

芳香卤代物 C—S 偶联反应的研究进展

秦思凝*

(沈阳大学师范学院化学系 沈阳 110044)

摘要 含硫化合物在天然产物、药物、农药和材料中广泛存在, 具有多种生物活性或独特功能. C—S 偶联反应是合成含硫化合物的重要方法, 是有机合成领域的研究热点之一. 随着对催化剂的深入开发和对含硫偶联反应物的不断扩展, 近年来涌现出大量的 C—S 偶联反应方法, 为含硫化合物的合成提供了便利. 芳香卤代烃是合成含硫化合物的主要底物, 通过设计不同的反应体系和含硫偶联反应物进行 C—S 偶联反应, 能够高效地合成硫酚、硫醚、二硫醚和砜等含硫化合物. 按照不同种类的含硫偶联反应物类型和催化剂种类(钯、铜和镍等)进行分类, 综述了近年来以芳香卤代烃为底物的 C—S 偶联反应, 并对代表性反应的机理做了简要说明和比较. 此外, 还对这一领域目前存在的问题和局限性进行简要分析, 并对未来发展方向提出展望.

关键词 C—S 偶联反应; 芳香卤代物; 含硫化合物; 过渡金属催化剂

Research Progress in C—S Coupling Reactions of Aryl Halides

Qin, Sining*

(Department of Chemistry, Normal College, Shenyang University, Shenyang 110044)

Abstract Sulfur-containing compounds are widely found in natural products, pharmaceuticals, pesticides, and materials, possessing a variety of biological activities or unique functions. C—S coupling reaction is an important method for the synthesis of sulfur-containing compounds and is one of the hot spots in the field of organic synthesis. With the in-depth development of catalysts and the continuous expansion of sulfur-containing coupling partners, a large number of C—S coupling reactions have emerged in recent years, which greatly facilitate the synthesis of sulfur-containing compounds. Aryl halides are the main kind of substrates for the synthesis of sulfur-containing compounds. C—S coupling reactions of aryl halides and sulfur-containing coupling partners can efficiently afford sulfur-containing compounds, such as thiophenols, thioethers, disulfides and sulfones in different well-designed reaction systems. In this review, the C—S coupling reactions with aryl halides as substrates are reviewed according to the different types of sulfur-containing coupling partners and catalysts (palladium, copper, nickel, and others). The mechanisms of representative reactions are briefly described and compared. In addition, a brief analysis of the current situations and limitations in this field is given, and a prospect for future development is put forward.

Keywords C—S coupling reaction; aryl halide; sulfur-containing compounds; transition-metal catalyst

有机硫化合物是一类重要的有机化合物, 广泛存在或应用于生物、天然产物、医药、食品、环境和材料等多个领域. *L*-半胱氨酸侧链含有巯基, 因此几乎所有蛋白质分子均含有 S 原子, 并且由于能组成二硫键, 在维持蛋白和功能方面扮演重要角色^[1]. 小分子含硫化合物广泛存在于天然产物、药物和人体代谢物中, 具有多种生物活性^[2-7]. 在有机合成中, 由于硫原子的独特化学性质, 含硫化合物较为活泼, 是极其重要的一类反应中间体, 经常应用于复杂化合物的合成. 鉴于其具有的重要作用, 含硫化合物的化学合成方法颇受关注. 其中, 构建 C—S 键是合成含硫化合物, 特别是硫醚类化合物的

一项重要策略^[8-9].

近年来, 随着过渡金属催化交叉偶联反应的不断发展, 出现了许多以过渡金属为催化剂的 C—X (X=N, O, S 等)偶联反应的研究报道^[10-13]. 这类反应广泛应用于酚、醚、苯胺和硫醚等化合物的化学合成中, 为复杂天然产物、药物和相关材料的合成起到了极大的推动作用. 其中, 因为硫原子独特的化学反应活性, C—S 偶联反应备受科学家们的关注. 与 C—N 和 C—O 偶联反应相比, C—S 偶联反应相对比较滞后, 主要可能有两个原因: 一是硫原子容易和金属催化剂络合使“催化剂中毒”; 二是硫原子容易被氧化生成二硫键或硫的氧化物, 难以控

* Corresponding author. E-mail: qinsining2003@163.com

Received March 29, 2023; revised May 31, 2023; published online June 26, 2023.

制反应进程. 因此, C—S 偶联反应的发展面临更大挑战.

近年来, 芳季铵盐、芳基硼酸和芳香烃等多种新型底物的 C—S 偶联反应发展迅速, 但芳香卤代烃仍是构建 C(sp²)—S 键合成含硫化合物的主要反应底物^[14-19]. 在过去的二十年里, 人们开发了许多具有高反应活性的过渡金属催化反应体系来实现芳香卤代烃与含硫偶联反应物的 C—S 交叉偶联反应. 从反应底物类型看, 二硫醚、硫酚(醇)、硫化钠和磺酸衍生物等含硫物质均能与芳香卤代烃在适宜催化体系下发生 C—S 偶联反应. 从催化剂种类看, 金属钯和铜是最常见的催化剂类型, 其它过渡金属催化剂还包括镍和钴等. 本综述按照不同种类的含硫偶联反应物类型和催化剂种类进行分类, 综述了近年来各种类型的芳香卤代烃和各种硫源的 C—S 偶联反应. 近年来出现的一些新的无金属催化剂反应体系也包含在本文中. 以芳香卤代物为底物的 C—S 偶联反应也是合成硫醚类化合物的重要方法, 但由于硫醚合成方法相对较少, 且之前已有相关综述, 故不包含在本文中^[20].

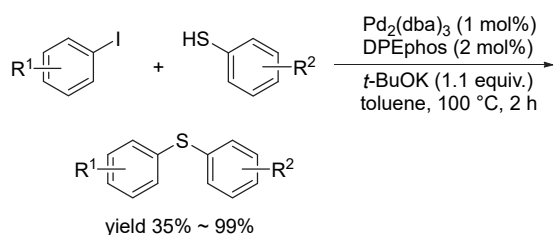
1 以有机含硫物质为硫源

1.1 硫酚/硫醇

硫酚/硫醇类化合物与芳香卤代烃的 C—S 偶联反应是合成不对称芳基硫醚类化合物最主要的途径. 科学家们开发了许多实用的方法. 钯催化剂、铜催化剂和镍催化剂是最常用的催化剂类型. 近年来也出现了一些无过渡金属参与的反应体系.

1.1.1 钯催化剂

2001 年, Schopfer 课题组^[21]报道了一种 Pd₂(dba)₃ 催化的碘代芳烃与硫酚的 C—S 偶联反应, 用于制备二芳基硫醚类化合物(Scheme 1). 该反应体系使用二(2-二苯基膦基苯基)醚(DPEphos)为催化剂配体, 以 *t*-BuOK 为碱, 甲苯为溶剂. 反应在 100 °C 下进行, 仅需 2 h 即可完成反应. 该催化体系简单高效、收率高且底物适用性广.

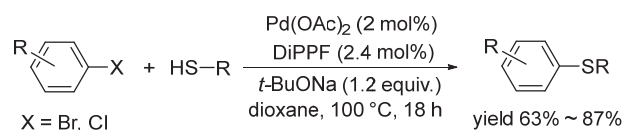


图式 1 Pd₂(dba)₃ 催化的二芳基硫醚合成

Scheme 1 Pd₂(dba)₃ catalyzed synthesis of diaryl sulfide

2004 年, Buchwald 课题组^[22]开发了一种以

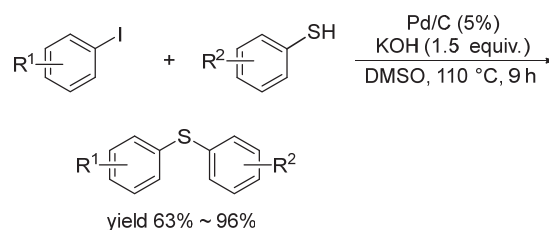
Pd(OAc)₂ 为催化剂和 DiPPF 为配体构建的催化反应体系, 实现芳基卤代物与硫醇(酚)的 C—S 偶联反应(Scheme 2). 反应以 *t*-BuONa 为碱, 在 1,4-二氧六环中进行. 该体系催化效率高, 反应底物适应范围广. 富电子基团和空间位阻基团取代的芳基溴代物和溴代物均能顺利反应, 无需活化基团的芳基氯代物也能适应该反应体系. 而各级脂肪硫醇和芳香硫酚也都能在该反应体系下进行 C—S 偶联反应生成对应的硫醚类化合物. 此外, 该反应体系也能催化次磷化合物与芳基卤化物的 C—P 交叉偶联反应.



图式 2 Pd(OAc)₂ 催化的二芳基硫醚合成

Scheme 2 Pd(OAc)₂ catalyzed synthesis of diaryl sulfide

2009 年, 林旭锋课题组^[23]以碳负载钯(Pd/C)作为催化剂, 在无机强碱氢氧化钾的存在下, 进行碘代芳烃和硫酚的 C—S 偶联反应, 合成二芳基硫醚类化合物(Scheme 3). 反应以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂, 在 110 °C 进行. Pd/C 催化剂廉价易得, 具有大规模工业生产的潜力. 该方法的优点还包括反应能够在无配体条件下进行, 且 Pd/C 催化剂可回收和重复使用.

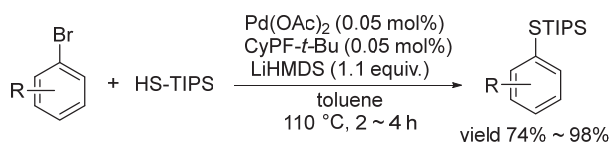


图式 3 Pd/C 催化的二芳基硫醚合成

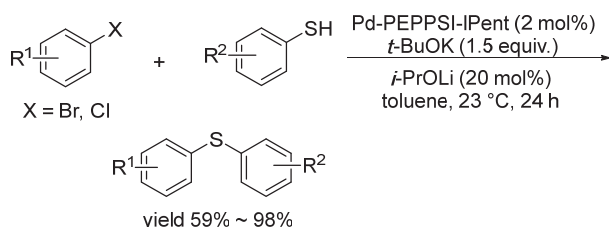
Scheme 3 Pd/C catalyzed synthesis of diaryl sulfide

2010 年, Hartwig 课题组^[24]报道了一种以 Pd(OAc)₂ 为催化剂和 CyPF-*t*-Bu 为配体构建的催化反应体系, 能够进行芳基溴代物与三异丙基硅烷硫醇(TIPS-SH)的 C—S 交叉偶联反应(Scheme 4). 该反应以双(三甲基硅烷基)氨基锂(LiHMDS)为碱, 在 110 °C 的甲苯中进行. 反应体系效率高, 仅需使用 0.05 mol% 的催化剂或配体, 2~4 h 即可完成反应. 此外, 1-溴萘和 TIPS-SH 的 C—S 偶联产物能够在氟化四丁基铵(TBAF)作用下, 很容易地转化为 1-萘硫酚, 为硫酚类化合物的合成提供了一种新途径.

2011 年, Organ 课题组^[25]报道了一种在 Pd-PEPPSI-IPent 催化下, 芳香卤代物与硫酚进行 C—S 交叉偶联反应制备硫醚的方法(Scheme 5). 反应需要 *t*-BuOK 和 *i*-Pr-



图式 4 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 催化的芳基硫醚合成
Scheme 4 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ catalyzed synthesis of aryl sulfide



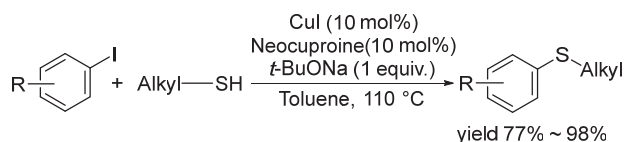
图式 5 Pd-PEPPSI-IPent 催化的二芳基硫醚合成
Scheme 5 Pd-PEPPSI-IPent catalyzed synthesis of diaryl sulfide

OLi 的参与, 在甲苯溶液中进行. Pd-PEPPSI-IPent 作为催化剂的反应活性强, 芳基溴代物与氯代物均能转化为对应的二芳基硫醚. 另外, 该方法反应条件温和, 在室温下即可进行, 并且能够取得非常好的反应收率.

1.1.2 铜催化剂

和钯催化剂相比, 铜催化剂更为稳定和经济, 因此铜催化的 C—S 偶联反应受到了更多的关注. 除了使用简单的铜盐作为催化剂外, 为了提高催化活性和扩展底物范围, 科学家们开发了多种活性更高的纳米铜催化剂或铜配合物, 用于催化 C—S 偶联反应.

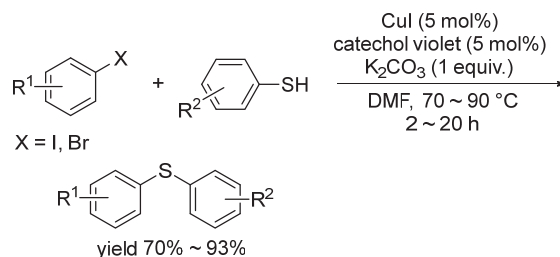
2002 年, Venkataraman 课题组^[26]以 CuI 为催化剂, 新铜试剂(Neocuproine)为配体, 开发了一种能够实现芳基碘代物和硫醇 C—S 交叉偶联的铜催化反应体系(Scheme 6). 反应以 $t\text{-BuONa}$ 为碱, 在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下甲苯中进行. 该反应体系效率高, 能够以高收率获得苯基烷基硫醚类化合物.



图式 6 CuI 催化的芳基烷基硫醚的合成
Scheme 6 CuI catalyzed synthesis of aryl sulfide

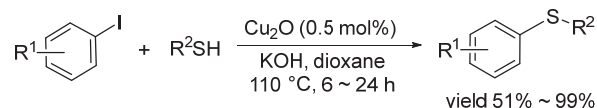
2010 年, Basu 课题组^[27]报道了一种儿茶酚紫作为配体的铜催化的 C—S 偶联反应(Scheme 7). 儿茶酚紫是一种新配体, 具有价格经济的优点. 反应体系利用 CuI 为催化剂, 儿茶酚紫为配体, 以碳酸钾为碱, 在 N,N' -二甲基甲酰胺(DMF)中能够将芳香碘代物或溴代物和硫酚类化合物进行 C—S 偶联反应, 获得二芳基硫醚类化合物. 反应条件温和, 具有普遍的底物适应性. 除了芳

基卤代物, 该反应体系还可促进乙烯基卤化物和各种硫酚之间的 C—S 交叉偶联反应.



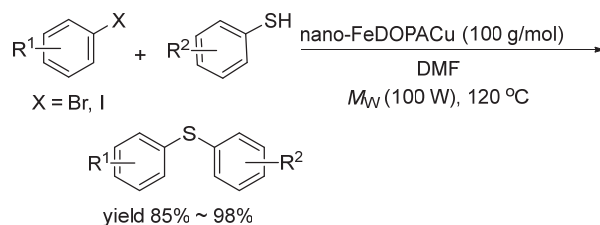
图式 7 以儿茶酚紫为配体进行的铜催化 C—S 偶联反应
Scheme 7 Copper catalyzed C—S coupling reaction using catechol violet as ligand

2011 年, Lee 课题组^[28]报道了一种 Cu_2O 催化芳基碘代物与脂肪硫醇或硫酚的 C—S 交叉偶联反应来制备芳基烷基硫醚和二芳基硫醚的方法(Scheme 8). 该反应体系具备诸多优点, 如催化剂 Cu_2O 价格便宜易得, 催化剂负载量低至 $0.5\text{ mol}\%$, 反应无需额外配体, 具有良好的产率和选择性等. 该反应使用 KOH 为碱, 二氧六环为溶剂, 在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 进行.



图式 8 Cu_2O 催化的芳基烷基硫醚的合成
Scheme 8 Cu_2O catalyzed synthesis of aryl alkyl sulfides

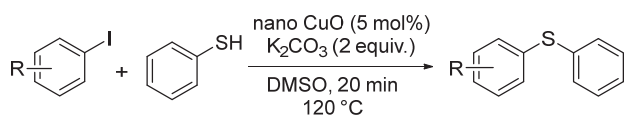
2012 年, Varma 课题组^[29]报道了一种微波促进的 C—S 偶联反应合成二芳基硫醚的方法(Scheme 9). 该反应体系采用一种高活性的磁性纳米铁氧体铜(FeDO-PACu)催化剂(含铜量 0.82%), 催化硫酚与卤代芳烃类化合物的 C—S 偶联反应. 该催化剂易磁分离, 在反应完成后能够经过过滤进行回收, 使得反应的经济性较高. 反应在 DMF 溶液中进行, 仅 25 min 即可完成, 能够以较高收率得到二芳基硫醚类化合物.



图式 9 磁性含铜催化剂催化的二芳基硫醚合成
Scheme 9 Magnetic copper catalysts catalyzed synthesis of diaryl sulfides

2013 年, Park 课题组^[30]报道了一种 CuO 空心纳米球催化的芳基碘代物与硫酚的 C—S 交叉偶联来制备二芳

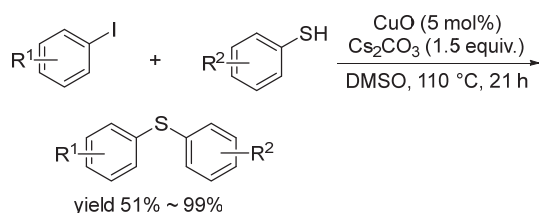
基硫醚与二芳基二硫醚的方法(Scheme 10). 首先, 该课题组采用氨水溶液控制氧化 Cu_2O 纳米立方体, 制备了 CuO 空心纳米球催化剂. CuO 空心纳米球在微波辐射下表现出良好的催化活性, 而且该反应无需加入额外的配体, 仅需添加 2 equiv. K_2CO_3 . 反应以 DMSO 为溶剂, 在非均相的状态下进行. 反应的底物适用性广, 富电子和缺电子的芳基碘代物均能发生反应, 具有明显的产物选择性. 当使用富电子的底物时, 能够获得 95% 以上的二芳基二硫化物. 相反, 在吸电子取代基如硝基的作用下, 仅获得 79% 的转化率, 对单硫醚的产物选择性增加到 66%. 2020 年, Roopan 课题组^[31]报道了一种利用 *Indigofera tinctoria* 叶提取物在光照下合成 CuO 纳米粒的方法, 并将其应用于 2-巯基苯并噻唑与芳香碘代物的 C—S 偶联反应中.



图式 10 CuO 空心纳米球催化的 C—S 偶联反应

Scheme 10 C—S coupling reaction catalyzed by CuO hollow nanospheres

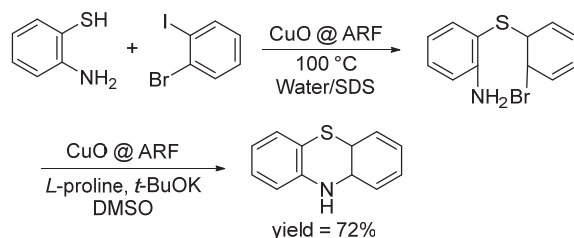
2014 年, Lee 课题组^[32]报道了一种以 CuO 为催化剂, 无配体参与的芳香碘代物和硫酚或脂肪硫醇的 C—S 交叉偶联反应, 能够用于合成不对称二芳基硫醚或芳基烷基硫醚(Scheme 11). 该反应在 110 °C 下进行, 以碳酸铯作为碱, DMSO 为溶剂. 氧化铜催化剂载量为 5 mol%. 该方法底物适用性较好, 对许多官能团, 如羰基、氨基和杂环都具有很强的耐受性. 含有强吸电子基(如硝基)的碘苯和部分芳杂环碘代物在该条件下无需催化剂也能发生 C—S 偶联反应. 2016 年, Ananikov 课题组^[33]通过冷冻扫描电镜等技术发现, 在该类反应中, 氧化铜首先与硫酚或硫醇生成铜盐, 然后起到催化作用.



图式 11 CuO 催化的二芳基硫醚的合成

Scheme 11 CuO catalyzed synthesis of diaryl sulfide

2014 年, Basu 课题组^[34]采用非均相催化剂 $\text{CuO}@-\text{ARF}$, 在无配体条件下实现了芳基碘代物与硫酚之间的 C—S 交叉偶联反应(Scheme 12). 他们使用聚离子型琥珀酸酯树脂对氧化铜纳米颗粒进行包埋, 制备出催化剂 $\text{CuO}@-\text{ARF}$. 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)显示,



图式 12 $\text{CuO}@-\text{ARF}$ 催化的二芳基硫醚合成

Scheme 12 $\text{CuO}@-\text{ARF}$ catalyzed synthesis of diaryl sulfide

CuO 的平均粒径约 2.6 nm. 该催化剂仅催化芳基碘代物进行 C—S 偶联反应. $\text{CuO}@-\text{ARF}$ 具有可回收可循环使用的特点, 能够连续五次循环使用而无活性明显下降. 此外, 作者还发现该催化剂能够用于 C—N 偶联中, 可以用于吩噻嗪环的合成.

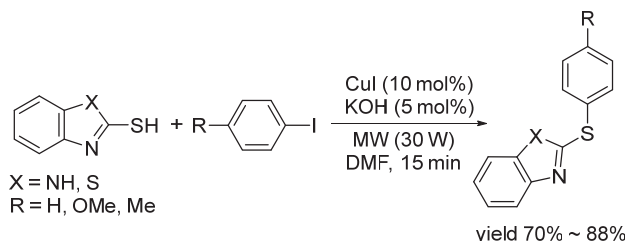
2016 年, Anilkumar 课题组^[35]报道了一种 CuI 催化 C—S 交叉偶联的反应体系, 用于芳(杂)基碘代物与烷基硫醇或芳基硫酚反应合成相应硫醚的方法(Scheme 13). 反应以三乙烯二胺(DABCO)为配体, 碳酸钾为碱, 乙二醇二甲醚(DME)为溶剂, 在 120 °C 反应. CuI/DABCO 催化体系价格经济, 具有良好的化学选择性, 大多数反应具有良好的产率.



图式 13 CuI/DABCO 催化的芳基硫醚合成

Scheme 13 CuI/DABCO catalyzed synthesis of aryl sulfide

2016 年, 张变香课题组^[36]利用微波辐射, 以 CuI 为催化剂, DMF 为溶剂, 在 KOH 的作用下, 实现 2-巯基苯并噻(咪)唑与芳基碘代物的 C—S 偶联反应, 以较高产率得到芳基硫醚类化合物(Scheme 14). 在微波辐射条件下反应迅速, 仅需 15 min 即可完成. 另外, 该反应体系还具有反应体系简单、选择性好和副产物少等优点.

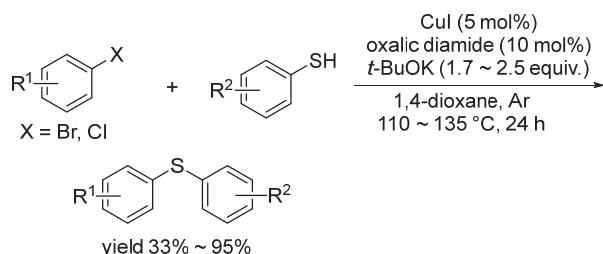


图式 14 微波促进 CuI 的二芳基硫醚合成

Scheme 14 Microwave promoted CuI catalyzed synthesis of diaryl sulfide

2017 年, Lee 课题组^[37]报道了以草酸二酰胺为配体的 CuI 催化体系, 能够实现芳基溴代物和氯代物与硫酚

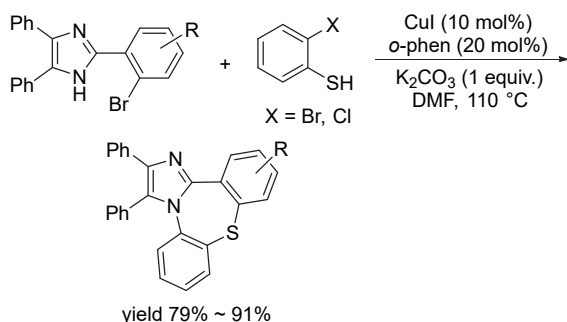
的 C—S 偶联反应, 制备不对称二芳基硫醚(Scheme 15). 草酸二酰胺具有较高的稳定性, 且价格经济, 容易制备. 该反应以 *t*-BuOK 为碱, 在二氧六环中进行. 该反应收率较高, 底物适应范围广, 反应条件对含氟、氯、三氟甲基、胺基和杂环等官能团均有很好的耐受性.



图式 15 以草酸二酰胺为配体的铜催化 C—S 偶联反应

Scheme 15 Copper catalyzed C—S coupling reaction using oxalic diamide as ligand

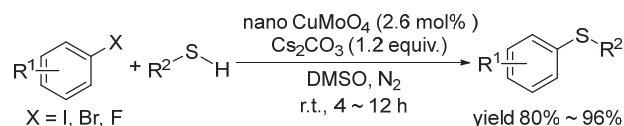
2020 年, 王香善课题组^[38]报道了一种铜催化 2-(2-溴苯基)-4,5-二苯基-1*H*-咪唑与 2-溴苯硫酚的 C—S/C—N 交叉偶联反应, 用于制备 2,3-二芳基二苯并[*b,f*]咪唑并[1,2-*d*][1,4]噻唑啉类化合物(Scheme 16). 经过反应条件筛选, 以 CuI 为催化剂, 以邻菲罗啉为配体构建的反应体系, 能够发生双 Ullmann 偶联反应, 同时构建 C(sp²)—N 和 C(sp²)—S 键, 生成二苯并咪唑[1,4]噻唑啉. 含有吸电子基团(Cl 或 F)和给电子基团(Me 或 OMe)的 2-溴苯环, 在优化的反应条件下均反应顺利, 且产率较高. 2-氯代硫酚和二氯代硫酚均能顺利转化.



图式 16 铜催化的 C—S/C—N 偶联反应

Scheme 16 Copper catalyzed C—S/C—N coupling reaction

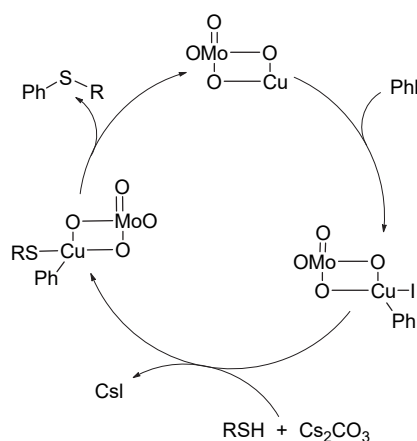
2020 年, Rout 课题组^[39]制备了一种新型双金属掺杂纳米催化剂 CuMoO₄, 并将其应用于卤代芳烃与烷基硫醇或芳基硫酚的 C—S 交叉偶联反应(Scheme 17). 将钼酸铵水溶液滴加到氯化铜水溶液中, 经超声、离心和干燥等操作, 能够获得双金属 CuMoO₄ 纳米颗粒. 以 CuMoO₄ 为催化剂, Cs₂CO₃ 为碱, DMSO 为溶剂构建的反应体系, 能够在室温下成功进行 C—S 交叉偶联. 芳香卤代物的反应性和转化率遵循 ArI > ArBr > ArF 的规律. 有意思的是, 给电子基团取代的硫酚具有更高的反



图式 17 CuMoO₄ 催化的 C—S 偶联反应

Scheme 17 CuMoO₄ catalyzed C—S coupling reaction

应活性. 该催化剂具有工作条件温和、不使用任何配体、金属负载量低、比表面积大和可循环回收利用等优点. 该反应可能的反应机理如 Scheme 18 所示. 首先, CuMoO₄ 催化剂与芳香烃通过氧化加成形成复合物. 接着, 在碳酸铯的帮助下碘和硫酚(醇)发生交换形成催化剂和两种底物的三元复合物. 最后, 经还原消除得到 C—S 偶联产物并重新释放出催化剂.

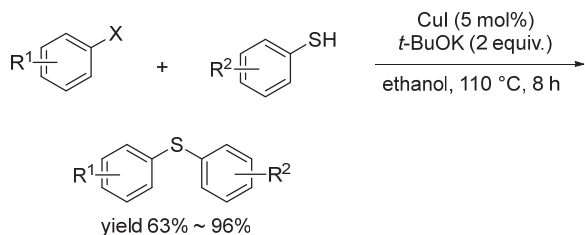


图式 18 CuMoO₄ 纳米粒子催化的 C—S 偶联反应机理推测

Scheme 18 Proposed mechanism of CuMoO₄ nanoparticles catalyzed C—S coupling reaction

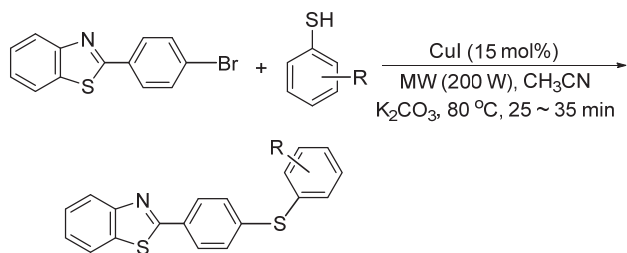
2022 年, Patil 课题组^[40]报道了一种 CuI 催化的硫酚与芳基碘代物的 C—S 交叉偶联反应(Scheme 19). 该反应体系简单, 在低催化剂负荷、无配体条件下即可进行. 反应以 CuI 为催化剂, *t*-BuOK 为碱, 乙醇为溶剂, 在 100 °C 下进行. Hammett 分析表明, 缺电子的芳基碘代物和富电子的噻吩类化合物均能提高偶联反应的速率, 表明这两种反应物可能同时存在于反应速率的决定步骤中. 他们采用密度泛函理论(DFT)计算方法, 评估了 Cu(I)/Cu(III)催化循环中可能存在的 Cu 配合物. 结果表明, [Cu(SPh)₂]⁺K⁺ 这样的铜硫络合物可以启动催化循环, 其中氧化加成步骤是速率决定步骤.

2022 年, Katla 课题组^[41]报道了一种以 CuI 为催化剂在乙腈中进行的微波辅助 C—S 交叉偶联反应(Scheme 20). 该反应以 K₂CO₃ 为碱, 在微波辅助条件下(200 W, 689 kPa)80 °C 反应 25 ~ 35 min, 即可得到二芳基硫醚. 该反应体系适用于多种反应底物, 包括芳(杂)硫酚和脂肪硫醇, 均能与 2-(4-溴苯基)苯并噻唑发生反应, 生成



图式 19 CuI 催化的无配体 C—S 偶联反应

Scheme 19 CuI catalyzed C—S coupling reaction without ligand

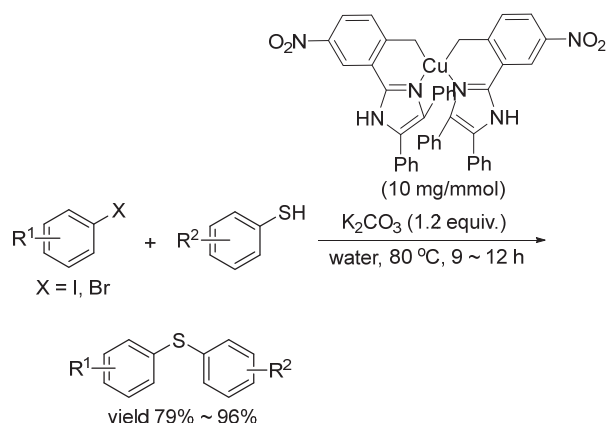


图式 20 微波促进的 CuI 催化的 C—S 偶联反应

Scheme 20 Microwave promoted CuI catalyzed C—S coupling reaction

对应的硫醚。

2022 年, Ghosh 课题组^[42]报道了双[2-(4,5-二苯基-1*H*-咪唑-2-基)-4-硝基酚]铜(II)脱水配合物能够催化芳基卤代物和硫酚/硫醇 C—S 偶联反应的进行, 并得到理想的收率(Scheme 21)。该反应体系以水为溶剂, 显示出很好的环境友好性。给电子基和吸电子基取代的卤代芳烃均能进行反应。具有给电子基团的卤代芳烃产率较高, 而含吸电子基团(如 NO₂)的卤代芳烃则所需更长时间完成反应。另一方面, 给电子基团取代的硫酚和脂肪硫醇均能获得较好收率。



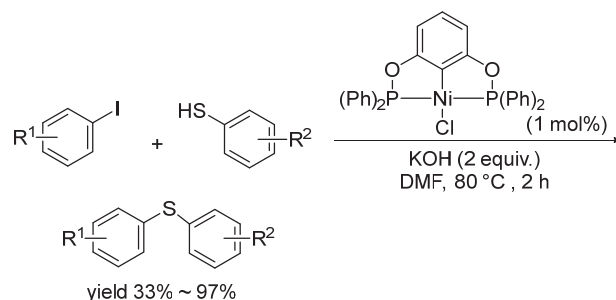
图式 21 Cu(II)配合物催化的 C—S 偶联反应

Scheme 21 Cu(II) complex catalyzed C—S coupling reaction

1.1.3 镍催化剂

2010 年, Guan 课题组^[43]以间苯二酚, Me₂PCl 和

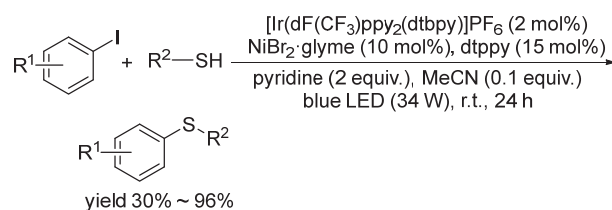
NiCl₂ 为原料, 制备了一种 Ni(II)配合物, 用于催化碘代芳烃和硫酚的 C—S 偶联反应(Scheme 22)。该反应以 DMF 为溶剂, 在 KOH 存在下 80 °C 进行反应。在该反应体系下催化剂用量很低, 1 mol% 的催化剂即可高效催化反应进行, 大部分底物在 0.5~3.0 h 就能得到对应的硫醚产物。核磁共振研究表明, 在催化过程中形成了硫代镍配合物。



图式 22 Ni 配合物催化的 C—S 偶联反应

Scheme 22 Ni complex catalyzed C—S coupling reaction

2016 年, Oderinde 和 Johannes 课题组^[44]报道了一种镍催化的光化学反应实现芳香碘代物与硫醇和硫酚之间的 C—S 偶联反应(Scheme 23)。反应使用 Ir[dF(CF₃)-ppy]₂(dtbbpy)PF₆ 为光催化剂, 将硫醇或硫酚转化为硫自由基, 然后在 NiCl₂•glyme 催化下与芳香碘代物进行偶联反应生成硫醚类化合物。该反应需要添加 dtbbpy 配体, 以吡啶为碱, 乙腈为溶剂, 在 34 W blue 发光二极管(LED)的照射下室温即可反应。该反应无需惰性气体保护, 氧气不影响反应的进行。底物扩展实验表明, 多种硫醇或硫酚均能与芳基碘代物发生反应, 并获得较高收率。高反应活性的硫醇种类包括苄基硫醇、保护的半胱氨酸等伯硫醇, 和环己硫醇、1-苯乙硫醇等仲硫醇。叔硫醇如 1-金刚烷硫醇也能进行反应, 但收率相对较低。

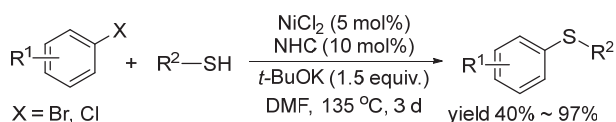


图式 23 Ni/Ir 催化的光介导 C—S 偶联反应

Scheme 23 Ni/Ir catalyzed photoredox mediated C—S coupling reaction

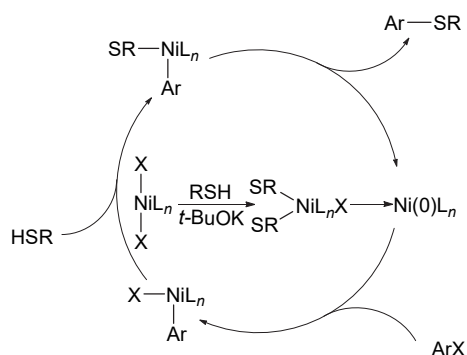
2017 年, 周明东等^[45]报道了 NiCl₂ 催化的芳基溴代物与硫酚/硫醇的 C—S 交叉偶联反应(Scheme 24)。反应使用 5 mol% 的 NiCl₂ 为催化剂, *N*-杂环卡宾(NHC)为配体, 以 *t*-BuOK 为碱, 在 DMF 中进行反应。NiCl₂ 和 NHC 反应能生成 Ni(II)-NHC 配合物, 具有高度稳定性。该反

应在 135 °C 下进行, 需要 3 d 的反应时间. 溴代芳烃带有吸电子基团时, 产率可以达到 95% 以上, 而当带有供电子基团时, 产物的产率偏低 (<70%). 该反应可能的反应机理如 Scheme 25 所示. 二价 Ni 催化剂首先在硫酚和 *t*-BuOK 的作用下生成 Ni(0)L_n, 接着与卤代芳烃进行氧化加成形成复合物. 然后, 硫酚/硫醇通过配体交换取代复合物上的卤素, 最后经还原消除得到 C—S 偶联产物和 Ni(0)L_n.



图式 24 NiCl₂/NHC 催化的 C—S 偶联反应

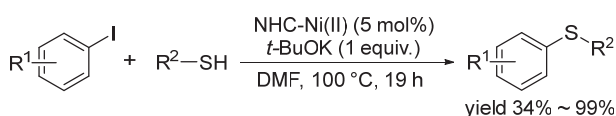
Scheme 24 NiCl₂/NHC catalyzed C—S coupling reaction



图式 25 NiCl₂/NHC 催化的 C—S 偶联反应机理推测

Scheme 25 Mechanism of NiCl₂/NHC catalyzed C—S coupling reaction

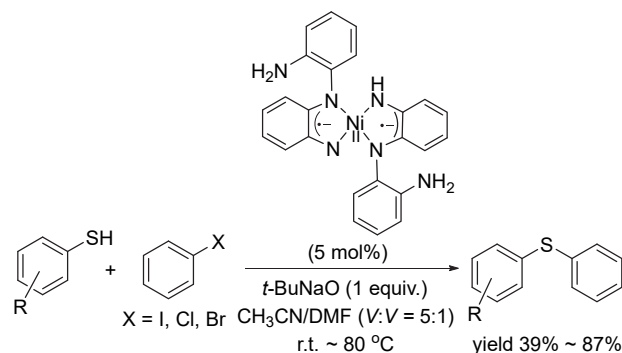
2020 年, Morales-Morales 和 Valdés 课题组^[46]以咪唑、*N*-溴乙基苯二酰亚胺和 NiCp₂ 为原料, 制备了一系列的 NHC-Ni(II) 配合物. 该催化剂能够高效率地催化碘苯与硫酚或硫醇之间的 C—S 偶联反应 (Scheme 26). 反应以 *t*-BuOK 为碱, 在 100 °C 下 DMF 溶液中进行. 在优化反应条件下, [(NHC)Ni(Cp)(Br)] 对脂肪族和芳香族反应底物均有良好的催化活性, 但是对于包括杂环的硫酚, 催化性能较低, 这可能是催化剂螯合作用引起的. 有意思的是, 具有更大位阻取代基的硫醇底物比表现出更高的转化率. 空间位阻较大的底物, 如 2-甲基-2-丙硫醇和 2-丁硫醇, 转化率分别达到 50% 和 79%. 并且, 具有吸电子基团的硫酚底物反应非常活跃. 此外, 具有邻位取代基的底物相对活性较高.



图式 26 Ni(II) 复合物催化的 C—S 偶联反应

Scheme 26 Ni(II) complex catalyzed C—S coupling reaction

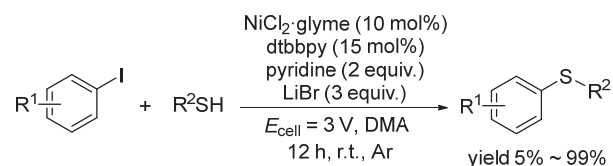
2019 年, Paul 课题组^[47]制备了以芳香二胺为双齿配体, 制备了一种 Ni(II) 催化剂, 并将其应用于室温下催化多种芳(杂)基硫酚和芳(杂)卤代物的 C—S 交叉偶联反应 (Scheme 27). 利用以配体为中心的氧化还原反应, 有效避免高能量 Ni(0)/Ni(II) 或 Ni(I)/Ni(III) 的氧化还原过程, 而且镍和配体在氧化加成/还原消除过程中的协同参与, 使反应能够在温和的条件下进行. *t*-BuONa 介导催化剂配体中的 NH 脱质子化, 然后通过氧化加成添加芳基, 形成 Ni(III) 复合物. PhSH 以 PhS[•] 的形式与 Ni(III) 中心配位, 质子转移到配体 N 原子上, 经还原消除生成二芳基硫醚.



图式 27 Ni(II) 复合物催化的二芳基硫醚的合成

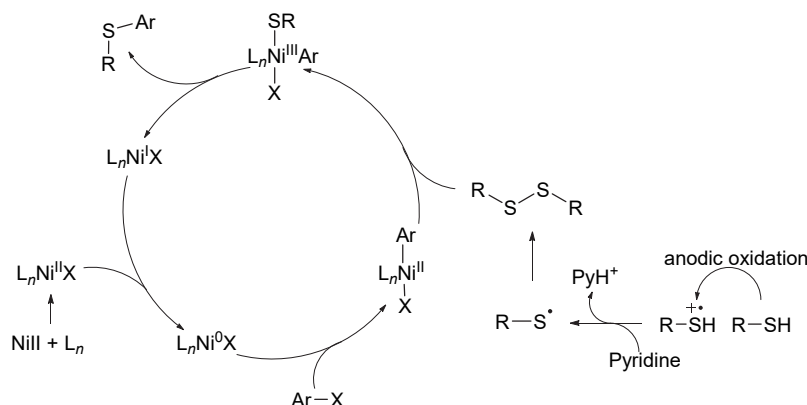
Scheme 27 Ni(II) complex catalyzed synthesis of diaryl sulfide

2019 年, 王毅课题组^[48]报道了一种电化学条件下, NiCl₂•glyme 催化芳基碘和烷基硫醇的交叉偶联反应 (Scheme 28). 反应使用石墨毡电极为阳极, 镍泡沫电极为阴极, 在 3.0 V 电压下进行. 该反应具有优异的底物耐受性, 多种芳(杂)碘代物均能获得较好的反应收率. 他们利用循环伏安法研究了镍催化电化学 C—S 偶联反应的可能机理. 如 Scheme 29 所示, 硫醇在阳极上的单电子转移 (SET) 氧化产生硫醇自由基. 另一方面, 阴极还原 NiCl₂•dtbbpy 产生一个 Ni(0)—X, 然后与芳香碘代物经氧化加成生成 ArNi(II)—X, 从而捕获烷基自由基, 生成 Ni(III) 复合物. 还原消除生成硫醚, 阴极还原再生 Ni(0)—X. 同年, 梅天胜课题组^[49]使用镍泡沫电极和镁牺牲阳极, 在 4.0 mA 直流电解作用下, 使用与上述类似



图式 28 电化学条件下芳香卤代物与硫酚的 C—S 偶联反应

Scheme 28 C—S coupling reaction of aryl halide and aryl thiols under electrochemical condition



图式 29 Ni 催化电化学合成芳基硫醚的反应机理推测

Scheme 29 Mechanism of Ni catalyzed synthesis of aryl sulfide under electrochemical condition

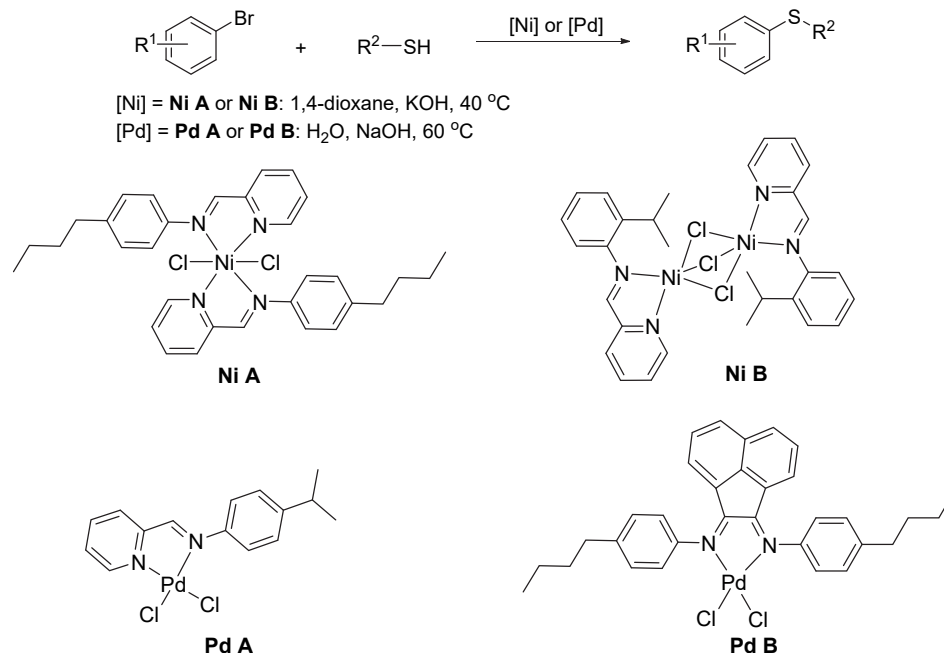
的反应体系, 将卤代烃反应底物扩展到带有吸电子基团的溴代物和氯代物. 该反应体系效率较高, 在 6 h 即可完成反应.

2021 年, Stefan 课题组^[50]利用 α -二亚胺与 Ni(II) 和 Pd(II) 盐制备了四种金属配合物, 用于 C—S 交叉偶联反应 (Scheme 30). 催化剂对空气和湿度均高度稳定. 含杂芳基或烷基的硫醇与各种芳基溴代物, 在上述 Ni 或 Pd 配合物的催化下, 在较低温度下 (40 或 60 °C) 即可完成 C—S 交叉偶联. 反应无需隔绝空气, 并且表现出广泛的底物适应性和官能团耐受性. 长链脂肪硫醇或叔丁基硫醇均能高效地与芳基溴代物进行 C—S 偶联反应.

2021 年, Prieto 和 Nicasio 课题组^[51]使用 $\text{PMe}_2\text{ArPh}_2$ 和 $\text{PMe}_2\text{Ar}^{\text{o-Xyl}_2}$ 等含磷配体, 与 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 反应制备了数种 Ni 复合物催化剂, 并研究其在芳基卤化物与硫酚或

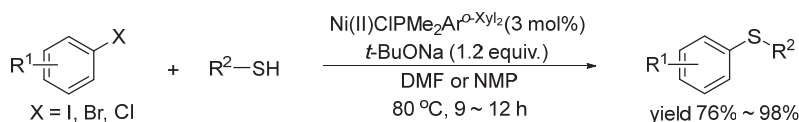
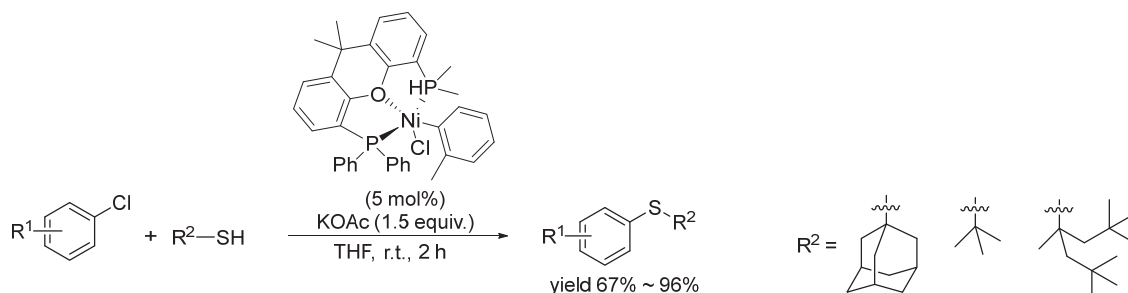
硫醇 C—S 偶联反应中的应用 (Scheme 31). 反应以 $t\text{-BuONa}$ 为碱, 在 DMF 溶剂中进行. 以该催化剂构建的反应体系效率高, 底物适应性广, 能够催化芳基对甲苯磺酸酯、芳基溴代物和氯代物顺利进行反应. 硫酚与脂肪硫醇均能获得较好的反应收率. 立体位阻硫醇, 如叔丁基硫醇, 亦能与芳香卤代烃反应生成对应的硫醚. 此外, 该催化剂还能用在芳香卤代烃与胺的 C—N 偶联反应中.

2022 年, Wagner 和 Fleischer 课题组^[52]报道了一种 Ni(II) 复合物构建的催化体系, 用于芳基氯代物与伯、仲烷基硫醇以及具有挑战性的叔烷基硫醇 (如 1-巯基金刚烷) 的偶联反应 (Scheme 32). 该体系使用在空气中稳定的镍(II) 配合物催化剂, 在室温下即可进行反应. 该催化体系能耐受多种官能团, 并能以优异的产率与多种底



图式 30 Ni(II) 和 Pd(II) 复合物催化的硫醚合成

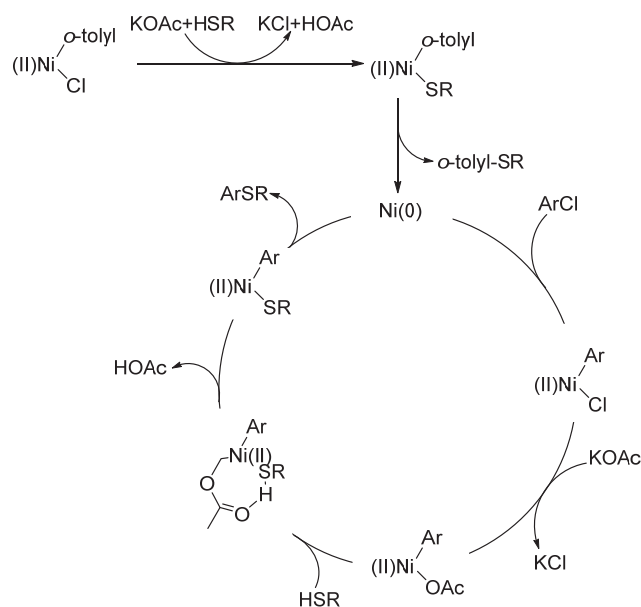
Scheme 30 Ni(II) and Pd(II) complexes catalyzed synthesis of sulfide

图式 31 NiCl(allyl)(PMe₂Ar')催化的 C—S 偶联反应Scheme 31 NiCl(allyl)(PMe₂Ar') catalyzed C—S coupling reaction

图式 32 Ni(II)催化的 C—S 偶联反应

Scheme 32 Ni(II) catalyzed C—S coupling reaction

物(包括药物分子)反应生成硫醚。例如可能的催化机理如 Scheme 33 所示。Ni(II)催化剂中的氯与硫醇进行配基交换,经还原消除生成活性 Ni(0),再与芳基氯化物进行氧化加成形成中间体 Ni(II)复合物。它进一步与乙酸钾进行配体交换,随后乙酸盐促进金属预配位硫醇的脱质子化,最后经还原消除得到硫醚,并再生活性 Ni(0)催化剂。



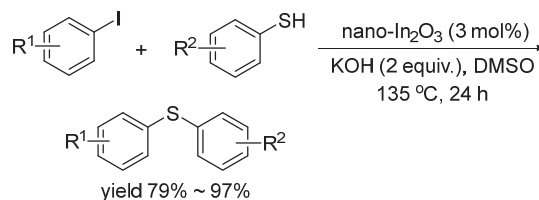
图式 33 Ni(II)催化的 C—S 偶联反应机理预测

Scheme 33 Proposed mechanism of Ni(II) catalyzed C—S coupling reaction

1.1.4 其它反应体系

2009 年, Rao 课题组^[53]以三氧化二铟纳米粒为催化剂,实现了芳基卤代物与硫酚(醇)、二芳基硫醚和 *N*-苯

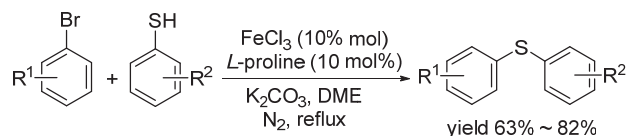
硫基丁二酰亚胺三种不同硫源物质的 C—S 偶联反应 (Scheme 34)。该反应体系无需使用配体试剂即可反应。三种硫源试剂以硫酚(醇)的活性最高,收率最好。底物扩展实验表明,芳基硫酚和烷基硫醇均能顺利地芳基碘代物发生 C—S 偶联反应,而芳杂环硫酚、芳基溴代物和氯代物等底物不适用于该反应体系。



图式 34 三氧化二铟纳米粒催化的 C—S 偶联反应

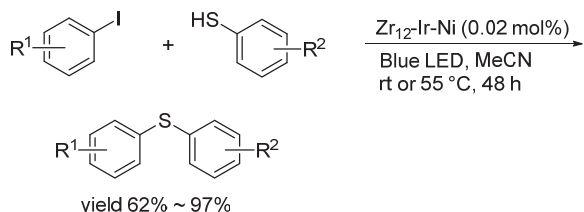
Scheme 34 Nano indium oxide catalyzed C—S coupling reaction

2012 年, 蒋华江课题组^[54]以 FeCl₃ 为催化剂, *L*-脯氨酸为配体构建 C—S 偶联反应体系, 能够实现溴代芳烃与硫酚的高效偶联, 合成二芳基硫醚类化合物 (Scheme 35)。反应以 K₂CO₃ 为碱, 以乙二醇二甲醚为溶剂, 在氮气保护下回流反应。因为 FeCl₃ 和 *L*-丙氨酸经济易得, 因此反应体系有应用于大规模生产的潜力。

图式 35 FeCl₃ 催化的 C—S 偶联反应Scheme 35 FeCl₃ catalyzed C—S coupling reaction

2018 年, Lin 课题组^[55]将 Ir 和 Ni 双催化剂引入到多

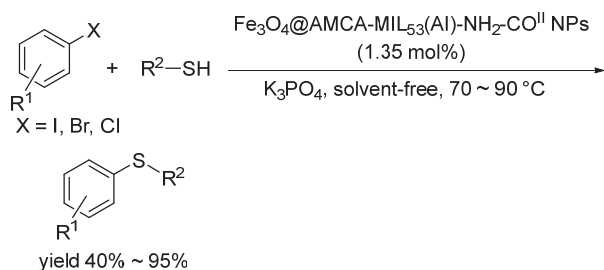
孔的 Zr_{12} MOF 的骨架中, 得到 Zr_{12} -Ir-Ni, 能够有效催化各种芳基碘代物和硫酚之间的 C—S 交叉偶联反应, 合成一系列不对称二芳基硫醚(Scheme 36). 这项工作展示了金属有机框架(MOF)材料中合并光氧化还原催化剂和有机金属催化剂, 从而提高催化活性的能力. 反应催化剂载量低, 仅需 0.02 mol% 的 Zr_{12} -Ir-Ni 催化剂. 反应以乙腈为溶剂, 在蓝光照射下进行. Ir(III)光氧化还原和 Ni(II)催化交叉偶联反应的组合极大地促进了电子和巯基从 Ir 中心向 Ni 中心的转移, 提高了催化效率.



图式 36 Zr_{12} -Ir-Ni 催化的 C—S 偶联反应

Scheme 36 Zr_{12} -Ir-Ni catalyzed C—S coupling reaction

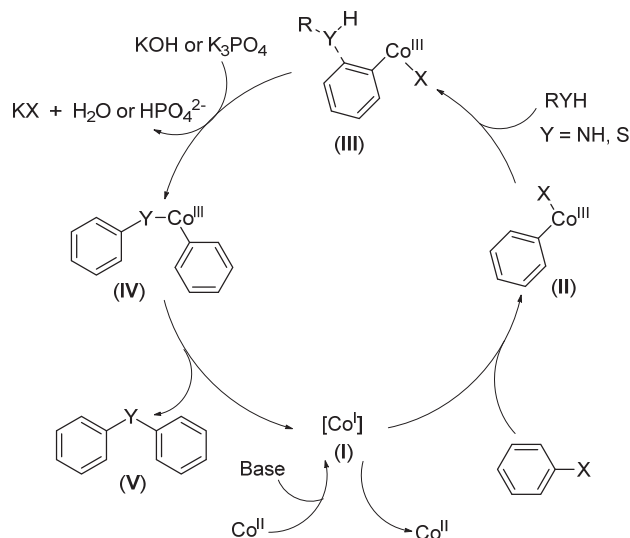
2019 年, Akhlaghinia 课题组^[56]制备了一种磁性纳米复合材料 $AMCA-MIL_{53}@Fe_3O_4(Al)-NH_2-Co(II)$ 纳米颗粒(Scheme 37), 将其应用于芳香碘代物与硫酚之间的 C—S 偶联反应. 该反应无需反应溶剂, 以 K_3PO_4 为碱, 在 70 °C 下进行. 吸电子或给电子基团取代的卤代芳烃发生偶联反应, 目标产物的收率较高. 这种纳米催化剂至少可循环使用 7 次, 且催化活性没有明显下降. 另外, 该催化剂也适用于芳香卤代物与苯胺之间的 C—N 偶联反应. 如 Scheme 38 所示, 可能的反应机理包括五个主要步骤: 首先在碱性条件下(KOH/或 K_3PO_4), Co(II)络合物原位还原为 Co(I), 这是反应机理的起始步骤. 接着, Co(I)和芳基卤代物发生氧化加成形成 Co(III)复合物(II), 随后与硫酚或胺形成复合物(III), 并在碱性条件下转化为(IV), 最后经还原消除得到产物(V), 并再生 Co(I).



图式 37 Co(II)纳米催化剂催化的 C—S 偶联反应

Scheme 37 Co(II) nanocatalyst catalyzed C—S coupling reaction

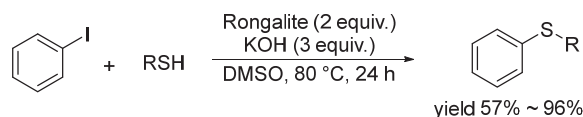
2019 年, 王永辉课题组^[57]用次硫酸氢钠甲醛(Rongalite)作为超电子供体的前驱体进行电子催化的芳基卤化物和硫醇/硫酚的 C—S 偶联反应, 为芳基硫醚的



图式 38 $Fe_3O_4(Al)-NH_2-Co(II)$ 纳米颗粒催化合成芳基硫醚的反应机理推测

Scheme 38 Speculation on the reaction mechanism of aryl sulfide synthesis catalyzed by $Fe_3O_4(Al)-NH_2-Co(II)$ nanoparticles

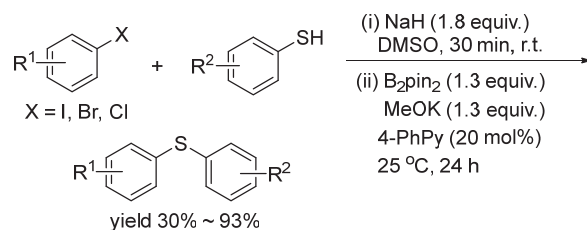
合成提供了一种新方法(Scheme 39). 在 Rongalite 的作用下, 芳香卤代物能够脱卤素转化为芳基自由基, 然后与亲核试剂进行偶联得到相应产物. 碘代芳烃与硫酚或硫醇的 C—S 偶联反应在 KOH 的存在下于 DMSO 溶液中进行, 条件相对温和, 不需要过渡金属催化. 此外, 该反应体系也适用于以芳香卤代物为底物的 C—C, C—P 偶联反应.



图式 39 次硫酸氢钠甲醛催化的 C—S 偶联反应

Scheme 39 Rongalite catalyzed C—S coupling reaction

2021 年, Tortosa 和 Cid 课题组^[58]报道了一种吡啶-硼基配合物作为超电子供体, 通过 $S_{RN}1$ 机制实现芳香碘代物与硫酚之间的 C—S 偶联反应(Scheme 40). 该反应条件温和, 在室温下即可进行, 并且无需过渡金属催化剂. 优化反应条件为以 4-苯基吡啶为催化剂, 以 B_2-



图式 40 吡啶-硼烷复合物促进的 C—S 偶联反应

Scheme 40 Pyridine-boryl complexes promoted C—S coupling reaction

pin₂ 为配体, 反应在 MeOK 存在下进行. 反应底物适用性广, 可以耐受多种含有杂环(如吡啶、嘧啶或苯并噻唑等)的底物. 芳香碘代物反应收率良好, 带吸电子基团(如 CF₃)的芳香溴代物与氯代物也可发生反应, 但收率较低.

1.2 磺酰肼衍生物

1.2.1 磺酰肼

2013 年, Singh 课题组^[59]以磺酰肼为硫源, 开发了一种以芳香卤代烃和苄基卤代物为原料合成硫醚类化合物的方法(Scheme 41). 该反应以 CuI 为催化剂, 在 [DBU][HOAc] (DBU: 1,5-二氮杂二环[5.4.0]十一烯-5)存在下进行. 微波辐射能够显著促进反应进行, 仅需 10 min 即可完成反应. 值得注意的是, 该反应无需其它有机溶剂即可进行. 反应底物适用性广, 芳香溴代物和碘代物, 苄基溴代物和氯代物均能与磺酰肼发生 C—S 偶联反应生成对应的硫醚类化合物.

2018 年, Khungar 课题组^[60]设计并合成了一种水溶性的镍复合物, 用于催化卤代芳烃与芳香磺酰肼的 C—S 偶联反应, 合成二芳基硫醚类化合物(Scheme 42). 该反应在微波辐射下快速进行, 仅需 15 min 即可完成. 反应使用水为溶剂, 催化剂可回收循环使用. 芳香碘代物活性最高, 溴代物和氯代物也可发生反应, 但收率较低.

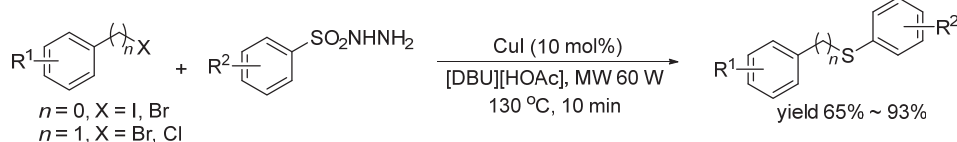
反应机理研究表明, 芳香磺酰肼首先在催化剂作用下转化为硫代磺酸酯, 然后再进入催化循环形成硫醚.

1.2.2 磺酰氯

2017 年, 黄德光课题组^[61]报道了一种镍催化的芳香磺酰氯与芳香碘化物的 C—S 偶联反应, 用于合成不对称二芳基硫醚类化合物(Scheme 43). 该反应以 NiCl₂·glyme 为催化剂, 以 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉为配体, 以锰为还原剂, 以 NaI 和 KF 为添加剂, 在 DMF 溶液中进行反应. 反应机理研究表明, 芳香磺酰氯在锰的作用下首先还原为二芳基二硫醚, 然后在镍的催化作用下与芳香碘代物进行 C—S 偶联反应. 反应底物范围较广, 但有意思的是, 强吸电子基如硝基和三氟甲基取代的反应底物不适合该反应体系.

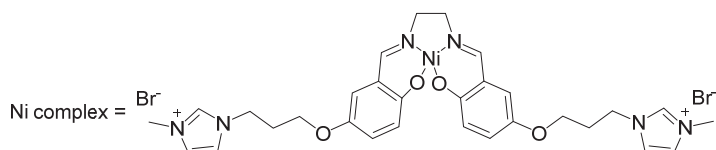
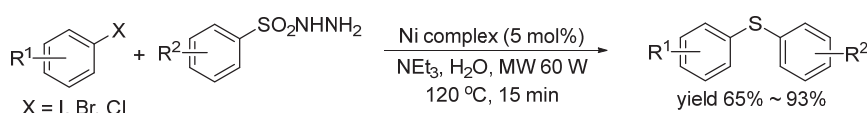
1.2.3 芳基亚硫酸钠

2020 年, 李红喜课题组^[62]采用 2,6-二甲基-1,4-二氢吡啶-3,5-二甲酸二乙酯(HEH)作为可见光催化剂, 研究了芳香卤代烃和芳基亚硫酸钠进行 C—S 偶联反应的催化反应体系. 以 20 mol% HEH 为催化剂, 在碳酸铯存在下, 芳香卤代烃和芳基亚硫酸钠在室温下经光照即可发生偶联反应生成二芳基硫醚类化合物(Scheme 44). 该催化体系反应活性高, 芳(杂)基碘代物、溴代物和氯代物均能发生反应. 缺电子的芳基亚硫酸盐反应更为活跃.



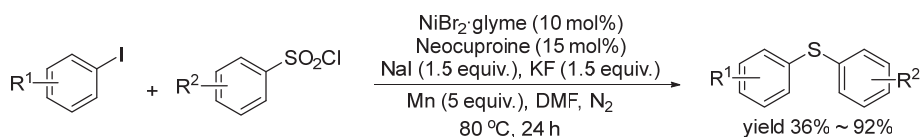
图式 41 微波促进下芳香卤代烃和苄基卤代物与磺酰肼的 C—S 偶联反应

Scheme 41 Microwave promoted C—S coupling reaction of aryl/benzyl halide and sulfonyl hydrazides



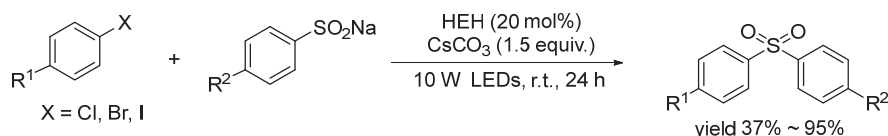
图式 42 微波条件下镍复合物催化的 C—S 偶联反应

Scheme 42 Ni complex catalyzed C—S coupling reaction under microwave irradiation



图式 43 芳香碘代物和芳香磺酰氯的 C—S 偶联反应

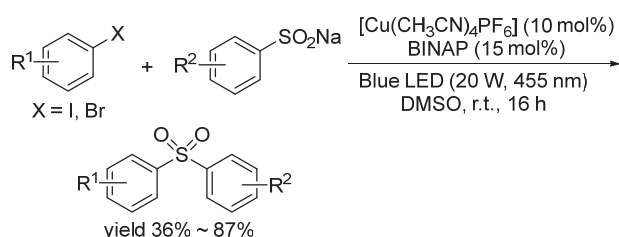
Scheme 43 C—S coupling reaction of aryl iodide and aryl sulfonyl chloride



图式 44 以 HEH 为光催化剂的 C—S 偶联反应

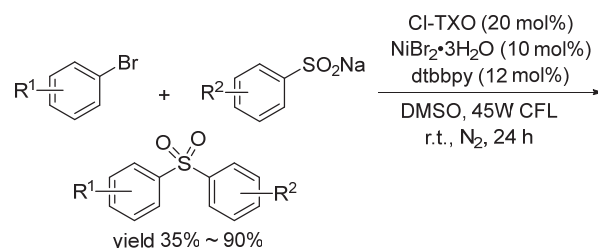
Scheme 44 Photocatalyzed C—S coupling reaction with HEH as catalyst

2021 年, 杨道山课题组^[63]报道了一种可见光促进, 铜催化的芳基卤代物与亚硫酸盐的磺化反应, 合成了一系列的芳基磺类化合物(Scheme 45). 反应以 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 为催化剂, 以联二萘磷(BINAP)为配体, 在 DMSO 中进行, 需要 20 W 蓝光照射. 该方法条件温和, 在室温下进行, 底物适用范围广, 无需加入碱或其它添加物. 芳基溴代物与碘代物均能与亚硫酸盐进行 C—S 偶联反应.

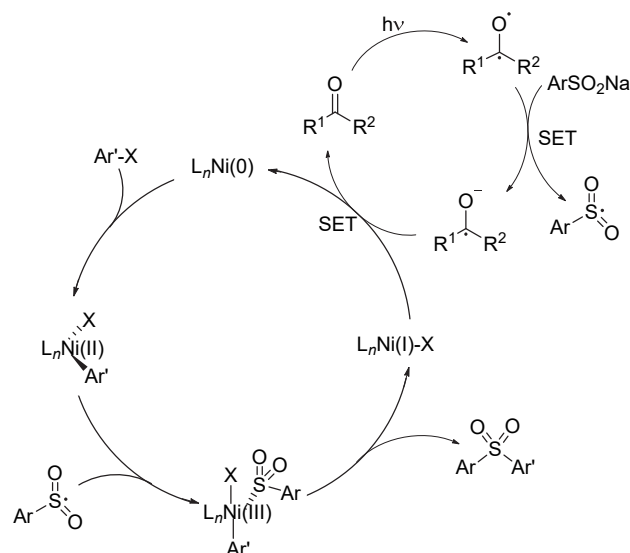
图式 45 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 催化的二芳基磺的合成Scheme 45 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ catalyzed synthesis of diaryl sulfone

2022 年, 李红喜课题组^[64]报道了一种以 2-氯代硫杂蒽酮-9-1 (Cl-TXO)和溴化镍为催化剂的可见光介导芳基溴代物与芳基亚硫酸钠的 C—S 交叉偶联反应(Scheme 46). 通过可见光激发 Cl-TXO, 反应在配体 dtbbpy 的存在下, 在 DMSO 溶液中进行. 该反应体系具有良好的官能团耐受性, 以中等至优良的产率合成二芳基磺类化合物. 可能的反应机理如 Scheme 47 所示, 这种 C—S 交叉偶联反应是通过光氧化还原和镍催化循环之间的电子转移进行的. Cl-TXO 在可见光激发下通过单电子转移将芳基亚硫酸钠转化为自由基 $\text{ArSO}_2\cdot$, 自身则转化为羰基自由基负离子. 后者将 Ni(I)催化剂转化为 Ni(0), 然后与芳基卤代物通过氧化加成生成复合物. 该复合物与 $\text{ArSO}_2\cdot$ 自由基进一步氧化生成 Ni(III)中间体, 最后经氧化还原得到 C—S 偶联产物.

2021 年, 张书宇课题组^[65]报道了一种经对电解法, 在镍催化下进行芳基卤化物与亚硫酸盐的级联还原磺基化反应, 可用于合成芳基磺醚类化合物(Scheme 48). 反应体系以 $\text{Ni}(\text{py})_4\text{Cl}_2$ 为催化剂, 以 dMeObpy 为配体, 在 DMSO 中反应. 该方法适用于芳基碘代物和溴代物, 也用于烷基溴代物与亚硫酸盐的 C—S 偶联反应. 机理研究表明, 在成对电解过程中, 亚硫酸盐在阳极被



图式 46 Cl-TXO/溴化镍催化的二芳基磺的光合成

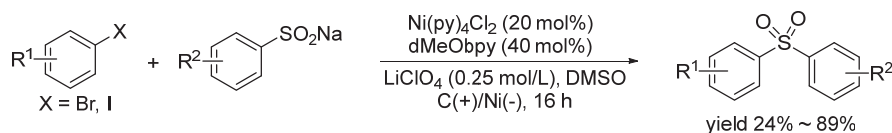
Scheme 46 Cl-TXO/ NiBr_2 catalyzed photo-synthesis of diaryl sulfone

图式 47 Cl-TXO/溴化镍催化的二芳基磺的光合成反应机理推测

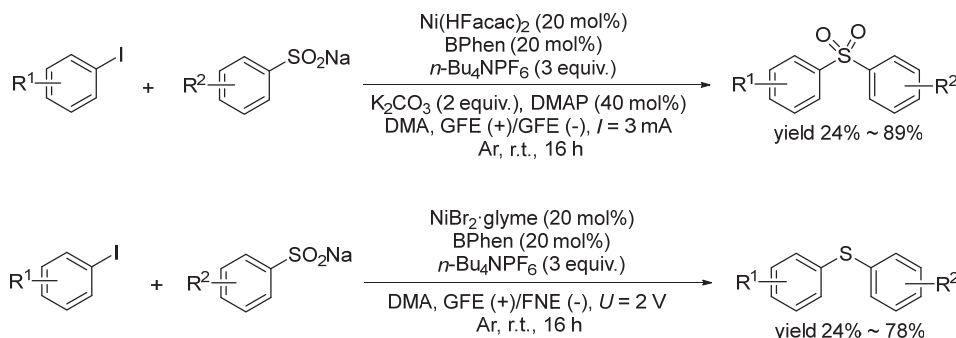
Scheme 47 Proposed reaction mechanism of Cl-TXO/ NiBr_2 catalyzed photo-synthesis of diaryl sulfone

还原为磺基负离子, 经氧化加成形成 Ni(III)复合物, 然后经还原消除得到硫醚.

2022 年, 王毅课题组^[66]通过使用不同的镍催化剂调节碘代物和亚硫酸盐的 C—S 偶联反应, 能够选择性地生成二芳基磺或二芳基磺醚类化合物(Scheme 49). 反应以 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉为配体, $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 为电解质, N,N -二甲基乙酰胺(DMA)为反应溶剂, 在氩气保护下进行. 当使用 $\text{Ni}(\text{HFacac})_2$ 为催化剂, 电流为 3 mA 时, 反应产物为二芳基磺, 在反应体系中添加 K_2CO_3 和 4-二甲氨基吡啶(DMAP)可增加产物选择性. 而使用



图式 48 $\text{Ni}(\text{py})_4\text{Cl}_2$ 催化的成对电解反应合成芳基硫醚类化合物
Scheme 48 $\text{Ni}(\text{py})_4\text{Cl}_2$ catalyzed paired electrolysis for the synthesis of aryl sulfides



图式 49 二芳基砜或二芳基硫醚的选择性电化学合成
Scheme 49 Electrochemistry enabled selective synthesis of diaryl sulfones and diaryl sulfides

$\text{NiBr}_2 \cdot \text{glyme}$ 为催化剂, 电压为 2 V 时, 反应产物则为二芳基硫醚, 并且反应中无需添加 K_2CO_3 和 DMAP.

2022 年, 赵峰等^[67]报道了一种可见光诱导的铱/镍双催化的 C—S 偶联反应, 以芳基卤代物和芳基亚硫酸盐为底物合成二芳基硫醚类化合物(Scheme 50). 反应体系采用 $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ 和 $\text{NiBr}_2 \cdot \text{glyme}$ 为双催化剂, dtbbpy 为配体. 该反应在室温下, 以 DMF/ H_2O 为溶剂, 在蓝光照射下进行. 碘代芳烃、溴代杂环芳烃和吸电子基取代的溴苯能够获得较好收率, 而给电子基取代的溴苯则收率较低.

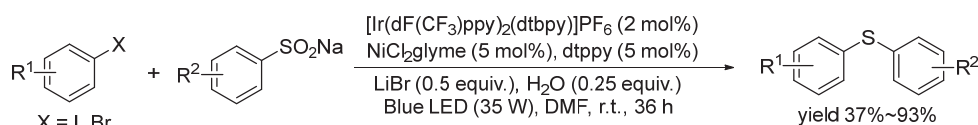
1.2.4 硫代磺酸酯

2022 年, 邵欣欣课题组^[68]直接以硫代磺酸酯为硫源, 与碘代芳烃在镍催化剂作用下发生 C—S 偶联反应合成硫醚类化合物(Scheme 51). 反应以溴化镍为催化剂, 1,10-菲罗啉为配体, 锌为还原剂, 在 DMF 溶液中进

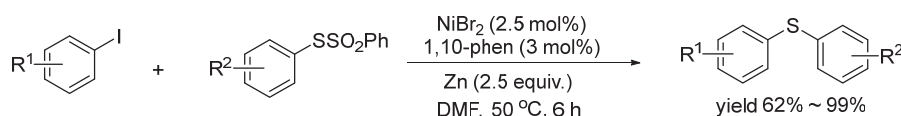
行. 该反应底物适应性好, 吸电子或供电子基团取代的芳香碘代物、碘代炔烃、碘代烯烃和碘代烷均能顺利地与 *S*-苯基硫代苯基砜发生反应, 生成对应的硫醚类化合物. 另外, 该反应也适合于硒醚的合成. 同年, 该课题组^[69]还开发了一系列适合芳基(杂)碘化物、硼酸酯、末端炔烃和重氮盐等多种反应底物与 *S*-苄基硫代对甲苯磺酸酯合成苄基硫醚类化合物的反应体系.

1.3 硫脲

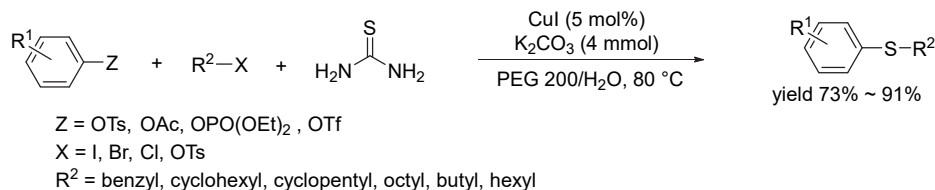
2013 年, Firouzabadi 和 Iranpoor 课题组^[70]报道了一种以硫脲作为硫源, 铜催化的一锅法反应合成不对称硫醚类化合物(Scheme 52). 该反应体系以碘化亚铜为催化剂, 碳酸钾为碱, PEG200 和水为混合溶剂, 在 80 °C 下反应. 该反应体系的底物适应性好. 芳基对甲苯磺酸酯、三氟甲磺酸酯、醋酸酯和磷酸酯均能发生反应, 而卤代烷烃和烷基对甲苯磺酸酯也都是适合的反应底物.



图式 50 铱/镍双催化的 C—S 偶联反应
Scheme 50 Ir/Ni dual-catalyzed C—S coupling reaction



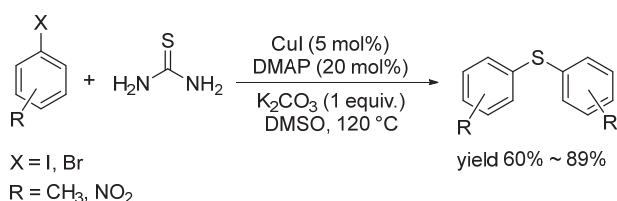
图式 51 硫代磺酸酯为硫源的 C—S 偶联反应
Scheme 51 C—S coupling reaction using thiosulfonate as sulfur source



图式 52 以硫脲为硫源合成芳基烷基醚

Scheme 52 Synthesis of aryl alkyl sulfide using thiourea as sulfur source

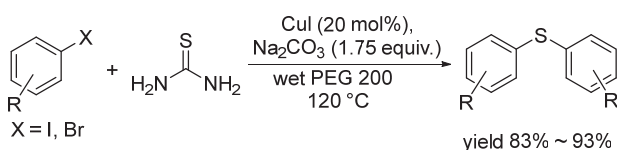
2015 年, Phukan 课题组^[71]以硫脲为硫源, 使用 CuI 和 DMAP 构建了 C—S 偶联反应体系, 能够将芳基卤代物转化为对称的二芳基硫醚(Scheme 53). 反应以 5 mol% CuI 为催化剂, 20 mol% DMAP 为配体, 在 120 °C 下 DMSO 中进行. 该催化体系产率较高, 芳基碘代物和溴代物均能发生反应, 碘代物的活性高于溴代物. 反应机理研究表明反应经历硫酚中间体.



图式 53 以硫脲为硫源合成对称芳基硫醚

Scheme 53 Synthesis of symmetrical diaryl sulfide using thiourea as sulfur source

2017 年, Nowrouzi 课题组^[72]使用含水聚乙二醇为溶剂, 以硫脲为硫源实现卤代芳烃到对称二芳基硫醚的转化(Scheme 54). 反应以 Na₂CO₃ 为碱, 在 120 °C 反应. 该反应体系对各种不同的官能团耐受性良好, 吸电子基与给电子基取代的芳基溴代物和碘代物均能发生反应. 此外, 考虑到反应经历硫酚中间体, 在反应体系中加入氧化剂(如 C₂Cl₆)能够高选择性地获得二芳基二硫化物.

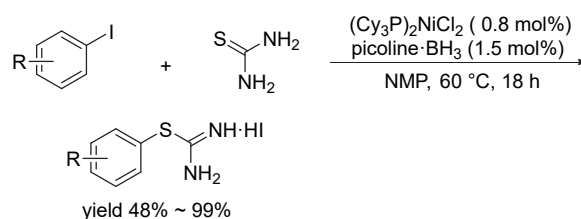


图式 54 以 PEG200 为溶剂合成二芳基硫醚

Scheme 54 Synthesis of symmetric diaryl sulfide using PEG200 as solvent

2019 年, Ball 课题组^[73]报道了一种镍催化芳基碘代物与硫脲的 C—S 交叉偶联反应, 用于制备 S-芳基异硫脲盐(Scheme 55). 反应以(Cy₃P)₂NiCl₂为催化剂, 3-甲基吡啶硼烷为配体, 在 NMP 中进行. 反应条件较为温和, 在 60 °C 即可发生反应. 该反应的底物适应性广, 包括氨基、脲基、乙酰基、(磺)酰胺和酯等多种官能团均耐受良好. 此外, 在反应完成后能够通过沉淀法实现产物的方便分离, 使得该方法具有应用于大规模合成的潜

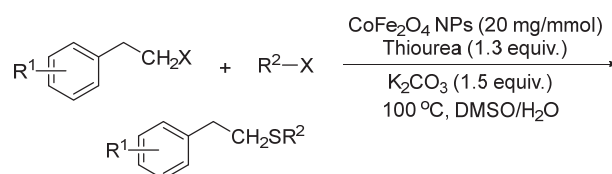
力. 用弱碱处理后, 异硫脲盐能够快速地转化为硫酚, 从而实现原位 S-功能化, 完全不需要分离, 避免处理恶臭、空气敏感的硫酚类化合物.



图式 55 C—S 交叉偶联反应制备 S-芳基异硫脲盐

Scheme 55 Preparation of S-aryl isothiuronium via C—S coupling

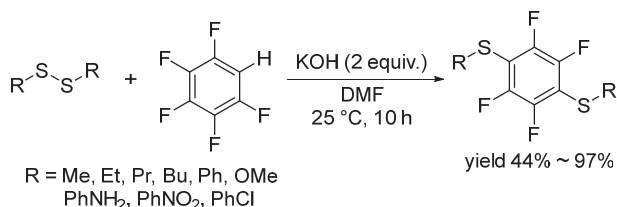
2022 年, Rashid 课题组^[74]制备了一种 CoFe₂O₄ 纳米催化剂, 可用于催化以硫脲为硫源的 C—S 偶联反应(Scheme 56). 首先他们通过水热合成法由 CoCl₂ 和 FeCl₃ 合成 CoFe₂O₄ 纳米催化剂, 然后建立了以苄基卤代物、芳基卤代物和硫脲为反应物的 C—S 偶联反应体系, 合成苄基芳基硫醚类化合物. 该反应需要加入 K₂CO₃, 以 DMSO 和水为溶剂, 在 100 °C 下反应. 溴代芳烃和碘代芳烃均能发生反应, 卤代烷并不适合该反应体系.

图式 56 纳米催化剂 CoFe₂O₄ 催化的芳基苄基硫醚合成Scheme 56 Nonocatalyst CoFe₂O₄ catalyzed synthesis of aryl benzyl sulfide

1.4 二硫醚

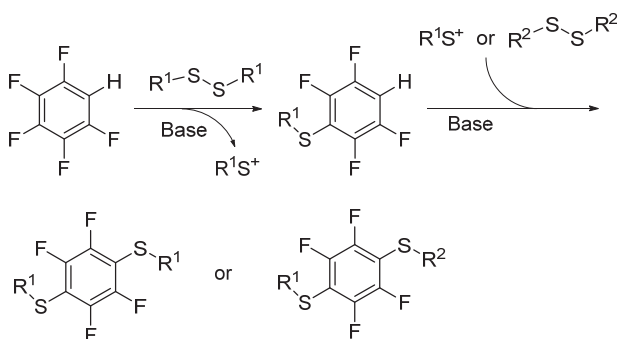
2018 年, 阳年发课题组^[75]报道了一种五氟苯与二硫醚通过连续 C—F 活化/C—S 偶联反应和 C—H 活化/C—S 偶联反应合成二硫代四氟苯的反应(Scheme 57). 该反应条件温和, 室温下就能发生反应, 反应以 DMF 为溶剂, 需要 KOH 参与. 该反应能够得到中等到较好产率的二硫代苯类化合物. 该反应无需过渡金属催化剂, 是一种环境友好的硫代化反应, 但是底物范围相对

比较狭窄. 反应机理研究表明, 五氟苯的 3 位氟原子首先和二硫醚反应生成四氟苯基硫醚, 然后将 C—H 键继续活化, 再次构建一个 C—S 键(Scheme 58). 基于该结果, 使用 1-芳基-2,3,5,6-四氟苯作为底物, 可以获得不对称硫醚产物.



图式 57 二硫代四氟苯的合成

Scheme 57 Synthesis of dithiotetrafluorobenzene



图式 58 无金属催化下合成二硫代四氟苯的反应机理

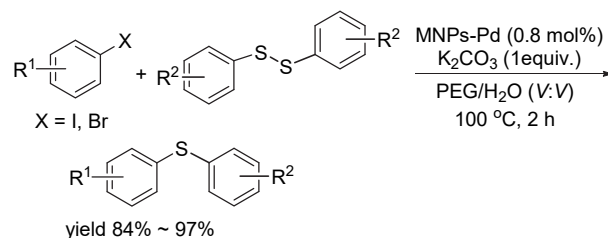
Scheme 58 Mechanism of the synthesis of dithiotetrafluorobenzene without metal catalyst

2022 年, Xu 课题组^[76]报道了一种新型的可用于芳香卤代烃和芳基二硫醚 C—S 偶联反应的高效可回收纳米催化剂(Scheme 59). 将钯配合物固定在 2-氨基吡啶配体修饰的磁性纳米颗粒表面上, 得到纳米钯催化剂 $[\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/2\text{-aminopyridine-Pd(II)}](\text{MNPs-Pd})$. 该催化剂能够在亲水溶剂(PEG/H₂O)中将芳香卤代烃和芳基二硫醚转化为不对称的二芳基硫醚. 反应快速高效, 在 100 °C 下仅需要 2 h 即可完成. 该催化剂还具有制备简便、容易磁分离、可回收性好、钯负载率高等优点, 有应用于大规模合成的潜力.

1.5 其它含硫有机物为硫源

1.5.1 *N*-硫基邻苯二甲酰亚胺

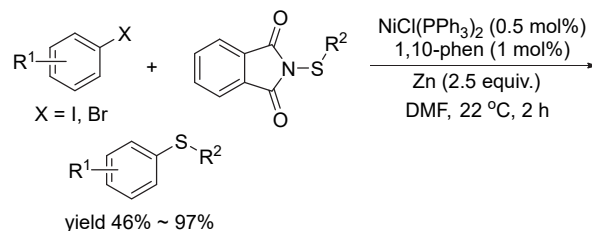
2022 年, 邵欣欣课题组^[77]报道了以 *N*-硫基邻苯二甲酰亚胺为硫源, 与卤代芳烃在镍催化反应体系中发生 C—S 偶联反应, 合成硫醚类化合物的方法(Scheme 60). 反应条件筛选发现以 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 为催化剂, 1,10-菲罗琳为配体, 锌为还原剂的反应体系效率极高, 模型反应能够获得大于 99% 收率的硫醚. 该反应以 DMF 为溶剂,



图式 59 $[\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/2\text{-aminopyridine-Pd(II)}]$ 催化的 C—S 偶联反应

Scheme 59 $[\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/2\text{-aminopyridine-Pd(II)}]$ catalyzed C—S coupling reaction

在 22 °C 进行, 反应时间仅需 2 h, 并且无需碱的参与. 芳基溴代物与碘代物均能获得较高收率, 而氯代物则几乎不能反应. 在机理研究中发现, *N*-硫基邻苯二甲酰亚胺首先生成二硫醚, 然后转化为硫自由基发生反应. 因此, 该反应体系也适合芳基二硫醚与卤代芳烃的 C—S 偶联反应. 2023 年, 该课题组^[78]在继续优化反应条件时发现 NiBr_2 也能有效催化该反应进行.

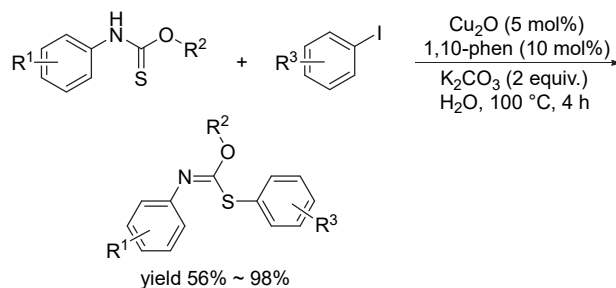


图式 60 *N*-硫基邻苯二甲酰亚胺为硫源的 C—S 偶联反应

Scheme 60 C—S coupling reaction using *N*-thiophthalimide as sulfur source

1.5.2 邻烷基苯基硫代氨基甲酸酯

2020 年, 董志兵课题组^[79]报道了一种以 Cu_2O 为催化剂, 1,10-phen 为配体构建的反应体系, 实现苯基硫代氨基甲酸酯和芳香碘代物的 C—S 偶联反应(Scheme 61). 该反应在水溶液中即可进行, 无需相转移催化剂, 显示出较好的环境友好性. 该方法的底物适应性广, 而且操作简便、容易控制. 带给电子基团的芳基碘化物能得到中等至优异的产率. 具有吸电子基团的底物, 如 Cl 或 Br 可以得到优异产率的目标化合物.

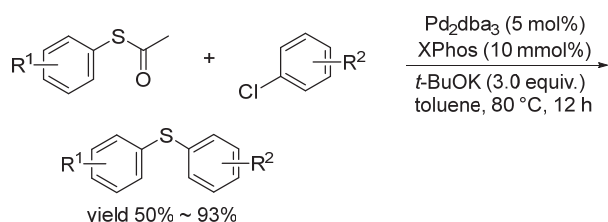


图式 61 铜催化二苯基硫代氨基甲酸酯的合成

Scheme 61 Copper catalyzed synthesis of diphenylcarbamothioate

1.5.3 *S*-苯基硫代乙酸酯

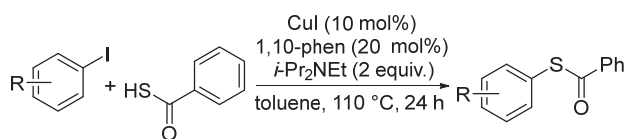
2020 年, 康传清等^[80]报道了一种钯催化的 C—S 偶联反应体系, 以 *S*-苯基硫代乙酸酯与氯代芳烃为底物合成二芳基硫醚类化合物(Scheme 62). 最佳反应条件为: 以 5 mol% $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 为催化剂, 10 mol% XPhos 为配体, *t*-BuOK (3.0 equiv.) 为碱, 在甲苯中 80 °C 反应. 氯(杂)芳烃和 *S*-苯基硫代乙酸酯的底物适用范围极广, 且对多种官能团具有良好的耐受性. 以烷基硫代乙酸为底物时, 未检测到所需产物. *S*-苯基硫代乙酸酯较硫酚类化合物更稳定, 且臭味较小. 芳基氯代物价格经济, 因此该反应体系具有适用大量生产的潜力.

图式 62 *S*-苯基硫代乙酸酯为硫源合成二芳基硫醚

Scheme 62 Synthesis of diaryl sulfide using aryl thioacetates as sulfur source

1.5.4 硫代苯甲酸

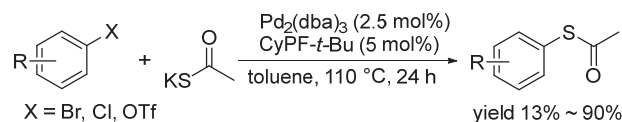
2006 年, Sawada 课题组^[81]报道了一种铜催化的芳基碘化物与硫代苯甲酸的 C—S 偶联反应(Scheme 63). 该催化反应体系以 CuI 为催化剂, 以 1,10-邻二氮杂菲为配体, 以二异丙基乙基胺(DIPEA)为碱, 110 °C 在甲苯中进行反应, 生成对应的 *S*-芳基硫代苯甲酸酯. 反应产物在碳酸钾作用下能够高收率地转化为硫酚类化合物. 该方法适用于缺电子和富电子的芳基碘化物, 也适用于具有空间位阻的反应底物.



图式 63 芳基碘化物与硫代苯甲酸的 C—S 偶联反应

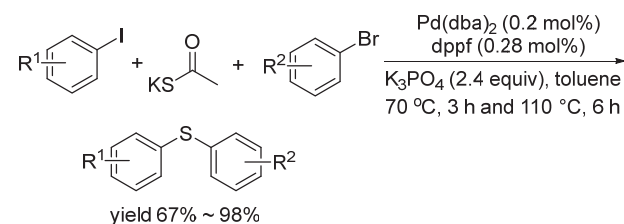
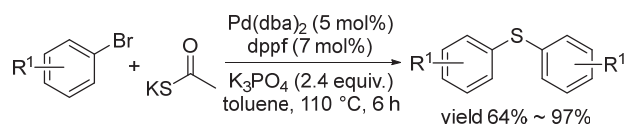
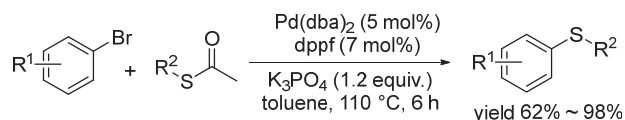
Scheme 63 C—S coupling reaction of aryl iodides and thiobenzoic acid

2010 年, Hoogenband 小组^[82]以 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 和二茂铁配体 CyPF-*t*-Bu 构建催化体系, 成功地实现了芳基卤代物与硫代乙酸钾的 C—S 偶联反应, 用于合成芳基甲基亚砷类化合物(Scheme 64). 反应在 110 °C 下甲苯中进行. 与现有方法相比, 该反应不需要碱性的反应条件即可进行. 通过采用钯催化剂, 将反应底物扩展到芳基溴代物、氯代物及三氟甲磺酸酯.

图式 64 钯催化的 *S*-芳基硫代乙酸酯的合成

Scheme 64 Palladium catalyzed synthesis of *S*-aryl thioacetates

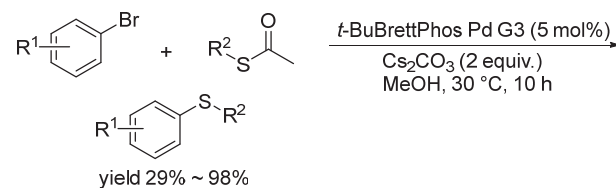
2011 年, Lee 课题组^[83]报道了以硫代醋酸酯或硫代醋酸酯为硫源, 以卤代芳烃合成对称或不对称的芳基硫醚. 以芳香溴代物和硫代醋酸酯为原料, 在 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 和 dppf 构建的反应体系中, 能够进行 C—S 偶联反应生成不对称硫醚. 而在同样的反应体系中, 芳香溴代物和硫代醋酸钾反应能够获得对称的二芳基硫醚. 此外, 通过一锅法先使芳香碘代物与硫代醋酸钾反应, 再加入芳香溴代物继续反应, 能够合成不对称二芳基硫醚(Scheme 65). 上述反应需要加入磷酸钾, 在甲苯中进行反应.



图式 65 以硫代乙酸钾为硫源合成二芳基硫醚

Scheme 65 Synthesis of diaryl sulfide using potassium thioacetate as sulfur source

2022 年, Hopkins 课题组^[84]采用 *t*-BuBrettPhos Pd G3 新型催化剂用于芳基卤化物与硫代乙酸酯的硫醚化反应(Scheme 66). 该反应以碳酸铯为碱, 甲醇为溶剂, 能够得到良好收率的芳基硫醚类化合物. 该反应体系效率高, 在 30 °C 条件下即可进行, 适用于多种反应底物. 芳基、烷基、立体位阻基团等取代的硫代乙酸酯均能够与芳基溴代物顺利进行反应.

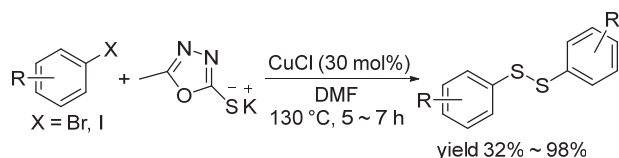


图式 66 以硫代乙酸酯为硫源合成硫醚

Scheme 66 Synthesis of sulfide using thioacetate as sulfur source

1.5.5 5-甲基-1,3,4-噁二唑-2-硫醇钾盐

2012 年, Soleiman-Beigi 等^[85]报道了一种新型的硫源物质与 5-甲基-1,3,4-噁二唑-2-硫醇钾盐反应合成二芳基二硫醚类化合物的方法(Scheme 67). 反应以氯化亚铜为催化剂, 在 DMF 中进行. 5-甲基-1,3,4-噁二唑-2-硫醇钾盐除了作为硫源参与反应外, 还能为反应提供碱性环境, 作为配体参与反应, 具有多种角色, 因此本反应体系无需其它的配体或者碱性物质参与.

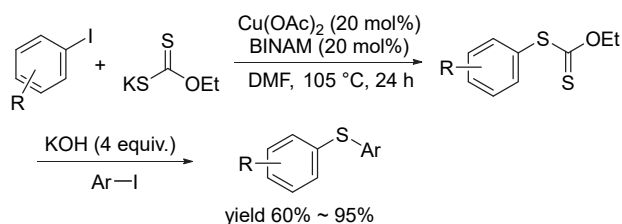


图式 67 以 5-甲基-1,3,4-噁二唑-2-硫醇钾盐为硫源的 C—S 偶联反应

Scheme 67 C—S coupling reaction using 5-methyl-3H-1,3,4-oxadiazole-2-thione as sulfur source

1.5.6 乙基黄原酸钾

2011 年, Sekar 课题组^[86]以乙基黄原酸钾为硫源, 采用铜催化的一锅法由卤代芳烃合成二芳基硫醚(Scheme 68). 乙基黄原酸钾和碘代芳烃在醋酸铜的催化体系中催化发生 C—S 偶联反应生成中间体, 然后再在氢氧化钾的碱性环境下和另一分子的卤代芳烃发生第二次 C—S 偶联反应, 最终生成不对称的二芳基硫醚. 该反应体系也适用于合成对称二芳基硫醚、芳基烷基硫醚和苯并噻唑等多种不同的含硫化合物. 2022 年, Sekar 课题组^[87]同样以乙基黄原酸钾为硫源, 以二芳基 α,β -不饱和酮为原料合成硫代呋喃酮类化合物.



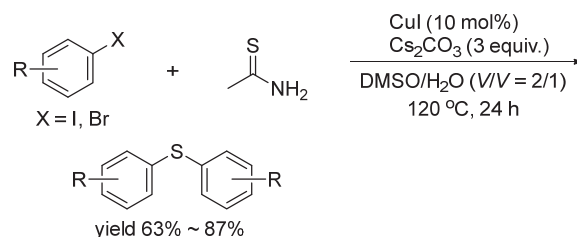
图式 68 以乙基黄原酸钾为硫源的 C—S 偶联反应

Scheme 68 C—S coupling reaction using potassium ethylxanthate as sulfur source

1.5.7 硫代乙酰胺

2011 年, 陶传洲课题组^[88]采用硫代乙酰胺作为硫源, 以碘化亚铜作为催化剂, 碳酸铯提供碱性环境, 在 DMSO/H₂O (2/1, V/V) 溶剂中, 实现芳基卤代物和硫代乙酰胺的 C—S 交叉偶联反应合成对称的二芳基硫醚(Scheme 69). 有意思的是, 在此反应体系中, 硫代乙酰胺比硫脲具有更高的反应收率. 芳香碘代物与含有吸电子基的芳香溴代物能够进行该反应生成对应的硫醚. 该

方法具有良好的官能团耐受性, 适用于多种官能团取代的芳香烃底物. 2013 年, Soleiman-Beigi 课题组^[89]报道了一种类似的反应体系. 以 CuCl 为催化剂, KF/Al₂O₃ 为碱, 在 DMF 中由硫代乙酰胺与芳基卤化物合成对称二硫醚.

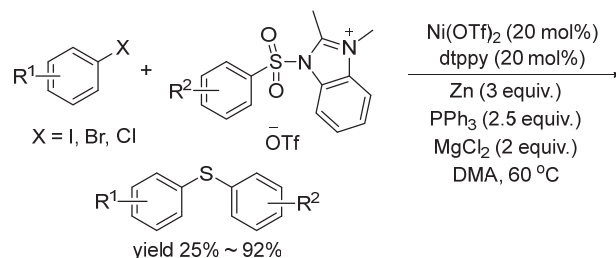


图式 69 硫代乙酰胺作为硫源合成对称二芳基硫醚

Scheme 69 Synthesis of symmetrical diaryl sulfide using thioacetamide as sulfur source

1.5.8 苯并咪唑磺酰胺

2021 年, 王毅课题组^[90]报道了一种以苯并咪唑磺酰胺(IMDN-SO₂R)作为新型硫源的 C—S 键偶联反应(Scheme 70). IMDN-SO₂R 试剂提供了稳定的阳离子前体, 生成一系列高活性的 N—S 中间体, 成功与各种有机卤代物发生交叉偶联反应. 亲电硫源的使用解决了催化剂失活问题. 该反应体系具有广泛的底物适应性和优异的官能团耐受性. 该反应体系以 Ni(OTf)₂ 为催化剂, dtbbpy 为配体, 在 Zn、MgCl₂ 和 PPh₃ 等试剂存在下, 在 DMA 中进行反应, 将芳基卤代物转化为硫醚类化合物. 可能的反应机制如 Scheme 71 所示. 首先, 锌还原 Ni(II) 盐生成活性 Ni(0) 催化剂, 其氧化加成到有机卤化物的 C—X 键上. 随后还原形成 R—Ni(I) 中间体, 在溶剂笼中与芳基硫自由基进行单电子逐步转移, 生成 Ni(II) 复合物. 最后经还原消除得到硫醚产物.

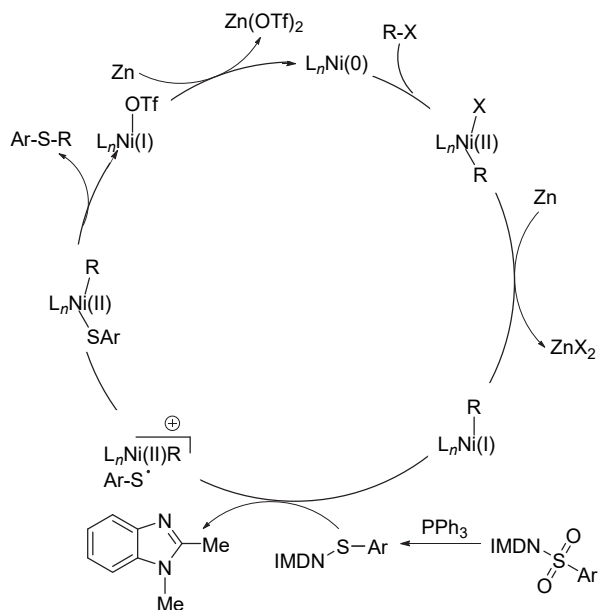


图式 70 卤代芳烃与苯并咪唑磺酰胺硫醚的 C—S 偶联反应

Scheme 70 C—S coupling reaction of aryl halide and IMDN-SO₂R

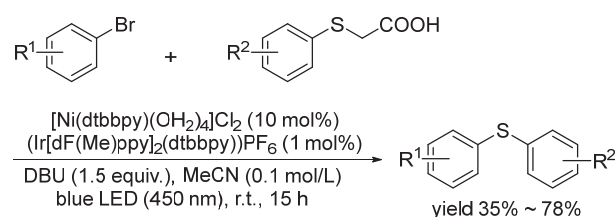
1.5.9 芳基硫乙酸

2021 年, Christian 课题组^[91]报道了采用金属镍和铱配合物为双催化剂, 在 DBU 为碱、450 nm 波长的蓝光条件下催化芳基溴代物与芳基硫乙酸进行 C—S 偶联反应(Scheme 72). 芳基硫乙酸作为新型硫醇前体与芳



图式 71 卤代芳烃与苯并咪唑磺酰胺硫醚的 C—S 偶联反应机理推测

Scheme 71 Possible mechanism of C—S coupling reaction of aryl halide and IMDN-SO₂R



图式 72 芳基硫乙酸与芳基溴代物的 C—S 偶联反应

Scheme 72 C—S coupling reaction of phenylthioacetic acid and aryl bromide

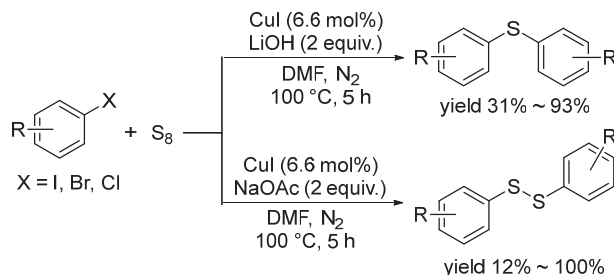
香溴代物反应生成对应的二芳基硫醚。该反应条件温和，在室温下进行。该反应还具有底物适用性广的优点，活性官能团、氮杂环的底物均得到较好的收率。另外，作者还将本方法成功用于多种药物分子的修饰，也能获得不错的收率。

2 以硫单质或无机含硫物质为硫源

2.1 S₈

2013 年, Chen 等^[92]报道以碘化亚铜为催化剂, 催化芳基卤代物和 S₈ 反应生成相应的硫醚类化合物(Scheme 73)。有意思的是, 反应体系中的碱对于产物选择性十分重要。在强碱如 LiOH 的作用下生成二芳基硫醚, 而在弱碱如 NaOAc 的作用下则生成二芳基二硫醚。反应在 100 °C 下 DMF 中进行。难得的是, 芳基氯代物、溴代物和碘代物均能发生反应。

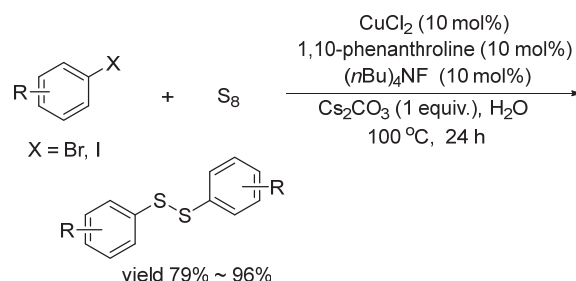
同年, 周向葛课题组^[93]对铜盐和配体进行广泛筛选, 构建了以 CuCl₂ 为催化剂, 1,10-菲罗啉为配体的



图式 73 对称二芳基硫醚与二芳基二硫醚的合成

Scheme 73 Synthesis of symmetric diaryl sulfide and diaryl disulfide

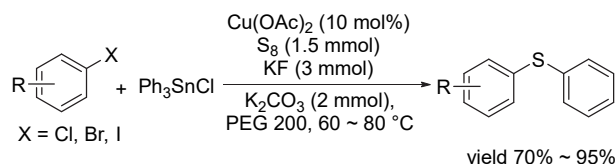
铜催化反应体系, 实现了由芳基卤代物和硫单质合成二芳基二硫醚的反应(Scheme 74)。反应还需要相转移催化剂(*n*Bu)₄NF 和碳酸铯的参与。值得注意的是, 该反应无需有机溶剂, 在水溶液中即能进行。该反应体系同样适合二芳基二硒醚的合成。



图式 74 水溶液中合成二芳基二硫醚

Scheme 74 Synthesis of diaryl disulfide in water

2016 年, Rostami 课题组^[94]报道了一种以 S₈ 为硫源, 在 PEG200 中以氯化三苯基锡和卤代芳基化合物为原料, 在 60~80 °C 下合成不对称二芳基硫醚的方法(Scheme 75)。该反应以醋酸铜为催化剂, 在 KF 和 K₂CO₃ 的存在下进行, 收率较高。芳基碘代物、溴代物和氯代物均能发生反应, 尽管溴代物和氯代物可能需要更长的反应时间。

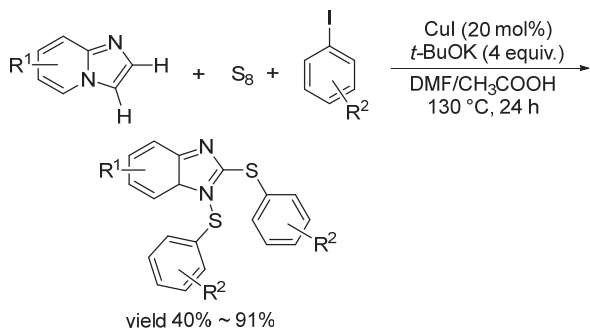


图式 75 芳基卤代物与三苯基氯化锡的 C—S 偶联反应

Scheme 75 C—S coupling reaction of aryl halide and triphenyltin chloride

2019 年, Adimurthy 课题组^[95]报道了一种以单质硫为硫源, 咪唑并[1,2-*a*]吡啶和卤代芳烃为原料, 经“一锅法”合成二芳基硫醚咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物的方法(Scheme 76)。反应以 CuI 为催化剂, *t*-BuOK 为碱, DMF 与醋酸为混合溶剂, 在 130 °C 反应。该反应体系一步构

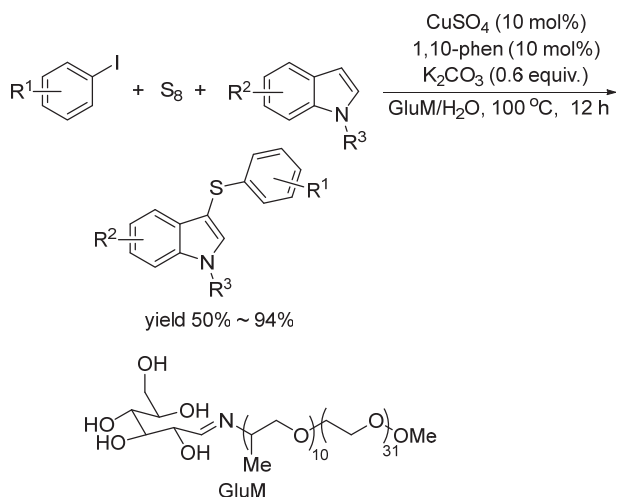
建两个 C—S 键, 具有广泛的底物适应性, 耐受多种官能团. 此外, 当以 2-(2-卤代苯基)咪唑并[1,2-*a*]吡啶为底物时, 通过分子内 C—S 偶联反应, 能够高产率得到苯并噻吩并[1,2-*a*]吡啶类化合物.



图式 76 二芳硫基咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物的合成

Scheme 76 Synthesis of disulfenylated imidazo[1,2-*a*]pyridine

2022 年, 周少东等^[96]建立了一种在水胶束条件下由咪唑、芳基碘代物和单质硫进行的 C—S 交叉偶联反应, 用于合成 3-芳硫基咪唑类化合物(Scheme 77). 反应在 100 °C 下进行, 以 CuSO₄ 为催化剂, 1,10-phen 为配体, K₂CO₃ 为碱. Cu 催化剂与糖基表面活性剂 GluM 形成的胶束之间的协同作用可以稳定巯基自由基, 进一步通过单电子转移在咪唑上引发 C—S 偶联反应. 值得注意的是, 水胶束体系具有可以回收再利用, 提高反应产率等优点, 避免使用传统有机溶剂, 具有绿色经济的特点. 该方法还可以推广到 C—Se 偶联反应中.



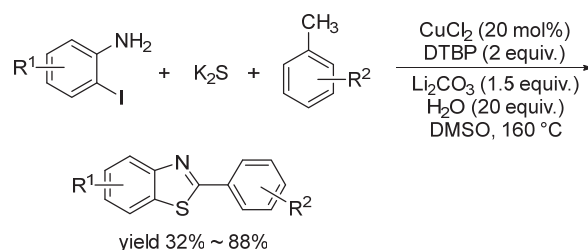
图式 77 水溶性胶束介导的 C—S 偶联反应

Scheme 77 Micelle-mediated C—S coupling reaction

2.2 K₂S

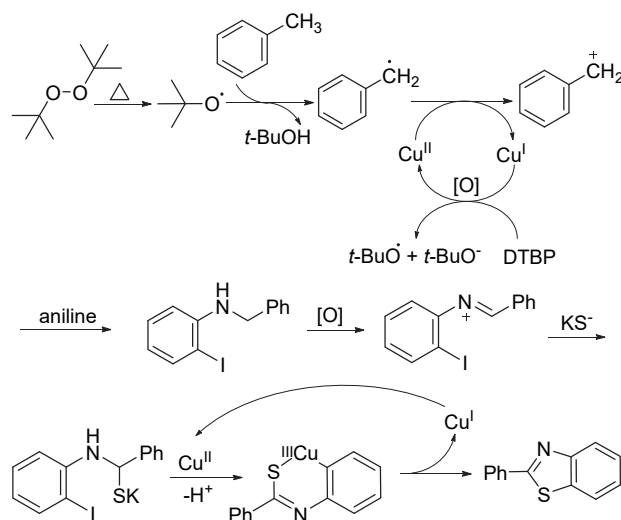
2019 年, 江焕峰课题组^[97]报道了一种铜催化的邻碘苯胺、硫化钾和甲基芳烃的氧化环化反应, 合成各种 2-芳基苯并噻唑类化合物(Scheme 78). 该反应以 CuCl₂

为催化剂, 二叔丁基过氧化物(DTBP)为配体, Li₂CO₃ 为碱, 160 °C 在 DMSO 中进行. 对 2-碘苯胺衍生物芳环上取代基的研究表明, 给电子基团(4-甲基、4-甲氧基、5-甲氧基)和吸电子基团(COOCH₃、CF₃、NO₂、CN)均与该催化体系相容, 并以中等至优异的产率转化为对应产物. 该转化通过苄基 C(sp³)—H 活化、甲基芳烃的氧化和环化反应三步完成, 可能的反应机理如 Scheme 79 所示. 首先, 在 DTBP 的作用下生成叔丁氧自由基, 将甲苯转化为苄基自由基. 2-碘苯胺与苄基自由基进行 C—N 偶联得到 *N*-苄基苯胺, 随后经氧化得到亚胺阳离子. K₂S 通过亲核攻击形成 C—S 键, 并在 Cu(II) 催化下进行 C—S 偶联形成最终产物.



图式 78 2-芳基苯并噻唑的合成

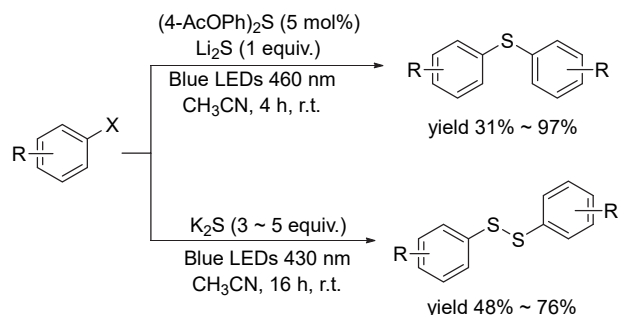
Scheme 78 Synthesis of 2-aryl benzothiazole



图式 79 Cu 催化合成 2-芳基苯并噻唑的反应机理

Scheme 79 Reaction mechanism of Cu catalyzed synthesis of 2-aryl benzothiazole

2022 年, 陈庆安课题组^[98]报道了一种选择性的可见光诱导 C—S 键形成的反应(Scheme 80). 该反应以芳基碘代物与无机硫化物硫化锂或硫化钾为底物, 在蓝光照射下室温下进行反应. 有意思的是, 反应具有产物选择性, 在不加光催化剂二(4-乙酰氧基苯基)硫醚的条件下生成二芳基二硫醚, 而在加入光催化剂的条件下则生成对称的二芳基硫醚. 芳基碘代物及活化的芳基溴代物



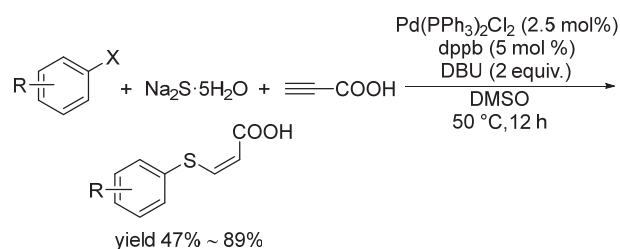
图式 80 光诱发的选择性 C—S 键构建

Scheme 80 Photo-induced selective construction of C—S bond

和氯代物均能发生反应。

2.3 Na₂S

2013 年, Song 和 Lee 课题组^[99]以 Pd(PPh₃)₂Cl₂ 和 1,4-双(二苯基膦)丁烷(dppb)构建催化体系, 从芳基卤代物、五水硫化钠和丙炔酸出发合成(Z)-3-苯硫基丙烯酸类化合物(Scheme 81). 反应体系中需要加入 DBU, 以 DMSO 为溶剂, 在 50 °C 下即可发生反应. 反应产物能够在酸性条件下方便地转化为硫代色酮类化合物. 反应机理研究表明, 该反应经历硫酚中间体, 并且可以进行硫酚的分离, 因此在不加丙炔酸的条件下可以作为合成硫酚的方法.



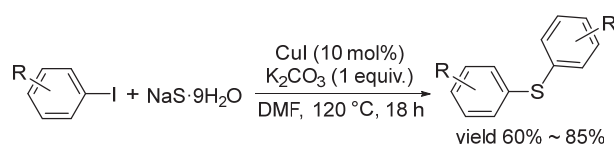
图式 81 (Z)-3-苯硫基丙烯酸类化合物的合成

Scheme 81 Synthesis of (Z)-3-phenylthioacrylic acid

2011 年, 李亚明课题组^[100]报道了一种高效的以 Na₂S·9H₂O 为硫源选择性合成二芳基硫醚类化合物的方法(Scheme 82). 以碘代芳烃为底物, CuI 为催化剂, K₂CO₃ 为碱, 在 DMF 中反应合成二芳基硫醚类化合物. 该方法具有反应体系简单, 催化剂无需配体, 底物适应范围广等优点. 此外, 作者还报道了先将碘代芳烃与 Na₂S 反应成二硫醚, 然后在与卤代芳烃反应合成不对称二芳基硫醚的方法.

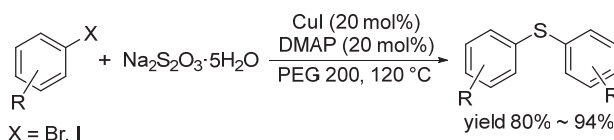
2.4 Na₂S₂O₃

2016 年, Nowrouzi 等^[101]使用聚乙二醇 200 为溶剂, 以 Na₂S₂O₃ 为硫源, 以卤代芳烃为底物在 CuI 催化下合成二芳基硫醚(Scheme 83). 反应中以 DMAP 为碱在 120 °C 下发生反应. 在该反应体系中, 芳基溴代物与碘代物均能发生反应, 并且对多种官能团具有良好的耐



图式 82 对称二芳基硫醚的合成

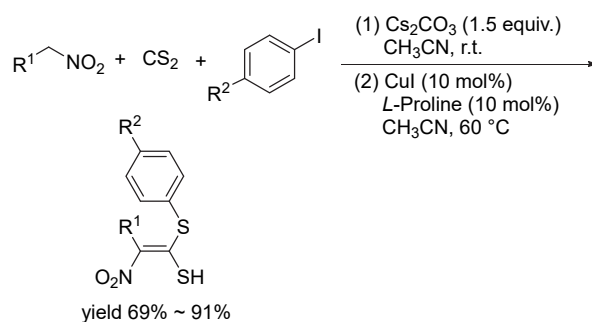
Scheme 82 Synthesis of symmetrical diaryl sulfide

图式 83 以 Na₂S₂O₃ 为硫源合成二芳基硫醚Scheme 83 Synthesis of diaryl sulfide using Na₂S₂O₃ as sulfur source

受性.

2.5 CS₂

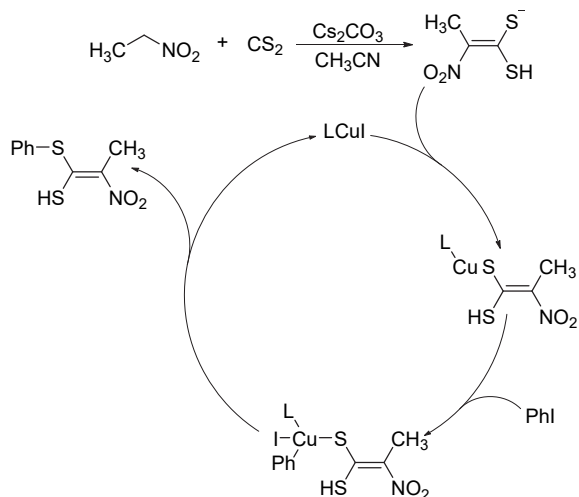
2018 年, Adib 课题组^[102]报道了一种高效的铜催化 C—S 键形成体系, 以硝基烷烃、CS₂、芳基碘化物为底物, 在 CH₃CN 中一锅法合成芳基烯基硫醚(Scheme 84). 该催化体系是以 CuI 为催化剂, L-脯氨酸为配体. 该方法具有广泛的底物范围和高效的催化活性, 即使在室温下也能转化芳基碘代物. 此外, 活化的芳基溴代物也能得到很好的收率. 该反应不需要昂贵的金属催化剂、不需要高温、不需要惰性气氛, 还具有易于提纯和成本经济的优点. 可能的反应机理如 Scheme 85 所示. 首先, CS₂ 在碳酸铯存在下与硝基乙烷反应生成亲核试剂, 与铜(I)催化剂发生配体交换得到复合物, 然后通过与碘苯进行氧化加成, 以及还原消除实现 C—S 偶联, 生成 2-硝基-1-(苯基亚砷)-1-丙烯-1-硫醇.



图式 84 芳基烯基硫醚的合成

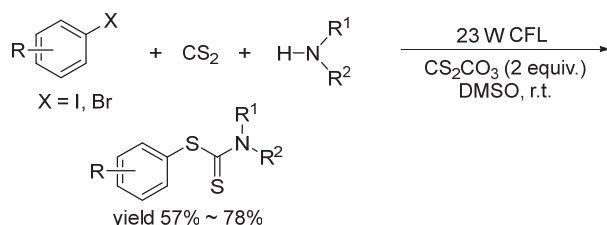
Scheme 84 Synthesis of aryl alkenyl thioether

2019 年, 杨道山课题组^[103]报道了一种可见光促进合成 S-芳基二硫代氨基甲酸酯的多组分反应体系(Scheme 86). 以芳基碘代物或溴代物为底物, 二硫化碳为硫源, 仲胺为胺源, 在 23 W 紧凑型荧光灯(CFL)作用下室温即可合成多种 S-芳基二硫代氨基甲酸酯类化合



图式 85 芳基烯基硫醚的合成反应机理推测

Scheme 85 Predicted reaction mechanism of synthesis of aryl alkenyl thioether



图式 86 S-芳基二硫代氨基甲酸酯的合成

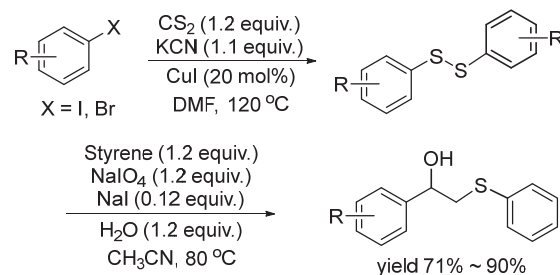
Scheme 86 Synthesis of S-aryl dithiocarbamates

物。多种芳基卤化物与 CS_2 和胺反应得到了相应产物, 产率中等至良好。反应活性遵循芳基碘化物 > 芳基溴化物的顺序, 芳基氯化物不能发生反应。取代基的电子效应对反应有明显的影响, 带有吸电子基团的芳基碘化物显示出高的反应活性, 而带有给电子基团的芳基碘化物反应活性显著下降。

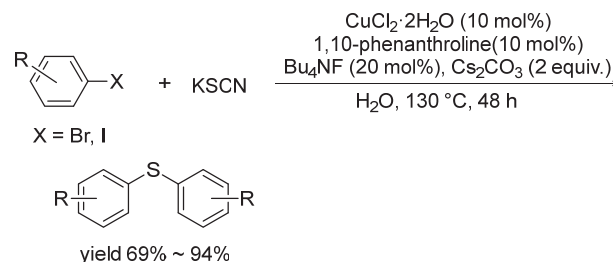
2023 年, Nowrouzi 课题组^[104]报道了一种芳基卤化物区域选择性地合成 β -羟基硫醚的反应(Scheme 87)。反应以二硫化碳作为硫源, 首先与 KCN 反应生成二硫代甲酸盐, 在碘化铜催化下与芳基卤代烃反应生成 S-苯基二硫代甲酸盐, 在空气中转化为二芳基二硫化物。二硫基二硫化物在碘的作用下活化, 对苯乙烯双键进行加成和水化生成 β -羟基硫醚类化合物。该反应体系适合具有给电子基的芳基卤代物, 不适合具有吸电子的芳基卤代物或环烷基卤代物。

2.6 KSCN

2011 年, 周向葛课题组^[105]以硫氰化钾为硫源, 开发了一种在水相中进行的由碘代芳烃合成二芳基硫醚的反应体系(Scheme 88)。反应使用水合氯化铜为催化剂, 用 1,10-phen 为配体, 碳酸铯为碱, Bu_4NF 为相转

图式 87 β -羟基硫醚的合成

Scheme 87 Synthesis of β -hydroxy sulfides



图式 88 以 KSCN 为硫源合成对称二芳基硫醚

Scheme 88 Synthesis of symmetrical diaryl sulfide using KSCN as sulfur source

移催化剂, 在 130 °C 下进行, 反应时间为 48 h。各种芳基溴代物和碘代物均能被转化为对称的二芳基硫醚。通常芳基碘代物具有更高的产率。该方法使用水作为反应溶剂, 是一种环境友好的合成方法。

3 结论和展望

总结了近 20 年以来以芳基卤代物等底物与不同含硫物质的 C—S 键偶联反应研究进展, 根据硫源物质的种类进行总体概述。硫酚或硫醇是构建 C—S 键的经典硫源物质, 化学家们围绕硫酚或硫醇与芳香卤代烃的 C—S 偶联反应, 开发出种类丰富的催化或非催化反应体系, 为硫醚等含硫物质的合成提供了丰富的选择。因为硫酚或硫醇具有较高毒性、恶臭、污染环境以及危害健康等缺点, 使用受到一定限制。近年来出现了众多安全性更好的新型硫源物质, 为 C—S 偶联反应的发展注入了新的活力, 为含硫物质的化学合成提供了更多的发展空间。另外, 近年来随着光化学、电化学的不断发展, C—S 偶联反应已经悄然发生了一些变化, 光催化或电催化的 C—S 偶联反应具有更加温和的反应条件和更高的反应收率, 但这些方法的普适性仍需要继续发展。随着人们对原子经济以及绿色化学的关注和重视, 对更多原子经济型和环境友好的 C—S 偶联反应的开发具有十分重要的现实意义, 这仍是今后一段时间内科研工作者们探索的重点方向。

References

- [1] Shin, H. W.; Jin, X. H.; Gim, M. J.; Kim, I. H.; Kim, Y. Y. *Anim. Biosci.* **2023**, *36*, 776.
- [2] Liu, Z.; Li, M.; Wang, S.; Huang, H.; Zhang, W. *Mar. Drugs* **2022**, *20*, 765.
- [3] Shoaib, S.; Ansari, M. A.; Ghazwani, M.; Hani, U.; Jamous, Y. F.; Alali, Z.; Wahab, S.; Ahmad, W.; Weir, S.A.; Alomary, M.N.; Yusuf, N.; Islam, N. *Cancers (Basel)* **2023**, *15*, 697.
- [4] Domán, A.; Dóka, É.; Garai, D.; Bogdándi, V.; Balla, G.; Balla, J.; Nagy, P. *Redox. Biol.* **2023**, *60*, 102617.
- [5] Li, N. S. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1257.
- [6] Haruki, H.; Pedersen, M. G.; Gorska, K. I.; Pojer, F.; Johnsson, K. *Science* **2013**, *340*, 987.
- [7] Shen, C.; Zhang, P.; Sun, Q.; Bai, S.; Hor, T. S. A.; Liu, X. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 291.
- [8] Hartwig, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1534.
- [9] Beletskaya, I. P.; Ananikov, V. P. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1596.
- [10] Jing, D.; Lu, C.; Chen, Z.; Jin, S.; Xie, L.; Meng, Z.; Su, Z.; Zheng, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 14666.
- [11] Lu, C.J.; Xu, Q.; Feng, J.; Liu, R.R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216863.
- [12] Bisz, E.; Szostak, M. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 3964.
- [13] Nasrollahzadeh, M. *Molecules* **2018**, *23*, 2532.
- [14] He, Z.; Wu, D.; Vessally, E. *Top. Curr. Chem. (Cham)*. **2020**, *378*, 46.
- [15] Zhao, W.; Zhang, F.; Deng, G. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 291.
- [16] Karreman, S.; Karnbrock, S.B.H.; Kolle, S.; Golz, C.; Alcarazo, M. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 1991.
- [17] Ru-Jian, Y.; Chun-Yan, Z.; Xiang, Z.; Xiong, Y.; Duan, X. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 2901.
- [18] Wang, Y.-D.; Li, F.-H.; Zeng, Q.-L. *Acta Chem. Sinica* **2022**, *80*, 386 (in Chinese).
(王一丁, 李福海, 曾庆乐, 化学学报, **2022**, *80*, 386.)
- [19] Hanaya, K.; Ohtsu, H.; Kawano, M.; Higashibayashi, S.; Sugai, T. *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 582.
- [20] Liu, Y.; Liu, S.; Xiao, Y. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 589.
- [21] Schopfer, U.; Schlapbach, A. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3069.
- [22] Murata, M.; Buchwald, S. L. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7397.
- [23] Jiang, Z.; She, J.; Lin, X. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2558.
- [24] Fernández-Rodríguez, M. A.; Hartwig, P. J. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 2355.
- [25] Sayah, M.; Organ, M. G. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 11719.
- [26] Bates, C. G.; Gujadhur, R. K.; Venkataraman, D. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2803.
- [27] Basu, B.; Mandal, B.; Das, S.; Kundu, S. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5523.
- [28] Kao, H.; Chen, C.; Wang, Y.; Lee, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 1776.
- [29] Baig, R. B.; Varma, R. S. *J. Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2582.
- [30] Woo, H.; Mohan, B.; Heo, E.; Park, J.; Song, H.; Park, K. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 390.
- [31] Priya, D. D.; Roopan, S. M.; Singh, S.; Bansal, J.; Shanavas, S.; Khan, M. R.; Al-Dhabi, N. A.; Arasu, M. V.; Duraipandiyan, V. *Mater. Lett.* **2020**, *266*, 127486.
- [32] Huang, Y.; Tsai, W.; Badsara, S. S.; Chan, C.; Lee, C. *J. Chin. Chem. Soc.* **2014**, *61*, 967.
- [33] Panova, Y. S.; Kashin, A. S.; Vorobev, M. G.; Degtyareva, E. S.; Ananikov, V. P. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3637.
- [34] Sengupta, D.; Basu, B. J. *Org. Med. Chem. Lett.* **2014**, *4*, 17.
- [35] Thomas, A. M.; Asha, S.; Sindhu, K. S.; Anilkumar, G. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 6560.
- [36] Zhang, B.; Yang, L.; Shi, R.; Kang, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 352 (in Chinese).
(张变香, 杨丽花, 史瑞雪, 亢永强, 有机化学, **2016**, *36*, 352.)
- [37] Chen, C. W.; Chen, Y. L.; Reddy, D. M.; Du, K.; Li, C.; Shih, B.; Xue, Y.; Lee, C. F. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 10087.
- [38] Li, Z.; Li, T.; Liu, J.; Wang, X. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 130915.
- [39] Panigrahi, R.; Sahu, S. K.; Behera, P. K.; Panda, S.; Rout, L. *Chem.-Eur. J.* **2020**, *26*, 620.
- [40] Bakare, S. P.; Patil, M. *New J. Chem.* **2022**, *46*, 6283.
- [41] Katla R.; Katla, R. *New J. Chem.* **2022**, *46*, 13918.
- [42] Singha, R.; Chettri, S.; Brahman, D.; Sinha B.; Ghosh, P. *Mol. Diversity* **2022**, *26*, 505.
- [43] Zhang, J.; Medley, C. M.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics* **2010**, *29*, 6393.
- [44] Oderinde, M. S.; Frenette, M.; Robbins, D. W.; Aquila, B.; Johannes, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1760.
- [45] Guo, F.; Sun, J.; Xu, Z.; Kühn, F. E.; Zang, S.; Zhou, M. *Catal. Commun.* **2017**, *96*, 11.
- [46] Rodríguez-Cruz, M. A.; Hernández-Ortega, S.; Valdés, H.; Rufino-Felipe, E.; Morales-Morales, D. *J. Catal.* **2020**, *383*, 193.
- [47] Sikari, R.; Sinha, S.; Das, S.; Saha, A.; Chakraborty, G.; Mondal, R.; Paul, N. D. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 4072.
- [48] Wang, Y.; Deng, L.; Wang, X.; Wu, Z.; Wang, Y.; Pan, Y. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1630.
- [49] Liu, D.; Ma, H.-X.; Fang, P.; Mei, T.-S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 5033.
- [50] Talukder, M. M.; Miller, J. T.; Cue, J. M. O.; Udamulle, C. M.; Bhadrar, A.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C. *Organometallics* **2021**, *40*, 83.
- [51] Martin, M. T.; Marin, M.; Maya, C.; Prieto A.; Nicasio, M. C. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 12320.
- [52] Oechsner, R. M.; Wagner, J. P.; Fleischer, I. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 2233.
- [53] Reddy, V. P.; Kumar, A. V.; Swapna, K.; Rao, K. R. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1697.
- [54] Li, L.; Wu, J.; Chen, R.; Zhou, Q.; Xu, T.; Jiang, H. *J. Zhejiang Univ. (Sci. Ed.)* **2012**, *39*, 313 (in Chinese).
(李龙彪, 吴剑娇, 陈仁尔, 周其忠, 徐土根, 蒋华江, 浙江大学学报(理学版), **2012**, *39*, 313.)
- [55] Zhu, Y. Y.; Lan, G.; Fan, Y.; Veroneau, S. S.; Song, Y.; Micheroni, D.; Lin, W. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 14090.
- [56] Mohammadinezhad, A.; Akhlaghinia, B. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 15525.
- [57] Yu, F.; Mao, R.; Yu, M.; Gu, X.; Wang, Y. J. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 9946.
- [58] Franco, M.; Vargas, E. L.; Tortosa, M.; Cid, M. B. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 11653.
- [59] Singh, N.; Singh, R.; Raghuvanshi, D. S.; Singh, K. N. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5874.
- [60] Saini, V.; Khungar, B. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 12796.
- [61] Wang, Y.; Zhang, X.; Liu, H.; Chen, H.; Huang, D. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 31.
- [62] Zhu, D. L.; Wu, Q.; Li, H. Y.; Li, H. X.; Lang, J. P. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3484.
- [63] Yan, Q.; Cui, W.; Song, X.; Xu, G.; Jiang, M.; Sun, K.; Lv, J.; Yang, D. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3663.
- [64] Jiang, S.; Zhang, Z.-T.; Young, D. J.; Chai, L.-L.; Wu, Q.; Li, H.-X. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 1437.
- [65] Kang, J.; Li, Z.; Chen, C.; Dong, L.; Zhang, S. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 15326.
- [66] Wang, Y.; Zhang, F.; Wang, Y.; Pan, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *2022*, 88.
- [67] Zhong, S.; Zhou, Z.; Zhao, F.; Mao, G.; Deng, G.-J.; Huang, H. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 1865.
- [68] Liu, Y.; Xing, S.; Zhang, J.; Liu, W.; Xu, Y.; Zhang, Y.; Yang, K.; Yang, L.; Jiang, K.; Shao, X. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 1375.
- [69] Zhang, Y.; Liu, W.; Xu, Y.; Liu, Y.; Peng, J.; Wang, M.; Bai, Y.; Lu, H.; Shi, Z.; Shao, X. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6794.
- [70] Firouzabadi, H.; Iranpoor, N.; Gholinejad, M.; Samadi, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *377*, 190.
- [71] Roy, S.; Phukan, P. J. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 2426.
- [72] Nowrouzi, N.; Mohammad, A.; Hadis, L. *Appl. Organomet. Chem.* **2017**, *31*, e3579.
- [73] Magne, V.; Ball, L. T. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 8903.

- [74] Iraqui, S.; Rashid, M. H. *New J. Chem.* **2022**, *46*, 22766.
- [75] Liu, Z.; Quyang, K.; Yang, N. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 988.
- [76] Xu, X.; Wang, W.; Lu, L.; Zhang, J.; Luo, J. *Catal. Lett.* **2022**, *152*, 3031.
- [77] Liu, Y.; Xu, Y.; Zhang, Y.; Gao, W.; Shao, X. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 6490.
- [78] Xu, Y.; Liu, Y.; Zhang, Y.; Yang, K.; Wang, Y.; Peng, J.; Shao, X.; Bai, Y. *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 2773.
- [79] Peng, K.; Gao, M.; Yi, Y.; Guo, J.; Dong, Z. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 1665.
- [80] Zhao, T.; Liang, F.; Cai, M.; Chen, J.; Kang, C.; Wang, H.; Wu, Q. *Asian J. Org. Chem.* **2020**, *9*, 214.
- [81] Sawada, N.; Itoh, T.; Yasuda, N. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6595.
- [82] Hoogenband, A.; Lange, J. H. M.; Bronger, R. P. J.; Terpstra, J. W. *J. Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6877.
- [83] Park, N.; Park, K.; Jang, M.; Lee, S. J. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4371.
- [84] Hopkins, B. A.; Zavesky B.; White, D. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 7547.
- [85] Soleiman-Beigi, M.; Mohammadi, F. *J. Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 7028.
- [86] Prasad, D. J. C.; Sekar, G. *J. Org. Lett.* **2011**, *13*, 1008.
- [87] Soundarya, P.; Sekar, G. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 7405.
- [88] Tao, C.; Lv, A.; Zhao, N.; Yang, S.; Liu, X.; Zhou, J.; Liu, W.; Zhao, J. *Synlett* **2011**, 134.
- [89] Soleiman-Beigi, M.; Hemmati, M. *J. Appl. Organomet. Chem.* **2013**, *27*, 734.
- [90] Zhang, W.; Huang, M.; Zou, Z.; Wu, Z.; Ni, S.; Kong, L.; Zheng, Y.; Wang, Y.; Pan, Y. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 2509.
- [91] Christian, A. H. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 10914.
- [92] Chen, H. Y.; Peng, W. T.; Lee, Y. H.; Chang, Y. L.; Chen, Y. J.; Lai, Y. C.; Jheng, N. Y.; Chen, H. Y. *Organometallics* **2013**, *32*, 5514.
- [93] Li, Z.; Ke, F.; Deng, H.; Xu, H.; Xiang, H.; Zhou, X. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2943.
- [94] Rostami, A.; Rostami, A.; Iranpoor, N.; Zolfigol, M. A. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 192.
- [95] Semwal, R.; Ravi, C.; Saxena, S.; Adimurthy, S. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 14151.
- [96] He, X.; Song, W.; Liu, X.; Huang, J.; Feng, R.; Zhou, S.; Hong, J.; Ge, X. *Green Chem.* **2023**, *25*, 1311.
- [97] Yu, W.; Wu, W.; Jiang, H. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 1158.
- [98] Yang, F.; He, G.-C.; Sun, S.-H.; Song, T.-T.; Min, X.-T.; Ji, D.-W.; Guo, S.-Y.; Chen, Q.-A. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 14241.
- [99] Palani, T.; Park, K.; Song, K. H.; Lee, S. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1160.
- [100] Li, Y.; Nie, C.; Wang, H.; Li, X.; Verpoort, F.; Duan, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 7331.
- [101] Nowrouzi, N.; Abbasi, M.; Latifi, H. *Chin. J. Catal.* **2016**, *37*, 1550.
- [102] Adib, M.; Sadeghi, V.; Veisi, H. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 1928.
- [103] Li, G.; Yan, Q.; Gan, Z.; Li, Q.; Dou, X.; Yang, D. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7938.
- [104] Nowrouzi, N.; Abbasi, M.; Shahidzadeh, E. S. *Appl. Organomet. Chem.* **2023**, *37*, e6941.
- [105] Ke, F.; Qu, Y.; Jiang, Z.; Li, Z.; Wu, D.; Zhou, X. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 454.

(Lu, Y.)