

无过渡金属参与的碳硅键构筑方法研究进展

李奇阳 张海燕 刘文博*

(武汉大学化学与分子科学学院 武汉 430072)

摘要 有机硅化合物在合成、制药和检测等许多领域有着广泛的应用。鉴于其重要性,有机硅化合物的合成方法学研究颇受关注。其中,在成本和环境友好性等方面的突出优势,无过渡金属参与的碳硅键构筑作为过渡金属催化偶联策略的主要替代方法,在过去几年中得到了发展并被应用于多种有机硅化合物的合成中。以反应催化剂(引发剂)的种类为框架,进一步按照反应中形成的碳硅键类型分类,总结了近期发表的无过渡金属参与碳硅键构建方法,对部分代表性的反应机理做了简要说明,并对未来发展方向提出简要展望。

关键词 无过渡金属;碳硅键构筑;有机硅;绿色化学

Research Progress in Transition-Metal-Free C—Si Bond Formation

Li, Qiyang Zhang, Haiyan Liu, Wenbo*

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract Organosilicons are widely used in many chemistry related fields. Given its important role, the chemical syntheses of organosilicon compounds have received considerable attention. Due to outstanding advantages in cost and environmental friendliness, transition-metal-free C—Si bond formation has been widely studied in the past decades and has been emerged as an important alternative to transition-metal-catalyzed C—Si cross-coupling. In this review, the recent developed methods of carbon-silicon bond formation under transition-metal-free conditions are summarized. The discussion is organized according to catalysts (acid catalysis, base catalysis, and radical initiation) and the types of C—Si bonds that formed. In addition, mechanistic discussions of representative reactions and a prospect for future development in this field are also briefly included.

Keywords transition-metal-free; C—Si bond formation; organosilicons, green chemistry

硅是地壳中含量第二多的元素(质量分数约 26.4%),这激励着人类积极探索和利用含硅化合物。有机硅化合物一般具有低毒、绝缘等特点,在过去百年间得到了极大发展^[1],已广泛应用于医药^[2]、发光材料^[3]和色谱检测^[4]等领域。在有机合成化学中,有机硅试剂也有许多应用,如用作羰基和羟基的保护基团、不饱和键还原^[5]、手性诱导^[6]、区域选择性控制^[7]和反应的助催化剂^[8]等,还可用作多种反应的底物^[9],并已成功地应用在了多个天然产物^[10]和药物分子^[11]等合成中。因此,对于含硅有机化合物的合成研究长期以来都受到了合成化学家的关注。

制备有机硅化合物的传统方法是通过有机金属试剂(格氏试剂、有机锂试剂和有机锌试剂等)与氯硅烷或硅氧烷的亲核取代反应实现的。这些方法往往需要苛刻

的反应条件,原子经济性也很差。后来,研究人员发展了卤代烃或不饱和烃与硅基化试剂的交叉偶联反应,开发了大量过渡金属催化的有机硅化合物的新合成方法^[12]。这方面早期的例子主要是过渡金属催化的烯烃和含硅化合物的氢硅化或交叉偶联反应,为构建官能化的复杂有机硅化合物提供了一种更直接有效的途径^[13]。尽管这类反应克服了传统有机金属试剂参与亲核取代反应的缺点,但催化剂大多是贵金属或需要使用复杂的配体。近年来,无过渡金属参与的硅基化方法作为金属催化的替代方案,在成本和环境友好性方面具有突出优势而广受关注。Oestreich 等^[14]的有机硅化学著作已出版,其中系统介绍了早期发展的无过渡金属参与的含硅分子合成方法。Hazra 等^[15]的综述中也包括了无过渡金属参与的 C—H 键硅基化反应。基于以上现状,本综述主

* Corresponding author. E-mail: wenboliu@whu.edu.cn

Received July 16, 2023; revised August 22, 2023; published online August 30, 2023.

Project supported by the National Key R&D Program of China (2022YFA1502902), and the National Nature Science Foundation of China (Nos. 22222111, 21971198).

国家重点研发计划(No. 2022YFA1502902)和国家自然科学基金(Nos. 22222111, 21971198)资助项目。

要按照反应的催化体系、所构筑碳硅键类型和反应设计策略进行分类,系统讨论有机硅化学领域中无需过渡金属参与的碳硅键构建相关反应及其机理研究的最新进展.

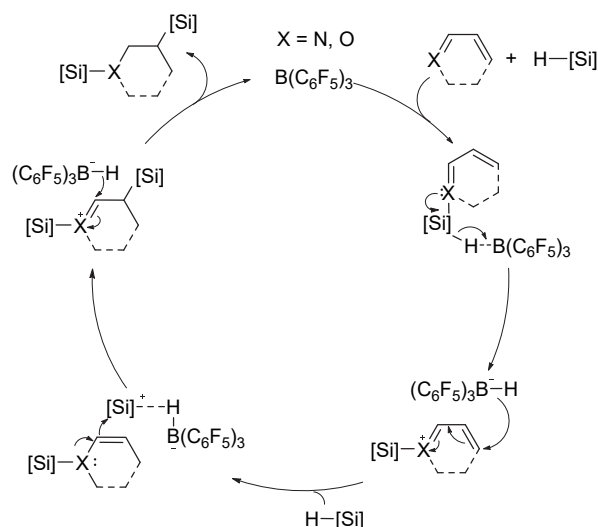
1 Lewis 酸介导的 C—Si 键构筑方法

几十年来,与 Friedel-Crafts 烷基化反应历程类似的硅基化反应一直都难以实现,主要是由于硅原子稳定相邻正电荷的能力更强,使得相应的质子化中间体能量更低,从而有利于逆反应发生.为了使平衡正向移动,有两种常见的减少逆反应发生的方法:(1)加入过量的碱消耗反应中产生的质子;(2)将产生的质子以氢气的形式从体系中去除.其中,三(五氟苯基)硼烷及其类似物是常见的 C—H 键硅基化的催化剂,对于不同杂化类型的 C—H 键硅基化都具备良好的催化性能. Oestreich 等^[16]综述总结了路易斯硼酸催化形成硅亲电试剂进行的 Friedel-Crafts 硅基化反应.以下将从生成的碳硅键类型分类并总结路易斯酸催化的碳硅键构筑方法.

1.1 构筑 C(sp³)—Si 键

构筑 sp³ 杂化的碳硅键的常见方法是含杂原子的共轭体系的还原硅基化,在其 β 位形成 C(sp³)—Si 化学键.这种路易斯酸催化下的碳氢键硅基化反应,较为普遍的机理是路易斯酸与硅烷通过氢桥键形成不稳定中间体,使 Si—H 键活化,产生硅正离子亲电试剂,然后与富电子体系发生加成反应,形成 C(sp³)—Si 键(Scheme 1).

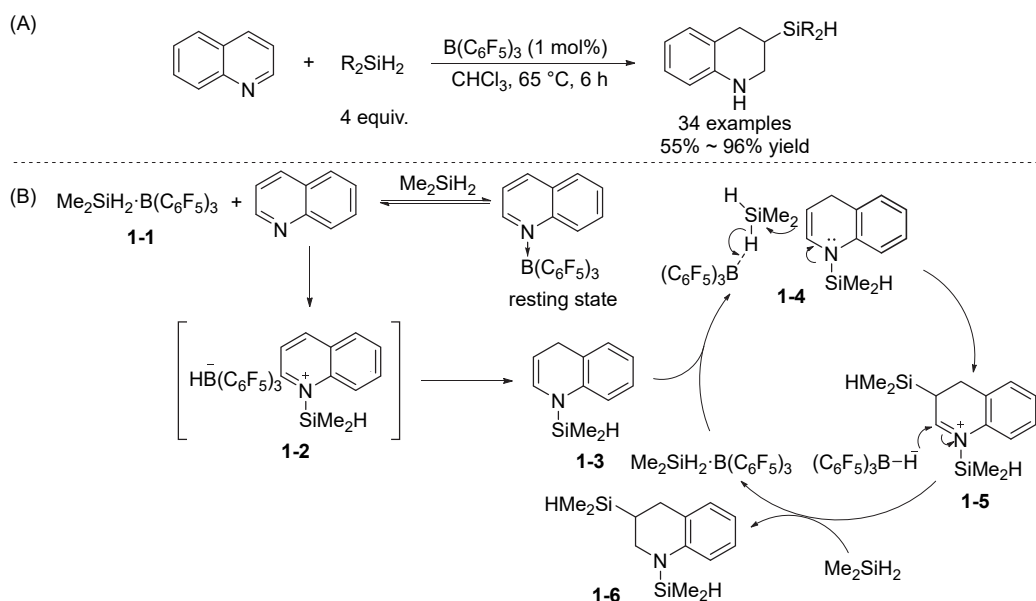
2014 年, Chang 等^[17]报道了 B(C₆F₅)₃ 催化喹啉的还原硅基化反应,该方法可将喹啉中的吡啶环还原为哌啶



图式 1 路易斯酸催化的还原硅化反应一般机理

Scheme 1 General mechanism of Lewis acid-catalyzed reductive silylation reaction

结构并于 β 位形成 C(sp³)—Si 键(Scheme 2A). 该反应具备底物适用范围广、化学选择性和区域选择性高等优点.作者通过同位素标记、核磁共振氢谱监测和理论计算对反应机理进行了研究,提出的机理如 Scheme 2B 所示:稳态的喹啉-B(C₆F₅)₃ 络合物和硅烷反应,解离出喹啉并形成硅硼复合物(C₆F₅)₃B•H₂SiMe₂ 1-1,再和喹啉反应生成含硼氢阴离子的中间体 1-2,并经过氢转移形成 1,4-加成产物 1-3.有趣的是,在此过程中只有在喹啉几乎完全转化为 1-3 时才观察到游离的(C₆F₅)₃B•H₂SiMe₂ 复合物 1-1 的形成,因此第二步还原硅化催化循环只有在第一步 1,4-加成完成的基础上才能发生.接下来中间体

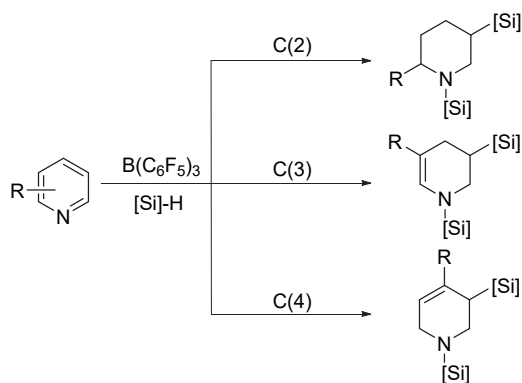


图式 2 喹啉的 β 位硅基化还原反应

Scheme 2 β -Silylative reduction of quinolines

1-3 的 π 电子进攻 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{H}_2\text{SiMe}_2$ 复合物中缺电子的硅基片段, 形成含有 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—Si}$ 键的中间体(**1-4**→**1-5**), 最后硼氢负离子还原 **1-5** 中的亚胺, 生成产物 **1-6**, 所释放的 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ 与硅烷反应, 再生活性催化物种 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{H}_2\text{SiMe}_2$ 复合物 **1-1**.

在此基础上, Chang 等^[18]于 2015 年继续发展了路易斯斯硼酸催化的吡啶硅基化反应, 形成 β -硅基取代的含氮六元杂环化合物. 在此过程中, 吡啶衍生物发生 1,2-加成还是 1,4-加成主要取决于底物中取代基的位置, 并且共轭双键是否能被进一步完全还原也与取代基的相对位置相关(Scheme 3). 以二乙基硅烷为还原剂, 当吡啶的取代基处于 C(2)位时, 硅氢对吡啶进行 1,4-加成、亲电硅化和进一步还原双键, 生成硅基取代的哌啶; 当取代基处于 C(3)位时, 会发生 1,4-加成和亲电硅化, 生成 5-硅基-1,4,5,6-四氢吡啶化合物; 当取代基处于 C(4)位时, 发生 1,2-加成和亲电硅化, 生成 5-硅基-1,2,5,6-四氢吡啶.

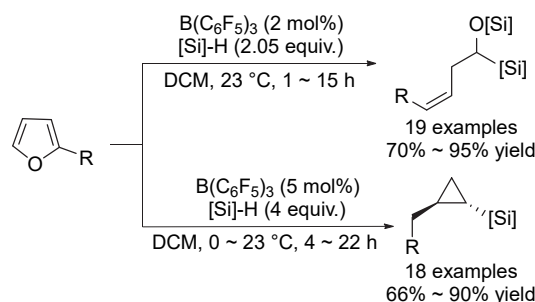


图式 3 吡啶的选择性还原硅化反应

Scheme 3 Selective silylative reduction of pyridines

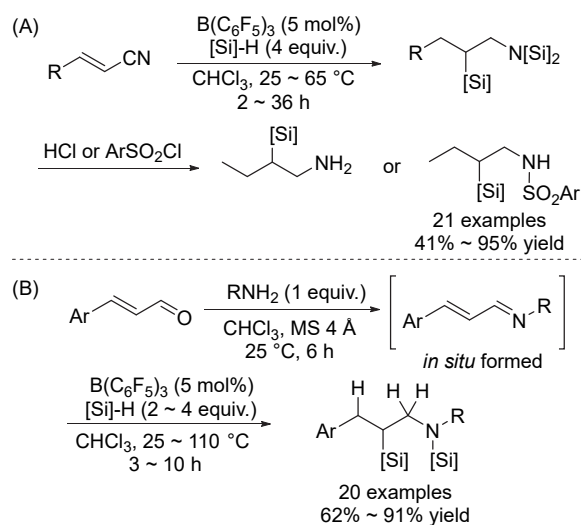
除了以上含氮的芳香体系的还原硅基化外, Chang 等^[19]还于 2016 年报道了呋喃的连续开环-闭环反应, 通过改变硅氢试剂的剂量可调控产物的结构, 当使用 2.05 equiv. 的硅烷时, 生成了链状 β 位二取代的硅氧硅基化产物; 而当硅氢的用量增加到 4 equiv. 时, 得到了硅基化环丙烷产物(Scheme 4).

此外, Chang 课题组^[20]还报道了 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 催化的非芳香体系共轭化合物的硅基化反应, 分别实现了丙烯腈和丙烯亚胺的 β -硅基化反应. 对于丙烯腈底物, 先还原形成烯胺中间体, 再发生亲电硅化反应, 并进一步还原亚胺, 最终生成彻底还原的 β -硅基胺(Scheme 5A). 通过控制硅烷的用量, 也可以实现以丙烯腈为原料到烯胺的制备. 使用丙烯醛和伯胺缩合原位生成的亚胺为原料^[21], 经过类似的历程, 也可以生成 β -硅基取代胺类化合物(Scheme 5B).



图式 4 呋喃的连续开环-闭环反应

Scheme 4 Ring-opening and closing cascades of furans

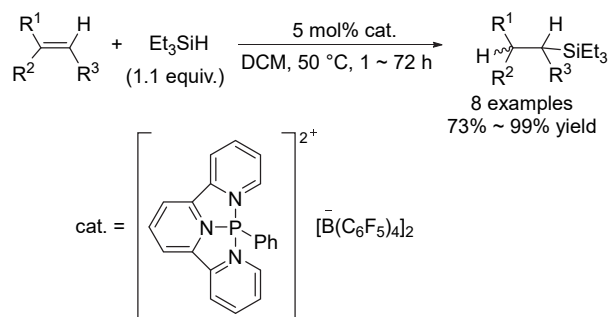


图式 5 丙烯腈与不饱和亚胺的还原硅化

Scheme 5 Silylative reductive of conjugated nitriles and unsaturated imines

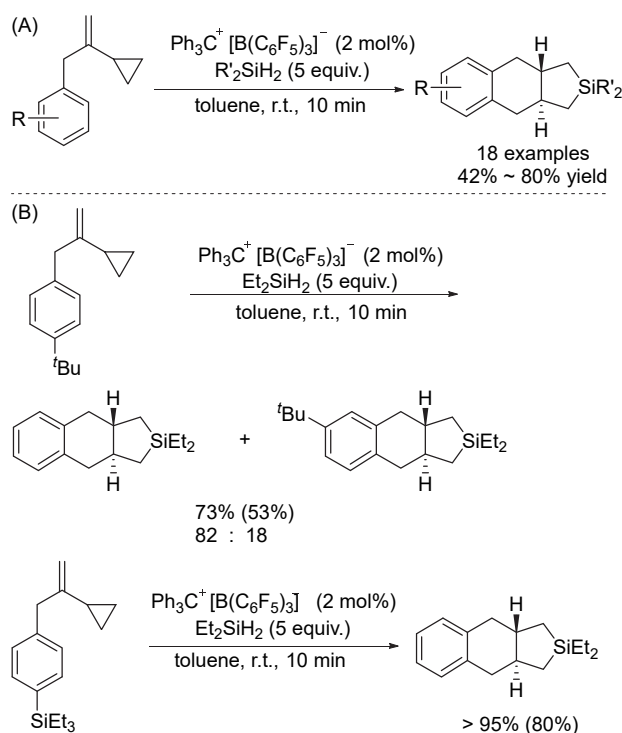
2019 年, Stephan 课题组^[22]在他们早先发表的路易斯酸性有机氟磷盐催化烯烃氢硅基化反应的基础上, 进一步开发了对空气稳定的正三价磷盐 $[(\text{terpy})\text{PPh}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 催化的醛/酮还原反应和烯烃的氢硅基化反应^[23], 可高产率地得到含 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—Si}$ 键的硅烷(Scheme 6). 在该反应中, 他们观察到: 大位阻或三取代的烯烃不适用于该反应; 加入苯乙炔会抑制反应; 催化剂不会单独与硅烷发生反应. 据此, 作者提出: 该反应是通过磷(III)受阻 Lewis 酸碱对(FLP)催化的 Piers 型氢硅基化机理^[24]进行的.

2021 年, Oestreich 等^[25]报道了苄基取代的乙烯基环丙烷在三苯甲基阳离子的催化下发生硅基化环化反应(Scheme 7A). 当底物苯基上的取代基为叔丁基或者三乙基硅基时, 生成了相应的脱去取代基的产物(Scheme 7B), 这也为作者推测该反应经历了 Friedel-Crafts 型机理提供了支持. 进一步计算研究表明, 该反应决速步为分子内的 6-endo-tet 环化步骤, 最终形成含硅的 6/6/5 三环体系.



图式 6 磷(III) Lewis 酸介导的烯烃氢硅基化反应

Scheme 6 Olefin hydrosilylation mediated by phosphorus(III) Lewis acid



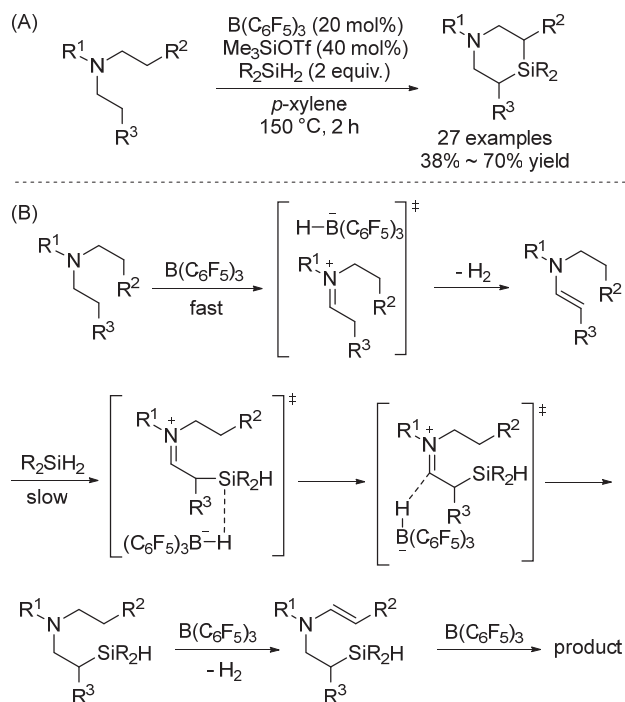
图式 7 苄基取代的乙烯基环丙烷的硅基化

Scheme 7 Silylation of the benzyl-substituted vinylcyclopropanes

不同于以上不饱和键的直接硅氢化反应, 2021 年 Oestreich 等^[26]报道了 $B(C_6F_5)_3$ 催化叔胺两次硅基化反应生成 4-硅杂哌啶及其衍生物的例子(Scheme 8A). 该反应首先经历了 $B(C_6F_5)_3$ 催化的叔胺脱氢反应, 生成亚胺正离子并异构成烯胺后, 发生亲电硼化反应生成 β -硅基亚胺, 之后经过相似的历程再发生分子内的硅基化反应, 生成目标产物. 其中烯胺在路易斯硼酸的催化下分子间硅基化为该反应的决速步(Scheme 8B).

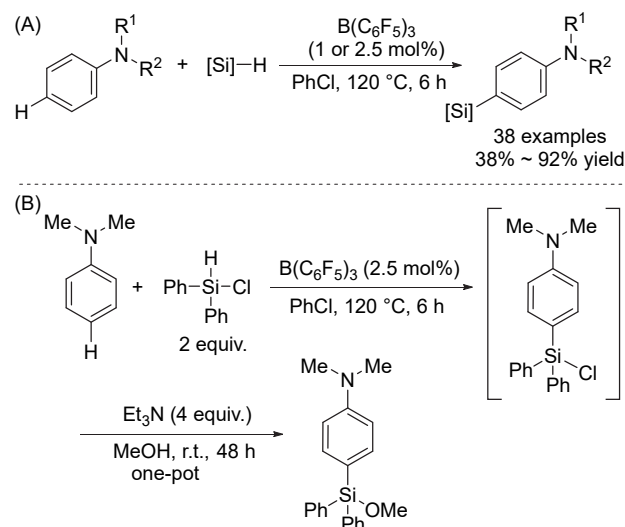
1.2 构筑 $C(sp^2)$ -Si 键

2016 年侯召民等^[27]报道了苯胺衍生物的 $C(4)$ 位 $C(sp^2)$ -H 硅基化反应(Scheme 9A). 该反应适用于多种类型的硅烷, 且通常对金属试剂敏感的氯硅烷、如苯基



图式 8 叔胺的连续硅基化反应

Scheme 8 Consecutive silylation of tertiary amines



图式 9 芳香胺的碳氢键硅基化反应

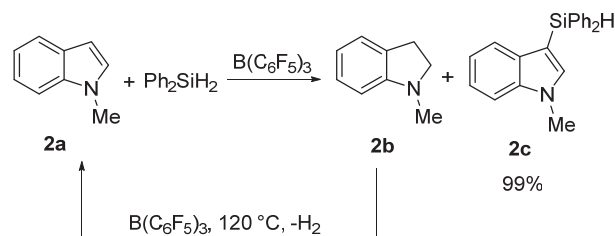
Scheme 9 C—H bond silylation of aromatic amine

氯硅烷和二苯基氯硅烷, 也可以作为合适的硅化试剂, 在 Si—H 键断裂的过程中并不会发生 Si—Cl 键的断裂, 因此可通过合理的设计实现一锅法合成烷氧硅基化产物(Scheme 9B). 此外, 该反应中对于苯胺中氮原子上的取代基以及苯环上取代基均具有较高的兼容性.

张越涛等^[28]于 2017 年报道了 $B(C_6F_5)_3$ 催化的吡啶汇聚歧化碳氢硅化反应, 分别得到了还原后的吡啶啉和 $C(3)$ -硅基化的吡啶. 尽管该转化理论上只有 50% 的效率, 但是作者通过升高温度将歧化产物吡啶啉 **2b** 进一步去质子化转化成原料 **2a**, 通过循环最终使 $C(3)$ 硅基

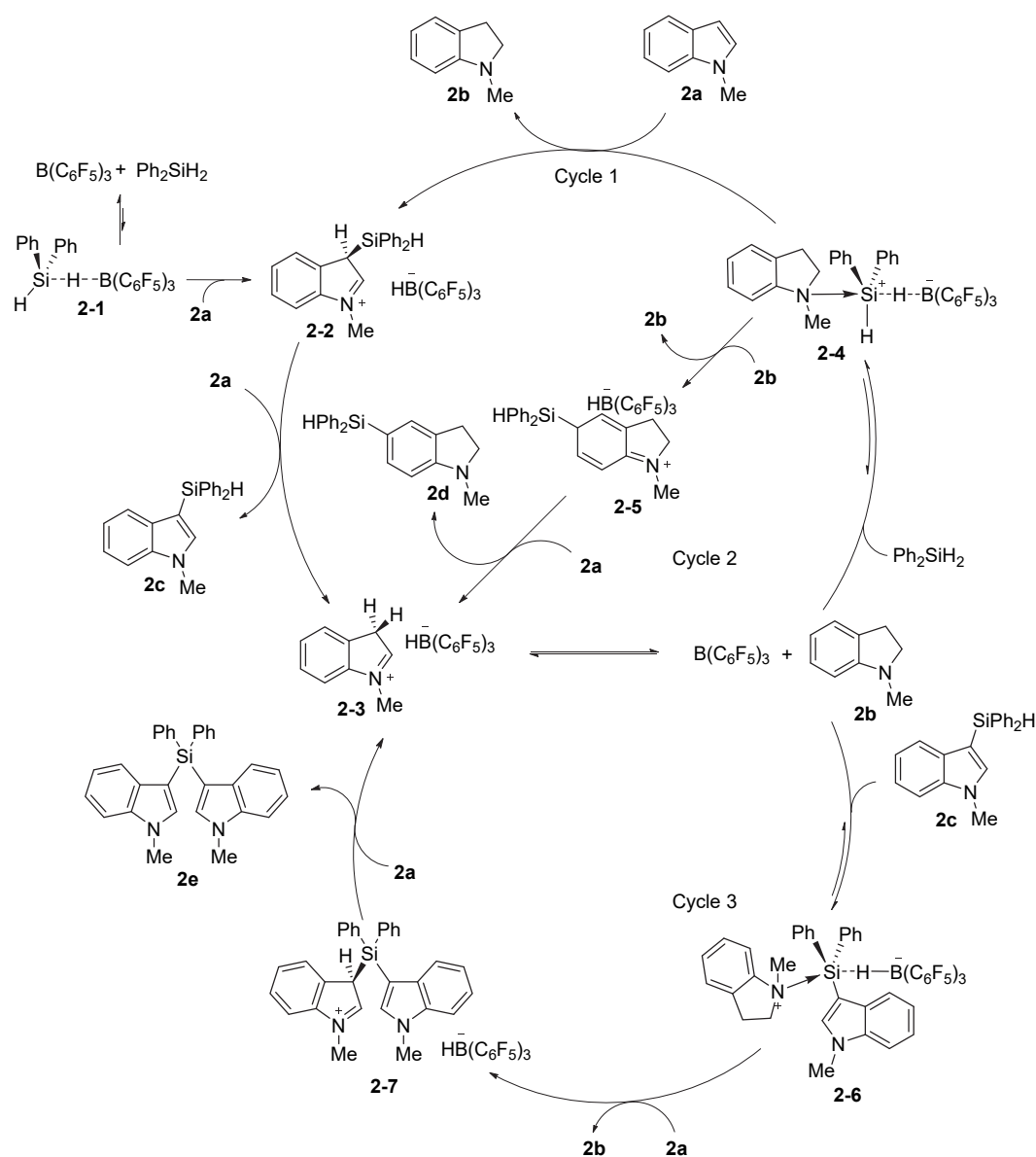
化产物 **2c** 达到 99% 的产率 (Scheme 10). 更值得指出的是, 该催化体系可以在无溶剂条件下进行, 且催化剂负载量能够低至 0.01 mol%. 作者通过一系列原位 NMR 反应表征了关键中间体, 对反应过程进行了详细研究, 提出如 Scheme 11 所示的机理: 二苯基硅烷与 $B(C_6F_5)_3$ 通过氢键形成不稳定中间体 **2-1**, 一分子吲哚 **2a** 作为亲核试剂进攻 **2-1**, 形成 Wheland 中间体 **2-2**; 此后, 另一分子吲哚 **2a** 对 **2-2** 亲核进攻生成吲哚 C(3) 取代的目标产物 **2c** 以及 Wheland 中间体 **2-3**, 该中间体迅速发生氢转移还原生成吲哚 **2b** 和 $B(C_6F_5)_3$. 吲哚 **2b** 和硅烷反应可逆地形成中间体 **2-4**, 吲哚 **2a** 再亲核进攻 **2-4** 再次产生吲哚 **2b** 以及 **2-2**, 完成第一种催化循环. 若是吲哚 **2b** 亲核进攻 **2-4**, 则会释放另一分子 **2b** 并生成

Wheland 中间体 **2-5**, 该中间体与吲哚反应产生 **2-3** 以及 C(5)-硅基化的副产物 **2d**, 完成第二种循环; 若 C(5) 存在取代基时, 此循环会被抑制, 支持了所推测的机理. 在反应后期, 随着产物吲哚 **2c** 和 C(3)-硅基化吲哚生



图式 10 吲哚的汇聚歧化反应

Scheme 10 Convergent disproportionation reaction of indoles



图式 11 吲哚的汇聚歧化反应机理

Scheme 11 Mechanism of convergent disproportionation reaction of indoles

成数量的增加, **2b** 与 **2c** 继续反应形成中间体 **2-6**, 再与原料吲哚 **2a** 发生两次亲核加成, 经中间体 **2-7** 形成生成副产物 **2e** 和 **2-3**, 完成第三种循环。

在 $C(sp^2)$ —Si 键构筑方面, 张越涛等^[29]也报道了非硼路易斯酸催化的硅基化反应, 实现了 $Al(C_6F_5)_3$ 催化吲哚的 C(3)硅基化(Scheme 12A)。该反应无需任何添加剂, 且可以通过改变温度和催化剂用量实现对反应产物的调节。在室温下使用 50 mol% 的 $Al(C_6F_5)_3$ 催化二苯基硅烷和 *N*-甲基吲哚 **3-1** 反应时, 可以同时以 49% 的收率得到 *N*-甲基-3-二苯基硅基吲哚 **3-2** 和络合物 **3c**。若仅加入 5 mol% 的 $Al(C_6F_5)_3$ 催化剂, 室温下以 5% 的收率得到络合物 **3c** 并回收吲哚原料 **3-1**; 当温度升高至 120 °C 时, 可以 94% 的产率获得吲哚环 C(3)硅基化产物 **3-2** (Scheme 12B); 使用不同吲哚衍生物时均得到了络合物 **3c** 的类似物。作者通过研究发现, 室温时 $Al(C_6F_5)_3$ 与吲哚的氮原子之间存在较强的相互作用, 无法生成相应的硅基化目标产物; 当温度上升至 120 °C 时, $Al(C_6F_5)_3$ 可以活化硅烷, 经历如上文所述的汇聚歧化反应机理^[28], 由受阻路易斯酸碱对中间体 **3-3** 得到吲哚 C(3)硅基化产物。

通过巧妙设计, Chang 等^[30]通过连续构筑 $C(sp^3)$ —Si 和 $C(sp^2)$ —Si 键, 实现了 *N*-芳基吡啶的硅基化环化反应(Scheme 13A)。首先 $B(C_6F_5)_3$ 与芳基吡啶底物 **4a** 反应生成亚胺盐中间体 **4-1**, 另一分子原料 **4a** 对 **4-1** 去质子化形成烯胺中间体 **4-2**, 并生成了离子对中间体 **4-3**, **4-3** 可逆地释放出氢气和 **4a** 实现催化剂 $B(C_6F_5)_3$ 的再生, 随

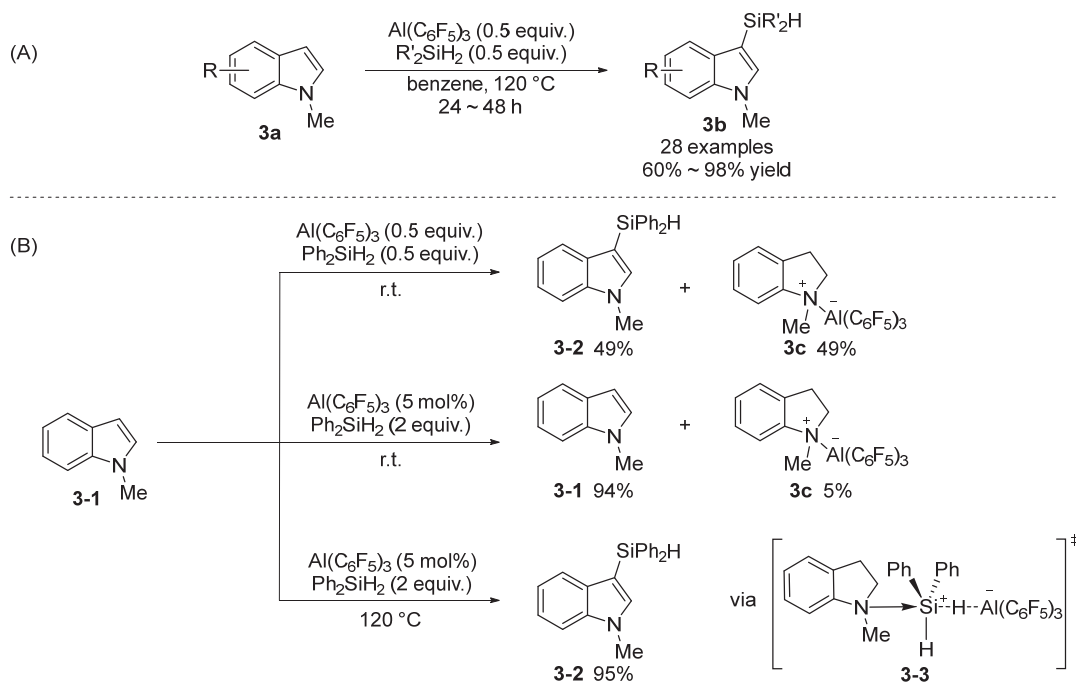
后烯胺 **4-2** 与硅烷在 $B(C_6F_5)_3$ 作用下发生加成反应, 生成 β -硅基取代的亚胺盐中间体 **4-4**, 再被硼氢物种还原得到 β -硅基取代的吡啶 **4-5**, 最后发生分子内 Friedel-Crafts 硅基化形成 $C(sp^2)$ —Si 键并关环, 经中间体 **4-6** 消除一分子氢气得到含有硅氮杂环的桥环分子 **4b** (Scheme 13B)。

1.3 构筑 $C(sp)$ —Si 键

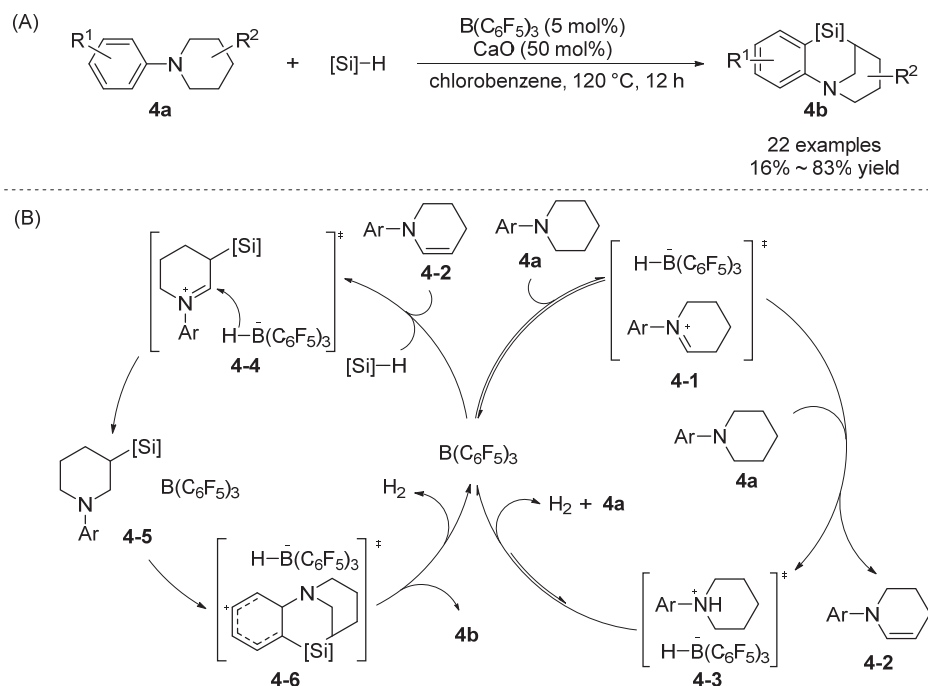
2018 年侯召民等^[31]报道了 $B(C_6F_5)_3$ 和 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)组成的协同催化体系, 实现了端炔的 $C(sp)$ —H 硅基化反应。经过系列实验和理论计算研究, 作者认为: 在该反应中, 有机碱具有两种作用: (1)作为 Lewis 碱稳定苯基硅烷阳离子; (2)作为 Brønsted 碱对端炔去质子化。作者提出如 Scheme 14 所示的反应机理: 苯乙炔与硅烷在 $B(C_6F_5)_3$ 的活化下经过渡态 **5-1** 形成离子中间体 **5-2**, 在苯乙炔和 DABCO 的共同作用下经过渡态 **5-3** 得到硅基化产物和中间体 **5-4**; **5-4** 释放氢气后再生 $B(C_6F_5)_3$ 和 DABCO 完成催化循环。

2 碱介导的 C—Si 键构筑反应

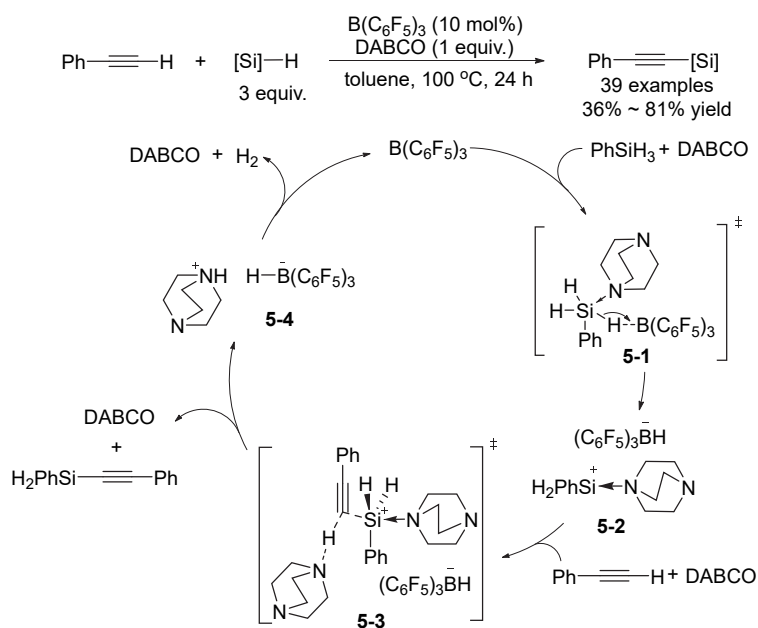
硅原子具有空的 3d 轨道, 可作为反应中亲核试剂的进攻位点, 因此, 碱既可以使底物发生去质子化, 随后进攻硅原子得到硅基化产物; 也可以与硅原子作用生成硅基阴离子, 与亲电性底物发生亲核取代或加成反应, 从而实现了向不耐受酸的底物中引入硅基官能团。近期发表了多种无过渡金属参与的碳硅键构筑反应, 以下将按反应类型介绍碱催化的碳硅键构筑方法。



图式 12 $Al(C_6F_5)_3$ 催化的 C—H 硅基化
Scheme 12 C—H silylation of indoles catalyzed by $Al(C_6F_5)_3$



图式 13 哌啶的串联硅基化反应
Scheme 13 Cascade silylation of piperidines



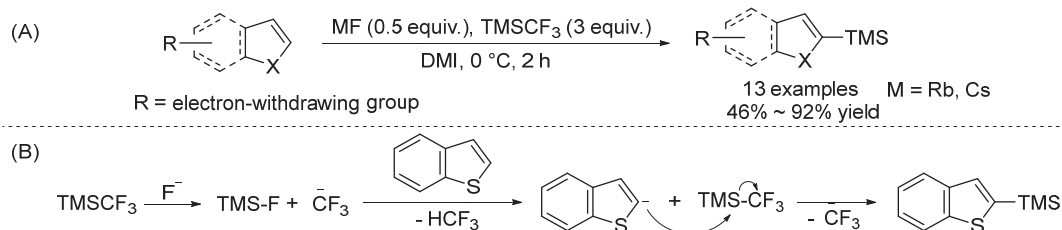
图式 14 端炔 C—H 硅基化反应
Scheme 14 C—H silylation of terminal alkynes

2.1 C—H 硅基化反应

2015 年, Kondo 等^[32]开发了碱金属氟化物活化的 Rupert-Prakash 试剂三氟甲基三甲基硅烷(TMSCF₃), 用于芳烃和杂芳烃的高选择性 C—H 硅基化反应(Scheme 15A). 在该反应中, TMSCF₃ 同时发挥了作为温和碱的前体和硅亲电试剂双重作用(Scheme 15B). 但该方法仅

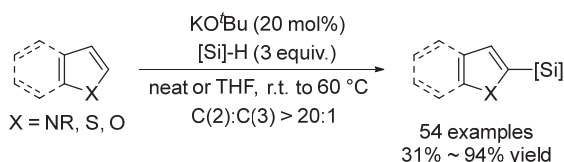
适用于带有吸电子基团的(苯并)噻吩、苯并呋喃和硝基苯类底物, 应用范围较为有限.

2015 年, Grubbs 和 Stoltz 等^[33]报道了叔丁醇钾催化硅烷与杂芳烃的杂原子邻位碳氢键直接硅基化反应(Scheme 16), 开发了一种高选择性杂芳基 C—H 键活化模式. 作者主要研究了吡啶、苯并噻吩、苯并呋喃等杂



图式 15 (杂)芳烃的 C—H 脱质子硅基化反应

Scheme 15 Deprotonative C—H silylation of (hetero)-arenes

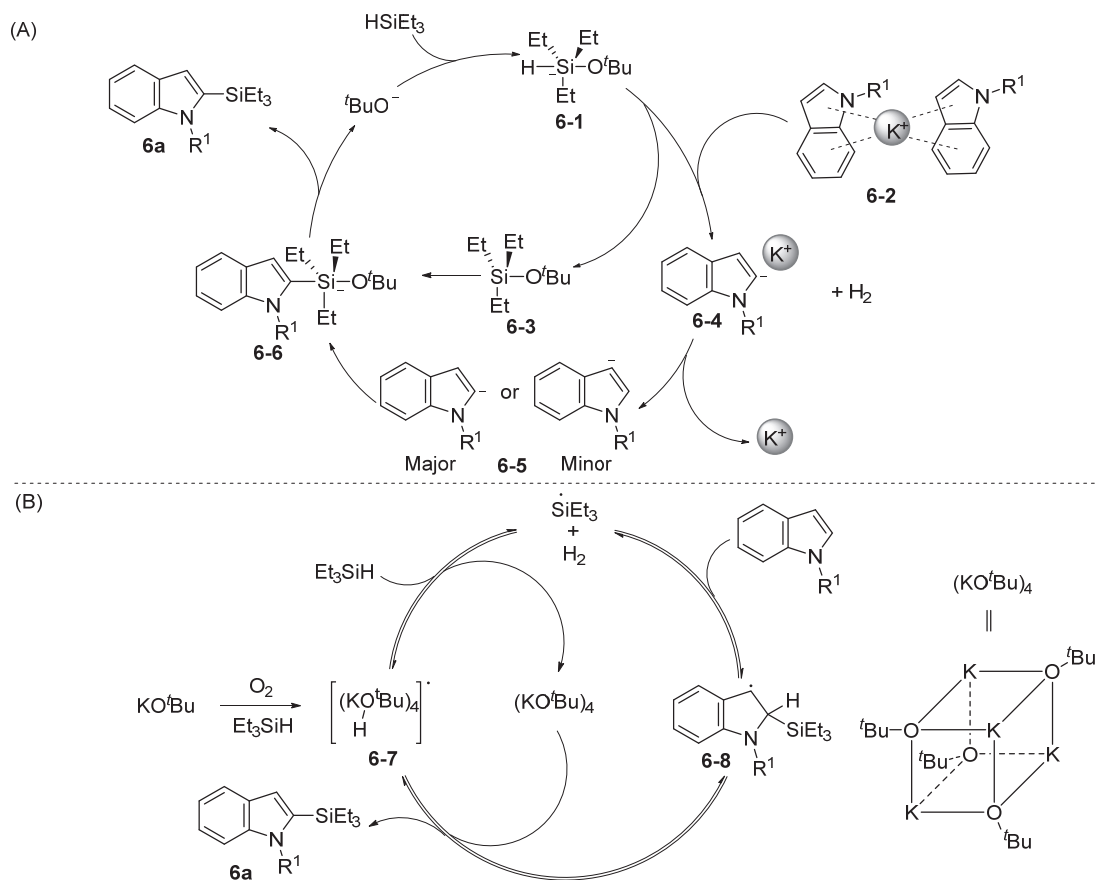


图式 16 叔丁醇钾催化的杂芳烃脱氢硅化反应

Scheme 16 *t*BuOK-catalyzed dehydrogenative silylation of heteroaromatics

原子芳环的硅基化反应. 和传统方法相比, 该反应条件温和, 副产物为氢气, 且不需氢原子受体、配体或其他添加剂, 并且具有优秀的区域选择性, 专一性地在杂原子邻位进行硅基化取代.

作者通过实验和理论计算研究, 提出了两种可能的反应机理: 阴离子-中性离子对机理^[34]或自由基链式反应机理^[35]. 在离子对机理中(Scheme 17A), 叔丁氧负离子先与硅烷配位, 形成五配位硅阴离子中间体 **6-1**, 然后富电子的杂芳烃底物与钾离子形成阳离子- π 络合物 **6-2**, 增强了芳环上氢原子的酸性, 从而有利于硅阴离子 **6-1** 夺取 **6-2** 的质子, 形成硅氧烷 **6-3** 和离子对中间体 **6-4**, 随后 **6-4** 解离出的碳负离子 **6-5** 对硅氧烷 **6-3** 进行亲核取代, 经中间体 **6-6**, 释放产物 **6a** 和叔丁氧负离子, 完成催化循环. 碳负离子中间体 **6-5** 的稳定性差异是该反应高区域选择性的来源. 机理实验中, 自由基钟实验和同位素动力学实验也支持反应体系中存在自由基中



图式 17 杂芳烃脱氢硅化反应机理

Scheme 17 Mechanism of dehydrogenative silylation of heteroaromatics

间体. 因此作者提出自由基机理(Scheme 17B): 体系中硅烷与叔丁醇钾在微量氧作用下形成自由基物种 **6-7** 从而引发自由基链式反应, **6-7** 攫取硅烷中的氢原子形成硅自由基, 然后与杂芳环加成, 形成自由基中间体 **6-8**, 最后在四聚叔丁醇钾作用下 **6-8** 发生 β -氢消除而得到目标产物 **6a**.

2019 年 Martin 等^[36]报道了一种碱介导的吡啶类氮杂环选择性 $C(sp^2)$ -H 硅基化反应(Scheme 18A), 其反应条件温和, 对多种官能团表现出良好的兼容性, 可用于天然产物中含氮杂环的后期功能化, 表现出与经典硅化反应的正交反应性. 特别的是, 该反应可以通过调整吡啶环的电子性质或反应溶剂来控制反应位点选择性: 对于烷基、烷氧基和芳基取代的吡啶类底物, 硅基化反应优先在吡啶 4 位(H_a)发生; 对于缺电子氮杂环, 如三氟甲基取代的吡啶、*N*-氧化吡啶或二唑类底物, 硅基取代位点位于吡啶 2 位(H_b). 对于同一底物, 使用乙二醇二甲醚(DME)作溶剂, 则产物以对位取代为主; 改用 1,4-二氧六环作溶剂, 则主要得到邻位取代产物(Scheme 18B). 作者发现, 底物与双(三甲基硅烷基)氨基钾(KHMDS)溶于 THF- d_8 后, 1H NMR 显示吡啶 H 原子存在显著的去屏蔽效应. 因此作者认为, 氮原子和两分子 DME 配位的钾离子络合, 使 C(2)周围存在较大的空间位阻, 从而发生 C(4)位点的选择性硅基化; 而当使用 1,4-二氧六环为溶剂时, 主要形成溶剂、吡啶以及六甲基二硅胺烷(HMDS)配位的结构, 通过 HMDS 的氮原子导向硅硼烷, 生成 C(2)硅基化产物.

2017 年, Grubbs 等^[37]进一步发展了端炔脱氢硅化反应(Scheme 19). 该方法使用氢氧化钾或氢氧化钠作为催化剂, 硅氢作为硅源, 与传统的使用强碱去质子化或者过渡金属催化的 $C-H$ 活化硅化相比, 是一种廉价、

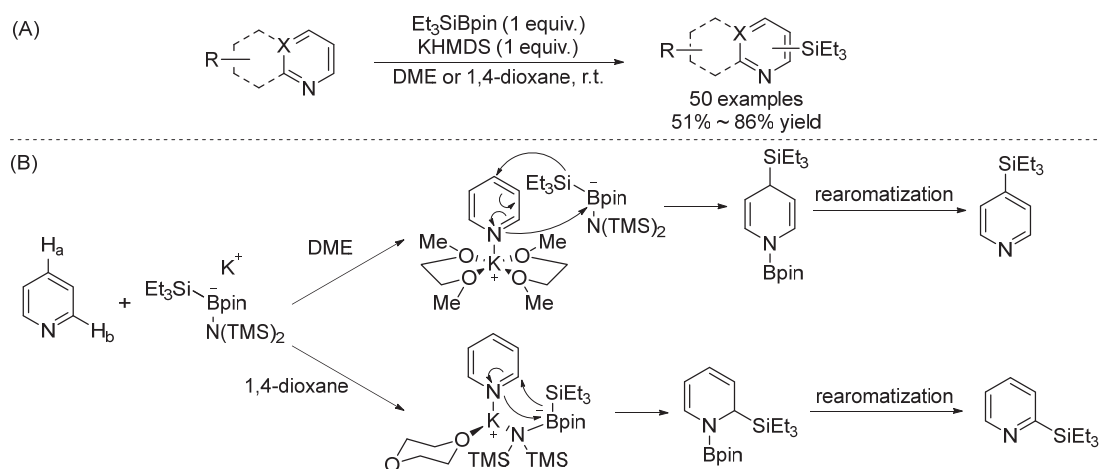
温和、高效的 $C(sp)$ -H 硅基化反应, 极大地拓展了硅基化反应的底物范围, 特别是对含氮官能团类炔基底物具有良好的兼容性, 为各种有机硅化合物的构建提供了新的方法.

与此同时, Kondo 等^[38]使用 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1*H*)-嘧啶酮(DMPU)作为溶剂和碱, 使用三氟甲基三烷基硅烷为硅源, 实现了芳基乙炔的硅化反应(Scheme 20A). 该方法对芳基的取代基具有较好的兼容性. 作者认为, DMPU 活化三氟甲基三烷基硅烷的机制与氟离子类似, 形成等效三氟甲基负离子物种; 随后, 产生的负离子作为碱使炔烃去质子化, 再与硅试剂发生取代反应, 得到相应的硅基化产物(Scheme 20B), 这与作者发展的芳炔 $C-H$ 硅基化反应历程类似^[32]. 在该反应中, 末端炔烃的去质子化比醛、酮和酯的三氟甲基化反应优先进行, 具有较好的化学选择性, 从而以高产率获得各种官能化的苯乙炔基硅烷.

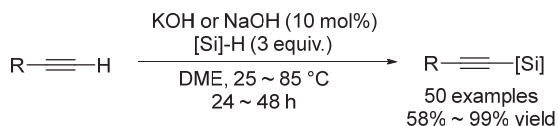
2021 年 Chauvier 等^[39]开发了叔丁基取代的硅基二氮烯($BuN=NSiR_3$)作为一种 $C(sp^2)$ -H 硅基化反应中的新硅源, 实现了未活化的(杂)芳基化合物在无过渡金属催化剂的条件下的脱氢硅基化反应, 极大地拓展了芳基底物 $C-H$ 硅基化反应的应用范围(Scheme 21A). 该反应可能的机理如 Scheme 21B 所示, 硅基二氮烯和叔丁醇钾反应生成偶氮阴离子, 再脱去一分子氮气后生成叔丁基阴离子. 该阴离子具有足够强的碱性, 可以攫取富芳炔底物中的质子, 生成芳基负离子, 再和另一分子硅基二氮烯发生取代反应, 再生偶氮阴离子, 实现催化循环.

2.2 碳-杂原子键硅基化反应

除碳氢键直接硅基化反应外, 将碳-杂原子键转化为碳硅键也得到了广泛的研究. 按照反应底物结构设计

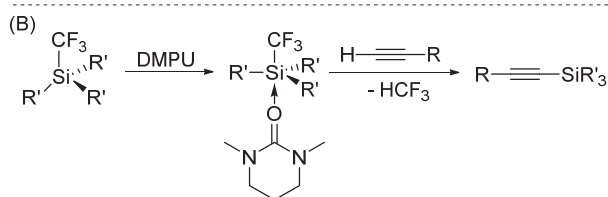
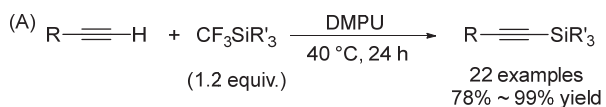


图式 18 氮杂环选择性 $C(sp^2)$ -H 硅基化反应
Scheme 18 Site-selective $C(sp^2)$ -H silylation of azines



图式 19 碱金属氢氧化物催化的 C(sp)—H 硅基化反应

Scheme 19 Alkali metal-hydroxide-catalyzed C(sp)—H silylation

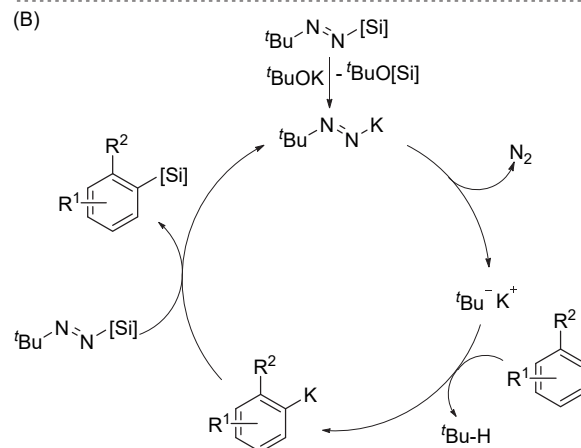
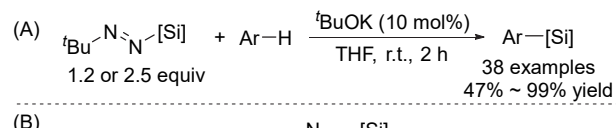


图式 20 DMPU 介导的苯乙炔类化合物硅烷化反应

Scheme 20 DMPU-mediated silylation of substituted phenylacetylene

不同的反应策略, 也可以实现 C(sp²)—Si 键和 C(sp³)—Si 键的构筑。

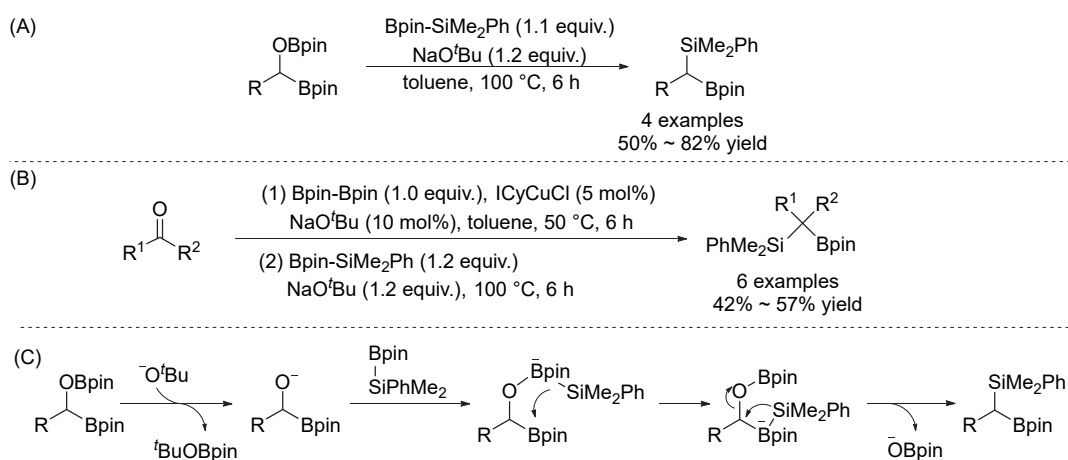
2017 年, 刘超等^[40]报道了 α -氧代硼酸酯的 C—O 键断裂硅基化反应, 实现了偕二硅硼化合物的合成。在该反应中, 他们利用硼官能团可活化同碳原子上碳氧键的特点, 实现了在碱作用下 α -氧代频哪醇硼酸酯的 C—O 键官能化(Scheme 22A)。该方法还可用于醛酮经 α -氧代硼酸酯中间体, 一锅法实现羰基原位偕二硅硼化反应(Scheme 22B)。他们通过理论计算和机理实验提出了可能的反应路径: 叔丁氧负离子先通过酯交换生成叔丁基硼酸酯, 并在底物中产生氧负离子, 对硅硼烷进行亲核加成, 再经分子内硅转移和 1,2-协同迁移生成目标产

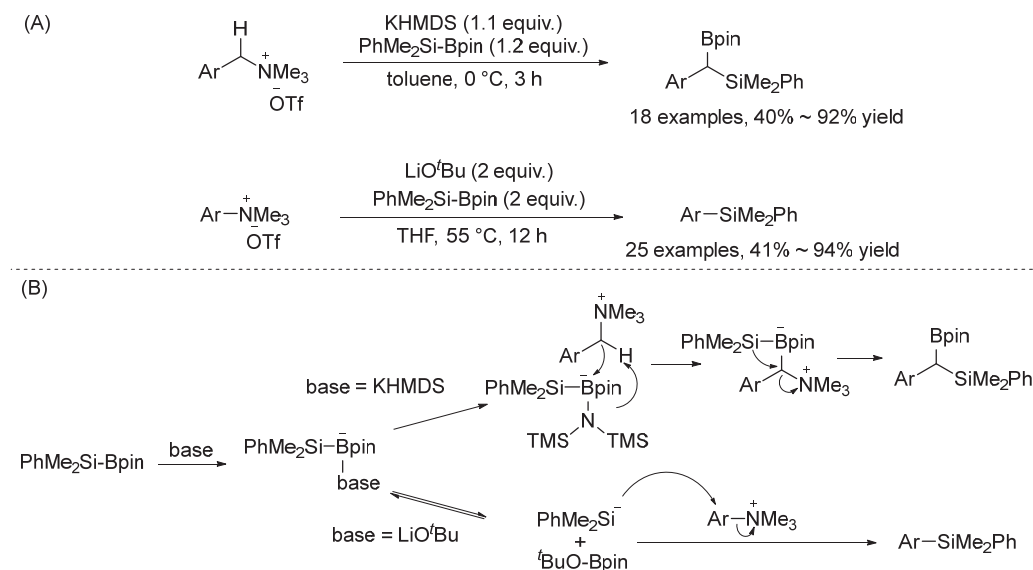
图式 21 硅基二氮烯在 C(sp²)—H 键硅基化反应中的应用Scheme 21 Application of silyldiazenes in silylation of C(sp²)—H bond

物(Scheme 22C).

受上述工作的启发, 罗勇等^[41]于 2021 年报道了碱介导的苄基铵盐的脱胺硅硼化和芳基铵盐的脱胺硅化反应(Scheme 23A)。在该反应中, 作者发现, 对同一硅硼试剂, 当其与不同的碱组合时, 可以产生硼负离子物种或硅基阴离子物种, 从而发生不同机理的取代反应, 分别得到硅硼化或单硅化产物(Scheme 23B)。例如, 当使用 KHMDS 时, 可以生成硼阴离子物种, 对底物中苄基去质子化, 然后发生硅基从硼向碳的 1,2-迁移, 并释放三甲胺得到硅硼化产物; 当使用叔丁醇锂时, 叔丁氧负离子与硅硼试剂发生酯交换, 生成的硅基阴离子与芳基铵盐发生芳香亲核取代反应得到硅基化产物。

由于碳—氟键的高稳定性, 选择性断裂碳—氟键往往

图式 22 α -氧代频哪醇硼烷在叔丁醇钠作用下的偕二硅硼化反应Scheme 22 tBuONa-mediated gem-silylborylation of α -oxyboronates



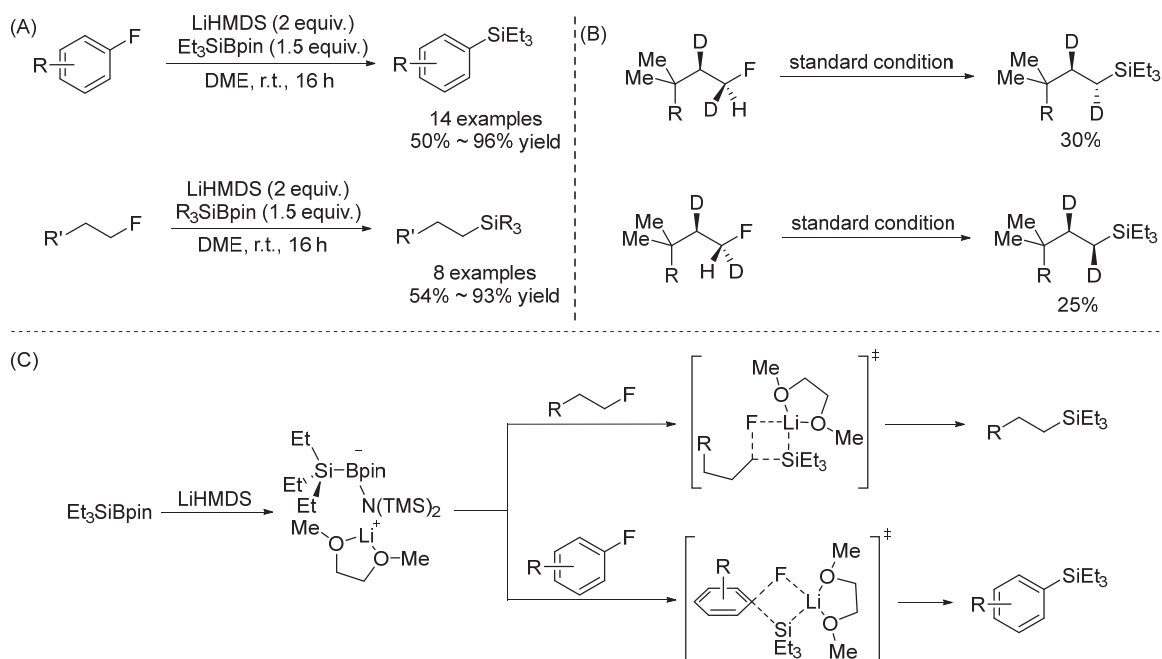
图式 23 铵盐在碱作用下的硼硅化/硅化取代反应

Scheme 23 Base-mediated borylsilylation/silylation of ammonium salts

需要使用金属催化剂、专用配体和/或苛刻的反应条件才能实现. 但近期, 无金属参与的未活化键的脱氟硅化反应也被报道. 例如, Martin 等^[42]于 2019 年发表了碱促进的未活化氟代芳烃和氟代烷烃的脱氟硅化反应(Scheme 24A). 作者在机理研究中发现, 当使用光学活性的氘代底物时, 所生成产物中相应的手性中心构型发生了反转(Scheme 24B). 在该反应中, DME 具有优于其他醚类溶剂的反应性, 且当碱为双(三甲基硅烷基)氨基锂(LiHMDS)时反应活性显著高于钠盐或钾盐, 促进了反

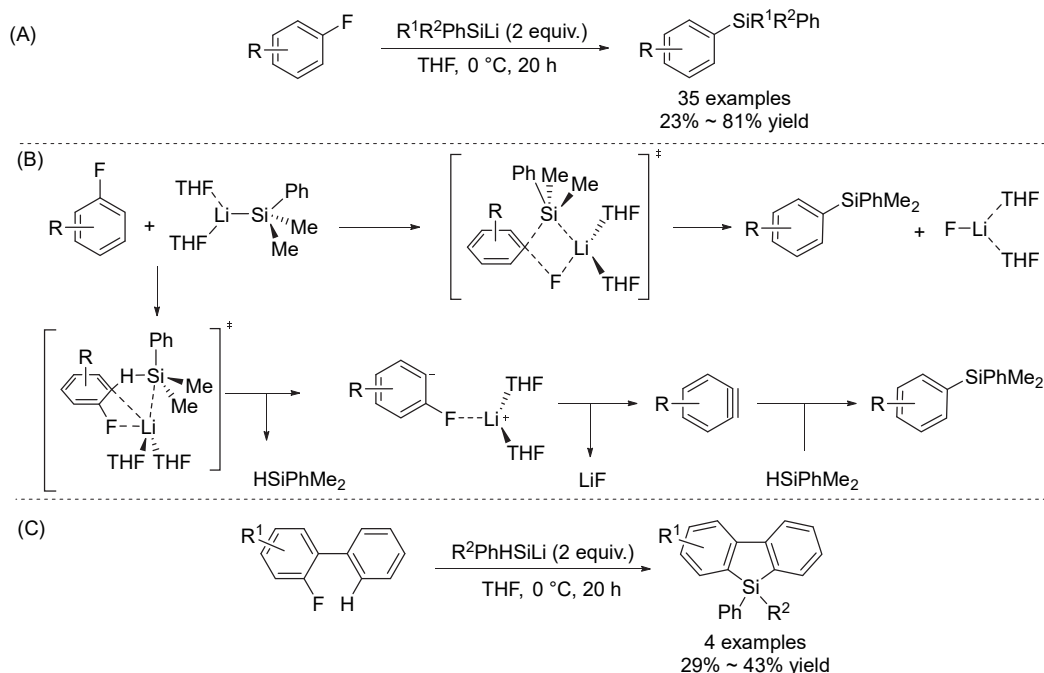
应进行. 据此, 作者提出反应的机理为: LiHMDS 与硼硅烷形成硼酸酯-硅基阴离子, 随后 DME 配位的锂离子通过与氟原子的共价相互作用活化了 C—F 键, 最后硅基阴离子对 C—F 键发生协同亲核取代机理得到目标产物(Scheme 24C).

同年, Studer 及其同事^[43]也报道了一种类似的烷基硅锂试剂和氟代芳烃的协同亲核芳香取代脱氟硅化反应, 在氟原子原位取代得到相应的芳基硅烷(Scheme 25A). 相比于经典的芳香亲核取代反应, 该脱氟硅化反



图式 24 氟代烃的协同脱氟硅化取代反应

Scheme 24 Silyldefluorination of fluorohydrocarbon by concerted substitution



图式 25 氟代芳烃的协同脱氟硅化取代反应

Scheme 25 Silyldefluorination of fluoroarenes by concerted substitution

应更倾向于在富电子芳环上发生. 但是当底物位阻太大以至于硅锂试剂无法接近反应位点时, 也会发生经苯炔中间体的消除-加成反应(Scheme 25B). 当使用联苯类底物时, 作者得到了 9-硅茚类化合物(Scheme 25C), 但这种环化反应的具体机理尚不清楚.

2.3 还原硅化反应

硅硼试剂被广泛应用于不饱和化合物的双官能团化反应中. 硼和硅的电负性差异允许 Si—B 键的选择性活化, 硼基和硅基的不同反应性使它们能够以优异的区域选择性顺序引入碳骨架^[44]. 而由于硼的缺电子性, 无过渡金属参与的硅硼化还原/加成反应常由碱介导, 目前已报道的硅硼双官能团化反应包括双键立体选择性加成^[45]、联烯、炔烃的顺式加成^[46]、炔烃反式加成^[47]、炔烃 1,1-加成^[48]等反应类型.

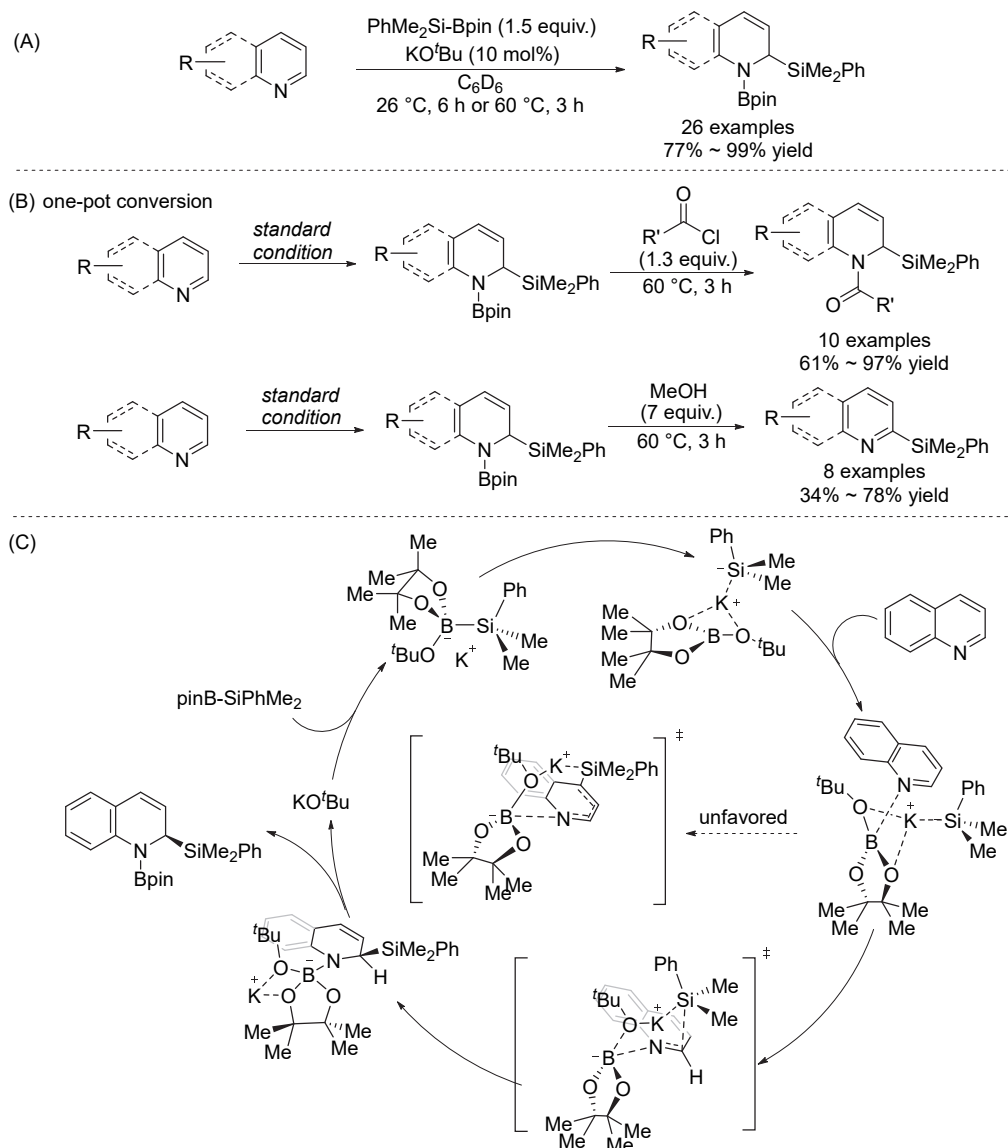
硅硼试剂在加成反应构筑碳硅键方面的最新研究是 2022 年 Chang 等^[49]报道的叔丁醇钾催化的氮杂芳烃的 1,2-硅硼化反应(Scheme 26A). 与他们早先报道的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 催化的喹啉/吡啶的氢化硅基化反应^[17-18]相比, 本反应中所得的杂环烯丙胺或烯胺可进一步一锅法转化为 *N*-酰基衍生物或再芳构化的 2-硅基氮杂芳烃(Scheme 26B). 作者参照其他碱催化硅硼试剂反应报道和量子化学计算, 提出了六元环离子对络合物模型, 叔丁醇钾在活化底物和硅硼试剂中起缔合作用, 这种缔合决定了该反应 1,2 加成的选择性(Scheme 26C).

马玉道课题组在他们发展的 *N*-杂环卡宾催化的硅

硼试剂立体选择性还原醛^[50]的基础上, 于 2021 年进一步报道了硅硼试剂对亚甲基苯醌的硅基化还原反应^[51] (Scheme 27A). 该反应使用碳酸铯作为催化剂, 硅硼试剂与碳酸根负离子作用产生活性中间体, 和对亚甲基苯醌的环外双键进行加成生成苄位硅取代的酚氧负离子和碳酸单硼酯负离子, 再和水反应生成最终产物, 并再生碳酸根负离子作为活性催化剂(Scheme 27B). 所得的硅烷还可与二氧化碳进一步发生羧基化反应, 用于制备多一个碳的羧酸.

亲核性的硅负离子可以直接和杂环化合物发生加成开环反应. Studer 等^[52]在 2017 年报道了以氯硅烷和单质锂制备的二苯基叔丁基硅锂对吡啶和苯并呋喃的开环硅基化反应, 实现了无过渡金属催化的杂芳烃开环硅基化, 特别是实现了前所未有的吡啶 C—N 键无过渡金属参与的断裂功能化, 可得到 β -硅基乙烯基邻苯胺或苯酚(Scheme 28A), 进一步拓展了硅锂试剂的应用范围. 机理研究表明, 该反应历程主要包括硅基阴离子对杂原子邻位的去芳构化加成和随后的立体选择性 β -杂原子消除(Scheme 28B), 产物中双键以反式构型为主.

硅负离子也可以和苯乙烯类化合物发生亲核加成反应, 得到形式上反马氏选择性的还原硅化产物. 2022 年, 我们课题组^[53]报道了在氟化铯作用下, 六甲基乙硅烷在二甲亚砜中与苯乙烯类底物的加成反应(Scheme 29A). 本反应途径主要是二硅烷在氟离子作用下裂解, 原位生成三甲硅基阴离子, 然后对双键加成形成苄位碳



图式 26 叔丁醇钾催化的氮杂芳烃的 1,2-硅硼化
Scheme 26 KO^tBu-catalyzed 1,2-silaboration of *N*-heteroarenes

负离子, 最后夺取溶剂中的质子生成目标产物(Scheme 29B). DFT 计算研究表明, 选择与碳负离子和甲硅基负离子反应性相匹配的溶剂, 避免硅负离子提前淬灭是该反应成功的关键. 该方法避免了使用过渡金属催化剂和气态硅烷化试剂(例如三甲基硅烷), 为合成含硅有机化合物提供了新方法.

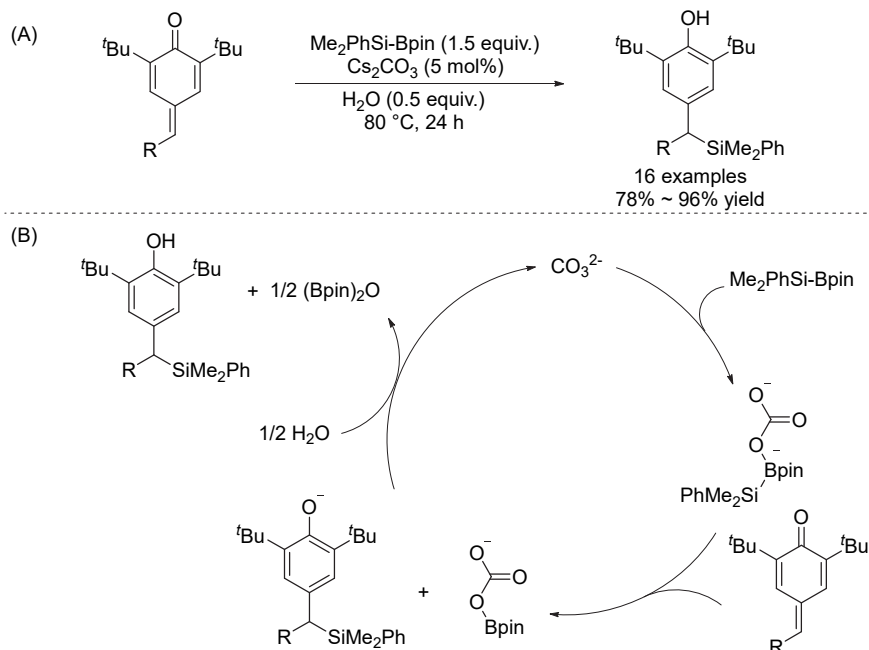
3 自由基介导的 C—Si 键构筑反应

自由基具有高化学反应性和独特的稳定性, 在有机合成中发挥着重要作用, 而硅自由基一般通过四种途径引发, 分别是过氧化物热分解、过渡金属诱导的过氧化物分解、碱和光催化. 然而, 由于诸如氢-硅双官能团化、脱氢硅基化、硅基重排和硅自由基偶联等竞争性反应的存在, 自由基介导的选择性硅基化反应仍具有相当

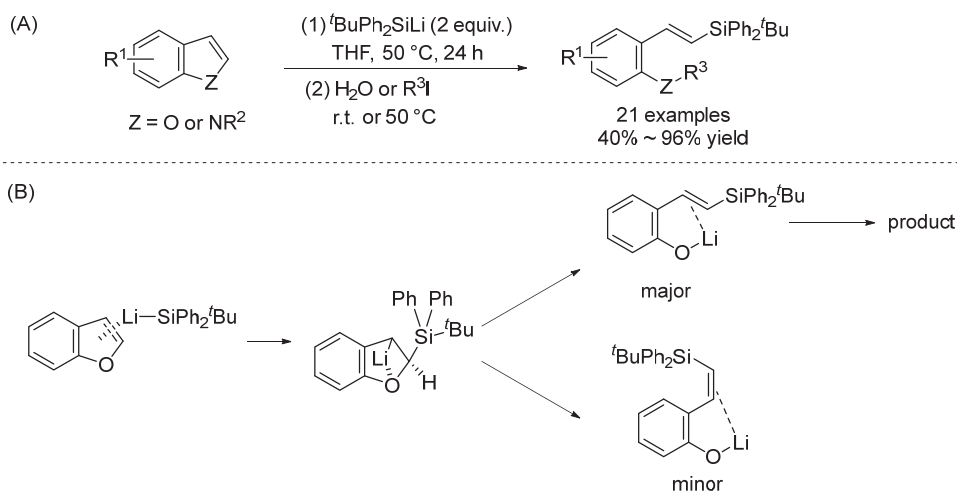
的挑战性. 柳忠全等^[54]的综述系统介绍了 2016 年以前的碱或过氧化物引发的碳氢键硅基化反应. Timokhin 等^[55]的综述回顾了三(三甲硅基)硅烷作为自由基试剂在各种化学反应和合成过程中的应用. 陆国平等^[56]的综述介绍了 2016 年至 2020 年间的自由基途径的各种硅基化反应. 近年来, 光催化的硅自由基反应已经得到了充分的研究. 吴杰等^[57]的综述详细描述了通过光促进单电子转移或氢原子转移产生硅自由基的方式, 及其在有机合成方法中的应用. 何川等^[58]的综述总结了光催化和电化学介导的自由基型硅基化反应领域的最新进展. 基于这些现状, 以下内容将仅仅介绍无过渡金属参与的、热引发的自由基反应在构建碳硅键方面的最新进展.

3.1 构筑 C(sp²)—Si 键

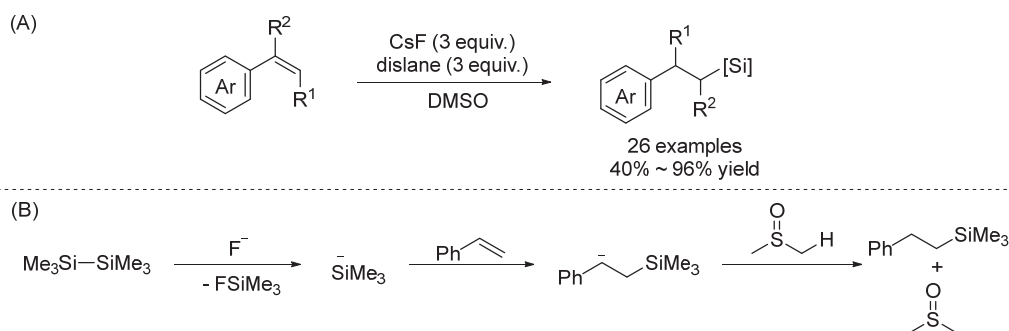
2018 年, Maruoka 等^[59]报道了二叔丁基过氧化醚



图式 27 对亚甲基苯醌的硅基化-芳构化反应
Scheme 27 Silylative aromatization of *p*-quinone methides

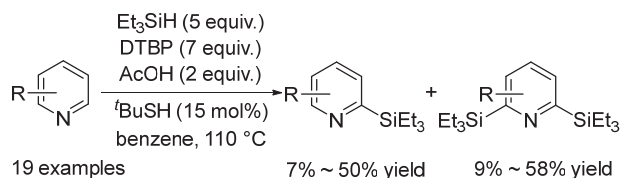


图式 28 吲哚/苯并呋喃的开环硅化反应
Scheme 28 Ring-opening silylation of indoles and benzofurans



图式 29 氟化铯参与的苯乙烯进行反马氏氢三甲硅基化加成
Scheme 29 CsF-mediated hydrotrimethylsilylation of styrenes with anti-Markovnikov selectivity

(DTBP)、乙酸和叔丁基硫醇作用下三烷基硅烷对缺电子氮杂芳烃的自由基硅化反应,在吡啶的 2-位直接引入了硅基. 加入过量的硅烷时,还可得到 2,6-二硅基化产物,但该反应产率较低,并且机理也尚不明确(Scheme 30).



图式 30 氮杂芳烃的自由基硅化反应

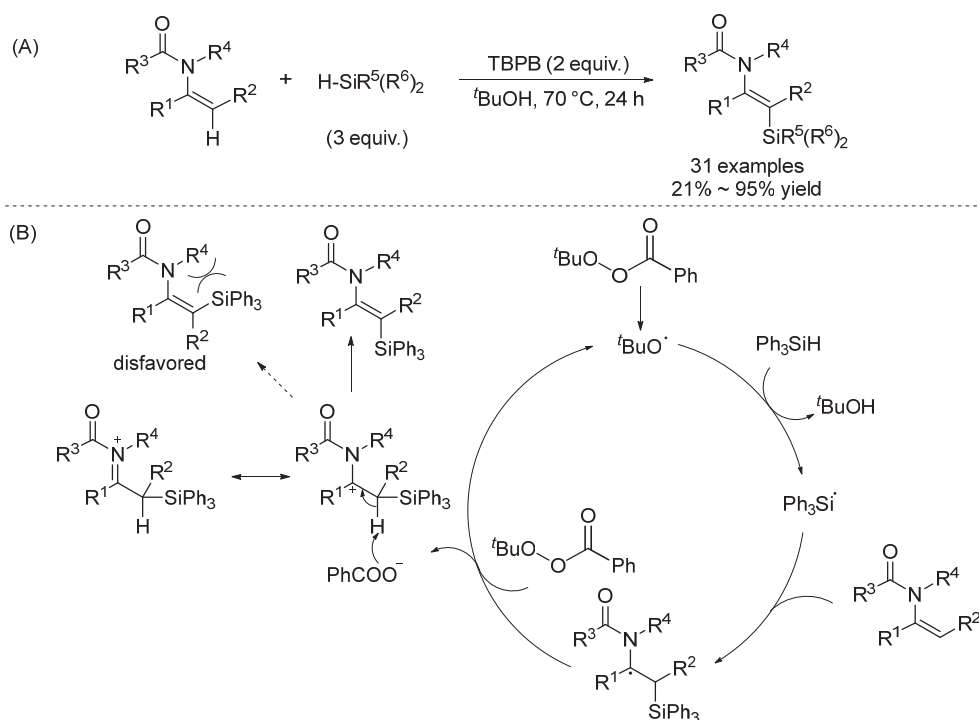
Scheme 30 Radical silylation of electron-deficient *N*-heteroarenes

徐允河等^[60]报道了烯基酰胺的脱氢硅基化反应,能以中等至良好的产率和高选择性地获得反式乙烯基硅烷产物(Scheme 31A). 机理实验表明,该反应中底物与过氧化物间没有发生直接的电子转移过程,而是过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB)热裂所产生的叔丁氧自由基夺取了硅烷上的氢原子,生成硅基自由基,因此作者认为该硅基化反应是通过自由基链式反应进行的,反应的顺反选择性是由产物中硅基与酰胺 N 取代基之间的空间位阻所决定的(Scheme 31B).

Studer 等^[61]于 2015 年报道了 2-二苯硅基连芳烃通过碱促进的均裂型芳香取代反应(BHAS)得到 9-硅茚

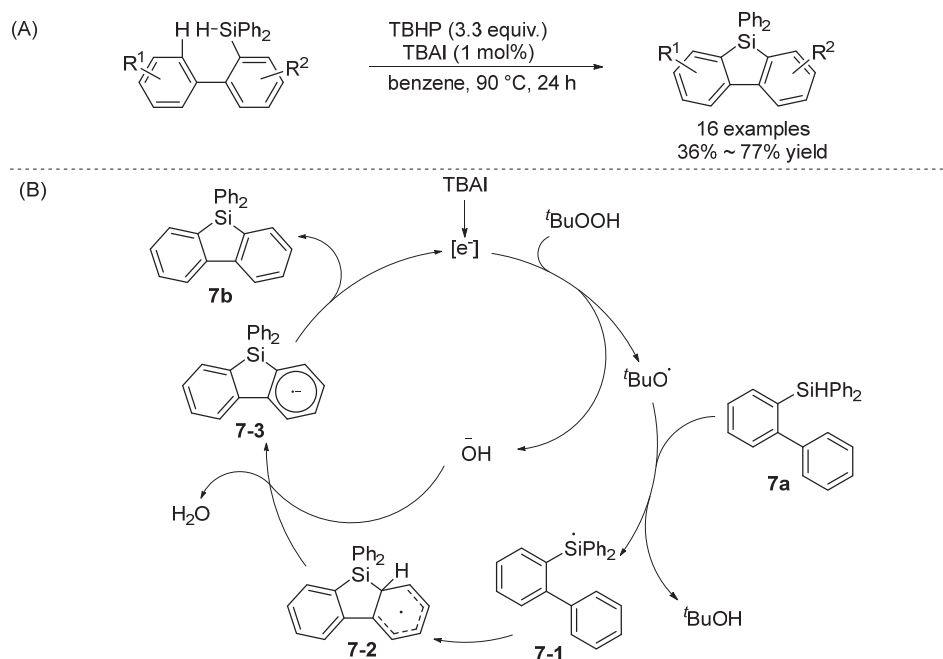
(Scheme 32A). 他们以四丁基碘化铵(TBAI)作为引发剂,以叔丁基过氧化氢(TBHP)作为化学计量氧化剂进行脱氢硅化反应,实现了无过渡金属的分子内自由基硅基化. 作者认为:本反应中, TBAI 充当自由基引发剂而不是催化剂,从碘化物到 TBHP 的单电子转移(SET)提供叔丁氧基自由基以及氢氧根负离子,然后叔丁氧基自由基从硅烷 **7a** 中提取出氢原子,得到相应的硅中心自由基 **7-1**, 然后迅速环化为环己二烯基自由基 **7-2**, 被氢氧根离子去质子化得到自由基阴离子 **7-3**, **7-3** 是一种很好的单电子还原剂,易于与另一分子 TBHP 反应得到产物 **7b**, 并再次产生叔丁氧基自由基(Scheme 32B). 该反应机理表现为电子在此反应中充当催化剂,将“电子催化”理念^[62]引入到了硅杂芳环的合成中.

2017 年,易文斌等^[63]报道了通过断裂碳硫键来立体选择性地合成 β -杂原子取代的芳基乙烯类化合物,其中包括烯基芳基硫醚自由基取代反应,以中等至良好的收率生成反式烯基硅烷(Scheme 33A). 需要注意的是,该反应需要使用化学计量的氧化剂,因而没有经历自由基链式反应循环,而是通过加成-消除途径进行的(Scheme 33B): 首先,在过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB)存在下,三苯基硅烷生成硅自由基,再和芳基硫醚发生自由基加成反应,生成的苄基自由基消除巯基自由基,得到反式的烯基硅烷.



图式 31 烯基酰胺的脱氢硅化反应

Scheme 31 Dehydrogenative silylation of enamides



图式 32 碱促进的均裂型芳香取代(BHAS)合成 9-硅茚

Scheme 32 Synthesis of 9-silafluorenes via base-promoted homolytic aromatic substitution (BHAS)

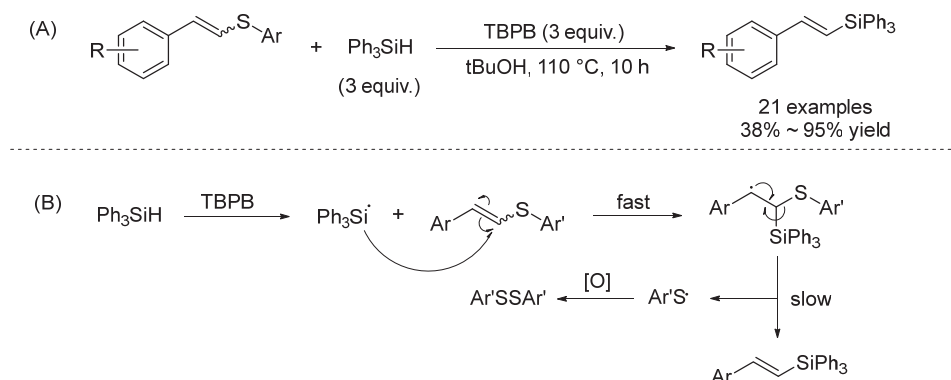
3.2 构筑 C(sp³)—Si 键

2018 年何德良等^[64]报道了一种选择性地激活硅原子中心周围化学键的方法, 实现了硅烷与 *N*-邻炔基芳基-烯丙酰胺的自由基氧化偶联反应(Scheme 34A). 在过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB)作用下, 当使用仲硅烷或三(三甲硅基)硅烷时, 发生硅氢键和/或硅硅键选择性裂解, 得到含有硅杂环的功能化 4-喹啉酮. 其反应机理为: TBPB 热裂产生叔丁氧自由基, 夺取硅烷上的氢形成硅自由基, 硅自由基加成到底物的碳碳双键上, 然后发生连续两次自由基环化, 最后在另一分子 TPBP 作用下氧化脱氢生成目标产物(Scheme 34B).

孙培培等^[65]报道了在过氧化二月桂酰(LPO)引发的自由基加成/氧基插入/均裂芳香取代的级联环化反应,

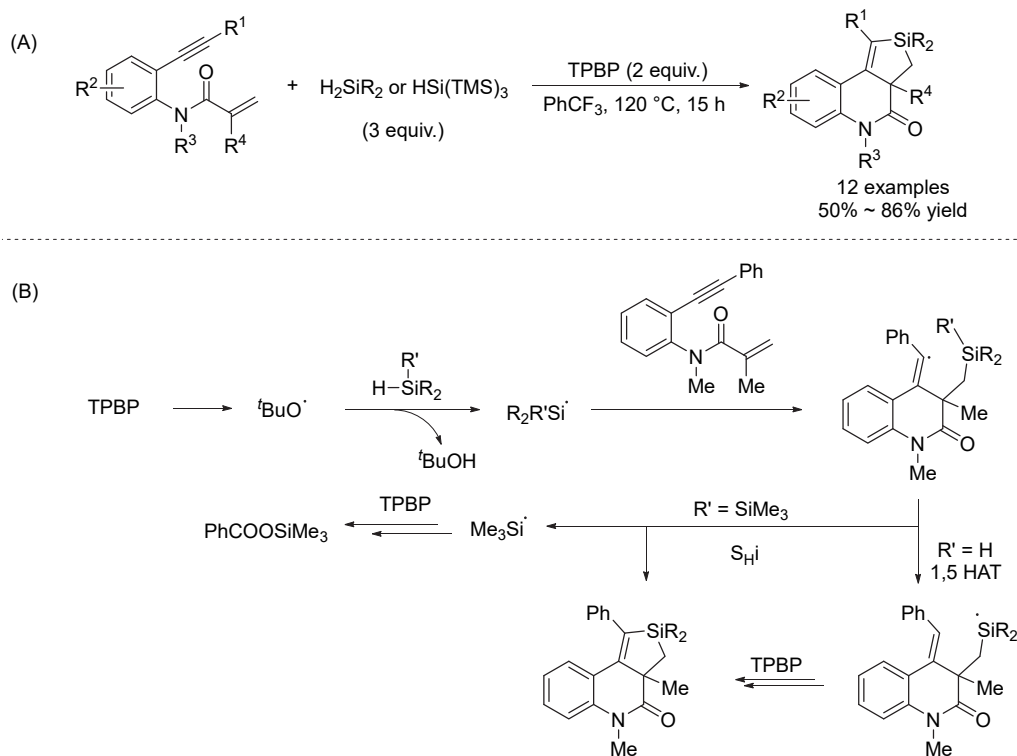
以中等至良好的产率获得了一系列硅基取代的菲啉衍生物(Scheme 35A). 该反应机理为: LPO 首先热分解生成两个月桂酰基自由基, 然后从硅烷中攫取一个氢原子生成硅基自由基, 再与碳碳双键发生选择性加成, 随后与氧基进行分子内环化, 得到亚氨基中间体, 最后被另一个月桂酰基自由基再次提取一个氢原子, 生成目标产物(Scheme 35B).

Mackawa 等^[66]于 2021 年报道了一种断裂 C(sp³)—O 键的还原偶联方法, 从易获得的特戊酸炔丙酯(Scheme 36A)和特戊酸烯丙酯(Scheme 36B)与氯三甲基硅烷出发, 制备了多种官能团化的炔丙基硅烷和烯丙基硅烷, 反应条件温和且无需使用催化剂或者添加剂. 作者指出, 该反应是通过钙对底物的两次单电子还原所得的烯丙基或炔丙基碳负离子对氯硅烷发生亲核取代进行的



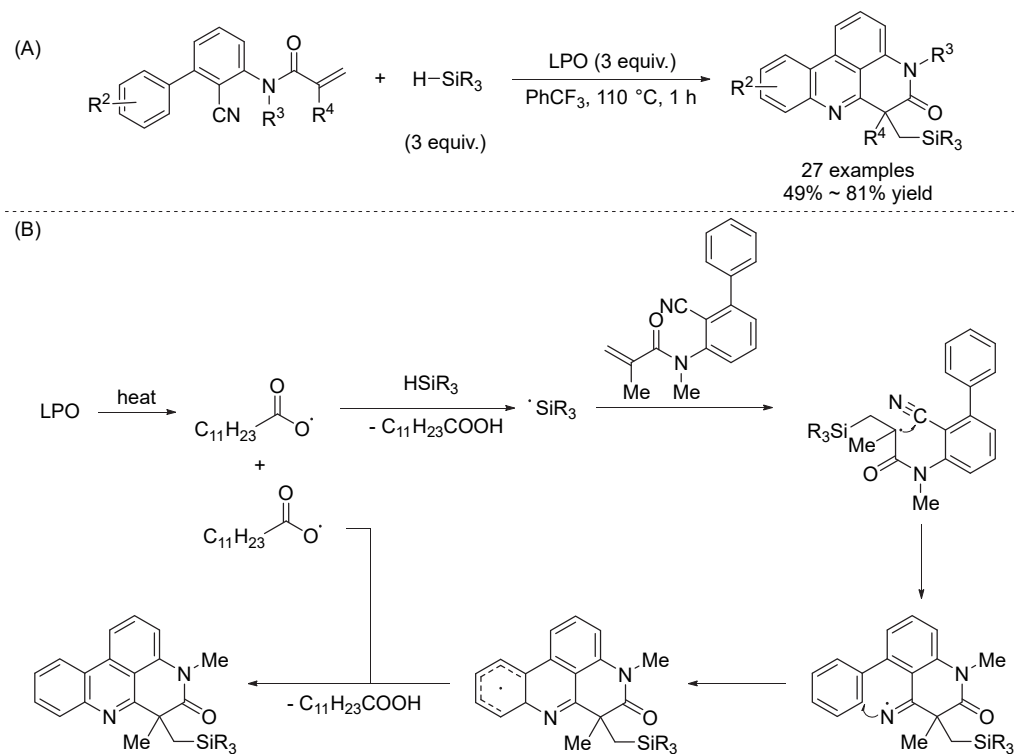
图式 33 自由基介导的芳基烯基硫醚断裂 C—S 键合成乙烯基硅烷

Scheme 33 Radical-mediated synthesis of alkenyl silanes by C—S bond cleavage of arylalkenyl sulfides



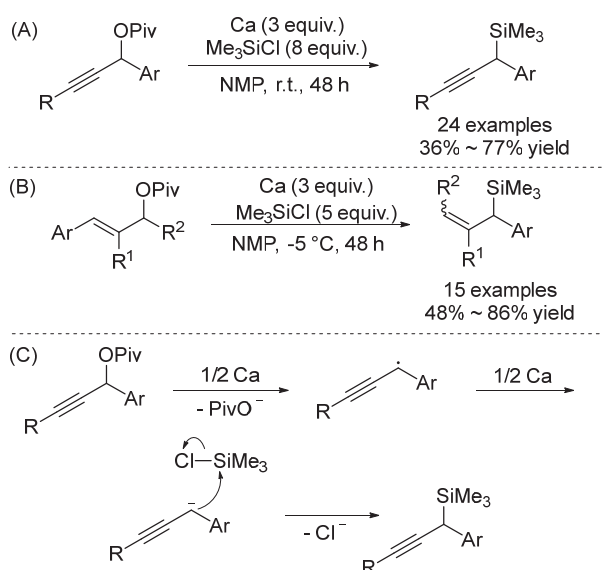
图式 34 自由基氧化反应制备含硅杂环化合物

Scheme 34 Oxidative radical reaction access to Si-containing heterocycles



图式 35 自由基引发的级联加成-环化反应

Scheme 35 Radical-initiated cascade addition/cyclization



图式 36 钙单质还原断裂 C—O 键启动的区域选择性硅基化
Scheme 36 Regioselective silylations through Ca-promoted reductive C—O bond cleavage

(Scheme 36C). 这是单质钙用于还原偶联方法制备硅烷的第一例报道。

2019 年, Jeon 等^[67]报道了碱金属路易斯碱催化的取代苯乙烯的氢原子转移型氢硅化反应, 对多种硅烷均适用(Scheme 37A). 有趣的是, 如果使用冠醚络合碱金属阳离子, 会诱导底物完全聚合得到聚苯乙烯. 他们通过

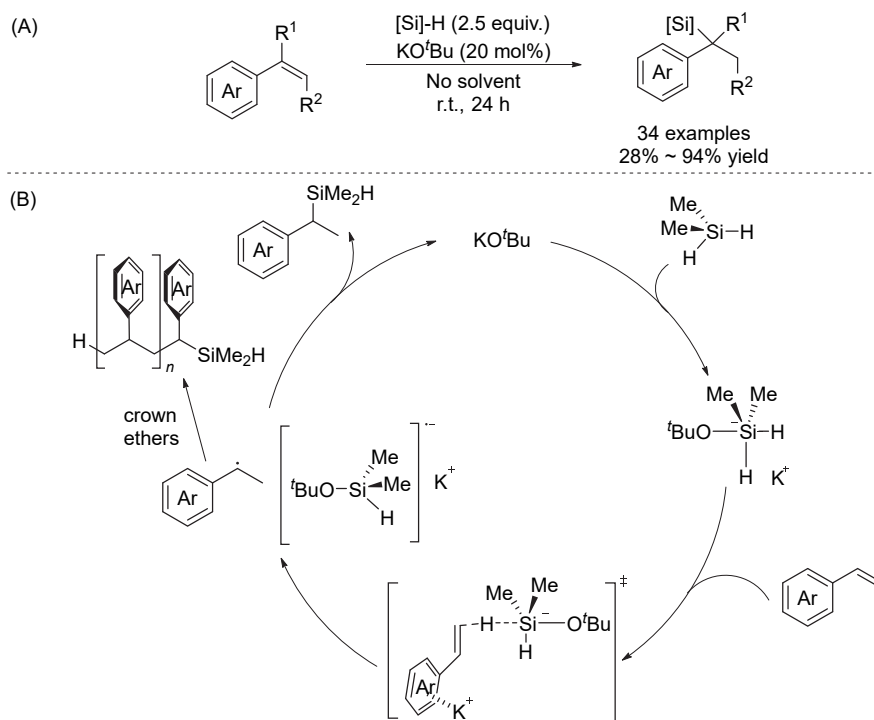
电子顺磁共振研究、自由基捕获实验与理论计算揭示了反应过程中氢原子是通过五配位硅酸盐中间体转移到不饱和碳碳键上, 揭示了阳离子- π 相互作用在这种路易斯碱络合催化的氢原子转移(LBCI-HAT)反应中的重要作用. 该反应还表明了路易斯碱催化剂作为 HAT 引发剂和硅基自由基稳定基团的双重作用, 为发现涉及超配位硅物种的更有效催化反应提供了新思路.

4 其他反应类型

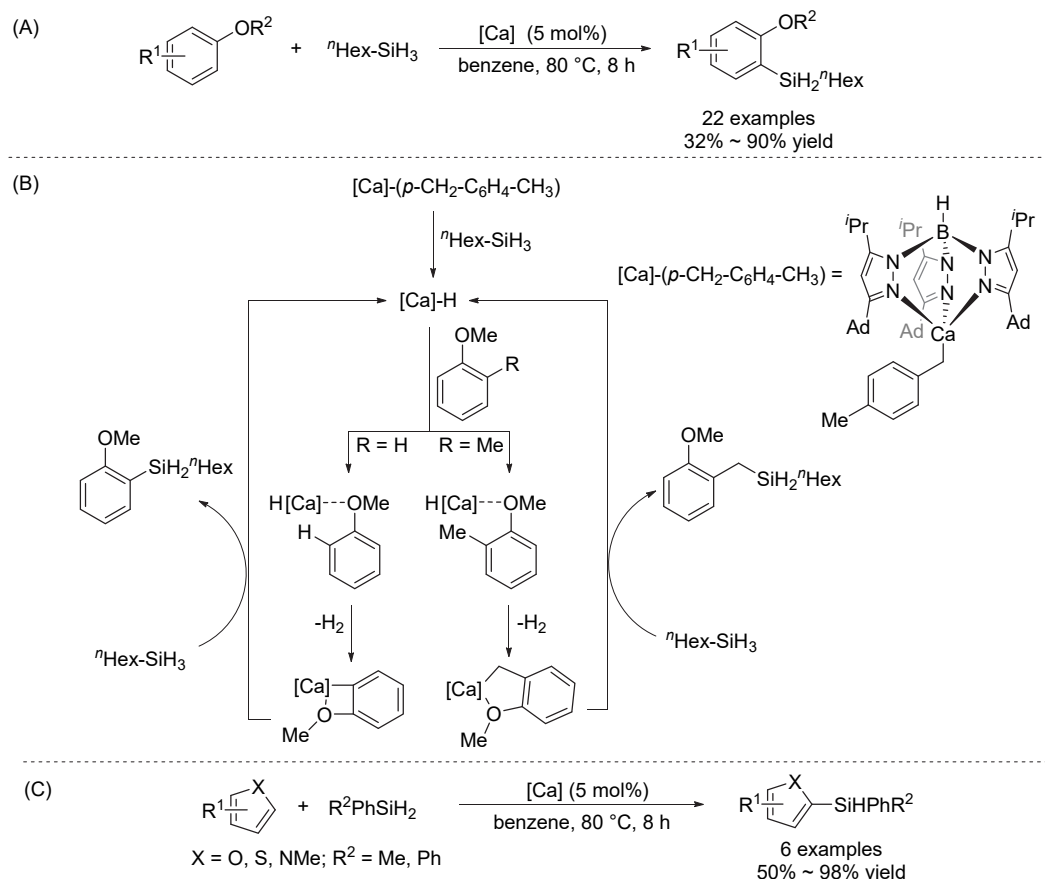
除了以上经典的三种反应类型以外, 还有一些其他的不需过渡金属参与的碳硅键构筑方法的报道, 将在本部分讨论中进行归纳.

碱土金属在一些条件下可以表现出类似于过渡金属的催化性能. 2006 年, Harder 等^[68]成功地实现了第一例钙催化的烯烃氢硅基化加成反应, 开创了碱土金属催化构筑碳硅键的研究领域. 后续对该类反应的研究, 包括 Okuda 等报道的双(三苯基硅基)钙催化末端烯烃的氢硅基化加成反应^[69]和 1,4,7,10-四甲基-1,4,7,10-四氮杂环十二烷螯合的钙氢阳离子催化末端烯烃或 1,2-二苯乙烯的氢硅基化加成反应^[70].

钙催化的碳硅键构筑反应的最新报道有, 2021 年程建华课题组就将他们早先发表的钡催化的芳基和苄基伯硅烷的选择性交叉脱硅偶联反应^[71]中的配体用于合成对应的钙螯合物, 报道了钙催化的取代芳香醚与伯硅



图式 37 乙烯基芳烃的氢原子转移(HAT)氢硅化反应
Scheme 37 Hydrogen atom transfer(HAT) to vinylarenes for hydrosilylation



图式 38 钙催化(杂)芳基化合物的脱氢硅基化反应

Scheme 38 Calcium-catalyzed dehydrogenative silylation of (hetero)-arenes

烷的区域选择性硅基化反应(Scheme 38A)^[72]。他们分离并表征了催化反应中间体茴香醚基钙配合物结构,证明底物烷氧基与钙中心的配位在该反应中起了重要作用,并根据动力学研究绘制了可能的机理循环(Scheme 38B)。2022 年,他们^[73]还进一步将该催化体系拓展到杂芳环的 α 位脱氢硅基化反应(Scheme 38C),为合成含有叔硅烷单元的(杂)芳基化合物提供了一种新的途径。

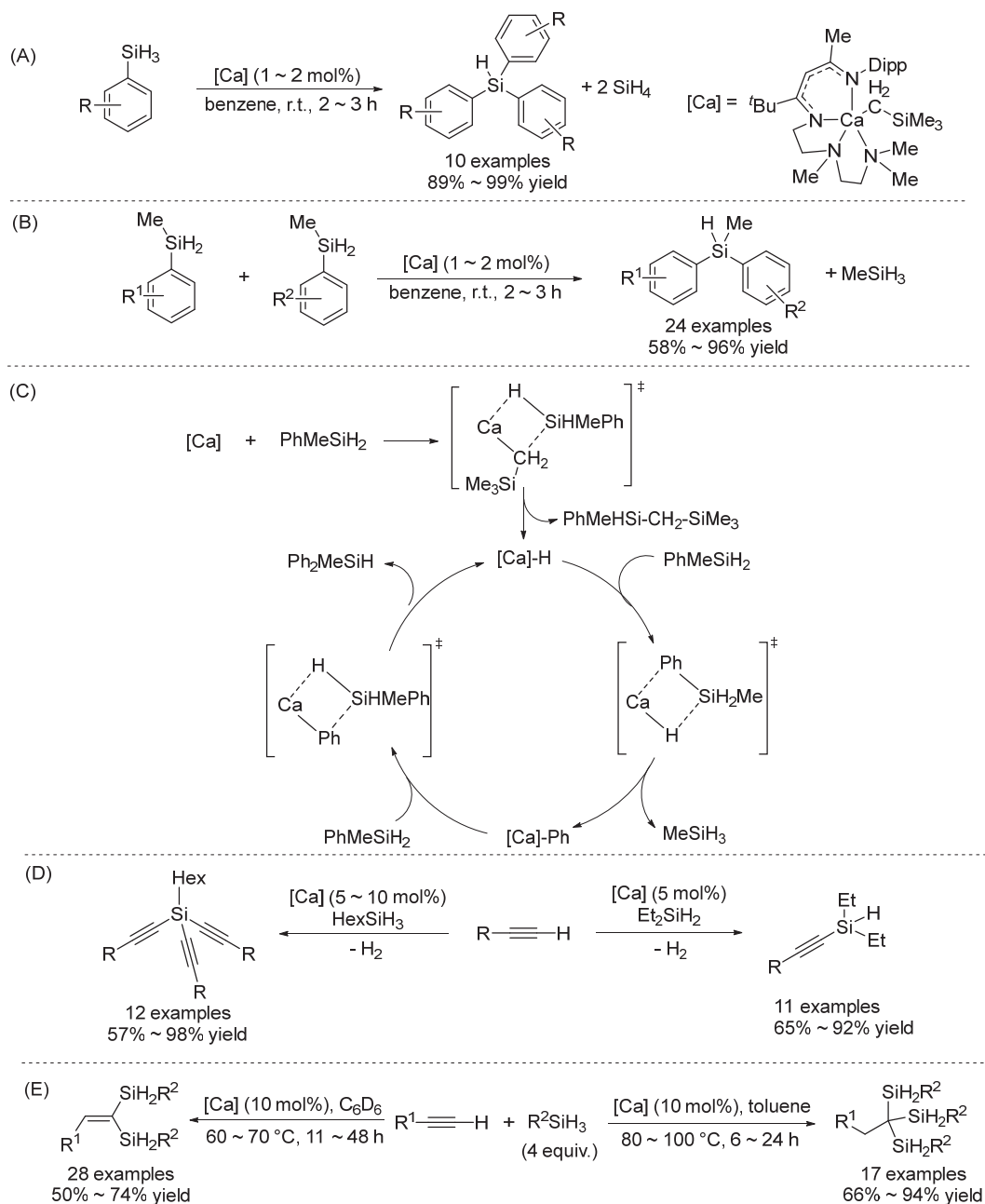
陈耀峰等^[74]报道了一种钙螯合物催化的芳基硅烷重排反应,实现了芳基硅烷中硅氢基团高选择性的重排(Scheme 39A)以及吸电子取代芳基硅烷和给电子取代芳基硅烷的交叉偶联(Scheme 39B)。他们通过理论计算发现,该反应依次经历了三个协同的 σ 键复分解步骤,分别是活性钙氢催化物种形成、芳基钙中间体形成和钙氢中间体再生(Scheme 39C)。他们^[75]还将该钙催化剂用于硅烷与末端炔烃的脱氢偶联(Scheme 39D)。在 2023 年,他们^[76]再次报道了此种钙螯合物催化末端炔烃的脱氢硅基化-氢硅基化加成串联反应,以中等产率获得偕二硅基化烯烃和偕三硅基烷烃(Scheme 39E),说明这种钙螯合物在碳硅键构筑反应中具有相当多的催化模式。

具有中性二价硅中心的硅卡宾常常表现出类似于

过渡金属络合物的反应性,可经过氧化加成可逆地插入到多种化学键中去,也可以用于碳硅键的构筑;而最经典的硅卡宾合成方法是卤代硅烷在强碱作用下发生消除反应。因此,经硅卡宾中间体合成有机硅烷通常也被归类为无过渡金属参与的碳硅键形成反应。Kira 等^[77]发表的综述总结了硅卡宾相关反应类型,本综述中不再赘述。

5 总结与展望

本综述介绍了无过渡金属试剂参与的碳硅键构建反应的近期研究进展,主要按照反应类型分类,分别介绍了无过渡金属参与 Lewis 酸催化、碱催化、自由基反应和其他策略的碳硅键构筑方法,并按照产物中生成的碳硅键类型描述了各类硅基化反应的近期进展。在上述讨论中,无过渡金属参与的有机硅合成方法以其环境友好地吸引了许多化学工作者的关注,而无重金属残留的特性也意味着相关合成方法在制药中会更受青睐。但是,这类反应目前几乎没有合成手性有机硅分子的报道,而未来如何在无过渡金属参与的反应中引入手性仍亟待相关领域工作者的进一步研究。



图式 39 有机钙螯合物催化的碳硅键构筑方法

Scheme 39 Organocalcium complex-catalyzed C—Si bond formation

References

- [1] Brook, M. A. *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley, New York, **2000**.
- [2] Franz, A. K.; Wilson, S. O. *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 388.
- [3] (a) Feng S.-Y.; Qu, Z.-R.; Zhou, Z.-K.; Chen, J.-Y.; Gai, L.-Z.; Lu, H. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 11689.
(b) Salgues, B.; Sarkar, R.; Fajri, M. L.; Avalos-Quiroz, Y. A.; Manick, A.; Giorgi, M.; Vanthuyne, N.; Carissan, Y.; Vidolot-Ackermann, C.; Ackermann, J.; Canard, G.; Parrain, J.; Guennic, B. L.; Jacquemin, D.; Amatore, M.; Commeiras, L.; Zaborova, E.; Fages, F. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 3276.
- [4] (a) Poole, C. F. *J. Chromatogr. A* **2013**, *1296*, 2.
(b) Hsieh, C.-Z.; Chung, W.-H.; Ding, W.-H. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 23607.
- [5] (a) Metsänen, T. T.; Gallego, D.; Szilvási, T.; Driess, M.; Oestreich, M. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 7143.
(b) Bleith, T.; Gade, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6074.
(c) Park, S.; Chang, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 7720.
- [6] Muramatsu, W.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6792.
- [7] Bellan, A. B.; Knochel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 1838.
- [8] McWilliams, S. F.; Broere, D. L. J.; Halliday, C. J. V.; Bhutto, S. M.; Mercado, B. Q.; Holland, P. L. *Nature* **2020**, *584*, 221.
- [9] (a) Verma, V.; Koperniku, A.; Edwards, P. M.; Schafer, L. L. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 9174.
(b) Kuciński, K.; Stachowiak, H.; Lewandowski, D.; Gruszczyński, M.; Lampasiak, P.; Hreczycho, G. *J. Organomet. Chem.* **2022**, *961*, 122127.
(c) Matsuoka, K.; Komami, N.; Kojima, M.; Mita, T.; Suzuki, K.; Maeda, S.; Yoshino, T.; Matsunaga, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**,

- 143, 103.
- [10] (a) Langkopf, E.; Schinzer, D. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1375.
(b) Chatgililoglu, C.; Ferreri, C.; Landais, Y.; Timokhin, V. I. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6516.
 - [11] Littleton, M. M.; Campbell, A. D.; Clarke, A.; Dow, M.; Ensor, G.; Evans, M. C.; Herring, A.; Jackson, B. A.; Jackson, L. V.; Karlsson, S.; Klauber, D. J.; Legg, D. H.; Leslie, K. W.; Moravčík, Š.; Parsons, C. D.; Ronson, T. O.; Meadows, R. E. *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23*, 1407.
 - [12] Komiyama, T.; Minami, Y.; Hiyama, T. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 631.
 - [13] (a) Yang, Y.-H.; Wang, C.-Y. *Sci. China Chem.* **2015**, *58*, 1266.
(b) Lipke, M. C.; Liberman-Martin, A. L.; Tilley, T. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 2260.
 - [14] Schuman, D. P.; Liu, W.-B.; Nesnas, N.; Stoltz, B. M. *Organosilicon Chemistry: Novel Approaches and Reactions*, Eds.: Hiyama, T.; Oestreich, M., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, New York, **2019**.
 - [15] Tyagi, A.; Yadav, N.; Khan, J.; Singh, S.; Hazra, C. K. *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 334.
 - [16] Bähr, S.; Oestreich, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 52.
 - [17] Gandhamsetty, N.; Joung, S.; Park, S.-W.; Park, S.; Chang, S. J. *Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16780.
 - [18] Gandhamsetty, N.; Park, S.; Chang, S. J. *Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15176.
 - [19] Hazra, C. K.; Gandhamsetty, N.; Park, S.; Chang, S. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13431.
 - [20] Gandhamsetty, N.; Park, J.; Jeong, J.; Park, S.-W.; Park, S.; Chang, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6832.
 - [21] Kim, E.; Park, S.; Chang, S. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5765.
 - [22] Pérez, M.; Hounjet, L.; Caputo, C.; Dobrovetsky, R.; Stephan, D. J. *Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18308.
 - [23] Andrews, R.; Chitnis, S.; Stephan, D. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5599.
 - [24] Parks, D.; Blackwell, J.; Piers, W. J. *Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090.
 - [25] He, T.; W, G.-Q.; Long P.-W.; Kemper, S.; Irran, E.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 569.
 - [26] Fang, H.-Q.; Xie, K.-X.; Kemper, S.; Oestreich, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 8542.
 - [27] Ma, Y.-H.; Wang B.-L.; Zhang L.; Hou, Z.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3663.
 - [28] Han Y.-X.; Zhang S.-T.; He J.-H.; Zhang, Y.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7399.
 - [29] Han, Y.-X.; Zhang, S.; He, J.-H.; Zhang, Y.-T. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8765.
 - [30] Zhang, J.-B.; Park, S.; Chang, S. J. *Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13209.
 - [31] Ma, Y.-H.; Lou, S.-J.; Luo, G.; Luo, Y.; Zhan, G.; Nishiura, M.; Luo, Y.; Hou, Z.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 15222.
 - [32] Sasaki, M.; Kondo, Y. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 848.
 - [33] Toutov, A.; Liu, W.-B.; Betz, K. N.; Fedorov, A.; Stoltz, B. M.; Grubbs, R. H. *Nature* **2015**, *518*, 80.
 - [34] Banerjee, S.; Yang, Y.-F.; Jenkins, I. D.; Liang, Y.; Toutov, A. A.; Liu, W.-B.; Schuman, D. P.; Grubbs, R. H.; Stoltz, B. M.; Krenske, E. H.; Houk, K. N.; Zare, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6880.
 - [35] Liu, W.-B.; Schuman, D. P.; Yang, Y.-F.; Toutov, A. A.; Liang, Y.; Klare, H. F. T.; Nesnas, N.; Oestreich, M.; Blackmond, D. G.; Virgil, S. C.; Banerjee, S.; Zare, R. N.; Grubbs, R. H.; Houk, K. N.; Stoltz, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6867.
 - [36] Gu, Y.-T.; Shen, Y.-Y.; Zarate, C.; Martin, R. J. *Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 127.
 - [37] Toutov, A. A.; Betz, K. N.; Schuman, D. P.; Liu, W.-B.; Fedorov, A.; Stoltz, B. M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1668.
 - [38] Nozawa-Kumada, K.; Inagi, M.; Kondo, Y. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 63.
 - [39] Neil, B.; Lucien, F.; Fensterbank, L.; Chauvier, C. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 13085.
 - [40] Wang, L.; Zhang, T.; Sun, W.; He, Z.-Y.; Xia, C.-G.; Lan, Y.; Liu, C. J. *Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5257.
 - [41] Qi, W.-Y.; Zhen, J.-S.; Xu, X.-H.; Du, X.; Li, Y.-H.; Yuan, H.; Guan, Y.-S.; We, X.; Wang, Z.-Y.; Liang, G.-H.; Luo, Y. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 5988.
 - [42] Liu, X.-W.; Zarate, C.; Martin, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 2064.
 - [43] Mallick, S.; Xu, P.; Wgrthwein, E.; Studer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 283.
 - [44] Oestreich, M.; Hartmann, E.; Mewald, M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 402.
 - [45] Ito, H.; Horit, Y.; Yamamoto, E. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8006.
 - [46] Morimasa, Y.; Kabasawa, K.; Ohmura, T.; Sugimoto, M. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*, 1092.
 - [47] Nagao, K.; Ohmiya, H.; Sawamura, M. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1304.
 - [48] Gu, Y.-T.; Duan, Y.-Y.; Shen, Y.-Y.; Martin, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 2061.
 - [49] Jeong, E.; Heo, J.; Jin, S.; Kim, D.; Chang, S. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 4898.
 - [50] Huo, Y.-W.; Shen, P.-P.; Duan, W.-Z.; Zhen, C.; Song, C.; Ma, Y.-D. *Chin. Chem. Lett.* **2018**, *29*, 1359.
 - [51] Li, T.-T.; Wu, Y.-Z.; Duan, W.-Z.; Ma, Y.-D. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 17860.
 - [52] Xu, P.; Würthwein, E.; Daniliuc, C.; Studer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 13872.
 - [53] Wang, X.; Yu, Z.-X.; Liu, W.-B. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 8735.
 - [54] Shang, X.-J.; Liu, Z.-Q. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 7829.
 - [55] Chatgililoglu, C.; Ferreri, C.; Landais, Y.; Timokhin, V. I. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6516.
 - [56] Zhang, X.-P.; Fang, J.-K.; Cai, C.; Lu, G.-P. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 1280.
 - [57] Li, J.-S.; Wu, J. *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 839.
 - [58] Ren, L.-Q.; Li, N.; Ke, J.; He, C. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 6400.
 - [59] Sakamoto, R.; Nguyen, B.; Maruoka, K. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 1085.
 - [60] Chang, X.-H.; Wang, Z.-L.; Zhao, M.; Yang, C.; Li, J.-J.; Ma, W.-W.; Xu, Y.-H. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1326.
 - [61] Leifert, D.; Studer, A. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 386.
 - [62] Studer, A.; Curran, D. P. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 765.
 - [63] Lin, Y.-M.; Lu, G.-P.; Wang, R.-K.; Yi, W.-B. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1100.
 - [64] Yang, Y.; Song, R.-J.; Li, Y.; Ouyang, X.-H.; Li, J.-H.; He, D.-L. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1441.
 - [65] Zhang, C.; Pi, J.-X.; Wang, L.; Liu, P.; Sun, P.-P. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 9223.
 - [66] Zhang, T.-Y.; Zheng, S.-H.; Kobayashi, T.; Maekawa, H. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 7129.
 - [67] Asgari, P.; Hua, Y.-D.; Bokka, A.; Thiamsiri, C.; Prasitwatcharakorn, W.; Karedath, A.; Chen, X.; Sardar, S.; Yum, K.; Leem, G.; Pierce, B. S.; Nam, K.; Gao, J.-L.; Jeon, J. *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 164.
 - [68] Buch, F.; Brettar, J.; Harder, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2741.
 - [69] Leich, V.; Spaniol, T.; Maron, L.; Okuda, J. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2311.
 - [70] Schuhknecht, D.; Spaniol, T.; Maron, L.; Okuda, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 310.
 - [71] Liu, Z.-Z.; Shi, X.-H.; Cheng, J.-H. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 8340.
 - [72] Zhao, L.-X.; Shi, X.-H.; Cheng, J.-H. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 2041.
 - [73] Gong, X.; Deng, P.; Cheng, J.-H. *ChemCatChem* **2022**, *14*, e202200060.
 - [74] Li, T.; McCabe, K. N.; Maron, L.; Leng, X.-B.; Chen, Y.-F. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 6348.
 - [75] Liu, R.-X.; Liu, X.-J.; Cheng, T.-Y.; Chen, Y.-F. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *1*, e202101218.
 - [76] Li, T.; Liu, R.-X.; Liu, X.-J.; Chen, Y.-F. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 761.
 - [77] Wang, L.-L.; Li, Y.-H.; Li, Z.-F.; Kira, M. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *457*, 214413.

(Lu, Y.)