# 有机膦溴化钯Ⅲ配合物的合成、结构及其催化偶联反应活性

巨少英 李 雪 高安丽 姜 婧 余 娟\* 刘伟平\* (昆明贵金属研究所,稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,昆明 650106)

摘要:以  $PdBr_2$ 为起始原料,分别选择二叔丁基苯基膦((t-Bu)\_2PPh)、二叔丁基-(4-二甲基氨基苯基)膦(Amphos)、4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽(Xantphos)为有机膦配体,通过溶剂的配位加成和有机膦的配位取代,合成出 3 种溴化钯配合物,以寻找性能更佳的偶联催化剂。借助元素分析仪、核磁共振仪及单晶 X 射线衍射仪测试和解析了它们的化学结构,分别为 trans- $Pd((t-Bu)_2PPh)_2Br_2$ (1)、trans- $[Pd(Amphos)Br_2]_2$ (2)、cis- $Pd(Xantphos)Br_2$ (3),其中的 trans- $[Pd(Amphos)Br_2]_2$ (2)为溴桥双核钯配合物。选用了 2 个 Suzuki 偶联反应为评价模型,测试了它们的催化活性,并分别与市售的  $Pd((t-Bu)_2PPh)_2Cl_2$ 、 $Pd(Amphos)_2Cl_2$ 、 $Pd(Xantphos)Cl_2$ 进行对照试验,结果表明:在选定的模型上,2 个有机膦钯(II)配合物的产率均高于对应的有机膦氯化钯(II)催化剂。

关键词: 有机膦配体; 溴配体; 钯 Pd(II)配合物; 结构; 催化活性

中图分类号: 0614.82+3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2021)05-0785-06

DOI: 10.11862/CJIC.2021.102

# Synthesis, Structure and Catalytic Activity of Three Organophosphine Bromo Palladium(II) Complexes for Coupling Reactions

JU Shao-Ying LI Xue GAO An-Li JIANG Jing YU Juan\* LIU Wei-Ping\*
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Three new palladium(II) complexes with Br<sup>-</sup> as the dissociation ligand and with di-tert-butylphenyl phosphine((t-Bu)<sub>2</sub>PPh), di-tert-butyl-(4-dimethylaminophenyl)phosphine (Amphos) or 4,5-bis(diphenyl-phosphino)-9,9-dimethylxanthene (Xantphos) as the organic phosphine ligand, were prepared from the starting material PdBr<sub>2</sub> via the coordination addition and ligand substitution process, with an attempt to develop more effective organophosphinopalladium catalysts for the coupling reactions. The palladium(II) complexes were tested and characterized by elemental analysis, <sup>1</sup>H NMR and single-crystal X-ray diffraction analysis to be trans-Pd((t-Bu)<sub>2</sub>PPh)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (1), trans-[Pd(Amphos)Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (2), cis-Pd(Xantphos)Br<sub>2</sub> (3). Among them, trans-[Pd(Amphos)Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub> is a unique binuclear palladium complex in which two bromine ions act as the bridging ligand bringing two [Pd(Amphos)Br] blocks together. Two typical Suzuki organic coupling reaction models were used for evaluating the catalytic activity of three complexes along with commercially available Pd((t-Bu)<sub>2</sub>PPh)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pd(Amphos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and Pd(Xantphos)Cl<sub>2</sub> as comparison catalysts. The results showed all three complexes displayed high catalytic activity in two selected typical Suzuki organic coupling reactions, greater than the corresponding values of Pd((t-Bu)<sub>2</sub>PPh)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pd(Amphos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and Pd(Xantphos)Cl<sub>2</sub>. CCDC: 2039381, 1; 2039380, 2; 2039382, 3.

Keywords: organophosphine ligand; bromine ligand; palladium(II) complex; structure; catalytic activity

# 0 引 言

偶联反应是构建有机新结构和新骨架(C-C, C-N, C-O等)的重要手段之一,已广泛用于功能 有机光电材料、药物合成及天然产物的合成和生产 中[1-9]。偶联反应离不开催化剂,其中以Pd(PPh,),为 代表的有机膦钯催化剂应用最为广泛。Pd(PPh,),为 Pd°化合物,在空气中不稳定,存在反应活性和选择 性低的问题[10-11]。为此,人们通过对配体进行修饰, 合成具有大的空间位阻和富电性的膦配体,如双(二 叔丁基苯基膦)((t-Bu),PPh)、二叔丁基-(4-二甲基氨基 苯基)膦(Amphos)、4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧 杂蒽(Xantphos)等,替代三苯基膦,合成有机膦钯 催化剂,以调控催化活性和选择性,并采用Pd(II) 替代Pd<sup>0</sup>为中心原子,以提高催化剂的稳定性。对 应的催化剂 Pd((t-Bu),PPh),Cl2[12]、Pd(Amphos),Cl2[13]、 Pd(Xantphos)Cl<sub>2</sub>[14-15]已在有机化工行业中得到应用。 但它们在一些特定的偶联反应中仍存在催化活性 和选择性不理想的问题,因此,有必要开发新型的 有机膦钯催化剂,以满足不断出现的偶联反应的 需求。

目前常用的有机膦氯化钯(II)催化剂,在偶联催化反应循环机理中,配位的氯离子的解离是反应的第一步,也是反应速率控制步骤<sup>116-17]</sup>。氯和溴同为卤素离子,我们在前期的研究中发现Pd—Br键长比Pd—Cl键长要大一些,提示Pd—Br更容易解离,有利于催化反应的进行。为此,我们拟用溴离子取代氯离子合成3种分别以(t-Bu)<sub>2</sub>PPh、Xantphos、Amphos为有机膦配体的溴化钯(II)配合物,分析和表征它们的化学结构,测试对2种Suziki 偶联反应的催化活性,以期研制出催化性能更好的有机膦钯偶联催化剂。

# 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.2 目标配合物的合成

将 2.66 g(10 mmol)  $PdBr_2$ 加入 200 mL双口圆底烧瓶,加入 100 mL MeCN,在 80 ℃下回流至  $PdBr_2$ 完全溶解,冷却至室温,滴加对应的有机膦配体 20 mmol,可观察到析出黄色沉淀,过滤收集沉淀,用 MeCN洗涤,在 60 ℃下真空干燥,得到对应的目标配合物。

#### 1.2.1 目标配合物1

目标配合物 1 为浅黄色晶状粉末,产量:6.1 g, 产率:86%。元素分析按  $C_{28}H_{46}Br_2P_2Pd$  的计算值 (%): C,47.3; H,6.63; Pd,15.0。实测值(%): C,47.40; H,6.52; Pd,14.8。 <sup>1</sup>H NMR(500 MHz,CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  7.89 (s,2H),7.33(d,J=7.3 Hz,3H),1.61(t,J=6.9 Hz,18H)。 1.2.2 目标配合物 2

目标配合物 2 为深黄色晶状粉末,产量: 4.2 g, 产率: 80%。 元素分析按  $C_{32}H_{56}Br_4N_2P_2Pd_2$ 的计算值 (%): C, 36.15; H, 5.31; N, 2.63; Pd, 20.02。 实测值 (%): C, 37.42; H, 5.40; N, 2.71; Pd, 20.10。 <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.72(dt, J=8.6, 4.2 Hz, 1H), 6.63 (d, J=8.8 Hz, 1H), 2.97 (s, 3H), 2.00, 1.59(m, 18H)。

### 1.2.3 目标配合物3

目标配合物 3 为黄色晶状粉末,产量:6.9 g,产率:82%。元素分析按  $C_{39}H_{32}Br_2OP_2Pd$ 的计算值(%): C,55.44; H,3.82; Pd,12.60。实测值(%): C,55.87; H,3.92; Pd,12.60。 <sup>1</sup>H NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  7.39 (d, J=1.3 Hz, 1H), 7.22(ddd, J=16.2, 10.3, 5.0 Hz, 10H), 6.96(t, J=7.6 Hz, 1H), 6.55(dd, J=7.5, 1.7 Hz, 1H),1.73,1.65(s,3H)。

#### 1.3 配合物 1~3 的单晶 X 射线衍射分析

分别在配合物 1~3 的二氯甲烷溶液上层铺上一层乙腈,置于室温条件下让乙腈向二氯甲烷溶液缓慢扩散,一周后析出黄色晶体。挑选配合物  $1(0.300 \, \mathrm{mm}\times 0.250 \, \mathrm{mm}\times 0.250 \, \mathrm{mm}$ 、配合物  $2(0.210 \, \mathrm{mm}\times 0.250 \, \mathrm{mm}\times 0.250 \, \mathrm{mm}$ )、配合物  $3(0.300 \, \mathrm{mm}\times 0.250 \, \mathrm{mm}\times 0.230 \, \mathrm{mm}$ ),进行单晶衍射分析。衍射数据在BRUKER SMART APEX CCD单晶衍射仪上收集,在120(2) K温度下,用Cu靶( $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\,178\,\mathrm{nm}$ )、采用 $\omega-2\theta$ 扫描方式收集衍射数据。分子结构中的非氢原子采用直接法由SHELX-97程序[19-20]解出,氢原子由理论计算模型加上。

CCDC: 2039381, 1; 2039380, 2; 2039382, 3°

### 1.4 催化活性测定

选择2个典型的Suzuki有机偶联反应模型,优

	表1	配合物1~3的晶体结构数据	
le 1	Cry	stallographic data for complexes 1~	

Table 1	Crystallographic data for complexes 1~3
I abic I	Crystanographic data for complexes 1 3

Complex	1	2	3
Formula	$\mathrm{C_{28}H_{46}Br_{2}P_{2}Pd}$	$C_{32}H_{56}Br_4N_2P_2Pd_2\boldsymbol{\cdot} 2CH_2Cl_2$	$C_{39}H_{32}Br_2OP_2Pd \cdot CH_2Cl_2$
Formula weight	710.81	1 233.02	929.73
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic	Monoclinic
Space group	Pbca	$P\overline{1}$	$P2_1/n$
a / nm	1.073 05(2)	0.927 14(8)	1.275 57(3)
<i>b</i> / nm	1.616 17(4)	1.133 19(10)	2.182 88(6)
c / nm	1.688 20(4)	1.237 00(10)	1.329 19(3)
Volume / nm <sup>3</sup>	2.927 7(11)	1.122 9(17)	3.639 0(16)
$D_c$ / (g • cm <sup>-3</sup> )	1.613	1.823	1.713
F(000)	1 440	608	1 864
$2\theta$ range / (°)	5.6~72.4	3.9~72.5	3.9~72.3
Reflection collected	20 542	13 245	34 565
Independent reflection	2 889 (R <sub>int</sub> =0.048 8)	4 366 (R <sub>int</sub> =0.057 1)	7 190 ( $R_{\text{int}}$ =0.055 5)
Final R indices $[I>2\sigma(I)]^*$	$R_1$ =0.035 5, $wR_2$ =0.099 2	$R_1$ =0.057 9, $wR_2$ =0.163 6	$R_1$ =0.049 3, $wR_2$ =0.129
R indices (all data)	$R_1$ =0.035 7, $wR_2$ =0.099 4	$R_1$ =0.060 6, $wR_2$ =0.169 8	$R_1$ =0.049 4, $wR_2$ =0.129

 $*R_1 = \sum (||F_0| - |F_c||) / \sum |F_0|, wR_2 = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)]^{1/2}.$ 

化反应条件,在相同的反应条件下进行偶联实验, 比较3个目标配合物及对应的Pd((t-Bu),PPh),Cl,、 Pd(Amphos)2Cl2、Pd(Xantphos)Cl2的产率。

#### 1.4.1 反应模型1

取 2- 溴噻吩(163 mg, 1 mmol)、对羟基苯硼酸 (137 mg, 1 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(276 mg, 2 mmol)、Pd 催化剂 (相对于对羟基苯硼酸的物质的量分数:5%)加入到 250 mL双颈烧瓶中。在氮气保护下加入THF/H,O 混合溶剂(1.5:1, V/V)100 mL, 在 75 ℃下搅拌, 反应 12 h后,用已建立的HPLC法测定产物4-(2-噻吩基) 苯酚浓度并计算转化率。对应的偶联反应式如下:

$$\text{SP} + \text{HO-P} - \text{BH} - \text{Cat.} \\ \text{OH} - \text{K_2CO}, V_{\text{TH}}; V_{\text{H_2O}} = 1.5:1, 75 \, \text{C}} \rightarrow \text{SP} - \text{OH}$$

### 1.4.2 反应模型 2

称取4,7-二溴苯并噻二唑(293 mg,1 mmol)、对 羟基苯硼酸片呐醇酯(220 mg, 1 mmol)、K,CO,(276 mg,2 mmol)、Pd催化剂(相对于4,7-二溴苯并噻二唑 的物质的量分数:5%)加入到250 mL双颈烧瓶中。 在氮气环境下加入THF/H,O(1:1, V/V, 100 mL), 在 75 ℃下搅拌,反应12 h后,用已建立的HPLC法测定 产物 4-(7-溴苯并[1,2,5]噻二唑-4-基)苯酚浓度并计 算转化率。对应的偶联反应式如下:

$$Br \xrightarrow{N^{S}N} Br + HO \xrightarrow{C} B_{O} \xrightarrow{K_{2}CO_{3}, V_{rm}, V_{B_{2}o} = 1:1, 75} C \xrightarrow{R^{S}N} Br \xrightarrow{N^{S}N} OH$$

# 结果与讨论

对于 Pd((t-Bu),PPh),Cl,、[Pd(Amphos),Cl,]、Pd (Xantphos)Cl,的合成方法,文献中已有报道,我们对 合成路线和方法都经过优化,合成了3种有机膦溴 钯催化剂,即采用先配位加成,再配位取代的路线, 利用这3种配体与过渡金属溴化物PdBr,反应制备 了3种有机膦溴化钯配合物。具体的反应过程是以 PdBr,作起始原料,溶于MeCN后,发生配位加成反 应,形成可溶于MeCN的中间体trans-Pd(MeCN),Br,。 加入有机膦配体后,由于它们与Pd(II)有很强的配位 能力,会与trans-Pd(MeCN),Br,发生配位取代反应, 置换配位的 MeCN, 生成相应的目标配合物(图 1)。

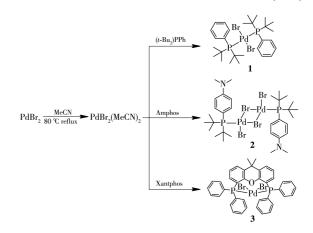


图1 目标配合物1~3的合成路线

Fig.1 Synthetic routes of complexes 1~3

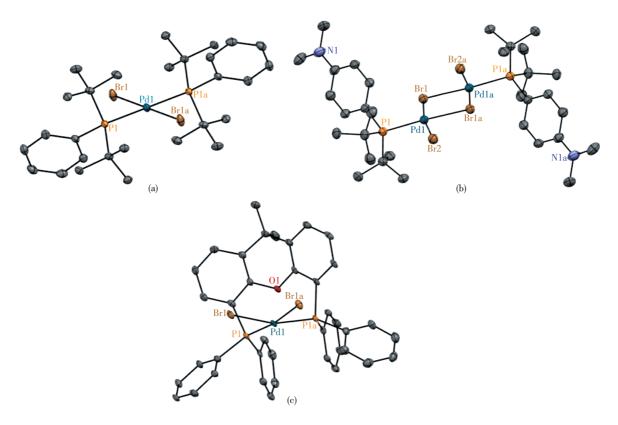
目标配合物微溶于MeCN,从反应液中析出,通过过滤分离得到。考虑到含膦配体在空气中易氧化分解,因此配位取代反应步骤是在惰性气氛(高纯氮气:99.9%)下进行。

#### 2.2 晶体结构

由单晶 X 射线衍射数据得到的晶体结构见图 2。从晶体的结构图中可以发现,3个目标配合物均为四配位的 Pd(II)配合物,Pd(II)处于配位的中心。其中,配合物 1(图 2a)的配位原子为 2个磷和 2个溴,相互处于反位,组成 trans-平面四方形配合物;配合物 2(图 2b)的配位原子为 1个磷和 3个溴,其中 2个溴作为桥联配体,连接 2个[Pd(Amphos)Br]的结构单元,形成 2个平面结构的双核配合物,并且 2个配位平面夹角为 0°,即 2个钯和 4个溴共平面。2个Amphos配体在空间上相对配位平面取向相反,以减少空间位阻。配合物 3(图 2c)中,Xantphos为双齿磷

配体,尽管有机膦存在较大的反位效应,但 Xantphos 分子的刚性结构和 2个磷原子之间的距离有限,阻碍了它与 Pd(II)的反位配位,形成了 cis-构型的 Pd(II) 配合物, $P_2Pd$  平面和  $PdBr_2$  平面的夹角为  $16^\circ$ ,说明  $P_2PdBr_2$ 配位平面发生了一定的变形,可能是由于庞大的刚性分子 Xantphos 的空间位阻引起的。

三个配合物分子的 Pd—P 键长为 0.229 5~ 0.240 6 nm,属于正常范围。但配合物 2 存在 2 个类型的 Pd—Br,分别来自非桥联的 Br2—Pd1—P1 和桥联的 Pd1—Br1—Pd1a。 其中 Pd1—Br2 键长为 0.242 5 nm,与配合物 1、3 的 Pd—Br 键长非常接近,属于正常值。但桥联的 Pd1—Br1—Pd1a中,Pd—Br 键长明显大于非桥联的 Pd—Br,达到了 0.253 6 nm,说明桥联溴稳定性较差,推测在催化反应中会首先断裂,形成对应的单核钯配合物。



Thermal ellipsoids are at 50% probability and hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry codes: a: 1-x, 1-y, 1-z for 1; a: 2-x, 1-y, 1-z for 2; Selected bond lengths (nm) and angles (°): complex 1: Pd1—Br1 0.243 44(3), Pd1—P1 0.240 64(6), Br1a—Pd1—Br1 180.0,

Br1—Pd1—P1 92.489(15); complex 2: Pd1—P1 0.229 53(13), Pd1—Br1 0.244 03(6), Pd1—Br2 0.242 53(6), Pd1a—Br1 0.253 60(6),

Pd1—Br1—Pd1a 96.74(2), P1—Pd1—Br1 93.15(4), P1—Pd1—Br2 97.33(4), Br1—Pd1—Br2 169.50(3); complex 3: Pd1—Br1 0.247 38(5),

Pd1—P1 0.230 31(9), Pd1—Br2 0.247 77(5), Pd1—P2 0.229 31(9), P2—Pd1—P1 100.49(3), Br2—Pd1—Br1 88.290(16),

Br1—Pd1—P1 83.52(3), P2—Pd1—Br1 172.25(3), P2—Pd1—Br2 86.17(3), P1—Pd1—Br2 163.78(3)

图 2 配合物 1 (a)、2 (b)和 3 (c)的晶体图

Fig.2 ORTEP drawing of complexes  $\mathbf{1}$  (a),  $\mathbf{2}$  (b), and  $\mathbf{3}$  (c)

#### 2.3 催化活性

研究了3个溴化钯配合物对溴代噻吩和二溴苯并噻二唑的 Suzuki 偶联反应的催化作用,并与相应 氯化钯配合物进行了比较。从表2中可以看出,3个目标有机 膦 Pd(II)配合物 Pd((t-Bu)<sub>2</sub>PPh)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>、[Pd(Amphos)Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub>、Pd(Xantphos)Br<sub>2</sub>对2个 Suzuki 偶联反应均有很强的催化作用,催化产率均大于60%。在不同的模型上,催化作用各有差异,其中,Pd((t-Bu)<sub>2</sub>PPh)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>在反应模型1上催化活性最高,达到了81%,而[Pd(Amphos)Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub>则在反应模型2上催化效果最佳,产率83%。更重要的是,3个目标有机膦Pd(II)配合物在2个模型上的催化活性均高于对

应的氯化钯配合物,特别是在反应模型 2 上,[Pd(Amphos)Br<sub>2</sub>]。的催化产率比 Pd(Amphos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>高27%。文献报道的 Pd((t-Bu)<sub>2</sub>PPh)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[21]</sup>、Pd(Amphos)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[22]</sup>、Pd(Xantphos)Cl<sub>2</sub><sup>[23]</sup>的单晶结构中,Pd—Cl 键长在0.230 6~0.234 2 nm范围内,比相对应的目标配合物的 Pd—Br键短大约 0.01 nm,在偶联催化过程中相对难以离解,这可能是以溴为离解配体的有机膦Pd(II)配合物比对应的以氯为离解配体的 Pd(II)配合物催化活性更高的原因,所以我们认为,在选择有机膦Pd(II)催化剂时,采用溴替代氯作解离配体可能是一个有效的方法。

表 2 有机膦 Pd(II)配合物在 Suzuki 偶联反应上的催化活性

Table 2 Catalytic activity of palladium(II) complexes in Suzuki coupling reaction

F.,	Catalyst —	Yield/%	
Entry		Reaction 1	Reaction 2
1	$Pd((t-Bu)_2PPh)_2Cl_2$	72%	45%
2	$\mathrm{Pd}((t\text{-}\mathrm{Bu})_2\mathrm{PPh})_2\mathrm{Br}_2$	81%	61%
3	$\mathrm{Pd}(\mathrm{Amphos})_{2}\mathrm{Cl}_{2}$	47%	56%
4	$[\mathrm{Pd}(\mathrm{Amphos})\mathrm{Br}_2]_2$	63%	83%
5	$\mathrm{Pd}(\mathrm{Xantphos})\mathrm{Cl}_2$	58%	65%
6	$\mathrm{Pd}(\mathrm{Xantphos})\mathrm{Br}_2$	69%	76%

# 3 结 论

我们合成了3种分别以二叔丁基苯基膦、二叔丁基-(4-二甲基氨基苯基)膦、4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽为膦配体的新型溴化钯(II)配合物 trans-Pd[(t-Bu)<sub>2</sub>PPh]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、trans-[Pd(Amphos)Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub>、cis-Pd(Xantphos)Br<sub>2</sub>,相对于市售的有机膦氯化钯催化剂,它们在2个Suzuki 偶联反应模型上均表现出高的催化活性。

**致谢**: 感谢云南大学化学系程晓红教授在配合物催化性能实验方面给予的帮助。

### 参考文献:

- [1] Ohe T, Miyaura N, Suzuki A. J. Org. Chem., 1993,58(8):2201-2208
- [2] Surry D S, Buchwald S L. Chem. Sci., 2011,2(1):27-50
- [3] Nicolaou K C, Bulger P G, Sarlah D. Angew. Chem., 2005, 44(29): 4442-4489
- [4] Lundgren R, Peters B, Alsabeh P, Stradiotto M. Angew. Chem., 2010, 122(24):4165-4168
- [5] Ahmed B M, Gellert M. Inorg. Chem., 2016,55:7717-7728
- [6] 靳晓娟, 张阳阳, 左川, 程勇, 韩旭, 高安丽, 余娟, 刘伟平. 贵金

#### 属, **2018,39**(3):33-37

- JING X J, ZHANG Y Y, ZUO C, CHENG Y, HAN X, GAO A L, YU J, LIU W P. *Precious Metals*, **2018,39**(3):33-37
- [7] 王涛, 林政国, 胡长文. 无机化学学报, **2019,35**(9):1619-1622 WANG T, LING Z G, HU C W. Chinese J. Inorg. Chem., **2019,35**(9): 1619-1622
- [8] 胡佳华, 邓威, 蒋选丰, 于澍燕. 无机化学学报, **2015,31**:1278-1286 HU J H, DENG W, JIANG X F, YU S Y. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2015,31**:1278-1286
- [9] 陈涵,于智淳, 邓威, 蒋选丰. 无机化学学报, **2017,33**(06):939-946 CHENG H, YU Z C, DENG W, JIANG X F. Chinese J. Inorg. Chem., **2017,33**(6):939-946
- [10]Cheng X, Ma S M. Angew. Chem., 2008,47(24):4581-4583
- [11]Guram A S, Rennels R A, Buchwald S L. Angew. Chem., 1995,34 (12):1348-1350
- [12]Peacock D M, Jiang Q, Hanley P S, Cundari T R, Hartwig J F. J. Am. Chem. Soc., 2018,140(14):4893-4904
- [13]Santanilla A B, Regalado E L, Pereira T, Hevlin M, Bateman K, Campeau L C. Science, 2015,347(6217):49-53
- [14]Mane P A, Dey S, Pathak A, Kumar M. Inorg. Chem., 2019, 58(5): 2965-2978
- [15]Yin J, Buchwald S L. Cheminform, 2002,33(41):6043-6048
- [16] Hartwig J F. Acc. Chem. Res., 2008,41(11):1534-1544
- [17]Kang K, Liu S S, Xu T, Wang D C, Leng X B, Bai R P, Lan Y, Shen Q L. Organometallics, 2017,36(24):4727-4740

- [18]苏琳琳, 左川, 韩媛, 罗媛, 刘俊, 赵飞, 熊俊. 贵金属, **2018,39**(S1): 218-220
  - SU L L, ZUO C, HAN Y, LUO Y, LIU J, ZHAO F, XIONG J. *Precious Metals*, **2018**, **39**(S1):218-220
- [19]Sheldrick G M. SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structure, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [20] Sheldrick G M. SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal
- Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [21]Otsuka S, Yoshida T, Matsumoto M. Nakatsu K. J. Am. Chem. Soc., 1976,98(19):5850-5858
- [22] Chartoire A, Lesieur M, Slawin A M. Nolan S P, Cazin C S. Organometallics, 2011,30(16):4432-4436
- [23] Wolfe J P, Buchwald S L. Angew. Chem. Int. Ed., 1999,38(16):2413-2416