

不对称铑催化螺硅杂双环丁烷与炔烃的双环扩环反应

祝炜轲 徐利文*

(杭州师范大学材料与化学化工学院 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室 杭州 311121)

Enantioselective Rhodium-Catalyzed Dual Ring Expansion of Spirosilabicyclobutane with Alkynes

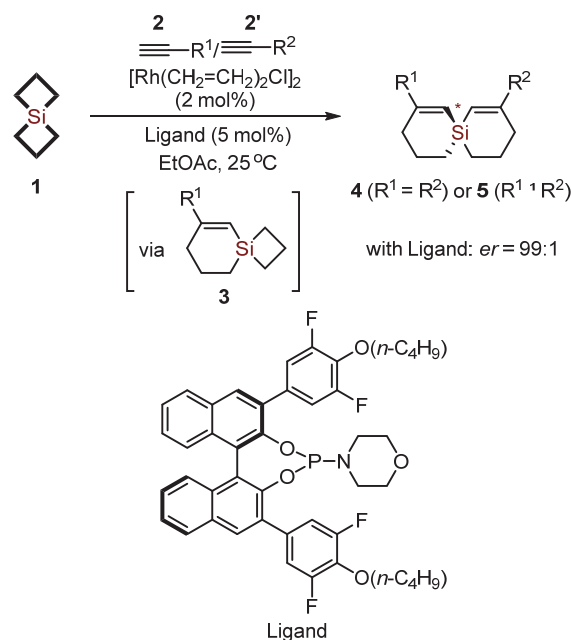
Zhu, Weike Xu, Liwen*

(Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology of Ministry of Education, College of Materials, Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121)

硅杂环丁烷(SCBs)是有机硅化合物中的重要成员, 由于四元环体系固有的环张力和路易斯酸性以及超价配位等特点, 为硅杂环丁烷的合成化学和新的官能化研究提供了多样性的反应可能性^[1]. 近年来, 随着过渡金属催化体系的蓬勃发展, 硅杂环丁烷(SCB)的选择性断裂 C—Si 键及其对映选择性转化反应得到了极大的关注. 例如2022年赵东兵等^[2]通过镍催化实现了非活化内炔与(苯并)硅杂环丁烷之间的反应, 并且通过不同的配体实现了反应化学选择性、区域选择性以及对映选择性的精准调控. 何伟等^[3]借助 RhH 物种成功实现了含硅四元环化合物的开环不对称杂芳基化修饰, 为合成多样化不对称硅杂芳基物种提供了新思路. 徐利文等^[4]也设计了苯并硅杂环丁烷和环丙烯化合物或苯甲醛之间的选择性[4+2]环构化反应, 合成了新型的手性硅杂环.

尽管含硅四元环在合成化学反应中表现出独特的应用价值, 但设计新型含硅四元环及转化新反应来构筑新型有机硅化合物仍未受到足够的关注. 最近, 四川大学华西药学院宋振雷、四川大学化学学院杨成以及重庆大学蓝字课题组通过协同创新^[5], 利用一种结构新颖的螺双环丁烷, 发展了有别于传统单一环化反应的手性螺环构建新策略(Scheme 1).

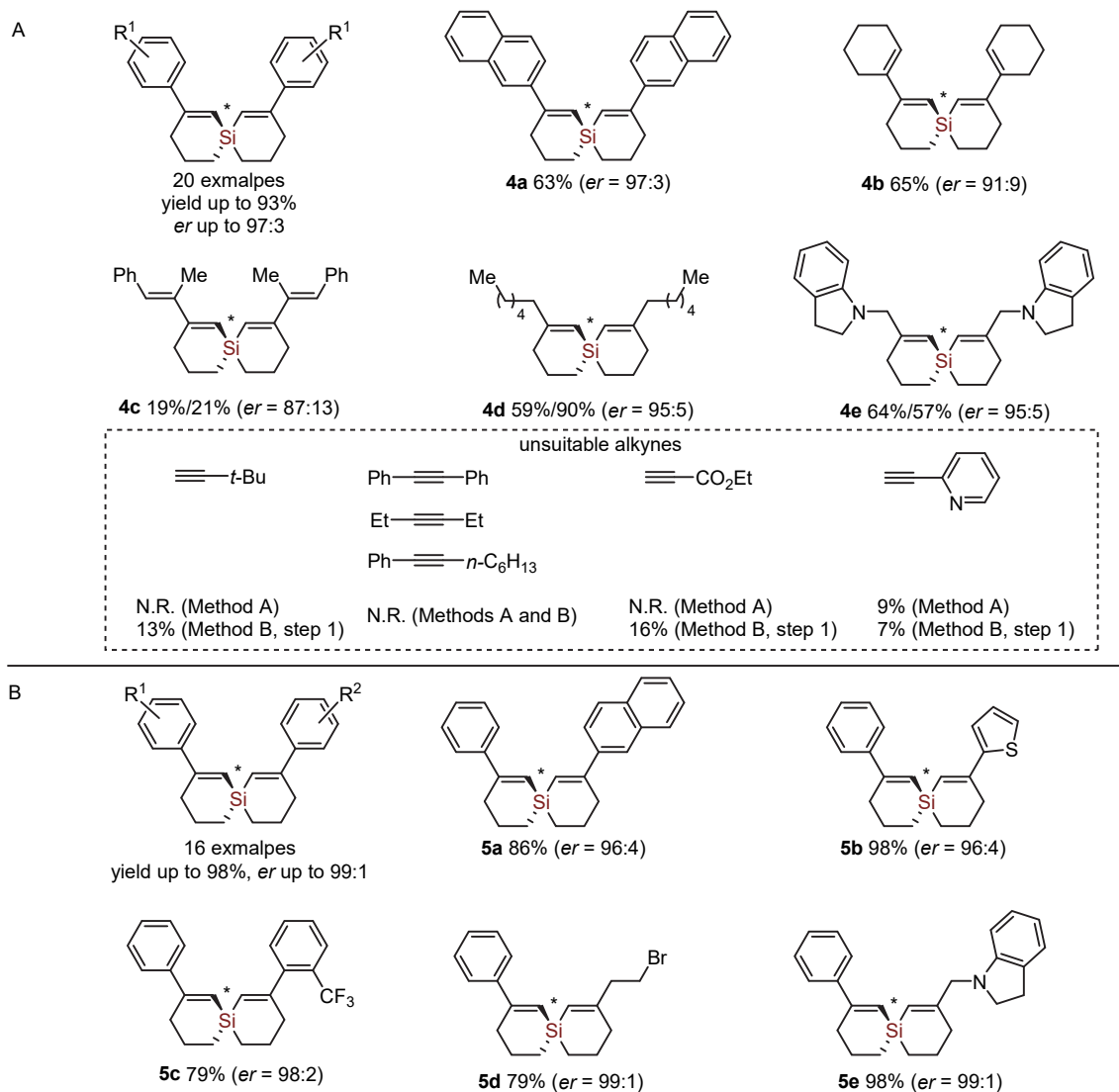
在该工作中, 作者通过对反应条件的系统考察和优化, 发现大体积的联萘亚磷酸胺配体更有利于改善对映选择性的控制. 而之前报道的通过小体积配体调控单硅杂环丁烷扩环反应的对映选择性在这里并不适用. 作者最终使用[Rh(CH₂=CH₂)₂Cl]₂ 作为催化剂, Ligand 为手性配体, 以 EtOAc 为溶剂, 在 25℃即可顺利反应, 并



图式 1 螺双硅环丁烷与炔烃不对称双环扩环反应
Scheme 1 Asymmetric dual ring expansion of spirosilabicyclobutane with alkynes

且可分别与一种或两种端炔进行选择性的反应, 得到一系列具有高对映选择性的手性硅螺环己烯衍生物(Scheme 2). 通过对不同取代基的底物的普适性研究, 发现在苯乙炔的芳基上引入不同电负性或大位阻基团的取代基, 均表现出一定的底物适用性. 同时, 未取代的烷基炔或被含 O 或 N 官能团取代的烷基炔也具有良好的反应耐受性. 然而, 缺电子炔烃还不适用于该反应.

* Corresponding author. E-mail: liwenxu@hznu.edu.cn. Published online January 4, 2023.



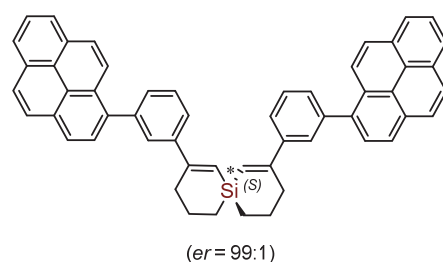
图式 2 不同炔烃参与的不对称双扩环反应底物范围

Scheme 2 Substrate scope of asymmetric double ring expansion of different alkynes

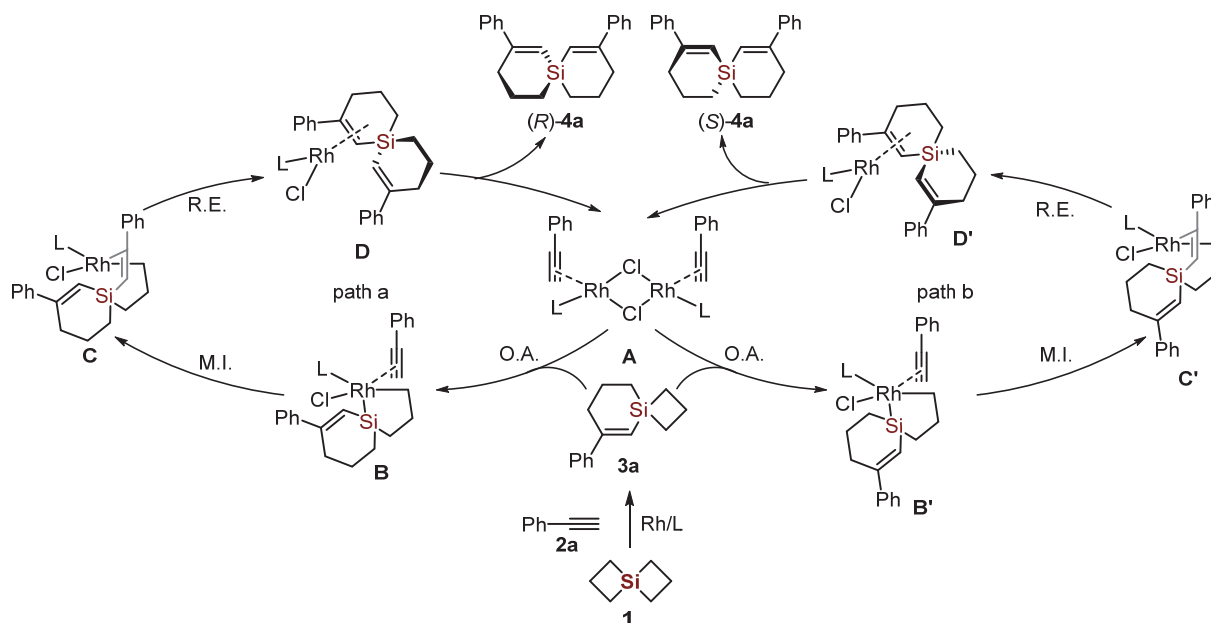
此外, 2-乙炔基吡啶显示出较差的反应性, 这可能是吡啶的强路易斯碱性使铑催化剂失活所致。

在底物普适性和功能性研究中, 作者还发现苊取代的 6/6-手性硅杂螺环化合物 **6** (Scheme 3) 的溶液及固体均具有明显的荧光激发。值得一提的是, 作者还研究了该化合物的两种对映体在溶液和固态下的圆二色谱 (CD) 和圆偏振光性能 (CPL), 发现这对对映异构体的 CD 光谱几乎是彼此的镜像, 具有良好的圆二色性能, 且在固体下表现出一定的 CPL 活性, 表明此类螺硅双杂环骨架在手性功能材料方面的开发中具有一定的潜力。

在此基础上, 作者团队通过 DFT 计算, 结合之前的工作, 对其机理展开了研究。Rh 与 P 配体络合和苯乙炔配位得到活性物种 **A**, 再与 **3a** 氧化加成扩环得到中间体 **B** (**B'**), 之后炔烃进行迁移插入, 伴随着轴手性到硅

图式 3 苊取代的 6/6 手性硅杂螺环 **6**
Scheme 3 Pyrene-substituted 6/6 chiral silaspiro **6**

手性中心的形成, 得到中间体 **C** (**C'**), 最终进行还原消除得到产物 **4a**, 成功完成轴手性硅螺环己烯的构建 (Scheme 4)。值得一提的是, 对苯乙炔插入过渡态的计算结果表明, 苯乙炔迁移插入的能量要略高于 Rh 氧化加成后的过渡态能量, 表明氧化加成是可逆的, 且对映选择性的决定步骤是迁移插入, 而不是氧化加成。



图式 4 铑催化双硅杂环丁烷与苯乙炔的不对称双扩环反应机制

Scheme 4 Two possible pathways of rhodium-catalyzed asymmetric double ring expansion reaction with bissilacyclobutane and phenylacetylene

总之, 宋振雷课题组利用了一种新型的螺硅杂环丁烷, 通过铑催化扩环反应实现了轴手性 6/6-硅螺烷骨架的合成, 为构建硅螺环化合物提供了合成新方法, 揭示了小环硅螺烷的扩环反应是不对称构建大环硅螺烷的有效策略, 实现了系列新型手性硅螺杂环衍生物的高效合成。

References

[1] Mu, Q. C.; Chen, J.; Xia, C. G.; Xu, L. W. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 374, 93.

- [2] Wang, X. C.; Li, Bo.; Ju, C. W.; Zhao, D. B. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 3392.
 [3] An, K.; Ma, W. P.; Liu, L. C.; He, T.; Guan, G. Y.; Zhang, Q. W.; He, W. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 847.
 [4] (a) Wang, X.-B.; Zheng, Z.-J.; Xie, J.-L.; Gu, X.-W.; Mu, Q.-C.; Yin, G.-W.; Ye, F.; Xu, Z.; Xu, L.-W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 790.
 (b) Wang, Q.; Zhong, K. B.; Xu, H.; Li, S. N.; Zhu, W. K.; Ye, F.; Xu, Z.; Lan, Y.; Xu, L. W. *ACS Catal.* **2022**, 12, 4571.
 [5] Chen, H.; Peng, J.; Pang, Q. J.; Du, H. M.; Huang, L. Y.; Gao, L.; Lan, Y.; Yang, C.; Song, Z. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202212889.

(Lu, Y.)