

## “受阻路易斯酸碱对”催化的不对称氢化反应

刘勇兵 杜海峰\*

(中国科学院化学研究所 中国科学院分子识别与功能重点实验室 北京 100190)

**摘要** 不对称催化氢化反应在有机合成化学中占有重要地位, 是获得光学活性化合物最有效的手段之一. 近五十年, 过渡金属催化的不对称氢化反应得到了快速发展, 取得了令人瞩目的成就. 相对而言, 非金属催化不对称氢化研究刚刚起步, 面临着诸多挑战性难题. “受阻路易斯酸碱对”是由大位阻路易斯酸和路易斯碱组成, 由于位阻因素, 它们不能形成传统的路易斯酸碱加合物, 从而表现出一些特殊的性质和反应活性. 自 2006 年 Stephan 小组首次发现“受阻路易斯酸碱对”可逆活化氢气以来, 它在氢气, 二氧化碳, 一氧化氮等小分子活化及催化氢化方面得到了广泛应用. 同时, 也为非金属催化的不对称氢化反应提供了难得的机遇, 并取得了一些重要研究进展. 本文从手性底物诱导和手性催化剂控制两方面介绍“受阻路易斯酸碱对”在不对称氢化反应中的研究成果, 并对这一新兴领域未来的发展进行展望.

**关键词** 受阻路易斯酸碱对; 不对称氢化; 非金属催化剂; 手性硼烷

### Frustrated Lewis Pair Catalyzed Asymmetric Hydrogenation

Liu, Yongbing Du, Haifeng\*

(CAS Key Laboratory of Molecular Recognition and Function, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

**Abstract** Catalytic asymmetric hydrogenation of unsaturated substrates is one of the most important transformations in organic chemistry, which provides a significant approach to produce optically active compounds both in academia and chemical industry due to its atom-economy and high efficiency. Since the original work of Knowles and Sabacky in 1960s, transition-metal-catalyzed asymmetric hydrogenation has been well developed with great achievements. However, metal-free asymmetric hydrogenation utilizing molecular hydrogen is extremely challenging, and has long been an unsolved problem. Frustrated Lewis pairs (FLPs) with a combination of sterically encumbered Lewis acids and Lewis bases preclude the formation of classical Lewis acid-base adducts via dative bonds due to the steric effects, and they therefore possess novel and interesting properties and reactivities. Since frustrated Lewis pairs was first disclosed to enable heterolytic cleavage of H<sub>2</sub> reversibly by Stephan and co-workers in 2006, its applications on activating various of small molecules such as H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO and catalytic hydrogenation of unsaturated compounds were reported. Asymmetric hydrogenation under H<sub>2</sub> by metal-free catalysts has been realized and has witnessed important progress. In this perspective, the achievements on frustrated Lewis pair catalyzed asymmetric hydrogenation are discussed from two aspects: (1) asymmetric hydrogenation induced by chiral substrates; (2) asymmetric hydrogenation catalyzed by chiral frustrated Lewis pairs.

**Keywords** frustrated Lewis pairs; asymmetric hydrogenation; metal-free catalysts; chiral borane

## 1 引言

Knowles 和 Sabacky<sup>[1]</sup>于 1968 年将 Wilkinson 催化剂([RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>])中的三苯基膦用手性膦配体取代, 首次实现了潜手性不饱和化合物的均相不对称催化氢化反应. 随后几十年, 过渡金属催化的不对称氢化反应得到了飞速发展, 并成为有机合成化学中最重要的反应之一, 在手性化合物(如氨基酸、酮、胺、羧酸等)的合成中有非常广泛的应用, 很多催化体系已被应用于工业生产<sup>[2]</sup>. 我国化学家在该领域也做出了杰出的贡献<sup>[3]</sup>.

最近几年以来, 作为过渡金属催化氢化的一个重要

补充, 非金属催化氢化引起了化学家的广泛关注. 其中, 以 Hantzsch 酯为氢源, 有机小分子催化的不对称转移氢化反应取得了重要进展<sup>[4]</sup>. 周永贵小组最近利用氢气和钌催化剂原位产生有机氢源(Hantzsch 酯, 菲啉等)的策略, 实现了催化量有机氢源参与的不对称氢转移反应<sup>[4c~4e]</sup>. 但是, 大部分这类反应需要化学计量的有机分子作为氢源, 与廉价易得, 环境友好的氢源——氢气相比, 显然有很大的劣势, 严重制约了这一方法的应用. 因此, 发展以氢气为氢源, 无过渡金属参与的不对称催化氢化反应是这一领域极其重要的研究课题.

路易斯酸碱理论<sup>[5]</sup>是化学领域最基本的理论之一, 它在化学学科的发展过程中起着至关重要的作用. 该理

\* E-mail: haifengdu@iccas.ac.cn; Fax: 0086-010-62554449

Received April 30, 2014; published May 14, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21222207).

项目受国家自然科学基金优秀青年基金(No. 21222207)资助.

论中路易斯酸具有空轨道, 路易斯碱具有孤对电子, 它们通常能以配位键的方式形成稳定的路易斯酸碱加合物, 如  $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ . 早在 1942 年, Brown 等<sup>[6]</sup>在研究硼烷与一些路易斯碱形成的加合物的稳定性时发现一种奇怪的现象: 2,6-二甲基吡啶与三氟化硼能够形成正常的路易斯酸碱加合物, 而与其位阻较大的三甲基硼不发生反应(图 1). 但他们并没有进行深入研究, 这种现象也一直并没有引起化学家的足够重视.

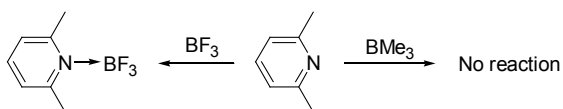


图 1 2,6-二甲基吡啶与  $\text{BF}_3$  和  $\text{BMe}_3$  的反应  
Figure 1 Treatment of lutidine with  $\text{BF}_3$  and  $\text{BMe}_3$

2006 年, Stephan 小组<sup>[7]</sup>把路易斯酸 **1** 与路易斯碱 **2** 混在一起时, 两者没有发生酸碱中和反应, 而是发生了亲核取代反应生成两性离子化合物 **3**, 其与二甲基氯硅烷反应得到两性离子化合物 **4**(图 2). 他们发现化合物 **4** 在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  以上时放出氢气生成化合物 **5**, 而将 **5** 置于氢气氛围中, 在室温下快速地生成 **4**, 即分子中同时含有路易斯酸和路易斯碱结构单元的化合物 **5** 能够实现氢气的可逆活化, 这是非金属可逆活化氢气的首次报道.

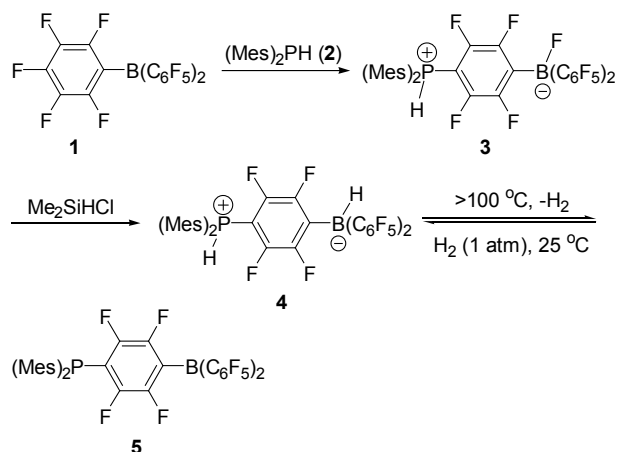


图 2 “受阻路易斯酸碱对”可逆活化氢气的发现  
Figure 2 Discovery of reversible  $\text{H}_2$  activation by frustrated Lewis pairs

随后该研究小组发现路易斯酸 **1** 与大位阻的路易斯碱三叔丁基膦(**6**)或三-(2,4,6-三甲基苯基)膦(**7**)在室温下也能使氢气发生异裂, 生成离子型化合物 **8** 或 **9**(图 3)<sup>[8]</sup>. 他们把这些不能形成经典加合物的分子内(**5**)或分子间(**1/6** 或 **1/7**)大位阻路易斯酸和路易斯碱的组合称为“Frustrated Lewis Pairs”<sup>[9]</sup>, 简称 FLPs. 它在国内期刊中被称为“受阻路易斯酸碱对”<sup>[10]</sup>, “失配的 Lewis 对”<sup>[11]</sup>和“空间受限 Lewis 酸碱对”<sup>[12]</sup>等, 本文采用“受阻路易斯酸碱对”这个翻译.

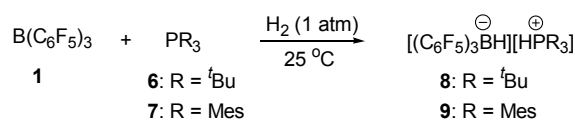


图 3  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{Bu}_3\text{P}$  和  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{Mes}_3\text{P}$  活化氢气  
Figure 3  $\text{H}_2$  activation by  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{Bu}_3\text{P}$  and  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{Mes}_3\text{P}$

“受阻路易斯酸碱对”与金属<sup>[13]</sup>, 卡宾<sup>[14]</sup>, 二锗炔<sup>[15]</sup>等活化氢气的机理具有共同特征, 都包含协同的  $\sigma(\text{H}_2)$  成键轨道提供电子和  $\sigma^*(\text{H}_2)$  反键轨道得到电子过程, 但活化过程的过渡态中的轨道作用方式不同(图 4). 在“受阻路易斯酸碱对”活化氢气的过程中, 路易斯酸和路易斯碱通过非共价键的二级相互作用形成“遭遇络合物”, 由于位阻因素不能形成配位键的路易斯酸和路易斯碱相互靠近, 得到一个“活性口袋”. 氢气进入这个“活性口袋”后, 其成键轨道和反键轨道同时分别与路易斯酸的空轨道和路易斯碱的非键轨道作用,  $\sigma(\text{H}_2)$  电子向路易斯酸的空轨道转移, 而路易斯碱的孤对电子向  $\sigma^*(\text{H}_2)$  转移, 氢气分子发生极化,  $\text{H}-\text{H}$  键延长并最终发生异裂<sup>[16a,16b,16d]</sup>. Grimme 和 Erker 等<sup>[16c]</sup>提出了“受阻路易斯酸碱对”活化氢气的电场模型. 此外, 王华冬和李振华等报道了“受阻路易斯酸碱对”分步氢气活化过程<sup>[17]</sup>.

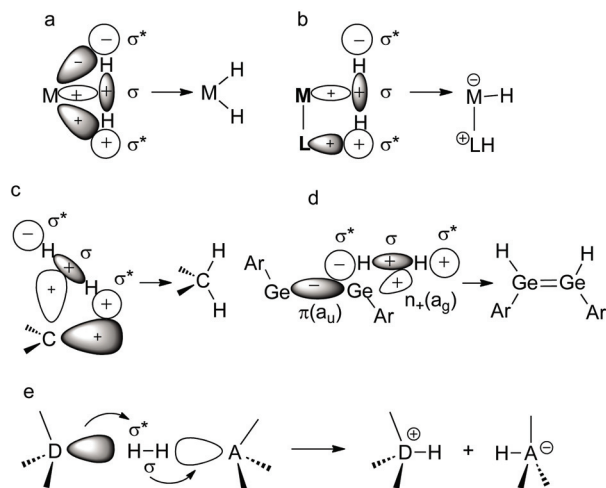


图 4 氢气活化机制  
Figure 4 Mechanisms of  $\text{H}_2$  activation  
a.  $\text{H}_2$  homolytic cleavage by transition metals; b.  $\text{H}_2$  heterolytic cleavage by transition metals; c.  $\text{H}_2$  activation by singlet carbenes; d.  $\text{H}_2$  activation by digermynes; e.  $\text{H}_2$  activation by frustrated Lewis pairs

Stephan 小组突破性的工作使“受阻路易斯酸碱对”化学迅速成为热门研究领域, 经过近 8 年的发展, 多种“受阻路易斯酸碱对”被开发出来, 其在氢气,  $\text{CO}_2$ <sup>[18]</sup>,  $\text{NO}$ <sup>[19]</sup>,  $\text{N}_2\text{O}$ <sup>[20]</sup>,  $\text{SO}_2$ <sup>[21]</sup>, 烯烃<sup>[22]</sup>, 炔烃<sup>[23]</sup>等小分子活化及催化氢化方面得到很广泛的应用<sup>[24]</sup>. “受阻路易斯酸碱对”成为很多不饱和化合物, 如亚胺<sup>[25]</sup>, 含氮杂环化合物<sup>[26]</sup>, 烯烃<sup>[27]</sup>, 炔烃<sup>[28]</sup>, 碳氢芳环化合物<sup>[29]</sup>氢化反应的高效非金属催化剂, 同时它为发展以氢气为氢源的非金属催化的不对称氢化反应提供了机遇. 本文从手性底物

诱导和手性催化剂控制这两个方面介绍“受阻路易斯酸碱对”在不对称氢化反应中的研究进展。

## 2 手性底物诱导的不对称催化氢化

2008年, Stephan小组<sup>[30]</sup>和 Klankermayer小组<sup>[31]</sup>分别报道了  $B(C_6F_5)_3$  催化亚胺的氢化. 在该催化体系中,  $B(C_6F_5)_3$  和亚胺底物组成的“受阻路易斯酸碱对”对氢气进行活化并完成亚胺的氢化. 在此工作基础上, Stephan小组<sup>[32]</sup>利用手性亚胺底物的诱导实现了  $B(C_6F_5)_3$  催化的不对称氢化反应. 在该催化体系中, 樟脑及薄荷酮衍生的亚胺即使在高温下反应也可得到专一构型的产物, 而苯乙酮衍生的亚胺在较低温度下反应的非对映选择性不理想(图5). 原因可能是前两类底物分子中原有手性中心与新产生的手性中心距离更近, 且分子具有较好的刚性结构, 从而具有更好的手性诱导能力.

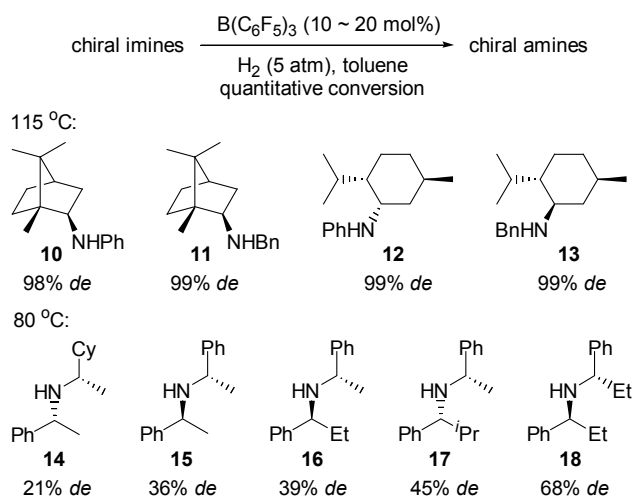


图5  $B(C_6F_5)_3$  催化手性亚胺的非对映选择性氢化  
Figure 5 Diastereoselective hydrogenation of chiral imines catalyzed by  $B(C_6F_5)_3$

该反应的机理如图6:  $B(C_6F_5)_3$  与亚胺底物活化氢气生成两性离子 **19**, 然后硼原子上的负氢选择性地从亚胺阳离子位阻较小的非对映面进攻亚胺碳原子得到手性胺产物, 同时  $B(C_6F_5)_3$  得以再生, 进入下一个催化循环. 值得一提的是, 在该催化体系下, 胺 **10~13** 的 *de*

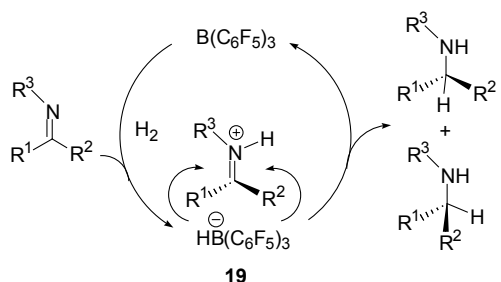


图6  $B(C_6F_5)_3$  催化手性亚胺的氢化反应机理  
Figure 6 Mechanism of diastereoselective hydrogenation of chiral imines catalyzed by  $B(C_6F_5)_3$

远好于使用化学计量的  $NaBH_3CN$  和  $NaBH(OAc)_3$  还原的结果(分别为 1%~35% *de* 和 31%~85% *de*), 这可能是由于  $[HB(C_6F_5)_3]^-$  具有更大位阻, 使负氢转移过程的选择性更好.

此外, Soós小组<sup>[25g]</sup>以  $MesB(C_6F_5)_2/DABCO$  为催化剂对 *D*-香芹酮进行氢化, 底物中与羰基共轭的双键被选择性还原, 羰基和末端双键不受影响, 反应具有中等非对映选择性, 主要得到反式产物 **21**(图7).

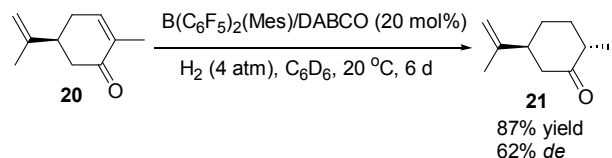


图7 *D*-香芹酮的选择性氢化  
Figure 7 Selective hydrogenation of *D*-carvone

## 3 手性“受阻路易斯酸碱对”催化的不对称氢化

不对称催化氢化反应最重要的一个方向是发展高效的手性催化剂. “受阻路易斯酸碱对”化学的快速发展促使化学家寻求手性“受阻路易斯酸碱对”用于潜在手性底物的不对称催化氢化.

2008年, Klankermayer小组<sup>[31]</sup>首次报道了手性“受阻路易斯酸碱对”催化的不对称氢化反应. 他们发现由 (+)- $\alpha$ -蒎烯衍生的手性硼化合物 **24** 可以催化亚胺 **22** 的氢化, 反应活性高, 产物 **23** 的 *ee* 为 13%(图8). 虽然该反应的对映选择性低, 但它为手性“受阻路易斯酸碱对”应用于不对称催化氢化提供了重要的研究策略, 即合成具有适当位阻和路易斯酸性的手性硼烷.

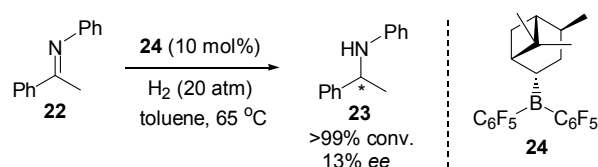


图8 手性硼烷催化亚胺的不对称氢化  
Figure 8 Asymmetric hydrogenation of imine catalyzed by chiral borane

该课题组后来以(1*R*)-(+)-樟脑为起始原料经过格氏试剂对羰基的加成, 脱水两步反应合成得到了手性烯烃 **27**, **27** 与  $HB(C_6F_5)_2$  发生硼氢化反应得到手性硼烷 **28** 和 **29**, 这两个化合物难以分离, 直接用于下一步反应(图9)<sup>[33]</sup>. 很幸运的是, 手性硼烷 **28** 与三叔丁基膦活化氢气的速率明显高于手性硼烷 **29**, 因而光学纯的活化氢气产物 **30** 和 **31** 可以通过动力学控制方法获得. 化合物 **30** 和 **31** 被用于酮亚胺的不对称氢化反应中. 很有意思的是, 化合物 **30** 的催化活性明显高于化合物 **31**, 且得到的产物构型相反, 而化合物 **31** 催化产物的 *ee* 明显优于化合物 **30**, 因此对于该反应, 得到光学纯的催化剂非常关键. 以化合物 **31** 为催化剂, 多种苯乙酮衍生的亚

胺被氢化, *ee* 为 74%~83%(表 1). 这是手性“受阻路易斯酸碱对”在不对称催化氢化反应首次取得高对映选择性, 是不对称氢化领域一个重要进展.

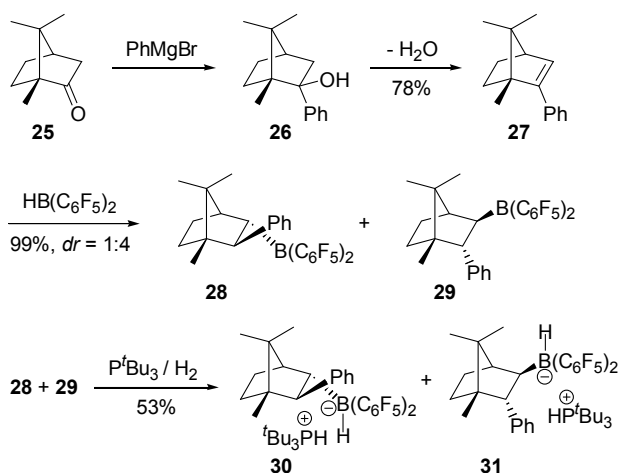


图 9 手性“受阻路易斯酸碱对”催化剂的合成  
Figure 9 Synthesis of chiral FLP catalysts

表 1 手性“受阻路易斯酸碱对”催化亚胺的不对称氢化  
Table 1 Asymmetric hydrogenation of imines catalyzed by chiral FLPs

Entry	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	cat.	Yield/%	<i>ee</i> /%
1	Ph	Ph	30/31=1:1	>99	20 ( <i>S</i> )
2	Ph	Ph	30	>99	48 ( <i>S</i> )
3	Ph	Ph	31	95	79 ( <i>R</i> )
4	Ph	2-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	31	37	74 (–)
5	Ph	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	31	>99	81 ( <i>R</i> )
6	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	31	96	81 (–)
7	2-Naphthyl	Ph	31	93	80 (–)
8	2-Naphthyl	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	31	96	83 (+)

最近, 他们合成了分子内的手性“受阻路易斯酸碱对”催化剂 **34** 并用于酮亚胺的氢化, 产物的最高 *ee* 达 76%(表 2)<sup>[34]</sup>. 该催化剂的突出优点是对空气稳定, 它可以回收使用四次, 反应的转化率和对其对映选择性不受影响. 此外, 该反应中催化剂的用量减至 0.5 mol% 时, 反应仍保持 95% 产率和 70% 的 *ee*.

Repo 小组发展了一系列分子间或分子内胺/硼“受阻路易斯酸碱对”, 并成功将其用于氢气活化和催化氢化<sup>[25c,35]</sup>. 最近, 他们合成了分子内手性胺/硼“受阻路易斯酸碱对”(图 10), 其活化氢气后的产物可用于酮亚胺和喹啉的不对称氢化, 活性非常高, 在室温和很低氢气压力的条件下, 底物 **39** 和 **41** 完全转化, 产物 **40** 和 **42** 的 *ee* 分别为 35% 和 37%(图 11)<sup>[36]</sup>. 该报道首次实现了“受阻路易斯酸碱对”催化杂环化合物的不对称氢化, 拓宽了手性“受阻路易斯酸碱对”催化剂的底物范围.

表 2 手性“受阻路易斯酸碱对”催化剂的回收实验  
Table 2 Recycling experiments with chiral FLP catalyst

Entry	Cat-run	Conv./%	<i>ee</i> /%
1	1st	>99	76 (+)
2	2nd	>99	76 (+)
3	3rd	>99	76 (+)
4	4th	>99	76 (+)
5	5th	70	76 (+)

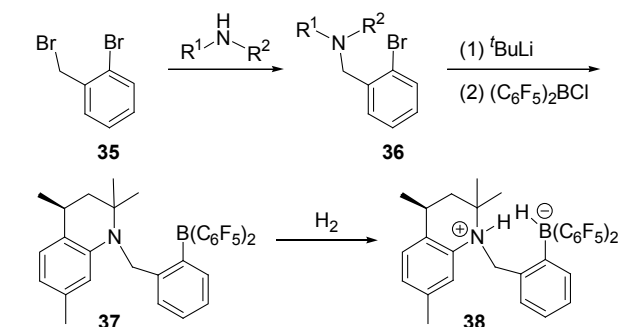


图 10 分子内手性胺/硼“受阻路易斯酸碱对”催化剂的合成  
Figure 10 Synthesis of chiral *ansa*-ammonium borate catalyst

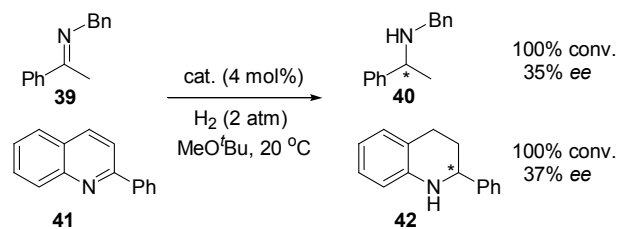


图 11 手性胺/硼“受阻路易斯酸碱对”催化的不对称氢化  
Figure 11 Asymmetric hydrogenation catalyzed by chiral *ansa*-ammonium borate catalyst

在前面介绍的工作中所用到的手性“受阻路易斯酸碱对”催化剂需提纯后才用于反应, 这非常不利于手性催化剂的快速筛选. 杜海峰小组基于手性烯烃作为“配体”的新策略, 利用其开发的联萘骨架的手性双烯<sup>[37]</sup>与 Piers 硼烷 HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 的硼氢化反应, 发展了新颖的手性 FLP 催化体系(图 12)<sup>[38]</sup>. 该催化体系中的手性硼烷原位

生成,不用分离直接用于催化反应,操作简便,可快速筛选手性烯烃,从而高效地提高反应的活性和对映选择性.此外,由于该反应中用到的是末端双烯,因而其生成的手性硼烷不存在非对映异构体,这样巧妙地避开了非对映异构体的反应活性和选择性不同的问题.通过考察多种手性双烯“配体”,发现联萘骨架3,3'-位带有大位阻取代基的双烯 **43** 用于亚胺的不对称催化反应效果最好,底物范围广,最高 *ee* 达 89%(图 13),这是目前手性 FLP 催化剂在不对称催化领域所取得的最好结果,同时也为新型,高效手性 FLP 催化剂的设计提供了新的思路.

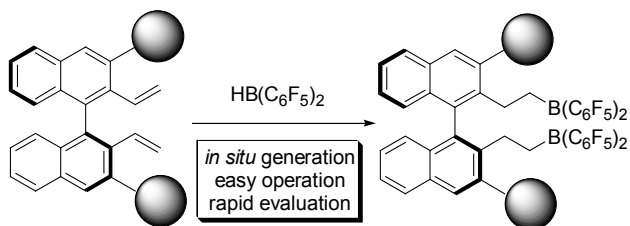


图 12 发展手性“受阻路易斯酸碱对”催化剂的新策略  
Figure 12 New strategy for the development of chiral FLP catalysts

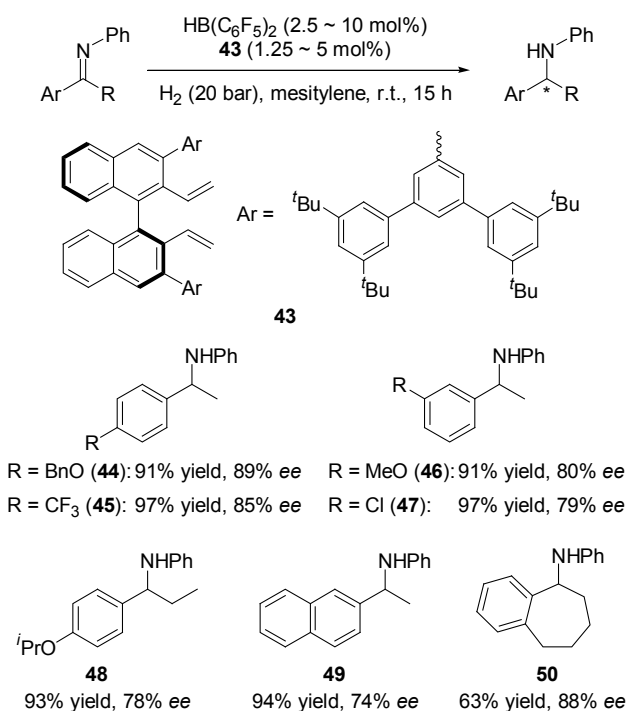


图 13 手性二烯作为“配体”的不对称催化氢化  
Figure 13 Catalytic asymmetric hydrogenation with chiral dienes as “ligands”

以上介绍的手性“受阻路易斯酸碱对”催化剂都是通过手性硼烷或分子内的胺/硼化合物控制反应的对映选择性,而利用路易斯碱的手性控制反应的选择性是另一个重要策略.2011年Stephan小组利用B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>和手性膦配体(*S,S*)-diop组成的“受阻路易斯酸碱对”成功实现了亚胺的不对称催化,*ee*值为25%(图14)<sup>[39]</sup>.该反应的对映选择性可能源于手性膦与质子化亚胺中质子之间的弱相互作用.手性路易斯碱种类和数量非常庞大,

如在金属催化的不对称氢化反应中发挥重要作用的手性膦配体和胺配体,因而可以寻找合适的手性路易斯碱和反应条件来提高反应的对映选择性.

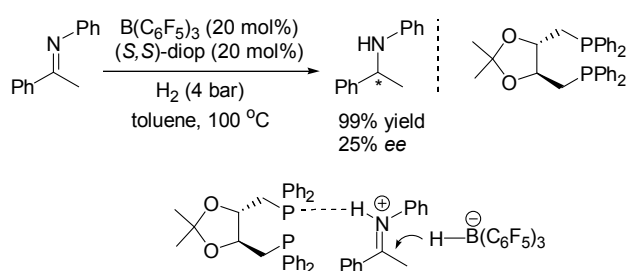


图 14 B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/(*S,S*)-diop 催化的不对称氢化  
Figure 14 Asymmetric hydrogenation catalyzed by B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/(*S,S*)-diop

## 4 总结与展望

“受阻路易斯酸碱对”化学是一个新兴的研究领域,它为非金属催化体系直接利用氢气进行不对称氢化反应提供了良好的发展契机.经过化学家的努力,目前“受阻路易斯酸碱对”在不对称催化氢化领域取得了一些可喜的进展:在一些手性底物的氢化反应中,非手性“受阻路易斯酸碱对”催化剂表现出极好的化学选择性和优于传统还原剂的立体选择性,其有望应用于复杂分子的合成;手性“受阻路易斯酸碱对”催化的不对称氢化反应也有所突破,取得了较高的对映选择性.

“受阻路易斯酸碱对”催化的不对称氢化反应刚刚起步,仍面临许多问题与挑战:(1)高效催化剂数量有限;(2)多数催化剂的空气稳定性差,用量较大;(3)底物范围狭窄;(4)反应的对映选择性有待进一步提高,而其中的关键问题是缺乏高效高选择性新催化剂.在深入理解反应机理的基础上,结合新策略,新方法的应用,开发新颖,高效的“受阻路易斯酸碱对”催化剂,进一步提高氢化反应的效率和选择性,拓展底物适用范围是这一新兴领域重要的研究方向.“受阻路易斯酸碱对”催化剂作为目前最成功的非金属催化氢化体系,在不久的将来,有望成为不对称氢化反应领域一个十分重要的研究方向,并具有潜在的应用价值.

## 作者简介



刘勇兵,1984年出生.2008年和2011年在湘潭大学化学学院获理学学士和理学硕士学位.2011年进入中国科学院化

学研究所攻读博士学位, 导师为杜海峰研究员。主要研究方向为“受阻路易斯酸碱对”催化的氢化反应。



杜海峰, 男, 1974 年出生。1998 年于南开大学获得理学学士学位。2001 年获得理学硕士学位, 导师为孟继本教授, 丁奎岭研究员。2004 年于中国科学院上海有机化学研究所获得博士学位, 导师为丁奎岭研究员。2004 年至 2008 年美国科罗拉多州立大学化学系进行博士后阶段学习, 导师为史一安教授。2008 年 10 月加入中国科学院化学研究所, 分子识别与功能国家重点实验室, 任研究员, 博士生导师。2009 年入选中国科学院百人计划。主要从事不对称催化, 反应方法学研究。

## References

- [1] Knowles, W. S.; Sabacky, M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1445.
- [2] (a) Knowles, W. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998; (b) Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008; (c) Ager, D. J.; de Vries, A. H. M.; de Vries, J. G. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3340.
- [3] (a) Zhou, Q.-L.; Xie, J.-H. *Top. Curr. Chem.* **2014**, *343*, 75; (b) Li, W.; Zhang, X. *Top. Curr. Chem.* **2014**, *343*, 103; (c) He, Y.-M.; Song, F.-T.; Fan, Q.-H. *Top. Curr. Chem.* **2014**, *343*, 145; (d) Chen, Q.-A.; Ye, Z.-S.; Duan, Y.; Zhou, Y.-G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 497; (e) Zhao, B.; Han, Z.; Ding, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4744; (f) Xie, J.; Zhou, Q. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1427 (谢建华, 周其林, 化学学报, **2012**, *70*, 1427.); (g) Xie, J.-H.; Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4126; (h) Wang, D.-S.; Chen, Q.-A.; Lu, S.-M.; Zhou, Y.-G. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2557; (i) Xie, J.-H.; Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1713; (j) He, Y.-M.; Fan, Q.-H. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 2497; (k) Wang, Z.; Chen, G.; Ding, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 322; (l) Guo, H.-C.; Ding, K.-L.; Dai, L.-X. *Chin. Sci. Bull.* **2004**, *49*, 1575 (郭红超, 丁奎岭, 戴立信, 科学通报, **2004**, *49*, 1575.); (m) Tang, W.; Zhang, X. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029.
- [4] (a) Zheng, C.; You, S.-L. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2498; (b) de Vries, J. G.; Mršić, N. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 727; (c) Rueping, M.; Sugiono, E.; Schoepke, F. R. *Synlett* **2010**, 852; (d) Ouellet, S. G.; Walji, A. M.; Macmillan, D. W. C. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1327; (e) Chen, Q.-A.; Chen, M.-W.; Yu, C.-B.; Shi, L.; Wang, D.-S.; Yang, Y.; Zhou, Y.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16432; (f) Chen, Q.-A.; Gao, K.; Duan, Y.; Ye, Z.-S.; Shi, L.; Yang, Y.; Zhou, Y.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2442; (g) Chen, Z.-P.; Chen, M.-W.; Guo, R.-N.; Zhou, Y.-G. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1406.
- [5] Lewis, G. N. *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalogue Company, New York, **1923**.
- [6] Brown, H. C.; Schlesinger, H. I.; Cardon, S. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325.
- [7] Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. *Science* **2006**, *314*, 1124.
- [8] Welch, G. C.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880.
- [9] (a) McCahill, J. S. J.; Welch, G. C.; Stephan, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4968; (b) Stephan, D. W. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535.
- [10] Peng, B.; Nie, Y. *China Terminology* **2010**, *12*, 44. (彭斌, 聂永, 中国科技术语, **2010**, *12*, 44.)
- [11] Wang, P.; Sun, X.; Gao, P. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1369. (王平安, 孙晓莉, 高鹏, 有机化学, **2011**, *31*, 1369.)
- [12] Xu, Y.; Li, Z.; Maxim, B.; Nie, W. *Prog. Chem.* **2012**, *24*, 1526. (徐莹莹, 李钊, Maxim Borzov, 聂万丽, 化学进展, **2012**, *24*, 1526.)
- [13] (a) Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Swanson, B. I.; Vergamini, P. J.; Wasserman, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451; (b) Crabtree, R. H. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 95.
- [14] Frey, G. D.; Lavallo, V.; Donnadiu, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Science* **2007**, *316*, 439.
- [15] Spikes, G. H.; Fetting, J. C.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232.
- [16] (a) Rokob, T. A.; Hamza, A.; Stirling, A.; Soós, T.; Pápai, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435; (b) Guo, Y.; Li, S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6212; (c) Grimme, S.; Kruse, H.; Goerigk, L.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1402; (d) Rokob, T. A.; Bakó, I.; Stirling, A.; Hamza, A.; Pápai, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4425.
- [17] Lu, Z.; Cheng, Z.; Chen, Z.; Weng, L.; Li, Z. H.; Wang, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12227.
- [18] Möming, C. M.; Otten, E.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Grimme, S.; Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643.
- [19] Cardenas, A. J. P.; Culotta, B. J.; Warren, T. H.; Grimme, S.; Stute, A.; Fröhlich, R.; Kehr, G.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7567.
- [20] Neu, R. C.; Otten, E.; Lough, A.; Stephan, D. W. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 170.
- [21] Sajid, M.; Klose, A.; Birkmann, B.; Liang, L.; Schirmer, B.; Wiegand, T.; Eckert, H.; Lough, A. J.; Fröhlich, R.; Daniliuc, C. G.; Grimme, S.; Stephan, D. W.; Kehr, G.; Erker, G. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 213.
- [22] Möming, C. M.; Fröel, S.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Grimme, S.; Erker, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12280.
- [23] Dureen, M. A.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8396.
- [24] (a) Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2009**, 3129; (b) Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46; (c) Soós, T. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 667; (d) Stephan, D. W. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5740; (e) Erker, G. *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 2203; (f) Paradies, J. *Synlett* **2013**, *24*, 777; (g) Paradies, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3552.
- [25] (a) Chase, P. A.; Welch, G. C.; Jurca, T.; Stephan, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050; (b) Spies, P.; Schwendemann, S.; Lange, S.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543; (c) Sumerin, V.; Schulz, F.; Atsumi, M.; Wang, C.; Nieger, M.; Leskelä, M.; Repo, T.; Pyykkö, P.; Rieger, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14117; (d) Jiang, C.; Blacque, O.; Berke, H. *Chem. Commun.* **2009**, 5518; (e) Rokob, T. A.; Hamza, A.; Stirling, A.; Pápai, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029; (f) Axenov, K. V.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Erker, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3454; (g) Erős, G.; Mehdi, H.; Pápai, I.; Rokob, T. A.; Király, P.; Tárkányi, G.; Soós, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6559; (h) Farrell, J. M.; Hatnean, J. A.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15728; (i) Thomson, J. W.; Hatnean, J. A.; Hastie, J. J.; Pasternak, A.; Stephan, D. W.; Chase, P. A. *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 1287.
- [26] (a) Geier, S. J.; Chase, P. A.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4884; (b) Erős, G.; Nagy, K.; Mehdi, H.; Pápai, I.; Nagy, P.; Király, P.; Tárkányi, G.; Soós, T. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 574; (c) Liu, Y.; Du, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12968.
- [27] (a) Wang, H.; Fröhlich, R.; Kehr, G.; Erker, G. *Chem. Commun.* **2008**, 5966; (b) Greb, L.; Oña-Burgos, P.; Schirmer, B.; Grimme, S.; Stephan, D. W.; Paradies, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10164; (c) Inés, B.; Palomas, D.; Holle, S.; Steinberg, S.; Nicasio, J. A.; Alcarazo, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12367; (d) Greb, L.; Daniliuc, C.-G.; Bergander, K.; Paradies, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5876; (e) Hounjet, L. J.; Bannwarth, C.; Garon, C. N.; Caputo, C. B.; Grimme, S.; Stephan, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7492; (f) Wang, Y.; Chen, W.; Lu, Z.; Li, Z. H.; Wang, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7496.
- [28] (a) Xu, B.-H.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Wibbeling, B.; Schirmer, B.; Grimme, S.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7183; (b) Chernichenko, K.; Madarász, Á.; Pápai, I.; Nieger, M.; Leskelä, M.; Repo, T. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 718.
- [29] Segawa, Y.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11963.
- [30] Chase, P. A.; Jurca, T.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2008**, 1701.
- [31] Chen, D.; Klankermayer, J. *Chem. Commun.* **2008**, 2130.
- [32] Heiden, Z. M.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5729.
- [33] Chen, D.; Wang, Y.; Klankermayer, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9475.
- [34] Ghattas, G.; Chen, D.; Pan, F.; Klankermayer, J. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9026.

- [35] (a) Sumerin, V.; Schulz, F.; Nieger, M.; Leskela, M.; Repo, T.; Rieger, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001; (b) Schulz, F.; Sumerin, V.; Heikkinen, S.; Pedersen, B.; Wang, C.; Atsumi, M.; Leskelä, M.; Repo, T.; Pyykkö, P.; Petry, W.; Rieger, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20245.
- [36] Sumerin, V.; Chernichenko, K.; Nieger, M.; Leskelä, M.; Rieger, B.; Repo, T. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2093.
- [37] Cao, Z.; Du, H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2602.
- [38] Liu, Y.; Du, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6810.
- [39] Stephan, D. W.; Greenberg, S.; Graham, T. W.; Chase, P.; Hastie, J. J.; Geier, S. J.; Farrell, J. M.; Brown, C. C.; Heiden, Z. M.; Welch, G. C.; Ullrich, M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1233.

(Cheng, B.; Lu, Z.)