

季磷和金属对高张力六元环的双重稳定化作用

朱从青 曹晓宇* 夏海平*

(厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

摘要 环炔和环内累积多烯作为有机合成的重要中间体,在合成化学中扮演着重要的角色。但是,对这类高活性物种的稳定化一直是学术界研究的热点和难点。近年,我们课题组发现季磷和过渡金属具有双重稳定化作用,可以极好地稳定这类高张力环状化合物。对我们课题组在这方面的最新进展进行了综述。

关键词 芳炔;金属杂环;季磷;稳定化;张力环

Double Stabilization of Highly Strained Six-Membered Rings by Phosphonium and Transition Metal

Zhu, Congqing Cao, Xiaoyu* Xia, Haiping*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Cycloalkynes and cyclocumulenes have attracted considerable attention because they are key intermediates in organic synthesis. Stabilization of these highly active species remains a challenge for synthetic chemists. Recently, we found that phosphonium and transition metal replacement can double stabilize these species. Using this strategy, a series of highly strained six-membered rings with remarkable stability have been synthesized. Herein, the latest progress of our group is reviewed.

Keywords arynes; metallacycles; phosphonium; stabilization; strained rings

高活性物种(如:环内累积多烯、芳炔等)是有机反应的重要中间体^[1-4],对它们的分离与表征一直是合成化学研究的热点与难点。作为苯的同分异构体,1,2,4-环己三烯又称为“异苯”(Chart 1),因其含有环内累积双键而极不稳定^[4]。苯炔和吡啶炔(Chart 1)作为两类最古老、研究最透彻的芳炔化合物^[1],是众多药物合成的重要前体^[5]。但是,由于六元环内碳碳叁键所导致的环张力使得这类芳炔化合物极不稳定,至今仍未能被分离得到。

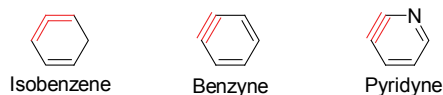


Chart 1

金属的引入可以降低环张力,是稳定环炔的一种有效方法^[6]。例如:2001年,Jia课题组^[6a]通过引入一个金属骨架,成功地分离到首例金属苯炔化合物。2002年,

Suzuki 课题组^[6b]报道了金属杂五元环炔的合成。2004年,Esteruelas 课题组^[7]报道了首例金属杂异苯的合成。

近年来,我们发现在引入金属的同时,在主环上引入季磷取代基,可以进一步提高化合物的稳定性。采用这种方法,不仅可以合成具有高度热稳定性的金属杂苯^[8],还可以稳定经典有机中多种重要的活性中间体,如异苯^[9]、苯炔^[10]和吡啶炔^[11]。这些金属杂环化合物在气氛中均具有较高的热稳定性。本文将综述本课题组在这方面的最新进展,并展望今后的研究方向。

1 异金属苯

苯是最稳定的芳香化合物。而它的同分异构体——1,2,4-环己三烯(简称“异苯”)键长趋于定域,已经不具备芳香性。且因存在环内累积双键,张力较大,因此很不稳定,只是作为反应的中间体存在。2004年,Esteruelas等^[7]合成了金属中心16电子的金属杂异苯,简称“异

* E-mail: xcao@xmu.edu.cn, hpxia@xmu.edu.cn

Received January 31, 2013; revised March 21, 2013; published online March 22, 2013.

Project supported by the National Basic Research Program of China (No. 2012CB821600), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21174115, 20925208) and the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University.

国家重点基础研究发展计划(No. 2012CB821600)、国家自然科学基金(Nos. 21174115, 20925208)及长江学者和创新团队发展计划资助项目。

金属苯” (Chart 2).

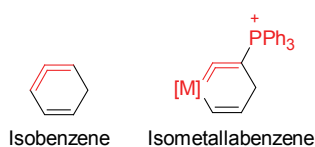
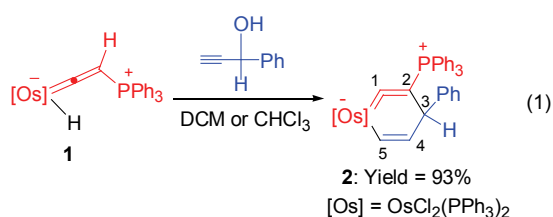


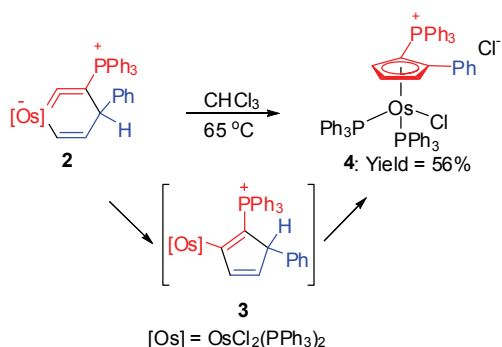
Chart 2

最近我们发现, 在引入金属的同时在异苯环上引入季磷取代基, 可以构筑稳定的异金属苯^[9]. 由含金属氢的钌亚乙炔化合物 **1** 与末端炔醇 $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{Ph}$ 发生形式上的[3+3]关环反应, 可以较高的收率得到稳定的异金属苯 **2** (Eq. 1), 其金属中心满足 18 电子规则.



单晶结构表明, $\text{Os}-\text{C}(1)$ 键长为 1.781 Å, 位于典型的 $\text{Os}-\text{C}$ 双键键长(1.78~2.14 Å) 范围内^[12]. $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 和 $\text{C}(4)-\text{C}(5)$ 键长分别为 1.339 和 1.351 Å, 是典型的 $\text{C}-\text{C}$ 双键. 而 $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ 和 $\text{C}(3)-\text{C}(4)$ 键长分别为 1.563 和 1.507 Å, 是典型的 $\text{C}-\text{C}$ 单键. 因此, 化合物 **2** 是明显的定域结构. 虽然 **2** 中含有一个 sp^3 杂化碳原子, 但其具有很好的共平面性, $\text{C}(3)$ 原子偏离拟合平面的偏差最大, 为 0.0571 Å.

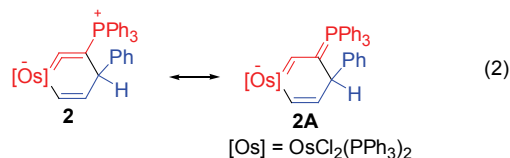
异金属苯 **2** 具有较好的热稳定性, 其固体样品在空气中加热到 100 °C 可以维持 5 h 不分解. 化合物 **2** 在溶液状态下也可以稳定存在, 只有在回流条件下, **2** 才可以向相应的 Cp 配合物转变(Scheme 1).



Scheme 1

在异金属苯 **2** 中, 金属所在位置的夹角 $[\text{C}(1)-\text{Os}-\text{C}(2)]$ 只有 78.3°, 远小于六边形的内角(120°). 而 $\text{Os}-\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 的夹角为 155.1°, 与 Esteruelas 等^[7]报道

的异金属苯相同位置的夹角相当. 因此, 金属的引入, 使环内累积双键的弯曲程度减小. 同时, 季磷的参与, 产生了如 Eq. 2 所示的共振结构式, 进一步缓解了环内累积双键导致的张力, 从而使 **2** 具有较好的热稳定性.



为了进一步研究异金属苯 **2** 稳定性的来源, 对其简化模型 **2'**(用 PH_3 替代 PPh_3)进行了理论分析. 首先, 研究了化合物 **2'**与首例异金属苯 **5'**稳定性的差别. 如 Chart 3 所示, 选取相应的 Cp 配合物(**4'**和**6'**)作为能量零点, **2'**和**5'**的相对能量分别为 49.0 和 159.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 因此, 异金属苯 **2** 具有更高的热稳定性.

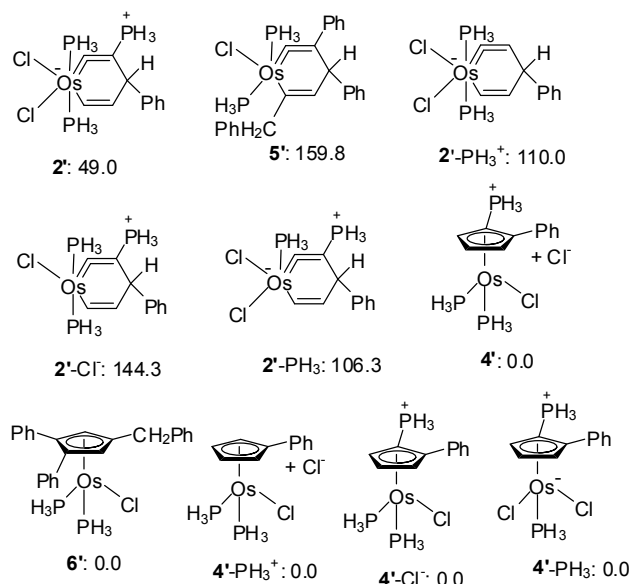


Chart 3

与首例异金属苯 **5** 相比, 化合物 **2** 中主环上庞大的季磷取代基和金属中心 18 电子结构可能是其稳定的主要原因. 如 Chart 3 所示: 主环结构上不含季磷取代基的异金属苯 **2'-PH₃⁺**比相应 Cp 配合物 **4'-PH₃⁺**的自由能高 110.0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 两种金属中心 16 电子的异金属苯 **2'-Cl⁻**和 **2'-PH₃**比相应 Cp 配合物 **4'-Cl⁻**和 **4'-PH₃**的自由能分别高 144.3 和 106.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 因此, 季磷取代基和金属中心 18 电子结构对产物稳定性有较大的影响.

总之, 我们通过含金属氢的钌亚乙炔化合物与末端炔醇发生形式上的[3+3]关环反应, 合成了稳定的异金属苯. 理论计算表明, 季磷取代基和金属中心 18 电子结构是产物具有高稳定性的主要因素.

2 金属苯炔

苯炔是有机化学中一类重要中间体,可用于众多功能有机化合物的合成^[2,13].与苯和异苯相比,苯炔增加了一个不饱和度.同时,因其含有六元环内碳碳叁键而极不稳定.苯炔目前还未能被分离出来,只能从光谱上得到表征.过渡金属因其具有较大的原子半径,可用于缓解环内叁键导致的环张力.通过在苯炔环内引入过渡金属这种方法,2001年Jia课题组^[6a]合成了首例金属苯炔化合物(Chart 4).首例金属苯炔的成功分离改变了人们对此类化合物稳定性差的传统观点.理论计算表明,过渡金属的引入以及大取代基的存在都是其稳定的因素^[14].随后,他们又合成了一系列钌苯炔、铑苯炔化合物^[15].

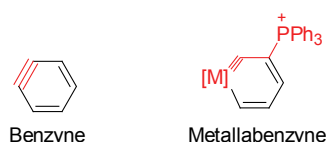
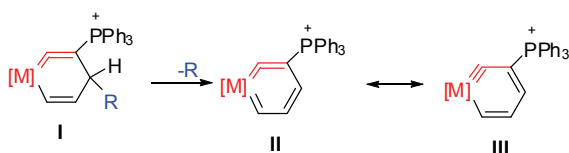


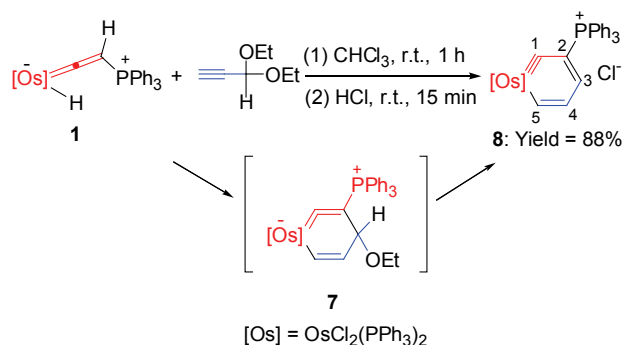
Chart 4

在尝试合成含有不同取代基的异金属苯时,我们发现:如果异金属苯**I**中含有较好的离去基团(Scheme 2),则可以生成含有较高不饱和度的金属杂六元环化合物**II**,它是金属苯炔**III**的一种共振结构式.这可以认为是合成金属苯炔的一种新方法^[10].



Scheme 2

用含金属氢的钌亚乙烯化合物**1**与含有双易离去基团的炔烃 $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OEt})_2$ 反应,可以一锅法合成金属苯炔化合物**8**(Scheme 3).通过核磁和高分辨质谱监测发现,**8**的生成经历了异金属苯中间体**7**.

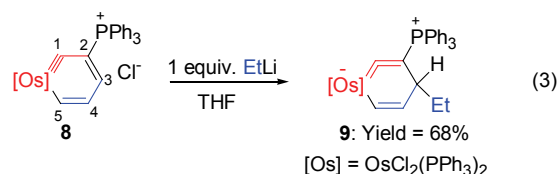


Scheme 3

化合物**8**的金属杂六元环具有较好的共平面性. $\text{Os}-\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 夹角为 148.6° , $\text{Os}-\text{C}(1)$ 键长为 1.775 \AA ,环内 $\text{C}-\text{C}$ 键长位于 $1.381\sim 1.403 \text{ \AA}$ 范围内,介于碳碳单键和双键之间,无明显单双键交替,意味着其具有很好的离域结构.化合物**8**中键长、键角数据与已报道的钌苯炔中键长、键角数据相一致^[6a,15].

化合物**8**分子内含有环内金属碳叁键,但化合物**8**仍然具有较好的热稳定性,其固体样品在空气氛中、 120°C 下加热 5 h 不会发生改变.即使在溶液状态下,也可以在 80°C 加热 8 h 而没有明显变化.这种良好的热稳定性不仅是因为金属的引入,极大地缓解了六元环内叁键导致的环张力.同时, $\text{C}(2)$ 原子上季磷取代基的立体效应和电子效应也发挥着至关重要的作用.类似的稳定化效应在异金属苯的稳定性中已经通过理论计算得以证实^[9a].

化合物**8**与常见的酸(HOAc , H_3PO_4 , HBF_4 和 HCl)、碱(K_2CO_3 和 NaOH)、亲核试剂(H_2O , MeOH 和 NaBH_4)都不反应.但是,亲核能力较强的 EtLi 可以与**8**反应,生成异金属苯**9**(Eq. 3).在这个反应中, Et^- 选择性地进攻金属苯炔**8**的 $\text{C}(3)$ 位置.



之前的理论计算表明,金属苯炔的 $\text{C}(1)$, $\text{C}(3)$ 和 $\text{C}(5)$ 位置均可以受亲核试剂进攻^[14].其中 $\text{C}(1)$ 位置具有较大的张力,最容易与亲核试剂反应,这与Jia课题组^[16]报道的亲核试剂选择性进攻金属苯炔的卡拜碳原子 $[\text{C}(1)]$ 相符.但是,在金属苯炔**8**中,由于 $\text{C}(1)$ 位置被三个庞大的 PPh_3 所包裹,阻止了其亲核试剂的反应.同时,通过理论计算发现, $\text{C}(3)$ 位置对化合物**8**的最低未占据轨道的贡献最大.因此,亲核试剂会优先进攻化合物**8**的 $\text{C}(3)$ 位置.

因此,我们通过季磷取代基和过渡金属的双重稳定化作用,合成了稳定的六元环炔——金属苯炔化合物,并且发现其具有不同于之前所报道的金属苯炔的反应性.

3 金属吡啶炔

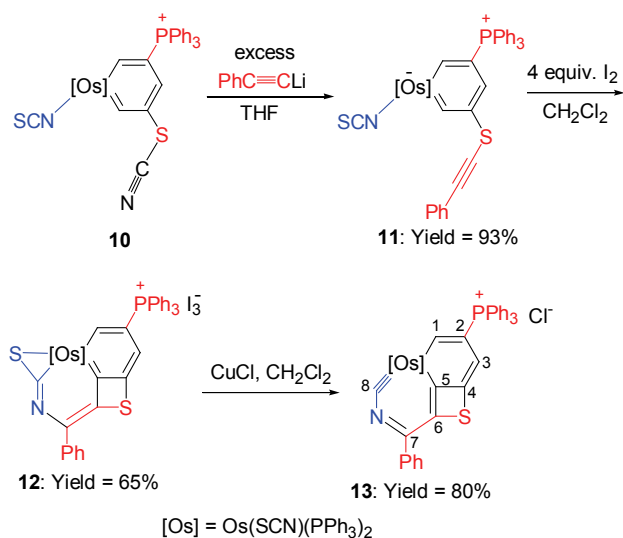
苯炔的含氮类似物——吡啶炔,也是有机合成的重要中间体,特别是用于合成多取代的吡啶衍生物^[3,17].与苯炔类似,吡啶炔也是非常活泼的中间体,从未被成功分离.虽然目前有多例金属苯炔化合物的合成报道,但是,金属吡啶炔一直未见报道.我们课题组^[11]发现在

引入金属的同时, 在主环上引入季磷取代基, 可以有效地稳定吡啶炔化合物(Chart 5).



Chart 5

如 Scheme 4 所示: 含 SCN 取代基的钌苯配合物 **10** 在四氢呋喃中与过量的苯乙炔基锂反应, 得到钌苯衍生物 **11**. 在碘的促进下, **11** 金属中心的 SCN 配体参与环化得到金属杂吡啶衍生物 **12**. **12** 在还原剂 CuCl 的作用下, 脱除与金属中心相连的硫原子, 得到首例含有金属吡啶炔结构的衍生物 **13**. 与异金属苯 **2**、金属苯炔 **8** 不同的是, 在金属吡啶炔衍生物 **13** 中, 季磷取代基位于金属吡啶炔相邻的六元环上, 增加了并六元环化合物的稳定性.



Scheme 4

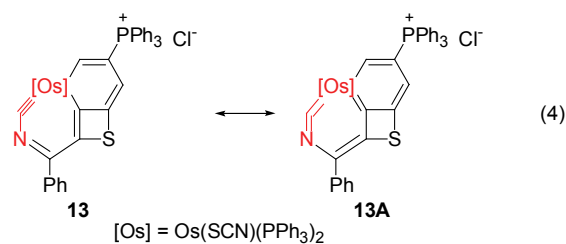
有趣的是, 在化合物 **12** 和 **13** 中, 氮原子均位于金属的间位(Chart 6, B). 而之前所报道的两例金属吡啶化合物的氮原子均位于金属的邻位(Chart 6, A)^[18]. 因此, 化合物 **12** 和 **13** 可以认为是一类新颖的金属吡啶和金属吡啶炔衍生物.



Chart 6

金属吡啶炔 **13** 的单晶结构显示两个并六元环具有较好的共平面性. 其中 Os—C(8) (1.894 Å)比已报道的 Os—C 叁键键长(1.671~1.815 Å)更长, 这可能是由于六元环的张力导致了 Os—C 叁键的拉伸. 结合环内其它 Os—C 和 C—C 键长, 我们推测化合物 **13** 具有如 Eq. 4

所示的两种主要共振结构式.



化合物 **12** 和 **13** 具有很好的热稳定性, 其溶液可以在空气中放置数月而不发生分解, 固体样品可以在空气中 100 °C 加热 5 h 几乎不发生变化. 虽然化合物 **13** 中含有金属碳叁键, 但是它和常见的亲核试剂(H₂O, MeOH, MeONa, KOH 和 NaSH)及亲电试剂(HCl, HBF₄, O₂, MeI 和 MeOTf)都不发生反应.

理论计算评估了化合物 **13** 的芳香性. 首先, **13** 的芳香稳定化能为 47.3 kJ/mol, 位于已报道的金属杂芳香化合物芳香稳定化能(157.3~28.5 kJ·mol⁻¹)的低端^[19]. 同时, 金属吡啶炔所在六元环的核独立化学位移^[20] (NICS)值为 δ -4.5, 与已报道的金属苯的 NICS 值相近^[21]. 因此, 结合化合物 **13** 的核磁数据、单晶键长等实验数据, 推测其具有一定的芳香性.

因此, 我们通过季磷取代基和过渡金属的引入, 稳定了经典有机化学中重要的吡啶炔中间体. 金属吡啶炔的芳香性进一步增加了它的稳定性.

4 总结与展望

随着季磷取代基和过渡金属的引入, 我们课题组成功地稳定了多类经典有机化学中的活性中间体, 如异苯、苯炔和吡啶炔. 在这些体系中, 过渡金属的引入可以降低环内叁键或累积双键导致的环张力, 同时, 庞大的季磷取代基又有着很好的空间保护效应. 为经典有机中高活性中间体的捕捉提供了一种有效的策略.

异苯、苯炔和吡啶炔都是经典有机中可以通过光谱或化学反应证实的中间体. 但是, 在有机体系中还存在一些目前尚未能得到较好证实的高活性中间体(Chart 7). 借助季磷取代基和过渡金属的双重稳定化作用, 可能会稳定更多经典有机化学中未曾分离出来的活性中间体. 同时, 通过这种双重稳定化策略, 一些经典有机中未曾观测到的中间体(如小环炔和环内累积多烯)也将有可能被分离得到.

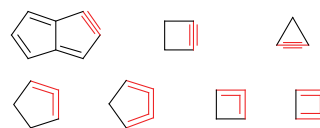


Chart 7

季磷取代基和过渡金属的引入,大大增加了此类高张力环状化合物对空气、水、热的稳定性.同时,这些稳定的金属有机化合物合成方便.鉴于这些特点,我们未来将考察这类金属杂共轭体系在生物成像、分子探针、太阳能电池等领域的应用前景.

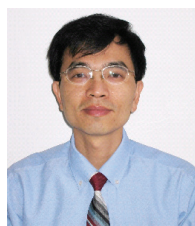
作者简介



朱从青,在读博士研究生.1986年出生于安徽省安庆市.2008年安庆师范学院本科毕业,同年进入厦门大学夏海平教授课题组攻读博士学位.研究方向为金属杂芳环化合物的合成、表征及反应性研究.目前已合成各类金属杂环化合物60余例,并于2012年10月在全国金属有机化学学术讨论会上做了题为“金属桥位稠环芳香化合物的合成”的口头报告.



曹晓宇,博士,副教授.1981年出生于福建省龙岩市.2003年北京化学与分子工程学院本科毕业(导师:裴坚教授).2009年法国斯特拉斯堡大学超分子科学与工程研究所博士毕业(导师:Jean-Marie Lehn教授).2008年底获玛丽居里奖学金资助,在荷兰埃因霍温理工大学生物医学与工程系从事博士后研究(合作导师:E. W. Meijer教授).2011年获聘厦门大学化学化工学院副教授.主要从事新型芳香化合物的设计、合成、自组装及其光电磁材料应用方面的研究.



夏海平,博士,教授.1964年出生于上海市.1983年

厦门大学化学系本科毕业,1986年厦门大学化学系硕士毕业,之后留校任教.1995~1997年在香港科技大学化学系从事访问研究.1999年晋升为教授.2002年获得厦门大学理学博士学位.2004年入选教育部首批“新世纪优秀人才支持计划”.2009年获国家杰出青年科学基金.2010年获聘福建省“闽江特聘教授”.主要从事金属有机共轭体系的合成方法学研究.开拓了一系列构筑金属杂环的新方法——[5+1], [4+2]和[3+3]关环法等.已正式发表学术论文百余篇,通讯作者论文曾被美国化学会的“C&E News”, “Heart Cut”, “Noteworthy Chemistry”和英国皇家化学会的“Chemistry World”等报道.欢迎访问课题组主页: <http://chem.xmu.edu.cn/group/hpxia/index.htm>.

References

- [1] Wenk, H. H.; Winkler, M.; Sander, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 502.
- [2] Hoye, T. R.; Baire, B.; Niu, D.; Willoughby, P. H.; Woods, B. P. *Nature* **2012**, *490*, 208.
- [3] Goetz, A. E.; Garg, N. K. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 54.
- [4] (a) Jaz, A.; Bradley, A. Z.; Burrell, R. C.; Li, W. H. H.; Daoust, K. J.; Bovee, L. B.; DiRico, K. J.; Johnson, R. P. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9320.
(b) Engels, B.; Schöneboom, J. C.; Münster, A. F.; Groetsch, S.; Christl, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 287.
(c) Burrell, R. C.; Daoust, K. J.; Bradley, A. Z.; DiRico, K. J.; Johnson, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4218.
- [5] (a) Smith, A. B. III; Kim, W.-S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2011**, *108*, 6787.
(b) Allan, K. M.; Stoltz, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17270.
(c) Carroll, F. I.; Robinson, T. P.; Brieady, L. E.; Atkinson, R. N.; Mascarella, S. W.; Damaj, M. I.; Martin, B. R.; Navarro, H. A. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 6383.
- [6] (a) Wen, T. B.; Zhou, Z. Y.; Jia, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1951.
(b) Suzuki, N.; Nishiura, M.; Wakatsuki, Y. *Science* **2002**, *295*, 660.
(c) Rosenthal, U. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3882.
(d) Jia, G. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2167.
(e) Suzuki, N.; Hashizume, D. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1307.
- [7] Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1946.
- [8] (a) Xia, H.; He, G.; Zhang, H.; Wen, T. B.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Jia, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6862.
(b) Zhang, H.; Xia, H.; He, G.; Wen, T. B.; Gong, L.; Jia, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2920.
(c) Lin, R.; Zhang, H.; Li, S.; Wang, J.; Xia, H. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 4223.
- [9] Zhao, Q.; Gong, L.; Xu, C.; Zhu, J.; He, X.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1354.
- [10] Zhao, Q.; Zhu, J.; Huang, Z.-A.; Cao, X.-Y.; Xia, H. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 11597.
- [11] Wang, T.; Zhang, H.; Han, F.; Lin, R.; Lin, Z.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9838.
- [12] (a) Based on a search of the Cambridge Structural Database, **2011**, CSD version 5.33.

- (b) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 2037.
- (c) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 2129.
- [13] (a) Wenk, H. H.; Winkler, M.; Sander, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 502.
- (b) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3579.
- (c) Bhunia, A.; Yetra, S. R.; Biju, A. T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3140.
- (d) Bhojgude, S. S.; Biju, A. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1520.
- [14] (a) Ng, S. M.; Huang, X.; Wen, T. B.; Jia, G.; Lin, Z. *Organometallics* **2003**, *22*, 3898.
- (b) Yang, S. Y.; Li, X. Y.; Huang, Y. Z. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 9.
- [15] (a) Chen, J.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 10675.
- (b) Chen, J.; Shi, C.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7295.
- (c) He, G.; Zhu, J.; Hung, W. Y.; Wen, T. B.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 9065.
- (d) Wen, T. B.; Hung, W. Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Jia, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2856.
- (e) Wen, T. B.; Ng, S. M.; Hung, W. Y.; Zhou, Z. Y.; Lo, M. F.; Shek, L. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 884.
- [16] Hung, W. Y.; Zhu, J.; Wen, T. B.; Yu, K. P.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13742.
- [17] (a) Goetz, A. E.; Bronner, S. M.; Cisneros, J. D.; Melamed, J. M.; Paton, R. S.; Houk, K. N.; Garg, N. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 2758.
- (b) Jiang, L.; Yu, X.; Fang, B.; Wu, J. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 8102.
- (c) Fang, Y.; Larock, R. C. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 2819.
- (d) Winkler, M.; Cakir, B.; Sander, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6135.
- [18] (a) Weller, K. J.; Filippov, I.; Briggs, P. M.; Wigley, D. E. *Organometallics* **1998**, *17*, 322.
- (b) Liu, B.; Wang, H.; Xie, H.; Zeng, B.; Chen, J.; Tao, J.; Wen, T.; Cao, Z.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5430.
- [19] (a) De Profijt, F.; Geerlings, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 242.
- (b) Mauksch, M.; Tsogoeva, S. B. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 7843.
- [20] (a) Jiao, H.; Schleyer, P. v. R.; Mo, Y.; McAllister, M. A.; Tidwell, T. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7075.
- (b) Schleyer, P. V. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. V. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- (c) Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. V. R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842.
- [21] Iron, M. A.; Lucassen, A. C. B.; Cohen, H.; van der Boom, M. E.; Martin, J. M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11699.

(Zhao, C.)