

# 铑(I)催化烯炔碳酰化反应机理：手性聚稠环过程的映选择

程学礼<sup>1</sup>, 李衍飞<sup>1</sup>, 赵燕云<sup>1</sup>, 刘永军<sup>2</sup>

(1. 泰山学院化学化工学院, 泰安 271000; 2. 山东大学化学化工学院, 济南 250100)

**摘要** 采用密度泛函理论方法研究了[Rh(*R,R*-DIOP)]<sup>+</sup>[DIOP=(1*R*,2*R*)-1,2-*O*-异丙叉-1,2-二醚氧基-1,2-双(二苯基磷基)乙烷]催化下苯并环丁酮手性聚稠环过程在气相、四氢呋喃(THF)及水中的反应机理. 计算结果表明, 在气相中反应容易进行, 经TS2形成六元环的过程为决速步骤, 但产物无明显的映选择性. 在THF中, *S*-和*R*-通道的C—C键活化能垒仅由79.5和69.3 kJ/mol提高到80.2和88.8 kJ/mol, 未改变反应的实质; Rh与2个C原子的配位明显弱于气相, 相对于催化剂和反应物自由能之和, *S*-和*R*-通道的反应总垒分别提高到63.8和68.1 kJ/mol. 对于*S*-通道, 溶剂THF使经TS2的能垒升至112.0 kJ/mol, 仍为整个过程的决速步骤; 然而对*R*-通道, 溶剂使经TS1形成五元环过程的能垒升至91.5 kJ/mol, 但使经TS2的能垒由78.9 kJ/mol降至77.7 kJ/mol, IM1→TS1成为决速步骤. 在以水为溶剂时, 经TS1形成五元环的过程成为2个通道的决速步骤, 其在*S*-和*R*-通道中的能垒分别为102.5和94.9 kJ/mol. 因此, 溶剂改变了反应的决速步骤及能垒. 3种方法均预测*R*-通道为主反应路径, 但THF能明显增加产物的映选择性. 采用自然键轨道(NBO)电荷分析了反应过程中电荷的变化.

**关键词** 烯炔碳酰化; [Rh(*R,R*-DIOP)]<sup>+</sup>; 映选择性; 手性聚稠环

**中图分类号** O641.1; O643.3; O614.1 **文献标志码** A

惰性化学键的活化和转化是现代合成化学中的热点问题之一<sup>[1,2]</sup>, 特别是直接活化C—C键以引发反应一直是化学家追求的目标<sup>[3~5]</sup>, 如Misal Castro和Chatani<sup>[6]</sup>综述了Ni的*N,N'*-双齿络合物直接对苯环活化形成C—C键的反应, Hirano和Miura<sup>[7]</sup>报道了Cu催化双芳基直接偶合, Kim等<sup>[8]</sup>综述了金属有机配合物作用下的C—C活化等. 能有效实现惰性化学键活化的方法很多, 大多都需过渡金属的参与, 如Rh<sup>[9~12]</sup>, Pd<sup>[13]</sup>及Fe<sup>[14]</sup>等有机金属配合物.

目前, C—C键的活化可分为无张力和有张力C—C键活化2个重要分支. Jiao等<sup>[15]</sup>综述了过渡金属催化下无张力C—C键功能化的研究进展. 对有张力活性C—C键的活化研究也较早, 尤其是含有张力环的扩环反应已经成为重要的有机合成手段<sup>[16~21]</sup>. Dong等<sup>[22,23]</sup>报道了Rh催化下的烯炔碳酰化反应, 即Rh催化苯并环丁酮的α-C—C键断裂, 并与苯环邻位的C=C双键重新组合为稠环化合物. 实验结果表明, 在[Rh(*R,R*-DIOP)]<sup>+</sup>[DIOP=(1*R*,2*R*)-1,2-*O*-异丙叉-1,2-二醚氧基-1,2-双(二苯基磷基)乙烷]催化下, 在四氢呋喃(THF)溶剂中*S*-构型产物的产率达83%. 与手性配体相结合, Rh络合物可以选择性地断裂特定的C—C键, 同时, 邻位的C=C键插入键断裂部位重新形成环. 但关于此反应的催化机理、映选择性的实质以及溶剂对催化反应的影响等问题仍未见报道. Fu等<sup>[24]</sup>用密度泛函理论方法研究了一类苯并环丁酮衍生物与烯炔的偶合反应机理, 并推测THF等溶剂可能对反应机理和反应选择性没有显著影响. 虽然Dong等<sup>[23]</sup>使用的是无手性的反应物, 为研究手性中心对催化剂催化机理的影响, 本文将C=C键上的甲基移到α位, 从而创造一个手性中心, 并用密度泛函理论

收稿日期: 2017-06-26. 网络出版日期: 2018-01-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21502136, 21571137, 51702228)、山东省自然科学基金(批准号: ZR2017LB010)和泰山学院引进人才科研启动基金(批准号: Y-01-2013010)资助.

联系人简介: 程学礼, 男, 博士, 教授, 主要从事金属有机催化理论研究. E-mail: ching108@sohu.com; x\_cheng@tsu.edu.cn

刘永军, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事理论与计算化学研究. E-mail: yongjunliu\_1@sdu.edu.cn

(DFT)方法预测了铑(I)催化下烯烃聚合过程的反应机理, 尝试揭示手性配体作用下溶剂对反应选择性的影响, 阐明其反应实质.

## 1 计算方法

所有计算均使用 Gaussian 09 程序包<sup>[25]</sup>完成, 对 C, H, O, P 采用 6-31G(*d,p*) 基组<sup>[26-28]</sup>, 对 Rh 元素采用 LanL2DZ 赝势基组<sup>[29-33]</sup>, 在优化过程中未对分子结构加任何限制. 对所有驻点结构均计算了振动频率, 用虚频数量(0 或 1)和振动模式判断优化结构是局域最小点还是过渡态, 并获得经过零点能校正和热校正后的热力学参数; 对气相过渡态还进行了内禀反应坐标(IRC)<sup>[34-37]</sup>扫描以确定其所连接的中间体.

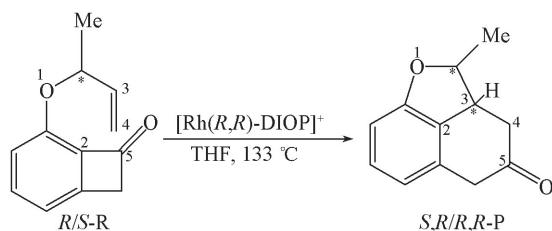
BP86<sup>[38-40]</sup>是常用的泛函之一, 在结构优化方面具有较高的计算效率, 在光谱模拟方面甚至比 B3LYP 更出色<sup>[41,42]</sup>. 因此, 在不考虑溶剂的情况下, 首先采用 BP86 泛函搜索反应物的各种稳定构型, 选择能量最低且最合适的 *S*-和 *R*-反应物构象; 优化 DIOP 的构型, 使 *R,S*-DIOP 配体与 Rh<sup>I</sup>结合为催化剂 [Rh(*R,R*-DIOP)]<sup>+</sup>, 采用 BP86 方法对催化剂结构进行全优化, 进而研究 *S*-和 *R*-构型的反应物与催化剂 [Rh(*R,R*-DIOP)]<sup>+</sup>结合后的反应机理, 确定生成 *S,R*-和 *R,R*-产物的难易和对映选择性. 在气相中, 对于催化剂与反应物结合以及反应完成后与催化剂分离形成产物的过程, 我们<sup>[43-45]</sup>采用 Counterpoise 方法计算了基组重叠误差(BSSE)校正以确定 BSSE 的大小及其对反应机理的影响. 催化反应体系涉及较多的弱相互作用, 考虑到 M06-2X 泛函<sup>[46-48]</sup>在主族元素热力学以及处理弱相互作用的优异表现, 本文采用极化连续介质(PCM)溶剂模型<sup>[49-51]</sup>、在 M062X/6-31G(*d,p*) 水平上重新全优化了反应体系各物种, 并与气相反应机理进行了对比, 探讨溶剂 THF 和水对催化反应机理的影响. 用自然键轨道布居分析在同一基组水平上计算了自然键轨道(NBO)电荷, 分析了在气相、THF 和水中 NBO 电荷的变化情况并进行比较.

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应物、产物和催化剂的结构及溶剂对结构优化的影响

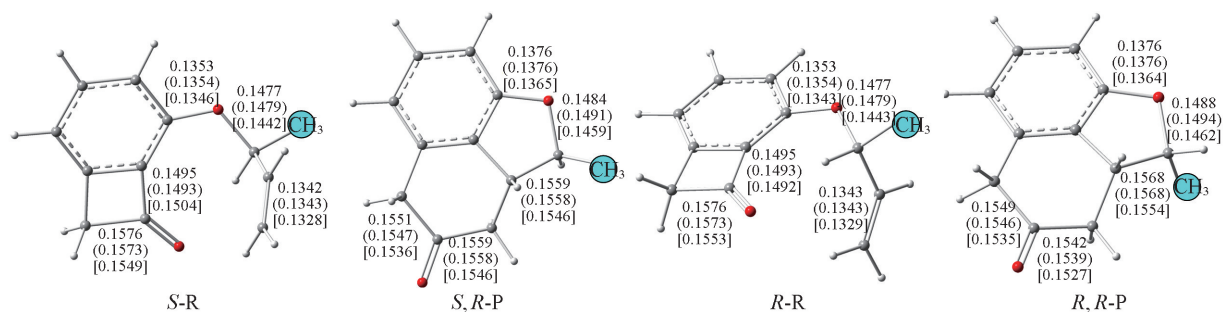
首先, 在不考虑溶剂的情况下, 用 BP86 泛函优化了 Scheme 1 所示反应物 R 的各种构型, 其结构参数及相对能量示于图 S1(见本文支持信息). 反应物的最稳定 *S*-和 *R*-构型分别标记为 *S*-R 和 *R*-R. 将研究配体 (*R,R*)-DIOP 与 Rh<sup>+</sup>结合作为催化剂, 催化 *S*-R 环化为目标产物 *S,R*-P (*S*-途径), 催化 *S*-R 的镜像 *R*-R 得到产物 *R,R*-P (*R*-途径), 并比较在气相和 THF 中 2 条途径的特征和不同, 预测 THF 中的主产物构象. 用 BP86 泛函在气相和 THF 中, 以及用 M06-2X 泛函在 THF 中优化得到的 *S*-R, *S,R*-P 和 *R*-R, *R,R*-P 结构参数示于图 1. 在 BP86 理论模型下, 气相中反应物 *S*-R 与产物 *S,R*-P 的能量差分别为 -156.7 (能垒,  $\Delta E$ ), -160.6 (焓变,  $\Delta H$ ) 和 -152.2 kJ/mol (吉布斯自由能变,  $\Delta G$ ), *R*-R 与 *R,R*-P 的能量差分别为 -150.5 ( $\Delta E$ ), -154.6 ( $\Delta H$ ) 和 -145.5 kJ/mol ( $\Delta G$ ). 从反应的总焓变( $\Delta H$ )可以看出, 此反应为强放热过程.

另外, 以 THF 为溶剂, 在 BP86//M062X/6-31G(*d,p*) 水平上优化了这 2 条反应通道的反应物和产物结构, 如图 1 所示. 由图 1 可见, 在 BP86/6-31G(*d,p*) 水平上, *S*-R 与 *S,R*-P 以及 *R*-R 与 *R,R*-P 间的  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  和  $\Delta G$  分别为 -161.9, -165.9, -156.7 kJ/mol 和 -155.7, -160.0, -150.4 kJ/mol, 比气相中的能量差仅仅增加了约 6 kJ/mol, 可见溶剂对能量的影响不大. 在考虑溶剂效应时, M06-2X 泛函的优化键长总体上比 BP86 泛函的要短一些, 但 2 种泛函的结构参数符合较好. 溶剂对结构也有一定的影响, 特别是对于某些 C—O 键.



**Scheme 1** Formation of poly-fused rings from benzocyclobutenone derivatives catalyzed by [Rh(*R,R*-DIOP)]<sup>+</sup>

The Arabic numerals besides atoms are the selected atomic sequence numbers.



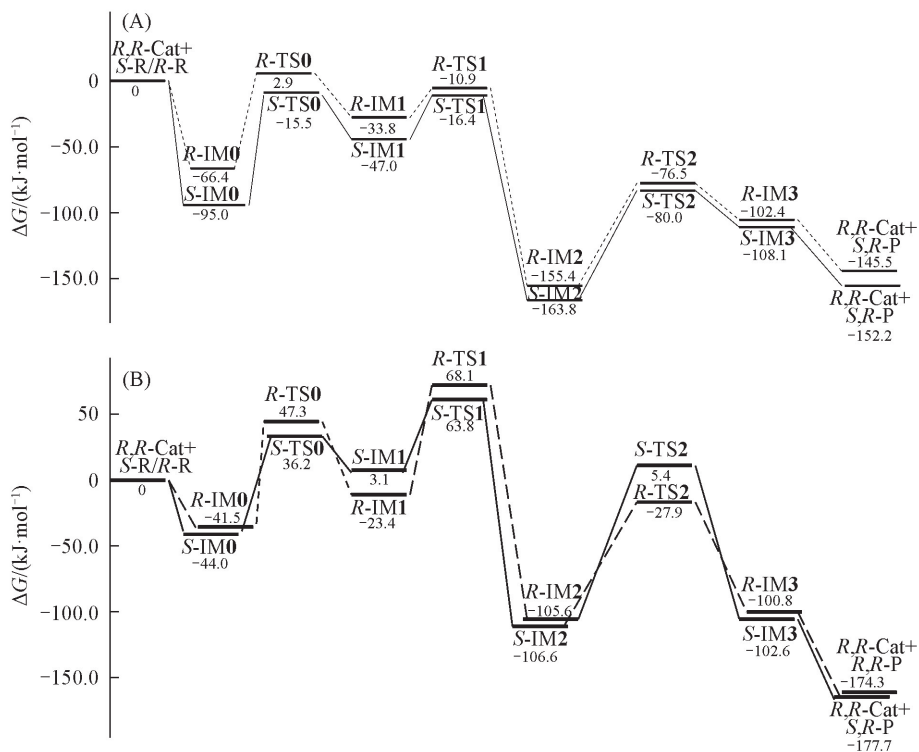
**Fig.1** Optimized structures of *S,R*, *R,R* and their corresponding products obtained by BP86 functionals in gas phase and in THF (in brackets) as well as by M06-2X in THF (in square brackets)

Bond lengths are in nm.

配体(*R,R*)-DIOP 与  $\text{Rh}^+$  结合形成催化剂时, 用 BP86 泛函优化的气相结构以及 THF 中 M06-2X 泛函优化的结构示于图 S1. 可见, 溶剂对催化剂的结构具有一定影响. 催化剂的静电势(图 S2, 见本文支持信息)表明, Rh 原子是正电荷中心, 但正电荷有弥散于整个分子的趋势. 前线分子轨道(图 S3, 见本文支持信息)表明, (*R,R*)-DIOP 与  $\text{Rh}^+$  之间存在很强的配位作用. 这 2 条反应通道所有物种的最低频率和振动模式, 以及电子和零点能、焓和自由能的绝对值及相对值列于表 S1 (见本文支持信息).

## 2.2 气相反应机理

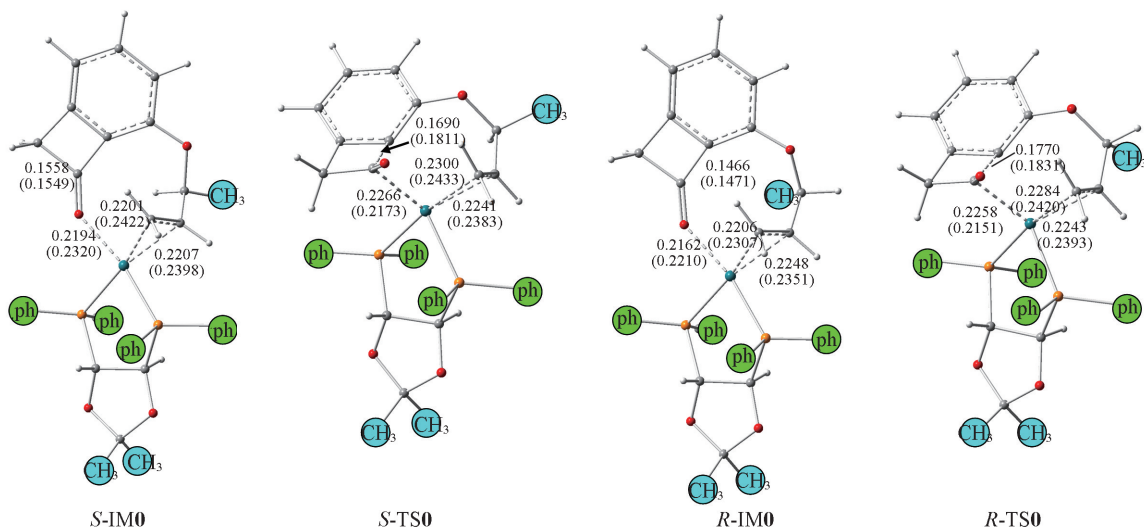
首先, 采用 BP86 泛函研究了气相中配体(*R,R*)-DIOP 与  $\text{Rh}^+$  结合后, 催化反应物环化为产物 *S,R*-P 和 *R,R*-P 的反应机理. 沿反应坐标, 活化和环化反应的势能面示于图 2(A), 活化和环化过程中各中间体和过渡态的优化结构参数分别示于图 3 和图 4.



**Fig.2** Gibbs free energy profiles obtained by BP86 functional in gas phase (A) and M06-2X functionals in THF (B)

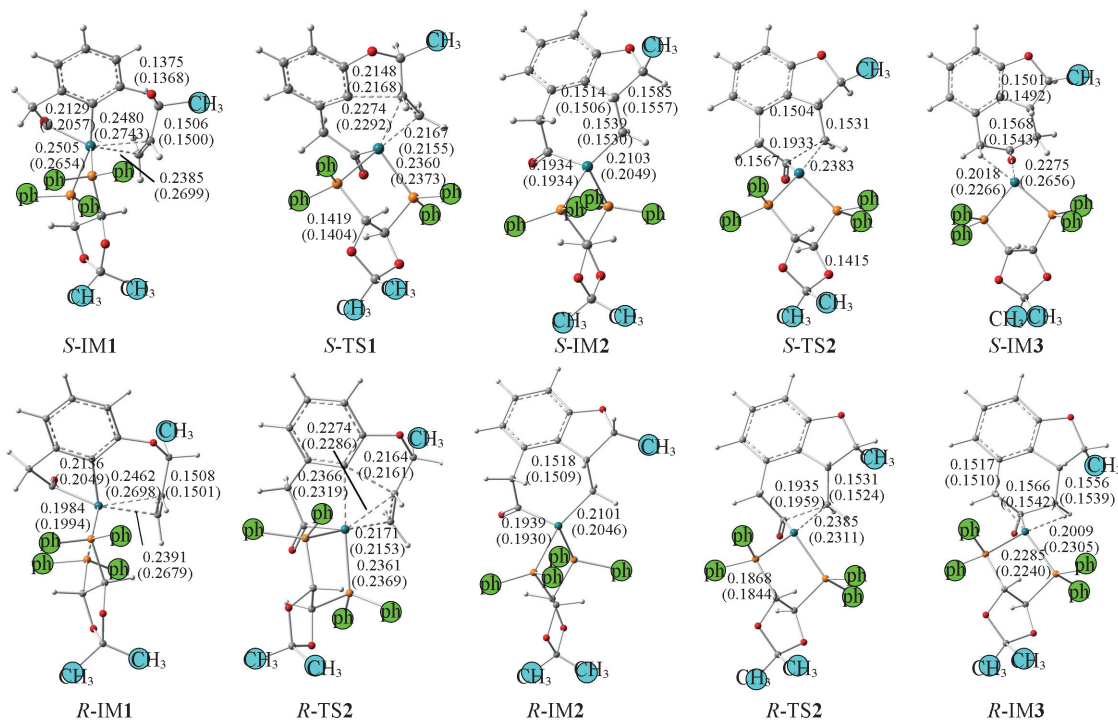
The *S,R*→*S,R*-P reaction channel are drawn in solid lines, and *R,R*→*R,R*-P channel are in dash lines.

采用 BP86 泛函优化得到催化剂与反应物生成的 *S*-IM0, *R*-IM0 和即将分解的 *S*-IM3, *R*-IM3 的 BSSE 校正值分别为 30.9, 30.8 kJ/mol 和 22.2, 21.8 kJ/mol. 相对于  $\Delta E$  和  $\Delta H$  值, BSSE 校正值不是很大, 且对讨论反应机理无影响, 因此, 本文在讨论能量变化时未考虑 BSSE 校正值.



**Fig.3** Intermediates and transition states of the C—C activation in the *S*- and *R*-channels optimized at BP86/6-31G(*d,p*) and M062X/6-31G(*d,p*)/PCM level

Geometrical structures are drawn on the basis of gas-phase skeletons, and the structural parameters obtained by M062X in THF are shown in brackets. Bond lengths are in nm.



**Fig.4** Intermediates and transition states in the *S*- and *R*-cyclization channels optimized at BP86/6-31G(*d,p*) and M062X/6-31G(*d,p*)/PCM level

Structural parameters obtained by M062X in THF are shown in brackets. Bond lengths are in nm.

催化剂铈原子首先与羰基氧原子和乙烯双键配位, 形成 *S*-IM0 和 *R*-IM0, 自由能分别降低 95.0 和 66.4 kJ/mol; 经 TS0 活性, C—C 断裂形成 IM1. TS0 的唯一虚频为 C···C···Rh 的非对称伸缩振动模式, 经 TS0, Rh 原子的配位方式由与 C=O 键的氧配位转变成与 C=O 键的碳配位, 但与 C=C 双键总是保持配位. 在 IM1 中, 铈原子以  $\eta^2$ -配位方式与乙烯基结合, 在 *S*-途径和 *R*-途径中铈与 2 个碳原子的键长分别为 0.2480, 0.2385 nm 和 0.2462, 0.2391 nm. IM1 的前线分子轨道(图 S4, 见本文支持信息)表明, 两反应途径中铈的配位方式完全相同, 手性中心位置造成的结构差别可能是能垒存在差异的主要原因. 在 IM2 中, Rh 原子与 2 个 C 原子以共价键结合, 前线分子轨道和等电势(图 S5, 见本文支持



信息)表明, *S*-IM2 和 *R*-IM2 的成键方式和电荷也相同。

由图 3 可看出, 催化反应由 C—C 键活化和环化 2 个过程组成, C—C 键活化的 *S*-和 *R*-通道能垒分别为 79.5 和 69.3 kJ/mol; 环化过程分两步进行, 第一步为经过渡态 TS1 苯环上  $sp^2$  杂化碳与支链  $sp^3$  杂化碳键合形成五元环, 第二步为 2 个  $sp^3$  杂化碳经键合 TS2 形成六元环. 2 条途径的 TS1 能垒分别为 30.6 和 22.9 kJ/mol, TS2 的能垒分别为 83.8 和 78.9 kJ/mol, 因此, 经 TS2 的过程为反应决速步骤. 产物 *S*,*R*-P 的自由能比 *R*,*R*-P 低 6.7 kJ/mol, 在势能面上 *R*-途径总在 *S*-途径之上, 且 *S*-途径中包括决速步骤在内的 3 个能垒均稍大于 *R*-途径的相应能垒, *R*-途径在能量上更可行。

### 2.3 THF 中的反应机理

以 THF 作为溶剂, 对 2 条反应机理进行了研究. 2 条途径的自由能剖面也示于图 2, 中间体和过渡态结构分别示于图 3 和图 4. 从图 2~图 4 可以看出, 溶剂对反应机理的影响明显. 在 C—C 键活化过程中, *R*-途径的能垒提高至 88.8 kJ/mol, 高于 *S*-途径的能垒(80.2 kJ/mol). 在 C—C 活化过程及 IM1 中, Rh 与乙烯基的配位明显比气相中弱很多, 由图 3 还可见, 在 *S*-途径的 IM1 中, Rh 与 2 个 C 原子的键长相对于气相分别增大 0.0263 和 0.0314 nm, 在 *R*-途径中则拉长了 0.0236 和 0.0288 nm. 虽然苯环上的  $\pi$  电子仍与 Rh 原子配位, 但配位方式与气相结构存在差别, 且 *S*-IM1 和 *R*-IM1 作用方式也有所不同(图 S6, 见本文支持信息). 显然, 更弱的配位导致 Rh 对乙烯基的活化不够, 造成在 2 条反应途径中 TS1 的相对能量分别提高至 63.8 和 68.1 kJ/mol; 在 *S*-途径和 *R*-途径中, 这一 C—C 成键与形成五元环过程的能垒分别为 60.7 和 91.5 kJ/mol, *S*-途径在能量上更有利. 同时由于甲基的位阻效应, *S*-IM1 中的 4 个 Rh—C 键键长均比 *R*-IM1 中长, 说明 *S*-IM1 中 Rh 与 4 个 C 原子的配位更弱. 对于 IM2 而言, 从键长可见, 溶剂和手性 C 原子对 Rh 的配位无影响. 在 Lu 等<sup>[52]</sup>报道的另一个苯并环丁酮衍生物碳环化机理中, 这种开环方式也是能量上最有利的。

IM2 中与 Rh 原子配位的 2 个 C 原子经 TS2 成键, 新形成的 C—C 键在 *S*-和 *R*-通道中的键长分别为 0.1933 和 0.1959 nm. 而在 IM3 中 Rh 与亚甲基上 C 和 H 之间的距离明显比气相要大, 说明气相中 Rh 金属对亚甲基的活化更明显. 值得注意的是, THF 中 *S*-TS2 的优化结构未能找到, 用 PCM 溶剂模型单点计算仍然只有一个虚频, 且为新生成 C—C 键的伸缩振动模式( $i361\text{ cm}^{-1}$ ), 这说明气相和 THF 中 TS2 应具有非常接近的结构. 从自由能剖面可见, 经 TS2 的 *S*-和 *R*-通道能垒分别提高至 112.0 和 77.7 kJ/mol. 在 THF 中 TS2 中仍是整个 *S*-通道的决速步骤, 但 *R*-通道的决速步骤为 IM1→TS1. 由于 *S*-通道的决速步骤能垒比 *R*-通道高 20.5 kJ/mol, 在 2 种产物能量很接近的情况下, *R*-通道更低的能垒决定了 *R*,*R*-P 为主要产物. THF 虽然提高了反应的能量, 但增加了 *S*-和 *R*-产物的选择性。

### 2.4 溶剂对反应机理的影响

溶剂的极性对反应的影响较大. 由于难以确定反应机理与溶剂极性的定量关系, 以极性最大的水(相对介电常数  $\epsilon = 78.39$ )为溶剂, 研究其对反应机理的影响. 相对能量和绝对能量数值也列于表 S1, 反应机理的相对能量高低以及各中间体和过渡态的优化结构参数分别示于图 5 和图 6. 研究发现, 水溶

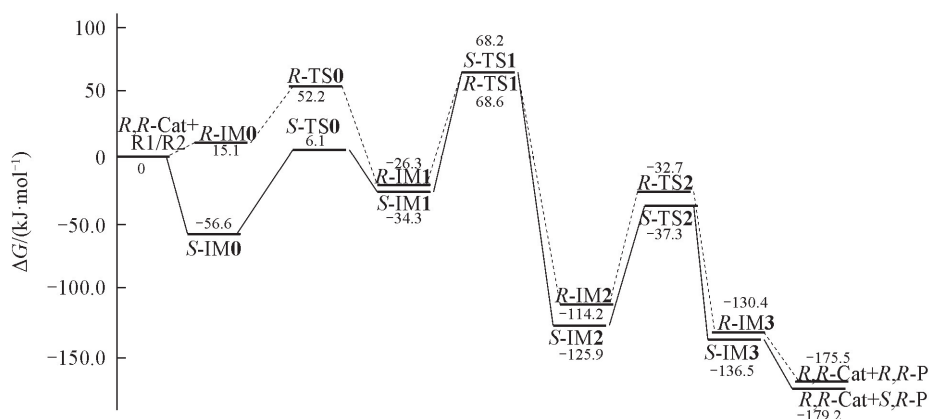
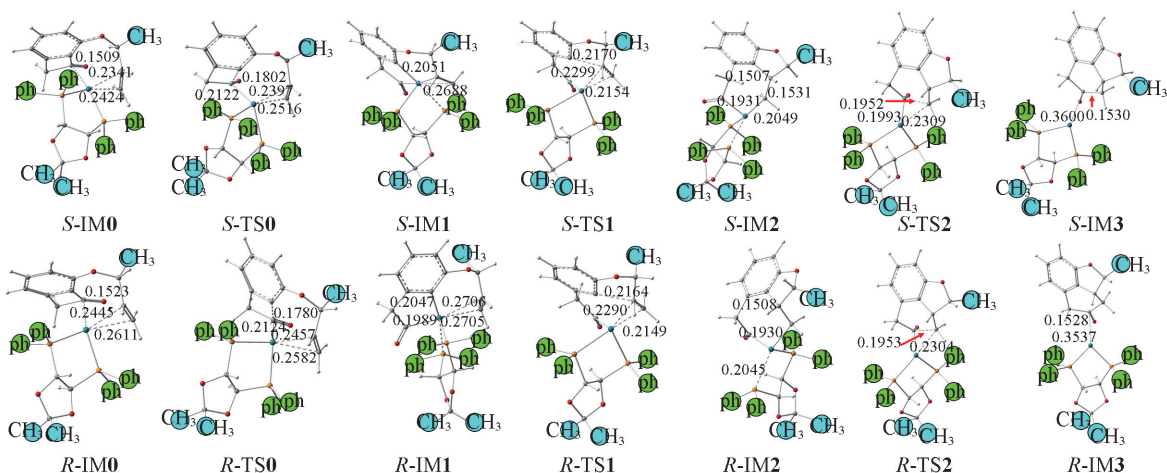


Fig.5 Gibbs free energy profiles in kJ/mol obtained by M06-2X functionals in water

The *S*-*R*→*S*,*R*-P reaction channel are drawn in solid lines, and *R*-*R*→*R*,*R*-P channel are in dash lines.

剂改变了一些分子的结构,这也许与分子的高度极化有关.由 IRC 扫描结果可见,在 *S*-IM0 和 *R*-IM0 中, Rh 原子与要断裂的 C—C 键配位,而不是与邻近的 C=O 键配位.而且溶剂水对 C—C 键活化的影响截然不同, *S*-IM0 比 *R*-IM0 稳定得多(71.7 kJ/mol).与 THF 中的结构相比, *S*-IM3 和 *R*-IM3 中催化剂与产物 C=O 的配位要弱得多,如图 6 所示;水分子对其它结构也有影响,但并没有改变分子的成键方式.从能垒可见,相对于 THF 溶液中的反应机理, *S*-途径经 TS0 和 TS2 的自由能垒降低较明显,而经 TS1 的能垒由 60.7 kJ/mol 升至 102.5 kJ/mol; *R*-途径经 TS0 的 C—C 活化能垒由 88.8 kJ/mol 降至 37.1 kJ/mol,其余 2 个能垒略有升高. *S*-和 *R*-通道 C—C 键活化(TS0)、形成五元环(TS1)和六元环(TS2)的能垒分别为 62.7, 102.5, 88.6 kJ/mol 和 37.1, 94.9, 81.5 kJ/mol, *S*-途径的决速步骤为 TS1,而 *R*-途径的决速步骤为 TS2,且前者能垒比后者高 7.6 kJ/mol.3 种方法都预测到 *R*-通道在能量上更有利.因此可以预测,采用不同极性的溶剂会在一定程度上改变反应机理和决速步骤,但很难使对映选择性发生逆转.



**Fig.6** Optimized structural parameters of the intermediates and transition states in the *S*-*R*→*S*,*R*-*P* and *R*-*R*→*R*,*R*-*P* reaction channels at M062X/6-31G(*d,p*)//PCM level in water

Bond lengths are in nm.

## 2.5 电荷布居分析

从气相、THF 和水中的催化机理可见,溶剂对中间体和过渡态的结构有影响,这可能与极性溶剂诱导分子中的电荷分布改变有关.从反应物选出极性的醚氧原子 O1、C=C 和即将断裂的 C—C 键共 5 个原子(如 Scheme 1 所示),并将其 NBO 电荷列于表 1.

**Table 1** Selected NBO charges for O1, C2, C3, C4 and C5 acquired from 3 DFT functionals

Species	BP86 in gas phase					M06-2X in THF					M06-2X in water				
	O1	C2	C3	C4	C5	O1	C2	C3	C4	C5	O1	C2	C3	C4	C5
<i>S</i> -IM0	-0.462	-0.243	-0.271	-0.475	0.560	-0.537	-0.255	-0.275	-0.480	0.637	-0.525	-0.319	-0.276	-0.451	0.629
<i>S</i> -TS0	-0.517	-0.232	-0.264	-0.453	0.515	-0.571	-0.254	-0.249	-0.438	0.627	-0.556	-0.271	-0.266	-0.430	0.620
<i>S</i> -IM1	-0.514	-0.168	-0.259	-0.483	0.574	-0.574	-0.192	-0.253	-0.451	0.639	-0.577	-0.198	-0.269	-0.442	0.598
<i>S</i> -TS1	-0.505	-0.147	-0.220	-0.526	0.600	-0.561	-0.178	-0.185	-0.526	0.688	-0.563	-0.177	-0.183	-0.524	0.684
<i>S</i> -IM2	-0.487	-0.092	-0.324	-0.574	0.570	-0.550	-0.104	-0.320	-0.565	0.625	-0.555	-0.102	-0.320	-0.564	0.613
<i>S</i> -TS2	-0.492	-0.092	-0.316	-0.586	0.500	-0.555	-0.096	-0.314	-0.599	0.577	-0.559	-0.095	-0.310	-0.615	0.570
<i>S</i> -IM3	-0.492	-0.093	-0.303	-0.526	0.483	-0.552	-0.100	-0.300	-0.579	0.594	-0.561	-0.099	-0.298	-0.562	0.652
<i>R</i> -IM0	-0.476	-0.231	-0.271	-0.483	0.561	-0.540	-0.259	-0.263	-0.459	0.645	-0.529	-0.307	-0.278	-0.445	0.627
<i>R</i> -TS0	-0.510	-0.231	-0.262	-0.446	0.514	-0.566	-0.248	-0.239	-0.441	0.629	-0.552	-0.282	-0.261	-0.433	0.614
<i>R</i> -IM1	-0.509	-0.173	-0.262	-0.484	0.564	-0.575	-0.197	-0.261	-0.447	0.595	-0.577	-0.195	-0.267	-0.441	0.598
<i>R</i> -TS1	-0.500	-0.152	-0.219	-0.530	0.600	-0.558	-0.179	-0.184	-0.521	0.688	-0.560	-0.179	-0.182	-0.519	0.684
<i>R</i> -IM2	-0.492	-0.090	-0.325	-0.578	0.567	-0.554	-0.100	-0.318	-0.568	0.624	-0.558	-0.098	-0.318	-0.566	0.617
<i>R</i> -TS2	-0.490	-0.093	-0.318	-0.587	0.501	-0.553	-0.099	-0.311	-0.615	0.581	-0.558	-0.099	-0.310	-0.620	0.567
<i>R</i> -IM3	-0.489	-0.096	-0.305	-0.524	0.482	-0.551	-0.103	-0.303	-0.560	0.590	-0.559	-0.102	-0.300	-0.565	0.652

由 NBO 电荷可见, C5 原子是离子化的. 对于气相反应, S-IM0 和 R-IM0 中 C5 原子的 NBO 电荷分别为 0.560 和 0.561 e, 为碳正离子, 而 C1 带负电荷. 在 S-TS0 中 C2—C5 键发生断裂, C2 和 C5 的 NBO 电荷变化到 -0.232 和 0.515 e, 说明 C—C 键与 Rh 的配位作用得到加强, 在 S-IM1 中则变为 -0.168 和 0.574 e. 然而, 在 R-TS0 中 C1 仍具有较高的负电荷, 使 C2—C5 键难以断裂, 这可解释 R-通道能垒更高的原因. 在形成五元环和 C2—C3 形成过程中, C2 的负电荷继续下降, 而 C5 原子的离子性增加. 乙烯基的端基 C4 原子一直具有较高的负电荷, 但其负电荷在 S-TS2 较 R-TS2 中具有先升高再下降的趋势, 而 C5 原子的正电荷一直在下降, 表明在过渡态中 Rh-C 键由共价键转变为配位键.

在 THF 中, O1 的负电荷和 C5 的正电荷总比气相大, 说明溶剂使分子极化. 整体而言, THF 中各原子的变化情况与气相中相似. 然而, 相比 R-TS1, 在 S-TS1 中 C3 原子的负电荷却比气相低得多, 导致了此亲电加成反应的能垒大幅提高; 在 C4—C5 成键过程中, R-通道的 C4 和 C5 电荷差距总比 S-通道大, 这也许就是 R-通道能垒更低的原因. 然而, 在水溶液中各原子的电荷并不比 THF 高. 水虽降低了 S-通道决速步骤的能垒, 但略微升高了 R-通道决速步骤的能垒, 使产物的对映选择性降低. 因此, 极性更大的水并不是比 THF 更好的溶剂. 另外, 反应系统在水中的溶解度也是一个要必须考虑的问题.

### 3 结 论

采用 BP86 泛函研究了 [Rh(R,R-DIOP)]<sup>+</sup> 催化下苯并环丁酮手性聚稠环过程的气相反应, 并用 M06-2X 泛函研究了该反应在 THF 和水中的反应机理. 计算结果表明, 溶剂 THF 对分子结构的影响较大, 特别是对中间体中 Rh—C 配位键的影响更明显. 在气相中, 经 TS1, 苯环上 sp<sup>2</sup> 杂化碳与支链 sp<sup>3</sup> 杂化碳键合的 S-和 R-通道能垒仅为 30.6 和 22.9 kJ/mol; 2 个过渡态的能垒不高, 且各过渡态和中间体的相对能量均低于反应物和催化剂能量之和, 反应易进行, 但产物无明显的对映选择性. 在 THF 中, Rh 与 2 个 C 原子的配位明显弱于气相, 这一 C—C 成键和形成五元环过程的 S-和 R-通道能垒分别升至 60.7 和 91.5 kJ/mol, 相对于催化剂和反应物的绝对总能垒也提高至 63.8 和 68.1 kJ/mol. 与气相和 THF 中的机理相比, 水也改变了决速步骤的能垒, 但降低了产物的对映选择性. 本文还采用 NBO 电荷对反应机理进行了电荷布居分析. 计算结果表明, 3 种方法均预测 R-通道产物为主反应通道, 但 THF 能够提高产物的对映选择性.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20170405>.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Jones W. D., *Nature*, **1993**, 364(6439), 676—677
- [ 2 ] Li Y., Shi Z. J., *Sci. Sin. Chem.*, **2016**, 46(6), 579—587 (李洋, 施章杰. 中国科学: 化学, **2016**, 46(6), 579—587)
- [ 3 ] Huang G., Liu P., *ACS Catal.*, **2016**, 6(2), 809—820
- [ 4 ] Jiang Y. Y., Xu Z. Y., Yu H. Z., Fu Y., *Sci. China Chem.*, **2016**, 59(6), 724—729
- [ 5 ] Jiang Y. Y., Man X., Bi S., *Sci. China Chem.*, **2016**, 59(11), 1448—1466
- [ 6 ] Misal Castro L. C., Chatani N., *Chem. Lett.*, **2015**, 44(4), 410—421
- [ 7 ] Hirano K., Miura M., *Chem. Lett.*, **2015**, 44(7), 868—873
- [ 8 ] Kim D. S., Park W. J., Jun C. H., *Chem. Rev.*, **2017**, 117(13), 8977—9015
- [ 9 ] Lutz J. P., Rathbun C. M., Stevenson S. M., Powell B. M., Boman T. S., Baxter C. E., Zona J. M., Johnson J. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(1), 715—722
- [ 10 ] Huang G., *Org. Lett.*, **2015**, 17(8), 1994—1997
- [ 11 ] Huang G., *J. Org. Chem.*, **2015**, 80(15), 7564—7571
- [ 12 ] Kawaguchi Y., Yasuda S., Mukai C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(35), 10473—10477
- [ 13 ] Kong W. J., Liu Y. J., Xu H., Chen Y. Q., Dai H. X., Yu J. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(7), 2146—2149
- [ 14 ] Jia T., Zhao C., He R., Chen H., Wang C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(17), 5268—5271
- [ 15 ] Chen F., Wang T., Jiao N., *Chem. Rev.*, **2014**, 114(17), 8613—8661
- [ 16 ] Namyslo J. C., Kaufmann D. E., *Chem. Rev.*, **2003**, 103(4), 1485—1538

- [17] Rubin M., Rubina M., Gevorgyan V., *Chem. Rev.*, **2007**, 107(7), 3117—3179
- [18] Shi M., Shao L. X., Lu J. M., Wei Y., Mizuno K., Maeda H., *Chem. Rev.*, **2010**, 110(10), 5883—5913
- [19] Seiser T., Saget T., Tran D. N., Cramer N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(34), 7740—7752
- [20] Xu T., Dong G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(30), 7567—7571
- [21] Mack D. J., Njardarson J. T., *ACS Catal.*, **2013**, 3(2), 272—286
- [22] Zeng R., Chen P., Dong G., *ACS Catal.*, **2016**, 6(2), 969—973
- [23] Xu T., Ko H. M., Savage N. A., Dong G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(49), 20005—20008
- [24] Lu Q., Wang B., Yu H., Fu Y., *ACS Catal.*, **2015**, 5(8), 4881—4889
- [25] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2010**
- [26] Sarrafi Y., Hamzehloueian M., Alimohammadi K., Yeganegi S., *J. Mol. Struct.*, **2012**, 1030, 168—176
- [27] González-Juárez D. E., García-Vázquez J. B., Zúñiga-García V., Trujillo-Serrato J. J., Suárez-Castillo O. R., Joseph-Nathan P., Morales-Ríos M. S., *Tetrahedron*, **2012**, 68(35), 7187—7195
- [28] Meng Q., Wang F., Li M., *J. Mol. Model.*, **2012**, 18(12), 4955—4963
- [29] Jelic M. S., Lowry R. J., Swails J. M., Ghiviriga I., Veige A. S., *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696(20), 3127—3134
- [30] Wei D., Zhu Y., Zhang C., Sun D., Zhang W., Tang M., *J. Mol. Catal. A*, **2011**, 334(1/2), 108—115
- [31] Liao C., Li B., Wang J., Wang Y., *Chin. J. Chem.*, **2012**, 30(4), 951—958
- [32] Zhang Y., Wang C., Zhang S., Li G. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(12), 2260—2267 (张宇, 王翀, 张帅, 李根全. 高等学校化学学报, **2016**, 37(12), 2260—2267)
- [33] Tang Y. H., Wang Z. D., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(10), 1849—1855 (唐艳辉, 王志栋. 高等学校化学学报, **2016**, 37(10), 1849—1855)
- [34] Gonzalez C., Schlegel H. B., *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90(4), 2154—2161
- [35] Gonzalez C., Schlegel H. B., *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94(14), 5523—5527
- [36] Domingo L. R., Picher M. T., Sáez J. A., *J. Org. Chem.*, **2009**, 74(7), 2726—2735
- [37] Ma Q., Wang W. N., Zhao Q. L., Liu F. Y., Wang W. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(4), 613—621 (马倩, 王渭娜, 赵强莉, 刘峰毅, 王文亮. 高等学校化学学报, **2017**, 38(4), 613—621)
- [38] Leven M., Schlörer N. E., Neudörf J. M., Goldfuss B., *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16(45), 13443—13449
- [39] Karmahl M., Tschierlei S., Kuhnt C., Dietzek B., Schmitt M., Popp J., Schwalbe M., Kriek S., Görls H., Heinemann F. W., Rau S., *Dalton Trans.*, **2010**, 39(9), 2359—2370
- [40] Liu N. N., Yu S., Ding Y. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(11), 2006—2011 (刘楠楠, 于爽, 丁益宏. 高等学校化学学报, **2016**, 37(11), 2006—2011)
- [41] Darmon J. M., Stieber S. C. E., Sylvester K. T., Fernández I., Lobkovsky E., Semproni S. P., Bill E., Wiegardt K., DeBeer S., Chirik P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(41), 17125—17137
- [42] Chang Y., Chen H. Y., Li Q. S., *Sci. Sin. Chem.*, **2016**, 46(1), 59—68 (常玉, 陈红雨, 李前树. 中国科学: 化学, **2016**, 46(1), 59—68)
- [43] Jansen H. B., Ros P., *Chem. Phys. Lett.*, **1969**, 3(3), 140—143
- [44] Boys S. F., Bernardi F., *Mol. Phys.*, **1970**, 19(4), 553—566
- [45] Yan Y., Shi W., Feng G., Ren F., Wang Y., *Comput. Theor. Chem.*, **2012**, 996, 91—102
- [46] Schenker S., Schneider C., Tsogoeva S. B., Clark T., *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, 7(11), 3586—3595
- [47] Vandavasi J. K., Hu W. P., Chen H. Y., Senadi G. C., Chen C. Y., Wang J. J., *Org. Lett.*, **2012**, 14(12), 3134—3137
- [48] Sengupta A., Sunoj R. B., *J. Org. Chem.*, **2012**, 77(23), 10525—10536
- [49] Qu Z., Chen X., Wei D., Ke D., Qu L., Yuan J., Bai Y., Wang F., Zhao Y., *Int. J. Quantum Chem.*, **2012**, 112(5), 1449—1459
- [50] Ruan J., Iggo J. A., Berry N. G., Xiao J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(46), 16689—16699



- [51] Iannazzo D., Brunaccini E., Giofrè S. V., Piperno A., Romeo G., Ronsisvalle S., Chiacchio M. A., Lanza G., Chiacchio U., *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 2010(30), 5897—5905
- [52] Lu G., Fang C., Xu T., Dong G., Liu P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(25), 8274—8283

## Reaction Mechanism of Rh(I)-catalyzed Olefin Carboacylation: Enantioselectivity in the Formation of Chiral Poly-fused Rings<sup>†</sup>

CHENG Xueli<sup>1\*</sup>, LI Yanfei<sup>1</sup>, ZHAO Yanyun<sup>1</sup>, LIU Yongjun<sup>2\*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Taishan University, Tai'an 271000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

**Abstract** Density functional theory (DFT) methods were employed to investigate the reaction mechanisms of the formation of chiral poly-fused rings of benzocyclobutenone catalyzed by  $[\text{Rh}(R,R\text{-DIOP})]^+$  in gas phase, THF and water. The theoretical results show that, the reaction system will proceed easily in gas phase, and the formation of the six-membered rings *via* TS2 is the rate-determining step, but the products are no distinct enantioselectivity. For the *S*- and *R*-channels in THF, the free energy barriers of C—C activation are elevated slightly from 79.5 and 69.3 kJ/mol to 80.2 and 88.8 kJ/mol, respectively, but do not alter the reaction characters. The coordination of Rh with the two C atoms is much weaker than that in gas phase, and the total free-energy barriers relative to the catalyst and the reactant in the *S*- and *R*-pathways are increased to 63.8 and 68.1 kJ/mol. For the *S*-channel, THF as solvent markedly increases the barrier *via* TS2 to 112.0 kJ/mol, and the process is still the rate-determining step. However, to the *R*-pathway, THF increases the barrier of forming the five-membered ring to 91.5 kJ/mol, but decreases the barrier *via* TS2 from 78.9 kJ/mol to 77.7 kJ/mol, so IM1→TS1 becomes the rate-determining step. When employing water as the solvent, the formation of the five-membered rings *via* TS1 becomes the rate-determining steps of these two reaction pathways, and the barriers of the *S*- and *R*-channels are 102.5 and 94.9 kJ/mol. As a result, solvents alter the rate-determining steps and their energy barriers of the reaction system. All these 3 methods predict that the *R*-pathway is the predominated reaction channel, but THF can evidently increase the enantioselectivity. The charge population was also analyzed by using the natural bond orbital (NBO) charges.

**Keywords** Olefin carboacylation;  $[\text{Rh}(R,R\text{-DIOP})]^+$ ; Enantioselectivity; Poly-fused ring

(Ed.: Y, Z, S)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.21502136, 21571137, 51702228), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (No.ZR2017LB010) and the Scientific Research Initial Foundation for Introduction of Talent of Taishan Universities, China (No.Y01-2013010).