

· 知识介绍 ·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201607006

www.dxhx.pku.edu.cn

有机合成的“百宝箱”

马锴果 李 田 高 珍 李维红*

(北京大学化学与分子工程学院, 基础实验教学中心, 北京 100871)

摘要: 20 世纪所涌现的新试剂和新方法深刻地影响了有机合成的发展, 其中很多开创性的成果获得了诺贝尔化学奖。这些试剂的结构不仅限于碳、氢、氧和氮这些有机合成中的基本元素, 还扩充至元素周期表中其他元素。为了解这些碳、氢、氧和氮以外的元素在有机合成中的应用, 本文以获得诺贝尔化学奖的有机化学相关成果为主要内容, 对元素周期表中以硼、磷为代表的非金属, 以锂、镁、铝为代表的金属, 以及以钯为代表的过渡金属在有机合成中的应用作了简单梳理。

关键词: 有机合成; 元素周期表; 诺贝尔化学奖

中图分类号: G64; O6

Valuable Tools for Organic Synthesis

MA Kai-Guo LI Tian GAO Zhen LI Wei-Hong*

(*Experimental Chemistry Center, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University,
Beijing 100871, P. R. China*)

Abstract: Newly discovered reagents and reactions in the 20th century profoundly boosted the development in organic synthesis and some of them have been awarded the Nobel Prize in Chemistry. Besides carbon, hydrogen, oxygen and nitrogen, other elements in the periodic table are also involved in these reagents and reactions. This paper focused on these elements in organic synthesis, especially those that have received the Nobel Prize in Chemistry. Boron, phosphorus, lithium, magnesium, aluminum and palladium are discussed in this paper.

Key Words: Organic synthesis; Periodic table; Nobel Prize in Chemistry

有机化学在 20 世纪取得了举世瞩目的成就。有机化学家合成的有机分子结构越来越复杂(图 1)。19 世纪末, Fischer (1902 年诺贝尔化学奖得主)对葡萄糖和 Baeyer (1905 年诺贝尔化学奖得主)对靛蓝的合成代表了当时的有机合成水平。20 世纪中叶, Woodward (1965 年诺贝尔化学奖得主)已可合成番木鳖碱和利血平等天然有机分子。20 世纪末, 岸义人^[1]对海葵毒素的合成工作和 Nicolaou^[2]对赤潮毒素的合成工作令人叹为观止。

合成这些有机分子离不开高选择性和专一性的反应和试剂, 如广泛应用于有机合成的 1950 年诺贝尔化学奖得主 Diels 和 Alder 发现的 Diels-Alder 反应^[3,4]和 1947 年诺贝尔化学奖得主 Robinson 发现的 Robinson 增环反应^[3]和合成托品酮的 Robinson-Schöpf 反应^[3]。其中很多新开发的反应和试剂还需要碳、氢、氧、氮以外的元素。元素周期表中这些碳、氢、氧、氮以外的元素为有机合成提供了十分有用的方法, 可谓有机合成的“百宝箱”。它们深刻地影响了有机合成, 其中一些开创性的工作也获得了诺贝尔化学奖。为此, 本文以获得诺贝尔化学奖的反应和试剂为主要内容, 对元素周期表中除碳、

*通讯作者, Email: Weihong.Li@pku.edu.cn

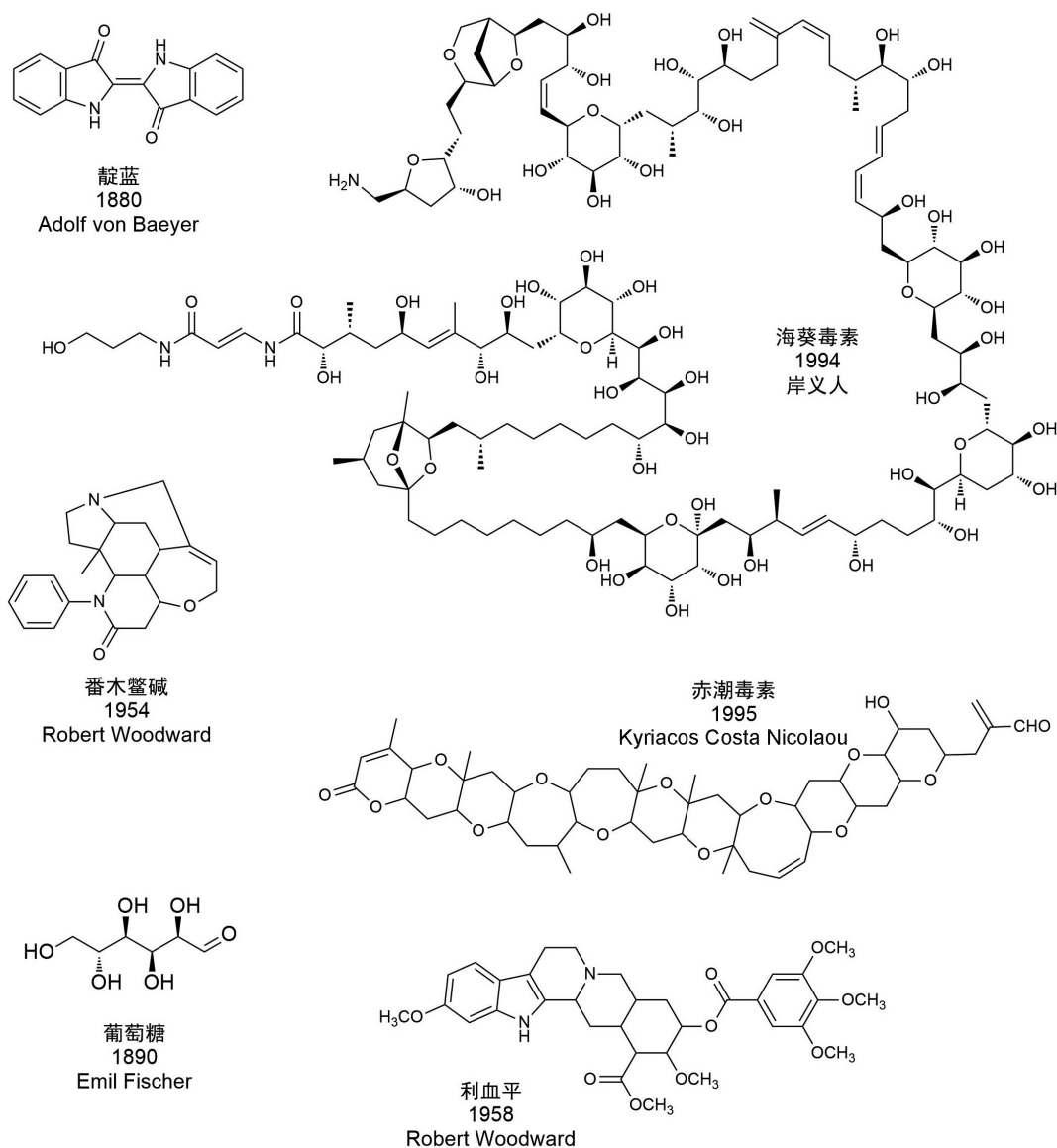


图1 一些具有代表性的有机合成工作

氢、氧、氮以外的元素在有机化学中的应用做一简单梳理。

1 硼、磷

非金属元素的单质或化合物是有机合成的重要试剂，它们常以化学计量比用于有机合成中。卤素、硫、磷、硅、硼的化合物都是有机合成的重要试剂。其中1979年诺贝尔化学奖得主Brown所发展的有机硼试剂和Wittig所发展的有机磷试剂对20世纪的有机合成起到了极大的推动作用。

硼烷为有机化学家提供了重要的Brown硼氢化反应^[5]。在硼氢化反应中，硼烷顺式加成到烯烃立体位阻较小的一侧，生成有机硼化合物。该有机硼化合物常被进一步转化为含C—O、C—C或C—N等化学键的终产物(图2)，如烯烃的硼氢化-氧化制备醇的反应^[3]。

甲硼烷与二甲硫醚的配合物或甲硼烷与四氢呋喃的配合物是最常用的硼氢化试剂，前者的稳定性和甲硼烷含量较高，后者使用方便且无异味。当遇到选择性问题时常采用连有大体积取代基的硼烷，

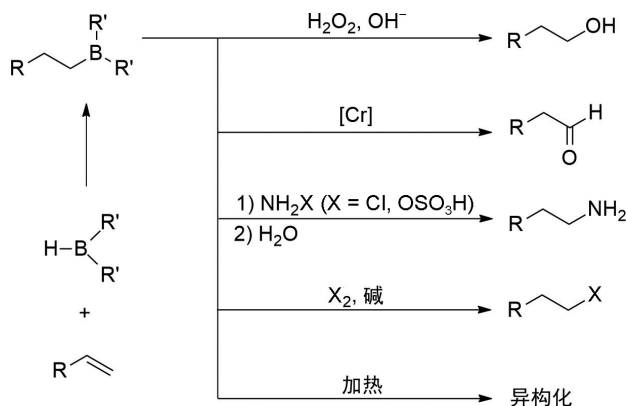


图2 Brown 硼氢化反应及后续转变

如9-硼双环(3,3,1)-壬烷(9-BBN)(图3)。在不对称硼氢化反应中常采用 α -蒎烯的硼烷衍生物(-)-异松蒎烷基硼烷(IpcBH₂)和(-)-二(异松蒎烷基)硼烷(Ipc₂BH)(图3)。金属催化的硼氢化反应条件较为温和,对官能团有更好的兼容性,且可以获得与无催化的硼氢化反应不同的区域和立体选择性。在催化硼氢化反应中,苯并[1,3,2]二噁硼唑(HBCat)最常用(图3)。HBCat由于两个氧原子直接与硼成键导致硼对烯烃的配位能力下降,在室温下不被用做硼氢化试剂,但可在催化剂的作用下发生硼氢化反应。同时HBCat体积较大,硼氢化产物易发生氧化水解反应。

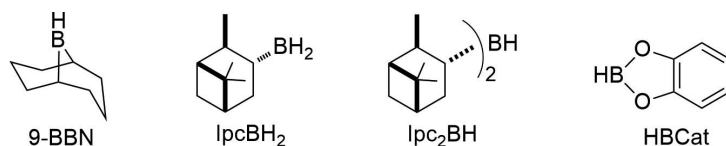


图3 硼氢化反应中一些常用的硼烷

硼烷也用于Corey-Bakshi-Shibata(CBS)还原反应中,使酮还原为仲醇(图4)^[6]。该反应条件温和,反应速率快,反应选择性极高,且反应中使用的CBS催化剂(手性硼杂噁唑烷)回收方便且回收率高。反应中硼烷与硼杂噁唑烷结合,一方面增强了硼烷给出氢的能力,有利于还原;另一方面大大提高了桥环上硼原子的Lewis酸度,利于硼杂噁唑烷-硼烷复合物与底物的结合。硼烷与底物羰基作用时,因立体效应,易于从空间位阻小的一侧进攻,保证了反应的立体选择性。

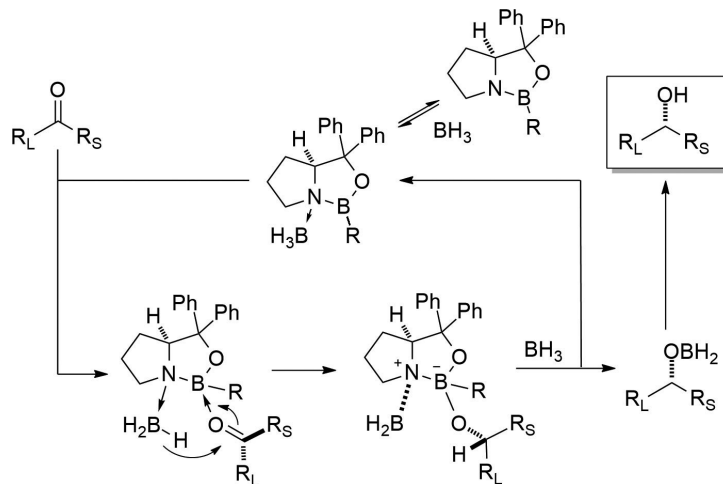


图4 Corey-Bakshi-Shibata (CBS)还原反应

硼氢化试剂为Brown所发展,是有机合成中常用的中等性能的还原剂^[6]。 NaBH_4 和 KBH_4 主要用于还原醛、酮为醇。它们的还原能力虽然较氢化铝锂(LiAlH_4 , LAH)弱,但可在水溶液中使用,操作较为简便。在酸性较强的体系(如 $\text{pH} = 3$)中, NaBH_4 稳定性很差,而氰基硼氢化钠(NaBH_3CN)仍很稳定。这有利于用强酸分解反应中间体,也有利于控制反应条件实现选择性还原。 LiBH_4 因锂离子的Lewis酸性强于钠离子和钾离子,还原性略强,还可还原环氧化合物、酯和内酯。氨基硼氢化锂(LABs)是一类高效、高选择性、在空气中稳定的还原剂,常用于替代 LiAlH_4 ,如用于还原醛/酮为醇、还原羧酸酯为醇、还原酰胺为胺。三乙基硼氢化锂($\text{LiBH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$)被称为“超级氢化合物”,具有较高的化学选择性、区域选择性和立体选择性,以及很强的亲和性。三仲丁基硼氢化锂($\text{Li}[s\text{-Bu}]_3\text{BH}$,商品名“L-Selectride”)常用于还原卤代烷和酮。由于仲丁基的大位阻,反应的选择性较好。 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 因锌离子具有软Lewis酸的性质且配位能力较好,可以还原羧酸、酯和酰胺等。

膦与卤代烃生成的磷叶立德常用于Wittig反应以制备烯烃^[3,5]。采用Wittig反应制备烯烃时,生成的 $\text{C}=\text{C}$ 双键相当于原 $\text{C}=\text{O}$ 双键的位置,且反应产率高,反应条件温和,反应区域选择性高。这些特点使得Wittig反应一经发现就受到有机化学家的重视。磷叶立德中磷原子分散了碳的负电荷,稳定了碳负离子;膦强烈亲氧的特性使反应强烈倾向于生成膦的氧化物,为反应提供了驱动力^[7]。磷叶立德的性质与 α -碳原子所连的基团有关。推电子基团(如烷基)的磷叶立德十分活泼,室温即可与醛、酮反应,产物以动力学控制的Z-型烯烃为主;吸电子基团(如酯基、氰基、羰基)的磷叶立德可室温长期储存,但反应性较弱,产物以热力学控制的E-型烯烃为主;连有两个吸电子基团或与环戊二烯共轭的磷叶立德则基本无反应性。Wittig反应需无水无氧条件,且副产物膦的氧化物较难分离。这些缺点使得许多有机化学家尝试对其进行改进,如使用磷酸叶立德。

膦是很多重要的催化剂和催化反应不可或缺的成分,如烯烃的不对称催化氢化反应^[6]。在烯烃的不对称催化氢化反应中,手性双膦配体(图5)目前应用最为广泛。以DIOP和DIPAMP为导向的手性双膦配体可以与金属形成螯合结构,有利于增加催化剂的稳定性、刚性和提高对映选择性。这类配体手性诱导能力较强,所需手性源可以由天然手性化合物来提供。不过这类配体的手性部分集中在连接磷原子的季碳或磷原子上,在合成上具有较大难度。以BINAP为基础的手性双膦配体具有 C_2 -轴手性,目前已成为最重要和应用最广泛的一类手性配体。与BINAP类似的SEGPhos的芳环间二面角较小,对映选择性更好。以DuPhos和PennPhos配体引申的手性双膦配体由于磷原子连接两个烷基,较BINAP上磷原子的电子密度大,具有更广泛的底物普适性。二茂铁具有刚性结构且富电子,可以作为手性双膦配体的骨架,如JosiPhos和MandyPhos。

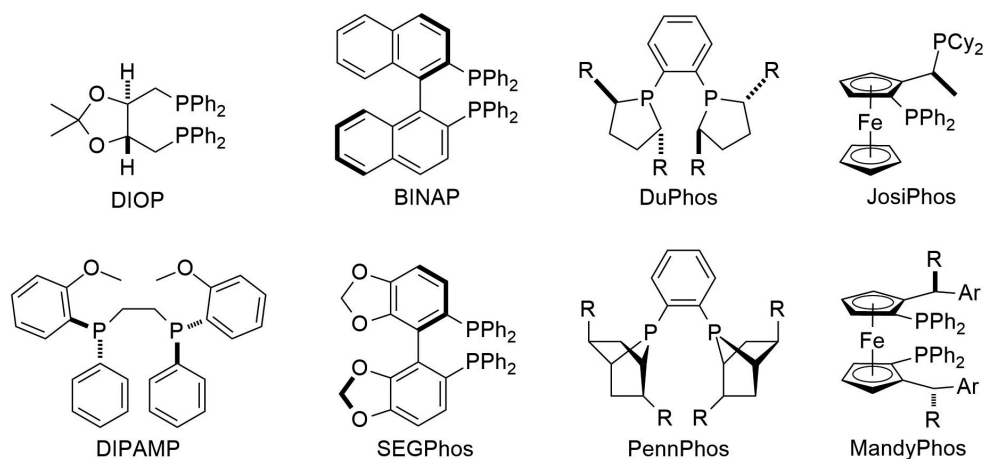


图5 烯烃不对称氢化中一些常见手性双膦配体

2 锂、镁、铝

主族金属元素的金属有机化合物在有机合成中占有重要地位，如 Grignard 试剂^[3,4](图 6)和有机锂试剂^[3]。“一锅煮”的 Barbier 反应^[4]为卤代烃在金属及其盐的作用下对羰基化合物的亲核加成生成醇的反应，这与 Grignard 试剂需要在加入羰基化合物前单独制备不同。Grignard 反应需无水条件，而水相 Barbier 反应则是构筑碳-碳键的重要反应之一。镁、铟、锡、锌、锰、铋、铈、铅、钆均可很好地参与水相 Barbier 反应。其中，铟虽然价格较贵，但向有机物传递电子的能力很强，在沸水和空气中具有较好的稳定性，毒性极低，在糖类合成中性质尤其优异，目前被认为是最好的 Barbier 试剂。

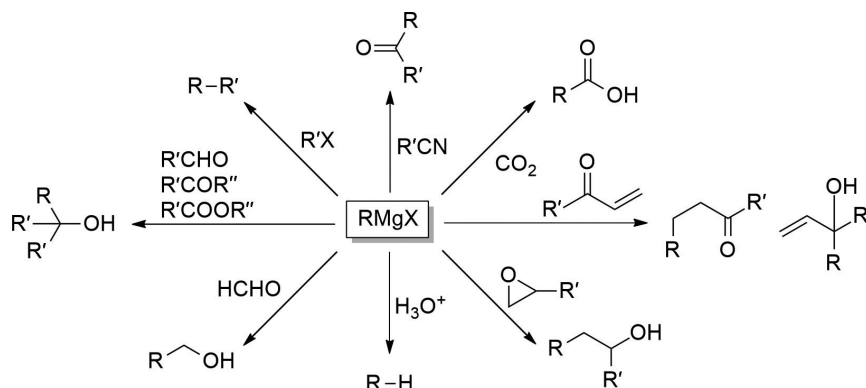


图6 Grignard试剂的反应

很多主族金属的单质及其盐(如锂、钠、钾、镁、铝、锡等)，以及锌、铁、钆等过渡金属都是很好的还原剂。锂或钠或钾/液氨体系、锌或锌汞齐/酸体系、锡或氯化亚锡/酸体系、铁/酸体系等一些还原体系至今仍较常用^[3,6]。但大部分金属单质及其盐的还原体系已被选择性更好、更高效的金属氢化试剂所替代，如铝氢化试剂。铝氢化试剂中以LAH、三(叔丁氧基)氢化铝锂(LiAlH[OC(CH₃)₃]₃, LTBA)、二(甲氧基乙氧基)氢化铝钠(NaAlH₂(OCH₂CH₂OCH₃)₂，“红”铝，Red-Al)和二异丁基氢化铝(AlH[CH₂CH(CH₃)CH₃]₂, DIBAL-H)最为常用^[3,6]。LAH还原性最强，但通常不具有选择性，对水敏感。LTBA可准确提供一个当量的氢负离子，热稳定性好，常可按照反应所需当量投料。LTBA的还原能力弱于LAH，但化学选择性和立体选择性较高，常用于比较复杂的选择性还原反应中。Red-Al对湿气不敏感，很多情况下甚至不需惰性气体保护，在非极性溶剂中也有较好的溶解性。Red-Al的还原能力受温度的影响较大，可通过控制温度实现还原反应的化学选择性和立体选择性。可认为在适当的温度下，Red-Al几乎可发生LAH所能发生的所有反应。此外Red-Al在甲苯回流温度下也可长时间使用，可发生其他铝氢化试剂不能发生的一些高温氢解反应。在非极性溶剂中溶解性良好的DIBAL-H只含有一个氢负离子，可通过控制用量来实现还原反应的化学选择性和立体选择性。DIBAL-H与Red-Al类似，还原能力受温度的影响，可在-78 - +70 °C之间使用，还原能力基本覆盖硼氢化钠、硼烷和LAH的功能范围。

主族金属的化合物很多是有机合成中常用的“酸碱试剂”。*p*区金属的化合物很多是Lewis酸，如Al(III)、In(III)、Sn(IV)的卤化物等。它们与过渡金属Ti(IV)、Ln(III)、Fe(III)、Zn(II)等的氯化物和三氟甲磺酸盐常用于一些可被Lewis酸催化或促进的反应中(图7)，如Friedel-Crafts反应^[3]、Beckmann重排反应^[3,8]、Claisen重排反应^[3,5]、Hosomi-Sakurai反应^[5]、Mukaiyama羟醛缩合反应等^[5]。

*s*区金属化合物很多是Brønsted碱，如碳酸钠、氢氧化钠、乙醇钠、甲醇钠、叔丁醇钾等弱碱，丁基锂、氨基钠、氢化钠、三苯甲烷钠、二(三甲基硅基)胺锂、二异丙基胺锂等强碱。它们常用于反应物的去质子化(图8)，如Michael加成反应^[3,4]、Claisen缩合反应^[3]、Darzen反应^[3]、Dieckmann反

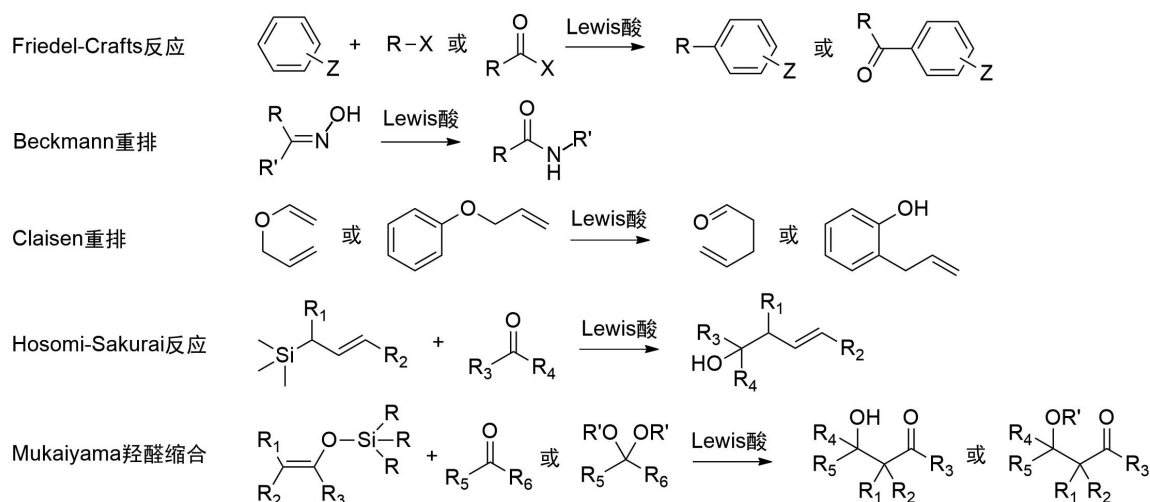


图7 一些 Lewis 酸促进或催化的反应

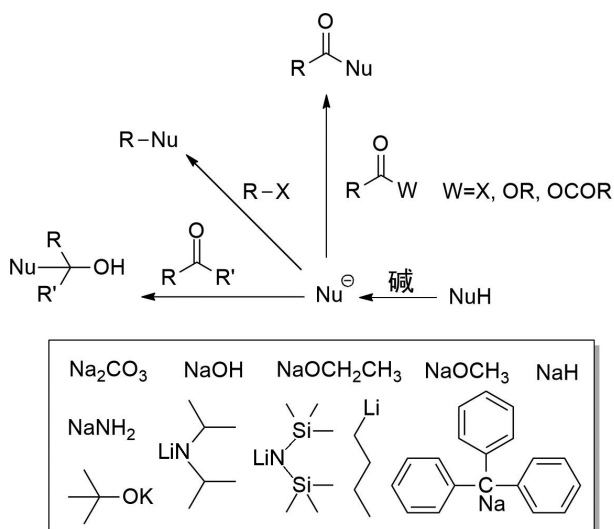


图8 一些需 Brønsted 碱去质子化的反应

应^[3]、Perkin 反应^[3]、Wittig 反应^[3]、Favorskii 重排^[3]、Henry 反应^[9]、Ramberg-Bäcklund 重排^[10]等。

3 钯

过渡金属催化的有机化学反应在现代有机合成中占有重要的地位(表1)。其中许多过渡金属催化的反应获得了诺贝尔化学奖。1912年诺贝尔化学奖获得者 Sabatier 采用镍等金属粉末使有机物氢化。Ziegler 和 Natta 因实现烯烃配位聚合而获得 1963 年诺贝尔化学奖。Fischer 和 Wilkinson 因研究二茂铁结构而获得 1973 年诺贝尔化学奖。Knowles、野依良治和 Sharpless 因研究不对称催化反应而获得 2001 年诺贝尔化学奖^[11]。Chauvin、Schrock 和 Grubbs 因研究烯烃复分解反应而获得 2005 年诺贝尔化学奖^[12]。Heck、根岸英一和铃木章因研究钯催化的交叉偶联反应而获得 2010 年诺贝尔化学奖^[13]。

在诸多过渡金属中,钯可谓过渡金属催化的万金油(jack of all trades)。钯催化的反应研究得最为广泛和深入。钯催化的交叉偶联反应是一大类反应的统称,根据底物的不同分属不同的人名反应(图9),如 Buchwald-Hartwig 反应^[22]、Heck 反应^[22]、Hiyama 反应^[27]、Kumada 反应^[27]、Negishi 反应^[27]、Sonogashira 反应^[22]、Stille 反应^[22]和 Suzuki 反应^[22],以及 Fukuyama 反应^[34]、Liebeskind-Srogl 反应^[35]

表1 过渡金属催化、促进或参与的一些反应

族	元素	催化或参与的反应
3	Sc、Y、Ln	Henry反应的Shibasaki催化剂 ^[14] 、Lewis酸催化剂(卤化物、三氟甲磺酸盐等)、Kagan-Molander偶联反应(二碘化钪) ^[9]
4	Ti、Zr、Hf	烯烃定向聚合的Ziegler-Natta催化剂(如TiCl ₃ /AlEt ₃) ^[15] 和茂金属催化剂(如Cp ₂ ZrCl ₂ 与甲基铝氧烷MAO) ^[16] 、Sharpless不对称环氧化(钛酸四异丙酯/酒石酸二乙酯体系) ^[17] 、Lewis酸催化剂(四价钛、四价锆等)、Tebbe试剂 ^[18] 、McMurry反应 ^[4]
5	V、Nb、Ta	近年来研究越来越多 ^[19-21]
6	Cr	Nozaki-Hiyama-Kishi反应 ^[9] 、铬酸氧化剂(Jones试剂、Sarett试剂、Collins试剂、PCC试剂) ^[3,17]
	Mo、W	烯烃复分解反应(Schrock催化剂钼卡宾、Schrock炔烃复分解催化剂钨卡宾) ^[22]
7	Mn	Jacobsen不对称环氧化反应(锰-salen体系) ^[17]
	Re	催化烯烃或烯醇硅醚环氧化(如CH ₃ ReO ₃) ^[23]
8	Fe	近年来研究越来越多 ^[24]
	Ru	不对称氢化反应(如Rh-BINAP体系) ^[6] 、烯烃复分解反应(Grubbs催化剂钌卡宾) ^[22] 、Ley氧化反应(过钌酸盐) ^[17]
	Os	Sharpless不对称双羟基化反应 ^[17] 、Sharpless不对称邻氨基羟基化反应
9	Co	Pauson-Khand反应 ^[22] 、氢化甲酰化反应 ^[9]
	Rh	不对称氢化反应(如Rh-DIOP或DIPAMP体系) ^[6] 、C—H键活化反应 ^[25] 、经由铑卡宾的插入反应 ^[9]
	Ir	非官能化烯烃不对称氢化(如Crabtree催化剂、Pfaltz催化剂) ^[26] 、Vaska配合物
10	Ni	Kumada反应 ^[27] 、Raney镍
	Pd	参见正文
	Pt	烯烃硅氢化反应(如Speier催化剂、Karstedt催化剂) ^[6] 、催化Baeyer-Villiger反应 ^[17]
11	Cu	铜催化的炔烃偶联反应(Cadiot-Chodkiewicz反应、Castro-Stephens反应、Glaser反应、Aldehyde-Alkyne-Amine偶联反应) ^[27] 、Chan-Lam反应 ^[27] 、Ullmann反应 ^[22] 、Sonogashira反应 ^[22] 、CuAAC Click反应 ^[28] 、有机铜试剂
	Ag、Au	近年来研究越来越多 ^[29,30]
12	Zn、Cd、Hg	有机锌试剂、催化反应近年来研究越来越多 ^[31-33]

等。这些反应可以温和、简便地形成碳碳键或碳杂键，且对底物官能团的容忍性较高，可谓构筑分子骨架的利器^[13]。Tsuji-Trost烯丙基化反应^[22]、钯催化的氧化偶联反应^[27]、钯催化的芳环直接芳基化反应^[27]等也是构筑碳碳键的有效方法。钯催化的氢化或氢解在有机合成中很常用^[6]，如钯碳催化剂可以用于苄基、N-苄氧羰基、9-芴甲氧羰基等氨基保护剂的脱除。Lindlar催化剂和Rosenmund催化剂则是常用的选择性氢化催化剂^[6]。前者可催化炔烃氢化为烯烃，后者则可催化酰氯氢化为醛。Wacker氧化反应则可在钯催化下将烯烃氧化为醛或酮^[17]。

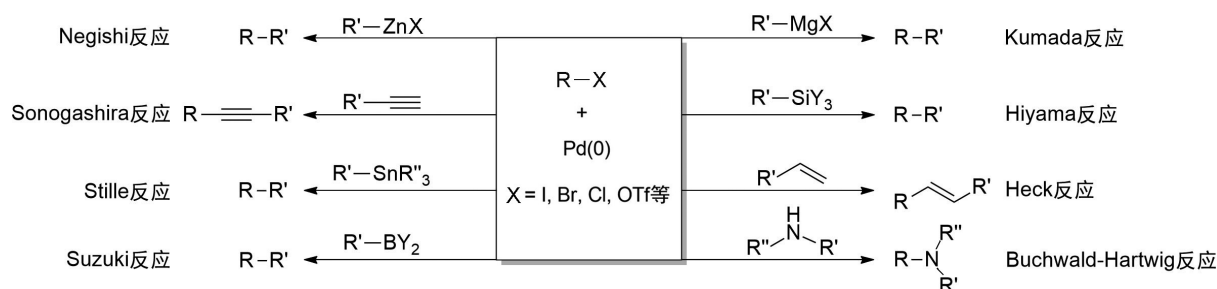


图9 钯催化的交叉偶联反应

过渡金属的配位化学是催化反应发生的重要条件。在过渡金属的配合物中除了电子由配体流向金属的 σ 给予键外,还常常有电子由金属流向配体的 π 反馈键(图10)。这种 σ 给予和 π 反馈是协同的,这种协同作用会影响配体的电子密度,以及配体的部分化学键;另一方面,此种协同作用也会影响过渡金属的电子密度,以及与过渡金属相连的化学键^[36]。例如,过渡金属羰基配合物中 $C\equiv O$ 被削弱而接近于 $C=O$, $M-C$ 键被加强而接近于 $M=C$ 。缺电子的过渡金属芳烃配合物中芳环上的电子云密度降低,可发生亲核取代;同时芳环上氢的酸性增强,易发生金属化反应。

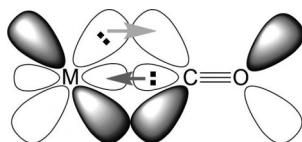


图10 过渡金属配合物中的 σ 给予和 π 反馈

过渡金属的配位化学也会影响催化反应的立体选择性。例如,在Sharpless不对称环氧化反应中, $Ti(IV)$ 与酒石酸二乙酯、过酸、烯丙醇形成手性配合物(图11a)。在Sharpless不对称双羟基化反应中, Os 与配体二氢奎宁衍生物形成手性口袋(图11b)。这些结构使得相关反应有理想的化学选择性和立体选择性。

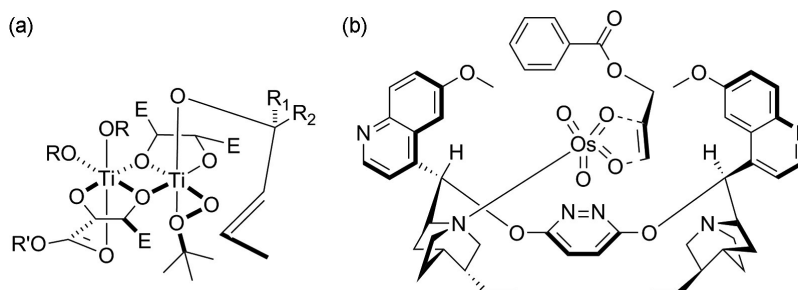


图11 Sharpless不对称环氧化反应中的 $Ti(IV)$ 手性配合物(a)和Sharpless不对称双羟基化反应中的 Os 手性配合物(b)

4 总结与展望

20世纪初以来,有机化学家越来越多地涉足元素周期表中除碳、氢、氧、氮以外的元素。每一次这方面的突破都为有机合成带来了巨大的影响。以硼、磷为代表的非金属,以锂、镁、铝为代表的主族金属,以及以钪为代表的过渡金属为有机合成带来了很多高效、高选择性的合成手段。这些新试剂和新反应革新了碳骨架构筑和官能团转化的方法,深刻地影响了有机合成乃至有机化学。这100多年来,有机化学家已经在有机合成中积累了一些使用这些元素及其化合物的经验。不过目前仍有很多元素在有机合成中应用较少,同时广泛采用的元素也有待拓展新的应用领域。这些元素今后会给有机合成带来哪些新的手段和方法呢?让我们拭目以待。

参 考 文 献

- [1] Suh, E. M.; Kishi, Y. **1994**, 116, 11205.
- [2] Nicolaou, K. C.; Rutjes, F. P. J. T.; Theodorakis, E. A.; Tiebes, J.; Sato, M.; Untersteller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10252.
- [3] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴 坚. 基础有机化学. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [4] 胡跃飞, 林国强. 碳-碳键的生成反应. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [5] 胡跃飞, 林国强. 碳-杂原子键参与的反应. 北京: 化学工业出版社, 2008.

- [6] 胡跃飞, 林国强. 还原反应. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [7] 尹志刚. 有机磷化合物. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [8] 胡跃飞, 林国强. 碳-氮键的生成反应. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [9] 胡跃飞, 林国强. 碳-碳键的生成反应 II. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [10] 胡跃飞, 林国强. 碳-杂原子键参与的反应 II. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [11] 陈庆德, 李久强. 大学化学, **2002**, 17 (1), 47.
- [12] 马玉国. 大学化学, **2006**, 21 (1), 1.
- [13] 张韶光, 张文雄. 大学化学, **2010**, 25 (6), 1.
- [14] Shibasaki, M.; Matsunaga, S. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 269.
- [15] 刘芮嘉, 吕丹, 陈平, 李清, 王栋. 广州化工, **2016**, 44 (10), 24.
- [16] 郑昕, 赵文献, 刘宝霞. 商丘师范学院学报, **2009**, 25 (12), 62.
- [17] 胡跃飞, 林国强. 氧化反应. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [18] Hartley, R. C.; Li, J.; Main, C. A.; McKiernan, G. J. *Tetrahedron* **2007**, 63, 4825.
- [19] Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Eeshwaraiah, B.; Reddy, P. N. *Tetrahedron* **2005**, 61, 875.
- [20] Payne, P. R.; Garcia, P.; Eisenberger, P.; Yim, J. C. H.; Schafer, L. L. *Org. Lett.* **2013**, 15, 2182.
- [21] 范学森, 张永敏. 有机化学, **2002**, 22 (1), 1.
- [22] 胡跃飞, 林国强. 金属催化反应. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [23] Soldaini, G. *Synlett* **2004**, 10, 1849.
- [24] 何心伟, 胡小倩, 陶佳佳, 韩光, 商永嘉. 有机化学, **2016**, 36 (7), 1465.
- [25] Song, G. Y.; Wang, F.; Li, X. W. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3651.
- [26] Zhu, Y.; Burgess, K. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 979.
- [27] 胡跃飞, 林国强. 金属催化反应 II. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [28] Liang, L.; Astruc, D. *Coordin. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2933.
- [29] 刘冠男, 周宇, 蒋华良, 柳红. 化学进展, **2011**, 23 (6), 1137.
- [30] Hashmi, A. S. K. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3180.
- [31] Wu, X.; Neumann, H. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 3141.
- [32] Rout, L.; Saha, P.; Jammi, S.; Punniyamurthy, T. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 395.
- [33] Pulido, F. J.; Barbero, A.; Val, P.; Diez, A.; González-Ortega, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2012, 5350.
- [34] Moria, Y.; Seki, M. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 2027.
- [35] Prokopcová, H.; Kappe, C. O. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2009**, 48, 2276.
- [36] 何仁, 陶晓春, 张兆国. 金属有机化学. 上海: 华东理工大学出版社, 2007.