

铁系金属催化烯烃与三级硅烷的硅氢化反应研究进展

孙 伟^a 朱守非^{*,a}

(南开大学化学学院 元素有机化学国家重点实验室 有机新物质创造前沿科学中心 天津 300071)

摘要 过渡金属催化烯烃硅氢化反应已成为最重要、最基础的均相催化反应之一,但是该类反应在工业应用中仍依赖贵金属催化剂.铁系金属在地壳中储量丰富、廉价易得,且生物兼容性好,作为催化剂具有诸多优势,但是在催化烯烃与三级硅烷,特别是涉及有机硅工业生产应用的几类三级硅烷的硅氢化反应上,还存在较大的差距,尚无法替代贵金属催化剂用于大规模工业生产.发展新型铁系金属催化剂,实现烯烃与三级硅烷高效高选择性的硅氢化反应,深入研究催化剂对反应活性和选择性调控的规律,已成为热点研究领域,取得了一系列重要进展.系统梳理了铁系金属催化烯烃和三级硅烷的硅氢化反应的研究进展,探讨了这一领域目前面临的挑战,并展望了该领域未来发展的方向.本文讨论的研究局限于均相催化体系,不包含非均相催化体系.

关键词 铁系金属; 烯烃硅氢化; 三级硅烷; 有机硅

Hydrosilylation Reactions of Alkene with Tertiary Silanes
Catalyzed by Iron-Series MetalsSun, Wei^a Zhu, Shoufei^{*,a}(Frontiers Science Center for New Organic Matter, State Key Laboratory and Institute of Elemento-Organic Chemistry,
College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Transition metal-catalyzed hydrosilylation of alkene has become one of the most important and fundamental homogeneous catalytic reactions, however, such reactions still face the problems of massive consumption of precious metal catalysts in industrial applications. Iron-series metals are abundant in the Earth's crust, cheap, easy to obtain, and biocompatible. Compared with precious metals such as platinum, iron-series metals have many advantages as catalysts, but there are still large gaps in catalytic hydrosilylation of alkene and tertiary silanes, especially involving industrial applications of silicones, and cannot replace precious metal catalysts for large-scale industrial production at current stage. The development of new iron-series metal catalysts for the efficient and highly selective hydrosilylation reaction of alkene with tertiary silanes and the in-depth discovery of the regulations on activity and selectivity of the catalysts are of great research value and have become a hot research area with a series of important progresses. The research progress in the hydrosilylation of olefins and tertiary silanes catalyzed by iron-series metals is systematically reviewed, the challenges faced in this field are discussed and the future development direction of this field is also prospected. Only the reactions promoted by homogeneous catalysts are introduced.

Keywords iron-series metals; alkene hydrosilylation; tertiary silanes; silicones

烯烃的硅氢化反应是指硅烷中的硅基和氢原子分别加成到烯烃碳碳双键的两端,生成烷基硅烷的反应.过渡金属催化的烯烃与三级硅烷的硅氢化反应已成为工业上最重要、最基础的均相催化反应之一,生产的有机硅产品被广泛应用于纺织品和填料表面处理剂、化妆品和低阻轮胎添加剂、密封剂、粘合剂和脱模剂等日用

品(表 1),是一类不可或缺的化学品^[1].

20 世纪 50 年代,Speier 等^[2]发现氯铂酸($[\text{H}_2\text{PtCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$)可以作为高效的均相催化剂催化烯烃的硅氢化反应,为有机硅工业带来了一场巨大的变革,Pt 催化剂自此被广泛应用于有机硅工业的生产中.但是在实践中发现氯铂酸具有较长的诱导期,且在聚硅氧烷混合物中溶

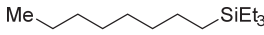
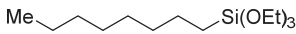
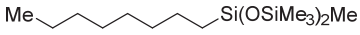
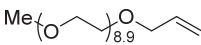
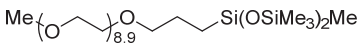
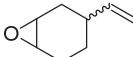
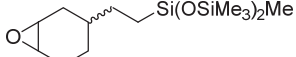
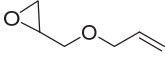
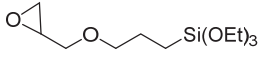
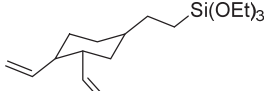
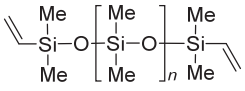
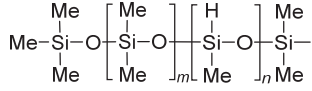
* Corresponding author. E-mail: sfzhu@nankai.edu.cn

Received May 14, 2023; revised June 23, 2023; published online July 12, 2023.

Project supported by the National Key R&D Program of China (No. 2021YFA1500200), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 92256301, 92156006, 22221002, 21971119), the Program of Introducing Talents of Discipline to Universities (111 Project, No. B06005), the Haihe Laboratory of Sustainable Chemical Transformations, and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, and the XPLOER PRIZE.

国家重点研发计划(No. 2021YFA1500200)、国家自然科学基金(Nos. 92256301, 92156006, 22221002, 21971119)、高等学校学科创新引智计划(111 计划, No. B06005)、物质绿色创造与制造海河实验室、中央高校基本科研业务费专项资金以及科学探索奖.

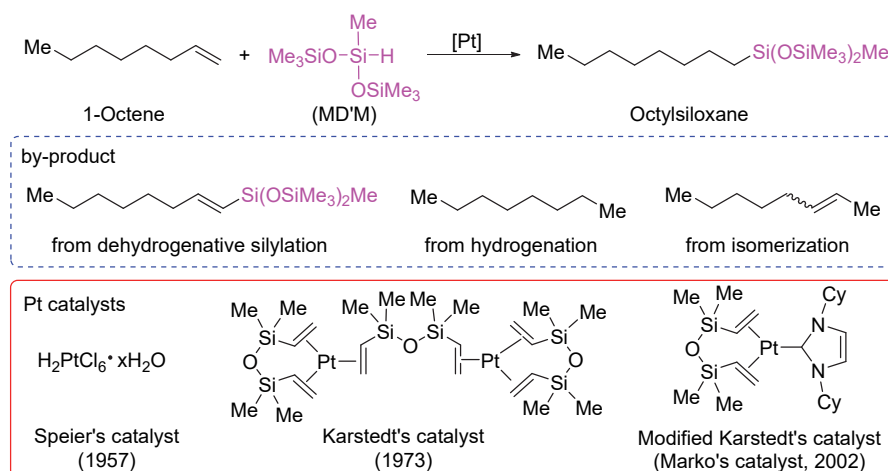
表 1 几类有机硅产品及其用途
Table 1 Several types of silicone products and their uses

烯烃	硅烷	硅氢化产物	产物应用
	HSiEt ₃		纺织品表面整理剂, 年产至少 6000 吨
	HSi(OEt) ₃		填料表面处理剂
	HSi(OSiMe ₃) ₂ Me		化妆品成分
	HSi(OSiMe ₃) ₂ Me		聚氨酯泡沫稳定剂
	HSi(OSiMe ₃) ₂ Me		UV 脱模剂
	HSi(OEt) ₃		密封剂、粘合剂
	HSi(OEt) ₃		低滚动阻力轮胎成分
 SL6100	 SL6020	交联硅聚合物	脱模剂

解性较差。为此, 1973 年, Karstedt 等^[3]发展了基于二乙烯基硅醚配位的 Pt(0)配合物(Karstedt's 催化剂), 该催化剂能很好地溶解于聚硅氧烷溶液中, 显著地提高了烯烃硅氢化反应的效率和选择性, 但是配体的解离会产生铂纳米颗粒, 进而引起较为严重的副反应, 包括烯烃脱氢硅化、氢化和异构化, 因此所得产品需要进一步提纯以达到理想纯度的最终产品。为了抑制铂纳米颗粒的形成, Markó 等^[4]将强配位性的氮杂环卡宾配体引入到铂催化剂中, 有效增强了铂催化剂的稳定性, 进一步提高

了铂催化烯烃硅氢化反应的效率和选择性(Scheme 1)。在过去的半个多世纪里, 以 Pt 为代表的贵金属催化剂有力地推动了有机硅工业的发展, 从大宗工业原料烯烃和硅烷出发合成有机硅化合物, 为有机硅化学及有机硅材料的发展提供了有力支撑。

自烯烃硅氢化反应被发现至今, 一系列过渡金属催化剂相继被发展出来, 有效地提高了催化烯烃硅氢化反应的效率和选择性。但是目前有机硅工业生产所使用的催化剂仍主要是基于贵金属铂催化剂, 消耗量巨大, 而



图式 1 铂催化烯烃硅氢化反应

Scheme 1 Pt-catalyzed alkene hydrosilylation

其中绝大多数铂是无法回收的^[5]。铂作为一种贵金属, 价格昂贵, 在地壳中的丰度极低, 面临资源枯竭的问题, 还具有生物毒性, 大规模使用可能带来环境污染问题。因此, 铂催化剂大量使用不符合可持续发展化学的要求。发展绿色、廉价的铁系金属来催化烯烃硅氢化反应具有十分重要的意义, 已成为热点研究领域, 并且取得了一系列重要进展^[6]。

铁、钴、镍三种元素的最外层都有两个 4s 电子, 只是次外层的 3d 电子数不同, 分别为 6、7、8, 它们的原子半径十分相似, 所以它们的性质很相似, 被称为铁系元素。铁系金属在地壳中含量丰富, 丰度远超贵金属, 尤其是铁的丰度在地壳中仅次于铝, 位居第四, 是当前应用最广、用量最大的金属。从电子结构上看, 铁系金属位于第一过渡系, 其配合物较第二、三周期过渡金属(4d 和 5d 金属)配合物有着更低的晶体场分裂能, 容易形成开壳层结构, 有着丰富的氧化态和电子自旋态, 这使得发展铁系金属催化剂有很大潜力。近年来, 铁系金属催化烯烃与三级硅烷的硅氢化反应研究受到越来越多的关注。本文按金属类别分类, 系统梳理了铁系金属催化的烯烃与三级硅烷的硅氢化反应研究进展, 探讨这一领域目前面临的挑战, 并展望了该领域未来发展方向。本文讨论的研究局限于均相催化体系, 不包含非均相催化体系。

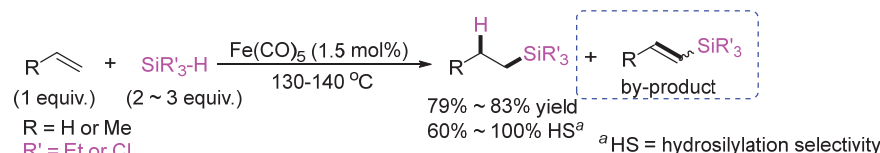
1 铁催化烯烃与三级硅烷硅氢化反应

铁元素不仅是地壳中丰度最高的过渡金属元素, 而

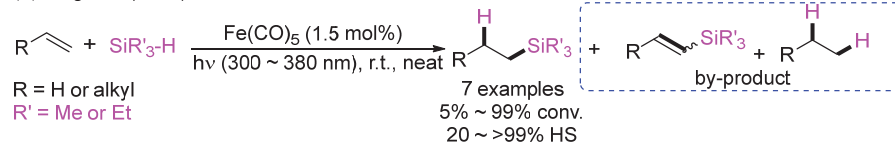
且各种铁盐和铁配合物可大规模获得并且价格低廉。铁具有良好的生物兼容性, 是人体必需的一种微量元素, 以铁配合物为核心的金属蛋白质参与了多种重要的生命过程。铁是第一过渡系金属, 独特的电子结构使其具有丰富的氧化态和电子自旋态, 其价层电子可以通过多种形式和不同类型的底物作用, 因此作为催化剂的潜力很大。事实上, 在过去的几十年里, 铁作为催化剂已经取得了诸多令人瞩目的研究进展, 被成功应用于多种化学转化, 如交叉-偶联反应和烯烃聚合反应等^[7]。还有相当多的铁催化剂也已被开发出来, 用于催化不饱和碳碳键的硅氢化反应, 在不少反应中获得优于其它催化剂的活性或选择性^[8]。

第一例铁催化烯烃硅氢化反应是在 1960 年由 Nesmeyanov 等^[9]报道(Scheme 2a)。他们使用 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 作为催化剂, 将烯烃与三级硅烷混合后加热到 130~140 °C, 在高温高压条件下得到了硅氢化产物烷基硅烷和脱氢硅化的产物烯基硅烷的混合物。研究发现, 在催化乙烯与三乙基硅烷反应时, 通过改变乙烯与三乙基硅烷的比例, 可以得到硅氢化产物或脱氢硅化产物。在硅烷过量的情况下, 该反应体系主要生成硅氢化产物; 而在烯烃过量的情况下, 则主要生成脱氢硅化产物。催化乙烯与三氯硅烷反应时, 无论是乙烯还是硅烷过量, 生成的都是硅氢化和脱氢硅化的混合产物。随后, Wrighton 等^[10]对上述体系进一步研究发现, 在近紫外光照射下, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 催化烯烃与三甲基硅烷的反应在室温下即可进行, 然而遗憾的是得到了硅氢化、脱氢硅化和烯烃氢化

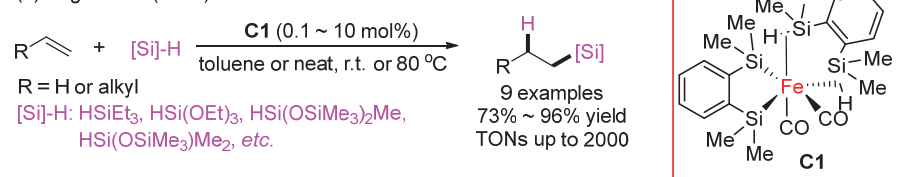
(a) Nesmeyanov (1960): The first example of Fe-catalyzed alkene hydrosilylation



(b) Wrighton (1977)



(c) Nagashima (2013)



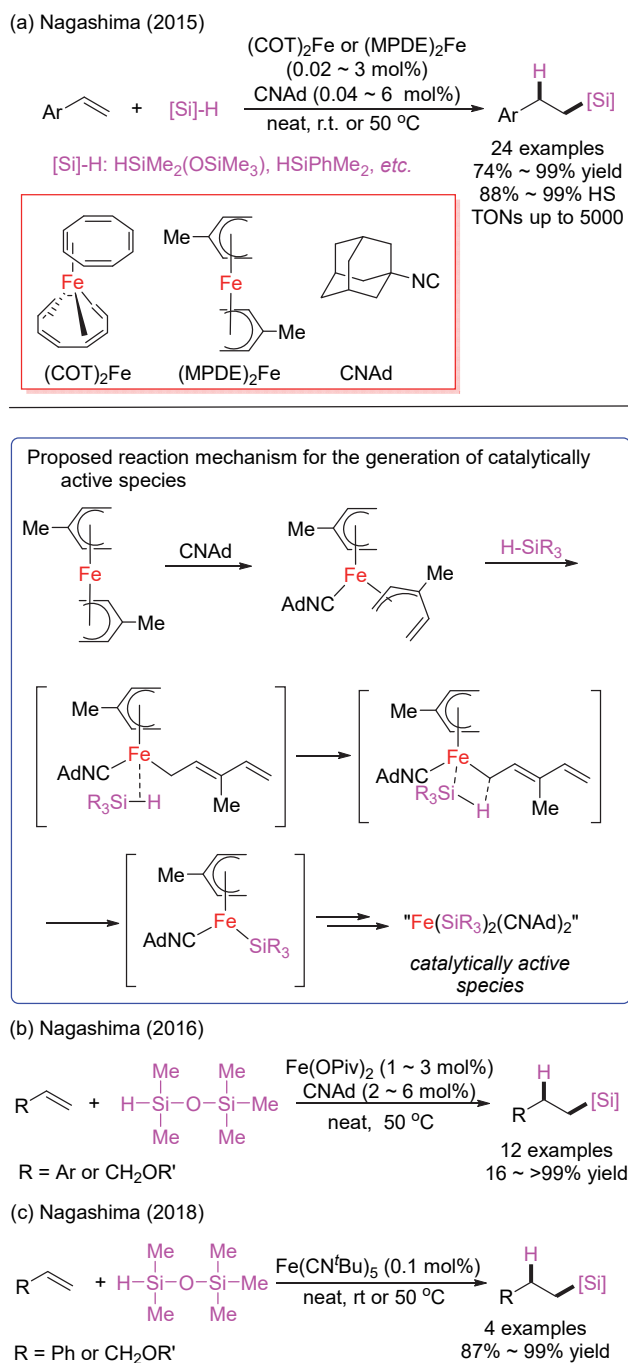
图式 2 羰基铁配合物催化烯烃硅氢化反应

Scheme 2 Carbonyl iron complex-catalyzed alkene hydrosilylation

这三者的混合产物(20%~99%硅氢化选择性)(Scheme 2b). 2013年Nagashima等^[11]报道了一类新颖的二硅基二羰基配位的铁配合物催化剂 **C1**, 该催化剂是由(η^4 -C₆H₈)Fe(CO)₃ 和 1,2-双(二甲硅基)苯在使用高压水银灯进行照射下进行配体交换得到. 单晶结构显示一分子 1,2-双(二甲硅基)苯的两个硅基和两分子 CO 分别配位在铁中心上, 另外还有一分子的 1,2-双(二甲硅基)苯是以其中的两个 Si—H 键以 η^2 -(Si—H)键的形式与铁配位. 独特的催化剂结构赋予了该催化剂优异的催化活性和选择性. 该催化剂可在室温条件下催化乙烯与五甲基二硅氧烷(PMDS)的硅氢化反应, 最高转化数(TONs)可达2000 (Scheme 2c), 而且无明显脱氢硅化和过度氢化等副反应的发生.

作为 CO 的等电子体, 异腈(NC)作为配体与铁络合后, 也可以催化烯烃的硅氢化反应. 2015年, Nagashima等^[12]报道了(COT)₂Fe (COT, 1,3,5,7-环辛四烯)或(MPDE)₂Fe (MPDE, η^5 -3-甲基戊二烯基)作为催化剂, 与金刚烷基异腈(CNAd)搭配催化芳基烯烃与三级硅烷反马氏硅氢化反应, 表现出较高的催化活性和选择性控制(74%~99%的收率, 88%~99%的硅氢化选择性). 机理研究表明, 处于配位饱和状态的(MPDE)₂Fe 在金刚烷基异腈(CNAd)的辅助下配体逐渐解离下来, 使得底物烯烃和硅烷有机会与铁中心配位, 产生真正的活性催化物种“Fe(SiR₃)₂(CNAd)₂”(Scheme 3a). “Fe(SiR₃)₂(CNAd)₂”的作用机制很可能是通过 Fe—Si 键的均裂产生活性催化物种启动催化循环, 但是详细的过程研究者未具体讨论. (COT)₂Fe 和(MPDE)₂Fe 对空气较为敏感, 对反应条件有着较为苛刻的要求. 为了改善铁催化剂稳定性的问题, 2016年, Nagashima等^[13]发现使用 Fe(OPiv)₂ (Piv, 特戊酰基)来代替(COT)₂Fe, 同样能够较为高效地催化烯烃与三级硅烷的反马氏硅氢化反应(84%~99%收率), 且 Fe(OPiv)₂ 自身稳定性更高. 然而该铁催化体系底物范围较为局限, 仅适用于芳基和烯丙基醚取代的烯烃, 对简单烷基烯烃则无催化活性(Scheme 3b). 2018年, 该课题组通过 KC₈ 还原 FeBr₂ 后与叔丁基异腈(CN^tBu)络合, 获得了零价的 Fe(CN^tBu)₅ 催化剂, 将其用于催化苯基和烯丙基醚取代的烯烃与 HSi(OSiMe₃)Me₂ 的硅氢化反应, 获得了很高的收率^[14](Scheme 3c). 相比 Fe(OPiv)₂/CNR 催化体系, Fe(CN^tBu)₅ 表现出更高的催化活性和选择性控制.

虽然 CO 和 CN 作为铁催化剂的一种有效配体, 在催化烯烃与三级硅烷硅氢化反应上不断被尝试使用, 但是时至今日, 该类配体修饰的铁催化剂各项指标仍无法满足有机硅工业的生产要求. 因此发展新的配体修饰的铁催化剂显得尤为重要. 2012年, Chirik等^[15]在催化烯

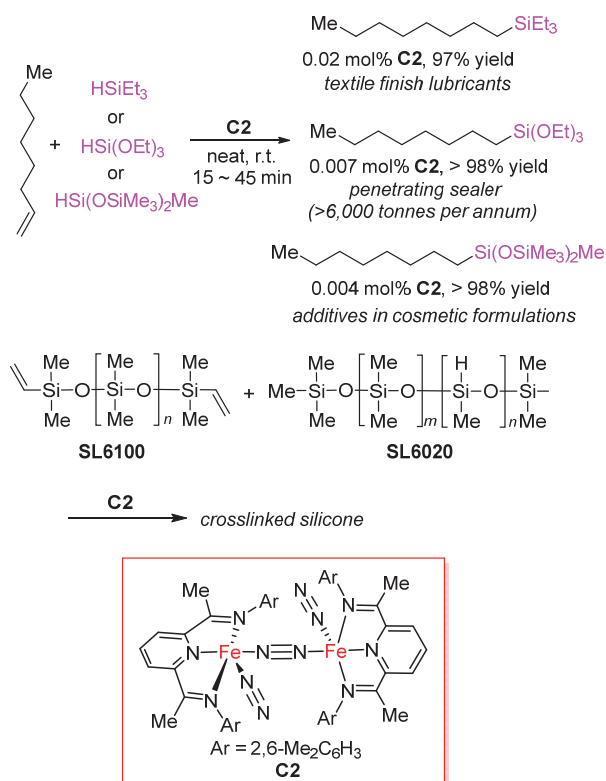


图式3 异腈和铁的配合物催化烯烃硅氢化反应

Scheme 3 Alkene hydrosilylation catalyzed by complexes of isocyanide and Fe

烃硅氢化反应研究上取得了一个里程碑式的研究进展, 首次将吡啶双亚胺(PDI)类型的配体和铁的配合物作为催化剂用于催化烯烃与三级硅烷硅氢化反应中, 取得了巨大成功. 吡啶双亚胺配体(PDI)和二价铁盐(FeX₂)的配合物最早是由 Brookhart等^[16]报道, 用于催化烯烃聚合反应. Chirik等使用钠-萘的还原体系将其还原, 得到一类氮气配位的双核铁催化剂 **C2**, 用于催化 1-辛烯和 HSi(OEt)₃ 等多种涉及有机硅工业的三级硅烷的硅氢化

反应, 不仅反应条件温和, 而且催化剂用量仅需 0.004~0.02 mol%, 转化数(TONs)高达 25000, 以近乎定量的收率和专一的反马氏加成, 选择性地得到硅氢化产物. 此外, 使用 **C2** 可高效催化两种分别含末端烯烃和三级硅烷的商品化硅油 SL6100 和 SL6020 发生交联反应, 所得的交联产物常用于脱模剂, 其性能与工业中使用铂催化剂生产的交联产物基本相当(Scheme 4). Chirik 等发展的这类吡啶双亚胺铁催化剂实现了迄今为止丰产金属催化烯烃与三级硅烷硅氢化反应最高催化活性, 被认为有望取代铂催化剂, 应用于有机硅工业生产中. 然而遗憾的是, 这类铁催化剂虽然有着优异的催化性能, 但是因其对水、氧等条件极其敏感, 所需要的反应条件较为苛刻, 严重限制了其在工业生产中的应用.

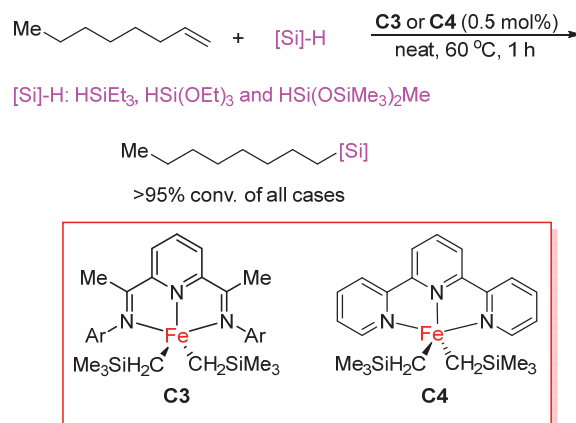


图式 4 C2 催化烯烃硅氢化反应

Scheme 4 C2-catalyzed alkene hydrosilylation

同年, Chirik 等^[17]发现二烷基铁配合物 **C3** 和 **C4** 也能够高效地催化烯烃与三级硅烷的硅氢化反应. 他们通过 LFeCl_2 ($\text{L} = \text{PDI}$ or terpy) 与 TMSCH_2Li 发生配体交换反应, 成功地制备了催化剂 **C3** 和 **C4**, 并将其用于催化 1-辛烯与多种三级硅烷硅氢化反应, 以 >95% 的转化率和高选择性获得反马氏硅氢化产物(Scheme 5). 对催化剂 **C3** 和 **C4** 进行 X 射线、磁矩、 ^{57}Fe Mössbauer 的测量, 结合密度泛函理论(DFT)计算分析, 发现这两类催化剂的电子结构为高自旋的 Fe(III) 物种, 铁中心反铁磁性耦

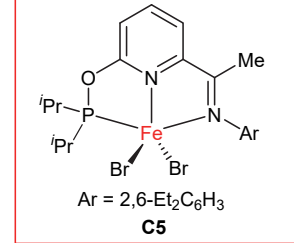
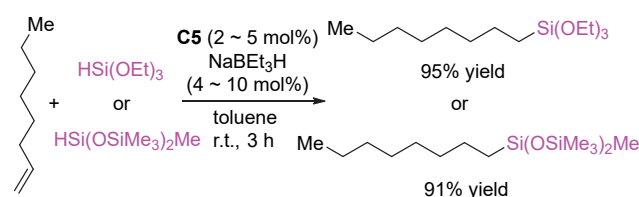
合到自由基阴离子配体上, 配体具有氧化还原活性, 起到了稳定铁中心的作用.



图式 5 二烷基铁配合物催化烯烃硅氢化反应

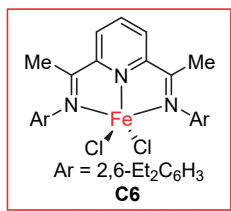
Scheme 5 Iron dialkyl complex-catalyzed alkene hydrosilylation

为了避免事先合成非常敏感的活性铁催化剂, 黄正等^[18]发展了一种由稳定的 Fe(II) 催化剂前体在还原试剂作用下现场生成活性铁催化剂的方法. 他们进而发展了一类新型吡啶亚胺膦三齿配体和铁的配合物催化剂 **C5**, 在 NaEt_3H 还原剂存在下, 成功地催化多种简单烯烃与多种一级和二级硅烷反马氏硅氢化反应. 通过调节配体上取代基的位阻大小, 该类催化剂还能顺利催化 1-辛烯与 HSi(OEt)_3 和 $\text{HSi(OSiMe}_3)_2\text{Me}$ 等三级硅烷反应, 分别以 95% 和 91% 的收率获得硅氢化产物(Scheme 6). 尽管使用原位活化的策略能够简化反应操作, 便于配体评价, 但是并没有从根本上解决活性铁催化剂的自身稳定性问题, 依然很难用于有机硅的规模生产.

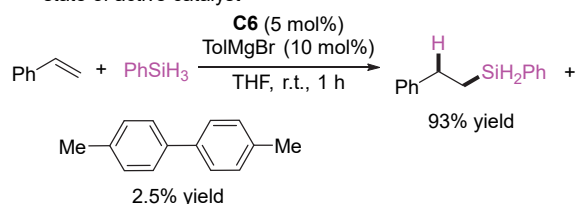
图式 6 C5/NaEt₃H 催化烯烃硅氢化反应Scheme 6 C5/NaEt₃H catalyzed alkene hydrosilylation

2014 年, Thomas 等^[19]发现 EtMgBr 等格氏试剂也能作为还原剂原位活化催化剂前体 **C6**, 用于催化烯烃与

三级硅烷的反马氏硅氢化反应,表现出一定的催化活性和良好的官能团耐受性(Scheme 7)。他们使用对甲苯基溴化镁代替乙基溴化镁作为还原剂,在催化条件下进行烯烃硅氢化反应,通过 4,4'-二甲基联苯的生成量来计算铁的平均价态为 Fe(I),因此认为 Fe(I)物种是催化反应的活性中间体。



Iron oxidation state experiments: Fe(I) was the average oxidation state of active catalyst



图式 7 C6/EtMgBr 催化烯烃硅氢化反应

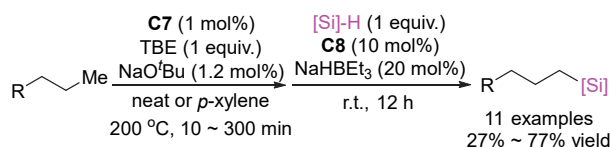
Scheme 7 C6/EtMgBr catalyzed alkene hydrosilylation

2016 年,黄正等^[20]报道了一类双金属催化体系,以此实现了由饱和烷烃向线性烷基硅烷的选择性转化。该反应中铱催化剂 **C7** 可高效催化饱和和链状烷烃发生脱氢反应,生成烯烃混合物,以内烯为主;而铁催化剂 **C8** 既能够催化内烯异构化成端烯,又能高效高选择性地催化端烯与三级硅烷发生反马氏硅氢化反应,最终生成线性烷基硅烷,实现由饱和烷烃向线性烷基硅烷的选择性转化(Scheme 8)。

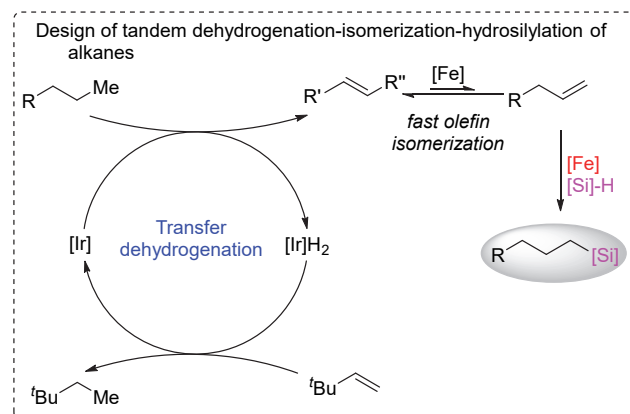
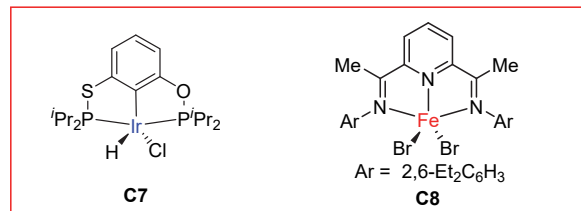
2020 年, Kamitani 等^[21]报道了一类基于喹啉骨架的 PNN 钳形配体与氯化亚铁的配合物 **C9**,将其用于催化正十二烯与 HSi(OSiMe₃)Me₂ 和 HSi(OSiMe₃)₂Me 的硅氢化反应研究,分别获得了 97%和 98%的转化率,以及 94%和 82%的硅氢化选择性。Kamitani 等认为,催化剂 **C9** 在还原剂作用下生成活性催化剂 Fe(0)物种,该物种与底物烯烃配位得到中间体 **A**,随后与硅烷配位形成中间体 **B**,中间体 **B** 发生配体到配体的氢迁移过程,形成迁移插入产物 **C**,最后还原消除释放产物,再生活性催化剂(Scheme 9)。

2 钴催化烯烃与三级硅烷硅氢化反应

钴占地壳总质量的 0.0029%,丰度低于铁,但远高



R = alkyl or aryl
[Si]-H: HSiMe(OSiMe₃)₂, HSiEt₃

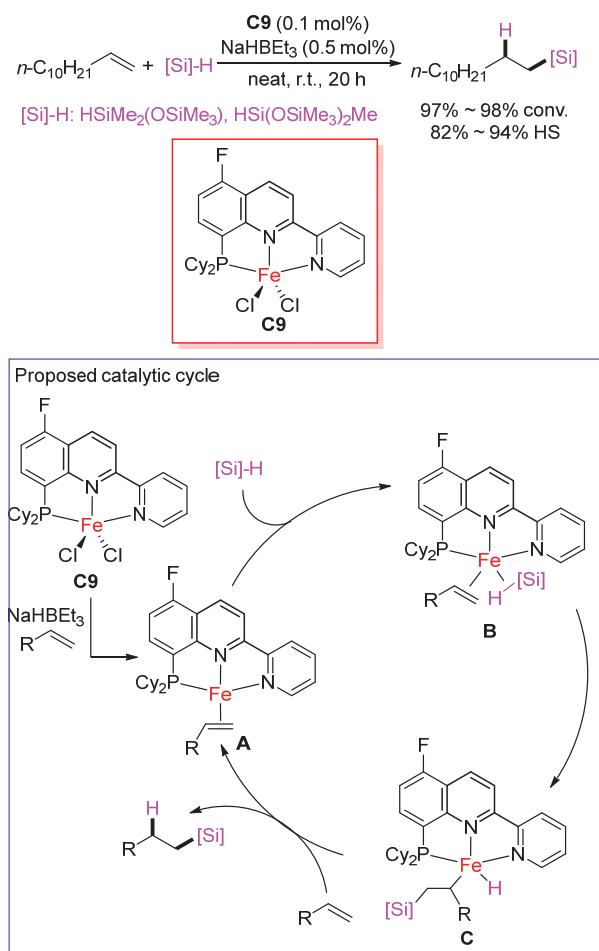


图式 8 铱/铁串联催化烷烃脱氢硅化反应

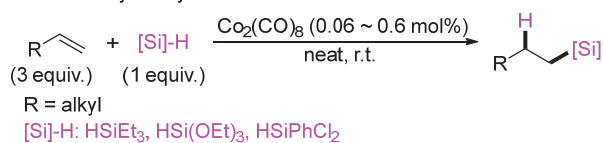
Scheme 8 Alkane dehydrosilylation reactions promoted by combined catalysts of Ir and Fe

于贵金属的含量。例如,钴分别比铑和铱的丰度高出约 40000 倍和 70000 倍^[22]。钴催化烯烃硅氢化反应最早在 1965 年由 Chalk 和 Harrod 等^[23]报道。他们使用 Co₂(CO)₈ 催化剂,实现了脂肪烯烃与 HSi(OEt)₃ 等三级硅烷的反马氏硅氢化反应,催化剂用量最低,可降至 0.06 mol%。但是该催化体系下烯烃容易异构化生成内烯,所以烯烃相对硅烷需要过量两倍(Scheme 10a)。1978 年 Kalinin 等^[24]使用 Co₂(CO)₈ 作为催化剂,将烯烃底物范围成功拓展至芳基、硅基等多种官能团化的烯烃,并且烯烃不再需要过量(Scheme 10b)。1997 年, Darling 等^[25]将上述催化体系引入到交联的聚苯乙烯聚合物的末端残留烯烃的官能团保护,使用含有卤素的三级硅烷与烯烃发生反马氏硅氢化反应,将有机硅卤基团作为保护基引入到聚合物链末端,该官能团化的聚苯乙烯材料有望用于固相合成(Scheme 10c)。

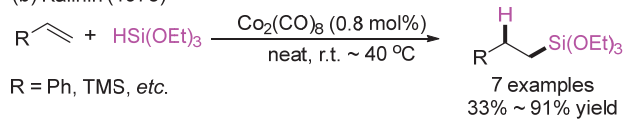
对于 Co₂(CO)₈ 催化烯烃硅氢化反应的机理,早在 1967 年 Chalk 和 Harrod 等^[26]就进行了详细的研究。他们将三级硅烷(R₃SiH)与催化剂 Co₂(CO)₈ 进行化学计量实验时发现,反应体系里生成了 R₃SiCo(CO)₄ 和 HCo(CO)₄,分别评价了这两个物种的反应性发现,仅 HCo(CO)₄ 能够催化硅氢化反应,而 R₃SiCo(CO)₄ 无催化活

图式 9 C9/NaBEt₃H 催化烯烃硅氢化反应Scheme 9 C9/NaBEt₃H-catalyzed alkene hydrosilylation

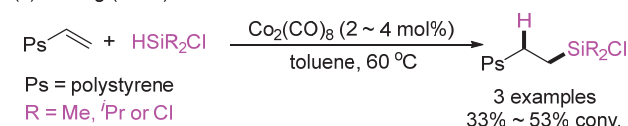
(a) Chalk and Harrod (1960): The first example of Co-catalyzed alkene hydrosilylation



(b) Kalinin (1978)



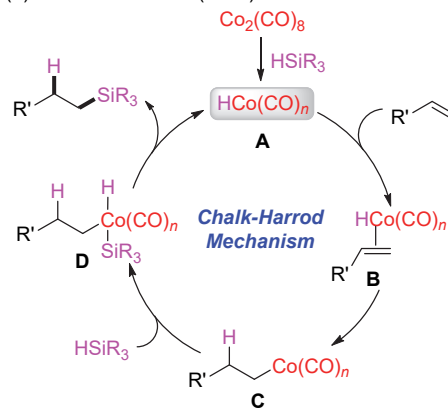
(c) Darling (1997)

图式 10 Co₂(CO)₈ 催化烯烃硅氢化反应Scheme 10 Co₂(CO)₈ catalyzed alkene hydrosilylation

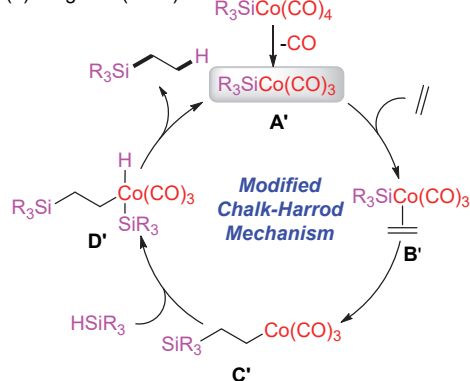
性. 因此他们提出可能的催化循环是: 首先 R₃SiH 与 Co₂(CO)₈ 作用生成 HCo(CO)₄ (A), 该物种与烯烃配位, 随后发生迁移插入, 选择性生成线性烷基钴物种 C, 该物种与另一分子硅烷发生氧化加成生成物种 D, 最后还

原消除释放产物, 再生活性催化剂 HCo(CO)₄ (Scheme 11a). 基于 Chalk 和 Harrod 等提出的由活性催化物种 L_nCo-H 启动的催化机制被后人称之为 Chalk-Harrod 机理并一直沿用至今.

(a) Chalk and Harrod (1965)

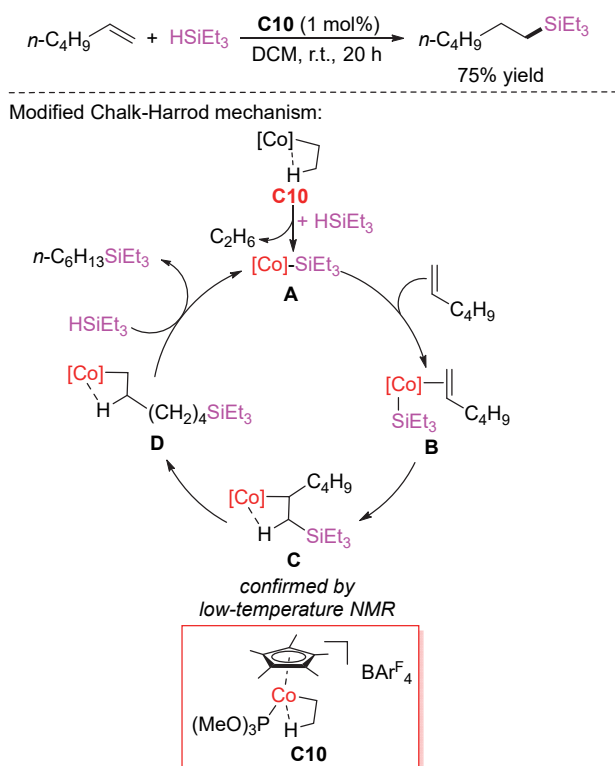


(b) Wrighton (1980)

图式 11 Co₂CO₈ 催化烯烃硅氢化反应机理Scheme 11 Mechanisms of Co₂CO₈-catalyzed alkene hydrosilylation

1980 年 Wrighton 等^[27]在波长为(355±20) nm 的光照下, 利用 0.054 mol% Et₃SiCo(CO)₄ 催化 1-戊烯与 HSi(OEt)₃ 反应, 最终以 60% 的产率生成反马氏硅氢化产物, 通过低温红外光谱技术, 成功捕捉到由 Et₃SiCo(CO)₄ 在光照下分解生成的 Et₃SiCo(CO)₃, 及该物种与烯烃配位的配合物. 根据机理实验的结果, 研究者提出了一条基于 L_nCo-SiR₃ 物种为活性催化剂的催化循环: R₃SiCo(CO)₃ (A')与烯烃配位后发生迁移插入生成线性烷基硅 C', 随后与另一分子硅烷发生氧化加成生成中间体 D', 最后还原消除释放产物, 再生 L_nCo-SiR₃ 活性物种 (Scheme 11b). 该机理被称为调整的 Chalk-Harrod 机理, 一直沿用至今. Chalk、Harrod 和 Wrighton 等发展的钴催化体系, 较早地实现了烯烃与三级硅烷的硅氢化反应, 对催化机制的深入研究为之后的相关研究提供了有益的借鉴, 但是由于这类催化体系往往伴随着烯烃脱氢、异构化等副反应, 一直未被大规模采用.

1993 年 Brookhart 和 Grant 等^[28]将用于催化乙烯聚合反应的钴(III)催化剂 **C10** 引入到烯烃硅氢化的反应体系中, 使用 1 mol% 的 **C10** 催化 1-己烯与 HSiEt_3 反应, 以 75% 的分离收率获得了反马氏硅氢化产物. 他们通过低温核磁实验, 成功捕捉到了 β -硅烷基钴物种 **C**, 直接证实了在该催化体系中钴-硅物种作为活性催化剂启动催化循环, 基于这一结果, 研究者认为该硅氢化反应经历了调整的 Chalk-Harrod 机理(Scheme 12).

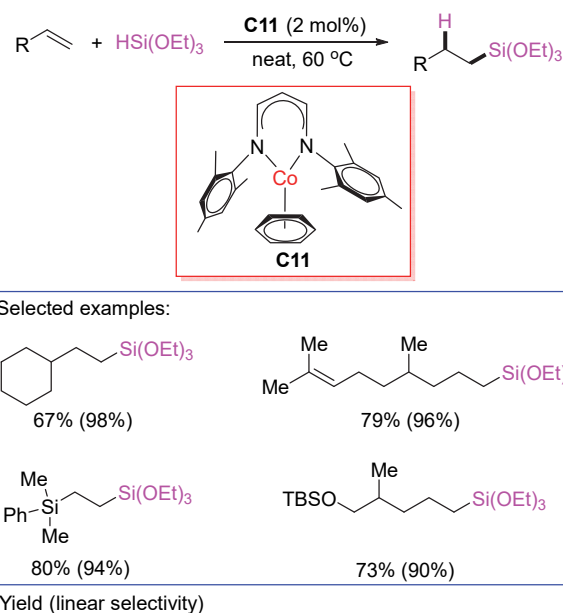


图式 12 **C10** 催化烯烃硅氢化反应

Scheme 12 **C10** catalyzed alkene hydrosilylation

2015 年, Holland 等^[29]发展了一类 β -二亚胺-钴(I)配合物 **C11** 催化多种烷基烯烃和官能团化烯烃与 $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ 的反马氏硅氢化反应, 获得良好的催化活性和选择性控制(67%~80%收率, 90%~98%反马氏加成选择性)(Scheme 13). 由于这类低价的钴催化剂自身稳定性差, 反应需要在较为严格的无水无氧的环境下进行. 为了提高该类催化剂的实用性, 他们使用 EtMgBr 等还原剂原位活化催化剂前体 LCoCl_2 , 使得该反应不再需要严格保护也能顺利进行, 其催化活性与使用活性催化剂 **C11** 基本相当. 该硅氢化反应可能经历了由 $\text{L}_n\text{Co-H}$ 启动的 Chalk-Harrod 机理, 也可能经历了自由基历程.

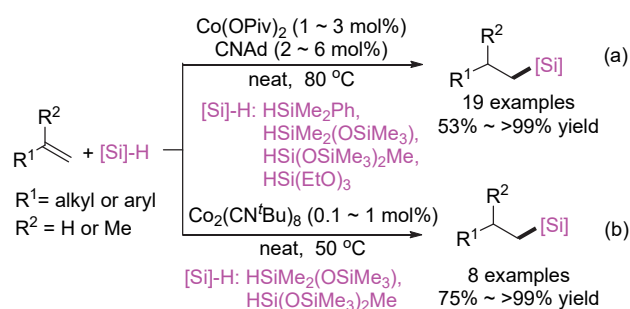
2016 年, Nagashima 等^[13]在报道 $\text{Fe}(\text{OPiv})_2$ 与 CNAd 搭配催化烯烃与三级硅烷硅氢化反应的同时, 也报道了 $\text{Co}(\text{OPiv})_2$ 与 CNAd 的催化组合同样能够高效催化上述反应, 且相较于铁催化剂具有更广泛的底物适用范围,



图式 13 **C11** 催化烯烃硅氢化反应

Scheme 13 **C11** catalyzed alkene hydrosilylation

多种烷基和芳基取代的烯烃以及 1,1-二取代烯烃均能以优异的收率和反马氏加成选择性获得硅氢化产物, 多种涉及有机硅工业应用的三级硅烷也均能与烯烃反应(Scheme 14a). 2018 年, 该课题组^[14]将预先制得的零价钴催化剂 $\text{Co}_2(\text{CN}^t\text{Bu})_8$ 用于催化烯烃与三级硅烷的硅氢化反应, 获得了较 $\text{Co}(\text{OPiv})_2/\text{CNR}$ 催化体系更高的催化活性(Scheme 14b). 总结来看, Nagashima 等发展的铁和钴两类过渡金属与异腈的催化体系, 无论是通过原位络合还是预先制备, 在催化烯烃与三级硅烷的硅氢化反应上, 铁和钴催化剂均表现出一致的硅氢化选择性控制, 但是在底物适用范围上后者具有更大的优势.



图式 14 异腈和钴的配合物催化烯烃硅氢化反应

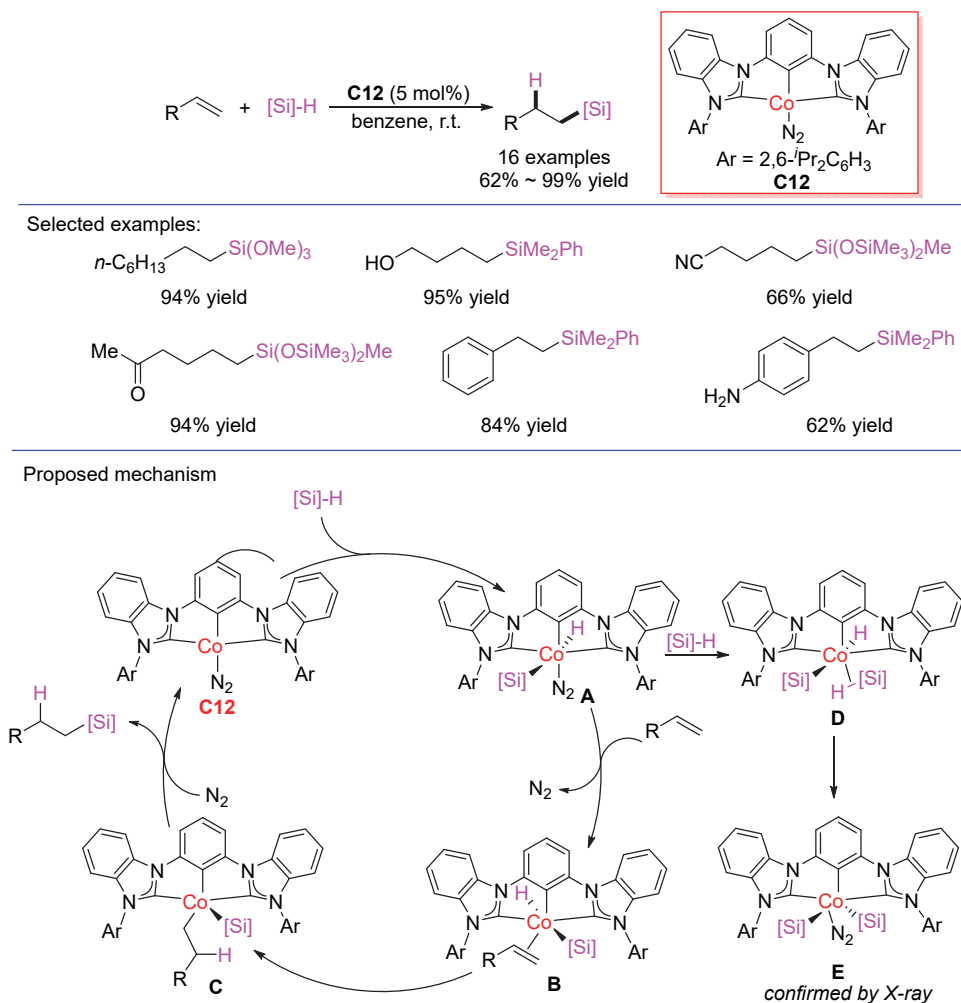
Scheme 14 Alkene hydrosilylation catalyzed by complexes of isocyanide and Co

2016 年, Fout 等^[30]发展了一类新颖的氮杂环卡宾(NHC)钴配合物 **C12**, 并将其用于催化烯烃与三级硅烷的硅氢化反应, 对于多种烷基和芳基取代的烯烃, 普遍都获得优秀的收率和单一的反马氏加成选择性, 特别是对于含有氨基、羟基、羰基等强配位性基团的烯烃底物,

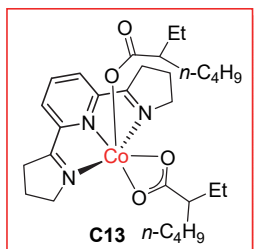
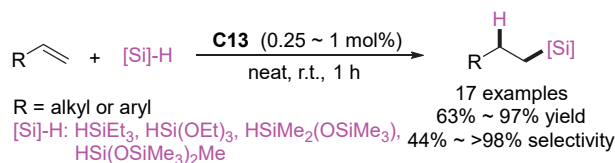
硅氢化反应均能顺利发生(收率 62%~99%). 他们将 Ph_2SiH_2 与 **C12** 混合在一起反应, 从反应体系中分离得到了一种双硅基钴物种 **E**, 推测很可能是钴催化剂 **C12** 先对 HSiR_3 发生氧化加成, 生成的中间体 **A** 再与另一分子 HSiR_3 发生 σ 键复分解生成 **E**. 因此, 对于反应机理, 他们认为, 氧化加成产物 **A** 与烯烃发生配体交换生成中间体 **B**, **B** 随后发生迁移插入生成中间体 **C**, **C** 最后发生还原消除释放产物, 再生催化剂 **C12** (Scheme 15). Fout 等发展的这类钴催化剂虽然能够催化烯烃与三级硅烷发生反马氏硅氢化反应, 但是催化活性不高(催化剂用量为 5 mol%), 在大规模应用上还存在一定的困难.

2016 年, Chirik 等^[31]报道了一类吡啶双亚胺二羧基钴配合物 **C13** ($(\text{PDI})\text{Co}(\text{2-EH})_2$) 催化的烯烃与三级硅烷反马氏硅氢化反应. 该催化体系不仅适用于烷基、芳基取代的简单烯烃底物, 对多种涉及有机硅工业的三级烷基和烷氧基硅烷都给出了良好到优秀的收率(63%~

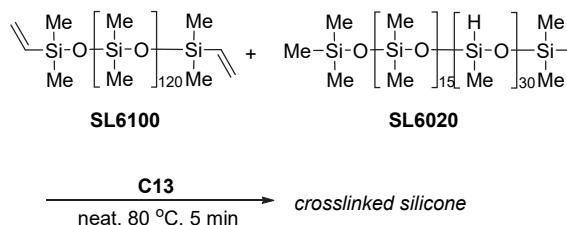
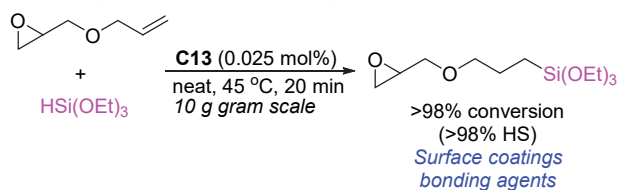
97%)和中等到优异的硅氢化选择性(44%~98%). 羧酸根, 尤其是具有长烷基链的羧酸根对稳定和活化钴催化剂起到了至关重要的作用, 使得这类钴催化剂前体在空气中暴露 18 h 后不会影响其催化活性, 并且在醋酸根的促进下, 这类钴催化剂能够依靠底物硅烷实现原位活化而不再需要 EtMgBr 等强还原剂. 此外, 该催化剂表现出极高的催化活性、选择性和官能团耐受性, 例如胺基、羰基、酯基、卤素等各种官能团皆能兼容. 0.025 mol% 的催化剂 **C13** 催化 10 克级规模烯丙基缩水甘油醚与 $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ 的硅氢化反应, 在 20 min 内可以顺利完成反应, 以 >98% 的转化率和 >98% 的硅氢化选择性获得了反马氏硅氢化产物. 该类钴催化剂还能高效地催化硅油 SL6100 和 SL6020 发生交联反应生成硅胶(Scheme 16). 基于该钴催化剂在催化烯烃与多种三级硅烷硅氢化反应中表现出的高催化活性、优异的选择性以及温和的反应条件, 有望用于有机硅的工业生产.



图式 15 **C12** 催化烯烃硅氢化反应
Scheme 15 **C12**-catalyzed alkene hydrosilylation



Two examples of silicone industrial applications:

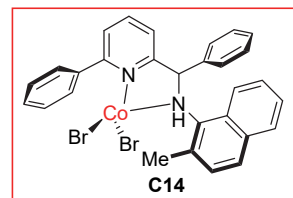


图式 16 C13 催化烯烃硅氢化反应

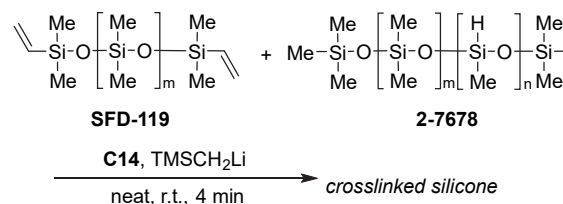
Scheme 16 C13-catalyzed alkene hydrosilylation

2017 年, 美国陶氏化学公司的 Lee^[32]发展了一类新的吡啶-胺甲基-溴化钴配合物 **C14**, 并将该配合物用于催化乙烯基硅与三级硅烷反马氏硅氢化反应, 获得良好的催化活性和反马氏加成选择性: 多种取代基类型的乙烯基硅和三级硅烷均获得 >90% 的收率和几乎单一的反马氏加成选择性, 且催化剂用量仅需 0.25 mol%, 反应条件温和. 乙烯基硅聚合物 SFD-119 与含氢聚硅氧烷 2-7678 的交联反应是有机硅工业生产中的一类重要反应, 用于生产交联的硅胶制品, 常用 Karstedt 铂催化剂. 使用其发展的钴催化剂评价催化这类交联反应的催化性能, 发现该交联反应能在 4 min 内完成, 所得的交联产物与使用 Karstedt 铂催化剂催化的产品相比, 除颜色略微偏黄(可能是由于还原剂引起的), 其性能无明显差别, 表明这类钴催化剂有着可替代工业生产所用的铂催化剂的潜力(Scheme 17).

2017 年邓亮等^[33]报道了一类 NHC-胺基钴配合物 **C15** 催化简单烯烃与三级硅烷的硅氢化反应. $HSi(OEt)_3$ 与多种烷基取代的烯烃都能顺利发生反应, 且以中等到优秀的收率(42%~98%)和专一的反马氏加成选择性获得硅氢化产物. 当使用 $HSiEt_3$ 和 $HSi(OTMS)_2Me$ 等具有



Cross-linking of two commercial silicone fluids (silicone industrial application):



图式 17 C14 催化烯烃硅氢化反应

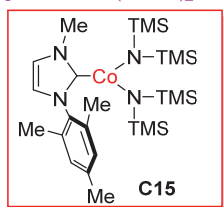
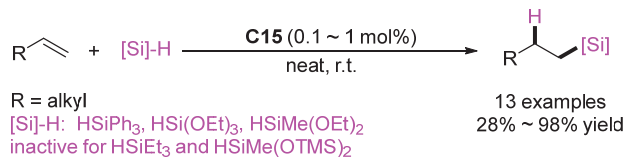
Scheme 17 C14-catalyzed alkene hydrosilylation

较大位阻取代基的硅烷时, 反应收率大幅度降低甚至不能发生硅氢化反应. 值得一提的是该催化剂无需溶剂和额外的活化试剂, 反应条件温和. 研究者使用这类钴催化剂与 $HSi(OEt)_3$ 进行化学计量反应, 得到了物种 **A**, 表明钴(II)被硅烷还原到钴(I), 中间体 **A** 后再与 $HSi(OEt)_3$ 继续反应生成物种 **B**. 分别评价中间体 **A** 和 **B** 催化烯烃硅氢化的反应性, 发现仅 **A** 能够催化反应的发生, 且与催化剂 **C15** 的表现相当, 而 **B** 无催化硅氢化反应性(Scheme 18). 由于观察到催化剂 **C15** 在催化 1-辛烯与 $HSi(OEt)_3$ 反应时生成了 10% 的脱氢硅化产物, 因此研究者认为真正的活性催化剂很可能是 $L_nCo-SiR_3$ 物种, 该反应可能经历了调整的 Chalk-Harrod 机理.

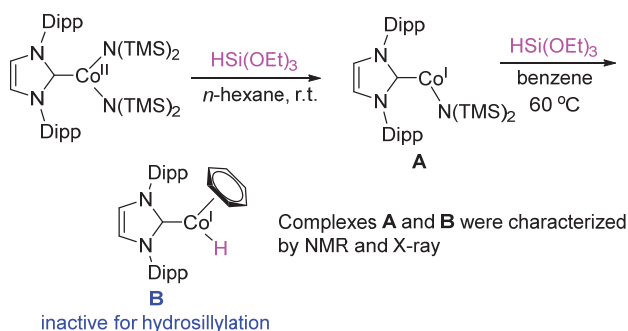
最近, 厉嘉云等^[34]将聚乙二醇修饰的磷-氮配体用于钴催化的烯烃硅氢化反应, 对于三取代硅烷的反应能给出中等收率. 该催化剂可以回收再利用 8 次还能保持较高的活性.

3 镍催化烯烃与三级硅烷硅氢化反应

镍催化烯烃硅氢化反应自 1950s 首次报道以来, 历经七十余年的发展, 取得了诸多研究进展, 但是总结来看, 主要解决的是烯烃与一级和二级硅烷的硅氢化反应的活性和选择性等问题^[6], 而镍催化三级硅烷与烯烃的硅氢化反应仅有零星报道^[35]. Chirik 等^[36]发展了一类 α -二亚胺-二羧酸镍配合物 **C16** 作为催化剂用于烯烃与三级硅烷的硅氢化反应. 1-辛烯与 $HSi(OEt)_3$ 、 $HSi(OTMS)_2$ -



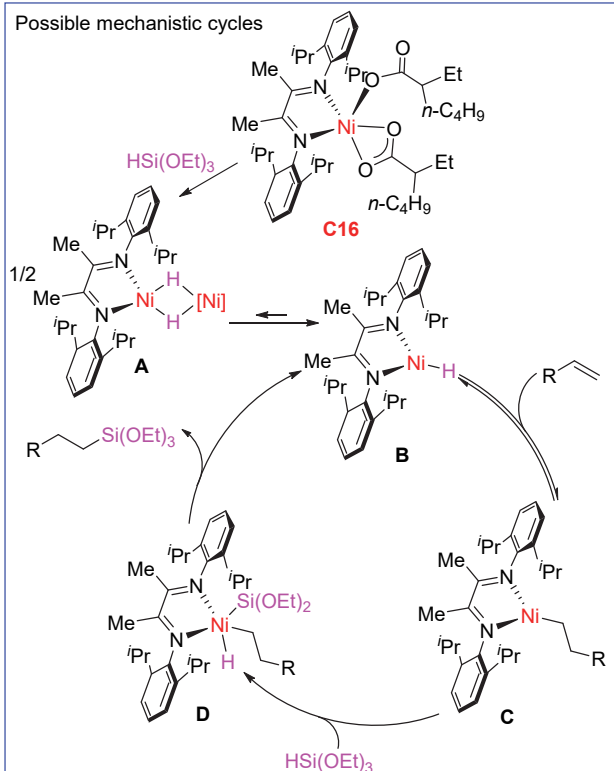
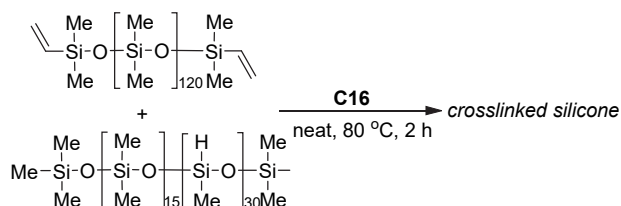
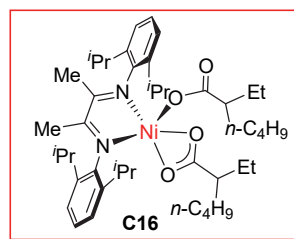
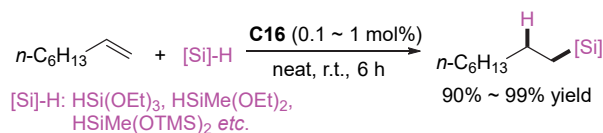
Reactions of cobalt amide complexes with HSi(OEt)₃



图式 18 C15 催化烯烃硅氢化反应

Scheme 18 C15-catalyzed alkene hydrosilylation

Me 等多种三级硅烷均能顺利反应, 以优秀的收率 (90%~99%) 和专一的反马氏加成选择性给出硅氢化产物。此外, 催化剂用量降至 0.1 mol% 仍然能以 96% 的收率和 >98% 的选择性完成 1-辛烯与 HSi(OEt)₃ 10 克级规模的放大反应。该镍催化剂还高效完成了乙烯基聚硅氧烷与含氢聚硅氧烷之间的交联反应。催化剂 **C16** 与 HSi(OEt)₃ 进行化学计量反应生成中间体 **A**, 其催化活性与 **C16** 相当。该中间体 **A** 中每个 Ni 都是形式上的 Ni(II), 配体具有氧化还原活性, 每个配体上均承担一个额外电子。该反应可能的催化循环是: **A** 分解生成 **B**, 而 **B** 才是真正的活性催化物种, 其将与烯烃发生配位和迁移插入生成烷基镍物种 **C**, 该物种随后与硅烷发生氧化加成生成中间体 **D**, 最后还原消除释放硅氢化产物, 再生活性催化剂 **B**, 完成催化循环 (Scheme 19)。中间体 **C** 的电子结构与中间体 **A** 类似, 具有氧化还原活性的配体承担来自金属中心的电子, 有助于稳定实际为 Ni(I)-H 或 Ni(I)-烷基的活性物种。Chirik 等发展的这类镍催化剂与其之前报道的钴催化剂 **C13** 具有异曲同工之妙, 均是由双齿或三齿氮配体与双羧酸根共同稳定金属的一类配合物, 这类配合物自身稳定性强, 对空气不再敏感, 因此更具有实用性。此外, 在醋酸根的促进下, 这类催化剂无需额外添加还原剂活化, 依靠底物硅烷原位活化实现了优异的催化活性。

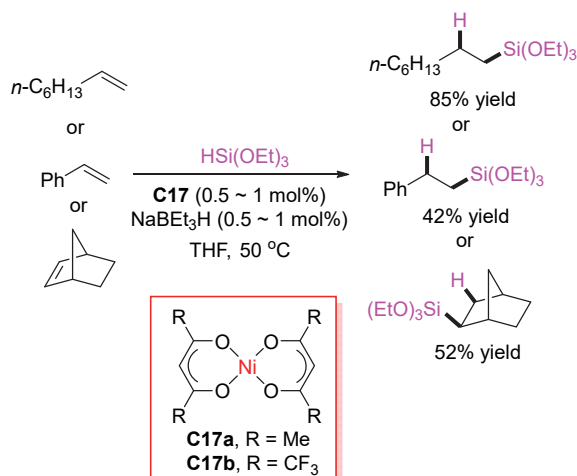


图式 19 C16 催化烯烃硅氢化反应

Scheme 19 C16-catalyzed alkene hydrosilylation

2016 年, Shimada 等^[37]使用市售的 Ni(acac)₂(**C17a**) 及其衍生物 **C17b** 作为镍前体, 以 NaBEt₃H 作为还原剂实现了 1-辛烯和苯乙烯与 HSi(OEt)₃ 的反马氏硅氢化反应, 分别以 85% 和 42% 的收率获得硅氢化产物 (Scheme 20)。此外, 对于降冰片烯, 使用 1 mol% 的催化剂 **C17b** 也以 52% 的收率完成硅氢化反应。

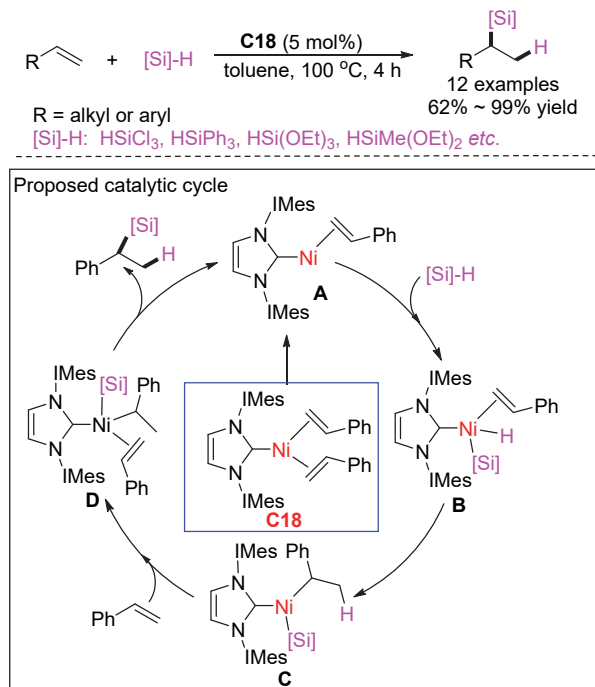
2022 年, Cook 等^[38]报道了 (NHC)Ni(0) 配合物 **C18** 催化的烯烃与三级硅烷的马氏硅氢化反应。HSiPh₃、



图式 20 C17 催化烯烃硅氢化反应

Scheme 20 C17-catalyzed alkene hydrosilylation

$\text{HSi}(\text{OEt})_3$ 以及 HSiCl_3 等多种三级硅烷与芳基、烷基烯烃反应均给出了中等到优异的收率(66%~90%)和几乎单一的马氏加成选择性. 机理实验表明, 该硅氢化反应可能的机理为: 首先催化剂 **C18** 解离下来一个烯烃配体生成中间体 **A**, 后与硅烷发生 Si—H 键的氧化加成生成中间体 **B**, **B** 对烯烃发生迁移插入, 生成烷基镍物种 **C**, 随后与另一分子烯烃配位并发生还原消除释放硅氢化产物, 再生活性催化物种 **A**, 完成催化循环(Scheme 21).



图式 21 C18 催化烯烃硅氢化反应

Scheme 21 C18-catalyzed alkene hydrosilylation

4 总结与展望

从前文的总结可以看出, 铁系金属催化烯烃与三级

硅烷硅氢化反应已取得了诸多的研究进展, 氧化还原活性配体的使用, 有助于形成开壳层金属催化剂, 对于获得高的活性和选择性很有裨益; 活化模式的优化使得相应催化反应操作更加简便, 在一些情况下, 对于提高催化剂的官能团耐受性和稳定性也起到关键作用. 但是, 需要指出的是, 真正能够与 Karstedt's 铂催化剂在活性、选择性, 对水、氧等条件因素的耐受程度相媲美的铁系金属催化剂目前还尚未出现, 铁系金属催化剂在有机硅工业中的实际应用还有很长的路要走. 铁系金属催化剂尤其是铁催化剂对反应条件要求一般极其苛刻, 主要是因为催化剂稳定性不够高所致. 因此发展新的催化剂必须要考虑催化剂自身结构稳定性等问题, 同时还要兼顾催化剂的活性、选择性、官能团耐受性、底物普适性等, 这也是该领域研究的挑战性之所在. 继续发展不同类型配体修饰的铁系金属催化剂, 继续探索活化试剂、阴离子、添加剂对铁系金属催化剂稳定性、活性和选择性的影响规律无疑仍是该领域的主要任务. 另一方面, 总结铁系金属催化烯烃和三级硅烷反应的规律, 深入研究这些反应的机理, 揭示催化剂构效关系, 将进一步提升人们在这一领域的理性设计能力和水平, 同时, 也将为铁系金属催化的其它反应提供借鉴和启发. 毋庸置疑, 铁系金属催化的烯烃和三级硅烷的反应仍将持续受到学术界和产业界的重点关注, 一旦催化剂稳定性的问题得到解决, 必将有力推动有机硅工业的升级.

References

- [1] (a) Marciniak, B.; Maciejewski, H.; Pietraszok, C.; Pawluc, P. *Advances in Silicone Science*, Springer, **2009**.
(b) Obligation, J. V.; Chirik, P. J. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, 2, 15.
- [2] Speier, J. L.; Webster, J. A.; Barnes, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 974.
- [3] Karstedt, B. D. *US 3775452*, **1973**.
- [4] Markó, I. E.; Stérin, S.; Buisine, O.; Mignani, G.; Branlard, P.; Tinnant, B.; Declercq, J.-P. *Science* **2002**, 298, 204.
- [5] Holwell, A. J. *Platin. Met. Rev.* **2008**, 52, 243.
- [6] For reviews, see: (a) Sun, J.; Deng, L. *ACS Catal.* **2016**, 6, 290.
(b) Du, X.-Y.; Huang, Z. *ACS Catal.* **2017**, 7, 1227.
(c) Chen, J.-H.; Guo, J.; Lu, Z. *Chin. J. Chem.* **2018**, 36, 1075.
(d) Almeida, L. D. de; Wang, H.-L.; Junge, K.; Cui, X.-J.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 550.
(e) Zhu, S.-F. *Chin. J. Chem.* **2021**, 39, 3211.
- [7] Bauer, I.; Knölker, H.-J. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 3170.
- [8] (a) Bart, S. C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13794.
(b) Chen, J.-H.; Cheng, B.; Cao, M.-Y.; Lu, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 4661.
(c) Du, X.-Y.; Zhang, Y.-L.; Peng, D.-J.; Huang, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 6671.
(d) Docherty, J. H.; Peng, J.-Y.; Dominey, A. P.; Thomas, S. P. *Nat. Chem.* **2017**, 9, 595.
(e) Chen, B.; Lu, P.; Zhang, H.; Cheng, X.; Lu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9439.
(f) Hu, M.-Y.; He, Q.; Fan, S.-J.; Wang, Z.-C.; Liu, L.-Y.; Mu, Y.-J.; Peng, Q.; Zhu, S.-F. *Nat. Commun.* **2018**, 9, 221.
(g) Cheng, B.; Liu, W.-B.; Lu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140,

5014.
 (h) Hu, M.-Y.; Lian, J.; Sun, W.; Qiao, T.-Z.; Zhu, S.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4579.
 (i) Hu, M.-Y.; He, P.; Qiao, T.-Z.; Sun, W.; Li, W.-T.; Lian, J.; Li, J.-H.; Zhu, S.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16894.
 (j) Sun, W.; Li, M.-P.; Li, L.-J.; Huang, Q.; Hu, M.-Y.; Zhu, S.-F. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 2721.
- [9] (a) Freidlina, R. K.; Chukovskaya, E. T.; Tsao, I.; Nesmeyanov, A. N. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1960**, *132*, 374.
 (b) Nesmeyanov, A. N.; Freidlina, R. K.; Chukovskaya, E. C.; Petrova, R. G.; Belyavsky, A. B. *Tetrahedron* **1962**, *17*, 61.
- [10] Schroeder, M. A.; Wrighton, M. S. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 345.
- [11] Sunada, Y.; Tsutsumi, H.; Shigeta, K.; Yoshida, R.; Hashimoto, T.; Nagashima, H. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16687.
- [12] Sunada, Y.; Noda, D.; Soejima, H.; Tsutsumi, H.; Nagashima, H. *Organometallics* **2015**, *34*, 2896.
- [13] Noda, D.; Tahara, A.; Sunada, Y.; Nagashima, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2480.
- [14] Sanagawa, A.; Nagashima, H. *Organometallics* **2018**, *37*, 2859.
- [15] Tondreau, A. M.; Atienza, C. C. H.; Weller, K. J.; Nye, S. A.; Lewis, K. M.; Delis, J. G. P.; Chirik, P. J. *Science* **2012**, *335*, 567.
- [16] Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
- [17] Tondreau, A. M.; Atienza, C. C. H.; Darmon, J. M.; Milsman, C.; Hoyt, H. M.; Weller, K. J.; Nye, S. A.; Lewis, K. M.; Boyer, J.; Delis, J. G. P.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Organometallics* **2012**, *31*, 4886.
- [18] Peng, D.-J.; Zhang, Y.-L.; Du, X.-Y.; Zhang, L.; Leng, X.-B.; Walter, M. D.; Huang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19154.
- [19] Greenhalgh, M. D.; Frank, D. J.; Thomas, S. P. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 584.
- [20] Jia, X.-Q.; Huang, Z. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 157.
- [21] Kamitani, M.; Yujiri, K.; Yuge, H. *Organometallics* **2020**, *39*, 3535.
- [22] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, Butterworth, London, **1997**, p. 1114.
- [23] Chalk, A. J.; Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1133.
- [24] Magomedov, G. K. I.; Andrianov, K. A.; Shkolnik, O. V.; Izmailov, B. A.; Kalinin, V. N. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *149*, 29.
- [25] Stranix, B. R.; Liu, H.-Q.; Darling, G. D. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6183.
- [26] Chalk, A. J.; Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1640.
- [27] (a) Reichel, C. L.; Wrighton, M. S. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3858.
 (b) Seitz, F.; Wrighton, M. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 289.
- [28] Brookhart, M.; Grant, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2151.
- [29] 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.
- [30] Ibrahim, A. D.; Entsminger, S. W.; Zhu, L.-Y.; Fout, A. R. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3589.
- [31] (a) Schuster, C. H.; Diao, T.-N.; Pappas, I.; Chirik, P. J. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2632.
 (b) Diao, T.-N.; Chirik, P. J.; Roy, A. K.; Lewis, K. M.; Nye, S.; Weller, K. J.; Delis, J. G. P.; Yu, R. *US 0080536*, **2015**.
- [32] Lee, K. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 3665.
- [33] Liu, Y.; Deng, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1798.
- [34] Yan, Y.; Li, J.; Bai, Y.; Peng, J. *Arabian J. Chem.* **2023**, *16*, 104743.
- [35] Cornish, A. J.; Lappert, M. F.; Nile, T. A. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 73.
- [36] Pappas, I.; Treacy, S.; Chirik, P. J. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4105.
- [37] Srinivas, V.; Nakajima, Y.; Ando, W.; Sato, K.; Shimada, S. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *809*, 57.
- [38] Chang, A. S.-m.; Kawamura, K. E.; Henness, H. S.; Salpino, V. M.; Greene, J. C.; Zakharov, L. N.; Cook, A. K. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 11002.

(Li, L.)