

可见光催化有机硅的合成研究进展

陈凤娟 刘 罗 张子露 曾 伟*

(华南理工大学化学与化工学院 广州 510640)

摘要 硅杂化合物广泛存在于药物分子和具有特殊用途的功能材料中. 与其同主族的全碳母体化合物相比, 通常硅元素的存在赋予了相应的硅杂化合物特殊的生物活性和独特的物理化学性能. 概述了近年来可见光催化有机硅的合成方法和策略, 并对其反应机理和局限性予以分析和讨论.

关键词 可见光催化; 硅基自由基; 氢硅基化; 硅碳化; 脱氟硅基化

Recent Progress in Synthesis of Organosilanes Driven by Visible-Light

Chen, Fengjuan Liu, Luo Zhang, Zilu Zeng, Wei*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Silahydrocarbons are often encountered in pharmaceuticals and material chemistry. In comparison with all-carbon parent compounds, carbon/silicon switch generally endows the corresponding compounds with different biological activity and physical-chemical properties. In this review, the methods and strategies of synthesis of organosilanes by photoredox in recent years are reviewed, and the corresponding reaction mechanisms and limitations are discussed.

Keywords photocatalysis; silicon radical; hydrosilylation; silacarboxylation; defluorosilylation

硅是地壳中分布最广泛的元素之一, 其丰度仅次于氧, 占据第二位, 在地壳中的含量约为 25.8%, 同主族的碳元素仅占约 0.087%. 硅元素主要以二氧化硅和硅酸盐的形式广泛存在于地壳中, 虽然含有 C—Si 键的有机硅化合物在自然界中并不存在, 但在当今生活中, 有机硅产品却广泛应用于材料科学、聚合物化学, 甚至是药物分子中. 与其同主族的全碳母体化合物相比, 硅元素的出现通常赋予了该类功能分子特殊的生物活性和独特的物理化学性能^[1], 这是由于硅原子具有较大的共价半径(r_{Si} vs r_{C} : 111 pm vs 67 pm)和较小的电负性^[2], 因此发展通用的合成策略和方法来快速构建 Si—C 键, 不但能够丰富有机硅化合物的结构多样性, 而且也扩展了有机硅的应用范围.

近年来, 将硅元素引入全碳母体化合物骨架以及杂环体系中的相关研究较少. 这主要是由于硅元素的 3d 空轨道很容易与杂原子或者金属离子相互作用, 形成高价的五或六配位中间体^[3], 从而导致有机硅化合物的分

解^[4], 同时, 硅杂化合物和金属催化剂之间的转金属使得硅参与的化学反应存在化学选择性问题^[5a-5e]. 因此, 开发高效、可持续的催化模式仍然是构筑 Si—C 键领域研究的核心和重要长期目标. 可见光是一种资源丰富并且可以循环利用的能源. 可见光化学合成作为一种条件温和、绿色环保且反应活性高的合成手段, 其电子转移和氢原子转移合成方法吸引了众多研究者的关注, 成为当前的研究热点之一. 基于构筑 Si—C 键的研究现状和可见光催化模式下单电子转移(SET)和氢原子转移(HAT)合成策略的独特优势, 本文将重点介绍可见光催化不同硅试剂的化学转换的新进展, 并对其反应机理和局限性予以分析和讨论.

1 基于氢硅烷的偶联反应

近年来, 光化学的快速发展为硅基自由基的生成提供了新的途径. 目前, 光催化硅基自由基的生成主要涉及: (1)光解 Si—Si 键(如 $\text{Me}_3\text{Si—SiMe}_3$)均裂产生硅基自

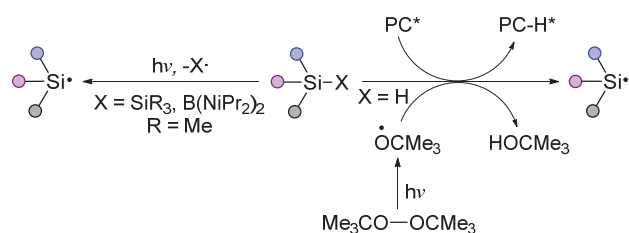
* Corresponding author. E-mail: zengwei@scut.edu.cn

Received June 30, 2023; revised August 31, 2023; published online September 8, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22271100).

国家自然科学基金(No. 22271100)资助项目.

由基,但在合成中应用较为罕见^[6]; (2)双(二异丙胺)有机硅硼烷中 Si—B 键的光均裂、裂解生成的硅基自由基被应用于给电子和吸电子取代烯烃的硅氢化反应^[7]; (3)经自由基中间体^[8]或激发态光敏剂^[9]与硅氢试剂通过氢原子转移产生硅基自由基,在合成化学中得到快速发展 (Scheme 1). 氢硅烷是一种十分简便易得的有机硅化合物,由于其较高的反应活性,为不饱和烃的硅基化反应提供了坚实的物质基础. 可见光催化氢硅烷和烯烃、炔烃和芳烃的硅基化是构建含硅碳氢化合物最便捷的策略之一.



图式 1 光氧化还原产生硅基自由基

Scheme 1 Photochemical generation of silyl radicals

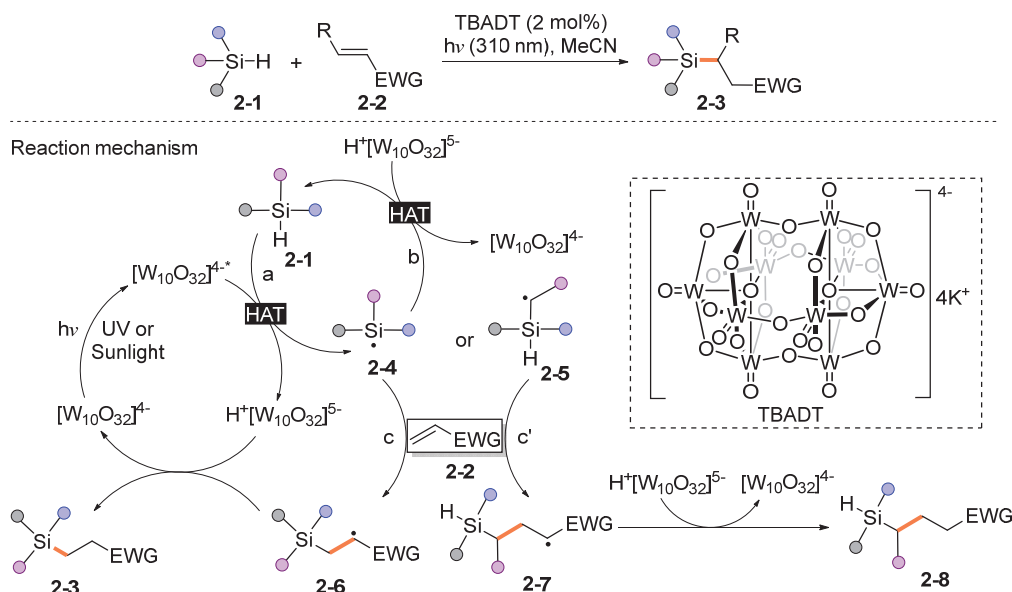
1.1 烯烃的氢硅基化反应

根据文献报道,四叔丁基十聚钨酸盐(TBADT, $(^t\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$)^[10]作为光催化剂^[11],可以区域选择性地活化 C—H 键,快速、高效地构建结构多样的 C—C^[12]、C—N^[13]和 C—F^[14]键.此外,光照条件下 TBADT 可同时作为光敏剂和 HAT 试剂与氢硅烷发生氢原子转移生成相应的硅自由基^[15].2015 年, Fagnoni 等^[16]报道了光介导 TBADT 催化活化氢硅烷的 Si—H 键,实现了缺电子烯烃的氢硅基化反应.该反应具有较好的原子经济性以及官能团耐受性,但是反应底物仅限于缺电子的烯

烃.值得注意的是,当使用位阻较小的三乙基硅烷为底物时,在 HAT 过程中,发生分子内 C—H 键和 Si—H 键活化的竞争反应,得到碳自由基加成和硅自由基加成的混合物.根据实验结果作者提出了可能的反应机理:首先,光敏剂 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 受光激发形成激发态 $^*[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$,随后与三取代硅烷发生分子间 HAT 过程,产生烷基硅自由基或碳自由基中间体及 $\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{5-}$.接着,硅或碳自由基对缺电子烯烃加成,生成相应的碳自由基中间体,再攫取 $\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{5-}$ 的氢原子形成最终产物,同时再生催化剂 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$,完成催化循环 (Scheme 2).

除 SET 和能量转移 (EnT) 外,光催化反应常常涉及 HAT 过程,为 C—H 键的选择性活化提供新的机会^[17].在氢原子转移背景下,极性在 HAT 过程中起着至关重要的作用,使氢原子的选择性攫取不依赖于键解离能 (BDEs)^[18]. Fagnoni 等^[16]报道的 TBADT 作为直接的 HAT 催化剂,在紫外光 (310 nm) 照射下,实现了缺电子烯烃的氢硅基化反应.其中,三乙基硅烷作为底物时,得到 Si—H 键和 C—H 键同时活化的产物,可能是因为该分子中 Si—H 键和 C—H 键的解离能几乎相同.由于硅原子的电负性小于碳原子,硅比碳相对更加具有正电性,使得 Si—H 键通常比 C—H 键更具水合性.因此,通过加入亲电的 HAT 催化剂,如 MacMillan 等^[19]使用的喹宁环自由基阳离子,在多个键解离能相近的 C—H 键存在时,优先选择性活化 Si—H 键.

2017 年,吴杰等^[20]通过光氧化还原催化剂和 HAT 试剂的协同催化,发展了无金属参与的可见光助力缺电子和富电子烯烃的氢硅基化反应.作者通过巧妙地调控氢原子转移试剂,将有机光氧化还原催化剂 4CzIPN



图式 2 TBADT-光催化缺电子烯烃的氢硅基化

Scheme 2 TBADT-photocatalyzed hydrosilylation of electron-poor olefins

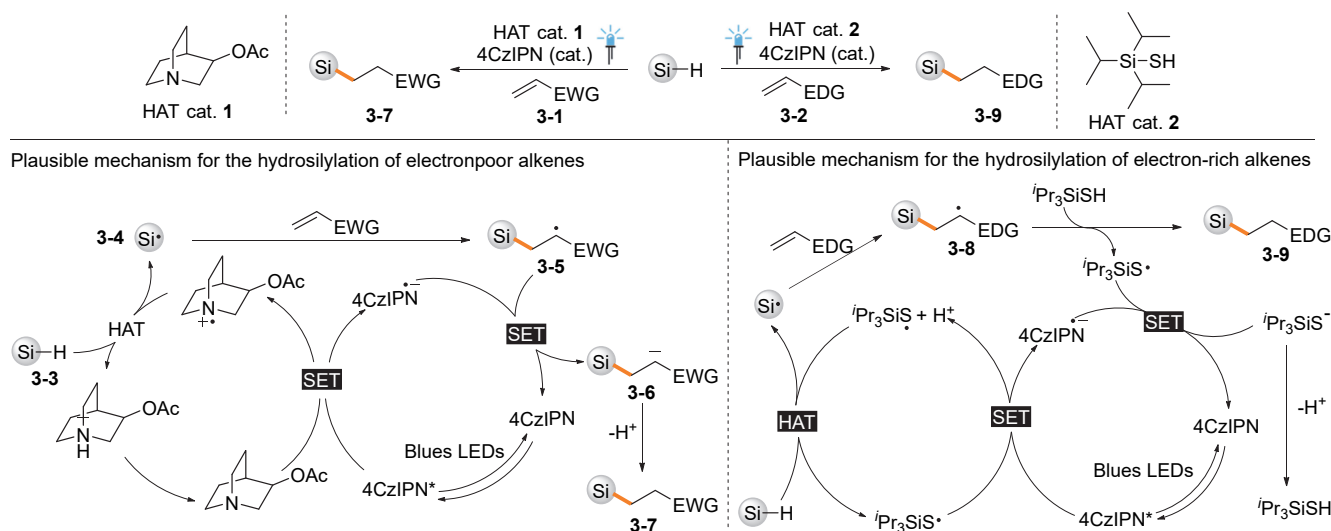
与 HAT 催化剂喹啉-3-乙酸酯结合, 化学选择性地优先活化 Si—H 键, 实现了缺电子烯烃的氢硅基化. 同时, 作者通过双有机光氧化还原 4CzIPN 和极性反转催化剂[三(异丙基)硅基硫醇], 实现了富电子烯烃的氢硅基化反应. 根据实验结果作者提出了可能的反应机理, 如 Scheme 3 所示. 首先, 取代奎宁环与激发态光敏剂发生单电子转移(SET), 得到还原型光催化剂自由基负离子和氮自由基正离子奎宁环, 随后选择性攫取硅氢键中的氢原子, 从而产生质子化的取代奎宁环及硅基自由基中间体 **3-4**. 随后, 硅基自由基中间体 **3-4** 与缺电子烯烃 **3-1** 加成, 生成碳自由基 **3-5**, 再被光催化剂还原为碳负离子中间体 **3-6**. 最后中间体 **3-6** 质子化得到目标产物 **3-7**, 同时再生取代奎宁环和基态光催化剂完成催化循环. 与之相比, 富电子烯烃的硅基化反应路径, 由于硫醇中 S—H 键 BDE 值(369.0 kJ/mol)略小于中间体 **3-8** 的 C—H 键 BDE 值(389.9 kJ/mol), 因此硫醇可以作为极性反转催化剂直接经 HAT 过程, 得到目标产物 **3-9**. 最后硫基自由基再经历单电子还原和质子化过程转化为三(异丙基)硅烷硫醇, 同时生成基态光催化剂. 该反应具有优秀的原子经济性和氧化还原经济性, 温和的反应条件, 较广的底物范围, 通过流动反应器放大生产等优点.

此外, 姚祝军等^[21]以三(异丙基)硅基硫醇为 HAT 试剂, 曙红 Y (Eosin Y) 为光敏剂协同催化, 研究了可见光介导电中性和富电子烯烃的自由基氢硅基化反应. 不同取代模式的线性烯烃和环状烯烃都能与叔氢硅烷和仲氢硅烷发生反应, 以较好的化学、区域和立体选择性得到相应的氢硅基化产物(Scheme 4). 同时, 作者也探究了二烯类化合物和类固醇药物在该反应体系下的氢硅基化反应活性. 该反应也间接证实上述吴杰等^[20]提出的可见光介导无金属参与富电子烯烃氢硅基化反应的

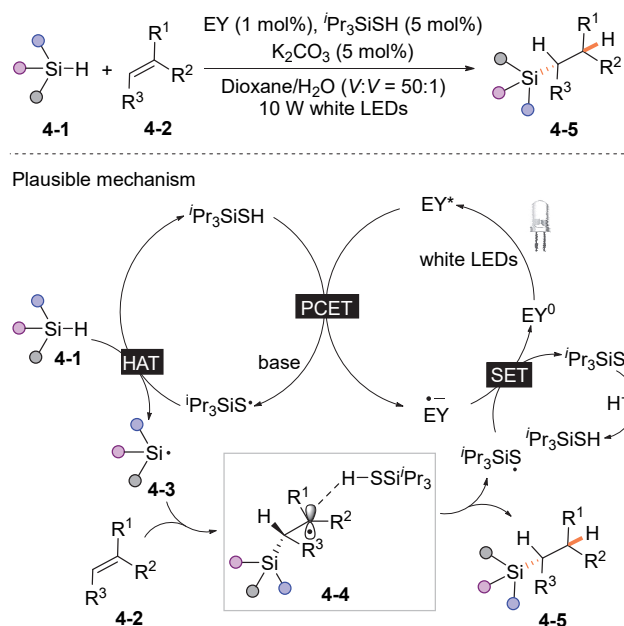
合理性.

随后, 2019 年, 姚祝军和王少仲等^[22]发展了可见光驱动单/双取代联烯的自由基氢硅化反应, 为 *E*-式烯丙基硅烷的绿色合成提供了另一条路线. 值得一提的是, 如果以双取代联烯作为底物时, 就选择性地生成 *E*-式硅烷(Scheme 5). 该工作很好地证实了利用可见光催化自由基化学在构建此类骨架时的优越性. 机理研究表明, 可见光照射下, 三(三甲硅烷基)硅烷和激发态的 Eosin Y 发生单电子转移生成 Eosin Y^{•-}自由基阴离子中间体和硅基自由基正离子中间体 **5-3**. 在水或者添加剂碱的作用下, 硅基自由基正离子失去质子生成硅自由基 **5-4**. 由于联烯具有两组相互垂直的 π 键, 从硅自由基加成概率角度来讲, 能够生成 8 种不同的加成产物. 他们借助 DFT 理论分析阐释该反应的良好化学/区域/立体选择. 计算结果表明, 单取代非芳基化联烯作为硅基自由基受体时, 硅基自由基优先加成到位阻较小的末端碳原子上生成乙烯基自由中间体 **5-6**. 如果 1,3-双取代联烯作为底物, 硅基自由基选择性地加成到联烯中间碳原子上, 形成相应的碳中心自由基 **5-5**. 随后, 从硫醇上攫取氢原子得到目标产物 **5-7** 和 **5-8**. 最后, 硫自由基和 Eosin Y^{•-}自由基阴离子发生单电子转移生成起始光催化剂和硫负离子.

2022 年, 敬林海等^[23]发展了一种新颖的二芳基甲基硅烷的合成方法. 他们利用钌配合物为光敏剂, 奎宁作为 HAT 试剂, 通过可见光诱导硅基自由基对 *p*-醌甲基化合物的 1,6-共轭加成, 以中等至优秀的收率得到结构多样性的多取代硅基化产物. 所得的硅基化产物可进一步转化为一类具有生物活性的 GPR40 兴奋剂, 以及潜在合成具有季碳中心和硅取代基化合物的 *p*-QMs



图式 3 可见光介导无金属催化烯烃的氢硅基化
Scheme 3 Visible-light-mediated metal-free hydrosilylation of alkenes



图式 4 可见光介导中性或富电子烯烃的反式硅氢化

Scheme 4 Visible light-driven radical *trans*-hydrosilylation of electron-neutral and -rich alkenes

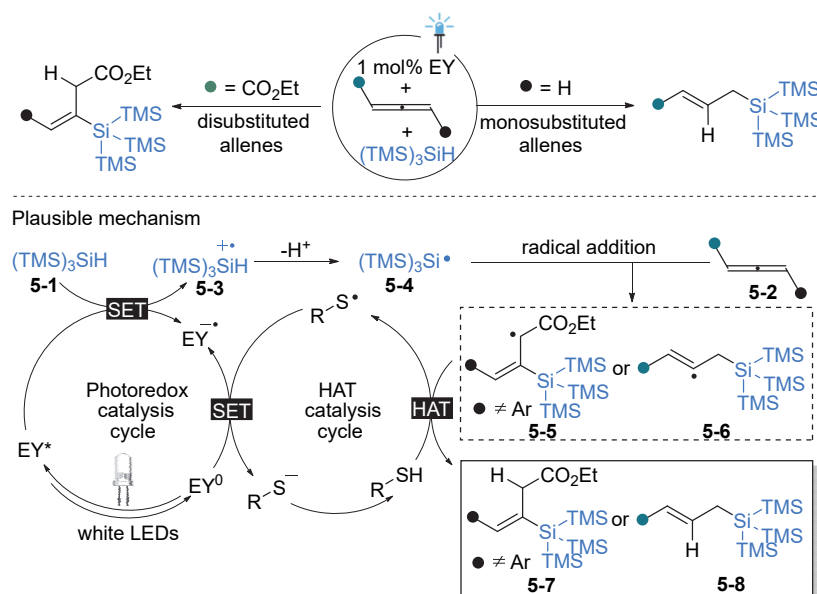
前体。该反应具有较高的原子经济性，反应条件温和以及较好的官能团兼容性(Scheme 6)。基于实验结果和已报道相关文献，作者提出的反应机理如下：首先，蓝光照射下，激发态光催化剂 $\text{Ru}(\text{bpz})_3^{2+}$ 与奎宁环发生 SET 过程，生成奎宁环自由基正离子和还原性光催化剂 $\text{Ru}(\text{bpz})_3^+$ 。随后自由基正离子攫取硅烷中 Si—H 键的氢原子，生成奎宁环正离子和相应的硅基自由基中间体。

该硅基自由基中间体再与化合物 **6-1** 发生自由基加成，形成关键自由基中间体 **6-3**。紧接着，自由基中间体 **6-3** 还原性光催化剂 $\text{Ru}(\text{bpz})_3^+$ ，再次发生单电子转移得到阴离子中间体 **6-4**，同时再生光敏剂 $\text{Ru}(\text{bpz})_3^{2+}$ ，完成循环。最后中间体 **6-4** 质子化得到最终产物 **6-5**。

1.2 烯烃的硅碳化反应

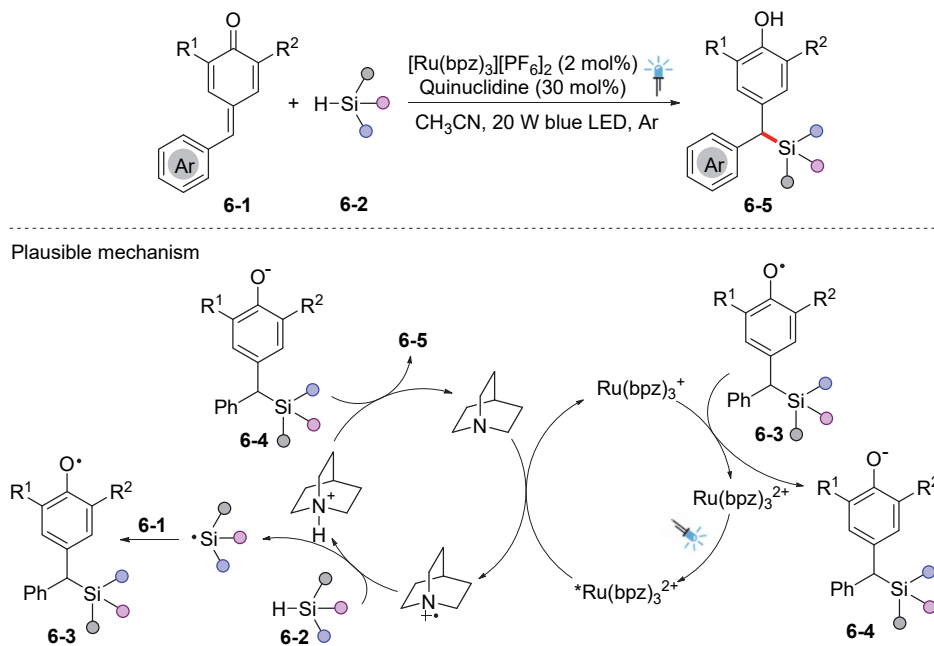
1,*n*-二烯的环化反应涉及在两个碳-碳双键之间形成 C—C σ 键，使得从线性前体出发步骤和原子经济地构建碳环和杂环化合物成为可能^[24]。可见光诱导经自由基路径的 1,*n*-二烯的环化反应，由于缺乏金属和烯烃的配位作用，使得如何控制二烯的自由基环化反应的化学、区域和立体选择性更具挑战性。比如 1,6-二烯的自由基环化反应包含四种可能的反应路径，得到结构多样的五到七元环非对映体。目前，对 1,6-二烯自由基环化反应有利的 5-*exo-trig* 环化被广泛研究，同时建立了 Beckwith-Houk 过渡态模型来预测所形成的五元环化合物的立体构型^[25]。相反，1,6-二烯的其他自由基型环化反应的研究相对较少。

2019 年，姚祝军等^[26]探究了可见光介导的带有丙烯腈、丙烯酸酯以及电中性烯烃模块的氮杂-1,6-二烯的自由基硅基化/环化反应，以较高的原子经济性，立体选择性地合成高度功能化的哌啶环衍生物。实验结果证实取代基的电性对该反应的立体选择性具有重要影响。此外，硅基自由基对缺电子烯基的化学选择性加成引发了 6-*exo-trig* 环化，另一个烯基的几何构型与 *cis*-立体选择性密切相关。同时，密度泛函理论计算(DFT)结果表明



图式 5 可见光驱动单/双取代联烯的自由基硅化反应

Scheme 5 Access to functionalized *E*-allylsilanes and *E*-alkenylsilanes through visible-light-driven radical hydrosilylation of mono- and disubstituted allenes

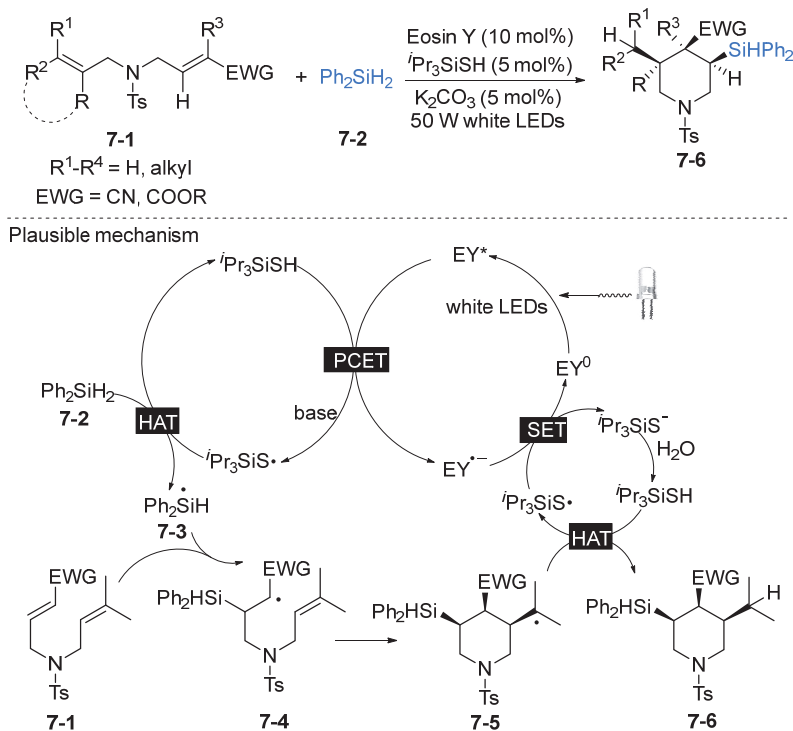


图式 6 可见光催化硅基自由基经 1,6-共轭加成合成二芳基甲基硅烷

Scheme 6 Photocatalytic synthesis of diarylmethyl silanes via 1,6-conjugate addition of silyl radicals

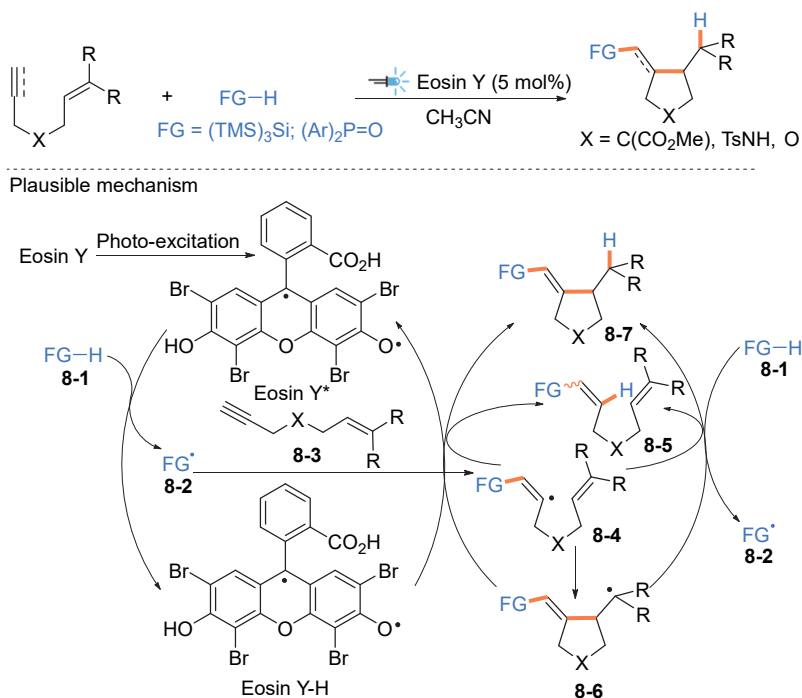
在形成哌啶环的过渡态中氧基处于轴向位置, 因此增加 1,3-双轴向排斥或缺少氢键相互作用力, 将降低该反应的非对映选择性. 该反应路径主要涉及质子耦合电子转移过程(PCET)生成关键的硅基自由基中间体 7-3, 再经历后续的自由基加成、环化和氢原子转移过程得到最终

的产物(Scheme 7). 随后, 朱绍群等^[27]利用类似的催化体系, 实现了可见光诱导烯炔和二烯化合物的自由基环化反应, 以多取代 1,6-烯炔和二烯为研究载体, 以中等至优异的收率得到相应的硅氢基化环化产物(Scheme 8).



图式 7 可见光介导杂 1,6-二烯的硅基化环化反应

Scheme 7 Visible-light-driven silylative cyclization of aza-1,6-dienes



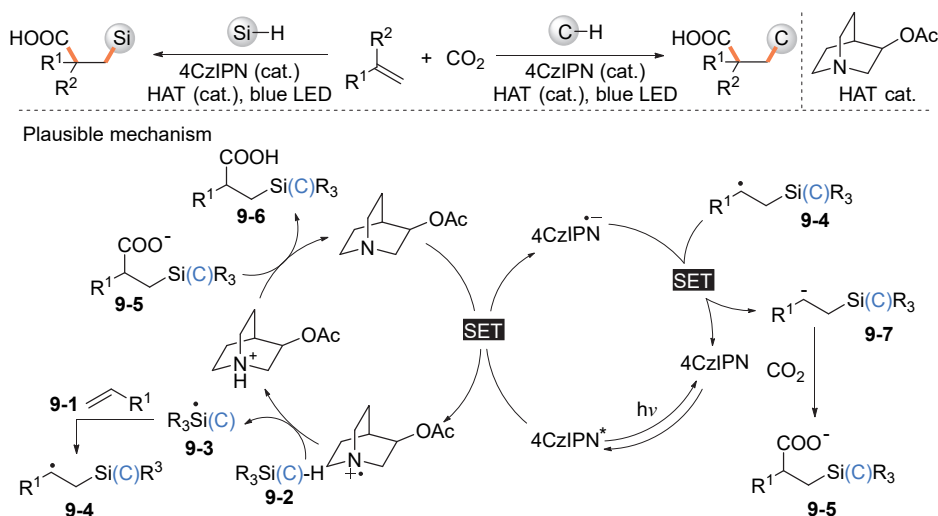
图式 8 可见光介导烯炔和二烯的氢硅基化和氢膦化/环化反应

Scheme 8 Visible-light mediated hydrosilylative and hydrophosphorylative cyclizations of enynes and dienes

根据吴杰等^[20]基于有机光氧化还原催化剂和 HAT 试剂协同催化体系, 实现可见光介导非金属参与简单烯炔的氢硅基化反应机理. 作者发现该反应机制涉及还原性光催化剂与硅基自由基加成产物发生单电子还原, 形成关键中间体碳负离子, 随后质子化得到硅氢化产物. 因此, 他们设想在该反应混合物中加入亲电试剂, 如二氧化碳, 可能使烯炔在质子化过程中发生竞争性反应, 得到烯炔双官能化产物. 于是 2018 年, 吴杰等^[28a]研究了可见光介导的烯炔、CO₂ 及取代硅烷的三组分反应, 合成了一系列结构多样的 β -硅基羧酸类化合物. 该反应

具有步骤经济、氧化还原经济、反应条件温和、底物范围适用广等优点(Scheme 9).

2019 年, 许鹏飞等^[28b]发展了光氧化还原/氢原子转移/钴催化协同作用下烯炔的脱氢硅基化反应. 为温和条件下取代烯丙基硅烷的精简合成提供了参考. 该协同催化体系具有较高的原子经济性, 能够以良好到优秀的产率得到结构多样的烯丙基硅烷化合物. 此外, 他们对反应机理进行了详细的研究, 并提出如下的机理: 首先, 激发态的 4CzIPN* 和 Co(dmgH)₂PyCl 发生单电子转移生成 4CzIPN^{•+} 和 Co^{II} 络合物. 其中 4CzIPN^{•+} 氧化奎宁环得



图式 9 可见光介导无金属参与烯炔的硅羧基化或碳羧基化

Scheme 9 Visible-light-mediated metal-free silacarboxylation or carbocarboxylation of alkenes

到相应的自由基正离子中间体, 自由基正离子中间体攫取 TTMSS [$\text{BDE}(\text{Si}-\text{H})=344.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] 的氢原子生成硅中性自由基. 随后, 硅基自由基加成到缺电子烯烃形成碳中心自由基. 与此同时, 还原得到的 Co^{II} 络合物和碳中心自由基结合生成 Co^{III} 络合物. 在可见光诱导下, Co^{III} 络合物发生 $\text{C}-\text{Co}$ 键断裂以及 $\beta\text{-H}$ 消除生成烯丙基硅烷和 $\text{Co}-\text{H}$ 物种. 最后, $\text{Co}-\text{H}$ 物种和体系中的质子作用得到 Co^{III} , 进入下一轮催化循环. 该催化体系很好地展现了协同催化策略在烯烃硅基方面的独特魅力 (Scheme 10).

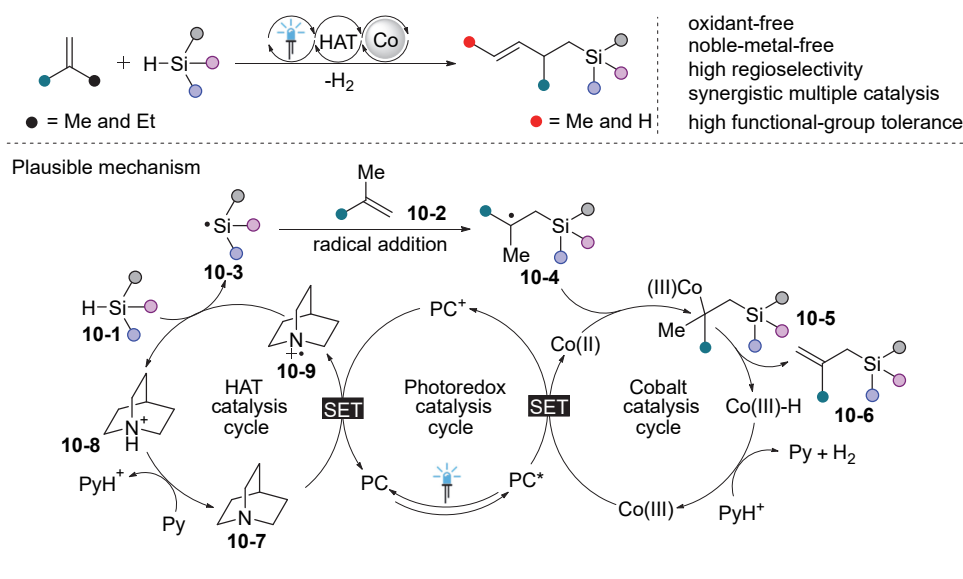
2020 年, 胡喜乐等^[29]报道了光氧化还原催化和金属镍协同催化, 成功实现了缺电子末端烯烃的硅基芳基化反应, 一锅法同时构建新的 $\text{C}-\text{Si}$ 键和 $\text{C}-\text{C}$ 键 (Scheme 11a), 合成一系列多取代的含硅化合物. 在该反应体系下, 以 TTMSS 作为硅源, 无论是缺电子还是富电子的芳基溴化物或杂芳基溴化物, 都可以与缺电子末端烯烃反应, 以中等至较好的收率得到目标产物. 2021 年, Hajra 等^[30]利用 FeCl_2 和 Eosin Y 的协同催化体系, 以芳基烯烃、咪唑杂环类化合物、TTMSS 三组分为研究载体, 实现了可见光介导芳基烯烃的碳硅基化反应

(Scheme 11b). 该反应具有较好的官能团耐受性, 咪唑取代芳环上取代基的电子效应对该反应的进行没有明显影响.

1.3 烯烃的脱氟硅基化反应

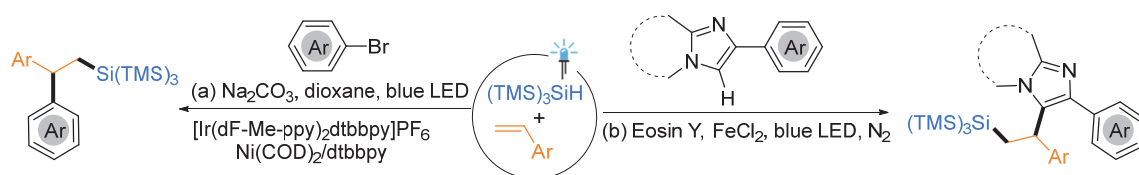
由于其独特的亲脂性、代谢稳定性、生物兼容性以及可吸收性, 使得含氟化合物广泛应用于医药、农药、高分子功能材料等领域^[31]. 其中, 偕二氟烯烃作为一类重要的含氟烯烃, 在医药和农药化学领域的应用引起了科学家的广泛关注^[32]. 特别是 α -硅基化偕二氟烯烃, 即偕二氟烯丙基硅烷, 由于其既具有含氟烯烃的性质又具有硅的特性, 被广泛研究^[33]. 因此, 发展更加有效的合成方法来构建偕二氟烯丙基硅烷具有重要意义.

2022 年, 汪清民等^[34]以 $\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$ 为光敏剂, 奎宁环为 HAT 试剂, 利用光氧化还原策略, 实现了 α -三氟甲基芳基烯烃的脱氟硅基化反应, 构建了一系列复杂的偕二氟烯丙基硅烷化合物. 值得注意的是, 烯烃芳环上取代基的电性对该反应的产物生成具有重要影响. 当芳环上带有吸电子基取代基时, 更有利于稳定碳负离子中间体, 使 α -氟消除过程变得更加困难, 因此可以观察到硅氢化和脱氟硅基化混合物生成. 此



图式 10 光氧化还原/氢原子转移/钴催化协同助力烯烃的脱氢硅基化反应

Scheme 10 Dehydrogenative silylation of alkenes for the synthesis of substituted allylsilanes by photoredox, hydrogen-atom transfer, and Cobalt catalysis



图式 11 可见光介导烯烃的硅基化反应

Scheme 11 Visible-light-mediated silacarboxylation of alkenes

外,三(异丙基)硅烷和三乙基硅烷作为硅源,在该反应体系中也与芳基烯烃反应,得到相应的脱氟硅基化产物.同时作者对该反应的机理进行深入探究,提出了可能的反应机制:首先,光照条件下,激发态光敏剂 Ir^{3+} 和奎宁环发生单电子转移,产生奎宁环自由基正离子和还原性 Ir^{2+} 物种.随后,自由基正离子攫取硅烷中氢原子,得到奎宁环氮正离子中间体和相应的硅基自由基 $\mathbf{12-5}$.同时生成的硅基自由基中间体 $\mathbf{12-5}$ 与 $\mathbf{12-2}$ 发生自由基加成,得到苄基自由基中间体 $\mathbf{12-6}$.紧接着,苄基自由基中间体 $\mathbf{12-6}$ 被 Ir^{2+} 还原,得到苄基负离子中间体 $\mathbf{12-7}$,同时再生光催化剂.最后苄基负离子中间体 $\mathbf{12-7}$ 经 β -氟消除过程转化为目标产物 $\mathbf{12-8}$ (Scheme 12a).

同年,敬林海等^[35]也利用上述类似的合成策略,构建了许多偕二氟烯丙基硅烷化合物.与上述反应相比,苯基二甲基取代硅烷和甲基二苯基取代硅烷在该反应条件下具有较好的反应性能,以中等至较好的收率得到脱氟硅基化产物(Scheme 12b).

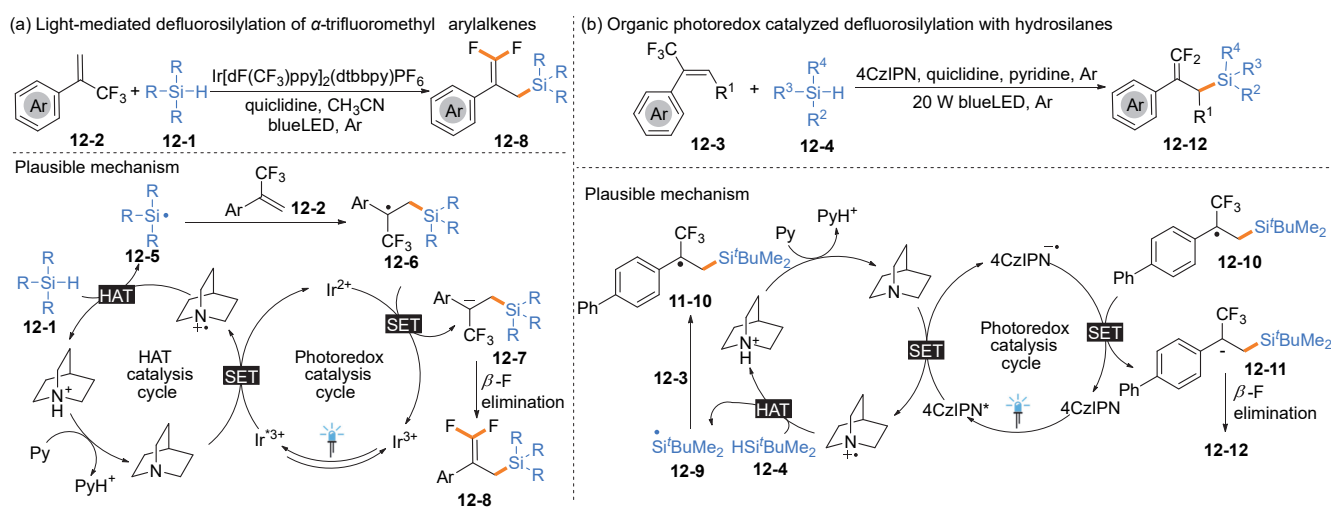
1.4 炔烃的氢硅基化反应

近来,由于乙烯基硅烷具有较高的稳定性、低毒性和易于处理等优点,被广泛应用于有机合成以及材料化学等领域^[36].因此,如何高效地制备乙烯基硅烷越来越受到合成化学家的关注.在已知的合成方法中,炔烃的氢硅基化反应具有100%的原子效率,是合成乙烯基硅烷最有利和直接的途径^[37],但是如何高区域和立体选择性地合成乙烯基硅烷仍具有挑战性.

2018年,姚祝军等^[38]利用光敏剂(Eosin Y)和三(异丙基)硅基硫醇协同催化,实现了可见光诱导炔烃的氢硅基化反应,以较好的区域和立体选择性,高效地合成了结构多样的1,2-二取代及三取代烯基硅烷(Scheme

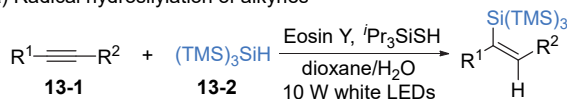
13a).值得注意的是,无论是端炔还是内炔在该催化体系下,都能以较好的立体选择性得到相应的烯基硅烷.此外,该反应还具有较好的底物适用范围以及较高的官能团耐受性.根据实验结果,作者提出可能的反应路径:首先,白光照射下,激发态光催化剂与TTMSS间发生单电子转移,产生硅基自由基阳离子中间体 $\mathbf{13-3}$ 和还原性光催化剂自由基负离子 $\text{EY}^{\cdot-}$.在碱或水的存在下,硅基自由基阳离子中间体 $\mathbf{13-3}$ 去质子化转化为硅基自由基中间体 $\mathbf{13-4}$.紧接着,硅基自由基中间体 $\mathbf{13-4}$ 与炔烃发生分子间加成,产生结构可互变的烯基自由基 $\mathbf{13-5}$ 和 $\mathbf{13-6}$,随后攫取硫醇中的氢原子得到最终产物 $\mathbf{13-7}$.同时三(异丙基)硅基硫基自由基与光催化剂自由基负离子 $\text{EY}^{\cdot-}$ 发生单电子转移,再生光催化剂完成催化循环.

随后,张博等^[39]利用十羰基二锰($\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$)作为光催化剂,发展了可见光助力锰自由基催化炔烃的氢硅基化反应(Scheme 13b).多种取代模式的端炔和内炔都能以较好至优异的收率、高区域和立体选择性地构建取代模式多样的1,2-二取代及三取代烯基硅烷.同时,作者考察了维生素E、雌素酮、表雄甾酮、胆甾烷醇等生物活性分子,在该反应体系中的反应活性,以较高的区域和立体选择性得到相应的氢硅基化产物.该反应机理主要涉及可见光诱导 Mn-Mn 键均裂产生 $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$ 自由基,随后攫取取代硅烷中 Si-H 的氢原子,同时产生硅自由基 $\mathbf{13-10}$ 和 $\text{HMn}(\text{CO})_5$.硅基自由基中间体 $\mathbf{13-10}$ 再与炔烃发生分子间加成反应,得到烯基自由基中间体 $\mathbf{13-11}$ 和 $\mathbf{13-12}$.由于硅基的取代基位阻较大,中间体 $\mathbf{13-11}$ 具有更好的反应活性.因此,中间体 $\mathbf{13-11}$ 与 $\text{HMn}(\text{CO})_5$ 更容易发生氢原子转移,最终得到高立体选择性的 Z 式烯基硅烷 $\mathbf{13-13}$,同时再生自由基中间体

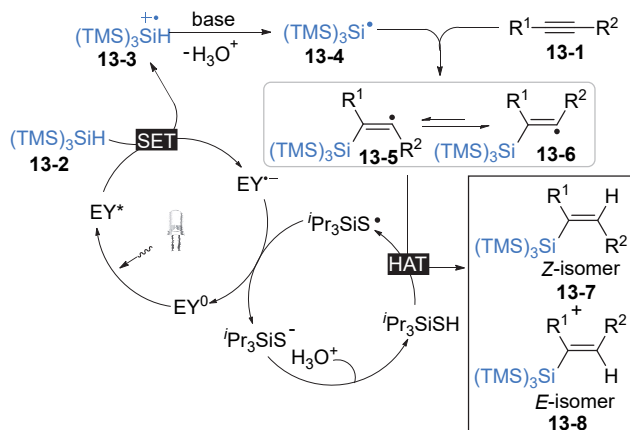


图式 12 可见光介导三氟甲基芳基烯烃的脱氟硅基化
Scheme 12 Light-mediated defluorosilylation of trifluoromethyl arylalkenes

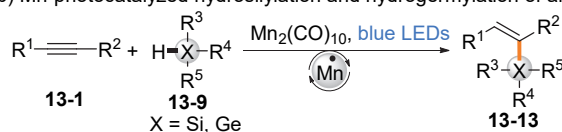
(a) Radical hydrosilylation of alkynes



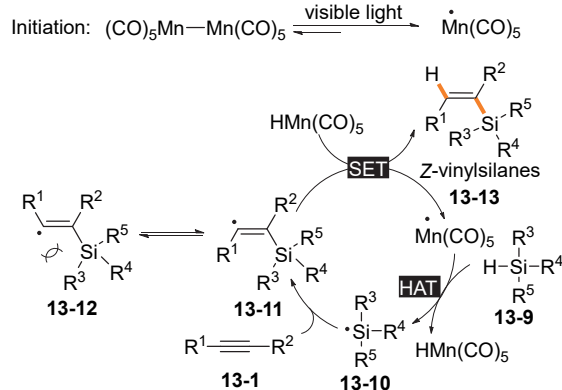
Plausible mechanism



(b) Mn-photocatalyzed hydrosilylation and hydrogermylation of alkynes



Plausible mechanism



图式 13 可见光介导炔烃的自由基氢硅基化

Scheme 13 Light-mediated radical hydrosilylation of alkynes

•Mn(CO)₅, 进入下一轮的催化循环。

1.5 芳烃的硅基化反应

硅杂芳烃的构建方法一直是人们的研究热点^[40]。金属催 C(sp²)—H 的硅基化反应已经有大量报道。其中, 带有卤素/酯基的芳环和硅烷/二硅烷的偶联反应是实现 C(sp²)—H 硅基化的重要方法, 但是该方法需要底物的预功能化过程, 使反应的原子经济性大打折扣^[41]。因此, 发展来源丰富的 C(sp²)—H 的直接脱氢偶联来构建含硅功能分子是备受人们期待和关注的合成策略。在诸多科研工作者的努力下已经形成了两种较为成熟的自由基脱氢硅基化反应: (1)碱金属化合物叔丁醇钾催化芳香杂环化合物和硅烷的自由基交叉脱氢偶联反应^[42]; (2)电子催化过氧叔丁醇介导的分子内均裂芳香取代硅基化反应。近年来, 可见光介导合成策略的出现为人们重新思考自由基合成化学带来了新的契机, 特别是那些以往极性反应难以实现甚至无法做到的合成转化, 以及反应条件苛刻、官能团兼容性差的传统自由基硅基化反应。

2019 年, 张永强等^[43]发展了紧凑型荧光灯照射下金属铱光敏剂催化杂芳环 C(sp²)—H 和硅烷的交叉脱氢硅基化反应。值得一提的是, 他们使用易得的过硫酸钾、过氧化三甲基硅基、三(异丙基)硅基硫醇作为氢原子转移试剂, 实现了大位阻惰性硅烷参与的多样性硅基化反应。为了更进一步展示该合成方法的潜在应用价值, 他们将所得的硅基化产物进行了目标导向的合成转化, 很好地展现了硅基作为转化枢纽的通用性(Scheme

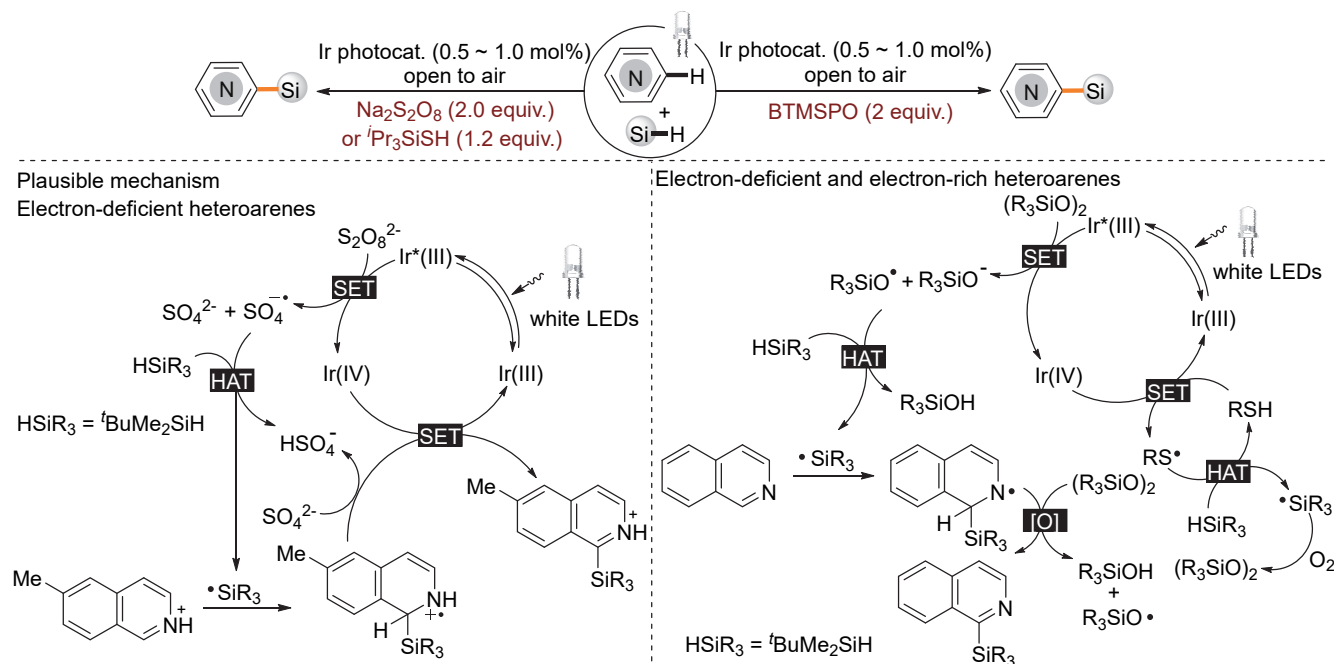
14)。

2018 年, 姜超等^[44]报道了可见光介导有机染料罗丹明催化二苯基硅烷分子内 C(sp²)—H 键的硅基化, 快速地构建结构多样的噻咯分子(Scheme 15a)。有趣的是, 该反应对水和氧气不敏感, 需要在 H₂O 和二氯乙烷作为混合溶剂的条件下进行。通常涉及到硅基化反应需要在无水无氧的条件下进行, 特别是为了避免硅醇副产物的产生, 需要严格的无水操作^[45]。

2020 年, Lakhdar 等^[46]报道了蓝光照射下金属铱催化 N-甲氧基吡啶盐和硅烷的脱氢硅基化反应。他们对该反应的适用范围进行了系统地研究(Scheme 15b)。同时利用单电子自旋共振、荧光量子产率以及密度泛函理论计算, 详细地阐释了该反应的机制。其中, NPAs 扮演氢原子攫取试剂和亲电试剂的双重角色。与铱(Ir)和钌(Ru)多吡啶配合物为基础的贵金属发色团相比较, 开发成本低廉、无重金属残留、废弃物少、易于规模化且符合绿色化学的硅烷化合物的合成方案具有重要的研究价值。

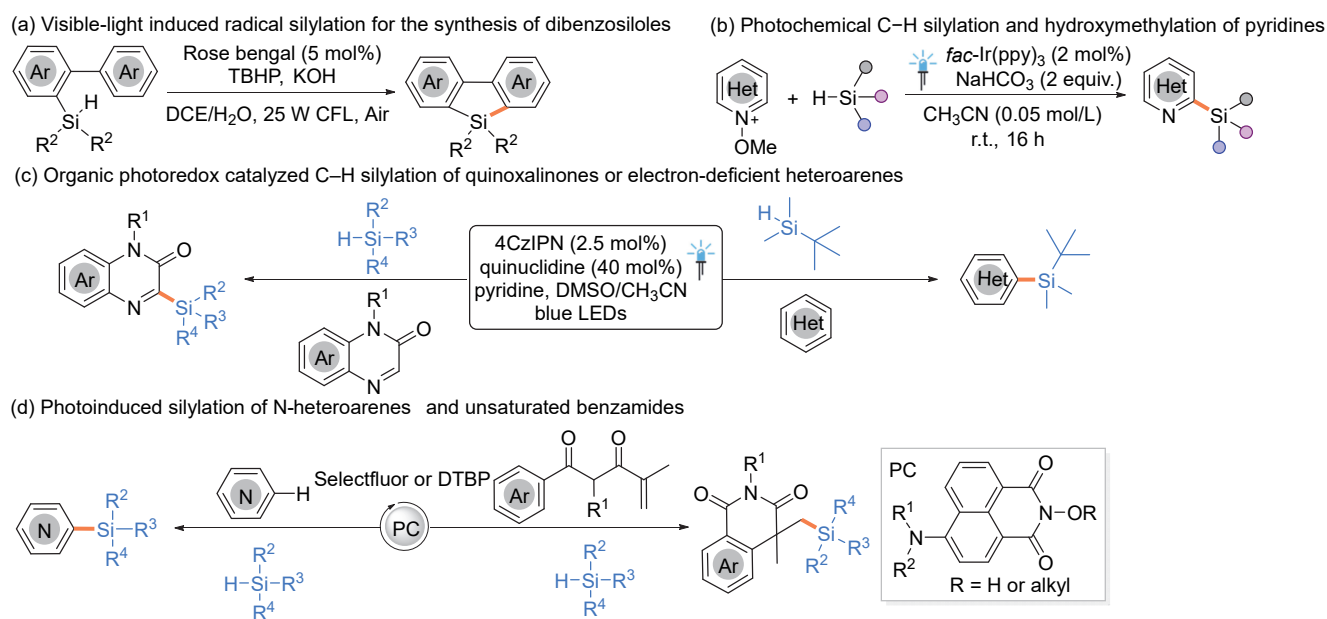
2021 年, 孙培培等^[47]报道了氧气氛围下, 有机光氧化还原催化噻啉酮类化合物和缺电子杂芳烃 C—H 键的硅基化反应(Scheme 15c)。该反应体系采用 4CzIPN 作为有机光催化剂, 氧气作为单电子受体, 噻啉环作为电子供体和氢转移试剂来平衡催化循环中的电子, 选择性地产生硅基自由基。该反应进一步丰富了有机光催化剂和氢原子转移相结合的硅基化反应的范畴。

2022 年, 王大伟等^[48]探究了可见光诱导羧酰亚胺



图式 14 可见光催化杂芳烃的 C—H 硅基化

Scheme 14 Photocatalytic C—H silylation of heteroarenes by using trialkylhydrosilanes



图式 15 可见光催化杂芳烃和芳烃的硅基化

Scheme 15 Photoinduced silylation of heteroarenes or arenes

衍生物催化 *N*-杂环和苯甲酰胺类化合物的硅基化反应。他们通过调控光催化剂蔡二甲酰亚胺电子供-受骨架, 实现了其氧化还原窗口的精准调控(Scheme 15d)。同时使用氧化剂 Selectfluor 作为攫氢前体, 选择性地攫取硅烷氢原子产生硅自由基, 随后, 发生Minisci类硅基化反应。值得一提的是, 他们也将该合成方法拓展到丙烯酰胺类化合物的环化硅基化反应。该方法的成功实现不但拓展了 Minisci 类硅基化反应的应用范围, 而且为人们

开发基于蔡二甲酰亚胺光催化剂的合成和应用提供了重要的参考价值。

2 基于 Si—Si 试剂的硅基化反应

自 1989 年以来, 由于缺乏有效的催化体系, 使得低聚硅烷作为硅基化试剂在有机合成中的应用较为匮乏^[49]。近来, 可见光介导低聚硅烷(Si—Si)产生硅基自

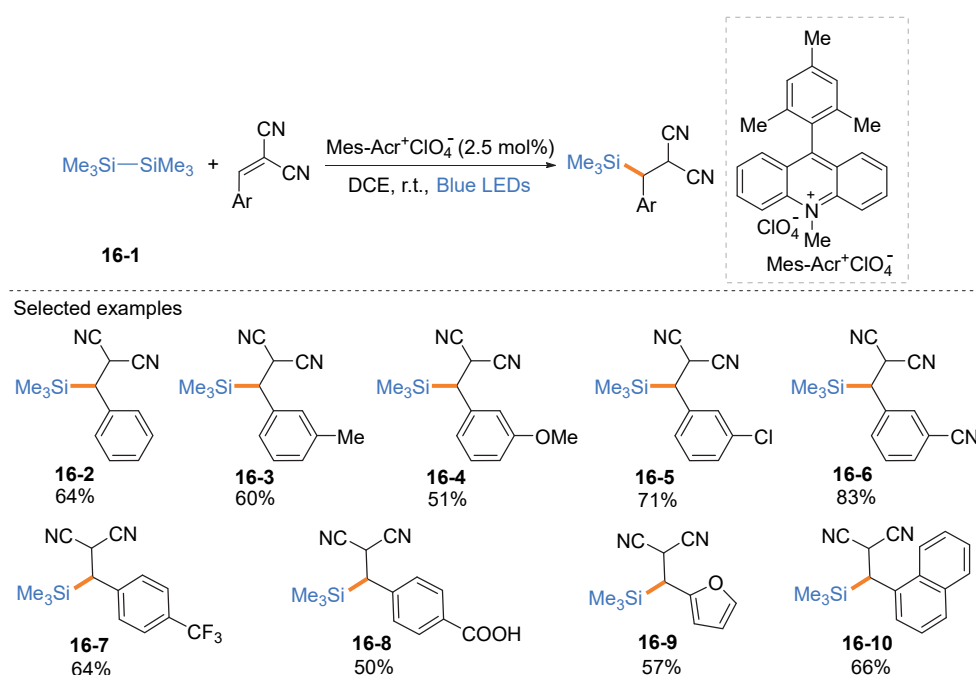
由基在有机合成领域的应用逐渐引起了科学家的兴趣. 2020年, 吴杰等^[50]利用有机光敏剂 Mes-Acr⁺ClO₄⁻ 作为光催化剂, 在可见光照射下实现了 1,1-二氰基取代烯烃和二烷基硅的硅基化反应, 以中等至优秀的收率合成了一系列结构多样的含硅化合物. 该反应具有优秀的区域选择性(Scheme 16).

2021年, Studer 等^[51]发展了可见光介导缺电子烯烃和三甲基硅基聚硅烷的氢硅基化反应(Scheme 17a). 该研究结果表明激发态的光催化 Ir(III)可以和多种取代模式的三硅基低聚硅烷发生单电子氧化, 生成相应的硅基自由基, 进而与烯烃发生自由基加成得到碳自由基中间体. 随后该中间体再与 Ir(II)发生单电子转移形成碳负

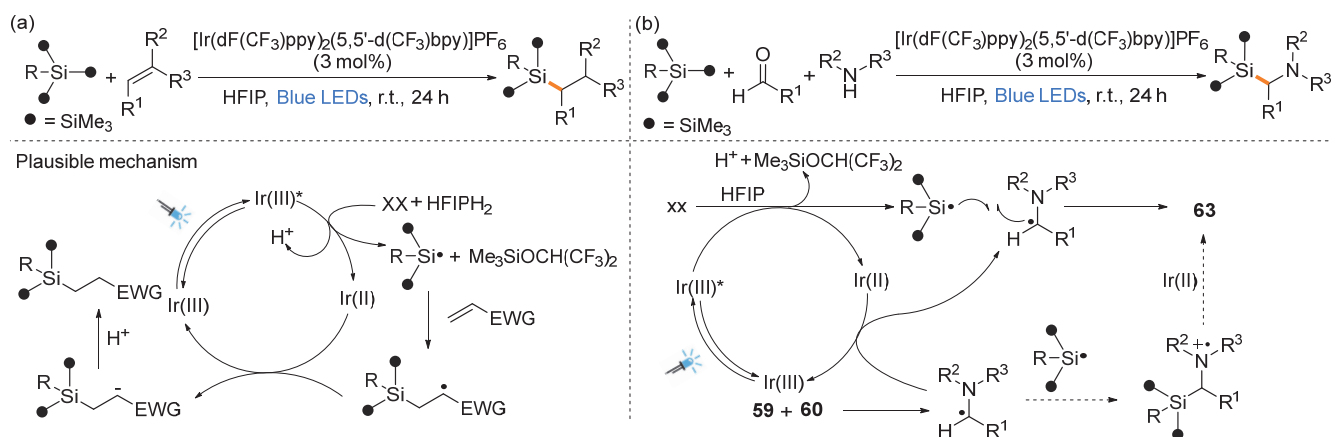
离子中间体, 最后质子化得到硅基化产物. 后来, 他们利用上述光催化体系, 以三甲硅基聚硅烷、醛和烷基胺作为合成子, 通过自由基/自由基交叉偶联策略, 一锅法三组分合成了一系列 α -氨基硅烷^[52]. 无论是一级胺还是二级胺在该反应体系中, 都能以中等至较好的收率得到相应的 α -氨基硅烷(Scheme 17b).

3 基于 Si—B 试剂的硅基化反应

近年来, 硅基硼酸酯作为双功能化试剂, 能够将硅原子和硼原子同时引入到有机分子骨架的合成方法引起了科学家广泛的关注. 早在 2000年, Ito 等^[53]初步发展了光化学诱导 Si—B 键均裂的途径来产生硅基自由

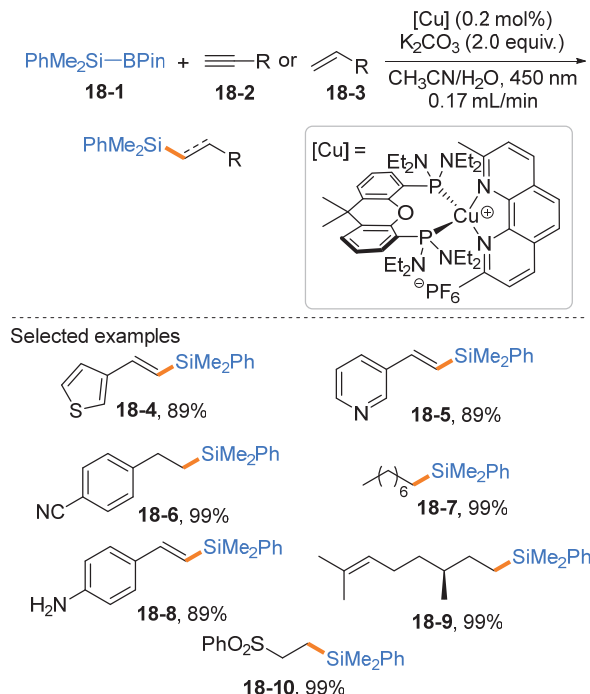


图式 16 可见光介导硅基化反应
Scheme 16 Visible-light-mediated silylation reactions



图式 17 可见光介导 Si—Si 试剂产生硅基自由基
Scheme 17 Photo-mediated silyl radicals from Si—Si reagents

基. 随后 2021 年, Poisson 等^[54]采用[Cu(dmp)(Xantphos-TEPD)]PF₆作为光催化剂, 可见光照射流动反应条件下, 硅基硼酸酯作为硅基化试剂, 以优秀的化学选择性和较好的官能团耐受性实现了炔烃和烯烃的氢硅基化反应 (Scheme 18).



图式 18 可见光诱导硅硼试剂产生硅基自由基

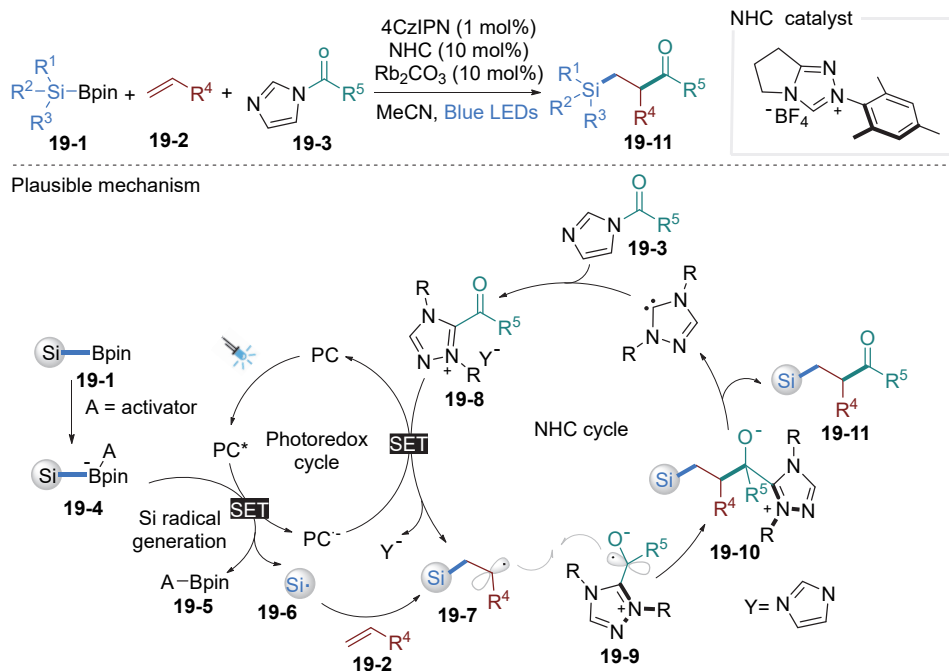
Scheme 18 Photo-generated silyl radicals from Si-B reagents

最近, Ohmiya 和 Sumida 等^[55]利用可见光催化/自由

基介导氮杂环卡宾(NHC)催化相结合的策略, 以硅基硼酸酯作为硅基化试剂, 一锅法三组分实现了烯烃的硅基酰基化 (Scheme 19). 相反, 如果仅仅利用可见光介导 HAT 过程, 很难一锅法实现烯烃的酰基硅基化, 构建多取代结构复杂的含硅酰基化合物. 该方案利用催化量的温和碱(Rb₂CO₃)来活化硅基硼酸酯形成硅基硼酸盐, 大大降低了其氧化电位, 使其更容易与激发态的光敏剂发生单电子氧化过程, 产生硅基自由基中间体. 基于控制实验及相关文献调研, 作者提出了可能的反应机理: 首先, 碱活化硅基硼酸酯形成活性物种硅基硼酸盐. 蓝光照射下, 硅基硼酸盐 19-4 与激发态的光敏剂 PC* 发生单电子氧化过程, 生成硅基自由基 19-6 和还原活性光催化剂 PC⁻. 硅基自由基中间体 19-6 与烯烃 19-2 发生自由基加成形成碳自由基中间体 19-7. 同时, 酰基咪唑 19-3 和 NHC 原位生成的酰基三氮唑复合物 19-8 和还原性光敏剂 PC⁻ 发生单电子还原, 形成羰基自由基中间体 19-9. 随后羰基自由基中间体 19-9 再与碳自由基中间体 19-7 发生自由基偶联得到 19-10, 最后释放 NHC 催化剂完成催化循环.

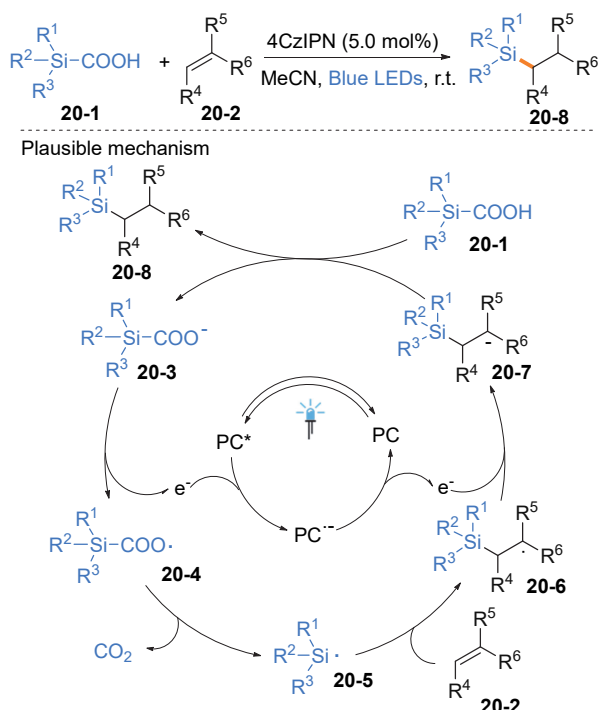
4 基于 Si-COOH 试剂的硅基化反应

2020 年, Uchiyama 等^[56]报道了硅基羧酸作为硅基化试剂, 在光氧化还原催化体系下实现了烯烃的硅基化反应 (Scheme 20), 该反应具有较好的官能团耐受性. 令人惊喜的是, 该硅基羧酸能够在空气中稳定存在, 并且可以克级规模的制备. 同时在商业可得的光催化剂



图式 19 有机光氧化还原催化硅基硼酸盐产生硅基自由基

Scheme 19 Organic photoredox-catalyzed silyl radical generation from silylboronate



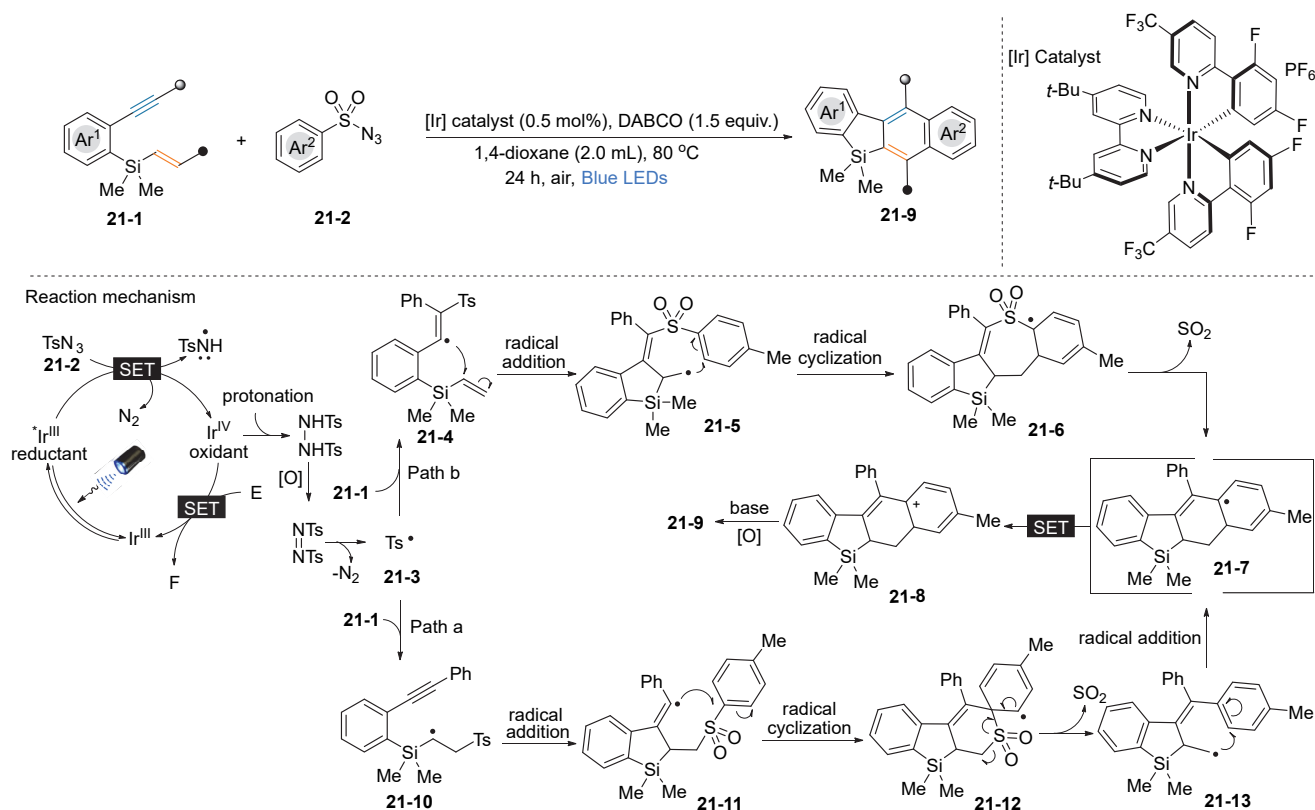
图式 20 可见光诱导硅基羧酸产生硅基自由基

Scheme 20 Photo-generated silyl radicals from silacarboxylic acids

4CzIPN 存在下, 硅基羧酸很容易脱羧产生硅基自由基. 通过实验结果以及已知相关文献, 作者提出了可能的反应机理: 首先, 激发态的光敏剂 PC^* 与硅基羧酸阴离子 **20-3** 发生单电子转移生成还原性光催化剂 $PC^{\cdot-}$ 和硅基羧基自由基中间体 **20-4**. 随后自由基中间体 **20-4** 脱羧释放出 CO_2 , 产生硅基自由基中间体 **20-5**, 再与烯烃发生自由基加成, 得到烷基自由基中间体 **20-6**. 最后烷基自由基中间体被 $PC^{\cdot-}$ 还原形成碳负离子中间体 **20-7**, 再质子化相应的硅基化产物 **20-8**, 同时再生催化剂 PC , 完成一轮催化循环.

5 基于硅杂烯炔的偶联环化反应

烯基硅烷具有低毒、高稳定性和易于转化成其他官能团等特点, 因此是有机化学中重要的合成子. 目前, 基于烯基硅烷为载体, 构筑含硅杂环化合物的方法仅有几例报道. 2021 年, 我们^[57]利用烯基硅烷独特的反应性能, 研究了可见光催化邻炔基芳基乙烯基硅和芳基磺酰基叠氮环芳构化反应性能, 为具有高度 π -共扼体系的萘并苯并噻咯类硅杂环化合物的高效合成提供了崭新的绿色低碳合成方法(Scheme 21). 该反应具有良好的官能团耐受性, 不同贫电子和富电子的烯基硅烷和磺酰基叠氮皆能有效转化为目标硅杂环分子.



图式 21 光催化烯基硅烷和芳基磺酰基叠氮的环芳构化

Scheme 21 Photocatalyzed cycloaromatization of vinylsilanes with arylsulfonfylazides

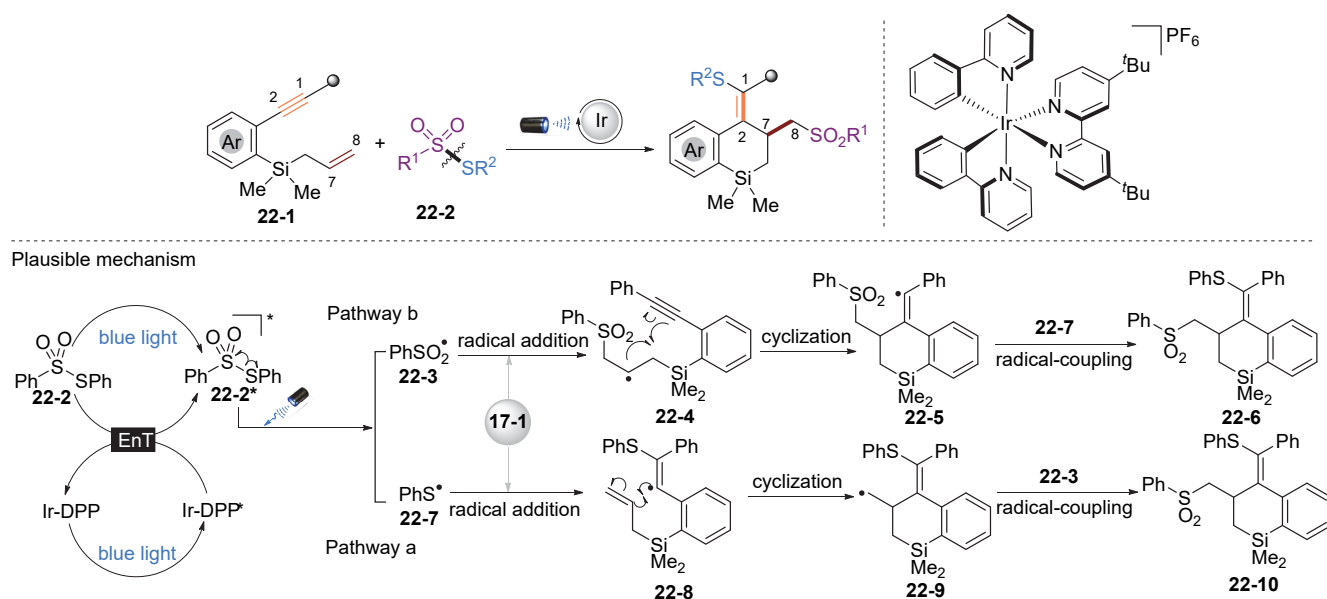
我们基于催化剂和底物分子的三线态能量及氧化还原电位测定、反应自由基中间体的捕捉以及 DFT 计算结果, 提出了可能的反应机理: 第一条路径(Scheme 21, path a), 首先, 激发态光催化剂 Ir^{III} 和 4-甲基苯基磺酰基叠氮 **21-2** 发生单电子转移产生氮宾自由基, 然后质子化得到磺酰肼, 随后磺酰肼被氧化生成不稳定的二磺酰二亚胺, 最后脱氮气产生芳基磺酰基自由基. 紧接着芳基磺酰基自由基对底物 **21-1** 中碳碳双键加成, 得到 α -硅基碳自由基中间体 **21-10** (23.4 kJ/mol), 随后和碳碳叁键发生分子内自由基环化得到乙烯基自由基中间体 **21-11** (-48.5 kJ/mol). 中间体 **21-11** 再发生分子内的环化反应, 经历 Smiles 重排得到螺环中间体 **21-12** (-53.1 kJ/mol), 脱二氧化硫产生 β -硅基碳自由基中间体 **21-13** (-125.1 kJ/mol). 随后中间体 **21-13** 发生分子内自由基加成环化得到中间体 **21-7** (-173.2 kJ/mol), 最后 **21-7** 再经历单电子转移, 芳构化得到最终产物 **21-9**. 第二条路径(Scheme 21, path b), 与路径一相比, 磺酰基自由基首先对碳碳叁键自由基加成得到乙烯基自由基 **21-4** (33.5 kJ/mol). 通过串联环化得到自由基中间体 **21-5** (-8.4 kJ/mol) 和 **21-6** (-200.8 kJ/mol). 尽管, 中间体 **21-6** 可以通过脱二氧化硫得到中间体 **21-7**, 但是控制实验和理论计算表明第一条反应路径更加合理. 其中 α -硅自由基关联的 Smiles 重排属于环芳构化反应中重要的反应步骤. 后续的光物理性能研究表明这类苯并噻咯化合物属于深蓝色发光材料的潜在构筑砌块, 在光电器件领域具有潜在的应用前景.

将硫元素引入到含硅化合物中可能会大大提高有

机硅烷的应用潜力, 然而相关的报道十分有限^[58]. 硫代磺酸酯作为环境友好型硫化试剂可以实现与芳烃、炔烃、烯烃、联烯等众多化合物的区域选择性功能化反应. 2023 年, 我们^[59]利用硫代磺酸酯在光催化条件下易于通过均裂产生巯基自由基及磺酰基自由基的特点, 设计合成了一系列硅杂烯炔底物分子, 研究了可见光催化硫代磺酸酯与邻炔芳基烯丙基硅烷的偶联环化反应性能 (Scheme 22). 反应条件优化结果表明: $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})-(\text{ppy})_2][\text{PF}_6]$ 可见光催化体系可高效催化硅杂烯炔的硫磺酰化反应, 在快速构建苯并硅杂环化合物的同时, 还可高区域选择性地在 1,1-二甲基苯并-1-硅杂环己烷的 C3-位和 C4-位引入磺酰基和磺醚功能基, 所得化合物可进一步修饰以构建结构更为复杂的苯并硅杂环骨架. 该反应条件温和, 底物范围广泛, 官能团容忍性高, 产率良好至优秀, 相关产物均通过 ^1H NMR, ^{13}C NMR 和 HRMS 等数据予以表征. 控制实验相关结果证实该反应在光催化作用下直接或通过光催化剂介导的能量转移过程, 导致硫代磺酸酯均裂形成巯基自由基和磺酰基自由基, 随后巯基自由基进攻硅杂烯炔的炔基形成烯基自由基, 从而经由串联的自由基环化和偶联反应, 实现了硅杂烯炔的硫磺酰化反应.

6 总结与展望

“硅”被作为“碳”的替代物, 由于其特殊的物理化学性质, 将为优化生物活性以及降低药物毒性, 甚至已知药物的重新利用提供新的契机. 如何快速高效地构建结构多样的含硅功能分子对合成化学、材料科学和生物



图式 22 光催化硅杂烯炔和硫代磺酸酯的硫磺酰化反应
Scheme 22 Photocatalyzed thiosulfonation of sila-enynes with thiosulfonates

化学领域具有重要的意义. 本文主要综述了可见光催化模式下的电子转移和氢原子转移策略来构建C—Si键的研究进展, 依据硅基化试剂的种类和催化体系对反应类型进行了归纳和总结. 其中, 由氢原子转移策略助力C—Si键构建, 具有反应条件温和, 原子经济性高, 不受底物氧化还原性限制等优势, 这种温和独特的反应途径可以打破许多传统硅基化反应难以甚至无法实现的化学转化, 但现有光催化有机硅化合物的合成方法学研究也存在着一些局限性, 这主要体现在: (1)已有光催化的硅基化反应主要局限于不饱和烃的氢硅化及偶联环化反应, 而如何高效实现烷烃与硅试剂的偶联反应则是今后颇具挑战性的研究内容; (2)虽然目前利用过渡金属催化手段来构建手性硅中心已经取得显著进展, 但利用光催化策略来构建手性硅化合物的报道很少. 为此, 发展光催化的不对称硅基化反应是硅化学中又一重要的研究内容之一.

References

- [1] Förster, B.; Bertermann, R.; Kraft, P.; Tacke, R. *Organometallics* **2014**, *33*, 338.
- [2] Allred, A. L.; Rochow, E. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264.
- [3] (a) Shen, L.; Zhao, K.; Doitomi, K.; Ganguly, R.; Li, Y.-X.; Shen, Z.-L.; Hirao, H.; Loh, T.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13570.
(b) Breit, N. C.; Szilvasi, T.; Suzuki, T.; Gallego, D.; Inoue, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17958.
- [4] (a) Akiyama, T.; Imazeki, S. *Chem. Lett.* **1997**, *10*, 1077.
(b) Fleming, I.; Winter, S. B. D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2687.
- [5] (a) Chen, X.; Li, M. K.; Liu, Z. P.; Yang, C.; Xie, H.; Hu, X.; Su, S.-J.; Jiang, H.; Zeng, W. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 6724.
(b) Pawley, S. B.; Conner, A. M.; Omer, H. M.; Watson, D. A. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 13108.
(c) Nakajima, Y.; Shimada, S. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20603.
(d) Ren, L. Q.; Li, N.; Ke, J.; He, C. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 6400.
(e) Yang, X. H.; Gao, H. W.; Yan, J. L.; Shi, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 4122 (in Chinese).
(杨惜晖, 高皓伟, 闫家乐, 史雷, 有机化学, **2022**, *42*, 4122.)
- [6] (a) Albini, A.; Fagnoni, M. *Photochemically Generated Intermediates in Synthesis* Wiley, Hoboken, **2013**.
(b) Brook, A. G. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Eds.: Rappoport, Z.; Apeloig, Y., Wiley, New York, **1998**, p. 1233.
(c) Steinmetz, M. G. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1527.
(d) Brix, T.; Bastian, E.; Potzinger, P. J. *J. Photochem. Photobiol. A* **1989**, *49*, 287.
- [7] Matsumoto, A.; Ito, Y. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5707.
- [8] Chatgililoglu, C.; Ingold, K. U.; Scaiano, J. C.; Woyнар, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3231.
- [9] (a) Chatgililoglu, C.; Scaiano, J. C.; Ingold, K. U. *Organometallics* **1982**, *1*, 466.
(b) Laleve, J.; Allonas, X.; Fouassier, J. P. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6434.
- [10] (a) Lykakis, I. N.; Evgenidou, E.; Orfanopoulos, M. *Curr. Org. Chem.* **2012**, *16*, 2400.
(b) Hill, C. L. *J. Mol. Catal. A* **2007**, *262*, 2.
(c) Renneke, R. F.; Hill, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3528.
- [11] (a) Fagnoni, M.; Dondi, D.; Ravelli, D.; Albini, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2725.
(b) Ravelli, D.; Dondi, D.; Fagnoni, M.; Albini, A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1999.
- [12] (a) Dondi, D.; Fagnoni, M.; Albini, A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4153.
(b) Tzirakis, M. D.; Orfanopoulos, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 406.
(c) Tzirakis, M. D.; Orfanopoulos, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5891.
(d) Qrareya, H.; Ravelli, D.; Fagnoni, M.; Albini, A. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2891.
- [13] Ryu, I.; Tani, A.; Fukuyama, T.; Ravelli, D.; Montanaro, S.; Fagnoni, M. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2554.
- [14] Halperin, S. D.; Fan, H.; Chang, S.; Martin, R. E.; Britton, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4690.
- [15] Laleve, J.; Blanchard, N.; Tehfe, M.-A.; Fouassier, J. P. *Macromol. Rapid. Commun.* **2011**, *32*, 838.
- [16] Qrareya, H.; Dondi, D.; Ravelli, D.; Fagnoni, M. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3350.
- [17] (a) Capaldo, L.; Ravelli, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2056.
(b) Protti, S.; Fagnoni, M.; Ravelli, D. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1516.
(c) Ravelli, D.; Dondi, D.; Fagnoni, M.; Albini, A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1999.
(d) Fagnoni, M.; Dondi, D.; Ravelli, D.; Albini, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2725.
- [18] (a) Salamone, M.; Biatti, M. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2895.
(b) Roberts, B. P. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 25.
- [19] (a) Le, C.; Liang, Y.; Evans, R. W.; Li, X.; MacMillan, D. W. C. *Nature* **2017**, *547*, 79.
(b) Shaw, M. H.; Shurtleff, V. W.; Terrett, J. A.; Cuthbertson, J. D.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2016**, *352*, 1304.
(c) Jeffrey, J. L.; Terrett, J. A.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2015**, *349*, 1532.
- [20] Zhou, R.; Goh, Y. Y.; Liu, H.; Tao, H.; Li, L.; Wu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 16621.
- [21] Zhu, J.; Cui, W.-C.; Wang, S. Z.; Yao, Z.-J. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 14600.
- [22] Cai, Y. Y.; Zhao, W. X.; Wang, S. Z.; Liang, T.; Yao, Z. J. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9836.
- [23] Luo, C.; Lu, W.-H.; Wang, G.-Q.; Zhang, Z.-B.; Li, H.-Q.; Han, P.; Yang, D.; Jing, L.-H.; Wang, C. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 3567.
- [24] (a) Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4736.
(b) Felix, R. J.; Munro-Leighton, C.; Gagne, M. R. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2319.
(c) Widenhoefer, R. A. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 905.
(d) Ojima, I.; Tzamaroudaki, M.; Li, Z.; Donovan, R. J. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 635.
(e) Malacria, M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 289.
(f) Curran, D. P. In *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4, Eds.: Trost, B. M.; Fleming, I.; Semmelhack, M. F., Pergamon, Oxford, **1991**, pp. 818~827.
- [25] (a) Beckwith, A. L. J.; Schiesser, C. H. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 273.
(b) Spellmeyer, D. C.; Houk, K. N. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 959.
- [26] Cui, W.-C.; Zhao, W. X.; Gao, M.; Liu, W.; Wang, S. Z.; Liang, Y.; Yao, Z.-J. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 16506.
- [27] Hou, H.; Xu, Y.; Yang, H. B.; Chen, X. Y.; Yan, C. G.; Shi, Y. C.; Zhu, S. Q. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1748.
- [28] (a) Hou, J.; Ee, A.; Cao, H.; Ong, H.-W.; Xu, J.-H.; Wu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 17220.
(b) Yu, W. L.; Luo, Y. C.; Yan, L.; Liu, D.; Wang, Z. Y.; Xu, P. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 10941.
- [29] Zhang, Z. K.; Hu, X. L. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 777.
- [30] Neogi, S.; Ghosh, A. K.; Mandal, S.; Ghosh, D.; Ghosh, S.; Hajra, A. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 6510.
- [31] (a) Fried, J.; Sabo, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1455.
(b) Inoue, M.; Sumii, Y.; Shibata, N. *ACS Omega* **2020**, *5*, 10633.
(c) Ogawa, Y.; Tokunaga, E.; Kobayashi, O.; Hirai, K.; Shibata, N.

- iScience* **2020**, *23*, 101467.
- [32] (a) Moore, W. R.; Schatzman, G. L.; Jarvi, E. T.; Gross, R. S.; McCarthy, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 360.
(b) Lim, M. H.; Kim, H. O.; Moon, H. R.; Chun, M. W.; Jeong, L. S. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 529.
(c) Pan, Y.; Qiu, J.; Silverman, R. B. *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 5292.
- [33] (a) Barroso, G.; Li, Q.; Bordia, R. K.; Motz, G. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 1936.
(b) Deyko, G. S.; Glukhov, L. M.; Kustov, L. M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 33807.
(c) Guillot, S. L.; Usrey, M. L.; Peña-Hueso, A.; Kerber, B. M.; Zhou, L.; Du, P.; Johnson, T. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 030533.
- [34] Yue, F. Y.; Liu, J. H.; Ma, H.; Liu, Y. X.; Dong, J. Y.; Wang, Q. M. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 4019.
- [35] Luo, C.; Zhou, Y.; Chen, H.; Wang, T.; Zhang, Z.-B.; Han, P.; Jing, L.-H. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 4286.
- [36] (a) Chan, T. H.; Fleming, I. *Synthesis* **1979**, 761.
(b) Blumenkopf, T. A.; Overman, L. E. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 857.
(c) Langkopf, E.; Schinzer, D. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1375.
(d) Fleming, I.; Barbero, A.; Walter, D. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2063.
(e) Curtis-Long, M. J.; Aye, Y. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 5402.
(f) Szudkowska-Frątczak, J.; Hreczycho, G.; Pawluć, P. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 730.
- [37] (a) Albini, A.; Fagnoni, M. *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, Berlin, **2009**.
(b) Trost, B. M.; Ball, Z. T. *Synthesis* **2005**, 853.
(c) Lim, D. S. W.; Anderson, E. A. *Synthesis* **2012**, *44*, 983.
(d) Sun, J.; Deng, L. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 290.
- [38] Zhu, J.; Cui, W.-C.; Wang, S. Z.; Yao, Z.-J. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3174.
- [39] Liang, H.; Ji, Y.-X.; Wang, R.-H.; Zhang, Z.-H.; Zhang, B. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2750.
- [40] For selected reviews, please see: (a) Pooni, P. K.; Showell, G. A. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2006**, *6*, 1169.
(b) Franz, A. K.; Wilson, S. O. *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 388.
(c) Ramesh, R.; Reddy, D. S. *J. Med. Chem.* **2018**, *61*, 3779.
- [41] (a) Denmark, S. E.; Kallemeijn, J. M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3483.
(b) Hamze, A.; Provot, O.; Alami, M.; Brion, J.-D. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 931.
(c) Guo, L.; Chatupheeraphat, A.; Rueping, M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, *55*, 11810.
- [42] (a) Toutov, A. A.; Liu, W.-B.; Betz, K. N.; Fedorov, A.; Stoltz, B. M.; Grubbs, R. H. *Nature* **2015**, *518*, 80.
(b) 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.
- [43] Liu, S. H.; Pan, P.; Fan, H. Q.; Li, H.; Wang, W.; Zhang, Y. Q. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3817.
- [44] Yang, C.; Wang, J.; Li, J. H.; Ma, W. C.; An, K.; He, W.; Jiang, C. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3049.
- [45] (a) Yu, M. M.; Jing, H. Z.; Liu, X.; Fu, X. F. *Organometallics* **2015**, *34*, 5754.
(b) Urayama, T.; Mitsudome, T.; Maeno, Z.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1062.
(c) Lin, J.-D.; Bi, Q.-Y.; Tao, L.; Jiang, T.; Liu, Y.-M.; He, H.-Y.; Cao, Y.; Wang, Y.-D. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1720.
- [46] Rammal, F.; Gao, D.; Boujnah, S.; Hussein, A. A.; Lalevée, J.; Gaumont, A.-C.; Morlet-Savary, F.; Lakhdar, S. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13710.
- [47] Dai, C. H.; Zhan, Y. L.; Liu, P.; Sun, P. P. *Green Chem.* **2021**, *23*, 314.
- [48] Zhang, W. J.; Lu, Q.; Wang, M. S.; Zhang, Y. J.; Xia, X.-F.; Wang, D. W. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 3797.
- [49] (a) Mizuno, K. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3689.
(b) Kako, M.; Morita, T.; Torihara, T.; Nakadaira, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 678.
(c) Mizuno, K.; Nakanishi, K.; Chosa, J. I.; Otsuji, Y. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *473*, 35.
- [50] Liu, R. F.; Chia, S. P. M.; Goh, Y. Y.; Cheo, H. W.; Fan, B. B.; Li, R. F.; Zhou, R.; Wu, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 1459.
- [51] Yu, X. Y.; Lübbsmeyer, M.; Studer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 675.
- [52] Yu, X. Y.; Daniliuc, C. G.; Alasmary, F. A.; Studer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 23335.
- [53] Matsumoto, A.; Ito, A. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5707.
- [54] Zhong, M.; Pannecoucke, X.; Jubault, P.; Poisson, T. *Chem. - Eur. J.* **2021**, *27*, 11818.
- [55] Takemura, N.; Sumida, Y.; Ohmiya, H. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 7804.
- [56] Xu, N. X.; Li, B. X.; Wang, C.; Uchiyama, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 10639.
- [57] Chen, F. J.; Shao, Y. X.; Li, M. K.; Yang, C.; Su, S. J.; Jiang, H. F.; Ke, Z. F.; Zeng, W. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3304.
- [58] Iwamoto, T.; Sato, K.; Ishida, S.; Kabuto, C.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16914.
- [59] Tang, Z.; Chen, F. J.; Huang, G. J.; Li, Y. K.; Jiang, H. F.; Zeng, W. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 2846.

(Cheng, F.)