

# Pt(DVDS)-Phan 催化的末端炔烃的硅氢加成反应

张晓云, 吴伟, 谢召军, 夏道宏  
(中国石油大学化学化工学院, 东营 257061)

**摘要** 以 Pt(DVDS)-Phan 体系作为末端炔烃与三乙基硅烷或三苯基硅烷进行硅氢加成的催化剂, 除三甲基硅乙炔与三乙基硅烷反应外, 其余反应的收率均高于 90%, 并且高选择性地或唯一地得到马氏加成产物或者反马氏反式加成产物, 立体选择性或区域选择性超过 95%.

**关键词** 末端炔烃; 硅氢加成; 烯基硅烷; Pt 催化体系; 非离子超强碱

**中图分类号** O621.3      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2007)08-1489-04

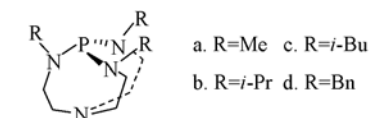
烯基硅烷是有机合成中的重要中间体, 近年来已引起了相当的关注<sup>[1~5]</sup>. 而炔烃的催化硅氢化是合成链烯基硅烷的最为便利和直接的方法. 自从 Speier 催化剂<sup>[6]</sup> ( $H_2PtCl_6$ ) 用于催化硅氢加成以来, Rh 和 Ru 等过渡金属相继被用来催化端炔硅氢加成反应<sup>[7~11]</sup>. Maifeld 等<sup>[11]</sup> 曾报道卡宾络合的 Ru 催化剂催化的炔硅氢加成反应, 反应主要得到反马氏顺式加成  $\beta$ -Z-产物; Kawanami 等<sup>[8]</sup> 报道了 Rh 催化剂催化端炔与甲基二氯硅烷的加成, 反应主要得到马氏加成  $\alpha$ -产物. 对于这类反应, 由于末端炔烃硅氢加成通常生成异构体的混合物, 因而催化剂的区域选择性和立体选择性是必须要考虑的, 也是该类合成反应的一个重大挑战. 在许多情况下, 炔烃硅氢加成的选择性受炔烃和硅烷结构、催化剂金属种类、配体结构以及反应条件等诸多因素的影响. 通常选择大的配体降低金属催化剂的催化活性, 或者增加其立体效应, 有助于提高其催化选择性. 2,8,9-三烷基-2,5,8,9-四氮-1-磷-二环[3.3.3]十一烷是含氮二环磷碱(Proazaphosphatrane, 简称 Phan), Verkade 等<sup>[12]</sup> 对该类化合物的研究结果证明, Phan 可以夺取  $CH_3NO_2$  的  $\alpha$ -H. Phan 是一种非离子超强碱, 在许多有机反应中可作为非常有效的催化剂或促进剂<sup>[13]</sup>. 研究发现, 在 Pt 催化的炔烃硅氢加成中, Phan 作为配体, 可明显提高催化剂的活性和选择性. 本文报道了 Pt(DVDS)-Phan 催化末端炔烃与三乙基硅烷或三苯基硅烷的硅氢加成反应的研究结果.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Varian Unity 400 MHz 型核磁共振仪, 溶剂为  $CDCl_3$ ; GC-17A, QP-5000 色质联用仪, 进样温度 40  $^{\circ}C$ , 升温速度 20  $^{\circ}C/min$ ; C 和 H 含量由 Perkin Elmer 2400 型元素分析仪测定.

端炔、硅烷、HMPT (Hexamethylphosphorustriamine)、Pt(DVDS) 和  $H_2PtCl_6$  购自美国 Aldrich 公司; 其余试剂购自中国医药集团上海化学试剂公司; 不同烷基取代的 2,8,9-三烷基-2,5,8,9-四氮-1-磷-二环[3.3.3]十一烷的结构见 Scheme 1. 化合物 c 参考文献[11]方法合成. 化合物 a, b, d 采用类似的方法合成.



**Scheme 1** Structures of 2,8,9-trialkyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phospha-bicyclo[3.3.3]undecane

### 1.2 催化剂的制备

取 1 mol/L Pt(DVDS) (DVDS 为 1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷) 甲苯溶液和等摩尔的配

体,在磁力搅拌下于 65 °C 反应 15 min,然后冷却至室温,不分离直接使用.

### 1.3 炔烃硅氢加成反应

将 1 mmol 炔烃溶于 0.5 mL 四氢呋喃中,快速搅拌下依次加入硅烷(硅氢键与炔基摩尔比为 1:1)和摩尔分数为 5% (50  $\mu$ L)的催化剂,于室温反应 30 min. 直接采用硅胶柱用己烷淋洗纯化,旋转蒸发除去溶剂,得到产物,产物异构体结构与含量通过 GC-MS 和 NMR 确定.

在测试条件下,1,1,3,3-四甲基二硅氧烷与 1-庚炔加成所得到的 5 种异构体的 GC 保留时间分别为 *Z,Z*: 12.0 min; *Z,E*: 12.11 min; *E,E*: 12.27 min; *Z, $\alpha$* : 12.39 min; *E, $\alpha$* : 12.5min. *E,E* 异构体的  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 0.12 (s, 12H), 0.89 (t,  $J=7.0$  Hz, 6H), 1.28 ~ 1.42 (m, 12H), 2.13 (m,  $J=6.2$  Hz, 4H), 5.60 (d,  $J=18.7$  Hz, 2H), 6.10 (dt,  $J=18.7, 6.2$  Hz, 2H).

硅氢加成主要产物的核磁共振数据和元素分析数据列于表 1.

Table 1  $^1\text{H NMR}$  and elemental analysis data for the major products

Product	$^1\text{H NMR}$ , $\delta_{-\text{CH}=\text{CH}-}$ , $J_{-\text{CH}=\text{CH}-}$	Elemental anal. (% , calcd. )	
		C	H
<i>E</i> -1-Triethylsilyl-1-heptene (entry 2)	5.55 (d), 6.05 (dt), 18.7 Hz	73.70 (73.58)	13.27 (13.21)
2-Triphenylsilyl-1-heptene (entry 3)	6.36 (m), 3.2 Hz	84.12 (84.22)	7.99 (7.86)
<i>E</i> -1-Triethylsilyl-1-hexene (entry 4) <sup>[14-16]</sup>	5.55 (d), 6.05 (dt), 18.8 Hz	72.88 (72.73)	13.03 (13.13)
2-Triphenylsilyl-1-hexene (entry 5)	6.46 (m), 3.6 Hz	85.23 (85.17)	7.71 (7.60)
<i>E</i> -1-Triethylsilyl-1-octene (entry 6) <sup>[15,16]</sup>	5.55 (d), 6.04 (dt), 18.8 Hz	74.01 (74.25)	13.52 (13.35)
2-Triphenylsilyl-1-octene (entry 7)	6.50 (m), 2.3 Hz	84.43 (84.29)	8.19 (8.11)
<i>E</i> -1-Triethylsilyl-2-phenylethene (entry 8) <sup>[15-17]</sup>	6.55 (d), 7.04 (d), 19.5 Hz	76.82 (76.99)	10.38 (10.15)
1-Triphenylsilyl-1-phenylethene (entry 9) <sup>[18]</sup>	7.03 (d), 2.7 Hz	86.27 (86.18)	7.63 (7.49)
<i>E</i> -1-Trimehylsilyl-2-triethylsilylethene (entry 10) <sup>[15]</sup>	6.52 (d), 6.63 (d), 22.7 Hz	61.89 (61.68)	12.21 (12.15)
<i>E</i> -1-Trimehylsilyl-2-triethylsilylethene (entry 11)	7.08 (d), 7.34 (d), 22.1 Hz	77.71 (77.52)	7.33 (7.26)
<i>E</i> -1-Triethylsilyl-3,4,4-trimethyl-1-pentene-3-ol (entry 12)	5.72 (d), 6.25 (d), 25.4 Hz	69.55 (69.42)	12.51 (12.40)
2-Triphenylsilyl-3,4,4-trimethyl-1-pentene-3-ol (entry 13)	6.50 (dd), 1.9 Hz	80.88 (80.82)	7.85 (7.78)
<i>E</i> -1-Triethylsilyl-2-cyclohexanol-ethylene (entry 14) <sup>[15,16]</sup>	5.75 (d), 6.12 (d), 25.6 Hz	69.74 (69.93)	11.91 (11.74)
<i>E</i> -1-Triphenylsilyl-2-cyclohexanol-ethylene (entry 15)	6.31 (d), 6.47 (d), 25.0 Hz	80.72 (81.20)	7.53 (7.34)
<i>E</i> -3-Propenyloxy-1-triethylsilyl-1-propene (entry 16)	5.84 (dt), 6.11 (dt), 18.9 Hz	68.05 (67.92)	11.39 (11.32)
<i>E</i> -3-Propenyloxy-1-triphenylsilyl-1-propene (entry 17)	6.32 (dt), 6.6 (dt), 18.6 Hz	80.98 (80.90)	6.88 (6.74)
<i>E</i> -3-Benzyloxy-1-triethylsilyl-1-propene (entry 18)	5.92 (d), 6.17 (dt), 18.9 Hz	73.38 (73.24)	9.99 (9.94)
<i>E</i> -3-Benzyloxy-1-triphenylsilyl-1-propene (entry 19) <sup>[18]</sup>	6.47 (dt), 6.77 (d), 18.7 Hz	82.09 (82.71)	6.52 (6.45)
<i>E</i> -1-Triethylsilyl-1-propene-3-ol (entry 20) <sup>[15,16]</sup>	5.82 (dt), 6.17 (dt), 19.0 Hz	62.43 (62.72)	11.82 (11.70)
<i>E</i> -1-Triphenylsilyl-1-propene-3-ol (entry 21)	6.31 (dt), 6.51 (dt), 18.7 Hz	79.82 (79.75)	6.39 (6.33)
<i>E</i> -1-Triethylsilyl-1-butene-4-ol (entry 22) <sup>[15,16]</sup>	5.68 (dt), 6.00 (dt), 18.6 Hz	64.32 (64.45)	11.75 (11.90)
<i>E</i> -1-Triphenylsilyl-1-butene-4-ol (entry 23) <sup>[18]</sup>	6.23 (dt), 6.40 (dd), 18.6 Hz	80.07 (79.95)	6.78 (6.71)

## 2 结果与讨论

### 2.1 配体与 Pt 的络合

Phan 的  $^{31}\text{P NMR}$  谱仅为单峰,但与 Pt (DVDS) 反应后,化学位移发生变化并且分裂为三重峰(表 2),由于 Pt 为磁核, P 与 Pt 络合后,信号峰被裂分,证明 Phan 与 Pt 形成了络合物. 不同 Phan 的  $^{31}\text{P NMR}$  谱化学位移因受到邻近氮原子上取代基 R 的不同区别显著,但当 Phan 与 Pt 络合后,  $^{31}\text{P NMR}$  谱化学位移受到与 P 直接相连 Pt 核的主导影响,从而化学位移趋于接近.

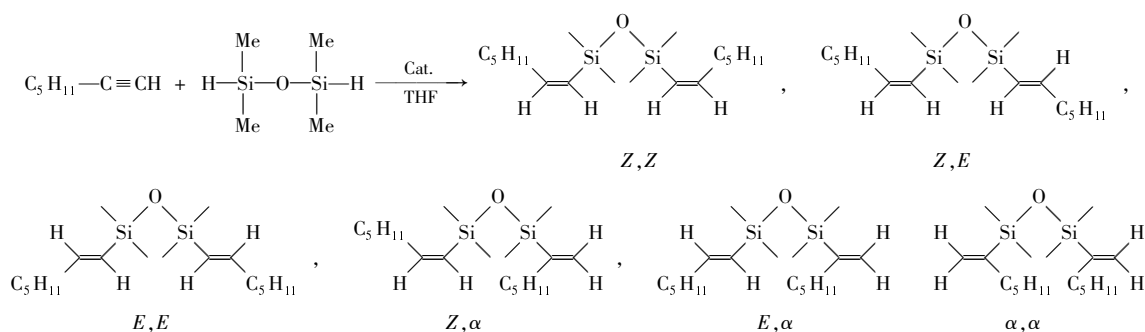
Table 2  $^{31}\text{P NMR}$  chemical shift and coupling constant

Compd.	$\delta(\text{C}_6\text{D}_6)$		$J_{\text{P-Pt}}/\text{Hz}$ (300 MHz)
	Phan	Pt-Phan	
a	100.8	118.4	4980
b	117.0	121.2	4830
c	130.9	123.9	5070
d	144.3	125.3	4890

### 2.2 不同催化剂体系催化 1-庚炔与 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的反应

1 mol 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷与 2 mol 1-庚炔的加成反应理论上可生成 6 种不同的异构体(见 Scheme 2). 不同 Pt 催化剂体系催化反应结果列于表 3. 以  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  为催化剂催化的反应产率为 68.5%, 不仅催化活性低,并且选择性也较差,产物为 5 种异构体的混合物,主要异构体 *E,E* 的含量

仅有 53.07%. 在所有催化剂作用下, 皆未得到  $\alpha, \alpha$  异构体. 以 Pt(DVDS) 络合物为催化剂, 该反应产率和  $E, E$  异构体的选择性均有所提高, 对于  $\text{PPh}_3$ , HMPT 以及  $\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$  的催化体系, 虽然提高了反应产率, 但产物的选择性仍不很理想. 由于低产率和选择性差,  $\text{P}(\text{OAc})_3$  和  $\text{P}(\text{OEt})_3$  在该体系中应该完全被排除. 对于 Pt(DVDS)/ $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  的催化体系, 不仅得到高产率, 而且仅得到 3 种异构体,  $E, E$  异构体含量达到 89.9%. Pt(DVDS)/(a~d) 与 Pt(DVDS)/ $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  类似, 皆表现出比较高的选择性, Pt(DVDS)/Phan(c, d) 还具有很高的催化活性, 尤其 Pt(DVDS)/c 催化剂, 收率高达 99.5%, 并且  $E, E$  异构体含量达到 96.5%. 因此, 选 Pt(DVDS)/c 作为各类末端炔烃硅氢加成的催化剂.



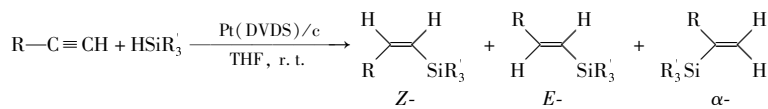
Scheme 2 Reaction of 1-heptyne with 1,1,3,3-tetramethyldisioxane

Table 3 Hydrosilylation of heptyne with 1,1,3,3-tetramethylsiloxane with different Pt complexes as the catalyst

Catalyst	Product distribution (%)						Catalyst	Product distribution (%)				
	Yield (%)	Z,Z	Z,E	E,E	Z,α	E,α		Yield (%)	Z,Z	Z,E	E,E	E,α
$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	68.5	2.99	33.75	53.07	2.10	8.09	Pt(DVDS)/ $\text{P}(\text{OEt})_3$	26.4	2.28	23.99	69.54	4.19
Pt(DVDS)	88.6	1.57	21.35	71.87	0	5.20	Pt(DVDS)/ $\text{P}(t\text{-Bu})_3$	92.8	0	7.69	89.90	2.46
Pt(DVDS)/HMPT	92.8	0.66	15.22	78.32	0	5.80	Pt(DVDS)/a	88.9	0	15.00	78.00	7.00
Pt(DVDS)/ $\text{PPh}_3$	96.2	2.30	22.06	67.61	1.90	6.11	Pt(DVDS)/b	85.8	0	9.80	87.30	2.90
Pt(DVDS)/ $\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	94.0	3.26	24.52	64.6	1.81	5.81	Pt(DVDS)/c	99.5	0	1.80	96.50	1.70
Pt(DVDS)/ $\text{P}(\text{OAc})_3$	29.7	2.28	25.87	62.67	2.14	6.50	Pt(DVDS)/d	95.7	0	9.75	84.90	5.36

### 2.3 Pt(DVDS)/c 催化各类末端炔烃硅氢化加成

端炔与三乙基硅烷或三苯基硅烷加成可能生成 3 种异构体(见 Scheme 3), Pt(DVDS)/c 催化该反应的结果列于表 4.



Scheme 3 Addition reaction of various 1-alkynes with  $\text{HSiR}_3$

Table 4 Hydrosilylation of various terminal alkynes in catalyst system Pt(DVDS)/c

Entry	Alkyne R	Silane R'	Z-	E-	α-	Yield (%)	Entry	Alkyne R	Silane R'	Z-	E-	α-	Yield (%)
1*	$\text{C}_5\text{H}_{11}-$	Et	16.7	77.3	6.0	87.5	12		Et	100			95.9
2		Et	3.2	96.8		99.6	13		Ph			100	92.3
3		Ph			>98.0	96.9	14		Et	100			94.6
4	$\text{C}_4\text{H}_9-$	Et		100.0		99.4	15		Ph	100			93.6
5		Ph			>97.0	99.6	16	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2-$	Et	100			97.5
6	$\text{C}_6\text{H}_{13}-$	Et	3.7	96.3		99.8	17		Ph	100			96.8
7		Ph			>97.0	99.8	18	$\text{PhCH}_2\text{OCH}_2-$	Et	100			99.5
8	$\text{Ph}-$	Et	3.2	95.2	1.6	99.9	19		Ph	100			99.7
9		Ph			>97.0	99.8	20	$\text{HOCH}_2-$	Et	100			91.2
10	$\text{Me}_3\text{Si}-$	Et	13.5	78.7	7.8	86.5	21		Ph	100			94.6
11		Ph			>97.0	99.1	22	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2-$	Et	100			92.7
							23		Ph	100			93.4

\* Only Pt(DVDS) was used as catalyst.

仅用 Pt(DVDS) 催化的 1-庚炔与三乙基硅烷反应的结果列于表 4 (Entry 1) 作为比较. 以

Pt(DVDS)/c作为催化剂,除了三甲基硅基乙炔与三乙基硅烷反应(Entry 10)收率较低且选择性较差外,其余的反应都表现出高收率和高选择性.当选用三乙基硅烷作为末端炔硅氢化试剂时,以反马氏反式加成产物为主(Entries 2, 6, 8)或仅得到反式加成产物(Entries 4, 12, 14, 16, 18, 20, 22);当选用三苯基硅烷作为硅氢化试剂时,烷基乙炔(Entries 3, 5, 7)和苯乙炔(Entry 9)以 $\alpha$ 加成产物为主(收率>97%),而其它炔烃仅得到反式加成产物(Entries 15, 17, 19, 21, 23).值得关注的是—OH(Entries 12~15, 20~23)以及烯基(Entries 16, 17)的存在并没有影响反应的高收率和高选择性.

总之, Pt-DVDS/c络合物可以作为末端炔硅氢加成的高效和高选择性催化剂,在大多数情况下,选择性地得到反式产物或 $\alpha$ 加成产物.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Mowery M. E., Deshong P. . Org. Letter[J], 1999, **1**(13): 2137—2140
- [ 2 ] Denmark S. E., Neuville L. . Org. Letter[J], 2000, **2**(20): 3221—3224
- [ 3 ] Denmark S. E., Zhigang W. . Org. Letter[J], 2001, **3**(7): 1073—1076
- [ 4 ] Trost B. M., Machacek M. R., Ball Z. T. . Org. Letter[J], 2003, **5**(11): 1895—1898
- [ 5 ] CHEN Yuan-Meng(陈远萌), FANG Peng-Fei(方鹏飞), ZHU Ling(朱凌), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1998, **19**(7): 1011—1015
- [ 6 ] Speier J. L., Webster J. A., Bernes G. H. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1957, **79**(4): 974—979
- [ 7 ] Martin M., Sola E., Lahoz F., *et al.* . Organometallics[J], 2002, **21**(20): 4027—4029
- [ 8 ] Kawanami Y., Sonoda Y., Morit T. . Org. Letter[J], 2002, **4**(17): 2825—2827
- [ 9 ] Suk J. L., Moon K. P., Byung H. H. . Silicon Chemistry[J], 2002, **1**(1): 41—46
- [ 10 ] Denmark S. E., Pan W. . Org. Letter[J], 2002, **4**(23): 4163—4166
- [ 11 ] Maifeld S. V., Tran M. N., Lee D. . Tetrahedron Letters[J], 2005, **46**(1): 105—108
- [ 12 ] Kisanga P. B., Verkade J. G. . Tetrahedron[J], 2001, **57**(3): 467—475
- [ 13 ] Verkade J. G., Kisanga P. B. . Tetrahedron[J], 2003, **59**(40): 7819—7858
- [ 14 ] Iwao O., Nuria C., Robert J. D., *et al.* . Organometallics[J], 1990, **9**(12): 3127—3133
- [ 15 ] Sato A., Kinoshita H., Shinokubo H., *et al.* . Org. Letter[J], 2004, **6**(13): 2217—2220
- [ 16 ] Ryo T., Shuichi N., Dai W. . J. Org. Chem. [J], 1995, **60**(10): 3045—3051
- [ 17 ] Faller J. W., D'Alliessi D. G. . Organometallics[J], 2002, **21**(8): 1743—1746
- [ 18 ] Youngim N., Sukbok C. . Org. Letter[J], 2000, **2**(13): 1887—1889

## Hydrosilylation of Terminal Alkynes Catalyzed by Pt(DVDS)-Phan Complex

ZHANG Xiao-Yun, WU Wei\*, XIE Zhao-Jun, XIA Dao-Hong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

**Abstract** The catalyst system Pt(DVDS)-proazaphosphatane, containing a bulky aminophosphine ligand, was used to catalyze the hydrosilylation of various terminal alkynes with Et<sub>3</sub>SiH or Ph<sub>3</sub>SiH. These reactions occurred efficiently and stereo- and regioselectively. Anti-markonikov *E*-products or Markonikov  $\alpha$ -products were obtained with a selectivity >95% in a yield >90% except in one case where the selectivity and the yield were a little lower.

**Keywords** Terminal alkyne; Hydrosilylation; Vinylsilane; Pt catalyst system; Nonionic super base

(Ed.: H, J, Z)