

钯催化的烯烃异构化反应

陈宏超^{a,b} 吴奕晨^b 于洋^a 王鹏^{*,b,c,d}^(a) 上海大学理学院 上海 201900)^(b) 中国科学院上海有机化学研究所 金属有机化学国家重点实验室 上海 200032)^(c) 中国科学院上海有机化学研究所 中国科学院能量调控材料重点实验室 上海 200032)^(d) 中国科学院大学杭州高等研究院 化学与材料科学学院 杭州 310024)

摘要 烯烃异构反应可以从简单烯烃出发, 通过对碳碳双键立体选择性或者位置选择性调控, 实现内烯烃化合物尤其其他方法难以构建的多取代烯烃的高效合成, 原子经济性高。详细介绍了钯催化烯烃异构化反应的反应机制, 系统总结了钯催化的烯烃顺反异构和位置选择性异构反应, 以及其在药物分子和天然产物合成中的应用。

关键词 钯催化; 烯烃; 碳碳双键; 异构

Pd-Catalyzed Isomerization of Alkenes

Chen, Hong-Chao^{a,b} Wu, Yichen^b Yu, Yang^a Wang, Peng^{*,b,c,d}^(a) College of Science, Shanghai University, Shanghai 201900)^(b) State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai 200032)^(c) CAS Key Laboratory of Energy Regulation Materials, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai 200032)^(d) School of Chemistry and Material Sciences, Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310024)

Abstract Starting from commercially available simple olefins, alkene isomerization could realize the efficient construction of multi-substituted alkenes, which might be difficult to access with other synthetic methods, in an atom-economic manner via the stereoselective or positional-selective modulation of the carbon-carbon double bonds. The palladium catalyzed stereoselective (Z/E) and the positional selective isomerization reactions of alkenes are summarized. The mechanistic perspectives, and their synthetic applications in the synthesis of drug molecules and natural products are discussed in detail.

Keywords palladium catalysis; alkene; carbon-carbon bond; isomerization

碳碳双键作为有机化合物的基本官能团, 广泛存在于天然产物、药物分子和材料分子中^[1]。不同结构的烯烃和其顺反异构体通常也展现出不同的性质和功能。同时, 由于丰富的反应特性, 烯烃也是研究最为广泛的合成前体之一。在一定催化剂存在的条件下, 烯烃可以发生聚合^[2]、环氧化反应^[3]、氢化反应^[4]、Heck 反应^[5]、烯烃复分解^[6]、胺化反应^[7]以及硼化反应^[8]等重要的转化过程(Scheme 1), 极大地丰富了有机合成工具箱。

众所周知, 烯烃主要通过石油炼制裂解得到^[9]。在化工原材料生产过程中, 约 65% 的工业原料来源于乙烯生产, 因此国际上通常将乙烯的产能用来衡量一个国家

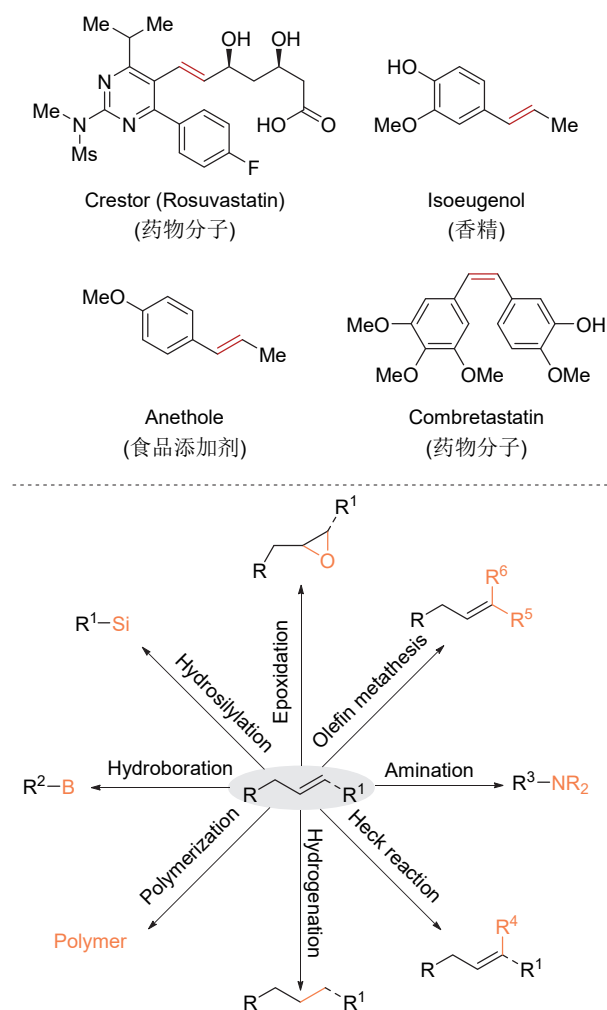
的石油化工水平, 而乙烯被称为“石油工业之母”。而在有机合成中, 碳碳双键通常通过醇和卤代烃的消除反应、Cope 消除、Julia 烯化、Wittig 反应、HWE 反应和烯烃复分解等反应原位合成。这些方法通常需要从一些特定的反应前体出发, 原子经济性差, 合成步骤繁琐, 同时也面临立体选择性控制不理想以及多取代烯烃构建效率低下等问题。烯烃异构反应可以从普通烯烃出发, 通过对碳碳双键立体选择性或者位置选择性调控, 实现内烯烃化合物尤其其他方法难以构建的多取代烯烃的高效合成, 原子经济性高^[10]。此外, 该过程目前也在一些重要的工业化生产中发挥着关键的作用。如杜邦

* Corresponding author. E-mail: pengwang@sioc.ac.cn

Received September 28, 2021; revised November 3, 2021; published online November 17, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22171277, 22101291, 21821002) and the Shanghai Rising-Star Program (No. 20QA1411400).

国家自然科学基金(Nos. 22171277, 22101291, 21821002)和上海“启明星”(No. 20QA1411400)资助项目。



图式 1 烯烃的应用与转化

Scheme 1 Application and transformation of alkenes

公司生产的尼龙-66 的原料 1,6-己二腈是从 1,3-丁二烯出发经过氢氰化得到, 烯烃异构化反应在其中发挥着至关重要的作用. 壳牌润滑油的生产过程中, 烯烃异构与烯烃复分解反应的结合大大优化了该工艺^[1]. 近年来, 烯烃异构化反应受到越来越多的关注, 并取得了丰硕的研究成果, 许多过渡金属如 Fe^[11], Co^[12], Ni^[13], Ru^[14], Rh^[15]和 Ir^[16]等都能够催化烯烃异构化反应的进行. 通过多年的发展, Ru, Ir 等贵金属通常在烯烃异构化反应中展现出比廉价金属更高的催化活性和较高选择性. 例如, 黄正课题组^[16h]和 Grotjahn 课题组^[14j-14m]分别使用铱和钌配合物实现了长链端烯的高位置和立体选择性异构化反应, 能够以大于 90% 的转化率和最高大于 400/1 的 *E/Z* 选择性得到反式-2-烯烃, 该反应只能观察到少量其他位置选择性的烯烃. 但贵金属天然丰度低, 价格昂贵, 在应用中受到一定限制. 与之相对, Fe, Co, Ni 等 3d 金属催化的异构化反应由于催化剂价格廉价, 毒性较低等优点最近受到了化学家们更多的关注. 3d 金属主要可

以实现热力学最稳定位点的区域选择性异构化反应. 例如 Schoenebeck 课题组^[13n]使用的一价镍催化剂和 Koh 课题组^[11g]使用的铁催化体系, 都能以大于 98/2 的 *E/Z* 选择性得到与苯环共轭的反式烯烃异构产物.

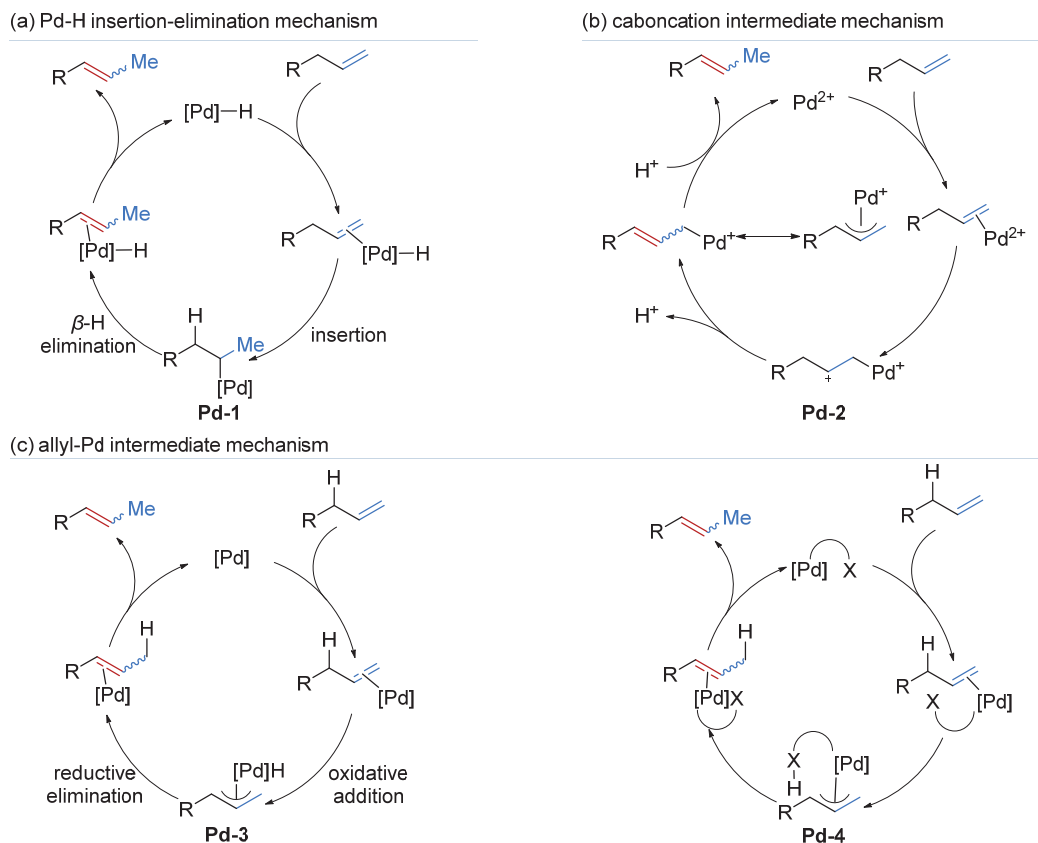
钯是过渡金属催化中被研究最广泛的金属之一, 具有丰富多样的催化性能和高效的催化活性. 早在 1959 年, 瓦克公司就使用氯化钯和氯化铜作为催化剂, 实现了乙烯及末端烯烃氧化制备乙醛和甲基酮的催化过程 (Wacker 反应), 并将其用于乙醛的工业生产中^[17]. 2010 年, 美国科学家理查德·赫克 (Richard F. Heck)、日本科学家根岸英一 (Ei-ichi Negishi) 和铃木章 (Akira Suzuki), 因发展出“有机合成中的钯催化的交叉偶联方法”而获得当年的诺贝尔化学奖. 最近, 钯催化的碳氢键活化反应也成为了有机化学研究的前沿领域. 这些成果和技术的涌现, 奠定了钯化学在过渡金属催化反应中的重要地位. 和其他金属催化的烯烃异构化反应相比, 钯催化的烯烃异构化反应早期主要围绕机制研究开展, 而对其区域选择性和立体选择性调控关注较少, 未能展现出真正的潜力. 近二十年来, 钯催化的烯烃异构化反应逐渐引起大家的关注, 催化体系、底物范围和选择性控制都得到一定程度的发展, 并被合成化学家们应用于天然产物和药物分子的合成中. 本文聚焦于钯催化的烯烃异构化反应, 详细总结了钯催化烯烃异构化反应可能的机理、最新进展及其在有机合成中的应用.

1 钯催化的烯烃异构化反应机理

与其他过渡金属催化的烯烃异构化反应类似, 早期化学家们对钯催化的烯烃异构化反应机制进行了广泛的讨论, 其中大家熟知的主要有: (1) 钯氢物种对双键的插入和 β -H 消除的机理 (Scheme 2, a); (2) 烯烃亲电钯化经由碳正离子实现双键的迁移 (Scheme 2, b); (3) 烯丙基钯中间体实现双键的迁移 (Scheme 2, c). 除了较为常见的反应机理外, 化学家们根据实验现象及机理探究也提出了一些其他的机理途径, 包括钯卡宾中间体实现双键的迁移、五元环钯中间体实现双键的顺反异构化反应, 以及烯烃的双核金属参与的加成消除机理实现双键的顺反异构反应. 最近, Engle 等^[18]在研究 Pd(OAc)₂/AcOH 体系催化的双键顺反异构化反应的过程中, 也提出了醋酸根亲核钯化机制实现烯烃顺反异构的可能性.

1.1 经由钯氢物种对双键的插入和 β -H 消除机理的烯烃异构反应

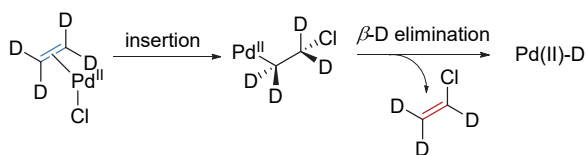
该机理途径中的活性催化物种为钯氢物种 (Scheme 2, a). 钯氢物种与双键进行配位发生插入形成烷基钯中间体 Pd-1, 之后与邻位碳原子上的氢发生 β -H 消除, 从而实现烯烃异构并再生钯氢物种. 1964 年, Harrod 和



图式 2 钯催化的烯烃异构化主要反应历程

Scheme 2 Main processes for Pd-catalyzed alkene isomerization

Chalk 等^[19]在研究钯催化的烯烃异构反应时认为, 反应可能经历了金属氢催化物种, 并认为 $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ 催化的烯烃异构反应同样经历了钯氢物种. 随后 Cramer 和 Lindsey^[20]在 Z -2-丁烯/ $\text{Li}_2\text{PdCl}_4/\text{CF}_3\text{COOH}$ 中加入 C_2D_4 , 除观察到少量的氘代异构产物外, 作者还观察到了化合物乙烯基氯(Scheme 3), 证实了 Harrod 和 Chalk 提出的钯氢催化的烯烃异构可能性. 之后, Davies 等^[21]以烯丙基苯和 4-苯基-1-丁烯为底物, 对机理进行了动力学和氘代实验的探究, 也认为反应经历了该机理.



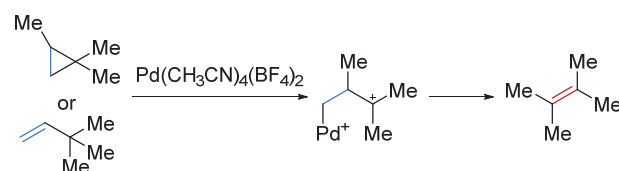
图式 3 烯基氯的产生途径

Scheme 3 Production pathway for vinyl chloride formation

1.2 亲电钯化经由碳正离子的烯烃异构反应

该途径中, 烯烃首先与二价阳离子钯进行配位, 通过亲电钯化形成含有烷基钯和碳正离子的中间体 **Pd-2**, 同时解离氢离子. 之后经过质解, 钯物种以二价阳离子钯的形式离去形成异构产物. 该途径于 1984 年由 Lai

等^[22]基于 1,1,2-三甲基环丙烷和 3,3-二甲基-1-丁烯在钯催化剂 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$ 的作用下, 都能观察到同一个产物 2,3-二甲基-2-丁烯的实验现象提出(Scheme 4).



图式 4 碳正离子中间体的验证实验

Scheme 4 Experimental studies on carbocation intermediate mechanism

1.3 经由烯丙基钯中间体的烯烃异构反应

另一类被提及最多的迁移机理, 认为异构过程经历了烯丙基钯中间体. 烯丙基钯中间体 **Pd-3** 和 **Pd-4** 可以通过钯对烯丙位碳氢键的氧化加成或者配体协助的碳氢键断裂得到, 该中间体随后经历 Pd-H 还原消除, 实现了 1,3-氢迁移的过程. 对于烯丙基钯中间体参与的烯烃异构机制早期争论较多. 1964 年, Davies^[23]在探究钯催化的烯烃异构机理时, 首次提及了烯丙基钯中间体. 尽管当时作者在研究 $\text{Na}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6/\text{CH}_3\text{COOH}$ 体系催化 1-

辛烯的异构化过程中排除了该历程, 经由烯丙基钯中间体的异构化反应机制随后在越来越多的其他钯催化体系被证实. Harrod 和 Chalk^[24]使用 1-戊烯和烯丙位双氘代的 1-庚烯, 在 $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ 的作用下进行异构化反应, 结果显示 1-戊烯的异构结果中几乎不含氘, 这一现象说明反应经历了分子内的氢迁移过程. 同时, 作者在氘代 1-庚烯的异构产物中观察到氘从烯丙位迁移到端位的产物. 根据以上实验结果, Harrod 和 Chalk 认为反应经历了钯促进的 1,3-氢迁移的过程. 1974 年, Wells 等^[25]在 $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ 催化 1,2-二氘-1-戊烯的异构化反应中发现, 产物中 $\text{C}_5\text{H}_8\text{D}_2$ 的含量仅有 56%~67%, 同时含有其他氘代产物. 作者认为反应经历了烯丙基钯中间体 **Pd-5** (Scheme 5), 该中间体中与钯相连的 H 可能存在分子间的交换反应.

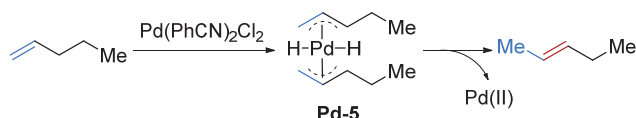


图 5 经历烯丙基钯中间体的反应过程

Scheme 5 Alkene isomerization via allyl-Pd intermediate

2009 年, 汪志勇课题组^[26]使用 $\text{PdCl}_2/\text{FeCl}_3$ 体系实现了邻羟基苯丁烯类型底物 **1** 的位置异构化 (Scheme 6). 路易斯酸 FeCl_3 的加入可以显著提高该反应的效率. 在氘代实验中, 作者只观察到氘从 C(1)位至 C(3)位的迁移, 因此他们认为反应经历了烯丙基钯中间体.

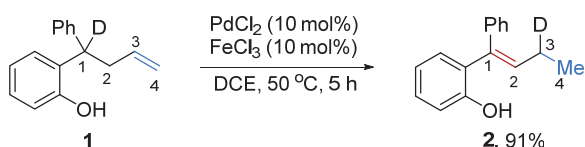


图 6 $\text{PdCl}_2/\text{FeCl}_3$ 体系催化的烯烃位置异构反应

Scheme 6 $\text{PdCl}_2/\text{FeCl}_3$ catalyzed alkene migratory isomerization

配体协助的碳氢键断裂产生烯丙基钯中间体的机制在烯丙基碳氢键转化反应中被广泛提及, 然而在烯烃异构化中却被论述较少 (Scheme 2c, 右). 2017 年, 张胜课题组^[27]使用 $\text{Pd}(\text{TFA})_2$ 在 $\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的作用下不需要添加配体, 实现了烯丙基苯衍生物的位置异构化反应 (Scheme 7). 反应立体选择好, 生成单一的反式 β -甲基苯乙烯类产物. 初步机理研究表明, 该反应是钯阳离子催化的经由烯丙基钯物种的异构过程, 催化量的酸增加了钯金属中心的亲电性, 并协助攫氢形成烯丙基钯物种.

1.4 其他钯催化的异构化反应机制

1964 年, Davies 等^[23]报道了 Na_2PdCl_4 在 CH_3COOH 的作用下催化 1-辛烯的双键异构化反应. 通过氘代实

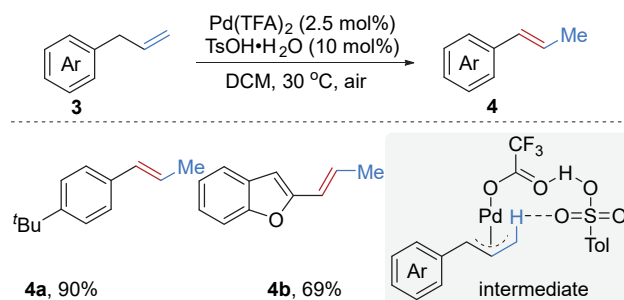


图 7 $\text{Pd}(\text{TFA})_2/\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 催化的烯烃位置异构反应

Scheme 7 $\text{Pd}(\text{TFA})_2/\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ catalyzed alkene migratory isomerization

验, 作者发现使用烯丙位双氘代的 1-辛烯作底物时, 产物中不能观察到端位含氘的产物; 另外, 1-辛烯在 Na_2PdCl_4 和 CH_3COOD 作用下的产物中不含氘. 基于此, 他们首次提出反应可能经历钯卡宾中间体 (Scheme 8). 钯催化剂首先与烯烃进行配位形成钯卡宾物种, 随后通过卡宾邻位碳氢键消除实现双键的移位. 然而, Harrod 和 Chalk^[28]对该机制提出了质疑, 他们认为 Davies 在机理研究的氘代实验中结果忽略了同位素效应, 因此得出了错误的结论. 在机理实验的基础上, Harrod 和 Chalk^[19]提出了反应中可能存在钯氢物种, 随后发生烯烃对钯氢的插入和 β 氢消除过程实现异构化. 基于此, Davies 等^[21]设计了对烯丙基苯和 4-苯基-1-丁烯异构反应的氘代实验和动力学研究, 证实了反应可能经历了 Harrod 和 Chalk 提出的钯氢物种中间体.

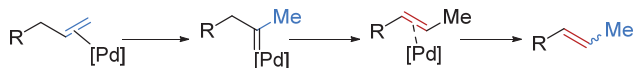


图 8 经由钯卡宾中间体的烯烃位置异构反应

Scheme 8 Migratory isomerization of alkene via palladium carbene intermediate

2008 年, Visentin 课题组^[29]报道了喹啉-膦配位的零价钯配合物 **Pd-6** 催化的顺丁烯二酸二甲酯 (**5**) 的顺反异构化反应 (Scheme 9). 理论计算表明, 零价钯与顺式烯

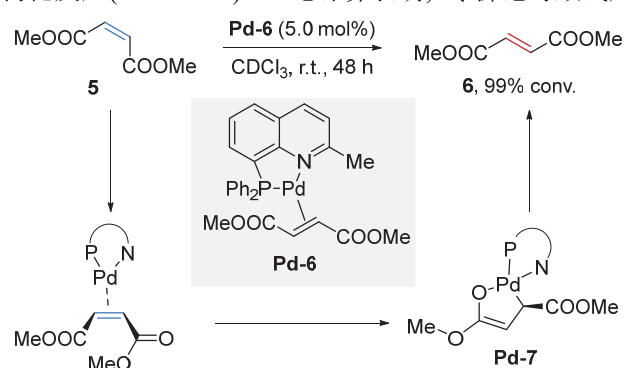


图 9 **Pd-6** 催化的马来酸二甲酯至富马酸二甲酯的异构

Scheme 9 **Pd-6** catalyzed isomerization of dimethyl maleate to dimethyl fumarate

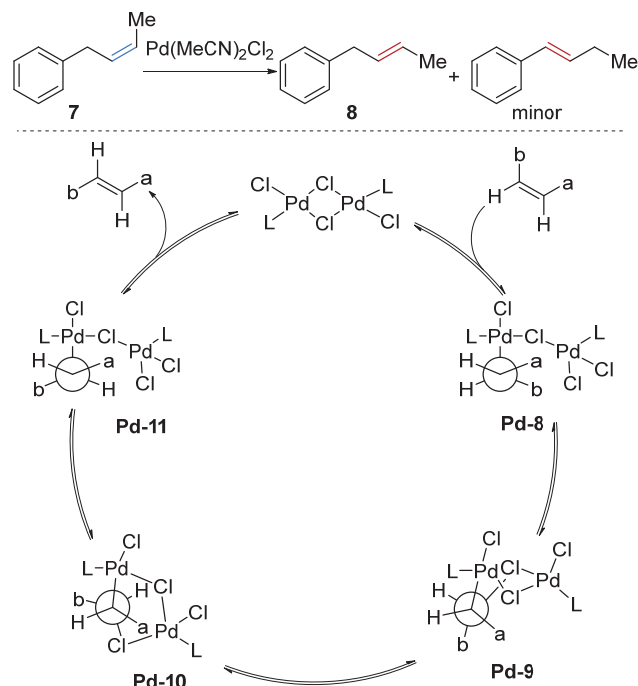
烃配位后发生氧化加成生成五元环钯中间体 **Pd-7**, 之后钯从能垒更低的反式烯烃-钯配合物中解离并得到目标产物。

2011 年, Lloyd-Jones 和 Harvey 等^[30]详细探究了 $\text{Pd}(\text{RCN})_2\text{Cl}_2$ 催化的烯烃顺反异构化的反应机理 (Scheme 10). 以 *Z*-1-苯基-2-丁烯(**7**)为原料, 通过一系列机理实验(氘代实验、动力学实验和氢捕获实验)首先排除了被广泛认可的钯氢中间体机理和烯丙基钯中间体机理. 并结合密度泛函理论(DFT)计算结果, 提出反应经历了烯烃的双核金属参与的加成消除机理: 首先烯烃通过双核氯化钯化过程产生 **Pd-9**, 之后经由构象翻转及双核消除得到顺反异构产物。

最近, Engle 课题组^[18]报道了以 8-氨基喹啉酰胺为导向基, $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{AcOH}$ 体系催化的双键顺反异构化反应 (Scheme 11), 并详细研究了反应机理. 作者在反应体系中加入氢捕获试剂后发现对反应没有明显的抑制作用, 于是排除了钯氢插入与 β -氢消除机理. 氘代实验结果显示两个烯丙位的氘在反应前后含量均无明显变化, 因此排除了经历烯丙基钯中间体的 1,3-氢迁移机理. 通过理论计算, 作者认为反应经历了亲核钯化反应机理. 即底物 **Z-9** 首先与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 配位并解离出一分子 AcOH , 之后经历亲电钯化得到中间体 **Pd-13**, 此后一分子 AcO^- 解离, 另一分子 AcO^- 参与形成六元环并完成构象翻转, 最后经历一步开环得到 *E* 式产物. 随后的动力学实验结果也与该机理途径吻合。

2 钯催化的烯烃顺反异构化反应

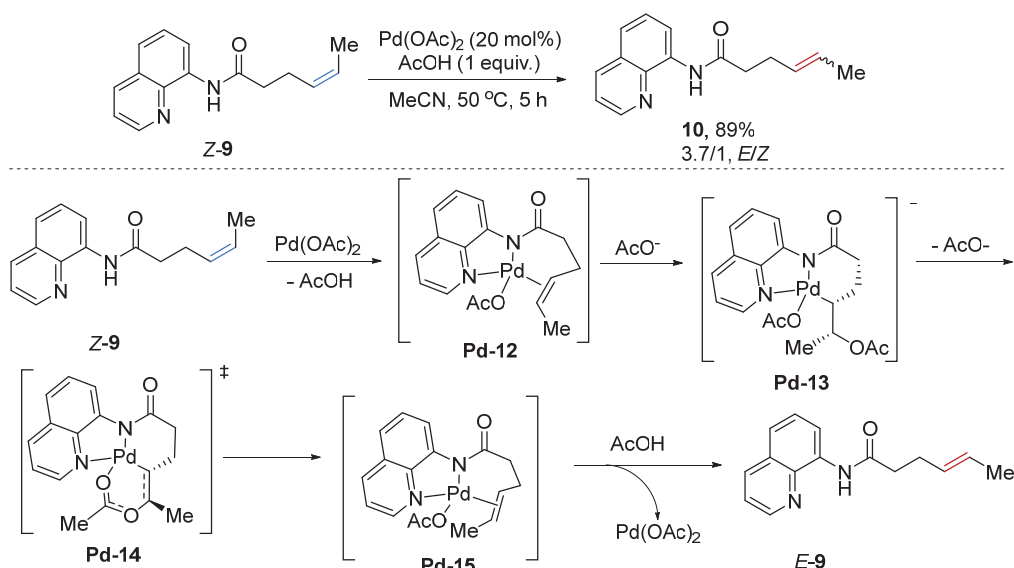
通过传统方法合成的烯烃大多是顺反混合物, 因而发展高效的顺反异构反应, 将顺反混合物转化为立体构



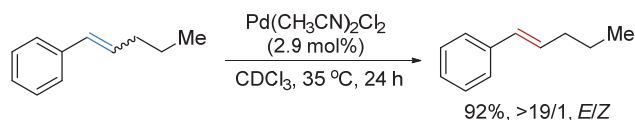
图式 10 经由双核加成消除机理进行的烯烃顺反异构反应
Scheme 10 *E/Z* Isomerization of alkene via bimetallic addition-elimination mechanism

型单一的烯烃具有重要的应用前景. 从热力学上来看, 反式烯烃比顺式烯烃能量更低, 通过过渡金属催化的烯烃异构化反应可以高效地将顺式烯烃或者顺反混合物立体专一地转化为热力学稳定的反式烯烃。

1990 年, Sargent 课题组^[31]报道了 $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$ 催化的苯乙烯类底物的顺反异构化反应 (Scheme 12). 对于部分由 Wittig 反应得到的苯乙烯类顺反混合物, 经过顺反异构化反应能够得到 >19/1 的 *E/Z* 选择性。

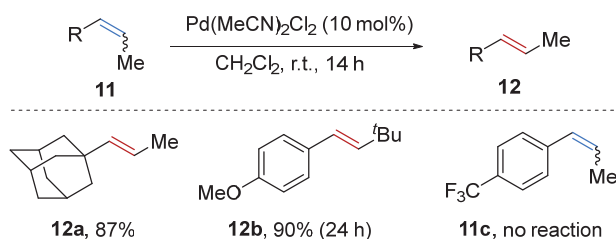


图式 11 经由亲核钯化反应机理的烯烃异构反应
Scheme 11 *E/Z* Isomerization of alkene via nucleopalladation pathway

图式 12 Pd(MeCN)₂Cl₂ 催化的烯烃顺反异构反应

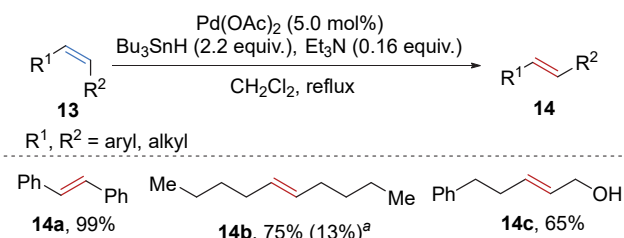
Scheme 12 Pd(MeCN)₂Cl₂ catalyzed *E/Z* isomerization of alkene

2002 年, Spencer 课题组^[32]利用 Pd(MeCN)₂Cl₂ 为催化剂, 实现了 1-金刚烷基-1-丙烯(**11a**)和苯乙烯类底物 **11b** 的高立体选择性顺反异构反应(Scheme 13). 该反应条件温和, 可以在室温发生, 无需外加配体和氢源. 值得一提的是, Wittig 反应得到的顺反混合烯烃使用该方法能转化为单一反式苯乙烯类产物. 然而, 该反应效率受底物位阻和电性影响较大, 当苯乙烯类底物苯环对位引入缺电子官能团(**11c**)时反应无法进行.

图式 13 (MeCN)₂PdCl₂ 催化的烯烃顺反异构反应

Scheme 13 (MeCN)₂PdCl₂ catalyzed *E/Z* isomerization of alkene

2006 年, Jung 课题组^[33]在研究(一)-Lentiginosine 全合成中发现, 在 Pd(OAc)₂/Et₃N/Et₃SiH 体系中能够实现顺反混合烯烃化合物专一地转化成顺式烯烃. 随后, 该课题组^[34]进一步优化了该反应体系, 发现使用 Bu₃SnH 代替 Et₃SiH 可以更高效地实现顺式双键异构为热力学更稳定的反式双键(Scheme 14), 同时该体系可以抑制烯烃直接还原. 与 Spencer 发展的催化体系相比, 该催化体系不仅可以实现与苯环共轭的双键的顺反异构化(**14a**), 也可以用于非共轭顺式烯烃的顺反异构化反应(**14b**). 需要指出的是, 对于烯丙醇类底物 **13c**, 在该体系下除了得到反式烯烃外, 同时生成羟基消除的末端烯



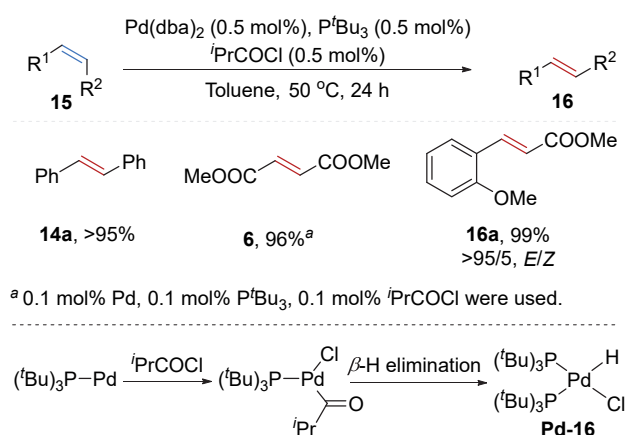
^a Recovery yield of **13b**.

图式 14 Pd(OAc)₂/^tBu₃SnH 催化的烯烃顺反异构反应

Scheme 14 Pd(OAc)₂/^tBu₃SnH catalyzed *E/Z* isomerization of alkene

烃. 作者认为在该反应体系中, Pd(OAc)₂ 首先被 Bu₃SnH 还原至零价钯, 随后与 Bu₃SnH 进行氧化加成生成二价钯氢物种, 最后经历烯烃对钯氢的插入与 β-氢消除得到产物.

2010 年, Lindhardt 和 Skrydstrup 等^[35]报道了 Pd(dba)₂/^tBu₃P/PrCOCl 催化的烯烃顺反异构反应, 该反应催化剂载量可以降低至 0.1 mol% (Scheme 15), 且反应产物都具有 >95% 的转化率. 机理研究表明, 膦配体配位的零价钯与 ^tPrCOCl 发生氧化加成后再经 β-氢消除生成钯氢物种 **Pd-16**.

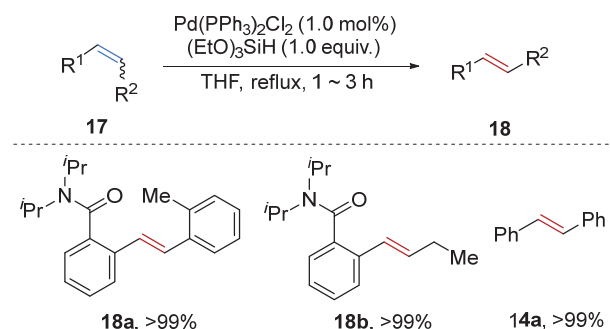


^a 0.1 mol% Pd, 0.1 mol% ^tBu₃P, 0.1 mol% ^tPrCOCl were used.

图式 15 Pd(dba)₂/^tPrCOCl 体系催化的烯烃顺反异构反应

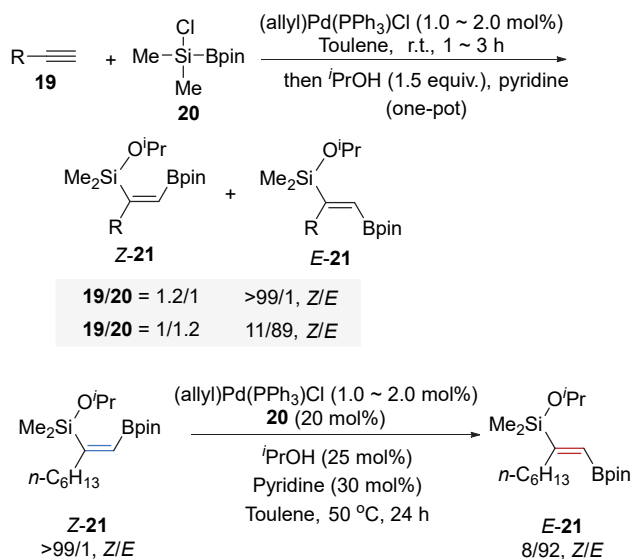
Scheme 15 Pd(dba)₂/^tPrCOCl catalyzed *E/Z* isomerization of alkene

2012 年, 徐利文课题组^[36]使用 Pd(PPh₃)₂Cl₂ 和 (EtO)₃SiH 体系, 实现了苯乙烯类烯烃的顺反混合物异构为单一反式烯烃的反应(Scheme 16). 与此前报道的钯催化的顺反异构化反应相比, 该体系能够兼容三级酰胺. 对照实验表明, 钯催化剂、膦配体和硅氢对于该异构化至关重要, 缺一不可. 该体系中, Pd(PPh₃)₂Cl₂ 在 (EtO)₃SiH 的作用下原位生成钯氢物种, 该钯氢物种与烯烃配位, 通过对烯烃插入和 β-氢消除实现烯烃的高效顺反异构化反应.

图式 16 Pd(PPh₃)₂Cl₂/(EtO)₃SiH 催化的烯烃顺反异构反应

Scheme 16 Pd(PPh₃)₂Cl₂/(EtO)₃SiH catalyzed *E/Z* isomerization of alkene

1,2-双金属取代的烯烃是合成多取代烯烃的一种重要中间体。2008 年, Suginome 课题组^[37]使用炔烃与硅硼试剂合成了 1,2-双金属取代的烯烃 **21** (Scheme 17). 其中有意思的是改变炔烃与硅硼试剂的比例会影响产物的 *Z/E* 选择性. 在对反应选择性的进一步探索中, 作者发现在(allyl)Pd(PPh₃)Cl、硅硼试剂和 ⁱPrOH 的作用下, *Z*-**21** 能够高选择性地转化为 *E*-**21**. 不足的是, 取代基 R 为大位阻的苯基、环己基或叔丁基的炔烃不适用于该异构反应.



图式 17 (allyl)Pd(PPh₃)Cl 催化的烯烃顺反异构反应

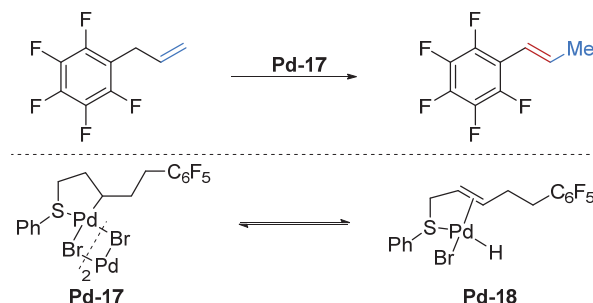
Scheme 17 (allyl)Pd(PPh₃)Cl catalyzed *E/Z* isomerization of alkene

3 钯催化的烯烃位置异构反应

由于双键邻位的 sp³ 碳氢键对于碳碳双键 π* 键具有超共轭效应, 内烯烃比端烯烃在热力学上更加稳定, 这使得端烯更容易异构至内烯烃. 然而由于不同位置的内烯烃在热力学上能量相近, 烯烃位置异构的区域选择性控制较为困难. 目前, 烯烃异构的区域选择性控制主要通过底物控制和催化剂调控来实现. 利用底物中杂原子 (N, O 等) 或苯环能与碳碳双键发生 p-π 共轭或者 π-π 共轭的特征, 可以实现该类型底物控制的区域选择性异构; 此外, 也可以通过多个取代基的引入, 生成热力学更加稳定的多取代内烯烃. 最近, 通过过渡金属催化剂周围立体-电子效应的调控也实现了端烯烃区域选择性的异构化反应 (通常异构到 2 号位). 根据催化剂的类型, 我们将从以下三个类别详细综述钯催化的烯烃位置异构反应: (1) 无配体参与的烯烃位置异构反应; (2) 双氮配体参与的烯烃位置异构反应; (3) 膦配体参与的烯烃位置异构反应.

3.1 无配体参与的烯烃位置异构反应

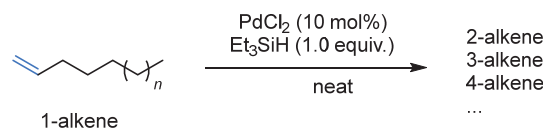
1996 年, Espinet 课题组^[38]发现钯配合物 **Pd-17** 有催化烯烃位置异构化的能力 (Scheme 18), 其主要是由于 **Pd-17** 能够原位产生钯氢物种 **Pd-18**, 之后烯烃插入到 **Pd-18** 中并经历 β-氢消除得到位置异构产物.



图式 18 Pd-17 催化的烯烃位置异构反应

Scheme 18 Pd-17 catalyzed alkene migratory isomerization

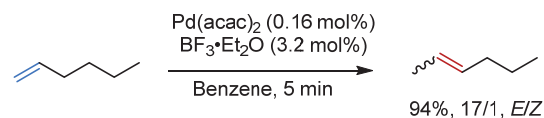
2003 年, Mirza-Aghayan 课题组^[39]报道了长链端烯在 PdCl₂ 和 Et₃SiH 的作用下异构产生内烯烃 (Scheme 19). 遗憾的是, 该催化体系得到以 2-烯烃为主的混合物, 无法控制反应的区域选择性.



图式 19 PdCl₂/Et₃SiH 催化的烯烃位置异构反应

Scheme 19 PdCl₂/Et₃SiH catalyzed alkene migratory isomerization

2006 年, Gomboogin 等^[40]报道了 Pd(acac)₂/BF₃•Et₂O 催化的 1-己烯的位置异构化反应 (Scheme 20). 将 Pd(acac)₂ 和 20 equiv. 的 BF₃•Et₂O 预先搅拌 30 min 后加入 1-己烯, 反应 5 min 能够得到 94% 的 2-己烯并具有 17/1 的 *E/Z* 选择性. 延长反应时间则开始过度异构生成 3-己烯产物. 作者认为反应的催化物种是 Pd(acac)₂/BF₃•Et₂O 与 1-己烯作用产生的钯氢中间体.

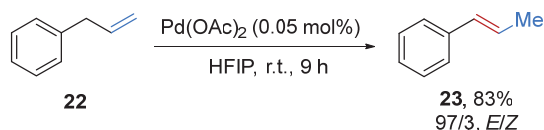


图式 20 Pd(acac)₂/BF₃•Et₂O 催化的烯烃位置异构反应

Scheme 20 Pd(acac)₂/BF₃•Et₂O catalyzed alkene migratory isomerization

2010 年, Nishiwaki 和 Hosokawa 等^[41]报道了 Pd(OAc)₂ 在酸性溶剂六氟异丙醇 (HFIP) 中催化烯丙基苯 **22** 的位置异构化反应 (Scheme 21). 该反应体系简单, 条件温和, 仅需要 0.05 mol% 的催化剂载量就能以 97/3

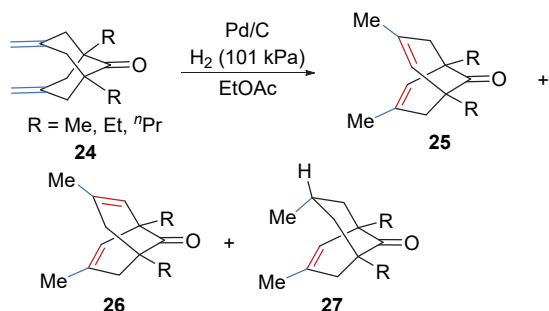
的选择性得到反式 β -甲基苯乙烯(**23**). 机理研究表明, 该反应可能经历了碳正离子中间体(Scheme 2, b).



图式 21 Pd(OAc)₂ 催化的烯烃位置异构反应

Scheme 21 Pd(OAc)₂ catalyzed alkene migratory isomerization

2014 年, Jung 和 Houk 等^[42]在次级代谢产物 Rugulosone 的全合成中研究了双环化合物 **24** 异构生成化合物 **25** 的反应(Scheme 22). 使用 Pd/C 作为催化剂, 在 H₂ 的作用下能够以高区域选择性和化学选择性将两个环外双键异构至环内. 化合物 **24** 中的取代基可以是甲基、乙基或丙基. 取代基为甲基时, 异构可以生成 87% 的产物 **25**, 9% 的 **26** 和 4% 的半氢化半异构产物 **27**. 理论计算表明两个异构化产物(**25**和**26**)之间有超过 11.7 kJ/mol 的能量差, 因此可以高选择性地得到热力学稳定的目标产物 **25**.

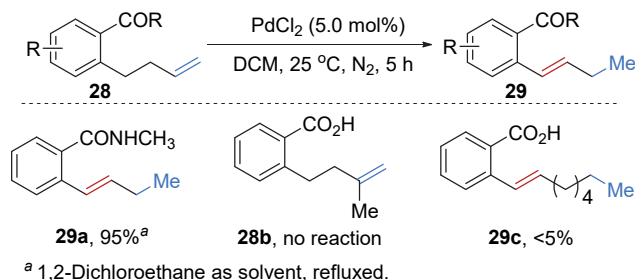


图式 22 Pd/C-H₂ 催化的烯烃位置异构反应

Scheme 22 Pd/C-H₂ catalyzed alkene migratory isomerization

2017 年, Shieh 和 Hou 等^[43]发现 PdCl₂ 在二氯甲烷中能够催化烯烃双键异构至与苯环共轭的位置, 产物以反式为主(Scheme 23). 然而该反应官能团兼容性较差, 底物苯环的邻位必须有羧基、酯基或酰胺基. 1,1-二取代的烯烃 **28b** 不能进行异构反应. 此外, 该反应条件不能实现长链烯烃的迁移反应, 双键迁移超过六个碳链长度产率降低至 5% 以下(**29c**). 进一步研究发现, 该反应存在诱导期, 活性物种为原位生成的 Pd(0) 纳米粒子(其平均大小为 656 ± 176 nm).

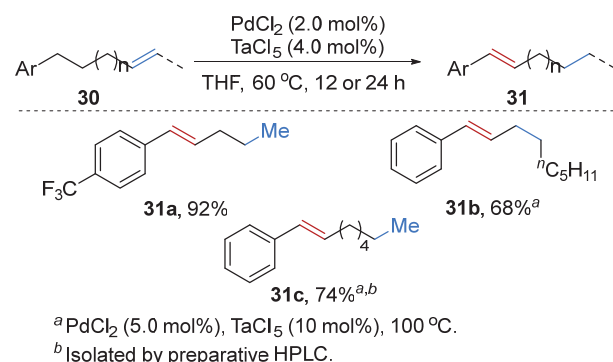
2019 年, Murai 和 Takai 等^[44]使用 PdCl₂ 作为催化剂, TaCl₅ 作为助催化剂实现了烯烃 **30** 的位置异构反应, 得到双键与芳烃共轭的产物 **31** (Scheme 24). 此催化体系适用于端烯和内烯烃(**31a** 和 **31b**), 其中长链烯烃 **31c** 能够跨越五个碳原子得到与苯环共轭产物. 作者认为 TaCl₅ 与 PdCl₂ 原位生成氯桥连的 Pd/Ta 配合物提高了钯金属中心的路易斯酸性. 核磁监测反应显示钯催化剂在



图式 23 PdCl₂ 催化的烯烃位置异构反应

Scheme 23 PdCl₂ catalyzed alkene migratory isomerization

迁移异构中与双键存在解离再配位过程; 氘代实验结果证明该反应经历了烯丙基钯中间体的分子内 1,3-氢迁移过程.

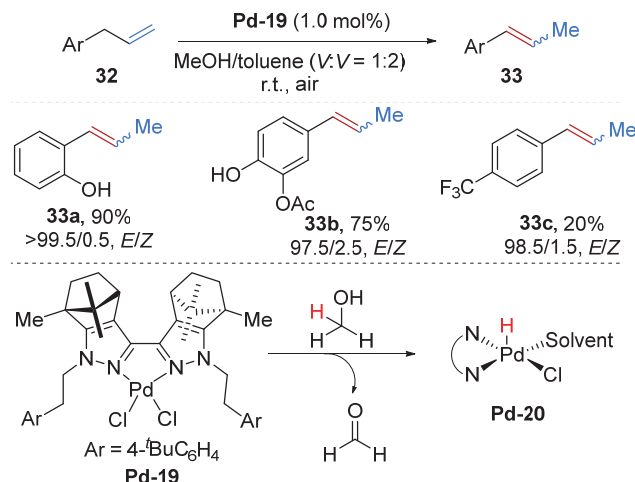


图式 24 PdCl₂/TaCl₅ 催化的烯烃位置异构反应

Scheme 24 PdCl₂/TaCl₅ catalyzed alkene migratory isomerization

3.2 双氮配体参与的位置异构反应

2012 年, Trapp 课题组^[45]发展了一类新型双吡啶类配体配位的氯化钯配合物, 并将其应用于烯烃位置异构反应(Scheme 25). 该催化体系对烯丙基苯类的底物 **32** 有较高的反应活性, 可以得到反式为主的产物 **33**. 通过

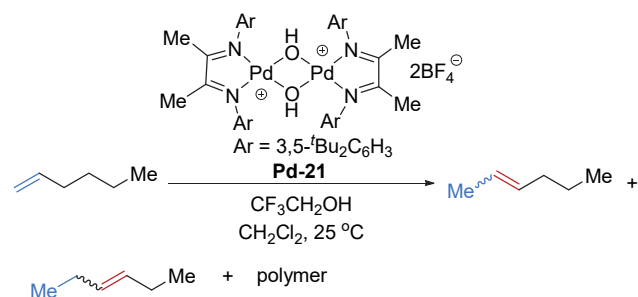


图式 25 Pd-19 催化的烯烃位置异构反应

Scheme 25 Pd-19 catalyzed alkene migratory isomerization

对该催化体系进行详细的机理探究, 作者排除了经由烯丙基钯中间体的机理, 认为反应经历了钯氢的插入和 β -氢消除过程. 反应中醇与二价钯 **Pd-19** 作用产生钯氢物种 **Pd-20** 和醛.

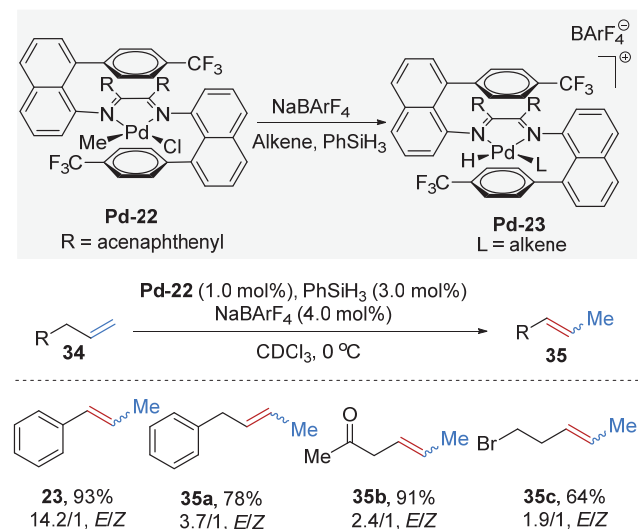
2012 年, Labinger 等^[46]发展了阳离子钯催化剂 **Pd-21** (Scheme 26), 该催化剂可以同时催化 1-己烯的位置异构反应和寡聚反应, 得到双键在不同位点的己烯及聚合的混合物.



图式 26 **Pd-21** 催化的烯烃位置异构反应

Scheme 26 **Pd-21** catalyzed alkene migratory isomerization

2017 年, Brookhart 和 Daugulis 等^[47]使用大位阻三明治型双亚胺配体配位的钯催化剂 **Pd-22** 在 NaBARf_4 ($\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$) 和 PhSiH_3 的作用下原位生成了阳离子钯氢 **Pd-23**, 该催化剂可以高效催化烯烃的位置异构反应 (Scheme 27). 尽管双键的顺反选择性控制不理想, 但该催化剂能够控制烷基取代端烯烃 **34** 的双键迁移位点得到 2-烯烃 **35**.

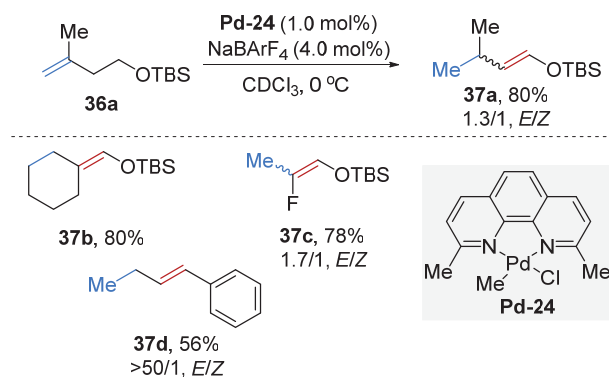


图式 27 **Pd-22/NaBARf₄** 催化的烯烃位置异构反应

Scheme 27 **Pd-22/NaBARf₄** catalyzed alkene migratory isomerization

同年, Brookhart 和 Daugulis 课题组^[48]利用钯催化的烯烃位置异构反应, 高效地实现了烯醇硅醚 **37** 的合成

(Scheme 28). 催化剂 **Pd-24** 在 NaBARf_4 的作用下原位生成阳离子钯物种, 催化底物烯烃 **36** 经过多步的双键迁移, 以良好至优秀的收率得到烯醇硅醚类化合物. 反应能够兼容长链烯烃及环状内烯烃 **37b**, 并能用于合成含氟烯醇硅醚化合物 **37c**. 除此之外, 4-苯基-1-丁烯(**37d**)也可以在该反应体系下异构产生双键与苯环共轭的产物.

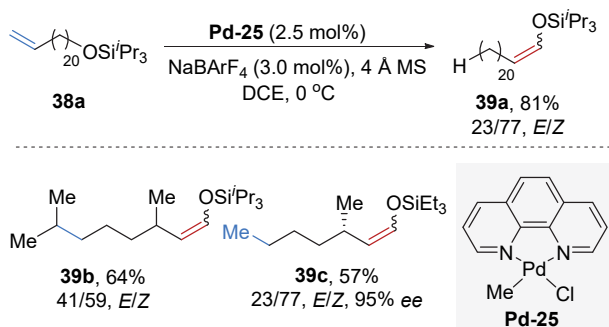


The yield was determined by ^1H NMR with an internal standard.

图式 28 **Pd-24/NaBARf₄** 催化的烯烃位置异构反应

Scheme 28 **Pd-24/NaBARf₄** catalyzed alkene migratory isomerization

2018 年, Kochi 等^[49]使用邻菲罗啉配位的甲基氯化钯(**Pd-25**)在 NaBARf_4 的作用下, 利用烯烃位置异构反应策略实现了烯醇硅醚的高效合成 (Scheme 29). 值得一提的是, 该催化体系能够实现多达 20 个碳原子长度的迁移异构过程(**39a**), 且反应亦可以将三取代内烯烃 **38b** 的双键异构至硅醚一侧, 生成目标化合物. 机理研究表明, 碳链上的手性在异构后可以得到保持(**39c**), 证明在迁移过程中 Pd-H 物种与烯烃配位不解离.



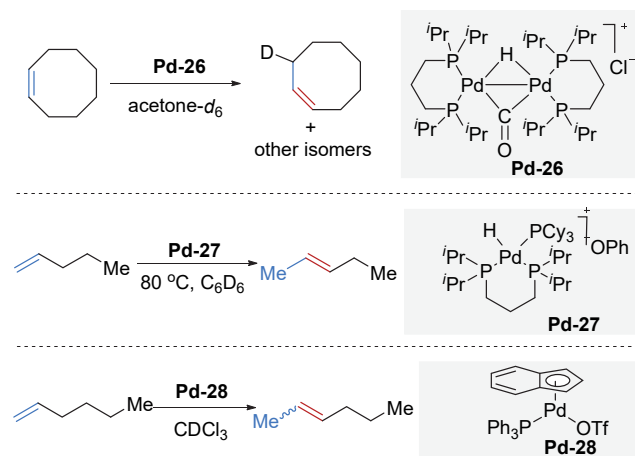
图式 29 **Pd-25/NaBARf₄** 催化的烯烃异构化反应

Scheme 29 **Pd-25/NaBARf₄** catalyzed alkene migratory isomerization

3.3 膦配体参与的烯烃位置异构反应

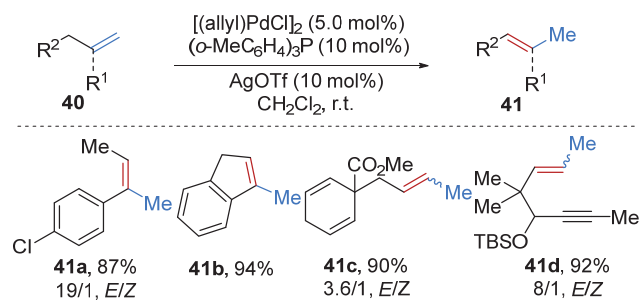
1994 年, Milstein 等^[50]发现烷基双膦配体配位的配合物 **Pd-26** 具有催化烯烃异构的能力. 在该配合物的作用下, 环辛烯在氘代丙酮中能不同位置氘代的环辛烯 (Scheme 30). 之后, Bunel 等^[51]研究了钯氢配合物

Pd-27 的性质, 证明该配合物具有催化 1-戊烯双键迁移的能力. 作者认为, 该反应通过烯烃插入阳离子钯氢物种后经 β -氢消除得到异构产物. 2006 年, Zargarian 课题组^[52]发现配合物 **Pd-28** 也能够催化 1-己烯得到 2-己烯.

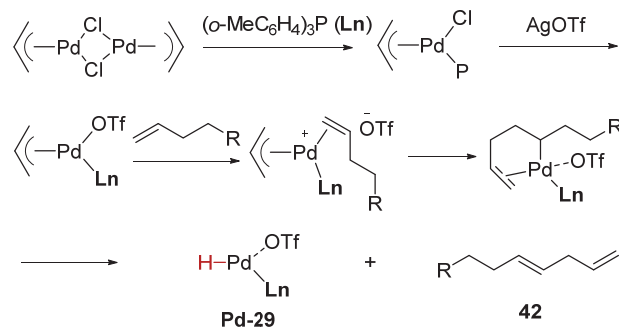


图式 30 **Pd-26**, **Pd-27** 和 **Pd-28** 催化的烯烃位置异构反应
Scheme 30 **Pd-26**, **Pd-27** and **Pd-28** catalyzed alkene migratory isomerization

RajanBabu 课题组^[53]在研究钯催化氢烯基化反应中意外发现了端烯的异构产物. 基于此, 该课题组^[54]于 2009 年利用 $[(\text{allyl})\text{PdCl}]_2/(o\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{P}/\text{AgOTf}$ 催化体系实现了烯烃的异构化反应(Scheme 31). 1,1-双取代的烯烃在该催化体系作用下能形成三取代的烯烃(**41a**), 环外双键可迁移至环内(**41b**). 此外, 该体系能够催化单取代的端位烯烃异构, 以优秀的产率和中等至良好的 *E/Z* 选择性生成 2-烯烃, 且没有过度异构产物的生成(**41c** 和 **41d**). 研究表明, 烯丙基氯化钯在膦配体作用下生成烯丙基阳离子钯中间体(Scheme 32), 随后与烯烃配位插入碳钯键, 通过 β -氢消除可以得到阳离子钯氢物种 **Pd-29** 和 1,4-双烯的副产物 **42**; 阳离子钯氢物种 **Pd-29** 是反应中的活性催化剂, 通过与烯烃插入和 β -氢消除实现烯烃的迁移过程.

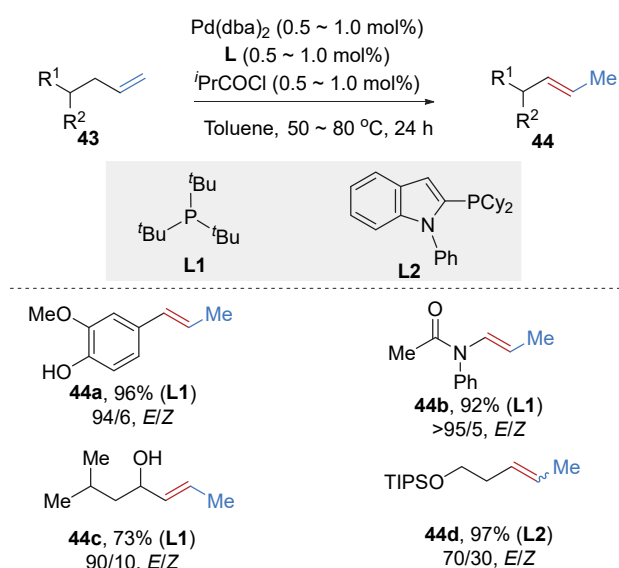


图式 31 $[(\text{allyl})\text{PdCl}]_2$ 催化的烯烃位置异构反应
Scheme 31 $[(\text{allyl})\text{PdCl}]_2$ catalyzed alkene migratory isomerization



图式 32 $[(\text{allyl})\text{PdCl}]_2$ 体系钯氢产生机制
Scheme 32 Generation of Pd-H intermediate from $[(\text{allyl})\text{PdCl}]_2$

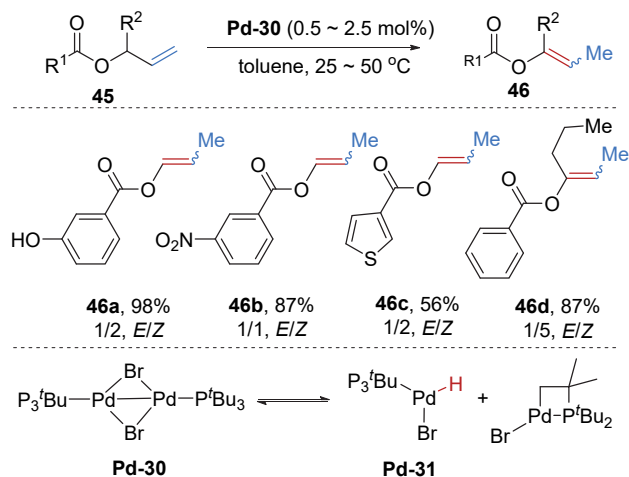
Lindhardt 和 Skrydstrup 等^[35]报道的 $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{P}^t\text{Bu}_3/\text{PrCOCl}$ 体系除了能够催化顺式烯烃异构至反式烯烃, 也能够实现端位烯烃的位置异构反应. 烯丙基苯 **43a**、*N*-烯丙基酰胺 **43b** 和高烯丙基醇 **43c** 都能得到异构一个位点的产物(Scheme 33). 与 RajanBabu 课题组报道的体系相比, 该反应具有更好的顺反选择性. 当底物中的醇羟基或被保护的醇羟基离双键相隔更远时会有过度异构产物生成. 通过配体优化, 使用配体(**L2**)能够抑制过度异构的发生, 得到单一异构产物 **44d**.



图式 33 $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{PrCOCl}$ 催化的烯烃位置异构反应
Scheme 33 $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{PrCOCl}$ catalyzed alkene migratory isomerization

受一价钯配合物 **Pd-30** 能在温和条件下形成二价钯氢^[55a]的启发, Gooßen 课题组^[55b-55e]2012 年将该一价钯催化剂应用于烯烃异构反应. 结果表明, 该催化剂能使烯丙醇酯异构生成丙烯醇酯类化合物(Scheme 34). 该催化体系官能团兼容性较好, 能够兼容醇(**46a**)、硝基(**46b**)以及杂环(**46c**), 但其顺反选择性并不理想. 该催

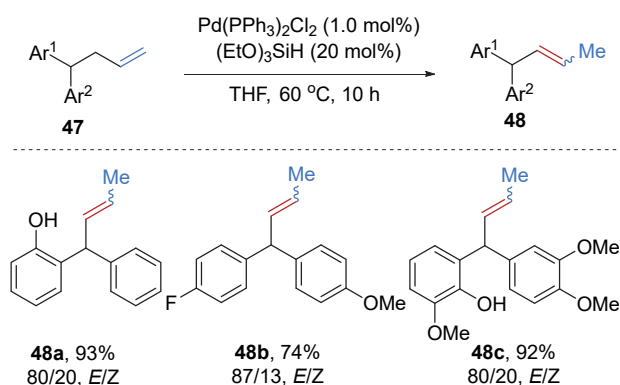
化体系也适用于二级烯丙酯底物(**46d**), 以中等到优秀的产率得到三取代丙烯酯衍生物。通过理论计算, 作者认为一价钯的配合物 **Pd-30** 原位产生的钯氢物种 **Pd-31** 为反应的活性物种。



图式 34 Pd-30 催化的烯烃位置异构反应

Scheme 34 Pd-30 catalyzed alkene migratory isomerization

2012 年, 徐利文课题组^[56]利用 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 催化体系实现了苯乙烷衍生物的顺反异构反应。在该反应的基础上, 该课题组进一步将该催化体系应用于端烯烃的位置异构化反应中, 实现了 4,4-双芳基-1-丁烯类化合物的烯烃位置异构反应(Scheme 35), 选择性中等到良好。值得一提的是, 天然产物 Cassumunin C 合成的关键中间体 **48c** 可以通过该策略以高达 92% 的产率, 80/20 的 *E/Z* 选择性合成。

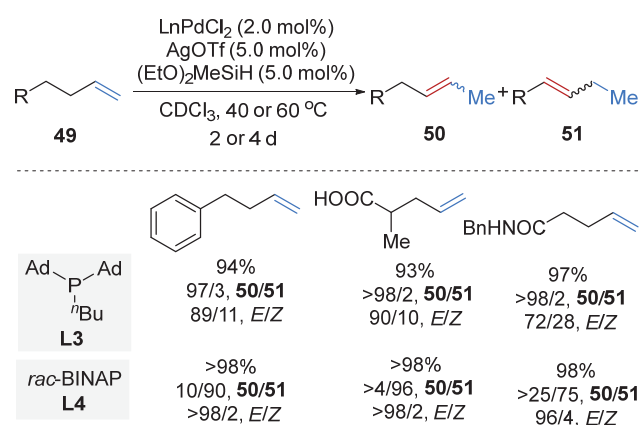


图式 35 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 催化的烯烃位置异构反应

Scheme 35 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/(\text{EtO})_3\text{SiH}$ catalyzed alkene migratory isomerization

2017 年, Lim 课题组^[57]使用 LnPdCl_2 配合物在 AgOTf 和 $(\text{EtO})_2\text{MeSiH}$ 的作用下原位生成的钯氢物种催化烯烃的位置异构反应(Scheme 36)。使用 **L3** 作为配体, 在 40 °C 下反应 2 d, 可以以最高大于 98/2 的 2-位选择

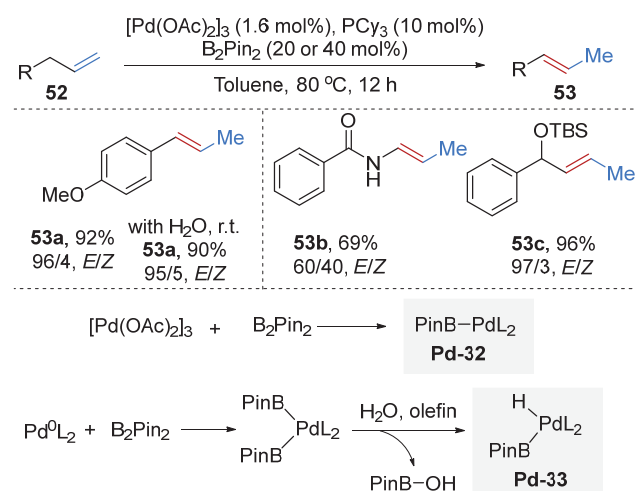
性得到目标内烯烃 **50**。延长反应时间该反应可以继续异构转化为热力学稳定的产物 **51**。此外, 配体对于反应活性具有较大的影响, 使用 *rac*-BINAP (**L4**)作为配体, 于 60 °C 下反应 4 d, 也能主要生成热力学稳定的产物 **51**。



图式 36 $\text{LnPdCl}_2/\text{AgOTf}/(\text{EtO})_2\text{MeSiH}$ 催化的烯烃位置异构反应

Scheme 36 $\text{LnPdCl}_2/\text{AgOTf}/(\text{EtO})_2\text{MeSiH}$ catalyzed alkene migratory isomerization

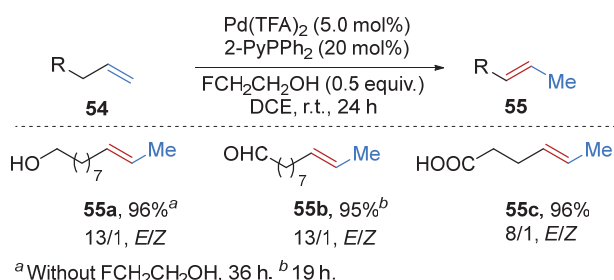
2017 年, Prabhu 课题组^[58]使用 $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3/\text{PCy}_3$ 体系在催化量硼酸酯或者硼烷的作用下实现了烯烃 **52** 位置异构反应(Scheme 37)。该反应可以兼容烯丙基苯、*N*-烯丙基酰胺(吡啶)和叔丁基二甲基硅烷基(TBS)保护的高烯丙醇等。有趣的是, 当体系中加入化学计量的水时, 该反应温度可降至室温, 且能够显著提高其催化效率。作者认为 $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3/\text{PCy}_3/\text{B}_2\text{Pin}_2$ 体系中产生 **Pd-32** 经历了烯丙基钯中间体的异构机理; 而在反应体系中加水后, 反应可以在温和条件下产生钯氢物种 **Pd-33**, 进而催化反应进行。



图式 37 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PCy}_3/\text{B}_2\text{Pin}_2$ 催化的烯烃位置异构反应

Scheme 37 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PCy}_3/\text{B}_2\text{Pin}_2$ catalyzed alkene migratory isomerization

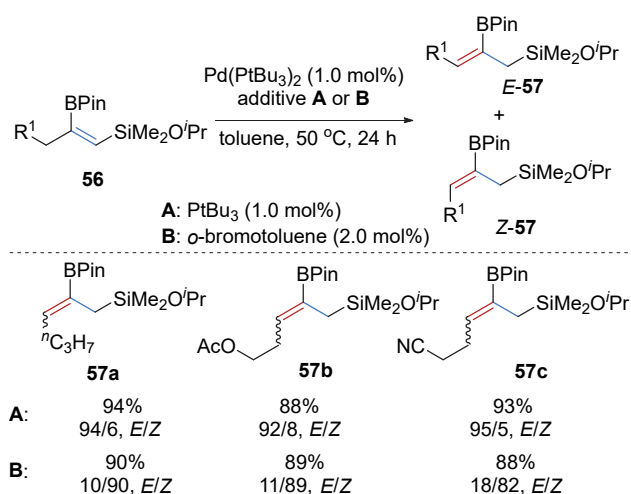
2020 年, 史一安课题组^[59]报道了 2-PyPPh₂ 作为配体的钯催化端烯的位置异构化反应(Scheme 38). 使用 FCH₂CH₂OH 作为氢源, 端烯 **54** 能以最高大于 20/1 的 *E/Z* 选择性得到 *E*-2-烯烃, 且仅有小于 5% 的其他位置异构体. 对底物范围进行考察发现该体系有较好的官能团兼容性, 可以兼容无保护的醇、醛、酸等官能团. 对照实验表明, 2-PyPPh₂ 配体和氢源均在该体系中起着至关重要的作用. 作者认为, 配体中吡啶取代基参与的烯丙基钯机理和 Pd-H 机理均有可能.



图式 38 Pd(TFA)₂/2-PyPPh₂/FCH₂CH₂OH 催化的烯烃位置异构反应

Scheme 38 Pd(TFA)₂/2-PyPPh₂/FCH₂CH₂OH catalyzed alkene migratory isomerization

2011 年, Ohmura 和 Sugimoto 等^[60]实现了 β -硼酸酯基烯基硅化合物 **56** 的位置异构化反应(Scheme 39). 该类底物在 Pd(P^{*t*}Bu₃)₂ 催化下通过双键异构可以高效合成 β -硼酸酯基烯丙基硅化合物 **57**. 核磁跟踪实验表明, 该异构反应首先产生 *E*-**57** 产物, 但随后异构化为 *Z* 式. 在反应体系中添加 1.0 mol% P^{*t*}Bu₃ 时会降低反应效率, 同时抑制 *E*-**57** 到 *Z*-**57** 的转化, 因而得到以 *E*-**57** 为主产物; 而以催化量的邻溴甲苯作为添加剂时, 会加速反应的进行, 主要得到 *Z* 式为主的产物.



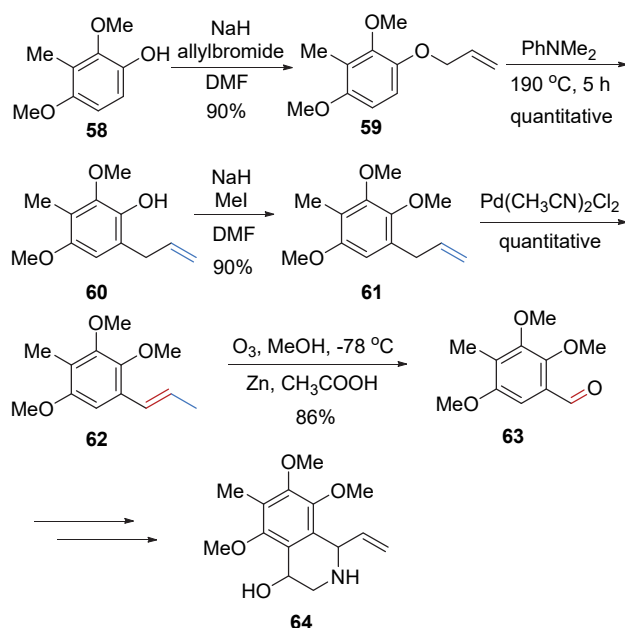
图式 39 Pd(P^{*t*}Bu₃)₂ 催化的 β -硼酸酯基烯基硅化合物位置异构反应

Scheme 39 Pd-catalyzed migratory isomerization of β -boryl-alkenylsilanes

4 钯催化的烯烃异构化在全合成中的应用

伴随着钯催化的烯烃异构化反应的发展, 越来越多的课题组尝试将该类反应应用于天然产物和药物分子的合成中.

通过异构反应将烯丙基转化为醛基也是一种比较高效的方法. 1984 年, Danishefsky 课题组^[61]由化合物 **58** 出发, 经过酚的烯丙基化与克莱森重排在芳环中引入烯丙基得到化合物 **60** (Scheme 40). 后将化合物 **60** 的酚羟基甲基化保护后使用 Pd(MeCN)₂Cl₂ 作催化剂以 100% 的产率异构得到 β -甲基苯乙烯类化合物 **62**. 接着经由臭氧氧化得到醛 **63**, 再经过多步转化得到合成抗生素紫霉素关键中间体四氢异喹啉醇 **64**.

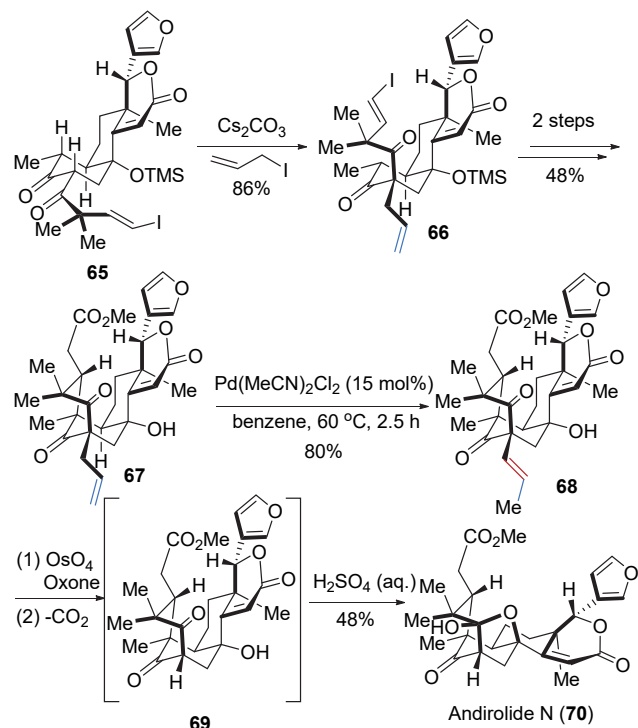


图式 40 四氢异喹啉醇 **64** 的合成路线

Scheme 40 Synthetic route to tetrahydroisoquinolinol **64**

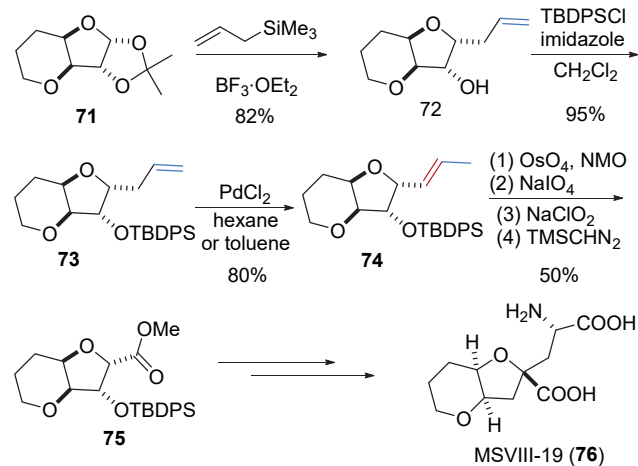
2017 年, Newhouse 等^[62]利用 Pd 催化的烯烃位置异构作为关键反应步骤, 实现了柠檬苦素 Andriolide N (**70**) 的全合成(Scheme 41). 在化合物 **65** 中引入烯丙基得到化合物 **66**, 随后经过两步转化后得到化合物 **67**. 从端烯 **67** 出发, 使用 PdCl₂(MeCN)₂ 作催化剂在苯中 60 °C 反应 2.5 h 可以以 80% 的产率得到丙烯基产物 **68**. 丙烯基化合物 **68** 进一步发生双键氧化断裂生成羧基, 脱羧生成化合物 **69**, 最终转化为目标产物 Andriolide N (**70**).

2017 年, Sartillo-Piscil 等^[63]改良了神经靶向抑制剂 MSVIII-19 (**76**) 的合成途径(Scheme 42), 利用钯催化的烯烃异构化反应实现了关键中间体 **75** 的高效合成. 从化合物 **71** 出发, 通过烯丙基化和叔丁基二苯基硅烷基 (TBDPS) 保护羟基得到中间体 **73**. 随后, 使用 PdCl₂ 作为催化剂, 将烯烃从端位选择性异构到 2 号位得到内烯



图式 41 Andiolide N (70) 的合成路线
Scheme 41 Synthetic route to Andiolide N (70)

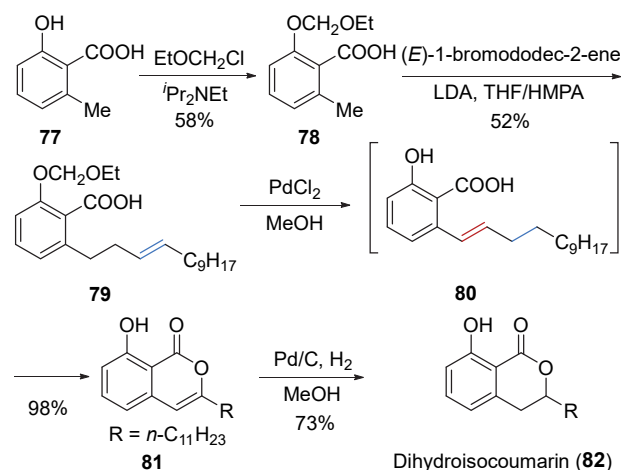
炔 74. 从 74 出发, 经过烯炔氧化成酸、酯化得到关键中间体 75. 多步转化可得到抑制剂 MSVIII-19 (76)^[64].



图式 42 MSVIII-19 (76) 的合成路线
Scheme 42 Synthetic routes to MSVIII-19 (76)

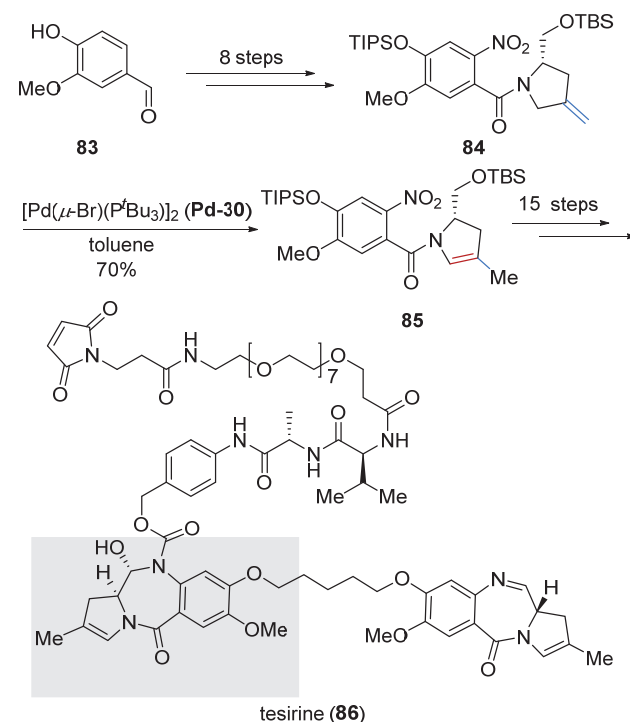
Shieh 和 Hou 小组^[43]使用自己发展的 PdCl_2 催化烯炔异构方法简便地合成了具有消炎活性的天然产物 dihydroisocoumarin (82) (Scheme 43). 以商业可得的 2-羟基-6-甲基苯甲酸为原料, 将酚羟基保护并通过 (*E*)-1-溴-2-十二烯的烯丙基化反应得到化合物 79, 之后使用自己发展的烯炔异构方法使双键从内烯炔出发迁移至与苯环共轭的位置并成环形成化合物 81, 最后经历一

步 Pd/C 还原得到目标产物.



图式 43 Dihydroisocoumarin (82) 的合成路线
Scheme 43 Synthetic routes to dihydroisocoumarin (82)

2019 年, Tiberghien 课题组^[65]在药物连接载体 Tesirine (86) 的合成中 (Scheme 44), 使用 Gooßen 的条件^[55b]成功实现了环外双键至环内双键的转化. 利用该反应作为关键反应之一, 他们将 Tesirine 的合成步骤从 29 步缩短至 24 步.



图式 44 Tesirine (86) 的全合成
Scheme 44 Total synthesis of tesirine (86)

5 结论与展望

烯炔的异构化反应可以从简单易得的原料出发, 高

效、高原子经济性地构建通过其他方式难以构建的内烯烃。本文综述了钌催化的烯烃顺反异构化反应和位置异构化反应。目前,金属钌可以高效实现苯乙烯衍生的内烯烃和1,2-双金属取代内烯烃的立体选择性的顺反异构化反应,得到热力学稳定的反式烯烃。通过催化体系的发展,金属钌催化剂也可以实现端位烯烃至2-烯烃、烯基醚、烯胺和苯乙烯衍生物等热力学稳定的内烯烃的位置选择性异构。伴随着钌催化烯烃顺反选择性和位置选择性反应的发展,越来越多的催化体系被化学家们应用于天然产物和药物分子的合成中,极大地提高了复杂分子的合成效率。尽管钌催化的烯烃异构反应已经取得了一定的发展,烯烃异构过程中的化学选择性和立体选择性的控制仍然极具挑战,反应效率、反应的官能团兼容性和底物范围仍然不理想。未来将重点关注发展更加简便、高效的催化体系,使用更低的催化剂载量,拓展烯烃异构化反应的底物适用范围和官能团兼容性,实现区域选择性和立体选择性双重控制,进一步发展其在合成中的应用。

References

- [1] Larsen, C. R.; Grotjahn, D. B. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes*, Eds.: Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Beller, M.; Paciello, R., 2017, Wiley, pp. 1365~1378.
- [2] (a) AlMaadeed, M. A.-A.; Krupa, I. *Polyolefin Compounds and Materials*, Springer, Heidelberg, 2016.
- (b) Severn, J. R.; Chadwick, J. C. *Tailor-Made Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- (c) Sauter, D. W.; Taoufik, M.; Boisson, C. *Polymers* 2017, 9, 185.
- (d) Guan, Z. B.; Popeney, C. S. *Top. Organomet. Chem.* 2009, 26, 179.
- (e) Flisak, Z.; Sun, W. H. *ACS Catal.* 2015, 5, 4713.
- (f) Makio, H.; Terao, H.; Iwashita, A.; Fujita, T. *Chem. Rev.* 2011, 111, 2363.
- (g) Collins, R. A.; Russell, A. F.; Mountford, P. *Appl. Petrochem. Res.* 2015, 5, 153.
- (h) Gibson, V. C.; Solan, G. A. *Top. Organomet. Chem.* 2009, 26, 107.
- (i) Mu, H.; Pan, L.; Song, D.; Li, Y. *Chem. Rev.* 2015, 115, 12091.
- (j) Chen, C. *Nat. Rev. Chem.* 2018, 2, 6.
- [3] (a) Besse, P.; Veschambre, H. *Tetrahedron* 1994, 50, 8885.
- (b) Johnson, R. A.; Sharpless, K. B. In *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Ed.: Ojima, I., Wiley-VCH, New York, 2000, pp. 229~280.
- (c) Bonini, C.; Righi, G. A. *Tetrahedron* 2002, 58, 4981.
- (d) Xia, Q.-H.; Ge, H.-Q.; Ye, C.-P.; Liu, Z.-M.; Su, K.-X. *Chem. Rev.* 2005, 105, 1603.
- (e) Adolfsson, H. In *Modern Oxidation Methods*, Ed.: Bäckvall, J.-E., Wiley-VCH, Weinheim, 2010, pp. 21~49.
- (f) De Faveri, G.; Ilyashenko, G.; Watkinson, M. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 1722.
- (g) Feng, X. Q.; Du, H. F. *Chin. J. Chem.* 2021, 39, 2016.
- [4] (a) Cerveny, L. *Catalytic Hydrogenation*, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- (b) Rylander, P. *The Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses*, Ed.: Rylander, P., Academic Press, Inc, San Diego, 1979, pp. 31~63.
- (c) Nishimura, S. *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, New York, 2001.
- (d) de Vries, J. G.; Elsevier, C. J. *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- (e) Xie, J.-H.; Zhou, Q.-L. *Acta Chim. Sinica* 2012, 70, 1427 (in Chinese).
- (谢建华, 周其林, 化学学报, 2012, 70, 1427.)
- (f) Zhao, D.; Candish, L.; Paul, D.; Glorius, F. *ACS Catal.* 2016, 6, 5978.
- (g) Seo, C. S. G.; Morris, R. H. *Organometallics* 2019, 38, 47.
- (h) Verendel, J. J.; Pamies, O. P.; Diéguez, M.; Andersson, P. G. *Chem. Rev.* 2014, 114, 2130.
- [5] (a) Cabri, W.; Candiani, I. *Acc. Chem. Res.* 1995, 28, 2.
- (b) de Meijere, A.; Meyer, F. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1995, 33, 2379.
- (c) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* 2000, 100, 3009.
- (d) Dounay, A. B.; Overman, L. E. *Chem. Rev.* 2003, 103, 2945.
- (e) Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 4442.
- (f) Polshettiwar, V.; Molnár, Á. *Tetrahedron* 2007, 63, 6949.
- (g) Le Bras, J.; Muzart, J. *Chem. Rev.* 2011, 111, 1170.
- (h) Ruan, J.; Xiao, J. *Acc. Chem. Res.* 2011, 44, 614.
- (i) McCartney, D.; Guiry, P. J. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 5122.
- (j) Sigman, M. S.; Werner, E. W. *Acc. Chem. Res.* 2012, 45, 874.
- (k) Wang, S.-S.; Yang, G.-Y. *Catal. Sci. Technol.* 2016, 6, 2862.
- (l) Roy, D.; Uozumi, Y. *Adv. Synth. Catal.* 2018, 360, 602.
- (m) Gao, S. Q.; Shi, L. L.; Chang, L.; Wang, B. L.; Fu, J. K. *Synthesis* 2021, 53, 861.
- [6] (a) Żukowska, K. *Olefin Metathesis: Theory and Practice*, Ed.: Grela, K., Wiley, New Jersey, 2014, pp. 39~73.
- (b) Basset, J. M.; Callens, E.; Riache, N. *Handbook of Metathesis*, Vol. 1, Eds.: Grubbs, R. H.; Wenzel, A. G., Wiley-VCH, Weinheim, 2015, pp. 33~70.
- (c) Copéret, C.; Berkson, Z. J.; Chan, K. W.; Silva, J. D. J.; Gordon, C. P.; Pucino, M.; Zhizhko, P. A. *Chem. Sci.* 2021, 12, 3092.
- [7] (a) Legnani, L.; Bhawal, B. N.; Morandi, B. *Synthesis* 2017, 776.
- (b) van der Vlugt, J. I. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 2302.
- (c) Müller, T. E.; Hultsch, K. C.; Yus, M.; Foubelo, F.; Tada, M. *Chem. Rev.* 2008, 108, 3795.
- (d) Müller, T. E.; Beller, M. *Chem. Rev.* 1998, 98, 675.
- (e) Huang, L.; Arndt, M.; Gooßen, K.; Heydt, H. H.; Gooßen, L. J. *Chem. Rev.* 2015, 115, 2596.
- (f) Wu, Z. Y.; Hu, M.; Li, J. X.; Wu, W. Q.; Jiang, H. F. *Org. Biomol. Chem.* 2021, 19, 3036.
- (g) Streiff, S.; Jérôme, F. *Chem. Soc. Rev.* 2021, 50, 1512.
- [8] (a) Carroll, A.; O'Sullivan, T. P.; Guiry, P. J. *Adv. Synth. Catal.* 2005, 347, 609.
- (b) Beletskaya, I.; Pelter, A. *Tetrahedron* 1997, 53, 4957.
- (c) Burgess, K.; Ohlmeyer, M. J. *Chem. Rev.* 1991, 91, 1179.
- (d) Vogels, C. M.; Westcott, S. A. *Curr. Org. Chem.* 2005, 9, 687.
- (e) Chen, J.; Lu, Z. *Org. Chem. Front.* 2018, 5, 260.
- (f) Chen, J.; Guo, J.; Lu, Z. *Chin. J. Chem.* 2018, 36, 1075.
- (g) Wen, H.; Liu, G.; Huang, Z. *Coord. Chem. Rev.* 2019, 386, 138.
- (h) Wei, D.; Darcel, C. *Chem. Rev.* 2019, 119, 2550.
- (i) Obligation, J. V.; Chirik, P. J. *Nat. Rev. Chem.* 2018, 2, 15.
- (j) Fan, W. W.; Li, L.; Zhang, G. Q. *J. Org. Chem.* 2019, 84, 5987.
- (k) Wang, X. J.; Wang, Y.; Huang, W.; Xia, C. G.; Wu, L. P. *ACS Catal.* 2021, 11, 1.
- [9] Zhou, C.; Mao, W. X. *Chem. Ind. Eng. Prog.* 2009, 28, 1313 (in Chinese).
- (周丛, 茅文星, 化工进展, 2009, 28, 1313.)
- [10] (a) Larionov, E.; Li, H.; Mazet, C. *Chem. Commun.* 2014, 50, 9816.
- (b) Liu, X. F.; Li, B.; Liu, Q. *Synthesis* 2019, 51, 1293.
- [11] (a) Casey, C. P.; Cyr, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 2248.
- (b) Tooley, P. A.; Arndt, L. W.; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 2422.
- (c) Reddy, M. R.; Periasamy, M. J. *Organomet. Chem.* 1995, 491, 263.

- (d) Crivello, J. V.; Kong, S. Q. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6745.
 (e) De Pasquale, R. J. *Synth. Commun.* **2006**, *10*, 225.
 (f) Jennerjahn, R.; Jackstell, R.; Piras, I.; Franke, R.; Jiao, H.; Bauer, M.; Beller, M. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 734.
 (g) Yu, X.; Zhao, H.; Li, P.; Koh, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18223.
- [12] (a) Karapinka, G. L.; Orchin, M. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4187.
 (b) Roos, L.; Orchin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5502.
 (c) McCormack, W. E.; Orchin, M. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 127.
 (d) Onishi, M.; Oishi, S.; Sakaguchi, M.; Takaki, I.; Hiraki, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 3925.
 (e) Onishi, M.; Hiraki, K.; Ishida, Y.; Dakeshita, K. *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 333.
 (f) Satyanarayana, N.; Periasamy, M. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 113.
 (g) Kobayashi, T.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Asian J. Org. Chem.* **2009**, *4*, 1078.
 (h) Punner, F.; Schmidt, A.; Hilt, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1270.
 (i) Schmidt, A.; Hilt, G. *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *9*, 2407.
 (j) Chen, C.; Dugan, T. R.; Brennessel, W. W.; Weix, D. J.; Holland, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 945.
 (k) Crossley, S. W.; Barabe, F.; Shenvi, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16788.
 (l) Schmidt, A.; Nodding, A. R.; Hilt, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 801.
 (m) Li, G.; Kuo, J. L.; Han, A.; Abuyuan, J. M.; Young, L. C.; Norton, J. R.; Palmer, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7698.
 (n) Liu, X.; Zhang, W.; Wang, Y.; Zhang, Z.-X.; Jiao, L.; Liu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6873.
 (o) Meng, Q.-Y.; Schirmer, T. E.; Katou, K.; König, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 5723.
 (p) Ai, W.; Zhong, R.; Liu, X.; Liu, Q. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2876.
- [13] (a) Kanai, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 203.
 (b) Tolman, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2994.
 (c) Kanai, H.; Kushi, K.; Sakanoue, K.; Kishimoto, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2711.
 (d) Bontempelli, G.; Daniele, S.; Schiavon, G.; Fiorani, M. *Transition Met. Chem.* **1987**, *12*, 292.
 (e) Bontempelli, G.; Fiorani, M.; Daniele, S.; Schiavon, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1987**, *40*, 9.
 (f) Bricout, H.; Mortreux, A.; Monflier, E. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 469.
 (g) Wille, A.; Tömm, S.; Frauenrath, H. *Synthesis* **1998**, 305.
 (h) Lochow, C. F.; Miller, R. G. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3020.
 (i) D'Aniello, M. J., Jr.; Barefield, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1474.
 (j) Zhang, J.; Gao, H.; Ke, Z.; Bao, F.; Zhu, F.; Wu, Q. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *231*, 27.
 (k) Wang, L.; Liu, C.; Bai, R.; Pan, Y.; Lei, A. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7923.
 (l) Weber, F.; Schmidt, A.; Röse, P.; Fischer, M.; Burghaus, O.; Hilt, G. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2952.
 (m) Halli, J.; Kramer, P.; Bechthold, M.; Manolikakes, G. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 3321.
 (n) Kapat, A.; Sperger, T.; Guven, S.; Schoenebeck, F. *Science* **2019**, *363*, 391.
- [14] (a) Hudson, B.; Taylor, P. C.; Webster, D. E.; Wells, P. B. *Discuss. Faraday Soc.* **1968**, *46*, 37.
 (b) McGrath, D. V.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3611.
 (c) Wakamatsu, H.; Nishida, M.; Adachi, N.; Mori, M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3966.
 (d) Hu, Y.-J.; Dominique, R.; Das, S. K.; Roy, R. *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 838.
 (e) Krompiec, S.; Pigulla, M.; Szczepankiewicz, W.; Bieg, T.; Kuznik, N.; Leszczynska-Sejda, K.; Kubicki, M.; Borowiak, T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7095.
 (f) Arisawa, M.; Terada, Y.; Nakagawa, M.; Nishida, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4732.
 (g) Arisawa, M.; Terada, Y.; Takahashi, K.; Nakagawa, M.; Nishida, A. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4255.
 (h) Hanessian, S.; Giroux, S.; Larsson, A. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5481.
 (i) Sharma, S. K.; Srivastava, V. K.; Jasra, R. V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *245*, 200.
 (j) Grotjahn, D. B.; Larsen, C. R.; Gustafson, J. L.; Nair, R.; Sharma, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9592.
 (k) Larsen, C. R.; Grotjahn, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10357.
 (l) Larsen, C. R.; Erdogan, G.; Grotjahn, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1226.
 (m) Paulson, E. R.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Pullman, D. P.; Sindewald, R. W.; Cooksy, A. L.; Grotjahn, D. B. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7217.
- [15] (a) K. Stille, J.; Becker, Y. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2139.
 (b) Sasson, Y.; Zoran, A.; Blum, J. *J. Mol. Catal.* **1981**, *11*, 293.
 (c) Tani, K.; Yamagata, T.; Akutagawa, S.; Kumobayashi, H.; Taketomi, T.; Takaya, H.; Miyashita, A.; Noyori, R.; Otsuka, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5208.
 (d) Bergens, S. H.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 958.
 (e) Alphonse, F. A.; Yudin, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11754.
 (f) Tsang, D. S.; Yang, S.; Alphonse, F.-A.; Yudin, A. K. *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 886.
 (g) Zhuo, L. G.; Yao, Z. K.; Yu, Z. X. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4634.
 (h) Yip, S. Y. Y.; Aïssa, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6870.
- [16] (a) Baudry, D.; Ephritikhine, M.; Felkin, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 694.
 (b) Yamamoto, Y.; Miyairi, T.; Ohmura, T.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 296.
 (c) Yamamoto, R.; Fujikawa, N.; Miyaura, N. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 2383.
 (d) Baxendale, I. R.; Lee, A. L.; Ley, S. V. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1850.
 (e) Neugnot, B.; Cintrat, J. C.; Rousseau, B. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3575.
 (f) Chianese, A. R.; Shaner, S. E.; Tendler, J. A.; Pudalov, D. M.; Shopov, D. Y.; Kim, D.; Rogers, S. L.; Mo, A. *Organometallics* **2012**, *31*, 7359.
 (g) Knapp, S. M. M.; Shaner, S. E.; Kim, D.; Shopov, D. Y.; Tendler, J. A.; Pudalov, D. M.; Chianese, A. R. *Organometallics* **2014**, *33*, 473.
 (h) Wang, Y.; Qin, C.; Jia, X.; Leng, X.; Huang, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 1614.
- [17] (a) Smidt, J.; Hafner, W.; Jira, R.; Sedlmeier, J.; Sieber, R.; Rüttinger, R.; Kojer, H. *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 176.
 (b) Smidt, J.; Hafner, W.; Jira, R.; Sieber, R.; Sedlmeier, J.; Sabel, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1962**, *1*, 80.
 (c) Jira, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9034.
- [18] Matsuura, R.; Karunananda, M. K.; Liu, M.; Nguyen, N.; Blackmond, D. G.; Engle, K. M. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 4239.
- [19] Harrod, J. F.; Chalk, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1776.
- [20] Cramer, R.; Lindsey, R. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3534.
- [21] (a) Cruikshank, B.; Davies, N. R. *Aust. J. Chem.* **1966**, *19*, 815.
 (b) Davies, N. R.; Dimichiel, A. D.; Pickle, V. A. *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 385.
 (c) Cruikshank, B.; Davies, N. R. *Aust. J. Chem.* **1973**, *26*, 1935.
- [22] (a) Sen, A.; Lai, T. W. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4036.
 (b) Sen, A.; Lai, T. W. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3257.
- [23] (a) Davies, N. R. *Aust. J. Chem.* **1964**, *17*, 212.
 (b) Davies, N. R. *Nature* **1964**, *201*, 490.
- [24] Harrod, J. F.; Chalk, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3491.
- [25] Bingham, D.; Hudson, B.; Webster, D. E.; Wells, P. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1521.
- [26] Fan, J. M.; Wan, C. F.; Wang, Q.; Gao, L. F.; Zheng, X. Q.; Wang,

- Z. Y. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 3168.
- [27] Ullah, A.; Zhang, S.; Bao, M. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 1278.
- [28] Harrod, J. F.; Chalk, A. J. *Nature* **1965**, 205, 280.
- [29] Canovese, L.; Santo, C.; Visentin, F. *Organometallics* **2008**, 27, 3577.
- [30] Tan, E. H. P.; Lloyd-Jones, G. C.; Harvey, J. N.; Lennox, A. J. J.; Mills, B. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 9602.
- [31] Giles, R. G. F.; Son, V. R. L.; Sargent, M. V. *Aust. J. Chem.* **1990**, 43, 777.
- [32] Yu, J.; Gaunt, M. J.; Spencer, J. B. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 4627.
- [33] Kim, I. S.; Zee, O. P.; Jung, Y. H. *Org. Lett.* **2006**, 8, 4101.
- [34] Kim, I. S.; Dong, G. R.; Jung, Y. H. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5424.
- [35] Gauthier, D.; Lindhardt, A. T.; Olsen, E. P. K.; Overgaard, J.; Skrydstrup, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7998.
- [36] (a) Bai, X. F.; Xu, L. W.; Zheng, L. S.; Jiang, J. X.; Lai, G. Q.; Shang, J. Y. *Chem.-Eur. J.* **2012**, 18, 8174.
(b) Xu, L. W.; Chen, X. H.; Shen, H.; Deng, Y.; Jiang, J. X.; Jiang, K. Z.; Lai, G. Q.; Sheng, C. Q. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 290.
- [37] Ohmura, T.; Oshima, K.; Sugimoto, M. *Chem. Commun.* **2008**, 1416.
- [38] Albéniz, A. C.; Espinet, P. Lin Y. S. *Organometallics* **1996**, 15, 5010.
- [39] Mirza-Aghayan, M.; Boukherroub, R.; Bolourtchian, M.; Ho-seini, M.; Tabar-Hydar, K. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 678, 1.
- [40] (a) Tkach, V. S.; Suslov, D. S.; Gomboogiiin, M.; Ratovskii, G. V.; Shmidt, F. K. *Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.)* **2006**, 79, 85.
(b) Gomboogiiin, M.; Tkach, V. S.; Shmidt, F. K. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2004**, 83, 337.
- [41] Nishiwaki, N.; Kamimura, R.; Shono, K.; Kawakami, T.; Na-kayama, K.; Nishino, K.; Nakayama, T.; Takahashi, K.; Nakamura, A.; Hosokawa, T. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 3590.
- [42] Jung, M. E.; Lee, G. S.; Pham, H. V.; Houk, K. N. *Org. Lett.* **2014**, 16, 2382.
- [43] Chuc, L. T. N.; Chen, C. S.; Lo, W. S.; Shen, P.-C.; Hsuan, Y. C.; Gavin Tsai, H. H.; Shieh, F. K.; Hou, D. R. *ACS Omega* **2017**, 2, 698.
- [44] Murai, M.; Nishimura, K.; Takai, K. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 2769.
- [45] Spallek, M. J.; Stockinger, S.; Goddard, R.; Trapp, O. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 1466.
- [46] Winston, M. S.; Oblad, P. F.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 9822.
- [47] Kocen, A. L.; Klimovica, K.; Brookhart, M.; Daugulis, O. *Organometallics* **2017**, 36, 787.
- [48] Kocen, A. L.; Brookhart, M.; Daugulis, O. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 10010.
- [49] Yamasaki, Y.; Kumagai, T.; Kanno, S.; Kakiuchi, F.; Kochi, T. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 9322.
- [50] Portnoy, M.; Milstein, D. *Organometallics* **1994**, 13, 600.
- [51] Perez, P. J.; Calabrese J. C.; Bunel, E. E. *Organometallics* **2001**, 20, 337.
- [52] Sui-Seng, C.; Groux, L. F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2006**, 25, 571.
- [53] RajanBabu, T. V. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2845.
- [54] Lim, H. J.; Smith, C. R.; RajanBabu, T. V. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 4565.
- [55] (a) Barrios-Landeros, F.; Carrow, B. P.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5842.
(b) Mamone, P.; Grünberg, M. F.; Fromm, A.; Khan, B. A.; Gooßen, L. J. *Org. Lett.* **2012**, 14, 3716.
(c) Ohlmann, D. M.; Tschäuder, N.; Stockis, J.-P.; Gooßen, K.; Dierker, M.; Gooßen, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13716.
- [56] Bai, X.-F.; Song, T.; Deng, W.-H.; Wei, Y.-L.; Li, L.; Xia, C.-G.; Xu, L.-W. *Synlett* **2014**, 25, 417.
- [57] Ahn, H.; Son, I.; Lee, J.; Lim, H. J. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, 6, 335.
- [58] Ojha, D. P.; Gadde, K.; Prabhu, K. R. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 4859.
- [59] Ren, W. L.; Sun, F.; Chu, J. X.; Shi, Y. A. *Org. Lett.* **2020**, 22, 1868.
- [60] Ohmura, T.; Oshima, K.; Sugimoto, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 12501.
- [61] Danishefsky, S.; O'Neill, B. T.; Taniyama, E.; Vaughan, K. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4199.
- [62] Schuppe, A. W.; Newhouse, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 631.
- [63] Sánchez-Eleuterio, A.; Mastranzo, V. M.; Quintero, L.; Sartillo-Piscil, F. *Org. Chem.* **2017**, 14, 261.
- [64] Sasaki, M.; Maruyama, T.; Sakai, R.; Tachibana, K. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3195.
- [65] (a) Campbell, A. D.; Tomasi, S.; Tiberghien, A. C.; Parker, J. S. *Org. Process Res. Dev.* **2019**, 23, 2543.
(b) Tiberghien, A. C.; Levy, J.-N.; Masterson, L. A.; Patel, N. V.; Adams, L. R.; Corbett, S.; Williams, D. G.; Hartley, J. A.; Howard, P. W. *ACS Med. Chem. Lett.* **2016**, 7, 983.

(Zhao, C.)