

基于硅烷化启动的环化反应研究进展

南 宁^{a,b} 吴 双^{a,b} 秦景灏^{*,a,b} 李金恒^{*,a,b,c,d}^(a) 青岛科技大学化工学院 生态化工国家重点实验室基地 山东青岛 266042)^(b) 南昌航空大学 江西省持久性污染物控制与资源循环利用重点实验室 南昌 330063)^(c) 兰州大学应用有机化学国家重点实验室 兰州 730000)^(d) 河南师范大学化学化工学院 河南新乡 453007)

摘要 有机硅化合物是许多材料的重要基元和有用的有机分子,是化学合成中用途广泛的合成中间体。因此,化学家们一直致力于开发构建含硅化学键的新方法,特别是C—Si键。自从 Sakurai 和 Imai 在 1975 年报道了第一个钯催化的硅环丁烷与炔的环加成反应以来,过渡金属催化硅基环化反应得到了迅速的发展。随着自由基反应的迅猛发展,研究者将其拓展到有机硅分子间环化反应,硅的环化反应迎来了新的发展。主要从过渡金属催化的硅环化反应、自由基引发的硅环化反应、C⁺离子引发的硅环化反应展开讨论,最后对当前的研究进展进行了总结。

关键词 C—H 官能团化;有机硅烷;不饱和键;环化反应

State-of-Art Advances on Silylation-Initiated Annulation Reactions

Nan, Ning^{a,b} Wu, Shuang^{a,b} Qin, Jinghao^{*,a,b} Li, Jinheng^{*,a,b,c,d}^(a) State Key Laboratory Base of Eco-Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266042)^(b) Key Laboratory of Jiangxi Province for Persistent Pollutants Control and Resources Recycle, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063)^(c) State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)^(d) School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007)

Abstract Organosilicon compounds are important monomers and useful organic molecules in many materials, and are widely used synthetic intermediates in chemical synthesis. Therefore, people have been working hard to develop new methods to construct silicon containing chemical bond, especially C—Si bonds. Since Sakurai and Imai reported the first palladium catalyzed cycloaddition reaction of silcyclobutane with acetylene in 1975, transition metal catalyzed silyl annulation has been developed rapidly. With the rapid development of free radical reactions, researchers have expanded them to the annulation reaction between organic silicon molecules, ushering in new developments in the annulation reaction of silicon. The transition metal catalyzed silylative annulation reaction, free radical initiated silylative annulation reaction, and C⁺ ion initiated silylative annulation reaction are mainly discussed. Finally, a summary of the current research progress is described.

Keywords C—H functionalization; organic silanes; unsaturated bonds; annulation reaction

在过去的几十年里,人们对有机硅化学的兴趣持续增加。这是一门重要的学科,它对有机、无机、物理、聚合物和材料化学等传统领域而言是一个新的进展。因此,有机硅化合物的多学科应用赋予了有机硅生长独特

的环境。化学家们已经意识到有机硅化合物在有机合成中的潜力。事实上,自20世纪70年代以来,有机硅化学已经在有机合成和催化中起着重要作用,特别是作为一个保护基,它允许在开发新的功能化合物中使用有机硅

* Corresponding authors. E-mail: qjhqin@hnu.edu.cn and jhli@hnu.edu.cn

Received July 27, 2023; revised September 9, 2023; published online September 15, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22271245, 21964013), the Open Research Fund of School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University (No. 2021ZD01), and the Jiangxi Provincial Natural Science Foundation (Nos. 20224BAB213014, 20212BAB213025).

国家自然科学基金(Nos. 22271245, 21964013)、河南师范大学化学化工学院开放研究基金(No. 2021ZD01)和江西省自然科学基金(Nos. 20224BAB213014, 20212BAB213025)资助项目。

化合物. 特别是在过去的几十年里, 有机硅化合物在有机合成中发现了重要的新应用, 如有机硅化合物在过渡金属催化的交叉偶联反应中的有效应用, 硅-立体有机硅化合物的合成和应用, 含硅有机催化剂或手性配体, 硅基路易斯酸在催化有机转化中的应用, 以及硅烷及其功能材料作为化学计量还原剂在一系列化学、立体和对映选择性催化还原中的应用. 毫无疑问, 有机硅化合物和相关材料在解决合成问题方面的应用仍在持续增长^[1].

环化反应是有机合成和化工生产中重要的合成方法之一. 因此, 环加成反应研究一直得到化学工作者的关注, 该研究热点目前已经取得很大进展. 在这些环化化合物中, 硅环被认为是一种新型的共轭有机材料, 具有较低的最低未占分子轨道(LUMO)能级、较高的电子亲和力和快速的电子迁移率, 具有有趣的光学和电子性质, 使它们在光电子器件中发挥发光核心和电子转运蛋白的作用^[2].

有机硅环化合物还是农用化学品、气味剂、药品、先进材料和工业化学品中的重要成分^[3](图 1). 此外, 硅环化合物已被广泛用作各种有机转化中有价值的合成单元. 硅基启动的分子间环化或扩环反应提供了一种原子和步骤经济的策略, 将结构和立体复杂性引入到高附加值的含硅环状化合物中.

本综述主要从三个方面总结基于硅基启动的分子间环化反应: (i)过渡金属催化的硅环化反应; (ii)基于自由基引发的硅环化反应; (iii)基于 C^+ 离子引发的硅环化反应.

1 过渡金属催化

过渡金属催化作为一种发展较久的催化方式, 已经相当成熟, 在催化领域占据了重要的地位. 有机物通过过渡金属可变化的价态, 在金属活性中心进行氧化加成、还原消除. 由于其较高的效率及良好的官能团兼容性, 在有机合成中得到了广泛的应用^[4].

1.1 Pd 催化

2021 年, 李金恒等^[5]开发了一例无路易斯碱作用

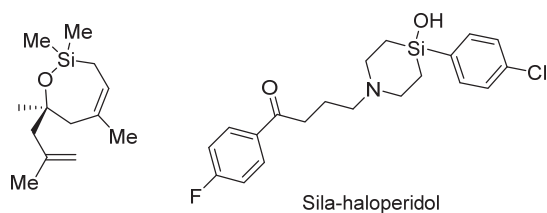


图 1 农用化学品、气味剂、药品、先进材料和工业化学品中的代表性硅环化合物

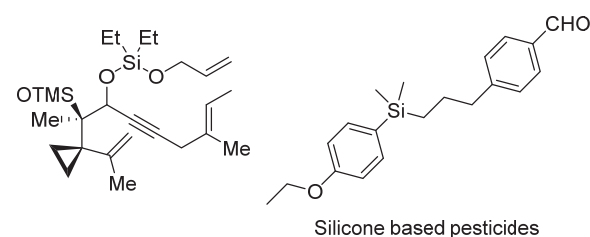
Figure 1 Representative silicone ring compounds in agricultural chemicals, odorants, pharmaceuticals, advanced materials, and industrial chemicals

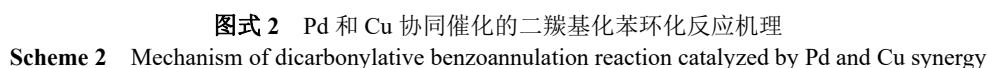
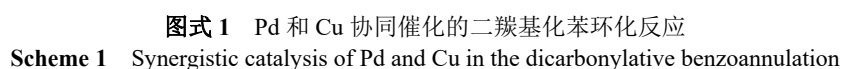
的、Pd/Cu 共催化 3-乙酰氧基-1,4-烯与一氧化碳三组分双羰基化苯环化一锅法反应(Scheme 1). 该反应使用 3-乙酰氧基-1,4-烯 **1** 为反应底物, 硅烷基硼烷 **2** 作为亲核硅试剂, 其中 CO 既是一碳(C1)单元又是外加功能试剂, 实现了二羰基化苯环化反应. 不管是吸电子还是给电子芳基取代基的末端烯烃, 都能以中等至良好的产率获得目标产物, 杂环取代基也表现良好. 值得注意的是, 由于芳环空间位阻的影响, 4-Cl、3-Cl 和 2-Cl 取代的底物分别以 71%、63%和 45%递减的产率获得产物.

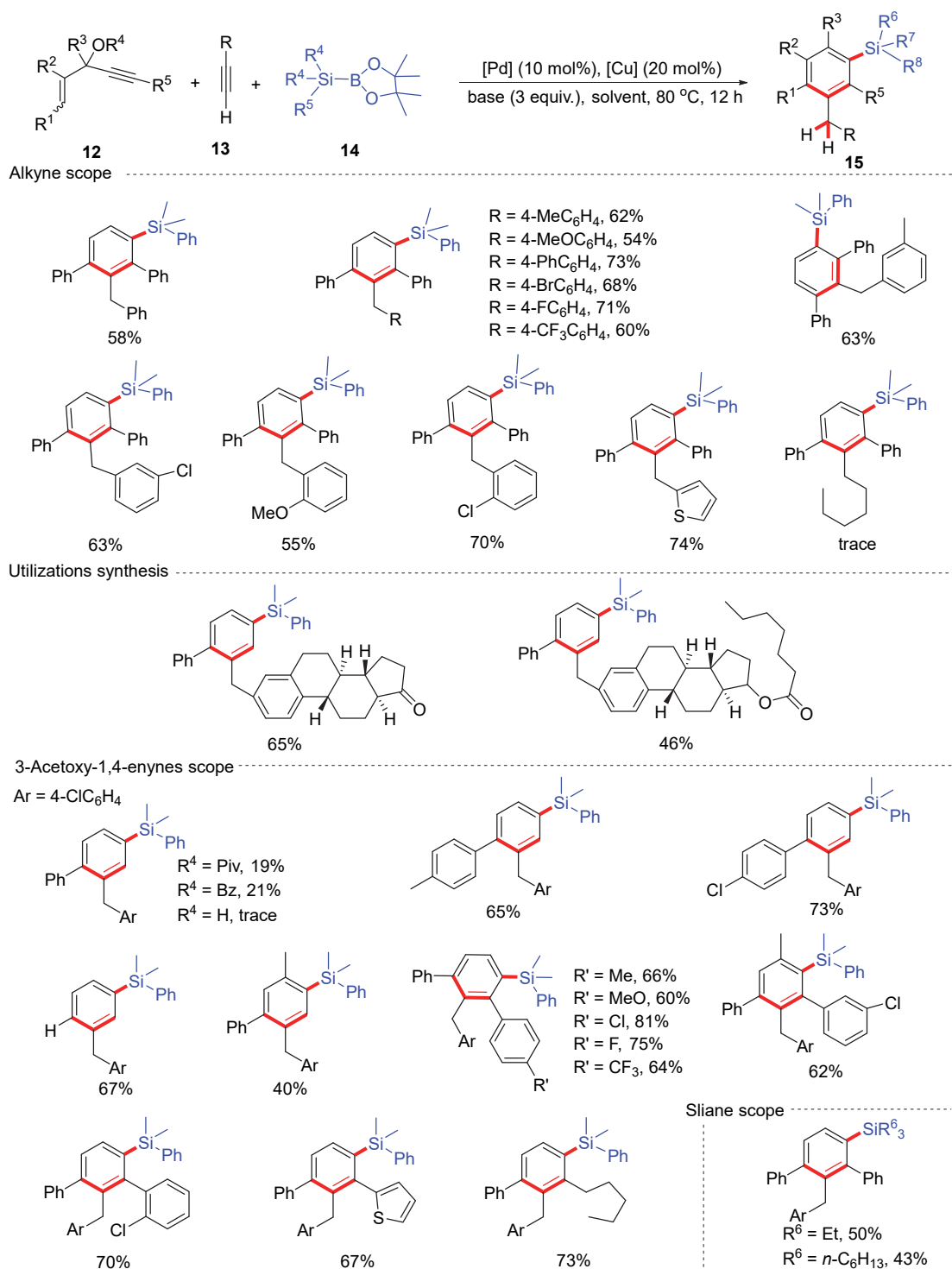
在控制实验的基础上, 作者提出了该 Pd/Cu 共催化双羰基化苯环化反应的可能机制(Scheme 2). 活性 Pd(0)物质与乙酸烯丙酯 **1** 氧化加成形成烯丙基 Pd(II)中间体 **4**, 无烯丙基 **9** 中间体的产生, 能够很好地解释了 Pd(II)中间体 **4** 的存在. 在苯基位置将 CO 插入中间体 **4** 中得到酰基 Pd(II)中间体 **5**, 随后环化产生稳定的乙烯基 Pd(II)-OAc 中间体 **6**, 中间体 **6** 和 Cu—Si 中间体 **7** 之间的金属转移提供了 C-Pd-Si 中间体 **8**. 中间体 **8** 经历第二次 CO 插入, 依次经历还原消除和异构化, 最终生成产物 **3** 并再生活性 Pd(0)物种.

2020 年, 李金恒课题组^[6]报道了一例 Pd/Cu 共催化 3-乙酰氧基-1,4-炔的甲硅烷基化 [5 + 1] 苯环化反应(Scheme 3). 使用 3-乙酰氧基-1,4-炔 **12** 为底物, 末端炔烃 **13** 作为 C1 单元, 甲硅烷基硼烷化合物 **14** 作为硅原料试剂, 反应直接生成具有挑战性高取代的芳基硅烷. 该反应使用了一种新的亲核启动策略, 通过在外甲硅烷基硼烷化合物形成的苯环上引入甲硅烷基, 这将进一步为位点调节提供巨大的合成潜力. 此外, 该反应突出表现为 C—C 和 C=C 的区域特异性环化, 通过两个 p 键和一个 C(sp)—H 键的断裂, 更容易将生物活性分子骨架引入到所产生的芳基硅烷中. 反应对于各种多取代的芳基炔烃, 均能表现出良好的反应性, 不管芳基在乙炔部分的对位、间位或邻位的芳环上, 还是具有给电子或吸电子取代基, 都能以极高的产率获得目标产物, 但遗憾的是烷基炔烃不反应.

根据实验结果和以往文献报道, 作者提出了一种合理的反应机理(Scheme 4). 首先甲硅烷基硼烷 **14** 与





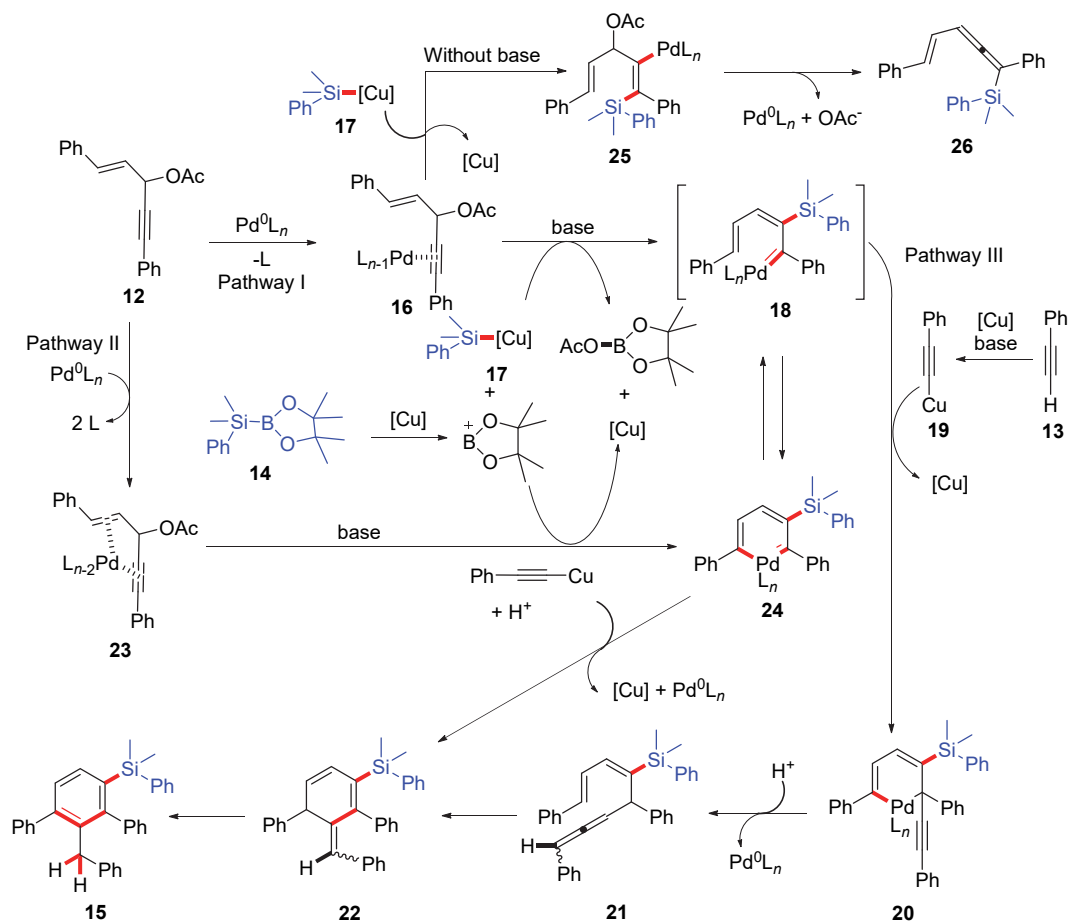


图式 3 钯/铜催化的 3-乙酰氧基-1,4-烯的甲硅烷基化[5+1]苯环化反应

Scheme 3 Palladium/copper catalyzed methylsilylative [5+1] benzoannulation of 3-acetoxy-1,4-enes

CuF₂ 的反应产生 Si—Cu 中间体 **17** 和硼阳离子中间体, 同时, 活性 Pd(0)L_n 物种与 **12** 的 C≡C 键或和 **16** 的 C=C 键配位, 形成炔基-Pd 络合物 **18**(途径 I) 和复合体 **23**(途径 II). 金属环中间体 **24** 是至关重要的, 它可以通过两种途径产生: 一种是 Si—Cu 中间体 **17** 通过络合物 **16** 的 C≡C 键亲核加成, 产生 Pd 卡宾中间体 **18**, 然后得到

金属环中间体 **24**, 另一种是通过配合物 **23** 的 C≡C 键直接亲核加成 Si—Cu 中间体 **17**, 得到中间体 **24**. 最后, 中间体 **24** 与炔基 Cu 中间体 **19** 的插入和[5+1]环化得到环状中间体 **22**, 然后异构化得到所需的产物 **15**. 不能排除的是, 中间体 **18** 与炔基 Cu 中间体 **19** 的偶联(途径 III)形成中间体 **20**, 然后还原消除中间体 **20** 以得到丙烯



图式 4 钯/铜催化的 3-乙酰氧基-1,4-烯的甲硅烷基化[5+1]苯环化反应机理

Scheme 4 Mechanism of palladium/copper catalyzed methylsilylative [5+1] benzoannulation of 3-acetoxy 1,4-enes

中间体 21. 中间体 21 可以进行 6π 电环化以构建环中间体 24, 24 进行异构化以生成产物 15.

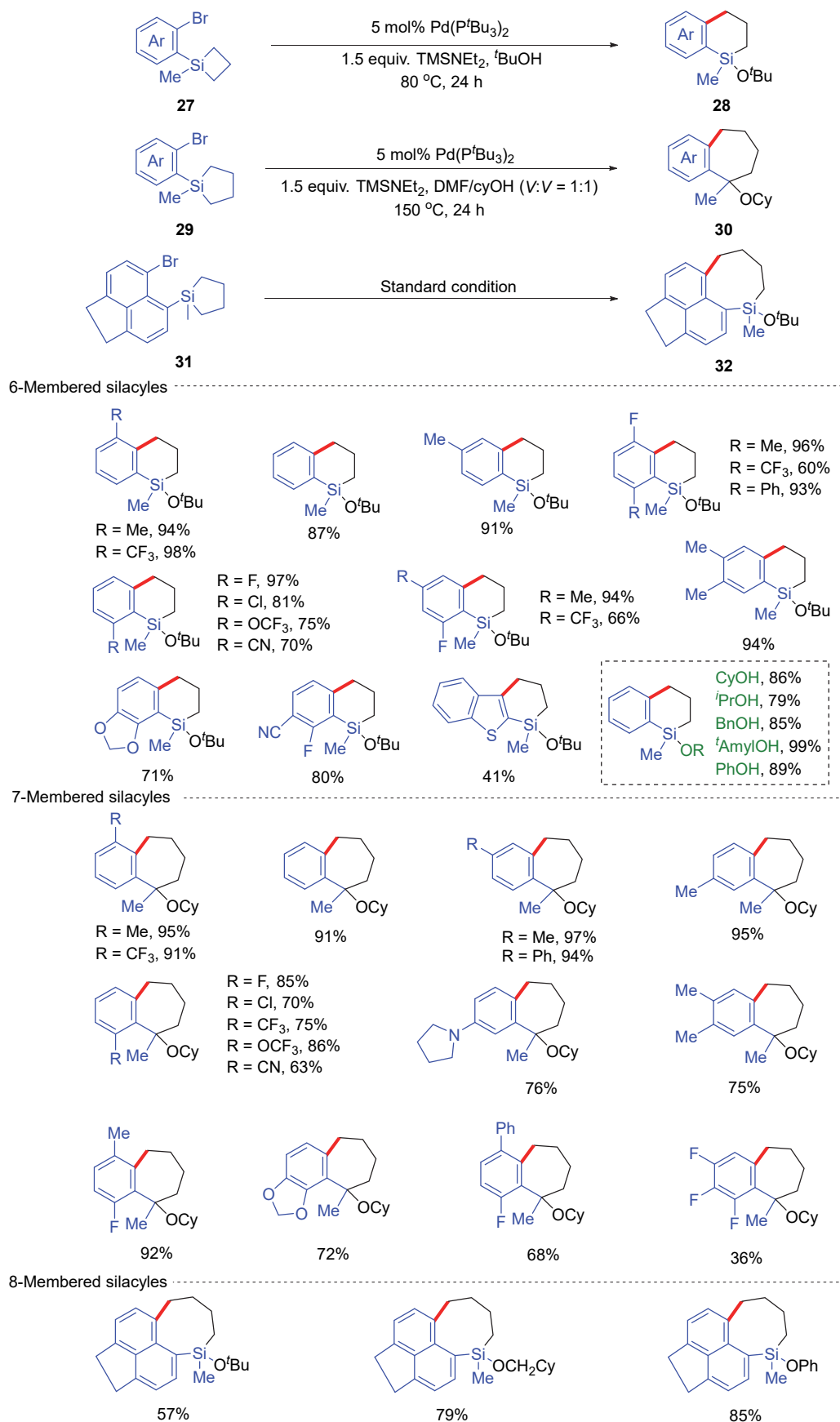
2020 年, 赵东兵等^[7]报道了一种四元和五元硅烷环在钯催化下开环再环化, 实现了一种独特的交叉偶联扩环反应(Scheme 5). 四元硅烷环 27、五元硅烷环 29 和 31 以醇作为亲核试剂和溶剂, 在钯催化下实现扩环反应, 能够很容易地合成具有不同官能团取代的六元硅烷环 28、七元硅烷环 30 和八元硅烷环 32. 反应通过不同的亲核试剂醇的作用来抑制反应过程中芳基卤化物与 O 或 N 的交叉偶联, 无论苯环的 3、4、5 或 6 位是电中性、富电子还是吸电子基团, 反应都能以良好的产率顺利得到相应产物. 该方法是制备作为在药物和天然产物中硅烷四氢萘和硅烷(苯并)辛烯的有效和通用的途径之一.

在之前的文献和对照实验的基础上, 作者提出了一种催化循环机理(Scheme 6). 该循环以 Pd^0 氧化加成到 27 或 29 的 C—Br 键上开始, 形成 Pd^{II} 中间体 33, 然后分子内催化得到中间体 34(路径 I). 配合物 34 在 ROH 和碱的存在下进一步进行分子间醚化, 以传递带有 Si—

OR 键的中间体 36, 然后经历还原消除形成产物 28 或 30, 同时再生 Pd^0 催化剂. 值得注意的是, 该反应存在一种替代途径, 在碱和 HOR 存在下 Pd^{II} 中间体 33 的 Br/OR 交换, 以提供 $\text{Ar-Pd}^{\text{II}}\text{-OR}$ 物种 35(路径 II), 随后 $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-OR}$ 键和 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-Si}$ 键之间协同 σ 键复分解, 也是生成中间体 36 可能的路径.

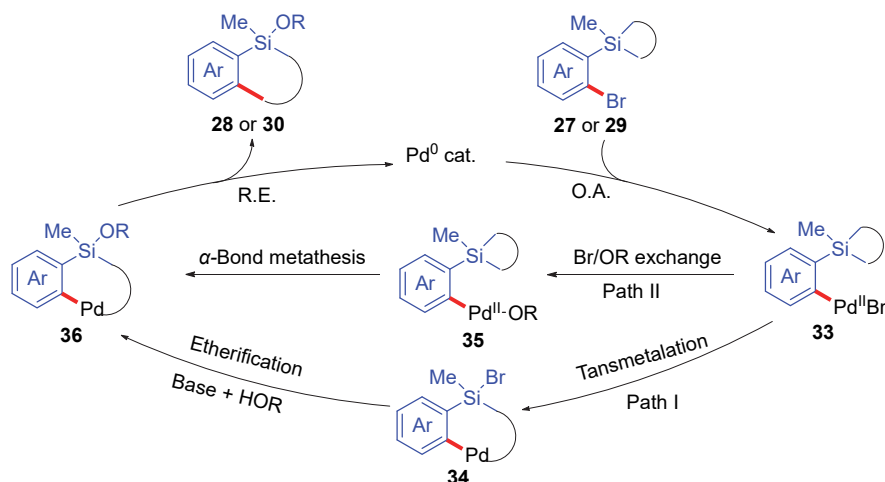
2020 年, 徐利文课题组^[8]开发了一种在缺电子的膦配体的控制下钯催化的环丙烯与苯并硅环丁烷双官能化反应(Scheme 7). 他们以苯并硅环丁烷 37 和环丙烯 38 为原料, 通过膦配体与钯控制至关重要的 Si—C 环丙烯的键断裂和随后的环加成生成目标硅环 39. 反应通过 Si— $\text{C}(\text{sp}^2)$ 键活化与 $\text{C}=\text{C}$ 键活化引发的环化序列协同作用, 形成新的 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^3)$ 和 $\text{Si-C}(\text{sp}^3)$ 键. 该反应具有温和的反应条件、良好的立体选择性和官能化前体的实用性, 是合成多取代官能化硅烷环一种有用且直接的策略.

通过控制实验, 作者提出路径 II 要比路径 I 更有利. 实验中向 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 和膦配体的混合物中加入 38, 在 δ 33.62 处出现了新的 ^{31}P NMR 峰, 证明了在这种情况下



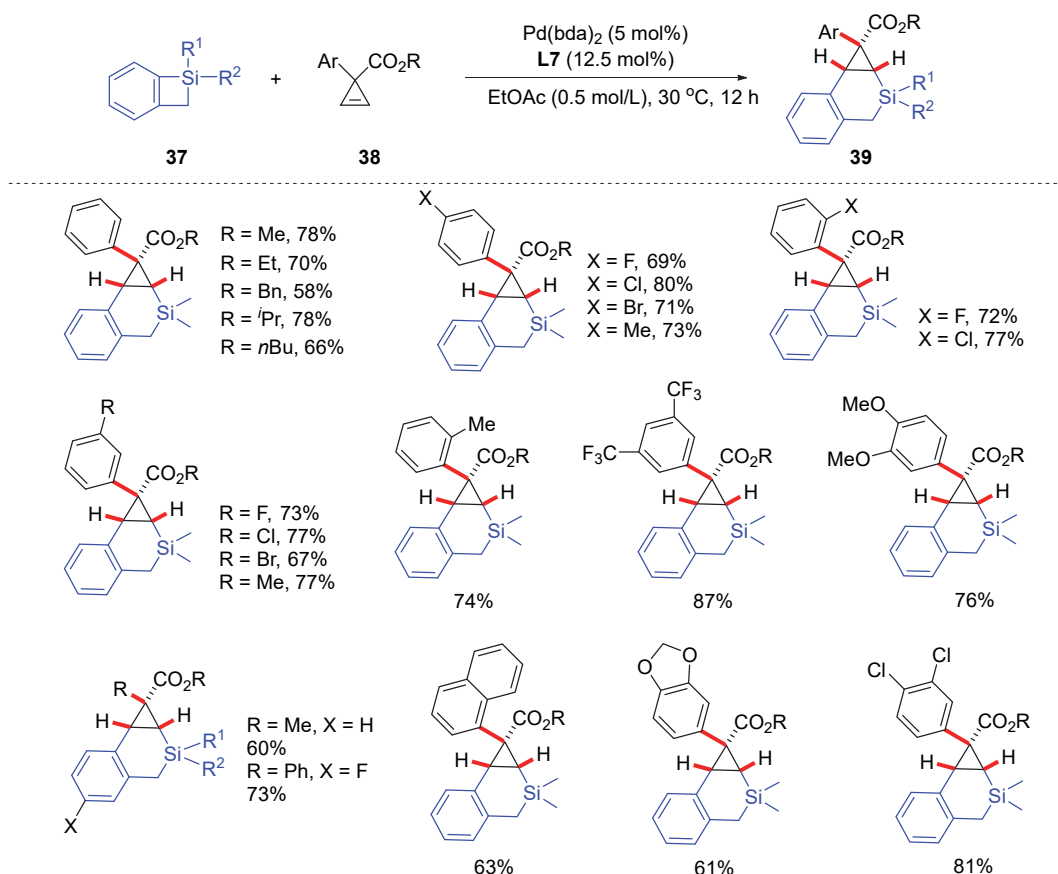
图式 5 钯催化的应变释放硅基交叉偶联环化反应

Scheme 5 Palladium catalyzed strain release silicon-based cross coupling cyclization reaction



图式 6 钯催化的应变释放硅基交叉偶联环化反应机理

Scheme 6 Palladium catalyzed strain release silicon based cross coupling cyclization reaction mechanism



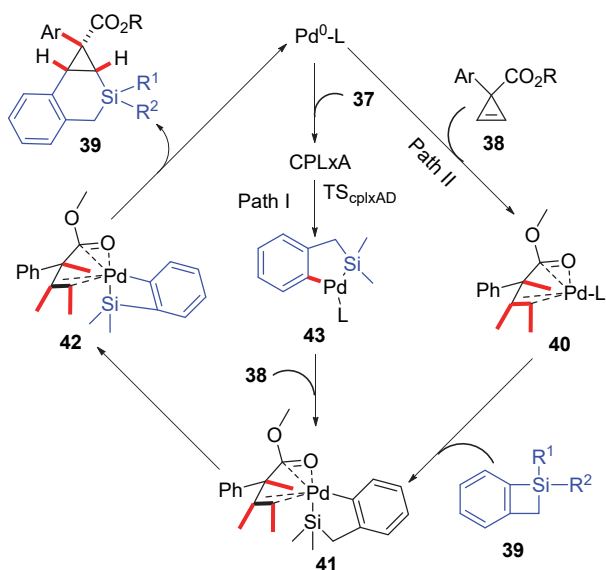
图式 7 钯催化环丙烯与苯甲硅烷环丁烷环化反应

Scheme 7 Palladium catalyzed annulation reaction of cyclopropenes with benzylsilane cyclobutanes

中间体 **40** 的存在。值得注意的是, 当反应进行 12 h 并完成 **48** 的消耗时, 中间体 **40** 消失, 中间体 **43** 转化为由两个分子 **37** 形成的二聚产物。这些实验结果表明, 所提出的途径 II 比途径 I 更有利 (Scheme 8)。

2021 年, 史壮志课题组^[9]开发了一种硅试剂 (ODCS), 用于通过双重 C—H 甲硅烷基化对(杂)芳烃进

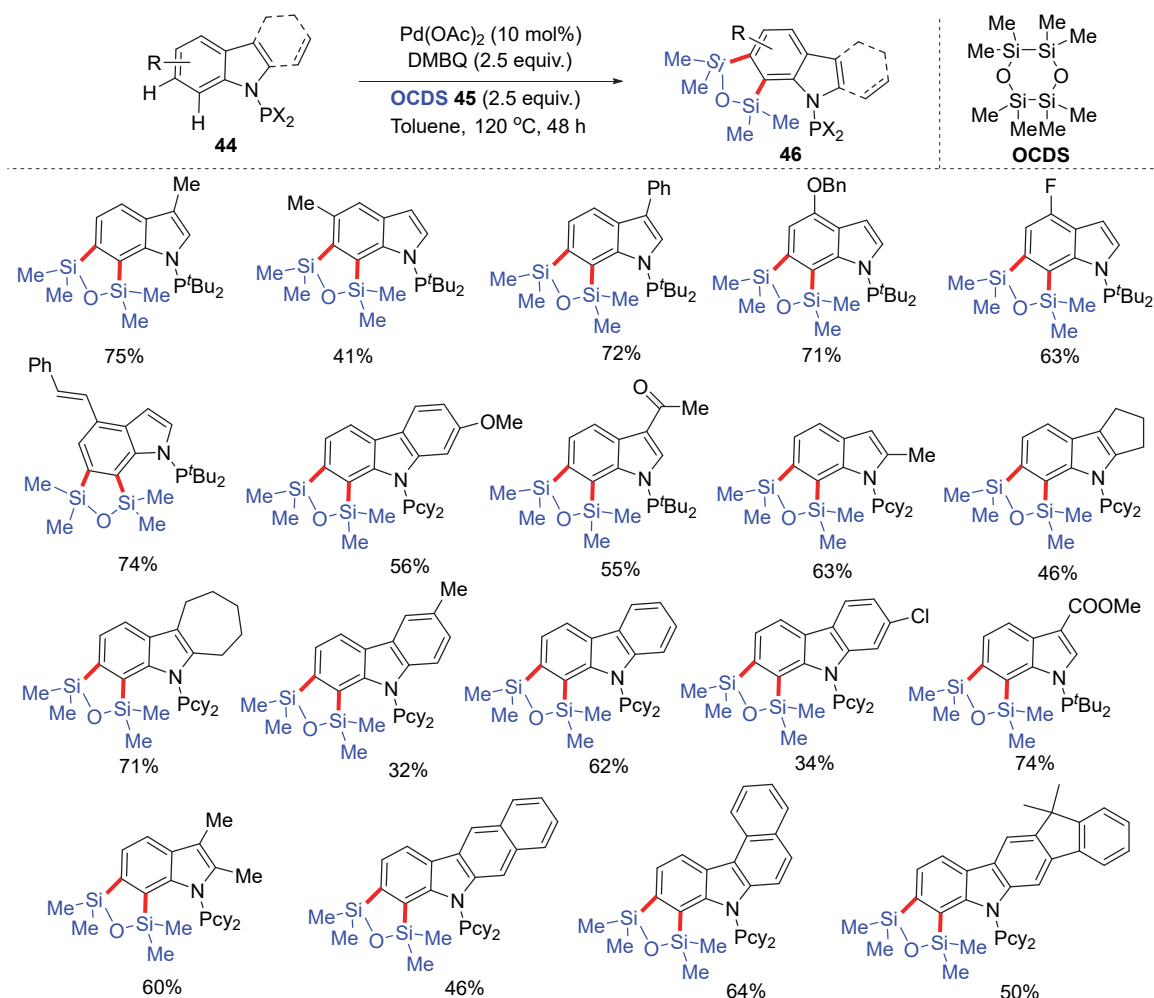
行硅烷环化 (Scheme 9)。反应以吡啶衍生物 **44** 为底物, Pd(OAc)₂ 作为催化剂和 DMBQ 作为氧化剂, ODCS **45** 作为硅源, 以较高产率获得硅烷环化产物 **46**。易制备的 ODCS 在钯催化剂的存在下, 能直接完成相关底物的甲硅烷基化形成苯并恶二硅氧烷化合物, 并且具有广泛的底物适应性, 对于吡啶、咪唑、叔胺和芳基卤化物等均



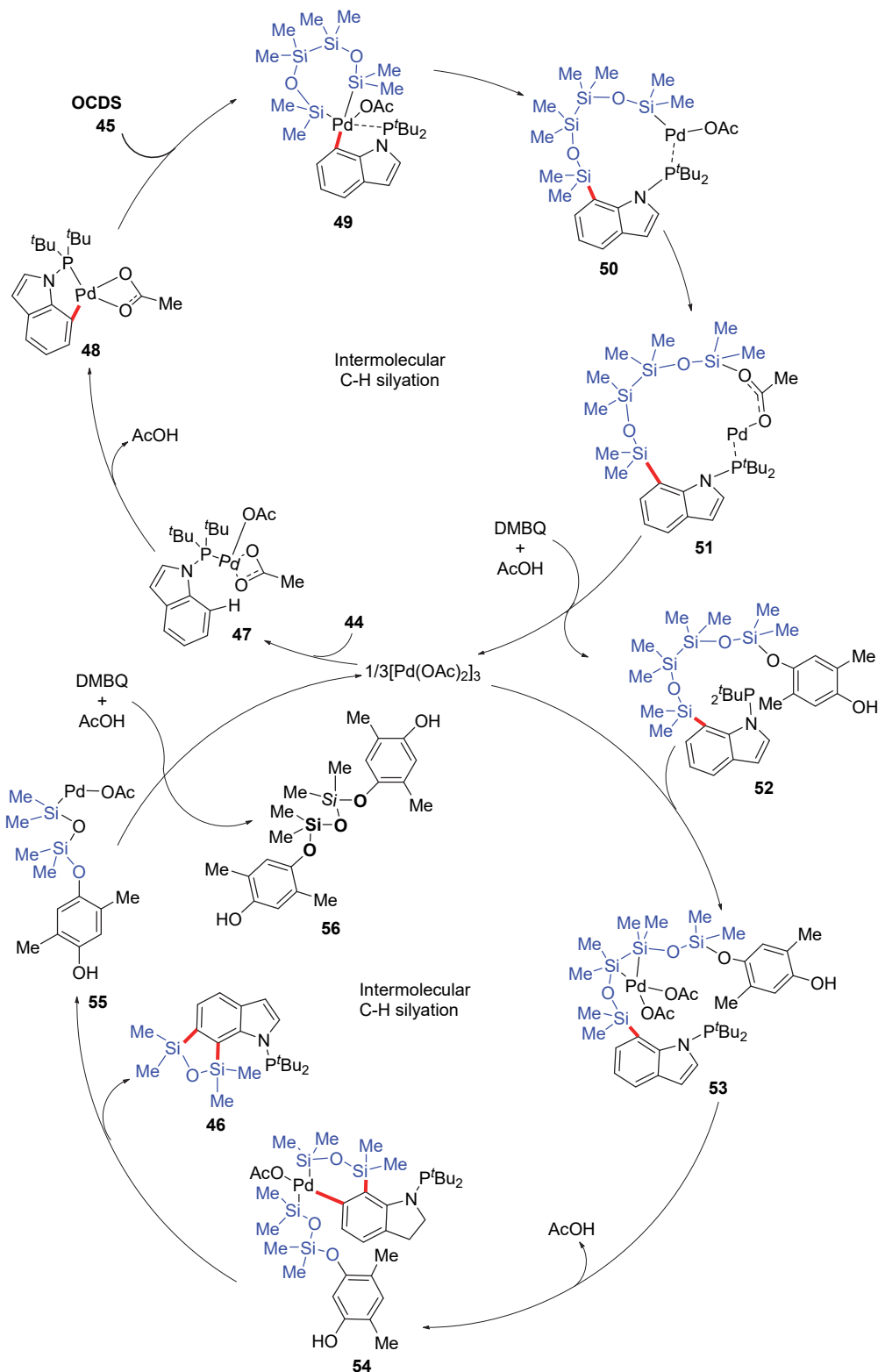
图式 8 钯催化环丙烯与苯甲硅烷环丁烷环化反应机理
Scheme 8 Mechanism of palladium catalyzed annulation of cyclopropenes with benzosilane cyclobutanes

能以中等至良好的产率得到相关产物。

作者通过一系列控制实验和密度泛函理论(DFT)计算,提出了这种双重 C—H 活化过程的优选途径 (Scheme 10). 最初,活性 Pd 催化剂与吡啶 44 结合产生 47,其优先将 44 的 C(7)位去质子化,通过协同金属化去质子途径形成 C—H 金属化钯环 48. 48 与 ODCS 试剂的氧化加成形成 7 元钯环 49. 随后经历还原消除在吡啶 C(7)位置形成第一个 C—Si 键,导致中间体 50 的形成. 中间体 50 容易进行进一步的还原消除,将与钯原子连接的硅转移到乙酰氧基的 O 上,形成十四元中间体 51 以释放环应变和张力. 在 DMBQ 和原位形成的 AcOH 存在的情况下,钯中心被氧化以再生 Pd 催化剂,并形成中间体 52,而将催化剂插入 Si—Si 键的替代途径则不太有利. 将 Pd 催化剂插入 52 的 Si—Si 键中需要较大的能量来形成中间体 53. 计算的能分布表明, Pd^{II} 物种向 52 的 Si—Si 键的氧化添加是整个反应途径中的速率决定步骤. C—H 金属化通过协同金属化去质子化进行,以



图式 9 钯催化(杂)芳烃与四硅烷的硅烷环化反应
Scheme 9 Palladium catalyzed silane annulation reaction of (hetero) aromatic hydrocarbons with tetrasilane



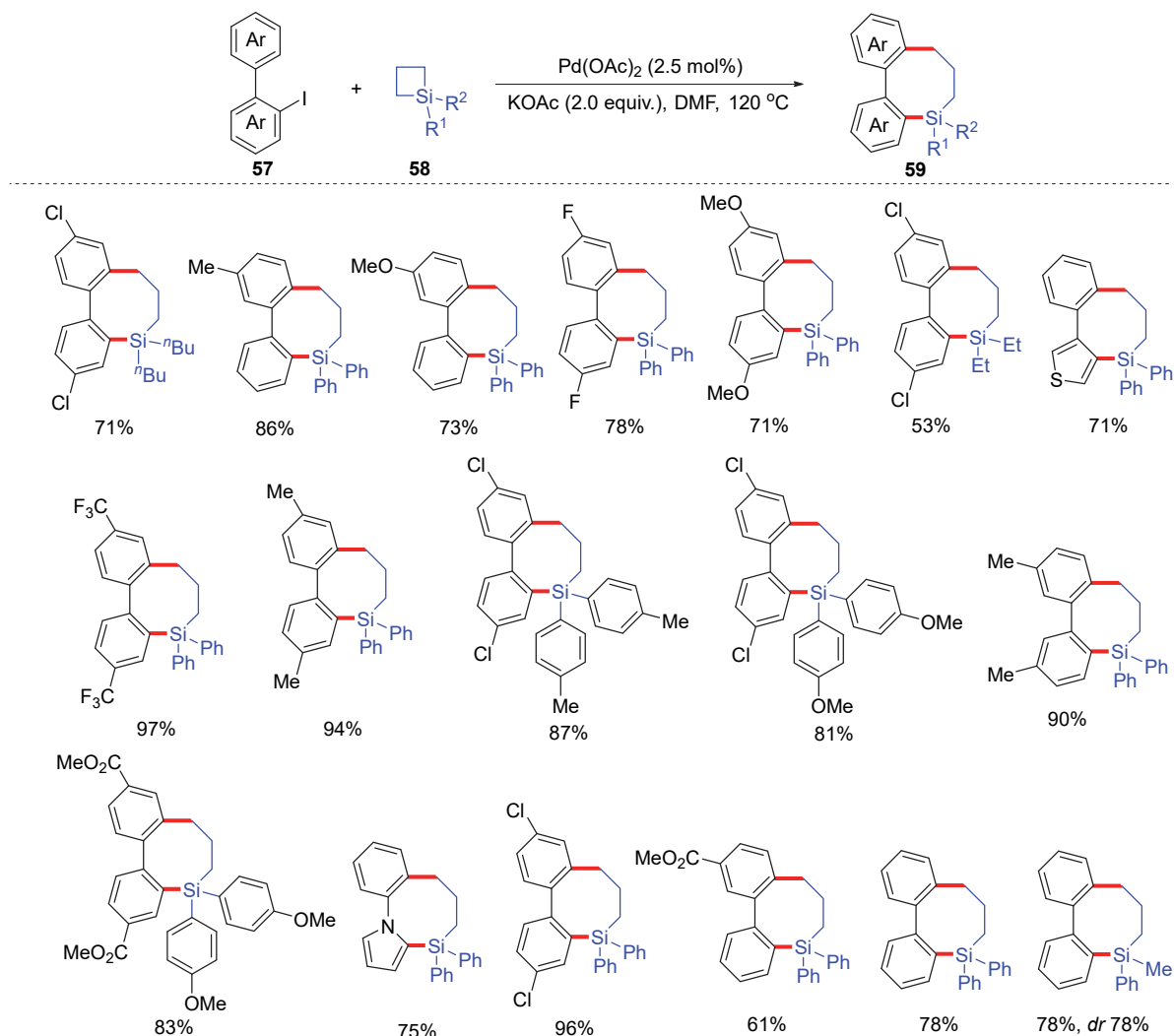
图式 10 钯催化(杂)芳烃与四硅烷的硅烷环化反应机理

Scheme 10 Mechanism of palladium catalyzed silane annulation reaction between heteroaromatic hydrocarbons and tetrasilane

形成中间体 **54**. 第二次还原消除导致所需产物 **46** 和 Pd 物种 **55** 的形成. 最后, 活性钯催化剂可以在 DMBQ 和原位生成的 AcOH 的存在下再生.

2021 年, 刘文博课题组^[10]报道了一种 Pd 催化的硅

烷环丁烷和 2-碘代联苯衍生物的[4+4]环化来构建八元硅烷环反应(Scheme 11). 反应以 2-碘代联苯衍生物 **57** 为底物, 硅环丁烷作为硅源 **58**, 通过[4+4]环化反应构建八元硅烷环 **59**. 电中性和富电子取代基的硅丁烷 **58**



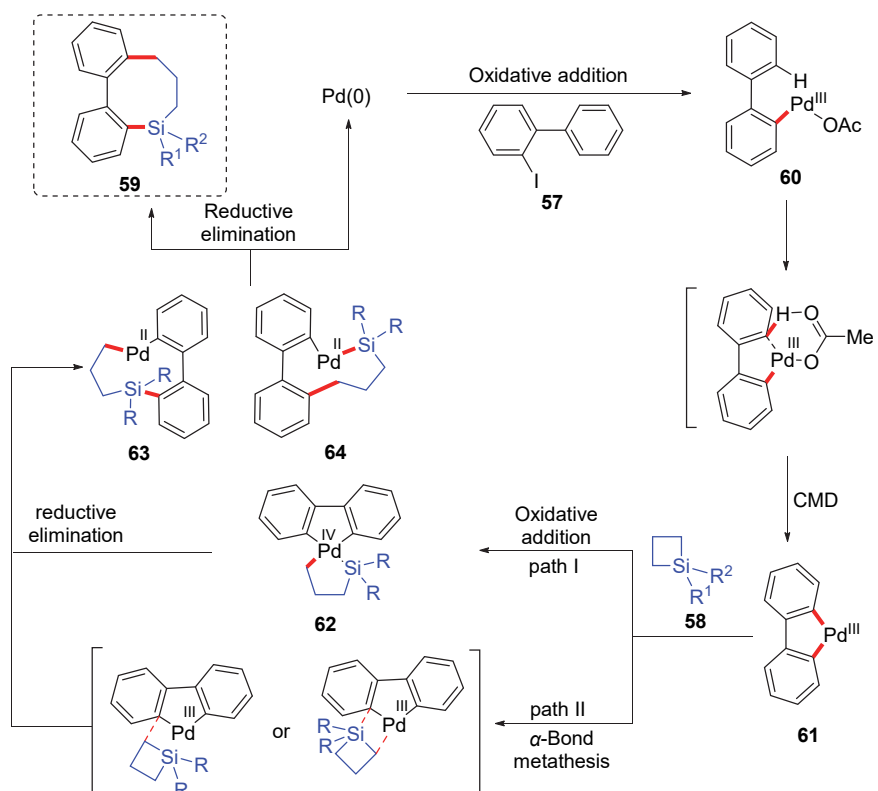
图式 11 钯催化 2-碘芳烃(4+4)环化为八元硅环

Scheme 11 Palladium catalyzed annulation of 2-iodoaromatic (4+4) to octamembered silicon rings

以优异的产率产生了相应的硅烷环产物, 其产率高于二烷基取代硅丁烷. 另外, 芳基碘化物底物也具有广泛的底物适用性, 对于杂环和不对称底物, 也能以非常高的产率得到相应产物.

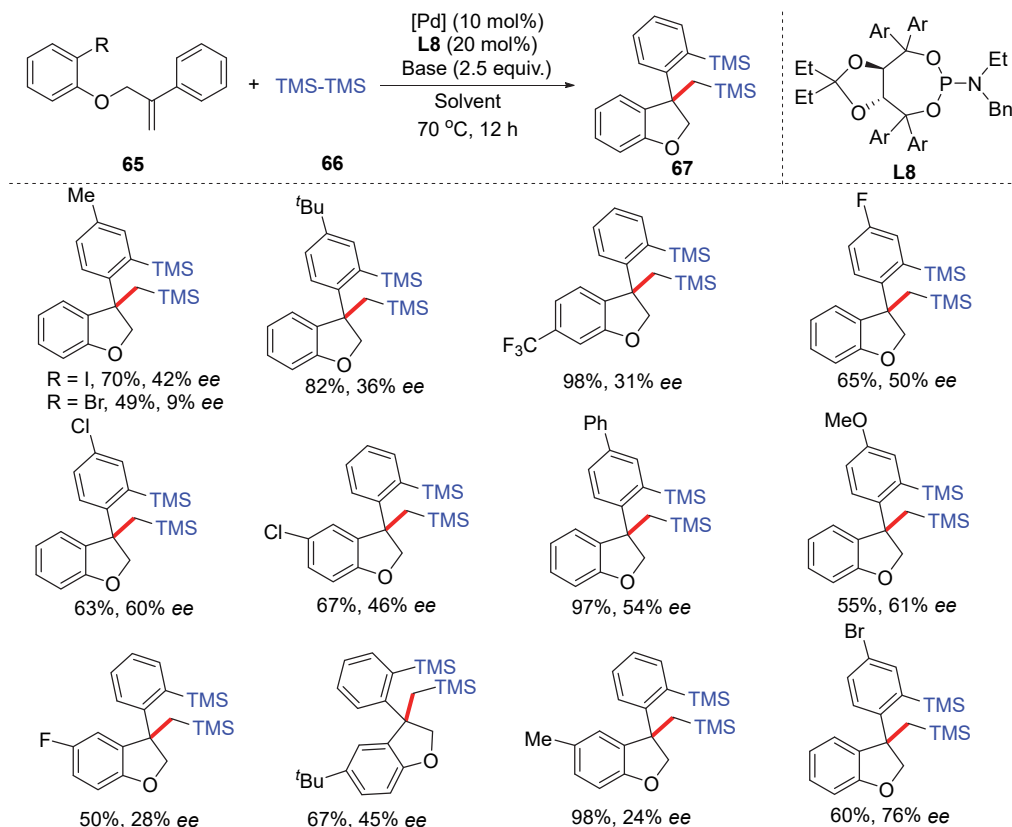
通过控制实验和相关文献报道, 作者提出了一种可能的反应机理(Scheme 12). 2-碘代联苯 **57** 和 Pd(0) 的氧化加成产生 Pd(II) 物种 **60**. 随后, 通过协同金属化-去质子化(CMD)机制形成五元钯环 **61**. 然后, 钯环 **61** 氧化插入硅环丁烷 **58** 中, 得到螺 Pd(IV) 物种 **62**. 通过 Pd—Si 键和 Pd—C 键的还原消除, 相应地形成两个可能的九元钯环 **63** 和 **64** (路径 I). 由于 C—Si 键的形成可以显著缓解钯中心的拥挤, 因此相应的还原消除得到 **63** 是有利的. 最后, **63** 或 **64** 还原消除并释放八元硅烷环 **59** 和活性 Pd(0) 继续催化循环. 然而作者认为, 反应也可能通过路径 II, 硅烷环丁烷 **58** 和钯环 **61** 之间的直接 σ 键复分解来完成的.

2021 年, 徐利文课题组^[11]报道了钯催化含苯乙烯片段的醚系碘化芳基通过 Heck/C—H 活化序列进行非对称烯炔双官能团化(Scheme 13). 以烯炔系链碘化芳基 **65** 为底物, 双 TMS **66** 作为硅源测试了一系列 2,2-二烷基- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四芳基-1,3-二氧戊环-4,5-二甲醇(TAD-DOL)衍生的膦配体, Ar-BINMOL-Phos (**L8**)能够得到产率高、对映选择性中等的二苯基化 2,3-二氢苯并呋喃衍生物 **67**. 配体筛选结果表明在手性 TADDOL 基磷酰胺配体上的取代基对该反应中二苯乙烯化产物的对映选择性构建的重要性. 底物醚系碘化芳基中的碘换成溴, 虽然具有良好的产率, 但是对映选择性低. 带有卤原子的底物也可以耐受, 产率适中, 而对映选择性按 $F < Cl < Br$ 的顺序增加. 替换芳基卤化物苯环上的取代基, 反应进行得很好, 并以中等至良好的收率提供所需的产物 **67**.



图式 12 钯催化 2-碘芳烃[4+4]环化为八元硅环机理

Scheme 12 Palladium catalyzed cyclization mechanism of 2-iodoaromatic [4+4] to octamembered silicon rings



图式 13 钯催化的不对称二硅烷化反应

Scheme 13 Palladium catalyzed asymmetric silylation reaction

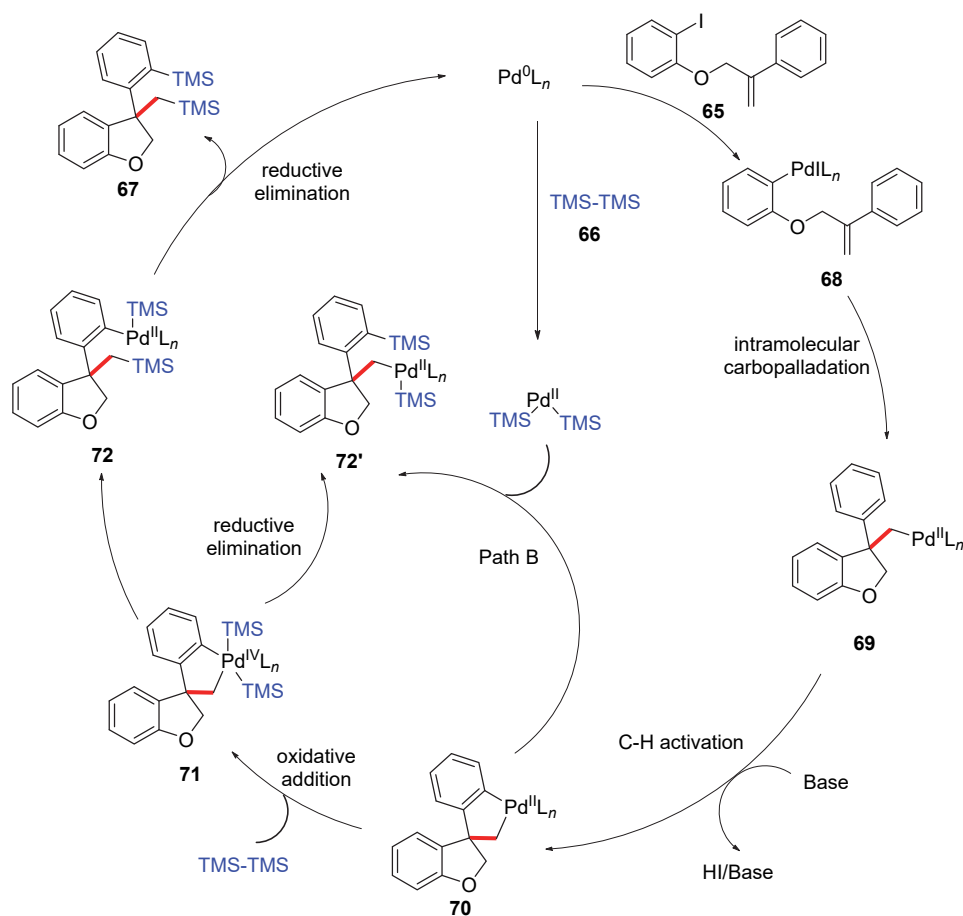
根据以往对机理的推理和研究, Xue 等^[11]提出了一种可能的反应机理(Scheme 14). 螺环钯环戊烷中间体 **70** 的形成首先是在芳基碘化物的 C—X 键上氧化加成 Pd(0), 再进行分子内碳化反应生成烷基钯(II)中间体 **69**. 然后通过 C—H 活化步骤生成螺环钯环戊烷中间体 **70**, 并配以手性配体形成季碳手性. 然而, 与中间体 **69** 相比, 螺环中间体 **70** 的转化更具有挑战性. 因为必须挑选出合适的配体, 配体能够诱导生成中间体 **69**, 并且能够以较高的对映选择性转化为中间体 **70**. 目前, TAD-DOL 衍生的磷酸胺配体 **L8** 是获得手性二苯乙炔化环产物的最佳配体.

2021 年, 杨源等^[12]开发了一种容易制备的二硅烷 $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2$ (O^nBu) 作为硅烷化试剂, 通过 Brook- 和 retro-Brook 型重排合成不同的硅烷环(Scheme 15). 从一个反应中发生两个不同的甲硅烷基基团的迁移为出发点, 在 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 的催化下合成硅螺环 **75**. 该方案能够通过 Si—Si、Si—C 和 Si—O 键的裂解, 将亚甲硅烷基掺入丙烯酸酯 **73** 中. 氮原子上的不同取代基, 甲基或乙基取代的丙烯酸酯是有效的反应底物, 遗憾的是具有强吸

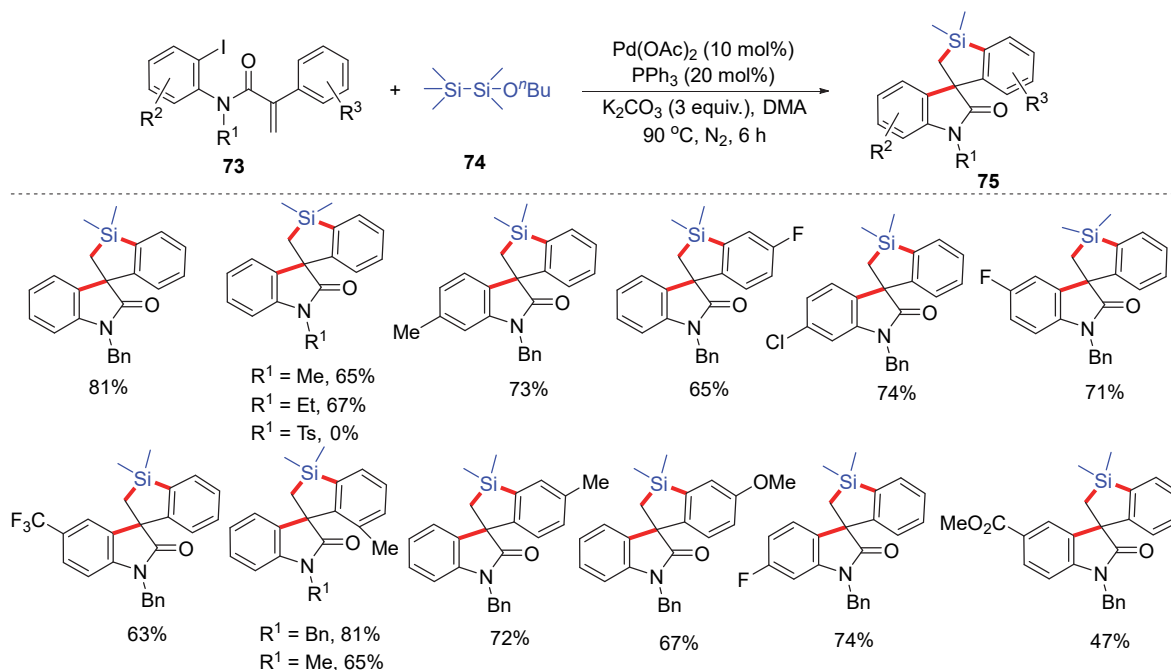
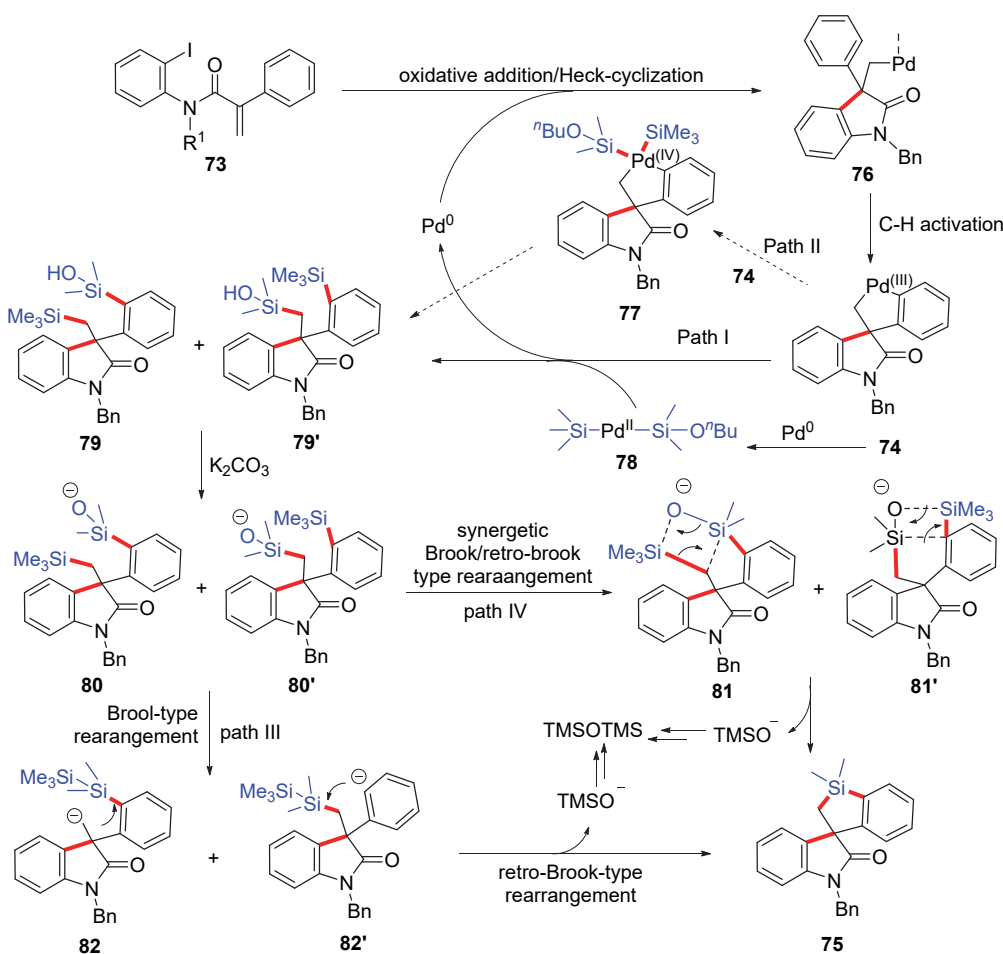
电子 Ts 基团的丙烯酸酯在标准条件下不能得到目标产物. 苯环上的官能团, 包括给电子基团、可修饰的卤素基团, 甚至强吸电子基团, 都具有良好的耐受性. 此外, 2-苯基烯烃上的各种取代基进一步增加了反应适用性.

基于机理实验的结果以及已报道的工作, 作者提出了合成硅烷环的可能机理(Scheme 16). 最初, 丙烯酸酯 **73** 与 Pd(0) 氧化加成, 然后分子内 Heck 环化, 形成中间体 **76**, 随后通过 C—H 活化得到螺环钯环 **77**. 接下来, 螺环钯环 **77** 产生二硅烷化产物 **79/79'**, 并通过与二硅烷 **74** 产生的中间体 **78** 经过顺序转移、还原消除和进一步水解再生 Pd(0)(路径 I). **79** 和 **79'** 随后进行协同的 Brook/retro-Brook 型重排, 得到 **82** 和三甲基甲硅烷氧基阴离子 **81/81'**, 该阴离子可转化为 TMSOTMS(路径 IV). 值得注意的是, 通过螺钯环 **77** 与二硅烷 **74** 的直接氧化加成合成二硅烷化产物 **79/79'** 的另一种可能途径被作者通过实验结果所排除(路径 II).

2021 年, 赵东兵课题组^[13]开发了第一个涉及钯催化的硅基 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—C}(\text{sp}^3)$ 交叉偶联的分子间硅烷环化策略(Scheme 17). 反应以 2-碘苯酚 **83** 为底物, 在 Pd 的催

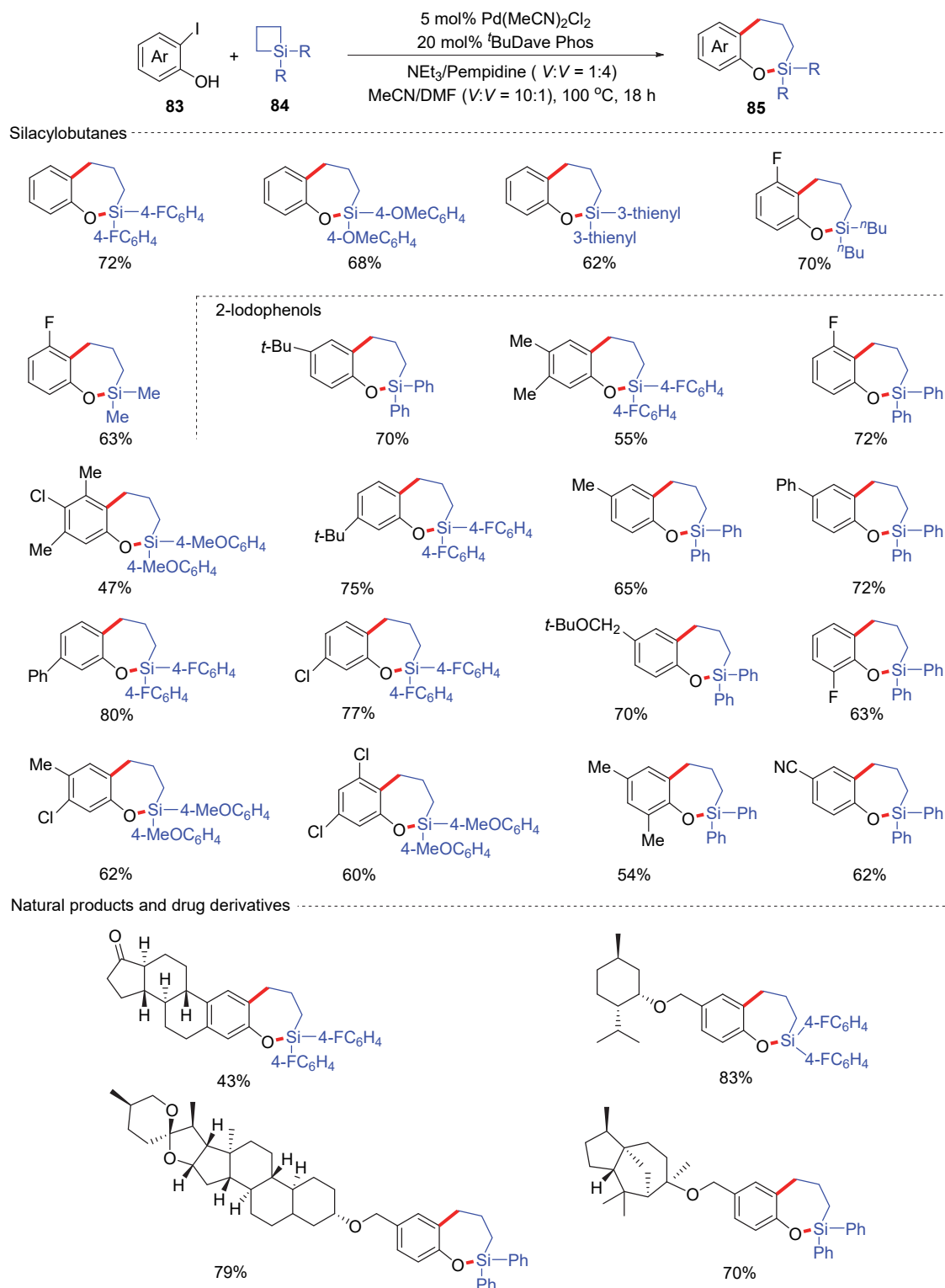


图式 14 钯催化的不对称二硅烷化反应
Scheme 14 Palladium catalyzed asymmetric silylation reaction

图式 15 $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2(\text{O}^n\text{Bu})$ 硅烷试剂用于重排反应合成不同的硅烷环Scheme 15 $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2(\text{O}^n\text{Bu})$ silane reagent used for rearrangement reaction to synthesize different silane rings图式 16 $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2(\text{O}^n\text{Bu})$ 硅烷试剂用于重排反应合成不同的硅烷环Scheme 16 $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2(\text{O}^n\text{Bu})$ silane reagent used for rearrangement reaction to synthesize different silane rings

化下与硅环丁烷 (SCB) **84** 发生 Hiyama-Denmark $C(sp^2)-C(sp^3)$ 交叉偶联形成七元硅环 **85**. 这为制备硅烷-苯并氧杂环丙烷提供了一种简单且与以往策略不同的方法. 此外, 使用一系列在硅上具有不同芳基和烷基取代基的硅环丁烷作为底物, 能够有效地生成相应的硅

环. 单取代的 2-碘苯酚, 在对位、间位和邻位具有不同电子性质的不同官能团的底物, 在反应中都能很好地进行反应, 带有两个或三个取代基的 2-碘酚也是该反应的合适底物, 以较高的产率提供硅环化产物.



图式 17 钯催化的分子间硅基 $C(sp^2)-C(sp^3)$ 交叉偶联硅烷环化反应

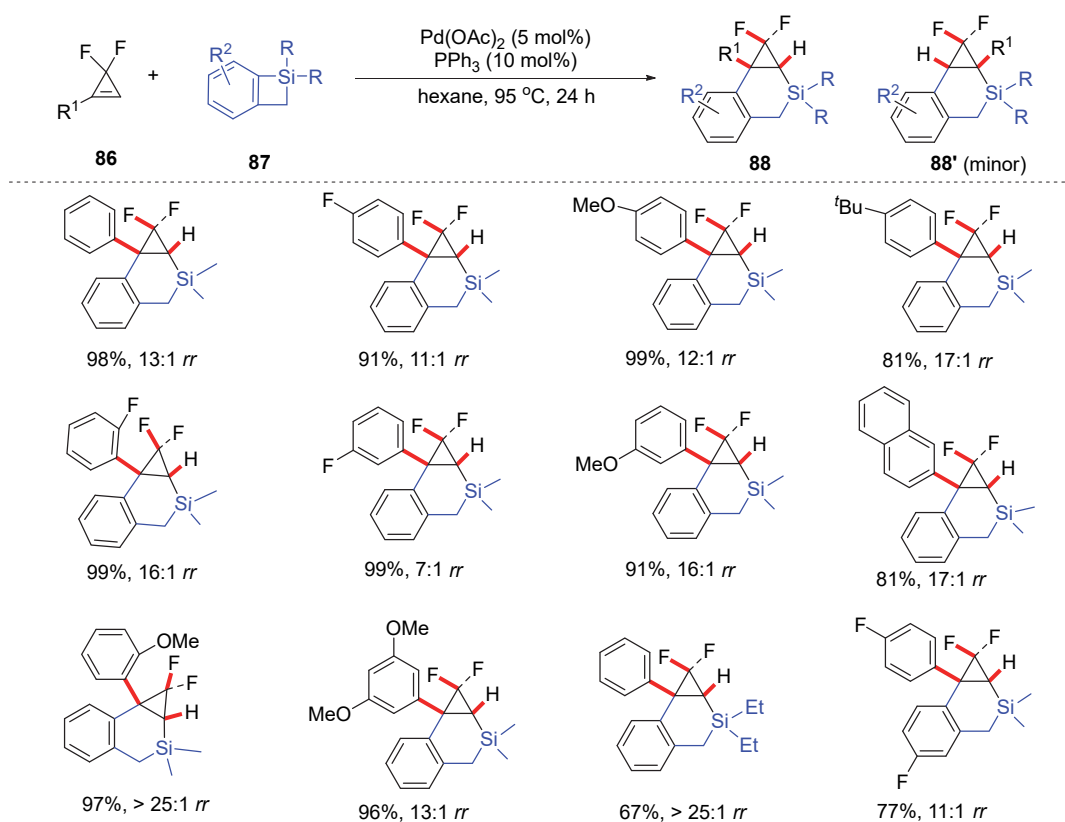
Scheme 17 Palladium catalyzed intermolecular silyl $C(sp^2)-C(sp^3)$ cross coupling silylative annulation reaction

2022 年, 徐利文课题组^[14]报道了通过捕获原位形成的甲硅烷基金属中间体, 通过钯或铜催化实现了不对称二氟环丙烯的高度区域选择性的硅-碳键形成甲硅烷基化(Scheme 18). 该工作测试了各种膦配体对苯并硅烷环丁烯 **87** 通过环化过程对钯催化不对称二氟环丙烯 **86** 官能化的影响, 三苯基膦作为最出色的膦配体脱颖而出. 除了底物 **86** 外, 1,2 取代和不对称的二甲基二氟环丙烯的其他底物可以作为合成多取代硅烷二氟双环庚烷的有效底物. 此外, 作者还检查了其他没有氟取代基的普通环丙烯在该反应中的反应性, 发现在最佳反应条件下, 它们在捕获甲硅烷基金属物种方面几乎没有表现出活性. 这些实验结果表明, 二氟对改善二氟环丙烯的反应性的显著作用在与苯甲硅烷环丁烯的环化中起着至关重要的作用. 二氟环丙烯苯环对位上的给电子和吸电子取代基, 甚至一些特殊的取代基和官能团都能表现出良好的反应性和区域选择性.

2023 年, 杨源等^[15]开发了一种易于获得的硅试剂八甲基-1,4-二氧环己硅烷 **79**, 用于通过时间控制钯催化级联 C—H 硅环化反应合成硅环(Scheme 19). 该方案能够通过时间快速和选择性地由丙烯酰胺转化为具有不同环尺寸的螺硅环. 作者以丙烯酰胺 **89** 为底物, 八甲基-1,4-二氧环己硅烷 **90** 为硅源, 通过将反应时间控制

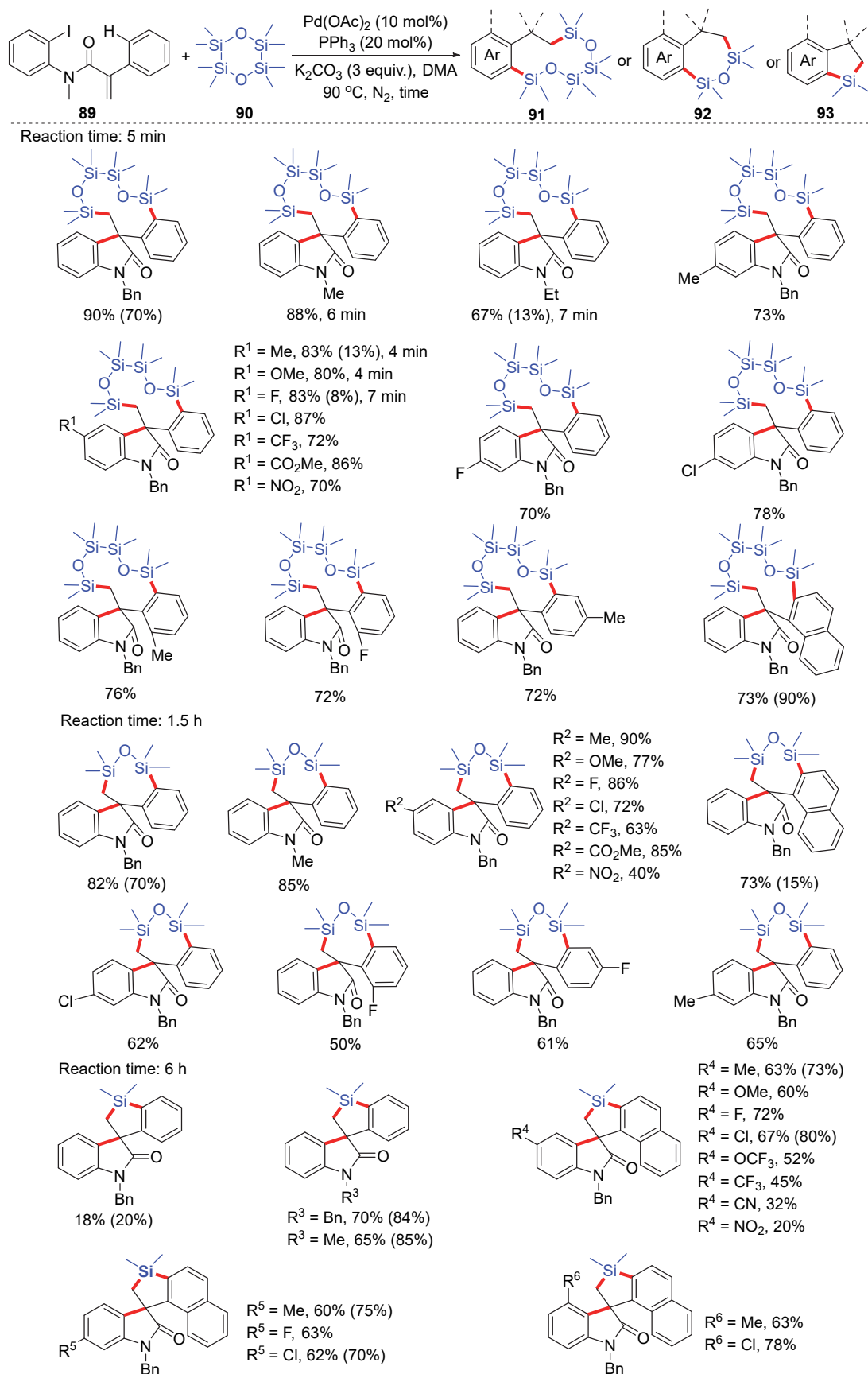
为 5 min、1.5 h 和 6.0 h, 分别以 74%、69%和 16%的产率获得十元硅烷环 **91**、七元硅烷环 **92** 和五元硅烷环 **93**. 芳香环上的给电子基和强吸电子基对反应没有影响, 并且对于烯炔, 邻位或对位的取代基都可以正常反应.

根据实验结果和文献报道, 作者提出了合成机理. 如 Scheme 20 所示. 丙烯酰胺 **89** 氧化加成到 Pd(0)上, 然后分子内碳钯化形成 σ -烷基钯物种 **94**. 接下来, 中间体 **94** 经过 C—H 活化生成螺钯环 **95**, 其通过两种可能的途径提供中间体 **97** 或 **97'**, 包括氧化加成/还原性消除(路径 a)和跨催化/还原性去除(路径 b). 紧接着, 中间体 **97** 或 **97'** 的还原消除产生 Pd(0)和十元苯并二氧基酯-四硅烷 **91**. 在碱 K_2CO_3 的帮助下, 十元硅烷环 **91** 通过第一次环收缩迅速转化为七元苯并恶二硅氧烷 **92** 和中间体 **98**, 第一次环收缩涉及两个 Si—O 键的断裂和一个 Si—O 键的形成. 同时, 中间体 **97** 的二聚作用提供了 ODCS, 其进一步转化为环硅氧烷 **99**~**101**. 最后, 苯并恶二硅氧烷 **4** 的第二环收缩, 伴随着 Si—O/Si—C 键的断裂和一个 Si—C 键的形成, 得到苯并恶唑 **93** 和中间体 **102**, 后者通过聚合生成环硅氧烷 **99**~**101**. 此外, 不能排除在 **91** 到 **92** 到 **93** 的转化中涉及另一个 Si—O 键断裂的替代途径.



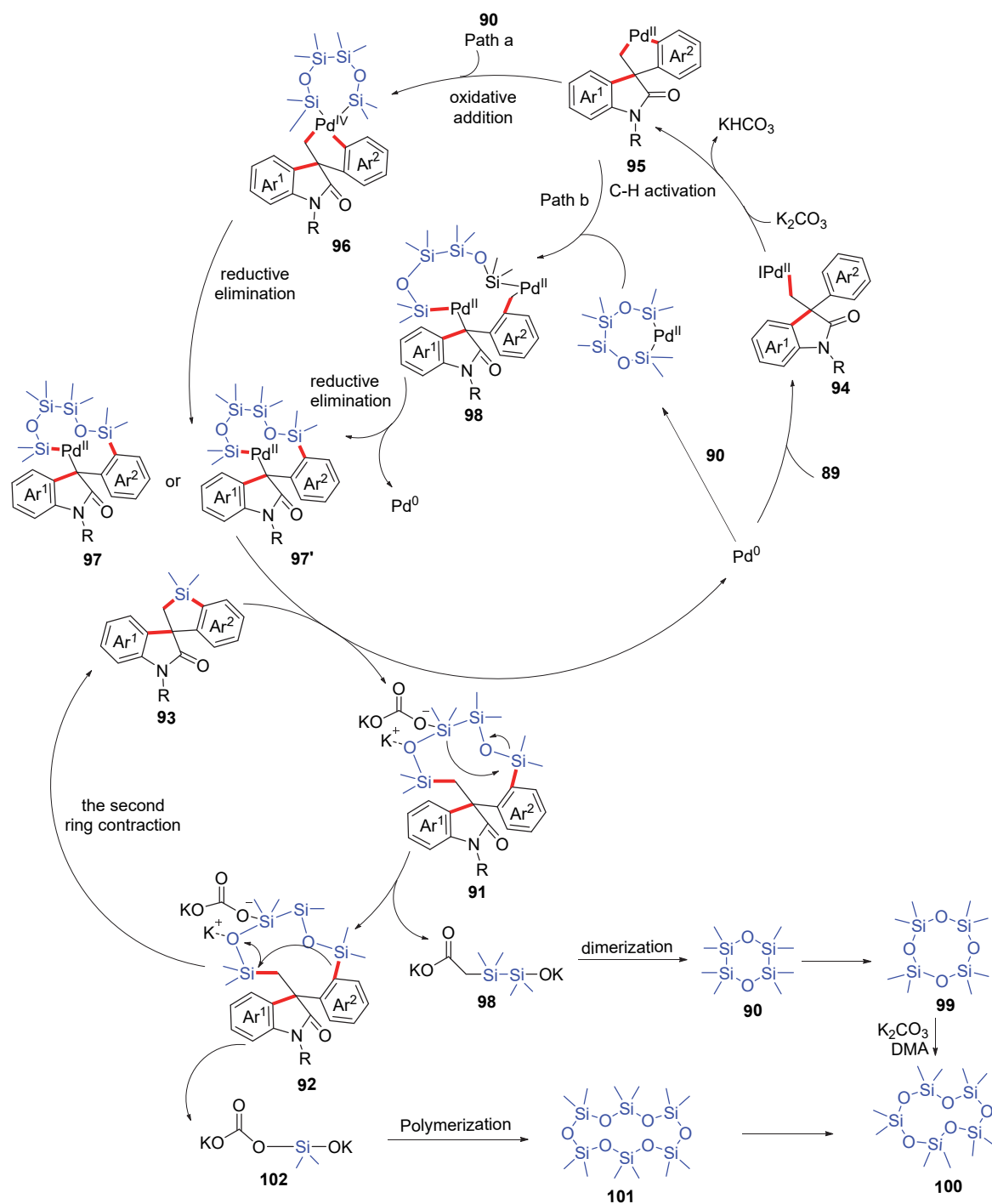
图式 18 钯催化不对称二氟环丙烯的甲硅烷基化

Scheme 18 Palladium catalyzed asymmetric methylsilylation of difluorocyclopropenes



图式 19 时间控制的钯催化级联 C—H 硅烷环化合成硅烷环反应

Scheme 19 Time controlled palladium catalyzed cascade C—H silylative annulation to synthesize silane ring reaction



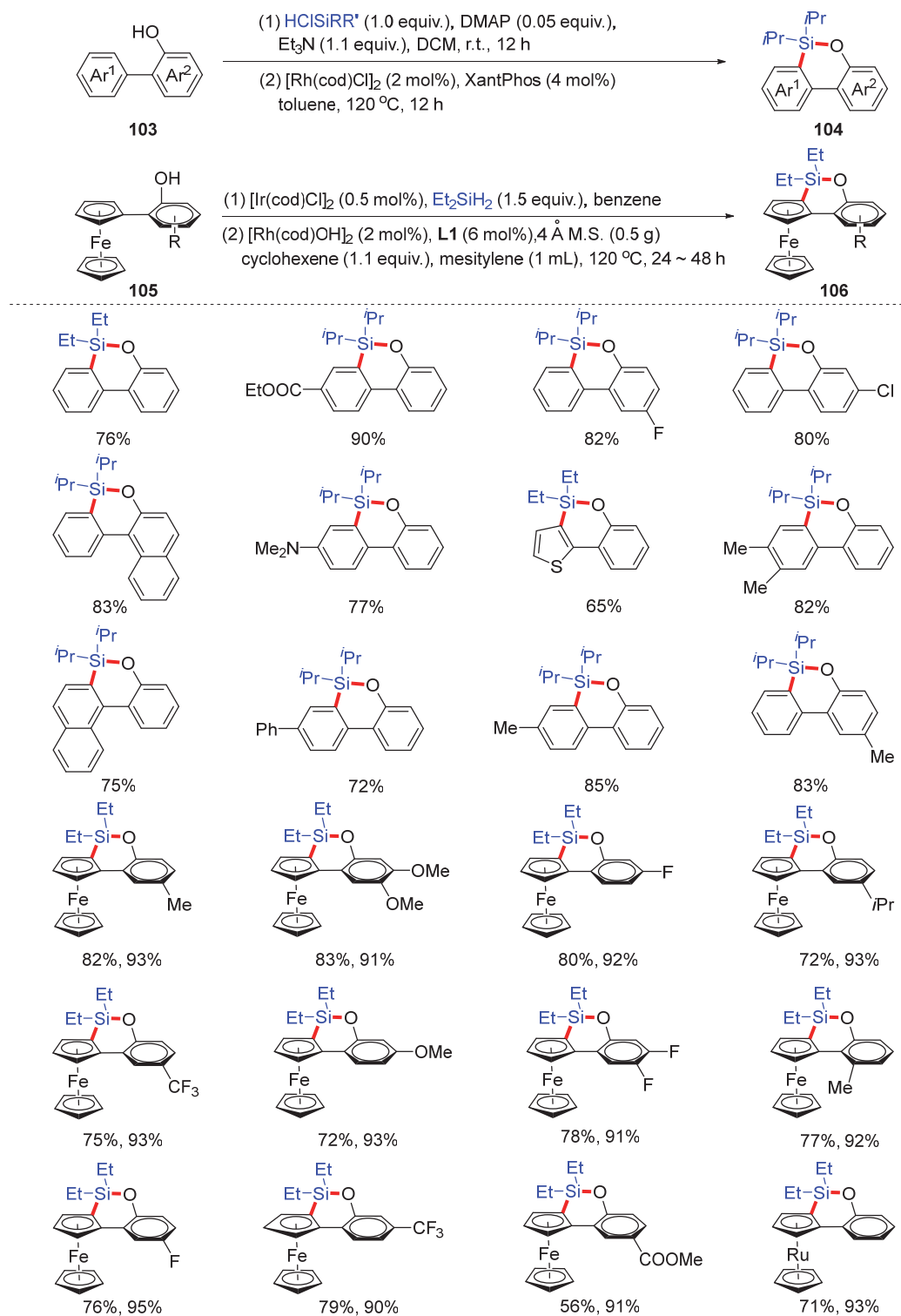
图式 20 钯催化级联 C—H 硅烷环化合成硅烷环反应机理

Scheme 20 Mechanism of palladium catalyzed cascade C—H silylative annulation to synthesize silane rings

1.2 Rh 催化

2018 年, 赵东兵等^[16]成功开发了一种 Rh^I 催化的脱氢硅基化方法(Scheme 21). 它是一种高效的催化方法, 从简单的 2-芳基苯酚 **103** 成功地获得了不同的二苯并恶硅烷 **104**. 此外, 通过 2-二茂铁基取代的酚醛硅基醚 **105** 的不对称脱氢 C—H 硅基化反应, 合成了具有六元硅环

的富对映平面手性二茂铁 **106**. 该反应的反应性仅随取代基的空间和电子性质略有变化, 苯环在任何位置带有电子中性基团、富电子基团或吸电子基团时, 反应都能在标准条件下顺利进行. 芳环上带有各种取代基的底物在该反应条件下也可以得到相应产物, 此外, 除了简单的二苯并恶硅烷外, 该方法还可获得杂芳族产物.



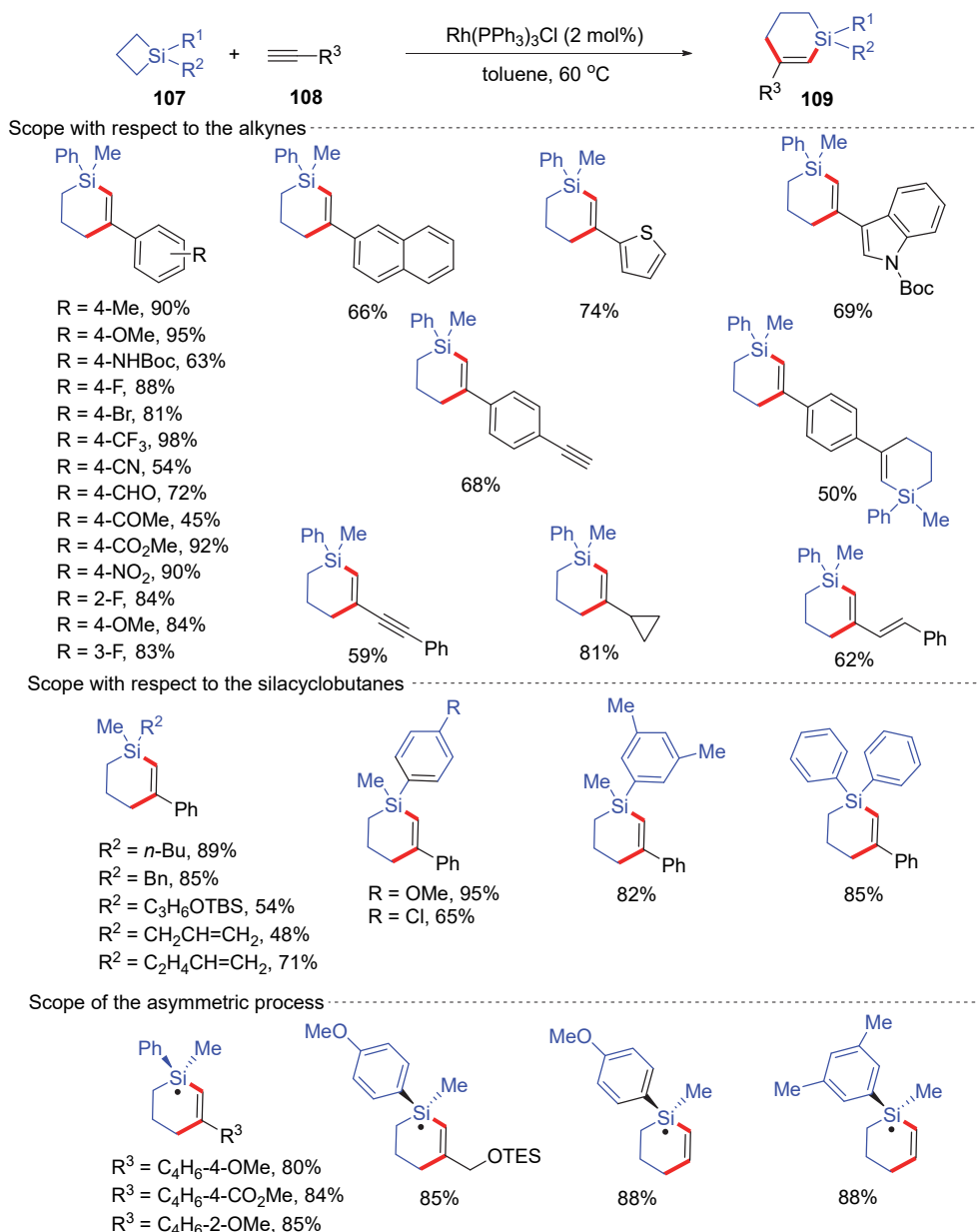
图式 21 铑催化的 2-芳基苯酚衍生的六元硅环化

Scheme 21 Rhodium catalyzed annulation of 2-arylphenol derived hexagonal silicons

2019 年, 宋振雷等^[17]报道了一种铑催化的硅环丁烷(SCB) **107** 与未活化的炔烃 **108** 的反应(Scheme 22). 该反应以高选择性、高产率生成硅环己烯 **109**. 反应使用新合成的手性磷腈配体, 在立体硅中心也获得了良好的对映选择性. 芳基炔烃反应良好, 其中苯环的 4 位无

论是给电子或吸电子基团取代, 都能以高产率得到环化产物, 且改变苯环取代的位置并没有降低产率. 该反应被证明不适合以空间大的炔烃为底物, 但适用于官能化的烷基炔烃, 因为庞大基团的空间位阻会抑制反应.

通过对照实验结果表明, 作者认为该反应可能通过



图式 22 铑催化硅环丁烷(SCB)与未活化炔烃的环化反应

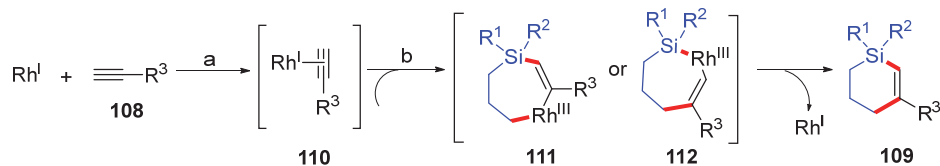
Scheme 22 Rhodium catalyzed annulation reaction of silacyclobutane (SCB) with unactivated alkynes

类似于 Shintani 和 Hayashi 模型的机制进行,并提出了如 Scheme 23 路径. Rh 与炔烃 **108** 的配位促进了与 SCB 的跨催化作用,得到 Rh 硅烷环庚烯 **111**. **111** 优先进行 β -氢化物的还原消除得到 **112**. 由于作者没有观察到副产物,因此不能进行 β -氢化物消除的 Rh-硅环庚烯 **112** 的形成也是可能的.

2020 年,徐利文课题组^[18]报道了一个高度对映选择性铑催化的硅系双炔的氢化硅烷化反应,以获得高对映选择性的硅手性中心硅烷(Scheme 24). 方案以硅系双炔 **113** 为底物,在对[Rh(cod)Cl]₂催化的分子内硅氢化反应中各种膦配体进行了测试,大多数的膦配体都能以

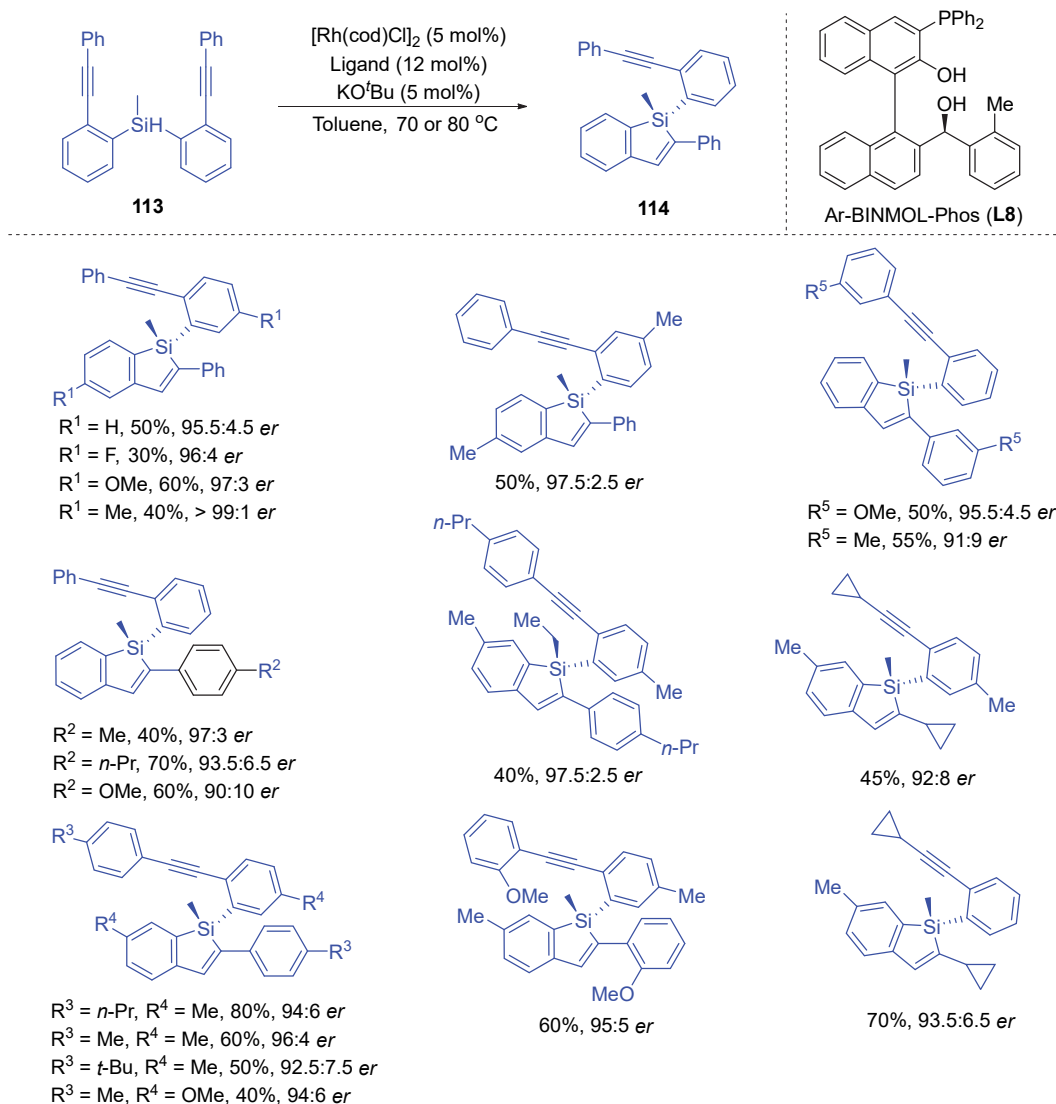
中等产率得到目标产物 **114**, Ar-BINMOL-Phos (**L8**)能够以非常高的对映性获得产物 **114**. 方案在钾辅助的铑催化的硅氢化反应在面对具有电子中性、吸电子或供电子基团的底物上都能很好地进行,对硅中心立体化学的影响很小. 换成小环或者杂环取代双炔,反应也能很好地进行,此外,邻位取代基并没有阻断分子内硅氢化反应. 该方案操作简单,具有 100%的原子经济性、良好的官能团耐受性和高对映选择性(高达>99:1 *er*).

2021 年,徐利文等^[19]报道了一种高效地催化非对映选择性合成螺融合琥珀酰亚胺和吡唑酮衍生物的方法(Scheme 25). 该方法使用(EtO)₃SiH **116**辅助铑催化剂



图式 23 铑催化硅环丁烷(SCB)与未活化炔烃的环化反应机理

Scheme 23 Mechanism of rhodium catalyzed cyclization reaction of silicocyclobutane (SCB) with unactivated alkynes

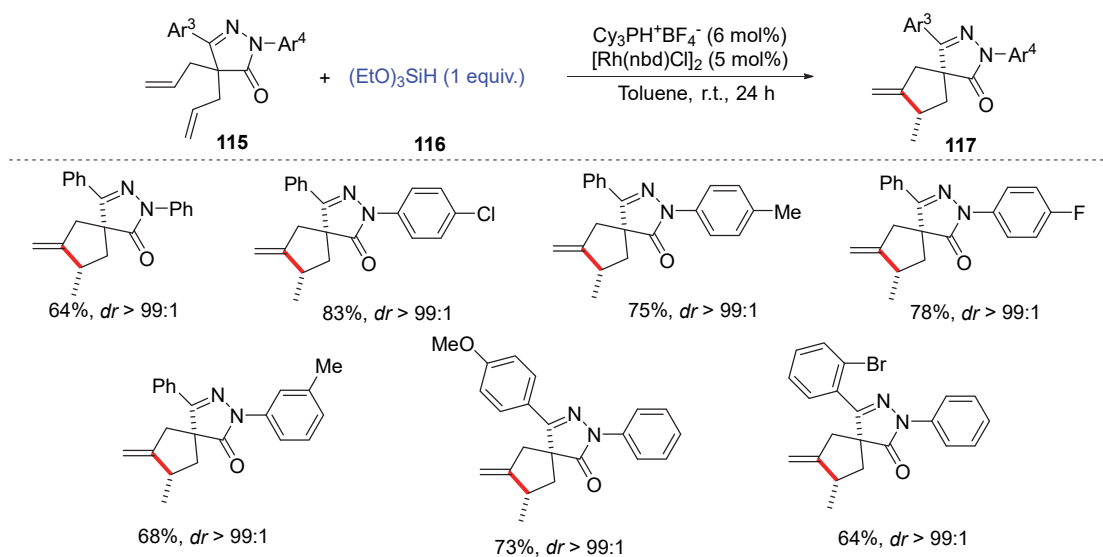


图式 24 铑催化硅系双炔烃的选择性氢化硅烷化反应

Scheme 24 Selective hydrosilylation of silicone alkynes catalyzed by rhodium

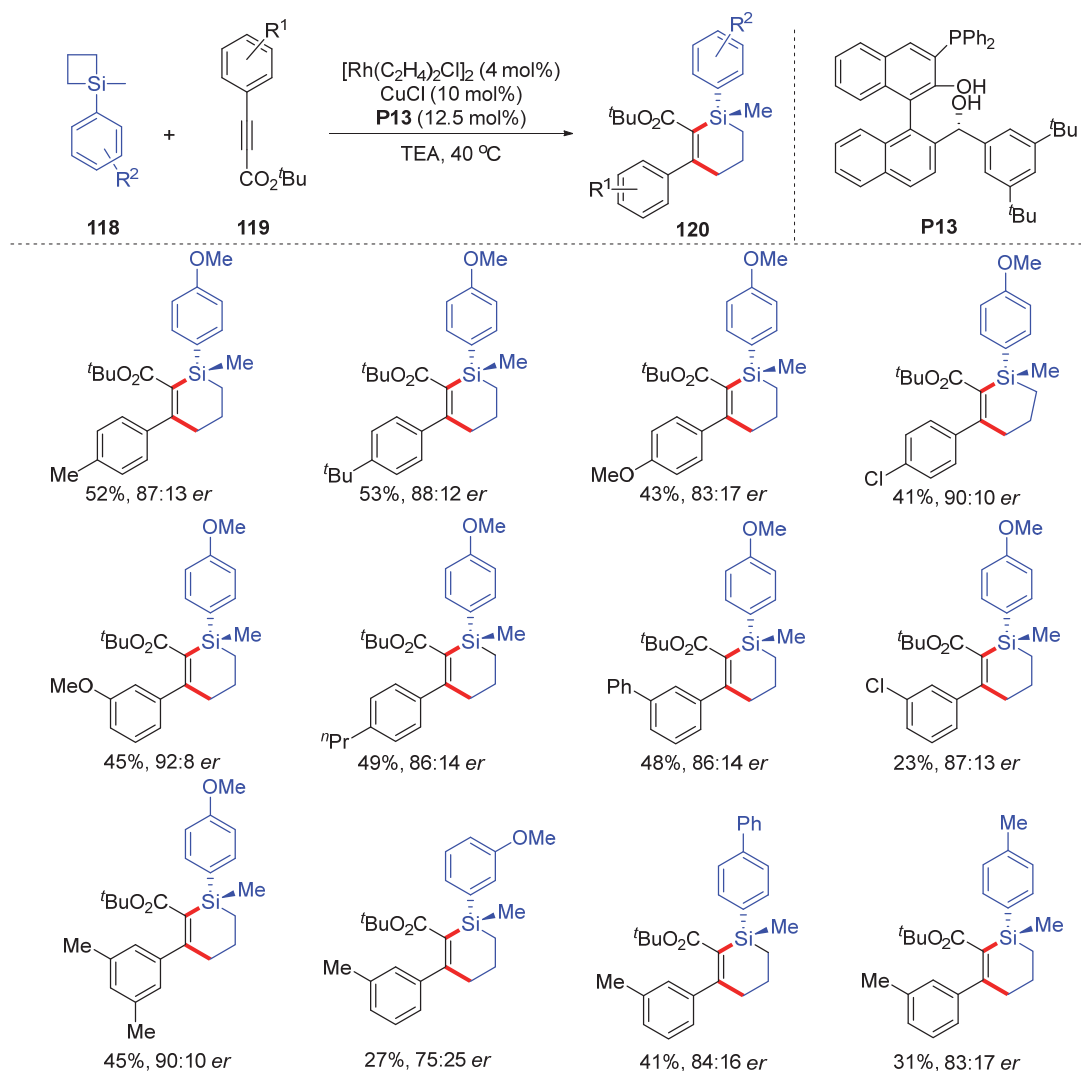
作为催化体系, 通过使用琥珀酰亚胺衍生的 1,6-二烯 **115** 为原料, 以 $\text{Cy}_3\text{PH}^+\text{BF}_4^-$ 为配体源, 仅在室温下就能以极高的产率得到单一非对映异构体亚甲基环戊烷衍生物 **117**. 对此与其他硅烷, 只有氢硅烷对底物具有很好的化学控制和优异的非对映选择性. 间溴和间氯衍生物能够以中等产率转化为螺产物, 对间甲氧基芳基衍生物观察到类似的反应性, 邻位上的溴和甲氧基取代基也能耐受, 得到相应的产物.

2021 年, 徐利文等^[20]设计了一种新的多功能膦配体, 用于在双金属 Rh/Cu 催化下硅烷环丁烷 **118** 和 3-甲基-4-甲基丙酸甲酯 **119** 的六元硅烷环反应(Scheme 26). 作者设计的多功能膦配体解决了合成六元官能化硅烷环的化学选择性和立体选择性的无法精确控制这一长期存在的问题. 该环化反应有选择性且平稳地生成广泛的单酯官能硅烷环己烯 **119**, 产率中等至良好, 在“硅中心”点实现了所需硅立体硅环的良好对映选择性.



图式 25 铑催化琥珀酰亚胺和吡唑酮基官能团 1,6-二烯的螺环异构化反应

Scheme 25 Rhodium catalyzed spiro isomerization reaction of succinimides and pyrazolone functionalized 1,6-dienes



图式 26 Rh/Cu 催化不对称炔基酯与硅环丁烷的[4+2]环化反应

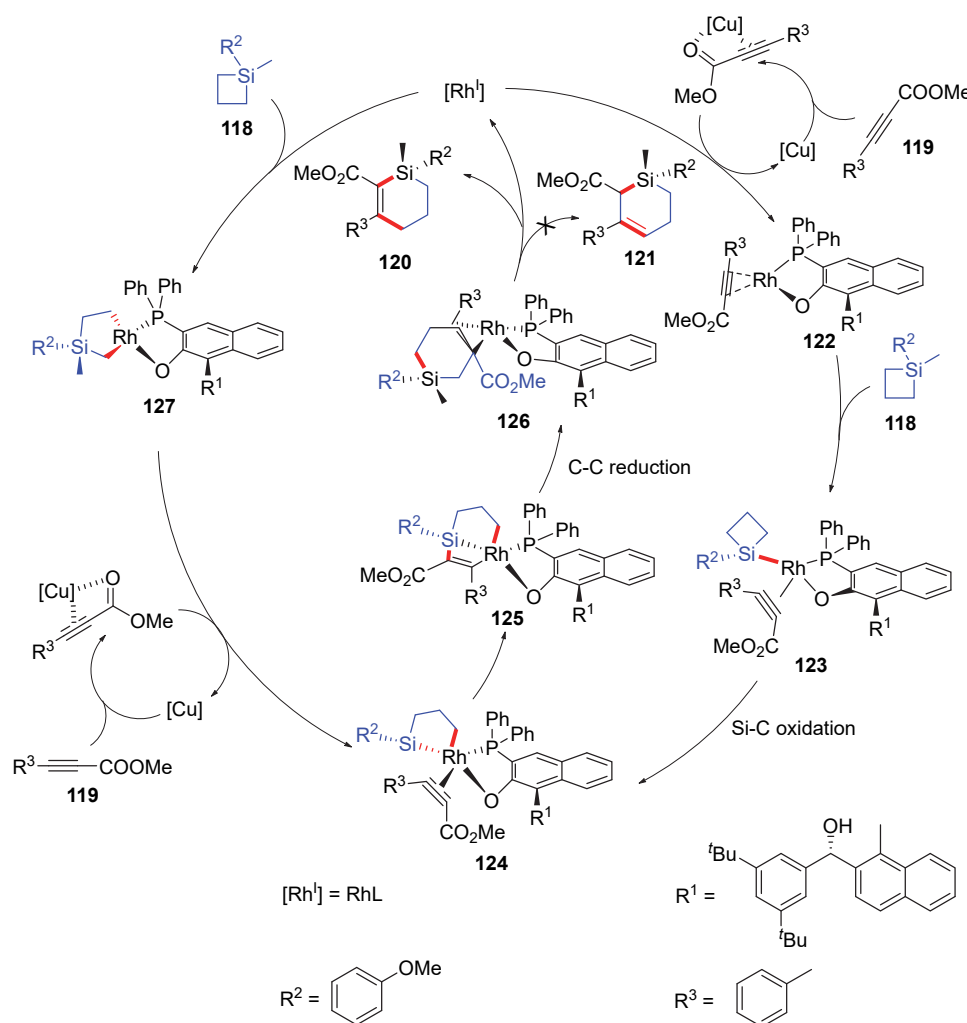
Scheme 26 Rh/Cu catalyzed [4+2] annulation reaction of asymmetric alkynyl esters with silylcyclobutanes

作者根据研究结果,提出了一种可能的反应机理(Scheme 27).该循环是在硅环丁烷 **118** 的 Si—C 键氧化加成之前,由[Rh]中心与 C≡C 键配位的中间体 **122** 引发的.然后炔烃迁移插入到 Rh—Si 或 Rh—C 键中形成七元环中间体 **125**.当然,有两种可能的途径,两者都可以进行转移插入以产生关键的[Rh]物种 **125**.然后还原消除产生所需的 1-硅烷-2-环己烯 **120** 和[Rh^I],并加入下一个循环中反应.值得注意的是,中间体 **126** 可能发生 C—H 迁移和随后的还原消除碳-碳双键产生异构化副产物 **121**,然而作者通过实验认为多功能膦配体可以完全抑制这种副反应,Rh—O 键的空间排斥作用和铜对铑络合物催化活性的影响,不利于反应向 **121** 转化,且 Cu 不仅有利于炔基酯的活化,还利于中间体 **126** 的转化.

2022 年,由于缺乏一种有效的方法使静态硅立体中心离中心化,有机硅化合物的动态动力学不对称转化仍然不发达和不可预见.徐利文课题组^[21]报道以“硅为

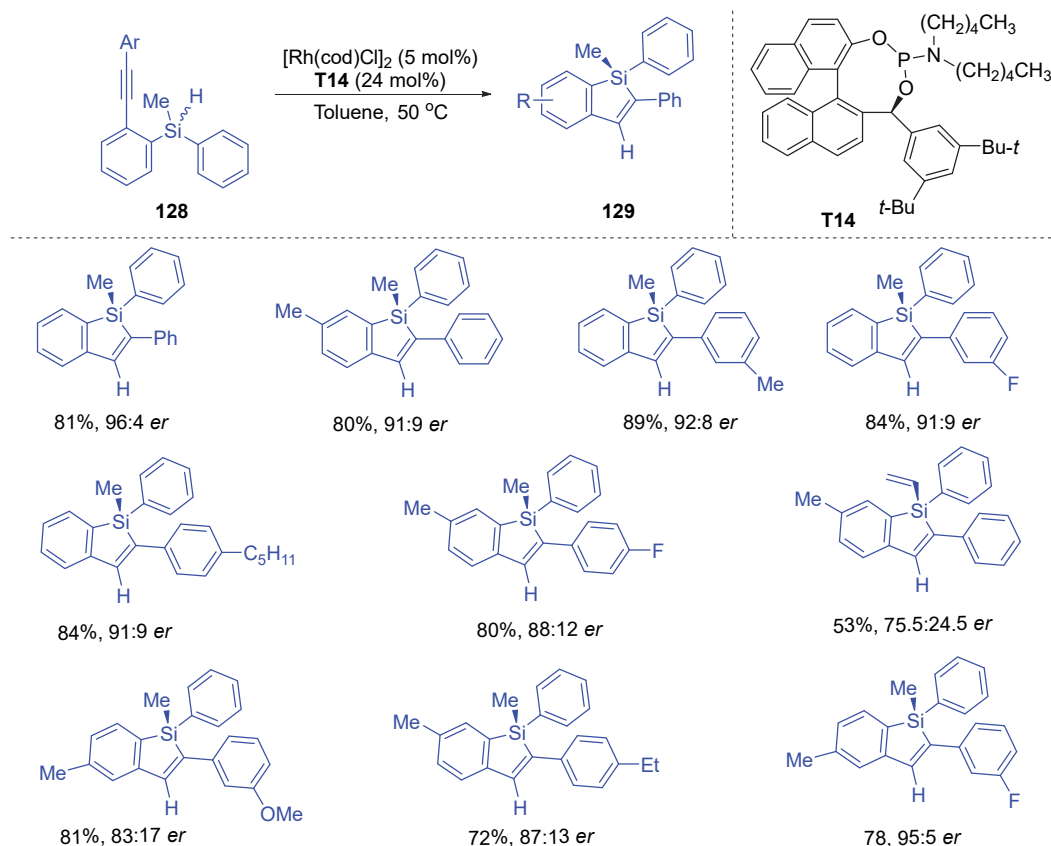
中心”的外消旋氢硅烷催化的动态动力学不对称分子内硅氢化反应(Scheme 28),该反应能够以较高的收率和优异的对映选择性制备硅立构苯甲硅烷.新开发的 SiMOS-Phos 作为手性配体,以[Rh(cod)Cl]₂为预催化剂,炔基硅 **128** 为底物,在温和的条件下以优异产物和对映选择性得到产物 **129**.实验结果显示,各种烷基和吸电子卤素基都能以良好的产率和优异的对映选择性获得产物.

2023 年,宋振蕾等^[22]以空间要求较高的联萘磷酰胺为配体,开发了一种铑催化的 4-/5-螺硅茛与末端炔烃的不对称扩环反应(Scheme 29).反应以苯乙炔 **131** 和稳定的硅烷环丁烷衍生物 **130** 为底物,[Rh(CH₂=CH₂)₂Cl]₂为催化剂,生成 **132** 完成不对称扩环反应.空间位阻更高的联萘磷酰胺配体比小配体更利于对映选择性控制.有趣的是,**130** 苯环上 4 位的给电子基团对映选择性几乎没有影响,但是,苯环上的吸电子取代似乎有利于更高的 *ee*.



图式 27 Rh/Cu 催化不对称炔基酯与硅环丁烷的[4+2]环化反应机理

Scheme 27 Mechanism of Rh/Cu catalyzed asymmetric alkynyl esters and silocyclobutane [4+2] annulation reaction



图式 28 铑催化的不对称硅氢化反应
Scheme 28 Asymmetric hydrosilylation catalyzed by rhodium

1.3 其他过渡金属催化

2018 年, 徐利文等^[23]开发了一种新的铂催化的含羟基内炔 **133** 与二氢硅烷 **134** 的串联硅氢化/环化反应 (Scheme 30). 这是首个过渡金属催化硅烷醇炔烃与二氢硅烷的氢化硅烷化合成六元硅烷环的一锅法反应. 苯环上带有给电子或吸电子取代基的底物炔均是可反应的, 以良好产率生成所需的硅氧烷.

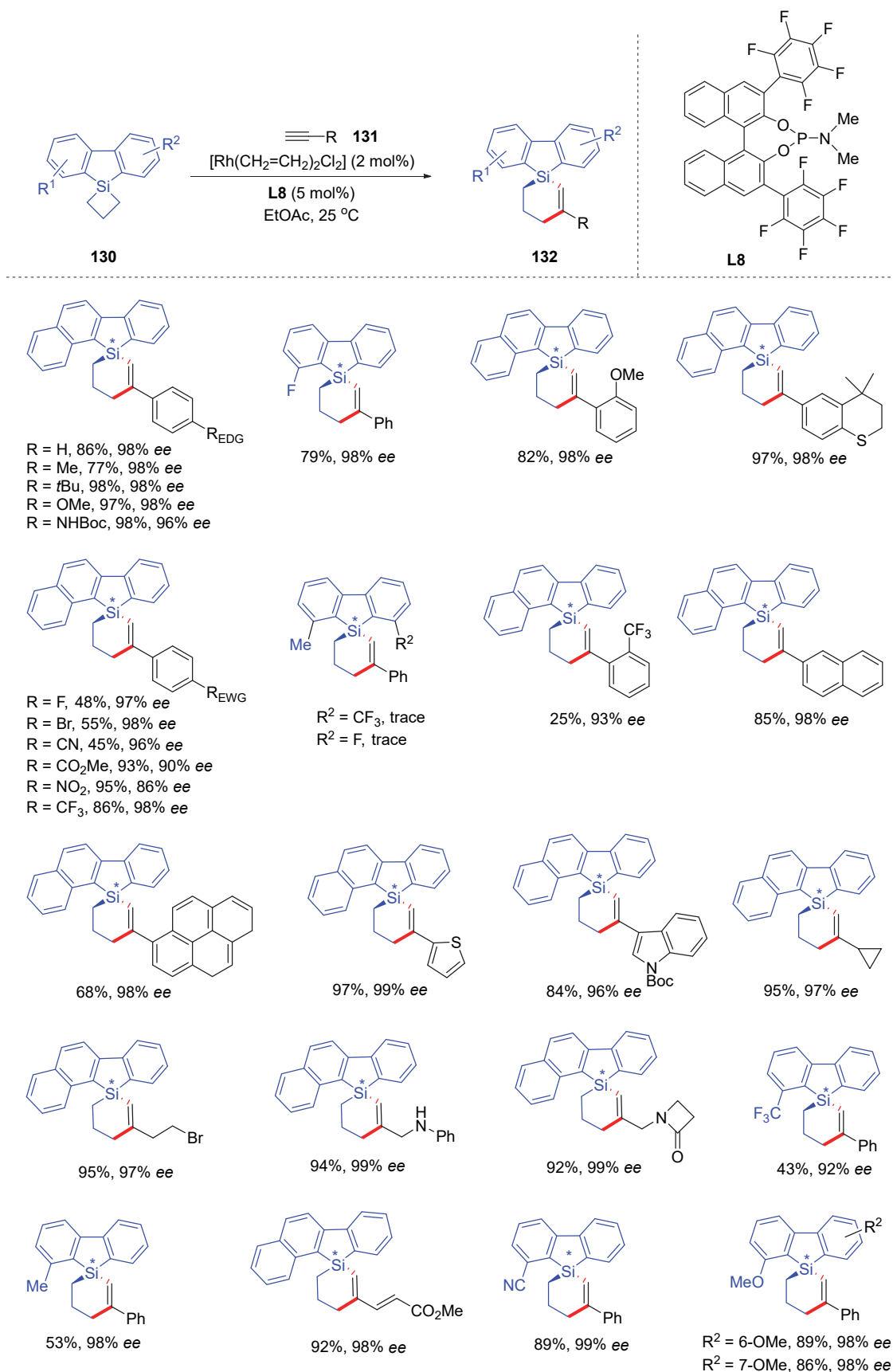
根据实验结果, 作者提出了一种合理的反应机理 (Scheme 31). 首先甲基苯基硅烷 **134** 与铂作用形成铂中间体 **136** 反应, 然后进行氢化醇解或硅烷醇解, 生成醚化铂物种 **139**, 随后的分子内氢化硅烷化得到最终产物 **135**.

2021 年, 葛少中课题组^[24]开发了一种对映选择性方案, 用于钴催化的 1,6-烯炔与氢硅烷的氢化硅烷化/环化反应, 合成甲硅烷基官能化的手性环状化合物 (Scheme 32). 在由 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 和 (R,S_p) -Josiphos 原位生成的手性钴催化剂存在下, 各种碳、氧和氮的芳基取代的 1,6-烯炔 **142** 与仲或叔氢硅烷 **143** 反应, 以高分离产率和优异的对映选择性提供相应的烷基硅烷产物 **144**. 炔基连接的各种给电子或吸电子的芳基, 都能以良好的分离产率和高对映选择性 (高达 99% *ee*) 得到目标烷基硅

烷产物, 且具有优异的对映选择性. 这种钴催化的不对称氢化硅烷化/环化反应产生的手性有机硅烷产物也可以通过 C—Si 和 Si—H 键的立体特异性转化为各种手性五元杂环化合物, 而不损失对映体纯度.

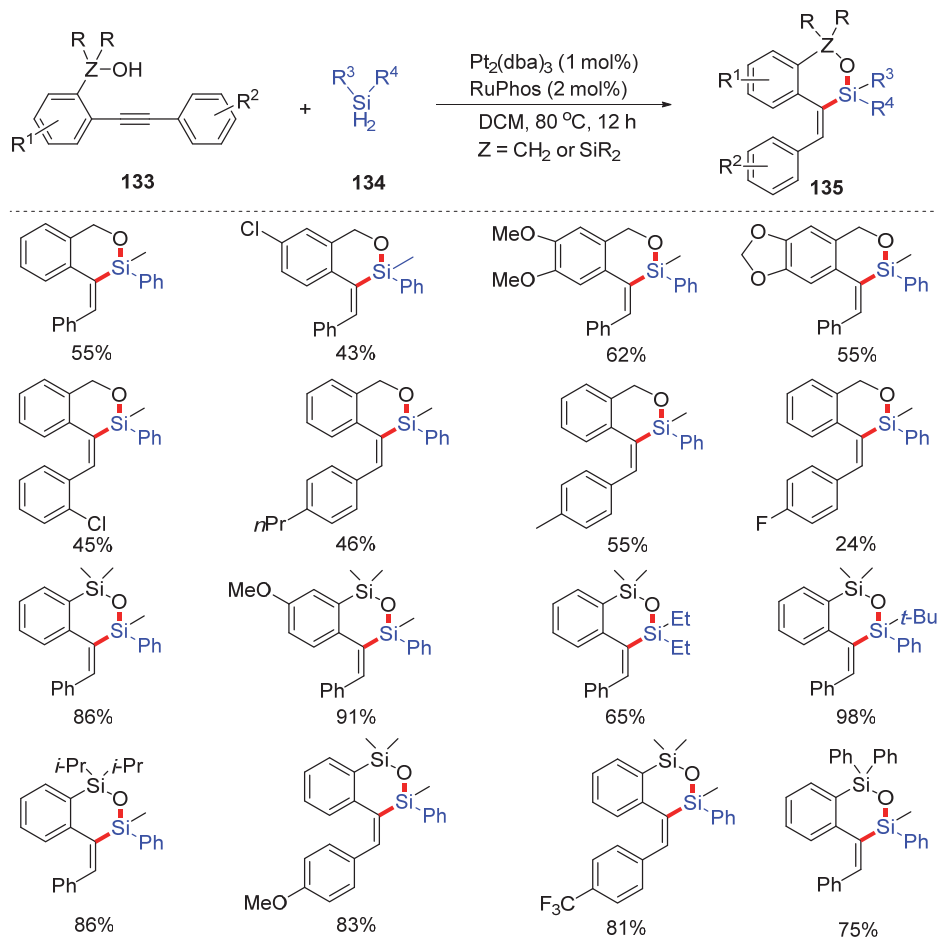
根据实验结果, 作者提出了如下的机理 (Scheme 33). 在 (R,S_p) -Josiphos (L^*) 存在下, $\text{Co}(\text{acac})_2$ 与 Ph_2SiH_2 的反应产生钴氢化物物种 $(L^*)\text{Co}-\text{H}$. 对于芳基取代的 1,6-烯炔基 **142** 的氢化硅烷化/环化 (途径 I), 1,6-烯炔 **142** 与 $(L^*)\text{Co}-\text{H}$ 螯合形成中间体 **145**. 配位的炔单元迁移插入 $\text{Co}-\text{H}$ 键生成乙烯基钴物种 **146**, 然后将烯炔单元对映选择性地分子内迁移插入 **146** 的 $\text{Co}-\text{C}$ 键形成烷基钴中间体 **147**. 随后烷基钴物种 **147** 与 Ph_2SiH_2 **142** 反应提供了手性烷基硅烷产物 **144**, 并再生具有催化活性的氢化钴物种 $(L^*)\text{Co}-\text{H}$. 对于烷基取代的 1,6-烯炔的氢化硅烷化/环化 (途径 II), **142'** 与 $(L^*)\text{Co}-\text{H}$ 的螯合作用产生中间体 **148**, 随后将配位烯炔单元对映选择性地插入 $\text{Co}-\text{H}$ 键产生烷基钴物种 **149**. 炔基单元进行分子内插入形成乙烯基钴中间体 **150**, 其与 Ph_2SiH_2 反应形成乙烯基硅烷产物 **144'** 并再生氢化钴物种 $(L^*)\text{Co}-\text{H}$.

2021 年, 徐允河等^[25]开发了通用且直接的催化方法, 分别获得三种甲硅烷基取代的多环菲衍生物

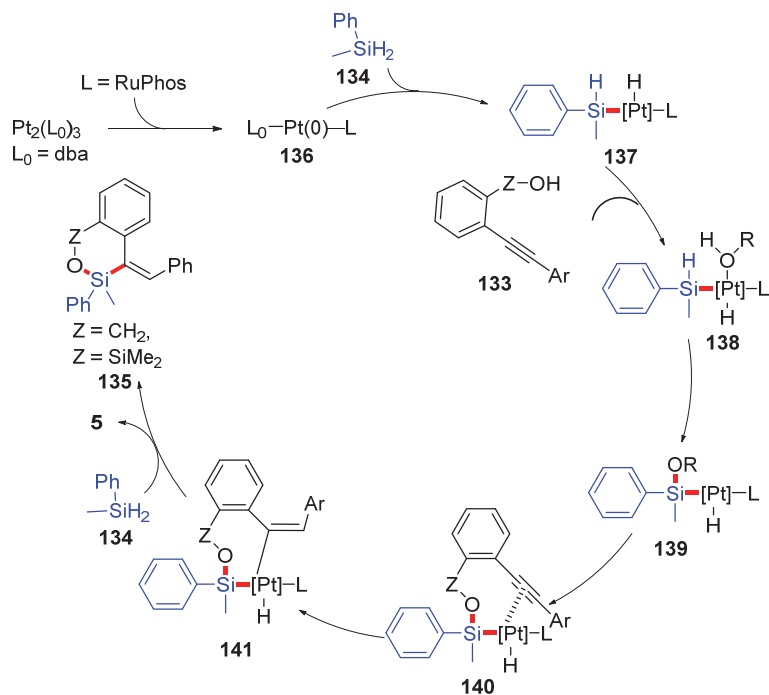


图式 29 铑催化 4/5-螺硅茆与末端炔烃的不对称扩环反应

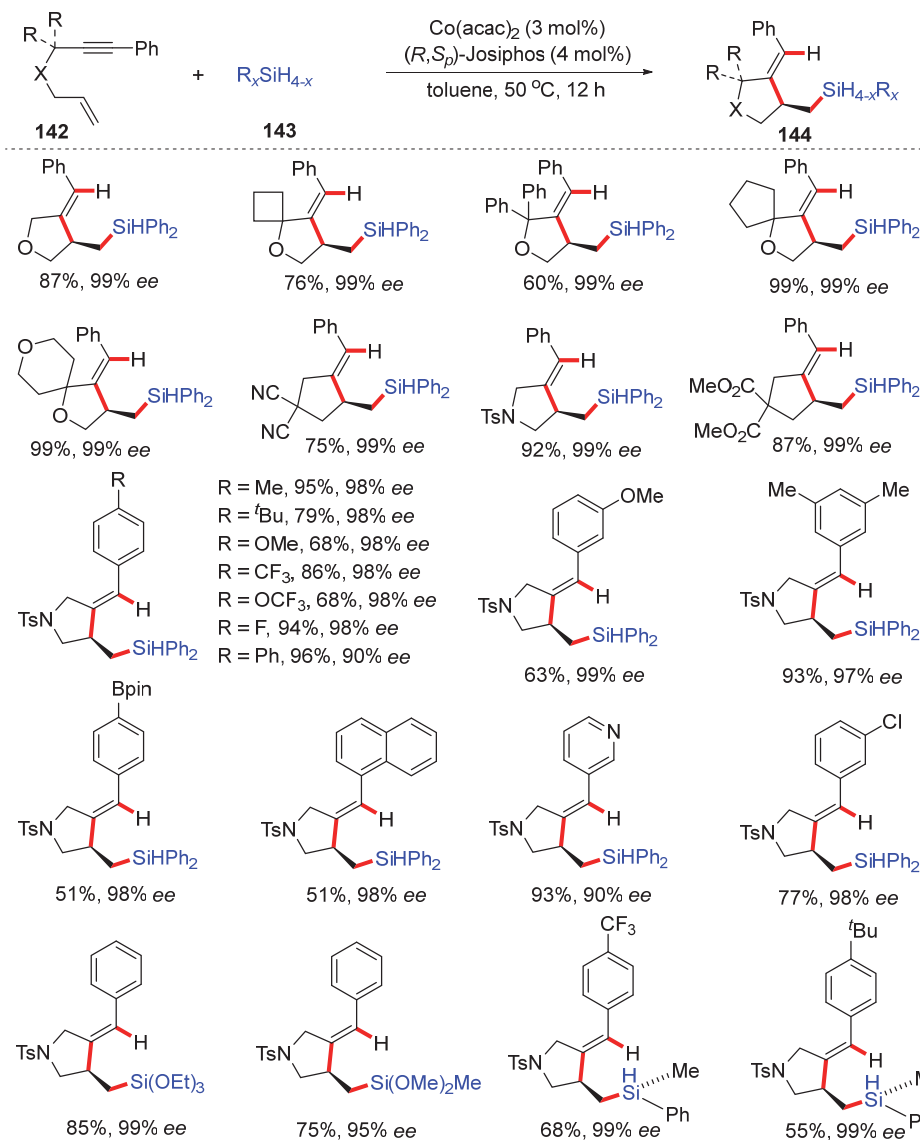
Scheme 29 Asymmetric ring expanding reaction of 4/5-spirosilicofluorenes with terminal alkynes catalyzed by rhodium



图式 30 铂催化 2-(苯乙炔基)苯基甲醇的硅基环化反应
Scheme 30 Platinum catalyzed silylation reaction of 2-(phenylethynyl) phenylmethanols



图式 31 铂催化 2-(苯乙炔基)苯基甲醇的硅基环化反应机理
Scheme 31 Mechanism of platinum catalyzed silicone based annulation of 2-(phenylethynyl) phenylmethanols



图式 32 钴不对称催化 1,6-烯炔的氢化硅烷化/环化反应

Scheme 32 Cobalt asymmetric catalysis of hydrosilylation/cyclization of 1,6-alkynes

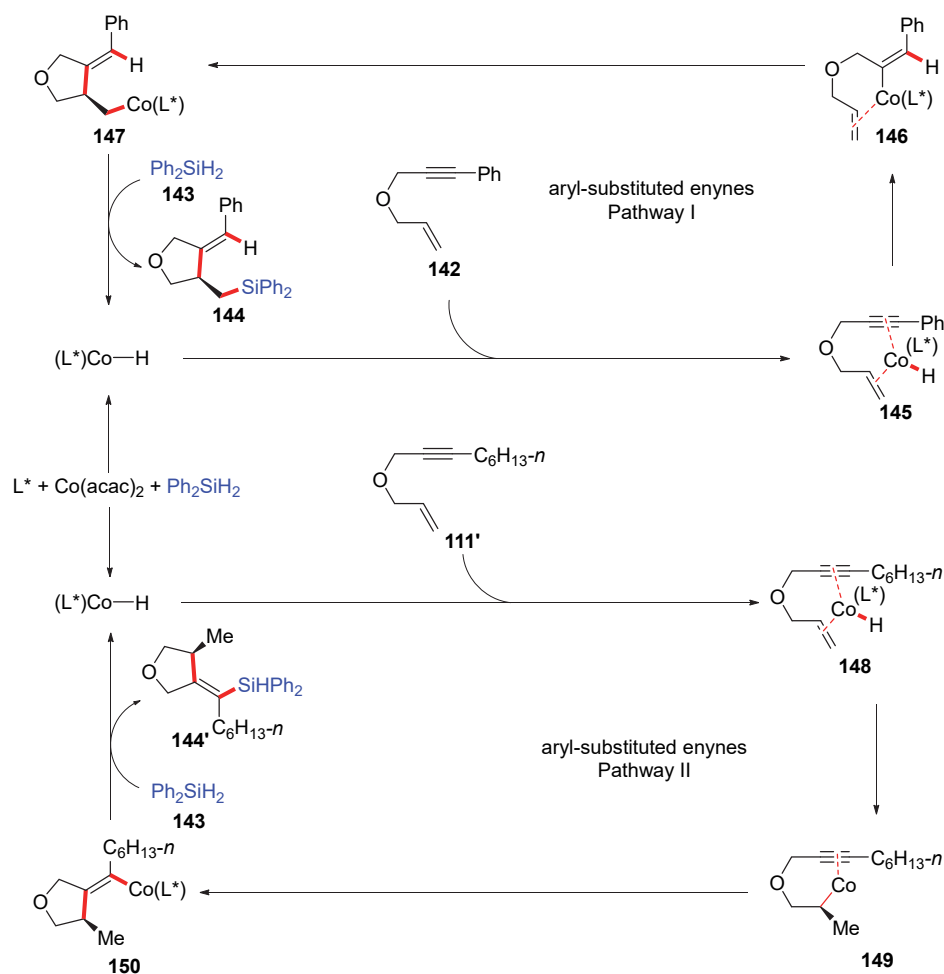
(Scheme 34). 从易得的 2,2'-二苯乙烯基二芳基衍生物 **151** 开始, 在 Cu 的催化下, 通过串联反应与硅硼酸酯 **152** 在温和的条件下高效地合成复杂的分子环丁菲 **155/156**、双(甲硅烷基)甲基菲 **154** 和甲硅烷基取代的外环二烯产物 **153**. 三个反应对芳环上的给电子基团和吸电子基团都具有良好的耐受性, 能够以高产率获得对应的多环菲衍生物.

通过实验数据和相关文献报道, 作者提出了一种可能的作用机制(Scheme 35). 首先, $\text{LCu-SiMe}_2\text{Ph}$ 物种 **156** 可以由醇中的甲硅烷基硼酸酯 **152**、 CuX 和 Et_3N 共同作用产生. 在 2,2'-二乙基联苯 **151** 的一个叁键被硅烷化后, 将形成乙烯基铜酸盐物种 **158**. 随后, 通过碳环化原位生成的二烯基铜酸盐中间体 **159** 将经历两种不同的途径: (1)发生直接的环化/质子化反应, 得到环丁菲 **155**.

(2)外环二烯产物 **153** 将通过质子化过程提供, 作为催化剂释放的 LCu-OR **160** 将参与另一个催化循环, 再次活化甲硅烷基硼酸酯 **152**. 然后, 再生的 $\text{LCu-SiMe}_2\text{Ph}$ **156** 将进一步与外环二烯产物 **153** 反应, 最后还将产生双(甲硅烷基)甲基菲产物 **154**.

2 自由基引发的硅环化反应

分子间自由基加成/环化串联化反应提供了一种强大而有效的合成策略来获得复杂的有机杂环. 在各种元素自由基中, 杂原子自由基如硅和磷原子自由基在有机转化中引起了极大的关注, 因为它们提供了简单、有效、高选择性、高原子和步骤经济性的方式, 具有一步将至少两个不同官能团引入不饱和分子(如烯烃和炔烃)的可能性^[26].



图式 33 钴不对称催化 1,6-炔烃的氢化硅烷化/环化反应机理

Scheme 33 Mechanism of Cobalt asymmetric catalysis of hydrosilylation/cyclization of 1,6-alkynes

2016 年, 宋振蕾等^[27]报道了一种利用可见光催化硅系统基碘和苯基炔烃 **163** 的自由基环化合成苯甲硅罗啉的有效方法(Scheme 36). 反应在 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为催化剂、TMEDA 作为电子供体和 PhSiH_3 **164** 作为氢供体的存在下, 在室温下仅使用 23 W 家用紧凑型荧光灯(CFL)就能得到目标产物 **165/166**. 反应对于炔烃末端各种非支链烷基具有一定的耐受性, 能以中等至良好的选择性得到 *Z*-苯甲硅烷 **165**, 但是取代基的性质对苯甲硅罗啉中外环烯烃的构型控制有很大影响, 正如作者所预料的, 使用 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMSO}$ 的混合溶剂系统可以提供高产率和 *Z/E* 比.

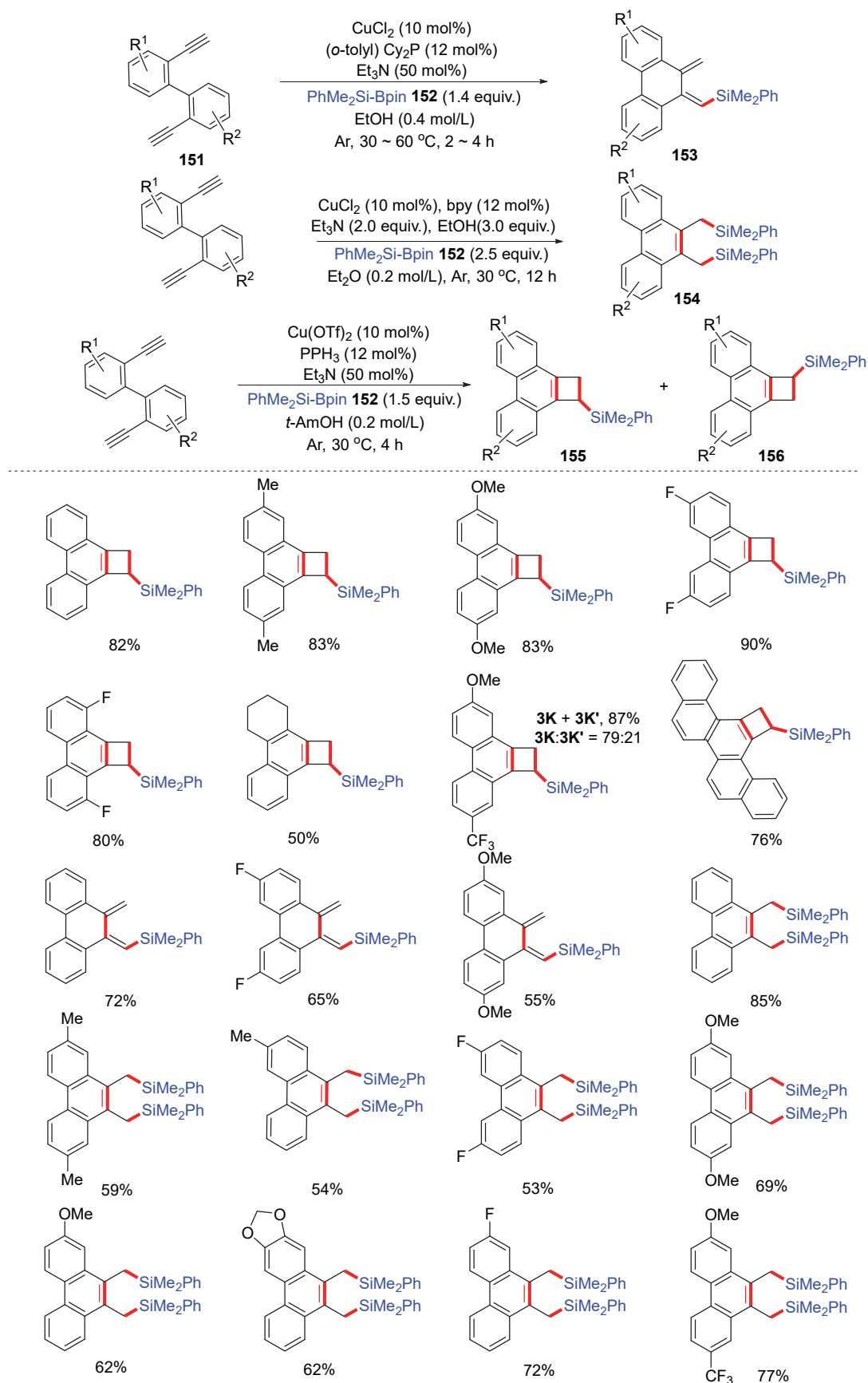
通过对比试验, 作者提出了一种可能的反应机理(Scheme 37). $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{II+}$ 受光活化生成其激发态 $\text{Ru}^*(\text{bpy})_3^{II+}$, 该激发态被电子供体 TMEDA 还原为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{I+}$. 从 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{I+}$ 到 **163** 的单电子转移产生硅稳定的自由基 **167**, 该自由基经历 5-外消旋环化, 最终得到乙烯基 **165**.

2017 年, 李金恒课题组^[28]开发了第一个铁催化的

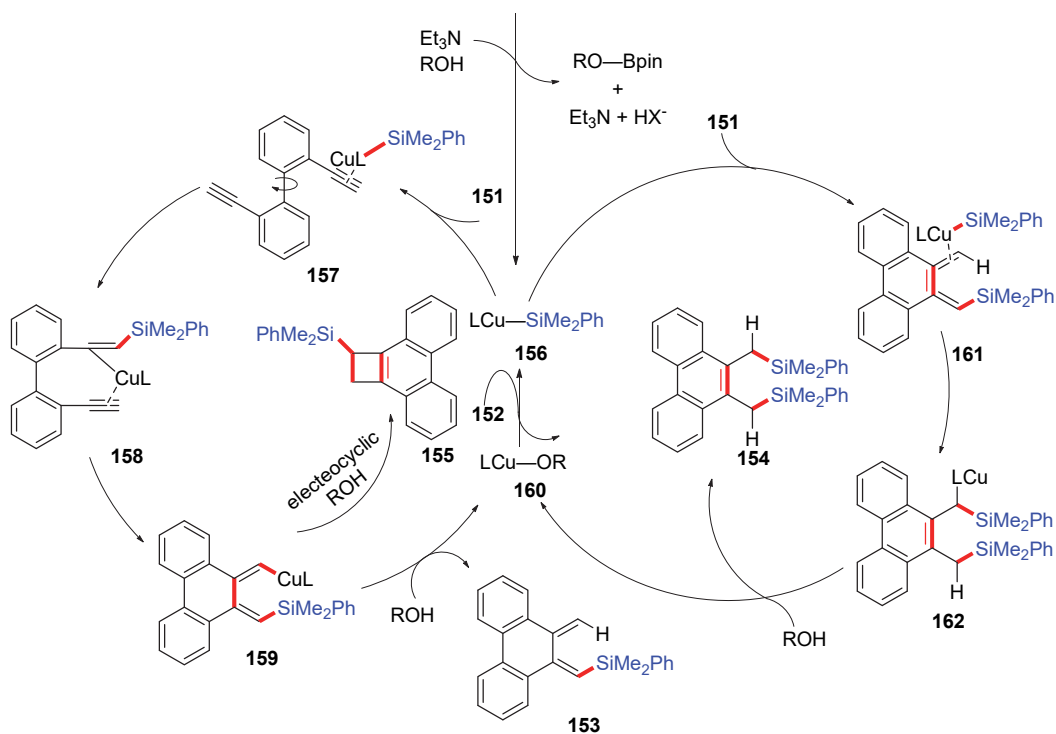
N-芳基丙酰胺 **168** 与硅烷 **169** 和 TBHP 的氧化螺环化反应(Scheme 38), 用于合成 3-硅烷基螺[4,5]三烯酮 **170**. 该反应缺电子芳基底物的产率高于给电子芳基, 对于三取代硅烷也能以中高产率得到螺环化产物. 反应还允许通过氧化自由基介导的策略一步构建三个化学键, 包括 C—Si 键、C—C 键和 C=O 键. 以氧化自由基介导的策略, 将以硅为中心的自由基引入 C≡C, 为合成 3-硅基螺[4,5]三烯酮提供了一种新的实用策略.

作者根据实验数据提出了一种合理的反应机理(Scheme 39). 首先, 在活性 Fe^{2+} 物种的帮助下和加热条件下, 过氧化物 *t*-BuOOH 中的 O—O 键分裂提供了 *t*-BuO• 自由基和 $\text{Fe}^{3+}(\text{OH})$ 物种. *t*-BuO• 自由基对 HSiMe_2Ph **169** 的加氢作用产生 $\cdot\text{SiMe}_2\text{Ph}$ 自由基 **171**, 然后通过底物 **168** 中的 C≡C 加成, 得到乙烯基中间体 **172**. 中间体 **172** 经过 ipso 环化生成芳基 **173**, 其依次与 $\text{Fe}^{3+}(\text{OH})$ 物种反应以再生活性 Fe^{2+} 物种, 并形成中间体 **174**. 最后, 中间体 **174** 氧化获得所需的产物 **170**.

同年, 李金恒等^[29]以相似的氧化自由基策略, 开发

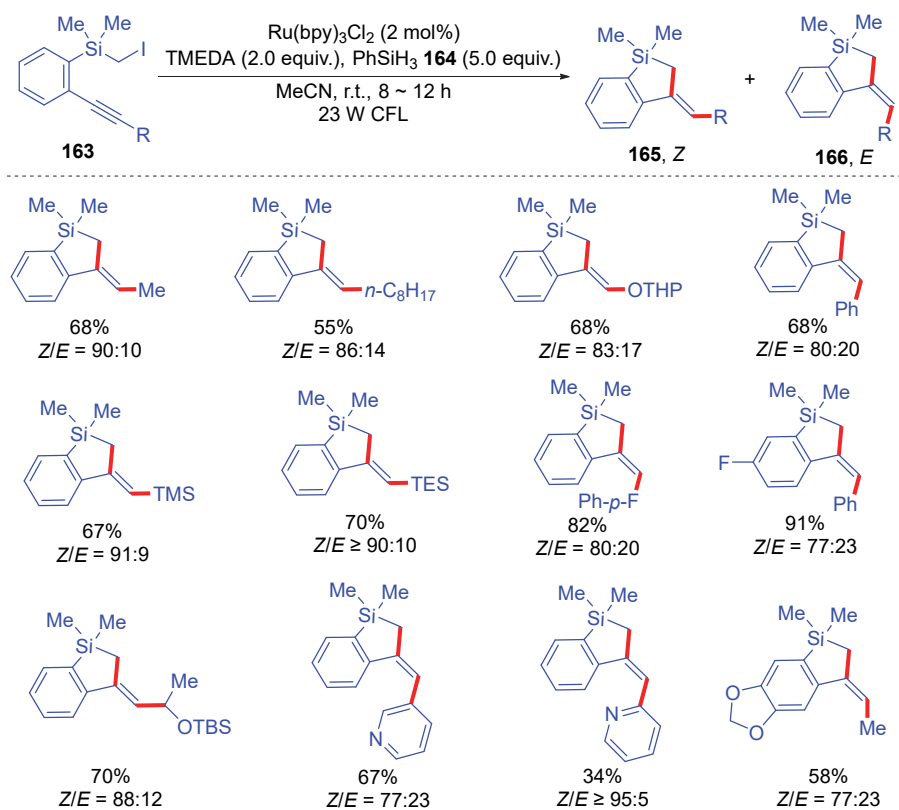


图式 34 铜催化 2,2'-二苯乙烯基二芳基衍生物的硅烷化环化反应
Scheme 34 Copper catalyzed silanization cyclization reaction of 2,2'-stilbene diaryl derivatives



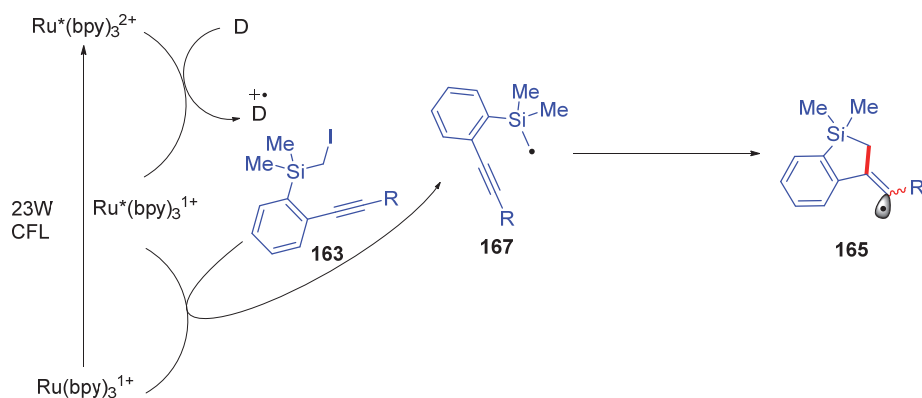
图式 35 铜催化 2,2'-二苯乙烯基二芳基衍生物的硅烷化环化反应机理

Scheme 35 Mechanism of copper catalyzed silanization cyclization reaction of 2,2'-stilbene diaryl derivatives



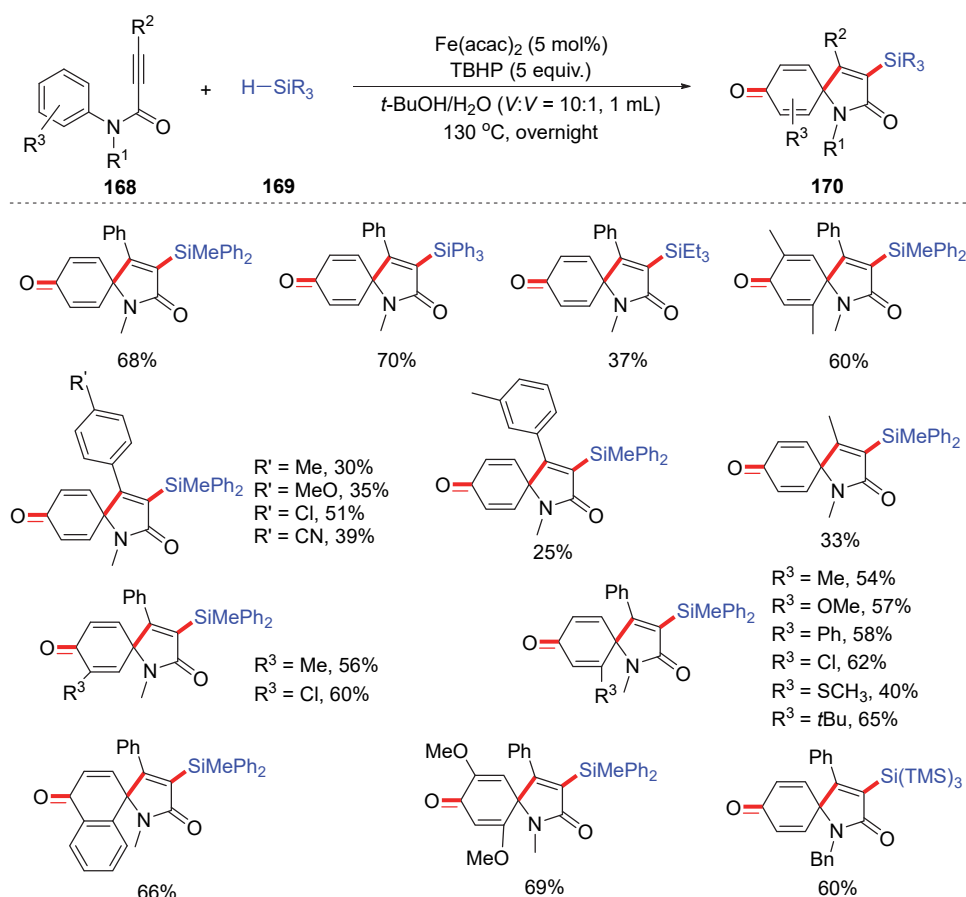
图式 36 可见光催化硅烷基碘和苯基炔烃的自由基环化反应

Scheme 36 Visible light catalyzed free radical cyclization reaction of silyl iodides and phenylalkynes



图式 37 可见光催化硅烷基碘和苯基炔烃的自由基环化反应机理

Scheme 37 Mechanism of visible light catalyzed free radical cyclization reaction between silyl iodide and phenylalkynes

图式 38 铁催化 *N*-芳基丙酰胺与硅烷的螺环化反应Scheme 38 Iron catalyzed spirocyclization of *N*-aryl propionamides with silanes

了一种 *N*-(2-氰基)丙烯酰胺 **175** 与叔硅烷 **176** 的在 Mn 和过氧化物 DTBP 催化下发生分子间氧化自由基环化反应 (Scheme 40), 用于合成 1,3-氮杂硅烷稠合喹啉酮 **177**. 该反应通过 Si—H 键的氧化裂解、C=C 键上的自由基加成、与 C≡N 键的环化和甲硅烷基 C(sp³)—H 键串联的功能化来实现 Si 原子掺入. 反应底物具有广泛的适应性, 虽然它们的电子性质和位置会影响反应性, 但是 2, 3, 4, 5, 6 位的基团都能以中产率甚至高产率得到

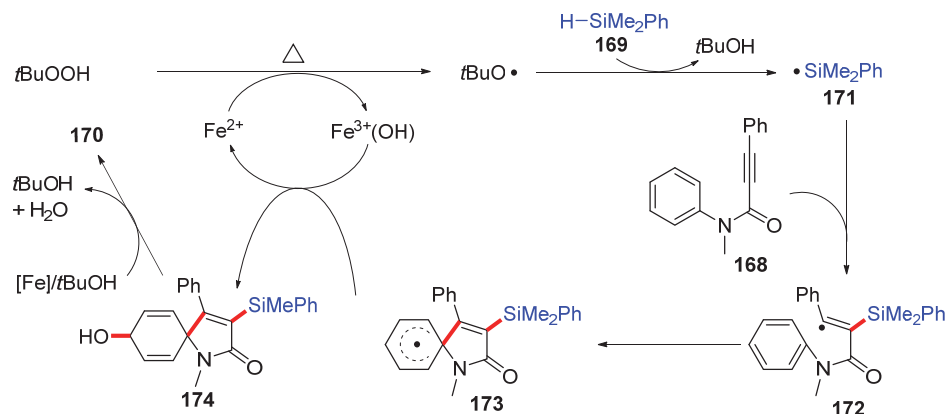
相应的产物.

基于实验结果, 作者提出了一种合理的反应机理 (Scheme 41), 最初, 活性 Mn^{II} 物种在加热下促进过氧化物 DTBP 的均裂, 提供叔丁氧基自由基和 Mn^{III}(*t*-BuO) 物种. 叔硅烷 **176** 与叔丁氧基脱氢, 提供硅中心自由基 **178**, 其在 *N*-(2-氰基)丙烯酰胺 **175** 的 C=C 键上加成时产生烷基中间体 **179**. 与中间体 **179** 中的 C≡N 键选择性自由基环化形成亚氨基中间体 **180**, 其依次与甲硅烷

基 $C(sp^3)-H$ 键进行 1,6-氢原子转移, 得到中间体 **181**. 最后, **182** 的氧化通过中间体 **181** 的分子内环化、通过 $Mn^{III}(OOtBu)$ 物种的单电子氧化和随后的去质子化产生产物 **177**.

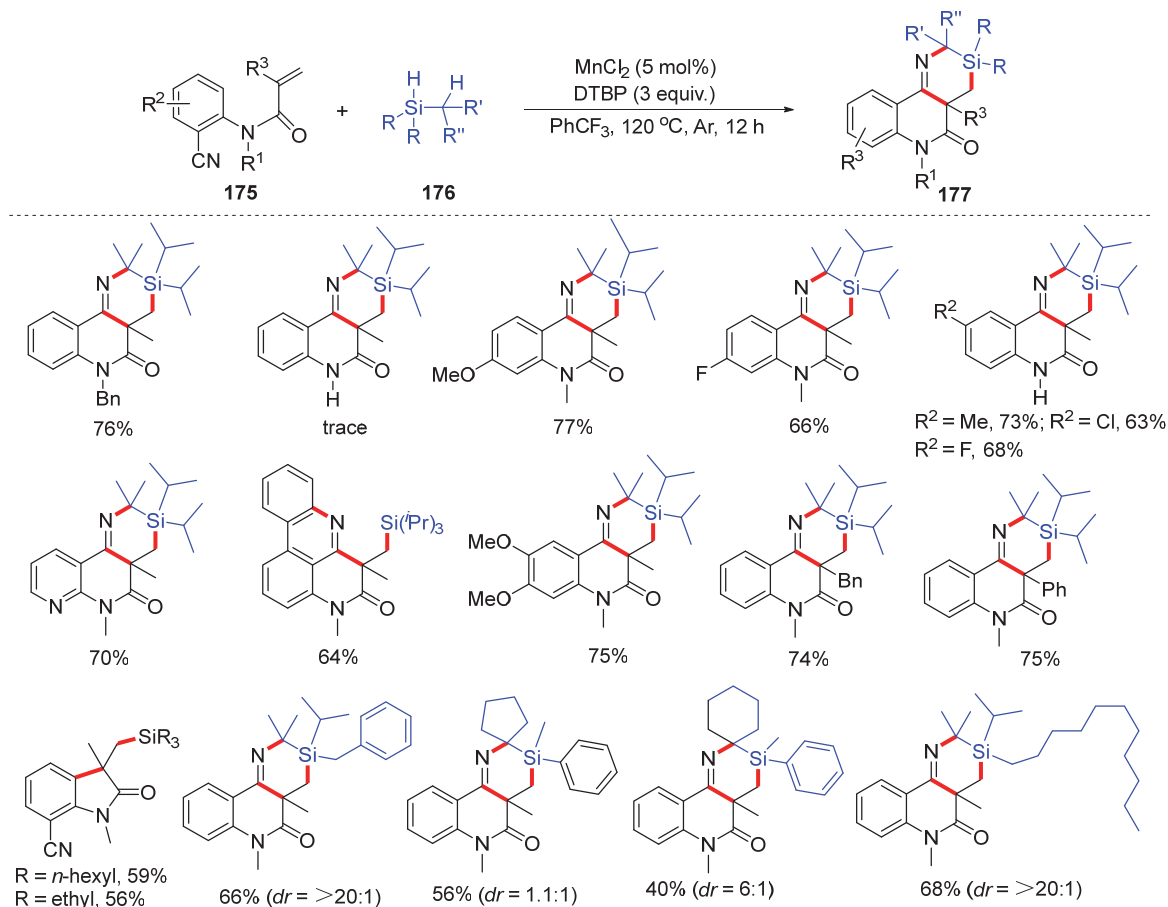
次年, 李金恒等^[30]继续扩展了氧化自由基策略硅自由基启动的硅环化反应, 以 *N*-(2-(乙炔基)芳基)丙酰胺 **183** 与叔硅烷 **184** 为底物, 在过氧化物 TBPB 的存

在下, 通过 Cu 催化的 Si—H 和甲硅烷基 $C(sp^3)-H$ 键的氧化自由基官能化的分子间环化的第一个例子(Scheme 42). 这种氧化自由基策略避免了使用昂贵的贵金属/配体催化体系, 底物末端炔烃处的多种取代基、杂环底物和 N 原子上的取代基都能很好地耐受, 底物的电子性质和空间位阻对反应性影响不大.



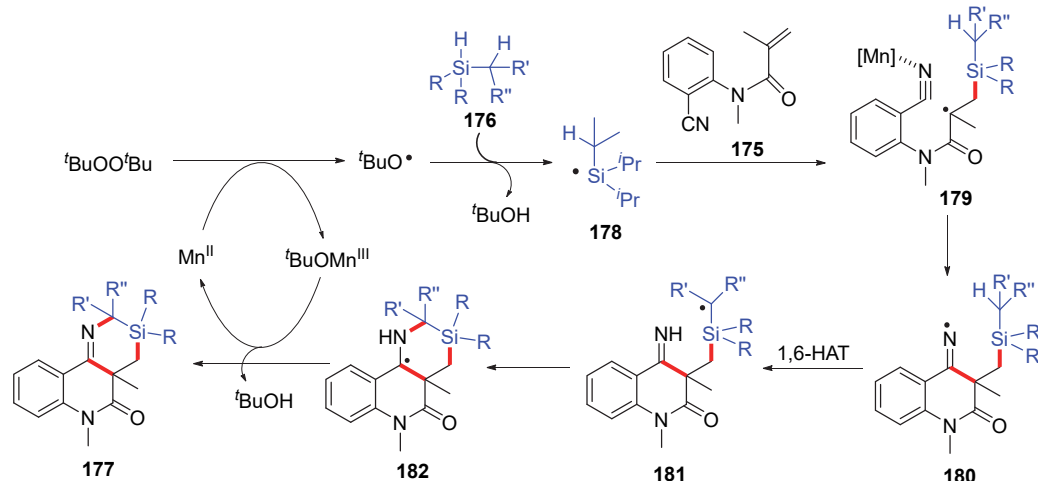
图式 39 铁催化 *N*-芳基丙酰胺与硅烷的螺环化反应机理

Scheme 39 Mechanism of iron catalyzed spirocycloaddition of *N*-aryl propionamides with silanes

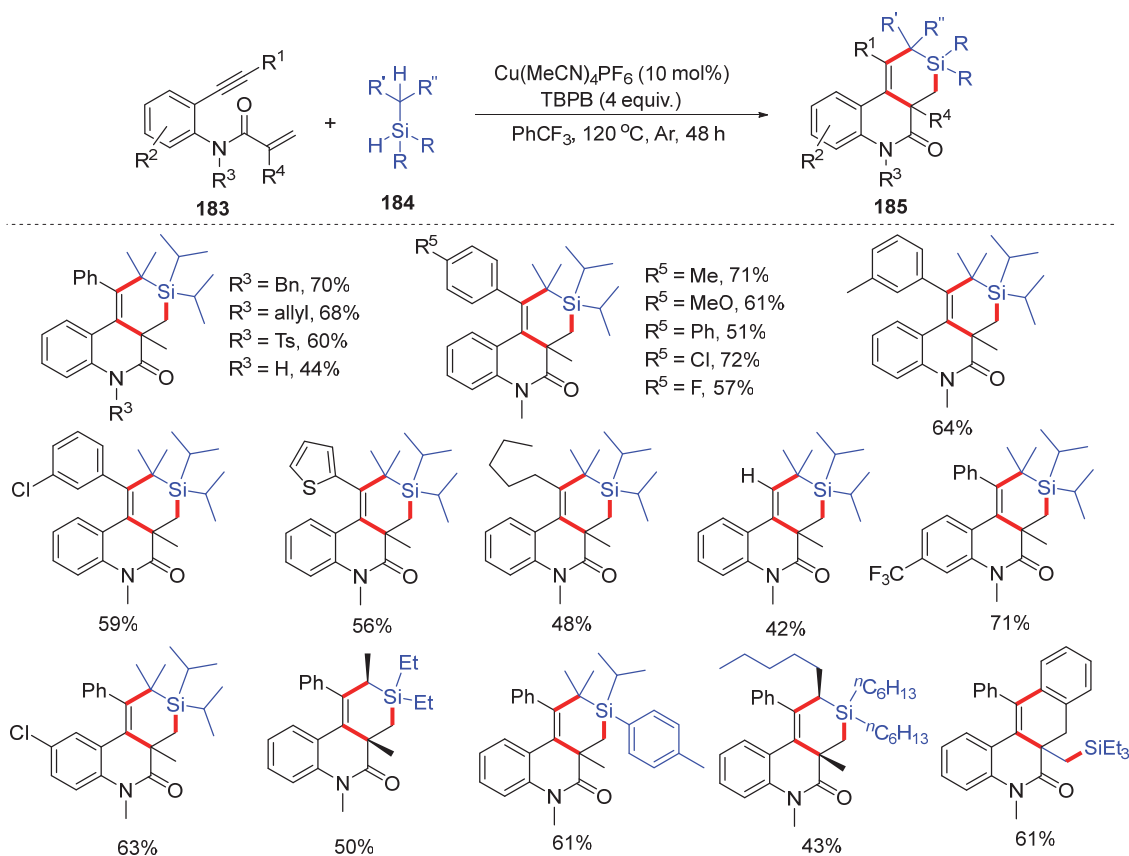


图式 40 Mn 催化 *N*-(2-氰基)丙烯酰胺和叔硅烷的分子间氧化自由基杂环化反应

Scheme 40 Mn-catalyzed intermolecular oxidation radical heteroannulation reaction of *N*-(2-cyano)acrylamides and *tert*-silanes

图式 41 Mn 催化 *N*-(2-氰基)-丙烯酰胺和叔硅烷的分子间氧化自由基基环化反应机理

Scheme 41 Mechanism of intermolecular oxidation radical heteroannulation reaction between *N*-(2-cyano) acrylamide and *tert*-silane catalyzed by Mn

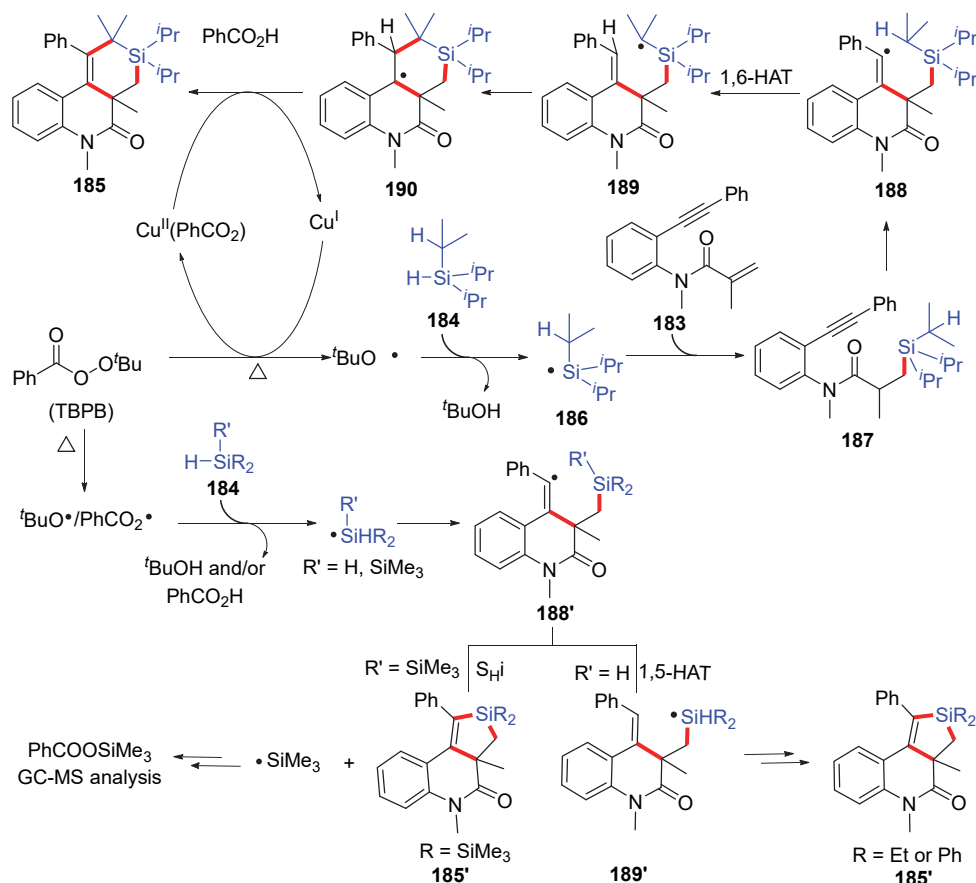


图式 42 Cu 催化的 Si—H 和甲硅烷基 C(sp³)—H 键的氧化自由基官能团化的分子间环化级联反应

Scheme 42 Cu catalyzed intermolecular annulation cascade reaction of oxidation free radical functionalization of Si—H and silyl C(sp³)—H bonds

作者根据实验结果提出了一个合理的反应机制 (Scheme 43), 在活性物种 Cu^I 的帮助下, TBPB 在加热时均裂, 产生叔丁氧基自由基和 Cu^{II}(PhCO₂) 物种。随后, 叔丁氧基自由基裂解叔硅烷 **184** 中的 Si—H 键, 产生以硅为中心的自由基 **186**, 然后与底物 **183** 的 C≡C 键加

成产生烷基中间体 **187**。中间体 **187** 发生环化形成乙烯基中间体 **188**, 其依次与甲硅烷基 C(sp³)—H 键进行 1,6-HAT, 得到甲硅烷基中间体 **189**, 并进一步环化得到中间体 **190**。最后, 中间体 **190** 通过 Cu^{II}(PhCO₂) 物种的单电子氧化和随后的去质子化得到 **185**。当硅变为仲



图式 43 Cu 催化的 Si—H 和甲硅烷基 C(sp³)—H 键的氧化自由基官能团化的分子间环化级联反应机理

Scheme 43 Mechanism of intermolecular annulation cascade reaction of Cu catalyzed Si—H and methylsilyl C(sp³)—H bonds for oxidative free radical functionalization

硅烷时, 中间体 **188'** 依次经历具有 Si—H 键的 1,5-HAT 进一步环化和氧化, 得到 4*H*-硅氧烷喹啉-4 酮 **189'**。当硅烷变为 HSi(TMS)₃ 时, 中间体可能以 S_{Hi} 方式攻击甲硅烷基, 产生 Me₃Si 自由基和 **185'**。

2020 年, 朱绍群等^[31]报道了一种在可见光诱导下的分子间自由基环化方法来获得杂环(Scheme 44)。反应以 **191** 作为加氢官能团化底物, (TMS)₃SiH₂ **192** 作为硅基自由基源, 在曙红 Y 的光催化作用下完成加成/环化/HAT(氢原子转移)反应。在最佳反应条件下, 能对不同的含杂原子连接的末端炔烃进行可见光光催化策略, 以令人满意的产率分离出相应的产物。

根据实验结果和相关报道, 作者提出了一种可能的实验机理(Scheme 45)。有机染料曙红 Y 在可见光照射下生成光激发的催化剂物种曙红 Y*。氢硅烷或氧化膦(FG-H)与曙红 Y* 的氢原子反应会产生硅或磷原子自由基(FG•自由基), 导致曙红 Y—H 的形成, 即 FG 在 1,6-烯炔的 C≡C 上的 π-键自由基加成, 将得到乙烯基自由基中间体 **194**。乙烯基的 5-外基环化得到烷基中间体 **195**, 随后, **195** 与曙红 Y-H 或 FG-H 的氢原子转移反应

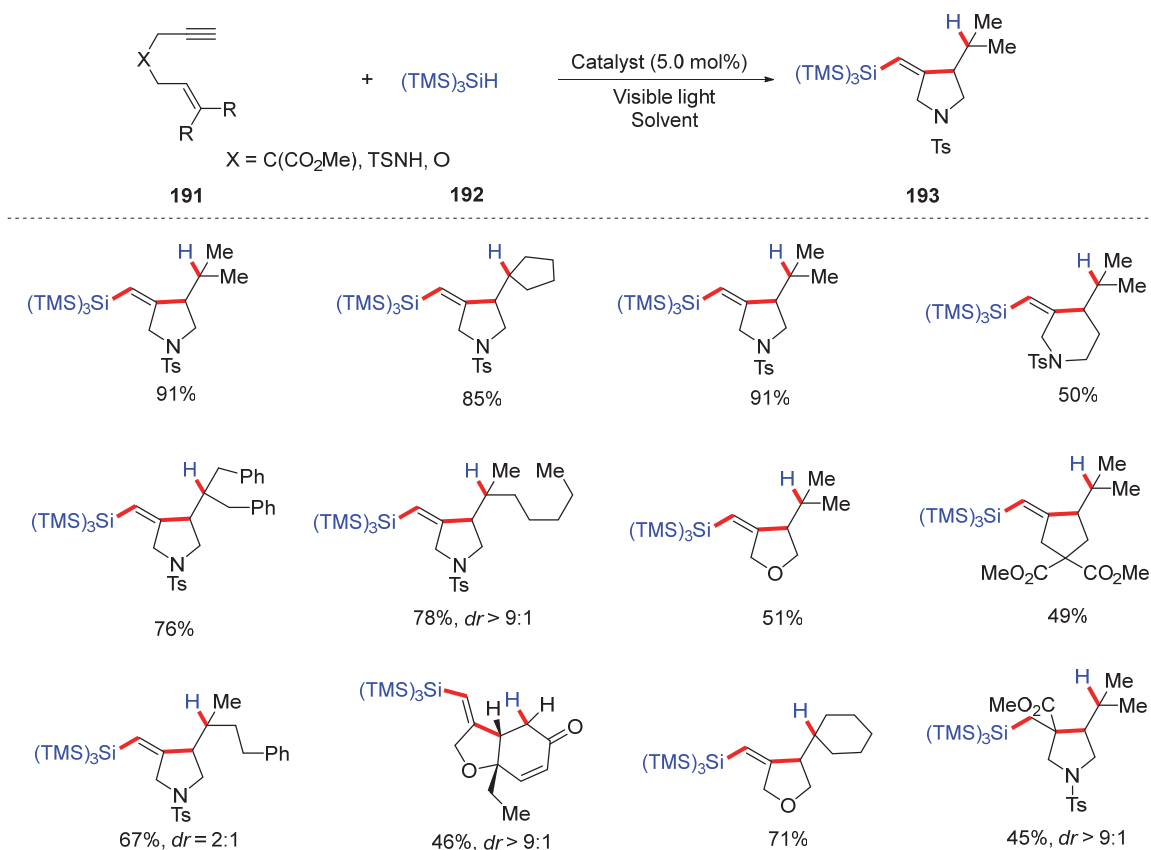
产生所需产物的官能化杂环。

2023 年, 王志娟等^[32]开发了以甲硅烷基引发剂的自由基加成-移位-环化(RATC)反应(Scheme 46), 以构建结构多样掺入硅的吡啶啉。反应开始在炔炔 **196** 中加入甲硅烷基 **197**, 发生 1,5-氢原子转移(HAT), 然后环化得到产物。有趣的是, 化学发散反应途径可以通过调节炔炔 **196** 的 R 取代基来实现。该反应中氮原子和芳环上的其他取代基也是相容的, 以优异的产率提供所需的产物。不管它们的电子性质和空间如何, 广泛的取代基都可以以高产率安装在芳环上。

3 C⁺离子引发的硅环化反应

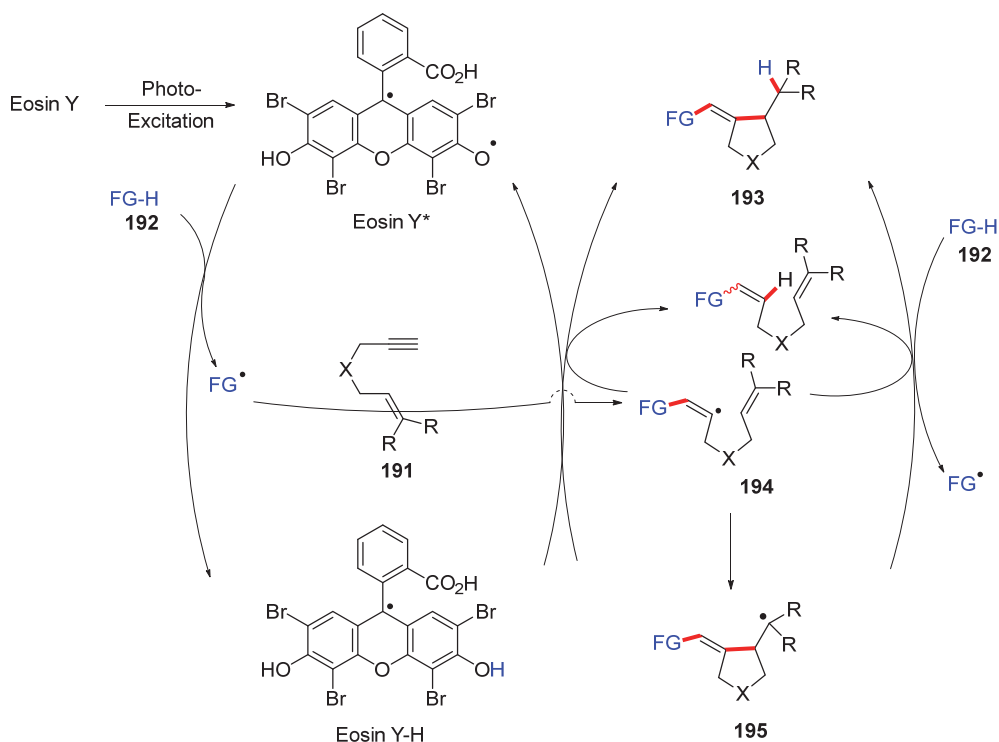
大多数硅基的环化反应都需要金属的参与, 近年来, 硅烷基阳离子促进的转化提供了另一种策略。烯炔的自由基环化反应已被确定为重要的构建螺环、稠碳环和杂环的合成工具结构。硅基自由基阳离子和烯基有效地环化, 环化方法可以保留甚至提高产品的功能水平^[33]。

2021 年, Oestreich 等^[34]开发了三苯甲基阳离子引发



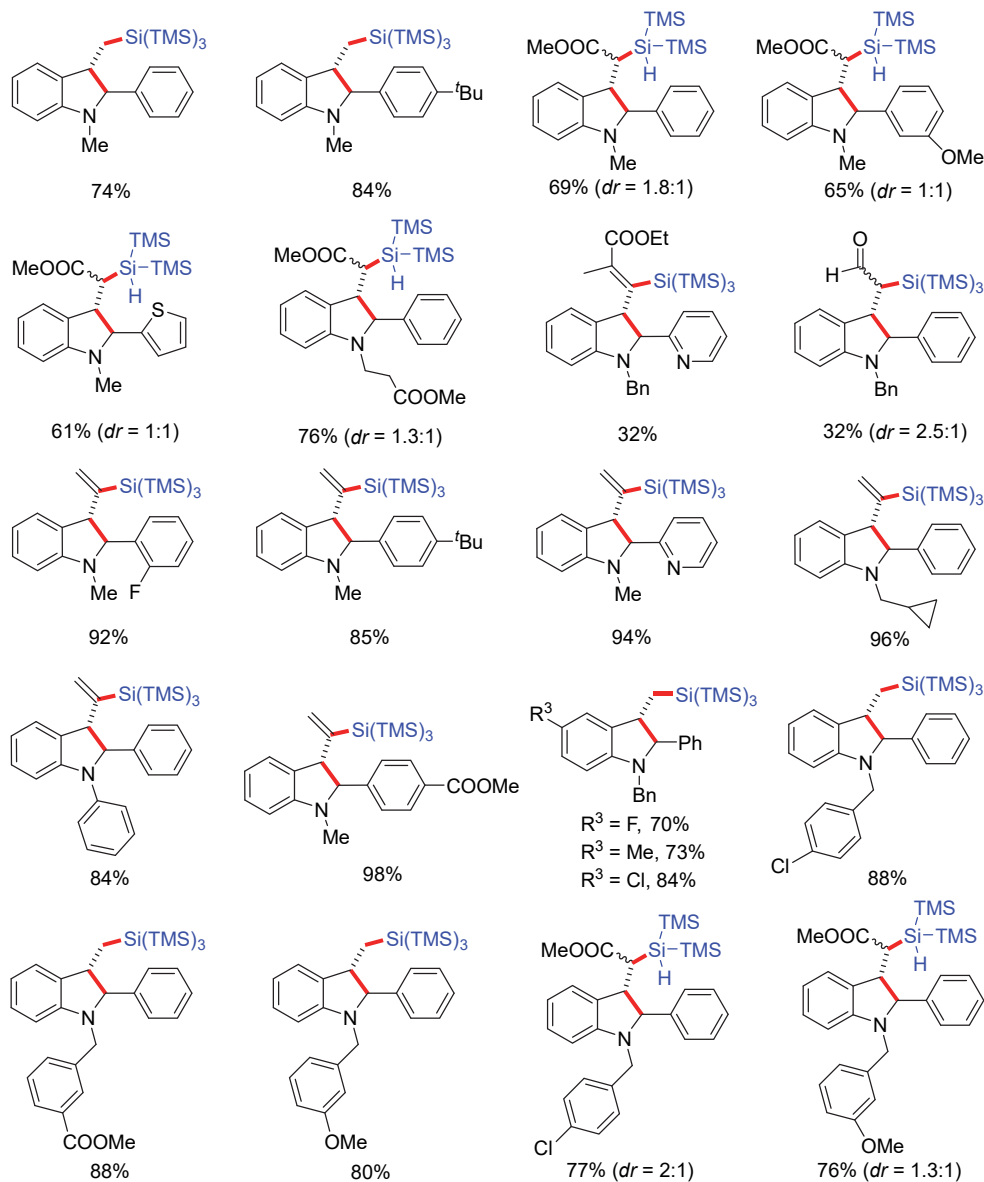
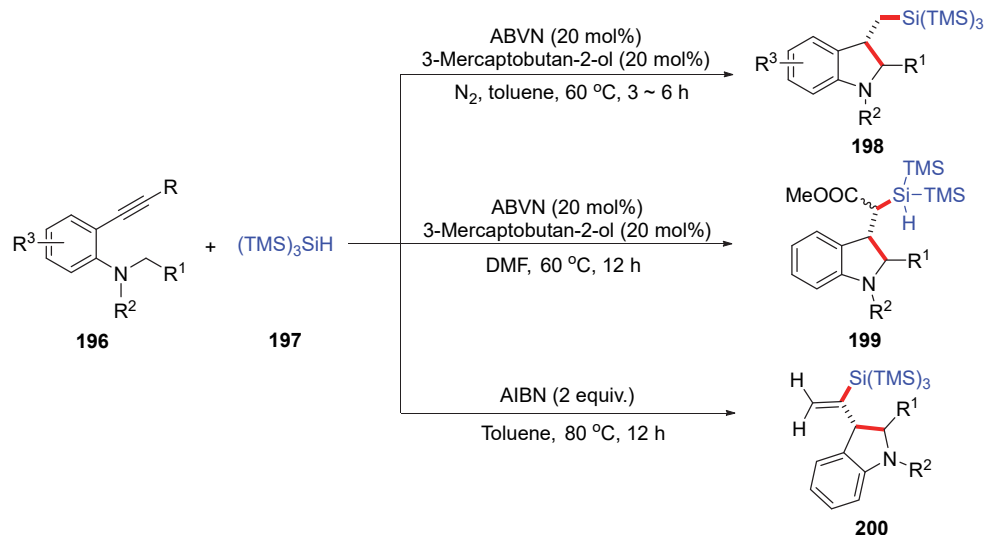
图式 44 曙红 Y 光催化 1,6-烯炔和氢化硅烷的环化反应

Scheme 44 Photocatalytic cyclization reaction of 1,6-enynes and hydrogenated silanes with Eosin Y



图式 45 曙红 Y 光催化 1,6-烯炔和氢化硅烷的环化反应机理

Scheme 45 Mechanism of cyclization reaction between 1,6-enynes and hydrogenated silanes catalyzed by Eosin Y



图式 46 甲硅烷基自由基引发的自由基加成-易位-环化反应

Scheme 46 Radical addition translocation cyclization reaction initiated by methylsilyl radical

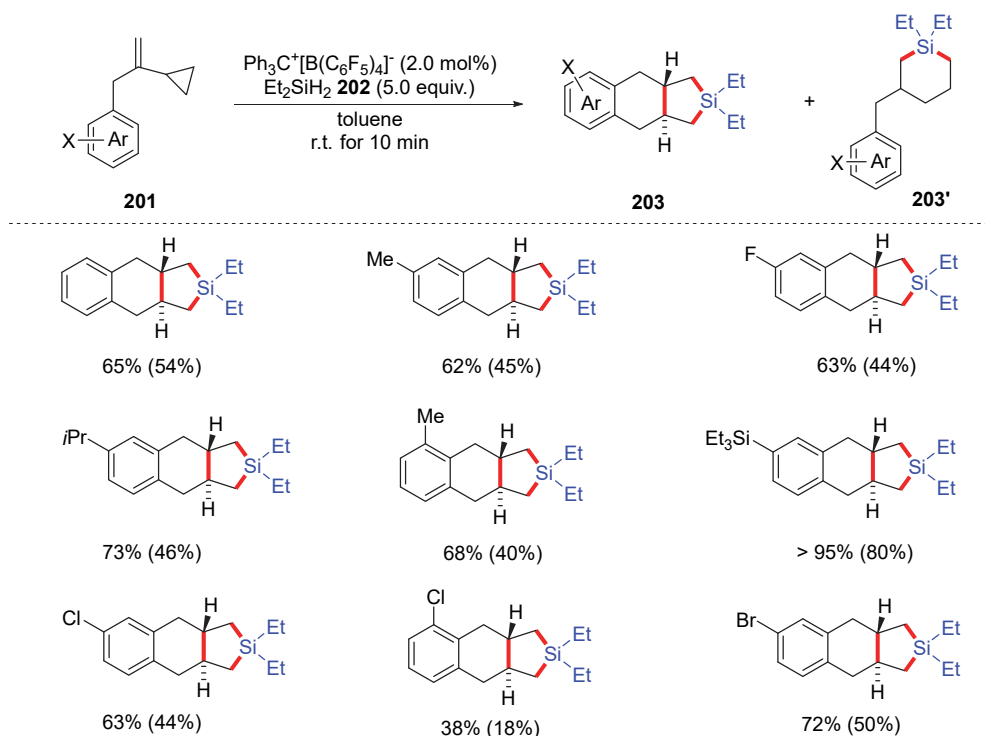
苄基取代的乙烯基环丙烷(VCPs)与氢化硅烷的环化反应(Scheme 47). 反应使用 2 mol% 的 $\text{Ph}_3\text{C}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 作为引发剂, 研究了 VCPs **201** 和过量的 Et_2SiH_2 **202** 在环境温度下在甲苯溶剂中的反应. 环丙烷的氢化硅烷化合物与烯丙基苯中间体的内环化也可能得到含硅环产物 **203'**. VCPs 与不同亲电硅试剂的反应导致截然不同的结果, VCP 上的取代基、硅亲电试剂的选择以及 β -硅稳定的环丙基碳阳离子中间体的反离子决定了产物.

反应机理是在计算的基础上提出的, 与实验观察结果一致, 机理如 Scheme 48 所示: 硅原子与苄基碳原子发生分子内[1,3]氢化转移生成 β -甲硅烷基碳离子 **204**, 再转化为稳定的甲硅烷基离子 **205**. 作者通过计算, 排除了 Et_2SiH_2 **202** 发生潜在分子间氢化物转移得到 **204** 的潜在途径, 因为需要能量较高的过渡态. 随后重组将形成几个分子内供体稳定的甲硅烷基离子 **206** 和顺式 **207**/反式 **209**(具有顺式或反式构型的环丙烷稳定). 在存在苄基取代的 VCP 的情况下, **206** 比两个环丙烷甲硅烷基离子顺式 **207**/反式 **209** 中的任何一个都稳定得多. 随后反式 **209** 参与随后甲硅烷基化环丙烷环的分子内 Friedel-Crafts 烷基化反应. 通过苯基在 C(5)处亲核攻击, 伴随着远端 C(5)—C(6)键的裂解和 C(6)和硅原子之间键的形成, 形成6-内-外环闭合, 从而得到三环中间体 **211**. 路易斯酸 **211** 通过脱氢质解与氢化硅烷 **202** 反应生成 **212**, 最后 **212** 与二氢和氯苯稳定的甲硅烷基离子催化

剂一起形成产物 **203**.

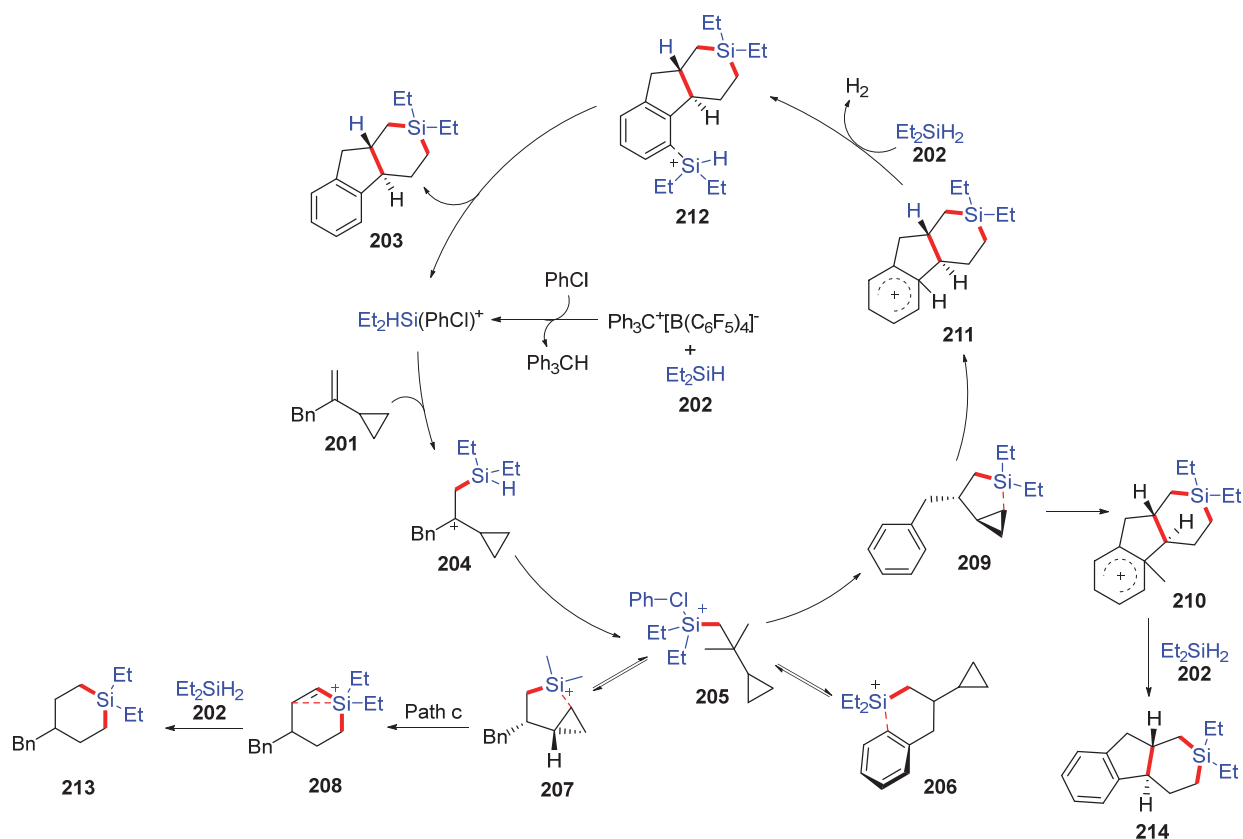
2022 年, Oestreich 课题组^[35]提出了一种由三丁基阳离子引发的芳基取代的等位烯的硅氢化反应(Scheme 49). 值得注意的是, 该反应不是通过简单地改变氢化硅烷浓度来拦截烯丙基阳离子中间体的环化. 实验以丙-1,2-二烯-1-基苯 **215** 为底物, Et_3SiH **216** 为氢化硅烷, $\text{Ph}_3\text{C}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 作为催化剂, 以中等的产率生成 2-硅烷化茚 **217**, 没有任何痕量的常规氢化硅烷化产物 **218**. 由于加氢脱氟的部分降解, 4-三氟甲基取代的底物没有转化为所需的产物. 2,5-二甲基取代的环闭合突出, 因为 C—C 键的形成发生在空间位阻位置, 仅以 30% 的产率生成目标产物. 在适量的 Et_3SiH **216** 和引发剂的情况下, 主要形成截留的氢化硅烷化产物 **217**, 在高浓度 Et_3SiH 和较低浓度 $\text{Ph}_3\text{C}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 存在下, 则更有利于形成常规的 1,2-氢化硅烷化产品 **218**, 即通过简单地改变氢化硅烷与引发剂的比例, 可以将产物形成引向任一产物.

根据氕标记实验结果和之前的报道, 作者提出了一种可能的实验机理(Scheme 50), 原位生成的硅亲电试剂 $[\text{R}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ 受到芳基取代的烯丙基 **215** 的攻击, 形成关键中间体, 即芳基取代、 β -硅稳定的烯丙基阳离子 **219/220**, 以其内异构体的形式显示. 并且在高浓度的 **223** 下被氢化物捕获以提供乙炔基硅烷 **219**. 反过来, 烯丙基阳离子末端的芳基分子内攻击或在 **216** 的低浓度下



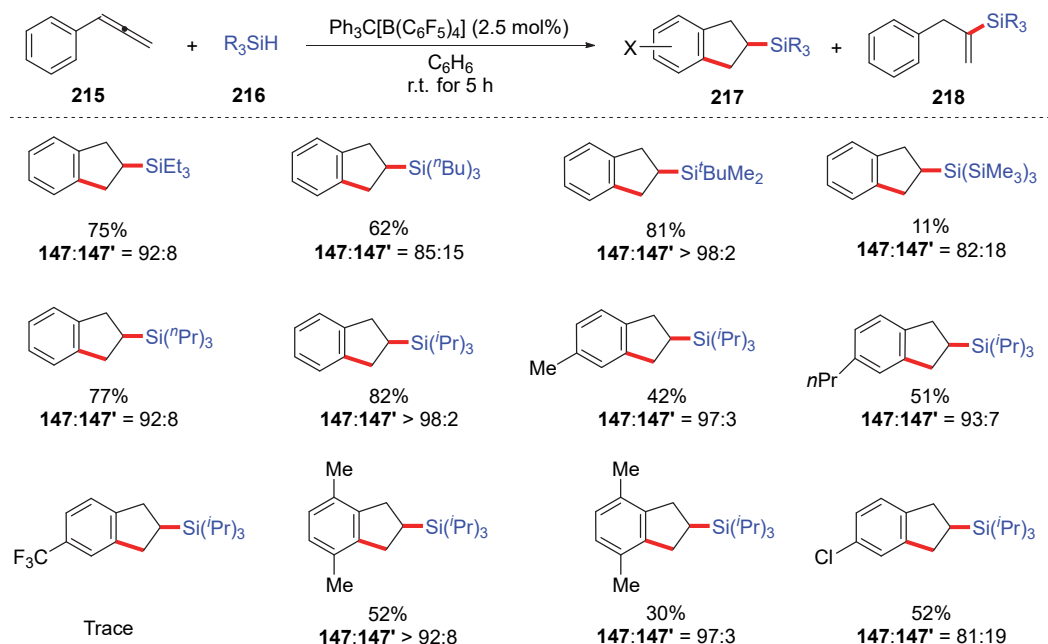
图式 47 三苯甲基阳离子引发苄基取代的乙烯基环丙烷与氢化硅烷的环化反应

Scheme 47 Triphenylmethyl cation initiated annulation reaction of benzyl substituted vinyl cyclopropanes with hydrogenated silanes



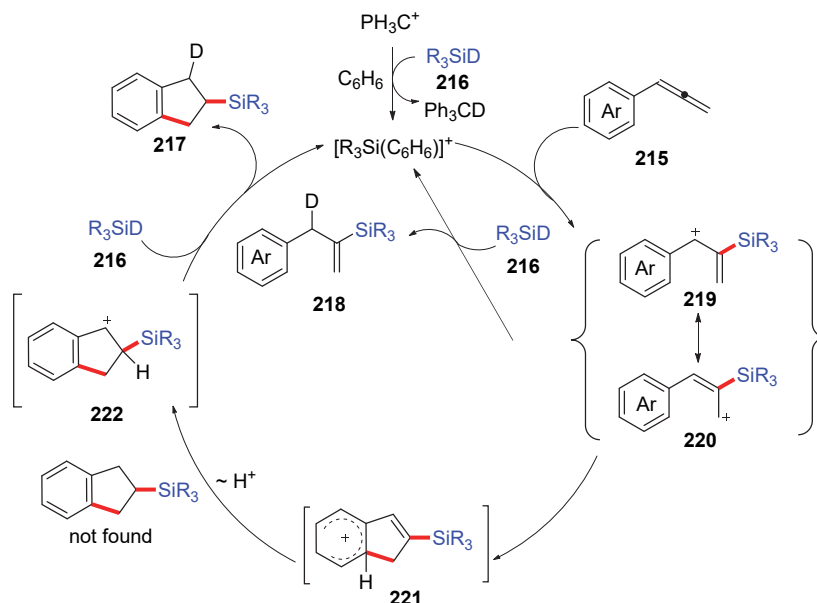
图式 48 三苯甲基阳离子引发苯基取代的乙烯基环丙烷与氢化硅烷的环化反应机理

Scheme 48 Mechanism of annulation reaction between benzyl substituted vinyl cyclopropanes and hydrogenated silanes initiated by triphenylmethyl cation



图式 49 三苯甲基阳离子引发、甲硅烷基离子促进的芳基取代等位烯的氢化硅烷化反应

Scheme 49 Hydrogenation silanization of aryl substituted allenes initiated by triphenylmethyl cations and promoted by methylsilyl ions



图式 50 三苯甲基阳离子引发、甲硅烷基离子促进的芳基取代等位烯的氢化硅烷化反应机理

Scheme 50 Mechanism of hydrosilylation reaction of aryl substituted allenes initiated by triphenylmethyl cations and promoted by methylsilyl ions

的 Nazarov 电环化生成相应的 Wheland 络合物 **221**。随后形成的 β -硅稳定的环状苄基阳离子 **222** 可以通过分子内质子转移或两个分子间步骤发生，未检测到相应的 2-硅烷化苄基阳离子 **222** 与氢化硅烷 **216** 反应最后生成目标产物 **217**。

2023 年, Oestreich 等^[36]报道了一个串联硅环化反应, 该反应通过甲硅烷基离子介导的 Nazarov 环化策略, 发生不寻常的内选择性分子内氢化硅烷化(Scheme 51)。反应以(3-甲基五-1,3,4-三烯-2-基)苯 **223** 为底物, 过量的 Et_3SiH **224** 为氢化硅烷, 过量的 $\text{Ph}_3\text{C}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 作为引发剂, 以优异的产率收获双环结构 **225**。相较于作者之前的那篇报道, CF_3 、卤素氟溴、2,5-二甲基等基团都没有影响, 底物取代的产率中等至良好。氢硅烷直链烷基取代能顺利进行, 而空间上更受阻的 $(\text{Pr})_3\text{SiH}$ 将会分解。烷基取代的氢化硅烷也发生反应, 但优先进行脱氢反应, 而不是脱甲基反应, 芳基取代的氢硅烷由于分解不能产生任何产物。

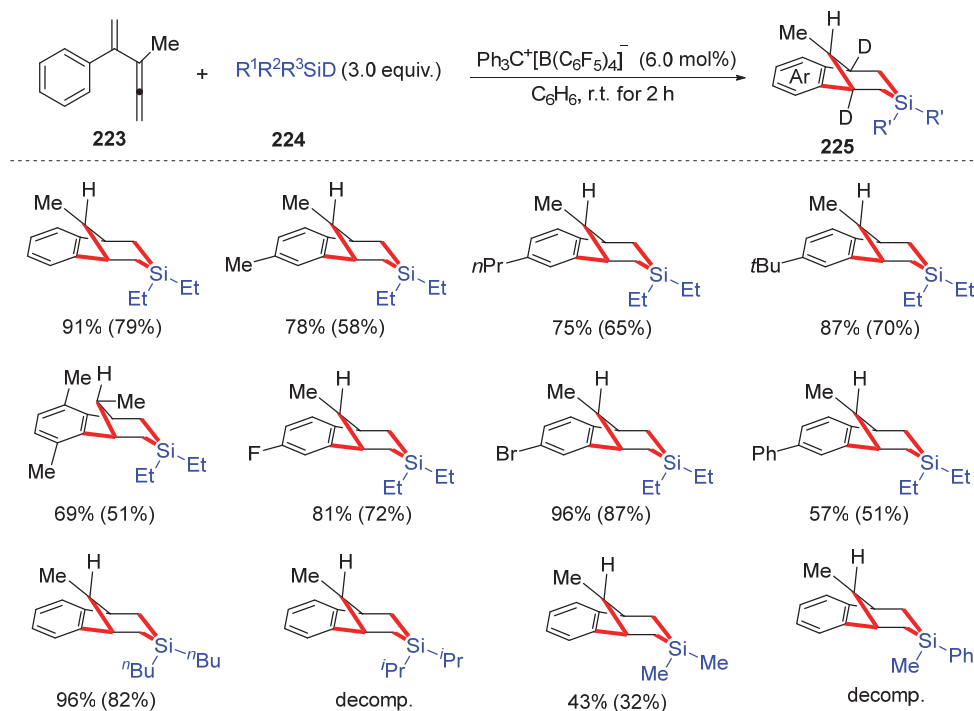
根据实验结果和之前的报道, 作者提出了一种可能的实验机理(Scheme 52)。反应级联始于底物 **223** 中的双烯炔与原位生成的甲硅烷基离子 $[\text{R}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ 的亲电甲硅烷基化。这一步骤促进了 σ -烯丙基苄基碳阳离子 **226** 的形成, 经历共轭电环闭合以生成 Wheland 络合物 **227**。接下来, 伴随分子内质子转移或分子间质子转移的再芳构化产生 β -硅不稳定的苄基碳阳离子 **228**, 该阳离子随后从过量存在的氢硅烷中提取氢化物。该步骤关闭“Nazarov 循环”, 并提供具有甲基和甲硅烷基甲基的呈反式关系的间断 Nazarov 产物 **229**(未检测到)。因

此, 这种难以捉摸的 Nazarov 产物 **229** 通过快速脱烷基进入“氢化硅烷化循环”, 或者, 根据硅原子上芳基的可用性, 与另一分子原位生成的甲硅烷基离子 $[\text{R}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ 脱烷基。 **230** 中新形成的硅离子形成烯烃-硅加合物 **231**, 该加合物从氢硅烷 **224** 中提取氢化物以生成内环化产物 **225**。

4 总结与展望

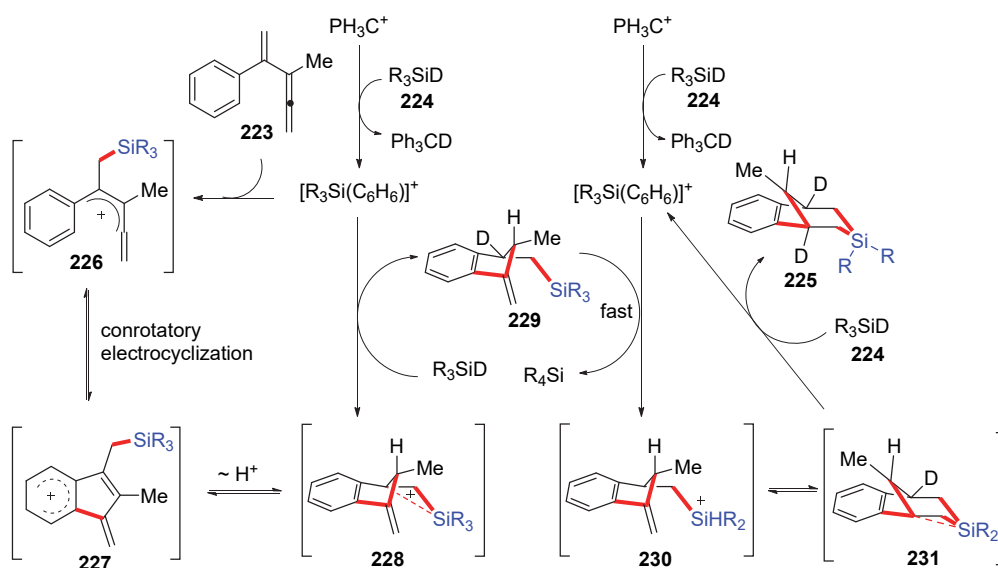
我们将近几年基于硅基启动的分子间环化反应划分为三大类, 包括了过渡金属催化的硅环化反应、自由基引发的硅环化反应、 C^+ 离子引发的硅环化反应。过渡金属催化硅基分子间环化作为最先开发出的方法, 具有广泛的底物适应性和较高的产率。后续开发出的两种方法, 虽然避免了贵金属/金属的使用, 能够简洁、方便地以高效的原子利用率的方法得到产物, 创造了新的催化体系和合成方法, 对硅基分子间环化提供了宝贵的经验, 但仍处于起步阶段, 研究实例较少。

随着自由基催化反应的关注度越来越高, 硅基参与的分子间环化反应也取得了重大进展。尽管如此, 该领域仍然存在挑战: (1)过渡金属催化剂多为贵金属, 廉价过渡金属催化剂探索较少, 且反应一般需要较高的温度; (2) $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 甲硅烷基化仅限于分子内反应, 分子间反应有待进一步研究; (3)空间效应之外的不同位点的选择性研究报道较少。硅基分子间环化有着重要的意义, 硅基分子间环化运用于许多药物和工业产品的中间体合成步骤中, 合适的温度、低毒性、操作简便为广大研究者的发展方向。最后, 期待更多不同类型的成环反



图式 51 交叉共轭多烯与甲硅烷基离子的 Nazarov 环化反应

Scheme 51 Nazarov annulation reaction of cross conjugated polyenes with methylsilyl ions



图式 52 交叉共轭多烯与甲硅烷基离子的 Nazarov 环化反应机理

Scheme 52 Nazarov annulation reaction mechanism of cross conjugated polyenes with methylsilyl ions

应被开发出来, 这些研究将对硅的发展有着极大的促进.

References

- [1] (a) Feldman, D. J. *Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **1990**, 28, 207.
 (b) Steinmetz, M. G. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1527.
 (c) Thomas, M. J. K. *Polym. Int.* **2001**, 50, 256.
 (d) Marciniak, B. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2374.
 (e) Molle, A.; Grazianetti, C.; Tao, L.; Taneja, D.; Alam, M. H.; Akinwande, D. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 6370.
- (f) Kyushin, S.; Kurosaki, Y.; Otsuka, K.; Imai, H.; Ishida, S.; Kyomen, T.; Hanaya, M.; Matsumoto, H. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 4009.
- (g) Li, L.; Wei, Y.-L.; Xu, L.-W. *Synlett* **2020**, 31, 21.
- [2] (a) Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 4736.
 (b) Wang, Y.; Attam, A.; Fan, H.; Zheng, W.; Liu, W. *Small* **2023**, doi:10.1002/sml.202303804.
- [3] (a) Huang, T.; Li, T.; Wang, J.; Qin, G.; Xiao, T. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, 39, 1511 (in Chinese).
 (黄鸿泰, 李涛, 王家状, 秦贵平, 肖铁波, 有机化学, **2019**, 39, 1511.)

- (b) Zhang, J.; Ten, Y.; Li, X.; Wang, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, 228, 1358 (in Chinese).
(张金东, 滕雅娣, 李旭日, 王思林, 有机化学, **2007**, 228, 1358.)
(c) Li, J.; Peng, J.; Li, X.; Ma, L.; Bai, Y.; Zhang, G.; Lai, G. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, 30, 1468 (in Chinese).
(厉嘉云, 彭家建, 李小年, 马磊, 白赢, 张国栋, 来国桥, 有机化学, **2010**, 30, 1468.)
- [4] (a) Kim, U. B.; Jung, D. J.; Jeon, H. J.; Rathwell, K.; Lee, S.-G. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 13382.
(b) Zhang, Y.; Feng, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 2406 (in Chinese).
(张艳, 冯柏年, 有机化学, **2014**, 34, 2406.)
(c) Shi, X.; Han, X.; Ma, W.; Wei, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 297 (in Chinese).
(石先莹, 韩晓燕, 马文娟, 魏俊发, 有机化学, **2011**, 31, 297.)
(d) Marciniak, B.; Pietraszuk, C.; Pawluć, P.; Maciejewski, H. *Chem. Rev.* **2022**, 122, 3996.
- [5] Wu, L.-J.; Yang, L.-F.; Li, J.-H.; Wang, Q.-A. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 1669.
- [6] Wu, L.-J.; Teng, F.; Lv, G.-F.; Li, J.-H. *Org. Lett.* **2020**, 22, 8544.
- [7] Qin, Y.; Han, J.-L.; Ju, C.-W.; Zhao, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 8481.
- [8] 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.
- [9] Wang, D.; Li, M.; Chen, X.; Wang, M.; Liang, Y.; Zhao, Y.; Houk, K. N.; Shi, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 7066.
- [10] Zhu, M.-H.; Zhang, X.-W.; Usman, M.; Cong, H.; Liu, W.-B. *ACS Catal.* **2021**, 11, 5703.
- [11] Li, H.; Huang, W.-S.; Yang, K.-F.; Ye, F.; Yin, G.-W.; Xu, Z.; Xu, L.-W. *Asian J. Org. Chem.* **2021**, 10, 2883.
- [12] Xu, Y.; Xu, W.; Chen, X.; Luo, X.; Lu, H.; Zhang, M.; Yang, X.; Deng, G.; Liang, Y.; Yang, Y. *Chem. Sci.* **2021**, 12, 11756.
- [13] Qin, Y.; Li, L.; Liang, J.-Y.; Li, K.; Zhao, D. *Chem. Sci.* **2021**, 12, 14224.
- [14] 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.
- [15] Xu, Y.; Sun, M.; Xu, W.; Deng, G.; Liang, Y.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 15303.
- [16] Zhao, W.-T.; Lu, Z.-Q.; Zheng, H.; Xue, X.-S.; Zhao, D. *ACS Catal.* **2018**, 8, 7997.
- [17] Chen, H.; Chen, Y.; Tang, X.; Liu, S.; Wang, R.; Hu, T.; Gao, L.; Song, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 4695.
- [18] 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.
- [19] Li, H.-L.; Huang, W.-S.; Ling, F.-Y.; Li, L.; Yan, J.-H.; Xu, H.; Xu, L.-W. *Chem.-Asian J.* **2021**, 16, 1730.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Chen, H.; Zhang, H.; Du, H.; Kuang, Y.; Pang, Q.; Gao, L.; Wang, W.; Yang, C.; Song, Z. *Org. Lett.* **2023**, 25, 1558.
- [23] 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.
- [24] You, Y. E.; Ge, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 12046.
- [25] Zhao, M.; Wang, Y.; Wang, Z.-L.; Xu, J.-L.; Dai, K.-Y.; Xu, Y.-H. *Org. Lett.* **2021**, 23, 3859.
- [26] (a) Liu, Y.; Luo, P.; Fu, Y.; Hao, T.; Liu, X.; Ding, Q.; Peng, Y. *Beilstein J. Org. Chem.* **2021**, 17, 2462.
(b) Jiang, S.; Nan, N.; He, J.; Guo, J.; Qin, J.; Xie, Y.; Ouyang, X.-H.; Song, R. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, 42, 3959 (in Chinese).
(姜松, 南宁, 何景昊, 郭嘉程, 秦景灏, 谢叶香, 欧阳旋慧, 宋仁杰, 有机化学, **2022**, 42, 3959.)
(c) Zhao, Q.; Chen, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, 41, 871 (in Chinese).
(赵全庆, 陈加荣, 有机化学, **2021**, 41, 871.)
- [27] Lin, X.; Gan, Z.; Lu, J.; Su, Z.; Hu, C.; Zhang, Y.; Wu, Y.; Gao, L.; Song, Z. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 6189.
- [28] Wu, L.-J.; Tan, F.-L.; Li, M.; Song, R.-J.; Li, J.-H. *Org. Chem. Front.* **2017**, 4, 350.
- [29] Wu, L.-J.; Yang, Y.; Song, R.-J.; Yu, J.-X.; Li, J.-H.; He, D.-L. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 1367.
- [30] Yang, Y.; Song, R.-J.; Li, Y.; Ouyang, X.-H.; Li, J.-H.; He, D.-L. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 1441.
- [31] Hou, H.; Xu, Y.; Yang, H.; Chen, X.; Yan, C.; Shi, Y.; Zhu, S. *Org. Lett.* **2020**, 22, 1748.
- [32] Ye, T.; Zhao, J.; Zheng, W.-X.; Zhang, J.; Wang, Z.; Zhang, F.-L. *Org. Chem. Front.* **2023**, 10, 2165.
- [33] (a) Jiang, X.; Wang, S.; Guo, G.; Lu, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 841 (in Chinese).
(江欣, 王斯韵, 郭贵敏, 卢贝丽, 有机化学, **2017**, 37, 841.)
(b) Yao, S.; Xiong, Y.; Driess, M. *Organometallics* **2011**, 30, 1748.
(c) Tyagi, A.; Yadav, N.; Khan, J.; Singh, S.; Hazra, C. K. *Asian J. Org. Chem.* **2021**, 10, 334.
- [34] He, T.; Wang, G.; Long, P.-W.; Kemper, S.; Irran, E.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. *Chem. Sci.* **2021**, 12, 569.
- [35] Rej, S.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. *Org. Lett.* **2022**, 24, 1346.
- [36] Rej, S.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. *Org. Lett.* **2023**, 25, 426.

(Lu, Y.)