

# 过渡金属催化芳环上官能团转化研究进展

石亮亮, 付 华

(清华大学化学系, 生命有机磷化学及化学生物学教育部重点实验室, 北京 100084)

**摘要:** 芳基上官能团的转化是化学领域中一个重要的研究方向, 过渡金属催化芳环上的官能团转化取得了显著的成果。主要从过渡金属催化卤代芳烃、酚、芳胺、芳基叠氮、硝基苯衍生物、芳基硼酸酯的合成 6 个方面综述了过渡金属催化芳环上官能团转化的最新研究进展, 并且展望了这些方法的应用前景, 以期获得更加简单、高效、无毒的催化剂。

**关键词:** 配位化学; 芳基化合物; 综述; 官能团转化; 过渡金属催化

中图分类号: O621.3 文献标识码: A 文章编号: 1674-2850(2015)03-0201-12

## Advanced in transition metal-catalyzed transformations of functional groups on aromatic rings

SHI Liangliang, FU Hua

(Key Lab of Bioorganic Phosphorus Chemistry & Chemical Biology, Ministry of Education, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Transformation of the functional groups is an important field of chemistry research. Transition metal-catalyzed conversion reaction of functional group on aromatic ring had achieved remarkable results. This article summarized the six aspects of transition metal catalyzed conversion of functional groups on the aromatic ring from the transition metal-catalyzed synthesis halogenated aromatic hydrocarbons, phenols, aromatic amines, aryl azide, nitrobenzene derivatives to aryl boronic acid ester. This review focused on the recent advance in transition metal-catalyzed transformation of the functional groups and discussed the application prospect of these methods to obtain more simple, efficient and less toxic catalysts.

**Key words:** coordination chemistry; aromatic compounds; review; functional group transformation; transition metal-catalyzed

## 0 引言

芳香化合物在自然界中广泛存在<sup>[1]</sup>, 它们有许多独特的性质, 而这些性质依赖于芳环上所连接的官能团。由于芳环上连接的官能团不同, 卤代芳烃<sup>[2]</sup>、酚类<sup>[3]</sup>、芳胺<sup>[4]</sup>、芳基叠氮化合物<sup>[5]</sup>、硝基苯衍生物<sup>[6]</sup>、芳基硼酸及其酯<sup>[7]</sup>等表现出迥异的化学性质, 芳基化合物广泛应用于化学试剂、反应中间体、药物合成、天然产物、材料化学等领域。因此, 芳基上官能团的转化是化学领域中一个重要的研究方向。长期以来, 芳基化合物的合成方法始终受到人们的关注。采用传统方法合成这些芳基化合物大多条件比较苛刻, 官能团的耐受性比较低, 适用面具有局限性<sup>[8]</sup>。近年来, 过渡金属催化芳环上的官能团转化取得了显著成果, 如钯或铜催化可以合成卤代芳烃、酚、芳胺、芳基叠氮化合物、硝基苯衍生物、芳基硼酸酯等。与

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金 (20090002110058)

作者简介: 石亮亮 (1985—), 男, 博士研究生, 主要研究方向: 有机化学

通信联系人: 付华, 教授, 主要研究方向: 有机化学. E-mail: fuhua@mail.tsinghua.edu.cn

传统方法相比,采用过渡金属催化合成芳香化合物条件温和、原子经济性高、官能团的耐受性好。下面将分别介绍过渡金属催化芳环上官能团转化的各种合成方法。

## 1 过渡金属催化卤代芳烃的合成

卤代芳烃广泛应用于过渡金属催化交叉偶联形成 C—C 键或者 C—X (X=N, O, S 等) 键的有机合成反应中,如在 Heck, Stille, Suzuki 和 Ullmann 偶联反应中,卤代芳烃得到了广泛应用。此外,氟代苯是某些药物重要的骨架结构。因此,卤代芳烃的合成在学术研究和工业界都备受关注。

2002 年, Klapars 等<sup>[9]</sup>报道了以溴代芳烃作为底物,碘化亚铜为催化剂,二胺为配体,碘化钠为碘源,二氧六环为反应溶剂,反应温度为 110℃,反应 22~24 h,高效地合成了碘代芳烃(如图 1 所示)。

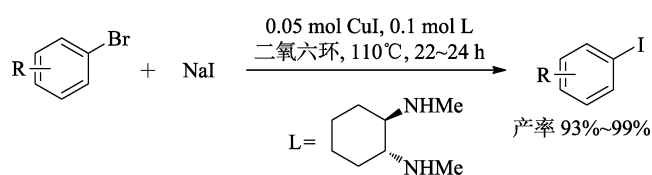


图 1 由溴代芳烃合成碘代芳烃

Fig. 1 Synthesis of aromatic iodides via aromatic bromides

2005 年, THOMPSON 等<sup>[10]</sup>报道了以苯酚及其衍生物为起始原料,经过 3 步,实现酚到卤代芳烃的转化。首先,苯酚及其衍生物在三氟甲基磺酸酐 ( $\text{Tf}_2\text{O}$ ) 和吡啶的作用下转化为三氟甲磺酸芳基酯 ( $\text{ArOTf}$ ); 然后以钯为催化剂,联硼酸频哪醇酯为硼源,三乙胺为碱,转化为硼酸酯;最后以溴化铜为催化剂和溴源,甲醇和水为混合溶剂,温和条件下合成了溴代芳烃。以碘化钠为碘源时,该方法也可以合成碘代芳烃(如图 2 所示)。

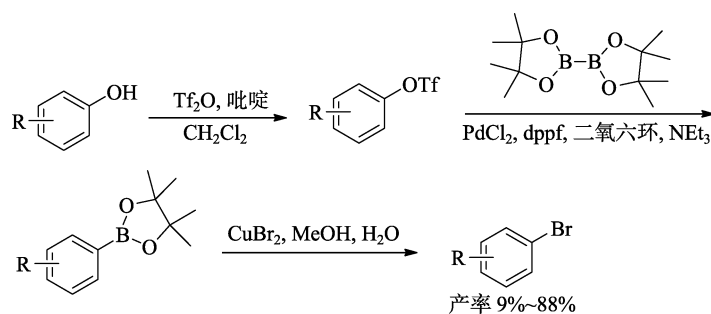


图 2 由酚合成溴代芳烃

Fig. 2 Synthesis of aromatic bromides via phenols

2009 年, WATSON 等<sup>[11]</sup>以  $\text{ArOTf}$  为底物,钯配合物为催化剂,单膦为配体,氟化铯或氟化银作为氟源,甲苯作为溶剂 80~110℃,反应 12 h,较高产率地制备了氟代芳烃(如图 3 所示)。该反应对芳环上官能团表现出良好的容忍性,适用范围较广。

2010 年, WU 等<sup>[12]</sup>以芳基硼酸为底物,氯化亚铜作为催化剂,氯代丁二酰亚胺 (NCS) 作为氯源,乙腈作为反应溶剂,反应温度为 80℃,高产率地合成了氯代芳烃(如图 4 所示)。该方法对带有吸电子取代基的芳基硼酸尤为有效。

2011 年, YANG 等<sup>[13]</sup>报道了以芳基硼酸为底物,氧化亚铜为催化剂,碘化钾为碘源,氨水为配体和碱,水为溶剂,室温下高效地合成了碘代芳烃(如图 5 所示)。该方法具有原子经济性高、环境友好等优点。

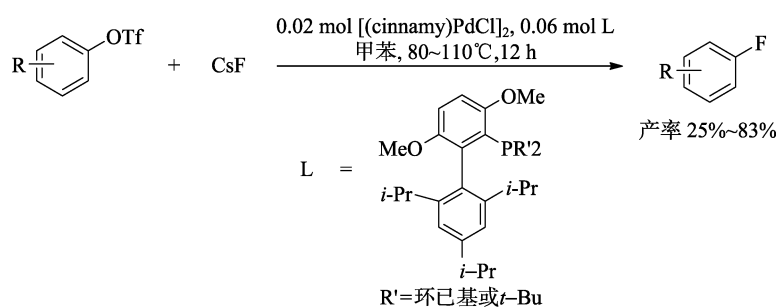


图 3 由三氟甲磺酸芳基酯合成氟代芳烃

Fig. 3 Synthesis of fluorinated aromatic via aryl triflate ester

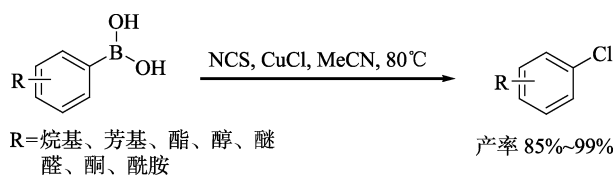


图 4 由芳基硼酸合成氯代芳烃

Fig. 4 Synthesis of chlorinated aromatic via aryl boronic acid

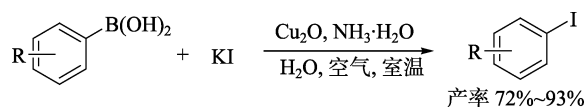


图 5 由芳基硼酸合成碘代芳烃

Fig. 5 Synthesis of aromatic iodides via aryl boronic acid

## 2 过渡金属催化酚的合成

酚类化合物广泛存在于药物、聚合物和天然产物中,是合成药物中间体的重要原料。传统的合成方法往往用到强碱,条件比较苛刻,对官能团的容忍性不高,或者需要把芳胺转化为重氮盐再水解,这样步骤比较繁琐,或需要用到芳基铯盐,这对环境污染比较大。采用过渡金属催化可以较好避免上述问题。

2006年,ANDERSON等<sup>[14]</sup>报道了以芳基硼酸为底物,钯为催化剂,单膦为配体,氢氧化钾为碱,水和1,4-二氧六环(体积比1:1)为混合溶剂,100°C反应1~18h,然后HCl调节pH值,即可得到酚,实现了卤代芳烃到酚的转化(如图6所示)。

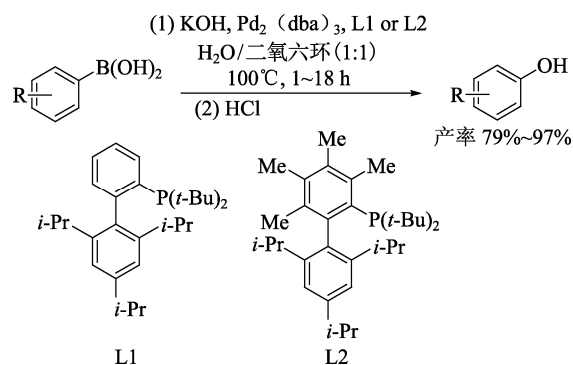


图 6 由芳基硼酸合成酚

Fig. 6 Synthesis of phenols via aryl boronic acid

2009年, TLILI等<sup>[15]</sup>报道了以碘代芳烃为底物, 碘化亚铜为催化剂, 1, 3-二羰基化合物为配体, 氢氧化钾或者氢氧化铯为羟基源, 二甲基亚砜和水(体积比 1:1)为混合溶剂, 实现了碘代苯到酚的转化(如图 7 所示)。该方法对溴代芳烃底物同样适用, 对官能团的容忍性较好。

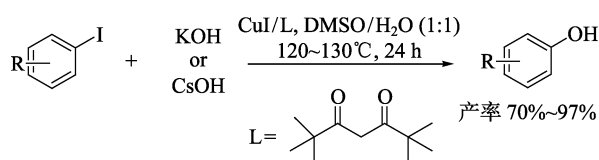


图 7 由碘代芳烃合成酚

Fig. 7 Synthesis of phenols via aromatic iodides

2009年, ZHAO等<sup>[16]</sup>报道了以卤代芳烃为底物, 碘化亚铜为催化剂, 1, 10-菲啰啉为配体, 氢氧化钾为羟基源, 二甲基亚砜和水(体积比 1:1)为混合溶剂, 实现了卤代芳烃到酚的转化(如图 8 所示)。该方法对官能团的容忍性较好。

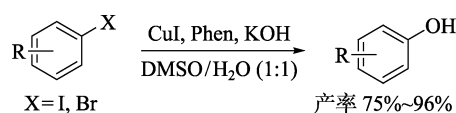


图 8 由卤代芳烃合成酚

Fig. 8 Synthesis of phenols via halogenated aromatic

2010年, YANG等<sup>[17]</sup>报道了以卤代芳烃为底物, 氧化亚铜为催化剂, 2-吡啶甲醛肟为配体, 氢氧化铯为羟基源, 四丁基溴化铵为相转移催化剂, 水为溶剂, 高效地实现了卤代芳烃到酚的转化(如图 9 所示)。该方法首次使用水为溶剂采用铜催化方法合成了酚。

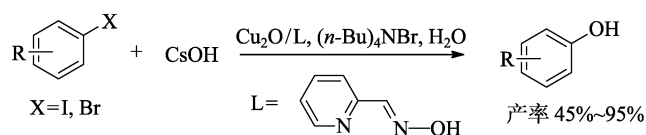


图 9 由卤代芳烃合成酚

Fig. 9 Synthesis of phenols via halogenated aromatic

2010年, JING等<sup>[18]</sup>以卤代芳烃为底物, 碘化亚铜为催化剂, 2-吡啶甲酸锂为配体, 四丁基氟化铵为相转移催化剂, 氢氧化铯为羟基源, 水为溶剂, 130°C反应合成了酚类化合物(如图 10 所示)。该方法对氯代烃同样适用。

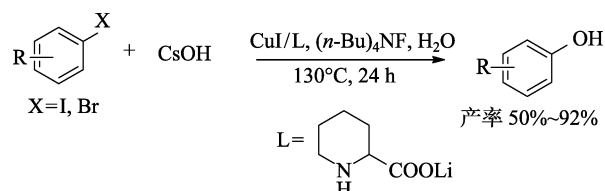


图 10 由卤代芳烃合成酚

Fig. 10 Synthesis of phenols via halogenated aromatic

2010年, XU等<sup>[19]</sup>报道了以芳基硼酸为底物, 硫酸铜为催化剂, 1, 10-菲啰啉为配体, 氢氧化钾为碱, 水为溶剂, 在室温下实现了芳基硼酸向酚的转化(如图 11 所示)。不论是带有吸电子取代基还是给电子

取代基的芳基硼酸, 该方法均表现出良好的适用性。

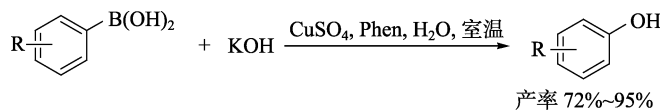


图 11 由芳基硼酸合成酚

Fig. 11 Synthesis of phenols via aryl boronic acid

2011年, YANG等<sup>[13]</sup>报道了以芳基硼酸为底物, 氧化亚铜为催化剂, 氢氧化钾为羟基源, 氨水为配体和碱, 水为溶剂, 室温下高效地合成了酚(如图12所示)。

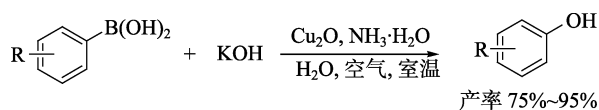


图 12 由芳基硼酸合成酚

Fig. 12 Synthesis of phenols via aryl boronic acid

### 3 过渡金属催化芳胺的合成

芳胺类化合物广泛存在于自然界中, 是有机合成中常见的氮源。芳胺广泛应用于农药、药物、染料、橡胶、日用化工等领域中, 是重要的化学原料和药物中间体。传统的合成方法主要采用硝基苯衍生物还原制备, 但这种方法会产生大量的废酸和铁泥, 对环境污染较大。采用过渡金属催化合成芳胺可以避免上述缺点, 引起了广大科技工作者的广泛关注。

2006年, SHEN等<sup>[20]</sup>报道了以卤代芳烃为底物, 氨气为氨基源,  $\text{CyPF-}t\text{-BuPdCl}_2$ 为催化剂, 叔丁醇钠为碱, 乙二醇二甲醚为溶剂, 反应温度为 $90^\circ\text{C}$ , 实现了卤代芳烃到芳香胺的转化(如图13所示)。该方法对OTf, OTs取代的芳烃也表现出良好的适用性, 但不足之处在于反应体系中会有少量的二芳胺生成。

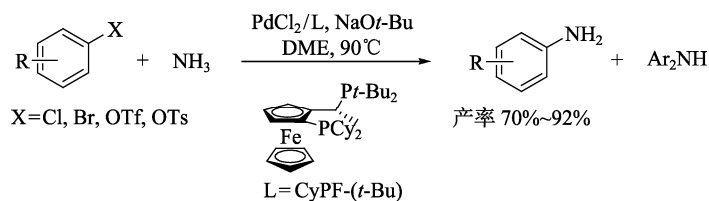


图 13 由卤代芳烃合成芳胺

Fig. 13 Synthesis of aromatic amines via halogenated aromatic

2008年, GAO等<sup>[21]</sup>报道了以碘代或溴代芳烃为底物, 脒为氨基源, 碘化亚铜为催化剂, L-脯氨酸为配体, 碳酸铯为碱, 反应温度为 $110\sim 120^\circ\text{C}$ , 实现了卤代芳烃向芳胺的转化(如图14所示)。

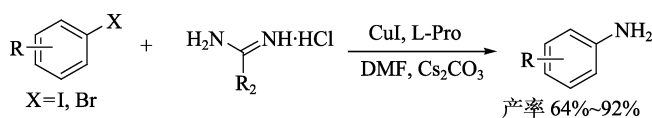


图 14 由卤代芳烃合成芳胺

Fig. 14 Synthesis of aromatic amines via halogenated aromatic

2009年, XIA等<sup>[22]</sup>报道了以碘代或溴代芳烃为底物, 氨水为氨基源, 乙酰丙酮铜为催化剂, 乙酰

丙酮为配体，碳酸铯为碱，DMF为反应溶剂，60~90℃反应24 h，实现了卤代芳烃到芳胺的转化（如图15所示）。

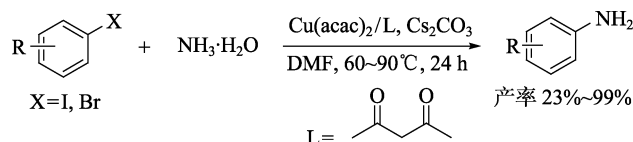


图15 由卤代芳烃合成芳胺

Fig. 15 Synthesis of aromatic amines via halogenated aromatic

2009年，XU等<sup>[23]</sup>报道了以卤代芳烃为底物，氨水为氨基源，氧化亚铜为催化剂，水和N-甲基吡咯烷酮（体积比1:1）为混合溶剂，80℃下实现了溴和碘代芳烃到芳胺的转化，氯代芳烃在110℃也能够转化为芳胺（如图16所示）。

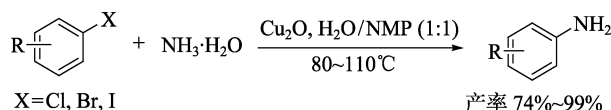


图16 由卤代芳烃合成芳胺

Fig. 16 Synthesis of aromatic amines via halogenated aromatic

2009年，RAO等<sup>[24]</sup>报道了以苯硼酸及其衍生物为底物，氨水为氨基源，氧化亚铜为催化剂，甲醇为反应溶剂，在空气中于室温反应，实现了苯硼酸及其衍生物向芳胺的转化（如图17所示）。

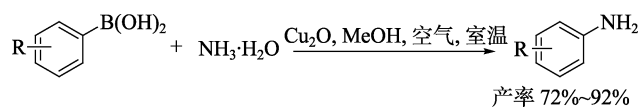


图17 由苯硼酸及其衍生物合成芳胺

Fig. 17 Synthesis of aromatic amines via aryl boronic acid

2010年，ZHAO等<sup>[25]</sup>利用邻位效应，以叠氮化钠为氨基源，碘化亚铜为催化剂，碳酸铯或碳酸钾为碱，乙醇为溶剂，氮气氛下实现了卤代芳烃向芳胺的转化（如图18所示）。该方法可以高效地在芳香酸、芳香酰胺的邻位引入氨基。

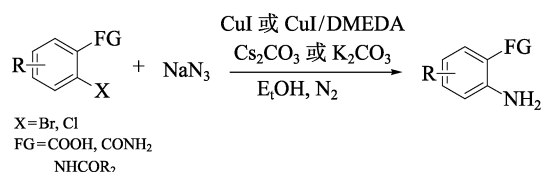


图18 由卤代芳烃合成芳胺

Fig. 18 Synthesis of aromatic amines via halogenated aromatic

## 4 过渡金属催化芳基叠氮的合成

芳基叠氮是合成含氮杂化化合物和过渡金属复合物的重要中间体，广泛应用于材料、药物和农业等领域中，其合成方法一直受到人们的重视。通常的合成方法是把芳胺转化为重氮盐，然后与各种形式的叠氮源反应合成芳基叠氮化合物。但是这些方法的原子经济性较低，过渡金属催化合成芳基叠氮可以很



2005年, SAITO等<sup>[29]</sup>报道了以芳基碘代物和溴代物为底物, 铜为催化剂, 正四丁基亚硝酸胺为硝基源, *N,N'*-二甲基乙二胺为配体 (DMEDA), 干燥的 *N,N'*-二甲基甲酰胺为溶剂, 于 120°C 反应 21~27 h, 即可得到硝基苯衍生物 (如图 23 所示)。

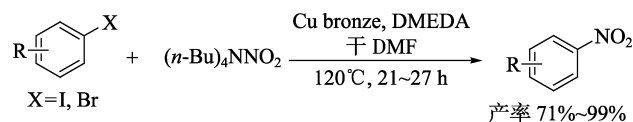


图 23 由卤代芳烃合成硝基苯衍生物

Fig. 23 Synthesis of nitrobenzene derivative via halogenated aromatic

2009年, FORS等<sup>[30]</sup>报道了以氯代芳烃为底物, 亚硝酸钠为硝基源,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  为催化剂, *t*-BuBrettPhos 为配体, 三(3, 6-二氧杂庚基)胺 (TDA) 为相转移催化剂, 叔丁醇为溶剂, 反应温度 130°C 实现了氯代芳烃向硝基苯的转化 (如图 24 所示)。该方法对含有 OTf 和 ONf 芳烃同样适用。PRAKASH等<sup>[31]</sup>于 2010 年报道了相似的方法合成了硝基苯衍生物。

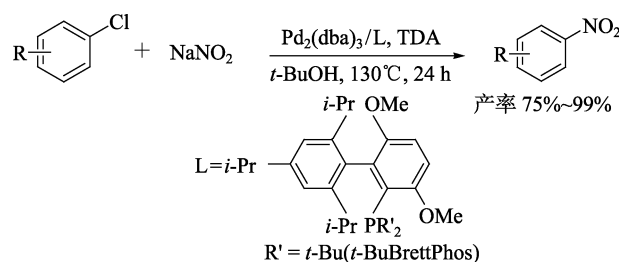


图 24 由氯代芳烃合成硝基苯衍生物

Fig. 24 Synthesis of nitrobenzene derivative via chlorinated aromatic

2011年, YANG等<sup>[13]</sup>报道了以芳基硼酸为反应底物, 亚硝酸钠为硝基源, 氧化亚铜为催化剂, 氨水为配体和碱, 水为反应溶剂, 空气室温中, 实现了芳基硼酸向硝基苯的转化 (如图 25 所示)。

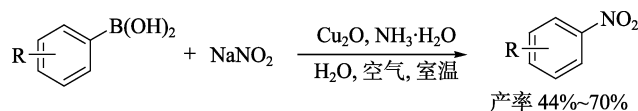


图 25 由芳基硼酸合成硝基苯衍生物

Fig. 25 Synthesis of nitrobenzene derivative via aryl boronic acid

## 6 过渡金属催化合成芳基硼酸酯

芳基硼酸及其酯是有机合成中医药及农药重要的中间体, 并在制备生物活性试剂及材料研究上也有广泛的应用, 在 C—C 键、C—O 键、C—N 键的形成中起了关键作用。芳基硼酸酯水解可得到芳基硼酸。芳基硼酸及其酯的合成一直受到了科学工作者的广泛关注。

1995年, ISHIYAMA等<sup>[32]</sup>报道了以碘代芳烃为底物, 联硼酸频哪醇酯为硼化试剂,  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$  为催化剂, 醋酸钾为碱, 二甲基亚砜为反应溶剂, 反应温度为 80°C, 反应 2~24 h, 合成了芳基硼酸酯 (如图 26 所示)。该方法首次用催化的方法合成芳基硼酸酯, 是目前合成芳基硼酸酯的主要方法。



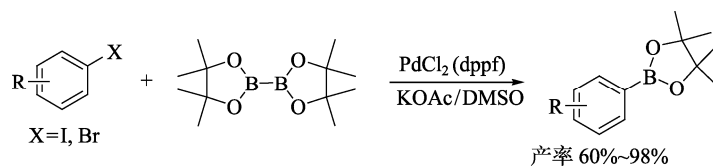


图 26 由卤代芳烃合成芳基硼酸酯

Fig. 26 Synthesis of aryl boronic ester derivative via halogenated aromatic

1997 年, MURATA 等<sup>[33]</sup>报道了以碘代或溴代芳烃为底物, 频哪醇硼烷为硼化试剂, PdCl<sub>2</sub>(dppf)为催化剂, 三乙胺为碱, 二氧六环为反应溶剂, 反应温度为 80℃, 反应 6 h, 合成了芳基硼酸酯(如图 27 所示)。该方法对芳基上官能团的容忍性较好。2000 年, MURATA 等<sup>[34]</sup>报道了采用三氟磺酸芳基酯作底物制备芳基硼酸酯的方法。

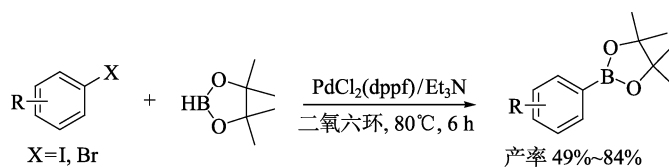


图 27 由卤代芳烃合成芳基硼酸酯

Fig. 27 Synthesis of aryl boronic ester derivative via halogenated aromatic

2001 年, ISHIYAMA 等<sup>[35]</sup>报道了以氯代芳烃为反应底物, 联硼酸频哪醇酯为硼源, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>为催化剂, 三环己基膦为配体, 醋酸钾为碱, 二氧六环为反应溶剂, 80℃反应 4~48 h, 合成了芳基硼酸酯(如图 28 所示)。该方法首次实现了氯代芳烃向芳基硼酸的转化。

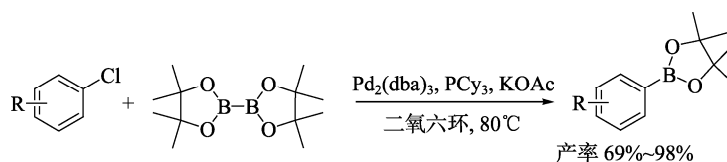


图 28 由氯代芳烃合成芳基硼酸酯

Fig. 28 Synthesis of aryl boronic ester derivative via chlorinated aromatic

2006 年, ZHU 等<sup>[36]</sup>报道了以碘代芳烃为底物, 频哪醇硼烷为硼源, 碘化亚铜为催化剂, 氢化钠为碱, 四氢呋喃为溶剂, 室温下反应 6~12 h, 合成了芳基硼酸酯(如图 29 所示)。

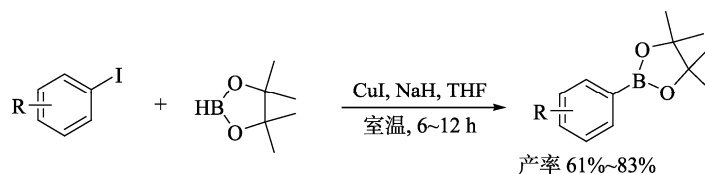


图 29 由碘代芳烃合成芳基硼酸酯

Fig. 29 Synthesis of aryl boronic ester derivative via aromatic iodides

2009 年, KLEEBERG 等<sup>[37]</sup>报道了以碘代芳烃为底物, 联硼酸酯为硼源, 碘化亚铜为催化剂, 三丁基膦为配体, 叔丁醇钾为碱, 四氢呋喃为溶剂, 室温下反应 22 h, 合成了芳基硼酸酯(如图 30 所示)。

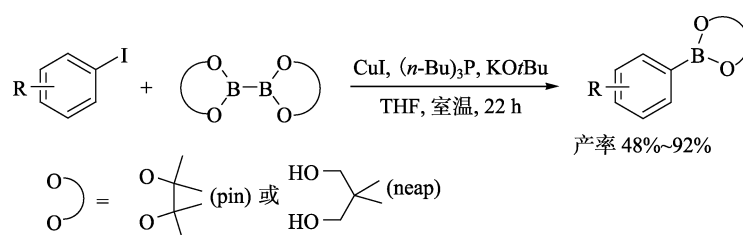


图 30 由碘代芳烃合成芳基硼酸酯

Fig. 30 Synthesis of aryl boronic ester derivative via aromatic iodides

2010年, WANG等<sup>[38]</sup>报道了以卤代芳烃为底物, 联硼酸频哪醇酯为硼源, 钯复合物为催化剂, 醋酸钾为碱, 二氧六环为溶剂, 80℃反应3h, 合成了芳基硼酸酯(如图31所示)。该方法对多种官能团均有良好的适用性。

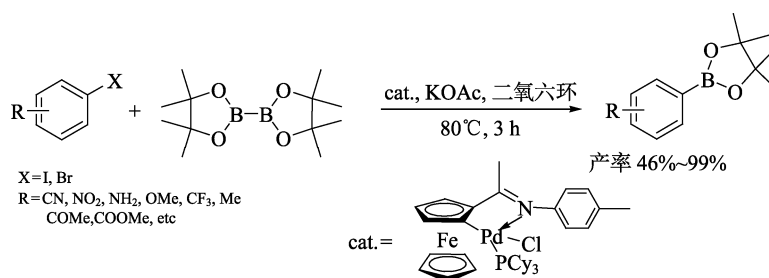


图 31 由卤代芳烃合成芳基硼酸酯

Fig. 31 Synthesis of aryl boronic ester derivative via halogenated aromatic

2012年, BEJ等<sup>[39]</sup>报道了以卤代芳烃为底物, 联硼酸频哪醇酯为硼源,  $K_2PdCl_4$ 为催化剂, 醋酸钾为碱, 聚乙二醇(PEG)为溶剂, 于70℃实现了卤代芳烃向芳基硼酸酯的转化(如图32所示)。

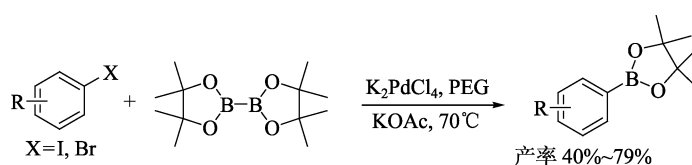


图 32 由卤代芳烃合成芳基硼酸酯

Fig. 32 Synthesis of aryl boronic ester derivative via halogenated aromatic

## 7 结论与展望

芳香化合物具有许多独特的性质, 它们广泛地应用于化学试剂、反应中间体、药物合成、天然产物、材料化学等领域中, 而这些化合物的性质高度依赖于芳环上的官能基团。因此, 芳基上官能团的转化是化学领域中一个重要的研究方向。过渡金属催化芳环上官能团的转化, 反应条件温和, 原子使用率更为经济, 环境更为友好, 这些方法将会广泛地用于各个领域。

随着科学研究的不断发展, 科学工作者认识到有机合成需要满足绿色化学的要求, 这就要求科学工作者开发出更加简单、高效、无毒的催化剂或者不使用过渡金属催化来实现芳基化合物不同官能团之间的转化。此外, 如何使正开发的方法进入到工业化生产也是目前有机合成工作者研究的热点和难点。

[参考文献] (References)

- [1] HASSAN J, SEVIGNON M, GOZZI C, et al. Aryl-aryl bond formation one century after the discovery of the Ullmann reaction[J]. *Chem. Rev.*, 2002, 102(5): 1359-1470.
- [2] DIEDERICH F, STANG P J. Metal-catalyzed cross-coupling reactions[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 1997.
- [3] RAPPOPORT Z. The chemistry of phenols[M]. West Sussex: Wiley-VCH, 2003.
- [4] LAWRENCE S A. Amines: synthesis, properties and application[M]. London: Cambridge University Press, 2004.
- [5] SCRIVEN E F V, TURNBULL K. Azides: their preparation and synthetic uses[J]. *Chem. Rev.*, 1988, 88: 297-368.
- [6] MULLER W E. The benzodiazepine receptor[M]. New York: Cambridge University Press, 1988.
- [7] MIYAURA N, SUZUKINT A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds[J]. *Chem. Rev.*, 1995, 95: 2457-2483.
- [8] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.  
XING Q Y, PEI W W, XU R Q, et al. Fundamental organic chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2005. (in Chinese)
- [9] KLAPARS A, BUCHWALD S L. Copper-catalyzed halogen exchange in aryl halides: an aromatic finkelstein reaction[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 14844-14845.
- [10] THOMPSON A L S, KALBALKAL G W, HUFFMAN J, et al. The conversion of phenols to the corresponding aryl halides under mild conditions[J]. *Synthesis*, 2005, 2005(4): 547-550.
- [11] WATSON D A, SU M J, BUCHWALD S L, et al. Formation of ArF from LPdAr(F): catalytic conversion of aryl triflates to aryl fluorides[J]. *Science*, 2009, 325: 1661-1664.
- [12] WU H, HYNES J. Copper-catalyzed chlorination of functionalized arylboronic acids[J]. *Org. Lett.*, 2010, 12: 1192-1195.
- [13] YANG H J, LI Y, JIANG M, et al. General copper-catalyzed transformations of functional groups from arylboronic acids in water[J]. *Chemistry*, 2011, 17: 5652-5660.
- [14] ANDERSON K W, IKAWA T, TUNDEL R E, et al. The selective reaction of aryl halides with KOH: synthesis of phenols, aromatic ethers, and benzofurans[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 10694-10695.
- [15] TLILI A, XIA N, MONNER F, et al. A very simple copper-catalyzed synthesis of phenols employing hydroxide salts[J]. *Angew. Chem.*, 2009, 48(46): 8725-8728.
- [16] ZHAO D B, WU N J, ZHANG S, et al. Synthesis of phenol, aromatic ether, and benzofuran derivatives by copper-catalyzed hydroxylation of aryl halides[J]. *Angew. Chem.*, 2009, 48(46): 8729-8732.
- [17] YANG D S, FU H. A simple and practical copper-catalyzed approach to substituted phenols from aryl halides by using water as the solvent[J]. *Chem. Eur. J.*, 2010, 16: 2366-2370.
- [18] JING L H, WEI J T, ZHOU L, et al. Lithium pipecolinate as a facile and efficient ligand for copper-catalyzed hydroxylation of aryl halides in water[J]. *Chem. Commun.*, 2010, 46: 4767-4769.
- [19] XU J M, WANG X Y, SHAO C, et al. Highly efficient synthesis of phenols by copper-catalyzed oxidative hydroxylation of arylboronic acids at room temperature in water[J]. *Org. Lett.*, 2010, 12(9): 1964-1967.
- [20] SHEN Q L, HARTWIG J F. Palladium-catalyzed coupling of ammonia and lithium amide with aryl halides[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 10028-10029.
- [21] GAO X T, FU H, QIAO R Z, et al. Copper-catalyzed synthesis of primary arylamines via cascade reactions of aryl halides with amidine hydrochlorides[J]. *J. Org. Chem.*, 2008, 73(17): 6864-6866.
- [22] XIA N, TAILLEFER M. A very simple copper-catalyzed synthesis of anilines by employing aqueous ammonia[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48(2): 337-339.
- [23] XU H H, WOLF C. Efficient copper-catalyzed coupling of aryl chlorides, bromides and iodides with aqueous ammonia[J]. *Chem. Commun.*, 2009, 45: 3035-3037.
- [24] RAO H H, FU H, JIANG Y Y, et al. Easy copper-catalyzed synthesis of primary aromatic amines by coupling aromatic boronic acids with aqueous ammonia at room temperature[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48: 1114-1116.

- [25] ZHAO H, FU H, QIAO R. Copper-catalyzed direct amination of ortho-functionalized haloarenes with sodium azide as the amino source[J]. *J. Org. Chem.*, 2010, 75: 3311-3316.
- [26] ZHU W, MA D W. Synthesis of aryl azides and vinyl azides via proline-promoted CuI-catalyzed coupling reactions[J]. *Chem. Commun.*, 2004, 7: 888-889.
- [27] TAO C Z, CUI X, LI J, et al. Copper-catalyzed synthesis of aryl azides and 1-aryl-1,2,3-triazoles from boronic acids[J]. *Tetrahedron Lett.*, 2007, 48: 3525-3529.
- [28] LI Y, GAO L X, HAN F S. Reliable and diverse synthesis of aryl azides through copper-catalyzed coupling of boronic acids or esters with TMSN<sub>3</sub>[J]. *Chem. Eur. J.*, 2010, 16: 7969-7972.
- [29] SAITO S, KOIZUMI Y. Copper-catalyzed coupling of aryl halides and nitrite salts: a mild Ullmann-type synthesis of aromatic nitro compounds[J]. *Tetrahedron Lett.*, 2005, 46: 4715-4717.
- [30] FORS B P, BUCHWALD S L. Pd-catalyzed conversion of aryl chlorides, triflates, and nonaflates to nitroaromatic[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 12898-12899.
- [31] PRAKASH G K, MATHEW T. *ipso*-nitrierung von arenen[J]. *Angew. Chem.*, 2010, 122: 1771-1773.
- [32] ISHIYAMA T, MURATRA M, MIYAURA N. Palladium(0)-catalyzed cross-coupling reaction of alkoxydiboron with haloarenes: a direct procedure for arylboronic esters[J]. *J. Org. Chem.*, 1995, 60: 7508-7510.
- [33] MURATA M, WATANABE S, MASUDA Y. Novel palladium(0)-catalyzed coupling reaction of dialkoxyborane with aryl halides: convenient synthetic route to arylboronates[J]. *J. Org. Chem.*, 1997, 62: 6458-6459.
- [34] MURATA M, OYAMA T, WATANABE S, et al. Palladium-catalyzed borylation of aryl halides or triflates with dialkoxyborane: a novel and facile synthetic route to arylboronates[J]. *J. Org. Chem.*, 2000, 65: 164-168.
- [35] ISHIYAMA T, ISHIDA K, MIYAURA N. Synthesis of pinacol arylboronates via cross-coupling reaction of bis(pinacolato)diboron with chloroarenes catalyzed by palladium(0)-tricyclohexylphosphine complexes[J]. *Tetrahedron*, 2001, 57: 9813-9816.
- [36] ZHU W, MA D W. Formation of arylboronates by a CuI-catalyzed coupling reaction of pinacolborane with aryl iodides at room temperature[J]. *Org. Lett.*, 2006, 8: 261-263.
- [37] KLEEBERG C, DANG L, LIN Z Y, et al. A facile route to aryl boronates: room-temperature, copper-catalyzed borylation of aryl halides with alkoxy diboron reagents[J]. *Angew. Chem.*, 2009, 48(29): 5350-5354.
- [38] WANG L H, LI J Y, CUYI X L, et al. Cyclopalladated ferrocenylimine as efficient catalyst for the syntheses of arylboronate esters[J]. *Adv. Synth. Catal.*, 2010, 352: 2002-2010.
- [39] BEJ A, SRIMANI D, SARKA A. Palladium nanoparticle catalysis: borylation of aryl and benzyl halides and one-pot biaryl synthesis via sequential borylation-Suzuki-Miyaura coupling[J]. *Green Chem.*, 2012, 14: 661-667.