铁催化硅氢加成反应研究进展

徐大鹏 肖文军* 彭家建* 厉嘉云 白 赢

(杭州师范大学有机硅化学及材料技术教育部重点实验室 杭州 311121)

摘要 铁催化剂应用于催化硅氢加成反应, 具有原料丰富度高、低成本、低毒性等优点, 在近几年得到迅速发展. 总结了铁催化剂在碳-碳双键、碳-氧双键及其他杂原子不饱和双键硅氢加成反应中的应用, 并展望了铁催化剂在有机硅化学领域的应用前景.

关键词 铁配合物; 硅氢加成; 碳-碳双键; 杂原子双键; 进展

Progress in Hydrosilylation Catalyzed with Iron Catalyst

Xu, Dapeng Xiao, Wenjun* Peng, Jiajian* Li, Jiayun Bai, Ying

(Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology, Ministry of Education, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121)

Abstract Iron catalysts gained great development in hydrosilylation of various types of unsaturated double bond compounds due to their advantages of high raw material abundance, low cost, low toxicity, etc. The applications of iron catalysts are summarized in the hydrosilylation of carbon-carbon double bond, carbon-oxygen double bond and other heteroatomic double bond. The application prospect of iron catalysts in the field of organic silicon chemistry is looked forward.

Keywords iron complex; hydrosilylation; carbon-carbon double bond; heteroatomic double bond; progress

硅氢加成反应是生成 Si—C 键最典型的反应, 其操作简单、条件温和、副反应少、产物纯净, 对现代工业生产极其有利. 因此, 硅氢加成反应在有机硅化学中占有重要地位^[1~3].

早期硅氢加成所用的催化剂以 Rh^[4~6]、Pt^[7]、Ir^[8,9]、Ru^[10,11]等贵金属为主, 如: Karstedt^[12] 催化剂、Speier^[13] 催化剂等. 这些贵金属催化剂往往具有较高的催化活性, 但存在价格昂贵, 操作困难及配体复杂等缺点. 20 世纪 90 年代以来, 随着人们对各种非贵金属如 Ti^[14]、Zn^[15~17]、Sn^[18]、Cu^[19] 等催化剂体系的不断探索和深入研究, 发现上述非贵金属催化剂在特定的条件下对烯、酮和亚胺等双键的硅氢加成反应具有高活性与选择性. 特别是新颖的价格低廉的铁催化体系的发展, 大大拓宽了此类非贵金属催化剂的应用前景.

非贵金属铁是参与各种生物系统必不可少的关键元素, 相对无毒, 其丰富度在地壳所含的所有金属元素中排在第二位, 且各种铁盐及配合物便宜易得, 极具潜

在的应用价值. 自从 Nishiyama 和 Furuta^[20]报道了铁催化酮的硅氢加成反应以来, 铁催化剂吸引了越来越多的关注. 本文介绍了近些年来铁催化碳-碳双键与碳-杂原子双键硅氢加成反应的研究进展.

1 铁催化 C=C 双键的硅氢加成反应

1962 年, Nesmeyanov 课题组^[21]首先报道了有关羰基铁以及铁配合物催化烯烃的硅氢加成反应. 研究发现: Fe(CO)₅ 催化丙烯的硅氢加成反应, 得到的是硅氢加成和脱氢硅烷化的混合物. 催化乙烯的硅氢加成反应, 三乙基硅烷为 3 equiv. 时, 产物均为硅氢加成产物; 三乙基硅烷为 0.2 equiv. 时, 则得到脱氢硅烷化产物. 通过改变烯烃与含氢硅烷的物质的量比, 硅氢加成和脱氢硅烷化的产率也随之改变(Scheme 1). 含氢硅烷过量有利于硅氢加成, 烯烃过量则有利于脱氢硅烷化. 但令人遗憾的是, 这一现象仍然无法做出合理的解释.

随后, Murai 课题组^[22]报道芳基乙烯与三乙基硅烷

* E-mail: jipeng@hznu.edu.cn; xiaowj2008@126.com

Received June 12, 2014; revised July 15, 2014; published online July 17, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21303035) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. LY14B030007).

国家自然科学基金(No. 21303035)、浙江省自然科学基金(No. LY14B030007)资助项目.

Scheme 1

在 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 催化下, 以苯为溶剂, 60°C 下, 以 66%~89% 的收率得到单一脱氢硅烷化产物(Eq. 1).

Chirik 等^[23]合成了一种吡啶亚胺类铁配合物催化剂 **1a** (Eq. 2). 22°C 下, 戊烷为溶剂, 用 0.3 mol% **1a** 催化 1-庚烯与苯基硅烷或二苯基硅烷反应, 产物均遵守反马氏加成规则; 当催化其他末端烯烃和环内烯烃时, 反应所需的时间更短. 这一催化体系选择性高, 适用范围广, 对铁催化硅氢加成反应的研究有重要的启示.

2012 年, Tondreau 等^[24]合成了一系列新型吡啶亚胺类的铁配合物 **2a~2c** (Eq. 3), 并应用于硅氢加成反应. 23°C 下, 以 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSiH}$ 为氢源, 催化剂 **2a~2c** 用量分别为 0.05、0.03、0.004 mol% 时, 1-辛烯转化率达 98% 以上. 以 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 为氢源, 0.04 mol% **2a** 为催化剂, 1-辛烯转化率达 96%; 以 0.02 mol% **2b** 或 0.007 mol% **2c** 为

催化剂, 1-辛烯转化率达 97%. 以 Et_3SiH 为氢源时, 0.02 mol% **2c** 的催化活性最高, 1-辛烯转化率达 98% 以上, **2a** 与 **2b** 则基本没有活性. 该体系催化剂用量少、活性高, 具有很大的应用潜力, 为功能性有机硅化合物的制备提供了一种独特的且比较经济的方法. 目前烯烃硅氢加成反应所用的催化剂仍以贵金属为主^[25~27]. 鉴于铁催化剂能达到高活性、高选择性的效果^[24], 其必将成为重要的发展方向.

2 铁催化 C=O 双键的硅氢加成反应

2.1 铁催化醛酮的硅氢加成反应

Brunner 和 Fish 等^[28,29]最先报道了 $[\text{CpFe(CO)XL}]$ (其中 $\text{X}=\text{COMe}$ 或 Me , $\text{L}=(S)\text{-(+)-Ph}_2\text{P}[\text{N(Me)CH}(\text{Me)Ph}])$, 络合物催化苯乙酮的硅氢加成反应. 随后, Beller 课题组^[30]对不同的铁-膦催化体系催化潜手性酮的不对称硅氢加成反应进行了研究. 研究了配体的组成和立体结构(图 1)对催化活性和立体选择性的影响: 以 $(\text{EtO})_2\text{MeSiH}$ 为氢源, 四氢呋喃为溶剂, $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ 分别与配体 **3a** 和 **3b** 配位催化苯乙酮的硅氢加成反应, 苯乙酮转化率达 97% 和 99%, 但 ee 值为零; $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ 与配体 **3c** 配位作催化剂时, 苯乙酮转化率达 99%, ee 值为 25%, 这一结果揭示了含磷配体的碱性越强越能够增加产物的光学选择性. 而 $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ 与配体 **3d** 和配体 **3f~3i** 配位时的苯乙酮转化率最高达 99%, ee 值最高达 77%, 这说明配体的空间位阻越大越有利于提高其对映选择性.

2010 年, Hosokawa 课题组^[31]用 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 合成了两种新型的铁配合物 **4a~4b** (Eq. 4). 50°C 下, 以 1.5 equiv. 的 $\text{HSi}(\text{OEt})_2\text{Me}$ 为氢源, 甲苯为溶剂, 2 mol% 铁配合物 **4b** 催化苯乙酮的硅氢加成反应, 24 h 后, 苯乙酮转化率达 40%, 光学选择性达 48%; 80°C 下, 甲苯为溶剂, 加入 2 mol% 的 $\text{Na}(\text{acac})$ 为添加剂, 反应 1 h 后, 苯乙酮转化率达 99%, 光学选择性达 49%; 50°C 下, 正己烷为

图1 手型膦配体

Figure 1 Chiral phosphine ligands

溶剂, Na(acac)为添加剂, 反应 24 h 后, 苯乙酮转化率达 99%, 光学选择性达 66%. 该反应说明添加剂能够明显增加底物的反应速率和立体选择性.

Scheme 2

Gade 课题组^[32]用 *N*-杂环化合物 5a~5c (图 2) 与醋酸亚铁配位得催化剂, 在 65 °C 下, 以 $(\text{EtO})_2\text{MeSiH}$ 为氢源, 四氢呋喃为溶剂, 催化萘乙酮与苯乙酮的硅氢加成反应. 研究发现: 配体 5c 的催化活性最高, 其中萘乙酮

转化率为 87%, *ee* 值达 71%; 苯乙酮转化率为 92%, *ee* 值达 85%. 该结果也说明配体的空间位阻越大越有利于提高光学选择性.

图2 5a~5c 的结构

Figure 2 Structures of 5a~5c

Nishiyama 等^[33]用手性噁唑啉类配体 6a~6c 配位醋酸亚铁, 催化联苯乙酮的硅氢加成反应 (Eq. 4). 结果发现: 使用 6a 作配体, 苯乙酮转化率达 93%, *ee* 值达 37%; 使用 6b 作配体, 苯乙酮转化率达 82%, *ee* 值达 57%; 使用 6c 作配体, 苯乙酮转化率达 75%, *ee* 值达 79%.

2013 年, Demir 等^[34]合成了一系列新的含 *N* 杂环铁卡宾配合物 7a~7f 并应用于不饱和羰基化合物的硅氢加成反应 (Eq. 5)^[35]. 以 1 mol% 铁卡宾配合物为催化剂, 100 °C 下催化苯基硅烷与苯甲醛硅氢加成反应, 1 h 后, 7a 催化活性最高, 苯甲醛转化率达 94%, 7c~7d 的催化活性低一些, 苯甲醛转化率为 80%; 而相同条件下催化 2,5-二甲氧基苯甲醛的硅氢加成反应, 5 min 后, 7b 的催化活性最高, 2,5-二甲氧基苯甲醛转化率达 98%, 7a 的催化效果较低, 2,5-二甲氧基苯甲醛转化率为 8%. 该体系催化反应时间短, 催化活性高, 大大拓展了铁卡宾配合

物在硅氢加成反应中的应用发展.

2.2 铁催化烯酮的硅氢加成反应

铁催化共轭 α,β -不饱和羰基化合物在有机化学研究中是一个较为活跃的领域. 产物中以醇为主. 2008 年, Furuta 和 Nishiyama 等^[36]报道了用铁配合物催化 α,β -不饱和芳香酮的硅氢加成(Eq. 6), 结果表明: 当 R 为甲基时, 仲醇的产率最高达 93%; 当 R 为苯基时, 仲醇的产率最高达 57%. 该催化体系说明了: 反应底物碳氧双键上所接基团的给电子性越强, 发生 1,2-亲核加成反应的产率越小.

Chirik 课题组^[37]合成了一种新型铁配合物 **8a**, 并用到烯酮硅氢加成反应中(Scheme 3). 研究发现, 0.1 mol% 的铁配合物为催化剂, 23 °C 下反应 12 h, α,β -不饱和和环状烯酮的硅氢加成产物均为仲醇, 而 α,β -不饱和芳香酮的硅氢加成产物则是仲醇与酮的混合物. 当底物的共轭效应越强, 发生 1,4-加成的趋向越高.

Scheme 3

2.3 铁催化酯的硅氢加成反应

酯是羰基衍生物中的一种重要化合物, 通过羰基的催化氢化反应可以得到醇、醚等重要的化合物. 因此, 研究带酯类化合物的硅氢加成反应具有重要的理论价值和现实意义. Sortais 等^[38]合成了一种新型的铁卡宾配合物 **9a** (Eq. 7). 100 °C 下, 5 mol% 的铁配合物 **9a** 催化苯乙酸甲酯与苯基硅烷反应, 24 h 后, 酯转化率达 49%, 其中甲基苯乙基醚与苯乙醇的比值为 2 : 3^[39,40]. 产物的混合物组成可能是由催化剂的结构特点决定.

2013 年, Sortais 和 Darcel 等^[41~43]共同报道了另外一种零价铁的卡宾配合物 **10a~10c** (Eq. 8). 在 350 nm 紫外光的照射下, 0.5 mol% 铁配合物 **10a** 催化苯乙酸甲酯与 1.1 equiv. 的二乙基硅烷反应 3 h, 酯转化率可达 91%, 苯乙醛与苯乙醇的比值达 88 : 3. 当催化剂 **10a** 的用量提高到 1 mol%, 反应 3 h, 酯转化率达 96%, 苯乙醛与苯乙醇的比值达 95 : 1. 当 1 mol% 铁配合物 **10c** 催化苯

乙酸甲酯与 1.1 equiv.的二乙基硅烷反应 1 h, 酯转化率为 54%, 苯乙醛与苯乙醇的比值为 53:1. 值得注意的是, 当催化剂 **10a** 的用量达 2.5 mol%时, 产物均为苯乙醛. 该催化体系反应条件温和、催化活性高且选择性好, 极具应用潜力.

随后他们根据实验数据和模型推理提出了铁卡宾 **10a** 催化酯的反应机理(图 3): 首先 **10a** 分解形成缺电子的二价铁羰基化合物 **a**^[44,45], 然后与 Et_2SiH_2 配位形成一个新的二价铁配合物 **b**, 二价铁配合物 **b** 的羰基与酯经过还原消除反应形成含 $\text{Fe}-\text{Si}$ (**c**)^[46~48] 或者 $\text{Fe}-\text{H}$ (**d**)^[49~51] 的零价铁配合物, 释放出稳定的硅醚, 同时 Fe 的络合物与下一分子酯形成中间体 **a**, 从而进入下一轮催化.

图 3 铁配合物 **10a** 催化酯的硅氢加成反应机理

Figure 3 Mechanism of hydrosilylation of ester catalyzed with iron complex **10a**

2.4 铁催化酰胺的硅氢加成反应

随着研究铁催化不饱和键硅氢加成反应的不断发展, 酰胺的硅氢加成越来越引起人们的注意. Beller 和 Nagashima 等^[52]共同报道了以十二羰基三铁为催化剂,

PMHS 和 TMSD 为氢源, 100 °C 下, 回流 24 h(或在室温的条件下, 400 W 汞灯照射 9 h), 催化不同二、三级酰胺的硅氢加成, 酰胺转化率达 25%~98%. Sortais 等^[53]合成的铁卡宾配合物 **9a** 也用于催化不同二、三级酰胺的硅氢加成(Scheme 4). 100 °C 下, 光辐射 24 h, 5 mol% 的铁卡宾催化 2 equiv. 的苯基硅烷与酰胺反应, 24 h 后, 酰胺转化率可达 77%~98%, 表明这种催化剂几乎适用于所有的芳香族和脂肪族酰胺. 相同的条件下, 当 **9a** 催化一级酰胺时, 产物几乎全为含氰基的衍生物.

Scheme 4

Adolfsson 研究小组^[54]制备了一种咪唑类杂环 **11a**, 将其作为醋酸亚铁的配体, 催化酰胺的硅氢加成反应(Scheme 5). 在 65 °C 下, 四氢呋喃作溶剂, 芳香族酰胺的产率达 78%~92%. 随后, 他们依据是否添加 LiCl , 出现副产物醛和醇的情况提出了三级酰胺硅氢加成的机理: 首先, 三级酰胺与含氢硅烷发生加成反应, 形成四面中间体 **a**, 中间体经过消除反应生成亚胺离子 **b**, 亚胺离子与另外一个含氢硅烷反应生成产物 **c**. 而形成醇的途径则有两条(Scheme 6): 一条是通过中间体 **a** 形成带有正电的氧鎓离子 **d**; 另一条是亚胺离子 **b** 通过消除仲氢形成醛 **e**, 然后形成醇 **f**. 当有 1 mol% 的 LiCl 加入时, 四面中间体能快速形成亚胺离子, 从而增加胺的转化率. 但遗憾的是, 这一反应机理仅限于三级酰胺的硅氢加成反应.

Scheme 5

3 铁催化其他杂原子双键的硅氢加成反应

3.1 铁催化 $\text{C}=\text{N}$ 双键的硅氢加成反应

由于胺在天然产物中广泛存在及生产生活中的广泛应用, 因此亚胺的硅氢化具有重要的意义, 但是用金

Scheme 6

属铁催化亚胺类化合物的硅氢加成至今仍处于初级阶段. 2010年, Beller课题组^[55]第一个报道了关于铁配合物催化 *N*-(二苯基膦基)-酮亚胺的硅氢化反应, 这给研究者们用铁催化 C=N 不饱和双键硅氢加成反应带来了新的启发. 2012年, Darcel 课题组^[56]合成了一种新型的铁配合物 **12a**, 并第一次运用到亚胺的硅氢加成反应中 (Scheme 7). 在 30 °C 下, 2 mol% 的铁配合物催化醛亚胺与 2 equiv. 苯基硅烷硅氢加成反应, 30 h 后, 醛亚胺类化合物转化率达 10%~95%; 而在 100 °C 下, 5 mol% 的铁配合物催化酮亚胺与 2 equiv. 苯基硅烷硅氢加成反应, 24 h 后, 酮亚胺类化合物转化率达 57%~95%. 与催化醛亚胺相比, 催化酮亚胺反应条件更苛刻, 但胺的产率更好.

Scheme 7

3.2 铁催化 S=O 双键的硅氢加成反应

亚砜的化学性质比较稳定, 一般很难发生硅氢化反应, 目前关于亚砜的硅氢加成反应报道很少. 2011年, Enthaler 课题组^[57]第一次报道了有关铁催化亚砜的硅氢

加成反应. 在 100 °C 下, 甲苯作溶剂, 以 5 equiv. 的 PMHS 或 1 equiv. 的 PhSiH_3 为氢源, 5~10 mol% 的 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 为催化剂, 反应 24 h 后得硫醚. 最近, Royo 课题组^[58]报道了一种用咪唑盐与 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 合成的新型铁配合物 **13a** (Scheme 8). 100 °C 下, 用 1 mol% 的 **13a** 催化不同亚砜与 2 equiv. 的苯基硅烷反应, 6 h 后, 二甲亚砜的转化率达 66%, 苯甲亚砜的转化率达 99%. 经过大量的实验他们得出, 当 R^n 为氯或者乙烯基时, 光学选择性减少; 当 R^n 为乙酸甲酯时, 则几乎不发生反应. 经过一系列催化不同底物的实验, 他们证明该反应遵循自由基机理进行.

Scheme 8

4 结论与展望

铁配合物目前已广泛用于双键的硅氢加成反应. 但是, 在碳-碳双键硅氢加成方面, 铁催化的例子依然很少, 所报道的配体也只有少数几种; 而贵金属催化文献报道却较多, 如 Karstedt 催化剂、Speier 催化剂甚至已经应用到工业生产中. 在碳-氧等杂原子双键方面, 大多数反应中铁催化硅氢加成反应的副产物较多, 反应活性与选择性不高, 且机理不明确; 而贵金属如 Pt 等具有催化反应产物均一, 反应活性与立体选择高, 机理研究较透彻等优点.

铁催化不饱和双键硅氢加成的应用在催化研究中占有非常重要的地位, 尽管已经取得了不少成绩, 但这一领域仍然有许多尚未解决的问题, 如催化剂在空气中的稳定性、操作复杂、反应条件苛刻等, 因此合成新颖的、简单的、可操作性强的、高效性(高活性、高选择性、高回收性)的配体仍然是今后研究的重要内容.

References

- [1] Xing, S. M.; Wang, Y. L. *Organic Silicon Synthesis Technology and Product Application*, Chemistry Industry Press, Beijing, 2000, p. 138 (in Chinese). (幸松民, 王一路, 有机硅合成工艺及产品应用, 化学工业出版社, 北京, 2000, p. 138.)
- [2] Junge, K.; Schröder, K.; Beller, M. *J. Chem. Commun.* 2011, 47,

- 4849.
- [3] Rossiter, K. J. *J. Chem. Rev.* **1996**, 96, 3201.
- [4] Dong, H.; Berke, H. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1783.
- [5] Ojima, I.; Kogure, T.; Nagai, Y. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15, 1889.
- [6] Brunner, H.; Becker, R.; Riepl, G. *Organometallics* **1984**, 3, 1354.
- [7] Igarashi, M.; Fuchikami, T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 1945.
- [8] Nishibayashi, Y.; Segawa, K.; Ohe, K.; Uemura, S. *Organometallics* **1995**, 14, 5486.
- [9] Chen, T.; Liu, X. G.; Shi, M. *Tetrahedron* **2007**, 63, 4874.
- [10] Enders, D.; Gielen, H.; Breuer, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 3571.
- [11] Zhu, G.; Terry, M.; Zhang, X. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 547, 97.
- [12] Karstedt, B. D. *FR 1548775*, **1968** [*Chem. Abstr.* **1969**, 71, 91641].
- [13] Speier, J. L.; Webster, J. A.; Barnes, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 574.
- [14] Yun, J.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5640.
- [15] Bette, V.; Mortreux, A.; Savoia, D.; Carpentier, J. F. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 289.
- [16] Gajewy, J.; Kwit, M.; Gawroński, J. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1055.
- [17] Liu, S.; Peng, J. J.; Yang, H.; Li, J. Y.; Bai, Y.; Lai, G. Q. *Tetrahedron* **2012**, 68, 1371.
- [18] Lawrence, N.; Bushell, S. M. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4507.
- [19] Diez-Gonzalez, S.; Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 349.
- [20] Nishiyama, H.; Furuta, A. *Chem. Commun.* **2007**, 760.
- [21] Nesmeyanov, A. N.; Freidlina, R. K.; Chukovskaya, E. C.; Petrova, R. G.; Belyavsky, A. B. *Tetrahedron* **1962**, 17, 61.
- [22] Kakiuchi, F.; Tanaka, Y.; Chatani, N.; Murai, S. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 456, 45.
- [23] Bart, S. C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13794.
- [24] Tondreau, A. M.; Atienza, C. C. H.; Weller, K. J.; Nye, S. A.; Lewis, K. M.; Delis, J. G. P.; Chirik, P. J. *Science* **2012**, 335, 567.
- [25] Chianese, A. R.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2005**, 24, 4432.
- [26] César, V.; Gade, L. H.; Bellemin-Laponnaz, S. *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1036.
- [27] Tao, B.; Fu, G. C. *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4048.
- [28] Brunner, H.; Eder, R.; Hammer, B.; Klement, U. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, 555.
- [29] Brunner, H.; Fisch, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1131.
- [30] Shaikh, N. S.; Enthaler, S.; Junge, K.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 2497.
- [31] Hosokawa, S.; Ito, J.; Nishiyama, H. *Organometallics* **2010**, 29, 5773.
- [32] Langlotz, B. K.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 4670.
- [33] Inagaki, T.; Ito, A.; Ito, J. I.; Nishiyama, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9384.
- [34] Demir, S.; Gökçe, Y.; Kaloğlu, N.; Sortais, J.-B.; Darcel, C.; Özdemir, İ. *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, 459.
- [35] Kandepi, V. V. K. M.; Cardoso, J. M. S.; Peris, E.; Royo, B. *Organometallics* **2010**, 29, 2777.
- [36] Furuta, A.; Nishiyama, H. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 110.
- [37] Tondreau, A. M.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Org. Lett.* **2008**, 10, 2789.
- [38] Bézier, D.; Venkanna, G. T.; Misal Castro, L. C.; Zheng, J.; Roisnel, T.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 1879.
- [39] Junge, K.; Wendt, B.; Zhou, S.; Beller, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2061.
- [40] Das, S.; Li, Y.; Junge, K.; Beller, M. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10742.
- [41] Li, H.; Misal Castro, L. C.; Zheng, J.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 8045.
- [42] Warratz, S.; Postigo, L.; Royo, B. *Organometallics* **2013**, 32, 893.
- [43] Huttner, G.; Gartzke, W. *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2714.
- [44] Graff, J. L.; Sanner, R. D.; Wrighton, M. *Organometallics* **1982**, 1, 837.
- [45] Liu, D. K.; Brinkley, C. G.; Wrighton, M. S. *Organometallics* **1984**, 3, 1449.
- [46] Reinhard, G.; Hirle, H.; Schubert, U. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 173.
- [47] Reinhard, G.; Hide, B.; Schubert, U.; Knorr, M.; Braunstein, P.; Mian, A.; Fischers, J. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1656.
- [48] Pugh, D.; Wells, N. J.; Evans, D. J.; Danopoulos, A. A. *Dalton Trans.* **2009**, 7189.
- [49] Brinkley, C. G.; Dewan, J. C.; Wrighton, M. S. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 121, 119.
- [50] Langer, R.; Diskin-Posner, Y.; Leitun, G.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 9948.
- [51] Danopoulos, A. A.; Pugh, D.; Smith, H.; Saßmannshausen, J. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5491.
- [52] (a) Zhou, S.; Junge, K.; Addis, D.; Das, S.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 9507.
(b) Sunada, Y.; Kawakami, H.; Imaoka, T.; Motoyama, Y.; Nagashima, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 9511.
(c) Tsutsumi, H.; Sunada, Y.; Nagashima, H. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6581.
- [53] Zier, D. B.; Venkanna, G. T.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. *ChemCatChem* **2011**, 3, 1747.
- [54] Volkov, A.; Buitrago, E.; Adolfsson, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2066.
- [55] Zhou, S.; Fleischer, S.; Junge, K.; Das, S.; Addis, D.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 8121.
- [56] Misal Castro, L. C.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 151.
- [57] Enthaler, S. *ChemCatChem* **2011**, 3, 666.
- [58] Cardoso, J. M. S.; Royo, B. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4944.

(Li, L.)