

文章编号:2095-0411(2016)01-0043-05

铜催化-氧化硅烷合成硅醇反应研究

于金涛,封笑梅,姜 艳,成 江
(常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164)

摘要:以有机硅烷为原料,水为氧化剂,在 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 催化下,高产率高选择性合成有机硅醇,并用 ^1H NMR, ^{13}C NMR 以及 GCMS 对产物结构进行表征。与传统方法相比,该合成策略可以实现无溶剂条件下,水为清洁氧化剂的硅烷氧化水解反应,条件温和且底物兼容性好,为硅醇的合成提供新的途径。

关键词:铜催化;硅醇;硅烷;绿色合成

中图分类号:O 621.3

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.01.009

Copper-Catalyzed Aerobic Oxidation of Silanes to Silanols

YU Jintao, FENG Xiaomei, JIANG Yan, CHENG Jiang

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -catalyzed selective hydrolytic oxidation of silanes toward the silanols using water as the oxidant was achieved. All the products were characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR and GCMS. Compared with other methods, this silane hydrolysis protocol is featured with the solvent-free mild reaction conditions using H_2O as clean oxidant with good substrate compatibility. This work provides a new approach toward the synthesis of silanols.

Key words: copper-catalyzed; silanol; silane; green synthesis

硅醇是一类非常重要的有机分子,广泛应用于有机合成以及药物合成领域^[1-4],同时也是工业上生产含硅聚合物材料的重要原料^[5-6]。传统合成硅醇的方法包括氯硅烷的水解^[7],有机强碱对硅醚的水解反应^[8]以及硅烷的氧化反应三大类。在这些方法中,尤以硅烷氧化反应制备硅醇研究较多,其原因主要在于相对于氯硅烷及硅醚,硅烷更加便宜易得,且反应生成硅醇的原子经济性高。目前对于硅烷氧化得到硅醇的研究主要包括:使用当量的强氧化剂,如过氧酸、四氧化钨、高锰酸钾、双环氧乙烷、氧杂吡啶等^[9-13](见图 1,方程式(a)),但是这类方法毒性大,产率不高,选择性差,

且会生成许多毒性的副产物;过渡金属催化硅烷氧化反应以水或者氧气为氧化剂,氢气是唯一副产物,反应清洁,克服了以上缺陷,而引起人们的广泛重视。这类方法无论在均相或是非均相催化体系中均能以高产率催化硅烷氧化合成硅醇,但该类方法所用的都是 Rh、Ru、Pt、Ag、Re、Ir、Au、Pd 等贵金属催化剂^[14-21],价格昂贵,难以实现工业化生产(见图 1,方程式(b))。最近, Kokotos 也报道了以全氟烷基芳基酮为催化剂, H_2O_2 为氧化剂的有机小分子催化硅烷氧化过程^[22](见图 1,方程式(c))。然而廉价金属,如铜盐^[23]对该类反应的催化实例报道到非常少,目前只有两例。1996 年,

收稿日期:2015-09-17。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21202013)。

作者简介:于金涛(1984—),女,山东聊城人,博士,讲师,主要从事有机合成方法学研究。通讯联系人:成江(1974—),
E-mail: jiangcheng@cczu.edu.cn

Schubert 做了开创性的将 Stryker 试剂(三苯基磷亚铜(I)六聚体)应用于硅烷氧化合成硅醇的反应中,然而,这个反应只是局限于 Ph_3SiH 、 Ph_2MeSiH 及 Et_3SiH 三种硅烷,且该铜催化剂对空气特别敏感^[24]。Baba 以 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 结合活泼的 1,2-双(二苯基膦基)苯为配体的催化体系, CO_2 为氧化剂实现了硅烷到硅醇的转化,但是反应底物范围窄,并有大量的硅醚副产物生成^[25](见图 1,方程式(d))。因此,开发一类高选择性,更加环保原子经济性高的绿色硅醇合成方法,具有迫切的意义^[26-28]。本课题计划以水为清洁氧化剂,简单铜盐为催化剂,实现高选择性硅烷到硅醇的转化反应。

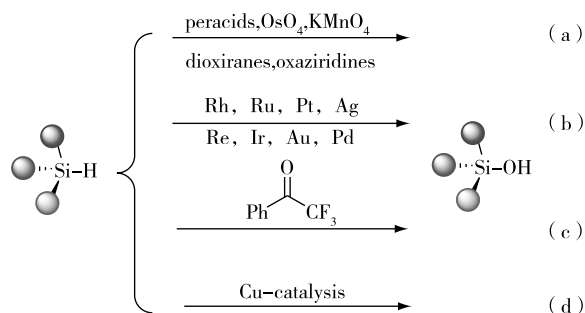


图 1 硅烷氧化生成硅醇的反应

Fig.1 Silanol synthesis from oxidation of silane

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

硅烷(>97%,上海阿拉丁试剂有限公司,或者按照文献方法合成);铜盐催化剂(>99%,国药集团化学试剂有限公司);其他所用溶剂和试剂(分析纯,除特殊说明外,均为直接由国药集团化学试剂有限公司购得)。

300/400MHz 核磁共振仪(德国 Bruker 公司);QP 2010 SE 气质联用仪(日本岛津公司);ZF-IA 三用紫外分析仪(上海和勤分析仪器有限公司);旋转蒸发仪(郑州长城仪器有限公司)。

1.2 实验方法

在 15mL 的 Schlenk 管中,加入硅烷(2mmol), H_2O (4mmol), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.02mmol) (对于液体硅烷可以无溶剂反应,固体硅烷,加 2mL 乙腈为溶剂),密闭,混合物在 100°C 反应 4h,通过 TLC 监测原料完全转化。反应结束后,加水稀释,乙酸乙酯萃

取, Na_2SO_4 干燥,柱层析分离即可得到目标产物硅醇。

2 结果与讨论

2.1 反应条件优化

首先,对反应条件进行优化。以三乙基硅烷 1a (2mmol) 为原料, H_2O 为氧化剂作为模板反应来对反应条件进行筛选(表 1)。该研究目标是采用廉价易得的铜盐为催化剂促进该反应,因此,首先对铜盐催化剂进行筛选。以乙腈为溶剂,水为 4mmol 的情况下,简单铜盐 CuI 、 CuCN 、 CuCl_2 、 CuBr_2 等都不能催化硅烷到硅醇的转化(表 1,第 1~4 行)。当使用 CuO 为催化剂时,有 26% 的硅醇产物生成(表 1,第 5 行)。而将催化剂替换为 CuF_2 时,产率提高到 35% (表 1,第 6 行)。幸运的是,使用 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 为催化剂,产率可达到 88%,降低催化剂的量至 0.02mmol,产率几乎没有变化,但当催化剂用量进一步减少为 0.01mmol 时,产率下降为 45% (表 1,第 7 行),因此该实验以 0.02mmol 为催化剂最佳用量。接下来对反应溶剂进行了筛选,反应在常见溶剂,如 DMF、DMSO、吡啶、THF 等溶剂中都不能发生反应得到硅醇(表 1,第 8~11 行),在乙醇为溶剂时,产率也只有 60% (表 1,第 12 行)。随后的实验发现,在不加溶剂的情况下,反应产率几乎没有变化(表 1,第 13 行),因此,为了使反应更加绿色环保,选择无溶剂反应。反应温度升高并不会提高产率,相反,如果降低反应温度,则需要较长的反应时间,且产率降低(表 1,第 14 行),最终选择 100°C 反应。增加水的用量,并不会提高产率。

2.2 底物范围

在确定了最佳反应条件之后,对该实验中硅烷底物的适用范围进行了研究与探讨(如表 2 所示)。对于烷基硅烷,如三乙基硅烷、三异丙基硅烷及三己基硅烷,反应都能够顺利的发生,以较高的产率得到目标硅醇产物(表 2,第 1~3 行)。而对于位阻大的芳基硅烷,如三苯基硅烷、一甲基二苯基硅烷、二甲基苯基硅烷,反应效果更好,都以高产率得到相应的硅醇(表 2,第 3~6 行)。这里要指出的是,由于三苯基硅烷是固体,反应需要在 2mL 乙腈中进行。硅醚键在该反应中不会受到影响,如使用三乙氧基硅烷 1g,可以以 75% 产率得

到三乙氧基硅醇产物 2g(表 2,第 7 行)。含有不饱和键的硅烷,如二甲基苯乙炔基硅烷 1h,可以得到相应的苯炔基硅醇,叁键不会受到影响(表 2,第 8 行)。该反应具有很好的实用性,可以扩大到克级,而产率不会受到影响。如 5mmol 的三苯基硅烷在标准条件下反应,只需要通过简单萃取,就能以 88%的产率得到三苯基硅醇。

表 1 最佳反应条件的筛选

Table 1 Screening of the optimal conditions

Et

|

Et-Si-H

|

Et

+ H₂O

Cu-cat.

→

solvent, temp

Et

|

Et-Si-OH

|

Et

1a2a

编号	催化剂	溶剂	温度	产率/% ¹⁾
1	CuI	MeCN	100	0
2	CuCN	MeCN	100	0
3	CuCl ₂	MeCN	100	0
4	CuBr ₂	MeCN	100	0
5	CuO	MeCN	100	26
6	CuF ₂	MeCN	100	35
7	Cu(OAc) ₂	MeCN	100	88 (87) ²⁾ (45) ³⁾
8	Cu(OAc) ₂	DMF	100	0
9	Cu(OAc) ₂	DMSO	100	0
10	Cu(OAc) ₂	Pyridine	100	0
11	Cu(OAc) ₂	THF	100	0
12	Cu(OAc) ₂	EtOH	100	60
13	Cu(OAc) ₂	—	100	85
14 ⁴⁾	Cu(OAc) ₂	—	60	75
15	FeCl ₃	MeCN	100	0
16	FeCl ₂	MeCN	100	0
17	CoCl ₂	MeCN	100	< 5
18	—	MeCN	100	0

1)反应条件: 三乙基硅烷 1a (2mmol), H₂O (4mmol), 催化剂 (0.01mmol), 溶剂 (2mL), 100℃反应 4h,该产率为分离产率;2)催化剂用量为 0.02mmol;3)催化剂用量为 0.01mmol;4)反应经历 12h。

表 2 不同硅烷的氧化生成硅醇反应

Table 2 Substrate scope of silanes

R₁

|

R₂-Si-H

|

R₃

1

+ H₂O

1% Cu(OAc)₂

→

100℃

R₁

|

R₂-Si-OH

|

R₃

2

编号	硅烷	硅醇	产率/% ¹⁾
1	<div><div>Et</div><div> </div><div>Et-Si-H</div><div> </div><div>Et</div></div> <div>1a</div>	<div><div>Et</div><div> </div><div>Et-Si-OH</div><div> </div><div>Et</div></div> <div>2a</div>	85
2	<div><div>ⁱPr</div><div> </div><div>ⁱPr-Si-H</div><div> </div><div>ⁱPr</div></div> <div>1b</div>	<div><div>ⁱPr</div><div> </div><div>ⁱPr-Si-OH</div><div> </div><div>ⁱPr</div></div> <div>2b</div>	78
3	<div><div>(CH₂)₅CH₃</div><div> </div><div>H₃C(H₂C)₅-Si-H</div><div> </div><div>(CH₂)₅CH₃</div></div> <div>1c</div>	<div><div>(CH₂)₅CH₃</div><div> </div><div>H₃C(H₂C)₅-Si-OH</div><div> </div><div>(CH₂)₅CH₃</div></div> <div>2c</div>	75
4	<div><div>c₆H₅</div><div> </div><div>c₆H₅-Si-H</div><div> </div><div> </div></div> <div>1d</div>	<div><div>c₆H₅</div><div> </div><div>c₆H₅-Si-OH</div><div> </div><div> </div></div> <div>2d</div>	87
5 ²⁾	<div><div>Ph</div><div> </div><div>Ph-Si-H</div><div> </div><div>Ph</div></div> <div>1e</div>	<div><div>Ph</div><div> </div><div>Ph-Si-OH</div><div> </div><div>Ph</div></div> <div>2e</div>	94
6	<div><div>Ph</div><div> </div><div>Ph-Si-H</div><div> </div><div> </div></div> <div>1f</div>	<div><div>Ph</div><div> </div><div>Ph-Si-OH</div><div> </div><div> </div></div> <div>2f</div>	90
7	<div><div>OE_t</div><div> </div><div>EtO-Si-H</div><div> </div><div>OE_t</div></div> <div>1g</div>	<div><div>OE_t</div><div> </div><div>EtO-Si-OH</div><div> </div><div>OE_t</div></div> <div>2g</div>	75
8	<div><div>c₆H₅</div><div> </div><div>c₆H₅-C≡Si-H</div><div> </div><div> </div></div> <div>1h</div>	<div><div>c₆H₅</div><div> </div><div>c₆H₅-C≡Si-OH</div><div> </div><div> </div></div> <div>2h</div>	80

1)反应条件: 硅烷 1 (2mmol), H₂O (4mmol), Cu(OAc)₂ (0.02mmol), 100℃反应 4 h,该产率为分离产率;2)加入 2mL 乙腈为溶剂。

2.3 产物表征

三乙基硅醇 (2a) 无色液体 (224mg, 产率 85%)。¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ 2.16 (bs, 1H), 0.95 (t, *J* = 7.8Hz, 9H), 0.57 (q, *J* = 15.6Hz, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ 6.5, 5.7; MS (EI) *m/z*: 132 (*M*⁺)。

三异丙基硅醇 (2b) 无色液体 (272mg, 产率 78%)。¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ 1.81 (bs,

1H), 1.27~0.83 (m, 9H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75MHz): δ 17.9, 12.5; MS (EI) m/z : 174 (M^+).

三己基硅醇(2c)无色液体(451mg, 产率75%)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ 0.57~0.55 (m, 6H), 0.87~0.85 (m, 9H), 1.30~1.27 (m, 24H), 1.97~1.95 (brs, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75MHz): δ 33.3, 31.6, 23.0, 22.6, 15.0, 14.0, MS (EI) m/z : 300 (M^+).

二甲基苯基硅醇(2d)无色液体(264 mg, 产率87%)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ 7.64~7.59 (m, 2H), 7.43~7.36 (m, 3H), 2.10 (bs, 1H), 0.42 (s, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75MHz): δ 140.9, 134.1, 129.8, 128.8, 0.2; MS (EI) m/z : 152 (M^+).

三苯基硅醇(2e)白色固体(520mg, 产率94%)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ 7.67~7.63 (m, 6H), 7.47~7.38 (m, 9H), 2.74 (bs, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75MHz): δ 135.1, 135.0, 130.1, 127.9; MS (EI) m/z : 276 (M^+).

甲基二苯基硅醇(2f)无色液体(386mg, 产率90%)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ 7.55~7.52 (m, 4H), 7.36~7.30 (m, 6H), 3.25 (bs, 1H), 0.56 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75MHz): δ 137.3, 134.1, 129.9, 128.0, -1.2; MS (EI) m/z : 214 (M^+).

三乙氧基硅醇(2g)无色液体(270mg, 产率75%)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ 3.78 (q, J = 7.5Hz, 6H), 1.18 (t, J = 7.5Hz, 9H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75MHz): δ 54.7, 18.3; MS (EI) m/z : 180 (M^+).

二甲基苯乙炔基硅醇(2h)白色固体(282mg, 产率80%)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ 7.24 (d, J = 8.7Hz, 2H), 7.16 (d, J = 8.7Hz, 2H), 2.46 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75MHz): δ 136.9, 130.7, 128.8, 127.7, 15.9; MS (EI) m/z : 176 (M^+).

3 结 论

总之,该研究开发出以简单铜盐 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 为催化剂,水为氧化剂,通过硅烷氧化生成硅醇的有效途径。该方法的优点体现在:催化剂廉价易得并用量少、氧化剂清洁、氢气为唯一副产物、无需复杂后处理、反应适用范围广等。因此该方法具有非常好

的应用前景。

参考文献:

- [1] TAKAKU K, SHINOKUBO H, OSHIMA K. Intramolecular iodosilyletherization of alkenylsilanols with bis(2, 4, 6-trimethylpyridine)iodine(I) hexafluorophosphate[J]. Tetrahedron Lett, 1996, 37 (37): 6781-6784.
- [2] ZHOU H, MOBERG C. Tunable cross coupling of silanols: selective synthesis of heavily substituted allenes and butadienes[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134 (38): 15992-15999.
- [3] FRANZ A K, WILSON S O. Organosilicon molecules with medicinal applications[J]. J Med Chem, 2013, 56 (2): 388-405.
- [4] TRAN N T, WILSON S O, FRANZ A K. Cooperative hydrogen-bonding effects in silanediol catalysis[J]. Org Lett, 2012, 14 (1): 186-189.
- [5] CHANDRASEKHAR V, BOOMISHANKAR R, NAGENDRAN S. Recent developments in the synthesis and structure of organosilanols[J]. Chem Rev, 2004, 104 (12): 5847-5910.
- [6] 廖华勇,陶国良. 聚二甲基硅氧烷熔体的黏度取现研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2013, 25(3): 80-83.
- [7] SAUER R O. Derivatives of the methylchlorosilanes. I. Trimethylsilanol and its simple ethers[J]. J Am Chem Soc, 1944, 66 (10): 1707-1710.
- [8] SIEBURTH S M, MU W. Silanol synthesis: reaction of hexaphenylcyclotrisiloxane with organometallic reagents[J]. J Org Chem, 1993, 58 (26): 7584-7586.
- [9] SOMMER L H, ULLAND L A, PARKER G A. Stereochemistry of asymmetric silicon. XX. Hydroxylation and carbene insertion reactions of R_3SiH [J]. J Am Chem Soc, 1972, 94 (10): 3469-3471.
- [10] VALLIANT-SAUNDERS K, GUNN E, SHELTON G R, et al. Oxidation of tertiary silanes by osmium tetroxide[J]. Inorg Chem, 2007, 46 (13): 5212-5219.
- [11] AL-SHALI S A I, EABORN C, FATTAH F A, et al. An $\text{S}_{\text{N}}2$ (intermediate) mechanism for solvolysis of organosilicon iodides[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1984 (5) 318-319.
- [12] ADAM W, MELLO R, CURCI R. O-atom insertion into Si-H bonds by dioxiranes: a stereospecific and direct conversion of silanes into silanols [J]. Angew Chem Int Ed, 1990, 29(8): 890-891.
- [13] GRABOVSKII S A, KABALNOVA N N, SHERESHOVETS V V, et al. Kinetic and product studies of the reaction of triorganosilanes with dimethyldioxirane[J].

- Organometallics, 2002, 21(17): 3506-3510.
- [14] YU M, JING H, FU X. Highly efficient generation of hydrogen from the hydrolysis of silanes catalyzed by $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ [J]. Inorg Chem, 2013, 52 (19): 10741-10743.
- [15] LEE M, KO S, CHANG S. Highly selective and practical hydrolytic oxidation of organosilanes to silanols catalyzed by a ruthenium Complex [J]. J Am Chem Soc, 2000, 122 (48): 12011-12012.
- [16] CHAUHAN B P S, SARKAR A, CHANHAN M, et al. Water as green oxidant: a highly selective conversion of organosilanes to silanols with water [J]. Appl Organometal Chem, 2009, 23 (10): 385-390.
- [17] KIKUKAWA Y, KURODA Y, YAMAGUCHI K, et al. Diamond-shaped $[\text{Ag}_4]^{4+}$ cluster encapsulated by silicotungstate ligands: synthesis and catalysis of hydrolytic oxidation of silanes [J]. Angew Chem Int Ed, 2012, 51 (10): 2434-2437.
- [18] ISON E. A, CORBIN R A, ABU-OMAR M M. Hydrogen production from hydrolytic oxidation of organosilanes using a cationic oxorhenium catalyst [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127 (34): 11938-11939.
- [19] LEE Y, SEOMOON D, KIM S, et al. Highly efficient iridium-catalyzed oxidation of organosilanes to silanols [J]. J Org Chem, 2004, 69 (5): 1741-1743.
- [20] MITSUDOME T, ARITA S, MORI H, et al. Supported silver-nanoparticle-catalyzed highly efficient aqueous oxidation of phenylsilanes to silanols [J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 47 (41): 7938-7940.
- [21] SHIMIZU K, KUBO T, SATSUMA A. Surface oxygen-assisted Pd nanoparticle catalysis for selective oxidation of silanes to silanols [J]. Chem Eur J, 2012, 18 (8): 2226-2229.
- [22] LIMNIOS D, KOKOTOS C G. Organocatalytic oxidation of organosilanes to silanols [J]. ACS Catal, 2013, 3 (10): 2239-2243.
- [23] 梁翠荣, 金桂花, 吴胜楠, 等. 点击化学应用于合成 1,2,3-三唑衍生物的研究进展 [J]. 常州大学学报(自然科学版), 2015, 27(1): 54-61.
- [24] SCHUBERT U, LORENZ C. Conversion of hydrosilanes to silanols and silyl esters catalyzed by $[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$ [J]. Inorg Chem, 1997, 36(6): 1258-1259.
- [25] MOTOKURA K, KASHIWAME D, MIYAJI A, et al. Copper-catalyzed formic acid synthesis from CO_2 with hydrosilanes and H_2O [J]. Org Lett, 2012, 14 (10): 2642-2645.
- [26] LIANG T, ALAN K, FAN W Y. A novel iron complex for highly efficient catalytic hydrogen generation from the hydrolysis of Organosilanes [J]. Chem Commun, 2014, 50: 7191-7194.
- [27] WANG W H, PAN C D, CHEN F, et al. Copper(II)-catalyzed ortho-functionalization of 2-arylpyridines with acyl chlorides [J]. Chem Commun, 2011, 47: 3978-3980.
- [28] PENG H B, YU J T, JIANG Y, et al. Radical 1,2-aryl migration in α, α -diaryl allylic alcohols toward β -silyl ketones [J]. Org Biomol Chem, 2015, 13: 10299-10302.

(责任编辑:殷丽莉)