

镍催化 1,1-二取代联烯的对映选择性硅氢化反应

陈绍维 沈 晓*

(武汉大学高等研究院 有机硅化合物及材料教育部工程研究中心 武汉 430072)

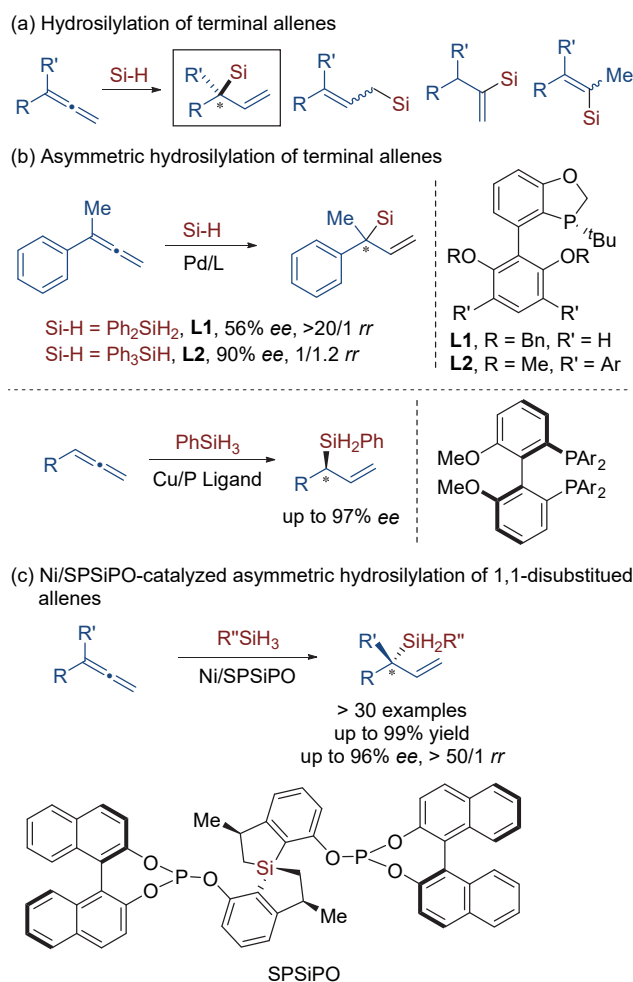
Nickel-Catalyzed Enantioselective Hydrosilylation of 1,1-Disubstituted Allenes

Chen, Shaowei Shen, Xiao*

(The Institute for Advanced Studies, Engineering Research Center of Organosilicon Compounds and Materials, Ministry of Education, Wuhan University, Wuhan 430072)

有机硅化合物在合成化学和材料科学中有着广泛的应用^[1]. 过渡金属催化的不饱和碳碳键的硅氢化反应是一种步骤经济、原子经济的合成有机硅化合物的方法. 在过去的研究中, 烯炔、炔炔和 1,3-二烯的不对称硅氢化反应已经取得了巨大的进展. 然而联烯的不对称硅氢化反应研究相对滞后, 这可能是由于其化学选择性、区域选择性和对映选择性难以控制. 由于存在两个连续的正交 π 键, 末端联烯在过渡金属催化的硅氢化反应中可能产生六个异构体(Scheme 1a). 最近, 沈晓课题组和蓝宇课题组合作、徐允河课题组和傅尧课题组合作, 分别独立报道了铜催化的联烯的硅氢化反应, 选择性合成直链 *E* 式烯丙基硅烷^[2-3]. 然而具有手性中心的支链烯丙基硅烷的不对称合成仍然具有挑战. 汤文军课题组^[4]报道了第一例联烯的不对称硅氢化反应. 他们使用 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 和该课题组发展的手性单膦配体作为催化剂, 当二苯基硅烷作为底物时, 能以 56% 的 *ee* 值和大于 20/1 的区域选择性得到支链烯丙基硅烷产物; 当大位阻的三苯基硅烷作为底物时, *ee* 值能够提高到 90% (Scheme 1b). 徐允河课题组和傅尧课题组^[3]合作报道了铜催化的单取代联烯的不对称硅氢化反应, 该反应具有优秀的对映选择性和区域选择性(Scheme 1b). 但是对于 1,1-二取代联烯的硅氢化反应, 同时控制区域选择性和对映选择性仍是一个挑战.

最近, 中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学国家重点实验室王鹏课题组和山东理工大学化学化工学院徐立平课题组合作报道了镍催化 1,1-二取代联烯的对映选择性硅氢化反应, 该反应具有优秀的支链选择性和对映选择性(Scheme 1c)^[5].

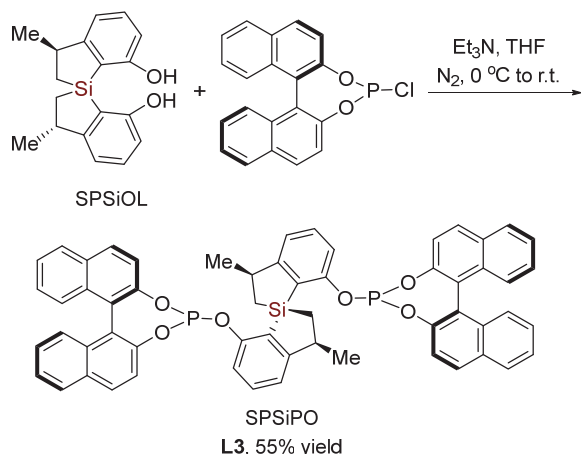


图式 1 1,1-二取代联烯的不对称硅氢化反应

Scheme 1 Asymmetric hydrosilylation of 1,1-disubstituted allenes

* Corresponding author. E-mail: xiaoshen@whu.edu.cn. Published online February 27, 2023.

王鹏课题组^[6]之前的研究发现硅中心螺环骨架配体在过渡金属催化中表现出独特的性能和优异的手性诱导能力. 本文使用的 SPSiPO 配体从光学纯的螺二氢苯并噻咯二酚(SPSiOL)出发, 一步合成 **L3** (55% yield, Scheme 2). 利用 **L3** 为配体, 1,1-二取代联烯的不对称硅氢化反应能以最高至 99% 的收率、96% 的 *ee* 值、大于 50/1 的区域选择性得到支链烯丙基硅烷产物(Scheme 1c).

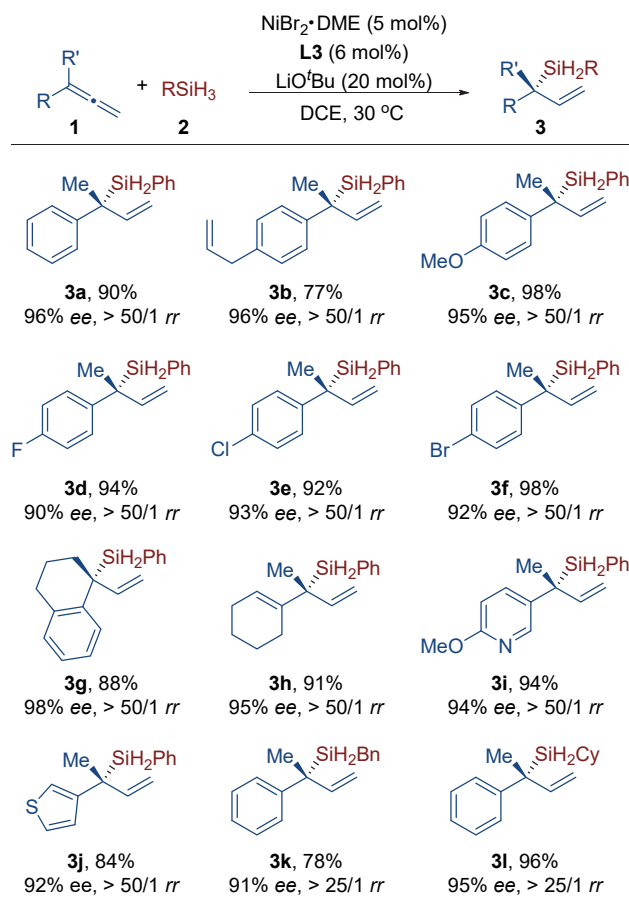


图式 2 SPSiPO 配体的合成
Scheme 2 Synthesis of SPSiPO ligand

作者以 $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$ 作为催化剂、 LiO^tBu 作为添加剂、1,2-二氯乙烷(DCE)作为溶剂, 30 °C 下对底物进行拓展. 含有烯基官能团的 1,1-二取代芳基联烯能顺利地参与反应, 得到手性烯丙基硅烷产物 **3b** (77% yield, 96% *ee*, >50/1 *rr*). 供电子基或者吸电子基取代的芳基联烯底物, 均能顺利地参与到反应中 (**3c**, 98% yield, 95% *ee*, >50/1 *rr*; **3d**, 94% yield, 90% *ee*, >50/1 *rr*). 含有卤素氯和溴的底物也能在该反应条件下兼容(**3e**, 92% yield, 93% *ee*, >50/1 *rr*; **3f**, 98% yield, 92% *ee*, >50/1 *rr*). 对于特殊的联烯底物, 例如环状取代底物 **3g**, 环烯基取代底物 **3h**, 以及杂环底物 **3i** 和 **3j** 均能以 84%~94% 的收率、92%~98% 的 *ee* 值、大于 50/1 的 *rr* 值得到目标产物. 烷基取代的硅烷(例如苄基和环己基)也能顺利地参与反应得到目标产物. 作者还通过对产物中的硅基和烯基进行了转化, 展示了该反应的合成应用价值.

作者结合机理实验[零价镍替代实验、氘代实验和动力学同位素效应(KIE)实验]和密度泛函理论(DFT)计算, 提出了可能的反应机理: 首先镍催化剂与配体在硅烷作用下生成 NiH 物种, 然后和联烯发生迁移插入(对映选择性决定步)生成 π -烯丙基镍中间体, 最后该中间

体与硅烷发生 σ 键复分解反应(速率决定步)得到目标产物并重生 NiH 物种完成催化循环.



图式 3 底物范围
Scheme 3 Substrate scope

综上所述, 王鹏课题组利用硅中心手性螺环骨架配体 SPSiPO 结合镍催化实现了 1,1-二取代联烯的硅氢化反应, 以高对映选择性和区域选择性得到支链的烯丙基硅烷产物.

References

- [1] Lee, V. Y. *Organosilicon Compounds*, Elsevier Ltd., Amsterdam, 2017.
- [2] Chen, S. W.; He, X. Q.; Jin, Y.; Lan, Y.; Shen, X. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 3691.
- [3] Xu, J. L.; Xu, Z. Y.; Wang, Z. L.; Ma, W. W.; Sun, X. Y.; Fu, Y.; Xu, Y.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 5535.
- [4] Li, K.; Nie, M.; Tang, W. J. *Green Synth. Catal.* **2020**, *1*, 171.
- [5] Liu, T.; Mao, X.-R.; Song, S.; Chen, Z.-Y.; Wu, Y.; Xu, L.-P.; Wang, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, e202216878.
- [6] Chang, X.; Ma, P.-L.; Chen, H.-C.; Li, C.-Y.; Wang, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 8937.

(Cheng, F.)