

---

# 中性曙红Y光催化：流动化学打造专属硅烷

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/22305.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

**中性曙红Y光催化：流动化学打造专属硅烷。** 硅烷作为一类重要的有机分子，被广泛应用于生活和科技的各个领域，从涂料、粘合剂、凝胶、橡胶等材料到农药和药物的研发都有它的身影。近期，新加坡国立大学的吴杰课题组研发了一种使用基于光照中性曙红Y的直接氢原子转移的新方法来实现选择性逐步多氢硅烷的官能化，2023年3月9日，相关成果以Stepwise on-demand functionalization of multihydrosilanes enabled by a hydrogen-atom-transfer photocatalyst based on eosin Y为题，发表在Nature Chemistry期刊上，论文的第一作者是范璇子和张目亮。

有机硅化合物通常可以由各种硅亲电子试剂如硅氯化合物，或亲核试剂如硅硼试剂合成。然而，多氯硅烷的可控官能化通常存在着很多问题，比如反应往往不会仅停止在单取代，并且原料对于水十分敏感难以保存；硅硼试剂往往只能制备单一官能团化的产品。稳定易保存的氢硅烷是一类理想的含硅化合物的合成结构单元，可以直接高效地引入各类硅烷化合物。在过去的几十年里，过渡金属催化的Si-H键官能团化的研究已经日趋成熟，比较高效的催化剂有铜、铈、铑等，再配合使用配体，可以实现硅烷的官能团化。然而，成本低廉、无重金属残留、废弃物少、易于规模化且符合绿色化学的硅烷化合物(例如芳基硅、硅氯、醇、硅醚、硅炔化合物)的合成方案鲜有报道。当前有限的硅烷转化策略仍是制约硅烷应用的最大瓶颈，是合成化学的研究热点之一。

氢硅烷通常比较活泼，具有高反应性并且在活化过程中可能会引发一系列的副反应，所以合成高功能性的有机硅化合物的难点问题就是如何可控且选择性地活化氢硅烷(图1)，特别是杂原子取代的硅试剂合成。当前基于自由基策略Si-H活化已开发的反应类型很少，需要额外氧化剂，合成应用十分有限。而基于单电子转移(SET)的硅烷活化受限于光催化剂的氧化还原电位，从而限制了底物范围。活化氢硅烷目前最可行的方法之一就是在光催化条件下通过氢原子转移(HAT)的方式，从氢硅烷攫取氢原子产生硅基自由基。该途径在原子经济性和简化合成步骤方面都具有明显的优势；然而，事实证明在存在活性C-H键的情况下实现Si-H键的选择性活化并实现氢硅烷的多样性功能化仍然是一项艰巨的挑战。

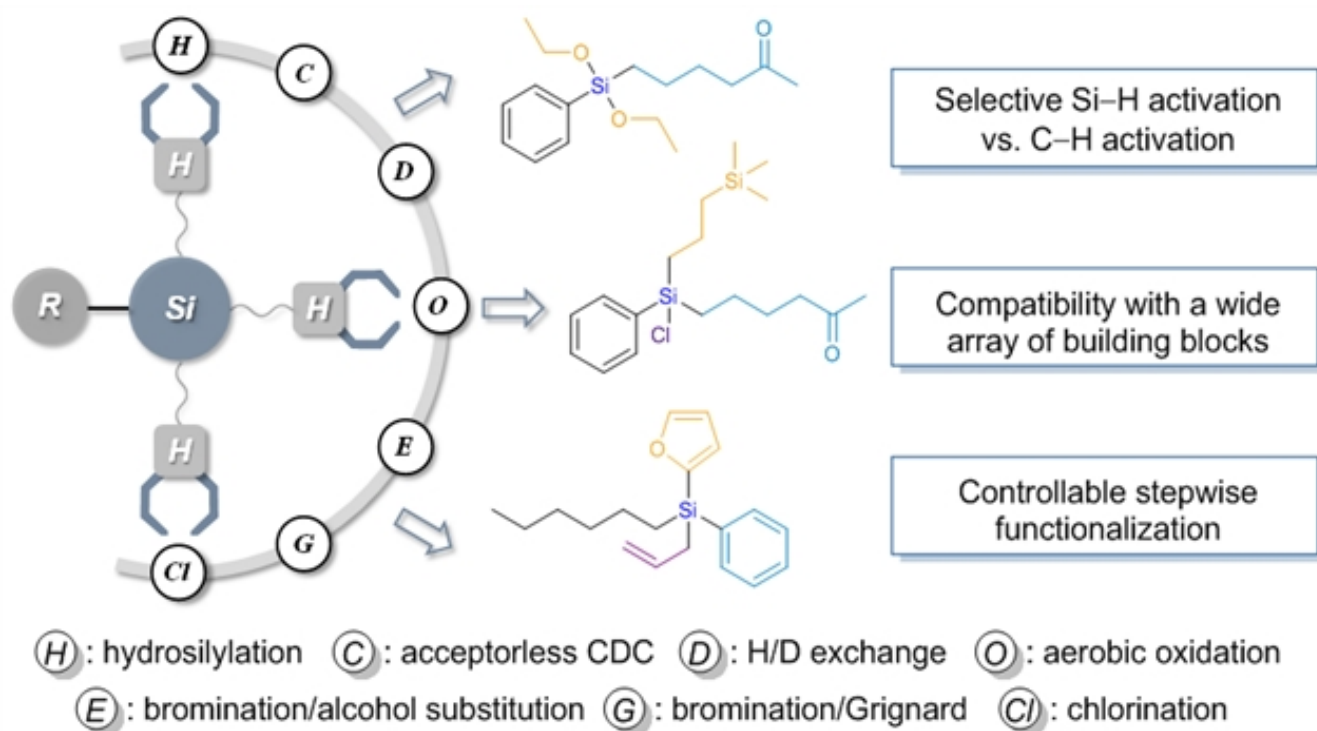


图1：按需逐步官能化多氢化硅烷

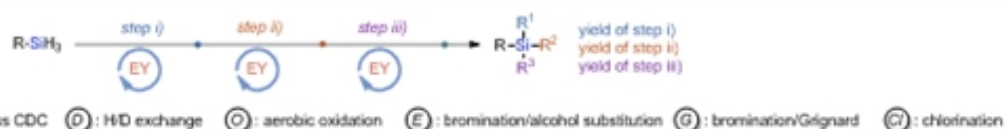
吴杰课题组基于在中性曙红Y光催化直接氢原子转移的C-H键活化的经验，尝试实现氢硅烷的官能团化。通过直接的HAT过程生成硅基自由基，来实现不依赖于氧化还原电势的Si-H活化。中性曙红Y吸收一个蓝光光子( $\sim 63$  kcal/mol)后，可以攫取大约含有90 kcal/mol 的键能C-H键，产生相应的自由基。并且中性曙红Y是广泛存在的廉价有机小分子，吸收可见光，因此它可作为一种理想的Si-H键活化的HAT光催化剂，氢原子转移光催化可以直接从氢硅烷中攫取氢原子生成硅基自由基，省略了氧化还原的步骤，拓宽了适用底物范围。

在文章中，作者报道了中性曙红Y活化Si-H键的多样性官能化，展现了在Si-H活化和C-H活化之间的单一选择性，以及多氢硅烷的单官能化的逐步选择性。他们首先展示了八种不同类型的新转化(图 2)，例如各种烯烃和炔烃的氢烷化、与苯乙烯和(杂)芳烃的交叉脱氢偶联(CDC)、烯丙基化、氧化、氘代和串联的溴化取代反应等。曙红Y催化剂在这些转化中起着多重作用，包括生成硅基自由基中间体和促进逆向HAT或光氧化还原介导的脱氢过程。此外，作者还详细研究了催化剂循环涉及的可能的反应机理，设计了一系列的机理实验去验证，包括自由基捕获实验、循环伏安法测量、通过气相色谱质谱(GC-MS)分析确定氢原子来源、动力学同位素效应(KIE)研究和瞬态吸收光谱测量等。

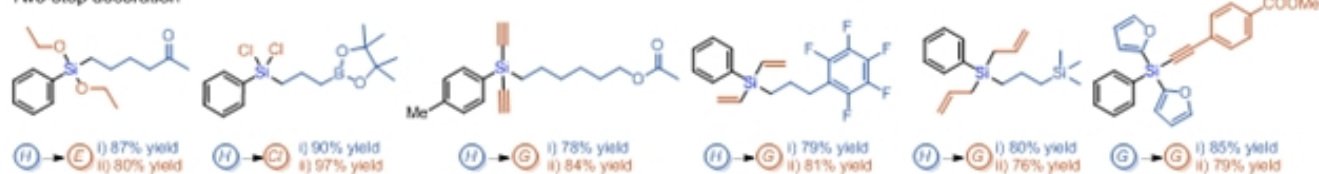
---

图 2：Si-H键的多样性官能化

然后，作者设计了简易的微流反应器，利用其出色的混合效率和精确的停留时间控制的特点，实现了二氢硅烷和三氢硅烷的选择性单功能或双功能化。该反应器可以直接实现10 g规模的生产。值得注意的是，该反应在传统的烧瓶反应器中无法实现高选择性。作者进一步开发了多氢硅烷的逐步修饰，以精确控制不同官能团的逐步定位，以可控和按需的方式简便高效地获得了一系列以前难以制备的四个不同取代基的有机硅化合物(图3)。最后，作者还展示了所制备的硅产品的一系列转化应用，例如交叉偶联、闭环复分解、环化反应以及基于含硅单元的各种类型的聚合。



#### Two-step decoration



#### Three-step decoration

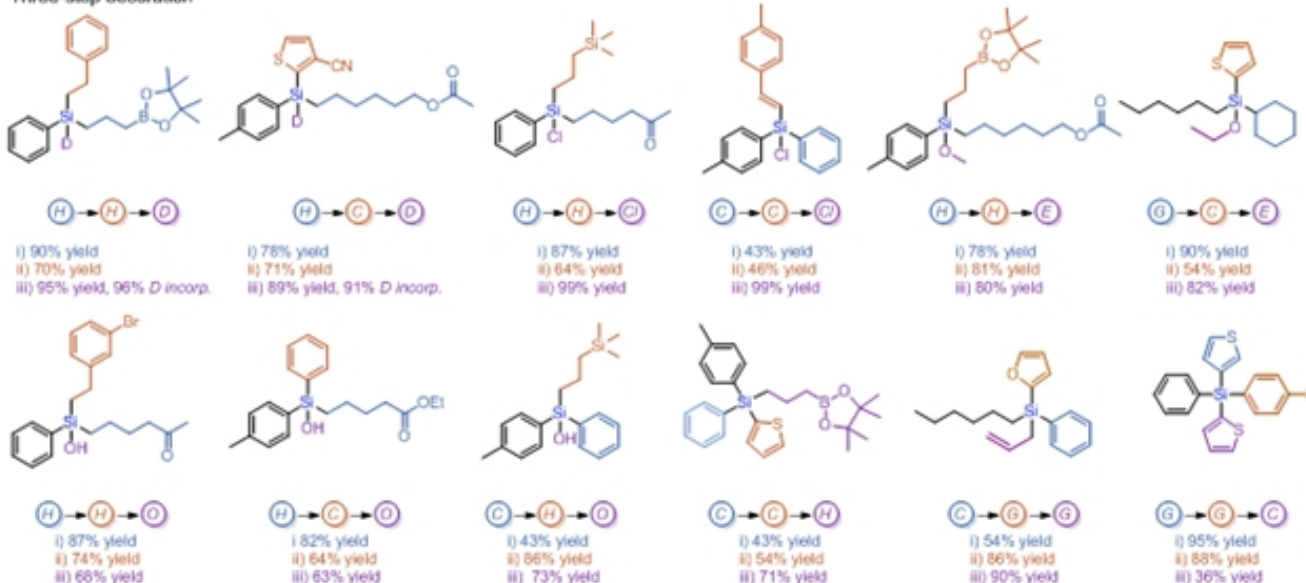


图3：通过逐步修饰三氢硅烷合成所需有机硅试剂

## 总结

在这项研究中，作者提出了一种使用基于中性曙红Y的直接氢原子转移策略，对多氢硅烷进行选择性和可控逐步官能化的新方法，在硅化学领域实现了显著突破。中性曙红Y被证明非常适用Si-H活化，并且能够在众多活泼C-H键存在的化合物中高效选择性地活化Si-H键。活化后的硅自由基可与一系列大宗化学原料反应得到官能化的高附加值硅烷化合物。流动化学的引入保证了多氢硅烷高选择性的逐步活化。这种方案为各种官能团选择性引入合成丰富多样的硅烷产品提供了一种简易普适且绿色环保的新途径，有望在科研和工业领域得到广泛应用。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41557-023-01155-8>

作者：吴杰等 来源：《自然—化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

---

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://iikx.com)转发