过渡金属催化的 C—CN 键断裂的研究进展

寇学振^a 范佳骏^c 童晓峰^a 沈增明^{*,b}^(a) 华东理工大学教育部结构可控先进功能材料及其制备重点实验室 精细化工研究所 上海 200237)^(b) 上海交通大学化学化工学院 上海 200240)^(c) 上海交通大学药学院 上海 200240)

摘要 有机氰化物是一种重要的合成中间体, 在药物、农药、染料和活性物质中都有应用. 使用廉价、简单、低毒的氰基化合物在过渡金属的催化下通过 C—CN 键断裂生成复杂的氰化物是合成有机氰化物的重要手段之一. 综述了不同过渡金属(如 Ni, Pd, Rh, Cu, Ru, Fe, Mo, Co 等)催化不同种类的氰基化合物 C—CN 键断裂的最新研究进展, 如含 C(sp¹)—CN 键化合物、C(sp²)—CN 键化合物以及 C(sp³)—CN 键化合物, 并对有关的反应机理及 C—CN 键断裂机理的进展进行了探讨.

关键词 过渡金属; C—CN 键断裂; 机理

Recent Progress in the Research of Transition-Metal-Catalyzed C—CN Bond Cleavage

Kou, Xuezheng^a Fan, Jiajun^c Tong, Xiaofeng^a Shen, Zengming^{*,b}^(a) Key Laboratory for Advanced Materials and Institute of Fine Chemicals, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)^(b) School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)^(c) School of Pharmacy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract Nitriles are an important class of organic compounds which can be found in pharmaceuticals, agrochemicals, dyes, and bioactive compounds. Transition-metal-catalyzed C—CN bond cleavage using inexpensive, simple and less toxic nitriles is one of the most attractive modern methods for the synthesis of complicated organic cyanides. Research progress of transition-metal-catalyzed (Ni, Pd, Rh, Cu, Ru, Fe, Mo, Co) different types of C—CN bond cleavage is reviewed, which includes some organic cyanides containing C(sp¹)—CN bond, C(sp²)—CN bond and C(sp³)—CN bond. The C—CN cleavage mechanisms are also discussed in this review.

Keywords transition metal; C—CN bond cleavage; mechanism

有机氰化物是一类功能丰富多样的骨架模块, 在有机合成领域有着重要的应用, 如在天然产物、药物合成、农药、材料、染料等领域是一类重要的合成中间体^[1,2]. 从有机氰化物出发很容易得到其他更具价值的官能团化合物, 如醛、酮、羧酸、胺及酰胺等^[2]. 由于有机氰化物在化学和生物当中具有重要的作用, 因此, 众多化学工作者研究了很多方法制备氰基化合物, 如通过过渡金属催化芳烃卤代物的氰基化以及芳烃直接通过 C—H 键活化进行氰基化反应等^[3]. 而一般氰基的来源主要是有毒的金属氰化物如 KCN, NaCN, CuCN, ZnCN, TMSCN,

K₃Fe(CN)₆等^[4]. 最近几年, 另一种通过现场制备氰基的方式作为氰基的来源被发展. 这个方法主要是利用试剂分别提供 C 原子和 N 原子, 结合形成了氰基, 如 Chang 等^[5]使用 DMF 提供 C 原子, NH₃ 提供 N 原子结合作为“CN”源; 焦宁等^[6]发现 DMF 中的 N 原子和 N 原子相连的甲基碳组合现场生成了氰基; 成江等^[7,8]发现 NH₄HCO₃ 和 DMSO 作为“CN”基来源以及使用 NH₄HCO₃ 和 DMF 作为“CN”源. 同时, 余金权等^[9]于 2006 年发现也可使用 CH₃NO₂ 作为“CN”基来源. 因此, 寻找不同氰基来源合成氰基化合物成为人们研究的热

* E-mail: shenzengming@sjtu.edu.cn

Received December 21, 2012; revised February 1, 2013; published online February 5, 2013.

Project supported by the National Natural Sciences Foundation of China (Nos. 20272001, 20902058) and the Shanghai Education Committee (No. 13ZZ014).

国家自然科学基金(Nos. 20272001, 20902058)和上海市教委创新重点(No. 13ZZ014)资助项目.

点,而通过过渡金属催化 C—CN 键断裂提供氰源合成另一种具有重要作用的氰基化合物更是引起了人们的广泛关注,其中对含有 C(sp¹)—CN 键的化合物, C(sp²)—CN 键的化合物以及 C(sp³)—CN 键的化合物进行 C—CN 键断裂都有研究. 本文将主要介绍过渡金属催化 C—CN 键断裂反应的最新研究进展,并对相关的反应机理进行了探讨.

1 过渡金属催化 C(sp²)—CN 键的断裂

从原子有效性角度讲,选择性的键断裂和键形成是重要的研究领域. 弱键的断裂不是非常困难,然而强键的断裂并且在保持弱键不受干扰,却是相当困难的. 因此,选择性的强键断裂是化学领域中一个挑战性的课题. 其中一个有希望的方法能克服这些困难是使用过渡金属催化剂.

目前,过渡金属催化的 C(sp²)—CN 的断裂是研究地较为广泛和深入的,吸引了很多化学家的兴趣. 研究的氰类主要为芳香类氰基化合物和酰腈类化合物,而使用的过渡金属多为 Pd, Ni, Rh. 通过 C—CN 的断裂方式实现了与各种试剂的偶联,生成了更为有用的氰基类化合物.

1.1 Pd 催化 C(sp²)—CN 键断裂

早在 1986 年, Murahashi 等^[10]就研究了关于酰腈化合物 C—CN 键断裂的反应. 酰腈是比较活泼的一类化合物,它的 C—CN 的断裂也是比较容易发生的. Murahashi 等使用钯盐作为催化剂催化酰基腈中的 C—CN 键断裂. 实验发现这是一个相当方便而且十分有效的去羰基化反应,而且反应对溶剂要求很低(苯或甲苯都可使转化率达到 100%),产率可以稳定在 94%以上(Eq. 1).

1994 年,日本 Takaya 小组^[11]钯盐作为催化剂用酰腈类化合物和末端炔反应,酰腈化物的羰基和氰基发生 C—CN 键断裂与炔烃反应得到 Z 式和 E 式产物以及末端炔基腈基化产物(Eq. 2) 通过筛选不同的催化剂和

配体,发现使用不同配体以及配体与 Pd 金属盐的比例等都会影响三种产物的生成比例,而且底物中不同的芳基取代基也会影响产物的生成比例.

接下来, Takaya 课题组对芳香酰腈类化合物和末端炔类化合物的反应机理做了详细研究,作者认为可能两种反应路径: path A 和 path B (Scheme 1). 两种路径第一步都是通过酰腈氧化加成到 Pd(0)得到酰基钯腈中间体,其中 path B 路径通过生成 Pd(H)(CN)L_n 物种参与反应. 为了证明其中哪一种路径更有可能性,作者将化合物 1, 2, 3 按 2 : 1 : 1 的比例投入反应得到产物 4, 5, 6 (Eq. 3). 化合物 4 可以理解为由 3 通过氢氰化反应得到. 并且随着时间的延长,产物 5 增加而产物 6 减少,这说明反应更可能通过 path B 路径.

Scheme 1

另外, 2006 年, 日本的 Nishihara 等^[12]也报道了一篇关于利用钯催化的氰基甲酸乙酯的 C—CN 键断裂后插入降冰片烯的反应(Eq. 4). 作者通过优化反应条件后发现 Pd(PPh₃)₄ 作为催化剂时反应效果最好. 同时该反应第一次实现了 Pd 催化下氰羧酸酯和烯烃的氰酯化反应, 而且产物都有很好的化学和立体选择性.

紧接着, Takemoto 等^[13]于 2006 年也报道了氰基甲酰胺 C—CN 键断裂的工作, 他们发现使用氰甲酰胺类底物和炔烃在 Pd(0)催化下可以得到五元环及六元环的内酰胺产物, 扩展底物收率在 45%~99%之间(Eq. 5). 反应当中溶剂效应的影响可以明显改变产物的 Z/E 比例, 作者使用同一催化剂 Pd(PPh₃)₄, 当以甲苯为溶剂时, Z/E 比例为 73/27, 当作者改用 DMF 为溶剂时, Z/E 比例发生了明显的偏转, 为 21/79.

随后, Takemoto 等^[14]于 2008 年又用氰基甲酰胺通过 C—CN 键活化实现了烯炔对映选择性的氰酰胺化. 实验以 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 作为催化剂, 并通过适当地加入光学活性配体亚磷酰胺, 以及加入添加剂 *N,N*-二甲基丙基脲 (DMPU), 在萘烷溶剂中反应效果最好, 可以得到定量的产率, *ee* 值可以达到 86% (Eq. 6).

1.2 Ni 催化 $\text{C}(\text{sp}^2)$ —CN 键断裂

2001 年, Miller 等^[15]使用镍催化剂活化 C—CN 键第

一次将苯甲腈引入到了金属催化的交叉偶联反应当中. 作者通过使用苯甲腈衍生物与芳基格氏试剂和锂试剂在 Ni 催化下反应, 很容易的得到了高产率高选择性的不对称联芳烃 (Eq. 7).

随后于 2003 年, Dankwardt 等^[16]在 Ni 催化下, 以 THF 为溶剂, 实现了苯甲腈类衍生物以及芳香杂环腈类和烯基格氏试剂以及改性的烷基格氏试剂反应得到了 C—CN 键断裂后的交叉偶联产物 (Eq. 8), 这是一种有效的合成苯乙烯及烷基芳烃的方法.

2004 年, Nakao 和 Hiyama 等^[17]使用苯甲腈类化合物和炔烃第一次实现了炔烃的芳氰化反应, 得到了 β -芳基取代的烯基氰化物 (Eq. 9). 实验发现当芳氰的对位上有吸电子基团取代时能够促进反应的进行并得到较好的产率, 而当使用电中性和供电子基团时反应放慢, 这在一定程度上说明 Ni(0) 对 C—CN 键的氧化加成可能是决速步骤. 同时, 作者尝试带有不同取代基团的炔烃时也可发生反应, 当使用端炔时反应并不发生, 作者猜想可能是由于炔烃发生了低聚或三聚反应.

随后于 2006 年, Nakao 和 Hiyama 等^[18]又对上述反应进行了更深一步的研究并对机理做了进一步探讨 (Scheme 2). 他们认为可能的反应机理是: 芳基氰与 Ni(0) 配位得到中间体 7, 经过氧化加成得到顺式产物 8, 然后得到热力学更稳定的反式 Ni(II) 复合物中间体 9,

中间体 **9** 的 Ni 原子中心与炔烃配位得到 Ni(II) 中间体 **10**, 芳基基团迁移到炔烃上位阻较小的碳上得到烯基 Ni 中间体 **11**, 最后通过还原消除得到烯基氰产物, 并再生 Ni(0) 络合物。

Scheme 2

2006 年, Nakao 和 Hiyama 等^[19]也使用芳基氰在 Ni 催化下实现 C—CN 键断裂得到降冰片烯和降冰片二烯的芳基化反应产物(Eqs. 10, 11), 同样发现当对位含吸电子基团的芳基氰化合物反应效果较好。而且他们还发现, 当使用芳基氰和三乙氧基乙烯基硅反应时得到了 Heck 型芳基化产物, 说明反应是经过芳基 Ni 路径催化循环的(Eq. 12)。

2006 年, Nakao 和 Hiyama 等^[20]报道了 Ni 催化下氰基甲酸酯与 1,2-联烯的反应, 得到了 1,2-联烯氰酯化反应产物, 而且得到的产物区域选择性也较好, 得到的产物氰基基团主要在联烯的 3 号位碳原子上, 联烯末端碳连接氰基的产物相对较少(Eq. 13)。

2009 年, Nakao 和 Hiyama 等^[21]又对上述反应做了进一步的研究, 对提出的机理做了详尽的探讨(Scheme 3)。作者通过实验发现 1,2-联烯的氰酯化反应也是通过

三组分偶联的形式, 这和氯甲酸酯以及 TMS-CN 与 1,2-联烯在 Ni/dppp 的反应情况类似^[22]。

2007 年, Nakao 和 Hiyama 等^[23]获得了新的突破, 突出强调了 Lewis acid 的作用。他们利用 Ni(cod)₂-LA 体系作为催化剂, 催化芳基 C—CN 键活化。当芳基氰化物的芳基对位带有供电子基团时反应活性很差, 而当加入 Lewis acid 后反应产率明显提高(Eq. 14)。而且, 这个反应不仅适用于芳基氰化物, 同时也适用于烯基氰化物和烷基氰化物。

同时, 作者也提出了可能的反应机理, 他们认为 Lewis acid 催化剂的作用主要是和 “CN” 基团配位促进了 C—CN 键的氧化加成, 同时对 C—CN 键的还原消除也起到了促进作用。而且作者也强调了供电子配体的作用, 它可以使 Ni 中心更富电子, 从而有利于 C—CN 键的断裂(Scheme 4)。

2008 年, Jacobsen 小组^[24]使用 Ni 催化剂催化分子内的苯甲腈 C—CN 键活化成功实现了烯烃分子内的不对称氰化反应, 而且产率都很好(Eq. 15)。同时对手性配体进行了筛选, 发现当加入 (S,S,R,R)-TangPHOS 时, 在 NiCl₂·DME 和 Zn 作为 Ni⁰ 催化体系^[25]以及加入 BPh₃ (Lewis acid) 作为助催化剂下, 可以实现高对映选择性。

2010 年, Nakao 和 Hiyama 等^[26]同样使用 Ni(cod)₂ 为催化剂, 活化氰基甲酸酯中 C—CN 键与炔烃反应。实验发现在催化 1,2-联烯反应中使用的配体 PMe₂Ph 和 PMe₃ 应用于此反应时并不顺利, 因此作者又对实验条件筛选发现使用配体 P[3,5-(CF₃)₂-C₆H₃]₃, 以及加入 B(C₆F₅)₃ 作为 Lewis acid 时可以得到 80% 左右的产率(Eq. 16)。

Scheme 3

Scheme 4

(S,S,R,R)-TangPHOS

(16)

Nakao and Hiyama 等^[26]也尝试了使用 *N,N*-二甲基氰甲酰胺作为氰源与炔烃反应, 同样使用 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 催化 C—CN 键断裂. 通过实验筛选发现使用供电子基团的配体和 BPh_3 为 Lewis acid 时催化效果较好, 当使用 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (5 mol%), PCyPh_2 (10 mol%) 和 BPh_3 反应体系时可以达到 93% 的分离产率 (Eq. 17).

(17)

同时, Nakao and Hiyama 等^[26]也尝试了使用苯甲酰氰作为氰源, 通过 C—CN 键的断裂实现与炔烃的反应 (Eq.

18). 当作者使用 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 为催化剂不加配体时, 只有 3% 的顺式产物 **12** 生成, 同时生成 3% 的产物 **13** 以及 15% 的脱羰产物 **14**, 当加入 Lewis acid 催化剂 BPh_3 时反应也没有改观. 经过大量尝试, 当使用 $\text{PdCp}(\pi\text{-allyl})/\text{BPh}_3$ 催化剂, PCy_2Ph 配体时可以选择性的合成产物 **13**, 产率达到 57%, 另外得到 21% 的产物 **14**. 作者认为这一反应先通过苯甲酰氰和催化剂氧化加成再经过脱羰作用而不是直接经过苯甲腈的氧化加成.

另外, Shi 课题组^[27]于 2009 年第一次成功实现了 $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ 催化下芳基氰化物与反应性较差的芳基硼酸酯或烯基硼酸酯的 Suzuki-Miyaura 偶联反应. 实验发现萘环上的电子效应对反应的产率并没有明显的影响, 使用苯基氰化物时电子效应也没有明显的影响, 值得注意的是当使用 2-氰基吡啶等杂环氰化物时产率会更高. 当使用苯基硼酸酯类底物时发现供电子取代基可以提高产率, 并且空间位阻对反应也有一定的影响, 同时杂环硼酸酯如 2-呋喃硼酸酯有更好的产率(Eq. 19).

2011 年, Kurahashi 和 Matsubara 等^[28]使用 $\text{Ni}(0)/\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3/\text{MAD}$ [MAD = methylaluminum bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenoxide)] 催化剂催化邻芳羧基苯甲腈与炔烃的反应, 其中 MAD 为助催化剂(Eq. 20). 反应当中涉及到了两个独立的 $\text{C}-\text{C}$ 键($\text{C}-\text{CN}$ 键和 $\text{C}-\text{CO}$ 键)的断裂, 同时炔烃插入又形成两个 $\text{C}-\text{C}$ 键.

最近, Maiti 等^[29]也使用 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 为催化剂催化芳烃 $\text{C}-\text{CN}$ 断裂进行氢化反应, 他们以 $(\text{Me}_2\text{SiH})_2\text{O}$ (tetramethyldisiloxane, TMSO) 作为氢原子来源, 同时加入 PCy_3 作为配体, 成功实现了 $\text{C}-\text{CN}$ 键的断裂(Eq. 21).

2.3 Rh 催化 $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{CN}$ 键活化

2006 年, Chatani 等^[30]设计了 Si 参与辅助 $\text{C}-\text{CN}$ 键断裂的催化循环反应过程(Scheme 5). 作者认为金属 Rh 和 Si 共同起催化作用, 促进了 $\text{C}-\text{CN}$ 键的断裂. 通过使用芳基氰作为底物, 实现了芳烃的硅烷化反应. 作者用 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ 作为催化剂, $130\text{ }^\circ\text{C}$ 溶剂中反应 15 h, 最终 β -氰基底物萘得到了 87% 的硅烷化产物, 继而通过扩展底物实验结果显示产率在 35%~97% 之间(Eq. 22).

Scheme 5

2 过渡金属催化 $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{CN}$ 键的断裂

烷基碳氰键是相对惰性的, 尤其是, 乙腈中 $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{CN}$ 键的断裂是非常困难的, 因为它有相当高的碳碳键断裂能(557 kJ/mol), 而普通的烷烃碳碳键断裂能只有(*ca.* 348 kJ/mol). 但最近几年这个领域也有所发展, 应用到 $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{CN}$ 断裂过渡金属除了 Ni, Pd, Rh 以外, 还有 Cu, Fe, Co 等廉价金属.

2.1 Ni 催化 C(sp³)—CN 键的断裂

2006 年, Nakao 和 Hiyama 等^[31]首次使用烯丙基腈对炔烃进行烯丙基氰化反应(Eq. 23). 他们首先筛选了一系列 Ni 催化剂, 实验结果显示加入 10 mol% 的 Ni(cod)₂ 时反应结果较好. 同时对配体进行了筛选, 确定加入 20 mol% 的 P(4-CF₃-C₆H₄)₃ 配体, 并以 CH₃CN 为溶剂, 在 80 °C 下反应实验结果较好. 对底物筛选可以得到 49%~86% 的产率, 而且产物主要以顺式为主, 同时发现当炔烃上带有大的苯基基团时苯基优先连在与氰基相连的碳原子上, 对端炔也是如此, 此时比例可达到大于 99 : 1 (Eq. 24).

2007 年, Nakao 和 Hiyama 等^[32]在研究以芳香腈为氰基试剂, Ni 催化炔烃的氰基化反应时也对烷基腈底物中的 C(sp³)—CN 键断裂进行了探索(Eq. 25). 在 5 mol% Ni(cod)₂ 为催化剂, 10 mol% PPh₂(*t*-Bu) 为配体, 同时加入 20 mol% AlMe₃ (Lewis acid) 为助催化剂, 以 CH₃CN 为氰基试剂, 甲苯为溶剂, 80 °C 下反应得到可 71% 的顺式产物. 同时在条件不变的情况下使用氘代乙腈作为氰基试剂得到 66% 的产物, 而且产物全部是氘代的, 说明产物当中的甲基全部来自于乙腈而不是 AlMe₃. 他们又分别用三甲基硅乙腈和丙腈为氰基试剂, 以 2-Mes-C₆H₄-PCy₂ 为配体, AlMe₂Cl (Lewis acid) 为助催化剂, 其他条件不变的情况下分别只拿到了 29% 和 24% 的顺式产物.

2009 年, Nakao 和 Hiyama 等^[33]在研究烯丙基腈对炔烃进行烯丙基氰化反应的基础上, 以烯丙基腈为氰基

试剂筛选了不同配体和溶剂, 最终确定 P(4-CF₃-C₆H₄)₃ 为配体, 乙腈为溶剂时催化效果最好, 可以达到 98% 产率(Eq. 26). 作者又尝试加入 Lewis acid, 当加入 AlMe₂Cl 时可以大大减少催化剂、配体以及原料的用量从而提高反应效率(Eq. 27). 同时对端炔烃和非端炔底物进行了扩展, 发现不同的取代基对产物的区域选择性影响很大, 端炔更倾向于生成单一区域异构产物. 与此同时, 对 1,4-二氰基-2-丁烯含有双氰基的底物进行了实验, 发现两个氰基都参与了反应, 且得到了 83% 的区域异构产物(Eq. 28).

2010 年, Nakao 和 Hiyama 等^[34]又发表了关于以杂原子导向的炔烃的氰化反应(Eq. 29). 他们以 Ni(cod)₂ 为催化剂, SPhos 为配体, AlMe₃ (Lewis acid) 为助催化剂, 甲苯为溶剂, 50 °C 反应可以得到 86% 的产率. 同时对不同氰化物(Scheme 6)也可以得到 47%~90% 的产率. 所以, 在反应中杂原子可以很好的辅助炔烃氰化反应, 对区域和立体选择性也有很重要的意义.

酸和苯甲醛, 所以作者提出的机理是苯乙腈类化合物在一价铜盐催化下先生成苯甲酰腈, 然后生成氰根负离子参与 2-苯基吡啶的氧化反应(Scheme 7)。

就在前不久, Li 等^[41]研究了 MeCN 在 Cu 催化下发生 C—CN 键活化与芳基碘代物的氧化偶联反应。实验中确定使用 Cu(OAc)₂ 作为催化剂, Ag₂O/air 作为氧化剂, 三苯基氧化膦作为配体(Eq. 37)。其中他们认为 Ag₂O 作为碱和氧化剂促进了 C—CN 键和 C—X 键的断裂。底物

扩展发现带有吸电子或供电子基团的芳基碘代物以及部分溴代物等底物都有很好的反应性。而且, 对带有 OH 和 NH₂ 基团的底物也有较好的反应性。

2.5 Fe 催化 C(sp³)—CN 键的断裂

2005 年, Nakazawa 等^[42]使用 Cp(CO)₂Fe(SiMe₃)物种为催化剂, 在 THF 溶剂中, 光照下成功实现了 MeCN 的 C—CN 键断裂, 得到了 C—Si 键产物并放出了 CH₄, 同时有少量 Et₃Si—SiEt₃ 生成。实验发现首先得到的是没有金属存在的 Me₃SiNC 化合物, 然后转变为热力学更稳定的 Me₃SiCN 化合物(Eq. 38)。

3 过渡金属催化 C(sp¹)—CN 键的断裂

相对 C(sp²)—CN 键的断裂和 C(sp³)—CN 键的断裂来说, C(sp¹)—CN 键的断裂现在研究的比较少。含 C(sp¹)—CN 键的化合物主要是炔腈类化合物, 由于在反应过程中炔烃还可能会转化为一些其它副产物, 因此对炔腈化合物研究的比较少。

2008 年, Hiyama 等^[43]报道了用 3-苯基丙炔腈对炔烃进行炔氰化反应(Eq. 39)。使用 10 mol% Ni(cod)₂ 和 10 mol% xantphos, 并以甲苯为溶剂, 在 100 °C 下反应 3 h, 发现有 11% 的顺式炔氰化产物生成, 环化产物则得到 66%。当他们尝试加入 30 mol% 的 BPh₃ (Lewis acid) 作为助催化剂时, 很意外地发现反应路径发生了逆转, 有 69% 的炔氰化产物生成, 而环化产物只得到了 7%, 并且他们也是第一次实现了在金属催化下炔烃直接对 C(sp¹)—CN 键的插入。

Scheme 7

4 过渡金属催化 C—CN 键断裂的机理

C—CN 键的断裂为氧化反应提供了另一条路径, 由于 C—CN 的断裂并不易发生, 因此, 研究 C—CN 键在过渡金属的作用下如何断裂就显得尤为重要了. 这有利于了解 C—CN 键断裂的基本规律, 发展一些新的 C—CN 断裂反应.

4.1 Ni 催化 C—CN 键断裂机理

人们对 Ni 催化 C—CN 断裂反应的研究已有大量文章报道, 而且已经取得了很大进展.

早在 1997 年, 日本化学家 Yamamoto 课题组^[44]就使用 Ni(cod)(bpy) 在 THF 为溶剂中室温下对邻苯二甲腈和对苯二甲腈中的 C—CN 键氧化加成分别得到了 Ni(CN)(*o*-C₆H₄CN)(bpy) 和 Ni(CN)(*p*-C₆H₄CN)(bpy) 的单晶, 并对单晶结构做了分析(Scheme 8).

随后, Jones 课题组^[45]于 2000 年使用零价 Ni 片段 [Ni(dippe)] 催化苯甲腈实现了 C—CN 键的可逆断裂. 实验中使用 [(dippe)NiH]₂ 和苯甲腈在 THF-*d*₈ 溶剂中很快就可得到 η^2 -腈类复合物 (dippe)Ni(η^2 -NCPh)(**17**), 溶液由酒红色变为黄色, 所得复合物 **17** 通过 ³¹P NMR, ¹H NMR, IR, ¹³C NMR 以及单晶确定, 同时数据显示也和

苯甲腈配体的面内配位一致. 复合物 **17** 在 THF 溶液中室温下放置几天后变为淡黄色, 得到产物 **18**, 但是实验中并没有观察到全部转化, 说明这是个 Ni(II) 和 Ni(0) 之间相互转化的可逆过程(Scheme 9).

Scheme 9

紧接着, 2002 年 Jones 课题组^[46]又使用同一催化剂和喹啉以及吡啶反应, 实验中没有观察到喹啉和吡啶上的 C—C 键和 C—N 键断裂产物生成, 只观察到 η^2 -烯烃复合物. 用 [(dippe)NiH]₂ 和 2-氰基喹啉反应观察到反应开始时 η^2 -烯烃复合物和 η^2 -腈类复合物同时存在, 但后者较多, 最后两者在室温下逐渐转化为 Ni(II) 氧化加成产物 (dippe)Ni(CN)(2-quinolynyl). 用 [(dippe)NiH]₂ 和 3-氰基喹啉反应和 2-氰基喹啉时相比, 起初只生成单一的 η^2 -烯烃复合物, 加热到 50 °C 最后全部转化为 Ni(II) 氧化加成产物 (dippe)Ni(CN)(3-quinolynyl)(Scheme 10).

Scheme 10

2004 年, Jones 等^[47]通过烯丙基腈在 [Ni(dippe)]₂ 催化下发生分子内转化反应研究了动力学因素, 热力学因素以及加入 BPh₃ 对 C—C 键和 C—H 键活化竞争的影响(Scheme 11). 低温下 [(dippe)Ni(μ -H)]₂ 和烯丙基腈生成 η^2 -烯烃复合物 **19**, 升高温度或室温下发生 C—CN 键断裂得到 (dippe)Ni(η^3 -allyl)(CN) (**21**), 通过 C—H 键的活化可以得到顺式和反式体 **20**. 如果反应时间足够长, **20** 是主要产物, 这说明 C—CN 键断裂是可逆的, 而且产物 **20** 要比 η^3 -allyl 物种 **21** 热力学更稳定. 同时, C—CN 键

的形成与 C—CN 键和 C—H 键活化相比要更依赖于温度. 当在 **19** 中加入 BPh₃ (Lewis acid) 时在低温下就可以得到 C—CN 键活化产物(dippe)Ni(η^3 -allyl)(CNBPh₃), 一定程度上说明这个活化产物为动力学产物.

Scheme 11

随后, 也是在 2004 年, Jones 课题组^[48]又使用 Ni(0) 复合物[(dippe)NiH]₂ 尝试了和一系列的烷基腈化合物反应, 都是经过 η^2 配位的腈类物种经过 C—CN 键活化得到产物. 同时作者又研究了控制温度以及光催化下的反应, 发现小位阻的腈类底物在加热和光照下均可反应, 大位阻的腈化合物在加热下不会发生反应但在光照下可以反应, 随着腈化合物变大, C—CN 键活化降低. 另一个值得关注的是, 在此篇文章中他认为加入 BPh₃ (Lewis acid) 会抑制 C—CN 键的活化.

2007 年, Jones 等^[49]专门通过实验和理论研究了零价 Ni 催化乙腈的 C—CN 键和 C—H 键活化. 发现 [Ni(dippe)H]₂ 和乙腈得到 η^2 -腈配位的复合物过程是放热的, 而且最后只得到 C—CN 键活化的产物, 这是由于与 C—H 键活化相比, 动力学和热力学影响更倾向于 C—CN 键活化. 同时发现溶剂效应对实验影响很大, 因在气相计算中观察到 C—CN 键活化是吸热的, 正好与观察到的 C—CN 键活化过程放热相反. 研究中提出在势能面上有三种过渡态, 第一种即最低能量的过渡态 η^3 -乙腈复合物 TS2 通过金属从 C—N 键转移到 C—C 键连接了 S1 和 S2, 另外两种过渡态分别产生各自对应的 C—CN 键和 C—H 键活化产物(Scheme 12).

此后, Jones 等^[50]在 2008 年又通过实验和理论研究了零价 Ni 催化剂[Ni(dippe)]₂ 催化苯甲腈的 C—CN 键活化. 作者同样指出 Ni(0) 片段[Ni(dippe)] 和苯甲腈反应在 -60 °C 下可以得到 η^2 -腈配位复合物和 η^2 -烯炔配位复合物, 当加热到室温, 后者完全转化为 η^2 -腈产物. 在 η^2 -腈配位复合物和 C—CN 键活化产物之间同样存在着很多过渡态. 在这些过渡态当中, Ni 金属在苯环的 C—C

Scheme 12

键上迁移的过渡态的能量要比从 η^2 -腈配位复合物到 η^2 -烯炔配位中间体的过渡态的能量低, 而且也要比 η^2 -烯炔配位中间体到 C—CN 键活化产物的过渡态的能量低.

4.2 Rh 催化 C—CN 键断裂机理

2002 年, Bergman 和 Rookhart 等^[51]报道了 R—CN (R=Me, Ph, (4-CF₃)Ph, (4-MeO)Ph, *i*-Pr, *t*-Bu) 的 C—CN 键活化, 他们使用 Rh(III) 阳离子复合物作为催化剂. [Cp*(PMe₃)Rh(Me)(CH₂Cl₂)]⁺BAr'₄⁻ (**22**, Ar'=3,5-C₆H₃(CF₃)₂) 和 Ph₃SiH 在室温下几秒内反应就可以完成^[52]并得到复合物 **23**. 通过不同路径可以合成分离得到 η^1 腈配位产物黄色固体 **24**, 产物 **24** 在 -20 °C 下可以延长保存时间, 但在室温下过夜就会转变成另一种 C—CN 键活化的产物 **26** (Scheme 13). 作者又尝试了其他不同腈类底物的 C—CN 键活化, 直接在复合物 **23** 中加入不同的腈, 发现在室温下产物 **27** 在 1 h 内就可以完成, 同样产物 **28** 需要 15 min, 产物 **29** 需要 4 h, 产物 **30** 需要 2.5 天, 而产物 **31** 则由于 *t*-BuCN 很稳定即使加热到 50 °C 并且反应 3 d 也只得到 50% 的产率(Scheme 14).

2003 年, Bergman 和 Brookhart 等^[53]又对上述机理做了进一步的阐述. 通过对甲苯甲腈实验用 ²⁹Si NMR 监测硅的动向, 进一步验证了反应历程(Scheme 15). 同时又对 C—CN 键断裂做了动力学实验, 提出了可能的反应机理. 首先在 -40 °C 下很容易得到 η^1 配位的中间体 **A**, 然后温度升高到 0 °C, **A** 逐渐转化为 η^2 配位的中间体 **B**, 紧接着形成 **C** (Scheme 16). 另外, 通过对 4-三氟

Scheme 13

Scheme 14

Scheme 15

甲基苯甲腈, 苯甲腈, 4-甲氧基苯甲腈实验发现含吸电子基团底物可以增加转化率, 而且在 η^2 配位中间体到 C—C 键断裂产物这一步中, 吸电子基团能够加速反应进行(Scheme 17).

Scheme 16

4.3 Ru 催化 C—CN 键断裂机理

2007 年, Hashimoto 和 Tobita 等^[54]首先通过制备了 Rh 复合物 $[\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{H})\text{Ru}=\text{Si}(\text{H})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (**36**, $\text{Cp}^*=\text{C}_5\text{Me}_5$), 然后用于和腈类反应. 作者认为从复合物 **36** 到中间体 **37** 可能存在两种反应机理, 一种是 **36** 经过 1,2 氢迁移得到 16 电子的硅复合物 **G**, 然后 Rh 和一分子的腈配位得到 **E**, 甲基烷基配体再迁移到 N 原子

上,同时形成 η^2 配位的Si—H键而得到中间体**37**。另一种机理认为一分子的腈和硅烯中的硅原子配位得到**F**,然后通过[2+2]环加成得到**G**,接着经过还原消除生成新的Si—H键得到中间体**37**。最后**37**经过 η^2 -Si—H键络合和C—C键的氧化加成得到**38**(Schemes 18, 19)。

4.4 Cu 催化 C—CN 键断裂机理

2001 年, Mascharak 课题组^[55]第一次用 Cu^{II} 和 MeCN 反应合成了 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]_2$, 铜的价态由二价转化为一价。二价铜盐和三齿配体 dmppyH₂ 生成铜复合物 $[\text{Cu}(\text{dmppy})(\text{en})]$ (en 为乙二胺)。作者认为, MeCN 在此简单的铜复合物作用下经过异裂产生 CN^- 和 Me^+ , Me^+ 和生成的 $(\text{CN})_2$ 在过量的乙二胺下生成咪唑啉衍生物, 而生成的 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3]^{2-}$ 和 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})_3]^{2+}$ 则生成 $[\text{Cu}(\text{en})_3]-[\text{Cu}(\text{CN})_3]$, 剩下的 dmppy^{2-} 可以回收生成可重复利用的 dmppy (Scheme 20)。

2004 年, Lu 等^[56]发现使用双核 $\text{Cu}(\text{II})$ 穴状化合物 $[\text{Cu}_2\text{L}](\text{ClO}_4)_4$ (**H**, $\text{L} = \text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{NHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p)\text{CH}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{N}]$) 可以使乙腈中的 C—CN 键发生断裂(Scheme 21)。乙腈中的 N 原子通过电子对与化合物 **H** 中的一个 $\text{Cu}(\text{II})$ 原子配位, 同时乙腈中 sp 杂化的 C 原子与另一 $\text{Cu}(\text{II})$ 原子相互作用使得 π 键中的电子流向 $\text{Cu}(\text{II})$ 原子, 使得 C—CN 键容易发生断裂, 从而最后在 H_2O 的进攻下 C—CN 键发生断裂得到复合物 **I** 与 CH_3OH 。

4.5 Co 催化 C—CN 键断裂机理

2006 年, Li 等^[57]在做关于 C—F 键断裂的时候意外的发现 Co(0)在膦配体作用下可以活化 C—CN 键, 生成第一个由芳基膦活化生成金属 Co(II)-氰化合物, 并拿到了单晶结构, 同时 Co 的价态由零价转变为二价(Eq. 40).

不久之后, Bernskoetter 等^[58]在 2012 年也发现 Co(I)甲基物种 $(\text{PMe}_3)_4\text{CoCH}_3$ (**39**)也可以促使乙腈中的 C—CN 键在室温下进行氧化加成得到 *cis,mer*-(PMe_3)₃-Co(CH_3)₂CN (**42**), Co 转变为三价, 并通过核磁, 红外, 单晶衍射等得到证明. 实验中发现, *cis,mer*-(PMe_3)₃-Co(CH_3)₂CN (**42**)并不是一步形成的, 而是 Co(I)甲基物种 **39**先与 MeCN 形成 η^2 配位模式中间体 **40**, 后经氧化加成生成短暂存在的由动力学影响的产物 *fac*-(PMe_3)₃-Co(CH_3)₂CN (**41**), 这个过程相对来说是比较快速的, 然后在 27 °C 下以恒定的转化率由动力学产物转变为 *cis,mer*-(PMe_3)₃-Co(CH_3)₂CN (**42**) (Scheme 22).

Scheme 22

4.6 Fe 催化 C—CN 键断裂机理

2004 年, Nakazawa 等^[59]在光照下用羰基铁复合物 (**43**)及甲硅烷基配体存在下成功的实现了 MeCN 中 C—CN 键的断裂, 并分离得到了 **44**, **45**, **46**, 同时也发现甲硅烷基配体对乙腈中的 C—CN 键断裂是必不可少的 (Eq. 41). 作者又对机理做了进一步研究, 从复合物 $[\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{SiMe}_3)]$ (**47**)出发, 研究发现乙腈中的“CN”基团插入到 Fe—Si 键中, 然后甲基迁移到 Fe 上得到 **52** (Scheme 23). 由于反应体系中 Si 的超价态特性使得 CN 的插入只需要很低的活化能, 而且实验和研究中还提出了在反应混合物中形成了 Me_3SiCN . 总之, 在 **44**, **45**, **46** 的形成过程中, 硅原子的超价态特性以及氮原子和硅原子的电荷分布发挥了重要作用.

Scheme 23

4.7 Mo 催化 C—CN 键断裂机理

1999 年, Parkin 课题组^[60]发表了一篇有关 Me_2Si 安莎环桥促进分子内的 C—H 键和 C—CN 键活化的文章, 文中提到 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]\text{MoH}_2$ 在光催化下以及在乙腈存在下分离得到了 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Mo}(\text{Me})\text{CN}$, 并通过单晶衍射得到了证明 (Scheme 24). 同时作者用位阻更大的叔丁基氰进行反应并分离得到了 η^2 配位的复合物 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Mo}(\eta^2\text{-}t\text{-BuCN})$.

Scheme 24

4.8 其他金属催化 C—CN 键断裂机理

2004 年, Zhang 等^[61]通过乙腈中的 C—CN 键断裂合成了荧光化合物[(carbene)₂M^{II}(CN)₂] (M = Ni, Pd, Pt). 通过在 **53a** 或 **53b** 中加入不同的金属盐如 Ni(OAc)₂, Pd(OAc)₂ 或 Pt(cod)Cl₂, 以及在 NaH 和 KOBu-*t* 存在下, 以 CH₃CN/THF 为溶剂得到了 C—CN 键活化后的产物, 拿到了单晶结构, 而且氰基来源于乙腈(Scheme 25). 作者认为在二价金属的催化下 NaH 中的 H⁻容易断裂乙腈中的 C—CN 键.

5 结论与展望

综上所述, 近年来人们利用不同种类的过渡金属为催化剂有效的催化了 C—CN 键断裂, 并对金属催化 C—CN 键的断裂机理进行了研究, 取得了进展, 同时对 C—CN 键断裂后的反应也进行了大量的研究, 为合成复杂的有机氰化物提供了新的方法学. 我们相信, 在过渡金属催化 C—CN 键断裂的领域当中, 寻找原料易得、低毒性的有机氰化物为氰源, 发展高效、廉价易得的金属催化剂以及环境友好甚至可实现循环利用的催化体系将是今后未来发展的方向.

References

- [1] (a) Fatiadi, A. J. In *Preparation and Synthetic Applications of Cyano Compounds*, Eds.: Patai, S.; Rappaport, Z., Wiley, New York, 1983.
(b) Kleemann, A.; Engel, J.; Kutscher, B.; Reichert, D. *Pharmaceutical Substances: Synthesis, Patents, Applications*, 4th ed., Thieme, Stuttgart, Germany, 2001.
(c) Miller, J. S.; Manson, J. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 563.
(d) Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 6th ed., Wiley, Hoboken, NJ, 2007.
- [2] (a) Rappaport, Z. *Chemistry of the Cyano Group*, Wiley, London, 1970.
(b) Larock, R. C. *Comprehensive Organic Transformations*, VCH, Weinheim, 1989, p. 819.
(c) Anbarasan, P.; Schareina, T.; Beller, M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5049.
- [3] For selected examples of transition-metal-catalyzed cyanation of

aryl halides, see: (a) Takagi, K.; Okamoto, T.; Sakakibara, Y.; Oka, S. *Chem. Lett.* **1973**, 471.

- (b) Zanon, J.; Klapars, A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2890.
- (c) Sundermeier, M.; Zapf, A.; Beller, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3513.
- (d) Zhou, W.; Xu, J.; Zhang, L.; Jiao, N. *Org. Lett.* **2010**, 12, 2888. For selected examples of direct cyanation through C—H bond cleavage, see: (e) So, Y.-H.; Miller, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7119.
- (f) Dohi, T.; Morimoto, K.; Kiyono, Y.; Tohma, H.; Kita, Y. *Org. Lett.* **2005**, 7, 537.
- (g) Zhou, W.; Zhang, L.; Jiao, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 7094.
- (h) Do, H.-Q.; Daugulis, O. *Org. Lett.* **2010**, 12, 2517.
- (i) Qin, C.; Jiao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15893.
- (j) Lu, Z.; Hu, C.; Guo, J.; Li, J.; Cui, Y.; Jia, Y. *Org. Lett.* **2010**, 12, 480.
- [4] For recent reviews, see: (a) Yan, G.; Yu, J.; Zhang, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 294.
(b) Kim J.; Kim H.; Chang, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2.
- [5] Kim, J.; Chang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10272.
- [6] Ding, S.; Jiao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12374.
- [7] Ren, X.; Chen, J.; Chen, F.; Cheng, J. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6725.
- [8] Zhang, G.; Ren, X.; Chen, J.; Hu, M.; Cheng, J. *Org. Lett.* **2011**, 13, 5004.
- [9] Chen, X.; Hao, X.-S.; Goodhue, C. E.; Yu, J.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6790.
- [10] Murahashi, S. I.; Naota, T.; Nakajima, N. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 898.
- [11] Nozaki, K.; Sato, N.; Takaya, H. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2679.
- [12] Nishihara, Y.; Inoue, Y.; Izawa, S.; Miyasaka, M.; Tanemura, K.; Nakajima, K.; Takagi, K. *Tetrahedron* **2006**, 62, 9872.
- [13] Kobayashi, Y.; Kamisaki, H.; Yanada, R.; Takemoto, Y. *Org. Lett.* **2006**, 8, 2711.
- [14] Yasui, Y.; Kamisaki, H.; Takemoto, Y. *Org. Lett.* **2008**, 10, 3303.
- [15] Miller, J. A. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 6991.
- [16] Miller, J. A.; Dankwardt, J. W. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 1907.
- [17] Nakao, Y.; Oda, S.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13904.
- [18] Nakao, Y.; Oda, S.; Yada, A.; Hiyama, T. *Tetrahedron* **2006**, 62, 7567.
- [19] Nakao, Y.; Yada, A.; Satoh, J.; Ebat, S.; Oda, S.; Hiyama, T. *Chem. Lett.* **2006**, 35, 790.
- [20] Nakao, Y.; Hirata, Y.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7420.
- [21] Hirata, Y.; Inui, T.; Nakao, Y.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6624.
- [22] Wu, M.-S.; Rayabarapu, D. K.; Cheng, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12426.
- [23] Nakao, Y.; Yada, A.; Ebata, S.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2428.
- [24] Watson, M. P.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12594.
- [25] (a) Percec, V.; Bae, J.-Y.; Zhao, M.; Hill, D. H. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 176.
(b) Percec, V.; Bae, J.-Y.; Hill, D. H. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1060.
- [26] Hirata, Y.; Yada, A.; Morita, E.; Nakao, Y.; Hiyama, T.; Ohashi, M.; Ogoshi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10070.
- [27] Yu, D.-G.; Yu, M.; Guan, B.-T.; Li, B.-J.; Zheng, Y.; Wu, Z.-H.; Shi, Z.-J. *Org. Lett.* **2009**, 11, 3374.
- [28] Nakai, K.; Kurahashi, T.; Matsubara, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**,

- 133, 11066.
- [29] Patra, T.; Agasti, S.; Akanksha; Maiti, D. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 69.
- [30] Tobisu, M.; Kita, Y.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8152.
- [31] Nakao, Y.; Yukawa, T.; Hirata, Y.; Oda, S.; Satoh, J.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7116.
- [32] Nakao, Y.; Yada, A.; Ebata, S.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2428.
- [33] Hirata, Y.; Yukawa, T.; Kashiara, N.; Nakao, Y.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10964.
- [34] Nakao, Y.; Yada, A.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10024.
- [35] Luo, F.-H.; Chu, C.-I.; Cheng, C.-H. *Organometallics* **1998**, 17, 1025.
- [36] Sundermeier, M.; Zapf, A.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 1661.
- [37] Wen, Q.; Jin, J.; Hu, B.; Lu, P.; Wang, Y. *RSC Adv.* **2012**, 2, 6167.
- [38] Tobisu, M.; Nakamura, R.; Kita, Y.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3174.
- [39] Park, E. J.; Lee, S.; Chang, S. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 2760.
- [40] Jin, J.; Wen, Q.; Lu, P.; Wang, Y. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9933.
- [41] Song, R.-J.; Wu, J.-C.; Liu, Y.; Deng, G.-B.; Wu, C.-Y.; Wei, W.-T.; Li, J.-H. *Synlett* **2012**, 2491.
- [42] Nakazawa, H.; Kamata, K.; Itazaki, M. *Chem. Commun.* **2005**, p. 4004.
- [43] Nakao, Y.; Hirata, Y.; Tanaka, M.; Hiyama, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 385.
- [44] Abila, M.; Yamamoto, T. *J. Org. Chem.* **1997**, 532, 267.
- [45] Garcia, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2000**, 19, 5544.
- [46] Garcia, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9547.
- [47] Brunkan, N. M.; Brestensky, D. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3627.
- [48] Garcia, J. J.; Arévalo, A.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *Organometallics* **2004**, 23, 3997.
- [49] Atešin, T. A.; Li, T.; Lachaize, S.; Brennessel, W. W.; Garcia, J. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7562.
- [50] Atešin, T. A.; Li, T.; Lachaize, S.; Garcia, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2008**, 27, 3811.
- [51] Taw, F. L.; White, P. S.; Bergman, R. G.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4192.
- [52] Taw, F. L.; Mellows, H.; Brookhart, M.; Heinekey, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5100.
- [53] Taw, F. L.; Mueller, A. H.; Bergman, R. G.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9808.
- [54] Ochiai, M.; Hashimoto, H.; Tobita, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8192.
- [55] Marlin, D. S.; Olmstead, M. M.; Mascharak, P. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 113, 4888.
- [56] Lu, T.; Zhuang, X.; Li, Y. Chen, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4760.
- [57] Li, X.; Sun, H.; Yu, F.; Flörke, U.; Klein, H.-F. *Organometallics* **2006**, 25, 4695.
- [58] Xu, H.; Williard, P. G.; Bernskoetter, W. H. *Organometallics* **2012**, 31, 1588.
- [59] Nakazawa, H.; Kawasaki, T.; Miyoshi, K.; Suresh, C. H.; Koga, N. *Organometallics* **2004**, 23, 117.
- [60] Churchill, D.; Shin, J. H.; Hascall, T.; Hahn, J. M.; Bridgewater, B. M.; Parkin, G. *Organometallics* **1999**, 18, 2403.
- [61] Liu, Q.-X.; Xu, F.-B.; Li, Q.-S.; Song, H.-B.; Zhang, Z.-Z. *Organometallics* **2004**, 23, 610.

(Zhao, X.)