

• 研究论文 •

有机锡氧簇合物选择性催化醛的硅氢化反应研究

张正华 徐伟箭 卢彦兵 熊远钦 安德烈 彭志鸿*

(湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

摘要 有机锡氧簇合物在有机合成反应中体现出良好的催化活性. 以 Bu_2SnO 与 TfOH ($\text{OTf}=\text{CF}_3\text{SO}_3$) 直接反应合成了有机锡氧簇合物 $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}]_2$, 考察了 $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}]_2$ 催化醛的硅氢化反应. 结果表明不仅催化活性高, 而且具有很高的选择性. 它仅对反应物的醛基起作用, 对分子内和反应体系中其它活泼基团如酮、酯、烯、炔等不起作用.

关键词 有机锡氧簇合物; 硅氢化反应; 选择性还原; 醛; 选择性催化剂

Study on Aldehyde Hydrosilylation Selectively Catalyzed by Organotin Oxo Cluster

ZHANG, Zheng-Hua XU, Wei-Jian LU, Yan-Bing XIONG, Yuan-Qin
AN, De-Lie PENG, Zhi-Hong*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract The organotin oxo clusters show excellent catalytic activity to many organic synthetic reactions. In this paper, a kind of organotin oxo cluster $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}]_2$ ($\text{OTf}=\text{CF}_3\text{SO}_3$) was synthesized by Bu_2SnO and TfOH simply, and the reductions of aldehydes catalyzed by $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}]_2$ were studied. The results showed that $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}]_2$ had excellent activity and selectivity. Only the aldehyde groups could be catalyzed, while the competitive groups such as ketone, ester, alkene, alkyne groups in one molecule or competitive compounds in one reaction system could not be catalyzed.

Keywords organotin oxo cluster; hydrosilylation; selective reduction; aldehyde; selective catalyst

近年来, 随着 X 射线单晶衍射技术和核磁共振技术 (特别是 ^{119}Sn NMR 技术) 的发展, 有机锡氧簇合物的结构得以准确表征, 从而以 $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ 键为基础的有机锡氧簇合物的合成研究得到迅速发展. 20 世纪 80 年代中后期, 以 Holmes^[1] 为代表的化学家合成了一系列新型有机锡氧簇合物. 目前各种结构形式的有机锡氧簇合物已被合成^[2~10], 如梯形(ladder)、折梯形(staircase)、半立方体(partial cube)、双立方体(double cube)、鼓形(drum)和复杂的蝶状衍生物(butterfly derivative)构型. 当前除了合成新的有机锡氧簇合物以外, 研究它们在有机合成反应中的催化性能已成为热点之一. 如四烷基二锡氧烷簇合物已广泛应用于催化合成领域, 它是酯交换反应^[11~19]、酯化反应^[20~22]、羰基缩醛保护和脱保护^[23~26]

以及开环聚合^[27,28]等反应中的优良催化剂. 有机锡氧簇合物作为一种路易斯酸催化剂, 也可用于催化官能团的转化(如羰基化合物还原为相应的醇). 许多 Lewis 酸催化剂[如 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, ZnCl_2 , $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, BF_3 气体, AlCl_3 , TiCl_4 等]能催化羰基化合物的硅氢化反应, 但是这些路易斯催化剂不具备选择性, 反应体系及分子内的醛、酮、羧酸、酯、酰氯、缩醛等基团都能还原成相对应的醇.

Otera 等^[29]合成了一种有机锡氧簇合物 $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}]_2$ ($\text{OTf}=\text{CF}_3\text{SO}_3$) (μ -hydroxo organotin dimer), 具有较低的酸度, 是具有化学选择性的乙酰化催化剂. 我们合成并考察了 $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}]_2$ 作为 Lewis 酸催化剂催化醛基的硅氢化反应. 该有机锡氧簇合物除表现出很高的催化活性之外, 还具有高度的催化选择性, 仅对反应

* E-mail: pzh7251@yahoo.com; Tel.: 0731-8821824.

Received July 1, 2007; revised October 20, 2007; accepted November 22, 2007.

物的醛基起作用, 对分子内和反应体系中其它活泼基团(如酮、酯、烯、炔等不起作用).

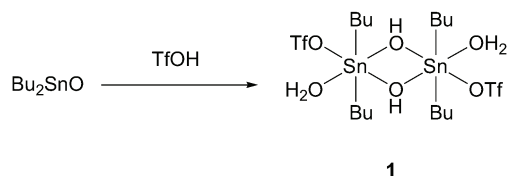
1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所有的试剂均为分析纯, 购自 Wako 或 Aldrich 化学公司, 试剂没有进一步纯化. 柱层析时所用的硅胶为 Daiso gel IR-60. ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR 和 ^{119}Sn NMR 均采用 JEOL Lambda 300 和 JEOL Lambda 500 核磁共振仪.

1.2 催化剂 $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}]_2$ (**1**)的合成^[29]

向溶有 Bu_2SnO (498 mg, 2.0 mmol)的无水 CH_3CN (30 mL)溶液中慢慢地加入 TfOH (300 mg, 2.0 mmol), 室温下搅拌 5 h 后停止反应, 过滤, 收集滤液, 减压蒸去溶剂, 得到无色晶体. 化学反应式如下:



化合物 **1**: 收率 97%, 无色晶体, ^1H NMR (acetone- d_6 , 300 MHz) δ : 0.85~0.97 (m, 6H), 1.32~1.47 (m, 4H), 1.65~1.95 (m, 8H); ^{13}C NMR (acetone- d_6 , 75 MHz) δ : 13.8, 13.9, 27.0, 27.2, 27.3, 27.5, 120.9 ($J_{\text{C-F}}=319$ Hz); ^{19}F NMR (acetone- d_6 , 300 MHz) δ : -78.1; ^{119}Sn NMR (acetone- d_6 , 282 MHz) δ : -203.2.

1.3 苯甲醛的硅氢化反应

室温下向苯甲醛(106 mg, 1.0 mmol)和化合物 **1** (3.8 mg, 0.005 mmol)的无水 CH_3CN (3 mL)溶液中加入三乙基硅烷 TESH (175 μL , 1.1 mmol), 搅拌 3 h, 停止反应. 加入 EtOAc (10 mL)和 H_2O (2 mL), 搅拌 10 min, 用 EtOAc 萃取 3 次(5 mL \times 3), 合并有机层, 无水 MgSO_4 干燥, 过滤, 收集滤液, 减压蒸去溶剂, 上硅胶柱层析, 用石油醚和乙酸乙酯的混合物(4:1, $V:V$)洗脱, 得到无色液体苯甲醇(100 mg, 93%).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.28~7.21 (m, 5H), 4.46 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 140.96, 128.44, 127.43, 127.00, 64.74.

1.4 竞争反应的代表性操作

将 TESH (175 μL , 1.0 mmol)加入到苯甲醛(106 mg, 1.0 mmol), 苄基溴(171 mg, 1.0 mmol)和化合物 **1** (7.8 mg, 0.01 mmol)的无水 CH_3CN (3 mL)溶液中, 室温下搅拌 3 h,

停止反应. 减压蒸去溶剂, 加入 1,4-二氧杂环乙烷(1.0 mmol)作内标, 测定混合物 ^1H NMR, 分析可知苯甲醇的收率为 98%, 苄基溴的回收率大于 99%.

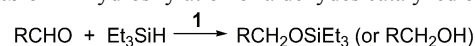
2 结果与讨论

2.1 分子内不含其它官能团的醛硅氢化反应

采用化合物 **1** 催化了多种脂肪族和芳香族醛的硅氢化反应, 实验结果见表 1. 从表 1 可知, 苯甲醛经催化还原得到相对应的硅醚, 收率为 95% (Entry 1); 反应停止后立即浓缩, 用气相色谱检测没有发现副产物醚和烷烃, 而用其它的路易斯酸如 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 催化剂来催化醛的官能团转化反应通常有醚或烷烃产生. 反应结束后, 经水解、纯化可得苯甲醇, 收率为 94%. 另从表 1 可知, 反应所用的溶剂乙腈不一定要用绝对无水乙腈, 使用含有水的乙腈作溶剂(Entry 2), 其收率与使用绝对无水乙腈作溶剂的收率相比没有显著降低. 由此可见, 化合物 **1** 是一种耐水的催化剂. 无论是催化芳香族醛还是脂肪族醛, 转化率都比较高(Entries 6, 7). 对于带有醛基的杂环化合物, 当杂原子为硫或氧原子时, 醛基在邻位, 则能发生螯合作用, 醛基不能还原成醇(Entry 8); 醛基不在邻位, 虽然收率不是很高, 但能得到相应的醇(Entry 9).

表 1 化合物 **1** 催化醛的硅氢化反应^a

Table 1 Hydrosilylation of aldehydes catalyzed by **1**



Entry	Aldehyde	Product	Yield ^b /%
1	PhCHO	PhCH ₂ OH ^[30]	95 (94) ^c
2	PhCHO	PhCH ₂ OH ^[30]	93 ^d
3	2-Naphthaldehyde	2-Naphthylmethanol ^[31]	95 ^c
4	4-ClC ₆ H ₄ CHO	4-ClC ₆ H ₄ CH ₂ OH ^[32]	98
5	4-CH ₃ C ₆ H ₄ CHO	4-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ OH ^[33]	90 ^c
6	Ph(CH ₂) ₂ CHO	Ph(CH ₂) ₂ CH ₂ OH ^[34]	96 ^c
7	C ₈ H ₁₇ CHO	C ₈ H ₁₇ CH ₂ OH ^[35]	95
8	2-Furfural	—	0
9	3-Furfural	3-Furfuralcohol ^[36]	81

^a Reaction conditions: aldehyde (1.0 mmol); TESH (1.1 mmol); **1** (0.005 mmol); dry- CH_3CN (3 mL); r.t., 3 h. ^b Isolated yield as silylether. ^c Isolated yield as alcohol. ^d CH_3CN was used without further purification.

2.2 对其它官能团的催化还原反应

用苯乙酮、苯丙酸乙酯及卤代物等化合物代替苯甲醛在同样条件下进行催化还原反应, 实验结果见表 2, 从结果可知它们都不能被还原.

还考察了反应体系中同时含有醛和其它化合物时化合物 **1** 对醛基的催化作用. 醛和含其它官能团的化合物之间的竞争反应结果如表 3 所示. 从表中可知, 醛基

表 2 化合物 **1** 催化含其它官能团的化合物的硅氢化反应^aTable 2 Hydrosilylation of compounds except aldehydes catalyzed by **1**

Entry	Substrate	Yield/%
1	PhCOCH ₃	nr ^b
2	Ph(CH ₂) ₂ COOEt	nr
3	Ph(CH ₂) ₂ OAc	nr
4	PhCH=NCH ₂ Ph	nr
5	PhCH ₂ Br	nr
6	C ₈ H ₁₇ I	nr

^a Reaction conditions: Substrate (1.0 mmol); TESH (1.1 mmol); **1** (0.005 mmol); dry-CH₃CN (3 mL); r.t., 3 h. ^b no reaction.

本上被还原成相应的硅醚, 而竞争底物中的其它官能团则完全保留, 在酸性条件下容易被氢化硅烷化的酮、酯、氰、氨基化合物在此条件下根本不反应. 同样在此条件下, 卤代物、烯烃、炔烃也不反应.

2.3 分子内含有其它官能团的醛硅氢化反应

分子内既有醛基又有其它官能团的化合物硅氢化反应的实验结果见表 4. 从实验结果可知, 同样, 仅仅只有醛基被还原成硅醚, 而其它基团则仍然保存.

3 结论

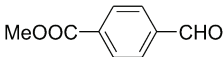
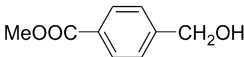
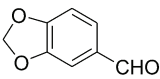
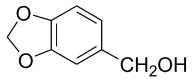
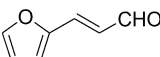
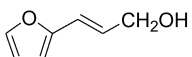
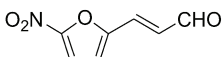
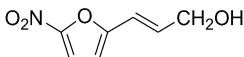
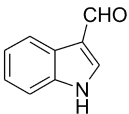
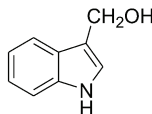
有机锡氧簇合物[Bu₂Sn(OH)OTf]₂ 能够选择性催化醛的硅氢化反应, 是将醛催化还原为醇或合成含有其它官能团的醇的方法之一. 它具有以下几方面的优点: (1) 化合物 **1** 制备简单, 在空气中稳定, 贮存方便; (2) 反应后与产物容易分离, 通过柱层析即可除去; (3) 催化反应时用量少而且化学选择性高, 不管是反应体系中存有其它活性反应物还是分子内含有其它基团, 都具有对醛基的高度选择性.

表 3 化合物 **1** 催化的醛和其它化合物之间硅氢化竞争反应^aTable 3 Hydrosilylation of aldehydes and competitive compounds catalyzed by **1**

Entry	Aldehyde	Substrate	Yield ^b /%	Substrates recovered ^b /%
1	PhCHO	PhCOCH ₃	92	99
2	PhCHO	Ph(CH ₂) ₂ COCH ₃	92	>99
3	Ph(CH ₂) ₂ CHO	Ph(CH ₂) ₂ OAc	96	>99
4	PhCHO	2-CH ₃ C ₆ H ₄ CN	97 ^c	>99
5	Ph(CH ₂) ₂ CHO	2-NO ₂ C ₆ H ₄ NHCHO	95	>99
6	Ph(CH ₂) ₂ CHO	PhCH=NCH ₂ Ph	95	>99
7	Ph(CH ₂) ₂ CHO	PhCH=NN(CH ₃) ₂	96	>99
8	PhCHO	PhCH ₂ Br	95	>99
9	PhCHO	4-CH ₃ C ₆ H ₄ I	98	>99
10	Ph(CH ₂) ₂ CHO	PhCH=CHPh	96	>99
11	Ph(CH ₂) ₂ CHO	PhC≡CH	96	98

^a Reaction conditions: aldehyde (1.0 mmol); Substrate (1.0 mmol); TESH (1.1 mmol); **1** (0.01 mmol); dry-CH₃CN (3 mL); r.t., 3 h. ^b Determined by ¹H NMR. ^c **1** (0.005 mmol).

表 4 化合物 **1** 催化分子内含有其它官能团的醛的氢硅化反应Table 4 Hydrosilylation of aldehydes with competitive groups catalyzed by **1**

Entry	Aldehyde	Product	Ref.	Yield ^b /%
1			[37]	94
2			[38]	92
3			[39]	92
4			[40]	95 (93) ^c
5			[41]	90 (91) ^c

^a Reaction conditions: aldehyde (1 mmol); TESH (1.1 mmol); **1** (0.01 mmol); dry-CH₃CN (3 mL); r.t., 3 h. ^b Isolated yield as an alcohol. ^c CH₃CN was used without further purification.

References

- 1 Holmes, R. R. *Acc. Chem. Rev.* **1989**, 22, 190.
- 2 Yin, H.-D.; Wang, C.-H.; Wang, Y.; Ma, C.-L.; Fang, H.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2002**, 22, 489 (in Chinese). (尹汉东, 王传华, 王勇, 马春林, 房海霞, 有机化学, **2002**, 22, 489.)
- 3 Yin, H.-D.; Ma, C.-L.; Wang, Y.; Fang, H.-X.; Shao, J.-X. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 897 (in Chinese). (尹汉东, 马春林, 王勇, 房海霞, 邵建新, 化学学报, **2002**, 60, 897.)
- 4 Yin, H.-D.; Wang, C.-H.; Wang, Y.; Ma, C.-L.; Shao, J.-X.; Zhang, J.-H. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 143 (in Chinese). (尹汉东, 王传华, 王勇, 马春林, 邵建新, 张军红, 化学学报, **2002**, 60, 143.)
- 5 Yin, H.-D.; Wang, C.-H.; Ma, C.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2003**, 23, 470 (in Chinese). (尹汉东, 王传华, 马春林, 有机化学, **2003**, 23, 470.)
- 6 Yin, H.-D.; Xue, S.-C.; Liu, G.-F. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 603 (in Chinese). (尹汉东, 薛绳才, 刘国富, 化学学报, **2004**, 62, 603.)
- 7 Yin, H.-D.; Wang, C.-H.; Ma, C.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, 24, 34 (in Chinese). (尹汉东, 王传华, 马春林, 有机化学, **2004**, 24, 34.)
- 8 Jousseame, B.; Pereyre, M.; Smith, P. J. *The Use of Organotin Compounds in Organic Synthesis*, Blackie Academic & Professional Press, Berlin, **1998**, pp. 20~29.
- 9 Caruso, J.; Smith, M. J.; Rheingold, A. L.; Yap, G. *Chem. Commun.* **1995**, 157.
- 10 Boyle, T. J.; Segall, J. M.; Alam, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6904.
- 11 Otera, J.; Yano, T.; Kawabata, A.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2383.
- 12 Steliou, K.; Szczygielska-Nowosielska, A.; Favre, A.; Poupart, M. A.; Stephen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7578.
- 13 Steliou, K.; Poupart, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7130.
- 14 Otera, J.; Yano, T.; Himeno, Y.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4501.
- 15 Shimizu, I.; Nakagawa, H. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4954.
- 16 Yohoo, M.; Ogura, J.; Kanzawa, T. *J. Poly. Sci. Part B: Poly. Lett.* **1967**, 5, 57.
- 17 Otera, J. *Advance in Detailed Reaction Mechanisms*, JAI Press, Coxon, **1994**, pp. 167~197.
- 18 Otera, J.; Fujita, Y.; Sato, T. *Synlett* **1995**, 433.
- 19 Orita, A.; Otera, J. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2420.
- 20 Otera, J. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1449.
- 21 Otera, J.; Shinji, I.; Nozaki, H. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4013.
- 22 Otera, J.; Danoh, N.; Nozaki, H. *Tetrahedron* **1993**, 49, 3065.
- 23 Otera, J.; Mizutani, T.; Nozaki, H. *Organometallics* **1989**, 8, 2063.
- 24 Otera, J.; Danoh, N.; Nozaki, H. *Tetrahedron* **1992**, 48, 1449.
- 25 Sato, T.; Wakahara, Y.; Otera, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4208.
- 26 Otera, J.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5743.
- 27 Tsunoda, T.; Suzuki, M.; Noyori, R. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 1357.
- 28 Hoi, Y.; Suzuki, M.; Yamaguchi, A.; Nishishiza, T. *Macromolecules* **1993**, 26, 5533.
- 29 Sakamoto, K.; Hamada, Y.; Akashi, H.; Orita, A.; Otera, J. *Organometallic* **1999**, 18, 3555.
- 30 Truett, W. L.; Moulton, W. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5913.
- 31 Hauser, C. R.; Vaneenam, D. N.; Bayless, P. *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 354.
- 32 McKillop, A.; Ford, M. E. *Tetrahedron* **1974**, 30, 2467.
- 33 Mozingo, R.; Folkers, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 229.
- 34 Huston, R. C.; Agett, A. H. *J. Org. Chem.* **1941**, 6, 123.
- 35 Sousa, J. A.; Bluhm, A. L. *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 108.
- 36 Sherman, E.; Amstutz, E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 2195.
- 37 Strazzolini, P.; Runcio, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3, 405.
- 38 Shepard, E. R.; Porter, H. D.; Noth, J. F.; Simmans, C. K. *J. Org. Chem.* **1952**, 17, 568.
- 39 Bray, R. H.; Adams, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 2101.
- 40 D'Auria, M.; Piancatelli, G.; Scettri, A. *Tetrahedron* **1980**, 36, 1877.
- 41 Leete, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 6023.

(A0707013 ZHAO, X. J.; ZHENG, G. C.)