

Vol. 5

第五卷

# 现代有机反应

## 金属催化反应

Metal Catalyzed Reaction

胡跃飞 林国强 主编



化学工业出版社

Vol.5  
第五卷

# 现代有机反应

## 金属催化反应

Metal Catalyzed Reaction

胡跃飞 林国强 主编



化学工业出版社

·北京·

本书根据“经典性与新颖性并存”的原则，精选了 10 种金属催化的有机反应。对于每一种反应，详细介绍了其历史背景、反应机理、应用范围和限制，注重近年来的研究新进展，并精选了在天然产物全合成中的应用以及 5 个代表性的反应实例；参考文献涵盖了较权威的和新的文献，有助于读者对各反应有全方位的认知。

本书适合作为有机化学及相关专业的本科生、研究生的教学参考书及有机合成工作者的工具书。

#### 图书在版编目 (CIP) 数据

金属催化反应/胡跃飞, 林国强主编. —北京: 化学工业出版社, 2008.12  
(现代有机反应: 第五卷)  
ISBN 978-7-122-03784-8

I. 金… II. ①胡…②林… III. 金属催化剂-应用-化学反应 IV. 0641.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 149844 号

---

责任编辑: 李晓红  
责任校对: 蒋宇

装帧设计: 尹琳琳

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 30% 字数 595 千字 2008 年 12 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 80.00 元

版权所有 违者必究

# 序 一

翻开手中的《现代有机反应》，就很自然地联想到 John Wiley & Sons 出版的著名丛书“*Organic Reactions*”。它是我们那个时代经常翻阅的一套著作，是极有用的有机反应工具书。而手中的这套书仿佛是中文版的“*Organic Reactions*”，让我感到亲切和欣慰，像遇见了一位久违的老友。

《现代有机反应》全套 5 卷，每卷收集 10 个反应，除了着重介绍各种反应的历史背景、适用范围和应用实例，还凸显了它们在天然产物合成中发挥的重要作用。有几个命名反应虽然经典，但增加了新的内容，因此赋予了新的生命。每一个反应的介绍虽然只有短短数十页，却管中窥豹，可谓是该书的特色。

《现代有机反应》是在中国首次出版的关于有机反应的大型丛书。可以这么说，该书的编撰者是将他们在有机化学科研与教学中的心得进行了回顾与展望。书中收录了 5000 多个反应式和 8000 余篇文献，为读者提供了直观的、大量的和准确的科学信息。

《现代有机反应》是生命、材料、制药、食品以及石油等相关领域工作者的良师益友，我愿意推荐它。同时，我还希望编撰者继续努力，早日完成其余反应的编撰工作，以飨读者。

此致



中国科学院院士  
中国科学院上海有机化学研究所  
2008 年 11 月 26 日

## 序 二

美国的“*Organic Reactions*”丛书自 1942 年以来已经出版了七十多卷，现在已经成为有机合成工作者不可缺少的参考书。十多年后，前苏联也开始出版类似的丛书。我国自上世纪 80 年代后，研究生教育发展很快，从事有机合成工作的研究人员越来越多，为了他们工作的方便，迫切需要编写我们自己的“有机反应”工具书。因此，“现代有机反应”丛书的出版是非常及时的。

本丛书根据最新的文献资料从制备的观点来讨论有机反应，使读者对反应的历史背景、反应机理、应用范围和限制、实验条件的选择等有较全面的了解，能够更好地利用文献资料解决自己遇到的问题。在“*Organic Reactions*”丛书中，有些常用的反应是几十年前编写的，缺少最新的资料。因此，本书在一定程度上可以弥补其不足。

本丛书对反应的选择非常讲究，每章的篇幅恰到好处。因此，除了在科研工作中有需要时查阅外，还可以作为研究生用的有机合成教材。例如：从“科里氧化反应”一章中，读者可以了解到有机化学家如何从常用的无机试剂三氧化铬创造出多种多样的、能满足特殊有机合成要求的新试剂。并从中学学习他们的思想和方法，培养自己的创新能力。因此，我特别希望本丛书能够在有机专业研究生的学习和研究中发挥自己的作用。

邢宏斌

中国科学院院士  
南京大学

2008 年 11 月 16 日

# 前 言

许多重要的有机反应被赞誉为有机合成化学发展路途中的里程碑，因为它们的发现、建立、拓展和完善带动着有机化学概念上的飞跃、理论上的建树、方法上的创新和应用上的突破。正如我们熟知的 Grignard 反应 (1912)、Diels-Alder 反应 (1950)、Wittig 反应 (1979) 和烯炔复分解反应 (2005) 等，就是因为对有机化学的突出贡献而先后获得了诺贝尔化学奖的殊荣。

有机反应的专著和工具书很多，从简洁的人名反应到系统而详细的大全巨著。其中，“*Organic Reactions*” (John Wiley & Sons, Inc.) 堪称是经典之作。它自 1942 年开始出版以来，到现在已经有 73 卷问世。而 1991 年出版的“*Comprehensive Organic Synthesis*” (B. M. Trost 主编) 是一套九卷的大型工具书，以 10,400 页的版面几乎将当代已知的重要有机反应涵盖殆尽。此外，各种国际期刊也经常刊登关于有机反应的综述文章。这些文献资料浩如烟海，是一笔非常宝贵的财富。在国内，随着有机化学研究和各种相关化学工业的飞速发展，全面了解和掌握有机反应的需求与日俱增。在此契机下，编写一套有特色的《现代有机反应》丛书，对各种有机反应进行系统地介绍是一种适时而出的举措。

根据经典与现代并存的理念，我们从数百种有机反应中率先挑选出 50 个具有代表性的反应。将它们按反应类型分为 5 卷，每卷包括 10 种反应。本丛书的编写方式注重完整性和系统性，以有限的篇幅概述了每种反应的历史背景、反应机理和应用范围。本丛书的写作风格强调各反应在有机合成中的应用，除了为每一个反应提供 5 个代表性的实例外，还增加了它们在天然产物合成中的巧妙应用。

本丛书前 5 卷共有 2210 页，5771 个精心制作的图片和反应式，8142 条权威和新颖的参考文献。我们衷心地希望所有这些努力能够帮助读者快捷而准确地对各个反应产生全方位的认识，力求能够满足读者在不同层次上的特别需求。从第一卷的封面上我们可以看到一幅美丽的图片：一簇簇成熟的蒲公英种子在空中飞舞着播向大地。其实，这亦是我们内心的写照，我们祈望本丛书如同是吹起蒲公英种子飞舞的那一缕煦风。

本丛书原策划出版 10 卷或 100 种反应，当前先启动一半，剩余部分将

按计划陆续完成。目前已将第 6 卷的内容确定为还原反应。在现有的 5 卷出版后,我们也希望得到广大读者的反馈意见,您的不吝赐教是我们后续编撰的动力。

本丛书的编撰工作汇聚了来自国内外 19 所高校和企业的 39 位专家学者的努力和智慧。在这里,我们首先要感谢所有的作者,正是大家的辛勤工作才保证了本书的顺利出版,更得益于各位的渊博知识才使得本书更显丰富多彩。尤其要感谢王歆燕博士,她身兼本书的作者和主编秘书双重角色,不仅完成了繁重的写作和烦琐的联络事务,还完成了本书全部图片和反应式的制作工作。这些工作看似平凡简单,但却是本书如期出版不可或缺的一个环节。本书的编撰工作还被列为“北京市有机化学重点学科”建设项目,并得到学科建设经费(XK100030514)的资助,在此一并表示感谢。

最后,值此机会谨祝周维善先生和胡宏纹先生身体健康!

胡跃飞  
清华大学化学系教授

林国强  
中国科学院院士  
中国科学院上海有机化学研究所研究员

# 目 录

- 柏奇渥-哈特维希交叉偶联反应 ..... 1  
(Buchwald-Hartwig Cross Coupling Reaction)  
刘磊\* 王晔峰  
清华大学化学系  
北京 100084  
lliu@mail.tsinghua.edu.cn
- 傅瑞德尔-克拉夫兹反应 ..... 43  
(Friedel-Crafts Reaction)  
龚军芳  
郑州大学化学系  
郑州 450052  
gongjif@zzu.edu.cn
- 赫克反应 ..... 97  
(Heck Reaction)  
刘磊\* 唐诗雅  
清华大学化学系  
北京 100084  
lliu@mail.tsinghua.edu.cn
- 烯烃复分解反应 ..... 141  
(Olefin Metathesis)  
王歆燕  
清华大学化学系  
北京 100084  
wangxinyan@mail.tsinghua.edu.cn
- 葆森-侃德反应 ..... 205  
(Pauson-Khand Reaction)  
许家移  
Department of Chemistry  
Stanford University, USA  
xujiayi@stanford.edu
- 菌頭反应 ..... 257  
(Sonogashira Reaction)  
华瑞茂  
清华大学化学系  
北京 100084  
ruimao@mail.tsinghua.edu.cn
- 斯蒂尔反应 ..... 305  
(Stille Reaction)  
席婵娟\* 廖骞  
清华大学化学系  
北京 100084  
cjxi@mail.tsinghua.edu.cn
- 铃木偶联反应 ..... 341  
(Suzuki Coupling Reaction)  
刘磊\* 王晔峰  
清华大学化学系  
北京 100084  
lliu@mail.tsinghua.edu.cn
- 辻-特罗斯特烯丙基化反应 ..... 385  
(Tsuji-Trost Allylation)  
崔秀灵  
郑州大学化学系  
郑州 450052  
cuixl@zzu.edu.cn
- 乌尔曼反应 ..... 429  
(Ullmann Reaction)  
华瑞茂  
清华大学化学系  
北京 100084  
ruimao@mail.tsinghua.edu.cn



# 柏奇渥-哈特维希交叉偶联反应

## (Buchwald-Hartwig Cross Coupling Reaction)

刘磊\* 王晔峰

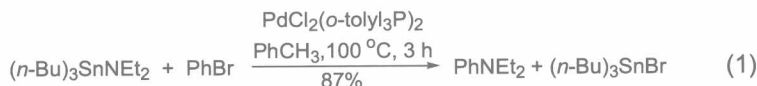
1	历史背景简述	2
2	Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应的定义与机理	3
3	Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应的催化体系	5
3.1	配体	5
3.2	Pd 催化剂前躯体	12
3.3	碱	14
3.4	溶剂	14
3.5	添加剂	15
4	Buchwald-Hartwig 偶联反应中的亲电试剂	15
4.1	卤代芳烃	15
4.2	磺酸取代芳香化合物	19
4.3	卤代杂芳环化合物	21
5	Buchwald-Hartwig 偶联反应中的亲核试剂	23
5.1	脂肪族环胺	23
5.2	非环脂肪胺	25
5.3	芳香胺	27
5.4	酰胺化合物	28
5.5	亚胺化合物	29
5.6	胍及脲类化合物	30
5.7	氮杂环芳香化合物	30
6	Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应的选择性	31
6.1	立体选择性	31
6.2	化学选择性	32
7	绿色化 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应	33
7.1	水相反应	33
7.2	固相负载反应	33

7.3 微波反应	34
8 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应在天然产物合成中的应用	35
8.1 曲林菌素的合成	35
8.2 抗生素 (±)-CC-1065 CPI 亚结构的合成	35
8.3 生物碱 Ancisheynine 的合成	36
9 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应实例	37
10 参考文献	39

## 1 历史背景简述

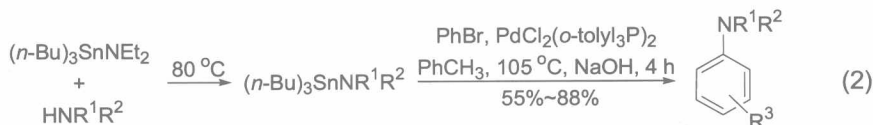
芳胺类化合物代表了一类重要的有机中间体,在药物和染料等分子的合成中有着重要的应用。很多年来,该类化合物的合成<sup>[1]</sup>主要依赖使用传统的 Ullmann-Goldberg 合成法和硝化还原法等,操作步骤较为烦琐,反应条件十分苛刻,而且反应的选择性也不够理想。

1983 年,日本 Gunma 大学的 Migita 等人发现:*N,N*-二乙氨基-三丁基锡可以在 Pd(II) 催化剂的存在下,与溴苯顺利完成分子间的偶联反应(式 1)<sup>[2]</sup>。



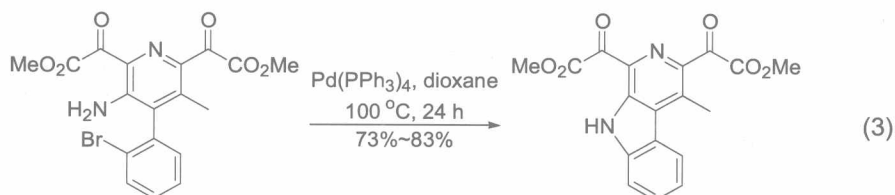
尽管该反应首次实现了 Pd-催化的溴苯胺化,但仍存在着一定的局限性<sup>[3]</sup>。首先,该反应条件仅适用于少数电中性溴苯(例如:3-甲基溴苯和 4-甲基溴苯等),而氯苯和碘苯化合物在该条件下均不能进行反应。其次,由于其它类型的胺生成的锡化物对水和热比较敏感<sup>[4]</sup>,因此只有脂肪仲胺的锡化物才可以用作该反应的亲核试剂。

直到 1994 年, Buchwald 等人发现:在 Migita 催化条件下,可以利用“一锅法”同时完成锡化物的制备和与溴苯的 C-N 交叉偶联反应(式 2)<sup>[5]</sup>。这一进展避免了直接使用毒性大、热不稳定和空气不稳定的胺基锡化物,进一步扩大了反应底物的范围。他们还发现,碱的参与能够有效提高反应效率。

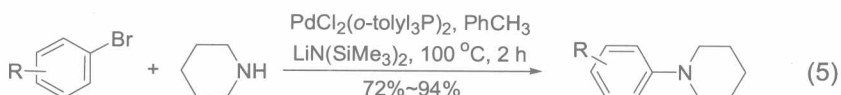
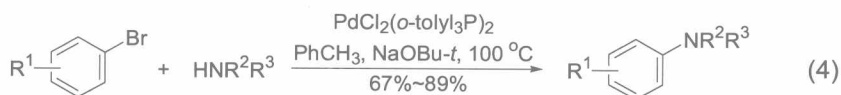


除了使用胺基锡化物作为亲核试剂进行的 C-N 交叉偶联反应外, Boger 小组在合成 β-咔啉的过程中,利用零价钯催化剂直接完成了分子内的 C-N 交叉

偶联反应 (式 3)<sup>[6]</sup>。



在这些研究的基础上, Buchwald 小组 (式 4)<sup>[7]</sup> 和 Hartwig 小组 (式 5)<sup>[8]</sup> 于 1995 年几乎同时发现, 在钯催化剂  $\text{PdCl}_2(o\text{-tolyl}_3\text{P})_2$  的作用下, 无需有机锡化物的参与就可以顺利完成溴苯的胺化反应。这就是早期的 Buchwald-Hartwig 交叉偶联。

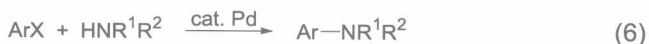


Stephen L. Buchwald 于 1955 年生于美国印第安纳州, 就读于布朗大学获学士学位。1977 年进入哈佛大学学习, 并于 1982 年获得博士学位。1984 年, 他作为助理教授进入麻省理工学院工作, 1993 年升为教授。多年来, 他一直致力于碳-碳成键、碳-杂原子成键和新型配体设计与应用等方面的研究, 并在有机化学领域获得诸多荣誉。

John F. Hartwig 于 1964 年生于美国芝加哥, 从普林斯顿大学获学士学位, 在加州大学伯克利分校获得博士学位 (1990 年)。同年, 他作为助理教授进入耶鲁大学工作, 并在那里晋升为教授。2006 年, 他转入伊利诺依大学 Urbana-Champaign 分校工作。他一直致力于过渡金属化合物催化的新型反应及其机理的研究, 并因此获得多项荣誉。

## 2 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应的定义与机理

钯配合物催化的卤代芳烃与胺类化合物之间的碳-氮交叉偶联反应一般被统称为 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应。它是合成芳香胺类化合物的有效反应, 可以用通式 6 来表示。



早在 Migita 等报道钯催化下溴苯与胺基锡化物的 C-N 交叉偶联反应时, 他们便认为该反应不是通过芳炔或者自由基中间体进行的, 而可能经历了一个氧化加成、配位和还原消去的历程<sup>[2]</sup>。后来, Hartwig 对该反应的中间态又做了研究, 并提出了类似的机理: 催化剂的有效活性部分实际上是  $\text{Pd}(o\text{-tolyl}_3\text{P})_2$ , 它在经历与卤代苯的氧化加成之后形成二聚体。然后, 该中间态与胺配合并发生还原消去生成产物<sup>[9]</sup> (图 1)。

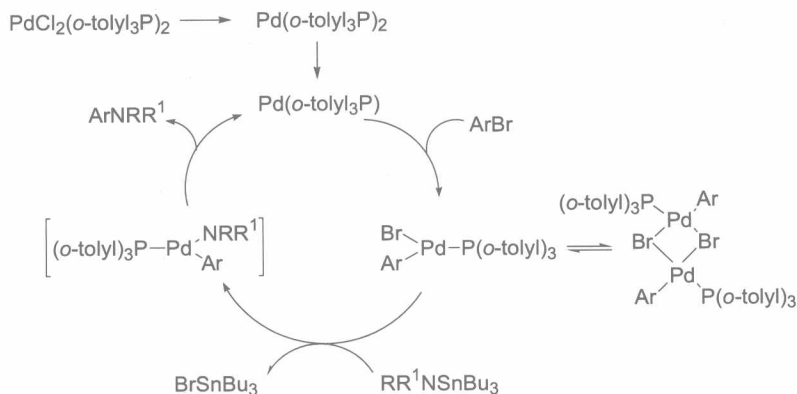


图 1 Pd 催化溴苯-胺基锡化物交叉偶联反应机理

随着 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应的发展, 对其机理的研究也日渐深入<sup>[7,8,10-24]</sup>。到目前为止, 有两种反应机理已经得到了共识, 并相互补充。机理 I (图 2) 认为: 首先, 零价钯活性催化剂  $\text{LPd}(0)$  (L 为配体) 被释放出来, 并与卤代芳烃  $\text{ArX}$  发生氧化加成反应 (Oxidative Addition), 形成二价钯的过渡态化合物  $\text{T1}$ 。接着,  $\text{T1}$  与底物胺发生配合 (Amine Coordination), 形成催化剂-卤代烃-胺的配合物过渡态  $\text{T2}$ 。继而,  $\text{T2}$  在碱的作用下脱去质子 (Deprotonation),

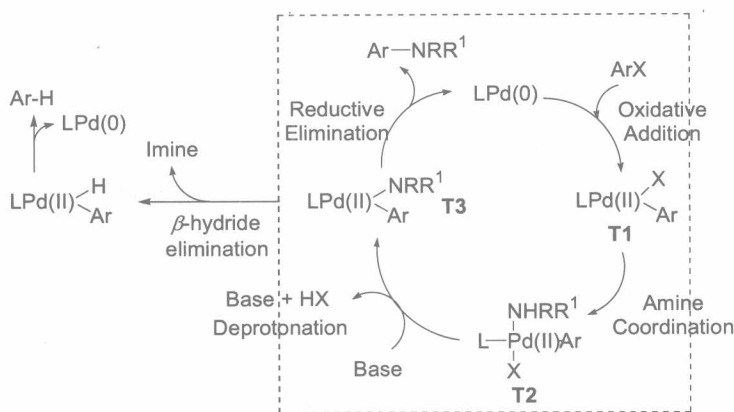


图 2 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应机理 I

形成 14-电子的钯配合物 **T3**。最后, **T3** 经过还原消去 (Reductive Elimination) 生成产物芳香胺, 完成一个催化循环 (图 2 中虚线所示部分)。在这样一个反应过程中, **T3** 除了发生还原消去生成目标产物芳香胺之外, 还可以发生胺基部分的  $\beta$ -H 消除反应生成芳烃和亚胺化合物。这也是 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应中最主要的副产物的生成机理。

机理 II (图 3) 则认为: 在使用某些配体的条件下, 氧化加成产物 **T1** 会优先与碱反应, 生成含氧的配合物过渡态 **T2'**。 **T2'** 再与胺反应生成钯-芳基-胺的配合物过渡态 **T3'**, 最后经还原消去反应释放出产物<sup>[19,20]</sup>。根据这一机理, 氧化加成步骤为整个反应的决速步骤<sup>[25]</sup>。

在这两种理论之外, 还有人对具体条件下不同反应底物和配体的反应机理进行了研究<sup>[26]</sup>。但就完全理解该反应的机理而言, 仍然有大量的工作尚待进行。

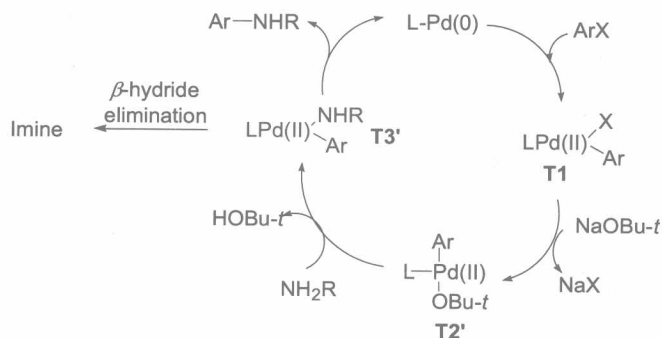


图 3 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应机理 II

### 3 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应的催化体系

从以上机理分析我们可以看到, 一个完整的 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应的催化体系应该包括四个主要部分: Pd-催化剂前驱体、配体、碱和溶剂。这些因素各自发挥作用, 又相互影响相互制约, 在协同作用下共同完成催化历程。在有些反应条件下, 添加助剂会增加催化体系的催化活性、大大提高反应效率, 因此, 助剂也是某些催化体系的重要组成部分。

#### 3.1 配体

配体主要是一类含有孤对电子或者  $\pi$ -键的分子或离子, 它可以与具有空的价电子轨道的 Pd-催化剂前驱体按一定的组成和空间构型结合成新的结构单元。而这一结构单元决定着活性催化剂  $LPd(0)$  的性质, 从而决定了整个催化体系的反应活性。

正是配体的这种重要性质,使得它在整个反应历程中发挥着举足轻重的作用。在反应初期, Pd-催化剂前躯体在配体的作用下顺利释放出活性催化剂 LPd(0)。这一活性部分又由于配体的配位增加了 Pd-原子的电子密度,使得与卤代芳烃的氧化加成更有利于进行。配体所提供的适当的空间位阻,还对还原消去中产物的生成也有着重要的促进作用<sup>[17]</sup>。因此,选择适当的配体对于催化体系尤为重要<sup>[27]</sup>。

从 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应的提出到现在,配体的种类越来越多。除了以 P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> 为代表的第一代配体 (monodentate ligands) 以及 BINAP 和 DPPF 为代表的第二代配体 (chelating phosphane ligands) 外<sup>[31]</sup>,以 P(*t*-Bu)<sub>3</sub> 为代表的第三代配体 (electron-rich monodentate phosphine ligands) 也已经得到了发展。

### 3.1.1 烷基取代单齿磷配体

具有 PR<sub>3</sub> 结构的化合物是一类最简单的烷基取代单齿磷配体 (图 4),是在 P(*o*-tolyl)<sub>3</sub><sup>[7,8,28-31]</sup> 的基础上发展而来的。在最初 P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> 成功完成了部分溴苯和碘苯化合物的胺化反应后, Tanaka 小组报道了 PCy<sub>3</sub> 和 P(*i*-Pr)<sub>3</sub>, 它们弥补了 P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> 不能催化氯代芳烃胺化反应的不足<sup>[32]</sup>。Koie 小组<sup>[33]</sup>后来又发现,使用富电子性的 P(*t*-Bu)<sub>3</sub><sup>[34-37]</sup> 为配体,不仅能在温和条件下高效完成卤代芳烃与氮杂芳烃的交叉偶联反应,还能降低催化剂用量和减少副产物的生成。最近, Shaughnessy 小组又报道了 PR<sub>2</sub><sup>1</sup>R<sup>2</sup> 形式的烷基取代单齿磷配体 DTBNpP, 它能够顺利催化溴代和氯代芳烃的胺化反应<sup>[37]</sup>。

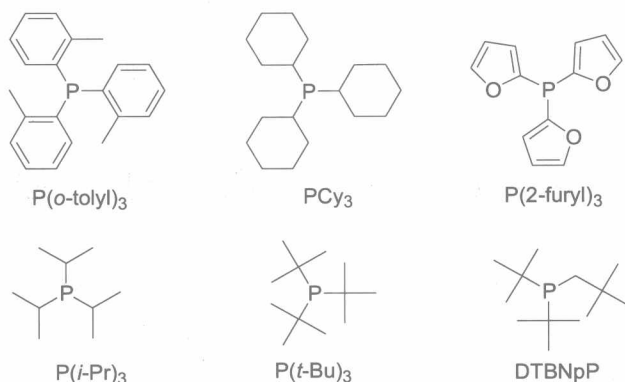


图 4 一类简单的烷基取代的单齿磷配体

虽然 P(*t*-Bu)<sub>3</sub> 的催化活性比 P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> 高,但对空气敏感的性质限制了它更广泛的应用。为了克服这一弊端, Buchwald 小组合成出了一系列联苯基取代的单齿磷配体,它们可以在空气中稳定存在 (图 5)。这些配体能在室温下完成氯代芳烃的胺化反应<sup>[22,38-41]</sup>,并在卤代杂芳烃的胺化反应和 *N*-芳基取代吡啶的合成中都有应用<sup>[42]</sup>。目前这些配体中的一部分已经商品化,习惯上统称这些配

体为 Buchwald 配体。

Beller 小组也合成出了两类性质较  $P(t-Bu)_3$  更为稳定的单齿磷配体 (图 6)。例如: 金刚烷取代的配体  $cataCXium^{\text{®}}A$ , 可以顺利催化空间位阻较大的氯苯与胺化合物的偶联反应;  $N$ -苯基吡啶取代的配体  $cataCXium^{\text{®}}P$  则对氯代芳烃和氯代杂芳烃的胺化反应具有很好的催化活性<sup>[43,44]</sup>。

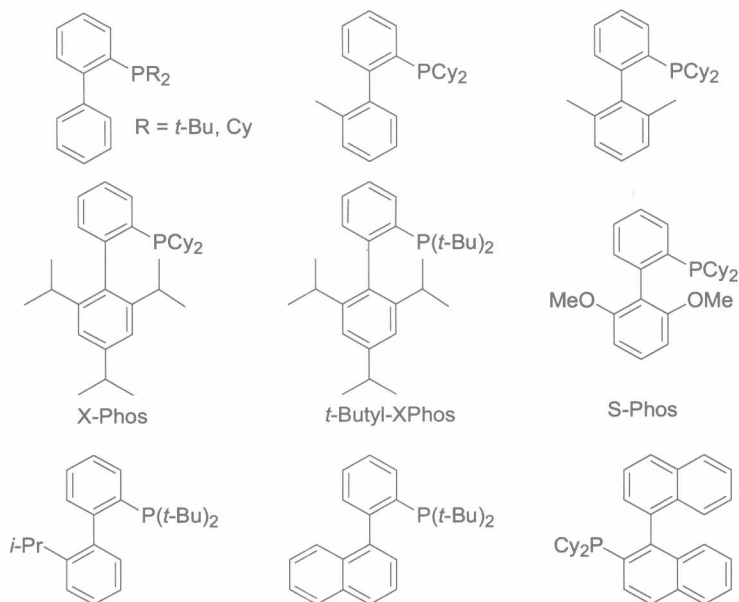


图 5 联苯基取代的单齿磷配体结构示例

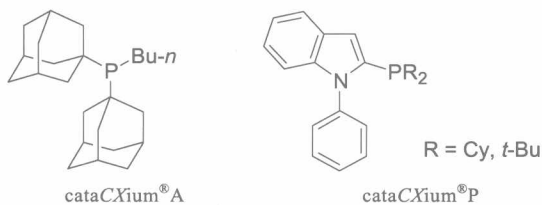


图 6 Beller 小组合成的性质更稳定的单齿磷配体

2003 年, Verkade 小组合成出了具有笼状结构的单齿磷配体 TAP (图 7)。这类配体所具有的高度富电子性能和较大的空间位阻,使得它们在卤代芳烃的胺化反应中具有很好的催化活性<sup>[45-48]</sup>。



图 7 Verkade 小组合成的具有笼状结构的单齿磷配体

此外, Singer 等人报道了吡咯取代的单齿膦配体<sup>[49]</sup> (图 8), 它们对溴代芳烃与伯胺的偶联反应具有较好的催化活性。

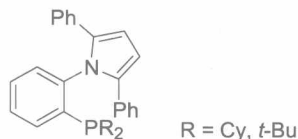


图 8 吡咯取代的单齿膦配体

### 3.1.2 二芳基取代 P-P、N-P、P-O 双齿配体

Buchwald 小组和 Hartwig 小组很早就发现, 二齿配体 BINAP 具有稳定的化学性质和出色的催化活性。它的使用不仅可以有效解决第一代配体  $P(o\text{-tolyl})_3$  不能催化伯胺芳香化反应的问题<sup>[50]</sup>, 而且也可以在吲哚及其衍生物的合成、吡丙啶的芳香化反应、卤代噻吩的胺化反应、卤代吡啶的胺化反应、酰肼的芳香化反应等得到广泛的应用<sup>[51~58]</sup>。所以, BINAP 和二茂铁类配体 DPPF 成为第二代螯合型配体的代表。除了具有刚性结构的二齿膦配体外, 含柔性链的螯合型配体 DPPP 也已经被应用到了挥发性胺的芳香化反应中<sup>[57]</sup>。

相对于单齿配体而言, 螯合型配体可以有效减少反应中由  $\beta\text{-H}$  消除生成的副产物。因此, 除 P-P 螯合型配体外, 还有 P-N 和 P-O 螯合型配体也已被合成出来 (图 9)。它们在噁唑烷化合物、肼、酰胺的芳香化反应以及磺酰化合物的胺化反应中均有很好的催化活性<sup>[53,59~64]</sup>。

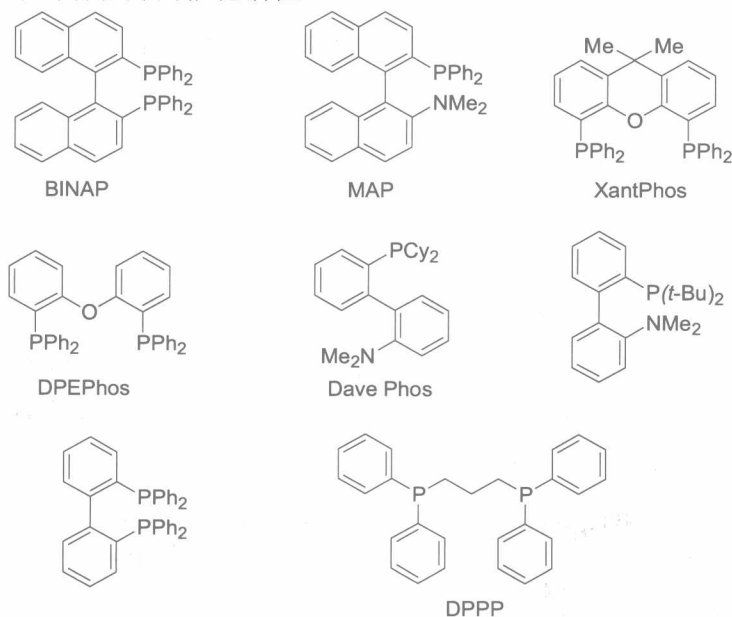


图 9 螯合型 P-P、P-N、P-O 配体结构示例



在 P-N 螯合型配体中,除了以上二芳基取代的 MAP 和 Dave Phos 外, Singer<sup>[49]</sup>和 Sarkar<sup>[65]</sup>分别提出了含吡唑结构的芳香基膦配体(图 10)。虽然这些配体参与反应的机理尚需进一步研究,但是他们更倾向于认为配体是以 P-N 螯合的形式参与了催化过程。



图 10 含吡唑结构的芳香基膦配体

此外, hang 等人提出的三氮杂茂类化合物也是一类 P-N 螯合型的新型配体(又名 Click Phos), 它们对氯苯的胺化反应同样具有较好的催化活性<sup>[66]</sup>(图 11)。

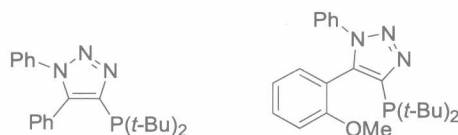


图 11 三氮杂茂类 P-N 螯合型配体

P-O 螯合型配体主要有两类(图 12):一类是 Buchwald 小组提出的 MOP 类配体<sup>[67]</sup>,另一类是 Guram 小组提出的含二氧戊环结构的膦配体<sup>[68]</sup>。它们对溴代和氯代芳烃与胺和含氮杂环化合物的交叉偶联反应均有较好的催化活性。有趣的是, Guram 配体中的 G2 与 G1 和 G3 不同,它所包含的氧原子在反应过程中并不参与配位,因此可能只是一个单齿膦配体<sup>[68]</sup>。

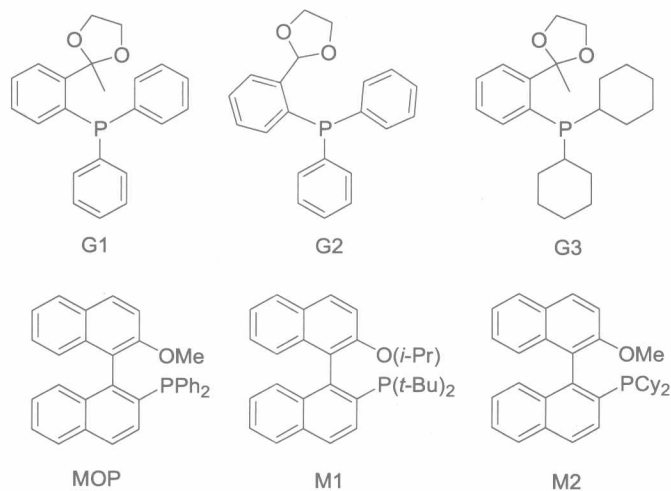


图 12 P-O 螯合型配体结构示例