

铜(II)配合物催化 Chan-Lam 偶联反应研究进展

贾雪峰* 仝向娟

(山西师范大学化学与材料科学学院 磁性分子与磁信息材料教育部重点实验室 太原 030032)

摘要 铜催化的 Chan-Lam 偶联反应是一种高效构建 C—N、C—O 和 C—S 键的重要方法, 具有条件温和、底物范围广及产率高等优点, 在有机合成、药物化学和材料科学等领域有着广泛的应用。虽然有大量铜盐或铜盐/配体组合催化的 Chan-Lam 反应被报道, 但具有明确分子结构铜(II)配合物催化的 Chan-Lam 反应研究相对较少。近年来, 含不同配体铜(II)配合物催化的 Chan-Lam 反应吸引了合成化学家们的关注, 取得了一定的成就。一部分结构新颖的铜配合物被设计合成出来, 并用作芳基硼酸与多种亲核体 Chan-Lam 偶联反应的催化剂。从均相催化和异相催化两方面综述了铜配合物催化 Chan-Lam 偶联反应的最新研究进展, 均相催化部分按铜配合物配位方式的不同加以分类, 非均相催化部分按时间先后予以阐述, 并对不同课题组提出的 Chan-Lam 偶联反应机理进行了梳理分析, 最后展望了该研究领域的未来发展前景。

关键词 铜(II)配合物; 芳基硼酸; 亲核体; Chan-Lam 偶联; N-芳基化

Recent Progress on Chan-Lam Coupling Reactions Catalyzed by Copper(II) Complexes

Jia, Xuefeng* Tong, Xiangjuan

(Key Laboratory of Magnetic Molecules & Magnetic Information Materials (Ministry of Education), School of Chemistry and Material Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030032)

Abstract Copper-catalyzed Chan-Lam reaction represents an important and highly efficient method for the synthesis of organic molecules containing carbon-heteroatom (C—N, C—O, C—S) bonds, which has many advantages such as mild conditions, wide substrates range and high yields. Therefore, the Chan-Lam coupling reactions are extensively applied in organic synthesis, medicinal chemistry and material science, etc. Although many catalytic systems using different copper salt alone or in combination with various ligands for Chan-Lam coupling reaction have been extensively reported by different groups, the studies on the Chan-Lam coupling reaction employing well-defined copper complexes as catalysts were underdeveloped. In recent years, the Chan-Lam reactions catalyzed by copper complexes with different ligands have attracted more special attention from synthetic chemist and made many achievements. Some novel copper complexes have been designed and synthesized, which were further used as efficient catalysts for Chan-Lam coupling reactions of arylboronic acids with various nucleophiles. The recent progresses on Chan-Lam coupling reactions catalyzed by well-defined copper(II) complexes are summarized from two aspects of homogeneous catalysis and heterogeneous catalysis in detail. Then the homogeneous Chan-Lam reactions are classified by the different coordination mode of copper complexes, and the heterogeneous Chan-Lam reactions are described according to chronological order. The reaction mechanism on Chan-Lam coupling proposed by different research groups is also straightened out and discussed. Finally, the development prospects of this research field are pointed out.

Keywords copper(II) complex; arylboronic acid; nucleophile; Chan-Lam coupling; N-arylation

Chan-Lam 偶联反应, 也叫 Chan-Evans-Lam 偶联, 是指铜盐催化(或促进)下芳基硼酸(或锡烷、硅氧烷)与含 N—H、O—H 或 S—H 的化合物进行氧化偶联形成芳基碳-杂原子键的反应(Scheme 1)。该反应是在 1998 年

由 Chan^[1]、Evans^[2]和 Lam^[3]等同时发现并独立报道的。相比钯催化 N-芳基化或 O-芳基化的 Buchwald-Hartwig 偶联反应, Chan-Lam 反应使用廉价易得的铜盐作为催化剂, 在室温和敞开体系中进行, 具有条件温和、底物

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

Received March 18, 2022; revised May 19, 2022; published online May 26, 2022.

Project supported by the Natural Science Foundation of Shanxi Province (No. 201901D111276).

山西省自然科学基金(No. 201901D111276)资助项目。

范围广及产率高等优点, 是一类重要的杂原子芳基化反应, 为 C—N、C—O、C—S 键的构筑提供了一种高效的合成方法. 截止目前, 人们已经开发了许多铜盐或铜盐/配体组合催化的 Chan-Lam 偶联反应, Lam^[4]、Watson^[5]、Fernandes^[6]、Lundgren^[7]、段希焱^[8]、莫冬亮^[9]和董志兵^[10]等先后对这方面工作进行了较为系统的综述报道.



图式 1 铜催化的 Chan-Lam 偶联反应

Scheme 1 Copper-catalyzed Chan-Lam coupling reaction

近年来具有明确结构的铜(II)配合物催化的 Chan-Lam 偶联反应逐渐吸引了合成化学家的兴趣, 并取得了一定的成就. 众所周知, 铜配合物是一类具有多变配位结构的化合物, 根据配体的不同可合成结构多样的单核或多核铜配合物. 而不同结构的铜配合物往往表现出特殊的性能, 例如许多金属酶和金属蛋白的活性部位均含有双核铜结构单元, 某些具有新颖拓扑结构的铜配合物对于探索和研究药物分子抗菌抗肿瘤的作用机制具有重要意义^[11]. 含不同配体骨架的铜配合物已在材料科学^[12]、生物^[13]、医学^[14]、催化^[15]及能源化学^[16]等方面表现出优良的性能. 相比于贵金属(Ru、Rh、Ir、Pd)配合物催化剂, 铜配合物作为有机反应的催化剂具有价格低廉、经济成本低、对空气和湿度不敏感及结构相对稳定等优点, 因此受到了研究者更多的关注. 本文从均相催化和异相催化两方面系统总结了铜(II)配合物催化下芳基硼酸与不同亲核体 Chan-Lam 偶联反应的最新研究进展, 对不同小组提出的 Chan-Lam 偶联反应机理进

行了梳理, 并展望了该领域未来可能的研究方向和面临的挑战.

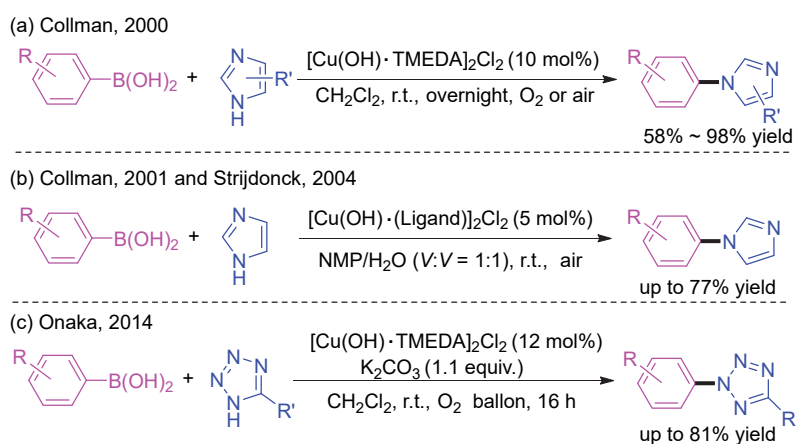
1 铜(II)配合物均相催化的 Chan-Lam 偶联反应

1.1 N,N-配位铜(II)配合物催化的 Chan-Lam 偶联反应

2000 年, Collman 等^[17]首次发现含有 N,N,N,N-四甲基乙二胺 (TMEDA) 配体的铜配合物 [Cu(OH)•TMEDA]₂Cl₂ 可以替代铜盐和三乙胺, 作为咪唑类化合物与芳基硼酸进行 Chan-Lam 偶联的有效催化剂 (Scheme 2, a). 反应在 10 mol% 的 [Cu(OH)•TMEDA]₂Cl₂ 催化下, 无需加碱, 在氧气或空气气氛中室温搅拌过夜, 可以较高的产率获得一系列 N-芳基化的咪唑衍生物.

随后, 该课题组^[18]详细研究了不同结构的 N,N-双齿配体对铜配合物催化活性的影响 (Scheme 2, b). 结果表明, 配体的基本骨架及取代基的大小均会对相应铜配合物催化 Chan-Lam 偶联反应的活性有一定影响. TMEDA 是最好的配体选择. 同时, TMEDA 中取代基的碳链长短和空间位阻会对反应的选择性有少许影响, 但双齿配体的空间位阻与偶联产物的区域选择性之间没有明显的关系. 反应的区域选择性主要取决于配体氮原子上两个取代基的相互作用以及芳基硼酸苯环上和咪唑环的取代基.

2004 年, Strijdonck 等^[19]报道了类似的催化体系用于咪唑与芳基硼酸的偶联反应 (Scheme 2, b). 作者主要研究了不同结构的配体对反应产率和选择性的影响. 使用 5 mol% 的双核铜配合物 [Cu(OH)•(Ligand)]₂Cl₂ 作为催化剂, 在无碱条件下空气气氛中, 反应在混合溶剂 [N-甲基吡咯烷酮 (NMP)/H₂O, V:V=1:1] 中顺利进行, 水的存在对反应的成功起关键作用, 产率最高达 77%.



图式 2 [Cu(OH)•TMEDA]₂Cl₂ 催化芳基硼酸与含氮杂环的 C—N 偶联

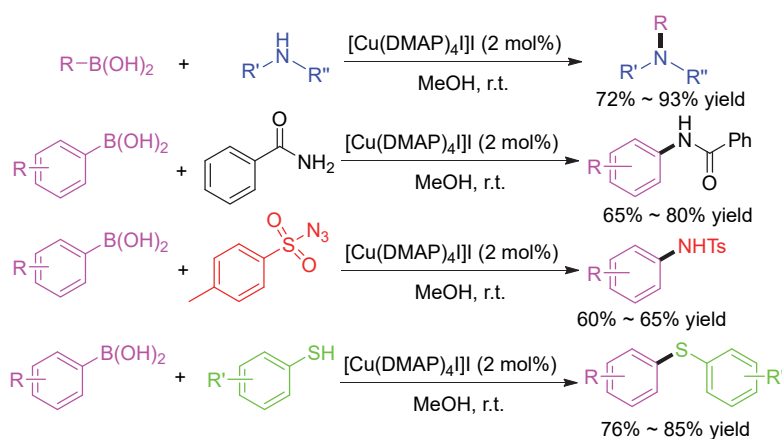
Scheme 2 [Cu(OH)•TMEDA]₂Cl₂-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with nitrogen-containing heterocycles

2014年, Onaka 等^[20]利用 $[\text{Cu}(\text{OH})\cdot\text{TMEDA}]_2\text{Cl}_2$ (12 mol%)为催化剂, 成功实现了氧气存在下 5-取代四唑与芳基硼酸的室温区域选择性 2-芳基化反应(Scheme 2, c), 提供了一种便捷合成 2,5-二取代四唑化合物的新途径. 这是关于 5-烷基取代四唑进行区域选择性 N-芳基化的首次报道.

2016年, Phukan 等^[21]利用碘化亚铜与 4-二甲氨基吡啶(DMAP)在二甲亚砜中的歧化反应, 成功制备了一种具有四面体几何结构的新型铜配合物 $[\text{Cu}(\text{DMAP})_4]\text{I}$. 该配合物可以高效催化芳基/烷基硼酸与胺、酰胺、磺酰基叠氮及硫醇等的 Chan-Lam 偶联反应(Scheme 3). 使用 2 mol%的 $[\text{Cu}(\text{DMAP})_4]\text{I}$ 为催化剂, 反应在甲醇中室

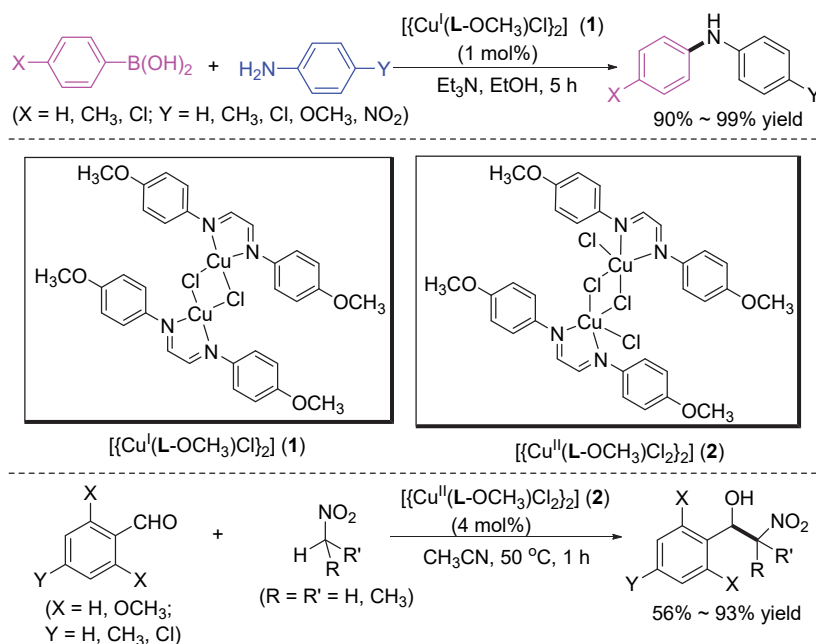
温下进行, 在非常短的时间内(5~75 min)以良好的产率生成相应的偶联产物, 为 C—N 和 C—S 键的构筑提供了一种快速、高效的合成策略.

2020年, Bhattacharya 课题组^[22]发展了一类含芳香环的 1,4-氮杂丁二烯骨架配体 $[p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}(\text{H})(\text{H})\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{R}-p]$; $\text{R}=\text{OCH}_3$, CH_3 , H , Cl ; L-R , 在不同的溶剂中与 $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 反应可以得到不同氧化态的铜配合物(Scheme 4). 以甲醇为溶剂, 反应得到一组双氯桥联的双核铜(I)配合物 $[\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L-OCH}_3)\text{Cl}_2\}_2]$ (1); 而以乙腈为溶剂, 则获得一组结构类似的双氯桥联的双核铜(II)配合物 $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-OCH}_3)\text{Cl}_2\}_2]$ (2). X 单晶衍射分析表明, 配合物 1 中铜(I)采取了一个接近四面体的 N_2Cl_2 几何构型, 而



图式 3 $[\text{Cu}(\text{DMAP})_4]\text{I}$ 催化芳基/烷基硼酸与含氮、硫亲核体的 C—N 和 C—S 偶联

Scheme 3 $[\text{Cu}(\text{DMAP})_4]\text{I}$ -catalyzed C—N and C—S coupling of aryl/alkylboronic acids with nitrogen- and sulfur-containing nucleophiles



图式 4 1,4-氮杂丁二烯衍生铜配合物催化芳基硼酸与芳香胺的 C—N 偶联和芳香醛与硝基烷烃的 Nitroaldol 反应

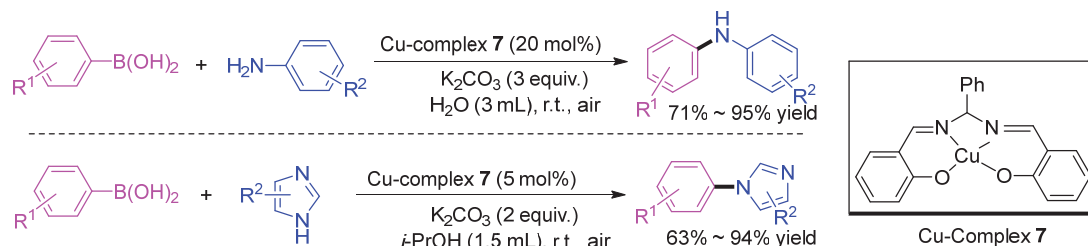
Scheme 4 1,4-Diazabutadiene-derived copper complexes-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with aromatic amines and Nitroaldol reactions between arylaldehydes and nitroalkanes

配合物 **2** 中的铜(II)则是一个扭曲的方形金字塔 N_2Cl_3 构型。二价铜配合物 **2** 可通过溶解在甲醇中方便地转化为一价铜配合物 **1**。两种铜配合物在紫外可见光区显示强的吸收峰, 循环伏安测试表明它们都存在金属中心和配体中心的氧化还原响应。催化活性研究表明, 使用较低催化量的铜配合物, 在相对温和的条件下, 双核铜(I)配合物 **1** 可以高效催化芳基硼酸与芳香胺的 Chan-Lam 偶联反应, 而铜(II)配合物 **2** 在芳香醛与硝基烷烃的 Nitroaldol 反应中表现出显著的催化效果。

2020 年, Emerson 等^[23]详细探究了 1,10-邻菲罗啉(phen)配体对铜配合物的电子结构和氧化还原性的影响以及相关配体对铜催化偶联反应的促进作用。作者将 1,10-邻菲罗啉及其氧化后的衍生配体 5,6-环氧-1,10-邻菲罗啉(edhp)、1,10-邻菲罗啉-5,6-二酮(pdo)、4,5-二氮杂芴酮(dafo)与三氟甲磺酸铜 $Cu(OTf)_2$ 在乙醇中反应, 制备了相应的铜配合物 $\{[Cu(phen)_2(OTf)]OTf$ (**3**), $[Cu(edhp)_2](OTf)_2$ (**4**), $[Cu(pdo)_2](OTf)_2$ (**5**), $[Cu(dafo)_2](OTf)_2$ (**6**) (Scheme 5)。X 单晶衍射分析表明, 这些配体微妙地影响着铜离子的配位构型。这种配位构型的变化对配合物的电子结构有一定影响。配合物 **3~5** 中铜离子的氧化还原性有增加的趋势, 而配合物 **6** 具有明显不同的氧化还原性。催化研究表明, 这四个铜配合物都能催化咪唑与苯硼酸的 Chan-Lam 偶联反应, 其催化活性的高低为 **6**>**5**>**4**≈**3** (92%, 41%, 22%, 9%), 这与铜配合物增加的氧化还原电位有密切关系(Scheme 5)。

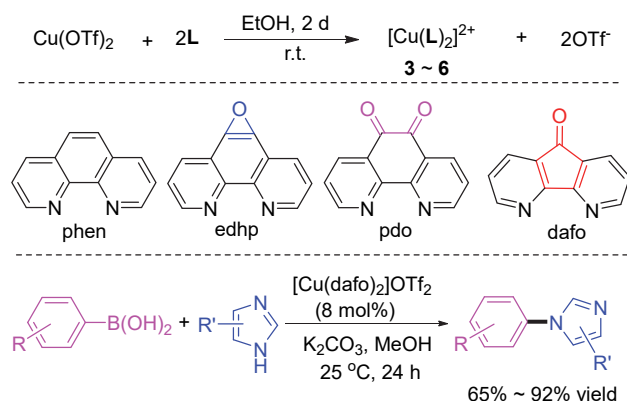
1.2 N,O-配位铜(II)配合物催化的 Chan-Lam 偶联反应

2014 年, Bora 等^[24]报道了一种 ONNO 四齿配位铜席夫碱(Cu-Salen)配合物 **7** 在 Chan-Lam 反应中的催化应用(Scheme 6)。研究发现, 在 20 mol% 的 **7** 催化下, 芳基硼酸与芳香胺的偶联可以在纯水中进行, 室温下空气中以优良的产率(71%~95%)获得二芳基胺类化合物。而当反应的底物扩展至咪唑类化合物时, 反应在 5 mol% 的催化剂存在下, 以异丙醇为溶剂, 可以以高的产率(63%~94%)得到一系列 N-芳基化的咪唑衍生物。较宽的底物范围、温和的条件以及低毒性甚至无毒溶剂的使用使得该催化反应具有较高的实际应用价值。



图式 6 铜(II)-Salen 配合物催化芳基硼酸与芳香胺、咪唑衍生物的 C—N 偶联

Scheme 6 Cu(II)-Salen complexes-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with aromatic amines or 1H-imidazole derivatives



图式 5 1,10-邻菲罗啉骨架铜(II)配合物的制备及其催化芳基硼酸与咪唑衍生物的 C—N 偶联

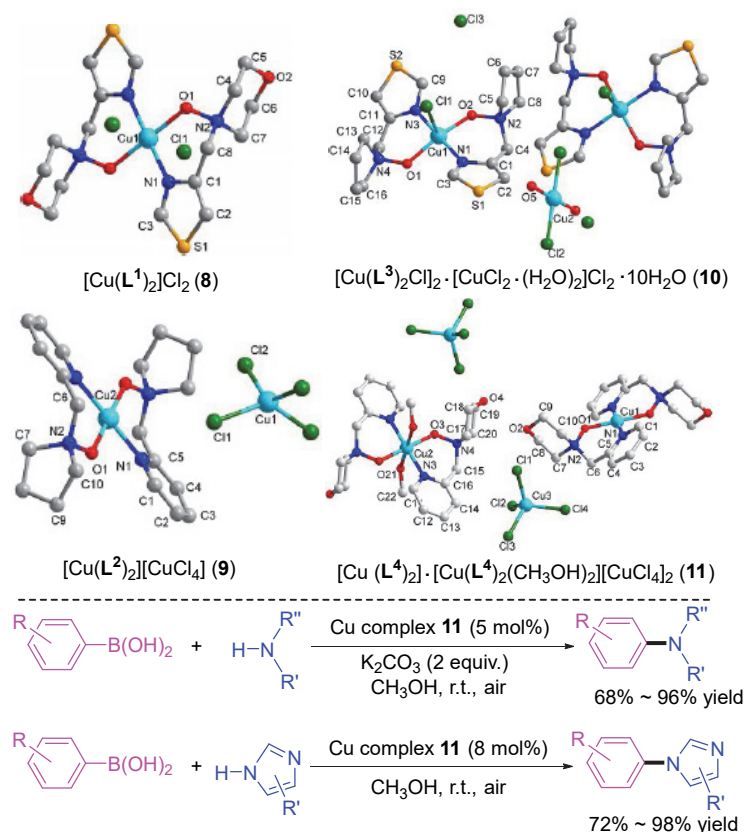
Scheme 5 Preparation of copper complexes with 1,10-phenanthroline skeleton and its catalytic C—N coupling of arylboronic acids with 1H-imidazole derivatives

2018 年, 贾雪锋课题组^[25]设计并合成一类新型的含 N-氧化物单元的 N,O-双齿配体, 制备了四种结构可调的铜配合物(**8~11**), 并通过 X 射线单晶衍射分析确定了它们的分子结构(Scheme 7)。四种铜配合物在苯硼酸与苯胺的 Chan-Lam 偶联反应中均表现出一定的催化活性。通过条件优化, 使用 5 mol% 的铜配合物 **11** 为催化剂, 以甲醇为溶剂, K_2CO_3 为碱, 他们实现了一系列胺类(包括芳香伯胺和仲胺、脂肪伯胺、环状仲胺)与芳基硼酸的室温 C—N 偶联, 以优秀的产率得到胺类衍生物(Scheme 7)。

进一步的研究^[26]发现, 当使用咪唑类物质作为偶联的反应物时, 该催化体系可以在无碱的条件下进行, 以 72%~98% 的产率获得 N-芳基化咪唑化合物(Scheme 7), 为此类含氮杂环化合物的合成提供了一种更加绿色的途径。这两个反应条件温和, 官能团兼容性好, 产率高, 丰富了铜配合物催化的 Chan-Lam 偶联反应, 有望应用与复杂含氮有机小分子化合物的合成。

1.3 N,N,O-配位铜(II)配合物催化的 Chan-Lam 偶联反应

2017 年, Schaper 等^[27]制备了一种含酮二亚胺-磺酸酯配体的硝酸铜配合物 **12**。该配合物对湿敏感, 有中等的



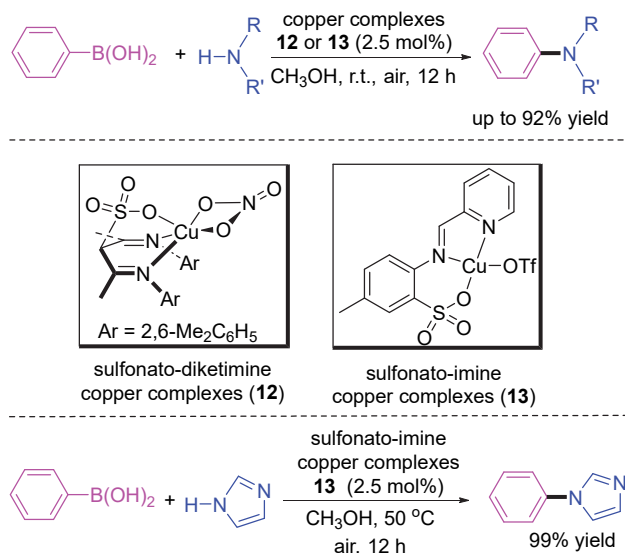
图式 7 N,O-配位铜(II)配合物催化芳基硼酸与胺、咪唑衍生物的 C—N 偶联

Scheme 7 N,O-Coordinated copper(II) complexes-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with aromatic amines or 1*H*-imidazole derivatives

的稳定性,不能催化丙交酯与苄醇的聚合反应,但在一系列脂肪胺、芳香胺与苯硼酸的 Chan-Lam 偶联反应中表现出很高的催化活性(Scheme 8)。反应中不需要使用碱、配体和分子筛等,但反应底物有一定局限性,不兼容羟基和位阻较大的基团,不适用于氨基吡啶、甲氨基吡啶、吡唑和四唑等。机理的研究表明,催化循环过程涉及氧气氧化、硼酸对磺酸酯基团的配位以及亲核体反应前的转金属化作用等重要环节。

随后,他们^[28]设计并合成了一种带有氯离子或三氟磺酸根的高活性磺酸酯-亚胺铜配合物 **13**,并将其应用于 Chan-Evans-Lam 偶联反应(Scheme 8)。吡啶亚胺磺酸酯三齿螯合配体的使用排除了外部碱作为配体的需要,可以减少催化剂对反应溶剂的依赖,磺酸酯基团的引入使其更容易配位到硼酸分子上,使反应底物的适用范围更加广泛。芳香和脂肪族伯胺、环状仲胺均能够与苯硼酸顺利反应,但吡唑、咪唑等含氮杂环需要在 50 °C 的条件下才能反应。反应体系兼容含羟基和大体积基团的底物(如邻羟基苯胺、2,4,6-三甲基苯胺、叔丁基胺和二叔丁基胺等),以较高的产率获得偶联产物。

2018 年, Schaper 等^[29]系统研究了上述磺酸酯-吡啶亚胺铜配合物 **13** 在苯硼酸与多种含氮亲核体(包括芳香



图式 8 磺酸酯-亚胺铜(II)配合物催化苯硼酸与胺、咪唑衍生物的 C—N 偶联

Scheme 8 Sulfoato-imine copper(II) complex-catalyzed C—N coupling of phenylboronic acids with amines or 1*H*-imidazole derivatives

和脂肪伯胺、环状仲胺及咪唑等含氮杂环)Chan-Evans-Lam 反应中的催化行为,借助多种手段对反应机理进行

了探讨. 他们详细考察了反应体系中溶剂、水、碱、阴离子、氧化剂、底物反应性及副反应等因素对催化过程的影响. 结果表明, 该催化体系可以避免苯硼酸自偶联副反应的发生, 提供了一种很好的 N-芳基化的方法, 尤其对于那些空间位阻较大的底物, 但不适用醇、苯酚和硫醇类化合物.

2019 年, Schaper 等^[30]利用吡啶-2-甲醛、邻氨基苯甲酸或 β -氨基丙酸与不同的铜盐 CuX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{NO}_3, \text{OAc}, \text{OTf}$) 反应, 一锅法制备了一系列吡啶亚胺羧酸酯铜配合物(图 1, a), 考察了羧酸酯基团取代磺酸酯对生成的铜配合物的催化性能的影响. 实验表明, 这些铜配合物在丙交酯的聚合反应中仍然是低活性的, 虽然能够很好地催化不同含氮亲核体与苯硼酸的 Chan-Lam 偶联反应, 但催化活性相比吡啶亚胺磺酸酯铜配合物有所降低.

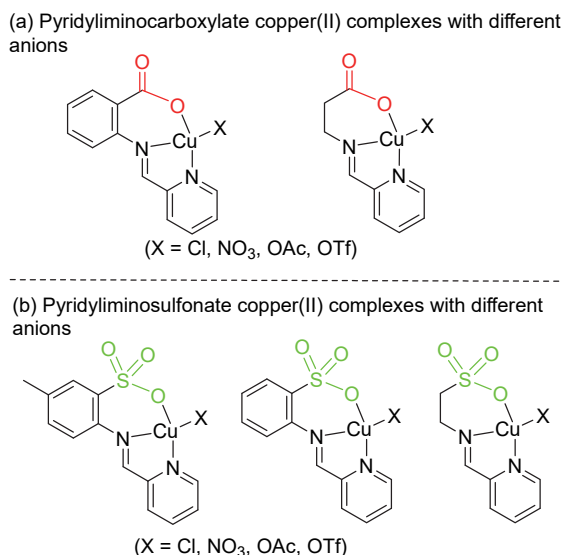


图 1 含不同阴离子 N,N,O-配位铜(II)配合物的结构

Figure 1 Structures of N,N,O-coordinated copper(II) complexes with different anions

2020 年, Schaper 等^[31]通过一锅法合成了一系列含不同阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 、 AcO^- 、 OTf^-)的磺酸酯-吡啶亚胺铜配合物(图 1, b), 以考察不同的阴离子对铜配合物催化 Chan-Lam 偶联反应的影响, 进一步确认配体中的磺酸酯基团是否在催化循环中对形成活性的铜-硼中间体起关键作用. 作者通过相同条件下的动力学对照实验发现, 不同的阴离子对铜配合物催化反应的诱导周期时间长短为 $\text{OTf}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{AcO}^-$. 尽管阴离子的选择对铜配合物的催化活性影响不大, 但由于存在可变的与溶解相关的诱导期, 阴离子的选择对铜催化剂的实际应用还是非常重要的. 例如, 反应 2 h 后, 三氟甲磺酸铜配合物催化的反应达到了 80% 的转化率; 而理论上活性更高的醋酸铜配合物此时还没有进入催化循环. 研究还表

明, 吡啶亚胺磺酸酯铜配合物表现出不依赖阴离子的催化活性, 这间接证明了反应机理中所提出的任何铜-硼中间体是通过磺酸酯基团桥联的, 而不是阴离子.

2020 年, Belokon 等^[32]设计合成了一系列基于水杨醛衍生的不同骨架和配位模式的单核或双核铜配合物(图 2), 并考察了它们在苯胺与苯硼酸 Chan-Evans-Lam 偶联反应中的催化性能. 实验表明, 具有 NNNNO 五齿配位模式的双核铜配合物 **19a**~**19c** 均表现出比其单核铜配合物 **19d**、Cu-salen 配合物 **14**、ONO 型铜配合物 **15**~**1** 及 NNO 型铜配合物 **18a**~**18c** 更高的催化活性, 并研究了底物分子中不同取代基对反应活性的影响(Scheme 9).

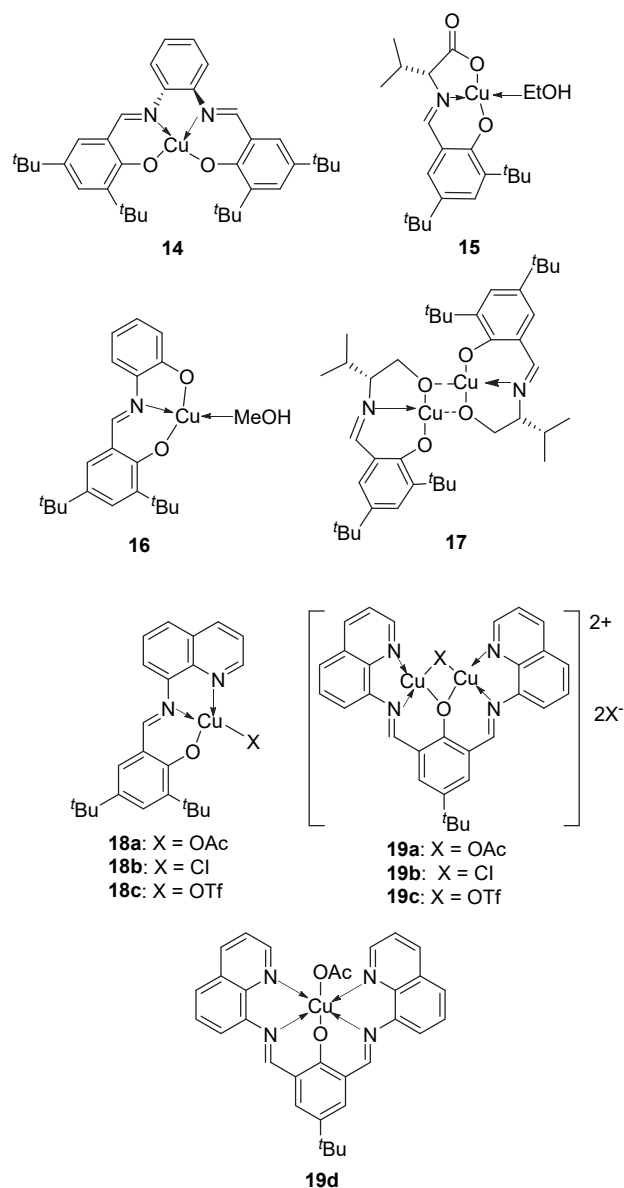
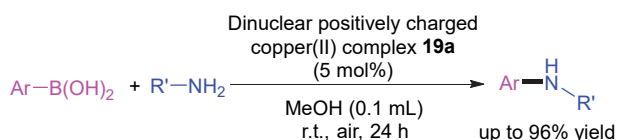


图 2 水杨醛衍生不同骨架和配位方式的铜(II)配合物

Figure 2 Copper complexes with different structure and coordination mode derived from salicylaldehyde



图式 9 带正电荷双核铜(II)配合物催化芳基硼酸与胺的 C—N 偶联

Scheme 9 Dinuclear positively charged copper(II) complex-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with amines

1.4 氮杂环卡宾铜(II)配合物催化的 Chan-Lam 偶联反应

氮杂环卡宾(N-heterocyclic carbene, NHC)是一类具有特殊结构和性能的杂环化合物^[33], 具有很强的 σ -配位能力, 在增加中心金属电子密度的同时受到其一定的反馈 π -键作用, 使得氮杂环卡宾金属化合物对水、空气和热的稳定性大大增强. 通过在杂环氮原子上引入不同的基团可调节其空间结构和电子效应, 进而影响金属配合物的性能, 还可以与含杂原子配位功能的其它骨架配体相结合, 与同一金属中心配位形成螯合型化合物^[34]. 这些 NHC-金属化合物在材料^[35]、医药^[36]及催化^[37]等领域都有着广泛的应用. 此外, NHC 可作为良好的配体参与金属催化的有机反应^[38], 其本身也可以作为有机催化剂应用在有机反应中^[39].

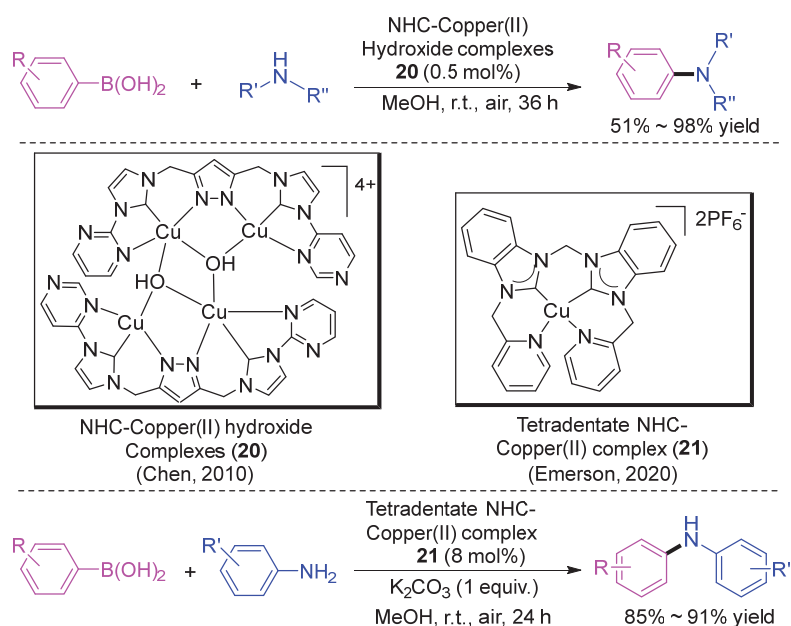
2010 年, 陈万芝等^[40]通过咪唑盐或其相应的银(I)-NHC 配合物与铜粉的反应, 制备了三个非常规的羟基桥联的氮杂环卡宾双核/多核铜配合物和一个含噻吩杂环的双核铜-双氮杂环卡宾配合物. 这些配合物的结构

均通过 X 射线单晶衍射、元素分析、红外光谱和 ESI-MS 谱予以确定. 催化研究表明, 这些 NHC-Cu 配合物在咪唑、芳香胺与芳基硼酸的 C—N 偶联中表现出很高的催化活性(Scheme 10). 在较低催化量(0.5 mol%)的羟基桥联氮杂环卡宾铜配合物 **20** 存在下, 反应在室温无碱的气氛中顺利进行, 以良好的收率获得一系列 N-芳基化产物.

2020 年, Emerson 等^[41]首次报道了一例在质子溶剂中具有良好稳定性且结构可高度修饰的氮杂环卡宾铜配合物 **21**. 该配合物采取了一个扭曲的四配位模式, 显示二价铜离子特有的吸收光谱. 更有趣的是, 其氧化还原性表明它在空气中很容易转化为铜的三种不同氧化态. 研究表明, 该 NHC-Cu 配合物能很好地催化芳基硼酸与芳香胺的 C—N 偶联反应(Scheme 10). 芳香环上的取代基电子效应对反应活性的影响较小, 但空间位阻能明显降低反应的活性. 2,6-二乙基苯胺与苯硼酸的偶联只获得 3% 的产率. 此外, 该催化体系也不适用于脂肪胺、苯甲酰胺及咪唑类化合物.

1.5 倍半硅氧烷铜(II)配合物催化的 Chan-Lam 偶联反应

2019 年, Bilyachenko 等^[42]以烷氧基硅烷为原料, 通过 TMEDA 辅助自组装反应, 制备了两种新型笼状的倍半硅氧烷铜(II)配合物 $[(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_3(\text{TMEDA})_2 \cdot (\text{MeCN})_3]$ (**22**)和 $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6(\text{Py})_6 \cdot \text{TMEDA}]$ (**23**), 并将它们和早期报道的两例倍半硅氧烷铜(II)配合物



图式 10 氮杂环卡宾铜(II)配合物催化芳基硼酸与胺的 C—N 偶联
Scheme 10 NHC-Cu(II)-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with amines

$[(\text{PhSiO}_{1.5})_6]_2[\text{CuO}]_4[\text{NaO}_{0.5}]_4[\text{dppmO}_2]_2$ (**24**)^[43] 和 $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4]$ (**25**)^[44] 作为苯甲酸类化合物与芳基硼酸 Chan-Lam C—O 偶联的均相催化剂(Scheme 11). 结果表明, 这些倍半硅氧烷铜(II)配合物表现出较好的催化活性, 其催化活性均高于醋酸铜, 且铜(II)配合物 **24** 的催化活性最高. 借助微波辐射技术, 该反应可以降低铜催化剂和碱的用量, 并大大缩短反应时间.

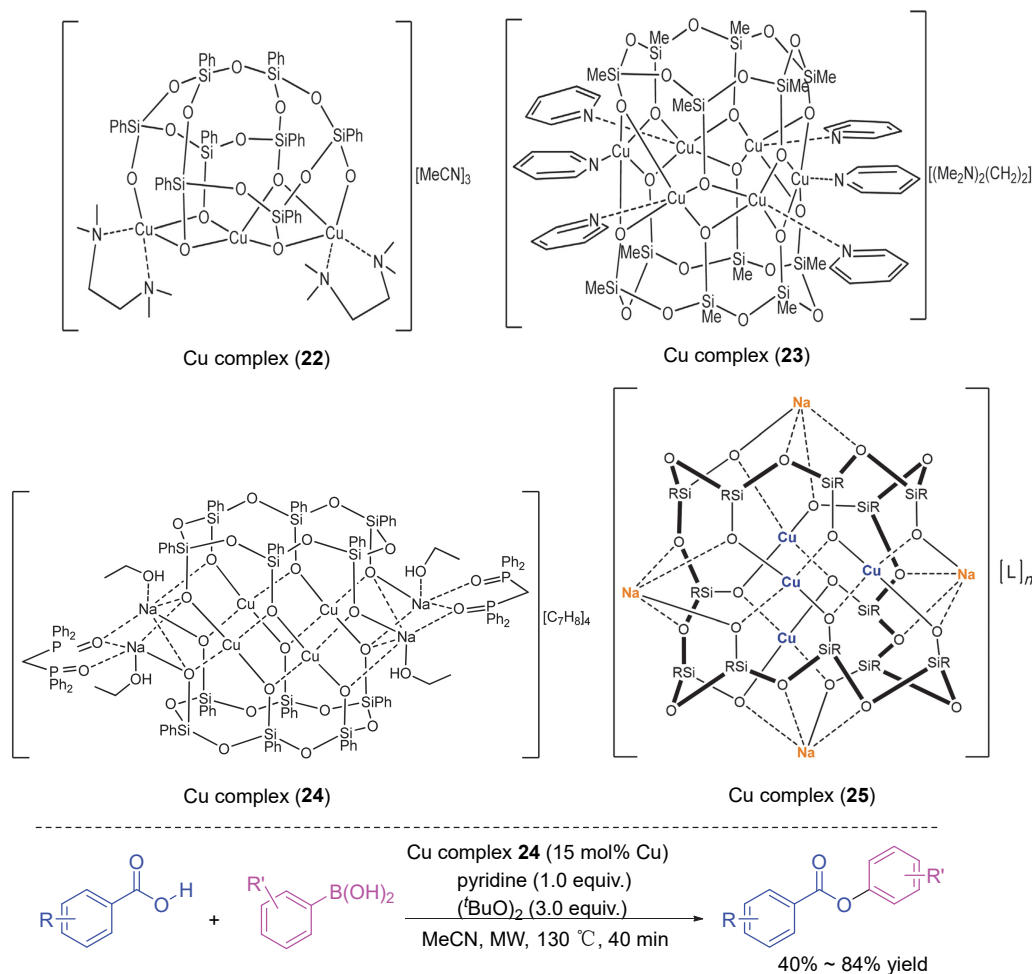
1.6 可见光/铜(II)协同催化的 Chan-Lam 偶联反应

近年来可见光作为一种清洁能源用于可持续有机合成过程吸引了众多研究者的关注. 2015 年, Kobayashi 等^[45]将光催化的策略应用在 Chan-Lam 偶联反应, 以 $\text{fac-}[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ 作为光氧化还原剂, 醋酸铜为催化剂, 在蓝光 LED 照射下一系列芳香胺与芳基硼酸的偶联反应顺利地进行, 以良好的产率获得相应的产物(Scheme 12). 该反应的底物可进一步扩展到含缺电子基团的芳基硼酸, 同时提高了反应的产率.

2020 年, 莫冬亮等^[46]发展了一个高效的一锅法多步串联反应, 分别以 *N*-羟基苯并三嗪-4-酮(HOBT)、芳

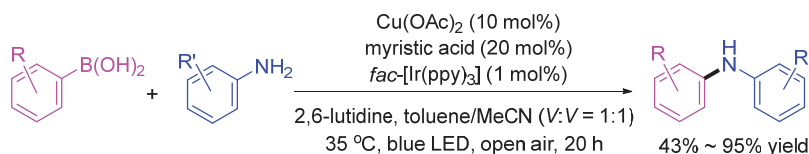
基酰肼为氧源和氮源, 实现了烯基硼酸的三官能化或四官能化. 反应先后经过铜催化的 Chan-Lam 偶联、[2,3]重排、亲核取代、氧化和[3,3]重排五步, 很容易获得含多种取代基的四氢呋唑-1-酮和吲哚并[2,3-*a*]呋唑. 最近, 该课题组^[47]进一步报道了可见光促进下烯基连接的肟和芳基硼酸的 Chan-Lam 偶联/[3+2]环加成串联反应, 制备了多种色胺[4,3-*c*]异噻唑烷化合物(Scheme 13), 所得产物可方便地转化为有用的色胺酮衍生物.

2021 年, 贾铁争等与 Kozlowski 课题组^[48]联合报道了首例光氧化还原/铜催化下的自催化 Chan-Lam 偶联反应. 在无外加氧化剂和氩气氛围条件下, 该反应以 NH-二芳基砷亚胺 与芳基硼酸为底物, 10 mol% $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 乙醇为溶剂, 经日光灯照射, 室温下高产率地获得了一系列 *N*-芳基化的二芳基砷亚胺衍生物, 并放出唯一副产物氢气(Scheme 14). 该反应条件温和, 底物范围广, 无需外加配体和酸/碱, 提供了一种更加简洁高效的构建 *N*-芳基砷亚胺化合物的方法.

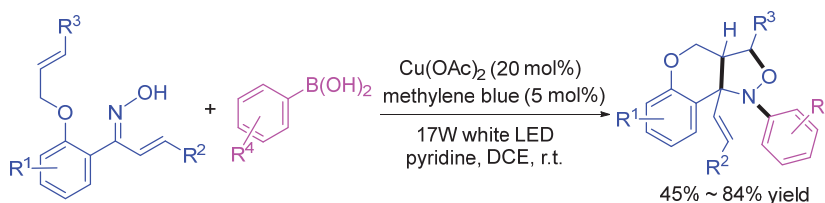


图式 11 倍半硅氧烷铜(II)配合物催化芳基硼酸与含不同取代基苯甲酸的 C—O 偶联

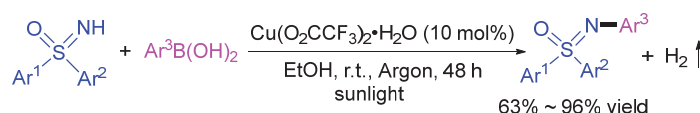
Scheme 11 Cu(II)-silsesquioxanes-catalyzed C—O coupling of arylboronic acids with different substituted benzoic acids



图式 12 *fac*-[Ir(ppy)₃]/醋酸铜协同催化芳基硼酸与芳香胺的 C—N 偶联
Scheme 12 *fac*-[Ir(ppy)₃]/Cu(OAc)₂ dual-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with aromatic amines



图式 13 可见光/醋酸铜协同催化的 Chan-Lam 偶联/[3+2]环加成串联反应
Scheme 13 Photoredox/Cu(OAc)₂ dual-catalyzed Chan-Lam coupling and [3+2] cycloaddition cascade reaction



图式 14 可见光/铜催化下 *NH*-二芳基砷亚胺与芳基硼酸的 C—N 偶联
Scheme 14 Photoredox/copper dual-catalyzed C—N coupling of *NH*-diaryl sulfoximines with arylboronic acids

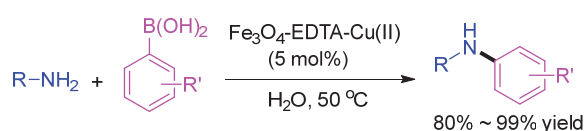
2 铜配合物异相催化的 Chan-Lam 偶联反应

尽管铜配合物均相催化的 Chan-Lam 偶联反应具有催化活性高和分子结构精确等优点,但也存在难于分离、回收及成本高等问题。相比之下,异相催化反应通常是将催化剂固载到某种载体上,形成异相催化剂,反应物在催化剂的表面进行反应。异相催化剂的载体通常具有特殊的孔道结构,比表面积大,有较高的热稳定性和高度的分散性,使用方便,易于分离,有利于催化剂的回收再利用。所以,采用合适的载体实现均相催化剂的异相化是克服以上缺点并保持其优良催化性能的重要策略,也是绿色化学的一个重要方向,在工业领域具有潜在的应用价值。

2004 年,Chiang 等^[49]将醋酸铜与含 β -酮酸酯末端的聚苯乙烯载体经醋酸根交换制备了一个聚合物负载铜催化剂,并将其应用在芳基硼酸与含氮、含氧亲核体的交叉偶联反应,成功实现了异相催化条件下 C—N 和 C—O 键的构筑。2006 年,Kantam 等^[50]报道了铜交换氟磷灰石(CuFAP)为异相催化剂,咪唑、胺与芳基硼酸在甲醇中室温反应,以良好的产率获得一系列 *N*-芳基化产物。底物范围广泛,适用于含各种基团的芳基硼酸、咪唑衍生物、芳香胺和脂肪胺。催化剂经简单过滤定量回收,重复使用多次而不丧失活性。

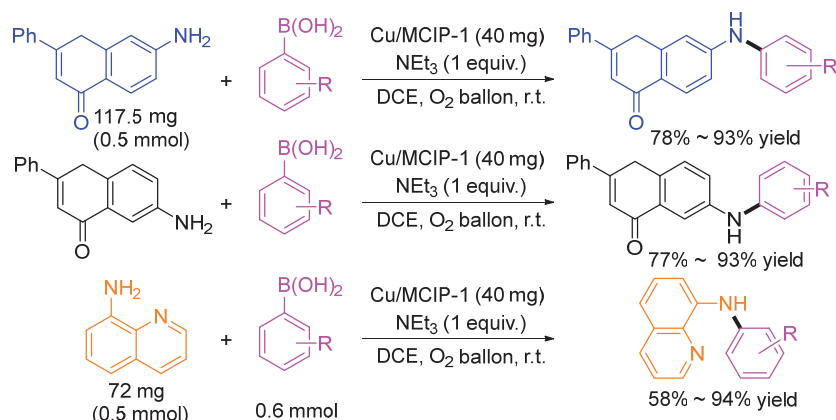
2014 年,Kaboudin 等^[51]制备了 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子负载的乙二胺四乙酸(EDTA)-Cu(II) 配合物 [Fe₃O₄-EDTA-Cu(II)],并将该配合物用于催化水相中芳基硼酸

与胺的 C—N 偶联(Scheme 15)。在 5 mol% 的铜配合物为催化剂的条件下,反应在空气中 50 °C 进行 2 h,可以高产率地合成一系列 *N*-芳基化合物,具有反应时间短、条件温和和底物范围广等优点。该方法对于高效制备具有生物活性价值的含氮化合物分子库具有实际应用价值。此外,Fe₃O₄-EDTA-Cu(II) 催化剂可通过磁体方便地回收再利用。催化剂重复性实验表明,该催化剂可以被成功地重复使用 8 次,仅有轻微的催化剂活性损失。



图式 15 Fe₃O₄-EDTA-Cu(II) 催化芳基硼酸与胺的 C—N 偶联
Scheme 15 Fe₃O₄-EDTA-Cu(II)-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with amines

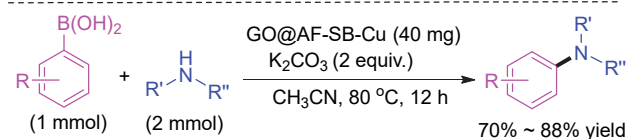
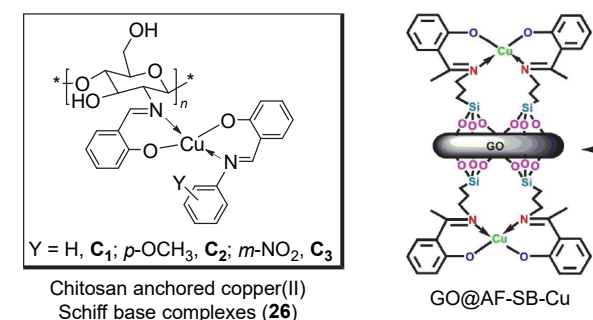
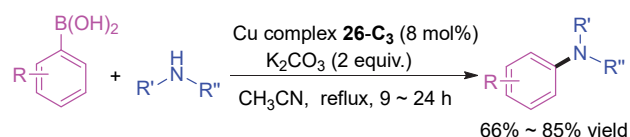
2014 年,Pitchumani 等^[52]发展了基于三嗪骨架亚胺功能化的介孔共价聚合物(MCIP-1、MCIP-2)作为有效载体的铜催化的 Chan-Lam 偶联反应。该催化剂稳定性高,在异相催化芳香胺(如 7-氨基黄酮、6-氨基黄酮及 8-氨基喹啉)与芳基硼酸的反应中表现出很高的活性(Scheme 16)。该催化方法无金属残留,催化剂可重复使用且不丧失活性,适用于含不同官能团的底物分子,产率高,为进一步设计新型的介孔共价聚合物材料提供了新的思路。



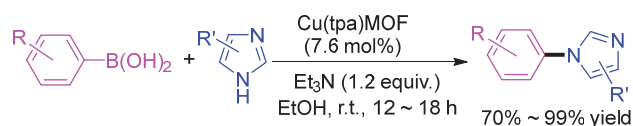
图式 16 Cu/MCIP-1 催化芳基硼酸与芳香胺的 C—N 偶联

Scheme 16 Cu/MCIP-1-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with aromatic amines

2015 年, Pathak 等^[53]利用壳聚糖支载的 Schiff 碱与 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 反应, 制备了三个壳聚糖锚定的 $\text{Cu}(\text{II})$ -Schiff 碱配合物 **26**. 这些配合物可作为多种芳香/脂肪胺与芳基硼酸进行 C—N 偶联的高效异相催化剂(Scheme 17). 实验表明, 间硝基取代的铜配合物 **26-C₃** 在 Chan-Lam 反应中表现出更高的催化活性. 催化剂很容易从反应液中过滤回收, 重复使用 5 次, 没有发现明显的催化活性损失. 此外, 该课题组^[54]还利用席夫碱功能化氧化石墨烯(GO@AF-SB)与 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在乙醇中回流反应, 制备了氧化石墨烯固载的 $\text{Cu}(\text{II})$ -Schiff 碱配合物(GO@AF-SB-Cu), 并将其作为异相催化剂用于胺与芳基硼酸的 C—N 偶联反应, 具有良好的催化活性和可循环使用性(Scheme 17).

图式 17 铜(II)-席夫碱配合物催化芳基硼酸与胺的 C—N 偶联
Scheme 17 Cu(II)-Schiff base complex-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with amines

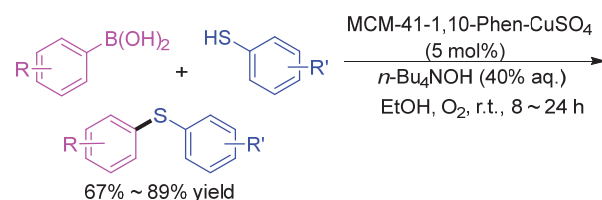
2016 年, Suresh 等^[55]利用对苯二甲酸酯衍生的铜金属有机框架[$\text{Cu}(\text{tpa})\text{-MOF}$]为催化剂, 乙醇为环境友好溶剂, 在无任何配体的空气氛条件下, 实现了芳基硼酸与咪唑类化合物的室温交叉偶联, 以很高的产率获得了一系列 *N*-芳基咪唑衍生物(Scheme 18). $\text{Cu}(\text{tpa})\text{-MOF}$ 催化剂可兼容含多种官能团的底物, 反应结束后经简单过滤分离和高温活化后, 可重复使用 5 次, 没有催化活性的重大损失. 该催化体系为利用 Chan-Lam 偶联反应构建新的 C—N 键提供了一种高效、可持续的策略.



图式 18 Cu(tpa)-MOF 催化芳基硼酸与咪唑衍生物的 C—N 偶联

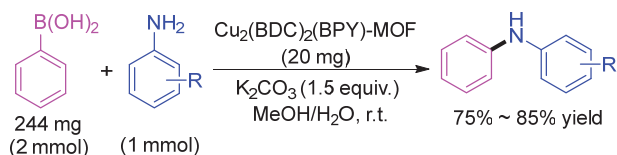
Scheme 18 Cu(tpa)-MOF-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with 1*H*-imidazole derivatives

2016 年, Cai 等^[56]利用 5 mol% [$\text{MCM-41-1,10-Phen-CuSO}_4$]为催化剂, $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$ ($\omega=40\%$ aq)为碱, 乙醇为溶剂, 在氧气氛和室温条件下, 发展了不同硫醇与芳基硼酸的非均相 Chan-Lam 偶联反应, 以良好到优秀的产率制备了一系列不对称二芳基硫醚(Scheme 19). 该催

图式 19 MCM-41-1,10-Phen- CuSO_4 催化芳基硼酸与硫醇的 C—S 偶联Scheme 19 MCM-41-1,10-Phen- CuSO_4 -catalyzed C—S coupling of arylboronic acids with thiols

化剂很容易过滤回收, 重复使用 8 次, 仍表现出很高的催化活性, 为 C—S 键的构建提供了一种绿色新方法.

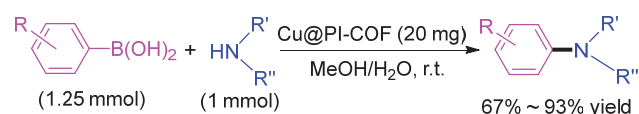
2017 年, Mokhtari 等^[57]借助无溶剂球磨策略制备了纳米多孔金属铜有机骨架配合物[Cu₂(BDC)₂(BPY)-MOF] (BDC=对苯二甲酸根, BPY=4,4'-联吡啶). 该合成方法时间短, 产率高, 后处理容易, 无需使用溶剂, 为类似结构 MOF 的机械化学合成提供了新的途径. X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等多种分析结果表明, Cu₂(BDC)₂(BPY)-MOF 实际上形成了一种三维立体框架相互贯通的空间结构. 该铜配合物在芳香胺与苯基硼酸的交叉偶联反应中表现出很高的催化活性, 通过简单过滤、甲醇洗涤和烘干后可重复使用多次, 催化活性没有明显降低(Scheme 20).



图式 20 Cu₂(BDC)₂(BPY)-MOF 催化芳基硼酸与芳香胺的 C—N 偶联

Scheme 20 Cu₂(BDC)₂(BPY)-MOF-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with aromatic amines

2018 年, 张占辉等^[58]利用廉价易得的原料制备了具有很高热力学和化学稳定性的聚酰亚胺共价有机框架(PI-COF), 并将其作为铜催化剂的有效载体. 催化实验表明, Cu@PI-COF 是一种高活性的异相催化剂, 在无任何碱或添加剂的空气氛条件下, 可以有效促进芳基硼酸与各种胺的 Chan-Lam 偶联反应(Scheme 21). 催化剂可以回收循环使用 8 次, 没有结构与催化活性的变化. 该反应的底物适用范围广, 条件温和, 产率高, 为 C—N 键的构建提供了一种环境友好的绿色合成方法.

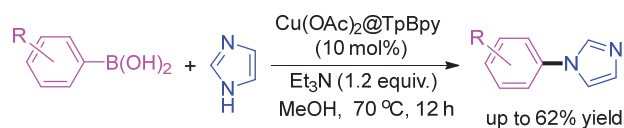


图式 21 Cu@PI-COF 催化芳基硼酸与胺的 C—N 偶联

Scheme 21 Cu@PI-COF-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with amines

2019 年, 刘颖雅等^[59]发展了联吡啶功能化共价有机框架材料(TpBpy)负载的铜催化剂催化的芳基硼酸与咪唑的 C—N 偶联反应(Scheme 22). 通过优化溶剂、铜源、碱及反应时间等条件, 确定 Cu(OAc)₂@TpBpy 是最佳的催化剂. 在三乙胺为碱, 甲醇为溶剂的条件下, 使用 Cu(OAc)₂@TpBpy 为催化剂在 70 °C 反应 4 h, 可以获得中等的产率. 底物上的取代基对反应活性有较明显的

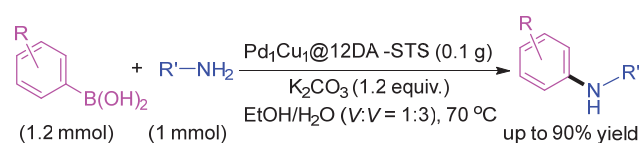
影响, 其中对位取代的 4-氯苯硼酸的产率最高.



图式 22 Cu(OAc)₂@TpBpy 催化芳基硼酸与咪唑的 C—N 偶联

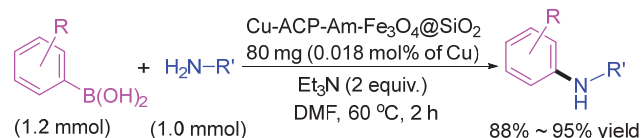
Scheme 22 Cu(OAc)₂@TpBpy-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with 1*H*-imidazole

2019 年, Paul 等^[60]合成了一系列胺官能化的 SiO₂-TiO₂ 负载的具有可变金属组分的 Pd-Cu 双金属催化剂. 实验结果表明, 该纳米颗粒催化剂可以高效催化芳基硼酸与胺的 Chan-Lam 交叉偶联反应(Scheme 23), 反应时间短, 产率高, 条件温和, 催化剂可回收利用, 为 C—N 和 C—C 键的构筑提供了一种新的可持续的合成策略. 不同碳链长度的二胺化合物作为颗粒间连接剂对双金属纳米颗粒的稳定性和固载作用起十分重要的作用, 其中最短碳链的二胺(1,2-乙二胺)功能化的负载催化剂(Pd₁Cu₁@12DA-STs)表现出最佳的效果.



图式 23 Pd₁Cu₁@12DA-STs 催化芳基硼酸与胺的 C—N 偶联
Scheme 23 Pd₁Cu₁@12DA-STs-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with amines

2020 年, Pore 等^[61]利用胺功能化氧化硅包裹的磁性纳米粒子负载吡啶醋酸铜配合物[Cu-ACP-Am-Fe₃O₄@SiO₂]为催化剂, 三乙胺为碱, 实现了芳基硼酸与芳香族伯胺的 Chan-Lam 偶联反应, 为仲胺类化合物的合成提供了一种温和、廉价且官能团兼容性好的方法(Scheme 24). 该催化剂可通过磁铁简单分离, 重复使用 5 次没有催化活性的丧失.

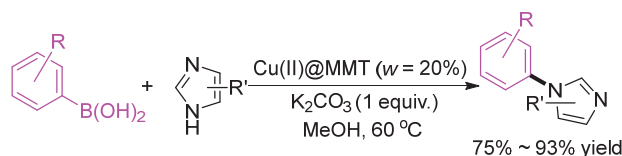


图式 24 Cu-ACP-Am-Fe₃O₄@SiO₂ 催化芳基硼酸与芳香伯胺的 C—N 偶联

Scheme 24 Cu-ACP-Am-Fe₃O₄@SiO₂-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with aromatic primary amines

2020 年, Bora 等^[62]利用蒙脱石 K-10 作为廉价、环境友好的黏土吸附 CuSO₄·5H₂O, 获得[Cu(II)@MMT]异相催化剂. 该催化剂可进一步应用于含氮亲核体如咪唑类化合物与芳基硼酸的交叉偶联反应, 表现出很高的催

化活性和循环利用性(Scheme 25). 催化剂在多次循环使用后, 其结构没有改变, 催化活性没有重大损失. 该催化体系不需要有机配体参与, 经济成本低, 避免了芳基硼酸的质子去硼化作用, 异相催化的特性有利于该反应在工业领域的实际应用.



图式 25 Cu(II)@MMT 催化芳基硼酸与咪唑衍生物的 C—N 偶联

Scheme 25 Cu(II)@MMT-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with 1*H*-imidazole derivatives

2020 年, 黄现强等^[63]利用双功能的咪唑分子作为有机配体和碱, 制备了三种结构新颖的聚氧钒酸盐基铜框架(POVCFs)材料, 并将其作为 Chan-Lam 偶联的高效异相催化剂. 在 6 mol% POVCF 1 为催化剂的条件下, 一系列胺类化合物与苯硼酸在甲醇中室温反应 16 h, 可以 72%~89%的产率获得相应的产物(Scheme 26). 该催化剂从反应液中过滤分离, 真空干燥后可循环使用 3 次, 没有催化活性的明显损失.

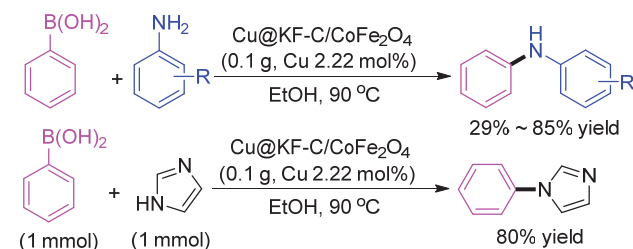


图式 26 POVCF 1 催化芳基硼酸与胺的 C—N 偶联

Scheme 26 POVCF 1-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with amines

2021 年, Paul 等^[64]将具有大比表面积、良好稳定性和多孔的生物质衍生的活性碳作为制备环境友好、价格低廉的磁性金属催化剂[Cu@KF-C/MFe₂O₄, M=Co, Cu, Ni, Zn]的有效载体. KF 的修饰使得磁性铜催化剂[Cu@KF-C/MFe₂O₄]拥有更大的比表面积, 有助于在催化剂中引入碱性位点, 在胺或咪唑与苯硼酸的 Chan-Lam 偶联中表现出最高的催化活性, 且反应在无碱条件下进行(Scheme 27). 该催化剂经外部磁铁回收、洗涤和

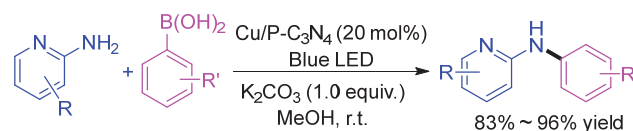
真空干燥后, 可循环使用 5 次, 没有明显的活性降低, 表现出良好的稳定性和可重复使用性.



图式 27 Cu@KF-C/MFe₂O₄ 催化芳基硼酸与胺、咪唑的 C—N 偶联

Scheme 27 Cu@KF-C/MFe₂O₄-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with amines and 1*H*-imidazole derivatives

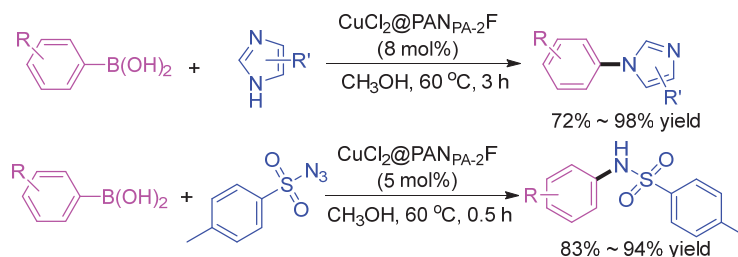
同年, 张占辉课题组^[65]发展了一种基于磷掺杂聚合石墨氮化碳(g-C₃N₄)的负载铜[Cu/P-C₃N₄]作为异相光催化剂, 在蓝光照射下将其用于 2-氨基吡啶化合物与芳基硼酸的室温 Chan-Lam 偶联反应(Scheme 28). 该催化剂对结构多样的 *N*-芳基吡啶-2-胺衍生物的合成表现出很高的催化效率, 适用于含不同取代基的底物. 双重活性聚合物和铜纳米颗粒的协同效应增强了该光催化剂的催化活性, 并促使反应在温和的条件下进行. 该催化剂经简单过滤, 重复使用 6 次, 没有催化活性和稳定性的重大损失.



图式 28 蓝光照射下 Cu/P-C₃N₄ 催化芳基硼酸与吡啶-2-胺的 C—N 偶联

Scheme 28 Cu/P-C₃N₄-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with pyridine-2-amines under the irradiation of blue light

2021 年, 马宁课题组^[66]制备了一系列 *D*-脯氨酸酰胺修饰的聚丙烯腈纤维(PANF)负载的铜(II)催化剂, 并将其应用于芳基硼酸与咪唑衍生物的 Chan-Lam 偶联反应(Scheme 29). 结果显示, CuCl₂@PAN_{PA-2}F 具有良好的



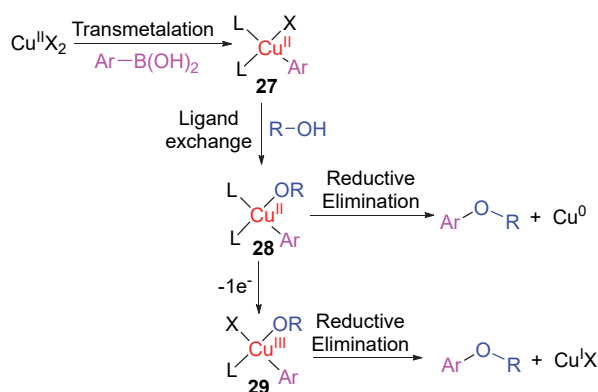
图式 29 CuCl₂@PAN_{PA-2}F 催化芳基硼酸与对甲苯磺酰叠氮、咪唑衍生物的 C—N 偶联

Scheme 29 CuCl₂@PAN_{PA-2}F-catalyzed C—N coupling of arylboronic acids with amines with tosyl azide or 1*H*-imidazole derivatives

催化性能,但其活性受到铜负载量的影响显著.此外,该催化剂可以高效催化对甲苯磺酰叠氮与芳基硼酸的偶联制备 *N*-芳基苯磺酰胺类化合物,并可实现克级规模合成.该催化剂具有成本低和制备方便等优点,反应结束后经简单过滤回收,重复使用 5 次,催化活性不降低.

3 Chan-Lam 偶联反应的机理

Chan 等^[1]最初认为 Chan-Lam 反应机理类似于铜催化的芳基钼试剂[Ar-BiAr₂(OAc)₂]参与的偶联反应,通过形成一个亲核性铜烷氧配合物[Cu^IOR],再通过氧化芳基化及还原消除获得偶联产物. Evans 等^[2]就铜盐促进苯酚与苯基硼酸的芳基化反应提出略微不同的机理,明确了两种可选择的不同反应途径.他们认为芳基硼酸与铜盐发生金属转移形成芳基铜配合物[ArCu^{II}X] **27**, **27**与酚通过配体交换获得[ArCu^{II}OR] **28**,该中间体直接还原消除获得预期的偶联产物二芳基醚;或者中间体 **28**被氧化为三价铜配合物[ArCu^{III}OR] **29**,再经还原消除获得醚类产物和一价铜盐(Scheme 30).

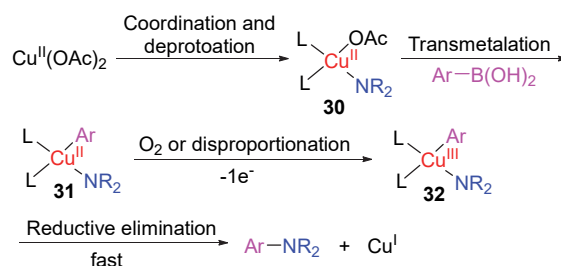


图式 30 Evans 提出的初步反应机理

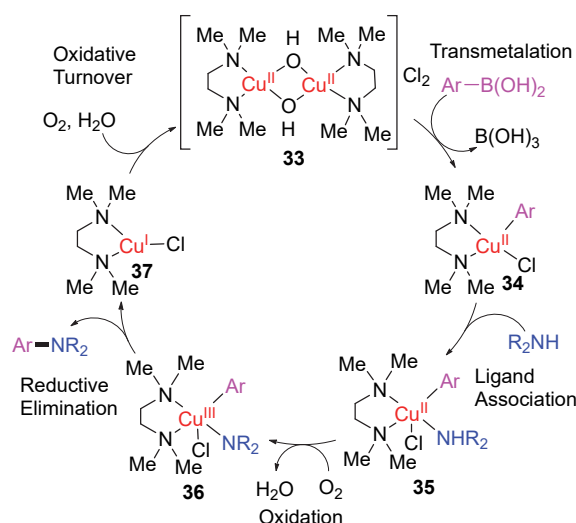
Scheme 30 Initial mechanistic possibilities proposed by Evans

随后, Chan^[3]和 Lam^[67]又提出,偶联过程中首先是胺亲核体与醋酸铜通过配位作用和脱质子化获得铜配合物 **30**,再经金属转移得到芳基铜配合物 **31**,该中间体经歧化反应或氧气氧化转化为三价铜配合物 **32**,最终通过还原消除得到 *N*-芳基化产物(Scheme 31).

基于 Evans 提出的 Chan-Lam 偶联反应机理^[2], Collman 等^[17-18]首次提出铜配合物[Cu(OH)•TMEDA]₂Cl₂ (**33**)催化下芳基硼酸与咪唑等含氮亲核体的循环过程(Scheme 32).首先,芳基硼酸与催化剂 **33** 发生金属转移生成芳基铜配合物 **34**,**34**与含氮亲核体结合获得新的铜配合物 **35**,接着 **35** 被氧气氧化为三价铜中间体 **36**,该中间体还原消除释放出偶联产物和一价铜配合物 **37**,**37**经氧气氧化为二价铜配合物 **33**,完成催化循环.



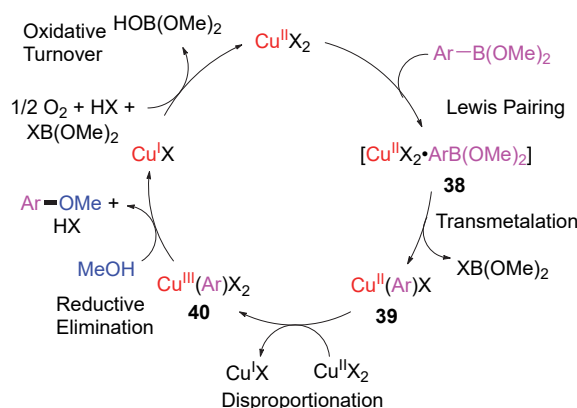
图式 31 Chan 和 Lam 提出的倾向于三价铜中间体的反应途径
Scheme 31 Reaction pathway favoring Cu(III) intermediate proposed by Chan and Lam



图式 32 Collman 提出的[Cu(OH)•TMEDA]₂Cl₂ 催化 Chan-Lam 反应机理

Scheme 32 Collman's proposed mechanism on Chan-Lam reaction catalyzed by [Cu(OH)•TMEDA]₂Cl₂

2009 年, Stahl 等^[68]研究了 Cu(OAc)₂ 催化下芳基硼酸二甲酯与甲醇的 Chan-Lam 醚化反应机理(Scheme 33).二价铜盐 Cu^{II}X₂ 与芳基硼酸经路易斯配过程形成配合物 **38**,**38**经金属转移转化为芳基铜配合物[Ar-

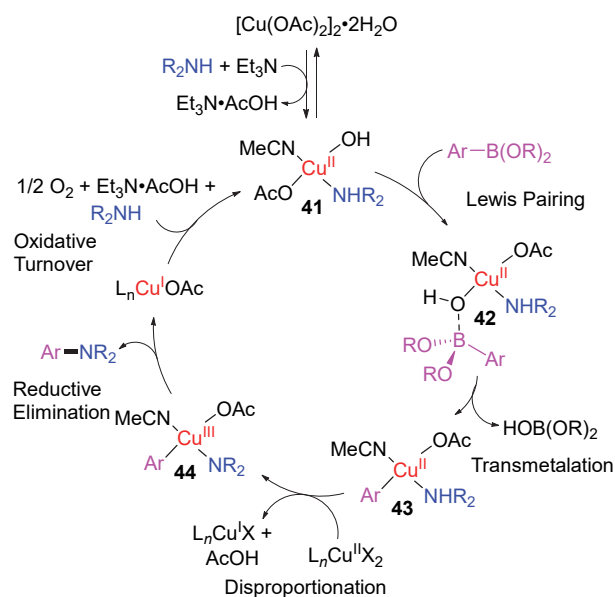


图式 33 Stahl 提出的 Chan-Lam 醚化反应机理
Scheme 33 Stahl's proposed mechanism on Chan-Lam etherification reaction

$\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}$ (**39**), **39** 与二价铜盐发生歧化反应被氧化为三价芳基铜物种 **40**, **40** 与甲醇作用后通过还原消除获得醚化产物和一价铜盐 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}$, 后者被氧气快速氧化再生二价铜催化剂, 完成催化循环. 研究表明, 铜盐的阴离子对反应的效率有一定的影响, OAc^- 对反应是有利的, ClO_4^- 对反应是不利的, 然而 OAc^- 和 MeO^- 的加入会加速反应的进行.

在 Stahl 研究工作的基础上, 2017 年 Watson 等^[69]借助质谱、晶体学和顺磁共振谱(EPR)等手段研究了 Chan-Lam 胺化反应的机理(Scheme 34), 重点集中在不同胺与芳基硼酸频哪醇酯在 Chan-Lam 偶联中的反应性. 他们提出, 醋酸铜二聚体通过与底物胺的作用形成胺连接的单核羟基铜物种 **41**, 这与 Lam 提出的反应途径相类似. 接着, 羟基铜配合物 **41** 与芳基硼酸酯通过路易斯配对过程获得硼酸酯-羟基铜络合物 **42**, **42** 经金属转移转化为芳基铜配合物 **43**, 按照 Stahl 提出的歧化反应途径, **43** 被氧化为三价铜中间体 **44**, 经还原消除提供胺化产物和一价铜盐, 一价铜盐与 O_2 、胺作用后再生二价羟基铜物种 **41**, 进入下一催化循环. 该机理与 Stahl 提出的醚化机理相类似, 但也有一些不同之处. Watson 的实验数据表明, 催化循环每一个机理步骤均受到胺底物变化的影响, 导致出现与底物有关的不同催化反应体系.

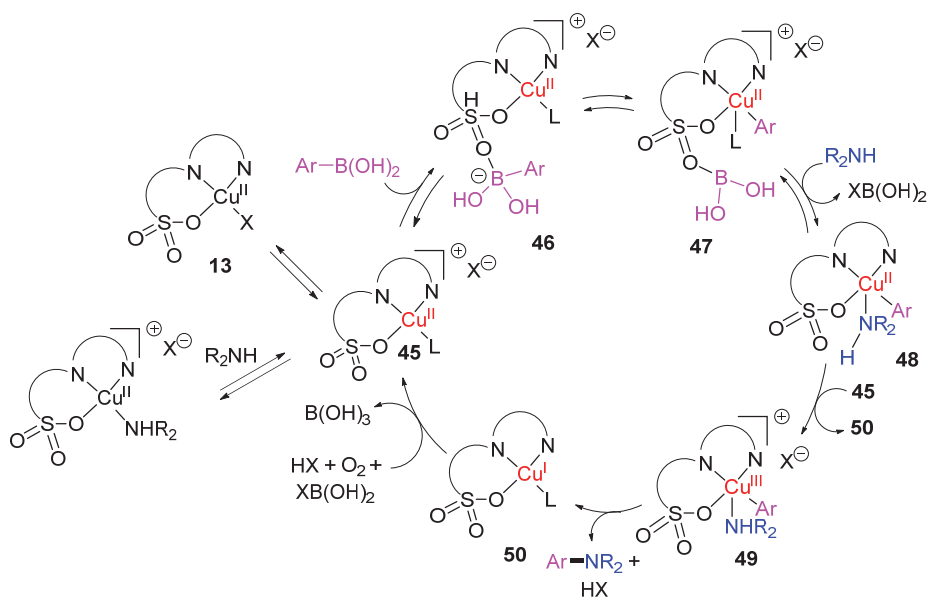
Schaper 课题组^[27-30]深入研究了具有明确结构的铜配合物 **13** 催化芳基硼酸与含氮亲核体 Chan-Lam 偶联反应的机理(Scheme 35). 如 Scheme 35 所示, 吡啶亚胺磺酸酯铜配合物 **13** 经离子化作用形成溶剂化的阳离子配合物 **45**, **45** 与芳基硼酸通过形成路易斯对获得配合物



图式 34 Watson 提出的 Chan-Lam 胺化反应机理

Scheme 34 Watson's proposed mechanism on Chan-Lam amination reaction

46, 随后通过快速的金属转移提供芳基铜配合物 **47**, 胺亲核体与 **47** 的作用促成配合物 **48** 的形成, 接着 **48** 与 **45** 通过歧化反应, 获得关键的三价铜物种 **49**, **49** 通过还原消除提供 C—N 偶联产物和一价铜配合物 **50**, **50** 被氧气氧化为阳离子配合物 **45** 完成催化循环. 机理研究极大地证实了 Collman^[17-18]、Stahl^[68]和 Watson^[69]等提出的 Chan-Lam 反应的一般过程, 并提出催化循环过程依次经历了金属转移、亲核配位、氧化和还原消除四个阶段.



图式 35 Schaper 提出的磺酸酯亚胺铜配合物催化 Chan-Lam 反应机理

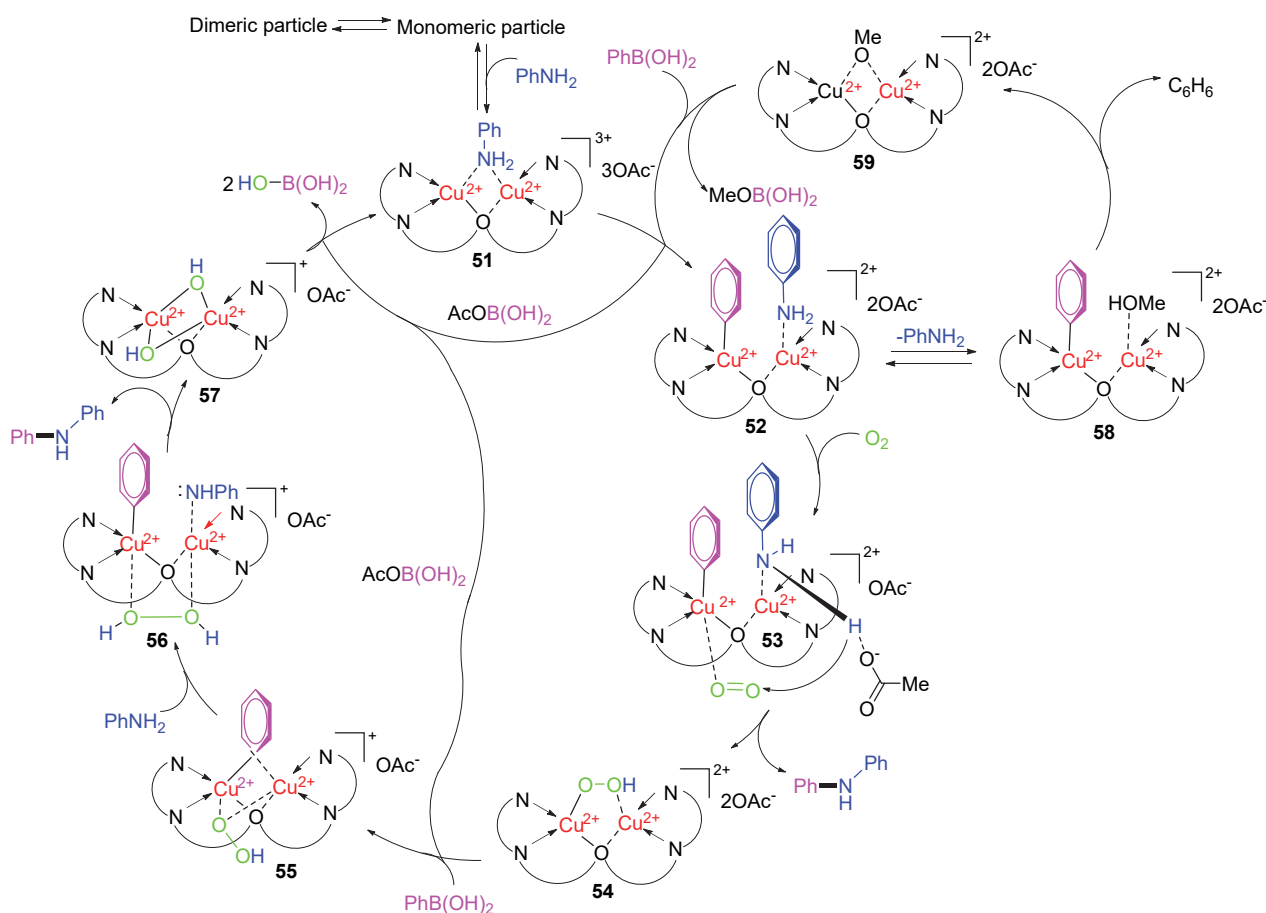
Scheme 35 Schaper's proposed mechanism on Chan-Lam reaction catalyzed by Sulfonato-imino copper(II) complexes

2020 年, Belokon 等^[32]借助多种方法和手段如循环伏安法、动力学实验、核磁共振波谱、紫外-可见光谱和 X 射线光电子谱等研究了双核铜配合物催化苯胺与苯硼酸的反应过程. 基于实验数据, 作者提出了双核铜配合物 **19a** 催化 Chan-Evans-Lam 偶联反应的可能机理 (Scheme 36). 如 Scheme 36 所示, 苯胺分子首先与双核铜配合物 **19a** 作用, 获得苯胺配位的化合物 **51**, 接着苯硼酸被铜配合物中的醋酸根分解, 形成一个乙酰基硼衍生物, 同时自由的苯基配位到 **51** 其中一个铜离子上, 形成配合物 **52**; 氧气存在时, 氧气分子配位到铜配合物的顶端, 形成中间体 **53**, 电子从苯胺到配位氧分子的迁移导致生成二苯胺产物和过氧化氢配位的双核铜单阴离子 **54**; 随后过氧化氢铜配合物 **54** 与苯硼酸作用转化为 **55**, **55** 与苯胺配位获得中间体 **56**, 再经还原消除得到二苯胺产物和氢氧离子配位铜配合物 **57**, **57** 与乙酰基硼衍生物作用释放出硼酸, 并再生关键活性物种 **51**, 进入下一催化循环. 在外循环中 **52** 脱去苯胺得到甲醇配位的化合物 **58**, **58** 脱去一分子苯转化为双核铜物种 **59**, **59** 通过与苯硼酸、配合物 **51** 的作用提供 **52** 参与到外循环中.

随着可见光催化策略应用于 Chan-Lam 偶联反应,

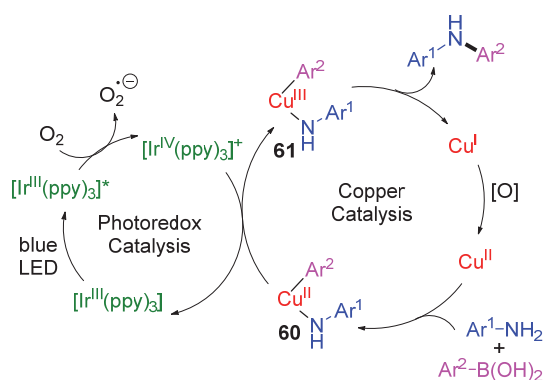
研究者对可见光/铜协同催化下 Chan-Lam 反应机理也进行了探讨. Kobayashi 等^[45]提出了 $fac-[Ir^{III}(ppy)_3]/Cu(OAc)_2$ 协同催化芳香胺与芳基硼酸 Chan-Lam 反应的机理 (Scheme 37). 最初, 铜盐与芳香胺、芳基硼酸经过配体交换和转金属化过程生成铜的胺化物 **60**; 同时蓝光照射下光敏剂 $fac-[Ir^{III}(ppy)_3]$ 发生金属-配体的电荷迁移导致生成光激发态的铱配合物 $[Ir^{III}(ppy)_3]^*$, 该铱配合物被空气中的 O_2 氧化淬灭产生高价态铱配合物 $[Ir^{IV}(ppy)_3]^+$ 和超氧化物, 铜的胺化物 **60** 经 $[Ir^{IV}(ppy)_3]^+$ 单电子氧化转化为三价铜物种 **61**, 同时再生 $fac-[Ir^{III}(ppy)_3]$, 完成光氧化还原的催化循环; 中间体 **61** 的还原消除提供预期的偶联产物和一价铜盐, 一价铜盐经空气氧化后再生二价铜盐催化剂, 完成铜催化的循环.

2021 年, 莫冬亮等^[47]通过控制性实验发现, 在可见光/铜协同催化烯基连接的肟和芳基硼酸的 Chan-Lam 偶联/[3+2]环加成串联反应中, 可见光可以催化中间产物硝酮的分子内环加成反应, 而铜盐不能催化该过程, 且空气氛对反应至关重要, 惰性气氛下该反应无法获得目标产物. 反应开始于铜盐与肟、苯硼酸以及吡啶之间的配体交换和转金属化过程, 产生中间体 **62**; 在空气氛下



图式 36 双核铜配合物 **19a** 催化 Chan-Evans-Lam 偶联反应的可能机理

Scheme 36 Proposed mechanism of Chan-Evans-Lam coupling reaction catalyzed by dinuclear copper(II) complex **19a**



图式 37 *fac*-[Ir(ppy)₃]/醋酸铜协同催化 Chan-Lam 偶联反应的机理

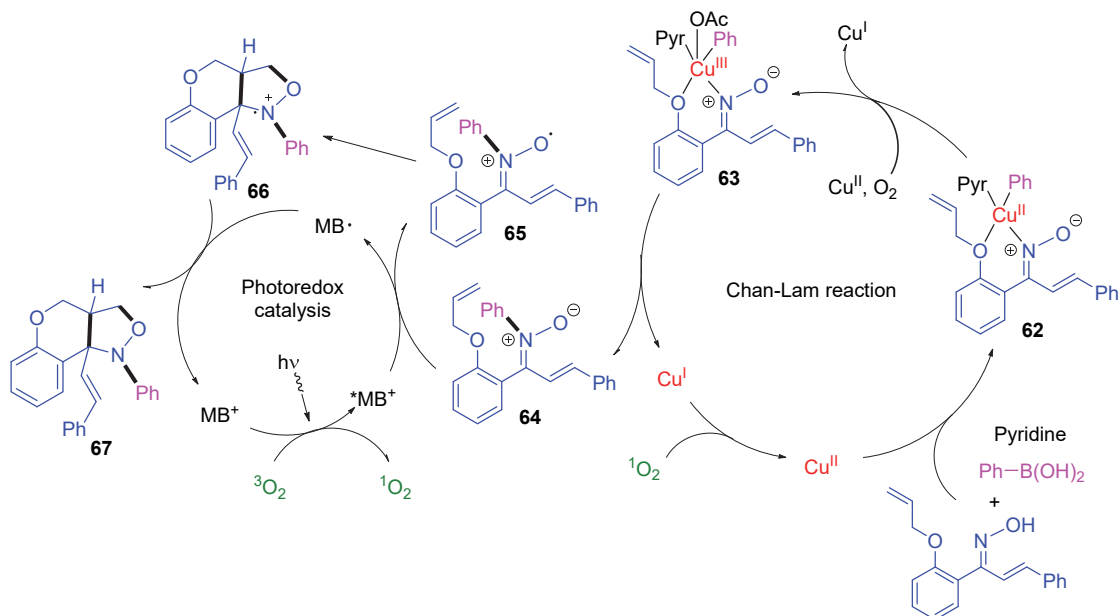
Scheme 37 Mechanism of Chan-Lam coupling reaction catalyzed by *fac*-[Ir(ppy)₃]/Cu(OAc)₂

62 发生自身歧化反应获得三价铜中间体 **63** 和一价铜物种, **63** 经还原消除得到硝酮中间产物 **64** 和一价铜物种, 一价铜接着被亚甲基蓝光敏化作用产生的单线态氧 ¹O₂ 氧化为二价铜, 完成 Chan-Lam 偶联催化循环. 与此同时, 基态的亚甲基蓝 MB⁺ 在光辐照作用下产生三线激发态 *MB⁺, *MB⁺ 经硝酮产物 **64** 简单淬灭产生自由基阳离子 **65** 和部分还原的自由基 MB•; 接着 **65** 经历分子内的自由基环加成形成色胺[4,3-*c*]异噻唑烷自由基阳离子 **66**, 经快速的单电子转移过程获得产物 **67**, 同时自由基 MB• 返回基态 MB⁺ 完成光催化循环(Scheme 38).

2021 年, 贾铁争等^[48]报道了光氧化还原/铜催化下 NH-二芳基砷亚胺与芳基硼酸的自催化 Chan-Lam 偶联反应, 借助多种检测手段, 通过控制性实验详细研究

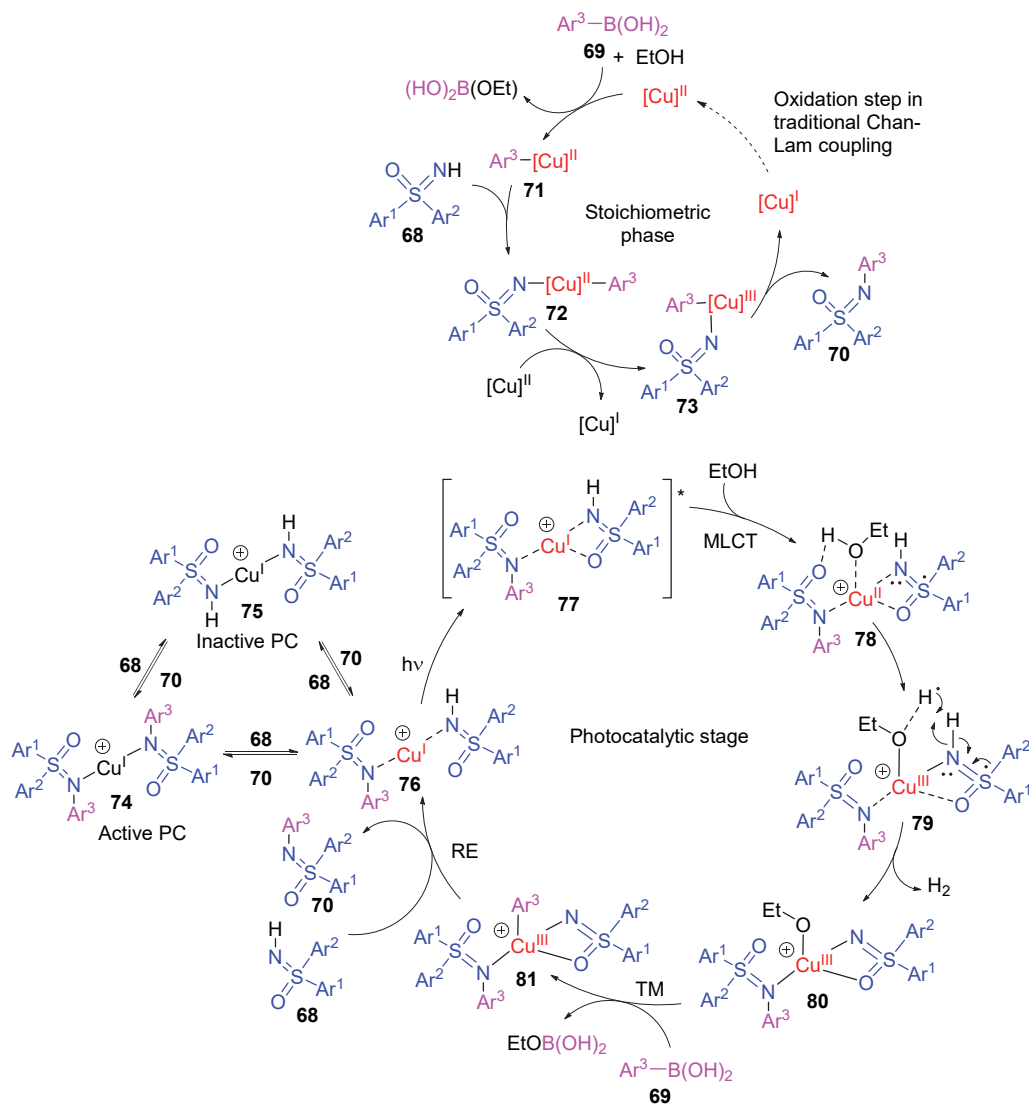
了该反应的机理(Scheme 39). 基于反应动力学曲线, 他们发现反应先后经历了诱导期(0~12 h)、休眠期(12~32 h)、加速期(32~42 h)和结束期(43~48 h)四个阶段. 在最初的计量反应诱导阶段, 铜促进下 NH-二芳基砷亚胺 **68** 与芳基硼酸 **69** 的 C—N 偶联获得少量的 *N*-芳基化砷亚胺 **70**. 铜催化剂[Cu]^I 与芳基硼酸 **69** 的转金属化产生芳基铜物种 **71**, 接着伴随着 NH-二芳基砷亚胺的配位和脱质子过程形成中间体 **72**, **72** 经歧化反应生成三价铜中间体 **73** 和[Cu]^I, **73** 经还原消除获得产物 **70** 和[Cu]^I, 这与 Watson、Stahl 提出的 Chan-Lam 反应机理相一致, 按照传统 Chan-Lam 反应过程, [Cu]^I 应该被氧化剂氧化为[Cu]^{II}, 完成催化循环. 然而该反应体系中并没有氧化剂, 从而导致反应进入较长时间的休眠期.

接着反应进入光催化和自催化阶段, 作者通过实验证实自催化过程起源于少量 *N*-芳基砷亚胺产物 **73** 与铜(I)现场形成的铜配合物 **74**. Stern-Volmer 实验表明, NH-二芳基砷亚胺配位铜配合物 **75** 不是一个光催化剂, 而 *N*-芳基砷亚胺配位的铜配合物 **74** 能被 **68** 淬灭, 是一个潜在的光催化剂. 理论计算表明, **74** 比 **75** 和 **76** 拥有更高的能量, 是低稳定性的铜(I)物种, 因此不太可能作为实际的光催化剂. 相比之下, **74** 和 **75** 经配体交换作用生成的混合铜物种 **76**, 被认为可以方便地进行光催化过程. 这样光氧化还原 Chan-Lam 偶联催化循环始于室温光照激发 **76** 获得激发态铜物种 **77**, 随后发生金属-配体电荷转移(MLCT)产生 **77**⁺, 其本质是一个含 NH-二芳基砷亚胺配体的自由基阳离子, 同时乙醇分子配位到铜中心得到中间体 **78**, 并发生铜(II)促进下乙醇 O—H



图式 38 可见光/醋酸铜协同催化的 Chan-Lam 偶联/[3+2]环加成串联反应的机理

Scheme 38 Mechanism of Chan-Lam coupling and [3+2] cycloaddition cascade reaction catalyzed by photoredox/Cu(OAc)₂

图式 39 *NH*-二芳基砷亚胺与芳基硼酸的自催化光氧化还原 Chan-Lam 偶联反应的机理

Scheme 39 Mechanism of Autocatalytic photoredox Chan-Lam coupling of free diaryl sulfoximines with arylboronic acids

键的均裂, 得到铜(III)物种 **79**, 乙醇均裂的氢自由基进攻 **79** 中 NH-二芳基砜亚胺的氢, 释放出氢气, 同时生成铜(III)物种 **80**, **80** 与芳基硼酸经转金属化生成芳基铜(III)配合物 **81**, 随后经还原消除及与 NH-二芳基砜亚胺 **68** 的配体交换获得 *N*-芳基化产物 **70**, 并再生 **76** 完成催化循环. 新生成的 *N*-芳基砜亚胺产物 **70** 作为配体与铜(I)配位, 会增加光催化活性铜催化剂 **74** 的量, 从而实现自催化过程. 同时, 作者通过与 Kozłowski 课题组合作, 采用密度泛函理论计算进一步验证了该机理的合理性.

4 总结与展望

铜(II)配合物催化的 Chan-Lam 偶联反应近年来在均相催化和异相催化两个领域都取得了一定的成就,开发了许多具有明确分子结构的铜配合物催化剂和高效

的反应体系,为碳杂键的构筑提供了切实可行的方法,丰富了 Chan-Lam 反应的催化体系,在功能有机分子及先进材料的合成中具有潜在的应用价值。同时,有关铜催化 Chan-Lam 反应机理的研究也取得了较大的进展,基本明确了催化循环的一般过程。这些成果有助于研究者更好地理解反应的催化过程,从而可以理性地设计新的反应。尽管如此,该领域的研究还面临诸多挑战。如当前全球面临的重大能源问题、传统有机反应往往需要较高催化量的金属催化剂和较苛刻的反应条件,这也意味着要消耗更多的能量和资源,如何实现有机合成过程的低能耗和高效率是摆在合成化学家面前的重要难题。所以,探索发展更加绿色、高效的 Chan-Lam 偶联反应新体系是该领域的一个主要方向。光催化、电催化等合成新策略的应用可以为 Chan-Lam 偶联反应的绿色化发展带来新的突破。

总之,在铜(II)配合物催化的 Chan-Lam 偶联反应领域,机遇与挑战并存.我们相信,在不久的将来,随着该领域的不断发展,铜(II)配合物催化的 Chan-Lam 反应将为碳杂键的构筑提供更加高效、温和的反应途径,必将促进 Chan-Lam 偶联反应的发展和应用.

References

- [1] Chan, D. M. T.; Monaco, K. L.; Wang, R.-P.; Winters, M. P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2933.
- [2] Evans, D. A.; Katz, J. L.; West, T. R. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2937.
- [3] Lam, P. Y. S.; Clark, C. G.; Saubern, S.; Adams, J.; Winters, M. P.; Chan, D. M. T.; Combs, A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2941.
- [4] (a) Qiao, J. X.; Lam, P. Y. S. *Synthesis* **2011**, 829.
(b) Vijayan, A.; Rao, D. N.; Radhakrishnan, K. V.; Lam, P. Y. S.; Das, P. *Synthesis* **2021**, 53, 805.
- [5] West, M. J.; Fyfe, J. W. B.; Vantourout, J. C.; Watson, A. J. B. *Chem. Rev.* **2019**, 119, 12491.
- [6] Fernandes, R. A.; Bhowmik, A.; Yadav, S. S. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, 18, 9583.
- [7] Doyle, M. G. J.; Lundgren, R. J. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 2724.
- [8] Duan, X.; Liu, N.; Wang, J.; Ma, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, 39, 661 (in Chinese).
(段希焱, 刘宁, 王佳, 马军营, 有机化学, **2019**, 39, 661.)
- [9] Ma, X. P.; Liu, F. P.; Mo, D. L. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 1069 (in Chinese).
(马小盼, 刘凤萍, 莫冬亮, 有机化学, **2017**, 37, 1069.)
- [10] Chen, J.-Q.; Li, J.-Q.; Dong, Z.-B. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 3311.
- [11] Park, K. C.; Fouani, L.; Jansson, P. J.; Wooi, D.; Sahni, S.; Lane, D. J. R.; Palanimuthu, D.; Lok, H. C.; Kovaevi, Z.; Huang, M. L. H.; Kalinowski, D. S.; Richardson, D. R.; *Metallomics* **2016**, 8, 874.
- [12] (a) Kahn, O. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 647.
(b) Li, W.; Cong, S.; Jiu, J.; Nagao, S.; Suganuma, K. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 8802.
- [13] Merkle, A. C.; Lehnert, N. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 3355.
- [14] Paterson, B. M.; Donnelly, P. S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3005.
- [15] Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1087.
- [16] (a) Zhang, M.-T.; Chen, Z.; Kang, P.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2048.
(b) Su, X.-J.; Gao, M.; Jiao, L.; Liao, R.-Z.; Siegbahn, P. E. M.; Cheng, J.-P.; Zhang, M.-T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 4909.
(c) Liu, C.; Lei, H.; Zhang, Z.; Chen, F.; Cao, R. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 3189.
(d) Fisher, K. J.; Materna, K. L.; Mercado, B. Q.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. *ACS Catal.* **2017**, 7, 3384.
(e) Hu, Q.-Q.; Su, X.-J.; Zhang, M.-T. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 10481.
- [17] Collman, J. P.; Zhong, M. *Org. Lett.* **2000**, 2, 1233.
- [18] Collman, J. P.; Zhong, M.; Zhang, C.; Costanzo, S. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7892.
- [19] Berkel, S. S.; Hoogenband, A.; Terpstra, J. W.; Tromp, M.; Leeuwen, P. W. N. M.; Strijdonck, G. P. F. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 7659.
- [20] Onaka, T.; Umamoto, H.; Miki, Y.; Nakamura, A.; Maegawa, T. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 6703.
- [21] Roy, S.; Sarma, M. J.; Kashyap, B.; Phukan, P. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1170.
- [22] Mukherjee, A.; Basu, S.; Bhattacharya, S. *Inorg. Chim. Acta* **2020**, 500, 119228.
- [23] Cope, J. D.; Valle, H. U.; Hall, R. S.; Riley, K. M.; Goel, E.; Biswas, S.; Hendrich, M. P.; Wipf, D. O.; Stokes, S. L.; Emerson, J. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1278.
- [24] Gogoi, A.; Sarmah, G.; Dewan, A.; Bora, U. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 31.
- [25] Jia, X. F.; Peng, P.; Cui, J.; Xin, N. N.; Huang, X. Q. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, 7, 1093.
- [26] Jia, X. F.; Peng, P. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 8984.
- [27] Duparc, V. H.; Schaper, F. *Organometallics*, **2017**, 36, 3053.
- [28] Duparc, V. H.; Schaper, F. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 12766.
- [29] Duparc, V. H.; Bano, G. L.; Schaper, F. *ACS Catal.* **2018**, 8, 7308.
- [30] Duparc, V. H.; Dimeck, C.; Schaper, F. *Can. J. Chem.* **2019**, 97, 178.
- [31] Duparc, V. H.; Thouvenin, A.; Schaper, F. *Can. J. Chem.* **2020**, 98, 502.
- [32] Belokon, Y.; Akatyev, N. V.; Il'in, M. M.; Il'in, M. M.; Peregodova, S. M.; Peregodov, A. S.; Buyanovskaya, A. G.; Kudryavtsev, K. R.; Dubovik, A. S.; Grinberg, V. Y.; Orlov, V. N.; Pavlov, A. A.; Novikov, V. V.; Volkov, I. O. *ChemCatChem* **2020**, 12, 3010.
- [33] Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, 510, 485.
- [34] (a) Scott, N. M.; Nolan, S. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1815.
(b) Yang, L.; Guo, Q.; Xiao, Y.; Mao, P. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 1834 (in Chinese).
(杨亮茹, 郭旗, 肖咏梅, 毛璞, 有机化学, **2015**, 35, 1834.)
- [35] Chung, L.-H.; Chan, S.-C.; Lee, W.-C.; Wong, C.-Y. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 8693.
- [36] Oehninger, L.; Rubbiani, R.; Ott, I. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 3269.
- [37] (a) Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2239.
(b) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612.
- [38] Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 642.
- [39] (a) Wang, A.; Xiao, Y.; Zhou, Y.; Xu, J.; Liu, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 2590 (in Chinese).
(王翱, 肖永龙, 周宇, 徐进宜, 柳红, 有机化学, **2017**, 37, 2590.)
(b) Qu, M.; He, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 1388 (in Chinese).
(屈孟男, 何金梅, 有机化学, **2011**, 31, 1388.)
(c) Li, T.; Jin, Z.; Chi, Y. R. *Sci. China: Chem.* **2022**, 65, 210 (in Chinese).
(李婷婷, 金智超, 池永贵, 中国科学: 化学, **2022**, 65, 210.)
- [40] Liu, B.; Liu, B.; Zhou, Y. B.; Chen, W. Z. *Organometallics* **2010**, 29, 1457.
- [41] Cope, J. D.; Sheridan, P. E.; Galloway, C. J.; Awoyemi, R. F.; Stokes, S. L.; Emerson, J. P. *Organometallics* **2020**, 39, 4457.
- [42] Astakhov, G. S.; Levitsky, M. M.; Bantrel, X.; Lamaty, F.; Khrustalev, V. N.; Zubavichus, Y. V.; Dorovatovskii, P. V.; Shubina, E. S.; Bilyachenko, A. N. *J. Organomet. Chem.* **2019**, 906, 121022.
- [43] Kulakova, A. N.; Khrustalev, V. N.; Zubavichus, Y. V.; Shul'pina, L. S.; Shubina, E. S.; Levitsky, M. M.; Ikonnikov, N. S.; Bilyachenko, A. N.; Kozlov, Y. N.; Shul'pin, G. B. *Catalysts* **2019**, 9, 154.
- [44] Dronova, M. S.; Bilyachenko, A. N.; Yalymov, A. I.; Kozlov, Y. N.; Shul'pina, L. S.; Korlyukov, A. A.; Arkhipov, D. E.; Levitsky, M. M.; Shubina, E. S.; Shul'pin, G. B. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 872.
- [45] Yoo, A. J.; Tsukamoto, T.; Kobayashi, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 6587.
- [46] Bi, H. Y.; Li, C. J.; Wei, C.; Liang, C.; Mo, D. L. *Green Chem.* **2020**, 22, 5815.
- [47] Zhao, J.; Huang, B. Q.; Zhu, B. C.; Ma, X. P.; Mo, D. L. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, 363, 4575.
- [48] Wang, C.; Zhang, H.; Wells, L. A.; Liu, T.; Meng, T. T.; Liu, Q. C.; Walsh, P. J.; Kozłowski, M. C.; Jia, T. Z. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 932.
- [49] Chiang, G. C. H.; Olsson, T. *Org. Lett.* **2004**, 6, 3079.
- [50] Kantam, M. L.; Venkanna, G. T.; Sridhar, C.; Sreedhar, B.; Choudary, B. M. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 9522.
- [51] Mostafalu, R.; Kaboudin, B.; Kazemia, F.; Yokomatsu, T. *RSC Adv.* **2014**, 4, 49273.
- [52] Puthiaraj, P.; Pitchumani, K. *Chem.-Eur. J.* **2014**, 20, 8761.
- [53] Anuradha; Kumari, S.; Pathak, D. D. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 4135.
- [54] Kumar, A.; Layek, S.; Agrahari, B.; Kujur, S.; Pathak, D. D. *ChemistrySelect* **2019**, 4, 1337.
- [55] Devarajan, N.; Suresh, P. *ChemCatChem* **2016**, 8, 2953.

- [56] Lin, Y.; Cai, M. Z.; Fang, Z. Q.; Zhao, H. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 3335.
- [57] Khosravi, A.; Mokhtari, J.; Naimi-Jamal, M. R.; Tahmasebia, S.; Panahi, L. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 46022.
- [58] Han, Y.; Zhang, M.; Zhang, Y.-Q.; Zhang, Z.-H. *Green Chem.* **2018**, *20*, 4891.
- [59] Liu, H. S.; Yu, Z. Q.; Sun, Z. C.; Wang, Y.; Liu, Y. Y.; Wang, A. J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2019**, *41*, 1091 (in Chinese). (刘恒烁, 遇治权, 孙志超, 王瑶, 刘颖雅, 王安杰, 高等学校化学学报, **2019**, *41*, 1091.)
- [60] Jamwal, B.; Kaur, M.; Sharma, H.; Khajuria, C.; Paul, S.; Clark, J. H. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 4919.
- [61] Vibhute, S. P.; Mhaldar, P. M.; Gaikwad, D. S.; Shejwal, R. V.; Pore, D. M. *Monatsh. Chem.* **2020**, *151*, 87.
- [62] Sarmah, M.; Dewan, A.; Boruah, P. K.; Das, M. R.; Bora, U. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, e5554.
- [63] Huang, X. Q.; Qi, Y. Q.; Gu, Y. X.; Gong, S. W.; Shen, G. D.; Li, Q.; Li, J. K. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 10970.
- [64] Sharma, S.; Kaur, M.; Sharma, C.; Choudhary, A.; Paul, S. *ACS Omega* **2021**, *6*, 19529.
- [65] Di, J.-Q.; Zhang, M.; Chen, Y.-X.; Wang, J.-X.; Geng, S.-S.; Tang, J.-Q.; Zhang, Z.-H. *Green Chem.* **2021**, *23*, 1041.
- [66] Zhang, C. L.; Zhu, H.; Gang, K. Y.; Tao, M. L.; Ma, N.; Zhang, W. Q. *React. Funct. Polym.* **2021**, *160*, 104831.
- [67] Lam, P. Y. S.; Bonne, D.; Vincent, G.; Clark, C. G.; Combs, A. P. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1691.
- [68] (a) King, A. E.; Brunold, T. C.; Stahl, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5044.
(b) King, A. E.; Ryland, B. L.; Brunold, T. C.; Stahl, S. S. *Organometallics* **2012**, *31*, 7948.
- [69] (a) Vantourout, J. C.; Miras, H. N.; Isidro-Llobet, A.; Sproules, S.; Watson, A. J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4769.
(b) Vantourout, J. C.; Li, L.; Bendito-Moll, E.; Chhabra, S.; Arrington, K.; Bode, B. E.; Isidro-Llobet, A.; Kowalski, J. A.; Nilson, M. G.; Wheelhouse, K. M. P.; Woodard, J. L.; Xie, S.; Leitch, D. C.; Watson, A. J. B. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9560.

(Zhao, C.)