2015**, 5, 537.
- [40] Bhattacharai, B.; Tay, J.-H.; Nagorny, P. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5398.
- [41] Sandin, R. B.; Christiansen, R. G.; Brown, R. K.; Kirkwood, S. J.

- Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1550.
- [42] Huang, X.; Zhu, Q.; Xu, Y. *Synth. Commun.* **2001**, 31, 2823.
- [43] Krief, A.; Dumont, W.; Robert, M. *Synlett* **2006**, 484.
- [44] Wagner, A. M.; Sanford, M. S. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 2263.
- [45] Cullen, S. C.; Shekhar, S.; Nere, N. K. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 12194.
- [46] Saravanan, P.; Anbarasan, P. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 3521.
- [47] Nikolaienko, P.; Yildiz, T.; Rueping, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 1091.
- [48] Xu, J.; Zhang, P. B.; Gao, Y.; Chen, Y.; Tang, G.; Zhao, Y. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 8176.
- [49] Miralles, N.; Romero, R. M.; Fernandez, E.; Muniz, K. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 14068.

(Li, L.; Fan, Y.)