

分类号：
学 号：20222007025

密 级：
单位代码：10759

石河子大学

硕 士 学 位 论 文



铜催化的 2-萘酚及其衍生物的氧化偶联 反应研究

学 位 申 请 人	王文龙
指 导 教 师	刘宁 教授 杜智宏 副教授
申请学位门类级别	理学硕士
学 科、专 业 名 称	化学
研 究 方 向	有机合成
所 在 学 院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2025 年 6 月

分类号：
学 号：20222007025

密 级：
单位代码：10759

石河子大学

硕 士 学 位 论 文



铜催化的 2-萘酚及其衍生物的氧化偶联 反应研究

学 位 申 请 人	王文龙
指 导 教 师	刘宁 教授 杜智宏 副教授
申请学位门类级别	理学硕士
学 科、专 业 名 称	化学
研 究 方 向	有机合成
所 在 学 院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2025 年 6 月

**Copper-catalyzed oxidative coupling reaction of 2-naphthol and its
derivatives**

A Dissertation Submitted to
Shihezi University
In Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Natural Science

By

Wang Wen-Long
(Organic Synthesis)

Dissertation Supervisor: Prof. Liu Ning, Associate Prof. Du Zhi-Hong

June, 2025

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：王文龙

时间：2023年5月26日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：王文龙

时间：2023年5月26日

导师签名：刘宁

时间：2023年5月26日

摘要

手性 1,1'-联-2-萘酚 (BINOL) 及其衍生物是一类非常重要的轴手性化合物, 广泛存在于许多天然产物和药物活性分子中, 也被用作手性催化剂或配体。特别是, C_2 -对称的手性联萘酚 (BINOL) 及其衍生物已广泛用于不对称催化, 包括手性膦配体 (BINAP), 手性磷酸 (CPA), 手性羰基催化剂等。此外, 在 3,3'-位带有不同取代基的 C_1 -对称手性联萘酚, 也已被证明具有非常优异的不对称催化效果, 甚至在一些反应中其手性诱导能力优于 C_2 -对称 BINOLs。但是, 在过去对于 C_1 -对称 BINOL 衍生的物种却很少关注, 主要原因是缺乏有效的制备方法。目前, 在合成这类 C_1 -对称 BINOLs 及 C_2 -对称手性联萘酚 (BINOL) 方面已经取得了一些成果, 但是这种多样化取代的手性联萘酚 (BINOL) 的研究依然存在较大的挑战。因此, 本文围绕这类多样化取代的 BINOLs 的合成开展了以下两部分研究工作:

第一部分研究工作, 我们以氨基酸为手性来源设计合成了一系列手性酰胺配体, 并将其与金属铜盐原位配位用于催化 3-羟基-2-萘甲酸酯的不对称氧化偶联反应。通过对手性酰胺配体的筛选和修饰, 以及对金属铜盐、溶剂、催化当量、氧化剂、添加剂、反应温度等条件的优化后, 获得了最佳反应条件, 即: 5 mol% 的氯化亚铜为催化剂、5 mol% 的 **1-L3** 为手性配体、5 mol% 的 TEMPO 与氧气为氧化剂、二氯甲烷为溶剂, 反应温度为 40 °C。在最佳反应条件下, 我们以良好的产率 (高达 87%) 和对映选择性 (高达 97:3 er) 获得了一系列 C_2 -对称手性 BINOL 化合物。该催化体系为合成 C_2 -对称手性联萘酚 (BINOL) 提供了一种新的合成方法。

第二部分研究工作, 我们以 3-羟基-2-萘甲酸衍生物和 2-萘酚为原料, 开发了一种高效合成 C_1 -对称 BINOLs 的方法。在对金属铜盐、配体、溶剂、温度等进行一系列的考察后, 得到了最优反应条件: 10 mol% 的氯化亚铜为催化剂、10 mol% 的 2,2-二甲基-1,3-丙二胺 **2-L8** 为配体、以 2 mL 甲醇或异丙醇为溶剂在 50 °C 下进行反应。在最佳反应条件下, 以 35-93% 的产率得到了 33 种 C_1 -对称的 BINOLs 化合物。此外, 模型反应 3-羟基-2-萘甲酸甲酯和 2-萘酚的交叉偶联很容易放大到克规模, 产率高达 93%。通过对照实验表明, 在该催化体系中, 2-萘酚衍生物的自偶联反应几乎不发生, 3-羟基-2-萘甲酸衍生物的自偶联比例不超过 10%, 表现出高的化学选择性。最后, 基于 Kozłowski 和 Roithová 的研究工作和高分辨质谱分析, 我们提出了一个可能的反应机理。尽管我们没有获得手性的 C_1 -对称 BINOL, 但是该方法为我们后续研究 C_1 -对称 BINOL 的不对称合成方法奠定了基础。

关键词: BINOLs; 铜催化剂; 胺类配体; 不对称合成; 氧化偶联

Abstract

Chiral 1,1'-bi-2-naphthol (BINOL) and its derivatives (BINOLs) are a class of very important axial chiral compounds, which are present in natural products and bioactive pharmaceutical molecules, and are also used as chiral catalysts or ligands. In particular, C_2 -symmetric chiral binaphthols (BINOL) and their derivatives have been widely used in asymmetric catalysis, including chiral phosphine ligands (BINAP), chiral phosphoric acids (CPA), chiral carbonyl catalysts, etc. In addition, C_1 -symmetric chiral binaphthols with different substituents at the 3,3'-positions have also been proven to exhibit excellent asymmetric catalytic effects, and even in some reactions, their chiral induction ability is superior to that of C_2 -symmetric BINOLs. However, in the past, there has been little attention paid to the species derived from C_1 -symmetric BINOLs, mainly due to the lack of effective preparation methods. Currently, some achievements have been made in the synthesis of these C_1 -symmetric BINOLs and C_2 -symmetric chiral binaphthols (BINOL), but the research on these diversely substituted chiral binaphthols (BINOL) still poses great challenges. Therefore, this thesis focuses on the synthesis of these diversely substituted BINOLs and carries out the following two parts of research work:

In the first part of the research work, we designed and synthesized a series of chiral amide ligands using amino acids as the chiral source, and coordinated them in situ with copper salts to catalyze the asymmetric oxidative coupling reaction of 3-hydroxy-2-naphthoate esters. Through the screening and modification of the chiral amide ligands, as well as the optimization of conditions such as copper salts, solvents, catalyst equivalents, oxidants, additives, and reaction temperature, the optimal reaction conditions were obtained, that is: 5 mol% of cuprous chloride as the catalyst, 5 mol% of **1-L3** as the chiral ligand, 5 mol% of TEMPO and oxygen as the oxidants, dichloromethane as the solvent, and the reaction temperature at 40 °C. Under the optimal reaction conditions, we obtained a series of C_2 -symmetric chiral BINOL compounds with good yield (up to 87%) and enantioselectivity (up to 97:3 er). This catalytic system provides a new method for the synthesis of C_2 -symmetric chiral binaphthol (BINOL).

In the second part of the research work, we developed an efficient method for the synthesis of C_1 -symmetric BINOLs using 3-hydroxy-2-naphthoic acid derivatives and 2-naphthol as raw materials. After a series of investigations on copper salts, ligands, solvents, temperature, etc., the optimal reaction conditions were obtained: using 10 mol% of cuprous chloride as the catalyst, 10 mol% of 2,2-dimethyl-1,3-propanediamine **2-L8** as the ligand, and carrying out the reaction at 50 °C using 2 mL of methanol or isopropanol as the solvent. Under the optimal reaction conditions, 33 kinds of C_1 -symmetric BINOLs compounds were obtained with yields of 35-93%. In addition, the cross-coupling of the model reaction between methyl 3-hydroxy-2-naphthoate and 2-naphthol can be easily scaled up to the gram scale, with a

yield of up to 93%. Through control experiments, it was shown that in this catalytic system, the self-coupling reaction of 2-naphthol derivatives hardly occurs, and the proportion of self-coupling of 3-hydroxy-2-naphthoic acid derivatives does not exceed 10%, showing high chemical selectivity. Finally, based on the research work of Kozłowski and Roithová and high-resolution mass spectrometry analysis, we proposed a possible reaction mechanism. Although we did not obtain chiral C_1 -symmetric BINOL, this method laid the foundation for our subsequent research on the asymmetric synthesis method of C_1 -symmetric BINOL.

Key words: BINOLs; Copper catalyst; Amine ligands; Asymmetric catalysis; Oxidative coupling reaction

目录

摘要.....	I
Abstract	II
目录.....	IV
第 1 章 文献综述.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 C_2 -对称手性 BINOLs 的合成研究进展.....	2
1.2.1 铜在合成 C_2 -对称手性 BINOLs 中的应用.....	2
1.2.2 铁在合成 C_2 -对称手性 BINOLs 中的应用.....	7
1.2.3 钒在合成 C_2 -对称手性 BINOLs 中的应用.....	8
1.2.4 钇在合成 C_2 -对称手性 BINOLs 中的应用.....	10
1.3 C_1 -对称 BINOL 的合成研究进展.....	10
1.3.1 非手性 C_1 -对称 BINOL 的合成研究进展.....	10
1.3.2 铜在合成 C_1 -对称手性 BINOL 中的应用.....	13
1.3.3 铁在合成 C_1 -对称手性 BINOL 中的应用.....	15
1.3.4 钇在合成 C_1 -对称手性 BINOL 中的应用.....	15
1.4 NOBIN 化合物的合成研究进展.....	16
1.5 选题目的及意义.....	18
第 2 章 铜催化的 3-羟基-2-萘甲酸酯不对称氧化偶联反应.....	19
2.1 引言.....	19
2.2 结果与讨论.....	20
2.2.1 反应条件优化.....	20
2.2.2 底物的普适性考察.....	26
2.2.3 反应机理的探究.....	28
2.3 小结.....	29
2.4 实验部分.....	29
2.4.1 试剂及仪器.....	29
2.4.2 手性酰胺配体的合成方法.....	32
2.4.3 反应物的合成方法.....	33
2.4.4 实验步骤.....	35
2.4.5 配体、反应物、产物数据表征.....	36
第 3 章 铜催化的 2-萘酚高选择性氧化交叉偶联反应： C_1 -对称 BINOL 的合成.....	51

3.1 引言	51
3.2 结果与讨论.....	52
3.2.1 反应条件优化	52
3.2.2 底物的普适性考察	54
3.2.3 克级放大反应及产物的衍生	57
3.2.4 反应机理的探究	58
3.3 小结	63
3.4 不对称合成 C_1 -对称的手性 BINOLs 的尝试	64
3.5 实验部分.....	66
3.5.1 试剂及仪器	66
3.5.2 实验步骤	68
3.5.3 手性配体的合成方法	69
3.5.4 反应物的合成方法	70
3.5.5 配体、反应物、产物的数据表征	71
第 4 章 总结与展望.....	85
4.1 总结	85
4.2 展望	85
参考文献.....	87
附录.....	94
致谢.....	203
作者简介.....	204

第 1 章 文献综述

1.1 引言

轴手性联芳基化合物是一类非常重要的有机化合物，广泛存在于许多天然产物和药物活性分子中，也常被用作有机合成中的手性催化剂或配体。如在药学领域，轴手性联芳基化合物因其独特的结构和性质，可以作为手性催化剂^[1, 2]或配体^[3-9]，用于高效构建手性药物分子^[10]。在材料科学领域，由于其具有优异的物理性质和化学稳定性，它们可以用作光学材料、电子材料、磁性材料中的关键组件^[11, 12]。在不对称催化领域，轴手性联芳基化合物已经成为多种反应的优选催化剂，可用于催化各种不对称反应。例如：氢化、氧化、酯化等等。除此之外，轴手性联芳基化合物广泛存在于许多天然产物^[13-15]中，在对其结构和功能进行研究的过程中，有助于发现新的天然产物和药物先导化合物（如图 1-1）。综上所述，轴手性联芳基化合物在药物设计、材料科学、不对称催化、有机合成和天然产物等多个领域中具有重要的应用价值。随着研究的深入，其应用范围将会进一步扩展。

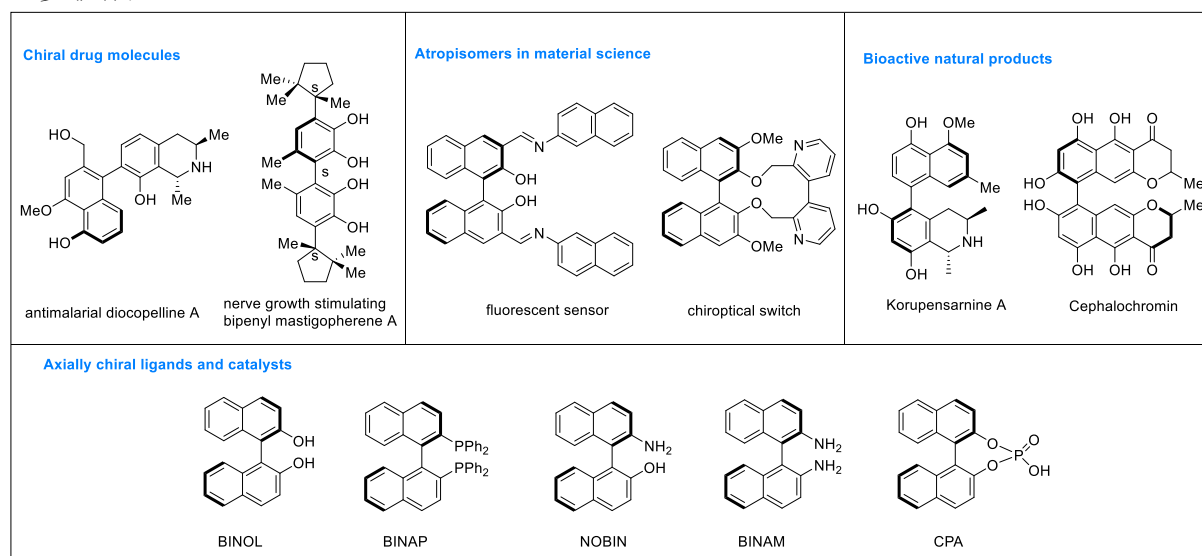


图 1-1 轴手性联芳基化合物代表的例子

Figure 1-1 Examples of axially chiral biaryl compounds

C_2 -对称的手性 1,1'-联-2-萘酚（BINOL）及其衍生物已经广泛的应用于不对称催化领域，包括 BINAM^[16]、BINAP^[17]，手性磷酸（CPA）^[18]，和手性羰基催化剂^[19]等（如图 1-1）。鉴于这些化合物的重要应用价值。在过去的几十年中，研究者们已经建立了许多合成此类化合物的方法，包括基于 Cu^[20]、Fe^[21]、V^[22]、Ru^[23]、和 Mn^[24]的催化体系。

近年来,越来越多的 C_1 -对称手性 BINOL 及其衍生物 (BINOLs) [25] 和 2-氨基-2'-羟基-1,1'-联萘酚 (NOBIN) [26], 在许多不对称催化反应中表现出优异的对映选择性。包括羟醛缩合反应、相转移催化、氢胺化反应等 [27, 28]。这些事实意味着 C_1 -对称手性 BINOLs 和 NOBINs, 将在不对称转化中显示出更大的潜力, 甚至是不可替代的用途。鉴于此类化合物在各个领域的广泛应用, 因此, 开发结构新颖、原料廉价、合成步骤简单的手性配体, 并使其与价格合理的铜催化剂协同工作, 获得多样化的手性 BINOL 产品, 仍然是该领域至关重要的研究课题。

1.2 C_2 -对称手性 BINOLs 的合成研究进展

1.2.1 铜在合成 C_2 -对称手性 BINOLs 中的应用

1978 年, Wynberg [29] 课题组首次发现, 化学计量的硝酸铜与 (*S*)-苯乙胺 **L1** 的组合可催化 2-萘酚在室温下于甲醇中直接不对称氧化偶联, 在反应 20 小时后能以 62% 的产率和 2.8% 的 ee 值得到手性 1,1'-联-2-萘酚 (如图 1-2)。在 1985 年, Brussee [30] 课题组受到 Wynberg 课题组的启发, 也投身该反应的研究。他们发现化学计量的手性胺可大大提高产物 BINOL 的光学纯度, 这一发现为该反应的后续发展奠定了基础。尽管这一结果在如今看来并不显著, 但在当时, 这一研究成果具有重大的历史意义。

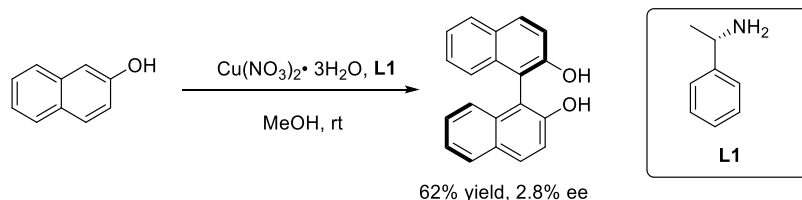


图 1-2 硝酸铜/苯乙胺催化体系

Figure 1-2 Copper nitrate/phenylethylamine catalytic system

1993 年, Kočovský [31] 课题组报道了鹰爪豆碱与氯化铜催化的手性 BINOL 衍生物的合成, 并提出了萘酚的不对称氧化偶联反应机理。该论文中提到将 20 mol% 的鹰爪豆碱配体 **L2** 与 10 mol% 的氯化铜在甲醇中搅拌原位生成络合物后, 加入 1.1 当量的 AgCl 于室温下反应 72 小时, 处理后以 14-80% 的产率和 20-76% 的 ee 值得到一系列手性 BINOL (如图 1-3)。

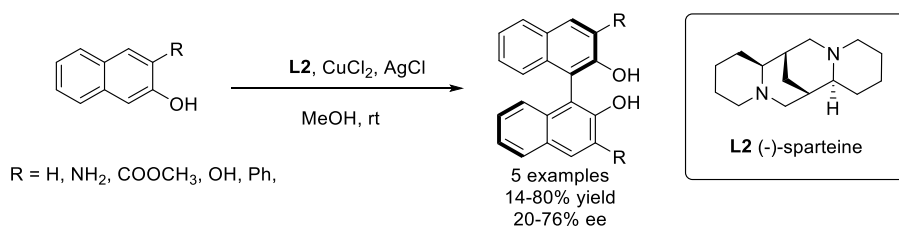


图 1-3 氯化铜/鹰爪豆碱催化体系

Figure 1-3 Copper chloride/(-)-sparteine catalytic system

鹰爪豆碱是一种具有两个三级氮的手性化合物，常被用作有机合成的手性胺配体。1999 年，Nakajima^[32]课题组用 11 mol% 市售的鹰爪豆碱作为配体与 10 mol% CuCl，原位配位，将其作为手性金属催化剂在二氯甲烷溶液中催化 3-羟基-2-萘甲酸酯，并将反应混合物在氧气下加热回流。最后该反应以 47% 的 ee 值得到了相应的联萘二甲酸酯，但产率较低仅有 38%。得到这一结果后，为了提高化学产率和对映选择性，他们以 L-脯氨酸为手性来源，对其进行了一系列的修饰得到配体 **L3** 并将其与 CuCl 原位配位在氧气氛围下，于二氯甲烷溶液中室温反应 24 小时，并对十种不同反应物进行了考察。但该体系只对 3 号位带有酯基的 2-萘酚有较高的对映选择性（如图 1-4）。

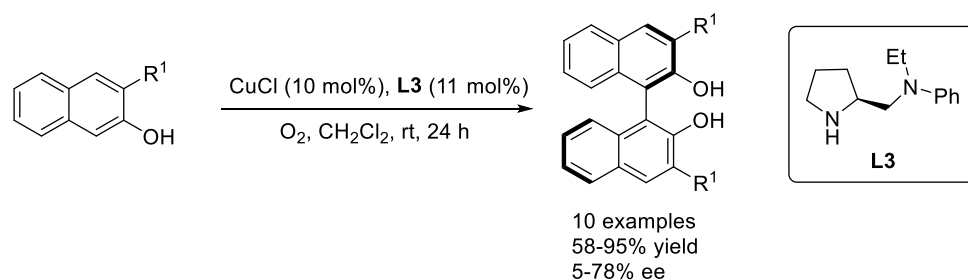


图 1-4 氯化亚铜/手性二胺催化体系

Figure 1-4 cuprous chloride/Chiral diamine catalytic system

2003 年，Kozlowski^[33-35]课题组报道了手性 1,5-二氮杂-顺式-十氢萘 (**L4**) 作为手性配体，并将其用于铜催化的 2-萘酚生物物的对映选择性氧化偶联反应中。该研究表明，手性配体上取代基为缺电子基时，反应的效果比较差。当所选配体是 (**L4a**) 时，能够以良好的产率和对映选择性获得相应的产物。然而这仅对 2-萘酚 3 号位有取代基时能观察到高的立体选择性，而对于其他底物，报道的 ee 值要低得多。后来作者发现，在铜与 1,5-二氮杂-顺式-十氢萘络合物存在下，反应过程中形成的水抑制 2-萘酚的氧化偶联。而分子筛的加入可加速了反应的进行，特别是在反应的早期阶段（如图 1-5）。

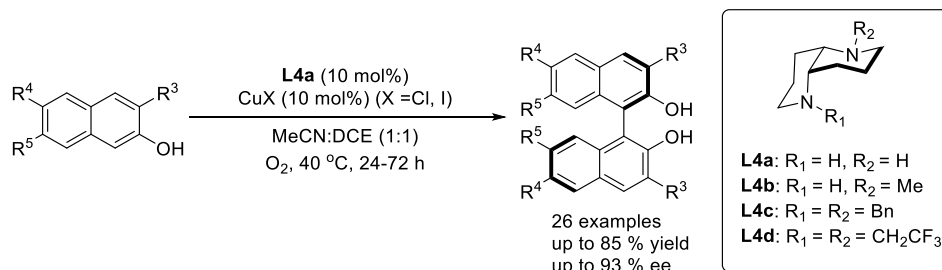


图 1-5 1,5-二氮杂-顺式-十氢萘碘化铜(I)配合物

Figure 1-5 1,5-diaza-cis-decalin copper(I) iodide complex

2003 年，Gao^[36]课题组报道了一种多胺双核铜配合物催化的 2-萘酚的氧化自偶联反应。实验结果表明，这种新型多胺双核铜配合物 (**L5**) 催化 2-萘酚的氧化偶联，具有良好的产率（高达 93%）和高对映选择性（高达 88% 的 ee 值）。然而，该催化剂体系的

主要缺点是催化剂用量大，需要使用 10 mol% 催化剂，且要在 0 °C 下于 CCl₄ 溶剂中的反应 7 天才能达到好的效果（如图 1-6）。

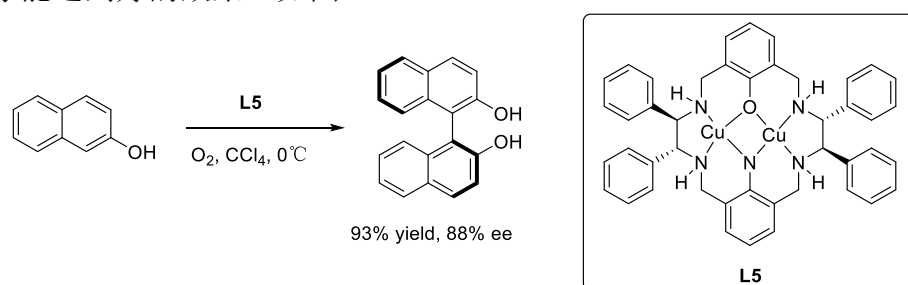


图 1-6 双核铜配合物

Figure 1-6 binuclear copper complex

2004 年，Deok-Chan Ha^[37]课题组报道了 CuCl-手性配体 **L6** (H8-BINAM) 催化的 3-羟基-2-萘甲酸甲酯不对称氧化偶联反应。该反应以二氯甲烷为溶剂，在 0 °C 下进行，以 10 mol% 的 CuCl 和 **L6** 原位生成的络合物催化只需反应 2 天（如图 1-7）。该研究表明在配体的氨基上具有一个 N-(3-戊基)基团的二胺配体 **L6a** 展现出最高的对映选择性，并且偶联反应速率比使用氨基上无取代基的二胺配体 **L6b** 的反应进行得更快。

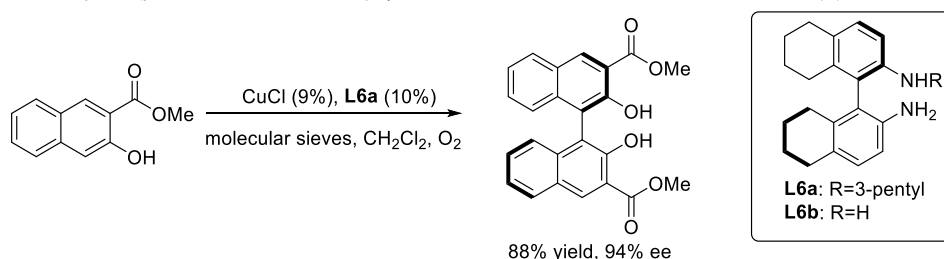


图 1-7 氯化亚铜/H8-BINAM 催化体系

Figure 1-7 Cuprous chloride/H8-BINAM catalytic system

2013 年，Sekar^[16]课题组开发了 (*R*)-BINAM-CuCl 催化体系，用于 2-萘酚衍生物的不对称氧化偶联反应，合成了一系列对映体富集的联萘酚衍生物。在该体系中加入催化量的 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物 (TEMPO)，能大大提高 2-萘酚及其衍生物的不对称氧化偶联反应的反应活性和不对称选择性，并可以使反应温度从原本的 90 °C 降至室温（如图 1-8）。

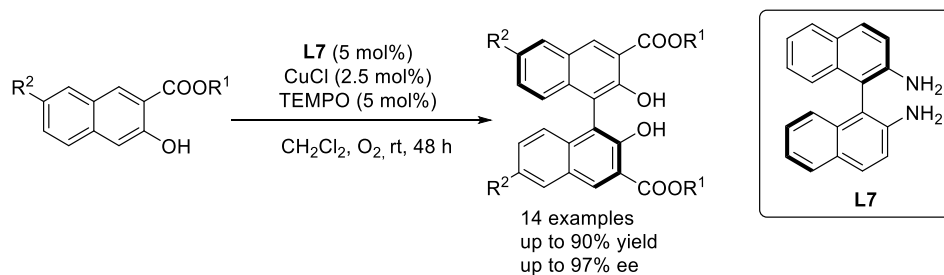


图 1-8 氯化亚铜/1,1'-联萘-2,2'-二胺催化体系

Figure 1-8 Cuprous chloride/1,1'-binaphthyl-2,2'-diamine catalytic system

2014 年, 吴杨杰^[38]课题组合成了一系列新型手性二茂铁胺, 并在 3-羟基-2-萘甲酸甲酯的对映选择性氧化偶联反应中进行了测试。使用 10 mol% 的配体 **L8** 和氯化铜在乙腈中于 15 °C 下反应, 在 4 天内以 79% 的产率和高达 92% 的 ee 值得到相应的产物 (如图 1-9)。

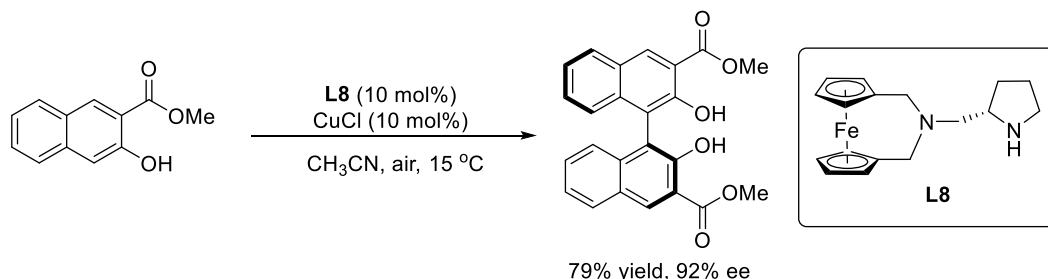


图 1-9 氯化亚铜/手性二茂铁胺催化体系

Figure 1-9 Cuprous chloride/ Chiral ferrocenylamine catalytic system

2015 年, Breuning^[39]课题组采用基于脯氨酸衍生的配体 **L9**, 开展了铜催化的 2-萘酚不对称氧化偶联反应。在该反应体系中, 能够以良好至优异的产率 (72-99%) 以及中等至高的对映选择性 (ee 值为 36-87%) 得到目标产物。此研究表明, 在吡咯烷 5 号位置上的苯基和在氮原子上的小位阻取代基 (例如, 甲基) 对于高立体选择性的手性诱导是必不可少的。在 2-羟基-3-萘甲酸甲酯的偶联中, 当该配体 5 号位取代基为伯胺基团时, 能使该反应对映选择性达到 36% 的 ee 值, 有利于 *R*-对映异构体, 而取代基是仲胺或叔胺基团时 (例如 NMe_2 、 $(S)\text{-NHCH}(\text{Me})\text{Ph}$) 能使反应达到 64% 的 ee 值, 有利于 *S*-对映异构体 (如图 1-10)。

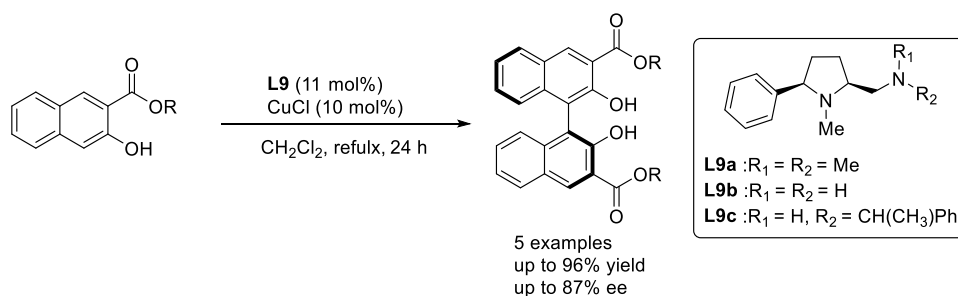


图 1-10 氯化亚铜/5-顺式取代脯氨酸胺催化体系

Figure 1-10 Cuprous chloride/5-cis-substituted prolinamines catalytic system

2022 年, 张志鹏^[20]课题组将具有螯合作用的吡啶甲酸与带有大位阻取代基的轴手性联二萘酚偶联, 设计合成了新型轴手性配体 **L10**。由配体和 CuI 原位制备的铜催化剂能够实现 2-萘酚的不对称氧化偶联, 得到一系列 6,6'-二取代联萘酚, 产率高达 89%, 对映选择性比例高达 96:4。该报道所展现出的结果表明, 配体的羟基与 2-萘酚之间可能形成氢键在过渡态中起着关键作用 (如图 1-11)。

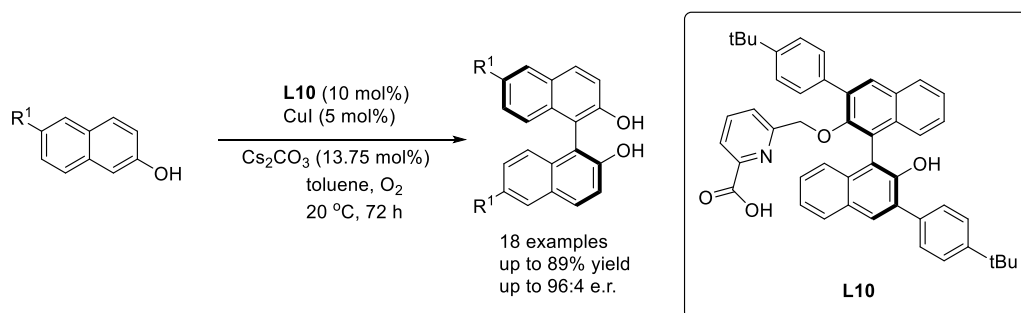


图 1-11 新型轴手性配体

Figure 1-11 Novel Axially Chiral Ligand

2024 年, 张志鹏^[40]课题组报道了一种含有两个吡啶甲酸的轴手性配体 **L11** 与 CuI 形成的新型催化体系。该催化体系能够不对称催化各种 2-萘酚的氧化自偶联和交叉偶联, 以高达 92% 的产率和非常高的对映选择性比例 (99.5:0.5) 合成一系列有价值的二取代 C_2 -和 C_1 -对称 BINOLs (如图 1-12)。

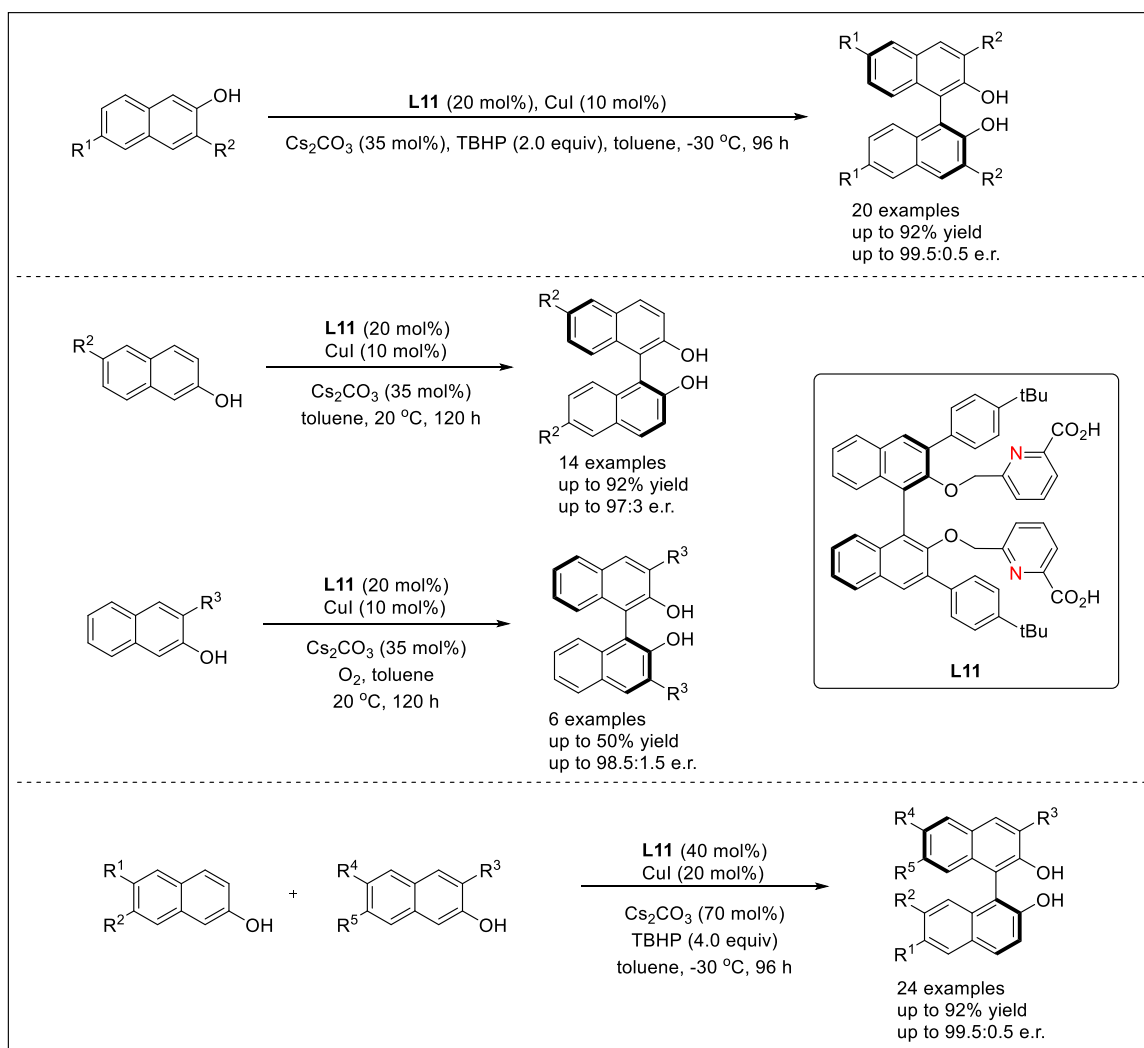


图 1-12 轴手性双核铜催化剂

Figure 1-12 Axially chiral dinuclear copper catalyst

同年 6 月, 张志鹏^[41]课题组又报道了一种新型含喹啉-2-羧酸单元的 BINOL 骨架手性配体 **L12**。该手性配体与铜离子原位二聚配位产生的手性催化剂, 可用于各种 2-萘酚的氧化自偶联和交叉偶联。在最优反应条件下, 该催化体系能以高达 96% 的产率和优异的对映选择性比例 (高达 98:2) 合成了一系列二取代的 C_2 -和 C_1 -对称 BINOLs, (图 1-13)。

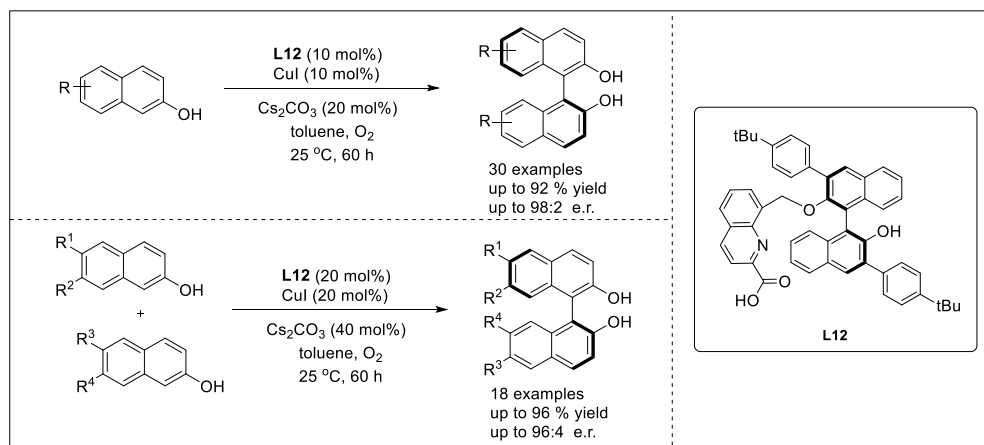


图 1-13 轴手性喹啉-2-羧酸-铜催化剂

Figure 1-13 An Axially Chiral Quinoline-2-Carboxylic Acid-Cu Catalyst

2024 年, 杨尚东^[42]课题组报道了一种手性 α -氨基膦酸酯配体 **L13**, 并将其用于铜催化的 2-萘酚不对称氧化偶联。实验结果表明, **L13** 是一种的优良手性配体。该体系能使反应以良好的产率和对映选择性合成一系列手性 BINOLs。这是手性膦配体在该领域的第一次应用, 并展现出了良好的应用前景 (如图 1-14)。

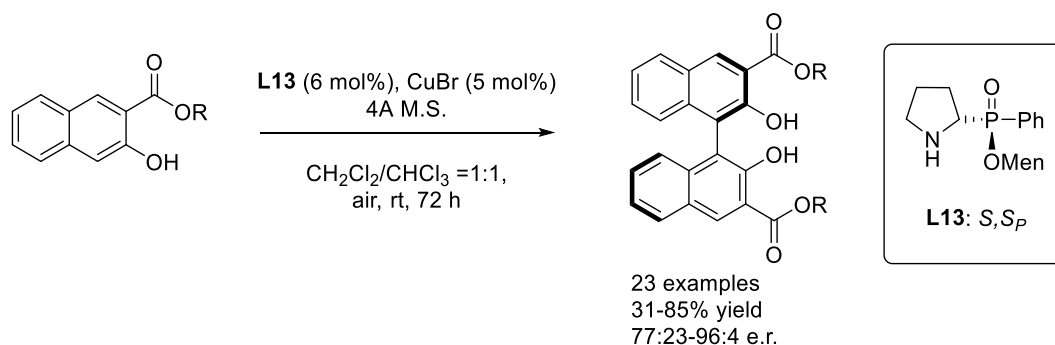


图 1-14 手性 α -氨基膦酸酯配体

Figure 1-14 Chiral α -Amino phosphonates as Ligands

1.2.2 铁在合成 C_2 -对称手性 BINOLs 中的应用

除铜外, 过渡金属铁也在该领域有着不小的突破。2019 年, Ishiharai^[43]课题组报道了手性氧化膦-Fe(II)配合物催化的 2-萘酚的不对称选择性氧化偶联反应。该体系以稳定的氧化膦-Fe(II)配合物作为催化剂, 以叔丁基过氧化氢作为氧化剂, 在最佳反应条件下,