

过渡金属催化硅杂环丁烷的 C—Si 键断裂反应研究进展

刘 敏 齐丽萍* 赵东兵*

(南开大学元素有机化学国家重点实验室 天津 300071)

摘要 鉴于各类有机硅化合物在材料科学、电子器件及医药研究中的广泛应用,发展绿色高效的方法合成结构复杂的有机硅化合物具有重要意义. 硅杂环丁烷作为小环化合物,固有的环张力和路易斯酸性使其具有特殊的反应活性,在过渡金属催化下可发生 C—Si 键断裂生成 Si—M 活性物种,进而实现复杂有机硅化合物的高效构筑,因此备受关注. 基于此,总结了近年来 Rh、Pd 及 Ni 催化硅杂环丁烷的 C—Si 键断裂反应,并对反应的机理及发展趋势进行了简单讨论.

关键词 过渡金属催化; 硅杂环丁烷; C—Si 键断裂

Recent Advances in Transition Metal-Catalyzed C—Si Bond Cleavage of Silacyclobutanes

Liu, Min Qi, Liping* Zhao, Dongbing*

(State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Due to the widespread application of various organosilicon compounds in material science, electronic devices and pharmaceutical research, it is of great significance to develop green and efficient synthetic methods for diverse silicon-containing molecules. Silacyclobutane is an important kind of small-membered rings, which exhibits unique reactivities under transition metal catalysis to cleave the C—Si bond driven by the inherent ring strain and Lewis acidity. The resulting Si—M species can then be transformed into various organosilicon compounds. Herein, the recent advances of Pd, Rh, and Ni-catalyzed C—Si bond cleavage reactions of silacyclobutanes are summarized in detail, and the mechanism and development tendency of such reactions are briefly discussed.

Keywords transition metal catalysis; silacyclobutane; C—Si bond cleavage

硅在地壳中的含量仅次于氧,位列第二,但其主要以硅酸盐或二氧化硅的形式存在. 有机硅天然产物尚未被发现,因此,有机硅化学是有机合成化学家高度智慧的结晶和人工创造的结果. 1863 年, Friedel 和 Crafts 使用 SiCl_4 和 ZnEt_2 首次合成了有机硅化合物 SiEt_4 , 此后,结构多样的有机硅化物先后被合成出来,有机硅化学进入蓬勃发展阶段. 硅与碳在元素周期表中处于同一主族,因此两者的结构性质存在诸多相似之处,如均可以 sp^3 杂化轨道成键,形成具有四面体构型的化合物;同时,由于两者位于不同周期,因此又存在明显差异性,例如,与碳相比,硅的电负性更小,原子半径更大且金属性更强. 这些相似性和差异性使有机硅化物拥有许多独有的特性,因此被广泛应用于合成化学、材料、医药及农药等领域^[1](图 1).

目前,有机硅化合物的合成方法学研究已经取得了丰硕的成果. 其中,1954 年, Sommer 和 Baum^[2]首次合成了硅杂环丁烷,固有的环张力及路易斯酸性使其具有特殊的反应活性. 硅杂环丁烷作为一种重要的硅基合成子,在过渡金属催化下的各类转化中备受关注,其制备方法 & 参与的各类转化也先后被徐利文^[3-4]、吴劼等^[5]课题组综述. 总体来说,硅杂环丁烷在过渡金属催化下的 C—Si 键断裂反应模式主要有两种: (1) 低价态金属直接氧化插入 Si—C 键形成五元环状金属物种,该物种继续与 π 键体系、卡宾或 σ 键体系反应,随后若发生还原消除,可实现硅杂环丁烷的扩环,生成环状有机硅化合物;若发生 β -氢消除,则生成相应的硅杂环丁烷开环的链状产物. (2) 另外,硅杂环丁烷的 Si—C 键也可通过高价有机金属化合物发生转金属化作用或 σ 键复分解而

* Corresponding authors. E-mail: qiliping@nankai.edu.cn; dongbing.chem@nankai.edu.cn

Received June 22, 2023; revised August 25, 2023; published online August 30, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22022103, 22071114).

国家自然科学基金(Nos. 22022103, 22071114)资助项目.

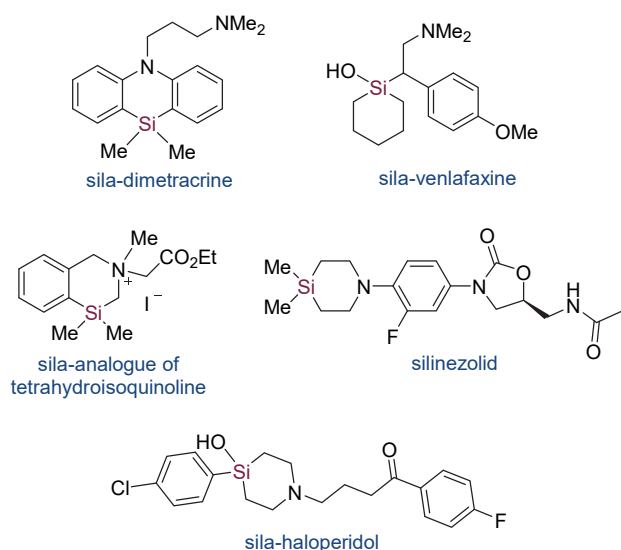
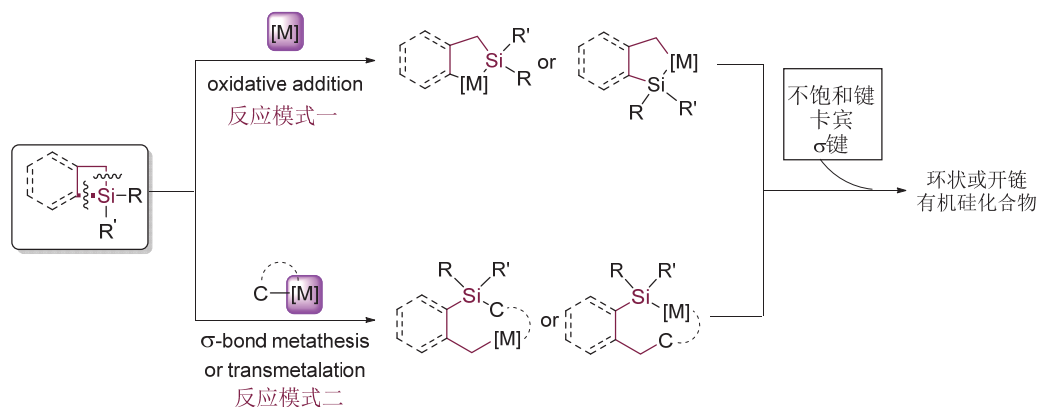


图1 部分具有药用价值的含硅化合物

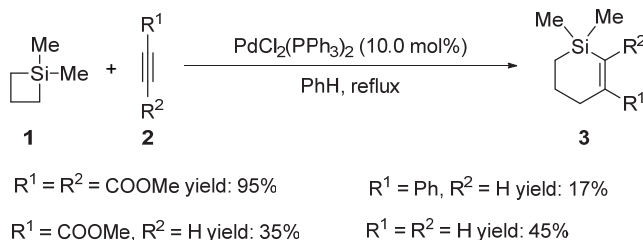
Figure 1 Examples of silicon-containing molecules of medicinal interest

发生断裂, 随后发生一系列后续转化生成相应的环状化合物或开链化合物(Scheme 1). 目前, 在一些金属催化的转化中, 硅杂环丁烷的 Si—C 键到底采用那一种模式发生断裂往往尚不清楚, 有时候可能同时经历两种反应历程. 本文从硅杂环丁烷 C—Si 键断裂实现的扩环反应和开环反应两个方面对其反应性进行了总结, 并简单讨论了其发展趋势.



图式1 过渡金属催化硅杂环丁烷的 C—Si 键断裂反应

Scheme 1 Transition metal catalyzed C—Si bond cleavage of silacyclobutanes



图式2 Pd 催化硅杂环丁烷与缺电子炔烃的扩环反应

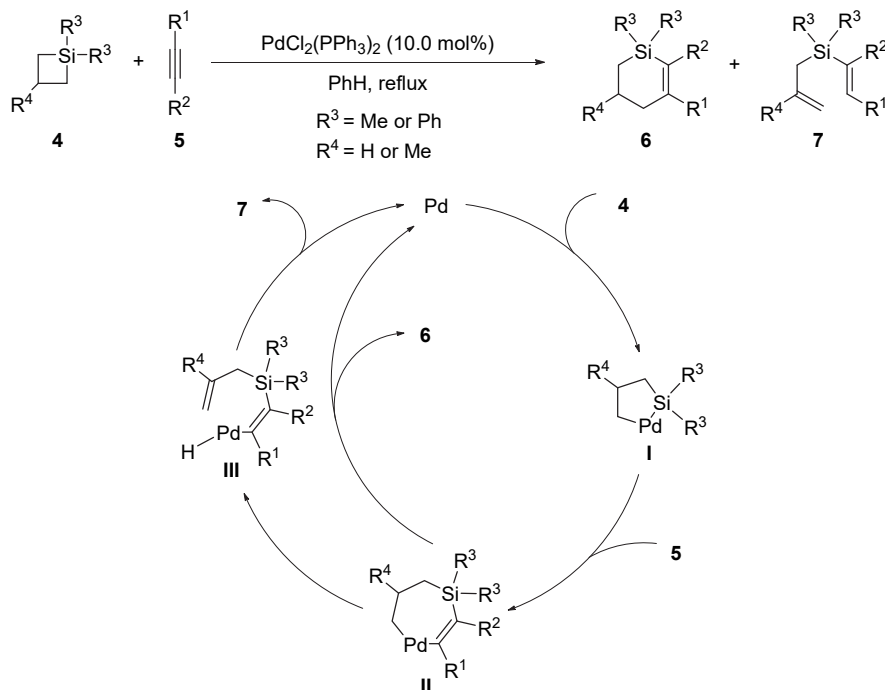
Scheme 2 Pd-catalyzed ring expansion reaction of silacyclobutanes with electron deficient alkynes

1 通过硅杂环丁烷 C—Si 键断裂实现的扩环反应

1.1 硅杂环丁烷与炔烃的扩环反应

1975 年, Sakurai 和 Imai^[6]使用 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 为催化剂, 实现了硅杂环丁烷与炔烃的扩环反应, 合成了硅杂环己烯类化合物(Scheme 2). 这是在硅杂环丁烷发生 C—Si 键氧化性断裂后, 进一步与不饱和化合物发生扩环反应的首个例子. 但反应底物范围较窄, 在使用缺电子内炔时, 反应情况良好, 使用其他炔烃如苯乙炔等时, 反应收率则较低, 并且往往伴随开环副产物的生成.

随后, Oshima 和 Utimoto 等^[7a]进一步对 Pd 催化硅杂环丁烷与炔烃的反应进行研究. 他们发现, 当炔烃缺电子时主要得到六元环状产物; 随着炔烃的电子云密度增大, 反应则会更加倾向于形成链状的二烯类衍生物; 当使用苯并硅杂环丁烷时, 可得到苯并硅杂环己烯衍生物(Scheme 2). 在氘代实验的基础上, 他们提出了反应可能的机理: 硅杂环丁烷 **4** 首先与 Pd 催化剂发生氧化加成, 实现 C—Si 键断裂, 得到的中间体 **I** 随后与炔烃发生迁移插入生成中间体 **II**, 中间体 **II** 若直接发生还原消除, 便生成六元环产物 **6**, 若经 β -H 消除后再发生还原消除, 则得到链状产物 **7**. 2014 年, 张建勋课题组^[7b]报道了 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化硅杂环丁烷与活化端炔的分子间扩环反应, 也得到硅杂环己烯类衍生物.



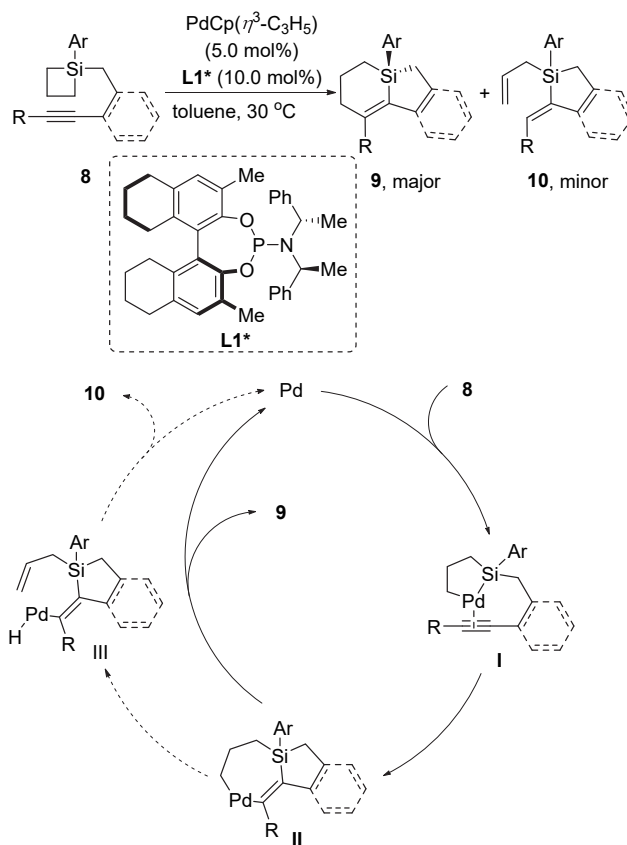
图式 3 Pd 催化硅杂环丁烷与炔烃的分子间扩环反应

Scheme 3 Pd-catalyzed intermolecular ring expansion reaction of silacyclobutanes with alkynes

2011 年, Hayashi 和 Shintani 课题组^[8]以炔基取代的硅杂环丁烷为底物, 在 $\text{PdCp}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ 催化剂及手性配体 **L1*** 作用下, 实现了其分子内的对映选择性的去对称化反应, 得到以硅为手性中心的多环产物 (Scheme 4). 反应的条件温和, 当底物被不同给电子或吸电子基团取代时, 反应均可顺利进行. 体系中的手性亚磷酸胺配体对反应的对映选择性和化学选择性具有显著影响. 值得一提的是, 这是过渡金属催化硅杂环丁烷的首个不对称扩环反应. 作者提出如下反应机理: 硅杂环丁烷 **8** 首先与 Pd 催化剂发生氧化加成, 随后经分子内迁移插入得到中间体 **I**, 该中间体若直接发生还原消除, 即可得到目标产物 **9**, 若经 $\beta\text{-H}$ 消除后再还原消除, 则得到副产物 **10**.

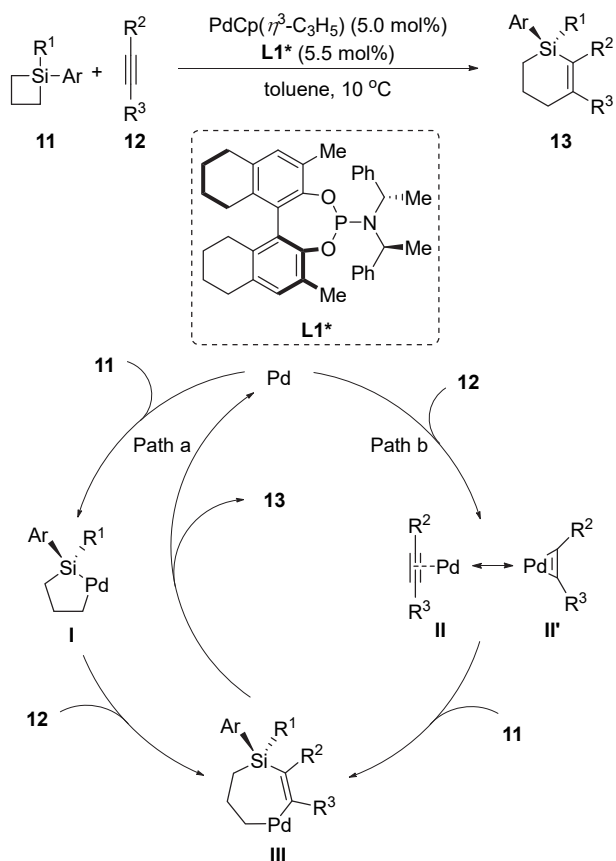
随后该课题组^[9]在相同的催化体系下, 实现了硅杂环丁烷与炔烃的分子间不对称扩环反应, 合成了具有硅手性中心的硅杂环己烯类衍生物 (Scheme 5). 遗憾的是, 反应仅适用于缺电子炔烃, 当使用端炔进行反应时, 反应的对映选择性不佳, 并且得到开环与扩环的混合产物. 作者提出两种反应途径: 途径 a 中, 硅杂环丁烷中的 C—Si 键首先与 Pd 催化剂发生氧化加成, 随后与炔烃经迁移插入得到中间体 **III**; 在途径 b 中, 炔烃首先与 Pd 催化剂配位, 该配合物可能共振为钯杂环丙烯 **II'**, 该中间体随后和硅杂环丁烷的 C—Si 键发生转金属化得到中间体 **III**. 机理研究表明, 两种反应途径可能同时存在.

2023 年, Shintani 等^[10]扩展了硅杂环丁烷的范围,



图式 4 Pd 催化硅杂环丁烷与炔烃的分子内对映选择性扩环反应

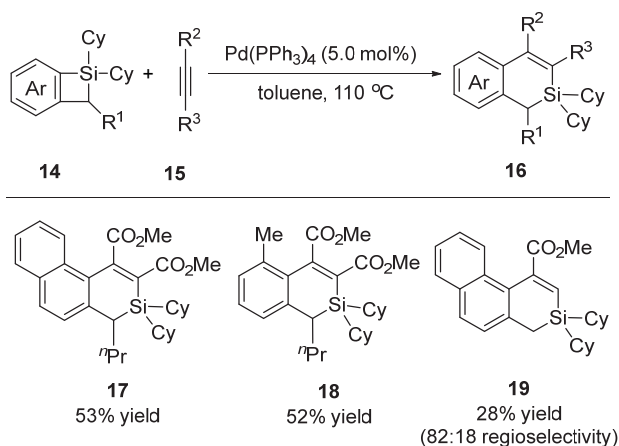
Scheme 4 Pd-catalyzed asymmetric intramolecular ring expansion reaction of silacyclobutanes with alkynes



图式 5 Pd 催化硅杂环丁烷与炔烃的分子间对映选择性扩环反应

Scheme 5 Pd-catalyzed asymmetric intermolecular ring expansion reaction of silacyclobutanes with alkynes

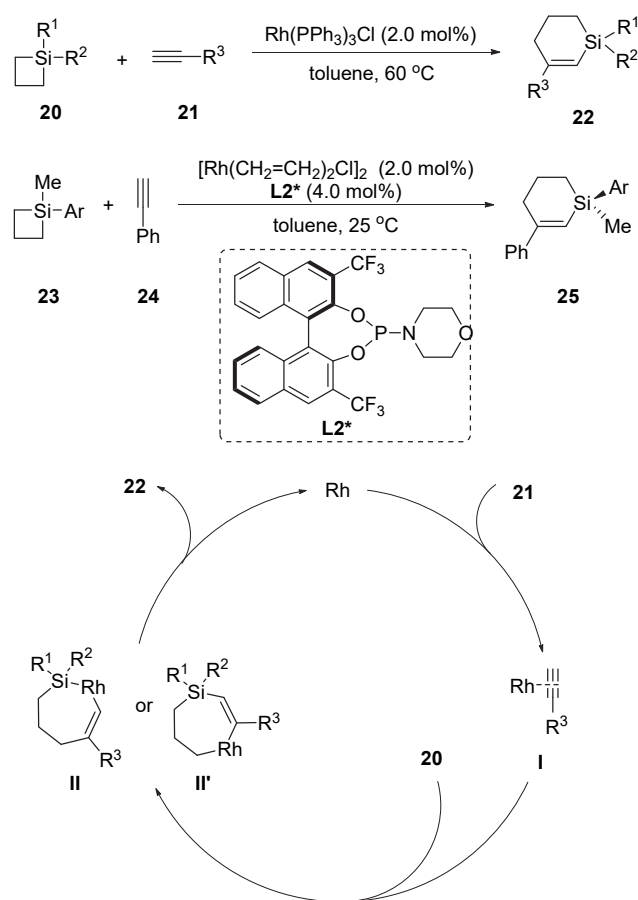
设计合成了亚甲基上含取代基的硅杂环丁烷 **14**, 在钯催化作用下, 利用相似的反应机制, 同样实现了其与活化炔烃的扩环反应, 构筑了 4-位取代的苯并硅杂环己烯化合物(Scheme 6).



图式 6 Pd 催化多取代硅杂环丁烷与炔烃的扩环反应

Scheme 6 Pd-catalyzed ring expansion reaction of polysubstituted silacyclobutanes with alkynes

如前所述, 尽管钯催化下, 硅杂环丁烷能与吸电子的炔烃发生扩环反应, 然而当使用非活化的端炔或内炔时则往往生成开链和扩环的混合物. 2019 年, 宋振雷课题组^[11]发现, 在 Rh 催化体系下, 硅杂环丁烷 **20** 与未活化端炔 **21** 可以发生专一性的扩环反应, 得到六元硅杂环产物 **22** (Scheme 7), 反应具有良好的化学选择性, 几乎没有生成链状产物. 他们推测, 该反应可能经转金属化及随后的还原消除历程进行. 进一步, 作者发现当向体系中加入手性亚磷酰胺配体 **L2*** 时, 能以较好的对映选择性(*er* 值可达 91:9)得到以硅为手性中心的产物 **25**.

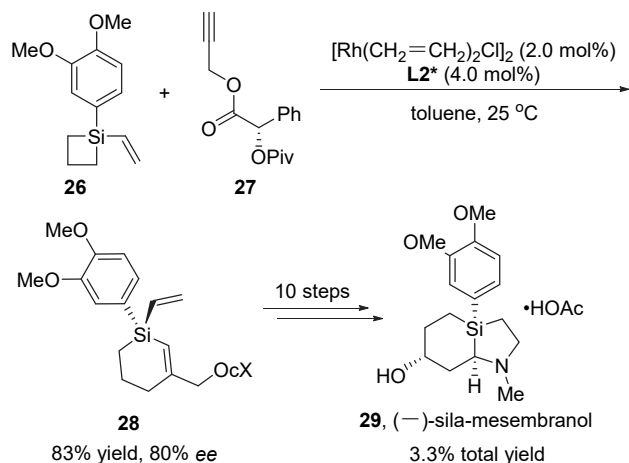


图式 7 Rh 催化硅杂环丁烷与末端的分子间扩环反应

Scheme 7 Rh-catalyzed intermolecular ring expansion reaction of silacyclobutanes with terminal alkynes

基于上述研究结果, 宋振雷课题组^[12]首次实现了 (-)-sila-mesembranol 的不对称全合成, 其中, Rh(I)/**L2*** 催化的不对称环加成反应为合成的关键步骤(Scheme 8).

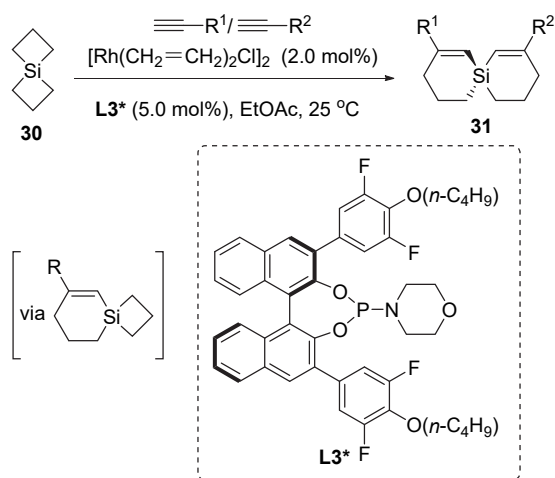
2022 年, 宋振雷课题组^[13]利用具有螺环结构的硅杂环丁烷 **30** 为反应底物, 在 Rh 催化下实现了其与炔烃的不对称双扩环反应, 得到了具有螺环结构的硅杂环己烯衍生物 **31** (Scheme 9). 在大位阻膦配体 **L3*** 的作用下, 反应体现出优秀的立体选择性(*ee* 值可达 98%). 在



图式 8 (-)-sila-mesembranol 的不对称全合成

Scheme 8 Asymmetric total synthesis of (-)-sila-mesembranol

$[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}]_2$ 催化下, **30** 可与两分子相同的炔烃通过一锅法得到双扩环产物; 采用分步策略则可实现其与两分子不同炔烃的双扩环反应, 由此得到烯基被不同基团取代的产物. 遗憾的是, 反应仅适用于端炔, 内炔无法发生此转化. 徐利文课题组^[14]于 2023 年对此研究成果进行了点评.

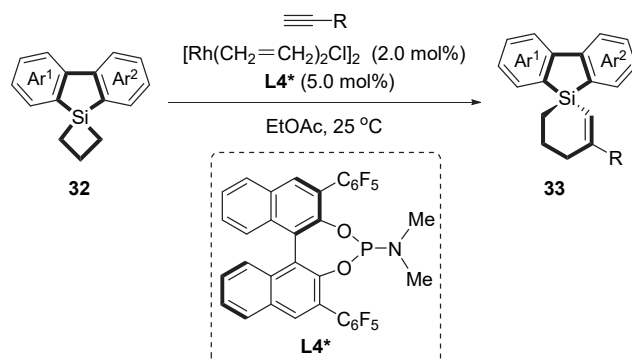


图式 9 Rh 催化具有螺环结构的硅杂环丁烷与炔烃的不对称双扩环反应

Scheme 9 Rh-catalyzed asymmetric dual ring expansion of spirocyclic silabicyclobutanes with alkynes

随后, 该课题组^[15]仍以 $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}]_2$ 为催化剂, 实现了含硅杂环丁烷结构的硅杂茱萸衍生物 **32** 与炔烃的不对称扩环反应, 以优秀的收率及对映选择性合成了含硅杂环己烯结构的硅杂茱萸衍生物 **33** (Scheme 10). 与前文所述双扩环反应类似, 此转化也仅适用与端炔.

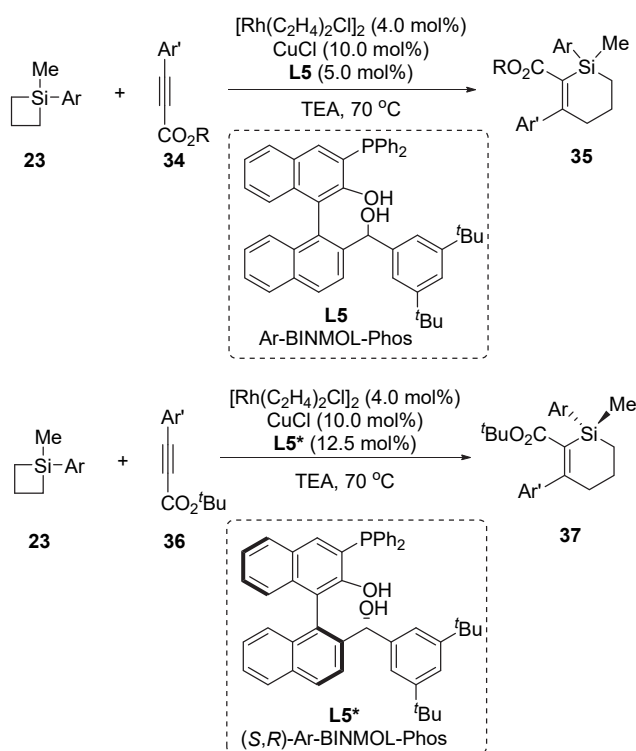
2021 年, 徐利文课题组^[16]利用 $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2/\text{CuCl}/\text{Ar-BINMOL-Phos}$ 催化体系, 解决了钯催化体系对于芳基取代的丙炔酸酯与硅杂环丁烷反应往往效率或化学



图式 10 Rh 催化 4/5-螺硅茱萸与炔烃的不对称扩环反应

Scheme 10 Rh-catalyzed asymmetric ring expansion of 4/5-spirosilafluorenes with alkynes

选择性低的问题, 实现了硅杂环丁烷 **23** 与芳基丙炔酸酯 **34** 的扩环反应, 得到多取代的硅杂环己烯衍生物 **35** (Scheme 11). 当使用手性 Ar-BINMOL-Phos 配体时, 还可实现硅杂环己烯类化合物的不对称合成(ee 值最高可达 92%), 其手性中心为硅原子. 通过对机理进行研究, 作者推测 Ar-BINMOL-Phos 配体上羟基与 Cu 的配位作用可以促进反应过程中的还原消除历程, 从而抑制烯烃的异构化反应和副产物的生成, 对反应化学选择性的实现起到十分重要的作用.



图式 11 Rh 催化硅杂环丁烷与非对称活化炔烃的扩环反应

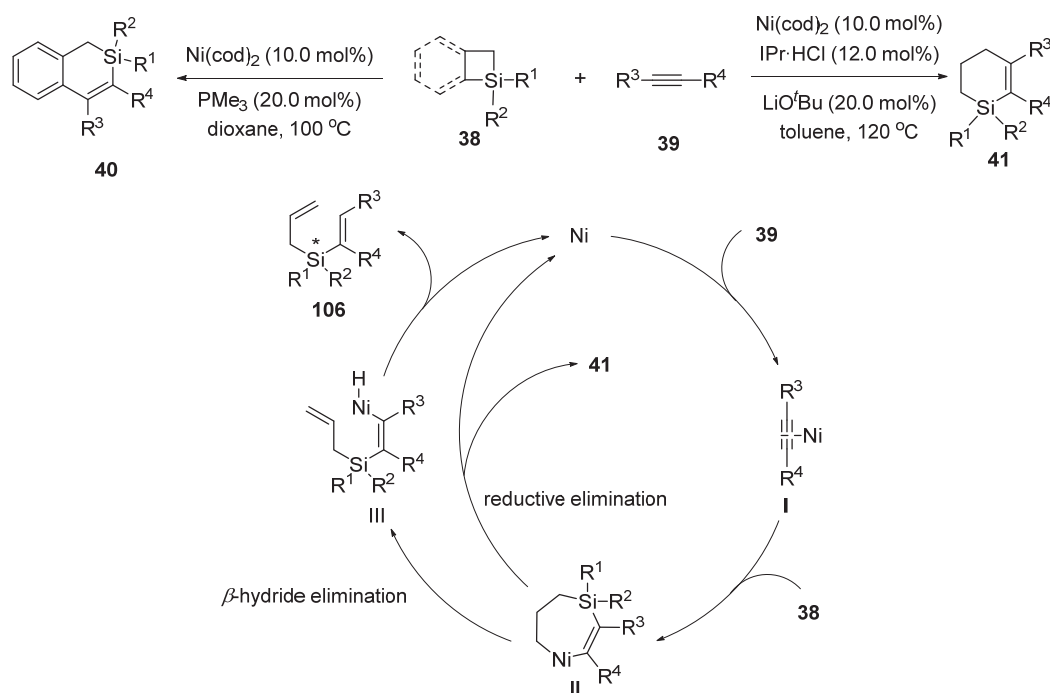
Scheme 11 Rh-catalyzed ring expansion reaction of silacyclobutanes with unsymmetrical activated alkynes

如前所述, 对于硅杂环丁烷与炔烃的扩环反应, 钯

催化体系往往仅适用于吸电子炔烃, 而铑催化体系则大都只适用于末端炔或活化的内炔。硅杂环丁烷与非活化内炔的反应一直是该领域的挑战之一。2022 年, 赵东兵课题组^[17]发现, 在 Ni 催化下, 当使用 N-杂环卡宾配体时, 硅杂环丁烷与非活化内炔能够发生扩环反应, 得到硅杂环己烯衍生物 **41** (Scheme 12)。进一步, 当以苯并硅杂环丁烷为底物时, 则需要利用小位阻的磷配体来提高反应活性, 使环加成反应顺利发生, 得到苯并硅杂环戊烯类化合物 **40**。

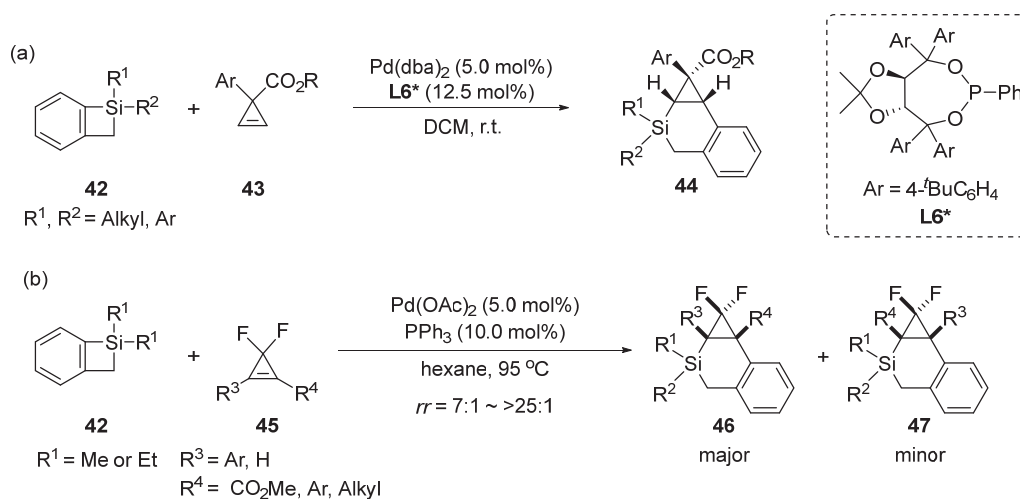
1.2 硅杂环丁烷与烯烃的扩环反应

2020 年, 徐利文课题组^[18]报道了 Pd(dba)₂ 催化苯并硅杂环丁烷 **42** 与环丙烯 **43** 的 [4+2] 环加成反应, 实现了苯并硅杂环戊烯化合物 **44** 的不对称合成 (Scheme 13, a)。赵东兵课题组对此反应进行了评述^[19]。反应过程中, 苯并硅杂环丁烷的 C(sp²)-Si 键发生选择性断裂, 而具有较大环张力的三元环结构得到保留, 未发生 C-C 键断裂。在手性膦配体的作用下, 反应表现出良好的对映选择性 (*ee* 值可达 91%) 和非对映选择性 (*dr* > 99 : 1), 但



图式 12 Ni 催化(苯并)硅杂环丁烷与炔烃的多样性转化

Scheme 12 Ni-catalyzed divergent reactions of silacyclobutanes with alkynes

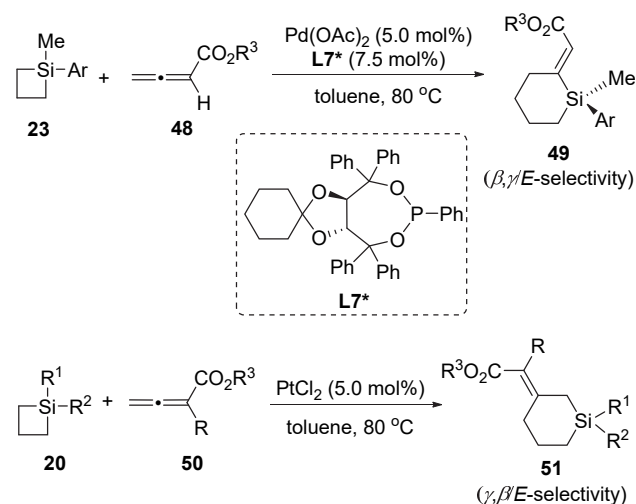


图式 13 Pd 催化硅杂环丁烷与环丙烯的分子间扩环反应

Scheme 13 Pd-catalyzed intermolecular ring expansion reaction of silacyclobutanes with cyclopropenes

总体来说, 收率不高(29%~53%). 随后, 该课题组^[20]利用 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ 催化体系, 实现了苯并硅杂环丁烷 **42** 与偕二氟环丙烯 **45** 的分子间环化反应, 成功地将氟原子引入到苯并硅杂环庚烷骨架上(Scheme 13, b). 遗憾的是, 上述反应对无苯并结构的硅杂环丁烷不兼容.

早在 1991 年, Oshima 和 Utimoto 等^[7]便发现硅杂环丁烷可在 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化下与联烯发生扩环反应, 但仅有两例, 并且反应的化学选择性较差, 生成三种异构

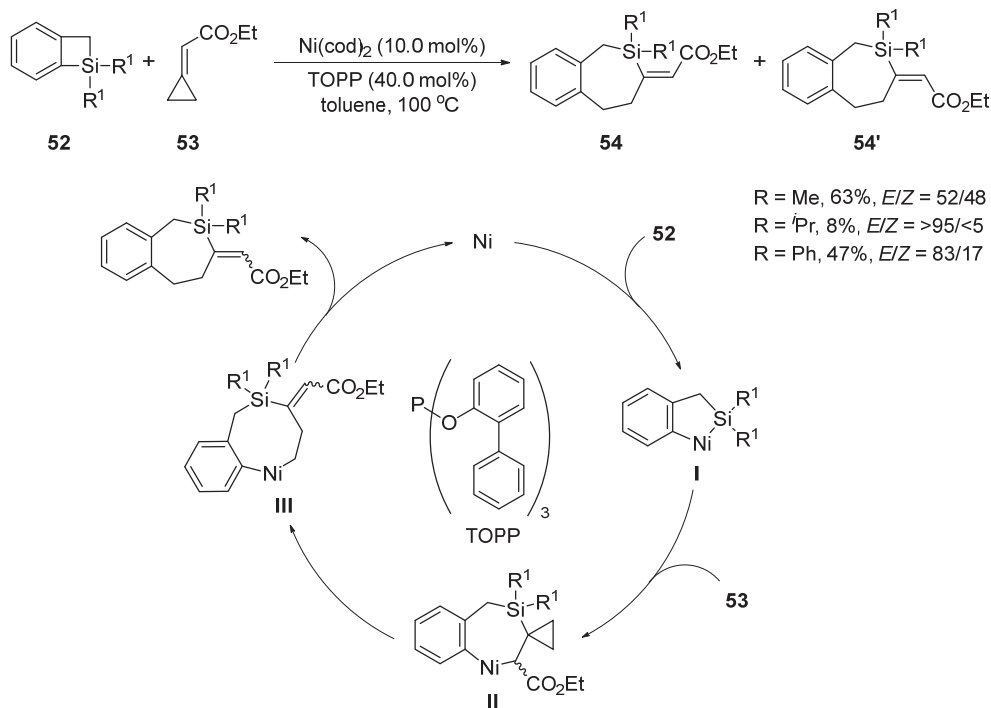


图式 14 Pd 催化硅杂环丁烷与联烯酸酯的分子间扩环反应
Scheme 14 Pd-catalyzed intermolecular ring expansion reaction of silacyclobutanes with allenates

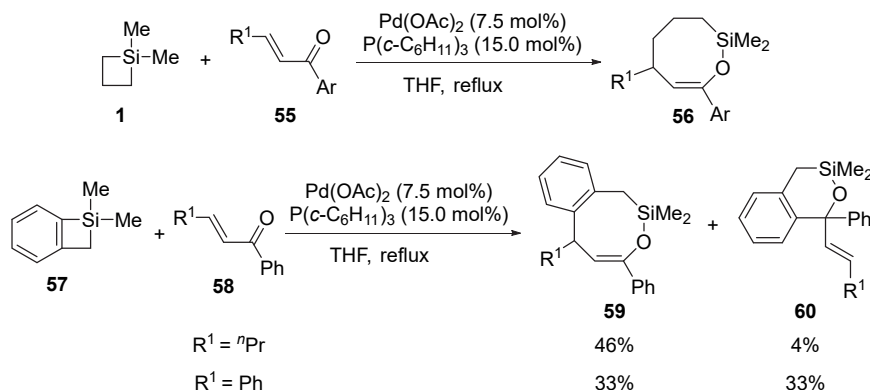
体. 宋振雷课题组^[21]于 2022 年报道了硅杂环丁烷与联烯酸酯的分子间扩环反应(Scheme 14). 在不同的催化体系下, 反应表现出不同的选择性. 在 Pd/PR_3 催化体系下, 联烯经历 β,γ -插入生成产物 **49**, 当使用手性膦配体 **L7*** 时, 还可实现硅杂环己烯的不对称合成; 而在 PtCl_2 催化体系下, 联烯则通过 γ,β -插入得到产物 **51**. 在两种催化体系下均得到 *E* 式产物. 基于密度泛函理论(DFT)计算结果, 作者认为还原消除是反应的决速步骤.

Saito 课题组^[22]于 2010 年发现苯并硅杂环丁烷可在 Ni 催化剂的作用下与烯基环丙烷发生扩环反应, 由此构筑苯并硅杂七元环(Scheme 15). 反应从 Ni 催化剂与苯并硅杂环的氧化加成开始, 所得到的镍杂环中间体 **I** 与双键发生插入反应, 随后通过分子内的 β -碳消除实现环的进一步扩大, 最后经还原消除得到最终产物. 遗憾的是此反应的立体选择性未能得到较好控制, 产物多为 *Z/E* 混合物, 当在硅原子上引入大位阻的异丙基时, 反应主要生成反式异构体, 但收率仅 8%.

2008 年, Oshima 课题组^[23]发现, 当以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 为催化剂, $\text{P}(\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ 为配体时, 硅杂环丁烷 **1** 可与烯酮 **55** 反应得到具有八元环结构的烯醇硅醚 **56**. 当 R^1 为不同烷基时反应均可顺利进行; 而 R^1 为芳基时环化反应不能发生, 仅能得到开环产物. 使用苯并硅杂环丁烷 **57** 进行反应时, 则经 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—Si}$ 键的选择性断裂, 得到具有苯并八元环及六元环结构的混合产物(Scheme 16).



图式 15 Ni 催化苯并硅杂环丁烷与亚甲基环丙烷的扩环反应
Scheme 15 Ni-catalyzed ring expansion reaction of benzosilacyclobutanes with ethyl cyclopropylideneacetate

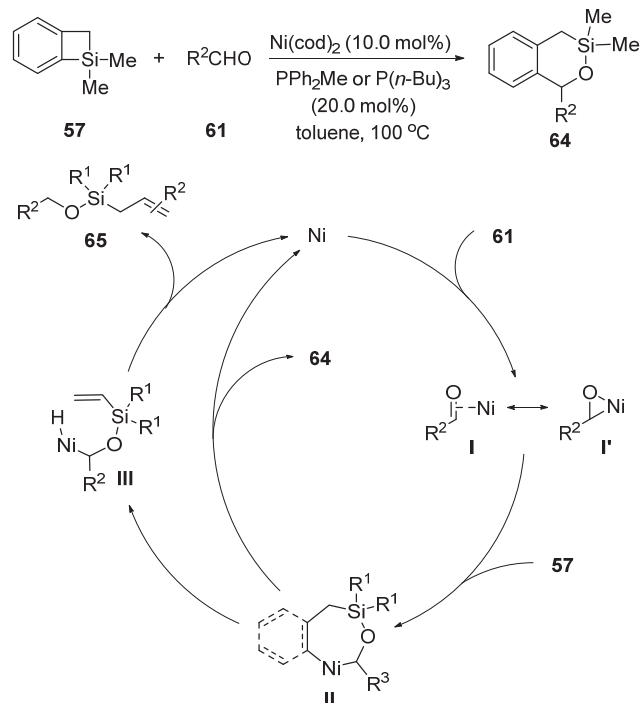


图式 16 Pd 催化硅杂环丁烷与烯酮的分子间扩环反应

Scheme 16 Pd-catalyzed intermolecular ring expansion reaction of silacyclobutanes with enones

1.3 硅杂环丁烷与羰基化合物的扩环反应

2006 年, Oshima 课题组^[24]首次实现了 Ni 催化的苯并硅杂环丁烷 C—Si 键断裂, 随后与醛类化合物反应生成苯并六元环硅醚衍生物(Scheme 17). 反应机理为: 零价 Ni 首先与醛反应得到 η^2 配合物 **I**, 随后与苯并硅杂环丁烷发生转金属反应, 生成镍杂七元环中间体 **II**, 该中间体发生还原消除, 由此实现扩环. 在此之前, 硅杂环丁烷的开环通常在贵金属催化剂的作用下实现. 此反应则证实了使用廉价的 Ni 催化剂也可实现硅杂环丁烷的 C—Si 键断裂. 值得一提的是, 2023 年, Shintani 课题

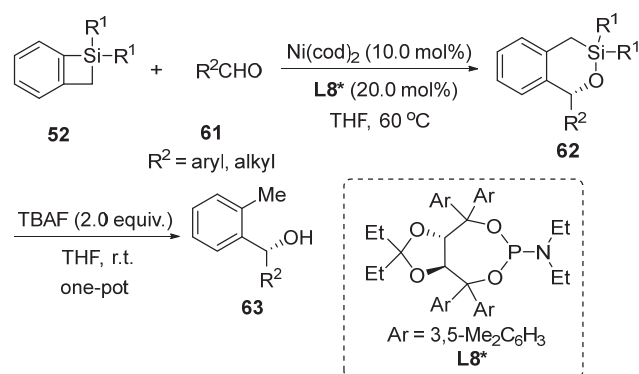


图式 17 Ni 催化(苯并)硅杂环丁烷与醛的扩环反应

Scheme 17 Ni-catalyzed ring expansion reaction of (benzo)-silacyclobutanes with aldehydes

组^[10]使用亚甲基上含取代基的硅杂环丁烷与醛反应, 在 Ni 催化下也实现了类似的扩环反应.

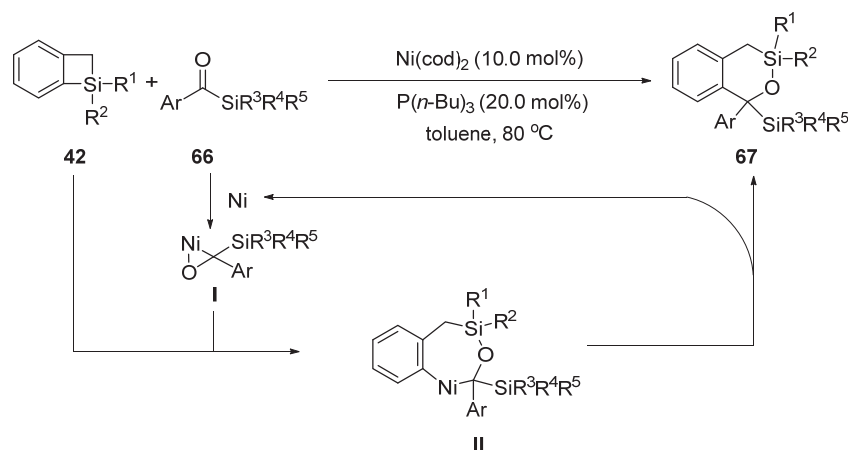
2022 年, 徐利文课题组^[25]实现了 Ni 催化苯并硅杂环丁烷 **52** 与醛 **61** 的不对称[4+2]环化反应, 以优异的收率和对映选择性(高达 97% *ee*)合成了苯并六元环状硅醚 **62**, 该产物可进一步在四丁基氟化铵(TBAF)的作用下脱去硅基, 得到手性的芳基甲醇衍生物 **63** (Scheme 18). 作者通过对 Taddol 衍生的亚磷酰胺配体上的取代基进行调控, 发现配体 **L8***能对反应的立体选择性进行良好控制. DFT 理论计算表明, 氧金属物种与硅杂环丁烷的转金属化历程具有较高的反应能垒(114.95 kJ/mol), 因此, 作者认为此反应中硅杂环丁烷的 C—Si 键断裂是通过氧化加成途径实现的.



图式 18 Ni 催化硅杂环丁烷与醛的不对称扩环反应

Scheme 18 Ni-catalyzed asymmetrical ring expansion reaction of silacyclobutanes with aldehydes

最近, 沈晓课题组^[26]以酰基硅烷为羰基源, 利用 $\text{Ni(cod)}_2/\text{P}(n\text{-Bu})_3$ 催化体系, 同样实现了其与苯并硅杂环丁烷之间的环加成反应, 合成了硅基取代的苯并六元环状硅醚衍生物 **67** (Scheme 19). 反应具有较高的收率和良好的底物普适性. 遗憾的是, 当底物硅原子上的取代基不同时, 反应的非对映选择性不佳, *dr* 值最高仅为



图式 19 Ni 催化(苯并)硅杂环丁烷与酰基硅烷的扩环反应

Scheme 19 Ni-catalyzed ring expansion reaction of (benzo)silacyclobutanes with acylsilanes

3:1. 另外, 作者尝试向反应体系中加入手性配体, 但未能实现对反应对映选择性的控制。

2018 年, Murakami 课题组^[27]以 IPr 为配体, 在 Ni(cod)₂ 催化下实现了硅杂环丁烷 **68** 与 CO₂ 的区域选择性插入反应(Scheme 20). 反应过程中, CO₂ 先插入硅杂环丁烷的 C(sp²)—Si 键中生成硅内酯 **70**, 经后续加热被痕量水水解, 生成苯甲酸衍生物 **71**. 随后陆刚等^[28]通过 DFT 计算对此反应的机理进行了进一步研究, 计算结果表明 C(sp²)—Si 键比 C(sp³)—Si 更易断裂, 而 N-杂环卡宾(NHC)配体的立体位阻则是影响 CO₂ 插入的主要因素。

1.4 硅杂环丁烷与卡宾的扩环反应

2021 年, 王剑波课题组^[29]首次报道了 Pd 催化硅杂环丁烷与卡宾的不对称插入反应, 通过亚磷酰胺类手性配体对反应立体选择性进行控制, 能以优异的对映选择性(*ee* > 99%)得到硅杂环戊烷类化合物(Scheme 21). 反应可能经历两种不同的途径: 在途径 a 中, 卡宾前体首先在 Pd 催化剂的作用下形成金属卡宾物种 **II**, 该物种随后与硅杂环丁烷发生氧化加成, 得到关键中间体 **V**, **V** 经历卡宾插入和还原消除后得到目标产物 **74**. 途径 b 中, Pd 催化剂则首先与硅杂环丁烷发生氧化加成生成中间体 **III**, **III** 随后与卡宾前体作用得到关键中间体 **V**. DFT 计算表明, 在两种途径中, 反应的决速步均为金属

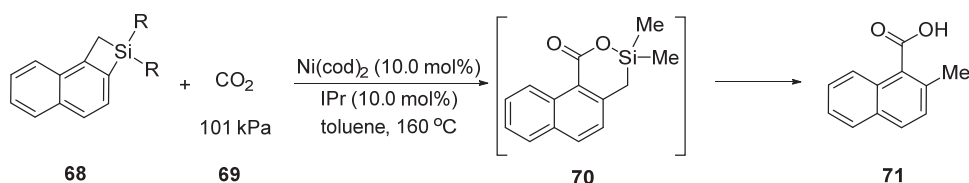
卡宾的形成, 但由于途径 a 的总活化能(94.89 kJ/mol)低于途径 b (114.53 kJ/mol), 因此反应更倾向于经途径 a 发生. 另外, 独立梯度模型(IGM)分析也表明, 配体的位阻效应是影响反应立体选择性的重要因素。

2021 年, 该课题组^[30]利用相似的策略实现了苯并硅杂环丁烷与卡宾的选择性插入反应, 作者通过手性亚磷酰胺配体对反应的化学选择性进行控制: 使用空间位阻较大配体 **L10*** 时, 卡宾插入 C(sp²)—Si 键, 以高对映选择性合成苯并硅杂环戊烷 **76**; 使用空间位阻较小配体 **L11** 时, 卡宾插入 C(sp²)—Si 键, 生成产物 **77** (Scheme 22). 总的来说, 此类反应的发展为以立体选择性地构建 Si—C 键提供了一种独特的策略。

1.5 硅杂环丁烷与不同 σ-键之间的扩环反应

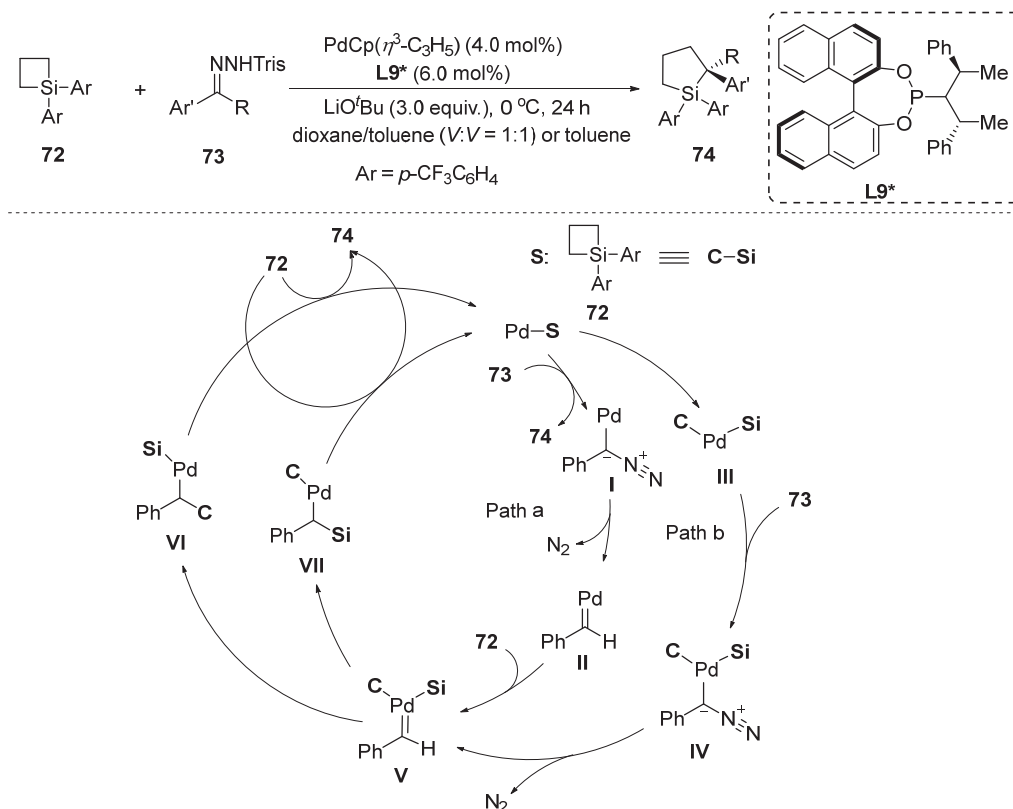
研究证实, 硅杂环丁烷除了能与各式各样的不饱和键发生扩环反应之外, 还可以与 C—X 键、C—C 键及 C—H 键等 σ 键发生扩环反应, 从而生成各式各样的环状有机硅化合物。

1996 年, Tanaka 和 Yamashita 等^[31]发现, 硅杂环丁烷在 PdCl₂(PhCN)₂ 催化下可与酰氯发生扩环反应, 得到环状的烯醇硅醚衍生物 **80** (Scheme 23). 反应过程中, 酰氯会与 Pd 催化剂发生氧化加成, 生成酰基-Pd 物种 **I**, 该物种与硅杂环丁烷反应生成中间体 **II**, **II** 在三乙胺作用下得到目标产物。



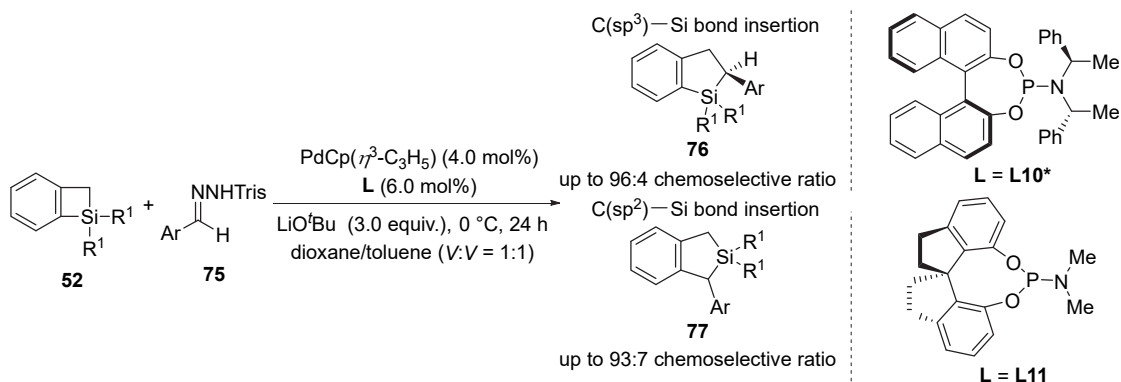
图式 20 Ni 催化苯并硅杂环丁烷衍生物与 CO₂ 的区域选择性插入反应

Scheme 20 Ni-catalyzed site- and regio-selective incorporation of CO₂ into the benzosilacyclobutenes



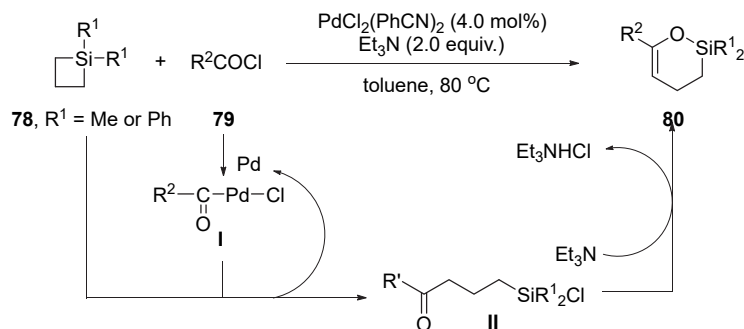
图式 21 Pd 催化硅杂环丁烷与卡宾的分子间扩环反应

Scheme 21 Pd-catalyzed intermolecular ring expansion reaction of silacyclobutanes with carbenes



图式 22 Pd 催化苯并硅杂环丁烷与卡宾的分子间扩环反应

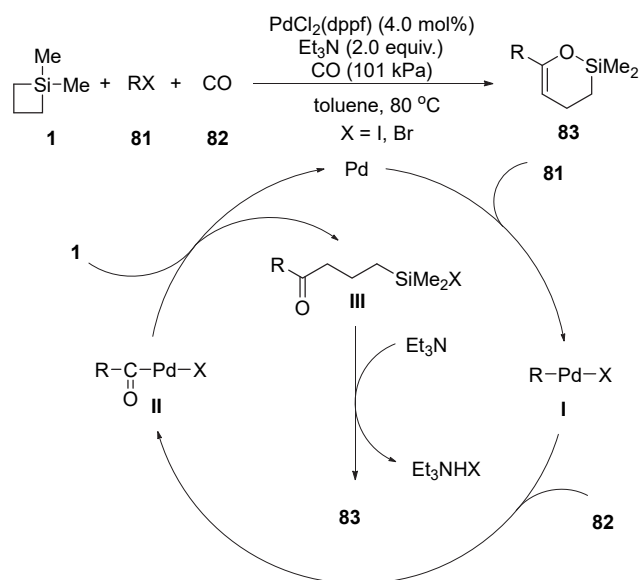
Scheme 22 Pd-catalyzed intermolecular ring expansion reaction of benzosilacyclobutanes with carbenes



图式 23 Pd 催化硅杂环丁烷与酰氯的扩环反应

Scheme 23 Pd-catalyzed ring expansion reaction of silacyclobutanes with acyl chlorides

同年, Tanaka 课题组^[32]将酰氯化合物替换为卤苯, 以 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2$ 为催化剂, CO 为羰基源, 实现了一锅法快速合成环状烯醇硅醚衍生物(Scheme 24). 碘代烃及溴代烃均可发生该转化, 氯代烃的反应活性较低, 仅由核磁氢谱检测到烯醇硅醚的生成. 与上述反应不同的是, 关键中间体酰基-Pd 物种 **II** 是由有机卤化物 **81** 在与 Pd 催化剂发生氧化加成后, 与 CO 反应生成.



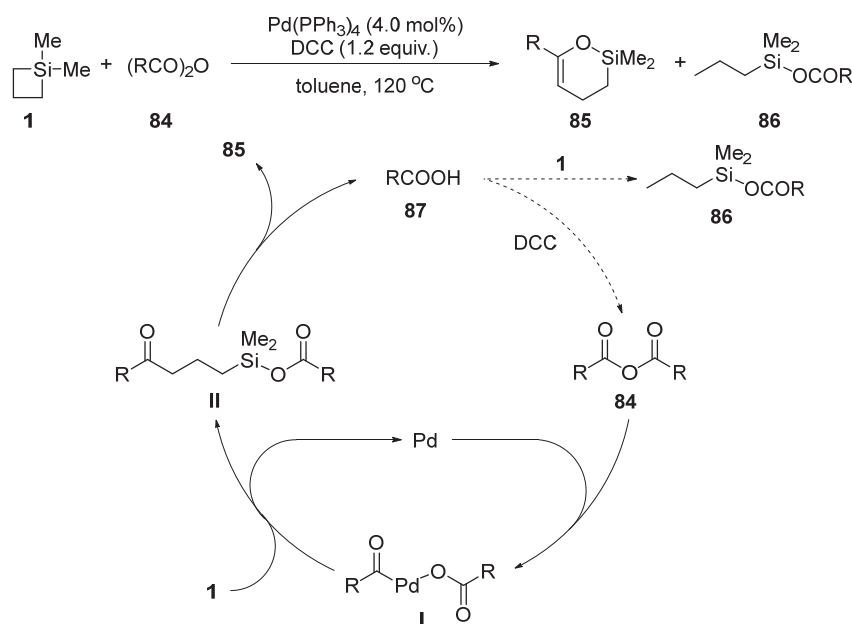
图式 24 Pd 催化硅杂环丁烷与有机卤化物、CO 的三分反应

Scheme 24 Pd-catalyzed three-component reaction of silacyclobutanes with organic halides and CO

作者推测, 酸酐作为拟卤化物, 也可能在 Pd 催化下

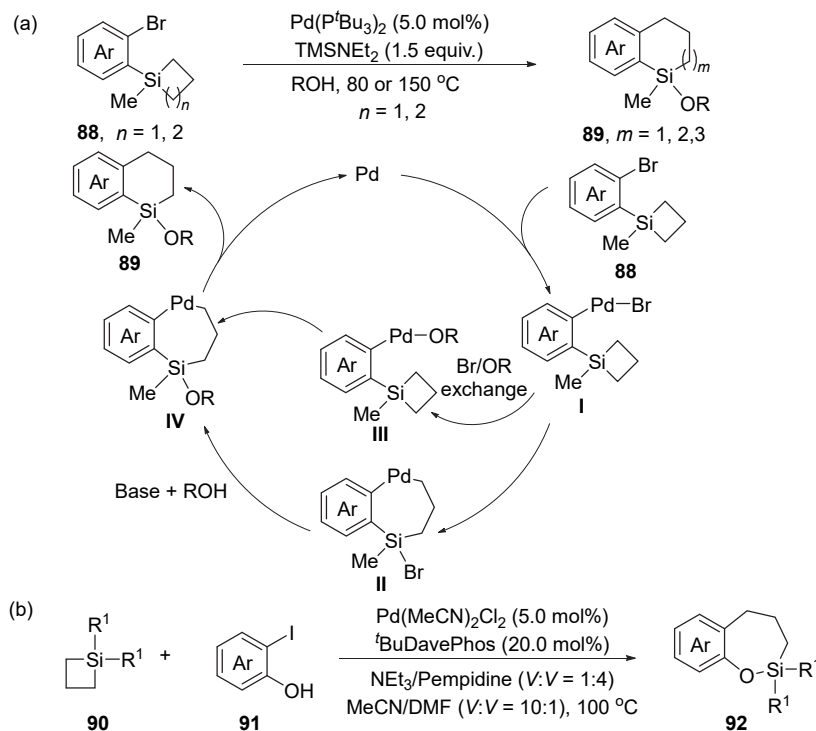
生成酰基-Pd 物种, 因此他们尝试以酸酐 **84** 代替酰氯进行反应, 最终也实现了环状烯醇硅醚的一步合成(Scheme 25)^[33]. 作者认为, 链状副产物 **86** 是由羧酸中间体 **87** 与硅杂环丁烷反应生成的, 因此向反应体系中加入缩合剂二环己基碳二亚胺(DCC), 减少游离的羧酸, 从而抑制 **86** 的生成. 芳基酸酐和肉桂酸酐均能顺利发生转化. 作者提出反应机理如下: 酸酐与 Pd 催化剂发生氧化加成生成酰基钯物种 **I**, 该物种与硅杂环丁烷经转金属化得到链状的硅醚中间体 **II**, 随后环化得到目标产物 **85**, 同时生成羧酸 **87**, **87** 在 DCC 作用下再次生成酸酐.

2020 年, 赵东兵课题组^[34a]报道了 Pd 催化硅杂环丁烷与溴苯的分子内 Hiyama-Denmark 偶联反应, 合成了硅杂四氢萘衍生物 **89**, 通过对底物分子结构进行调控, 还可实现硅杂七元及八元环骨架的构筑(Scheme 26, a). 作者发现, 醇类化合物对硅原子的亲核进攻可提升底物反应活性, 由此促进反应的发生. 机理研究表明, 底物 **88** 首先与 Pd 催化剂发生氧化加成, 生成的芳基-Pd^{II} 物种 **I** 经转金属化使 Si—C 键发生断裂及醚化反应, 得到中间体 **IV**, **IV** 通过还原消除得到目标产物 **89**; 另外, **I** 也可能先发生 Br/OR 交换, 再经分子内 σ 键复分解反应生成中间体 **IV**. 随后, 该课题组^[34b]发现, 可以将该策略延伸至分子间反应. 硅杂环丁烷 **90** 可与邻碘苯酚 **91** 发生分子间的 Si—O 键形成/Hiyama-Denmark 偶联串联反应, 从而顺利合成各式各样的苯并七元环状硅醚衍生物 **92** (Scheme 26, b).



图式 25 Pd 催化硅杂环丁烷与酸酐的扩环反应

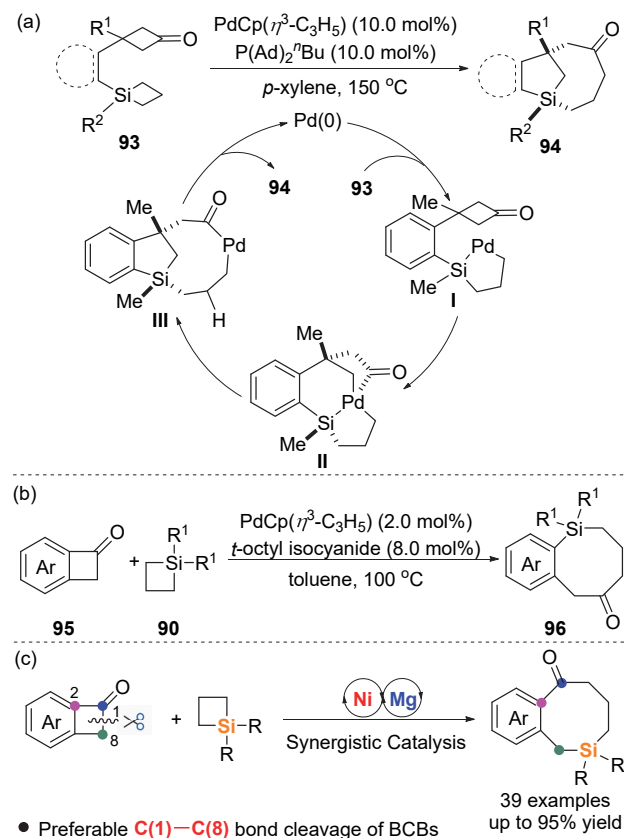
Scheme 25 Pd-catalyzed ring expansion reaction of silacyclobutanes with acid anhydrides



图式 26 Pd 催化硅杂环丁烷的 Hiyama-Denmark 偶联反应

Scheme 26 Pd-catalyzed Hiyama-Denmark coupling reaction of silacyclobutanes

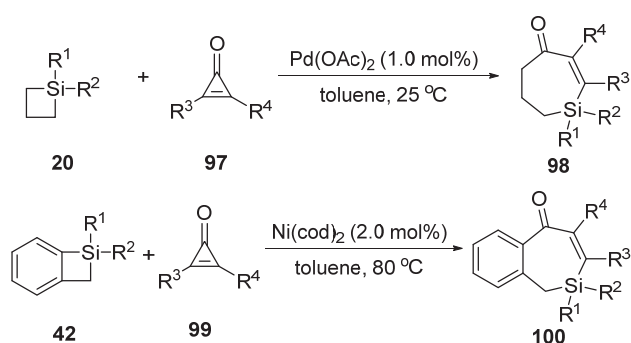
Murakami 课题组^[35a]在 2014 年首次证实, 硅杂环丁烷中的 C—Si 键还可以与 C—C 键发生 σ -键交换扩环反应. 他们报道了 $\text{PdCp}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ 催化硅杂环丁烷与环丁酮衍生物的分子内 σ -键交换反应, 通过硅杂四元环与环丁酮的分子内交叉二聚, 合成了具有桥环结构的硅杂环辛酮衍生物 **94** (Scheme 27, a). 机理研究表明, $\text{Pd}(0)$ 首先与硅杂环丁基的 C—Si 键发生氧化加成生成中间体 **I**, 该中间体中 Si 的存在使 $\text{Pd}(\text{II})$ 更为富电子, 在此电子效应的促进下, $\text{Pd}(\text{II})$ 与环丁酮中的 C—C 键发生氧化加成, 所得的中间体 **II** 经两次还原消除得到含八元环的桥环产物 **94**. 2017 年, 该课题组^[35b]将该反应进一步扩展至分子间, 在钯催化作用下成功实现了苯并环丁酮衍生物与硅杂环丁烷之间的交二聚扩环反应, 构建了多种多样的苯并硅杂八元环骨架 (Scheme 27, b). 反应中间体的捕获与 X 射线衍射 (XRD) 晶体结构表征表明, 该反应由 Pd 对苯并环丁酮的 C—C 键插入启动, 通过两次连续的氧化加成得到 $\text{Pd}(\text{IV})$ 中间体, 随后经两次还原消除得到目标产物. 傅尧和洪鑫等^[36]通过计算对该催化循环进行了进一步证实. 2023 年, 赵东兵课题组发现^[35c], 在硅杂环丁烷与苯并环丁酮之间的小环交叉二聚扩环反应中, 如果采用镍催化体系, 可以改变反应的化学选择性, 获得与钯催化体系相反反应位点选择性, 优先断裂苯并环丁酮的 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—C}(\text{O})$ 键, 生成相应的硅杂苯并八元环骨架 (Scheme 27, c).



- Preferable **C(1)—C(8)** bond cleavage of BCBs
- The first **Ni**-catalytic system of this process involving BCBs or SCBs

图式 27 (苯并)硅杂环丁烷与(苯并)环丁烷的交叉二聚反应
Scheme 27 Pd-catalyzed cross dimerization of (benzo)silacyclobutanes with (benzo)cyclobutanes

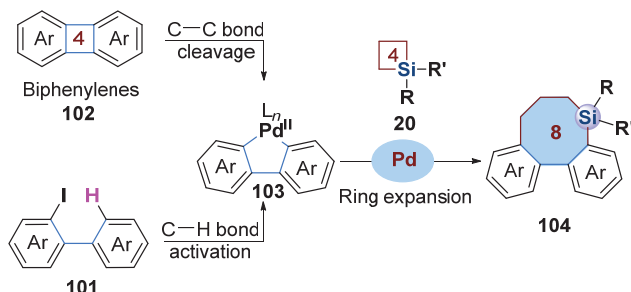
2018 年, 赵东兵课题组^[37]实现了硅杂环丁烷与环丙酮的分子间 σ -键交换扩环反应, 完成了各式各样的硅杂环庚酮衍生物的高效合成(Scheme 28). 向反应体系中加入 1 mol% 的 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 硅杂环丁烷 **20** 便可在室温下发生 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—Si}$ 键断裂, 并与环丙酮 **97** 反应生成硅杂环庚酮衍生物 **98**, 反应条件十分温和. 由于反应底物均为小环化合物, 因此都可能与 Pd 催化剂发生氧化加成. 作者通过控制实验对反应机理进行研究, 结果表明, Pd 催化剂与 C—Si 键的氧化加成是反应进行的第一步. 值得一提的是, 使用 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 作为催化剂时, 可以实现苯并硅杂环丁烷 **42** 与环丙酮之间的扩环反应, 并且反应过程中选择性断裂苯并硅杂环丁烷的 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—Si}$ 键.



图式 28 (苯并)硅杂环丁烷与环丙酮及亚联苯的交叉二聚反应

Scheme 28 Pd-catalyzed cross dimerization of (benzo)silacyclobutanes with cyclopropanones or biphenylenes

2021 年, 赵东兵课题组^[38]利用相似的催化体系, 实现了亚联苯衍生物与硅杂环丁烷的 σ -键交换扩环反应. 进一步机理研究中, 他们发现, 零价钯首先插入亚联苯 **103** 的 C—C 键, 形成相应的五元环钯关键物种 **103**, 随后发生 Si—C 键的断裂, 再经两次还原消除, 最终得到环化产物 **104** (Scheme 29). 基于此, 他们尝试利用碘



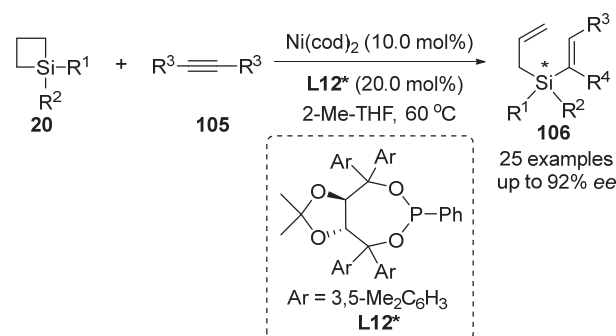
图式 29 Pd 催化硅杂环丁烷与 2-碘代联苯衍生物的[4+4]环加成反应

Scheme 29 Pd-catalyzed [4+4] cycloaddition of silacyclobutanes with 2-iodobiphenyls

代联苯类化合物 **101** 在钯催化剂作用下, 形成相应的五元环钯关键物种并与硅杂环丁烷 **20** 反应, 最终也能得到扩环产物 **104**. 当碘代联苯上被不同吸电子或给电子基团取代时, 反应均可顺利进行. 遗憾的是, 当不对称联苯参与反应时, 反应的区域选择性不佳. 同一时期, 刘文博课题组^[39]也报道了类似的反应, 在 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 催化下, 硅杂环丁烷 **20** 可与碘代联苯类化合物 **101** 发生 [4+4] 环加成反应.

2 涉及硅杂环丁烷 C—Si 键断裂的开环反应

2022 年, 赵东兵课题组^[17]使用 Ni 催化, 利用 $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -四芳基-1,3-二氧戊环-4,5-二甲醇(TADDOL)骨架的手性亚磷酸酯配体, 实现了硅杂环丁烷与内炔的高对映选择性开环反应, 该转化具有良好的基团兼容性, 为不对称合成硅手性的烯基烯丙基硅烷提供了一种高效而通用的策略(Scheme 30). 作者通过计算证明, 硅-镍环庚烯中间体是实现转化的关键(Scheme 12).

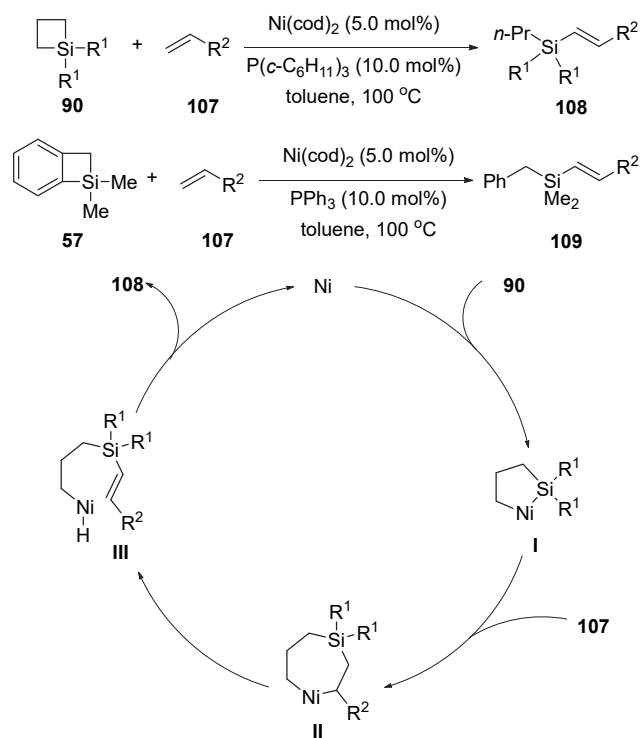


图式 30 Ni 催化硅杂环丁烷与炔烃的对映选择性开环反应

Scheme 30 Ni-catalyzed enantioselective ring opening reaction of silacyclobutanes with alkynes

Oshima 课题组^[40]以 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 作催化剂, 通过硅杂环丁烷的 C—Si 键断裂, 实现了末端炔烃的硅基化, 反应具有良好的区域选择性和立体选择性, 主要生成 1,2-二取代的 *E* 式烯炔(Scheme 31). 作者提出反应机理如下: $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 首先与硅杂环丁烷发生氧化加成, 所得的镍杂五元环中间体 **I** 与炔烃发生迁移插入, 随后经 β -氢消除和还原消除得到烯基硅化合物 **108**.

2021 年, 赵东兵课题组^[41]发现, 当以苯环为桥联单元, 将硅杂环丁烷与烯基单元引入芳环的相邻位置, 在手性配体及 Ni 催化剂的作用下, 能以优异的对映选择性和收率合成手性的苯并噻咯衍生物, 具有 100% 的原子经济性(Scheme 32). 在此之前, 苯并噻咯的不对称合成通常需要使用昂贵的 Rh 催化剂. 在经过氘代实验对反应机理进行研究之后, 作者提出了两条可能的反应路径. 途径 A: Ni 催化剂先与烯基配位, 得到的 η^2 配合物经转金属化作用实现硅碳键断裂, 得到中间体 **III**, 该中



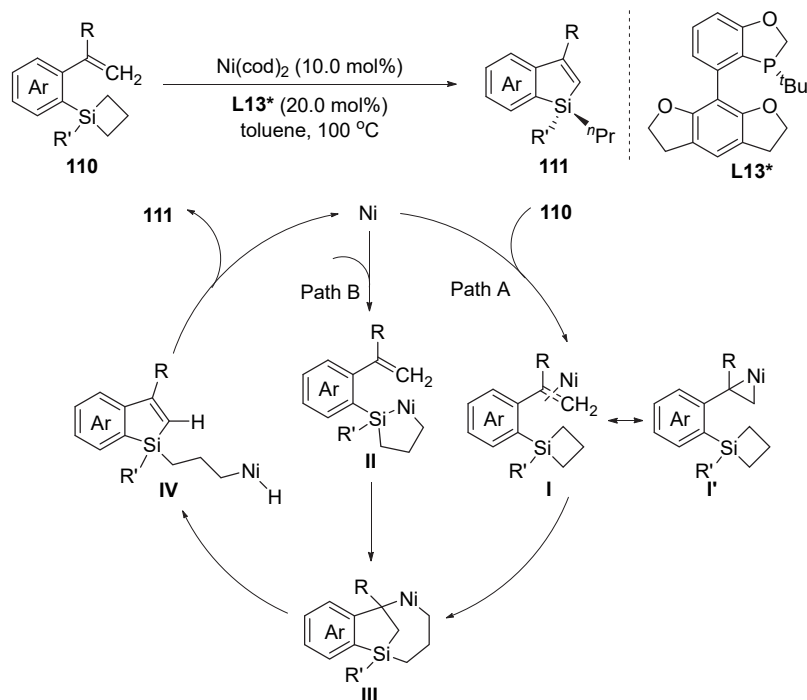
图式 31 Ni 催化烯烃与硅杂环丁烷衍生物的硅基化反应
Scheme 31 Ni-catalyzed silylation of alkenes with silacyclobutanes

中间体通过 β -氢消除和还原消除得到最终产物 **111**。途径 B 则首先发生硅杂环丁烷与 Ni 催化剂的氧化加成, 随后经烯基插入得到关键中间体 **III**。事实上, 在叔丁醇钠存

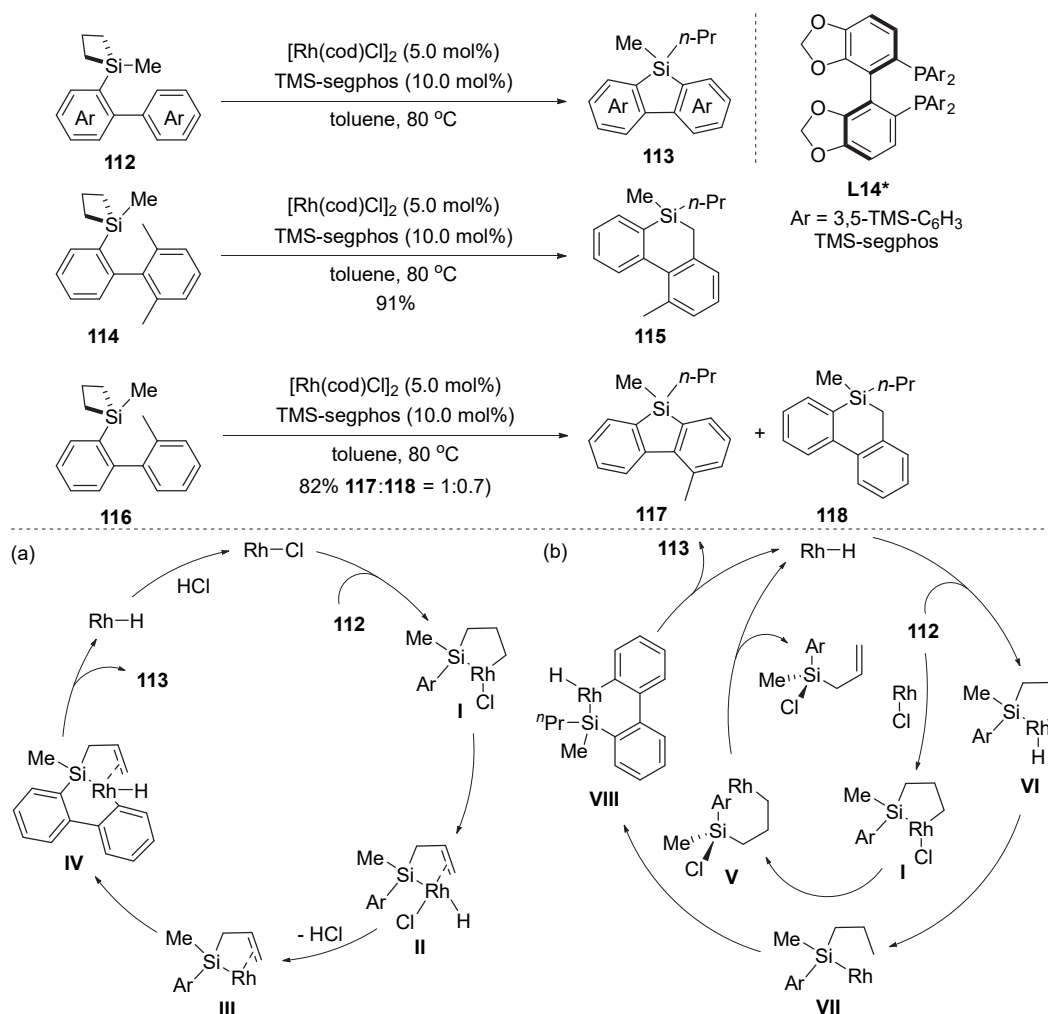
在的条件下, 反应会更倾向于经途径 A 进行, 但无法完全排除途径 B 的可能性。徐利文课题组^[42]对此研究进行了专门评述。

2016 年, 何伟课题组^[43]以硅杂环丁烷作为 C—H 键的硅基化试剂, 利用 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{TMS-segphos}$ 催化体系, 实现了 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—H}$ 键硅基化反应, 以良好的收率及区域选择性合成了硅杂茚类化合物(Scheme 33)。当使用 2,6-二甲基取代底物 **79** 进行反应时, 可经 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键硅基化反应得到六元硅杂环产物 **115**; 当底物仅 2 位被甲基取代时, 则以 1 : 0.7 的比例得到 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—H}$ 及 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键硅基化的产物 **117** 和 **118**。

作者首先提出了如下反应机理: 硅杂环丁烷首先与 $\text{Rh}(\text{I})$ 催化剂发生氧化加成, 所得的铑杂五元环中间体 **I** 在大位阻膦配体的作用下发生 $\beta\text{-H}$ 消除, 生成 Rh—H 物种 **II**, 该物种经还原消除释放 HCl , 同时得到 $\text{Rh}(\text{I})$ 中间体 **III**, 随后经 C—H 键活化及还原消除得到目标产物 (Scheme 33, a)。2021 年, 作者^[44]通过计算对此反应机理进行了修正(Scheme 33, b)。计算结果表明, 铑杂五元环中间体 **I** 可能先发生还原消除形成 Si—Cl 键, 生成的中间体 **V** 再经 $\beta\text{-H}$ 消除得到 Rh—H 物种; Rh—H 作为真正的催化活性物种, 在与硅杂环丁烷发生氧化加成后, 经还原消除得到 Si—Rh 中间体 **VII**, 随后再通过 C—H 键活化及还原消除得到产物 **113**。同时, 作者也通过合成 $[\text{Rh}]\text{—H}$ 配合物进行催化反应, 证明了他们的观点。



图式 32 Ni 催化硅杂环丁烷与烯烃的分子内扩环反应
Scheme 32 Ni-catalyzed intramolecular ring expansion reaction of silacyclobutanes with alkenes



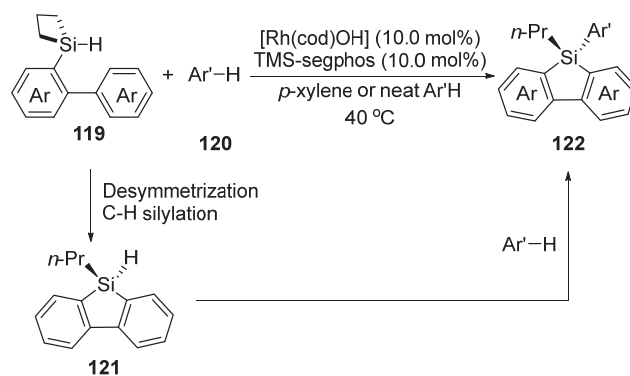
图式 33 Rh 催化硅杂环丁烷与 C—H 键的分子内硅基化反应

Scheme 33 Rh-catalyzed intramolecular silylation between C—H bond and silacyclobutanes

随后,该课题组^[45]仍利用 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{TMS-segphos}$ 催化体系实现了硅杂环丁烷的去对称化/ $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—H}$ 键硅基化/脱氢硅基化串联反应,以良好的收率及对映选择性(ee 值可达 93%)合成了含硅手性中心的硅杂茚衍生物(Scheme 34). 反应多以取代噻吩为芳基源,当以苯为芳基源时,反应也能顺利进行. 机理研究表明,119 与芳烃的分子间脱氢硅基化反应是立体专一的,与配体的手性无关,这是比较少见的.

2022 年,该课题组^[46]再次报道了硅杂环丁烷参与的分子间对映选择性 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—H}$ 键硅基化反应,采用铑/双膦催化体系,实现了链状氢硅烷的不对称合成,产物手性中心在硅原子上(Scheme 35). 底物中硅原子邻位被引入取代基,在空间位阻的作用下, Si—H 底物的复分解和聚合反应被有效抑制,同时,原位生成的 $[\text{Rh}]\text{—H}$ 催化剂具有更高的催化活性,最终实现了反应的高收率和高对映选择性.

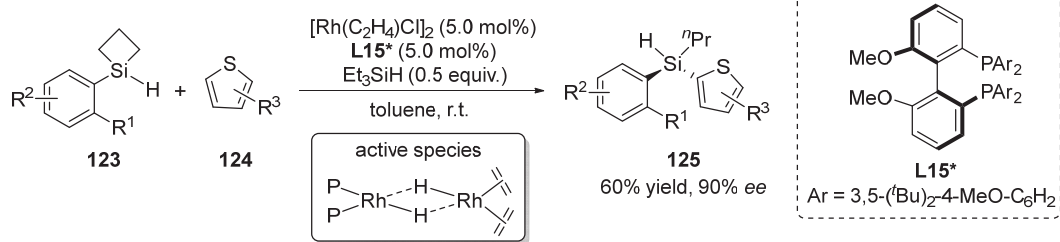
2021 年,何伟课题组^[47]以硅杂环丁烷 11 为硅基化



图式 34 Rh 催化 C—H 键与硅杂环丁烷之间的不对称分子内硅基化反应

Scheme 34 Rh-catalyzed asymmetric intramolecular C—H silylation of silacyclobutanes

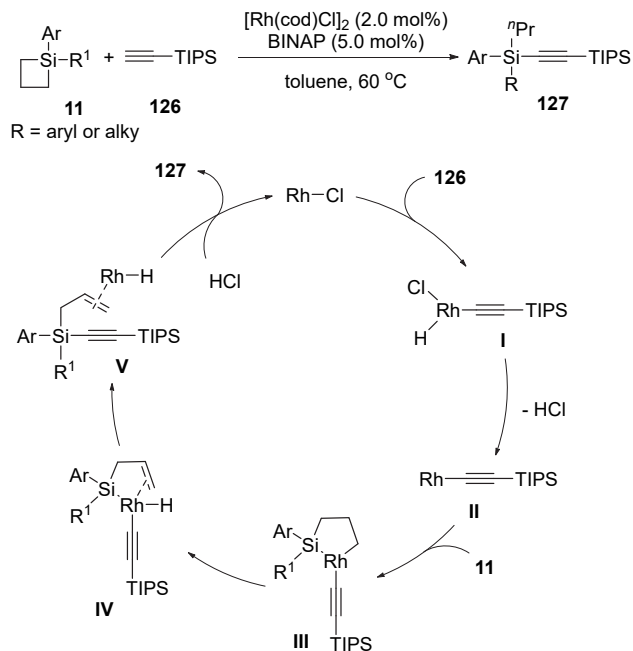
试剂,利用 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/1,1'\text{-联萘-2,2'}$ -双二苯膦(BINAP)催化体系,实现了炔烃的 $\text{C}(\text{sp})\text{—H}$ 键的硅基化,得到炔基取代的硅烷(Scheme 36). 与前文所述硅杂环丁烷与



图式 35 Rh 催化 C—H 键的对映选择性硅基化反应

Scheme 35 Rh-catalyzed C—H bond enantioselective silylation

炔烃的环化反应不同, 在此转化过程中, Rh 催化剂首先与炔烃反应生成炔基-Rh 物种 **I**, 该物种脱去 HCl 后, 继续与硅杂环丁烷发生氧化加成, 得到的中间体 **III** 经 β -H 消除、还原消除、迁移插入及去质子化得到目标产物 **127**.

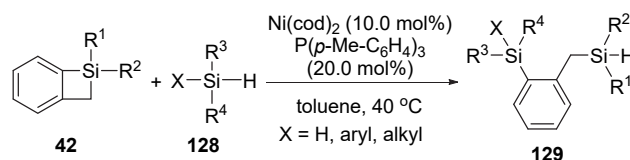


图式 36 Rh 催化炔烃的 C(sp)—H 键的硅基化反应

Scheme 36 Rh-catalyzed silylation of C(sp)—H bond

1965 年, Weyenberg 和 Nelson^[48]首次发现在催化量 Pt 的作用下硅杂环丁烷可与氢硅烷发生选择性开环反应。半个世纪后, 沈晓课题组^[49]利用 $\text{Ni}(\text{cod})_2/\text{PAr}_3$ 的催化体系, 实现了苯并硅杂环丁烷 **42** 与氢硅烷 **128** 的开环反应, 反应收率中等到优良, 底物普适性良好 (Scheme 37)。实验和计算结果表明, 该反应经历两次氧化加成和两次还原消除的历程, 通过 $\text{Ni}^0\text{-Ni}^{\text{II}}\text{-Ni}^{\text{IV}}$ 催化循环完成转化。

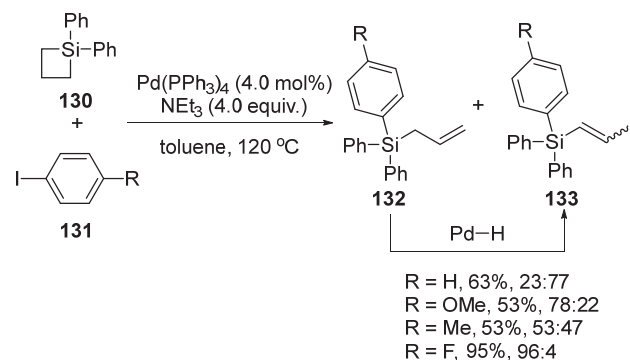
2006 年, Oshima^[24]报道了 Ni 催化下硅杂环丁烷与苯甲醛的开环反应, 合成了烯丙基硅醚衍生物 (Scheme 17)。2001 年, Yamashita 课题组^[50]发现在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化下, 硅杂环丁烷可与碘苯反应, 生成烯基硅和烯丙基硅



图式 37 Ni 催化硅杂环丁烷与氢硅烷的氢转移反应

Scheme 37 Ni-catalyzed hydrogen transfer reaction of silacyclobutanes with hydrosilanes

的混合产物 (Scheme 38)。作者推测, 反应再发生 β -氢消除后, 首先先生成烯丙基硅 **132**, 原位生成的 Pd-H 可与碳碳双键发生迁移插入, 随后经 β -氢消除得到烯基硅 **133**。反应条件仅适用于芳基碘化物, 烷基碘和芳基溴均不能发生此转化。



图式 38 Ni 催化硅杂环丁烷与醛的开环反应

Scheme 38 Ni-catalyzed ring open reaction of silacyclobutanes with aryl iodides

3 结论

由过渡金属催化硅杂环丁烷 C—Si 键断裂反应, 可实现结构复杂有机硅化合物的高效合成, 因此受到越来越多的关注, 取得了可喜的进展。本文基于硅杂环丁烷 C—Si 键断裂不同模式, 对其在 Pd、Rh 及 Ni 催化下的各类转化进行了简单总结。通过氧化加成途径活化 C—

Si 键后生成五元环金属中间体, 该中间体进一步与 π 键体系、卡宾或 σ 键体系反应, 实现扩环、开环、交叉聚合或 σ 键的硅基化; 除此之外, 经有机金属物种与硅杂环丁烷转金属化或 σ 键复分解反应途径也可活化硅杂环丁烷的 C—Si 键, 随后经不同的反应历程, 实现扩环或开环。但是, 我们必须看到, 利用硅杂环丁烷作为硅基合成子实现有机硅化合物高效合成的研究, 目前大部分研究成果仍然集中在硅杂环丁烷与不饱和化合物的反应, 该方向上还有许多问题和挑战需要解决: (1) 硅杂环丁烷的合成目前仍然较为困难, 合成路线的官能团容忍性不好, 限制了其实际应用范围; (2) 对于具体的反应, C—Si 键断裂到底采用那一种方式断裂, 反应机制往往还尚不明确; (3) 大部分转化均需要使用贵金属催化剂, 廉价金属催化的反应虽已有报道, 但发展尚不充分, 因此新的廉价金属催化体系尚待探索; (4) 总体来看, 利用转金属化或 σ 键复分解实现硅杂环丁烷 C—Si 键断裂的研究仍然不充分, 新的反应类型有待发展; (5) 目前, 利用硅杂环丁烷去对称化构筑硅中心手性的研究普遍存在底物范围窄、对映选择性不高等问题, 亟待发展新的催化体系。

References

- [1] (a) Ramesh, R.; Reddy, D. S. *J. Med. Chem.* **2018**, *61*, 3779.
(b) Franz, A. K.; Wilson, S. O. *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 388.
(c) Su, T. A.; Li, H.; Klausen, R. S.; Kim, N. T.; Neupane, M.; Leighton, J. L.; Steigerwald, M. L. Venkataraman, L.; Nuckolls, C. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1088.
(d) Gai, L. Z.; Macke, J.; Lua, H.; Nyokong, T.; Li, Z. F.; Kobayashi, N.; Shen, Z. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *285*, 24.
- [2] Sommer, L. H.; Baum, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5002.
- [3] Mu, Q. C.; Chen, J.; Xia, C. G.; Xu, L. W. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *374*, 93.
- [4] Huang, W. S.; Wang, Q.; Yang, H.; Xu, L. W. *Synthesis* **2022**, *54*, 5400.
- [5] Huang, J.; Liu, F.; Wu, X.; Chen, J. Q.; Wu, J. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 2840.
- [6] Sakurai, H.; Imai, T. *Chem. Lett.* **1975**, 891.
- [7] (a) Takeyama, Y.; Nozaki, K.; Matsumoto, K.; Oshima, K.; Utimoto, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 1461.
(b) Liu, J. H.; Zhang, Q. D.; Li, P.; Qu, Z.; Sun, S. H.; Ma, Y. P.; Su, D. Y.; Zong, Y. L.; Zhang, J. X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3435.
- [8] Shintani, R.; Moriya, K.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16440.
- [9] Shintani, R.; Moriya, K.; Hayashi, T. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2902.
- [10] Hamada, N.; Hayashia, D.; Shintani, R. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 9122.
- [11] Chen, H.; Chen, Y.; Tang, X. X.; Liu, S. F.; Wang, R. P.; Hu, T. B.; Gao, L.; Song, Z. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 4695.
- [12] Luo, G.; Chen, L.; Li, Y.; Fan, Y.; Wang, D.; Yang, Y.; Gao, L.; Jiang, R.; Song, Z. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 5941.
- [13] 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.
- [14] Zhu, W. K.; Xu, L. W. *J. Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 362 (in Chinese).
(祝炜轲, 徐利文, 有机化学, **2023**, *43*, 362.)
- [15] Chen, H.; Zhang, H. X.; Du, H. M.; Kuang, Y. Z.; Pang, Q. J.; Gao, L.; Wang, W. S.; Yang, C.; Song, Z. L. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 1558.
- [16] 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.
- [17] Wang, X. C.; Li, B.; Ju, C. W.; Zhao, D. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 3392.
- [18] 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.
- [19] Wang, X. C.; Zhao, D. B. *J. Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1080 (in Chinese).
(王希超, 赵东兵, 有机化学, **2020**, *40*, 1080.)
- [20] Xu, H.; Fang, X. J.; Huang, W. S.; Xu, Z.; Li, L.; Ye, F.; Cao, J.; Xu, L. W. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 5272.
- [21] Tang, X. X.; Zhang, Y.; Tang, Y. L.; Li, Y.; Zhou, J. J.; Wang, D. Y.; Gao, L.; Su, Z. H.; Song, Z. L. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 5185.
- [22] Saito, S.; Yoshizawa, T.; Ishigami, S.; Yamasaki, R. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6028.
- [23] Hirano, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2199.
- [24] Hirano, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 483.
- [25] 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.
- [26] Zhang, W. L.; Chen, S. W.; Shen, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 3636 (in Chinese).
(张维露, 陈绍维, 沈晓, 有机化学, **2023**, *43*, 3636.)
- [27] Ishida, N.; Okumura, S.; Murakami, M. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 570.
- [28] Lv, X.; Zhang, X.; Sa, R.; Huang, F.; Lu, G. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 3629.
- [29] Huo, J. F.; Zhong, K. B.; Xue, Y. Z.; Lyu, M. M.; Ping, Y. F.; Liu, Z. X.; Lan, Y.; Wang, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12968.
- [30] Huo, J.; Zhong, K.; Xue, Y.; Lyu, M.; Ping, Y.; Ouyang, W.; Liu, Z.; Lan, Y.; Wang, J. B. *Chem.-Eur. J.* **2022**, *28*, e202200191.
- [31] Tanaka, Y.; Yamashita, H.; Tanaka, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 1524.
- [32] Chauhan, B. P. S.; Tanaka, Y.; Yamashita, H.; Tanaka, M. *Chem. Commun.* **1996**, 1207.
- [33] Tanaka, Y.; Yamashita, M. *Appl. Organomet. Chem.* **2002**, *16*, 51.
- [34] (a) Qin, Y.; Han, J. L.; Ju, C. W.; Zhao, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 8481.
(b) Qin, Y.; Li, L. H.; Liang, J. Y.; Li, K. L.; Zhao, D. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 14224.
- [35] (a) Ishida, N.; Ikemoto, W.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5912.
(b) Okumura, S.; Sun, F.; Ishida, N.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12414.
(c) Zhang, J.; Pan, D.; Zhang, H.-X.; Yan, N.; Xue, X.-S.; Zhao, D. *CCS Chem.* **2023**, *5*, 1753.
- [36] Xu, Z. Y.; Zhang, S. Q.; Liu, J. R.; Chen, P. P.; Li, X.; Yu, H. Z.; Hong, X.; Fu, Y. *Organometallics* **2018**, *37*, 592.
- [37] Zhao, W. T.; Gao, F.; Zhao, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 6329.
- [38] Wang, X. C.; Wang, H. R.; Xu, X.; Zhao, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021*, 3039.
- [39] Zhu, M. H.; Zhang, X. W.; Usman, M.; Cong, H.; Liu, W. B. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 5703.
- [40] Oshima, K.; Yorimitsu, H.; Hirano, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6094.
- [41] Zhang, J. Y.; Yan, N.; Ju, C. W.; Zhao, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 25723.
- [42] Yin, G. W.; Xu, L. W. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 4839 (in Chinese).

- nese).
- (尹官武, 徐利文, 有机化学, **2021**, *41*, 4839.)
- [43] Zhang, Q. W.; An, K.; Liu, L. C.; Guo, S. X.; Jiang, C. R.; Guo, H. F.; He, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 6319.
- [44] Zhang, L. X.; An, K.; Wang, Y.; Wu, Y. D.; Zhang, X. H.; Yu, Z. X.; He, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 3571.
- [45] Zhang, Q. W.; An, K.; Liu, C.; Zhang, Q.; Guo, H. F.; He, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 1125.
- [46] An, K.; Ma, W.; Liu, L. C.; He, T.; Guan, G.; Zhang, Q. W.; He, W. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 847.
- [47] He, T.; Li, B.; Liu, L. C.; Ma, W. P.; He, W. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 5648.
- [48] Weyenberg, D. R.; Nelson, L. E. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2618.
- [49] Chen, S.; He, X.; Jin, C.; Zhang, W.; Yang, Y.; Liu, S.; Lan, Y.; Houk, K. N.; Shen, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202213431.
- [50] Tanaka, Y.; Nishigaki, A.; Kimura, Y.; Yamashita, M. *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 667.

(Zhao, C.)