

过渡金属催化直接芳基化反应研究进展

解增洋¹ 杨倩倩²

(¹ 济宁医学院基础学院, 山东 济宁 272067; ² 济宁技师学院生物化工系, 济宁 272000)



解增洋,男,中共党员,出生于 1985 年 9 月,山东临沂人。2007 年毕业于德州学院化学工程与工艺专业,获工学学士学位。2010 年毕业于扬州大学有机化学专业,从事甾体[17,16-*d*]并嘧啶及氮杂甾体的合成研究,获理学硕士学位。2013 年毕业于南京大学有机化学专业,获理学博士学位。博士期间师从胡宏纹院士、王乐勇教授,研究方向为金属有机化学。研究工作得到国家自然科学基金(No. 21102073)和国家重点基础研究项目(973 专项)(2011CB808600)的支持,相关工作发表在 *Org Lett*, *Org Biomol Chem* 等国

际权威有机化学杂志。

摘 要 过渡金属催化碳氢活化反应是有机合成领域重要的研究课题,也是构筑碳碳键强有力的工具。传统的过渡金属催化反应存在着诸如反应步骤较长、反应选择性差和反应副产物多等不足,而直接芳基化反应则可以避免以上问题。近年来,这种类型的反应已被广泛地应用于合成具有重要生物活性的杂芳香类化合物。本文综述了 4 种过渡金属参与的直接芳基化反应。

关键词 过渡金属;杂环化合物;催化;直接芳基化

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-9760(2014)08-229-07

Research progress in transition-metal-catalyzed direct arylations

XIE Zeng-yang, YANG Qian-qian

(Academy of Basic Medicine, Jining Medical University, Jining 272067, China)

Abstract: As a powerful tool for the formations of C-C bonds, transition-metal-catalyzed C-H activation is of great importance in organic synthesis field. The traditional transition-metal-catalyzed reactions have many deficiencies such as longer reaction steps, poor selectivities and undesirable byproducts. Direct arylations could avoid the above-mentioned problems, and provide more efficient and convenient methods. In recent years, this type of reaction has been utilized extensively in the synthesis of heteroaromatic compounds with special biological activity. This paper reviews the four kinds of transition metals in the direct arylation reactions.

Key words: Transition-metal; Heterocyclic compounds; Catalyzed; Direct arylation

与传统的过渡金属催化偶联反应相比,过渡金属催化的直接碳氢键活化只需一种预活化的底物,而且更环保、经济、吸引人。过渡金属催化的直接芳基化反应一般利用预活化的芳卤化合物(芳基碘、芳基溴、芳基氯),或者类芳卤化合物如芳硼酸等。此类反应主要涵盖了分子间的直接芳基化反应和分子内的直接芳基化反应。

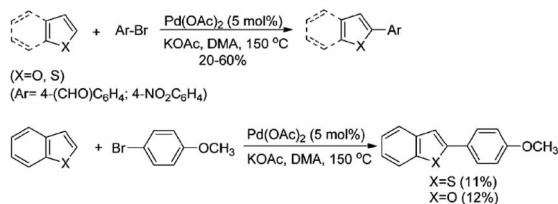
1 过渡金属催化的直接芳基化反应

1.1 钯催化的直接芳基化反应

钯在金属有机化学中有广泛的应用。作为催化剂,钯具有用量少、选择性高、能适用于多种反应类型等优点。在过去几十年中,有许多关于钯催化直接芳基化反应的报道出现。

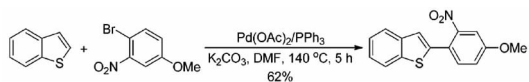
芳基噻吩化合物可以应用于半导体和液晶材料^[1],而 2-芳基噻吩衍生物更可以作为治疗雌激素依赖性疾病的潜在药物。因此,如何构建芳基噻吩化合物显得尤为重要。1990 年,Ohata 等^[2]首次

报道无配体条件下钯催化噻吩、苯并噻吩、呋喃、苯并呋喃与芳溴的直接芳基化反应。研究发现,缺电子的芳基溴参与反应能够获得中等偏低的芳基化产物。当用相对富电子的 4-溴苯甲醚作为芳基化试剂时,仅得到微量的芳基化产物(Scheme 1)。



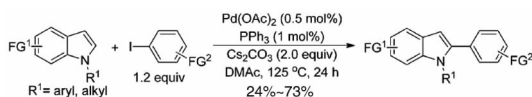
Scheme 1 无配体条件下钯催化噻吩与芳溴的直接 C-2 芳基化

配体的加入有时会协助催化剂提高反应的收率。Lemaire 等^[3]发展了利用 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 作为催化剂、 PPh_3 作为配体、 K_2CO_3 作为碱的催化体系,在微沸的 DMF 中将苯并噻吩与芳基溴进行偶联以中等收率得到芳基化产物(Scheme 2)。



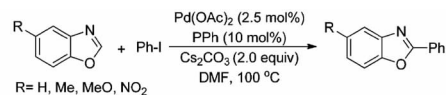
Scheme 2 配体存在下钯催化苯并噻吩与芳溴的芳基化反应

Sames 研究小组在吡咯和吡啶的直接芳基化反应方面做出了出色的成就。2004 年,该课题组报道在 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ 和 Cs_2CO_3 存在下于 125 °C 的 DMA 中,N-烷基或 N-芳基取代的吡啶酮同芳基碘的反应,区域选择性的生成了多种 C-2 芳基化的取代产物(Scheme 3)^[4]。该反应只需少量的催化剂(0.5 mol%),对具有不同取代基的底物都有很好的适用性。



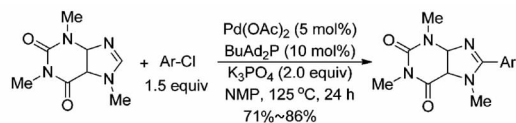
Scheme 3 钯催化 N-烷基(芳基)取代的吡啶与芳碘的 C-2 芳基化反应

具有药理学性质的唑及其衍生物的合成一直都是化学工作者关注的课题。1992 年 Ohta 等报道了第一列钯催化苯并恶唑的芳基化反应。之后,Sánchez 和 Zhuravlev 也开发了 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ 催化体系用于取代苯并恶唑与碘苯的芳基化反应(Scheme 4)^[5]。在对该反应机理的研究中,作者通过实验和理论计算得出苯并恶唑的开环为反应的关键步骤。



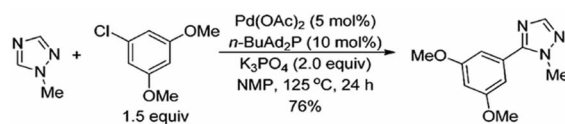
Scheme 4 钯催化苯并恶唑衍生物与碘苯的直接 C-2 芳基化

嘌呤碱作为一种有机化合物,广泛存在于核酸中,同时也是核酸的代谢产物。在过去的几年里,有关嘌呤碱的直接芳基化反应已有诸多报道。2007 年,Chiong 和 Daugulis 研究了芳氯对咖啡因碱的 C-8 直接芳基化反应(Scheme 5)^[6]。反应在 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和 $n\text{-BuAd}_2\text{P}$ (一种空间位阻大且富电子的膦)存在下于 125 °C 的 NMP 中进行。该催化反应体系同样适用于富电子的杂环如噻吩、苯并噻吩、2-取代噻唑、1-丁基-1*H*-咪唑和 1-甲基-1,2,4-三唑。



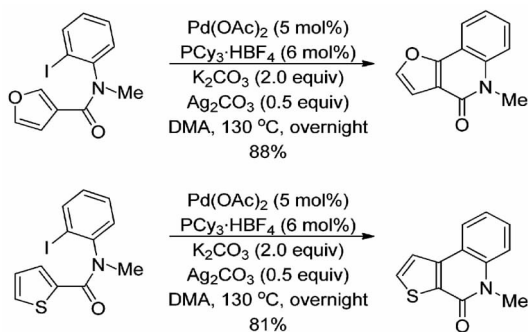
Scheme 5 钯催化咖啡因碱与芳氯的直接 C-8 芳基化

唑类化合物特别是 1,2,4-三唑衍生物,具有潜在的抗菌、治疗循环系统疾病、治疗哮喘和高尿酸血症等功效。因此,寻求构建和合成 1,2,4-三唑衍生物的方法就显得尤为重要,而直接芳基化就是其中的一种。Chiong 和 Daugulis 发展的 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/n\text{-BuAd}_2\text{P}$ 催化体系成功地将 1-甲基-1,2,4-三唑和 3,5-二甲氧基氯苯进行直接偶联得到区域选择性的 C-5 位芳基化产物(Scheme 6)^[6]。



Scheme 6 钯催化合成 1,2,4-三唑衍生物

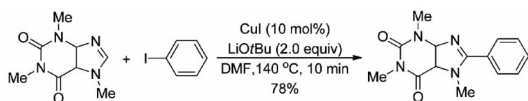
稠环化合物一般具有特殊的生物活性,构建稠环化合物的方法多种多样。钯催化分子内直接芳基化就是其中的一种有效方法。2006 年,Fagnou 等^[7]发展了 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PCy}_3 \cdot \text{HBF}_4$ 催化方法,实现了分子内的直接芳基化反应。反应分别以 C-3 位取代的呋喃和 C-2 位取代的噻吩为底物,以 K_2CO_3 为碱, Ag_2CO_3 作为添加剂,以较高收率得到了分子内环合产物(Scheme 7)。 Ag_2CO_3 的加入,有助于加速反应的进行,可使反应在相对较低的 130 °C 下进行。



Scheme 7 钯催化分子内芳基化构建稠环化合物

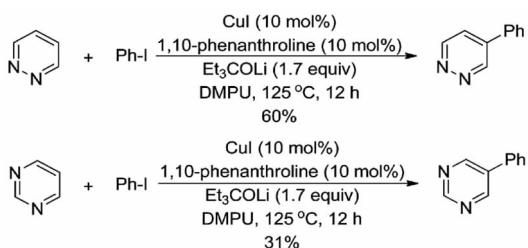
1.2 铜催化的直接芳基化反应

铜具有价格便宜、毒性低等优点,也被广泛地应用于金属有机化学中。虽然金属铜是第一个被应用于促进 C—H 键活化的过渡金属,但是在早期的研究中,铜催化剂依然没有得到充分的开发利用^[8]。在过去的几十年中,随着过渡金属催化 C—H 键活化的飞速发展,铜催化剂逐渐被重视起来。它们被广泛地应用于各种有机催化反应,直接的芳基化反应就是其中的一种。2007 年,Do 和 Daugulis 成功的发展了铜催化杂环的芳基化反应。该反应用芳基碘作为偶联试剂,不需加入任何配体,只需加入有机强碱叔丁醇锂就能以较高收率得到一系列的芳基化产物(Scheme 8)^[9]。此反应体系有较广的适用性,不但适用于富电子的杂环化合物,对于贫电子的杂环化合物一样有效。



Scheme 8 铜催化咖啡因碱与碘苯的芳基化反应

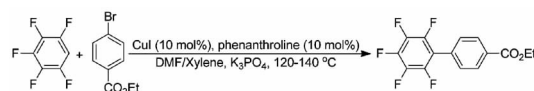
接着,该研究小组又报道了 CuI/1,10-phenanthroline 催化吡啶和嘧啶的直接芳基化反应(Scheme 9)^[10]。不过该反应需要用空间位阻较大的 Et₃COLi 作为碱。



Scheme 9 铜催化吡啶(嘧啶)与碘苯的区域选择性芳基化反应

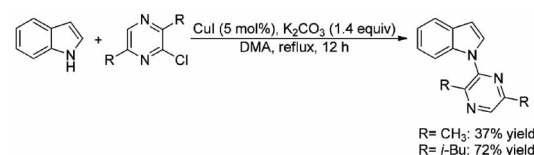
多氟芳烃衍生物在药物化学中有广泛的应用性。2008 年,Daugulis 报道将双齿含氮配体 1,10-phenanthroline 与催化量的 CuI 联用,将芳基碘和

芳基溴对一系列缺电子的含氟芳烃发生芳基化反应(Scheme 10)^[11]。相比它们之前报道的方法,该催化体系有了很大的改进,不但将弱的无机碱 K₃PO₄ 代替掉有机强碱,而且对活性稍弱的芳基溴代物也有很好的适用性。



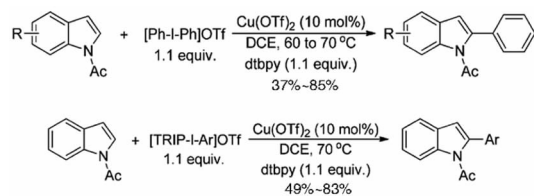
Scheme 10 铜催化 1,2,3,4,5-五氟苯与芳溴的芳基化

吡啶类衍生物的芳基化反应除了应用钯催化剂外,应用铜催化剂也能够很好地完成。1989 年,Ohta 等^[12]报道了吡啶的 N-1 芳基化反应(Scheme 11)。反应以 CuI 作为催化剂,K₂CO₃ 作为碱,2-氯-3,6-二烷基吡啶作为芳基化试剂。研究发现,吡啶环上的取代基对芳基化反应收率有较大的影响。



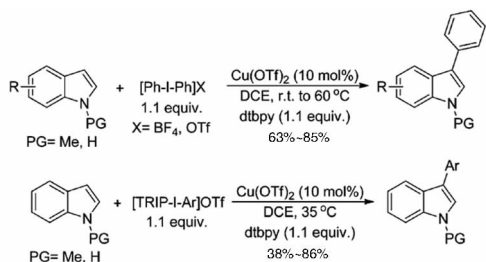
Scheme 11 铜催化吡啶 N-1 芳基化反应

2008 年,Gaunt 课题组^[13]报道了 Cu(OTf)₂ 催化 N-乙酰基吡啶的 C-2 区域选择性芳基化反应(Scheme 12)。反应选取的芳基化试剂为分子对称的二苯基三氟甲磺酸碘鎓盐,对不同取代的吡啶都有很好的适用性。之后,作者又研究应用不对称且空间位阻大的 [TRIP-I-Ar]OTf 作为芳基化试剂,芳基化试剂中的 C—I 键和 C—Br 键在反应中不会受到影响。



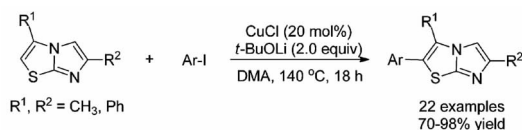
Scheme 12 铜催化 N-乙酰基吡啶的 C-2 区域选择性芳基化反应

同时,Gaunt 研究小组又发展应用 Cu(OTf)₂/dtbpy 催化体系对吡啶的区域选择性芳基化反应(Scheme 13)^[13]。研究发现,吡啶氮原子上的取代基对反应的选择性有决定性的影响。与之前的报道不同的是,当氮原子没有任何取代基或者连有甲基时。得到的是 C-3 区域选择性芳基化产物。

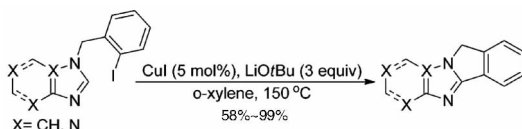


Scheme 13 铜催化吲哚衍生物区域选择性 C-3 芳基化反应

含有咪唑[2,1-*b*]噻唑环的化合物具有重要的生物活性。目前,关于咪唑[2,1-*b*]噻唑骨架的合成路线,文献报道很少。而关于咪唑[2,1-*b*]噻唑环芳基化反应的文献未见报道。我们课题组以咪唑[2,1-*b*]噻唑为底物,实现了在无配体条件下一价铜区域选择性催化 C-2 位芳基化 (Scheme 14)^[14]。

Scheme 14 铜催化咪唑[2,1-*b*]噻唑 C-2 位芳基化

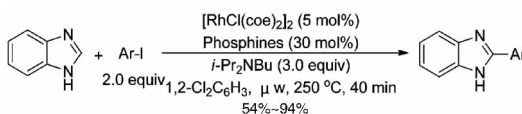
2010 年, Domínguez 等^[15]首次报道了铜催化含氮杂环分子内直接芳基化反应,为合成具有生物活性的多环化合物提供了一个非常简便的方法 (Scheme 15)。



Scheme 15 铜催化含氮杂环分子内芳基化反应

1.3 铑催化的直接芳基化反应

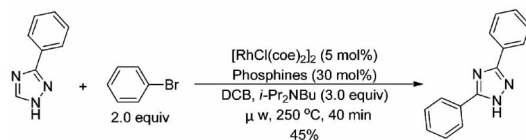
铑催化剂能够与各种配体进行螯合形成稳定的络合物,被广泛地应用于碳氢活化反应中。基于苯并咪唑衍生物有重要的生物活性,化学家不断地在寻找其衍生化方法。2006 年, Bergman 和 Ellman 发展 $[\text{RhCl}(\text{coe})_2]_2$ 催化体系,在加入合适配体的条件下,经微波辐射 40min,便能使 N-H 自由的苯并咪唑与芳基碘发生芳基化反应 (Scheme 16)^[16]。



Scheme 16 铑催化苯并咪唑与芳碘的 C-2 芳基化反应

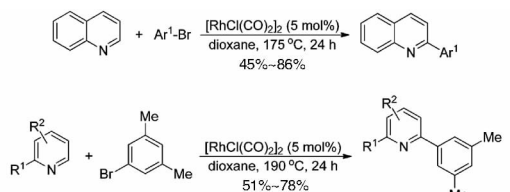
在对底物做进一步拓展时,他们发现上述催化体系同样适用于非苯并的唑类。当 3-苯基-1,2,4-

三唑与溴苯作为底物时,以中等收率得到 C-5 位芳基化产物 (Scheme 17)^[16]。



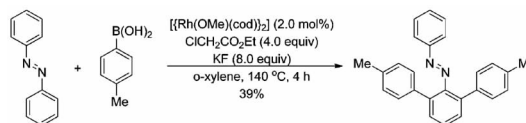
Scheme 17 铑催化合成 1,2,4-三唑衍生物

Bergman 等^[17]发现 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ 催化剂可以催化芳基溴对喹啉的区域选择性 C-2 芳基化,该方法对吡啶衍生物同样适用 (Scheme 18)。美中不足的是,该催化体系需要较过量的杂环底物参与反应。



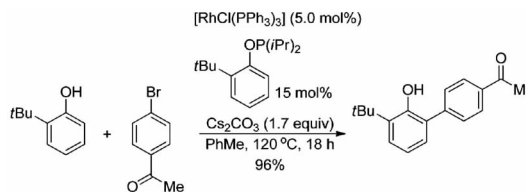
Scheme 18 铑催化喹啉(吡啶)与芳溴的区域选择性 C-2 芳基化

偶氮苯可以用于染料的制造和橡胶促进剂。对偶氮苯的衍生化可以获得具有不同用途的化合物。近来, Miura 研究小组^[18]发现可以利用 $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ 作为催化剂,芳硼酸作为芳基化试剂实现偶氮苯的直接芳基化 (Scheme 19)。



Scheme 19 铑催化偶氮苯的直接芳基化反应

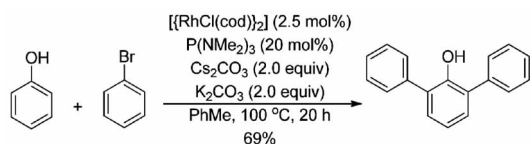
苯酚的直接碳氢功能化也可由铑催化剂实现。Bedford 等^[19]报道了利用 Wilkinson 催化剂实现了苯酚的直接芳基化反应 (Scheme 20)。本反应以芳基溴作为芳基化试剂, Cs_2CO_3 做碱,并且需要磷酸酯作为助催化剂。



Scheme 20 铑催化 2-叔丁基酚与芳溴的芳基化反应

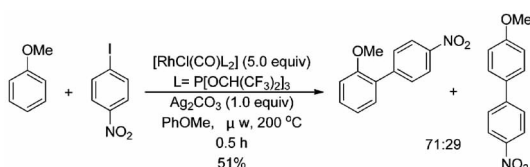
上述反应仅限于邻位上有取代基的苯酚,而且所用的助催化剂在合成下个产物之前需要预合成。为了克服此缺点, Bedford 又发展了利用较经济的 $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ 作为助催化剂,可以有效地对邻位无取

代基的苯酚进行直接芳基化(Scheme 21)^[20]。



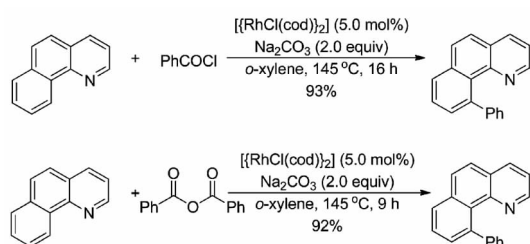
Scheme 21 铑和三-(2-甲胺)膦共催化苯酚的芳基化反应

无导向基团的简单芳烃通常难以活化,Itami 发现苯甲醚在铑催化剂与强接受性配体 $P[(OCH(CF_3)_2)_3]$ 的存在下经微波辐射可以很容易发生直接芳基化反应,得到邻位和对位取代的异构体混合物(Scheme 22)^[21]。



Scheme 22 铑催化苯甲醚的直接芳基化反应

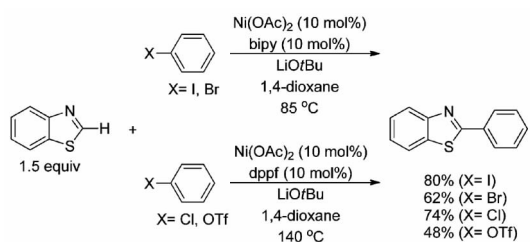
酰氯或酸酐可以代替芳卤作为芳基化试剂应用于杂环的直接芳基化反应中。2008 年,余正坤课题组^[22]报道利用铑催化,苯甲酰氯作为芳基化试剂对喹啉衍生物的直接芳基化反应。2009 年,他们发现苯甲酸酐也可以作为铑催化喹啉衍生物反应的芳基化试剂(Scheme 23)^[23]。



Scheme 23 铑催化喹啉衍生物的直接芳基化反应

1.4 镍催化的直接芳基化反应

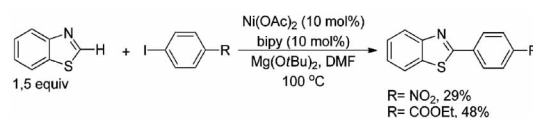
廉价的镍催化剂也常被用于直接的芳基化反应中。2009 年,Itami 课题组^[24]报道了首例镍催化喹啉与芳卤的直接芳基化反应(Scheme 24)。



Scheme 24 镍催化苯并噻唑与芳卤的直接芳基化

有机强碱 $LiOtBu$ 的加入常常减弱官能团的忍耐力,限制了底物的普遍适用性。2011 年,Itami

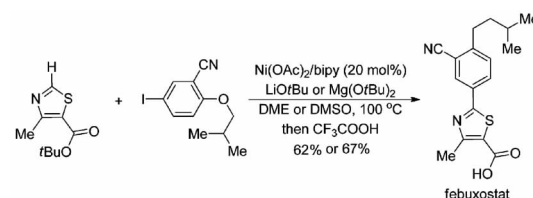
研究小组^[25]利用 $Ni(OAc)_2/bipy$ 催化体系完成了对苯并噻唑的直接芳基化。较之前方法不同的是,反应选用更廉价的 $Mg(OtBu)_2$ 作为碱代替 $LiOtBu$,从而,含有对碱敏感官能团的底物(对硝基碘苯和对碘苯甲酸乙酯)也能很好地适用于该反应体系(Scheme 25)。



Scheme 25 镍催化苯并噻唑与对硝基碘苯

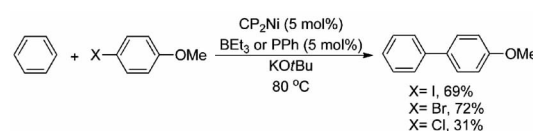
(对碘苯甲酸乙酯)的芳基化反应

镍催化直接芳基化可以应用于合成具有生物活性的化合物。Teijin Pharma 应用 $Ni(OAc)_2/bipy$ 催化体系合成了用于治疗痛风和高尿酸血症的药物(黄嘌呤氧化酶抑制剂—非布索坦)。反应首先通过 $Ar-H/Ar-X$ 在二氧六环中偶联得到芳基化产物,接着经三氟乙酸水解以 62% 或 67% 的总收率得到目标药物(Scheme 26)。



Scheme 26 镍催化芳基化反应合成具有生物活性化合物

Yamakawa 等^[26]报道了 CP_2Ni 催化简单芳烃与芳卤的直接芳基化,反应还需 BEt_3 或 Ph_3P 作为添加剂进行协助(Scheme 27)。



Scheme 27 镍催化苯的直接芳基化反应

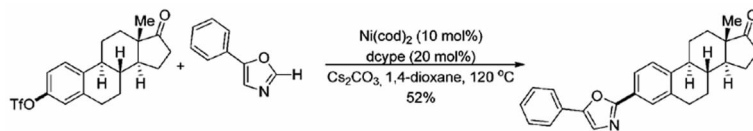
较为复杂的酚衍生物如雌酮的直接芳基化也可由镍催化反应完成。如 Scheme 28 所示,雌酮三氟甲磺酸酯与 5-苯基恶唑在 $Ni(cod)_2/dcype$ 催化体系下发生偶联反应得到芳基化雌酮化合物。

芳硼酸作为芳基化试剂也可用于镍催化碳氢活化反应中。2010 年,Miura 等^[27]用 $NiBr_2$ 作为催化剂,1,10-菲啰啉作为配体, $NaOtBu$ 作碱,于 120 °C 的 DMAc 中完成了芳硼酸对 5-苯恶唑的直接芳基化(Scheme 29)。

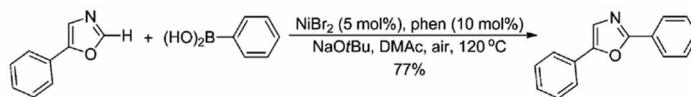
有机金属试剂如格式试剂常被用作有机反应中的亲核试剂,除此之外,它们还可以作为过渡金

属催化的芳基化试剂。近年来,渠桂荣和郭海明课题组^[28]报道了镍催化苯基格式试剂对嘌呤碱的直接

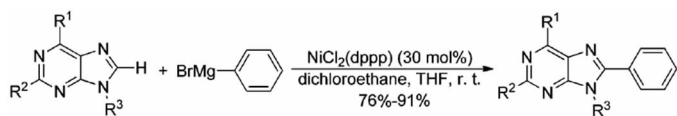
接芳基化反应,该反应在室温下即可温和的进行(Scheme 30)。



Scheme 28 镍催化合成芳基化雌酮化合物

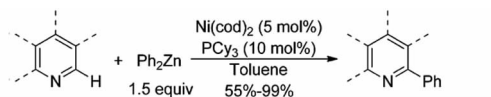


Scheme 29 镍催化恶唑衍生物与芳硼酸的芳基化反应



Scheme 30 镍催化嘌呤与格式试剂的芳基化反应

Yamakawa 等^[26]报道的 Cp_2Ni 催化简单芳烃的直接芳基化,反应时需要使用大量的底物,而且反应产物的区域选择性难以控制。为了改善其不足,2009 年,Chatani 等^[29]开发利用 $\text{Ni}(\text{cod})_2/\text{PCy}_3$ 催化体系,以芳基锌作为芳基化试剂,实现了缺电子吡啶衍生物的区域选择性 C-2 位直接芳基化(Scheme 31)。



Scheme 31 镍催化吡啶衍生物与芳基锌的直接芳基化

2 总结与展望

本文综述了 4 种过渡金属参与的直接芳基化反应,不难发现,碳氢活化反应研究已经取得了很大的进步,而且仍将是今后金属有机化学研究的热点。而在有些反应中,难免会用到某些贵金属,如果将催化反应的规模扩大,显然贵金属的使用量将会增大,这是不经济的。因此,发掘和利用廉价的金属催化剂和探索新的反应类型将会有巨大的发展前景。

参考文献:

- [1] Masui K, Mori A, Takamura K, et al. Syntheses and properties of donor-Acceptor-type 2,5-diarylthiophene and 2,5-diarylthiazole[J]. Org Lett, 2004, 6(12): 2011-2014.
- [2] Ohta A, Akita Y, Ohkuwa T, et al. Palladium-catalyzed arylation of furan, thiophene, benzo[b]furan and benzo[b]thio-

phene[J]. Heterocycles, 1990, 31(11): 1951-1958.

- [3] Fournier dit Chabert C, Chatelain G, Pellet-Rostaing S, et al. Benzo[b]thiophene as a template for substituted quinolines and tetrahydroquinolines[J]. Tetrahedron Lett, 2006, 47(6): 1015-1018.
- [4] Lane BS, Sames D. Direct C—H bond arylation: Selective palladium-catalyzed C2-arylation of N-substituted indoles[J]. Org Lett, 2004, 6(17): 2897-2900.
- [5] Sánchez RS, Zhuravlev FA. Mechanistic evidence for a ring-opening pathway in the Pd-catalyzed direct arylation of benzoxazoles[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(18): 5824-5825.
- [6] Chiong HA, Daugulis O. Palladium-catalyzed arylation of electron-rich heterocycles with aryl chlorides[J]. Org Lett, 2007, 9(8): 1449-1451.
- [7] Campeau LC, Parisien M, Jean A, et al K. Catalytic direct arylation with aryl chlorides, bromides, and iodides: Intramolecular studies leading to new intermolecular reactions[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(2): 581-590.
- [8] Nilsson M. Reaction of 2-thienyl copper with iodobenzene[J]. Tetrahedron Lett, 1966, 7(7): 679-682.
- [9] Do HQ, Daugulis O. Copper-catalyzed arylation of heterocycle C—H Bonds[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(41): 12404-12405.
- [10] Do HQ, Khan RMK, Daugulis O. A general method for copper-catalyzed arylation of arene C—H bonds[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(45): 15185-15192.
- [11] Do HQ, Daugulis O. Copper-catalyzed arylation and alkenylation of polyfluoroarene C—H bonds[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(4): 1128-1129.
- [12] Akita Y, Itagaki Y, Takizawa S, et al A. Cross-coupling reactions of chloropyrazines with 1-substituted indoles[J]. Chem Pharm Bull, 1989, 37(6): 1477-1480. (下转第 239 页)

- 78;99-195.
- [5] Jesus A, Zmozinski A, Vieira M, et al. Determination of mercury in naphtha and petroleum condensate by photochemical vapor generation atomic absorption spectrometry[J]. *Microchem J*, 2013, 110:227-232.
- [6] 孟雅莉, 李臻, 陈静, 夏春谷. 离子液体微乳液体系的应用研究[J]. *化学进展*, 2011, 23(12):2442-2456.
- [7] Zhang L, Guan H, Dong Q, et al. Synthesis and characterization of $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles by water-in-oil microemulsion[J]. *Integr Ferroelectr*, 2014, 154(1):103-109.
- [8] Malik MA, Wani MY, Hashim MA. Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials; 1st Nano Update[J]. *Arab J Chem*, 2012, 5(4):397-417.
- [9] Katrin MG, Shlomo M. Organic nanoparticles from microemulsions: Formation and applications[J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2012, 17(5):290-296.
- [10] Xue L, Qiu H, Li Y, et al. A novel water-in-ionic liquid microemulsion and its interfacial effect on the activity of laccase[J]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2011, 82,(2):432-437.
- [11] Papadimitriou V, Tzika ED, Pispas S, et al. Microemulsions based on virgin olive oil: A model biomimetic system for studying native oxidative enzymatic activities[J]. *Colloids Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 382(1-3):232-237.

(收稿日期 2014-06-15)

(上接第 234 页)

- [13] Phipps RJ, Grimster NP, Gaunt MJ. Cu(II)-catalyzed direct and site-selective arylation of indoles under mild conditions[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(26):8172-8174.
- [14] Huang GL, Sun HS, Qiu XJ, et al. Ligand-free copper-catalyzed regioselective C-2 arylation of imidazo[2,1-*b*]thiazoles[J]. *Org Lett*, 2011, 13(19):5224-5227.
- [15] Barbero N, SanMartin R, Dominguez E. Ligand-free copper (I)-catalysed intramolecular direct C—H functionalization of azoles[J]. *Org Biomol Chem*, 2010, 8:841-845.
- [16] Lewis JC, Wu JY, Bergman RG, et al. Microwave-promoted rhodium-catalyzed arylation of heterocycles through C—H bond activation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(10):1589-1591.
- [17] Berman AM, Lewis JC, Bergman RG, et al. Rh(I)-catalyzed direct arylation of pyridines and quinolines[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(45):14926-14927.
- [18] Miyamura S, Tsurugi H, Satoh T, et al. Rhodium-catalyzed regioselective arylation of phenylazoles and related compounds with arylboron reagents via C—H bond cleavage[J]. *J Organomet Chem*, 2008, 693(14):2438-2442.
- [19] Bedford RB, Coles SJ, Hursthouse MB, et al. The catalytic intermolecular orthoarylation of phenols[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(1):112-114.
- [20] Bedford RB, Limmert ME. Catalytic intermolecular ortho-arylation of phenols[J]. *J Org Chem*, 2003, 68(22):8669-8682.
- [21] Yanagisawa S, Sudo T, Noyori R, et al. Direct C—H arylation of(hetero)arenes with aryl iodides via rhodium catalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(36):11748-11749.
- [22] Zhao XD, Yu ZK. Rhodium-catalyzed regioselective C—H functionalization via decarbonylation of acid chlorides and C—H bond activation under phosphine-free conditions[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(26):8136-8137.
- [23] Jin W, Yu ZK, He W, et al. Efficient Rh(I)-catalyzed direct arylation and alkenylation of arene C—H bonds via decarbonylation of benzoic and cinnamic anhydrides[J]. *Org Lett*, 2009, 11(6):1317-1320.
- [24] Canivet J, Yamaguchi J, Ban I, et al. Nickel-catalyzed biaryl coupling of heteroarenes and aryl halides/triflates[J]. *Org Lett*, 2009, 11(8):1733-1736.
- [25] Yamamoto T, Muto K, Komiyama M, et al. Nickel-catalyzed C—H arylation of azoles with haloarenes: Scope, mechanism, and applications to the synthesis of bioactive molecules[J]. *Chem Eur J*, 2011, 17(36):10113-10122.
- [26] Kobayashi O, Uruguchi D, Yamakawa T. $\text{Cp}^*\text{Ni-KOt-Bu-BEt}_3$ (or PPh_3) catalyst system for direct C—H arylation of benzene, naphthalene, and pyridine[J]. *Org Lett*, 2009, 11(12):2679-2682.
- [27] Hachiya H, Hirano K, Satoh T, et al. Oxidative nickel-air catalysis in C—H arylation: Direct cross-coupling of azoles with arylboronic acids using air as sole oxidant[J]. *Chem Cat Chem*, 2010, 2(11):1403-1406.
- [28] Qu GR, Xin PY, Niu HY, et al. Nickel-catalyzed sp^2 C—H bonds arylation of *N*-aromatic heterocycles with Grignard reagents at room temperature[J]. *Chem Commun*, 2011, 47:11140-11142.
- [29] Tobisu M, Hyodo I, Chatani N. Nickel-catalyzed reaction of arylzinc reagents with *N*-aromatic heterocycles: A straightforward approach to C—H bond arylation of electron-deficient heteroaromatic compounds[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(34):12070-12071.

(收稿日期 2014-07-1)