

咪唑离子官能化的 HG-II 型手性钌催化剂的制备及其催化的
不对称烯烃复分解反应

李 涛^a 刘 艺^a 白 雪^a 周遵军^a 左 鹏^a
麻妙锋^a 仲崇民^{*,a} 左亚杰^{*,b}
(^a 西北农林科技大学化学与药学院 陕西杨凌 712100)
(^b 西北农林科技大学资源环境学院 陕西杨凌 712100)

摘要 钌催化的烯烃复分解反应的产率以及立体选择性主要决定于配体的性质. 在手性 HG-II 型催化剂的 Hoveyda 配体上修饰一个咪唑离子官能团, 并考察了所得催化剂在不对称关环复分解(ARCM)和不对称开环交叉烯烃复分解(AROCM)反应中的活性和立体选择性. 结果表明, 在 ARCM 反应中离子官能团的修饰与否对反应结果没有显著影响; 在 AROCM 反应中, 离子官能团的修饰对催化剂的活性没有影响, 但对某些产物的 *E/Z* 选择性和 *ee* 值有较明显的影响. 离子修饰使有些底物生成产物的 *E/Z* 值和 *ee* 值都有提高, 但对另一些底物则没有显著影响. 因此, 在 AROCM 反应中可以考虑用咪唑修饰的 Hoveyda 配体作为提高反应立体选择性的一个手段.

关键词 咪唑离子; GH-II 型钌催化剂; 手性钌催化剂; 不对称开环交叉烯烃复分解; Hoveyda 配体

Preparation of Imidazolium Ion Functionalized HG-II Chiral
Ruthenium Catalysts and Their Catalytic Performance in
Asymmetric Olefin Metathesis

Li, Tao^a Liu, Yi^a Bai, Xue^a Zhou, Zunjun^a Zuo, Peng^a
Ma, Miaofeng^a Zhong, Chong-Min^{*,a} Zuo, Ya-Jie^{*,b}

(^a College of Chemistry and Pharmacy, Northwest Agriculture and Forestry University, Yangling, Shannxi 712100)

(^b College of Natural Resources and Environment, Northwest Agriculture and Forestry University, Yangling, Shannxi 712100)

Abstract The yield and stereoselectivity of the ruthenium-catalyzed olefin metathesis reaction are mainly determined by the nature of the ligands. In this study, two chiral HG-II ruthenium catalysts with imidazolium ion functionalized Hoveyda ligands were prepared, and their activity and stereoselectivity in the symmetric ring-closure metathesis (ARCM) and asymmetric ring-opening cross-olefin metathesis (AROCM) reactions were investigated. The results show that the modification of the Hoveyda ligands by ionic functional group produced no significant effect on ARCM reaction. For AROCM reaction, the ionic modification of the Hoveyda ligands shows an obvious improvement on both the *E/Z* selectivity and *ee* value for some products. Therefore, in the AROCM reaction, the Hoveyda ligands modified with imidazolium ion can be considered as a means to improve the stereoselectivity of the reaction.

Keywords imidazolium ion; GH-II ruthenium catalysts; chiral ruthenium catalysts; asymmetric ring opening cross metathesis; Hoveyda ligands

手性钌配合物催化的不对称烯烃复分解反应是制备光学活性烯烃的重要方法之一^[1-2]. 为提高催化剂的对映选择性以及不对称开环交叉复分解(AROCM)等反

应的 *E/Z* 选择性, 人们从不同的角度开发了多种新的手性钌催化剂. 第一个用于不对称烯烃复分解的手性钌催化剂是 Grubbs 等^[3]在 2001 年报道的 G-II 型配合物(图

* Corresponding authors. E-mail: zhongcm@nwsuaf.edu.cn; 641935795@qq.com

Received November 9, 2021; revised January 10, 2022; published online March 21, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21673183).

国家自然科学基金(No. 21673183)资助项目.

1, b), Grubbs 在氮杂环卡宾(NHC)的环骨架上引入手性中心, 考察了 *N*-芳环上取代基对催化剂性能的影响. 该催化剂对三烯不对称关环复分解(ARCM)反应的对映选择性显著依赖于底物结构, 使用添加剂 NaI 时个别产物的 *ee* 值达到 90%. 通过对取代基的优化, Grubbs 等获得了对 ARCM^[4]和 AROCM^[5]反应有优异对映选择性的催化剂^[6]. Grubbs 等还采用外消旋体拆分的方法, 使用手性试剂将非手性 NHC 配体 N 原子上有金刚烷取代基的外消旋钌配合物拆分成光学活性的催化剂, 该催化剂对 AROCM 反应不仅有很高的对映选择性, 也有比较好的 *Z*-选择性. Hoveyda 等则主要是通过使用轴手性 *N*-芳基来提高催化剂性能. 在非手性 NHC 配体的氮原子上连上手性的联苯基取代基, 得到的手性 HG-II 型钌催化剂对几个 AROCM 反应表现了极高的 *E*-选择性($E/Z > 98:2$)和对映选择性(高达 98% *ee*), 并且反应完后催化剂可以回收再使用^[7]. 通过在 Hoveyda 配体的 O 原子邻位修饰 Ph 基团, Hoveyda 等^[8]进一步提高了催化剂的适用范围(图 1, c). 这一结果表明, 对 Hoveyda 配体的结构改变也可以提高催化剂的性能. Hoveyda 等采用 Grubbs 的手性 NHC 骨架和 *N*-联苯基取代基得到的手性钌催化剂, 对 AROCM 反应表现了很高的活性和对映体选择性^[9-11]. Collins 等^[12-14]则主要以 Grubbs 和 Hoveyda 的工作为基础, 合成了一些手性 NHC 骨架的钌催化剂, 以及一些手性 NHC 骨架的 *N*-烷基手性钌催化剂^[15-16]. Grisi 等则以 Grubbs 的手性 NHC 杂环骨架为基础, 制备了一些不对称的 *N*-芳基 *N*-烷基^[17-18]和双 *N*-烷基^[19]手性钌催化剂, 但大多数催化剂的对映选择性不高. Grisi 等^[20]还以手性的一级胺为手性源, 制备了一些手性中心位于 *N*-侧链的钌催化剂, 但催化剂的 *E/Z* 选择性和对映选择性都不高. 除了以 1,2-二苯基乙二胺为手性源制备含 2 个手性中心的 NHC 配体外, Blechert 等报道了以天然^[21]或合成氨基酸^[22]为手性源合成杂环上仅有 1 个手性中心的 NHC 配体(图 1, d), 其中以天然氨基酸为手性源制备的手性钌催化剂在 AROCM 反应中表现了优异的 *E/Z* 选择性($E:Z > 20:1$). Lemcoff 等^[23]用手性氨基酸根离子取代 HG-II 催化剂中的 Cl 离子, 所得催化剂对 AROCM 和 ARCM 反应都有较高的催化活性, 但对映选择性很低(<20%).

以上分析表明, 手性钌催化剂的活性和立体选择性受钌原子周围的手性 NHC 配体、Hoveyda 配体以及阴离子配体的立体结构和电子结构的影响. 尽管有些催化剂在某些底物的复分解反应中已经表现了优异的催化性能, 但还没有普适性的手性钌催化剂, 因此有必要进行更深入的研究. 在以往的研究中通过咪唑离子官能化的 Hoveyda 配体, 将 HG-II 型钌催化剂负载到磁性纳米

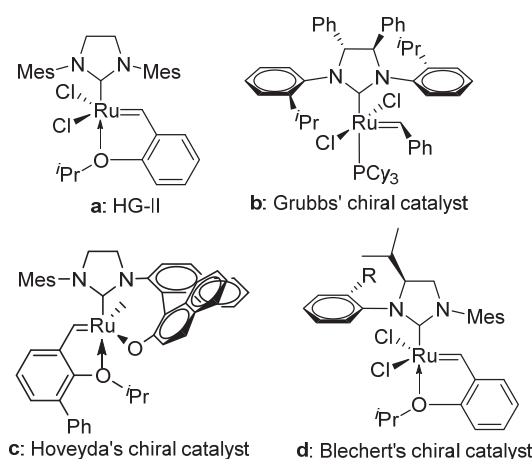


图 1 一些典型的钌复分解催化剂
Figure 1 Some typical ruthenium metathesis catalysts

粒子上^[24-25], 发现离子官能化能显著提高催化剂的活性. 在随后的研究中用咪唑离子官能化的羧酸根离子取代 HG-II 催化剂中的 Cl⁻离子^[26], 但所得催化剂相对于 HG-II 催化剂(图 1, a), 在交叉复分解(CM)反应中并没有改善 *E/Z* 的选择性. 在本项工作中, 用咪唑离子官能化的 Hoveyda 配体制备了手性 NHC 杂环骨架上分别含 1 个手性中心和 2 个手性中心的 HG-II 型催化剂 1 和 2(图 2), 并将二者用于催化 ARCM 和 AROCM 反应, 比较了它们与结构相似但不含咪唑离子的催化剂 3 和 4(图 2)的 *E/Z* 选择性和对映选择性.

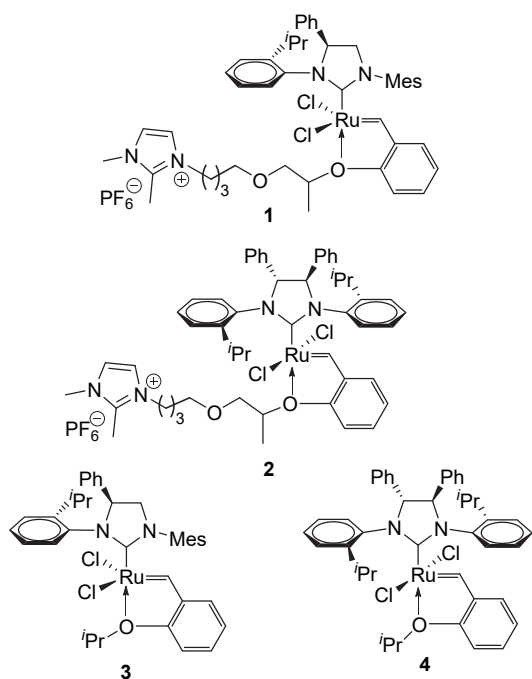


图 2 本工作合成的 HG-II 型手性钌配合物
Figure 2 HG-II type ruthenium complexes synthesized in this work

1 结果与讨论

1.1 催化剂的合成

NHC 配体骨架上有一个手性中心的咪唑盐前体 **13**^[27]按照 Scheme 1 所示的方案合成^[22]. 以(*R*)-苯甘氨酸 **6** 为手性原料, 在 CuI 的催化下与 **7** 发生 C—N 偶联生成化合物 **8**. 化合物 **8** 不需要经硅胶柱色谱分离提纯, 直接被 LiAlH₄ 还原, 并以 20% 的产率生成氨基醇 **9** (2 步产率). **8** 也可以用硅胶柱层析法分离出来, 产率为 21%. 化合物 **9** 在吡啶的存在下与 SOCl₂ 反应, 以 56% 的产率生成 **10**, 再在 RuCl₃·H₂O 的催化下被 NaIO₄ 氧化, 以 97% 的产率生成 **11**. **11** 经亲核取代反应和关环反应最终生成目标产物 **13**.

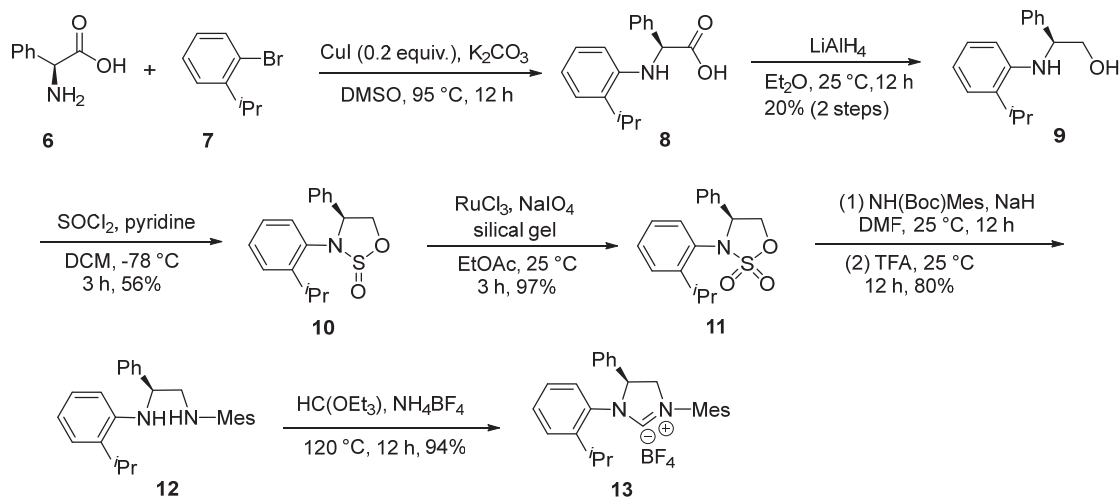
Hoveyda 配体上有咪唑离子修饰的手性钌催化剂 **1** 按照 Scheme 2 所示的方案合成. 在 K[OC(CF₃)₂Me] 的作用下, **13** 与 Grubbs I 催化剂反应生成手性的 Grubbs II 型催化剂 **14**. **14** 再与 **5** 反应最终生成咪唑离子修饰的 HG II 型手性催化剂 **1**. 其中化合物 **5** 参照文献合成. 在催化剂 **14** 的合成中, 使用 KHMDS 也能够得到产物 **14**, 但是产率低; 使用叔丁醇钾与叔丁醇钠等碱, 并不能得到产物.

与 **1** 对应的不含咪唑离子的新 HG II 型催化剂 **3** 按照 Scheme 3 所示方案合成, 使用 K[OC(CF₃)₂Me] 能够得到产物, 但是产率低.

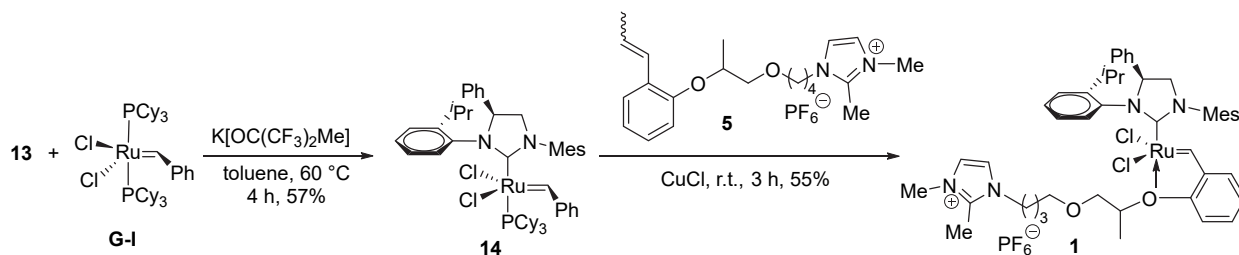
分子内含有 2 个手性中心的 HG II 型手性催化剂 **2** 和 **4** 分别参照化合物 **1** 和 **3** 的方法合成(Scheme 4). 其中化合物 **15** 和 **16** 根据文献[4]合成. 在催化剂 **4** 的合成中, 使用 K[OC(CF₃)₂Me] 能够得到产物, 但是产率低.

1.2 手性钌催化剂 **1**~**4** 催化的不对称三烯关环复分解反应(ARCM)

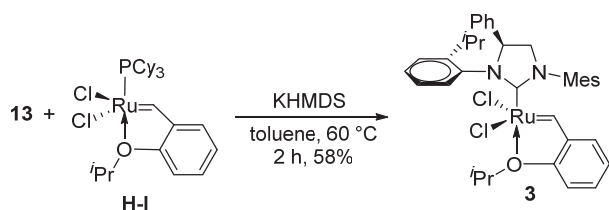
催化剂 **1**~**4** 催化 **17a** 和 **17b** 关环反应的产率范围是 93%~98%, 表明这些催化剂有相近的催化活性. 催化剂 **3**, **1** 催化 **17a** 生成 **18a** 反应的 *ee* 值均为 11%(表 1, Entries 1, 2), 催化 **17b** 关环生成 **18b** 的 *ee* 值也基本相同(Entries 3, 4). 这一结果表明手性 HG-II 型催化剂的对映选择性决定于 NHC 配体的结构, 与 Hoveyda 配体上是否有咪唑离子修饰无关, 表明催化循环中 Hoveyda 配体脱离了金属中心. 催化剂 **4** 与 **2** 催化 **17a** 生成 **18a** 的 *ee* 值均是 35%(Entries 5, 6), 催化 **17b** 生成 **18b** 的 *ee* 值在分析误差范围内也是相同的(Entries 7, 8). 在 *E*-构型的三烯 **17a** 的关环复分解反应中, C₂ 对称的 NHC 生成的催



图式 1 手性咪唑盐 **13** 的合成
Scheme 1 Synthesis of chiral imidazolinium **13**



图式 2 咪唑盐修饰的手性催化剂 **1** 的合成
Scheme 2 Synthesis of imidazolinium-tagged chiral catalyst **1**

图式 3 催化剂 **3** 的合成Scheme 3 Synthesis of chiral catalyst **3**

化剂 **2** 和 **4** 比 C_1 对称的 NHC 生成的催化剂 **1** 和 **3** 有更好的不对称诱导效果. 根据 Cavallo 等^[28]的理论计算模型理解二者不对称诱导的差异(图 3). 在催化剂的不对称诱导模型中, **2** 的优势过渡态(favored TS)有 2 个优势的四分之一象限, 而 **1** 的优势过渡态中仅有 1 个优势的四分之一象限, 因此 **2** 能产生更好的不对称诱导.

1.3 手性钌催化剂 **1~4** 催化的不对称开环交叉复分解反应(AROCM)

表 2 列出了催化剂 **1~4** 催化的环状烯烃 **19a** 与苯乙烯(**20a**)及苯乙烯衍生物(**20b**, **20c**)之间, 以及 **19b** 与

表 1 催化剂 **1~4** 催化的不对称三烯关环复分解反应^a
Table 1 Asymmetric ring-closing metathesis catalyzed by **1~4**

Entry	Substrate	Product	Catalyst	<i>ee</i> ^b /%	Yield ^c /%
1	17a	18a	3	11	98
2	17a	18a	1	11	98
3	17b	18b	3	5	94
4	17b	18b	1	3	93
5	17a	18a	4	35	95
6	17a	18a	2	35	96
7	17b	18b	4	40	95
8	17b	18b	2	39	95

^a **1~4**, 0.04 equiv.; temperature 40 °C; substrate, 0.1 mmol; CH₂Cl₂, 2 mL.

^b *ee* values were determined by HPLC with a chiral liquid chromatography column Chiralpak IG. ^c Isolated yields.

苯乙烯之间发生 AROCM 反应的产率、*E*-产物的 *ee* 值及反应的 *E/Z* 选择性. 在 **19a** 与 **20a** 的反应中, 官能化的催化剂 **3** 的催化反应产物的 *Z/E* 选择性和对映选择性

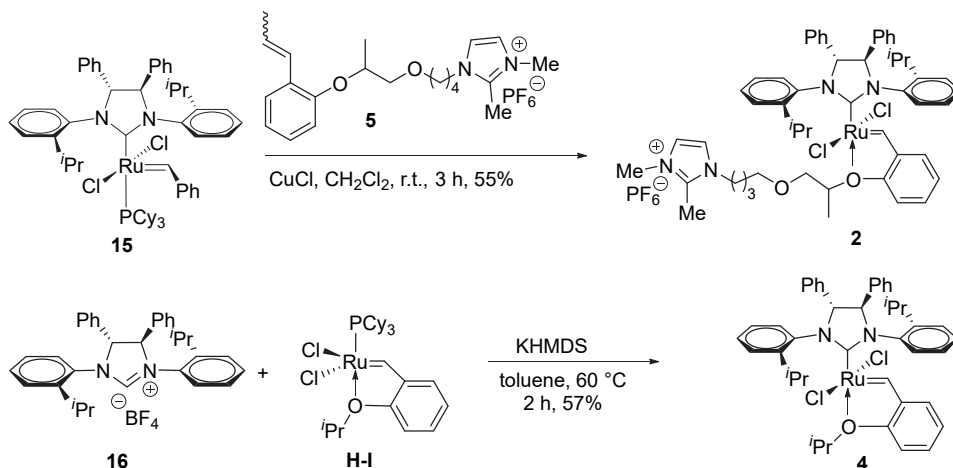
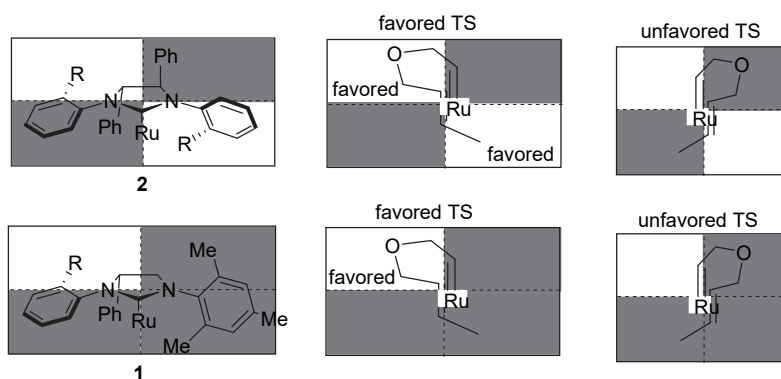
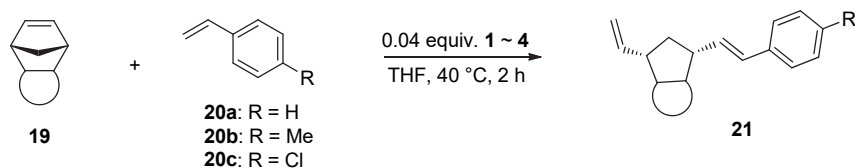
图式 4 手性催化剂 **2** 和 **4** 的合成Scheme 4 Synthesis of chiral catalysts **2** and **4**图 3 催化剂 **1** 和 **2** 在 AROCM 反应中不对称诱导的差异Figure 3 Difference of asymmetric induction for **1** and **2** catalyzed AROCM reaction

表 2 手性钌催化剂 **1**~**4** 催化的不对称开环交叉复分解反应^a
 Table 2 Asymmetric ring-opening cross metathesis catalyzed by **1**~**4**



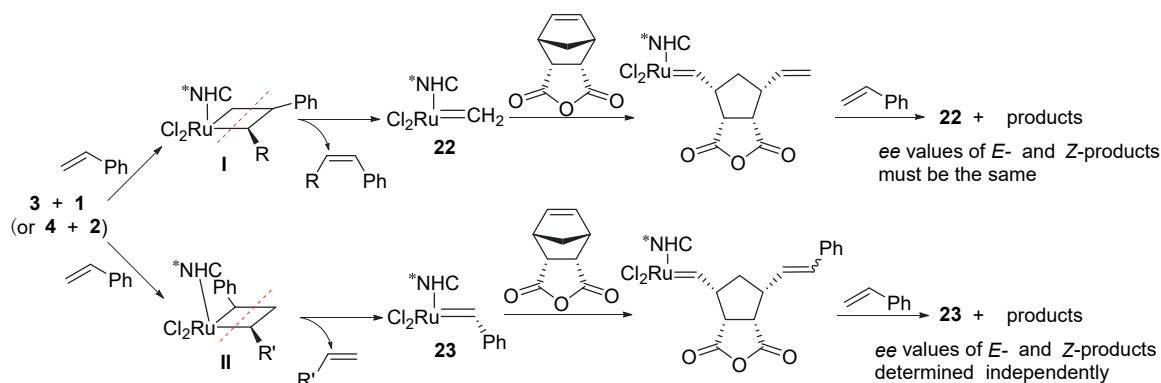
Entry	Substrate	Product	Catalyst	<i>ee</i> ^b /%	Yield ^c /%	<i>Z</i> : <i>E</i> ^d
1			3	11	98	5 : 95
2			1	7	98	23 : 77
3			4	21	97	26 : 74
4			2	22	97	11 : 89
5			3	9	96	5 : 95
6			1	15	92	3 : 97
7			4	9	95	5 : 95
8			2	19	97	2 : 98
9			3	65	97	3 : 97
10			1	45	98	2 : 98
11			4	27	96	2 : 98
12			2	50	95	2 : 98
13			3	7	97	17 : 83
14			1	7	98	17 : 83
15			4	27	98	13 : 87
16			2	25	96	10 : 90

^a Catalyst, 0.04 equiv.; substrate, 0.01 mmol; THF, 2 mL; temperature, 40 °C. ^b Determined by HPLC with a chiral liquid chromatography column Chiralpak IG. ^c Isolated yields. ^d Measured by ¹H NMR.

均高于催化剂 **1** (Entries 1, 2). 与催化剂 **3** 和 **1** 不同的是, 官能化催化剂 **4** 和 **2** 所催化反应的对映选择性(*ee* 值)差别不大, 并且 **4** 催化反应的 *Z/E* 选择性低于 **2** 催化的反应(Entry 3, 4). 催化剂 **3**、**1** 和 **4**、**2** 催化 **19a** 生成 **21ab** 和 **21ac** 的反应中, 官能化的催化剂(**3** 和 **4**)和相应没有官能化的催化剂(**1** 和 **2**)有相似的 *E/Z* 选择性, 但催化反应的对映选择性存在显著差异(Entries 5~8). 而在 **19b** 生成 **21ba** 的催化反应中, 官能化的催化剂(**3** 和 **4**)和相应没有官能化的催化剂(**1** 和 **2**)在对映选择性和 *E/Z* 选择性上都是相似的(Entries 13~16). 这些实验结果表明, **1**~**4** 催化的 AROCM 反应的对映选择性和 *E/Z* 选择性受催化剂 Hoveyda 配体上咪唑离子官能团的影响, 但该影响同时也与反应底物的结构有关. 根据 Grubbs 等^[5]的报道, 用和催化剂 **4** 有相同手性 NHC 的 G-II 型催化剂催化 **19a** 生成 **21aa**, 反应的对映选择性为 29%, *Z/E* 比值为 1 : 1. 在相同条件下, 催化剂 **4** 催化相同反应的对映选择性为 21%, *Z/E* 比值为 26 : 74 (Entry 3), 即 *E/Z* 选择性得到了提高. 更进一步地, 咪唑离子官能化的催

化剂 **2** 催化相同反应的 *Z/E* 选择性进一步提高到 11 : 89 (Entry 4). 表 2 中产物的构型根据已知文献确定^[4,7-9].

根据 Grubbs 等^[5]对 AROCM 反应机理的解释, HG-II 型钌催化剂在 AROCM 复分解反应中先与较活泼的苯乙烯反应, 并能生成两种不同结构的钌杂环丁烷中间体 **I** 和 **II** (Scheme 5). **I** 和 **II** 分解释放出副产物烯烃后分别生成两种不同的传递中间体: 亚甲基钌传递中间体 **22** 和苯亚甲基钌传递中间体 **23** (Scheme 5). 如果催化剂 **3** 和 **1**(或 **4** 和 **2**) 在 AROCM 反应中经历相同的中间体(**22** 或 **23**), 则 **3** 和 **1** 生成的产物将有相同的 *E/Z* 比值和相同的 *ee* 值. 这一假设显然与表 2 中催化剂 **3** 和 **1**(或 **4** 和 **2**) 生成的产物有不同的 *Z/E* 比值相矛盾(比较 Entries 1 和 2; 3 和 4). 因此 **3** 和 **1**(或 **4** 和 **2**) 在 AROCM 反应中经历了不同的传递中间体, 即在 Hoveyda 配体上有咪唑离子与否导致 AROCM 反应经历不同的传递中间体. 由于目前我们未制备出纯净的 *Z*-式消旋产物作对照, 因此未测得 *Z*-式产物的 *ee* 值, 所以未能确定咪唑离子修饰与否的催化剂分别经历了哪一种传递中间体.



图式 5 催化剂 3(或 4)与 1(或 2)在 AROCM 反应中催化剂中间体的差异

Scheme 5 Difference of catalytic intermediates for 3 (or 4) and 1 (or 2) catalyzed AROCM reaction

1.4 手性钌催化剂 2 在离子液体[Bmin]PF₆ 中的 ARCM 反应

为了测试催化剂 2 在离子液体中重复使用的可能性, 根据表 1 中的反应条件和规模, 将 2 溶解在 0.5 mL 离子液体[Bmin]PF₆中, 加入 1 mL 甲苯和 0.1 mmol 底物 17a, 经过搅拌反应 2 h 后, 利用甲苯萃取后浓缩得到 94%产物 18a, ee 值为 35%。在反应管中重新加入甲苯与底物 17a, 经过搅拌反应 2 h 后, 利用甲苯萃取后浓缩得到 10%产物 18a, 未能实现催化剂 2 的重复使用。

2 结论

制备了 4 种新的手性 H-G II 型烯烃复分解催化剂, 这些催化剂有良好的稳定性, 可以用硅胶柱层析分离, 对 ARCM 和 AROCM 反应都能表现很高的活性, 产率通常能达到 90%以上。在 AROCM 反应中, Hoveyda 配体上有离子修饰的催化剂通常比没有离子修饰的催化剂表现更好的 ee 值和 E/Z 选择性, 选择性的差别可能是两种催化剂在 AROCM 反应中经历了不同的催化剂中间体。因此通过改变 Hoveyda 配体结构进而改变反应机理是提高 AROCM 反应选择性的一条途径。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Super Star 1220/75 手套箱, 岛津, GCMS-QP2010 液相色谱质谱联用仪器; Bruker Avance III 400 MHz 核磁共振仪(¹H NMR: 400 MHz, ¹³C NMR: 101 MHz); Bruker Avance III 500 MHz 核磁共振仪(¹H NMR: 500 MHz, ¹³C NMR: 125 MHz) ZF-5 手提式紫外分析仪; 岛津 AUX 320 电子分析天平; 试剂均为市售分析纯, 溶剂均为无水试剂。

3.2 实验方法

3.2.1 催化剂的合成

((4*R*,5*R*)-1,3-双-(2-异丙基苯基)-4,5-二苯基-2-咪唑基)(2-异丙氧基苯亚甲基)氯化钌(V) (4)的合成^[4]: 在手套箱中, 在 5 mL 反应管中, 依次加入(4*R*,5*R*)-1,3-双-(2-异丙基苯基)-4,5-二苯基-4,5-二氢-3*H*-咪唑-1-鎓四氟硼酸盐(54.6 mg, 0.1 mmol), Hoveyda-Grubbs-1st (60 mg, 0.1 mmol), KHMDS(六甲基二硅基胺基钾) (20 mg, 0.1 mmol), 溶剂甲苯 1 mL。60 °C 搅拌反应 2 h, 冷却到室温后, 用柱色谱法(SiO₂, PE (petroleum ether)/Et₂O, *V*: *V* = 12:1)快速纯化得到 45 mg 绿色固体 4, 产率 58%。m.p. 186~189 °C(分解); ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ: 17.42 (d, *J*=4.6 Hz, 1H), 8.37 (s, 1H), 7.71 (t, *J*=7.9 Hz, 1H), 7.43 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.35 (d, *J*=7.3 Hz, 1H), 7.29 (t, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.24 (d, *J*=8.5 Hz, 3H), 7.17 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.12 (t, *J*=7.4 Hz, 3H), 7.06 (q, *J*=7.4, 6.6 Hz, 3H), 6.96 (t, *J*=7.7 Hz, 1H), 6.83 (d, *J*=7.5 Hz, 2H), 6.68 (t, *J*=7.5 Hz, 1H), 6.57 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 6.24 (d, *J*=11.1 Hz, 1H), 5.67 (d, *J*=7.9 Hz, 1H), 5.12 (dd, *J*=11.2, 8.0 Hz, 1H), 3.10~3.04 (m, 1H), 2.41~2.27 (m, 3H), 1.81 (d, *J*=6.1 Hz, 3H), 1.38 (d, *J*=6.7 Hz, 3H), 1.30 (d, *J*=7.2 Hz, 6H), 0.99 (d, *J*=6.8 Hz, 3H), 0.22 (d, *J*=6.8 Hz, 3H)。HRMS (EI) calcd for C₄₃H₄₇Cl₂N₂ORu 779.2109, found 779.2100。

单(((4*R*,5*R*)-1,3-双(2-异丙基苯基)-4,5-二苯基-2-咪唑基)(2-(((1-((5-(1,2-二甲基-1*H*-咪唑-3-鎓-3-基)戊基)氧基))氧基)亚苄基)钌(V))二氯化物六氟磷酸盐(V) (2)的合成: 在手套箱中, 在 5 mL 的反应管中, 依次将底物 15 (63 mg, 0.059 mmol)、5 (17.7 mg, 0.04 mmol)^[25], CuCl (5.9 mg, 0.059 mmol), 溶剂 CH₂Cl₂ 2.5 mL 加入。在室温

下搅拌反应 4 h, 用柱色谱法(SiO_2 , $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $V:V=1:12$)快速纯化得 35.5 mg 棕黑色固体 **2**, 产率 55%. m.p. 202~206 °C(分解); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 16.60 (d, $J=63.7$ Hz, 1H), 7.81~7.30 (m, 10H), 7.15~7.03 (m, 8H), 6.92~6.82 (m, 5H), 6.68 (d, $J=17.9$ Hz, 2H), 6.24~6.11 (m, 2H), 4.53 (dt, $J=6.5, 3.2$ Hz, 2H), 3.99 (t, $J=7.4$ Hz, 4H), 3.69 (s, 9H), 3.61 (t, $J=5.2$ Hz, 3H), 2.43 (s, 6H), 1.86 (dd, $J=6.6, 1.8$ Hz, 10H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 154.66, 143.75, 128.77, 128.14, 127.80, 126.39, 126.29, 126.11, 125.65, 122.37, 121.14, 120.85, 114.63, 70.69, 31.60, 29.71, 26.98, 26.92, 26.90, 26.33, 26.13, 25.91, 22.63, 18.96, 16.99, 14.14, 9.18. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Ru} [\text{M}-\text{PF}_6]^+$ 918.2980, found 918.2988.

(2-异丙氧基亚苄基)((4*S*)-3-(2-异丙基苯基)-1-均三甲基-4-苯基-2-咪唑基)氯化钌(V) (**3**)的合成: 在手套箱中, 在 5 mL 的反应管中, 依次将底物 **13** (48 mg, 0.1 mmol)、Hoveyda-Grubbs-1st (60 mg, 0.1 mmol)、KHMDS (20 mg, 0.1 mmol)、溶剂 toluene 1 mL 加入, 60 °C 搅拌反应 2 h, 冷却到室温后, 用柱色谱法(SiO_2 , $\text{PE}/\text{Et}_2\text{O}$, $V:V=12:1$)快速纯化得 41 mg 绿色固体 **3**, 产率 58%. m.p. 182~185 °C(分解); ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ : 16.79 (s, 1H), 9.05 (dd, $J=7.3, 1.8$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.24 (dd, $J=7.5, 2.1$ Hz, 1H), 7.11~6.94 (m, 9H), 6.85 (s, 1H), 6.79 (s, 1H), 6.65 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 6.36 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 5.35~5.26 (m, 1H), 4.50~4.47 (m, 1H), 4.12 (t, $J=10.8$ Hz, 1H), 3.68~3.56 (m, 2H), 3.26 (q, $J=7.0$ Hz, 3H), 2.57~2.30 (m, 6H), 1.72 (d, $J=6.7$ Hz, 3H), 1.49 (d, $J=6.1$ Hz, 3H), 1.39 (d, $J=5.4$ Hz, 3H), 1.28 (d, $J=6.1$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ : 211.91, 152.45, 147.62, 144.73, 140.09, 138.91, 138.46, 138.36, 137.58, 130.69, 129.96, 129.80, 129.59, 129.15, 128.82, 128.50, 127.36, 127.29, 127.18, 122.74, 122.34, 113.02, 67.92, 61.12, 28.45, 25.95, 23.08, 22.11, 21.97, 21.22, 18.64, 18.09. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{ORu}$ 703.1796, found 703.1790.

单(((4*R*,5*R*)-1,3-双(2-异丙基苯基)-4,5-二苯基-2-咪唑基)(2-((1-(5-(1,2-二甲基-1*H*-咪唑-3-鎓)戊基)氧)丙-2-基)氧)亚苄基)钌(V))二氯化物六氟磷酸盐(V) (**1**)的合成: 在手套箱中, 在 5 mL 的反应管中, 依次将底物 **14** (52 mg, 0.055 mmol)、底物 **5** (16.5 mg, 0.037 mmol)、 CuCl (5.5 mg, 0.055 mmol)、溶剂 CH_2Cl_2 2 mL 加入, 室温搅拌反应 4 h, 用柱色谱法(SiO_2 , $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $V:V=1:12$)快速纯化得 17.3 mg 棕黑色固体 **1**, 产率 55%. m.p. 198~201 °C(分解); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 16.65

(d, $J=24.6$ Hz, 1H), 7.69~7.28 (m, 5H), 7.23~6.73 (m, 10H), 6.68 (d, $J=14.0$ Hz, 1H), 6.24~6.14 (m, 1H), 4.53 (tt, $J=6.4, 3.4$ Hz, 1H), 4.01 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.66~3.44 (m, 6H), 2.45 (s, 3H), 1.86 (d, $J=6.7$ Hz, 6H), 1.68~1.57 (m, 9H), 1.44 (d, $J=11.1$ Hz, 3H), 1.28 (d, $J=6.3$ Hz, 9H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 154.76, 143.85, 128.94, 128.87, 128.77, 128.23, 127.89, 126.49, 126.39, 126.20, 125.75, 123.79, 122.59, 121.40, 121.24, 121.05, 120.98, 114.75, 114.71, 113.49, 74.42, 70.88, 70.80, 31.69, 29.80, 29.76, 27.04, 27.01, 26.03, 22.80, 22.76, 22.73, 19.07, 17.10, 17.03, 14.43, 14.23, 11.54, 9.53. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Ru} [\text{M}-\text{PF}_6]^+$ 842.2667, found 842.2661.

3.2.2 底物的合成

(*S*)-2-((2-异丙基苯基)氨基)-2-苯乙酸(**8**)的合成^[22]: 氩气保护下, 在 250 mL 双口烧瓶中, 依次将 *L*-苯丙氨酸(8.00 g, 52.93 mmol)、碘化亚铜(2.02 g, 10.58 mmol)、无水碳酸钾(14.64 g, 105.86 mmol)、DMSO 90 mL、1-溴-2-异丙基苯(10.54 g, 52.93 mmol)加入. 95 °C 搅拌反应 48 h. 反应冷却至室温后, 加入 80 mL H_2O , 并使用 2 mol/L 盐酸酸化至 pH=3, 水相用 EtOAc (75 mL $\times$ 6)萃取, 合并的有机相, 用 H_2O (40 mL $\times$ 8)和饱和 NaCl 溶液 (80 mL $\times$ 1)洗涤. 用硫酸镁干燥后, 旋转蒸发浓缩并真空干燥得到深色油状物, 可直接用于下一步反应. 也可以通过使用柱色谱法(SiO_2 , $\text{PE}/\text{EtOAc}/\text{AcOH}$, $V:V:V=50:49:1$)纯化得 2.9 g 黄色油状液体 **8**, 产率 21%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.76 (s, 2H), 7.35 (d, $J=6.7$ Hz, 2H), 7.19~7.08 (m, 3H), 7.01 (d, $J=6.0$ Hz, 1H), 6.80 (t, $J=8.5$ Hz, 1H), 6.59 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 6.25 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 4.98 (s, 1H), 2.89 (hept, $J=6.8$ Hz, 1H), 1.81 (s, 1H), 1.20~1.10 (m, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 177.58, 142.60, 137.60, 133.00, 129.19, 128.71, 127.54, 126.95, 125.45, 111.86, 61.19, 27.75, 22.60, 22.58. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ 269.1416, found 269.1412.

(*S*)-2-((2-异丙基苯基)氨基)-2-苯乙醇(**9**)的合成: 氩气保护下, 在冰浴的条件下, 在 250 mL 双口烧瓶中依次加入 LiAlH_4 (0.46 g, 12.00 mmol)、无水 Et_2O 44 mL、底物 **8** (2.69 g, 10.00 mmol). 撤去冰浴, 室温搅拌反应 3 h, 用 TLC 监测. 反应结束后, 旋转蒸发浓缩. 用柱色谱法(SiO_2 , PE/EtOAc , $V:V=4:1$)纯化得 2.48 g 无色油状液体 **9**, 产率 97%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.40~7.31 (m, 4H), 7.29~7.25 (m, 1H), 7.16 (dd, $J=7.6, 1.6$ Hz, 1H), 6.93 (td, $J=7.7, 1.6$ Hz, 1H), 6.71 (td, $J=7.5, 1.2$ Hz, 1H), 6.39 (dd, $J=8.1, 1.3$ Hz, 1H), 4.62 (s, 1H), 4.53

(dd, $J=7.1, 4.2$ Hz, 1H), 4.03~3.95 (m, 1H), 3.80 (ddd, $J=11.1, 7.0, 4.6$ Hz, 1H), 3.12~2.98 (m, 1H), 1.69 (t, $J=5.6$ Hz, 1H), 1.33 (d, $J=6.8$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 143.92, 132.82, 128.89, 127.62, 126.75, 126.60, 117.87, 112.21, 67.62, 60.03, 22.52, 22.45. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}$: 255.1623, found 255.1627.

(4S)-3-(2-异丙基苯基)-4-苯基-1,2,3-恶噻唑烷-2-氧化物(**10**)的合成: 氩气保护下, -78°C 的条件下, 在 250 mL 双口烧瓶中依次加入底物 **9** (2.0 g, 7.84 mmol)、吡啶(12.4 g, 156.74 mmol)、 CH_2Cl_2 40 mL, 并将 SOCl_2 (2.8 g, 23.52 mmol)溶于 20 mL CH_2Cl_2 中, 缓慢滴加到反应液中, TLC 监测反应. 反应 3 h 后, 回温到室温, 加入 25 mL 水将其淬灭. 然后用 2 mol/L 盐酸酸化至 $\text{pH}=3$, 水相用 CH_2Cl_2 (40 mL $\times$ 3)萃取. 合并有机相, 用饱和 NaCl 溶液洗. 用硫酸镁干燥后, 旋转蒸发浓缩, 使用柱色谱法(SiO_2 , PE/EtOA, $V:V=17:1$)纯化得 1.32 g 白色固体 **10**, 产率 56%. m.p. 114~116 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.33~7.23 (m, 6H), 7.23 (dd, $J=3.5, 1.4$ Hz, 1H), 7.18 (td, $J=7.5, 1.5$ Hz, 1H), 7.12 (td, $J=7.5, 1.8$ Hz, 1H), 5.45~5.34 (m, 1H), 5.23~5.13 (m, 1H), 4.48 (t, $J=8.3$ Hz, 1H), 3.58 (hept, $J=6.9$ Hz, 1H), 1.20 (d, $J=6.9$ Hz, 3H), 1.00 (d, $J=6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 148.01, 135.32, 132.46, 128.86, 128.74, 128.02, 127.99, 127.46, 126.73, 126.58, 77.92, 27.06. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ 301.1136, found 301.1131.

(S)-3-(2-异丙基苯基)-4-苯基-1,2,3-恶噻唑烷-2,2-二氧化物(**11**)的合成: 氩气保护下, 冰浴的条件下, 在 100 mL 双口烧瓶中, 依次加入 $\text{RuCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (15 mg, 0.067 mmol), 纯水 10.75 mL, NaIO_4 (0.74 g, 3.46 mmol), 搅拌至溶液颜色由黑色变为橙色. 再依次加入 4.2 g 硅胶和 NaIO_4 (1.48 g, 6.90 mmol), 14 mL EtOAc, 底物 **10** (1.0 g 3.34 mmol)加入. 搅拌 10 min 后, 撤去冰浴. 室温搅拌反应 3 h 后, 用 TLC 监测. 反应结束后, 直接用三层柱[(1)硅藻土, (2) Al_2O_3 , (3)硅胶; EtOAc 洗脱]过滤混合物, 得 1.03 g 白色固体 **11**, 产率 97%. m.p. 116~118 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.51~7.14 (m, 9H), 5.21 (dd, $J=8.7, 6.8$ Hz, 1H), 4.90 (dd, $J=8.8, 6.8$ Hz, 1H), 4.68 (t, $J=8.7$ Hz, 1H), 3.59~3.52 (m, 1H), 1.23 (d, $J=6.9$ Hz, 3H), 0.86 (d, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 134.46, 129.55, 129.11, 128.13, 127.39, 126.77, 27.33, 24.35, 23.89. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$ 317.1086, found 317.1081.

(S)- N^1 -(2-异丙基苯基)- N^2 -甲磺酰基-1-苯乙烷-1,2-二胺(**12**)的合成: 氩气保护下, 室温的条件下, 在 50 mL 双口烧瓶中, 依次加入 NaH (0.16 g, 4.41 mmol), N,N -二

甲基甲酰胺(DMF) 9 mL, 将 $\text{NH}(\text{BOC})\text{MES}$ (0.92 g, 3.9 mmol), 底物 **11** (0.82 g, 2.6 mmol). 室温搅拌反应 12 h 后, 真空除去 DMF. 再加入三氟乙酸 14.4 mL, 室温搅拌 12 h 后, 再加固体 Na_2CO_3 调节 $\text{pH}=10$. CH_2Cl_2 (20 mL $\times$ 3)萃取, 饱和 NaCl 溶液洗. 硫酸镁干燥, 旋转蒸发浓缩, 用柱色谱法(SiO_2 , PE/EtOAc, $V:V=19:1$)纯化得 0.66 g 无色油状液体 **12**, 产率 80%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.45~7.33 (m, 4H), 7.32~7.26 (m, 1H), 7.19 (dd, $J=7.7, 1.6$ Hz, 1H), 6.84 (s, 2H), 6.75~6.69 (m, 1H), 6.39 (dd, $J=8.1, 1.3$ Hz, 1H), 5.21 (s, 1H), 4.65 (dd, $J=6.8, 4.1$ Hz, 1H), 3.41 (dd, $J=11.9, 4.1$ Hz, 1H), 3.19 (dd, $J=11.9, 6.8$ Hz, 1H), 3.08~3.04 (m, 1H), 3.03~2.87 (m, 1H), 2.22 (d, $J=25.2$ Hz, 9H), 1.38 (dd, $J=6.8, 4.4$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 143.94, 130.55, 129.53, 128.80, 127.37, 126.57, 126.43, 124.85, 117.31, 111.74, 55.22, 22.45, 22.34. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2$ 372.2565, found 372.2563.

(S)-1-(2-异丙基苯基)-3-均三甲苯-5-苯基-4,5-二氢-1H-咪唑-3-鎓四氟硼酸盐(**13**)的合成: 氩气保护下, 在 15 mL 厚壁玻璃管中, 依次加入底物 **12** (0.6 g, 1.62 mmol)、 $\text{HC}(\text{OEt})_3$ (2.54 g, 24.2 mmol)、 NH_4BF_4 (0.96 g, 6.45 mmol), 120 $^\circ\text{C}$ 搅拌反应 12 h, 冷却到室温后, 用柱色谱法(SiO_2 , MeOH/ CH_2Cl_2 , $V:V=1:12$)纯化得 1.03 g 淡黄色固体 **13**, 产率 97%. m.p. 227~230 $^\circ\text{C}$ (分解); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.92 (s, 1H), 7.59 (dd, $J=7.9, 1.4$ Hz, 1H), 7.46~7.30 (m, 6H), 7.29~7.21 (m, 5H), 7.03 (s, 2H), 6.24 (dd, $J=12.5, 9.0$ Hz, 1H), 5.08 (t, $J=12.4$ Hz, 1H), 4.33 (dd, $J=12.2, 9.0$ Hz, 1H), 3.01~2.95 (m, $J=6.9$ Hz, 1H), 2.51 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 1.28 (d, $J=6.9$ Hz, 3H), 0.96 (d, $J=6.7$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 157.33, 145.05, 140.88, 134.75, 130.73, 130.16, 130.10, 129.61, 128.23, 127.99, 127.57, 127.01, 68.87, 58.43, 28.20, 24.44, 24.07, 21.06. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2$ $[\text{M}-\text{BF}_4]^+$ 382.2408, found 382.2404.

((Z)-亚苄基)((4S)-3-(2-异丙基苯基)-1-均三甲苯-4-苯基-2-咪唑基)(三环己基- λ^5 -磷酰基)氯化钇(VI) (**14**)的合成: 氩气保护下, 在 5 mL 反应管中, 依次加入底物 **13** (48 mg, 0.1 mmol)、 $\text{K}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}]$ (22 mg, 0.1 mmol)^[29]、Grubbs-1st (55 mg, 0.67 mmol), 60 $^\circ\text{C}$ 搅拌反应 2 h, 冷却到室温后. 用柱色谱法(SiO_2 , Et₂O/PE, $V:V=1:20$)纯化得 53.7 mg 棕色固体 **14**, 产率 57%. m.p. 160~164 $^\circ\text{C}$ (分解); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.13 (s, 1H), 7.44~7.27 (m, 6H), 7.22 (q, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 6.97 (d, $J=12.7$ Hz, 2H), 6.83 (t, $J=$

7.7 Hz, 1H), 6.63 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 6.14 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 5.63 (d, $J=4.7$ Hz, 1H), 4.65~4.56 (m, 1H), 4.47 (d, $J=11.5$ Hz, 1H), 3.15 (dd, $J=14.1, 3.0$ Hz, 1H), 3.06 (hept, $J=6.6$ Hz, 1H), 2.33 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 1.94 (s, 2H), 1.79 (q, $J=9.4, 6.2$ Hz, 3H), 1.70~1.39 (m, 20H), 1.37 (d, $J=6.7$ Hz, 3H), 1.30 (d, $J=6.7$ Hz, 6H), 1.18~1.03 (m, 5H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 165.52, 143.35, 141.25, 140.01, 138.63, 137.89, 137.04, 136.24, 136.12, 135.82, 135.41, 132.32, 129.99, 129.78, 128.97, 128.84, 128.32, 127.76, 127.54, 127.07, 126.54, 126.25, 124.77, 60.30, 58.47, 53.17, 31.66, 31.50, 31.26, 31.14, 29.73, 28.49, 28.27, 27.75, 27.66, 27.56, 26.96, 26.59, 26.17, 25.95, 22.77, 20.97, 18.00. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PRu}$: 925.3697, found 925.3694.

辅助材料(Supporting Information) 核磁共振氢谱、碳谱、烯烃复分解反应的液相谱图。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Kress, S.; Blechert, S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4389.
- [2] Hoveyda, A. H.; Malcolmson, S. J.; Meek, S. J.; Zhugralin, A. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 34.
- [3] Seiders, T. J.; Ward, D. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225.
- [4] Funk, T. W.; Berlin, J. M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1840.
- [5] Berlin, J. M.; Goldberg, S. D.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7591.
- [6] Hartung, J.; Dornan, P. K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13029.
- [7] Van Veldhuizen, J. J.; Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954.
- [8] Van Veldhuizen, J. J.; Gillingham, D. G.; Garber, S. B.; Kataoka, O.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12502.
- [9] Van Veldhuizen, J. J.; Campbell, J. E.; Giudici, R. E.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6877.
- [10] Cortez, G. A.; Baxter, C. A.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2871.
- [11] Giudici, R. E.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3824.
- [12] Fournier, P.-A.; Collins, S. K. *Organometallics* **2007**, *26*, 2945.
- [13] Fournier, P.-A.; Savoie, J.; Stenne, B.; Bédard, M.; Grandbois, A.; Collins, S. K. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8690.
- [14] Grandbois, A.; Collins, S. K. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9323.
- [15] Savoie, J.; Stenne, B.; Collins, S. K. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1826.
- [16] Stenne, B.; Timperio, J.; Savoie, J.; Dudding, T.; Collins, S. K. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2032.
- [17] Paradiso, V.; Bertolasi, V.; Costabile, C.; Grisi, F. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 561.
- [18] Paradiso, V.; Bertolasi, V.; Costabile, C.; Caruso, T.; Dąbrowski, M.; Grela, K.; Grisi, F. *Organometallics* **2017**, *36*, 3692.
- [19] Ambrosio, C.; Paradiso, V.; Costabile, C.; Bertolasi, V.; Caruso, T.; Grisi, F. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 6615.
- [20] Grisi, F.; Costabile, C.; Gallo, E.; Mariconda, A.; Tedesco, C.; Longo, P. *Organometallics* **2008**, *27*, 4649.
- [21] Tiede, S.; Berger, A.; Schlesiger, D.; Rost, D.; Lühl, A.; Blechert, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3972.
- [22] Kannenberg, A.; Rost, D.; Eibauer, S.; Tiede, S.; Blechert, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3299.
- [23] Ivry, E.; Ben-Asuly, A.; Goldberg, I.; Lemcoff, N. G. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3870.
- [24] Chen, S.-W.; Zhang, Z.-C.; Ma, M.; Zhong, C.-M.; Lee, S.-G. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4969.
- [25] Chen, S.-W.; Zhang, Z.-C.; Zhai, N.-N.; Zhong, C.-M.; Lee, S.-G. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 648.
- [26] Chen, X.-L.; Li, X.-Y.; Li, S.-S.; Bai, X.; Li, T.; Goud, E. Y.; Zhong, C.-M.; Zuo, Y.-J. *Russ. J. Gen. Chem.* **2020**, *90*, 2163.
- [27] For the synthesis of the triflate analog of chiral imidazolium salt 13, see: Zhang, J.; Su, X.; Fu, J.; Shi, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12541.
- [28] Costabile, C.; Cavallo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9592.
- [29] June, S. L.; Laleh, T.; James, A. G.; Curtis, M.; Arnold, L. R.; Linda, H. D. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6374.

(Lu, Y.)