稀土金属胺化物催化 C—N 键的形成反应

肖 洋 王千宇 赵 蓓* 姚英明*

(苏州大学材料与化学化工学部 江苏省有机合成重点实验室 苏州 215123)

摘要 综述了近年来稀土金属胺化物在催化 C—N 键形成反应中的应用, 包括催化氢胺化(环化)反应、胺与碳二亚胺的胍化反应、醛和胺的酰胺化反应、胺与腈的成脒反应等, 并探讨了上述反应的反应机理。

关键词 稀土金属; 胺化物; 氢胺化反应; 胍化反应; 酰胺化反应; 脒的合成

C—N Bond Formation Reaction Catalyzed by Organo-Rare-Earth Metal Amides

Xiao, Yang Wang, Qianyu Zhao, Bei* Yao, Yingming*
(Key Laboratory of Organic Synthesis of Jiangsu Province, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123)

Abstract The recent progress on the C—N bond formation reaction catalyzed by organo-rare-earth metal amides includes hydroamination/cyclization, guanidination of carbodiimines and amines, amidation of aldehydes and amines, amidination of amines and nitriles. The mechanisms of these transformations are also described.

Keywords rare-earth metal; amides; hydroamination; guanidination; amidation; amidination

稀土资源是我国极其重要的战略资源, 稀土金属由于其特殊的电子结构, 无论在配位化学、金属有机化学及均相催化反应中都显示出很多独特性能。稀土金属配合物的反应性能不仅取决于构筑具活性的化学键的两个原子的性质, 而且明显依赖于它们所处的配位环境^[1]。一般地, 通过改变金属配合物的中心金属、活性基团和辅助配体, 可以有效调控催化剂的催化性能。近几十年来, 稀土金属有机化学取得了长足的发展, 合成了结构多样的稀土金属有机配合物, 包括稀土金属卤化物、烷基化合物、氢化物、胺化物、烷(芳)氧基化合物等, 并且发现它们具有丰富的催化反应性能^[2]。稀土金属胺化物是一类重要的稀土金属有机配合物。因为 Ln—N 键的键能与 Ln—C 和 Ln—H 的相近, 而比 Ln—O 的低, 因此, 稀土金属有机胺化物非常活泼, 具有丰富的催化、反应性质。稀土金属胺化物不仅可以催化甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨乙酯、 ϵ -己内酯和丙交酯等极性单体聚合^[3], 而且可以催化许多有机反应。比如简

单易得的三(三甲基硅氨基)稀土金属化合物可以高效地催化醛的 Tishchenko 反应^[4a]、炔醇和联烯醇的氢烷氧化/环化反应^[4b]、末端炔烃与腈的加成反应^[4c]、醛与亚磷酸酯反应^[4d]、叠氮与端炔的环加成反应^[4e]、炔丙胺与腈的串联加成环化反应^[4f], 甚至可以催化吡啶及其衍生物邻位 C—H 键官能团化反应^[4g], 显示出稀土金属胺化物在有机合成中具有很大的应用潜力。本文着重综述近年来稀土金属胺化物在催化 C—N 键形成反应中的应用, 特别是烯(炔)烃的氢胺化(环化)反应, 胺与碳二亚胺的直接成脒反应, 醛和胺的酰胺化反应以及腈与胺的成脒反应等。

1 烯(炔)烃的氢胺化/环化反应

C—N 键广泛存在于有机化合物中, 是许多具有生理活性的化合物中的重要结构单元, 因此, C—N 键的形成反应是有机合成中一类非常重要的反应。在众多形成 C—N 键的途径中, 氢胺化反应, 即 N—H 键与不饱和

* E-mail: zhaobei@suda.edu.cn, yaoyim@suda.edu.cn

Received April 18, 2015; revised May 25, 2015; published online May 29, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21172165, 21132002, 21372172), the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions, and the Qing Lan Project.

国家自然科学基金(Nos. 21172165, 21132002, 21372172)、江苏省教育厅优势学科和青蓝工程资助项目。

C—C 键的加成反应是形成 C—N 键最直接、最具原子经济性的方式, 占据着举足轻重的地位^[5], 被广泛地应用于化学品、药物和功能材料等的合成中. 已有的报道表明很多金属配合物, 主要包括稀土金属配合物^[6a,6b]、碱土金属配合物^[6c,6d]、过渡金属配合物^[6e~6i]等都可以催化烯(炔)烃的氢胺化(环化)反应.

Marks 等最早发现稀土金属有机配合物可以高效地催化烯(炔)烃的氢胺化(环化)反应, 其突出优点是催化活性高、区域选择性好. 利用辅助配体调节稀土金属周围的配位环境可以调节稀土金属有机配合物催化氢胺化反应的活性及选择性. 根据 Marks 等提出的该反应机理, 稀土金属有机配合物首先与胺进行质子交换反应, 形成稀土金属胺化物; 随后, 碳碳不饱和键插入至 Ln—N 键中, 形成七原子或八原子的椅式过渡态; 最后另一分子胺进攻稀土金属中心, 使形成的稀土金属烷基化合物快速质子化, 从而得到目标氢胺化产物(Scheme 1). 因此, 该反应中的真正活性中心是稀土金属胺化物. 由于 2008 年之前这方面的研究工作已经有详细的综述^[5b], 本文重点介绍近年来稀土金属有机胺化物催化氢胺化反应的主要进展.

一般认为, 多核金属配合物能提供多个反应活性位点, 在催化循环中可能存在相互促进的协同作用. 因此, 2008 年, Marks 课题组^[7a]首次合成了一系列苯基桥联双核茂基稀土金属胺化物(图 1), 并研究了它们催化分子内氢胺化环化反应的行为. 他们发现该类双核茂基稀土金属胺化物能高效地催化氨基烯烃、氨基炔烃、氨基二烯的氢胺化环化反应, 但是反应中存在明显的位阻效应. 对于大位阻的底物或者催化剂的位阻过大都会抑制氨基烯烃的分子内氢胺化环化反应. 与对应的单核茂基稀土金属胺化物相比^[7b], 双核结构的稀土金属胺化物在催化过程中具有突出的动力学稳定性. 在催化的分子内氢胺化环化反应时, 双核稀土金属胺化物的催化活性与单核的相当; 而在催化氨基炔烃的分子内氢胺化环化反应时, 双核稀土金属胺化物的活性低于单核的; 在催化氨基共轭二烯的氢胺化环化反应时, 单、双核稀土金属胺化物分别作为催化剂得到的产物构型不同.

杨高升课题组^[8]以桥联茚基-胺为配体合成了限制几何构型的稀土金属胺化物 **2-Ln** (Ln = Y, Sm, Er, Yb)(图 2), 发现 **2-Y** 和 **2-Sm** 在温和条件下可高效催化不活泼烃分子内氢胺化/环化反应.

图式 1 稀土金属有机配合物催化氢胺化/环化反应的可能机理

Scheme 1 The possible mechanism of hydroamination/cyclization reaction catalyzed by organolanthanide complexes

图 1 配合物 **1a**~**1c** 的结构

Figure 1 Structures of complexes **1a**~**1c**

图2 配合物 2-Ln 的结构

Figure 2 Structures of complexes 2-Ln

非茂基配体种类多, 结构修饰方便. 同时, 稀土金属具有亲氧和亲氮的特性. 因此, 利用含氮和含氧的非茂配体合成稀土金属胺化物, 并用它们作为催化剂催化氢胺化/环化反应成为近年来受到广泛关注的课题之一.

Schafer 课题组^[9]通过酰胺与三(三甲基硅基)钪的交换反应合成了酰胺基钪的单氨基化合物 **3a~3c** 和双氨基化合物 **4**, 发现这些酰胺基钪化合物可以催化氨基烯烃的分子内氢胺化/环化反应. 该催化体系适用于一级和二级氨基烯烃、端基烯烃和不活泼的内烯烃, 并且可以形成七元环状胺化物. 其中双酰胺基钪单氨基化合物在催化 α -取代氨基烯烃的分子内氢胺化/环化反应时具有较高的非对映选择性(Eq. 1).

以稀土烷基化物为预催化剂实现氨基烯烃的氢胺化环化反应, 其实质也是经过了底物与稀土烷基化物的质解过程, 以原位生成的稀土胺化物真正参与催化循环. 比如, 陈耀峰等^[10]发现茚基稀土烷基化合物 **5-Ln**(图 3)对氨基端基烯烃的氢胺化环化有着不错的活性. Tamm 等^[11a]发现二甲基硅桥联的茂基咪唑啉-2-氨基(CpSiN)稀土金属烷基配合物 **6-Ln**(图 3)对氨基烯烃和氨基炔烃的氢胺化环化反应也有着很高的活性. 随后, Sundermeyer 等^[11b]将桥原子 Si 替换为 P, 以新配体 CpPN 稳定的稀土烷基配合物 **7a-Ln**(图 3)催化氨基端基

烯烃的氢胺化环化反应, 并且在探究其催化机理时, 分离到配合物 **7a-Y** 与底物 2,2-二甲基-1-氨基-4-烯反应得到的配合物 **7b**(图 3), 从而证明了稀土胺化物是该反应真正的活性催化剂.

图3 配合物 5~7 的结构

Figure 3 Structures of complexes 5~7

2008 年, Hessen 课题组^[12]考察了中性稀土烷基化合物 **8** 和对应的阳离子型配合物(图 4)对一、二级氨基烯烃环化的活性. 发现离子型的稀土配合物对一、二级氨基烯烃的氢胺化环化有较高活性. Roesky 课题组^[13]发现咪唑啉-2-亚氨基稀土烷基化合物 **9-Ln**(图 4)对一级氨基烯烃的氢胺化环化也有着不错的活性.

图4 配合物 8 和 9 的结构

Figure 4 Structures of complexes 8 and 9

陈耀峰等^[14]仔细研究了以二酮亚胺的稀土烷基配合物 **10-Ln**(图 5)为催化剂, 2,2-二甲基-1-氨基-4-烯为反应底物的氢胺化反应以及反应动力学, 结果表明对于底物来说为零级反应, 而对于催化剂则为一级反应.

二价稀土金属胺化物也可以催化氨基烯烃的氢胺

图5 配合物 **10-Ln** 的结构
 Figure 5 Structures of complexes **10-Ln**

化/环化反应. 2008年 Roesky 课题组^[15]利用复分解反应的方法合成了二价稀土金属胺化物 **11-Ln** (Ln = Eu, Yb)(图 6). 发现二价镱配合物可以催化不活泼的氨基烯烃的氢胺化环化, 在常温条件下, 对于 β 位具较大位阻的底物都有很高的催化活性.

图6 配合物 **11-Ln** 的结构
 Figure 6 Structures of complexes **11-Ln**

Carpentier 等^[16]通过复分解反应合成了二价 β -二亚胺基稀土金属胺化物 **12-Ln** (Ln = Yb, Eu)和 **13**(图 7), 并考察了它们催化分子内及分子间氢胺化反应的性能. 发现由辅助配体(N⁺N⁻)⁻稳定的二价镱化合物的催化活性远大于由(BDI)⁻稳定的镱化合物的活性. 前者即使在常温条件下也可以高活性地催化 1-氨基-2,2-二甲基-4-戊烯的氢胺化/环化反应, 而其它二价镱胺化物却不能催化这一反应. Carpentier 认为这可能是由于辅助配体(N⁺N⁻)⁻可以稳定该反应的活性中心. 但是上述催化剂

图7 配合物 **12** 和 **13** 的结构
 Figure 7 Structures of complexes **12** and **13**

即使在 60 °C 条件下也不能催化苯乙烯与吡咯烷的分子间氢胺化反应.

众所周知, 稀土金属胺化物一般对水汽和空气都很敏感, 很难应用于工业生产, 并实现催化剂的回收利用, 这极大地限制了它们的实际应用. 然而 Anwender 课题组^[17]最近成功地将三硅氨基稀土金属化合物负载到具介孔结构的无机非金属材料二氧化硅上, 发现它们都可以催化烯胺的氢胺化/环化反应, 其中 Y[N(SiMe₃)₂]₃-@SBA-15LP₅₀₀ 显示最高的催化活性. 进一步研究显示稀土金属的离子半径、二氧化硅的孔径大小及颗粒形态都会影响其催化氢胺化/环化的反应活性. 采取这一策略不仅实现了稀土金属胺化物催化剂的回收再利用, 也让我们对稀土金属胺化物催化剂的应用前景有了全新的认识.

手性胺化物具有广泛的用途, 其合成方法引起了许多化学工作者的关注. 不对称氢胺化反应是合成手性胺化物的一种最直接、最具原子经济性的方法, 也是当前氢胺化反应领域的热点和难点之一. 早在 1992 年 Marks 课题组^[18]首次实现了稀土金属有机配合物催化不对称分子内氢胺化/环化反应(Scheme 2). 他们合成了手性茂基稀土金属胺化物, 发现其可以催化氨基烯烃的不对称氢胺化/环化反应, 所得手性产物吡咯烷的 *ee* 值可达到 74%.

2007 年, Collin 课题组^[19a]以手性(*R*)-*N,N*-二异丙基-1,1-联萘-2,2-二氨基为配体合成了手性稀土金属胺化物, 这类稀土金属对分子内的不对称氢胺化/环化反应有很高的活性, 反应 4 h 内, 转化率能达 90%以上, 但是, 所得产物的 *ee* 值基本上都只能达到中等. 2010 年该课题组^[19b]将手性联萘二氨基配体上的异丙基取代基换为环戊基, 并合成了相应的稀土金属胺化物 **14a**•LiCl(图 8). 发现取代基为环戊基的联萘氨基稀土金属胺化物催化分子内氢胺化/环化反应的时间更短, 所得产物的 *ee* 值也有所提高. 2013 年, 他们^[19c]还对比了配合物 **14** 和 **14**•LiCl(图 8)对分子内不对称氢胺化环化的活性及选择性, 发现可能由于锂和钪的双金属协同作用的影响, 络合氯化锂的配合物具有更好的效果.

2008 年, 自国甫课题组^[20]设计合成了四种以联萘基为骨架的手性配体[(*S*)-2-(吡咯基-2-甲烯氨基)-2'-二甲氨基-1,1'-二萘]、[(*S*)-2-(吡咯基-2-甲烯氨基)-2'-羟基-1,1'-二萘]、[(*S*)-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氢-2-(吡咯基-2-甲烯氨基)-2'-羟基-1,1'-二萘]和[(*S*)-2-(吡啶-2-甲烯氨基)-2'-羟基-1,1'-二萘]. 通过这些配体与三硅氨基稀土金属化合物反应得到了相对应的手性稀土金属胺化物(图 9). 研究表明这些手性稀土金属胺化物对分子内不对称氢胺化/环化反应都显示很高的催化活性, 但对映选择性一般.

图式 2 分子内不对称氢胺化反应的可能机理和对映选择性

Scheme 2 The possible mechanism of asymmetric intramolecular hydroamination and the enantioselectivity

图 8 配合物 14 和 14•LiCl 的结构

Figure 8 Structures of complexes 14 and 14•LiCl

2011 年, 自国甫课题组^[21]又合成了一系列手性酰胺基稀土金属单氨基和二氨基化合物(图 10), 单晶结构测定表明中心金属离子半径不同, 配体中参与配位的原子个数不同. 这些稀土金属胺化物都可以催化氨基烯烃的分子内不对称氢胺化/环化反应, 以较高的产率和中等 *ee* 值得到手性二级胺.

Roesky 课题组^[22]首次将手性脘基配体引入至稀土金属胺化物的合成中. 通过复分解的方法, 合成了手性

脘基稀土金属胺化物 **21**(图 11). 这些稀土金属胺化物可以高活性地催化氨基烯烃及氨基炔烃的氢胺化/环化反应, 对氨基烯烃的对映选择性可达 75%.

Hultsch 课题组^[23]以手性环己二胺为骨架, 合成了手性双(β -二亚胺), 通过配体交换的方法合成了手性 β -二亚胺基稀土金属胺化物 **22**(图 11). 发现这些稀土金属胺化物都可以高活性地催化氨基烯烃的分子内氢胺化/环化反应, 转化率一般都大于 95%, 但所得产物的 *ee* 值很低, 一般都小于 25%, 最高能达 76%. 值得指出的是在该催化体系中使用 *R* 型催化剂 **22a-Y**, 所得氮杂环化合物的构型为 *S* 型; 而使用 *R* 型催化剂 **22a-La** 和 **22b**, 所得氮杂环化合物的构型为 *R* 型.

Hultsch 利用(*R*)-桥联双酚基稀土苯基配合物 **23a** 和 **23b**(图 12)催化 1-氨基-4-烯类的氢胺化环化反应, 并藉此反应实现对 1-氨基-4-烯类化合物的动力学拆分^[24a]. 动力学拆分的效率随着稀土离子半径的增大而增大. 另外, 底物 α 位的取代基与中心金属的相互作用也会影响拆分效率, 尤其是当取代基为芳环时, 有利于形成匹

图 9 配合物 15~18 的结构

Figure 9 Structures of complexes 15~18

图 10 配合物 19 和 20 的结构

Figure 10 Structures of complexes 19 and 20

图 11 配合物 21 和 22 的结构

Figure 11 Structures of complexes 21 and 22

图式 3 对映选择性低的可能原因

Scheme 3 The possible reason for the poor enantioselectivity

图式 4 噁唑基的金属化合物催化分子内氨基烯烃的不对称氢胺化反应

Scheme 4 Oxazolinylborato metal complexes for intramolecular asymmetric hydroamination of aminoalkenes

杨高升课题组^[29]用二甲基硅基将茛基与手性 *N,N*-二甲基茛环己二氨基桥联而成新的手性配体, 通过该配体与稀土金属配合物[(Me₃Si)₂N]₃Ln(μ-Cl)Li(THF)₃ 反应, 合成了手性稀土金属胺化物 **28** (Eq. 3). 它能在室温下高选择性地催化分子内不对称氢胺化/环化反应, 所得产物的 *ee* 值能达 97%, 并且对非端基烯胺也具有不错的选择性.

与烯烃的氢胺化反应不同, 稀土金属胺化物催化炔烃的氢胺化反应研究得相对较少. 最近, Ruzicka 课题组^[30]合成了一系列 β-二亚胺基稀土金属二氨基化合物 **29**-Ln (图 14), 发现它们可以催化炔与芳香伯胺的分子间氢胺化反应, 但是活性较低, 最高转化率只能达 16%. 当芳胺的苯环上取代基位阻增大时, 有利于反应的进行. 其可能机理如 Scheme 5 所示.

29-Ln Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Yb

图 14 配合物 29-Ln 的结构

Figure 14 Structures of complexes 29-Ln

2 胺与碳二亚胺的胍化反应

胍具有抗菌、酶抑制剂、抗病毒等生理活性, 是一些药物中的重要结构单元^[31]. 胍及其衍生物中有多个氮原子, 可以以不同的方式与金属配位, 是配位化学中的一类重要配体^[32]. 近年来, 胍及其衍生物在有机合成中的应用也引起了许多化学工作者的关注, 发现它们可以催化许多有机反应^[33]. 由于胍及其衍生物用途广

图式 5 炔与胺的分子间的氢胺化反应可能机理

Scheme 5 The possible mechanism of intermolecular hydroamination of alkynes with amines

泛, 其合成方法和机理研究近年来取得了很大的进展^[34].

胺与碳二亚胺反应是合成多取代脒的最直接、最具原子经济性的方法之一。但是, 在没有催化剂存在的条件下, 合成脒类化合物需要很苛刻的反应条件^[35]。近几年的研究表明稀土金属胺化物可以在温和的条件下催化胺与碳二亚胺的脒化反应。2006 年, 侯召民等^[36a]首次报道了具有限制几何构型的稀土金属烷基配合物 $[C_5Me_4Si(Me_2)NPh]Y(CH_2SiMe_3)(THF)_2$ 可以高效地催化二级脂肪胺与碳二亚胺的加成反应, 生成脒化物。随后, 该课题组^[36b]又合成了具不同位阻的稀土金属烷基配合物, 考察了催化剂的结构与催化反应活性之间的关系(Eq. 4)。研究表明该催化体系的底物适应性很宽, 一级芳(杂)胺、二级环状和链状脂肪胺都能高产率地得到相应的脒化产物, 而且芳香胺的反应活性高于脂肪胺的。通过 5-氨基四氢异喹啉与碳二亚胺反应的结果证明二级胺的反应活性明显低于一级胺的(Scheme 6)。

通过对该反应的机理研究, 他们发现稀土金属烷基化合物 **30a** 首先和二乙胺反应, 生成稀土金属胺化物 **31**(经过了核磁的表征); 随后加入的碳二亚胺分子插入稀土金属胺化物的 Ln—N 键, 生成了稀土金属脒基化合物 **32**(经过了核磁和 X 射线单晶结构测定); 而稀土金属脒基化合物可以被另一分子乙二胺质解, 生成脒并再生稀土金属胺化物 **31** (Scheme 7)。据此, 他们提出催化循环机理, 揭示了稀土金属胺化物才是催化胺和碳二亚胺加成反应的真正催化剂(Scheme 8)。

随后, 席振峰课题组^[37]合成了一系列阴离子型茂基稀土金属烷基配合物 $[Cp^{4PrPh}Ln(CH_2SiMe_3)_3][Li(THF)_3(OEt_2)]$ (图 15)。相较于中性的稀土金属烷基配合物

图式 6 5-氨基四氢异喹啉与碳二亚胺的逐步加成反应

Scheme 6 Stepwise catalytic addition of 1,2,3,4-tetrahydro-5-aminoisoquinoline to N,N' -diisopropylcarbodiimide

30a-Y, 阴离子型配合物 **33-Y** 在催化芳香仲胺与碳二亚胺的成脒反应中具有更高的活性。

2014 年, 该课题组^[38a]又发现双脒基稀土烷基配合物能高效地催化脒化反应(图 16)。值得一提的是, 在探究该反应机理的过程中, 他们发现在高温条件下, 将配合物 **34b-Lu** 与苯胺 1:1 混合反应时, 茂基为活性位点,

图式 7 稀土烷基化合物与胺和碳二亚胺的基元反应

Scheme 7 The elementary reactions of rare-earth metal alkyl complexes with diethylamine and carbodiimides

图式 8 稀土烷基化合物催化胺与碳二亚胺的反应机理

Scheme 8 The possible mechanism of the addition of amines to carbodiimides catalyzed by rare-earth metal alkyl complexes

33-Ln Ln = Y, Er, Lu, Ho, Tm

图 15 配合物 33-Ln 的结构

Figure 15 Structures of complexes 33-Ln

脞基稳定存在, 最终生成脞基稀土胺化物(即该反应的真正催化剂). 而在此之前侯召民课题组^[38b]发现高温时, 茂基脞基稀土配合物不稳定, 脞基易释放.

34a-Ln Ln = Y, Dy, Er, Lu; Ar = Ph

34b-Ln Ln = Y, Lu; Ar = 4-MeC6H4

35 Ar = 4-MeC6H4

图 16 配合物 34 和 35 的结构

Figure 16 Structures of complexes 34 and 35

2011 年沈琪课题组^[39]将三脞基稀土配合物及脞基稀土配合物的锂盐用于一级和二级胺, 脂肪和芳香胺与碳二亚胺的加成反应中(图 17). 发现离子型的配合物 36a-La 具有最高活性, 在 25~60 °C, 较短时间(基本 6 h 之内)便能高产率地得到单脞及双脞产物(产率基本 90%以上). 2013 年, 她们发现 β -二亚胺基稀土金属芳氧基配合物 38 和 39^[40]对胺与碳二亚胺的加成反应也有着不错的催化活性(图 17).

36a-Ln Ar = *p*-ClC6H4, R = *i*-Pr, Ln = Nd, Y, La36b Ar = C6H5, R = *i*-Pr, Ln = Nd

38 R = 2,6-Me2C6H3

R' = 2,6-(*t*-Bu)2-4-MeC6H239a R' = 2,6-(*t*-Bu)2-4-MeC6H2, *n* = 039b R' = 2,6-(*i*-Pr)2-C6H3, *n* = 139c R' = 2,6-Me2C6H3, *n* = 1

图 17 配合物 36~39 的结构

Figure 17 Structures of complexes 36~39

王绍武等^[41]发现稀土金属化合物 $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (40a)和 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Ln}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ (40b)都可以高效地催化胺和碳二亚胺的加成反应, 生成取代的脞. 其中稀土金属的离子半径和反应溶剂的极性对脞的收率几乎没有影响, 但是当胺的立体位阻过大时, 脞的产率会降至中等. 为了了解稀土金属胺化物的结构对其催化胺与碳二亚胺反应的构效关系, 王绍武课题组^[42]通过稀土金属胺化物 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Ln}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ 与桥联双茛基配体(EBI)反应, 合成了茛基稀土金属胺化物(EBI) $\text{LnN}(\text{TMS})_2$ (41), 并且经过了单晶结构的表征(图 18). 发现这些桥联双茛基稀土金属胺化物可以在常温下高效地催化一级芳胺与碳二亚胺的加成反应, 以很高的收率得到多取代脞(92%~96%); 对于脂肪族二级胺, 升高反应温度到 110 °C, 延长反应时间至 24 或 36 h, 也能以中等至优秀的收率得到脞(68%~96%). 但是, 对于硝基苯胺, 即使反应温度升高到 110 °C, 反应仍然不能进行.

最近, 罗云杰等^[43]以吡啶基修饰的单茛为配体合成了相应的稀土金属二氨基化合物 42-Ln, 表征了它们的单晶结构(图 18), 并且研究了其催化胺与碳二亚胺反

图 18 配合物 40, 41-Ln 和 42-Ln 的结构

Figure 18 Structures of complexes 40, 41-Ln and 42-Ln

应的性能. 发现这个催化剂体系对具拉电子取代基的芳胺的催化活性明显高于含供电子取代基的芳胺; 而且, 这些稀土金属胺化物可以在 20 °C 下催化硝基苯胺与碳二亚胺的加成反应, 而双茛基稀土金属胺化物即使在 110 °C 下也不能催化该底物的反应, 显示出催化剂的结构对其催化性能有着显著的影响.

非茂基配体由于种类多, 结构修饰容易, 因此被广泛用于稀土金属有机化学中. 王绍武课题组^[44,45]设计合成了桥联双氨基配体和吡咯氨基配体, 分别得到了结构明确的稀土金属胺化物 43 和 44(图 19), 发现它们也可以有效地催化胺与碳二亚胺反应, 形成脒. 功能化氮杂环卡宾配体在过渡金属有机化学中有广泛的应用, 沈琪课题组^[46]将其引入到稀土金属胺化物的合成中, 得到了结构明确的烷氧基功能化的氮杂环卡宾稀土金属胺化物 45. 发现这些稀土金属胺化物可以高活性地催化芳胺和二级环状脂肪胺与碳二亚胺的脒化反应, 仅需要 0.5 mol% 催化剂, 在 60 °C 无溶剂的条件下几乎可以实现定量转化.

沈琪课题组^[47]还发现桥联脒基稀土金属芳氧基化合物 46 也能催化胺与碳二亚胺的脒化反应. 该催化体系有很宽的底物适用范围, 对于芳香伯胺及二级环状脂肪胺都能以很高的产率得到多取代脒. 他们对该催化反应的机理进行了深入地研究, 发现桥联双脒基稀土金属芳氧基化合物 46 和碳二亚胺不能发生反应, 却可以和苯胺反应, 发生一个脒基被质解的反应, 可能生成单脒基稀土金属氨基芳氧基配合物 A. 在没有碳二亚胺存在的条件下, A 不稳定, 发生配体重新分配反应, 生成单脒基稀土金属二芳氧基配合物 47 和单脒基稀土金属二氨基配合物 B; 在存在碳二亚胺的条件下, A 会与二亚胺反应, 生成相对稳定的脒基稀土金属脒基芳氧基配合物 48 (Scheme 9). 配合物 47 和 48 都通过了单晶结构的表

图 19 配合物 43~45 的结构

Figure 19 Structures of complexes 43~45

征, 而且配合物 48 同样可以高活性地催化胺与碳二亚胺的脒化反应, 表明该配合物是这个催化过程中真正的活性中间体. 在研究这些基元反应的基础上, 她们提出了如下循环过程(Scheme 10).

2011 年, 沈琪等^[48]又报道了一系列的西弗碱稀土胺化物 49(图 20), 发现该类配合物能高活性地催化芳香伯胺与碳二亚胺的加成反应.

二价稀土金属胺化物也可以催化胺与碳二亚胺的加成反应. 沈琪课题组^[49]考察了 6 种简单易得的二价稀土金属配合物 $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_3$ (50-Ln, Ln = Sm, Yb, Eu), $\text{Sm}(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2(\text{THF})_2$ (51), $\text{Sm}(\text{OC}_6\text{H}_4-t\text{-Bu}-2,6\text{-Me}_2)_2(\text{THF})_2$ (52) 和 SmI_2 (53) 催化胺与碳二亚胺反应的性能, 发现中心金属的离子半径($\text{Yb} < \text{Eu} < \text{Sm}$)以及金属离子周围的配位环境 [$\text{I} < \text{MeC}_5\text{H}_4 < \text{OAr} < \text{N}(\text{TMS})_2$] 对这些二价稀土金属配合物的催化活性都有很大的影响. 研究发现二价稀土金属配合物 $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 比三价稀土金属配合物 $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ 具有更高的催化活性. 二价稀土金属配合物 $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 在催化剂用量为 0.5 mol%、常温、无溶剂的条件下, 短时间(40 min)就能使绝大部分一级芳胺定量地转化为取代脒, 而三价稀土金属硅氨基化合物需要在更高的催化剂用量(1 mol%)、较高的反应温度(60 °C)和较长的反应时间(4 h)等条件下才能得到相当的结果.

3 胺与醛的酰胺化反应

酰胺官能团广泛存在于天然药物、农用化学品、医药品及聚合物材料中^[50]. 因此, 人们对于酰胺合成方法

图式 9 桥联脒基稀土金属芳氧基化合物与胺和碳二亚胺的基元反应

Scheme 9 The elementary reactions of bridged bis(amidinate)s lanthanide aryloxy complexes with aniline and carbodiimide

图式 10 桥联脒基稀土金属配合物催化胺与碳二亚胺加成反应的机理

Scheme 10 The possible mechanism of the addition of amines to carbodiimides catalyzed by bridged bis(amidinate)s lanthanide aryloxy complexes

图 20 配合物 49a~49c 的结构

Figure 20 Structures of complexes 49a~49c

的研究兴趣一直有增无减. 传统合成酰胺的方法是先将羧酸转化成酰氯、酸酐、酯、酰基咪唑以及酰基叠氮化物等活泼的底物, 然后再与胺进行亲核取代反应生成酰胺. 构建酰胺键的其它方法还有: 酸与胺的直接酰胺化^[51a]、醛与胺的酰胺化^[51b]、醇与胺的酰胺化^[51c]、炔与胺的酰胺化^[51d]和经由 α -溴代硝基化合物合成酰胺^[51e]等多种新方法. 在多种形成酰胺键的途径中, 直接以醛与胺为底物合成酰胺的方法无疑是最受人们青睐的方法之一, 因为这种方法不仅起始原料易得, 更重要的是具有较高的原子经济性和反应步骤经济性. 通过选择合适的氧化剂、碱或其它的添加剂, 过渡金属化合物^[52a,52b]和一些有机小分子^[52c~52e]都可以实现醛与胺的酰胺化反应.

与上述催化体系相比, 稀土金属配合物催化醛与胺的酰胺化反应具有反应体系简单和反应条件相对温和的特点, 它不需要加入氧化剂、碱或者其它添加剂. 王绍武课题组^[53]首次发现稀土金属配合物可以催化醛与胺的酰胺化反应. 他们发现稀土金属氯化物 LnCl_3 可以催化醛与六甲基二硅氨基锂 $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ 的类康尼扎罗反应, 产物经水解得到伯酰胺. 考虑到 $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ 可以与稀土金属氯化物原位生成稀土金属胺化物 **40b**- $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Ln}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$, 因此, 他们又利用预先制备的 **40b** 与醛反应, 确实顺利得到了相应的伯酰胺. 在该反应体系中, 除了生成酰胺, 还会生成一分子醇.

随后, Marks 等^[54]发现简单易得的中性三硅氨基稀土金属化合物 **40a**- $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 就可以催化醛与胺的酰胺化反应, 不需要任何氧化剂和碱, 在常温下反应 24

h 就得到了目标产物(Eq. 5). 研究表明, 该催化体系的底物适用范围比较窄, 对于脂肪醛或者环状及链状脂肪胺, 酰胺的收率都很低.

Marks 等发现在稀土金属硅氨基化合物催化醛与胺的酰胺化过程中, 观察到了副产物酯和醇, 其中酯是稀土金属胺化物催化醛二聚产生的, 因此他们提出了下述稀土金属化合物催化醛与胺酰胺化反应的可能机理. 首先在 $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 的催化作用下, 硅胶被质解生成了胺基稀土化合物 **I**, 随后 **I** 与一分子醛反应生成了活性中间体 **II**, 然后 **II** 再与另一分子醛反应生成了目标化合物酰胺和烷氧基稀土化合物 **III**, **III** 与 **IV**(胺与醛形成的不稳定羟胺)反应生成了醇 **V** 和中间体 **II**, 至此便完成了酰胺化反应的催化循环. 与此同时, 在该催化体系中还存在有 Tishchenko 反应, 与酰胺化反应产生竞争 (Scheme 11).

沈琪课题组^[55]在这方面也开展了很多的研究工作. 她们发现一系列胍基稀土金属化合物可以高效地催化胺与醛的酰胺化反应, 底物适应范围较广, 尤其在催化环状脂肪胺的酰胺化反应中取得了显著的进步^[55a]. 值得一提的是, 在研究催化反应机理的过程中, 他们成功地分离到二胍基稀土胺化物 **54**, 证明均配型三胍基稀土金属化合物只是该反应的预催化剂, 真正的催化剂是三胍基稀土金属化合物与底物胺首先反应生成的二胍基稀土金属胺化物 (Scheme 12). 随后, 该课题组^[55b]又

图式 11 $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 催化醛与胺反应的可能机理

Scheme 11 The possible mechanism of the amidation of aldehydes with amines catalyzed by $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$

图式 12 三胍基稀土配合物催化醛与胺酰胺化的可能机理

Scheme 12 The possible mechanism of the amidation of aldehydes with amines catalyzed by trisguanidinate-lanthanide complexes

开发了稀土-碱金属杂双金属芳氧基化合物催化体系,发现该体系在催化醛与胺的酰胺化反应中显示比单稀土金属化合物有更高的催化活性和更广的底物适用性.提出了在杂双金属催化体系中,金属钠与稀土金属之间可能存在协同作用.鉴于此,该课题组^[55c~55f]又设计合成了一系列杂双金属簇合物及稀土-碱金属化合物,发现它们均可以在较温和的条件下催化这一反应.

王绍武课题组^[56]发现一系列非茂基稀土金属胺化物 **43** 也可以催化醛与胺的酰胺化反应,中心金属为钇的胺化物催化活性最高,醛与胺的投料比例对酰胺化产率有显著影响.

最近, Schafer 等^[57]合成并且表征了一系列均配型酰胺基镱配合物和酰胺基稀土金属单氨基及双氨基化合物 **55~57**(图 21),发现它们可以高效地催化醛与胺的酰胺化反应.在常温条件下,甲苯为溶剂,5 min 内反应即可完成.

4 胺与脒反应生成单取代脒

脒作为一类具有特殊结构的骨架单元被广泛应用于药物及天然化合物的合成中^[58],单取代脒是一类重要的具有生理活性的化合物,其合成方法近年来引起了许多化学工作者的关注.在众多合成脒的方法中,胺和脒的亲核加成反应是最简便、最原子经济的方法^[59].

2008 年,沈琪课题组^[60]报道了桥联脒基稀土金属胺化物(图 22),它们可以高效地催化胺和脒的反应,反应的选择性非常好,只生成单取代脒.她们随后通过研究一些基元反应,考察了该反应的机理^[61].通过桥联脒

图 21 酰胺基稀土金属化合物的结构 **55~57**

Figure 21 Structures of organolanthanide amidate complexes **55~57**

基稀土金属胺化物 **58b** 和苯甲脒的 1:2 反应,分离得到了结构明确的桥联脒基稀土金属化合物 **60-Ln** ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}$).而且 **60-Yb** 可以与 2,6-二异丙基苯胺进一步反应,分离得到当量的 **58b-Yb** 和脒 **61** (Scheme 13).鉴于相同条件下, **58b** 和 **60-Yb** 分别催化苯甲脒和 2,6-二异丙基苯胺成脒有相同的效果,她们推定配合物 **62-Yb** 应该是这个催化过程中真正的活性中间体.据此,他们提出了如 Scheme 14 所示催化循环机理.

图 22 桥联脒基稀土金属胺化物的结构

Figure 22 Structures of bridged bis(amidinate) lanthanide amides

图式 13 桥联脒基稀土金属胺化物与腈和胺的基元反应

Scheme 13 The elementary reactions of bridged bis(amidinate) lanthanide amides with amines and nitriles

图式 14 桥联脒基稀土金属胺化物催化腈与胺成脒反应的机理

Scheme 14 The possible mechanism of the addition of amines to nitriles catalyzed by bridged bis(amidinate) lanthanide amides

5 展望

近年来, 研究者们通过设计不同的配体, 合成得到了许多结构多样的稀土金属胺化物, 并且用于催化 C—N 的形成, 特别是在氢胺化反应、脒化反应、酰胺化反应、脒化反应中取得了很好的结果. 对于这些稀土金属

胺化物催化上述 C—N 键形成的反应机理的研究中, 人们也获得了很多有价值的重要信息. 但是, 对于烯(炔)烃分子间的氢胺化反应, 不对称氢胺化反应的对映选择性, 脒化反应中脂肪族胺的适用性, 酰胺化反应中对脂肪族胺和伯胺的适用性, 脒化反应中如何使反应条件更温和等问题都有待持续研究. 稀土金属胺化物在可以催化的 C—N 键的形成反应的类型等方面还有待进一步拓展. 此外, 在稀土金属胺化物作为催化剂在工业化应用上的前景(材料生产等)等方面还需要进一步探索.

References

- [1] (a) Qian, C. T.; Du, C. P. *Organolanthanide Chemistry*, Chemical Industry Press, Beijing, **2004** (in Chinese). (钱长涛, 杜灿屏, 稀土金属有机化学, 化学工业出版社, 北京, **2004**.)
(b) Song, L. C.; Wang, B. Q. *The Principle and Application of Organolanthanide Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **2012** (in Chinese). (宋礼成, 王佰全, 金属有机化学原理及应用, 高等教育出版社, 北京, **2012**.)
- [2] (c) Huang, C. H. *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Singapore, **2010**.
(d) Atwood, D. A. *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Singapore, **2012**.
- [3] Qian, C. T.; Wang, C. H.; Chen, Y. F. *Acta Chim. Sinica* **2014**, 72, 883 (in Chinese). (钱长涛, 王春红, 陈耀峰, 化学学报, **2014**, 72, 883.)
- [4] Shen, Q.; Yao, Y. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2001**, 21, 1018 (in Chinese). (沈琪, 姚英明, 有机化学, **2001**, 21, 1018.)
- [5] (a) Berberich, H.; Roesky, P. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 1569.
(b) Yu, X. H.; Seo, S. Y.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7244.
(c) Shen, Q. S.; Huang, W.; Wang, J. L.; Zhou, X. G. *Organometallics* **2008**, 27, 301.
(d) Wu, Q. M.; Zhou, J.; Yao, Z. G.; Xu, F.; Shen, Q. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 7498.
(e) Hong, L. C.; Lin, W. J.; Zhang, F. J.; Liu, R. T.; Zhou, X. G. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5589.
(f) Hong, L. C.; Shao, Y. L.; Zhou, X. G. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 8551.
(g) Nagae, H.; Shibata, Y.; Tsurugi, H.; Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 640.
- [6] (a) Muller, T. E.; Beller, M. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 675.
(b) Muller, T. E.; Hultsch, K. C.; Yus, M.; Foubelo, F.; Tada, M. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3795.
(c) Zi, G. F. *Dalton Trans.* **2009**, 42, 9101.
(d) Chemler, S. R. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 3009.
(e) Klinkenberg, J. L.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 86.
(f) Hannedouche, J.; Schulz, E. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 4972.
(g) Bour, C.; Gandon, V. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 279, 43.
(h) Yim, J. C.-H.; Schafer, L. L. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 6825.
- [7] (a) Reznichenko, A. L.; Hultsch, K. C. *Organometallics* **2013**, 32, 1394.
(b) Zhang, X. X.; Teo, J. W.; Ma, D.-L.; Leung, C.-H.; Chan, P. W. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 6703.

- (c) Liu, B.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F.; Sarazin, Y. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2784.
- (d) Chilleck, M. A.; Hartenstein, L.; Braun, T.; Roesky, P. W.; Braun, B. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2594.
- (e) Normand, A. T.; Massard, A.; Richard, P.; Canovas, C.; Balan, C.; Picquet, M.; Auffrant, A.; Gendre, P. L. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15098.
- (f) Breman, A. C.; Ruiz-Olalla, A.; Maarseveen, J. H. V.; Ingemann, S.; Hiemstr, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 7413.
- (g) Zhu, S. L.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15913.
- (h) Chong, E.; Brandt, J. W.; Schafer, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10898.
- (i) Chilleck, M. A.; Hartenstein, L.; Braun, T.; Roesky, P. W.; Braun, B. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2594.
- [7] (a) Yuen, H. F.; Marks, T. J. *Organometallics* **2007**, *27*, 155.
(b) Yuen, H. F.; Marks, T. J. *Organometallics* **2009**, *28*, 2423.
- [8] Chai, Z.; Hua, D. Z.; Li, K.; Zhou, S. L.; Chu, J.; Yang, G. S. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *768*, 136.
- [9] Stanlake, L. J. E.; Schafer, L. L. *Organometallics* **2009**, *28*, 3990.
- [10] Xu, X.; Chen, Y. F.; Feng, J.; Zou, G.; Sun, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 549.
- [11] (a) Panda, T. K.; Hrib, C. G.; Jones, P. G.; Jenter, J.; Roesky, P. W.; Tamm, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4270.
(b) Hangaly, N. K.; Petrov, A. R.; Ruffanov, K. A.; Harms, K.; Elferding, M.; Sundermeyer, J. *Organometallics* **2011**, *30*, 4544.
- [12] Ge, S. Z.; Meetsma, A.; Hessen, B. *Organometallics* **2008**, *27*, 5339.
- [13] Trambitas, A. G.; Panda, T. K.; Jenter, J.; Roesky, P. W.; Daniliuc, C.; Hrib, C. G.; Jones, P. G.; Tamm, M. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2435.
- [14] Lu, E. L.; Gan, W.; Chen, Y. F. *Organometallics* **2009**, *28*, 2318.
- [15] Datta, S.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *Organometallics* **2008**, *27*, 1207.
- [16] Liu, B.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F.; Sarazin, Y. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13445.
- [17] Roux, E. L.; Liang, Y. C.; Storz, M. P.; Anwender, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16368.
- [18] (a) Gagne, M. R.; Brard, L.; Conticello, V. P.; Giardello, M. A.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1992**, *11*, 2003.
(b) Giardello, M. A.; Conticello, V. P.; Brard, L.; Stern, C. L.; Gagne, M. R.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10241.
- [19] (a) Riegert, D.; Collin, J.; Daran, J.-C.; Fillebeen, T.; Schulz, E.; Lyubov, D.; Fukin, G.; Trifonov, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1159.
(b) Aillaud, I.; Collin, J.; Hannedouche, J.; Schulz, E.; Trifonov, A. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4742.
(c) Chapurina, Y.; Guillot, R.; Lyubov, D.; Trifonov, A.; Hannedouche, J.; Schulz, E. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 507.
- [20] (a) Zi, G. F.; Wang, Q. W.; Xiang, L.; Song, H. B. *Organometallics* **2008**, *27*, 1242.
(b) Wang, Q. W.; Xiang, L.; Song, H. B.; Zi, G. F. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4319.
(c) Wang, Q. W.; Xiang, L.; Song, H. B.; Zi, G. F. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 691.
(d) Wang, Q. W.; Xiang, L.; Song, H. B.; Zi, G. F. *Dalton Trans.* **2008**, 5930.
- [21] Wang, Q. W.; Zhang, F. R.; Song, H. B.; Zi, G. F. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2186.
- [22] (a) Benndorf, P.; Jenter, J.; Zielke, L.; Roesky, P. W. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2574.
(b) Benndorf, P.; Kratsch, J.; Hartenstein, L.; Preuss, C. M.; Roesky, P. W. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14454.
- [23] Vitanova, D. V.; Hampel, F.; Hultsch, K. C. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 321.
- [24] (a) Reznichenko, A. L.; Hampel, F.; Hultsch, K. C. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12819.
(b) Reznichenko, A. L.; Nguyen, N. H.; Hultsch, K. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 8984.
- [25] Reznichenko, A. L.; Hultsch, K. C. *Organometallics* **2013**, *32*, 1394.
- [26] Bennett, S. D.; Core, B. A.; Blake, M. P.; Pope, S. J. A.; Mountford, P.; Ward, B. D. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5871.
- [27] Manna, K.; Kruse, M. L.; Sadow, A. D. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1637.
- [28] Zhang, Y. Y.; Yao, W.; Li, H.; Mu, Y. *Organometallics* **2012**, *31*, 4670.
- [29] Chai, Z.; Hua, D. Z.; Li, K.; Chu, J.; Yang, G. S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 177.
- [30] Olejník, R.; elková, Z. P.; Fridrichová, A.; Horáček, M.; Merna, J.; Ruzicka, A. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *759*, 1.
- [31] (a) Reitz, A. B.; Tuman, R. W.; Marchione, C. S.; Jordan, A. D. J.; Bowden, C. R.; Maryanoff, B. E. *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 2110.
(b) Baker, T. J.; Luedtke, N. W.; Tor, Y.; Goodman, M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9054.
- [32] Frank, T. E. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7657.
- [33] (a) Coles, M. P. *Chem. Commun.* **2009**, 3659.
(b) Ishikawa, T. *Chem. Pharm. Bull.* **2010**, *58*, 1555.
(c) Fu, X.; Tan, C. H. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8210.
(d) Taylor, J. E.; Bull, S. D.; Williams, J. M. J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2109.
- [34] (a) Zhang, W.-H.; Hou, Z. M. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1720.
(b) Shen, H.; Xie, Z. W. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1652.
(c) Carlos, A. M.; Antonio, A.; Fernando, C. H.; Antonio, O. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3406.
(d) Zhang, W.-X.; Xu, L.; Xi, Z. F. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 254.
(e) Xu, L.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. F. *Organometallics* **2015**, *34*, 1787.
- [35] (a) Tin, M. K. T.; Yap, G. P. A.; Richeson, D. S. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6728.
(b) Tin, M. K. T.; Thirupathi, N.; Yap, G. P. A.; Richeson, D. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, *17*, 2947.
- [36] (a) Zhang, W.-X.; Nishiura, M.; Hou, Z. M. *Synlett* **2006**, 1213.
(b) Zhang, W.-X.; Nishiura, M.; Hou, Z. M. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4037.
- [37] Xu, L.; Wang, Z. T.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. F. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11941.
- [38] (a) Wei, P.-H.; Xu, L.; Song, L.-C.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. F. *Organometallics* **2014**, *33*, 2784.
(b) Zhang, W.-X.; Nishiura, M.; Hou, Z. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16788.
- [39] Zhang, X. M.; Wang, C. Y.; Qian, C. W.; Han, F. B.; Xu, F.; Shen, Q. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8790.
- [40] Cai, L.-X.; Yao, Y.-M.; Xue, M.-Q.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, *27*, 366.
- [41] Li, Q. H.; Wang, S. W.; Zhou, S. L.; Yang, G. S.; Zhu, X. C.; Liu, Y. Y. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6763.
- [42] Zhou, S. L.; Wang, S. W.; Yang, G. S.; Li, Q.; Zhang, L. J.; Yao, Z. J.; Zhou, Z.; Song, H. B. *Organometallics* **2007**, *26*, 3755.
- [43] (a) Wang, Y. B.; Lei, Y. Y.; Chi, S. H.; Luo, Y. J. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1862.
(b) Luo, Y. J.; Wang, Y. B.; Chen, J. *Chin. J. Chem.* **2013**, *31*, 1065.
- [44] (a) Wu, Y. J.; Wang, S. W.; Zhu, X. C.; Yang, G. S.; Wei, Y.; Zhang, L. J.; Song, H.-B. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5503.
(b) Wu, Y. J.; Wang, S. W.; Zhang, L. J.; Yang, G. S.; Zhu, X. C.; Liu, C.; Yin, C. W.; Rong, J. W. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *262*, 2814.

- [45] Liu, C.; Zhou, S. L.; Wang, S. W.; Zhang, L. J.; Yang, G. S. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8994.
- [46] Li, Z.; Xue, M. Q.; Yao, H. S.; Sun, H. M.; Zhang, Y.; Shen, Q. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 713, 27.
- [47] Tu, J.; Li, W.; Xue, M.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 5890.
- [48] Han, F. B.; Teng, Q. Q.; Zhang, Y.; Wang, Y. R.; Shen, Q. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 2634.
- [49] Du, Z.; Li, W.; Zhu, X.; Xu, F.; Shen, Q. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 8966.
- [50] (a) Humphrey, J. M.; Chamberlin, A. R. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2243.
(b) Ekoue-Kovi, K.; Wolf, C. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 6302.
(c) Stanlake, L. J. E.; Beard, J. D.; Schafer, L. L. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8062.
(d) Zhang, F. R.; Zhang, J. X.; Song, H. B.; Zi, G. F. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, 14, 72.
(e) Hu, X. L.; Lu, C. R.; Wu, B.; Ding, H.; Zhao, B.; Yao, Y. M.; Shen, Q. *J. Organomet. Chem.* **2013**, 732, 92.
(f) Ding, H.; Lu, C. R.; Hu, X. L.; Zhao, B.; Wu, B.; Yao, Y. M. *Synlett* **2013**, 1269.
(g) Zhao, L.; Ding, H.; Zhao, B.; Yao, Y. M.; Lu, C. R. *Polyhedron* **2014**, 83, 50.
(h) Cheng, H.; Zhao, B.; Yao, Y. M.; Lu, C. R. *Green Chem.* **2015**, 17, 1675.
- [51] (a) Lundberg, H.; Tinnis, F. Selander, N.; Adolfsson, H. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 2714.
(b) Pathak, U.; Bhattacharyya, S.; Pandey, L. K.; Mathur, S.; Jain, R. *RSC Adv.* **2014**, 4, 3900.
(c) Oldenhuis, N. J.; Dong, V. M.; Guan, Z. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12548.
(d) Wei, W.; Hu, X. Y.; Yan, X. W.; Zhang, Q.; Cheng, M.; Ji, J. X. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 305.
(e) Shen, B.; Makley, D. M.; Johnston, J. N. *Nature* **2010**, 465, 1027.
- [52] (a) Cadoni, R.; Porcheddu, A.; Giacomelli, G.; Luca, L. D. *Org. Lett.* **2012**, 14, 5014.
(b) Li, Y. M.; Jia, F.; Li, Z. P. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 82.
(c) Sarkar, S. D.; Studer, A. *Org. Lett.* **2010**, 12, 1992.
(d) Leow, D. *Org. Lett.* **2014**, 16, 5812.
(e) Sheng, G. Z.; Zhang, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 2271.
- [53] Zhang, L. J.; Wang, S. W.; Zhou, S. L.; Yang, G. S.; Sheng, E. H. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3149.
- [54] Seo, S. Y.; Marks, T. J. *Org. Lett.* **2008**, 10, 317.
- [55] (a) Qian, C. W.; Zhang, X. M.; Li, J. M.; Xu, F.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Organometallics* **2009**, 28, 3856.
(b) Li, J. M.; Xu, F.; Zhang, Y.; Shen, Q. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 2575.
(c) Wang, J. F.; Li, J. M.; Xu, F.; Shen, Q. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1363.
(d) Qian, C. W.; Zhang, X. M.; Zhang, Y.; Shen, Q. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 747.
(e) Cai, C. Y.; Li, L.; Xu, F.; Shen, Q. *Chin. Sci. Bull.* **2010**, 55, 3641.
(f) Xu, B.; Huang, L. L.; Yang, Z. J.; Yao, Y. M.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Organometallics* **2011**, 30, 3588.
- [56] Wu, Y. J.; Wang, S. W.; Zhang, L. J.; Yang, G. S.; Zhu, X. C.; Zhou, Z. H.; Zhu, H.; Wu, S. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 326.
- [57] Thomson, J. A.; Schafer, L. L. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 7897.
- [58] (a) Taveras, A. G.; Chao, J.; Biju, P. J.; Yu, Y.; Fine, J. S.; Hipkin, W.; Aki, C. J.; Merritt, J. R.; Li, G.; Baldwin, J. J.; Lai, G.; Wu, M.; Hecker, E. A. *WO 2004033440*, **2004** [*Chem. Abstr.* **2004**, 140, 357355].
(b) Varghese, J.; Maillard, M.; Jagodzinska, B.; Beck, J. P.; Gailunas, A.; Fang, L.; Sealy, J.; Tenbrink, R.; Freskos, J.; Mickelson, J.; Samala, L.; Hom, R. *WO 2003040096*, **2003** [*Chem. Abstr.* **2003**, 139, 245792].
- [59] (a) Grivas, J. C.; Taurins, A. *Can. J. Chem.* **1961**, 39, 761.
(b) Oxley, P.; Partridge, M. W.; Short, W. F. *J. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1110.
(c) Garigipati, R. S. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 1969.
(d) Xu, F.; Sun J.; Shen, Q. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 1867.
- [60] Wang, J. F.; Xu, F.; Cai, T.; Shen, Q. *Org. Lett.* **2008**, 10, 445.
- [61] Li, W. B.; Xue, M. Q.; Xu, F.; Tu, J.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 8252.

(Qin, X.)