

# 双核酰胺官能化 NHC—钯(II)配合物的合成及催化 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应研究

韩悦, 罗志雄, 阚启明, 张嘉敏, 丁 获\*

(沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:**以苯并咪唑、对甲基苯胺和氯乙酰氯为原料合成二(1-苯并咪唑基)甲烷和 2-氯-N-(*p*-甲苯基)乙酰胺, 并采用溶剂热法制备了一种新型酰胺官能化氮杂环卡宾钯配合物[(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]。通过 PXRD、TGA、FT-IR 和 SCD 对其进行表征。结果表明, 目标配合物属于单斜晶系、P2<sub>1</sub>/c 空间群。将[(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]配合物应用于 Suzuki-Miyaura 偶联反应, 当催化剂摩尔分数为 2% 时, 催化产率高达 98.74%。

**关键词:**氮杂环卡宾; 酰胺官能化; 钯配合物; 催化; Suzuki-Miyaura 偶联反应

中图分类号: O614.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)09-0104-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.09.022

## Synthetic of binuclear amide-functionalized NHC-palladium(II) complex and its uses in catalytic Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction

HAN Yue, LUO Zhi-xiong, KAN Qi-ming, ZHANG Jia-min, DING Fu\*

(College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** Using benzimidazole, *p*-methylamine and chloroacetyl chloride as starting materials, Bis(1-benzimidazolyl) methane and 2-chloro-N-(*p*-tolyl) acetamide are obtained, and synthesized into a novel amide-functionalized nitrogen-heterocyclic-carbene (NHC) palladium complex [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] by solvothermal method. It is characterized by means of PXRD, TGA, FT-IR and SCD. The results show that the complex belongs to a monoclinic crystal system, P2<sub>1</sub>/c space group. The catalytic yield reaches as high as 98.74% when [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] complex is applied for the Suzuki-Miyaura coupling reaction, with a dosage of only 2%.

**Key words:** nitrogen heterocyclic carbene; amide-functionalized; palladium complexes; catalysis; Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction

通过偶联反应构筑碳碳键是有机合成中的重要手段之一<sup>[1]</sup>, 特别是在钯(Pd)催化下芳基卤化物与有机硼反应是高效构建联苯化合物的常用方法<sup>[2]</sup>。联苯类化合物广泛应用于药物、天然产物、聚合物等领域<sup>[3-4]</sup>。钯催化 Suzuki 偶联具有广泛的底物来源、原料和产物都具有较低的毒性、在温和的条件下即可获得很高的催化效率等<sup>[5-6]</sup>。Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应在有机化学中的广泛应用, 使其催化剂的开发研究成为近几年的研究热点之一<sup>[7]</sup>。含磷配体的钯金属有机配合物曾被认为是温和条件下具有较高的产率的 Suzuki 偶联反应高效催化剂, 但磷配体有一定毒性且价格比较昂贵, 所以研究者们不断探索代替磷配体的新配体<sup>[8]</sup>。氮杂环卡宾(NHC)配体是探索出来的较成功的仿磷配体<sup>[9]</sup>。

近 20 年来, 由于氮杂环卡宾具有强的  $\sigma$ -给电

子能力, 能与金属配合物形成稳定的 M-NHC 键, 从而增强了稳定性、选择性和催化活性<sup>[10-11]</sup>, 已经取代了膦配体, 成为金属有机合成中应用最广泛的配体<sup>[12]</sup>。此外, NHC 金属配合物因其独特的催化性能得到广泛研究, 其中, 氮杂环卡宾钯配合物被报道应用于多种催化反应<sup>[13]</sup>。迄今为止, 尽管已有大量氮杂环卡宾钯配合物被报道, 但双核 NHC-Pd 配合物的报道仍很少<sup>[14]</sup>。因此, 设计合成 NHC 多齿配体, 进而合成双核 NHC 钯金属配合物并将其应用于 Suzuki-Miyaura 偶联反应具有研究价值。

笔者利用课题组自主设计合成的酰胺官能化 NHC 配体, 通过溶剂热法合成了双核 NHC-钯金属有机配合物。利用 PXRD、FT-IR、TGA、SCD 表征所得目标配合物, 并进一步探究其在 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应中的催化活性。

收稿日期: 2022-11-17; 修回日期: 2023-06-30

基金项目: 国家自然科学基金(21201123)

作者简介: 韩悦(1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向为金属有机催化, 875627339@qq.com; 丁获(1974-), 女, 博士, 教授, 研究方向为金属有机催化及 MOF 合成与应用, 通讯联系人, dingfu@syuct.edu.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:四氯合钯酸钾、苯并咪唑、氯化钠、二溴甲烷、三乙胺、氯乙酰氯,国药集团化学试剂有限公司生产;卤苯、苯硼酸,北京百灵威科技有限公司生产。所用试剂均为分析纯。

仪器:RV-10 旋转蒸发仪,德国 IKA 公司生产;DGG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱,上海森信实验设备有限公司生产;D8 Advance X 射线衍射仪,布鲁克科技有限公司生产;XtaLab mini X-射线单晶衍射仪,日本理学株式会社生产;5975C-7890A 气质联用色谱,安捷伦科技(中国)有限公司生产;BRUKER-500 核磁共振仪,布鲁克科技有限公司生产;STA-449 热重分析仪,美国热电-菲尼根公司生产;FT-IR 470 红外光谱仪,美国赛默飞尼高力公司生产。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 配体的合成

酰胺官能化氮杂环卡宾配体的合成路线如图 1 所示。

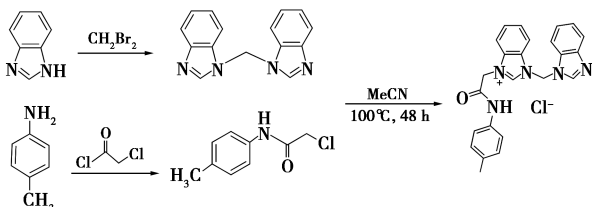


图 1 酰胺官能化 NHC 配体的合成路线

二(1-苯并咪唑基)甲烷和 2-氯-N-(*p*-甲苯基)乙酰胺均按文献[15-16]中所述的方法合成。将对二(1-苯并咪唑基)甲烷(0.25 g, 1.0 mmol)溶于 10 mL 乙腈,待其溶解后加入 2-氯-N-(*p*-甲苯基)乙酰胺(0.19 g, 1.0 mmol),在 100°C 条件下反应 48 h。反应完成后,过滤,真空干燥得白色固体,产率为 78.48%。<sup>1</sup>HNMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ : 10.31 (s, 1H), 8.86 (s, 1H), 8.33 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 8.07 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.93 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 7.75 ~ 7.70 (m, 3H), 7.50 (dd,  $J = 13.5$ , 8.4 Hz, 3H), 7.28 (s, 2H), 7.13 (d,  $J = 8.1$  Hz, 3H), 5.58 (s, 2H), 2.26 (s, 3H)。<sup>13</sup>CNMR (125 MHz, DMSO - *d*<sub>6</sub>),  $\delta$ : 163.35, 145.78, 145.01, 144.81, 143.50, 136.37, 133.40, 133.11, 132.33, 132.20, 130.41, 130.18, 129.65, 127.71, 124.15,

123.45, 120.26, 119.78, 114.72, 114.21, 111.43, 55.1, 50.59, 20.92。

#### 1.2.2 双核酰胺官能化 NHC 钯配合物的合成和元素分析

取 0.1 mmol 四氯合钯酸钾、0.1 mmol 酰胺官能化氮杂环卡宾配体、3 mL 二甲基亚砜(DMSO)和 1 mL 去离子水,搅拌 5 min 后置于密封的 25 mL 聚四氟乙烯反应釜中。将聚四氟乙烯内胆装入不锈钢反应釜中,放入程序控温烘箱,在 100°C 条件下反应 3 d 后,在 48 h 内均匀降至室温,得到淡黄色透明片状晶体,计算产率约为 38.42%, C<sub>48</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> 元素分析理论值: C 50.28%、H 3.60%、O 2.79%、N 12.22%、Cl 6.20%; 实验值: C 50.12%、H 3.57%、O 2.73%。

#### 1.2.3 Suzuki 偶联反应的过程

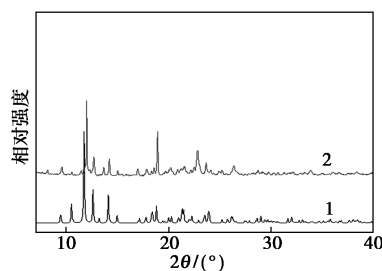
称取 1.2 mmol 苯硼酸、1.0 mmol 芳基卤化物、2 mmol 碱和一定量的 [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] 放入 35 mL 厚壁耐压管中,加入 6 mL 溶剂,在一定温度下反应。反应结束后,加入乙酸乙酯进行稀释,倒入离心管中以 8 000 r/min 的转速离心 10 min,取 100  $\mu$ L 上清液、100  $\mu$ L 正十六烷、800  $\mu$ L 乙酸乙酯于进样瓶中,用气相色谱定量分析产物产率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 X 射线粉末衍射分析

室温下采用粉末衍射法(PXRD)对 [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] 进行检测,结果如图 2 所示。



1—模拟;2—实测

图 2 [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] 粉末衍射谱图

从图 2 中可以看出,配合物实测 PXRD 图谱与模拟预测的图谱出峰位置基本一致,证明所检测的样品为目标化合物。

#### 2.1.2 红外光谱分析

利用红外光谱仪测定 [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] 配合物的红外光谱,结果如图 3 所示, KBr 压片,波

长范围为 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。从图 3 中可以看出,氮杂环卡宾钯配合物红外光谱中,3 482, 3 320  $\text{cm}^{-1}$ 为酰亚胺的 N—H 伸缩振动峰,1 696  $\text{cm}^{-1}$ 为酰亚胺的 C=O 伸缩振动峰,1 614  $\text{cm}^{-1}$ 为酰亚胺的 N—H 弯曲振动峰,3 112, 3 059  $\text{cm}^{-1}$ 为苯环的 C—H 伸缩振动峰,1 514  $\text{cm}^{-1}$ 为苯环的骨架伸缩振动以及 C=N 的伸缩振动峰,1 474  $\text{cm}^{-1}$ 为苯环的骨架伸缩振动峰,762  $\text{cm}^{-1}$ 为苯环的弯曲振动峰,2 921  $\text{cm}^{-1}$ 为亚甲基的 C—H 伸缩振动峰,1 461  $\text{cm}^{-1}$ 为亚甲基的 C—H 弯曲振动峰,1 375  $\text{cm}^{-1}$ 为甲基的 C—H 弯曲振动峰。红外光谱中所显示的官能团与 [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] 中的官能团一致,说明合成了目标化合物。

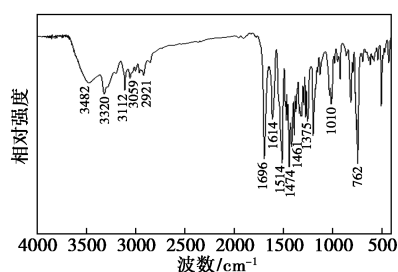


图 3 [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] 红外光谱

### 2. 1. 3 热重分析

为了探究 [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] 配合物的热稳定性,对其进行了热重测试,结果如图 4 所示,在氮气保护下,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  从室温升至 800 $^{\circ}\text{C}$ 。

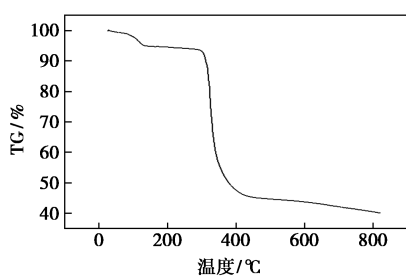


图 4 [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] 热重分析

从图 4 中可以看出, [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] 在 250 $^{\circ}\text{C}$  之前发生微量失重,归因于无序的溶剂分子,250 $^{\circ}\text{C}$  之后才开始发生大量失重,配合物整体结构分解。

### 2. 1. 4 晶体结构分析

选取大小合适的晶体,在 293 K 下采用 Xta-LABmini 型 X 射线衍射仪对晶体结构进行分析,晶体结构用 olex 软件解析,并用 SHELXL-97 程序对非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小

二乘法精修,所得 [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] 配合物的晶体结构数据如表 1 所示。

表 1 配合物晶体结构数据

参数	数据
结构式	C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>
分子质量	1145.51
T/K	298.13(13)
晶系	单斜晶系
空间群	P2 <sub>1</sub> /c
a/nm	1.8906(3)
b/nm	0.8284(10)
c/nm	1.8771(2)
$\alpha/(\text{^{\circ}})$	90
$\beta/(\text{^{\circ}})$	91.1940(10)
$\gamma/(\text{^{\circ}})$	90
V/nm <sup>3</sup>	2939.49(7)
Z	2
D <sub>c</sub> /(g·cm <sup>-3</sup> )	1.294
$\mu/\text{mm}^{-1}$	6.943
F(000)	1152
$\theta$ range/ $(\text{^{\circ}})$	4.674~136.11
GOF on F <sup>2</sup>	1.066
Final R indices [I>2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> =0.0315, wR <sub>2</sub> =0.0988
最终的 R 指数[所有数据]	R <sub>1</sub> =0.0349, wR <sub>2</sub> =0.1009

X-射线单晶衍射结果表明, [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] (CCDC: 2214496) 属于单斜晶系、P2<sub>1</sub>/c 空间群、双核零维结构,如图 5 所示。中心原子 Pd 为四配位,分别与 1 个 C 原子、1 个 N 原子、2 个 Cl 原子相连, C—Pd—N 之间的键角为 173.21 $^{\circ}$ , Cl—Pd—Cl 之间的键角为 175.16 $^{\circ}$ , C—Pd—Cl 之间的键角范围为 86.15~89.16 $^{\circ}$ , C—N—Pd 之间的键角范围为 119.97~133.9 $^{\circ}$ , Pd—Cl 键长为 2.323 1~2.325 2 nm 之间, Pd—C 键长为 1.951 nm, Pd—N 键长为 2.102 nm,详细键长、键角如表 2、表 3 所示。

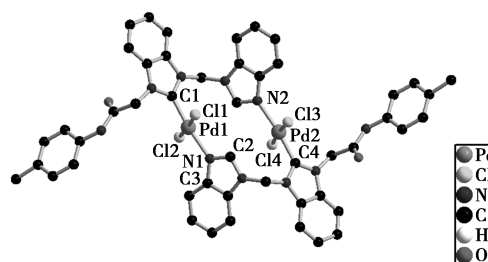


图 5 配合物分子结构

表 2 配合物主要键长

晶体键	键长/nm	晶体键	键长/nm
Pd <sub>1</sub> -Cl <sub>1</sub>	0.2325(7)	Pd <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	0.1951(3)
Pd <sub>1</sub> -Cl <sub>2</sub>	0.2323(7)	Pd <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	0.2102(2)

表 3 配合物主要键角

晶体键	键角/(°)	晶体键	键角/(°)
Cl <sub>2</sub> -Pd <sub>1</sub> -Cl <sub>1</sub>	175.16(2)	C <sub>1</sub> -Pd <sub>1</sub> -Cl <sub>2</sub>	86.15(8)
N <sub>1</sub> -Pd <sub>1</sub> -Cl <sub>1</sub>	94.49(7)	C <sub>2</sub> -N <sub>1</sub> -Pd <sub>1</sub>	119.97(19)
N <sub>1</sub> -Pd <sub>1</sub> -Cl <sub>2</sub>	90.29(7)	C <sub>3</sub> -N <sub>1</sub> -Pd <sub>1</sub>	133.90(2)
C <sub>1</sub> -Pd <sub>1</sub> -Cl <sub>1</sub>	89.16(8)	C <sub>1</sub> -Pd <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	173.21(11)

## 2.2 催化性能评价

探究了催化剂在 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应中的活性。实验以溴苯和苯硼酸为底物(如图 6 所示),研究了溶剂、碱、温度、反应时间和催化剂用量等条件对 [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] 催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应的影响,结果如表 4 所示。为考察碱对溴苯与苯硼酸偶联反应的影响,分别选取多种有机碱和无机碱进行探究实验(见表 4 中序号 1~8)。在相同溶剂和相同催化剂用量下,以 [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] 为催化剂进行 Suzuki-Miyaura 偶联反应。从表 4 可知,无机碱的催化效果整体优于有机碱。且在无机碱 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 存在的条件下,催化效果最优,原因是 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 更有效地提高了反应的转金属化效率<sup>[17-18]</sup>。进而在 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 条件下进行了溶剂对催化反应影响的探究,选取了 DMF、EtOH、H<sub>2</sub>O、THF 4 种溶剂(表 4 中序号 2、9~11),结果表明,在上述溶剂中都得到了产物,其中 EtOH 中产率最高。在其他条件都相同的情况下,分别考察了温度、时间、催化剂的摩尔分数对 Suzuki 偶联反应的影响(见表 4 中序号 12~21)。由表 4 可知,最佳反应条件为,采用 2 mmol% [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] 催化剂,EtOH 为溶剂,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为助催化剂,80℃ 下反应 6 h,此时,产率可达 98.74%。

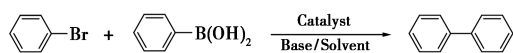


图 6 溴苯和苯硼酸为底物的 Suzuki-Miyaura 偶联反应

在最佳反应条件下,考察了具有不同取代基的芳基卤化物与苯硼酸反应的产率,结果如表 5 所示。从表 5 中可以看出,[(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] 催化溴苯及其衍生物与苯硼酸反应的催化效果优于碘苯及

表 4 不同条件下 [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] 催化溴苯和苯硼酸的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应探究

序号	溶剂	碱	时间/h	催化剂/mmol%	温度/℃	产率/%
1	EtOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	2	80	94.32
2	EtOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	2	80	98.73
3	EtOH	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	2	80	96.31
4	EtOH	NaOH	6	2	80	82.45
5	EtOH	KOH	6	2	80	87.99
6	EtOH	三乙胺	6	2	80	73.04
7	EtOH	苯胺	6	2	80	54.48
8	EtOH	乙醇胺	6	2	80	73.04
9	DMF	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	2	80	80.05
10	THF	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	2	80	39.79
11	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	2	80	92.96
12	EtOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	2	60	68.41
13	EtOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	2	70	76.51
14	EtOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	2	90	94.12
15	EtOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	2	100	88.68
16	EtOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2	2	80	68.41
17	EtOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	2	80	80.22
18	EtOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	2	80	98.73
19	EtOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	1	80	75.64
20	EtOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	1.5	80	94.42
21	EtOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	2.5	80	84.12

表 5 [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] 催化的芳基卤化物和苯硼酸的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应

序号	X	R	产率/%
1	Br	H	98.74
2	Br	CH <sub>3</sub>	96.57
3	Br	COCH <sub>3</sub>	84.79
4	Cl	H	31.60
5	Cl	CH <sub>3</sub>	34.42
6	Cl	COCH <sub>3</sub>	16.14
7	I	H	79.51
8	I	CH <sub>3</sub>	85.16
9	I	COCH <sub>3</sub>	59.45

其衍生物。而催化氯苯及其衍生物与苯硼酸的反应效果最差,这主要是由于 C-Cl 键强度大、反应活性差<sup>[19-20]</sup>。同时,含供电子基(如甲基)卤代芳烃和含吸电子基(如乙酰基)卤代芳烃在 Suzuki 偶联反应

中产率差异明显。含供电子基卤代芳烃的反应效果优于含有吸电子基卤代芳烃。

催化实验结果表明,该催化剂可高效催化卤代芳烃和苯硼酸的 Suzuki - Miyaura 偶联反应,以 2 mmol% [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]为催化剂、乙醇为溶剂、碳酸钾为碱,80℃下反应 6 h 生成联苯,产率可达 98.73%。

### 3 结论

以苯并咪唑、对甲基苯胺和氯乙酰氯为原料合成酰胺官能化氮杂环卡宾,将其作为配体,以四氯合钯酸钾为金属源制备了一种新型双核酰胺官能化 NHC-钯(II)催化剂,通过结构表征可知,该配合物为双核零维结构。将其应用于卤代芳烃和苯硼酸的 Suzuki-Miyaura 偶联反应,该催化剂反应条件温和、反应活性高。最佳反应条件是:2 mmol% [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]为催化剂、乙醇为溶剂、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为助催化剂、反应温度为 80℃、反应时间为 6 h。目前对于 NHC 官能化的催化剂研究发展迅速,但基于双核酰胺官能化氮杂环卡宾钯配合物的合成,并用于 Suzuki-Miyaura 偶联反应的研究仍相对较少,故 [(amide-NHC)Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]催化剂的制备和应用促进了该领域的研究。

### 参考文献

- [1] Sain S, Jain S, Srivastava M, *et al.* Application of palladium-catalyzed cross-coupling reactions in organic synthesis. [J]. *Current Organic Synthesis*, 2019, 16(8): 1105-1142.
- [2] Philani P Mpungose, Zanele P Vundla, Glenn E M Maguire, *et al.* The current status of heterogeneous palladium catalyzed Heck and Suzuki cross-coupling reactions [J]. *Molecules*, 2018, 23(7): 1676-1676.
- [3] D'Alterio Massimo C, Casals Cruañas Èric, Tzouras Nikolaos V, *et al.* Mechanistic aspects of the palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. [J]. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2021, 27(54): 13481-13493.
- [4] Puls F, Richter N, Kataeva O, *et al.* Synthesis of tetranuclear palladium(II) complexes and their catalytic activity for cross-coupling reactions. [J]. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2017, 23(69): 17576-17583.
- [5] Mansur B, Ibrahim, Ibrahim M, Abdullahi, Rami Suleiman, *et al.* Merrifield's resin-Supported palladium-Bis(oxazoline) complex-catalyzed cross-coupling reactions of aryl bromides and aryl chlorides [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2018, 43(1): 271-280.
- [6] Miyaura N, Suzuki A. Palladium-catalyzed cross-coupling reaction of organoboron compounds [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(7): 2457-2483.
- [7] Zhu Jiancheng, Vincent N G. Benzimidazolyl palladium complexes as highly active and general bifunctional catalysts in sustainable cross-coupling reactions [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(8): 6993-6998.
- [8] 鄢仲钰,何静远,史大斌. Pd(II)-salen 配合物的制备及水相催化 Suzuki 反应 [J]. *化学试剂*, 2021, 43(12): 1749-1754.
- [9] Chen M, Hsieh B, Liu Y, *et al.* N,N'-bridged binuclear NHC palladium complexes: A combined experimental catalytic and computational study for the Suzuki reaction [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 34(10): 5870-1-5870-16.
- [10] 由立新,赵柏蓓,陈小玲,等. 双金属异相催化剂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LaMOF-Schiff-Pd/Ni 的制备及其催化 Suzuki 偶联反应 [J]. *精细化工*, 2018, 35(11): 1974-1980.
- [11] Lavudi S, Qazi M J, Geetha R A, *et al.* Palladium NHC complexes with benzimidazolium biphenyl ligands: synthesis, structure, spectral characterization and their application in Suzuki-Miyaura reactions [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2019, 904(C): 121000.
- [12] Hussain I, Capricho J, Yawer M A. Synthesis of biaryls via ligand-free Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions: A review of homogeneous and heterogeneous catalytic developments [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2016, 358(21): 3320-3349.
- [13] Miyaura N, Yamada K, Suzuki A. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynylhalides [J]. *Tetrahedron Letters*, 1979, 20(36): 3437-3440.
- [14] Wang T, Xu K, Wang W L, *et al.* Dinuclear NHC-palladium(II) complexes: synthesis, characterization and application to Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions [J]. *Transition Metal Chemistry*, 2018, 43(4): 347-353.
- [15] Lane E S. A modified benzimidazole synthesis [J]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1953, 4(15): 2238-2240.
- [16] Harvill E K, Herbst R M, Schreiner E G. Haloalkyltetrazole and aminoalkyltetrazole derivatives [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1952, 17(12): 1597-1616.
- [17] Li Y, Tang J, Gu J, *et al.* Chiral 1,2-cyclohexane-bridged bis-NHC palladium catalysts for asymmetric Suzuki-Miyaura coupling: Synthesis, characterization and steric effects on enantiocontrol [J]. *Organometallics*, 2014, 33(4): 876-884.
- [18] Adi W, Oshrat L O. Development and application of palladium nanoparticles on renewable polysaccharides as catalysts for the Suzuki cross-coupling of halobenzenes and phenylboronic acids [J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 493: 111048.
- [19] 郭杰,张帆,孙亚光,等. 氮杂环卡宾-钯功能化的配位聚合物 (NHC-Pd@Zn-L): 合成、表征及催化 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应 [J]. *化工学报*, 2022, 73(8): 3608-3614.
- [20] Hens A, Rajak K K. Photophysical property vs. medium: mononuclear, dinuclear and trinuclear Zn(II) complexes [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(6): 4219-4232. ■