

• 研究论文 •

## PdCl<sub>2</sub> 催化炔酸烯丙酯环化反应的密度泛函研究

张宝辉 李明\*

(西南大学化学化工学院 重庆 400715)

**摘要** 用密度泛函方法(DFT)研究了 PdCl<sub>2</sub> 催化炔酸烯丙酯环化反应的机理. 在 B3LYP/6-311G\*\*水平上优化了各反应中间体和过渡态的结构. 计算结果表明, 反应是放热的, 主要经历了炔键的卤钯化、炔烃对烯基钯的迁移插入以及  $\beta$ -杂原子消除等过程. 炔烃的迁移插入是反应的手性决定步骤,  $\beta$ -杂原子消除是反应的速率控制步骤. 理论预测的主要产物是与实验吻合的(Z,R)- $\alpha$ -亚烷基- $\gamma$ -丁内酯.

**关键词** 炔酸烯丙酯环化;  $\beta$ -杂原子消除; 密度泛函方法; 反应机理

## Density Functional Study on the Cyclization of Allylic Alkynoates Catalyzed by PdCl<sub>2</sub>

Zhang, Baohui Li, Ming\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715)

**Abstract** The mechanism of the cyclization of allylic alkynoates catalyzed by PdCl<sub>2</sub> was studied by means of the density functional theory (DFT). The intermediates and the transition states for this reaction were optimized completely at the B3LYP/6-311G(d,p) level. As shown, the cyclization is exothermic and mainly undergoes the halopalladation of alkyne, the intramolecular olefin insertion to palladium-vinyl intermediate, and the quenching of the carbon-palladium bond by the  $\beta$ -heteroatom elimination. The chirality-determined step is the intramolecular olefin insertion, and the rate-controlled step is the  $\beta$ -heteroatom elimination. The dominant products predicted theoretically are (Z,R)- $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -butyrolactone derivative which is in agreement with the experimental results.

**Keywords** cyclization of allylic alkynoates;  $\beta$ -heteroatom elimination; density functional theory; reaction mechanism

$\alpha$ -亚烷基- $\gamma$ -丁内酯是一些天然产物的重要结构单元, 大多具有明显的生物活性, 除了用作植物生长调节剂外, 还用作杀菌剂、除草剂、抗生素、抗肿瘤药物的有效成分和有机合成的重要中间体, 因而引起了各国化学家和药物学家的广泛关注, 尤其  $\alpha$ -亚烷基- $\gamma$ -丁内酯衍生物的立体选择性合成是有机合成领域中非常活跃的研究课题之一<sup>[1,2]</sup>. 近年来, 过渡金属催化的偶联反应, 双烯、烯炔及双炔等物质的环化反应也引起了人们的极大兴趣<sup>[3]</sup>, 特别是钌催化炔烃偶联和钯催化烯炔的环异

构化, 在复杂分子的合成中取得了很大的成功<sup>[4]</sup>. 然而, 用零价钯或氢化钯催化不饱和炔酸烯丙酯的环化来合成内酯的报道甚少, 这可能是由于低价过渡金属导致反应物中丙烯基 C—O 键断裂或炔键发生异构化所致<sup>[5]</sup>. 因此, 寻找一种不饱和炔酸烯丙酯环化的合适催化剂成为一项很有价值的研究工作. 文献[6]报道了二价钯作为催化活性物种的有关反应及钯价态变化过程, Kaneda 等<sup>[7]</sup>报道了 Pd(PhCN)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> 催化的炔烃和烯丙基卤化物的共二聚反应, 其中二价钯是通过脱卤钯化而再生的. Lu

\* E-mail: liming@swnu.edu.cn

Received August 8, 2008; revised November 17, 2008; accepted January 8, 2009.

教育部科学技术重点(No. 104263)资助项目.

等<sup>[8]</sup>在此基础上以二价钯为催化剂, 通过研究烯炔分子内的偶联反应来合成  $\gamma$ -内酯的方法, 以易得的 2-炔酸烯丙酯为原料合成了一系列具有光学活性的  $\alpha$ -亚烷基- $\gamma$ -丁内酯取代产物(*ee* 值在 92% 以上), 并对其中涉及到的一些金属有机混合物的基元反应进行了初步探讨<sup>[9]</sup>. 有关此反应的机理讨论<sup>[10~14]</sup>主要是从实验上提出的假设, 且只涉及到其中某些基元反应, 对反应全过程的高精度量子化学计算还未见报道. 因此, 为了更深入地了解二价钯催化炔酸烯丙酯环化反应的机理, 本文对 PdCl<sub>2</sub> 催化 2-丁炔酸烯丙酯环化反应进行了量子化学密度泛函研究.

## 1 计算模型和方法

设计 PdCl<sub>2</sub> 催化 2-丁炔酸烯丙酯环化反应如图式 1, 计算中分别以 CH<sub>3</sub>, H, O 代替 R', R'', X, 以 Cl 代替 Y, 这有利于 PdCl<sub>2</sub> 催化剂得以再生. 原子编号如图 1 所示, 记号“E”和“Z”分别表示 C(1)—C(2) 双键的几何构型为反式和顺式, 记号“R”和“S”表示烯炔双键 C(6)—C(7) 对烯基钯的迁移插入分别从 re-面和 si-面进攻, 并与产物中 C(6) 的 R 手性和 S 手性相对应.

采用密度泛函 B3LYP 方法, C, H, O, Cl 用 6-311G\*\* 基组, Pd 用 LANL2DZ<sup>[15]</sup> 基组, 对催化剂、反应物、中间体、过渡态和产物的结构进行了全优化, 并在相同计算水平上对所有优化结构进行了振动分析和自然键轨道(NBO)分析, 获得了能量的零点能校正. 所有反应中间体都无虚频, 过渡态有惟一虚频, 过渡态都在相同计算水平上用内禀反应坐标(IRC)计算加以确认. 计算均由 Gaussian 03 程序完成<sup>[16]</sup>. 此外, 用获得的波函数, 采用 AIM2000 软件包<sup>[17]</sup>, 对部分中间体和过渡态进行了成键临界点(BCP)和成环临界点(RCP)电荷密度分析.

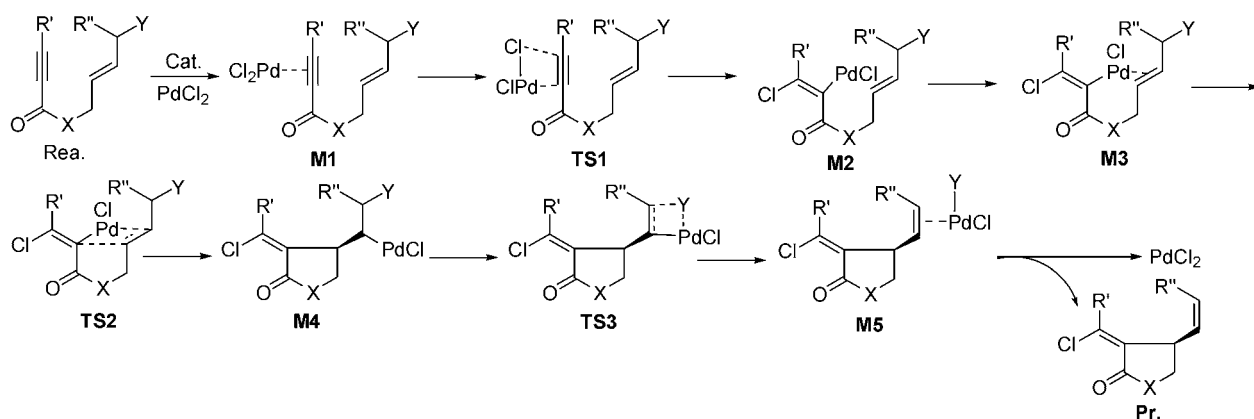
## 2 结果与讨论

表 1 列出了反应各中间体和过渡态的零点振动能(ZPE)校正后的电子总能量 *E*, 生成能  $\Delta E$ , 过渡态活化势垒  $\Delta E^\ddagger$ , 以及最小的两个振动频率  $\nu_1$  和  $\nu_2$ . 图 1 给出了中间体和过渡态的全优化结构, 图 2 给出了主要过渡态的内禀反应坐标(IRC).

### 2.1 炔键的卤钯化

催化剂 PdCl<sub>2</sub> 与反应物 2-丁炔酸烯丙酯络合生成炔钯络合物 M1, 然后 PdCl<sub>2</sub> 中的卤原子 Cl 进攻炔键上带较多正电荷的碳原子 C(1)(NBO 电荷为 0.123), Pd 进攻电荷密度较大的碳原子 C(2)(NBO 电荷为 -0.145), 分别经过过渡态 TS1-E 和 TS1-Z 得到烯基钯中间体 M2-E 和 M2-Z. 与反应物相比, 络合物 M1 中, C(1)—C(2) 叁键由 0.1205 nm 伸长到 0.1244 nm, 键角 C(1)—C(2)—C(3) 由 174.9° 减小至 147.6°. 自然键轨道(NBO)和分子中的原子理论(AIM)计算表明 C(1)—C(2) 叁键被削弱, 而 Pd 与 C(1)—C(2) 炔键之间形成  $\sigma$ - $\pi$  配键, 由炔键的  $\pi$  成键轨道提供电子与 Pd 的空 d<sup>2</sup>sp 杂化轨道叠加形成  $\sigma$  配键, Pd 的 4d 占据轨道提供电子与炔键的  $\pi^*$  反键轨道叠加形成反馈  $\pi$  键.  $\sigma$ - $\pi$  配键的形成有助于体系能量的降低, 也使得 PdCl<sub>2</sub> 中的氯原子接近 C(1)—C(2) 炔键而有助于烯基钯中间体的生成. PdCl<sub>2</sub> 中的氯原子与 Pd 和 C(1)—C(2) 所在平面几乎垂直, 二面角约为 100°, 当氯原子分别从这一平面的两边进攻 C(1) 时就生成了烯基钯中间体 M2-E 和 M2-Z.

与 M1 相比, 过渡态 TS1-E 中 Cl—Pd 和 C(1)—C(2) 键分别伸长了大约 0.03 和 0.006 nm, 而 Cl—C(1) 距离明显缩短了大约 0.09 nm, 这表明 Cl—Pd 和 C(1)—C(2) 键被削弱, 而 Cl 与 C(1) 间的相互作用明显增强. NBO 及成键临界点的电荷密度分析(图 3)也得到了相同的结论.



图式 1 PdCl<sub>2</sub> 催化炔酸烯丙酯环化反应

Scheme 1 Cyclization of allylic alkynoates catalyzed by PdCl<sub>2</sub>

**表 1** 零点能(ZPE)校正后的总能量  $E$  ( $\times 2625.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 生成能  $\Delta E$  ( $\times 4.184 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 活化能  $\Delta E^\ddagger$  ( $\times 4.184 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 和振动频率  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

**Table 1** Total energies corrected by zero-point energies,  $E$  ( $\times 2625.5 \text{ kJ/mol}$ ), formation energies,  $\Delta E$  ( $\times 4.184 \text{ kJ/mol}$ ), reaction energy barriers  $\Delta E^\ddagger$  ( $\times 4.184 \text{ kJ/mol}$ ), and vibrational frequencies  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

Species	$E$	$\Delta E$	$\nu_1$	$\nu_2$	Species	$E$	$\Delta E^\ddagger$	$\nu_1$	$\nu_2$
<b>Cat.</b>	-1047.1806		73.0	291.4	<b>P-ZR</b>	-920.8749		54.9	75.6
<b>Rea.</b>	-920.8322		20.6	23.2	<b>P-ZS</b>	-920.8737		55.4	84.4
<b>M1</b>	-1968.0704	-36.14	13.0	22.9	<b>P-ER</b>	-920.8819		56.2	76.9
<b>M2-E</b>	-1968.0722	-1.13	22.1	39.7	<b>P-ES</b>	-920.8804		59.6	98.2
<b>M2-Z</b>	-1968.0773	-4.33	25.8	42.1	<b>TS1-E</b>	-1968.0510	12.17	-151.1	35.0
<b>M3-E</b>	-1968.0808	-5.40	30.4	47.3	<b>TS1-Z</b>	-1968.0357	21.77	-142.1	27.9
<b>M3-Z</b>	-1968.0862	-5.58	26.2	44.6	<b>TS2-ER</b>	-1968.0770	2.38	-217.9	40.7
<b>M4-ZR</b>	-1968.1101	-18.39	18.7	44.4	<b>TS2-ZR</b>	-1968.0734	8.03	-230.8	30.8
<b>M4-ZS</b>	-1968.1220	-25.85	35.3	58.2	<b>TS2-ES</b>	-1968.0674	8.41	-233.3	23.9
<b>M4-ER</b>	-1968.1115	-15.88	24.4	74.9	<b>TS2-ZS</b>	-1968.0730	8.28	-230.9	30.8
<b>M4-ES</b>	-1968.1002	-8.79	33.9	48.3	<b>TS3-ER</b>	-1968.0925	11.92	-231.4	38.4
<b>M5-ZR</b>	-1968.1017	5.27	18.4	35.5	<b>TS3-ZR</b>	-1968.0847	15.94	-223.2	41.1
<b>M5-ZS</b>	-1968.1230	-0.63	25.6	34.6	<b>TS3-ES</b>	-1968.0684	19.95	-217.3	20.6
<b>M5-ER</b>	-1968.1116	-0.06	23.0	37.1	<b>TS3-ZS</b>	-1968.0637	36.58	-214.9	35.3
<b>M5-ES</b>	-1968.1295	-18.39	30.3	36.1					

过渡态 **TS1-E** 中 Cl, Pd, C(1)和 C(2)形成了一个平面四边形, 二面角 Cl—Pd—C(1)—C(2)和 Cl—C(1)—C(2)—Pd 分别只有  $-0.15^\circ$  和  $0.18^\circ$ . 在过渡态 **TS1-Z** 中, Cl—Pd 和 C(1)—C(2)键同样被削弱, Cl 与 C(1)间的相互作用也显著增强, 但由于 Cl, Pd, C(1)和 C(2)形成一个变形的四面体, 二面角 Cl—Pd—C(1)—C(2)和 Cl—C(1)—C(2)—Pd 分别为  $30.4^\circ$  和  $-40.1^\circ$ , 其空间张力较大而导致 **TS1-Z** 比 **TS1-E** 的能量更高. Cl—C(1)距离的进一步缩短导致 Cl—Pd 键断裂以及 C(1)—C(2)叁键被破坏, 从而生成烯基钯 **M2-E** 和 **M2-Z**. 在 **M2-E** 和 **M2-Z** 中, 键角 C(1)—C(2)—C(3), Pd—C(2)—C(3)和 Cl—C(1)—C(2) 均接近  $120.0^\circ$ , 并且 NBO 计算表明 C(1)—C(2)为双键, 其 Wiberg 键级分别为 1.777 和 1.827. 此外, **M2** 中 Pd 与 C(6)—C(7)双键间已存在较弱的相互作用.

## 2.2 烯炔对烯基钯的迁移插入

烯基钯中间体 **M2** 的生成降低了体系的能量, 但由于 Pd 仅是 14e 结构, 处于未饱和状态, 烯炔对烯基钯的迁移插入有利于 Pd 的配位电子数增加, 而使体系更稳定. 从图 1 可以看出, 与 **M2-E** 和 **M2-Z** 相比, **M3-E** 和 **M3-Z** 的结构有明显变化, Pd 与 C(6)—C(7)双键的距离更加靠近, C(6)—C(7)双键略有伸长. NBO 分析表明, Pd 与 C(6)—C(7)双键之间也形成  $\sigma$ — $\pi$  配键, C(6)—C(7)  $\pi$  成键轨道与 Pd 的空  $d^2sp$  杂化轨道间的二阶稳定化能  $E(2)$  分别是 153.51 和 145.90 kJ/mol, 与 Pd—C(2)  $\sigma$  反键轨道间的  $E(2)$  分别是 157.23 和 152.38 kJ/mol, 表明已形成  $\sigma$  配键. 同时, Pd 的 4d 占据轨道与 C(6)—C(7)反键

轨道间的  $E(2)$  分别是 135.02 和 133.55 kJ/mol, 表明已形成反馈  $\pi$  键. 进一步分析表明, Pd—C(6)间的 Wiberg 键级分别为 0.2626 和 0.2624, Pd—C(7)间分别为 0.3812 和 0.3697. 二面角 C(6)—Pd—C(2)—C(1)分别为  $-117.5^\circ$  和  $-120.0^\circ$ , 二面角 C(7)—Pd—C(2)—C(1)分别为  $-111.1^\circ$  和  $-113.2^\circ$ , 这表明 C(6)—C(7)双键既能从烯基钯中间体 **M3-E** 和 **M3-Z** 的 re-面进攻, 也能从 si-面进攻. 于是反应将分别经过过渡态 **TS2-ER**, **TS2-ES** 和 **TS2-ZR**, **TS2-ZS** 而得到烷基钯中间体 **M4-ZR**, **M4-ZS** 和 **M4-ER**, **M4-ES**. 必须指出, 烷基钯中间体 **M4** 的几何构型正好与 **M3** 相反, 即 **M3-E**  $\rightarrow$  **M4-Z** 和 **M3-Z**  $\rightarrow$  **M4-E**.

与 **M3-E** 相比, 过渡态 **TS2-ER** 和 **TS2-ES** 中 C(6)—C(7)键伸长了大约 0.004 nm, NBO 计算及成键临界点的电荷密度分析表明 C(6)—C(7)键被削弱, 同时 Pd—C(6) 和 Pd—C(2)间的距离拉长, 相互作用被削弱. 相反, C(2)与 C(6)间的距离缩短了大约 0.05 nm, 表明其间已存在明显的相互作用, 而 Pd—C(7)距离也缩短了约 0.01 nm, 其相互作用也增强. 图 1 所示, 过渡态 **TS2-ER** 和 **TS2-ES** 中 Pd, C(2), C(6)和 C(7)原子间形成了一个四元环, 而 C(2), C(3), C(4), C(5)和 C(6)原子间形成了一个五元环, 其成键临界点(BCP)和成环临界点(RCP)电荷密度见图 3. C(6)—C(7), Pd—C(6)和 Pd—C(2)键的进一步伸长导致 Pd—C(2)—C(6)—C(7)四元环破裂, 而 C(2)—C(6)和 Pd—C(7)键的缩短将导致 C(2)—C(3)—C(4)—C(5)—C(6)五元环形成, 并且得到含手性碳 C(6)的烷基钯中间体 **M4-ER** 和 **M4-ES**. 过渡态 **TS2-ZR** 和 **TS2-ZS**

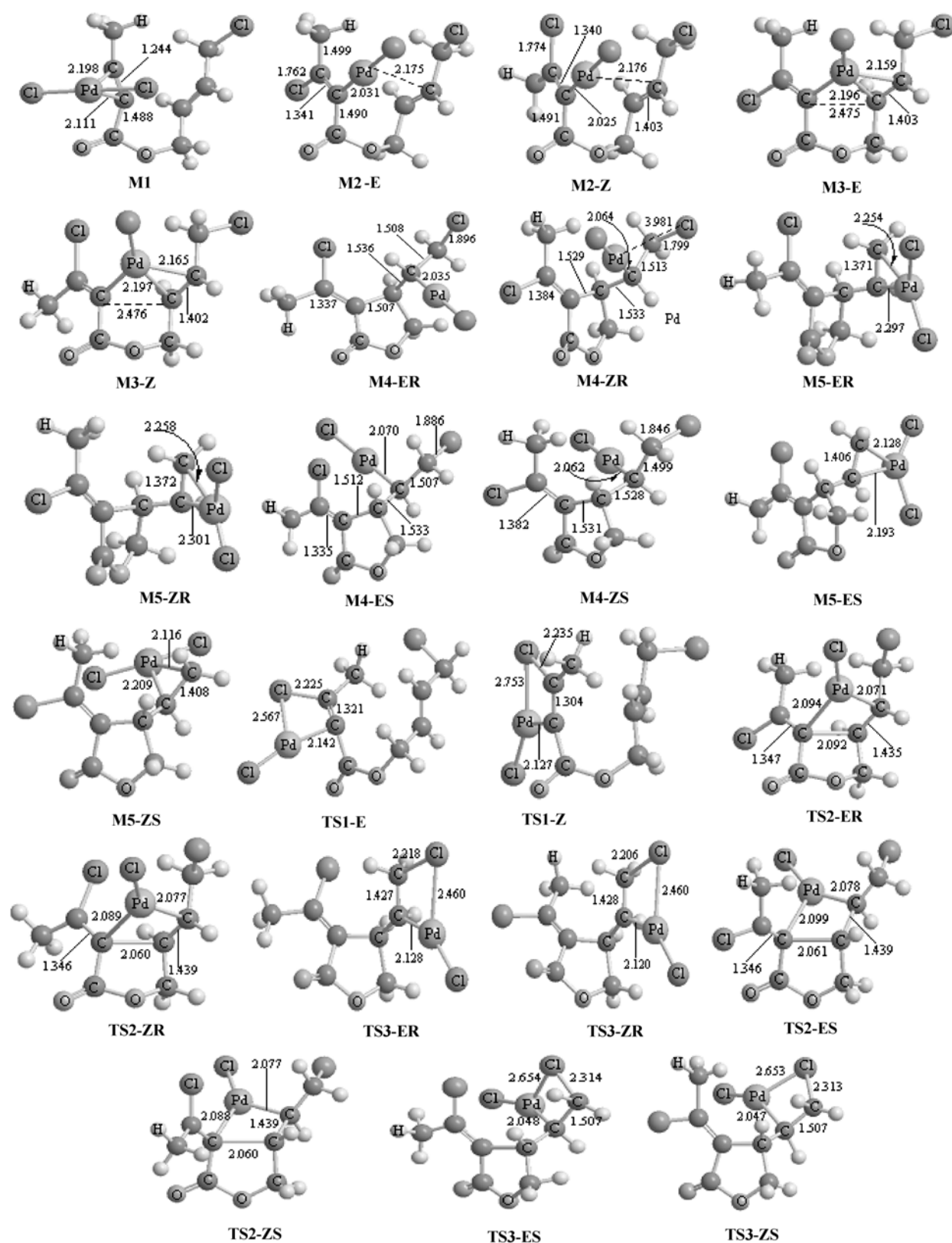


图1 中间体和过渡态的结构

Figure 1 Intermediates and transition states for the cyclization of allylic alkyneates

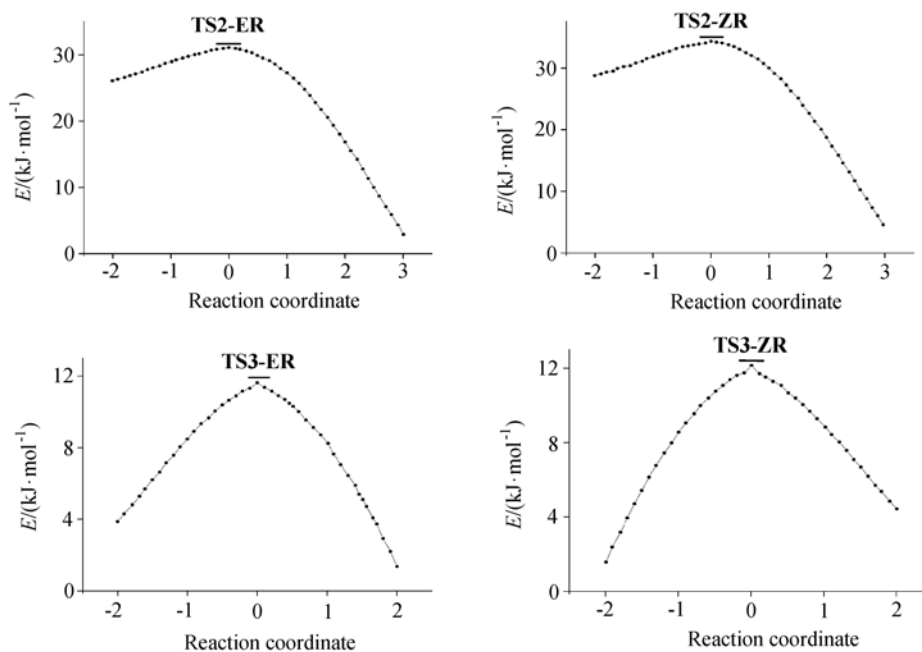


图2 部分过渡态的内禀反应坐标

Figure 2 Intrinsic reaction coordinates (IRC) for some transition states

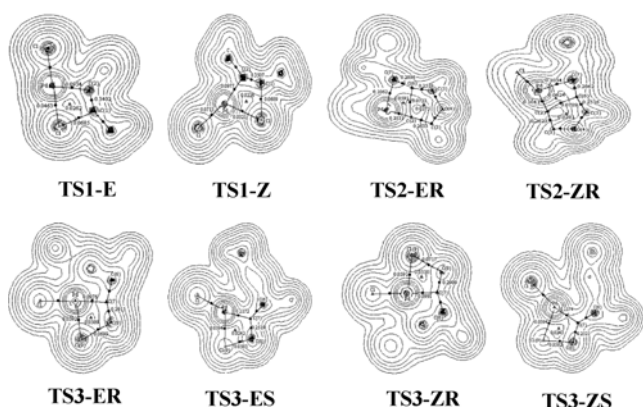


图3 部分过渡态成键临界点和成环临界点的电荷密度

Figure 3 Electron densities at the bond-critical points and the ring-critical points for some transition states

的结构与过渡态 **TS2-ER** 和 **TS2-ES** 类似。

### 2.3 $\beta$ -杂原子消除

**M4** 中的 Pd 与位于 Pd 的  $\beta$ -位原子易发生消除反应。从图 1 可知, C(6) 和 C(8) 均处于 Pd 的  $\beta$ -位, 但由于 C(8) 上引入了一个氯原子, 根据文献<sup>[8]</sup>报道, Pd 更易在 C(8) 发生  $\beta$ -杂原子消除反应, 而对在 C(6) 发生  $\beta$ -氢消除反应有抑制作用。从 **M4** 的几何结构不难看出, Cl(9) 与 Pd 的相对位置有利于  $\beta$ -消除反应的发生, 并经过渡态 **TS3-ER**, **TS3-ES** 和 **TS3-ZR**, **TS3-ZS** 得到烯钯络合物 **M5-ER**, **M5-ES** 和 **M5-ZR**, **M5-ZS**。在该过程中, Cl(9)—Pd 距离和 C(7)—C(8) 键逐步缩短, 其相互作用不断增强, 例如对反应通道 **M4-ZR**  $\rightarrow$  **TS3-ZR**  $\rightarrow$  **M5-ZR**,

Cl(9)—Pd: 0.3981  $\rightarrow$  0.2460  $\rightarrow$  0.2351 nm, C(7)—C(8): 0.1513  $\rightarrow$  0.1428  $\rightarrow$  0.1372 nm。相反 C(7)—Pd 和 C(8)—Cl(9) 键不断伸长, 如 C(8)—Cl(9): 0.1799  $\rightarrow$  0.2206  $\rightarrow$  0.3204 nm, 表明其间的相互作用削弱。成键临界点电荷密度和键级的变化也表明了这一点。

从图 1 可知, 与 **M4** 相比, 过渡态 **TS3** 中 C(7)—C(8) 键和 Cl(9)—Pd 距离明显缩短, C(8)—Cl(9) 键显著伸长, 而 Pd—C(7) 键的变化较小, 于是在过渡态 **TS3** 中形成 Pd—C(7)—C(8)—Cl(9) 四元环(图 3)。NBO 分析表明, 过渡态中 C(8)—Cl(9) 键被明显削弱, C(7)—C(8) 和 Cl(9)—Pd 键增强。C(8)—Cl(9) 键进一步削弱并断裂, 导致烯钯络合物 **M5** 的生成。NBO 分析表明, **M5** 中 Pd 与 C(7)—C(8) 键之间也存在  $\sigma$ — $\pi$  配键作用。观察该过程反应前后各中间体和过渡态的结构变化可知, 该  $\beta$ -杂原子消除为反式共平面消除。最后, 烯钯络合物在溶剂作用下发生解离, 得到产物 **P**, 并再生催化剂 PdCl<sub>2</sub>。

### 2.4 反应势能面和反应机理

图 4 给出了 PdCl<sub>2</sub> 催化 2-丁炔酸烯丙酯环化反应的能量变化, 其中催化剂与反应物的总能量之和设为能量零点。表 1 和图 4 表明, 由于  $\sigma$ — $\pi$  配键的形成, 生成烯钯络合物 **M1** 放出大量的热( $\Delta E = -151.21$  kJ/mol)。烯基钯中间体 **M2** 的生成也是放热过程, 这是由于形成较强的 Pd—C(2)  $\sigma$  键, 且空间张力减小, 稳定性增加。烯钯络合物 **M3-E** 和 **M3-Z** 中含 Pd 与 C(6)—C(7) 双键间的  $\sigma$ — $\pi$  配键, 其生成反应也是放热的,  $\Delta E = -22.59$  和  $-23.35$  kJ/mol。对于烷基钯中间体 **M4-ER**, **M4-ZR**,

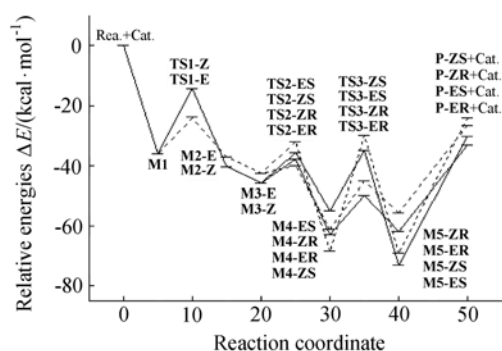


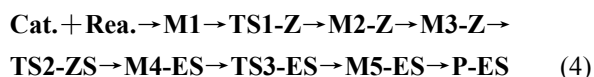
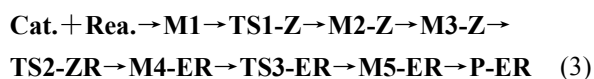
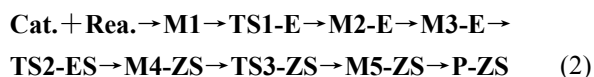
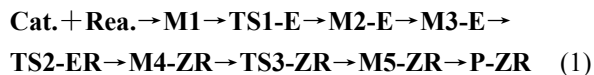
图4 PdCl<sub>2</sub>催化炔酸烯丙酯环化反应的能量关系

Figure 4 The reaction profiles for the cyclization of allylic alkyanoates catalyzed by PdCl<sub>2</sub>

M4-ES 和 M4-ZS, 由于涉及  $\gamma$ -丁内酯五元环的生成及 Pd—C(7)  $\sigma$  键的形成, 其生成反应也是放热的( $\Delta E = -42 \sim -105$  kJ/mol). 最后, 经放热的  $\beta$ -杂原子消除反应, 得到烯钯络合物 M5-ER, M5-ES 和 M5-ZR 和 M5-ZS.

过渡态 TS1-E 和 TS1-Z 涉及 Cl—Pd 键的断裂、C(1)—C(2)叁键的削弱和  $\sigma-\pi$  配键的破坏, 并且生成具有一定张力的四元环, 因此其活化势垒  $\Delta E^\ddagger$  较高; 而 TS1-Z 含有一个变形的四面体, 环张力较大, 因此具有更高的活化势垒. TS2-ER, TS2-ES, TS2-ZR 和 TS2-ZS 是 C(6)—C(7)双键对烯基钯迁移插入的过渡态, 涉及 Pd—C(2)键的断裂, C(6)—C(7)  $\pi$  键的削弱, 以及 Pd—C(7)键和 C(2)—C(6)键的形成, 故活化势垒较低. 从表 1 和图 4 可知, TS2-ER 的活化势垒明显低于 TS2-ZR, TS2-ES 和 TS2-ZS, 表明烯烃从烯基钯中间体 M3 的反式 re-面进攻更容易. 过渡态 TS3-ER, TS3-ES, TS3-ZR 和 TS3-ZS 中, R 构型过渡态 TS3-ER, TS3-ZR 的活化势垒明显低于 S 构型过渡态 TS3-ES, TS3-ZS 的活化势垒, 这可能与反应主产物的手性构型有关.

从前面的讨论可知, PdCl<sub>2</sub>催化 2-丁炔酸烯丙酯环化反应有以下四条可能的反应通道,



从表 1 可知, 过渡态 TS1-E 的活化势垒比 TS1-Z 低 40.2 kJ/mol, 表明反应中烯基钯中间体主要是反式构型,

而烯烃对烯基钯的迁移插入的活化势垒以 TS2-ER 为最低, 且迁移插入后烷基钯中间体 M4 的几何构型由反式 (E)变为顺式 (Z), 表明烷基钯中间体 M4 主要为顺式 R 手性构型. 进一步看到, 四条通道的反应速率控制步骤分别是  $\beta$ -杂原子消除、 $\beta$ -杂原子消除、炔键钯化和炔键钯化, 相应的过渡态分别是 TS3-ZR, TS3-ZS, TS1-Z 和 TS1-Z, 速率控制步骤活化势垒是 66.69, 153.05, 91.09 和 91.09 kJ/mol. 显然, 通道 Cat.+Rea. $\rightarrow$ M1 $\rightarrow$ TS1-E $\rightarrow$ M2-E $\rightarrow$ M3-E $\rightarrow$ TS2-ER $\rightarrow$ M4-ZR $\rightarrow$ TS3-ZR $\rightarrow$ M5-ZR $\rightarrow$ P-ZR 是 PdCl<sub>2</sub>催化 2-丁炔酸烯丙酯环化反应的主要反应通道, 其主要产物是与实验<sup>[8,18]</sup>一致的 (Z,R)- $\alpha$ -亚烷基- $\gamma$ -丁内酯. 此外注意到, 烯烃对烯基钯的迁移插入是反应的手性决定步骤.

### 3 结论

PdCl<sub>2</sub>催化 2-丁炔酸烯丙酯环化反应共有四条可能的反应通道, 主要经历了炔键的钯化、烯烃对烯基钯的迁移插入和  $\beta$ -杂原子消除等过程. 反应是放热的, 烯烃的迁移插入是反应的手性决定步骤,  $\beta$ -杂原子消除是反应的速率控制步骤. 理论预测的主要产物与实验一致.

### References

- (a) Yavari, I.; Hossaini, Z. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4465.  
(b) Asghari, S.; Mohammadi, L. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4297.  
(c) Cateni, F.; Zilic, J.; Zacchigna, M.; Bonivento, P.; Frausin, F.; Scarcia, V. *Eur. J. Med. Chem.* **2006**, *41*, 192.  
(d) Hughes, M. A.; McFadden, J. M.; Townsend, C. A. *Biol. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 3857.  
(e) Chen, Y.-L.; Lu, C.-M.; Lee, S.; Kuo, D.; Chen, I.; Wang, T.; Tzeng, C. *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 5710.  
(f) He, G.; Matsuura, H.; Yoshihara, T. *Phytochemistry* **2004**, *65*, 2803.  
(g) Lee, K.; Huang, B. *Eur. J. Med. Chem.* **2002**, *37*, 333.  
(h) Csuk, R.; Schrrder, C.; Hutter, S.; Mohr, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1411.
- (i) Truffert, S. J.; Waegel, B. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 835.
- (a) Hoffmann, H. M. R.; Rabe, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 94.  
(b) Solladié, G.; Boeffel, D.; Maignan, J. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 9559.
- (a) RajanBabu, Y.; Nugent, W. A.; Taber, D. F.; Fagan, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7128.  
(b) Negishi, E. *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 323.
- (a) Trost, B. M. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 34.

- (b) Trost, B. M. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1313.
- 5 (a) Ma, D.; Lin, Y.; Lu, X.; Yu, Y. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1045.  
(b) Trost, B. M.; Schmidt, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2301.
- 6 Tsuji, J. *Palladium Reagents and Catalysis: Innovations in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, **1995**, p. 19.
- 7 Kaneda, K.; Uchiyama, T.; Fujiwara, Y.; Imanaka, T.; Teranish, S. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 55.
- 8 (a) Zhang, Q.; Xu, W.; Lu, X. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1505.  
(b) Muthiah, C.; Arai, M. A.; Shinohara, T.; Arai, T.; Takizawa, S.; Sasai, H. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5201.  
(c) Lu, X.; Zhang, Q. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 247.  
(d) Zhang, Q.; Lu, X.; Han, X. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7676.  
(e) Liu, G.; Lu, X. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3879.  
(f) Lu, X.; Zhu, G.; Zhong, W.; Ma, S.; Ji, J.; Zhang, Z. *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 553.  
(g) Ji, J.; Lu, X. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 9067.
- 9 Lu, X.; Du, C. *The Reaction Chemistry of Organometallic Compounds*, Chemical Industry Press, Beijing, **2000**, p. 112.
- 10 Bäckvall, J.-E.; Nilsson, Y. I.; Gatti, R. G. *Organometallics* **1995**, *14*, 4242.
- 11 Dietl, H.; Reinheimer, H.; Moffat, J.; Maitlis, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2276.
- 12 (a) Ma, S.; Zhu, G.; Lu, X. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3692.  
(b) Ma, S.; Lu, X. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 305.  
(c) Zhu, G.; Lu, X. *Organometallics* **1995**, *14*, 4899.
- 13 Steinborn, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, *31*, 401.
- 14 Daves, G. D. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 201.
- 15 Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- 16 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, Jr. T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B. 03, Gaussian, Inc, Pittsburgh, **2003**.
- 17 Biegler-König, F.; Schönbohm, J.; Derdau, R.; Bayles, D.; Bader, R. F. W. *AIM 2000*, Version 1, McMaster University, Hamilton, Canada, **2000**.
- 18 (a) Ma, S.; Lu, X. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5120.  
(b) Lu, X.; Ma, S.; Ji, J.; Zhu, G.; Jiang, H. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1501.

(A0808085 Ding, W.)