

不对称催化 Si—H/X—H 脱氢偶联构筑硅中心手性

赵佳怡 葛怡聪 何 川*

(南方科技大学化学系和格拉布斯研究院 广东深圳 518055)

摘要 硅中心手性有机硅化物因其独特的结构和性质,在有机合成、功能材料及生物医药等领域展现出特有的价值和前景,受到了化学家们的广泛关注.近年来,构筑硅中心手性的方法得到了快速发展,特别是利用过渡金属催化对前手性硅烷进行去对称化反应.其中,以二氢硅烷为底物进行的不对称催化 Si—H/X—H 脱氢偶联(Si-CADC),因其具有反应简单高效、原子经济性高、结构多样性好和对映选择性高等优点,成为了构筑硅中心手性的重要手段和方法.根据反应类型和产物的不同,主要从以下三个层次展开综述:(1)不对称脱氢偶联串联策略构筑四取代硅中心手性有机硅烷;(2)分子内 Si—H/C—H 脱氢偶联构筑环状硅中心手性单氢硅烷;(3)分子间 Si—H/X—H 脱氢偶联构筑非环状多样化的硅中心手性硅烷.

关键词 硅中心手性;有机硅化学;二氢硅烷;不对称催化;脱氢偶联

Construction of Silicon-Stereogenic Center via Catalytic Asymmetric Si—H/X—H Dehydrogenative Coupling

Zhao, Jiayi Ge, Yicong He, Chuan*

(Shenzhen Grubbs Institute and Department of Chemistry, Southern University of Science and Technology, Shenzhen, Guangdong 518055)

Abstract Owing to its unique structure and properties, silicon-stereogenic silanes have displayed valuable application prospects in the fields of organic synthesis, functional materials and biomedicine, and have received extensive attention from chemists. In recent years, methods for the construction of silicon-stereogenic center have been rapidly developed, especially the use of transition metal catalysis to conduct the desymmetrization of prochiral silanes. Among them, asymmetric catalytic Si—H/X—H dehydrogenative coupling (Si-CADC) using dihydrosilane as the substrate has become an important approach and key technology for the construction of silicon-stereogenic center, because of its advantages of high efficiency, high atomic economy, good structural diversity and high enantioselectivity. According to the different reaction categories and products, this review will mainly summarize and discuss in three stages: (1) asymmetric dehydrogenative coupling tandem strategy to construct tetrasubstituted silicon-stereogenic silanes, (2) intramolecular Si—H/C—H dehydrogenative coupling to construct cyclic silicon-stereogenic monohydrosilanes, and (3) intermolecular Si—H/X—H dehydrogenative coupling to construct a variety of acyclic silicon-stereogenic silanes.

Keywords silicon-stereogenic chirality; organosilicon chemistry; dihydrosilane; asymmetric catalysis; dehydrogenative coupling

有机硅作为一类具有优异性能的材料,其应用早已深入化工、食品、医疗、能源及农业等人类生产生活的各个领域^[1].同时,有机硅作为元素有机试剂,在合成化学中也发挥着非常重要的作用^[2].另外,近年来一些含硅光电功能分子和生物活性分子也受到了人们的广

泛关注^[3].然而,值得注意的是这些已知的有机硅化合物绝大多数都不涉及硅中心手性.近年来,硅中心手性有机硅化物因其独特的结构和性质,在有机合成、功能材料及生物医药等领域展现出特有的价值和前景(图 1)^[4].因此,如何高效构建硅中心手性有机硅化物逐

* Corresponding author. E-mail: hec@sustech.edu.cn

Received May 1, 2023; revised June 30, 2023; published online July 12, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22122102, 22101120, 22271134), the Guangdong Provincial Key Laboratory of Catalysis (No. 2020B121201002), the Guangdong Pearl River Talent Program (No. 2019QN01Y628) and the Shenzhen Science and Technology Innovation Committee (No. RCJC20221008092723013).

国家自然科学基金(Nos. 22122102, 22101120, 22271134)、广东省催化重点实验室(No. 2020B121201002)、广东省珠江青年拔尖人才(No. 2019QN01Y628)及深圳市科技创新委员会(No. RCJC20221008092723013)资助项目.

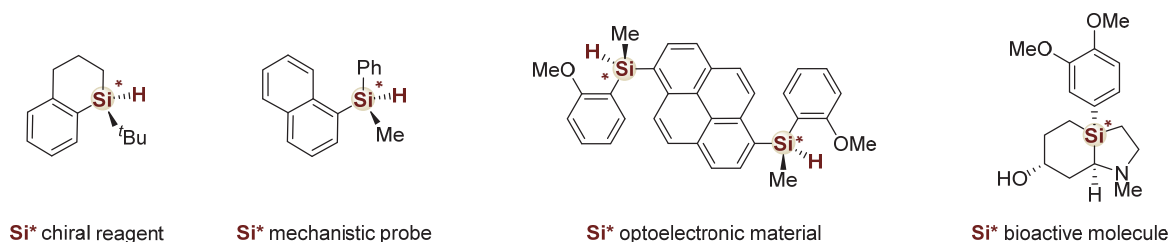


图1 硅立体中心功能分子

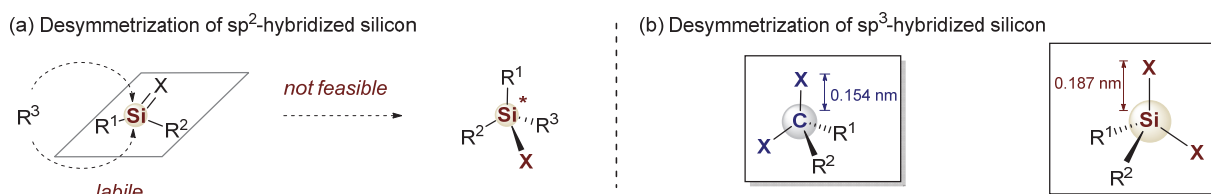
Figure 1 Si-stereogenic functional molecules

渐成为了有机化学家们的研究热点,也是推动其在不对称合成、手性功能材料、生命及医药科学等领域进一步广泛应用的关键。

相比于具备各种成熟转化反应和合成方法的手性有机碳化学,手性有机硅化学缺乏高效的合成工具和手段,故硅中心手性的构建也被认为是合成化学领域最具挑战的研究课题之一。究其原因,这是由硅原子本身的结构和性质决定的。一方面,硅的原子半径较大(C 77 pm vs. Si 117 pm),其 $p\pi-p\pi$ 作用弱,导致硅的多重键不稳定,无法通过对前手性硅平面的识别(sp^2 杂化硅去对称化)来实现硅中心手性的构建(Scheme 1, a)^[4a,5]。因此,理论上仅能通过对前手性偕二取代硅中心(sp^3 杂化硅)进行去对称化反应来构建硅立体中心。另一方面,碳-硅键较长(C—Si bond vs. C—C bond: 0.187 nm vs. 0.154 nm),不容易形成紧凑的过渡态,导致其手性的识别和控制困难(Scheme 1, b)^[6]。此外,硅含有 3d 空轨道,这使得硅原子容易形成高配位中间体,从而易发生 Berry 假旋转而导致硅立体中心发生消旋化^[7]。正是由于这些

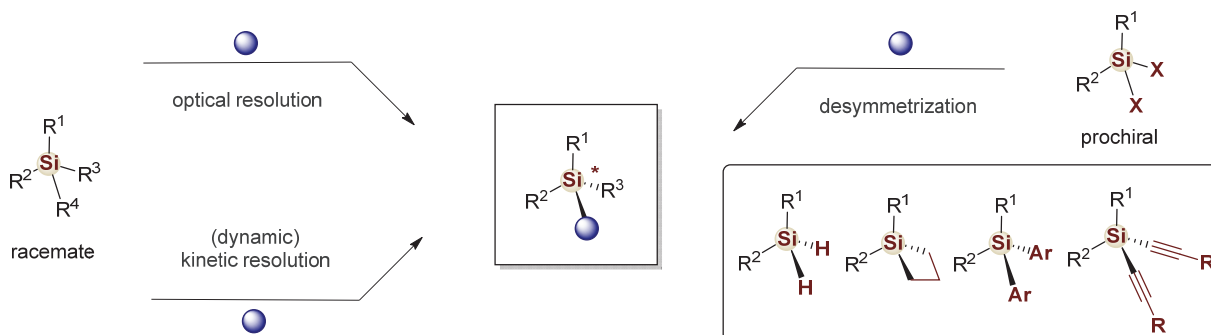
挑战的存在,使得硅中心手性物质非常匮乏,并直接制约了它在各个领域的广泛应用。

手性硅化学的历史最早可以追溯到 1907 年,有机硅化学的先驱 Kipping 首先报道了硅中心手性的立体化学^[8]。半个世纪之后的 1958~1959 年, Eaborn, Pitt^[9]和 Sommer 等^[10]通过拆分的方法获得了光学纯的硅中心手性有机硅化物。实际上,早期硅中心手性物质的获取主要依赖于手性试剂的拆分,包括光学拆分和动力学拆分(Scheme 2, 左)^[4]。相比于使用等物质的量的手性试剂或助剂,通过不对称催化的方式获得对映体富集的硅中心手性硅,无疑更加高效和更具吸引力。随着不对称合成化学的发展,越来越多的研究集中在利用过渡金属催化对前手性的四取代硅烷或二氢硅烷进行去对称化,来构建结构多样的硅中心手性硅烷^[5b,11]。目前,成功的例子主要包括不对称硅氢插入反应^[12]、去对称芳基化反应^[13]、环丁硅烷不对称开环反应^[14],以及不对称环加成反应^[15]等,为硅中心手性硅化物的构筑提供了有效的方法和技术(Scheme 2, 右)。另外,值得一提的是,从外



图式1 构建硅手性的挑战

Scheme 1 Challenges to access Si-stereogenic center



图式2 构筑硅中心手性的方法

Scheme 2 Methods to access Si-stereogenic center

消旋的起始原料出发, 通过不对称催化动态动力学拆分的方式实现对映体富集硅中心手性硅化物的构建最近也取得了突破^[16].

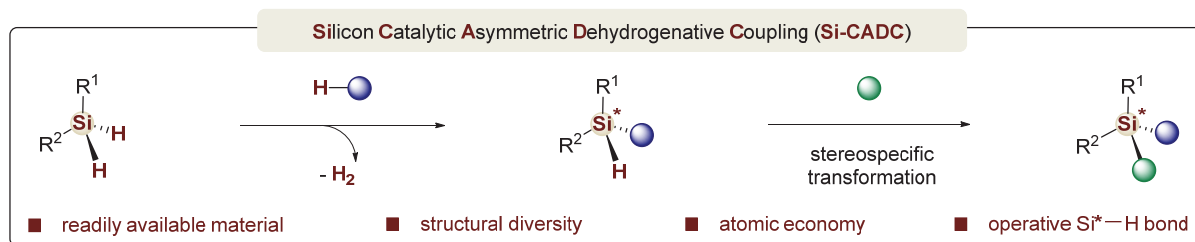
在这些不对称催化策略中, 近年来从二氢硅烷出发进行直接的不对称 Si—H/X—H 脱氢偶联反应(Si-CADC)得到了快速的发展(Scheme 3)^[17]. 该类型反应具有原料廉价易得、原子经济性高、反应绿色高效及对映选择性高等优点, 为构筑结构多样化的硅中心手性硅化物提供了重要的手段和方法. 从反应途径来看, 二氢硅烷在手性过渡金属催化剂的作用下, 其 Si—H 键将先通过去对称化氧化加成或去对称化 σ -复分解的方式, 产生关键的手性硅金属物种, 进而再与碳氢或杂氢物种进行脱氢偶联反应, 从而实现不对称构建 Si—X 键. 由于构筑的硅中心手性单氢硅烷还具有一个 Si—H 键, 因此, 可以方便地作为手性硅平台分子进行进一步的立体专一转化和反应, 从而展现出广泛的应用前景. 根据反应类型和产物的不同, 本文将主要从以下三个层次展开综述: (1)不对称脱氢偶联串联策略构筑四取代硅中心手性有机硅烷; (2)分子内 Si—H/C—H 脱氢偶联构筑环状硅中心手性单氢硅烷; (3)分子间 Si—H/X—H 脱氢偶联构筑非环状多样化的硅中心手性硅烷.

1 不对称脱氢偶联串联策略构筑四取代硅中心手性有机硅烷

2013 年, Takai 课题组^[18]报道了不对称催化脱氢偶联/分子内芳基碳氢硅化的工作, 实现了轴手性螺硅茱衍生物的构建(Scheme 4). 在这个 Rh/1,1'-联萘-2,2'-双二

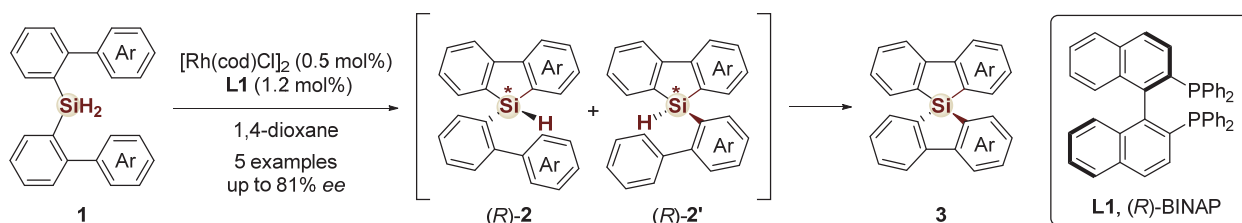
苯膦(BINAP)催化的对映选择性脱氢偶联反应中, 双(联苯基)二氢硅烷的硅基作为反应基团, 同时作为硅立体中心, 在连续两次的 Si—H/C—H 脱氢偶联过程中将手性信息传递到了轴上. 基于双(联苯基)硅烷的联苯基团与催化剂手性配体之间的空间位阻关系, 作者推测螺硅茱的对映选择性是在第一次脱氢偶联过程中确定的. 三年后, 同一课题组针对该反应的机理研究工作, 也证实了这个结论^[19]. 他们通过提前停止反应, 以较高的对映选择性获得了中间体(R)-2 和(R)-2', 并且证明了这两种中间体在标准反应条件下均能立体专一地进行第二次脱氢偶联, 从而得到最终的轴手性螺硅茱产物. Takai 课题组发展的这种铑催化的不对称 Si—H/C—H 脱氢偶联策略, 为获得手性的硅基 π 共轭功能分子提供了新的机会. 然而, 通过这个催化体系, 他们仅获得了 5 个对映选择性中等偏上的螺硅茱分子, 其底物范围受限, 结构单一, 限制了该反应的进一步发展.

为了获得结构更加丰富多样的硅中心手性硅烷, 并发展出高效、普适的催化不对称 Si—H/C—H 脱氢偶联反应, 何川课题组^[20]自 2020 年起进行了一系列的系统研究. 如 Scheme 5 所示, 他们从二氢硅烷 4a 出发, 在 Rh/Josiphos 催化条件下成功获得了单氢硅烷 5a, 并能在反应的早期获得具有 95% 的 ee 值. 但遗憾的是, 随着反应时间的延长, 单氢硅烷 5a 的 ee 值并不能很好地保持. 为了阻止消旋化的发生, 他们巧妙地设计了通过加入烯烃作为捕获剂及时捕获催化循环中生成的单氢硅烷的串联策略, 从而获得了四取代的硅中心手性有机硅烷 6a. 作者进一步通过控制实验验证了该串联反应是



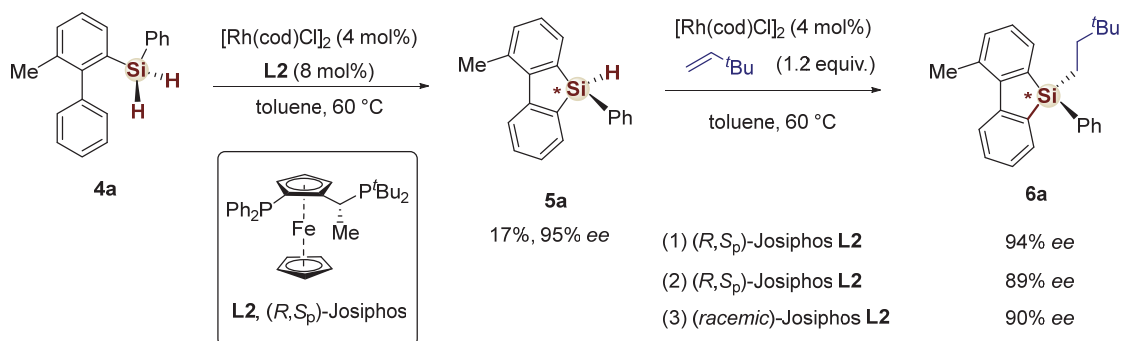
图式 3 不对称催化 Si—H/X—H 脱氢偶联反应

Scheme 3 Catalytic asymmetric Si—H/X—H dehydrogenative coupling



图式 4 分子内不对称两次脱氢偶联构建轴手性螺硅茱

Scheme 4 Intramolecular asymmetric double dehydrogenative coupling for the construction of axially chiral spiro-silabifluorene



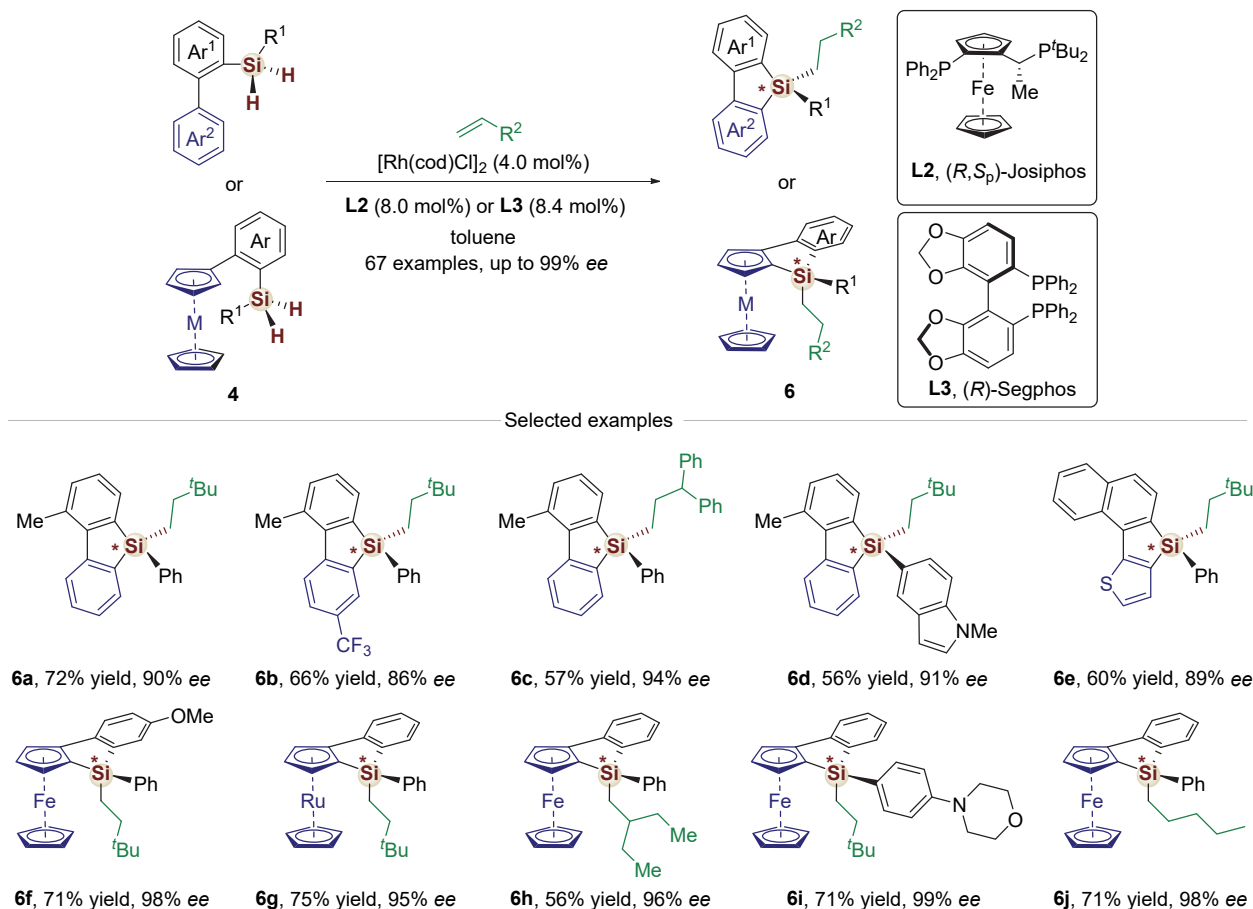
图式 5 不对称脱氢偶联构建硅中心手性串联策略设计

Scheme 5 Design of tandem strategy for the construction of Si-stereogenic center via asymmetric dehydrogenative coupling

先进行分子内的碳氢硅化, 再进行分子间的烯烃氢硅化. 其中, 第一步分子内的 Si—H/C—H 脱氢偶联决定了硅立体中心的构型, 后续对烯烃的插入反应为立体专一的转化. 在此基础上, 他们从简单的二氢硅烷和烯烃出发, 串联捕获一釜接力实现了多种四取代硅中心手性苯并噻咯类衍生物的高效、高对映选择性构建(Scheme 6). 该反应不仅适用于四取代硅中心手性二苯并噻咯化合物, 也能成功地应用于含硅桥 π -共轭体系的硅中心手性联 9-硅杂茚以及同时含有平面手性和硅中心手性的

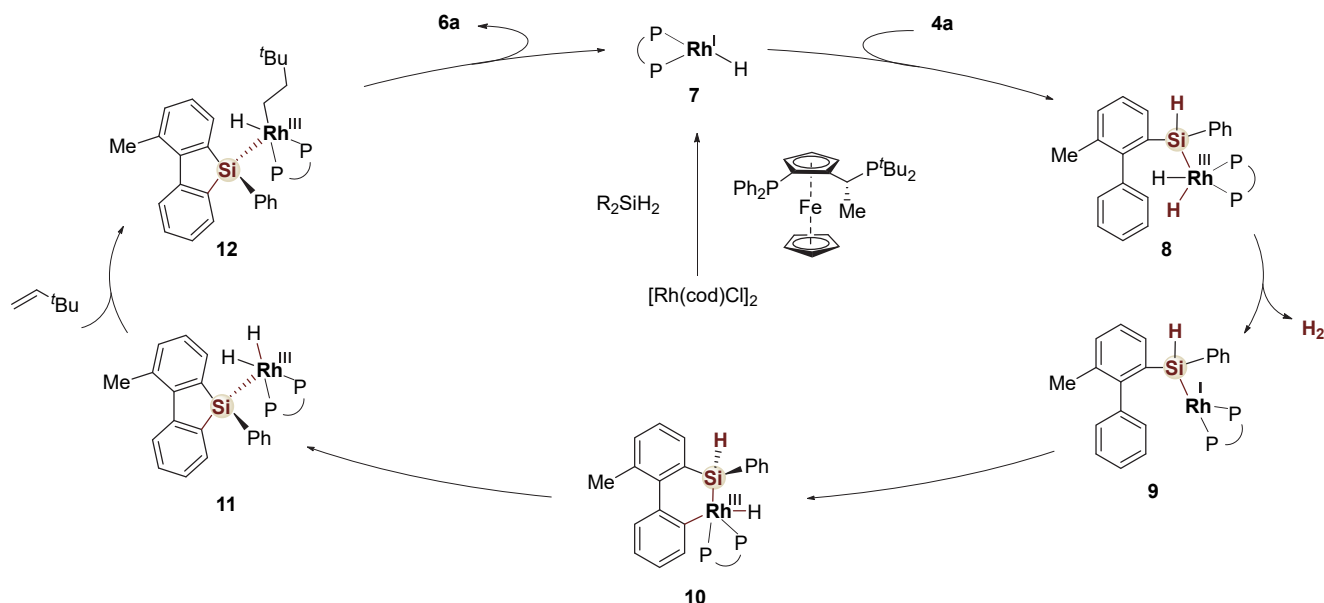
茂金属苯并噻咯的构建, 并具有广泛的官能团耐受性, 产率高达 95%, 对映选择性高达 99%.

随后, 他们提出了一个可能的催化循环(Scheme 7). 首先, 催化剂前体 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 与手性双膦配体在氢硅烷的存在下, 形成催化活性物种—一价铑氢 **7**, 进而与二氢硅烷发生氧化加成, **7** 插入其中一个硅氢键, 得到 $\text{Rh}(\text{III})$ 中间体 **8**. 接下来, 中间体 **8** 经历还原消除脱氢过程, 得到一价铑中间体 **9**. 紧接着 **9** 发生对映选择性的 C—H 键活化, 得到中间体 **10**, **10** 再经历形式上的硅基



图式 6 串联不对称脱氢偶联/烯烃氢硅化反应构建硅中心手性硅烷

Scheme 6 Construction of Si-stereogenic silanes by tandem asymmetric dehydrogenative coupling/alkene hydrosilylation



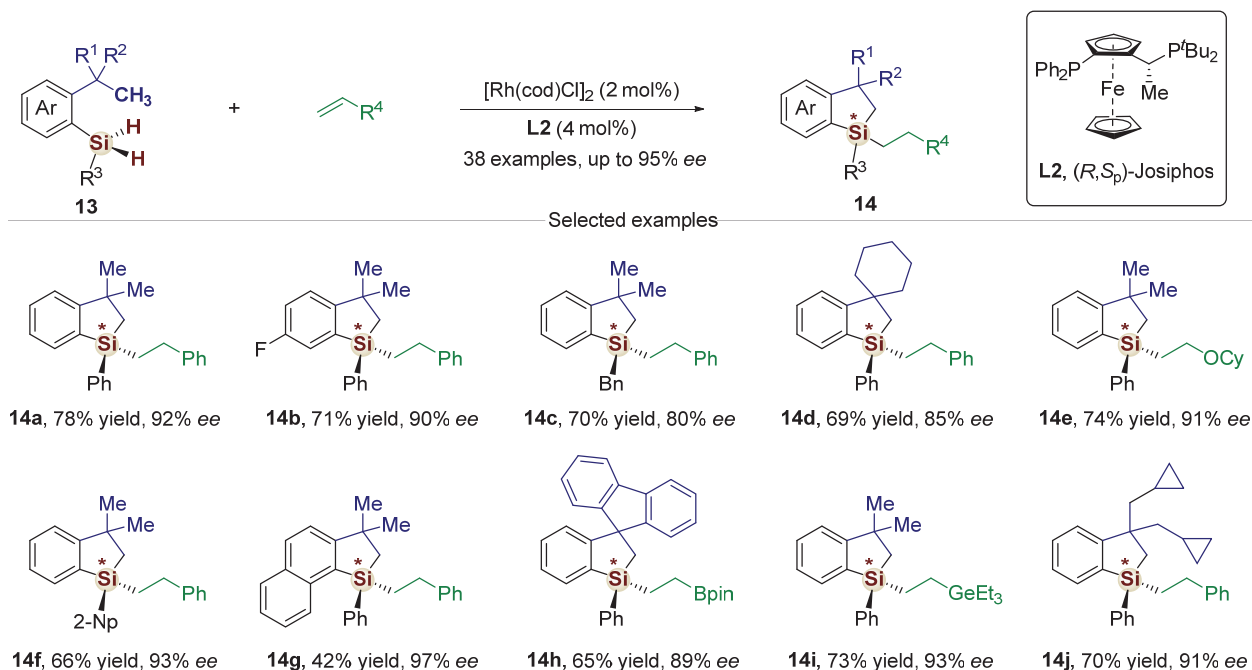
图式 7 铑催化的串联不对称脱氢偶联/烯烃氢硅化反应机理

Scheme 7 Mechanism of Rh-catalyzed tandem asymmetric dehydrogenative coupling/alkene hydrosilylation

金属迁移过程(Si—C 还原消除和 Si—H 氧化加成)得到 **11**。最后, **11** 依次经过烯烃插入和 Si—C 还原消除, 从而获得四取代硅中心手性硅烷产物 **6a**, 完成催化循环并再生一价铑催化活性物种。

在实现了分子内芳基 C—H/Si—H 脱氢偶联/烯烃硅氢化不对称串联反应的基础上, 同年, 何川课题组^[21]扩展了该策略的应用范围, 进一步发展了分子内烷基 C—

H/Si—H 脱氢偶联/烯烃硅氢化串联反应(Scheme 8)。在 Rh/Josiphos 催化条件下, 以良好的收率和优异的对映选择性(高达 95% ee)获得了各种功能化的硅中心手性二氢苯并噻咯类化合物。与前面工作类似, 机理研究和控制实验也证实了该反应是先经过控制硅中心手性的分子内的 C(sp³)—H/Si—H 脱氢偶联, 生成手性单氢硅烷, 进而再发生分子间立体专一的烯烃氢硅化反应。

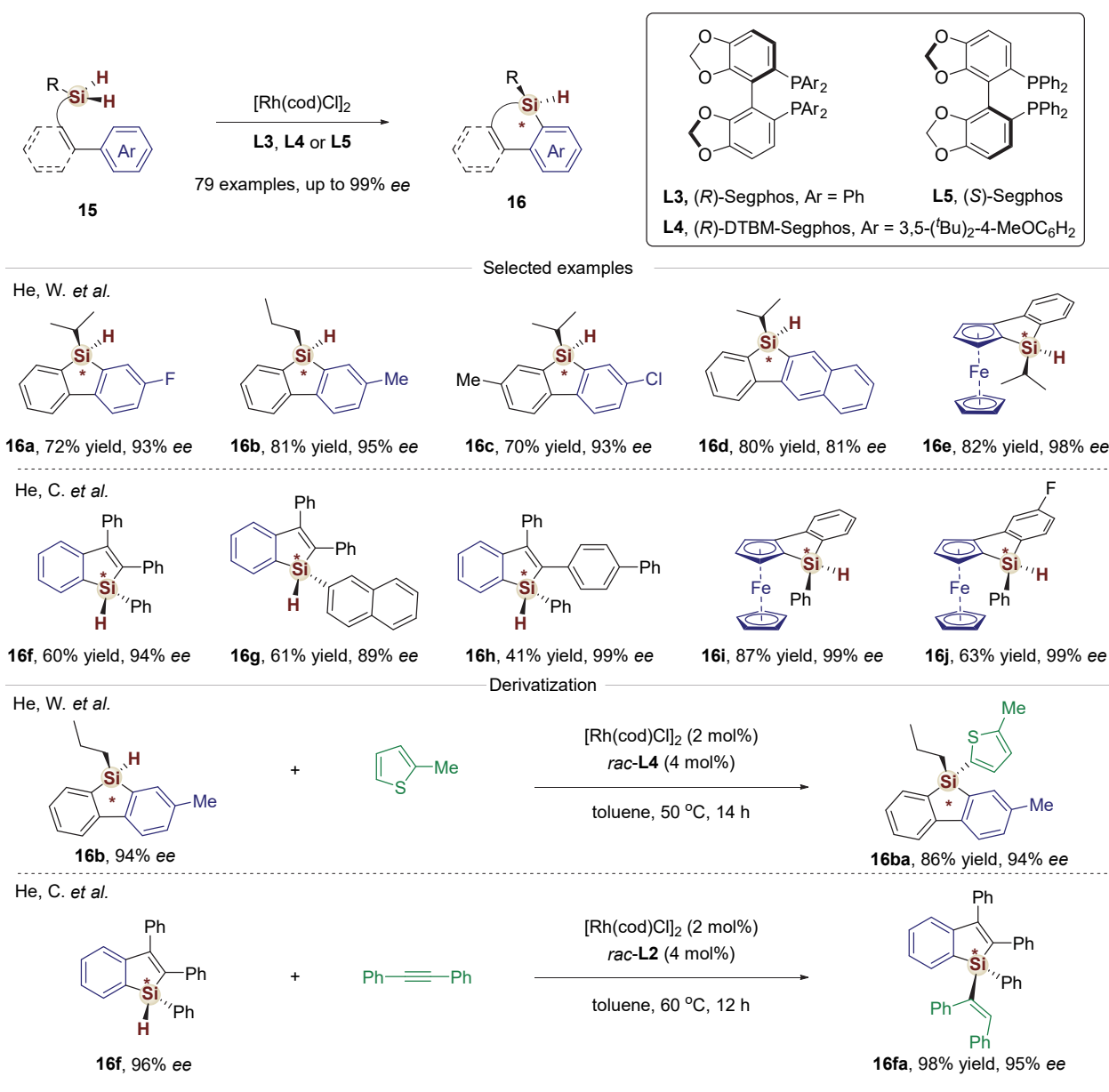
图式 8 串联不对称 Si—H/C(sp³)—H 脱氢偶联/烯烃氢硅化反应Scheme 8 Tandem asymmetric Si—H/C(sp³)—H dehydrogenative coupling/alkene hydrosilylation

2 分子内 Si—H/C—H 脱氢偶联构筑环状硅中心手性单氢硅烷

在各种手性有机硅化合物中, 硅中心手性单氢硅烷, 因其含有的 Si—H 键可以方便地以立体专一的方式转化为 Si—C 键和 Si—X 键, 从而引起了人们的研究兴趣, 并在手性砌块、手性试剂、手性助剂以及手性探针等方面得到广泛的应用^[4d]. 早期硅中心手性单氢硅烷的获取主要是依赖外消旋体的拆分或手性试剂的诱导. 近年来, 过渡金属催化的二氢硅烷去对称化反应成为了构建手性单氢硅烷的有效途径^[11], 包括不对称醇解反应^[22]、不饱和键不对称氢硅化反应^[12a-12f, 12j-12k]、重氮化

合物不对称插入反应^[12g-12h]及不对称芳基化偶联反应^[13c-13d]等. 值得注意的是, 直接的 Si—H/C—H 脱氢偶联也可以提供一种优异的、原子经济性的方法来制备硅中心手性单氢硅烷. 在 Takai 和何川等之前的工作中已经发现了它们是反应的关键中间体. 然而, 在他们之前的两个反应体系中, 硅手性单氢硅烷都经历了第二次脱氢偶联或烯烃氢硅化, 所得产物是热力学稳定的四取代有机硅烷.

2021 年, 何伟课题组^[23]和何川课题组^[24]几乎同时分别独立报道了 Rh/Segphos 催化的分子内直接 Si—H/C—H 脱氢偶联构筑硅中心手性单氢硅烷的工作 (Scheme 9). 在何伟的工作中, 他们获得了一系列硅中

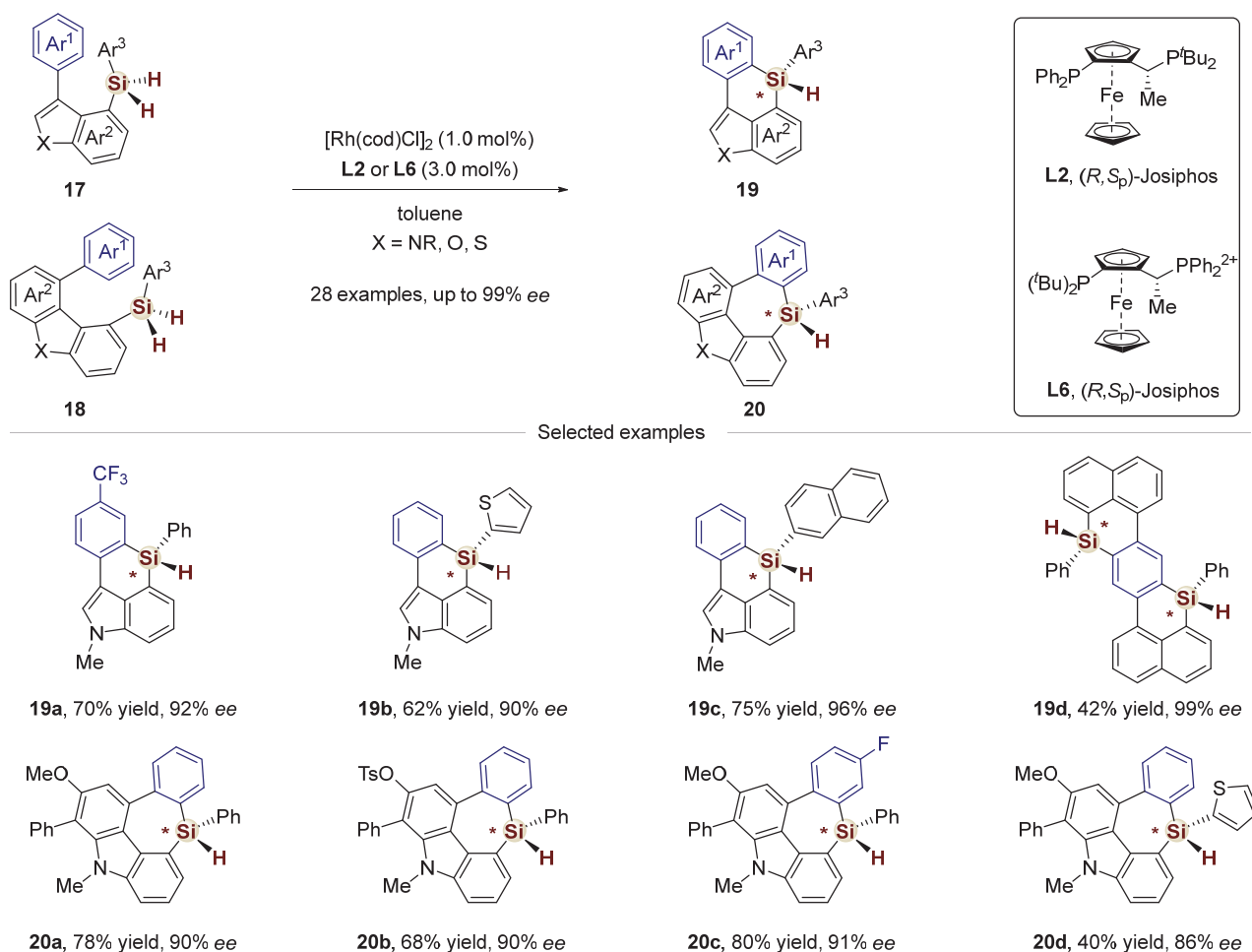


图式 9 不对称脱氢偶联构建硅中心手性一氢硅烷

Scheme 9 Asymmetric dehydrogenative coupling for the construction of Si-stereogenic monohydrosilanes

心手性 1*H*-苯并噻咯和 1*H*-二茂铁苯并噻咯化合物, 具有良好的收率和高达 99% 的 *ee*. 获得的单氢硅烷通过醇解、硅氢化以及与芳基 C—H 键偶联等立体专一反应, 很好地转化为相应的四取代有机硅烷, 反映了硅手性单氢硅烷的多功能转化能力. 值得一提的是, 二氢硅烷起始原料上的烷基取代基对该反应至关重要, 硅原子上的芳基取代基将导致原料的分解. 在何川的工作中, 他们通过底物骨架的调整, 从烯基二氢硅烷出发, 在相对较低负载量的铑催化剂条件下, 尝试不外加捕获烯烃进行反应, 成功实现了直接的对映选择性脱氢碳氢硅化反应, 获得了一系列硅中心手性三取代单苯并噻咯分子. 各种硅手性 1*H*-苯并噻咯和 1*H*-茂金属苯并噻咯都能以良好的收率和优异的对映选择性获得. 关于立体专一的衍生化反应, 硅手性 1*H*-苯并噻咯可与乙烯基醚、内炔和丙酮反应, 在不损失对映体纯度的前提下生成相应的四取代硅立体苯并噻咯. 此外, 对获得的部分单氢苯并噻咯产物进行了光物理性质研究, 其中大部分具有明亮的蓝色荧光和圆偏振发光(CPL)信号.

硅桥连的 π -共轭联芳烃骨架作为光电材料的关键组件已经广泛应用于有机发光材料、薄膜晶体管、荧光传感器以及有机太阳能电池中^[3a-3c]. 近几十年来, 经过合成化学家的不断努力, 许多硅桥连的五元环联芳烃骨架被成功合成出来, 如噻咯、苯并噻咯、9-硅茆及苯并二茂铁噻咯等. 然而, 含硅的六元和七元环联芳烃骨架却鲜有报道, 其中具有硅中心手性的例子更是屈指可数. 2021 年, 何川课题组^[25]继续扩展了 Si-CADC 策略, 他们从呋喃和呋唑骨架的二氢硅烷出发, 通过 Rh/*Josiphos* 催化的直接不对称 Si—H/C—H 脱氢偶联, 实现了六元和七元硅中心手性单氢硅杂环的高效、高对映选择性构建(Scheme 10). 对这些获得的硅手性单氢中元环硅烷产物进行进一步转化, 可以在不损失对映体纯度的情况下得到一系列四取代有机硅立体杂环化合物. 此外, 产物的光物理性质测试发现, 大多数手性硅基中元杂环在紫外光的激发下都显示出很强的蓝色荧光, 而且有些化合物还具有圆偏振发光(CPL)信号, 不对称因子(g_{lum})在 10^{-4} 数量级.



图式 10 不对称脱氢偶联构建硅中心手性六、七元硅杂环

Scheme 10 Asymmetric dehydrogenative coupling for the construction of six- and seven-membered Si-stereogenic heterocycles

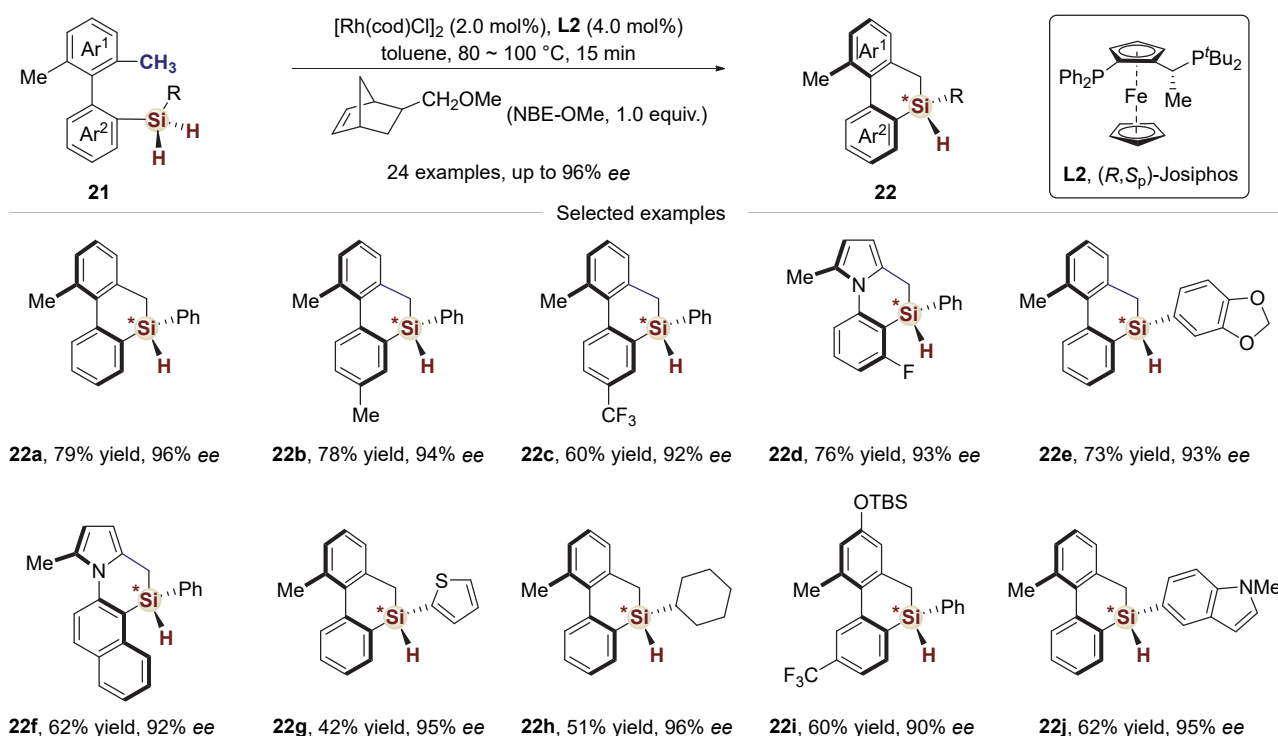
2021 年, 何川课题组^[26]进一步通过合理的设计, 利用 Si-CADC 策略对 C(sp³)—H 键进行不对称碳氢硅化反应, 将不对称的硅原子引入到六元桥环联芳烃骨架中, 成功实现了同时具有硅中心手性和轴手性的六元环单氢硅烷的高效、高对映选择性构建(Scheme 11). 作者利用 X 射线单晶衍射确定了 **22a** 的绝对构型, 揭示了一种新的硅中心手性到轴手性传递的现象. 单晶结构中 **22a** 的 39°二面角表明临近的硅立体中心很好地控制了其轴向手性. 通常情况下, 由于较低的转动能垒, 六元桥环联芳烃体系中轴向单键的旋转不会受到限制, 因此很难分离得到阻转异构体. 然而, 当半径相对更大的硅原子被引入作为桥连原子时, 转动能垒提高, 进而产生了轴手性. 在这个反应中, NBE-OMe 被用作氢受体, 显著地促进了反应的速率, 并避免了单氢硅烷产物的消旋化. 在最佳条件下, 可以以优异的产率和对映选择性获得一系列结构新颖、官能团丰富的手性硅烷化合物.

3 分子间 Si—H/X—H 脱氢偶联构筑非环状多样化的硅中心手性硅烷

上述 Si-CADC 策略虽然实现了硅中心手性单氢硅烷的高效、高对映选择性构建, 但主要都是基于分子内的环化反应, 这使得手性硅烷的结构和骨架多样性非常受限. 毫无疑问, 发展分子间的高效 Si-CADC 反应更具有吸引力, 也是拓开手性硅化学空间的必由之路. 然而,

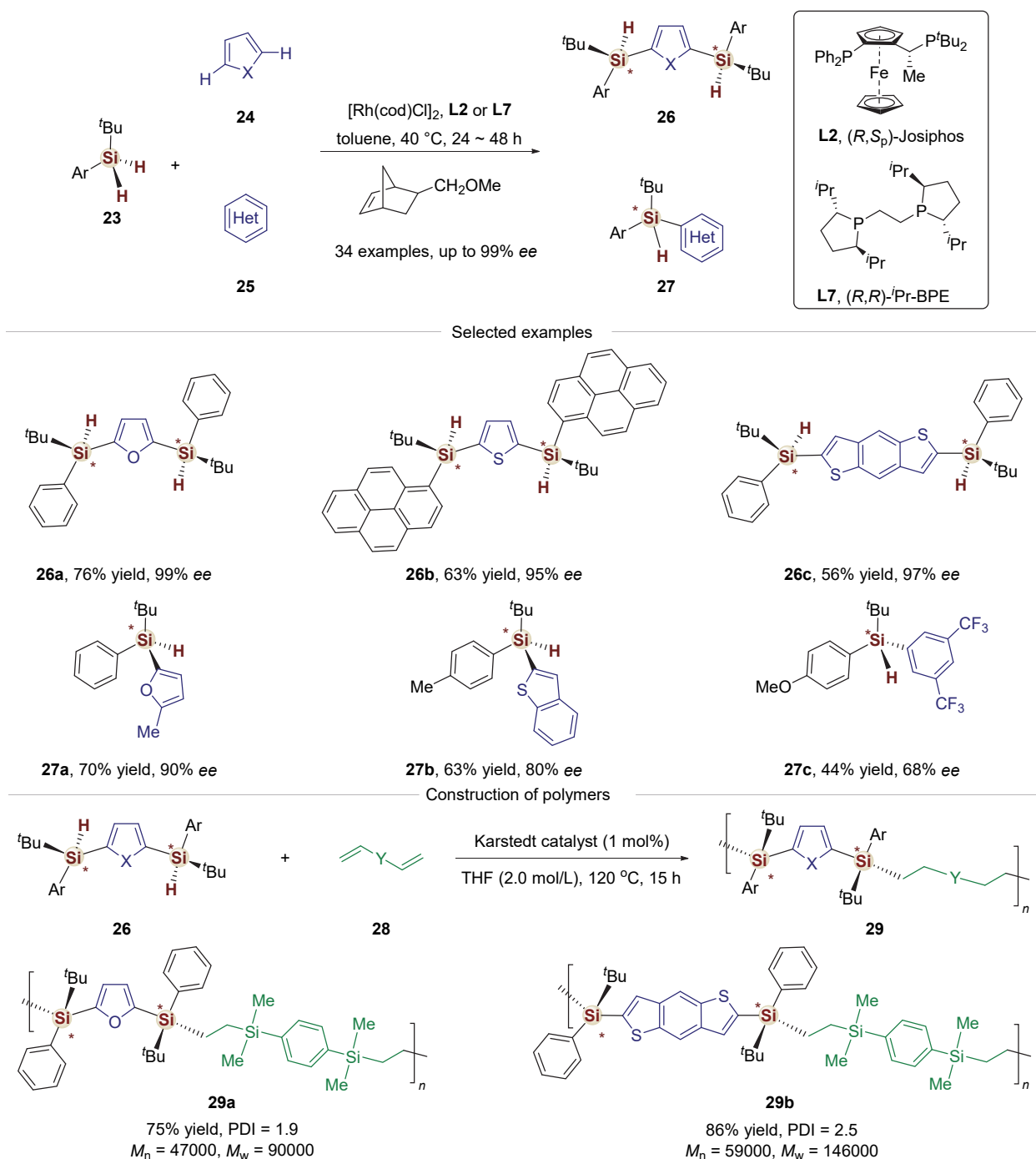
由于碳-硅键较长, 开环链状的硅化物结构自由度大, 构象多, 这就导致了通过分子间的反应构建硅中心手性, 其对映选择性的控制更具挑战性.

2022 年, 何川课题组^[27]在此前分子内 Si—H/C—H 脱氢偶联的基础上, 进一步发展了二氢硅烷与杂芳环分子间的 Si-CADC 反应, 高效、高对映选择性地实现了非环状的硅中心手性杂芳基单氢硅烷的构建(Scheme 12). 该反应成功的关键是: (1)底物中巧妙引入叔丁基, 不仅抑制二氢硅烷自身反应, 而且增强了手性 Rh 催化剂对 Si—H 键去对称化氧化加成的立体选择性控制; (2)加入降冰片烯及时吸收体系中生成的氢气, 促进反应的顺利进行; (3)选用大位阻二茂铁骨架的双膦配体与 Rh(I)组成刚性的手性催化环境, 实现产物立体选择性的最佳控制. 在优化的反应条件下, 二氢硅烷与呋喃或噻吩可以发生双边的脱氢偶联反应, 得到含有两个硅立体中心的非环状硅烷 **26**. 作者还考察了邻位取代的杂芳烃底物, 相应的硅中心手性产物 **27** 也可以以良好的区域和对映选择性获得. 简单芳烃也可以与二氢硅烷发生不对称偶联, 但目前对映选择性控制还不是很好. 另外, 为了探索这些对映体富集的非环状单氢硅烷的用途, 作者在 Karstedt 催化剂的存在下, 通过二烯烃与双硅中心手性立体硅烷的立体专一氢硅化反应, 合成了一系列以硅中心手性杂芳基硅烷为主链的聚合物 **29**, 为手性硅基功能材料的发展提供了新的思路.



图式 11 不对称 Si—H/C(sp³)—H 脱氢偶联同时构建轴手性和硅中心手性

Scheme 11 Asymmetric Si—H/C(sp³)—H dehydrogenative coupling for the construction of axial and Si-stereogenic chiralities



图式 12 分子间不对称 Si—H/C—H 脱氢偶联

Scheme 12 Intermolecular asymmetric Si—H/C—H dehydrogenative coupling

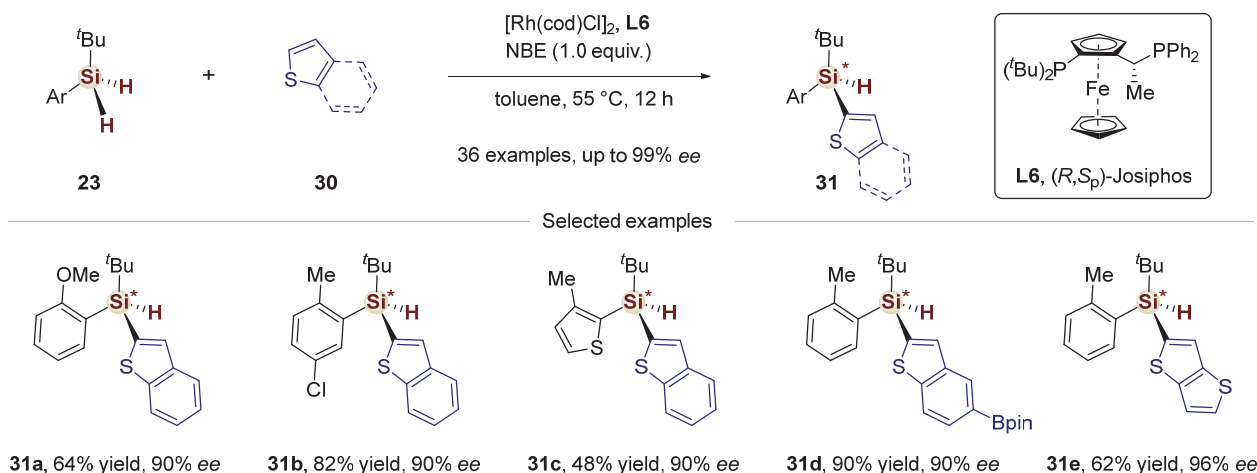
随后, 黄湧和陈杰安等^[28]也报道了类似的铑催化分子间 Si—H/C—H 脱氢偶联, 实现了二氢硅烷与噻吩的去对称化反应, 得到了一系列非环状含噻吩骨架的硅中心手性单氢硅烷(Scheme 13). 值得注意的是, 当与硅相连的芳基由邻位取代换为对位取代时, 所得的单氢硅烷产物的收率和 *ee* 值都显著降低. 初步的机理研究也表明, 硅中心周围的空间位阻对此类分子间 Si—H/C—H 脱氢偶联反应起着至关重要的作用.

除了通过 Si—C 偶联构建硅中心手性, 利用 Si—X 杂原子成键构建多样化的手性有机硅化物更具有吸引力, 特别是不对称的 Si—O 成键. 实际上, 含有 Si—O 键的有机硅化合物不仅具有重要的学术研究价值, 而且其独特的应用性能也一直广受人们的青睐. 有机硅氧烷和硅醚是其中最具代表性的硅化物, 一方面它们常作为有机硅聚合物的结构单元, 另一方面也常常作为保护基团、反应试剂和中间体应用于有机合成. 尽管目前已有

大量有关有机硅氧化物的合成方法, 但对于含有硅中心手性硅氧化物的研究仍然很少, 这大大限制了新型手性硅材料的设计和开发. 早在 20 世纪 70 年代, Corriu 和同事^[22]就尝试进行了过渡金属催化的二氢硅烷不对称醇解反应. 利用 Rh 催化的不对称 Si—H/O—H 脱氢偶联先构建出手性硅醚, 并进一步与烷基格氏试剂进行立体专一的亲核取代反应, 最终得到了硅中心手性的单氢硅烷, 但 *ee* 值不高(Scheme 14). 2003 年, Leighton 课题组^[29]采用手性铜/(*R,R*)-2,4-双(二苯基膦)戊烷[(*R,R*)-BDPP]作为催化剂, 手性醇作为反应物, 实现了手性硅醚的非对映选择性合成. 2017 年, 徐利文课题组^[30]报道了 Pt 催化条件下二氢硅烷与醇和炔烃的三组分串联反应, 其中有一例产物在手性配体的诱导下能获得 4% 的 *ee* 值. 2018 年, 徐利文课题组^[31]又报道了 Pt 催化的二氢硅烷氢硅化/脱氢偶联串联反应, 构建了六元硅杂环化合物, 其中有两例硅中心手性六元硅杂环产物能以 25%~32% 的 *ee*

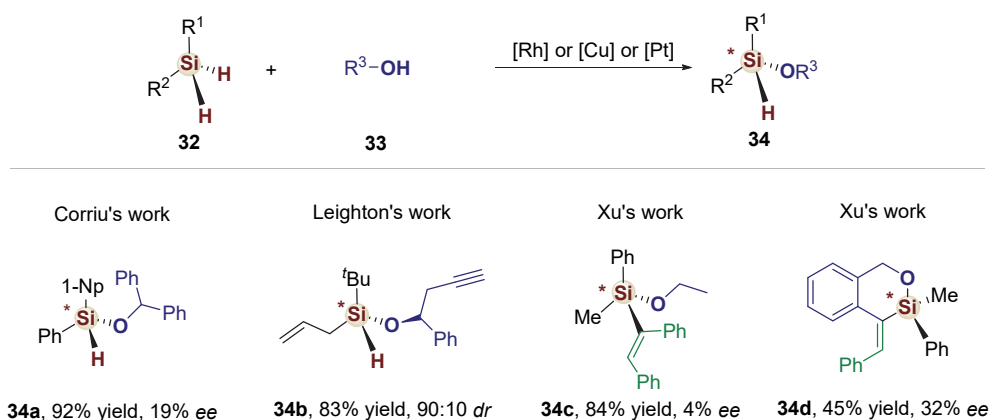
值和 30%~45% 的收率获得. 鉴于手性硅氧化物的重要应用价值, 迫切需要探索和开发更加高效的催化体系来实现高对映选择性的 Si—O 成键.

2021 年, 何川课题组^[32]在他们发展的不对称 Si—H/C—H 脱氢偶联工作基础上, 进一步拓展了 Si-CADC 反应的范围, 实现了 Rh/Josiphos 体系催化的芳基烷基二氢硅烷与硅醇和醇的不对称 Si—H/O—H 脱氢偶联, 高效、高对映选择性地实现了硅中心手性硅氧烷以及硅醚的构建(Scheme 15). 该反应起始原料简单易得, 反应条件温和, 氢气是唯一的副产物. 同时, 作者也合成了具有圆偏振发光特性的手性硅醚有机小分子, 进一步说明了该方法的实用性. 其中, 含有两个硅立体中心和三个苈基团的光学纯手性硅醚 **36c** 表现出了优良的 CPL g_{lum} 值和较高的荧光量子产率($g_{lum}=0.011$, $\Phi_F=0.55$), 在手性有机光电材料中展现了很好的潜在应用前景.



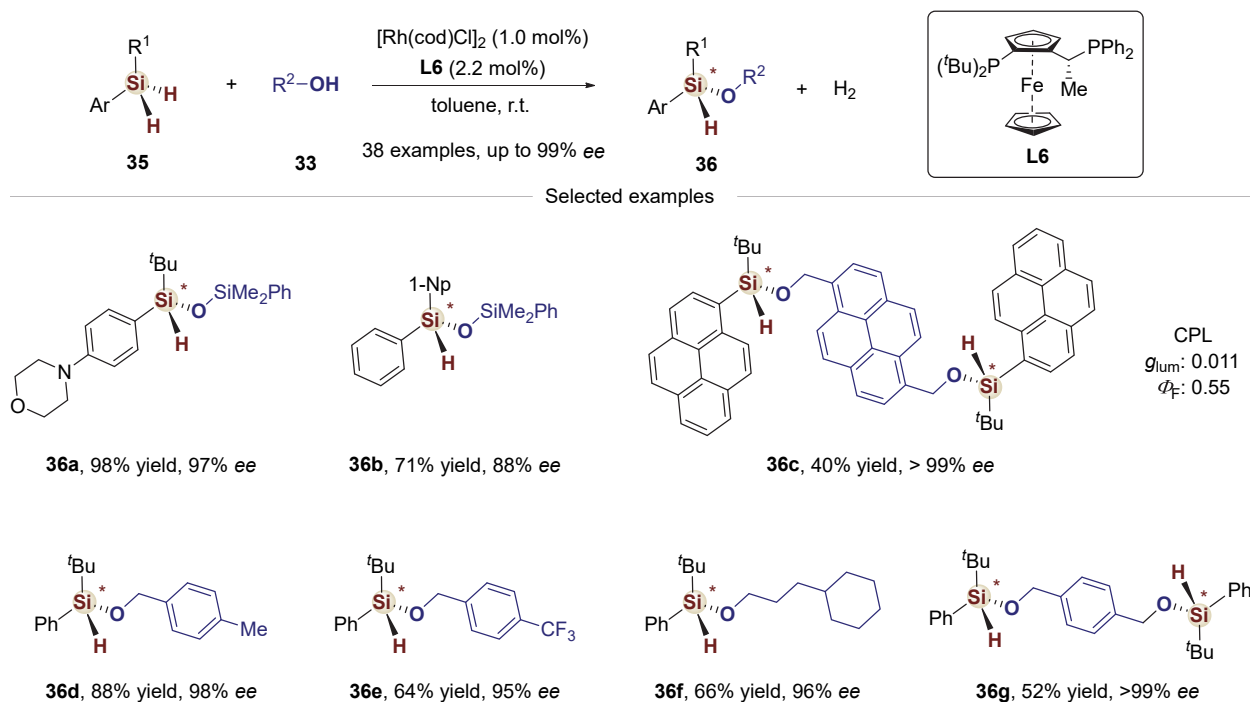
图式 13 二氢硅烷与噻吩的不对称 Si—H/C—H 脱氢偶联

Scheme 13 Asymmetric Si—H/C—H dehydrogenative coupling of dihydrosilanes with thiophenes



图式 14 早期不对称 Si—H/O—H 脱氢偶联

Scheme 14 Early examples of asymmetric Si—H/O—H dehydrogenative coupling



图式 15 不对称 Si—H/O—H 脱氢偶联构建硅中心手性硅醚和硅氧烷

Scheme 15 Asymmetric Si—H/O—H dehydrogenative coupling for the construction of Si-stereogenic siloxanes

在各种有机硅氧化物中, 含有 Si—OH 键的硅醇作为生物活性分子、有机催化剂、偶联试剂和合成砌块, 在现代合成化学、药物化学和高分子材料中具有重要的应用价值^[33]. 虽然目前已有大量的合成硅醇的方法, 但关于对映体富集硅中心手性硅醇的构建却鲜有探索^[34]. 一般来说, 手性碳醇类化合物可以方便地通过对羰基化合物进行不对称氢化或亲核加成获得, 但前手性硅羰基化合物的低稳定性限制了通过该类型反应来实现手性硅醇的不对称构建. 鉴于手性硅醇独特的物理、化学和生物性质及其广泛的应用, 亟需开发有效的合成方法来实现手性硅醇的高效构建.

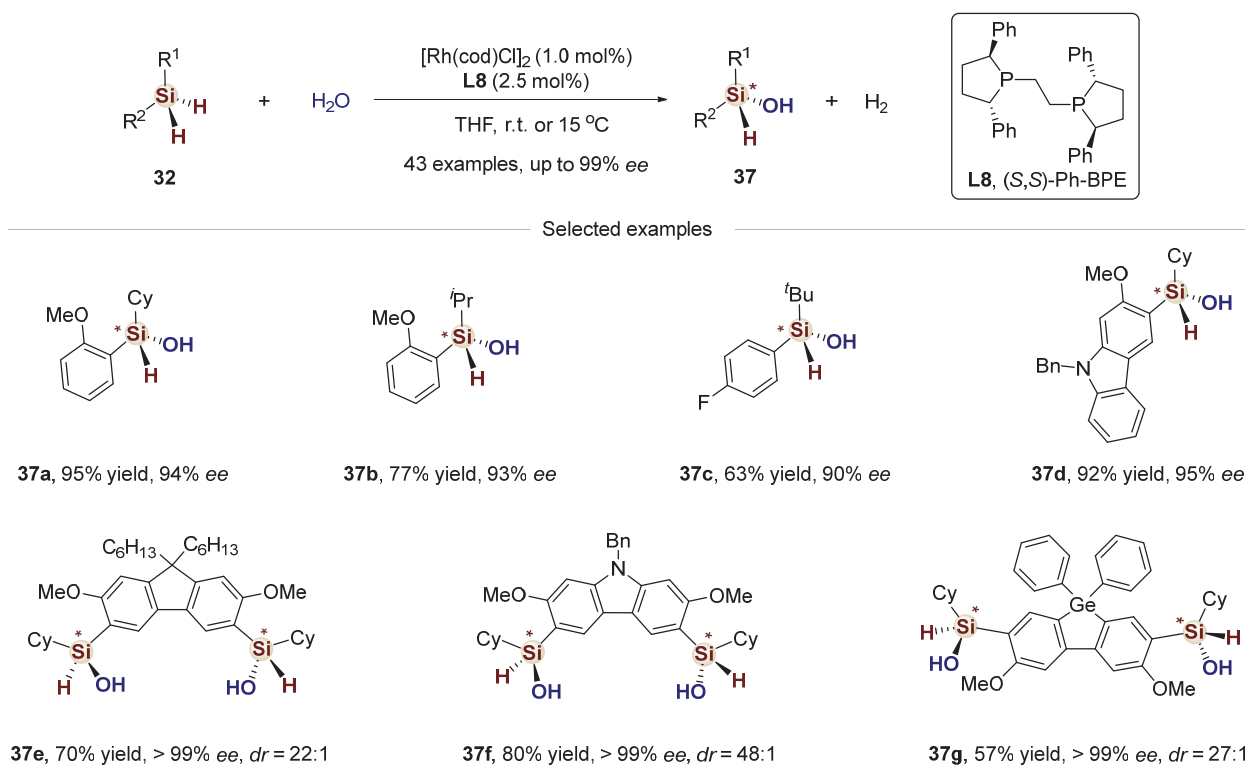
2022 年, 何川课题组^[35]进一步使用水作为氧源, 实现了 Rh 催化的二氢硅烷直接不对称水氧化反应, 合成了对映体富集的手性硅醇(Scheme 16). 在经过多次的实验后, 他们最终建立了以[Rh(cod)Cl]₂ 为催化剂前体和(*S,S*)-Ph-BPE (**L8**)配体相结合的手性催化体系. 该二氢硅烷和水的不对称 Si—H/O—H 脱氢偶联效率高, 原子经济性好, 以优异的反应性和对映选择性获得了一系列多官能化的手性硅醇. 在 Rh/(*S,S*)-Ph-BPE 的催化条件下, 单氢硅烷的反应活性远远低于二氢硅烷, 有效避免了过反应的发生, 这对于实现该反应的高选择性转化至关重要. 值得一提的是, 这一转化还适用于复杂分子的后阶段官能化. 同时, 作者通过底物设计, 还尝试进行了两次水氧化反应构建双硅醇. 所得的对映体富集双硅手性硅醇具有可修饰的 Si—H 和 Si—OH 基团, 可作

为特殊的手性单体用于制备新型的手性硅基材料.

为了证明硅醇产物中氧原子的来源, 作者进行了 H₂¹⁸O 标记实验, 最终以 92% 的收率和 94% 的 ee 值得到了被 ¹⁸O 标记的产物(Scheme 17). 这一结果表明, 硅醇产物中的氧的确来自于水分子. 动力学同位素效应 (KIE) 实验揭示 Si—H 键的断裂不参与决速步骤, 而水中 O—H 键的断裂过程则参与了决速步骤. 在初步机理研究和动力学实验的基础上, 作者提出了该不对称水氧化反应可能的催化循环. 首先[Rh(cod)Cl]₂、手性双膦配体和氢硅烷反应可生成活性催化剂 Rh(I)-H **38**. 随后 **38** 与二氢硅烷氧化加成生成 Rh(III) 中间体 **39**. 接下来, **39** 发生还原消除脱氢气得到 Rh(I) 硅基配合物 **40**. 最后 **40** 与水进行 σ -复分解生成手性硅醇产物 **37**, 并再生 Rh-H 催化活性物种 **38**.

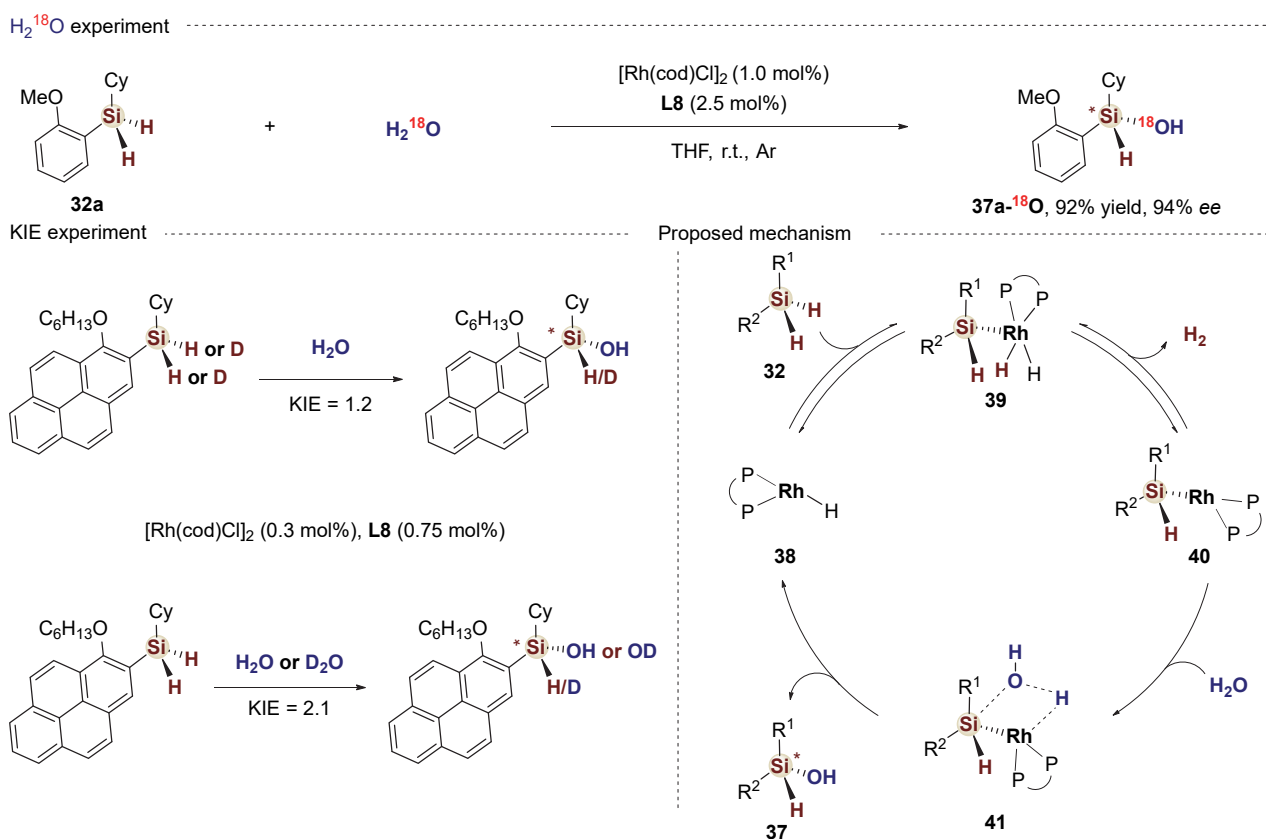
基于对铜催化自由基反应的理解, 2022 年, 刘心元课题组^[36]报道了一种铜与手性 N,N,P 配体催化的不对称水氧化反应合成手性硅醇(Scheme 18). 在该反应中, 烷基溴化物作为生成催化活性物种 Cu^{II} 的单电子转移 (SET) 氧化剂是必不可少的. 在此条件下, 具有不同位阻和电性取代基的苯环均能兼容. 该反应也为丰产金属催化进行不对称脱氢偶联构建硅中心手性提供了新的思路.

除了对前手性二氢硅烷进行去对称化之外, 何川课题组^[37]在 2022 年还发展了一例从前手性硅二醇出发, 应用 Si-CADC 策略合成手性硅醇的工作(Scheme 19).



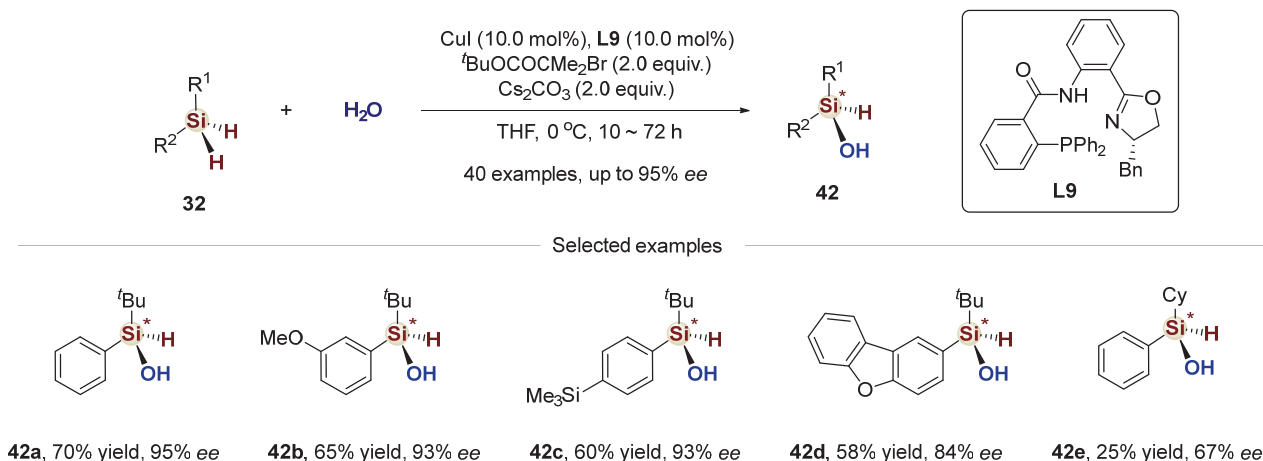
图式 16 不对称催化二氢硅烷水氧化反应构建手性硅醇

Scheme 16 Catalytic asymmetric hydrolytic oxidation of dihydrosilanes for the construction of chiral silanols



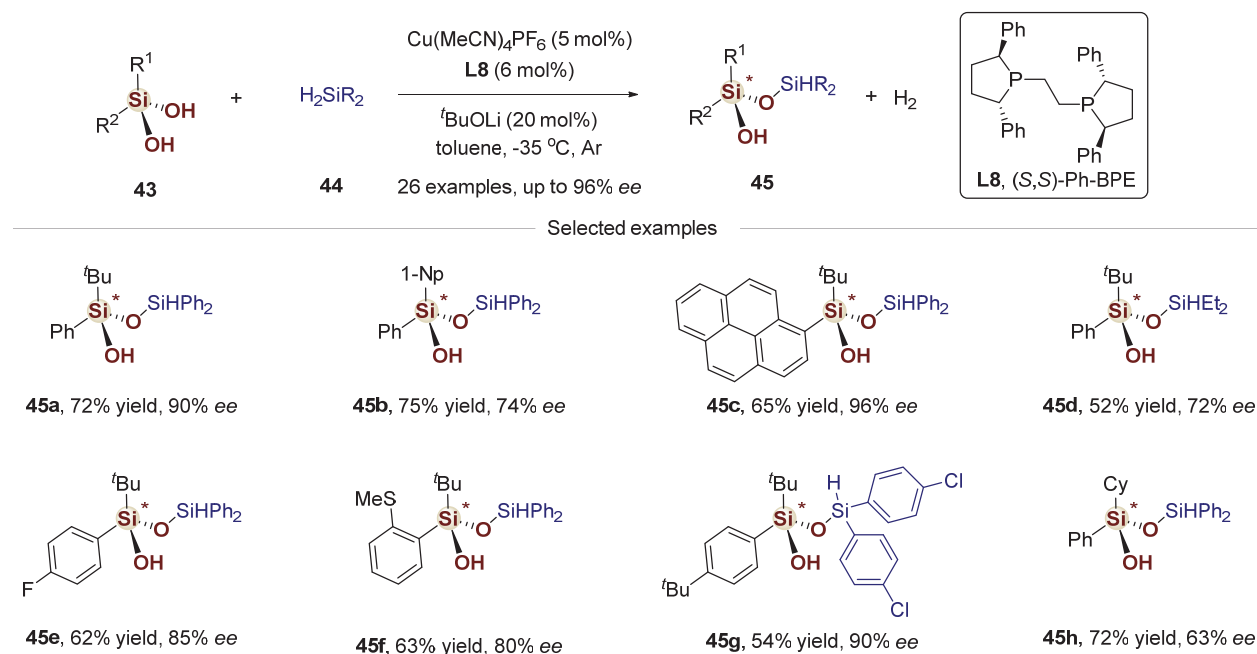
图式 17 不对称催化二氢硅烷水氧化机理研究

Scheme 17 Mechanistic study of the asymmetric hydrolytic oxidation



图式 18 铜催化二氢硅烷水氧化反应

Scheme 18 Copper-catalyzed asymmetric hydrolytic oxidation of dihydrosilanes



图式 19 铜催化硅二醇不对称脱氢偶联构建手性硅醇

Scheme 19 Copper-catalyzed asymmetric dehydrogenative coupling of silanediols for the construction of chiral silanols

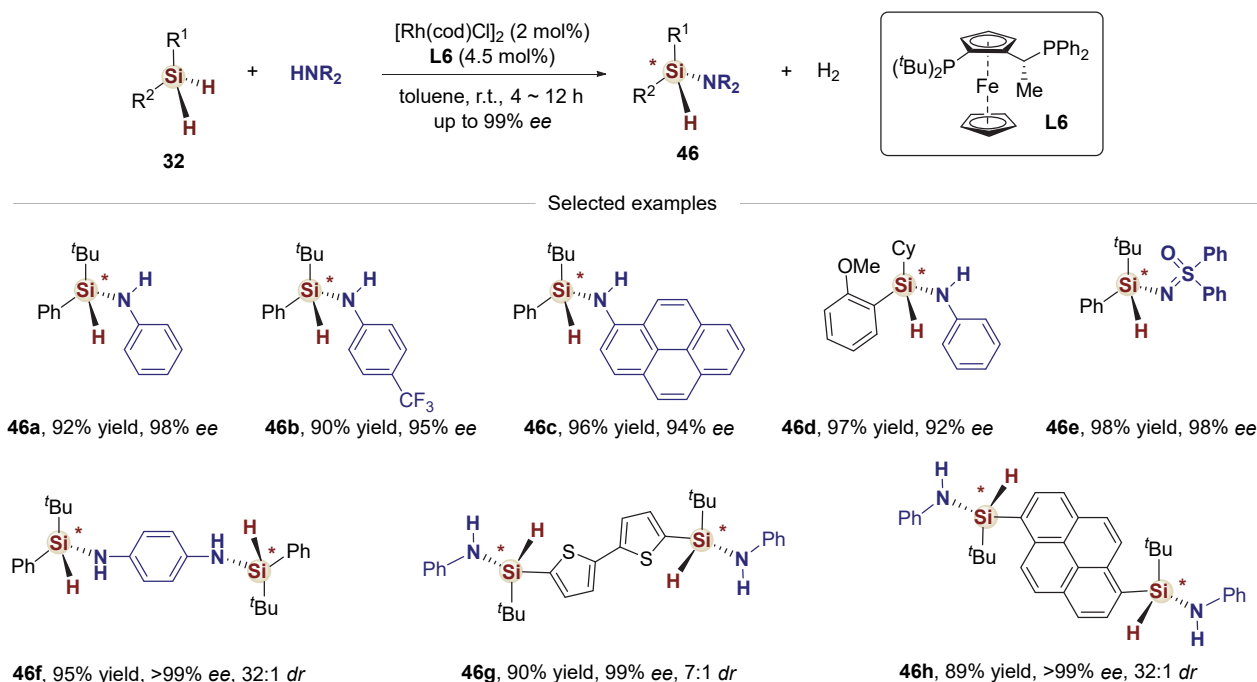
由于硅原子特有的性质, 硅二醇相对较稳定并且容易获得. 在 $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ 催化剂和 $(S,S)\text{-Ph-BPE}$ 配体的存在下, 前手性硅二醇与氢硅烷可以发生高效的分子间不对称 O-H/Si-H 脱氢偶联反应, 成功地得到了各种硅中心手性硅醇. 该方法反应条件温和, 官能团兼容性好, 原子经济性高, H_2 为唯一的副产物, 具有优异的化学和立体选择性, 为功能化硅中心手性硅醇的快速构建提供了新的途径.

随着 Si-CADC 策略的不断发展和延伸, 与 Si-H 键的脱氢偶联不再局限于 C-H 键和 O-H 键. 2023 年, 何川课题组^[38-39]进一步发展了 Rh/Josiphos 催化的分子间不对称 Si-H/N-H 脱氢偶联反应, 构筑了一系列结构

新颖的硅中心手性硅氮烷, 反应具有优良的产率和对映选择性(高达 99% ee)(Scheme 20). 值得一提的是, 硅氮烷在有机合成和金属有机化学中常用作试剂, 在配位化学中可用作配体, 在材料化学中可作为磷光发光二极管 (PhOLEDs) 的主体材料. 此外, 聚硅氮烷是一种具有 Si-N 骨架的聚合物, 由于其出色的稳定性和较高的硬度以及耐候性和耐腐蚀性有着广泛的应用范围. 手性硅氮烷的构建和发展, 毫无疑问进一步拓宽了手性硅化学的空间.

4 总结与展望

综上所述, 从二氢硅烷出发进行不对称催化 Si-



图式 20 不对称 Si—H/N—H 脱氢偶联构建硅中心手性硅氮烷

Scheme 20 Asymmetric Si—H/N—H dehydrogenative coupling for the construction of Si-stereogenic silazanes

H/X—H 脱氢偶联反应(Si-CADC)在近年来得到了快速发展,为构筑硅中心手性有机硅化合物提供了重要的手段和方法。从底物来看,二氢硅烷具有成本低、易合成及稳定性较好的优点。同时,其催化去对称化转化可以一步获得硅中心手性单氢硅烷产物。由于这类单氢硅烷产物还具有一个易于转化的硅氢键,因此在合成化学、材料化学和药物化学等领域具有重要的应用价值。从反应类型来看,交叉脱氢偶联反应具有原子经济性高、无需底物预官能化及唯一副产物是氢气等优点。同时,不管是分子内还是分子间的反应都可以进行,理论上为硅中心手性有机硅烷的催化合成提供了理想和绿色的解决方案。从催化剂来看,目前 Si-CADC 反应主要还是依赖于铑/双膦配体主导的贵金属催化体系。廉价丰产金属催化的体系目前仅有铜可以实现不对称的 Si—O 成键,因此利用其它类型 3d 金属催化体系进行硅中心手性的构筑仍亟待开发。相信随着手性硅化学研究的深入发展,会有更多高效、精准的合成方法涌现出来,并开发出手性硅物种的新结构和新功能。同时,我们对手性硅物种也有着如下的应用展望: (1)利用手性硅小分子作为砌块,打造手性硅基的聚合物功能材料; (2)利用手性硅独特的电子效应和空间环境,开发新型的手性硅基配体和催化剂,进而开发全新的不对称催化反应; (3)作为碳的最佳生物电子等排体,设计手性碳的“硅替策略”,为新药开发提供新的思路和途径。

References

- [1] (a) Brook, M. A. *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, Wiley, New York, **2000**.
(b) Jones, R. G.; Ando, W.; Chojnowski, J. *Silicon-Containing Polymers*, Springer, Berlin, **2000**.
(c) Langkopf, E.; Schinzer, D. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1375.
(d) Kamino, B. A.; Bender, T. P. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5119.
(e) Zuo, Y.; Gou, Z.; Quan, W.; Lin, W. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 438, 213887.
(f) Zhai, X.-Y.; Wang, X.-Q.; Wu, B.; Zhou, Y.-G. *Chin. J. Chem.* **2022**, 40, 21.
- [2] (a) Chan, T. H.; Wang, D. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 995.
(b) Liu, J.; Zhang, W.; Xi, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, 29, 491 (in Chinese).
(刘俊辉, 张文雄, 席振峰, *有机化学*, **2009**, 29, 491.)
(c) Luo, H.; Zhang, Z.; Liu, H.; Liu, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 802 (in Chinese).
(罗海清, 张志鹏, 刘海东, 柳辉金, *有机化学*, **2015**, 35, 802.)
(d) Wang, M.; Yu, M.; Wang, W.; Lin, W.; Luo, F. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, 39, 3145 (in Chinese).
(王明凤, 余茂栋, 王文蜀, 林伟立, 罗斐贤, *有机化学*, **2019**, 39, 3145.)
(e) Li, L.; Wei, Y.-L.; Xu, L.-W. *Synlett* **2020**, 31, 21.
- [3] (a) Shimizu, M.; Hiyama, T. *Synlett* **2012**, 23, 973.
(b) Yamaguchi, S.; Tamao, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3693.
(c) Yamaguchi, S.; Tamao, K. *Chem. Lett.* **2005**, 34, 2.
(d) Franz, A. K.; Wilson, S. O. *J. Med. Chem.* **2013**, 56, 388.
(e) Fujii, S.; Hashimoto, Y. *Future Med. Chem.* **2017**, 9, 485.
(f) Ramesh, R.; Reddy, D. S. *J. Med. Chem.* **2018**, 61, 3779.
(g) Remond, E.; Martin, C.; Martinez, J.; Cavelier, F. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 11654.
- [4] (a) Igawa, K.; Tomooka, K. *Chiral Silicon Molecules*, In *Organosilicon Chemistry: Novel Approaches and Reactions*, Eds.: Hiyama, T.; Oestreich, M., Wiley, Weinheim, Germany, **2019**, pp. 495~532.
(b) Xu, L.-W.; Li, L.; Lai, G.-Q.; Jiang, J.-X. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1777.

- (c) Bauer, J. O.; Strohm, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 2868.
- (d) Wu, Y.; Wang, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202205382.
- [5] (a) Brook, A. G.; Gajewski, J. J. *Heteroat. Chem.* **1990**, 1, 57.
- (b) Shintani, R. *Synlett* **2018**, 29, 388.
- [6] Weickgenannt, A.; Oestreich, M. The Renaissance of Silicon-Stereogenic Silanes: A Personal Account, In *Asymmetric Synthesis: More Methods and Applications*, Eds.: Christmann, M.; Bräse, S., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, pp. 35~42.
- [7] (a) Berry, R. S. *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 933.
- (b) Ugi, I.; Marquarding, D.; Klusacek, H.; Gillespie, P.; Ramirez, F. *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 288.
- (c) Oestreich, M. *Synlett* **2007**, 1629.
- [8] Kipping, F. S. *J. Chem. Soc.* **1907**, 91, 209.
- [9] Eaborn, C.; Pitt, C. *Chem. Ind.* **1958**, 830.
- [10] Sommer, L. H.; Frye, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 1013.
- [11] (a) Xu, L.-W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 12932.
- (b) Shintani, R. *Asian J. Org. Chem.* **2015**, 4, 510.
- (c) Cui, Y.-M.; Lin, Y.; Xu, L.-W. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 330, 37.
- (d) Ye, F.; Xu, L.-W. *Synlett* **2021**, 32, 1281.
- (e) Zheng, L.; Nie, X.-X.; Wu, Y.; Wang, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 6006.
- [12] (a) Ohta, T.; Ito, M.; Tsuneto, A.; Takaya, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 21, 2525.
- (b) Igawa, K.; Yoshihiro, D.; Ichikawa, N.; Kokan, N.; Tomooka, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 12745.
- (c) Wen, H.; Wan, X.; Huang, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 6319.
- (d) Zhan, G.; Teng, H.-L.; Luo, Y.; Lou, S.-J.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 12342.
- (e) Huang, Y.-H.; Wu, Y.; Zhu, Z.; Zheng, S.; Ye, Z.; Peng, Q.; Wang, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202113052.
- (f) Lu, W.; Zhao, Y.; Meng, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 5233.
- (g) Yasutomi, Y.; Suematsu, H.; Katsuki, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4510.
- (h) Jagannathan, J. R.; Fetting, J. C.; Shaw, J. T.; Franz, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 11674.
- (i) Tang, R.-H.; Xu, Z.; Nie, Y.-X.; Xiao, X.-Q.; Yang, K.-F.; Xie, J.-L.; Guo, B.; Yin, G.-W.; Yang, X.-M.; Xu, L.-W. *iScience* **2020**, 23, 101268.
- (j) Xie, J.-L.; Xu, Z.; Zhou, H.-Q.; Nie, Y.-X.; Cao, J.; Yin, G.-W.; Bouillon, J.-P.; Xu, L.-W. *Sci. China: Chem.* **2021**, 64, 761.
- (k) Ling, F.-Y.; Ye, F.; Fang, X.-J.; Zhou, X.-H.; Huang, W.-S.; Xu, Z.; Xu, L.-W. *Chem. Sci.* **2023**, 14, 1123.
- [13] (a) Shintani, R.; Otomo, H.; Ota, K.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7305.
- (b) Sato, Y.; Takagi, C.; Shintani, R.; Nozaki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 9211.
- (c) Kurihara, Y.; Nishikawa, M.; Yamanoi, Y.; Nishihara, H. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11564.
- (d) Chen, L.; Huang, J.-B.; Xu, Z.; Zheng, Z.-J.; Yang, K.-F.; Cui, Y.-M.; Cao, J.; Xu, L.-W. *RSC Adv.* **2016**, 6, 67113.
- [14] (a) Shintani, R.; Moriya, K.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16440.
- (b) Zhang, Q.-W.; An, K.; Liu, L.-C.; Zhang, Q.; Guo, H.; He, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 1125.
- (c) Chen, H.; Chen, Y.; Tang, X.; Liu, S.; Wang, R.; Hu, T.; Gao, L.; Song, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 4695.
- (d) Zhang, J.; Yan, N.; Ju, C.-W.; Zhao, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 25723.
- (e) Wang, X.; Huang, S.-S.; Zhang, F.-J.; Xie, J.-L.; Li, Z.; Xu, Z.; Ye, F.; Xu, L.-W. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 6577.
- (f) An, K.; Ma, W.; Liu, L.-C.; He, T.; Guan, G.; Zhang, Q.-W.; He, W. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 847.
- (g) Tang, X.; Zhang, Y.; Tang, Y.; Li, Y.; Zhou, J.; Wang, D.; Gao, L.; Su, Z.; Song, Z. *ACS Catal.* **2022**, 12, 5185.
- (h) Wang, X.-C.; Li, B.; Ju, C.-W.; Zhao, D. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 3392.
- [15] (a) Shintani, R.; Takagi, C.; Ito, T.; Naito, M.; Nozaki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 1616.
- (b) Shintani, R.; Takano, R.; Nozaki, K. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 1205.
- [16] (a) Zeng, Y.; Fang, X.-J.; Tang, R.-H.; Xie, J.-Y.; Zhang, F.-J.; Xu, Z.; Nie, Y.-X.; Xu, L.-W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202214147.
- (b) Zhou, H.; Properzi, R.; Leutzsch, M.; Belanzoni, P.; Bistoni, G.; Tsuji, N.; Han, J. T.; Zhu, C.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 4994.
- [17] (a) Yuan, W.; He, C. *Synthesis* **2022**, 54, 1939.
- (b) Ge, Y.; Huang, X.; Ke, J.; He, C. *Chem. Catal.* **2022**, 2, 2898.
- [18] Kuninobu, Y.; Yamauchi, K.; Tamura, N.; Seiki, T.; Takai, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 1520.
- [19] Murai, M.; Takeuchi, Y.; Yamauchi, K.; Kuninobu, Y.; Takai, K. *Chem.-Eur. J.* **2016**, 22, 6048.
- [20] Mu, D.; Yuan, W.; Chen, S.; Wang, N.; Yang, B.; You, L.; Zu, B.; Yu, P.; He, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 13459.
- [21] Yang, B.; Yang, W.; Guo, Y.; You, L.; He, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 22217.
- [22] (a) Corriu, R. J. P.; Moreau, J. J. E. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4469.
- (b) Corriu, R. J. P.; Moreau, J. J. E. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 120, 337.
- [23] Ma, W.; Liu, L.-C.; An, K.; He, T.; He, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 4245.
- [24] Yuan, W.; You, L.; Lin, W.; Ke, J.; Li, Y.; He, C. *Org. Lett.* **2021**, 23, 1367.
- [25] Chen, S.; Mu, D.; Mai, P.-L.; Ke, J.; Li, Y.; He, C. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 1249.
- [26] Guo, Y.; Liu, M.-M.; Zhu, X.; Zhu, L.; He, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 13887.
- [27] Chen, S.; Zhu, J.; Ke, J.; Li, Y.; He, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202117820.
- [28] Mu, D.; Pan, S.; Wang, X.; Liao, X.; Huang, Y.; Chen, J. *Chem. Commun.* **2022**, 58, 7388.
- [29] Schmidt, D. R.; O'Malley, S. J.; Leighton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1190.
- [30] Xu, J.-X.; Chen, M.-Y.; Zheng, Z.-J.; Cao, J.; Xu, Z.; Cui, Y.-M.; Xu, L.-W. *ChemCatChem* **2017**, 9, 3111.
- [31] Long, P.-W.; Bai, X.-F.; Ye, F.; Li, L.; Xu, Z.; Yang, K.-F.; Cui, Y.-M.; Zheng, Z.-J.; Xu, L.-W. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 2825.
- [32] (a) Zhu, J.; Chen, S.; He, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 5301.
- (b) Zhu, J.; He, C. *Synlett* **2021**, 32, 1575.
- [33] (a) Chandrasekhar, V.; Boomishankar, R.; Nagendran, S. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5847.
- (b) Jeon, M.; Han, J.; Park, J. *ACS Catal.* **2012**, 2, 1539.
- [34] Gao, J.; He, C. *Chem.-Eur. J.* **2023**, 29, e202203475.
- [35] Yuan, W.; Zhu, X.; Xu, Y.; He, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202204912.
- [36] Yang, W.; Liu, L.; Guo, J.; Wang, S.-G.; Zhang, J.-Y.; Fan, L.-W.; Tian, Y.; Wang, L.-L.; Luan, C.; Li, Z.-L.; He, C.; Wang, X.; Gu, Q.-S.; Liu, X.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202205743.
- [37] Gao, J.; Mai, P.-L.; Ge, Y.; Yuan, W.; Li, Y.; He, C. *ACS Catal.* **2022**, 12, 8476.
- [38] Liu, M.-M.; Xu, Y.; He, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 11727.
- [39] Huang, X.; Zhu, J.; He, C. *Chin. Chem. Lett.* **2023**, 34, 108783.

(Zhao, C.)