

第 VIII 族钳形金属催化剂的研究进展

郝新奇 牛俊龙 赵雪梅 龚军芳* 宋毛平*

(郑州大学化学与分子工程学院 郑州 450001)

摘要 钳形金属化合物在有机合成、有机金属催化以及材料科学等领域都有着重要的应用. 主要总结了本课题组近几年来在第 VIII 族钳形金属化合物的合成与催化应用方面取得的一些进展, 包括利用廉价易得的原料、通过芳环的 C—H 键活化方法, 合成得到多种非手性和手性的 PCP 钳形钯(II)化合物、PCN 钳形钯(II)和镍(II)化合物、双(咪唑啉)苯 NCN 钳形钯(II)、铂(II)、镍(II)、铑(III)和铱(III)化合物、NCN' 钳形钯(II)化合物、CNN' 钳形钯(II)和钌(II)化合物等, 尤其是探索出的“一锅煮”的膦化/金属化反应, 为多种类型 PCP 和 PCN 钳形金属化合物的合成提供了新的途径, 该方法毋须分离不稳定的含膦配体, 并成功地实现了相关配体中心芳环 2 位的 C—H 键活化, 从而简化了合成步骤, 使得操作简便易行、产物收率高. 所得到的钳形金属化合物被用于催化多种碳—碳键生成反应(包括不对称的催化反应)、酮的氢转移反应、不对称膦氢化反应等. 相关的文献报道也将做适当讨论.

关键词 钳形金属化合物; C—H 键活化; “一锅煮”的膦化/金属化反应; 双(咪唑啉)苯; 手性; 非对称; 第 VIII 族过渡金属; 催化

Development of Pincer Catalysts with Selected Group 8~10 Metals

Hao, Xinqi Niu, Junlong Zhao, Xuemei Gong, Junfang* Song, Maoping*

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract Pincer metal complexes have been widely applied in organic synthesis, organometallic catalysis and materials science. In this account, we trace our studies on the synthesis of pincer complexes of selected group 8~10 metals and their applications in catalytic reactions. Successful examples include achiral and chiral PCP pincer Pd(II) complexes, PCN pincer complexes of Pd(II) and Ni(II), bis(imidazolyl)phenyl NCN pincer complexes of Pd(II), Pt(II), Ni(II), Rh(III) and Ir(III), NCN' pincer Pd(II) complexes and CNN' pincer complexes of Pd(II) and Ru(II), which are conveniently prepared from easily available starting materials via direct C_{aryl}—H bond activation. Particularly, a one-pot phosphorylation/metalation strategy was developed, providing a new and facile approach for the preparation of PCP and PCN pincer metal complexes. The method avoids the troublesome isolation of the unstable P-containing ligands and meanwhile accomplishes the metalation of the related ligands central C—H bond in good yields, and the synthetic procedures are thus simplified. The obtained pincer metal complexes have been used as catalysts in various C—C bond-forming reactions including the asymmetric ones, transfer hydrogenation of ketones and asymmetric hydrophosphination. The related literature results are also presented.

Keywords pincer metal complex; C—H bond activation; one-pot phosphorylation/metalation; bis(imidazolyl)phenyl; chiral; unsymmetrical; group 8~10 metals; catalysis

在均相催化领域, 配体的选择及修饰是调控相应金属化合物的催化活性或/和立体选择性的关键因素之一. 与金属以分子内、经式(meridional)、三齿模式成键的钳形配体是一类理想的配体骨架. 如 Scheme 1 所示, 钳形金属化合物中, 钳形配体与金属之间的键可以是配位键、也可以是 σ 键, 同时形成两个金属螯合环, 这种成键模式赋予了钳形化合物相当的稳定性; 更重要的是,

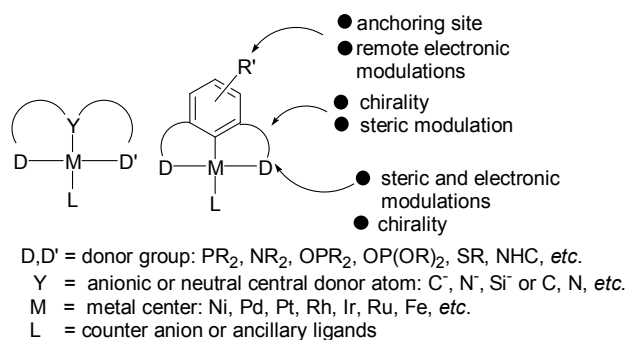
钳形配体以及相应金属化合物的结构非常容易修饰. 以最早报道、而且研究最多的钳形化合物(Scheme 1 中后一个结构)为例, 钳形配体中有一个中心芳环, 芳环的 1-位与金属形成 M—C σ 键、2, 6 位各有一个双电子给体与金属形成配位键, 同时产生两个相同的五元或六元金属螯合环. 1976 年由 Moulton 和 Shaw^[1]首次报道的该类化合物中给体 D 为二烷基膦烷(PR₂), 被称为 PCP 型钳

* E-mail: mpsong@zzu.edu.cn, gongjff@zzu.edu.cn

Received January 31, 2013; revised March 5, 2013; published online March 6, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20572102, 20872133, 20972141).

国家自然科学基金(Nos. 20572102, 20872133, 20972141)资助项目.

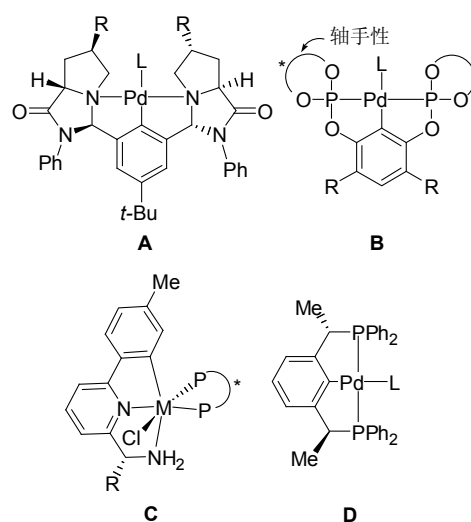


Scheme 1

形金属化合物, 名称中的PCP来自于钳形配体直接与金属成键的原子, 其中P代表磷给体、C代表中心芳环的碳负离子。研究发现, 二烷基膦氧(OPR_2)、亚磷酸酯(OP(OR)_2)和氨基膦(NHPR_2)等也可以作为磷给体, 相应的钳形化合物都可简称为PCP(型)钳形金属化合物。到目前为止, 除了形式多样的磷给体, 给体D还可以是氮给体、硫给体、碳给体等, 其中, 氮给体来自于胺、亚胺、吡啶或各种各样的含氮杂环; 硫给体来自于硫醚; 碳给体来自于氮杂环卡宾(NHC), 相应的化合物分别称为NCN, SCS和CCC钳形金属化合物。对此类含有中心芳环的钳形配体进行结构修饰, 例如: 改变给体D上的取代基或D的种类; 或者在芳基位引入取代基将改变配体的电子和空间效应, 从而增强钳形金属化合物的稳定性、提高其反应性能和反应的立体选择性等; 而中心芳环上、通常在金属对位的取代基R'除了可以微调钳形配体的电子效应外, 还可用作分子识别或将钳形化合物固载到聚乙二醇、硅胶、聚硅氧烷等载体上的位点。此外, 配阴离子或辅助配体L的改变也将带来钳形化合物性质上的一些变化。由于这些特点, 钳形配体及金属化合物的合成、结构、反应以及应用受到了科研工作者的广泛关注, 自2001年以来, 几乎每年都有关于钳形化合物的综述性文章发表^[2], 2007年, Elsevier出版社出版了一本关于钳形化合物化学的专著(The Chemistry of Pincer Compounds)^[3], 2013年, Springer出版社出版“Organometallic Pincer Chemistry”一书, 该书属于其Topics in Organometallic Chemistry系列丛书^[4]。

钳形金属化合物中研究较多的金属有钯、铂、铑、钌、镍等后过渡金属, 尤其是钯; 其它后过渡金属以及前过渡金属则报道较少。近年来, 钳形化合物在催化领域的应用得到了迅速的发展, 被成功地用于催化多种类型的反应, 例如: 非手性的钳形金属化合物被用于催化Kharasch加成、烷烃脱氢、酮的氢化或氢转移、烯烃聚合以及Suzuki, Heck, Sonogashira, 醛或N-磺酰亚胺与烯丙基锡的加成, Michael加成, Diels-Alder等多种生成碳-碳键的反应。相应地, 手性的钳形金属化合物

(Scheme 2)则被用于不对称催化反应中, 钯化合物A在催化烯酮与 α -氰基丙酸酯的不对称Michael加成反应中最高可得到83% ee^[5]; B类型的化合物被用于催化醛与烯丙基锡的不对称加成反应, 最高可得到62% ee^[6]、在N-磺酰亚胺与烯丙基锡的不对称加成反应中最高ee值为85%^[7]; 而钳形的钌和钨化合物C在催化酮的氢化和氢转移反应中, ee值可达到98%~99%^[8]。最近, 中国科学院上海有机化学研究所段伟良等利用已知类型的手性钳形钯化合物D^[9] (L=OAc)作为催化剂, 实现了二芳基膦烷与多种不饱和化合物包括烯酮、 α,β -不饱和N-酰基吡咯、 α,β -不饱和醛、N-磺酰亚胺以及硝基烯烃的不对称加成反应, 反应产物的ee值均可达到90%以上^[10]。

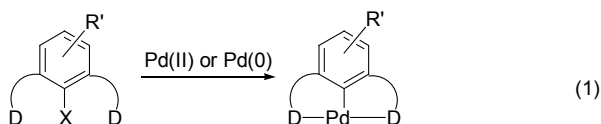


Scheme 2

近几年来, 我们课题组利用廉价易得的原料、通过芳环的C—H键活化方法, 合成得到多种类型的非手性和手性钳形金属化合物, 包括: PCP钳形钯(II)化合物、PCN钳形钯(II)和镍(II)化合物、双(咪唑啉)苯NCN钳形钯(II)、铂(II)、镍(II)、铑(III)和铱(III)化合物、NCN'钳形钯(II)化合物、CNN'钳形钯(II)和钌(II)化合物等。非手性的钳形金属化合物被用于催化Suzuki, Sonogashira、醛的烯丙基化以及醛、胺和烯丙基锡的三组分反应(钯催化)、酮的氢转移反应(钌催化)等; 手性的钳形金属化合物被用于催化不对称Suzuki反应、醛或N-磺酰亚胺与烯丙基锡的不对称加成反应、二芳基膦烷与 α,β -不饱和酮的不对称加成反应(钯催化)、吡啶与硝基烯烃的不对称傅-克烷基化反应(铂催化)、三氟丙酮酸酯与端基炔的不对称炔基化反应(铑催化)和甲基乙烯基酮与 α -氰基丙酸酯的不对称Michael加成反应(镍催化)等。本文将对我们第VIII族钳形金属化合物的合成与催化应用方面的一些研究工作进行总结^[11], 相关的文献报道也将作适当讨论。

1 PCP 钯形钯化合物

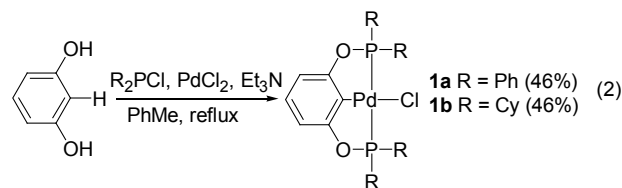
钯形金属包括钯化合物的合成方法通常有三种(Eq. 1): (1)基于配体中心芳环 2-位 C—H 键活化的直接金属化反应($X=H$), (2)氧化加成反应($X=Cl, Br, I, \text{etc.}$), (3)金属转移反应($X=Li, Hg, SnR_3, \text{etc.}$), 这三种经典的方法均是先合成需要的配体, 最后与钯(II)或钯(0)前体作用生成钯-碳 σ 键, 同时形成两个金属螯合环, 得到钯形钯化合物. 三种方法中以 C—H 键活化法由于不需要预先引入卤素或其它金属原子而最为简便、实用.



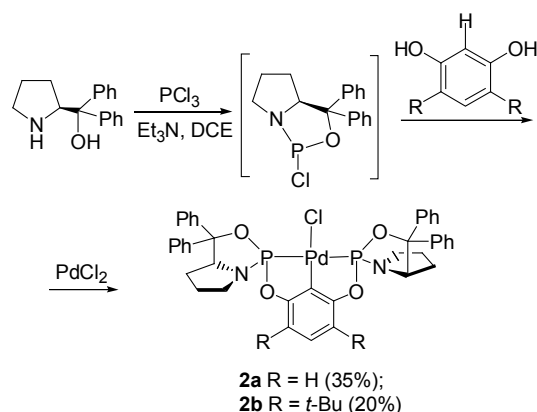
根据文献报道, 钯形配体的结构尤其是给体 D 的性质对能否通过 C—H 键活化法顺利生成钯形金属化合物有着显著的影响, 通常膦给体存在下的 2-位 C—H 键活化要比氮给体存在下更容易进行^[12]. 例如: 给体 D 为二烷基膦烷(PR_2)^[1,2b]或二烷基膦氧(OPR_2)^[2g,2h]时, 配体很容易与钯(II)盐反应、经 C—H 键活化法生成预期的 PCP 钯形钯化合物; 而 1,3-双(二乙胺基甲基)苯^[13]、1,3-双(吡啶基)苯^[14]、1,3-双(吡啶氧基)苯^[15]以及 1,3-双(亚胺基)苯^[16]等一些含氮给体的配体与钯(II)盐反应时, 则生成 4,6-位双钯化的产物或主要生成 4-位单钯化的产物, 得不到相应的 NCN 钯形钯化合物.

尽管 PCP 钯形钯化合物相对较容易经 C—H 键活化法合成, 但这些化合物的制备有时仍具挑战性, 其中部分原因是: 用于金属化反应的含膦配体往往对空气和水敏感, 需要在无氧、无水条件下分离提纯. 为了克服这一操作上的不便, 我们课题组发展了一种“一锅煮”的膦化/钯化反应来合成一些 PCP 钯形钯化合物, 即由间苯二酚或取代的间苯二酚先与适当的氯化膦反应生成含膦配体、然后配体不经分离在原位继续发生金属化反应, 反应结束后再进行常规分离提纯、得到稳定的 PCP 钯形钯化合物. 利用该方法, 可以制备两个膦给体均为二烷基膦氧的非手性 PCP 钯形钯(II)化合物 **1a~1b** (Eq. 2)^[17], 反应时直接将间苯二酚、二烷基氯化膦和 $PdCl_2$ 在碱存在下于甲苯中回流反应, 在反应过程中, 依次发生了膦化和钯化反应. 该方法毋须分离不稳定的双(二烷基膦氧基)苯配体, 并成功地利用较廉价的简单钯(II)盐实现了配体中心芳环 2-位的 C—H 键活化. 与文献报道^[18]的该类化合物的合成方法相比, 步骤少、操作简便易行、产物收率较高. 得到的两个钯化合物被用于催化芳基溴与苯基硼酸的 Suzuki 偶联反应^[17].

若以手性脯氨酸(可由脯氨酸为起始原料制备)与三



氯化膦反应生成的环状氯化膦代替二烷基氯化膦, 进行类似的“一锅煮”膦化/钯化反应, 可以方便地制得既有碳手性、又有磷手性的新型手性 PCP 钯形钯(II)化合物 **2a~2b** (Scheme 3)^[19]. 与化合物 **1a~1b** 的制备稍有不同的是, 若将间苯二酚类化合物、环状氯化膦和钯盐同时加入进行反应, 相应钯化合物的产率会大大降低, 需要在氯化膦和间苯二酚反应一段时间后再加入钯盐反应. 尽管得到的钯化合物 **2** 的产率不是很高, 但其制备过程也具有操作简便易行的特点, 而且该反应过程就磷手性来讲是高度立体选择性的, 只有一种异构体生成. 与文献报道^[20]的相关碘化物的合成相比, 该合成具有步骤少、操作简单、立体选择性高的特点, 研究也发现, 钯-氯化物 **2** 在过量的 KI 作用下能转化为相应的碘化物.

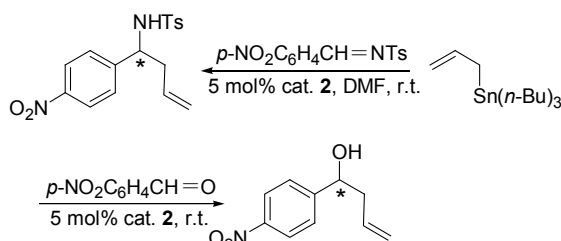


Scheme 3

考察了手性的 PCP 钯形钯化合物 **2a~2b** 在醛或 N-磺酰亚胺与烯丙基锡的不对称加成反应中的催化活性及其立体选择性(Scheme 4)^[19]. 结果发现: 化合物 **2b** 在磺酰亚胺的烯丙基化反应中表现出较高的立体选择性, 可获得 69% 的 *ee* 值(77%产率); 而文献报道^[20]的相关化合物在类似磺酰亚胺的烯丙基化反应中, *ee* 值仅有 12%. 此外, 中心芳环上的两个叔丁基对于获得高的对映体选择性起着重要作用, 在相同的反应条件下, 化合物 **2a** 仅给出 30% *ee* (75%产率).

2 PCN 钯形钯和镍化合物

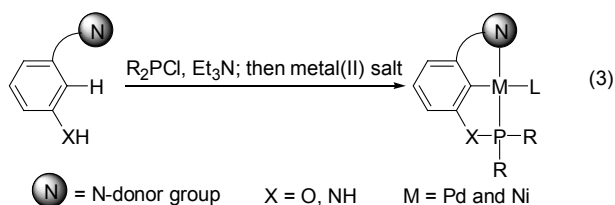
在已报道的钯形金属化合物中, 绝大多数为对称的钯形化合物, 即两个直接与金属配位的给体 D 相同、而



Scheme 4

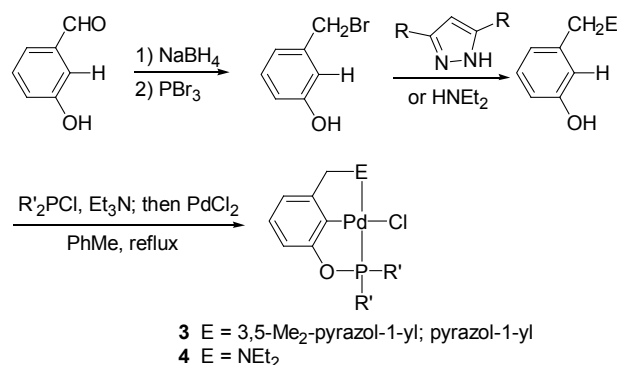
且形成的两个金属螯合环的大小也相同,如前所述的PCP和NCN钯形化合物.如果两个给体D、或者D上所带基团、或者两个金属螯合环的大小不同,即为非对称的钯形金属化合物^[21].在两个给体不同的非对称化合物中,由于不同给体配位特性的差异较大,有可能使得钯形金属化合物产生一些特殊的反应性能或者提高其在催化反应时的活性或立体选择性^[22].在我们开始进行非对称钯形金属化合物的研究工作时,关于该类化合物的合成及其应用的文献报道还不多见^[23],而据我们所知,手性的非对称钯形钯化合物^[24]的报道仅有一例.这方面研究工作较少的部分原因在于,相对于对称的钯形金属化合物,非对称化合物的合成较繁琐,需要额外的步骤来分别引入不同的给体,而且有时需要对其中一种给体进行保护和脱保护.

在使用“一锅煮”磷化/钯化反应顺利地合成了一些PCP钯形钯化合物的基础上,我们又利用该方法、由含氮给体的间苯酚类或苯胺类化合物先与适当的氯化磷进行磷化反应、再与二价钯盐或镍盐原位发生金属化反应,成功地制得了多种类型的非对称PCN钯形钯和镍化合物(Eq. 3).



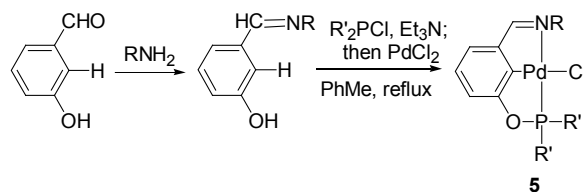
2.1 磷给体为二烷基磷氧、氮给体为吡唑、胺或亚胺的非手性PCN钯形钯化合物

以廉价易得的间羟基苯甲醛为起始原料,经过醛基的还原、溴代生成间羟基苄基溴,接着与吡唑、3,5-二甲基吡唑或二乙胺进行亲核取代反应,得到含吡唑环或二乙胺基的间苯酚类化合物.然后经“一锅煮”的磷化/钯化反应,即在甲苯中,三乙胺存在下间苯酚类化合物先与二烷基氯化磷回流反应、再原位加入氯化钯作用,成功地分离到了相应的PCN钯形钯化合物**3**和**4**(Scheme 5)^[17].同样以间羟基苯甲醛为起始原料,直接与脂肪或芳香伯胺反应即可制得含亚胺给体的间苯酚



Scheme 5

类化合物,经“一锅煮”的磷化/钯化反应后可得到PCN钯形钯化合物**5**(Scheme 6)^[25].化合物**3**~**5**的分离产率在45%~72%之间,其中,**3**的含磷金属螯合环为五元环、而含氮的金属螯合环为六元环,**4**和**5**的两个金属螯合环均为五元环.如前所述,含两个相同氮给体的配体如1,3-双(二乙胺基甲基)苯^[13]和1,3-双(亚胺基)苯^[16]与二价钯盐反应时往往得不到预期的NCN钯形钯化合物.但是,我们的实验结果证实,其中的一个亚胺基或二乙胺基甲基被二烷基磷氧取代后,相关配体中心芳环2-位的C—H键活化变得容易进行了.

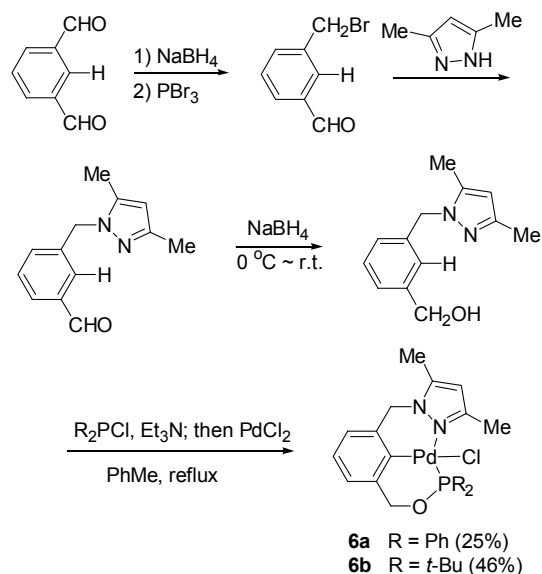


Scheme 6

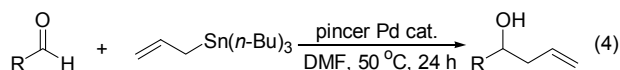
若从同样廉价易得的间苯二甲醛出发,经过其中一个醛基的还原、溴代、与3,5-二甲基吡唑的亲核取代、另一个醛基还原为醇羟基,然后经“一锅煮”的磷化/钯化反应,可以制备两个金属螯合环均为六元环的非手性PCN钯形钯化合物**6a**~**6b**(Scheme 7)^[26].

钯化合物**3**~**5**被用于催化芳基溴或氯化物和苯基硼酸的Suzuki偶联反应,**5**还被用于无铜条件下的芳基卤化物与端基炔的Sonogashira反应,均表现出较高的催化活性^[17,25].此外,考察了化合物**3a**(E=3,5-Me₂-pyrazol-1-yl, R'=Ph, Scheme 5)和**6a**~**6b**在催化醛的烯丙基化反应中的活性^[26].结果发现:含五元和六元金属螯合环的化合物**3a**明显高于含两个六元环的化合物**6a**~**6b**.在2.5 mol%的化合物**3a**存在下,于50℃,DMF中反应24 h,多种芳香醛和烯丙基锡的加成反应得到了较高的产率(Eq. 4).

在我们的工作之后,也有文献报道了相关PCN钯形钯化合物的合成并用于催化反应(Scheme 8)^[27].

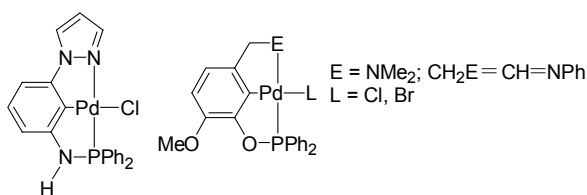


Scheme 7



R = Ph, with cat. **6a** (5 mol%), 29% yield; cat. **6b** (5 mol%), 24% yield; with cat. **3a** (2.5 mol%), 67% yield

Other aldehydes with cat. **3a** (2.5 mol%), 15 examples, 33% ~ 97% yields

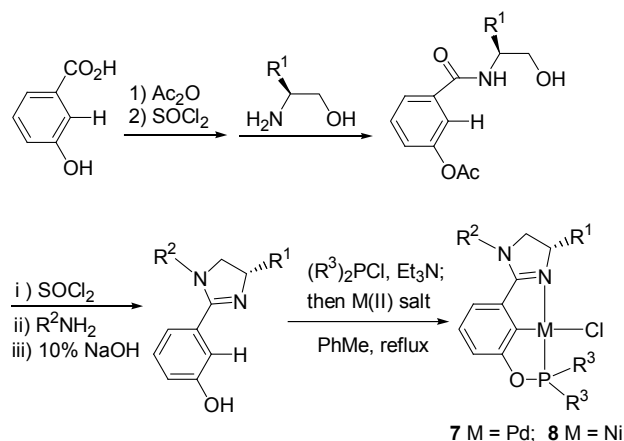


Scheme 8

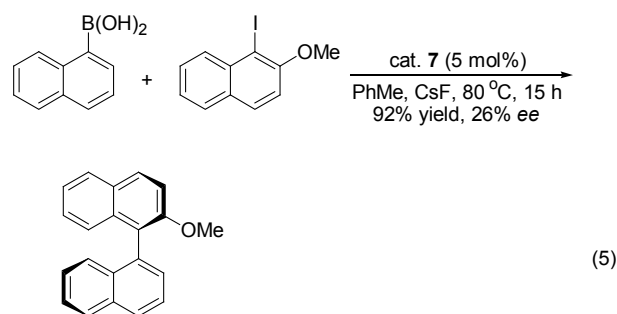
2.2 膦给体为二烷基膦氧、氮给体为手性咪唑啉的手性 PCN 钳形钯和镍化合物

由间羟基苯甲酸出发, 经过羟基保护、羧基转化为酰氯、酰氯与手性氨基醇反应生成酰胺基醇, 接着酰胺基醇依次与亚硫酸氯作用、再与伯胺反应、碱性水解后形成咪唑啉环(水解过程中乙酰基保护基也会脱掉)等步骤合成得到含手性咪唑啉环的间苯酚类化合物, 然后经“一锅煮”的膦化/钯化反应, 制得了新型的手性 PCN 钳形钯化合物 **7** (Scheme 9), 若用二价镍盐代替钯盐进行金属化方法, 则会得到相应的手性 PCN 钳形镍化合物 **8**^[28].

钯化合物 **7** 被用于催化 1-萘硼酸与 2-甲氧基-1-碘萘的不对称 Suzuki 偶联反应, 生成轴手性的联萘衍生物. 尽管通过溶剂、反应温度和碱的筛选, 联萘的最高分离产率可达到 92% (26% *ee*), 但获得的最高 *ee* 值仅有 32% (Eq. 5).

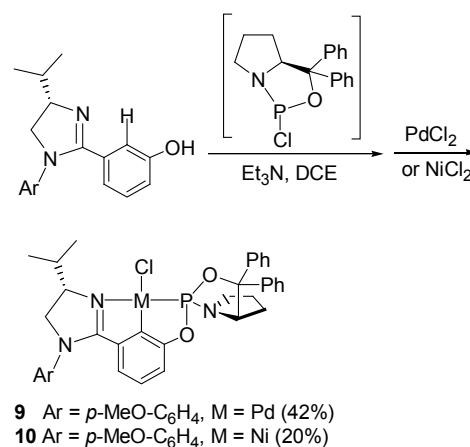


Scheme 9



2.3 膦给体为手性亚膦酰胺酯、氮给体为手性咪唑啉的手性 PCN 钳形钯和镍化合物

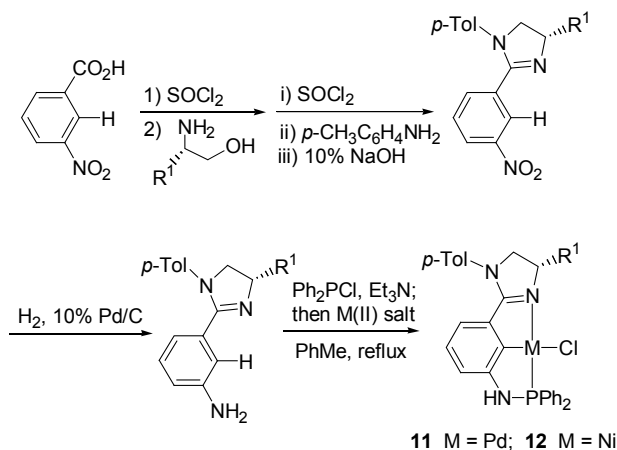
若用手性脯氨酸与三氯化磷反应生成的环状氯化膦(参见 Scheme 3)代替二烷基氯化膦与含手性咪唑啉环的间苯酚类化合物反应、再与二价钯盐或镍盐作用, 即可分离得到膦给体和氮给体给体均为手性的手性 PCN 钳形钯和镍化合物(Scheme 10). 钯化合物 **9** 也被用于催化 *N*-磺酰亚胺与烯丙基锡的不对称加成反应, 仅获得 33%的 *ee* 值, 但催化产率相比化合物 **2** 明显提高, 可达到 90%^[19].



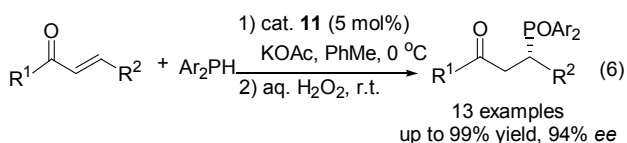
Scheme 10

2.4 膦给体为氨基膦、氮给体为手性咪唑啉的手性 PCN 钳形钯化合物和镍化合物

由间硝基苯甲酸出发, 羧基经过前述的步骤转化为咪唑啉环、接着催化氢化将硝基还原得到含手性咪唑啉环的间苯胺类化合物, 然后利用“一锅煮”的膦化/金属化反应, 成功地制得手性的 PCN 钳形钯 **11** 和镍化合物 **12** (Scheme 11). 考察了钳形钯化合物 **11** 在二芳基膦烷与 α,β -不饱和酮或硝基烯烃的不对称加成反应中的催化活性及其立体选择性(Eq. 6). 结果发现: 以 5 mol% 的化合物 **11** 为催化剂、甲苯为溶剂、KOAc 为碱, 0 °C 反应 12 h, 可以得到较高的产率和较高的立体选择性. 在上述反应条件下, 多种烯酮与 Ph_2PH 的不对称加成均能获得较好的结果, *ee* 值最高为 94%. 另一方面, 在该条件下, 反式 β -硝基苯乙烯与 Ph_2PH 的共轭加成尽管可以得到几乎定量的产率(99%), 产物的对映体选择性却只有 20%^[29].

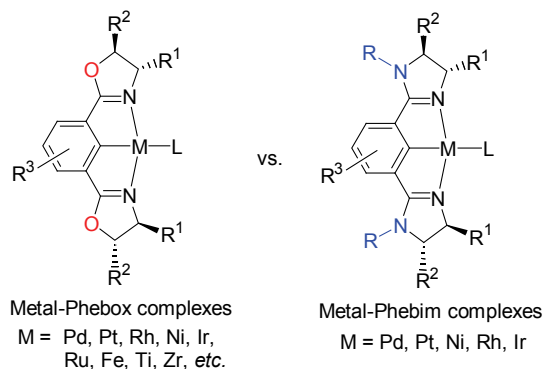


Scheme 11



3 手性双(咪唑啉)苯 NCN 钳形金属化合物

在已知的手性钳形金属化合物中, 对双(咪唑啉)苯(Phebox)NCN 钳形金属化合物(Scheme 12)的研究最为系统和深入, 该类化合物由 Denmark, Richards 和 Nishiyama^[30]三个研究小组于 1997 年分别独立地报道, 而此后的大部分研究工作则是 Nishiyama 研究小组^[31]完成的. 先后得到 Phebox 与钯和铑(1997 年)、铂(1999)、镍(2004)、铱(2006)、钌(2008)、铁(2010)以及前过渡金属钛等(2011)金属的钳形化合物, 其中, 铑化合物以及后来报道的钌化合物在多种不对称催化反应中表现出优异的对映体和非对映体选择性, 例如: 在硅氢烷存在



Scheme 12

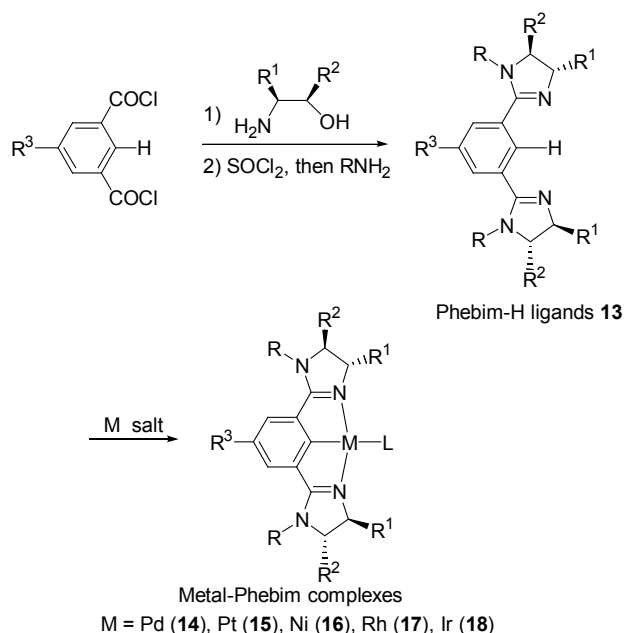
下, Phebox-Rh 催化的 α,β -不饱和羰基化合物(醛、酮、酯)的还原、丙烯酸酯的还原 aldol 反应; Phebox-Ru 催化的酮的还原、酮的氢转移反应以及醛的炔基化反应, 立体选择性通常都在 90%以上. 最近, Ohshima, Mashima 和 Nishiyama 等^[32]还利用已知和新型 C1 对称的 Phebox-Rh 化合物高效地实现了三氟丙酮酯与端基炔的不对称炔基化反应(最高 99% *ee*); Nishiyama 等^[33]发现 Phebox-Ru 还能催化炔与多种 α,β -不饱和羰基化合物的共轭加成反应. 与此形成鲜明对比的是, Phebox 与其它金属的化合物包括研究较早的钯和铂未能表现出高的立体选择性, 有时甚至无手性诱导效果. 例如: 阳离子型的 Phebox-Pt 化合物计量地用于醛亚胺的烷基化反应, 最高可获得 82% *ee*^[34]; 用于催化异腈与醛的 aldol 反应时, 最高可获得 75% *ee*^[35]; Phebox-Pd 用于催化 Suzuki 偶联反应, *ee* 值最高也只有 49%^[36]; 阳离子型的 Phebox-Pd 化合物在催化 α -氰基丙酸酯与多种 Michael 受体的不对称 Michael 加成反应中, 最高仅得到 34% *ee*^[37].

对双(咪唑啉)苯钳形金属化合物研究较多的一个重要原因是, 该类钳形配体的结构易修饰、制备过程较简单, 尤其是结构中的手性来自于来源丰富、容易获得的手性氨基醇(酸). 另一方面, 我们注意到, 咪唑啉与噁唑啉结构相近, 咪唑啉的手性同样可来自氨基醇, 而且, 与噁唑啉环相比, 咪唑啉环上 NR 基团具有与 O 不同的性质, NR 基团的改变也会影响配体的电子和立体效应, 从而有可能进一步调控相应催化剂在不对称催化反应中的活性和(非)对映体选择性. 基于此考虑, 我们对双(咪唑啉)苯(Phebim)钳形 NCN 金属化合物(Scheme 12)的合成及催化应用进行了一些探讨.

3.1 Phebim-H 配体以及 Metal-Phebim 化合物的合成

以商品化的间苯二甲酰氯为起始原料, 与手性氨基醇反应生成双(酰胺基醇), 酰胺基醇如前所述先与亚硫酰氯作用、再与伯胺反应、经过碱性水解后形成咪唑啉环, 即得到预期的手性 1,3-双(咪唑啉)苯配体 **13**

(Scheme 13); 若以商品化的 5-羟基或硝基取代的间苯二甲酸为起始原料, 需要先将二酸与亚硫酰氯反应转化为相应的双酰氯, 然后经过与间苯二甲酰氯类似的步骤可以方便地制备 5-羟基或硝基-1,3-双(咪唑啉)苯配体 **13**. 配体 **13** 分别与氯亚铂(II)酸钾、醋酸钯(II)、无水氯化镍(II)、水合三氯化铑(III)以及三氯化铱(III)反应, 能顺利地生成相应的双(咪唑啉)苯 NCN 钳形铂(II)、钯(II)、镍(II)、铑(III)和铱(III)化合物, 在这个过程中也实现了配体中心芳环 2-位的 C—H 键活化^[38~41]. 实验结果表明, 在金属化反应中, Phebim-Pt 和 Phebim-Ni 化合物相对容易形成, 产率较高(大多数情况下 >50%); 而钯化合物的产率较低(8%~54%), 通常在 30%左右. 与结构相近的 Phebox-M 化合物相比, 使用相关配体中心芳环的 C—H 键活化法, Phebim-Pt 的产率明显高于 Phebox-Pt 化合物(9%~49%)^[42]; 而且 Phebox-Pd 和 Ni 化合物目前文献报道还不能通过 C—H 键活化来合成^[30,31], 唯一一例通过该方法制备的双(咪唑啉)苯钳形钯化合物的产率仅有 3%^[42a], 这些化合物的合成需要采用氧化加成或金属转移等方法, 在这些方法中首先要在相关配体中心芳环的 2-位引入卤原子或其它金属(如锂), 增加了额外的合成步骤. 此外, 研究也发现, 咪唑啉环上的手性基团(来自于氨基酸)以及环氮上的 R 基团(来自于芳香或脂肪伯胺)对 Phebim-M 化合物的产率有着较为明显的影响.

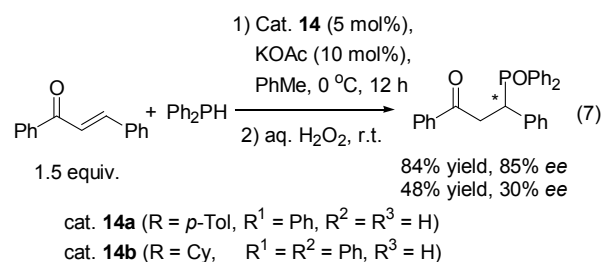


Scheme 13

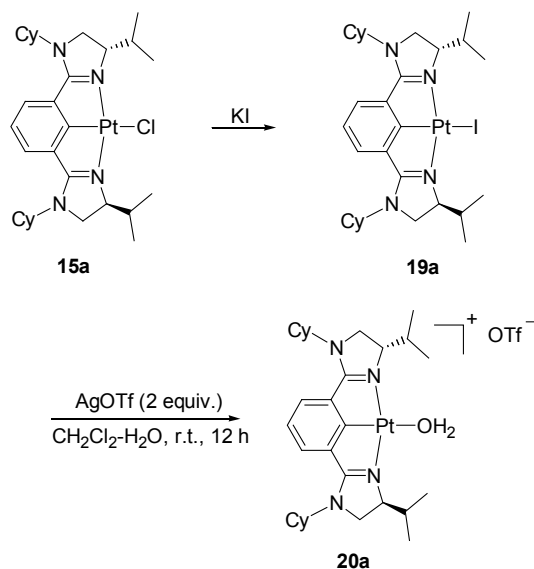
3.2 Metal-Phebim 化合物的催化性能

四配位的(Phebim)PdCl 化合物 **14** (L=Cl) 被初步用于催化二苯基膦烷与查尔酮的不对称加成反应, **14a** 能

给出较高的对映体选择性(85% *ee*, Eq. 7), 但该化合物的合成产率仅有 8%, 这一缺陷直接限制了该类化合物在不对称催化反应中的进一步应用^[29]. 目前我们通过氧化加成的方法以较高的产率得到配阴离子 L 为溴的 (Phebim)PdBr 化合物, 进一步的研究仍在进行之中. 需要指出的是, 日本的 Nakamura 和 Shibata 等^[43]最近合成了咪唑啉环氮上的 R 基团为酰基或磺酰基的 (Phebim)PdBr 化合物, 分别考察了它们在 *N*-磺酰亚胺与苄基腈或丙烯腈反应中的立体选择性, 均取得了不错的结果, 前者 *dr* 值最高为 93:7, *er* 值最高为 96:4; 后者最高可获得 98% *ee*.

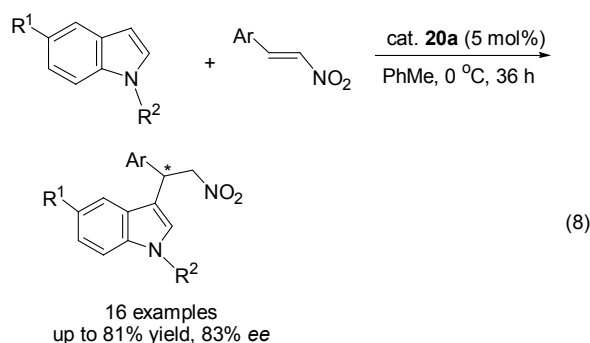


为了增强(Phebim)PtCl 化合物 **15** (L=Cl) 的 Lewis 酸性并用于催化不对称傅-克烷基化反应, 需要将 **15** 中的氯负离子用中性的、弱配位的配体如水来代替生成阳离子型铂化合物. 在最初的研究中, 使用 Ag(I)盐例如: AgBF₄, AgOTf 或 AgSbF₆ 与 **15** 在含水溶剂中反应, 经过多次尝试, 未能分离到纯净的阳离子铂-水化合物, 这一结果明显不同于相应的(Phebox)PtCl 化合物, 后者在银盐作用下很容易生成阳离子型化合物被用于多种 Lewis 酸催化的反应^[34,35,42]. 考虑到碘化银比氯化银沉淀更容易生成, 通过铂-碘化合物也许能顺利地得到期望的铂-水化合物. 因此, 我们将铂-氯化物 **15a** 与过量的碘化钾反应、经分离后得到相应的铂-碘化合物 **19a**; 然后 **19a** 与两倍量的 AgOTf 在二氯甲烷/水(V/V=19/1)中避光、室温搅拌反应 12 h, 反复用硅藻土过滤除去 AgI, 得到的暗红色固体物质用二氯甲烷/正己烷多次重结晶后得到细小的、桔黄色针状晶体, 经元素分析、波谱、尤其是单晶 X 射线衍射等手段证明为阳离子 Pt-OH₂ 化合物 **20a** (Scheme 14). 尽管成功地分离到了纯净的化合物 **20a**, 但接下来使用其它的铂-碘化合物在类似条件下反应, 却未能获得相应的铂-水化合物; 当咪唑啉环上的手性基团为(*S,S*)-4,5-二苯基时, 能够以 92% 的产率分离到一种纯净的化合物, 但我们惊讶地发现该化合物竟然为铂-氯化物. 因此, 我们推测: 在上述反应条件下, 铂-碘化合物(甚至包括铂-氯化物 **15**) 中的卤负离子在 Ag(I)盐例如: AgOTf 作用下实际上很容易离去, 但是生成的阳离子物种可能不止 Pt-OH₂ 一



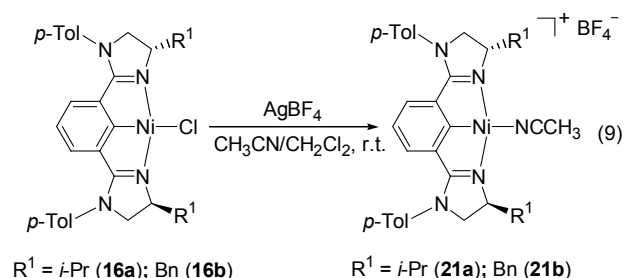
种、而且 Pt-OH₂ 化合物倾向于从反应或后处理(重结晶)中使用的 CH₂Cl₂ 夺取氯离子; 这些阳离子物种的含量以及稳定性取决于铂化合物的结构(咪唑啉环上的取代基)、反应条件以及后处理过程等。另一方面, 将化合物 **15a** 与等量的 AgOTf 在 CH₂Cl₂ 中、无水、吡啶(等量)存在下进行反应, 结果以几乎定量的产率(>99%)分离得到阳离子型 Pt-Py 化合物; 使用咪唑啉环上手性基团为(*S*)-4-苯基的铂-氯化物 **15** 时, 也能以 84% 的收率得到相应的 Pt-Py 化合物。由此可见, 铂-氯化物 **15** 在 Ag(I) 盐作用下确实很容易脱氯, 而且 Pt-Py 化合物要比 Pt-OH₂ 稳定得多。

获得的唯一一例纯净的阳离子 Pt-OH₂ 化合物 **20a** 被用于催化吲哚和硝基烯烃的不对称傅-克烷基化反应中(Eq. 8), 最高可得到 83% 的 *ee* 值^[40]。尽管阳离子型 Pt-Py 化合物容易制备, 但遗憾的是, 在类似条件下(甲苯中、0 或 25 °C)该类化合物不能催化吲哚和反式 β -硝基苯乙烯的不对称傅-克烷基化反应, 升高反应温度至 60 °C 反应 24 h, 也仅获得 83% 的产率和 52% 的 *ee* 值。

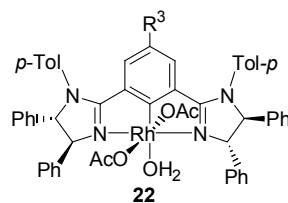
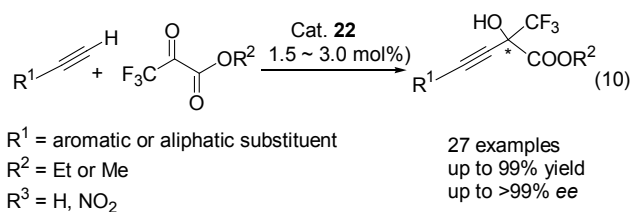


虽然阳离子铂化合物的合成并不如预期的顺利, 但

是乙腈配位的阳离子 Phebim-Ni 化合物 **21a~21b** 却较容易从 (Phebim)NiCl 化合物 **16a~16b** 与 AgBF₄ 在 CH₂Cl₂-CH₃CN 混合溶剂中反应得到(Eq. 9)。其中阳离子 **21a** 对水较敏感, 久置在潮湿的空气中或后处理时使用未干燥的溶剂会导致 **21a** 部分转化成阳离子镍-水化合物。化合物 **21a~21b** 被用于催化 α -氰基丙酸乙酯与甲基乙烯基酮的不对称 Michael 加成反应, 使用 5 mol% 的催化剂用量, 在甲苯中室温反应 5 h, 即可得到几乎定量的加成产物, 甚至降低反应温度至 -78 °C, 在 CH₂Cl₂ 中反应 24 h, 也可得到几乎定量的产物, 但遗憾的是得到的总是外消旋产物^[39]。

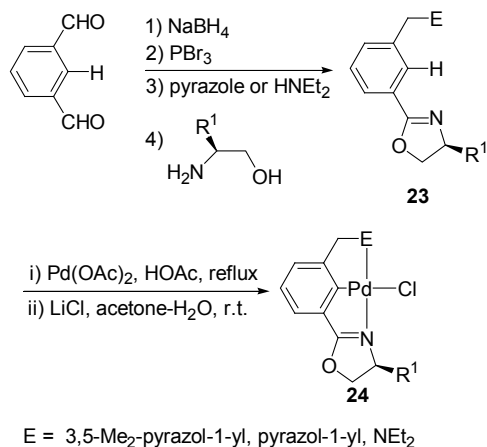


双(咪唑啉)苯配体 **13** 与水合三氯化铑或三氯化铱在碳酸氢钠存在下于醇中加热反应, 分离后得到六配位的三价铑形 (Phebim)RhCl₂(H₂O) 化合物 **17** 或 (Phebim)-IrCl₂(H₂O) 化合物 **18**。化合物 **17** 与 AgOAc 作用生成两个氯负离子被醋酸根取代的相应铑形 (Phebim)-Rh(OAc)₂(H₂O) 化合物 **22**。22 被用于催化三氟丙酮酸酯与端基炔的不对称炔基化反应(Eq. 10), 在合成得到的铑化合物中, 咪唑啉环上的手性基团为(*S,S*)-4,5-二苯基、氮上的基团为对甲苯基时, 给出最好的立体选择性。而且, 与中心芳环无硝基的铑化合物($R^3 = \text{H}$)相比, 带有硝基的铑化合物($R^3 = \text{NO}_2$)在一些情况下给出更高的产率和对映体选择性^[41]。此外, 在三氟丙酮酸酯与芳香端炔的反应中, 这两个铑化合物的对映体选择性要高于相关的 (Phebox)Rh(OAc)₂(H₂O) 化合物^[32]。



4 非对称的 NCN' 钳形钯化合物

以廉价易得的间苯二甲醛为起始原料, 经过其中一个醛基的还原、溴代、与吡唑类化合物或二乙胺的亲核取代、另一个醛基与氨基醇反应转化为噁唑啉环等四步反应, 合成了非对称的 NCN' 钳形配体的前体 **23**, 利用配体中心芳环的 C—H 键活化、直接进行金属化反应制得相应的钳形钯化合物 **24** (Scheme 15). 有趣的是, 无论是 1,3-双(二乙胺基甲基)苯^[13]还是 1,3-双(噁唑啉)苯^[42a]直接与二价钯进行钯化反应时, 得不到相应的 NCN 钳形钯化合物或者是产率很低(仅有 3%), 但是, 我们的实验结果证实, 用吡唑基甲基甚至是二乙胺基甲基代替 1,3-双(噁唑啉)苯其中的一个噁唑啉或者说用噁唑啉代替 1,3-双(二乙胺基甲基)苯其中的一个二乙胺基甲基作为氮给体后(得到配体 **23**), 直接钯化反应均能顺利进行. 研究了其中非手性的钯化合物 **24** 在催化 Suzuki 偶联反应中的应用. 发现该类催化剂在二氧六环中、110 °C、以 K₂CO₃ 为碱时的催化活性较高. 例如: 在 0.1 mol% 催化剂的作用下, 3-甲氧基溴苯与苯基硼酸反应 7 h, 偶联产物的产率可达 99% 以上. 在 1 mol% 催化剂的作用下, 使用 K₃PO₄·7H₂O 为碱, 活化的氯苯与苯基硼酸在 DMF 中于 120 °C 反应 12 h, 产率也可达到 98% 以上; 但是对于非活化的氯苯, 则催化活性较低(偶联产物的产率低于 40%)^[44].

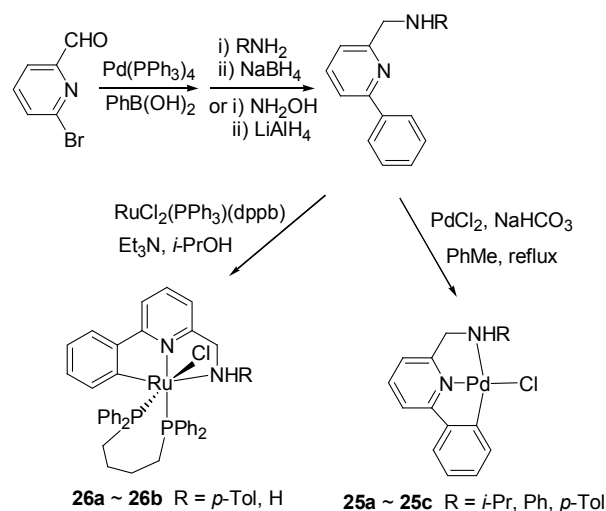


Scheme 15

5 CNN' 钳形钯和钌化合物

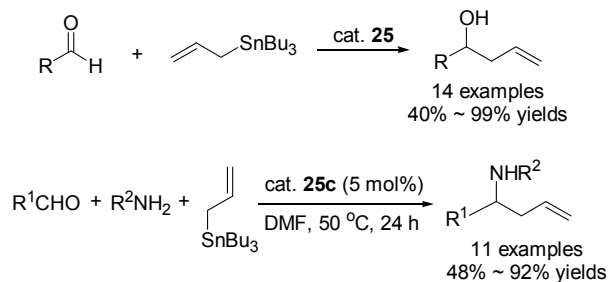
以商品化的 6-溴-2-吡啶甲醛为起始原料, 与苯基硼酸在钯催化下偶联生成 6-苯基-2-吡啶甲醛, 醛基与脂肪或芳香伯胺反应得到亚胺, 再经 NaBH₄ 还原得到 6-位含仲胺基团的 6-苯基-2-胺甲基吡啶; 若醛基与羟胺反应再经 LiAlH₄ 还原得到 6-位含伯胺基团的 6-苯基-2-胺甲基吡啶. 然后 6-苯基-2-胺甲基吡啶与 PdCl₂ 在碳酸

氢钠存在下于甲苯中回流反应即可得到预期的 CNN' 钳形钯化合物 **25**; 与 Ru(II) 作用也能得到相应的 CNN' 钳形钌(II)化合物 **26** (Scheme 16)^[45].

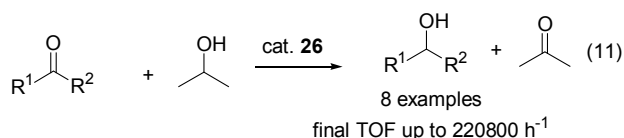


Scheme 16

钯化合物 **25** 被用于催化醛的烯丙基化反应以及醛、胺和烯丙基锡的三组分反应, 结果发现: 使用 5 mol% 的催化剂用量于 50 °C, DMF 中反应 24 h, 多种芳香醛和烯丙基锡的加成以及三组分的反应均得到了较好的结果 (Scheme 17). 尤其是在对-硝基苯甲醛与烯丙基锡的反应中, 使用 2 mol% 的催化剂 **25b** 于室温反应 24 h, 产率高达 90.4%; 若在 50 °C 反应, 催化剂的用量可以降低至 0.2 mol%, 产率仍然高达 99%. 两个钌化合物则被用于催化酮的氢转移反应 (Eq. 11), 结果发现: 在芳香酮、脂肪酮包括环状脂肪酮的氢转移反应中两个化合物均表现出高的催化活性, 而且带有伯胺基团的钌化合物 **26b** 的催化活性远远高于带有仲胺基团钌化合物 **26a**. 例如: 使用 0.005 mol% 的催化剂、NaOH 为碱于 82 °C 反应, 化合物 **26b** 为催化剂时, 反应 5 min, 苯乙酮转化为 1-苯乙醇的产率高达 92%; 而化合物 **26a** 为催化剂, 反应 12 h, 醇的产率只有 33%, 这一结果也进一步证实了 Baratta 等^[46]的发现.



Scheme 17



6 结论与展望

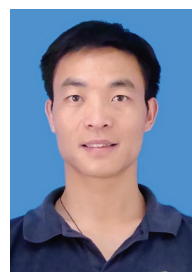
本文主要总结了我们在第 VIII 族钼形金属化合物的合成及催化应用方面的一些研究工作, 涉及的钼形结构中均含一个芳环、并且芳环与金属之间存在 M—C σ 键, 化合物的合成都是利用易得的原料、经芳环的 C—H 键活化方法得到, 而且每一类化合物的结构都很容易修饰; 特别是使用“一锅煮”的磷化/金属化反应, 毋须分离不稳定的含磷配体, 使得操作简便易行、产物收率高, 同时, 由于氯化磷和氮给体的多样性以及苯酚或苯胺类化合物的使用, 该方法可用于合成多种类型的非手性和手性 PCP 与 PCN 钼形金属化合物. 获得的钼形金属化合物均被用于催化反应中, 其中, 双(咪唑啉)钼化合物在三氟丙酮酸酯与端基炔的不对称加成以及一些钼化合物在二苯基膦氢与烯酮的不对称加成反应中, 能给出高度的对映体选择性. 需要指出的是, 尽管已有大量的钼形金属化合物被报道并广泛用于各种金属催化的反应, 然而, 手性的钼形金属化合物及其不对称催化应用的报道还相对较少, 尤其是立体选择性高的例子并不是很多^[8,10,29,31,32,41,43,47]. 因此, 拓宽已知的手性钼形金属化合物在不对称催化反应中的应用或开发具有高催化活性和立体选择性的新型手性钼形化合物, 仍将是钼形金属化合物研究领域的重要课题之一.

此外, 本文所涉及的仅是含一个 M—C σ 键的第 VIII 族钼形金属化合物的合成及其在催化反应中的应用, 事实上, 如前所述(参见 Scheme 1 中前一个结构), 钼形金属化合物的种类是非常繁多的, 并不局限于文中所列举的类型, 一些研究较系统的其它典型的例子如: Milstein 等^[48]报道的基于吡啶的 PNP 或 PNN 钼形金属化合物, 在这些化合物中, 钼形配体与金属之间的三个键都是配位键, 通过配体的去芳香化-芳香化, 配体与金属协同作用, 能够活化 H—H, C—H, O—H 和 N—H 等键以及催化醇的脱氢偶联成酯等多种新型、环境友好的反应. 相关的基于仲胺的 PNP 钼形钨化合物也是乙醇脱氢生成乙酸乙酯以及环状碳酸酯氢化生成甲醇和二醇的高效催化剂^[49]. 而且, 除了催化, 钼形金属化合物还被用于化学传感器^[2a,50]、超分子化学^[2a]、发光材料^[4]、分子识别^[51]等多个领域. 因此, 钼形金属化合物的化学极其丰富多彩, 随着研究的深入, 我们相信, 未来钼形金属化合物在基础及工业方面都将有着更加广阔的应用.

作者简介



郝新奇, 2007 年毕业于郑州大学化学系有机化学专业, 获博士学位(河南省优秀毕业生). 2007 年至今在郑州大学化学与分子工程学院(原化学系)工作, 其中, 2011 年 11 月~2012 年 11 月在美国得州大学奥斯汀分校化学与生物化学系博士后研究, 2009 年任副教授, 2010 年遴选为硕士生导师. 郝新奇博士主要从事金属有机化学及有机合成方面的研究, 在国内外期刊上发表学术论文 20 多篇, 参编教材 3 部, 获授权发明专利 3 项.



牛俊龙, 2009 年获郑州大学化学系有机化学专业博士学位, 2009~2011 年在郑州大学材料科学与工程学院博士后研究, 2011 年至今在郑州大学化学与分子工程学院(原化学系)工作, 同时在郑州大学化工与能源学院博士后研究, 2011 年任副教授. 目前研究方向为金属导向的不对称合成方法学研究.



赵雪梅, 1994 年毕业于郑州大学化学系有机化学专业, 获硕士学位, 2006 年获郑州大学化学系有机化学专业博士学位. 1994 年至今在郑州大学化学与分子工程学院(原化学系)工作, 2009 年任副教授, 主讲多个专业的《基础有机化学》和《有机化学实验》等基础理论和实验课程. 长期从事本科基础教学和科研工作, 主要研究方向为物理有机与金属有机化学, 在国内外重要期刊上发表学术文章 10 多篇、教学论文多篇.



龚军芳, 1992年毕业于南开大学化学系(B.S.), 1995年获南开大学化学系有机化学专业硕士学位, 1998年毕业于中国科学院化学研究所, 获得有机化学专业博士学位. 1999年10月~2001年9月在郑州大学化学系博士后研究, 2001年10月~2003年2月在法国巴黎国家高等化学学校(École Nationale Supérieure de Chimie de Paris)博士后研究. 2003年至今在郑州大学化学与分子工程学院(原化学系)工作, 2003年任副教授、2009年任教授. 主要从事金属有机化学方面的研究, 在国内外期刊上发表学术论文50多篇, 参与翻译、编写著作4部, 获授权发明专利5项.



宋毛平, 1981年毕业于郑州大学化学系(B.S.), 1988年获郑州大学化学系有机化学专业硕士学位, 1992年毕业于南京大学化学系, 获得有机化学专业博士学位. 1982年至今在郑州大学化学与分子工程学院(原化学系)工作, 其中, 1996年2月~1998年5月在美国堪萨斯大学化学系博士后研究, 2001年11月~2002年5月在美国马里兰大学高级访问学者, 1992年任副教授、1995年任教授, 2000年评为博士生导师. 河南省跨世纪学术带头人、省管优秀专家、享受政府特殊津贴, 2012年当选为河南省化学学会理事长. 主要从事金属有机化学及均相催化方面的研究, 在国内外期刊上发表学术论文130多篇, 翻译、编写教材4部, 获授权发明专利6项.

References

- [1] Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020.
- [2] (a) Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750.
(b) van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759.
(c) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837.
(d) Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239.
(e) Szabó, K. J. *Synlett* **2006**, 811.
(f) Pugh, D.; Danopoulos, A. A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610.
(g) Morales-Morales, D. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2008**, *5*, 141.
(h) Serrano-Becerra, J. M.; Morales-Morales, D. *Curr. Org. Synth.* **2009**, *6*, 169.
(i) Selander, N.; Szabó, K. J. *Dalton Trans.* **2009**, 6267.
(j) Pilarski, L. T.; Szabó, K. J. *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 3389.
(k) Selander, N.; Szabó, K. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2048.
- [3] Morales-Morales, D.; Jensen, C. M. *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [4] van Koten, G.; Milstein, D. *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *40*, 1.
- [5] (a) Takenaka, K.; Uozumi, Y. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1833.
(b) Takenaka, K.; Minakawa, M.; Uozumi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12273.
- [6] Baber, R. A.; Bedford, R. B.; Betham, M.; Blake, M. E.; Coles, S. J.; Haddow, M. F.; Hursthouse, M. B. A.; Orpen, A. G.; Pilarski, L. T.; Pringle, P. G.; Wingard, R. L. *Chem. Commun.* **2006**, 3880.
- [7] Aydin, J.; Kumar, K. S.; Sayah, M. J.; Wallner, O. A.; Szabó, K. J. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4689.
- [8] (a) Baratta, W.; Ballico, M.; Chelucci, G.; Siega, K.; Rigo, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4362.
(b) Baratta, W.; Benedetti, F.; Zotto, A. D.; Fanfoni, L.; Felluga, F.; Magnolia, S.; Putignano, E.; Rigo, P. *Organometallics* **2010**, *29*, 3563.
- [9] Longmire, J. M.; Zhang, X.; Shang, M. *Organometallics* **1998**, *17*, 4374.
- [10] (a) Feng, J.-J.; Chen, X.-F.; Shi, M.; Duan, W.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5562.
(b) Du, D.; Duan, W.-L. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11101.
(c) Chen, Y.-R.; Duan, W.-L. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5824.
(d) Huang, M.; Li, C.; Huang, J.; Duan, W.-L. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11148.
(e) Feng, J.-J.; Huang, M.; Lin, Z.-Q.; Duan, W.-L. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3122.
- [11] Niu, J.-L.; Hao, X.-Q.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5135.
- [12] Steenwinkel, P.; Gossage, R. A.; van Koten, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 759.
- [13] Trofimenko, S. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1215.
- [14] Cárdenas, D. J.; Echavarren, A. M.; Ramírez de Arellano, M. C. *Organometallics* **1999**, *18*, 3337.
- [15] de Geest, D. J.; O'Keefe, B. J.; Steel, P. J. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 97.
- [16] Vila, J. M.; Gayoso, M.; Pereira, T.; Torres, M. L.; Fernández, J. J.; Fernández, A.; Ortiueira, J. M. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 165.
- [17] Gong, J.-F.; Zhang, Y.-H.; Song, M.-P.; Xu, C. *Organometallics* **2007**, *26*, 6487.
- [18] (a) Bedford, R. B.; Draper, S. M.; Scully, P. N.; Welch, S. L. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745.
(b) Kimura, T.; Uozumi, Y. *Organometallics* **2006**, *25*, 4883.
- [19] Niu, J.-L.; Chen, Q.-T.; Hao, X.-Q.; Zhao, Q.-X.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *Organometallics* **2010**, *29*, 2148.
- [20] Li, J.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G.; Klein Gebbink, R. J. M. *Organometallics* **2010**, *29*, 1379.
- [21] Moreno, I.; SanMartín, R.; Inés, B.; Herrero, M. T.; Domínguez, E. *Curr. Org. Chem.* **2009**, *13*, 878.
- [22] (a) Gagliardo, M.; Selander, N.; Mehendale, N. C.; van Koten, G.; Gebbink, R. J. M. K.; Szabó, K. J. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4800.
(b) Poverenov, E.; Efremenko, I.; Frenkel, A. I.; Ben-David, Y.; Shimon, L. J. W.; Leitun, G.; Konstantinovski, L.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *Nature* **2008**, *455*, 1093.
- [23] (a) Gandelman, M.; Konstantinovski, L.; Rozenberg, H.; Milstein, D. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2595.
(b) Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Chem. Eur. J.*

- 2003, 9, 4295.
- (c) Poverenov, E.; Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Rozenberg, H.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4673.
- (d) Consorti, C. S.; Ebeling, G.; Flores, F. R.; Rominger, F.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 617.
- (e) Naghipour, A.; Sabounchei, S. J.; Morales-Morales, D.; Hernandez-Ortega, S.; Jensen, C. M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2494.
- (f) Poverenov, E.; Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Rozenberg, H.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Organometallics* **2005**, 24, 1082.
- (g) Rosa, G. R.; Rosa, C. H.; Rominger, F.; Dupont, J.; Monteiro, A. L. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1947.
- [24] Motoyama, Y.; Shimozone, K.; Nishiyama, K. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1725.
- [25] Zhang, B.-S.; Wang, C.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2555.
- [26] Hou, A.-T.; Liu, Y.-J.; Hao, X.-Q.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2857.
- [27] (a) Inés, B.; SanMartin, R.; Churrua, F.; Domínguez, E.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I. *Organometallics* **2008**, 27, 2833.
- (b) Inés, B.; Moreno, I.; SanMartin, R.; Domínguez, E. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 8448.
- (c) Li, J.; Siegler, M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Klein Gebbink, R. J. M.; van Koten, G. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2474.
- [28] Zhang, B.-S.; Wang, W.; Shao, D.-D.; Hao, X.-Q.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *Organometallics* **2010**, 29, 2579.
- [29] Yang, M.-J.; Liu, Y.-J.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *Organometallics* **2011**, 30, 3793.
- [30] (a) Denmark, S. E.; Stavenger, R. A.; Faucher, A.-M.; Edwards, J. P. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3375.
- (b) Stark, M. A.; Richards, C. J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5881.
- (c) Motoyama, Y.; Makihara, N.; Mikami, Y.; Aoki, K.; Nishiyama, H. *Chem. Lett.* **1997**, 951.
- [31] (a) Nishiyama, H. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1133.
- (b) Nishiyama, H.; Ito, J. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 203.
- (c) Ito, J.; Nishiyama, H. *Synlett* **2012**, 509.
- [32] Ohshima, T.; Kawabata, T.; Takeuchi, Y.; Kakinuma, T.; Iwasaki, T.; Yonezawa, T.; Murakami, H.; Nishiyama, H.; Mashima, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 6296.
- [33] Ito, J.; Fujii, K.; Nishiyama, H. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 601.
- [34] Motoyama, Y.; Mikami, Y.; Kawakami, H.; Aoki, K.; Nishiyama, H. *Organometallics* **1999**, 18, 3584.
- [35] Motoyama, Y.; Kawakami, H.; Shimozone, K.; Aoki, K.; Nishiyama, H. *Organometallics* **2002**, 21, 3408.
- [36] Takemoto, T.; Iwasa, S.; Hamada, H.; Shibatom, K.; Kameyama, M.; Motoyama, Y.; Nishiyama, H. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 3397.
- [37] Stark, M. A.; Jones, G.; Richards, C. J. *Organometallics* **2000**, 19, 1282.
- [38] (a) Hao, X.-Q.; Gong, J.-F.; Du, C.-X.; Wu, L.-Y.; Wu, Y.-J.; Song, M.-P. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5033.
- (b) Wu, L.-Y.; Hao, X.-Q.; Xu, Y.-X.; Jia, M.-Q.; Wang, Y.-N.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *Organometallics* **2009**, 28, 3369.
- [39] Shao, D.-D.; Niu, J.-L.; Hao, X.-Q.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9012.
- [40] Hao, X.-Q.; Xu, Y.-X.; Yang, M.-J.; Wang, L.; Niu, J.-L.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *Organometallics* **2012**, 31, 835.
- [41] Wang, T.; Niu, J.-L.; Liu, S.-L.; Huang, J.-J.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 927.
- [42] (a) Fossey, J. S.; Richards, C. J. *Organometallics* **2004**, 23, 367.
- (b) Fossey, J. S.; Jones, G.; Motevalli, M.; Nguyen, H. V.; Richards, C. J.; Stark, M. A.; Taylor, H. V. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15, 2067.
- [43] (a) Hyodo, K.; Nakamura, S.; Tsuji, K.; Ogawa, T.; Funahashi, Y.; Shibata, N. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 3385.
- (b) Hyodo, K.; Nakamura, S.; Shibata, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 10337.
- [44] Hao, X.-Q.; Wang, Y.-N.; Liu, J.-R.; Wang, K.-L.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 82.
- [45] Wang, T.; Hao, X.-Q.; Zhang, X.-X.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8964.
- [46] (a) Baratta, W.; Chelucci, G.; Gladiali, S.; Siega, K.; Toniutti, M.; Zanette, M.; Zangrando, E.; Rigo, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 6214.
- (b) Baratta, W.; Bosco, M.; Chelucci, G.; Zotto, A. D.; Siega, K.; Toniutti, M.; Zangrando, E.; Rigo, P. *Organometallics* **2006**, 25, 4611.
- (c) Baratta, W.; Ballico, M.; Zotto, A. D.; Herdtweck, E.; Magnolia, S.; Peloso, R.; Siega, K.; Toniutti, M.; Zangrando, E.; Rigo, P. *Organometallics* **2009**, 28, 4421.
- [47] Arai, T.; Oka, I.; Morihata, T.; Awata, A.; Masu, H. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 1554.
- [48] Gunanathan, C.; Milstein, D. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 588.
- [49] (a) Nielsen, M.; Junge, H.; Kammer, A.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 5711.
- (b) Han, Z.; Rong, L.; Wu, J.; Zhang, L.; Wang, Z.; Ding, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 13041.
- [50] Wenger, O. S. *Chem. Rev.* **2013**, DOI: 10.1021/cr300396p.
- [51] Tu, T.; Fang, W.; Bao, X.; Li, X.; Dötz, K. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 6601.

(Zhao, X.)