

分子内烯 - 羰复分解反应合成六元及中环研究进展

郑 玥, 赵凯丽, 陈兴楠, 邓雪帆*, 樊晓辉*

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年6月21日; 录用日期: 2025年7月14日; 发布日期: 2025年7月21日

摘 要

烯 - 羰复分解反应作为碳 - 碳键构建的重要合成方法, 该反应的成功实施高度依赖于催化剂的开发, 经过数十年的发展, 目前已具有较为完善的催化体系。分子内的烯 - 羰复分解反应为构建碳环或杂环化合物提供了高效途径, 在材料和复杂分子合成中具有良好的利用价值。本文主要介绍了烯 - 羰复分解反应在合成六元环、中环化合物的应用, 并对相关催化剂和反应机理进行介绍。

关键词

烯 - 羰复分解, 六元环状化合物, 七元环状化合物, 八元环状化合物

Research Progress in the Synthesis of Six-Membered and Medium-Sized Rings via Intramolecular Olefin-Carbonyl Metathesis Reaction

Yue Zheng, Kaili Zhao, Xingnan Chen, Xuefan Deng*, Xiaohui Fan*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: Jun. 21st, 2025; accepted: Jul. 14th, 2025; published: Jul. 21st, 2025

Abstract

The alkene-carbonyl metathesis reaction serves as an important synthetic method for carbon-

*通讯作者。

文章引用: 郑玥, 赵凯丽, 陈兴楠, 邓雪帆, 樊晓辉. 分子内烯-羰复分解反应合成六元及中环研究进展[J]. 材料化学前沿, 2025, 13(3): 350-363. DOI: 10.12677/amc.2025.133037

carbon bond formation, and its successful implementation heavily relies on the development of catalysts. After decades of progress, a relatively well-established catalytic system has been achieved. Intramolecular alkene-carbonyl metathesis provides an efficient route for constructing carbocyclic or heterocyclic compounds, demonstrating significant value in materials science and complex molecule synthesis. This article primarily focuses on the application of alkene-carbonyl metathesis in the synthesis of six-membered and medium-sized rings, along with an introduction to relevant catalysts and reaction mechanisms.

Keywords

Carbonyl-Olefin Metathesis, Six-Membered Ring Compound, Seven-Membered Ring Compound, Eight-Membered Ring Compound

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

碳-碳键的构建是合成化学的核心内容, 对于合成生物活性分子、药物及天然产物[1]等具有重要的价值[2]-[4]。烯-羰复分解(Carbonyl-Olefin Metathesis, 简称 COM)反应能够将简单分子转化为复杂分子[5][6], 目前已具有较为完善的催化体系[7]-[9]。分子内烯-羰复分解反应可用于合成如五元环、六元环、中环等环状化合物, 拓展六元环和中环的合成方法可以推动高性能材料[10]的发展, 尤其在能源存储、催化、纳米技术和生物医学等领域。目前合成五元环的相关综述较多, 但六元环、中环及大环化合物的综述则报道较少, 本文主要介绍总结了近年来利用烯-羰复分解反应合成六元环及中环化合物的相关报道, 并对反应催化剂和反应机理进行介绍。

2. 分子内烯-羰复分解反应构建六元环

2.1. Lewis 酸催化的分子内烯-羰复分解反应合成六元环

目前, 关于分子内闭环 COM 反应的成功案例主要集中在环戊烯类化合物、含氮杂环和多环芳烃的合成上, 与生成五元环的 COM 反应相比, 生成六元环产物的 COM 反应研究进展相对滞后且底物结构较为单一, 针对单独环己烯类化合物的合成则罕有报道。

2015 年, Duñach [11] 小组利用三氟甲磺酸铋作为催化剂, 将芳基酮 **1** 通过分子内烯-羰复分解反应, 生成环己烯类化合物 **2** (图 1)。尽管该反应的收率相对较低仅为 36%, 但这一研究首次展示了 $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ 在催化 COM 反应中的潜力, 为合成六元环化合物提供了新的思路。这一成果为后续开发更高效的催化剂和优化反应条件奠定了基础, 同时也为拓展 COM 反应在合成环己烯类化合物中的应用提供了重要的实验依据。

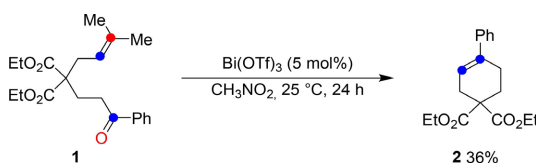


Figure 1. $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ -Catalyzed COM reaction for six-membered ring formation
图 1. $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ 催化 COM 反应合成六元环

2016 年, Schindler [12]课题组在其早期关于 FeCl_3 催化的关环烯-羰复分解反应的研究中, 报道了独立环己烯的合成(图 2)。最佳反应条件为, 5 mol% 的 FeCl_3 作为催化剂, DCE 作为溶剂, 于室温下反应 12 小时, 成功利用脂肪酮 **3** 以中等至良好的收率合成了目标环己烯类化合物 **4**。

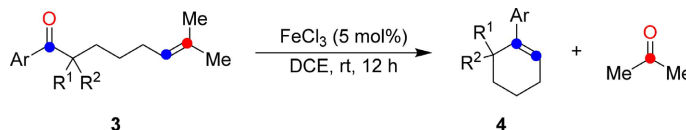


Figure 2. FeCl_3 -Catalyzed Carbonyl-Olefin Metathesis (COM) for six-membered ring synthesis

图 2. FeCl_3 催化 COM 反应合成六元环

2017 年, Schindler [13]课题组利用 FeCl_3 作为催化剂, 通过 COM 反应, 合成了多种多环芳烃(PACs) (图 3)。研究发现底物取代基 R^1 为脂肪族时, 反应效果优于芳香族取代基; 取代基 R^3 、 R^4 为芳香族时反应效果更好, 这一发现为设计高效底物和优化反应条件提供了参考。

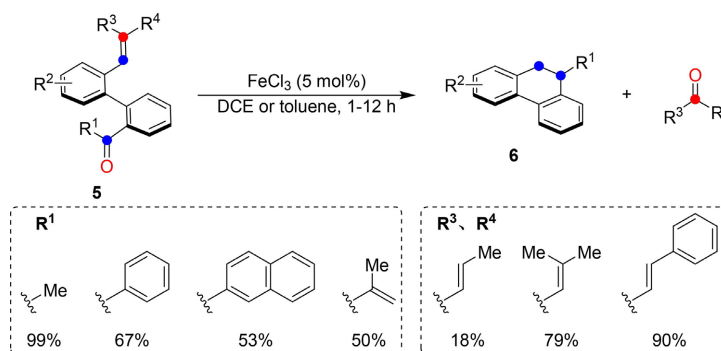


Figure 3. FeCl_3 -Catalyzed synthesis of Benzofused six-membered rings

图 3. FeCl_3 催化合成苯并六元环

Schindler 课题组发现, 苯乙烯类化合物相比脂肪族烯烃在复分解反应中的总体收率较高, 可能的原因是芳香族烯烃底物不会发生竞争性的烯-羰复分解反应(图 4)。在反应过程中, 课题组成功分离出了芳基氧杂环丁烷, 并通过 X 射线衍射分析对其结构进行了表征。这一发现进一步支持了氧杂环丁烷作为催化烯-羰复分解反应中关键中间体的观点。此外, 课题组还详细研究了羰基部分的影响, 发现酮类、醛类以及带有空间位阻取代基的酮类均能参与反应, 且反应收率良好到中等。

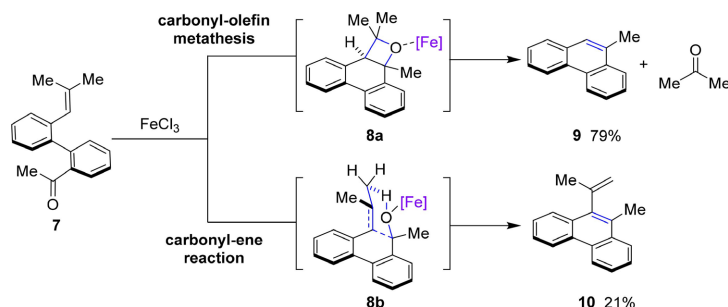


Figure 4. Reaction mechanism for product and byproduct formation

图 4. 产物和副产物合成机理

与之类似的底物结构,也可利用不同催化剂催化烯-羰复分解(COM)反应合成菲类化合物(图 5)。2018 年, Nguyen [14]课题组使用环庚三烯阳离子(**Cat.1**)作为催化剂(反应 A),以 65%的收率获得了烯-羰复分解产物 **12**。2019 年, Nguyen [15]课题组报道了碘催化的烯-羰复分解反应,以 67%的产率构建六元环结构(反应 B)。同年,林治华[16]课题组利用 AuCl_3 作为催化剂,合成含有噻吩结构的六元环化合物,收率达到 64%(反应 C)。这些研究展示了不同催化剂在 COM 反应中的广泛应用,进一步验证了该反应在构建复杂环状化合物中的高效性和多样性,但是仍存在反应底物结构较为单一的问题,需要对底物结构和官能团进行拓展。

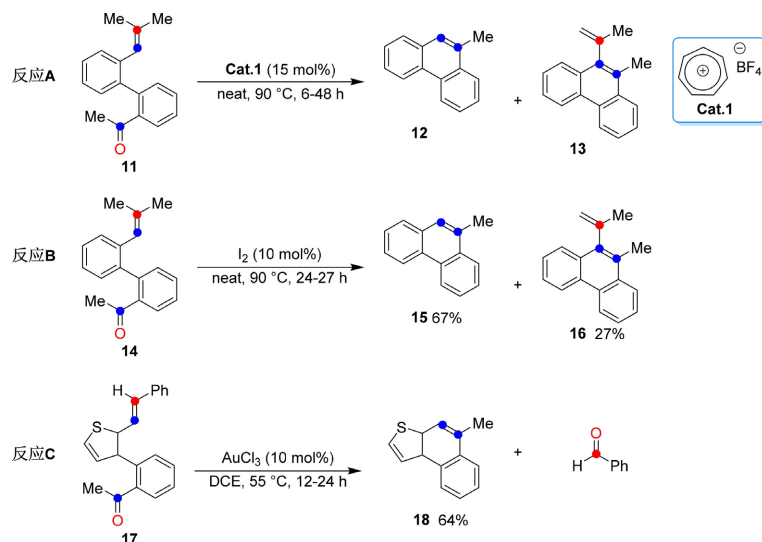


Figure 5. Different catalysts catalyze the COM reaction to synthesize six-membered rings
图 5. 不同催化剂催化 COM 反应合成六元环

2019 年, 林治华[16]课题组在室温下, 以 5 mol% 的 AuCl_3 作为 Lewis 酸催化剂, 在二氯乙烷溶剂中合成了带有不同取代基的六元环 1,2-二氢萘类化合物 **20**, 反应条件温和高效, 收率最高可达 96% (图 6)。

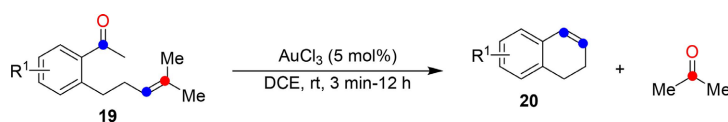


Figure 6. AuCl_3 catalyzed the COM reaction to synthesize 1,2-dihydronaphthalene derivatives
图 6. AuCl_3 催化 COM 反应合成 1,2-二氢萘衍生物

2019 年, Lambert [17]课题组开发了一种基于胍催化(**Cat.2**)的烯-羰复分解。成功实现了 2*H*-色烯类化合物 **22** 的高效合成(图 7)。为 2*H*-色烯的构建提供了一种新颖且高效的途径。这一研究拓展了 COM 反应在杂环化合物合成中的应用范围, 展示了胍催化剂在该类反应中应用。

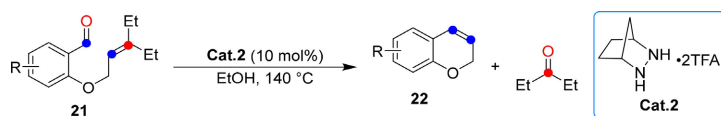


Figure 7. Hydrazine catalyzes the COM reaction to synthesize 2*H*-chromene derivatives
图 7. 胍催化 COM 反应合成 2*H*-色烯衍生物

Lambert 课题组的实验结果表明, 带有较大空间位阻的烯丙基取代基在反应中表现出更优异的反应效果。通过 X 射线晶体学分析了环加成产物的分子结构, 证实了预期的立体化学构型, 并提出了可能的反应机理(图 8)。结合 DFT 计算, 课题组对反应机理进行了深入探讨, 揭示了空间位阻效应对该反应选择性和效率的重要影响。

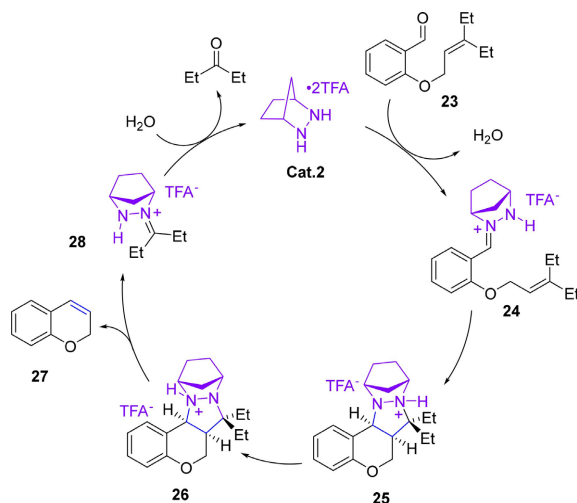


Figure 8. The mechanism of hydrazine-catalyzed COM reaction
图 8. 肼催化 COM 反应机理

2019 年, Gandon [18]课题组合成 Ga(III)的金属配合物[IPr-GaCl₂][SbF₆] (Cat.3), 并将其作为催化剂应用于烯-羰复分解反应与氢转移的串联反应中, 高效合成了带有两个酯基的环己烷类化合物, 收率从良好到优异不等(最高可达 98%) (图 9)。研究结果表明, 无论是带有供电子基团还是吸电子基团的底物, 均能顺利发生烯-羰复分解反应并串联氢转移。然而, 当底物对位取代基为溴时, 反应仅停留在烯-羰复分解阶段, 未发生氢转移; 对位取代基为氟或甲基时, 反应则能够顺利进行氢转移步骤。课题组通过密度泛函理论研究了催化剂在两个步骤中的作用, 揭示了 1,4-环己二烯在反应过程中的活化过程, 推测了可能的反应机理。

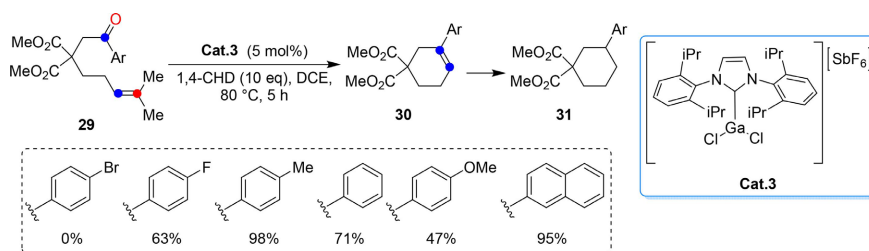


Figure 9. Gallium catalyst catalyzes the COM reaction to synthesize cyclohexane derivatives
图 9. 镓催化剂催化 COM 反应合成环己烷衍生物

2020 年, Schindler [19]课题组在早期关于 COM 反应合成多环芳烃的研究基础上, 进一步系统评估了不同 Lewis 酸催化剂对该反应的影响(图 10)。研究发现, 催化剂的种类对反应路径和产物选择性具有显著影响: 当使用 FeCl₃ 作为催化剂时, 反应更倾向于发生烯-羰复分解, 生成环己烯类结构 37; 使用 Me₂AlCl 作为催化剂时, 发生 Prins 反应以 94% 的收率生成了不饱和醇类产物 39; SnCl₄ 作为催化剂时,

反应则以 95% 的收率生成了脱水的 Prins 反应产物 **40**。这些结果表明, Lewis 酸催化剂的选择可以调控反应路径、影响产物的化学结构和收率。2025 年, Devery III 课题组[20]对 FeCl_3 作为催化剂催化的烯-羰基复分解反应机理, 通过理论计算, 进行了更深入的研究分析。

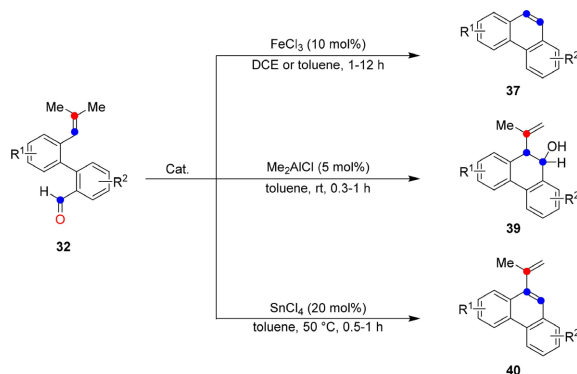


Figure 10. The differences in reaction activities during the transformation of carbonyl compounds and olefins

图 10. 羰基化合物与烯烃转化过程中反应活性差异

Schindler 团队提出了可能的反应机理(图 11)。反应过程中, 双芳基醛 **32** 与 Lewis 酸结合, 生成 Lewis-底物配合物 **33**, 该配合物的形成及复分解产物的释放是推动反应正向进行的关键。当使用 Me_2AlCl 作为催化剂时, 与 FeCl_3 相比, Me_2AlCl 催化该过程的总能垒更高, 反应可逆地生成不饱和醇 **39**; 而使用 FeCl_3 作为催化剂时, $[2+2]$ 环加成反应的能垒降低, 反应倾向于生成热力学稳定的产物 **37**。Schindler 及同事结合实验结果, 利用 DFT 计算获得复杂势能面(PES)中的动力学和热力学信息, 开发了一种预测性多元线性回归模型, 用于分析 COM 反应及其竞争反应的路径选择。他们在 Lewis 酸-羰基复合物的 X 射线晶体学研究中指出, Lewis 酸-氧键长是影响不同 Lewis 酸反应活性的关键因素之一, 与 1990 年 Schreiber [21] 课题组的研究相吻合。

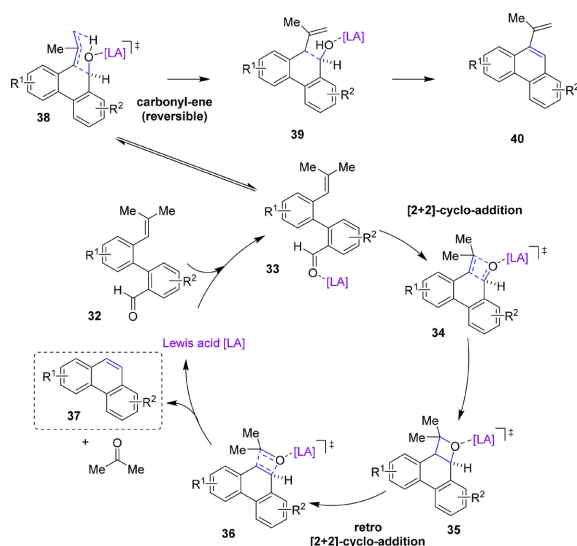


Figure 11. The mechanism of different Lewis acids catalyzing the COM reaction

图 11. 不同 Lewis 酸催化 COM 反应机理

2020 年, Schindler [22] 课题组报道了利用 AlCl_3 与 AgSbF_6 形成异双金属离子对的催化体系, 可作为 Lewis 酸超亲电体催化 COM 反应(图 12)。这种合成六元环的方法, 能够以 99% 的产率高效生成目标产物, 解决了先前报道条件下产率低和转化率差的问题, 展示了异双金属离子对在催化烯-羰复分解反应中的独特优势。

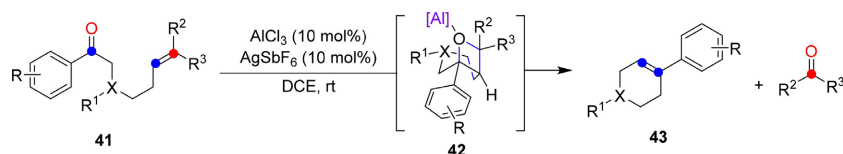


Figure 12. Heterobimetallic ion pairs catalyze the COM reaction to synthesize six-membered rings

图 12. 异双金属离子对催化 COM 反应合成六元环

2020 年, Schindler [23] 课题组利用 FeCl_3 作为催化剂, 催化烯-羰复分解反应合成具有手性中心的取代四氢吡啶 **46**(图 13)。该反应条件温和, 催化剂廉价, 环境友好, 可以制备多种手性四氢吡啶。反应过程中, 底物的立体构型得到了有效保持, 适用于多种天然和非天然氨基酸, 四氢吡啶产物收率高达 99%。此外, 该方法适用于克级规模的合成, 且磺酰胺保护基团在还原条件下能够轻松脱除, 脱保护步骤的收率较高。

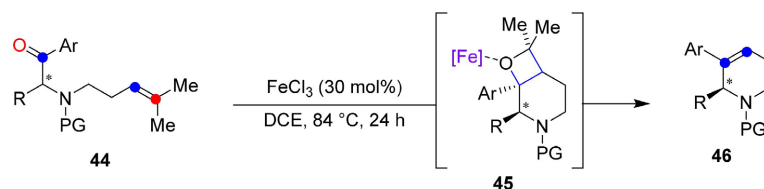


Figure 13. FeCl_3 catalyzes the COM reaction to synthesize six-membered rings

图 13. FeCl_3 催化 COM 反应合成六元环

2020 年, Lambert [24] 课题组在之前的研究基础上, 利用胍催化烯-羰复分解反应, 高效合成 1,2-二氢喹啉类化合物 **48**(图 14)。研究发现, 当氮原子上带有酸不稳定的保护基时, 反应过程中可发生原位脱保护和自动氧化, 从而生成喹啉类产物。与含氧底物相比, 催化循环中的环加成步骤相对较慢, 但环逆转步骤则更为容易, **48** 产率最高可达 93%。这一研究为构建六元杂环结构提供了一种新颖且高效的合成方法。

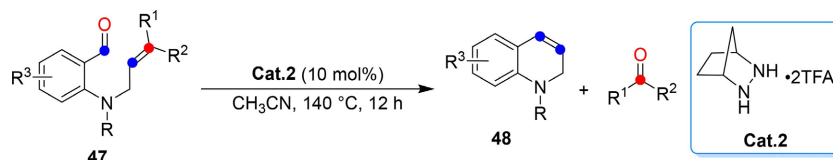


Figure 14. Hydrazine catalyzes the COM reaction to synthesize 1,2-dihydroquinoline derivatives

图 14. 胍催化 COM 反应合成 1,2-二氢喹啉衍生物

2022 年, 曾艳丽[25]课题组发表了一项研究, 系统探讨了不同催化剂在烯-羰闭环复分解反应中的反应机理(图 15)。通过 DFT 计算, 课题组对比了卤素键催化剂(如 ICl_3 和 IF_5)与经典 Lewis 酸催化剂(如

BCl_3 和 BF_3) 对反应的影响。研究发现, 无论是卤素键催化还是经典 Lewis 酸催化, 关环 COM 反应均通过 [2+2] 环加成及其逆过程进行, 且反应能垒较低, 因此能够在室温下顺利进行。然而, 两种催化剂的本质区别在于其催化机制: 卤素键催化主要依赖于静电相互作用, 而经典 Lewis 酸催化则主要通过轨道相互作用实现催化。

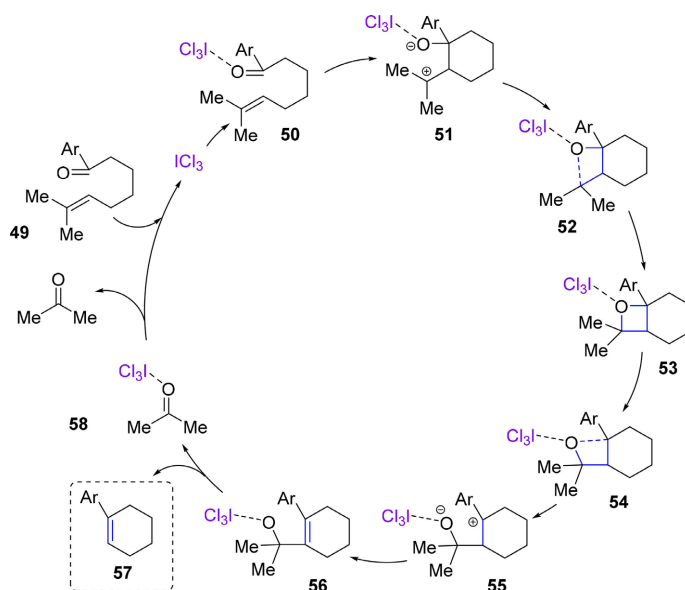


Figure 15. The mechanism of halogen-bonding catalyst in promoting the COM reaction

图 15. 卤素键催化剂催化 COM 反应机理

2.2. Brønsted 酸催化的分子内烯-羰基复分解反应合成六元环

2022 年, Nguyen [26] 课题组在催化的烯-羰基复分解反应领域取得了重要进展。他们利用三氟甲磺酸 (TfOH) 作为催化剂, 硝基甲烷作为溶剂, 成功实现了六元环化化合物的合成 (图 16)。当羰基邻近芳香族化合物时, 反应收率较低, 仅报道了两例合成, 收率分别为 38% (60a) 和 31% (60b)。

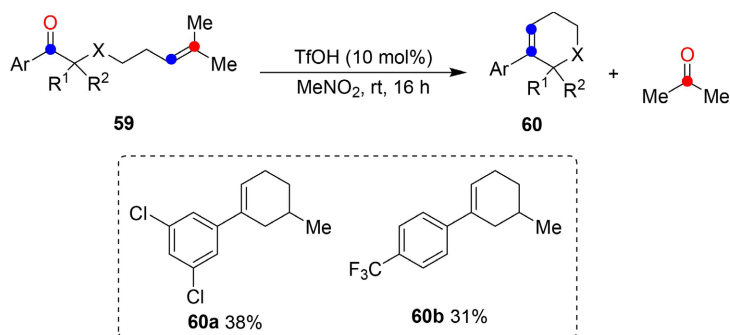


Figure 16. TfOH catalyzes the COM reaction to synthesize six-membered rings

图 16. TfOH 催化 COM 反应合成六元环

Nguyen 课题组研究还发现, 当芳香环部分与双键直接相连时, 反应会生成两种产物, 且这两种产物难以完全分离, 最终以混合物的形式获得 (图 17), 混合物的总收率最高可达 96%。通过 DFT 计算, 课题

组系统评估了七种不同溶剂对 COM 反应的影响, 结果表明硝基甲烷是 TfOH 催化剂的最佳溶剂。

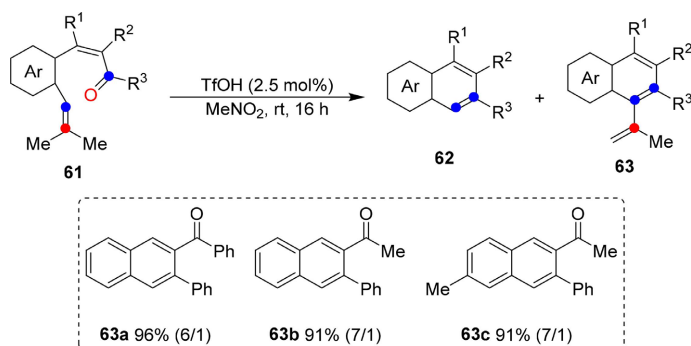


Figure 17. Different alkene substituents yield varied products
图 17. 不同双键取代基生成产物

2022 年, Nguyen [27] 课题组开发了一种以对甲苯磺酸(*p*-TSA)为催化剂、六氟异丙醇(HFIP)为溶剂的温和反应体系, 成功在室温下实现了六元环的高效合成(图 18)。研究发现六元环的形成机理因底物结构的不同而有所差异。在某些情况下, COM 反应可能会被中断, 碳正离子中间体通过 Friedel-Crafts 烷基化反应作用于相邻的芳香环, 形成三环体系(反应 A)。而在其他情况下, COM 反应能够顺利进行, 生成相应的六元环(反应 B), 若底物中含有氮原子, 则可进一步形成含氮六元杂环。当底物的 α 位存在芳香族取代基时, 反应倾向于发生 6-endo-trig 环化(反应 C)。为了解释该现象, 课题组分析了电子效应对这些环化反应过渡态的影响, 在 6-endo-trig 环化反应中, 过渡态形成较早, 且羰基未参与其中, 这使得给电子和吸电子取代基均能生成环状中间体。HFIP 在反应过程中可以稳定过渡态与中间体形成氢键作用, 显著提升了 *p*-TSA 的催化性能。

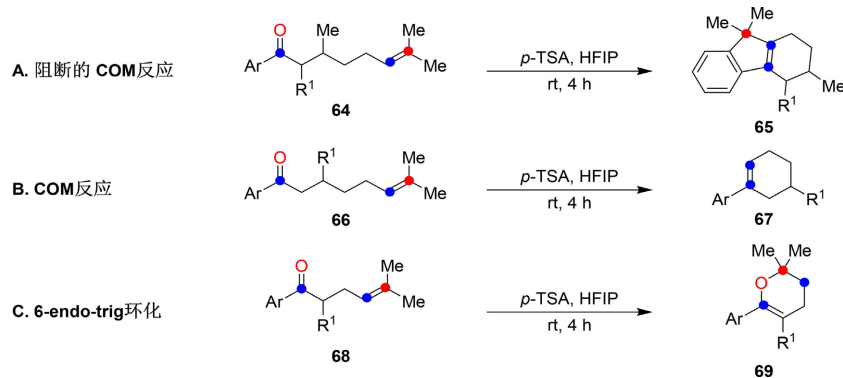


Figure 18. *p*-TSA catalyzes different reactions to form six-membered rings
图 18. *p*-TSA 催化不同反应生成六元环

2022 年, 林治华[28]课题组利用磷钼酸作为催化剂, 成功实现了原位烯-羰复分解反应, 生成菲类化合物 71 (图 19)。该反应条件同样适用于酮-烯烃、醛-烯烃、羰基-醇以及缩醛-醇的复分解。该反应具有广泛的底物适用范围、温和的反应条件、廉价且无毒的催化剂、操作简单以及良好的可扩展性等优点。

3. 分子内烯-羰复分解构建中环

目前, 利用烯-羰复分解合成七元环、八元环等中环化合物的报道相对较少, 需要进一步研究和

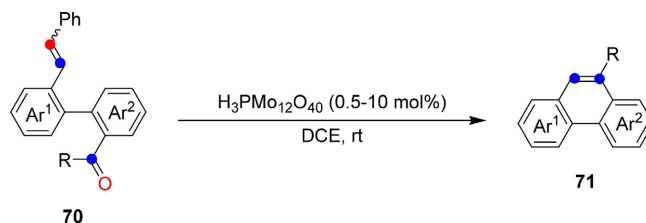


Figure 19. Phosphomolybdic acid catalyzes the COM reaction to synthesize phenanthrene derivatives

图 19. 磷钼酸催化 COM 反应生成菲衍生物

发展。1993 年, Grubbs [29]课题组首次报道了利用钌金属催化剂, 催化分子内 COM 反应合成环状化合物的方法(图 20)。在苯作为溶剂的条件下, 钌催化剂能够以良好的收率高效合成五元环、六元环和七元环。这一开创性研究不仅为 COM 反应在环状化合物合成中的应用奠定了基础, 也为后续开发更复杂的环化反应提供了重要的参考。

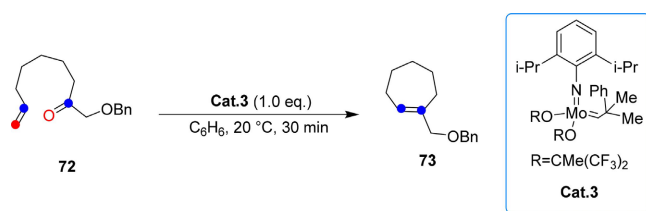


Figure 20. Molybdenum-based metal catalysts catalyze the COM reaction to synthesize seven-membered rings

图 20. 钼金属催化剂催化 COM 反应合成七元环

2006 年, Bennasar [30] 课题组开发了一种创新的两步反应策略, 成功实现了七元环的高效合成(图 21)。第一步反应中, 通过钛介导的 N-酰基酰胺亚甲基化反应, 将羰基转化为烯烃 **75**; 随后, 利用铑催化剂催化的关环复分解反应(RCM), 生成含氮杂环化合物 **76**。这一方法不仅为七元环的合成提供了一种新颖且高效的策略, 还展示了多步反应在复杂环状化合物构建中的灵活性和实用性。

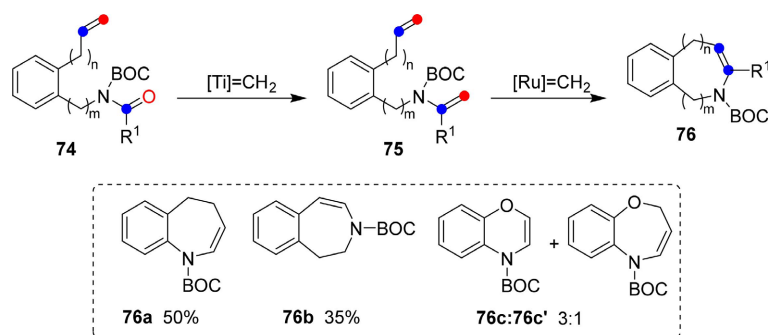


Figure 21. Synthesize seven-membered rings in two steps using alkenes and carbonyl groups

图 21. 利用烯烃和羰基两步合成七元环

2007 年, Rainier [31]课题组利用钛催化剂催化分子内烯-羰复分解反应, 成功合成了环状烯醚类化合物(图 22)。这一研究为烯醚的合成提供了一种高效的方法, 拓展了 COM 反应在环状化合物合成中的应用。

用范围,能够以优异的收率合成六元环、七元环和八元环,最高产率高达 100% (**78a**)。

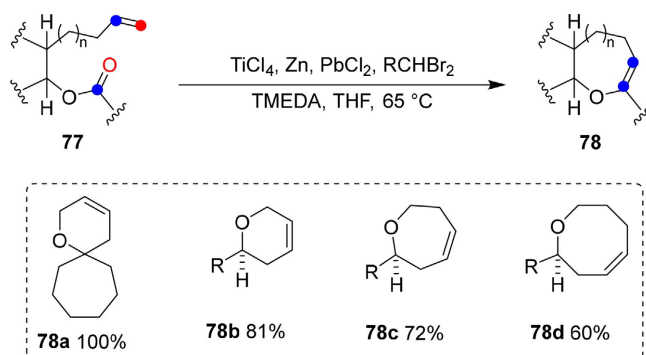


Figure 22. TiCl_4 catalyzes the COM reaction to synthesize cyclic enol ethers

图 22. TiCl_4 催化 COM 反应合成环状烯醚

2019 年,林治华[16]课题组报道了一种温和的 AuCl_3 催化的分子内环化烯-羰基复分解反应(图 23)。该方法能够以良好至优异的产率高效合成环戊烯、中环化合物以及氮杂环衍生物,成功构建了 9 个七元环,收率表现优异。这一研究通过分子内环化 COM 反应,为苯并碳环化合物的合成提供了一种简便且高效的方法。

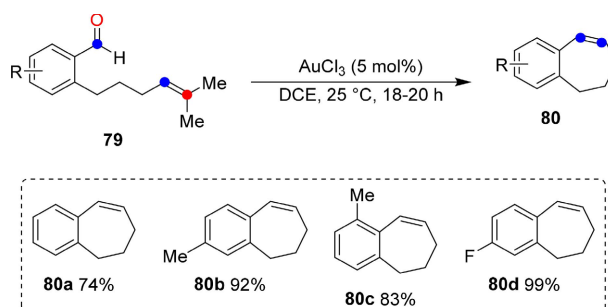


Figure 23. AuCl_3 catalyzes the COM reaction to synthesize seven-membered rings

图 23. AuCl_3 催化 COM 反应合成七元环

2019 年, Schindler [32] 课题组报道了 FeCl_3 催化的跨环烯-羰基复分解反应(图 24)。研究发现,在 FeCl_3 催化下,羰基-烯反应路径与烯-羰基复分解反应路径之间存在竞争关系,反应最终倾向于生成热力学上更稳定的复分解产物。值得注意的是,不同的 Lewis 酸催化剂能够区分这两种反应路径,从而选择性地生成跨环羰基-烯产物或烯-羰基复分解产物。

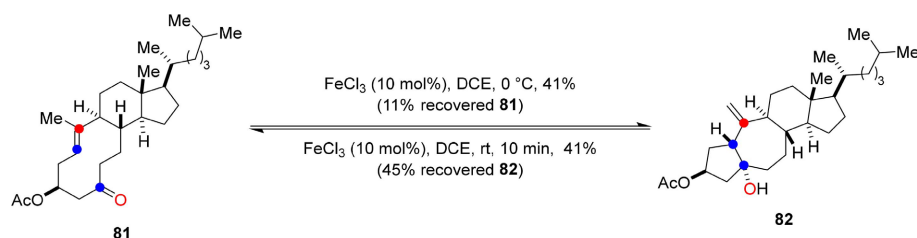


Figure 24. FeCl_3 catalyzes the COM reaction to synthesize transannular products

图 24. FeCl_3 催化 COM 反应合成跨环产物

2022 年, Schindler [22] 课题组开发了一种基于铝的异双金属离子催化剂(图 25)。该催化剂作为 Lewis 酸超亲电体表现出优异的催化性能, 能够高效合成以往难以高效制备的六元环化合物。此外, 在合成过程中, 研究团队还利用该催化剂成功合成了两例七元环化合物, 收率均为中等水平。这一研究不仅展示了异双金属离子催化剂在复杂环状化合物合成中的高效性, 还为解决传统方法中合成效率低的问题提供了新的解决方案。

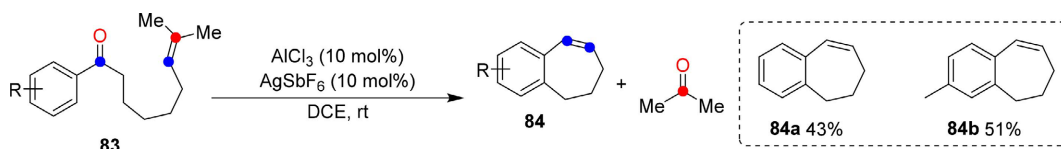


Figure 25. Heterobimetallic ion-pair catalysts catalyze the COM reaction to synthesize seven-membered rings

图 25. 异双金属离子催化剂催化 COM 反应合成七元环

4. 总结与展望

本论文总结了近几年通过烯-羰复分解反应合成六元环、七元环、八元环化合物的一些重要反应, 介绍和总结了相关反应条件、竞争反应以及相关的反应机理。尽管生成六元环和中环的 COM 反应在合成复杂环状化合物中具有重要潜力, 但由于中环的形成通常需要更高的能量和更复杂的过渡态, 其反应条件的设计和催化剂的优化面临更大的挑战。现有催化体系在底物官能团耐受性方面仍有局限且底物结构较为单一, 仍需拓展复杂分子合成的适用性和丰富底物结构多样性。因此, 开发高效、环境友好的催化体系以实现六元环和中环的选择性合成, 仍然是该领域的一个重要研究方向。未来, 通过深入的机理研究、催化剂和反应底物结构设计, 有望进一步拓展 COM 反应的应用范围, 为合成材料等复杂分子结构提供更多高效的合成策略。

基金项目

本项目得到甘肃省科技计划项目(项目编号: 22YF7GA144)和国家自然科学基金项目(项目编号: 22161026)的资助。

参考文献

- [1] Cheng, Z., Huang, K., Wang, C., Chen, L., Li, X., Hu, Z., *et al.* (2025) Catalytic Remodeling of Complex Alkenes to Oxonitriles through C=C Double Bond Deconstruction. *Science*, **387**, 1083-1090. <https://doi.org/10.1126/science.adq8918>
- [2] Hoveyda, A.H., Liu, Z., Qin, C., Koenigter, T. and Mu, Y. (2020) Impact of Ethylene on Efficiency and Stereocontrol in Olefin Metathesis: When to Add It, When to Remove It, and When to Avoid It. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 22324-22348. <https://doi.org/10.1002/anie.202010205>
- [3] Liu, P. and Ai, C. (2018) Olefin Metathesis Reaction in Rubber Chemistry and Industry and Beyond. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57**, 3807-3820. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03830>
- [4] Ogba, O.M., Warner, N.C., O'Leary, D.J. and Grubbs, R.H. (2018) Recent Advances in Ruthenium-Based Olefin Metathesis. *Chemical Society Reviews*, **47**, 4510-4544. <https://doi.org/10.1039/c8cs00027a>
- [5] Chauvin, Y. (2006) Olefinmetathese: Die frühen Tage (Nobel-Vortrag). *Angewandte Chemie*, **118**, 3824-3831. <https://doi.org/10.1002/ange.200601234>
- [6] Fustero, S., Simón-Fuentes, A., Barrio, P. and Haufe, G. (2014) Olefin Metathesis Reactions with Fluorinated Substrates, Catalysts, and Solvents. *Chemical Reviews*, **115**, 871-930. <https://doi.org/10.1021/cr500182a>
- [7] Ravindar, L., Lekkala, R., Rakesh, K.P., Asiri, A.M., Marwani, H.M. and Qin, H. (2018) Carbonyl-Olefin Metathesis: A Key Review. *Organic Chemistry Frontiers*, **5**, 1381-1391. <https://doi.org/10.1039/c7qo01037k>
- [8] Albright, H., Davis, A.J., Gomez-Lopez, J.L., Vonesh, H.L., Quach, P.K., Lambert, T.H., *et al.* (2021) Carbonyl-Olefin

- Metathesis. *Chemical Reviews*, **121**, 9359-9406. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01096>
- [9] Zhang, X. (2024) Cyclization Strategies in Carbonyl-Olefin Metathesis: An Up-to-Date Review. *Molecules*, **29**, Article 4861. <https://doi.org/10.3390/molecules29204861>
- [10] Chen, L., Wang, Z., Fang, E., Fan, Z. and Song, S. (2025) Probing the Catalytic Degradation of Unsaturated Polyolefin Materials via Fe-Based Lewis Acids-Initiated Carbonyl-Olefin Metathesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **64**, e202503408. <https://doi.org/10.1002/anie.202503408>
- [11] Tremel, P., Iacobucci, C., Massi, L., Olivero, S., Gal, J. and Duñach, E. (2015) Catalytic Intramolecular Carbonyl-Ene Reaction with Ketones: Evidence for a Retro-Ene Process. *New Journal of Chemistry*, **39**, 7453-7458. <https://doi.org/10.1039/c5nj01286d>
- [12] Ludwig, J.R., Zimmerman, P.M., Gianino, J.B. and Schindler, C.S. (2016) Iron(III)-Catalysed Carbonyl-Olefin Metathesis. *Nature*, **533**, 374-379. <https://doi.org/10.1038/nature17432>
- [13] McAtee, C.C., Riehl, P.S. and Schindler, C.S. (2017) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons via Iron(III)-Catalyzed Carbonyl-Olefin Metathesis. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 2960-2963. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01114>
- [14] Tran, U.P.N., Oss, G., Pace, D.P., Ho, J. and Nguyen, T.V. (2018) Tropylium-Promoted Carbonyl-Olefin Metathesis Reactions. *Chemical Science*, **9**, 5145-5151. <https://doi.org/10.1039/c8sc00907d>
- [15] Tran, U.P.N., Oss, G., Breugst, M., Detmar, E., Pace, D.P., Liyanto, K., *et al.* (2018) Carbonyl-Olefin Metathesis Catalyzed by Molecular Iodine. *ACS Catalysis*, **9**, 912-919. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03769>
- [16] Wang, R., Chen, Y., Shu, M., Zhao, W., Tao, M., Du, C., *et al.* (2020) AuCl₃-Catalyzed Ring-Closing Carbonyl-Olefin Metathesis. *Chemistry—A European Journal*, **26**, 1941-1946. <https://doi.org/10.1002/chem.201905199>
- [17] Zhang, Y., Jermaks, J., MacMillan, S.N. and Lambert, T.H. (2019) Synthesis of 2H-Chromenes via Hydrazine-Catalyzed Ring-Closing Carbonyl-Olefin Metathesis. *ACS Catalysis*, **9**, 9259-9264. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03656>
- [18] Djurovic, A., Vayer, M., Li, Z., Guillot, R., Baltaze, J., Gandon, V., *et al.* (2019) Synthesis of Medium-Sized Carbocycles by Gallium-Catalyzed Tandem Carbonyl-Olefin Metathesis/Transfer Hydrogenation. *Organic Letters*, **21**, 8132-8137. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b03240>
- [19] Becker, M.R., Reid, J.P., Rykaczewski, K.A. and Schindler, C.S. (2020) Models for Understanding Divergent Reactivity in Lewis Acid-Catalyzed Transformations of Carbonyls and Olefins. *ACS Catalysis*, **10**, 4387-4397. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00489>
- [20] Schneider, C.W. and Devery, J.J. (2025) Theoretical Investigations of Substrate Behavior in FeCl₃-Catalyzed Carbonyl-Olefin Metathesis. *ACS Omega*, **10**, 10283-10293. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c09880>
- [21] Shambayati, S., Crowe, W.E. and Schreiber, S.L. (1990) On the Conformation and Structure of Organometal Complexes in the Solid State: Two Studies Relevant to Chemical Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **29**, 256-272. <https://doi.org/10.1002/anie.199002561>
- [22] Davis, A.J., Watson, R.B., Nasrallah, D.J., Gomez-Lopez, J.L. and Schindler, C.S. (2020) Superelectrophilic Aluminium(III)-Ion Pairs Promote a Distinct Reaction Path for Carbonyl-Olefin Ring-Closing Metathesis. *Nature Catalysis*, **3**, 787-796. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-00499-5>
- [23] Rykaczewski, K.A., Groso, E.J., Vonesh, H.L., Gaviria, M.A., Richardson, A.D., Zehnder, T.E., *et al.* (2020) Tetrahydropyridines via FeCl₃-Catalyzed Carbonyl-Olefin Metathesis. *Organic Letters*, **22**, 2844-2848. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c00918>
- [24] Zhang, Y., Sim, J.H., MacMillan, S.N. and Lambert, T.H. (2020) Synthesis of 1,2-Dihydroquinolines via Hydrazine-Catalyzed Ring-Closing Carbonyl-Olefin Metathesis. *Organic Letters*, **22**, 6026-6030. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c02116>
- [25] Li, Y., Sun, Y., Meng, L., Li, Q. and Zeng, Y. (2022) Halogen Bond Catalysis on Carbonyl-Olefin Ring-Closing Metathesis Reaction: Comparison with Lewis Acid Catalysis. *Chinese Journal of Chemistry*, **40**, 1275-1284. <https://doi.org/10.1002/cjoc.202100891>
- [26] To, T.A., Mai, B.K. and Nguyen, T.V. (2022) Toward Homogeneous Brønsted-Acid-Catalyzed Intramolecular Carbonyl-Olefin Metathesis Reactions. *Organic Letters*, **24**, 7237-7241. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c03099>
- [27] Anh To, T., Pei, C., Koenigs, R.M. and Vinh Nguyen, T. (2022) Hydrogen Bonding Networks Enable Brønsted Acid-catalyzed Carbonyl-olefin Metathesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **61**, e202117366. <https://doi.org/10.1002/anie.202117366>
- [28] Chen, Y., Liu, D., Wang, R., Xu, L., *et al.* (2022) Brønsted Acid-Catalyzed Carbonyl-Olefin Metathesis: Synthesis of Phenanthrenes via Phosphomolybdic Acid as a Catalyst. *The Journal of Organic Chemistry*, **87**, 351-362. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c02385>
- [29] Fu, G.C. and Grubbs, R.H. (1993) Synthesis of Cycloalkenes via Alkylidene-Mediated Olefin Metathesis and Carbonyl

-
- Olefination. *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 3800-3801. <https://doi.org/10.1021/ja00062a066>
- [30] Bennasar, M.L., Roca, T., Monerris, M. and García-Díaz, D. (2006) Sequential n-Acyamide Methylenation-Enamide Ring-Closing Metathesis: Construction of Benzo-Fused Nitrogen Heterocycles. *The Journal of Organic Chemistry*, **71**, 7028-7034. <https://doi.org/10.1021/jo061180j>
- [31] Iyer, K. and Rainier, J.D. (2007) Olefinic Ester and Diene Ring-Closing Metathesis Using a Reduced Titanium Alkylidene. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 12604-12605. <https://doi.org/10.1021/ja073880r>
- [32] Riehl, P.S., Nasrallah, D.J. and Schindler, C.S. (2019) Catalytic, Transannular Carbonyl-Olefin Metathesis Reactions. *Chemical Science*, **10**, 10267-10274. <https://doi.org/10.1039/c9sc03716k>