

钯催化硼-碳和硼-杂原子键构建一锅法合成双官能团化邻-碳硼烷^{*}

葛懿修^a 邱早早^{*a} 谢作伟^{a,b}

(^a 中国科学院上海有机化学研究所沪港化学合成联合实验室 上海 200032)

(^b 香港中文大学化学系 中国香港)

摘要 碳硼烷是由碳氢和硼氢顶点组成的笼状分子,在医药、能源和材料等领域有着重要应用,但目前在碳硼烷硼顶点引入杂原子取代基的方法还较为有限。基于此,本工作从 3-碘-邻-碳硼烷出发,通过钯催化烯基化、金属迁移及后续与杂原子亲核试剂的偶联反应,一锅法构筑硼碳键和硼杂原子键,成功实现了一系列新型 3-烯基-4-胺基/烷氧基/烷(芳)硫基-邻-碳硼烷衍生物的合成。

关键词 碳硼烷;钯催化;金属迁移;硼-碳键;硼-杂原子键

Pd-Catalyzed One-Pot Synthesis of Difunctionalized *o*-Carboranes via Construction of B—C and B—Heteroatom Bonds^{*}

Ge, Yixiu^a Qiu, Zaozao^{*a} Xie, Zuowei^{a,b}

(^a Shanghai-Hong Kong Joint Laboratory in Chemical Synthesis, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

(^b Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, China)

Abstract Icosahedral carboranes are carbon-boron molecular clusters, sharing many features with benzene such as aromaticity, high thermal and chemical stability. On the other hand, carboranes have their own unique characteristics like spherical geometry and three-dimensional electronic delocalization. These properties render carboranes unique building blocks for various applications ranging from versatile ligands to functional materials to medicine. In this regard, functionalization of carboranes, particularly regioselective functionalization of cage *B*-vertexes has recently received much attention. Based on our recently developed Pd-catalyzed iodine-migration on *o*-carborane cage, a Pd-catalyzed regioselective difunctionalization of 3-iodo-*o*-carborane in a one-pot manner has been achieved to afford a series of 3-alkenyl-4-Nu-*o*-carboranes (Nu = arylamino, alkoxyl, alkyl and arylthio) in 47%~99% yields. This protocol combines the sequential activation of cage B(3)—I and B(4)—H bonds by Pd migration, as well as further Pd-catalyzed transformation of B(4)—I bond, leading to the construction of B—C and B—Heteroatom bonds. A general procedure for the synthesis of 3-alkenyl-4-Nu-*o*-carboranes is described as follows: to a tetrahydrofuran (THF) solution (1 mL) of NuH (1.0 mmol) was added base (1.0 mmol) at 0 °C under an atmosphere of dry nitrogen. The reaction mixture was stirred for another 10 min to obtain the NuM solution (NuM = ArNHMgBr, base = EtMgBr; NuM = Ar₂NLi, base = ^tBuLi). Another oven-dried Schlenk flask equipped with a stir bar was charged with 3-iodo-*o*-carborane (**1**, 27 mg, 0.1 mmol), Pd(PPh₃)₄ (12 mg, 0.01 mmol), diphenylacetylene (89 mg, 0.5 mmol) and dry toluene (1 mL) under an atmosphere of dry nitrogen. The flask was closed, and stirred at 80 °C for 72 h. Then, the resulting solution was cooled to 0 °C, to which was slowly added NuM (0.15 mmol) (NuM = ArNHMgBr, Ar₂NLi, ^tBuONa and R₃SiNa). The reaction mixture was warmed to room temperature, and stirred at 80 °C for 24 h. After quenching with water (1 mL) and extraction with ethyl acetate (5 mL × 3), the organic portions were combined and concentrated to dryness *in vacuo*. The residue was subjected to flash column chromatography on silica gel (300~400 mesh) using *n*-hexane as eluent to give the product.

Keywords carborane; palladium catalysis; metal migration; B—C bond; B—Heteroatom bond

1 引言

碳硼烷是一类由碳氢和硼氢组成的二十面体簇合物,它们与苯有着许多相似的性质,例如疏水性、芳香

性、优异的热稳定性和化学稳定性。另一方面,碳硼烷有其独有的性质,例如几何球面、三维电子离域等^[1]。这些特质使碳硼烷及其衍生物得到了广泛的应用,例如:在生物医药领域,碳硼烷因其较高的硼含量可被用作硼

^{*} Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

^{*} E-mail: qiuazz@sioc.ac.cn

Received December 29, 2021; published February 7, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 92056106), and the Hong Kong Research Grants Council (No. 14305018).

^{*} 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞。

国家自然科学基金(No. 92056106)和香港研究资助局(No. 14305018)资助项目。

中子俘获疗法(BNCT)试剂^[2];在材料科学领域,作为大体积的吸电子基团,碳硼烷在超分子材料^[3]、荧光材料^[4]等方面都具有广泛的应用;另外,在催化合成领域,碳硼烷可被用作配体或是特殊取代基,有着重要的应用价值^[5].为了拓展其在各方面的应用,高效获取碳硼烷官能化衍生物已成为碳硼烷化学领域的重要研究方向^[6].而在邻、对、间-三种异构体中,邻-碳硼烷由于其相对廉价易得而得到了深入研究^[7].近年来,过渡金属催化的硼顶点官能团化方法得到了迅速的发展,为取代碳硼烷衍生物的合成提供了有效的方法^[8].虽然由 B—H 键活化直接构建 B—Heteroatom 键的合成策略目前可以直接实现邻-碳硼烷 B(3,6)-, B(4,5,7,11)-和 B(8,9,10,12)-位的系列选择性卤化^[9]、硼基化^[10]、羟基化^[11]、酰氧基化^[12]、烷/芳氧基化^[13]、胺基化^[14]、酰胺化^[15]、硫基化^[16]等过程,但上述方法在实现多取代时都只能引入同种取代基.通过一步反应形成不同类型 B—C 和 B—Heteroatom 键构建复杂官能团化碳硼烷的方法还较为少见^[17].

3-卤代-邻-碳硼烷作为重要的硼顶点官能团化起始底物^[18],可以用于 B—Heteroatom 键的高效构建:3-碘-邻-碳硼烷能与酰胺发生 Pd 催化的类 Buchwald-Hartwig 偶联反应,制备邻-碳硼烷的酰胺衍生物(图 1a)^[19];而 3-溴/碘-邻-碳硼烷与亲核性较弱的胺或醇之间的 Pd 催化偶联反应需要在 SPhos 配体的存在下才能进行,得到 3-位硼氮或硼氧偶联的邻-碳硼烷衍生物(图 1b)^[20];而对于硫基化过程,目前仅有 3-碘-邻-碳硼烷与三异丙基硅基取代硫醇的钯催化硼硫偶联这一例报道(图 1c)^[21].本工作组最近报道了钯迁移反应^[22]实现 3-碘-邻-碳硼烷选择性双官能团化,可以通过一锅法反应合成含有两个不同取代基的碳硼烷衍生物^[23].基于此过程,我们继续研究了一锅法构建 B—C 和 B—Heteroatom 键的方法,本文将报道我们在此方向取得的研究进展.

2 结果与讨论

2.1 钯催化一锅法制备 3-烯基-4-胺基-邻-碳硼烷

我们首先尝试以一级胺为起始原料一锅法构筑 B—C 键和 B—N 键.在 10 mol% Pd(PPh₃)₄ 催化剂存在下,3-碘-邻-碳硼烷(**1**)和 5 equiv.二苯乙炔的甲苯溶液于 80 °C 加热 72 h,可以实现 3-碘-邻-碳硼烷的完全转化,得到碘迁移产物 3-(*cis*-PhC=CHPh)-4-I-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (**2**)^[22].在碘迁移步骤完成后,向反应体系中直接加入芳胺、无机碱和 SPhos、DavePhos 等配体,仅能观察到微量的目标偶联产物生成^[18].我们接下来考虑加大胺基化试剂的亲核性,尝试胺基金属试剂的反应性.首先以 PhNH₂ 作为模板底物进行条件筛选,结果如表 1 所示.使用 1.5 equiv.的 PhNHLi(由 PhNH₂ 与 1 equiv.的 ⁿBuLi 原位反应制备),能以 49%的收率得到目标产物 3-(*cis*-

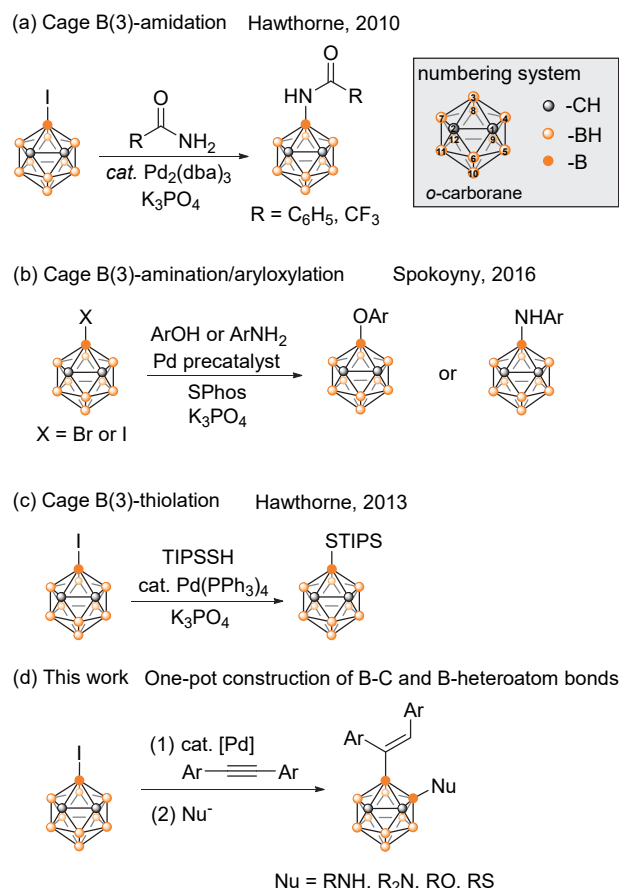


图 1 钯催化 3-卤代-邻-碳硼烷的 B—Heteroatom 键构建

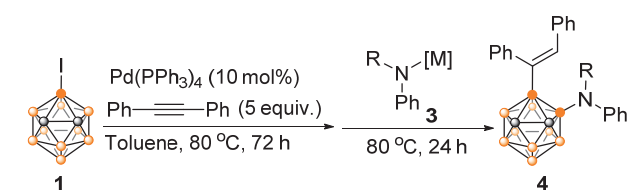
Figure 1 Palladium catalyzed B—Heteroatom bond construction from 3-halo-o-carborane

PhC=CHPh)-4-PhNH-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (**4a**);而 4 equiv.的 PhNHLi 则会使 **1** 完全脱硼(表 1, Entries 1, 2).将 PhNHLi 替换为 PhNHNa(由 PhNH₂ 与 1 equiv. NaH 原位反应制备)或 PhNHMgBr(由 PhNH₂ 与 1 equiv. EtMgBr 原位反应制备),能分别以 44%和 87%的核磁收率得到 **4a**(表 1, Entries 3, 4).减少 PhNHMgBr 的用量会导致反应不完全,而增大 PhNHMgBr 的用量会导致脱硼,都会造成反应收率降低(表 1, Entries 5~7).基于以上结果,确定了一级胺的最优反应条件为 Entry 4,此条件的分离收率为 74%.对于二级胺,以 Ph₂NH 作为模板底物进行条件筛选工作.加入 1.5 equiv.的 Ph₂NMgBr 后第二步反应未能进行(表 1, Entry 10);而使用 1.5 equiv.的 Ph₂NLi 能以 55%的核磁收率得到目标产物 3-(*cis*-PhC=CHPh)-4-Ph₂N-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (**4h**)(表 1, Entry 8).在此基础上延长反应时间至 48 h,则能以 60%的核磁收率得到目标产物,此条件下的分离收率为 47%(表 1, Entry 9).

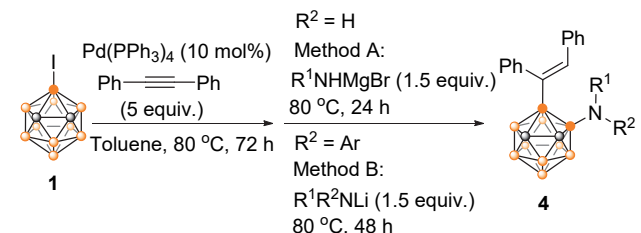
在最佳反应条件下,进一步研究了反应的底物适用范围(表 2).在一级胺的格氏试剂 R¹NH₂MgBr 的反应中,一级芳胺能以中等到良好的收率得到目标产物 **4a**~**4f**.反应受空间位阻的影响较大:当苯环上带有邻位或间位

表1 一锅法构筑 B—C 键和 B—N 键反应的条件筛选^a

Table 1 Optimization of reaction conditions for one-pot construction of B—C and B—N Bonds



Entry	R	[M]	equiv. of 3	Yield ^b / % of 4
1	H	Li	1.5	49
2	H	Li	4.0	— ^c
3	H	Na	1.5	44
4	H	MgBr	1.5	87 (74) ^d
5	H	MgBr	1.2	75
6	H	MgBr	2.0	73
7	H	MgBr	3.0	69
8	Ph	Li	1.5	55
9 ^e	Ph	Li	1.5	60 (47) ^d
10	Ph	MgBr	1.5	N.R.

^a Reactions were conducted on a 0.1 mmol scale of **1** in 1.0 mL of toluene.^b Yield determined by ¹H NMR spectroscopy using Cl₂CHCHCl₂ as an internal standard. ^c Deboronation of **2**. ^d Isolated yield. ^e Reaction time of the second step was prolonged to 48 h.表2 一锅法合成 3-烯基-4-氨基-邻-碳硼烷^aTable 2 Substrate scope for one-pot synthesis of 3-alkenyl-4-amino-*o*-carboranes

Entry	R ¹	R ²	4	Yield ^b / %
1	Ph	H	4a	74
2 ^c	<i>o</i> -Me-C ₆ H ₄	H	4b	58
3	<i>m</i> -Me-C ₆ H ₄	H	4c	65
4	<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄	H	4d	82
5 ^{c,d}	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄	H	4e	61
6	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	H	4f	75
7	<i>p</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄	H	—	N.R.
8	2-Nap	H	4g	83
9	4-Py	H	—	N.R.
10	^t Bu	H	—	Messy
11	Bn	H	—	Messy
12	Ph	Ph	4h	47
13	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄	4i	51
14	Ph	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	4j	60

^a Reactions were conducted on a 0.1 mmol scale of **1** in 1.0 mL of toluene.^b Isolated yield. ^c Reaction time of the second step was prolonged to 48 h. ^d 3 equiv. of **3e**.

取代基时, 反应收率有所下降(表 2, Entries 1~4). 同时, 电子效应也会显著影响反应: 当苯环对位带有给电子的甲基时, 目标产物 **4d** 的分离收率有小幅升高(82%), 而带有强给电子甲氧基时, 反应只以 61% 的分离收率得到产物 **4e**, 且反应体系中可通过 ¹¹B NMR 谱观察到部分脱硼产物的生成; 当苯环对位上带有吸电子的氟取代基时, 反应能以 75% 的分离收率得到目标产物 **4f**; 而对位三氟甲基则造成第二步反应无法进行, 这可能是由于强吸电子的对位三氟甲基显著降低了苯胺基格氏试剂的亲核性(表 2, Entries 4~7). 萘环取代的一级芳胺也适用于本反应, 并能以 83% 分离收率得到目标产物 **4g**; 但吡啶基取代芳胺则无法进行第二步反应(表 2, Entries 8, 9). 而烷基胺格氏试剂反应后的体系都非常复杂, 无法得到目标产物(表 2, Entries 10, 11). 另一方面, 二级芳胺锂盐的反应只能以一般的收率得到目标产物 **4h**~**4j**(表 2, Entries 12~14).

化合物 **4** 都通过 ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹¹B NMR 谱及高分辨质谱进行了表征. 其中 **4a**, **4d** 和 **4h** 的结构都经 X-ray 单晶衍射得到了确认(图 2~4). 化合物 **4h** 的氮原子周围三个键角的总和是 360°, 呈平面三角形的几何构型.

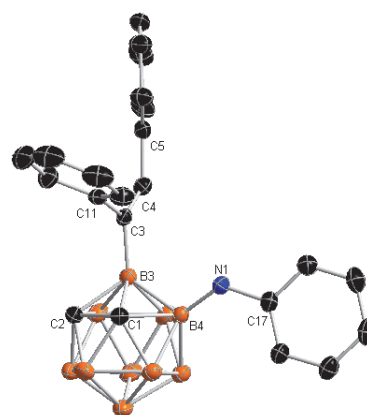


图2 4a 的分子结构

Figure 2 Molecular structure of 4a

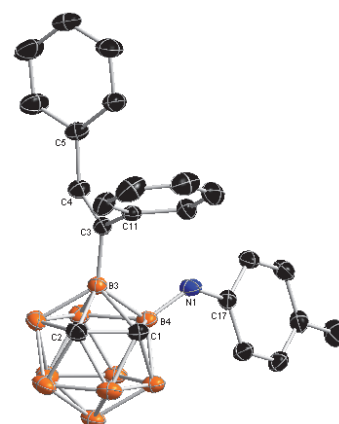


图3 4d 的分子结构

Figure 3 Molecular structure of 4d

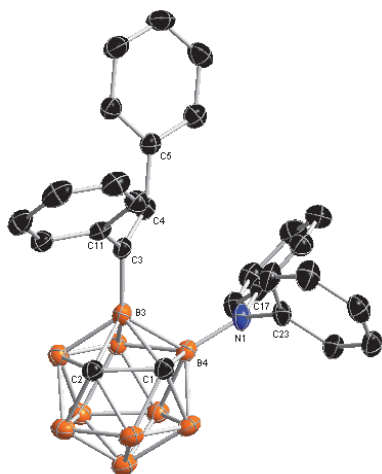


图 4 4h 的分子结构

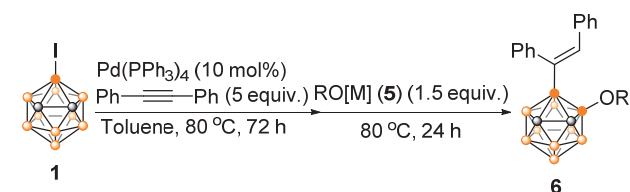
Figure 4 Molecular structure of 4h

2.2 钯催化一锅法制备 3-烯基-4-烷氧基-邻-碳硼烷

在接下来的一锅法构筑 B—C 键和 B—O 键的研究中, 首先以苯酚金属试剂作为模板底物进行反应性研究. 然而在第二步偶联反应中不论使用 PhONa 或 PhOMgBr(由 1 equiv. PhOH 与 EtMgBr 反应制备), B—O 偶联均未发生. 随后尝试了烷基醇钠 MeONa, 反应只能得到脱碘副产物 3-(*cis*-PhC=CHPh)-1,2-C₂B₁₀H₁₁; 而 ^tBuONa 能以 51% 的分离收率得到目标产物 **6a**, 且碘迁移中间产物 3-(*cis*-PhC=CHPh)-4-I-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (**2**) 难以转化完全(表 3).

表 3 一锅法构筑 B—C 键和 B—O 键^a

Table 3 One-pot construction of B—C and B—O bonds



Entry	RO[M]	6	Yield ^b /%
1	PhONa	—	N.R.
2	PhOMgBr	—	N.R.
3	MeONa	—	— ^c
4 ^d	^t BuONa	6a	51

^a Reactions were conducted on a 0.1 mmol scale of **1** in 1.0 mL of toluene.

^b Isolated yield. ^c 3-(*cis*-PhC=CHPh)-1,2-C₂B₁₀H₁₁ was obtained. ^d Reaction time of the second step was prolonged to 72 h.

化合物 **6a** 通过 ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹¹B NMR 谱及高分辨质谱进行了表征. 其结构也经 X-ray 单晶衍射得到了确认(图 5).

2.3 钯催化一锅法制备 3-烯基-4-烷/芳硫基-邻-碳硼烷

以烷基或芳基硫醇钠作为底物, 进一步研究了一锅

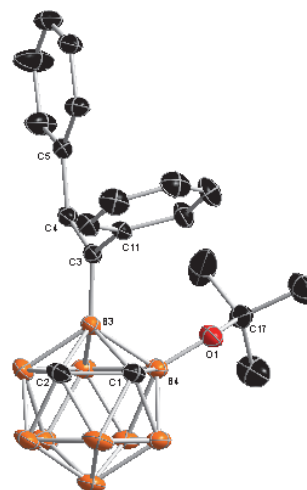


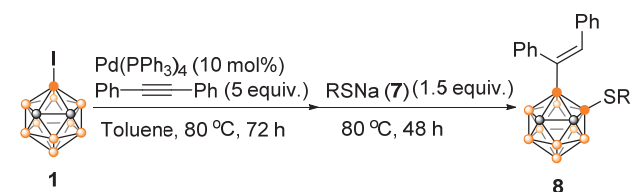
图 5 6a 的分子结构

Figure 5 Molecular structure of 6a

法构筑 B—C 键和 B—S 键的反应. 烷基硫醇钠和芳基硫酚钠都能很好地参与第二步偶联, 以中等到优秀的收率得到目标产物 **8a**~**8f**. 当使用烷基硫醇钠作为底物时, 需要较长的反应时间才能使中间产物 3-(*cis*-PhC=CHPh)-4-I-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (**2**) 完全转化, 而异丙基硫醇钠还需要更高的反应温度. 且大位阻基团对反应较为不利, 随着位阻增大, 使用甲基、乙基或异丙基硫醇钠分别以 99%, 81% 或 78% 的分离收率得到目标产物 **8a**~**8c** (表 4, Entries 1~3). 使用苯硫酚钠能以 99% 的分离收率得到 B(4)-苯硫基化产物 **8d** (表 4, Entry 4). 而当苯环对位上带有给电子的甲氧基或吸电子的氟取代基时, 反应能以 62% 和 66% 的收率分别得到目标产物 **8e** 和 **8f** (表 4, Entries 5, 6); 而苯环对位带有强吸电子的三氟甲基时, 第二步偶联反应无法进行. 这可能也是由于强吸电子的

表 4 一锅法构筑 B—C 键和 B—S 键^a

Table 4 One-pot construction of B—C and B—S bonds



Entry	R	8	Yield ^b /%
1 ^c	Me	8a	99
2 ^c	Et	8b	81
3 ^{c,d}	ⁱ Pr	8c	77
4	Ph	8d	99
5	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄	8e	62
6	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	8f	66
7	<i>p</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄	—	N.R.

^a Reactions were conducted on a 0.1 mmol scale of **1** in 1.0 mL of toluene;

^b Isolated yield; ^c Reaction time of the second step was prolonged to 7 d;

^d Reaction temperature of the second step was increased to 130 °C.

对位三氟甲基显著降低了芳基硫醇钠的亲核性(表 4, Entry 7).

化合物 **8** 通过 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR 谱及高分辨质谱进行了表征. 其中 **8a** 的结构经 X-ray 单晶衍射得到了确认(图 6).

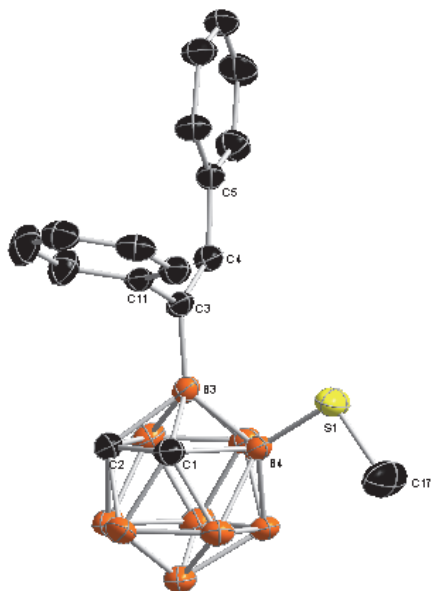


图 6 **8a** 的分子结构

Figure 6 Molecular structure of **8a**

2.4 反应机理讨论

我们提出了反应机理如图 7, 反应首先由 3-碘-邻-碳硼烷中的 B(3)—I 键对 Pd(0) 的氧化加成启动, 此步骤是一个可逆的过程, 其平衡偏向于还原消除一侧^[21]; 炔烃插入 Pd—B(3) 键得到了二价钯中间体 **B**; 随后钯片段由 *exo*-烯基碳向 B(4) 顶点迁移得到了中间体 **C**, 此过程在热力学上十分有利^[20]; 中间体 **C** 发生还原消除生成中间产物 **2** 和 Pd(0) 物种. 另一方面, 在加入亲核试剂后, 其与中间体 **C** 的 Pd—I 进一步发生转金属过程得到 B-Pd-Heteroatom 物种 **D**, 再通过还原消除生成 B—Heteroatom 偶联产物. 反应中金属迁移步骤(**B** 至 **C**)的区域选择性则可能是由于 B(4)—H 键较 B(8)—H 键极性更强, 导致所得的 B—H—>Pd 物种更加稳定所致. 而在 B—Heteroatom 偶联步骤中, 烷/芳烷基化、胺基化过程效果优于烷氧基化, 其原因可以通过亲核试剂与钯中心的软硬酸碱理论解释, 即较软的 Pd(II) 金属中心与较硬的烷氧基碱匹配度较低, 使得其中间体 **D** 生成困难.

3 结论

首先利用 3-碘-邻-碳硼烷与二苯乙炔在零价钯催化下引发反应, 通过金属钯在碳硼烷笼上的迁移以及后续亲核试剂的加入, 成功实现了一锅法邻-碳硼烷的 B(3)-烯基化和 B(4)-胺基/烷氧基/烷(芳)烷基化的双官能

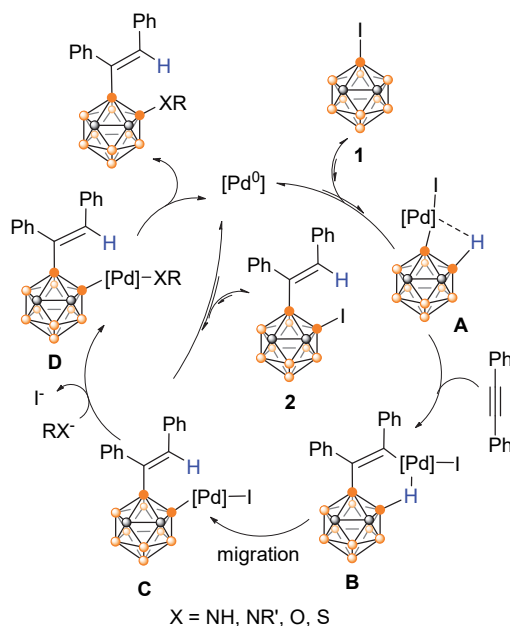


图 7 金属迁移及硼-杂原子偶联反应机理

Figure 7 Metal migration and B—heteroatom coupling reaction mechanism

团化过程. 反应中胺基/烷氧基/烷(芳)硫基金属试剂都能参与第二步钯催化硼-杂原子偶联, 通过钯迁移实现一锅法构筑硼碳键和硼杂原子键, 合成含有两个不同取代基的邻-碳硼烷衍生物.

4 实验部分

以 **4a** 的合成为例: 在手套箱中称取 PhNH_2 (93 mg, 1.0 mmol) 溶于 1 mL 四氢呋喃(THF), 在 0 °C 下加入乙基溴化镁(1.0 mmol, 1.0 mol/L in THF, 1 mL)溶液, 搅拌 10 min, 得到 PhNHMgBr 澄清溶液待用.

在手套箱中依次称取 3-碘-邻-碳硼烷 **1** (27 mg, 0.1 mmol), 四(三苯基膦)钯(12 mg, 0.01 mmol)和二苯乙炔(89 mg, 0.5 mmol)加入到 25 mL 具聚四氟乙烯旋塞的 Schlenk 管中, 加入 1 mL 甲苯后密封反应体系, 于 80 °C 加热搅拌 72 h. 随后将反应液冷却至 0 °C, 向反应体系中缓慢滴加 PhNHMgBr (0.15 mmol, 0.5 mol/L in THF, 0.3 mL). 将反应体系于 80 °C 加热搅拌 24 h. 反应结束后, 加 1 mL 水淬灭, 用乙酸乙酯(5 mL $\times$ 3)萃取. 有机相合并, 用无水硫酸钠干燥、过滤、浓缩. 粗产物用硅胶柱层析分离(正己烷作为淋洗剂), 得到白色固体 **4a** (30 mg, 74%).

References

- [1] *Carboranes*, 3rd ed., Ed.: Grimes, R. N., Elsevier, Oxford, U. K., 2016.
- [2] For selected reviews in applications in medicine, see: (a) Hawthorne, M. F.; Maderna, A. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3421. (b) Scholz, M.; Hey-Hawkins, E. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7035. (c) Stockmann, P.; Gozzi, M.; Kuhnert, R.; Sárosi, M. B.; Hey-Hawkins, E. *Chem. Soc.*

- Rev. **2019**, *48*, 3497.
- [3] (a) Yang, X.; Jiang, W.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9719. (b) Jude, H.; Disteldorf, H.; Fischer, S.; Wedge, T.; Hawkrigge, A. M.; Arif, A. M.; Hawthorne, M. F.; Mudiman, D. C.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12131. (c) Koshino, M.; Tanaka, T.; Solin, N.; Suenaga, K.; Isobe, H.; Nakamura, E. *Science* **2007**, *316*, 853. (d) Dash, B. P.; Satapathy, R.; Gaillard, E. R.; Maguire, J. A.; Hosmane, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6578. (e) Bauduin, P.; Prevost, S.; Farràs, P.; Teixidor, F.; Diat, O.; Zemb, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5298. (f) Cioran, A. M.; Musteti, A. D.; Teixidor, F.; Krpetić, Ž.; Prior, I. A.; He, Q.; Kiely, C. J.; Brust, M.; Viñas, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 212. (g) Brusselle, D.; Bauduin, P.; Girard, L.; Zaulet, A.; Viñas, C.; Teixidor, F.; Ly, I.; Diat, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12114. (h) Schwartz, J. J.; Mendoza, M. A.; Wattanatorn, N.; Zhao, Y.; Nguyen, V. T.; Spokoyny, A. M.; Mirkin, C. A.; Baše, T.; Weiss, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5957. (i) Fisher, S. P.; Tomich, A. W.; Lovera, S. O.; Kleinsasser, J. F.; Guo, J.; Asay, M. J.; Nelson, H. M.; Lavallo, V. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8262. (j) Cui, P.-F.; Lin, Y.-J.; Li, Z.-H.; Jin, G.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8532. (k) Cui, P.-F.; Liu, X.-R.; Guo, S.-T.; Lin, Y.-J.; Jin, G.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5099.
- [4] (a) Núñez, R.; Tarrés, M.; Ferrer-Ugalde, A.; de Biani, F. F.; Teixidor, F. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14307. (b) Fisher, S. P.; Tomich, A. W.; Lovera, S. O.; Kleinsasser, J. F.; Guo, J.; Asay, M. J.; Nelson, H. M.; Lavallo, V. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8262. (c) Keener, M.; Hunt, C.; Carroll, T. G.; Kappel, V.; Dobrovetsky, R.; Hayton, T. W.; Ménard, G. *Nature* **2020**, *577*, 652. (d) Jung, D.; Saleh, L. M. A.; Berkson, Z. J.; El-Kady, M. F.; Hwang, J. Y.; Mohamed, N.; Wixtrom, A. I.; Titarenko, E.; Shao, Y.; McCarthy, K.; Guo, J.; Martini, I. B.; Kraemer, S.; Wegener, E. C.; Saint-Cricq, P.; Ruehle, B.; Langeslay, R. R.; Delferro, M.; Brosmer, J. L.; Hendon, C. H.; Gallagher-Jones, R.; Rodriguez, J.; Chapman, K. W.; Miller, J. T.; Duan, X.; Kaner, R. B.; Zink, J. I.; Chmelka, B. F.; Spokoyny, A. M. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 341. (e) Núñez, R.; Romero, I.; Teixidor, F.; Viñas, C. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5147. (f) Mukherjee, S.; Thilagar, P. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1070. (g) Wei, X.; Zhu, M.-J.; Cheng, Z.; Lee, M.; Yan, H.; Lu, C.; Xu, J.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 3162.
- [5] For selected reviews in applications in organometallic/coordination chemistry, see: (a) Xie, Z. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 23. (b) Yao, Z.-J.; Jin, G.-X. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2522. (c) Fisher, S. P.; Tomich, A. W.; Guo, J.; Lavallo, V. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1684.
- [6] (a) Grimes, R. N. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5939. (b) Olid, D.; Núñez, R.; Viñas, C.; Teixidor, F. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3318. (c) Dziedzic, R. M.; Spokoyny, A. M. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 430. (d) Qiu, Z.; Ren, S.; Xie, Z. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 299. (e) Zhao, D.; Xie, Z. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *314*, 14. (f) Zhang, X.; Yan, H. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *378*, 466. (g) Mu, W.; Cheng, R.; Shang, Y.; He, R.; Li, D.; Fu, M. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 1327 (in Chinese). (母伟花, 程瑞蛟, 尚英伟, 贺仁泽, 李冬丽, 傅冕, 有机化学, **2018**, *38*, 1327.) (h) Xu, X.; Cheng, R.; Qiu, Z.; Pan, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 3078 (in Chinese). (许新彬, 程若飞, 邱早早, 潘成岭, **2018**, *38*, 3078.) (i) Mu, W.; Ma, Y.; Fang, D.; Wang, R.; Zhang, H. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 55 (in Chinese). (母伟花, 马瑶, 方德彩, 王蓉, 张海娜, 化学学报, **2018**, *76*, 55.)
- [7] (a) Zakharkin, L. I.; Stanko, V. I.; Brattsev, V. A.; Chapovskii, Y. A.; Struchkov, Y. T. *Russ. Chem. Bull.* **1963**, *12*, 1911. (b) Zakharkin, L. I.; Stanko, V. I.; Brattsev, V. A.; Chapovskii, Y. A.; Okhlobystin, O. Y. *Russ. Chem. Bull.* **1963**, *12*, 2074. (c) Heying, T. L.; Ager, J. W.; Clark, S. L.; Mangold, D. J.; Goldstein, H. L.; Hillman, M.; Polak, R. J.; Szymanski, J. W. *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1089. (d) Fein, M. M.; Bobinski, J.; Mayes, N.; Schwartz, N.; Cohen, M. S. *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1111.
- [8] (a) Quan, Y.; Qiu, Z.; Xie, Z. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2795. (b) Quan, Y.; Xie, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3660. (c) Au, Y. K.; Xie, Z. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 879. (d) Qiu, Z.; Xie, Z. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 4065. (e) Lian, L.; Yin, J.; Lin, C.; Ye, K.; Yuan, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 3249 (in Chinese). (连凌霄, 尹静怡, 林彩霞, 叶克印, 袁耀锋, 有机化学, **2021**, *41*, 3249.) (f) Zhang, H.; Qiu, Z.; Xie, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 3203 (in Chinese). (张慧芳, 邱早早, 谢作伟, 有机化学, **2020**, *40*, 3203.) (g) Liu, X.-R.; Cui, P.-F.; Guo, S.-T.; Yuan, R.-Z.; Jin, G.-X. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 4349.
- [9] Zhang, Z.-Y.; Zhang, X.; Yuan, J.; Yue, C.-D.; Meng, S.; Chen, J.; Yu, G.-A.; Che, C.-M. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5037.
- [10] Cheng, R.; Qiu, Z.; Xie, Z. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14827.
- [11] (a) Lyu, H.; Quan, Y.; Xie, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 11840. (b) Guo, S.-T.; Cui, P.-F.; Yuan, R.-Z.; Jin, G.-X. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 2412.
- [12] (a) Li, C.-X.; Zhang, H.-Y.; Wong, T.-Y.; Cao, H.-J.; Yan, H.; Lu, C.-S. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5178. (b) Cao, K.; Xu, T.-T.; Wu, J.; Jiang, L.; Yang, J. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11446.
- [13] (a) Dziedzic, R. M.; Martin, J. L.; Axtell, J. C.; Saleh, L. M. A.; Ong, T.-C.; Yang, Y.-F.; Messina, M. S.; Rheingold, A. L.; Houk, K. N.; Spokoyny, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7729. (b) Cui, C. X.; Zhang, J.; Qiu, Z.; Xie, Z. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 1380. (c) Au, Y. K.; Lyu, H.; Quan, Y.; Xie, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6940.
- [14] (a) Lyu, H.; Quan, Y.; Xie, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12727. (b) Au, Y. K.; Zhang, J.; Quan, Y.; Xie, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4148.
- [15] (a) Han, G. U.; Baek, Y.; Lee, K.; Shin, S.; Chan Noh, H.; Lee, P. H. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 416. (b) Baek, Y.; Kim, S.; Son, J.-Y.; Lee, K.; Kim, D.; Lee, P. H. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 10418.
- [16] Chen, Y.; Quan, Y.; Xie, Z. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12997.
- [17] (a) Au, Y. K.; Lyu, H.; Quan, Y.; Xie, Z. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 383. (b) Au, Y. K.; Lyu, H.; Quan, Y.; Xie, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12855. (c) Cheng, B.; Chen, Y.; Zhou, P.; Xie, Z. *Chem. Commun.* **2022**, DOI: 10.1039/D1CC05936J. (d) Cao, H.-J.; Chen, M.; Sun, F.; Zhao, Y.; Lu, C.; Zhang, X.; Shi, Z.; Yan, H. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 14047.
- [18] (a) Li, J.; Logan, C. F.; Jones, M. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4866. (b) Viñas, C.; Barberà, G.; Oliva, J. M.; Teixidor, F.; Welch, A. J.; Rosair, G. M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6555.
- [19] Sevryugina, Y.; Julius, R.; Hawthorne, M. F. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10627.
- [20] Dziedzic, R. M.; Saleh, L. M. A.; Axtell, J. C.; Martin, J. L.; Stevens, S. L.; Timothy Royappa, A.; Rheingold, A. L.; Spokoyny, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9081.
- [21] Kabytaev, K. Z.; Everett, T. A.; Safronov, A. V.; Sevryugina, Y. V.; Jalisatgi, S. S.; Hawthorne, M. F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2488.
- [22] (a) Liu, D.; Dang, L.; Sun, Y.; Chan, H.-S.; Lin, Z.; Xie, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16103. (b) Eleazer, B. J.; Smith, M. D.; Popov, A. A.; Peryshkov, D. V. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5399. (c) Dziedzic, R. M.; Axtell, J. C.; Rheingold, A. L.; Spokoyny, A. M. *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23*, 1638. (d) Dziedzic, R. M.; Martin, J. L.; Axtell, J. C.; Saleh, L. M. A.; Ong, T.-C.; Yang, Y.-F.; Messina, M. S.; Rheingold, A. L.; Houk, K. N.; Spokoyny, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7729. (e) Lyu, H.; Zhang, J.; Yang, J.; Quan, Y.; Xie, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4219. (f) Guo, C.; Qiu, Z.; Xie, Z. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 2134.
- [23] (a) Ge, Y.; Zhang, J.; Qiu, Z.; Xie, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 4851. (b) Ge, Y.; Qiu, Z.; Xie, Z. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 8071. (c) Ge, Y.; Zhang, J.; Qiu, Z.; Xie, Z. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 1766.

(Lu, Y.)