

B(C₆F₅)₃ 催化不饱和烃的硅化反应冯向青^a 杜海峰^{*,a,b}^(a) 中国科学院化学研究所 中国科学院分子识别与功能重点实验室 北京 100190^(b) 中国科学院大学 北京 100049

摘要 有机硅化合物由于其独特的性质,在合成化学、药物化学、高分子化学和有机光电材料等领域具有广泛的应用。不饱和化合物的硅化反应是获得有机硅化合物的重要途径之一,因此引起了化学家的关注并取得了令人瞩目的进展。B(C₆F₅)₃ 作为一类独特的非金属路易斯酸,近年来,其催化不饱和烃的硅化取得了重要的研究进展,详细介绍了不饱和烃的硅化反应及机理研究。

关键词 路易斯酸; 硅化反应; 硅氢化反应; 不饱和烃

B(C₆F₅)₃-Catalyzed Silylation of Unsaturated HydrocarbonsFeng, Xiangqing^a Du, Haifeng^{*,a,b}^(a) CAS Key Laboratory of Molecular Recognition and Function, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190^(b) University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Abstract Organosilicon compounds have been widely applied in synthetic chemistry, medicinal chemistry, polymer chemistry, organic photoelectric materials and other fields due to their unique properties. The silylation of unsaturated compounds represents one of the most important approaches for the synthesis of organosilicon compounds, which has attracted the intensive attention of chemists, and a great success has been achieved. As a unique non-metallic Lewis acid, B(C₆F₅)₃-catalyzed silylation of unsaturated compounds has made a significant progress in recent years. This subject and the corresponding mechanism are demonstrated.

Keywords Lewis acids; silylation reaction; hydrosilylation reaction; unsaturated hydrocarbons

有机硅化合物在合成化学、药物化学、高分子化学和有机光电材料等领域具有广泛的应用^[1-2]。各种不饱和化合物的硅化反应引起了化学家们的广泛兴趣,并取得了重要的研究进展。过去几十年,化学家们发展了多种构建 C—Si 键的方法,如硅氢化反应、C—H 硅化反应和 C—H/Si—H 交叉脱氢偶联反应等。同时也发展了碱土金属催化、过渡金属催化及自由基催化等多种反应体系^[3]。

全氟芳基硼烷^[4]是一类重要的有机硼烷,作为路易斯酸被广泛应用于各种化学转化。早在 20 世纪 60 年代 B(C₆F₅)₃ 就被报道^[5],但直到 20 世纪 90 年代才被作为烯烃聚合共催化剂得以开发^[6]。三个强吸电子基团 C₆F₅ 的存在,使 B(C₆F₅)₃ 具有非常强的路易斯酸性,易溶于有机溶剂,是一种近乎理想的有机非金属路易斯酸^[7]。随

着其广泛的商业化,研究人员探索了其作为路易斯酸催化剂的应用和转化,特别是近年来兴起的受阻路易斯酸碱对化学(frustrated Lewis pairs, FLPs)^[8-9]。二十多年来,B(C₆F₅)₃ 在不饱和烃的硅化反应中也取得了很多进展,本文将从烯烃、炔烃、芳香烃、杂环芳烃等底物分类介绍用非金属硼路易斯酸 B(C₆F₅)₃ 催化的不饱和烃的硅化反应。

1 烯烃的硅化反应

烯烃的硅氢化反应是构建 C—Si 键的最普遍方法之一,也是最直接最实用的制备有机硅化合物的方法^[10]。2002 年,Gevorgyan 小组^[11]发展了一类方便高效的路易斯酸催化烯烃的硅氢化反应,对各种取代的烯烃,可以以 85%~98% 的产率反马氏选择性地生成硅氢化产物

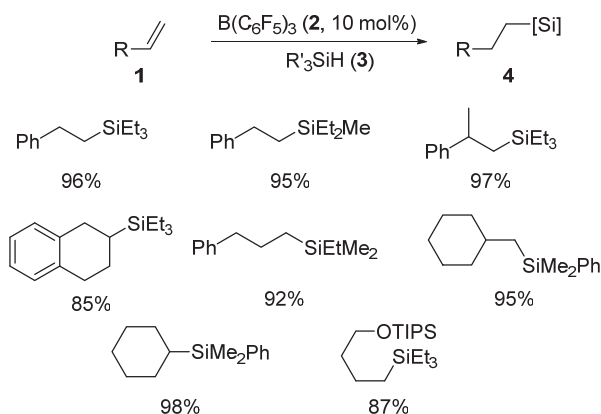
* Corresponding author. E-mail: haifengdu@iccas.ac.cn

Received June 12, 2023; revised July 22, 2023; published online August 16, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21825108).

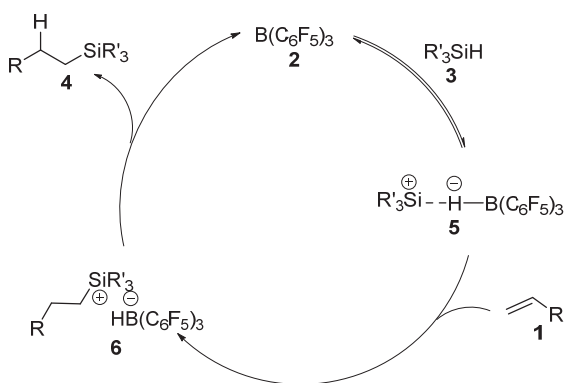
国家自然科学基金(No.21825108)资助项目。

(Scheme 1). 该反应通过硅烷类化合物对 C=C 键直接加成, 可能经历了以下的历程(Scheme 2): $B(C_6F_5)_3$ 通过与 Si—H 键作用, 生成 $[H-B(C_6F_5)_3]^-$ 负离子以实现硅烷的活化, 生成相应的硅正离子 **5**. 随后硅正离子对底物烯烃进行亲电加成生成反应中间体 **6**, 负氢转移到中间体 **6** 上释放出烯烃的硅氢化产物 **4**. 在反应中使用含芳基的硅烷时, 可以实现以反马选择性的硅氢化/Tamao-Fleming 氧化的途径合成醇, 该方法学与现有的马氏选择性硼氢化/氧化合成醇的方法互补.



图式 1 取代烯烃的硅氢化反应

Scheme 1 Hydrosilylation of substituted alkenes



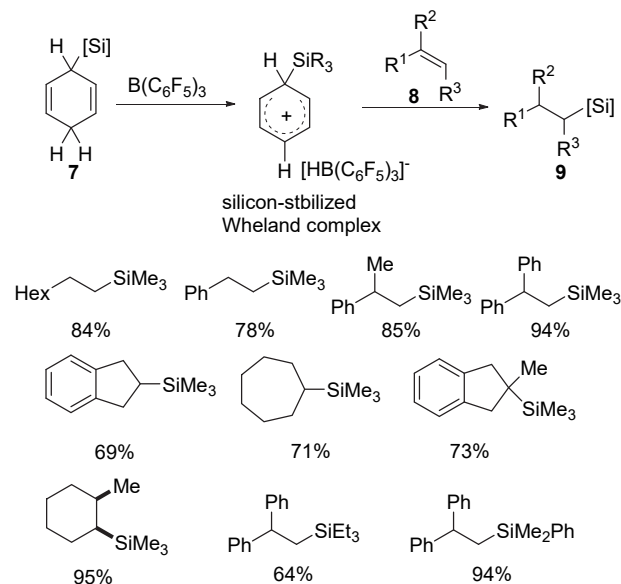
图式 2 烯烃硅氢化反应的机理

Scheme 2 Mechanism for the hydrosilylation of alkenes

各种三烷基取代硅烷(R_3SiH)、三氯硅烷(Cl_3SiH)以及三烷氧基硅烷($(RO)_3SiH$)都是常用的硅氢化试剂, 而 Me_3SiH 和 Me_2SiH_2 等高度易燃易爆, 存在安全隐患, 不便于实验室操作. 2,5-环己二烯-1-硅烷可以作为气态硅烷的前体, 用于烯烃的硅氢化反应.

2013 年, Oestreich 小组^[12]使用 $B(C_6F_5)_3$ 作为路易斯酸催化剂, 1-硅基取代-2,5-环己二烯作为硅试剂, 实现了烯烃的硅氢化反应, 反应具有良好的底物耐受性, 对各种末端、1,1-二取代和三取代烯烃, 取得了中等到良好(61%~94%)的产率. 在 $B(C_6F_5)_3$ 的催化下失去了 Si

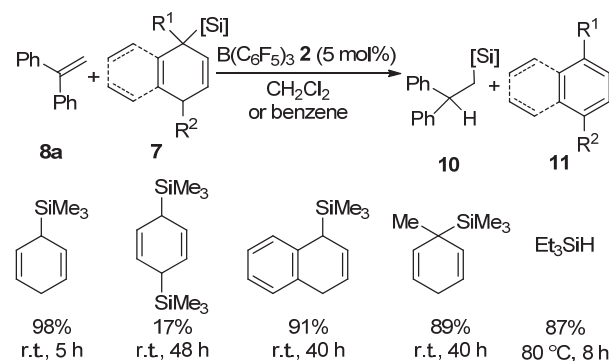
基对位的负氢生成 $[HB(C_6F_5)_3]^-$, 加入取代烯烃后, 失去负氢后的 Wheland 中间体能够在芳构化的驱动力下对烯烃发生亲电加成, 从而实现对烯烃的硅氢化反应 (Scheme 3).



图式 3 $B(C_6F_5)_3$ 催化的烯烃的转移硅氢化反应

Scheme 3 $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed transfer hydrosilylation of various alkenes

2015 年, Oestreich 小组^[13]系统地研究了不同硅基取代的 2,5-环己二烯对 1,1-二苯基乙烯的转移硅氢化反应 (Scheme 4). 其结果与直接使用氢化硅烷的反应比较发现: 环己-2,5-二烯-1-基二甲基硅烷可以在更温和的条件下, 以更高的产率得到目标产物, 而三乙基硅烷通常需要更高的反应温度.

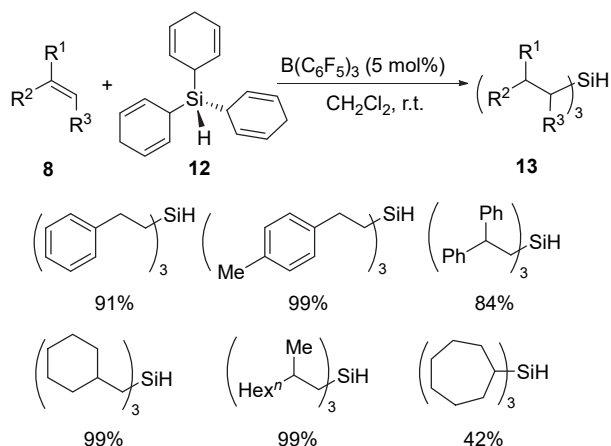


图式 4 $B(C_6F_5)_3$ 催化烯烃的转移硅氢化反应

Scheme 4 $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed transfer hydrosilylation of alkene 8a

甲硅烷(SiH_4)是一种无色气体, 在工业生产中常作为硅元素的来源, 由于其有毒、自燃和易爆的特性, 限制了其广泛使用. 2015 年, Oestreich 小组^[14]使用稳定、易于操作的三(环己-2,5-二烯-1-基)硅烷作为甲硅烷替代

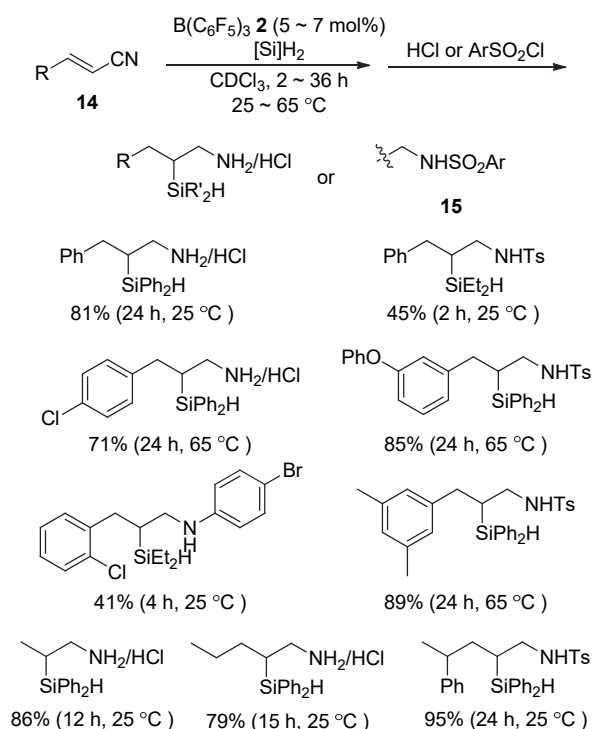
物, 实现了非金属催化的各种取代烯烃的转移硅氢化反应(Scheme 5). 其中, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 可以促进 $\text{Si}-\text{H}$ 键的裂解和后续的 $\text{C}=\text{C}$ 双键的硅氢化.



图式 5 甲硅烷替代物对 $\text{C}=\text{C}$ 双键的转移硅氢化反应

Scheme 5 Transfer hydrosilylation of $\text{C}=\text{C}$ multiple bonds with SiH_4 surrogate

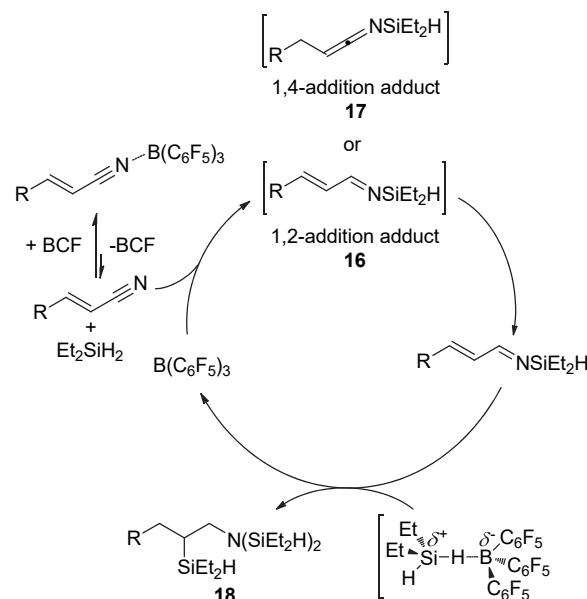
含有官能团的有机硅烷不仅是合成化学中非常有用的合成中间体, 也是高分子化学化工领域重要的交联单体. 2015 年, Chang 等^[15]报道了三(五氟苯基)硼烷催化的 α,β -共轭腈的化学选择性硅氢化还原反应, 在温和条件下以 40%~95% 的产率合成了一系列的 β -硅基胺和烯胺类化合物(Scheme 6).



图式 6 共轭腈的硅氢化反应

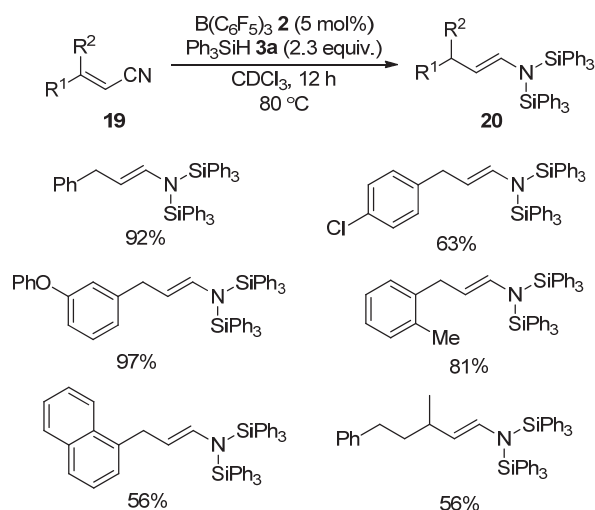
Scheme 6 Silylative reduction of conjugated nitriles

反应机理如 Scheme 7, 首先 α,β -不饱和腈通过 1,2-或 1,4-加成完成第一次硅氢化, 分别得到烯基亚胺 **16** 或 N -硅基烯酮亚胺, 根据密度泛函理论(DFT)计算, 前者在能量上更有利. 随后发生第二次硅氢化, 得到可以分离的 N,N -二硅基烯胺中间体, 其再次硅氢化还原是反应的决速步, 形成新的 $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{Si}$ 键生成 β -硅基胺产物, 同时实现 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 催化剂的再生. 基于该机理, 使用大位阻的硅烷反应可以停留在烯胺阶段, 用于制备各种烯胺类化合物(Scheme 8).



图式 7 硼烷催化硅氢化还原共轭腈的机理

Scheme 7 Proposed mechanism for the borane-catalyzed silylative reduction of conjugated nitriles



图式 8 共轭腈部分还原为烯胺

Scheme 8 Partial reduction of conjugated nitriles to enamines

2016 年, Chang 等^[16]使用 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 实现了 α,β -不饱和酯和酰胺的硅氢化反应, 为 α -硅基羰基化合物的合成

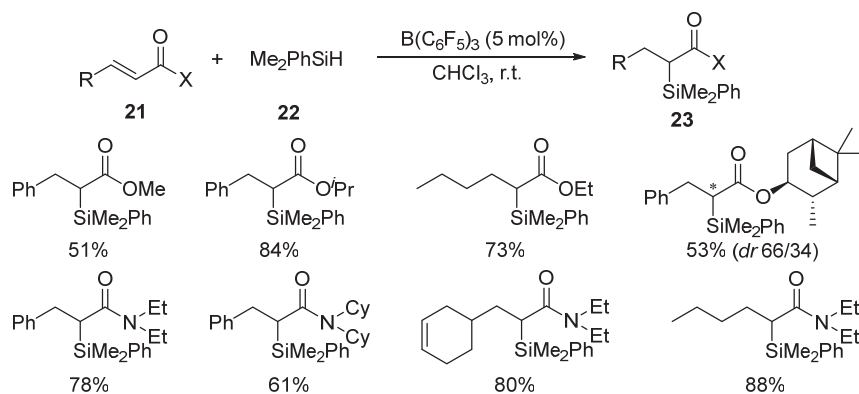
提供了一个新方法(Scheme 9). 该反应具有高度的化学选择性和区域选择性, 以及良好的底物普适性, 对各种环状烯酯和烯酰胺, 以及非环状不饱和底物反应都能顺利进行. 对 α,β -不饱和酯, 反应可以得到 42%~84% 的产率, 当使用手性烷氧基共轭酯时, 得到中等的产率和非对映选择性; 对 α,β -不饱和烯酰胺, 可以以 30%~88% 的产率得到目标产物; 对环状不饱和底物, 得到 59%~89% 的产率和中等的非对映选择性(Scheme 10).

反应在 $B(C_6F_5)_3$ 催化下, 发生一个快速的对共轭羰基化合物的 1,4-硅氢化反应, 随后是反应的决速步, 发

生 *O*-烯醇硅醚中间体的分子间硅基迁移, 最终得到 α -硅基羰基化合物.

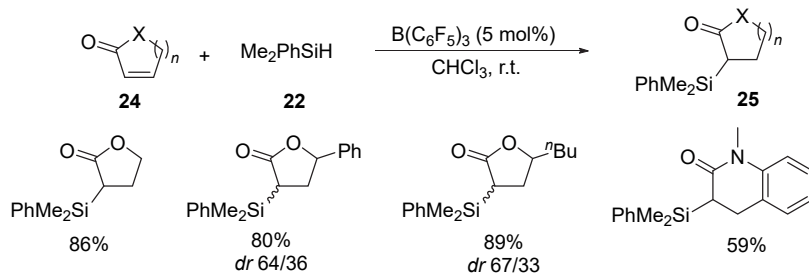
2018 年, Chang 等^[17]使用 $B(C_6F_5)_3$ 路易斯酸, 实现了 α,β -不饱和醛的还原胺化/硅氢化串联反应, 通过一锅法制备了各种 β -硅基取代的二级胺(Scheme 11).

此外, 还研究了对烯胺的硅氢化反应(Scheme 12), 通过对比实验结果和核磁, 发现伯胺反应物的大位阻对反应的催化效率和区域选择性都有很大的影响. 反应经历了一个动力学区分的硅氢化串联反应, *N*-取代基对反应的活性和选择性都有明显的影响.



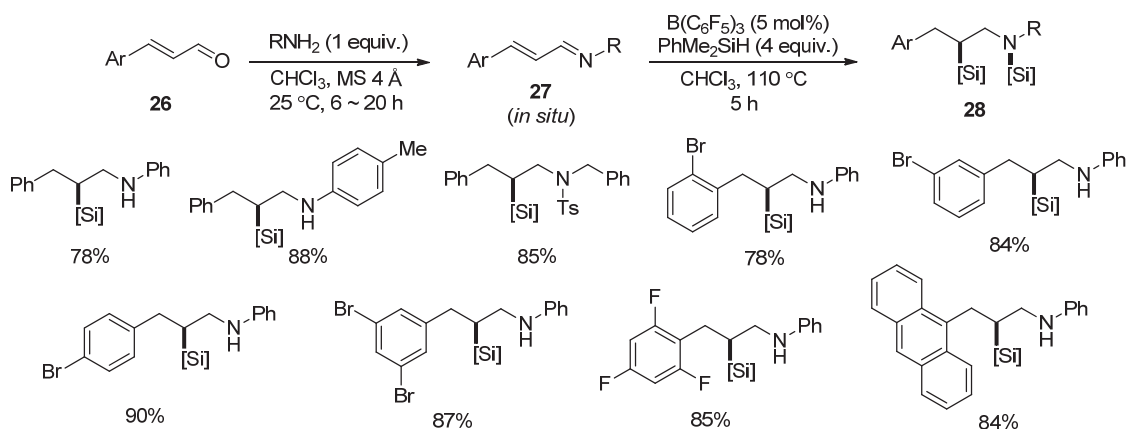
图式 9 α,β -不饱和酯和烯酰胺的硅氢化反应

Scheme 9 Hydrosilylations of α,β -unsaturated esters and enamides



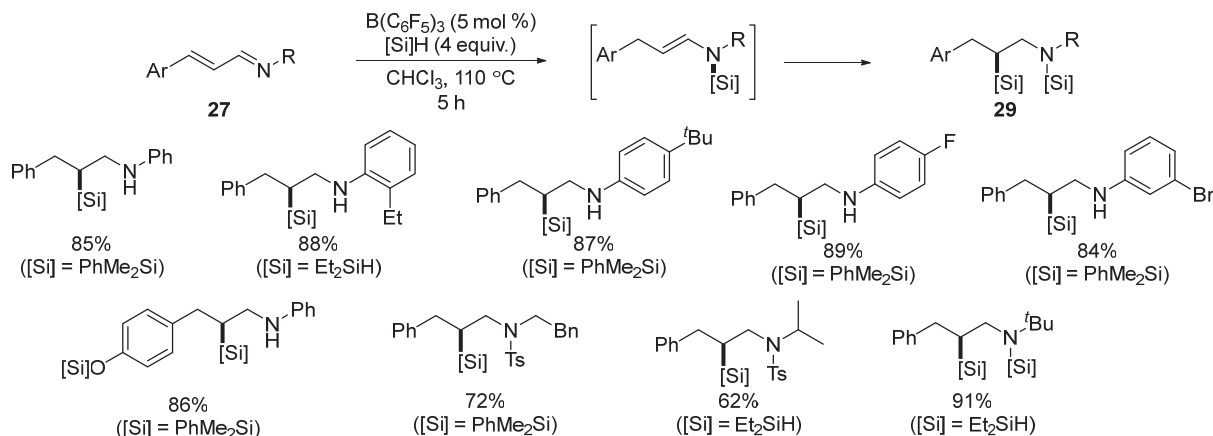
图式 10 内酯和内酰胺的 α -硅烷化

Scheme 10 α -Silylation of lactones and lactams



图式 11 α,β -不饱和醛的硅烷化还原胺化反应

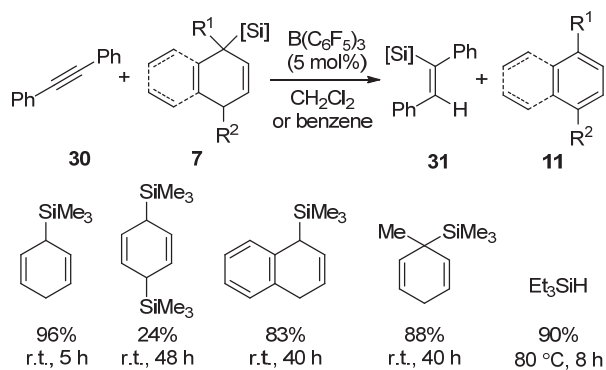
Scheme 11 Silylative reductive amination of α,β -unsaturated aldehydes



图式 12 α,β -不饱和醛亚胺的硅烷化还原
Scheme 12 Silylative reduction of α,β -unsaturated aldimines

2 炔烃的硅化反应

2015 年, Oestreich 小组^[13]报道了 $B(C_6F_5)_3$ 催化的硅基取代的 2,5-环己二烯对 1,2-二苯基乙炔的转移硅氢化反应(Scheme 13), 炔烃在反应中作为弱亲核 π 路易斯碱, 生成各种硅基取代的烯烃化合物. 硼烷路易斯酸的酸性要足够强, 能够实现活化 2,5-环己二烯取代硅烷中的 C—H 键, 以及氢化硅烷中的 Si—H 键的活化. 此外, 硼原子的邻位氟原子的存在对 Si—H 键活化以及从中间体中硅烷的释放是必不可少的.



图式 13 $B(C_6F_5)_3$ 催化炔烃的转移硅氢化反应
Scheme 13 $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed transfer hydrosilylation of alkynes

炔基硅烷不仅是构建 C—C 键和 C—X 键有用的合成砌块, 也是各种功能性材料重要的合成前体. 末端炔烃与氢化硅烷的脱氢偶联反应, 释放一分子氢气生成硅化产物, 是合成炔基硅烷最原子经济性、最高效的方法之一.

2018 年, 罗根和侯召民等^[18]使用 $B(C_6F_5)_3$ 和 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)作为催化剂, 实现了硼烷催化末端炔烃 C(sp)—H 键与硅烷的脱氢偶联反应(Scheme 14). 反应中 $B(C_6F_5)_3$ 和 DABCO 以 FLP 活化模

式与底物末端炔烃作用生成中间体 **I**, $B(C_6F_5)_3$ 在 DABCO 辅助下活化 $PhSiH_3$, 随后经过过渡态 **35** 得到两性离子对中间体 **36**. 底物末端炔烃和 DABCO 经过过渡态 **37** 后释放出目标硅基化产物. 最后, **38** 伴随着氢气释放可再生 $B(C_6F_5)_3$ 和 DABCO. 在该反应中, DABCO 一方面作为 Lewis 碱稳定硅阳离子中间体 **35**, 另一方面通过发挥其 Brønsted 碱的作用可以促进末端炔烃的去质子化过程(Scheme 14).

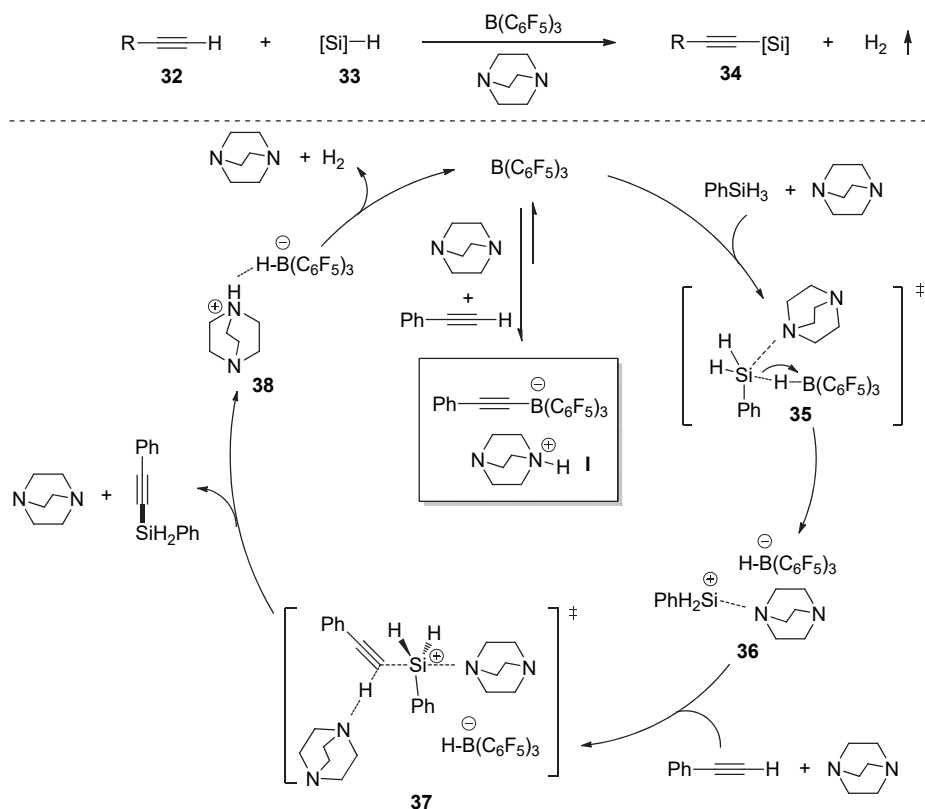
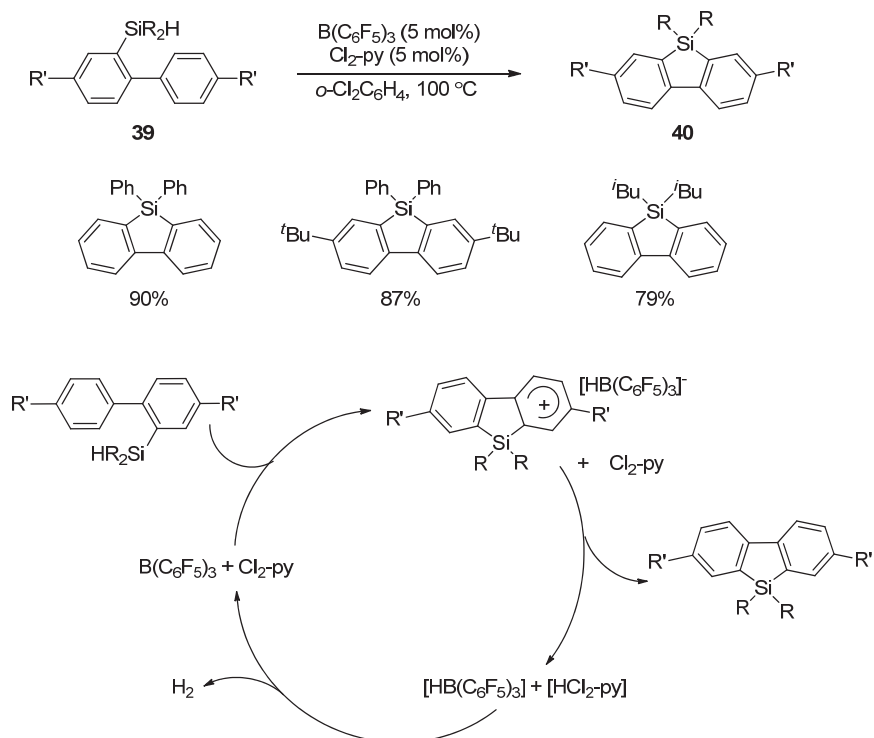
3 芳烃的硅化反应

3.1 芳烃的硅-Friedel-Crafts 反应

硅烷基取代的芳香族化合物在有机光电材料、制药, 以及分子和材料合成等领域都得到了广泛关注. 芳烃与氢化硅烷通过释放 H_2 进行催化 C—H 硅烷化是合成硅烷基取代芳香化合物的最有效方法.

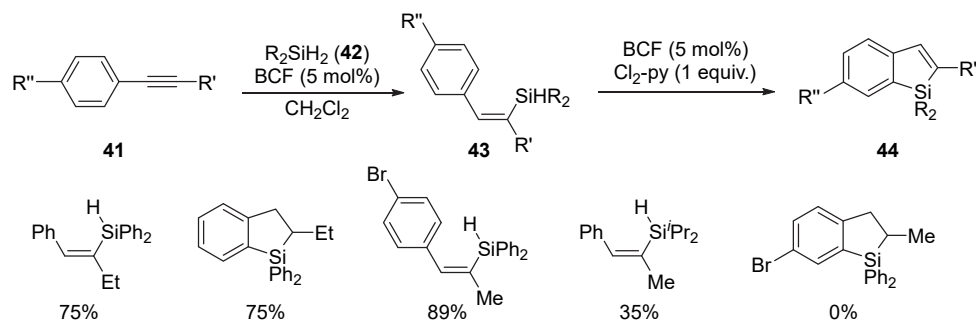
2014 年, Ingleson 等^[19]报道了 $B(C_6F_5)_3$ 和弱碱 2,6-二氯吡啶催化的 2-二烷基硅基取代-联苯 **39** 的脱氢硅化反应(Scheme 15), 提供了一种合成硅烷茆 **40** 的新方法, H_2 是唯一的副产物. $B(C_6F_5)_3$ 和弱碱 2,6-二氯吡啶形成的受阻路易斯酸碱对活化底物中的 Si—H 键, 发生硅-Friedel-Crafts 反应得到芳烃正离子和硼烷负氢络合物, 芳烃阳离子的去质子化得到目标五元硅烷茆产物以及 FLP 酸碱对, 高温下进一步脱除氢气得到三(五氟苯基)硼烷和碱.

芳基炔烃也可以经过三(五氟苯基)硼烷催化的炔烃硅氢化反应/分子内硅-Friedel-Crafts 反应, 一锅法合成苯并稠合噻咯衍生物(Scheme 16). 反应需要使用仲硅烷实现炔烃的硅氢化反应, 然后进行分子内脱氢硅烷化. 乙烯基硅烷中间体的几何结构是环化的关键, 炔烃的反式硅氢化对芳烃和硅烷的顺式排列起着至关重要的作用.

图式 14 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ /胺催化末端炔烃硅基化反应Scheme 14 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ /amine-catalyzed silylation of terminal alkynes

图式 15 三(五氟苯基)硼烷催化硅烷化联苯的脱氢硅化反应

Scheme 15 Dehydrosilylation of silylated biphenyls with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$



图式 16 炔烃的一锅硅氢化/脱氢硅化形成硅茚

Scheme 16 One-pot hydrosilylation/dehydrosilylation of alkynes to form silaindenes

2016 年, 侯召民等^[20]实现了 $B(C_6F_5)_3$ 催化的 N,N -二取代芳香胺(45)芳环上 C—H 键的脱氢偶联反应, 以最高 92% 的产率得到目标产物(Scheme 17). 反应表现出高度的区域选择性, 得到氨基对位取代的硅基化合物, 同时反应的底物适用性很好, 对各种 C—X 键和 Si—Cl 键具有良好的耐受性, 反应过程中不需要添加剂和氢受体.

得到的各种芳基硅烷可以进行丰富的化学转化(Scheme 18). 例如, 在 Pd/C 催化下氢解, 脱除苄基的同时将 Si—H 键转化为 Si—OMe 基团, 可以方便地转化为相应的含甲氧基硅烷基取代基的仲苯胺衍生物; 三乙基硅基取代的 N,N -二甲基苯胺可以通过碘化、溴化和氯化, 高产率地得到相应的卤代产物; 通过钌催化的 Si—H 键氧化和后续的 Pd 催化的 Hiyama-Denmark 偶联反应, 可以高效地制备官能化的联苯类化合物.

反应的机理如 Scheme 19: $B(C_6F_5)_3$ 通过 Piers-type 硅氢化机制对硅烷进行活化, 生成弱加合物 52. 富电子

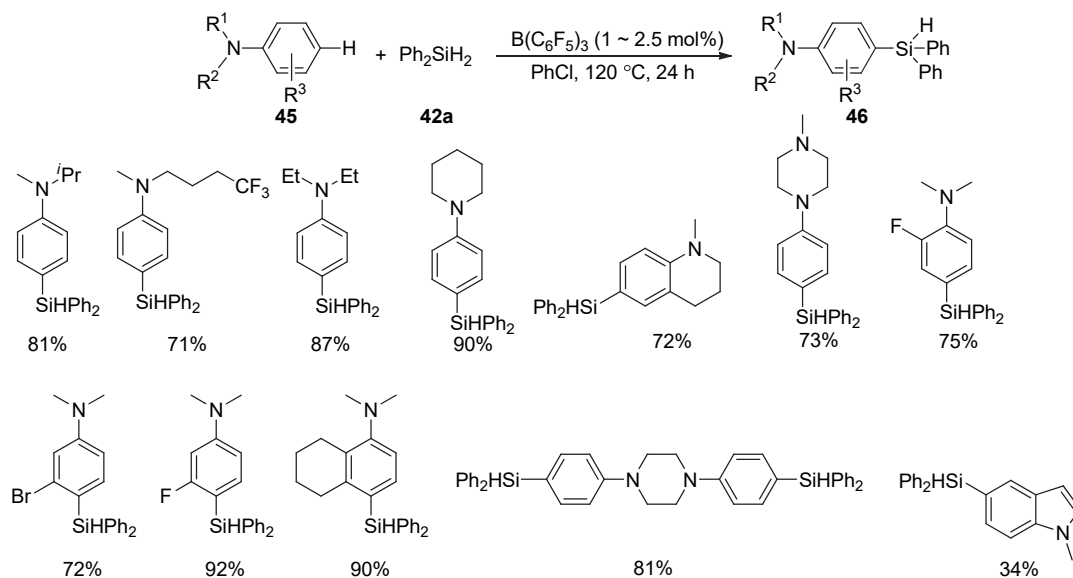
的 N,N -二甲基苯胺的 4-位碳从背面对 52 的正电硅中心的亲核进攻, 生成离子对中间体 53. 随后 Lewis 酸硼烷上的 H^- 与芳环上的 H^+ 脱除一分子氢气, 生成硅烷基化芳香胺 46, 并实现 $B(C_6F_5)_3$ 的再生.

3.2 喹啉的硅化还原反应

2014 年, Park 和 Chang 等^[21]报道了 $B(C_6F_5)_3$ 催化喹啉的硅化还原反应, 合成了各种 N - β -位含 $C(sp^3)$ —Si 键的多功能四氢喹啉分子(Scheme 20), 反应高效, 可以实现高达 1000 的转化数. 硅烷既是硅基的来源, 同时是还原剂. 反应底物可以拓展到喹啉类、苯并喹啉类以及异喹啉类, 硅烷基化还原产物的立体化学由底物 C(2)和 C(4)的取代基控制. 此外, 对手性底物还实现了不对称诱导(>99% *dr*), 为功能化生物碱的合成提供了一条新途径.

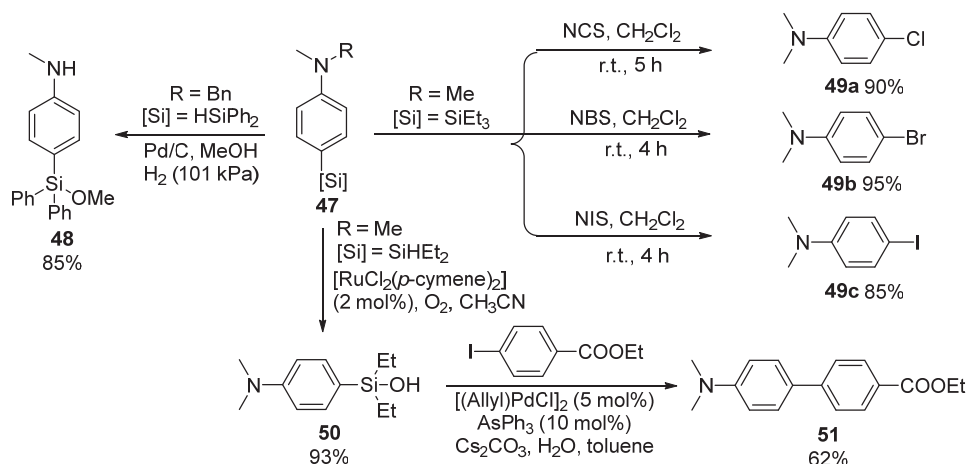
3.3 吡啶的硅化还原反应

2015 年, Park 和 Chang 等^[22]将这一催化体系进一步



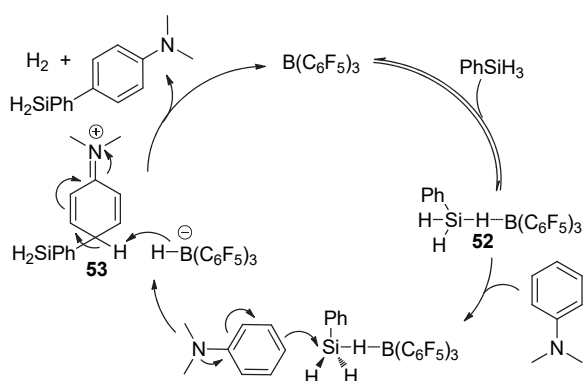
图式 17 取代苯胺衍生物的 C—H 硅烷化反应

Scheme 17 C—H silylation of various substituted aniline derivatives



图式 18 代表性硅烷化产物的合成应用

Scheme 18 Synthetic applications of some representative silylation products



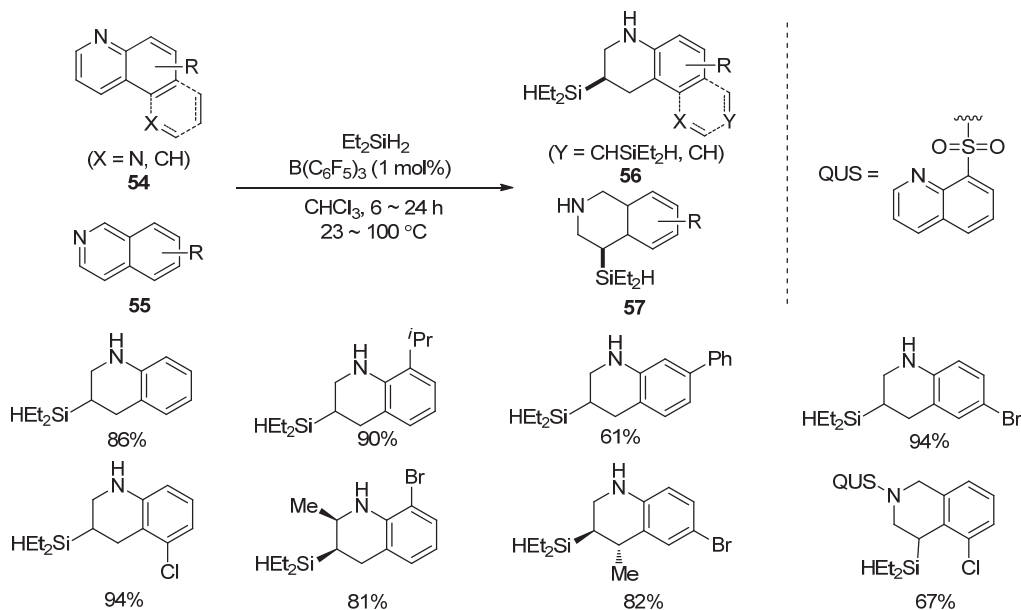
图式 19 硼催化 C—H 硅烷化的可能机理

Scheme 19 Possible mechanism for boron-catalyzed C—H silylation

拓展用于吡啶衍生物的硅烷化还原反应(Scheme 21), 根据吡啶取代基的位置和性质, 在硼烷催化下可以高选择性地获得结构多样的 *N*-硅基-*N*- β -双硅烷化的氮杂环. 反应机理研究表明, 经过 1,2-或 1,4-硅氢化途径是由吡啶衍生物上取代基的位置决定的, 随后对原位生成的二氢吡啶中间体硅氢化, 形成 $C(sp^3)$ —Si 键是个慢过程. 对于 3-取代吡啶, 当使用 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷 (TMDS) 时, 可以生成经过三次硅氢化的结构独特的双环二硅氧烷, 涉及的分子内硅氢化作为最终关键步骤. 该方法学为以简单易得的吡啶原料合成功能化的生物碱提供了一种简单有效且高选择性的合成途径.

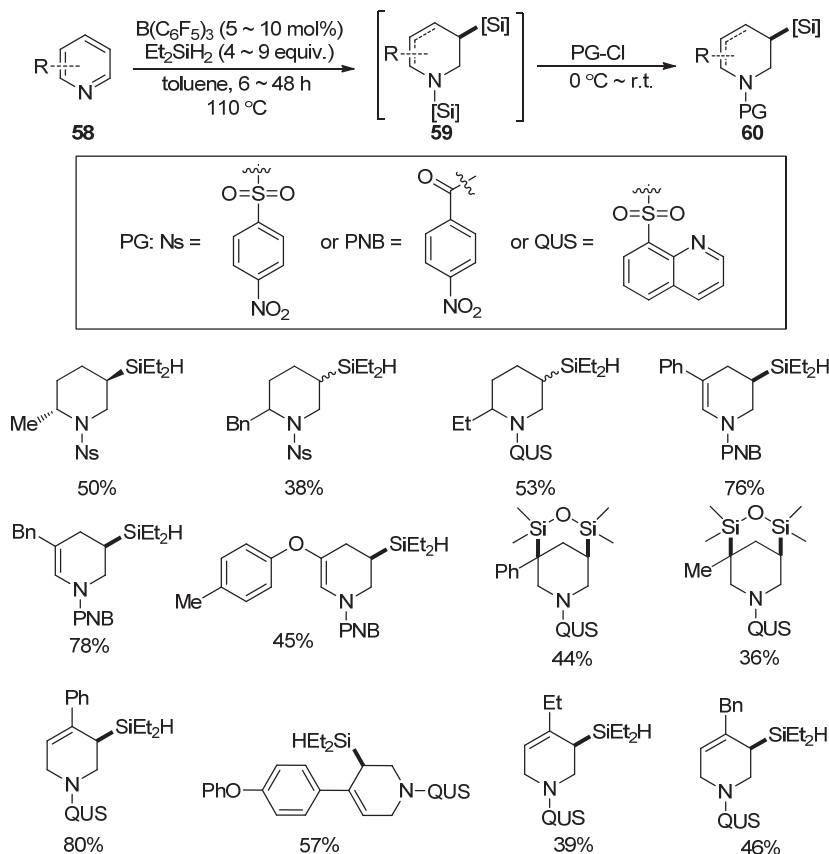
3.4 五元杂芳烃的硅化反应

2014 年, Ingleson 等^[23]报道了 $B(C_6F_5)_3$ 催化的五元



图式 20 喹啉的催化硅烷化还原

Scheme 20 Catalytic silylative reduction of quinolines



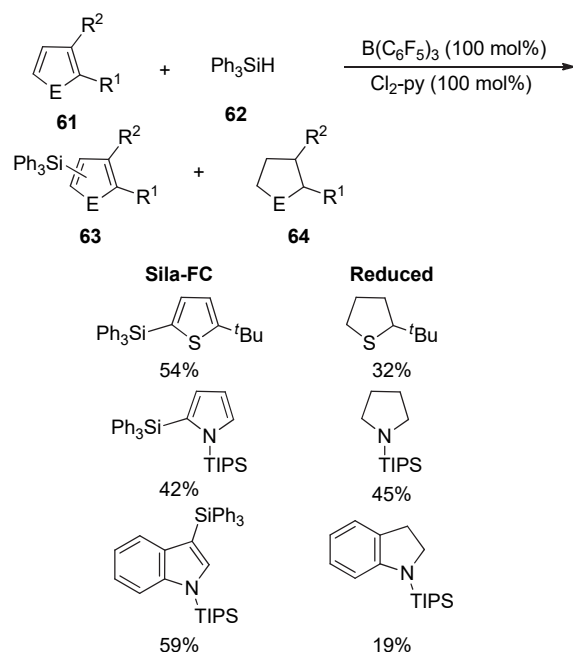
图式 21 吡啶的硅烷化还原
Scheme 21 Silylative reduction of pyridines

杂芳烃的脱氢硅化和硅氢化的竞争反应(Scheme 22). 反应体系加入弱碱, 有利于脱氢硅化反应的进行, 生成副产物氢气. 对噻吩、吡咯、呋喃等底物, 反应都可以顺利进行. 在催化硅烷基化的途径中(Scheme 23), 硼路易斯酸/弱亲核试剂对 Si—H 和 H—H 键的竞争活化导致多种产物的生成.

3.5 呋喃的硅化反应

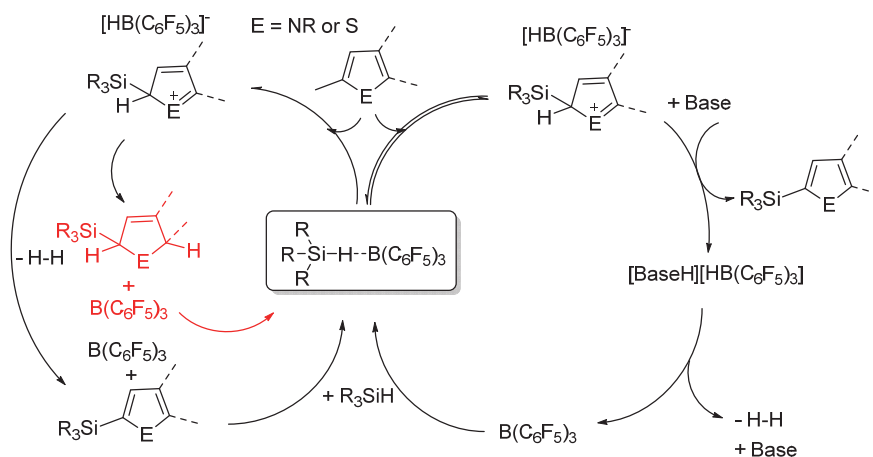
2017 年, 张越涛等^[24]报道了 $B(C_6F_5)_3$ 催化的呋喃与各种氢化硅烷的(聚合)歧化反应(Scheme 24), 反应中不需要任何添加剂, 也没有任何小分子生成. 该催化剂体系表现出优异的催化性能, 如无溶剂反应, 低至 0.01 mol% 的催化剂负载量, 以及持续的催化活性经过连续 10 次添加起始材料, 反应仍能获得优秀的产率.

对于三取代硅烷(Ph_3SiH 或 Ph_2MeSiH), 以及各种呋喃, 可以实现接近定量的转化率, 以高达 99% 的产率得到 C(3)-硅烷基化呋喃. 从 12 种呋喃作为原料出发, 成功分离出 38 种 C(3)-硅烷基化呋喃、14 种双(呋喃-3-基)取代呋喃、12 种呋喃啉、1 种 C(5)-硅烷基呋喃和 1 种 C(3)、C(5)-二硅烷基化呋喃. 该方法学能够绿色高效区域选择性的合成各种硅烷化产物.

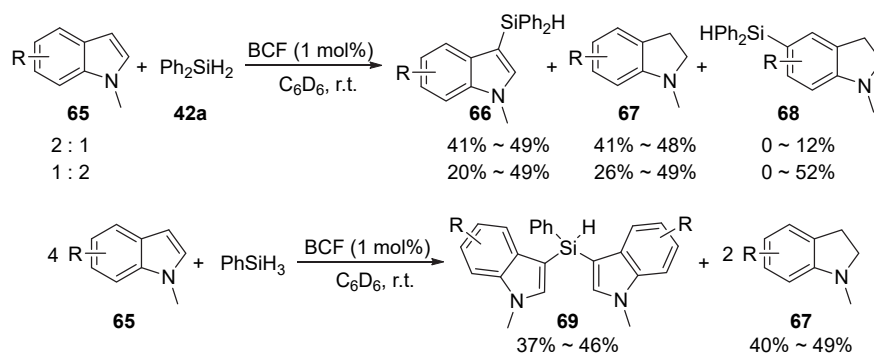


图式 22 杂芳烃的亲电官能化
Scheme 22 Electrophilic functionalisation of heteroarenes

通过升高反应温度, 将得到的呋喃啉继续氧化, 生成呋喃, 使该歧化反应成为一个理想的原子经济过程,



图式 23 $B(C_6F_5)_3$ 催化的脱氢/氢化硅化反应
Scheme 23 Dehydro-/hydrosilylation catalyzed by $B(C_6F_5)_3$



图式 24 吲哚的歧化反应
Scheme 24 Disproportionation reaction of indoles

其中 $B(C_6F_5)_3$ 可以连续催化所产生的吲哚氧化为吲哚，然后发生歧化反应实现 C(3)-硅烷基化吲哚和吲哚的再生，重新进入下一个催化循环。

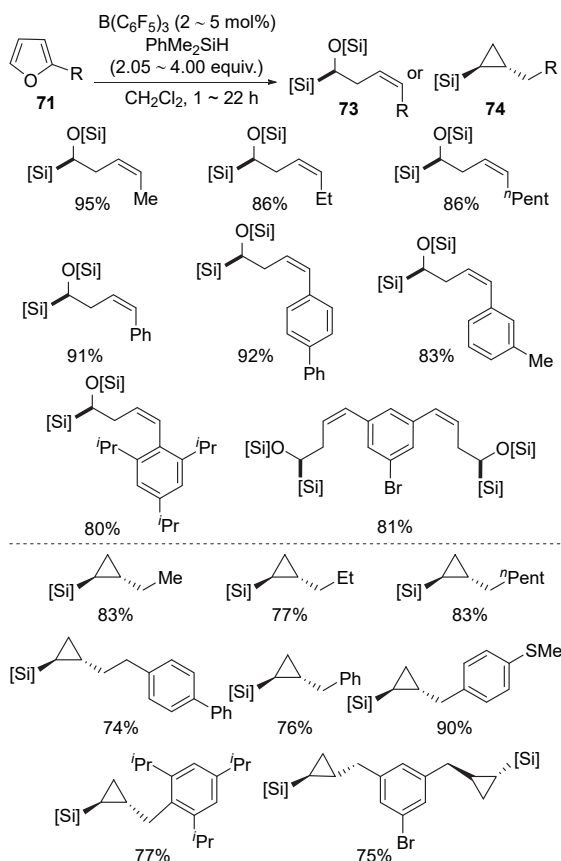
4 其他反应

2016 年, Chang 等^[25]使用硼烷 $B(C_6F_5)_3$ 实现了无金属催化的呋喃类化合物的开环和闭环串联反应, 用于硅官能化合成中间体的合成。氢化硅烷对呋喃的开环反应生成 β -硅氧基-(Z)-烯基硅烷(Scheme 25), 这个过程高效, 具有原子经济性(TON 高达 2000), 没有任何副产物生成。过量的氢化硅烷可以平稳诱导后续的开环反应, 首先得到烯基硅烷化合物, 进一步转化为反(2-烷基)环丙基硅烷(Scheme 25), 这是一种多功能合成子, 有可能应用于天然产物和药物分子的合成。除了 2-取代呋喃, 其他呋喃和苯并呋喃类化合物在室温条件下也可以发生选择性开环反应, 得到结构多样的含有 sp^3 -C—Si 键的产物(Scheme 26)。这一方法学为从可再生生物质获得有价值的硅官能化产物提供了可能。

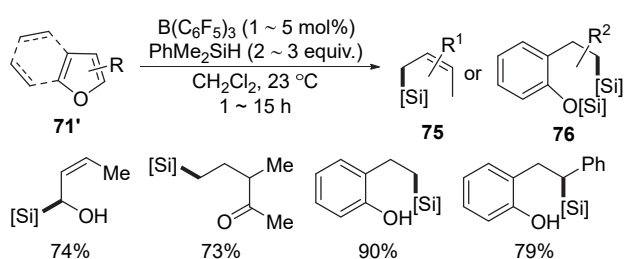
氢化硅烷的取代基通过 C—Si 和 Si—H 键断裂在硅上重新分布具有重要的研究意义, 但是这种转化的选择性很难控制。2017 年, 张亮和侯召民等^[26]使用富电子芳香烃取代的氢化硅烷作为底物, 在硼催化剂 $B(C_6F_5)_3$ 作用下, 首次实现了氢化硅烷的选择性 C—Si/Si—H 自身和交叉复分解反应(Scheme 27)。对各种取代的氢化硅烷, 反应均给出中等到良好的产率(22%~84%), 生成二芳基硅烷产物(Scheme 28)。该方法学具有条件简单、化学选择性高、底物范围广和官能团耐受性高等优点, 为合成多取代官能化硅烷提供了新途径。

反应可能经过以下的机理(Scheme 29): 首先 $B(C_6F_5)_3$ 经过 Piers-type 硅氢化机制对硅烷进行活化形成中间体, 另一分子硅烷从活化的硅烷的背面进攻, 经过渡态后形成中间体, 随后再经过四元环交叉复分解机制得到最终的硅交换产物, 并释放出催化剂。

2018 年, Park 和 Chang 等^[27]报道了 $B(C_6F_5)_3$ 催化的氢化硅烷与 *N*-芳基吡啶的串联硅基化反应, 为合成桥联的硅烷-*N*-杂环提供了新途径(Scheme 30)。



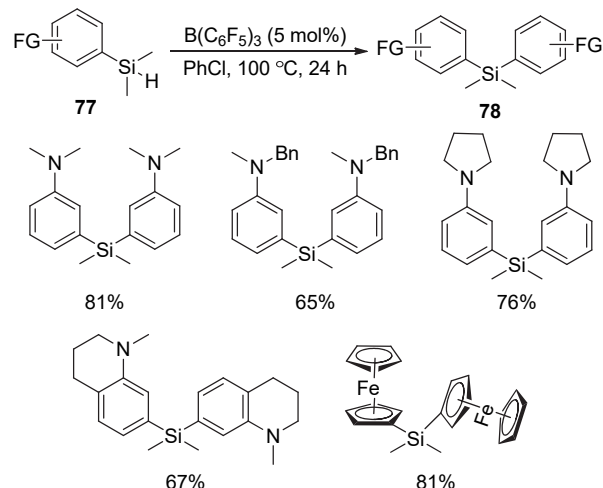
图式 25 硼烷催化 2-取代呋喃的开环和关环串联反应
Scheme 25 Silylative ring-opening of 2-substituted furans



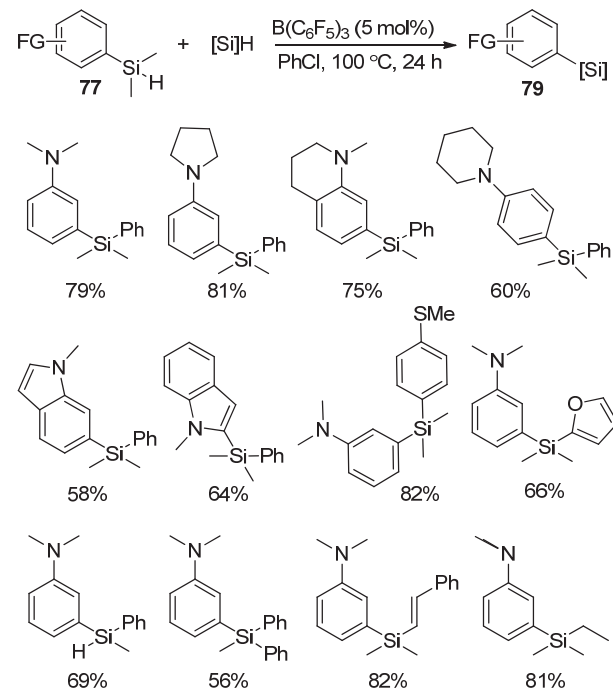
图式 26 $B(C_6F_5)_3$ 催化呋喃和苯并呋喃衍生物的硅烷基化开环反应
Scheme 26 Borane catalyzed silylative ring opening and closing cascades of 2-substituted furans

反应使用硼烷催化, 经过一系列连续转化生成桥接的硅烷-*N*-杂环(Scheme 31): (i)作为休眠物种的 *N*-甲硅烷基哌啶鎓硼氢化物 **A** 的生成; (ii)底物向其亚胺形式 **B** 的可逆转化; (iii)烯胺中间体 **C** 的生成; (iv) β -硅烷基哌啶 **E** 的形成; (v)通过 Wheland 络合物发生分子内 sp^2 -C—H 硅烷基化将 **E** 转化为桥接的环化产物 **F**. 氧化钙添加剂在提高反应效率方面的作用还不明确, 推测它可能作为碱参与去质子化步骤, 从而形成 **C** 和 **F**.

2020 年, Oestreich 等^[28]报道了 $B(C_6F_5)_3$ 催化乙烯基环丙烷(VCPs)的硅氢化反应(Scheme 32). 对于大多数



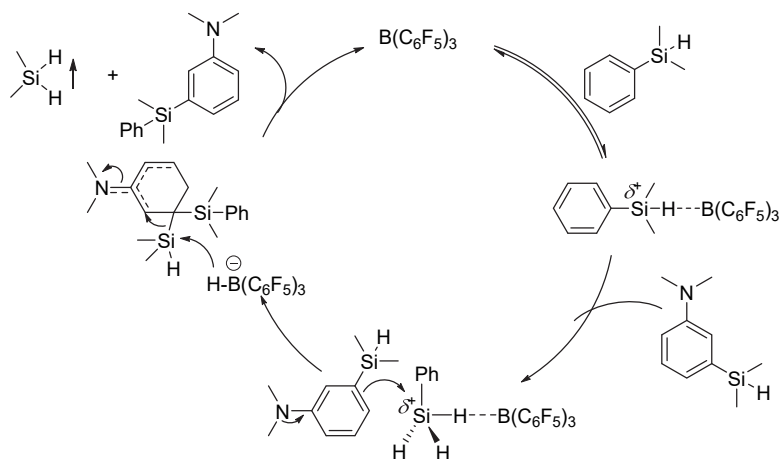
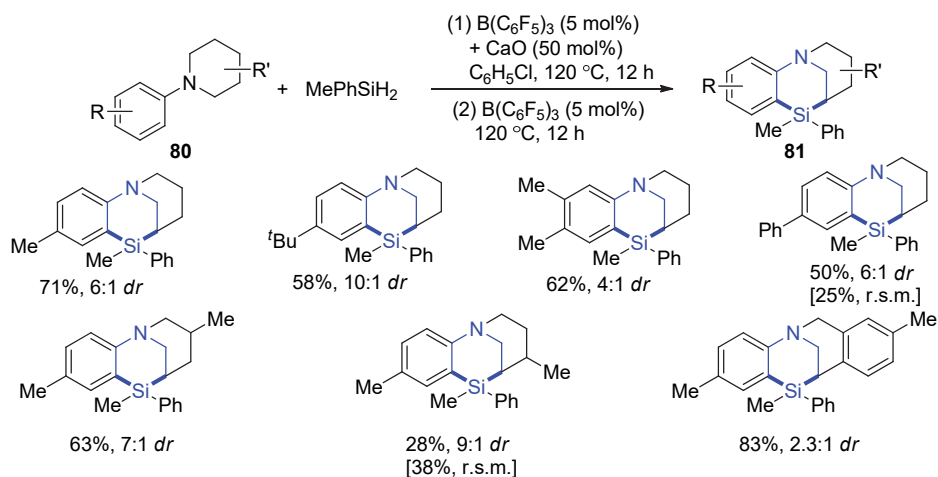
图式 27 $B(C_6F_5)_3$ 催化的氢化硅烷的选择性取代基再分布
Scheme 27 $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed selective substituent redistribution of hydrosilanes



图式 28 $B(C_6F_5)_3$ 催化氢化硅烷的 C—Si/Si—H 交叉复分解反应
Scheme 28 $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed C—Si/Si—H cross-metathesis of hydrosilanes

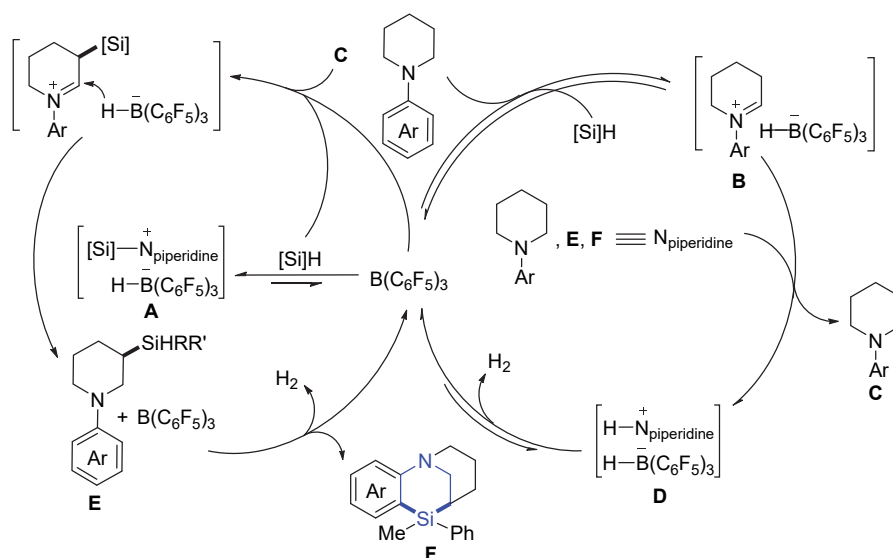
乙烯基环丙烷底物, 环丙基单元很少或不发生开环. 对于含有大位阻基团的乙烯基环丙烷, 如邻位取代的芳基或支链烷基, 主要发生开环反应.

反应机理研究发现, 对于大部分底物, 环丙烷基卡宾阳离子中间体直接发生负氢转移, 主要得到环丙烷基保持的产物; 对于大位阻的底物, 其位阻阻碍了负氢的直接转移, 负氢传递到空间屏蔽的 β -硅不稳定中间体, 主要得到开环的产物(Scheme 33).

图式 29 $B(C_6F_5)_3$ 催化硅烷交叉复分解反应Scheme 29 $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed cross-metathesis of hydrosilanes

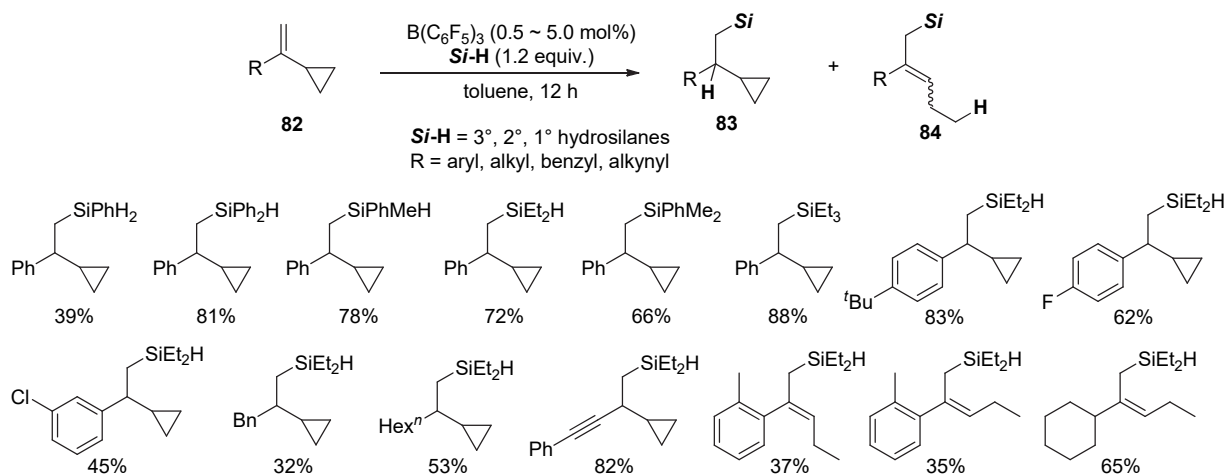
图式 30 哌啶的串联硅烷基化

Scheme 30 Cascade silylation of piperidines

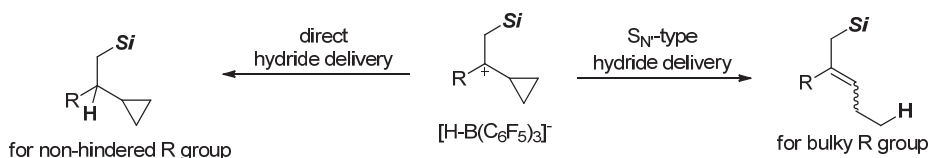


图式 31 串联硅烷基化反应的催化途径

Scheme 31 Proposed catalytic pathway for cascade silylation



图式 32 乙烯基环丙烷的硅氢化反应
Scheme 32 Hydrosilylation of vinylcyclopropanes



图式 33 乙烯基环丙烷的硅氢化反应机理
Scheme 33 Reaction mechanism of the hydrosilylation of vinylcyclopropanes

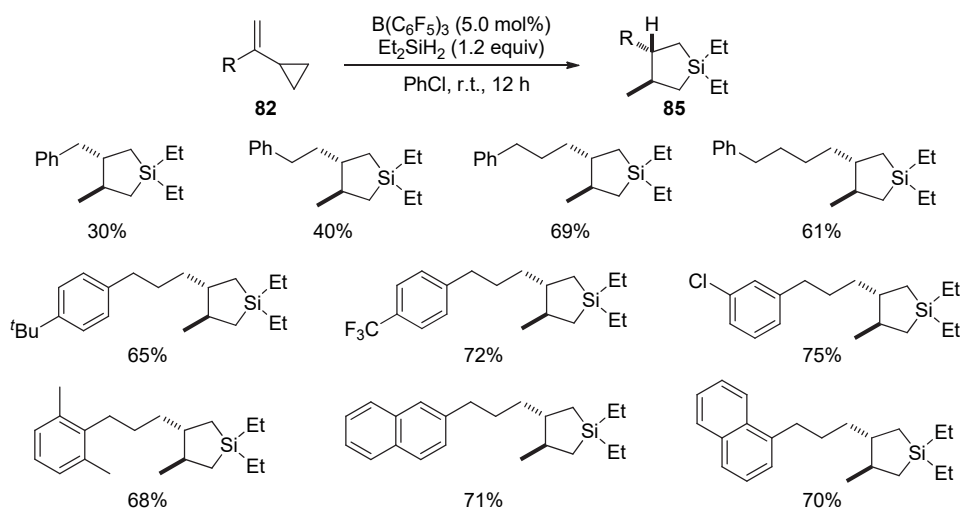
Oestreich 等^[29]深入研究了乙烯基环丙烷的硅氢化反应,发现环丙烷上连有长链取代基时,会进一步发生形式上的[4+1]环加成反应,对 17 种底物以最高 75% 的产率合成了一系列反式-3,4-二取代的硅杂环戊烷 (Scheme 34)。

从已知的 $B(C_6F_5)_3$ 催化的烯烃与 Et_2SiH_2 的硅氢化反应开始,硅氢化产物中的 Si—H 键在 $B(C_6F_5)_3$ 的辅助下裂解,生成环丙烷稳定的硅烷基正鎓离子。活化的环丙烷环在原位生成的硼负离子作用下开环,随后伴

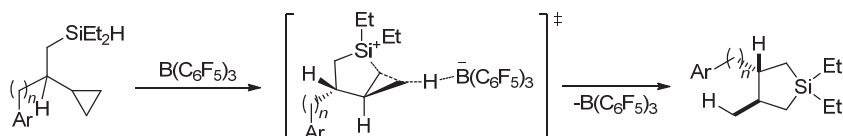
随着环闭合生成硅杂环戊烷 (Scheme 35)。

5 总结和展望

综上所述, $B(C_6F_5)_3$ 催化的不饱和烃的硅化反应在近年来得到了迅速的发展,可以通过硅氢化、脱氢硅化、转移硅氢化等策略实现烯烃、炔烃、芳香杂环等不饱和烃的硅化反应。然而,该领域仍存在一些问題,如与过渡金属催化相比,催化剂的用量比较大;参与硅化反应



图式 34 乙烯基环丙烷和 Et_2SiH_2 的形式上的[4+1]环加成反应
Scheme 34 Formal [4+1] cycloaddition of VCPs and Et_2SiH_2



图式 35 形式上的[4+1]环加成反应机理
Scheme 35 Mechanism of the formal [4+1] cycloaddition

的硅化试剂主要是叔硅烷和仲硅烷, 伯硅烷的应用较少; 反应的类型还比较局限; (杂)芳烃的硅化反应位点较为单一, 基本得到单一选择性的产物. 提高催化剂效率, 拓展硅化反应的类型和底物范围, 是这一领域未来发展的方向.

References

- [1] Tacke, R.; Wannagat, U. In *Bioactive Organo-Silicon Compounds*, Vol. 84, Springer, Berlin, **1979**.
- (b) Colvin, E. *Silicon in Organic Synthesis II*, Butterworth, London, **1981**, p. 325.
- (c) Ojima, I. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Eds.: Patai, S.; Rappoport, Z., Wiley Interscience, New York, **1989**, p. 1479.
- (d) Corey, J. Y. *Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Eds: Patai, S.; Rappoport, Z., Wiley, Chichester, **1989**; Vols. 1 and 2, pp. 1~56.
- (e) Pukhnarevich, V. B.; Lukevics, E.; Kopylova, L. T.; Voronkov, M. G. In *Perspectives of Hydrosilylation*, Ed.: Lukevics, E., Institute of Organic Synthesis, Riga, **1992**.
- (f) Brook, M. A. *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*; John Wiley & Sons, New York, **2000**.
- [2] (a) Langkopf, E.; Schinzer, D. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1375.
- (b) Fleming, I.; Barbero, A.; Walter, D. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2063.
- (c) Sieburth, S. M.; Nittoli, T.; Mutahi, A. M.; Guo, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 812.
- (d) Mortensen, M.; Husmann, R.; Veri, E.; Bolm, C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1002.
- (e) Min, G. K.; Hernández, D.; Skrydstrup, T. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 457.
- (f) Franz, A. K.; Wilson, S. O. *J. Med. Chem.* **2013**, 56, 388.
- [3] (a) Cheng, C.; Hartwig, J. F. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 8946.
- (b) Du, X.; Huang, Z. *ACS Catal.* **2017**, 7, 1227.
- (c) Zhang, L.-Z. *Ph.D. Dissertation*, Lanzhou University, Lanzhou, **2017** (in Chinese).
- (张立志, 博士论文, 兰州大学, 兰州, **2017**.)
- (d) Yang, X. H.; Gao, H. W.; Yan, J. L.; Shi, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, 42, 4122 (in Chinese)
- (杨惜晖, 高皓炜, 闫甲乐, 史雷, 有机化学, **2022**, 42, 4122.)
- [4] Piers, W. E. *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, 52, 1.
- [5] (a) Massey, A. G.; Park, A. J.; Stone, F. G. A. *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 212.
- (b) Massey, A. G.; Park, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245.
- [6] Piers, W. E.; Chivers, T. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 345.
- [7] Erker, G. *Dalton Trans.* **2005**, 1883.
- [8] (a) Piers, W. E.; Marwitz, A. J. V.; Mercier, L. G. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12252.
- (b) Melen, R. L. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1161.
- (c) Oestreich, M.; Hermke, J.; Mohr, J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 2202.
- [9] (a) Welch, G. C.; San Juan, R. R.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. *Science* **2006**, 314, 1124.
- (b) Stephan, D. W. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 306.
- (c) Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 6400.
- (c) Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 10018.
- (d) Stephan, D. W. *Science* **2016**, 354, aaf7229.
- (e) Wilkins, L. C.; Melen, R. L. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 324, 123.
- (f) Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 20002.
- [10] (a) Marciniak, B. G.; Gulinski, J.; Urbaniak, W.; Kornetka, Z. W. In *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Ed.: Marciniak, B. G., Pergamon, Oxford, U. K. **1992**.
- (b) Lewis, L. N.; Stein, J.; Gao, Y.; Colborn, R. E.; Hutchins, G. *Platinum Met. Rev.* **1997**, 41, 66.
- (c) Roy, A. K. *Adv. Organomet. Chem.* **2007**, 55, 1.
- (d) Clarson, S. J. *Silicon* **2009**, 1, 57.
- [11] Rubin, M.; Schwier, T.; Gevorgyan, V. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1936.
- [12] Simonneau, A.; Oestreich, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 11905.
- [13] Keess, S.; Simonneau, A.; Oestreich, M. *Organometallics* **2015**, 34, 790.
- [14] Simonneau, A.; Oestreich, M. *Nat. Chem.* **2015**, 7, 816.
- [15] Gandhamsetty, N.; Park, J.; Jeong, J.; Park, S.-W.; Park, S.; Chang, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 6832.
- [16] Kim, Y.; Chang, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 218.
- [17] Kim, E.; Park, S.; Chang, S. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 5765.
- [18] Ma, Y.; Lou, S. J.; Luo, G.; Luo, Y.; Zhan, G.; Nishiura, M.; Luo, Y.; Hou, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 15222.
- [19] Curless, L. D.; Ingleson, M. J. *Organometallics* **2014**, 33, 7241.
- [20] Ma, Y.; Wang, B.; Zhang, L.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 3663.
- [21] Gandhamsetty, N.; Joung, S.; Park, S.-W.; Park, S.; Chang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16780.
- [22] Gandhamsetty, N.; Park, S.; Chang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15176.
- [23] Curless, L. D.; Clark, E. R.; Dunsford, J. J.; Ingleson, M. J. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5270.
- [24] Han, Y.; Zhang, S.; He, J.; Zhang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 7399.
- [25] Hazra, C. K.; Gandhamsetty, N.; Park, S.; Chang, S. *Nature Commun.* **2016**, 7, 13431.
- [26] Ma, Y.; Zhang, L.; Luo, Y.; Nishiura, M.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 12434.
- [27] Zhang, J.; Park, S.; Chang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 13209.
- [28] Long, P.-W.; He, T.; Oestreich, M. *Org. Lett.* **2020**, 22, 7383.
- [29] Long, P.-W.; Oestreich, M. *Org. Lett.* **2021**, 23, 4834.

(Lu, Y.)