过渡金属催化氮原子导向的芳基邻位 C—H 键硼化反应研究进展

罗欢欢 裴娜 张敬*

(武汉大学高等研究院 武汉 430000)

摘要 芳基硼化合物在合成化学、材料化学和生物医学领域都有着广泛的应用, 其合成方法一直是有机合成领域中的研究热点. 导向基团辅助过渡金属催化的 C—H 键硼化反应具有步骤经济性, 底物多样性, 高区域选择性的优点. 其中含氮原子导向基团底物的硼化反应引起了学者们的兴趣, 因为 N, C 螯合的四配位有机硼化合物是重要的光电材料. 按照不同过渡金属(铱、铑、钯、钌)总结了近年来含氮原子导向的芳香化合物邻位 C—H 键硼化反应的进展.

关键词 邻位 C—H 键活化; 硼化; 氮原子导向; 过渡金属催化

Advances in Nitrogen-Directed Aromatic Compound *ortho*-C—H Bond Borylation Catalyzed by Transition Metals

Luo, Huanhuan Pei, Na Zhang, Jing*

(Institute for Advanced Studies, Wuhan University, Wuhan 430000)

Abstract Aromatic boron compounds have been widely used in synthetic chemistry, materials and medicinals, and developing new methods for their synthesis has been a hot topic. Directing groups assisted C—H bond borylation catalyzed by transition metal has significant advantages in step-economy, substrates diversity and high regio-selectivity. The borylation of nitrogen-based substrates has attracted interest from researchers, because four-coordinated organoboron compounds chelated by N,C are important photoelectric materials. In this paper, the preparation of aromatic boron compounds from *ortho*-C—H bond borylation catalyzed by Ir, Rh, Ru, Pd assisting by directing groups containing nitrogen atoms is summarized.

Keywords *ortho*-C—H activation; borylation; nitrogen-directed; transition metal catalyze

有机硼试剂在诸多领域都扮演着非常重要的角色. 例如, 在有机合成化学中, 良好的稳定性与反应活性使得其在复杂分子构造和药物合成领域中被广泛应用^[1-4]. 在光电材料中, 有机硼化合物通常含有易修饰的 π 共轭结构, 使其具备发光性强, 载流子迁移率较高的特点, 被广泛用于有机光电材料的发光材料和电子转移材料^[5-6]. 除此之外, 在生物医学^[7]领域中的应用也逐渐被人们所开发.

芳基硼酸及其衍生物的主要合成方法是芳基卤化物的硼化反应, 分为两类方法: 第一种是传统方法, 先将芳基 C—X 键(X=Cl, Br, I)进行金属化, 制备得到有机金属试剂, 如芳基格氏试剂与芳基锂试剂^[8-9], 然后再与硼试剂反应得到芳基硼化合物. 该策略具有试剂成本低的优点, 但是主要存在以下两点不足: (1)反应需要预制备芳基金属试剂, 增加了步骤的繁琐性; (2)反应体系

官能团兼容性较差. 第二种是过渡金属(主要是金属钯)催化的卤代芳烃与硼试剂的偶联反应, 直接得到相应的芳基硼化合物^[10]. 该方法相较于前一种具有反应条件更加温和, 官能团兼容性好, 步骤经济的特点. 但是该方法需要过渡金属催化剂, 除了增加成本, 也带来了金属残留的问题. 所用的芳基卤主要是芳基溴或者芳基碘试剂, 近期对于相对廉价的氯代芳烃的硼化反应的研究也取得了一定的进展^[11-12].

近年来, C—H 键官能化受到人们的广泛关注, 该策略不仅提高了反应的原子与步骤经济性, 并且进一步拓宽了底物范围, 为构建新的碳碳键或碳杂键提供了更直接的方法. 在 C—H 键向 C—B 键转化的发展中^[13-14], 过渡金属催化^[15-19]策略因其良好的催化活性成为实现该转化的主要方法. 1993 年, Marder 课题组^[20]在使用甲苯为溶剂制备三硼基铱络合物时, 通过气相色谱/质谱

* Corresponding author. E-mail: jzhangwhu@whu.edu.cn

Received March 6, 2021; revised April 2, 2021; published online May 7, 2021.

Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2042019kf0008).

中央高校基本科研业务费专项资金(No. 2042019kf0008)资助项目.

(GC/MS)首次检测到反应中少量甲苯硼基化产物的存在。1995年, Hartwig等^[21]通过紫外光照射金属络合物($M=\text{Re, Fe, Mn}$)的方法, 首次以较高收率得到了芳香化合物和烯烃的硼化产物。在一系列过渡金属催化 C—H 键硼化的研究工作中, 反应的选择性主要来源于底物的位阻效应和电子效应^[15,22], 如何实现高区域选择性成为该领域的主要挑战。导向基团的引入可以诱导金属对特定位置的 C—H 键进行活化, 这也成为高选择性 C—H 键硼化反应的补充策略^[23-28]。2008年, Hartwig 课题组^[29]使用硅烷作为无痕导向基团, 实现了铱催化苯酚和苯胺衍生物的邻位 C—H 键硼化反应, 为导向基团辅助的 C—H 键硼化提供了可能。

目前, 在导向的 C—H 键硼化反应中涉及到导向基团, 按所含杂原子可分为氮原子、磷原子^[30-33]、硅原子^[34-35]、氧原子^[36-37]等。其中氮原子导向的 C—H 键硼化反应产物, 由于 N—B 键的路易斯酸碱对相互作用成了 π 共轭结构, 使得此类产物具有独特的光学特性, 在有机光电材料^[38-40]、太阳能电池^[41-42]等领域有潜在的应用价值。对于目前有关过渡金属催化的含氮原子导向基团参与的芳香化合物的 C—H 键硼化反应还没有系统的总结, 本文以反应所用不同过渡金属(铱、铑、钌、钯)进行分类综述, 其中铱催化的硼化反应相对比较成熟, 为便于读者的理解, 我们按照不同类型的配体进行总结。

1 铱催化 C—H 键硼化反应

1999年, Smith等^[43]使用硼基铱络合物催化 C—H 键活化得到了苯硼酸频哪醇酯。此后, Ishiyama、Miyaura 和 Hartwig 等^[44-45]对配体及铱催化剂进行一系列筛选后得出, $[\text{Ir}(\mu\text{-X})(\text{cod})]_2/\text{dtbpy}$ (dtbpy : 二叔丁基联吡啶; $\text{X}=\text{Cl, OMe}$; $\text{cod}=1,5\text{-环辛二烯}$)是 C—H 键硼化的有效催化体系, 反应的关键是形成了 16 电子的三硼基铱络合物 **A** (Scheme 1)。该体系的高催化活性促使底物范围进一步扩大, 然而 $[\text{Ir}(\mu\text{-X})(\text{cod})]_2/\text{dtbpy}$ 催化体系中的双齿氮配体使催化剂中心没有多余的空位留给含强配位原子导向基团的底物(例如氮原子), 使此类底物的 C—H 键活化受限。获得氮原子导向的区域选择性 C—H 键硼化产物, 主要是通过配体调控产生额外的空位的方法, 例如单齿配体和介稳双齿配体的使用。其次是利用底物中的氮原子与催化剂上的配体形成非共价作用实现导向, 避免了导向基团与金属中心的直接配位。

1.1 单齿配体

使用单齿配体代替双齿配体, 即可产生新的空位来促使 C—H 键活化。Ishiyama 和 Miyaura 等^[46-47]使用单齿膦配体 $3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{P}$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ 实现了苯甲酸酯

的邻位 C—H 键硼化反应。随后, Ishiyama 和 Ito 等^[48]将该体系应用到含氮原子导向的硼化反应中(Eq. 1)。在对反应条件进行进一步优化后, 得出使用三(五氟苯基)膦为配体可以与联硼酸频哪醇酯(B_2pin_2)反应实现醛亚胺导向的邻位 C—H 键硼化反应。降冰片烯的加入是为了捕获反应中产生的氢气, 从而抑制还原产物的生成, 反应中并未检测到双硼化的副产物。但是为了保证反应的产率, 芳香醛亚胺衍生物需过量。

1.2 双齿配体

2011年, Lassaletta 和 Fernández 等^[49]在经过一系列的研究发现, 使用 0.5 mol% 的 $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$, 介稳 N,N -双齿配体 **L1**, 在催化量(5 mol%)的频哪醇硼烷(HBpin)的共催化下, 可以和 B_2pin_2 获得 2-芳基吡啶(异喹啉)及 N,N -二甲基胺类化合物的邻位硼化产物(Eq. 2)。其中吡啶胺结构的介稳双齿配体是实现反应高选择性的关键。该体系可适用一系列带不同电性的底物, 吡啶环上带电子官能团会增加导向基团的配位能力, 所以反应更倾向于此类底物。对于少数位阻较小的 2-芳基吡啶类底物检测到双硼化的副产物。通过 ^{11}B NMR 的低位移和 X 射线结果, 确定了产物中 B—N 键的相互作用, 而对于位阻效应大的底物, 则不存在此作用。这种非共价相互作用使产物更趋向于平面, 增强了化合物的发光性质, 但也限制了底物以高产率获得双官能团化产物, 因为破坏这种作用需要更高的能量。根据之前的设想, 推测反应的机理可能是(Scheme 1): 底物上的氮原子与金属发生配位的同时, 介稳配体上弱配位的氮发生解离, 留出一个空位促进邻位的 C—H 键活化得到中间体

图式1 介稳配体参与铱催化2-芳基吡啶的C—H键硼化的机理

Scheme 1 Mechanism of C—H bond borylation of 2-arylpyridine catalyzed by iridium with hemilabile ligand

D, 中间体 **D** 经过还原消除得到产物和 $\text{Ir}(\text{Bpin})_2(\text{H})$ 物种 **G**, 该物种与 B_2pin_2 转金属化再生催化剂中间体 **A**.

N,N -二甲基脒导向的邻位单硼化产物不存在 $\text{N}=\text{B}$ 键相互作用, 因为脒上的两个甲基与 Bpin 上的甲基存在一定的位阻效应. 此外, 硼化产物的 ^1H NMR 的去屏蔽效应以及单晶衍射的结果证实了氢键的存在. 就表明脒作为导向基团可以活化另一个邻位 C—H 键, 促进双硼化反应. Lassaletta 和 Fernández 等^[50]在上述催化体系的基础上, 增加催化剂和 B_2pin_2 的量, 并适当延长反应时间, 选择性地得到了双硼化的产物(Scheme 2). 反应可兼容不同电性的官能团, 包括具有一定配位能力的氰基. 对于间位取代的或多取代的底物, 由于位阻影响会在一定程度上降低反应的速率, 通过延长反应时间, 可以促进反应的完全转化. 此类产物可作为反应中间体, 结合 Suzuki-Miyaura 反应或氧化反应, 实现连续功能化, 得到不对称的芳烃化合物.

2012 年, Lassaletta, Fernández 和 Ros 等^[51]对介稳配体进行修饰, 于 **L1** 的吡啶上增加了 N,N -二甲基(Scheme 3), 起到了稳定催化剂中间体的同时促进反应中弱配位氮的解离作用. 他们使用 $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ 为催化剂, **L2** 为配体, 实现了 N,N -二甲基脒与 HBpin 的邻位单硼化反应, 反应中检测到少量双硼化的副产物. 结合 Suzuki-Miyaura 交叉偶联, 一锅法得到 N,N -二甲基脒类衍生物邻位芳基化产物.

图式2 铱催化 N,N -二甲基脒类衍生物双硼化反应
Scheme 2 Iridium catalyzed diborylation of N,N -dimethylhydrazones derivatives

图式3 铱催化 N,N -二甲基脒类衍生物单硼化反应
Scheme 3 Iridium catalyzed monoborylation of N,N -dimethylhydrazones derivatives

同年, Clark 课题组^[52]使用氨甲基吡啶作为配体, 实现了 N,N -二甲基苄胺的邻位硼化反应(Scheme 4). 作者还尝试了含其他类型的导向基团的底物, 例如 N,N -二甲基-2-苯基乙胺、 N,N -二甲基-1-苯基乙胺以及咪唑类衍生物均适用, 但当使用酰胺作为导向基团时, 反应并没有检测到相应的产物. 为验证反应的机理, 作者换用配体 **L4**, 仍能以 91% 的转化率得到单双取代的混合产物. 说明该反应不是通过氢键导向的机理, 而是与 Lassaletta 所使用介稳配体的策略相似, 通过配体上弱配位氮的解离产生可供 C—H 键活化的空位. 该体系也可以与 Suzuki 偶联反应串联, 一锅两步法实现 N,N -二甲基苄胺

的邻位芳基化反应^[53]. 2015 年, 该课题组^[54]进一步研究了此类双齿配体在硼化反应中的影响, 发现配体的位阻效应和电子效应均会影响反应的转化率和选择性, 其中双齿配体 **L5** 的更小咬角是倾向于形成单取代产物和进一步提升反应转化率的关键因素.

图式 4 铱催化 *N,N*-二甲苄胺类衍生物的硼化反应

Scheme 4 Iridium catalyzed borylation of *N,N*-dimethylbenzylamine derivatives

2012 年, Smith、Maleczka 和 Singleton 等^[55]在 $[\text{Ir}(\mu\text{-X})(\text{cod})]_2/\text{dtbpy}$ 催化体系的基础上, 通过苯胺底物上的 NH 与 16 电子活性中间体 $\text{Ir}(\text{Bpin})_3$ 上的氧原子形成氢键相互作用的策略, 实现了球外导向的 C—H 键硼化反应 (Scheme 5). 作者使用叔丁氧羰基 (Boc) 保护的苯胺作为芳香底物, 实现了与 B_2pin_2 的邻位硼化反应. 值得注意的是, 当胺上的两个氢均被 Boc 取代时, 反应更倾向于发生在间位. 这种利用导向基团与配体相互作用的策略, 为实现其他可形成氢键的原子作为导向基团的硼化反应提供了可能.

图式 5 铱催化球外导向的 C—H 键硼化反应

Scheme 5 Iridium catalyzed outer-sphere directed C—H bond borylation

2016 年, Chattopadhyay 等^[56]发展了铱催化苯甲醛类衍生物的 C—H 键硼化反应. 他们先将芳基醛预制备成亚胺类化合物, 再通过调控不同配体, 选择性地得到

了邻位和间位的硼化产物 (Scheme 6). 在邻位硼化反应中胺和配体的选择是关键, 使用位阻较大的叔丁胺会显著提升反应的转化率, 对此作者的解释是, 大位阻有利于打开金属中心的空位, 实现 C—H 键活化. 该体系下反应具有良好的选择性, 对带不同取代基的底物均未检测到双硼化副产物. 当使用富电子的 **L6** 时, 反应则倾向于形成间位硼化的产物. 虽然对于间位选择性的具体机制并不清楚, 但是作者推测可能与催化剂上的配体和底物之间的静电相互作用, 以及 B—N 键的二级相互作用有关.

图式 6 配体调控铱催化选择性邻位/间位 C—H 键硼化反应

Scheme 6 Ligand-enabled iridium catalyzed selective *ortho*- and *meta*-C—H bond borylation

2014 年, Smith、Maleczka 和 Krska 等^[57]使用双齿 Si-P 配体 **L8** 与催化剂 $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ 配位形成的富电子活性中间体来促进 C—H 键的断裂 (Scheme 7). 他们使用该催化体系实现了酯基导向的邻位硼化反应, 对于邻位位阻较小的底物, 检测到了相应的双硼化产物, 增

图式 7 Si-P 双齿配体参与铱催化 C—H 键硼化反应

Scheme 7 Iridium catalyzed C—H bond borylation with Si-P bidentate ligand

加导向基团的位阻可减少双硼化的发生. 反应对于酰胺、氨基甲酸酯、醚类以及吡啶为导向基团的底物均适用. 当使用 Si-N 双齿配体 **L9** 也能以相当的收率得到叔丁基苯甲酸酯邻位硼化的产物, 证明了硅基结构的使用是反应发生的关键.

2017 年, 李鹏飞课题组^[58]设计了 N,B-双齿配体 **L10**, 在 1.0 mol% 的 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 催化下得到了酯基导向的邻位 C—H 键硼化产物. 该催化体系底物范围广, 可适用于不同导向基团, 如酚、醋酸盐、氨基甲酸酯、吡啶、烷基胺、脲、脘等的底物(Scheme 8). 对于 2-氨基吡啶类衍生物也能发生邻位 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键硼化. 值得一提的是, 在该反应体系下, 酯基作为导向基团的反应性能要好过酰胺类化合物, 这与其他 C—H 键活化体系相反. 作者分离得到了中间体 **Ir-3**, 证实 B—Si 键与催化剂发生了氧化加成.

图式 8 N-B 双齿配体参与铱催化的 C—H 键硼化反应
Scheme 8 Iridium catalyzed C—H bond borylation with N-B bidentate ligand

具有光学活性的有机硼酸酯在药物开发和合成催化领域^[59-61]有着广泛的应用, 然而通过 C—H 键硼化的方法来实现不对称催化的实例却不多^[62-63]. 徐森苗和柯卓锋等^[64]在 2019 年设计了手性双齿配体 **L11**, 并将其成功应用到了 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—H}$ 键的硼化反应中. 反应使用 5 mol% 的 $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{cod})]_2$ 和 10 mol% 的配体 **L11** 与 B_2pin_2 反应, 对具有潜手性的二芳基甲胺进行去对称化以及对外消旋的底物进行了动力学拆分, 以较高的产率(30%~95%)和对映选择性(79%~96% *ee*)得到了相应的手性硼酸酯产物(Scheme 9). 在该体系下, 带吸电子官能团的底物相较于给电子的底物会获得更高的对映选择性. 这

一体系的发展, 首次实现了二芳基甲胺的不对称 C—H 键硼化反应.

图式 9 铱催化二芳基甲胺的不对称 C—H 键硼化反应
Scheme 9 Iridium catalyzed asymmetric C—H borylation of diarylmethylamines

1.3 无配体

2019 年, 徐森苗课题组^[65]实现了室温下 $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ 催化的 2-苄基吡啶和 HBpin 的邻位 C—H 键硼化反应(Scheme 10). 反应对于含给电子或吸电子基团的底物均兼容. 该催化体系不需要外加配体, 条件简单, 反应温和.

图式 10 铱催化 2-苄基吡啶的 C—H 键硼化反应
Scheme 10 Iridium catalyzed C—H borylation of 2-benzylpyridine

2 铑催化 C—H 键硼化反应

在元素周期表中, 金属铑与铱是同族元素, 亦在导向基团辅助的邻位官能团化反应中应用广泛, 同样, 在邻位 C—H 键硼化中也备受关注. Sawamura 等^[66-68]曾将金属铑催化剂通过膦配体桥联负载到硅胶上, 制备了异相铑催化剂用于芳基酯、酰胺、磺酸酯等的邻位硼化反应. 2011 年, 他们^[69]将此策略用于金属铑催化剂, 通过二氧化硅负载的桥头单膦配体和 $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{COD})]_2$ 原位生成膦配位的铑络合物于室温下, 以 B_2pin_2 为硼源, 快

速催化含氮导向基团底物参与的邻位芳基 C—H 键硼化反应(Eq. 3). 该反应体系适用于一系列含氮导向基团, 包括饱和与不饱和的氮杂环、叔氨基烷基以及亚胺基团, 并对 C—H 键周围空间排斥的耐受性好, 区域选择性高. 随后, 他们将该反应体系扩展到 C(sp³)—H 键的硼化反应^[70], 证明了这一非均相体系广泛的底物适用性的特点.

2013 年, 燕红和陈浩等^[71]使用 [RhCp*(OTf)₂] 和 Cu(OAc)₂ 双催化剂, 实现了 2-联苯基伯胺的 C—H 键硼化-胺化串联反应, 得到了咔唑产物(Scheme 11). 伯胺因其小位阻与强配位能力, 一般难以直接用于导向基团. 作者认为反应难以停留在硼化反应阶段, 正是因为伯胺与催化剂紧密配位导致其失活, 而 C—B 键的胺化反应使得催化剂得以释放维持催化活性. 作者对反应体系中各个组分的作用都进行了考察: 在没有铜盐, 只有 [RhCp*(OTf)₂] 存在的条件下, 只检测到硼化产物, 说明 Rh(III) 是催化 C—H 键硼化的作用; 加入 Cu(OAc)₂ 不仅可以提高硼基产率, 而且是环化不可缺少的组分, 说明铜盐既作为氧化剂将 Rh(I) 氧化成 Rh(III), 又作为 C—N 键偶联反应的催化剂; 只有在加入 K₂CO₃ 的条件下才能得到环化产物, 碱的作用是攫取 N—H 上的质子, 促进 C—B 键的胺化反应.

图式 11 铑催化邻氨基联芳基衍生物硼化胺化反应

Scheme 11 Rhodium catalyzed borylation-amination of 2-aminobiphenyl derivatives

2016 年, Miura 和 Hirano 等^[72]报道了 [Rh(OMe)(cod)]₂ 催化的吡啶导向的 2-吡啶酮的 C(6)位 C—H 键硼化反应(Eq. 4). 该催化体系无外加配体, 对不同结构的底物的催化活性差别较大, 通过控制温度可以扩大底物范围: 对于吡啶酮上 C(4)位有甲基取代的底物, 反应可以在室温下进行; C(4)位没有甲基的底物都需要 70 °C 及以上的温度; 在吡啶酮上有苯并环时, 需要微波辅助反应. 在参考了相关文献^[73-74]和机理实验的基础上, 作者虽然不能完全排除 Rh(I)/Rh(III) 的机理, 但是更倾向于 Rh(III)/Rh(V) 的机理循环(Scheme 12). [Rh(OMe)(cod)]₂ 与 B₂pin₂ 形成的 Rh(Bpin)₃ 与芳基底物发生 C—H 键活化, 消除一分子 HBpin, 再与另一分子的芳基底物 C—H 键发生氧化加成得到双环 Rh(V) 中间体, 最后还

Select examples:

图式 12 铑催化 2-吡啶酮的硼化反应

Scheme 12 Rhodium catalyzed borylation of 2-pyridones

原消除后得到相应的硼化产物, 而同时产生单环 Rh(III)-H 络合物通过与 B_2pin_2 发生配体交换完成催化剂再生。

卡宾作为强 σ 给电子配体, 在过渡金属催化的 C—H 键功能化方面有广泛的应用^[75-76]。2014 年, Crudden 课题组^[77]使用氮杂卡宾配位的铑催化剂 $[Rh(IPr)(C_2H_4)Cl]_2$, 2-苯基吡啶与 HBpin 在室温下发生脱氢硼化反应, 选择性地得到了单硼化产物(Scheme 13, method A)。作者认为反应的活性催化剂是氮杂卡宾配位的 Rh(I)-H 结构, 所以在反应体系中加入催化量的 NaOEt 促进催化剂前体的解聚并与 HBpin 反应脱去 ROBpin 得到目标 Rh(I)-H 催化剂。尽管反应中所用硼试剂是过量的, 因为反应条件温和, 产物结构中 B-N 配位阻止了吡啶环的旋转, 所以选择性得到了单硼化产物, 产物的单晶体结构与核磁硼谱的低位移也验证了这一点。2019 年, 王喜存课题组^[78]使用 $[RhCl(cod)]_2$ 和 IPr 卡宾配体以及 NaOtBu 为催化体系, 用 B_2pin_2 为硼源进行 2-苯基吡啶的邻位 C—H 键单硼化反应(Scheme 13, method B), 不同的是作者认为反应的活性催化剂是卡宾配位的三硼基铑配合物 $[IPrRh(BPin)_3]$ 。

图式 13 卡宾参与铑催化 2-芳基吡啶的硼化反应

Scheme 13 Rhodium catalyzed borylation of 2-arylpyridine involved in carbene

近期, Baslé 课题组^[79-80]设计合成了双齿卡宾-羧酸酯配体, 并应用到铑催化的 2-芳基吡啶的选择性邻位 C—H 键单硼化反应(Scheme 14)。卡宾与羧酸的双配位结构可以稳定反应过程中的 Rh(III)中间体。动力学实验发现该反应存在一个 45~60 min 的诱导期, 通过核磁监测发现该过程产生了 Rh-H, 并伴随 Cp^*H 的生成, 据此作者推断在诱导期通过还原消除 Cp^*H 为底物的配位提供空位。虽然反应的机理尚未证实, 作者通过自由基捕捉剂与汞排除了自由基与异相催化的可能。可能是因为

氮杂卡宾的大位阻效应, 该催化体系对 2-芳基吡啶的取代基的位阻效应非常敏感。可见光作为一种绿色能源, 已被证实可以促进热反应中的决速步, 例如氧化加成^[81]、还原消除^[82]、转金属化^[83]等。所以利用光反应来代替热反应也成为 C—H 键官能团化领域的新方向。Baslé 等^[84]将上述催化体系进行优化, 并结合可见光诱导, 利用光能促进催化剂上的配体交换, 从而使反应的温度降低到室温。该反应体系对于不同电性的 2-芳基吡啶均适用, 但是与缺电子基团相比, 带有富电子基团的底物产率较高。这是首例结合可见光与金属催化实现的导向 C—H 键硼化反应, 相信随着对光催化机理越来越深入的探究, 会出现更多 C—H 键官能团化的策略。

图式 14 卡宾-羧酸酯配位的铑催化 2-芳基吡啶的硼化反应

Scheme 14 Carboxyalkyl-NHC-rhodium catalyzed borylation of 2-arylpyridine

3 钯催化 C—H 键硼化反应

钯催化剂在许多反应中以其优异的反应活性、可控的选择性、高效率和官能团耐受性而备受关注^[85-87], 但是因为芳基硼酸酯容易与 Pd(II)发生转金属化^[88-91], 所以钯催化芳香化合物的 C—H 键硼化反应相对较少。

2012 年, 余金权等^[92]通过氧化 C—H 键活化的形式实现了 $Pd(OAc)_2$ 催化 *N*-芳基苯甲酰胺衍生物与 B_2pin_2

的邻位 C—H 键硼化反应(Eq. 5). 反应中弱碱 TsONa 的加入是为了减少硼试剂和硼化产物的分解. 作者推测该反应的机理是(Scheme 15): Pd(II)首先与芳香底物发生 C—H 键活化产生环钯中间体 **A**. 第一条路径是该中间体 **A** 先与 B_2pin_2 经过转金属化得到的 Pd(II)-B 物种, 被 $K_2S_2O_8$ 氧化成 Pd(IV)-B 物种后, 再还原消除得到最终的产物并再生 Pd(II); 第二条路径是 Pd(II)-B 物种先还原消除得到硼化产物和 Pd(0), 再被氧化成 Pd(II)进入下一个循环; 第三条路径是中间体 **A** 先被氧化成 Pd(IV), 再经转金属化还原消除得到 Pd(II). 由于反应中并未检测到中间体 **D** 还原消除后的产物, 所以作者更倾向于路径 I 和路径 II.

图式 15 钯催化氧化 C—H 键硼化反应的机理

Scheme 15 Mechanism of palladium catalyzed oxidative C—H bond borylation

2013 年, Kuninobu 和 Kanai 等^[93]通过底物分子间形成 Lewis 酸碱对的策略, 实现了室温下钯催化的 2-苯基吡啶的邻位硼化反应(Scheme 16, a). 通过 ^{11}B NMR 证

明了 Lewis 酸性较强的 9-硼双环[3.3.1]壬烷(9-BBN)可以与 2-苯基吡啶于室温下通过 B—N 相互作用形成络合物. 作者认为络合物中的 B—H 键是可以与 Pd(0)发生氧化加成生成硼基 Pd-H 物种, 然后经过邻位 C—H 键活化释放一分子 H_2 , 最后还原消除完成催化循环. 此外, 作者还发现, 在无催化剂的情况下将 B—N 络合物加热至 135 °C, 也可以以不错的收率得到 2-苯基吡啶邻位硼化的产物(Scheme 16, b). 据此作者推断无催化剂反应是自由基机理, B—N 络合物在加热条件下发生 B—H 键均裂产生硼自由基与氢原子自由基, 硼原子与苯环发生亲电取代得到相应产物. 2017 年, Kuninobu 等^[94]将该反应进行了进一步优化, 加入 5 mol% 的 $FeBr_3$ 可以将反应温度由 135 °C 降低到 90 °C. 在紫外光下不同物态的反应产物呈现不同荧光, 展现了其在光电材料方面的潜在应用.

(a) Low temperature (in the presence of a palladium catalyst)

(b) High temperature (without catalyst)

图式 16 钯催化/无催化的 2-苯基吡啶的邻位 C—H 硼化反应的机理

Scheme 16 Mechanisms of palladium/free catalyzed C—H bond borylation of 2-phenyl pyridine

4 钨催化 C—H 键硼化反应

相比铟、铈、钼等其他贵金属, 过渡金属钨相对廉价, 且在各种导向基团辅助的 C—H 键功能化反应中表现良好而备受关注^[95-97], 然而钨催化的邻位芳基 C—H 键的硼化反应研究却相对较少.

2014 年, Nolan 课题组^[98]通过 $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2](\eta^5\text{-3-phenylindenyl})$ 和硅烷 R_3SiH 的反应得到一系列含有硅基 Ru-H 结构的配合物 $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)(\eta^5\text{-3-phenylindenyl})\text{-}(\text{SiR}_3)]$, 并将其用于催化 2-芳基吡啶的邻位硼化反应 (Eq. 6). 其中 **Ru-1** 的催化活性最高, 以 1.5 mol% 的该催化剂, B_2pin_2 为硼源, 可以得到 2-芳基吡啶的邻位硼化产物. 虽然未能分离得到钌催化剂与 2-苯基吡啶发生 C—H 键活化的中间体, 但是作者通过核磁与 GC-MS 观测到 Et_3SiH , 以及在加入 B_2pin_2 后产生的 HBpin . 据此作者推测反应机理 (Scheme 17): 催化剂与底物发生 C—H 键活化, 并释放 Et_3SiH ; 再与 B_2pin_2 发生转金属化, 并释放 HBpin ; 最后, 还原消除得到产物与活性催化剂, 完成催化循环.

图式 17 $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)(\eta^5\text{-3-phenylindenyl})(\text{SiEt}_3)]$ 催化的 2-苯基吡啶的 C—H 键硼化反应的机理

Scheme 17 Mechanisms of C—H bond borylation of 2-phenylpyridine catalyzed by $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)(\eta^5\text{-3-phenylindenyl})(\text{SiEt}_3)]$

2015 年, Murata 课题组^[99]使用商业可得的 $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ 为催化剂, 实现了 2-芳基吡啶与 HBpin 的邻位 C—H 键双硼化产物, 反应中检测到微量的单硼化产物 (Eq. 7). 该反应无需氢受体, 还可以使用 B_2pin_2 作为硼源. 只有当 2-芳基吡啶的苯环其中一个邻位 C—H 键被取代, 或者单硼化产物因为位阻不能自由旋转时, 才能获得单硼化产物. 作者通过 2-苯基吡啶的同位素标记与动力学实验发现, C—H 键活化步骤是个平衡过程,

并不是决速步. 结合密度泛函理论 (DFT) 计算作者推测反应的机理是 (Scheme 18): 首先, 由催化剂前驱体 $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ 产生活性催化剂 $\text{Ru}(0)$; 然后 2-芳基吡啶与 $\text{Ru}(0)$ 配位, 并通过氧化加成完成邻位 C—H 键的活化, 生成芳基 $\text{Ru}(\text{II})\text{-H}$ 物种; 接着, HBpin 通过配体交换与芳基 $\text{Ru}(\text{II})\text{-H}$ 物种配位, 并通过 σ -键复分解反应脱出一分子 H_2 生成芳基 $\text{Ru}(\text{II})\text{-Bpin}$ 络合物; 最后, 还原消除得到目标产物并再生活性催化剂 $\text{Ru}(0)$, 完成催化循环. 其中, σ -键复分解反应活化能最高, 为反应的决速步.

图式 18 $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ 催化的 C—H 键双硼化反应的机理

Scheme 18 Mechanism of C—H bond diborylation catalyzed by $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$

2017 年, Ackermann 课题组^[100]以空气稳定的 $[\text{Ru}(\text{O}_2\text{CMes})(p\text{-cymene})]$ 为催化剂前体, B_2pin_2 为硼试剂, 实现了吡啶导向的邻位 C—H 键硼化反应 (Eq. 8). 值得一提的是, 该反应体系对于 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 也同样适用, 例如吡咯烷、哌啶、环己亚胺以及直链的烷基胺等. 作者进行了一系列的机理研究实验: 动力学实验发现反应存在一个诱导期, 说明 $[\text{Ru}(\text{O}_2\text{CMes})(p\text{-cymene})]$ 需要活化生成活性催化剂; 自由基捕捉剂以及金属汞都不能完全

阻断反应进行,说明该反应既不是自由基机理也不属于异相催化的范畴;化学计量反应的核磁检测发现催化剂前体可以与 HBpin 作用,进而对底物硼化,作者猜测可能是羧酸修饰的硼基金属钌团簇才是活性催化剂.此外,作者合成并证明了芳基环钌物种具有很好的催化活性.

Selected examples:

2018 年, Murata 课题组^[101]使用零价钌 $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ 为催化剂前体,实现了芳基亚胺的邻位 C—H 硼化反应,并通过使用不同的硼源以及调节其用量选择性,得到单硼化或双硼化反应产物(Scheme 19).

图式 19 $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ 催化芳基亚胺的 C—H 键硼化反应

Scheme 19 C—H bond borylation of aromatic imines catalyzed by $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$

最近,姚武冰等^[102]设计并合成了一种 PCP 钳式配体配位的高活性钌催化剂 $(^i\text{PrPOCOP})\text{Ru}$,以 0.5 mol% 的催化剂用量,通过控制 B_2pin_2 用量选择性地得到双硼化或者单硼化产物(Eq. 9).作者猜想该体系可以选择性地得到双硼化的产物,是因为所设计的催化剂具有高的热稳定性和活性,在 150°C 反应温度下可以克服 B—N 间的相互作用,促使芳环上的另一个邻位 C—H 键发生硼化反应.通过对比实验以及动力学试验,作者排除了自由基反应的机理以及异相催化,推理该反应机理是(Scheme 20):首先, $(^i\text{PrPOCOP})\text{Ru}$ 失去 1,4-环庚二烯配体后形成配位不饱和的 Ru-H 物种;然后,该 Ru-H 与

B_2pin_2 发生配位,与 σ -键复分解反应形成关键 Ru-B 中间体;接着, Ru-B 中间体与底物 2-芳基吡啶发生第二次 σ -键复分解反应得到目标产物,并再生催化剂.除了 2-芳基吡啶类的底物,2-酚基吡啶类底物也适用.

图式 20 $(^i\text{PrPOCOP})\text{Ru}$ 催化的 C—H 键双硼化反应的机理

Scheme 20 Mechanism of C—H bond diborylation catalyzed by $(^i\text{PrPOCOP})\text{Ru}$

5 结论与展望

综述了过渡金属催化的氮原子导向的芳香化合物的 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—H}$ 键硼化反应.该催化反应逐渐向更加温和的条件、更高的选择性和更廉价的金属催化剂方向发展.但目前 C—H 键硼化仍然存在一些限制:(1)多数反应体系得到单双取代混合物,反应的选择性有待进一步提高;(2)大多数催化体系对高极性官能团的兼容性比较差;(3)通过 C—H 键转化直接获得手性硼化产物的反应相对较少.通过对反应机理更加深入的研究,发展新的催化概念和策略,例如结合可见光催化、电催化等更加

绿色优质的催化方法, 是该领域今后的发展方向。

References

- [1] Darses, S.; Genet, J.-P. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 288.
- [2] Fyfe, J. W. B.; Watson, A. J. B. *Chem* **2017**, *3*, 31.
- [3] Shi, D.-F.; Wang, L.; Xia, C.-G.; Liu, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 3605 (in Chinese).
(史敦发, 王露, 夏春谷, 刘超, 有机化学, **2020**, *40*, 3605.)
- [4] Wang, L.-J.; Sheng, X.-L.; Wang, J.; Zhang, Y.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 567 (in Chinese).
(王李娟, 盛显良, 王杰, 张玉辉, 有机化学, **2021**, *41*, 567.)
- [5] Kiprof, P.; Carlson, J. C.; Anderson, D. R.; Nemykin, V. N. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15120.
- [6] Zou, L. Y.; Zhang, Z. L.; Ren, A. M.; Ran, X. Q.; Feng, J. K. *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *126*, 361.
- [7] Hunt, C. D. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2012**, *26*, 157.
- [8] Morgan, J.; Pinhey, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *3*, 715.
- [9] Wulff, G.; Lauer, M. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *256*, 1.
- [10] Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- [11] Kubota, K.; Iwamoto, H.; Ito, H. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 285.
- [12] Xu, Y.-L.; Fang, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 738 (in Chinese).
(徐玉良, 方浩, 有机化学, **2018**, *38*, 738.)
- [13] Iqbal, S. A.; Pahl, J.; Yuan, K.; Ingleson, M. J. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 4564.
- [14] Li, Y.; Wu, X. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 1770.
- [15] Hartwig, J. F. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1992.
- [16] Ros, A.; Fernández, R.; Lassaletta, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3229.
- [17] Liao, G.; Wu, Y.-J.; Shi, B.-F. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 289 (in Chinese).
(廖港, 吴勇杰, 史炳峰, 化学学报, **2020**, *78*, 289.)
- [18] Zou, X.-L.; Xu, S.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 2610 (in Chinese).
(邹晓亮, 徐森苗, 有机化学, **2021**, *41*, 2610.)
- [19] Liu, L.-H.; Du, R.-R.; Xu, S.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 1572 (in Chinese).
(刘路华, 杜荣荣, 徐森苗, 有机化学, **2021**, *41*, 1572.)
- [20] Nguyen, P.; Blom, H. P.; Westcott, S. A.; Taylor, N. J.; Marder, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9329.
- [21] Waltz, K. M.; He, X.; Muhoro, C.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11357.
- [22] Mkhali, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890.
- [23] Wu, M.; Huang, X.-P.; Zhang, H.-B.; Li, P.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 3114 (in Chinese).
(吴梅, 黄新平, 张海兵, 李鹏飞, 有机化学, **2019**, *39*, 3114.)
- [24] Jiang, X.-L.; Hao, J.-Q.; Zhou, G.-Q.; Hou, C.-C.; Hu, F.-D. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1811 (in Chinese).
(姜晓蕾, 郝佳奇, 周国庆, 侯程程, 胡芳东, 有机化学, **2019**, *39*, 1811.)
- [25] Wu, Y.-J.; Shi, B.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 3517 (in Chinese).
(吴勇杰, 史炳峰, 有机化学, **2020**, *40*, 3517.)
- [26] Luo, F.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 3084 (in Chinese).
(罗飞华, 有机化学, **2019**, *39*, 3084.)
- [27] Cheng, H.-C.; Lin, J.-L.; Zhang, Y.-F.; Chen, B.; Wang, M.; Cheng, L.-H.; Ma, J.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 318 (in Chinese).
(程辉成, 林锦龙, 张耀丰, 陈冰, 王敏, 程丽华, 马姣丽, 有机化学, **2019**, *39*, 318.)
- [28] Liu, Y.-H.; Xia, Y.-N.; Shi, B.-F. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 635.
- [29] Boebel, T. A.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7534.
- [30] Wright, S. E.; Richardson-Solorzano, S.; Stewart, T. N.; Miller, C. D.; Morris, K. C.; Daley, C. J. A.; Clark, T. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 2834.
- [31] Wen, J.; Wang, D.; Qian, J.; Wang, D.; Zhu, C.; Zhao, Y.; Shi, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 2078.
- [32] Fukuda, K.; Iwasawa, N.; Takaya, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 2850.
- [33] Xu, F.; Duke, O. M.; Rojas, D.; Eichelberger, H. M.; Kim, R. S.; Clark, T. B.; Watson, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11988.
- [34] Su, B.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 10163.
- [35] Sumida, Y.; Harada, R.; Sumida, T.; Hashizume, D.; Hosoya, T. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1251.
- [36] Chattopadhyay, B.; Dannatt, J. E.; Andujar-De Sanctis, I. L.; Gore, K. A.; Maleczka, R. E.; Singleton, D. A.; Smith, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7864.
- [37] Mihai, M. T.; Williams, B. D.; Phipps, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15477.
- [38] Li, D.; Zhang, H.; Wang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8416.
- [39] Rao, Y.; Amarne, H.; Wang, S. *Chem. Rev.* **2012**, *256*, 759.
- [40] Haque, A.; Al-Balushi, R. A.; Raithby, P. R.; Khan, M. S. *Molecules* **2020**, *25*, 2645.
- [41] Dou, C.; Liu, J.; Wang, L. *Sci. China Chem.* **2017**, *60*, 450.
- [42] Zhao, C.; Wang, J.; Jiao, J.; Huang, L.; Tang, J. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 28.
- [43] Iverson, C. N.; Smith, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7696.
- [44] Ishiyama, T.; Takagi, J.; Ishida, K.; Miyaura, N.; Anastasi, N. R.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390.
- [45] Ishiyama, T.; Takagi, J.; Hartwig, J. F.; Miyaura, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3056.
- [46] Ishiyama, T.; Isou, H.; Kikuchi, T.; Miyaura, N. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 159.
- [47] Itoh, H.; Kikuchi, T.; Ishiyama, T.; Miyaura, N. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1007.
- [48] Sasaki, I.; Amou, T.; Ito, H.; Ishiyama, T. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 2041.
- [49] Ros, A.; Estepa, B.; Lopez-Rodriguez, R.; Alvarez, E.; Fernández, R.; Lassaletta, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11724.
- [50] Ros, A.; Lopez-Rodriguez, R.; Estepa, B.; Alvarez, E.; Fernández, R.; Lassaletta, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4573.
- [51] Lopez-Rodriguez, R.; Ros, A.; Fernández, R.; Lassaletta, J. M. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9915.
- [52] Roering, A. J.; Hale, L. V. A.; Squier, P. A.; Ringgold, M. A.; Wiederspan, E. R.; Clark, T. B. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3558.
- [53] Hale, L. V. A.; McGarry, K. A.; Ringgold, M. A.; Clark, T. B. *Organometallics* **2014**, *34*, 51.
- [54] Hale, L. V. A.; Emmerson, D. G.; Ling, E. F.; Roering, A. J.; Ringgold, M. A.; Clark, T. B. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 661.
- [55] Roosen, P. C.; Kallepalli, V. A.; Chattopadhyay, B.; Singleton, D. A.; Maleczka, R. E.; Smith, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11350.
- [56] Bisht, R.; Chattopadhyay, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 84.
- [57] Ghaffari, B.; Preshlock, S. M.; Plattner, D. L.; Staples, R. J.; Maligres, P. E.; Krska, S. W.; Maleczka, R. E., Jr.; Smith, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14345.
- [58] Wang, G.; Liu, L.; Wang, H.; Ding, Y. S.; Zhou, J.; Mao, S.; Li, P. J. *Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 91.
- [59] Gorovoy, A. S.; Gozhina, O. V.; Svendsen, J. S.; Domorad, A. A.; Tetz, G. V.; Tetz, V. V.; Lejon, T. *Chem. Biol. Drug Des.* **2013**, *81*, 408.
- [60] Andrés, P.; Ballano, G.; Calaza, M. I.; Cativiela, C. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2291.
- [61] Smoum, R.; Rubinstein, A.; Dembitsky, V. M.; Srebnik, M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4156.
- [62] Wang, Y.-X.; Zhang, P.-F.; Ye, M. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 1762.
- [63] Zhan, M.; Song, P.; Jiao, J.; Li, P. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 665.
- [64] Zou, X.; Zhao, H.; Li, Y.; Gao, Q.; Ke, Z.; Xu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5334.
- [65] Yang, Y.; Gao, Q.; Xu, S. *Adv. Syn. Catal.* **2019**, *361*, 858.
- [66] Kawamorita, S.; Ohmiya, H.; Hara, K.; Fukuoka, A.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5058.
- [67] Kawamorita, S.; Ohmiya, H.; Sawamura, M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3855.

- [68] Yamazaki, K.; Kawamorita, S.; Ohmiya, H.; Sawamura, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3978.
- [69] Kawamorita, S.; Miyazaki, T.; Ohmiya, H.; Iwai, T.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19310.
- [70] Kawamorita, S.; Miyazaki, T.; Iwai, T.; Ohmiya, H.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12924.
- [71] Jiang, Q.; Duan-Mu, D.; Zhong, W.; Chen, H.; Yan, H. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 1903.
- [72] Miura, W.; Hirano, K.; Miura, M. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3742.
- [73] Crawford, K. M.; Ramseyer, T. R.; Daley, C. J. A.; Clark, T. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 7589.
- [74] Guo, W. H.; Min, Q. Q.; Gu, J. W.; Zhang, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 9075.
- [75] Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862.
- [76] Zhu, D.; Chen, L.; Fan, H.; Yao, Q.; Zhu, S. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 908.
- [77] Keske, E. C.; Moore, B. D.; Zenkina, O. V.; Wang, R.; Schatte, G.; Crudden, C. M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9883.
- [78] Zhong, L.; Zong, Z.-H.; Wang, X.-C. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 2547.
- [79] Queval, P.; Jahier, C.; Rouen, M.; Artur, I.; Legeay, J.-C.; Falivene, L.; Toupet, L.; Crévisy, C.; Cavallo, L.; Baslé, O.; Mauduit, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 14103.
- [80] Thongpaen, J.; E. Schmid, T.; Toupet, L.; Dorcet, V.; Mauduit, M.; Baslé, O. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8202.
- [81] Kainz, Q. M.; Matier, C. D.; Bartoszewicz, A.; Zultanski, S. L.; Peters, J. C.; Fu, G. C. *Science* **2016**, *351*, 681.
- [82] Terrett, J. A.; Cuthbertson, J. D.; Shurtleff, V. W.; MacMillan, D. W. C. *Nature* **2015**, *524*, 330.
- [83] Tellis, J. C.; Primer, D. N.; Molander, G. A. *Science* **2014**, *345*, 433.
- [84] Thongpaen, J.; Manguin, R.; Dorcet, V.; Vives, T.; Duhayon, C.; Mauduit, M.; Baslé, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 15244.
- [85] Lyons, T. W.; Sanford, M. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147.
- [86] He, J.; Wasa, M.; Chan, K. S. L.; Shao, Q.; Yu, J. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8754.
- [87] Topczewski, J. J.; Sanford, M. S. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 70.
- [88] Davan, T.; Corcoran, E. W.; Sneddon, L. G. *Organometallics* **1983**, *2*, 1693.
- [89] Kadlec, D. E.; Carroll, P. J.; Sneddon, L. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10868.
- [90] Tatsuo, I.; Kousaku, I.; Jun, T.; Norio, M. *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 1082.
- [91] Ohmura, T.; Kijima, A.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6070.
- [92] Dai, H. X.; Yu, J. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 134.
- [93] Kuninobu, Y.; Iwanaga, T.; Omura, T.; Takai, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 4431.
- [94] Yoshigoe, Y.; Kuninobu, Y. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3450.
- [95] Arockiam, P. B.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5879.
- [96] Ackermann, L. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 281.
- [97] Wang, Z.; Xie, P.; Xia, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2018**, *29*, 47.
- [98] Fernández-Salas, J. A.; Manzini, S.; Piola, L.; Slawin, A. M.; Nolan, S. P. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6782.
- [99] Okada, S.; Namikoshi, T.; Watanabe, S.; Murata, M. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1531.
- [100] Sarkar, S.; Kumar, N. Y.; Ackermann, L. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 84.
- [101] Maeda, Y.; Sato, M.; Okada, S.; Murata, M. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 2537.
- [102] Yao, W.; Wang, J.; He, L.; Cao, D.; Yang, J. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 10245.

(Cheng, F.)