官能团化 N, C 双齿 N-杂环卡宾配合物研究进展

承 勇* 孙礼林

(安徽师范大学化学与材料科学学院 芜湖 241000)

摘要 综述了官能团化 N, C 双齿 N-杂环卡宾金属配合物研究的最新进展, 着重讨论了这些配合物对各种化学反应的催化性能.

关键词 官能团化; N-杂环卡宾; 配合物; 催化性能

Recent Progress in the Complexes Functionalized N, C Bidentate N-Heterocyclic Carbenes

Cheng, Yong* Sun, Lilin

(College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

Abstract This paper reviewed the recent progresses in the complexes with functionalized N, C bidentate N-heterocyclic carbenes. Special attention is paid to their catalytic properties for various reactions.

Keywords functionalized; N-heterocyclic carbene; complex; catalytic property

1991 年 Arduengo 等^[1]成功地用碱从咪唑盐脱氢分离得到了自由卡宾并且对它进行了结构测定, 从此以后, N-杂环卡宾配体(以下简称 NHC)引起了人们极大的研究兴趣^[2]. 经过 Herrmann^[3], Grubbs^[4], Nolan^[5], Crabtree^[6]以及其他^[7]的开拓性工作, N-杂环卡宾过渡金属配合物展示了广阔的催化应用前景. 例如, Pd-NHC 配合物在 Heck, Suzuki 偶联反应^[8]和 CO-乙烯共聚反应^[9], Ru-NHC 配合物在烯烃复分解反应^[10]以及 Rh-NHC 配合物在氢硅化反应^[11]中作催化剂或催化剂的前体.

NHC 主要通过卡宾的孤对电子与金属形成 σ 键, 其 σ -给电子能力强 π -酸性弱. NHC 在很多方面与膦配体相似, 但是与金属中心的成键能力比膦配体更强, 给电子能力更大. 因此, NHC 常被作为膦配体良好的替代物用在配合物的合成中. NHC 所具有的良好 σ -给电子性质以及较高的碱性, 大大地增强了所形成的金属配合物的催化活性.

在合成 N-杂环卡宾配合物时, 可以通过设计配体结构来达到催化位点电子效应和空间效应的最佳化. 官能团化双齿 NHC 配体的设计思路是将含有“经典”配位原子的基团结合进入卡宾体系, 其中卡宾碳与金属直

接配位形成一个强键, 较弱的“经典”配位原子用来改变金属的配位层. 这个弱配位基团的半活性(hemilabile)臂在催化反应中能够可逆地从金属中心上离解下来, 产生空的配位点. 此配位点在催化循环过程中可逆地结合底物, 从而起到催化作用, 而强配位的 N-杂环卡宾基团始终连接在金属中心上.

遵循这个思路, 近年来多个研究小组设计了携带各种基团的官能团化的 NHC 配体, 通过在 NHC 配体骨架中结合含 P, N, O, S 和 C 等配位原子的基团得到了官能团化的 NHC, 并使用这些配体合成了大量的配合物, 研究了这些配合物的催化性能, 其中有些配合物在各类不同的化学反应中显示了良好的催化性能.

在目前已研究的各种官能团化双齿 NHC 配合物中, 配位原子为 P, O, S, C 的官能团化双齿 NHC 配合物的数量和种类都远不及配位原子为 N 的配合物. 本文主要综述配位原子为 N 的官能团化的双齿 NHC 配合物的合成, 以及它们在各类化学反应中的催化性能研究的新进展.

1 吡啶基团-NHC 配合物

Scheme 1 显示的是两种研究得最多的吡啶基团

* E-mail: chyong64@mail.ahnu.edu.cn; Fax: 0086-0553-3869302

Received July 17, 2011; revised September 14, 2011; accepted October 21, 2011.

Project supported by the Doctoral Startup Foundation of Anhui Normal University.

安徽师范大学博士科研启动基金(No. 160-751014)资助项目.

NHC 前体物盐和相应的自由卡宾(以下简称吡啶-NHC). **1** 含有一个 *N*-2-吡啶亚甲基基团, 而 **3** 含有一个吡啶基团. Danopoulos 等^[12]成功地分离出了自由卡宾 **4** ($R^1 = i\text{-Pr}$)并进行了结构表征. 然而, 与 **4** 相似的自由卡宾 **2** 却未制得(Scheme 1).

Scheme 1

1.1 Ag(I)-吡啶-NHC 配合物

通常先将这些前体盐与 Ag_2O 反应生成 Ag(I) -吡啶-NHC 配合物^[13](Scheme 2), 再使用金属转移法得到相应的吡啶-NHC 过渡金属配合物.

Scheme 2

1.2 Pd(II)/Ni(II)-吡啶-NHC 配合物

Pd(II) -吡啶-NHC 配合物能够分别使用(1)卡宾银配合物金属转移法、(2)自由卡宾法、(3)原位自由卡宾法合成^[14]. 吡啶基团-NHC 既能形成螯合的配合物如 **8**~**10**, 也能形成卡宾碳与金属配位而吡啶基团不参与配位即侧臂自由悬垂的配合物, 如 **11** 和 **12** (Scheme 3). 配合物 **9**~**12** 是 Heck, Suzuki 和 Songashira 反应的催化剂前体^[14b]. 螯合的配合物 **9b** 也具有高效催化性, 在苯基碘与甲基丙烯酸酯的 Heck 偶联反应中 TON 值达到了 2858000^[14c]. 而钯(II)配合物 **13** 显示了非常高的催化聚合活性^[14a], 在助催化剂甲基铝氧烷(MAO)的存在下聚

合降冰片烯的活性达到了 $10^5 \text{ g} \cdot (\text{mol Pd})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Scheme 3

除了上面 3 种方法外, Crabtree 和 Faller 等^[14d]用 Pd(0) 与咪唑盐的 C—H 直接氧化加成得到了 Pd(II) -吡啶-NHC 配合物. 配体 **3** 与 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 在无碱的情况下直接反应得到 Pd(II) 配合物 **14** 和 **15**.

双齿吡啶-NHC 配体得到的金属配合物的结构多样性也可以通过它们的铜和镍的配合物显示出来^[12b,15]. 咪唑盐 **3** 与 Cu_2O 的反应得到单核铜(I)配合物, 随着结晶条件的变化甚至得到了双核和多核铜(I)配合物^[15]. 此外, 在不同的反应条件下, 能够得到四面体高自旋的 Ni(II) 配合物 **16** 和 **17**, 平面正方形低自旋的 Ni(II) 配合物 **18** 和 **19**, 以及八面体配合物 **20**^[12b,16] (Scheme 4). 配合物 **18** 中 NHC 相互处于反位(吡啶部分也相互处于反位), 它是在回流下通过银卡宾转移反应得到^[12b], 而 NHC 和吡啶基团部分相互处于反位的配合物 **19** 是在室温下通过原位银卡宾转移反应得到的^[16]. 配合物 **19** 在甲基铝氧烷(MAO)的存在下在降冰片烯的加成聚合中显示了高活性[PNB 达到了 $2.6 \times 10^7 \text{ g} \cdot (\text{mol Ni})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$].

Scheme 4

1.3 Ir(I)/Rh(I)-吡啶-NHC 配合物

Scheme 5 展示了吡啶-NHC 双齿配体与金属之间的两种“反常”键合模式^[17]. Danopoulos 等^[17a]用配体 **4** 与 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 反应得到了铱(III)配合物 **21**. 该配合物由吡啶环的 C—H 活化而形成(Scheme 6). 配体与 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 进行类似的反应得到了 Rh(I)配合物 **22**, 其中吡啶环是非配位的, 存在一个分子内 C—H $\cdots$ Rh(I) 元结 (agostic)作用. 三甲基硅基团的空间体积阻碍了吡啶的正常配位, 因而形成了配合物 **22**. 配合物 **22** 与 $\text{Na}\{\text{B}[\text{3,5-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4\}$ 反应形成了配合物 **23**. 通过使用在吡啶环的 C-3 位有甲基取代基的配体 **4** 阻碍 C—H 活化, 也能得到各种配位正常的铱和铑的配合物^[18].

Scheme 5

Crabtree 等^[17b~17d]利用配体 **1** 与 $\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_3$ 反应

Scheme 6

得到了“反常”的 Ir(III)卡宾配合物 **24**, Ir 与咪唑环在 C-5 位而不是在预期的 C-2 位键合(Scheme 7). 根据理论计算^[19], C-5 位键合在热力学上比 C-2 位键合更为不利, 因而, 配合物 **24** 是反应的动力学产物. 配体 **3** 也类似地与 $\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_3$ 反应形成“反常”的卡宾 **26**. 非常有趣的是, 它是经过“反常”卡宾中间体 **25** 从金属到咪唑环发生氢转移形成的. 结果, **25** 脱氢得到了“反常”卡宾配合物 **26**^[17c].

Scheme 7

1.4 Fe(II)/Ru(II)/Os(II)-吡啶-NHC 配合物

Kaufhold 等^[20a]合成了卤素 Cl/Br 桥连的双核 Ru(II)-吡啶-NHC 配合物 **27**, Fe(II)-吡啶-NHC 配合物 **28**, Wang 等^[20b]合成了吡啶基团未配位的 Ru 的 NHC 配合物. 我

们课题组最近合成了吡啶官能团化的双齿 NHC 钌(II)的亚硝酰基配合物 **29**^[21a]和相应的羰基配合物 **30**^[21b], 并研究了它们在酮的氢转移反应中的催化性能(Scheme 8).

Scheme 8

Baya 等^[22]合成了与 NHC “反常”键合的 Os 配合物 **31** 和正常键合的配合物 **32** (Scheme 9), 所用配体盐的阴离子的种类影响了 NHC 配体对反应产物的配位模式. $\text{OsH}_6[\text{P}(i\text{-Pr})_3]_2$ 与吡啶-NHC 双齿配体反应, “反常”配位模式产物和正常配位模式产物的产率之比随着所用配体盐的阴离子的配位能力的增加而降低.

Scheme 9

2 唑类基团-NHC 配合物

2.1 噁唑啉-NHC 配合物

除了吡啶基团, NHC 还可以与一系列含 N 原子的基团相连, 包括噁唑啉、吡唑、胺、亚胺、氨基等. 由于噁唑啉对金属催化剂来说也是一种优良的配体^[23], 噁唑啉衍生物的纯对映体也容易得到, 噁唑啉基团结合进入 NHC 骨架后得到的新的手性或非手性的携带噁唑啉基团的官能团化 NHC 配体引起了科学家们浓厚的兴趣^[24]. Scheme 10 给出了一个噁唑啉-NHC 双齿配体体系

33, 在两种不同类型的杂环之间间隔不同数目的碳原子 ($n=0\sim 9$).

Scheme 10

2.1.1 Rh(I)-噁唑啉-NHC 配合物

Rh(I)配合物 **34** 是噁唑啉-NHC 配体的前体盐与 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 反应得到的(Scheme 11). 除去配位的氯得到了 Rh(I)配合物 **35**, 其中配体以双齿的模式与金属螯合^[24a]. 通过咪唑衍生物和手性噁唑啉的结合, Rh(I)配合物 **36** 对二烷基酮的氢硅化是一个高度有效的催化体系^[24b-24c].

Scheme 11

2.1.2 Ag(I)/Ir(I)/Ru(II)-噁唑啉-NHC 配合物

Gade 和 Bellemin-Lapomnaz 等^[24f]通过噁唑啉与咪唑衍生物的直接连接得了配体 **37** (Scheme 12). Poyatos 合成了相应的钌配合物 **39**^[24g]. Burgess 等^[24h]研究了 Ir(I)噁唑啉-NHC 配合物 **40** 的催化活性. 研究表明催化剂和底物结构的微小变化敏感地影响了对映体的选择性.

2.1.3 Pd(II)-噁唑啉-NHC 配合物

在与合成 Rh(I)配合物 **34** 同样的条件下, 噁唑啉-NHC 前体盐与 Pd(II)反应得到了配合物 **41**, 它是一个含有桥连噁唑啉-NHC 配体的金属环状化合物^[24a]. 这些配合物在催化方面的应用尚未见报道.

含有双齿噁唑啉-NHC 配体的钯(II)配合物 **42** 是通过其银(I)卡宾配合物 **38** 转移得到的^[24j]. 配合物 **42** 是一个对 Heck 和 Suzuki 偶联反应具有活性的催化剂前体, 对芳基溴和活性芳基氯偶联也具有良好的活性. 然而, 对非活性芳基氯的偶联活性比较低. Weberskirch 等^[24j]

Scheme 12

合成了配合物 **44** 和含钯的共聚物聚(2-噁唑啉)**45** (Scheme 13), 其中噁唑啉-NHC 配体是连接在 Pd(II)配合物 **43** 上的. 聚合物 **45** 在水中 Heck 和 Suzuki 偶联反应有效^[24j], 在碘苯与苯乙烯之间的 Heck 偶联反应中, TOFs 达到 2700 h^{-1} , 而在苯基硼酸与碘苯和芳基溴的 Suzuki 偶联反应中 TOF 达到了 5200 h^{-1} ^[24k].

Scheme 13

2.2 吡唑-NHC 配合物

由于吡唑的配位能力比吡啶弱, 人们期望携带吡唑基团的 NHC 配体更容易发生变化, 这一点对催化剂的性能很重要, 因为一方面螯合能够提供金属配合物所需要的稳定性, 另一方面底物键合需要空的配位点可以通过吡唑部分的脱配位而得到. Lee 等^[25]制备了第一个携带吡唑基团的 NHC 配体 **46**, 它的两个环之间有两个亚甲基(Scheme 14). 该配体可以以单齿和桥连的配位模

式形成 Ag(I)的 NHC 配合物, 但不能形成钯的螯合配合物. 这可能是由于和钯形成的 7 元螯合环不稳定. Shreeve 等^[26]合成的通过亚甲基间隔连接的咪唑和吡唑环的配体 **47**, 能够通过银卡宾转移反应得到 Pd(II)-螯合配合物 **48**. 配合物 **48** 对空气和水稳定. 有趣的是, 它在离子液体[(BMIm)(PF₆)]中以显著的再循环能力在 Heck 和 Suzuki 偶联反应中显示了良好的催化活性. 例如, 在碘芳烃和苯乙烯的 Heck 偶联反应中使用不同的碘芳烃能够再循环使用五次而没有失去活性.

Scheme 14

3 胺类基团-NHC 配合物

3.1 亚胺基-NHC 配合物

Tilset 和 Coleman 等^[27a,27b]用与 α -卤亚胺与咪唑反应制备了携带非手性的亚胺基的 NHC 配体 **49** 和 **50** (Scheme 15). 据推测, **49** 是 *E*-异构体, 而在溶液中 **50** 的主要异构体是 *Z*-构型.

Scheme 15

49 和 **50** 与 Ag₂O 分别生成了 Ag(I)化合物 **51** 和 **52**, 根据电喷雾质谱, 它们是[Ag(I)(NHC)₂]阳离子和 AgX₂-阴离子的配合物. 含有亚胺基-NHC 的 Pd(II)-螯合配合物是通过简单的银卡宾转移反应生成的, 而在转移中发生的结构互变作用导致了在 Pd(II)配合物 **54** 和 Rh(I)配合物 **55** 中的配体形成烯胺. 所观察到的结构互变作用表明配体上的亚甲基质子是酸性的(Scheme 16). 在配合物 **56** 和 Pd(cod)Cl₂ 之间的卡宾转移反应生成了 Pd(II)配合物 **57**, 而不是钯的螯合配合物, **57** 中两个 NHC 配体与 Pd(II)反式配位, 而配体上的亚胺基未与 Pd(II)配位^[27c].

当 Ag(I)配合物 **58e** 与 1 equiv. 的 PdCl₂(CH₃CN)₂ 反应, 形成了 Pd(II)-螯合配合物 **59a**; 而如果用 0.5 equiv. 进行反应, 则得到了非螯合配合物 **61**^[27k] (Scheme 17). Pd(II)配合物 **60** 对氧气和水气是稳定的, 只有在酸性条件下, 亚胺部分能够慢慢地水解, 转化成为具有一个带胺基官能团 NHC 配体的 Pd(II)配合物 **59**.

Scheme 16

Scheme 17

3.2 亚胺/氨基-NHC 配合物

Arnold 等^[28a]描述了如 Scheme 18 所示的双齿配体 **62** 与 Ag_2O 反应分别形成了单聚和多聚的 Ag(I) 的胺基 NHC 配合物, 表明 Ag_2O 的碱性不足以将仲胺脱氢形成胺基化物^[28c]. 胺-咪唑盐 **62** 能够用 $n\text{-BuLi}$ 连续脱氢. 加入 1 equiv. $n\text{-BuLi}$, 形成了带未配位的咪唑盐部分的 LiBr 二聚加合物 **63**. 进一步加入 $n\text{-BuLi}$ 脱去咪唑盐上 C-2 质子形成了 Li-NHC 配合物 **64**, 其中胺-NHC 配体以双齿配位. 将配合物 **64** 与 $\text{M}\{\text{N}(\text{Si}(\text{Me})_2)_2\}_3$ ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Y}, \text{Ce}$) 作用, 形成了 $\text{Sm}, \text{Y}, \text{Ce}$ 的胺基-NHC 配合物 **65**. 与

所形成的配合物 **63** 相反, 自由卡宾 **66** 与 $n\text{-BuLi}$ 反应, 得到了锂的双齿的氨基卡宾配体的配合物 **67**^[28b]. 钪的配合物 **65d** 与碘化三甲基硅反应, 在 C-4-卡宾环上发生 C—H 官能团化反应得到了配合物 **68**^[28d] (Eq. 1).

Scheme 18

钪和钪配合物 **65a** 和 **65b** 与萘钾反应形成了 Ln(III)-K(I) 杂环双金属配合物 ($\text{M} = \text{Y}$, **69**; $\text{M} = \text{Sm}$, **70**), 其中发生了卡宾环的 C-4 位的区域选择性脱氢^[28e] (Scheme 19). 配合物 **69** 能与 Me_3SiCl 反应得到与配合物 **65** 类似的三甲基硅化的配合物 **71**. 胺基卡宾 **66a** 能够与金属钾或者石墨钾反应形成自由基阴离子 **73** (Eq. 2).

配合物 **69** 和 **70** 的形成似乎涉及到特殊 C-4 位 H 提取后卡宾环的还原 (Scheme 19). 据推测, Sm(III) 配合物 **69** 与 KC_8 在 DME 中反应产生的 Sm(II) 导致了溶剂的 C—O 自由基中间体活化, 形成了配合物 **73**.

悬垂的胺基基团可以通过质子化成为季铵盐用来增加金属配合物在水中的溶解性, 已经合成出了含有悬垂的 p -二甲胺基苯基基团做 N -取代基的 Ru(II) 和 Rh(I) 的官能化的 NHC 配合物^[29a,29b]. 用 HCl 使钪配合物上的 NMe_2 基团质子化产生了相应的水溶性的配合物, 它被成功地用在 Z -3-甲基-2-烯-4-醇两相催化成环合成

2,3-二甲基咪唑的反应中^[29a]。水溶性的 Rh(I)-NHC 配合物能够被再循环使用 5 次而没有减小活性。Crabtree 等^[29c]将悬垂的 *N*-取代基作为分子的识别基团用于 Et₃SiH 与 Rh(I)-NHC 配合物 [Rh(cod)(NHC)(PPh₃)]OTf 还原 PhCH=CHCOMe 的反应中, 研究了其催化选择性。在所实验的悬垂的酯、磺胺、叔胺和氨基 *N*-取代基中, 引起了其他基团选择性的增强, 表明在决定甲硅烷基烯醇醚产物的 E/Z 比率时涉及到氢键相互作用(底物-催化剂识别)^[29a]。

4 其他含氮基团-NHC 配合物

陈万芝课题组合成了携带嘧啶基团的双齿 NHC 钪配合物 **74**^[30a], **75**^[31], 铂配合物 **76**^[30a], 镍的双核配合物 **77**^[30a], 携带邻二氮杂菲基团的双齿 NHC 镍配合物 **78**, **79**^[32], 其中 **79a** 芳基碘在室温下无铜参与的以及芳基溴在 80 °C 纯水水中的 Sonogashira 交叉偶联反应中显示了

高催化活性; **79b** 在室温下对芳基氯的 Kumada 交叉偶联反应显示了优良的催化活性。Poyatos 等合成了携带苯并唑基团的双齿 NHC 的钪、铂、铑配合物 **80a**, **80b**, **81**^[33], 其中配合物 **80b** 在烯烃和炔烃的氢硅化反应中显示了催化活性(Scheme 20)。

5 结语

一般认为官能团化双齿 NHC 配合物中的弱配位基团在催化反应中具有至关重要的作用, 期望通过改变 NHC 所携带基团的大小和种类来达到调控配体电子效应和空间效应, 因而影响配合物催化性能的目的。但是就目前的研究来看, 对这些配合物催化性能的研究尚不充分, NHC 携带的弱配位基团的大小、种类与配合物催化性能之间的关系还不明确, 具体的催化机理还有待进一步的研究。

N-杂环卡宾金属配合物(M-NHC)的合成和相关的性质研究已经进行了近二十年, 目前仍然是有机金属化学非常活跃的前沿领域。每年有大量的文献报道出现, 所涉及的 N-杂环卡宾配体的种类也越来越多样化, 对相应的配合物性质的研究也越来越丰富。这些配合物显

示了在均相催化、新型材料、抗菌药物和液晶材料等方面的应用潜力。但是目前对于 N-杂环卡宾配体形成的配合物的研究多数仍然处于合成新的配合物的阶段, 对相关性质和机理的研究还远不够, 所涉及的应用领域相对也较少。一些过渡金属的 N-杂环卡宾配合物尚未见报道, 主族金属的配合物数量非常稀少, 镧系和铜系金属的配合物罕见报道。因此该研究领域具有很大的潜力, 其发展值得期待。

References

- [1] Arduengo III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [2] (a) Herrmann, W. A.; Köcher, C. K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162.
(b) Lee, H. M.; Lee, C.-C.; Cheng, P.-Y. *Curr. Org. Chem.* **2007**, *11*, 1491.
(c) Arnold, L. P.; Liddle, S. T. *Chem. Commun.* **2006**, 3959.
(d) Hahn, F. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1348.
(e) Liddle, S. T.; Edworthy, I. S.; Arnold, P. L. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1732.
(f) Kühl, O. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 592.
(g) Gade, L. H.; Bellemin-Laponnaz, S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 718.
(h) Mata, J. A.; Poyatos, M.; Peris, E. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 841.
(i) Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642.
(j) Kascatan-Nebioglu, A.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 884.
(k) Dragutan, V.; Dragutan, I.; Delaude, L.; Demonceau, A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 765.
(l) Douthwaite, R. E. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 702.
(m) Colacino, E.; Marginez, J.; Lamaty, F. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 726.
(n) Arnold, P. L.; Pearson, S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596.
- [3] Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
- [4] Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.
- [5] Hillier, A. C.; Grasa, G. A.; Viciu, M. S.; Lee, H. M.; Yang, C.; Nolan, S. P. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 69.
- [6] Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239.
- [7] Perry, M. C.; Burgess, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 951.
- [8] (a) Zhang, C.; Huang, J.; Trudell, M. L.; Nolan, S. P. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804.
(b) Böhm, V. P. W.; Gstöttmayr, C. W. K.; Weskamp, T.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 186.
(c) Jiang, L.; Li, Z.; Zhao, D. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*(2), 200 (in Chinese).
(姜岚, 李争宁, 赵德峰, 有机化学, **2010**, *30*(2), 200.)
- [9] Gardiner, M. G.; Herrmann, W. A.; Reisinger, C.-P.; Schwarz, J.; Spiegler, M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 239.
- [10] (a) Fürstner, A.; Thiel, O. R.; Ackermann, L.; Schanz, H. J.; Nolan, S. P. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2204.
(b) Briot, A.; Bujard, M.; Gouverneur, V.; Nolan, S. P.; Mioskowski, C. S. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1517.
(c) Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
(d) Chatterjee, A. K.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1751.
(e) Chatterjee, A. K.; Morgan, J. P.; Scholl, M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3787.
- [11] (a) Lappert, M. F.; Maskell, R. K. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 217.
(b) Herrmann, W. A.; Goossen, L. J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2805.
(c) Li, J.; Peng, J.; Li, X.; Ma, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*(10), 1468 (in Chinese).
(厉嘉云, 彭家建, 李小年, 马磊, 有机化学, **2010**, *30*(10), 1468.)
- [12] (a) Danopoulos, A. A.; Winston, S.; Gelbrich, T.; Hursthouse, M. B.; Tooze, R. P. *Chem. Commun.* **2002**, 482.
(b) Winston, S.; Stylianides, N. D.; Tulloch, A. A.; Wright, J. A.; Danopoulos, A. A. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2813.
- [13] Wang, H. M.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, *17*, 972.
- [14] (a) Wang, X.; Liu, S.; Weng, L. H.; Jin, G. X. *Organometallics* **2006**, *25*, 3565.
(b) McGuinness, D. S.; Cavell, K. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 741.
(c) Magill, A. M.; McGuinness, D. S.; Cavell, K. J.; Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; White, A. H.; Skelton, B. W. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*~*618*, 546.
(d) Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Eastham, G.; Hursthouse, M. B. *Dalton Trans.* **2003**, 699.
(e) Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Tooze, R. P.; Cafferkey, S. M.; Kleinhenz, S.; Hursthouse, M. B. *Chem. Commun.* **2000**, 1247.
(f) Grundemann, S.; Albrecht, M.; Kovacevic, A.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2163.
- [15] Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Kleinhenz, S.; Light, M. E.; Hursthouse, M. B.; Eastham, G. *Organometallics* **2001**, *20*, 2027.
- [16] Wang, X.; Liu, S.; Jin, G. X. *Organometallics* **2004**, *23*, 6002.
- [17] (a) Danopoulos, A. A.; Winston, S.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3090.
(b) Gründemann, S.; Kovacevic, V.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, 2274.
(c) Gründemann, S.; Kovacevic, V.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10473.
(d) Chianese, A.; Kovacevic, A.; Zeglis, B. M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2004**, *23*, 2461.
(e) Wang, C.-Y.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4012.
- [18] (a) Herrmann, W. A.; Köcher, C.; Goossen, L.; Artus, G. R. J. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627.
(b) Wang, C.-Y.; Fu, C.-F.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5779.
(c) Xiao, X.-Q.; Jin, G.-X. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3363.
(d) Vicent, C.; Viciano, M.; Mas-Marzá, E.; Sanaú, M.; Peris, E. *Organometallics* **2006**, *25*, 3713.
(e) Mas-Marzá, E.; Sanaú, M.; Peris, E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9961.
- [19] Sini, G.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 602.
- [20] (a) Kauffhold, O.; Hahn, F. E.; Pape, T.; Hepp, A. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3435.
(b) Wang, X.; Liu, S.; Weng, L.-H.; Jin, G.-X. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 188.
- [21] (a) Cheng, Y.; Sun, J. F.; Yang, H. L.; Xu, H. J.; Li, Y. Z.; Chen, X. T.; Xue, Z. L. *Organometallics* **2009**, *28*, 819.
(b) Cheng, Y.; Xu, H. J.; Sun, J. F.; Li, Y. Z.; Chen, X. T.; Xue, Z. L. *Dalton Trans.* **2009**, 7132.
- [22] Baya, M.; Eguilior, B.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 6556.
- [23] (a) Gomez, M.; Muller, G.; Rocamora, M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *195*, 769.

- (b) Braunstein, P.; Naud, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 680.
- [24] (a) Herrmann, W. A.; Goossen, L. J.; Spiegler, M. *Organometallics* **1998**, 17, 2162.
- (b) Cesar, V.; Bellemin-Lapponnaz, S.; Gade, L. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3436.
- (c) Gade, L. H.; Cesar, V.; Bellemin-Lapponnaz, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 1014.
- (d) Cesar, V.; Bellemin-Lapponnaz, S.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2862.
- (e) Powell, M. T.; Hou, D. R.; Perry, M. C.; Cui, X.; Burgess, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8878.
- (f) Cesar, V.; Bellemin-Lapponnaz, S.; Gade, L. H. *Organometallics* **2002**, 21, 5204.
- (g) Poyatos, M.; Maise-Francois, A.; Bellemin-Lapponnaz, S.; Gade, L. H. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2713.
- (h) Perry, M. C.; Cui, X.; Powell, M. T.; Hou, D. R.; Reibenspies, J. H.; Burgess, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 113.
- (i) Poyatos, M.; Maise-Francois, A.; Bellemin-Lapponnaz, S.; Gade, L. H. *Organometallics* **2006**, 25, 2634.
- (j) Schönfelder, D.; Fischer, K.; Schmidt, M.; Nuyken, O.; Weberskirch, R. *Macromolecules* **2005**, 38, 254.
- (k) Schönfelder, D.; Nuyken, O.; Weberskirch, R. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4648.
- (l) Schneider, N.; Cesar, V.; Bellemin-Lapponnaz, S.; Gade, L. H. *Organometallics* **2005**, 24, 4886.
- [25] Lee, H. M.; Chiu, P. L.; Hu, C.-H.; Lai, C.-L.; Chou, Y.-C. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 403.
- [26] Wang, R.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 426.
- [27] (a) Froseth, M.; Dhindsa, A.; Roise, H.; Tilset, M. *Dalton Trans.* **2003**, 4516.
- (b) Coleman, K. S.; Chamberlayne, H. T.; Turberville, S.; Green, M. L. H.; Cowley, A. R. *Dalton Trans.* **2003**, 2917.
- (c) Flahaut, A.; Baltaze, J.-P.; Roland, S.; Mangeney, P. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3498.
- (d) Froseth, M.; Netland, K. A.; Tornroos, K. W.; Dhindsa, A.; Tilset, M. *Dalton Trans.* **2005**, 1664.
- (e) Coleman, K. S.; Dastgir, S.; Barnett, G.; Alvite, M. J. P.; Cowley, A. R.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5591.
- (f) Dastgir, S.; Coleman, K. S.; Cowley, A. R.; Green, M. L. H. *Organometallics* **2006**, 25, 300.
- (g) Steiner, G.; Krajete, A.; Kopacka, H.; Ongania, K.-H.; Wurst, K.; Preishuber-Pflugl, P.; Bildstein, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2827.
- (h) Froseth, M.; Netland, K. A.; Romming, C.; Tilset, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 6125.
- (i) Steiner, G.; Kopacka, H.; Ongania, K.-H.; Wurst, K.; Preishuber-Pflugl, P.; Bildstein, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1325.
- (j) Bonnet, L. G.; Douthwaite, R. E. *Organometallics* **2003**, 22, 4187.
- (k) Bonnet, L. G.; Douthwaite, R. E.; Hodgson, R.; Houghton, J.; Kariuki, B. M.; Simonovic, S. *Dalton Trans.* **2004**, 3528.
- [28] (a) Arnold, P. L.; Mungur, S. A.; Blake, A. J.; Wilson, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 5981.
- (b) Mungur, S.; Liddle, S. T.; Wilson, C.; Sarsfield, M. J.; Arnold, P. L. *Chem. Commun.* **2004**, 2738.
- (c) Edworthy, I. S.; Rodden, M.; Mungur, S. A.; Davis, K. M.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Schroder, M.; Arnold, P. L. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5710.
- (d) Arnold, P. L.; Liddle, S. T. *Chem. Commun.* **2005**, 5638.
- (e) Arnold, P. L.; Liddle, S. T. *Organometallics* **2006**, 25, 1485.
- [29] (a) Özdemir, İ.; Yiğit, B.; Çetinkaya, B.; Ülkü, D.; Tahir, M. N.; Arici, C. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 633, 27.
- (b) Chianese, A. R.; Li, X.; Janzen, M. C.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2003**, 22, 1663.
- (c) Rivera, G.; Crabtree, R. H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 59.
- [30] (a) Chen, C.; Qiu, H. Y.; Chen, W. Z.; Wang, D. Q. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3273.
- (b) Meyer, D.; Taige, M. A.; Zeller, A.; Hohlfeld, K.; Ahrens, S.; Strassner, T. *Organometallics* **2009**, 28, 2142.
- [31] Ye, J. S.; Chen, W. Z.; Wang, D. Q. *Dalton Trans.* **2008**, 4015.
- [32] Gu, S. J.; Chen, W. Z. *Organometallics* **2009**, 28, 909.
- [33] Poyatos, M.; Maise-François, A.; Bellemin-Lapponnaz, S.; Gade, L. H. *Organometallics* **2006**, 25, 2634.

(Qin, X.; Li, L.)