手性双金属催化剂及其在不对称催化反应中的应用

李 昆 杨国强 刘媛媛 张万斌*

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘要 多金属催化过程是生命体实现新陈代谢的主要方式之一, 在自然界广泛存在. 多金属催化剂相比于单金属催化剂, 具有更加高的反应活性和对映选择性, 近年来其设计与应用已经成为有机化学的研究热点之一. 综述了近年来不同种类的具有代表性的双金属催化剂的研究进展, 包括双杂金属和双核同金属, 介绍了双金属催化剂的反应类型、反应机理以及发展现状, 提出了今后的研究重点与发展趋势.

关键词 不对称催化; 多金属; 双核同金属催化剂; 双杂金属催化剂

Chiral Polymetallic Catalysts and Their Applications in Asymmetric Catalysis

Li, Kun Yang, Guoqiang Liu, Yuanyuan Zhang, Wanbin*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract Polymetallic catalytic process is the main metabolic way of life, which is widely observed in nature. Compared to the mono-metal catalysts, the designs and applications of polymetallic catalysts with high reactivity and enantioselectivity have been a hot research topic in organic chemistry recently. This review covers the recent research process on representative types of bimetallic catalysts, including hetero-bimetallic catalysts and dinuclear homometal catalysts, their reaction mechanisms and developments. Moreover, potentially development of this area is also discussed.

Keywords asymmetric catalysis; polymetallic; dinuclear homometal catalyst; hetero-bimetallic catalyst

生命体的新陈代谢极大程度地依赖于各种各样的酶, 这些酶具有非常高的催化活性, 为生命体的能量和物质的吸收与释放提供了简便快捷高效的传递方式, 而这些酶又以多金属中心酶为主. 双核杂金属(Cu, Zn)酶 SOD (superoxide disproportionation) 可以分解自由基氧, 减缓衰老; 双核同金属(Fe)酶 MMO (Methane mono-oxygenase) 可以在温和条件下用氧气氧化甲烷为甲醇, 这些自然的杰作提示了化学家们: 多金属催化剂可以实现单金属催化剂所不能实现的反应, 或可以比单金属催化剂的催化性能更好. 然而如何设计合理的多金属催化剂才能实现化学催化的突破是一个摆在化学家面前的难题. 最为简单的便是从多金属酶的结构出发, 模仿其结构, 从而实现较小分子催化剂的酶水平催化^[1]. 当然, 化学家们也可以通过分析来设计自然界中所不存在的

多金属催化剂结构模型, 这是更具有挑战的研究工作.

多金属催化剂可按金属种类分为同金属催化剂, 双杂金属催化剂和多杂金属催化剂, 也可按金属的个数分为双核金属催化剂和多核金属催化剂. 两种分类方法也可以相互交叉进行分类: 双核同金属、双核杂金属、多核同金属、多核双金属、多核杂金属(图 1)^[1].

双金属催化剂中金属原子与配体的配位方式可分为以下两类(图 2): a 类为两金属原子有共用的配位原子或基本结构 B, 如 O, S, C $\equiv$ C 的两个 π 键、氮氮键的两氮原子、氧氧键的两氧原子等; b 类为无共用的配位原子或基本结构 B, 只是用一些简单的“化学链”来将两个配体链接起来. 可根据需要按照下面的配体模型来设计所需要的配体, 通过对 B 和 L 及各“化学链”的修饰进而实现所需研究的催化反应.

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

Received January 14, 2013; revised February 14, 2013; published online February 22, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20972095, 21172143 and 21232004) and the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (No. 09JC1407800).

国家自然科学基金(Nos. 20972095, 21172143, 21232004)和上海市科学技术委员会(No. 09JC1407800)资助项目.

图1 多金属催化剂的分类

Figure 1 Classification of polymetallic catalysts

图2 多金属催化剂的分类

Figure 2 Classification of polymetallic catalysts

目前的双金属催化剂的催化反应方式主要分为以下五类(图3), 依次为: (a)两种反应物 S, R 与两金属原子分别配位, 然后反应生成 S—R; (b)底物 S 与两金属原子同时配位, 另一底物 R 直接进攻 S 生成 S—R; (c)底物 S 与两金属原子同时配位, R 与一金属原子配位, 然后反应生成 S—R; (d)只有底物 S 与一金属原子配位, 另一底物 R 直接进攻 S 生成 S—R, 而另一金属原子 M^2 起到了调节 M^1 电子性能的作用; (e)两种反应物 S, R 与同一金属原子配位, 然后反应生成 S—R, 而另一金属原子 M^2 起到了调节 M^1 电子性能的作用。

近年来, 从事手性催化的化学家们注意到了多金属催化剂的独特性能, 他们已经开发了一系列的多金属催化剂并将之应用于各类不对称催化反应, 这些多金属手性催化剂主要有双核同金属催化剂和双杂金属催化剂。以下所指的双金属催化剂是指多个金属原子合作共同催化反应的催化剂。目前也有一些被报道的具有两个以上金属原子的催化剂, 但各金属原子各自催化反应, 不属于本文综述的范畴。

1 双杂金属催化剂的发展现状

手性双杂金属催化剂的开发以日本化学家 Shibasaki 最为著名, Shibasaki 的手性双杂金属催化

图3 双金属催化剂的配位方式

Figure 3 Catalysis Types of Bimetallic Catalysts

剂^[2,3]可以分为双核杂金属双功能催化剂, 多核杂金属双功能催化剂(图4)。催化剂 **4c** 虽然两金属原子都为 Ni, 但 Ni 所处环境不同, 功能不同, 权且归于此类。这些催化剂中的一个金属原子用作 Lewis 酸活化一个羰基, 另一个金属原子与氧作用使得氧的 Brønsted 碱性增强。它们在硝基烷烃对醛^[2b], α,β -不饱和羰基化合物的亲核加成反应^[2c], 酮对醛的 Aldol 反应^[2d], 环氧化 α,β -不饱和羰基化合物^[2e], 膦氢键加成亚胺^[2f]、醛^[2g]等反应 (Scheme 1)中都取得了很好的对映选择性。

Shibasaki 双杂金属催化剂的催化机理: 以硝基烷烃对醛的加成为例, 催化剂 **1a** 与 1 equiv. 的 LiOH 生成活性催化剂 **6**, 氢氧根与 La 配位, 然后与一分子硝基烷烃反应生成一分子水, 硝基烷基负离子与两种金属原子配位得到中间体 **7**, 醛基与 La 配位后, 硝基烷基负离子

Figure 4 Shibasaki hetero-bimetallic catalysts

Scheme 1

进攻羰基碳, 所得醇负离子相当于氢氧根的作用, 再与硝基烷烃反应生成一分子产物, 实现催化循环(Scheme 2). 硫醇对 α,β -不饱和羰基化合物的 Michael 加成反应也是类似的机理.

2007年, Shibasaki 小组^[3a]报道了手性席夫碱双金属催化剂配体 **4**, 并将之与金属原子 Cu 和 Sm 配位形成手性催化剂 **4a**, 用于催化亚胺的 Henry 反应时得到了很好的对映选择性和顺式选择性(Scheme 3).

Scheme 2

Scheme 3

2008 年, 该小组^[3b]将催化剂 **4a** 用于催化底物 **8** 与亚胺的 Henry 反应时发现催化效果很差, 于是他们将配体的手性骨架换为联萘, 并且进行了一系列的金属筛选工作, 发现两金属原子都是 Ni 时, 催化剂 **9** 催化效果几乎完美, 产率为 95%, 对映选择性为 98%, 令人惊喜的是得到了反式选择性的产物, 且选择性为 91:9, 这是首例报道的反式选择性的 Henry 反应(Eq. 1). 紧接着该小组^[3c]又报道了配体 **4** 与 Pd 和 La 配位后得到的催化剂催化 Henry 反应, 也选择性地得到反式产物。

最近, Shibasaki 等^[4]设计了配体 **10**, 当将 **10a** 与 Gd 配位催化酮的氰硅化反应时(Scheme 4), 发现催化效果非常好. 于是该小组对催化机理进行了研究, 质谱表明催化反应的中间体为: 两金属原子中心与氰基配位后, 其中一金属原子与酮羰基配位, 与另一金属原子配位的氰基进攻羰基碳即得产物, 这说明该催化反应的活性催化剂也是双金属催化剂, 而且是双核同金属催化剂。

与此同时, 铜催化的有机锌试剂对缺电子不饱和双键的 1,4-共轭加成反应是另一类主要的手性双杂金属催

Scheme 4

化反应. 化学家们已经开发出了非常高效的手性配体应用于铜催化的该类反应, 其中亚磷酸胺类配体具有很高的化学选择性和立体选择性^[5].

对于铜催化的有机锌进行的 1,4-加成反应, Feringa 等^[6]提出了反应的机理(Scheme 5): 首先铜盐和手性亚磷酸胺(酯)类配体形成类似二聚体的一价铜-手性亚磷酸胺配体络合物 **14**, 其中两个 Cu 原子形成一个混合的三角/四面体构型. 随后烷基从 Zn 试剂转移到 Cu 上形成络合物 **15**. 一价铜与环己烯酮通过 π 电子配位, 二价锌作为路易斯酸与羰基结合, 两者通过另一个铜原子连接形成中间体络合物 **16**, 经过氧化加成形成 Cu(III)中间体 **17**, 之后通过还原消除形成具有活性的催化剂 **14** 和有机锌化合物 **18**, 该步骤为反应的决速步. 形成的 **14** 参与到下一个催化循环中, 而产生的有机锌

化合物 **18** 可以通过质子化形成简单的共轭加成产物, 或者通过不同的亲电基团形成不同的产物。

1996 年, Feringa 等首先报道了一类新型的以 BINOL 和胺基为骨架的亚膦酰胺类配体, 并在随后将改进的配体 **19** 用于铜催化的有机锌为亲核试剂的 1,4-加成反应, 首次成功得到了 90% 以上的对映选择性

(Scheme 6)^[7]。之后通过改变芳基和胺基衍生出的一系列亚膦酰胺类配体, 对不同类型的环烯酮和开链烯酮底物的 1,4-共轭加成反应取得了极好的效果^[8~10]。另一方面, 随着对于 1,4-共轭加成反应研究的不断深入, 一些其它类型的配体同样被开发出来, 它们经历类似的双金属催化过程并且具有很好的效果^[11~13](图 5)。

Scheme 5

Scheme 6

图 5 不同类型 1,4-共轭加成反应配体

Figure 5 Ligands for 1,4-conjugate addition reactions

2 双核同金属催化剂的发展现状

相对于双杂金属催化剂的研究主要由 Shibasaki 小组进行, 双核同金属催化剂的开发则受到更多研究小组的关注. 较为活跃的小组有 Jacobsen, Trost, Maruoka 等.

Trost 小组^[14]的半冠醚氨基醇类双金属锌催化剂(图 6)与 Shibasaki 的双杂金属催化剂类似, 两金属原子的作用不同, 一个为 Lewis 酸, 一个为 Brønsted 碱. 因此它们的应用也相似. 同时 Trost 小组还将该催化剂应用于 Friedel-Crafts-Micheal 加成反应^[14c]和二醇的去对称化反应^[14c](Scheme 7).

图 6 Trost 手性双金属锌催化剂
Figure 6 Trost chiral dizinc catalysts

Scheme 7

以 Aldol 反应举例说明 Trost 半冠醚氨基醇类双金属锌催化剂的催化机理^[14a]. 该催化剂都是原位生成, 当配体与 2 equiv. 的二乙基锌反应时, 离去三分子的乙烷, 得到的催化剂如 **26a** 或 **26b**, 仍有一个乙基与锌配位, 两个锌离子均采用 sp^3 杂化的四面体配位形式. 当加入底物酮与醛后, 乙基与酮反应离去乙烷. 此时酮以烯醇式与配体中一锌离子配位, 另一锌离子与醛配位后, 酮与醛都被活化, 发生反应得到 β -酮醇负离子, 空出一个配位点. 然后另一分子底物酮与之配位, 醇负离子夺去该酮的 α 氢生成产物离去, 从而完成了一次催化循环(Scheme 8).

与 Trost 双金属锌的人为设计相比, Jacobsen 双席夫碱双金属催化剂则是偶然发现. Jacobsen 在进行席夫碱 Co 配合物催化环氧化合物开环反应的机理研究时发现, 反应速率与催化剂量的平方成正比, 这就说明催化的中间态是双催化剂协同作用的, 于是 Jacobsen 将两单独的催化剂连接起来, 结果发现催化剂的催化效率提高了很多. Jacobsen 双金属催化剂有两类 **31** 和 **32**(图 7).

Scheme 8

31-Co 主要就用于环氧化合物的开环反应^[15a](Scheme 9), ee 值都很高, 且催化剂效率很高, 最低用量达到了 $0.0004 \text{ mol}\%$ ^[15b], 这说明该催化剂在工业化应用中的潜力是非常大的.

31-Al 则应用于 α,β -不饱和酰胺化合物与氰硅烷的加成反应^[15c](Scheme 9), 催化剂用量也较低, 且对映选择性大多大于 90%.

三齿席夫碱配体与 Cr 的配合物 **32** 作为手性催化剂应用于醛的分子间和分子内杂 ene 反应, 取得了很好的结果, 催化剂的活性和对映选择性都很高. Jacobsen 等^[16]设计了一系列复杂的可发生分子内 ene 反应的底物, **32** 催化这些底物发生反应得到了非常有用的五元和六元杂环化合物(Scheme 10).

图 7 Jacobsen 双金属催化剂
Figure 7 Jacobsen chiral bimetallic catalysts

Scheme 9

Scheme 10

最近, Hong 等^[17]报道了一例通过氢键作用将 Jacobsen 席夫碱-Co 催化剂自组装为双金属催化剂 **33**, 使用该催化剂催化 Henry 反应时, 取得了 95% 的对映选择性, 与单金属催化剂 **34** 的催化效果(11% 产率, 55% *ee*)形成了鲜明对比(Scheme 11), 催化反应速率与单体催化剂量(即氢键组装催化剂量的两倍)的平方成正比, 证明了双金属催化剂的协同催化机理, 具体催化机理正

在研究中。

2003 年, Maruoka 小组^[18]报道了氧相连的 Binol-Ti 双金属钛催化剂 **35** (图 8), 该催化剂具有双活化醛基的作用, 将该催化剂应用于有挑战性的醛基化合物的反应时发现, 双金属钛催化剂可以催化单金属钛催化效果很差的反应, 且催化效果很好(Scheme 12)。

Scheme 11

图 8 Maruoka 手性双 BINOL-Ti 催化剂

Figure 8 Maruoka Chiral BisBINOL-Ti Catalyst

Scheme 12

North 等^[19a]于 1999 年报道了 Salen 双钛 **36** 不对称催化 Strecker 反应, 之后的机理研究也表明该催化过程是一个双金属过程^[19b]. 最近, 丁奎岭小组^[19c]发展了两个 Salen 配体连接起来的催化剂 **37**, 大大地改进了催化剂的催化活性和选择性(Scheme 13).

另外, Kobayashi 等^[20]也报道了一例类似的催化剂为双金属铈催化剂 **38**(图 9), 并且将之应用于亚胺的 Mukaiyama 的反应.

Scheme 13

图9 (BINOL-Nb)₂ 催化剂
Figure 9 (BINOL-Nb)₂ catalyst

与 Maruoka 双金属钛催化剂有相同的双活化羰基作用的催化剂还有张万斌小组开发的双噁唑啉醇催化剂 **39**^[21], **40**^[22]及 Snieckus 开发的 BINOL 衍生的催化剂 **41**^[23], 这两类多金属锌催化剂都可应用于烷基锌试剂对醛的亲核反应, 且取得了最高为 99% 的对映选择性 (图 10).

图10 几种双活化羰基催化剂
Figure 10 Bimetallic catalysts for dueactivation of carbonyl group

氧化偶联反应是一类重要的获得联苯化合物的反应, 该反应可以通过不对称催化得到轴手性联苯二酚化合物. 开始的研究主要是单金属催化剂配体的设计和反应条件的寻找. 发展到后来, 化学家们意识到反应机理是两个相同的自由基的偶联, 这正符合双金属催化剂的催化机理, 于是他们设计了各种手性同核双金属催化剂, 席夫碱铜双金属催化剂^[24]和席夫碱钒双金属催

剂^[25] (图 11). 后者的催化效果非常好, 最高达到了 99% 的对映选择性, 产率也很高, 可利用空气中的氧气作为氧化剂, 催化剂用量也可降低到较低水平.

图11 用于氧化偶联的手性双核同金属催化剂
Figure 11 Chiral bimetallic catalysts for oxidative coupling reaction

最后介绍的是一例手性双金属钯催化剂 FBIP-Cl^[26], 该催化剂用于重排反应时为单金属催化机理, 而用于 α -氨基酯对丁烯酮的加成反应时则为双金属催化机理, 作者通过动力学实验证实了这一点. 由于是双金属催化机理, 催化剂的活性很高, 该催化剂的用量可以降低到较低的水平, 最低可达 0.01%, 且此时对映选择性仍然非常好 (Scheme 14).

3 结论

作为自然界中广泛存在的生命体实现新陈代谢的主要方式之一, 多金属催化过程已经越来越受到化学家们的重视. 受到多金属酶的启发, 化学家们设计和合成了大量模拟酶的多核金属催化剂. 本文分别从双核同金属催化剂和双杂金属催化剂两个方面, 介绍了 Shibasaki

Scheme 15

和 Trost 等课题组开发的双官能手性双金属催化剂以及 Jacobsen 等课题组开发的具有协同作用的双金属催化剂,总结了目前双金属催化剂在不对称催化反应中的发展及应用现状。

目前报道的手性多核金属催化剂中的金属原子之间多是以氧原子为桥原子或非配位性的链,而氧原子易与硬的路易酸金属离子结合,因此现有的多金属催化体系使用的金属类型及催化的反应主要是较硬的金属离子 Lewis 酸催化的反应,如 1,4-共轭加成反应、Aldol 反应等。而较软过渡金属催化的金属有机反应作为最有效的合成方法之一,已经得到了很大的发展,但已知的金属有机反应大部分为单金属催化过程。因此,合理设计和开发较软过渡金属的手性多核催化剂,进一步发展手性双核配体并且开发相应的不对称催化过程,从而通过双金属共同作用实现一些单金属无法完成的化学过程是手性多核金属催化剂未来的发展趋势,化学家们已经开始进行这方面研究^[27]。

References

- [1] Beuken, E. K.; Feringa, B. L. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12985.
- [2] (a) Shibasaki, M.; Yoshikawa, N. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2187.
(b) Sasai, H.; Tokunaga, T.; Watanabe, S.; Suzuki, T.; Itoh, N.; Shibasaki, M. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7388.
(c) Funabashi, K.; Saida, Y.; Kanai, M.; Arai, T.; Sasai, H.; Shibasaki, M. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7557.
(d) Yamada, Y. M. A.; Yoshikawa, N.; Sasai, H.; Shibasaki, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1871.
(e) Nemoto, T.; Ohshima, T.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9474.
(f) Sasai, H.; Arai, S.; Tahara, Y.; Shibasaki, M. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6656.
(g) Arai, T.; Bougauchi, M.; Sasai, H.; Shibasaki, M. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2926.
- [3] (a) Handa, S.; Gnanadesikan, V.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4900.
(b) Chen, Z.; Morimoto, H.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2170.
(c) Hanada, S.; Nagawa, K.; Sohtome, Y.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3230.
- [4] Yabu, K.; Masumoto, S.; Yamasaki, S.; Hamashima, Y.; Kanai, M.; Du, W.; Curran, D. P.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9908.
- [5] Feringa, B. L.; Naasz, R.; Imbos, R.; Arnold, L. A. In *Modern Organocopper Chemistry*, Ed.: Krause, N., Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, p. 224.
- [6] Feringa, B. L.; Teichert, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2486.
- [7] Feringa, B. L.; Pineschi, M.; Arnold, L. A.; Imbos, R.; de Vries, A. H. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2620.
- [8] (a) De Vries, A. H. M.; Meetsma, A.; Feringa, B. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 2374.
(b) Arnold, L. A.; Imbos, R.; Mandoli, A.; de Vries, A. H. M.; Naasz, R.; Feringa, B. L. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2865.
- [9] (a) Feringa, B. L.; Pineschi, M.; Arnold, L. A.; Imbos, R.; de Vries, A. H. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2620.
(b) Feringa, B. L. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 346.
- [10] (a) Degrado, S. J.; Mizutani, H.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 755.
(b) Mizutani, H.; Degrado, S. J.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 779.
(c) Hu, A.-G.; Fu, Y.; Xie, J.-H.; Zhou, H.; Wang, L.-X.; Zhou, Q.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2348.
(c) Alexakis, A.; Polet, D.; Benhaim, C.; Rosset, S. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2199.
(d) Zhang, H.; Fang, F.; Xie, F.; Yang, G.; Zhang, W. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3119.
(e) Yang, B.; Xie, F.; Yu, H.; Shen, K.; Ma, Z.; Zhang, W. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 6197.
(f) Yu, H.; Xie, F.; Ma, Z.; Liu, Y.; Zhang, W. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *68*, 1941.
(g) Shi, M.; Wang, C.; Zhang, W. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5507.
(h) Zhang, W.; Shi, M. *Synlett* **2007**, 19.
- [11] Stangeland, E. L.; Sammakia, T. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 16503.
- [12] Martin, D.; Kehrli, S.; d'Augustin, M.; Clavier, H.; Mauduit, M.; Alexakis, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8416.
- [13] Zhang, L.; Yang, G.; Shen, C.; Arghib, S.; Zhang, W. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2375.
- [14] (a) Trost, B. M.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12003.
(b) Trost, B. M.; Ito, H.; Silcoff, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3367.
(c) Trost, B. M.; Mino, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2410.
(d) Trost, B. M.; Jaratjaroonphong, J.; Reutrakul, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2778.
(e) Trost, B. M.; Müller, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2438.
(f) Trost, B. M.; Hite, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4572.
- [15] (a) Annis, D. A.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4147.
(b) Ready, J. M.; Jacobsen, E. N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1374.
(c) Mazet, C.; Jacobsen, E. N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1762.
- [16] (a) Grachan, M. L.; Tudge, M. T.; Jacobsen, E. N. *Angew. Chem.,*

- Int. Ed.* **2008**, *47*, 1469.
(b) Ruck, R. T.; Jacobsen, E. N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 4771.
- [17] Park, H.; Lang, K.; Abboud, K. A.; Hong, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16484.
- [18] (a) Hanawa, H.; Hashimoto, T.; Maruoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1708.
(b) Hanawa, H.; Uruguchi, D.; Konishi, S.; Hashimoto, T.; Maruoka, K. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4405.
(c) Kano, T.; Hashimoto, T.; Maruoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11926.
(d) Kano, T.; Hashimoto, T.; Maruoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2174.
- [19] (a) Belokon, Y. N.; Caveda-Cepas, S.; Green, B.; Ikonnikov, N. S.; Khrustalev, V. N.; Larichev, V. S.; Moscalenko, M. A.; North, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3968.
(b) Belokon, Y. N.; Caveda-Cepas, S.; Green, B.; Ikonnikov, N. S.; Khrustalev, V. N.; Larichev, V. S.; Moscalenko, M. A.; North, M. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 5287.
(c) Zhang, Z.; Wang, Z.; Zhang, R.; Ding, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6746.
- [20] Kobayashi, S.; Arai, K.; Shimizu, H.; Ihori, Y.; Ishitani, H.; Yamashita, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 761.
- [21] Hua, G.; Liu, D.; Xie, F.; Zhang, W. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 385.
- [22] Imai, Y.; Matsuo, S.; Zhang, W.; Nakatsuji, Y.; Ikeda, I. *Synlett* **2000**, 239.
- [23] Milburn, R. R.; Hussain, S. M. S.; Prien, O.; Ahmed, Z.; Snieckus, V. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4403.
- [24] Gao, J.; Reibenspies, J. H.; Martell, A. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 6008.
- [25] (a) Luo, Z.; Liu, Q.; Gong, L.; Cui, X.; Mi, A.; Jiang, Y. *Chem. Commun.* **2002**, 914.
(b) Luo, Z.; Liu, Q.; Gong, L.; Cui, X.; Mi, A.; Jiang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4532.
(c) Somei, H.; Asano, Y.; Yoshida, T.; Takizawa, S.; Yamataka, H.; Sasai, H. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1841.
- [26] (a) Jautze, S.; Peters, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9284.
(b) Weber, M.; Jautze, S.; Frey, W.; Peters, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12222.
- [27] For selected cooperative bimetal-catalyzed or mediated reactions:
(a) Xi, Z.; Song, Q. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9157.
(b) Song, Q.; Chen, J.; Jin, X.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10419.
(c) Chen, J.; Song, Q.; Wang, C.; Xi, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1913.
(d) Chen, J.; Song, Q.; Wang, C.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6238.
(e) Tsukada, N.; Mitsuboshi, T.; Setoguchi, H.; Inoue, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12102.
(f) Gao, J.; Reibenspies, J. H.; Martell, A. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 6008.
(g) Anderson, D. J.; McDonald, R.; Cowie, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *41*, 3741.
(h) Park, J.; Lang, K.; Abboud, K. A.; Hong, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16484.
(i) Wu, B.; Gallucci, J. C.; Parquette, J. R.; Rajanbabu, T. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1126.
(j) Zhou, Y.; Xi, Z.; Chen, W. *Organometallics* **2008**, *27*, 5911.
(k) Bandini, M.; Eichholzer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9538.
(l) Liu, L.; Zhang, W.-X.; Wang, C.; Wang, C.; Xi, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8111.
(m) Rodriguez, B. A.; Delferro, M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5902.
(n) Deprez, N. R.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11239.
(o) Powers, D. C.; Ritter, T. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 302.
(p) Sachse, A.; John, M.; Meyer, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1986.
(q) Endo, K.; Ogawa, M.; Shibata, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2410.
(r) Zhu, C.; Yukimura, N.; Yamane, M. *Organometallics* **2010**, *29*, 2098.
(s) Velian, A.; Lin, S.; Miller, A. J. M.; Day, M. W.; Agapie, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6296.

(Zhao, X.)