

官能化噻咯合成研究进展

· 交联法、取代法、硼化法与硅烷化法*

朱林晖¹, 夏海平¹, 翦太^{1,2}

(1. 厦门大学 材料科学与工程系, 福建 厦门 361005; 2. 龙岩学院 化学与材料工程系, 福建 龙岩 364000)

摘要: 官能化噻咯(silole 音译)是一种重要的噻咯衍生物,不仅在有机金属合成领域占重要地位,也是建构新型 π 共轭体系的重要组成部分。本文介绍了官能化噻咯的几种重要合成方法,并对各种方法的特点及适用范围作了分析和总结。

关键词: 噻咯; 官能团; 合成方法

中图分类号: O626.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2005)03-0325-04

1 引言

噻咯是环戊二烯分子中的桥碳原子被硅原子取代后所形成一种硅杂环戊二烯(silacyclopentadiene)^[1]。由于硅原子的两个外环 σ 键的 σ^* 轨道与丁二烯部分的 π^* 轨道相互作用形成 $\sigma^*-\pi^*$ 共轭,使得噻咯具有较低的还原电位和LUMO水平^[2,3]、较强的电子流动性和电子亲合势^[4,5],接受电子能力比吡咯、噻吩、咪喃等共轭五元杂环化合物都强。因此,在光电子材料领域具有着极大的应用前景^[6-10]。

官能化噻咯作为一种重要的噻咯衍生物,不仅是有机合成的起始原料和中间产物,更是建构新型 π 共轭体系的重要组成部分^[11]。随着共轭高分子应用领域的不断拓宽,官能化噻咯也日益引起国内外科研工作者的关注。但迄今为止,其合成仍比较困难,且方法有限。有关官能化噻咯的合成方法还没有系统的文献报道。前文^[12]中我们介绍了用分子内还原关环法和环内金属转换法合成官能化的噻咯,本文就1,1-和2,5-二官能化噻咯的其它主要合成方法作一综述。

2 官能化噻咯合成方法

2.1 1,4-二锂丁二烯衍生物与氯硅烷交联反应法

1,4-二锂丁二烯衍生物与氯硅烷的交联反应最初主要用于非官能化噻咯和锗杂环戊二烯的合成。1969年, Curtis^[13]用二苯基乙炔与过量金属锂反应得到1,2,3,4-四苯基-1,4-二锂丁二烯。后者与三氯硅烷反应,即得到1-氯噻咯。Curtis发现加料顺序对反应结果有着显著的影响:将二锂丁二烯加到氯硅烷中,产率较高;反之,交联反应几乎不能进行。

此后, Curtis的方法得到了延伸与发展,人们用其

它的1,4-二锂丁二烯衍生物与相应的交联试剂反应,合成了一系列1-单官能化噻咯和1,1-二官能化噻咯^[14,15](图1)。与此同时,该方法的缺点和局限性也日益暴露。首先,过量的金属锂很容易导致副反应,生成1,2,3-三苯基萘等副产物,使反应混合物的颜色随着反应时间的延长从墨绿色变为橙紫色,得不到目标产物;未反应的锂还会进一步与氯硅烷发生反应。其次,反应时间不宜过长,否则容易生成2,3,4-三苯基萘化锂^[15]。将反应时间缩短为2h以内,虽起一定作用,但反应的转化率仍较低。最近, Chen J等^[1,17]对Curtis的方法作了改进,在反应中使用过量的二苯基乙炔并延长反应时间,产率达90%,且未反应的二苯基乙炔可以通过柱色谱分离提纯后重新使用。

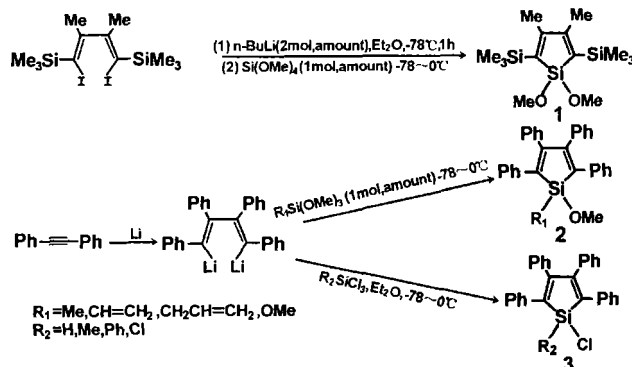


图1 1,4-二锂丁二烯衍生物与氯硅烷交联反应法合成的官能化噻咯

Fig 1 Functionalized siloles synthesized by the coupling reaction of 1,4-dilithio-1,3-butadiene derivatives with silicon halides

2.2 噻咯环上的亲电取代反应法

用已有的噻咯或官能化噻咯作原料,经亲电取代反应,即可得到所需的官能化噻咯。这是一种合成官能化噻咯的简便方法,尤其适用于采用直接法很难得到的噻咯衍生物的制备。根据起始原料种类的不同,此法大致分为两类:官能化噻咯亲电取代反应和氢化噻咯(含有Si-H键的噻咯)亲电取代反应。

2.2.1 官能化噻咯亲电取代反应

1-官能化噻咯比较活泼,选用适当的亲电试剂,即能较容易地将1位上的官能团转化为羟基、烷氧基、卤

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(29774019)

收稿日期:2004-03-29 通讯作者:夏海平

作者简介:朱林晖(1976-),女,河南南阳人,在读博士。2002年于河南师范大学获理学硕士学位,现就读厦门大学材料科学与工程系,师承丁马太教授,从事共轭高分子合成方面的研究。

素原子、氨基等其它基团。例如, 1-氯噻咯与氢氧化铵反应生成 1-羟基噻咯^[17], 与 N,N-二甲基羟胺反应生成二甲基胺氧噻咯^[18]; 二氨基噻咯在 AlCl₃ 存在时醇解, 产物用柱色谱分离后可得二烷氧基噻咯; 向二氨基噻咯的乙醚溶液中通入干燥的 HCl 气体, 产物经蒸馏可得纯净的二氯噻咯, 且产率较高; 二烷氧基噻咯和二氯噻咯用 Py(HF)_x 或 ZnF₂ 处理后均可得到二氟噻

咯。由于 1-氨基-1-氯噻咯的反应活性高于二氨基噻咯, 故用 1mol 乙酰氯与 1mol 1, 1-二氨基噻咯反应得不到 9, 只能得到二氨基噻咯与二氯噻咯的混合物。但由于二氯噻咯氯化时具有较高的选择性, 用等当量的 Et₂NH 与其反应即可得到 9。另外, 二氟噻咯和二氯噻咯水解后可分别得到 1-氟-1-羟基噻咯和 1, 1-二羟基噻咯^[19], 如图 2 所示。

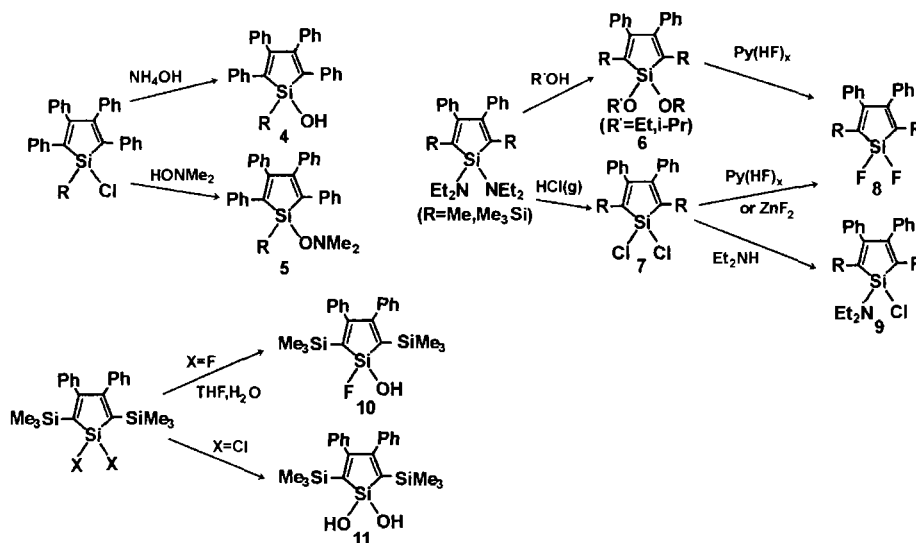


图 2 1-官能化的噻咯亲电取代反应合成的官能化噻咯

Fig 2 Functionalized siloles synthesized by the electrophilic substitution of 1-functionalized siloles

1-官能化噻咯亲电取代反应的难易程度受 2, 5 位取代基体积的影响非常显著, 取代基体积越大, 反应越易发生。例如, 2, 5 位为三甲基硅的噻咯, 其反应活性要远远高于 2, 5 位为甲基的噻咯^[20]。

同样, 2, 5-二官能化噻咯在一定条件下也可转化为 2, 5 位为其它官能化噻咯。例如 2, 5-二(三甲基硅

基) 噻咯溴化后生成 2, 5-二溴噻咯^[21], 而 13 在丁基锂作用下, 其中一个溴原子被取代生成中间产物 2-锂-5-溴噻咯, 再与亲电试剂反应, 即可生成直接法(内向-内向型分子内还原关环法)很难得到的 2, 5-不对称官能化噻咯 15, 16, 17, 如图 3 所示^[21, 22]。

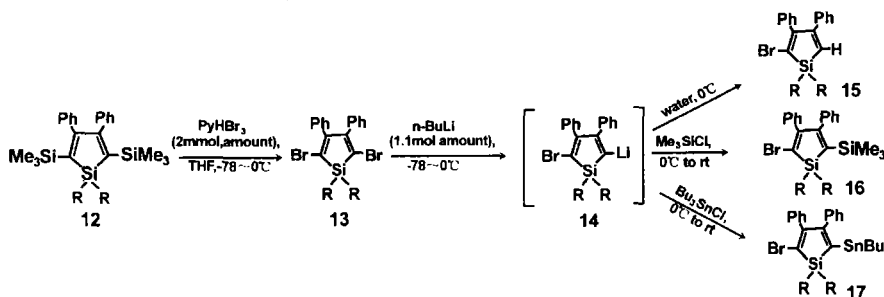


图 3 2, 5-二官能化的噻咯亲电取代反应合成的官能化噻咯

Fig 3 Functionalized siloles synthesized by the electrophilic substitution of 2, 5-difunctionalized siloles

官能化噻咯的亲电取代反应主要通过化学方法, 但对于 1-偶氮基噻咯, 经光照或加热等物理方式也能发生官能团转换。如 1-甲基-2, 3, 4, 5-四苯基-二偶氮甲烷在苯溶液中经光照后可最终生成 1-亚甲基噻咯, 如图 4 所示。20 通过甲基迁移可生成含有 Si=C 的噻咯衍生物 21, 进一步醇解, 可得到 1-烷氧基噻咯^[23]。

2. 2. 2 氢化噻咯亲电取代反应

含有 Si-H 键的噻咯是一种稳定的氢化碳硅烷。众所周知, 氢化碳硅烷中的氢原子可以被其它原子取

代, 得到带有各种官能团的有机硅化合物^[24]。同样, 氢化噻咯中与硅直接相连的氢原子也能被其它原子所取代, 生成 1-官能化噻咯。1, 3, 4-三甲基氢化噻咯与 Et₂NLi 反应, 产物经减压蒸馏可以得到稳定的 1-氨基噻咯; 与 Ph₃CBF₄ 在二氯甲烷中反应可得氟化产物 1-氟噻咯; 与 Bu₃SnOMe 反应可得 1-甲氧基噻咯, 产率可达 80%; 与 Bu₃SnOPrⁱ 反应可得 1-异丙氧基噻咯, 但反应速度稍慢, 且另有部分反式异构体生成(图 5)。人们尝试通过氢化噻咯取代反应合成 1-氟-1, 3, 4-三

甲基噻咯, 但没有成功, 这是因为 1-氯-1, 3, 4-三甲基噻咯是一种热力学不稳定化合物, 分离提纯过程中极易分解^[25]。

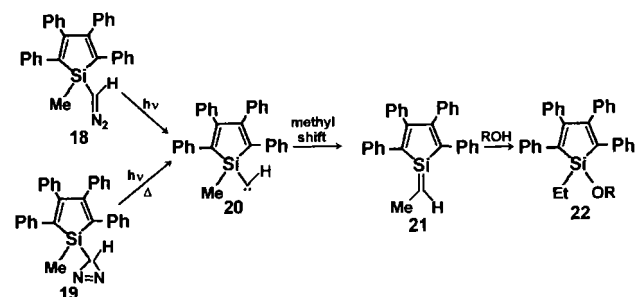


图4 物理条件下合成的官能化噻咯

Fig 4 Functionalized siloles synthesized under physical conditions

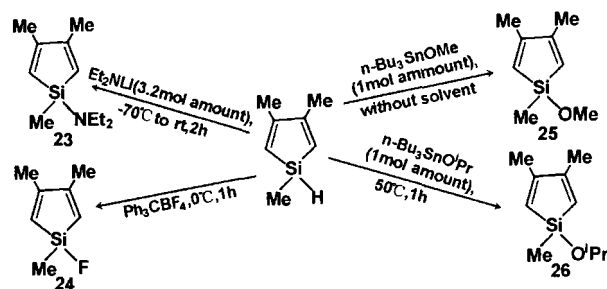


图5 氢化噻咯亲电取代合成的官能化噻咯

Fig 5 Functionalized siloles synthesized by the electrophilic substitution of hydrosiloles

2.3 炔基硅烷的 1, 1-有机硼化反应法

二炔基硅烷的 1, 1-有机硼化反应也可制得噻咯衍生物 27 (图 6), 但需要使用远远过量的有机硼作为反应物和溶剂(主要是三乙基硼和三甲基硼), 且反应至少要在 100 °C 下加热数天才能进行^[26]。显然, 这一苛刻的反应条件对设备的耐热性和生成物的热稳定性有较高要求, 因此适用范围受到一定限制。

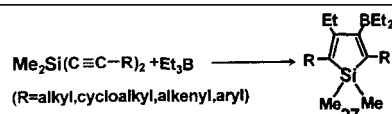


图6 二炔基硅烷的 1, 1-有机硼化反应

Fig 6 1, 1-Organoboration of diethynyldimethylsilane

反应之所以难以进行, 是因为 $\equiv\text{C}-\text{Si}$ 键的极性很小, 通常条件下难以断裂, 而 $\equiv\text{C}-\text{Si}$ 键的断裂是反应的首要步骤。与之相比, 第 1 主族长周期元素的有机硼化反应要容易得多, 如表 1 所示。

表1 第 1 主族元素有机硼化反应活性表

Table 1 The reacting activity of organoboration of the main group elements

element	Reaction starts at (°C)	solvent	Conversion (after 0.5h)
Si	> + 95	Et ₃ B	< 5%
Ge	+ 25	hexane	50%
Sn	- 40	hexane	100%
Pb	- 90	hexane	100%

Wrackmeyer 从表中数据得到启发, 开辟了一条通过有机硼化反应制备官能化噻咯的新路径^[27, 28]: 先将二甲基二炔基硅烷锡化, 得到的锡化物再与三烷基硼反应, 室温下即可得到纯净的烷基硼化噻咯。反应机理如下: 在三烷基硼的进攻下, 28 分子中的一个 $\equiv\text{C}-\text{Sn}$ 键断裂, 碳原子与硼原子结合, 生成一个类似烷基硼的中间体 29。29 的锡阳离子基在亲电试剂进攻下离去, 同时三烷基硼的一个烷基从硼原子迁移到碳原子上, 生成顺式和反式两种烯。这两种烯之间的转化为可逆反应。由于反式异构体 31 能够发生分子内硼化反应, 得到最终关环产物烷基硼化噻咯, 使得平衡持续地向 31 的方向移动。实验证明, 关环反应速度最快, 生成的烷基硼化噻咯是一种黄色油状的空气敏感性液体 (图 7)。

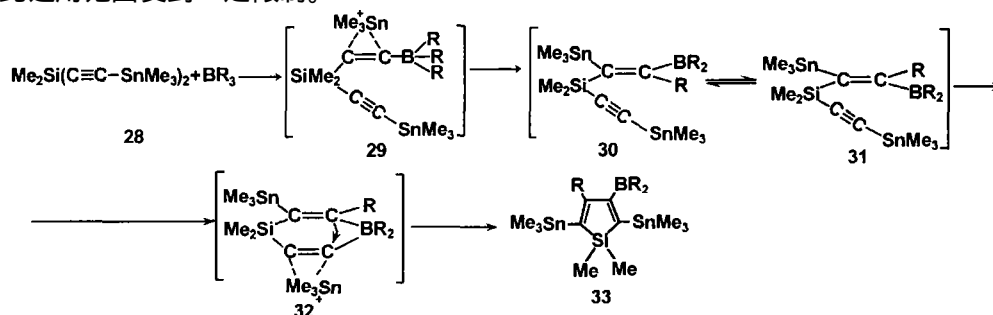


图7 二甲基二乙炔基硅烷锡化物的 1, 1-有机硼化反应机理

Fig 7 Mechanism of 1, 1-organoboration of stannylated diethynyldimethylsilane

由于上述反应生成物中 $\text{Sn}-\text{C}=\text{C}$ 键和 $\text{B}-\text{C}=\text{C}$ 键具有极高的反应活性, 因此, 通过官能团转换, 可以合成一系列官能化噻咯。实际上, 该反应也适用于其它乙炔基硅烷。另外, 三烷基硼与锗、镓、硼、砷、磷、锡等元素的炔化物反应, 也可生成其它杂环化合物^[29]。

2.4 路易斯酸催化炔分子内氢化硅烷化反应法

路易斯酸是现代有机合成的常用催化剂。除过渡

金属以外, 硼、铝、锡等缺电子主族元素均可用作路易斯酸^[30, 31]。路易斯酸催化炔分子内氢化硅烷化反应可以合成传统方法很难得到的硅杂环化合物^[32]。根据关环方式和 $\text{Si}-\text{H}$ 键加成方式的不同, 通常生成如图 8 所示的 3 种类型的硅环: 内向反式 (endo-trans) 生成 A 环; 外向反式 (exo-trans) 生成 B 环; 外向顺式 (exo-cis) 方式生成 C 环。

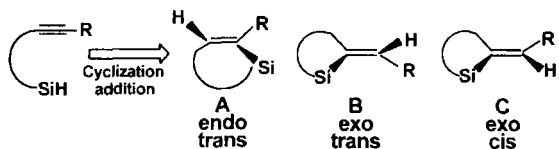


图 8 路易斯酸催化炔分子内氢化硅烷化反应生成的 3 种硅环

Fig 8 Three types of silacycles produce by the Lewis acid-catalyzed intramolecular hydrosilylation of alkynes

Sudo 等^[33]用 AlCl_3 催化不活泼炔的分子内氢化硅烷化反应时, 惊喜地发现 1-二甲基硅基-2-三甲基硅基乙炔基苯反应后生成了苯并官能化噻咯, 产率为 36%。该反应采取内向-反式方式进行, 产物结构为 A 型。反应的机理是 AlCl_3 先与 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键中的一个 π 键配位, 然后二甲基硅基中的氢原子从 AlCl_3 的背面进攻与苯环相连的 sp 碳原子, 加成生成烯。C—C 单键旋转使得与苯环直接相连的硅原子及其上取代基靠近铝原子, 并与刚性的乙烯基部分交联, 脱去 AlCl_3 , 形成噻咯环。

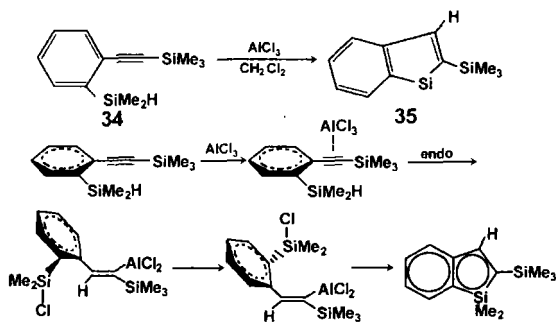


图 9 AlCl_3 催化三甲基硅基乙炔基苯分子内氢化硅烷化反应及其机理

Fig 9 Reaction and mechanism of AlCl_3 -catalyzed intramolecular hydrosilylation of ortho-alkynyl-substituted phenylsilane

Sudo 等还指出, 选用特定的炔, 不仅能合成其它噻咯衍生物, 而且适用于含有烯基硅骨架的 5-8 元中等大小硅杂环化合物的合成。

3 结 语

合成官能化的噻咯是研究妙趣横生的噻咯及其衍生物的重要组成部分。本文提及的各种合成方法中, 1,4-二锂丁二烯衍生物与氯硅烷交联反应法主要用于 1-单官能化噻咯和 1,1-二官能化噻咯的合成; 有机硼化反应法和路易斯酸催化炔分子内氢化硅烷化反应法应用范围相对较窄, 多用于合成具有特殊结构的噻咯衍生物; 而各种方法合成的官能化噻咯, 绝大部分都能通过官能团转换, 生成含有其它官能团的噻咯衍生物。但目前, 多数方法还存在着一定的局限性。因此, 新的、普适的官能化噻咯合成方法仍有待于进一步的探索和研究。

参考文献:

- [1] Chen J, Xie Z, Lam J W Y, et al. [J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 1108-1117.
- [2] Sadimenko A P. [J]. *Adv Heterocycl Chem*, 2001, 79: 115-197.
- [3] Kim B, Woo H. [J]. *Organometallics*, 2002, 21: 2796-2798.
- [4] Murata H, Kafafi Z H, Uchida M. [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 189-191.
- [5] Murata H, Malliaras G G, Uchida M, et al. [J]. *Chem Phys Lett*, 2001, 339: 161-166.
- [6] Liu M S, Luo J, Jen A K-Y. [J]. *Chem Mater*, 2003, 15: 3496-3500.
- [7] Ohshita J, Kai H, Takata A, et al. [J]. *Organometallics*, 2001, 20: 4800-4805.
- [8] Uchida M, Izumizawa T, Nakano T, et al. [J]. *Chem Mater*, 2001, 13: 2680-2683.
- [9] Chen H Y, Lam W Y, Luo J D, et al. [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(4): 574-576.
- [10] Palilis L C, Makinen A J, Uchida M, et al. [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(14): 2209-2211.
- [11] Yamaguchi S, Jin R Z, Tamao K. [J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 2937-2938.
- [12] 朱林晖, 夏海平, 丁马太. [J]. *功能材料*, 2005, 36(2): 169-172.
- [13] Curtis M D. [J]. *J Am Chem Soc*, 1969, 91: 6011-6018.
- [14] Carre F, Colomer E, Joyce Y, et al. [J]. *Organometallics*, 1986, 5: 910-917.
- [15] Tang B Z, Zhan X, Yu G, et al. [J]. *J Mater Chem*, 2001, 11: 2974-2978.
- [16] Ferman J, Kakareka J, Klooster W T, et al. [J]. *Inorg Chem*, 1999, 38: 2464-2472.
- [17] Chen J W, Law C C W, Lam J W Y, et al. [J]. *Chem Mater*, 2003, 15: 1535-1546.
- [18] Losehand U, Mitzel N W. [J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2000: 1049-1052.
- [19] Touloukhonova I, Zhao R P, Kozee M, et al. [J]. *Main Group Metal Chemistry*, 2001, 24(10): 737-744.
- [20] Yamaguchi S, Jin R Z, Tamao K. [J]. *Organometallics*, 1997, 16: 2230-2232.
- [21] Yamaguchi S, Jin R Z, Ohno S, et al. [J]. *Organometallics*, 1998, 17: 5133-5138.
- [22] Yamaguchi S, Tamao K. [J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1998, (22): 3693-3702.
- [23] Ando W, Tanikawa H, Sekiguchi A. [J]. *Tetrahedron Letters*, 1983, 24: 4245-4248.
- [24] Calas R. *Nouveau Traite de Chimie Minerale* [M]. Paris: Masson, 1965.
- [25] Beteille J P, Laporterie A, Dubac J. [J]. *Organometallics*, 1989, 8: 1799-1802.
- [26] Wrackmeyer. [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1995, 145: 125-156.

(下转第 331 页)

- sitions Processes [P]. USA: 4513115, 1985-04-23.
- [7] Beers D M. Low Modulus One-component RTV Compositions and Processes [P]. USA: 4539367, 1985-09-03.
- [8] Ikeno M. Grafting Silicone Composition [P]. USA: 5571853, 1996-11-05.
- [9] Okami. Curable Silicone Rubber Compositions and Products of Curing Thereof [P]. USA: 5216104, 1993-06-01
- [10] Hatanaka H. Room-temperature curable Silicone Elastomer Composition [P]. USA: 5705587, 1998-01-06
- [11] Brady S A. Silicone Elastomer Composition Containing Amidosilane and Aminosilane [P]. USA: 3766128, 1973-10-16.
- [12] Klosowski J M. Low Modulus Room Temperature Vulcanizable Silicone Elastomer with Improved Slump Characteristics [P]. USA: 3996184, 1976-10-07.
- [13] Ashby. Composition for Promoting Adhesion of Curable Silicone to Substrates [P]. USA: 4460739, 1984-07-17.
- [14] Hori. Room Temperature-curing Silicone Elastomer Composition [P]. USA: 5514765, 1996-05-07.
- [15] Yang Wei-Yeh. Polysiloxane having a Copolymer Dispersed Therein and Sealants Containing the Same [P]. USA: 6403711 B1, 2002-06-11.
- [16] Knepper J A. Room Temperature Vulcanizable Silicone Compositions Employing Phenyl Substituted Tris-functional Ketoxime Silanes [P]. USA: 5534588, 1996-07-17.
- [17] Surprenant. Composition for Promoting Adhesion of Curable Silicones to Substrates [P]. USA: 4525400, 1985-06-01.
- [18] Surprenant. Composition for Promoting Adhesion of Curable Silicones to Substrates [P]. USA: 4461867, 1984-07-17.
- [19] Hahn. Flowable, Room Temperature Vulcanizable Silicone Composition [P]. USA: 4360631, 1982-11-23.
- [20] Beers. Curable Compositions and Process [P]. USA: 4100129, 1978-07-11.
- [21] Miyama. Moisture-Curable One-package Sealant Compositions [P]. JP: 62-84174, 1982-03-21.
- [22] Beers. Extreme-low-modulus RTV Compositions [P]. WO: 2895, 1981.
- [23] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

The process in study of organosilicone sealants with low modulus and high elongation

LIU Xin-jie, HU Hong-guo, CHEN Chun-rong, LIN Wei-wei, ZHENG Qiang

(Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The organosilicone sealants with low modulus, high elongation have become increasingly important due to its desirable properties for modern construction technology. In present paper, several optional approaches including fillers treatment, plasticizer selection, chain-extending and cross-linking control, which can all be utilized to obtain low modulus, high elongation organosilicone sealants, were reviewed with 24 references. The forthcoming developments and concerns were proposed.

Key words: low modulus; high elongation organosilicon sealants; silicone; room temperature vulcanized

(上接第 328 页)

- [27] Wrackmeyer B. [J]. J Chem Soc Chem Commun, 1986, 397-399.
- [28] Wrackmeyer B, Kehr G, Su J. [J]. Chem Ber, 1993, 126: 2221.
- [29] Wrackmeyer B, Milius W, Klimkina E V, et al. [J]. Chem Eur J, 2001, 7(4): 775-782.
- [30] Yamamoto H. Lewis Acid Reagents [M]. New York: Oxford University Press, 1999.
- [31] Hoshi T, Nakamura T, Suzuki T, et al. [J]. Organometallics, 2000, 19: 3170-3178.
- [32] Hermanns J, Schmidt B. [J]. J Chem Soc Perkin Trans 1, 1999, 999(2): 81-102.
- [33] Sudo T, Asao N, Yamamoto Y. [J]. J Org Chem, 2000, 65: 8919-8923.

Study on synthetic methods of functionalized siloles coupling, substitution, organoboration and hydrosilylation

ZHU Lin-hui¹, XIA Hui-ping¹, DING Maitai^{1,2}

(1. Department of Material Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Department of Chemistry and Material Technology, Longyan College, Longyan 364000, China)

Abstract: Functionalized siloles was an important group of silole derivatives. They not only play an important role in organometallic synthesis, but also were the main constituents for the construction of π -conjugated compounds. Several important methods to prepare functionalized siloles were introduced in this review. The properties and application scopes of each methods were also discussed.

Key words: silole; functional group; synthetic methods