镍催化不对称扩环反应制备含硅手性中心苯并噻咯

尹官武 徐利文*

(杭州师范大学材料与化学化工学院 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室 杭州 311121)

Access to Enantioenriched Silicon-Stereogenic Benzosiloles via Nickel(0)-Catalyzed Asymmetric Ring Expansion

Yin, Guanwu Xu, Liwen*

(Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology, Ministry of Education, College of Material, Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121)

含硅的 π 电子共轭体系分子凭借其在荧光材料和电子传输领域所展示的优良性能,已在材料科学领域引起了广泛的关注^[1]. 与传统的碳骨架 π 电子共轭体系相比,硅原子的替代会导致 π 电子共轭体系能级发生变化,进而提高体系的堆积能力、结晶性以及电荷流动性^[2]. 苯并噻咯作为常见的一种含硅的 π 电子共轭体系骨架分子,由于其独特的电子及光学性质,已被逐渐应用在有机半导体领域中^[3]. 近年来,对于构建不同结构的苯并噻咯类化合物的方法已逐渐成熟,然而对于合成含硅手性中心的苯并噻咯化合物却仍然具有较大的挑战.

2012年, Chatani 课题组^[4]通过铑催化碳-硅键活化的策略实现合成了硅手性中心的苯并噻咯(Scheme 1a). 随后, 徐利文^[5]和何川课题组^[6]分别利用去对称的方法以及不对称脱氢的碳氢硅烷化反应,通过铑催化不对称合成一系列具有硅手性中心的苯并噻咯分子(Schemes 1b, 1c). 然而,以上方法均采用了价格昂贵的铑金属催化剂,并且在底物的普适性和产物结果的多样性上都存在一定的局限性. 因此开发一种丰产金属催化策略,从而高效、高对映选择性地合成硅手性中心的苯并噻咯化合物,对于满足日益增长的手性 π 电子共轭材料的合成需求具有重要的意义.

硅杂环丁烷在过渡金属催化作用下通过扩环反应得到一系列含有硅手性中心的硅杂环化合物的方法^[7]已有报道. 受此启发,近日,南开大学化学学院赵东兵课题组^[8]在苯乙烯的邻位创新性地引入含有不同取代基的硅杂环丁烷,并基于过渡金属镍催化的扩环反应,高效地合成了一系列具有硅手性中心的苯并噻咯分子. 该方

法采用镍催化体系高对映选择性地构建了含有硅手性中心的苯并噻咯分子,并且具有良好的底物普适性,同时反应转化率为 100%,具有很好的原子经济性.

(1) Previous works

(2) This works

图式 1 合成硅手性中心苯并噻咯的不对称催化方法
Scheme 1 Access to silicon-stereogenic benzosiloles with catalytic enantioselective approach

为建立高效催化体系,赵东兵等^[8]利用过渡金属镍作为催化剂对反应条件进行筛选,确立了 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 和

* Corresponding author. E-mail: liwenxu@hznu.edu.cn. Published online November 30, 2021.

PCy₃ 所组成的催化剂在甲苯中反应 12 h 为最佳反应条件, 并在消旋的条件下进行了底物拓展(Scheme 2). 反应结果表明, 当合成 3-位含有取代的苯并噻咯时, 可用 PCy₃ 作为配体, 而合成 2,3-位无取代基的苯并噻咯时, 则需要采用 PⁿPr₃ 作为配体. 为了合成含硅手性中心的苯并噻咯化合物, 作者又考察了一系列手性膦配体, 并发现当向反应体系中加入手性膦配体后, 反应速率普遍降低, 只有汤文军课题组^[9]开发的单膦配体可以高效地不对称催化该反应. 针对此弊端作者在反应体系中加入催化量的叔丁醇钠, 并以高产率 and 对应选择性得到了硅手性苯并噻咯, 随后, 作者对底物进行了拓展, 并发现苯乙烯 α 位的取代基位阻大小对产物的 ee 值有一定影响.

图式 2 通过扩环反应制备硅中心苯并噻咯

Scheme 2 Synthesis of silicon-stereogenic benzosiloles with ring expansion

为了进一步体现该方法的價值, 作者合成了具有双硅桥联 π 电子共轭体系的化合物 **32** 和 **33** (Scheme 3), 并对其光物理性能进行了表征. 由于具有大的 π 电子共轭体系, 化合物 **32** 和 **33** 在固体和溶液状态均在紫外光照下表现出较强的蓝色荧光, 展示出了良好的荧光发射性能. 在圆二色光谱中可以发现, 两组互为镜像的光谱, 由于化合物 **33** 比化合物 **32** 具有更大的 π 电子共轭体系, 因此化合物 **33** 展示了更强的科顿效应. 在圆偏振光谱测试中, 化合物 **33** 显示出一定强度的圆偏振光(CPL)信号, 而化合物 **32** 没有明显的 CPL 信号. 为了进一步探索反应机理, 该团队针对此反应进行了氘代实验. 经核磁检测发现, 与硅相连的丙基端位出现氘信号, 证明反应经历了一个 β-H 消除的过程, 并提出了两种可能的催

化循环过程.

图式 3 高效构建具有硅含手性中心且具有双硅桥联 π-电子体系的苯并噻咯

Scheme 3 Construction of enantioenriched silicon-stereogenic benzosiloles with the bis silicon-bridged π-extended systems

总之, 赵东兵课题组报道了一例镍催化合成硅手性中心苯并噻咯分子的新反应过程, 该工作基于硅杂环丁烷的扩环反应, 实现了高效、高选择性地构建含有硅手性中心的苯并噻咯分子, 成功构筑了具有荧光性能的双硅桥联 π 电子共轭体系化合物的合成, 并且有望在荧光材料和电子传输领域发挥重要作用.

References

- [1] Yang, X.; Zhou, G.; Wong, W.-Y. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8484;
- [2] Qin, Y.; Chen, H.; Yao, J.; Zhou, Y.; Cho, Y.; Zhu, Y.; Qiu, B.; Ju, C.-W.; Zhang, Z.-G.; He, F.; Yang, C.; Li, Y.; Zhao, D. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 5814.
- [3] Zhao, Z.; He, B.; Tang, B. Z. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5347.
- [4] Onoe, M.; Baba, K.; Kim, Y.; Kita, Y.; Tobisu, M.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19477.
- [5] 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.
- [6] Yuan, W.; You, L.; Lin, W.; Ke, J.; Li, Y.; He, C. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 1367.
- [7] 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.
- [8] Zhang, J.; Yan, N.; Ju, C.-W.; Zhao, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 25723.
- [9] Fu, W.; Tang, W. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4814.

(Cheng, F.)