

• 综述与进展 •

钯催化重氮化合物反应的研究进展

严国兵^a 匡春香^a 彭程^b 王剑波^{*,b}

(^a 200092)

(^b 100871)

摘要 钯催化重氮化合物反应的研究进展, 包括环丙烷化、聚合、插入反应和交叉偶联反应, 并讨论了这些反应的机理。
关键词 钯; 重氮化合物; 金属-卡宾; 反应机理

Recent Progress in Pd-Catalyzed Reactions of Diazo Compounds

Yan, Guobing^a Kuang, Chunxiang^a Peng, Cheng^b Wang, Jianbo^{*,b}

(^a Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092)

(^b Beijing National Laboratory of Molecular Sciences (BNLMS) & Key Laboratory of Bioorganic Chemistry and Molecular Engineering of Ministry of Education, College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Recent development in palladium-catalyzed reactions of diazo compounds including cyclopropanation, polymerization, insertion reaction and cross-coupling reaction is reviewed. The mechanisms of these reactions are also discussed.

Keywords palladium; diazo compound; metal-carbene; reaction mechanism

重氮化合物是一类在有机合成中具有广泛应用价值的有机化合物。重氮基团旁带有吸电子取代基的重氮化合物, 例如 α -重氮羰基化合物具有一定的稳定性, 可以在实验室里以常规的方法分离提纯和保存。但是, 重氮化合物在反应中, 重氮基团容易分解, 生成卡宾和氮气。卡宾是一种高活性中间体, 可以参与多种反应, 如环丙烷化、插入反应、聚合反应等。在有机合成中, 重氮化合物的应用非常广泛, 特别是在 α -重氮羰基化合物的合成和 Wolff 重排反应中。重氮化合物的稳定性与其取代基的性质密切相关, 吸电子基团可以增强重氮基团的稳定性, 而给电子基团则会降低其稳定性。因此, 在合成重氮化合物时, 需要选择合适的取代基, 以保证其在反应中的稳定性和反应性。

和, 但, 的, 化合物可以, 化重氮化合物。重氮化合物的反应性, 在有机化学中, 重氮化合物化, 应的可, 性, 重氮化合物, 应的, 机理, 对一。

1

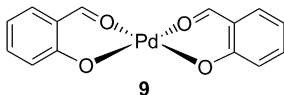
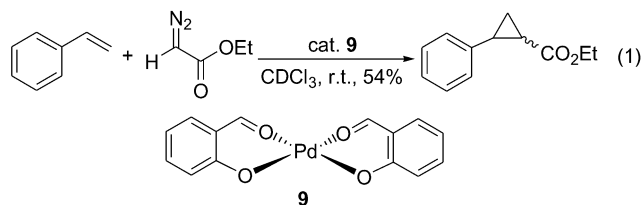
用, 化合物, 化重氮化合物的, 合成, 化合物是一, 分有, 的, 在, 化合物的存在, 重氮化合物, 分, 成, 中, 重氮化合物, 化重, 氮化合物分, 的, 是常, 但, 一, Yates-1952, 提, 的电性, 的, 化, 机, 化合物的中, 具有的, 电, 重氮化合物, 重氮化合物中带, 电

* E-mail: wangjb@pku.edu.cn

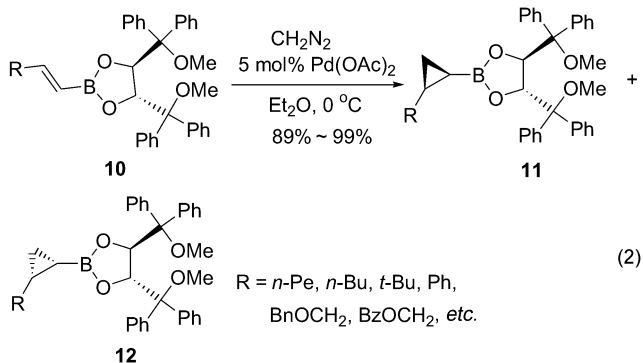
Received August 8, 2008; revised November 4, 2008; accepted November 26, 2008.

(Nos. 2832002, 20772003, 20821062) 973 (No. 2009CB825300)

1999, Abu-Omar^[12] Pd(II) 合物, 化
重氮 的 化 应中, 中
的 化 物, 性 ($r_{\text{as}} = 1.6$)
1), 的 的 性 (Eq. 1).

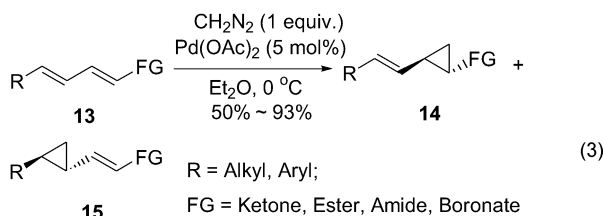


1999, Pietrusza^[13] 用 O_2 、化重氮_基 O_2 **10** 的 化 应, O_2 的 O_2 (89% O_2 99%) O_2 的 O_2 性(**11** O_2 **12**=70 O_2 30 O_2 95 O_2 5). 在 Suzuki 的 O_2 应中, O_2 性的 化 O_2 O_2 以 O_2 的 O_2 化_ O_2 纯的 化 物(Eq. 2).



2002, Markó^[14]用、化重氮_的化合物**13**的化应,取的性(**1 1 2 1 18 1**)和性。、,化合物取代基电子性,,是。在子。的应。实性,,物(Eq.

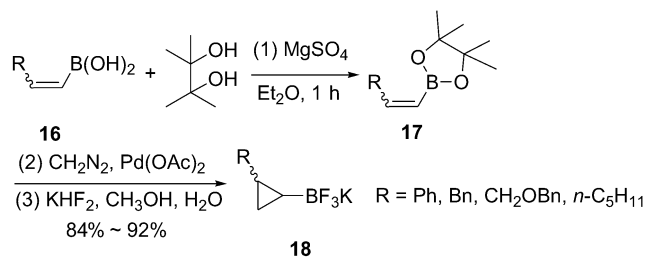
3).



2004年, 王等^[15]用DABCO、化重氮一基DABCO的化合物, 用DABCO的化合物, 可以合成一定的量的基DABCO化DABCO。DABCO(Z)和(E)-基DABCO 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827,

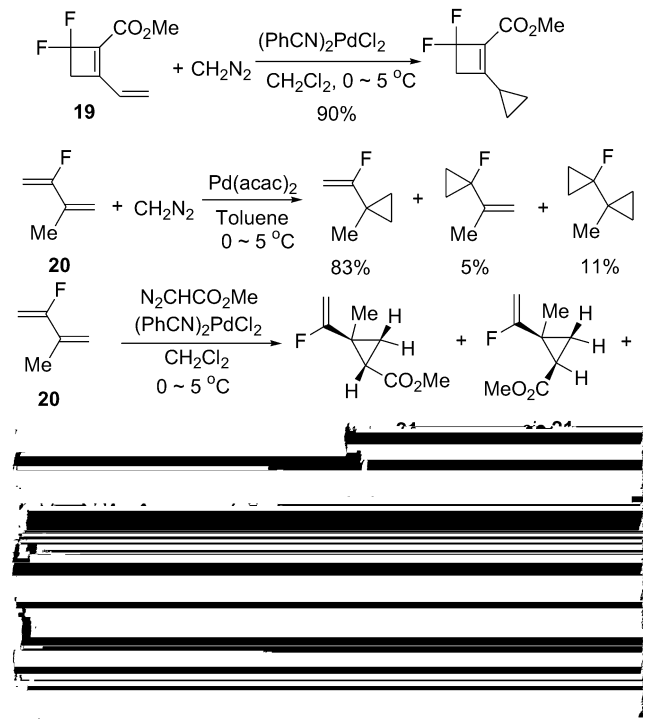
以分 $s_{\text{--}}$ 和 $ra_{\text{--}} s_{\text{--}}$ 的 基 化

18 (Scheme 5).



Scheme 5

2004^[16]，Tomilov^[16]、化用- $\square\square\square$ 和化合物和重氮 $\square\square\square$ 的重氮 $\square\square\square$ 的化应.重氮 $\square\square\square$ 化合物**19**和**20**的化应 $\square$ 性在取代基 $\square\square\square$ 子 $\square\square\square$ 的 $\square\square\square$ 的 $\square\square\square$ 的 $\square\square\square$ 是 $\square\square\square\square\square\square\square\square$ 子 $\square\square\square$ 化应有一定的 $\square\square$ 应,以 $\square\square\square$ 化物的 $\square\square\square$ 的 $\square\square$ 性, $\square\square\square$ 取代的有 $\square\square\square$ 的 $\square\square\square$ 化.重氮 $\square\square\square$ 化合物**20**的化应的 $\square$ 性 $\square\square\square$, $\square\square\square$, $\square\square\square$ 的是**21**和**22**的 $\square$ 合物.重氮 $\square\square\square$ 化合物**23**的化 $\square\square\square$ 在 $\square$ 化的 $\square\square\square$, $\square\square\square$, $\square\square\square$ 性 $\square$ (Scheme 6).

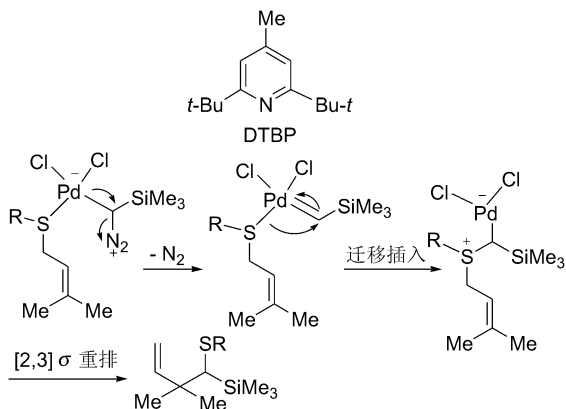


Scheme 6

35 + $\text{H}_2\text{C}=\text{SiMe}_3\text{N}_2$ $\xrightarrow[\text{DCE, 83 } ^\circ\text{C, 2 h}]{\text{5 mol\% PdCl}_2, \text{10 mol\% DTBP}}$ **36**

64% ~ 84%

R = C₆H₅, 4-MeOC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-MeOC₆H₄CH₂



(12)

物, 应机如 Scheme 9-1-1, 在 中
 H-Pd-Br 成 合 物 2, 是
 基 的 合 物
 3, 子, 成

The diagram illustrates a proposed catalytic cycle for the allylation of arylboronates. The cycle involves several palladium species:

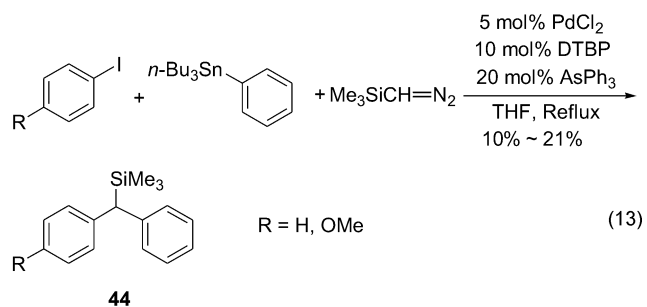
- 43**: A palladium complex with an aryl group (Ar), a trimethylsilyl group (SiMe₃), and a halogen (X).
- 42**: A π-allyl palladium complex where the allyl group is coordinated to the palladium, which also bears the aryl group (Ar) and the halogen (X).
- 41**: A palladium complex with an aryl group (Ar), a trimethylsilyl group (SiMe₃), and a halogen (X), in a different orientation than 43.

The cycle proceeds through the following steps:

- 43** reacts with an allyl aryl ether (Ar-CH=CH-CH₂-OR) to form **42** and regenerate **Pd(0)**.
- Pd(0)** reacts with an aryl halide (Ar-X) to form an aryl-palladium species (Ar-PdX).
- The aryl-palladium species reacts with trimethylsilyl azide (Me₃SiCH=N₂) to form **41**.
- 41** undergoes a rearrangement to form **42**.

应, 但 物 是 中存在 分 的 应^[23] (Eq. 13).

应, 但 物 是 中存在 分 的 应^[23] (Eq. 13).



用氮、π-基合物，的
 应的中，π-基合物，的
 物 [25,26] 在、化基化物、基重氮
 成、合物，基，的基
 合物

- 17 Illa, O.; Rodriguez-Garcia, C.; Acosta-Silva, C.; Favier, I.; Picurelli, D.; Oliva, A.; Gomez, M.; Branchadell, V.; Ortuno, R. M. *Organometallics* **2007**, *26*, 3306.
- 18 Ihara, E.; Haida, N.; Iio, M.; Inoue, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 36.
- 19 Ihara, E.; Fujioka, M.; Haida, N.; Itoh, T.; Inoue, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2101.
- 20 Ihara, E.; Kida, M.; Fujioka, M.; Haida, N.; Itoh, T.; Inoue, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1536.
- 21 Ihara, E.; Nakada, A.; Itoh, T.; Inoue, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6440.
- 22 Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Tooze, R. P.; Cafferkey, S. M.; Kleinheinz, S.; Hursthouse, M. B. *Chem. Commun.* **2000**, *14*, 1247.
- 23 Greenman, K. L.; Van Vranken, D. L. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5219.
- 24 Greenman, K. L.; Carter, D. S.; Van Vranken, D. L. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6438.
- 25 Devine, S. K. J.; Van Vranken, D. L. *Org. Lett.* **2007**, *9*(10), 2047.
- 26 Devine, S. K. J.; Van Vranken, D. L. *Org. Lett.* **2008**, *10*(10), 1909.
- 27 Kudirka, R.; Van Vranken, D. L. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*(9), 3585.
- 28 Sole, D.; Vallverdu, L.; Solans, X.; Font-Bardia, M. Bonjoch, J. *Organometallics* **2004**, *23*, 1438.
- 29 Barluenga, J.; Moriel, P.; Valdes, C.; Aznar, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5587.
- 30 Peng, C.; Wang, Y.; Wang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1566.
- 31 Chen, S.; Wang, J. *Chem. Commun.* **2008**, 4198.
- 32 Peng, C.; Cheng, J.; Wang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8708.

(Y0808085 Cheng, F.)