

光催化硅氢加成反应研究进展

刘俊 彭家建* 白赢* 厉嘉云 宋姿洁
刘鹏 欧阳婷 兰慧林

(杭州师范大学材料与化学化工学院 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室
浙江省有机硅材料技术重点实验室 杭州 31112)

摘要 有机硅产品已成为我们生活中不可或缺的一部分。催化硅氢加成反应是制备有机硅化学品和材料的重要方法，廉价而性能优异的催化剂研制和开发受到广泛关注。目前催化硅氢加成的研究还主要集中在探索新型贵金属和非贵金属配合物的催化性能，但受贵金属高成本和非贵金属配合物较低催化活性等限制，光催化作为一种环保、安全的催化方式，光催化硅氢加成反应受到重视。介绍了近年来光催化硅氢加成反应的研究进展。

关键词 硅氢加成；光催化；金属配合物；自由基；光引发剂

Progress in Photocatalytic Hydrosilylation

Liu, Jun Peng, Jiajian* Bai, Ying* Li, Jiayun Song, Zijie
Liu, Peng Ouyang, Ting Lan, Huilin

(Key Laboratory of Organosilicon Material Technology, Zhejiang Province; Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology, Ministry of Education; College of Material Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121)

Abstract Organosilicon products have become an indispensable part of our lives today. Catalytic hydrosilylation reaction is one of the important methods for preparing organosilicon chemicals and materials. The research and development of inexpensive and excellent catalysts have received extensive attention. At present, the research on catalytic hydrosilylation mainly focuses on exploring the catalytic properties of new noble metal and non-precious metal complexes. However, due to the high cost of noble metals and the low catalytic activity of non-noble metal complexes, photocatalysis is an environmentally friendly and safe method. Catalytic methods and photocatalytic hydrosilylation reactions have received much attention. In this paper, the research progress of photocatalytic hydrosilylation in recent years is introduced.

Keywords hydrosilylation; photocatalysis; metal complexes; radical; photoinitiator

具有不饱和键的有机底物硅氢加成反应是制备有机硅化合物及有机硅聚合物的有效方法^[1-3]。在硅氢加成反应过程中，催化剂是其高效进行的关键。硅氢加成反应催化剂包括铂、铑、钯、钌和铱等贵金属配合物。这些贵金属的高成本限制了它们在工业过程中的应用。因此，对非贵金属配合物催化硅氢加成反应性能的研究受到关注，如用于催化烯烃硅氢加成反应的铁配合物^[4-6]和钴配合物^[7-8]。但所报道的过渡金属配合物催化剂对底物的普适性受限，同时制备困难，活性有待进一步提高。光催化是一种节能高效的现代绿色催化技术，其应用于硅氢加成反应亦吸引越来越多的科技工作者的关注^[9-13]，近年发表了不少关于光催化硅氢加成反应的综

述文章。2019年，Wilkinson等^[14]综述了铜催化硅烷化在构建C—Si键上的应用。Li等^[15]对光驱动硅基自由基在有机合成的应用进行了论述，Zhang等^[16]在此基础上进一步探讨了金属、碱及光引发自由基在C—Si键构建的应用。Zhu等^[17]总结了含氢转移步骤的三种反应：催化不对称质子转移反应、催化B—H键插入和铁催化硅氢加成反应，并介绍和归纳了三种反应的相关进展，Feng等^[18]总结过渡金属催化的不对称反应的手性二烯配体和用于不对称无金属氢化和氢化硅烷化的手性受阻路易斯酸碱对(FLP)催化剂的研究，并提出了一种通过原位硼氢化获得手性FLP催化剂的新策略。

对于以上几篇综述和文章，分别概述了金属光催化

* Corresponding authors. E-mail: jipeng@hznu.edu.cn; yingbai@hznu.edu.cn

Received February 28, 2023; revised May 18, 2023; published online July 27, 2023.

或自由基基化的应用及氢转移机理的研究, 本文基于此补充和整理相关类型光催化硅氢加成反应的研究进展.

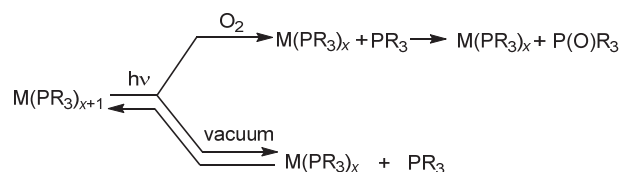
1 金属配合物存在下的光催化硅氢加成反应

光催化硅氢加成反应在金属配合物的协同作用下能够使反应更加高效进行. 相比传统催化技术而言, 该类光催化技术能够进一步增加底物的普适性和提高反应的效率.

1.1 烯烃的光催化硅氢加成反应

1980 年, Faltynek 等^[19]报道铑配合物 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ (**PC1**, Photocatalyst 1) 在空气或氧化剂存在下, 受光照射能够显著提升其催化硅氢加成反应速率 (Scheme 1). 研究表明, 体系中活性复合物的前体是 $\text{ClRh}(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_3 \cdot n\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 该复合物由体系中的 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 在空气或氧化剂的存在下受光照射得到. 以四甲基二硅氧烷和二乙烯基四甲基二硅氧烷为模型来进行光催化硅氢加成, 发现在光照条件下硅氢加成反应速率加快, 而温度对该反应的影响并不大.

Zhong 等^[20]报道了一种在连续流动条件下光催化硅氢加成反应方案. 该方案以 0.2 mol% 的 $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{XantphosTEPD})]\text{PF}_6$ (**PC2**) 和 2 equiv. 的碳酸钾在波长为 425 nm 的蓝光照射下催化不同取代基的苯乙烯或苯乙炔与 $\text{Me}_2\text{PhSi-BPin}$ 反应. 其中, 苯乙烯的硅氢加成反应

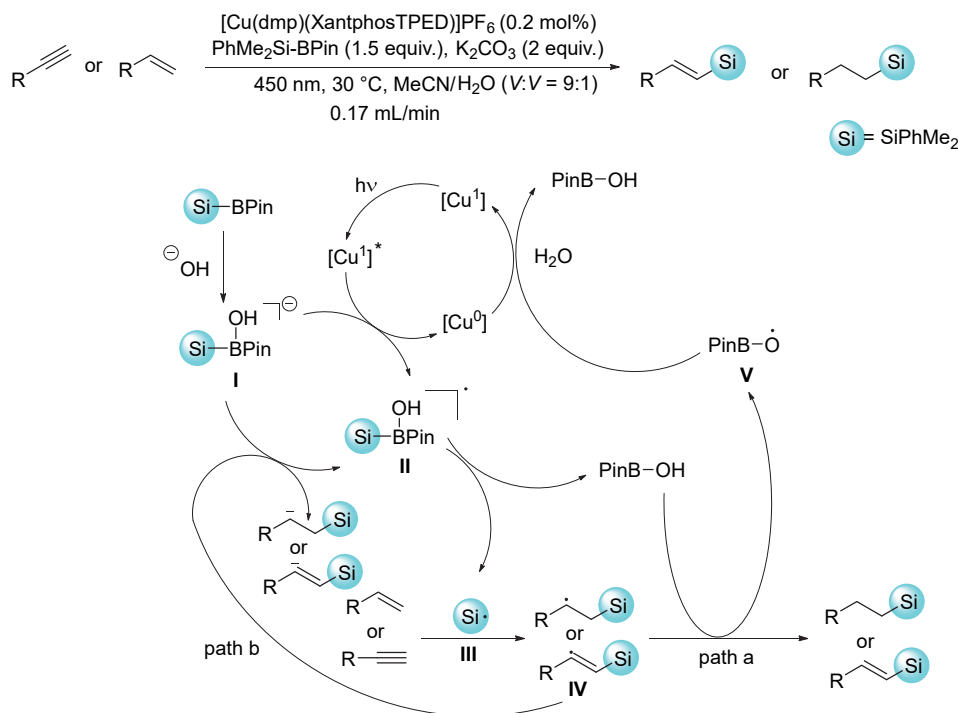


图式 1 光照下铑配合物催化硅氢加成反应

Scheme 1 Hydrosilylation reaction catalyzed by rhodium complex under light

产率为 99%, 苯乙炔为 98%. 实验结果表明该体系对于吸电子基团也具有较好的耐受性. 有趣的是, 对于卤素基团和三氟甲基取代基, 即使位置不同, 硅氢加成产物都只有 *E* 型异构体, 并且具有很高的产率. 作者认为在路易斯碱存在的情况下, $\text{Me}_2\text{PhSi-BPin}$ 形成相应的硼酸盐 **I**. 该硼酸盐与受光照射后处于激发态的铜催化剂氧化得到相应的自由基离子 **II**, 然后 Si-B 键断裂得到甲硅烷基 **III** 和 HOBPin , 最后 **III** 与炔烃或烯烃形成新的 β -硅烷化自由基 **IV** (Scheme 2).

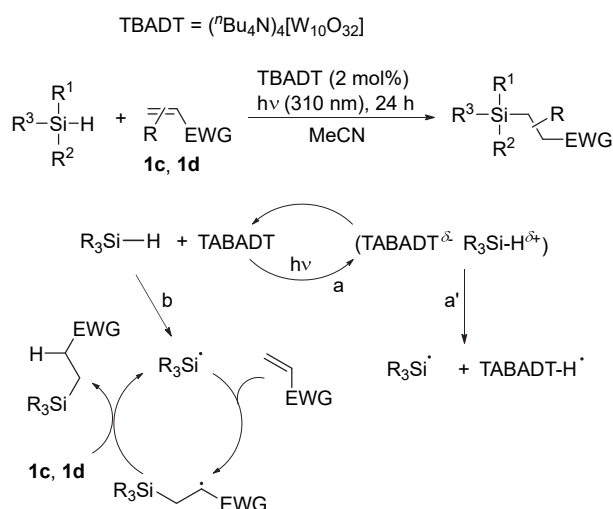
Qrareya 等^[21]将四正丁基铵十钨酸(**PC3**)用于缺电子烯烃的硅氢加成, 并证明了处于激发态的四正丁基铵十钨酸能够起到活化 Si-H 的作用 (Scheme 3). 以乙腈和水 (*V*:*V*=5:1) 为溶剂, 四正丁基铵十钨酸为催化剂, 光照 24 h, 二甲基苯基硅烷和马来酸二甲酯反应能够得到 73% 的产物, 与其它一些缺电子烯烃反应也能够有较好产率. 反应的机理研究表明, 光催化剂的激发导



图式 2 铜配合物催化硅氢加成反应机理

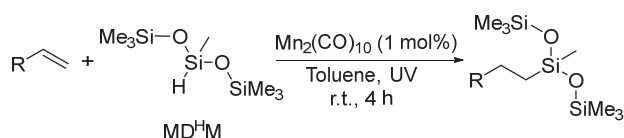
Scheme 2 Reaction mechanism of hydrosilylation catalyzed by copper complex

致 Si—H 键均裂形成硅基自由基, 硅基自由基进攻烯烃从而得到自由基加合物, 该加合物从还原后的光催化剂接收氢原子, 最终得到相应的硅氢加成产物。



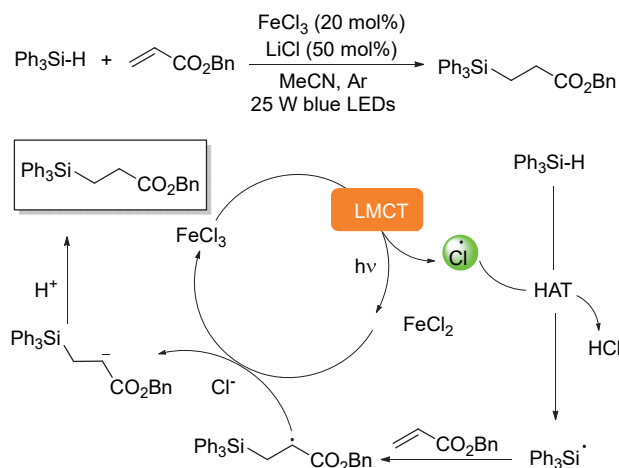
图式 3 光照四正丁基铵十钨酸催化硅氢加成反应机理
Scheme 3 Mechanism of tetrabutylammonium decatungstate-catalyzed hydrosilylation reaction

最近, Vivien 课题组^[22]报道在紫外线的照射下, 以 1% 的 Mn 负载量的 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (PC4) 催化各种烯烃与 1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷的硅氢加成反应, 均具有高的收率及选择性 (Scheme 4)。其中, 1-己烯与七甲基三硅氧烷在室温下光照 4 h 转化率达到 99%, 反马氏加成产物选择性为 86%。芳基烯烃如苯乙烯也能观察到同样的结果, 并且没有烯烃异构化产物。通过控制紫外线的开关让反应交替于光暗之间, 首先光照 1 h 后, 硅氢加成产物增加了 17%, 而在接下来的黑暗 1 h 中, 仅产生 5% 的产物, 而在第二个光照时间里, 观察到产物增加了 32%。由此可见, 紫外线照射对该反应起着决定性作用。



图式 4 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 催化各种烯烃与 MDHM 的硅氢加成反应
Scheme 4 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ catalyzed hydrosilylation reaction of various olefins with MDHM

Ding 课题组^[23]报道了一种可见光驱动铁催化缺电子烯烃的硅氢加成方法 (Scheme 5)。在室温下, 在 MeCN 溶液中, 以 FeCl_3 (PC5) (20 mol%) 为催化剂, LiCl (50 mol%) 为添加剂, 用蓝色发光二极管 (LED) 照射, 三苯基硅烷和丙烯酸苄酯发生硅氢加成反应得到 72% 加成产物。此外, 设计光源的有无和氯源的不同的对照实

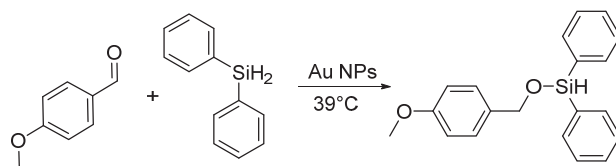


图式 5 铁催化三苯基硅烷和丙烯酸苄酯反应机理
Scheme 5 Iron-catalyzed reaction mechanism of triphenylsilane and benzyl acrylate

验, 结果表明光照和氯化锂对该反应的重要性。探索了该反应的底物范围。其中, 具有不同空间位阻的缺电子烷基丙烯酸酯能够得到较好的反应收率。该反应的反应机理首先是 FeCl_3 被蓝光照射后形成激发态, 电子从配体向金属转移 (LMCT 跃迁) 从而形成氯自由基, 三苯基硅烷被作为氢转移试剂的氯自由基夺去一个氢以形成硅基自由基, 该自由基与丙烯酸苄酯反应得到碳自由基, $\text{Fe}(\text{II})$ 的物质再将其还原得到碳负离子, 再经过质子化可得到硅氢加成产物。

1.2 羰基化合物的光催化硅氢加成反应

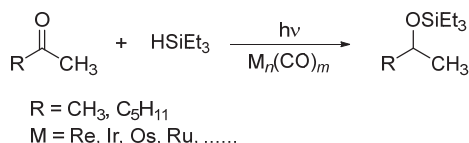
目前, 羰基化合物的硅氢加成反应在材料和合成化学中同样有着广泛的应用, 关于羰基化合物的硅氢加成反应的光催化研究同样取得了一定的进展。Wei 课题组^[24]报道了一种修饰过的金纳米粒子在催化硅氢加成反应上的应用 (Scheme 6)。该纳米粒子通过十二烷基二甲基胺、十二烷基胺和 11-(4-(苯基偶氮)苯氧基)-1-十一烷-硫醇 (PC6) 修饰过后, 具有一种独特的光催化效果。该反应体系被紫外光照射后纳米颗粒发生聚集, 导致暴露在外的比表面积减小, 从而达到停止反应的效果。而体系受到可见光照射后, 纳米粒子能够分散而重新获得催化能力。Wei 课题组报道的这种受光诱导分散和聚集



图式 6 金纳米催化硅催化酮硅氢加成反应
Scheme 6 Au nanocatalyzed silicon-catalyzed hydrosilylation reaction

的能力来自于纳米粒子表面上的偶氮苯基团, 该基团受到紫外照射后异构化并形成偶极子, 从而使纳米粒子互相吸引. 极性溶剂对光诱导金纳米粒子聚集和重新分散的能力具有阻碍作用.

1982 年, Yates 等^[25]对光驱动过渡金属催化羰基化合物的硅氢加成反应进行了探索. 首先以丙酮和三乙基硅烷为模板测试了不同过渡金属羰基化合物在光催化反应中的性能, 实验结果表明只有 Re、Ir 和 Os 与 Ru 羰基化合物时才能以较好的产率得到硅氢加成产物, 反应转化率分别为 89%、86%和 83% (Scheme 7). 测试的羰基化合物中 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (**PC4**)是一种应用于苯乙酮和环己酮的硅氢加成反应的光催化剂, 而 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 和 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 同样是已知的烯烃硅氢加成反应中的高效光催化剂和活化剂, 然而 Yates 等实验表明上述催化剂对于丙酮和 2-庚酮的硅氢加成反应没有起到较好的效果. 说明酮的光催化反应对于羰基底物的结构非常敏感. 此外, 为了验证过渡金属羰基化合物催化能力取决于光照所导致的升温还是光引发, 设计了实验. 通过模拟光照下的温度(29 °C)进行测试, 结果表明, 具有优秀光催化能力的 Re、Ir 和 Os 与 Ru 羰基化合物仅有少量反应, 说明光激发或驱动是该类反应的关键.



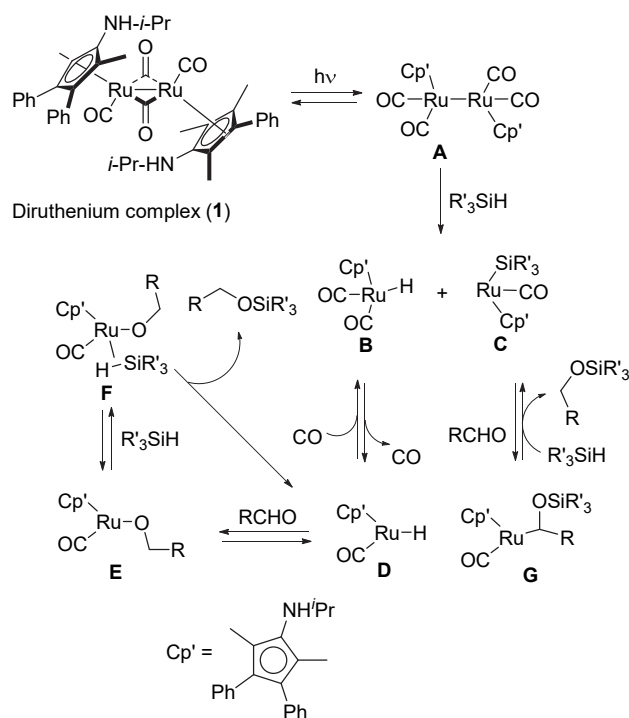
图式 7 光驱动过渡金属催化硅氢加成反应

Scheme 7 Photo driven transition metal catalyzed hydrosilylation addition reaction

Do 等^[26]将一种二钌络合物(**PC7**)应用于醛的光催化硅氢加成反应上, 首先以苯甲醛和三乙基硅烷实验对反应条件进行评估, 并使用荧光(30 W)活化钌络合物. 结果表明没有荧光照射反应不进行, 反应过程全程照射的情况下能够以 99%的产率得到硅氢加成产物, 而照射 30 min 就能产生足够的催化物质, 产率达到 98%, 即使在 -78 °C 条件下依旧能够反应 48 h 得到 90%的产率. 不同的硅烷, 如叔丁基二甲基硅烷、三苯基硅烷、二苯基甲基硅烷与苯甲醛的反应收率都在 90%以上. 而对于不同的醛与三乙基硅烷反应测试结果表明, 除硝基外不同取代基芳香醛的硅氢加成反应能很好地进行, 其他含不饱和键的醛和脂肪醛同样是该反应的良好底物.

Do 等针对该催化反应进行了机理研究, 作者认为: 钌络合物受到光激发后由桥连结构转换为末端结构 **A**, 并与含氢硅烷反应得到氢化钌 **B** 和硅基钌化合物 **C**. 反应后续存在两种可能性, 第一种由化合物 **B** 释放 CO 转化为低配位的氢化钌 **D**, 再与醛反应得到化合物 **E**, 最

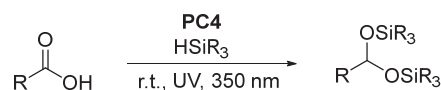
后和硅烷反应得到相应的硅氢加成产物. 另一种可能是化合物 **C** 直接与醛反应生成中间体 **G**, 后与硅烷反应得到硅基醚产物(Scheme 8).



图式 8 二钌络合物及催化反应机理

Scheme 8 Diruthenium complex and its catalytic reaction mechanism

Zheng 等^[27]使用 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (**PC4**)作为催化剂, 4-甲基苯乙酸和三乙基硅烷为模型, 开始对研究该体系催化硅氢加成反应(Scheme 9). 首先, 使用甲苯为溶剂在反应温度 100 °C 时, 并没有发生反应, 在此基础上使用可见光(24 W)照射 24 h 后仅有 10%的转化率, 在室温下使用紫外线照射反应, 能够让反应顺利进行, 以 5 mol%的催化剂用量使反应完全转化为二硅烷基缩醛产物. 在确定了最佳反应条件后, Zheng 等研究了该体系底物范围, 首先测试了苯乙酸对位上含甲基或甲氧基等的芳基衍生物, 都能够在 3 h 内以高产率得到相应的硅氢加成产物, 并且对于氨基和卤素取代基具有很好的耐受性.



图式 9 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 催化羰基化合物的硅氢加成反应

Scheme 9 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ catalyzed addition reaction of carbonyl compounds

1.3 二烯的光催化硅氢加成反应

1995 年, Ozkar 课题组^[28]报道, 在光的存在下, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (**PC8**)催化三乙基硅烷与共轭二烯的硅氢加成

反应, 并提出了反应的机理(Scheme 10). 三乙基硅烷与 1,3-丁二烯、反式 1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯的光催化硅氢加成反应在连续照射下, 六羰基铬催化 1,3-丁二烯与三乙基硅烷反应, 仅产生顺式的 1,4-加合物, 同时具有较高的转化率.

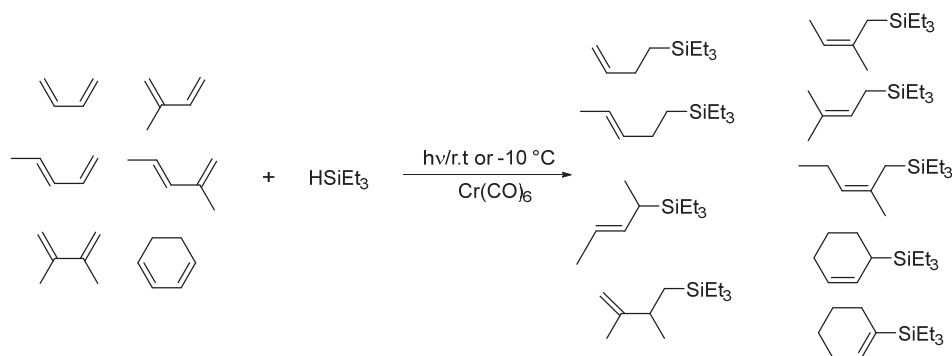
2003 年, Ozkar 等^[29]进一步研究了溶剂效应对该光催化硅氢加成反应的影响, 共轭二烯与三乙基硅烷的光催化硅氢加成在极性不同的溶剂(甲苯、四氢呋喃和正己烷)的反应活性进行对比(Scheme 11). 在甲苯中, 大部分共轭二烯的光催化硅氢加成所得到的产物与在正己烷中的产物相同, 其中反式 1,3-戊二烯仍然具有相同的结果, 仅得到顺式-1-三乙基硅基-2-戊烯. 然而, 不同的铬配合物在甲苯和正己烷中表现出不同的催化活性. 例如, $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 或 $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{NC}_5\text{H}_5)$ 在正己烷无法实现 1,3-丁二烯的硅氢加成, 但在甲苯中具有一定的光催化活性, 原因可能是催化物质在甲苯的溶解性高于正己烷. 所有的共轭二烯在四氢呋喃中没有得到光催化硅氢加成产物, 这可能是以四氢呋喃为溶剂时, 其阻止

了底物与中心金属铬的配位.

1.4 炔烃的光催化硅氢加成反应

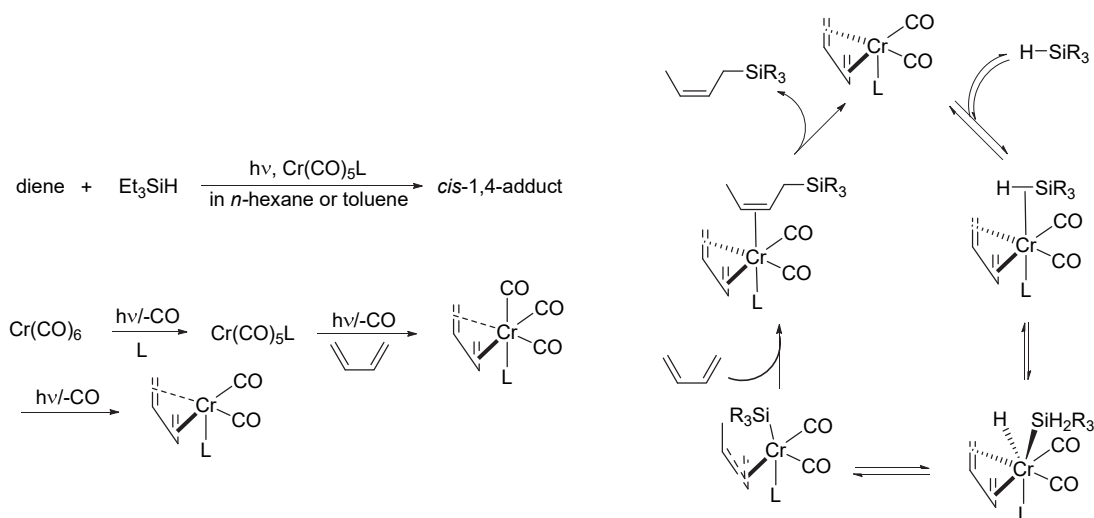
Gee 课题组^[30]合成了一种铂二氨基卡宾配合物(Scheme 12), 可以在光作用下催化末端炔烃和内炔烃的硅氢加成反应. 这类铂二氨基卡宾配合物(PC9)是通过铂的异腈化合物与 2-氨基吡啶反应得到, 在碳酸钾的作用下进一步反应得到其二聚体. 该课题组设计了一系列的催化实验来探究该催化剂在光照下各个条件对硅氢加成反应的影响. 通过实验发现金属负载量为 1%、温度为 60 °C 和持续光照的条件下, 二苯乙炔和三乙基硅烷反应 4 h 得到 89% 转化率. 该课题组设计了一组光照 1 h 后移除光源与持续光照的对比实验, 前者转化率远远低于后者, 证明了光照在整个反应的重要性, 同时还排除了光诱导活性物质生成的可能性.

Liang 等^[31]报道了双核金属 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (PC4) 在可见光作用下生成的 $\text{Mn}(\text{CO})_5$ 作为氢原子转移催化剂, 在室温下以十氢化萘为溶剂, 功率为 6 W 的 LEDs 为光源, 以 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 为催化剂, 催化苯乙炔和二甲基苯基硅烷



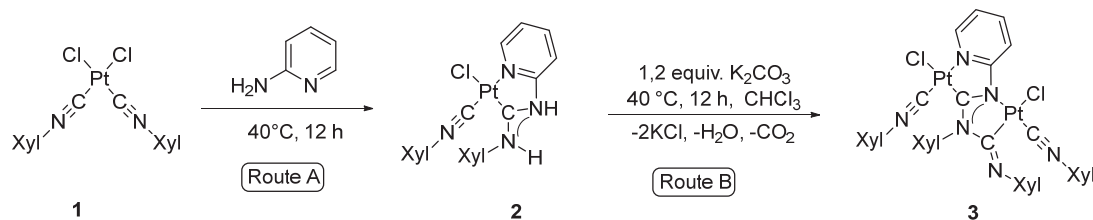
图式 10 光照羰基锰催化硅氢加成反应

Scheme 10 Illumination of carbonyl manganese catalyzed hydrosilylation reaction



图式 11 共轭二烯的光催化硅氢加成反应机理

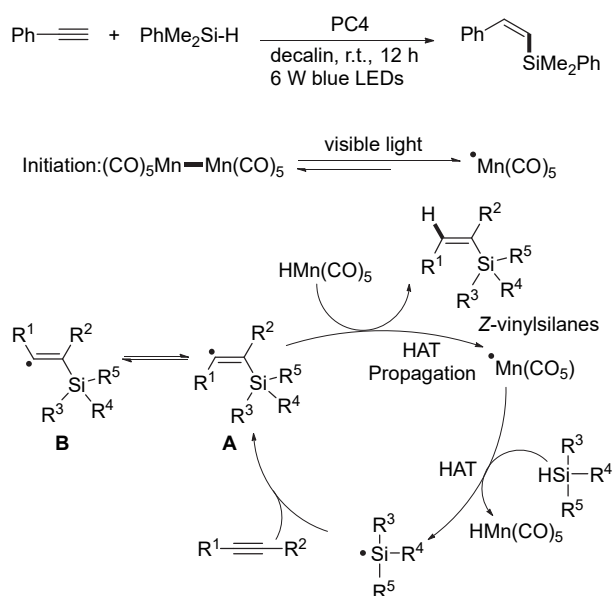
Scheme 11 Photocatalytic addition reaction mechanism of hydrosilylation of conjugated dienes



图式 12 氨基卡宾铂配合物的合成

Scheme 12 Synthesis of aminocarbene platinum complexes

反应, 以 95% 的高收率得到硅氢加成产物(Scheme 13). 对这种光引发的锰配合物催化的硅氢加成的反应底物进行了拓展, 对苯乙炔与不同取代基的含氢硅烷的反应进行了研究. 其中, 带有烷基取代基的三烷基硅烷能够以高产率和高选择性得到 *Z* 型硅氢加成产物, 具有较大空间位阻的硅烷, 如二苯基甲基硅烷等也能够以高产率和高选择性得到相应的硅氢加成产物, 硅氧烷如 1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷也能够与苯乙炔以 75% 的产率和 99% 的选择性得到 *Z* 型硅氢加成产物.

图式 13 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 催化硅氢加成反应机理Scheme 13 Mechanism of $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ -catalyzed hydrosilylation reaction

反应机理如 Scheme 13 所示, 首先在可见光的照射下, 金属键 $\text{Mn}-\text{Mn}$ 键均裂得到 $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$ 从硅烷 $\text{Si}-\text{H}$ 键中得到一个氢原子形成 $\text{HMn}(\text{CO})_5$, 同时硅烷产生硅基自由基. 硅基自由基和炔烃发生反应得到自由基加成产物 **A** 和 **B**, 并从 $\text{HMn}(\text{CO})_5$ 得到氢原子以形成硅氢加成产物, $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$ 进入下一个催化循环.

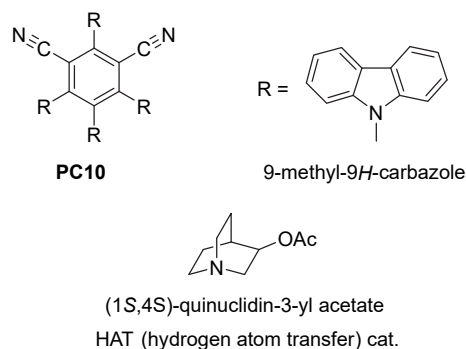
2 无金属配合物下的光催化硅氢加成反应

光催化硅氢加成反应在金属或金属配合物的协助

下能够顺利进行. 除此之外, 不含金属的光引发剂或有机试剂和碱、氢转移试剂的组合在光照下合成有机硅化合物也是目前的研究热点.

2.1 烯烃的光催化硅氢加成反应

Zhou 等^[32]报道了一种无金属条件下的光催化缺电子和富电子烯烃的硅氢加成(Scheme 14). 对于缺电子烯烃, 研究发现以 1,2,3,5-四咪唑-4,6-二氰基苯(**PC10**)和奎宁环酯的组合在蓝光($\lambda_{\text{max}}=470\text{ nm}$)照射下催化丙烯酸苄酯和三乙基硅烷, 能够得到 81% 的硅氢加成产物. 其中奎宁环酯作为氢原子转移剂, 高效地促进了反应的进行, 并且没有出现 $\text{C}-\text{H}$ 活化副产物.



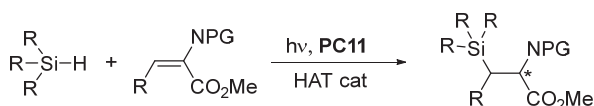
图式 14 1,2,3,5-四咪唑-4,6-二氰基苯光催化体系

Scheme 14 1,2,3,5-Tetracarbazole-4,6-dicyanobenzene photocatalytic system

该方案在缺电子烯烃的硅氢加成反应有较好的效果, 却不适用富电子烯烃的硅氢加成反应. 经过多次实验筛选出一种适应富电子烯烃的硅氢加成方案, 即以二噁烷为溶剂, **PC10** 为催化剂, 并同时加入 *N,N*-二异丙基乙胺和三异丙基硅烷醇, 光源不变, 1-辛烯和二甲基苯基硅烷反应在该条件下能够达到 95% 的产率. 末端烯烃普适性较广, 并且对大多数官能团就有较好的耐受性.

Wan 课题组^[33]于 2021 年报道了一种利用光催化硅氢加成反应高效合成 β -硅基- α -氨基酸的方法(Scheme 15). 3 mol% 的 4CzIPN 和 20 mol% 的奎宁-3-乙酸乙酯作为氢原子转移催化剂(**PC11**), 乙腈为溶剂, 并在光源为 24 W 蓝色 LED 照射下, 二甲基苯基硅烷和 1.5 equiv. 的甲基 2-[[二[(叔丁氧基)羰基]氨基]丙-2-烯桥酯在氮气保

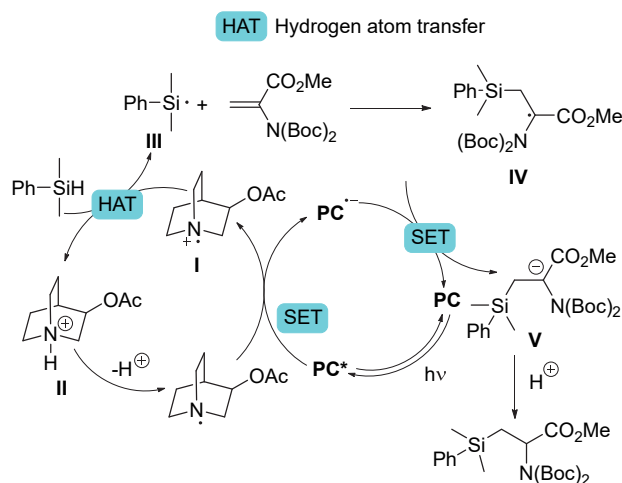
护下室温反应 12 h, 硅氢加成产物产率为 90%。除此之外, 作者等对该类硅氢加成反应的硅烷范围进行了研究, 可能因为空间位阻的增加, 一些大位阻基团, 如叔丁基、正丁基等反应产率不高, 而三甲基硅烷却具有很好的产率。



图式 15 光催化硅氢加成反应合成 β -硅基 α -氨基酸

Scheme 15 Photocatalytic hydrosilylation reaction to synthesize β -silicon α -amino acid

该反应机理如 Scheme 16 所示, 在光照射下, 4CzIPN (PC) 将产生 4CzIPN 激发态, 奎宁-3-乙酸乙酯与其发生反应得到胺基阳离子 **I**, 物质 **I** 可以从含氢硅烷中得到氢原子, 形成奎宁阳离子 **II**。失去氢原子的硅基自由基与甲基 2-[[二[(叔丁氧基)羰基]氨基]丙-2-烯桥酯进行加成得到物质 **IV**, 并在光催化剂的作用下进行单电子转移得到硅氢加成产物和 4CzIPN, 进入下一轮循环。

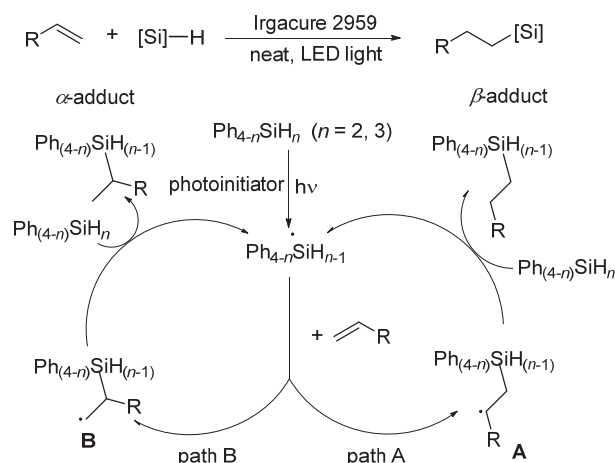


图式 16 光催化硅氢加成反应合成 β -硅基 α -氨基酸机理

Scheme 16 Mechanism of photocatalytic hydrosilylation for synthesis of β -silicon α -amino acids

最近我们课题组^[34]报道了一种绿色光催化硅氢加成的方法, 研究了自由基型光引发剂在可见光的照射下对烯烃的硅氢加成的效果。选用了 5 种不同的光引发剂 [Irgacure 2959 ($C_{12}H_{16}O_4$)、Irgacure 819 ($C_{26}H_{27}O_3P$)、Irgacure 184 ($C_{13}H_{16}O_2$)、TPO ($C_{22}H_{21}O_2P$)、TPO-L ($C_{18}H_{21}O_3P$)] 进行了对比实验, 发现 Irgacure 2959 (PC12) 对 1-辛烯和二苯基硅烷硅氢加成反应有最好的效果。发现溶剂(乙醚、四氢呋喃、甲苯、二氧六环)对反应具有抑制效果, 无溶剂时反应转化率最高。含苯基的含氢硅烷可以正常反应, 而部分不含苯基的含氢硅

烷, 如三乙基硅烷、三乙氧基硅烷和三甲氧基硅烷在光照下不与烯烃反应。反应机理如 Scheme 17。首先, 在可见光照射下, 苯基硅烷在光引发剂存在下产生苯基硅基自由基; 苯基硅基自由基与烯烃反应得到硅烷基自由基 **A** 和 **B**。自由基 **A** 和 **B** 分别与苯基硅烷反应形成相应的 β -硅氢加成产物和 α -硅氢加成产物, 苯基硅烷基自由基进入下一个反应循环。在该光催化反应机理中, 自由基 **A** 比自由基 **B** 更为稳定, 因此得到产物为 β -硅氢加成产物。



图式 17 光催化辛烯和苯基硅烷硅氢加成反应机理

Scheme 17 Mechanism of photocatalytic hydrosilylation of octene and phenylsilane

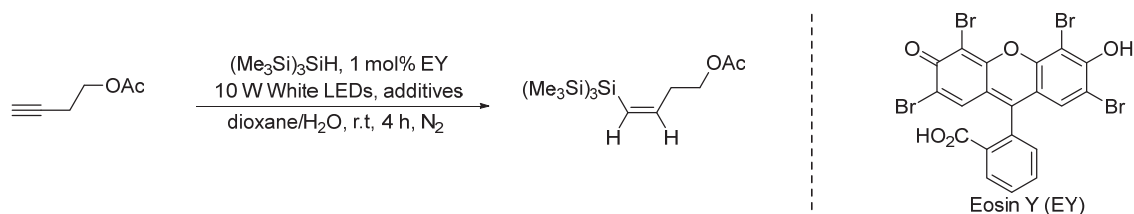
2.2 炔烃的光催化硅氢加成反应

Zhu 等^[35]报道一种无过渡金属条件下光催化三(三甲硅基)硅烷与不同的炔烃的硅氢加成反应(Scheme 18)。以曙红 Y 为光催化剂(PC13), 二氧六环和水($V:V=100:1$)为溶剂, 三异丙基硅烷硫醇为自由基淬灭剂, 并引入催化用量的碳酸钾, 催化 3-炔基乙酸酯和三(三甲硅基)硅烷反应, 能够以高达 99% 的产率得到硅氢加成产物, 并且具有高度的区域选择性和立体选择性。缺电子 and 富电子炔烃都能够以较好的产率得到硅氢加成产物, 并对多种官能团具有良好的耐受性。

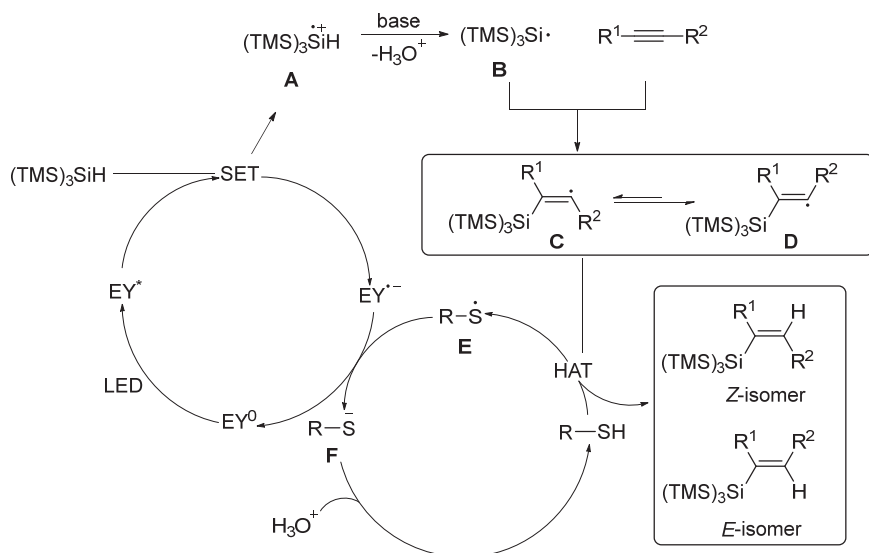
作者基于实验提出了该反应的机理(Scheme 19)。在 LED 照射下, 处于激发态的 EY* 和三(三甲硅基)硅烷发生单电子转移得到 **A** 和还原态的 EY, 自由基阳离子 **A** 在碱的作用下转化为 **B**, **B** 和炔烃加成得到可相互转化的 **C** 和 **D**, **C** 和 **D** 从硫醇中得到氢原子得到 Z 型硅氢加成产物, 硫醇脱氢得到自由基 **E**, **E** 与还原态的 EY 进入下一轮循环。

2.3 二烯的光催化硅氢加成反应

在上述研究的基础上, Zhu 等^[36]还对多取代烯烃、二烯烃类化合物的硅氢加成反应性进行了深入研究, 并



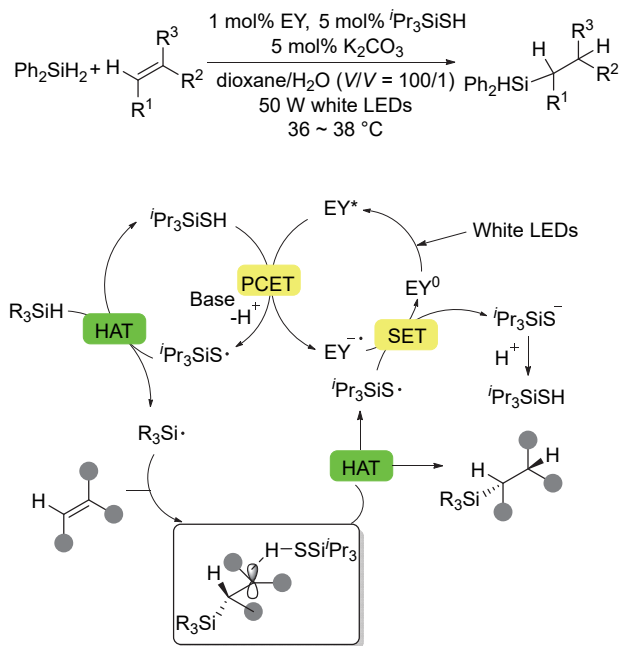
图式 18 光催化 3-炔基乙酸酯和三(三甲硅基)硅烷硅氢加成反应
Scheme 18 Photocatalytic hydrosilylation of 3-alkynyl acetate and tris(trimethylsilyl)silane



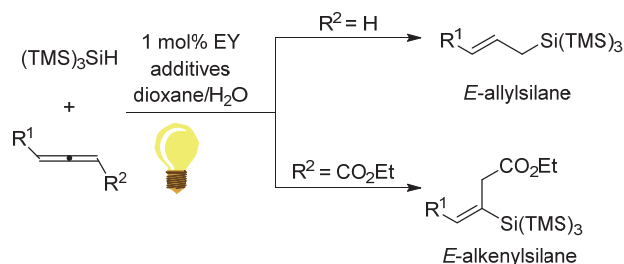
图式 19 光催化炔烃硅氢加成反应机理
Scheme 19 Mechanism of photocatalytic hydrosilylation of alkynes

且通过氘标记实验证明了催化体系中的硫醇为反应中的氢原子转移剂(Scheme 20). 作者以乙酸 4-戊烯基酯和三苯基硅烷作为模型来研究该光催化体系的硅氢加成反应, 测试了不同的催化体系对反应的影响, 最终以曙红 Y、三异丙基硅烷硫醇和碳酸钾的催化体系进行下一步研究. 研究表明, 大多数单取代和二取代的烯烃都能够与三苯基硅烷顺利反应, 富电子的烯烃如乙烯基醚等同样有着不错的转化率. 该催化体系对内烯烃也能有较好的反应性, 其中, 环张力较高的环辛烯和双环降冰片烯比普通环状烯烃具有更好的转化率. 除此之外, 设计了氘标记实验证明了形成的 C—Si 键位于 C—H 键的反位.

联烯类化合物具有两个连续正交的 π 键, 使得联烯的硅氢加成比炔烃和烯烃具有更高的挑战性. 目前对于联烯的硅氢加成研究主要选择过渡金属为催化剂, 而联烯的自由基硅氢加成的研究较少. Cai 等^[37]使用以上曙红 Y 的方案对联烯化合物的自由基硅氢加成反应进行进一步研究(Scheme 21). 实现了一种可见光驱动的具有强官能团耐受性和优异 *E* 型选择性的丙二烯硅氢加成反应. 以 5,6-二烯庚酸乙酯和三(三甲基甲硅烷基)硅



图式 20 曙红 Y 体系光催化硅氢加成反应机理
Scheme 20 Mechanism of eosin Y photocatalytic addition reaction of hydrosilylation



图式 21 可见光驱动的全烯自由基硅氢加成反应

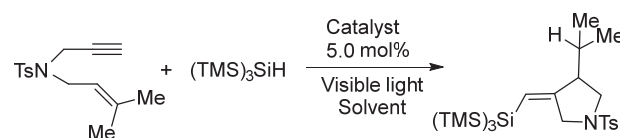
Scheme 21 Visible light-driven radical hydrosilylation of allenynes

烷作为底物并进行相关的光催化实验. 当条件为 1 mol% 曙红 Y、5 mol% 三异丙基硅烷硫醇和 5 mol% 的碳酸钾, 使用二氧六环/水混合溶剂. 50 W 白色 LED 照射 4 h, 能够以 72% 的产率得到烯丙基硅烷产物. 探索了不同烯烃作为底物对该硅氢加成反应的影响, 对于含氧基团如羧酸、缩醛、醇、酯以及乙酰氧基等, 具有良好的耐受性, 能够以高选择性以及良好的产率得到硅氢加成产物.

2.4 烯炔的光催化硅氢加成反应

Hou 等^[38]报道了一种光催化的分子间自由基环化方法, 测试了在不同条件下的光催化环化反应(Scheme 22). 以不同的有机染料, 如玫瑰红、荧光素、茜素红和曙红 Y 为催化剂, 设计了多组对比实验发现, 以曙红 Y 为催化剂, 乙腈为溶剂的效果最好, 通过光激发的催化剂直接夺取含氢硅烷和氧化膦的氢原子, 得到硅和磷原子自由基并发生自由基加成. 在确定了最佳反应条件后, Hu 课题组^[38]测试了含有不同官能团的烯炔的光催化硅氢加成反应. 对于大部分官能团具有良好的耐受

性, 其中 *N*-肉桂基-4-甲基苯磺酰胺衍生的烯炔的光催化反应产率较低, 通过将催化剂改为 4-CzIPN 和 $^i\text{Pr}_3\text{SiSH}$, 从而得到较高产率的产物. 在该系列烯炔的光催化反应中, 产物仅出现 *Z* 异构体, 作者认为是反应中 *E* 结构的环化的中间体具有较高的空间排斥导致.



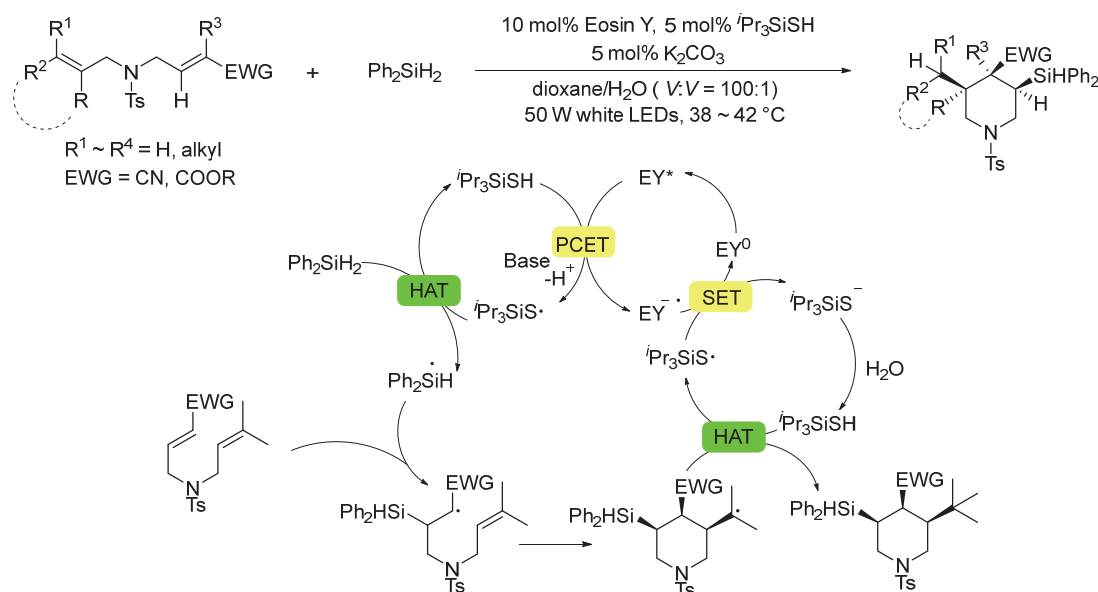
图式 22 光催化烯炔化合物自由基环化

Scheme 22 Photocatalytic radical cyclization of enyne compounds

在曙红 Y 光催化体系的研究基础上, Cui 等^[39]对具有丙烯腈和丙烯酸酯结构电中性的氮杂-1,6-二烯反应性进行深度研究. 以上述催化体系催化氮杂-1,6-二烯和苯基硅烷生成具有立体结构的哌啶. 研究发现, 使用二苯基硅烷能够获得更好的产率和非对映选择性, 表明了更小的空间位阻可能利于自由基环化. 除此之外, Cui 等探索了不同底物对该环化反应的影响, 发现丙烯腈类的二烯底物构型对其环化反应没有太大影响. 丙烯酸酯类依旧保持着较高的产率, 但较大位阻的酯基会导致反应的立体选择性降低. 此外, 作者对反应的机理进行了深度研究(Scheme 23).

2.5 其它硅氢加成反应

硅是全球整个计算机行业发展所需的重要材料, 当硅处于晶体形式时, 具有理想的蚀刻特性, 能够制造出功能强大的集成电路. 随着硅器件上的特征尺寸继续减



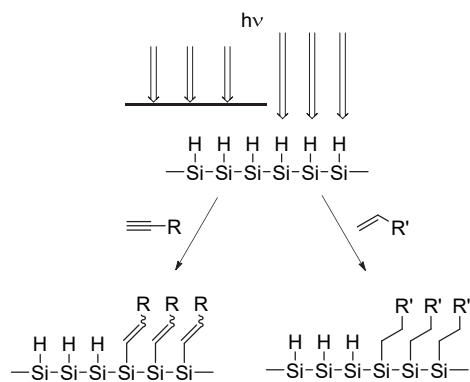
图式 23 可见光驱动的全烯自由基硅氢加成反应

Scheme 23 Visible light driven hydrosilylation of diene radical

小, 人们开始对硅表面进行更深层次的研究. 其中, 如何高效地在硅表面生成硅碳键成为一个重要的研究方向.

1997 年, Terry 课题组^[40]报道了光催化烯烃与硅表面硅氢键的硅氢加成反应, 将 H—Si(111)和戊烯放入熔融石英反应器中, 并向反应器中喷射氩气, 硅表面使用 185 和 253.7 nm 的汞弧灯照射 2 h, 通过红外光谱和光电子能谱证明了硅碳键的形成. 作者认为该反应的机理首先由紫外线促进硅氢键裂解, 硅氢键在一定能量的紫外光照射下形成一个类似于自由基的硅悬挂键, 与一个伯烯烃的 α -碳反应得到硅氢加成产物.

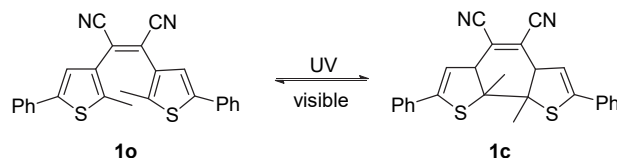
多孔硅是光电领域研究热点之一, 其表面存在着硅氢键, 因而可以对多孔硅表面进行功能化使其产生不同的特性. Michael 课题组^[41]报道钨光源催化多孔硅表面的硅氢键与不饱和键的硅氢加成反应(Scheme 24). 在 25 °C 下, 将多孔硅在惰性气体环境中暴露于光照下, 将十二烯、十二炔和苯乙烯添加到多孔硅表面, 通过硅氢加成制备不同的功能化产品, 并且功能化后多孔硅的光致发光性能基本不受影响. 制备了同时具有不同功能化的多孔硅, 只让光照射一半的多孔硅, 并向照射区域添加苯乙烯, 反应结束后除去多余的苯乙烯, 将整个样品用十二烯处理, 并用光照射另一半区域, 从而制备得到同时具有苯乙基和十二烷基的功能化多孔硅. 该方法相较于传统的方法, 避免了使用高活性有机金属试剂, 并降低成本和提高反应效率.



图式 24 光催化多孔硅表面的硅氢加成反应

Scheme 24 Photocatalytic hydrosilylation reaction on porous silicon surface

工业应用中常用的 Karstedt 催化剂具有很高的催化活性, 但其高活性在一些需要一定操作时间的工艺中也对操作造成困难. Kaur 等^[42]报道了一种以二噻吩为骨架的光敏化合物(PC14)作为 Karstedt 催化剂的抑制剂(Scheme 25). 该化合物只有在其开环形式下, 化合物 1o 才能结合到 Karstedt 催化剂的金属中心, 在紫外光下时会发生闭环反应产生闭环异构体 1c, 该闭环异构体对



图式 25 光敏化合物的转变

Scheme 25 Transition of photoactive compounds

Karstedt 催化剂不具有抑制作用. 作者以苯乙烯和三乙氧基硅烷为模型, 测试了抑制剂的实际效果. 反应在密封的核磁管中进行, 并通过 ¹H NMR 光谱监测苯乙烯的变化和反应物的生成, 加入闭环异构体的反应结果与已知抑制剂四氰基乙烯相似, 说明开环异构体同样具备抑制效果. 反之, 在紫外光照射下生成的闭环异构体对反应并无影响, 反应能够正常进行. 通过在反应中加入光敏化合物, 并能够根据工业需求来通过紫外光照射来控制反应的进行.

3 结论与展望

光催化是光化学和催化学科的交叉点, 通常是在催化剂或引发剂等存在下的光化学反应. 光催化硅氢加成反应是有机硅化学新兴的研究领域, 目前主要有两个方向: 一种是以金属催化剂为主, 光驱动金属配合物催化剂催化硅氢加成反应; 另一种是以光的照射提供能量, 以及在添加剂或引发剂的作用下促进硅氢加成反应. 两类光催化硅氢加成反应都具有绿色节能的优点, 并且保持了高催化活性. 对于金属光催化剂 PC1~PC9 而言, 大多数是羰基化合物, 其它的也是常应用于光催化领域的金属化合物如钨和铜, 以上金属催化剂辅以不同添加剂和光源催化硅氢加成反应. 而 PC14 是一种受光控制的 Karstedt 催化剂. 非金属光催化剂基本以有机化合物为主, 其中 PC13(曙红 Y)在光催化硅氢加成领域研究最多, 通过改变添加剂和溶剂来研究不同体系对不同底物的催化性能.

对于两种不同体系光敏剂的区别, 金属介入的光催化硅氢加成反应体系, 金属光敏剂受到光照后得到相应的活性因子如金属自由基, 再和硅烷底物通过氢原子转移(HAT)过程后得到相应的硅基自由基. 对于无金属体系而言, 光敏剂的体系要更为复杂, 一般为多种物质构成, 且反应机理也有部分差异. 例如曙红 Y 体系中硅烷底物将处于光激发态的光敏剂还原并且自身脱去质子, 得到硅自由基和还原态的光敏剂, 硅基自由基与反应烯烃或炔烃生成的自由基与添加剂(ⁿPr₃SiSH)发生 HAT 过程, 生成目标产物和巯基自由基, 巯基自由基与还原态的光敏剂发生单电子转移(SET)过程再生光催化剂和 HAT 催化剂. 相较于前者, 无金属催化体系中多了 SET 的过程以活化有机硅试剂.

此外,光作用于新型硅氢加成反应上,比如使用光处理硅材料表面和利用光改变化合物的结构,从而改变催化剂的活性,体现光催化的灵活应用。

当底物为烯烃和炔烃的情况下,有金属介入的光催化硅氢加成反应均使用过渡金属作为光催化剂促进氢原子转移。对于无金属部分而言,有机物及添加剂作为光催化剂促进反应氢原子转移得到相应的硅基自由基,光催化剂自身经过单电子转移参与反应循环。对于羰基化合物而言,无金属光催化相关的研究较少,目前主要以过渡金属催化为主。

目前研究在光照下对硅氢加成反应具有催化活性的金属种类较少,金属回收不易,催化活性有待进一步提高;而光引发剂和添加剂的合成较为复杂,引发效率须进一步提高;另外,光控反应助剂的种类有限。因此,制备具有优异的可循环使用的金属催化材料或开发结构简单、高效的光引发剂和添加剂是目前的研究重点。由于光催化的独特优越性,包括光催化硅氢加成等光催化有机合成必将越来越受到化学工业界的重视。

References

- [1] Li, Y.; Hammoud, A.; Bouteiller, L.; Raynal, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5676.
- [2] Peng, J. J.; Bai, Y.; Li, J. Y.; Lai, G. Q. *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 2802.
- [3] Nakajima, Y.; Shimada, S. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20603.
- [4] Noda, D.; Tahara, A.; Sunada, Y.; Nagashima, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2480.
- [5] Tondreau, A. M.; Altienza, C. C. H.; Weller, K. J.; Nye, S. A.; Lewis, K. M.; Delis, J. G. P.; Chirik, P. J. *Science* **2012**, *335*, 567.
- [6] Greenhalgh, M. D.; Frank, D. J.; Thomas, S. P. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 584.
- [7] Sun, J.; Deng, L. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 290.
- [8] 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.
- [9] Abdelqader, W.; Chmielewski, D.; Grevels, F.-W.; Oezkar, S.; Peynircioglu, N. B. *Organometallics* **1996**, *15*, 604.
- [10] Boardman, L. D. *Organometallics* **1992**, *11*, 4194.
- [11] Gee, J. C.; Fuller, B. A.; Lockett, H. M.; Sedghi, G.; Robertson, C. M.; Luzyanin, K. V. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9450.
- [12] Mayer, T.; Burget, D.; Mignani, G.; Fouassier, J. *Polym. Sci.* **1996**, *34*, 3141.
- [13] Qrareya, H.; Dondi, D.; Ravelli, D.; Fagnoni, M. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3350.
- [14] Wilkinson, J. R.; Nuyen, C. E.; Carpenter, T. S.; Harruff, S. R.; Van Hovel, R. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8961.
- [15] Li, J. S.; Wu, J. *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 839.
- [16] Zhang, X. P.; Fang, J. K.; Cai, C.; Lu, G. P. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 1280.
- [17] Zhu, S. F. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 3211.
- [18] Feng, X. Q.; Meng, W.; Du, H. F. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 1109.
- [19] Robert, A. F. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1357.
- [20] Zhong, M. B.; Pannecoucke, X.; Jubault, P.; Poisson, T. *Chem. Eur.* **2021**, *27*, 11818.
- [21] Qrareya, H.; Dondi, D.; Ravelli, D.; Fagnoni, M. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3350.
- [22] Vivien, A.; Veyre, L.; Mirgalet, R.; Camp, C.; Thieuleux, C. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 4091.
- [23] Ding, L.; Niu, K. K.; Liu, Y. X.; Wang, Q. M. *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202200367.
- [24] Wei, Y. H.; Han, S. B.; Kim, J.; Soh, S.; Grzybowski, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11018.
- [25] Yates, R. L. *J. Catal.* **1982**, *78*, 111.
- [26] Do, Y.; Han, J.; Rhee, Y. H.; Park, J. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3363.
- [27] Zheng, J. X.; Chevance, S.; Darcel, C.; Sortais, J. B. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10010.
- [28] Oezkar, S.; Akhmedov, V. M.; Kayran, C. *Organomet. Chem.* **1996**, *533*, 103.
- [29] Kayran, C.; Oezkar, S.; Akhmedov, V. M. *Naturforsch* **2003**, *58b*, 644.
- [30] Gee, J. C.; Fuller, B. A.; Lockett, H. M.; Sedghi, G.; Robertson, C. M.; Luzyanin, K. V. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9450.
- [31] Liang, H.; Ji, Y. X.; Wang, R. H.; Zhang, Z. H.; Zhang, B. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8, 2750.
- [32] Zhou, R.; Goh, Y. Y.; Liu, H. W.; Tao, H. R.; Li, L. H.; Wu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 16621.
- [33] Wan, Y.; Zhu, J. J.; Yuan, Q. Y.; Wang, W.; Zhang, Y. Q. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 1406.
- [34] Yu, Z. H.; Dai, Z. N.; Bai, Y.; Li, J. Y.; Yan, Y.; Peng, J. J. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 10383.
- [35] Zhu, J.; Cui, W. C.; W, S. Z.; Yao, Z. J. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3174.
- [36] Zhu, J.; Cui, W. C.; Wang, S. Z.; Yao, Z. J. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 14600.
- [37] Cai, Y. Y.; Zhao, W. X.; Wang, S. Z.; Liang, Y.; Yao, Z. J. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9836.
- [38] Hou, H.; Xu, Y.; Yang, H. B.; Chen, X. Y.; Yan, C. G.; Shi, Y. C.; Zhu, S. Q. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1748.
- [39] Cui, W. C.; Zhao, W. X.; Gao, M.; Liu, W.; Wang, S. Z.; Liang, Y.; Yao, Z. J. *Chem. Eur. J.* **2019**, *42*, 16506.
- [40] Terry, J.; Linford, M. R.; Wigren, C.; Cao, R. Y.; Pianetta, P.; Chidsey, C. E. D. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *71*, 25.
- [41] Stewart, M. P.; Buriak, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 23.
- [42] Kaur, B.; Raza, R.; Stashick, M. J.; Branda, N. R. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1253.

(Lu, Y.)