钴配合物催化硅氢加成反应研究进展

代自男 余泽浩 白 赢* 厉嘉云 彭家建*

(杭州师范大学有机硅化学及材料技术教育部重点实验室 杭州 311121)

摘要 钴元素含量丰富,相较于贵金属而言具有价格低和毒性低的优点,已被应用于众多催化反应中,表现出良好的催化性能,是近年来有机金属催化领域重要的研究热点之一.总结了钴催化剂应用于烯烃、炔烃和羰基化合物等不饱和化合物硅氢加成反应的研究进展,分析了钴配合物在催化反应过程中存在的不足和原因,并对其作为催化剂的应用前景进行了展望.

关键词 钴配合物; 催化; 硅氢加成

Progress in Catalysis of Hydrosilylation by Cobalt Complexes

Dai, Zinan Yu, Zehao Bai, Ying* Li, Jiayun Peng, Jiajian*

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

Abstract Cobalt is abundant in the earth and has advantages of low cost and low toxicity. Cobalt complexes have been widely applied as catalysts in numerous catalytic organic reactions, in which the complexes show excellent catalytic performance and have been recognized as a very important research field. The recent progress in the application of cobalt complexes in the catalytic hydrosilylation of alkenes, alkynes, carbonyl compounds and other unsaturated double bond is summarized. Furthermore, the deficiencies of the catalysts have been discussed. At last, the future development and prospects of these complexes as catalysts are also proposed.

Keywords cobalt complex; catalysis; hydrosilylation

硅氢加成反应是不饱和键(如 $C=C$ 键或 $C=O$ 键)中插入 $Si-H$ 键形成 $C-Si$ 键化合物的反应,是合成有机硅化合物非常重要的反应之一^[1~3].早期使用的硅氢加成催化剂主要是贵金属催化剂,如铂^[4,5]、铑^[6~8]、钯和铱^[9]等,应用最广泛的是 Speier 催化剂^[4]和 Karstedt 催化剂^[5].但由于其价格昂贵且大多数情况下不可回收等缺点,人们逐渐把研究方向转为对非贵金属如 Fe、Co、Ni 和 Mn^[10]等金属催化剂的研究.根据软硬酸碱理论,钴的电负性较小,比铁更易形成低价格络合物,比镍更易形成高价格络合物^[12].钴外层电子排布为 $3d^7 4s^2$,常见化合价为+2 和+3,容易与有机化合物配位.自从 Chalk 和 Harrod 等^[11]首次报道了 $Co_2(CO)_8$ 催化烯烃的硅氢加成反应以来,钴配合物用于该反应的研究引起了越来越多科研工作者的关注和重视.已有文献对钴配合物催化硅氢加成反应进展进行了总结,邓亮课题组^[12]总结了

从 20 世纪 60 年代到 2016 年钴配合物催化烯烃和炔烃硅氢加成反应的进展,并且提出了该领域未解决的问题及其可能的解决方案.黄正^[13]和 Chirik 课题组^[14]在邓亮课题组综述的基础上对新发展的钴配合物催化烯烃硅氢加成反应进展进行了补充,并且提出了该领域尚存的挑战和机遇.陆展课题组总结了 2017 年以前的钴配合物催化功能化烯烃和炔烃以及二烯、丙二烯、炔烃等硅氢加成反应的研究进展^[15],还对钴不对称催化官能化烯烃硅氢加成反应做了相应的总结^[16].Pawluc 课题组^[17]对钴催化末端烯烃硅氢加成反应进行总结.到目前为止,没有相应的综述同时对钴催化剂催化烯烃、炔烃、醛酮等不饱和化合物硅氢加成反应做过全面的总结,最近两年又报道了大量钴催化硅氢加成反应的研究工作.本文较全面地介绍了钴催化剂在硅氢加成反应的应用,特别是近五年不同新型钴配合物催化剂用于催化烯烃、

* Corresponding authors. E-mail: baiying0912@163.com; jipeng@hznu.edu.cn

Received October 11, 2019; revised December 6, 2019; published online January 3, 2020.

Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. LY18B020012).

浙江省自然科学基金(No. LY18B020012)资助项目.

炔烃、醛酮等不饱和化合物硅氢加成反应的研究进展, 涉及马氏加成与反马氏加成反应, 还对一些副反应如脱氢反应也进行比较和总结。

1 钴配合物催化烯烃硅氢加成反应

1965 年, Chalk 和 Harrod 等^[11]首次报道了钴催化烯烃硅氢加成反应. 发现零价钴配合物 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 是催化末端烯烃与硅烷硅氢加成的有效催化剂(Eq. 1). 反应能在较温和的条件($0 \sim 60^\circ\text{C}$)下进行, 且没有脱氢产物和加氢产物等副产物生成, 但产物中有异构化的不活泼内烯烃生成. 因此反应需要加入过量的烯烃, 这是 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 催化烯烃硅氢加成反应的一个缺点. 后来, Kalinin 等^[18]考察了 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 催化硅氢加成反应的底物适应性. 发现苯乙烯、烯丙基二(三乙氧基甲硅烷基)胺和乙烯基邻碳硼烷与 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 进行硅氢加成反应有良好的加成产物产率.

Brookhart 和 Grant^[19]报道了 1 mol% 的五甲基环戊二烯基钴(III)烷基络合物催化 1-己烯与 HSiEt_3 硅氢加成反应(Eq. 2), 得到反马氏加成产物, 分离产率为 75%.

2013 年邓亮课题组^[20]通过对钴进行连续 C—H 活化和硅烷功能化路线合成了一系列给电子硅基功能的 N-杂环卡宾钴配合物 **1** (Eq. 3), 其中 **1a** 催化 1-辛烯与 PhSiH_3 反应生成反马氏加成产物的产率为 70%, 仅有少量马氏加成产物和加氢产物生成.

该课题组^[21]又合成了含不同取代基的硅基酰胺钴配合物 $[\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ 及其 NHC 卡宾配合物 **2** $[(\text{NHC})\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$, 是烯烃硅氢加成的有效催化剂(Eq. 4). **2a** (5 mol%) 作催化剂, 辛烯与 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 硅氢加成反应 0.5 和 24 h 分别以 26% 和 79% 的产率得到线性辛基三乙氧基硅烷. 研究表明, 反应初期会产生烯烃异构体和脱氢副产物, 反应后期这些副产物完全转化为 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OEt})_3$ 和正辛烷. 这一结果表明 **2a** 不仅能催化烯烃硅氢加成, 而且对烯烃异构化和氢化也有很好的催化效果. **2b** 和 **2c** 的催化性能与 **2a** 相似, 催化反应 24 和 36 h 分别得到 68% 和 76% 的产率. **2d**-NHC 配合物的空间体积更小, 硅氢加成产物 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OEt})_3$ 的产率提升至 86%. 0.1 mol% 配合物 **2e** 可以有效地催化单取代脂族烯烃与 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 硅氢加成反应, 在 0.5 h 内几乎完全转化, 具有良好的反马氏加成产物选择性. 烯烃结构对催化体系性能影响较大, 4-乙烯基-环己烯硅氢加成反应仅发生在乙烯基上, 与叔丁基取代烯烃硅氢加成产物产率较低(42%). 与 1-辛烯相比, 催化降冰片烯反应需在 60°C 条件下才能得到较高产率(87%), 而辛烯与三乙基硅烷不发生反应.

不同类型的 N-杂环卡宾钴配合物可以催化烯烃硅氢加成反应(Eq. 5)^[22]. 以甲苯作溶剂, **3a** 催化苯乙烯硅氢加成得到反马氏硅氢加成产物, 分离产率为 92%; 双 NHC 钴络合物 **3b** 和 **3c** 作为催化剂时, 硅氢加成反应产物产率分别为 66% 和 58%; 5 mol% **3b** 催化反应马氏加成产物产率可达到 93%; 相同反应条件下, **3d** 与 **3b** 催化性能相似. 具有三咪唑环的 NHC 卡宾钴络合物 **3f** 和 **3e** 作为催化剂分别得到反马氏加成产物(23% 和 15%)、加氢产物(44% 和 48%)和脱氢偶联产物(30% 和 22%)的混合物. 四咪唑环 NHC 卡宾配位的配合物 **3i** 和 **3h** 作为催化剂得到的产物也为混合物, 但 **3g** 催化该反应, 几乎只得到加氢产物. 当 **3g** 用量提高到 5 mol%, 减少反应时

间, 加氢产物产率与选择性都会明显提高.

2015 年, Holland 课题组^[23]合成了 β -二酮亚胺-钴(I)-芳烃配合物应用于 PhSiH_3 和 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 与烯烃硅氢加成反应(Eq. 6). 含有 *N*-均三甲苯基取代的催化剂 **4** 活性最高. 可有效催化含硅烷、甲硅烷基醚、卤化物、芳烃、酯、叔胺和酰胺取代基的烯烃硅氢加成反应, 都具有高的选择性, 产率为 67%~94%.

双卡宾钴配合物 **5** 可在室温条件下催化辛烯与 Me_2PhSiH , Ph_2SiH_2 和 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ 的硅氢加成反应(Scheme 1), 均可得到 82%~94%产率^[24]. 催化 MD'M (1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷)可得到 41%的加成产率; 催化 Et_3SiH 反应转化率较低, 反应 21 h 后加成产物分离

产率仅为 35%; 催化 Ph_3SiH 反应 1 h 后基本无产物生成. 相同条件下, 可催化 Me_2PhSiH 和 MD'M 与带有官能团的末端烯烃硅氢加成反应. 催化含多个烯键的底物时, 小位阻的双键会选择性地发生加成反应. 含有酮、腈和胺等基团的烯烃均能高收率地反应, 生成相应加成产物, 但环己烯和 1,1-二取代烯烃(如柠檬烯)无硅氢加成产物生成.

图式 1 双卡宾钴配合物催化烯烃硅氢加成反应

Scheme 1 Hydrosilylation of olefins catalyzed by bis(carbene) cobalt(I)-dinitrogen complex

Pawluć 课题组^[25]利用 1-甲基-2-咪唑甲醛与 2-(1-甲基胍基)吡啶缩合形成的三齿 Schiff 碱配体, 与 CoCl_2 配位得到的配合物 **6** 催化烯烃硅氢加成反应(Eq. 7). 苯基硅烷仅生成加氢产物; Et_3SiH 作为底物时不发生反应; 乙烯基硅烷与苯基硅烷进行硅氢加成反应, 转化率为 41%~99%, 但主要为加氢产物; 1-己烯或 1-辛烯等直链烯烃与硅烷反应, 没有检测到加成产物, 烯烃仅发生异构化反应; 环己烯与苯基硅烷硅氢加成反应会生成脱氢产物.

2,6-二(芳基氨基)吡啶(PDI)配体 **7a**~**7d** 与 CoCl_2 形成的配合物, 可在 NaBHET_3 的存在下催化烯烃与硅烷

硅氢加成反应^[26]. **7a** 与 CoCl_2 的配合物催化效果最好, 催化 4-甲基-苯乙烯与 $(\text{EtO})_2\text{MeSiH}$, PhSiH_3 , Et_2SiH_2 和 PhMeSiH_2 的加成反应, 反马氏加成产物分离产率在 78% 以上; Ph_2SiH_2 为底物仅得到 50% 产率; 以 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$, $(\text{TMSO})_2\text{MeSiH}$ 为底物产率更低; Ph_3SiH , EtSiH_3 , Cl_3SiH 作为底物则没有加成产物生成. 催化 1,3-二烯和 1,4-二烯分别与 PhSiH_3 , Ph_2SiH_2 和 PhMeSiH_2 发生硅氢加成反应^[27], 可高选择性地得到单加成反马氏产物, 不受另一双键的影响. 当反应底物为芳环共轭的二烯时, 形成马氏和反马氏加成产物. 催化含芳基取代基烯烃与苯基硅烷反应的加成产率为 86%~97%, 催化醚基烯烃硅氢加成反应, 产率 89%~92%.

具有高自旋性的吡啶二亚胺双(羧酸盐)钴络合物可用于催化 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 与 1-辛烯硅氢加成反应(Eq. 8)^[28]. 1 mol% 钴催化剂, 23 °C 下反应 1 h, 除配合物 **8b** 外, 其他配合物催化该反应的转化率均在 98% 以上, 分离产率超过 95%, 配合物 **8e** 的催化性能最佳, 烯烃转化率与加成产物选择性均在 98% 以上. 催化剂具有良好的底物适应性, 含酰胺、叔胺和仲胺基团的烯烃与 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 在 0.25 mol% 催化剂作用下均可获得 74% 以上的产率. 与苯乙

烯加成反应可得到 98% 的分离产率; 该配合物还适用于催化含溴烯烃和长链烯烃的硅氢加成反应; 对含氧官能团如酯、醚、环氧化物和酮等不饱和化合物的硅氢加成反应同样适用. 值得注意的是, 催化烯丙基缩水甘油醚

与 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 硅氢加成反应具有较高的选择性, 未发现环氧化物开环副反应, 性能优于铂催化剂, 在工业上具有很高的实用价值. 该产物已被广泛应用于表面涂料, 也应用于玻璃纤维行业使用的填缝剂, 其产品优于含胺基和巯基的产品, 因为胺基和巯基会导致变色和产生有气味的蒸汽, 而铂催化剂会导致烯烃的异构化和马氏加成产物的生成.

Ge 课题组^[29]报道了由乙酰丙酮钴和膦或氮配体 **9a**~**9d** 得到的配合物催化的烯烃硅氢加成反应. **9a** 和 **9b** 与 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 形成的催化剂在室温下催化苯乙烯与 PhSiH_3 加成仅能得到 15% 以下的转化率; 而 **9c** 与 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 形成的催化剂在室温下能得到 98% 以上的转化率, 并且具有更好的反马氏加成产物选择性. 含氮配体 **9d** 与 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 可在 50 °C 下催化苯乙烯得到 98% 以上的转化率和 69% 选择性. 同样, **9c** 与 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 形成的催化剂可在 50 °C 条件下催化苯乙烯与 Ph_2SiH_2 反应, 得到 98% 以上的转化率, 但选择性仅为 36%. 相同条件下, **9b** 仅能得到 12% 的转化率, 而 **9a** 可得到 98% 以上的转化率和 98% 的选择性. **9d** 作为配体时, 无催化活性.

利用氨基吡啶 **10a**~**10e** 和 CoBr_2 作为催化剂可以催化乙烯基五甲基二硅氧烷和二甲氧基甲基硅烷硅氢加成反应(Eq. 9)^[30]. **10a**- CoBr_2 作催化剂可得到 98% 的反马氏加成产物; **10b** 作配体时可得到反马氏加成产物、脱氢偶联产物和加氢产物的混合物(三种产物的物质的量之比为 10 : 27 : 15); **10c** 作配体没有催化活性, 含吸电子基团的 **10d** 作为配体时加成产率较低(45%), 而含给电子基团的 **10e** 作为配体时可得到 98% 的产率. **10f** 和 **10g** 作为配体时, 分别在 22 和 80 °C 温度下均能得到大于 98% 收率.

陆展课题组^[31]合成的手性噁唑啉亚氨基(OIP)钴配合物 **11a**~**11h** 可催化苯乙烯硅氢加成反应, 以马氏加成产物为主(Eq. 10). 以叔丁醇钠作为活化剂, **11a** (5 mol%) 催化苯乙烯和 PhSiH_3 加成反应产物收率为 73%, ee 值为 72%. **11c** 作催化剂时, 对映选择性增加至

98.6%; **11f** 作催化剂时得到最高的产率 90% 与区域选择性 98% *ee*, 乙醚作溶剂时催化效果最好. 使用 **11f** 催化苯基硅烷与多种烯烃(含苯基、醚基、硫醚、三氟甲基、卤化物、缩酮、酯基、酰胺、胺基、酮、硅基和自由基醇), 对芳香族烯烃而言, 对位取代基底物的硅氢加成产率较高(83%~94%), 间位取代基底物加成产率为 74%~84%, 邻位最低(62%), *ee* 值为 81%~99%.

一系列亚胺吡啶咪唑啉钴络合物可催化芳香族烯

烃的脱氢硅烷化反应得到具有高附加值的烯基硅烷, 反应具有高化学选择性、区域选择性和立体选择性的(Eq. 11)^[32]. 3 mol% 配合物 **12** 和 9 mol% NaBHET₃ 在室温下催化苯乙烯与 Ph₂SiH₂ 硅氢加成反应, 10 min 后得到烯基硅烷的产率为 77%.

黄正课题组^[33]报道了喹啉咪唑啉钴配合物 **13** 催化共轭二烯与硅烷的不对称 1,2-马氏硅氢加成反应(Eq. 12). 加成产物具有高区域选择性和对映选择性, 并能够催化多种共轭二烯, 包括具有芳基和烷基取代的单烯或 1,2-二取代二烯, 该催化剂催化呋喃环基芳香共轭二烯得到最高产率(96%), *ee* 值为 88%; 催化甲硫基芳香共轭二烯可以获得最好的产物 *ee* 值(96%), 收率为 88%.

经过实验和计算确定反应历程是按改进型 Chalk-Harrod 机理进行(Scheme 2), 传统的 Chalk-Harrod 机理是烯烃插入 Co—H 键, 必须通过加氢金属化形成的 π -烯丙基钴中间体 **C** 进行, 而改进型 Chalk-Harrod 机理是烯烃插入 Co—Si 键, 通过由 1,2-插入 1,3-二烯末端的 C=C 键变成 Co—Si 键(**F**)进行. 例如, 1,3-戊二烯与 PhSiD₃ 反应生成单一产物 CH₃CH=CHCH(SiPhD₂)CH₂D, 其中 D 和 Si 原子分别添加到 1,3-戊二烯的 C(1) 和 C(2) 位置(Scheme 2c). 该反应途径与传统的 Chalk-Harrod 机理相对立, 否则烯丙基中间体[Co]-(CH₃CH=CHCHCH₂D) (**C**)会按 1:1 的比例生成 CH₃CH=CHCH(SiPhD₂)CH₂D 与 CH₃CH(SiPhD₂)CH=CHCH₂D. 因此, 改进型 Chalk Harrod 机理加成反应速度决定步骤就是将 1,3-二烯的末端双键 1,2-插入 Co—Si 键(**E**→**F**)^[33].

(a) Chalk-Harrod mechanism

(b) Chalk-Harrod mechanism

图式 2 Chalk-Harrod 机理与改进型 Chalk-Harrod 机理
Scheme 2 Simplified Chalk-Harrod and modified Chalk-Harrod mechanisms

2 钴配合物催化炔烃硅氢加成反应

2014 年, 邓亮课题组^[34]报道了钴配合物 **14** 可催化 1-辛炔与 Ph_2SiH_2 (1.2 equiv.) 的反应, 在室温下反应 3 h 可得到 96% 的 β -(E) 加成产物 (Eq. 13). 当催化剂量降至 0.1 mol% 时, 催化反应 12 h 仍可得到 95% 的产率; 催化剂量为 0.01 mol% 时, 反应 48 h 仅得到 12% 产率. 同时, 还测试了 Ph_2SiH_2 与其他末端炔烃反应. 结果表明, 9 种末端炔烃都能高选择性地生成 β -(E) 加合物. 在苯基和烷基取代的炔烃硅氢加成中, E-乙烯基硅烷产率可以达到 88%. 具有氯、胺、烯烃和酯官能基团的炔烃也能高效地生成 E-乙烯基硅烷 (产率 70%~82%); 催化 1,6-二炔硅氢加成得到 1,2-二亚烷基环戊烷, 产率为 56%~62%.

吡啶(双噁唑啉)钴络合物 **15a** 和 **15b** 能催化 Ph_2SiH_2 与苯乙炔反应 (Eq. 14)^[35]. **15b** 具有更好的催化活性和选择性, 可得到 94% 的产率. 相同条件下, **15b** 能够催化多种末端芳基炔烃与 Ph_2SiH_2 进行硅氢加成反应, 得到具有高区域选择性的 α -乙烯基硅烷, 选择性均高于 92%. 带有给电子基团或吸电子基团的芳基炔烃作为底物时能得到较高产率. 具有邻位取代基的底物得到的产率不如对位或间位取代的同类炔烃卤素取代芳基炔烃, 对溴、对氯苯乙炔加成产物选择性高达 99%, 且未观察到脱卤产物. 催化叔胺、醚、酯和酮等官能团取代的杂化芳烃如 3-乙炔基噻吩和 3-乙炔基吡啶与 Ph_2SiH_2 反应, 产率分别为 83% 和 55%, 区域选择性分别为 97% 和 94%.

该课题组^[36]将乙酰丙酮钴与双噁唑啉基吡啶生成的催化剂 **16a**~**16f** 用于催化苯乙炔与手性二氢硅烷 $\text{Ph}(\text{Ar})-\text{SiH}_2$ ($\text{Ar}=2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) 反应 (Eq. 15). 在 25 °C 条件下反应, **16a** 催化苯乙炔硅氢加成可得到支链乙烯基硅烷, 分离产率为 97%, 选择性为 98%, 但对映选择性只有 22%. **16b** 作配体时, 加成产物产率为 82%, 选择性为 97%. 使用 **16c** 为配体时, 对映选择性有所增强, 但产率降低为 58%. 使用配体 **16d** 时, 产率更低 (< 10%). 配体 **16e** 的催化选择性最强, 可达到 99%, 同时还获得 82% ee. 甲基叔丁基醚作为溶剂催化反应效果最佳. 降低反应温度可以进一步改善对映选择性和区域选择性, 但催化反应活性降低.

陆展课题组^[37]报道了亚氨基吡啶二氯化钴配合物 **17** 催化 Ph_2SiH_2 与 1-(3-(烯丙氧基)丙-1-炔基)苯硅氢加成反应, 得到环化加成产物, 产率为 71% (Eq. 16). NaBHET_3 作为还原剂催化效果最佳, 溶剂对反应影响不

16a: R = ⁱBu, **16b:** R = ⁱPr
16c: R = ^sBu, **16d:** R = ^tBu

16e: R' = SiⁱBuPh₂
16f: R' = SiⁱBuMe₂

大. 将反应物浓度降低至 0.125 mol/L 可使加成产物产率增加至 81%. 其催化 18 种功能化炔烃的产率均在 51% 以上. 以 Me₂PhSiH 为底物, 加成产物产率降低.

在前期工作基础上, 他们^[38]又合成了一系列亚氨基吡啶类钴配合物 **18a**~**18e**, 其中噁唑啉基亚氨基吡啶类配体 **18c** 与溴化钴形成的配合物催化活性最高. 6 mol% NaBHET₃, 2 mol% 钴配合物, 以四氢呋喃(THF)为溶剂催化苯乙炔硅氢加成, 室温下反应 5 min, 加成产物产率为 90%, *ee* 值为 97%. **18c** 还能催化非端位芳香烷基炔的硅氢加成反应, 加成产率为 79%~90%. 转化速率(TOF)最高为 65520 h⁻¹.

18a: X = Cl, R¹ = Bn, R² = R³ = ⁱPr, R⁴ = H
18b: X = Cl, R¹ = Bn, R² = R³ = Me, R⁴ = H
18c: X = Cl, R¹ = Bn, R² = R⁴ = Me, R³ = H
18d: X = Br, R¹ = Bn, R² = R⁴ = Me, R³ = H
18e: X = I, R¹ = Bn, R² = R⁴ = Me, R³ = H

CoCl₂-**19a** 和 15 mol% NaBHET₃ 催化苯乙炔与 Ph₂SiH₂ 反应得到硅氢加成产物, 产率为 44%, 支链加成产物和线性加氢产物的混合产率为 37% (Eq. 17)^[39]. 当噁唑啉上的基团为异丙基时(**19b**), 硅氢加成产物和加氢产物总产率为 32%, 二者物质的量之比为 93 : 7. 使用 2,6-二甲基亚胺(**19c**)时, 选择性得到明显改善, 支链加成产物产率为 83%, *rr* 值为 99 : 1, *ee* 值为 80%. 使用

2,4,6-三甲基亚胺时(**19d**), 反应生成支链加氢产物的对映选择性增加至 88%, 未检测到乙烯基硅烷. 噁唑啉基团上具有较小的甲基配体(**19e**)时反应仅得到支链加氢产物, 产率为 91%, *ee* 值为 88%.

19a: R¹ = ⁱBu, R² = R³ = ⁱPr, R⁴ = H
19b: R¹ = ⁱPr, R² = R³ = ⁱPr, R⁴ = H
19c: R¹ = ⁱPr, R² = R³ = Me, R⁴ = H
19d: R¹ = ⁱPr, R² = R³ = R⁴ = Me
19e: R¹ = Me, R² = R³ = R⁴ = Me

具有咪唑基团的 NNN 钴配合物 **20** 催化末端炔烃与硅烷硅氢加成反应, 产物以马氏加成为主. 反应也需要加入 NaBHET₃ 作为活化剂, 该催化体系可催化支链炔烃、芳环炔烃、含卤化物、酯、酰胺、醚、含甲硅烷基醇、游离醇和二草酸酯等炔烃与硅烷在室温下进行加成反应, 加成产物分离产率为 51%~96%^[40]. 利用该催化剂催化炔烃的选择性双硅氢加成反应^[41], 以炔为氢源, 催化一种或两种不同的硅烷双硅氢加成反应, 该催化系统可催化各种功能化的底物, 得到相应的包含 4 个可变 Si-H 键的双二氢硅基烷烃, 产率 51%~96%.

用 CoBr₂•Xantphos 和 CoBr₂•OIP(噁唑啉-亚氨基吡啶)催化脂族炔进行双硅烷硅氢加成反应, 具有高对映选择性(Eq. 18)^[42]. 催化 Ph₂SiH₂ 和 PhSiH₃ 与 4-苯基-1-丁炔硅氢加成反应, 48 h 后分离产率为 84%, *ee* 值为 99.9%.

Ge 课题组^[43]用 2,6-二亚胺吡啶类配体与 Co(OAc)₂ 或 Co(acac)₂ 生成的催化剂 **21** 在室温下 THF 中催化苯乙炔与 PhSiH₃ 的硅氢加成反应(Eq. 19). **21a** 与 Co(acac)₂ 作催化剂, 催化反应 24 h, 苯乙炔的转化率为 74%. **21a** 和 Co(OAc)₂ 作催化剂, 苯乙炔在 12 h 内完全转化, 得到比例为 65 : 34 的 *Z/E* 异构体混合物; 反应 4.5 h, 苯乙炔完全转化, 但几乎全部得到 *Z*-异构体. 这表明该钴配合物催化炔烃硅氢加成反应是 *Z*-选择性的, 并通过 *Z*-乙烯基硅烷的异构化产生 *E*-乙烯基硅烷. 相同条件下, 以 **21a**/Co(OAc)₂ 作为催化剂, 加入 10 mol% 苯酚作为助剂, 可得到 98% 的对映选择性, 苯酚的加入使炔 1,2-插入

Co—Si 键更有利, 并且优先形成 α -乙烯基硅烷, 抑制了 Z -乙烯基硅烷的 Z/E -异构化。21b~21g/Co(OAc)₂ 作为催化剂时, 除 21g 转化率较低, 其他配体均能催化底物全部转化, 21a 的选择性最高(98%)。

Co(acac)₂ 与膦配体催化末端炔烃与苯基硅烷加成反应, 能高效生成相应的(*E*)-乙烯基硅烷(Eq. 20)^[44]。7b 作为配体时, 单加成反马氏产物的选择性最高, 能达到 83%。PhSiH₃ 用量为 1.5 equiv. 时, 单加成产物选择性为 98%; PhSiH₃ 用量为 0.5 equiv. 时, 双加成产物选择性为 98%, 转化率为 93%。在优化反应条件下, 考察了催化剂的底物适应性, 取代基为含有吸电子基团的芳香族末端炔烃和脂肪族取代基炔烃具有较高的反应活性, 得到相应的 *E*-乙烯基硅烷, 产率在 59% 以上。Ph₂SiH₂ 作底物时, Co(acac)₂/22e 催化这些末端炔烃没有反应。而用 Co(acac)₂/22f 作为催化剂时, 反应在室温下快速进行。

Co(acac)₂ 与 dppp 共催化对称与不对称 1,3-二炔和 Ph₂SiH₂ 硅氢加成反应, 生成 1,3-烯炔^[45]。多数甲硅烷基取代的 1,3-二炔在 2 mol% 催化剂存在下可与 Ph₂SiH₂ 反应得到相应的双(甲硅烷基)取代的 1,3-烯炔, 分离产率为 70%~90%, 区域选择性与立体选择性 >99%。对称的 1,3-二炔、一系列 1,4-双(芳基)或 1,4-双(烷基)取代的 1,3-二炔也能高效反应生成相应的 1,3-烯炔。经计算和实验得出 Co(acac)₂/dppp 催化 1,3-二炔的反应机理 (Scheme 3): 在 dppp 存在下, 用 Ph₂SiH₂ 活化 Co(acac)₂

会生成氢化钴配合物(L)Co—H, 然后将 1,3-二炔迁移插入 Co—H 键会生成乙烯基钴 G, 随后 G 与 Ph₂SiH₂ 反应生成产物 H, 并生成活性中间体(L)Co—H, 从而进入下一催化循环。

图式 3 Co(acac)₂/dppp 催化 1,3-二炔的反应机理^[45]

Scheme 3 Reaction mechanism of 1,3-diyne catalyzed by Co(acac)₂/dppp^[45]

2018 年, 杨勇课题组以新型 NNN(胺-吡啶-亚胺)API 钳形配体与 CoX₂ (X=Br, Cl) 配位生成的配合物为催化剂, 催化苯乙炔与硅烷反应^[46]。以 NaBHET₃ 为活化剂, 2 mol% 钴催化剂 23a~23f, 室温条件下反应可得到 99% 以上转化率, 以 α -乙烯基硅烷为主, 其中 23d 得到最高的 α -乙烯基硅烷产率(90%), 23a 活性最低, 仅得到 63% 的加成产物产率。该配合物催化其他炔类硅氢加成反应时, 由于苯乙炔空间位阻效应, 苯环对位或间位有取代基的底物转化率和 α 选择性比邻位取代基底物要高。卤素取代的苯基炔烃也能高选择性地得到马氏加成产物, 无脱卤产物生成, 间氯苯乙炔作底物加成产率为 82%, 选择性为 93%。杂芳族炔烃, 如 3-乙炔基吡啶和 2-乙炔基噻吩作为底物, 得到的马氏加成产物选择性也较高, 分别为 94% 和 92%。1,4-二乙炔苯与 PhSiH₃ 反应得到二乙烯基硅烷产物产率为 58%, 具有良好的区域选择性(93%)。

亚胺基吡啶类配体 24 与 Co(OAc)₂ 于 30 °C 条件下催

化炔硅氢加成反应可高选择性得到马氏加成产物(Eq. 21)^[47]. 苯环上含有不同官能团的苯乙炔与 PhSiH_3 硅氢加成反应得到马氏加成产物分离产率为 74%~96%. 催化含有胺、腈基、羰基、卤素、氮和硫类炔烃、烯炔、内部炔烃得到马氏加成产物产率较高; 除具有吸电子取代基的芳族炔烃产率较低外, 催化杂芳族炔烃和内炔烃与 Ph_2SiH_2 也能得到中等以上产率的马氏加成产物.

陈大发课题组^[48]用三联吡啶配体钴配合物 **25** 催化 Ph_2SiH_2 与炔烃硅氢加成反应. 2 mol% 配合物, 6 mol% NaBHEt_3 , THF 作溶剂, 催化苯乙炔硅氢加成反应室温下反应 5 min 可得到 86% 分离产率. 催化具有给电子基团的苯乙炔衍生物可得到 89%~96% 的分离产率. 其他吸电子基团, 如氯、溴和三氟甲基则得到较低的产率, 分离产率为 66%~83%. 其他杂芳族炔烃, 例如 2-噻吩或 3-吡啶炔烃也能得到高产率与高区域选择性. 链烯基和烷基取代的末端炔烃虽然转化率较高, 但产物区域选择性较低. 内二烷基炔硅氢加成可得到良好的产率和产物立体选择性(80%~86%).

3 钴配合物催化醛和酮硅氢加成反应

Nishiyama 课题组^[49]报道了用双(噁唑啉基苯基)胺配体与乙酸钴作催化剂还原各种酮生成相应醇的研究结果(Eq. 22). 催化联苯乙酮与二乙氧基甲基硅烷硅氢加成反应, 发现用 **26a**~**26d** 作配体, 底物转化率均可达到 99%, **26d** 作配体选择性最高(94%).

Gade 课题组^[50]基于 1,3-双(2-吡啶基氨基)异吲哚啉(BPI)骨架, 从非手性廉价原料出发设计了具有不同空间结构的配体, 合成了新型手性三齿单阴离子 NNN-钳形配体(Eq. 23). 使用吡啶烷基钴前体络合物与之反应得到相应钴烷基络合物 **27**. 该配合物催化手性烷基芳基酮的不对称硅氢加成反应得到手性醇, 产率高达 100%, *ee* 值达 91% (Eq. 23). 最优反应条件为: THF 作溶剂, 催化剂用量为 2.5 mol%, 温度为 15 °C, 最低反应时间为 8 h, $\text{Me}(\text{EtO})_2\text{SiH}$ 与苯乙酮反应得到产物, 产率 >99%, 91% *ee*.

Flork 课题组^[51]通过硫代水杨醛与 $\text{CoMe}(\text{PMe}_3)_4$ 反应合成硫配位酰基(氢)钴(III)配合物 **28**, 能够在温和条件下有效催化醛和酮的硅氢加成反应(Eq. 24). 催化苯甲醛、2-糠醛以及溴、羟基和甲氧基取代的苯甲醛在 40 °C 条件下反应 2 h, 均可完全转化生成加成产物. 在相同条件下, 具有吸电子基团的底物反应活性依次为: 4-氟苯甲醛 > 2-氯苯甲醛 > 2,6-二氯苯甲醛. 相同反应条件下, 催化酮的转化率较低, 均在 37% 以下; 脂族酮如环己酮作底物则无加成产物生成. 杂环芳族酮比苯基和脂肪族酮具有更高的反应活性.

2015 年, Li 课题组^[52]合成的 *N*-亚苄基-萘胺(CNC 钳形配体)氢化钴配合物 **29** 可催化醛和酮硅氢加成反应(Eq. 25). **29** 用量为 1 mol%, 苯乙醛转化率为 96%. 催化苯甲醛、对氟苯甲醛和 1-萘甲基硅氢化反应得到相应的醇, 产率分别为 93%、93% 和 91%. 催化糠醛也可获得

88%的分离产率。由于空间位阻效应, 邻位取代的醛如 2-氯苯甲醛、2-氟苯甲醛和 2-溴苯甲醛反应活性较低, 需增加催化剂量和延长反应时间才能还原得到相应的醇。催化苯乙醛则需催化剂量为 5 mol%, 反应 16 h, 苯乙醇产率为 78%。若以酮为底物, 反应速率明显降低, 即使再提高催化剂量或延长反应时间, 转化率也无明显提高。

陆展课题组^[53]合成的氨基苯基噁唑啉基苯胺 (IPOPA) (Eq. 26) 与 CoCl₂ 作催化剂, 催化酮硅氢加成反应, 获得具有高对映选择性的手性醇。**30a** 催化效果最好, 2.5 mol% CoCl₂, 4 mol% 配体和 2.5 mol% NaBHET₃, 催化苯乙酮硅氢加成反应得到手性醇产率高达 99%, 同时具有 97% *ee* 值。催化剂量降至 0.5 mol%, 产率也可达到 96%, *ee* 值为 97%。在邻位, 间位和对位上有卤化物、醚、酯、硫醚、甲硅烷基醚和三氟甲基等给电子和吸电子取代基的乙酰基苯, 也可以顺利地进行不对称催化硅氢加成反应, 得到 65%~98% 的分离产率和 93%~99% *ee* 值。使用长链烷基代替甲基, 具有 96%~98% *ee* 值。空间位阻较大的酮, 如异丁基苯和叔丁基苯酮作为底物时反应活性较低。杂环底物, 如 2-萘基、苯并噻吩、苯并呋喃和 2-乙酰基吡啶作为底物可有效地反应得到相应的醇, 分离产率为 80%~97%。

该反应的催化机理 (Scheme 4) 为^[53]: NaBHET₃ 加速 IPOPA-CoCl₂ 去质子化, 形成 IPOPA-CoCl₂ 中间体, IP-OPA-CoCl₂ 中间体与 (EtO)₃SiH 进行氢化物-氯化物交换生成氢化钴物质 **I**, **I** 再与酮配位形成中间体 **J**。然后, 将酮迁移插入 Co-H 键中生成配合物 **K**, (EtO)₃SiH 插入

配合物 **K** 反应生成活性钴物质, 同时生成的氢硅烷化产物 **L** 从催化剂上离去, 该产物在碱性条件下进行了硅烷化反应, 得到相应的醇。

图式 4 钴配合物催化酮的硅氢化反应机理

Scheme 4 Reaction mechanism for hydrosilylation of ketones catalyzed by cobalt complex

Fenske 课题组^[54]合成了钴配合物 **31** (Eq. 27), 并将其用于催化醛酮硅氢加成反应, 具有吸电子基团或给电子基团的芳香族醛都可以发生硅氢加成反应。THF 作溶剂, 2 mol% 催化剂, 80 °C 条件下反应 4 h, 分离产率可达到 77%~92%。以 1-萘甲醛为底物, 转化率 93%, 产物分离产率为 88%。芳族酮作为反应底物的转化率和产物分离产率都低于醛; 脂族酮的转化率明显低于芳族酮的转化率, α,β 不饱和酮比一般的酮化合物更具有反应活性。

4 结论与展望

综上所述, 用于硅氢加成反应的钴配合物由最初的羰基类钴配合物逐渐发展成含氮、磷元素的配合物, 尤其是近 10 年内主要形成了 NNN 型钴配合物、NPN 型钴配合物和 POP 型钴配合物三大类催化剂。这些钴配合物催化烯烃、炔烃和醛酮等不饱和化合物硅氢加成反应表现出优异的催化性能, 可以得到较高的转化率、立体选择性或区域选择性, 取得了长足的进步。

但是, 已报道的钴配合物种类还不够丰富, 作为硅

氢加成催化剂的应用范围还十分有限, 仍然面临很大的挑战。大多数钴催化剂对空气较为敏感, 不能长期稳定保存。钴催化剂整体的催化活性不够高, 大部分钴配合物作为催化剂需要借助强还原剂才能发挥较好的催化作用, 这样的反应条件很难应用到实际工业生产中。催化硅氢加成反应选择性也是目前需要解决的一个重要问题, 例如炔烃硅氢加成会产生马氏产物、Z-式反马氏产物和 E-式马氏产物。目前, 为了提高加成产物的区域选择性, 通常会提高催化剂量或加入助剂。

因此, 简化该类催化剂的配体结构以及合成步骤, 合成稳定的催化活性高的催化剂将是该领域研究的总方向。另外, 含氮配体具有更好的助催化活性, 相对于膦配体而言更环保, 将是以后的重要发展方向之一。提高钴催化剂的活性、构建不加还原剂的催化剂体系和实现无溶剂催化也是今后主要发展研究方向之一。将钴催化剂从均相到多相催化剂发展, 合成可回收重复使用的钴催化剂, 实现钴催化硅氢加成反应的绿色化反应将是该领域研究的重要内容和长远目标。

References

- [1] Marciniec, B.; Gulinski, J.; Urbaniak, W.; Kornetka, Z. W. In *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon, Oxford, U. K., 1992.
- [2] Ojima, I. In *the Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 1, Wiley, Chichester, U. K., 1989, Chapter 25.
- [3] Roy, A. K. *Adv. Organomet. Chem.* **2007**, 55, 1.
- [4] Speier, J. L.; Webster, J. A.; Barnes, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 974.
- [5] Karstedt, B. D. *US 3775452*, 1973.
- [6] Dong, H.; Berke, H. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1783.
- [7] Ojima, I.; Kogure, T.; Nagai, Y. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15, 1889.
- [8] Brunner, H.; Becker, R.; Riepl, G. *Organometallics* **1984**, 3, 1354.
- [9] Zhang, Q.; Liu, A.; Yu, H.; Fu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2018**, 76, 113 (in Chinese).
(张琪, 刘奥, 于海珠, 傅尧, 化学学报, **2018**, 76, 113.)
- [10] Yang, X.; Wang, C. *Chin. J. Chem.* **2018**, 36, 1047.
- [11] Harrod, J. F.; Chalk, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1133.
- [12] Sun, J.; Deng, L. *ACS Catal.* **2016**, 6, 290.
- [13] Du, X.; Huang, Z. *ACS Catal.* **2017**, 7, 1227.
- [14] Obligacion, J. V.; Chirik, P. J. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, 2, 15.
- [15] Chen, J.; Guo, J.; Lu, Z. *Chin. J. Chem.* **2018**, 36, 1075.
- [16] Chen, J.; Lu, Z. *Org. Chem. Front.* **2018**, 5, 260.
- [17] Zaranek, M.; Pawluc, P. *ACS Catal.* **2018**, 8, 9865.
- [18] Magomedov, G. K. I.; Andrianov, K. A.; Shkolnik, O. V.; Izmailov, B. A.; Kalinin, V. N. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 149, 29.
- [19] Brookhart, M.; Grant, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2151.
- [20] Mo, Z.; Liu, Y.; Deng, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 10845.
- [21] Liu, Y.; Deng, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 1798.
- [22] Gao, Y.; Wang, L.; Deng, L. *ACS Catal.* **2018**, 8, 9637.
- [23] Chen, C.; Hecht, M. B.; Kavara, A.; Brennessel, W. W.; Mercado, B. Q.; Weix, D. J.; Holland, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 13244.
- [24] Ibrahim, A. D.; Entsminger, S. W.; Zhu, L.; Fout, A. R. *ACS Catal.* **2016**, 6, 3589.
- [25] Gorczyński, A.; Zaranek, M.; Witomska, S.; Bocian, A.; Stefankiewicz, A. R.; Kubicki, M.; Patroniak, V.; Pawluć, P. *Catal. Commun.* **2016**, 78, 71.
- [26] Raya, B.; Biswas, S.; Rajanbabu, T. V. *ACS Catal.* **2016**, 6, 6318.
- [27] Raya, B.; Jing, S.; Balasanthiran, V.; Rajanbabu, T. V. *ACS Catal.* **2017**, 7, 2275.
- [28] Schuster, C. H.; Diao, T.; Pappas, I.; Chirik, P. J. *ACS Catal.* **2016**, 6, 2632.
- [29] Wang, C.; Teo, W. J.; Ge, S. *ACS Catal.* **2017**, 7, 855.
- [30] Lee, K. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 3665.
- [31] Cheng, B.; Lu, P.; Zhang, H.; Cheng, X.; Lu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9439.
- [32] Cheng, B.; Lu, P.; Zhao, J.; Lu, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, 39, 1704 (in Chinese).
(程彪, 陆鹏, 赵家金, 陆展, 有机化学, **2019**, 39, 1704.)
- [33] Wen, H.; Wang, K.; Zhang, Y.; Liu, G.; Huang, Z. *ACS Catal.* **2019**, 9, 1612.
- [34] Mo, Z.; Xiao, J.; Gao, Y.; Deng, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 17414.
- [35] Zuo, Z.; Yang, J.; Huang, Z. *Angew. Chem.* **2016**, 128, 10997.
- [36] Wen, H.; Wan, X.; Huang, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 6319.
- [37] Xi, T.; Lu, Z. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 8858.
- [38] Guo, J.; Lu, Z. *Angew. Chem.* **2016**, 128, 10993.
- [39] Guo, J.; Shen, X.; Lu, Z. *Angew. Chem.* **2017**, 129, 630.
- [40] Cheng, Z.; Xing, S.; Guo, J.; Cheng, B.; Hu, L.; Zhang, X.; Lu, Z. *Chin. J. Chem.* **2019**, 37, 457.
- [41] Cheng, Z. *Chin. J. Chem.* **2019**, 37, 632.
- [42] Guo, J.; Wang, H.; Xing, S.; Hong, X.; Lu, Z. *Chem* **2019**, 5, 881.
- [43] Teo, W. J.; Wang, C.; Tan, Y. W.; Ge, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 4328.
- [44] Wu, C.; Teo, W. J.; Ge, S. *ACS Catal.* **2018**, 8, 5896.
- [45] Sang, H.; Hu, Y.; Ge, S. *Org. Lett.* **2019**, 21, 5234.
- [46] Zhang, S.; Ibrahim, J. J.; Yang, Y. *Org. Lett.* **2018**, 20, 6265.
- [47] Zong, Z.; Yu, Q.; Sun, N.; Hu, B.; Shen, Z.; Hu, X.; Jin, L. *Org. Lett.* **2019**, 21, 5767.
- [48] Kong, D.; Hu, B.; Chen, D. *Chem.-Asian J.* **2019**, 14, 2694.
- [49] Inagaki, T.; Phong, L. T.; Furuta, A.; Ito, J.; Nishiyama, H. *Chem.-Eur. J.* **2010**, 16, 3090.
- [50] Sauer, D. C.; Wade, H.; Gade, L. H. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 12948.
- [51] Niu, Q.; Sun, H.; Li, X.; Klein, H. F.; Florke, U. *Organometallics* **2013**, 32, 5235.
- [52] Zhou, H.; Sun, H.; Zhang, S.; Li, X. *Organometallics* **2015**, 34, 1479.
- [53] Chen, X.; Lu, Z. *Org. Lett.* **2016**, 18, 4658.
- [54] Yang, F.; Wang, Y.; Lu, F.; Xie, S.; Qi, X.; Sun, H.; Li, X.; Fuhr, O.; Fenske, D. *New J. Chem.* **2018**, 42, 15578.

(Zhao, C.)