

草酰单胺配体促进的低剂量钯催化水相 Suzuki 偶联反应

杨雪^a 刘妍伶^a 陈霞^b 周晓玉^b 王爱玲^a 刘海龙^{*b}

(^a 大连大学 环境与化学工程学院 大连 116622)

(^b 六盘水师范学院 化学与材料工程学院 六盘水 553004)

摘要 本工作报道了一种实用的低剂量钯催化 Suzuki 偶联反应体系, 该体系以简单的草酰单胺为配体, 在乙醇和水(体积比 1 : 2)组成的绿色溶剂体系中进行, 即使在底物与催化剂的物质的量比($n(S)/n(C)$)为 70000 : 1 时, 也展现出优异的催化效率. 本研究证明了该反应体系对多种卤代杂芳基和芳基硼酸具有广泛的适用性, 并且产率优异. 同时拓展了草酰胺配体在催化反应中的适用范围.

关键词 Suzuki 偶联; 酰胺配体; 水相合成; 低催化剂用量

Oxalyl Monoamide Ligand-Promoted Palladium-Catalyzed Suzuki Coupling Reactions in Aqueous Media at Low Doses

Yang, Xue^a Liu, Yanling^a Chen, Xia^b Zhou, Xiaoyu^b Wang, Ailing^a Liu, Hailong^{*b}

(^a College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

(^b School of Chemistry and Materials Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui 553004, China)

Abstract A practical and environmentally friendly low-dose palladium-catalyzed Suzuki coupling reaction system, utilizing simple oxalyl monoamides as ligands is introduced in this work. The reaction is conducted in a green solvent system composed of ethanol and water in a volume ratio of 1 : 2, which not only reduces the environmental impact but also enhances the solubility of the reactants. Even at a low catalyst loading of $n(S)/n(C) = 70000$, this system demonstrates excellent catalytic efficiency, yielding outstanding product yields of up to 98%. This is a substantial improvement over traditional methods that require higher catalyst concentrations. The study demonstrates the broad applicability of this reaction system to a variety of halogenated heteroaryl and aryl boronic acids, which are common substrates in the synthesis of complex molecules and pharmaceuticals. The high and consistent yields from the reactions validate the system's reliability and robustness. This work not only provides a more sustainable approach to Suzuki-Miyaura Cross-Coupling (SMCC) but also broadens the utility of oxalyl monoamide ligands in catalysis, paving the way for further exploration and application in the field of homogeneous catalysis. In summary, the development of this low-dose palladium-catalyzed Suzuki coupling system with oxalyl monoamides as ligands offers a green and efficient alternative for the synthesis of biaryl compounds. The system's versatility and the high yields obtained underscore its potential for broader applications in organic synthesis and catalysis research. This work contributes significantly to the ongoing efforts to develop more sustainable and efficient catalytic processes in chemical synthesis, making it a valuable addition to the field of green chemistry and catalysis.

Keywords Suzuki coupling; amide ligand; aqueous media synthesis; low catalyst loading

1 引言

构建碳-碳键是有机合成的核心任务, 而在众多构建方法中, Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应(SMCC)是一种通用且高效的策略^[1]. SMCC 最早由 Akira Suzuki 及其同事在 20 世纪 80 年代初报道, 自那以后, 它已发展成为现代合成化学的基石, 使得在温和条件下将有机硼试剂

与各种亲电试剂结合成为可能^[2]. 这一反应的魅力在于其与多种官能团的相容性、操作的简便性以及作为亲核试剂的硼酸和硼酸酯的广泛可获得性. 尽管 SMCC 对有机合成领域的影响不容置疑, 但挑战依然存在. 传统上, 钯催化的 SMCC 中使用膦配体已成为常态. 研究人员已经探索了基于钯的均相催化剂, 如 Pd(II)配合物^[3-8]、Pd(PPh₃)₄^[9-10]、Pd₂-dba₃、PdCl₂^[11]、Pd(OAc)₂^[12-13]、

* E-mail: hailongliu@lpssy.edu.cn

Received November 1, 2024; published December 16, 2024.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Natural Science Foundation of Guizhou Province (No. qiankehejichu-ZK[2023]zhongdian048), the Foundation of Guizhou Educational Committee (No. qianjiaojj [2023]088), High-level Talents Research Start-up Fund (LPSSY-KYJJ201909), Liupanshui Normal University Scientific Research and Cultivation Projects (LPSSYLPY202330), Guizhou Provincial Key Laboratory of Coal Clean Utilization (qiankehepingtai-rencai [2020]2001) and the Science and Technology Innovation Team at Liupanshui Normal University (LPSSYKJTD201904).

项目受贵州省自然科学基金(No. 黔科合基础-ZK[2023]重点 048)、贵州省教育厅基金(项目编号: 黔教技[2023]088)、高层次人才科研启动基金(LPSSY-KYJJ201909)、六盘水师范学院科研培育项目(LPSSYLPY202330)、贵州省煤炭清洁利用重点实验室(黔科合平台-人才[2020]2001)以及六盘水师范学院科技创新团队(LPSSYKJTD201904)的资助.

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ^[14-15]、 Pd-P-MOF ^[16]、 $\text{Pd}(\text{dppb})\text{Cl}_2$ ^[17]和 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ ^[18]。然而, 这些催化剂可能成本高昂、对空气敏感, 并在纯化和处理方面带来挑战。针对这些限制, 人们对于开发更稳定、易得且环境友好的体系的兴趣激增。

在过去几十年中, 由于其高效率和广泛的适用性, 钯(Pd)作为催化剂的使用一直占据主导地位^[19-22]。然而, 传统的基于钯的催化剂通常与高成本、对有毒和空气敏感的配体的需求以及金属渗漏相关的环境问题有关^[23-24]。近年来, 科研人员正在积极开发钯(Pd)的替代催化剂。镍(Ni)、铜(Cu)和铁(Fe)等金属作为 SMCC 的催化剂出现了, 因其成本较低和环境影响较小而受到关注^[25-26]。然而, 这些替代金属催化剂通常受到自身反应性、稳定性和选择性问题的影响, 这限制了它们在复杂分子合成中的更广泛应用^[27-28]。

除了金属催化剂, 配体的选择在 SMCC 中也起着至关重要的作用。膦配体虽然有效, 但众所周知, 它们对空气和水分敏感, 合成方法复杂, 且对环境不友好^[29]。为了解决这些问题, 在新型配体的开发领域, 研究人员已经取得了显著的进展, 包括 *N*-杂环卡宾(NHCs)和酰胺配体, 它们提供了更好的稳定性且减少了环境影响^[30-31]。同时, 酰胺配体在不对称催化反应中也起到关键作用^[32-34]。

在我们先前的研究中, 采用了一种源自邻苯二甲酰亚胺的高效简易配体, 以水为介质, 成功实施了钯催化的 Suzuki 偶联反应^[35]。我们实验室最近将研究重点转向了一类基于酰胺结构的新型配体的合成与应用。酰胺配体源自易于获得的起始材料, 如草酰氯, 提供了一种有前景的替代传统膦配体的方案。这些配体不仅合成简便、空气稳定且高效^[36]。

尽管取得了这些进展, 但在 SMCC 中使用有机溶剂仍然是一个关注点, 这些溶剂可能因其潜在的毒性和环境持久性问题而受到关注。因此, 将水作为 SMCC 反应的绿色替代溶剂已经成为研究的焦点。然而, 面临的挑战在于如何在极性水介质中维持反应的高效性^[37-38]。2008 年, Lipshutz 团队^[39]报道了一种在室温下水介质中进行 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应的新方法, 该方法使用了少量非离子两亲分子来促进反应, 使得反应能在没有共溶剂的情况下高效进行。最近, 该课题组^[40]又开发了环境友好的“一锅法” Miyaura 硼化/Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应。在本研究中, 开发了在水相 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应(SMCC)中应用酰胺类配体的催化体系。利用这些配体的特性, 我们成功实现了 22615 的高转化数(TONs), 显著降低了钯催化剂的用量, 从而提供了一种环保且经济效益显著的 SMCC 方法, 该方法对多种底物具有普适性。

2 结果与讨论

2.1 配体的筛选

在配体筛选中, 我们可以得出结论, 酰胺盐配体对这一反应的促进效果明显强于双酰胺配体(表 1)。原因可能是酰胺盐化合物在该体系中具有更好的溶解性, 从而更好地促进了反应。在筛选了所有配体之后, 发现 **L7**、**L11**、**L12** 和 **L15** 可以有效地促进偶联反应的发生, 并且在 1 h 内可以获得 82%~98% 的产率(**L7**、**L11**、**L12** 和 **L15**)。在这次实验的最终选择中, 我们确定了 **L11** 作为最优配体。在对比实验中, **L19** 与 **L11** 的结果突显了配体中羧酸钾部分的作用。

2.2 反应条件优化

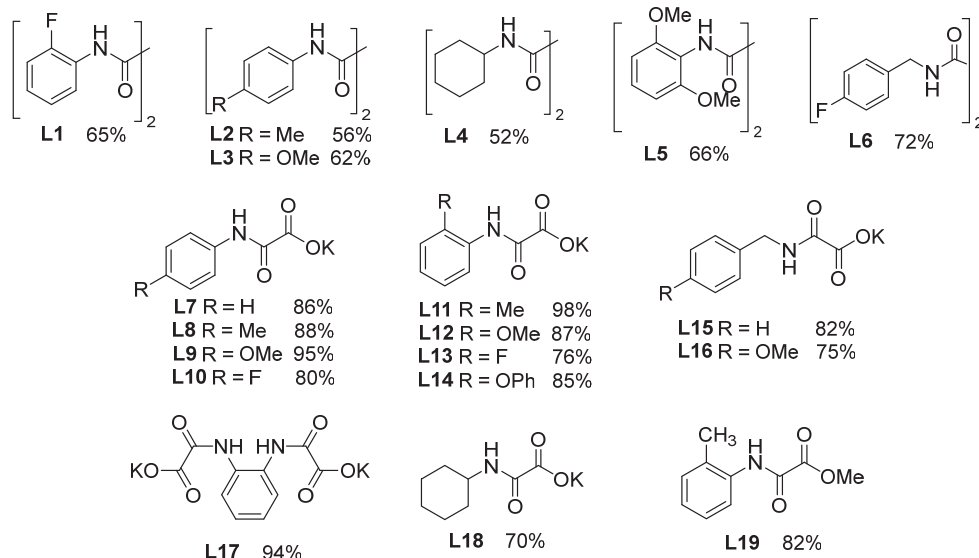
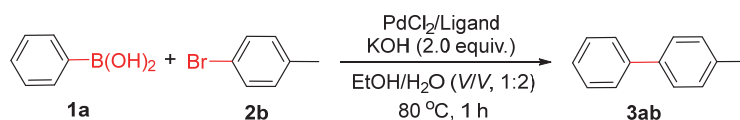
在研究的初始阶段, 我们考察了底物与催化剂比例 ($n(\text{S})/n(\text{C})$) 对体系的影响。我们发现, $n(\text{S})/n(\text{C})$ 比例为 50000 和 70000 时, 产率均为 98%(表 2, Entries 1, 2)。然而, 随着 $n(\text{S})/n(\text{C})$ 比例的进一步增加, 产率呈现出逐渐下降的趋势(表 2, Entries 3~5), 接下来我们筛选了该体系的钯源, 并最终选择了 PdCl_2 (表 2, Entries 6~8)。众所周知, 碱在该反应中起着重要作用。我们探究了各种无机和有机碱对 Suzuki-Miyaura 反应的影响(表 2, Entries 9~16)。在对模型反应进行碱的筛选中, 使用较强的无机碱可以高产率地得到所需产物。而使用有机碱时, 没有达到令人满意的效果, 最终发现 KOH 效果最佳。碱的用量对该反应有一定的影响, 在探究碱的用量时发现使用 1.5 mmol KOH 时产率为 82%, 增加到 2.0 mmol 时产率为 98%, 继续增加至 2.5 mmol 时, 产率降至 95%, 该结果表明碱的最佳用量为 2.0 mmol(表 2, Entries 17, 18)。溶剂的选择在反应中至关重要, 为了研究这种影响, 我们筛选了不同的溶剂。正如表 2 所示, 纯水或其他有机溶剂均未获得满意的结果(Entries 19~24)。然而, 水和乙醇的混合物提高了活性并得到了更好的产率, 这让我们探索水和乙醇的比例, 表 2 的结果表明, 当乙醇和水的体积比为 1:2 时, 反应效果最佳(表 2, Entries 25~28)。这表明, 水和乙醇的适当比例在该反应中至关重要。当体系中没有配体时, 产率仅为 65%(表 2, Entry 29), 展示了配体在该体系的作用。该实验对反应温度和时间进行了探究(表 2, Entries 30~34), 结果表明在 80 °C 下反应 1 h 为最佳条件。值得注意的是, 使用 KOH 作为碱, 并结合我们设计的酰胺配体, 实现了高达 22615 的转化数(TON), 这一结果显著降低了所需的钯催化剂的用量, 为反应体系的绿色化和经济性提供了强有力的支持。

2.3 规模放大实验

在相同的反应条件下, 我们进行了规模放大实验(图 1), 将反应规模放大了 20 倍, 在克级反应中成功获得了 95% 的分离产率的目标产物 **3ab**, 这充分证明了该方法的实用性。

表1 配体的筛选

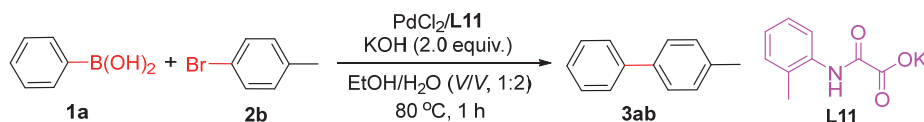
Table 1 Ligand screening



^a The general conditions are as follows: **1a** (1.5 mmol), KOH (2.0 mmol), **2b** (1.4 mmol), PdCl₂ (EtOH) (2×10^{-5} mol/L, 1.0 mL), ligand (H₂O) solution (2×10^{-5} mol/L, 1.0 mL), H₂O (1.0 mL), at 80 °C for 1 h. ^b Determined by gas chromatography using *n*-decane as the internal standard.

表2 反应条件优化

Table 2 Optimization of reaction conditions



Entry ^a	Deviation from standard conditions	Yield ^b /%	Entry ^a	Deviation from standard conditions	Yield ^b /%
1	None	98(96) ^c	18	2.5 mmol KOH instead of 2.0 mmol KOH	95
2	<i>n</i> (S)/ <i>n</i> (C)=50000	98	19	THF instead of EtOH/H ₂ O(1 : 2)	62
3	<i>n</i> (S)/ <i>n</i> (C)=100000	78	20	Dioxane instead of EtOH/H ₂ O(1 : 2)	83
4	<i>n</i> (S)/ <i>n</i> (C)=150000	46	21	DMF instead of EtOH/H ₂ O(1 : 2)	85
5	<i>n</i> (S)/ <i>n</i> (C)=200000	25	22	MeOH instead of EtOH/H ₂ O(1 : 2)	85
6	Pd(OAc) ₂ instead of PdCl ₂	96	23	EtOH instead of EtOH/H ₂ O(1 : 2)	88
7	(C ₆ H ₅ CN) ₂ PdCl ₂ instead of PdCl ₂	92	24	H ₂ O instead of EtOH/H ₂ O(1 : 2)	47
8	Pd(PPh ₃) ₄ instead of PdCl ₂	95	25	EtOH/H ₂ O(1 : 1) instead of EtOH/H ₂ O(1 : 2)	90
9	NaOH instead of KOH	90	26	EtOH/H ₂ O(2 : 1) instead of EtOH/H ₂ O(1 : 2)	92
10	K ₂ CO ₃ instead of KOH	92	27	EtOH/H ₂ O(5 : 1) instead of EtOH/H ₂ O(1 : 2)	89
11	Cs ₂ CO ₃ instead of KOH	85	28	EtOH/H ₂ O(1 : 5) instead of EtOH/H ₂ O(1 : 2)	76
12	NaOAc instead of KOH	76	29	No L11	65
13	Et ₃ N instead of KOH	44	30	60 °C instead of 80 °C	86
14	DMAP instead of KOH	40	31	70 °C instead of 80 °C	92
15	Dicyclohexylamine instead of KOH	23	32	90 °C instead of 80 °C	97
16	Acetonitrile instead of KOH	48	33	0.5 h instead of 1 h	85
17	1.5 mmol KOH instead of 2.0 mmol KOH	82	34	1.5 h instead of 1 h	98

^a General reaction conditions: **1a** (1.5 mmol), KOH (2.0 mmol), **2b** (1.4 mmol), PdCl₂ (EtOH) solution (2×10^{-5} mol/L, 1.0 mL), **L11** (H₂O) solution (2×10^{-5} mol/L, 1.0 mL), H₂O (1.0 mL), at 80 °C for 1 h. ^b The yield is determined by gas chromatography using *n*-decane as an internal standard. ^c Isolated yield. DMAP: 4-dimethylaminopyridine, THF: tetrahydrofuran, Dioxane: 1,4-dioxane, DMF: *N,N*-dimethylformamide.

2.4 底物适用范围考察

该方法的普适性通过一系列底物进行了评估(表 3). 发现供电子和吸电子的芳基和杂芳基卤化物都与该体系兼容, 与各种芳基硼酸高效偶联得到相应的联芳基, 产率很高. 此外, 我们还探索了杂芳香卤化物与苯基硼酸之间的反应. 通过控制底物与催化剂比例($n(S)/n(C)$)为 20000 并延长反应时间, 获得了满意的产率(**3an**~

3at). 由于空间位阻的影响, 当芳基卤化物和芳基硼酸在邻位和间位有取代基时, 产率低于对位取代基. 遗憾的是, 尽管我们将 $n(S)/n(C)$ 提高到 20000 并延长了反应时间至 5 h, 但芳基氯化物与苯基硼酸的偶联仍然未能达到预期的效果(**3au**~**3aw**). 值得关注的是, 本体系展示的温和反应条件和高催化剂转化率(TON)为 SMCC 提供了一种绿色、经济高效的新途径.

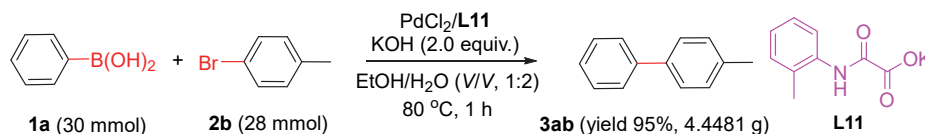


图 1 规模放大实验
Figure 1 Scaled-up reaction

表 3 底物适用范围考察

Table 3 Examination of substrate applicability range

1	2	3	L11
A			
82%, 1 h, S/C=70000	98%, 1 h, S/C=70000	90%, 1 h, S/C=70000	95%, 1 h, S/C=70000
81%, 1 h, S/C=70000	83%, 1 h, S/C=70000	83%, 1 h, S/C=70000	96%, 1 h, S/C=70000
97%, 1 h, S/C=70000	84%, 1 h, S/C=70000	82%, 1 h, S/C=70000	92%, 1 h, S/C=70000
89%, 1 h, S/C=70000	85%, 2 h, S/C=50000	82%, 2 h, S/C=50000	83%, 2 h, S/C=50000
85%, 2 h, S/C=50000	88%, 2 h, S/C=50000	86%, 2 h, S/C=50000	85%, 2 h, S/C=50000
23%, 5 h, S/C=20000	22%, 5 h, S/C=20000	22%, 5 h, S/C=20000	92%, 1 h, S/C=70000
B			
82%, 1 h, S/C=70000	80%, 1 h, S/C=70000	85%, 1 h, S/C=70000	82%, 1 h, S/C=70000
93%, 2 h, S/C=50000	82%, 1 h, S/C=70000	83%, 1 h, S/C=50000	95%, 1 h, S/C=70000
82%, 1 h, S/C=70000	88%, 1 h, S/C=50000		

^a The general reaction conditions are as follows: **1** (1.5 mmol), KOH (2.0 mmol), **2** (1.4 mmol), PdCl₂ (EtOH) solution (2×10^{-5} mol/L, 1.0 mL), ligand (H₂O) solution (2×10^{-5} mol/L, 1.0 mL), H₂O (1.0 mL), at 80 °C. ^b The yield is the isolated yield. ^c In part A, the numbers **3aa**~**3at** are products obtained from the reaction of phenyl boronic acid with aryl bromides; numbers **3au**~**3aw** are products from the reaction of phenyl boronic acid with aryl chlorides. ^d In part B, the numbers **3bc**~**3bm** are products obtained from the reaction of *p*-bromotoluene with phenyl boronic acid derivatives. S/C is the molar ratio of substrate to catalyst.

2.5 机理研究

该反应为 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应(SMCC), 因此会经历典型的氧化加成-转金属化-还原消除过程, 如图 2 所示为该反应可能经历的过程. 在 PdCl_2 和 **L11** 形成络合物 **A** 后, 与对溴甲苯氧化加成可能形成络合物 **B**, 接着, 苯硼酸与络合物 **B** 转金属化形成络合物 **C**, 通过还原消除生成目标产物 4-甲基联苯, 同时再生催化剂络合物 **A**, 完成催化循环.

3 结论

综上所述, 我们成功开发了一种绿色、高效的钯催化 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应(SMCC)体系. 该方法采用易于合成的酰胺配体, 在水和乙醇的混合溶剂中进行, 无需严格的无水无氧条件. 本研究展示的底物范围广泛, 操作简便, 为传统 Suzuki 偶联反应提供了一种切实可行的替代方案.

4 实验部分

4.1 配体的合成

双酰胺类配体合成一般步骤(图 3): 向溶解了苯胺 (2.0 equiv.) 的 THF (0.3 mol/L) 溶液中加入 Et_3N (2.1 equiv.). 然后在冰水浴下缓慢向混合溶液中滴加草酰氯 (1.0 equiv.). 将所得混合物在室温下搅拌 2 h 后, 真空浓缩除去溶剂, 并向所得残留物中加水溶解 $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$. 然后过滤滤液, 用水和冷乙醚洗涤滤纸上的固体. 将这些固体进行重结晶处理, 在真空中干燥, 并得到相应的 N,N' -二芳基噁酰胺. 它们足够纯净, 不需要进一步纯化就可以使用.

酰胺盐类配体合成一般步骤(图 4): 向溶解了苯胺 (1.0 equiv.) 的 THF (0.2 mol/L) 溶液中加入 Et_3N (1.2 equiv.). 然后在冰水浴下缓慢向溶液中加入甲基草酰氯 (1.1 equiv.). 将所得混合物在室温下搅拌 2 h 后, 用相同体积的水洗涤混合物. 将有机相用 Na_2SO_4 浓缩至干燥.

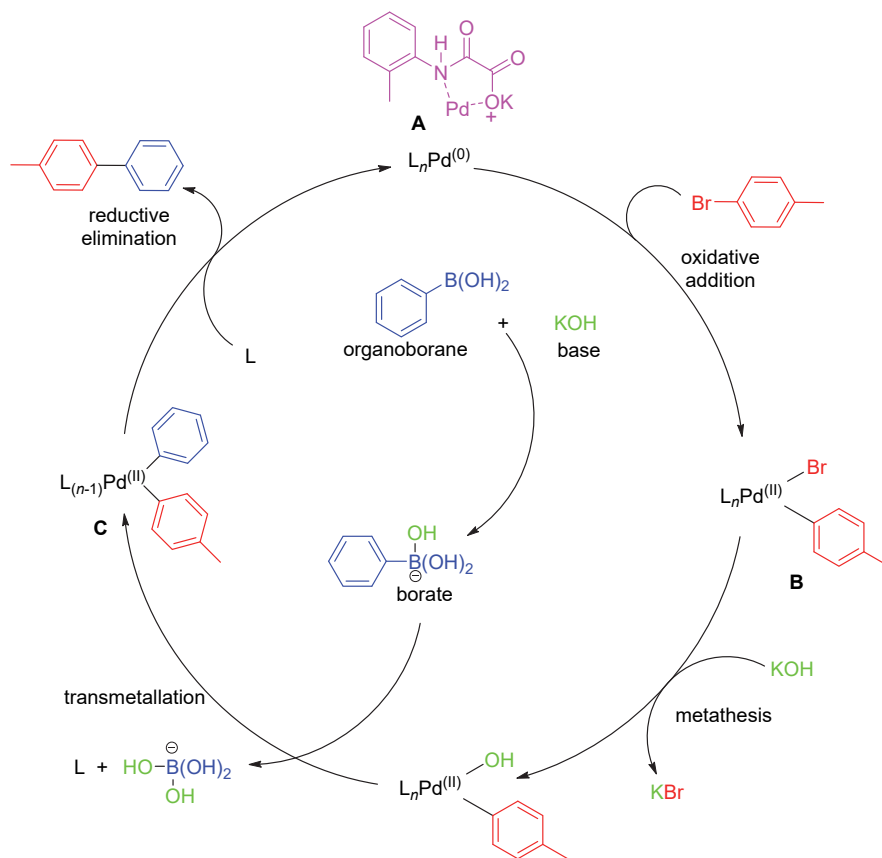


图 2 $\text{PdCl}_2/\text{L11}$ 催化(SMCC)可能的反应机制

Figure 2 The possible reaction mechanism for the (SMCC) catalyzed by $\text{PdCl}_2/\text{L11}$

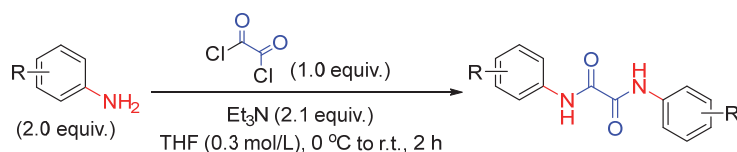


图 3 双酰胺的合成

Figure 3 The synthesis of bisamides

粗产物用硅胶色谱法纯化, 得到浅黄色固体, 产率为 89%。将所得黄色固体溶解在 THF (0.5 mol/L) 中, 向混合的溶液中加入 KOH (2.0 mol/L, 1.0 equiv.), 并在室温下搅拌所得混合物, 通过薄层色谱法(TLC)检测直到将其完全消耗。真空浓缩除去 THF 和水, 并烘箱干燥, 以 98% 产率得到白色固体。

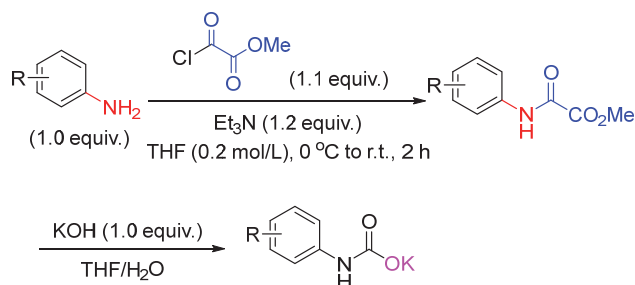


图 4 酰胺盐的合成

Figure 4 The synthesis of amide salts

4.2 Suzuki 偶联实验

催化剂溶液的配制: (1)称取氯化钯(0.05 mmol, 8.9 mg)于烧杯中, 加入 25 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)配制出浓度为 2×10^{-3} mmol/mL 的 Pd(II)溶液。取上述溶液 0.25 mL, 加入 25 mL 无水乙醇, 得到 Pd(II)浓度为 2×10^{-5} mmol/mL 的溶液。(2)称取酰胺盐配体 **L11** (0.05 mmol, 10.8 mg), 加水溶解后定容至 25 mL。取上述溶液 0.25 mL, 加入 25 mL 水, 得到浓度为 2×10^{-5} mmol/mL 的酰胺盐配体溶液。

向耐压管中依次加入苯硼酸(1.5 mmol, 0.1866 g)、对溴甲苯(1.4 mmol, 173 μ L)、KOH (2.0 mmol, 0.1247 g)、氯化钯(乙醇)溶液(2×10^{-5} mol/L, 1.0 mL)、配体(水)溶液(2×10^{-5} mol/L, 1.0 mL)、水(1.0 mL)放入一个带有磁力搅拌子的耐压管(10 mL)中。反应混合物在 80 °C 下加热搅拌 1 h。冷却后的溶液用乙酸乙酯稀释, 真空浓缩, 并用硅胶柱色谱纯化, 以获得相应的联苯化合物。

References

- [1] Farhang, M.; Akbarzadeh, A. R.; Rabbani, M.; Ghadiri, A. M. *Polyhedron* **2022**, 227, 116124.
- [2] Hirota, Y.; Ando, S.; Ishizuka, T. *Tetrahedron* **2022**, 108, 132668.
- [3] Isai Ortega-Gaxiola, J.; Valdés, H.; Rufino-Felipe, E.; Toscano, R. A.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* **2020**, 504, 119460.
- [4] Nandhini, R.; Vijayan, P.; Venkatachalam, G. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 907, 121080.
- [5] Nagalakshmi, V.; Sathya, M.; Premkumar, M.; Kaleeswaran, D.; Venkatachalam, G.; Balasubramani, K. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 914, 121220.
- [6] Zhang, Y.; Zhang, R.; Ni, C.; Zhang, X.; Li, Y.; Lu, Q.; Zhao, Y.; Han, F.; Zeng, Y.; Liu, G. *Tetrahedron Lett.* **2020**, 61, 151541.
- [7] Saxena, P.; Murugavel, R. *J. Organomet. Chem.* **2018**, 868, 76.
- [8] Thunga, S.; Poshala, S.; Anugu, N.; Konakanchi, R.; Vanaparthi, S.; Kokatla, H. P. *Tetrahedron Lett.* **2019**, 60, 2046.
- [9] Czompa, A.; Pásztor, B. L.; Sahar, J. A.; Mucsi, Z.; Bogdán, D.; Ludányi, K.; Varga, Z.; Mándity, I. M. *RSC Adv.* **2019**, 9, 37818.
- [10] Riadi, Y.; Lazar, S.; Guillaumet, G. *C. R. Chimie* **2019**, 22, 294.
- [11] Nobre, S. M.; Cavalheiro, V. M. S.; Duarte, L. S. *J. Mol. Struct.* **2018**, 1171, 594.
- [12] Louvis, A. D.; Silva, N. A. A.; Semaan, F. S.; Da Silva, F. D.; Saranago, G.; de Souza, L. C. S. V.; Ferreira, B. L. A.; Castro, H. C.; Salles, J. P.; Souza, A. L. A.; Faria, R. X.; Ferreira, V. F.; Martins, D. *New J. Chem.* **2016**, 40, 7643.
- [13] Li, X.; Zhang, H.; Hu, Q.; Jiang, B.; Zeli, Y. *Synlett. Commun.* **2018**, 48, 3123.
- [14] Sarkar, P.; Ahmed, A.; Ray, J. K. *Tetrahedron Lett.* **2020**, 61, 151701.
- [15] Mai, S.; Li, W.; Li, X.; Zhao, Y.; Song, Q. *Nat Commun* **2019**, 10, 5709.
- [16] Cartagenova, D.; Bachmann, S.; Püntener, K.; Scalone, M.; Newton, M. A.; Esteves, F. A. P.; Rohrbach, T.; Zimmermann, P. P.; van Bokhoven, J. A.; Ranocchiari, M. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, 12, 954.
- [17] Zhou, T.; Ji, C. L.; Hong, X.; Szostak, M. *Chem. Sci.* **2019**, 10, 9865.
- [18] Alza, E.; Laraia, L.; Ibbeson, B. M.; Collins, S.; Galloway, W. R. J. D.; Stokes, J. E.; Venkitaraman, A. R.; Spring, D. R. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 390.
- [19] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
- [20] Suzuki, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 30, 6722.
- [21] Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Chem. Sci.* **2011**, 2, 27.
- [22] Shi, Y.; Derasp, J. S.; Maschmeyer, T.; Hein, J. E. *Nat. Commun.* **2024**, 15, 5436.
- [23] Martin, R.; Buchwald, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1461.
- [24] Colacot, T. J. *PMR* **2011**, 55, 84.
- [25] Kadu, B. S. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, 11, 1186.
- [26] Hooshmand, S. E.; Heidari, B.; Sedghi, R.; Varma, R. S. *Green Chem.* **2019**, 21, 381.
- [27] Beletskaya, I. P.; Alonso, F.; Tyurin, V. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 385, 137.
- [28] Li, G.; Lei, P.; Szostak, M.; Casals-Cruañas, E.; Poater, A.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *ChemCatChem* **2018**, 10, 3096.
- [29] Melvin, P. R.; Nova, A.; Balcells, D.; Dai, W.; Hazari, N.; Hruszkewycz, D. P.; Shah, H. P.; Tudge, M. T. *ACS Catal.* **2015**, 5, 3680.
- [30] Marion, N.; Navarro, O.; Mei, J.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4101.
- [31] Fantasia, S.; Nolan, S. P. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 6987.
- [32] Dong, S.; Liu, X.; Feng, X. *Acc. Chem. Res.* **2022**, 55, 415.
- [33] He, Y.; Zhu, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 4377 (in Chinese). (何玉立, 朱少林, 有机化学, **2020**, 40, 4377.)
- [34] Xu, K.; Wang, Y.; Wang, X.; Hu, P.; Pan, B.; Zhang, W.; Chen, Z.; Zhou, Y.; Liu, X. *Chin. J. Chem.* **2024**, 42, 1474.
- [35] Liu, H.; Liu, H.; Li, R.; Chen, H. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 415.
- [36] Giesbrecht, G. R.; Shafir, A.; Arnold, J. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6069.
- [37] Braga, A. A. C.; Ujaque, G.; Maseras, F. *Organometallics* **2006**, 25, 3647.
- [38] Sherwood, J.; Clark, J. H.; Fairlamb, I. J. S.; Slattery, J. M. *Green Chem.* **2019**, 21, 2164.
- [39] Lipshutz, B. H.; Petersen, T. B.; Abela, A. R. *Org. Lett.* **2008**, 10, 1333.
- [40] Nelson, C. B.; L'Heureux, S. J.; Wong, M. J.; Kuhn, S. L.; Ghiglietti, E.; Lipshutz, B. H. *Green Chem.* **2024**, 26, 10115.

(Cheng, B.)