有机膦溴化钯(II)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PdBr₂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)₂Br₂(1)、*trans*-[Pd(Amphos)Br₂]₂(2)、*cis*-Pd(Xantphos)Br₂(3),其中的*trans*-[Pd(Amphos)Br₂]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)₂Cl₂、Pd(Amphos)₂Cl₂、 Pd(Xantphos)Cl₂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^- as the dissociation ligand and with di-*tert*-butylphenyl phosphine((*t*-Bu)₂PPh), 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 PdBr₂ 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, ¹H NMR and single-crystal X-ray diffraction analysis to be *trans*-Pd((*t*-Bu)₂PPh)₂Br₂ (1), *trans*-[Pd(Amphos)Br₂]₂ (2), *cis*-Pd(Xantphos)Br₂ (3). Among them, *trans*-[Pd(Amphos)Br₂]₂ 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)₂PPh)₂Cl₂, Pd(Amphos)₂Cl₂ and Pd(Xantphos)Cl₂ 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)₂PPh)₂Cl₂, Pd(Amphos)₂Cl₂ and Pd(Xantphos)Cl₂. CCDC: 2039381, 1; 2039380, 2; 2039382, 3.

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

国家自然科学基金(No.21661018)和云南省自然科学基金(No.2018DC005)资助。

*通信联系人。E-mail:liuweiping1963@126.com,juanyu1210@126.com

收稿日期:2020-09-01。收修改稿日期:2021-03-23。

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(PPh₄),为 代表的有机膦钯催化剂应用最为广泛。Pd(PPh₃)。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°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^[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^[16-17]。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)₂PPh、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

钯源 PdBr₂、对照催化剂 Pd((t-Bu)₂PPh)₂Cl₂、Pd (Amphos)₂Cl₂、Pd(Xantphos)Cl₂均购自贵研铂业股份 有限公司,纯度不小于 98.0%;配体(t-Bu)₂PPh、Amphos、Xantphos 均购自阿法埃莎(天津)化学科技有限 公司,纯度均大于 98%。其它实验室常用试剂和溶 剂均为分析纯。C、H、N含量采用 Vario EL Ⅲ型元 素分析仪测定,钯含量采用常规还原-重量法测 定^[18];¹H NMR 谱图由 Avance Ⅲ 500 MHz 核磁共振 仪测定。

1.2 目标配合物的合成

报

将 2.66 g(10 mmol) PdBr₂加入 200 mL 双口圆底 烧瓶,加入 100 mL MeCN,在 80 ℃下回流至 PdBr₂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:6.1g, 产率:86%。元素分析按C₂₈H₄₆Br₂P₂Pd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。¹H NMR(500 MHz,CDCl₃):δ7.89 (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 C₃₂H₅₆Br₄N₂P₂Pd₂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。¹H NMR (500 MHz,CDCl₃):δ7.72(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 C₃₉H₃₂Br₂OP₂Pd 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。¹H NMR(500 MHz, CDCl₃):δ 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 mm×0.250 mm×0.250 mm)、配合物2(0.210 mm× 0.200 mm×0.060 mm)、配合物3(0.300 mm×0.250 mm×0.230 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(Kα射线,λ=0.154 178 nm)、 采用ω-2θ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

Complex	1	2	3
Formula	$\mathrm{C}_{28}\mathrm{H}_{46}\mathrm{Br}_{2}\mathrm{P}_{2}\mathrm{Pd}$	$\mathrm{C}_{32}\mathrm{H}_{56}\mathrm{Br}_4\mathrm{N}_2\mathrm{P}_2\mathrm{Pd}_2\boldsymbol{\cdot}2\mathrm{CH}_2\mathrm{Cl}_2$	$\mathrm{C}_{39}\mathrm{H}_{32}\mathrm{Br}_{2}\mathrm{OP}_{2}\mathrm{Pd}\boldsymbol{\cdot}\mathrm{CH}_{2}\mathrm{Cl}_{2}$
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)
<i>c</i> / nm	1.688 20(4)	1.237 00(10)	1.329 19(3)
Volume / nm ³	2.927 7(11)	1.122 9(17)	3.639 0(16)
$D_{\rm c} / ({ m g} {f \cdot} { m cm}^{-3})$	1.613	1.823	1.713
F(000)	1 440	608	1 864
2 heta 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_{int} =0.048 8)	4 366 (R _{int} =0.057 1)	7 190 (R _{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 7
<i>R</i> 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 8

表1 配合物1~3的晶体结构数据 Table 1 Crystallographic data for complexes 1~3

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

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 $Pd((t-Bu)_2PPh)_2Cl_2$ 、 $Pd(Amphos)_2Cl_2$ 、 $Pd(Xantphos)Cl_2$ 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)、K₂CO₃(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/H₂O 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:

$$\sum_{OH} S^{-Br} + HO - C_{OH} S^{-Br} - C_{AL} S^{-C} + HO - C_{OH} S^{-C} - OH$$

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)、K₂CO₃(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/H₂O(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:

$$\operatorname{Br} \xrightarrow{N^{S}_{\mathcal{N}}} \operatorname{Br} + \operatorname{HO} \xrightarrow{\mathbb{O}} \operatorname{Bo} \xrightarrow{\mathbb{O}} \underbrace{\operatorname{Cat.}}_{K_{2}\operatorname{Co}_{3}, V_{\operatorname{TH}}; V_{B_{2}}\circ} = 1:1, 75 \overset{\mathsf{N}}{\overset{\mathsf{O}}{\overset{\mathsf{N}}}} \operatorname{Br} \xrightarrow{\mathbb{O}} \operatorname{OH}$$

2 结果与讨论

对于 Pd((t-Bu)₂PPh)₂Cl₂、[Pd(Amphos)₂Cl₂]、Pd (Xantphos)Cl₂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PdBr₂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 PdBr₂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)₂Br₂。 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)₂Br₂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,P₂Pd平面和PdBr₂平面的夹角为16°,说明 P₂PdBr₂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~ 0.2406 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0.2425 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0.2536 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 1 (a), 2 (b), and 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)₂PPh)₂Br₂、 [Pd(Amphos)Br₂]₂、Pd(Xantphos)Br₂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)₂PPh)₂Br₂在反应模型1上催化活性最高, 达到了81%,而[Pd(Amphos)Br₂]₂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)Br₂]。的催化产率比Pd(Amphos)₂Cl₂高 27%。文献报道的Pd((t-Bu)₂PPh)₂Cl₂²¹、Pd(Amphos)₂Cl₂²²¹、 Pd(Xantphos)Cl₂¹²³的单晶结构中,Pd—Cl键长在 0.2306~0.2342 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。

Table 2	Catalytic activity of panaul	um(ii) complexes in Suzo	iki couping reaction	
Entry	Catalyst —	Yield/%		
		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	$Pd(Amphos)_2Cl_2$	47%	56%	
4	$[Pd(Amphos)Br_2]_2$	63%	83%	
5	$\mathrm{Pd}(\mathrm{Xantphos})\mathrm{Cl}_2$	58%	65%	
6	Pd(Xantphos)Br ₂	69%	76%	

	表2	有机膦 Pd(II)配合物在 Suzuki 偶联反应上的催化活性
Fable 2	Cataly	tic activity of palladium(II) complexes in Suzuki coupling reaction

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)₂PPh]₂Cl₂、trans-[Pd(Amphos)Br₂]₂、cis-Pd(Xantphos)Br₂,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.

报

- [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