

亚胺配体协同氮杂环卡宾钯配合物催化碳碳偶联反应的作用机制

刘婷婷^{a,b} 胡宇才^a 沈安^{*,a}^(a) 上海化工研究院有限公司 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室

上海市聚烯烃催化技术重点实验室 上海 200062)

^(b) 广西华谊新材料有限公司 广西钦州 535008)

摘要 在氮杂环卡宾-钯(NHC-Pd)配合物催化的碳-碳偶联反应中, 配体结构对催化反应起到关键作用. 为了实现更好的催化效果, 不仅要 NHC 配体进行结构优化, 还需要第二配体的协同作用. 然而, 由于第二配体配位能力大大弱于 NHC 配体, 其在催化反应中的协同作用往往被忽视. 合成出了 3 种由相同结构 NHC 配体以及不同结构亚胺配体组成的 NHC-Pd 配合物来催化 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应. 实验结果表明, 在相同的反应条件下, 3 种亚胺配体协同的 NHC-Pd 配合物表现出了明显不同的催化效果. 进一步采用理论计算来深入研究亚胺配体协同的 NHC-Pd 配合物在催化反应中的作用机制. 通过完整催化循环过程的计算, 发现虽然亚胺配体并没有参与到催化循环过程中, 但亚胺配体与氯苯会形成竞争配位, 它们与 NHC-Pd(0)的配位能力差异直接导致实际参与催化循环的有效活性中心的浓度的差异, 计算表明大位阻缺电子的亚胺配体更有利于反应的进行. 通过研究, 更好地阐明了亚胺配体在催化碳-碳偶联反应中的作用机制, 并为 NHC-Pd 配合物的结构调控提供了新策略.

关键词 氮杂环卡宾配体; 亚胺配体; Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应; 反应机理; 密度泛函理论(DFT)计算

Mechanism of Carbon-Carbon Coupling Reactions Catalyzed by Imine-Ligand-Assisted N-Heterocyclic Carbene Palladium Complexes

Liu, Tingting^{a,b} Hu, Yucai^a Shen, An^{*,a}^(a) State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis, Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co. Ltd, Shanghai 200062)^(b) Guangxi Huayi New Material Co. Ltd, Qinzhou, Guangxi 535008)

Abstract Structure of ligands would play a crucial role in carbon-carbon coupling reactions catalyzed by N-heterocyclic carbene palladium (NHC-Pd) complexes. Not only the modification of NHC ligands but also the synergistic action of the second ligands were required to achieve better catalytic performance. However, the synergistic effect of the second ligands was often overlooked because of their considerably weaker coordination ability. Three NHC-Pd complexes composed of the same structural NHC ligand and different structural imine ligands were utilized to catalyze the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. The results showed that the three imine-ligand-assisted NHC-Pd complexes exhibited significantly different catalytic effects under the same reaction conditions. Further theoretical calculations were applied to investigate the catalytic reaction mechanism of these imine-ligand-assisted NHC-Pd complexes in depth. By calculations of the complete catalytic cycle process, it was found that although imine ligands were not involved in the catalytic cycle process, competitive coordination between imine ligands and chlorobenzene should be mentioned. The difference in their coordination ability with NHC-Pd(0) directly lead to the difference in the concentration of effective active centers actually involved in the catalytic cycle. The large site-blocking and electron-deficient imine-ligand-assisted NHC-Pd complexes were more favorable for the reaction. The study elucidated the mechanism of imine ligands in catalytic carbon-carbon coupling reactions and provided new strategies for the structural modulation of NHC-Pd complexes.

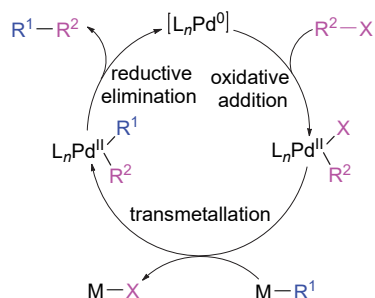
Keywords N-heterocyclic carbene ligand; imine ligand; Suzuki-Miyaura cross coupling reaction; reaction mechanism; density function theory (DFT) calculation

过渡金属催化的交叉偶联反应能高效构建传统有机合成手段难以实现的结构单元, 被广泛应用于医药、

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

Received June 19, 2022; revised September 29, 2022; published online November 7, 2022.

农药和有机中间体等领域^[1-3]. 其中钯催化 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应(简称 Suzuki 偶联反应)可以直接形成“碳-碳”键^[4-5], 具有反应条件温和、转化率高和选择性好等优点, 发展非常迅速. 在理论科学家和实验科学家的共同努力下, 钯催化 Suzuki 偶联反应机理逐渐明晰^[6-9]. 目前被普遍接受的催化循环机理包括三个阶段, 即氧化加成、转金属化和还原消除(Scheme 1).



图式 1 交叉偶联反应催化循环机理

Scheme 1 Catalytic cycle mechanism of cross-coupling reaction

从上述机理可以看出, 在催化循环中真正的活性中心是零价钯配合物 L_nPd^0 , 但由于零价钯配合物活性极高, 一般不能作为稳定的商品化产品进行流通和保存, 实际应用有限. 采用 L_nPd^{II} 作为前体催化剂并使其在反应过程中被还原成 L_nPd^0 , 是较好的替代方案^[10-11]. 因此, 发展不同配体的 L_nPd^{II} 前体催化剂具有重要意义. 就配体而言, 含有大位阻结构和富电子特性的膦配体发

现较早, 发展也较为迅速^[12-16], 但膦配体对水氧十分敏感, 增加了其实际应用的难度. 而氮杂环卡宾(NHC)配体基于自身优良的水氧稳定性以及不俗的催化性能, 越来越受到关注^[17-19], 其作为前体催化剂已被成功应用于钯催化 Suzuki 偶联反应中.

总结近年来典型的 NHC-Pd 配合物结构可以发现, 要实现较好的催化效果, 不仅要 NHC 配体结构进行优化, 还需要第二配体协同作用(图 1)^[20-29]. 然而研究者们更多地关注 NHC 配体在反应中的作用, 而第二配体一般被称为辅助配体(Supporting ligands)^[30]或离去配体(Throwaway ligands)^[31]往往被忽视, 人们很少去研究它们在催化循环中所起的作用. 本课题组近年来开发了新型 NHC-Pd 配合物, 采用亚胺作为第二配体, 用于催化低活性氯代芳烃底物的 Suzuki 偶联反应有很好的效果. 研究结果表明亚胺配体结构与 NHC-Pd 的催化活性紧密相关^[32-33]. 鉴于对 NHC-Pd 配合物中第二配体的理论和实验研究都相对缺乏, 因此用各种理论计算和实验研究相结合的手段, 研究了 NHC-Pd 配合物中亚胺配体在催化循环中的作用机制.

课题组首先合成了 3 种具有不同亚胺配体的 NHC-Pd 配合物, 并通过核磁和 X 射线晶体衍射等表征手段对配合物结构进行确定(图 2).

1 结果与讨论

将合成得到的 3 种亚胺-NHC-Pd 配合物用于催化不同氯代底物的 Suzuki 偶联反应, 采用 $PrOH/H_2O$ 溶剂体

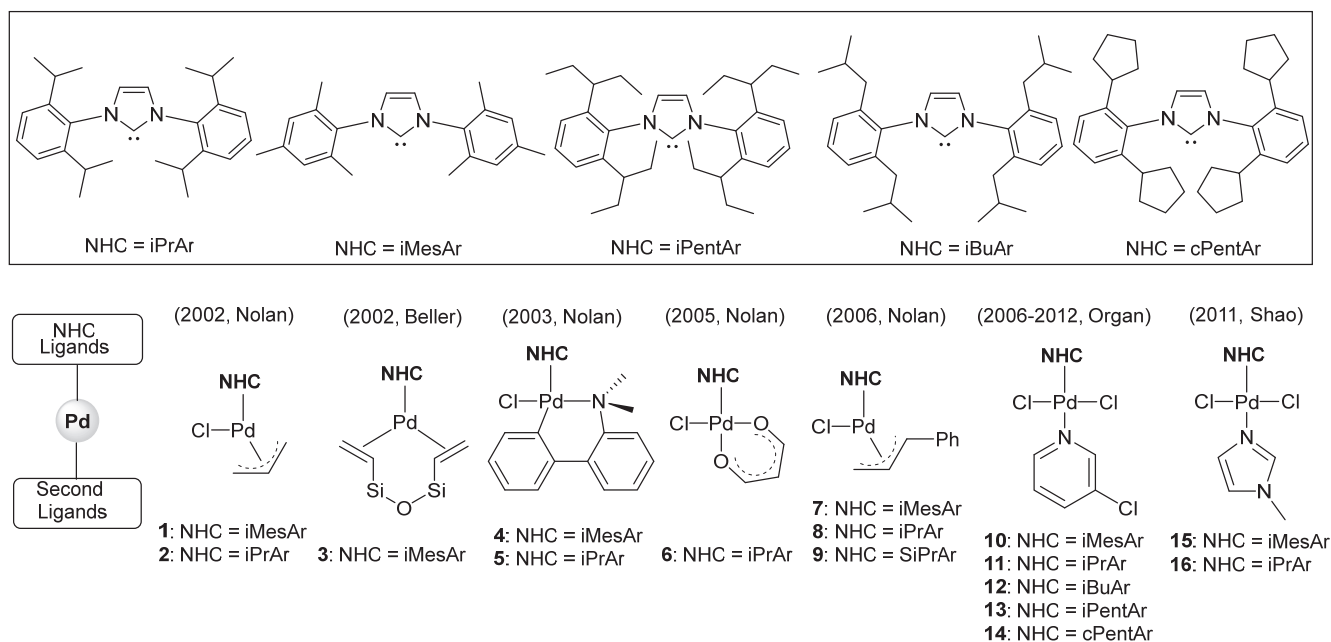


图 1 用于交叉偶联反应的典型 NHC-Pd 配合物

Figure 1 Typical NHC-Pd complexes for cross-coupling reactions

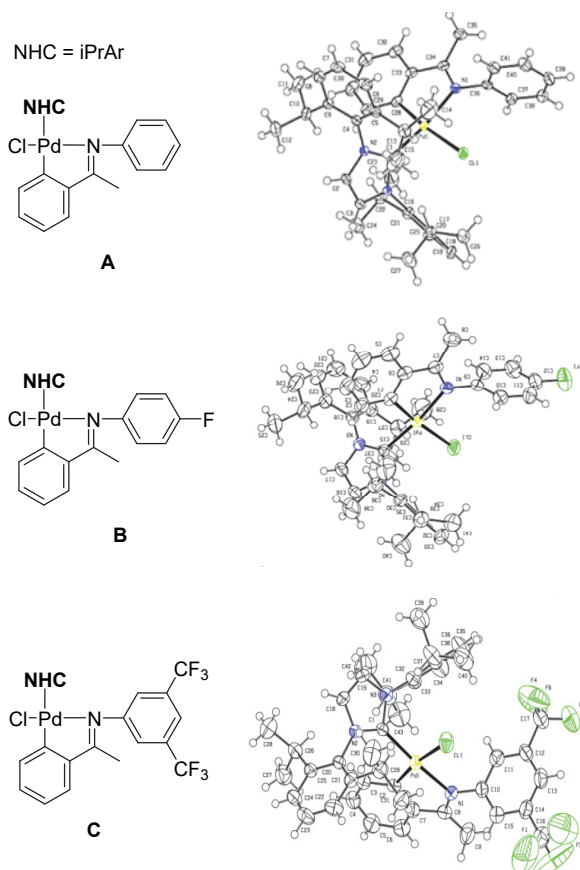


图2 亚胺-NHC-Pd 配合物和 X 射线单晶衍射结构

Figure 2 Imine-ligand-assisted NHC-Pd complexes and their X-ray structures

系, 用 KOH 作碱在 80 °C 下反应 2 h, 结果如表 1 所示.

从表中实验结果可以看出, 在相同的反应条件下, 不同的亚胺-NHC-Pd 配合物表现出明显不同的催化活性, 且具有一定的规律性. 亚胺-NHC-Pd 配合物 **A** 的催化活性整体偏低, 最低产率为 25%; 而配合物 **C** 基本可以达到接近定量的产率; 配合物 **B** 的催化活性介于 **A** 和 **C** 之间(产率为 71%~99%). 因此, 亚胺配体结构上的差异的确导致了催化反应活性的不同. 若从催化机理上去进一步深入研究, 则需要同时考虑亚胺-NHC-Pd 配合物还原成零价钯活性中心以及零价钯活性中心参与催化循环的全过程.

首先考虑的是亚胺-NHC-Pd 配合物在溶剂中转变为 NHC-Pd(0)的过程, 即配合物活化过程(图 3)^[34-35], 亚胺配体显然参与了该过程. NHC-Pd **A** 先脱除 Cl 原子形成空配位, 紧接着与异丙醇负离子配位形成中间体 **A-I1**. **A-I1** 通过 β -H 消除反应脱除丙酮形成 **A-I2**, 该步反应经过过渡态 **A-TS1**, 反应能垒为 $\Delta G_{298} = 20.1$ kcal/mol, 其中 Pd 原子与异丙醇氧原子之间的键长为 0.2678 nm, Pd 原子与异丙醇 β -H 原子之间的键长为 0.1920 nm. **A-I2** 解离丙酮后经过过渡态 **A-TS2** 完成断键与成键, 其中 Pd-H 键键长为 0.1616 nm, C(2)-H 键

表1 不同 NHC-Pd 配合物催化 Suzuki 偶联反应结果^a

Table 1 Results of different NHC-Pd complexes for Suzuki coupling reaction

R </			
---	--	--	--

^a Reaction conditions: **21** (3.0 mmol, 1 equiv.), **22** (3.15 mmol, 1.05 equiv.), KOH (4.5 mmol, 1.5 equiv.), tPrOH/H₂O (*V*:*V*=10:1, 5 mL). ^b Isolated yield, the average value of two reactions.

键长为 0.1667 nm. 最终, Pd(II)还原成 Pd(0)形成中间体 **A-I4**, 即零价钯活性中心 Imine-Pd(0), 反应能垒为 $\Delta G_{298} = 18.1$ kcal/mol. 根据反应路径的计算发现, 在配合物活化过程中有两个关键的过渡态, 其中 **A-TS1** 为该过程决速步.

随后, 基于目前钯催化 Suzuki 偶联反应的一般机理计算了 Imine-Pd(0)的催化循环过程. Imine-Pd(0)通过氧化加成、转金属化和还原消除三个阶段完成催化循环^[36]. 考虑到亚胺配体自身配位能力并不强, 在催化循环过程中有可能解离. 因此, 我们在氧化加成阶段分别计算了含有亚胺配体和不含亚胺配体两条路径, 探讨亚胺配体是否在催化循环过程起作用(图 4).

在不含亚胺配体的催化循环氧化加成路径 **a** 中, 零价钯活性中心 **A-I4** 首先脱除亚胺配体形成单配位的 NHC-Pd 活性中心 **A-I5a**, 该活性中心与反应底物氯苯相互靠近形成中间体 **A-I6a**. 随后氯苯通过反应过渡态 **A-TS3a** 完成对中间体 **A-I6a** 的氧化加成形成三配位的 Pd(II)中间体 **A-I7**, 该步反应能垒为 $\Delta G_{298}^\ddagger = 17.0$ kcal/mol, 明显低于配合物活化阶段. 该过程中 PhCl 和 Pd 原子之间的 Pd-C 键长从 **A-I6a** 的 0.2170 nm 变为 **A-TS3a** 的 0.2011 nm, 而氯苯的 C-Cl 键长为 0.2231

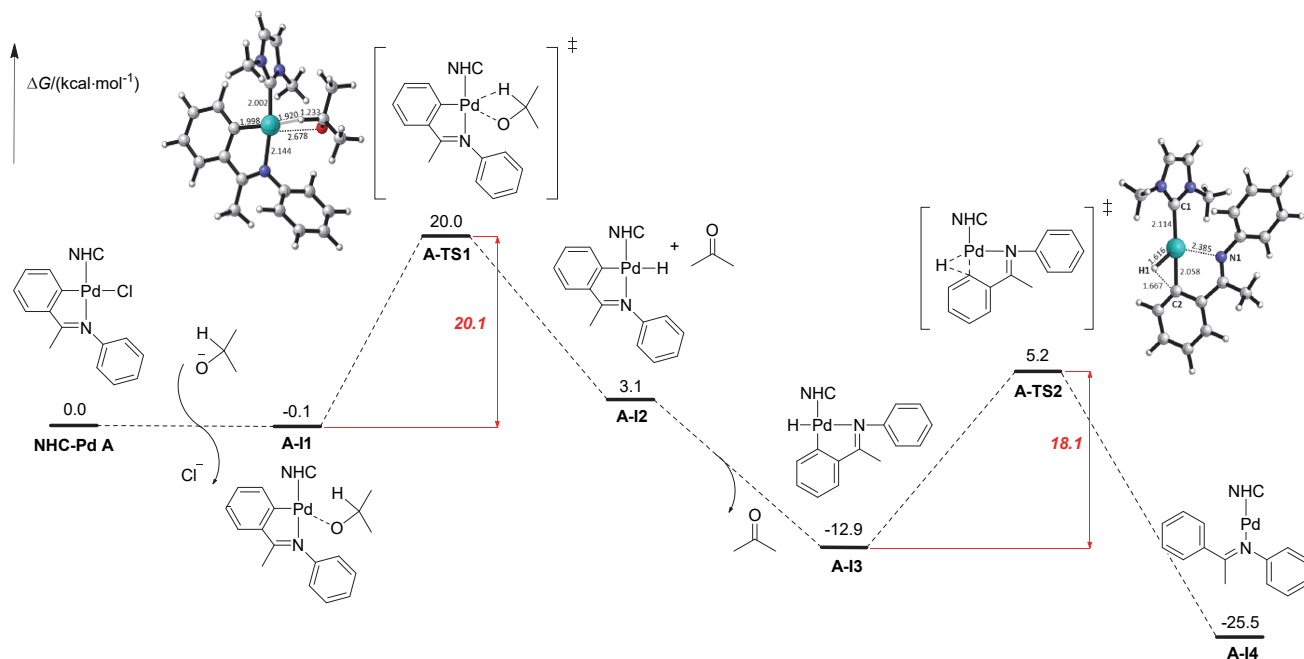


图3 异丙醇溶剂中 NHC-Pd A 配合物活化过程的能量示意图

Figure 3 Energetic profile for the activation process of NHC-Pd A complex in isopropanol solvent

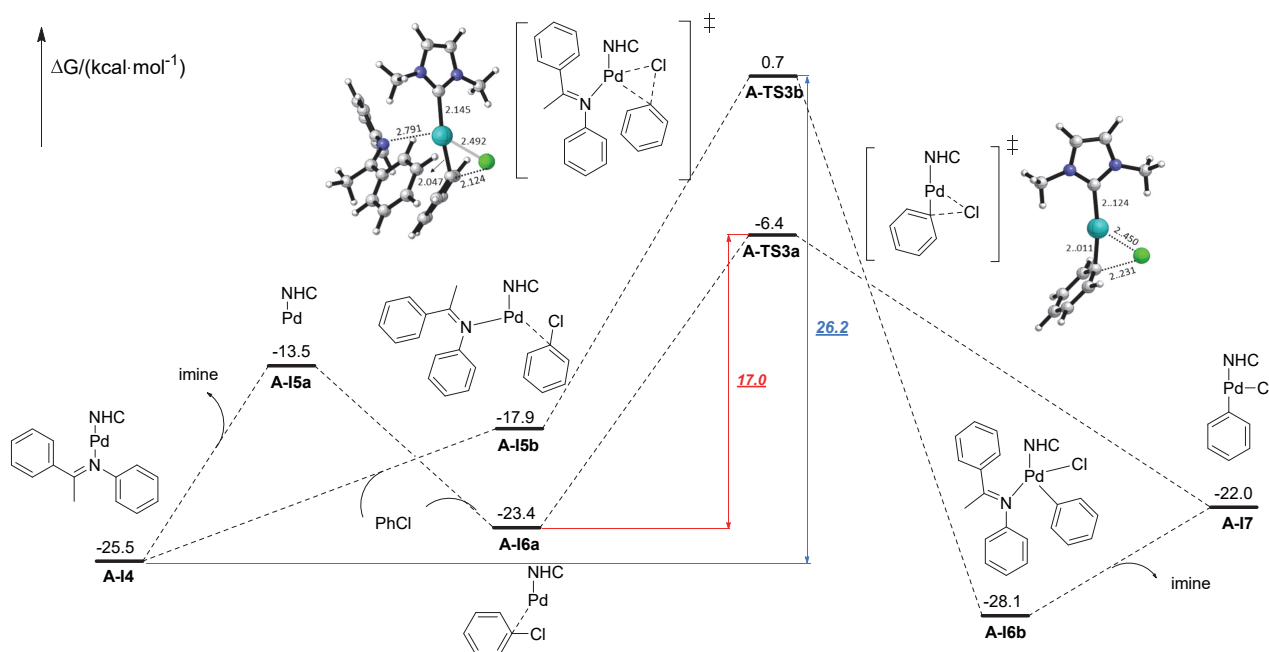


图4 异丙醇溶剂中 NHC-Pd A 配合物在不同氧化加成路径下的能量示意图

Figure 4 Energetic profile of the different pathways for the oxidative addition process of NHC-Pd A complex in isopropanol solvent

nm, Pd—Cl 键长为 0.2450 nm.

在含有亚胺配体的催化循环氧化加成路径 b 中, 零价钯活性中心 **A-I4** 直接与反应底物氯苯相互靠近形成中间体 **A-I5b**, 亚胺配体开始逐步趋向于解离(实际未解离). 随后经过过渡态 **A-TS2b** 完成氧化加成过程, 该步反应能垒为 $\Delta G^\ddagger_{298} = 26.2$ kcal/mol. 该过程中 PhCl 和 Pd 原子之间的 Pd—C 键长从 **A-I5b** 的 0.2217 nm 变为

A-TS3b 的 0.2047 nm, 而氯苯的 C—Cl 键长为 0.2124 nm, Pd—Cl 键长为 0.2492 nm. 经过过渡态后, 形成了中间体 **A-I6b**, 该中间体的 Pd 中心附近呈平面四方型, 通过解离亚胺配体, 很容易形成三配位的 Pd(II) 中间体 **A-I7**.

对比两条路径中关键中间体的结构与能量变化可以发现, 不仅 **A-TS3a** 过渡态能垒要低于 **A-TS3b** (17.0

kcal/mol vs 26.2 kcal/mol), 而且对比过渡态与 **A-I4** 之间的能量变化, 路径 a 的整体能量变化也更低(19.1 kcal/mol vs 26.2 kcal/mol). 而且路径 a 中关键中间体的键长更短, 结合更紧密, 稳定性更好, 是催化循环过程中更可能的氧化加成路径. 在该路径中, 亚胺配体在进入催化循环之前就已经脱除, 因而没有产生影响催化循环的作用.

在得到中间体 **A-I7** 后, 催化循环进入转金属化和还原消除阶段, 在这两个阶段分别能找到两个对应的过渡态, 能垒分别是 6.3 和 1.9 kcal/mol, 亚胺配体没有参与该过程(图 5). 值得一提的是, 尽管我们努力寻找亚胺配体参与的转金属化和还原消除过程, 但遗憾的是并没有找到合适的过渡态.

从上述计算的反应全过程来看, 亚胺配体参与了配合物活化过程以及氧化加成中的配体解离, 并不涉及后续转金属化以及还原消除过程, 而反应的决速步也在配合物活化阶段. 为了充分比较不同 NHC-Pd 配合物在亚胺配体所参与过程中的差异, 我们分别计算了气相和溶剂化两种状态下相关中间体/过渡态的能量以及反应过渡态的能垒(表 2).

依据表 2 中的数据进行能量分析, 首先对比活化阶段的反应决速步能垒即 $\Delta G^\ddagger(\text{TS1})$, 异丙醇溶剂中三种配合物的 $\Delta G^\ddagger(\text{TS1})$ 基本都在 20 kcal/mol, 差距仅为 1 kcal/mol 左右, 该能垒在 80 °C 的实验条件下能够快速翻越. 类似的, 对于配合物活化阶段另一个过渡态 **TS2**, 三种亚胺配合物的过渡态能垒差距也很小, 无法体现出三者的差别, 即动力学无法区分. 当 Pd(II) 被还原成

表 2 不同 NHC-Pd 配合物的能量计算(kcal/mol)^a

Table 2 Computation of different NHC-Pd complexes (kcal/mol)

Intermediate/ transition state	NHC-Pd A		NHC-Pd B		NHC-Pd C	
	GAS	SMD	GAS	SMD	GAS	SMD
I1	-4.2	-0.1	-3.7	0.6	-5.6	-0.6
TS1	21.5	20.0	20.6	20.8	20.9	21.0
$\Delta G^\ddagger(\text{TS1})$	25.7	20.1	24.3	20.2	26.5	21.6
I2	0.5	3.1	0.0	3.4	0.7	4.5
I3	-11.8	-12.9	-11.3	-12.5	-10.3	-11.2
TS2	3.6	5.2	3.2	4.8	3.7	6.2
$\Delta G^\ddagger(\text{TS2})$	15.3	18.1	14.6	17.3	14.0	17.4
I4	-25.5	-25.5	-23.5	-22.1	-18.0	-13.8
I5a	-11.5	-13.5	-11.2	-13.8	-11.7	-13.9
I5a-I4	—	12	—	8.3	—	-0.1
I6a	-23.0	-23.4	-22.7	-23.7	-23.2	-23.8
TS3a	-9.6	-6.4	-9.4	-6.7	-9.8	-6.8
$\Delta G^\ddagger(\text{TS3a})$	13.4	17.0	13.4	17.0	13.4	17.0
I7	-14.6	-22.0	-14.3	-22.3	-14.8	-22.5

^a Relative energies are given with respect to NHC-Pd and PhCl. GAS is calculation under gas-phase conditions, SMD is calculation

Pd(0)后, 中间体 **I4** 需要先解离亚胺配体再与反应底物氯苯配位进行氧化加成. 因此, 可能存在亚胺配体与氯苯底物竞争配位的情况. 从中间体 **I4** 能量的显著差别可以看出亚胺配体取代基不同所产生的影响, 因此我们进一步从结构与电荷的角度深入分析(图 6).

图 6 标出了不同中间体中 Pd 原子与各配体及底物

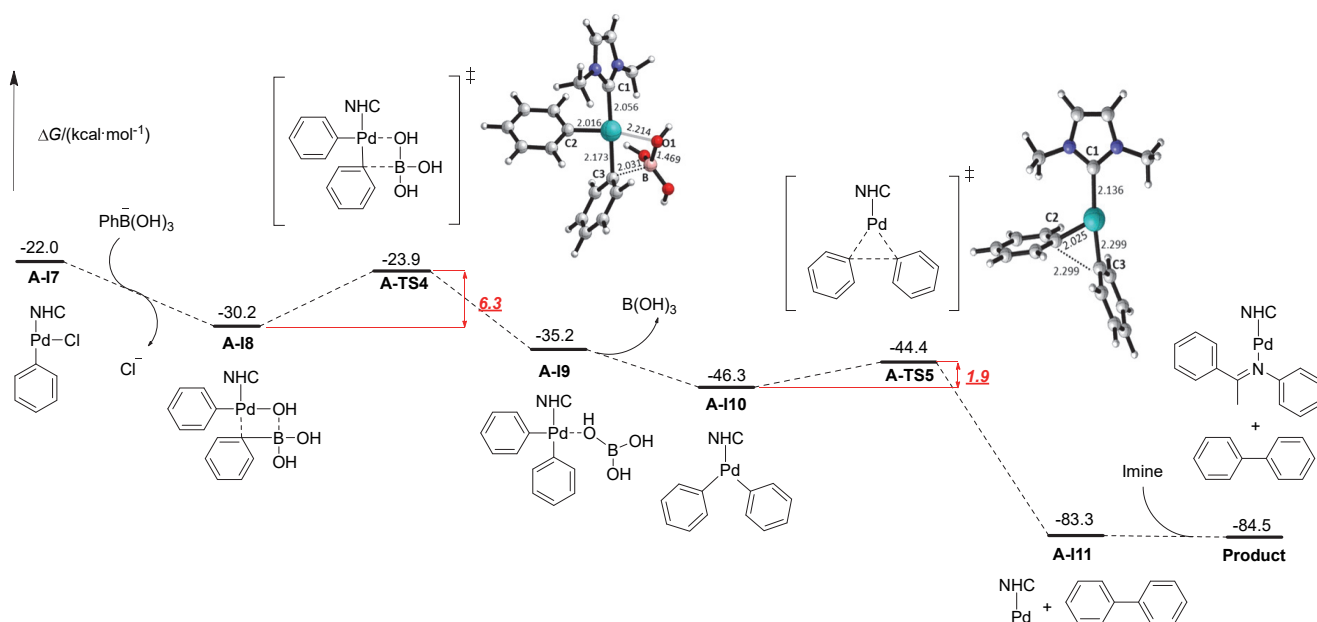


图 5 异丙醇溶剂中 NHC-Pd A 配合物转金属化及还原消除过程的能量示意图及过渡态能量计算

Figure 5 Energetic profile for the transmetalation and reductive elimination process of NHC-Pd A complex in isopropanol solvent

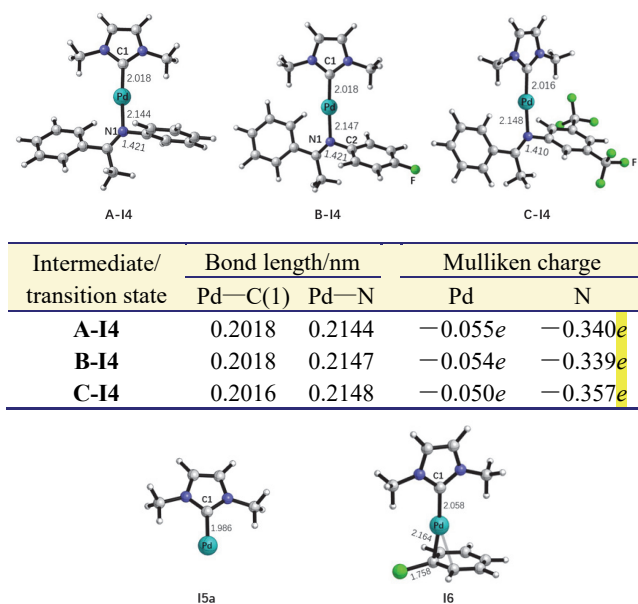


图6 中间体 14~16 的结构参数

Figure 6 Structural parameters of intermediate 14~16

氯苯之间的关键键长数据. 在中间体 **I5** 中, Pd 原子与 NHC 卡宾碳原子之间的键长为 0.1986 nm, 在中间体 **I6** 中 Pd 原子与氯苯碳原子之间的键长为 0.2164 nm, 而在中间体 **I4** 中 Pd 原子与亚胺配体氮原子之间的键长在 0.2144~0.2148 nm 之间. 从键长数据分析可知, NHC 配体是配位能力较强的配体, 在与其他配体竞争配位时能力最强, 而氯苯与亚胺配体都是相对较弱的配体. 受到亚胺配体取代基电子效应的影响, 亚胺配体中氮原子上的电子云密度也存在差异, **C-I4** 氮原子上的电荷更负 (−0.357e), 与负电荷的金属中心相斥作用更显著, **B-I4** 与 **A-I4** 所受影响较小. 此外, **C-I4** 中亚胺配体的位阻也最大, 相较于氯苯而言更不容易配位, 而 **A-I4** 中亚胺配体的位阻与氯苯相当. 再对比表 2 中中间体 **I4** 脱离亚胺配体形成活性中心 **I5a** 的能量变化, 此可以推出三种配体配位能力存在较大的差异, 其中 **NHC-Pd-A** 配位能力最强(解离亚胺配体需要吸收 12.0 kcal/mol 的能量), 最不容易释放出 NHC-Pd 活性中心进入氧化加成, 相对应的 **NHC-Pd-C** 配位能力最弱(可通过自发反应解离亚胺配体, 释放 0.1 kcal/mol 的能量), 最容易释放出 NHC-Pd 活性中心, 活性中心的浓度也最高, 最终导致整体反应活性的差异, 即热力学上的差异表现.

2 结论

通过实验和理论计算相结合的手段, 着重研究了三种由相同结构的 NHC 配体和不同结构的亚胺配体组成的新型亚胺-NHC-Pd 配合物在催化 Suzuki 偶联反应中的作用机制. 实验结果表明, 在相同的反应条件下, 三种亚胺-NHC-Pd 配合物的催化活性明显不同, 如 **NHC-**

Pd-C 催化 Suzuki 偶联反应收率能大幅提升至 99% 左右. 进一步对机理研究后发现, 虽然亚胺配体并没有参与到催化循环过程中, 但是在作为整个反应决速步的配合物活化阶段, 不同的亚胺配体影响了催化活性中心的形成. 亚胺配体与氯苯会形成竞争配位, 它们与 **NHC-Pd(0)** 的配位能力差异直接导致实际参与催化循环的有效活性中心的浓度的差异, 计算表明大位阻缺电子的亚胺配体更有利于反应的进行. 通过本文的研究, 阐明了亚胺配体在催化碳-碳偶联反应中的作用机制, 进一步拓宽了 **NHC-Pd** 配合物的结构调控策略, 为多配体协同作用的配合物设计思路打开了新局面.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

500 MHz 核磁共振谱仪 JNM-ECZ500(日本电子株式会社), HF101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限公司), SHB-III 型循环水式真空泵(上海卫凯仪器设备有限公司), N-1210B 型旋转蒸发仪[上海爱朗仪器设备有限公司(东京理化器械株式会社)].

Suzuki-Miyaura 偶联反应试验所用试剂包括: 氢氧化钾(KOH, 分析纯)、无水硫酸钠(分析纯)、乙酸乙酯(分析纯)、正己烷(分析纯)、异丙醇(**PrOH**, 98%); 苯硼酸(98%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 对氯甲苯(98%)、对氯三氟甲苯(98%)、邻甲氧基氯苯(98%), 安耐吉化学试剂有限公司; 对氯苯乙酮(98%)、二氯吡啶(98%), 上海韶远化学试剂有限公司.

3.2 实验方法

3.2.1 Suzuki 偶联反应

氮气气氛下, 在 15 mL 反应管加入 3 mmol 氯代底物、3 mmol 苯硼酸、4.8 mmol 氢氧化钾和 0.15 μ mol 的 **NHC-Pd** 配合物, 然后再加入 5 mL 异丙醇/水($V: V=10:1$)的混合溶剂, 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 2 h. 反应结束后加入 20 mL 乙酸乙酯稀释, 分液, 水相用乙酸乙酯萃取(10 mL $\times$ 2), 合并有机相, 无水硫酸钠干燥后去除溶剂得到粗产物, 然后用 300~400 目硅胶进行柱层析纯化(正己烷洗脱)得到偶联产物.

4-三氟甲基联苯(**23a**)^[32]: 白色粉末, m.p. 70 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.69 (s, 4H), 7.60 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.49~7.38 (m, 3H); EI-MS m/z : 222.1 (M^+).

4-乙酰基联苯(**23b**)^[32]: 淡黄色粉末, m.p. 153 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.04 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.69 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.48 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.40 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 2.64 (s, 3H); EI-MS m/z : 196.1 (M^+).

4-甲基联苯(**23c**)^[32]: 灰白色粉末, m.p. 49 $^{\circ}\text{C}$; ^1H

NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.58 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.42 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.49 (d, $J=2.4$ Hz, 2H), 2.39 (3H, s); EI-MS m/z : 168.1 (M^+).

2-甲氧基联苯(**23d**)^[32]: 无色透明液体。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.52 (d, $J=9.6$ Hz, 2H), 7.40 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.31 (t, $J=6.6$ Hz, 3H), 7.04~6.96 (m, 2H), 3.78 (s, 3H); EI-MS m/z : 184.1 (M^+).

2-苯基吡啶(**23e**)^[33]: 黄色液体。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.71~8.69 (m, 1H), 8.00~7.98 (m, 2H), 7.77~7.72 (m, 2H), 7.50~7.40 (m, 3H), 7.25~7.22 (m, 1H); EI-MS m/z : 155.0 (M^+).

3.2.2 理论计算方法

所使用的量子化学计算都采用 Gaussian-09 (D.01) 软件^[37]进行, 反应过程中所涉及到的反应物、产物、中间体和过渡态均在 M06/def2-TZVP 的理论水平下未限制对称性优化得到^[38]. 使用频率分析确定了结构的正确性, 对于稳定结构, 频率分析结果中虚频振动的个数为 0 (Nimag=0), 对于过渡态, 频率分析中有且仅有一个虚频振动(Nimag=1), 使用内禀反应坐标法(Intrinsic Reaction Coordinate, IRC)对过渡态的反应路径进行了验证以确保过渡态结构的合理性. 使用 SMD 溶剂化模型在相同基组水平进行溶剂化计算, 溶剂为异丙醇.

辅助材料(Supporting Information) 相关的实验过程、计算细节、光谱数据和化合物 **A** (CCDC 1417436)、**B** (CCDC 1834896)和 **C** (CCDC 1417438)的晶体学数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- Park, Y.; Kim, Y.; Chang, S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 247.
- Xia, Y.; Qiu, D.; Wang J. B. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13810.
- Bolm, C.; Hildebrand, J. P.; Muñiz, K.; Hermanns, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3284.
- Andrea, B.; Paolo, C.; Alessandro, D. Z.; Marco, Z. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2249.
- Begur, V. V.; Jayaraman, D.; Kiran, R. B.; Yogesh, S.; Kaliyamoorthy, A.; Kandikere, R. P. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 803.
- Zhang, T. X.; Li, Z. *Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1016*, 28.
- Qian, H.; Yin, Z.; Zhang, T.; Yan, S.; Wang, Q.; Zhang, C. *Organometallics* **2014**, *33*, 6241.
- Braga, A. A. C.; Morgon, N. H.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Maseras, F. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4459.
- Kozuch, S.; Amatore, C.; Jutand, A.; Shaik, S. *Organometallics* **2005**, *24*, 2319.
- Proutiere, F.; Lyngvi, E.; Aufiero, M.; Sanhueza, I. A.; Schoenebeck, F. *Organometallics* **2014**, *33*, 6879.
- Raders, S. M.; Moore, J. N.; Parks, J. K.; Miller, A. D. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4649.
- Wang, S. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5575.
- Littke, A. F.; Dai, C.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020.
- Kataoka, N.; Shelby, Q.; Stambuli, J. P.; Hartwig, J. F. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5553.
- Jensen, J. F.; Johannsen, M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3025.
- Yee, K. F.; Chan, K. S.; Hung, Y. C.; Chan, A. S. C. *Chem. Commun.* **2004**, *36*, 2336.
- Titcomb, L. R.; Caddick, S.; Cloke, F. G. N.; Wilson, D. J.; Mckerrecher, D. *Chem. Commun.* **2001**, *15*, 1388.
- Marion, N.; Navarro, O.; Mei, J.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101.
- Schneider, S. K.; Herrmann, W. A.; Herdtweck, E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *245*, 248.
- Viciu, M. S.; Germaneau, R. F.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4053.
- Viciu, M. S.; Kelly, R. A.; Stevens, E. D.; Naud, F.; Studer, M.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1479.
- Marion, N.; Navarro, O.; Mei, J.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101.
- Jackstell, R.; Andreu, M. G.; Frisch, A.; Selvakumar, K.; Zapf, A.; Klein, H.; Spannenberg, A.; Röttger, D.; Briel, O.; Karch, R.; Belter, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 986.
- O'Brien, C. J.; Kantchev, E. A. B.; Valente, C.; Hadei, N.; Chass, G. A.; Lough, A.; A. Hopkinson, C.; Organ, M. G. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 4743.
- Kantchev, E. A.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768.
- Organ, M. G.; Çlismsiz, S.; Sayah, M.; Hoi, K. H.; Lough, A. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2383.
- Valente, C.; Calimsiz, S.; Hoi, K. H.; Mallik, D.; Sayah, M.; Organ, M. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3314.
- Pompeo, M.; Froese, R. D. J.; Hadei, N.; Organ, M. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11354.
- Tang, Y. Q.; Lu, J. M.; Shao, L. X. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3741.
- Marion, N.; Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1440.
- Nasielski, J.; Hadei, N.; Achonduh, G.; Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Lough, A.; Organ, M. G. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 10844.
- Shen, A.; Ni, C.; Cao, Y. C.; Zhou, H.; Song, G. H. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3278.
- Shen, A.; Hu, Y. C.; Liu, T. T.; Ni, C.; Luo, Y.; Cao, Y. C. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 2055.
- Hruszkewycz, D. P.; Balcells, D.; Guard, L. M.; Hazari, N.; Tilset, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7300.
- Kuwabe, S. I.; Torracca, K. E.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12202.
- Zhang, L.; Yang, C.; Guo, X.-F.; Mo, F.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 3492 (in Chinese). (张雷, 杨晨, 郭雪峰, 莫凡洋, 有机化学, **2021**, *41*, 3492.)
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157.
- Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378.

(Zhao, C.)