

镍催化 1,3-二烯与二氯硅烷的硅代[4+1]环加成反应

朱俊辉 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)

Nickel-Catalyzed Reductive [4+1] Sila-Cycloaddition of 1,3-Dienes with Dichlorosilanes to Access Dihydrosiloles

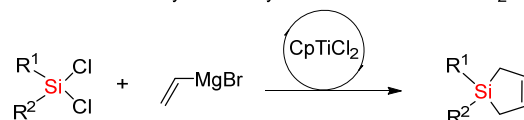
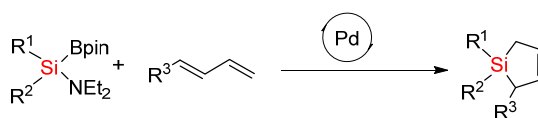
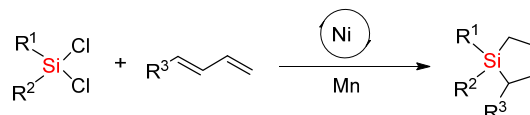
Zhu, Junhui Xu, Liwen*

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

近年来硅杂环化合物的催化合成及应用受到越来越多的关注,一些新的合成策略不断涌现^[1],其中过渡金属催化硅基环加成反应已逐渐成为合成硅杂环化合物的最重要工具之一,在化学、药物和材料科学的许多领域发挥着重要作用^[2-4].在各种硅基环加成反应中,催化合成五元硅碳杂环化合物的硅基环加成反应尤其备受重视,最近 Suginome 等^[5]报道了(Et₂N)R₂Si-Bpin 的硅烯转化及其促进的钯催化 1,3-二烯的硅基[4+1]环加成反应,该方法可以较为高效地得到二氢噻咯化合物(Scheme 1, b).然而,过去催化构建硅杂环的原料通常需要预制备为硅代环丁烷或硅硼等化合物,直接利用氯硅烷合成硅杂环的研究报道极为少见,因此基于氯硅烷为原料来合成包括硅杂环在内的新型有机硅化合物是一项非常值得研究的课题.

最近,兰州大学化学化工学院舒兴中课题组^[6]报道了以有机硅工业原料氯硅烷为反应物,在镍金属的还原催化下实现了其与 1,3-二烯的硅基[4+1]环加成反应(Scheme 1, c).该工作将还原偶联反应从简单的碳环构建反应扩展到硅杂环的合成,并且从单个 C—Si 键的形成扩展到硅基环加成反应,反应条件温和,具有良好的底物范围和官能团兼容性,为硅杂环戊烯即二氢噻咯和螺环硅碳环化合物的合成提供了新方法,同时还研究了若干种螺二硫代噻咯化合物的光学性质以及构效关系.

基于前期研究工作基础^[7],作者最初采用菲罗琳等双氮配体进行反应条件优化时并未成功地发现预期产物,考虑到二氯硅烷可以被镍金属通过 S_N2 氧化加成方式进行活化,作者采用了更强的σ-供体配体进行了一系列优化实验,最终发现在膦-噻唑啉类膦氮配体作用下,

(a) Classic method: Ti-catalyzed sila-cycloaddition with R¹R²SiCl₂(b) Suginome's work: Pd-catalyzed sila-cycloaddition of (Et₂N)R₂SiBpin(c) This work: Ni-catalyzed reductive sila-cycloaddition of R¹R²SiCl₂

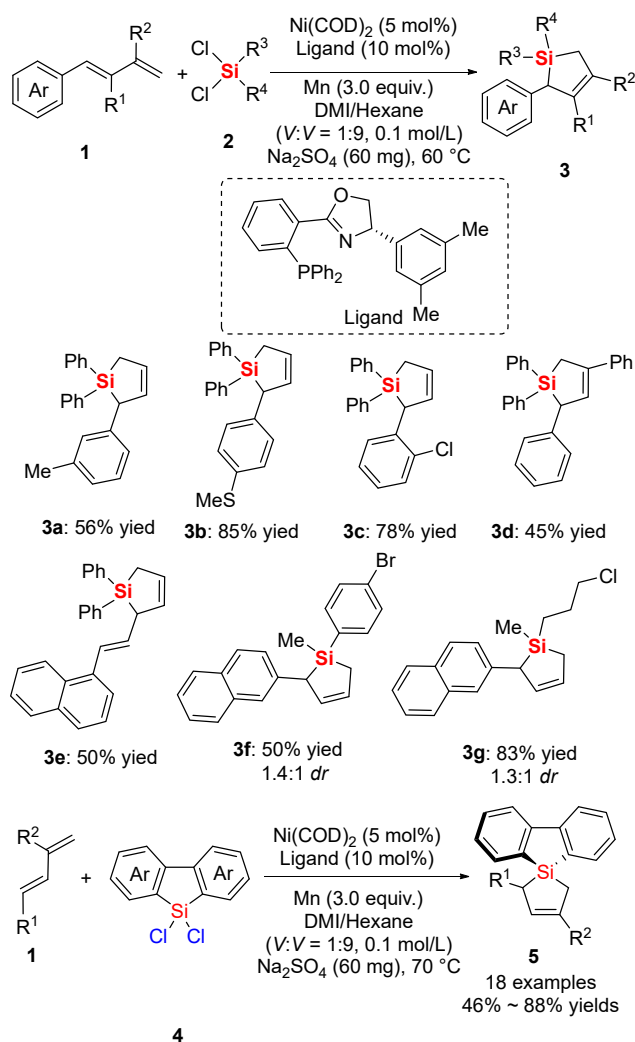
图式 1 导向构建二氢噻咯的金属催化硅基环加成反应
Scheme 1 Transition-catalyzed sila-cycloaddition for the construction of dihydrosiloles

最终确定了 Ni(cod)₂ (5 mol%), 配体(10 mol%), Mn (3 equiv.)以及少量 Na₂SO₄作为添加剂的组合,可在 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI)和正己烷(体积比 1:0)的混合溶剂下于 60 °C 下顺利发生反应.与最佳反应条件相比,用 NiBr₂ 替换 Ni(cod)₂ 同样可以发生反应,但产率略有 5%幅度的下降,而仅用 DMI 为溶剂或没有硫酸钠的存在下,均只能获得中等的产率(37%~58%).值得一提的是,没有配体、催化剂或还原剂锰的存在,反应几乎不发生.锌替代金属锰,只能得到痕量的产物,说明经过优化得到的最佳反应条件具有较好的独特性.

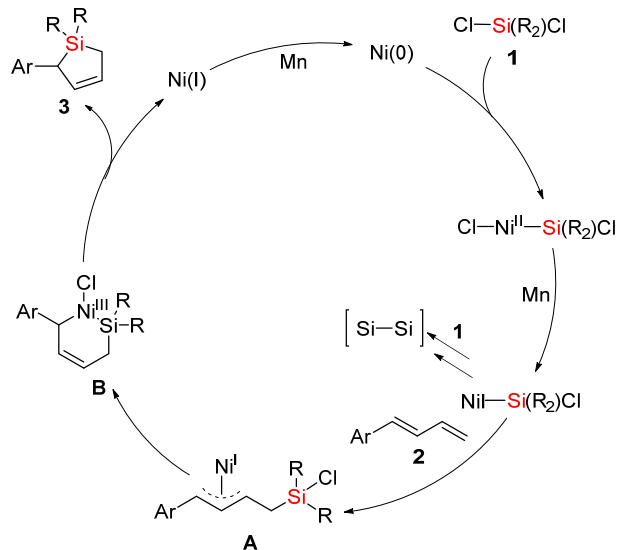
在建立了最优反应条件后,作者系统研究了底物

* Corresponding author. E-mail: liwenxu@hznu.edu.cn. Published online July 26, 2023.

的普适性,发现该反应能够适用于各种芳基取代的 1,3-二烯,与二苯基氯硅烷反应均能以中等的收率得到预期产物(Scheme 2)。脂肪类二氯硅烷同样适用于该反应,二甲基氯硅烷或甲基氯丙基二氯硅烷均可分别以 67% 或 83% 的产率获得相应的二氢噻咯化合物,后者因产生非对映选择性而为顺式和反式的混合物(1.3 : 1 *dr*)。在进一步研究底物范围时,发现环状二氯硅烷可以构建螺硅杂环化合物,产率较高,官能团兼容性较好。光学性能研究表明,这些螺硅杂环具有显著的荧光性能,有望应用于光学材料的关键中间体。



高可以获得 86% *ee* 的相应产物,而当使用两个不同取代基的二氯硅烷时,因同时存在碳手性和硅手性中心,只能得到 2.5 : 1 *dr* 的混合物,两种非对映异构体的 *ee* 值分别为 75% 或 78%,可见一步构建碳和硅手性中心并非易事^[8]。



图式 3 机制分析

Scheme 3 Proposed mechanism

综上所述,舒兴中课题组近期报道了镍催化 1,3-二烯与二氯硅烷的还原偶联型硅基[4+1]环加成反应。反应具有良好的底物普适性和官能团兼容性,为合成二氢噻咯和螺硅碳环等硅杂环提供了一种新策略,同时该工作揭示了氯硅烷可作为一种重要的硅基合成子应用于催化构建环杂环的潜力,有望在合成化学和新材料领域中发挥其潜在的应用价值。

References

- [1] Mu, Q.-C.; Chen, J.; Xia, C.-G.; Xu, L.-W. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 374, 93.
- [2] Li, L.; Zhang, Y.; Gao, L.; Song, Z. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 1466.
- [3] Zeng, Y.; Fang, X.-J.; Tang, R.-H.; Xie, J.-Y.; Zhang, F.-J.; Xu, Z.; Nie, Y.-X.; Xu, L.-W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202214147.
- [4] Huang, W. S.; Ling, F. Y.; Fang, X. J.; Cui, Y. M.; Xu, Z.; Cao, J.; Yang, H.; Xu, L. W. *Synthesis* **2023**, 55, 1577.
- [5] Ohmura, T.; Masuda, K.; Takase, I.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16624.
- [6] Qi, L.; Pan, Q. Q.; Wei, X. X.; Pang, X.; Liu, Z.; Shu, X. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 13008.
- [7] Duan, J.; Wang, K.; Xu, G.-L.; Kang, S.; Qi, L.; Liu, X.-Y.; Shu, X.-Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202200215.
- [8] 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.

(Zhao, C.)