

## 硅亲电试剂参与碳硅交叉偶联反应研究进展

从思琪<sup>†,a,b</sup> 刘梦亚<sup>†,a,b</sup> 彭思远<sup>†,b,c</sup> 郑秋翠<sup>b</sup>  
李梦娇<sup>b</sup> 郭 艳<sup>b</sup> 罗斐贤<sup>\*,a,b,d</sup>

(<sup>a</sup> 中央民族大学民族地区生态环境国家民委重点实验室 北京 100081)

(<sup>b</sup> 中央民族大学生命与环境科学学院 北京 100081)

(<sup>c</sup> 首都师范大学化学系 北京 100048)

(<sup>d</sup> 中央民族大学生物成像与系统生物学中心 北京 100081)

**摘要** 有机硅化合物因其特殊的性质而广泛应用于合成化学、材料、药物和农药化学等领域。有机硅化合物通常由亲核取代、烯基硅氢化和碳氢键直接硅化等方法制备。近年来,通过交叉偶联构建碳硅键合成有机硅烷取得突破性进展,引起合成化学领域研究者的广泛关注和兴趣,成为有机硅化合物合成研究热点。主要从硅亲电试剂参与的 Heck 反应、Negishi 反应、Kumada 反应、最新突破的还原交叉偶联反应以及多组分偶联反应和自由基硅化反应,总结了近些年来廉价易得的有机硅亲电试剂参与交叉偶联合成有机硅烷研究进展。同时介绍了芳基硅脱甲基分子内交叉偶联反应相关研究进展。

**关键词** 硅亲电试剂; 交叉偶联; 过渡金属催化; 有机硅化合物

## Cross-Coupling of C—Si Bond by Using of Silyl Electrophiles

Cong, Siqi<sup>†,a,b</sup> Liu, Mengya<sup>†,a,b</sup> Peng, Siyuan<sup>†,b,c</sup> Zheng, Qiucui<sup>b</sup>  
Li, Mengjiao<sup>b</sup> Guo, Yan<sup>b</sup> Luo, Feixian<sup>\*,a,b,d</sup>

(<sup>a</sup> Key Laboratory of Ecology and Environment in Minority Areas (Minzu University of China), National Ethnic Affairs Commission, Beijing 100081)

(<sup>b</sup> College of Life and Environment Science, Minzu University of China, Beijing 100081)

(<sup>c</sup> Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048)

(<sup>d</sup> Center for Bioimaging & System Biology, Minzu University of China, Beijing 100081)

**Abstract** Organosilanes have been widely applied in synthetic chemistry, materials, pharmaceuticals, agrochemicals due to the special properties. The synthesis of organosilanes has been successfully developed by several strategies including nucleophilic substitution, hydrosilylation of alkene and C—H silylation. In recent years, significant achievements have been advanced in the cross-coupling of C—Si bond by using of silyl electrophiles, especially in the break-through of the reductive cross-coupling of silyl electrophiles and carbon electrophiles. It is emerging as one of the hottest issues in synthetic chemistry. In the review, the recent progress on the cross-coupling for C—Si bond formation by using of silyl electrophiles is summarized. The reaction type including silyl-Heck, silyl-Negishi, silyl-Kumada, silyl-reductive-electrophile-coupling, multicomponent coupling reaction and radical silylation was mainly discussed. In the meanwhile, the intramolecular C—Si coupling via demethylation of aryl silanes is also discussed.

**Keywords** silyl electrophile; cross-coupling; transition-metal catalyzed; organosilanes

有机硅化合物因其特殊的性质而广泛应用于合成化学、材料、药物和农药化学等领域<sup>[1]</sup>。有机硅通常是由活泼金属试剂与硅亲电试剂发生取代反应来制备,但

其效率低、底物范围窄和普适性差等原因,难以满足当前有机硅需求。烯基氢硅化反应是有机硅合成的重要途径之一,其区域选择性和异构化问题也取得新进展<sup>[2]</sup>。

\* Corresponding author. E-mail: luofeixian@muc.edu.cn

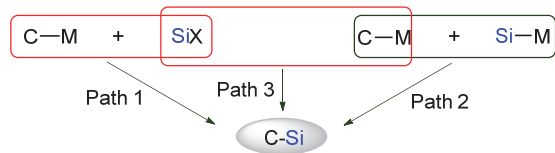
Received August 23, 2021; revised September 16, 2021; published online October 20, 2021.

Project supported by the Beijing Natural Science Foundation (No. 2204091) and the National Natural Science Foundation of China (No. 21901263).

北京市自然科学基金(No. 2204091)和国家自然科学基金(No. 21901263)资助项目。

<sup>†</sup> 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

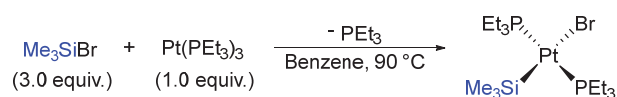
碳氢键硅化反应合成是制备有机硅的另一重要方法<sup>[3]</sup>. 交叉偶联反应是高效构建碳碳键的重要方法, 通过交叉偶联构建碳硅键无疑是合成有机硅烷的潜在重要手段, 硅亲电试剂卤代硅是廉价易得的基础化学品. 然而, 构建与碳同族的碳硅键显著滞后, 这主要归因于两方面原因: (1) 硅卤键键能高<sup>[4]</sup>和其多取代基的位阻效应导致硅卤键难以活化; (2) 硅金属试剂难制备且稳定性差. 为了克服这些挑战, 近年来, 科学家发展了各类策略实现通过交叉偶联构建碳硅键合成有机硅烷的新方法<sup>[5]</sup>. 通常交叉偶联构建碳硅键可以由碳金属试剂和硅亲电试剂(Scheme 1, path 1)、碳亲电试剂与硅金属试剂间直接偶联(Scheme 1, path 2), 或者近来发展的硅亲电试剂与碳亲电试剂直接还原交叉偶联(Scheme 1, path 3)来实现<sup>[6]</sup>. 我们已经综述报道了有机硅金属试剂参与构建碳硅键方面相关研究进展<sup>[7]</sup>. 有机硅亲电试剂具有廉价易得等优点, 利用其合成较复杂的功能化硅烷具有非常重要的理论和实际应用价值. 本综述将总结有机硅亲电试剂参与碳硅交叉偶联制备有机硅化合物方面的进展. 将从硅亲电试剂参与的 Silyl-Heck 反应、Silyl-Negishi 反应、Silyl-Kumada 反应和最新突破的还原交叉偶联反应、多组分偶联和自由基硅化反应等 6 大类反应研究进展. 同时介绍芳基硅烷脱甲基分子内交叉偶联反应相关研究进展.



图式 1 交叉偶联构建碳硅键  
Scheme 1 Cross-coupling of Si-C bond

## 1 Silyl-Heck 反应

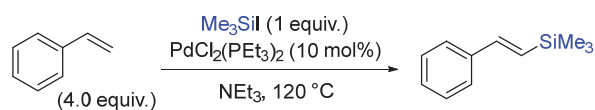
过渡金属催化硅卤键活化起始于上世纪 70 年代末, Kuypers 课题组首次报道了关于 C-Cl、Si-Cl 和 Ge-Cl 键活化合成铂配合物<sup>[8]</sup>. 1988 年, Tanaka 课题组<sup>[9]</sup>报道零价 Pt 络合物  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$  被  $\text{TMSBr}$  氧化加成得到反式过渡金属配合物  $\text{Me}_3\text{SiPtBr}$  (Scheme 2). 该课题组还发现, 类似 Pt 的 Pd(0) 配合物也可以与  $\text{TMSBr}$  反应得到相似产物, 但反应速率较慢. 将反应中的  $\text{TMSBr}$  替换为  $\text{TMSI}$  仍具有反应性, 为  $\text{TMSCl}$  时不反应, 推测原因可能是 Si-Cl 键键能高于 Si-Br 键键能. 随后, 这种 Pt(0) 前驱体在 1990 年被 Tanaka 课题组<sup>[10]</sup>再次用于研究卤代烷在硅卤键或金属配合物形成过程中的联硅键的反应性. 2009 年, Turculet 等<sup>[11]</sup>探讨了铂在活化硅-氯键方面的作用. 这些硅卤键活化前期工作为实现交叉偶联反应提供理论基础.



图式 2 硅基铂配合物合成  
Scheme 2 Synthesis of silyl-Pt complex

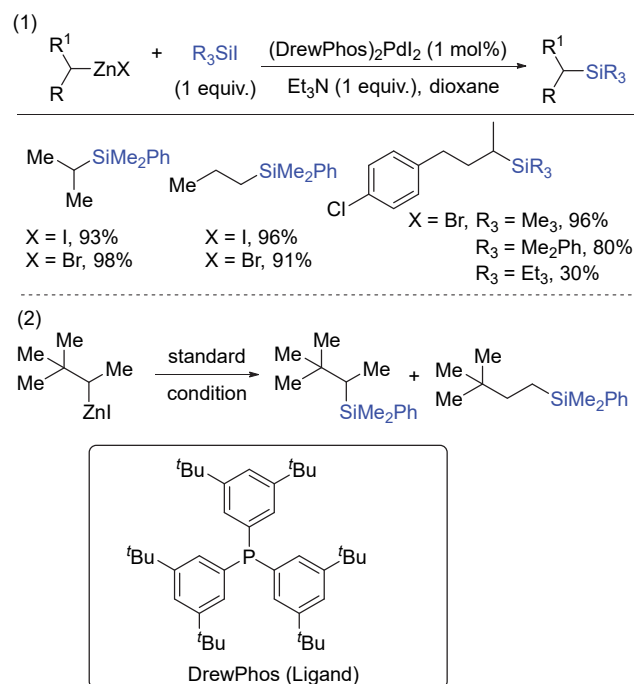
### 1.1 Pd 催化 Heck 反应

直到 1991 年, Tanaka 课题组<sup>[12]</sup>报道首例 Silyl-Heck 交叉偶联构建 C-Si 键方法, 在碱三乙胺和催化剂  $\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2$  存在下,  $\text{Me}_3\text{SiI}$  与苯乙烯衍生物发生 Silyl-Heck 偶联(Scheme 3), 只对三种简单的苯乙烯衍生物进行了研究, 观察到了从 42% 到 45% 不等的中等产率, 生成反式产物为主 ( $E:Z > 99:1$ ).



图式 3 钯催化三甲基碘硅烷与苯乙烯交叉偶联  
Scheme 3 Pd-catalyzed cross-coupling of TMSI and styrene

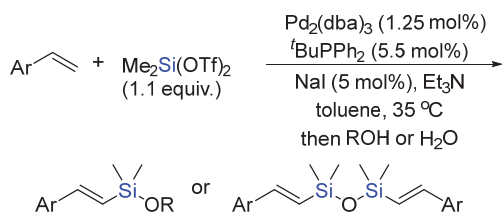
2012 年, Watson 课题组<sup>[13-14]</sup>报道钯催化苯乙烯、孤立末端烯烃与碘硅烷偶联, 生成苯乙烯硅烷和烯丙基硅烷的 Heck 反应. 在该反应条件下, 各类苯乙烯衍生物, 包括含杂环取代乙烯, 与三甲基碘硅烷发生碳硅交叉偶联反应得到均为 *E*-型产物的有机硅烷(Scheme 4). 该催化体系的关键是使用配体叔丁基二苯基膦 ( $\text{tBuPPh}_2$ ), 该配体合理地提供空间和电子效应, 富电子可以稳定低价



图式 4 Pd 催化 TMSI 与烯烃交叉偶联  
Scheme 4 Pd-catalyzed cross-coupling of TMSI and alkene

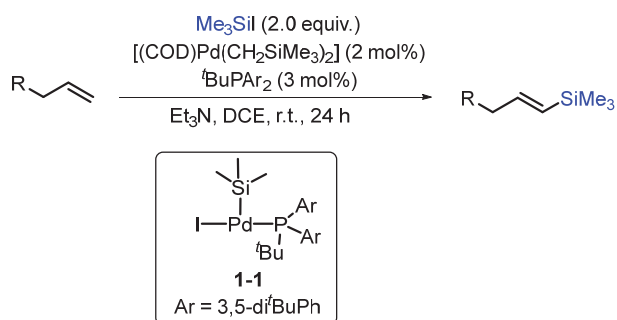
钯促进氧化加成, 同时相对小的空间位阻又适合大位阻的三甲基硅基进攻反应。

该课题组利用易得的  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{BuPPh}_2$  催化体系催化二甲基硅基双三氟甲磺酸酯与苯乙烯偶联制备芳基烯基硅醚<sup>[15]</sup>(Scheme 5)。该反应后续用醇淬灭得到单硅醚, 用水淬灭得到二硅醚产物。各类取代芳烃、吡啶、苯并呋喃杂环和二茂铁等官能团都能兼容, 雌酮衍生物也展现非常好的反应活性。



**图式 5** 钯催化芳基烯烃与二甲基硅基双三氟甲磺酸酯偶联  
**Scheme 5** Pd-catalyzed cross-coupling of aryl alkene and  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$

随后该课题组发展了含新配体 bis(3,5-di-*t*BuPh)-(*t*Bu)phosphine (JessePhos)的第二代催化体系, 用于 Pd 催化 Silyl-Heck 偶联合成烯丙基硅<sup>[16-17]</sup>(Scheme 6)。反应效率更高且底物范围广, 特别是对芳基取代烯丙基底物的选择性更高, 只得到 *E* 式产物。同时通过 X-ray 单晶衍射确证了 TMSI 对 Pd 氧化加成得到中间体晶体结构, 从立体和电子效应解释了新配体的优异性。随后他们进一步证实该配体也能应用于高效催化合成芳基取代硅烷<sup>[18]</sup>。



**图式 6** 钯催化烯烃与卤代硅烷偶联

**Scheme 6** Pd-catalyzed cross-coupling of alkene and silyl halides

## 1.2 Ni 催化 Heck 反应

2014 年, Watson 课题组<sup>[19]</sup>实现了 Ni 催化硅亲电试剂与苯乙烯衍生物的 Silyl-Heck 偶联构建  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—Si}$  键。该体系使用  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  作为预催化剂, 在未添加碘化物情况下, 实现三烷基硅三氟甲磺酸酯和苯乙烯直接偶联构建碳硅键合成有机硅烷(Scheme 7)。该催化体系对位阻较大的三乙基硅烷具有很好的兼容性, 而在第二代

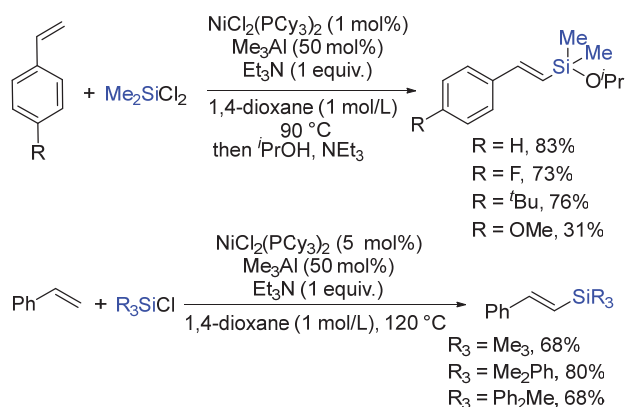
钯试剂催化三乙基碘硅烷的条件下是难以兼容的<sup>[16-18]</sup>。但是, 大位阻的三氟甲磺酸三异丙基硅酯在该体系也不反应。



**图式 7** 镍催化芳基烯烃与三氟甲磺酸硅酯偶联

**Scheme 7** Ni-catalyzed cross-coupling of aryl alkene and silyl triflates

对于更为惰性的氯硅烷, 直到 2018 年 Shimada 与 Nakajima 课题组<sup>[20]</sup>报道 Ni 催化惰性 Si—Cl 键活化参与 Heck 偶联(Scheme 8)。采用路易斯酸三甲基铝活化氯硅键策略, 促进其对零价镍氧化加成。与此同时, 三甲基铝又作为转金属试剂, 转移甲基, 进而还原消除实现碳硅键构建。氯硅烷底物范围广, 包括一氯、二氯及三氯硅烷都适合, 对位阻大的惰性一氯硅烷底物, 需加大催化剂和硅烷的量和延迟反应时间才能实现偶联。



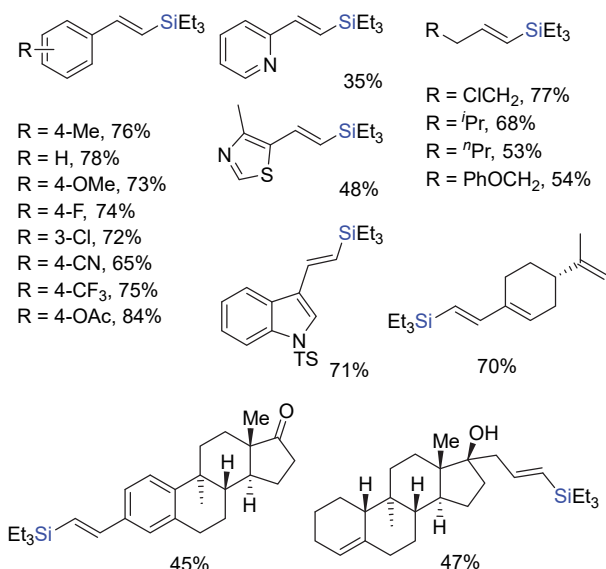
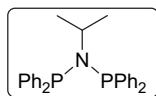
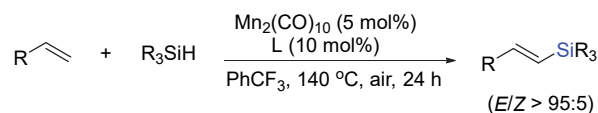
**图式 8** 镍催化氯硅烷与烯烃偶联反应

**Scheme 8** Ni-catalyzed cross-coupling of silyl chlorides and aryl alkenes

此外, 谢劲课题组<sup>[21]</sup>报道了锰催化烯烃与硅烷脱氢 Heck 偶联反应研究(Scheme 9)。在以  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  为催化剂, 双二苯基膦基异丙胺为配体的体系中, 端烯与三乙基硅烷发生脱氢 Heck 偶联构建碳硅键合成各类烯基取代硅烷化合物。该反应官能团兼容性好, 不论取代苯乙烯、杂环取代烯烃或者普通烷基烯烃都能在该体系中兼容。该方法也能应用于复杂天然产物分子后期修饰。

## 2 Silyl-Negishi 反应

2017 年, Watson 课题组<sup>[22]</sup>报道了首例 Pd 催化硅亲电试剂与有机锌反应构建碳硅键的类 Negishi 反应。在



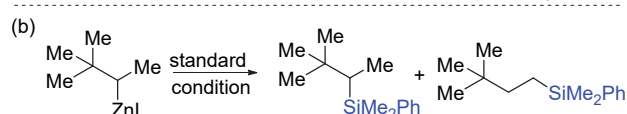
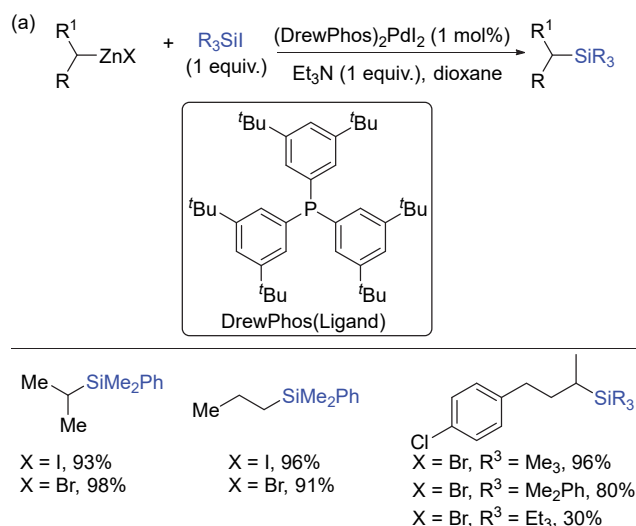
图式 9 锰催化三烷基硅烷与烯烃脱氢 Heck 偶联

**Scheme 9** Mn-catalyzed dehydrogenation Heck coupling of trialkyl silanes and alkenes

$\text{PdI}_2/\text{DrewPhos}$  催化二级或一级烷基锌试剂与碘或溴代硅烷交叉偶联制备烷基硅(**Scheme 10**). 该反应的底物范围广泛, 催化剂用量低, 效率高. 在该体系反应产物中, 有机锌试剂的空间体积会影响硅碳键的构建产生副产物(**Scheme 10b**). 推测, 这是通过  $\beta$  氢消除和重新插入到空间上有利的末端碳原子. 同时, 该催化体系稳定性好, 即使没有隔绝水分与空气, 反应效率不受影响, 这得益于 **DrewPhos** 配体催化剂, 其能够抑制异构化, 促进交叉偶联反应.

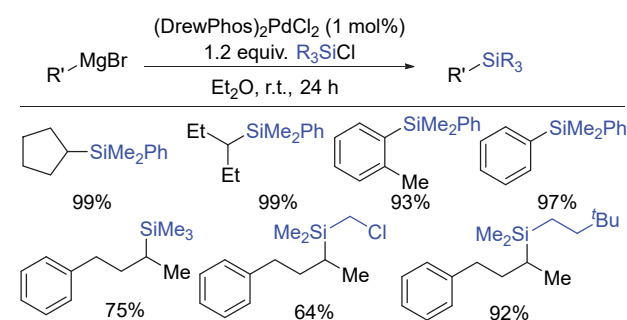
### 3 Silyl-Kumada 反应

2017 年, Watson 课题组<sup>[23]</sup>报道首例钯催化氯硅烷与格氏试剂 **Silyl-Kumada** 偶联合成有机硅烷(**Scheme 11**). 由于氯硅基键键能(473 kJ/mol)更高, 氯硅烷比碘硅烷难活化, 可是其更普遍易得, 且对空气与水分更耐受, 本文利用与 **Silyl-Negishi** 反应相同的催化剂( $\text{DrewPhos}$ ) $\text{PdI}_2$ , 用比锌试剂活性高但常用的格式试剂作为碳亲核试剂, 实现了 **Silyl-Kumada** 偶联. 该反应具有普适性好, 一级或二级烷基镁试剂及芳基镁试剂均反应. 该体系以低极性乙醚作为溶剂, 有利于实现反应的高效高选择, 减少异构化发生.



图式 10 钯催化碘硅烷与有机锌试剂的类 Negishi 反应

**Scheme 10** Pd-catalyzed silyl-Negishi coupling of silyl iodides and organozinc reagents



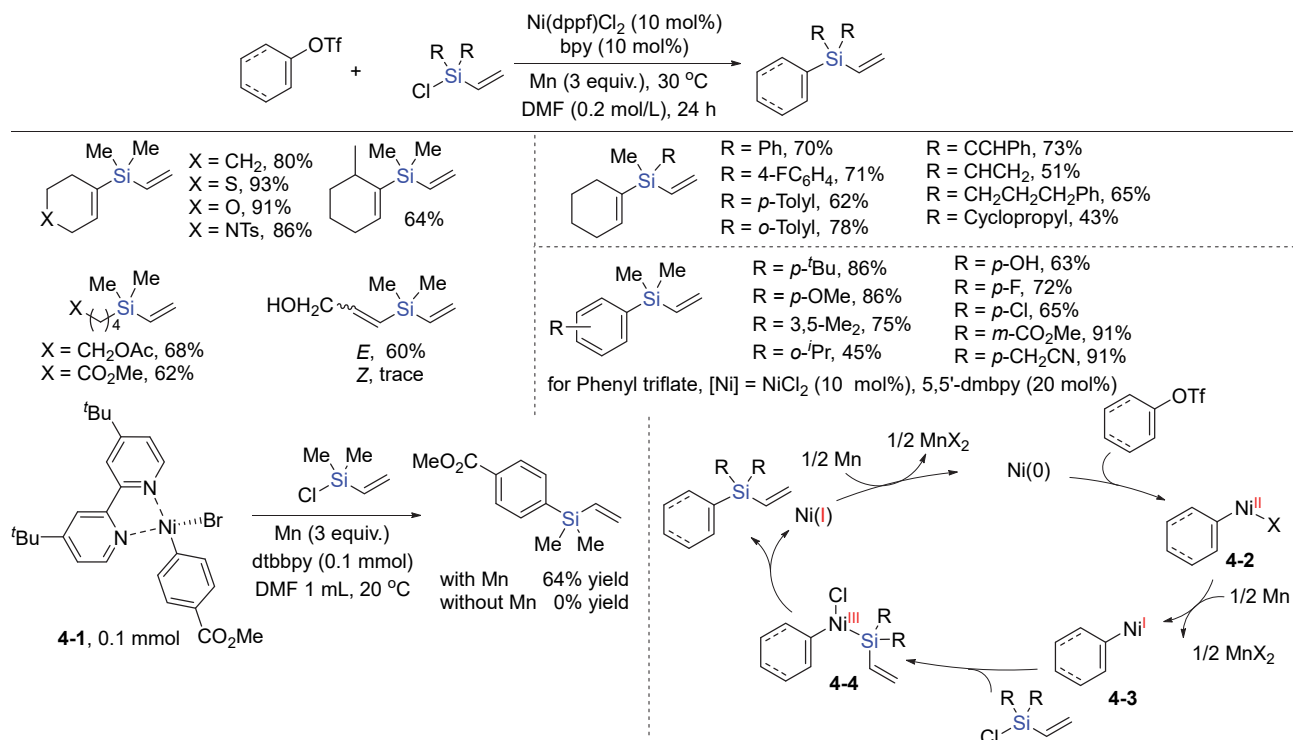
图式 11 钯催化氯硅烷与格氏试剂 Kumada 偶联

**Scheme 11** Pd-catalyzed silyl-Kumada coupling of silyl chlorides and Grignard reagents

## 4 Silyl-Reductive-Electrophile-Coupling 反应

利用廉价易得的硅亲电试剂和碳亲电试剂直接还原交叉偶联是构建碳硅键合成有机硅最为简便和实用的方法, 直到 2020 年才取得突破性进展. 舒兴中课题组的开创性工作, 实现了镍催化烯基或芳基三氟甲磺酸酯与乙烯基氯硅烷还原交叉偶联构建  $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{Si}$  键合成有机硅化合物<sup>[6a]</sup>(**Scheme 12**). 在属镍为催化剂, 联吡啶为配体和金属锰为还原剂的温和条件下, 实现了简便、高效且底物范围普适性好的合成有机硅的新方法, 各类环状烯烃、开链烯烃和芳基亲电试剂都能兼容, 各类烯基氯硅烷也具有非常好的反应活性. 顺式烯烃三氟甲磺酸酯比反式烯烃三氟甲磺酸酯的反应活性差. 机理研究发现, 分离表征的中间体 **4-1** 需还原剂锰粉还原才能转化





图式 12 镍催化烯基卤代硅与碳亲电试剂还原偶联

Scheme 12 Ni-catalyzed reductive-electrophile-coupling of silyl chlorides and carbon electrophiles

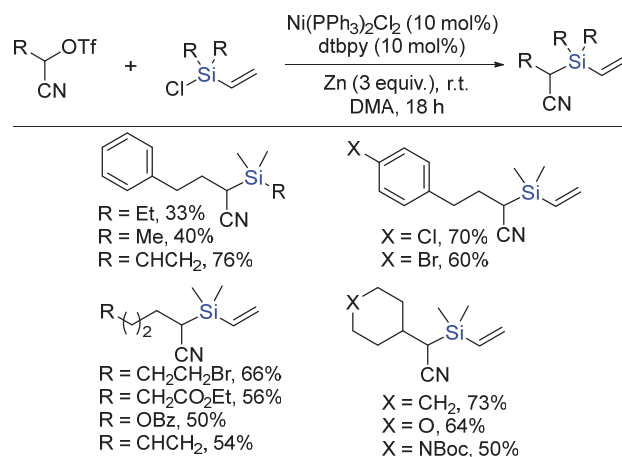
为目标化合物. 详细的机理研究, 提出了如下反应催化循环: 在锰粉还原下, 二价镍配合物被还原为零价镍活性中间体, 随后被碳亲电试剂氧化加成得到活性  $\text{Ni(II)}$  中间体 **4-2**, 进一步被锰粉还原得到  $\text{Ni(I)}$  中间体 **4-3**, 接下来被硅亲电试剂氧化加成得到  $\text{Ni(III)}$  中间体 **4-4**, 随后还原消除释放有机硅产物和一价镍活性中间体, 最后被锰粉还原再生  $\text{Ni(0)}$ , 完成整个催化循环.

2021 年, Oestreich 课题组<sup>[6b]</sup>报道了镍催化  $\alpha$  位氰基三氟甲磺酸酯亲电试剂与氯硅烷还原交叉偶联构建  $\text{C(sp}^3\text{)}\text{-Si}$  键的新方法(Scheme 13). 该反应硅亲电试剂种类使用范围较广, 除了烯基氯硅烷, 三甲基氯硅烷或乙基二甲基氯硅烷都能在该体系兼容. 易于活化参与偶联的含氯/溴代芳烃取代或烷基溴代的底物在该体系中兼容, 酯、醚、胺和烯烃或者环状烃类取代基团都能在该体系中兼容, 说明该反应官能团兼容性好. 但是需要指出的, 该反应碳亲电试剂底物范围窄, 仅局限于  $\alpha$  位氰基三氟甲磺酸酯, 有待进一步优化研究. 该反应机理与舒兴中课题组提出的催化机理<sup>[6a]</sup>相似.

## 5 卤代硅参与的其它反应构建碳硅键

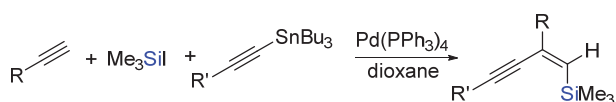
### 5.1 卤代硅参与炔烃双官能团化反应

卤代硅亲电试剂除了通过交叉偶联反应构建碳硅键, 还可以通过其他反应方式形成新的碳硅键. 事实上, 早在 1991 年, Murai 课题组<sup>[24]</sup>报道了钯催化三甲基碘硅

图式 13 镍催化卤代硅与  $\alpha$ -氰基三氟甲磺酸酯还原偶联Scheme 13 Ni-catalyzed reductive-electrophile-coupling of  $\alpha$ -cyano alkyl triflates and silyl chlorides

烷、炔基锡试剂和端炔三组份加成反应, 高立体选择性合成硅基取代共轭烯缺化合物, 硅基加成至端炔的碳端(Scheme 14). 该反应经历了三甲基碘硅烷对  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  氧化加成, 迁移插入端炔后, 有机锡试剂转金属至钯催化中心, 还原消除得到相应目标化合物. 随后, 该组发展了有机锌试剂代替有机锡试剂, 实现制备烯基硅化合物<sup>[25]</sup>. 但是, 该反应仅局限于端炔和烷基锌试剂.

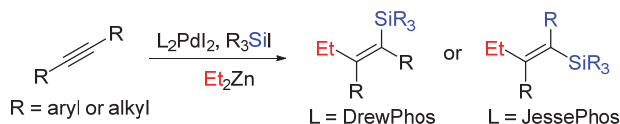
直到 2020 年, Watson 课题组<sup>[26]</sup>实现了钯催化内炔与碘硅烷和烷基锌试剂的三组分加成反应合成含硅基



图式 14 钯催化碘代硅与炔基锡和端炔试剂偶联反应

**Scheme 14** Pd-catalyzed coupling of terminal alkynes with TMSI and acetylenic tin reagents

四取代烯烃. 通过配体调控实现立体选择性合成顺式或反式含硅基四取代烯烃. 该反应二乙基锌试剂滴加速度影响反应效率.

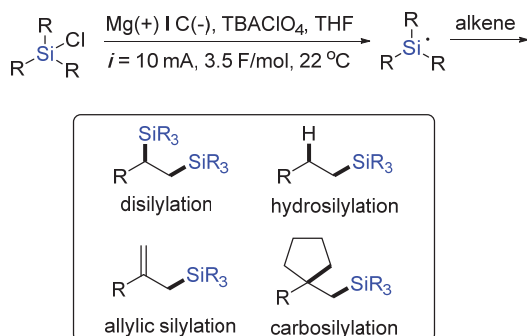


图式 15 钯催化碘代硅与有机锌和内炔偶联反应

**Scheme 15** Pd-catalyzed coupling of alkynes with TMSI and organozinc reagents

## 5.2 卤代硅参与的自由基反应

硅自由基通常是有硅氢试剂在过氧化物或者光催化条件下攫氢产生<sup>[27]</sup>. 卤代硅烷产生硅自由基通常需要强还原剂锂、钠或者钛. 2020 年, 林松课题组<sup>[28]</sup>报道了首例电还原氯硅烷产生自由基和相关转化反应. 在以四丁基高氯酸铵为电解液、石墨烯为阴极、镁电极为阳极和 10 mA 恒压电流条件下, 电还原氯硅烷的硅氯键还原断裂产生硅自由基, 进而实现了包括烯烃的双硅化和氢硅化反应以及烯丙基硅化反应. 该反应底物普适性好、官能团耐受性好、反应温和且不需要任何过渡金属参与.



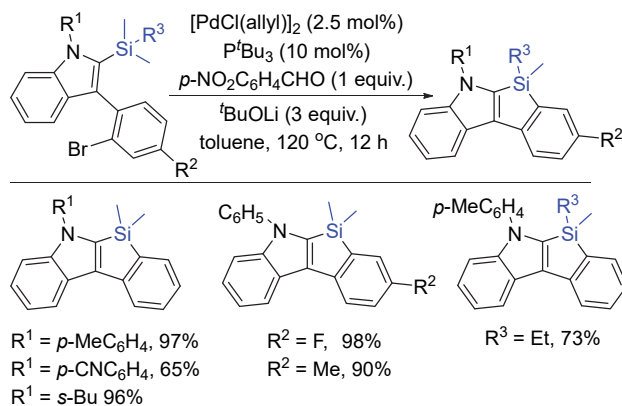
图式 16 电还原氯硅烷实现自由基硅化反应

**Scheme 16** Electroreductive silyl chloride approach to radical silylation

## 6 芳基硅烷分子内脱甲基 C(sp<sup>2</sup>)—Si 偶联反应

2011 年, 席振峰课题组<sup>[29]</sup>报道了钯催化芳基硅烷脱甲基分子内 C(sp<sup>2</sup>)—Si 键偶联(Scheme 17). 此反应提

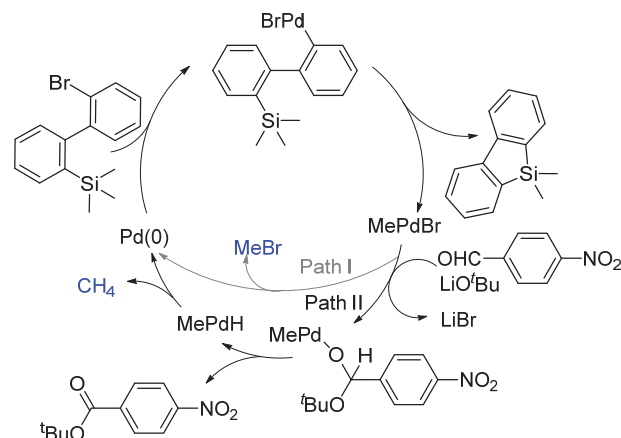
供了一种有效合成苯并噻咯[2,3-*b*]呋喃衍生物的方法, 发展了一种新型的硅桥杂环芳烃的合成途径. 该发现为三烷基中 C(sp<sup>3</sup>)—Si 键的选择性活化及其合成应用开辟了一种新的方法.



图式 17 钯催化芳基硅脱甲基分子内 C—Si 交叉偶联

**Scheme 17** Pd-catalyzed intramolecular demethylation C—Si cross-coupling

随后研究了反应机理, 可能的反应机理途径为无醛参与的路径 I 和醛参与的路径 II 两种(Scheme 18). 由于 MePdH 比 MePdBr 更容易发生还原消除, 路径 II 产物的产率显著提高, 并发现醛能显著提高催化效率.



图式 18 钯催化三甲基芳基硅脱甲基分子内硅化反应机理

**Scheme 18** Catalytic cycle for Pd-catalyzed demethylation intramolecular C—Si coupling

## 7 总结

综述了硅亲电试剂参与交叉偶联构建碳硅键合成有机硅最新研究进展. 主要从卤代硅亲电试剂参与反应的类型分类, 分别介绍了 Silyl-Heck、Silyl-Negishi、Silyl-Kumada、Silyl-reductive-electrophile-coupling、多组分偶联和自由基硅化反应等 6 类构建碳硅键反应. 同时介绍了芳基硅烷脱甲基分子内碳硅交叉偶联反应. 目前, 硅亲电试剂参与交叉偶联反应合成有机硅烷方面的研究

报道相对较少: (1)从同碳金属试剂参与偶联反应而言, 硅亲电试剂与各类碳金属试剂反应还是非常少, 例如 Silyl-Suzuki 和 Silyl-Sonogashira 偶联反应至今未见报道, 同时与格氏试剂或有机锌试剂的偶联反应类型实例仍少; (2)从与烷基卤代物还原交叉偶联类型而言, 虽然近两年取得了巨大突破, 为有机硅合成提供了一条全新的简便合成策略, 但是, 目前仅有两例还原交叉偶联构建  $C(sp^2)-Si$  和  $C(sp^3)-Si$  的实例, 仍然需要拓展碳亲电试剂反应底物类型; (3)从过渡金属类型看, 目前仅有少数几类金属能够实现催化交叉偶联反应和还原交叉偶联反应; (4)从反应机理研究看, 反应机理研究仍待进一步研究; (5)从应用角度导向的有机硅合成而言, 新方法合成有机硅带动其在有机硅材料和药物分子的应用实例仍待探索. 近几年碳硅键交叉偶联的突破性进展将促进该领域蓬勃发展和带动有机硅合成和应用研究.

## References

- [1] Brook, M. A. *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley, New York, **2000**, Chapter 5.
- [2] (a) 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. (b) Peng, D.; Zhang, Y.; Du, X.; Zhang, L.; Leng, X.; Walter, M. D.; Huang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19154. (c) Buslov, I.; Becouse, J.; Mazza, S.; Montandon-Clerc, M.; Hu, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 14523. (d) Chen, J.; Cheng, B.; Cao, M.; Lu, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 4661. (e) Sun, J.; Deng, L. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 290. (f) Cheng, B.; Lu, P.; Zhang, H.; Cheng, X.; Lu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9439. (g) Yang, Y.; Song, R.-J.; Li, Y.; Ouyang, X.-H.; Li, J.-H.; He, D.-L. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1441. (h) Liu, J.; Chen, W.; Li, J.; Cui, C. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 2230. (i) Huai, G. Z.; Teng, H.-L.; Luo, Y.; Lou, S.-J.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 12342.
- [3] (a) Cheng, C.; Hartwig, J. F. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8946. (b) Toutov, A. A.; Liu, W.-B.; Betz, K. N.; Fedorov, A.; Stoltz, B. M.; Grubbs, R. H. *Nature* **2015**, *518*, 80. (c) Tobisu, M.; Onoe, M.; Yusuke Kita, Y.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7506. (d) Ihara, H.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7502. (e) Onoe, M.; Baba, K.; Kim, Y.; Kita, Y.; Mamoru Tobisu, M.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19477. (f) Liang, Y.; Geng, W.; Wei, J.; Xi, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1934. (g) Ghavtadze, N.; Melkonyan, F. S.; Gulevich, A. V.; Huang, C.; Gevorgyan, V. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 122. (h) Kanyiva, K. S.; Kuninobu, Y.; Kanai, M. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1968. (i) Liu, Y. J.; Liu, Y. H.; Zhang, Z. Z.; Yan, S. Y.; Chen, K.; Shi, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 13859. (j) Li, W.; Huang, X.; You, J. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 666. (k) Zhao, W.-T.; Lu, Z.-Q.; Zheng, H.; Xue, X.-S.; Zhao, D. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7997.
- [4] Database of iBOND 2.0, <http://ibond.nankai.edu.cn/bde/#>.
- [5] (a) Korch, K. M.; Watson, D. A. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8192. (b) Bähr, S.; Xue, W.; Oestreich, M. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 16. (c) Murakami, K.; Hirano, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5833. (d) Zhang, Q. W.; An, K.; He, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 5667. (e) Li, L. W.; Zhang, Y. B.; Gao, L.; Song, Z. L. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1466. (f) Zhang, L.; Hang, Z.; Liu, Z.-Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 236. (g) Xu, Z.; Xu, J. Z.; Zhang, J.; Zheng, Z. J.; Cao, J.; Cui, Y. M.; Xu, L. W. *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 1749. (h) Li, W.; Xiao, G.; Deng, G.; Liang, Y. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 1488.
- [6] (a) Duan, J.; Wang, K.; Xu, G.-L.; Kang, S.; Qi, L.; Liu, X.-Y.; Shu, X.-Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 23083. (b) Zhang, L.; Oestreich, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 18587.
- [7] Wang, M.-F.; Yu, M.-D.; Wang, W.-S.; Lin, W.-L.; Luo, F.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 3145 (in Chinese). (王明凤, 余茂栋, 王文蜀, 林伟立, 罗斐贤, 有机化学, **2019**, *39*, 3145.)
- [8] Kuyper, J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 77.
- [9] Yamashita, H.; Hayashi, T.; Kobayashi, T.; Tanaka, M.; Goto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4417.
- [10] Yamashita, H.; Kobayashi, T.; Hayashi, T.; Tanaka, M. *Chem. Lett.* **1990**, *19*, 1447.
- [11] Mitton, S. J.; McDonald, R.; Turculet, L. *Organometallics* **2009**, *28*, 5122.
- [12] Yamashita, H.; Kobayashi, T.-A.; Hayashi, T.; Tanaka, M. *Chem. Lett.* **1991**, *20*, 761.
- [13] McAtee, J. R.; Martin, S. E.; Ahneman, D. T.; Johnson, K. A.; Watson, D. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3663.
- [14] Watson, D.; Martin, S. *Synlett* **2013**, *24*, 2177.
- [15] Martin, S. E.; Watson, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13330.
- [16] McAtee, J. R.; Yap, G. P. A.; Watson, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10166.
- [17] Krause, S. B.; McAtee, J. R.; Yap, G. P. A.; Watson, D. A. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5641.
- [18] McAtee, J. R.; Krause, S. B.; Watson, D. A. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2317.
- [19] McAtee, J. R.; Martin, S. E.; Cinderella, A. P.; Reid, W. B.; Johnson, K. A.; Watson, D. A. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 4250.
- [20] Matsumoto, K.; Huang, J.; Naganawa, Y.; Guo, H.; Beppu, T.; Sato, K.; Shimada, S.; Nakajima, Y. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2481.
- [21] Dong, J.; Yuan, X. A.; Yan, Z.; Mu, L.; Ma, J.; Zhu, C.; Xie, J. *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 182.
- [22] Cinderella, A. P.; Vulovic, B.; Watson, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7741.
- [23] Vulovic, B.; Cinderella, A. P.; Watson, D. A. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8113.
- [24] Chatani, N.; Amishiro, N.; Murai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7778.
- [25] Chatani, N.; Amishiro, N.; Morii, T.; Yamashita, T.; Murai, S. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1834.
- [26] Wisthoff, M. F.; Pawley, S. B.; Cinderella, A. P.; Watson, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 12051.
- [27] (a) Shang, X.; Liu, Z. Q. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 7829. (b) Li, J.-S.; Wu, J. *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 839.
- [28] Lu, L.; Siu, J.; Lai, Y.; Lin, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 21272.
- [29] Liang, Y.; Zhang, S.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9204.

(Lu, Y.)