

分类号: O62

单位代码: 10335

密 级: 无

学 号: 11737040

# 浙江大学

## 博士学位论文



中文论文题目: 钴催化区域选择性可控的炔烃串联硅氢化  
/氢官能团化反应研究

英文论文题目: The Studies on Cobalt-Catalyzed Regioselective-  
Controllable Sequential Hydrosilylation/  
Hydrofunctionalization of Alkynes

申请人姓名: 程朝阳

指导教师: 陆展 教授

专业名称: 化学

研究方向: 有机化学

所在学院: 化学系

论文提交日期 2022年4月11日

---

# 钴催化区域选择性可控的炔烃串联硅氢化/氢官能团化反应

## 研究



论文作者签名: \_\_\_\_\_

指导教师签名: \_\_\_\_\_

论文评阅人 1: \_\_\_\_\_ 隐名

评阅人 2: \_\_\_\_\_ 隐名

评阅人 3: \_\_\_\_\_ 隐名

评阅人 4: \_\_\_\_\_ 隐名

评阅人 5: \_\_\_\_\_ 隐名

答辩委员会主席: 张兴宏 教授 浙江大学高分子科学与工程学系

委员 1: 刘心元 教授 南方科技大学化学系

委员 2: 苏彬 教授 浙江大学化学系

委员 3: 史炳锋 教授 浙江大学化学系

委员 4: 丁寒峰 教授 浙江大学化学系

委员 5: 洪鑫 特聘研究员 浙江大学化学系

答辩日期: 2022 年 5 月 20 日

---

**The Studies on Cobalt-Catalyzed Regioselective-Controllable  
Sequential Hydrosilylation/Hydrofunctionalization of Alkynes**



**Author's signature:** \_\_\_\_\_

**Supervisor's signature:** \_\_\_\_\_

External Reviewers: \_\_\_\_\_ Anonymity  
\_\_\_\_\_ Anonymity  
\_\_\_\_\_ Anonymity  
\_\_\_\_\_ Anonymity  
\_\_\_\_\_ Anonymity  
\_\_\_\_\_ Anonymity

Examining Committee Chairperson:

\_\_\_\_\_ Xing-Hong Zhang

Examining Committee Members:

\_\_\_\_\_ Xin-Yuan Liu  
\_\_\_\_\_ Bin Su  
\_\_\_\_\_ Bing-Feng Shi  
\_\_\_\_\_ Hanfeng Ding  
\_\_\_\_\_ Xin Hong

Date of oral defence: 20<sup>th</sup> May, 2022

## 浙江大学研究生学位论文独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其它人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：

签字日期： 年 月 日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有权保留并向国家有关部门或机构送交本论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索和传播，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期： 年 月 日

签字日期： 年 月 日

## 摘要

由于硅的独特性质以及硅元素的丰富储量，有机硅化合物已被广泛地应用于有机合成，材料化学，药物研发等领域。因此，发展高效、高选择的有机硅化合物合成方法具有重要意义。在其制备方法中，过渡金属催化的不饱和烃硅氢化反应是最为高效的方法之一，具有反应效率高、选择性好、原子经济性高等优点。其中，炔烃作为原料有着简单易得，廉价丰富等优点。而且，炔烃可发生两次加成反应，能产生多种可能的双加成区域选择性。因而，通过炔烃的串联硅氢化/氢官能团化反应，可多样性地制备有机硅化合物。而有机硅化合物的多样性合成可为其应用探索提供更多的可能性。但由于该反应存在两步加成过程，对催化体系的要求也成倍增加。如何调控其中复杂的区域选择性，仍是有机化学领域中的一个大挑战。随着人们对可持续发展的日益重视，发展地球丰产金属催化显得日益重要。据此，本论文聚焦于地球丰产金属钴催化的末端炔烃串联硅氢化/氢官能团化反应，通过接力催化及组合催化策略，区域选择性发散地合成有机硅化合物。

第一部分：以课题组发展的手性咪唑啉亚胺吡啶（IIP）作配体，我们实现了单个钴催化剂催化的高区域选择性烷基末端炔烃 1,1-双硅氢化反应；并且，通过双钴接力催化，实现了高对映选择性的不对称转化。反应具有广泛的底物适用范围及优秀的官能团容忍性。从简单的工业原料乙炔到复杂的药物衍生物皆适用于该反应。

第二部分：通过双钴接力催化以及钴催化剂与负氢试剂接力催化的组合，经过具有挑战性的  $\alpha$ -烯基硅氢化过程，我们实现了区域选择性多样的苯乙炔类化合物的双硅氢化反应。通过该反方法制备的二硅化合物可用于合成光学性能优异的有机硅聚合物，其折光率 ( $n_d$ ) 最高可达 1.83，阿贝数 ( $n_d$ ) 可达 44。具有如此高折光率以及高阿贝数的有机聚合物十分少见，体现了这些二硅化合物的潜在应用性。

第三部分：我们通过钴的组合催化策略，系统地控制了炔烃串联硅氢化/硼氢化反应中所有可能的加成区域选择性，发散性地合成了对应硅硼化合物所有可能的加成区域异构体。该方法可从同一炔烃底物出发，高效、高选择地合成不同的加成区域异构体，为多加成反应的区域选择性控制提供了可行的思路。

综上，我们通过钴的接力催化及组合催化策略，发展了末端炔烃区域选择性多样的串联双硅氢化及区域选择性全可控的串联硅氢化/硼氢化反应，为有机硅化合物的多样性合

成提供了有效的方法，为多加成串联反应的区域选择性调控提供了新的思路。

关键词：钴催化、炔烃、组合催化、双氢官能团化、硅氢化、硼氢化、区域选择性可控、有机硅化合物

## Abstract

Due to the unique properties and abundance of silicon, organosilanes have been widely used in organic synthesis, materials chemistry, and drug research. Therefore, the development of efficient and selective methods for the preparation of organosilanes is of high importance. Among the synthetic methods, transition-metal-catalyzed hydrosilylation of unsaturated hydrocarbons is one of the most efficient and straightforward approaches, which possesses several advantages such as high efficiency, good selectivity, and high atom economy. Among unsaturated hydrocarbons, alkynes are readily available, cheap, and abundant starting materials, which can process double addition reactions to produce multiple possible regioselectivities. Thus, through sequential hydrosilylation/hydrofunctionalization of alkynes, organosilanes could be divergently prepared. The divergent synthesis of organosilane compounds could provide more possibilities for their application explorations. However, these reactions contain two addition processes. The requirements to achieve these reactions are therefore multiplied. In particular, the control of the multiple regioselectivities is still one of the big challenges in organic chemistry. With the emphasis on sustainable development, the development of earth-abundant-transition metal catalysis is of increasing importance. Accordingly, this thesis focuses on cobalt-catalyzed sequential hydrosilylation/hydrofunctionalizaion of terminal alkynes, via relay catalysis and combination catalysis strategy, to regio-divergently prepare organosilanes.

Part one: we developed a highly selective 1,1-double hydrosilylation of terminal alkyl alkynes achieved by one single catalyst, using the imidazoline iminopyridine (IIP) as the ligand. Meanwhile, through dual-cobalt catalysis, the asymmetric version with high enantioselectivity was developed. This protocol possesses wide substrate scope and good functional group tolerance, which is suitable for the alkynes from a simple industrial raw material acetylene to a complex drug derivative.

Part two: through the combination of dual cobalt relay catalysis and cobalt catalysis with hydride catalysis, we realized regio-divergent double hydrosilylation of arylacetylenes, through a challenging process of the hydrosilylation of  $\alpha$ -vinylsilanes. These bis(silane)s can be used for the synthesis of silicon-based polymers with excellent optical functions, which possess high refractive

indices ( $n_d$ ) up to 1.83 and high abbe number ( $v_d$ ) up to 44. Polymer materials simultaneously possessing such high  $n_d$  and  $v_d$  are very rare, demonstrating the potential utility of these bis(silane)s.

Part three: through the cobalt combination catalysis strategy, we for the first time systematically control all the possible regioselectivity of sequential hydrosilylation/hydroboration of arylacetylenes, regio-divergently prepared all the possible addition regiosomers of the corresponding silylboronates. Through this protocol, different addition regiosomers of the silylboronates can be efficiently and selectively prepared, which provides a feasible way to control regioselectivities of the reactions involving multiple addition processes.

In summary, by using the strategy of cobalt relay catalysis and combination catalysis, we have developed regiodivergent sequential double hydrosilylation and regio-controllable hydrosilylation/hydroboration of terminal alkynes, which could provide alternatives for the divergent synthesis of organosilanes and effective approaches for addressing the challenge of regioselectivity control in the sequential reactions involving multiple addition steps.

Keywords : cobalt catalysis, alkynes, combination catalysis, double hydrofunctionalization, hydrosilylation, hydroboration, regio-controllable, organosilanes

# 目录

<b>摘要</b> .....	I
<b>Abstract</b> .....	III
<b>第一章 前言</b> .....	1
1.1 有机硅化合物介绍 .....	1
1.2 硅氢化反应的发展简介 .....	3
1.3 烯基硅氢官能团化反应的研究进展 .....	8
1.3.1 烯基硅的硅氢化反应 .....	9
1.4.2 烯基硅的硼氢化反应 .....	13
1.4 炔烃串联双氢官能团化反应的意义与挑战 .....	21
1.5 炔烃串联硅氢化/氢官能团化反应的研究进展 .....	21
1.5.1 炔烃串联双硅氢化反应 .....	22
1.5.2 炔烃串联硅氢化/硼氢化反应 .....	22
1.6 控制多加成区域选择性的策略 .....	25
1.7 本论文研究目标 .....	27
参考文献 .....	27
<b>第二章 钴催化烷基末端炔烃的双硅氢化反应研究</b> .....	43
2.1 研究背景简介 .....	43
2.2 反应条件优化 .....	44
2.3 底物适用范围研究 .....	46
2.4 不对称反应研究 .....	48
2.5 克级反应及产物衍生化 .....	49
2.6 机理研究 .....	50
2.7 本章小结 .....	52
参考文献 .....	52
<b>第三章 钴催化芳基末端炔烃区域发散性双硅氢化反应研究</b> .....	57
3.1 研究背景简介 .....	57
3.2 反应条件优化 .....	59
3.3 底物适用范围研究 .....	62
3.4 克级反应 .....	65

---

3.5 机理研究 .....	66
3.6 产物的应用 .....	68
3.7 本章小结 .....	70
参考文献 .....	71
<b>第四章 钴催化芳基末端炔烃区域选择性可控硅氢化/硼氢化反应研究 .....</b>	<b>75</b>
4.1 研究背景简介 .....	75
4.2 反应条件优化 .....	76
4.3 底物适用范围研究 .....	81
4.4 克级反应 .....	86
4.6 产物衍生化研究 .....	87
4.7 机理研究 .....	88
4.8 本章小结 .....	90
参考文献 .....	90
<b>第五章 全文总结与展望 .....</b>	<b>96</b>
<b>实验部分 .....</b>	<b>100</b>
参考文献 .....	243
<b>附图 .....</b>	<b>246</b>
<b>缩写清单 .....</b>	<b>255</b>
<b>附录 1 新化合物数据一览表 .....</b>	<b>257</b>
<b>附录 2 已知化合物数据一览表 .....</b>	<b>264</b>
<b>博士期间已发表及待发表论文 .....</b>	<b>265</b>
<b>致谢 .....</b>	<b>267</b>

# 第一章 前言

## 1.1 有机硅化合物介绍

硅是构成地壳的第二大元素，在地壳的储量约为 27%（质量分数），仅次于氧元素（45.5%），<sup>1</sup> 主要以二氧化硅、硅酸盐等无机物的形式存在于沙石尘土之中。丰富的硅储量为硅元素的科学探索及其应用奠定了物质基础。

在化学性质上，硅与碳有着一定的相似性，同时又有明显的区别（图 1-1）。硅是第 14 号元素，位于元素周期表的第三周期，IVA 族，上与非金属元素碳相邻，下与金属元素锗相邻，属于类金属元素。硅与碳皆有四个价电子，有着相似的电子排布，皆可形成四根共价键的形式并呈现四面体结构。不同的是，硅与碳相比，硅的原子半径（1.17 Å）比碳的原子半径（0.77 Å）大；同时，硅的电负性（1.90）比碳的电负性（2.55）小。因此，与硅相连的原子或取代基与碳的相比具有不同的立体效应和电子效应。与氢元素的电负性（2.20）相比，硅的电负性较小而碳的电负性较大。因此，硅-氢键的氢一般略带负电，而碳-氢键的氢一般略带正电。在化学键方面，硅-氢键的键能比碳-氢键的键能要小，更易于发生均裂产生自由基或是被活化；而硅-氧键、硅-氟键的键能与相应碳-氧键、碳-氟键的键能相比要更大，因此在成键上硅比碳更加亲氟、亲氧。<sup>1</sup> 此外，硅具有 3d 轨道可参与成键，接受其它原子的电子，因而具有一定的路易斯（Lewis）酸性，并具有五配位及六配位的配位模式。与此同时，由于硅原子存在 3d 空轨道，可用于接受其它原子的 p 电子，因而硅具有稳定  $\alpha$ -碳负离子的  $\alpha$ -效应；另外，硅与  $\alpha$ -碳之间的  $\sigma$ -键与  $\beta$ -碳正离子上的 p 空轨道存在  $\sigma$ - $\pi$  超共轭作用，因而具有可以稳定  $\beta$ -碳正离子的  $\beta$ -效应（图 1-2）。<sup>2</sup>

C	Si
6	14
C	Si
碳	硅
12.011	28.086
[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
0.77 Å	1.17 Å
2.55	1.90
无	有可用于成键的3d轨道
C—H: 435	Si—H: 393
C—O: ~360	键能 (kJ/mol)
C—F: 453	Si—O: 452
	Si—F: 565

图 1-1 硅与碳的比较

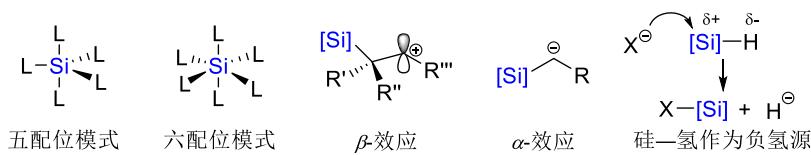


图 1-2 有机硅化合物的一些性质

有机硅化合物一般指的是一类含有碳-硅键的化合物。与其它的金属试剂相比，有机硅化合物通常性状更加稳定且水氧不敏感，大大方便了其储存以及实验操作。另外，有机硅化合物的一些特殊化学性质如亲氟、亲氧、 $\alpha$ -效应、 $\beta$ -效应等，使得有机硅化合物具有一些特殊的反应活性以及选择性，因而在有机化学领域有着广泛的应用（图 1-3）。<sup>3</sup> 其中，对于含有硅-氢键的有机硅化合物来说，其硅-氢键在日常状态下较为稳定；与此同时，在合适的反应条件下，硅-氢键又可发生多种化学转化，有着较大的修饰空间及更加丰富的后续衍生与转化。而且，含有硅-氢键的有机硅化合物可通过硅氢化反应用于聚合物的制备，合成有用的功能材料，有着更加丰富的潜在应用。<sup>4</sup> 由于硅元素的储量丰富并且具有一系列的独特性质，有机硅化合物已被广泛地应用于合成化学、<sup>3</sup> 材料化学、<sup>5</sup> 药物研发、<sup>6</sup> 生物科技<sup>7</sup> 等领域，为诸多领域的发展做出了重要的贡献。

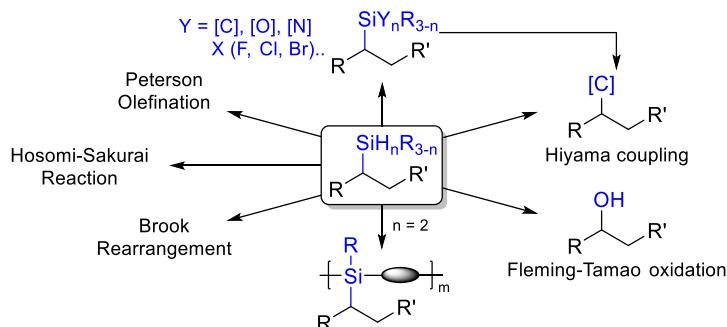


图 1-3 有机硅化合物的一些化学转化

有机硅化合物的制备需通过化学的方法来合成，天然的有机硅化合物至今尚未被发现。历史上，首例有机硅化合物的合成由法国化学家 C. Friedel 和美国化学家 J. M. Crafts 于 1863 年实现。<sup>8</sup> 他们将二乙基锌与四氯化硅混合，在封管中加热到 160 °C 进行取代反应，合成出了第一个含有碳硅键的化合物——四乙基硅烷（图 1-4）。该类取代反应之后逐渐发展为大规模制备有机硅化合物的重要方法之一。

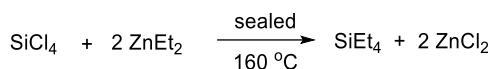


图 1-4 有机硅化合物的首次合成

如今，有机硅化合物的合成已取得较大的进步。其中，用于大规模生产有机硅化合物的合成方法主要有两条：其一是通过氯硅化合物( $\text{R}$ )<sub>4-n</sub> $\text{SiCl}_n$  的取代反应（图 1-5）。<sup>8a</sup> 反应所用的氯硅化合物可通过直接法（Direct Process）大规模制备（图 1-5a）。然后，通过氯硅化合物与格氏试剂的取代反应（图 1-5b），可以制备含碳取代基的有机硅化合物；若要引入位阻较大的碳取代基，往往需要使用相应的钠试剂或锂试剂（图 1-5c）。另外，氯硅化合物还可与醇或胺发生反应，生成相应的烷氧基或烷氨基取代的有机硅化合物，反应同

时会产生副产物盐酸（图 1-5d）。这些方法在工业界被广为使用，是制备有机硅化合物的重要方法。但该类方法也存在不足，主要体现在反应会产生当量的废料，反应的原子经济性较差。另一条大规模生产有机硅化合物的方法是过渡金属催化的不饱和烃硅氢化反应。该反应具有理论上 100% 的原子经济性（atom economy），<sup>9</sup> 且具有反应效率高、选择性可控等优点，已成为制备有机硅化合物的重要方法，在工业界以及学术界皆有广泛的应用。

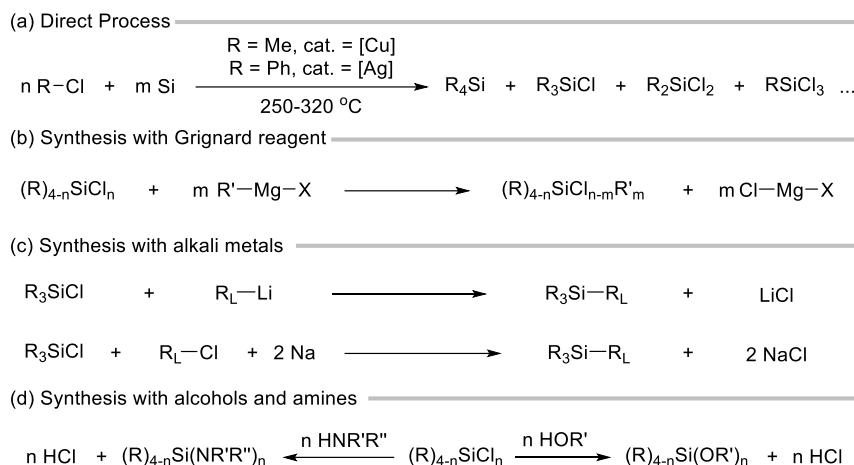


图 1-5 (a) 直接法制备氯硅烷及(b-d)以氯硅化合物为原料制备有机硅化合物

## 1.2 硅氢化反应的发展简介

硅氢化反应，即硅-氢键与不饱和键的加成反应。其中，碳碳不饱和键的硅氢化反应是制备有机硅化合物的重要方法。该反应所用的原料如烯烃、炔烃皆为大宗化学品，而硅烷试剂则可通过图 1-6 所示的方法来生产制备，并可结合图 1-5 所示的方法进行衍生。因反应所用的原料和试剂皆简单易得，而且反应的原子经济性较高，不饱和烃的硅氢化反应已被广泛地应用于工业生产及基础研究。<sup>10</sup> 其中，过渡金属催化的烯烃硅氢化反应已是全球规模最大的均相催化反应之一，可用以大规模地制备有机硅化合物。<sup>11</sup>

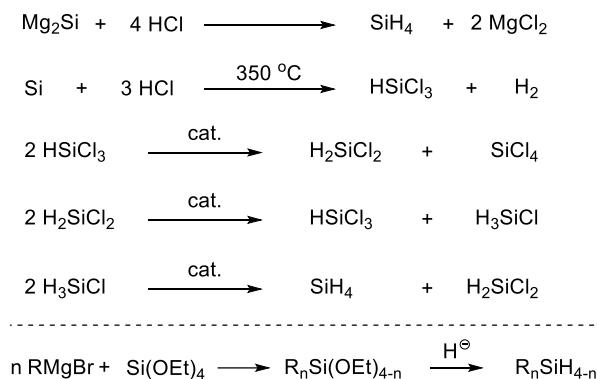


图 1-6 一些硅烷的合成方法

历史上，Sommer 等人于 1947 年报道了首例硅氢化反应，他们以二乙酰过氧化物作为

自由基引发剂，成功实现了 1-辛烯与三氯硅氢的硅氢化反应，以 99% 的产率合成了相应的直链产物（图 1-7）。<sup>12</sup> 虽然，通过自由基过程的硅氢化反应可取得优秀的产率，但反应往往需要添加过量的硅烷。否则，反应会发生烯烃聚合的副反应，进而影响反应的最终产率。另外，该自由基过程的反应有时会较为剧烈，有时则有发生爆炸的可能，<sup>13</sup> 使反应的不确定性和危险性增加。

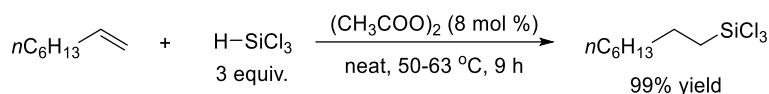


图 1-7 首例烯烃硅氢化反应

为了解决上述问题，1957 年，Speier 课题组首次将过渡金属催化应用到烯烃硅氢化反应，实现了高效的烯烃硅氢化反应。<sup>14</sup> 该反应拥有广泛的底物适用范围以及优秀的催化效率。其中，当以异丙醇溶解的氯铂酸 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/i\text{PrOH}$ ) 作为催化剂时，反应的摩尔催化量可降至 5 ppm 甚至 0.05 ppm，且仍能以 80% 以上的产率生成硅氢化产物，因而被广泛使用，被称为 Speier 催化剂。由于铂催化优异的催化效果以及较好的稳定性，之后，铂催化剂不断被应用并研究改进，成为硅氢化反应领域的主流催化剂（图 1-8）。<sup>15</sup> 其中具有代表性的例子，比如，1973 年 Karstedt 等人以二烯基硅醚作为配体，增加了催化剂在有机硅化合物中的溶解性，使催化剂可更好地应用于聚合硅氢化反应。<sup>16</sup> 2002 年，Markó 等人将氮杂环卡宾引入 Karstedt 催化剂，使其效率进一步提升并更不易失活。<sup>17</sup> 但是，铂族金属的储量稀少，价格昂贵，影响了它的可持续使用性。据估算，仅 2007 年，全球用于聚硅氧烷工业所消耗的铂大约有 5.6 吨，而绝大部分的铂催化剂是无法再收回使用的。<sup>18</sup>

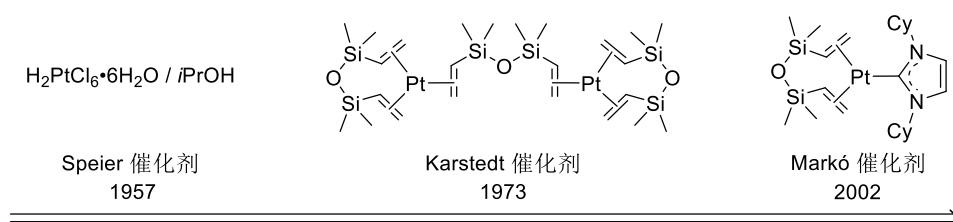


图 1-8 烯烃硅氢化反应中代表性的铂催化剂

随着人们对可持续发展的日益关注，以铁、钴等金属为代表的地球丰产过渡金属催化的烯烃硅氢化反应逐渐得到重视，并在最近十几年成为一大研究热点（图 1-9）。<sup>19</sup> 对于地球丰产过渡金属催化的研究关键在于开发高效、高选择的催化剂及其催化体系。经过化学家们的努力，已在该领域取得一定的进展，催化剂的效率及选择性被不断提高。<sup>19-20</sup> 其中，比较具有代表性的是 Chirik 课题组在 2004 年报道的与氮气分子配位的吡啶双亚胺 (PDI) 铁催化剂。<sup>20b</sup> 随后，Chirik 课题组在 2012 年的工作中，进一步将 PDI 亚胺部位的位阻减

小，合成了二聚的铁催化剂 **1-1**，该催化剂催化的烯烃反马氏硅氢化反应具有专一的区域选择性以及非常高的催化活性，其催化剂总转化数(TON)可达 25,000 次，转化频率(TOF)可达 100,000 次/小时，可与工业界常用的铂催化剂相媲美（图 1-10）。<sup>21</sup> 然而，该催化剂对空气和水汽高度敏感，限制了它的广泛使用。近二十年来，不断有新的催化剂以及催化体系被研究报道，以改善该领域存在的问题。<sup>19-20</sup> 此外，化学家还通过开发手性配体，实现了地球丰产金属催化的烯烃不对称硅氢化反应。<sup>20q,20u,20y,20z,22</sup> 另外，需要提到的是，稀土金属也已被应用到了烯烃的硅氢化反应。<sup>23</sup> 因其独特的大离子半径和强路易斯酸性，稀土金属可适用于多种内烯烃及多取代烯烃的硅氢化反应。而且，稀土金属通常不倾向于发生  $\beta$ -氢消除，反应的产率往往较高且副反应较少。

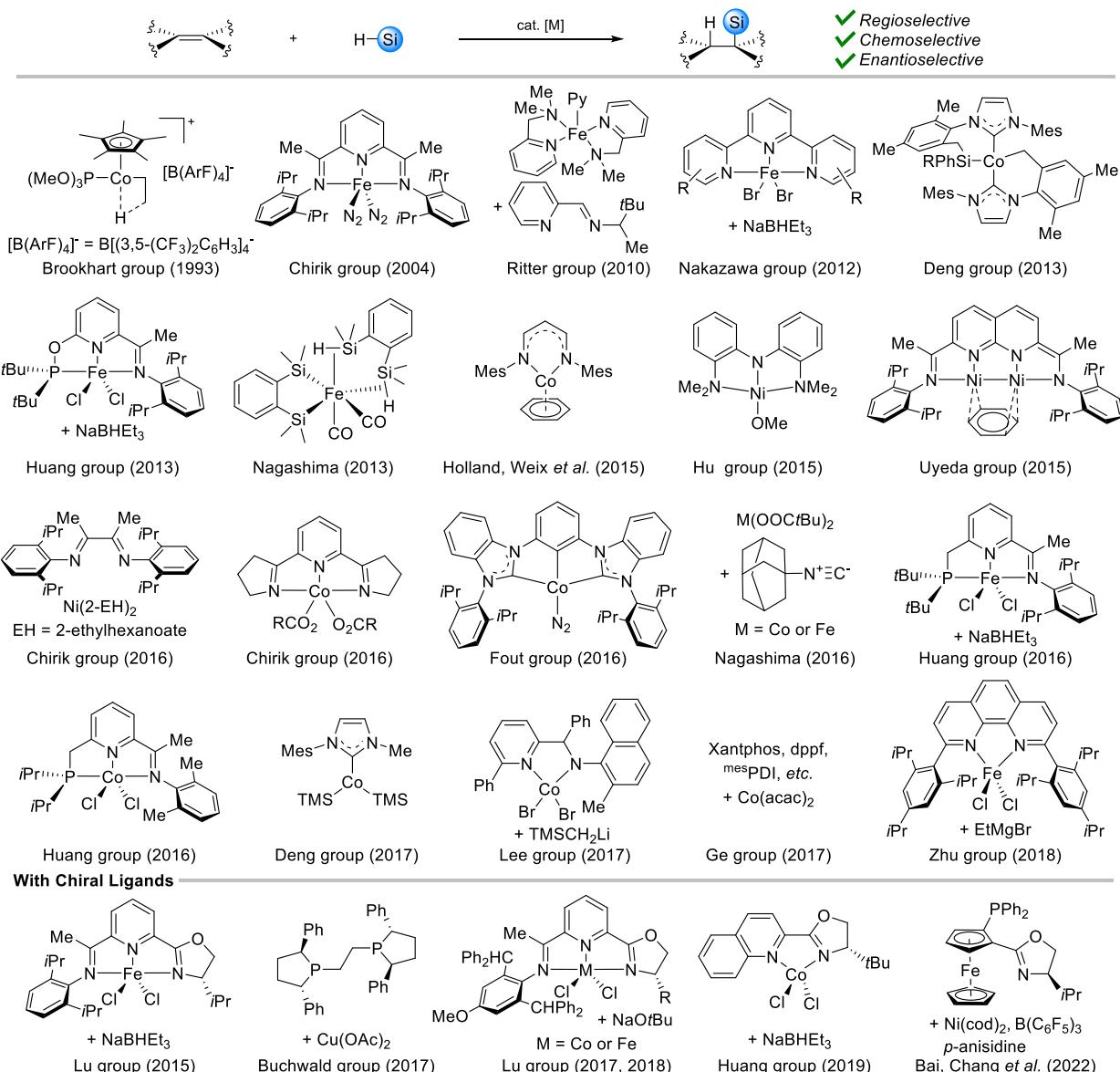


图 1-9 一些用于烯烃硅氢化反应的地球丰产 3d 金属(铁、钴、镍等)催化剂

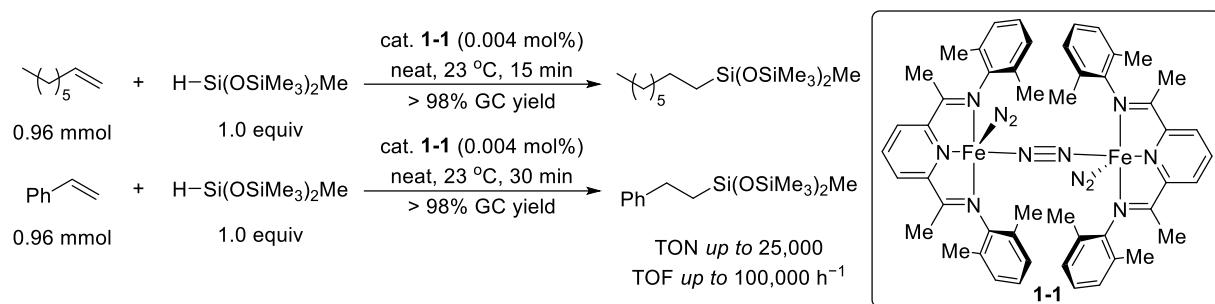


图 1-10 铁催化的反马氏硅氢化反应

除了烯烃硅氢化反应，炔烃也可发生硅氢化反应，生成有用的烯基硅化合物。<sup>24</sup>过渡金属催化的炔烃硅氢化反应也是制备烯基硅的重要方法，有着原子经济性高，区域选择可控制等优点。<sup>25</sup>1958 年，Benkeser 和 Hickner 报道了首例炔烃硅氢化反应（图 1-11）。<sup>26</sup>他们以催化量的铂/碳为催化剂，或者以催化量的过氧化苯甲酰为自由基引发剂，来催化或促使反应的发生。结果表明铂催化的炔烃硅氢化反应明显优于过氧化物促进的硅氢化反应。之后，过渡金属催化的炔烃硅氢化反应日益受到关注。<sup>19c,25,27</sup>现已有多种过渡金属催化体系被化学家们发展。不同区域选择性及立体选择性的炔烃硅氢化反应也被不断实现。随着人们对可持续发展的日益重视，地球丰产金属催化也被应用到了炔烃硅氢化反应。目前，已有多种地球丰产金属催化剂被化学家们设计和开发（图 1-12）。<sup>20b,20q,25,27-28</sup>

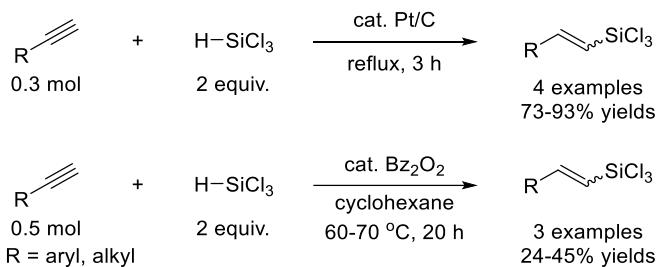


图 1-11 首例炔烃硅氢化反应

过渡金属催化的碳碳不饱和键硅氢化反应机理主要分为 Chalk-Harrod 机理和改进的 Chalk-Harrod 机理。<sup>11</sup>1965 年，A. J. Chalk 与 J. F. Harrod 最早提出了硅氢化反应的可能机理（图 1-13 a, c），<sup>29</sup>该机理涉及不饱和键迁移插入金属氢键的过程，可以解释反应过程中存在的异构化、氢化等副反应。而改进的 Chalk-Harrod 机理涉及不饱和键迁移插入金属-硅键的过程（图 1-13 b, d），可解释硅氢化反应中存在的脱氢硅化副反应。<sup>30</sup>在经典的硅氢化反应机理中，金属首先与硅烷发生氧化加成反应，生成 Si—M—H 物种，金属价态升高 2 价。之后，与不饱和键配位并发生迁移插入反应：碳碳不饱和键迁移插入金属-氢键（图 1-13a）或插入金属-硅键（图 1-13b），最后还原消除生成产物并再生低价态的金属物种。<sup>29a,30a</sup>此外，反应还可通过金属氢物种<sup>29b</sup>（图 1-13c）或者金属硅物种<sup>30b</sup>（图 1-13d）

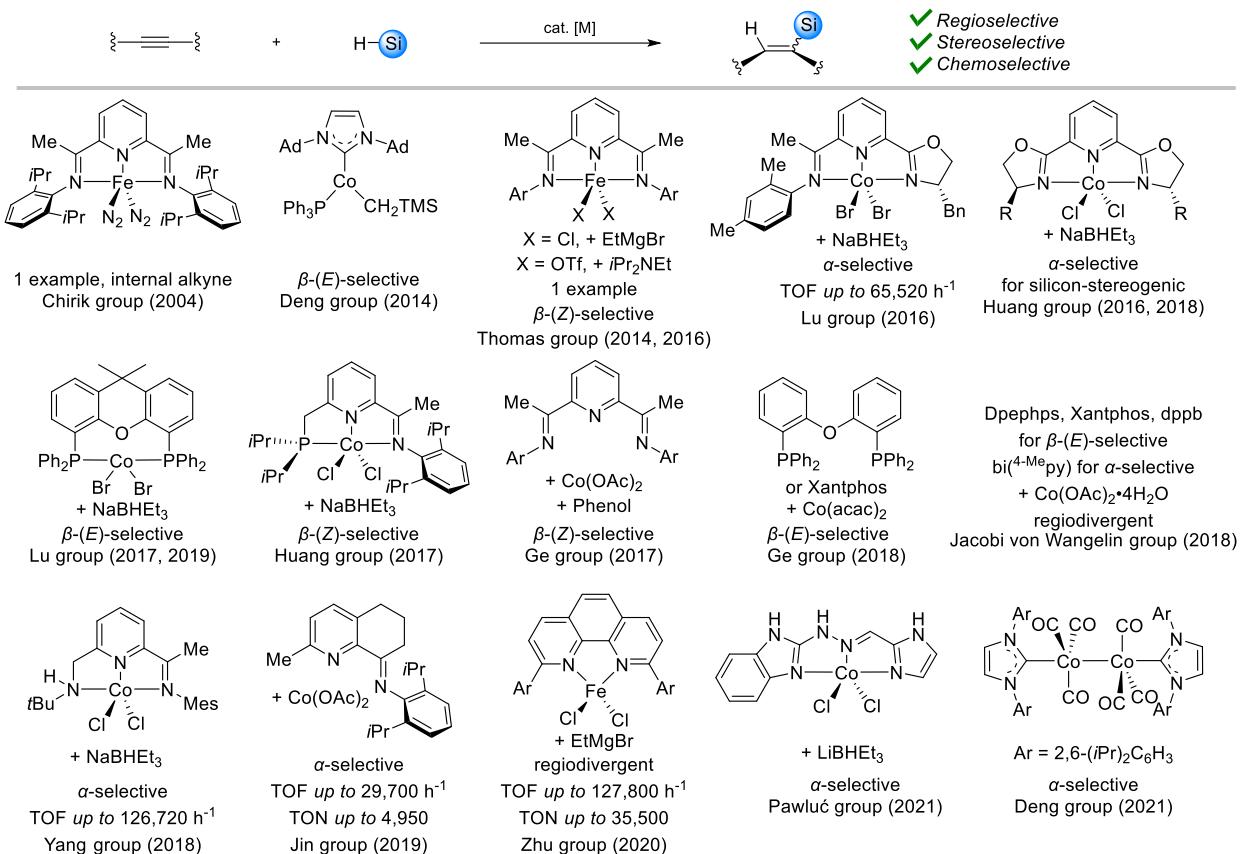


图 1-12 一些用于炔烃硅氢化反应的地球丰产 3d 金属（铁、钴）催化剂

催化。金属氢物种以及金属硅物种往往需要通过催化剂前体与硅烷生发反应而生成；或者通过催化剂前体被活化后再与硅烷反应的过程。反应机理首先是金属物种与不饱和烃的配位，之后碳碳不饱和键迁移插入金属-氢键（图 1-13c）或插入金属-硅键（图 1-13d），最后可通过  $\sigma$ -键复分解<sup>31</sup> 或氧化加成-还原消除过程(O.A.-R.E.)生成产物并再生金属物种。硅氢化反应中具体会涉及何种催化剂往往与金属以及所用的配体有关。

对于第三过渡系的后过渡金属来说，如铂和铱，由于它们 M—L 键的键能较大，因此容易和硅烷先发生氧化加成反应，往往会通过图 1-13a 和图 1-13b 所示的机理。对于第一过渡系的后过渡金属来说，如钴和铁，则倾向于发生单电子氧化还原过程，<sup>32</sup> 但反应也可历经双电子的氧化加成模式。这些过渡金属是否能发生双电子的氧化还原过程可能与所用配体有关。比如，当金属配合物中存在强供电子配体时，由于强供电子的配体可稳定高价态的金属因而可促进反应的氧化加成过程；或者，使用的配体具有氧化还原活性 (redox-non-innocent)，可避免金属发生价态变化，进而促使反应的发生等。<sup>32-33</sup> 此外，第一过渡系的后过渡金属还可与硅烷直接发生  $\sigma$ -键复分解反应，而无需经过还原消除过程。对于前过渡金属而言，由于其 d 电子比较少，往往不易历经失去电子的氧化加成过程。比如 d<sup>0</sup>, d<sup>1</sup>

型的过渡金属，缺乏可供氧化加成失去的 d 电子。<sup>31a</sup>因此，包括稀土金属在内的前过渡金属催化的硅氢化反应，<sup>23</sup>一般倾向于发生迁移插入/ $\sigma$ -键复分解的机理（图 1-13 c, d）。

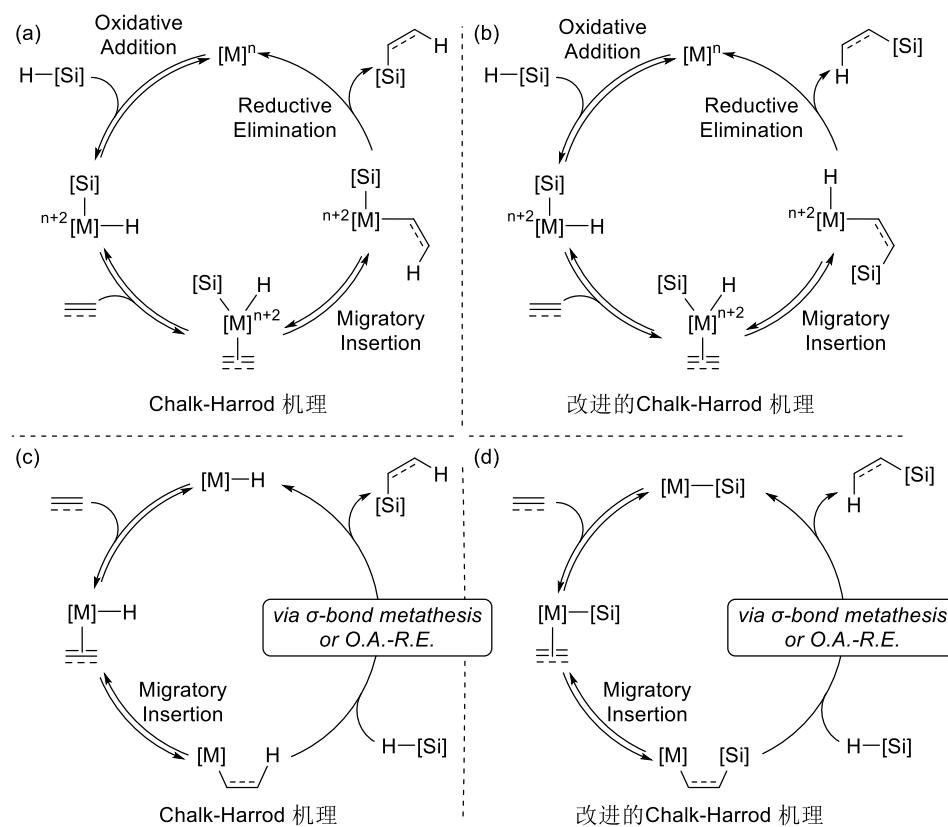


图 1-13 不饱和烃硅氢化反应的可能机理

### 1.3 烯基硅氢官能团化反应的研究进展

氢官能团化反应指的是通过加成反应向不饱和键中引入一个氢原子和一个官能团的反应，具有反应原子经济性高，试剂简单易得，反应种类多样等优点。烯基硅是一类含有碳碳双键直接与硅基团相连的有机化合物。烯基硅碳碳双键的氢官能团化反应是制备有机硅化合物的有效途径。通过该反应所制备的产物不仅含有硅基，还含有额外的引入一个官能团。本论文所讨论的氢官能团化反应为硅氢化反应和硼氢化反应（图 1-14）。由于硅原子的原子半径较大，烯基硅的氢官能团化反应需要克服一定的空间位阻；此外，还需控制好反应的选择性。考虑到加成反应产生的两种区域异构体往往难以分离，该反应的区域选择性控制尤为重要。另外，需要留意的是，硅基的存在使得  $\alpha$ -位的碳更显负电性而  $\beta$ -位的碳更显正电性。明白这一点有时可以帮助我们更好地理解反应的活性以及选择性。

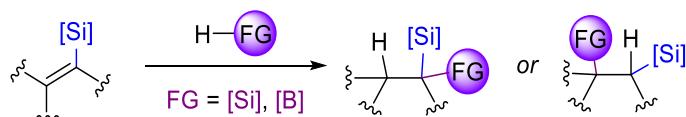


图 1-14 烯基硅的氢官能团化反应

### 1.3.1 烯基硅的硅氢化反应

烯基硅的硅氢化反应可向分子中再引入一个硅基团，是制备双硅化合物的有效途径。最早的烯基硅硅氢化反应可以追溯到 1954 年，White 和 Rochow 研究了乙烯基硅烷与甲硅烷在光化学激发的条件下发生的硅氢化反应（图 1-15）。<sup>34</sup> 该反应历经自由基过程，主要发生的是乙烯基硅烷与自身的硅氢化反应，生成了大量自聚产生的白色固体。同时，烯基硅与甲硅烷发生硅氢化生成的 1,2-二甲硅基乙烷仅有 2.9%；其中有 85% 的甲硅烷未反应而被回收。

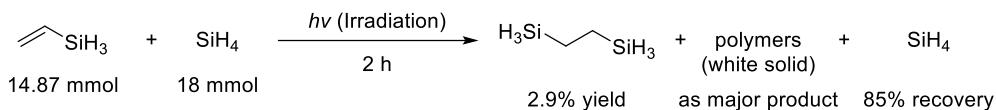


图 1-15 首例烯基硅的硅氢化反应

发展有用的烯基硅硅氢化反应需要克服以下困难（图 1-16）。首先，该反应涉及两种可能的区域选择性，反应需要具备良好的区域选择性。此外，反应过程中还可能会伴随氢化<sup>35</sup>以及脱氢硅化<sup>36</sup>等副反应。而且，如果烯基硅底物中含有硅氢键，则有可能如上述例子一样发生自聚副反应。<sup>34</sup>另外，反应还可能伴随硅取代基的再分布副反应，使硅原子上的取代基发生互换。<sup>37</sup>若这些副反应无法被有效抑制的话，那么反应将会生成非常复杂的混合物。因此，反应还需具备良好的化学选择性。

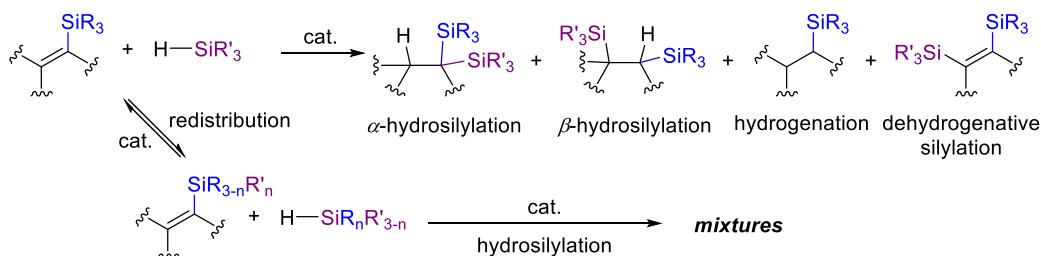


图 1-16 烯基硅硅氢化反应的挑战性

随着过渡金属催化的发展，过渡金属催化的烯基硅硅氢化反应也被逐渐研究报道。由于铂催化剂具有较高的催化活性以及选择性，铂族金属催化的烯基硅硅氢化反应已有较多的报道和应用。其中，应用较多的是铂催化的烯基硅与硅烷的聚合硅氢化反应，可用于制备有用的含硅聚合物。<sup>38</sup> 铂催化的烯基硅硅氢化反应主要以单取代烯基硅为底物，以 $\beta$ -选择性为主，生成线性的邻二硅化合物。<sup>39</sup> 其它贵金属如钯、铑<sup>39b</sup> 以及稀土金属催化<sup>40</sup> 的单取代烯基硅硅氢化反应，其区域选择性同样以 $\beta$ -选择性为主。

近年来，随着地球丰产金属催化的发展，铁、钴、镍等地球丰产金属催化的烯基硅硅氢化反应也被逐渐研究报道。2010 年，Ritter 课题组以吡啶亚胺为配体报道了铁催化的 1,3-

共轭二烯的 1,4-硅氢化反应，并研究了 2-硅基-1,3-共轭二烯的 1,4-硅氢化反应。<sup>20c</sup> 反应能以 89% 的产率，99:1 的区域选择性及大于 99:1 的立体选择性生成以 *E*-式为主的二硅化合物（图 1-17）。反应的机理可能是先通过零价的铁配合物与硅烷发生氧化加成，之后不饱和键 1,4-迁移插入到铁-硅键并通过  $\pi$ - $\sigma$  重排得到烷基铁物种，最后烷基铁物种还原消除生成产物并再生零价铁物种。

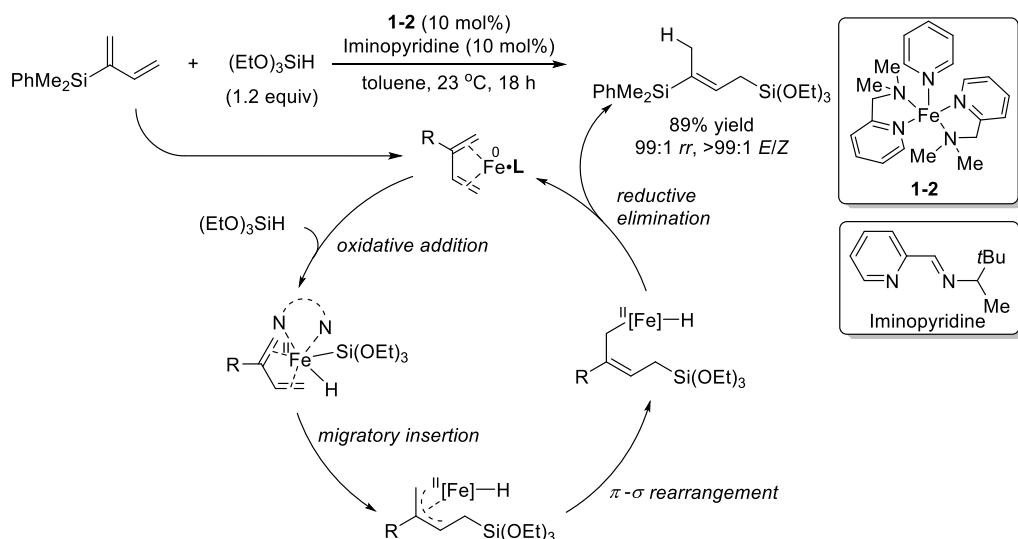


图 1-17 铁催化的 2-硅基-1,3-共轭二烯 1,4-硅氢化反应

2012 年，Chirik 课题组发表的铁催化烯烃硅氢化反应的研究中，他们发展了一种高效的铁催化剂（图 1-10）。<sup>21</sup> 同时，他们还将该催化剂应用于乙烯基封端的聚硅氧烷 **SL6100** 与三甲基硅基封端的聚硅氧烷硅烷 **SL6020** 的聚合硅氢化反应（图 1-18）。反应可在无溶剂室温条件下，以 500 ppm 铁含量的催化量进行聚合硅氢化反应。在 2 小时后，反应即可生成交联的硅氧烷聚合物。该反应制备的聚合物，其性状与用铂催化剂制备的聚合物的性状相当，显示了该催化剂的高效性与实用性。

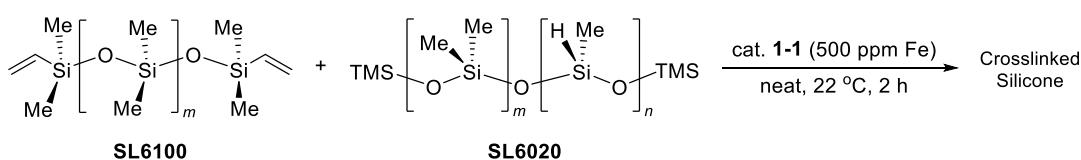


图 1-18 Chirik 的铁催化剂在聚合硅氢化反应中的应用

钴催化剂在烯基硅硅氢化反应中也能表现出的强大催化能力。2016 年，Nagashima 课题组以稳定且水氧不敏感的特戊酸钴(II)或铁(II)为金属盐，以 1-金刚烷基异氰 (CNAd) 为配体，实现了高效、高选择且无溶剂的烯烃与硅氧烷试剂的反马氏硅氢化反应。<sup>20m</sup> 其中，当催化金属为钴时，反应还可以应用于乙烯基硅醚与硅氧烷试剂的硅氢化反应，反应能以 79~97% 的产率、单一的区域选择性制备相应的邻二硅化合物（图 1-19）。随后，该小组还进一步将该钴催化体系用于聚硅氧烷烯基硅与聚硅氧烷硅烷的聚合硅氢化来制备有机硅

树脂，反应可实现 70~80% 的交联度，显示潜在的工业应用价值。

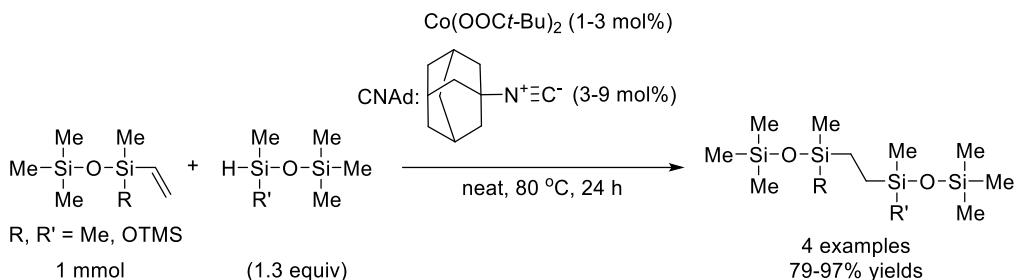


图 1-19 Nagashima 课题组报道的钴催化烯基硅氢化反应

同年，Chirik 课题组发现钴配合物 **1-3** 可以用于二(烯基二甲基硅)醚的硅氢化反应，反应的区域选择性以  $\beta$ -选择性为主，但反应存在一定的  $\alpha$ -选择性，得到区域异构体的混合物（图 1-20）。<sup>20o</sup> 该钴催化剂也可用于聚合硅氢化反应制备有用的硅聚合物。反应仅需 1 ppm 钴含量的催化剂量，5 分钟的反应时间即可完成聚合物的合成。

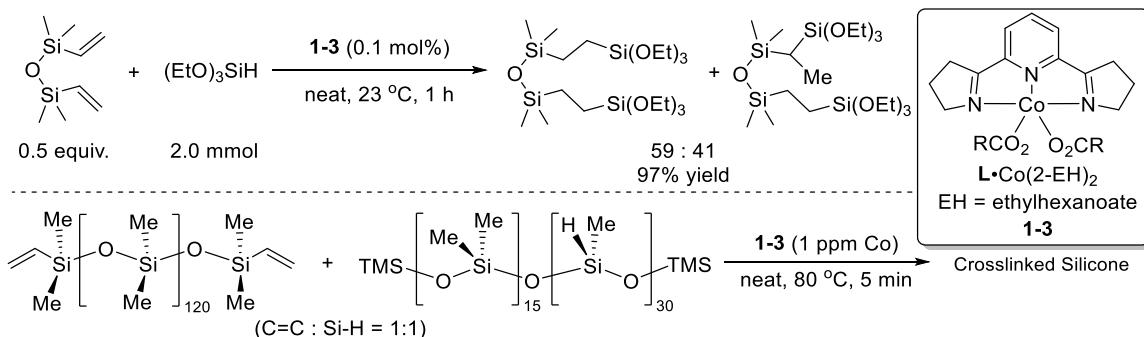


图 1-20 Chirik 课题组报道的钴催化烯基硅氢化反应

2017 年，陶氏化学公司的 Lee 博士以吡啶胺类配位的钴配合物 (**1-4**) 作为前催化剂，以  $\text{TMSCH}_2\text{Li}$  为活化试剂，系统地发展了一种高效、高选择的钴催化烷氧基烯基硅与烷氧基烷基硅烷之间的反马氏硅氢化反应，制备 1,2-二硅化合物（图 1-21）。<sup>20r</sup> 该催化体系能够很好地控制化学选择性，有效避免反应过程中硅上取代基再分布的副反应。而且，反应的底物适用范围广，适用于各种烷基以及烷氧基取代的乙烯基硅及硅烷。另外，反应具有非常高的反应活性：在 50 ppm 的钴催化量下，乙烯基封端的聚硅氧烷与含硅氢键的聚硅氧烷硅烷可快速发生交联聚合，仅用时 3~5 分钟即可完成凝胶化。当催化量增至 200 ppm 时，凝胶化过程仅需 4~20 秒的反应时间。

对于镍催化的反应来说，以膦或者二烯基硅氧烷作为配体的镍催化往往得到脱氢硅化为主的结果，并伴随少量的硅氢化以及硅烷再分布副反应。<sup>41</sup> 同时，通过镍催化也可成功实现烯基硅的硅氢化反应。2016 年，Shimada 课题组以  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  为金属盐，以  $\text{NaBHET}_3$  为活化试剂，实现了一例镍催化的单取代烯基硅与二苯硅烷的硅氢化反应（图 1-22）。<sup>37b</sup> 反

应可分离到少量的三苯基硅烷，可能来自二苯硅烷上硅取代基的再分布副反应。

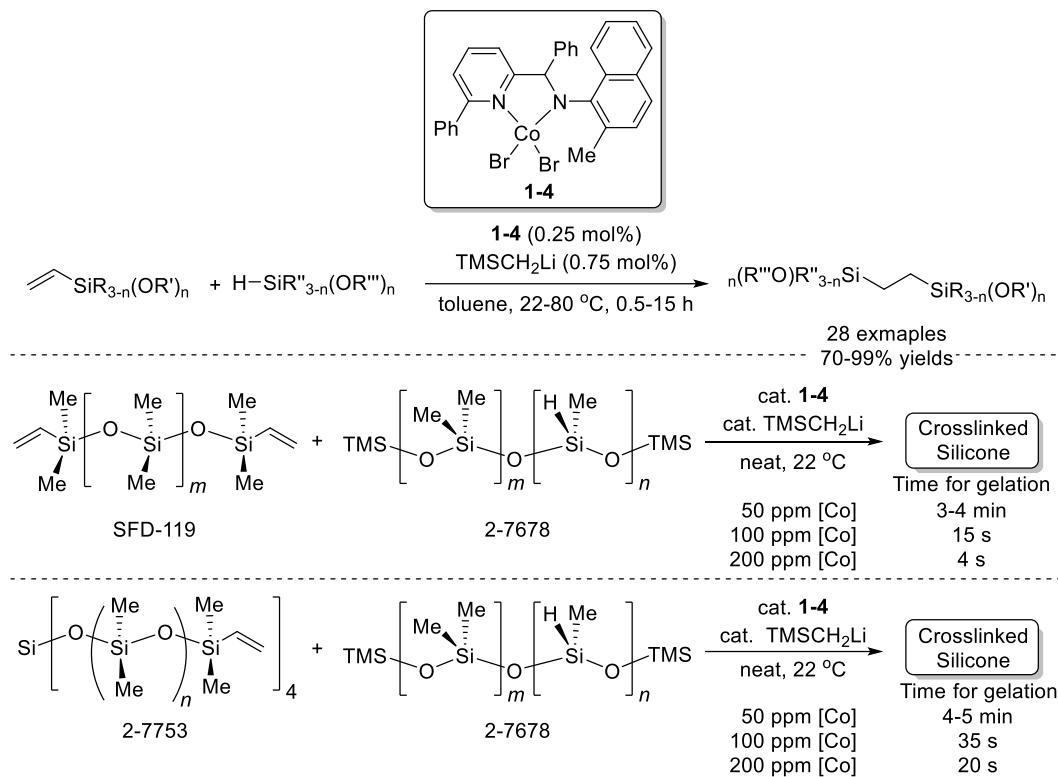


图 1-21 Lee 报道的钴催化烯基硅  $\beta$ -硅氢化反应

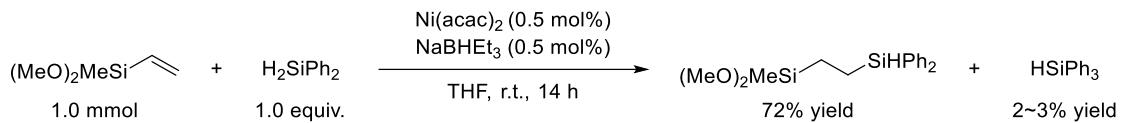


图 1-22 镍催化的烯基硅  $\beta$ -硅氢化反应

此外，通过非金属催化也可实现烯基硅的硅氢化反应。2017 年，Zaranek 和 Pawluć 等人发展了  $\text{NaBHET}_3$  催化的烯烃硅氢化反应，并将其用于乙烯基硅的硅氢化反应，制备了偕二硅的化合物（图 1-23）。<sup>42</sup> 其中，乙烯基硅的硅基不含硅氢键，而通过硅氢化引入的硅基可含有硅氢键。反应需要 2.0 单量的烯基硅底物并需加热至 100 °C 反应 18~24 小时。密度泛函理论（DFT）研究发现，反应机理可能涉及通过  $\text{NaBHET}_3$  催化的负氢转移机理。<sup>43</sup>

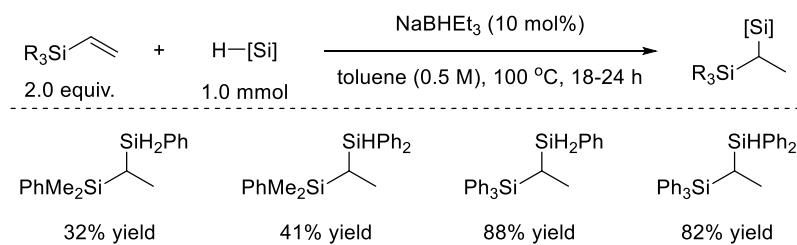


图 1-23  $\text{NaBHET}_3$  催化的单取代烯基硅  $\alpha$ -硅氢化反应

以上例子的底物主要为单取代的烯基硅。对于已报道的二取代烯基硅的硅氢化反应，主要以  $\beta$ -烯基硅为底物。2002 年，Hayashi 课题组发展了炔烃串联 1,2-双硅氢化反应，其

中涉及到钯催化的不对称  $\beta$ -烯基硅的硅氢化反应(详见 1.5.1, 图 1-40)。<sup>44</sup>随后, 2008 年, Inagaki 以及 Shimada 等人利用 Hayashi 课题组发展方法, 通过  $\beta$ -烯基硅的不对称  $\alpha$ -硅氢化反应并串联与甲醇的反应, 生成了邻二(三甲氧基硅基)乙苯化合物(图 1-24a)。<sup>45</sup>在 2022 年, 李锐课题组以周其林课题组发展的螺环磷酰胺 1-L1 为配体,<sup>46</sup>通过钯催化的  $\beta$ -烯基硅的不对称  $\alpha$ -硅氢化反应, 并在一锅中串联氧化反应或者是与甲基格氏试剂的反应, 以中等至优秀的对映选择性及产率制备了手性硅醇及手性邻二硅化合物(图 1-24b)。<sup>47</sup>

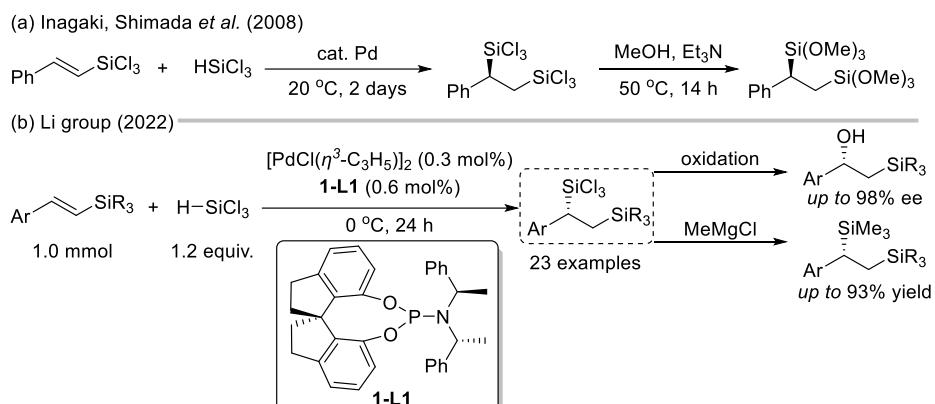


图 1-24 钯催化的  $\beta$ -烯基硅不对称硅氢化反应

#### 1.4.2 烯基硅的硼氢化反应

有机硼化合物的硼基团可转化为多种官能团, 拥有丰富多样的化学转化, 是一类重要的有机合成砌块(图 1-25)。<sup>48</sup>其中, 以有机硼化合物为原料的 Sukuzi-Miyaura 偶联反应, 是一类重要的构建碳碳的方法, 被广泛地应用于学术研究及工业生产。<sup>49</sup>该反应的发现者 Sukuzi 也因此与 Negishi 及 Heck 二人共享了 2010 年的诺贝尔化学奖。烯烃硼氢化反应是制备有机硼化合物的重要方法, 可从简单易得的烯烃出发, 原子经济地一步合成有机硼化合物。<sup>50</sup>自 1956 年 Herbert C. Brown 等人首次报道该反应后,<sup>51</sup>烯烃硼氢化反应不断发展, 在学术界和工业界皆获得了广泛的应用。因 H. C. Brown 在硼化学领域的卓越贡献, 他与 Wittig 共享了 1979 年的诺贝尔化学奖。

一般来说, 烷基硼烷较为缺电子, 具有较强的反应活性, 通常无需催化剂的作用就可以在室温条件下与烯烃或炔烃直接发成硼氢化反应。由于硼的电负性比氢小, 硼烷的氢为负氢, 反应区域选择性通常以反马氏选择为主。为实现不受底物控制的高选择性烯烃硼氢化反应, 化学家们采用过渡金属催化的策略来调控硼氢化反应的化学选择性,<sup>52</sup>区域选择性<sup>53</sup>以及对映选择性。<sup>50b,53-54</sup>1985 年, Männig 和 Nöth 以 Wilkinson 催化剂  $[(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}]$  为催化剂, 以儿茶酚硼烷(HBcat)为硼源,<sup>55</sup>首次实现了过渡金属催化的烯烃硼氢化反应。<sup>52</sup>在铑催化剂的作用下, 反应在室温条件下优先发生硼烷与碳碳双键的硼氢化反应。而在无

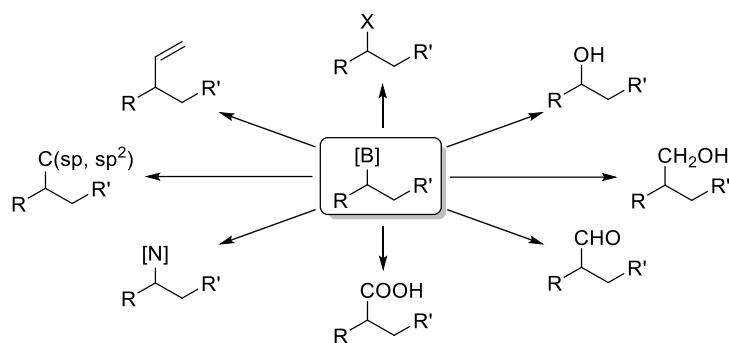


图 1-25 有机硼化合物的一些转化

催化剂条件下，儿茶酚硼烷则会优先与羰基发生反应硼氢化反应——反应的化学选择性被催化剂改变。同时，在无催化剂的条件下，烯烃与儿茶酚硼烷发生硼氢化反应往往需要加热至 100 °C;<sup>55</sup>而在铑催化剂的作用下，反应可以在室温发生反应，反应的活性也可被催化剂不同。该研究表明过渡金属催化剂的参与可以有效地控制硼氢化反应的活性以及选择性，为硼氢化反应的进一步发展注入了新的活力。随后过渡金属催化的硼氢化反应被广泛地发展和应用。<sup>50a</sup>

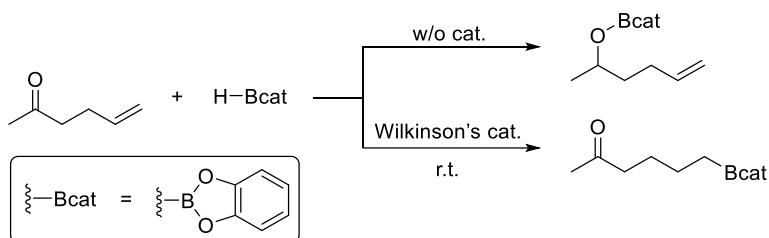


图 1-26 首例过渡金属催化的烯烃硼氢化反应

烯基硅的硼氢化反应可制备有用的合成砌块——硅硼化合物。<sup>56</sup> 1958 年，Seydel 首次报道了烷基硼烷与烯基硅的硼氢化反应（图 1-27）。<sup>57</sup> 三甲基烯基硅与硼烷反应生成相应的三硅烷基硼化合物，之后，硼基可被氧化为羟基。反应有着良好的产率，但区域选择性不佳，反马氏加成与马氏加成的比例仅为 2:1。选用位阻较大的硼烷作为硼源时，反应得到的直链产物比例会有所增加。<sup>58</sup> 对于非催化的硼氢化反应来说，底物和硼烷试剂的电子效应及立体效应对反应的活性以及选择性往往有着较大的影响，且比较难以实现不同的选择性。此外，用传统的硼烷作为硼氢化试剂时，由于烷基硼产物较为活泼，对硅胶较为敏感，反应产物往往无法通过柱层析分离提纯。当频哪醇硼烷 (HBpin) 作为硼氢化反应试剂时，其产物比较稳定，可通过柱层析等方法分离；<sup>53</sup> 在近二十年的烯烃硼氢化反应中，频哪醇硼烷的使用成为了主流。但由于频哪醇硼烷上的硼原子被两个烷氧基所取代，硼的亲电性被大大削弱，往往需要催化剂的参与才能让频哪醇硼烷与烯烃在室温发生硼氢化反应。

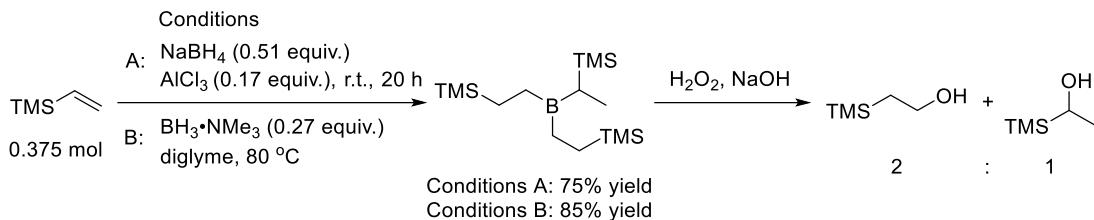


图 1-27 首例烯基硅的硼氢化反应

随着过渡金属催化技术的发展，过渡金属催化的烯基硅硼氢化也逐渐被研究报道。

2009年，Ritter课题组发展了铁催化的高选择性1,3-共轭二烯的1,4-硼氢化反应。<sup>59</sup>反应也可适用于烯基硅的硼氢化反应，通过对吡啶亚胺配体的修饰，可控制反应的区域选择性。反应能以优秀的区域选择性（最高 $>99:1\text{ rr}$ ）以及优秀的立体选择性（ $>99/1\text{ E/Z}$ ）合成相应的1,4-硼氢化产物（图1-28）。值得一提的是，该研究是关于铁催化的烯烃硼氢化反应最早的报道之一。<sup>60</sup>反应可能的机理如下：首先，二价铁配合物在镁粉的还原下生产零价铁配合物，然后零价铁与频哪醇硼烷发生氧化加成并紧接着发生与烯烃的1,4-插入反应。当配体为**1-L2**时，烯烃迁移插入到铁-硼键中，生成相应的烯丙基铁物种；当配体为**1-L3**时，烯烃则迁移插入到铁-氢键中。之后，烯丙基铁物种历经 $\pi-\sigma$ 键互变和还原消除反应，生成相应的硼氢化产物并再生零价铁物种，完成催化循环。

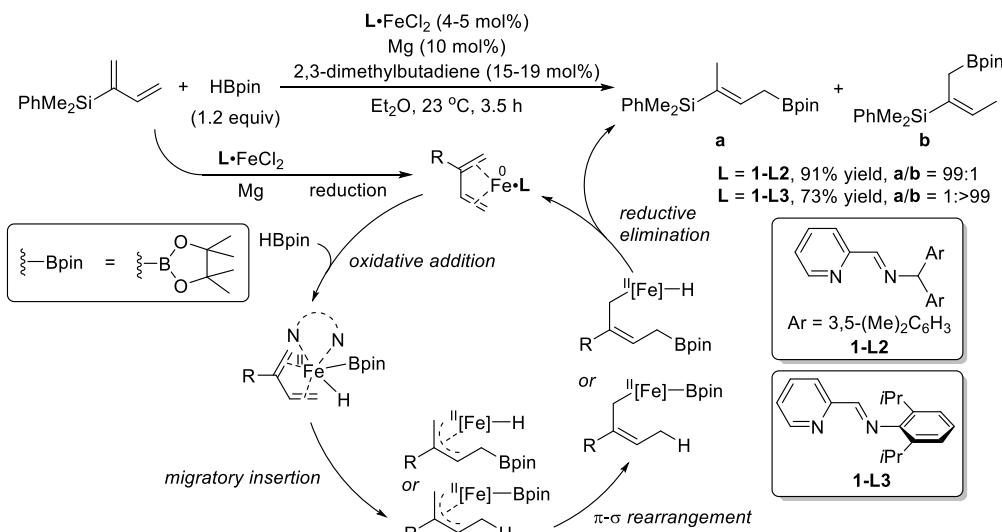


图 1-28 铁催化的 1,3-共轭二烯的 1,4-硼氢化反应

近年来，铜催化的硼氢化反应被不断地发展，铜催化的烯基硅硼氢化反应也被化学家们研究报道。铜催化的烯烃硼氢化机理主要涉及两种可能的催化活性中间体，一个是铜氢物种 ( $[Cu]—H$ ) (图 1-29 右)，另一个是铜硼物种 ( $[Cu]—B$ ) (图 1-29 左)。一般来说，烷氧基铜与硼氢试剂反应生成的是铜氢物种，与联硼酯反应生成的是铜硼物种。这两种活性物种皆能催化硼氢化反应，且通过不同的催化物种来控制反应不同的区域选择性。<sup>61</sup>

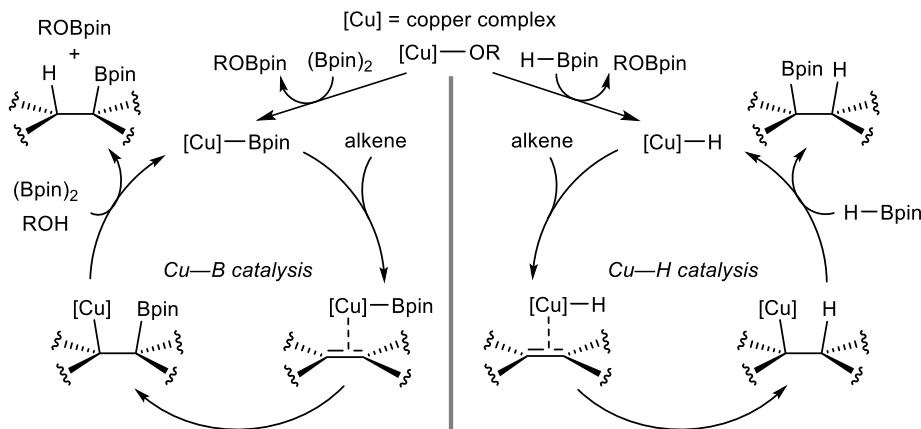
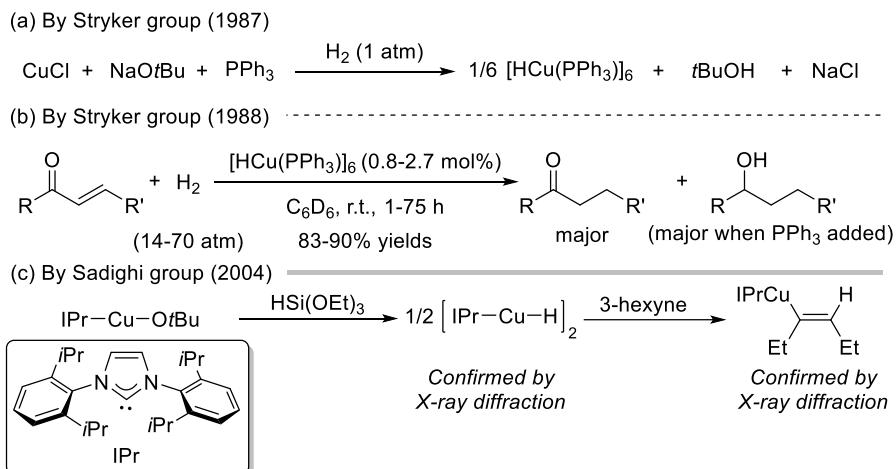


图 1-29 铜催化的烯烃硼氢化反应催化循环

铜氢物种 ( $[\text{Cu}]-\text{H}$ ) 的发现可以追溯到 17 世纪。<sup>62</sup> 到了 1971 年, Churchill 课题组合成出了  $[\text{HCu}(\text{PPh}_3)]_6$  配合物并用单晶衍射确定了该六聚体结构。<sup>63</sup> 然而, 在随后十年的时间里, 铜氢物种并未被用于有机化学合成。直到 1988 年, Stryker 课题组发展了一种操作更加便捷的  $[\text{HCu}(\text{PPh}_3)]_6$  制备方法 (图 1-30a), 并将制备的  $[\text{HCu}(\text{PPh}_3)]_6$  用于催化  $\alpha,\beta$ -不饱和羧基化合物的还原反应 (图 1-30b)。<sup>64</sup> 此后, 铜氢物种催化受到有机化学家们的关注。<sup>62,65</sup> 在 2004, 碳碳不饱和键迁移插入铜-氢键的过程被 Sadighi 课题组通过单晶衍射技术所证实, 铜氢物种催化的机理被化学家们接受 (图 1-29 右)。

图 1-30  $[\text{Cu}]-\text{H}$  的制备及应用

2009 年, Yun 课题组率先实现了通过铜氢物种催化的苯乙烯类化合物不对称硼氢化反应。<sup>66</sup> 随后, 2017 年, Yun 课题组以轴手性双膦(*R*)-DTBM-Segphos 为配体, 通过铜氢物种催化, 实现了 1,1-二取代烯烃的高选择性不对称硼氢化反应, 最高 *ee* 值可大于 99%。<sup>67</sup> 而且, 反应还能以 1 mol% 的催化量实现克级放大, 产率和对映选择性皆可保持。对烯烃迁移插入  $[\text{Cu}]-\text{H}$  键过程的密度泛函理论 (DFT) 计算研究发现, 底物与铜氢物种相互作用时, 烯烃的两个前手性面可以很好地被手性催化剂所区分。主要是由于, 相较于优势构象,

铜催化剂上手性膦配体的芳基与底物的 R 基团在不利的构象里存在明显的位阻斥力。该反应也能很好地适用于  $\alpha$ -烯基硅的反马氏硼氢化反应。由于 R 基团为硅基，其体积较大，反应的对映选择性较为优秀，ee 值皆可达到 97%以上（图 1-31）。

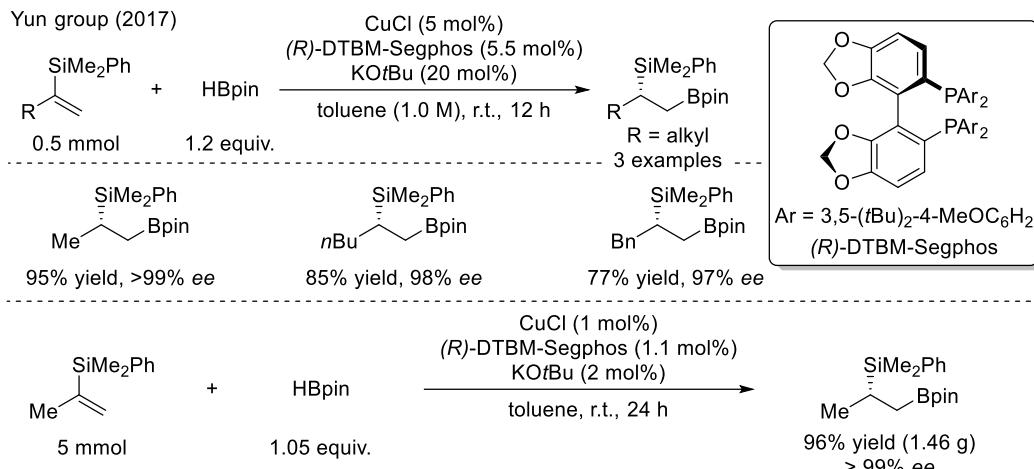
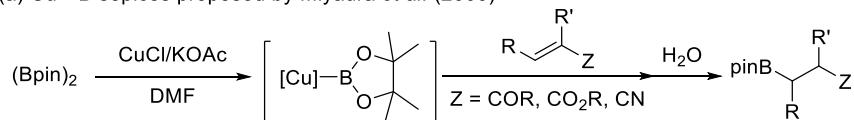


图 1-31 [Cu]—H 催化的烯基硅硼氢化反应

在铜催化的硼氢化反应领域，另一种重要的催化物种是铜硼物种([Cu]—B)。2000 年，Hosomi 课题组<sup>68</sup>以及 Miyaura 课题组<sup>69</sup>分别独立报道了  $\alpha,\beta$ -不饱和酮的硼氢化反应。在 Miyaura 的工作中，他们提出了可能的活性物种是铜硼物种（图 1-32a）。证实铜硼物种的最直接证据来自 Sadighi 课题组在 2005 年的一项研究。<sup>70</sup>他们以与氮杂环卡宾（NHC）配位的叔丁氧基铜 (IPrCuOtBu) 为前催化剂，以频哪醇联硼酯[(Bpin)<sub>2</sub>]作硼源，成功制备了相应的铜硼配合物并培养出了单晶，并利用单晶衍射技术确定了铜硼物种的结构。<sup>70a</sup>在 2006 年，他们还进一步培养出了该铜硼物种与苯乙烯反应生成的烷基铜物种的单晶，为铜硼物种催化的烯烃硼氢化机理提供了的直接证据（图 1-32b）。<sup>70b</sup>随后，铜硼物种的催化研究也得到了广泛的关注和发展。<sup>71</sup>

(a) Cu—B species proposed by Miyaura et al. (2000)



(b) Cu—B species confirmed by Sadighi et al. (2005, 2006)

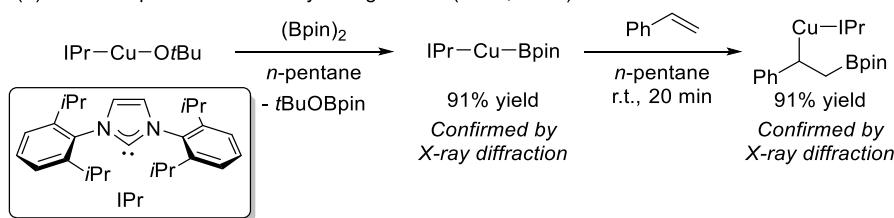


图 1-32 [Cu]—B 物种催化的硼氢化反应

铜硼物种催化的硼氢化反应，严格上说应该属于质子硼化 (protoboration)。反应一般

需要加入醇作为质子源，与亲电的烷基铜物种反应从而生成产物和烷氧基铜。之后，烷氧基铜物种与联硼酯反应再生铜硼物种，并生成烷氧基硼作为副产物。因此，该反应的原子经济性不如金属氢物种催化的硼氢化反应，但依然是一类重要的方法。首例铜硼物种催化的烯基硅硼氢化反应于 2007 年被 Fernández 和 Pérez 等人报道。<sup>72</sup> 他们以氮杂环卡宾(NHC)为配体，实现了 73~95% 的转化率，其区域选择性为 2.3:1 至 7.3:1，以反马氏选择为主。2009 年，Hoveyda 考题组以氮杂环卡宾(NHC)为配体，实现了高选择的 1,2-二取代烯烃的  $\beta$ -选择性硼氢化反应，并以手性苯磺酸咪唑盐为配体，实现了  $\beta$ -选择性不对称硼氢化，反应最佳 ee 值达 96%。<sup>73</sup> 在 2013 年，Hoveyda 考题组以手性苯磺酸咪唑盐(**1-L4**)为配体，进一步研究了(E)- $\beta$ -取代烯烃基硅的不对称硼氢化反应(图 1-33a)。<sup>74</sup> 研究发现，当烯基硅的 R 基团为烷基时，反应能以大于 98:2 的区域选择性生成以邻硅硼为主的产物，其对映选择性中等至优秀(68~93% ee)；当烯基硅的 R 基团为芳基时，区域选择性发生翻转，能以 84:16~98:2 的区域选择性生成手性偕硅硼产物(86~96% ee)。该结果表明烯基硅在迁移插入铜-硼键时，当 R 为烷基时，迁移插入反应倾向于生成铜与硅基  $\alpha$ -位相连的烷基铜物种；当 R 为芳基时，迁移插入反应倾向于生成铜与苯位相连的烷基铜物种。可见芳基对该铜催化剂的导向作用要大于硅基的导向作用。同年，Ito 考题组以手性(*R,R*)-BenzP 为配体，独立报道了酮硼物种催化的(Z)- $\beta$ -取代烯烃基硅的不对称硼氢化反应。<sup>75</sup> 反应能以 88~97% 的 ee 值，几乎单一的区域选择性制备手性邻硅硼化合物(图 1-33b)。

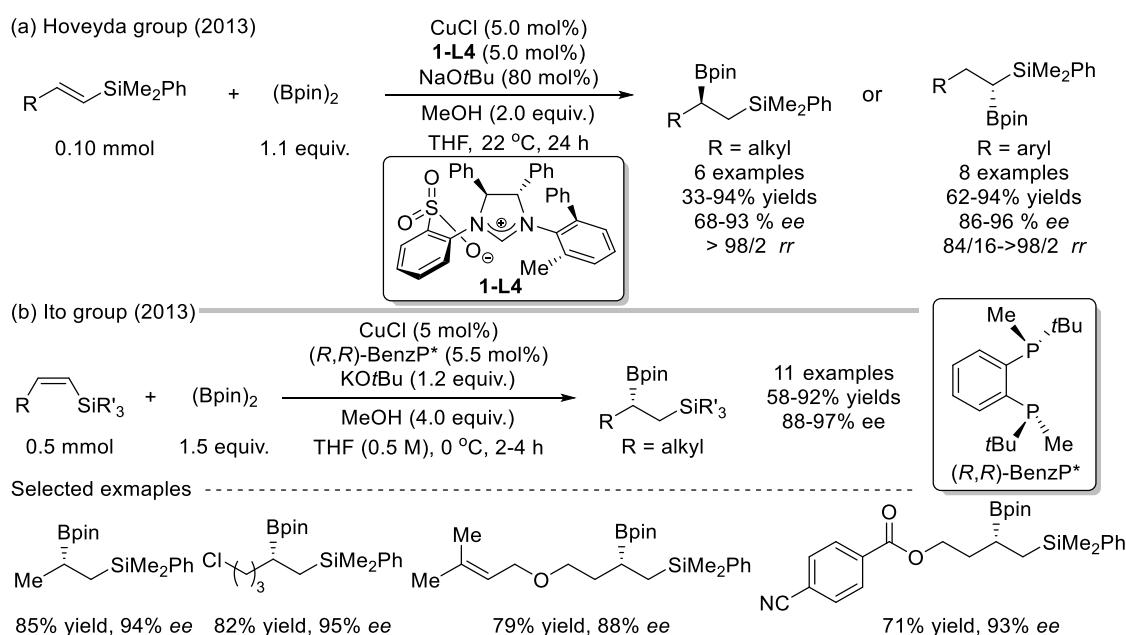


图 1-33 铜催化的 1,1-二取代烯基硅硼氢化反应

以上方法所合成的硅硼化合物都不含硅氢键。通过钴催化的烯基硅硼氢化反应，可实

现今含有硅氢键的硅硼化合物的合成。金属钴作为一种地球丰产金属催化在近十年受到广泛关注,<sup>60b,76</sup> 并被应用到了烯烃的硼氢化反应。最早钴催化的烯烃硼氢化反应由 Zaldiewicz 课题组于 1997 年报道, 然而反应的效率并不高, 反应 24 小时仅有 20~30% 的转化率。<sup>77</sup> 直到 2013 年, Chirik 课题组以吡啶双亚胺 (PDI) 钴甲基配合物为催化剂, 成功实现了高效、高选择性的末端烯烃反马氏硼氢化反应, 并利用该体系并成功实现烯烃的异构化硼氢化反应。<sup>78</sup> 该研究表明, 合适的钴催化剂也可在硼氢化反应中表现出强大的催化能力。

2016 年, 陆展课题组以手性噁唑啉亚胺吡啶 (OIP) **1-L5** 为配体,<sup>79</sup> 实现了钴催化的 1,1-二取代烯基硅的不对称反马氏硼氢化反应 (图 1-34a), 反应以良好的对映选择性 (80~85% ee) 及良好的产率 (76~85%) 制备了  $\alpha,\beta$ -手性硅硼化合物。<sup>28b</sup> 该区域选择性的实现可能与反应溶剂有关, 若用四氢呋喃代替甲苯作为溶剂可使区域选择发生变化, 生成  $\alpha,\alpha$ -硅硼化合物。几乎同一时间, 黄正课题组独立报道了钴催化的 1,1-二取代烯基硅马氏硼氢化反应, 以四氢呋喃为溶剂, 合成了  $\alpha,\alpha$ -硅硼化合物 (图 1-34b)。<sup>28c</sup> 该反应具有专一的区域选择性, 良好的产率和官能团容忍性。2018 年, 黄正课题组报道了含有硅手性中心

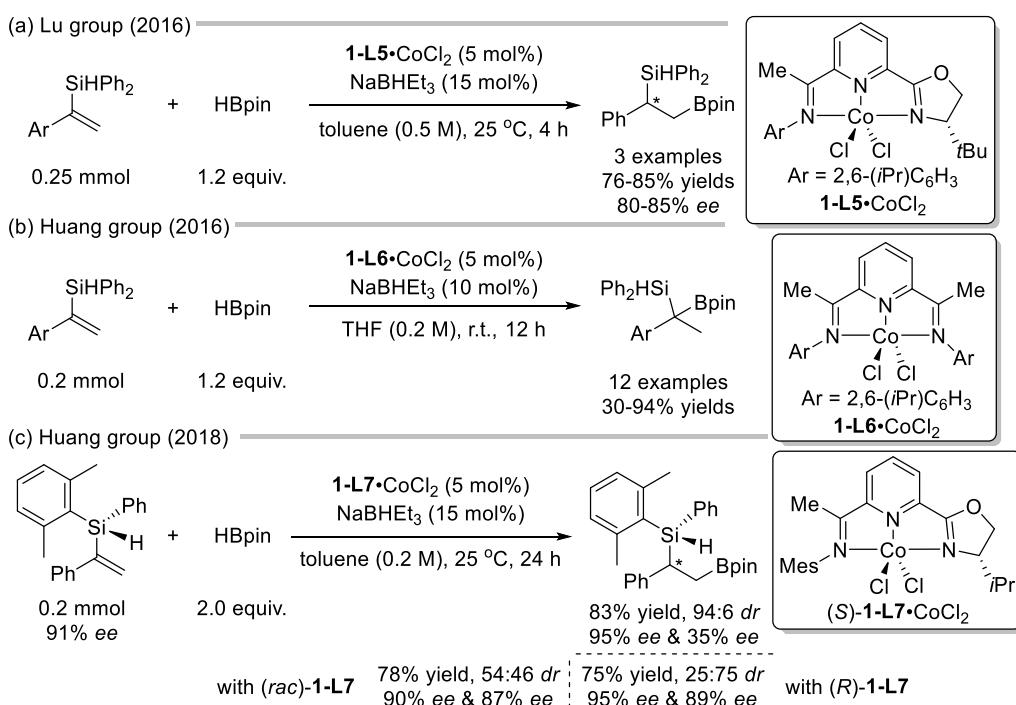


图 1-34 钴催化的 1,1-二取代烯基硅硼氢化反应

的 1,1-二取代烯基硅化合物的反马氏硼氢化反应。以 **1-L7-Co** 为催化剂, 实现了反马氏的不对称硼氢化反应 (图 1-34c)。<sup>28c</sup> 原料的硅手性对该硼氢化的手性诱导作用并不明显, 当以外消的钴配合物为催化剂时, 仅有 54:46 的非对映体比例; 当采用手性的催化剂时, 非对映体选择性有显著提高; 反应使用(S)-构型的催化剂时, 可得到 94:6 的非对映体比例。

其它应用于烯基硅硼氢化反应的过渡金属催化剂还包括钌。<sup>80</sup> 2017年, Gunanathan课题组发展了高效、高选择的钌催化末端烯烃反马氏硼氢化反应(图1-35)。<sup>81</sup> 反应无需溶剂且无需加热, 其催化转化数最高可大于每催化剂1,980次。反应也可适用于单取代烯基硅的反马氏硼氢化反应, 生成邻硅硼化合物。反应的可能机理如下: 二氯化钌配合物与频哪醇硼烷发生反应生成一氯钌氢物种, 然后再与频哪醇硼烷反应生成钌硼氢物种**1-I**。随后, 物种**1-I**与烯烃配位并发生迁移插入反应, 烯烃插入到钌-氢键中, 生成烷基钌物种**1-III**。再后, **1-III**与另一份频哪醇硼烷发生氧化加成生成中间体**1-IV**。最后, **1-IV**发生还原消除生成硼氢化产物, 并再生钌硼氢物种**1-I**。

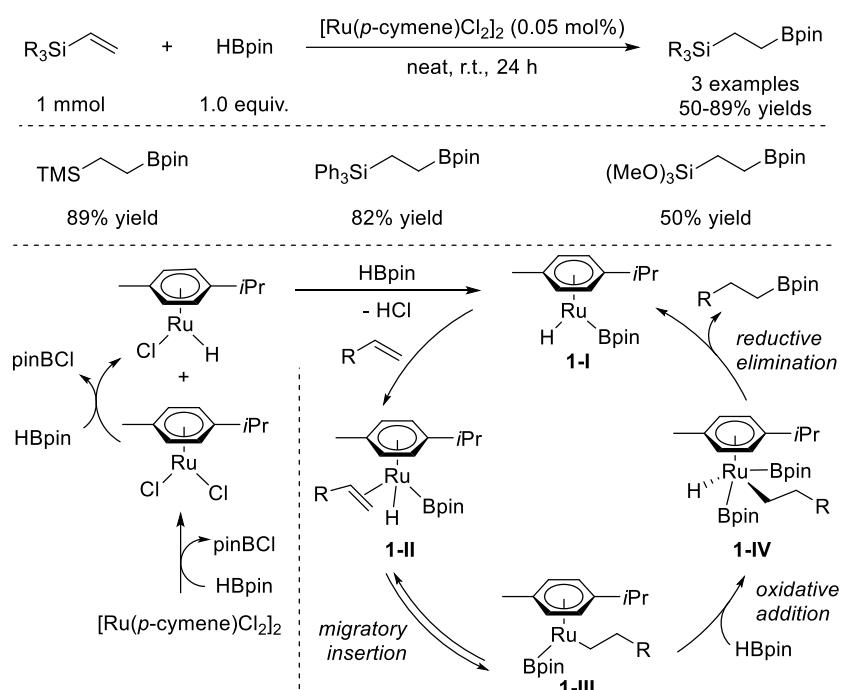


图 1-35 钌催化剂的烯基硅硼氢化反应

此外, 催化量的碱也可用于促进烯基硅的硼氢化反应。2019年, 许佑君和施世良等人报道了正丁基锂促进的烯烃硼氢化反应。<sup>82</sup> 该方法也适用于单取代烯基硅的硼氢化反应(图1-36)。反应的催化物种可能是正丁基锂与频哪醇硼烷生成的烷基硼锂物种。

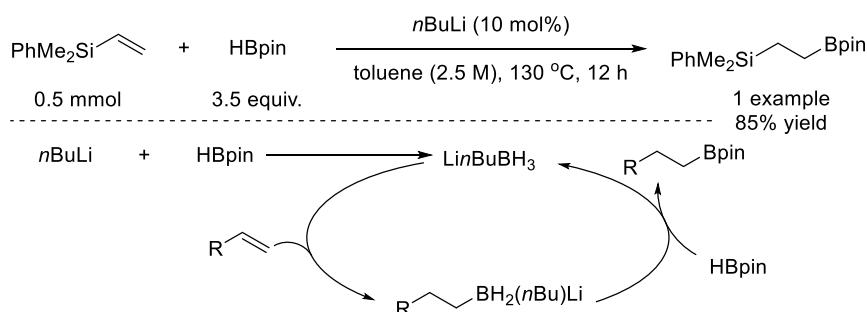
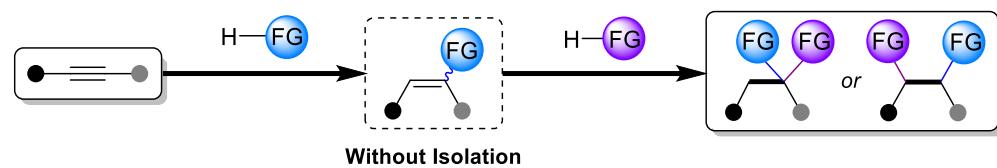


图 1-36 正丁基锂促进的单取代烯基硅的硼氢化反应

## 1.4 炔烃串联双氢官能团化反应的意义与挑战

炔烃串联双氢官能团化反应可从简单的炔烃出发，在一锅中发生两次氢官能团化反应，无需分离第一次加成反应所生成的烯烃中间体，就可直接制备双官能团化的产物（图 1-37）。<sup>83</sup> 该反应所用的原料以及试剂简单易得，反应符合原子经济性 (atom economy)<sup>9</sup> 以及锅经济性 (pot economy)，<sup>84</sup> 是一种绿色高效的合成方法。而且，炔烃串联双氢官能团化反应具有丰富的官能团组合以及多种可能的区域选择性，可从同一原料出发多样性地合成多种多样的双官能团化合物。



• Readily available materials • Atom- and pot-economic conversions • Versatile difunctionalized products

图 1-37 炔烃串联双氢官能团化反应

发展合成有用的炔烃串联双氢官能团化反应有着重要意义，但也存在较大的挑战性（图 1-38）。因反应涉及两步加成反应，每一步都涉及反应活性及选择性的调控；与单加成反应相比，反应的难度加倍。而且，反应还涉及第一步反应与第二步反应在一锅中的兼容性问题。早期的炔烃双氢官能团化反应包括 1961 年发表的炔烃双硼氢化反应，<sup>85</sup> 然而，该反应的活性以及选择性皆不理想。为了得到更好的反应结果，反应通常需要强大的催化剂以及催化体系来促进反应的发生并调控其中的选择性。过渡金属催化为调控炔烃串联双氢官能团化反应的活性以及选择性提供了有效的方法。

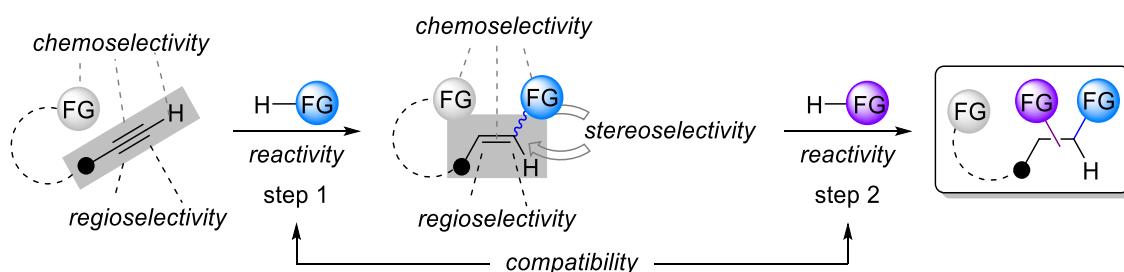


图 1-38 炔烃串联双氢官能团化反应的挑战性

## 1.5 炔烃串联硅氢化/氢官能团化反应的研究进展

若从炔烃出发，先进行炔烃硅氢化反应，然后再在一锅中发生串联氢官能团反应，就可以避免烯基硅中间体的分离，减少溶剂的使用，简化操作步骤，直接向底物引入硅基及另一个官能团（图 1-39）。与烯基硅的氢官能团化反应相比，该路径是一种更为理想的制备有机硅化合物的方法。

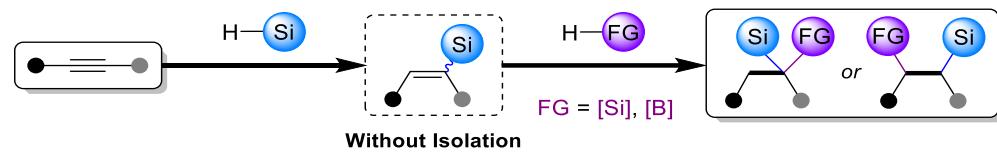


图 1-39 炔烃串联硅氢化/氢官能团化反应

### 1.5.1 炔烃串联双硅氢化反应

炔烃串联双硅氢化反应可以直接从易得的炔烃出发，通过一锅两步的双硅氢化过程，制备二硅化合物。2002 年，苯乙炔类化合物的不对称双硅氢化反应被 Hayashi 课题组首次报道（图 1-40）。<sup>44</sup> 他们以苯乙炔为底物，以三氯硅烷作为硅源，以钯为催化剂，以轴手性单膦 **1-L8** 为配体，通过催化反应，最终能以 33% 的核磁产率生成邻二硅化合物，但同时有 60% 共轭二烯副产物的生成（图 1-40a）。考虑到  $\beta$ -烯基硅为反应的中间体，Hayashi 等人利用铂催化的炔烃反马氏硅氢化反应原位制备了  $(E)$ - $\beta$ -烯基硅，<sup>86</sup> 再在同一锅反应里加入钯催化剂，串联钯催化的  $\beta$ -烯基硅不对称硅氢化反应，通过一锅两步的方法制备了邻二硅化合物（图 1-40b）。但由于氯硅烷对空气及湿气较为敏感，因此，该二硅化合物需通过 Fleming-Tamao 氧化，转化成稳定的二醇。

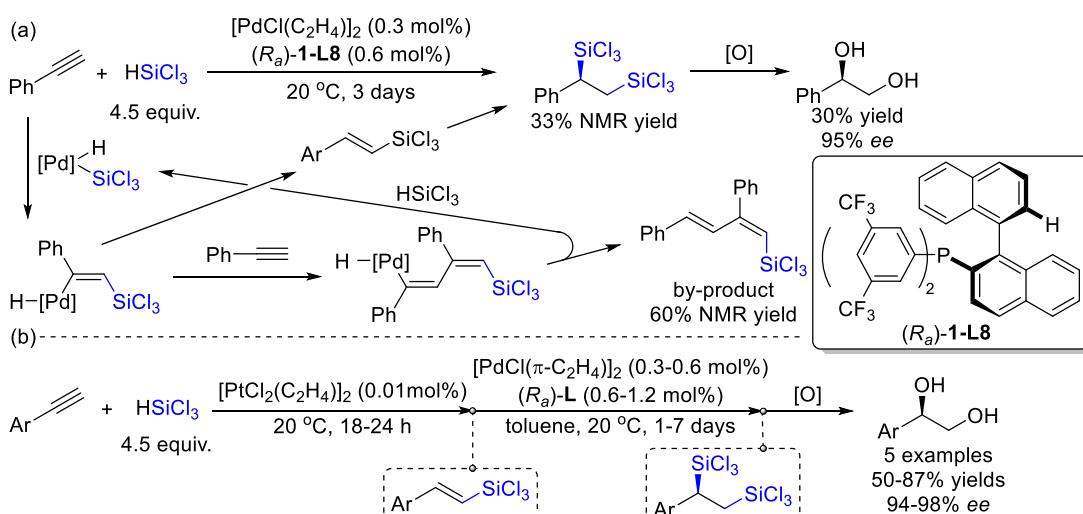


图 1-40 苯乙炔化合物的串联双硅氢化反应

炔烃串联双硅氢化反应最新进展详见第二章及第三章内容。

### 1.5.2 炔烃串联硅氢化/硼氢化反应

炔烃串联硅氢化/硼氢化反应可用以制备有用的硅硼化合物。2013 年，Hoveyda 课题组报道了铜硼物种催化的烯基硅质子硼化反应。<sup>74</sup> 在他们的研究中，他们还发展了一种铜催化的高区域和立体选择性的炔烃反马氏质子硅化反应，以 **1-L9** 为配体，以硅硼试剂作硅源，以甲醇作氢源，能以几乎单一的选择性制备  $(E)$ - $\beta$ -烯基硅化合物。进一步，他们还研

究了将铜催化的炔烃质子硅化反应以及铜催化的烯基硅不对称质子硼化反应在一锅中进行，反应能够顺利地生成对应的硅硼化合物，以 77% 的产率，优秀的选择性生成手性偕硅硼化合物。该化合物可用以合成天然抗菌分子 bruguierols A（图 1-41）。

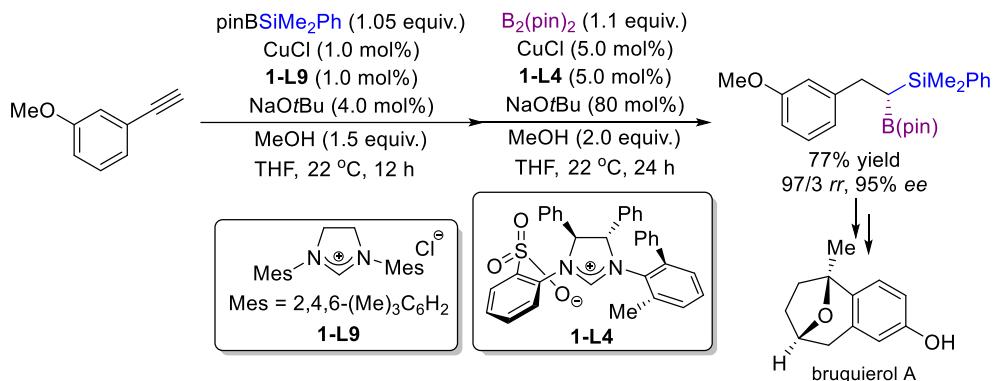


图 1-41 铜催化的炔烃串联质子硅化/质子硼化反应

虽然，该炔烃串联质子硅化/质子硼化反应具备较好的活性以及选择性，但反应存在原子经济性不佳的问题。2016 年，陆展课题组以 OIP•Co 为催化剂，实现了更为原子经济的炔烃串联硅氢化/硼氢化反应，以单一的区域选择性，39~78% 的分离产率制备了含有季碳中心的偕硅硼化合物（图 1-42）。<sup>28b</sup> 该反应被陆展课题组<sup>28b</sup> 以及黄正课题组<sup>28c</sup> 同时独立报道。而对于烯基硅的硼氢化反应，可能的反应机理尚不明确。

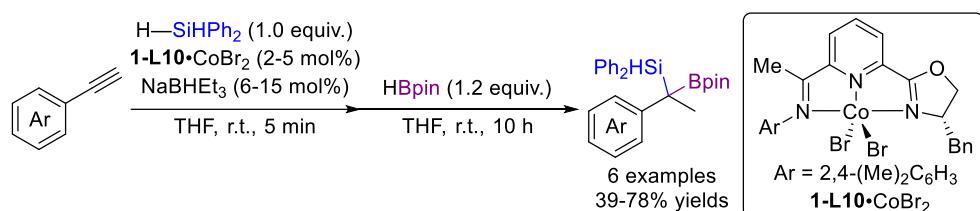
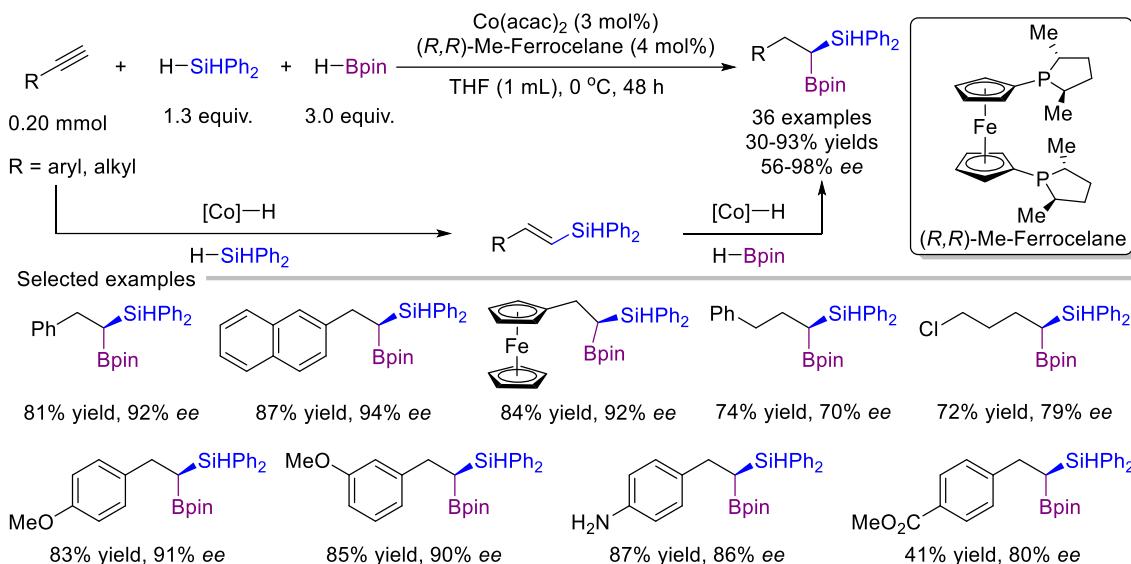
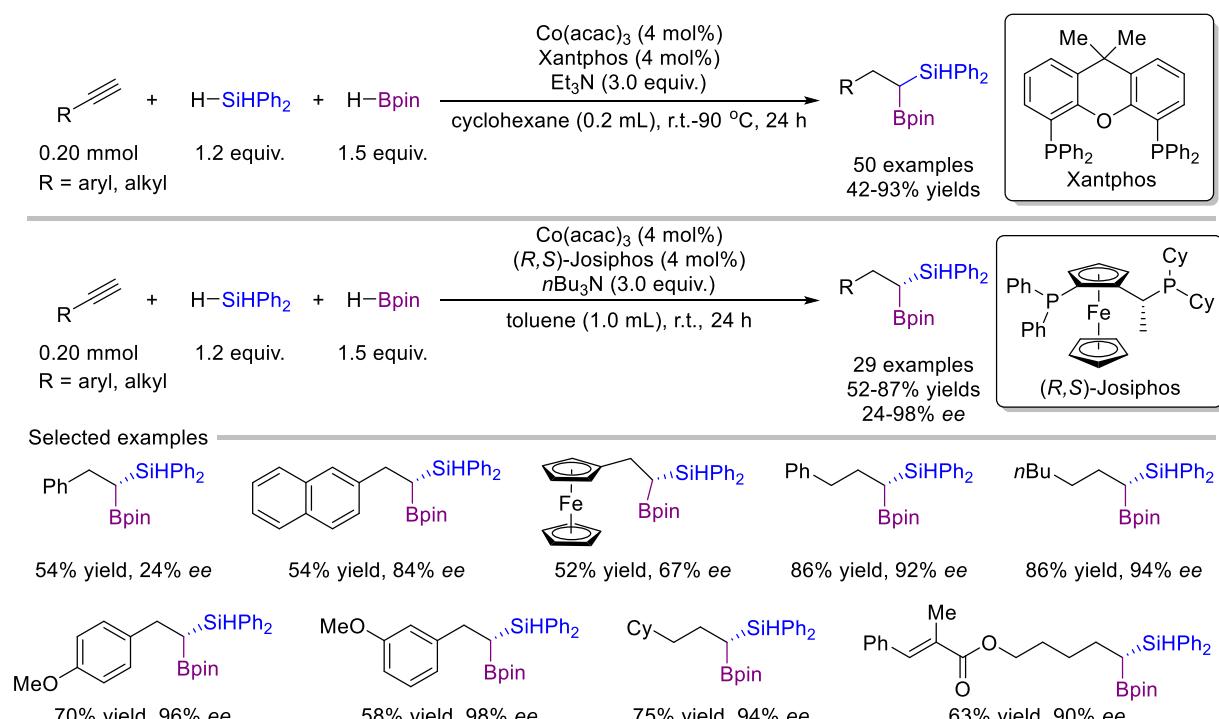


图 1-42 钴催化的炔烃  $\alpha,\alpha$ -硅氢化/硼氢化反应

2021 年 7 月 5 日，葛少中课题组以(*R,R*)-Me-Ferrocelane 为配体，以乙酰丙酮钴(II)为金属盐，发展了钴催化的末端炔烃不对称  $\beta,\beta$ -硅氢化/硼氢化反应（图 1-43）。<sup>87</sup> 反应适用于芳香族末端炔烃以及脂肪族末端炔烃，具有优秀的官能团容忍性。其中，芳香族末端炔烃的反应具有较好的对映选择性，其 ee 值一般可达 90% 以上；而对于脂肪族末端炔烃，其对映选择性有所下降，ee 值达 70~79%。机理实验表明，反应首先通过钴氢物种催化的反马氏硅氢化反应原位生成了  $\beta$ -(E)-烯基硅中间体，然后再经过钴氢物种催化的烯基硅不对称硼氢化反应，生成手性偕硅硼化合物。催化反应的钴氢物种是由  $\text{Co}(\text{acac})_2$  与硅烷发生  $\sigma$ -键复分解反应而生成的。其中，氧硅键的形成为该过程提供了驱动力。

图 1-43 钴催化的末端炔烃不对称  $\beta,\beta$ -硅氢化/硼氢化反应

2021 年 8 月 12 日，宋秋龄课题组独立报道了钴催化的末端炔烃  $\beta,\beta$ -硅氢化/硼氢化反应。他们以 Xantphos 为配体，以乙酰丙酮钴(III)为金属盐，以三烷基胺作为添加剂，实现了外消的反应；并以(*R,S*)-Josiphos 为手性配体，实现了不对称的反应（图 1-44）。<sup>88</sup> 反应有着广泛的底物适用范围及优秀的官能团容忍性，适用于脂肪族以及芳香族的末端炔烃。在不对称的反应中，当脂肪族末端炔烃作为底物时，反应的对映选择性较为优秀；相比较而言，当芳香族的末端炔烃作为底物时，反应的对映选择性有明显的下降。但甲氧基取代的苯乙炔化合物作为底物时，其产物 ee 值可达 96~98%。

图 1-44 钴催化的末端炔烃  $\beta,\beta$ -硅氢化/硼氢化反应

## 1.6 控制多加成区域选择性的策略

区域选择性作为一种基本的反应选择性，其调控对有机化学的发展至关重要。<sup>89</sup> 过渡金属催化是调控区域选择性的一种有效策略。在过渡金属调控的区域选择发散性加成反应中，目前绝大多数研究限于单步的加成反应。<sup>90</sup> 而对于含有多步加成过程的反应来说，其调控更具挑战性，因每步反应都涉及区域选择性的控制问题。如何完全控制多步加成反应的区域选择性，发散性地合成所有的加成区域异构体，在有机化学领域仍是一个长期未解决的挑战。

对于涉及多个独立催化循环的反应，可以通过接力催化的策略来实现（图 1-45）。<sup>91</sup> 该策略可包括多功能单催化剂体系（催化剂 a,b,c...同一催化剂），即通过一个催化剂先后完成不同的催化循环；以及单功能多催化剂体系（催化剂 a,b,c...同一催化剂），即一种催化剂负责实现一个催化循环。采用多功能催化剂体系要求该催化剂拥有多个反应活性并能实现高选择性，对催化剂的要求比较高；而采用多个单功能催化剂接力的体系对单个催化剂的要求有所降低，且该体系有着较好的灵活性，可搭配不同的催化剂组合，但该体系要求不同催化剂在一锅反应中拥有较好的兼容性，能够各自发挥作用互不干扰。<sup>83b</sup>

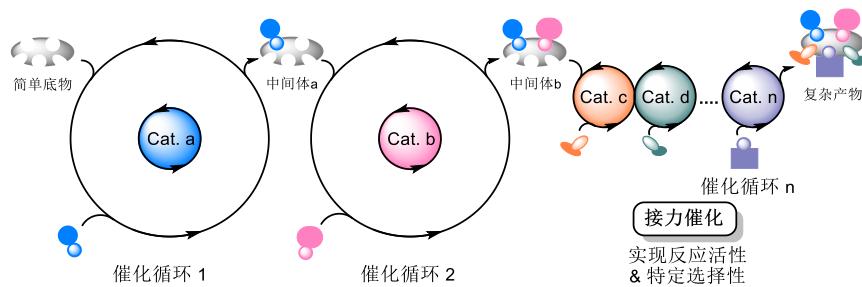


图 1-45 接力催化策略实现一锅多步的加成反应

通过接力催化策略，可实现特定选择性的多加成反应，从简单的不饱和化合物，经过多步的加成得到复杂产物。<sup>83a</sup> 然而，如何调控多加成反应不同的区域选择性，从同一底物出发合成不同的区域异构体，目前仍是个巨大的挑战。该挑战性主要来自随着加成步数的增加而成几何增长的区域选择性，以及催化剂对区域选择性控制的不确定性。<sup>90</sup> 若某一反应涉及  $n$  步加成过程，而每步加成反应都涉及两种区域选择性，那么最终反应可能生成的区域异构体可达  $2^n$  种。哪怕反应仅有两步加成过程，反应最终可能的产物也有 4 种（图 1-46a）。调控多加成反应的区域选择性具有较大的复杂性以及不确定性。我们想，若将问题拆解，先实现不同区域选择性的单步加成反应，那么就可通过将各个催化进行搭配，形成一个接力催化的组合，通过组合催化策略可能可以系统地调控其中的区域选择性（图 1-46b）。其中，发展区域选择性可控的，并且可以相互兼容的单步加成反应体系，是实现

该策略的关键。

钴作为一种地球丰产金属有着产量丰富，价格相对低廉等优点。更重要的是钴有着丰富的催化活性，通过发展合适的配体以及催化条件，可使其发挥出多样的催化功能。<sup>60b,92</sup> 基于文献调研<sup>91,93</sup> 以及上述讨论，我们拟通过钴的组合催化策略，来实现对多步加成反应的区域选择性控制。以含有两步加成过程的反应为例，组合可包括单个具双催化功能的钴催化剂、两个单功能钴催化剂的搭配以及钴催化剂与其它催化剂的搭配（图 1-47）。通过特定的接力催化搭配来实现特定的选择性，通过不同接力催化搭配的组合来实现不同的区域选择性控制，从而控制涉及多步加成过程的反应的区域选择性。

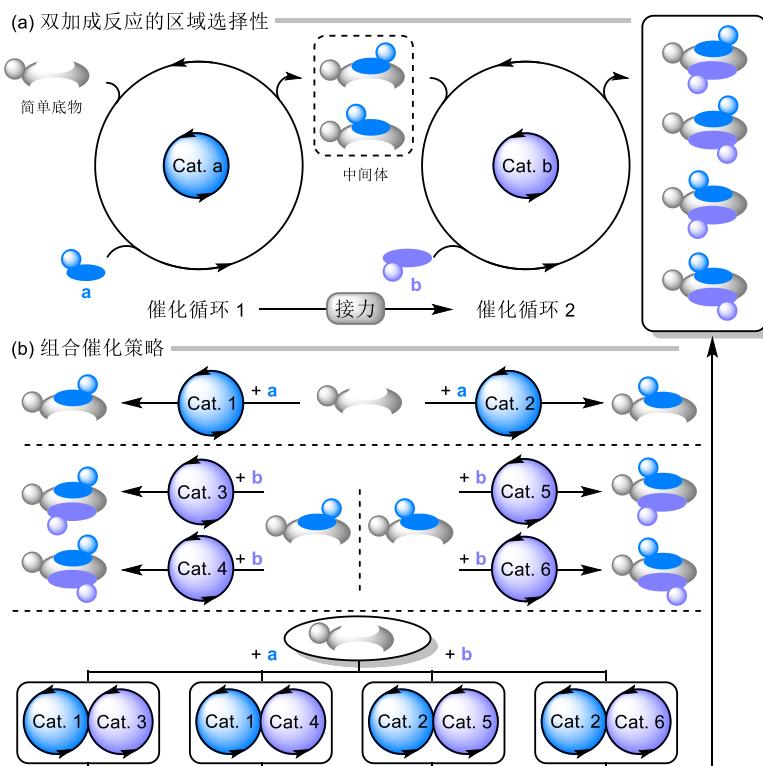


图 1-46 (a) 双加成反应涉及的区域选择性问题及(b)组合催化策略

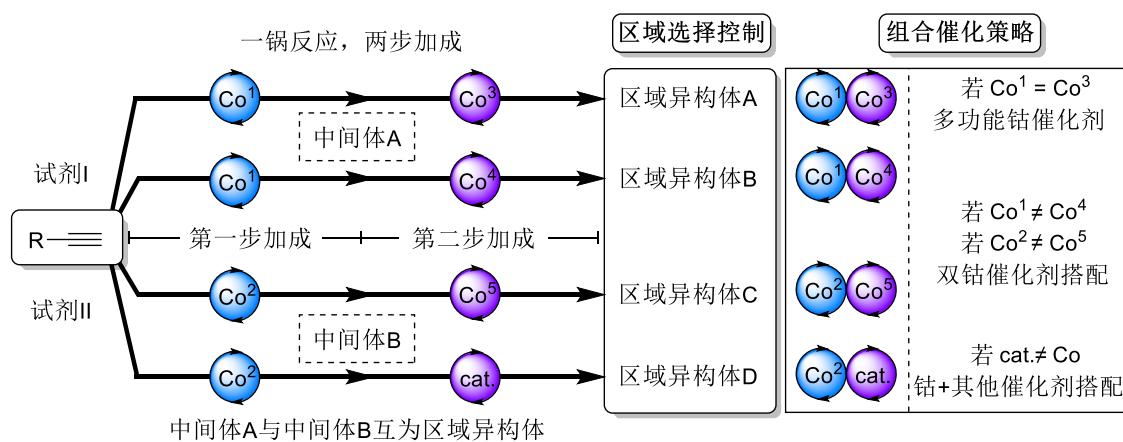


图 1-47 组合催化策略来控制区域选择性

## 1.7 本论文研究目标

有机硅化合物是一类重要的化合物，被广泛地应用于有机化学以及材料领域。发展有机硅化合物的发散性合成方法以合成结构多样的含硅化合物，可为其应用探索提供重要的物质基础。不饱和烃的硅氢化反应不仅直接高效、原子经济性高，并且可以通过金属催化等方式来调控其中的区域选择性，为有机硅化合物的发散性合成提供了可能。在不饱和烃中，末端炔烃是一类简单易得的原料，可通过煤炭制备乙炔，再通过乙炔的转化来制备各种末端炔烃。在拥有较多煤炭资源的中国，<sup>94</sup> 研究以炔烃为起始原料的有机化学反应具有重要意义。而且，炔烃有两个不饱和度可发生两次加成过程，反应可涉及四种可能的区域选择性。从炔烃出发，经过一锅的串联硅氢化/氢官能团化反应，可潜在地制备不同的双加成区域异构体，进而可绿色高效、发散性地合成结构多样的有机硅化合物。<sup>83</sup>

本文研究目标为：以末端炔烃、硅烷等简单易得的化合物为起始原料，以地球丰产金属钴作为催化剂，通过接力催化及组合催化策略，在一锅中发生炔烃的串联硅氢化/氢官能团化反应（硅氢化、硼氢化），发散性地制备具有潜在应用价值的有机硅化合物（图 1-48）。本论文拟解决的关键科学问题：发展区域选择性可控，且可兼容钴催化的炔烃硅氢化反应的烯基硅氢官能团化反应体系。针对此问题，本论文旨在发展和探索合适的催化剂，并开发新的催化组合体系来实现多样的反应活性及区域选择性。

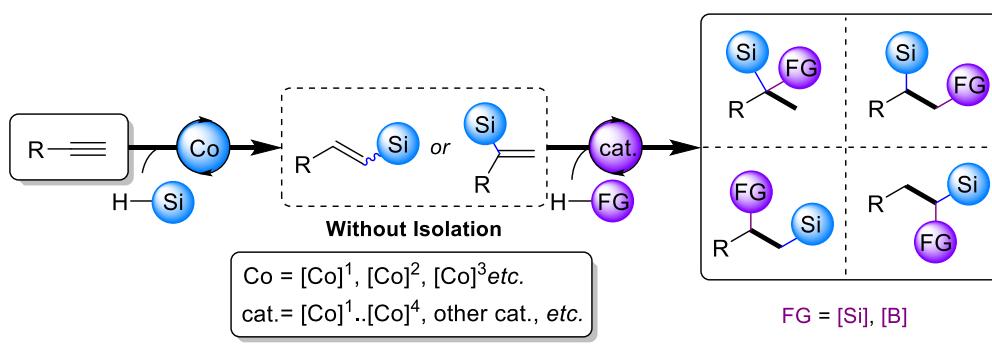


图 1-48 钴催化区域选择性多样的末端炔烃串联硅氢化/氢官能团化反应

## 参考文献

- (1) 9 - Silicon. In *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, Greenwood, N. N.; Earnshaw, A., Eds. Butterworth-Heinemann: Oxford, 1997; pp 328-366.
- (2) Vol. 4: Compounds of Group 15 (As, Sb, Bi) and Silicon Compounds. In *Category 1, Organometallics*, 1st Edition ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2002; Vol. 4.
- (3) (a) Yamamoto, Y.; Asao, N. Selective reactions using allylic metals. *Chem. Rev.* **1993**, *93* (6),

- 2207-2293. (b) Jones, G. R.; Landais, Y. The oxidation of the carbon-silicon bond. *Tetrahedron* **1996**, *52* (22), 7599-7662. (c) Fleming, I.; Barbero, A.; Walter, D. Stereochemical Control in Organic Synthesis Using Silicon-Containing Compounds. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (6), 2063-2192. (d) Denmark, S. E.; Sweis, R. F. Design and Implementation of New, Silicon-Based, Cross-Coupling Reactions: Importance of Silicon–Oxygen Bonds. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35* (10), 835-846. (e) Denmark, S. E.; Regens, C. S. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organosilanols and Their Salts: Practical Alternatives to Boron- and Tin-Based Methods. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (11), 1486-1499. (f) Denmark, S. E.; Liu, J. H.-C. Silicon-Based Cross-Coupling Reactions in the Total Synthesis of Natural Products. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (17), 2978-2986. (g) Nakao, Y.; Hiyama, T. Silicon-based cross-coupling reaction: an environmentally benign version. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (10), 4893-4901. (h) Jensen, K. L.; Dickmeiss, G.; Jiang, H.; Albrecht, Ł.; Jørgensen, K. A. The Diarylprolinol Silyl Ether System: A General Organocatalyst. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (2), 248-264. (i) Zhang, H.-J.; Priebeinow, D. L.; Bolm, C. Acylsilanes: valuable organosilicon reagents in organic synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (21), 8540-8571. (j) Díez-Poza, C.; Barbero, A. Synthesis of O- and N-Heterocycles by Silyl-Prins Cyclization of Allylsilanes. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017* (32), 4651-4665. (k) Komiyama, T.; Minami, Y.; Hiyama, T. Recent Advances in Transition-Metal-Catalyzed Synthetic Transformations of Organosilicon Reagents. *ACS Catal.* **2017**, *7* (1), 631-651. (l) Lee, N.; Tan, C.-H.; Leow, D. Asymmetric Brook Rearrangement. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8* (1), 25-31.
- (4) (a) Zhang, R.; Pinhas, A. R.; Mark, J. E. Synthesis of Poly(tetramethyl-m-silphenylenesiloxane), an Elastomer of Enhanced High-Temperature Stability. *Macromolecules* **1997**, *30* (8), 2513-2515. (b) Kawakami, Y.; Nakao, K.; Shinke, S.; Imae, I. Synthesis and Polyaddition Reaction of Optically Active Methylphenylpropargylsilane. *Macromolecules* **1999**, *32* (20), 6874-6876. (c) Kim, D. W.; Joung, S.; Kim, J. G.; Chang, S. Metal-Free Hydrosilylation Polymerization by Borane Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (49), 14805-14809. (d) He, C.; Chen, S.; Zhu, J.; Ke, J.; Li, Y. Enantioselective Intermolecular C–H Silylation of Heteroarenes for the Synthesis of Acyclic Si-Stereogenic Silanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, doi.org/10.1002/anie.202117820.
- (5) (a) Kawakami, Y.; Li, Y. Approaches to polymers containing a silicon-oxygen bond in the main chain. *Design. Monom. Poly.* **2000**, *3* (4), 399-419. (b) Chen, P.; Bai, W.; Bao, Y. Fluorescent

- chemodosimeters for fluoride ions via silicon-fluorine chemistry: 20 years of progress. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (38), 11731-11746. (c) Dasog, M.; Kehrle, J.; Rieger, B.; Veinot, J. G. C. Silicon Nanocrystals and Silicon-Polymer Hybrids: Synthesis, Surface Engineering, and Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (7), 2322-2339. (d) Kawakami, Y.; Kakihana, Y.; Ooi, O.; Oishi, M.; Suzuki, K.; Shinke, S.; Uenishi, K. Control of stereochemical structures of silicon-containing polymeric systems. *Polym. Int.* **2009**, *58* (3), 279-284.
- (6) (a) Mills, J. S.; Showell, G. A. Exploitation of silicon medicinal chemistry in drug discovery. *Expert Opin. Invest. Drugs* **2004**, *13* (9), 1149-1157. (b) K. Pooni, P.; A. Showell, G. Silicon Switches of Marketed Drugs. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2006**, *6* (10), 1169-1177. (c) Gately, S.; West, R. Novel therapeutics with enhanced biological activity generated by the strategic introduction of silicon isosteres into known drug scaffolds. *Drug Develop. Res.* **2007**, *68* (4), 156-163. (d) Franz, A. K.; Wilson, S. O. Organosilicon Molecules with Medicinal Applications. *J. Mater. Chem.* **2013**, *56* (2), 388-405. (e) Min, G. K.; Hernández, D.; Skrydstrup, T. Efficient Routes to Carbon–Silicon Bond Formation for the Synthesis of Silicon-Containing Peptides and Azasilaheterocycles. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (2), 457-470.
- (7) (a) Kan, S. B. J.; Lewis, R. D.; Chen, K.; Arnold, F. H. Directed evolution of cytochrome c for carbon–silicon bond formation: Bringing silicon to life. *Science* **2016**, *354* (6315), 1048-1051. (b) Frampton, M. B.; Zelisko, P. M. Organosilicon Biotechnology. *Silicon* **2009**, *1* (3), 147-163.
- (8) (a) Rösch, L.; John, P.; Reitmeier, R., Silicon Compounds, Organic. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2003. (b) Friedel, C.; Crafts, J. M. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1863**, *127*, 28-32.
- (9) (a) Trost, B. M. The Atom Econom—A Search for Synthetic Efficiency. *Science* **1991**, *254* (5037), 1471-1477. (b) Trost, B. M. Atom Economy—A Challenge for Organic Synthesis: Homogeneous Catalysis Leads the Way. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34* (3), 259-281.
- (10) Marciniec, B., CHAPTER 6 - The Application of Hydrosilylation Processes. In *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Marciniec, B., Ed. Pergamon: Amsterdam, 1992; pp 204-217.
- (11) Marciniec, B.; Maciejewski, H.; Pietraszuk, C.; Pawluć, P., *Hydrosilylation*. Springer Netherlands: Dordrecht, The Netherlands, 2009; Vol. 1.

- (12) Sommer, L. H.; Pietrusza, E. W.; Whitmore, F. C. Peroxide-Catalyzed Addition of Trichlorosilane to 1-Octene. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69* (1), 188-188.
- (13) Speier, J.; Webster, J. Notes - The Addition of Trichlorosilane to Pentene-1 with Peroxide Initiators. *J. Org. Chem.* **1956**, *21* (9), 1044-1046.
- (14) Speier, J. L.; Webster, J. A.; Barnes, G. H. The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part II. The Use of Group VIII Metal Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (4), 974-979.
- (15) (a) Troegel, D.; Stohrer, J. Recent Advances and Actual Challenges in Late Transition Metal Catalyzed Hydrosilylation of Olefins from an Industrial Point of View. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (13), 1440-1459. (b) Nakajima, Y.; Shimada, S. Hydrosilylation reaction of olefins: recent advances and perspectives. *RSC Adv.* **2015**, *5* (26), 20603-20616.
- (16) Karstedt, B. D. Platinum Complexes of Unsaturated Siloxanes and Platinum Containing Organopolysiloanes. US3775452 A 1973.
- (17) Markó, I. E.; Stérin, S.; Buisine, O.; Mignani, G.; Branlard, P.; Tinant, B.; Declercq, J. P. Selective and efficient platinum(0)-carbene complexes as hydrosilylation catalysts. *Science* **2002**, *298* (5591), 204-206.
- (18) Holwell, A. J. Global Release Liner Industry Conference 2008. *Platinum Metals Rev.* **2008**, *52* (4), 243-246.
- (19) (a) Du, X.; Huang, Z. Advances in Base-Metal-Catalyzed Alkene Hydrosilylation. *ACS Catal.* **2017**, *7* (2), 1227-1243. (b) de Almeida, L. D.; Wang, H.; Junge, K.; Cui, X.; Beller, M. Recent Advances in Catalytic Hydrosilylations: Developments beyond Traditional Platinum Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (2), 550-565. (c) Sun, J.; Deng, L. Cobalt Complex-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes. *ACS Catal.* **2016**, *6* (1), 290-300. (d) Obligacion, J. V.; Chirik, P. J. Earth-Abundant Transition Metal Catalysts for Alkene Hydrosilylation and Hydroboration. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2* (5), 15-34.
- (20) (a) Brookhart, M.; Grant, B. E. Mechanism of a cobalt(III)-catalyzed olefin hydrosilation reaction: direct evidence for a silyl migration pathway. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (6), 2151-2156. (b) Bart, S. C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. Preparation and Molecular and Electronic Structures of Iron(0) Dinitrogen and Silane Complexes and Their Application to Catalytic Hydrogenation and Hydrosilation. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (42), 13794-13807. (c) Wu, J. Y.;

Stanzl, B. N.; Ritter, T. A Strategy for the Synthesis of Well-Defined Iron Catalysts and Application to Regioselective Diene Hydrosilylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (38), 13214-13216. (d) Kamata, K.; Suzuki, A.; Nakai, Y.; Nakazawa, H. Catalytic Hydrosilylation of Alkenes by Iron Complexes Containing Terpyridine Derivatives as Ancillary Ligands. *Organometallics* **2012**, *31* (10), 3825-3828. (e) Mo, Z.; Liu, Y.; Deng, L. Anchoring of Silyl Donors on a N-Heterocyclic Carbene through the Cobalt-Mediated Silylation of Benzylic C—H Bonds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (41), 10845-10849. (f) Peng, D.; Zhang, Y.; Du, X.; Zhang, L.; Leng, X.; Walter, M. D.; Huang, Z. Phosphinite-Iminopyridine Iron Catalysts for Chemoselective Alkene Hydrosilylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (51), 19154-19166. (g) Sunada, Y.; Tsutsumi, H.; Shigeta, K.; Yoshida, R.; Hashimoto, T.; Nagashima, H. Catalyst design for iron-promoted reductions: an iron disilyl-dicarbonyl complex bearing weakly coordinating  $\eta^2$ -(H-Si) moieties. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (48), 16687-16692. (h) Buslov, I.; Becouse, J.; Mazza, S.; Montandon-Clerc, M.; Hu, X. Chemoselective Alkene Hydrosilylation Catalyzed by Nickel Pincer Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (48), 14523-14526. (i) Chen, J.; Cheng, B.; Cao, M.; Lu, Z. Iron-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of 1,1-Disubstituted Alkenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (15), 4661-4664. (j) Steiman, T. J.; Uyeda, C. Reversible Substrate Activation and Catalysis at an Intact Metal–Metal Bond Using a Redox-Active Supporting Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (18), 6104-6110. (k) Chen, C.; Hecht, M. B.; Kavara, A.; Brennessel, W. W.; Mercado, B. Q.; Weix, D. J.; Holland, P. L. Rapid, Regioconvergent, Solvent-Free Alkene Hydrosilylation with a Cobalt Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (41), 13244-13247. (l) Du, X.; Zhang, Y.; Peng, D.; Huang, Z. Base–Metal-Catalyzed Regiodivergent Alkene Hydrosilylations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (23), 6671-6675. (m) Noda, D.; Tahara, A.; Sunada, Y.; Nagashima, H. Non-Precious-Metal Catalytic Systems Involving Iron or Cobalt Carboxylates and Alkyl Isocyanides for Hydrosilylation of Alkenes with Hydrosiloxanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (8), 2480-2483. (n) Pappas, I.; Treacy, S.; Chirik, P. J. Alkene Hydrosilylation Using Tertiary Silanes with  $\alpha$ -Diimine Nickel Catalysts. Redox-Active Ligands Promote a Distinct Mechanistic Pathway from Platinum Catalysts. *ACS Catal.* **2016**, *6* (7), 4105-4109. (o) Schuster, C. H.; Diao, T.; Pappas, I.; Chirik, P. J. Bench-Stable, Substrate-Activated Cobalt Carboxylate Pre-Catalysts for Alkene Hydrosilylation with Tertiary Silanes. *ACS Catal.* **2016**, *6* (4), 2632-2636. (p) Ibrahim, A. D.;

- Entsminger, S. W.; Zhu, L.; Fout, A. R. A Highly Chemosselective Cobalt Catalyst for the Hydrosilylation of Alkenes using Tertiary Silanes and Hydrosiloxanes. *ACS Catal.* **2016**, 6 (6), 3589-3593. (q) Cheng, B.; Lu, P.; Zhang, H.; Cheng, X.; Lu, Z. Highly Enantioselective Cobalt-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (28), 9439-9442. (r) Lee, K. L. (Aminomethyl)pyridine Complexes for the Cobalt-Catalyzed Anti-Markovnikov Hydrosilylation of Alkoxy- or Siloxy(vinyl)silanes with Alkoxy- or Siloxyhydrosilanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56 (13), 3665-3669. (s) Liu, Y.; Deng, L. Mode of Activation of Cobalt(II) Amides for Catalytic Hydrosilylation of Alkenes with Tertiary Silanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (5), 1798-1801. (t) Wang, C.; Teo, W. J.; Ge, S. Cobalt-Catalyzed Regiodivergent Hydrosilylation of Vinylarenes and Aliphatic Alkenes: Ligand- and Silane-Dependent Regioselectivities. *ACS Catal.* **2017**, 7 (1), 855-863. (u) Cheng, B.; Liu, W.; Lu, Z. Iron-Catalyzed Highly Enantioselective Hydrosilylation of Unactivated Terminal Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140 (15), 5014-5017. (v) Hu, M.-Y.; He, Q.; Fan, S.-J.; Wang, Z.-C.; Liu, L.-Y.; Mu, Y.-J.; Peng, Q.; Zhu, S.-F. Ligands with 1,10-phenanthroline scaffold for highly regioselective iron-catalyzed alkene hydrosilylation. *Nat. Commun.* **2018**, 9 (1), 221. (w) Zaranek, M.; Pawluc, P. Markovnikov Hydrosilylation of Alkenes: How an Oddity Becomes the Goal. *ACS Catal.* **2018**, 8 (10), 9865-9876. (x) Sang, H. L.; Yu, S.; Ge, S. Cobalt-catalyzed regioselective stereoconvergent Markovnikov 1,2-hydrosilylation of conjugated dienes. *Chem. Sci.* **2018**, 9 (4), 973-978. (y) Wen, H.; Wang, K.; Zhang, Y.; Liu, G.; Huang, Z. Cobalt-Catalyzed Regio- and Enantioselective Markovnikov 1,2-Hydrosilylation of Conjugated Dienes. *ACS Catal.* **2019**, 9 (2), 1612-1618. (z) Bai, D.; Wu, F.; Chang, L.; Wang, M.; Wu, H.; Chang, J. Highly Regio- and Enantioselective Hydrosilylation of *gem*-Difluoroalkenes by Nickel Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61 (10), e202114918.
- (21) Tondreau, A. M.; Atienza, C. C. H.; Weller, K. J.; Nye, S. A.; Lewis, K. M.; Delis, J. G. P.; Chirik, P. J. Iron Catalysts for Selective Anti-Markovnikov Alkene Hydrosilylation Using Tertiary Silanes. *Science* **2012**, 335 (6068), 567-570.
- (22) Gribble, M. W.; Pirnot, M. T.; Bandar, J. S.; Liu, R. Y.; Buchwald, S. L. Asymmetric Copper Hydride-Catalyzed Markovnikov Hydrosilylation of Vinylarenes and Vinyl Heterocycles. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (6), 2192-2195.
- (23) Liu, D.; Liu, B.; Pan, Z.; Li, J.; Cui, C. Rare-earth metal catalysts for alkene hydrosilylation.

*Sci. Chin. Chem.* **2019**, *62* (5), 571-582.

- (24) Lim, D. S. W.; Anderson, E. A. Synthesis of Vinylsilanes. *Synthesis* **2012**, *44* (07), 983-1010.
- (25) He, P.; Hu, M.-Y.; Zhang, X.-Y.; Zhu, S.-F. Transition-Metal-Catalyzed Stereo- and Regioselective Hydrosilylation of Unsymmetrical Alkynes. *Synthesis* **2022**, *54* (01), 49-66.
- (26) Benkeser, R. A.; Hickner, R. A. The Stereochemistry of the Addition of Silicochloroform to Acetylenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (19), 5298-5300.
- (27) Park, J.-W. Cobalt-catalyzed alkyne hydrosilylation as a new frontier to selectively access silyl-hydrocarbons. *Chem. Commun.* **2022**, *58* (4), 491-504.
- (28) (a) Mo, Z.; Xiao, J.; Gao, Y.; Deng, L. Regio- and Stereoselective Hydrosilylation of Alkynes Catalyzed by Three-Coordinate Cobalt(I) Alkyl and Silyl Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (50), 17414-17417. (b) Guo, J.; Lu, Z. Highly Chemo-, Regio-, and Stereoselective Cobalt-Catalyzed Markovnikov Hydrosilylation of Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (36), 10835-10838. (c) Zuo, Z.; Yang, J.; Huang, Z. Cobalt-Catalyzed Alkyne Hydrosilylation and Sequential Vinylsilane Hydroboration with Markovnikov Selectivity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (36), 10839-10843. (d) Teo, W. J.; Wang, C.; Tan, Y. W.; Ge, S. Cobalt-Catalyzed Z-Selective Hydrosilylation of Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (15), 4328-4332. (e) Wen, H.; Wan, X.; Huang, Z. Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic Vinylhydrosilanes by Cobalt-Catalyzed Regio- and Enantioselective Alkyne Hydrosilylation with Dihydrosilanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (21), 6319-6323. (f) Hu, M.-Y.; He, P.; Qiao, T.-Z.; Sun, W.; Li, W.-T.; Lian, J.; Li, J.-H.; Zhu, S.-F. Iron-Catalyzed Regiodivergent Alkyne Hydrosilylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (39), 16894-16902. (g) Skrodzki, M.; Patroniak, V.; Pawluć, P. Schiff Base Cobalt(II) Complex-Catalyzed Highly Markovnikov-Selective Hydrosilylation of Alkynes. *Org. Lett.* **2021**, *23* (3), 663-667. (h) Wang, D.; Lai, Y.; Wang, P.; Leng, X.; Xiao, J.; Deng, L. Markovnikov Hydrosilylation of Alkynes with Tertiary Silanes Catalyzed by Dinuclear Cobalt Carbonyl Complexes with NHC Ligation. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (32), 12847-12856. (i) Greenhalgh, M. D.; Frank, D. J.; Thomas, S. P. Iron-Catalysed Chemo-, Regio-, and Stereoselective Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes using a Bench-Stable Iron(II) Pre-Catalyst. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356* (2-3), 584-590. (j) Challinor, A. J.; Calin, M.; Nichol, G. S.; Carter, N. B.; Thomas, S. P. Amine-Activated Iron Catalysis: Air- and Moisture-Stable Alkene

- and Alkyne Hydrofunctionalization. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358* (15), 2404-2409. (k) Du, X.; Hou, W.; Zhang, Y.; Huang, Z. Pincer cobalt complex-catalyzed Z-selective hydrosilylation of terminal alkynes. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4* (8), 1517-1521. (l) Zhang, S.; Ibrahim, J. J.; Yang, Y. An NNN-Pincer-Cobalt Complex Catalyzed Highly Markovnikov-Selective Alkyne Hydrosilylation. *Org. Lett.* **2018**, *20* (19), 6265-6269. (m) Zong, Z.; Yu, Q.; Sun, N.; Hu, B.; Shen, Z.; Hu, X.; Jin, L. Bidentate Geometry-Constrained Iminopyridyl Ligands in Cobalt Catalysis: Highly Markovnikov-Selective Hydrosilylation of Alkynes. *Org. Lett.* **2019**, *21* (14), 5767-5772.
- (29) (a) Chalk, A. J.; Harrod, J. F. Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes1. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (1), 16-21. (b) Chalk, A. J.; Harrod, J. F. Homogeneous Catalysis. IV. Some Reactions of Silicon Hydrides in the Presence of Cobalt Carbonyls. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (7), 1640-1647.
- (30) (a) Schroeder, M.; Wrighton, M. Pentacarbonyliron(0) photocatalyzed reactions of trialkylsilanes with alkenes. *J. Organometal. Chem.* **1977**, *128* (3), 345-358. (b) Seitz, F.; Wrighton, M. S. Photochemical Reaction of  $[(CO)_4Co(SiEt_3)]$  with Ethylene: Implications for Cobaltcarbonyl-Catalyzed Hydrosilation of Alkenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27* (2), 289-291.
- (31) (a) Waterman, R.  $\sigma$ -Bond Metathesis: A 30-Year Retrospective. *Organometallics* **2013**, *32* (24), 7249-7263. (b) Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S. The  $\sigma$ -CAM Mechanism:  $\sigma$  Complexes as the Basis of  $\sigma$ -Bond Metathesis at Late-Transition-Metal Centers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (15), 2578-2592.
- (32) Chirik, P. J.; Wieghardt, K. Radical Ligands Confer Nobility on Base-Metal Catalysts. *Science* **2010**, *327* (5967), 794-795.
- (33) Alig, L.; Fritz, M.; Schneider, S. First-Row Transition Metal (De)Hydrogenation Catalysis Based On Functional Pincer Ligands. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (4), 2681-2751.
- (34) White, D. G.; Rochow, E. G. Reactions of Silane with Unsaturated Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (15), 3897-3902.
- (35) Guo, J.; Shen, X.; Lu, Z. Regio- and Enantioselective Cobalt-Catalyzed Sequential Hydrosilylation/Hydrogenation of Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (2), 615-618.
- (36) (a) Naumov, R. N.; Itazaki, M.; Kamitani, M.; Nakazawa, H. Selective Dehydrogenative

- Silylation–Hydrogenation Reaction of Divinyldisiloxane with Hydrosilane Catalyzed by an Iron Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (2), 804-807. (b) Atienza, C. C. H.; Diao, T.; Weller, K. J.; Nye, S. A.; Lewis, K. M.; Delis, J. G. P.; Boyer, J. L.; Roy, A. K.; Chirik, P. J. Bis(imino)pyridine Cobalt-Catalyzed Dehydrogenative Silylation of Alkenes: Scope, Mechanism, and Origins of Selective Allylsilane Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (34), 12108-12118.
- (37) (a) Ryan, J. W. Redistribution and Reduction Reactions of Alkoxy silanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (24), 4730-4734. (b) Srinivas, V.; Nakajima, Y.; Ando, W.; Sato, K.; Shimada, S. Bis(acetylacetonato)Ni(II)/NaBH<sub>3</sub>-catalyzed hydrosilylation of 1,3-dienes, alkenes and alkynes. *J. Organometal. Chem.* **2016**, *809*, 57-62.
- (38) Marciniec, B., CHAPTER 5 - The Hydrosilylation of Unsaturated Organosilicon Compounds. In *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Marciniec, B., Ed. Pergamon: Amsterdam, 1992; pp 178-203.
- (39) (a) Liedtke, J.; Loss, S.; Widauer, C.; Grützmacher, H. Phosphiranes as Ligands for Platinum Catalysed Hydrosilylations. *Tetrahedron* **2000**, *56* (1), 143-156. (b) Amako, M.; Schinkel, J.; Freiburger, L.; Brook, M. A. Siloxane-supported organometallic compounds and their catalytic activities for the hydrosilylation of vinylsilanes and dienes. *Dalton Trans.* **2005**, (1), 74-81.
- (40) Fu, P.-F. Formation of branched silanes via regiospecific hydrosilylation of vinylsilanes. *J. Mole. Catal. A: Chem.* **2006**, *243* (2), 253-257.
- (41) (a) Marciniec, B.; Maciejewski, H.; Rosenthal, U. Catalysis of hydrosilylation Part XXV. Effect of nickel(O) and nickel(II) complex catalysts on dehydrogenative silylation, hydrosilylation and dimerization of vinyltriethoxysilane. *J. Organometal. Chem.* **1994**, *484* (1), 147-151. (b) Marciniec, B.; Maciejewski, H. Catalysis of hydrosilylation: XXIII. Effect of substituents at silicon on unusual hydrosilylation of vinylsilanes catalysed by nickel acetylacetone. *J. Organometal. Chem.* **1993**, *454* (1), 45-50. (c) Maciejewski, H.; Marciniec, B.; Kownacki, I. Catalysis of hydrosilylation: Part XXXIV. High catalytic efficiency of the nickel equivalent of Karstedt catalyst  $\left[\{Ni(\eta\text{-CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2O\}_2\{\mu-(\eta\text{-CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2O\}\right]$ . *J. Organometal. Chem.* **2000**, *597* (1), 175-181.
- (42) Zaranek, M.; Witomska, S.; Patroniak, V.; Pawluć, P. Unexpected catalytic activity of simple triethylborohydrides in the hydrosilylation of alkenes. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (39), 5404-5407.

- (43) Nowicki, M.; Zaranek, M.; Pawluć, P.; Hoffmann, M. DFT study of trialkylborohydride-catalysed hydrosilylation of alkenes – the mechanism and its implications. *Catal. Sci. Tech.* **2020**, *10* (4), 1066-1072.
- (44) Shimada, T.; Mukaide, K.; Shinohara, A.; Han, J. W.; Hayashi, T. Asymmetric Synthesis of 1-Aryl-1,2-ethanediols from Arylacetylenes by Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation as a Key Step. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (8), 1584-1585.
- (45) Inagaki, S.; Guan, S.; Yang, Q.; Kapoor, M. P.; Shimada, T. Direct synthesis of porous organosilicas containing chiral organic groups within their framework and a new analytical method for enantiomeric purity of organosilicas. *Chem. Commun.* **2008**, (2), 202-204.
- (46) (a) Hu, A.-G.; Fu, Y.; Xie, J.-H.; Zhou, H.; Wang, L.-X.; Zhou, Q.-L. Monodentate Chiral Spiro Phosphoramidites: Efficient Ligands for Rhodium-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of Enamides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (13), 2348-2350. (b) Guo, X.-X.; Xie, J.-H.; Hou, G.-H.; Shi, W.-J.; Wang, L.-X.; Zhou, Q.-L. Asymmetric palladium-catalyzed hydrosilylation of styrenes using efficient chiral spiro phosphoramidite ligands. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15* (14), 2231-2234. (c) Xie, J.-H.; Zhou, Q.-L. Chiral Diphosphine and Monodentate Phosphorus Ligands on a Spiro Scaffold for Transition-Metal-Catalyzed Asymmetric Reactions. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (5), 581-593.
- (47) Wang, Y.-F.; He, Y.-H.; Su, Y.; Ji, Y.; Li, R. Asymmetric Hydrosilylation of  $\beta$ -Silyl Styrenes Catalyzed by a Chiral Palladium Complex. *J. Org. Chem.* **2022**, *87* (5), 2831-2844.
- (48) (a) Scott, H. K.; Aggarwal, V. K. Highly Enantioselective Synthesis of Tertiary Boronic Esters and their Stereospecific Conversion to other Functional Groups and Quaternary Stereocentres. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17* (47), 13124-13132. (b) Sandford, C.; Aggarwal, V. K. Stereospecific functionalizations and transformations of secondary and tertiary boronic esters. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (40), 5481-5494.
- (49) (a) Hooshmand, S. E.; Heidari, B.; Sedghi, R.; Varma, R. S. Recent advances in the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction using efficient catalysts in eco-friendly media. *Green Chem.* **2019**, *21* (3), 381-405. (b) Lennox, A. J. J.; Lloyd-Jones, G. C. Selection of boron reagents for Suzuki–Miyaura coupling. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (1), 412-443. (c) Han, F.-S. Transition-metal-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions: a remarkable advance from palladium to nickel catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (12), 5270-5298. (d) Suzuki, A. Cross-Coupling

- Reactions Of Organoboranes: An Easy Way To Construct C—C Bonds (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (30), 6722-6737. (e) Martin, R.; Buchwald, S. L. Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions Employing Dialkylbiaryl Phosphine Ligands. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (11), 1461-1473. (f) Kotha, S.; Lahiri, K.; Kashinath, D. Recent applications of the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis. *Tetrahedron* **2002**, *58* (48), 9633-9695. (g) Chemler, S. R.; Trauner, D.; Danishefsky, S. J. The B-Alkyl Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction: Development, Mechanistic Study, and Applications in Natural Product Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (24), 4544-4568.
- (50) (a) Burgess, K.; Ohlmeyer, M. J. Transition-metal promoted hydroborations of alkenes, emerging methodology for organic transformations. *Chem. Rev.* **1991**, *91* (6), 1179-1191. (b) Crudden, Cathleen M.; Edwards, D. Catalytic Asymmetric Hydroboration: Recent Advances and Applications in Carbon–Carbon Bond-Forming Reactions. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003* (24), 4695-4712. (c) Fan, W.; Li, L.; Zhang, G. Branched-Selective Alkene Hydroboration Catalyzed by Earth-Abundant Metals. *J. Org. Chem.* **2019**, *84* (10), 5987-5996. (d) Hu, J.; Ferger, M.; Shi, Z.; Marder, T. B. Recent advances in asymmetric borylation by transition metal catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (23), 13129-13188.
- (51) Brown, H. C.; Rao, B. C. S. A New Powerful Reducing Agent—Sodium Borohydride in the Presence of Aluminum Chloride and Other Polyvalent Metal Halides. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78* (11), 2582-2588.
- (52) Männig, D.; Nöth, H. Catalytic Hydroboration with Rhodium Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24* (10), 878-879.
- (53) Crudden, C. M.; Hleba, Y. B.; Chen, A. C. Regio- and Enantiocontrol in the Room-Temperature Hydroboration of Vinyl Arenes with Pinacol Borane. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (30), 9200-9201.
- (54) (a) Hayashi, T.; Matsumoto, Y.; Ito, Y. Catalytic asymmetric hydroboration of styrenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (9), 3426-3428. (b) Carroll, A.-M.; O'Sullivan, T. P.; Guiry, P. J. The Development of Enantioselective Rhodium-Catalysed Hydroboration of Olefins. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347* (5), 609-631.
- (55) Brown, H. C.; Gupta, S. K. 1,3,2-Benzodioxaborole, a convenient monofunctional

hydroborating agent. Simple new synthesis of alkaneboronic esters and acids from olefins via hydroboration. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93* (7), 1816-1818.

(56) (a) Ohmura, T.; Suginome, M. Silylboranes as New Tools in Organic Synthesis. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82* (1), 29-49. (b) Oestreich, M.; Hartmann, E.; Mewald, M. Activation of the Si-B Interelement Bond: Mechanism, Catalysis, and Synthesis. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (1), 402-441. (c) Sun, W.; Hu, Y.; Xia, C.; Liu, C. Recent advances in the synthesis and transformation of *gem*-borylsilylalkanes. *New J. Chem.* **2021**, *45* (33), 14847-14854.

(57) (a) Seydel, D. The hydroboration of trimethylvinylsilane. *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1958**, *7* (1), 152-153. (b) Seydel, D. Preparation of Organosilicon- and Organotin-substituted Boranes and their Oxidation to Organosilicon- and Organotin-substituted Alcohols1. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (8), 1844-1847.

(58) Murphy, P. J., Product Subclass 32:  $\beta$ -Silylalkyl- and  $\beta$ -Stannylalkylboranes. In *Science of Synthesis. Category 1, Organometallics*, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2005; Vol. 6.

(59) Wu, J. Y.; Moreau, B.; Ritter, T. Iron-Catalyzed 1,4-Hydroboration of 1,3-Dienes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (36), 12915-12917.

(60) (a) Wei, D.; Darcel, C. Iron Catalysis in Reduction and Hydrometalation Reactions. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (4), 2550-2610. (b) Chen, J.; Guo, J.; Lu, Z. Recent Advances in Hydrometallation of Alkenes and Alkynes via the First Row Transition Metal Catalysis. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36* (11), 1075-1109.

(61) (a) Semba, K.; Fujihara, T.; Terao, J.; Tsuji, Y. Copper-Catalyzed Highly Regio- and Stereoselective Directed Hydroboration of Unsymmetrical Internal Alkynes: Controlling Regioselectivity by Choice of Catalytic Species. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (14), 4179-4184. (b) Zhu, G.; Kong, W.; Feng, H.; Qian, Z. Synthesis of (*Z*)-1-Thio- and (*Z*)-2-Thio-1-alkenyl Boronates via Copper-Catalyzed Regiodivergent Hydroboration of Thioacetylenes: An Experimental and Theoretical Study. *J. Org. Chem.* **2014**, *79* (4), 1786-1795.

(62) Liu, R. Y.; Buchwald, S. L. CuH-Catalyzed Olefin Functionalization: From Hydroamination to Carbonyl Addition. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53* (6), 1229-1243.

(63) (a) Bezman, S. A.; Churchill, M. R.; Osborn, J. A.; Wormald, J. Preparation and crystallographic characterization of a hexameric triphenylphosphinecopper hydride cluster. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93* (8), 2063-2065. (b) Churchill, M. R.; Bezman, S. A.; Osborn, J. A.; Wormald,

- J. Synthesis and molecular geometry of hexameric triphenylphosphinocopper(I) hydride and the crystal structure of H<sub>6</sub>Cu<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. HCONMe<sub>2</sub> [hexameric triphenylphosphino copper(I) hydride dimethylformamide]. *Inorg. Chem.* **1972**, *11* (8), 1818-1825.
- (64) (a) Brestensky, D. M.; Huseland, D. E.; McGettigan, C.; Stryker, J. M. Simplified, “one-pot” procedure for the synthesis of [(Ph<sub>3</sub>P)CuH]<sub>6</sub>, a stable copper hydride for conjugate reductions. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29* (31), 3749-3752. (b) Mahoney, W. S.; Stryker, J. M. Hydride-mediated homogeneous catalysis. Catalytic reduction of α,β-unsaturated ketones using [(Ph<sub>3</sub>P)CuH]<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (24), 8818-8823.
- (65) (a) Pirnot, M. T.; Wang, Y.-M.; Buchwald, S. L. Copper Hydride Catalyzed Hydroamination of Alkenes and Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (1), 48-57. (b) Rendler, S.; Oestreich, M. Polishing a Diamond in the Rough: “Cu-H” Catalysis with Silanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (4), 498-504. (c) Deutsch, C.; Krause, N. CuH-Catalyzed Reactions. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (8), 2916-2927.
- (66) Noh, D.; Chea, H.; Ju, J.; Yun, J. Highly Regio- and Enantioselective Copper-Catalyzed Hydroboration of Styrenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (33), 6062-6064.
- (67) Jang, W. J.; Song, S. M.; Moon, J. H.; Lee, J. Y.; Yun, J. Copper-Catalyzed Enantioselective Hydroboration of Unactivated 1,1-Disubstituted Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (39), 13660-13663.
- (68) Ito, H.; Yamanaka, H.; Tateiwa, J.-i.; Hosomi, A. Boration of an α,β-enone using a diboron promoted by a copper(I)-phosphine mixture catalyst. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41* (35), 6821-6825.
- (69) Kou, T.; Tatsuo, I.; Norio, M. Addition and Coupling Reactions of Bis(pinacolato)diboron Mediated by CuCl in the Presence of Potassium Acetate. *Chem. Lett.* **2000**, *29* (9), 982-983.
- (70) (a) Laitar, D. S.; Müller, P.; Sadighi, J. P. Efficient Homogeneous Catalysis in the Reduction of CO<sub>2</sub> to CO. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (49), 17196-17197. (b) Laitar, D. S.; Tsui, E. Y.; Sadighi, J. P. Copper(I) β-Boroalkyls from Alkene Insertion: Isolation and Rearrangement. *Organometallics* **2006**, *25* (10), 2405-2408.
- (71) (a) Hemming, D.; Fritzemeier, R.; Westcott, S. A.; Santos, W. L.; Steel, P. G. Copper-boryl mediated organic synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (19), 7477-7494. (b) Yun, J. Copper(I)-Catalyzed Boron Addition Reactions of Alkynes with Diboron Reagents. *Asian J. Org. Chem.*

2013, 2 (12), 1016-1025.

- (72) Lillo, V.; Fructos, M. R.; Ramírez, J.; Braga, A. A. C.; Maseras, F.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J.; Fernández, E. A Valuable, Inexpensive CuI/N-Heterocyclic Carbene Catalyst for the Selective Diboration of Styrene. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (9), 2614-2621.
- (73) Lee, Y.; Hoveyda, A. H. Efficient Boron–Copper Additions to Aryl-Substituted Alkenes Promoted by NHC-Based Catalysts. Enantioselective Cu-Catalyzed Hydroboration Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (9), 3160-3161.
- (74) Meng, F. K.; Jang, H. J.; Hoveyda, A. H. Exceptionally *E*- and  $\beta$ -Selective NHCCu-Catalyzed Proto-Silyl Additions to Terminal Alkynes and Site- and Enantioselective Proto-Boryl Additions to the Resulting Vinylsilanes: Synthesis of Enantiomerically Enriched Vicinal and Geminal Borosilanes. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (9), 3204-3214.
- (75) Kubota, K.; Yamamoto, E.; Ito, H. Regio- and Enantioselective Monoborylation of Alkenylsilanes Catalyzed by an Electron-Donating Chiral Phosphine-Copper(I) Complex. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355* (18), 3527-3531.
- (76) Ai, W.-Y.; Zhong, R.; Liu, X.-F.; Liu, Q. Hydride Transfer Reactions Catalyzed by Cobalt Complexes. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (4), 2876-2953.
- (77) Zajdelwicz, M.; Meller, J. Syntheses with organoboranes. VII. Monohydroboration of conjugated dienes with catecholborane catalyzed by complexes of nickel(II) chloride and cobalt(II) chloride with diphosphines. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38* (41), 7279-7282.
- (78) Obligacion, J. V.; Chirik, P. J. Bis(imino)pyridine Cobalt-Catalyzed Alkene Isomerization–Hydroboration: A Strategy for Remote Hydrofunctionalization with Terminal Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (51), 19107-19110.
- (79) (a) Chen, J.; Xi, T.; Lu, Z. Iminopyridine Oxazoline Iron Catalyst for Asymmetric Hydroboration of 1,1-Disubstituted Aryl Alkenes. *Org. Lett.* **2014**, *16* (24), 6452-6455. (b) Chen, J.; Xi, T.; Ren, X.; Cheng, B.; Guo, J.; Lu, Z. Asymmetric cobalt catalysts for hydroboration of 1,1-disubstituted alkenes. *Org. Chem. Front.* **2014**, *1* (11), 1306-1309. (c) Zhang, L.; Zuo, Z.; Wan, X.; Huang, Z. Cobalt-Catalyzed Enantioselective Hydroboration of 1,1-Disubstituted Aryl Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (44), 15501-15504.
- (80) Polarz, S.; Kuschel, A. Preparation of a Periodically Ordered Mesoporous Organosilica Material Using Chiral Building Blocks. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (9), 1206-1209.

- (81) Kisan, S.; Krishnakumar, V.; Gunanathan, C. Ruthenium-Catalyzed Anti-Markovnikov Selective Hydroboration of Olefins. *ACS Catal.* **2017**, *7* (9), 5950-5954.
- (82) Wang, Z.-C.; Wang, M.; Gao, J.; Shi, S.-L.; Xu, Y. <sup>7</sup>BuLi-promoted anti-Markovnikov selective hydroboration of unactivated alkenes and internal alkynes. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6* (16), 2949-2953.
- (83) (a) Zeng, X. Recent Advances in Catalytic Sequential Reactions Involving Hydroelement Addition to Carbon-Carbon Multiple Bonds. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (8), 6864-6900. (b) Cheng, Z.; Guo, J.; Lu, Z. Recent advances in metal-catalysed asymmetric sequential double hydrofunctionalization of alkynes. *Chem. Commun.* **2020**, *56* (15), 2229-2239.
- (84) (a) Clarke, P. A.; Santos, S.; Martin, W. H. C. Combining pot, atom and step economy (PASE) in organic synthesis. Synthesis of tetrahydropyran-4-ones. *Green Chem.* **2007**, *9* (5), 438-440. (b) Vaxelaire, C.; Winter, P.; Christmann, M. One-Pot Reactions Accelerate the Synthesis of Active Pharmaceutical Ingredients. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (16), 3605-3607. (c) Hayashi, Y. Pot economy and one-pot synthesis. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (2), 866-880.
- (85) Brown, H. C.; Zweifel, G. Hydroboration. XI. The Hydroboration of Acetylenes—A Convenient Conversion of Internal Acetylenes into cis-Olefins and of Terminal Acetylenes into Aldehydes. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83* (18), 3834-3840.
- (86) Tamao, K.; Yoshida, J.; Yamamoto, H.; Kakui, T.; Matsumoto, H.; Takahashi, M.; Kurita, A.; Murata, M.; Kumada, M. Organofluorosilicates in organic synthesis. 12. Preparation of organopentafluorosilicates and their cleavage reactions by halogens and N-bromosuccinimide. Synthetic and mechanistic aspects. *Organometallics* **1982**, *1* (2), 355-368.
- (87) You, Y.; Ge, S. Cobalt-Catalyzed One-Pot Asymmetric Difunctionalization of Alkynes to Access Chiral gem-(Borylsilyl)alkanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (38), 20684-20688.
- (88) Jin, S.; Liu, K.; Wang, S.; Song, Q. Enantioselective Cobalt-Catalyzed Cascade Hydrosilylation and Hydroboration of Alkynes to Access Enantioenriched 1,1-Silylboryl Alkanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (33), 13124-13134.
- (89) Trost, B. M. Selectivity - a Key to Synthetic Efficiency. *Science* **1983**, *219* (4582), 245-250.
- (90) (a) Mahatthananchai, J.; Dumas, A. M.; Bode, J. W. Catalytic Selective Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (44), 10954-10990. (b) Funken, N.; Zhang, Y.-Q.; Gansäuer, A.

- Regiodivergent Catalysis: A Powerful Tool for Selective Catalysis. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (1), 19-32. (c) Nájera, C.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. Metal-catalyzed regiodivergent organic reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (16), 4515-4618.
- (91) Martínez, S.; Veth, L.; Lainer, B.; Dydio, P. Challenges and Opportunities in Multicatalysis. *ACS Catal.* **2021**, *11* (7), 3891-3915.
- (92) (a) Chen, J.; Lu, Z. Asymmetric hydrofunctionalization of minimally functionalized alkenes via earth abundant transition metal catalysis. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5* (2), 260-272. (b) Pellissier, H. Recent developments in enantioselective cobalt-catalyzed transformations. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *360*, 122-168. (c) Ai, W.; Zhong, R.; Liu, X.; Liu, Q. Hydride Transfer Reactions Catalyzed by Cobalt Complexes. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (4), 2876-2953. (d) Demarteau, J.; Debuigne, A.; Detrembleur, C. Organocobalt Complexes as Sources of Carbon-Centered Radicals for Organic and Polymer Chemistries. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (12), 6906-6955. (e) Wen, H.; Liu, G.; Huang, Z. Recent advances in tridentate iron and cobalt complexes for alkene and alkyne hydrofunctionalizations. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *386*, 138-153. (f) Kojima, M.; Matsunaga, S. The Merger of Photoredox and Cobalt Catalysis. *Trends in Chem.* **2020**, *2* (5), 410-426. (g) Liu, Y.; You, T.; Wang, H.-X.; Tang, Z.; Zhou, C.-Y.; Che, C.-M. Iron- and cobalt-catalyzed C(sp<sup>3</sup>)–H bond functionalization reactions and their application in organic synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (15), 5310-5358.
- (93) (a) Lohr, T. L.; Marks, T. J. Orthogonal tandem catalysis. *Nat. Chem.* **2015**, *7* (6), 477-482. (b) Fogg, D. E.; dos Santos, E. N. Tandem catalysis: a taxonomy and illustrative review. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (21), 2365-2379.
- (94) Trotuş, I.-T.; Zimmermann, T.; Schüth, F. Catalytic Reactions of Acetylene: A Feedstock for the Chemical Industry Revisited. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (3), 1761-1782.

## 第二章 钴催化烷基末端炔烃的双硅氢化反应研究

### 2.1 研究背景简介

偕二硅化合物是一类在同一个碳上连有两个硅基的有机硅化合物。由于偕二硅化合物存在两个可用以转化的硅基，加上硅基独特的立体效应和电子效应，该类化合物可作为有用的合成砌块并具有独特的应用价值。<sup>1</sup> 例如，宋振雷课题组以偕二硅烷作合成子或者位阻调控基团，实现了一些有用且选择性独特的转化；<sup>1b-i</sup> 而且，他们还成功将偕二硅化合物用于复杂分子全合成。<sup>1e-g</sup> O’Shea 课题组以偕二硅作为试剂，实现了醛或 N-苯基亚胺的 Peterson 反应，制备了一系列芳基烯烃。<sup>1a</sup> 其中，N-苯基亚胺与偕二硅烷的反应能以 99:1 的高立体选择性生成以 E-构型为主的芳基烯烃。

然而，高效合成偕二硅化合物的方法仍比较有限，限制了偕二硅化合物的应用探索。传统方法往往需要使用当量的活泼金属试剂，如丁基锂等，<sup>1a,2</sup> 因而反应会产生较多废料，存在原子经济不佳的问题（图 2-1a）。其催化的合成方法有所发展（图 2-1b），<sup>3</sup> 比如卡宾插入反应<sup>3a,3b</sup> 以及交叉偶联反应反应。<sup>3c,3d</sup> 这些方法能够通过金属催化的方式高效地合成偕二硅化合物，但同样存在原子经济性的问题。过渡金属催化的烯基硅氢化反应具有较好的原子经济性，但反应主要生成邻二硅化合物（图 2-1c 左，详见 1.3.1）。<sup>4</sup> Pawluć 课题组发现 NaBH<sub>3</sub> 能够催化烯基硅的硅氢化反应，并能以单一的区域选择性制备偕二硅化合物。<sup>5</sup> 但反应需要使用过量的烯基硅，而且底物范围较为局限（图 2-1c 右，详见 1.3.1）。

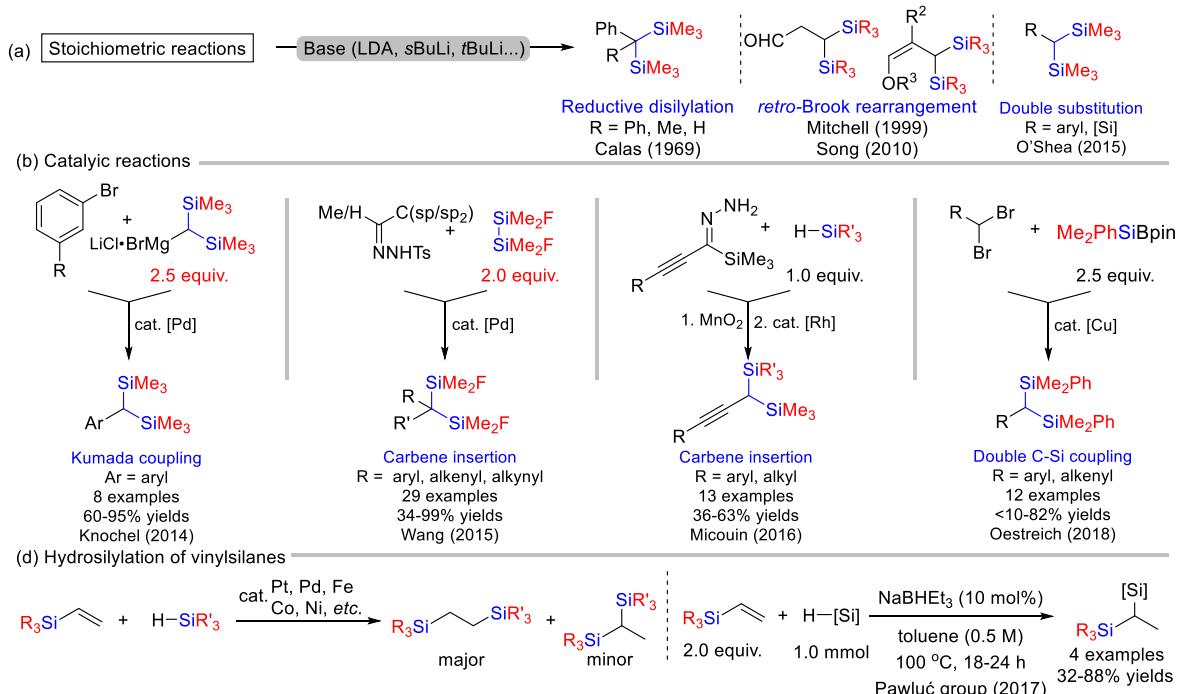


图 2-1 一些偕二硅化合物的合成方法

此外，上述方法所制备的偕二硅烷上的硅基大多不含硅氢键，限制了偕二硅烷的后续转化。由于缺乏高效且普适性广的催化合成方法，偕二硅化合物的应用探索进程缓慢。因此，发展一种高效、高选择的催化方法来合成含有多硅氢键的偕二硅化合物具有重要意义。

炔烃串联双硅氢化反应是制备偕二硅化合物最高效直接的方法之一。该反应可从廉价易得的炔烃以及简单的硅烷出发，在一锅中发生两次硅氢化反应，备偕二硅化合物。但发展末端炔烃 1,1-双硅氢化反应存在较大的挑战性，因  $\beta$ -烯基硅中间体存在一定位阻，难以进一步发生硅氢化；此外，反应还存在多种可能的区域选择性，并且可能伴随氢化、烯烃异构化、过度硅氢化以及烯基硅自聚等副反应（图 2-2）。因此，需要发展一种强大的催化体系来保证反应的活性、区域选择性以及化学选择性等。

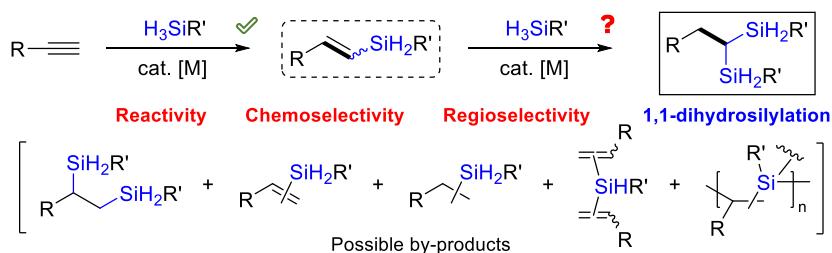


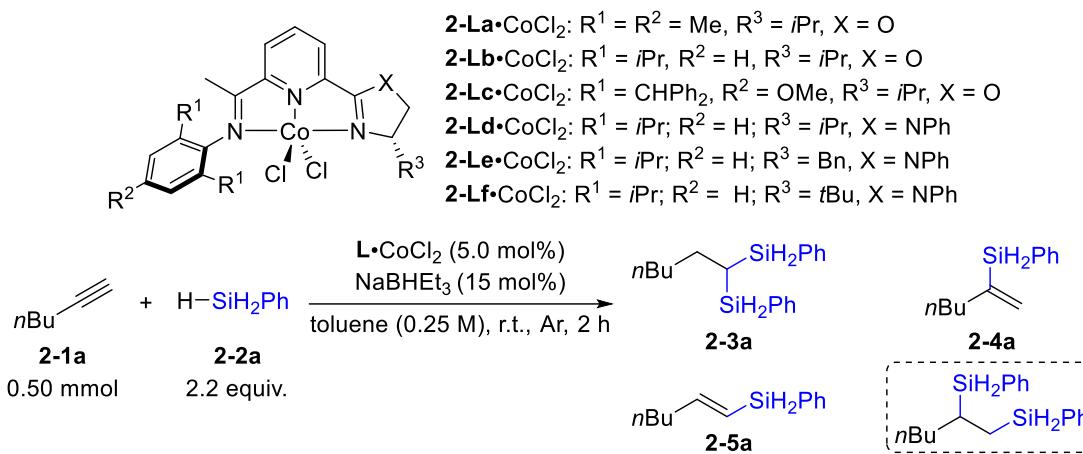
图 2-2 末端炔烃 1,1-双硅氢化反应的挑战性

钴作为一种地球丰产金属有着储量丰富、价格低廉等优点。<sup>6</sup>更重要的是，当选用合适的配体时，钴催化剂可以在硅氢化反应中表现出优异的催化活性及选择性控制能力。<sup>6e,7</sup>在本章节开始研究前，已报道的钴催化剂往往仅能实现炔烃的单步硅氢化反应，<sup>7</sup>可能是由于烯基硅中间体存在较大的立体位阻，使得一般的钴催化剂无法进一步催化硅氢化反应。2015 年，Holland 课题组在研究钴催化的末端烯烃硅氢化反应时发现，当反应加入二当量的苯硅烷时，会有少量的偕二硅化合物生成。<sup>8</sup>该反应首先通过烯烃的脱氢硅化反应原位生成了  $\beta$ -烯基硅，接着发生硅氢化生成偕二硅产物。这表明，钴具有催化  $\beta$ -烯基硅硅氢化反应的能力，而关键在于采用合适的配体。结合我们组前期的工作，本章拟通过使用合适的配体，发展钴催化的炔烃串联 1,1-双硅氢化反应来制备含有硅氢键的偕二硅化合物。

## 2.2 反应条件优化

我们课题组之前的研究发现，**2-La-Co** 配合物能够催化叔丁基乙炔与二苯硅烷的反马氏硅氢化反应，但无法继续催化  $\beta$ -烯基硅的硅氢化反应。<sup>9</sup>我们猜测可能是叔丁基乙炔和二苯硅烷的空间位阻较大，阻碍了其双硅氢化反应的发生。因此，我们以位阻较小的 1-己炔作模板底物，以 2.2 当量的苯硅烷为硅源，并以 5.0 mol% 的𫫇唑啉亚胺吡啶 (OIP)<sup>10</sup> 氯化钴配合物为前催化剂，三倍于前催化剂量的三乙基硼氢化钠 ( $\text{NaBHET}_3$ ) 为活化试剂，

甲苯 (0.25 M) 为溶剂, 在室温条件以及氩气的保护下搅拌反应 2 小时, 对反应条件进行尝试和优化 (表 2-1)。实验发现, 当以 **2-La**•CoCl<sub>2</sub> 作为前催化剂时 (表 2-1, 序号 1), 反

表 2-1 烷基末端炔烃双硅氢化反应的条件优化<sup>a</sup>

序号	L•CoCl <sub>2</sub>	溶剂	2-3a/2-4a/2-5a 的产率(%) <sup>b</sup>	记录本编号
1	<b>2-La</b> •CoCl <sub>2</sub>	toluene	72 / 12 / -	CZY4134
2	<b>2-Lb</b> •CoCl <sub>2</sub>	toluene	81 / 12 / 3	CZY4032
3	<b>2-Lc</b> •CoCl <sub>2</sub>	toluene	52 / 22 / 5	CZY4125
4	<b>2-Ld</b> •CoCl <sub>2</sub>	toluene	99 / <1 / -	CZY4028
5	<b>2-Le</b> •CoCl <sub>2</sub>	toluene	97 / 3 / -	CZY4030
6	<b>2-Lf</b> •CoCl <sub>2</sub>	toluene	30 / 22 / 40	CZY4031
7	<b>2-Ld</b> •CoCl <sub>2</sub>	THF	75 / 5 / -	CZY4128A
8	<b>2-Ld</b> •CoCl <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> O	88 / <1 / -	CZY4128B
9	<b>2-Ld</b> •CoCl <sub>2</sub>	1,4-dioxane	90 / 3 / -	CZY4128C
10	<b>2-Ld</b> •CoCl <sub>2</sub>	MeCN	- / - / 9	CZY4128D
11 <sup>c</sup>	<b>2-Ld</b> •CoCl <sub>2</sub>	toluene	99 (93) <sup>d</sup> / <1 / -	CZY4047
12 <sup>e</sup>	<b>2-Ld</b> •CoCl <sub>2</sub>	toluene	96 / 3 / -	XSP1092
13 <sup>f</sup>	<b>2-Ld</b> •CoCl <sub>2</sub>	toluene	- / - / -	CZY4023
14 <sup>g</sup>	-	toluene	- / - / -	CZY4022

<sup>a</sup> 反应条件: **2-1a** (0.50 mmol), **2-2a** (2.2 equiv.), L•CoCl<sub>2</sub> (5.0 mol%), NaBHET<sub>3</sub> (15 mol%), 溶剂 (0.25 M), 室温反应2小时, 氩气保护; <sup>b</sup> 核磁产率 (TMSPh为内标); <sup>c</sup> L•CoCl<sub>2</sub> (3.0 mol%), NaBHET<sub>3</sub> (9.0 mol%); <sup>d</sup> 分离产率. <sup>e</sup> L•CoCl<sub>2</sub> (1.0 mol%), NaBHET<sub>3</sub> (3.0 mol%); <sup>f</sup> L•CoCl<sub>2</sub> (3.0 mol%), w/o NaBHET<sub>3</sub>; <sup>g</sup> w/o L•CoCl<sub>2</sub>, NaBHET<sub>3</sub> (9.0 mol%)。

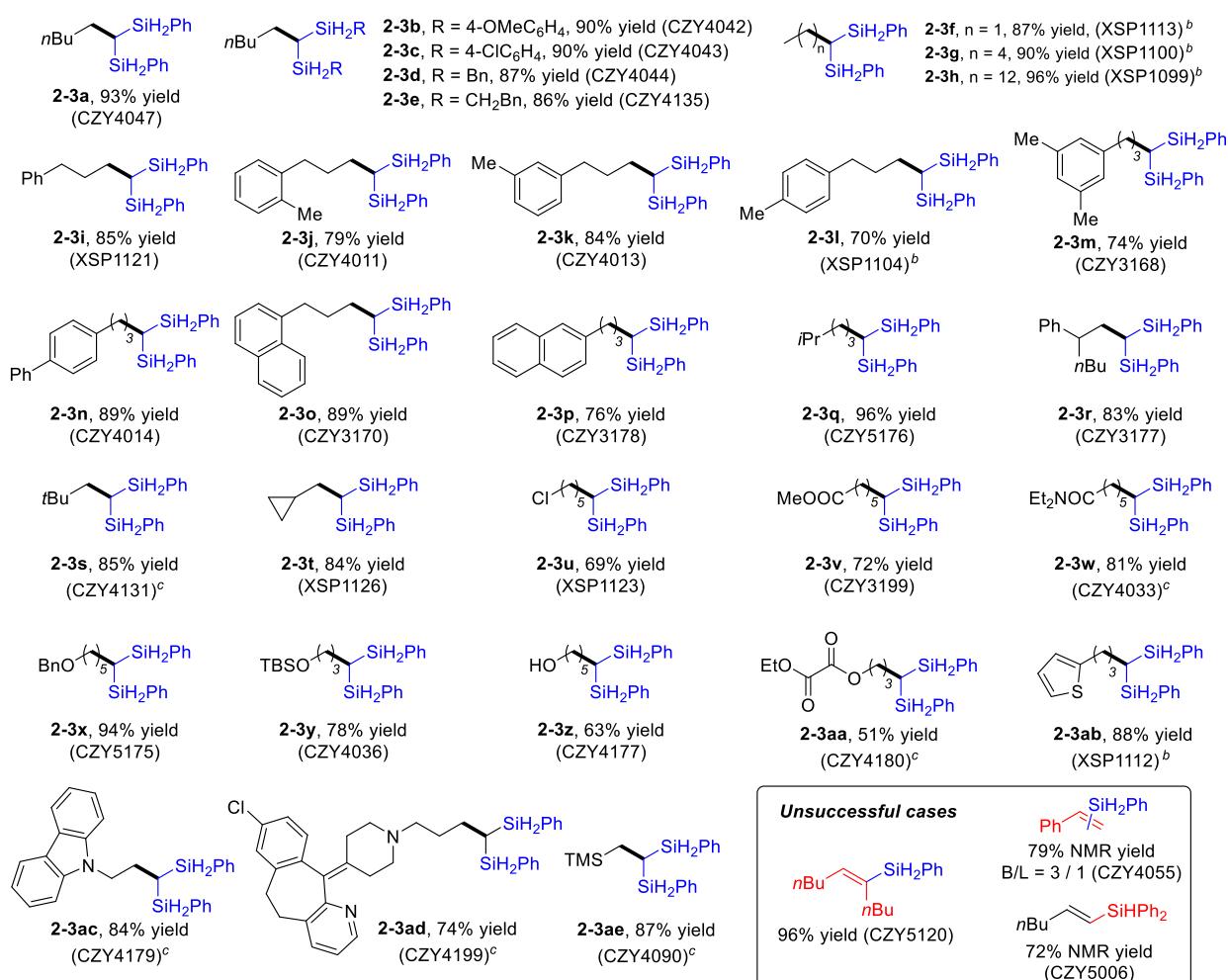
应能以72%的核磁产率生成相应的1,1-双硅氢化产物**2-3a**, 同时反应有12%的马氏硅氢化副产物**2-4a**生成, 且未观察到 $\beta$ -取代烯基硅**2-5a**的残余以及1,2-双硅氢化产物的生成。这说明反应的第一步硅氢化主要生成 $\beta$ -取代烯基硅, 并能进一步发生硅氢化生成偕二硅产物; 同时, 第一步硅氢化反应的区域选择性并不理想, 生成了部分 $\alpha$ -烯基硅, 而且该 $\alpha$ -烯基硅中间体无法进一步发生硅氢化反应。于是, 我们对配体进行改造, 尝试通过改变配体的立体效应和电子效应, 对反应进行优化。首先, 我们对配体的苯亚胺部分 (**2-La**, **2-Lb**, **2-Lc**) 进行优化 (表 2-1, 序号1~3), 发现亚胺为2,6-二异丙基苯亚胺时, 目标产物的核磁产率可达81%, 且区域选择性及物料守恒皆有所改善。当我们把噁唑啉亚胺吡啶 (OIP) 上的噁唑啉改为咪唑啉, 以咪唑啉亚胺吡啶 (IIP)<sup>11</sup> **2-Ld**为配体时, 反应能以大于99%的核磁产率生成目标化合物**2-3a**。将咪唑啉上的手性取代基从异丙基 (**2-Ld**) 改变为其它基团时 (**2-Le~2-Lf**, 序号5~6), 反应的产率和区域选择性均有所下降。随后, 我们以**2-Ld**为配体, 对反应的溶剂进行考察 (表 2-1, 序号7~10), 发现以甲苯作为溶剂的反应其效果最佳。随后, 我们降低催化量至3.0 mol%, 反应仍能以99%的核磁产率生成目标产物**2-3a**, 其分离产率为93%, 该条件被选为标准条件 (表 2-1, 序号11)。当催化剂量降到1.0 mol%时, 反应产率和选择性略有下降, 但依然能以96%的核磁产率生成偕二硅化合物**2-3a** (表 2-1, 序号12)。对照实验发现, 活化试剂NaBH<sub>3</sub>t<sub>3</sub>以及钴催化剂对反应都是必须的 (表 2-1, 序号13~14)。最终, 我们将反应标准条件定为: 烷烃 (0.50 mmol), 硅烷 (2.2 equiv.), **2-Ld**·CoCl<sub>2</sub> (3.0 mol %), NaBH<sub>3</sub>t<sub>3</sub> (9.0 mol %) 在甲苯 (0.25 M) 溶剂中, 氩气保护下, 室温反应2小时。

### 2.3 底物适用范围研究

在标准反应条件下, 我们接着研究了该反应的底物适用范围 (表 2-2)。首先, 考虑到原料的简单易得, 我们以模板底物1-己炔为炔烃底物研究了硅烷的适用范围: 各种芳基三氢硅烷, 如苯硅烷 (**2-3a**)、对甲氧基苯基硅烷 (**2-3b**)、对氯苯基硅烷 (**2-3c**)、以及烷基三氢硅烷如苄基硅烷 (**2-3d**)、苯乙基硅烷 (**2-3e**) 皆适用于该反应, 反应能以优秀的产率 (86~93%) 生成相应的含有四个硅氢键的偕二硅化合物。接着, 我们以苯硅烷为硅源, 研究了炔烃的适用范围: 不同链长的直链烷基末端炔烃皆适用于该反应, 反应能在1.0 mol% 催化剂的催化下, 以87~96%的产率制备不同链长的偕二硅化合物 (**2-f~2-h**)。对于含有芳基 (**2-3i~2-3n**) 的末端炔烃底物, 比如含有苯基 (**2-3i**) 以及苯基被邻甲基 (**2-3j**)、间甲基 (**2-3k**)、对甲基 (**2-3l**)、3,5-二甲基 (**2-3m**)、对苯基 (**2-3n**) 取代的末端炔烃皆适用于该双硅氢化反应, 产率为70~89%。<sup>12</sup>同时, 含有稠环的底物, 比如1-萘及2-萘取代的

末端炔烃 (**2-3o**, **2-3p**), 以及含有支链 (**2-3q~2-3s**) 和含有三元环 (**2-3t**) 的末端炔烃也可被顺利转化。反应可容忍氯原子 (**2-3u**)、酯键 (**2-3v**)、酰胺键 (**2-3w**)、醚键 (**2-3x**)、硅醚键 (**2-3y**)、羟基 (**2-3z**)、草酸酯键 (**2-3aa**) 等官能团, 能以中等至优秀的产率 (51~94%) 生成相应的偕二硅化合物, 这些结果表明该方法具有优秀的官能团容忍性。此外, 一些含有杂环的底物也能被顺利地转化, 比如含有噻吩 (**2-3ab**)、咔唑 (**2-3ac**)、哌啶 (**2-3ad**) 的末端炔烃。氯雷他定衍生的末端炔烃也能很好地发生 1,1-双硅氢化反应 (**2-3ad**)。在 5.0 mol% 的钴催化量下, 大位阻的三甲基硅基乙炔 (**2-3ae**) 以及叔丁基乙炔 (**2-3s**) 皆能被高效地转化, 其产率可达 85~87%。这些实验结果表明, 该反应具有较广的底物适用范围和官能团容忍性。同时反应也存在不足, 当苯乙炔、内炔烃以及二苯硅烷为底物时, 反应仅能发生单步硅氢化反应, 生成相应的烯基硅化合物。

表 2-2 烷基末端炔烃双硅氢化反应的底物范围<sup>a</sup>



<sup>a</sup> 标准条件: 炔烃 (0.50 mmol), 硅烷 (2.2 equiv.), **2-Ld**•CoCl<sub>2</sub> (3.0 mol%), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (9.0 mol%), 甲苯 (0.25 M), 室温反应 2 小时, 氩气保护; <sup>b</sup> **2-Ld**•CoCl<sub>2</sub> (1.0 mol%), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (3.0 mol%); <sup>c</sup> **2-Ld**•CoCl<sub>2</sub> (5.0 mol%), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (15 mol%)。

我们还研究了乙炔的双硅氢化反应。乙炔是一类大宗化学品，能以我国产量丰富的煤炭为原料来生产制备。<sup>13</sup>因此，将廉价易得的乙炔转化为高附加值的产物具有重要意义。本章节发展的催化体系可以很好地适用于乙炔与烷基三氢硅烷的1,1-双硅氢化反应，能以70%~75%的产率，生成相应的含有四个硅氢键的偕二硅化合物**2-3af**和**2-3ag**，体现了该催化体系潜在的应用价值（图 2-3）。

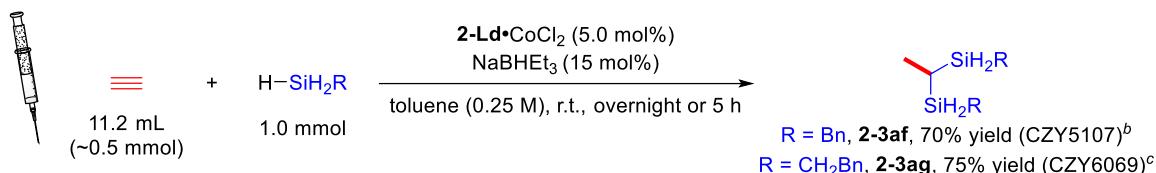
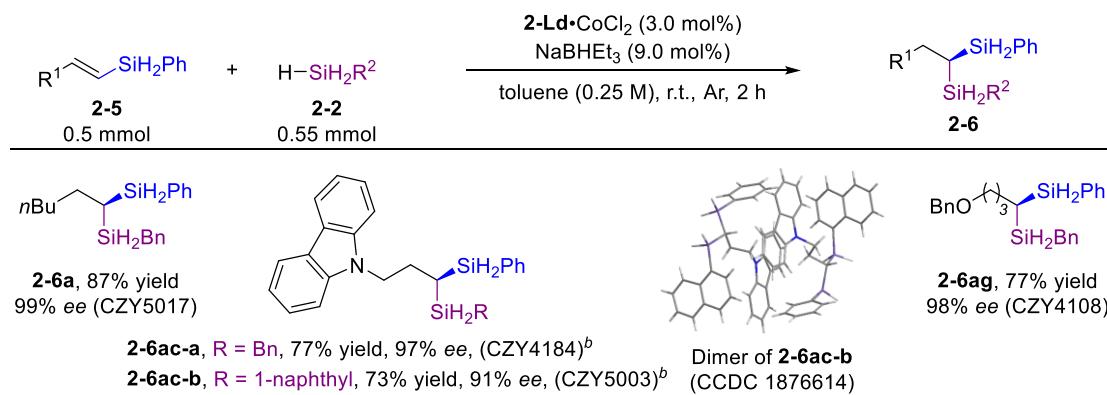


图 2-3 乙炔的 1,1-双硅氢化反应。<sup>a</sup>乙炔 (11.2 mL),  $\text{RSiH}_3$  (1.0 mmol), **2-Ld** $\bullet\text{CoCl}_2$  (5.0 mol%),  $\text{NaBHET}_3$  (15 mol%), 甲苯 (0.25 M), 室温反应 5 小时或反应过夜, 氩气保护; <sup>b</sup> 反应过夜; <sup>c</sup> 反应 5 小时。

## 2.4 不对称反应研究

考虑到所用催化剂的配体 **2-Ld** 含有手性基团，具有潜在的手性诱导能力。因此，我们试想以烯基硅为原料，通过硅氢化反应引入不同的硅基来产生潜在的碳手性中心，来制备手性偕二硅化合物。我们通过末端炔烃与苯硅烷的反马氏硅氢化反应制备了  $\beta$ -(E)-烯基硅中间体，<sup>14</sup>再以苄硅烷为硅源，在 **2-Ld** $\bullet\text{Co}$  的催化下，与合成的  $\beta$ -(E)-烯基硅进行反应。实验表明，反应能以 73~87% 的产率及 91~99% 的 ee 值生成相应的含有四个硅氢键的手性偕二硅化合物（表 2-3），体现了该催化剂强大的立体选择性控制能力。产物的绝对构型由偕二硅化合物 **2-6ac-b** 的单晶衍射结果确定（CCDC 1876614）。

表 2-3 钴催化的  $\beta$ -烯基硅不对称硅氢化反应<sup>a</sup>



<sup>a</sup> 标准条件：烯基硅 **2-5** (0.50 mmol), **2-2** (1.1 equiv.), **2-Ld** $\bullet\text{CoCl}_2$  (3.0 mol%),  $\text{NaBHET}_3$  (9.0 mol%), 甲苯 (0.25 M), r.t., 2 h, 氩气保护; <sup>b</sup> **2-Ld** $\bullet\text{CoCl}_2$  (5.0 mol%),  $\text{NaBHET}_3$  (15 mol%)。

紧接着，我们思考炔烃的硅氢化反应和烯基硅的不对称硅氢化反应是否可以在一锅中串联进行，进而直接从炔烃出发制备手性偕二硅化合物。我们首先尝试是否可以通过控制硅烷的加入量，将反应控制在第一步硅氢化。然而，硅烷量的减少无法使该  $\text{IIP}\bullet\text{Co}$  催化体系停留在第一步硅氢化反应 (eq. 2-1)：反应在完成第一步硅氢化的同时，会迅速地进行第二步硅氢化；当硅烷消耗完毕，多余的炔烃会与烯基硅上的硅-氢键反应生成二烯基硅化合物。因此，我们采用双钴接力催化的策略，以 Dpephos 为第一步的配体，<sup>14-15</sup> 通过反马氏硅氢化反应原位制备了  $\beta$ -(E) 烯基硅。然后，再加入与第一步反应不同的硅烷以及  $\text{IIP}\bullet\text{Co}$  催化剂，在一锅中进行不对称的烯基硅硅氢化反应。该反应顺利的发生需要第二步硅氢化反应不会被第一步的反应条件所干扰。实验结果表明，一锅串联的不对称双硅氢化反应是可行的，反应能以 72~84% 的分离产率及 97~98% 的 ee 值合成相应的手性偕二硅化合物 (表 2-4)。值得注意的是，通过该串联反应，相反的对映异构体可以通过简单的改变硅烷加料顺序来合成，而无需制备相反构型的手性催化剂，大大降低了制备不同对映异构体的难度。

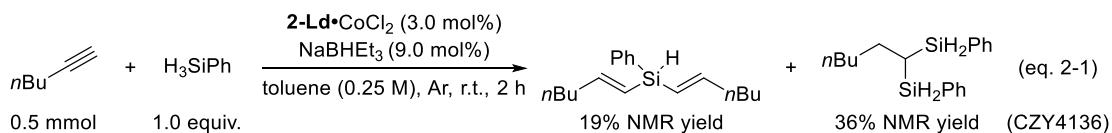
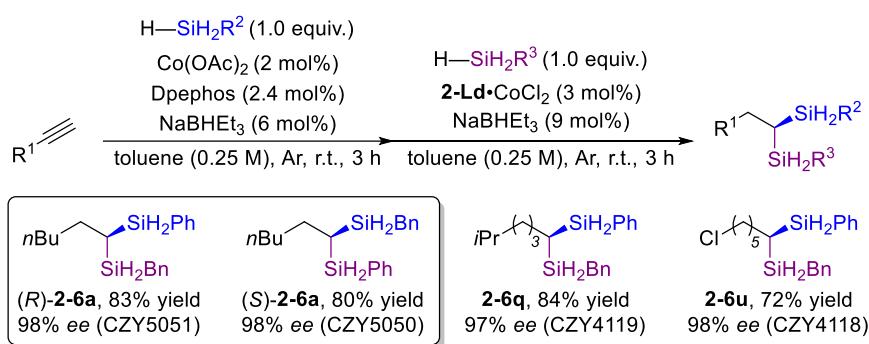


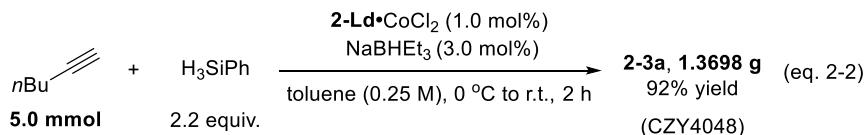
表 2-4 钴催化的炔烃不对称串联双硅氢化反应 <sup>a</sup>



<sup>a</sup> 第一步硅氢化：炔烃 (0.50 mmol),  $\text{H}_3\text{SiR}^2$  (1.0 equiv.),  $\text{Co(OAc)}_2$  (2.0 mol%), Dpephos (2.4 mol%),  $\text{NaBHET}_3$  (6.0 mol%), 甲苯 (0.25 M), 室温反应 3 小时, 氩气保护; 第二步硅氢化:  $\text{H}_3\text{SiR}^3$  (0.50 mmol),  $\text{2-Ld}\bullet\text{CoCl}_2$  (3.0 mol%),  $\text{NaBHET}_3$  (9.0 mol%), 甲苯 (0.25 M), 室温反应 3 小时, 氩气保护。

## 2.5 克级反应及产物衍生化

反应能够顺利地实现克级放大。在克级反应中，1-己炔的量可放大至 5 mmol 规模。反应在 1.0 mol% 的催化剂量下，在室温条件下搅拌两小时，即能以 92% 的分离产率制备克级的偕二硅化合物 (eq. 2-2)。



通过克级反应制备了克级的偕二硅产物后，我们对其后续衍生化做了研究（图 2-4）。产物的硅-氢键可以通过已知的方法转化为其它化学键，比如硅-碳键（**2-7, 2-9**<sup>16</sup>）、硅-氧键（**2-8**<sup>17</sup>）、硅-氟键（**2-10**<sup>18</sup>）等等。此外，我们对手性偕二硅的转化也做了研究。手性偕二硅可通过三步反应实现硅基的选择性转化：通过卡宾插入的方式将与硅相连的氢键转化为甲基（**2-11a**<sup>16a</sup>），然后在三氟化硼的作用下将与硅直接相连的苯环转换为氟原子（**2-11b**<sup>19</sup>），以活化其中一个硅基，最后通过 Fleming-Tamao 氧化（**2-11c**），可选择性地将氟原子活化的硅基氧化为羟基，从而实现硅基的选择性转化。通过该方法，手性偕二硅能以手性保持的方式被转化为手性偕硅醇化合物，产物的 *ee* 值为 98%（图 2-5）。

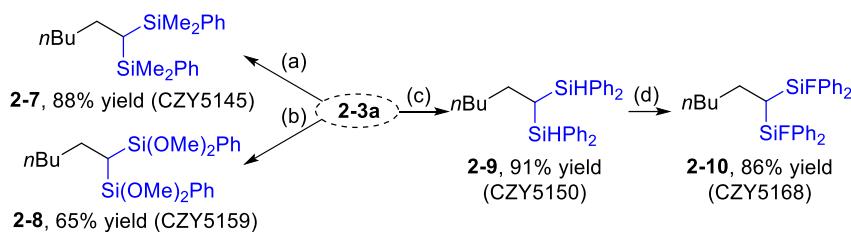


图 2-4 产物硅氢键的转化。(a)  $\text{CH}_2\text{I}_2$  (50 equiv.),  $\text{ZnEt}_2$  (30 equiv.), DCE,  $0^\circ\text{C}$  至室温, 反应 30 小时; (b)  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.8 equiv.),  $\text{MeOH}$  (0.3 mL), 甲苯,  $30^\circ\text{C}$  反应 22 小时; (c)  $\text{PhMgBr}$  (6 equiv.),  $\text{LiCl}$  (6 equiv.), 四氢呋喃, 回流 36 小时; (d)  $\text{CuI}$  (0.2 equiv.),  $\text{CuCl}_2$  (6 equiv.),  $\text{KF}$  (5 equiv.), THF, 室温反应 18 小时。

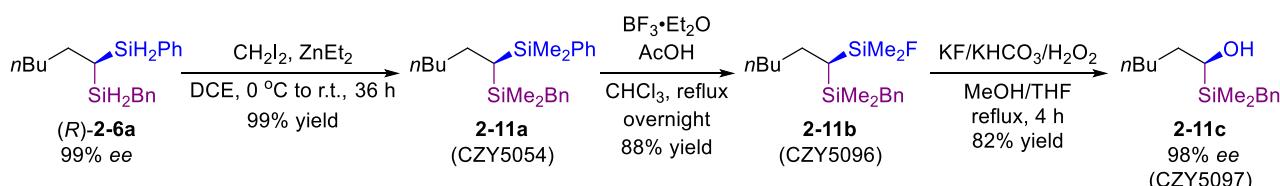


图 2-5 手性偕二硅化合物硅基的选择性转化

## 2.6 机理研究

接着，我们对反应可能的机理进行了初步探究。首先，我们在条件筛选中发现了  $\beta$ -(E)-烯基硅的生成，说明  $\beta$ -(E)-烯基硅可能是反应的中间体。 $\beta$ -(E)-烯基硅在标准条件下与 1.1 当量的苯硅烷反应能以 95% 的产率生成偕二硅化合物（eq. 2-3），进一步佐证  $\beta$ -(E)-烯基硅为反应的中间体。在 1-己炔与 2.2 当量氘代苯硅烷（94% D）的反应中（eq. 2-4），我们未观察到加成在  $\beta$ -碳上的氘原子迁移到  $\alpha$ -碳的结果；而在  $\alpha$ -氘代- $\beta$ -(E)烯基硅与 1.1 当量苯硅烷的反应（eq. 2-5）以及末端炔氢氘代的末端炔烃与 2.2 当量苯硅烷的反应（eq. 2-6）

中，我们也未观察到氘原子从  $\alpha$ -碳迁移到  $\beta$ -碳上的产物。这些实验结果表明，反应可能不是通过钴氢物种所催化的（Chalk-Harrod 机理）。<sup>20</sup> 此外，考虑到该催化体系（**2-Ld**•CoCl<sub>2</sub>/NaBHET<sub>3</sub>）还可以进行烯烃的脱氢硅化反应，<sup>21</sup> 并结合其它相关的研究结果，<sup>7a,9,22</sup> 我们推测反应的活性催化物种为钴硅物种（改进的 Chalk-Harrod 机理）。<sup>23</sup> 反应可能的机理如下（图 2-6）：前催化剂 **2-Ld**•CoCl<sub>2</sub> 在三乙基硼氢化钠以及硅烷的作用下生成钴硅物种 **2-I**，之后，炔烃迁移插入到钴硅物种的钴-硅键生成烯基钴物种 **2-II**。再后，**2-II** 与硅烷发生  $\sigma$ -键复分解生成烯基硅中间体并再生钴硅物种。接着，烯基硅再迁移插入到钴硅物种的钴-硅键中，生成烷基钴物种 **2-III**。根据不对称反应产物的绝对构型，该过程为钴硅物种从烯基硅的 Re 面靠近，并接着发生迁移插入反应。之后，烷基钴物种 **2-III** 与硅烷发生  $\sigma$ -键复分解生成偕二硅烷产物并再生钴硅物种。需要一提的是，钴氢物种催化的机理以及氘代实验存在直接 H/D 交换的可能性<sup>24</sup> 并无法被完全排除。

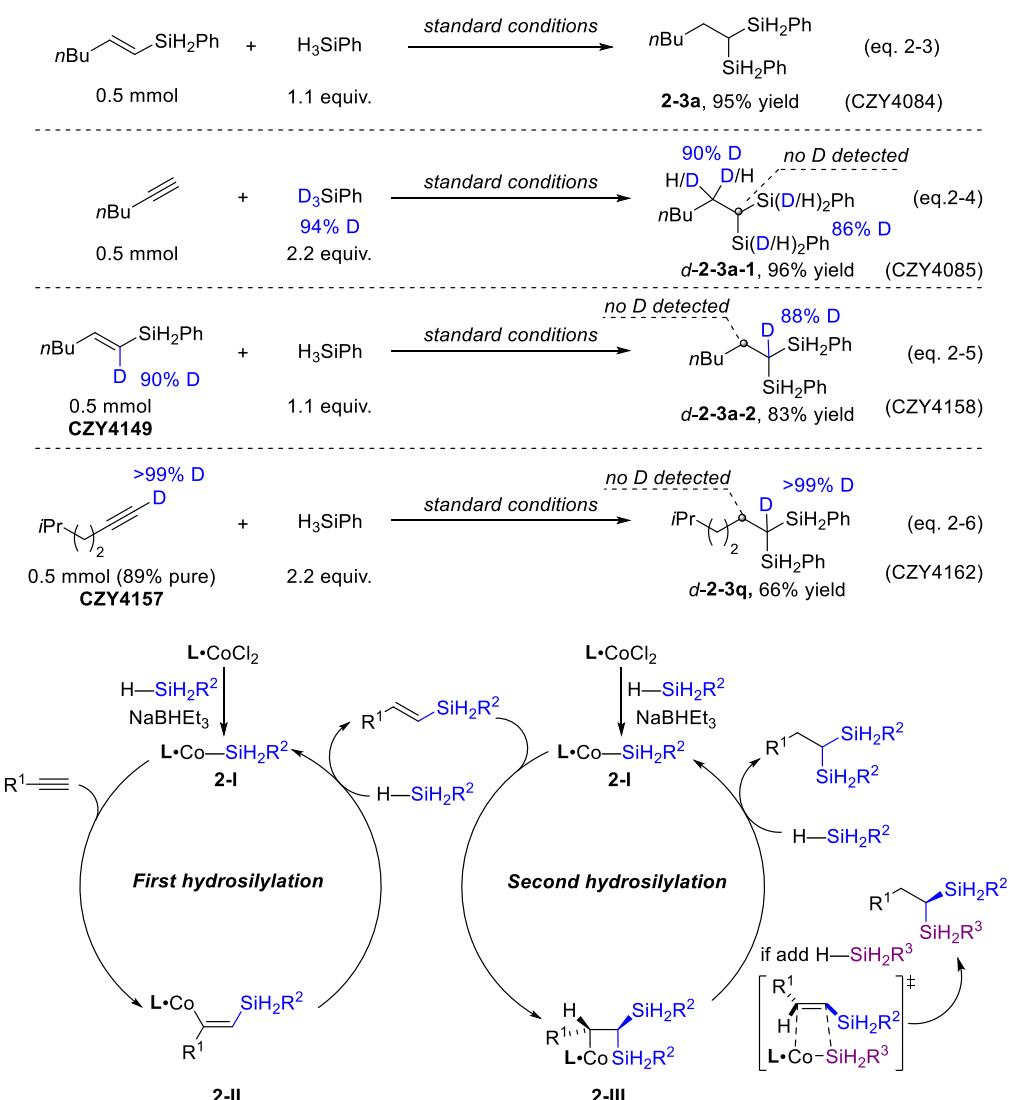


图 2-6 可能的反应机理

## 2.7 本章小结

我们以咪唑啉亚胺吡啶 (IIP) 为配体，成功实现了钴催化的烷基末端炔烃与三氢硅烷的 1,1-串联双硅氢化反应，绿色高效地制备了含有四个硅氢键的偕二硅化合物。反应具有广阔的底物适用范围及优秀的官能团容忍性。从最简单的乙炔到复杂的药物衍生物皆适用于该反应。反应能被放大到克级规模，制备克级的偕二硅烷。产物的硅氢键可被进一步转化成硅-碳键、硅-氧键、硅-卤键等。这些转化为偕二硅化合物的后续的应用探索提供了更多的可能。此外，我们还研究了相应的不对称转化，包括烯基硅的不对称硅氢化反应，以及通过钴的接力催化实现的炔烃不对称 1,1-双硅氢化反应，为高效制备手性偕二硅化合物提供了有效的方法。通过该方法，可通过简单的改变硅烷加料顺序来制备具有相反绝对构型的手性偕二硅。手性偕二硅的两个硅基可被选择性地氧化，制备有用的手性硅醇。通过机理研究并结合先前的实验结果，我们认为钴硅物种是可能的催化活性物种。本章工作也存在一定的不足，比如反应不适用于芳香族的苯乙炔化合物；另外，其它区域选择性的炔烃双硅氢化反应仍无法实现。

在我们工作投稿过程中，Khalimon 课题组报道了一例钴催化的三甲基硅基乙炔的 1,1-双硅氢化反应，该反应需要 8 天的反应时间才可完全转化，且未做系统研究。<sup>25</sup> 在我们工作受邀发表的同一时间（2019 年 2 月 28 日发表上线），<sup>26</sup> 南开大学的朱守非课题组发表了铁催化的脂肪族末端炔烃 1,1-双硅氢化反应（2019 年 2 月 27 日发表上线）；<sup>27</sup> 我们课题组还发表了关于烷基末端炔烃与二氢硅烷及三氢硅烷之间的不对称 1,1-双硅氢化反应的系统研究，制备了含有三个硅氢键的偕二硅化合物（2019 年 2 月 28 日发表上线）。<sup>28</sup>

## 参考文献

- (1) (a) Das, M.; Manvar, A.; Jacolot, M.; Blangetti, M.; Jones, R. C.; O'Shea, D. F. Stereoselective Peterson Olefinations from Bench-Stable Reagents and N-Phenyl Imines. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21 (24), 8737-8740. (b) Gao, L.; Zhang, Y.; Song, Z. Exploration of Versatile Geminal Bis(silane) Chemistry. *Synlett* **2013**, 24 (02), 139-144. (c) Wu, Y.; Li, L.; Li, H.; Gao, L.; Xie, H.; Zhang, Z.; Su, Z.; Hu, C.; Song, Z. Regioselective Nucleophilic Addition of Organometallic Reagents to 3-Geminal Bis(silyl) N-Acyl Pyridinium. *Org. Lett.* **2014**, 16 (7), 1880-1883. (d) Liu, Z.; Lin, X.; Yang, N.; Su, Z.; Hu, C.; Xiao, P.; He, Y.; Song, Z. Unique Steric Effect of Geminal Bis(silane) To Control the High Exo-selectivity in Intermolecular Diels–Alder Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (6), 1877-1883. (e) Lu, J.; Song, Z.; Zhang, Y.; Gan, Z.; Li, H. Prins Cyclization of

- Bis(silyl) Homoallylic Alcohols to Form 2,6-cis-Tetrahydropyrans Containing a Geometrically Defined Exocyclic Vinylsilane: Efficient Synthesis of Ring B of the Bryostatins. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (22), 5367-5370. (f) Zhang, Y.; Guo, Q.; Sun, X.; Lu, J.; Cao, Y.; Pu, Q.; Chu, Z.; Gao, L.; Song, Z. Total Synthesis of Bryostatin 8 Using an Organosilane-Based Strategy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (4), 942-946. (g) Li, H.; Xie, H.; Zhang, Z.; Xu, Y.; Lu, J.; Gao, L.; Song, Z. Total synthesis of (-)-exiguolide via an organosilane-based strategy. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (40), 8484-8487. (h) Li, L.; Ye, X.; Wu, Y.; Gao, L.; Song, Z.; Yin, Z.; Xu, Y. Sakurai Reaction of 3,3-Bis(silyl) Silyl Enol Ethers with Acetals Involving Selective Desilylation of the Geminal Bis(silane). Concise Synthesis of Nematocidal Oxylipid. *Org. Lett.* **2013**, *15* (5), 1068-1071. (i) Lin, X.; Ye, X.; Sun, X.; Zhang, Y.; Gao, L.; Song, Z. [1,5]-Anion Relay via Intramolecular Proton Transfer To Generate 3,3-Bis(silyl) Allyloxy Lithium: A Useful Scaffold for Syn-Addition to Aldehydes and Ketones. *Org. Lett.* **2014**, *16* (4), 1084-1087.
- (2) (a) Calas, R.; Dunogues, J.; Biran, C.; Duffaut, N.; Pisciott.F; Lapouyad.P New Methods of Producing Silicon-Carbon Bonds from Chlorosilanes. II. Formation of Gem-Disilicated Derivatives from a Carbonyl Group or an  $\alpha$ -C-Silicated Alkoxy silane. *J. Organometal. Chem.* **1969**, *20* (1), 22. (b) Mitchell, T. N.; Schütze, M. 1,4-Silyl migration from oxygen to carbon in silyl allyl ethers: Kinetic and thermodynamic factors. *Tetrahedron* **1999**, *55* (5), 1285-1294. (c) Song, Z.; Lei, Z.; Gao, L.; Wu, X.; Li, L. Efficient Approach to 3,3-Bissilyl Carbonyl and Enol Derivatives via Retro-[1,4] Brook Rearrangement of 3-Silyl Allyloxy silanes. *Org. Lett.* **2010**, *12* (22), 5298-5301. (d) Corriu, R. J. P.; Granier, M.; Lanneau, G. F. Synthesis and reactivity of bis(triethoxysilyl)methane, tris(triethoxysilyl)methane and some derivatives. *J. Organometal. Chem.* **1998**, *562* (1), 79-88.
- (3) (a) Courant, T.; Kumar, R.; Turcaud, S.; Micouin, L. Rhodium(II)-Alkynyl Carbenoids Insertion into Si-H bonds: An Entry to Propargylic Geminal Bis(silanes). *Org. Lett.* **2016**, *18* (19), 4818-4820. (b) Liu, Z.; Tan, H.; Fu, T.; Xia, Y.; Qiu, D.; Zhang, Y.; Wang, J. Pd(0)-Catalyzed Carbene Insertion into Si-Si and Sn-Sn Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (40), 12800-12803. (c) Werner, V.; Klatt, T.; Fujii, M.; Markiewicz, J.; Apeloig, Y.; Knochel, P. Preparation and Regioselective Metalation of Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituted Aryl Derivatives. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (27), 8338-8342. (d) Hazrati, H.; Oestreich, M. Copper-Catalyzed Double C(sp<sup>3</sup>)-Si Coupling of Geminal Dibromides: Ionic-to-Radical Switch in the Reaction Mechanism. *Org. Lett.*

2018, 20 (17), 5367-5369.

- (4) (a) Noda, D.; Tahara, A.; Sunada, Y.; Nagashima, H. Non-Precious-Metal Catalytic Systems Involving Iron or Cobalt Carboxylates and Alkyl Isocyanides for Hydrosilylation of Alkenes with Hydrosiloxanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (8), 2480-2483. (b) Lee, K. L. (Aminomethyl)pyridine Complexes for the Cobalt-Catalyzed Anti-Markovnikov Hydrosilylation of Alkoxy- or Siloxy(vinyl)silanes with Alkoxy- or Siloxyhydrosilanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56 (13), 3665-3669.
- (5) Zaranek, M.; Witomska, S.; Patroniak, V.; Pawluć, P. Unexpected catalytic activity of simple triethylborohydrides in the hydrosilylation of alkenes. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (39), 5404-5407.
- (6) (a) Guo, J.; Cheng, Z.; Chen, J.; Chen, X.; Lu, Z. Iron- and Cobalt-Catalyzed Asymmetric Hydrofunctionalization of Alkenes and Alkynes. *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54 (11), 2701-2716. (b) Wen, H.; Liu, G.; Huang, Z. Recent advances in tridentate iron and cobalt complexes for alkene and alkyne hydrofunctionalizations. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 386, 138-153. (c) Ai, W.-Y.; Zhong, R.; Liu, X.-F.; Liu, Q. Hydride Transfer Reactions Catalyzed by Cobalt Complexes. *Chem. Rev.* **2019**, 119 (4), 2876-2953. (d) Pellissier, H. Recent developments in enantioselective cobalt-catalyzed transformations. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 360, 122-168. (e) Obligacion, J. V.; Chirik, P. J. Earth-abundant transition metal catalysts for alkene hydrosilylation and hydroboration. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, 2 (5), 15-34. (f) Chen, J.; Guo, J.; Lu, Z. Recent Advances in Hydrometallation of Alkenes and Alkynes via the First Row Transition Metal Catalysis. *Chin. J. Chem.* **2018**, 36 (11), 1075-1109. (g) Pellissier, H.; Clavier, H. Enantioselective Cobalt-Catalyzed Transformations. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (5), 2775-2823.
- (7) (a) Park, J.-W. Cobalt-catalyzed alkyne hydrosilylation as a new frontier to selectively access silyl-hydrocarbons. *Chem. Commun.* **2022**, 58 (4), 491-504. (b) Sun, J.; Deng, L. Cobalt Complex-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes. *ACS Catal.* **2016**, 6 (1), 290-300.
- (8) Chen, C.; Hecht, M. B.; Kavara, A.; Brennessel, W. W.; Mercado, B. Q.; Weix, D. J.; Holland, P. L. Rapid, Regioconvergent, Solvent-Free Alkene Hydrosilylation with a Cobalt Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (41), 13244-13247.
- (9) Guo, J.; Shen, X.; Lu, Z. Regio- and Enantioselective Cobalt-Catalyzed Sequential Hydrosilylation/Hydrogenation of Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56 (2), 615-618.

- (10) (a) Chen, J.; Xi, T.; Lu, Z. Iminopyridine Oxazoline Iron Catalyst for Asymmetric Hydroboration of 1,1-Disubstituted Aryl Alkenes. *Org. Lett.* **2014**, *16* (24), 6452-6455. (b) Chen, J.; Xi, T.; Ren, X.; Cheng, B.; Guo, J.; Lu, Z. Asymmetric cobalt catalysts for hydroboration of 1,1-disubstituted alkenes. *Org. Chem. Front.* **2014**, *1* (11), 1306-1309. (c) Zhang, L.; Zuo, Z.; Wan, X.; Huang, Z. Cobalt-Catalyzed Enantioselective Hydroboration of 1,1-Disubstituted Aryl Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (44), 15501-15504.
- (11) Guo, J.; Cheng, B.; Shen, X.; Lu, Z. Cobalt-Catalyzed Asymmetric Sequential Hydroboration/Hydrogenation of Internal Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (43), 15316-15319.
- (12) 因此，我们预估当反应以  $\text{PhCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  为底物，以前文提到的不同硅烷为硅氢试剂时，反应能够顺利发生并能取得良好的产率。(底物列表中，反应能以 83% 的产率生成 2-3r 亦能佐证该猜想).
- (13) Trotuş, I.-T.; Zimmermann, T.; Schüth, F. Catalytic Reactions of Acetylene: A Feedstock for the Chemical Industry Revisited. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (3), 1761-1782.
- (14) Wu, C.; Teo, W. J.; Ge, S. Cobalt-Catalyzed (*E*)-Selective anti-Markovnikov Hydrosilylation of Terminal Alkynes. *ACS Catal.* **2018**, *8* (7), 5896-5900.
- (15) Wu, G.; Chakraborty, U.; Jacobi von Wangenheim, A. Regiocontrol in the cobalt-catalyzed hydrosilylation of alkynes. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (87), 12322-12325.
- (16) (a) Wen, H.; Wan, X.; Huang, Z. Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic Vinylhydrosilanes by Cobalt-Catalyzed Regio- and Enantioselective Alkyne Hydrosilylation with Dihydrosilanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (21), 6319-6323. (b) Hirone, N.; Sanjiki, H.; Tanaka, R.; Hata, T.; Urabe, H. Acceleration of the Substitution of Silanes with Grignard Reagents by Using either LiCl or  $\text{YCl}_3/\text{MeLi}$ . *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (42), 7762-7764.
- (17) Liu, X.; Xiang, L.; Louyriac, E.; Maron, L.; Leng, X.; Chen, Y. Divalent Ytterbium Complex-Catalyzed Homo- and Cross-Coupling of Primary Arylsilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (1), 138-142.
- (18) Kunai, A.; Sakurai, T.; Toyoda, E.; Ishikawa, M. Selective Synthesis of Fluoro-, Fluorohydro-, and Chlorofluorosilanes from Hydrosilanes with the Use of a  $\text{CuCl}_2(\text{CuI})/\text{KF}$  Reagent. *Organometallics* **1996**, *15* (10), 2478-2482.

- (19) Gandhamsetty, N.; Park, S.; Chang, S. Selective Silylative Reduction of Pyridines Leading to Structurally Diverse Azacyclic Compounds with the Formation of  $\text{sp}^3$  C–Si Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (48), 15176-15184.
- (20) Chalk, A. J.; Harrod, J. F. Homogeneous Catalysis. IV. Some Reactions of Silicon Hydrides in the Presence of Cobalt Carbonyls. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (7), 1640-1647.
- (21) Cheng, B.; Lu, P.; Zhao, J.; Lu, Z. Cobalt-Catalyzed Dehydrogenative Silylation of Vinylarenes. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39* (6), 1704-1710.
- (22) (a) Atienza, C. C. H.; Diao, T.; Weller, K. J.; Nye, S. A.; Lewis, K. M.; Delis, J. G. P.; Boyer, J. L.; Roy, A. K.; Chirik, P. J. Bis(imino)pyridine Cobalt-Catalyzed Dehydrogenative Silylation of Alkenes: Scope, Mechanism, and Origins of Selective Allylsilane Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (34), 12108-12118. (b) Cheng, B.; Lu, P.; Zhang, H.; Cheng, X.; Lu, Z. Highly Enantioselective Cobalt-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (28), 9439-9442.
- (23) Seitz, F.; Wrighton, M. S. Photochemical Reaction of  $[(\text{CO})_4\text{Co}(\text{SiEt}_3)]$  with Ethylene: Implications for Cobaltcarbonyl-Catalyzed Hydrosilation of Alkenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27* (2), 289-291.
- (24) Palmer, W. N.; Chirik, P. J. Cobalt-Catalyzed Stereoretentive Hydrogen Isotope Exchange of  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$  Bonds. *ACS Catal.* **2017**, *7* (9), 5674-5678.
- (25) Nurseiit, A.; Janabel, J.; Gudun, K. A.; Kassymbek, A.; Segizbayev, M.; Seilkhanov, T. M.; Khalimon, A. Y. Bench-Stable Cobalt Pre-Catalysts for Mild Hydrosilative Reduction of Tertiary Amides to Amines and Beyond. *ChemCatChem* **2019**, *11* (2), 790-798.
- (26) Cheng, Z.; Xing, S.; Guo, J.; Cheng, B.; Hu, L.-F.; Zhang, X.-H.; Lu, Z. Highly Regioselective Sequential 1,1-Dihydrosilylation of Terminal Aliphatic Alkynes with Primary Silanes. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37* (5), 457-461.
- (27) Hu, M.-Y.; Lian, J.; Sun, W.; Qiao, T.-Z.; Zhu, S.-F. Iron-Catalyzed Dihydrosilylation of Alkynes: Efficient Access to Geminal Bis(silanes). *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (11), 4579-4583.
- (28) Guo, J.; Wang, H.; Xing, S.; Hong, X.; Lu, Z. Cobalt-Catalyzed Asymmetric Synthesis of gem-Bis(silyl)alkanes by Double Hydrosilylation of Aliphatic Terminal Alkynes. *Chem* **2019**, *5* (4), 881-895.

### 第三章 钴催化芳基末端炔烃区域发散性双硅氢化反应研究

#### 3.1 研究背景简介

双硅化合物作为一种含有两个硅基的有机硅化合物，与单硅化合物相比，具有更多的反应位点外以及更大的含硅量，可能在有机合成、材料化学等领域会有独特的应用，近年来日益受到研究者们的重视。<sup>1</sup>为了合成有用的双硅化合物，化学家们通过使用当量金属试剂的方法以及金属催化的方法发展了一些有效合成偕二硅化合物的方法（详细见第二章介绍）。此外，化学家还通过电还原方法促进的烯烃双硅化、<sup>2</sup>铜催化的炔烃还原双硅化<sup>3</sup>以及 $\beta$ -烯基硅的 $\alpha$ -硅氢化<sup>4</sup>等反应合成了邻二硅化合物。这些方法为高效构建二硅化合物提供了重要的方法。但同时，反应也存在一定问题，比如一些反应的原子经济性不佳；合成的偕二硅化合物往往不含硅-氢键，限制了后期的修饰与转化等等。<sup>1a,5</sup>此外，所合成二硅化合物的结构多样性依然不够丰富，限制了其后续应用的探索。因此，发展绿色高效的催化方法，以合成结构多样的含硅-氢键的二硅化合物具有重要意义。

炔烃串联双硅氢化反应为二硅化合物的合成提供了一种高效且原子经济的方法。<sup>5c,6</sup>而且，该反应具有多种可能的区域选择性，可潜在用以实现区域选择性多样的合成。而二硅化合物的多样性合成为其应用的探索提供了更多的可能性。在该领域，对于末端炔烃的转化来说，2002年，Hayashi课题组利用铂与钯金属的串联催化，实现了苯乙炔类化合物的不对称1,2-双硅氢化反应（图3-1）。<sup>6a</sup>由于反应所用的硅烷为三氯硅烷，所制备的二硅化合物对水氧较为敏感，因而该二硅化合物需要被进一步转化为稳定的二醇化合物。

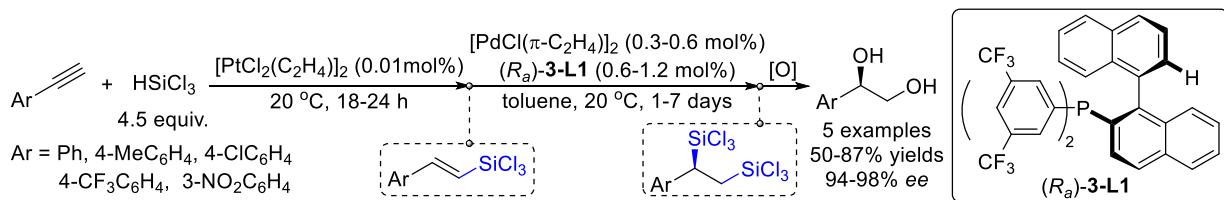


图 3-1 铂/钯催化的苯乙炔类化合物不对称1,2-双硅氢化反应

最近，化学家们进一步发展了炔烃双硅氢化反应，制备了含硅氢键的偕二硅化合物。2018年12月，Khalimon课题组报道了一例钴催化的三甲基硅基乙炔与苯硅烷的1,1-双硅氢化反应，然而该反应需要8天的反应时间（图3-2a）。<sup>7</sup>2019年，陆展课题组系统研究了一种高效、高选择的钴催化脂肪族末端炔烃1,1-双硅氢化反应（图3-2b）。<sup>6c,6e</sup>几乎同时，陆展课题组还发展了钴催化的不对称1,1-双硅氢化反应，在同一个碳上引入了两个不同的硅基并产生了碳手性，制备了含硅氢键的手性偕二硅化合物（图3-3）。<sup>6b,6c</sup>几乎同时，

朱守非课题组独立报道了铁催化的脂肪族末端炔烃 1,1-双硅氢化反应（图 3-2c）。<sup>5e</sup> 2021 年，黎书华课题组以全氟苯硼为催化剂，实现了包括苯乙炔化合物在内的末端炔烃的 1,1-双硅氢化反应（图 3-2d）。<sup>6g</sup>

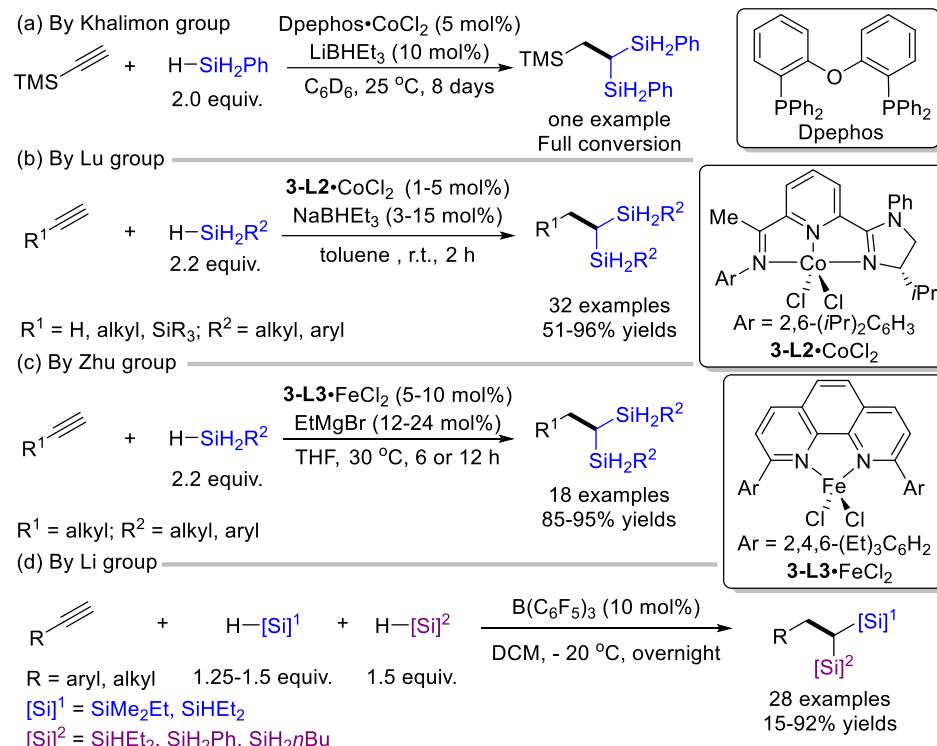


图 3-2 过渡金属或 Lewis 酸催化的末端炔烃 1,1-双硅氢化反应

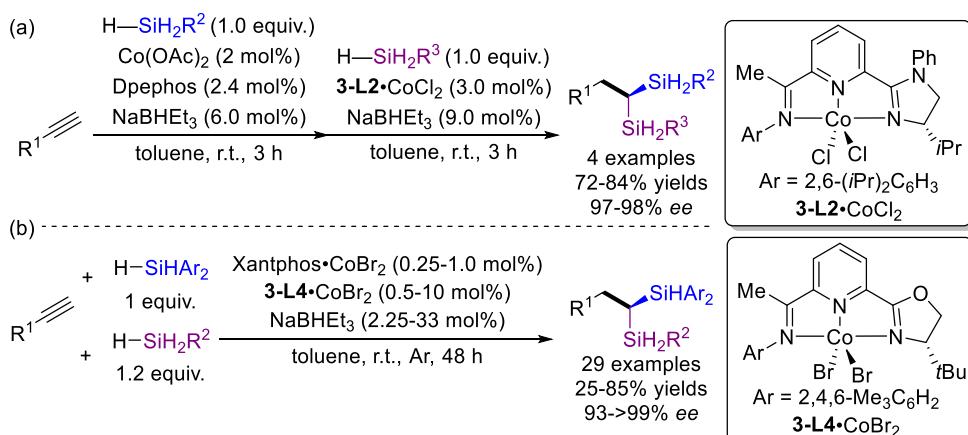


图 3-3 钴催化脂肪族末端炔烃不对称 1,1-双硅氢化反应

串联硅氢化反应已取得一定的进展，但是，以上方法仍未能合成含有硅氢键的邻二硅化合物。此外，值得注意的是，以上双硅氢化反应均是通过末端炔烃的反马氏硅氢化反应，再串联  $\beta$ -烯基硅（1,2-二取代烯烃）的硅氢化反应来实现的。然而，通过  $\alpha$ -烯基硅（1,1-二取代烯烃）中间体的炔烃双硅氢化反应却鲜有被报道。2020 年，崔春明和李建峰课题组以稀土金属为催化剂，报道了内炔烃的  $\alpha,\alpha$ -双硅氢化反应（图 3-4）。<sup>6d</sup> 由于稀土金属的大离

子半径和强路易斯酸性，催化剂可以较好地克服反应在空间位阻上的不利，实现多取代烯烃的硅氢化反应。然而，该工作并未报道末端炔烃的转化。我们猜测，该稀土配合物中含有碱性较强的二（三甲基硅基）胺负离子，可能无法兼容含有酸性端位炔氢的端炔。<sup>8</sup> 据我们所知，目前，历经  $\alpha$ -烯基硅中间体的末端炔烃双硅氢化反应仍未被报道。

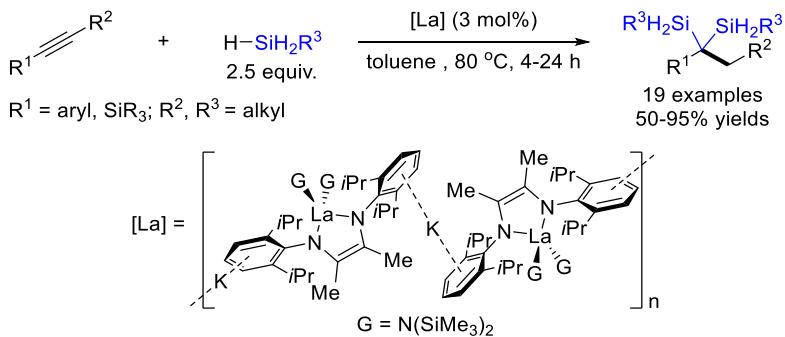


图 3-4 稀土金属催化的内炔烃  $\alpha,\alpha$ -双硅氢化反应

通过发展涉及  $\alpha$ -烯基硅中间体的炔烃双硅氢化反应，可为合成结构新颖且具有潜在应用价值的二硅化合物提供新的途径。在第二章的内容中，我们发展了烷基末端炔烃的串联双硅氢化反应。然而，该体系对芳基末端炔烃并不适用，反应仅能生成单步硅氢化产物，且区域选择性较差。本章节拟通过接力催化的策略，在我们组发展的芳基末端炔烃马氏硅氢化反应的基础上，<sup>9</sup> 通过串联另一催化剂催化的  $\alpha$ -烯基硅硅氢化反应，实现芳香族末端炔烃的双硅氢化反应并调控其区域选择性。然而该串联反应的实现具有较大挑战性，需要解决以下困难：(1) 因  $\alpha$ -烯基硅有着较大位阻，反应需要克服位阻上的不利；(2) 反应需要调控好第二步硅氢化的区域选择性；(3) 需要保证反应的化学选择性，避免可能的副反应比如烯基硅的氢化反应，<sup>10</sup> 硅氢与炔烃的过度硅氢化反应<sup>11</sup> 或是烯基硅与自身发生硅氢化反应，<sup>12</sup> 硅烷的取代基再分布反应，<sup>13</sup> 等等。除此之外，还需要保证反应的兼容性，因第二步反应可能会受第一步反应条件的干扰。

### 3.2 反应条件优化

在之前的研究中，<sup>9-10</sup> 我们发现当噁唑啉亚胺吡啶钴 (OIP•Co) 作为催化剂时，苯乙炔与 3 当量二苯硅烷的反应主要发生的是马氏硅氢化反应以及马氏硅氢化/氢化反应，并没有发生双硅氢化反应 (图 3-5, eq. 3-1)。我们猜测可能是由于位阻不利的因素，导致  $\alpha$ -烯基硅中间体无法插入到该体系钴硅物种的钴-硅键中。然后，体系中的钴硅物种与硅烷反应可转化为钴氢物种，并与  $\alpha$ -烯基硅反应生成烷基钴物种。之后，烷基钴物种与硅烷发生再生钴硅物种的  $\sigma$ -键复分解反应，生成了烯基硅氢化的副产物。再后，钴硅物种与硅烷反应再生钴氢物种，继续催化氢化过程。我们试想是否可以通过配体调控，使其中

的烷基钴物种与硅烷直接发生再生钴氢物种的  $\sigma$ -键复分解反应，这样硅烷上的硅基就可转移到底物上实现硅氢化，并可再生钴氢物种使其循环。此外，还可通过非金属催化的方法实现  $\alpha$ -烯基硅的硅氢化。带着这些的想法，我们开始了探索。

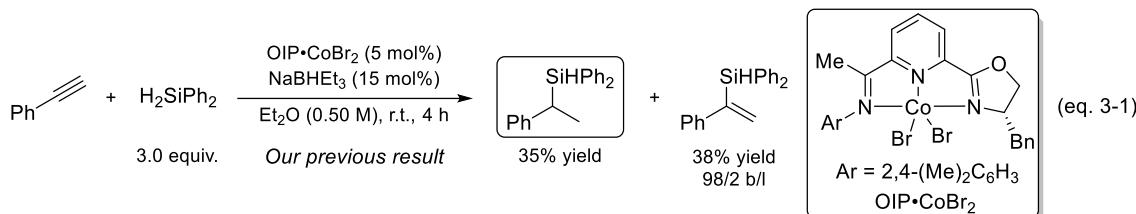


图 3-5 已报道的初始研究

我们以苯乙炔 (0.50 mmol) 为标准底物，以二苯硅烷 (1.0 equiv.) 作为第一步硅氢化反应的硅源，以  $\text{OIP}\cdot\text{CoBr}_2$  为前催化剂，以三倍  $\text{OIP}\cdot\text{CoBr}_2$  量的  $\text{NaBHET}_3$  为活化试剂，以四氢呋喃 (1.0 M) 为溶剂，进行研究。首先，以 1.0 当量的二苯硅烷作为第一步反应的硅氢试剂进行炔烃马氏硅氢化反应，<sup>9</sup> 之后再在同一锅反应中加入另一种催化剂，实现串联催化。考虑到当双膦化合物为配体时，钴催化的硅氢化反应往往涉及钴氢物种催化，<sup>14</sup> 也许能够实现上述猜想。于是，在第一步反应 5 分钟后，在氩气的保护下，我们向同一反应管中加入 5.0 mol% 的 Xantphos $\cdot\text{CoBr}_2$  作为第二步硅氢化的前催化剂，<sup>5c,6b</sup> 以 10 mol% 的  $\text{NaBHET}_3$  为活化试剂，1.5 当量的二苯硅烷为第二步反应的硅氢试剂进行测试。在反应 24 小时后，反应能以 59% 的核磁产率单一地生成邻二硅化合物 **3-1a** (表 3-1, 序号 1)。反应主要的副产物为  $\alpha$ -烯基硅中间体 (26%) 以及  $\alpha$ -烯基硅被氢化的产物 (8%)。当第二步硅氢化反应在无溶剂状态下进行时，反应的产率可进一步提高，其分离产率可达 80% (表 3-1, 序号 2)，我们以该行条件为标准条件 A。当改变 Xantphos $\cdot\text{Co}$  的溴阴离子为氯阴离子时，产率略有下降 (表 3-1, 序号 3)。当第二步硅氢化使用 Dpephos 或是 BINAP 作为配体时，反应生成的邻二硅化合物的核磁产率均小于 3% (表 3-1, 序号 4~5)。当第二步硅氢化不添加额外的钴配合物时，可观察到的 **3-1a** 的核磁产率小于 1%。最终，炔烃  $\alpha,\beta$ -双硅氢化的反应标准条件定为：炔烃 (0.50 mmol)，二芳基硅烷 (1.0 equiv.)， $\text{OIP}\cdot\text{CoBr}_2$  (1.0 mol%)， $\text{NaBHET}_3$  (3.0 mol%)，THF (1.0 M)，室温反应 5 分钟，进行  $\alpha$ -硅氢化反应；之后，加入 Xantphos $\cdot\text{CoBr}_2$  (5.0 mol%)， $\text{NaBHET}_3$  (10 mol%)，二芳基硅烷 (1.5 equiv.)，25~30 °C 反应 24 小时，进行  $\beta$ -硅氢化反应。

在实现了苯乙炔的  $\alpha,\beta$ -双硅氢化后，我们思考如何调控区域选择性，使苯乙炔发生  $\alpha,\alpha$ -双硅氢化反应。在 2017 年，Pawluc 课题组实现了  $\text{NaBHET}_3$  催化的烯烃马氏硅氢化反应。DFT 计算表明，其反应机理可能涉及负氢离子转移生成碳负离子的过程。因为硅基的  $\alpha$ -效

应，反应倾向于生成较稳定的硅基  $\alpha$ -位的碳负离子中间体，因此实现了专一的  $\alpha$ -硅氢化选择性。<sup>15</sup> 在此项工作的启发下，我们试想是否可通过 NaBHEt<sub>3</sub> 的催化从而实现  $\alpha$ -烯基硅的

表 3-1 苯乙炔  $\alpha,\beta$ -以及  $\alpha,\alpha$ -双硅氢化的条件优化<sup>a</sup>

$\text{Ph}\equiv\text{C}-\text{H} \xrightarrow[\text{THF (1.0 M), rt, 5 min}]{\begin{array}{l} \text{H-SiHPh}_2 (1.0 \text{ equiv.}) \\ \text{OIP}\bullet\text{CoBr}_2 (1.0 \text{ mol\%}) \\ \text{NaBHEt}_3 (3.0 \text{ mol\%}) \end{array}} \xrightarrow[\text{solvent, 24 h}]{\begin{array}{l} \text{H-[Si] (1.5 equiv.)} \\ [\text{Co}]^2 (0 \text{ or } 5.0 \text{ mol\%}) \\ \text{NaBHEt}_3 (10 \text{ mol\%}) \end{array}}$

$\alpha,\beta$ -regioisomer  
[Si] = SiHPh<sub>2</sub>  
**3-1a**

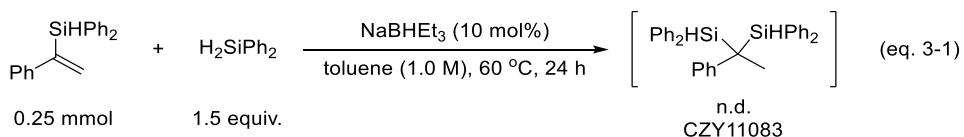
$\alpha,\alpha$ -regioisomer  
[Si] = SiH<sub>2</sub>Ph  
**3-2a**

[Co]<sup>1</sup>

序号	[Co] <sup>2</sup>	第二步反应的溶剂	产率 (%) <sup>b</sup>	记录本编号
$\alpha,\beta$ -双硅氢化, <sup>c</sup> [Si] = SiHPh <sub>2</sub>				
1	Xantphos•CoBr <sub>2</sub>	THF (1.0 M)	59	CZY12027
2	Xantphos•CoBr <sub>2</sub>	neat	80 <sup>d</sup>	CZY11195
3	Xantphos•CoCl <sub>2</sub>	neat	77	CZY12028A
4	Dpephos•CoBr <sub>2</sub>	neat	1.5	CZY12029A
5	BINAP•CoBr <sub>2</sub>	neat	2.2	CZY12029B
6	/	neat	< 1	CZY12028B
$\alpha,\alpha$ -双硅氢化, <sup>e</sup> [Si] = SiH <sub>2</sub> Ph				
7	/	neat	70	CZY12030A
8	/	THF (1.0 M)	40	CZY12030B
9	/	1,4-dioxane (1.0 M)	45	CZY12032
10	/	toluene (1.0 M)	76 <sup>d</sup>	CZY11082
11 <sup>f</sup>	/	toluene (1.0 M)	69	CZY12033A
12 <sup>g</sup>	/	toluene (1.0 M)	74	CZY12031B

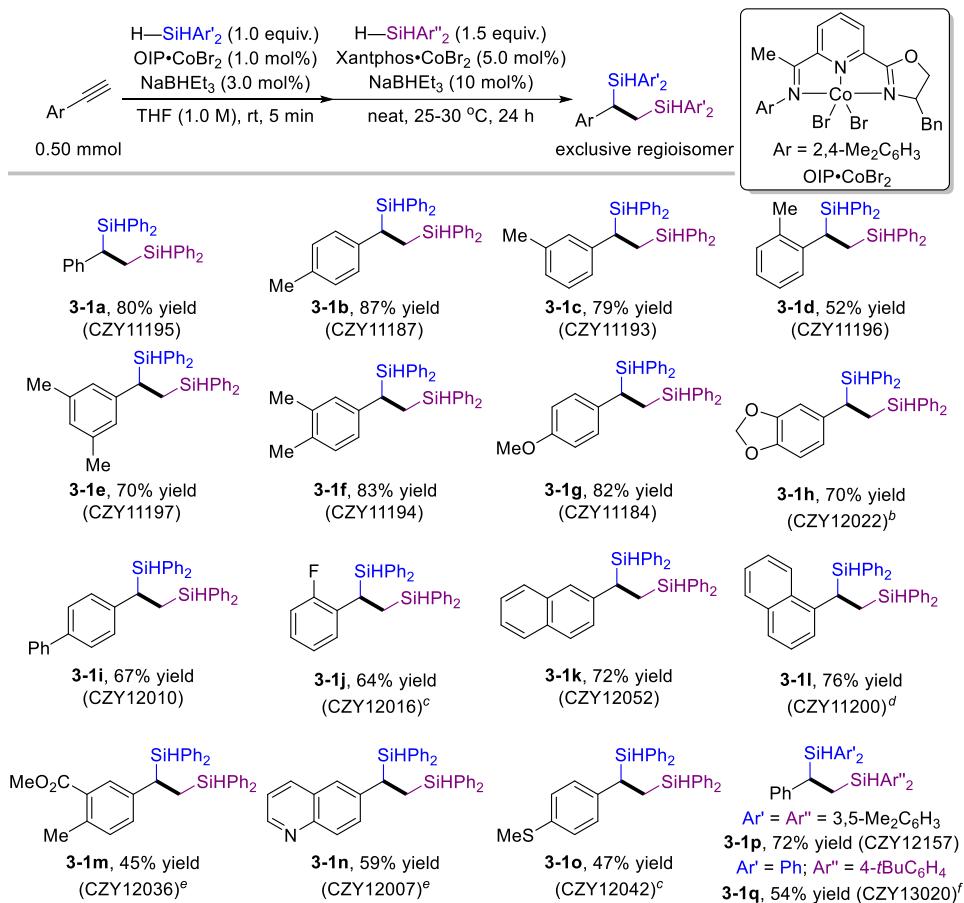
<sup>a</sup> 苯乙炔 (0.50 mmol), H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (1.0 equiv.), OIP•CoBr<sub>2</sub> (1.0 mol%), NaBHEt<sub>3</sub> (3.0 mol%), THF (1.0 M), 在室温反应 5 分钟, 氩气保护 (第一步硅氢化); w 或 w/o [Co]<sup>2</sup>, 硅烷 (1.5 equiv.), 24 h, 氩气保护 (第二步硅氢化); <sup>b</sup> 3-1a 或 3-2a 的核磁产率 (TMSPh 为内标); <sup>c</sup> H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (1.5 equiv.), [Co]<sup>2</sup> (5.0 mol%), NaBHEt<sub>3</sub> (10 mol%), 25~30 °C, 24 h, 氩气保护 (第一步硅氢化); 反应获得单一的  $\alpha,\beta$ -区域异构体; <sup>d</sup> 分离产率; <sup>e</sup> H<sub>3</sub>SiPh (1.5 equiv.), NaBHEt<sub>3</sub> (10 mol%), 在 60 °C 反应 24 小时, 氩气保护 (第二步硅氢化); 反应获得单一的  $\alpha,\alpha$ -区域异构体.<sup>f</sup> NaBHEt<sub>3</sub> (5.0 mol%) (第二步硅氢化); <sup>g</sup> NaBHEt<sub>3</sub> (15 mol%) (第二步硅氢化)。

$\alpha$ -硅氢化反应，并进一步通过接力催化来实现串联反应。在  $\alpha,\beta$ -双硅氢化的条件摸索工作中，我们发现当第二步反应仅加入 NaBHEt<sub>3</sub> 而不加 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> 时，并未观察到  $\alpha,\alpha$ -双硅氢化产物的生成（表 3-1, 序号 6）。并且， $\alpha$ -烯基硅与二苯硅烷的甲苯溶液在 10 mol% NaBHEt<sub>3</sub> 的存在下，于 60 °C 搅拌 24 小时，仍未生成目标产物。反应主要为未发生转化的  $\alpha$ -烯基硅原料（eq. 3-1）。我们猜想可能是二苯硅烷的位阻过大，于是我们测试了位阻更小的苯硅烷。在苯乙炔马氏硅氢化反应的基础上，我们加入苯硅烷以及催化量的 NaBHEt<sub>3</sub> 于 60 °C 反应 24 小时后，我们观察到了 70% 核磁产率的季碳偕二硅化合物 3-2a（表 3-1, 序号 7）。随后，我们对溶剂（表 3-1, 序号 8~10）以及第二步 NaBHEt<sub>3</sub> 的添加量（表 3-1, 序号 11~12）的优化发现，当甲苯作为溶剂，第二步 NaBHEt<sub>3</sub> 的添加量为 10 mol% 时反应效果最佳，最终能以 76% 的分离产率得到偕二硅化合物 3-2a（表 3-1, 序号 10）。最终，炔烃  $\alpha,\alpha$ -双硅氢化的反应标准条件定为：炔烃 (0.5 mmol)，二芳基硅烷 (1.0 equiv.)，OIP•CoBr<sub>2</sub> (1.0 mol%), NaBHEt<sub>3</sub> (3.0 mol%), THF (1.0 M), 室温反应 5 分钟，进行第一步  $\alpha$ -硅氢化反应；之后，加入 NaBHEt<sub>3</sub> (10 mol%), 三氢硅烷 (1.5 equiv.), 于 60 °C 反应 24 小时，进行第二步  $\alpha$ -硅氢化反应。

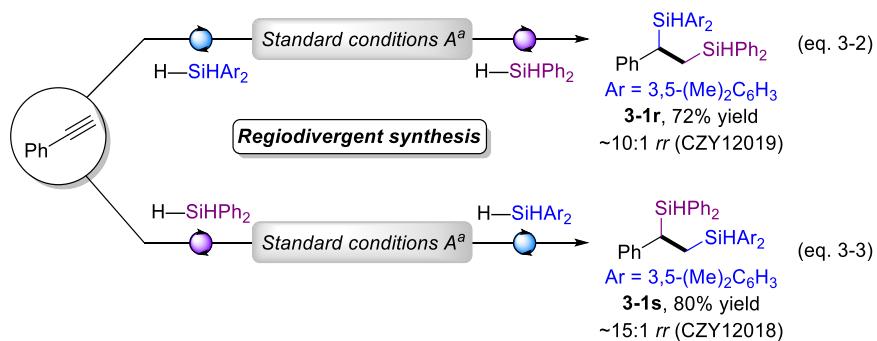


### 3.3 底物适用范围研究

在标准反应条件 A 下，我们对炔烃  $\alpha,\beta$ -串联双硅氢化的底物范围进行了研究（表 3-2）。首先，苯环上有不同位置甲基取代（对位、间位、邻位）的苯乙炔类化合物均适用于该反应（3-1b~3-1f），以中等至良好的产率（52~87%）制备相应的邻二硅化合物。其中，位阻较大的邻位甲基苯乙炔的反应产率略有下降（3-1d）。供电子的 4-甲氧基（3-1g），大茴香基（3-1h）以及吸电子的 4-苯基（3-1i）、2-氟（3-1j）取代的苯乙炔类化合物皆能很好地被转化为对应的邻二硅化合物。反应也适用于稠环芳烃 2-萘基乙炔以及 1-萘基乙炔的转化（3-1k, 3-1l）。反应可容忍酯基（3-1m）、甲氧基（3-1g）、甲硫基（3-1o）等官能团。此外，氮杂环化合物喹啉也可适用于该串联双硅氢化（3-1n）。此外，二（3,5-二甲基苯基）硅烷也可适用于该双硅氢化反应，反应能以 72% 的产率生成对应的邻二硅化合物（3-1p）。反应中的两步硅氢化可以采用不同的二氢硅烷，进而合成具有两个不同硅基的邻二硅化合物（3-1q）。而且，若该反应第一步和第二步所用硅烷不一样时，不同的区域选择性可通过简单的改变硅烷加料顺序来调控，进而实现不同区域异构体的合成（图 3-6）。

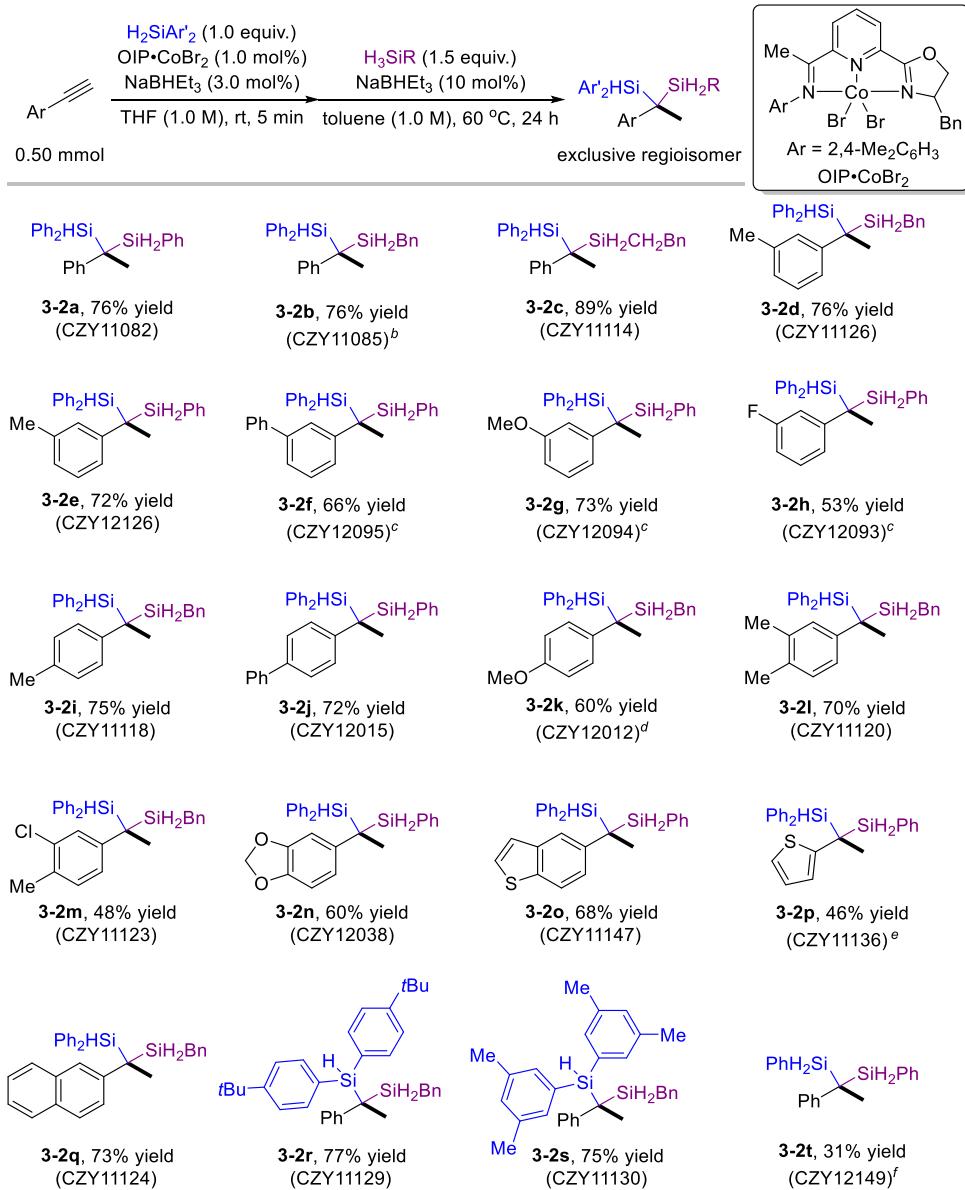
表 3-2 苯乙炔类化合物  $\alpha,\beta$ -双硅氢化反应的底物范围<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 标准反应条件 A: 炔烃 (0.50 mmol), H<sub>2</sub>SiAr'2 (1.0 equiv.), OIP•CoBr<sub>2</sub> (1.0 mol%), NaBHET<sub>3</sub> (3.0 mol%), 四氢呋喃 (1.0 M), 在室温反应 5 分钟, 氩气保护 (第一步硅氢化); Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (5.0 mol%), NaBHET<sub>3</sub> (10 mol%), H<sub>2</sub>SiAr'2 (1.5 equiv.), 25~30 °C, 24 h, 氩气保护 (第二步硅氢化); <sup>b</sup> 甲苯 (5.0 M), 反应 36 小时 (第二步硅氢化); <sup>c</sup> OIP•CoBr<sub>2</sub> (2.0 mol%), NaBHET<sub>3</sub> (6.0 mol%), 四氢呋喃 (0.50 M) (第一步硅氢化); <sup>d</sup> Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (8.0 mol%), NaBHET<sub>3</sub> (16 mol%), 36 小时 (第二步硅氢化); <sup>e</sup> 反应 1 小时 (第一步硅氢化); <sup>f</sup> Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (8.0 mol%), NaBHET<sub>3</sub> (16 mol%) (第二步硅氢化), > 20:1 rr。

图 3-6 区域发散性合成。<sup>a</sup> 36 h (第二步硅氢化)。

在标准反应条件 B 下, 我们对芳基炔烃  $\alpha,\alpha$ -双硅氢化的底物范围进行了研究(表 3-3)。反应的第二步硅氢能以芳基及烷基的三氢硅烷为硅源 (3-2a~3-2c); 反应的第一步硅氢化

表 3-3 苯乙炔类化合物  $\alpha,\alpha$ -双硅氢化反应的底物范围<sup>a</sup>



<sup>a</sup> 标准反应条件 B: 炔烃 (0.50 mmol), H<sub>2</sub>SiAr'2 (1.0 equiv.), OIP•CoBr<sub>2</sub> (1.0 mol%), NaBHEt<sub>3</sub> (3.0 mol%), 四氢呋喃 (1.0 M), 在室温反应 5 分钟, 氩气保护 (第一步硅氢化); NaBHEt<sub>3</sub> (10 mol%), H<sub>3</sub>SiR (1.5 equiv.), 60 °C, 甲苯 (1.0 M), Ar (第二步硅氢化); <sup>b</sup> 反应 25 小时 (第二步硅氢化); <sup>c</sup> 反应 16 小时 (第二步硅氢化). <sup>d</sup> NaBHEt<sub>3</sub> (15 mol%), 反应 28 小时 (第二步硅氢化); <sup>e</sup> 反应 1 小时 (第一步硅氢化); 反应 26 小时 (第二步硅氢化); <sup>f</sup> 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶•CoBr<sub>2</sub> (2.0 mol%), NaBHEt<sub>3</sub> (6.0 mol%), H<sub>3</sub>SiPh (1.2 equiv.), 四氢呋喃 (0.50 M) (第一步硅氢化)。

能以各种二芳基二氢硅烷 (**3-2r~3-2s**) 为硅源。反应能以中等至优秀的产率 (75~89%) 生成对应的偕二硅化合物。此外, 当以 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶作为第一步硅氢化反应的配体时, <sup>16</sup>三氢硅烷也能适用于第一步硅氢化 (**3-2t**), 但由于第一步反应的产率较低, 最终产率仅有 31%。对于苯乙炔化合物来说, 间位 (**3-2d~3-2h, 3-2l**) 以及对位 (**3-2i~3-2l**) 取代的苯乙炔化合物皆适用于该反应。其中, 取代基可包括供电子基团 (**3-2d, 3-2e, 3-2i, 3-2k**) 以及吸电子基团 (**3-2f~3-2h, 3-2j**)。此外, 氯原子 (**3-2m**)、苯并噻吩 (**3-2o**)、醚 (**3-2g, 3-2k, 3-2n**)、噻吩 (**3-2p**) 以及稠环芳烃萘 (**3-2q**) 在标准条件下皆被容忍, 反应能以中等至良好的产率 (46-73%) 生成相应的偕二硅化合物。

### 3.4 克级反应

随后, 我们对克级规模的反应进行了研究 (图 3-7)。苯乙炔  $\alpha,\beta$ -串联双硅氢化反应可被顺利地放大至克级而不影响其产率及区域选择性: 5 mmol 规模的反应能以 81% 的分离产率制备 1.9 克的邻二硅化合物 **3-1a** (eq. 3-4)。然而, 5 mmol 规模的苯乙炔  $\alpha,\alpha$ -串联双硅氢化反应, 其产率有所下降。我们猜测, 可能在克级反应中, 第一步硅氢化反应的钴催化剂对第二步 NaBH<sub>3</sub>催化的硅氢化反应产生了明显的干扰。因此, 我们降低了第一步硅氢化的催化量至 0.4 mol%, 5 mmol 规模的反应能以 48% 的产率制备偕二硅化合物 **3-2a** (eq. 3-5)。若将烯基硅分离纯化后再进行  $\alpha$ -硅氢化反应, 则能进一步提升克级反应的产率。3 mmol 的反应规模能以 82% 的分离产率制备将近 1 克的季碳偕二硅化合物 **3-2a** (eq. 3-6)。

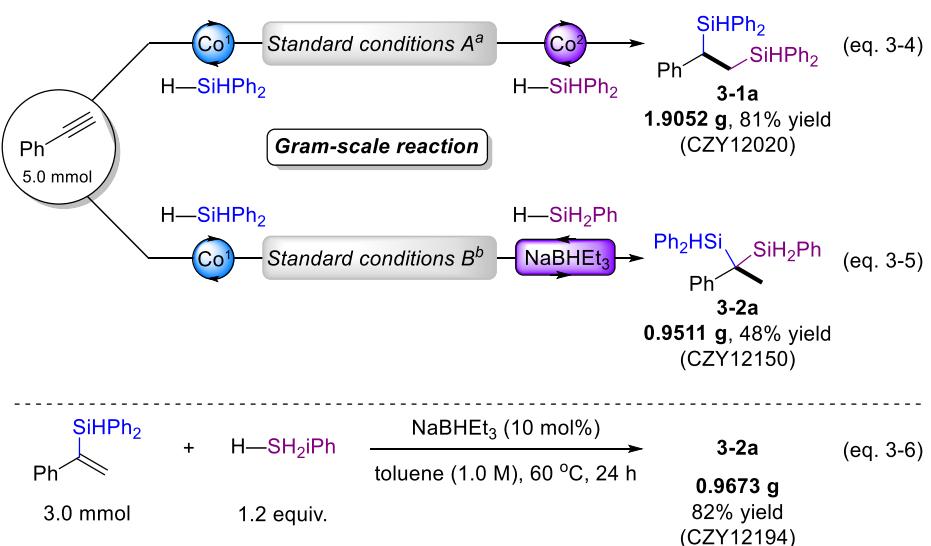


图 3-7 克级反应。<sup>a</sup> Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (3.0 mol%), NaBH<sub>3</sub> (6.0 mol%), H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (1.1 equiv.), 在 26 °C 反应 36 小时, 氩气保护 (第二步硅氢化); <sup>b</sup> OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.40 mol%), NaBH<sub>3</sub> (1.2 mol%), 四氢呋喃 (2.5 M), 氩气保护, 反应 20 分钟 (第一步硅氢化)。

### 3.5 机理研究

我们对串联双硅氢化反应中的  $\alpha$ -烯基硅硅氢化反应做了初步的机理探索。对于  $\alpha$ -烯基硅的  $\beta$ -硅氢化来说， $\alpha$ -烯基硅与氘代二苯硅烷在 Xantphos•Co 催化下的反应可得到的二硅化合物 **d-3-1a-1** (eq. 3-7)。其中， $\alpha$ -硅基上的硅氢键中有 0.65 的氢被氘代，表明反应体系中可能存在 Co—H 物种，通过 Co—D 与硅烷之间的氢氘交换使硅基的氢被氘代。<sup>17</sup> 类似地， $\beta$ -硅基上的氘同样可能通过 Co—H 物种与氘代硅烷发生氢氘交换，使其有 0.34 的氘被氢代。此外，产物的  $\alpha$ -碳（苄位）有 0.84 的氘而  $\beta$ -碳未观察到氘代，说明反应未发生氘在  $\alpha$ -碳和  $\beta$ -碳之间的迁移。该结果表明，烯基硅迁移插入到 Co—H 键时，可能由于位阻的原因，反应有着专一的区域选择性，只能生成钴与  $\beta$ -碳相连的烷基钴物种，而无法

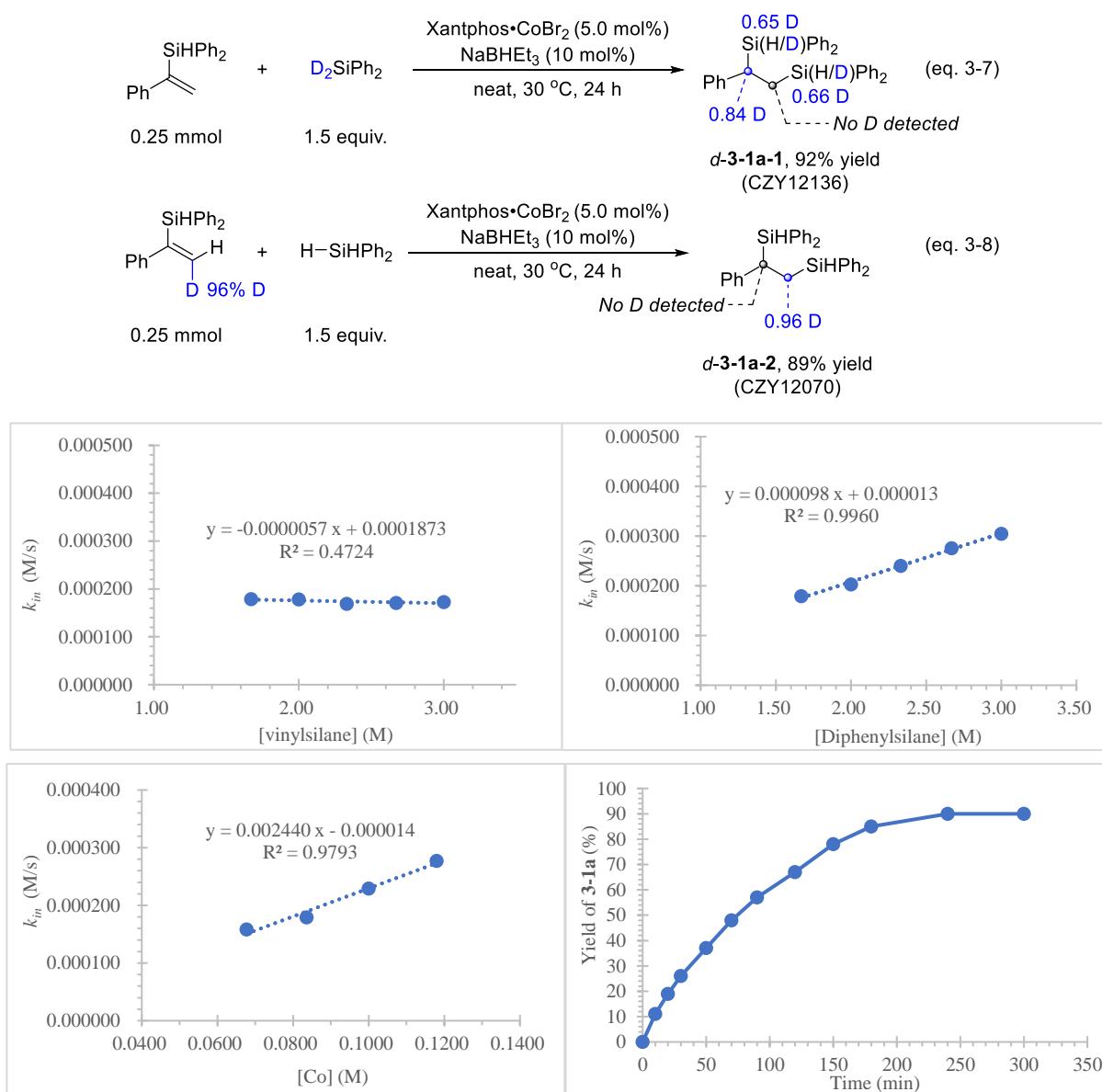


图 3-8  $\alpha$ -烯基硅的  $\beta$ -硅氢化反应动力学实验

生成钴与  $\alpha$ -碳相连的烷基钴物。此外，在 Xantphos•Co 的催化下， $\beta$ -碳被氘代的  $\alpha$ -烯基硅与二苯硅烷的反应同样未产生氘在  $\alpha$ -碳和  $\beta$ -碳之间的迁移，进一步佐证了该插入反应可能具有专一的区域选择性 (eq. 3-8)。随后，我们开展了反应的动力学研究 (图 3-8)，确定不同浓度的烯基硅、二苯硅烷以及钴催化剂对反应速率的影响。一系列动力学实验表明，在动力学上，对于 Xantphos•Co 催化的  $\alpha$ -烯基硅氢化反应，烯基硅表现为零级反应，而二苯硅烷和 Xantphos•Co 则均表现为一级动力学关系。该结果表明，烷基钴物种与二苯硅烷的  $\sigma$ -键复分解过程可能是反应的决速步。

对于  $\alpha$ -烯基硅的  $\alpha$ -硅氢化来说，根据文献调研，<sup>15,18</sup> 反应可能是通过 NaBHET<sub>3</sub> 催化的负氢转移过程而发生的。其中，阴离子[BHET<sub>3</sub>]<sup>-</sup>可充当一种负氢试剂，而烯基硅被负氢进攻后可产生被苯基以及硅基所稳定的碳负离子，进而促使反应的发生。<sup>19</sup> 为了佐证反应可能涉及碳负离子中间体，我们进行了哈密特曲线研究：不同间位取代的烯基硅 (*m*-Me, *m*-H, *m*-Ph, *m*-OMe, *m*-F) 在 10 mol% NaBHET<sub>3</sub> 的催化下反应 1 小时，比较它们反应速率的差异从而研究苯环取代基的电子效应对反应的影响。通过对反应的转化率与对应的哈密特取代基常数  $\sigma$ -值<sup>20</sup> 做线性拟合，我们得到了一条斜率为正 ( $\rho = \sim 1.0$ ) 的直线 (图 3-9)。该结果很好地佐证了反应过程可能涉及碳负离子中间体。

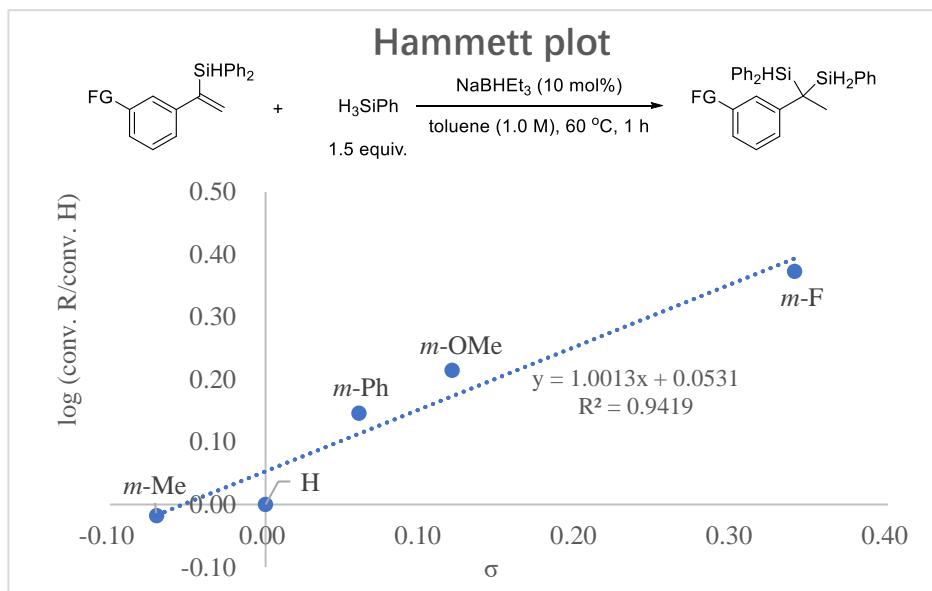


图 3-9 Hammett 曲线 (哈密特取代基常数  $\sigma$ -值来自文献<sup>20</sup>)

基于以上研究以及我们先前的工作，<sup>6b,9-10</sup> 我们提出了以下可能的机理 (图 3-10)。首先，末端苯乙炔的  $\alpha$ -硅氢化反应通过钴硅物种 (3-I) 催化<sup>9-10</sup>: OIP•CoBr<sub>2</sub> 前催化剂与 NaBHET<sub>3</sub> 及二芳基硅烷反应生成钴硅物种 (3-I)，之后，炔烃迁移插入到钴硅物种 3-I 的钴-硅键中，生成烯基硅物种 3-II，再与二芳基硅烷发生  $\sigma$ -键复分解反应生成烯基硅产物并

再生钴硅物种 **3-I**, 完成第一个催化循环。随后, 对于 Xantphos•Co 催化的烯基硅  $\beta$ -硅氢化来说, 反应通过钴氢物种 (**3-III**) 催化: Xantphos•CoBr<sub>2</sub> 前催化剂与 NaBHEt<sub>3</sub> 反应生成钴氢物种 **3-III**, 然后 **3-III** 与  $\alpha$ -烯基硅发生配位。随后, 烯基硅与钴氢物种 **3-III** 发生迁移插入反应生成烷基钴物种 **3-V**。之后, 烷基钴物种 **3-V** 与二芳基硅烷发生  $\sigma$ -键复分解生成邻二硅烷并再生钴氢物种 **3-III**, 完成催化循环。对于 NaBHEt<sub>3</sub> 催化的  $\alpha$ -硅氢化反应来说, 反应首先通过[BHEt<sub>3</sub>]<sup>-</sup>的负氢转移, 将负氢进攻烯基硅生成  $\alpha$ -硅基- $\alpha$ -苯基碳负离子, 该负离子可能会与三乙基硼发生配位 (**3-VI**) 而被进一步稳定。<sup>15</sup> 之后, 中间体 **3-VI** 与硅烷反应, 可能会历经 **3-VII** 过程生成产物并再生 NaBHEt<sub>3</sub>。

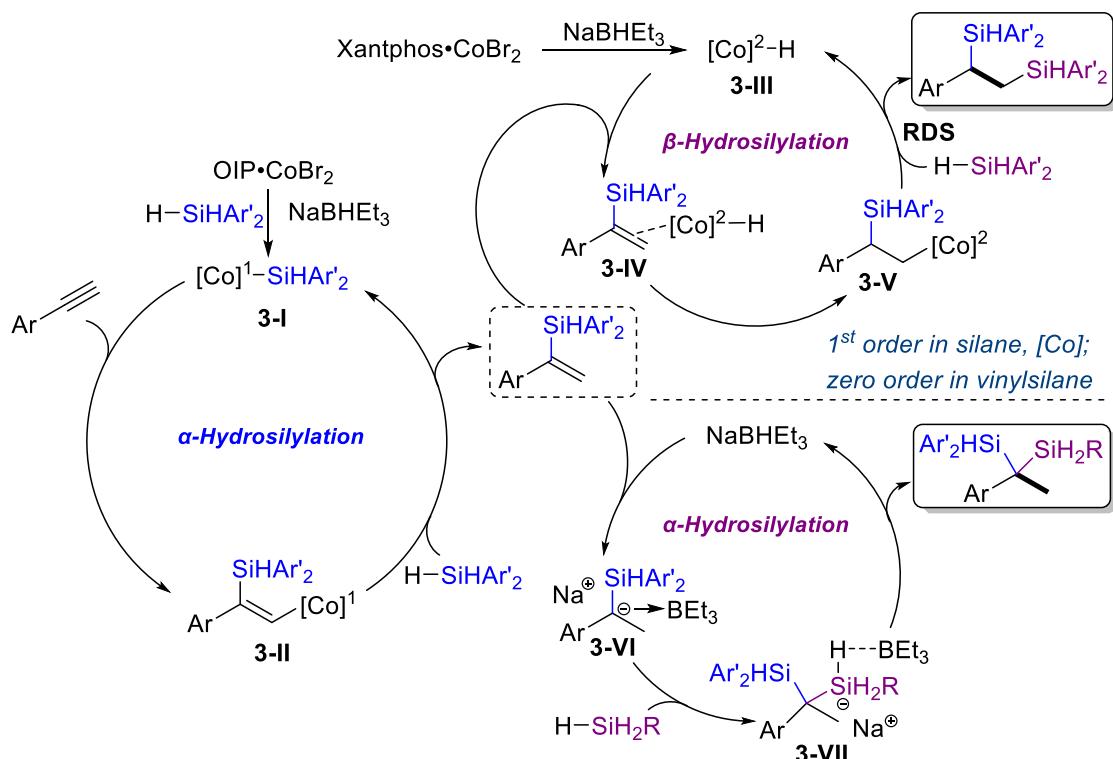


图 3-10 可能的反应机理

### 3.6 产物的应用

在完成了反应研究后, 我们对制备的二硅化合物进行了应用探索。这些二硅化合物具有多个可转化的硅氢键, 可潜在地用于聚合硅氢化, 制备有机硅聚合物。我们以 1.0 当量的二炔作为另一单体, 以 Karstedt 催化剂为催化剂, 以四氢呋喃为溶剂, 反应能够顺利地发生聚合硅氢化生成有机硅聚合物 (图 3-11)。<sup>21</sup> 当以 **3-1a** 或 **3-2a** 作为单体, 与 1,4-二乙基基苯发生聚合硅氢化时, 反应可分别合成线性聚合物 **3-3** 和聚合物 **3-4**。聚合物 **3-3** 和 **3-4** 均拥有较高的重均分子量 ( $M_w$ )。通过凝胶渗透色谱 (GPC) 的测定, **3-3** 和 **3-4** 的  $M_w$  值分别为 14,290 和 21,830 g/mol, 其多分散指数 (PDI\*,  $M_w/M_n$ ) 分别为 2.89 和 4.51。这

些聚合物在一些常见的溶剂比如二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃等均有着较好的溶解性。因此，聚合物 **3-3** 及 **3-4** 可通过旋涂法制作成薄膜用于光学性能的测试。在含硅聚合物领域，已有一些高折光率聚硅氧烷的研究被报道，<sup>22</sup> 这些聚硅氧烷的折光率很少有大于 1.6。例如，最近 Brook 课题组合成了基于联萘酚骨架的手性聚硅氧烷<sup>22a</sup> 以及含有多苯基的聚硅氧烷，<sup>22c</sup> 它们的折光率最高分别为 1.58 和 1.59。在我们的例子中，聚合物 **3-3** 和 **3-4** 分别有着 1.83 以及 1.69 的高折光率（图 3-12）。与此同时，聚合物 **3-3** 的阿贝数 ( $v_d$ ) 达到了 44，表明其色散能力较小，因此具有更加清晰的视觉效果。聚合物的阿贝数通常会随着折光率的增加而减小，而聚合物 **3-3** 在拥有 1.83 高折光率的同时，还能具备如此高的阿贝数，这种例子在有机聚合物中非常少。<sup>1b,22g,23</sup> 接着，我们制备了更多的硅聚合物（图 3-11），其中，除了聚合物 **3-6** 产生了部分交联导致了较差的溶解性，其它聚合物均具有较好的溶解性以及较高的折光率 ( $n_d$ )，其折光率可达 1.67 至 1.72（图 3-13）。对比结果发现，二苯硅基在二硅单体中所占比重越大，对应聚合物的折光率和阿贝数越大；在二硅化合物的苯乙烷骨架的芳基上引入苯环（**3-7**）或者在对苯二炔中引入苯环（**3-5**），使折光率和阿贝数有所下降。该现象符合 Lorentz–Lorenz 方程所描述的不同结构对物质折光率的影响。<sup>1b,23-24</sup>

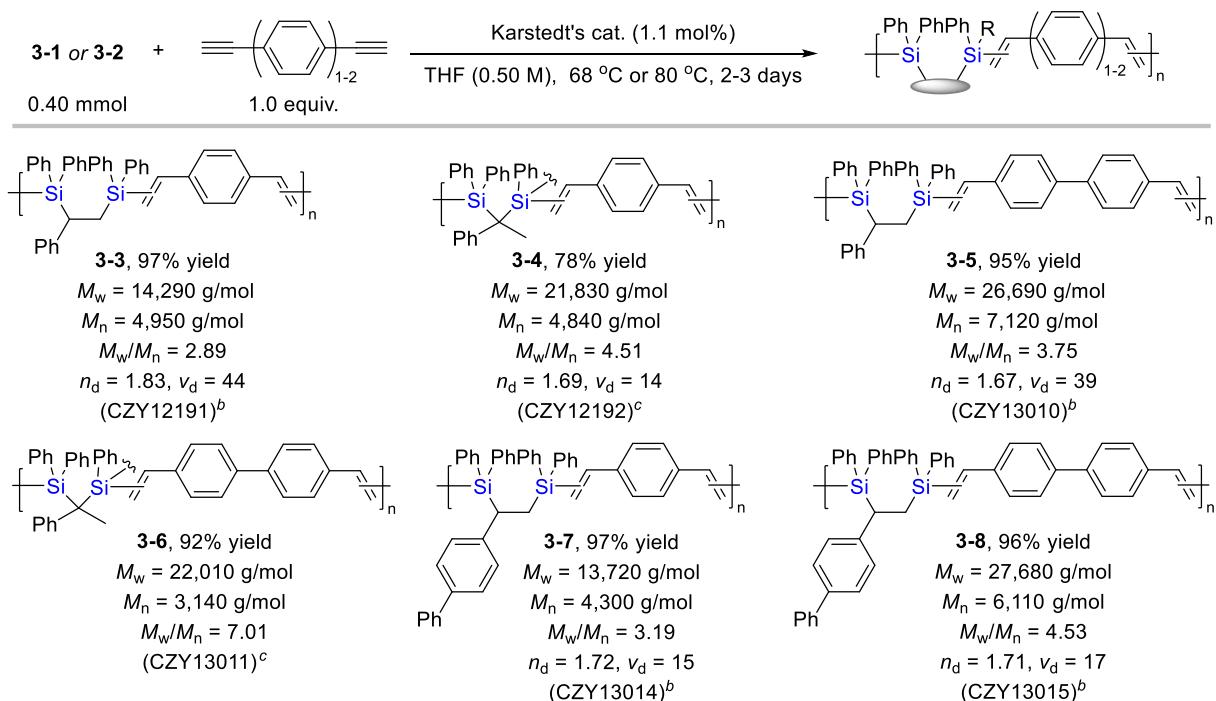


图 3-11 聚合物的合成。<sup>a</sup> 二硅化合物 **3-1** 或 **3-2** (0.40 mmol)，二炔 (1.0 equiv.)，Karstedt 催化剂 (1.1 mol%)，四氢呋喃 (0.50 M)，68 °C 或 80 °C，反应 2-3 天；数均分子量 ( $M_w$ ) 以及数均分子量 ( $M_n$ ) 通过凝胶渗透色谱(GPC)测定，四氢呋喃作溶剂，聚苯乙烯作标准进行校准。聚合物折光率随波长的变化见图 3-12；<sup>b</sup> 68 °C；<sup>c</sup> 80 °C。

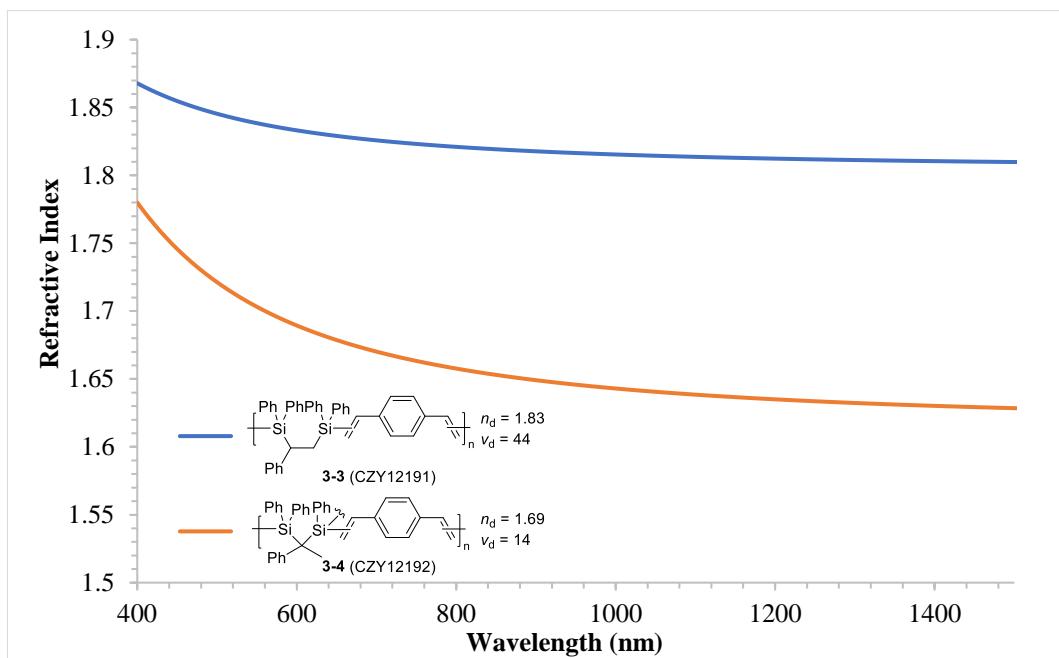


图 3-12 聚合物 3-3 及 3-4 的折光率( $n_d$ )。[ $n_d$  为波长为 587.6 nm 处的折射率；阿贝数  $v_d = (n_d-1)/(n_f-n_c)$  (其中， $n_f$  和  $n_c$  分别为 486.1 nm 以及 656.3 nm 波长处的折射率)]

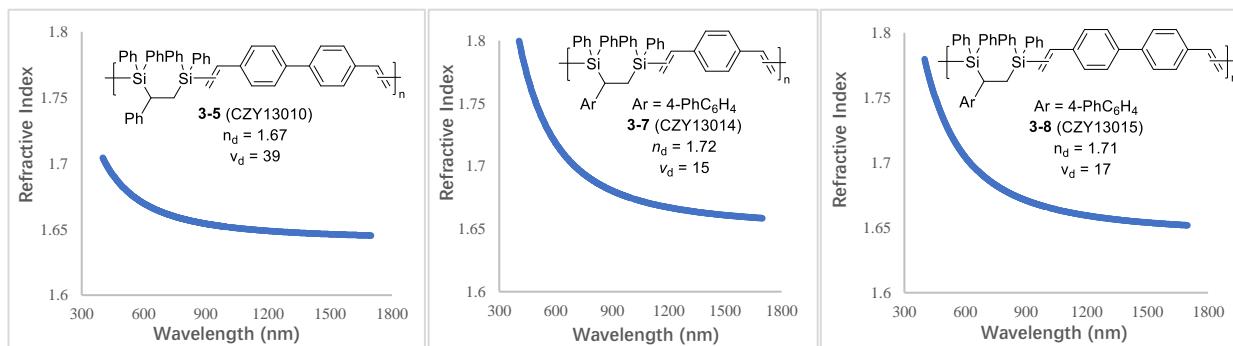


图 3-13 聚合物 3-5, 3-7, 3-8 的折光率( $n_d$ )。[ $n_d$  为波长为 587.6 nm 处的折射率；阿贝数  $v_d = (n_d-1)/(n_f-n_c)$  (其中， $n_f$  和  $n_c$  分别为 486.1 nm 以及 656.3 nm 波长处的折射率)]

### 3.7 本章小结

在本章，我们通过接力催化策略，实现了区域选择发散性苯乙炔类化合物串联双硅氢化反应，实现了  $\alpha,\beta$ -以及  $\alpha,\alpha$ -区域选择性，分别区域选择性专一地合成了一系含有硅氢键的邻二硅化合物以及季碳偕二硅化合物。反应通过 OIP-Co 催化的马氏硅氢化反应原位生成  $\alpha$ -烯基硅中间体，然后通过串联另一催化剂催化的  $\alpha$ -烯基硅硅氢化反应，完成双硅氢化。反应具有良好的官能团容忍性。机理实验研究表明， $\alpha$ -烯基硅的  $\beta$ -硅氢化反应的可能催化活性物种为钴氢物种；而  $\alpha$ -烯基硅的  $\alpha$ -硅氢化反应则可能通过 NaBH<sub>3</sub> 催化的负氢转移机理进行。所合成的二硅化合物含有多个硅氢键，因而可通过聚合硅氢化反应以制备含硅聚合物。通过铂催化的聚合硅氢化反应，二硅化合物与芳基二炔化合物反应可生成具

有一定重均分子量的聚合物，最高可达 27,680 g/mol。这些聚合物有较高折光率，最高可达 1.83；同时，还拥有较高的阿贝数，最高可达 44。这些有机硅聚合物表现出了优异的光学性能，可潜在应用于先进光学材料的开发。

## 参考文献

- (1) (a) Marciniec, B.; Maciejewski, H.; Pietraszuk, C.; Pawluć, P., *Hydrosilylation*. Springer Netherlands: Dordrecht, The Netherlands, 2009; Vol. 1. (b) Macdonald, E. K.; Shaver, M. P. Intrinsic high refractive index polymers. *Polym. Int.* **2015**, *64* (1), 6-14.
- (2) Lu, L.; Siu, J. C.; Lai, Y.; Lin, S. An Electroreductive Approach to Radical Silylation via the Activation of Strong Si–Cl Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (51), 21272-21278.
- (3) Yamagishi, H.; Shimokawa, J.; Yorimitsu, H. Copper-Catalyzed Twofold Silylmetalation of Alkynes. *Synlett* **2019**, *30* (13), 1551-1554.
- (4) Wang, Y. F.; He, Y. H.; Su, Y.; Ji, Y.; Li, R. Asymmetric Hydrosilylation of beta-Silyl Styrenes Catalyzed by a Chiral Palladium Complex. *J Org Chem* **2022**, *87* (5), 2831-2844.
- (5) (a) Toutov, A. A.; Liu, W.-B.; Betz, K. N.; Fedorov, A.; Stoltz, B. M.; Grubbs, R. H. Silylation of C–H bonds in aromatic heterocycles by an Earth-abundant metal catalyst. *Nature* **2015**, *518* (7537), 80-84. (b) Kan, S. B. J.; Lewis, R. D.; Chen, K.; Arnold, F. H. Directed evolution of cytochrome c for carbon–silicon bond formation: Bringing silicon to life. *Science* **2016**, *354* (6315), 1048-1051. (c) Cheng, B.; Lu, P.; Zhang, H.; Cheng, X.; Lu, Z. Highly Enantioselective Cobalt-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (28), 9439-9442. (d) Keipour, H.; Carreras, V.; Ollevier, T. Recent progress in the catalytic carbene insertion reactions into the silicon–hydrogen bond. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15* (26), 5441-5456. (e) Hu, M.-Y.; Lian, J.; Sun, W.; Qiao, T.-Z.; Zhu, S.-F. Iron-Catalyzed Dihydrosilylation of Alkynes: Efficient Access to Geminal Bis(silanes). *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (11), 4579-4583. (f) Marciniec, B.; Pietraszuk, C.; Pawluc, P.; Maciejewski, H. Inorganometallics (Transition Metal-Metalloid Complexes) and Catalysis. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (3), 3996-4090. (g) Kim, D. W.; Joung, S.; Kim, J. G.; Chang, S. Metal-Free Hydrosilylation Polymerization by Borane Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (49), 14805-14809. (h) Chen, S.; Zhu, J.; Ke, J.; Li, Y.; He, C. Enantioselective Intermolecular C-H Silylation of Heteroarenes for the Synthesis of Acyclic Si-Stereogenic Silanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (21), e202117820.

- (6) (a) Shimada, T.; Mukaide, K.; Shinohara, A.; Han, J. W.; Hayashi, T. Asymmetric Synthesis of 1-Aryl-1,2-ethanediols from Arylacetylenes by Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation as a Key Step. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (8), 1584-1585. (b) Guo, J.; Wang, H.; Xing, S.; Hong, X.; Lu, Z. Cobalt-Catalyzed Asymmetric Synthesis of gem-Bis(silyl)alkanes by Double Hydrosilylation of Aliphatic Terminal Alkynes. *Chem* **2019**, *5* (4), 881-895. (c) Cheng, Z.; Xing, S.; Guo, J.; Cheng, B.; Hu, L.-F.; Zhang, X.-H.; Lu, Z. Highly Regioselective Sequential 1,1-Dihydrosilylation of Terminal Aliphatic Alkynes with Primary Silanes. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37* (5), 457-461. (d) Chen, W.; Song, H.; Li, J.; Cui, C. Catalytic Selective Dihydrosilylation of Internal Alkynes Enabled by Rare-Earth Ate Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (6), 2365-2369. (e) Cheng, Z. One Earth-Abundant Cobalt Catalyst for Alkynes Double Hydrosilylation: Efficient Synthesis of Gem-bis(silanes). *Chin. J. Chem.* **2019**, *37* (6), 632-633. (f) Cheng, Z.; Guo, J.; Lu, Z. Recent advances in metal-catalysed asymmetric sequential double hydrofunctionalization of alkynes. *Chem. Commun.* **2020**, *56* (15), 2229-2239. (g) Wang, G.; Su, X.; Gao, L.; Liu, X.; Li, G.; Li, S. Borane-catalyzed selective dihydrosilylation of terminal alkynes: reaction development and mechanistic insight. *Chem. Sci.* **2021**, *12* (32), 10883-10892.
- (7) Nurseiit, A.; Janabel, J.; Gudun, K. A.; Kassymbek, A.; Segizbayev, M.; Seilkhanov, T. M.; Khalimon, A. Y. Bench-Stable Cobalt Pre-Catalysts for Mild Hydrosilative Reduction of Tertiary Amides to Amines and Beyond. *ChemCatChem* **2019**, *11* (2), 790-798.
- (8) (a) Komeyama, K.; Kawabata, T.; Takehira, K.; Takaki, K. Rare-Earth Silylamide-Catalyzed Selective Dimerization of Terminal Alkynes and Subsequent Hydrophosphination in One Pot. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (18), 7260-7266. (b) Zhang, W.-X.; Nishiura, M.; Hou, Z. Catalytic Addition of Terminal Alkynes to Carbodiimides by Half-Sandwich Rare Earth Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (48), 16788-16789. (c) Zhu, X.; Guo, D.; Huang, Z.; Sheng, T.; Wang, S.; Pan, M.; Zha, L.; Zhou, S. Dehydrogenative Coupling of Terminal Alkynes with O/N-Based Monohydrosilanes Catalyzed by Rare-Earth Metal Complexes. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (19), 14152-14161.
- (9) Guo, J.; Lu, Z. Highly Chemo-, Regio-, and Stereoselective Cobalt-Catalyzed Markovnikov Hydrosilylation of Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (36), 10835-10838.
- (10) Guo, J.; Shen, X.; Lu, Z. Regio- and Enantioselective Cobalt-Catalyzed Sequential Hydrosilylation/Hydrogenation of Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (2), 615-72

618.

- (11) (a) Wu, C.; Teo, W. J.; Ge, S. Cobalt-Catalyzed (E)-Selective anti-Markovnikov Hydrosilylation of Terminal Alkynes. *ACS Catal.* **2018**, *8* (7), 5896-5900. (b) Skrodzki, M.; Patroniak, V.; Pawluć, P. Schiff Base Cobalt(II) Complex-Catalyzed Highly Markovnikov-Selective Hydrosilylation of Alkynes. *Org. Lett.* **2021**, *23* (3), 663-667.
- (12) White, D. G.; Rochow, E. G. Reactions of Silane with Unsaturated Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (15), 3897-3902.
- (13) (a) Liu, X.; Xiang, L.; Louyriac, E.; Maron, L.; Leng, X.; Chen, Y. Divalent Ytterbium Complex-Catalyzed Homo- and Cross-Coupling of Primary Arylsilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (1), 138-142. (b) Li, T.; McCabe, K. N.; Maron, L.; Leng, X.; Chen, Y. Organocalcium Complex-Catalyzed Selective Redistribution of ArSiH<sub>3</sub> or Ar(alkyl)SiH<sub>2</sub> to Ar<sub>3</sub>SiH or Ar<sub>2</sub>(alkyl)SiH. *ACS Catal.* **2021**, *11* (11), 6348-6356. (c) Lee, K. L. (Aminomethyl)pyridine Complexes for the Cobalt-Catalyzed Anti-Markovnikov Hydrosilylation of Alkoxy- or Siloxy(vinyl)silanes with Alkoxy- or Siloxyhydrosilanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (13), 3665-3669.
- (14) Park, J. W. Cobalt-catalyzed alkyne hydrosilylation as a new frontier to selectively access silyl-hydrocarbons. *Chem. Commun.* **2022**, *58* (4), 491-504.
- (15) Nowicki, M.; Zaranek, M.; Pawluć, P.; Hoffmann, M. DFT study of trialkylborohydride-catalysed hydrosilylation of alkenes – the mechanism and its implications. *Catal. Sci. Tech.* **2020**, *10* (4), 1066-1072.
- (16) Wu, G.; Chakraborty, U.; Jacobi von Wangelin, A. Regiocontrol in the cobalt-catalyzed hydrosilylation of alkynes. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (87), 12322-12325.
- (17) Wang, C.; Teo, W. J.; Ge, S. Cobalt-Catalyzed Regiodivergent Hydrosilylation of Vinylarenes and Aliphatic Alkenes: Ligand- and Silane-Dependent Regioselectivities. *ACS Catal.* **2017**, *7* (1), 855-863.
- (18) (a) Cheng, Z.; Guo, J.; Sun, Y.; Zheng, Y.; Zhou, Z.; Lu, Z. Regio-controllable Cobalt-Catalyzed Sequential Hydrosilylation/Hydroboration of Arylacetylenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (41), 22454-22460. (b) Zaranek, M.; Witomska, S.; Patroniak, V.; Pawluć, P. Unexpected catalytic activity of simple triethylborohydrides in the hydrosilylation of alkenes. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (39), 5404-5407.

- (19) Heiden, Z. M.; Lathem, A. P. Establishing the Hydride Donor Abilities of Main Group Hydrides. *Organometallics* **2015**, *34* (10), 1818-1827.
- (20) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chem. Rev.* **1991**, *91* (2), 165-195.
- (21) Sanchez, J. C.; Urbas, S. A.; Toal, S. J.; DiPasquale, A. G.; Rheingold, A. L.; Trogler, W. C. Catalytic Hydrosilylation Routes to Divinylbenzene Bridged Silole and Silafluorene Polymers. Applications to Surface Imaging of Explosive Particulates. *Macromolecules* **2008**, *41* (4), 1237-1245.
- (22) (a) Melendez-Zamudio, M.; Silverthorne, K. E. C.; Brook, M. A. High Refractive Index, Enantiopure Silicones Based on BINOL. *Macromol. Rapid Commun.* **2022**, *43* (9), e2200022. (b) Meier, D.; Huch, V.; Kickelbick, G. Aryl-group substituted polysiloxanes with high-optical transmission, thermal stability, and refractive index. *J. Polym. Sci.* **2021**, *59* (20), 2265-2283. (c) Schneider, A. F.; Lu, E. K.; Lu, G.; Brook, M. A. Facile synthesis of phenyl-rich functional siloxanes from simple silanes. *J. Polym. Sci.* **2020**, *58* (21), 3095-3106. (d) Shang, X.; Cao, X.; Ma, Y.; Kumaravel, J. J.; Zheng, K.; Zhang, J.; Zhang, R. Diphenylsiloxane-bridged ladder-like hydrido-polysiloxane and the derivatisation by triphenylsiloxy substitution. *Eur. Polym. J.* **2018**, *106*, 53-62. (e) Badur, T.; Dams, C.; Hampp, N. High Refractive Index Polymers by Design. *Macromolecules* **2018**, *51* (11), 4220-4228. (f) Wu, K.-H.; Cheng, K.-F.; Yang, C.-C.; Wang, C.-P.; Liu, C.-I. Thermal and Optical Properties of Epoxy/Siloxane Hybrimer Based on Sol-Gel-Derived Phenyl-Siloxane. *Open J. Compos. Mater.* **2015**, *5*, 49-59. (g) Paquet, C.; Cyr, P. W.; Kumacheva, E.; Manners, I. Polyferrocenes: metallocopolymers with tunable and high refractive indices. *Chem. Commun.* **2004**, (2), 234-235.
- (23) Higashihara, T.; Ueda, M. Recent Progress in High Refractive Index Polymers. *Macromolecules* **2015**, *48* (7), 1915-1929.
- (24) Mosley, D. W.; Khanarian, G.; Conner, D. M.; Thorsen, D. L.; Zhang, T.; Wills, M. High refractive index thermally stable phenoxyphenyl and phenylthiophenyl silicones for light-emitting diode applications. *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, *131* (3).

## 第四章 钴催化芳基末端炔烃区域选择性可控硅氢化/硼氢化反应研究

### 4.1 研究背景简介

区域选择性发散的不饱和烃加成反应是一种直接高效且原子经济的多样性导向合成方法 (Diversity-Oriented Synthesis, DOS)，对有机合成、药物研发等领域有着重要价值。<sup>1</sup> 随着过渡金属催化的不断发展，区域选择性的调控不断被研究，并在最近十几年取得了一定的进展。<sup>2</sup> 大多数已报道的研究能够很好地控制一步加成反应中涉及的两种区域选择性；当反应涉及两步加成反应时，可能的区域异构体成倍增加，控制的难度也随之加大。由于过渡金属催化的区域选择控制仍存在较大不确定性，据我们所知，在本章工作开始之前还未有研究能够完全控制多加成反应的区域选择性。<sup>2b,2e,2g,3</sup>

双金属化合物含有两个活泼的亲电位点，有着丰富的后续转化，是一类重要的有机合成砌块。<sup>4</sup> 其中，硅硼化合物中与亲电位点相连的基团为硅基和硼基。硅和硼皆为类金属，因此硅硼化合物与传统的主族金属试剂相比更加稳定，水氧不敏感，使用和储存更加方便；此外，硅硼化合物上的硼基和硅基有着丰富的后续转化，可作为有用的合成砌块。<sup>4d-f</sup> 据此，化学家们发展了各种方法来制备硅硼化合物，比如烯烃的硅硼化反应，<sup>5</sup> 烯基硅的硼氢化反应（详见第一章，1.4.2），<sup>6</sup> 烯基硼的硅氢化反应，<sup>7</sup> 芳基卤化合物与硅硼试剂的偶联反应<sup>8</sup> 等等。<sup>4d-f,9</sup> 然而，以上方法大多无法构建含有硅氢键的硅硼化合物，限制了硅基的进一步修饰；此外，有关硅硼化合物不同区域异构体的合成研究仍非常有限。

炔烃串联硅氢化/硼氢化反应是另一种高效制备硅硼化合物的方法。在本章研究开始之前，2013年，Hoveyda课题组报道了一例硅铜物种和铜硼物种串联催化的不对称炔烃质子硅化/质子硼化反应，制备了手性硅硼化合物（图 4-1）。<sup>6d</sup> 该反应有着有较好的产率及优秀的选择性，但该反应的原子经济性不佳，每步反应都有当量的硼酯副产物生成。2016年，陆展课题组报道了6例苯乙炔类化合物的硅氢化/硼氢化反应，但反应产率普遍不高，

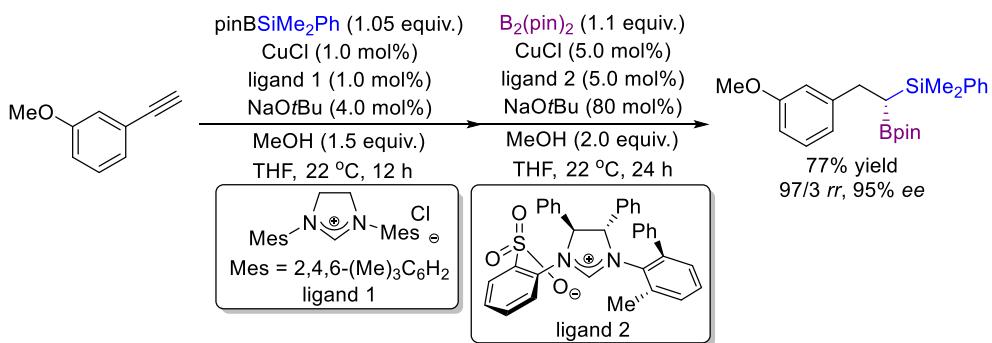


图 4-1 铜催化的炔烃质子硅化/质子硼化反应

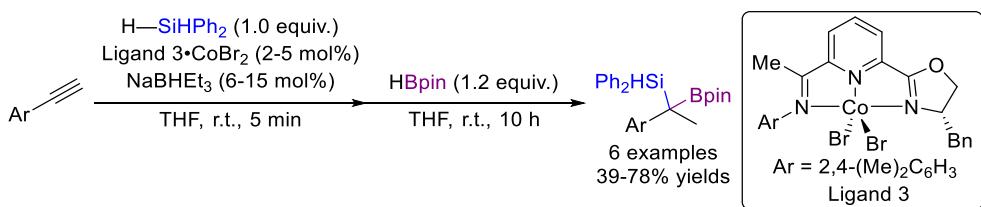


图 4-2 钴催化炔烃硅氢化/硼氢化反应

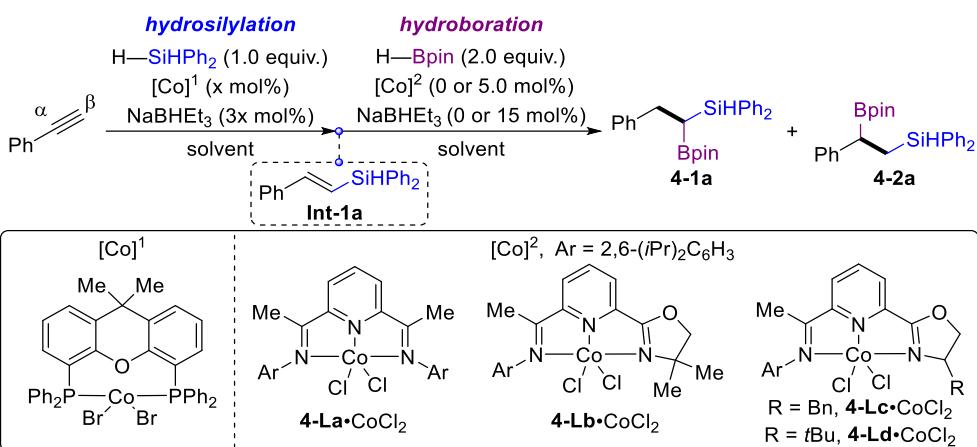
且对反应的机制并未深入探究(图 4-2)。<sup>6a</sup>此外,对炔烃串联硅氢化/硼氢化反应的区域选择性控制问题还未被系统地研究。

在第三章的工作中,我们通过串联双硅氢化反应,成功调控了苯乙炔类化合物 $\alpha,\beta$ -以及 $\alpha,\alpha$ -的加成区域选择性,但仍未实现对其加成区域选择性的全控制。基于我们组前期在炔烃硅氢化<sup>6a,10</sup>以及炔烃硅氢化/硼氢化的工作<sup>6a</sup>以及我们组在地球丰产金属催化的研究,<sup>11</sup>本章节拟通过钴的组合催化策略,发展区域选择性可控的苯乙炔类化合物串联硅氢化/硼氢化反应,发散性地合成硅硼化合物不同的区域异构体。

## 4.2 反应条件优化

在我们之前的研究基础上,<sup>10,12</sup>我们以苯乙炔作为标准底物,以 1.0 当量的二苯硅烷为硅氢试剂,以 2.0 mol% 的 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> 为前催化剂,以 3 倍催化剂量的三乙基硼氢化钠为活化试剂,频哪醇硼烷(HBpin)作为硼氢试剂,以氩气作为保护气体,开始了对反应的尝试和优化。我们发现 Xantphos•Co 具有催化炔烃反马氏硅氢化以及 $\beta$ -烯基硅 $\beta$ -硼氢化反应的双催化功能,在该催化剂的作用下,经过 5 分钟的硅氢化反应以及 16 小时的硼氢化反应后,炔烃能够被顺利地转化为以 **4-1a** 为主、**4-2a** 为次的硅硼化合物。通过对溶剂的筛选(表 4-1, 序号 1-4),我们发现当乙醚作为溶剂时,反应的产率以及区域选择性最佳,能以 44% 的总核磁产率生成相应的硅硼化合物,其区域选择为 20:1。但反应仍有 $\beta$ -烯基硅中间体 **Int-1a** 未被转化,表明第二步硼氢化反应的效率仍不足。于是,我们将硼氢化反应的温度由 30 °C 提升至 40 °C(表 4-1, 序号 5),反应产率进一步上升至 65%。随后,我们发现硼氢化反应在无溶剂条件下进行,能使产率以及区域选择性进一步提升。反应能以 87% 的分离产率,>20:1 的区域选择性生成硅硼化合物 **4-1a**(表 4-1, 序号 6)。将钴催化剂量增大或减少会分别导致区域选择性略有下降或 $\beta$ -烯基硅剩余(表 4-1, 序号 7-8)。最终,我们将如下条件定为 $\beta,\beta$ -硅氢化/硼氢化的标准反应(标准反应条件 A):炔烃(0.50 mmol),二苯硅烷(1.0 equiv.),Xantphos•CoBr<sub>2</sub>(2.0 mol%),NaBHET<sub>3</sub>(6.0 mol%),乙醚(1.0 M),室温反应 5 分钟,进行硅氢化反应;之后抽干溶剂,加入 HBpin(2.0 equiv.),40 °C 反应 16 小时,进行硼氢化反应。

表 4-1 苯乙炔  $\beta,\beta$ -以及  $\beta,\alpha$ -选择性硅氢化/硼氢化反应的条件优化<sup>a</sup>



序号 <sup>a</sup>	[Co] <sup>2</sup>	溶剂	区域选择性 (4-1a:4-2a)	Int 1a 产率(%) <sup>b</sup>	4-1a + 4-2a 产率(%) <sup>b</sup>	记录本编号
$\beta,\beta$ -硅氢化/硼氢化反应 <sup>c</sup>						
1	/	toluene	7:1	58	26	CZY7017D
2	/	THF	17:1	50	31	CZY7017D
3	/	dioxane	15:1	64	18	CZY7017C
4	/	Et <sub>2</sub> O	20:1	37	44	CZY7100
5 <sup>d</sup>	/	Et <sub>2</sub> O	20:1	18	65	CZY7187
6 <sup>d,e</sup>	/	Et <sub>2</sub> O	>20:1	/	87 <sup>f</sup>	CZY6186
7 <sup>d,e,g</sup>	/	Et <sub>2</sub> O	19:1	/	84	CZY6187
8 <sup>d,e,h</sup>	/	Et <sub>2</sub> O	>20:1	34	59	CZY6188
$\beta,\alpha$ -硅氢化/硼氢化反应 <sup>i</sup>						
9	<b>4-La</b> •CoCl <sub>2</sub>	toluene	/	74	n.d.	CZY6103B
10	<b>4-Lb</b> •CoCl <sub>2</sub>	toluene	1:1	53	10	CZY6103A
11	<b>4-Lc</b> •CoCl <sub>2</sub>	toluene	1:1	64	8	CZY10131
12	<b>4-Ld</b> •CoCl <sub>2</sub>	toluene	1:18	9.0	78	CZY6102A
13	<b>4-Ld</b> •CoBr <sub>2</sub>	toluene	1:>20	0.8	86	CZY6090
14	<b>4-Ld</b> •CoBr <sub>2</sub>	THF	1:18	/	96	CZY6156A
15	<b>4-Ld</b> •CoBr <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> O	1:18	/	84	CZY6156B
16 <sup>j</sup>	<b>4-Ld</b> •CoBr <sub>2</sub>	toluene	1:>20	/	86 <sup>f</sup>	CZY6140

<sup>a</sup> 反应条件: 苯乙炔 (0.50 mmol), H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (1.0 equiv.), HBpin (2.0 equiv.), 氩气保护; <sup>b</sup> 4-1a

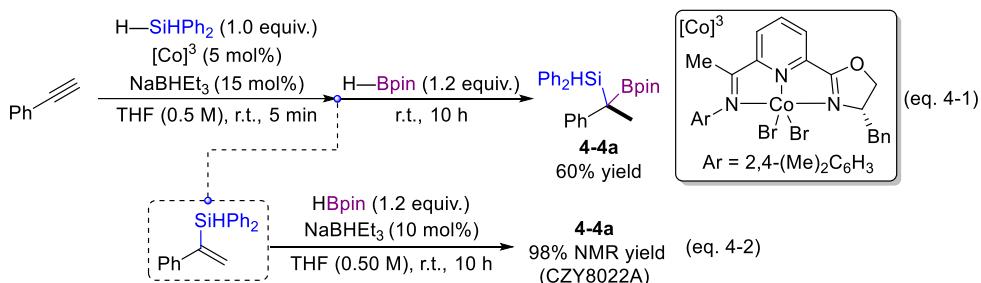
**续表 4-1** 芳乙炔  $\beta,\beta$ -以及  $\beta,\alpha$ -选择性硅氢化/硼氢化反应的条件优化 a

以及 **4-2a** 的核磁总产率 (TMSPh 为内标);<sup>c</sup> Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (2.0 mol%), NaBHEt<sub>3</sub> (6.0 mol%), 溶剂 (1.0 M), 室温条件反应 5 分钟 (硅氢化条件); 溶剂 (1.0 M), 30 °C 反应 16 小时 (硼氢化条件).<sup>d</sup> 40 °C (硼氢化条件);<sup>e</sup> 无溶剂 (硼氢化条件);<sup>f</sup> 分离产率.<sup>g</sup> Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (5.0 mol%), NaBHEt<sub>3</sub> (15 mol%);<sup>h</sup> Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (1.0 mol%), NaBHEt<sub>3</sub> (3.0 mol%);<sup>i</sup> Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.50 mol%), NaBHEt<sub>3</sub> (1.5 mol%), 甲苯 (2.0 M), 室温条件反应 2 小时 (硅氢化条件); [Co]<sup>2</sup> (5.0 mol%), NaBHEt<sub>3</sub> (15 mol%), 溶剂 (2.0 M), 15 °C 反应 4 小时 (硼氢化条件);<sup>j</sup> 1.0 mmol 规模。

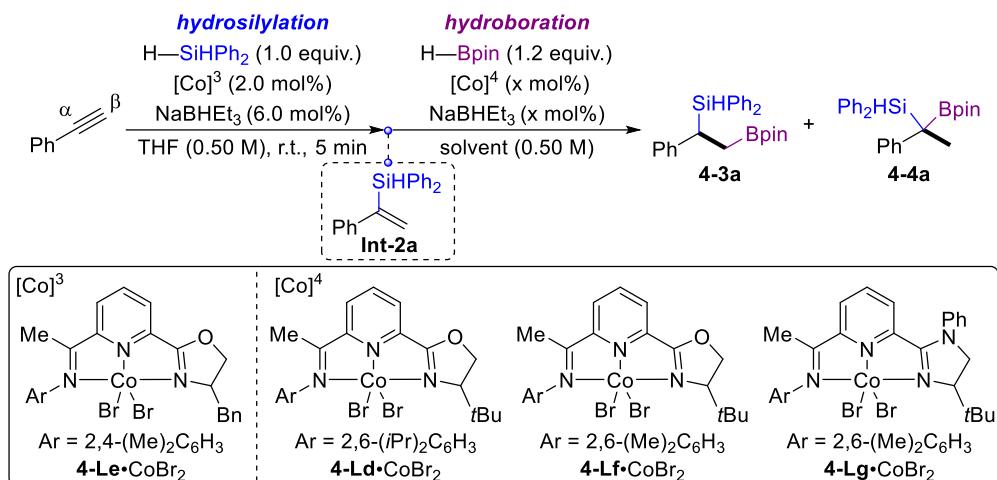
随后, 通过在一锅中加入不同钴的催化剂, 我们研究了芳乙炔的串联  $\beta,\alpha$ -硅氢化/硼氢化反应。考虑到 Xantphos•Co 可以催化  $\beta$ -烯基硅的  $\beta$ -硼氢化进而影响区域选择性, 因此我们将其催化剂量降到 0.50 mol%, 并延长硅氢化的反应时间至 2 小时; 随后, 加入 5.0 mol% 的第二个钴催化剂来催化  $\beta$ -烯基硅的  $\alpha$ -硼氢化反应。考虑到三氮配体与双膦配体性质不同, 可能导致不同的选择性, 我们考察了三氮配体配位的钴在  $\beta$ -烯基硅硼氢化反应的效果 (表 4-1, 序号 9-12)。首先, 吡啶双亚胺氯化钴配合物 **4-La**•CoCl<sub>2</sub> 作为硼氢化反应的前催化剂时, 未观察到硼氢化产物的生成 (表 4-1, 序号 9)。当 OIP•CoCl<sub>2</sub> 配合物作为硼氢化反应的前催化剂时 (表 4-1, 序号 10-12), 我们观察到了芳乙炔  $\beta$ -硅氢化/ $\alpha$ -硼氢化的产物 **4-2a**。而且, OIP 配体中噁唑啉上的取代基会影响反应的活性以及区域选择性: 当其取代基为叔丁基时 (**4-Ld**), 反应的产率及区域选择性有显著提升, 这可能是由于叔丁基引起的弱色散相互作用力所导致的。<sup>13</sup> 随后, 将 **4-Ld**•CoCl<sub>2</sub> 换成 **4-Ld**•CoBr<sub>2</sub> 可进一步将反应产率提升至 86%, 区域选择性可大于 20:1 (表 4-1, 序号 13)。使用乙醚或四氢呋喃为溶剂时 (表 4-1, 序号 14-15), 反应的区域选择性不如以甲苯作溶剂的反应。最后, 反应为 1 mmol 规模时, 反应的分离产率可达 86%, 区域选择性大于 20:1 (表 4-1, 序号 16), 该行条件被选为标准条件 B。最终, 我们将如下条件定为  $\beta,\alpha$ -硅氢化/硼氢化的标准反应条件 B: 烷烃 (1.0 mmol), 二苯硅烷 (1.0 equiv.), Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.50 mol%), NaBHEt<sub>3</sub> (1.5 mol%), 甲苯 (2.0 M), 室温反应 2 小时, 进行硅氢化反应; 之后, 加入 **4-Ld**•CoBr<sub>2</sub> (5.0 mol%), NaBHEt<sub>3</sub> (15 mol%), HBpin (2.0 equiv.), 于 15 °C 反应 4 小时, 进行硼氢化反应。值得一提的是, 该反应中的  $\beta$ -芳基烯基硅的  $\alpha$ -硼氢化反应在此之前仍未被实现过。

对于芳乙炔串联  $\beta,\alpha$ -硅氢化/硼氢化反应, 我们在先前工作的基础上,<sup>6a</sup> 以 **4-Le**•CoBr<sub>2</sub> 为第一步反应的前催化剂, 再以 **4-Ld**•CoBr<sub>2</sub> 为第二步反应的前催化剂。然而, 当反应在一

锅中进行时，目标产物 **4-3a** 的核磁产率仅有 39%，另外还有 39% 的  $\alpha$ -烯基硅未被转化，表明硼氢化反应被硅氢化的反应条件所影响，降低了催化剂的活性（表 4-2，序号 1）。于是，我们进一步筛选了烯基硅硼氢化反应的催化剂。实验发现采用位阻更小的 OIP 配体 **4-Lf** 可增大反应活性（表 4-2，序号 2）。更进一步，当采用更富电子的咪唑啉亚胺吡啶（IIP）为配体时，反应的核磁产率可进一步提升至 79%（表 4-2，序号 3）。最后，将催化量降低并提升反应的浓度，能以 86% 的分离产率制备  $\alpha$ -Si,  $\beta$ -B 硅硼化合物 **4-3a**（表 4-2，序号 4），该行条件被定为  $\beta,\alpha$ -硅氢化/硼氢化的标准条件（标准反应条件 C）。该标准反应条件具体如下：炔烃（0.5 mmol），二苯硅烷（1.0 equiv.），**4-Le** $\bullet$ CoBr<sub>2</sub>（2.0 mol%），NaBHEt<sub>3</sub>（6.0 mol%），THF（0.50 M），室温反应 5 分钟，进行硅氢化反应；之后抽干溶剂加入甲苯（1.0 M）为溶剂，并加入 **4-Lg** $\bullet$ CoBr<sub>2</sub>（2.0 mol%），NaBHEt<sub>3</sub>（2.0 mol%），HBpin（1.2 equiv.），室温反应 6 小时，进行硼氢化反应。



对于苯乙炔串联  $\alpha,\alpha$ -硅氢化/硼氢化反应，在之前的工作中，我们已经实现了该反应（eq. 4-1），但反应产率仅有较低至中等的水平，而且我们对反应的机制并不了解。<sup>6a</sup> 考虑到金属氢物种催化的  $\alpha$ -烯基硅  $\alpha$ -硼氢化在位阻上比较不利，我们猜想反应可能为非金属催化的过程。<sup>14</sup> 于是我们制备了  $\alpha$ -烯基硅，在无金属催化剂的条件下，加入 10 mol% 的 NaBHEt<sub>3</sub> 以及 1.2 当量的 HBpin 于室温搅拌 10 小时。结果，反应能几乎定量地生成硅硼化合物 **4-4a**（eq. 4-2）。该结果表明， $\alpha$ -烯基硅的  $\alpha$ -硼氢化可能为 NaBHEt<sub>3</sub> 所催化，反应可能涉及负氢转移的过程以及碳负离子的生成。因此，我们为硼氢化反应加入了额外 10 mol% 的 NaBHEt<sub>3</sub> 来催化硼氢化反应，串联反应生成的 **4-4a** 的核磁产率提升至 87%（表 4-2，序号 5）。随后，我们对硼氢化反应额外添加的 NaBHEt<sub>3</sub> 量进行了筛选，未能进一步优化结果（表 4-2，序号 6-7）。最后，提升反应温度至 40 °C 并缩短反应时间至 3 小时，反应能以 91% 的分离产率生成 **4-4a**（表 4-2，序号 8）。该行条件被定为标准条件 D，进行  $\alpha,\alpha$ -硅氢化/硼氢化反应，具体如下：炔烃（0.50 mmol），二苯硅烷（1.0 equiv.），**4-Le** $\bullet$ CoBr<sub>2</sub>（2.0 mol%），NaBHEt<sub>3</sub>（6.0 mol%），THF（0.50 M），室温反应 5 分钟，进行硅氢化反应；之后，加入 HBpin（1.2 equiv.），NaBHEt<sub>3</sub>（10 mol%），40 °C 反应 3 小时，进行硼氢化反应。

表 4-2 苯乙炔  $\alpha,\beta$ -以及  $\alpha,\alpha$ -选择性硅氢化/硼氢化反应的条件优化<sup>a</sup>

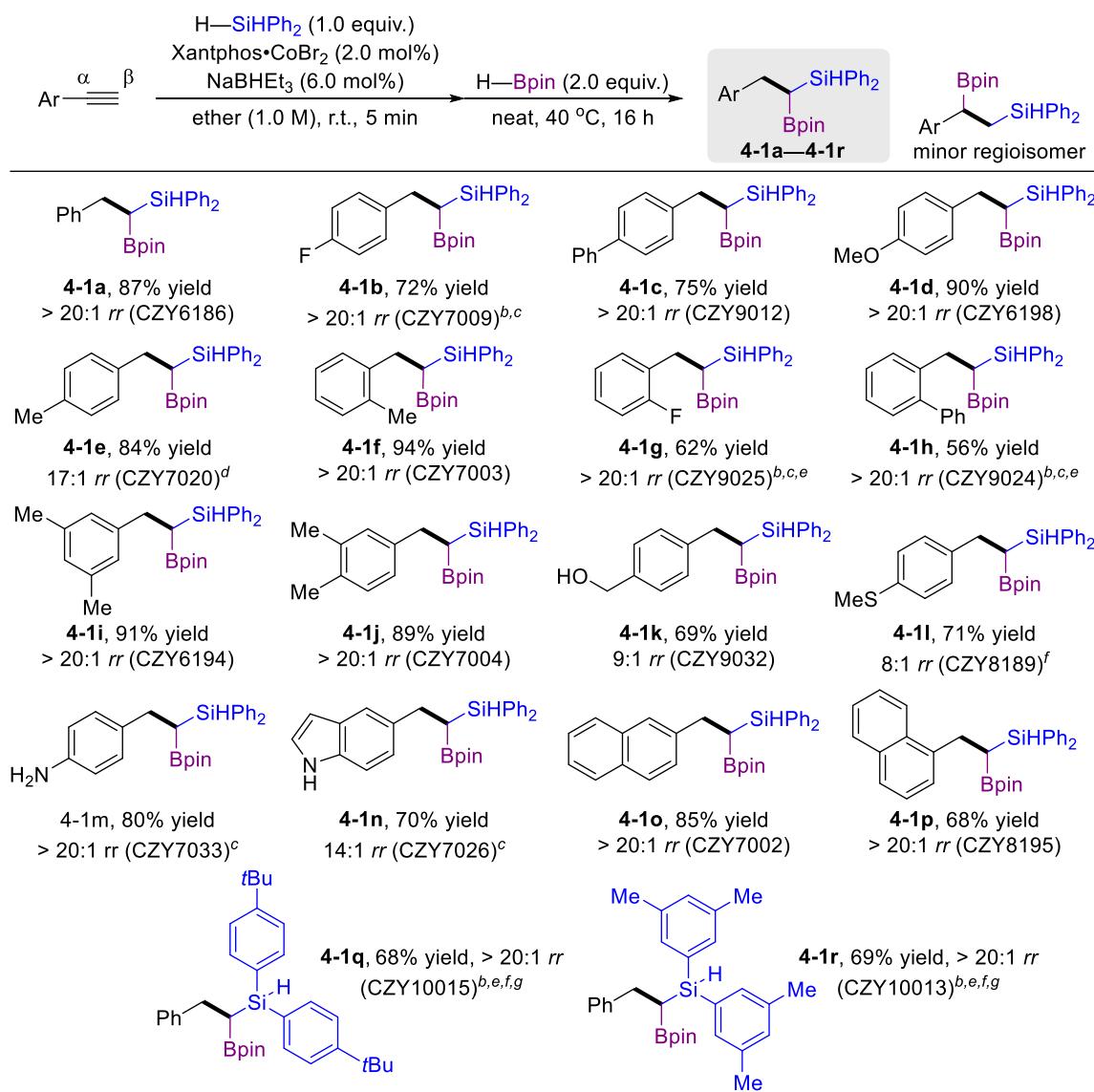
序号 <sup>a</sup>	$[\text{Co}]^4$	区域选择性 (4-3a:4-4a)	Int 2a 产率(%) <sup>b</sup>	4-3a 或 4-4a 产率(%) <sup>b</sup>	记录本编号
$\alpha,\beta$ -硅氢化/硼氢化反应 <sup>c</sup>					
1	<b>4-Ld•CoBr<sub>2</sub></b>	>20:1	39	39	CZY10093A
2	<b>4-Lf•CoBr<sub>2</sub></b>	>20:1	8	58	CZY10093B
3	<b>4-Lg•CoBr<sub>2</sub></b>	>20:1	/	79	CZY10093C
4 <sup>d</sup>	<b>4-Lg•CoBr<sub>2</sub></b>	>20:1	/	86 <sup>e</sup>	CZY8152
$\alpha,\alpha$ -硅氢化/硼氢化反应 <sup>f</sup>					
5	/	1:>20	<1	87	CZY7123
6 <sup>g</sup>	/	1:>20	3	80	CZY7127A
7 <sup>h</sup>	/	1:>20	<1	78	CZY7127B
8 <sup>i</sup>	/	1:>20	<1	91 <sup>e</sup>	CZY8014

<sup>a</sup> 反应条件：苯乙炔 (0.50 mmol),  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  (1.0 equiv.),  $\text{HBpin}$  (1.2 equiv.), 氩气保护; <sup>b</sup> 4-3a 或 4-4a 的核磁产率 ( $\text{TMSPh}$  为内标); <sup>c</sup> 4-Le•CoBr<sub>2</sub> (2.0 mol%),  $\text{NaBHEt}_3$  (6.0 mol%), 四氢呋喃 (0.50 M), 室温条件反应 5 分钟 (硅氢化条件); <sup>d</sup> 4-Lg•CoBr<sub>2</sub> (2.0 mol%),  $\text{NaBHEt}_3$  (5.0 mol%), 甲苯 (0.50 M), 室温反应 6 小时 (硼氢化条件); <sup>e</sup> 分离产率; <sup>f</sup> 4-Le•CoBr<sub>2</sub> (2.0 mol%),  $\text{NaBHEt}_3$  (6.0 mol%), 四氢呋喃 (0.50 M), 室温条件反应 5 分钟 (硅氢化条件);  $\text{NaBHEt}_3$  (10 mol%), 四氢呋喃 (0.50 M), 室温反应 10 小时 (硼氢化条件); <sup>g</sup>  $\text{NaBHEt}_3$  (5.0 mol%) (硼氢化条件); <sup>h</sup>  $\text{NaBHEt}_3$  (15 mol%) (硼氢化条件); <sup>i</sup> 40 °C 反应 3 小时 (硼氢化条件)。

### 4.3 底物适用范围研究

我们对各个区域选择性的炔烃串联硅氢化/硼氢化反应进行了底物适用范围的研究。首先,在标准反应条件 A 下,对炔烃  $\beta,\beta$ -硅氢化/硼氢化反应的底物范围进行研究(表 4-3)。各种对位取代的芳香族末端炔烃,包括吸电子基团(4-1b)及供电子基团(4-1c~4-1e)皆能顺利地被转化,生成对应的  $\beta$ -Si,  $\beta$ -B 偶硅硼化合物,其分离产率为 72~94%,区域选择

表 4-3 苯乙炔化合物  $\beta,\beta$ -硅氢化/硼氢化反应的底物范围<sup>a</sup>



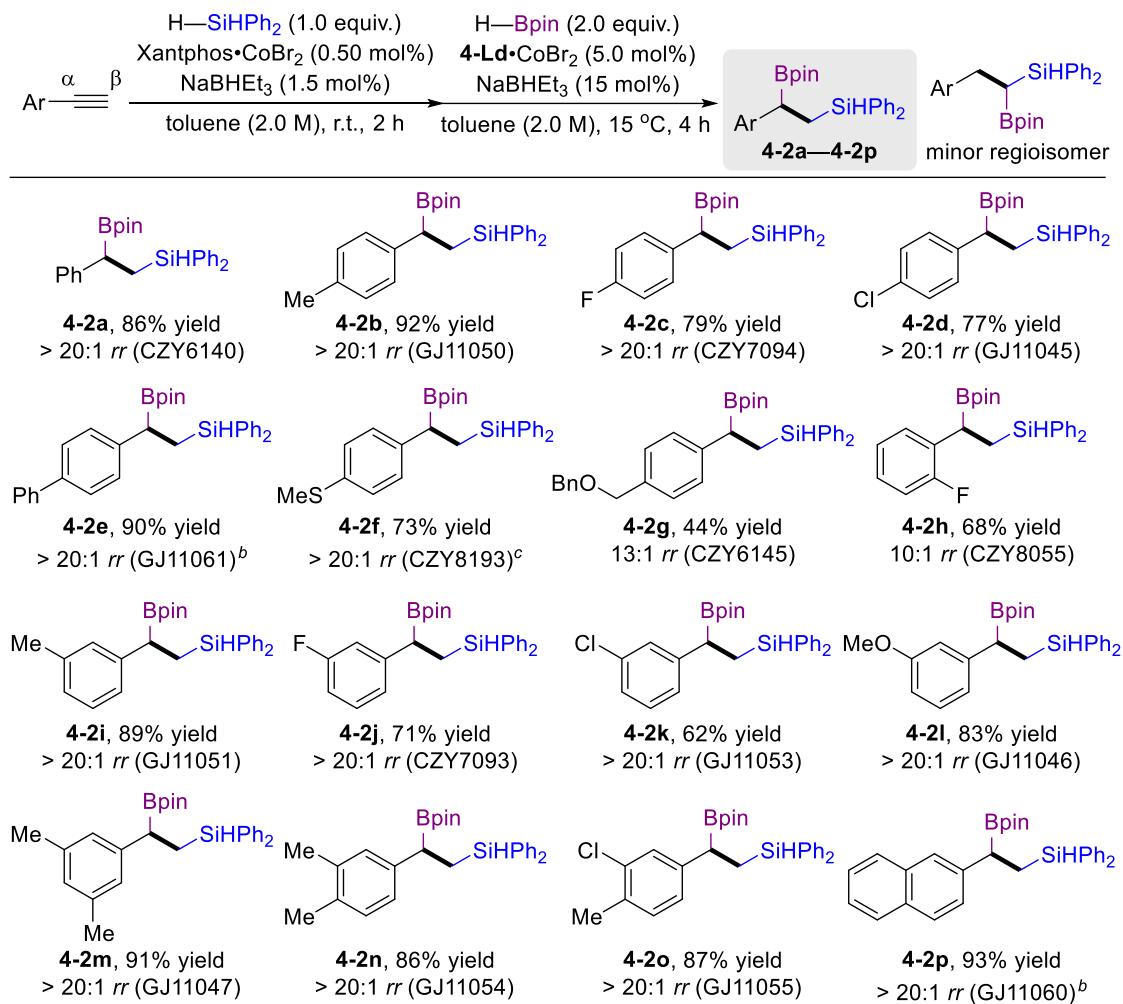
<sup>a</sup> 标准反应条件 A: 炔烃 (0.50 mmol), H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (1.0 equiv.), Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (2.0 mol%), NaBHET<sub>3</sub> (6.0 mol%), 乙醚 (1.0 M), 室温条件反应 5 分钟, 氩气保护 (硅氢化条件); HBpin (2.0 equiv.), 无溶剂, 40 °C 反应 16 小时, 氩气保护 (硼氢化条件); <sup>b</sup> Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (5.0 mol%), NaBHET<sub>3</sub> (15.0 mol%); <sup>c</sup> 乙醚 (0.50 M) (硅氢化条件); <sup>d</sup> 50 °C (硼氢化条件); <sup>e</sup> 60 °C (硼氢化条件); <sup>f</sup> 反应 18 小时 (硼氢化条件); <sup>g</sup> H<sub>2</sub>SiAr<sub>2</sub> 代替 H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>。

性为 17:1 至 >20:1，反应产生少量  $\beta$ -Si,  $\alpha$ -B 选择性的副产物。另外，位阻较大的邻位取代的苯乙炔化合物也可顺利地进行  $\beta,\beta$ -硅氢化/硼氢化反应 (**4-1f~4-1h**)。其中，邻位含有吸电子取代基氟 (**4-1g**) 和苯基 (**4-1h**) 时，反应的活性会略有下降。间位取代以及二取代的苯乙炔也可顺利地被转化 (**4-1i~4-1j**)。另外，反应可容忍醇羟基 (**4-1k**)、甲硫基 (**4-1l**)、氨基 (**4-1m**) 等官能团，显示出良好的官能团容忍性。但该体系不适用于 4-硝基苯乙炔的转化。含有醇羟基以及甲硫基的苯乙炔，其反应区域选择性有所下降，*rr* 值达 8:1 至 9:1。杂环如吲哚 (**4-1n**)，稠环化合物如 2-萘基 (**4-1o**)、1-萘基 (**4-1p**)，不同的芳基硅烷 (**4-1q~4-1r**) 皆可适用于该反应，能以 68~85% 的分离产率以及 14:1 到 >20:1 的区域选择性制备相对应的产物。

在标准反应条件 B 下，我们对炔烃  $\beta,\alpha$ -硅氢化/硼氢化反应的底物范围进行了研究。各种对位取代 (**4-2b~4-2g**)、邻位取代 (**4-2h**)、间位取代 (**4-2i~4-2l**) 的苯乙炔化合物皆能被顺利地转化为对应的  $\beta$ -Si,  $\alpha$ -B 硅硼化合物，反应产率为 44~92%，区域选择性为 10:1 至 >20:1， $\beta$ -Si,  $\beta$ -B 硅硼化合物为副产物。其中，吸电子基 (**4-2c~4-2d, 4-2h, 4-2j~4-2l**) 以及供电子基 (**4-2e, 4-2g, 4-2i**) 取代的苯乙炔化合物皆可顺利地被转化。反应可容忍的官能团包括氟原子 (**4-2c, 4-2h**)、氯原子 (**4-2d, 4-2k, 4-2o**)、苄基保护的羟基 (**4-2g**)、醚键 (**4-2g, 4-2l**)、硫醚键 (**4-2f**) 等。但该体系不适用于含 4-溴原子的苯乙炔化合物。此外，二取代的苯乙炔底物 (**4-2m~4-2o**) 以及 2-乙炔基萘 (**4-2p**) 也可被顺利转化。

在标准反应条件 C 下，我们对炔烃  $\alpha,\beta$ -硅氢化/硼氢化反应的底物范围进行了研究。各种苯乙炔化合物可被转化为对应的  $\alpha$ -Si,  $\beta$ -B 硅硼化合物，同时会产生少量的  $\beta$ -Si,  $\alpha$ -B 硅硼化合物副产物。因 IIP•Co 可催化  $\beta$ -烯基硅的  $\alpha$ -硼氢化，第一步硅氢化反应产生的少量  $\beta$ -烯基硅则被转化为了  $\beta$ -Si,  $\alpha$ -B 硅硼化合物。不过，该区域异构体在大多数情况下可以通过柱层析分离的方式除去。反应适用的底物包括各种对位 (**4-3b~4-3e, 4-3m~4-3o**)，邻位 (**4-3f**) 以及间位二取代 (**4-3g~4-3j**) 的苯乙炔化合物。反应所容忍的官能团包括醚键 (**4-3e**)，酯基 (**4-3h**)、氯原子 (**4-3i**)、溴原子 (**4-3j**)、甲硫基 (**4-3m**)、醇羟基 (**4-3n**)，氨基 (**4-3o**)；但该体系不适用于 3-吡啶乙炔以及 3-氰基苯乙炔的转化，只能生成烯基硅中间体。此外，反应底物还包括稠环乙炔如 1-乙炔基萘 (**4-3k**)、2-乙炔基萘 (**4-3l**) 以及杂环化合物吲哚乙炔 (**4-3p**)。反应的分离产率为 55~86%，区域选择性为 8:1 至 >20:1。

最后，在标准反应条件 D 下，我们对炔烃  $\alpha,\alpha$ -硅氢化/硼氢化反应的底物范围进行研究。反应能够单一地生成  $\alpha$ -Si,  $\alpha$ -B 偕硅硼化合物，而没有其它异构体的生成。反应有着较好的底物适用范围和官能团容忍性。对位 (**4-4b~4-4g, 4-4q~4-4s**)、间位 (**4-4h~4-4i**)、邻

表 4-4 苯乙炔化合物  $\beta,\alpha$ -硅氢化/硼氢化反应的底物范围<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 标准反应条件 B: 炔烃 (1.0 mmol),  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  (1.0 equiv.),  $\text{Xantphos}\cdot\text{CoBr}_2$  (0.50 mol%),  $\text{NaBHEt}_3$  (1.5 mol%), 甲苯 (2.0 M), 室温反应 2 小时, 氩气保护 (硅氢化条件);  $\text{HBpin}$  (2.0 equiv.),  $\text{4-Ld}\cdot\text{CoBr}_2$  (5.0 mol%),  $\text{NaBHEt}_3$  (15 mol%), 甲苯 (2.0 M), 15 °C 反应 4 小时 (硼氢化条件); <sup>b</sup> 甲苯 (1.0 M); <sup>c</sup> 0.50 mmol 反应规模, 硅氢化反应 20 分钟。

位 (**4-4j**) 取代以及二取代 (**4-4k~4-4n**) 的苯乙炔皆能被顺利地转化为相对应的偕硅硼化合物, 产率为 46~91%。其中所容忍的官能团包括氟原子 (**4-4c**, **4-4i**, **4-4j**)、氯原子 (**4-4d**, **4-4l**, **4-4n**)、溴原子 (**4-4e**, **4-4m**)、醚键 (**4-4g**)、缩醛基 (**4-4q**)、酰胺键 (**4-4r**)、酯基 (**4-4s**) 等。此外, 含有萘 (**4-4o**, **4-4p**) 以及噻吩 (**4-4t**) 的底物也可被顺利地转化为相对应的硅硼化合物。不同的二芳基硅烷 (**4-4u~4-4w**) 也适用于该反应; 另外, 当以 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶为配体时, <sup>15</sup>苯硅烷 (**4-4x**) 以及苯基硅烷 (**4-4y**) 也可用于该串联硅氢化/硼氢化反应。该反应相较于第三章的苯乙炔化合物  $\alpha,\alpha$ -双硅氢化反应, 其官能团容忍性得到了显著的改善。

表 4-5 苯乙炔化合物  $\alpha,\beta$ -硅氢化/硼氢化反应的底物范围<sup>a</sup>

Ar	$\alpha$	$\beta$	Reagent	Condition	Product	Yield	rr	Reference
			H-SiHPh <sub>2</sub> (1.0 equiv.) 4-Le•CoBr <sub>2</sub> (2.0 mol%)	THF (0.5 M), r.t., 5 min	4-3a-4-3p			
			NaBHET <sub>3</sub> (6.0 mol%)					
			H-Bpin (1.2 equiv.) 4-Lg•CoBr <sub>2</sub> (2.0 mol%)	toluene (1 M), r.t., 6 h				
					Ar-CH(SiHPh <sub>2</sub> )-CH(Bpin)-	4-3a		
					Ar-CH(Ch(Bpin))-CH(SiHPh <sub>2</sub> )-	4-3p	minor regioisomer separable	
Ph								
4-3a, 86% yield 20:1 rr (CZY8152)								
Me								
4-3b, 80% yield 15:1 rr (CZY9058)								
F								
4-3c, 82% yield 16:1 rr (CZY8181)								
Ph								
4-3d, 80% yield 20:1 rr (CZY9006) <sup>b</sup>								
MeO								
4-3e, 86% yield 20:1 rr (CZY8168)								
Me								
4-3f, 84% yield > 20:1 rr (CZY8188) <sup>c</sup>								
Me								
4-3g, 77% yield 10:1 rr (CZY8179)								
Cl								
4-3i, 69% yield 11:1 rr (CZY8184) <sup>d,e</sup>								
Br								
4-3j, 68% yield 8:1 rr (CZY8185) <sup>d,e</sup>								
Me								
4-3k, 67% yield > 20:1 rr (CZY8175) <sup>c</sup>								
H <sub>2</sub> N								
4-3o, 61% yield > 20:1 rr (CZY8164) <sup>d,e</sup>								
MeS								
4-3m, 75% yield 20:1 rr (CZY8182) <sup>d,e</sup>								
HO								
4-3n, 69% yield 13:1 rr (CZY8183) <sup>d,e</sup>								
4-3l, 72% yield 11:1 rr (CZY8161)								
4-3p, 55% yield > 20:1 rr (CZY8170) <sup>d,e</sup>								

<sup>a</sup> 标准反应条件 C: 烃 (0.50 mmol), H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (1.0 equiv.), 4-Le•CoBr<sub>2</sub> (2.0 mol%), NaBHET<sub>3</sub> (6.0 mol%), 四氢呋喃 (0.50 M), 室温条件反应 5 分钟, 氩气保护 (硅氢化条件); 4-Lg•CoBr<sub>2</sub> (2.0 mol%), NaBHET<sub>3</sub> (2.0 mol%), HBpin (1.2 equiv.), 甲苯 (1.0 M), 室温条件反应 6 小时, 氩气保护 (硼氢化条件); <sup>b</sup> 在 0 °C 条件加入烃; <sup>c</sup> 4-Lg•CoBr<sub>2</sub> (5.0 mol%), NaBHET<sub>3</sub> (5.0 mol%), 室温条件反应 16 小时 (硼氢化条件); <sup>d</sup> 室温条件反应 30 分钟 (硅氢化条件); <sup>e</sup> 4-Lg•CoBr<sub>2</sub> (3.0 mol%), NaBHET<sub>3</sub> (3.0 mol%), 室温条件反应 16 小时 (硼氢化条件)。

此外, 我们发现, Xantphos•Co 还可催化脂肪族末端烃的  $\beta,\beta$ -硅氢化/硼氢化反应 (表 4-7)。反应有着较好的官能团兼容性, 不同链长的烃 (**4-1s**, **4-1t**)、带支链的底物 (**4-1u**)、含有三元环 (**4-1v**)、萘环 (**4-1w**)、苯环 (**4-1x**)、苄醚键 (**4-1y**)、羟基 (**4-1z**)、酰胺基 (**4-1aa**)、草酸酯基 (**4-1ab**) 的末端烷基烃皆可顺利地发生反应, 生成对应的硅硼化合物。而对于其它区域选择性的硅氢化/硼氢化反应, 则无法适用于脂肪族末端烃, 反应皆未产生预期的产物。

表 4-6 苯乙炔化合物  $\alpha,\alpha$ -硅氢化/硼氢化反应的底物范围<sup>a</sup>

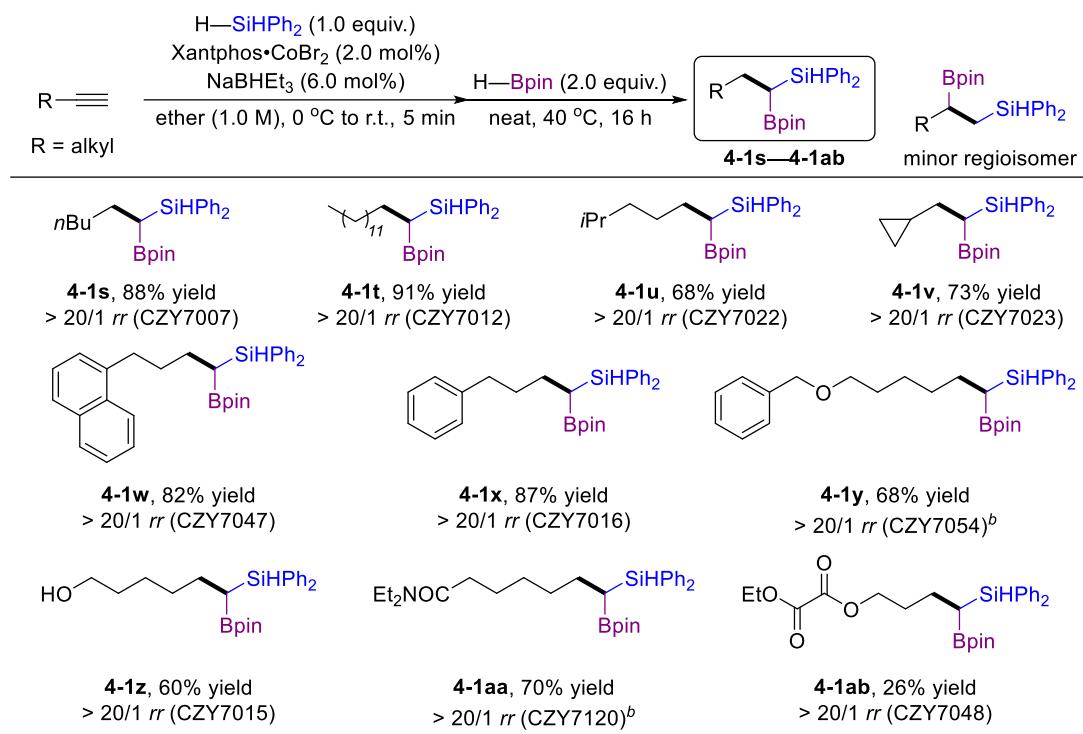
$\text{Ar}-\overset{\alpha}{\equiv}\overset{\beta}{\text{C}}-\text{H} \xrightarrow[\text{THF (0.50 M), r.t., 5 min}]{\text{H-SiHPh}_2 \text{ (1.0 equiv.)}, \text{4-Le}\cdot\text{CoBr}_2 \text{ (2.0 mol%)}, \text{NaBHET}_3 \text{ (6.0 mol%)}} \xrightarrow[\text{THF (0.50 M), 40 }^\circ\text{C, 3 h}]{\text{H-Bpin (1.2 equiv.)}, \text{NaBHET}_3 \text{ (10 mol%)}}$

**4-4a-4-y**

Structure	Yield (%)	Reference
	91% yield	(CZY8014)
	95% yield	(CZY8002) <sup>b</sup>
	88% yield	(CZY7177)
	91% yield	(CZY7184)
	79% yield	(CZY7185)
	89% yield	(CZY9007)
	83% yield	(CZY7192) <sup>b</sup>
	83% yield	(CZY8003)
	89% yield	(CZY7180)
	85% yield	(CZY8010) <sup>c,e</sup>
	88% yield	(CZY8007) <sup>b</sup>
	87% yield	(CZY7196) <sup>b</sup>
	67% yield	(CZY7197) <sup>b</sup>
	70% yield	(CZY8004) <sup>b,d</sup>
	71% yield	(CZY8071) <sup>c,e</sup>
	90% yield	(CZY7193)
	46% yield	(CZY8017)
	85% yield	(CZY8026)
	60% yield	(CZY9039)
	74% yield	(CZY8005)
	79% yield	(CZY10004) <sup>g</sup>
	92% yield	(CZY10005) <sup>g</sup>
	81% yield	(CZY10006) <sup>g</sup>
	64% yield	(CZY10003) <sup>h</sup>
	55% yield	(CZY10002) <sup>h</sup>

<sup>a</sup> 标准反应条件 D: 炔烃 (0.50 mmol), H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (1.0 equiv.), 4-Le•CoBr<sub>2</sub> (2.0 mol%), NaBHET<sub>3</sub> (6.0 mol%), 四氢呋喃 (0.50 M), 室温条件反应 5 分钟, 氩气保护 (硅氢化条件); HBpin (1.2 equiv.), NaBHET<sub>3</sub> (10 mol%), 四氢呋喃 (0.50 M), 40 °C 条件反应 3 小时, 氩气保护 (硼氢化条件), 区域选择性皆>20:1 rr; <sup>b</sup> 60 °C 反应 6 小时 (硼氢化条件); <sup>c</sup> 60 °C 条件反应 16 小时 (硼氢化条件); <sup>d</sup> 硅氢化反应 30 分钟; <sup>e</sup> HBpin (2.0 equiv.), 滴加额外 NaBHET<sub>3</sub> (30 mol%) (硼氢化条件); <sup>f</sup> NaBHET<sub>3</sub> (3.0 mol%), 室温反应 9 小时 (硼氢化条件); <sup>g</sup> H<sub>2</sub>SiAr<sub>2</sub> (1.0 equiv.) 代替 H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>; <sup>h</sup> 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶•CoBr<sub>2</sub> (2 mol%), H<sub>3</sub>SiR (1.2 equiv.) 代替 H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>。

表 4-7 烷基末端炔烃  $\alpha,\alpha$ -硅氢化/硼氢化反应的底物范围<sup>a</sup>



<sup>a</sup> 标准条件 A: 烃 (0.50 mmol), H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (1.0 equiv.), Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (2.0 mol%), NaBHEt<sub>3</sub> (6.0 mol%), 乙醚 (1.0 M), 室温条件下反应 5 分钟, 氩气保护 (硅氢化条件); HBpin (2.0 equiv.), 无溶剂, 40 °C 条件反应 16 小时, 氩气保护 (硼氢化条件); <sup>b</sup> Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (5.0 mol%), NaBHEt<sub>3</sub> (15.0 mol%), 乙醚 (0.50 M) (硅氢化条件)。

## 4.4 克级反应

随后，我们对不同区域选择性的炔烃串联硅氢化/硼氢化反应进行了克级规模放大研究。四种区域选择性不同的反应皆可顺利地实现克级规模的放大。反应从同一苯乙炔底物出发，通过采用不同的催化剂组合及合适的反应条件，能以 82~92% 的分离产率生成相对应的硅硼化合物（图 4-3）。

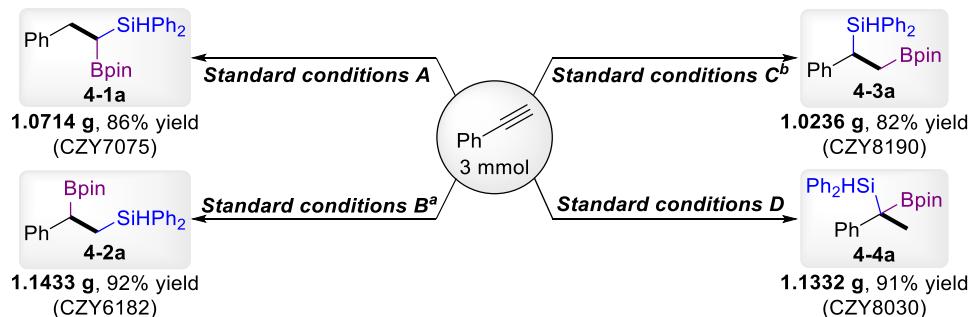


图 4-3 克级反应。<sup>a</sup> 硅氢化反应 20 分钟；硼氢化反应 8 小时；<sup>b</sup> **4-Le**•CoBr<sub>2</sub> (0.50 mol%), NaBHET<sub>3</sub> (1.5 mol%), 四氢呋喃 (2.0 M), 反应 20 分钟(硅氢化条件)。

## 4.6 产物衍生化研究

在制备了不同硅硼化合物的区域异构体后，我们对其后续的转化应用做了研究（图4-4）。首先，在保留硅氢键的同时，各个硅硼化合物区域异构体的频哪醇硼酯基皆能被转化为羟基，生成对应的硅醇化合物（**4-1a-2~4-4a-2**），其分离产率为40~86%。另外，频哪醇硼酯基还可被转化为乙烯基（**4-3a-3**<sup>6b</sup> 以及烷基（**4-4a-3**<sup>16</sup> 并能保留产物中的硅氢键。除了硼酯基的转化，硅基上的硅氢键也可被转化为硅-氧键（**4-1a-1, 4-3a-1, 4-4a-1**），硅-碳键（**4-1a-3, 4-1a-4, 4-2a-3**）及硅氟键（**4-2a-1, 4-3a-4**），同时保留频哪醇硼酯不被转化。硅硼化合物可通过铱催化的分子内脱氢偶联反应用以制备硅杂环化合物（**4-1a-3, 4-2a-3**）。<sup>17</sup> 在甲基锂的作用下，反应可将硅-氢键转化硅甲基，在后处理后，苄位的硼酯可转化为羟基（**4-2a-4**）。此外，硅基和硼基可在一锅反应中同时被氧化成羟基，反应生成二醇化合物（**4-2a-5**）。对于**4-4a** 化合物，硼烷被转化为异丙基（**4-4a-3**）时，碱的存在会使苄位的硅基或硼酯基脱去，导致产率较低。<sup>18</sup>

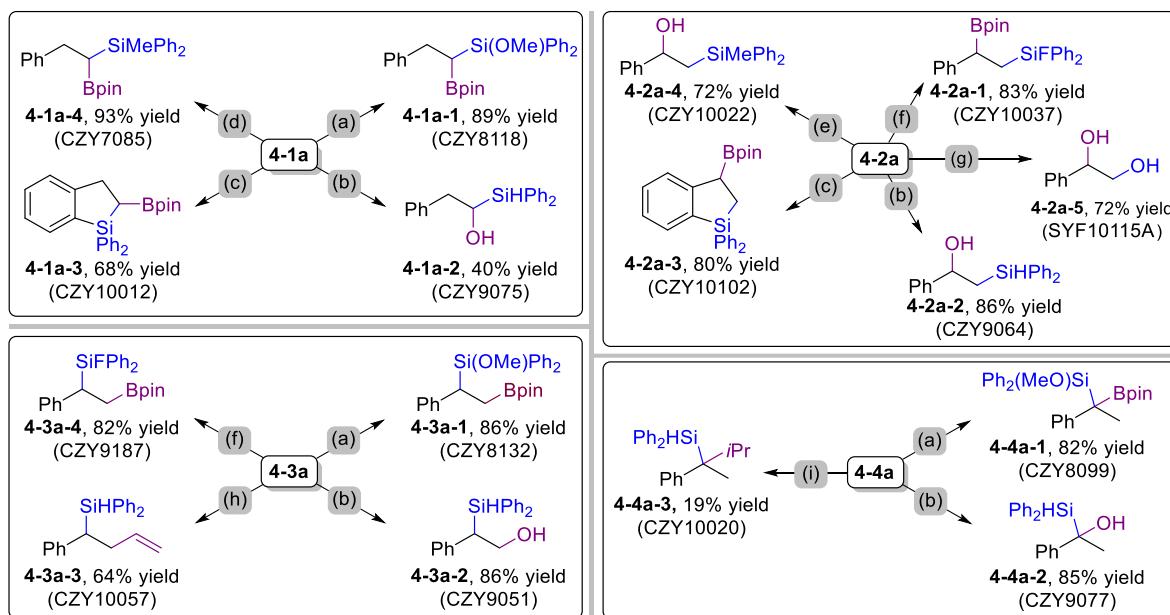


图 4-4 产物衍生化。(a) cat. Pd/C, MeOH, 35 °C, 13-36 h; (b) aq. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aq. NaOH, Et<sub>2</sub>O, 室温, 2-4 h; (c) cat. [Ir(OMe)(cod)]<sub>2</sub> (3-5 mol%), dtbpy (6-10 mol%), 降冰片烯 (1.2 equiv), THF, 18-24 h; (d) CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (10 equiv), ZnEt<sub>2</sub> (6.0 equiv), DCE, 室温反应过夜; (e) MeLi (1.28 equiv), 甲苯, 室温, 3 h; (f) cat. CuI (10 mol%), CuCl<sub>2</sub> (2.0 equiv), KF (1.5 equiv), THF, 30 °C, 24 h; (g) KF (4.0 equiv), KHCO<sub>3</sub> (4.0 equiv), aq. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% wt), aq. NaOH (3.0 M), MeOH/THF (1/1), 65 °C, 12 h; (h) CH<sub>2</sub>=CHMgBr (4.0 equiv), THF, -78 °C, 30 min, 然后加入 I<sub>2</sub>/MeOH, -78 °C, 40 min; (i) 2-氯丙烷 (2.0 equiv), KOtBu (1.0 equiv), 1,4-二氧六环, 100 °C, 3 h。

## 4.7 机理研究

为了研究烯基硅硼氢化反应可能的反应机理，我们对烯基硅的硼氢化反应进行了一系列氘代实验研究（图 4-5）。以氘代频哪醇硼烷为硼烷试剂，我们发现 Xantphos•Co 催化的  $\beta$ -烯基硅的  $\beta$ -硼氢化反应（eq. 4-3）、 $\beta$ -烯基硅的  $\alpha$ -硼氢化反应（eq. 4-4）以及  $\alpha$ -烯基硅的  $\beta$ -硼氢化反应（eq. 4-5），反应产物的  $\alpha$ -碳、 $\beta$ -碳以及硅基上皆出现了不同程度的氘代，说明反应可能的活性物种为钴氢物种：通过烯烃插入钴氢物种的钴-氢键，然后通过  $\beta$ -H 消除和再插入过程，使得氘在  $\alpha$ -碳与  $\beta$ -碳之间迁移；同时，钴氢物种与硅-氢键相互作用，

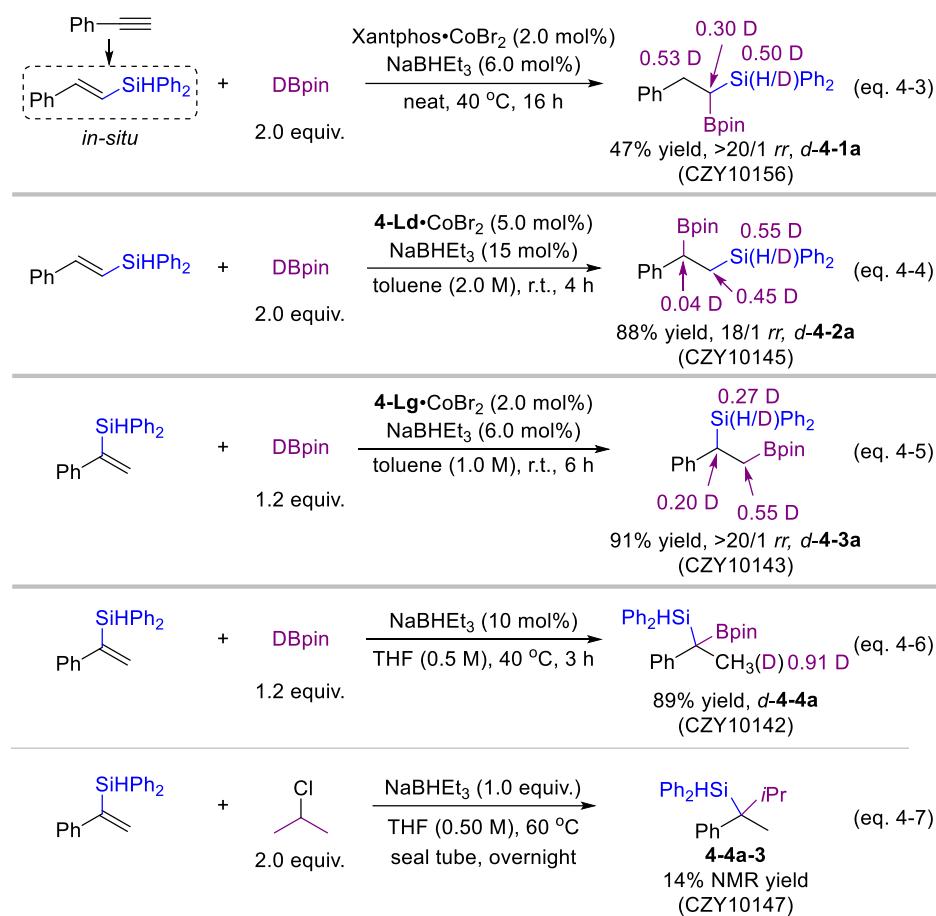


图 4-5 机理实验

可导致氢氘交换使得硅基上的氢被氘代。对于 NaBHET<sub>3</sub> 催化的  $\alpha$ -烯基硅  $\alpha$ -硼氢化反应，仅有产物的  $\beta$ -碳上产生了氘代，而硅基上未发现氘代（eq. 4-6）。进一步， $\alpha$ -烯基硅在当量的三乙基硼氢化钠的存在下，能与 2-氯丙烷发生亲核取代反应，生成烷基化产物 4-3a-3（eq. 4-7）。该实验表明，反应可能通过三乙基硼氢化钠的负氢转移，使负氢进攻  $\alpha$ -烯基硅，生成  $\alpha$ -碳负离子，接着， $\alpha$ -碳负离子对 2-氯丙烷亲核进攻进而生成了烷基化产物。

结合我们小组之前的研究，<sup>10,11c,12,19</sup> 我们提出了如下反应机理。首先，对于炔烃的硅

氢化反应，Xantphos•Co 催化的炔烃反马氏硅氢化反应通过钴氢物种催化，<sup>10,20</sup> 而 OIP•Co 催化的炔烃马氏硅氢化反应则是通过钴硅物种催化。<sup>12,19a</sup> 催化过程主要历经炔烃插入钴-氢键或钴-硅键，生成烯基钴物种 **4-I-1** 或 **4-I-2**。然后，该烯基钴物种与硅烷发生  $\sigma$ -键复分解过程，生成烯基硅（**Int-1** 及 **Int-2**）并再生钴氢或钴硅物种。由于在生成烯基钴物种时，位阻较大的钴配合物易于连接在末端碳上，而且生成烯基钴物种 **4-I-1** 及 **4-I-2** 的结果也符合底物与催化物种在电性上的相互作用，因此具有较好的区域选择性。对于钴催化的硅氢化反应来说，往往使用双膦配体时的催化活性物种为钴氢物种，而使用含氮配体时的催化活性物种为钴硅物种。<sup>21</sup> 通过使用不同配体从而产生不同催化物种，进而可产生不同的区域选择性。这可能是由于膦配体可作为  $\pi$  酸，同时膦碳键的  $\sigma^*$  轨道也可较好地接受金属的电子，从而使金属的电子云密度下降，进而使与膦相连的钴更容易与硅烷中偏负电性的氢相结合，进而生成了钴氢物种；而对于氮配体来说，比如这里使用的 OIP，<sup>11c</sup> 可能存在一定的氧化还原活性，<sup>22</sup> 与氮配体配位的金属钴与前者相比具有更大的电子云密度，更容易与硅烷中偏正电性的硅相结合，进而易生成钴硅物种。

接着，对于  $\beta$ -烯基硅（**Int-1**）的硼氢化，先是通过碳碳双键插入到钴-氢键生成相对应的烷基钴物种，当配体为 Xantphos 时，钴配合物倾向于连接在硅的  $\alpha$  位（**4-II**）；当配

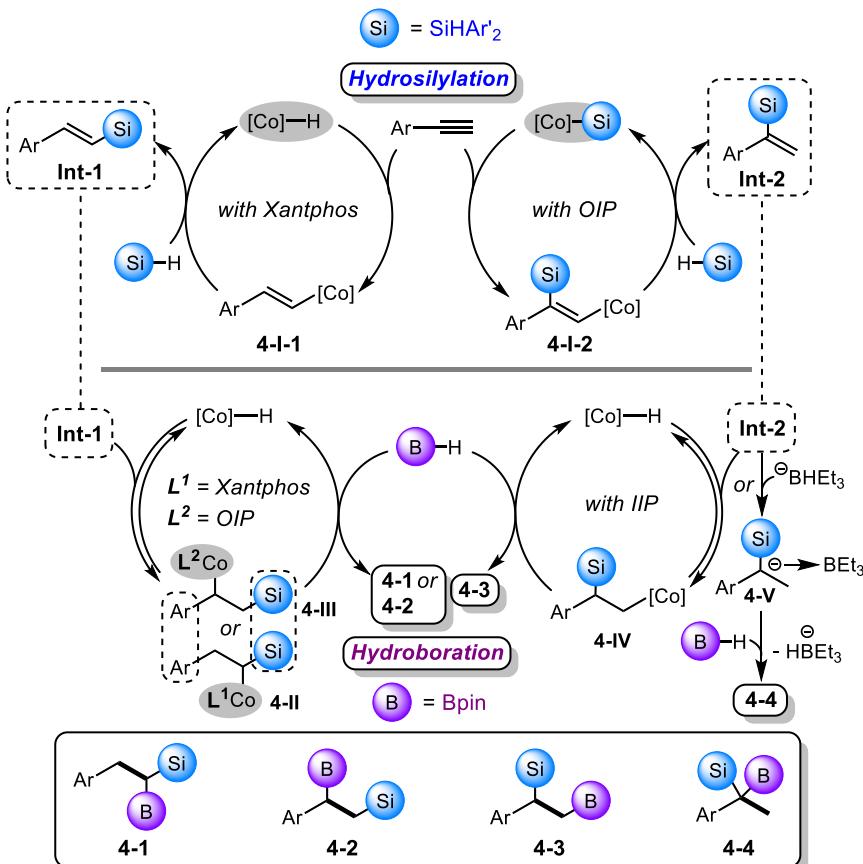


图 4-6 可能的机理

体为适合的 OIP 配体时，钴配合物倾向于连接在苄位 (**4-III**)。同时，烷基钴物种 **4-II** 或 **4-III** 可发生  $\beta$ -H 消除并再发生插入反应。之后，烷基钴物种与频哪醇硼烷的  $\sigma$ -键复分解生成相对应的硅硼化合物 **4-1** 或 **4-2** 并再生钴氢物种。其中，当配体为 Xantphos 时，可能是由于硅的  $\beta$ -效应更好地稳定了  $\beta$ -位呈正电性的钴，因此倾向于产生该选择；当配体为 OIP 时，烷基钴物种 **4-III** 上的钴刚好满足 18 电子，因此倾向于产生该选择性。对于  $\alpha$ -烯基硅 (**Int-2**) 的硼氢化反应，当催化剂为  $\text{IIP}\bullet\text{Co}$  时，反应为钴氢物种催化，类似地，碳碳双键插入到钴-氢键生成位阻上更加有利的烷基钴物种 **4-IV**，之后 **4-IV** 与频哪醇硼烷发生  $\sigma$ -键复分解生成硅硼化合物 **4-3** 并再生钴氢物种。当催化剂为  $\text{NaBHET}_3$  时，反应可能会经历负氢转移的过程，生成中间体 **4-V**，之后与频哪醇硼烷相互作用生成硅硼化合物 **4-4** 并再生三乙基硼负离子。对于该  $\alpha$ -选择性，可能是芳基和硅基稳定碳负离子的作用，使产生  $\alpha$ -碳负离子的能量大大降低，进而使反应能够区域选择性专一地生成硅硼化合物产物 **4-4**。

## 4.8 本章小结

我们以地球丰产金属钴为催化金属，在实现区域选择性发散的炔烃硅氢化反应和部分烯基硅硼氢化反应的基础上，采用催化接力组合策略，成功实现了区域选择全可控的苯乙炔类化合物串联硅氢化/硼氢化反应，从简单易得的苯乙炔类化合物出发，高区域选择性（最佳大于 20:1）地合成了对应硅硼化合物所有可能的加成区域异构体。各个区域选择性的反应皆具有良好的官能团容忍性，且皆能被放大到克级规模。所制备的硅硼化合物具有丰富的后续转化，是一类有用的合成砌块。初步的机理实验表明，钴催化的烯基硅硼氢化反应的可能催化物种为钴氢物种；而  $\alpha$ -烯基硅的  $\alpha$ -硼氢化反应的催化剂为  $\text{NaBHET}_3$ ，其机理可能涉及碳负离子的生成。本章工作为发散性合成硅硼化合物提供了一种步骤经济且原子经济的方法，也为其它发散性合成的研究提供了一定启发。本章内容也存在一定不足，比如部分底物的区域选择性仍不佳，部分官能团无法兼容，部分反应不适用于脂肪族末端炔烃等。

## 参考文献

- (1) (a) Schreiber, S. L. Target-oriented and diversity-oriented organic synthesis in drug discovery. *Science* **2000**, 287 (5460), 1964-1969. (b) Burke, M. D.; Schreiber, S. L. A Planning Strategy for Diversity-Oriented Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43 (1), 46-58. (c) Kato, N.; Comer, E.; Sakata-Kato, T.; Sharma, A.; Sharma, M.; Maetani, M.; Bastien, J.; Brancucci, N. M.; Bittker, J.

A.; Corey, V.; Clarke, D.; Derbyshire, E. R.; Dornan, G. L.; Duffy, S.; Eckley, S.; Itoe, M. A.; Koolen, K. M. J.; Lewis, T. A.; Lui, P. S.; Lukens, A. K.; Lund, E.; March, S.; Meibalan, E.; Meier, B. C.; McPhail, J. A.; Mitasev, B.; Moss, E. L.; Sayes, M.; Van Gessel, Y.; Wawer, M. J.; Yoshinaga, T.; Zeeman, A.-M.; Avery, V. M.; Bhatia, S. N.; Burke, J. E.; Catteruccia, F.; Clardy, J. C.; Clemons, P. A.; Dechering, K. J.; Duvall, J. R.; Foley, M. A.; Gusovsky, F.; Kocken, C. H. M.; Marti, M.; Morningstar, M. L.; Munoz, B.; Neafsey, D. E.; Sharma, A.; Winzeler, E. A.; Wirth, D. F.; Scherer, C. A.; Schreiber, S. L. Diversity-oriented synthesis yields novel multistage antimalarial inhibitors. *Nature* **2016**, *538* (7625), 344-349. (d) Wang, X.; Xia, D.; Qin, W.; Zhou, R.; Zhou, X.; Zhou, Q.; Liu, W.; Dai, X.; Wang, H.; Wang, S.; Tan, L.; Zhang, D.; Song, H.; Liu, X.-Y.; Qin, Y. A Radical Cascade Enabling Collective Syntheses of Natural Products. *Chem* **2017**, *2* (6), 803-816.

(2) (a) Trost, B. M. Selectivity - a Key to Synthetic Efficiency. *Science* **1983**, *219* (4582), 245-250. (b) Beller, M.; Seayad, J.; Tillack, A.; Jiao, H. Catalytic Markovnikov and anti-Markovnikov functionalization of alkenes and alkynes: Recent developments and trends. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (26), 3368-3398. (c) Kumar, R. R.; Kagan, H. B. Regioselective Reactions on a Chiral Substrate Controlled by the Configuration of a Chiral Catalyst. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352* (2-3), 231-242. (d) Miller, L. C.; Sarpong, R. Divergent reactions on racemic mixtures. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (9), 4550-4562. (e) Mahatthananchai, J.; Dumas, A. M.; Bode, J. W. Catalytic Selective Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (44), 10954-10990. (f) Funken, N.; Zhang, Y.-Q.; Gansäuer, A. Regiodivergent Catalysis: A Powerful Tool for Selective Catalysis. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (1), 19-32. (g) Nájera, C.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. Metal-catalyzed regiodivergent organic reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (16), 4515-4618.

(3) (a) Zeng, X. Recent Advances in Catalytic Sequential Reactions Involving Hydroelement Addition to Carbon-Carbon Multiple Bonds. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (8), 6864-6900. (b) Cheng, Z.; Guo, J.; Lu, Z. Recent advances in metal-catalysed asymmetric sequential double hydrofunctionalization of alkynes. *Chem. Commun.* **2020**, *56* (15), 2229-2239.

(4) (a) Marek, I.; Normant, J.-F. Synthesis and Reactivity of  $sp^3$ -Geminated Organodimetallics. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (8), 3241-3268. (b) Beletskaya, I.; Moberg, C. Element–Element Additions to Unsaturated Carbon–Carbon Bonds Catalyzed by Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.*

- 2006**, **106** (6), 2320-2354. (c) Burks, H. E.; Morken, J. P. Catalytic enantioselective diboration, disilation and silaboration: new opportunities for asymmetric synthesis. *Chem. Commun.* **2007**, (45), 4717-4725. (d) Ohmura, T.; Suginome, M. Silylboranes as New Tools in Organic Synthesis. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, **82** (1), 29-49. (e) Oestreich, M.; Hartmann, E.; Mewald, M. Activation of the Si-B Interelement Bond: Mechanism, Catalysis, and Synthesis. *Chem. Rev.* **2013**, **113** (1), 402-441. (f) Sun, W.; Hu, Y.; Xia, C.; Liu, C. Recent advances in the synthesis and transformation of *gem*-borylsilylalkanes. *New J. Chem.* **2021**, **45** (33), 14847-14854.
- (5) (a) Ohmura, T.; Furukawa, H.; Suginome, M. Ligand-Controlled, Complementary Stereoselectivity in the Platinum-Catalyzed Intramolecular Silaboration of Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, **128** (41), 13366-13367. (b) Suginome, M.; Nakamura, H.; Ito, Y. Platinum-catalyzed regioselective silaboration of alkenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, **36** (22), 2516-2518. (c) Suginome, M.; Nakamura, H.; Matsuda, T.; Ito, Y. Platinum-Catalyzed Silaborative Coupling of 1,3-Dienes to Aldehydes: Regio- and Stereoselective Allylation with Dienes through Allylic Platinum Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, **120** (17), 4248-4249. (d) Ito, H.; Horita, Y.; Yamamoto, E. Potassium *tert*-butoxide-mediated regioselective silaboration of aromatic alkenes. *Chem. Commun.* **2012**, **48** (64), 8006-8008. (e) Martin, R.; Sun, S.-Z.; Talavera, L.; Spiess, P.; Day, C.  $sp^3$  Bis-Organometallic Reagents via Catalytic 1,1-Difunctionalization of Unactivated Olefins. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, **60**, 11740 –11744.
- (6) (a) Guo, J.; Lu, Z. Highly Chemo-, Regio-, and Stereoselective Cobalt-Catalyzed Markovnikov Hydrosilylation of Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, **55** (36), 10835-10838. (b) Jang, W. J.; Song, S. M.; Moon, J. H.; Lee, J. Y.; Yun, J. Copper-Catalyzed Enantioselective Hydroboration of Unactivated 1,1-Disubstituted Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, **139** (39), 13660-13663. (c) Kubota, K.; Yamamoto, E.; Ito, H. Regio- and Enantioselective Monoborylation of Alkenylsilanes Catalyzed by an Electron-Donating Chiral Phosphine-Copper(I) Complex. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, **355** (18), 3527-3531. (d) Meng, F. K.; Jang, H. J.; Hoveyda, A. H. Exceptionally  $E$ - and  $\beta$ -Selective NHCCu-Catalyzed Proto-Silyl Additions to Terminal Alkynes and Site- and Enantioselective Proto-Boryl Additions to the Resulting Vinylsilanes: Synthesis of Enantiomerically Enriched Vicinal and Geminal Borosilanes. *Chem. Eur. J.* **2013**, **19** (9), 3204-3214. (e) Parks, D. J.; Piers, W. E. Hydroboration of vinyl silanes with bis-(pentafluorophenyl)borane: Ground state  $\beta$ -silicon effects. *Tetrahedron* **1998**, **54** (51), 15469-92

15488. (f) Wen, H.; Wan, X.; Huang, Z. Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic Vinylhydrosilanes by Cobalt-Catalyzed Regio- and Enantioselective Alkyne Hydrosilylation with Dihydrosilanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (21), 6319-6323. (g) Zuo, Z.; Yang, J.; Huang, Z. Cobalt-Catalyzed Alkyne Hydrosilylation and Sequential Vinylsilane Hydroboration with Markovnikov Selectivity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (36), 10839-10843.
- (7) Szymaniak, A. A.; Zhang, C. L.; Coombs, J. R.; Morken, J. P. Enantioselective Synthesis of Nonracemic Geminal Silylboronates by Pt-Catalyzed Hydrosilylation. *ACS Catal.* **2018**, *8* (4), 2897-2901.
- (8) Kim, J.; Cho, S. H. Access to Enantioenriched Benzylic 1,1-Silylboronate Esters by Palladium-Catalyzed Enantiotopic-Group Selective Suzuki-Miyaura Coupling of (Diborylmethyl)silanes with Aryl Iodides. *ACS Catal.* **2019**, *9* (1), 230-235.
- (9) (a) Kondo, M.; Kanazawa, J.; Ichikawa, T.; Shimokawa, T.; Nagashima, Y.; Miyamoto, K.; Uchiyama, M. Silaboration of [1.1.1]Propellane: A Storable Feedstock for Bicyclo[1.1.1]pentane Derivatives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (5), 1970-1974. (b) Wang, L.; Zhang, T.; Sun, W.; He, Z.; Xia, C.; Lan, Y.; Liu, C. C–O Functionalization of  $\alpha$ -Oxyboronates: A Deoxygenative gem-Diborylation and gem-Silylborylation of Aldehydes and Ketones. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (14), 5257-5264. (c) Meng, Y.; Kong, Z.; Morken, J. P. Catalytic Enantioselective Synthesis of *anti*-Vicinal Silylboronates by Conjunctive Cross-Coupling. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (22), 8456-8459.
- (10) Guo, J.; Wang, H.; Xing, S.; Hong, X.; Lu, Z. Cobalt-Catalyzed Asymmetric Synthesis of gem-Bis(silyl)alkanes by Double Hydrosilylation of Aliphatic Terminal Alkynes. *Chem* **2019**, *5* (4), 881-895.
- (11) (a) Chen, J.; Guo, J.; Lu, Z. Recent Advances in Hydrometallation of Alkenes and Alkynes via the First Row Transition Metal Catalysis. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36* (11), 1075-1109. (b) Chen, J.; Lu, Z. Asymmetric hydrofunctionalization of minimally functionalized alkenes via earth abundant transition metal catalysis. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5* (2), 260-272. (c) Guo, J.; Cheng, Z.; Chen, J.; Chen, X.; Lu, Z. Iron- and Cobalt-Catalyzed Asymmetric Hydrofunctionalization of Alkenes and Alkynes. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54* (11), 2701-2716.
- (12) Cheng, B.; Lu, P.; Zhang, H.; Cheng, X.; Lu, Z. Highly Enantioselective Cobalt-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (28), 9439-9442.

- (13) (a) Chen, J.; Butt, N. A.; Zhang, W. The application of the chiral ligand DTBM-SegPHOS in asymmetric hydrogenation. *Res. Chem. Intermed.* **2019**, *45* (12), 5959-5974. (b) Chen, J.; Zhang, Z.; Li, B.; Li, F.; Wang, Y.; Zhao, M.; Gridnev, I. D.; Imamoto, T.; Zhang, W. Pd(OAc)<sub>2</sub>-catalyzed asymmetric hydrogenation of sterically hindered N-tosylimines. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 5000. (c) Li, B.; Chen, J.; Zhang, Z.; Gridnev, I. D.; Zhang, W. Nickel-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of N-Sulfonyl Imines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (22), 7329-7334. (d) Lu, G.; Liu, R. Y.; Yang, Y.; Fang, C.; Lambrecht, D. S.; Buchwald, S. L.; Liu, P. Ligand–Substrate Dispersion Facilitates the Copper-Catalyzed Hydroamination of Unactivated Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (46), 16548-16555. (e) Wagner, J. P.; Schreiner, P. R. London Dispersion in Molecular Chemistry—Reconsidering Steric Effects. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (42), 12274-12296.
- (14) (a) Zarankiewicz, M.; Witomska, S.; Patroniak, V.; Pawluć, P. Unexpected catalytic activity of simple triethylborohydrides in the hydrosilylation of alkenes. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (39), 5404-5407. (b) Nowicki, M.; Zarankiewicz, M.; Pawluć, P.; Hoffmann, M. DFT study of trialkylborohydride-catalysed hydrosilylation of alkenes – the mechanism and its implications. *Catal. Sci. Tech.* **2020**, *10* (4), 1066-1072.
- (15) Wu, G.; Chakraborty, U.; Jacobi von Wangenheim, A. Regiocontrol in the cobalt-catalyzed hydrosilylation of alkynes. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (87), 12322-12325.
- (16) Takeda, M.; Nagao, K.; Ohmiya, H. Transition-Metal-Free Cross-Coupling by Using Tertiary Benzylic Organoboronates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (50), 22460-22464.
- (17) Kuznetsov, A.; Gevorgyan, V. General and Practical One-Pot Synthesis of Dihydrobenzosiloles from Styrenes. *Org. Lett.* **2012**, *14* (3), 914-917.
- (18) Yao, W.; Li, R.; Jiang, H.; Han, D. An Additive-Free, Base-Catalyzed Protodesilylation of Organosilanes. *J. Org. Chem.* **2018**, *83* (4), 2250-2255.
- (19) (a) Guo, J.; Shen, X.; Lu, Z. Regio- and Enantioselective Cobalt-Catalyzed Sequential Hydrosilylation/Hydrogenation of Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (2), 615-618. (b) Xi, T.; Lu, Z. Cobalt-Catalyzed Ligand-Controlled Regioselective Hydroboration/Cyclization of 1,6-Enynes. *ACS Catal.* **2017**, *7* (2), 1181-1185. (c) Zhang, H.; Lu, Z. Dual-Stereocontrol Asymmetric Cobalt-Catalyzed Hydroboration of Sterically Hindered Styrenes. *ACS Catal.* **2016**, *6* (10), 6596-6600.

- (20) (a) Wang, C.; Teo, W. J.; Ge, S. Cobalt-Catalyzed Regiodivergent Hydrosilylation of Vinylarenes and Aliphatic Alkenes: Ligand- and Silane-Dependent Regioselectivities. *ACS Catal.* **2017**, 7 (1), 855-863. (b) Wu, C.; Teo, W. J.; Ge, S. Cobalt-Catalyzed (*E*)-Selective anti-Markovnikov Hydrosilylation of Terminal Alkynes. *ACS Catal.* **2018**, 8 (7), 5896-5900.
- (21) Park, J.-W. Cobalt-catalyzed alkyne hydrosilylation as a new frontier to selectively access silyl-hydrocarbons. *Chem. Commun.* **2022**, 58 (4), 491-504.
- (22) Stubbert, B. D.; Peters, J. C.; Gray, H. B. Rapid Water Reduction to H<sub>2</sub> Catalyzed by a Cobalt Bis(iminopyridine) Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (45), 18070-18073.

## 第五章 全文总结与展望

本论文以简单易得的末端炔烃为原料，在炔烃高区域选择性硅氢化反应的基础上，通过接力催化及组合催化策略，实现了区域选择性发散的末端炔烃串联双硅氢化反应，以及区域选择性全可控的末端炔烃串联硅氢化/硼氢化反应，多样性地合成了一系列含有硅氢键的二硅化合物以及硅硼化合物。我们以手性咪唑啉亚胺吡啶（IIP）为配体，成功实现了钴催化高区域选择性的烷基末端炔烃与两个三氢硅烷的1,1-双硅氢化反应；同时，通过双钴接力催化，实现了不对称的1,1-双硅氢化反应，合成了含有四个硅氢键的偕二硅化合物。在此基础上，我们通过双钴接力催化实现了高区域选择性的苯乙炔化合物与二氢硅烷之间的串联 $\alpha,\beta$ -双硅氢化反应；同时，通过钴催化剂与负氢试剂的接力催化，实现了高区域选择性的苯乙炔化合物与二氢硅烷、三氢硅烷之间的串联 $\alpha,\alpha$ -双硅氢化反应。综合以上接力组合，实现了二硅化合物的区域发散性合成。最后，我们采用组合催化策略，系统性地发展了苯乙炔类化合物区域选择性全可控的硅氢化/硼氢化反应，从同一炔烃底物出发，发散性地合成了对应硅硼化合物所有可能的加成区域异构体。

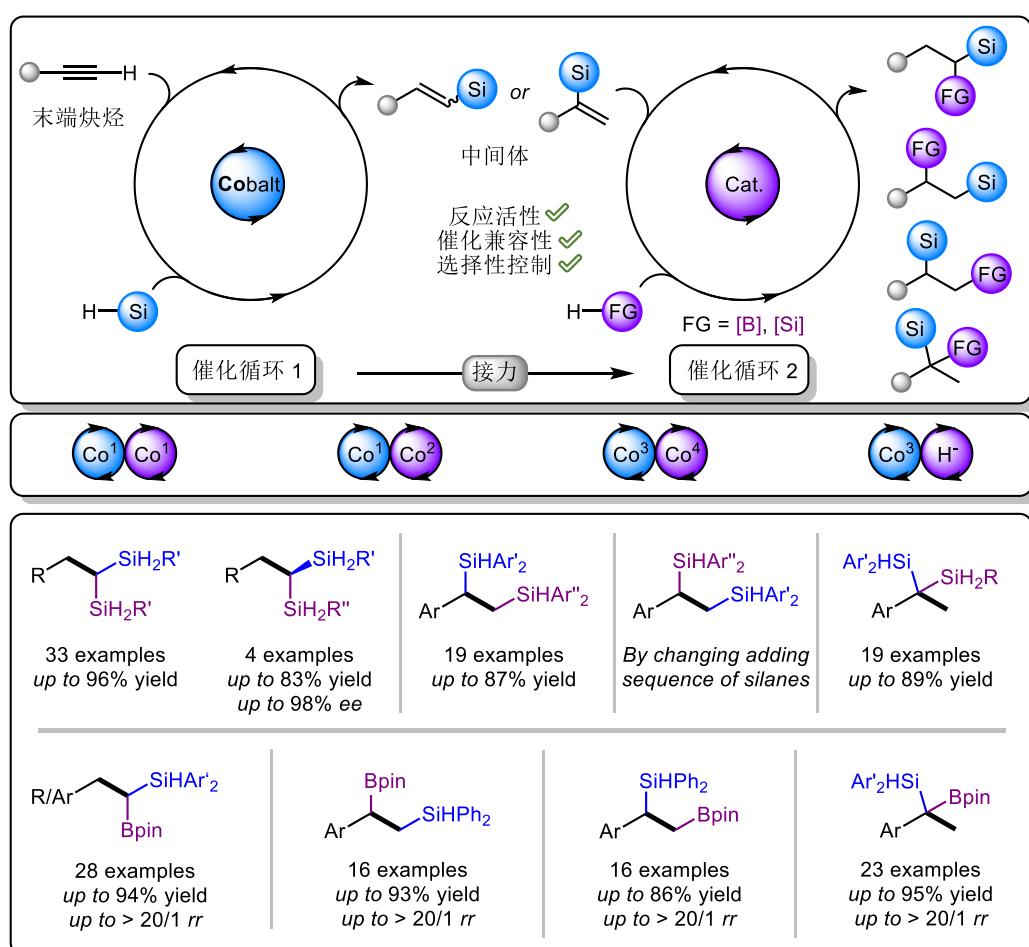


图 5-1 钴的组合催化策略实现末端炔烃区域选择性可控的硅氢化/氢官能团化反应

第一部分：以课题组发展的咪唑啉亚胺吡啶（IIP）作配体，实现了高区域选择性的钴催化烷基末端炔烃与三氢硅烷的1,1-双硅氢化反应，合成了含四个硅氢键的偕二硅化合物（图 5-2）。反应具有良好的底物适用性及优秀的官能团容忍性，从简单的工业原料乙炔到复杂的药物衍生物皆适用于该反应。而且，反应可以顺利地被放大到克级规模。此外，我们通过双钴接力催化，实现了高对映选择性的不对称转化，制备了含四个硅氢键的手性偕二硅烷。其中，相反绝对构型的产物可通过简单的改变硅烷加料顺序来制备（图 5-2）。产物上的硅-氢键可通过已知的方法进一步转化，多样性地合成含有不同硅基的偕二硅烷。通过氘代实验并结合先前的实验研究，我们认为钴硅物种是可能的催化活性物种。

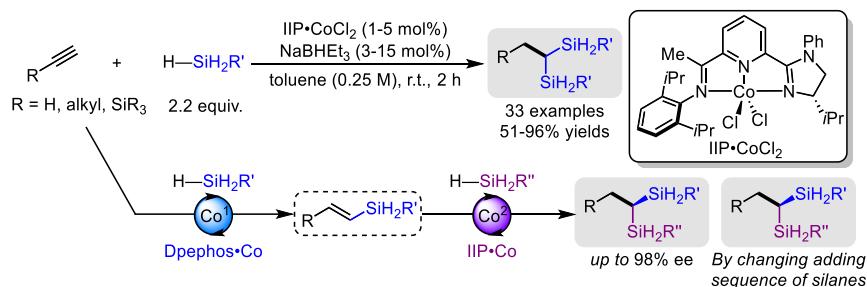


图 5-2 钴催化的烷基末端炔烃 1,1-双硅氢化反应

第二部分：通过双钴接力催化以及钴与负氢试剂接力催化的组合，历经具有挑战性的 $\alpha$ -烯基硅氢化过程，实现了钴催化区域选择发散性苯乙炔化合物双硅氢化反应（图 5-3）。在该部分，我们以噁唑啉亚胺吡啶（OIP）为配体，通过 OIP $\cdot\text{Co}$ 催化的炔烃马氏硅氢化反应，接力 Xantphos $\cdot\text{Co}$ 催化的 $\alpha$ -烯基硅 $\beta$ -硅氢化反应，制备了硅基上各含一个硅氢键的邻二硅化合物；通过接力 NaBHET<sub>3</sub>催化的 $\alpha$ -烯基硅 $\alpha$ -硅氢化反应，制备了含有三个硅氢键的季碳偕二硅化合物。反应具有良好的底物适用范围。通过氘代反应、动力学实验、哈密特曲线研究等机理实验，我们推测 $\alpha$ -烯基硅的 $\beta$ -硅氢化反应可能通过钴氢物种完成催化循环；而 $\alpha$ -烯基硅的 $\alpha$ -硅氢化反应则可能是通过 NaBHET<sub>3</sub>促进的负氢转移过程完成催化过程。所制备的二硅产物可在铂的催化下与二炔发生聚合硅氢化反应，制备光学性能优异的有机硅聚合物，其折光率最高可达 1.83，其阿贝数最高可达 44，具有潜在应用价值。

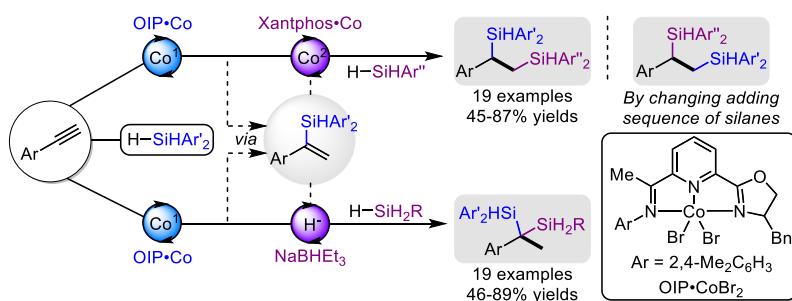


图 5-3 钴催化区域选择性多样的苯乙炔化合物双硅氢化反应

第三部分：通过组合催化策略，我们首次系统性地实现了苯乙炔类化合物区域选择性全可控的串联硅氢化/硼氢化反应，发散性地合成了对应硅硼化合物所有可能的加成区域异构体（图 5-4）。反应以 Xantphos•Co、OIP•Co、IIP•Co、NaBH<sub>3</sub>t为催化剂，经过催化剂的组合及条件的优化，成功实现了对该双加成反应区域选择性的调控。反应皆具有良好的底物适用性，且能被顺利地放大至克级规模。所制备的硅硼化合物具有丰富的后续衍生化，是一类有用的合成砌块。初步的机理实验表明，钴催化的烯基硅 $\alpha$ -硼氢化反应的催化剂为 NaBH<sub>3</sub>t，反应可能涉及碳负离子的产生。该工作为发散性合成硅硼化合物提供了一种原子经济且步骤经济的方法。同时，该工作表明组合催化策略可有效地控制多加成反应的区域选择性，为反应的多区域选择性调控提供了一定的启发。

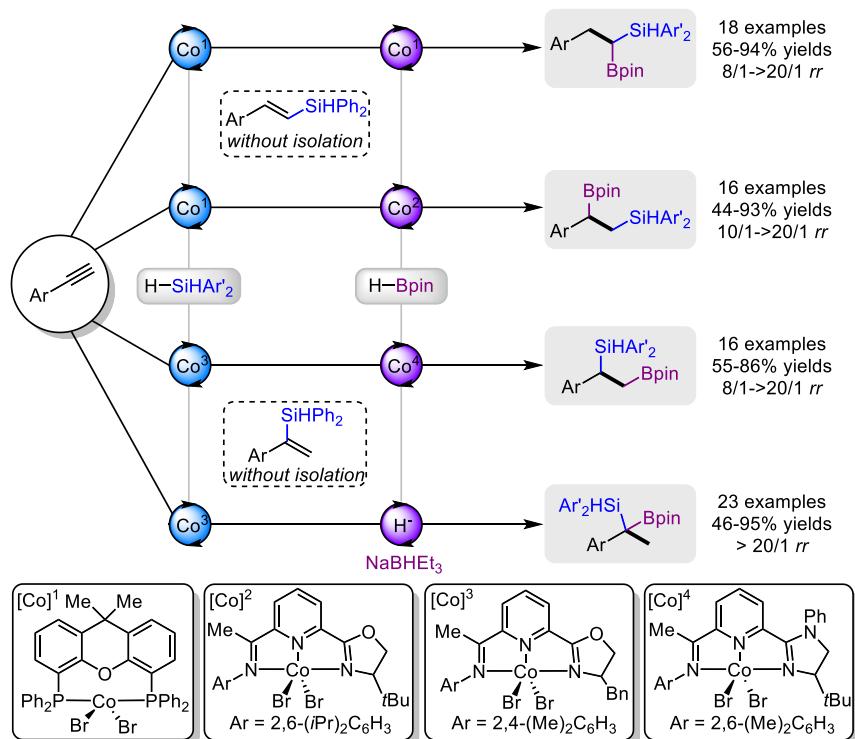


图 5-4 钴催化的区域选择性可控的苯乙炔化合物硅氢化/硼氢化反应

本论文的工作依然存在一些问题需进一步的研究。例如，在底物范围的问题上，第二章的 1,1-双硅氢化反应仅限于烷基末端炔烃，而对内炔烃，芳香族炔烃无法适用；在第三章，区域选择发散性双硅氢化反应仅限于芳基末端炔烃，而无法适用于烷基末端炔烃；第四章的串联硅氢化/硼氢化反应仅限于芳基末端炔烃，而对烷基末端炔烃，目前仅能实现高选择性的 1,1-硅氢化/硼氢化。此外，上述转化的反应机理仍需进一步的研究，比如对区域选择性控制的机制理解仍不够深入。

未来的工作可在已发展的接力催化反应基础上，引入手性催化剂，开展不对称的炔烃

串联硅氢化/氢官能团化反应研究，以实现具有挑战性的对映选择性控制。另外，可将组合催化策略应用于其它有用的炔烃双加成反应，以多样性地合成有用的化合物。最后，本论文所合成的有机硅化合物具有潜在应用价值，有待一步的探索和开发。特别是制备具有特殊性质的有机硅聚合物可为材料研发提供新的可能。

## 实验部分

### I. 实验分析仪器和实验试剂

实验分析仪器：核磁共振谱仪为布鲁克 400 MHz 核磁共振仪 (Bruker-400)，武汉中科-牛津-400 或者布鲁克 500 MHz 核磁共振仪 (Bruker-500)。氢谱 ( $^1\text{H}$  NMR) 的化学位移参考四甲基硅烷 ( $\text{SiMe}_4$ ) 信号峰 (0 ppm)，碳谱 ( $^{13}\text{C}$  NMR) 的化学位移参考氘代氯仿溶剂峰 (77.00 ppm,  $\text{CDCl}_3$ )，氘谱 ( $^2\text{H}$  NMR) 的化学位移参考氘代氯仿溶剂信号峰 (7.26 ppm,  $\text{CDCl}_3$ )。以下缩写代表峰形： $s$  为单峰， $d$  为双重峰， $t$  为三重峰， $q$  为四重峰， $m$  为多重峰， $br$  为宽峰。熔点仪为 X-4 熔点仪 (Laboratory Devices, Beijing Taike Co., Ltd.)；红外光谱仪为 Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spectrometer (配置 diamond ATR 配件)；高分辨质谱仪为 GCT Premier 或者 Waters XEVOG2-S TOF；X 射线单晶衍射仪为 Gemini A Ultra；元素分析仪为 Vario MICRO cube；旋光仪为 PerkinElmer Model 341 Polarimeter；高效液相色谱仪为 Shimadzu SPD-20A)；聚合物分子量检测仪为 PL-GPC220 chromatograph (Polymer Laboratories)。

实验溶剂：四氢呋喃 (THF)，乙醚 ( $\text{Et}_2\text{O}$ )，1,4-二氧六环 (1,4-dioxane) 以及甲苯 (toluene)，在氮气保护下，加入钠和二苯甲酮回流除水除氧后，再蒸馏使用；石油醚 (PE)，乙酸乙酯 (EA)，二氯甲烷 (DCM)，来自杭州方平化工有限公司，未处理直接使用； $N,N$ -二甲基甲酰胺 (DMF) 以及  $N,N$ -二甲基乙酰胺 (DMA)，通过氢化钙除水后，再蒸馏使用；无水甲醇 (MeOH) 以及无水乙醇 (EtOH) 购于华大-广东光华科技，未处理直接使用。

实验试剂：频哪醇硼烷 (HBpin) (97%) 购于 TCI，未处理直接使用； $\text{CoCl}_2$  (99.7%) 以及  $\text{NaBHEt}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) 购于 Aldrich 并直接使用； $\text{CoBr}_2$  (97%) 购于安耐吉化学并直接使用；4,5-双(二苯基膦)-9,9-二甲基氧杂蒽 (Xantphos) (98%)，双(2-二苯基膦苯基) 醚 (Dpephos) (97%)，1,1'-联萘-2,2'-双二苯膦 (BINAP) (97%) 购于毕得医药并直接使用。Karstedt's 催化剂 (~2% Pt in xylene) 购于麦克林并直接使用。正丁基锂，甲基锂，二乙基锌，乙烯基溴化镁购于安耐吉，直接使用。钯碳 ( $\text{Pd/C}$ ) 购于安耐吉，直接使用。双氧水 (30% 水溶液) 购于国药，直接使用。氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )，氯化钠 ( $\text{NaCl}$ )，无水硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )，氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 等无机盐购于永大试剂，并直接使用。氟化钾 (KF) 购于阿拉丁，碘化亚铜 ( $\text{CuI}$ ) 购于毕得医药，碳酸氢钾 ( $\text{KHCO}_3$ ) 购于安耐吉化学。降冰片烯购于 TCI, 4,4'-二叔丁基-2,2'-联吡啶 (dtbpy)，甲氧基(环辛二烯)铱(I)二聚体  $[\text{Ir}(\text{OMe})\text{cod}]_2$  购于毕得药业并直接使用。其它未注明的商业化试剂购买后无需处理直接使用。

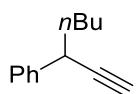
## II. 原料以及钴配合物的制备

### 硅烷的制备

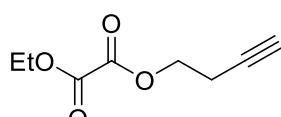
一级硅烷以及二级硅烷由已报导文献制备。<sup>1</sup> 气代硅烷通过相同的方法以 LiAlD<sub>4</sub> 为还原剂来制备。

### 炔烃的制备

苯乙炔化合物根据已知文献制备<sup>2</sup> 或从安耐吉，乐研，毕得试剂公司购买直接使用。高纯乙炔(99.6%)从杭州今工物资有限公司购买，经浓硫酸干燥后使用。

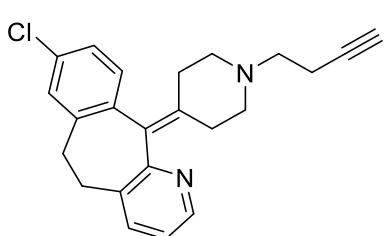


**Hept-1-yn-3-ylbenzene (2-1r) (CZY5179).** 在氩气的保护下，向一个干燥的带有磁力搅拌磁子的 1000 mL 三口圆底烧瓶中依次加入 (1,1-二溴丙-1-烯-3-基)苯 (8.23 g, 30 mmol) 以及 THF (90 mL)，并于-78°C 搅拌。之后，小心缓慢滴加 *n*BuLi (2.5 M in hexane) (36 mL, 90 mmol, 3.0 equiv.)，并于-78°C 搅拌反应 6 小时。反应结束后，于-78°C 缓慢滴加饱和 NH<sub>4</sub>Cl 水溶液 (~50 mL) 泽灭。再通过分液，乙醚萃取 (3 × 150 mL)，合并所得有机相并用饱和食盐水洗涤，用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥并通过旋转蒸发仪旋干溶剂。最后，全程以石油醚作为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **2-1r** (2.10 g, 12 mmol, 41% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3301, 3027, 2931, 2855, 2115, 1457 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.39-7.28 (m, 4H), 7.26-7.19 (m, 1H), 3.61 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 2.26 (s, 1H), 1.83-1.67 (m, 2H), 1.52-1.24 (m, 4H), 0.89 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 141.7, 128.4, 127.3, 126.7, 86.1, 70.7, 38.0, 37.5, 29.4, 22.3, 13.9. HRMS (EI) calculated for [C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 172.1252, found m/z 172.1250.



**But-3-yn-1-yl ethyl oxalate (2-1aa) (GJ5069).** 向烘箱干燥的带有磁力搅拌磁子的 250 mL 圆底烧瓶中依次加入 but-3-yn-1-ol (3.8 mL, 0.93 g/mL, 50 mmol), of *N,N'*-dimethylaminopyridine (0.48 g, 4.0 mmol), 三乙胺 (11 mL, 0.73 g/mL, 79 mmol) 以及二氯甲烷 (20 mL) 并与室温开启搅拌。然后，逐滴加入 ethyl 2-chloro-2-oxoacetate (5.9 mL, 1.3 g/mL, 55 mmol) 的二氯甲烷 (20 mL) 溶液，并于室温搅拌反应 12 小时。反应结束后，加入 NaHCO<sub>3</sub> 饱和水溶液 (~100 mL) 搅拌。再通过分液，二氯甲烷萃取 (150 mL × 3)，合并有机相并用饱和食盐水洗涤一遍，之后用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥并通过旋转蒸发仪旋干溶剂。最后，通过油泵减压蒸馏提纯得到 **2-1aa**

(6.40 g, 38 mmol, 75% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3291, 2977, 2913, 1746, 1394, 1316  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.43-4.33 (m, 4H), 2.66 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.05 (s, 1H), 1.39 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  157.5, 157.3, 78.8, 70.6, 64.2, 63.3, 18.6, 13.8. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4]^+$  ( $\text{M}^+$ ) requires m/z 170.0579, found m/z 170.0577.

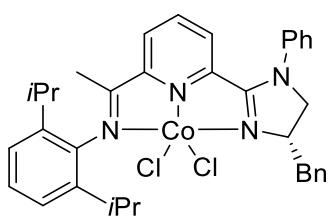


**11-(1-(But-3-yn-1-yl)piperidin-4-ylidene)-8-chloro-6,11-dihydro-5H-benzo[5,6]cyclohepta[1,2-b]pyridine (2-1ad)**

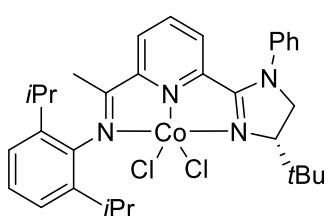
**(GJ6054).** 向烘箱干燥的带有磁力搅拌磁子的 250 mL 圆底烧瓶中依次加入 8-氯-11-(六氢吡啶-4-亚基)-6,11-二氢-5H-苯并[4,5]环庚并[2,1-b]吡啶 (3.10 g, 10 mmol), 4-溴丁-1-炔 (1.30 g, 10 mmol), MeCN (50 mL) 以及碳酸铯 (3.30 g, 10 mmol), 然后于 80 °C 搅拌, 回流反应 10 小时。反应结束后, 恢复至室温, 加入水 (30 mL) 稀释, 再通过分液, 乙酸乙酯萃取 (100 mL × 3), 合并所得有机相并用饱和食盐水洗涤, 用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥并通过旋转蒸发仪旋干溶剂。最后, 以乙酸乙酯/三乙胺 = 20/1 (体积比) 作为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 2-1ad (1.60 g, 4.4 mmol, 44% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3300, 2977, 2908, 2117, 1735, 1434, 1379  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.40 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 7.43 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 7.17-7.05 (m, 4H), 3.45-3.31 (m, 2H), 2.89-2.75 (m, 4H), 2.68-2.60 (m, 2H), 2.59-2.51 (m, 1H), 2.50-2.32 (m, 5H), 2.31-2.19 (m, 2H), 1.97 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  157.4, 146.6, 139.5, 138.2, 137.7, 137.3, 133.3, 132.9, 132.7, 130.7, 128.9, 126.0, 122.1, 82.6, 69.1, 56.7, 54.42, 54.39, 31.7, 31.4, 30.6, 30.4, 16.7. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{ClN}_2]^+$  ( $\text{M}+\text{H}^+$ ) requires m/z 363.1628, found m/z 363.1630.

### 配体及其钴配合物的制备

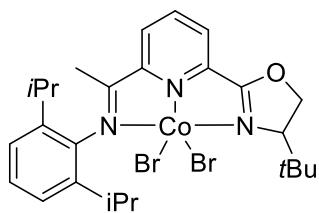
已知配体 **2-La**,<sup>3</sup> **2-Lb**,<sup>4</sup> **2-Lc**,<sup>5</sup> **2-Ld**,<sup>6</sup> **2-Le**,<sup>6</sup> **2-Lf**,<sup>6</sup> **4-La**,<sup>7</sup> **4-Lb**,<sup>8</sup> **4-Lc**,<sup>4</sup> **4-Ld**,<sup>4</sup> **4-Le**,<sup>2c</sup> **4-Lf**,<sup>9</sup> **4-Lg**<sup>10</sup> 根据之前报道的文献通过外消的底物合成制备。已知钴配合物 **2-La**• $\text{CoCl}_2$ ,<sup>2b</sup> **2-Lb**• $\text{CoCl}_2$ ,<sup>4</sup> **2-Lc**• $\text{CoCl}_2$ ,<sup>5</sup> **2-Ld**• $\text{CoCl}_2$ ,<sup>6</sup> **4-La**• $\text{CoCl}_2$ ,<sup>11</sup> **4-Lb**• $\text{CoCl}_2$ ,<sup>8</sup> **4-Lc**• $\text{CoCl}_2$ ,<sup>4</sup> **4-Ld**• $\text{CoCl}_2$ ,<sup>4</sup> **4-Le**• $\text{CoBr}_2$ <sup>2c</sup> 根据之前报道的文献制备。<sup>2c,4,8,11</sup>



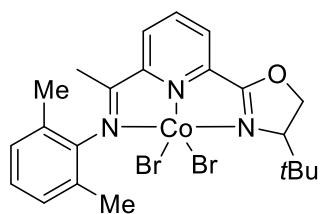
**2-Le•CoCl<sub>2</sub>** (XSP1043). 向 50 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子并用翻口橡胶塞封口，再抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氮气氛围下，向该反应管中依次加入 CoCl<sub>2</sub> (0.1247 g, 0.96 mmol), **2-Lf** (0.5151 g, 1.0 mmol) 以及 THF (10 mL)，然后于室温搅拌4~5小时。然后，在空气氛围加入乙醚 (40 mL)，并通过砂芯漏斗过滤。滤饼通过乙醚洗涤，并于真空条件干燥，得**2-Lf•CoCl<sub>2</sub>** (0.3914 g, 0.61 mmol, 63% yield)。绿色粉末状固体。Anal. Calcd. for C<sub>35</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>O: C, 60.18; H, 6.35; N, 8.02; Found: C, 60.24; H, 5.90; N, 7.72.



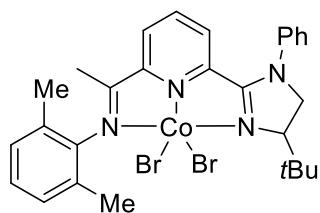
**2-Lf•CoCl<sub>2</sub>** (XSP1049). 向 50 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子并用翻口橡胶塞封口，再抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氮气氛围下，向该反应管中依次加入 CoCl<sub>2</sub> (0.1254 g, 0.97 mmol), **2-Le** (0.4819 g, 1.0 mmol) 以及 THF (10 mL)，然后于室温搅拌4~5小时。然后，在空气氛围加入乙醚(10 mL)，并通过砂芯漏斗过滤。滤饼通过乙醚洗涤，并于真空条件干燥，得**2-Le•CoCl<sub>2</sub>** (0.4944 g, 0.81 mmol, 84% yield)。绿色粉末状固体。Anal. Calcd. for C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>4</sub> + 1.5H<sub>2</sub>O: C, 60.29; H, 6.80; N, 8.79; Found: C, 60.09; H, 6.51; N, 8.45.



**4-Ld•CoBr<sub>2</sub>** (CZY6157). 根据之前报道的文献操作稍作调整。<sup>4</sup> 向 50 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子并用翻口橡胶塞封口，再抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 CoBr<sub>2</sub> (0.4358 g, 2.0 mmol), **4-Ld** (0.8515 g, 2.1 mmol) 以及 THF (20 mL)，然后于室温搅拌 16 小时。然后，在空气氛围加入乙醚(20 mL)，并通过砂芯漏斗过滤。滤饼通过甲苯洗涤，并于真空条件干燥，得 **4-Ld•CoBr<sub>2</sub>** (1.1350 g, 1.8 mmol, 91% yield)。绿色粉末状固体。Anal. Calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>Br<sub>2</sub>CoN<sub>3</sub>O + 1/2 H<sub>2</sub>O: C, 49.31; H, 5.73; N, 6.63; Found: C, 50.12; H, 5.73; N, 6.47.



**4-Lf•CoBr<sub>2</sub>**(HT1020).根据之前报道的文献操作稍作调整。<sup>9</sup>向 50 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子并用翻口橡胶塞封口，再抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 CoBr<sub>2</sub> (0.7641 g, 3.2 mmol), **4-Lf** (1.2490 g, 3.6 mmol)以及 THF (36 mL)，然后于室温搅拌 6 小时。然后，在空气氛围加入乙醚(20 mL)，并通过砂芯漏斗过滤。滤饼通过乙醚洗涤，并于真空条件干燥，得 **4-Lf•CoBr<sub>2</sub>** (1.7746 g, 3.1 mmol, 97% yield)。绿色粉末状固体。Anal. Calcd. for C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>Br<sub>2</sub>CoN<sub>3</sub>O + 0.5 H<sub>2</sub>O: C, 45.78; H, 4.89; N, 7.28; Found: C, 45.98 H, 4.82; N, 7.31.



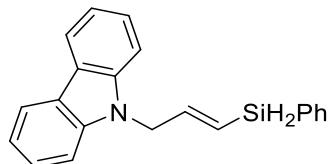
**4-Lg•CoBr<sub>2</sub>**(CZY8138).根据之前报道的文献操作稍作调整。<sup>10</sup>向 50 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子并用翻口橡胶塞封口，再抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 CoBr<sub>2</sub> (0.4386 g, 2.0 mmol), **4-Lg** (0.9357 g, 2.2 mmol) 以及 THF (20 mL)，然后于室温搅拌 3 小时。然后，在空气氛围加入乙醚(20 mL)，并通过砂芯漏斗过滤。滤饼通过乙醚洗涤，并于真空条件干燥，得 **4-Lg•CoBr<sub>2</sub>** (1.1386 g, 1.8 mmol, 88% yield)。绿色粉末状固体。Anal. Calcd. for C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>CoN<sub>4</sub> + 0.5 H<sub>2</sub>O: C, 51.55; H, 5.10; N, 8.59; Found: C, 51.58; H, 5.10; N, 8.49.

Xantphos•CoBr<sub>2</sub>(CZY6045).<sup>12</sup>向 50 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子并用翻口橡胶塞封口，再抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 CoBr<sub>2</sub> (0.4400 g, 2.0 mmol), Xantphos (1.2123 g, 2.1 mmol) 以及甲苯(20 mL)，然后于室温搅拌 20 小时。然后，在空气氛围加入乙醚(20 mL)，并通过砂芯漏斗过滤。滤饼通过甲苯洗涤，并于真空条件干燥，得 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (1.6152 g, 2.0 mmol, >99% yield)。蓝色粉末状固体。Anal. Calcd. for C<sub>39</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>CoOP<sub>2</sub> + 0.5 H<sub>2</sub>O: C, 58.09; H, 4.13; Found: C, 58.66; H, 4.24.

### III. 钴催化烷基末端炔烃的双硅氢化反应研究 (第二章)

### $\beta$ -(E)-烯基硅的制备

*n*Bu **(E)-Hex-1-en-1-yl(phenyl)silane (2-5a) (CZY4100).** 根据已报道的文献操作,<sup>13</sup> 通过 Schlenk 反应技术制备, 得 **2-5a** (0.2504 g, 1.3 mmol, 66% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3068, 2927, 2857, 2134, 1615, 1430 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.59-7.53 (m, 2H), 7.41-7.31 (m, 3H), 6.36 (dt, *J* = 18.4, 6.4 Hz, 1H), 5.76-5.66 (d, *J* = 18.4 Hz, 1H), 4.52 (s, 2H), 2.18 (dt, *J* = 6.4, 6.4 Hz, 2H), 1.45-1.29 (m, 4H), 0.90 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 154.2, 135.3, 132.4, 129.5, 128.0, 119.9, 36.6, 30.6, 22.2, 13.9. HRMS (EI) calculated for [C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>Si]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 190.1178, found m/z 190.1180. 数据与已报道文献一致。<sup>14</sup>



### **(E)-(5-Methylhex-1-en-1-yl)(phenyl)silane (2-5ac) (CZY4197).**

根据已报道的文献操作,<sup>13</sup> 通过 Schlenk 反应技术制备, 得 **2-5ac** (0.3165 g, 1.0 mmol, 34% yield)。棕色油状液体。IR (neat): 3050, 2917, 2850, 2138, 1598, 1486, 1457, 1328 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.11 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.48-7.42 (m, 4H), 7.39-7.28 (m, 5H), 7.24 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 2H), 6.46 (dt, *J* = 18.8, 3.6 Hz, 1H), 5.75-5.65 (m, 1H), 4.97 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 4.47 (d, *J* = 2.8 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 145.6, 140.4, 135.3, 131.1, 129.8, 128.0, 125.7, 122.9, 122.4, 120.4, 119.1, 108.7, 47.2. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>NSi]<sup>+</sup> (M+H<sup>+</sup>) requires m/z 314.1365, found m/z 314.1364.

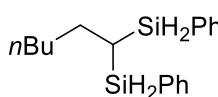


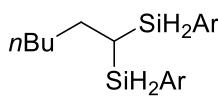
### **(E)-(4-(BenzylOxy)but-1-en-1-yl)(phenyl)silane (2-5ag) (CZY4101).**

根据已报道的文献操作,<sup>13</sup> 通过 Schlenk 反应技术制备, 得 **2-5ag** (0.3705 g, 1.38 mmol, 69% yield)。无色油状液体。IR (neat): 2902, 2134, 1617, 1453, 1429, 1362 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.59-7.54 (m, 2H), 7.42-7.26 (m, 8H), 6.37 (dt, *J* = 18.4, 6.4 Hz, 1H), 5.88-5.78 (m, 1H), 4.53 (d, *J* = 3.2 Hz, 2H), 4.52 (s, 2H), 3.57 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 2.51 (dt, *J* = 6.8, 6.4 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 149.9, 138.4, 135.4, 132.0, 129.6, 128.4, 128.0, 127.65, 127.57, 122.5, 72.9, 69.0, 37.2. HRMS (EI) calculated for [C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>OSi]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 268.1283, found m/z 268.1286.

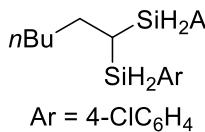
### 钴催化脂肪族末端炔烃串联 1,1-双硅氢化反应

标准操作：向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.015 mmol, 3.0 mol%) 和甲苯 (2.0 mL, 0.25 M) 并开启搅拌。之后，加入三氢硅烷 (1.1 mmol, 2.2 equiv.)，逐滴加入三乙基硼氢化钠 (NaBH<sub>3</sub>Et) (0.045 mmol, 9.0 mol%), 炔烃 (0.50 mmol, 1.0 equiv.)，并于室温 (10~35 °C) 反应 2 小时。反应结束后，加入石油醚/乙醚 = 1/1 (体积比) (10 mL) 在空气氛围搅拌淬灭催化剂，之后硅胶过滤除去钴催化剂，再用乙醚 (15 mL × 3) 洗涤。之后用旋转蒸发仪除去溶剂，以三甲基硅基苯作为内标，通过 <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性。最后，以石油醚/乙酸乙酯为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到产物。

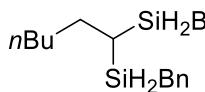
 **Hexane-1,1-diylbis(phenylsilane) (2-3a) (CZY4047).** 根据上述标准操作，使用 1-己炔 (57 μL, 0.72 g/mL, 0.50 mmol)，苯硅烷 (138 μL, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0090 g, 0.015 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45 μL, 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后，按标准操作进行后处理，<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3a/2-4a** => 19/1)。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **2-3a** (0.1386 g, 0.46 mmol, 93% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3068, 3014, 2924, 2853, 2132, 1463, 1429 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.56-7.50 (m, 4H), 7.40-7.28 (m, 6H), 4.42 (dd, *J* = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 4.36 (dd, *J* = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 1.65-1.57 (m, 2H), 1.45-1.36 (m, 2H), 1.24-1.13 (m, 4H), 0.81 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.71-0.63 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 135.5, 132.2, 129.6, 127.9, 31.6, 31.1, 27.7, 22.3, 14.0, 4.2. HRMS (EI) calculated for [C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 298.1573, found m/z 298.1572.

 **Hexane-1,1-diylbis((4-methoxyphenyl)silane) (2-3b) (CZY4042).** 根据上述标准操作，使用 1-己炔 (57 μL, 0.72 g/mL, 0.50 mmol), 4-甲氧基苯硅烷 (0.1670 g, 91%, 1.1 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0089 g, 0.015 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45 μL, 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后，按标准操作进行后处理，<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3b/2-4b** => 19/1)。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 30/1 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **2-3b** (0.1618 g, 0.45 mmol, 90% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3016, 2956, 2924, 2852, 2127, 1593, 1501,

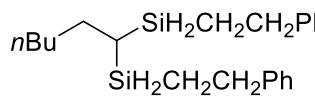
1309 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.44 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 6.87 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 4.41-4.31 (m, 4H), 3.80 (s, 6H), 1.62-1.54 (m, 2H), 1.44-1.36 (m, 2H), 1.26-1.15 (m, 4H), 0.82 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.64-0.56 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 160.9, 137.0, 122.9, 113.7, 55.0, 31.7, 31.1, 27.7, 22.4, 14.0, 4.8. HRMS (EI) calculated for [C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 358.1784, found m/z 358.1782.

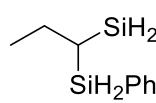


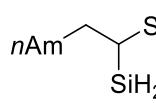
**Hexane-1,1-diylbis((4-chlorophenyl)silane) (2-3c) (CZY4043).** 根据上述标准操作, 使用 1-己炔 (57 μL, 0.72 g/mL, 0.50 mmol), 4-氯苯硅烷 (0.1640 g, 96%, 1.1 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0090 g, 0.015 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45 μL, 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理, <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3c/2-4c** = 19/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3c** (0.1649 g, 0.45 mmol, 90% yield)。无色油状液体。IR (neat): 2959, 2923, 2136, 1578, 1482, 1380 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.41 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.30 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 4.39-4.30 (m, 4H), 1.60-1.54 (m, 2H), 1.43-1.34 (m, 2H), 1.26-1.15 (m, 4H), 0.83 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.67-0.58 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 136.7, 136.2, 130.3, 128.2, 31.6, 31.1, 27.7, 22.3, 13.9, 4.3. HRMS (EI) calculated for [C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 366.0794, found m/z 366.0789.



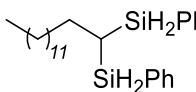
**Hexane-1,1-diylbis(benzylsilane) (2-3d) (CZY4044).** 根据上述标准操作, 使用 1-己炔 (57 μL, 0.72 g/mL, 0.50 mmol), 苯基硅烷 (0.1346 g, 1.1 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0090 g, 0.015 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45 μL, 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理, <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3d/2-4d** = > 19/1)。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3d** (0.1428 g, 0.44 mmol, 87% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3060, 3025, 2957, 2924, 2853, 2128, 1599, 1493 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.25-7.19 (m, 4H), 7.12-7.03 (m, 6H), 3.89-3.80 (m, 4H), 2.23 (t, *J* = 4.0 Hz, 4H), 1.53-1.46 (m, 2H), 1.33-1.14 (m, 6H), 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.25-0.18 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 139.6, 128.5, 128.2, 124.7, 31.7, 31.1, 28.0, 22.4, 19.1, 14.0, 2.0. HRMS (EI) calculated for [C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 326.1886, found m/z 326.1888.

 **Hexane-1,1-diylbis(phenethylsilane) (2-3e) (CZY4135).** 根据上述标准操作，使用 1-己炔 (57  $\mu\text{L}$ , 0.72 g/mL, 0.50 mmol), (2-苯基乙基)硅烷 (0.1514 g, 1.1 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0091 g, 0.015 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45  $\mu\text{L}$ , 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后，按标准操作进行后处理，<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3e/2-4e** = > 19/1)。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **2-3a** (0.1528 g, 0.43 mmol, 86% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3062, 2957, 2923, 2853, 2120, 1602, 1495, 1454  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.30-7.24 (m, 4H), 7.21-7.14 (m, 6H), 3.82-3.73 (m, 4H), 2.72 (t,  $J$  = 8.4 Hz, 4H), 1.56-1.49 (m, 2H), 1.42-1.34 (m, 2H), 1.32-1.21 (m, 4H), 1.12-1.05 (m, 4H), 0.88 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 3H), 0.22-0.15 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  144.2, 128.4, 127.9, 125.8, 31.8, 31.7, 31.3, 28.3, 22.4, 14.0, 11.4, 2.1. HRMS (EI) calculated for [C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 354.2199, found m/z 354.2200.

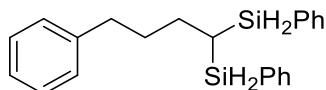
 **Propane-1,1-diylbis(phenylsilane) (2-3f) (XSP1113).** 根据上述标准操作稍作调整，使用 1-丙炔 (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (0.5 mL, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu\text{L}$ , 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0032 g, 0.005 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后，按标准操作进行后处理，<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3f/2-4f** = > 19/1)。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **2-3f** (0.1121 g, 0.44 mmol, 87% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3068, 3012, 2928, 2869, 2133, 1457, 1429  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.56-7.51 (m, 4H), 7.40-7.29 (m, 6H), 4.42 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 4.38 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 1.72-1.63 (m, 2H), 1.02 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 3H), 0.66-0.58 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  135.5, 132.2, 129.6, 127.9, 21.0, 16.2, 6.3. HRMS (EI) calculated for [C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 256.1104, found m/z 256.1103.

 **Heptane-1,1-diylbis(phenylsilane) (2-3g) (XSP1100).** 根据上述标准操作稍作调整，使用 1-庚炔 (68  $\mu\text{L}$ , 0.71 g/mL, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu\text{L}$ , 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0030 g, 0.005 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后，按标准操作

进行后处理,  $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (**2-3g/2-4g** = > 19/1)。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3g** (0.1400 g, 0.45 mmol, 90% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3068, 3051, 2956, 2924, 2853, 2133, 1463, 1429  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.56-7.50 (m, 4H), 7.39-7.28 (m, 6H), 4.42 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 4.37 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 1.65-1.57 (m, 2H), 1.44-1.35 (m, 2H), 1.28-1.12 (m, 6H), 0.83 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 3H), 0.71-0.63 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  135.5, 132.2, 129.6, 127.9, 31.5, 31.4, 29.1, 27.8, 22.6, 14.0, 4.2. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{Si}_2]^+$  ( $\text{M}^+$ ) requires m/z 312.1730, found m/z 312.1730.

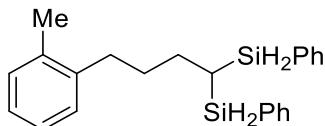


**Tetradecane-1,1-diylbis(phenylsilane) (2-3h) (XSP1099).** 根据上述标准操作稍作调整, 使用十四-1-炔 (123  $\mu\text{L}$ , 0.79 g/mL, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu\text{L}$ , 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld** $\bullet\text{CoCl}_2$  (0.0031 g, 0.005 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理,  $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (**2-3h/2-4h** = > 19/1)。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3h** (0.1980 g, 0.48 mmol, 96% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3068, 3050, 2924, 2853, 2134, 1464, 1429  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.55-7.49 (m, 4H), 7.38-7.27 (m, 6H), 4.42 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 4.37 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 1.65-1.56 (m, 2H), 1.44-1.37 (m, 2H), 1.31-1.14 (m, 20H), 0.88 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 3H), 0.71-0.62 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  135.5, 132.2, 129.6, 127.9, 32.0, 31.4, 29.73, 29.69, 29.66, 29.58, 29.46, 29.41, 29.3, 27.8, 22.7, 14.2, 4.2. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Si}_2]^+$  ( $\text{M}^+$ ) requires m/z 410.2825, found m/z 410.2826.



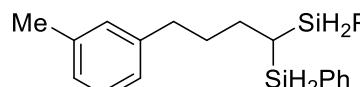
**(4-Phenylbutane-1,1-diyl)bis(phenylsilane) (2-3i) (XSP1121).** 根据上述标准操作, 使用丁-3-炔基苯 (70  $\mu\text{L}$ , 0.93 g/mL, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu\text{L}$ , 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld** $\bullet\text{CoCl}_2$  (0.0090 g, 0.015 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45  $\mu\text{L}$ , 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理,  $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (**2-3i/2-4i** = 14/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3i** (0.1480 g, 0.43 mmol, 85% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3067,

3024, 2927, 2853, 2133, 1454, 1429 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.53-7.46 (m, 4H), 7.41-7.34 (m, 2H), 7.34-7.27 (m, 4H), 7.24-7.19 (m, 2H), 7.18-7.11 (m, 1H), 7.07-7.00 (m, 2H), 4.47-4.31 (m, 4H), 2.50 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 1.79-1.61 (m, 4H), 0.74-0.65 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  142.1, 135.5, 132.0, 129.6, 128.3, 128.2, 127.9, 125.6, 35.7, 33.0, 27.4, 4.1. HRMS (EI) calculated for [C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 346.1573, found m/z 346.1570.



**(4-(*o*-Tolyl)butane-1,1-diyl)bis(phenylsilane) (2-3j) (CZY4011).**

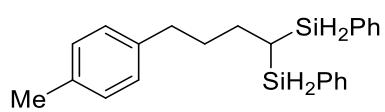
根据上述标准操作, 使用 1-(丁-3-炔基)-2-甲基苯 (0.0735 g, 0.51 mmol), 苯硅烷 (138 μL, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld**•CoCl<sub>2</sub> (0.0090 g, 0.015 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45 μL, 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理, <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3j/2-4j** => 19/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3j** (0.1453 g, 0.40 mmol, 79% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3067, 3014, 2931, 2860, 2133, 1429 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.52-7.49 (m, 4H), 7.40-7.28 (m, 6H), 7.11-7.04 (m, 3H), 7.00-6.94 (m, 1H), 4.42 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 4.37 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 2.48 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 2.20 (s, 3H), 1.75-1.64 (m, 4H), 0.75-0.66 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  140.3, 135.7, 135.5, 132.0, 130.1, 129.7, 128.7, 128.0, 125.83, 125.81, 33.2, 31.9, 27.7, 19.2, 4.2. HRMS (EI) calculated for [C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 360.1730, found m/z 360.1734.



**(4-(*m*-Tolyl)butane-1,1-diyl)bis(phenylsilane) (2-3k)**

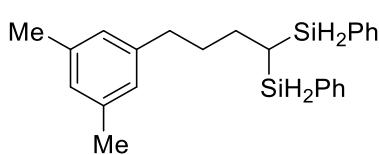
**(CZY4013).** 根据上述标准操作, 使用 1-(丁-3-炔基)-3-甲基苯 (0.0728 g, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138 μL, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld**•CoCl<sub>2</sub> (0.0091 g, 0.015 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45 μL, 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理, <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3k/2-4k** = 13/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯= 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3k** (0.1523 g, 0.42 mmol, 84% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3016, 2925, 2854, 2133, 1609, 1487, 1429 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.53-7.47 (m, 4H), 7.40-7.27 (m, 6H), 7.11 (dd,  $J$  = 7.6, 7.2 Hz, 1H), 6.96 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 6.87-6.82 (m, 2H), 4.42 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 4.36 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 2.46 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 2.29 (s,

3H), 1.77-1.62 (m, 4H), 0.74-0.65 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142.0, 137.7, 135.5, 132.0, 129.6, 129.1, 128.1, 127.9, 126.4, 125.3, 35.6, 33.1, 27.4, 21.4, 4.1. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{Si}_2]^+$  ( $\text{M}^+$ ) requires m/z 360.1730, found m/z 360.1733.



**(4-(*p*-Tolyl)butane-1,1-diyl)bis(phenylsilane)** (2-3l)

**(XSP1104).** 根据上述标准操作稍作调整, 使用 1-(丁-3-炔基)-4-甲基苯 (76  $\mu\text{L}$ , 0.95 g/mL, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu\text{L}$ , 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld** $\bullet$  $\text{CoCl}_2$  (0.0033 g, 0.006 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理,  $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (**2-3l/2-4l** $=> 19/1$ )。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯=50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3l** (0.1260 g, 0.35 mmol, 70% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3068, 3048, 2924, 2854, 2132, 1515, 1428  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.52-7.46 (m, 4H), 7.39-7.26 (m, 6H), 7.03 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 6.92 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 4.41 (dd,  $J = 6.0, 3.6$  Hz, 2H), 4.36 (dd,  $J = 6.0, 3.6$  Hz, 2H), 2.45 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.29 (s, 3H), 1.76-1.60 (m, 4H), 0.73-0.64 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  139.0, 135.5, 135.0, 132.0, 129.6, 128.9, 128.2, 127.9, 35.2, 33.1, 27.3, 21.0, 4.1. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{Si}_2]^+$  ( $\text{M}^+$ ) requires m/z 360.1730, found m/z 360.1733.

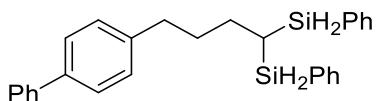


**(4-(3,5-Dimethylphenyl)butane-1,1-diyl)bis(phenylsilane)**

**(2-3m) (CZY3168).** 根据上述标准操作, 使用 1-(丁-3-炔基)-3,5-二甲基苯 (0.0795 g, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu\text{L}$ , 98%,

0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld** $\bullet$  $\text{CoCl}_2$  (0.0091 g, 0.015 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45  $\mu\text{L}$ , 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理,  $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (**2-3m/2-4m** $=> 19/1$ )。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3m** (0.1398 g, 0.37 mmol, 74% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3067, 3014, 2920, 2853, 2133, 1606, 1459, 1429  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.54-7.48 (m, 4H), 7.42-7.29 (m, 6H), 6.80 (s, 1H), 6.67 (s, 2H), 4.41 (dd,  $J = 6.0, 3.6$  Hz, 2H), 4.36 (dd,  $J = 6.0, 3.6$  Hz, 2H), 2.43 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 2.26 (s, 6H), 1.76-1.62 (m, 4H), 0.75-0.66 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142.1, 137.7, 135.5, 132.1, 129.6, 127.9, 127.3, 126.2,

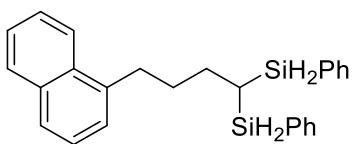
35.5, 33.1, 27.5, 21.2, 4.1. HRMS (EI) calculated for  $[C_{24}H_{30}Si_2]^+$  ( $M^+$ ) requires m/z 374.1886, found m/z 374.1886.



**(4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)butane-1,1-diyl)bis(phenylsilane)**

**(2-3n) (CZY4014).** 根据上述标准操作, 使用 1-(丁-3-炔基)-

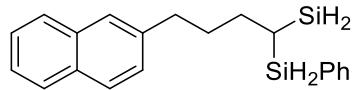
4-苯基苯 (0.1037 g, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu$ L, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0091 g, 0.015 mmol), NaBH<sub>3</sub>E<sub>t</sub><sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45  $\mu$ L, 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理, <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3n/2-4n** => 19/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯= 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3n** (0.1894 g, 0.45 mmol, 89% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3067, 3025, 2927, 2853, 2133, 1487, 1429  $cm^{-1}$ . <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.56 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.53-7.48 (m, 4H), 7.48-7.34 (m, 6H), 7.34-7.28 (m, 5H), 7.10 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 4.43 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 4.37 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 2.54 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 1.83-1.62 (m, 4H), 0.77-0.67 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  141.2, 141.1, 138.6, 135.5, 132.0, 129.7, 128.74, 128.69, 128.0, 127.0, 126.9, 35.3, 32.9, 27.3, 4.1. HRMS (EI) calculated for  $[C_{28}H_{30}Si_2]^+$  ( $M^+$ ) requires m/z 422.1886, found m/z 422.1889.



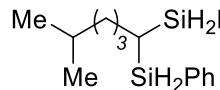
**(4-(Naphthalen-1-yl)butane-1,1-diyl)bis(phenylsilane)** **(2-3o)**

**(CZY3170).** 根据上述标准操作, 使用 1-(丁-3-炔基)萘 (0.0905 g, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu$ L, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0091 g, 0.015 mmol), NaBH<sub>3</sub>E<sub>t</sub><sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45  $\mu$ L, 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理, <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3o/2-4o** => 19/1)。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3o** (0.1772 g, 0.45 mmol, 89% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3066, 3011, 2930, 2855, 2132, 1650, 1510, 1459, 1396, 1429  $cm^{-1}$ . <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.93-7.87 (m, 1H), 7.86-7.80 (m, 1H), 7.68 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 7.52-7.42 (m, 6H), 7.41-7.27 (m, 7H), 7.16 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 1H), 4.42 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 4.36 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 2.95 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 1.92-1.81 (m, 2H), 1.80-1.71 (m, 2H), 0.77-0.68 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  138.2, 135.5, 133.8, 131.9, 131.8, 129.7, 128.7, 128.0, 126.5, 125.8, 125.7, 125.5, 125.4, 123.7, 32.9, 32.4, 27.8, 4.2. HRMS (EI) calculated for  $[C_{26}H_{28}Si_2]^+$  ( $M^+$ ) requires m/z 396.1730, found

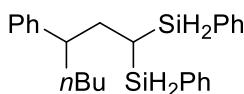
m/z 396.1733.



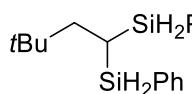
**(4-(Naphthalen-2-yl)butane-1,1-diyl)bis(phenylsilane) (2-3p) (CZY3178).** 根据上述标准操作, 使用 2-(丁-3-炔基)萘 (0.0905 g, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138 μL, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0091 g, 0.015 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45 μL, 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理, <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3p/2-4p** = 15/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯=100/1(体积比)为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3p** (0.1505 g, 0.38 mmol, 76% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3050, 3015, 2925, 2852, 2131, 1508, 1457, 1429 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.78 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.72 (dd, *J* = 7.6, 6.8 Hz, 2H), 7.52-7.45 (m, 5H), 7.45-7.33 (m, 4H), 7.32-7.24 (m, 4H), 7.18 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 4.46-4.32 (m, 4H), 2.67 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.87-1.76 (m, 2H), 1.74-1.65 (m, 2H), 0.77-0.68 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 139.6, 135.5, 133.6, 132.03, 131.96, 129.7, 128.0, 127.8, 127.6, 127.4, 127.3, 126.3, 125.8, 125.0, 35.8, 32.9, 27.4, 4.2. HRMS (EI) calculated for [C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 396.1730, found m/z 396.1734.



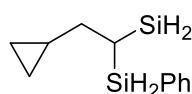
**(5-Methylhexane-1,1-diyl)bis(phenylsilane) (2-3q) (CZY5176).** 根据上述标准操作, 使用 5-甲基己-1-炔 (66 μL, 0.73 g/mL, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138 μL, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0090 g, 0.015 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45 μL, 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理, <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3q/2-4q** => 19/1)。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3q** (0.1503 g, 0.48 mmol, 96% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3068, 3015, 2954, 2924, 2852, 2133, 1465, 1429 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.56-7.50 (m, 4H), 7.41-7.29 (m, 6H), 4.41 (dd, *J* = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 4.36 (dd, *J* = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 1.63-1.55 (m, 2H), 1.47-1.34 (m, 3H), 1.11-1.03 (m, 2H), 0.79 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 0.72-0.65 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 135.5, 132.2, 129.6, 127.9, 38.8, 29.3, 28.1, 27.7, 22.5, 4.3. HRMS (EI) calculated for [C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 312.1730, found m/z 312.1727.



**(3-Phenylheptane-1,1-diyl)bis(phenylsilane) (2-3r) (CZY3177).** 根据上述标准操作, 使用庚-1-炔-3-基苯 (0.0864 g, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu$ L, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld** $\bullet$ CoCl<sub>2</sub> (0.0090 g, 0.015 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45  $\mu$ L, 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理, <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3r/2-4r** = > 19/1)。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3r** (0.1627 g, 0.42 mmol, 83% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3067, 2926, 2855, 2133, 1429 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.55-7.49 (m, 2H), 7.43-7.26 (m, 8H), 7.24-7.11 (m, 3H), 6.96-6.90 (m, 2H), 4.48-4.37 (m, 2H), 4.34-4.28 (m, 1H), 4.27-4.20 (m, 1H), 2.64-2.54 (m, 1H), 1.91-1.82 (m, 2H), 1.51-1.34 (m, 2H), 1.22-1.09 (m, 2H), 1.07-0.91 (m, 2H), 0.81-0.74 (m, 3H), 0.57-0.46 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  144.8, 135.6, 135.5, 132.1, 131.8, 129.7, 129.6, 128.3, 127.95, 127.88, 126.0, 46.6, 36.8, 34.4, 29.6, 22.6, 13.9, 1.5. HRMS (EI) calculated for [C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 388.2043, found m/z 388.2042.

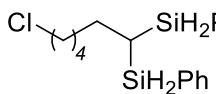


**(3,3-Dimethylbutane-1,1-diyl)bis(phenylsilane) (2-3s) (CZY4131).** 根据上述标准操作稍作调整, 使用 3,3-二甲基丁-1-炔 (61  $\mu$ L, 0.67 g/mL, 0.50 mmol) (在 0 °C 滴加), 苯硅烷 (138  $\mu$ L, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld** $\bullet$ CoCl<sub>2</sub> (0.00149 g, 0.025 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (75  $\mu$ L, 0.075 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理, <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3s/2-4s** = 15/1)。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3s** (0.1272 g, 0.43 mmol, 85% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3069, 3014, 2956, 2133, 1472, 1429 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.55-7.48 (m, 4H), 7.40-7.27 (m, 6H), 4.47-4.35 (m, 4H), 1.58 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 0.81 (s, 9H), 0.58-0.49 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  135.6, 132.5, 129.6, 127.9, 41.0, 32.6, 29.2, -1.7. HRMS (EI) calculated for [C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 298.1573, found m/z 298.1576

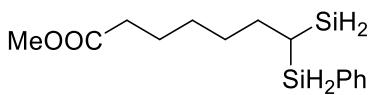


**(2-Cyclopropylethane-1,1-diyl)bis(phenylsilane) (2-3t) (XSP1126).** 根据上述标准操作, 使用环丙烷乙炔 (44  $\mu$ L, 0.78 g/mL, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu$ L, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld** $\bullet$ CoCl<sub>2</sub> (0.0094 g, 0.016 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45  $\mu$ L, 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理, <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3t/2-4t** = 19/1)。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3t** (0.1272 g, 0.43 mmol, 85% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3069, 3014, 2956, 2133, 1472, 1429 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.55-7.48 (m, 4H), 7.40-7.27 (m, 6H), 4.47-4.35 (m, 4H), 1.58 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 0.81 (s, 9H), 0.58-0.49 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  135.6, 132.5, 129.6, 127.9, 41.0, 32.6, 29.2, -1.7. HRMS (EI) calculated for [C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 298.1573, found m/z 298.1576

溶液, 1.0 M) (45  $\mu$ L, 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理,  $^1$ H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3t/2-4t** = > 19/1)。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3t** (0.1187 g, 0.42 mmol, 84% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3070, 3001, 2891, 2843, 2134, 1429  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1$ H NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.63-7.58 (m, 4H), 7.46-7.34 (m, 6H), 4.51 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 4.47 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 1.60 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 2H), 1.00-0.92 (m, 1H), 0.91-0.79 (m, 1H), 0.46-0.39 (m, 2H), 0.07-0.00 (m, 2H);  $^{13}$ C NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  135.4, 132.3, 129.6, 127.9, 33.3, 13.0, 5.5, 5.2. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{Si}_2]^+$  ( $M^+$ ) requires m/z 282.1260, found m/z 282.1263.

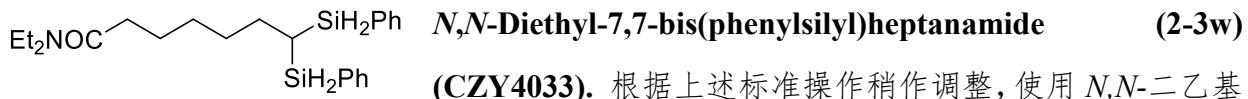


**(6-Chlorohexane-1,1-diyl)bis(phenylsilane) (2-3u) (XSP1123).** 根据上述标准操作, 使用 6-氯己-1-炔 (0.61  $\mu$ L, 0.96 g/mL, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu$ L, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld** $\bullet\text{CoCl}_2$  (0.0098 g, 0.016 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45  $\mu$ L, 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理,  $^1$ H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3u/2-4u** = > 19/1)。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3u** (0.1151 g, 0.35 mmol, 69% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3068, 3001, 2929, 2854, 2133, 1485, 1429  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1$ H NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.56-7.51 (m, 4H), 7.41-7.30 (m, 6H), 4.42 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 4.36 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 3.41 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 2H), 1.68-1.58 (m, 4H), 1.45-1.28 (m, 4H), 0.71-0.63 (m, 1H);  $^{13}$ C NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  135.4, 132.0, 129.7, 128.0, 44.9, 32.2, 30.6, 27.6, 26.6, 4.1. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{ClSi}_2]^+$  ( $M^+$ ) requires m/z 332.1183, found m/z 332.1185.

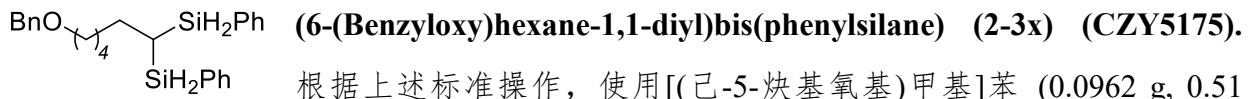


**Methyl 7,7-bis(phenylsilyl)heptanoate (2-3v) (CZY3199).** 根据上述标准操作, 使用 庚-6-炔酸甲酯 (0.0714 g, 0.51 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu$ L, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld** $\bullet\text{CoCl}_2$  (0.0090 g, 0.015 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45  $\mu$ L, 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 向反应液加入 PE/EtOAc = 4/1(体积比)(10 mL), 并按标准操作进行后处理,  $^1$ H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3v/2-4v** = 16/1)。最后, 以石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3v** (0.1311 g, 0.36 mmol, 72% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3068, 3014, 2924, 2853, 2131, 1738, 1430  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1$ H NMR (400 MHz,

$\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.58-7.49 (m, 4H), 7.42-7.29 (m, 6H), 4.45-4.32 (m, 4H), 3.65 (s, 3H), 2.22 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 1.64-1.57 (m, 2H), 1.56-1.47 (m, 2H), 1.45-1.36 (m, 2H), 1.27-1.18 (m, 2H), 0.71-0.62 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.2, 135.4, 132.1, 129.6, 127.9, 51.4, 33.9, 31.0, 28.9, 27.6, 24.6, 4.1. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}_2]^+$  ( $\text{M}^+$ ) requires m/z 356.1628, found m/z 356.1627.

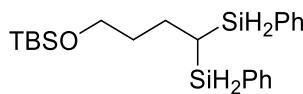


**(CZY4033).** 根据上述标准操作稍作调整, 使用 *N,N*-二乙基庚-6-炔酰胺 (0.0917 g, 0.51 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu\text{L}$ , 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld** $\bullet\text{CoCl}_2$  (0.0150 g, 0.025 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (75  $\mu\text{L}$ , 0.075 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (10 mL), 硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙酸乙酯 (15 mL  $\times$  3) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (**2-3w/2-4w** = 19/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 5/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3w** (0.1630 g, 0.41 mmol, 81% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3068, 3049, 2972, 2928, 2130, 1642, 1460  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.56-7.49 (m, 4H), 7.41-7.29 (m, 6H), 4.43-4.32 (m, 4H), 3.35 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 3.24 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.20 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 1.66-1.59 (m, 2H), 1.58-1.50 (m, 2H), 1.48-1.38 (m, 2H), 1.29-1.20 (m, 2H), 1.17-1.06 (m, 6H), 0.71-0.63 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  172.1, 135.4, 132.1, 129.6, 127.9, 41.9, 40.0, 33.0, 31.3, 29.4, 27.7, 25.1, 14.4, 13.1, 4.2. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{NOSi}_2]^+$  ( $\text{M}^+$ ) requires m/z 397.2257, found m/z 397.2257.



根据上述标准操作, 使用[(己-5-炔基氧基)甲基]苯 (0.0962 g, 0.51 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu\text{L}$ , 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld** $\bullet\text{CoCl}_2$  (0.0090 g, 0.015 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45  $\mu\text{L}$ , 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理,  $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (**2-3x/2-4x** = > 19/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3x** (0.1936 g, 0.48 mmol, 94% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3067, 2930, 2853, 2132, 1454, 1429, 1363, 1304, 1115  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.54-7.49 (m, 4H), 7.38-7.22 (m, 11H), 4.44 (s, 2H), 4.42 (dd,  $J = 6.0, 3.6$  Hz, 2H), 4.36 (dd,  $J = 6.0, 3.6$  Hz, 2H), 3.36 (t,

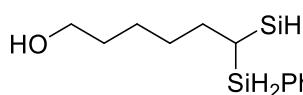
$J = 6.4$  Hz, 2H), 1.65-1.58 (m, 2H), 1.55-1.47 (m, 2H), 1.46-1.37 (m, 2H), 1.32-1.23 (m, 2H), 0.71-0.62 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  138.6, 135.4, 132.1, 129.6, 128.3, 127.9, 127.5, 127.4, 72.8, 70.2, 31.2, 29.4, 27.7, 26.0, 4.1. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{OSi}_2]^+$  ( $\text{M}^+$ ) requires m/z 404.1992, found m/z 404.1996.



**(4-((tert-Butyldimethylsilyl)oxy)butane-1,1-diy)bis(phenylsilane)**

**(2-3y) (CZY4036).** 根据上述标准操作, 使用 2,2,3,3-四甲基-4-氧杂

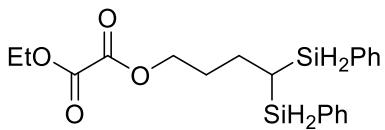
-3-硅杂辛-7-炔 (0.0928 g, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu\text{L}$ , 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0090 g, 0.015 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45  $\mu\text{L}$ , 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理,  $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (**2-3y/2-4y** = 18/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3y** (0.1579 g, 0.39 mmol, 78% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3069, 2954, 2929, 2856, 2131, 1741, 1470, 1429  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.62-7.56 (m, 4H), 7.46-7.34 (m, 6H), 4.49 (dd,  $J = 6.0, 3.6$  Hz, 2H), 4.43 (dd,  $J = 6.0, 3.6$  Hz, 2H), 3.57 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H), 1.78-1.64 (m, 4H), 0.91 (s, 9H), 0.78-0.70 (m, 1H), 0.05 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  135.5, 132.0, 129.6, 127.9, 62.8, 34.4, 25.9, 24.1, 18.3, 4.0, -5.3. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{OSi}_3]^+$  ( $\text{M}^+$ ) requires m/z 400.2074, found m/z 400.2077.



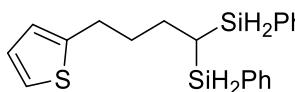
**6,6-Bis(phenylsilyl)hexan-1-ol (2-3z) (CZY4177).** 根据上述标准

操作, 使用 5-炔-1-己醇 (0.0503g, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu\text{L}$ , 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0089 g, 0.015 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45  $\mu\text{L}$ , 0.045 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 1/1 (体积比) (10 mL), 硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙酸乙酯 (15 mL  $\times$  3) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (**2-3z/2-4z** =>19/1)。最后, 以石油醚/乙酸乙酯 = 1/1 至石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3z** (0.1009 g, 0.32 mmol, 63% yield)。黄色油状液体。IR (neat): 3358, 3068, 2927, 2854, 2131, 1429  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.57-7.51 (m, 4H), 7.41-7.29 (m, 6H), 4.45-4.33 (m, 4H), 3.52 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 1.66-1.58 (m, 2H), 1.48-1.36 (m, 5H), 1.29-1.20 (m, 2H), 0.72-0.63 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  135.4, 132.1, 129.6, 127.9, 62.8, 32.3, 31.1, 27.7, 25.5,

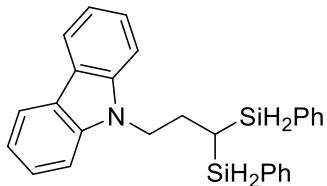
4.1. HRMS (ESI) calculated for  $[C_{18}H_{26}NaOSi_2]^+$  ( $M+Na^+$ ) requires m/z 337.1420, found m/z 337.1416.



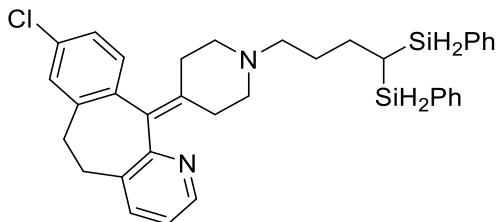
**4,4-Bis(phenylsilyl)butyl ethyl oxalate (2-3aa) (CZY4180).** 根据上述标准操作稍作调整, 使用 2-乙氧基-2-氧亚基乙酸丁-3-炔-1-基酯 (0.0846 g, 0.50 mmol), 莱硅烷 (138  $\mu$ L, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0151 g, 0.025 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (75  $\mu$ L, 0.075 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (10 mL), 按标准操作进行后处理, <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3aa/2-4aa** = 10/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 25/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3aa** (0.0982 g, 0.25 mmol, 51% yield)。无色油状液体。  
IR (neat): 3069, 2935, 2854, 2134, 1767, 1744, 1464  $cm^{-1}$ . <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.56-7.50 (m, 4H), 7.43-7.30 (m, 6H), 4.46-4.30 (m, 6H), 4.18 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 2H), 1.89-1.80 (m, 2H), 1.74-1.66 (m, 2H), 1.37 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H), 0.73-0.65 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  157.8, 157.6, 135.4, 131.5, 129.8, 128.0, 66.5, 63.1, 29.8, 23.9, 13.9, 3.8. HRMS (EI) calculated for  $[C_{20}H_{26}O_4Si_2]^+$  ( $M^+$ ) requires m/z 386.1370, found m/z 386.1370.



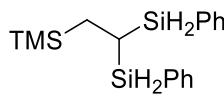
**(4-(Thiophen-2-yl)butane-1,1-diyl)bis(phenylsilane) (2-3ab) (XSP1112).** 根据上述标准操作稍作调整, 使用 2-(丁-1-炔-4-基)噻吩 (70  $\mu$ L, 0.97 g/mL, 0.50 mmol), 莱硅烷 (138  $\mu$ L, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0032 g, 0.005 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu$ L, 0.015 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理, <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3ab/2-4ab** = 15/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3ab** (0.1559 g, 0.44 mmol, 88% yield)。无色油状液体。  
IR (neat): 3068, 3014, 2926, 2851, 2132, 1588, 1429  $cm^{-1}$ . <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.54-7.48 (m, 4H), 7.40-7.28 (m, 6H), 7.06 (dd,  $J$  = 5.2, 1.2 Hz, 1H), 6.85 (dd,  $J$  = 5.2, 3.6 Hz, 1H), 6.64 (dd,  $J$  = 3.6, 1.2 Hz, 1H), 4.42 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 4.37 (dd,  $J$  = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 2.71 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 1.83-1.73 (m, 2H), 1.72-1.64 (m, 2H), 0.74-0.65 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  144.8, 135.4, 131.9, 129.7, 128.0, 126.6, 124.0, 122.8, 33.3, 29.6, 27.2, 4.0. HRMS (EI) calculated for  $[C_{20}H_{24}SSi_2]^+$  ( $M^+$ ) requires m/z 352.1137, found m/z 352.1140.

**9-(3,3-Bis(phenylsilyl)propyl)-9H-carbazole (2-3ac) (CZY4179).**

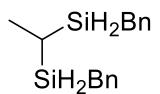
根据上述标准操作稍作调整, 使用 9-(丙-2-炔基)咔唑 (0.1033 g, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu$ L, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0152 g, 0.025 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (75  $\mu$ L, 0.075 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (10 mL), 按标准操作进行后处理, <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3ac/2-4ac** => 19/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3ac** (0.1779 g, 0.42 mmol, 84% yield)。白色固体。m.p.: 86.8-88.7 °C. IR (neat): 3043, 2925, 2855, 2133, 1593, 1458 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.03 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.56-7.50 (m, 4H), 7.46-7.39 (m, 2H), 7.38-7.28 (m, 6H), 7.21-7.14 (m, 2H), 6.95 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 4.57-4.44 (m, 4H), 4.17 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 2.13-2.04 (m, 2H), 0.78-0.69 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  140.0, 135.5, 131.2, 130.0, 128.2, 125.6, 122.8, 120.3, 118.8, 108.4, 44.1, 26.3, 1.3. HRMS (EI) calculated for [C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>NSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 421.1682, found m/z 421.1683.

**11-(1-(4,4-Bis(phenylsilyl)butyl)piperidin-4-ylidene)-8-chloro-6,11-dihydro-5H-benzo[5,6]cyclohepta[1,2-b]pyridine (2-3ad) (CZY4199).** 根据上述标准操作稍作调整, 使用 **2-1ad** (甲苯溶液, 0.5 M) (1000  $\mu$ L, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu$ L, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0149 g, 0.025 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (75  $\mu$ L, 0.075 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 向反应液加入乙酸乙酯/三乙胺 = 10/1 (体积比) (20 mL), 硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙酸乙酯/三乙胺 = 10/1 (体积比) (15 mL × 3) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (**2-3 ad/2-4 ad** = 19/1)。最后, 以乙酸乙酯/三乙胺 = 10/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3 ad** (0.2138 g, 0.37 mmol, 74% yield)。棕色油状液体。IR (neat): 3066, 2924, 2855, 2763, 2132, 1646, 1589, 1565, 1477, 1432 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.39 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 7.52 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H), 7.43-7.27 (m, 7H), 7.15-7.09 (m, 3H), 7.08-7.03 (m, 1H), 4.45-4.32 (m, 4H), 3.44-3.28 (m, 2H), 2.86-2.72 (m, 2H), 2.68-2.57 (m, 2H), 2.53-

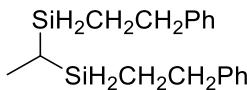
2.43 (m, 1H), 2.42-2.16 (m, 5H), 2.07-1.93 (m, 2H), 1.66-1.53 (m, 4H), 0.73-0.62 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  157.5, 146.5, 139.4, 139.0, 137.7, 137.1, 135.3, 133.3, 132.5, 132.3, 131.8, 130.8, 129.6, 128.8, 127.8, 125.9, 121.9, 58.0, 54.7, 54.6, 31.7, 31.3, 30.7, 30.5, 28.5, 25.6, 4.0. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{ClN}_2\text{Si}_2]^+$  ( $\text{M}+\text{H}^+$ ) requires m/z 579.2419, found m/z 579.2423.



**(2-(Trimethylsilyl)ethane-1,1-diyl)bis(phenylsilane) (2-3ae) (CZY4090).** 根据上述标准操作稍作调整, 使用三甲基硅基乙炔 (0.0496 g, 0.50 mmol), 苯硅烷 (138  $\mu\text{L}$ , 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol), **2-Ld** $\bullet\text{CoCl}_2$  (0.0150 g, 0.025 mmol),  $\text{NaBHEt}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (75  $\mu\text{L}$ , 0.075 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌反应 2 小时。之后, 按标准操作进行后处理,  $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (**2-3ae/2-4ae** => 19/1)。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3ae** (0.1382 g, 0.44 mmol, 87% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3068, 2965, 2900, 2132, 1427, 1409  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.58-7.52 (m, 4H), 7.44-7.31 (m, 6H), 4.48-4.34 (m, 4H), 0.81 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 0.62-0.54 (m, 1H), -0.04 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  135.6, 132.3, 129.7, 127.9, 13.2, -1.3, -3.2. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{Si}_3]^+$  ( $\text{M}^+$ ) requires m/z 314.1342, found m/z 314.1340.



**Ethane-1,1-diylbis(benzylsilane) (2-3af) (CZY5107).** 根据上述标准操作稍作调整, 使用乙炔 (11.2 mL, ~0.50 mmol), 苄基硅烷 (0.1244 g, 1.0 mmol), **2-Ld** $\bullet\text{CoCl}_2$  (0.0149 g, 0.025 mmol),  $\text{NaBHEt}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (75  $\mu\text{L}$ , 0.075 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌过夜。之后, 按标准操作进行后处理。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3af** (0.0942 g, 0.35 mmol, 70% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3060, 2927, 2866, 2128, 1589, 1493, 1453  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.26-7.19 (m, 4H), 7.13-7.03 (m, 6H), 3.88-3.75 (m, 4H), 2.24 (t,  $J = 3.6$  Hz, 4H), 1.13 (d,  $J = 7.6$  Hz, 3H), 0.28-0.16 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  139.5, 128.5, 128.2, 124.6, 18.6, 11.9, -5.4. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NaSi}_2]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires m/z 293.1158, found m/z 293.1165.



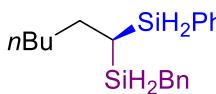
**Diphenyl(2-phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)silane (2-3ag) (CZY6069).** 根据上述标准操作稍作调整, 使用乙炔 (11.2 mL, ~0.50 mmol), 苯乙基硅烷 (0.1375 g, 1.0 mmol), **2-Ld**•CoCl<sub>2</sub> (0.0149 g, 0.025 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (75 μL, 0.075 mmol), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 室温搅拌 5 小时。之后, 按标准操作进行后处理。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-3ag** (0.1122 g, 0.38 mmol, 75% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3062, 3027, 2929, 2864, 2122, 1602, 1495, 1454. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.30-7.23 (m, 4H), 7.22-7.13 (m, 6H), 3.83-3.67 (m, 4H), 2.72 (t, J = 8.4 Hz, 4H), 1.16 (d, J = 7.2 Hz, 3H), 1.12-1.03 (m, 4H), 0.25-0.15 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 144.1, 128.4, 127.8, 125.8, 31.5, 12.2, 11.0, -5.2. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>Si<sub>2</sub>Na]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires m/z 321.1465, found m/z 321.1456.

### 钴催化烯基硅不对称硅氢化反应及脂肪族末端炔烃不对称串联 1,1-双硅氢化反应

不对称硅氢化反应标准操作(标准操作 A): 向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子, 并用翻口橡胶塞封口, 然后抽真空并用烘枪加热干燥, 之后充氩气, 重复以上操作三次。待反应管冷至室温后, 在氩气的保护下, 向该反应管中依次加入 **2-Ld**•CoBr<sub>2</sub> (0.015 mmol, 3.0 mol%) 和甲苯(2.0 mL, 0.25 M)并开启搅拌。之后, 加入三氢硅烷 (.055 mmol, 1.1 equiv.), 逐滴加入三乙基硼氢化钠 (NaBHET<sub>3</sub>) (0.045 mmol, 9 mol%), (E)-β-烯基硅 (0.50 mmol, 1.0 equiv.), 并于室温 (10~35 °C)反应 2 小时。反应结束后, 加入石油醚/乙醚 = 1/1 (体积比) (10 mL) 在空气氛围搅拌淬灭催化剂, 之后硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙醚 (15 mL × 3) 洗涤。之后用旋转蒸发仪除去溶剂并通过通过快速的柱层析分离得到产物。

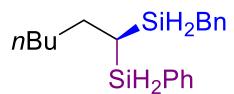
不对称串联 1,1-双硅氢化反应标准操作(标准操作 B): 向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子, 并用翻口橡胶塞封口, 然后抽真空并用烘枪加热干燥, 之后充氩气, 重复以上操作三次。待反应管冷至室温后, 在氩气的保护下, 向该反应管中依次加入 Co(OAc)<sub>2</sub> (0.010 mmol, 2.0 mol%), Dpephos (0.012 mmol, 2.4 mol%), 甲苯 (2.0 mL, 0.25 M) 并开启搅拌。之后, 依次加入第一种三氢硅烷 (0.50 mmol, 1.0 equiv.), 逐滴加入三乙基硼氢化钠 (NaBHET<sub>3</sub>) (0.030 mmol, 6.0 mol%)和炔烃(0.50 mmol, 1.0 equiv.)并于室温 (10~35 °C)反应 3 小时。之后, 在氩气的保护下, 依次加入 **2-Ld**•CoBr<sub>2</sub> (0.015 mmol, 3.0 mol%), 第二种三氢硅烷 (0.50

mmol, 1.0 equiv.), NaBHEt<sub>3</sub> (0.045 mmol, 9 mol%) 并于室温 (10~35 °C) 反应 3 小时。反应结束后, 加入石油醚/乙醚 = 1/1 (体积比) (10 mL) 在空气氛围搅拌淬灭催化剂, 之后硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙醚 (15 mL × 3) 洗涤。之后用旋转蒸发仪除去溶剂并通过快速的柱层析分离得到产物。

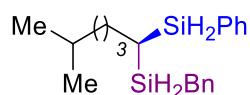
 **(R)-Benzyl(1-(phenylsilyl)hexyl)silane ((R)-2-6a) (CZY5017, CZY5051).** 根据上述标准操作 A, 使用 **2-5a** (0.0960 g, 0.50 mmol), 苯基硅烷 (0.0669 g, 0.55 mmol), **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0091 g, 0.015 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45 μL, 0.045 mmol) 以及甲苯 (2.0 mL, 0.25 M), 反应 2 小时。之后, 加入石油醚/乙醚 = 1/1 (体积比) (10 mL) 在空气氛围搅拌淬灭催化剂, 之后硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙醚 (15 mL × 3) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **(R)-2-6a** (0.1364 g, 0.44 mmol, 87% yield)。无色油状液体。旋光度 (Optical Rotation):  $[\alpha]^{20}_D = -9.0$  (c 1.02, CHCl<sub>3</sub>). 99% ee 由高效液相色谱(HPLC)测定, HPLC 条件: Chiralcel OJ-H × 3, 正己烷/异丙醇 = 100/0, 0.6 mL/min, n = 220 nm, tr 47.0 (minor), 52.1 (major). IR (neat): 2966, 2921, 2130, 1598, 1407 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58-7.53 (m, 2H), 7.42-7.31 (m, 3H), 7.24-7.18 (m, 2H), 7.12-7.01 (m, 3H), 4.39-4.33 (m, 2H), 3.92-3.81 (m, 2H), 2.22-2.15 (m, 2H), 1.62-1.52 (m, 2H), 1.41-1.32 (m, 2H), 1.28-1.15 (m, 4H), 0.84 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 0.49-0.40 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 139.6, 135.5, 132.3, 129.7, 128.5, 128.2, 128.0, 124.6, 31.7, 31.1, 27.9, 22.4, 19.1, 14.0, 3.2. HRMS (EI) calculated for C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>Si<sub>2</sub> (M<sup>+</sup>) requires m/z 312.1730, found m/z 312.1731.

根据上述标准操作 B, 使用 Co(OAc)<sub>2</sub> (0.0018 g, 0.010 mmol), Dpephos (0.0067 g, 0.012 mmol), 1-己炔 (57 μL, 0.72 g/mL, 0.50 mmol), 苯硅烷 (63 μL, 98%, 0.88 g/mL, 0.50 mmol) 作为第一种硅烷, 苯基硅烷 (0.0611 g, 0.50 mmol) 作为第二种硅烷, **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0090 g, 0.015 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 + 45 μL, 0.030 + 0.045 mmol) 以及甲苯 (2.0 mL, 0.25 M)。反应结束后, 加入石油醚/乙醚 = 1/1 (体积比) (10 mL) 在空气氛围搅拌淬灭催化剂, 之后硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙醚 (15 mL × 3) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **(R)-2-6a** (0.1301 g, 0.42 mmol, 83% yield)。无色油状液体。旋光度 (Optical Rotation):  $[\alpha]^{20}_D = -8.8$  (c 1.00, CHCl<sub>3</sub>). 98% ee 由高效液相色谱(HPLC)测定, HPLC 条件: Chiralcel OJ-H × 3, 正己烷/异丙醇 = 100/0, 0.6 mL/min, n = 220 nm, tr 47.6 (minor), 52.7 (major). <sup>1</sup>H NMR data is matched with the <sup>1</sup>H NMR data of procedure B showed

previously.



**(S)-Benzyl(1-(phenylsilyl)hexyl)silane ((S)-2-6a) (CZY5050).** 根据上述标准操作 B, 使用  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  (0.0018g, 0.010 mmol), Dpephos (0.0067g, 0.012 mmol), 1-己炔 ( $57 \mu\text{L}$ , 0.72 g/mL, 0.50 mmol), 苯基硅烷 (0.0612 g, 0.50 mmol) 作为第一种硅烷, 芳基硅烷 ( $63 \mu\text{L}$ , 98%, 0.88 g/mL, 0.50 mmol) 作为第二种硅烷, **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0089 g, 0.015 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) ( $30 + 45 \mu\text{L}$ , 0.030 + 0.045 mmol) 以及甲苯 (2.0 mL, 0.25 M)。反应结束后, 加入石油醚/乙醚 = 1/1 (体积比) (10 mL) 在空气氛围搅拌淬灭催化剂, 之后硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙醚 ( $15 \text{ mL} \times 3$ ) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **(S)-2-6a** (0.1258 g, 0.40 mmol, 80% yield)。无色油状液体。IR (neat): 2966, 2921, 2130, 1598, 1407  $\text{cm}^{-1}$ . 旋光度 (Optical Rotation):  $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = +8.7$  ( $c$  1.03,  $\text{CHCl}_3$ ). 98% ee 由高效液相色谱(HPLC)测定, HPLC 条件: Chiralcel OJ-H  $\times$  3, 正己烷/异丙醇 = 100/0, 0.6 mL/min,  $n = 220 \text{ nm}$ , tr 46.6 (major), 52.2 (minor).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.57-7.53 (m, 2H), 7.42-7.32 (m, 3H), 7.24-7.18 (m, 2H), 7.12-7.02 (m, 3H), 4.40-4.33 (m, 2H), 3.91-3.81 (m, 2H), 2.21-2.16 (m, 2H), 1.60-1.53 (m, 2H), 1.40-1.32 (m, 2H), 1.27-1.15 (m, 4H), 0.84 (t,  $J = 6.8 \text{ Hz}$ , 3H), 0.48-0.40 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  139.6, 135.5, 132.2, 129.7, 128.5, 128.2, 128.0, 124.6, 31.7, 31.1, 27.9, 22.4, 19.1, 14.0, 3.2. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{Si}_2]^+$  ( $\text{M}^+$ ) requires m/z 312.1730, found m/z 312.1731.

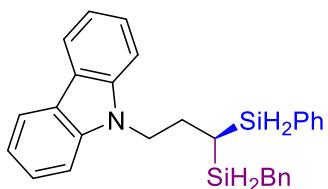


**(R)-Benzyl(5-methyl-1-(phenylsilyl)hexyl)silane (2-6q) (CZY4119).** 根据上述标准操作 B, 使用  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  (0.0018 g, 0.010 mmol), Dpephos (0.0066g, 0.012 mmol), 5-甲基-1-己炔 ( $66 \mu\text{L}$ , 0.73 g/mL, 0.50 mmol) of, 芳基硅烷 ( $63 \mu\text{L}$ , 98%, 0.88 g/mL, 0.50 mmol) 作为第一种硅烷, 苯基硅烷 (0.0612 g, 0.50 mmol) 作为第二种硅烷, **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0090 g, 0.015 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) ( $30 + 45 \mu\text{L}$ , 0.030 + 0.045 mmol) 以及甲苯 (2.0 mL, 0.25 M)。反应结束后, 加入石油醚/乙醚 = 1/1 (体积比) (10 mL) 在空气氛围搅拌淬灭催化剂, 之后硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙醚 ( $15 \text{ mL} \times 3$ ) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-6q** (0.1375 g, 0.42 mmol, 84% yield)。无色油状液体。 旋光度 (Optical Rotation):  $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = -8.2$  ( $c$  1.04,  $\text{CHCl}_3$ ). 97% ee 由高效液相色谱(HPLC)测定, HPLC 条件: Chiralcel OJ-H  $\times$  2, 正己烷/异丙醇 = 100/0, 1.0

mL/min,  $n = 220$  nm, tr 15.4 (minor), 19.3 (major). IR (neat): 2956, 2924, 2130, 1599, 1493  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.59-7.54 (m, 2H), 7.43-7.32 (m, 3H), 7.25-7.19 (m, 2H), 7.13-7.03 (m, 3H), 4.41-4.33 (m, 2H), 3.93-3.82 (m, 2H), 2.25-2.14 (m, 2H), 1.60-1.51 (m, 2H), 1.50-1.42 (m, 1H), 1.40-1.32 (m, 2H), 1.12-1.05 (m, 2H), 0.83 (d,  $J = 6.8$  Hz, 6H), 0.50-0.41 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  139.6, 135.5, 132.3, 129.7, 128.5, 128.2, 128.0, 124.6, 38.8, 29.2, 28.2, 27.7, 22.5, 19.1, 3.2. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Si}_2]^+$  ( $M^+$ ) requires m/z 326.1886, found m/z 326.1885.

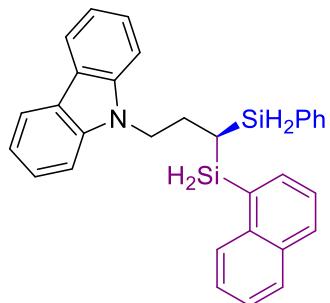


**(CZY4118).** 根据上述标准操作 B, 使用  $\text{Co(OAc)}_2$  (0.0019 g, 0.011 mmol) of, Dpephos (0.0065 g, 0.012 mmol), 6-氯-1-己炔 (61  $\mu\text{L}$ , 0.73 g/mL, 0.50 mmol), 苯硅烷 (63  $\mu\text{L}$ , 98%, 0.88 g/mL, 0.50 mmol) 作为第一种硅烷, 苄基硅烷 (0.0608 g, 0.50 mmol) 作为第二种硅烷, **2-Ld** $\bullet$  $\text{CoCl}_2$  (0.0091 g, 0.015 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 + 45  $\mu\text{L}$ , 0.030 + 0.045 mmol) 以及甲苯 (2.0 mL, 0.25 M)。反应结束后, 加入石油醚/乙醚 = 1/1 (体积比)(10 mL)在空气氛围搅拌淬灭催化剂, 之后硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙醚 (15 mL  $\times$  3) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-6u** (0.1245 g, 0.36 mmol, 72% yield)。无色油状液体。旋光度 (Optical Rotation):  $[\alpha]^{20}_D = -8.6$  ( $c$  1.11,  $\text{CHCl}_3$ ). 98 % ee 由高效液相色谱(HPLC)测定, HPLC 条件: Chiralcel OJ-H, 正己烷/异丙醇 = 99.9/0.1, 1.0 mL/min,  $n = 220$  nm, tr 30.9 (minor), 45.9 (major). IR (neat): 3067, 2925, 2129, 1599, 1493  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.60-7.52 (m, 2H), 7.45-7.32 (m, 3H), 7.27-7.19 (m, 2H), 7.14-7.02 (m, 3H), 4.44-4.31 (m, 2H), 3.96-3.81 (m, 2H), 3.50-3.41 (m, 2H), 2.26-2.14 (m, 2H), 1.73-1.63 (m, 2H), 1.61-1.50 (m, 2H), 1.42-1.29 (m, 4H), 0.51-0.39 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  139.5, 135.5, 132.1, 129.8, 128.5, 128.2, 128.1, 124.7, 45.0, 32.3, 30.6, 27.8, 26.7, 19.1, 3.1. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{ClSi}_2]^+$  ( $M^+$ ) requires m/z 346.1340, found m/z 346.1337.



**(R)-9-(3-(Benzylsilyl)-3-(phenylsilyl)propyl)-9H-carbazole (2-6ac-a) (CZY4184).** 根据上述标准操作 A 稍作调整, 使用 **2-5ac** (0.1401 g, 0.45 mmol), 苄基硅烷 (0.0682 g, 0.56 mmol), **Ld** $\bullet$  $\text{CoCl}_2$  (0.0149 g, 0.025 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45  $\mu\text{L}$ ,

0.045 mmol)以及甲苯 (2.0 mL, 0.25 M)。反应 2 小时。反应结束后，加入石油醚/乙醚 = 1/1 (体积比)(10 mL) 在空气氛围搅拌淬灭催化剂，之后硅胶过滤除去钴催化剂，再用乙醚 (15 mL × 3) 洗涤。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **2-6ac-a** (0.1447 g, 0.34 mmol, 77% yield)。黄色油状液体。IR (neat): 3053, 3023, 2927, 2870, 2134, 1597, 1488, 1457, 1328 cm<sup>-1</sup>. 旋光度 (Optical Rotation):  $[\alpha]^{20}_D = -17.5$  (c 0.95, CHCl<sub>3</sub>). 97% ee 由高效液相色谱(HPLC)测定, HPLC 条件: Chiralcel OD-H, 正己烷/异丙醇 = 99.4/0.6, 1.0 mL/min, n = 220 nm, tr 23.0 (minor), 24.1 (major). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.07 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.57-7.51 (m, 2H), 7.47-7.33 (m, 5H), 7.25-7.14 (m, 6H), 7.13-7.07 (m, 1H), 7.01 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 4.46 (d, J = 3.2 Hz, 2H), 4.21 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 4.02-3.96 (m, 2H), 2.19 (t, J = 3.2 Hz, 2H), 2.11-2.00 (m, 2H), 0.55-0.45 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 140.0, 138.9, 135.5, 131.1, 130.1, 128.6, 128.3, 128.2, 125.6, 124.9, 122.8, 120.4, 118.9, 108.4, 43.9, 26.6, 18.9, 0.2. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>NSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M+H<sup>+</sup>) requires m/z 436.1917, found m/z 436.1928.



**(S)-9-(3-(Naphthalen-1-ylsilyl)-3-(phenylsilyl)propyl)-9H-carbazole (2-6ac-b) (CZY5003).** 根据上述标准操作 A 稍作调整，使用 **2-5ac** (0.1553 g, 0.50 mmol), 1-萘基硅烷 (0.0885 g, 0.56 mmol), **Ld**•CoCl<sub>2</sub> (0.0149 g, 0.025 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45 μL, 0.045 mmol) 以及甲苯 (2.0 mL, 0.25 M)，反应 2 小时。之后，加入石油醚/乙醚 = 1/1 (体积比) (10 mL) 在空气氛围搅拌淬灭催化剂，之后硅胶过滤除去钴催化剂，再用乙醚 (15 mL × 3) 洗涤。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **2-6ac-b** (0.1711 g, 0.36 mmol, 73% yield)。白色固体。M.p. 76.8-77.6 °C. IR (neat): 3050, 2930, 2867, 2135, 1595, 1485, 1458, 1328 cm<sup>-1</sup>. 旋光度 (Optical Rotation):  $[\alpha]^{20}_D = +27.5$  (c 0.75, CHCl<sub>3</sub>). 91% ee 由高效液相色谱(HPLC)测定, HPLC 条件: Chiralcel OD-H, 正己烷/异丙醇 = 99.4/0.6, 1.0 mL/min, n = 220 nm, tr 26.2 (minor), 28.1 (major). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.02-7.96 (m, 3H), 7.93 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.90-7.85 (m, 1H), 7.76 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 7.57-7.52 (m, 2H), 7.52-7.46 (m, 2H), 7.45-7.38 (m, 2H), 7.33 (dd, J = 7.6, 7.2 Hz, 2H), 7.26 (dd, J = 7.2, 7.2 Hz, 2H), 7.14 (dd, J = 7.6, 7.2 Hz, 2H), 6.78 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 4.87 (dd, J = 5.6, 3.2 Hz,

1H), 4.75 (dd,  $J = 5.6, 5.2$  Hz, 1H), 4.46-4.47 (m, 2H), 4.14-3.99 (m, 2H), 2.14-2.05 (m, 2H), 0.96-0.87 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  139.9, 137.0, 136.6, 135.5, 133.2, 131.1, 131.0, 130.03, 129.99, 129.1, 128.2, 127.5, 126.5, 126.0, 125.5, 125.3, 122.6, 120.2, 118.7, 108.3, 44.1, 26.5, 1.3. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{NSi}_2]^+$  ( $M^+$ ) requires m/z 471.1839, found m/z 471.1837.

CCDC 号(2-6ac-b): 1876614.

X-射线单晶衍射图(2-6ac-b):

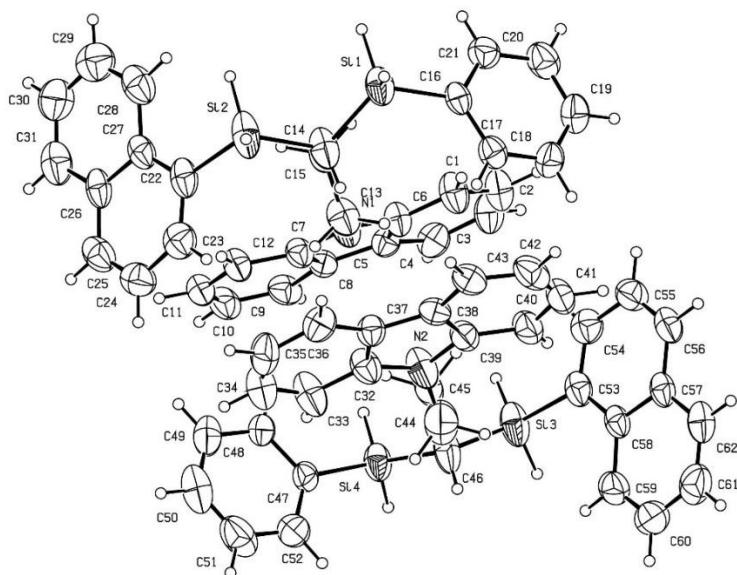
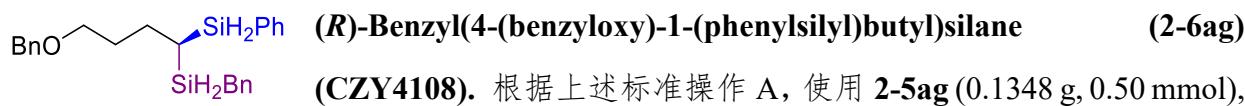


表 0-1 单晶数据以及化合物结构 (2-6ac-b)

单晶数据	2-6ac-b
Empirical formula	$\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{NSi}_2$
Formula weight	471.73
Temperature (K)	302
Wavelength ( $\text{\AA}$ )	1.54178
Space group	P 1
a ( $\text{\AA}$ )	9.8950(4)
b ( $\text{\AA}$ )	11.7136(4)
c ( $\text{\AA}$ )	12.7974(4)
alpha	68.724(2)

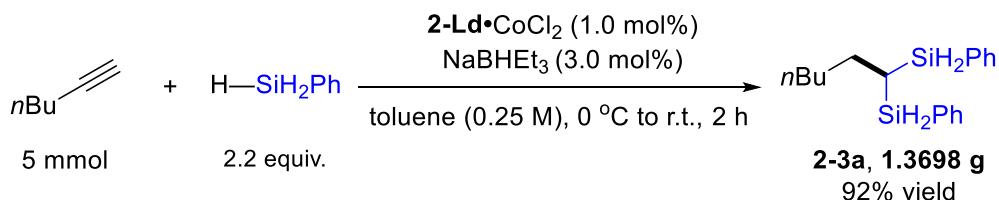
beta	84.855(2)
gamma	72.405(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1317.20(8)
Z	2
Calculated density (mg/m <sup>3</sup> )	1.189
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	1.354
F(000)	500.0
Max. Theta	65.176
Limiting indices	$h \leq 11, k \leq 13, l \leq 15$
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.753 and 0.610,
Data/restraints/parameters	8746/0/637
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.047
Data completeness	1.94/0.97
R (reflections)	0.0713 (7447)
wR2 (reflections)	0.2191 (8746)



苄基硅烷 (0.0690 g, 0.56 mmol), **2-Ld**•CoCl<sub>2</sub> (0.0090 g, 0.015 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45 μL, 0.045 mmol) 以及甲苯 (2.0 mL, 0.25 M) 反应 2 小时。之后, 加入石油醚/乙醚 = 1/1 (体积比) (10 mL) (1/1) 在空气氛围搅拌淬灭催化剂, 之后硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙醚 (15 mL × 3) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-6ag** (0.1511 g, 0.39 mmol, 77% yield)。无色油状液体。旋光度 (Optical Rotation):  $[\alpha]^{20}_D = -6.2$  (c 0.98, CHCl<sub>3</sub>). 98% ee 由高效液相色谱(HPLC) 测定, HPLC 条件: Chiralcel OJ-H, 正己烷/异丙醇 = 99/1, 1.0 mL/min, n = 220 nm, tr 22.4 (minor), 24.7 (major). IR (neat): 2972, 2926, 2131, 1494, 1453 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58-7.51 (m, 2H), 7.42-7.27 (m, 8H), 7.23-7.17 (m, 2H), 7.12-7.01 (m, 3H), 4.44 (s, 2H), 4.40-4.34 (m, 2H), 3.94-3.82 (m, 2H), 3.37 (t, J = 5.6 Hz, 2H), 2.25-2.13 (m, 2H), 1.75-1.60 (m, 4H),

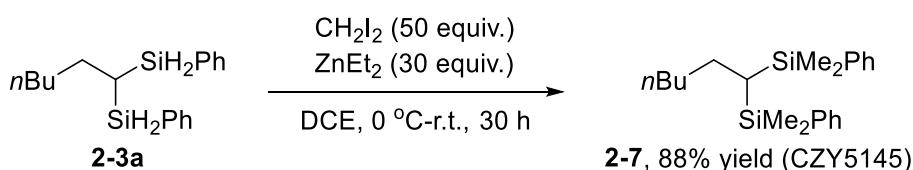
0.49-0.40 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  139.5, 138.6, 135.5, 132.0, 129.8, 128.5, 128.3, 128.2, 128.0, 127.6, 127.5, 124.7, 72.8, 69.9, 31.3, 24.5, 19.0, 2.9. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{NaOSi}_2]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires m/z 413.1733, found m/z 413.1738.

### 克级反应(钴催化 1-己炔 1,1-双硅氢化反应)



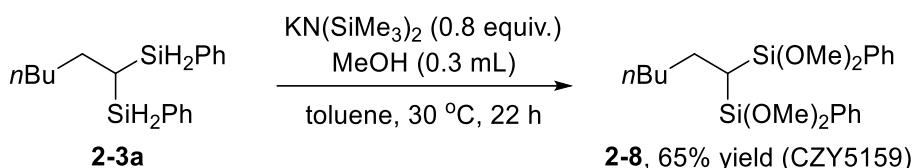
将带有搅拌磁子并用翻口橡胶塞封口的 100 mL Schlenk 反应管抽真空，并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 **2-Ld•CoBr<sub>2</sub>** (0.0298 g, 0.050 mmol, 1.0 mol%) 和甲苯 (2.0 mL, 0.25 M) 并开启搅拌。之后，加入苯硅烷 (1.38 mL, 98%, 0.88 g/mL, 2.2 equiv.)，在 0 °C 条件下逐滴加入 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150 μL, 0.15 mmol, 3.0 mol%), 1-己炔 (574 μL, 0.72 g/mL, 5.0 mmol)，并于 0 °C 搅拌 10 分钟，之后于室温 (10~35 °C) 反应 2 小时。反应结束后，加入 60 mL 石油醚/乙醚 (1/1) 在空气氛围搅拌淬灭催化剂，之后硅胶过滤除去钴催化剂，再用乙醚 (65 mL × 3) 洗涤。之后用旋转蒸发仪除去溶剂并通过快速的柱层析分离得到产物 **2-3a** (1.3698 g, 4.6 mmol, 92% yield)。

### 产物衍生化

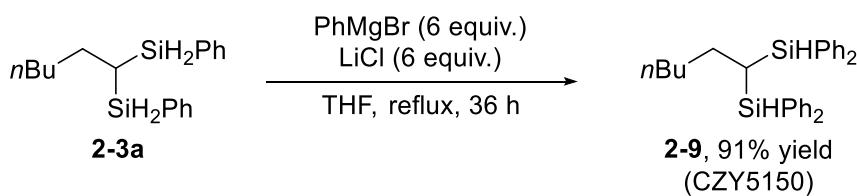


**Hexane-1,1-diylbis(dimethyl(phenyl)silane) (2-7) (CZY5145).** 根据以往文献报道稍作调整。<sup>15</sup> 向烘枪烘干并带有搅拌磁子的 50 mL Schlenk 反应管中依次加入 **2-3a** (0.0747 g, 0.25 mmol), DCE (10 mL) 并于 0 °C 搅拌。之后，于 0 °C 下依次加小心地逐滴加入  $\text{ZnEt}_2$  (3.8 mL, 2.0 M in hexane, 7.6 mmol) 以及  $\text{CH}_2\text{I}_2$  (1.0 mL, 3.3 g/mL, 12.5 mmol)。之后，在 0 °C 下搅拌 10 分钟后于室温搅拌 30 小时。反应结束后，在 0 °C 氩气保护下小心地逐滴加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  饱和水溶液 (10 mL) 淬灭。待完全淬灭后，分层

并用 DCM 萃取有机相 ( $3 \times 40 \text{ mL}$ )。合并所萃取的有机相液体，用饱和食盐水洗涤并用无水硫酸钠干燥，之后通过旋转蒸发仪旋干溶剂。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **2-7** (0.0783 g, 0.22 mmol, 88% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3068, 2956, 2926, 2855, 1427.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  7.49-7.40 (m, 4H), 7.34-7.24 (m, 6H), 1.49-1.40 (m, 2H), 1.12-0.93 (m, 6H), 0.72 (t,  $J = 6.8 \text{ Hz}$ , 3H), 0.27-0.19 (m, 7H), 0.16 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  140.5, 133.7, 128.6, 127.5, 32.6, 31.9, 26.0, 22.3, 13.9, 13.0, -1.2, -2.1; HRMS (ESI) calculated for  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{NaSi}_2$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires m/z 377.2097, found m/z 377.2098.

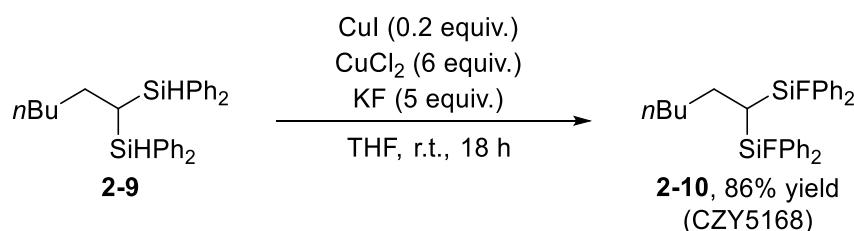


$n\text{Bu}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Ph}$  **3,5-Dimethoxy-4-pentyl-3,5-diphenyl-2,6-dioxa-3,5-disilaheptane (2-8) (CZY5159).** 根据以往文献报道稍作调整。<sup>16</sup> 室温条件下，向烘枪烘干并带有搅拌磁子的 50 mL Schlenk 反应管中依次加入甲苯 (1.0 mL),  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.20 mL, 1.0 M in THF, 0.20 mmol), MeOH (0.30 mL) 以及 **2-3a** (0.0766 g, 0.26 mmol) 的甲苯溶液 (1.0 mL)，在 30 °C 条件反应 22 小时。反应结束后，加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  饱和水溶液淬灭。之后，用乙醚 (15 mL × 3) 萃取，合并所萃取的有机相液体，用饱和食盐水洗涤并用无水硫酸钠干燥，并通过旋转蒸发仪旋干溶剂。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 30/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **2-8** (0.0702 g, 0.17 mmol, 65% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3050, 2934, 2837, 1591, 1430, 1379.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  7.60-7.52 (m, 4H), 7.40-7.29 (m, 6H), 3.52 (s, 6H), 3.50 (s, 6H), 1.55-1.47 (m, 2H), 1.31-1.22 (m, 2H), 1.18-1.02 (m, 4H), 0.76 (t,  $J = 6.8 \text{ Hz}$ , 3H), 0.65 (t,  $J = 6.4 \text{ Hz}$ , 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  134.7, 133.7, 129.6, 127.5, 50.8, 50.7, 32.1, 31.9, 23.5, 22.3, 14.0, 12.1; HRMS (ESI) calculated for  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{NaO}_4\text{Si}_2$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires m/z 441.1893, found m/z 441.1893.



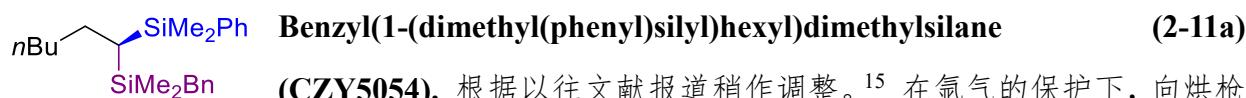
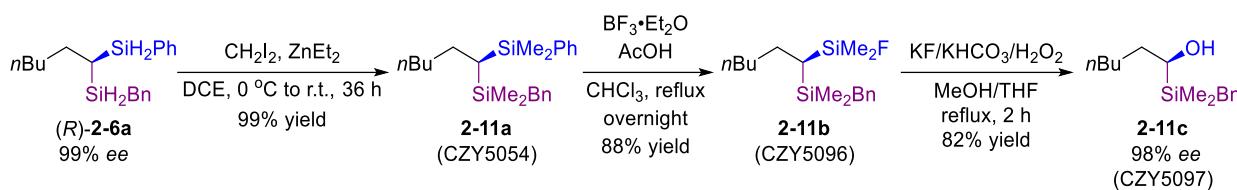
$n\text{Bu}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SiHPh}_2)-\text{CH}_2-\text{SiHPh}_2$  **Hexane-1,1-diylbis(diphenylsilane) (2-9) (CZY5150).** 根据以往文献报道稍作调整。<sup>17</sup> 在氩气的保护下，向烘枪烘干的并带有合适搅拌磁子的 50

mL Schlenk 反应管中依次加入镁屑 (0.1453 g, 6.0 mmol) 并在抽真空的条件下用烘枪烘烤以活化 镁屑。然后，待反应管恢复至室温，依次加入溴苯 (628  $\mu$ L, 1.5 g/mL, 6.0 mmol) 的 THF 溶液(12 mL)并于 76  $^{\circ}$ C 回流 1 小时。向该 PhMgBr 溶液中 (1.0 M in THF, 6.0 mL, 6.0 mmol), 在氩气保护下, 于室温依次加入 **2-3a** (0.3004 g, 1.0 mmol)和 LiCl (0.2540 g, 6.0 mmol) 并在 76  $^{\circ}$ C 条件回流反应 36 小时。反应结束后，于 0  $^{\circ}$ C 小心加入 NH<sub>4</sub>Cl 饱和水溶液 (5.0 mL)。之后，用乙醚 ( $3 \times 30$  mL) 萃取，合并所萃取的有机相液体，用饱和食盐水洗涤并用无水硫酸钠干燥，并通过旋转蒸发仪旋干溶剂。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **2-9** (0.4117 g, 0.91 mmol, 91% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3067, 3016, 2956, 2853, 2122, 1486. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  7.51-7.42 (m, 8H), 7.37-7.30 (m, 4H), 7.30-7.24 (m, 8H), 4.93 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 2H), 1.68-1.58 (m, 2H), 1.30-1.21 (m, 2H), 1.20-1.14 (m, 1H), 1.07-0.95 (m, 4H), 0.69 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  135.6, 135.4, 134.6, 134.0, 129.4, 127.8, 127.7, 32.1, 31.6, 26.5, 22.1, 13.9, 7.2; HRMS (ESI) calculated for C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>NaSi<sub>2</sub> (M+Na<sup>+</sup>) requires m/z 473.2097, found m/z 473.2099.

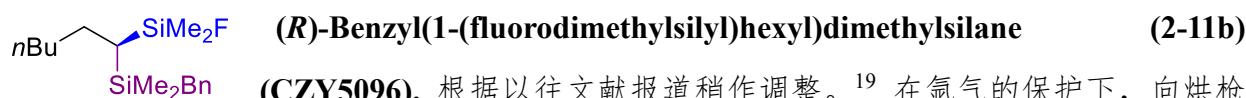


**Hexane-1,1-diylbis(fluorodiphenylsilane) (2-10) (CZY5168).** 根据以往文献报道操作稍作调整。<sup>18</sup> 在氩气的保护下，向烘枪烘干的并带有合适搅拌磁子的 50 mL Schlenk 反应管中依次加入 CuI (0.0196 g, 0.10 mmol), CuCl<sub>2</sub> (0.4035 g, 3.0 mmol), KF (0.1460 g, 2.5 mmol), **2-9** (0.2278 g, 0.51 mmol)和四氢呋喃 (5.0 mL)，并于 30  $^{\circ}$ C 反应 18 小时。之后，加入石油醚/乙醚 = 1/1 (30 mL) 在空气氛围搅拌，之后硅胶过滤除去金属及无机物，再用乙醚 (30 mL  $\times$  3) 洗涤。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **2-10** (0.2121 g, 0.44 mmol, 86% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3071, 2957, 2857, 1591, 1429, 1379. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.54 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 4H), 7.47 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 4H), 7.42-7.36 (m, 4H), 7.36-7.24 (m, 8H), 1.73-1.64 (m, 2H), 1.50-1.40 (m, 1H), 1.31-1.20 (m, 2H), 1.08-0.92 (m, 4H), 0.69 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  134.2, 133.3 (dd,  $J$  = 37.0, 17.0 Hz, 1C), 130.3 (d,  $J$  = 5.0 Hz, 1C), 127.8 (d,  $J$  = 6.0 Hz, 1C), 32.4, 31.6, 24.1, 22.0, 14.4 (dd,  $J$  = 14.0, 13.0 Hz, 1C), 13.8; <sup>19</sup>F NMR (376

MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -164.0. HRMS (ESI) calculated for C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>F<sub>2</sub>NaSi<sub>2</sub> (M+Na<sup>+</sup>) requires m/z 509.1908, found m/z 509.1922

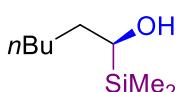


根据以往文献报道稍作调整。<sup>15</sup> 在氩气的保护下, 向烘枪烘干的并带有合适搅拌磁子的 100 mL Schlenk 反应管中依次加入(R)-2-6a (0.1630 g, 0.50 mmol) 和 DCE (20 mL) 并于 0 °C 搅拌。然后, 加入 ZnEt<sub>2</sub> (7.5 mL, 2.0 M in hexane, 15 mmol) 并小心地逐滴加入 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (2.0 mL, 3.3 g/mL, 25 mmol)。在 0 °C 搅拌反应 20 分钟后, 于室温反应 36 小时。反应结束后, 氩气保护于 0 °C 小心地加入 NH<sub>4</sub>Cl 饱和水溶液 (约 25 mL) 淬灭反应。待完全淬灭后, 分层并用 DCM 萃取有机相 (50 mL × 3)。合并所萃取的有机相液体, 用饱和食盐水洗涤并用无水硫酸钠干燥, 之后通过旋转蒸发仪旋干溶剂。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 2-11b (0.1821 g, 0.49 mmol, 99% yield)。无色油状液体。IR (neat): 3065, 3023, 2956, 2926, 2855, 1600, 1492, 1252 cm<sup>-1</sup>。比旋光度 (Optical Rotation): [α]<sup>20</sup><sub>D</sub> = +3.3 (c 1.06, CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.54-7.47 (m, 2H), 7.36-7.29 (m, 3H), 7.17 (dd, J = 7.6, 7.2 Hz, 2H), 7.04 (dd, J = 7.2, 7.2 Hz, 1H), 6.91 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 1.99 (s, 2H), 1.53-1.45 (m, 2H), 1.27-1.09 (m, 6H), 0.82 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 0.33 (d, J = 6.4 Hz, 6H), 0.06 (t, J = 5.2 Hz, 1H), -0.15 (d, J = 11.6 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 140.5, 140.4, 133.7, 128.7, 128.2, 128.0, 127.6, 123.8, 32.9, 32.1, 26.3, 26.1, 22.4, 14.1, 12.3, -1.3, -1.7, -1.9, -2.6. HRMS (EI) calculated for [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> [C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> requires m/z 353.2121, found m/z 353.2121.



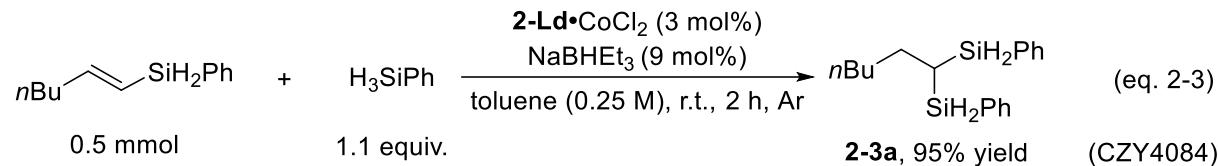
根据以往文献报道稍作调整。<sup>19</sup> 在氩气的保护下, 向烘枪烘干并带有搅拌磁子的 50 mL Schlenk 反应管中依次加入 2-11a (0.50 mmol), CHCl<sub>3</sub> (5.0 mL), BF<sub>3</sub>•Et<sub>2</sub>O (0.7109 g, 5.0 mmol) 以及 AcOH (1145 μL, 20 mmol) 并于 65 °C 反应过夜。之后, 加入 DCM 稀释, 先后用饱和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液和饱和食盐水洗涤, 并用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

干燥, 之后通过旋转蒸发仪旋干溶剂。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **2-11b** (0.1370 g, 0.44 mmol, 88% yield)。无色油状液体。比旋光度 (Optical Rotation):  $[\alpha]^{20}_D = +6.2$  ( $c$  1.04,  $\text{CHCl}_3$ )。IR (neat): 2966, 2912, 1456, 1403, 1255, 1054  $\text{cm}^{-1}$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.22 (dd,  $J = 7.6, 7.2$  Hz, 2H), 7.08 (dd,  $J = 7.2, 7.2$  Hz, 1H), 7.01 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.17 (s, 2H), 1.54-1.46 (m, 2H), 1.38-1.21 (m, 6H), 0.90 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3H), 0.26 (s, 3H), 0.25 (s, 3H), 0.11-0.06 (m, 1H), 0.01 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  140.2, 128.2, 128.1, 124.0, 32.8, 32.1, 25.9, 24.9 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1C), 22.5, 14.8 (d,  $J = 14.8$  Hz, 1C), 14.1, 0.8 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1C), -0.4 (d,  $J = 15.4$  Hz, 1C), -2.3, -2.9;  $^{19}\text{F}$  NMR: (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -153.8; HRMS (EI) calculated for  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+ [\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{FSi}_2]^+$  requires m/z 295.1714, found m/z 295.1717。

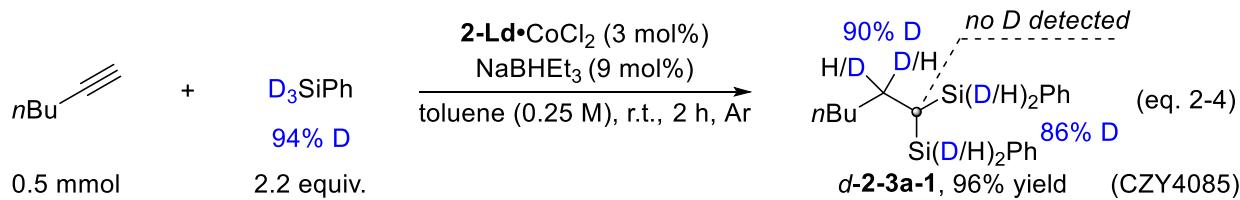


**(S)-1-(Benzylidimethylsilyl)hexan-1-ol (2-11).** 根据以往文献报道稍作调整。 $^{19}\text{F}$  空气氛围下, 向烘箱干燥并带有搅拌磁子的 25 mL Schlenk 反应管中依次加入 KF (0.0473 g, 0.8 mmol),  $\text{KHCO}_3$  (0.0820 g, 0.8 mmol), **2-11b** (0.0630 g, 0.2 mmol), THF (4.0 mL), MeOH (4.0 mL), 于室温开启搅拌, 滴加 aq.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (460  $\mu\text{L}$ , 30% wt.) 于 65 至 70 °C 回流搅拌 4 小时。反应结束后, 加入乙酸乙酯稀释, 于 0 °C 缓慢加入  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  饱和水溶液淬灭剩余双氧水。之后, 用乙酸乙酯萃取并用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 溶剂通过旋转蒸发仪除去。最后, 以石油醚/乙酸乙酯 = 20/1 至石油醚/乙酸乙酯 = 10/1 (体积比) 为洗脱剂, 柱层析分离得到 (0.0415 g, 0.17 mmol, 82%)。无色油状液体。98% ee 由高效液相色谱 (HPLC) 测定, HPLC 条件: Chiralcel IF+IB, *n*-hexane/*i*-PrOH = 99.7/0.3, 1.0 mL/min, *n* = 220 nm, tr 40.7 (minor), 43.5 (major)。旋光:  $[\alpha]^{20}_D = +3.8$  ( $c$  0.76,  $\text{CHCl}_3$ )。IR (neat): 3427, 2960, 2925, 1600, 1493, 1457, 1405  $\text{cm}^{-1}$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.22 (dd,  $J = 7.6, 7.2$  Hz, 2H), 7.10-7.02 (m, 3H), 3.35 (dd,  $J = 9.6, 4.0$  Hz, 1H), 2.24-2.12 (m, 2H), 1.55-1.46 (m, 2H), 1.38-1.20 (m, 6H), 1.11 (brs, 1H), 0.89 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3H), 0.02 (s, 3H), -0.01 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  139.8, 128.3, 128.1, 124.1, 64.9, 33.4, 31.7, 26.4, 23.3, 22.6, 14.1, -5.6, -6.1. HRMS (ESI) calculated for  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{OSi} (\text{M}+\text{H})^+$  requires m/z 251.1831, found m/z 251.1819.

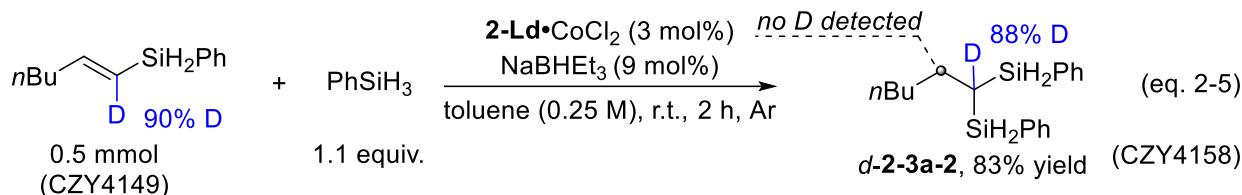
## 机理研究



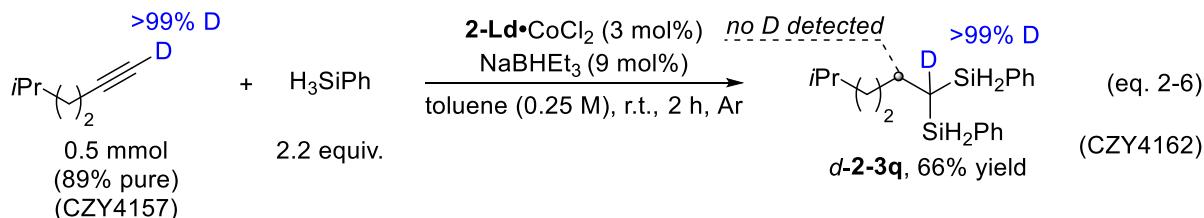
向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0091 g, 0.015 mmol) 和甲苯 (2.0 mL, 0.25 M) 并开启搅拌。之后，加入苯硅烷 (69 μL, 98%, 0.88 g/mL, 0.55 mmol)，逐滴加入 NaBHEt<sub>3</sub> (45 μL, 0.045 mmol)，(E)-hex-1-en-1-yl(phenyl)silane (0.0960 g, 0.50 mmol)，并于室温反应 2 小时。反应结束后，加入石油醚/乙醚 = 1/1 (体积比) (10 mL) 在空气氛围搅拌淬灭催化剂，之后硅胶过滤除去钴催化剂，再用乙醚 (15 mL × 3) 洗涤，之后用旋转蒸发仪除去溶剂。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **2-3a** (0.1424 g, 0.48 mmol, 95% yield)。



向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0090 g, 0.015 mmol) 和甲苯 (2.0 mL, 0.25 M) 并开启搅拌。之后，加入 D<sub>3</sub>SiPh (94% D) (138 μL, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol)，逐滴加入 NaBHEt<sub>3</sub> (45 μL, 0.045 mmol) 以及 1-己炔 (57 μL, 0.72 g/mL, 0.50 mmol)，并于室温反应 2 小时。反应结束后，加入石油醚/乙醚 = 1/1 (体积比) (10 mL) 在空气氛围搅拌淬灭催化剂，之后硅胶过滤除去钴催化剂，再用乙醚 (15 mL × 3) 洗涤，之后用旋转蒸发仪除去溶剂。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **d-2-3a-1** (0.1460 g, 0.48 mmol, 96% yield)。无色油状液体。氘代率通过 <sup>1</sup>H NMR 以及 <sup>2</sup>H NMR 测定。CDCl<sub>3</sub> 作为 <sup>2</sup>H NMR 的内标 [**d-2-3a-1** (0.0611 g, 0.20 mmol) 的 CHCl<sub>3</sub> 溶液中加入 CDCl<sub>3</sub> (10 μL)]。



向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0090 g, 0.015 mmol) 和甲苯 (2.0 mL, 0.25 M) 并开启搅拌。之后，加入苯硅烷 (69 μL, 98%, 0.88 g/mL, 0.55 mmol)，逐滴加入 NaBHET<sub>3</sub> (45 μL, 0.045 mmol) 以及氘代烯基硅 **CZY4149** (0.0939 g, 0.49 mmol)，并于室温反应 2 小时。反应结束后，加入石油醚/乙醚 = 1/1 (体积比) (10 mL) 在空气氛围搅拌淬灭催化剂，之后硅胶过滤除去钴催化剂，再用乙醚 (15 mL × 3) 洗涤，之后用旋转蒸发仪除去溶剂。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **d-2-3a-2** (0.1271 g, 0.41 mmol, 83% yield)。无色油状液体。氘代率通过 <sup>1</sup>H NMR。[氘代烯基硅 **CZY4149** 根据已报道的文献制备，1-*d*-己炔。<sup>20</sup> 然后，以 1-*d*-己炔为原料，根据已报道的文献制备，<sup>13</sup> 40% yield，为无色油状液体 (90% D)。]

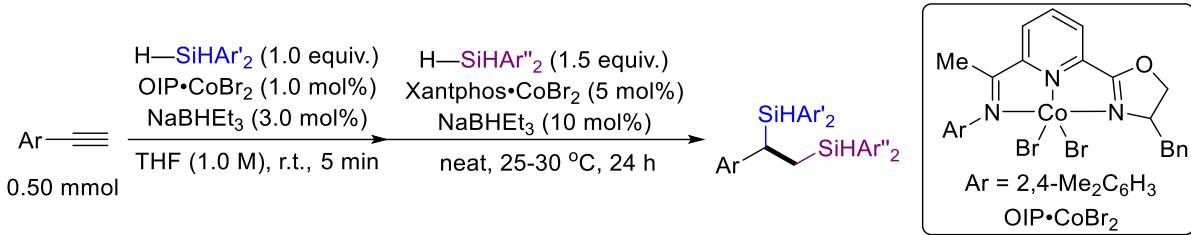


向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 **2-Ld•CoCl<sub>2</sub>** (0.0091 g, 0.015 mmol) 和甲苯 (2.0 mL, 0.25 M) 并开启搅拌。之后，加入苯硅烷 (138 μL, 98%, 0.88 g/mL, 1.1 mmol)，逐滴加入 NaBHET<sub>3</sub> (45 μL, 0.045 mmol) 以及 **CZY4157** (0.0570 g, 0.35 mmol)，并于室温反应 2 小时。反应结束后，加入石油醚/乙醚 = 1/1 (体积比) (10 mL) 在空气氛围搅拌淬灭催化剂，之后硅胶过滤除去钴催化剂，再用乙醚 (15 mL × 3) 洗涤，之后用旋转蒸发仪除去溶剂。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **d-2-3q** (0.1084 g, 0.35 mmol, 66% yield)。无色油状液体。氘代率通过 <sup>1</sup>H NMR 以及 <sup>2</sup>H NMR 测定。CDCl<sub>3</sub> 作为 <sup>2</sup>H NMR 的内标 [**d-2-3q** (0.0187 g, 0.06 mmol) 的 CHCl<sub>3</sub> 溶液中加入 CDCl<sub>3</sub> (5 μL)]。[氘代炔烃 **CZY4157** 根据已报道

的文献制备,<sup>20</sup> 得 CZY4157 (40% yield)。为无色液体(>99% D, 含少量乙酸乙酯, 89% 纯度)]。

#### IV. 钴催化芳基末端炔烃区域发散性双硅氢化反应研究 (第三章)

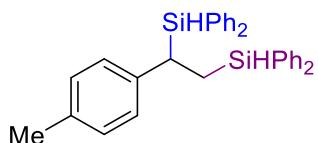
##### 钴催化苯乙炔类化合物串联 $\alpha,\beta$ -双硅氢化反应



标准操作 A (标准条件 A): 向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 OIP•CoBr<sub>2</sub> 配合物 (0.005 mmol, 1.0 mol%) (OIP = (E)-1-(6-(4-benzyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)pyridin-2-yl)-N-(2,4-dimethylphenyl)ethan-1-imine)，THF (0.50 mL, 1.0 M) 并开启搅拌。再依次加入二芳基硅烷 (0.50 mmol, 1.0 equiv.)，三乙基硼氢化钠 (NaBHEt<sub>3</sub>) (0.015 mmol, 3.0 mol%) 以及炔烃 (0.50 mmol, 1.0 equiv.) (若为液体，逐滴加入)，在氩气的保护中搅拌反应 5 分钟。之后，小心地将 THF 抽干制造无溶剂状态。之后，在氩气保护下，依次加入 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.025 mmol, 5.0 mol%) 以及 NaBHEt<sub>3</sub> (0.050 mmol, 10 mol%)，搅拌至络合物颜色完全转化为棕色。然后，再加入第二步硅氢化的二芳基硅烷 (0.75 mmol, 1.5 equiv.) 并将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂)，在 25~30 °C 搅拌反应 24 小时。反应结束后，加入石油醚/乙酸乙酯淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯洗涤硅胶。之后通过旋转蒸发仪除去溶剂，以三甲基硅基苯(TMSPh)为内标化合物，通过 <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性(当两步所用硅烷一样，反应为单一的  $\alpha$ -Si,  $\beta$ -Si 区域选择性)。最后，以石油醚/乙酸乙酯为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到产物。

(1-Phenylethane-1,2-diyl)bis(diphenylsilane) (3-1a) (CZY11195). 根据上述标准操作 A，使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0030 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及苯乙炔 (55 μL, 0.93 g/mL, 0.50 mmol)，第一步反应 5 分钟。之后，使用

Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0200 g, 0.025 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol) 以及二苯硅烷 (140 μL, 0.99 g/mL, 0.75 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-1a** (0.1885 g, 0.40 mmol, 80% yield)。白色固体。M.p. 59.0-61.0 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3064, 3021, 2915, 2127, 1489, 1428. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.47 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.43-7.23 (m, 14H), 7.22-7.17 (m, 4H), 7.16-7.05 (m, 3H), 6.91 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 4.86 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 4.57 (dd, *J* = 3.6, 3.2 Hz, 1H), 2.73 (ddd, *J* = 10.8, 3.6, 3.2 Hz, 1H), 1.74-1.59 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 142.6, 135.8, 135.5, 135.3, 134.9, 134.4, 133.8, 132.9, 132.8, 129.8, 129.6, 129.5, 129.4, 128.6, 128.1, 127.9, 127.8, 127.6, 125.1, 28.1, 14.1. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>NaSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + Na<sup>+</sup>) requires m/z 493.1778, found m/z 493.1778.

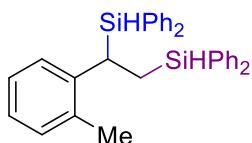


**(1-(*p*-Tolyl)ethane-1,2-diyl)bis(diphenylsilane) (3-1b) (CZY11187).**

根据上述标准操作 A, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0030 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-4-甲基苯 (63 μL, 0.92 g/mL, 0.50 mmol),, 第一步反应 5 分钟。之后, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0201 g, 0.025 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol) 以及二苯硅烷 (140 μL, 0.99 g/mL, 0.75 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-1b** (0.2117 g, 0.44 mmol, 87% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3067, 3048, 2922, 2857, 2125, 1511, 1428. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.47 (dd, *J* = 7.2, 1.2 Hz, 2H), 7.43-7.16 (m, 18H), 6.93 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.80 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.85 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 4.57 (dd, *J* = 4.8, 1.6 Hz, 1H), 2.71 (ddd, *J* = 11.6, 3.2, 3.2 Hz, 1H), 2.27 (s, 3H), 1.72-1.55 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 139.4, 135.8, 135.6, 135.3, 135.0, 134.6, 134.4, 134.0, 133.2, 133.1, 129.7, 129.5, 129.4, 129.3, 128.8, 128.5, 127.9, 127.8, 127.6, 27.5, 21.0, 14.4. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>NaSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + Na<sup>+</sup>) requires m/z 507.1935, found m/z 507.1939.

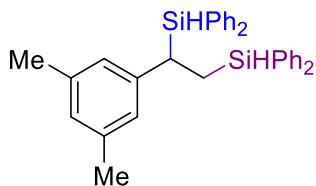
**(1-(*m*-Tolyl)ethane-1,2-diyl)bis(diphenylsilane) (3-1c) (CZY11193).**

根据上述标准操作 A, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0031 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-3-甲基苯 (65 μL, 0.50 mmol, 0.90 g/mL), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0199 g, 0.025 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol) 以及二苯硅烷 (140 μL, 0.99 g/mL, 0.75 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-1c** (0.1904 g, 0.39 mmol, 79% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3048, 3011, 2919, 2126, 1602, 1428. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.46 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.42-7.15 (m, 18H), 7.01 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 1H), 6.87 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.72 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.64 (s, 1H), 4.86 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 4.60 (dd, *J* = 4.4, 2.0 Hz, 1H), 2.71 (ddd, *J* = 10.8, 3.6, 3.2 Hz, 1H), 2.15 (s, 3H), 1.73-1.57 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 142.4, 137.4, 135.8, 135.6, 135.3, 135.0, 134.6, 134.1, 133.1, 133.0, 129.7, 129.54, 129.52, 129.47, 129.36, 127.9, 127.8, 127.6, 125.8, 125.6, 28.0, 21.4, 14.1. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>NaSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + Na<sup>+</sup>) requires m/z 507.1935, found m/z 507.1935.

**(1-(*o*-Tolyl)ethane-1,2-diyl)bis(diphenylsilane) (3-1d) (CZY11196).**

根据上述标准操作 A, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0030 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-2-甲基苯 (63 μL, 0.50 mmol, 0.92 g/mL), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0199 g, 0.025 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol) 以及二苯硅烷 (140 μL, 0.99 g/mL, 0.75 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-1d** (0.1260 g, 0.26 mmol, 52% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3066, 3013, 2919, 2126, 1485, 1428. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.49 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.46-7.12 (m, 18H), 7.10-7.06 (m, 2H), 7.02-7.97 (m, 1H), 6.92 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 4.79 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 4.53 (dd, *J* = 4.0, 3.6 Hz, 1H), 2.97-2.86 (m,

1H), 1.74-1.67 (m, 2H), 1.61 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  140.9, 135.9, 135.8, 135.30, 135.28, 134.9, 134.6, 133.9, 133.1, 132.7, 129.85, 129.83, 129.6, 129.45, 129.36, 128.0, 127.9, 127.8, 127.5, 125.9, 124.8, 22.8, 19.8, 14.2. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{NaSi}_2]^+$  ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ) requires m/z 507.1935, found m/z 507.1939.



**(1-(3,5-Dimethylphenyl)ethane-1,2-diyl)bis(diphenylsilane) (3-1e)**

**(CZY11197).** 根据上述标准操作 A, 使用 OIP• $\text{CoBr}_2$  (0.0031 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol),  $\text{NaBHEt}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol)

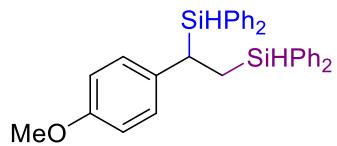
以及 1-乙炔基-3,5-二甲基苯 (0.0654 g, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用 Xantphos• $\text{CoBr}_2$  (0.0201 g, 0.025 mmol),  $\text{NaBHEt}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol) 以及二苯硅烷 (140  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.75 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-1e** (0.1754 g, 0.35 mmol, 70% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3067, 3016, 2916, 2858, 2127, 1599, 1428.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.46 (dd,  $J$  = 7.2, 0.8 Hz, 2H), 7.43-7.19 (m, 18H), 6.69 (s, 1H), 6.46 (s, 2H), 4.84 (d,  $J$  = 3.2 Hz, 1H), 4.60 (dd,  $J$  = 4.8, 2.4 Hz, 1H), 2.67 (ddd,  $J$  = 11.2, 3.6, 3.6 Hz, 1H), 2.13 (s, 6H), 1.70-1.55 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142.2, 137.2, 135.9, 135.7, 135.3, 135.0, 134.6, 134.2, 133.1, 133.0, 129.7, 129.5, 129.4, 129.3, 127.9, 127.8, 127.7, 127.5, 126.7, 126.6, 27.8, 21.2, 14.0. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{NaSi}_2]^+$  ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ) requires m/z 521.2091, found m/z 521.2087.



**(1-(3,4-Dimethylphenyl)ethane-1,2-diyl)bis(diphenylsilane) (3-1f)**

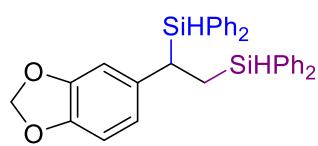
**(CZY11194).** 根据上述标准操作 A, 使用 OIP• $\text{CoBr}_2$  (0.0029 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol),  $\text{NaBHEt}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 4-乙炔基-1,2-二甲基苯 (0.0651 g, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用 Xantphos• $\text{CoBr}_2$  (0.0201 g, 0.025 mmol),  $\text{NaBHEt}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol) 以及二苯硅烷 (140  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.75 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-1f** (0.1754 g, 0.35 mmol, 70% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3067, 3016, 2916, 2858, 2127, 1599, 1428.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.46 (dd,  $J$  = 7.2, 0.8 Hz, 2H), 7.43-7.19 (m, 18H), 6.69 (s, 1H), 6.46 (s, 2H), 4.84 (d,  $J$  = 3.2 Hz, 1H), 4.60 (dd,  $J$  = 4.8, 2.4 Hz, 1H), 2.67 (ddd,  $J$  = 11.2, 3.6, 3.6 Hz, 1H), 2.13 (s, 6H), 1.70-1.55 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142.2, 137.2, 135.9, 135.7, 135.3, 135.0, 134.6, 134.2, 133.1, 133.0, 129.7, 129.5, 129.4, 129.3, 127.9, 127.8, 127.7, 127.5, 126.7, 126.6, 27.8, 21.2, 14.0. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{NaSi}_2]^+$  ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ) requires m/z 521.2091, found m/z 521.2087.

(20 mL × 2) 洗涤。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **3-1f** (0.2070 g, 0.41 mmol, 83% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3066, 3005, 2970, 2916, 2127, 1503, 1428.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.47 (d,  $J = 6.8 \text{ Hz}$ , 2H), 7.43-7.16 (m, 18H), 6.88 (d,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 1H), 6.66 (d,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 1H), 6.60 (s, 1H), 4.85 (d,  $J = 2.8 \text{ Hz}$ , 1H), 4.63-4.55 (m, 1H), 2.69 (ddd,  $J = 11.4, 3.2, 2.8 \text{ Hz}$ , 1H), 2.17 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.71-1.54 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  139.8, 135.89, 135.86, 135.7, 135.3, 135.0, 134.6, 134.2, 133.3, 133.2, 133.0, 130.1, 129.7, 129.5, 129.4, 129.28, 129.26, 127.87, 127.85, 127.7, 127.6, 125.9, 27.4, 19.6, 19.3, 14.3. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{NaSi}_2]^+$  ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ) requires m/z 521.2091, found m/z 521.2090.



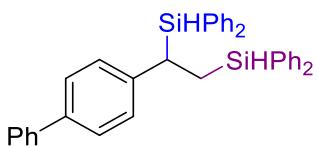
**(1-(4-Methoxyphenyl)ethane-1,2-diyl)bis(diphenylsilane) (3-1g)**

**(CZY11184).** 根据上述标准操作 A, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0029 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>Et</sub><sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-4-甲氧基苯 (65  $\mu\text{L}$ , 1.02 g/mL, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0202 g, 0.025 mmol), NaBH<sub>Et</sub><sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol) 以及二苯硅烷 (140  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.75 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 泽灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-1g** (0.2061 g, 0.41 mmol, 82% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3066, 3006, 2910, 2834, 2124, 1509, 1428.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.47 (d,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 2H), 7.43-7.16 (m, 18H), 6.81 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H), 6.67 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H), 4.85 (d,  $J = 3.2 \text{ Hz}$ , 1H), 4.61-4.55 (m, 1H), 3.75 (s, 3H), 2.69 (ddd,  $J = 12.0, 3.2, 3.2 \text{ Hz}$ , 1H), 1.72-1.53 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  157.2, 135.8, 135.6, 135.3, 134.9, 134.6, 134.5, 133.9, 133.1, 133.0, 129.7, 129.53, 129.46, 129.3, 127.9, 127.8, 127.6, 113.5, 55.1, 27.0, 14.5. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{NaOSi}_2]^+$  ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ) requires m/z 523.1884, found m/z 523.1881.



**(1-(Benzo[*d*][1,3]dioxol-5-yl)ethane-1,2-diyl)bis(diphenylsilane) (3-1h) (CZY12022).** 根据上述标准操作 A 稍作调整, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0031 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅

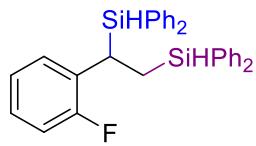
烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 5-乙炔基苯并[*d*][1,3]二氧化杂环戊烷 (0.0734 g, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0201 g, 0.025 mmol), 0.10 mL (5.0 M) 甲苯, NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol) 以及二苯硅烷 (140  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.75 mmol) 第二步反应 36 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-1h** (0.1823 g, 0.35 mmol, 70% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3047, 3013, 2879, 2124, 1483, 1429. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.49 (dd,  $J$  = 7.6, 1.6 Hz, 2H), 7.43-7.17 (m, 18H), 6.56 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 6.41 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 1H), 6.36 (dd,  $J$  = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 5.85 (d,  $J$  = 1.2 Hz, 1H), 5.83 (d,  $J$  = 1.2 Hz, 1H), 4.85 (d,  $J$  = 3.6 Hz, 1H), 4.61 (dd,  $J$  = 5.2, 2.0 Hz, 1H), 2.68 (ddd,  $J$  = 12.4, 3.6, 3.2 Hz, 1H), 1.66 (ddd,  $J$  = 15.2, 5.2, 3.2 Hz, 1H), 1.55 (ddd,  $J$  = 15.2, 12.4, 2.0 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  147.3, 145.0, 136.5, 135.8, 135.5, 135.3, 134.9, 134.4, 133.9, 132.93, 132.91, 129.8, 129.6, 129.5, 129.3, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 121.5, 109.0, 107.9, 100.6, 27.8, 14.7. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>NaO<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + Na<sup>+</sup>) requires m/z 537.1677, found m/z 537.1680.



**(1-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)ethane-1,2-diyl)bis(diphenylsilane) (3-1i)**

**(CZY12010).** 根据上述标准操作 A, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.005 mmol, 0.0032 g), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-4-苯基苯 (0.0888 g, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0200 g, 0.025 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol) 以及二苯硅烷 (140  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.75 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-1i** (0.1814 g, 0.33 mmol, 67% yield)。白色固体。M.p. 113.4-115.5 °C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3066, 2952, 2915, 2127, 1485, 1428. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.57 (dd,  $J$  = 8.0, 1.2 Hz, 2H), 7.49 (dd,  $J$  = 8.0, 1.2 Hz, 2H), 7.45-7.27 (m, 17H), 7.27-7.17 (m, 6H), 6.95 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 4.89 (d,  $J$  = 3.2 Hz, 1H), 4.64 (dd,  $J$  = 4.4, 2.4 Hz, 1H), 2.81 (ddd,  $J$  = 11.2, 3.6, 3.2 Hz, 1H), 1.77-1.61 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  141.9, 141.1, 137.7, 135.8, 135.6, 135.3, 135.0, 134.4, 133.9, 132.9, 140

132.8, 129.8, 129.6, 129.4, 129.0, 128.7, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 126.8, 126.8, 126.6, 28.0, 14.2. HRMS (ESI) calculated for  $[C_{38}H_{34}NaSi_2]^+$  ( $M + Na^+$ ) requires m/z 569.2091, found m/z 569.2092.



**(1-(2-Fluorophenyl)ethane-1,2-diyl)bis(diphenylsilane)** (3-1j)

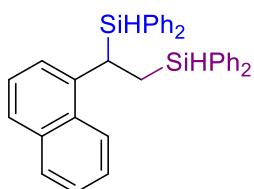
**(CZY12016).** 根据上述标准操作 A 稍作调整, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0060 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-2-氟苯 (57 μL, 1.06 g/mL, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0201 g, 0.025 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol) 以及二苯硅烷 (140 μL, 0.99 g/mL, 0.75 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-1j** (0.1561 g, 0.32 mmol, 64% yield)。白色固体。M.p. 59.5-61.4 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3068, 3014, 2854, 2129, 1487, 1428. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.50 (dd, *J* = 7.6, 0.8 Hz, 2H), 7.45-7.15 (m, 18H), 7.04-7.96 (m, 2H), 6.91 (dd, *J* = 7.6, 6.4 Hz, 1H), 6.80 (dd, *J* = 10.4, 8.4 Hz, 1H), 4.86 (dd, *J* = 3.2, 3.2 Hz, 1H), 4.57 (dd, *J* = 3.6, 3.6 Hz, 1H), 3.15 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 3.6 Hz, 1H), 1.67 (dd, *J* = 7.6, 3.6 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 160.4 (d, *J* = 244 Hz, 1C), 135.7, 135.2, 135.2, 134.9, 134.2, 133.6, 132.8, 132.6, 130.0 (d, *J* = 16.8 Hz, 1C), 129.9, 129.6, 129.54, 129.5 (d, *J* = 4.4 Hz, 1C), 129.4, 128.0, 127.9, 127.8, 127.6, 126.4 (d, *J* = 8.1 Hz, 1C), 123.8 (d, *J* = 3.7 Hz, 1C), 114.9 (d, *J* = 22.6 Hz, 1C), 19.7, 13.4; <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -116.0. HRMS (EI) calculated for  $[C_{32}H_{29}Si_2F]^+$  ( $M^+$ ) requires m/z 488.1792, found m/z 488.1791.



**(1-(Naphthalen-2-yl)ethane-1,2-diyl)bis(diphenylsilane)** (3-1k)

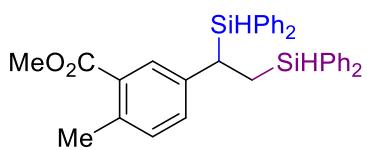
**(CZY12052).** 根据上述标准操作 A 稍作调整, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0031 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 2-乙炔基萘 (0.0758 g, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0201 g, 0.025 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol) 以及二苯硅烷 (140 μL, 0.99 g/mL, 0.75 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-1k** (0.1561 g, 0.32 mmol, 64% yield)。白色固体。M.p. 59.5-61.4 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3068, 3014, 2854, 2129, 1487, 1428. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.50 (dd, *J* = 7.6, 0.8 Hz, 2H), 7.45-7.15 (m, 18H), 7.04-7.96 (m, 2H), 6.91 (dd, *J* = 7.6, 6.4 Hz, 1H), 6.80 (dd, *J* = 10.4, 8.4 Hz, 1H), 4.86 (dd, *J* = 3.2, 3.2 Hz, 1H), 4.57 (dd, *J* = 3.6, 3.6 Hz, 1H), 3.15 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 3.6 Hz, 1H), 1.67 (dd, *J* = 7.6, 3.6 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 160.4 (d, *J* = 244 Hz, 1C), 135.7, 135.2, 135.2, 134.9, 134.2, 133.6, 132.8, 132.6, 130.0 (d, *J* = 16.8 Hz, 1C), 129.9, 129.6, 129.54, 129.5 (d, *J* = 4.4 Hz, 1C), 129.4, 128.0, 127.9, 127.8, 127.6, 126.4 (d, *J* = 8.1 Hz, 1C), 123.8 (d, *J* = 3.7 Hz, 1C), 114.9 (d, *J* = 22.6 Hz, 1C), 19.7, 13.4; <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -116.0. HRMS (EI) calculated for  $[C_{32}H_{29}Si_2F]^+$  ( $M^+$ ) requires m/z 488.1792, found m/z 488.1791.

g/mL, 0.75 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-1k** (0.1873 g, 0.36 mmol, 72% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3049, 3014, 2924, 2125, 1594, 1427. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.76-7.70 (m, 1H), 7.61-7.55 (m, 2H), 7.48 (dd, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 2H), 7.42-7.13 (m, 21H), 7.04 (dd, *J* = 8.4, 1.2 Hz, 1H), 4.94 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 4.57 (dd, *J* = 4.4, 3.2 Hz, 1H), 2.93 (ddd, *J* = 9.6, 5.2, 3.2 Hz, 1H), 1.83-1.70 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 140.3, 135.8, 135.6, 135.3, 134.9, 134.4, 133.9, 133.5, 132.8, 132.7, 131.7, 129.8, 129.6, 129.4, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 127.5, 127.4, 126.6, 125.6, 124.8, 28.4, 14.2. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>NaSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + Na<sup>+</sup>) requires m/z 543.1935, found m/z 543.1935.



**(1-(Naphthalen-1-yl)ethane-1,2-diyl)bis(diphenylsilane)** (3-1l)

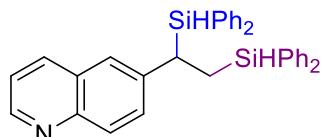
**(CZY11200).** 根据上述标准操作 A 稍作调整, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0030 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub>t (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基萘 (0.0764 g, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0320 g, 0.040 mmol), NaBH<sub>3</sub>t (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (80 μL 0.050 mmol) 以及二苯硅烷 (140 μL μL, 0.99 g/mL, 0.75 mmol) 第二步反应 36 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-1l** (0.1991 g, 0.38 mmol, 76% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3064, 3010, 2922, 2128, 1428. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.59 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.50-7.05 (m, 24H), 4.95-4.75 (m, 1H), 4.54-4.39 (m, 1H), 3.75-3.55 (m, 1H), 1.93-1.72 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 139.2, 136.0, 135.30, 135.29, 134.9, 134.4, 133.9, 133.7, 133.0, 132.7, 131.8, 129.8, 129.5, 129.45, 129.37, 128.6, 127.9, 127.8, 127.6, 125.6, 125.2, 125.1, 125.0, 123.5, 21.5, 14.6. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>NaSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + Na<sup>+</sup>) requires m/z 543.1935, found m/z 543.1931.



**Methyl 5-(1,2-bis(diphenylsilyl)ethyl)-2-methylbenzoate** (3-1m)

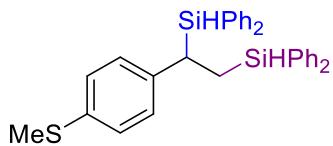
**(CZY12036).** 根据上述标准操作 A, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0030 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol) 第一步反应 5 分钟。之后, Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0320 g, 0.040 mmol), NaBH<sub>3</sub>t (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (80 μL 0.050 mmol) 以及二苯硅烷 (140 μL μL, 0.99 g/mL, 0.75 mmol) 第二步反应 36 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-1m** (0.1991 g, 0.38 mmol, 76% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3064, 3010, 2922, 2128, 1735, 1428. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.59 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.50-7.05 (m, 24H), 4.95-4.75 (m, 1H), 4.54-4.39 (m, 1H), 3.75-3.55 (m, 1H), 1.93-1.72 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 173.5, 139.2, 136.0, 135.30, 135.29, 134.9, 134.4, 133.9, 133.7, 133.0, 132.7, 131.8, 129.8, 129.5, 129.45, 129.37, 128.6, 127.9, 127.8, 127.6, 125.6, 125.2, 125.1, 125.0, 123.5, 21.5, 14.6. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>NaSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + Na<sup>+</sup>) requires m/z 543.1935, found m/z 543.1931.

g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 5-乙炔基-2-甲基苯甲酸甲酯 (0.0872 g 0.50 mmol) 反应 1 小时。之后, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0200 g, 0.025 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol) 以及二苯硅烷 (140 μL, 0.99 g/mL, 0.75 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入乙酸乙酯 (25 mL) 泽灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙酸乙酯 ( $2 \times 25$  mL) 洗涤。最后, 以石油醚/乙酸乙酯 = 40/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过制备薄层色谱层析(PTLC)分离得到 **3-1m** (0.1236 g, 0.23 mmol, 45% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3066, 3019, 2920, 2126, 1721, 1429. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.47 (dd, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 2H), 7.45-7.27 (m, 13H), 7.27-7.18 (m, 6H), 6.95 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.87 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 4.86 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 4.58 (dd, *J* = 4.8, 2.4 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.77 (ddd, *J* = 12.0, 3.6, 3.2 Hz, 1H), 2.51 (s, 3H), 1.71 (ddd, *J* = 14.8, 4.8, 3.6 Hz, 1H), 1.62 (ddd, *J* = 14.8, 12.0, 2.4 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 168.0, 140.0, 136.9, 135.8, 135.5, 135.2, 134.9, 134.2, 133.7, 132.6, 132.5, 132.2, 131.4, 130.7, 129.8, 129.6, 129.4, 128.9, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 51.5, 27.6, 21.3, 14.1. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>35</sub>H<sub>34</sub>NaO<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + Na<sup>+</sup>) requires m/z 565.1990, found m/z 565.1991.



**6-(1,2-Bis(diphenylsilyl)ethyl)quinoline (3-1n) (CZY12007).** 根据上述标准操作 A 稍作调整, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0029 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 6-乙炔基喹啉 (0.0765 g, 0.50 mmol) 反应 1 小时。之后, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0199 g, 0.025 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol) 以及二苯硅烷 (140 μL, 0.99 g/mL, 0.75 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 泽灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 30/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-1n** (0.1542 g, 0.30 mmol, 59% yield)。黄色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3067, 3047, 3012, 2913, 2875, 2128, 1592, 1497, 1428. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.81 (dd, *J* = 4.0, 1.6 Hz, 1H), 7.89-7.81 (m, 2H), 7.48 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 2H), 7.45-7.15 (m, 21H), 4.92 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 4.57 (dd, *J* = 4.8, 2.8 Hz, 1H), 2.97 (ddd, *J* = 10.4, 4.0, 3.6 Hz, 1H), 1.84-1.70 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 149.3, 146.6, 141.3, 135.8, 135.5, 135.4, 135.2, 134.9, 134.1, 133.6, 132.4,

132.3, 131.2, 130.0, 129.71, 129.66, 129.4, 128.8, 128.1, 128.03, 127.96, 127.8, 127.7, 126.2, 120.9, 28.6, 14.0. HRMS (ESI) calculated for  $[C_{35}H_{32}NSi_2]^+$  ( $M + H^+$ ) requires m/z 522.2068, found m/z 522.2068.

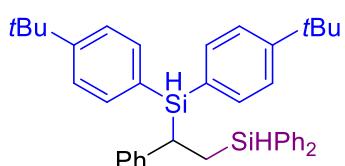


**(1-(4-(Methylthio)phenyl)ethane-1,2-diyl)bis(diphenylsilane) (3-1o) (CZY12042).** 根据上述标准操作 A 稍作调整, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0061 g, 0.010 mmol), 四氢呋喃 (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>Et</sub><sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) (1.0 M in THF) 以及 (4-乙炔基苯基)(甲基)硫烷 (0.0737 g, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0199 g, 0.025 mmol), NaBH<sub>Et</sub><sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol) 以及二苯硅烷 (140 μL, 0.99 g/mL, 0.75 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL)淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 以石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-1o** (0.1214 g, 0.23 mmol, 47% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3068, 3013, 2959, 2874, 2126, 1590, 1491. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.47 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 2H), 7.44-7.28 (m, 12H), 7.27-7.18 (m, 6H), 7.02 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.81 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 4.85 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 4.59 (dd, *J* = 5.2, 2.4 Hz, 1H), 2.71 (ddd, *J* = 12.0, 3.6, 3.6 Hz, 1H), 2.43 (s, 3H), 1.68 (ddd, *J* = 15.2, 5.2, 3.6 Hz, 1H), 1.59 (ddd, *J* = 15.2, 12.0, 2.4 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 139.8, 135.8, 135.5, 135.3, 134.9, 134.4, 134.2, 133.8, 132.8, 132.7, 129.8, 129.6, 129.4, 129.0, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 126.8, 27.7, 16.3, 14.1. HRMS (ESI) calculated for  $[C_{33}H_{32}NaSSi_2]^+$  ( $M + Na^+$ ) requires m/z 539.1655, found m/z 539.1655.



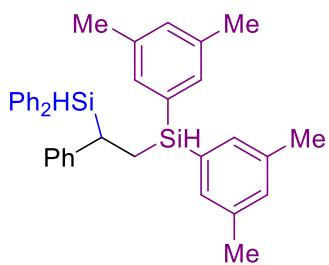
**(2-(Bis(3,5-dimethylphenyl)silyl)-1-phenylethyl)diphenylsilane (3-1p) (CZY12157).** 根据上述标准操作 A 稍作调整, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0031 g, 0.005 mmol), 四氢呋喃 (0.50 mL, 1.0 M), 双(3,5-二甲基苯基)硅烷 (0.1208 g, 0.50 mmol), NaBH<sub>Et</sub><sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及苯乙炔 (55 μL, 0.93 g/mL, 0.50 mmol) 第一步反应 5 分钟。之后, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0201 g, 0.025 mmol), NaBH<sub>Et</sub><sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol) 以及双(3,5-二甲基苯基)硅烷 (0.1805 g, 0.75 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1

(体积比)(20 mL)淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1(体积比)(20 mL × 2)洗涤。最后，以石油醚/乙酸乙酯 = 150/1(体积比)为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **3-1p** (0.2104 g, 0.36 mmol, 72% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3017, 2916, 2857, 2122, 1596, 1450. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.17-7.11 (m, 2H), 7.10-7.03 (m, 4H), 7.02-6.97 (m, 5H), 6.96-6.89 (m, 4H), 6.76 (s, 2H), 4.77 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 4.50 (dd, *J* = 5.2, 2.4 Hz, 1H), 2.72 (ddd, *J* = 11.2, 3.6, 3.6 Hz, 1H), 2.28 (s, 6H), 2.27 (s, 6H), 2.23 (s, 6H), 2.16 (s, 6H), 1.68 (ddd, *J* = 15.2, 5.2, 3.6 Hz, 1H), 1.60 (ddd, *J* = 15.2, 11.2, 2.4 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.2, 137.0, 136.7, 134.4, 134.0, 133.5, 133.3, 132.9, 132.8, 132.8, 132.7, 131.4, 131.2, 131.1, 128.7, 127.8, 124.9, 28.2, 21.35, 21.33, 21.26, 21.21, 14.2. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>40</sub>H<sub>46</sub>NaSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + Na<sup>+</sup>) requires m/z 605.3030, found m/z 605.3031.



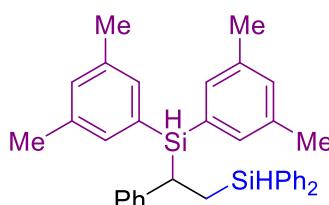
**(2-(Bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)silyl)-2-phenylethyl)diphenylsilane:**

**(3-1q) (CZY13020).** 根据上述标准操作 A 稍作调整，使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0031 g, 0.005 mmol)，四氢呋喃 (0.50 mL, 1.0 M)，二(4-叔丁基苯基)硅烷 (0.1488 g, 0.50 mmol)，NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及苯乙炔 (55 μL, 0.93 g/mL, 0.50 mmol) 第一步反应 5 分钟。之后，使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0322 g, 0.040 mmol)，NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (80 μL, 0.080 mmol)，二苯硅烷 (140 μL, 0.99 g/mL, 0.75 mmol) 第二步反应 24 小时。之后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1(体积比)(20 mL)淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1(体积比)(20 mL × 2)洗涤。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **3-1q** (0.1586 g, 0.27 mmol, 54% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3065, 3018, 2961, 2125, 1598, 1460, 1428, 1389. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.41-7.28 (m, 12H), 7.27-7.20 (m, 4H), 7.16-7.05 (m, 5H), 6.96-6.90 (m, 2H), 4.85 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 4.57 (dd, *J* = 5.2, 2.0 Hz, 1H), 2.72 (ddd, *J* = 11.6, 3.6, 3.2 Hz, 1H), 1.71 (ddd, *J* = 15.2, 5.2, 3.6 Hz, 1H), 1.63 (ddd, *J* = 15.2, 11.6, 2.0 Hz, 1H), 1.33 (s, 9H), 1.26 (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 152.6, 152.4, 143.1, 135.7, 135.5, 135.4, 135.0, 134.6, 134.0, 129.6, 129.51, 129.48, 129.3, 128.7, 128.0, 127.9, 127.8, 125.0, 124.9, 124.6, 34.7, 34.6, 31.23, 31.16, 28.3, 14.3; HRMS (ESI) calculated for [C<sub>40</sub>H<sub>46</sub>KSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + K<sup>+</sup>) requires m/z 621.2770, found m/z 621.2771.



**(2-(Bis(3,5-dimethylphenyl)silyl)-1-phenylethyl)diphenylsilane)**

**(3-1r) (CZY12019).** 根据上述标准操作 A 稍作调整，使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0031 g, 0.005 mmol)，四氢呋喃 (0.50 mL, 1.0 M)，二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol)，NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及苯乙炔 (55 μL, 0.93 g/mL, 0.50 mmol) 第一步反应 5 分钟。之后，使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0200 g, 0.025 mmol)，NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol) 以及二(3,5-二甲基苯基)硅烷 (0.1806 g, 0.75 mmol) 第二步反应 36 小时。之后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **3-1r** (0.2107 g, 0.40 mmol, 80% yield)。<sup>1</sup>H NMR 烷烃其区域选择性 ( $\alpha$ -Si<sup>1</sup>, $\beta$ -Si<sup>2</sup>: $\beta$ -Si<sup>1</sup>, $\alpha$ -Si<sup>2</sup> = ~15/1)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3066, 3018, 2916, 2857, 2123, 1652, 1489. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.48 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 2H), 7.43-7.37 (m, 1H), 7.36-7.31 (m, 2H), 7.30-7.25 (m, 1H), 7.20-7.04 (m, 7H), 7.03-6.89 (m, 8H), 4.87 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 4.51 (dd, *J* = 5.2, 2.4 Hz, 1H), 2.74 (ddd, *J* = 11.4, 3.6, 3.6 Hz, 1H), 2.28 (s, 6H), 2.22 (s, 6H), 1.71-1.55 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 142.9, 137.12, 137.07, 135.8, 135.5, 134.4, 133.8, 133.7, 133.04, 132.99, 132.6, 131.3, 131.2, 129.7, 129.4, 128.6, 128.0, 127.9, 127.6, 125.0, 28.1, 21.33, 21.25, 14.2. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>NaSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + Na<sup>+</sup>) requires m/z 549.2404, found m/z 549.2404.

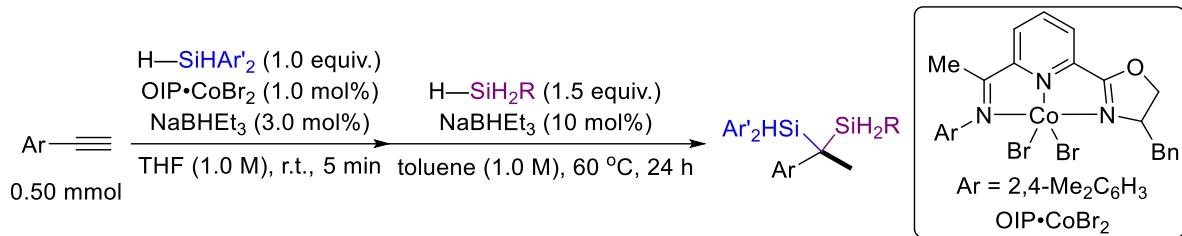


**(2-(Bis(3,5-dimethylphenyl)silyl)-2-phenylethyl)diphenylsilane)**

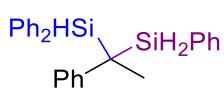
**(3-1s) (CZY12018).** 根据上述标准操作 A 稍作调整，使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0030 g, 0.005 mmol)，四氢呋喃 (0.50 mL, 1.0 M)，二(3,5-二甲基苯基)硅烷 (0.1206 g, 0.50 mmol)，NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及苯乙炔 (55 μL, 0.93 g/mL, 0.50 mmol) 第一步反应 5 分钟。之后，使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0201 g, 0.025 mmol)，NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol)，二苯硅烷 (140 μL, 0.99 g/mL, 0.75 mmol) 第二步反应 36 小时。之后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **3-1s** (0.1894 g, 0.36 mmol, 72% yield)。<sup>1</sup>H NMR 烷烃

其区域选择性( $\alpha$ -Si<sup>1</sup>, $\beta$ -Si<sup>2</sup>: $\beta$ -Si<sup>1</sup>, $\alpha$ -Si<sup>2</sup> = ~10/1)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3066, 3019, 2916, 2858, 2126, 1596, 1490. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.43-7.22 (m, 10H), 7.17-7.04 (m, 6H), 6.95-6.89 (m, 3H), 6.73 (s, 2H), 4.77 (d,  $J$  = 3.6 Hz, 1H), 4.57 (dd,  $J$  = 5.2, 2.4 Hz, 1H), 2.71 (ddd,  $J$  = 11.6, 3.6, 3.6 Hz, 1H), 2.29 (s, 6H), 2.15 (s, 6H), 1.73-1.57 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  143.0, 137.1, 136.7, 135.3, 135.0, 134.6, 134.0, 133.5, 133.2, 132.7, 132.7, 131.5, 131.1, 129.5, 129.3, 128.7, 127.94, 127.86, 127.8, 125.0, 28.1, 21.4, 21.2, 14.1. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>NaSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + Na<sup>+</sup>) requires m/z 549.2404, found m/z 549.2402.

### 钴催化苯乙炔类化合物串联 $\alpha,\alpha$ -双硅氢化反应



标准操作 B (标准条件 B): 向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 OIP•CoBr<sub>2</sub> 配合物 (0.005 mmol, 1.0 mol%) (OIP = (E)-1-(6-(4-benzyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)pyridin-2-yl)-N-(2,4-dimethylphenyl)ethan-1-imine)，THF (0.50 mL, 1.0 M) 并开启搅拌。再依次加入二芳基硅烷 (0.50 mmol, 1.0 equiv.)，三乙基硼氢化钠 (NaBHET<sub>3</sub>) (0.015 mmol, 3.0 mol%) 以及炔烃 (0.50 mmol, 1.0 equiv.) (若为液体，逐滴加入)，在氩气的保护中搅拌第一步反应 5 分钟。之后，小心地将 THF 抽干制造无溶剂状态。随后，在氩气保护下，依次加入甲苯 (0.50 mL, 1.0 M)，三氢硅烷 (0.75 mmol, 1.5 equiv.) 以及 NaBHET<sub>3</sub> (0.050 mmol, 10 mol%)，并将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂)。在 60 °C 搅拌反应 24 小时。反应结束后，加入石油醚/乙酸乙酯淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯洗涤。之后用旋转蒸发仪除去溶剂，以三甲基硅基苯(TMSPPh)为内标化合物，通过 <sup>1</sup>H NMR 确定反应的区域选择性(反应为单一的  $\alpha$ -Si,  $\alpha$ -Si 区域选择性)。最后，以石油醚/乙酸乙酯为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到产物。

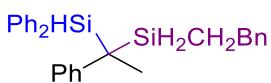


**Diphenyl(1-phenyl-1-(phenylsilyl)ethyl)silane (3-2a) (CZY11082).** 根据上述标准操作 B, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0031 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 苯乙炔 (55 μL, 0.93 g/mL, 0.50 mmol) 第一步反应 5 分钟。之后, 使用 甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苯硅烷 (92 μL, 0.88 g/mL, 0.75 mmol) 以及 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 以石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-2a** (0.1493 g, 0.38 mmol, 76% yield)。白色固体。M.p. 40.6-42.6 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3049, 3018, 2924, 2861, 2136, 1592, 1428. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.52-7.46 (m, 2H), 7.43-7.37 (m, 1H), 7.37-7.28 (m, 5H), 7.28-7.17 (m, 5H), 7.17-7.05 (m, 7H), 5.17 (s, 1H), 4.63 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 4.42 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 1.53 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.1, 136.3, 136.1, 136.0, 132.9, 132.7, 130.2, 129.8, 129.6, 129.5, 128.3, 127.8, 127.6, 127.5, 127.3, 124.2, 19.0, 16.7. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>NaSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + Na<sup>+</sup>) requires m/z 417.1465, found m/z 417.1465.



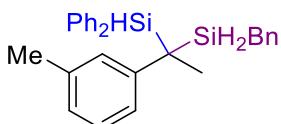
**(1-(Benzylsilyl)-1-phenylethyl)diphenylsilane (3-2b) (CZY11085).** 根据上述标准操作 B 稍作调整, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0031 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 苯乙炔 (55 μL, 0.93 g/mL, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用 甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苄基硅烷 (0.0920 g, 0.75 mmol) 以及 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol) 第二步反应 25 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 以石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-2b** (0.1551 g, 0.38 mmol, 76% yield)。白色固体。M.p. 56.2-57.1 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3051, 3022, 2928, 2862, 2134, 1595, 1491. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.52 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.44-7.37 (m, 1H), 7.37-7.08 (m, 14H), 7.05-6.99 (m, 1H), 6.85 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 5.10 (s, 1H), 4.08-4.00 (m, 1H), 3.91-3.82 (m, 1H), 1.98-1.82 (m, 2H), 1.58 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.5, 139.2, 136.2, 135.9, 132.58, 132.56, 129.9, 129.6, 128.5, 128.3, 127.9, 127.6, 126.9, 124.5, 124.3, 19.1, 16.8, 16.6. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>NaSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

$(M + Na^+)$  requires m/z 431.1622, found m/z 431.1620.



**(1-(Phenethylsilyl)-1-phenylethyl)diphenylsilane) (3-2c) (CZY11114).**

根据上述标准操作 B, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0030 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu$ L, 0.015 mmol) 以及 苯乙炔 (55  $\mu$ L, 0.93 g/mL, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苯乙基硅烷 (0.1023 g, 0.75 mmol) 以及 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu$ L, 0.050 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淀灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-2c** (0.1872 g, 0.44 mmol, 89% yield)。淡黄色液体。IR ( $cm^{-1}$ ): 3064, 3024, 2928, 2860, 2129, 1594, 1491. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.53-7.47 (m, 2H), 7.43-7.37 (m, 1H), 7.35-7.28 (m, 5H), 7.26-7.14 (m, 8H), 7.14-7.07 (m, 2H), 6.98 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 5.11 (s, 1H), 4.03-3.97 (m, 1H), 3.87-3.81 (m, 1H), 2.51-2.35 (m, 2H), 1.60 (s, 3H), 0.87-0.71 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  144.1, 143.8, 136.2, 135.9, 132.8, 132.7, 129.8, 129.5, 128.4, 128.2, 127.8, 127.7, 127.6, 126.9, 125.6, 124.2, 31.2, 18.3, 16.9, 9.3. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>NaSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ( $M + Na^+$ ) requires m/z 445.1778, found m/z 445.1774.



**(1-(Benzylsilyl)-1-(*m*-tolyl)ethyl)diphenylsilane) (3-2d) (CZY11126).**

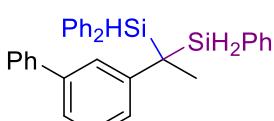
根据上述标准操作 B, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0029 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu$ L, 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-3-甲基苯 (65  $\mu$ L, 0.50 mmol, 0.90 g/mL), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苄基硅烷 (0.0921 g, 0.75 mmol) 以及 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu$ L, 0.050 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淀灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-2d** (0.1597 g, 0.38 mmol, 76% yield)。无色油状液体。IR ( $cm^{-1}$ ): 3049, 3023, 2922, 2861, 2135, 1598, 1489. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.50 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 7.43-7.37 (m, 1H), 7.36-7.27 (m, 5H), 7.25-7.09 (m,

5H), 7.04-6.90 (m, 4H), 6.85 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 5.07 (s, 1H), 4.05-3.98 (m, 1H), 3.90-3.83 (m, 1H), 2.26 (s, 3H), 1.98-1.84 (m, 2H), 1.56 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.3, 139.2, 137.8, 136.2, 136.0, 132.8, 132.7, 129.9, 129.6, 128.31, 128.27, 127.8, 127.5, 125.1, 124.5, 123.8, 21.6, 18.8, 16.8, 16.7. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{NaSi}_2]^+$  ( $M + \text{Na}^+$ ) requires m/z 445.1778, found m/z 445.1775.



**Diphenyl(1-(phenylsilyl)-1-(*m*-tolyl)ethyl)silane (3-2e) (CZY12126).**

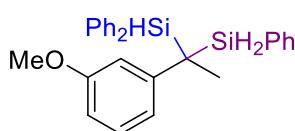
根据上述标准操作 B, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0030 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol), 以及 1-乙炔基-3-甲基苯 (65  $\mu\text{L}$ , 0.90 g/mL, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苯硅烷 (92  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 0.75 mmol) 以及 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 3-2e (0.1478 g, 0.36 mmol, 72% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3049, 2923, 2860, 2135, 1597, 1428.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.49-7.44 (m, 2H), 7.42-7.20 (m, 9H), 7.18-7.07 (m, 5H), 6.95-6.88 (m, 3H), 5.13 (s, 1H), 4.60 (d,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 4.42 (d,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 2.22 (s, 3H), 1.51 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142.8, 137.5, 136.3, 136.2, 136.1, 133.1, 132.8, 130.4, 129.8, 129.6, 129.5, 128.3, 128.1, 127.8, 127.54, 127.49, 125.0, 124.2, 21.5, 18.8, 16.7. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Si}_2]^+$  ( $M^+$ ) requires m/z 408.1730, found m/z 408.1728.



**(1-[1,1'-Biphenyl]-3-yl)-1-(phenylsilyl)ethyl)diphenylsilane (3-2f)**

**(CZY12095).** 根据上述标准操作 B 稍作调整, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0030 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-3-苯基苯 (0.0887 g, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苯硅烷 (92  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 0.75 mmol) 以及 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 第二步反应 16 小时。向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后,

全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **3-2f**(0.1546 g, 0.33 mmol, 66% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3066, 2925, 2859, 2137, 1654, 1593, 1480, 1428.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.52-7.47 (m, 2H), 7.44-7.38 (m, 3H), 7.37-7.22 (m, 14H), 7.18-7.08 (m, 5H), 5.19 (s, 1H), 4.68 (d,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 4.48 (d,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 1.57 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.5, 141.4, 140.7, 136.3, 136.2, 136.1, 133.0, 132.6, 130.2, 129.9, 129.7, 129.6, 128.7, 128.6, 127.9, 127.7, 127.6, 127.1, 126.5, 126.0, 123.2, 19.3, 16.9. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Si}_2]^+$  ( $M^+$ ) requires m/z 470.1886, found m/z 470.1887.



**(1-(3-Methoxyphenyl)-1-(phenylsilyl)ethyl)diphenylsilane (3-2g)**

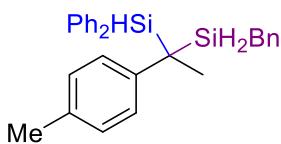
**(CZY12094).** 根据上述标准操作 B 稍作调整，使用 OIP• $\text{CoBr}_2$  (0.0031 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-3-甲氧基苯 (64  $\mu\text{L}$ , 1.04 g/mL, 0.50 mmol)，第一步反应 5 分钟。之后，使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苯硅烷 (92  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 0.75 mmol) 以及  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol)，第二步反应 16 小时。向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **3-2g** (0.1545 g, 0.36 mmol, 73% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3049, 3002, 2956, 2861, 2140, 1596, 1428.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.51-7.46 (m, 2H), 7.43-7.37 (m, 3H), 7.36-7.22 (m, 6H), 7.19-7.10 (m, 5H), 6.73 (d, 1H), 6.68-6.63 (m, 2H), 5.14 (s, 1H), 4.63 (d,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 4.43 (d,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 3.59 (s, 3H), 1.51 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  159.4, 144.8, 136.2, 136.15, 136.06, 133.0, 132.6, 130.2, 129.8, 129.7, 129.6, 129.2, 127.8, 127.6, 127.5, 119.7, 112.9, 110.3, 54.9, 19.4, 16.8. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{OSi}_2]^+$  ( $M^+$ ) requires m/z 424.1679, found m/z 424.1678.



**(1-(3-Fluorophenyl)-1-(phenylsilyl)ethyl)diphenylsilane (3-2h)**

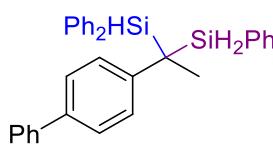
**(CZY12093).** 根据上述标准操作 B 稍作调整，使用 OIP• $\text{CoBr}_2$  (0.0031 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-3-氟苯 (58

$\mu\text{L}$ , 1.04 g/mL, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苯硅烷 (92  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 0.75 mmol) 以及 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 第二步反应 16 小时。向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-2h** (0.1099 g, 0.27 mmol, 53% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3069, 2951, 2861, 2140, 1580, 1484, 1429. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.53-7.48 (m, 2H), 7.44-7.39 (m, 1H), 7.38-7.22 (m, 8H), 7.20-7.13 (m, 3H), 7.12-7.07 (m, 2H), 6.95 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 6.82-6.76 (m, 2H), 5.16 (s, 1H), 4.62 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 1H), 4.40 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 1H), 1.51 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  163.1 (d,  $J$  = 245 Hz, 1C), 146.4 (d,  $J$  = 7 Hz, 1C), 136.2, 136.1, 135.9, 132.4, 132.3, 130.0, 129.8, 129.75, 129.68, 129.4 (d,  $J$  = 8 Hz, 1C), 127.9, 127.7, 127.6, 123.2 (d,  $J$  = 2 Hz, 1C), 114.0 (d,  $J$  = 23 Hz, 1C), 111.0 (d,  $J$  = 21 Hz, 1C), 19.6, 16.7; <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -113.0. HRMS (EI) calculated for [C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>FSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 412.1479, found m/z 412.1481.



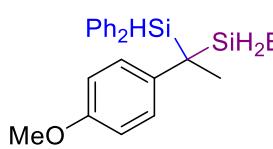
(1-(Benzylsilyl)-1-(*p*-tolyl)ethyl)diphenylsilane) (**3-2i**) (CZY11118).

根据上述标准操作 B, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0029 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-4-甲基苯 (63  $\mu\text{L}$ , 0.50 mmol, 0.92 g/mL), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苯基硅烷 (0.0920 g, 0.75 mmol) 以及 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-2i** (0.1575 g, 0.37 mmol, 75% yield)。白色固体。M.p. 57.3-59.2 °C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3052, 3023, 2923, 2862, 2135, 1509, 1454. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.54-7.50 (m, 2H), 7.42-7.37 (m, 1H), 7.35-7.28 (m, 5H), 7.24-7.18 (m, 2H), 7.15-6.98 (m, 7H), 6.85 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 5.08 (s, 1H), 4.04-3.97 (m, 1H), 3.88-3.81 (m, 1H), 2.32 (s, 3H), 1.96-1.83 (m, 2H), 1.56 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  140.2, 139.3, 136.2, 136.0, 133.6, 132.8, 132.7, 129.9, 129.5, 129.2, 128.33, 128.28, 127.8, 127.6, 126.7, 124.4, 20.9, 18.4, 16.8, 16.7. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>NaSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + Na<sup>+</sup>) requires m/z 445.1778, found m/z 445.1776.



**(1-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-1-(phenylsilyl)ethyl)diphenylsilane (3-2j)**

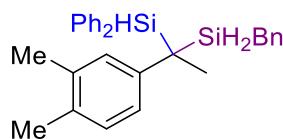
**(CZY12015).** 根据上述标准操作 B, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0031 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-4-苯基苯 (0.0890 g, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苯硅烷 (92 μL, 0.88 g/mL, 0.75 mmol) 以及 NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 3-2j (0.1685 g, 0.36 mmol, 72% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3049, 3027, 2928, 2860, 2137, 1595, 1517, 1464. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.62 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.55-7.46 (m, 4H), 7.45-7.36 (m, 5H), 7.35-7.10 (m, 13H), 5.20 (s, 1H), 4.67 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 4.46 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 1.57 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 142.4, 140.7, 136.7, 136.3, 136.2, 136.0, 132.8, 132.6, 130.1, 129.9, 129.7, 129.6, 128.7, 127.9, 127.7, 127.5, 126.9, 126.72, 126.69, 19.0, 16.8. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>NaSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + Na<sup>+</sup>) requires m/z 493.1778, found m/z 493.1775.



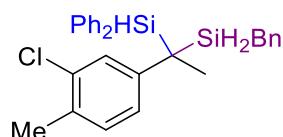
**(1-(Benzylsilyl)-1-(4-methoxyphenyl)ethyl)diphenylsilane (3-2k)**

**(CZY12012).** 根据上述标准操作 B 稍作调整, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0029 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-4-甲氧基苯 (65 μL, 1.02 g/mL, 0.50 mmol,), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苯基硅烷 (0.0915 g, 0.75 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (75 μL, 0.075 mmol), 第一步反应 28 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 以石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 3-2k (0.1309 g, 0.30 mmol, 60% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3050, 3027, 2901, 2835, 2134, 1603, 1506. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.51 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.40 (dd, *J* = 7.6, 7.2 Hz, 1H), 7.36-7.28 (m, 5H), 7.26-7.19 (m, 2H), 7.16-6.99 (m, 5H), 6.88-6.80 (m, 4H), 5.07 (s, 1H),

4.04-3.96 (m, 1H), 3.89-3.83 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 1.97-1.84 (m, 2H), 1.55 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  156.6, 139.3, 136.2, 135.9, 135.2, 132.7, 129.9, 129.6, 128.30, 128.29, 127.9, 127.7, 127.6, 124.5, 113.9, 55.2, 17.7, 17.0, 16.6; HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{ONaSi}_2]^+$  ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ) requires m/z 461.1727, found m/z 461.1727.

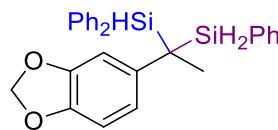


**(1-(Benzylsilyl)-1-(3,4-dimethylphenyl)ethyl)diphenylsilane (3-2l) (CZY11120).** 根据上述标准操作 B, 使用 OIP• $\text{CoBr}_2$  (0.0031 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 4-乙炔基-1,2-二甲基苯 (0.0653 g, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苯基硅烷 (0.0923 g, 0.75 mmol) 以及  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-2l** (0.1549 g, 0.35 mmol, 70% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3051, 3020, 2962, 2864, 2134, 1599, 1497.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.53-7.48 (m, 2H), 7.42-7.37 (m, 1H), 7.35-7.29 (m, 5H), 7.25-7.19 (m, 2H), 7.15-7.09 (m, 2H), 7.04-6.98 (m, 2H), 6.91-6.83 (m, 4H), 5.06 (s, 1H), 4.02-3.95 (m, 1H), 3.89-3.82 (m, 1H), 2.24 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.97-1.84 (m, 2H), 1.55 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  140.4, 139.4, 136.3, 136.2, 136.0, 133.0, 132.9, 132.3, 129.8, 129.7, 129.5, 128.4, 128.3, 128.2, 127.8, 127.5, 124.4, 124.1, 19.9, 19.2, 18.2, 16.8, 16.8. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{NaSi}_2]^+$  ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ) requires m/z 459.1935, found m/z 459.1937.

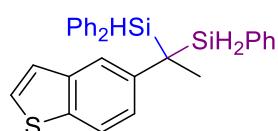


**(1-(Benzylsilyl)-1-(3-chloro-4-methylphenyl)ethyl) diphenylsilane (3-2m) (CZY11123).** 根据上述标准操作 B, 使用 OIP• $\text{CoBr}_2$  (0.0029 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 2-氯-4-乙炔基-1-甲基苯 (0.0746 g, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苯基硅烷 (0.0921 g, 0.75 mmol) 以及  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最 154

后，以石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **3-2m** (0.1088 g, 0.24 mmol, 48% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3052, 3022, 2927, 2863, 2136, 1601, 1492.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.52 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 7.44-7.38 (m, 1H), 7.37-7.30 (m, 5H), 7.27-7.21 (m, 2H), 7.15-7.06 (m, 4H), 7.05-7.99 (m, 1H), 6.95 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 6.85 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 5.06 (s, 1H), 4.04-3.97 (m, 1H), 3.89-3.82 (m, 1H), 2.35 (s, 3H), 1.97-1.85 (m, 2H), 1.54 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.0, 138.9, 136.2, 135.9, 134.6, 132.3, 131.7, 130.8, 130.0, 129.8, 128.3, 127.9, 127.7, 127.1, 125.3, 124.6, 19.4, 18.7, 16.8, 16.7. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{ClNaSi}_2]^+$  ( $\text{M} + \text{Na}^+$ ) requires m/z 479.1389, found m/z 479.1388.

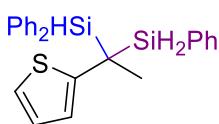


**(1-(Benzo[*d*][1,3]dioxol-5-yl)-1-(phenylsilyl)ethyl)diphenylsilane (3-2n) (CZY12038).** 根据上述标准操作 B, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0030 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 5-乙炔基苯并 [*d*][1,3]二氧杂环戊烷 (0.0736 g, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苯硅烷 (92  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 0.75 mmol) 以及 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 泽灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-2n** (0.1322 g, 0.30 mmol, 60% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3068, 3015, 2897, 2775, 2138, 1482, 1428.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.52 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 7.43-7.21 (m, 9H), 7.20-7.10 (m, 4H), 6.72-6.64 (m, 2H), 6.59 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 5.94-5.87 (m, 2H), 5.13 (s, 1H), 4.59 (d,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 4.39 (d,  $J = 6.8$  Hz, 1H), 1.49 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  147.7, 144.4, 137.0, 136.2, 136.1, 136.0, 132.8, 132.7, 130.1, 129.9, 129.7, 129.6, 127.8, 127.7, 127.6, 120.1, 108.1, 107.9, 100.7, 18.6, 17.1. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_2]^+$  ( $\text{M}^+$ ) requires m/z 438.1471, found m/z 438.1473.



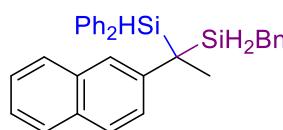
**(1-(Benzo[*b*]thiophen-5-yl)-1-(phenylsilyl)ethyl)diphenylsilane (3-2o) (CZY11147).** 根据上述标准操作 B, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0031 g, 0.005

mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu$ L, 0.015 mmol) 以及 5-乙炔基苯并[b]噻吩 (0.0794 g, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苯硅烷 (92  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 0.75 mmol) 以及 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu$ L, 0.050 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-2o** (0.1530 g, 0.34 mmol, 68% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3067, 3018, 2954, 2860, 2136, 1592, 1430. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.71 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 7.51-7.45 (m, 3H), 7.42-7.19 (m, 11H), 7.16 (d,  $J$  = 5.2 Hz, 1H), 7.14-7.06 (m, 4H), 5.19 (s, 1H), 4.65 (d, 1H), 4.47 (d, 1H), 1.61 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  140.1, 139.3, 136.2, 136.1, 136.0, 135.9, 132.9, 132.6, 130.2, 129.8, 129.63, 129.60, 127.8, 127.6, 127.5, 126.2, 124.6, 124.0, 122.0, 121.7, 18.9, 17.1. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>NaSSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + Na<sup>+</sup>) requires m/z 473.1186, found m/z 473.1181.



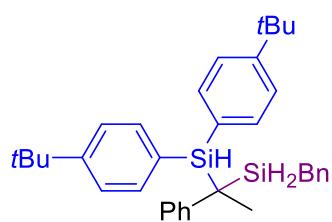
**Diphenyl(1-(phenylsilyl)-1-(thiophen-2-yl)ethyl)silane (3-2p)**

**(CZY11136).** 根据上述标准操作 B 稍作调整, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0029 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu$ L, 0.015 mmol) 以及 2-乙炔基噻吩 (50  $\mu$ L, 0.50 mmol, 1.08 g/mL) 反应 1 小时。之后, 使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苯硅烷 (92  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 0.75 mmol) 以及 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu$ L, 0.050 mmol), 第二步反应 26 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-2p** (0.0912 g, 0.23 mmol, 46% yield)。淡黄色液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3068, 2996, 2924, 2859, 2139, 1429. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.58-7.52 (m, 2H), 7.46-7.39 (m, 3H), 7.38-7.23 (m, 6H), 7.22-7.14 (m, 4H), 7.04 (dd,  $J$  = 5.2, 0.8 Hz, 1H), 6.94 (dd,  $J$  = 5.2, 3.6 Hz, 1H), 6.65 (dd,  $J$  = 3.6, 0.8 Hz, 1H), 5.15 (s, 1H), 4.57 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 1H), 4.41 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 1H), 1.58 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  149.2, 136.2, 136.1, 136.0, 132.3, 132.2, 130.0, 129.8, 129.7, 127.9, 127.7, 127.6, 127.1, 122.7, 121.6, 18.9, 17.5. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>SSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + H<sup>+</sup>) requires m/z 401.1210, found m/z 401.1211.



**(1-(Benzylsilyl)-1-(naphthalen-2-yl)ethyl)diphenylsilane) (3-2q)**

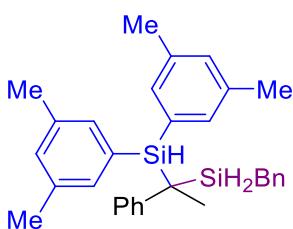
**(CZY11124).** 根据上述标准操作 B, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0029 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 2-乙炔基萘 (0.0756 g, 0.50 mmol), 第一步反应 5 分钟。之后, 使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苄基硅烷 (0.0923 g, 0.75 mmol) 以及 NaBH<sub>3</sub>Et (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 以石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-2q** (0.1661 g, 0.36 mmol, 73% yield)。白色固体。M.p. 86.0-87.7 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3054, 3022, 2929, 2862, 2134, 1595, 1495, 1428. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.80 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.71 (dd, *J* = 8.4, 8.0 Hz, 2H), 7.55-7.49 (m, 3H), 7.48-7.37 (m, 4H), 7.35-7.27 (m, 5H), 7.22-7.16 (m, 2H), 7.11-7.05 (m, 2H), 7.02-6.96 (m, 1H), 6.81 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 5.17 (s, 1H), 4.15-4.08 (m, 1H), 3.95-3.88 (m, 1H), 1.97-1.89 (m, 1H), 1.89-1.81 (m, 1H), 1.70 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 141.4, 139.0, 136.2, 135.9, 133.9, 132.6, 132.5, 131.0, 130.0, 129.7, 128.30, 128.27, 127.9, 127.8, 127.6, 127.49, 127.47, 126.4, 125.9, 124.9, 124.5, 124.4, 19.8, 17.1, 16.6. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>NaSi<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M + Na<sup>+</sup>) requires m/z 481.1778, found m/z 481.1778.



**Bis(4-(tert-butyl)phenyl)(1-phenyl-1-(phenylsilyl)ethyl)silane) (3-2r) (CZY11129).**

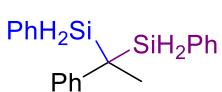
**(CZY11129).** 根据上述标准操作 B, 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0030 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二(4-叔丁基苯基)硅烷 (0.1486 g, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 苯乙炔 (55 μL, 0.93 g/mL, 0.50 mmol) 第一步反应 5 分钟。之后, 使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苄基硅烷 (0.0916 g, 0.75 mmol) 以及 NaBH<sub>3</sub>Et (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-2r** (0.2006 g, 0.39 mmol, 77% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3059, 3022, 2960, 2866, 2134, 1597, 1492,

1387.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.47 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.35 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.31-7.19 (m, 8H), 7.16-7.09 (m, 3H), 7.04-6.99 (m, 1H), 6.83 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 5.08 (s, 1H), 4.03-3.96 (m, 1H), 3.88-3.81 (m, 1H), 1.87 (dd,  $J = 4.4, 4.0$  Hz, 2H), 1.58 (s, 3H), 1.31 (s, 9H), 1.26 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  152.9, 152.5, 144.0, 139.4, 136.1, 135.9, 129.2, 128.4, 128.32, 128.27, 126.9, 124.8, 124.6, 124.4, 124.1, 34.7, 34.6, 31.2, 31.1, 19.2, 16.8, 16.7. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{NaSi}_2]^+$  ( $M + \text{Na}^+$ ) requires m/z 543.2874, found m/z 543.2870.



**(1-(Benzylsilyl)-1-phenylethyl)bis(3,5-dimethylphenyl)silane (3-2s)**

**(CZY11130).** 根据上述标准操作 B, 使用  $\text{OIP}\bullet\text{CoBr}_2$  (0.0030 g, 0.005 mmol), THF (0.50 mL, 1.0 M), 二(3,5-二甲基苯基)硅烷 (0.1212 g, 0.50 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 苯乙炔 (55  $\mu\text{L}$ , 0.93 g/mL, 0.50 mmol) 第一步反应 5 分钟。之后, 使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苯基硅烷 (0.0918 g, 0.75 mmol) 以及  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淀灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **3-2s** (0.1748 g, 0.37 mmol, 75% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3083, 3056, 2913, 2860, 2136, 1596, 1492.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.30-7.24 (m, 2H), 7.20-7.07 (m, 7H), 7.05-6.99 (m, 2H), 6.94 (s, 1H), 6.89-6.83 (m, 4H), 5.00 (s, 1H), 4.03-3.96 (m, 1H), 3.90-3.84 (m, 1H), 2.28 (s, 6H), 2.18 (s, 6H), 1.97-1.85 (m, 2H), 1.55 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.9, 139.4, 137.0, 136.7, 134.0, 133.7, 132.3, 131.6, 131.2, 128.34, 128.29, 128.27, 127.0, 124.4, 124.2, 21.4, 21.3, 19.2, 16.90, 16.85. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{NaSi}_2]^+$  ( $M + \text{Na}^+$ ) requires m/z 487.2248, found m/z 487.2247.



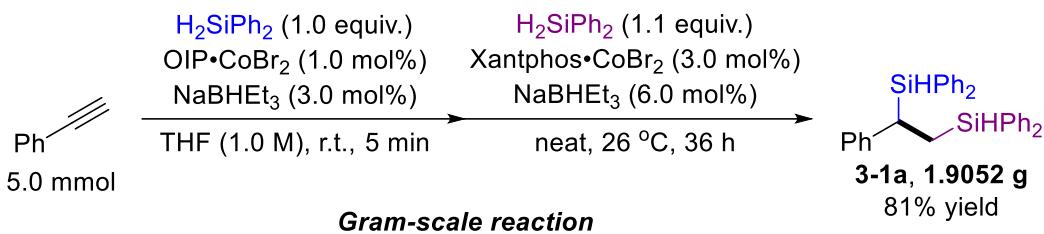
**(1-Phenylethane-1,1-diyl)bis(phenylsilane) (3-2t) (CZY12149).** 根据上述

标准操作 B 稍作调整, 使用 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine $\bullet\text{CoBr}_2$  (0.0040 g, 0.005 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 苯硅烷 (74  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 0.60 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol) 以及 苯乙炔 (55  $\mu\text{L}$ , 0.93 g/mL, 0.50 mmol) 第一步反应 5 分钟。之后, 使用甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), 苯硅烷 (92  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 0.75 mmol) 以及  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 第二步反应 24 小时。之后, 向反应

液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **3-2t** (0.0496 g, 0.16 mmol, 31% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3052, 3018, 2945, 2903, 2138, 1593, 1491. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.36-7.30 (m, 2H), 7.28-7.15 (m, 12H), 7.09 (dd, *J* = 7.2, 6.8 Hz, 1H), 4.62 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 4.50 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.48 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.3, 136.1, 130.3, 129.8, 128.4, 127.7, 126.7, 124.3, 17.2, 17.1. HRMS (EI) calculated for [C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 318.1260, found m/z 318.1261.

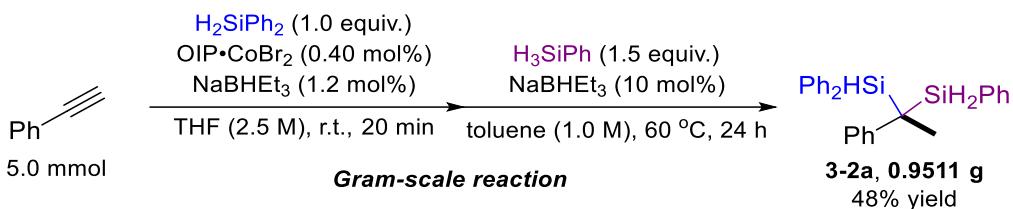
## 克级反应

### (a) 5 mmol 规模的 $\alpha,\beta$ -炔烃双硅氢化 (CZY12020)



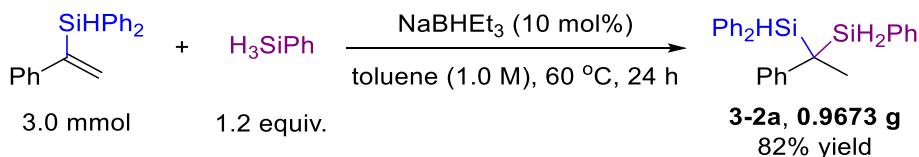
向 50 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 OIP•CoBr<sub>2</sub> 配合物 (0.0303 g, 0.050 mmol, 1.0 mol%), THF (5.0 mL, 1.0 M)，二苯硅烷 (930 μL, 0.99 g/mL, 5.0 mmol, 1.0 equiv.) 并开启搅拌。再加入 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150 μL, 0.15 mmol, 3.0 mol%), 在 0 °C 条件下逐滴加入苯乙炔 (550 μL, 0.93 g/mL, 5.0 mmol, 1.0 equiv.)，然后在氩气的保护下于室温搅拌反应 5 分钟。之后，小心地将 THF 抽干制造无溶剂状态。之后，在氩气保护下，依次加入 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.1193 g, 0.15 mmol, 3.0 mol%) 以及 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (300 μL, 0.30 mmol, 6.0 mol%), 搅拌至络合物颜色完全转化为棕色。然后，再加入二苯硅烷 (1024 μL, 0.99 g/mL, 5.5 mmol, 1.1 equiv.) 并将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂)，在 26 °C 搅拌反应 36 小时。反应结束后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (40 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (25 mL × 3) 洗涤。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **3-1a** (1.9052 g, 4.0 mmol, 81% yield)。

**(b) 5 mmol 规模的  $\alpha,\alpha$ -炔烃双硅氢化 (CZY12150)**



向 50 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 OIP•CoBr<sub>2</sub> 配合物 (0.0118 g, 0.020 mmol, 0.40 mol%), THF (2.0 mL, 2.5 M), 二苯硅烷 (930 μL, 0.99 g/mL, 5.0 mmol, 1.0 equiv.) 并开启搅拌。再加入 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (60 μL, 0.060 mmol, 1.2 mol%), 在 0 °C 条件下逐滴加入苯乙炔 (550 μL, 0.93 g/mL, 5.0 mmol, 1.0 equiv.)，然后在氩气的保护下于室温搅拌反应 20 分钟。之后，小心地将 THF 抽干制造无溶剂状态。之后，在氩气保护下，依次加入甲苯 (5.0 mL, 1.0 M), 苯硅烷 (922 μL, 0.88 g/mL, 7.5 mmol, 1.5 equiv) 以及 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (500 μL, 0.50 mmol, 10 mol%)。然后，将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂)，在 60 °C 搅拌反应 24 小时。反应结束后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (40 mL) 空气搅拌过夜淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (25 mL × 3) 洗涤。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 3-2a (0.9511 g, 2.4 mmol, 48% yield)。

**(c) 3 mmol 规模的  $\alpha$ -烯基硅硅氢化 (CZY12194)**

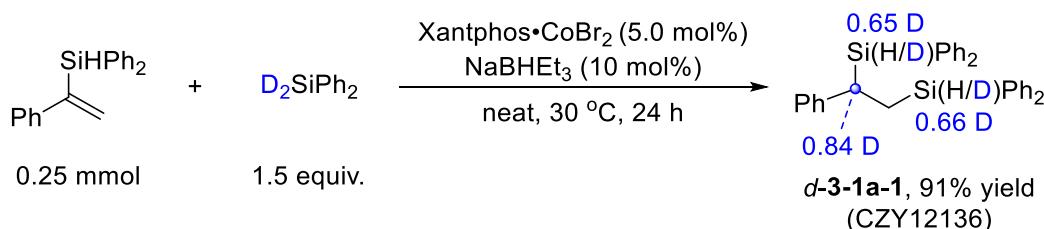


向 50 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.8591 g, 3.0 mmol)，甲苯 (3.0 mL, 1.0 M)，苯硅烷 (443 μL, 0.88 g/mL, 3.6 mmol) 以及 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (300 μL, 0.30 mmol, 10 mol%)。然后，将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂)，在 60 °C 搅拌反应 24 小时。反应结束后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (40 mL) 空

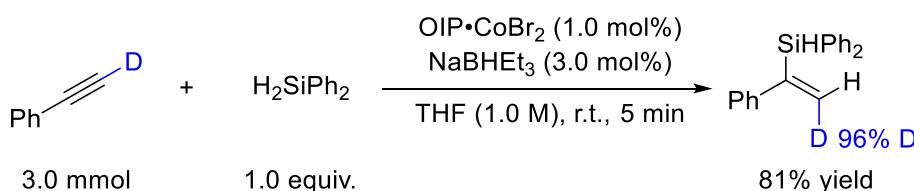
气搅拌过夜淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (25 mL × 3) 洗涤。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **3-2a** (0.9673 g, 2.45 mmol, 82% yield)。

## 机理实验

### 氘代实验

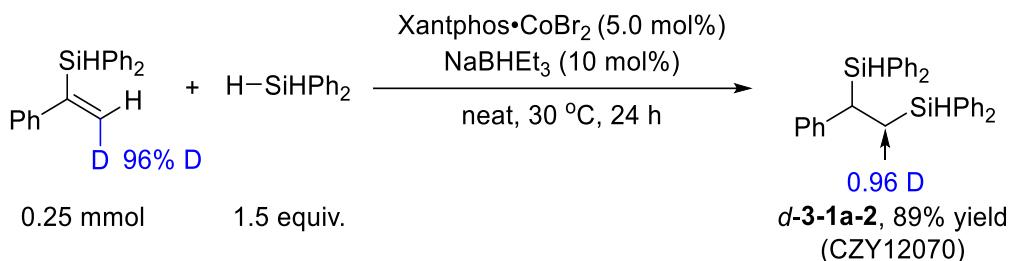


向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.0715 g, 0.25 mmol), Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0100 g, 0.0125 mmol, 5.0 mol%) 以及 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (25 μL, 0.025 mmol, 10 mol%), 并于室温搅拌至棕色。然后，加入 D<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (70 μL, 0.375 mmol, 1.5 equiv.) 并将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂)，在 30 °C 搅拌反应 24 小时。反应结束后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 空气搅拌过夜淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过通过快速的柱层析分离得到通过制备薄层色谱 (PTLC) 分离得到 **d-1a-2** (0.1080 g, 0.23 mmol, 92% yield)。白色固体。氘代率通过 <sup>1</sup>H NMR 以及 <sup>2</sup>H NMR 测定。CDCl<sub>3</sub> 作为 <sup>2</sup>H NMR 的内标 [**d-1a-1** (0.0728 g, 0.15 mmol) 的 CHCl<sub>3</sub> 溶液中加入 CDCl<sub>3</sub> (10 μL)]。



**(E)-Diphenyl(1-phenylvinyl-2-d)silane (CZY12056).** 根据已报道的文献稍作调整，<sup>2c</sup> 使用 OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.030 mmol, 1.0 mol%), THF (3.0 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (558 μL, 3.0 mmol, 1.0 equiv.), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (90 μL, 3.0 mol%) 以及氘代苯乙炔 (333 μL, 3.0 mmol, 1.0 equiv.)。以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到白色固体产物，并通过无水乙醇重结晶得到 **CZY12056** (81% yield)。氘代率通过 <sup>1</sup>H NMR 以及 <sup>2</sup>H NMR 测定。CDCl<sub>3</sub>

作为  $^2\text{H}$  NMR 的内标 [(E)-diphenyl(1-phenylvinyl-2-d)silane (0.0488 g, 0.16 mmol) 的  $\text{CHCl}_3$  溶液中加入  $\text{CDCl}_3$  (10  $\mu\text{L}$ )]。

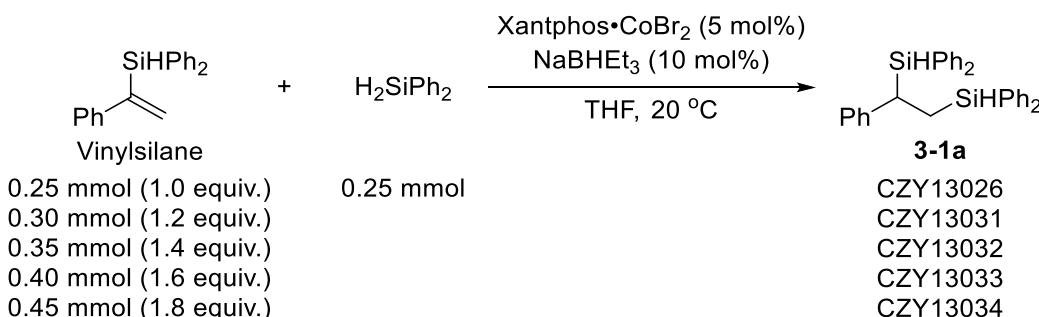


向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 ( $E$ )-diphenyl(1-phenylvinyl-2-d)silane (0.0719 g, 0.25 mmol), Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0100 g, 0.0125 mmol, 5.0 mol%) 以及 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (25  $\mu\text{L}$ , 0.025 mmol, 10 mol%), 并于室温搅拌至棕色。然后，加入  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  (70  $\mu\text{L}$ , 0.375 mmol, 1.5 equiv.) 并将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂)，在 30 °C 搅拌反应 24 小时。反应结束后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 空气搅拌过夜淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到通过制备薄层色谱 (PTLC) 分离得到  $d\text{-1a-2}$  (0.1056 g, 0.22 mmol, 89% yield)。白色固体。氘代率通过  $^1\text{H}$  NMR 以及  $^2\text{H}$  NMR 测定。 $\text{CDCl}_3$  作为  $^2\text{H}$  NMR 的内标 [ $d\text{-1a-2}$  (0.0738 g, 0.16 mmol) 的  $\text{CHCl}_3$  溶液中加入  $\text{CDCl}_3$  (10  $\mu\text{L}$ )]。

### 动力学实验 ( $\alpha$ -烯基硅的 $\beta$ -硅氢化)

所有动力学实验在氮气保护的手套箱 ( $\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$ ,  $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$ , 20 °C) 内进行，以均三甲苯 (97%) 作为内标。反应所用的 THF 溶液总体积为 150  $\mu\text{L}$ ，即额外添加的 THF 溶剂以及 NaBHEt<sub>3</sub> (1.0 M in THF) 中的 THF 添加总体积为 150  $\mu\text{L}$ 。

#### I. 确定反应速率与 diphenyl(1-phenylvinyl)silane 浓度关系的实验操作步骤：



a. 对于添加 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.25 mmol, 1.0 equiv.),  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  (0.25 mmol),

Xanphos•CoBr<sub>2</sub> (5.0 mol%) 的反应 (CZY13026): 向 15 mL 干燥的反应管中依次加入 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.0717 g, 0.25 mmol), Xanphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0125 mmol, 5.0 mol%), THF (125 μL), 开启搅拌, 接着加入均三甲苯 (10 μL) 以及 NaBHEt<sub>3</sub> (1.0 M in THF) (25 μL, 10 mol%) 在 20 °C 条件搅拌。搅拌 1 分钟后, 反应液完全变为深棕色, 加入 H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (47 μL, 0.25 mmol) 并开始计时。在计时开始后 240 s, 480 s, 720 s, 960 s, 1200 s 时间点取大约 10 μL 的反应液于核磁管, 并立刻用 CDCl<sub>3</sub> 漚灭。随后通过 <sup>1</sup>H NMR 测定目标产物 **3-1a** 的产率。

b. 对于添加 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.30 mmol, 1.2 equiv.), H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (0.25 mmol), Xanphos•CoBr<sub>2</sub> (5.0 mol%) 的反应 (CZY13031): 除了改变 diphenyl(1-phenylvinyl)silane 的添加量为 (0.0860 g, 0.30 mmol), 其余操作步骤与上述操作一致。

c. 对于添加 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.35 mmol, 1.4 equiv.), H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (0.25 mmol), Xanphos•CoBr<sub>2</sub> (5.0 mol%) 的反应 (CZY13032): 除了改变 diphenyl(1-phenylvinyl)silane 的添加量为 (0.1003 g, 0.35 mmol), 其余操作步骤与上述操作一致。

d. 对于添加 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.40 mmol, 1.6 equiv.), H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (0.25 mmol), Xanphos•CoBr<sub>2</sub> (5.0 mol%) 的反应 (CZY13033): 除了改变 diphenyl(1-phenylvinyl)silane 的添加量为 (0.1147 g, 0.40 mmol), 其余操作步骤与上述操作一致。

e. 对于添加 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.45 mmol, 1.8 equiv.), H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (0.25 mmol), Xanphos•CoBr<sub>2</sub> (5.0 mol%) 的反应 (CZY13034): 除了改变 diphenyl(1-phenylvinyl)silane 的添加量为 (0.1290 g, 0.45 mmol), 其余操作步骤与上述操作一致。

**表 0-2** 不同浓度的  $\alpha$ -烯基硅条件下, 反应生成的产物 **3-1a** 其浓度(M)随时间的变化

反应时间 (s)	$\alpha$ -烯基硅 (1.67 M)	$\alpha$ -烯基硅 (2.00 M)	$\alpha$ -烯基硅 (2.33 M)	$\alpha$ -烯基硅 (2.67 M)	$\alpha$ -烯基硅 (3.00 M)
240	0.07500	0.07000	0.07167	0.08833	0.08667
480	0.1217	0.1150	0.1183	0.1150	0.1267
720	0.1650	0.1667	0.1750	0.1533	0.1683
960	0.2150	0.2067	0.2083	0.2050	0.2083
1200	0.2433	0.2383	0.2300	0.2483	0.2533
(Note)	(CZY13026)	(CZY13031)	(CZY13032)	(CZY13033)	(CZY13034)

$\alpha$ -烯基硅 = diphenyl(1-phenylvinyl)silane = vinylsilane

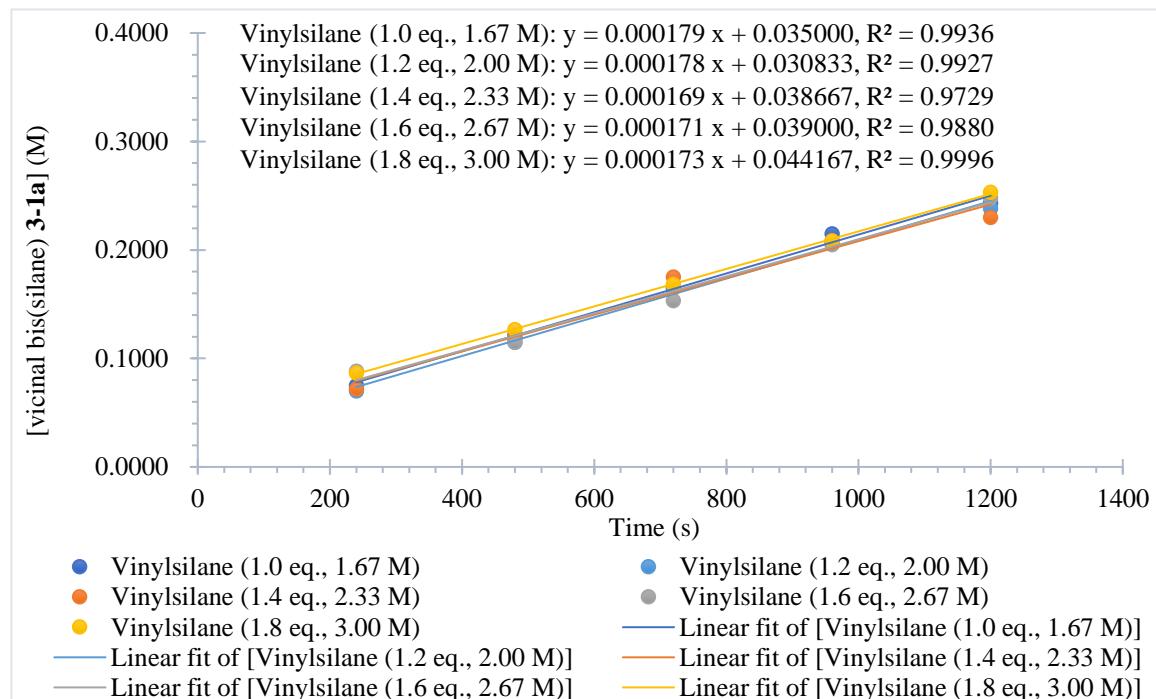


图 0-1 不同浓度的  $\alpha$ -烯基硅条件下，反应生成的产物 3-1a 其浓度(M)随时间变化的曲线

表 0-3 不同浓度的  $\alpha$ -烯基硅条件下，反应的生成速率 ( $k_{in}$ ,  $M \cdot s^{-1}$ )

$\alpha$ -烯基硅 (M)	$k_{in}$ (M/s)	Note
1.67	0.000179	CZY13026
2.00	0.000178	CZY13031
2.33	0.000169	CZY13032
2.67	0.000171	CZY13033
3.00	0.000173	CZY13034

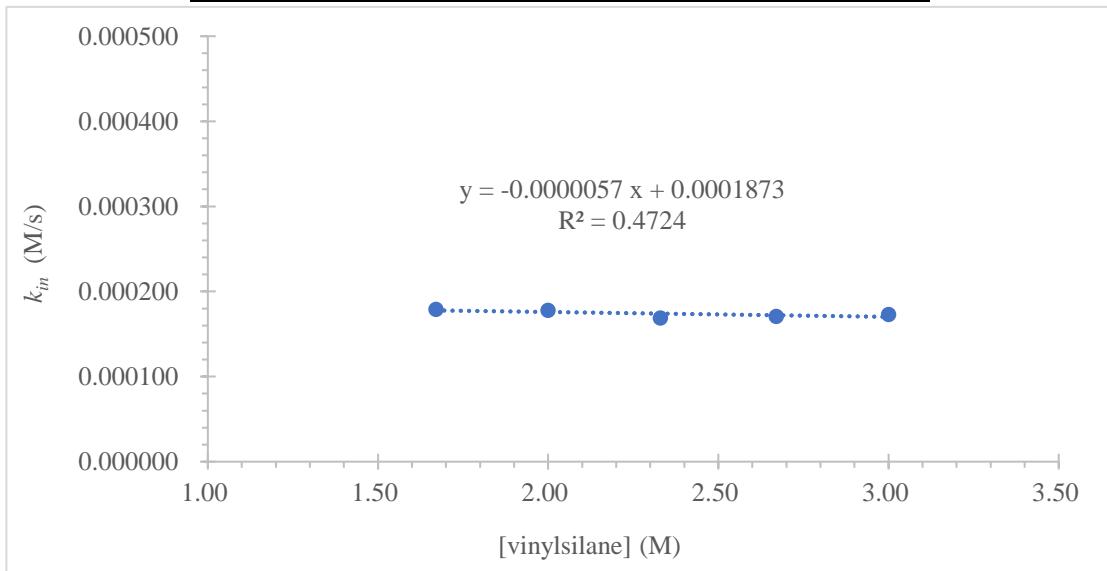
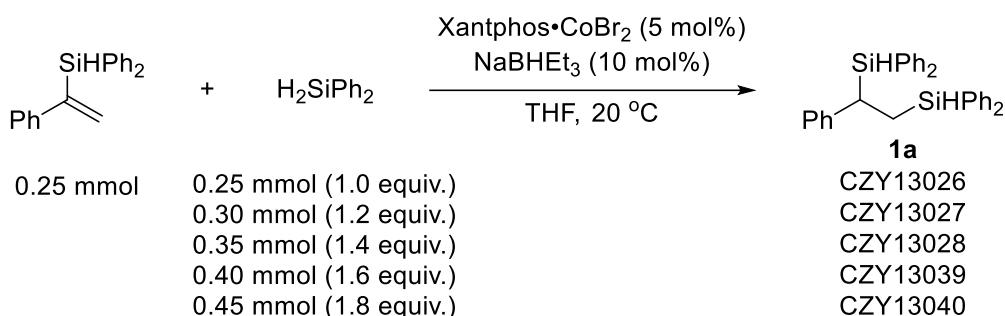


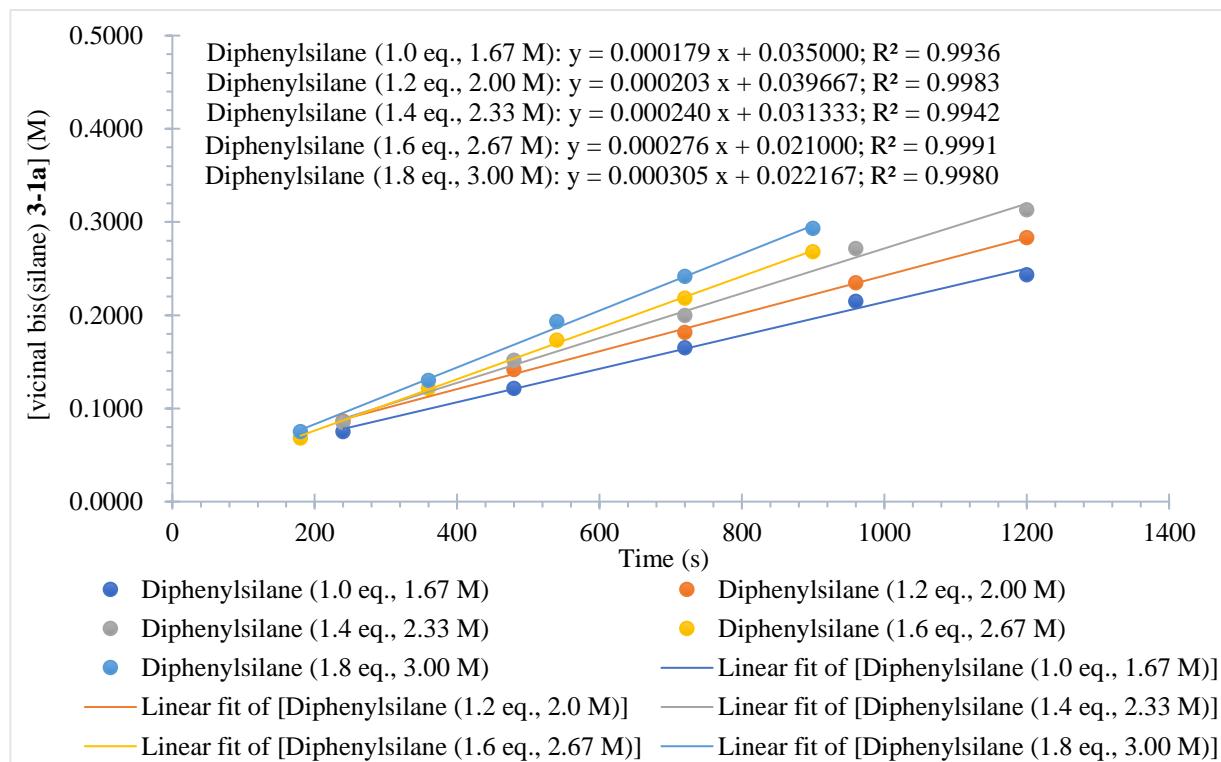
图 0-2 在不同浓度烯基硅的反应中邻二硅 3-1a 的生成速率曲线 ( $k_{in}$ ,  $M \cdot s^{-1}$ )

II. 确定反应速率与  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  浓度关系的实验操作步骤:

- a. 对于添加 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.25 mmol),  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  (0.25 mmol, 1.0 equiv.), Xanphos•CoBr<sub>2</sub> (5.0 mol%) 的反应 (CZY13026): 操作同前所述。
- b. 对于添加 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.25 mmol),  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  (1.2 equiv.), Xanphos•CoBr<sub>2</sub> (5.0 mol%) 的反应 (CZY13027): 除了改变  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  的添加量为 (56  $\mu\text{L}$ , 0.30 mmol, 1.2 equiv.), 其余操作步骤与上述操作一致。
- c. 对于添加 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.25 mmol),  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  (1.4 equiv.), Xanphos•CoBr<sub>2</sub> (5.0 mol%) 的反应 (CZY13028): 除了改变  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  的添加量为 (65  $\mu\text{L}$ , 0.35 mmol, 1.4 equiv.), 其余操作步骤与上述操作一致。

表 0-4 不同浓度的二苯硅烷条件下, 反应生成的产物 **3-1a** 其浓度(M)随时间的变化

反应时间 (s)	[ $\text{H}_2\text{SiPh}_2$ ] (1.67 M)	[ $\text{H}_2\text{SiPh}_2$ ] (2.00 M)	[ $\text{H}_2\text{SiPh}_2$ ] (2.33 M)	[ $\text{H}_2\text{SiPh}_2$ ] (2.67 M)	[ $\text{H}_2\text{SiPh}_2$ ] (3.00 M)
180	/	/	/	0.06833	0.07500
240	0.07500	0.08667	0.08500	/	/
360	/	/	/	0.1217	0.1300
480	0.1217	0.1417	0.1517	/	/
540	/	/	/	0.1733	0.1933
720	0.1650	0.1817	0.2000	0.2183	0.2417
900	/	/	/	0.2683	0.2933
960	0.2150	0.2350	0.2717	/	/
1200	0.2433	0.2833	0.3133	/	/
(Note)	(CZY13026)	(CZY13027)	(CZY13028)	(CZY13039)	(CZY13040)



d. 对于添加 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.25 mmol), H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (1.6 equiv.), Xanphthos•CoBr<sub>2</sub> (5.0 mol%) 的反应 (CZY13039): 除了改变 H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> 的添加量为 (74 μL, 0.40 mmol, 1.6 equiv.), 取样时刻改为在计时开始后 180 s, 360 s, 540 s, 720 s, 900 s 取样, 其余操作步骤与上述操作一致。

e. 对于添加 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.25 mmol), H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (1.8 equiv.), Xanphthos•CoBr<sub>2</sub> (5.0 mol%) 的反应 (CZY13040): 除了改变 H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> 的添加量为 (84 μL, 0.45 mmol, 1.8 equiv.), 取样时刻改为在计时开始后 180 s, 360 s, 540 s, 720 s, 900 s 取样, 其余操作步骤与上述操作一致。

表 0-5 不同浓度的二苯硅烷条件下, 反应生成的产物 3-1a 其浓度(M)随时间的变化

[H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub> ] (M)	$k_{in}$ (M/s)	Note
1.67	0.000179	CZY13026
2.00	0.000203	CZY13027
2.33	0.000240	CZY13028
2.67	0.000276	CZY13039
3.00	0.000305	CZY13040

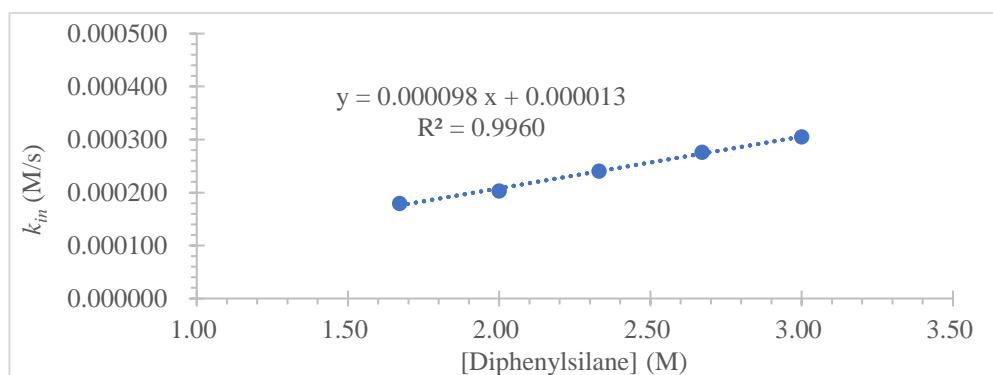
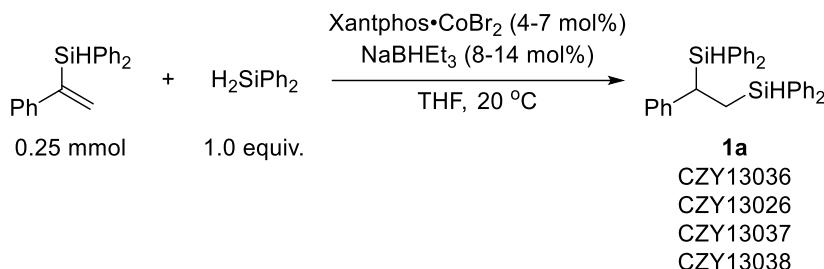


图 0-4 在不同浓度二苯硅烷的反应中邻二硅 **3-1a** 的生成速率 ( $k_{in}$ ,  $M \cdot s^{-1}$ )。

### III. 确定反应速率与钴催化剂 ( $\text{Xanphos} \cdot \text{CoBr}_2 + 2 \text{NaBHET}_3$ ) 浓度关系的实验操作步骤:



a. 对于添加 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.25 mmol),  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  (1.0 equiv.),  $\text{Xanphos} \cdot \text{CoBr}_2$  (4.0 mol%) 以及  $\text{NaBHET}_3$  (8.0 mol%) 的反应 (CZY13036): 向 15 mL 干燥的反应管中依次加入 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.25 mmol),  $\text{Xanphos} \cdot \text{CoBr}_2$  (0.0081 g, 0.010 mmol, 4.0 mol%), THF (130  $\mu\text{L}$ ), 开启搅拌, 接着加入均三甲苯 (10  $\mu\text{L}$ ) 以及  $\text{NaBHET}_3$  (1.0 M in THF) (20  $\mu\text{L}$ , 8.0 mol%) 在 20 °C 条件搅拌。搅拌 1 分钟后, 反应液完全变为深棕色, 加入  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  (47  $\mu\text{L}$ , 0.25 mmol) 并开始计时。在计时开始后 240 s, 480 s, 720 s, 960 s, 1200 s 时间点取大约 10  $\mu\text{L}$  的反应液于核磁管, 并立刻用  $\text{CDCl}_3$  泽灭。随后通过  $^1\text{H NMR}$  测定目标产物 **3-1a** 的产率。

b. 对于添加 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.25 mmol),  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  (1.0 equiv.),  $\text{Xanphos} \cdot \text{CoBr}_2$  (5.0 mol%) 以及  $\text{NaBHET}_3$  (10 mol%) 的反应 (CZY13026): 操作同前所述。

c. 对于添加 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.25 mmol),  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  (1.0 equiv.),  $\text{Xanphos} \cdot \text{CoBr}_2$  (6.0 mol%) 以及  $\text{NaBHET}_3$  (12 mol%) 的反应 (CZY13037): 向 15 mL 干燥的反应管中依次加入 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.25 mmol),  $\text{Xanphos} \cdot \text{CoBr}_2$  (0.0120 g, 0.015 mmol, 6.0 mol%), THF (120  $\mu\text{L}$ ) 开启搅拌, 接着加入均三甲苯 (10  $\mu\text{L}$ ) 以及  $\text{NaBHET}_3$  (1.0 M in THF) (30  $\mu\text{L}$ , 12 mol%) 在 20 °C 条件搅拌。当反应液完全变为深棕色后, 加入  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  (47  $\mu\text{L}$ , 0.25 mmol, 1.0 equiv.) 并开始计时。在计时开始后 180 s, 360 s, 540 s, 720 s, 900 s 时间点取

大约 10  $\mu\text{L}$  的反应液于核磁管，并立刻用  $\text{CDCl}_3$  淬灭。随后通过  $^1\text{H}$  NMR 测定目标产物 **3-1a** 的产率。

d. 对于添加 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.25 mmol),  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  (1.0 equiv.), Xanphos• $\text{CoBr}_2$  (7.0 mol%) 以及  $\text{NaBHEt}_3$  (14 mol%) 的反应 (CZY13038): 向 15 mL 干燥的反应管中依次加入 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.25 mmol), Xanphos• $\text{CoBr}_2$  (0.0141 g, 0.0175 mmol, 7.0 mol%), THF (115  $\mu\text{L}$ ) 开启搅拌，接着加入均三甲苯 (10  $\mu\text{L}$ ) 以及  $\text{NaBHEt}_3$  (1.0 M in THF) (35  $\mu\text{L}$ , 14 mol%) 在 20 °C 条件搅拌。当反应液完全变为深棕色后，加入  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  (47  $\mu\text{L}$ , 0.25 mmol, 1.0 equiv.) 并开始计时。在计时开始后 180 s, 360 s, 540 s, 720 s, 900 s 时间点取大约 10  $\mu\text{L}$  的反应液于核磁管，并立刻用  $\text{CDCl}_3$  淬灭。随后通过  $^1\text{H}$  NMR 测定目标产物 **3-1a** 的产率。

**表 0-6** 不同浓度的钴催化剂条件下，反应生成的产物 **3-1a** 其浓度(M)随时间的变化

反应时间 (s)	[Co] (4.0 mol%, 0.0677 M)	[Co] (5.0 mol%, 0.0836 M)	[Co] (6.0 mol%, 0.100 M)	[Co] (7.0 mol%, 0.118 M)
180	/	/	0.07333	0.08333
240	0.04000	0.07500	/	/
360	/	/	0.1133	0.1400
480	0.0767	0.1217	/	/
540	/	/	0.1567	0.1767
720	0.1183	0.1650	0.2017	0.2450
900	/	/	0.2350	0.2800
960	0.1500	0.2150	/	/
1200	0.1933	0.2433	/	/
(Note)	(CZY13036)	(CZY13026)	(CZY13037)	(CZY13038)

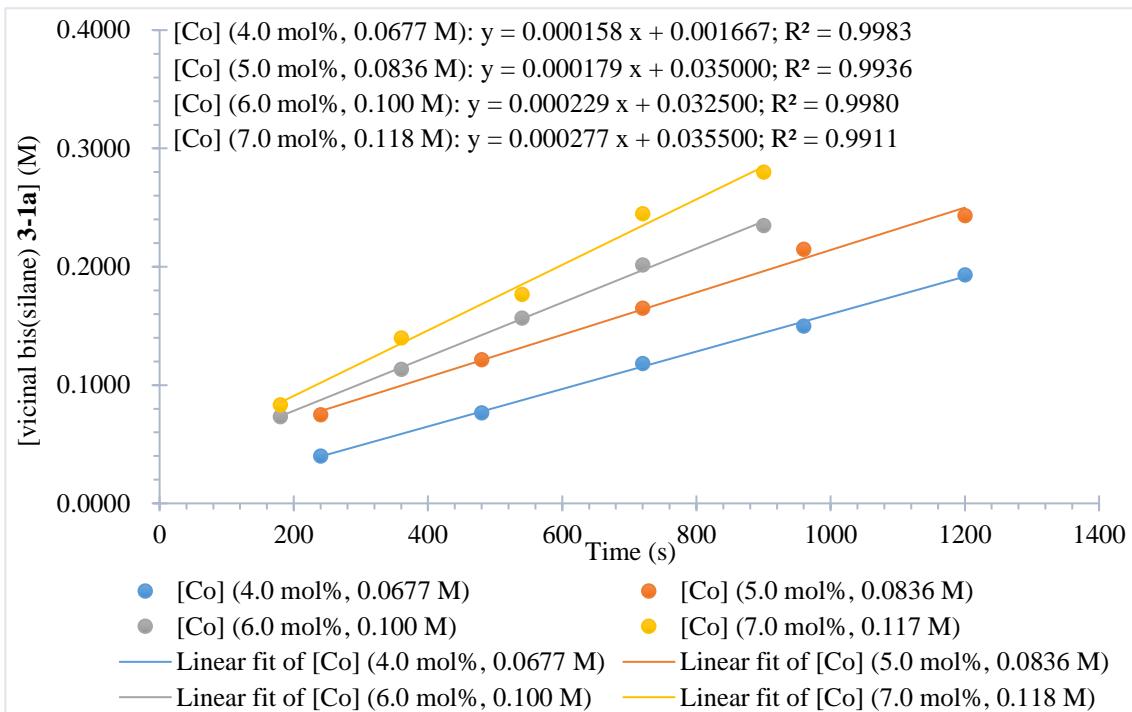


图 0-5 不同浓度钴催化剂条件下，反应生成的产物 3-1a 其浓度(M)随时间变化的曲线

[Co] (M)	$k_{in}$ (M/s)	Note
0.0677	0.000158	CZY13036
0.0836	0.000179	CZY13026
0.100	0.000229	CZY13037
0.118	0.000277	CZY13038

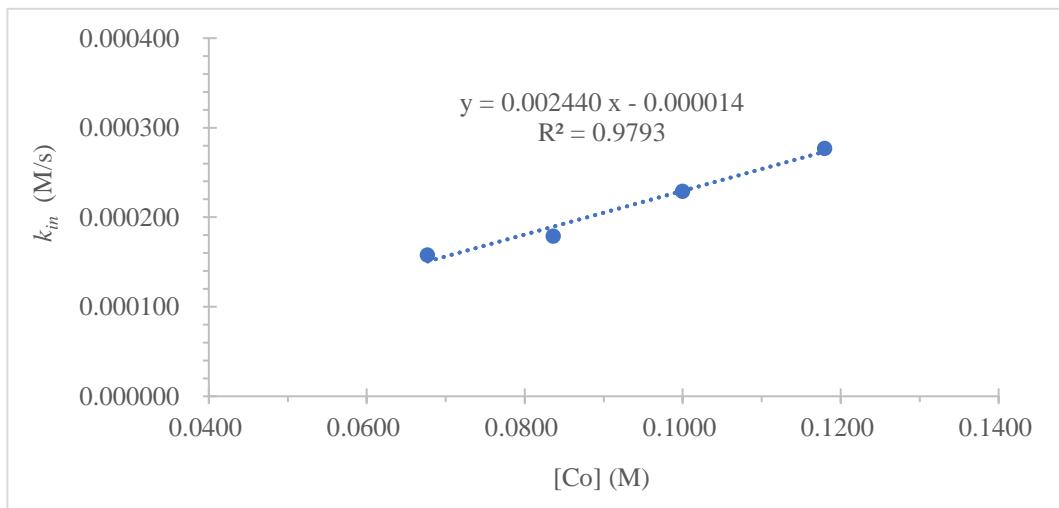


图 0-6 在不同浓度钴催化剂的反应中邻二硅 3-1a 的生成速率 ( $k_{in}$ ,  $M \cdot s^{-1}$ ).

时间曲线时间 (Time course) (CZY13025B): 向 15 mL 干燥的反应管中依次加入 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.1432 g, 0.50 mmol), Xanphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0199 g, 0.025 mmol,

5.0 mol%), THF (250  $\mu$ L), 开启搅拌, 接着加入均三甲苯 (20  $\mu$ L) 以及 NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (1.0 M in THF) (50  $\mu$ L, 0.050 mmol, 10 mol%) 在 20 °C 条件搅拌。搅拌 1 分钟后, 反应液完全变为深棕色, 加入 H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (140  $\mu$ L, 0.75 mmol, 1.5 equiv.) 并开始计时。在计时开始后 10 min, 20 min, 30 min, 50 min, 70 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min, 240 min, 300 min 时间点取大约 10  $\mu$ L 的反应液于核磁管, 并立刻用 CDCl<sub>3</sub> 泽灭。随后通过 <sup>1</sup>H NMR 测定目标产物 **3-1a** 的产率。

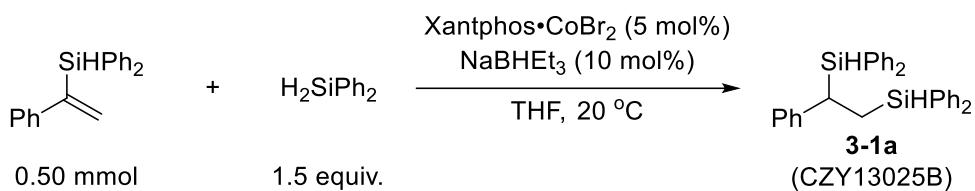


表 0-7  $\alpha$ -烯基硅  $\beta$ -硅氢化反应的时间轨迹研究

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
时间 (min)	0	10	20	30	50	70	90	120	150	180	240	300
产率 <b>3-1a</b> (%)	0	11	19	26	37	48	57	67	78	85	90	90
[ <b>1a</b> ] (M)	0	0.18	0.32	0.43	0.62	0.80	0.95	1.12	1.30	1.42	1.50	1.50

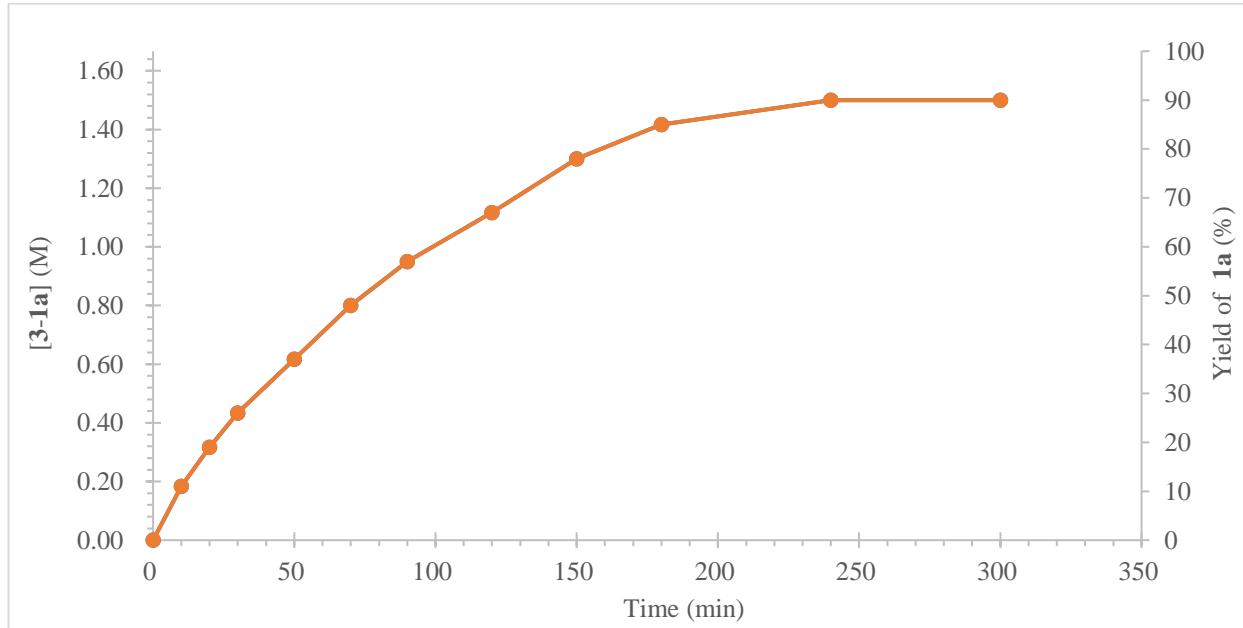


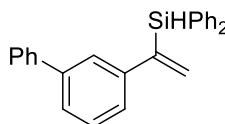
图 0-7  $\alpha$ -烯基硅  $\beta$ -硅氢化反应的时间轨迹曲线

#### $\alpha$ -烯基硅的 $\alpha$ -硅氢化反应的 Hammett 曲线研究:

$\alpha$ -烯基硅的制备: 带有不同取代芳香的  $\alpha$ -烯基硅由之前文献报道的方法制备。<sup>2c</sup> 以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到产物, 对于液体产物 [**CZY12053** (3-Me), **CZY12075** (3-Ph), **CZY12085** (3-OMe), **CZY12054** (3-F)] 真空除去溶剂后直接使用。对于固体产物

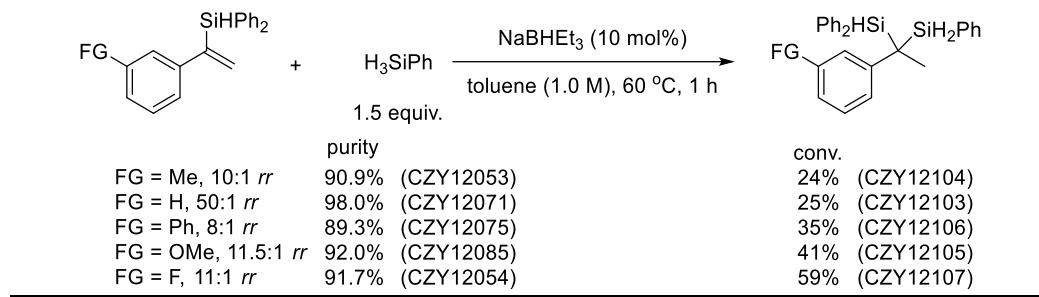
(CZY12071) 则需在柱层析后重结晶后使用(无水乙醇作溶剂)。区域选择性通过  $^1\text{H}$  NMR 确定并因此确定  $\alpha$ -烯基硅的纯度。

新化合物：



**(1-([1,1'-Biphenyl]-3-yl)vinyl)diphenylsilane (CZY12075).** 根据已报道的文献稍作调整,<sup>2c</sup> 使用OIP•CoBr<sub>2</sub> (0.0118 g 0.020 mmol, 1.0 mol%), THF (2.0 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (372  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 2.0 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (60  $\mu\text{L}$ , 0.060 mmol), 3-ethynyl-1,1'-biphenyl (0.3562 g, 2.0 mmol). 反应160分钟后,向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (40 mL) 淀灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (30 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到**CZY12075** (0.6759 g, 1.86 mmol, 93% yield)。无色油状液体。区域选择性由 $^1\text{H}$  NMR确定为支链产物:直链产物 = 8.33:1 (89.3% purity, wt%)。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3063, 2951, 2920, 2127, 1595, 1452, 1395.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.61-7.56 (m, 4H), 7.53 (s, 1H), 7.47-7.30 (m, 14H), 6.34 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H), 5.75 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 1H), 5.42 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  145.8, 143.3, 141.1, 141.0, 135.8, 135.5, 133.0, 132.4, 129.8, 128.8, 128.7, 128.1, 127.2, 127.1, 125.8, 125.6. HRMS (EI) calculated for [C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>Si]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires m/z 362.1491, found m/z 362.1491.

向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子, 并用翻口橡胶塞封口, 然后抽真空并用烘枪加热干燥, 之后充氩气, 重复以上操作三次。待反应管冷至室温后, 在氩气的保护下, 向该反应管中依次加入  $\alpha$ -取代的烯基硅, 甲苯 (0.25 mL, 1.0 M)以及 NaBH<sub>3</sub>Et (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (25  $\mu\text{L}$ , 0.025 mmol, 10 mol%)在室温搅拌 5 分钟。然后, 加入苯硅烷 (46  $\mu\text{L}$ , 0.375 mmol, 0.88 g/mL, 1.5 equiv.), 并将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂)。在 60 °C 搅拌反应 1 小时。反应结束后, 加入石油醚/乙酸乙酯淬灭在空气氛围搅拌, 之后通过硅胶过滤, 并用石油醚/乙酸乙酯洗涤硅胶。再后, 用旋转蒸发仪除去溶剂, 以三甲基硅基苯(TMSP)作为内标, 通过  $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性(产物的转化率)。



R	$\sigma$	Conv. R / Conv. H	log (Conv. R / Conv. H)
<i>m</i> -Me	-0.07	0.96	-0.02
H	0.00	1.00	0.00
<i>m</i> -Ph	0.06	1.40	0.15
<i>m</i> -OMe	0.12	1.64	0.21
<i>m</i> -F	0.34	2.36	0.37

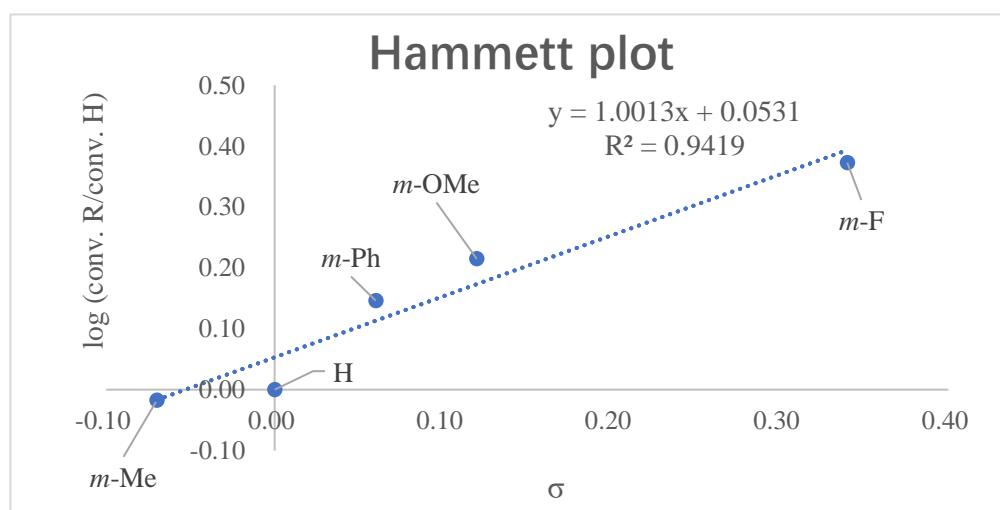


图 0-8 Hammett 曲线 (哈密特取代基常数  $\sigma$ -值来自文献<sup>21)</sup>.

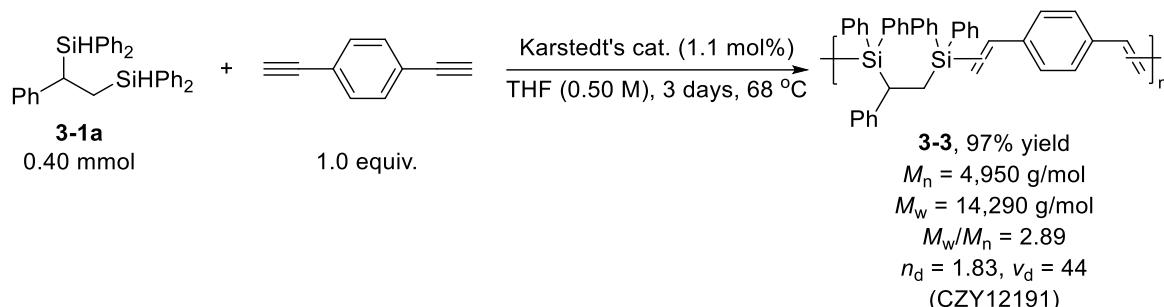
聚合物的制备及检测

聚合物的数均分子量( $M_n$ )，重均分子量( $M_w$ ) 以及分子量分布 ( $M_w/M_n$ )的检测：设备为 PL-GPC220 chromatograph (Polymer Laboratories) 配备一台 HP 1100 pump (Agilent Technologies)。GPC 柱子在 40 °C 用四氢呋喃洗脱，流速为 1.0 mL/min。样品浓度为 0.4 wt%，进样体积为 50  $\mu$ L。使用单分散聚苯乙烯作为标准进行校准。

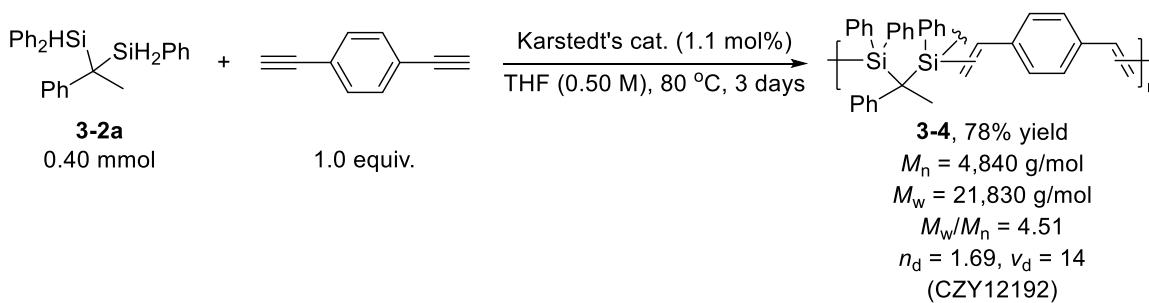
折光率 ( $n_d$ ) 检测：通过光谱椭偏仪(spectroscopic ellipsometer)检测。聚合物溶解于二氯甲烷 (10 mg/mL)，然后，以 3000 转/分的速度在硅片上旋涂 50 秒，然后用光谱椭偏仪测量涂层薄膜。所制备的薄膜的厚度在 5 至 180 nm 的范围。

聚合物合成的标准操作：在氮气保护的手套箱中 ( $O_2 < 0.1 \text{ ppm}$ ,  $H_2O < 0.1 \text{ ppm}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ),

向 15 mL 干燥的封管中依次加入二硅化合物 **3-1** 或 **3-2** (0.40 mmol, 1.0 equiv.), 1,4-二乙烯基苯或 4,4'-二乙烯基-1,1'-联苯 (0.40 mmol, 1.0 equiv.) 以及 THF (0.80 mL, 0.50 M), 在 25 °C 条件下溶解并搅拌均匀。然后, 加入 Karstedt 催化剂 (~2% Pt, 二甲苯溶液) (1.1 mol%), 反应液变深棕色。之后, 将封管密封, 移出手套箱至实验台进行反应。在 68 °C (对于 **3-1** 的反应) 或 80 °C (对于 **3-2** 的反应) 的条件下反应 2 至 3 天。反应完毕后, 将混合物冷却至室温, 并通过以下沉淀方法进行纯化: 向反应液中添加甲醇 (10 mL), 生成黄色固体沉淀, 得到两相混合物, 剧烈搅拌打浆 10 分钟。然后静置分层, 小心地取出顶部液体层。接下来, 再加入甲醇, 重复此步骤两次, 通过过滤获得聚合物, 并在真空下干燥, 聚合物呈淡黄色固体。

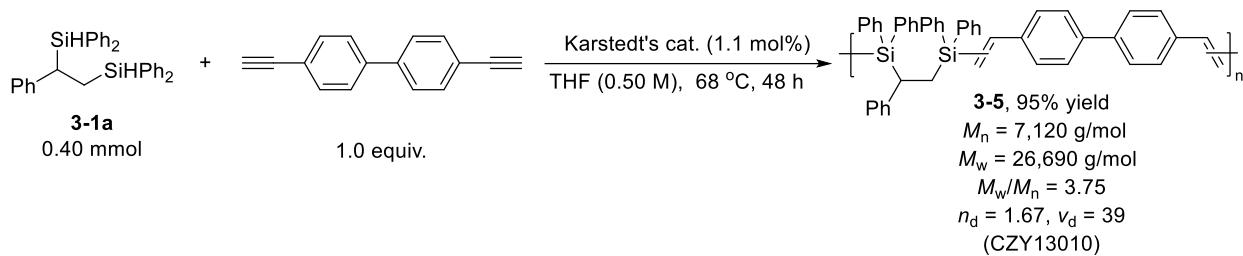


聚合物 **3-3** (CZY12191). 根据上述标准操作步骤使用 **3-1a** (0.1884 g, 0.40 mmol), 1,4-二乙烯基苯 (0.0506 g, 0.40 mmol, 1.0 equiv.), THF (0.80 mL, 0.50 M) 在 25 °C 搅拌均匀然后, Karstedt 催化剂 (~2% Pt 二甲苯溶液) (0.0429 g, 1.1 mol%) 于 68°C 搅拌 72 小时。聚合完成后, 通过沉淀纯化得到 **3-3** (0.2308 g, 97% yield)。淡黄色固体。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.80-5.10 (m, 37H), 3.17-3.00 (m, 0.15H), 2.95-2.50 (m, 1H), 1.95-1.40 (m, 2H).  $M_w = 14,290 \text{ g/mol}$ ,  $M_n = 4,950 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 2.89$ ;  $n_d = 1.834$ ,  $n_f = 1.848$ ,  $n_c = 1.829$ ,  $n_d = 43.89 \approx 44$ .

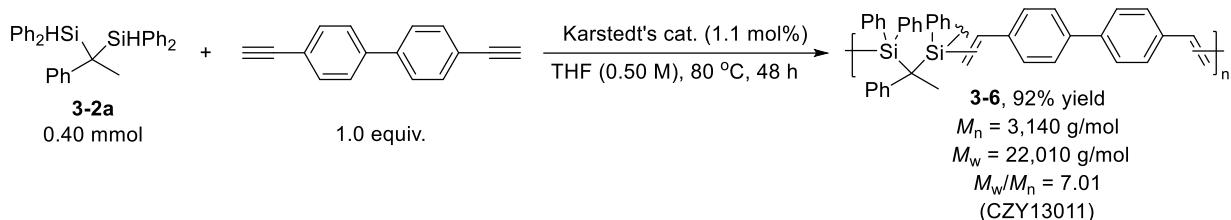


聚合物 **3-4** (CZY12192). 根据上述标准操作步骤使用 **3-2a** (0.1577 g, 0.40 mmol), 1,4-二乙烯基苯 (0.0504 g, 0.40 mmol, 1.0 equiv.), THF (0.80 mL, 0.50 M) 在 25 °C 搅拌均匀然

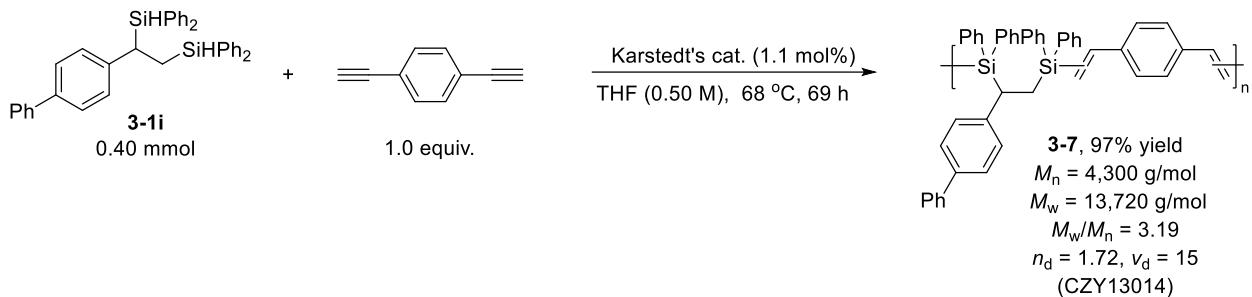
后, Karstedt 催化剂 (~2% Pt, 二甲苯溶液) (0.0430 g, 1.1 mol%)于 80°C 搅拌 72 小时。聚合完成后, 通过沉淀纯化得到 **3-4** (0.1626 g, 78% yield)。淡黄色固体。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.00-5.30 (m, 28H), 5.27-5.10 (m, 0.37H), 5.02-4.80 (m, 0.32H), 4.74-4.57 (m, 0.09H), 1.96-1.40 (m, 3H). M<sub>w</sub> = 21,830 g/mol; M<sub>n</sub> = 4,840 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 4.51; n<sub>d</sub> = 1.692, n<sub>f</sub> = 1.727, n<sub>c</sub> = 1.677; ν<sub>d</sub> = (n<sub>d</sub>-1)/(n<sub>f</sub>-n<sub>c</sub>) = 13.84 ≈ 14.



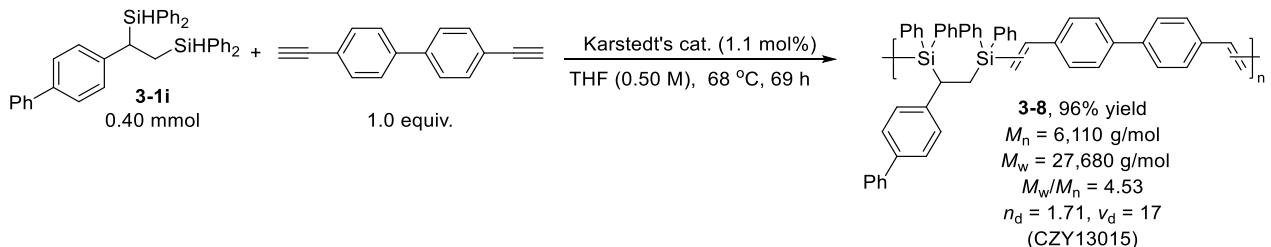
聚合物 **3-5** (CZY13010). 根据上述标准操作步骤使用 **3-1a** (0.1884 g, 0.40 mmol), 4-乙炔基-1-(4-乙炔基苯基)苯 (0.0810 g, 0.40 mmol, 1.0 equiv.), THF (0.80 mL, 0.50 M)在 25 °C 搅拌均匀然后, Karstedt 催化剂 (~2% Pt, 二甲苯溶液) (0.0426 g, 1.1 mol%)于 68 °C 搅拌 48 小时。聚合完成后, 通过沉淀纯化得到 **3-5** (0.2563 g, 95% yield)。淡黄色固体。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.00-5.16 (m, 50H), 3.20-3.05 (m, 0.20H), 3.00-2.75 (m, 1H), 1.98-1.40 (m, 2H). M<sub>w</sub> = 26,690 g/mol; M<sub>n</sub> = 7,120 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3.75; n<sub>d</sub> = 1.671, n<sub>f</sub> = 1.684, n<sub>c</sub> = 1.665, ν<sub>d</sub> = (n<sub>d</sub>-1)/(n<sub>f</sub>-n<sub>c</sub>) = 39.5 ≈ 39.



聚合物 **3-6** (CZY13011). 根据上述标准操作步骤使用 **3-2a** (0.1581 g, 0.40 mmol), 4-乙炔基-1-(4-乙炔基苯基)苯 (0.0813 g, 0.40 mmol, 1.0 equiv.), THF (0.80 mL, 0.50 M)在 25 °C 搅拌均匀然后, 加入 Karstedt 催化剂 (~2% Pt 二甲苯溶液) (0.0430 g, 1.1 mol%)于 80 °C 搅拌 48 小时。聚合完成后, 通过沉淀纯化得到 **3-6** (0.2202 g, 92% yield)。黄色固体。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.60-5.38 (m, 32H), 5.30-5.04 (m, 0.48H), 5.02-4.82 (m, 0.30H), 4.74-4.64 (m, 0.07H), 2.00-1.42 (m, 3H). M<sub>w</sub> = 22,010 g/mol; M<sub>n</sub> = 3,141 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 7.01 (有部分难溶解的交联固体产生).



**聚合物 3-7 (CZY13014).** 根据上述标准操作步骤使用 **3-1i** (0.2187 g, 0.40 mmol), 1,4-二乙烯基苯 (0.0504 g, 0.40 mmol, 1.0 equiv.), THF (0.80 mL, 0.50 M) 在 25 °C 搅拌均匀然后, 加入 Karstedt 催化剂 (~2% Pt, 二甲苯溶液) (0.0429 g, 1.1 mol%) 于 68 °C 搅拌 69 小时。聚合完成后, 通过沉淀纯化得到 **3-7** (0.2623 g, 97% yield)。黄色固体。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.90-5.08 (m, 44H), 3.23-3.03 (m, 0.18H), 3.02-2.60 (m, 1H), 1.98-1.40 (m, 2H).  $M_w = 13,720$ ;  $M_n = 4,300$ ;  $M_w/M_n = 3.19$ ;  $n_d = 1.721$ ,  $n_f = 1.754$ ,  $n_c = 1.707$ ,  $v_d = (n_d-1)/(n_f-n_c) = 15.3 \approx 15$ .



**聚合物 3-8 (CZY13015).** 根据上述标准操作步骤使用 **3-1i** (0.2189 g, 0.40 mmol), 4-乙炔基-1-(4-乙炔基苯基)苯 (0.0808 g, 0.40 mmol, 1.0 equiv.) 以及 THF (0.80 mL, 0.50 M) 在 25 °C 搅拌均匀。然后, 加入 Karstedt 催化剂 (~2% Pt 二甲苯溶液) (0.0431 g, 1.1 mol%), 于 68 °C 搅拌 69 小时。聚合完成后, 通过沉淀纯化得到 **3-8** (0.2865 g, 96% yield)。黄色固体。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.40-5.18 (m, 52H), 3.25-3.10 (m, 0.17H), 3.06-2.73 (m, 1H), 2.02-1.52 (m, 2H).  $M_w = 27,680 \text{ g/mol}$ ;  $M_n = 6,110 \text{ g/mol}$ ;  $M_w/M_n = 4.53$ ;  $n_d = 1.707$ ,  $n_f = 1.736$ ,  $n_c = 1.695$ ,  $v_d = (n_d-1)/(n_f-n_c) = 17.2 \approx 17$ .

## V. 钴催化芳基末端炔烃区域选择可控的硅氢化/硼氢化反应研究 (第四章)

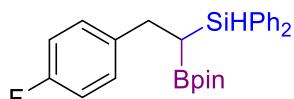
### 钴催化炔烃串联 $\beta,\beta$ -硅氢化/硼氢化反应 (芳基末端炔烃及烷基末端炔烃)

标准操作 A (标准条件 A): 向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子, 并用翻口橡胶

塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> 配合物(0.010 mmol, 2.0 mol%), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M), 二芳基硅烷 (0.50 mmol, 1.0 equiv.), 以及三乙基硼氢化钠 (NaBHEt<sub>3</sub>) (0.030 mmol, 6.0 mol%), 并在室温下搅拌至黄色。随后，在 0 °C 条件下，加入炔烃 (0.50 mmol, 1.0 equiv.) (若是液体逐滴加入) 并在室温搅拌 5 分钟。之后，小心地将乙醚抽干，加入频哪醇硼烷 (HBpin) (1.0 mmol, 2.0 equiv., 97%)，并将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂)，在 40 °C 搅拌反应 16 小时。反应结束后，加入石油醚/乙酸乙酯淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯洗涤。之后用旋转蒸发仪除去溶剂，以三甲基硅基苯作为内标，通过 <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 ( $\beta$ -Si,B/β-Si,A)。最后，以石油醚/乙酸乙酯为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到产物。

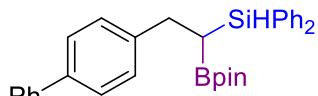


**Diphenyl(2-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)silane (4-1a) (CZY6186).** 根据上述标准操作 A，使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0080 g, 0.010 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol), 苯乙炔 (55 μL, 0.93 g/mL, 0.50 mmol) 以及 HBpin (150 μL, 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-1a** (0.1793 g, 0.43 mmol, 87% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3066, 2978, 2927, 2122, 1429, 1352. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.69-7.62 (m, 4H), 7.41-7.32 (m, 6H), 7.22-7.17 (m, 4H), 7.13-7.08 (m, 1H), 4.97 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 2.94 (dd, J = 14.0, 12.0 Hz, 1H), 2.86 (dd, J = 14.0, 4.0 Hz, ), 1.49 (ddd, J = 12.0, 4.0, 4.0 Hz, 1H), 0.96 (s, 6H), 0.89 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 144.1, 135.6, 135.4, 134.0, 133.9, 129.60, 129.56, 128.2, 128.0, 127.9, 127.8, 125.6, 83.0, 32.3, 24.7, 24.4, 12.8. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>BO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+H<sup>+</sup>) requires m/z 415.2265, found m/z 415.2269.



**(2-(4-Fluorophenyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-1b) (CZY7009).** 根据上述标准操作 A 稍作调整，使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0201 g, 0.025 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93

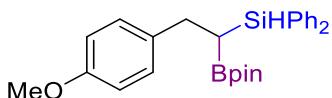
$\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (75  $\mu\text{L}$ , 0.075 mmol), 1-乙炔基-4-氟苯 (0.0601 g, 0.50 mmol) 以及 HBpin (150  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1(体积比)为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1b** (0.1561 g, 0.36 mmol, 72% yield)。黄色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3068, 2979, 2929, 2122, 1602, 1509, 1350. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.69-7.61 (m, 4H), 7.42-7.31 (m, 6H), 7.17-7.10 (m, 2H), 6.92-6.85 (m, 2H), 4.96 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 1H), 2.90 (dd,  $J$  = 14.4, 12.0 Hz, 1H), 2.82 (dd,  $J$  = 14.4, 4.0 Hz, 1H), 1.45 (ddd,  $J$  = 12.0, 4.0, 4.0 Hz, 1H), 0.97 (s, 6H), 0.89 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  161.15 (d,  $J$  = 243 Hz, 1C), 139.79 (d,  $J$  = 4 Hz, 1C), 135.5, 135.4, 133.8, 133.7, 129.7, 129.6, 129.53 (d,  $J$  = 8 Hz, 1C), 127.91, 127.86, 114.65 (d,  $J$  = 21 Hz, 1C), 83.1, 31.5, 24.7, 24.4, 13.0; <sup>19</sup>F NMR: (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -118.1. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>BFNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 455.1990, found *m/z* 455.2009.



**(2-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-1c) (CZY9012).** 根据上

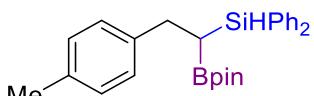
述标准操作 A, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0081 g, 0.010 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol), 4-乙炔基-1-苯基苯 (0.0893 g, 0.50 mmol) 以及 HBpin (150  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1c** (0.1839 g, 0.37 mmol, 75% yield)。黄色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3050, 2978, 2926, 2121, 1485, 1350, 1321. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.71-7.63 (m, 4H), 7.57-7.52 (m, 2H), 7.45 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 7.42-7.33 (m, 8H), 7.32-7.28 (m, 1H), 7.26 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 5.00 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 1H), 2.99 (dd,  $J$  = 14.0, 12.0 Hz, 1H), 2.90 (dd,  $J$  = 12.0, 4.0 Hz, 1H), 1.53 (ddd,  $J$  = 12.0, 4.0, 4.0 Hz, 1H), 0.97 (s, 6H), 0.90 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  143.3, 141.2, 138.5, 135.6, 135.4, 133.9, 133.8, 129.62, 129.59, 128.64, 128.61, 127.9, 127.8, 126.91, 126.87, 126.76, 83.1, 31.9, 24.7, 24.4, 12.8. HRMS (ESI) calculated for

$[C_{32}H_{35}BNaO_2Si]^+$  ( $M+Na^+$ ) requires  $m/z$  513.2397, found  $m/z$  513.2399.



**(2-(4-Methoxyphenyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-1d) (CZY6198).**

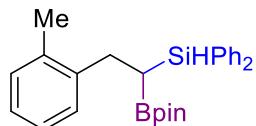
根据上述标准操作 A, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0080 g, 0.010 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub>E<sub>t</sub><sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu$ L, 0.030 mmol), 1-乙炔基-4-甲氧基苯 (0.0669 g, 0.51 mmol) 以及 HBpin (150  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淀灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 40/1(体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1d** (0.2024 g, 0.46 mmol, 90% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3067, 2978, 2835, 2120, 1611, 1511, 1349, 1246. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.69-7.60 (m, 4H), 7.41-7.29 (m, 6H), 7.10 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 6.75 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 4.96 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 1H), 3.74 (s, 3H), 2.89 (dd,  $J$  = 14.0, 12.0 Hz, 1H), 2.81 (dd,  $J$  = 14.0, 4.0 Hz, 1H), 1.46 (ddd,  $J$  = 12.0, 4.0, 4.0 Hz, 1H), 0.97 (s, 6H), 0.90 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  157.6, 136.3, 135.6, 135.4, 134.0, 133.9, 129.6, 129.5, 129.1, 127.85, 127.79, 113.4, 83.0, 55.2, 31.4, 24.7, 24.4, 13.0. HRMS (ESI) calculated for  $[C_{27}H_{33}BNaO_3Si]^+$  ( $M+Na^+$ ) requires  $m/z$  467.2190, found  $m/z$  467.2191.



**Diphenyl(1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2-(p-tolyl)ethyl)silane (4-1e) (CZY7020).**

根据上述标准操作 A 稍作调整, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0080 g, 0.010 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub>E<sub>t</sub><sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu$ L, 0.030 mmol), 1-乙炔基-4-甲基苯 (63  $\mu$ L, 0.92 g/mL, 0.50 mmol) 以及 HBpin (150  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。在 50 °C 反应 16 小时后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淀灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (17/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1e** (0.1797 g, 0.42 mmol, 84% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3048, 2978, 2925, 2121, 1514, 1429, 1377. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.69-7.60 (m, 4H), 7.41-7.31 (m, 6H), 7.07 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.01 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 4.95 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 1H), 2.35 (s, 3H). 178

1H), 2.92 (dd,  $J = 14.4, 12.0$  Hz, 1H), 2.82 (dd,  $J = 14.4, 4.0$  Hz, 1H), 2.27 (s, 3H), 1.45 (ddd,  $J = 12.0, 4.0, 4.0$  Hz, 1H), 0.97 (s, 6H), 0.90 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  141.1, 135.6, 135.4, 134.9, 134.02, 133.95, 129.6, 129.5, 128.7, 128.0, 127.9, 127.8, 83.0, 31.8, 24.7, 24.4, 20.9, 12.8. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{BNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  451.2241, found  $m/z$  451.2242.

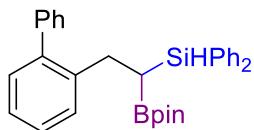


**Diphenyl(1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2-(*o*-tolyl)ethyl)silane (4-1f) (CZY7003).** 根据上述标准操作 A, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0081 g, 0.010 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol), 1-乙炔基-2-甲基苯 (55  $\mu\text{L}$ , 0.50 mmol, 0.93 g/mL) 以及 HBpin (150  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL)淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1f** (0.2011 g, 0.47 mmol, 94% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3067, 2978, 2929, 2121, 1429, 1350, 1317. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.72-7.63 (m, 4H), 7.42-7.32 (m, 6H), 7.23 (d,  $J = 6.4$  Hz, 1H), 7.08-6.99 (m, 3H), 4.99 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 2.94 (dd,  $J = 14.4, 12.0$  Hz, 1H), 2.81 (dd,  $J = 14.4, 3.6$  Hz, 1H), 2.15 (s, 3H), 1.44 (ddd,  $J = 12.0, 4.0, 3.6$  Hz, 1H), 0.96 (s, 6H), 0.91 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142.2, 135.7, 135.6, 135.4, 134.0, 133.9, 129.9, 129.61, 129.56, 128.4, 127.9, 127.8, 125.7, 125.5, 83.1, 29.4, 24.7, 24.5, 19.2, 11.0. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{BNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  451.2241, found  $m/z$  451.2240.

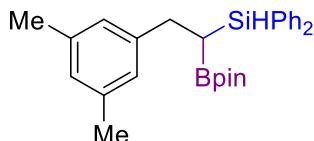


**(2-(2-Fluorophenyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-1g) (CZY9025).** 根据上述标准操作 A 稍作调整, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0199 g, 0.025 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (75  $\mu\text{L}$ , 0.075 mmol), 1-乙炔基-2-氟苯 (0.0601 g, 0.50 mmol) 以及 HBpin (150  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL)淬灭, 并

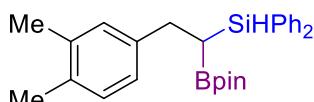
通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-1g** (0.1335 g, 0.31 mmol, 62% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3067, 2979, 2939, 2121, 1584, 1489, 1351. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.70-7.63 (m, 4H), 7.41-7.31 (m, 6H), 7.25-7.19 (m, 1H), 7.12-7.05 (m, 1H), 6.99-6.89 (m, 2H), 4.97 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 2.95-2.88 (m, 2H), 1.58-1.52 (m, 1H), 0.97 (s, 6H), 0.90 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 161.0 (d, *J* = 245 Hz, 1C), 135.6, 135.4, 133.8, 130.9 (d, *J* = 16 Hz, 1C), 130.44, 130.39, 129.62, 129.58, 127.9, 127.8, 127.3 (d, *J* = 8 Hz, 1C), 123.5 (d, *J* = 4 Hz, 1C), 115.0 (d, *J* = 22 Hz, 1C), 83.1, 25.7 (d, *J* = 3 Hz, 1C), 24.7, 24.4, 11.1; <sup>19</sup>F NMR: (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -118.1. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>BFNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 455.1990, found *m/z* 455.1984.



**(2-((1,1'-Biphenyl)-2-yl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-1h) (CZY9024).** 根据上述标准操作 A 稍作调整，使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0199 g, 0.025 mmol), Et<sub>2</sub>O (1.0 mL, 0.50 M)，二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub>E<sub>t</sub><sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (75 μL, 0.075 mmol), 2-乙炔基-1-苯基苯 (0.0886 g, 0.50 mmol) 以及 HBpin (150 μL, 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。在 60 °C 反应 16 小时后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-1h** (0.1357 g, 0.28 mmol, 56% yield)。黄色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3063, 2979, 2938, 2119, 1478, 1429, 1349; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.45-7.38 (m, 3H), 7.37-7.30 (m, 7H), 7.29-7.22 (m, 6H), 7.22-7.14 (m, 2H), 7.11 (dd, *J* = 7.2, 1.6 Hz, 1H), 4.75 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 2.93 (dd, *J* = 14.0, 4.8 Hz, 1H), 2.87 (dd, *J* = 14.0, 12.0 Hz, 1H), 1.28 (ddd, *J* = 12.0, 4.8, 4.0 Hz, 1H), 0.93 (s, 6H), 0.88 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 141.85, 141.76, 141.5, 135.4, 135.3, 133.9, 133.8, 129.9, 129.38, 129.35, 129.31, 129.29, 128.0, 127.74, 127.69, 127.0, 126.6, 125.6, 85.2, 29.7, 24.6, 24.5, 11.4. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>BNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 513.2397, found *m/z* 513.2393.

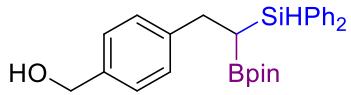


**(2-(3,5-Dimethylphenyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-1i) (CZY6194).** 根据上述标准操作 A, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0080 g, 0.010 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol), 1-乙炔基-3,5-二甲苯 (0.0661 g, 0.51 mmol) 以及 HBpin (150 μL, 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1i** (0.2039 g, 0.46 mmol, 91% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3048, 2978, 2922, 2121, 1605, 1429, 1350. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.70-7.60 (m, 4H), 7.42-7.30 (m, 6H), 6.81 (s, 2H), 6.74 (s, 1H), 4.96 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 2.88 (dd, *J* = 14.0, 12.0 Hz, 1H), 2.79 (dd, *J* = 14.0, 4.0 Hz, 1H), 2.23 (s, 6H), 1.46 (ddd, *J* = 12.0, 4.0, 4.0 Hz, 1H), 0.97 (s, 6H), 0.91 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 144.0, 137.3, 135.6, 135.4, 134.1, 134.0, 129.6, 129.5, 127.85, 127.79, 127.1, 126.0, 83.0, 32.1, 24.7, 24.4, 21.2, 12.7. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>BNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 465.2397, found *m/z* 465.2396.



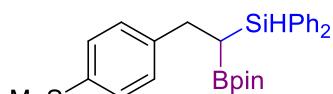
**(2-(3,4-Dimethylphenyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-1j) (CZY7004).** 根据上述标准操作 A, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0080 g, 0.010 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol), 4-乙炔基-1,2-二甲苯 (0.0650 g, 0.50 mmol) 以及 HBpin (150 μL, 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1j** (0.1972 g, 0.45 mmol, 89% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3048, 2977, 2926, 2121, 1504, 1451, 1349. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.69-7.59 (m, 4H), 7.41-7.30 (m, 6H), 6.98-6.93 (m, 2H), 6.92-6.87 (m, 1H), 4.95 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 2.90 (dd, *J* = 14.0, 12.0 Hz, 1H), 2.79 (dd, *J* = 14.0, 3.2 Hz, 1H), 2.18 (s, 6H), 1.48-1.39 (m, 1H), 0.98 (s, 6H),

0.91 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  141.6, 135.9, 135.6, 135.4, 134.1, 134.0, 133.4, 129.54, 129.49, 129.3, 127.84, 127.80, 125.5, 83.0, 31.8, 24.7, 24.5, 19.6, 19.2, 12.8; HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{BNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  465.2397, found  $m/z$  465.2394.



**(4-(2-(Diphenylsilyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)phenyl)methane (4-1k) (CZY9032).**

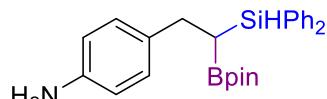
根据上述标准操作，使用 Xantphos• $\text{CoBr}_2$  (0.0081 g, 0.010 mmol),  $\text{Et}_2\text{O}$  (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol), (4-乙炔基苯基)甲醇 (0.0652 g, 0.49 mmol) 以及  $\text{HBpin}$  (150  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (9/1)。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 10/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-1k** (0.1506 g, 0.34 mmol, 69% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3401, 3048, 2979, 2920, 2120, 1428, 1349;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.68-7.62 (m, 4H), 7.40-7.32 (m, 6H), 7.22-7.15 (m, 4H), 4.96 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 1H), 4.60 (s, 2H), 2.95 (dd,  $J$  = 14.0, 12.0 Hz, 1H), 2.85 (dd,  $J$  = 14.0, 4.0 Hz, 1H), 1.69 (brs, 1H), 1.46 (ddd,  $J$  = 12.0, 4.0, 4.0 Hz, 1H), 0.97 (s, 6H), 0.90 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.7, 138.1, 135.6, 135.4, 133.9, 133.8, 129.62, 129.57, 128.3, 127.9, 127.8, 126.9, 83.1, 65.2, 31.9, 24.7, 24.4, 12.8. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{BNaO}_3\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  467.2190, found  $m/z$  467.2183.



**(2-(4-(Methylthio)phenyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-1l) (CZY8189).**

根据上述标准操作 A 稍作调整，使用 Xantphos• $\text{CoBr}_2$  (0.0081 g, 0.010 mmol),  $\text{Et}_2\text{O}$  (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol), (4-乙炔基苯基)(甲基)硫烷 (0.0741 g, 0.50 mmol) 以及  $\text{HBpin}$  (150  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 18 小时后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (8/1)。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-1l** (0.1629 g, 0.35 mmol, 71% yield)。淡黄色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3068, 2978, 2921, 2120, 1491, 1319;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$

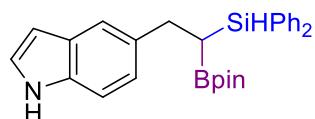
7.69-7.60 (m, 4H), 7.42-7.30 (m, 6H), 7.16-7.08 (m, 4H), 4.96 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 2.91 (dd,  $J = 14.0, 12.0$  Hz, 1H), 2.81 (dd,  $J = 14.0, 4.0$  Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 1.45 (ddd,  $J = 12.0, 4.0, 4.0$  Hz, 1H), 0.97 (s, 6H), 0.90 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  141.5, 135.5, 135.4, 134.8, 133.84, 133.77, 129.61, 129.57, 128.7, 127.9, 127.8, 127.1, 83.1, 31.7, 24.7, 24.4, 16.5, 12.7. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{BNaO}_2\text{SSi}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  483.1961, found  $m/z$  483.1956.



**4-(2-(Diphenylsilyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-**

**yl)ethyl)aniline (4-1m) (CZY7033).**

根据上述标准操作 A 稍作调整, 使用 Xantphos• $\text{CoBr}_2$  (0.0080 g, 0.010 mmol),  $\text{Et}_2\text{O}$  (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol), 4-乙炔基-1-苯胺 (0.0582 g, 0.50 mmol) 以及  $\text{HBpin}$  (150  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入乙酸乙酯 (20 mL) 泽灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙酸乙酯 (20  $\text{mL} \times 2$ ) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 ( $>20/1$ )。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 10/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1m** (0.1696 g, 0.39 mmol, 80% yield)。棕色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3455, 3370, 3049, 2977, 2850, 2118, 1623, 1515.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.69-7.60 (m, 4H), 7.41-7.30 (m, 6H), 6.97 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 6.55 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 4.94 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 3.48 (brs, 2H), 2.84 (dd,  $J = 14.4, 12.0$  Hz, 1H), 2.76 (dd,  $J = 14.4, 4.0$  Hz, 1H), 1.43 (ddd,  $J = 12.0, 4.0, 4.0$  Hz, 1H), 0.98 (s, 6H), 0.90 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.9, 135.6, 135.4, 134.4, 134.15, 134.08, 129.52, 129.48, 128.9, 127.83, 127.78, 115.0, 83.0, 31.4, 24.7, 24.5, 12.9. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{BNO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{H}^+$ ) requires  $m/z$  430.2374, found  $m/z$  430.2391.

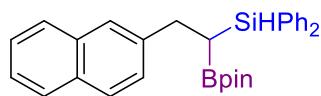


**5-(2-(Diphenylsilyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-**

**yl)ethyl)-1H-indole (4-1n) (CZY7026).**

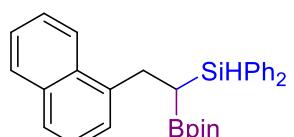
根据上述标准操作 A 稍作调整, 使用 Xantphos• $\text{CoBr}_2$  (0.0081 g, 0.010 mmol),  $\text{Et}_2\text{O}$  (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol), 5-乙炔基-1H-吲哚 (0.0707 g, 0.50 mmol) 以及  $\text{HBpin}$  (150  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 泽灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20  $\text{mL} \times 2$ ) 洗涤。

<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (14/1)。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 10/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-1n** (0.1585 g, 0.35 mmol, 70% yield)。棕色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3419, 3049, 2927, 2850, 2120, 1428, 1347. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.01 (brs, 1H), 7.72-7.62 (m, 4H), 7.45 (s, 1H), 7.41-7.30 (m, 6H), 7.17 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 7.05 (dd,  $J$  = 2.8, 2.4 Hz, 1H), 7.01 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 6.41 (s, 1H), 4.99 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 1H), 3.07 (dd,  $J$  = 14.0, 12.0 Hz, 1H), 2.97 (dd,  $J$  = 14.0, 3.6 Hz, 1H), 1.56 (ddd,  $J$  = 12.0, 4.0, 3.6 Hz, 1H), 0.94 (s, 6H), 0.88 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  135.6, 135.5, 135.4, 134.24, 134.18, 134.14, 129.51, 129.46, 127.83, 127.78, 124.0, 122.8, 119.4, 110.6, 102.1, 83.0, 32.3, 24.7, 24.4, 13.5. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>BNO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+H<sup>+</sup>) requires *m/z* 454.2374, found *m/z* 454.2384.



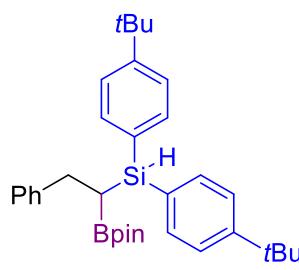
**(2-(Naphthalen-2-yl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-1o) (CZY7002).** 根据上述标准操作 A,

使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0081 g, 0.010 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol), 2-乙炔基 (0.0752 g, 0.49 mmol) 以及 HBpin (150 μL, 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-1o** (0.1946 g, 0.42 mmol, 85% yield)。黄色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3050, 2977, 2927, 2120, 1429, 1346, 1239. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.77-7.65 (m, 7H), 7.63 (s, 1H), 7.42-7.30 (m, 9H), 5.02 (d,  $J$  = 3.6 Hz, 1H), 3.13 (dd,  $J$  = 14.4, 12.0 Hz, 1H), 3.02 (dd,  $J$  = 14.4, 3.6 Hz, 1H), 1.60 (ddd,  $J$  = 12.0, 3.6, 3.6 Hz, 1H), 0.93 (s, 6H), 0.86 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  141.7, 135.6, 135.4, 133.9, 133.8, 133.5, 131.9, 129.65, 129.61, 127.91, 127.86, 127.6, 127.5, 127.4, 127.3, 125.9, 125.7, 124.9, 83.1, 32.4, 24.7, 24.4, 12.6. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>BNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 487.2241, found *m/z* 487.2242.



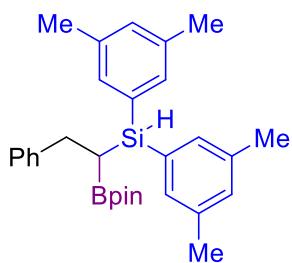
**(2-(Naphthalen-1-yl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-1p) (CZY8195).** 根据上述标准操作 A, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0080 g, 0.010 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol),

1-乙炔萘 (0.0760 g, 0.50 mmol) 以及 HBpin (150  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。 $^1$ H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1p** (0.1569 g, 0.34 mmol, 68% yield)。黄色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3049, 2978, 2932, 2120, 1510, 1344;  $^1$ H NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.80-7.68 (m, 6H), 7.63 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 7.44-7.27 (m, 10H), 5.07 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 1H), 3.42-3.28 (m, 2H), 1.59 (ddd,  $J$  = 10.4, 4.4, 4.0 Hz, 1H), 0.95 (s, 6H), 0.90 (s, 6H);  $^{13}$ C NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  140.1, 135.7, 135.5, 134.0, 133.9, 133.8, 131.5, 129.70, 129.66, 128.5, 127.92, 127.86, 126.4, 125.5, 125.4, 125.2, 123.9, 83.1, 29.2, 24.7, 24.5, 12.2. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{BNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  487.2241, found  $m/z$  487.2236。



**Bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)(2-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)silane (4-1q) (CZY10015).**

根据上述标准操作 A 稍作调整, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0200 g, 0.025 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M), 二(4-叔丁基苯基)硅烷 (0.1486 g, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu$ L, 0.030 mmol), 苯乙炔 (55  $\mu$ L, 0.93 g/mL, 0.50 mmol) 以及 HBpin (150  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。 $^1$ H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1q** (0.1786 g, 0.34 mmol, 68% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3068, 2964, 2868, 2118, 1599, 1460, 1352.  $^1$ H NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.65-7.55 (m, 4H), 7.42-7.34 (m, 4H), 7.20 (d,  $J$  = 4.4 Hz, 4H), 7.13-7.07 (m, 1H), 4.94 (d,  $J$  = 4.4 Hz, 1H), 3.00-2.84 (m, 2H), 1.47 (ddd,  $J$  = 11.2, 4.4, 4.0 Hz, 1H), 1.31 (s, 9H), 1.30 (s, 9H), 0.94 (s, 6H), 0.85 (s, 6H);  $^{13}$ C NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  152.5, 152.4, 144.4, 135.4, 135.3, 130.60, 130.58, 128.2, 128.0, 125.5, 124.85, 124.75, 82.9, 34.7, 32.4, 31.2, 24.6, 24.4, 12.9. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{BNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  549.3336, found  $m/z$  549.3332.

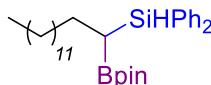


**Bis(2,4-dimethylphenyl)(2-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)silane (4-1r) (CZY10013).** 根据上述标准操作 A 稍作调整, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0200 g, 0.025 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M), 二(3,5-二甲苯基)硅烷 (0.1206 g, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (75 μL, 0.075 mmol), 苯乙炔 (55 μL, 0.93 g/mL, 0.50 mmol) 以及 HBpin (150 μL, 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。在 60 °C 反应 16 小时后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淀灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1r** (0.1612 g, 0.34 mmol, 69% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3019, 2977, 2920, 2117, 1598, 1377, 1350. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.27 (s, 4H), 7.23-7.17 (m, 4H), 7.14-7.07 (m, 1H), 7.01 (d, J = 4.8 Hz, 2H), 4.88 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 2.96-2.82 (m, 2H), 2.30 (s, 6H), 2.29 (s, 6H), 1.45 (ddd, J = 11.2, 4.8, 4.0 Hz, 1H), 0.97 (s, 6H), 0.91 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 144.4, 137.1, 136.9, 133.9, 133.8, 133.3, 133.1, 131.3, 131.2, 128.2, 128.0, 125.5, 82.9, 32.4, 24.7, 24.5, 21.34, 21.29, 12.7. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>30</sub>H<sub>39</sub>BNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires m/z 493.2710, found m/z 493.2706.



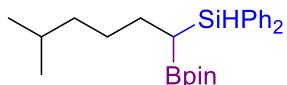
**Diphenyl(1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)hexyl)silane (4-1s) (CZY7007).** 根据上述标准操作 A, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0081 g, 0.010 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol), 1-己炔 (57 μL, 0.50 mmol, 0.72 g/mL) 以及 HBpin (150 μL, 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淀灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1s** (0.1732 g, 0.44 mmol, 88% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3068, 2976, 2925, 2855, 2118, 1429, 1350. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.65-7.57 (m, 4H), 7.39-7.29 (m, 6H), 4.88 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 1.76-1.64 (m, 1H), 1.55-1.45 (m, 1H), 1.44-1.16 (m, 6H), 1.12-1.04 (m, 7H), 1.02 (s, 6H), 0.83 (t, J = 6.8 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 135.5, 135.4, 134.45, 134.42, 129.40, 129.37, 127.75,

127.71, 82.9, 32.7, 31.5, 26.6, 24.9, 24.4, 22.5, 14.0, 10.6. HRMS (ESI) calculated for C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>BO<sub>2</sub>Si (M+H<sup>+</sup>) requires *m/z* 395.2578, found *m/z* 395.2569.



**Diphenyl(1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)tetradecyl)silane (4-1t) (CZY7012).**

根据上述标准操作 A, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub>(0.0080 g, 0.010 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol), 十二-1-炔 (123 μL, 0.79 g/mL, 0.50 mmol) 以及 HBpin (150 μL, 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淀灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1t** (0.2315 g, 0.46 mmol, 91% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3068, 2923, 2853, 2119, 1463, 1349, 1310. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.65-7.56 (m, 4H), 7.40-7.27 (m, 6H), 4.88 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 1.76-1.63 (m, 1H), 1.55-1.45 (m, 1H), 1.32-1.14 (m, 22H), 1.11-1.04 (m, 7H), 1.02 (s, 6H), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 135.5, 135.4, 134.5, 134.4, 129.40, 129.37, 127.8, 127.7, 82.9, 33.0, 31.9, 29.7, 29.64, 29.56, 29.47, 29.34, 29.31, 26.6, 24.9, 24.4, 22.7, 14.1, 10.5. HRMS (ESI) calculated for C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>BO<sub>2</sub>Si (M+H<sup>+</sup>) requires *m/z* 507.3830, found *m/z* 507.3820.



**(5-Methyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)hexyl)diphenylsilane (4-1u) (CZY7022).** 根据上述标准操作 A,

使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub>(0.0081 g, 0.010 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol), 5-甲基己-1-炔 (66 μL, 0.73 g/mL, 0.50 mmol) 以及 HBpin (150 μL, 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淀灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1u** (0.1399 g, 0.34 mmol, 68% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3068, 2925, 2852, 2118, 1429, 1350, 1311. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.65-7.57 (m, 4H), 7.39-7.29

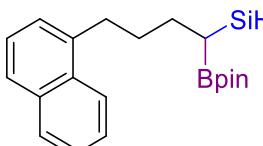
(m, 6H), 4.88 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 1.75-1.63 (m, 1H), 1.52-1.23 (m, 4H), 1.16-1.05 (m, 9H), 1.02 (s, 6H), 0.82 (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  135.5, 135.4, 134.5, 134.4, 129.40, 129.37, 127.8, 127.7, 82.9, 38.6, 30.8, 27.8, 26.9, 24.9, 24.4, 22.7, 22.5, 10.6. HRMS (ESI) calculated for  $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{BO}_2\text{Si} (\text{M}+\text{H}^+)$  requires  $m/z$  409.2734, found  $m/z$  409.2722.



**(2-Cyclopropyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-**

**yl)ethyl)diphenylsilane (4-1v) (CZY7023).** 根据上述标准操作 A, 使用

Xantphos• $\text{CoBr}_2$  (0.0079 g, 0.010 mmol),  $\text{Et}_2\text{O}$  (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol), 乙炔基环丙烷 (42  $\mu\text{L}$ , 0.78 g/mL, 0.50 mmol) 以及  $\text{HBpin}$  (150  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 泼灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 ( $>20/1$ )。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1v** (0.1388 g, 0.37 mmol, 73% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3070, 2978, 2924, 2851, 2119, 1429, 1375.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.65-7.56 (m, 4H), 7.39-7.29 (m, 6H), 4.88 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 1.72-1.61 (m, 1H), 1.40-1.31 (m, 1H), 1.27-1.21 (m, 1H), 1.09 (s, 6H), 1.03 (s, 6H), 0.79-0.71 (m, 1H), 0.41-0.30 (m, 2H), 0.12-0.06 (m, 1H), -0.03~0.10 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  135.5, 135.39, 134.35, 134.32, 129.4, 129.4, 127.8, 127.7, 83.0, 31.8, 24.8, 24.6, 14.2, 10.9, 5.3, 4.5. HRMS (ESI) calculated for  $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{BNaO}_2\text{Si} (\text{M}+\text{Na}^+)$  requires  $m/z$  401.2084, found  $m/z$  401.2072.



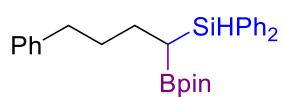
**(4-(Naphthalen-1-yl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-**

**yl)butyl)diphenylsilane (4-1w) (CZY7047).** 根据上述标准操作 A,

使用 Xantphos• $\text{CoBr}_2$  (0.0081 g, 0.010 mmol),  $\text{Et}_2\text{O}$  (0.50 mL, 1.0 M),

二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol), 1-(丁-3-炔基)萘 (0.0907 g, 0.50 mmol) 以及  $\text{HBpin}$  (150  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入乙酸乙酯 (20 mL) 泼灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙酸乙酯 (20 mL  $\times$  2) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 ( $>20/1$ )。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1w** (0.2033g, 0.39 mmol, 82% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3066, 2977, 2926, 2855, 2118,

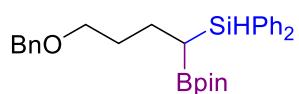
1594, 1350.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.02-7.94 (m, 1H), 7.84-7.79 (m, 1H), 7.67 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.65-7.59 (m, 4H), 7.48-7.41 (m, 2H), 7.40-7.30 (m, 7H), 7.24 (d,  $J = 6.4$  Hz, 1H), 4.91 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 3.09-2.93 (m, 2H), 1.96-1.81 (m, 2H), 1.79-1.64 (m, 2H), 1.19-1.13 (m, 1H), 1.07 (s, 6H), 0.98 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  138.8, 135.6, 135.4, 134.30, 134.26, 133.8, 131.9, 129.48, 129.46, 128.6, 127.82, 127.78, 126.3, 125.7, 125.5, 125.3, 124.0, 83.0, 34.3, 33.0, 27.0, 24.9, 24.4, 10.4. HRMS (ESI) calculated for  $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{BNaO}_2\text{Si}$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  515.2554, found  $m/z$  515.2562.



**Diphenyl(4-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-**

**yl)butyl)silane (4-1x) (CZY7016).** 根据上述标准操作 A, 使用

Xantphos• $\text{CoBr}_2$  (0.0081 g, 0.010 mmol),  $\text{Et}_2\text{O}$  (0.50 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol), 丁-3-炔基苯 (70  $\mu\text{L}$ , 0.93 g/mL, 0.50 mmol) 以及  $\text{HBpin}$  (150  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 泼灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 ( $>20/1$ )。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1x** (0.1916 g, 0.43 mmol, 87% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3066, 2927, 2854, 2118, 1429, 1350.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.64-7.56 (m, 4H), 7.39-7.29 (m, 6H), 7.24-7.19 (m, 2H), 7.14 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 7.10 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 4.89 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H), 2.62-2.49 (m, 2H), 1.85-1.68 (m, 2H), 1.66-1.52 (m, 2H), 1.16-1.05 (m, 7H), 1.01 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142.6, 135.5, 135.4, 134.27, 134.25, 129.5, 129.4, 128.3, 128.2, 127.8, 127.7, 125.5, 83.0, 35.6, 34.7, 26.4, 24.9, 24.4, 10.3. HRMS (ESI) calculated for  $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{BNaO}_2\text{Si}$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  465.2397, found  $m/z$  465.2391.

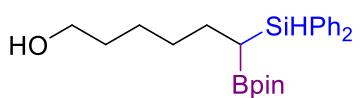


**(4-(Benzylxy)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-**

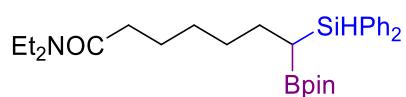
**yl)butyl)diphenylsilane (4-1y) (CZY7054).** 根据上述标准操作 A,

使用 Xantphos• $\text{CoBr}_2$  (0.0201 g, 0.025 mmol),  $\text{Et}_2\text{O}$  (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (75  $\mu\text{L}$ , 0.075 mmol), [(丁-3-炔基氧基)甲基]苯 (0.0805 g, 0.50 mmol) 以及  $\text{HBpin}$  (150  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时

后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 40/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-1y** (0.1622 g, 0.34 mmol, 68% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3067, 2929, 2855, 2119, 1351, 1313. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.65-7.56 (m, 4H), 7.39-7.22 (m, 6H), 4.90 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 4.44 (s, 2H), 3.47-3.36 (m, 2H), 1.81-1.68 (m, 2H), 1.67-1.54 (m, 2H), 1.11-1.06 (m, 7H), 1.02 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 138.7, 135.5, 135.4, 134.20, 134.19, 129.5, 129.4, 128.3, 127.8, 127.7, 127.6, 127.4, 83.0, 72.7, 70.0, 32.7, 24.9, 24.5, 23.1, 10.2. HRMS (ESI) calculated for C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>BO<sub>3</sub>Si (M+H<sup>+</sup>) requires *m/z* 473.2683, found *m/z* 473.2697.

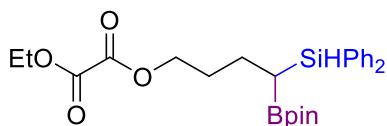


**6-(Diphenylsilyl)-6-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)hexan-1-ol (4-1z) (CZY7015).** 根据上述标准操作 A，使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0081 g, 0.010 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.50 mL, 1.0 M)，二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol)，己-5-炔-1-醇 (55 μL, 0.50 mmol, 0.89 g/mL) 以及 HBpin (150 μL, 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后，向反应液加入乙酸乙酯 (20 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用乙酸乙酯 (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后，以石油醚/乙酸乙酯 = 20/1 至石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-1z** (0.1221 g, 0.30 mmol, 60% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3445, 3067, 2929, 2854, 2117, 1429, 1349, 1310. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.65-7.57 (m, 4H), 7.39-7.29 (m, 6H), 4.88 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 3.56 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.78-1.66 (m, 1H), 1.61 (brs, 1H), 1.56-1.20 (m, 8H), 1.13-1.04 (m, 7H), 1.01 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 135.5, 135.3, 134.3, 134.2, 129.41, 129.38, 127.73, 127.70, 82.9, 62.8, 32.6, 32.5, 26.5, 25.3, 24.8, 24.4, 10.5. HRMS (ESI) calculated for C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>BO<sub>2</sub>Si (M+H<sup>+</sup>) requires *m/z* 507.3830, found *m/z* 507.3820.



**7-(Diphenylsilyl)-N,N-diethyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)heptanamide (4-1aa) (CZY7120).** 根据上述标准操作 A，使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0200 g, 0.025 mmol), Et<sub>2</sub>O (1.0 mL, 0.50 M)，二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (75 μL, 0.075 mmol)，

*N,N*-二乙基庚-6-炔酰胺 (0.0910 g, 0.50 mmol) 以及 HBpin (150  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入乙酸乙酯 (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙酸乙酯 ( $20\text{mL} \times 2$ ) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 ( $>20/1$ )。最后, 以石油醚/乙酸乙酯 = 20/1 至石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1aa** (0.1727 g, 0.35 mmol, 70% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3068, 2976, 2928, 2853, 2117, 1643, 1349.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.64-7.56 (m, 4H), 7.39-7.29 (m, 6H), 4.87 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H), 3.35 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 3.26 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.22 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 1.77-1.65 (m, 1H), 1.63-1.38 (m, 4H), 1.36-1.23 (m, 3H), 1.14 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 1.11-1.04 (m, 10H), 1.01 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  172.3, 135.5, 135.4, 134.4, 134.3, 129.42, 129.39, 127.8, 127.7, 82.9, 41.9, 40.0, 33.1, 32.9, 29.4, 26.6, 25.4, 24.9, 24.4, 14.4, 13.1, 10.5. HRMS (ESI) calculated for  $\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{BNO}_3\text{Si}$  ( $\text{M}+\text{H}^+$ ) requires  $m/z$  494.3262, found  $m/z$  494.3274.

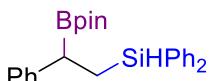


**4-(Diphenylsilyl)-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)butyl ethyl oxalate (4-1ab) (CZY7048).**

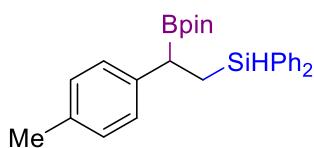
根据上述标准操作 A, 使用 Xantphos• $\text{CoBr}_2$  (0.0080 g, 0.010 mmol),  $\text{Et}_2\text{O}$  (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 0.50 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu$ L, 0.030 mmol), 2-乙氧基-2-氧亚基乙酸丁-3-炔-1-基酯 (0.0851 g, 0.50 mmol) 以及 HBpin (150  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol)。反应 16 小时后, 向反应液加入乙酸乙酯 (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙酸乙酯 ( $20\text{mL} \times 2$ ) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 ( $>20/1$ )。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 20/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1ab** (0.0626g, 0.13 mmol, 26% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3069, 2978, 2928, 2120, 1767, 1742, 1312.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.63-7.57 (m, 4H), 7.40-7.31 (m, 6H), 4.90 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H), 4.33 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 4.22 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 1.91-1.68 (m, 3H), 1.65-1.57 (m, 1H), 1.36 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 1.11-1.04 (m, 7H), 1.02 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  157.9, 157.8, 135.5, 135.4, 133.9, 133.8, 129.6, 127.9, 127.8, 83.1, 66.8, 63.0, 31.2, 24.9, 24.5, 22.8, 13.9, 10.2. HRMS (ESI) calculated for  $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{BNaO}_6\text{Si}$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  505.2194, found  $m/z$  505.2198.

### 钴催化苯乙炔类化合物串联 $\beta,\alpha$ -硅氢化/硼氢化反应

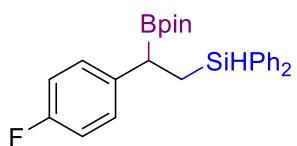
标准操作 B(标准条件 B): 向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气或氮气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> 配合物 (0.0050 mmol, 0.50 mol%), 甲苯 (0.50 mL, 2.0 M), 二苯硅烷 (1.0 mmol, 1.0 equiv.), 以及 NaBHEt<sub>3</sub> (0.0015 mmol, 1.5 mol%), 并在室温下搅拌至黄色。随后，加入炔烃 (1.0 mmol, 1.0 equiv.) (若是液体逐滴加入) 并在室温搅拌 2 小时。之后，在氩气或氮气保护下，依次加入 **4-Ld**•CoBr<sub>2</sub> 配合物 (0.050 mmol, 5.0 mol%), NaBHEt<sub>3</sub> (0.15 mmol, 15 mol%) 以及频哪醇硼烷 (HBpin) (2.0 mmol, 97%, 2.0 equiv.)，并将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂)，在 15 °C 搅拌反应 4 小时。反应结束后，加入石油醚/乙酸乙酯淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯洗涤。之后用旋转蒸发仪除去溶剂，以三甲基硅基苯作为内标，通过 <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性( $\beta$ -Si,  $\alpha$ -B/ $\beta$ -Si,  $\beta$ -B)。最后，以石油醚/乙酸乙酯为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到产物。



**Diphenyl(2-phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)silane (4-2a) (CZY6140).** 根据上述标准操作 B，使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0040 g, 0.0050 mmol)，甲苯 (0.50 mL, 2.0 M)，二苯硅烷 (185 μL, 0.99 g/mL, 1.0 mmol)，NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及苯乙炔 (110 μL, 0.93 g/mL, 1.0 mmol)，硅氢化反应 2 小时。之后，使用 **4-Ld**•CoBr<sub>2</sub> (0.0315 g, 0.050 mmol)，NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150 μL, 0.15 mmol) 以及 HBpin (300 μL, 0.88 g/mL, 97%, 2.0 mmol)，硼氢化反应 4 小时。之后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 60/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-2a** (0.3560 g, 0.86 mmol, 86% yield)。白色固体。M.p. 68.7-69.7 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3066, 2979, 2122, 1358, 1326. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.57-7.49 (m, 4H), 7.40-7.28 (m, 6H), 7.24-7.17 (m, 4H), 7.13-7.07 (m, 1H), 4.78 (dd, *J* = 4.0, 3.6 Hz, 1H), 2.51 (dd, *J* = 10.0, 5.6 Hz, 1H), 1.83 (ddd, *J* = 14.4, 10.0, 3.6 Hz, 1H), 1.49 (ddd, *J* = 14.4, 5.6, 4.0 Hz, 1H), 1.13 (s, 6H), 1.12 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 144.9, 135.3, 135.2, 134.5, 134.4, 129.4, 128.2, 127.95, 127.88, 125.2, 83.4, 27.0, 24.6, 24.5, 15.3. HRMS (EI) calculated for C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>BO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (*M*<sup>+</sup>) requires *m/z* 414.2186, found *m/z* 414.2188.

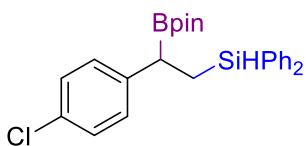


**Diphenyl(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2-(*p*-tolyl)ethyl)silane (4-2b) (GJ11050).** 根据上述标准操作 B, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0041 g, 0.0051 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 2.0 M), 二苯硅烷 (185 μL, 0.99 g/mL, 1.0 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-4-甲基苯 (125 μL, 0.92 g/mL, 1.0 mmol), 硅氢化反应 2 小时。之后, 使用 4-Ld•CoBr<sub>2</sub> (0.0315 g, 0.050 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150 μL, 0.15 mmol) 以及 HBpin (300 μL, 0.88 g/mL, 97%, 2.0 mmol), 硼氢化反应 4 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 40/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 4-2b (0.3960 g, 0.92 mmol, 92% yield)。白色固体。M.p. 70.9-72.8 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3048, 2978, 2923, 2122, 1511, 1357, 1324. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58-7.49 (m, 4H), 7.38-7.28 (m, 6H), 7.09 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.02 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.78 (dd, *J* = 3.6, 3.2 Hz, 1H), 2.48 (dd, *J* = 10.0, 5.6 Hz, 1H), 2.27 (s, 3H), 1.86-1.76 (m, 1H), 1.51-1.43 (m, 1H), 1.123 (s, 6H), 1.115 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 141.8, 135.22, 135.17, 134.5, 134.3, 129.39, 129.35, 129.0, 127.84, 127.76, 83.3, 26.4, 24.58, 24.47, 21.0, 15.5. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>BO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+H<sup>+</sup>) requires *m/z* 429.2421, found *m/z* 429.2407.

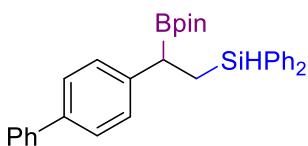


**(2-(4-Fluorophenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-2c) (CZY7094).** 根据上述标准操作 B, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0040 g, 0.0050 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 2.0 M), 二苯硅烷 (185 μL, 0.99 g/mL, 1.0 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-4-氟苯 (114 μL, 1.05 g/mL, 1.0 mmol), 硅氢化反应 2 小时。之后, 使用 4-Ld•CoBr<sub>2</sub> (0.0313 g, 0.050 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150 μL, 0.15 mmol) 以及 HBpin (300 μL, 0.88 g/mL, 97%, 2.0 mmol), 硼氢化反应 4 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 4-2c (0.3428 g, 0.79 mmol, 79% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3069, 2979, 2882, 2125, 1602,

1506, 1428, 1354.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.56-7.47 (m, 4H), 7.40-7.28 (m, 6H), 7.15-7.09 (m, 2H), 6.92-6.85 (m, 2H), 4.76 (dd,  $J = 4.4, 3.6$  Hz, 1H), 2.48 (dd,  $J = 9.6, 6.4$  Hz, 1H), 1.79 (ddd,  $J = 14.4, 9.6, 3.6$  Hz, 1H), 1.46 (ddd,  $J = 14.4, 6.4, 4.4$  Hz, 1H), 1.13 (s, 6H), 1.12 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  160.9 (d,  $J = 243$  Hz, 1C), 140.3 (d,  $J = 2$  Hz, 1C), 135.22, 135.16, 134.3, 134.2, 129.51, 129.46, 129.2 (d,  $J = 7$  Hz, 1C), 127.9, 114.9 (d,  $J = 21$  Hz, 1C), 83.5, 26.2, 24.6, 24.5, 15.5;  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -118.6. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{BFNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  455.1990, found  $m/z$  455.1982.

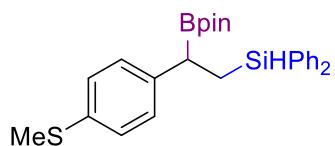


**(2-(4-Chlorophenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-2d) (GJ11045).** 根据上述标准操作 B, 使用 Xantphos• $\text{CoBr}_2$  (0.0042 g, 0.0053 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 2.0 M), 二苯硅烷 (185  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 1.0 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 1-氯-4-乙炔基苯 (0.1324 g, 0.97 mmol), 硅氢化反应 2 小时。之后, 使用 **4-Ld**• $\text{CoBr}_2$  (0.0316 g, 0.051 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150  $\mu\text{L}$ , 0.15 mmol) 以及  $\text{HBpin}$  (300  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 2.0 mmol), 硼氢化反应 4 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 40/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-2d** (0.3334 g, 0.74 mmol, 77% yield)。黄色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3068, 2978, 2927, 2126, 1592, 1488, 1353.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.55-7.47 (m, 4H), 7.39-7.29 (m, 6H), 7.16 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.10 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 4.76 (dd,  $J = 4.0, 3.6$  Hz, 1H), 2.47 (dd,  $J = 9.6, 6.4$  Hz, 1H), 1.78 (ddd,  $J = 14.4, 9.6, 3.6$  Hz, 1H), 1.45 (ddd,  $J = 14.4, 6.4, 4.0$  Hz, 1H), 1.13 (s, 6H), 1.12 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.3, 135.2, 135.1, 134.2, 134.1, 130.9, 129.53, 129.48, 129.3, 128.3, 127.9, 83.6, 26.5, 24.6, 24.5, 15.2. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{BClO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}^+$ ) requires  $m/z$  448.1797, found  $m/z$  448.1804.



**(2-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-2e) (GJ11061).** 根据上述标准操作 B, 使用 Xantphos• $\text{CoBr}_2$  (0.0041 g, 0.0051 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 2.0 M), 二苯硅烷 (185  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 1.0 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 1-氯-4-乙炔基苯 (0.1324 g, 0.97 mmol), 硅氢化反应 2 小时。之后, 使用 **4-Ld**• $\text{CoBr}_2$  (0.0316 g, 0.051 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150  $\mu\text{L}$ , 0.15 mmol) 以及  $\text{HBpin}$  (300  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 2.0 mmol), 硼氢化反应 4 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 40/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-2e** (0.3334 g, 0.74 mmol, 77% yield)。黄色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3068, 2978, 2927, 2126, 1592, 1488, 1353.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.55-7.47 (m, 4H), 7.39-7.29 (m, 6H), 7.16 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.10 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 4.76 (dd,  $J = 4.0, 3.6$  Hz, 1H), 2.47 (dd,  $J = 9.6, 6.4$  Hz, 1H), 1.78 (ddd,  $J = 14.4, 9.6, 3.6$  Hz, 1H), 1.45 (ddd,  $J = 14.4, 6.4, 4.0$  Hz, 1H), 1.13 (s, 6H), 1.12 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.3, 135.2, 135.1, 134.2, 134.1, 130.9, 129.53, 129.48, 129.3, 128.3, 127.9, 83.6, 26.5, 24.6, 24.5, 15.2. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{BClO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}^+$ ) requires  $m/z$  448.1797, found  $m/z$  448.1804.

M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 4-乙炔基-1-苯基苯 (0.1753 g, 0.98 mmol), 硅氢化反应 2 小时。之后, 使用 **4-Ld** $\bullet$ CoBr<sub>2</sub> (0.0313 g, 0.050 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150  $\mu\text{L}$ , 0.15 mmol) 以及 HBpin (300  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 2.0 mmol), 硼氢化反应 4 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 泽灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 60/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-2e** (0.4336 g, 0.88 mmol, 90% yield)。黄色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3067, 2977, 2925, 2121, 1485, 1355, 1324. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.60-7.49 (m, 6H), 7.45 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 7.41-7.22 (m, 11H), 4.88-4.79 (m, 1H), 2.63-2.53 (m, 1H), 1.93-1.82 (m, 1H), 1.58-1.49 (m, 1H), 1.12 (s, 12H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  144.0, 141.1, 138.0, 135.20, 135.16, 134.4, 134.2, 129.43, 129.39, 128.6, 128.3, 127.9, 126.9, 126.8, 83.4, 26.7, 24.6, 24.5, 15.3. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>BO<sub>2</sub>SiNa]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 513.2397, found *m/z* 513.2402.

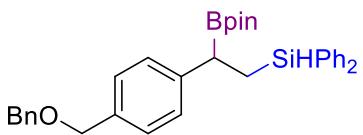


(2-(4-(Methylthio)phenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (**4-2f**) (CZY8193).

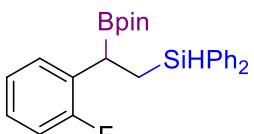
根据上述标准操作 B 稍作调整, 使用 Xantphos $\bullet$ CoBr<sub>2</sub> (0.0020 g, 0.0025 mmol), 甲苯 (0.25 mL, 2.0 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (7.5  $\mu\text{L}$ , 0.0075 mmol) 以及 1-甲硫基-4-乙炔基苯 (0.0742 g, 0.50 mmol), 硅氢化反应 20 分钟。之后, 使用 **4-Ld** $\bullet$ CoBr<sub>2</sub> (0.0155 g, 0.025 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (75  $\mu\text{L}$ , 0.075 mmol) 以及 HBpin (150  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol), 硼氢化反应 4 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 泽灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。

<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-2f** (0.1692 g, 0.37 mmol, 73% yield)。黄色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3062, 2981, 2921, 2122, 1489, 1358, 1325. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.56-7.48 (m, 4H), 7.39-7.28 (m, 6H), 7.15-7.08 (m, 4H), 4.78 (dd,  $J$  = 4.4, 3.2 Hz, 1H), 2.50-2.41 (m, 4H), 1.79 (ddd,  $J$  = 14.4, 10.0, 3.2 Hz, 1H), 1.46 (ddd,  $J$  = 14.4, 6.0, 4.4 Hz, 1H), 1.13 (s, 6H), 1.12 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  142.0, 135.22, 135.16, 134.4, 134.3, 129.45, 129.41, 128.5, 127.9, 127.1, 83.4, 26.5, 24.6, 24.5, 16.3, 15.3. HRMS (ESI) calculated for

$[C_{27}H_{33}BNaO_2SSi]^{+}$  ( $M+Na^{+}$ ) requires  $m/z$  483.1962, found  $m/z$  483.1954.

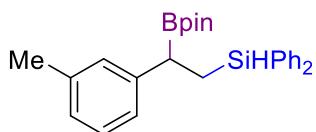


**(2-(4-((Benzyl)oxy)methyl)phenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-2g) (CZY6145).** 根据上述标准操作 B, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0039 g, 0.0049 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 2.0 M), 二苯硅烷 (185  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 1.0 mmol), NaBH<sub>Et</sub><sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu$ L, 0.015 mmol) 以及 1-苄羟甲基-4-乙炔基苯 (0.2232 g, 1.0 mmol), 硅氢化反应 2 小时。之后, 使用 **4-Ld**•CoBr<sub>2</sub> (0.0315 g, 0.050 mmol), NaBH<sub>Et</sub><sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150  $\mu$ L, 0.15 mmol) 以及 HBpin (300  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 2.0 mmol), 硼氢化反应 4 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (13/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 30/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-2g** (0.2349 g, 0.44 mmol, 44% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3066, 2977, 2924, 2857, 2123, 1452, 1356. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.57-7.48 (m, 4H), 7.37-7.26 (m, 11H), 7.23-7.16 (m, 4H), 4.78 (dd,  $J$  = 4.4, 3.2 Hz, 1H), 4.53 (s, 2H), 4.49 (s, 2H), 2.52 (dd,  $J$  = 10.0, 6.0 Hz, 1H), 1.82 (ddd,  $J$  = 14.4, 10.0, 3.2 Hz, 1H), 1.48 (ddd,  $J$  = 14.4, 6.0, 4.4 Hz, 1H), 1.13 (s, 6H), 1.12 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  144.4, 138.4, 135.24, 135.20, 135.0, 134.5, 134.3, 129.44, 129.41, 128.3, 128.0, 127.94, 127.87, 127.80, 127.5, 83.4, 72.1, 72.0, 26.8, 24.6, 24.5, 15.4. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>34</sub>H<sub>39</sub>BNaO<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup> ( $M+Na^{+}$ ) requires  $m/z$  557.2659, found  $m/z$  557.2665.

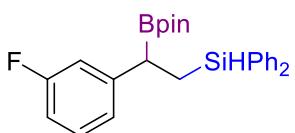


**(2-(2-Fluorophenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-2h) (CZY8055).** 根据上述标准操作 B, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0039 g, 0.0049 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 2.0 M), 二苯硅烷 (185  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 1.0 mmol), NaBH<sub>Et</sub><sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu$ L, 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-2-氟苯 (113  $\mu$ L, 1.04 g/mL, 1.0 mmol), 硅氢化反应 2 小时。之后, 使用 **4-Ld**•CoBr<sub>2</sub> (0.0312 g, 0.050 mmol), NaBH<sub>Et</sub><sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150  $\mu$ L, 0.15 mmol) 以及 HBpin (300  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 2.0 mmol), 硼氢化反应 4 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (10/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 30/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-2h** (0.2349 g, 0.44 mmol, 44% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3066, 2977, 2924, 2857, 2123, 1452, 1356. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.57-7.48 (m, 4H), 7.37-7.26 (m, 11H), 7.23-7.16 (m, 4H), 4.78 (dd,  $J$  = 4.4, 3.2 Hz, 1H), 4.53 (s, 2H), 4.49 (s, 2H), 2.52 (dd,  $J$  = 10.0, 6.0 Hz, 1H), 1.82 (ddd,  $J$  = 14.4, 10.0, 3.2 Hz, 1H), 1.48 (ddd,  $J$  = 14.4, 6.0, 4.4 Hz, 1H), 1.13 (s, 6H), 1.12 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  144.4, 138.4, 135.24, 135.20, 135.0, 134.5, 134.3, 129.44, 129.41, 128.3, 128.0, 127.94, 127.87, 127.80, 127.5, 83.4, 72.1, 72.0, 26.8, 24.6, 24.5, 15.4. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>34</sub>H<sub>39</sub>BNaO<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup> ( $M+Na^{+}$ ) requires  $m/z$  557.2659, found  $m/z$  557.2665.

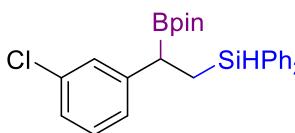
石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-2h** (0.2927 g, 0.68 mmol, 68% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3136, 3059, 2981, 2125, 1582, 1485, 1361.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.56-7.47 (m, 4H), 7.37-7.26 (m, 6H), 7.19-7.13 (m, 1H), 7.10-7.03 (m, 1H), 7.00-6.95 (m, 1H), 6.94-6.88 (m, 1H), 4.76 (dd,  $J = 4.0, 3.6$  Hz, 1H), 2.69 (dd,  $J = 8.0, 8.0$  Hz, 1H), 1.81 (ddd,  $J = 14.6, 8.0, 3.6$  Hz, 1H), 1.49 (ddd,  $J = 14.6, 8.0, 4.0$  Hz, 1H), 1.17 (s, 6H), 1.16 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  160.7 (d,  $J = 244$  Hz, 1C), 135.2, 135.1, 134.5, 134.4, 131.9 (d,  $J = 16$  Hz, 1C), 130.2 (d,  $J = 5$  Hz, 1C), 129.41, 129.36, 127.9, 127.8, 126.8 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1C), 123.9 (d,  $J = 3$  Hz, 1C), 115.0 (d,  $J = 23$  Hz, 1C), 83.6, 24.6, 24.5, 20.0, 14.2;  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -116.7. HRMS (EI) calculated for  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{BFNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}^+$ ) requires  $m/z$  432.2092, found  $m/z$  432.2085.



**Diphenyl(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2-(*m*-tolyl)ethyl)silane (4-2i) (GJ11051).** 根据上述标准操作 B, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0042 g, 0.0053 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 2.0 M), 二苯硅烷 (185  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 1.0 mmol), NaBH<sub>Et</sub><sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-3-甲基苯 (126  $\mu\text{L}$ , 0.90 g/mL, 1.0 mmol), 硅氢化反应 2 小时。之后, 使用 **4-Ld**•CoBr<sub>2</sub> (0.0313 g, 0.050 mmol), NaBH<sub>Et</sub><sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150  $\mu\text{L}$ , 0.15 mmol) 以及 HBpin (300  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 2.0 mmol), 硼氢化反应 4 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 40/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-2i** (0.3798 g, 0.89 mmol, 89% yield)。黄色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3048, 2978, 2923, 2122, 1604, 1355, 1324.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.59-7.48 (m, 4H), 7.37-7.27 (m, 6H), 7.14-7.07 (m, 1H), 7.04-6.97 (m, 2H), 6.91 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 4.80 (dd,  $J = 3.6, 3.2$  Hz, 1H), 2.49 (dd,  $J = 10.0, 5.6$  Hz, 1H), 2.26 (s, 3H), 1.88-1.78 (m, 1H), 1.53-1.44 (m, 1H), 1.12 (s, 6H), 1.11 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  144.7, 137.6, 135.20, 135.16, 134.5, 134.3, 129.4, 128.7, 128.1, 127.8, 126.0, 124.9, 83.3, 26.8, 24.6, 24.4, 21.4, 15.3. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{BO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{H}^+$ ) requires  $m/z$  429.2421, found  $m/z$  429.2408.



**(2-(3-Fluorophenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-2j) (CZY7093).** 根据上述标准操作 B, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0041 g, 0.0051 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 2.0 M), 二苯硅烷 (185 μL, 0.99 g/mL, 1.0 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-3-氟苯 (115 μL, 1.04 g/mL, 1.0 mmol), 硅氢化反应 2 小时。之后, 使用 **4-Ld**•CoBr<sub>2</sub> (0.0315 g, 0.050 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150 μL, 0.15 mmol) 以及 HBpin (300 μL, 0.88 g/mL, 97%, 2.0 mmol), 硼氢化反应 4 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-2j** (0.3056 g, 0.71 mmol, 71% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3069, 2979, 2126, 1612, 1586, 1484, 1353, 1328. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.56-7.49 (m, 4H), 7.40-7.29 (m, 6H), 7.18-7.11 (m, 1H), 6.96-6.88 (m, 2H), 6.81-6.75 (m, 1H), 4.78 (dd, *J* = 4.4, 3.2 Hz, 1H), 2.51 (dd, *J* = 9.6, 6.4 Hz, 1H), 1.80 (ddd, *J* = 14.4, 9.6, 3.2 Hz, 1H), 1.47 (ddd, *J* = 14.4, 6.4, 4.4 Hz, 1H), 1.132 (s, 6H), 1.125 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 162.9 (d, *J* = 244 Hz, 1C), 147.5 (d, *J* = 7 Hz, 1C), 135.22, 135.16, 134.2, 134.1, 129.54, 129.46, 127.9, 123.6 (d, *J* = 2 Hz, 1C), 114.7 (d, *J* = 21 Hz, 1C), 112.1 (d, *J* = 21 Hz, 1C), 83.6, 27.0, 24.6, 24.5, 15.1; <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -113.9. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>BFNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 455.1990, found *m/z* 455.1987.



**(2-(3-Chlorophenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-2k) (GJ11053).** 根据上述标准操作 B, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0041 g, 0.0051 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 2.0 M), 二苯硅烷 (185 μL, 0.99 g/mL, 1.0 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 1-氯-3-乙炔基苯 (130 μL, 1.1 g/mL, 1.0 mmol), 硅氢化反应 2 小时。之后, 使用 **4-Ld**•CoBr<sub>2</sub> (0.0314 g, 0.050 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150 μL, 0.15 mmol) 以及 HBpin (300 μL, 0.88 g/mL, 97%, 2.0 mmol), 硼氢化反应 4 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石

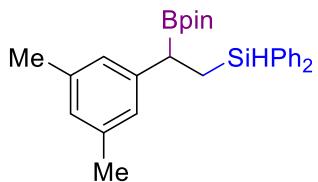
油醚/乙酸乙酯 = 40/1(体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-2k** (0.2798 g, 0.62 mmol, 62% yield)。黄色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3067, 2978, 2926, 2125, 1592, 1428, 1353.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.56-7.49 (m, 4H), 7.39-7.29 (m, 6H), 7.17 (s, 1H), 7.13-7.09 (m, 1H), 7.08-7.04 (m, 2H), 4.78 (dd,  $J = 4.0, 3.6$  Hz, 1H), 2.48 (dd,  $J = 10.0, 6.0$  Hz, 1H), 1.80 (ddd,  $J = 14.4, 10.0, 3.6$  Hz, 1H), 1.46 (ddd,  $J = 14.4, 6.0, 4.0$  Hz, 1H), 1.131 (s, 6H), 1.126 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 147.0, 135.22, 135.17, 134.2, 134.1, 134.0, 129.6, 129.5, 129.4, 128.1, 127.9, 126.2, 125.4, 83.6, 27.0, 24.6, 24.5, 15.1. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{BClNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  471.1694, found  $m/z$  471.1690.



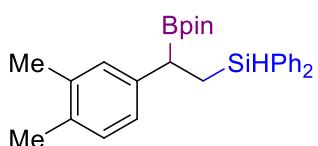
**(2-(3-Methoxyphenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-**

**dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-2l) (GJ11046).** 根据上述标准操作 B, 使用 Xantphos• $\text{CoBr}_2$  (0.0041 g, 0.0051 mmol), 甲

苯 (0.50 mL, 2.0 M), 二苯硅烷 (185  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 1.0 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-3-甲氧基苯 (132  $\mu\text{L}$ , 1.0 g/mL, 1.0 mmol), 硅氢化反应 2 小时。之后, 使用 **4-Ld**• $\text{CoBr}_2$  (0.0314 g, 0.050 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150  $\mu\text{L}$ , 0.15 mmol) 以及 HBpin (300  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 2.0 mmol), 硼氢化反应 4 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1(体积比)(20 mL) 泽灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1(体积比)(20 mL  $\times$  2) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 至石油醚/乙酸乙酯 = 30/1(体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-2l** (0.3673 g, 0.83 mmol, 83% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3067, 2978, 2123, 1599, 1355, 1325.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.57-7.49 (m, 4H), 7.39-7.28 (m, 6H), 7.13 (dd,  $J = 8.0, 7.6$  Hz, 1H), 6.79 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 6.75-6.72 (m, 1H), 6.69-6.62 (m, 1H), 4.78 (dd,  $J = 4.4, 3.2$  Hz, 1H), 3.74 (s, 3H), 2.49 (dd,  $J = 10.0, 6.0$  Hz, 1H), 1.81 (ddd,  $J = 14.4, 10.0, 3.2$  Hz, 1H), 1.49 (ddd,  $J = 14.4, 6.0, 4.4$  Hz, 1H), 1.14 (s, 6H), 1.13 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  159.5, 146.5, 135.25, 135.20, 134.5, 134.4, 129.44, 129.42, 129.1, 127.9, 120.5, 113.4, 111.0, 83.4, 55.0, 27.1, 24.6, 24.5, 15.3. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{BO}_3\text{Si}]^+$  ( $\text{M}^+$ ) requires  $m/z$  444.2292, found  $m/z$  444.2294.

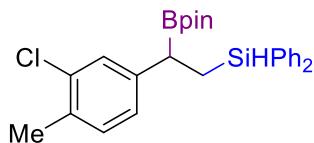


**(2-(3,5-Dimethylphenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-2m) (GJ11047).** 根据上述标准操作 B, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0041 g, 0.0051 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 2.0 M), 二苯硅烷 (185 μL, 0.99 g/mL, 1.0 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 1-乙炔基-3,5-二甲苯 (130 μL, 1.0 g/mL, 1.0 mmol), 硅氢化反应 2 小时。之后, 使用 **4-Ld•CoBr<sub>2</sub>** (0.0317 g, 0.051 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150 μL, 0.15 mmol) 以及 HBpin (300 μL, 0.88 g/mL, 97%, 2.0 mmol), 硼氢化反应 4 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 40/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-2m** (0.4012 g, 0.91 mmol, 91% yield)。黄色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3067, 2978, 2919, 2121, 1601, 1429, 1354. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.57-7.49 (m, 4H), 7.39-7.28 (m, 6H), 6.80 (s, 2H), 6.73 (s, 1H), 4.79 (dd, *J* = 4.4, 3.2 Hz, 1H), 2.43 (dd, *J* = 10.4, 5.6 Hz, 1H), 2.23 (s, 6H), 1.80 (ddd, *J* = 14.4, 10.4, 3.2 Hz, 1H), 1.46 (ddd, *J* = 14.4, 5.6, 4.4 Hz, 1H), 1.14 (s, 6H), 1.13 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 144.7, 137.6, 135.3, 135.2, 134.7, 134.5, 129.4, 127.8, 126.9, 125.8, 83.4, 26.8, 24.6, 24.5, 21.3, 15.4. HRMS (EI) calculated for C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>BO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+) requires *m/z* 442.2499, found *m/z* 442.2503.

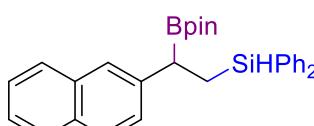


**(2-(3,4-Dimethylphenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-2n) (GJ11054).** 根据上述标准操作 B, 使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0040 g, 0.0050 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 2.0 M), 二苯硅烷 (185 μL, 0.99 g/mL, 1.0 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 4-乙炔基-1,2-二甲苯 (130 μL, 1.0 g/mL, 1.0 mmol), 硅氢化反应 2 小时。之后, 使用 **4-Ld•CoBr<sub>2</sub>** (0.0314 g, 0.050 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150 μL, 0.15 mmol) 以及 HBpin (300 μL, 0.88 g/mL, 97%, 2.0 mmol), 硼氢化反应 4 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 40/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-2n** (0.3815 g, 0.86 mmol, 86% yield)。黄色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3067, 2978, 2937, 2121, 1428, 1354. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58-7.47 (m, 4H), 7.35-7.24 (m, 6H), 6.80 (s, 2H), 6.73 (s, 1H), 4.79 (dd, *J* = 4.4, 3.2 Hz, 1H), 2.43 (dd, *J* = 10.4, 5.6 Hz, 1H), 2.23 (s, 6H), 1.80 (ddd, *J* = 14.4, 10.4, 3.2 Hz, 1H), 1.46 (ddd, *J* = 14.4, 5.6, 4.4 Hz, 1H), 1.14 (s, 6H), 1.13 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 144.7, 137.6, 135.3, 135.2, 134.7, 134.5, 129.4, 127.8, 126.9, 125.8, 83.4, 26.8, 24.6, 24.5, 21.3, 15.4. HRMS (EI) calculated for C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>BO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+) requires *m/z* 442.2499, found *m/z* 442.2503.

6H), 6.99-6.91 (m, 3H), 4.81 (dd,  $J = 3.6, 3.2$  Hz, 1H), 2.50-2.42 (m, 1H), 2.16 (s, 6H), 1.87-1.77 (m, 1H), 1.51-1.43 (m, 1H), 1.12 (s, 6H), 1.11 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142.3, 136.1, 135.20, 135.16, 134.6, 134.4, 133.1, 129.5, 129.3, 127.8, 125.2, 83.2, 26.4, 24.6, 24.4, 19.7, 19.2, 15.6. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{BNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  465.2397, found  $m/z$  465.2400.



**(2-(3-Chloro-4-methylphenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-2o) (GJ11055).** 根据上述标准操作 B, 使用 Xantphos• $\text{CoBr}_2$  (0.0040 g, 0.0050 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 2.0 M), 二苯硅烷 (185  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 1.0 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 2-氯-4-乙炔基 1-甲苯 (136  $\mu\text{L}$ , 1.1 g/mL, 1.0 mmol), 硅氢化反应 2 小时。之后, 使用 **4-Ld**• $\text{CoBr}_2$  (0.0313 g, 0.050 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150  $\mu\text{L}$ , 0.15 mmol) 以及 HBpin (300  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 2.0 mmol), 硼氢化反应 4 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 淀灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 40/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-2m** (0.4014 g, 0.87 mmol, 87% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3068, 2978, 2925, 2124, 1429, 1353.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.57-7.47 (m, 4H), 7.36-7.25 (m, 6H), 7.17 (s, 1H), 7.02 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 6.96 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 4.80 (dd,  $J = 3.6, 3.6$  Hz, 1H), 2.50-2.41 (m, 1H), 2.26 (s, 3H), 1.84-1.74 (m, 1H), 1.50-1.40 (m, 1H), 1.12 (s, 12H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  144.1, 135.2, 135.1, 134.3, 134.1, 134.0, 132.5, 130.6, 129.5, 129.4, 128.4, 127.9, 126.3, 83.5, 26.4, 24.6, 24.4, 19.5, 15.3. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{BClNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  485.1851, found  $m/z$  485.1870.

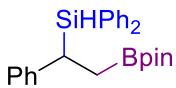


**(2-(Naphthalen-2-yl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-2p) (GJ11060).** 根据上述标准操作 B 稍作调整, 使用 Xantphos• $\text{CoBr}_2$  (0.0041 g, 0.0051 mmol), 甲苯 (1.0 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (185  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 1.0 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 2-乙炔萘 (0.1523 g, 0.98 mmol), 硅氢化反应 2 小时。之后, 使用 **4-**

**Ld•CoBr<sub>2</sub>** (0.0311 g, 0.050 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150 μL, 0.15 mmol) 以及 HBpin (300 μL, 0.88 g/mL, 97%, 2.0 mmol), 硼氢化反应 4 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL)淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 40/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-2p** (0.4321 g, 0.93 mmol, 93% yield)。IR (cm<sup>-1</sup>): 3050, 2978, 2927, 2123, 1597, 1429, 1325. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.77-7.67 (m, 3H), 7.62-7.50 (m, 5H), 7.41-7.25 (m, 9H), 4.87-4.77 (m, 1H), 2.75-2.65 (m, 1H), 2.00-1.88 (m, 1H), 1.65-1.57 (m, 1H), 1.11 (s, 6H), 1.10 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 142.4, 135.24, 135.17, 134.4, 134.2, 133.7, 131.7, 129.5, 129.4, 127.9, 127.7, 127.5, 127.0, 125.7, 125.6, 124.8, 83.5, 27.2, 24.6, 24.5, 15.1. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>BNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires m/z 487.2241, found m/z 487.2245

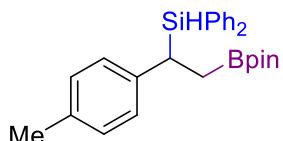
### 钴催化苯乙炔类化合物串联 $\alpha,\beta$ -硅氢化/硼氢化反应

标准操作 C (标准条件 C): 向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子, 并用翻口橡胶塞封口, 然后抽真空并用烘枪加热干燥, 之后充氩气, 重复以上操作三次。待反应管冷至室温后, 在氩气的保护下, 向该反应管中依次加入 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.010 mmol, 2.0 mol%), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (0.50 mmol, 1.0 equiv.) 以及三乙基硼氢化钠 (NaBHEt<sub>3</sub>) (0.030 mmol, 6.0 mol%)。随后, 加入炔烃 (0.50 mmol, 1.0 equiv.) (若是液体逐滴加入) 并在室温搅拌 5 分钟。之后, 小心地将 THF 抽干, 依次加入 **4-Lg•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.010 mmol, 2.0 mol%), toluene (0.50 mL, 1.0 M), NaBHEt<sub>3</sub> (0.010 mmol, 2.0 mol%), 频哪醇硼烷 (HBpin) (0.60 mmol, 97%, 1.2 equiv.), 并将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂), 在室温条件搅拌反应 6 小时。反应结束后, 加入石油醚/乙酸乙酯淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯洗涤。之后用旋转蒸发仪除去溶剂, 以三甲基硅基苯作为内标, 通过 <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 ( $\alpha$ -Si,  $\beta$ -B/ $\beta$ -Si,  $\alpha$ -B)。最后, 以石油醚/乙酸乙酯为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到产物。



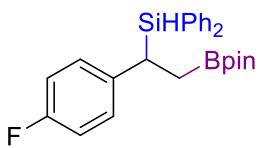
**Diphenyl(1-phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)silane (4-3a)** (CZY8152). 根据上述标准操作 C, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0059 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) 以及苯乙炔 (55 μL, 0.93 g/mL, 0.50 mol%), 在标准操作 C 的条件下反应 6 小时, 收率 93% (m/z 487.2241)。

mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 **4-Lg**•CoBr<sub>2</sub> 配合物 (0.0065 g, 0.010 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), NaBH<sub>3</sub>Et (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (10 μL, 0.010 mmol) 以及 HBpin (90 μL, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol), 硼氢化反应 6 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-3a** (0.1783 g, 0.43 mmol, 86% yield)。白色固体。M.p. 62.5-64.5 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3061, 2982, 2926, 2865, 2121, 1363. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.55-7.50 (m, 2H), 7.41-7.29 (m, 6H), 7.26-7.21 (m, 2H), 7.14-7.08 (m, 2H), 7.05-7.00 (m, 1H), 6.69-6.95 (m, 2H), 4.82 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 2.97 (ddd, *J* = 10.0, 6.4, 3.2 Hz, 1H), 1.40-1.28 (m, 2H), 1.02 (s, 6H), 0.96 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.9, 135.8, 135.7, 133.2, 132.9, 129.6, 129.4, 128.2, 127.81, 127.80, 127.6, 124.7, 83.0, 28.2, 24.7, 24.4, 13.2. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>BNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 437.2084, found *m/z* 437.2078.

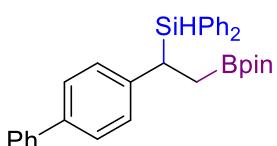


**Diphenyl(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-(p-tolyl)ethyl)silane (4-3b) (CZY9058).** 根据上述标准操作 C, 使用 **4-Le**•CoBr<sub>2</sub> 配合物 (0.0060 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub>Et (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) 以及 1-乙炔基 4-甲苯 (63 μL, 0.92 g/mL, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 **4-Lg**•CoBr<sub>2</sub> 配合物 (0.0065 g, 0.010 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), NaBH<sub>3</sub>Et (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (10 μL, 0.010 mmol) 以及 HBpin (90 μL, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol), 硼氢化反应 6 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (15/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-3b** (0.1706 g, 0.40 mmol, 80% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3055, 2981, 2924, 2121, 1364, 1327. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.54-7.49 (m, 2H), 7.40-7.29 (m, 6H), 7.27-7.22 (m, 2H), 6.92 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.86 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.81 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 2.93 (ddd, *J* = 10.0, 7.6, 3.2 Hz, 1H), 2.24 (s, 3H), 1.34-1.27 (m, 2H), 1.03 (s, 6H), 0.98 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 140.7, 135.8, 135.7, 133.9, 133.5, 133.1, 129.5,

129.4, 128.5, 128.0, 127.7, 127.6, 83.0, 27.5, 24.7, 24.4, 20.9, 13.5. HRMS (ESI) calculated for  $[C_{27}H_{33}BNaO_2Si]^+$  ( $M+Na^+$ ) requires  $m/z$  451.2241, found  $m/z$  451.2237.

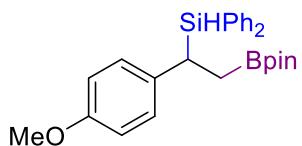


**(1-(4-Fluorophenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-3c) (CZY8181).** 根据上述标准操作 C, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0061 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu$ L, 0.030 mmol) 以及 1-乙炔基 4-氟苯 (0.0608 g, 0.51 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 **4-Lg•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0063 g, 0.010 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (10  $\mu$ L, 0.010 mmol) 以及 HBpin (90  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol), 硼氢化反应 6 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (16/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-3c** (0.1788 g, 0.41 mmol, 82% yield)。白色固体。M.p. 64.0-65.7 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3061, 2982, 2926, 2121, 1599, 1507, 1363. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.54-7.50 (m, 2H), 7.41-7.30 (m, 6H), 7.28-7.22 (m, 2H), 6.94-6.88 (m, 2H), 6.85-6.78 (m, 2H), 4.80 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1H), 2.95 (td,  $J$  = 8.8, 2.8 Hz, 1H), 1.31 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 1.03 (s, 6H), 0.97 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  160.6 (d,  $J$  = 241 Hz, 1C), 139.5 (d,  $J$  = 4 Hz, 1C), 135.7, 135.6, 132.9, 132.6, 129.7, 129.6, 129.3 (d,  $J$  = 8 Hz, 1C), 127.9, 127.7, 114.5 (d,  $J$  = 21 Hz, 1C), 83.1, 27.4, 24.7, 24.3, 13.4; <sup>19</sup>F NMR: (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -119.1. HRMS (ESI) calculated for  $[C_{26}H_{30}BFNaO_2Si]^+$  ( $M+Na^+$ ) requires  $m/z$  455.1990, found  $m/z$  455.1991.

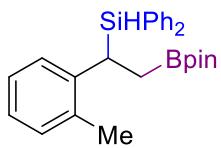


**(1-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-3d) (CZY9006).** 根据上述标准操作 C, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0059 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu$ L, 0.030 mmol) 以及 4-乙炔基-1-苯基苯 (0.0888 g, 0.50 mmol) 烷烃在 0 °C 条件加入, 室温反应 5 分钟。之后, 使用 **4-Lg•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0065 g, 0.010 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (10  $\mu$ L, 0.010 mmol) 以及 HBpin (90  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol), 硼氢化反应 6 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭,

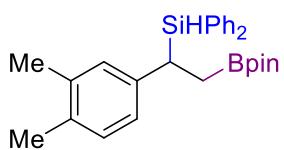
并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (20/1)。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-3d** (0.1967 g, 0.40 mmol, 80% yield)。白色固体。M.p. 126.2-127.6 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3060, 2982, 2927, 2121, 1363, 1326; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.55 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H), 7.43-7.22 (m, 13H), 7.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 4.86 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 3.03 (ddd, *J* = 10.0, 6.4, 2.8 Hz, 1H), 1.44-1.31 (m, 2H), 1.03 (s, 6H), 0.97 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.2, 141.2, 137.4, 135.8, 135.7, 133.1, 132.8, 129.6, 129.5, 128.63, 128.55, 127.8, 127.6, 126.75, 126.73, 126.4, 83.1, 27.9, 24.7, 24.4, 13.2. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>BNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 513.2397, found *m/z* 513.2398.



**(1-(4-Methoxyphenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-3e) (CZY8168).** 根据上述标准操作 C, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0059 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) 以及 1-乙炔基-4-甲氧基苯 (0.0667 g, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 **4-Lg•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0064 g, 0.010 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (10 μL, 0.010 mmol) 以及 HBpin (90 μL, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) , 硼氢化反应 6 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 30/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-3e** (0.1921 g, 0.43 mmol, 86% yield)。白色固体。M.p. 66.2-67.8 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3061, 2983, 2929, 2836, 2119, 1509, 1326. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.55-7.49 (m, 2H), 7.40-7.29 (m, 6H), 7.27-7.22 (m, 2H), 6.89 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.68 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 4.81 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 3.73 (s, 3H), 2.91 (td, *J* = 8.4, 2.8 Hz, 1H), 1.30 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 1.03 (s, 6H), 0.98 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 157.0, 135.9, 135.8, 135.7, 133.4, 133.1, 129.5, 129.4, 129.0, 127.8, 127.6, 113.3, 83.0, 55.2, 27.0, 24.8, 24.4, 13.6. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>BNaO<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 467.2190, found *m/z* 467.2188.

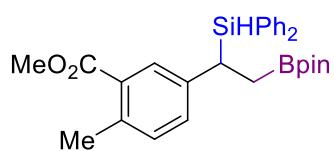


**Diphenyl(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-(*o*-tolyl)ethyl)silane (4-3f) (CZY8188).** 根据上述标准操作 C 稍作调整, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0060 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) 以及 1-乙炔基-2-甲苯 (63 μL, 0.92 g/mL, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 **4-Lg•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0160 g, 0.025 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (25 μL, 0.025 mmol) 以及 HBpin (90 μL, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol), 硼氢化反应 16 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 泽灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-3f** (0.1803 g, 0.42 mmol, 84% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3062, 2980, 2935, 2121, 1363, 1324. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.56-7.51 (m, 2H), 7.42-7.27 (m, 6H), 7.24-7.19 (m, 2H), 7.07-7.02 (m, 1H), 7.00-6.92 (m, 3H), 4.78 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 3.14 (ddd, *J* = 11.6, 5.6, 3.2 Hz, 1H), 2.09 (s, 3H), 1.41-1.27 (m, 2H), 0.96 (s, 6H), 0.88 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 142.4, 135.9, 135.7, 135.4, 133.4, 133.0, 129.6, 129.4, 127.8, 127.5, 127.3, 125.7, 124.5, 82.9, 24.6, 24.2, 23.2, 20.2, 13.5. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>BNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 451.2241, found *m/z* 451.2240.



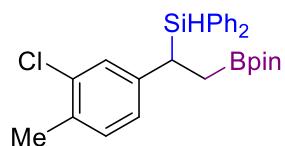
**(1-(3,4-Dimethylphenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-3g) (CZY8179).** 根据上述标准操作 C, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0059 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) 以及 4-乙炔基-1,2-二甲苯 (0.0666 g, 0.51 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 **4-Lg•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0063 g, 0.010 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (10 μL, 0.010 mmol) 以及 HBpin (90 μL, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol), 硼氢化反应 6 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 泽灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (10/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-3g** (0.1746 g, 0.39 mmol, 77% yield)。无色油状液体。IR

( $\text{cm}^{-1}$ ): 3059, 2980, 2927, 2859, 2120, 1360, 1325.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.52 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 7.40-7.28 (m, 6H), 7.28-7.22 (m, 2H), 6.87 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 6.74-6.68 (m, 2H), 4.81 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 2.90 (td,  $J = 8.4, 2.4$  Hz, 1H), 2.15 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.30 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 1.03 (s, 6H), 0.98 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  141.1, 135.9, 135.8, 135.6, 133.6, 133.2, 132.5, 129.6, 129.45, 129.36, 129.0, 127.7, 127.53, 125.51, 83.0, 27.3, 24.7, 24.4, 19.6, 19.2, 13.6. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{BNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  465.2397, found  $m/z$  465.2394.



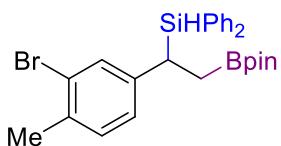
**Methyl 5-(1-(diphenylsilyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)-2-methylbenzoate (4-3h) (CZY8165).**

根据上述标准操作 C 稍作调整, 使用 **4-Le**• $\text{CoBr}_2$  配合物 (0.0059 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol) 以及 5-乙炔基-2-甲基苯甲酸甲酯 (0.0874 g, 0.50 mmol), 硅氢化反应 30 分钟。之后, 使用 **4-Lg**• $\text{CoBr}_2$  配合物 (0.0095 g, 0.015 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 1.0 M),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及  $\text{HBpin}$  (90  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol), 硼氢化反应 16 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙酸乙酯 (20 mL  $\times$  2) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (14/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 20/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-3h** (0.1973 g, 0.40 mmol, 81% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3061, 2982, 2931, 2858, 2122, 1722, 1362.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.54-7.50 (m, 3H), 7.40-7.30 (m, 6H), 7.29-7.23 (m, 2H), 7.00-6.97 (m, 2H), 4.82 (d,  $J = 2.8$  Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 2.98 (td,  $J = 8.4, 2.8$  Hz, 1H), 2.50 (s, 3H), 1.32 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 1.03 (s, 6H), 0.97 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  168.2, 141.4, 136.4, 135.8, 135.7, 132.9, 132.6, 131.7, 131.1, 130.3, 129.6, 129.5, 128.8, 127.8, 127.7, 83.1, 51.5, 27.5, 24.7, 24.4, 21.1, 13.2. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{BNaO}_4\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  509.2296, found  $m/z$  509.2293.



**(1-(3-Chloro-4-methylphenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-3i) (CZY8184).** 根据上述

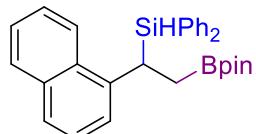
标准操作 C 稍作调整，使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0059 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) 以及 2-氯-4-乙炔基-1-甲基苯 (0.0743 g, 0.49 mmol)，硅氢化反应 30 分钟。之后，使用 **4-Lg•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0097 g, 0.015 mmol)，甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), NaBH<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 HBpin (90 μL, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol)，硼氢化反应 16 小时。之后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (11/1)。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-3i** (0.1587 g, 0.34 mmol, 69% yield)。白色固体。M.p. 67.4-68.7 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3061, 2981, 2926, 2122, 1362, 1327. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.52 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.42-7.31 (m, 6H), 7.30-7.23 (m, 2H), 6.98-6.92 (m, 2H), 6.74 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 4.81 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 2.91 (td, *J* = 8.8, 2.8 Hz, 1H), 2.27 (s, 3H), 1.28 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 1.05 (s, 6H), 0.99 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.4, 135.8, 135.7, 133.6, 132.9, 132.6, 131.9, 130.2, 129.7, 129.6, 128.6, 127.9, 127.7, 126.4, 83.1, 27.5, 24.7, 24.4, 19.5, 13.2. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>BClNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 485.1851, found *m/z* 485.1846.



**(1-(3-Bromo-4-methylphenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-3j) (CZY8185).** 根据上述标准操作 C 稍作调整，使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0059 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBH<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) 以及 2-bromo-4-ethynyl-1-methylbenzene (0.0983 g, 0.50 mmol)，硅氢化反应 30 分钟。之后，使用 **4-Lg•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0096 g, 0.015 mmol)，甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), NaBH<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 HBpin (90 μL, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol)，硼氢化反应 16 小时。之后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。

<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (8/1)。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-3j** (0.1730 g, 0.34 mmol, 68% yield)。黄色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3060, 2981, 2924, 2123, 1364, 1328. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.54-7.49 (m, 2H), 7.42-7.25 (m, 8H), 7.13 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 6.96 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 6.74 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 4.81 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 2.91 (td, *J* = 8.8, 2.8 Hz, 1H), 2.27 (s, 3H), 1.28 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 1.05 (s, 6H), 0.99 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.4, 135.8, 135.7, 133.6, 132.9, 132.6, 131.9, 130.2, 129.7, 129.6, 128.6, 127.9, 127.7, 126.4, 83.1, 27.5, 24.7, 24.4, 19.5, 13.2. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>BClNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 485.1851, found *m/z* 485.1846.

= 8.0 Hz, 1H), 6.79 (dd,  $J$  = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 4.81 (d,  $J$  = 3.2 Hz, 1H), 2.90 (ddd,  $J$  = 10.0, 7.2, 3.2 Hz, 1H), 2.29 (s, 3H), 1.30-1.25 (m, 2H), 1.05 (s, 6H), 0.99 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.6, 135.8, 135.7, 133.8, 132.8, 132.5, 131.8, 130.1, 129.7, 129.6, 127.9, 127.7, 127.0, 124.3, 83.1, 27.4, 24.7, 24.4, 22.3, 13.4. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{BNaBrO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  529.1346, found  $m/z$  529.1343.

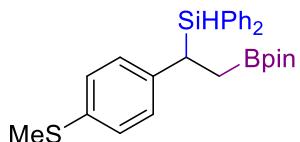


**(1-(Naphthalen-1-yl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-3k) (CZY8175).** 根据上述标准操作 C 稍作调整, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0060 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol) 以及 1-乙炔基萘 (0.0762 g, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 **4-Lg•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0162 g, 0.025 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (25  $\mu\text{L}$ , 0.025 mmol) 以及 HBpin (90  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol), 硼氢化反应 6 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 泽灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-3k** (0.1552 g, 0.33 mmol, 67% yield)。黄色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3058, 2981, 2928, 2124, 1361, 1332.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.08 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 7.76 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 7.58 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 7.46 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 2H), 7.42-7.26 (m, 9H), 7.23-7.17 (m, 2H), 7.10 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 1H), 4.85 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H), 3.86 (td,  $J$  = 8.8, 2.0 Hz, 1H), 1.50 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 0.90 (s, 6H), 0.73 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  140.8, 136.0, 135.5, 133.7, 133.2, 132.9, 131.8, 129.6, 129.5, 128.4, 127.7, 127.6, 125.2, 124.98, 124.58, 124.1, 83.0, 24.5, 24.1, 22.2, 13.8. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{BNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  487.2241, found  $m/z$  487.2236.



**(1-(Naphthalen-2-yl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-3l) (CZY8161).** 根据上述标准操作 C, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0061 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol)

以及 2-乙炔基苯 (0.0757 g, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 **4-Lg•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0064 g, 0.010 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (10  $\mu$ L, 0.010 mmol) 以及 HBpin (90  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol), 硼氢化反应 6 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (11/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 30/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-3l** (0.1653 g, 0.36 mmol, 72% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3056, 2979, 2926, 2858, 2121, 1360, 1326. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.74-7.70 (m, 1H), 7.64-7.57 (m, 2H), 7.54-7.50 (m, 2H), 7.40-7.28 (m, 9H), 7.25-7.20 (m, 2H), 7.13 (dd,  $J$  = 8.4, 1.6 Hz, 1H), 4.89 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1H), 3.16 (ddd,  $J$  = 10.8, 6.0, 2.8 Hz, 1H), 1.51-1.37 (m, 2H), 0.96 (s, 6H), 0.89 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  141.8, 135.8, 135.7, 133.5, 133.1, 132.8, 131.5, 129.6, 129.5, 127.8, 127.75, 127.65, 127.4, 127.3, 127.1, 125.7, 125.5, 124.5, 83.0, 28.4, 24.7, 24.3, 13.3; HRMS (ESI) calculated for [C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>BNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 487.2241, found *m/z* 487.2239.



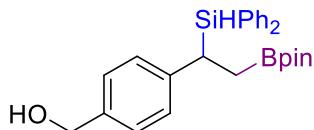
**(1-(4-(Methylthio)phenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-**

**dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-3m) (CZY8182).** 根据上

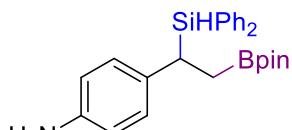
述标准操作 C 稍作调整, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0061 g, 0.010

mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu$ L, 0.030 mmol) 以及(4-乙炔基苯基)(甲基)硫烷 (0.0740 g, 0.50 mmol), 硅氢化反应 30 分钟。之后, 使用 **4-Lg•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0097 g, 0.015 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu$ L, 0.015 mmol) 以及 HBpin (90  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol), 硼氢化反应 16 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用乙酸乙酯 = 4/1 (20 mL  $\times$  2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 10/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-3m** (0.1722 g, 0.37 mmol, 75% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3062, 2982, 2925, 2852, 2120, 1361, 1325. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.54-7.50 (m, 2H), 7.41-7.29 (m, 6H), 7.28-7.23 (m, 2H), 7.06 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 6.90 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 4.81 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1H), 2.94 (td,  $J$  = 8.4, 2.8 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 1.31 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 1.03 (s, 6H), 0.98 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  141.4, 135.8, 135.7, 133.7, 133.1, 132.7, 129.6, 127.8, 127.75, 127.65, 127.4, 127.3, 127.1, 125.7, 125.5, 124.5, 83.0, 28.4, 24.7, 24.3, 13.3; HRMS (ESI) calculated for [C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>BNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 487.2241, found *m/z* 487.2239.

129.5, 128.7, 127.8, 127.6, 127.0, 83.1, 27.7, 24.7, 24.4, 16.7, 13.2. HRMS (ESI) calculated for  $[C_{27}H_{33}BNaO_2SSi]^{+}$  ( $M+Na^{+}$ ) requires  $m/z$  483.1962, found  $m/z$  483.1956.

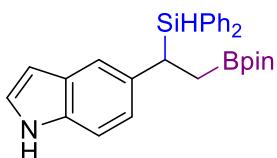


**(4-(1-(Diphenylsilyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)phenyl)methanol (4-3n) (CZY8183).** 根据上述标准操作 C 稍作调整, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0060 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu$ L, 0.030 mmol) 以及(4-乙炔基苯基)甲醇 (0.0668 g, 0.51 mmol), 硅氢化反应 30 分钟。之后, 使用 **4-Lg•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0095 g, 0.015 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu$ L, 0.015 mmol) 以及 HBpin (90  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) , 硼氢化反应 16 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 1/1 (20 mL  $\times$  2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (13/1)。最后, 以乙酸乙酯为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-3n** (0.1553 g, 0.35 mmol, 69% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3446, 3058, 2982, 2925, 2121, 1363, 1326. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.55-7.50 (m, 2H), 7.41-7.30 (m, 6H), 7.28-7.22 (m, 2H), 7.12 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 6.97 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 4.81 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1H), 4.58 (s, 2H), 2.99 (ddd,  $J$  = 10.0, 7.6, 2.8 Hz, 1H), 1.60 (brs, 1H), 1.37-1.29 (m, 2H), 1.03 (s, 6H), 0.97 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  143.6, 137.2, 135.8, 135.7, 133.1, 132.8, 129.6, 129.5, 128.3, 127.8, 127.6, 126.7, 83.0, 65.2, 27.8, 24.7, 24.3, 13.4. HRMS (ESI) calculated for  $[C_{27}H_{33}BNaO_3Si]^{+}$  ( $M+Na^{+}$ ) requires  $m/z$  467.2190, found  $m/z$  467.2184.



**4-(1-(Diphenylsilyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)aniline (4-3o) (CZY8164).** 根据上述标准操作 C 稍作调整, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0059 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu$ L, 0.030 mmol) 以及 4-乙炔基苯胺 (0.0583 g, 0.50 mmol), 硅氢化反应 30 分钟。之后, 使用 **4-Lg•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0097 g, 0.015 mmol), 甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu$ L, 0.015 mmol) 以及 HBpin (90  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) , 硼氢化反应 16 小时。之后, 向反应液加

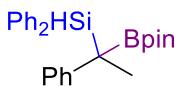
入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 10/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-3o** (0.1297 g, 0.30 mmol, 61% yield)。淡黄色固体。M.p. 117.6–119.6 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3456, 3368, 3058, 2981, 2924, 2117, 1622, 1512. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.54–7.50 (m, 2H), 7.40–7.29 (m, 6H), 7.27–7.22 (m, 2H), 6.78 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.49 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 4.80 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 3.43 (brs, 2H), 2.86 (td, J = 8.4, 2.8 Hz, 1H), 1.27 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 1.04 (s, 6H), 1.00 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.2, 135.79, 135.76, 133.9, 133.7, 133.3, 129.4, 129.3, 128.9, 127.7, 127.5, 115.1, 83.0, 26.9, 24.8, 24.4, 13.6. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>BNNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires m/z 452.2193, found m/z 452.2193.



**5-(1-(Diphenylsilyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)-1H-indole (4-3p) (CZY8170).** 根据上述标准操作 C 稍作调整，使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0061 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) 以及 5-乙炔基-1H-吲哚 (0.0708 g, 0.50 mmol)，硅氢化反应 30 分钟。之后，使用 **4-Lg•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0096 g, 0.015 mmol)，甲苯 (0.50 mL, 1.0 M), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15 μL, 0.015 mmol) 以及 HBpin (90 μL, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol)，硼氢化反应 16 小时。之后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 10/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-3p** (0.1249 g, 0.28 mmol, 55% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3424, 3355, 3058, 2981, 2924, 2119, 1362. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.96 (brs, 1H), 7.55–7.50 (m, 2H), 7.39–7.34 (m, 3H), 7.33–7.26 (m, 4H), 7.24–7.18 (m, 2H), 7.12 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.08 (dd, J = 2.8, 2.8 Hz, 1H), 6.84 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 1H), 6.40–6.36 (m, 1H), 4.87 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 3.06 (ddd, J = 10.0, 6.4, 3.2 Hz, 1H), 1.46–1.32 (m, 2H), 0.97 (s, 6H), 0.92 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 135.9, 135.8, 135.1, 134.0, 133.9, 133.5, 129.4, 129.3, 127.9, 127.7, 127.5, 123.7, 123.4, 119.6, 110.2, 102.3, 82.9, 27.6, 24.7, 24.4, 14.2. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>BNNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires m/z 476.2193, found m/z 476.2190.

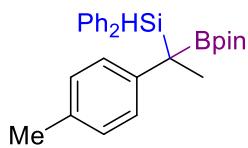
### 钴催化苯乙炔类化合物串联 $\alpha,\alpha$ -硅氢化/硼氢化反应

标准操作 D (标准条件 D): 向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.010 mmol, 2.0 mol%), THF (1.0 mL, 0.50 M), 硅烷 (0.50 mmol, 1.0 equiv.) 以及三乙基硼氢化钠 (NaBHEt<sub>3</sub>) (0.030 mmol, 6.0 mol%)。随后，加入炔烃 (0.50 mmol, 1.0 equiv.) (若是液体逐滴加入) 并在室温搅拌 5 分钟。之后，依次加入频哪醇硼烷 (HBpin) (0.60 mmol, 97%, 1.2 equiv.) 和 NaBHEt<sub>3</sub> (0.050 mmol, 10 mol%), 并将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂)，在 40 °C 条件搅拌反应 3 小时。反应结束后，加入石油醚/乙酸乙酯淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯洗涤。之后用旋转蒸发仪除去溶剂，以三甲基硅基苯作为内标，通过 <sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (产物皆为  $\alpha$ -Si, $\alpha$ -B)。最后，以石油醚/乙酸乙酯为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到产物。

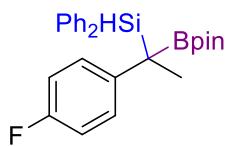


#### Diphenyl(1-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-

**yl)ethyl)silane (4-4a) (CZY8014).** 根据上述标准操作 D, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0059 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) 以及苯乙炔 (55 μL, 0.50 mmol, 0.93 g/mL), 硅氢化反应 5 分钟。之后，使用 HBpin (90 μL, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol)，硼氢化反应 3 小时。之后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-4a** (0.1884 g, 0.45 mmol, 91% yield)。白色固体。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.59 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 2H), 7.39-7.34 (m, 1H), 7.33-7.24 (m, 7H), 7.23-7.16 (m, 4H), 7.11-7.06 (m, 1H), 4.96 (s, 1H), 1.57 (s, 3H), 1.11 (s, 6H), 1.06 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.3, 136.3, 136.0, 133.6, 133.1, 129.5, 129.3, 127.7, 127.6, 127.5, 127.3, 124.1, 83.4, 24.8, 24.5, 21.4, 16.6. <sup>1</sup>H NMR 以及 <sup>13</sup>C NMR 数据与文献报道相符。<sup>2c</sup>

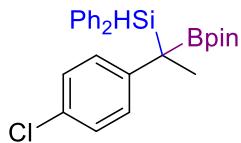


**Diphenyl(1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-(*p*-tolyl)ethyl)silane (4-4b) (CZY8002).** 根据上述标准操作 D 稍作调整, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0060 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) 以及 1-乙炔基-4-甲基苯 (63 μL, 0.92 g/mL, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 HBpin (90 μL, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol), 于 60 °C 硼氢化反应 6 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 泽灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 150/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4b** (0.2028 g, 0.47 mmol, 95% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3049, 2979, 2871, 2140, 1510, 1462, 1376, 1306. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.62-7.57 (m, 2H), 7.38-7.25 (m, 6H), 7.22-7.13 (m, 4H), 7.01 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.95 (s, 1H), 2.29 (s, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.10 (s, 6H), 1.05 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 140.0, 136.3, 136.1, 133.8, 133.35, 133.28, 129.5, 129.2, 128.5, 127.5, 127.3, 83.3, 24.8, 24.5, 20.8, 16.7. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>BNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 451.2241, found *m/z* 451.2245.

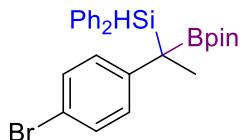


**(2-(4-Fluorophenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-4c) (CZY7177).** 根据上述标准操作 D, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0061 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) 以及 1-乙炔基-4-氟苯 (57 μL, 1.05 g/mL, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 HBpin (90 μL, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol), 硼氢化反应 3 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 泽灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 150/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4c** (0.1902 g, 0.44 mmol, 88% yield)。无色油状液体。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.60-7.55 (m, 2H), 7.40-7.27 (m, 6H), 7.24-7.17 (m, 4H), 6.93-6.87 (m, 2H), 4.94 (s, 1H), 1.55 (s, 3H), 1.11 (s, 6H), 1.07 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 160.3 (d, *J* = 241.8 Hz), 138.8 (d, *J* = 2.9 Hz), 136.3, 214

136.0, 133.3, 132.9, 129.6, 129.4, 128.9, 128.8, 127.5 (d,  $J = 20.9$  Hz), 114.4 (d,  $J = 20.9$  Hz), 83.5, 24.8, 24.5, 20.8, 16.9.  $^1\text{H}$  NMR 以及  $^{13}\text{C}$  NMR 数据与文献报道相符。<sup>22</sup>

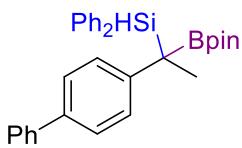


**(1-(4-Chlorophenyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-4d) (CZY7184).** 根据上述标准操作 D, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0060 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol) 以及 4-氯-1-乙炔基苯 (0.0680 g, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 HBpin (90  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 剥氢化反应 3 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 200/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4d** (0.2041 g, 0.45 mmol, 91% yield)。白色固体。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.61-7.55 (m, 2H), 7.41-7.28 (m, 6H), 7.25-7.15 (m, 6H), 4.93 (s, 1H), 1.54 (s, 3H), 1.11 (s, 6H), 1.06 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  142.0, 136.3, 136.0, 133.1, 132.7, 129.9, 129.7, 129.5, 128.9, 127.7, 127.6, 127.4, 83.6, 24.8, 24.5, 21.4, 16.6.  $^1\text{H}$  NMR 以及  $^{13}\text{C}$  NMR 数据与文献报道相符。<sup>22</sup>

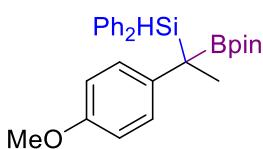


**(1-(4-Bromophenyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-4e) (CZY7185).** 根据上述标准操作 D, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0060 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol) 以及 4-溴-1-乙炔基苯 (0.0904 g, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 HBpin (90  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 剥氢化反应 3 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 150/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4e** (0.1936 g, 0.39 mmol, 79% yield)。白色固体。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.61-7.55 (m, 2H), 7.41-7.28 (m, 8H), 7.25-7.19 (m, 2H), 7.15-7.10 (m, 2H), 4.93 (s, 1H), 1.53 (s, 3H), 1.11

(s, 6H), 1.06 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142.6, 136.3, 136.0, 133.1, 132.7, 130.7, 129.7, 129.5, 129.4, 127.6, 127.4, 118.0, 83.6, 24.8, 24.5, 21.5, 16.6.  $^1\text{H}$  NMR 以及  $^{13}\text{C}$  NMR 数据与文献报道相符。<sup>22</sup>



**(1-((1,1'-Biphenyl)-4-yl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-4f) (CZY9007).** 根据上述标准操作 D, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0060 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol) 以及 1-乙炔基-4-苯基苯 (0.0888 g, 0.50 mmol, 0.93 g/mL), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 HBpin (90  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 硼氢化反应 3 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4f** (0.2184 g, 0.45 mmol, 89% yield)。白色固体。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.63-7.58 (m, 4H), 7.49-7.45 (m, 2H), 7.41 (dd,  $J$  = 7.6, 7.6 Hz, 2H), 7.38-7.27 (m, 9H), 7.23-7.17 (m, 2H), 4.99 (s, 1H), 1.61 (s, 3H), 1.13 (s, 6H), 1.08 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142.6, 141.2, 136.7, 136.3, 136.1, 133.5, 133.0, 129.6, 129.3, 128.6, 128.0, 127.6, 127.3, 126.8, 126.7, 126.3, 83.5, 24.8, 24.5, 21.5, 16.7.  $^1\text{H}$  NMR 以及  $^{13}\text{C}$  NMR 数据与文献报道相符。<sup>2c</sup>

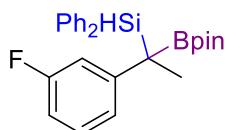


**(1-(4-Methoxyphenyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-4g) (CZY7192).** 根据上述标准操作 D, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0061 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol) 以及 1-乙炔基-4-甲氧基苯 (65  $\mu\text{L}$ , 1.02 g/mL, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 HBpin (90  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 于 60 °C 硼氢化反应 6 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4g** (0.1840 g, 0.41 mmol, 83% yield)。无色油状液体。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.61-7.55 (m, 2H), 7.39-7.27 (m, 6H), 7.23-7.14 (m, 4H), 6.81-6.75 (m, 2H), 4.94 (s, 1H)

1H), 3.78 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 1.11 (s, 6H), 1.07 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  156.6, 136.3, 136.1, 135.2, 133.7, 133.3, 129.5, 129.2, 128.5, 127.5, 127.3, 113.2, 83.4, 55.2, 24.8, 24.5, 20.1, 16.9.  $^1\text{H}$  NMR 以及  $^{13}\text{C}$  NMR 数据与文献报道相符。<sup>22</sup>

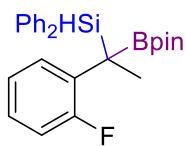


**Diphenyl(1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-(*m*-tolyl)ethyl)silane (4-4h) (CZY8003).** 根据上述标准操作 D, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0060 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol) 以及 1-乙炔基-3-甲基苯 (65  $\mu\text{L}$ , 0.92 g/mL, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 HBpin (90  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 硼氢化反应 3 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 150/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4h** (0.1786 g, 0.42 mmol, 83% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3048, 2979, 2870, 2141, 1600, 1376.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.60-7.55 (m, 2H), 7.39-7.26 (m, 6H), 7.23-7.17 (m, 2H), 7.12-7.05 (m, 2H), 7.00 (s, 1H), 6.90 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 1H), 4.93 (s, 1H), 2.24 (s, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.11 (s, 6H), 1.07 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.1, 137.0, 136.4, 136.1, 133.7, 133.3, 129.5, 129.2, 128.5, 127.6, 127.4, 127.2, 124.9, 124.7, 83.4, 24.8, 24.5, 21.6, 21.1, 16.6. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{BNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  451.2241, found  $m/z$  451.2245.



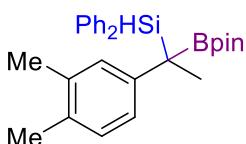
**(2-(3-Fluorophenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-4i) (CZY7180).** 根据上述标准操作 D, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0061 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol) 以及 1-乙炔基-3-氟苯 (58  $\mu\text{L}$ , 1.04 g/mL, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 HBpin (90  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 硼氢化反应 3 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。

最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 150/1(体积比)为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4i** (0.1925 g, 0.45 mmol, 89% yield)。无色油状液体。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.62-7.57 (m, 2H), 7.41-7.28 (m, 6H), 7.24-7.11 (m, 3H), 7.05-6.97 (m, 2H), 6.81-6.75 (tdd, *J* = 8.4, 2.4, 0.8 Hz, 1H), 4.95 (s, 1H), 1.55 (s, 3H), 1.12 (s, 6H), 1.06 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 162.8 (d, *J* = 243.5 Hz), 146.4 (d, *J* = 7.4 Hz), 136.3, 136.0, 133.1, 132.6, 129.7, 129.5, 128.8, 128.7 127.5 (d, *J* = 21.0 Hz), 123.3 (d, *J* = 2.2 Hz), 114.5 (d, *J* = 22.7 Hz), 110.9 (d, *J* = 20.6 Hz), 83.6, 24.8, 24.5, 22.0, 16.5. <sup>1</sup>H NMR 以及 <sup>13</sup>C NMR 数据与文献报道相符。<sup>22</sup>



**(2-(2-Fluorophenyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-**

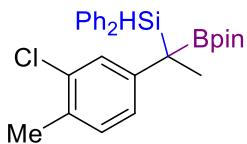
**yl)ethyl)diphenylsilane (4-4j) (CZY8010).** 根据上述标准操作 D, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0059 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) 以及 1-乙炔基-2-氟苯 (57 μL, 1.06 g/mL, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 HBpin (150 μL, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol), 于 60 °C 硼氢化反应 16 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1(体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1(体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 200/1(体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4j** (0.1848 g, 0.43 mmol, 85% yield)。无色油状液体。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.63-7.52 (m, 4H), 7.36-7.29 (m, 2H), 7.28-7.22 (m, 4H), 7.12 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.07-6.95 (m, 2H), 6.82 (ddd, *J* = 11.2, 7.6, 1.6 Hz, 1H), 4.88 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 1.54 (s, 3H), 1.19 (s, 12H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 160.6 (d, *J* = 242.7 Hz), 136.4, 136.2, 133.9, 133.5, 132.3 (d, *J* = 14.6 Hz), 129.3, 129.2, 128.6, 128.5, 127.3, 126.0 (d, *J* = 8.8 Hz), 123.9 (d, *J* = 2.9 Hz), 114.7 (d, *J* = 22.7 Hz), 83.4, 24.6, 18.2, 16.3. <sup>1</sup>H NMR 以及 <sup>13</sup>C NMR 数据与文献报道相符。<sup>22</sup>



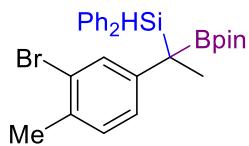
**(1-(3,4-Dimethylphenyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-**

**yl)ethyl)diphenylsilane (4-4k) (CZY8007).** 根据上述标准操作 D, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0059 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) 以及 4-乙炔基-1,2-二甲基苯 (0.0652 g, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 HBpin 218

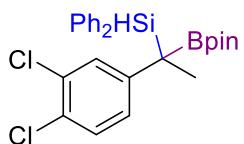
(90  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 硼氢化反应 3 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 200/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4k** (0.1956 g, 0.44 mmol, 88% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3070, 2979, 2871, 2140, 1501, 1376, 1311. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.61-7.55 (m, 2H), 7.38-7.25 (m, 6H), 7.23-7.16 (m, 2H), 7.02-6.94 (m, 3H), 4.92 (s, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 1.10 (s, 6H), 1.06 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  140.4, 136.4, 136.1, 135.5, 133.9, 133.5, 132.0, 129.4, 129.2, 129.1, 129.0, 127.4, 127.2, 125.0, 83.3, 24.8, 24.5, 20.6, 19.8, 19.2, 16.8. HRMS (EI) calculated for C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>BO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+) requires *m/z* 442.2499, found *m/z* 442.2505.



**(1-(3-Chloro-4-methylphenyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-4l) (CZY7196).** 根据上述标准操作 D 稍作调整, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0060 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol) 以及 2-氯-4-乙炔基-1-甲基苯 (0.0751 g, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 HBpin (90  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 于 60 °C 硼氢化反应 6 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 200/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4l** (0.2019 g, 0.44 mmol, 87% yield)。淡黄色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3070, 2978, 2872, 2140, 1604, 1376, 1310. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.59 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.41-7.29 (m, 6H), 7.26-7.19 (m, 3H), 7.07-7.02 (m, 2H), 4.93 (s, 1H), 2.32 (s, 3H), 1.53 (s, 3H), 1.11 (s, 6H), 1.06 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  142.8, 136.3, 136.0, 133.9, 133.2, 132.8, 131.3, 130.1, 129.7, 129.4, 127.9, 127.6, 127.4, 126.1, 83.5, 24.8, 24.5, 21.0, 19.4, 16.6. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>BClNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 485.1851, found *m/z* 485.1849.

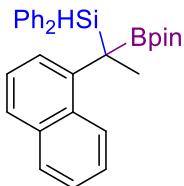


**(1-(3-Bromo-4-methylphenyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-4m) (CZY7197).** 根据上述标准操作稍作调整, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0061 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) 以及 2-溴-4-乙炔基-1-甲基苯 (0.0981 g, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 HBpin (90 μL, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol), 于 60 °C 硼氢化反应 6 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 200/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4m** (0.1721 g, 0.34 mmol, 67% yield)。淡黄色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3069, 2979, 2873, 2140, 1488, 1429, 1312. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.41-7.28 (m, 7H), 7.23 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 2H), 7.09 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.04 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 4.92 (s, 1H), 2.34 (s, 3H), 1.52 (s, 3H), 1.11 (s, 6H), 1.06 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.0, 136.3, 136.0, 133.2, 132.8, 131.2, 129.9, 129.7, 129.5, 127.6, 127.4, 126.7, 124.6, 83.5, 24.8, 24.5, 22.2, 16.6. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>BBrNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 529.1346, found *m/z* 529.1343.

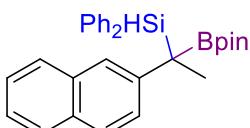


**(1-(3,4-Dichlorophenyl)-1-(3,3,4,4-tetramethylborolan-1-yl)ethyl)diphenylsilane (4-4n) (CZY8004).** 根据上述标准操作 D 稍作调整, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0060g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93 μL, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) 以及 1,2-二氯-4-乙炔基苯 (0.0856 g, 0.50 mmol), 硅氢化反应 30 分钟。之后, 使用 HBpin (90 μL, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol), 硼氢化反应 3 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 200/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4n** (0.1686 g, 0.35 mmol, 70% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3069, 2980, 2875, 2140, 1585, 1469, 1312. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.42-7.21 (m, 10H), 7.09 (dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 4.92 (s, 1H), 1.52 (s, 3H), 1.12 (s, 6H), 1.06 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 144.2, 136.2, 135.9, 132.6, 132.2, 131.6, 129.9, 129.7, 129.3, 129.3, 220

127.8, 127.7, 127.5, 127.3, 83.7, 24.8, 24.5, 21.8, 16.6. HRMS (ESI) calculated for  $[C_{26}H_{29}BCl_2NaO_2Si]^{+}$  ( $M+Na^{+}$ ) requires  $m/z$  505.1305, found  $m/z$  505.1305.

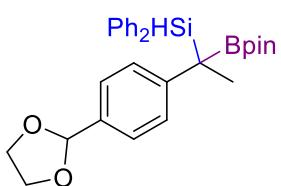


**(1-(Naphthalen-1-yl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-4o) (CZY8071).** 根据上述标准操作 D 稍作调整, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0059 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu$ L, 0.030 mmol) 以及 1-乙炔基萘 (0.0759 g, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 HBpin (150  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 1.0 mmol) 和 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (150  $\mu$ L, 0.15 mmol), 于 60 °C 硼氢化反应 16 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4o** (0.1656 g, 0.36 mmol, 71% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3046, 2979, 2913, 2133, 1584, 1382, 1308. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.89 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H), 7.75 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 7.59 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 7.50 (dd,  $J$  = 8.0, 1.2 Hz, 2H), 7.40 (dd,  $J$  = 8.0, 1.2 Hz, 2H), 7.35-7.28 (m, 3H), 7.27-7.20 (m, 4H), 7.16-7.05 (m, 3H), 5.15 (s, 1H), 1.73 (s, 3H), 1.18 (s, 6H), 1.14 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  141.6, 136.6, 136.3, 134.14, 134.08, 133.8, 132.1, 129.3, 129.1, 128.5, 127.3, 127.2, 126.5, 125.7, 125.6, 124.8, 124.5, 123.6, 83.5, 24.7, 24.6, 19.9, 19.6. HRMS (EI) calculated for  $C_{30}H_{33}BO_2Si]^{+}$  ( $M+$ ) requires  $m/z$  464.2343, found  $m/z$  464.2346.



**(1-(Naphthalen-2-yl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-4p) (CZY7193).** 根据上述标准操作 D, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0061 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu$ L, 0.030 mmol) 以及 2-乙炔基萘 (0.0758 g, 0.50 mmol), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 HBpin (90  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu$ L, 0.050 mmol), 硼氢化反应 3 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以

石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 200/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4p** (0.2086 g, 0.45 mmol, 90% yield)。无色油状液体。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.77-7.73 (m, 1H), 7.69-7.64 (m, 2H), 7.63-7.59 (m, 2H), 7.59-7.54 (m, 2H), 7.40-7.23 (m, 8H), 7.14 (dd,  $J$  = 8.0, 6.8 Hz, 2H), 5.07 (s, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.10 (s, 6H), 1.06 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  141.2, 136.4, 136.0, 133.7, 133.4, 133.0, 131.1, 129.6, 129.3, 127.7, 127.6, 127.33, 127.28, 126.7, 125.4, 124.8, 124.6, 83.5, 24.8, 24.5, 22.0, 16.8.  $^1\text{H}$  NMR 以及  $^{13}\text{C}$  NMR 数据与文献报道相符。<sup>2c</sup>



**(1-(4-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)diphenylsilane (4-4q) (CZY8017).** 根据上述标准操作 D, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0061 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol) 以及 2-(4-乙炔基苯基)-1,3-二氧杂环戊烷 (0.0872 g, 0.50 mmol), 硅氢化反应 30 分钟。之后, 使用 HBpin (90  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 于 60 °C 硼氢化反应 6 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4q** (0.1124 g, 0.23 mmol, 46% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3069, 2978, 2879, 2139, 1612, 1377, 1309.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.63-7.56 (m, 2H), 7.40-7.25 (m, 10H), 7.22-7.16 (m, 2H), 5.78 (s, 1H), 4.96 (s, 1H), 4.18-4.08 (m, 2H), 4.07-3.97 (m, 2H), 1.56 (s, 3H), 1.09 (s, 6H), 1.04 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  144.7, 136.3, 136.0, 133.4, 133.3, 132.9, 129.6, 129.3, 127.5, 127.3, 125.9, 104.0, 83.4, 65.2, 24.8, 24.5, 21.6, 16.6. HRMS (EI) calculated for  $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{BO}_4\text{Si}]^+$  ( $M^+$ ) requires  $m/z$  486.2398, found  $m/z$  486.2397.



**4-(1-(Diphenylsilyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)-N,N-diethylbenzamide (4-4r) (CZY8026).** 根据上述标准操作 D 稍作调整, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0060 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol) 以及 *N,N*-二乙基-4-乙炔基苯甲酰胺 (0.1001 g, 0.50 mmol), 硅

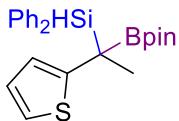
氢化反应 30 分钟。之后，使用 HBpin (90  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu$ L, 0.050 mmol)，硼氢化反应 3 小时。之后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (20 mL) 泽灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用乙酸乙酯 (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 5/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-4r** (0.2163 g, 0.42 mmol, 85% yield)。无色油状液体。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.60 (dd,  $J$  = 7.6, 1.2 Hz, 2H), 7.42-7.16 (m, 12H), 4.97 (s, 1H), 3.52 (brs, 2H), 3.27 (brs, 2H), 1.58 (s, 3H), 1.30-1.05 (m, 18H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  171.8, 144.9, 136.2, 136.0, 135.5, 133.2, 132.7, 129.6, 129.4, 127.6, 127.34, 127.30, 125.9, 83.5, 43.4, 39.2, 24.8, 24.5, 21.8, 16.4, 14.2, 12.9. <sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C NMR 数据与文献报道相符。<sup>2c</sup>



Methyl

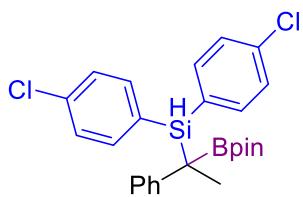
**4-(1-(diphenylsilyl)-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)benzoate (4-4s) (CZY9039).**

根据上述标准操作 D 稍作调整，使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0059 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 0.50 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu$ L, 0.030 mmol) 以及 4-乙炔基苯甲酸甲酯 (0.0801 g, 0.50 mmol)，硅氢化反应 30 分钟。之后，使用 HBpin (90  $\mu$ L, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu$ L, 0.015 mmol)，于室温硼氢化反应 9 小时。之后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 泽灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-4s** (0.1408 g, 0.30 mmol, 60% yield)。白色固体。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.88 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 7.58 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 2H), 7.41-7.26 (m, 8H), 7.23-7.17 (m, 2H), 4.97 (s, 1H), 3.89 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.12 (s, 6H), 1.06 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  167.5, 149.7, 136.2, 135.9, 132.9, 132.5, 129.8, 129.5, 129.0, 127.6, 127.5, 127.4, 125.8, 83.6, 51.8, 24.8, 24.5, 23.0, 16.4. <sup>1</sup>H NMR 以及 <sup>13</sup>C NMR 数据与文献报道相符。<sup>2c</sup>

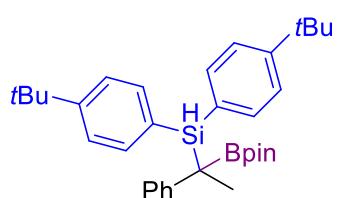
**Diphenyl(1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1-(thiophen-2-yl)ethyl)silane (4-4t) (CZY8005).**

根据上述标准操作 D，使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0060 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (93  $\mu$ L, 0.99 g/mL, 0.50 mmol)，

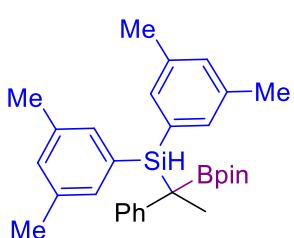
$\text{NaBHEt}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol) 以及 2-乙炔基噻吩 (50  $\mu\text{L}$ , 1.08 g/mL, 0.50 mmol), 硅氢化反应 30 分钟。之后, 使用  $\text{HBpin}$  (90  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和  $\text{NaBHEt}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 硼氢化反应 3 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 200/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4t** (0.1558 g, 0.37 mmol, 74% yield)。无色油状液体。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.64 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 7.41-7.29 (m, 6H), 7.27-7.21 (m, 2H), 7.02 (d,  $J$  = 5.2 Hz, 1H), 6.90 (dd,  $J$  = 5.2, 3.6 Hz, 1H), 6.80 (d,  $J$  = 3.6 Hz, 1H), 4.99 (s, 1H), 1.64 (s, 3H), 1.11 (s, 6H), 1.06 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  149.0, 136.2, 136.0, 133.2, 132.6, 129.7, 129.5, 127.6, 127.4, 126.5, 123.1, 121.5, 83.7, 24.9, 24.5, 19.6, 19.0.  $^1\text{H}$  NMR 以及  $^{13}\text{C}$  NMR 数据与文献报道相符。<sup>2c</sup>



**Bis(4-chlorophenyl)(1-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)silane (4-4u) (CZY10004).** 根据上述标准操作 D, 使用 **4-Le** $\cdot$  $\text{CoBr}_2$  配合物 (0.0061 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二(4-氯苯基)硅烷 (0.1268 g, 0.50 mmol),  $\text{NaBHEt}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol) 以及苯乙炔 (55  $\mu\text{L}$ , 0.50 mmol, 0.93 g/mL), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用  $\text{HBpin}$  (90  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和  $\text{NaBHEt}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 硼氢化反应 3 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4u** (0.1903 g, 0.39 mmol, 79% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3057, 2977, 2871, 2144, 1578, 1308.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.44 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.30 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.24-7.17 (m, 8H), 7.13-7.07 (m, 1H), 4.89 (s, 1H), 1.53 (s, 3H), 1.14 (s, 6H), 1.11 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142.6, 137.5, 137.3, 136.1, 135.9, 131.4, 131.1, 127.93, 127.88, 127.7, 127.5, 124.5, 83.6, 24.8, 24.6, 16.5. HRMS (EI) calculated for  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{BCl}_2\text{O}_2\text{Si}$  ( $\text{M}^+$ ) requires  $m/z$  482.1407, found  $m/z$  482.1406.



**Bis(4-(tert-butyl)phenyl)(1-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)silane (4-4v) (CZY10005).** 根据上述标准操作 D, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0060 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二(4-叔丁基苯基)硅烷 (0.1480 g, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) 以及苯乙炔 (55 μL, 0.50 mmol, 0.93 g/mL), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 HBpin (90 μL, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol), 硼氢化反应 3 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4v** (0.2413 g, 0.46 mmol, 92% yield)。白色固体。M.p. 100.7-102.7 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3073, 2964, 2869, 2141, 1806, 1307. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.56 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.34 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H), 7.26-7.19 (m, 6H), 7.09 (dd, *J* = 7.2, 7.2 Hz, 1H), 4.97 (s, 1H), 1.57 (s, 3H), 1.30 (s, 9H), 1.25 (s, 9H), 1.08 (s, 6H), 0.98 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 152.5, 152.1, 143.6, 136.2, 135.9, 130.1, 129.5, 127.7, 127.6, 124.5, 124.3, 123.9, 83.3, 34.63, 34.56, 31.20, 31.15, 24.8, 24.4, 21.8, 16.4. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>34</sub>H<sub>47</sub>BNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 549.3336, found *m/z* 549.3335.



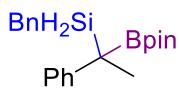
**Bis(2,4-dimethylphenyl)(1-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)silane (4-4w) (CZY10006).** 根据上述标准操作 D, 使用 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0060 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 二(3,5-二甲基苯基)硅烷 (0.1206 g, 0.50 mmol), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30 μL, 0.030 mmol) 以及苯乙炔 (55 μL, 0.50 mmol, 0.93 g/mL), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用 HBpin (90 μL, 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50 μL, 0.050 mmol), 硼氢化反应 3 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淬灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4w** (0.1910 g, 0.41 mmol, 81% yield)。白色固体。M.p. 118.3-120.3 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3016, 2978, 2920, 2869, 2138, 1596, 1308. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.28-7.17 (m, 4H), 7.16 (s, 2H), 7.12-7.06 (m,

1H), 7.00 (s, 1H), 6.92 (s, 1H), 6.86 (s, 2H), 4.86 (s, 1H), 2.27 (s, 6H), 2.18 (s, 6H), 1.53 (s, 3H), 1.13 (s, 6H), 1.08 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.5, 136.6, 136.3, 134.0, 133.7, 133.1, 132.7, 131.1, 130.9, 127.7, 127.5, 124.0, 83.3, 24.8, 24.5, 21.3, 21.2, 16.5. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{BNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  493.2710, found  $m/z$  493.2707.



**Phenyl(1-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)silane (4-4x) (CZY10003).**

根据上述标准操作 D 稍作调整, 使用 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine• $\text{CoBr}_2$  (0.0040 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 苯硅烷 (75  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 98%, 0.60 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol) 以及苯乙炔 (55  $\mu\text{L}$ , 0.50 mmol, 0.93 g/mL), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用  $\text{HBpin}$  (90  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 硼氢化反应 3 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淀灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4x** (0.1081 g, 0.32 mmol, 64% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3056, 2978, 2870, 2133, 1597, 1311.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.38-7.22 (m, 9H), 7.10 (dd,  $J$  = 7.2, 7.2 Hz, 1H), 4.42 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 4.31 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 1.51 (s, 3H), 1.21 (s, 6H), 1.17 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.6, 136.2, 131.5, 129.6, 128.0, 127.4, 126.9, 124.2, 83.5, 24.8, 24.5, 19.5, 17.0. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{BNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  361.1771, found  $m/z$  361.1767.

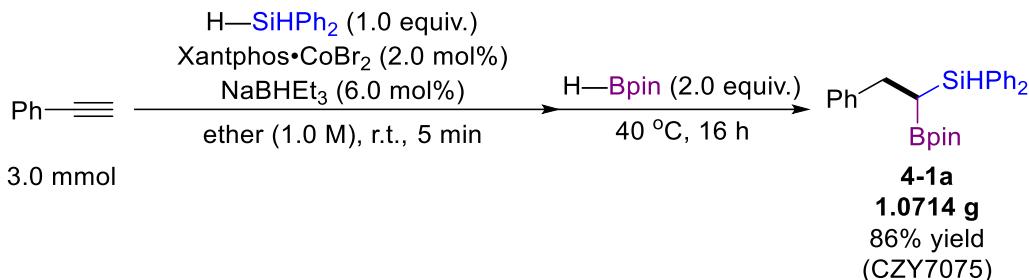


**Benzyl(1-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)silane (4-4y) (CZY10002).**

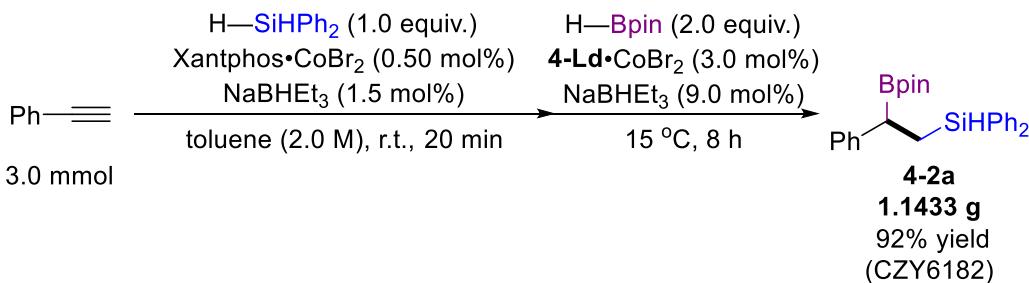
根据上述标准操作 D 稍作调整, 使用 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine• $\text{CoBr}_2$  (0.0041 g, 0.010 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), 苯硅烷 (0.0736 g, 0.60 mmol),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (30  $\mu\text{L}$ , 0.030 mmol) 以及苯乙炔 (55  $\mu\text{L}$ , 0.50 mmol, 0.93 g/mL), 硅氢化反应 5 分钟。之后, 使用  $\text{HBpin}$  (90  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol) 和  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), 硼氢化反应 3 小时。之后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 淀灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4x** (0.0972 g, 0.28 mmol, 55% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3058, 3023, 2978, 2131, 1598, 1493, 1308.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,

$\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.35 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.28 (dd,  $J = 7.6, 7.2$  Hz, 2H), 7.17 (dd,  $J = 7.6, 7.2$  Hz, 2H), 7.14-7.04 (m, 2H), 6.99 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 3.89-3.75 (m, 2H), 2.20-2.08 (m, 2H), 1.54 (s, 3H), 1.25 (s, 12H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.9, 139.4, 128.3, 128.2, 126.7, 124.4, 124.3, 83.5, 24.7, 24.7, 17.9, 17.3. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{BNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  375.1928, found  $m/z$  375.1923.

### 炔烃串联硅氢化/硼氢化的克级反应

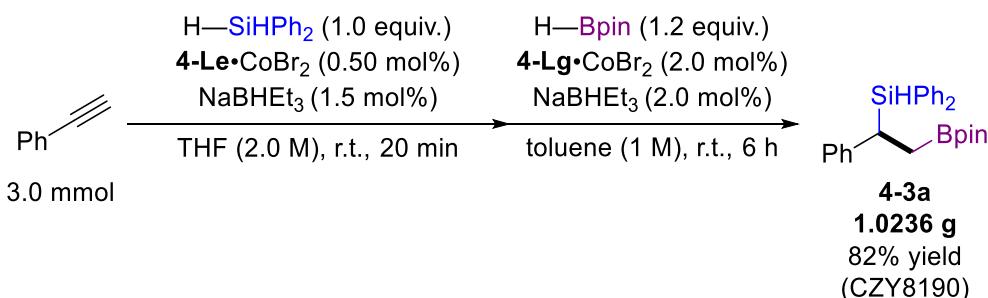


向 50 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气或氮气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> 配合物 (0.0479 g, 0.060 mmol, 2.0 mol%), Et<sub>2</sub>O (3.0 mL, 1.0 M)，二苯硅烷 (558 μL, 0.99 g/mL, 3.0 mmol)，以及 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (180 μL, 0.18 mmol, 6.0 mol%)，并在室温下搅拌至黄色。随后，在 0 °C 条件下，逐滴加入苯乙炔 (330 μL, 0.93 g/mL, 3.0 mmol) 并在室温搅拌 5 分钟。之后，小心地将乙醚抽干，加入频哪醇硼烷 (900 μL, 0.88 g/mL, 97%, 6.0 mmol)，并将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂)，在 40 °C 搅拌反应 16 小时。反应结束后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (40 mL) 淀灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (40 mL × 2) 洗涤。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-1a** (1.0714 g, 2.6 mmol, 86% yield)。无色油状液体。



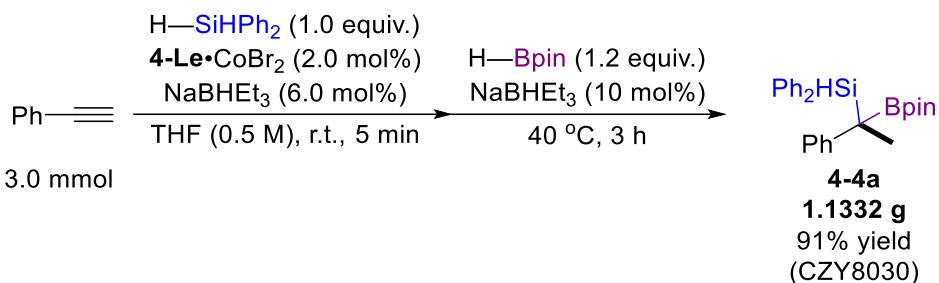
向 50 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并

用烘枪加热干燥，之后充氩气或氮气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> 配合物 (0.0120 g, 0.015 mmol, 0.50 mol%), 甲苯 (1.5 mL, 2.0 M), 二苯硅烷 (558 μL, 0.99 g/mL, 3.0 mmol)，以及 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45 μL, 0.045 mmol, 1.50 mol%)，并在室温下搅拌至黄色。随后，在0 °C条件下，逐滴加入苯乙炔 (330 μL, 0.93 g/mL, 3.0 mmol) 并在室温搅拌 20 分钟。之后，在氩气或氮气保护下，依次加入 **4-Ld**•CoBr<sub>2</sub> 配合物 (0.0564 g, 0.090 mmol, 3.0 mol%), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (270 μL, 0.27 mmol, 9.0 mol%) 以及频哪醇硼烷 (2.0 mmol, 97%, 2.0 equiv.)，并将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂)，在 15 °C 搅拌反应 8 小时。反应结束后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (40 mL) 泽灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (40 mL × 2) 洗涤。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-2a** (1.1433 g, 2.7 mmol, 92% yield)。白色固体。



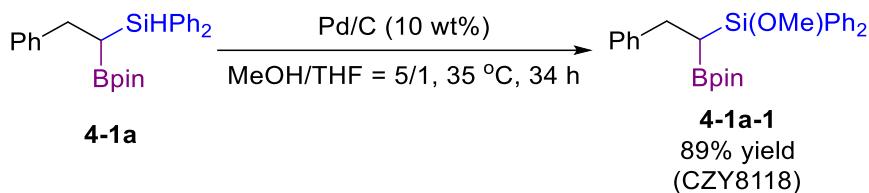
向 50 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 **4-Le**•CoBr<sub>2</sub> 配合物 (0.0091 g, 0.015 mmol, 0.50 mol%), THF (1.5 mL, 2.0 M), 二苯硅烷 (558 μL, 0.99 g/mL, 3.0 mmol) 以及 NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (45 μL, 0.045 mmol, 6.0 mol%)。随后，在 0 °C 条件下，逐滴加入苯乙炔 (330 μL, 0.93 g/mL, 3.0 mmol) 并在室温搅拌 20 分钟。之后，小心地将 THF 抽干。在氩气保护下，依次加入 **4-Lg**•CoBr<sub>2</sub> 配合物 (0.0386 g, 0.060 mmol, 2.0 mol%), 甲苯 (3.0 mL, 1.0 M), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (60 μL, 0.060 mmol, 2.0 mol%), 频哪醇硼烷 (540 μL, 97%, 3.6 mmol, 1.2 equiv.)，并将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂)，在室温条件搅拌反应 6 小时。反应结束后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (40 mL) 泽灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (40 mL × 2) 洗涤。最后，以石油醚至石

油醚/乙酸乙酯 = 100/1(体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-3a** (1.0236 g, 2.5 mmol, 82% yield)。白色固体。



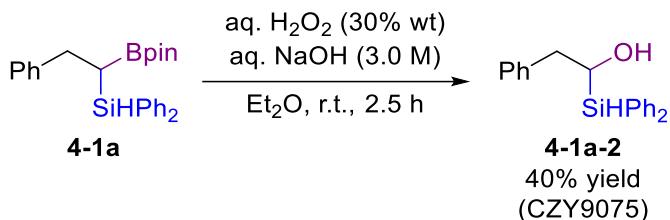
向 50 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子, 并用翻口橡胶塞封口, 然后抽真空并用烘枪加热干燥, 之后充氩气, 重复以上操作三次。待反应管冷至室温后, 在氩气的保护下, 向该反应管中依次加入 **4-Le•CoBr<sub>2</sub>** 配合物 (0.0357 g, 0.059 mmol, 2.0 mol%), THF (6.0 mL, 0.50 M), 二苯硅烷 (558 μL, 0.99 g/mL, 3.0 mmol) 以及 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (180 μL, 0.018 mmol, 6.0 mol%)。随后, 逐滴加入苯乙炔 (330 μL, 0.93 g/mL, 3.0 mmol) 并在室温搅拌 5 分钟。之后, 依次加入频哪醇硼烷 (HBpin) (540 μL, 0.88 g/mL, 97%, 3.6 mmol) 和 NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (300 μL, 0.30 mmol, 10 mol%), 并将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂), 在 40 °C 条件搅拌反应 3 小时。反应结束后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (40 mL) 泽灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (40 mL × 2) 洗涤。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 150/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4a** (1.1332 g, 2.7 mmol, 91% yield)。白色固体。

### 产物衍生化

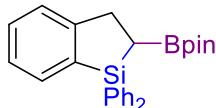
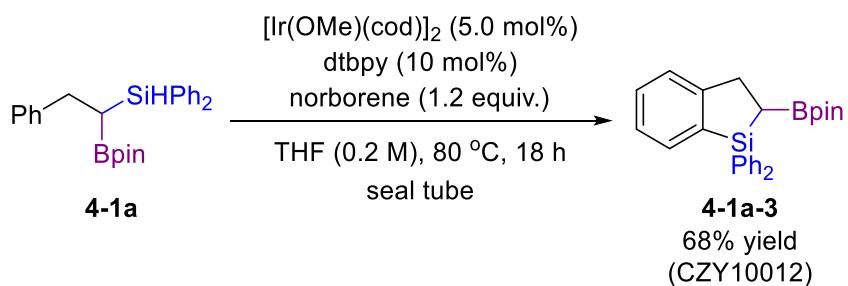


**Methoxydiphenyl(2-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)silane (4-1a-1) (CZY8118).** 在氩气的保护下, 向烘枪烘干的并带有合适搅拌磁子的 25 mL Schlenk 反应管中依次加入 0.1042 g (0.25 mmol) **4-1a**, MeOH (2.5 mL), THF (0.50 mL), Pd/C (0.0106 g, 5% 钯/碳, 约含 55% 水, 10 wt%)。在 35 °C 搅拌反应 34 小时, 加入石油醚/乙酸乙酯 = 5/1 (体积比) (20 mL) 在空气氛围搅拌。

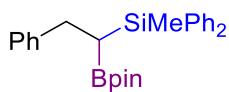
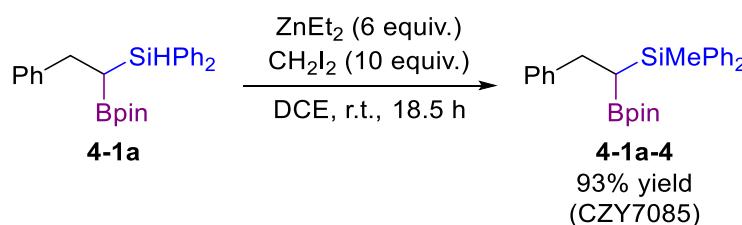
拌，之后硅胶过滤，再用石油醚/乙酸乙酯 = 5/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤，并用旋转蒸发仪旋去溶剂。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-1a-1** (0.0995 g, 0.22 mmol, 89% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3061, 2979, 2933, 2841, 1348. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75-7.66 (m, 4H), 7.46-7.35 (m, 6H), 7.23-7.16 (m, 4H), 7.14-7.07 (m, 1H), 3.60 (s, 3H), 2.92-2.79 (m, 2H), 1.58 (dd, *J* = 11.6, 4.4 Hz, 1H), 1.00 (s, 6H), 0.95 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 144.3, 135.14, 135.11, 134.2, 134.1, 129.83, 129.80, 128.1, 128.0, 127.72, 127.66, 125.5, 83.0, 51.7, 31.0, 24.7, 24.5, 15.1; HRMS (ESI) calculated for [C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>BNaO<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 467.2190, found *m/z* 467.2187.



**1-(Diphenylsilyl)-2-phenylethan-1-ol (**4-1a-2**) (CZY9075).** 向 25 mL 的反应瓶中依次加入 **4-1a** (0.1042 g, 0.25 mmol), Et<sub>2</sub>O (3.0 mL) 以及 aq. NaOH (3.0 mL, 3.0 M)，于 0 °C 搅拌。然后，在 0 °C 下逐滴加入 aq. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3.0 mL, 30% wt.)，并于室温搅拌反应 2.5 小时。反应结束后，在 0 °C 下缓慢加入 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 饱和水溶液 (3 mL) 泽灭剩余的双氧水。之后，用乙酸乙酯萃取并用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。溶剂通过旋转蒸发仪除去。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 10/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-1a-2** (0.0308 g, 0.10 mmol, 40% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3452, 3065, 3026, 2908, 2836, 2128, 1428. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.74-7.64 (m, 4H), 7.47-7.35 (m, 6H), 7.32-7.25 (m, 2H), 7.24-7.16 (m, 3H), 4.89 (s, 1H), 4.18 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 3.00 (dd, *J* = 13.6, 2.8 Hz, 1H), 2.87 (dd, *J* = 13.6, 11.2 Hz, 1H), 1.48 (brs, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 138.9, 135.9, 135.6, 132.2, 131.6, 130.03, 130.00, 129.2, 128.6, 128.14, 128.11, 126.5, 64.7, 40.7. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>NaOSi]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 327.1181, found *m/z* 327.1177.



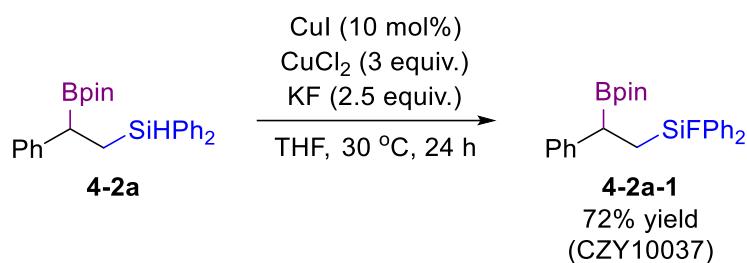
**1,1-Diphenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,3-dihydro-1H-benzo[b]silole (4-1a-3) (CZY10012).** 根据以往文献报道操作稍作调整。<sup>23</sup> 在氮气保护的手套箱内, 向烘枪烘干并带有搅拌磁子的 25 mL Schlenk 反应管中依次加入 **4-1a** (0.1041 g, 0.25 mmol),  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{OMe}]_2$  (0.0086 g, 0.0125 mmol, 5.0 mol%), 4,4'-二叔丁基-2,2'-联吡啶 (0.0067 g, 0.025 mmol, 10 mol%), 降冰片烯 (0.0281 g, 0.30 mmol, 1.2 equiv.) 以及 THF (1.25 mL, 0.20 M), 并于  $80^\circ\text{C}$  搅拌反应 18 小时。反应结束后, 加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (20 mL) 在空气氛围搅拌, 之后硅胶过滤, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤, 并用旋转蒸发仪旋去溶剂。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 80/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-1a-3** (0.0705 g, 0.17 mmol, 68% yield)。无色油状液体。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3052, 2977, 2924, 1591, 1350.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.87-7.80 (m, 2H), 7.67 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 7.45-7.38 (m, 5H), 7.37-7.32 (m, 2H), 7.30 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 7.27-7.21 (m, 3H), 3.50 (dd,  $J = 17.2, 8.8$  Hz, 1H), 3.38 (dd,  $J = 17.2, 8.8$  Hz, 1H), 1.52 (dd,  $J = 8.8, 8.8$  Hz, 1H), 0.97 (s, 6H), 0.93 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  155.0, 135.8, 135.34, 135.32, 134.9, 133.1, 129.8, 129.50, 129.48, 127.9, 127.5, 125.9, 125.7, 82.8, 34.7, 24.8, 24.7. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{BNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  435.1928, found  $m/z$  435.1923.



**Methylidiphenyl(2-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)silane (4-1a-4) (CZY7085).** 根据以往文献报道操作稍作调整。<sup>24</sup>

在氩气的保护下, 向烘枪烘干的并带有合适搅拌磁子的 50 mL Schlenk 反应管中依次加入 **4-1a** (0.0827 g, 0.20 mmol), DCE (5 mL) 并于  $0^\circ\text{C}$  搅拌。之后, 于  $0^\circ\text{C}$  下依次加小心地逐

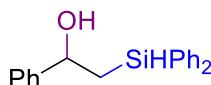
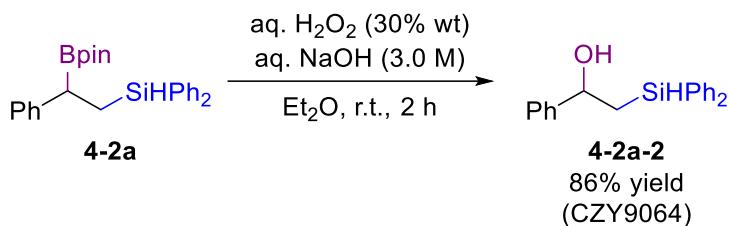
滴加入 ZnEt<sub>2</sub> (1.2 mL, 1.0 M in hexane, 1.2 mmol) 以及 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (161 μL, 3.3 g/mL, 2.0 mmol)。之后，在 0 °C 下搅拌 20 分钟后于室温搅拌 18.5 小时。反应结束后，在 0 °C 氩气保护下小心地逐滴加入 NH<sub>4</sub>Cl 饱和水溶液 (10 mL) 泼灭。待完全泼灭后，分层并用 DCM 萃取有机相 (3 × 20 mL)。合并所萃取的有机相液体，用饱和食盐水洗涤并用无水硫酸钠干燥，之后通过旋转蒸发仪旋干溶剂。最后，全程以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **2-7** (0.0783 g, 0.22 mmol, 88% yield)。无色油状液体。最后，以石油醚为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-1a-4** (0.0793 g, 0.19 mmol, 93% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3066, 2927, 2851, 1602, 1428, 1349, 1243. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.65-7.58 (m, 4H), 7.38-7.30 (m, 6H), 7.22-7.14 (m, 4H), 7.11-7.06 (m, 1H), 2.87 (dd, *J* = 14.0, 12.0 Hz, 1H), 2.78 (dd, *J* = 14.0, 3.6 Hz, 1H), 1.44 (dd, *J* = 12.0, 3.6 Hz, 1H), 0.94 (s, 6H), 0.87 (s, 6H), 0.68 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 144.6, 136.7, 136.6, 134.9, 134.7, 129.1, 128.1, 128.0, 127.7, 127.6, 125.4, 82.9, 31.8, 24.7, 24.5, 14.6, -4.4. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>BO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+H<sup>+</sup>) requires *m/z* 429.2421, found *m/z* 429.2415.



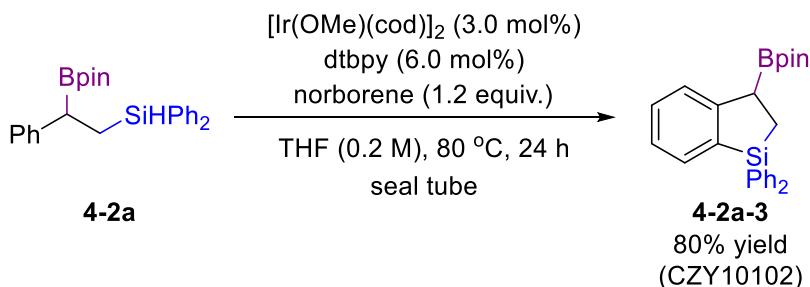
**Fluorodiphenyl(2-phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)silane (4-2a-1) (CZY10037).** 根据以往文献报道操作稍作调整。<sup>18</sup>

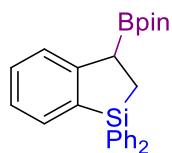
在氩气的保护下，向烘枪烘干的并带有合适搅拌磁子的 25 mL Schlenk 反应管中依次加入 CuI (0.0051 g, 0.026 mmol), CuCl<sub>2</sub> (0.1060 g, 0.79 mmol), KF (0.0369 g, 0.64 mmol), **4-2a** (0.1033 g, 0.25 mmol) 和 THF (2.5 mL)，并于 30 °C 反应 24 小时。之后，加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (30 mL) 在空气氛围搅拌，之后硅胶过滤除去金属及无机物，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (20 × 3 mL) 洗涤。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-2a-1** (0.0894 g, 0.21 mmol, 83% yield)。白色固体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3069, 2979, 2927, 1683, 1594, 1430. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58 (dd, *J* = 7.6, 7.2 Hz, 4H), 7.45-7.32 (m, 6H), 7.23-7.17 (m, 4H), 7.13-7.06 (m, 1H), 2.62 (dd, *J* = 10.8, 4.8 Hz, 1H), 2.02 (ddd, *J* = 15.2, 10.8, 4.8 Hz, 1H), 1.52 (ddd, *J* = 15.2, 10.0, 4.8 Hz, 1H), 1.09 (s, 6H), 1.08

(s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  144.8, 134.29, 134.27, 134.2, 134.1, 133.8, 133.6, 133.4, 133.3, 130.5, 130.4, 128.3, 127.94, 127.92, 127.8, 125.3, 83.4, 25.2, 24.5, 24.3, 17.2, 17.0.  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -170.3. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{BFNaO}_2\text{Si}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  455.1990, found  $m/z$  455.1983.




**2-(Diphenylsilyl)-1-phenylethan-1-ol (4-2a-2) (CZY9064).** 向 25 mL 的反应瓶中依次加入 0.1040 g (0.25 mmol) **4-2a**, Et<sub>2</sub>O (2.0 mL) 以及 aq. NaOH (1.0 mL, 3.0 M) 并于 0 °C 搅拌。然后，在 0 °C 下逐滴加入 aq. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1.0 mL, 30% wt.)，并于室温搅拌反应 2 小时。反应结束后，在 0 °C 下缓慢加入 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 饱和水溶液 (3 mL) 泽灭剩余的双氧水。之后，用乙酸乙酯萃取并用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。溶剂通过旋转蒸发仪除去。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 10/1 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-2a-2** (0.0656 g, 0.22 mmol, 86% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3358, 3065, 2920, 2133, 1427. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58-7.49 (m, 4H), 7.40-7.25 (m, 10H), 7.24-7.19 (m, 1H), 4.87 (ddd, *J* = 8.4, 6.4, 2.4 Hz, 1H), 4.83 (dd, *J* = 4.0, 3.6 Hz, 1H), 1.97 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 1.86 (ddd, *J* = 14.4, 8.4, 3.6 Hz, 1H), 1.73 (ddd, *J* = 14.4, 6.4, 4.0 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 145.9, 135.2, 135.1, 133.92, 133.85, 129.64, 129.56, 128.4, 128.0, 127.95, 127.6, 125.6, 72.2, 24.4. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>NaOSi]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 327.1181, found *m/z* 327.1176.

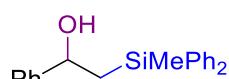
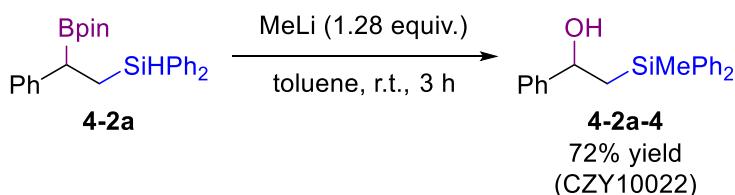




**1,1-Diphenyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,3-dihydro-**

**1H-benzo[b]silol (4-2a-3) (CZY10102).** 根据以往文献报道操作稍作调整。<sup>23</sup>

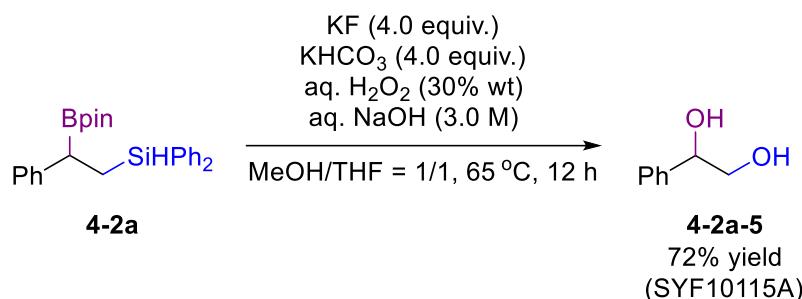
在氮气保护的手套箱内，向烘枪烘干并带有搅拌磁子的 25 mL Schlenk 反应管中依次加入 **4-2a** (0.2076 g, 0.50 mmol), [Ir(cod)OMe]<sub>2</sub> (0.0100 g, 0.015 mmol, 3.0 mol%), 4,4'-二叔丁基-2,2'-联吡啶 (0.0084 g, 0.03 mmol, 6.0 mol%), 降冰片烯 (0.0571 g, 0.61 mmol, 1.2 equiv.) 以及 THF (2.5 mL, 0.20 M)，并于 80 °C 搅拌反应 24 小时。反应结束后，加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (20 mL) 在空气氛围搅拌，之后硅胶过滤，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤，并用旋转蒸发仪旋去溶剂。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 30/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-2a-3** (0.1643 g, 0.40 mmol, 80% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3050, 2978, 1589, 1431, 1347. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.68-7.60 (m, 3H), 7.57 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.40-7.29 (m, 8H), 7.20 (dd, *J* = 7.2, 6.8 Hz, 1H), 3.06 (dd, *J* = 7.6, 7.2 Hz, 1H), 1.70-1.61 (m, 1H), 1.60-1.53 (m, 1H), 1.16 (s, 6H), 1.15 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 155.2, 136.1, 135.6, 135.4, 135.1, 133.2, 129.8, 129.42, 129.35, 127.8, 127.6, 126.1, 125.4, 83.3, 28.8, 24.57, 24.55, 12.6. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>BNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 435.1928, found *m/z* 435.1924.



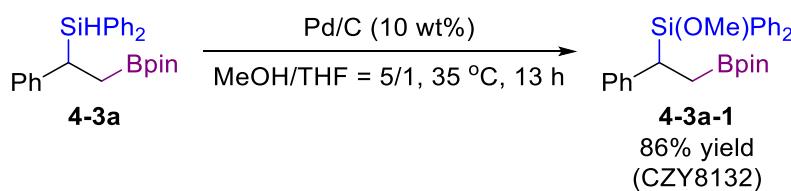
**2-(Methyldiphenylsilyl)-1-phenylethan-1-ol (4-2a-4) (CZY10022).** 在氩

气的保护下，向烘枪烘干的并带有合适搅拌磁子的 25 mL Schlenk 反应管中依次加入 **4-2a** (0.1035 g, 0.25 mmol) 及甲苯 (1.0 mL) 并于 0 °C 搅拌。然后，在 0 °C 下逐滴加入 MeLi (1.6 M in Et<sub>2</sub>O) (0.2 mL, 0.32 mmol)，然后于室温搅拌反应 3 小时。反应结束后，在 0 °C 氩气保护下小心地逐滴加入 NH<sub>4</sub>Cl 饱和水溶液淬灭。待完全淬灭后，分层并用乙醚萃取有机相。合并萃取的有机相，用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥，之后通过旋转蒸发仪旋干溶剂。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 10/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-2a-4** (0.0571 g, 0.18 mmol, 72% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3559, 3409, 3066, 2919, 1453. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.51 (dd, *J* = 8.0, 8.0 Hz, 4H), 7.41-7.21 (m, 11H), 4.88-4.81 (m, 1H), 1.84 (dd, *J* = 14.4, 8.4 Hz, 1H), 1.75 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 1.68 (dd, *J* =

14.4, 6.4 Hz, 1H), 0.45 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  146.3, 136.9, 136.8, 134.5, 134.4, 129.3, 129.2, 128.4, 127.9, 127.8, 127.5, 125.6, 72.3, 26.2, -3.9. HRMS (ESI) calculated for  $[\text{C}_2\text{H}_{22}\text{NaOSi}]^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ) requires  $m/z$  341.1338, found  $m/z$  341.1333.

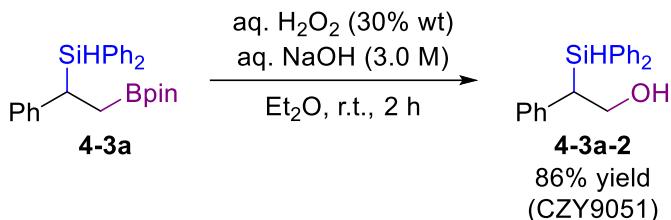


**Phenylethane-1,2-diol (4-2a-5) (SYF10115A).** 向 25 mL 的反应瓶中依次加入 0.0824 g (0.20 mmol) **4-2a**, MeOH/THF ( $v/v = 1/1$ , 2.0 mL) 并开启搅拌, 之后于室温依次加入 KF (0.0465 g, 0.8 mmol), KHCO<sub>3</sub> (0.0807 g, 0.8 mmol), aq. NaOH (1.0 mL, 3.0 M), 逐滴加入 aq. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1.0 mL, 30% wt.), 并于 65 °C 搅拌反应 12 小时。反应结束后, 在 0 °C 下缓慢加入 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 饱和水溶液 (3 mL) 泽灭剩余的双氧水。之后, 用乙酸乙酯萃取并用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。溶剂通过旋转蒸发仪除去。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 1/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-2a-5** (0.0199 g, 0.14 mmol, 72% yield)。白色固体。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.40-7.27 (m, 5H), 4.81 (dd,  $J = 8.4, 3.6$  Hz, 1H), 3.75 (dd,  $J = 11.2, 3.6$  Hz, 1H), 3.65 (dd,  $J = 11.2, 8.0$  Hz, 1H), 2.97 (brs, 1H), 2.55 (brs, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  140.4, 128.5, 128.0, 126.0, 74.7, 68.0. <sup>1</sup>H NMR 以及 <sup>13</sup>C NMR 数据与文献报道相符。<sup>25</sup>

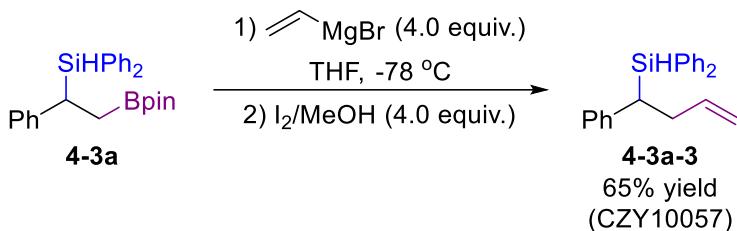


**Methoxydiphenyl(1-phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)silane (4-3a-1) (CZY8132).** 在氩气的保护下, 向烘枪烘干的并带有合适搅拌磁子的 25 mL Schlenk 反应管中依次加入 0.1036 g (0.025 mmol) **4-3a**, MeOH (2.5 mL), THF (0.50 mL), Pd/C (0.0103 g, 5% 钯/碳, 约含 55% 水, 10 wt%)。在 35 °C 搅拌反应 13 小时, 加入石油醚/乙酸乙酯 = 5/1 (体积比) (20 mL) 在空气氛围搅拌, 之后硅胶过滤,

再用石油醚/乙酸乙酯 = 5/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤，并用旋转蒸发仪旋去溶剂。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-3a-1** (0.0957 g, 0.22 mmol, 86% yield)。白色固体。M.p. 68.7-70.7 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3061, 2979, 2932, 2835, 1362, 1326. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.55-7.51 (m, 2H), 7.45-7.27 (m, 8H), 7.10-7.04 (m, 2H), 7.03-6.98 (m, 1H), 6.94-6.90 (m, 2H), 3.44 (s, 3H), 3.03 (dd, *J* = 11.2, 6.0 Hz, 1H), 1.39-1.28 (m, 2H), 1.01 (s, 6H), 0.94 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 143.0, 135.6, 135.5, 132.8, 132.6, 129.7, 128.7, 127.58, 127.55, 127.5, 124.6, 82.9, 51.7, 29.1, 24.7, 24.3, 12.1. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>BNaO<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 467.2190, found *m/z* 437.2180.

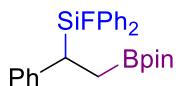
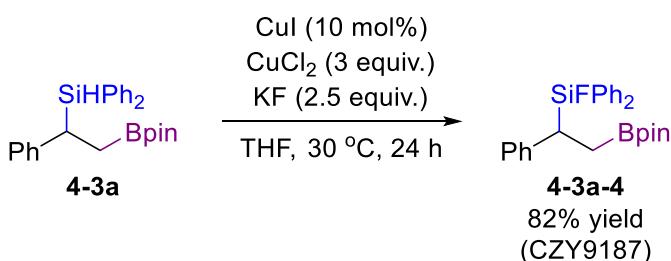


**2-(Diphenylsilyl)-2-phenylethan-1-ol (**4-3a-2**) (CZY9051).** 向 25 mL 的反应瓶中依次加入 0.1039 g (0.25 mmol) **4-3a**, Et<sub>2</sub>O (2.0 mL) 以及 aq. NaOH (1.0 mL, 3.0 M), 于 0 °C 搅拌。然后，在 0 °C 下逐滴加入 aq. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1.0 mL, 30% wt.)，并于室温搅拌反应 2 小时。反应结束后，在 0 °C 下缓慢加入 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 饱和水溶液 (2 mL) 泽灭剩余的双氧水。之后，用乙酸乙酯萃取并用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。溶剂通过旋转蒸发仪除去。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 10/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-3a-2** (0.0656 g, 0.22 mmol, 86% yield)。白色固体。M.p. 59.3-61.3 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3373, 3066, 3023, 2875, 2126, 1427. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.54 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.43-7.28 (m, 6H), 7.26-7.15 (m, 4H), 7.13-7.08 (m, 1H), 7.06 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 4.90 (s, *J* = 3.6 Hz, 1H), 4.07 (dd, *J* = 10.8, 10.8 Hz, 1H), 3.99 (dd, *J* = 10.8, 4.4 Hz, 1H), 3.04 (dt, *J* = 10.8, 3.6 Hz, 1H), 1.64 (brs, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 139.4, 135.5, 135.4, 132.2, 132.1, 129.9, 129.7, 128.63, 128.60, 128.1, 127.8, 125.8, 63.9, 38.6. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>NaOSi]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 327.1181, found *m/z* 327.1176.



**Diphenyl(1-phenylbut-3-en-1-yl)silane (4-3a-3) (CZY10057).**

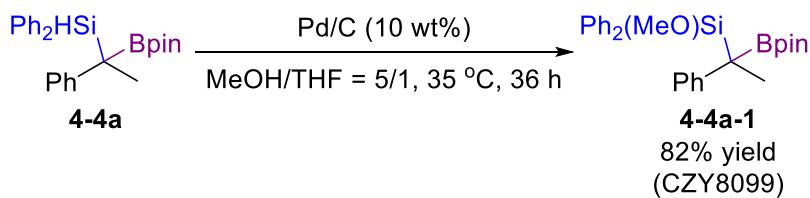
根据以往文献报道操作稍作调整。<sup>26</sup> 在氩气的保护下, 向烘枪烘干的并带有合适搅拌磁子的 25 mL Schlenk 反应管中依次加入 **4-3a** (0.1035 g, 0.25 mmol) 以及 THF (3.0 mL) 并于 -78 °C 搅拌。之后, 于 -78 °C 逐滴加入乙烯基溴化镁 (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (1.0 mL, 1 mmol) 并在 -78 °C 搅拌 30 分钟。之后, 加入碘 (0.2584 g, 1.0 mmol) 的甲醇溶液 (3 mL) 并于 -78 °C 搅拌 30 分钟。然后升温至 0 °C, 缓慢加入 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 饱和水溶液 (3 mL) 泼灭。之后, 用乙酸乙酯萃取并用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。溶剂通过旋转蒸发仪除去。最后, 以石油醚/乙酸乙酯 = 100/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过制备薄层色谱层析 (PTLC) 分离得到 **4-3a-3** (0.0503 g, 0.16 mmol, 64% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3068, 3023, 2976, 2914, 2123, 1450. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.53 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 2H), 7.44-7.29 (m, 6H), 7.28-7.21 (m, 2H), 7.19-7.13 (m, 2H), 7.10-7.05 (m, 1H), 7.00-6.94 (m, 2H), 5.75-5.62 (m, 1H), 4.95-4.81 (m, 3H), 2.78 (ddd, *J* = 9.6, 5.6, 3.6 Hz, 1H), 2.66-2.53 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 141.5, 137.7, 135.7, 135.5, 132.8, 132.7, 129.8, 129.6, 128.5, 128.1, 128.0, 127.7, 125.0, 115.4, 35.1, 33.8. HRMS (EI) calculated for [C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>Si]<sup>+</sup> (M<sup>+</sup>) requires *m/z* 314.1491, found *m/z* 314.1473.



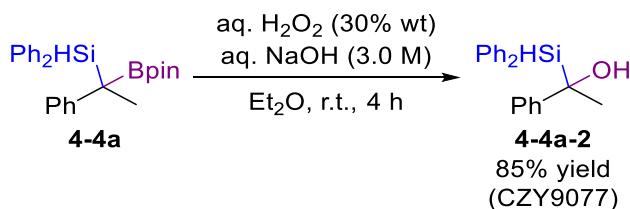
**Fluorodiphenyl(1-phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-**

**yl)ethyl)silane (4-3a-4) (CZY9187).** 根据以往文献报道操作稍作调整。<sup>18</sup> 在氩气的保护下, 向烘枪烘干的并带有合适搅拌磁子的 25 mL Schlenk 反应管中依次加入 CuI (0.0049 g, 0.025 mmol), CuCl<sub>2</sub> (0.1012 g, 0.75 mmol), KF (0.0371 g, 0.625 mmol), **4-3a** (0.1038 g, 0.25 mmol) 和 THF (2.5 mL), 并于 30 °C 反应 24 小时。之后, 加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (30 mL) 在空气氛围搅拌, 之后硅胶过滤除去金属及无机物, 再用石油醚/乙

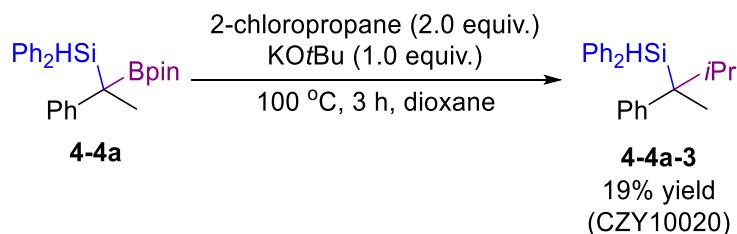
酸乙酯 = 4/1 (体积比) ( $20 \times 3$  mL) 洗涤。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-3a-4** (0.0890 g, 0.21 mmol, 82% yield)。白色固体。M.p. 91.2-93.2 °C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3054, 3025, 2978, 2928, 1596, 1362. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.55 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.46-7.27 (m, 8H), 7.16-7.09 (m, 2H), 7.08-7.02 (m, 1H), 6.99 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 3.10-3.00 (m, 1H), 1.38 (d, 2H), 1.03 (s, 6H), 0.96 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 141.6, 134.8 (d, *J* = 2 Hz, 1C), 134.7 (d, *J* = 2 Hz, 1C), 131.9 (d, *J* = 15 Hz, 1C), 131.6 (d, *J* = 15 Hz, 1C), 130.43, 130.39, 128.6, 127.9, 127.8, 127.7, 125.1, 83.1, 29.5 (d, *J* = 14 Hz, 1C), 24.7, 24.3, 11.3; <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -174.3. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>BFNaO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 455.1990, found *m/z* 455.1986.



**Methoxydiphenyl(1-phenyl-1-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ethyl)silane (4-4a-1) (CZY8099).** 在氩气的保护下，向烘枪烘干的并带有合适搅拌磁子的 25 mL Schlenk 反应管中依次加入 **4-4a** (0.1035, 0.25 mmol), MeOH (2.5 mL), THF (0.50 mL), Pd/C (0.0107 g, 5% 钯/碳, 约含 55% 水, 10 wt%)。在 35 °C 搅拌反应 36 小时，加入石油醚/乙酸乙酯 = 5/1 (体积比) (20 mL) 在空气氛围搅拌，之后硅胶过滤，再用石油醚/乙酸乙酯 = 5/1 (体积比) (20 mL × 2) 洗涤，并用旋转蒸发仪旋去溶剂。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂，通过快速的柱层析分离得到 **4-4a-1** (0.0913 g, 0.21 mmol, 82% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3058, 2980, 2840, 1596, 1309. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.57-7.53 (m, 2H), 7.42-7.36 (m, 3H), 7.35-7.29 (m, 3H), 7.27-7.19 (m, 4H), 7.18-7.12 (m, 2H), 7.08-7.03 (m, 1H), 3.46 (s, 3H), 1.53 (s, 3H), 1.18 (s, 6H), 1.14 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 142.6, 136.0, 135.9, 133.4, 133.3, 129.5, 129.4, 128.2, 127.3, 127.3, 127.1, 124.0, 83.3, 52.3, 24.8, 24.6, 23.6, 16.7. HRMS (ESI) calculated for [C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>BNaO<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup> (M+Na<sup>+</sup>) requires *m/z* 467.2190, found *m/z* 467.2184.



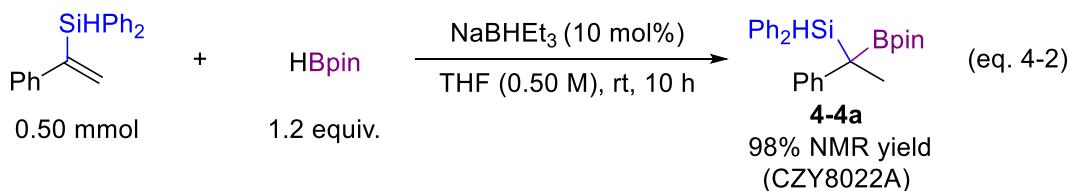
**1-(Diphenylsilyl)-1-phenylethan-1-ol (4-4a-2) (CZY9077).** 向 25 mL 的反应瓶中依次加入 **4-4a** (0.0820 g, 0.25 mmol), Et<sub>2</sub>O (2.0 mL) 以及 aq. NaOH (3.0 mL, 3.0 M), 于 0 °C 搅拌。然后, 在 0 °C 下逐滴加入 aq. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2.0 mL, 30% wt.), 并于室温搅拌反应 4 小时。反应结束后, 在 0 °C 下缓慢加入 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 饱和水溶液 (2 mL) 泽灭剩余的双氧水。之后, 用乙酸乙酯萃取并用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。溶剂通过旋转蒸发仪除去。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 10/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过快速的柱层析分离得到 **4-4a-2** (0.0510 g, 0.17 mmol, 85% yield)。无色油状液体。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.65-7.59 (m, 2H), 7.45-7.38 (m, 3H), 7.37-7.30 (m, 3H), 7.28-4.18 (m, 6H), 7.17-7.12 (m, 1H), 4.89 (s, 1H), 1.71 (s, 3H), 1.69 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 147.0, 136.1, 135.9, 131.8, 131.5, 130.0, 129.8, 128.0, 127.9, 127.7, 125.8, 124.8, 70.1, 27.8. <sup>1</sup>H NMR 以及 <sup>13</sup>C NMR 数据与文献报道相符。<sup>22</sup>



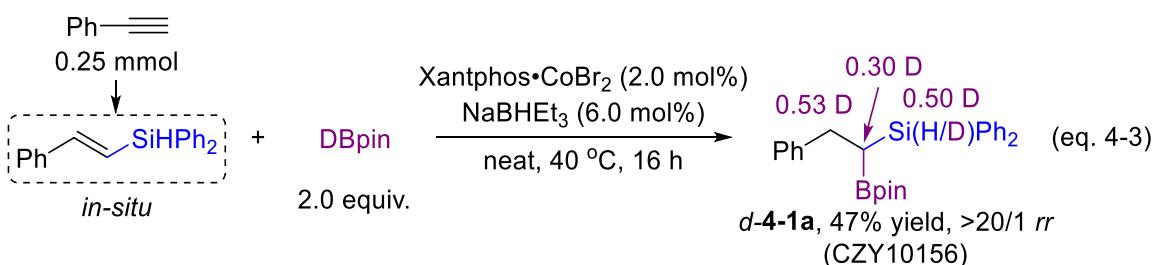
**(3-Methyl-2-phenylbutan-2-yl)diphenylsilane (4-4a-3) (CZY10020).** 根据以往文献报道操作稍作调整。<sup>27</sup> 在氮气保护的手套箱中, 向烘枪烘干并带有搅拌磁子的 25 mL Schlenk 反应管中依次加入 **4-4a** (0.1037 g, 0.25 mmol), 1,4-二氧六环 (1.0 mL), KOtBu (0.0285 g, 1.0 equiv.), 2-氯丙烷 (46 μL, 0.86 g/mL, 2.0 equiv.) 并于 100 °C 搅拌反应 3 小时。反应结束后, 加入石油醚/乙酸乙酯 = 10/1 (体积比) (10 mL) 在空气氛围搅拌, 之后硅胶过滤, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 10/1 (体积比) (10 mL × 2) 洗涤, 并用旋转蒸发仪旋去溶剂。最后, 全程以石油醚为洗脱剂, 通过通过快速的柱层析分离得到通过制备薄层色谱层析(PTLC)分离得到 **4-4a-3** (0.0159 g, 0.048 mmol, 19% yield)。无色油状液体。IR (cm<sup>-1</sup>): 3067, 2965, 2927, 2875, 2122, 1428. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.44 (dd, *J* = 8.0,

1.2 Hz, 2H), 7.37-7.24 (m, 4H), 7.23-7.17 (m, 4H), 7.17-7.13 (m, 1H), 7.11 (dd,  $J = 8.0, 1.2$  Hz, 2H), 7.03 (dd,  $J = 8.0, 1.2$  Hz, 2H), 5.00 (s, 1H), 2.62-2.50 (m, 1H), 1.36 (s, 3H), 1.23 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H), 0.61 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  145.5, 136.3, 136.1, 133.8, 133.2, 129.4, 129.3, 127.74, 127.69, 127.6, 127.5, 124.8, 36.0, 33.0, 19.6, 16.9, 13.9. HRMS (EI) calculated for  $[\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{Si}]^+$  ( $\text{M}^+$ ) requires  $m/z$  330.1804, found  $m/z$  330.1804.

## 机理实验

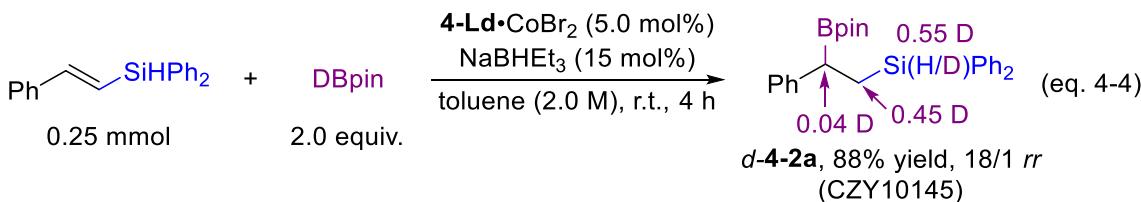


向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子，并用翻口橡胶塞封口，然后抽真空并用烘枪加热干燥，之后充氩气，重复以上操作三次。待反应管冷至室温后，在氩气的保护下，向该反应管中依次加入 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.1437 g, 0.50 mmol), THF (1.0 mL, 0.50 M), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (50  $\mu\text{L}$ , 0.050 mmol), HBpin (90  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.60 mmol)。之后，将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂)，并于室温搅拌反应 10 小时。反应结束后，加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 在空气氛围搅拌，之后硅胶过滤，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times 2$ ) 洗涤，并用旋转蒸发仪旋去溶剂。以 TMSPh 为内标，<sup>1</sup>H NMR 测定 **4-4a** 产率为 98%

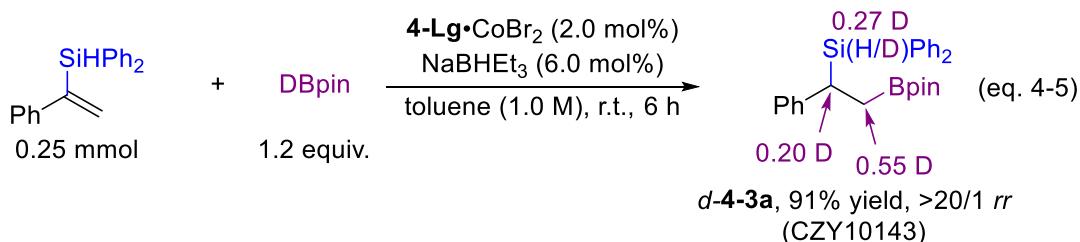


根据上述标准操作 A 稍作调整，使用 Xantphos•CoBr<sub>2</sub> (0.0041 g, 0.005 mmol), Et<sub>2</sub>O (0.25 mL, 1.0 M), 二苯硅烷 (47  $\mu\text{L}$ , 0.99 g/mL, 0.25 mmol), NaBHEt<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol), 苯乙炔 (28  $\mu\text{L}$ , 0.93 g/mL, 0.25 mmol) 以及 DBpin (75  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.50 mmol)。反应 16 小时后，向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 8/1 (体积比) (20 mL) 泽灭，并通过硅胶过滤除去钴催化剂，再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times 2$ ) 洗涤。<sup>1</sup>H NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后，以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体

积比) 为洗脱剂, 通过制备薄层色谱(PTLC)分离得到 *d*-4-1a (0.0487 g, 0.12 mmol, 47% yield)。无色油状液体。氘代率通过  $^1\text{H}$  NMR 以及  $^2\text{H}$  NMR 测定。 $\text{CDCl}_3$  作为  $^2\text{H}$  NMR 的内标 [*d*-4-1a (0.0375 g, 0.09 mmol) 的  $\text{CHCl}_3$  溶液中加入  $\text{CDCl}_3$  (20  $\mu\text{L}$ )]。

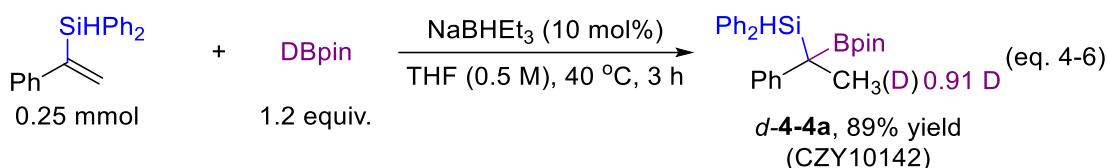


向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子, 并用翻口橡胶塞封口, 然后抽真空并用烘枪加热干燥, 之后充氩气, 重复以上操作三次。待反应管冷至室温后, 在氩气的保护下, 向该反应管中依次加入 (*E*)-diphenyl(styryl)silane (0.0719 g, 0.25 mmol), **4-Ld•CoBr<sub>2</sub>** (0.0078 g, 0.0125 mmol), 甲苯 (0.125 mL, 2.0 M),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (38  $\mu\text{L}$ , 0.038 mmol) 以及 DBpin (75  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.50 mmol)。之后, 将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂), 并于室温搅拌反应 4 小时。反应结束后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (20 mL) 泽灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL  $\times$  2) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (18/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过制备薄层色谱(PTLC)分离得到 *d*-4-2a (0.0911 g, 0.22 mmol, 88% yield)。白色固体。氘代率通过  $^1\text{H}$  NMR 以及  $^2\text{H}$  NMR 测定。 $\text{CDCl}_3$  作为  $^2\text{H}$  NMR 的内标 [*d*-4-2a (0.0766 g, 0.18 mmol) 的  $\text{CHCl}_3$  溶液中加入  $\text{CDCl}_3$  (20  $\mu\text{L}$ )]。

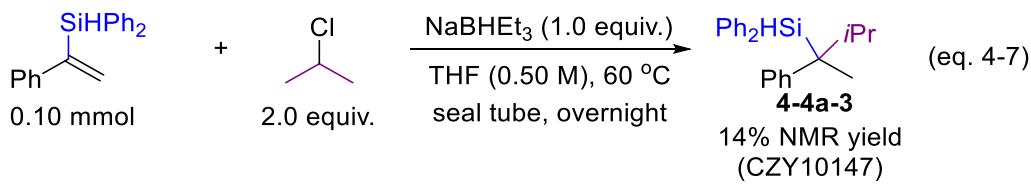


向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子, 并用翻口橡胶塞封口, 然后抽真空并用烘枪加热干燥, 之后充氩气, 重复以上操作三次。待反应管冷至室温后, 在氩气的保护下, 向该反应管中依次加入 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.0717 g, 0.25 mmol), **4-Lg•CoBr<sub>2</sub>** complex (0.0032 g, 0.005 mmol), 甲苯 (0.25 mL, 1.0 M),  $\text{NaBHET}_3$  (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (15  $\mu\text{L}$ , 0.015 mmol) 以及 DBpin (45  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.30 mmol)。之后, 将橡胶塞换成真空

玻璃塞 (涂真空硅脂), 并于室温搅拌反应 6 小时。反应结束后, 向反应液加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (体积比) (20 mL) 泽灭, 并通过硅胶过滤除去钴催化剂, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (20 mL × 2) 洗涤。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过制备薄层色谱(PTLC)分离得到 **d-4-3a** (0.0942 g, 0.23 mmol, 91% yield)。白色固体。氘代率通过  $^1\text{H}$  NMR 以及  $^2\text{H}$  NMR 测定。CDCl<sub>3</sub> 作为  $^2\text{H}$  NMR 的内标 [**d-4-3a** (0.0816 g, 0.20 mmol) 的 CHCl<sub>3</sub> 溶液中加入 CDCl<sub>3</sub> (20  $\mu\text{L}$ )]。



向 25 mL Schlenk 反应管加入合适的搅拌磁子, 并用翻口橡胶塞封口, 然后抽真空并用烘枪加热干燥, 之后充氩气, 重复以上操作三次。待反应管冷至室温后, 在氩气的保护下, 向该反应管中依次加入 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.0715 g, 0.25 mmol), THF (0.50 mL, 0.50 M), NaBHET<sub>3</sub> (四氢呋喃溶液, 1.0 M) (25  $\mu\text{L}$ , 0.025 mmol) 以及 DBpin (45  $\mu\text{L}$ , 0.88 g/mL, 97%, 0.30 mmol)。之后, 将橡胶塞换成真空玻璃塞 (涂真空硅脂), 并于 40 °C 反应 3 小时。反应结束后, 加入石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (20 mL) 在空气氛围搅拌, 之后硅胶过滤, 再用石油醚/乙酸乙酯 = 4/1 (20 mL × 2) 洗涤, 并用旋转蒸发仪旋去溶剂。 $^1\text{H}$  NMR 确定反应区域选择性 (>20/1)。最后, 以石油醚至石油醚/乙酸乙酯 = 50/1 (体积比) 为洗脱剂, 通过制备薄层色谱(PTLC)分离得到 **d-4-4a** (0.0920 g, 0.22 mmol, 89% yield)。白色固体。氘代率通过  $^1\text{H}$  NMR 以及  $^2\text{H}$  NMR 测定。CDCl<sub>3</sub> 作为  $^2\text{H}$  NMR 的内标 [**d-4-4a** (0.0878 g, 0.21 mmol) 的 CHCl<sub>3</sub> 溶液中加入 CDCl<sub>3</sub> (20  $\mu\text{L}$ )]。



将带有搅拌磁子并用翻口橡胶塞封口的 25 mL 封管抽真空, 并用烘枪加热干燥, 之后充氩气, 重复以上操作三次。待反应管冷至室温后, 在氩气的保护下, 向该反应管中依次加入 diphenyl(1-phenylvinyl)silane (0.0286 g, 0.10 mmol), THF (0.20 mL, 0.50 M), NaBHET<sub>3</sub>

(四氢呋喃溶液, 1.0 M) (100  $\mu$ L, 0.10 mmol) 以及 2-氯丙烷(18  $\mu$ L, 0.86 g/mL, 0.20 mmol)。之后, 将封管封闭, 并于 60  $^{\circ}$ C 反应过夜。反应结束后, 加入石油醚 (10 mL) 在空气氛围搅拌, 之后硅胶过滤, 再用石油醚 ( $10\text{ mL} \times 2$ ) 洗涤, 并用旋转蒸发仪旋去溶剂。 $^1\text{H}$  NMR 确定生成 14% 的 **4-4a-3**。

## 参考文献

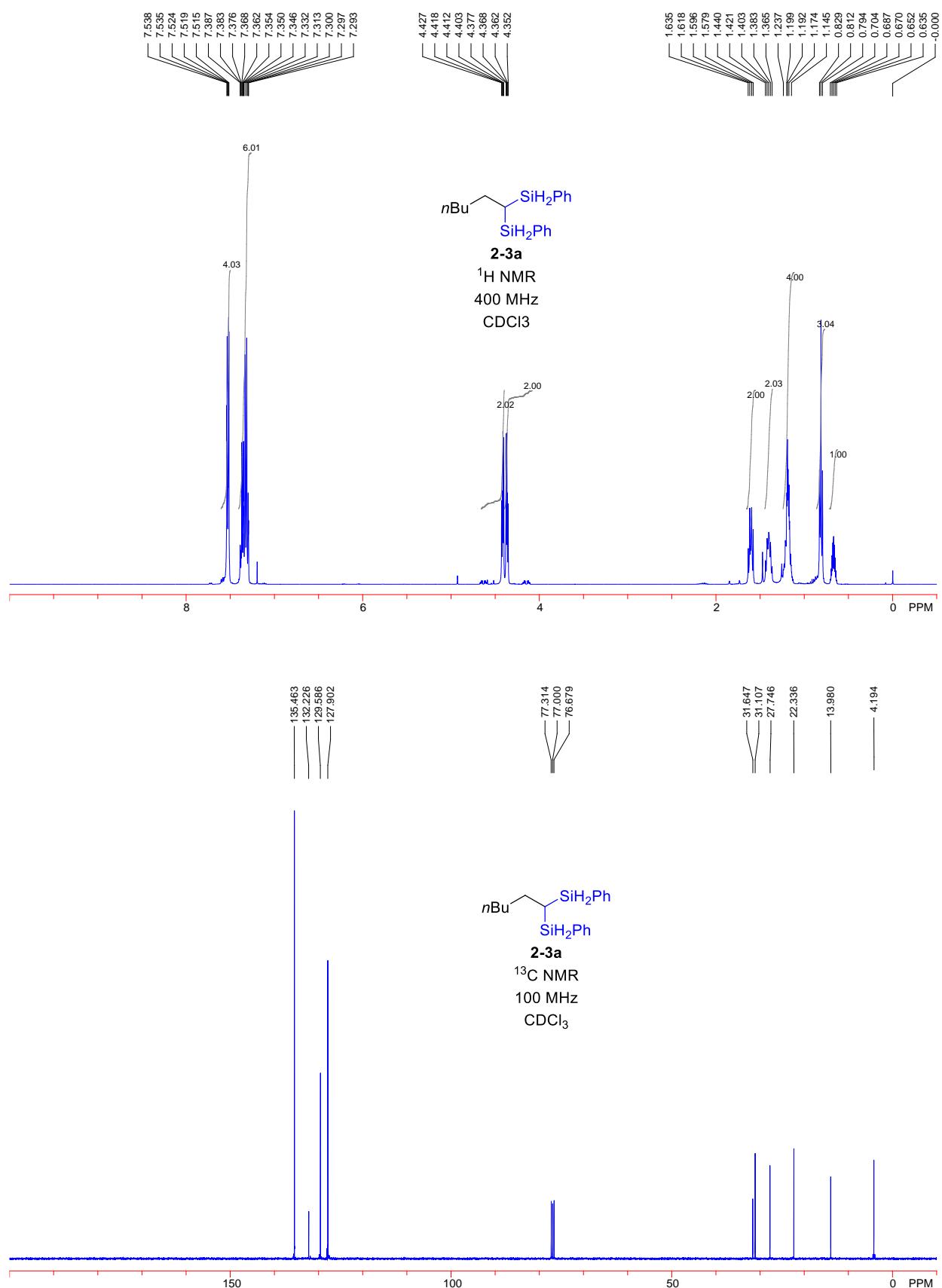
- (1) (a) Chen, C.; Wang, H.; Sun, Y.; Cui, J.; Xie, J.; Shi, Y.; Yu, S.; Hong, X.; Lu, Z. Iron-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of Vinylcyclopropanes via Stereospecific C-C Bond Cleavage. *iScience* **2020**, 23 (4). (b) Yang, X.; Wang, C. Dichotomy of Manganese Catalysis via Organometallic or Radical Mechanism: Stereodivergent Hydrosilylation of Alkynes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57 (4), 923-928. (c) Gandhamsetty, N.; Park, S.; Chang, S. Selective Silylative Reduction of Pyridines Leading to Structurally Diverse Azacyclic Compounds with the Formation of  $\text{sp}^3$  C-Si Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (48), 15176-15184. (d) Grajewska, A.; Oestreich, M. Base-Catalyzed Dehydrogenative Si-O Coupling of Dihydrosilanes: Silylene Protection of Diols. *Synlett* **2010**, 2010 (16), 2482-2484.
- (2) (a) Sun, Y.; Guo, J.; Shen, X.; Lu, Z. Ligand relay catalysis for cobalt-catalyzed sequential hydrosilylation and hydrohydrazidation of terminal alkynes. *Nat. Commun.* **2022**, 13 (1), 650. (b) Guo, J.; Shen, X.; Lu, Z. Regio- and Enantioselective Cobalt-Catalyzed Sequential Hydrosilylation/Hydrogenation of Terminal Alkynes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56 (2), 615-618. (c) Guo, J.; Lu, Z. Highly Chemo-, Regio-, and Stereoselective Cobalt-Catalyzed Markovnikov Hydrosilylation of Alkynes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55 (36), 10835-10838.
- (3) Chen, J.; Cheng, B.; Cao, M.; Lu, Z. Iron-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of 1,1-Disubstituted Alkenes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54 (15), 4661-4664.
- (4) Chen, J.; Xi, T.; Ren, X.; Cheng, B.; Guo, J.; Lu, Z. Asymmetric cobalt catalysts for hydroboration of 1,1-disubstituted alkenes. *Org. Chem. Front.* **2014**, 1 (11), 1306-1309.
- (5) Cheng, B.; Lu, P.; Zhang, H.; Cheng, X.; Lu, Z. Highly Enantioselective Cobalt-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (28), 9439-9442.
- (6) Guo, J.; Cheng, B.; Shen, X.; Lu, Z. Cobalt-Catalyzed Asymmetric Sequential Hydroboration/Hydrogenation of Internal Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (43), 15316-

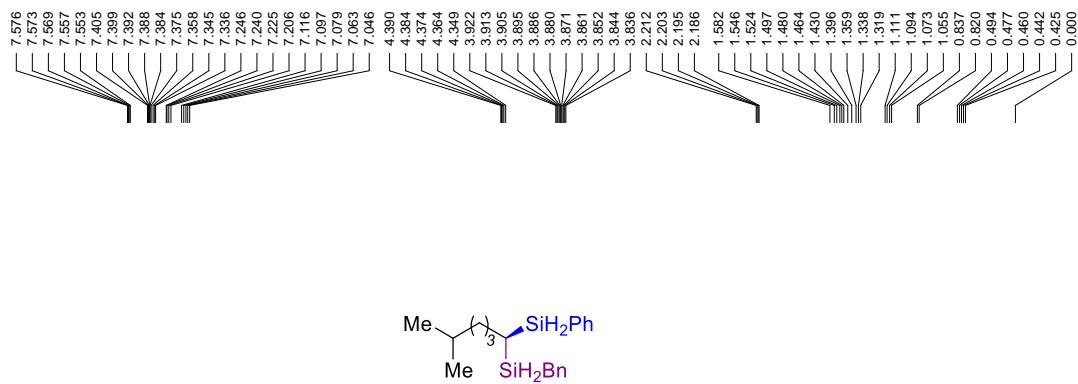
15319.

- (7) Greenhalgh, M. D.; Thomas, S. P. Iron-Catalyzed, Highly Regioselective Synthesis of  $\alpha$ -Aryl Carboxylic Acids from Styrene Derivatives and CO<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (29), 11900-11903.
- (8) Zhao, J.; Cheng, B.; Chen, C.; Lu, Z. Cobalt-Catalyzed Migrational Isomerization of Styrenes. *Org. Lett.* **2020**, *22* (3), 837-841.
- (9) Guo, J.; Chen, J.; Lu, Z. Cobalt-catalyzed asymmetric hydroboration of aryl ketones with pinacolborane. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (26), 5725-5727.
- (10) Liu, W.; Guo, J.; Xing, S.; Lu, Z. Highly Enantioselective Cobalt-Catalyzed Hydroboration of Diaryl Ketones. *Org. Lett.* **2020**, *22* (7), 2532-2536.
- (11) Raya, B.; Biswas, S.; RajanBabu, T. V. Selective Cobalt-Catalyzed Reduction of Terminal Alkenes and Alkynes Using (EtO)<sub>2</sub>Si(Me)H as a Stoichiometric Reductant. *ACS Catal.* **2016**, *6* (9), 6318-6323.
- (12) Mondal, A. K.; Sundararajan, M.; Konar, S. A new series of tetrahedral Co(ii) complexes [CoLX<sub>2</sub>] (X = NCS, Cl, Br, I) manifesting single-ion magnet features. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (11), 3745-3754.
- (13) Wu, C.; Teo, W. J.; Ge, S. Cobalt-Catalyzed (E)-Selective anti-Markovnikov Hydrosilylation of Terminal Alkynes. *ACS Catal.* **2018**, *8* (7), 5896-5900.
- (14) Li, R.-H.; An, X.-M.; Yang, Y.; Li, D.-C.; Hu, Z.-L.; Zhan, Z.-P. Highly Regio- and Stereoselective Heterogeneous Hydrosilylation of Terminal Alkynes over Cobalt-Metalated Porous Organic Polymer. *Org. Lett.* **2018**, *20* (16), 5023-5026.
- (15) Cheng, B.; Liu, W.; Lu, Z. Iron-Catalyzed Highly Enantioselective Hydrosilylation of Unactivated Terminal Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (15), 5014-5017.
- (16) Liu, X.; Xiang, L.; Louyriac, E.; Maron, L.; Leng, X.; Chen, Y. Divalent Ytterbium Complex-Catalyzed Homo- and Cross-Coupling of Primary Arylsilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (1), 138-142.
- (17) Hirone, N.; Sanjiki, H.; Tanaka, R.; Hata, T.; Urabe, H. Acceleration of the Substitution of Silanes with Grignard Reagents by Using either LiCl or YCl<sub>3</sub>/MeLi. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (42), 7762-7764.
- (18) Kunai, A.; Sakurai, T.; Toyoda, E.; Ishikawa, M. Selective Synthesis of Fluoro-, Fluorohydro-, 244

- and Chlorofluorosilanes from Hydrosilanes with the Use of a CuCl<sub>2</sub>(CuI)/KF Reagent. *Organometallics* **1996**, *15* (10), 2478-2482.
- (19) Shin, K.; Joung, S.; Kim, Y.; Chang, S. Selective Synthesis of Silacycles by Borane-Catalyzed Domino Hydrosilylation of Proximal Unsaturated Bonds: Tunable Approach to 1,n-Diols. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359* (19), 3428-3436.
- (20) Kinoshita, H.; Ishikawa, T.; Miura, K. Dialkylaluminum Hydride-Promoted Cyclodimerization of Silylated 1,3-Enynes via Skeletal Rearrangement. *Org. Lett.* **2011**, *13* (23), 6192-6195.
- (21) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chem. Rev.* **1991**, *91* (2), 165-195.
- (22) Zuo, Z.; Yang, J.; Huang, Z. Cobalt-Catalyzed Alkyne Hydrosilylation and Sequential Vinylsilane Hydroboration with Markovnikov Selectivity. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (36), 10839-10843.
- (23) Kuznetsov, A.; Gevorgyan, V. General and Practical One-Pot Synthesis of Dihydrobenzosiloles from Styrenes. *Org. Lett.* **2012**, *14* (3), 914-917.
- (24) Wen, H.; Wan, X.; Huang, Z. Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic Vinylhydrosilanes by Cobalt-Catalyzed Regio- and Enantioselective Alkyne Hydrosilylation with Dihydrosilanes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57* (21), 6319-6323.
- (25) Jones, K. M.; Tomkinson, N. C. O. Metal-Free Dihydroxylation of Alkenes using Cyclobutane Malonoyl Peroxide. *J Org Chem* **2012**, *77* (2), 921-928.
- (26) Jang, W. J.; Song, S. M.; Moon, J. H.; Lee, J. Y.; Yun, J. Copper-Catalyzed Enantioselective Hydroboration of Unactivated 1,1-Disubstituted Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (39), 13660-13663.
- (27) Takeda, M.; Nagao, K.; Ohmiya, H. Transition-Metal-Free Cross-Coupling by Using Tertiary Benzylic Organoboronates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (50), 22460-22464.

## 附图



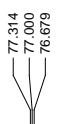
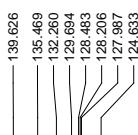
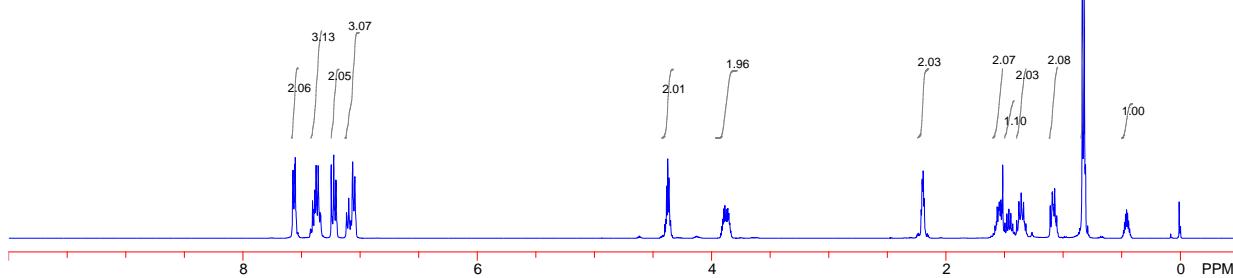


2-6q

<sup>1</sup>H NMR

400 MHz

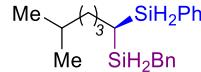
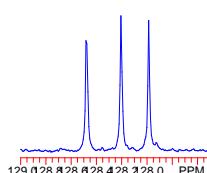
$\text{CDCl}_3$



— 38.811

29.214  
28.171  
27.705  
22.549  
19.122

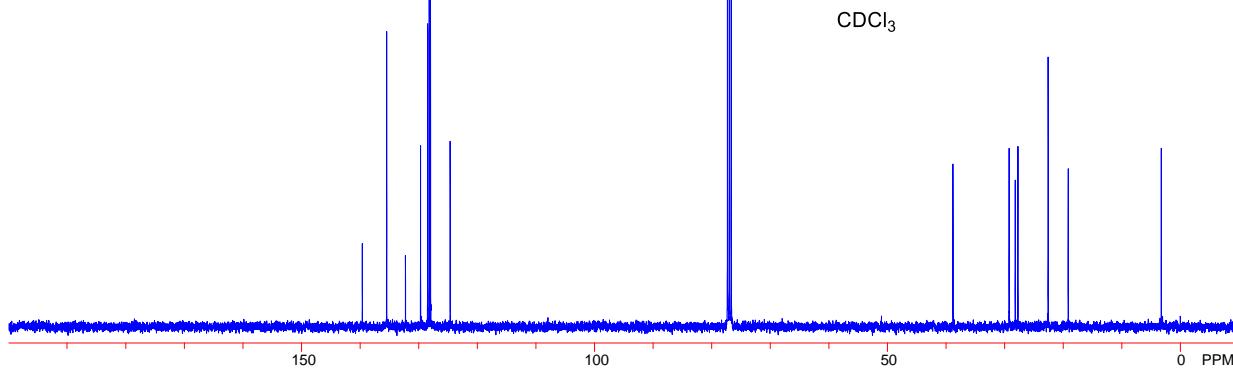
3.225

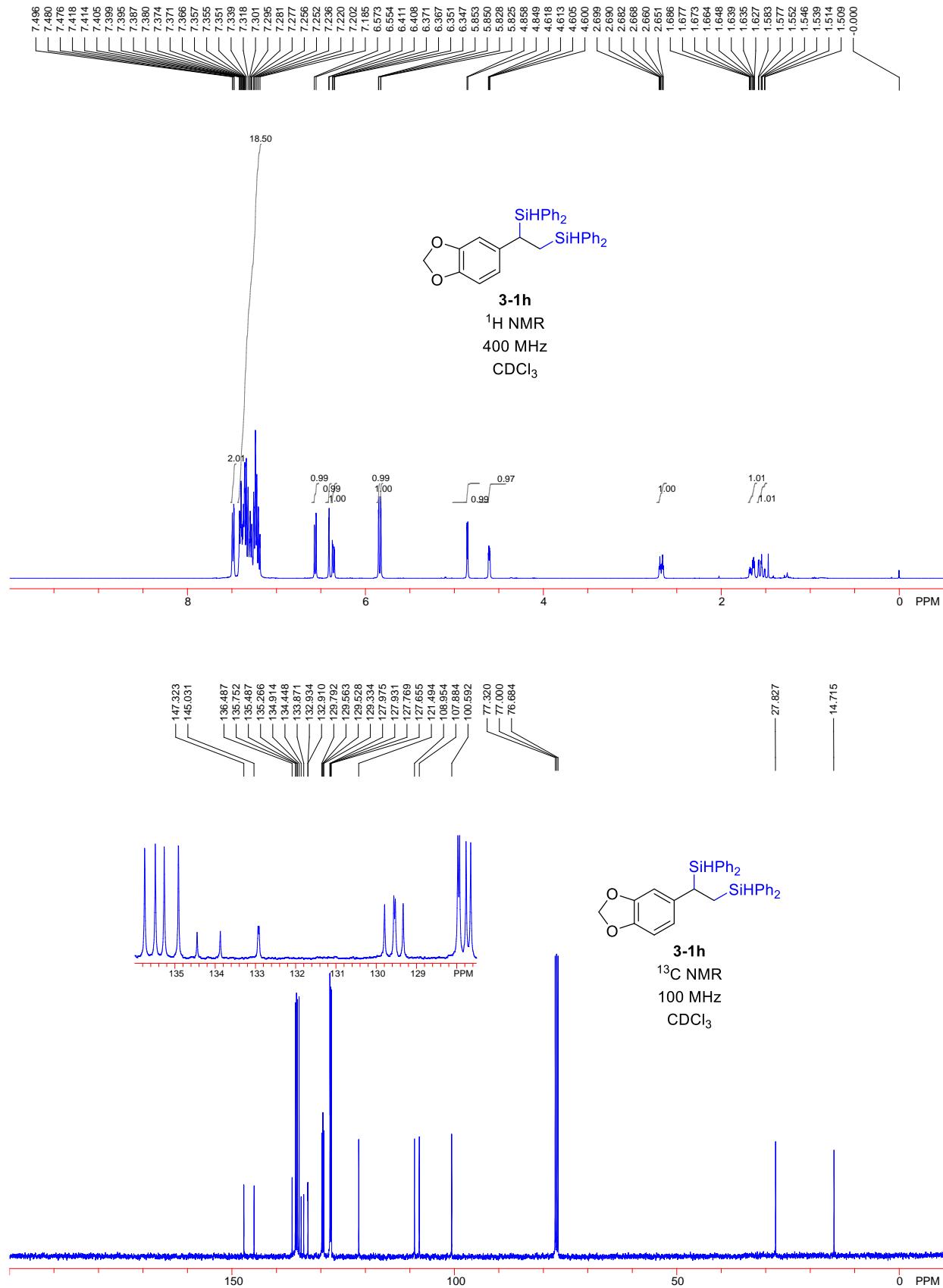


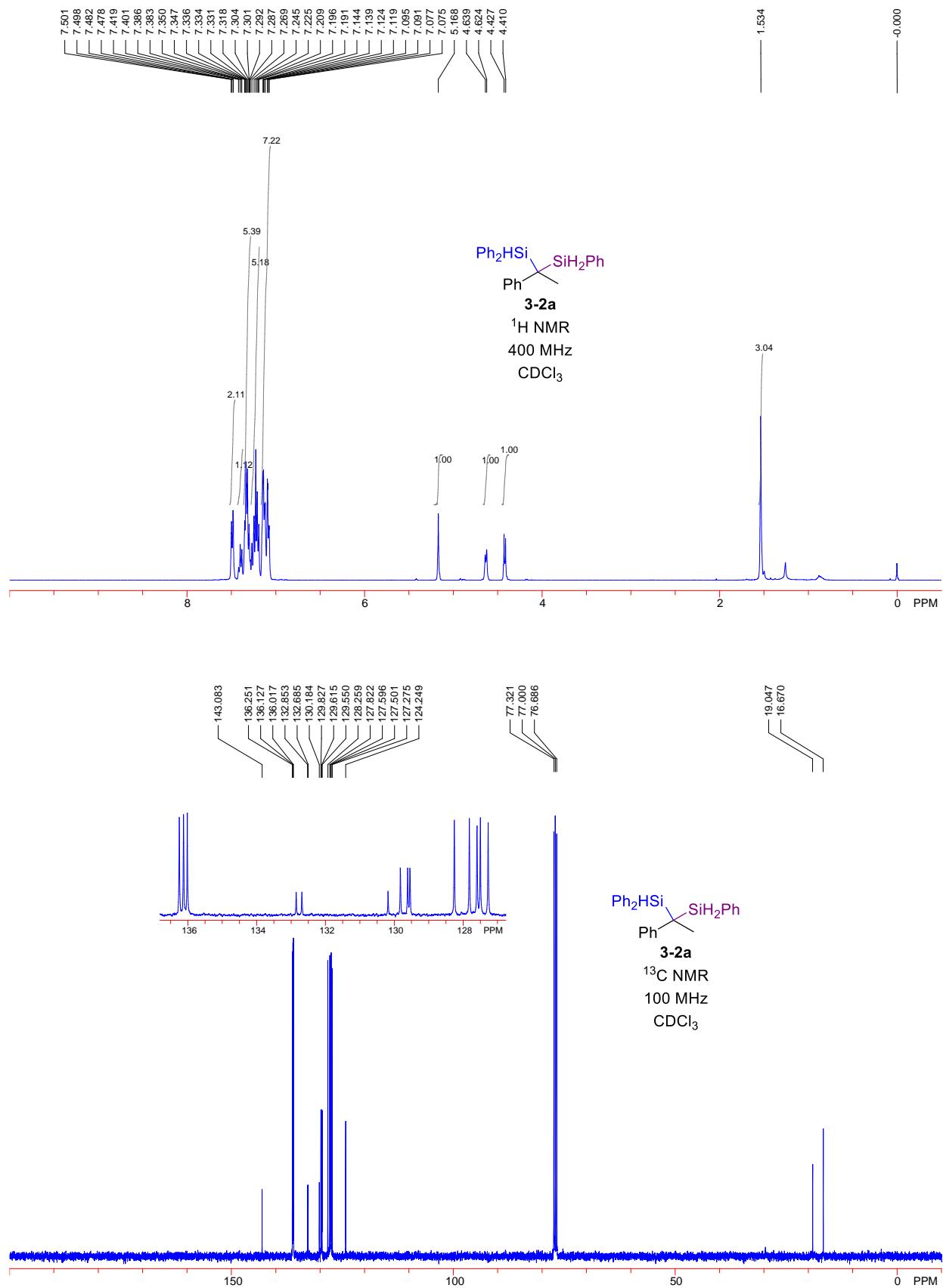
2-6q

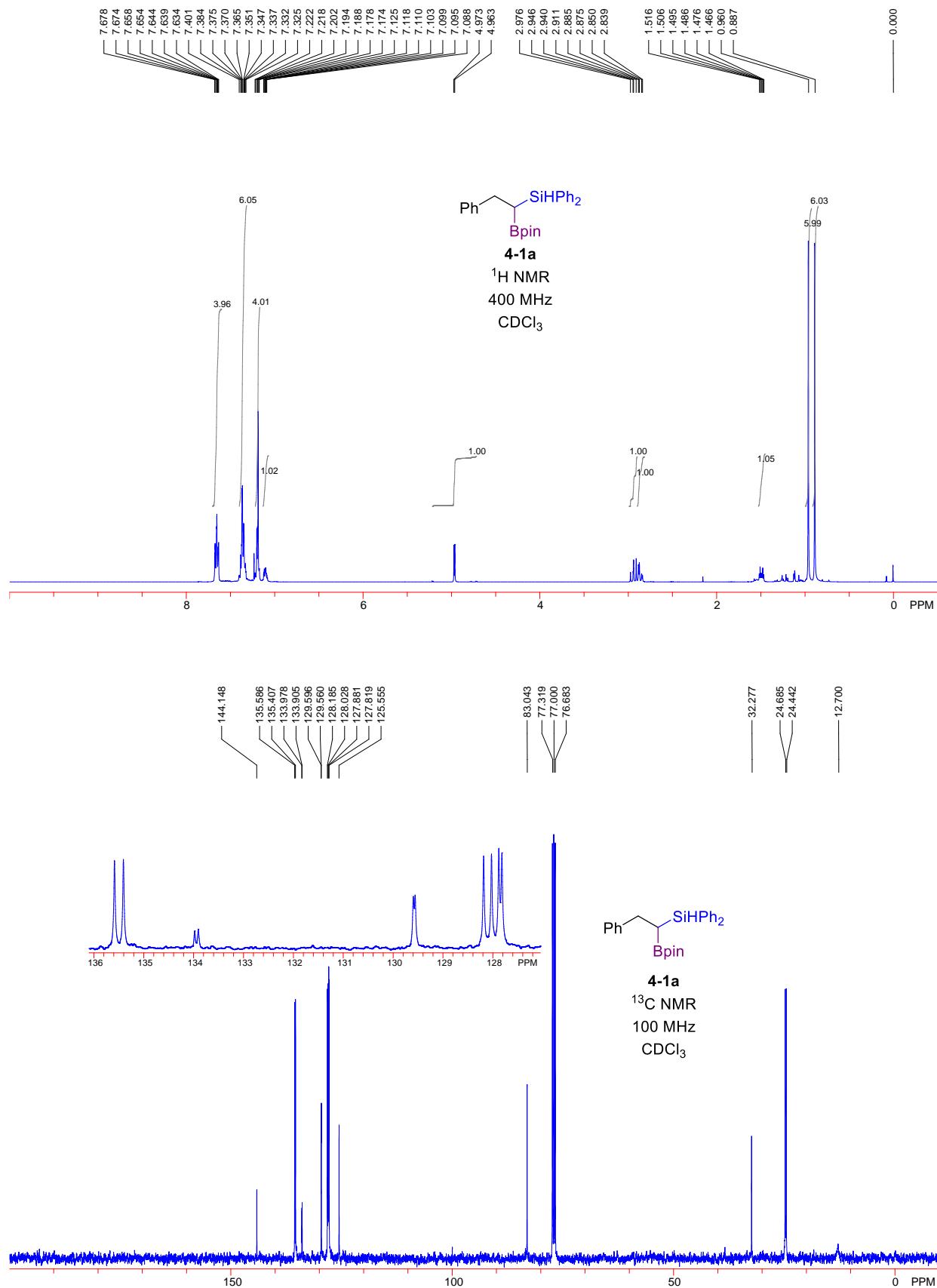
## <sup>13</sup>C NMR

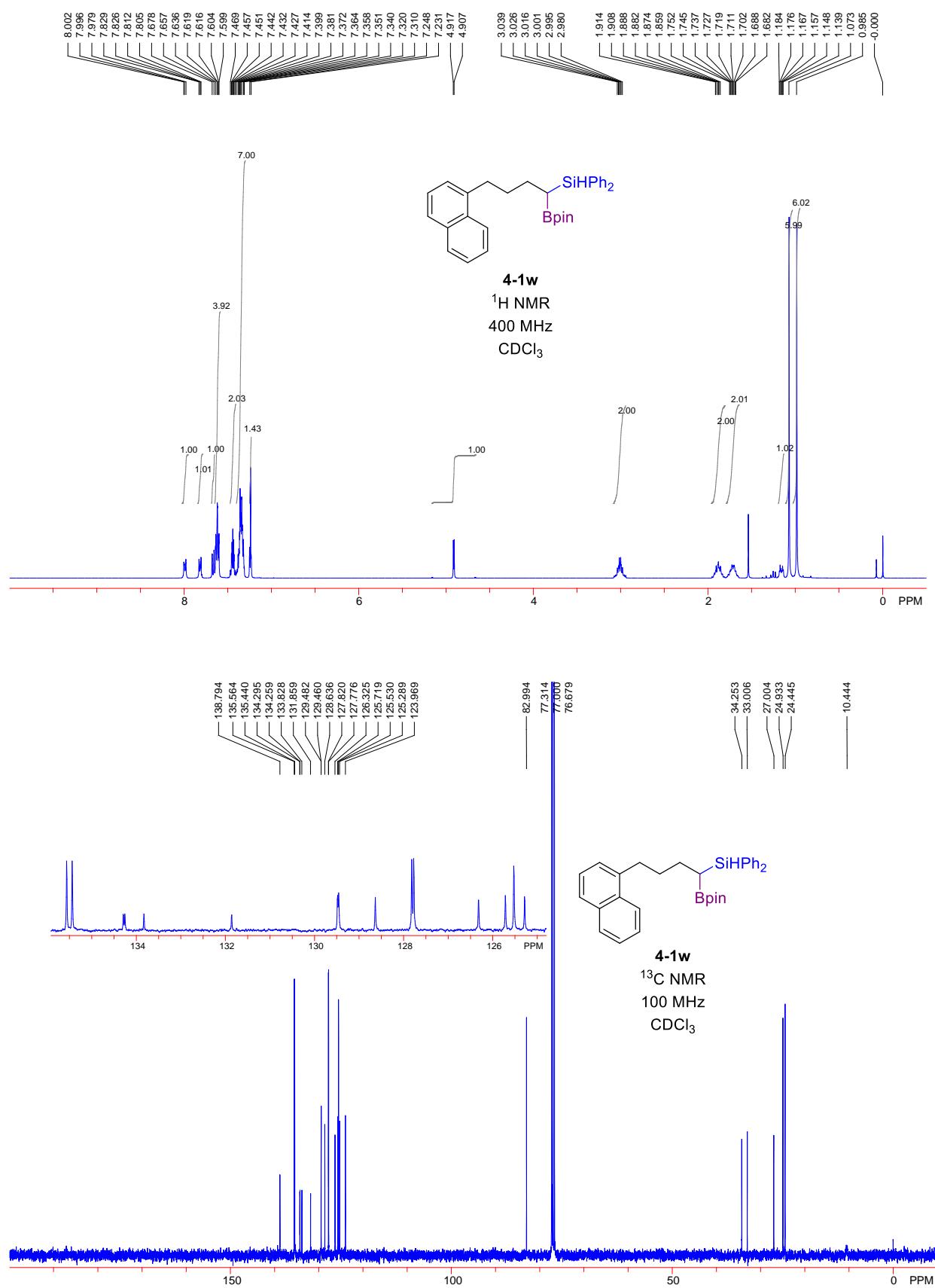
100 MHz

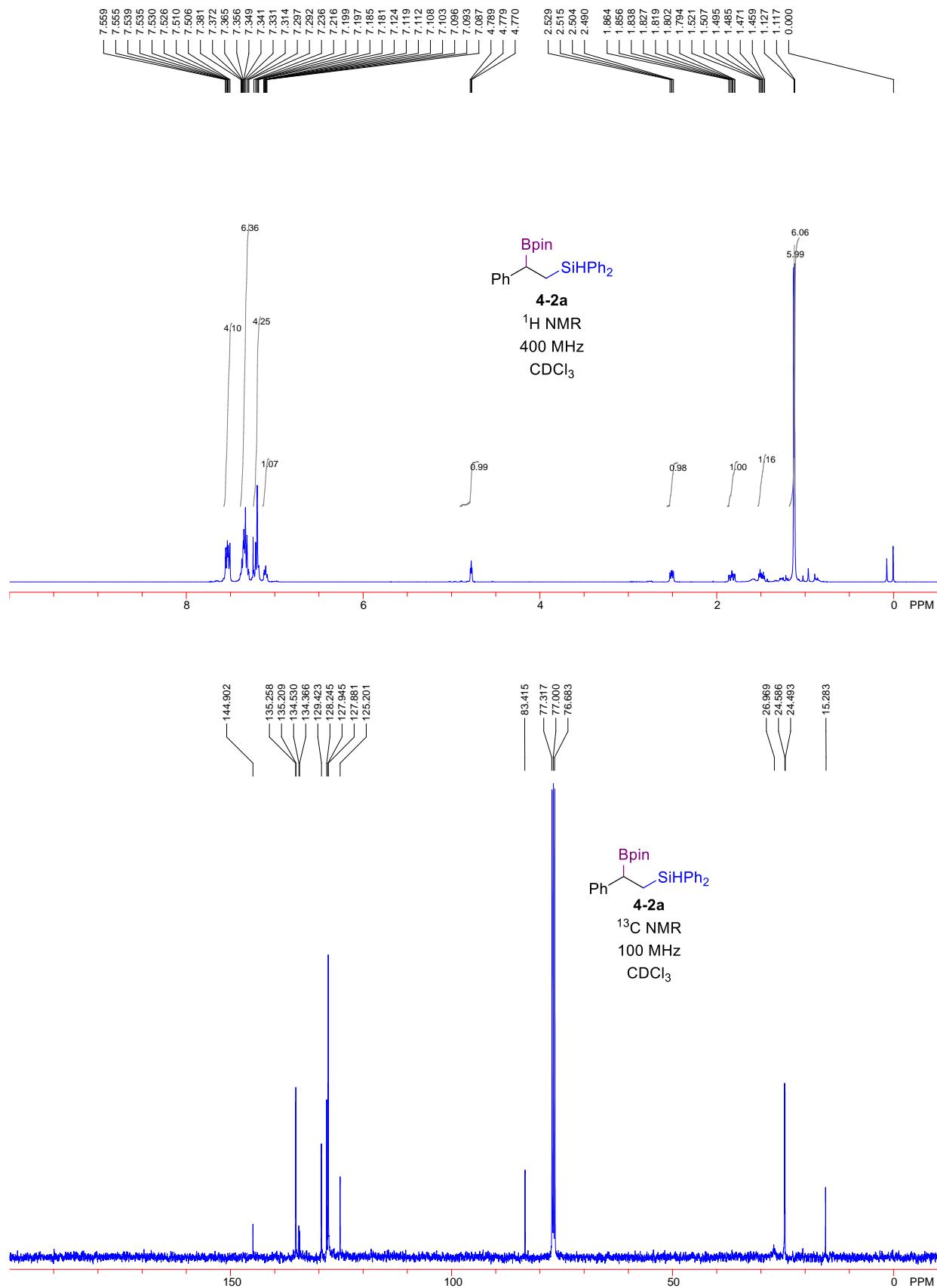


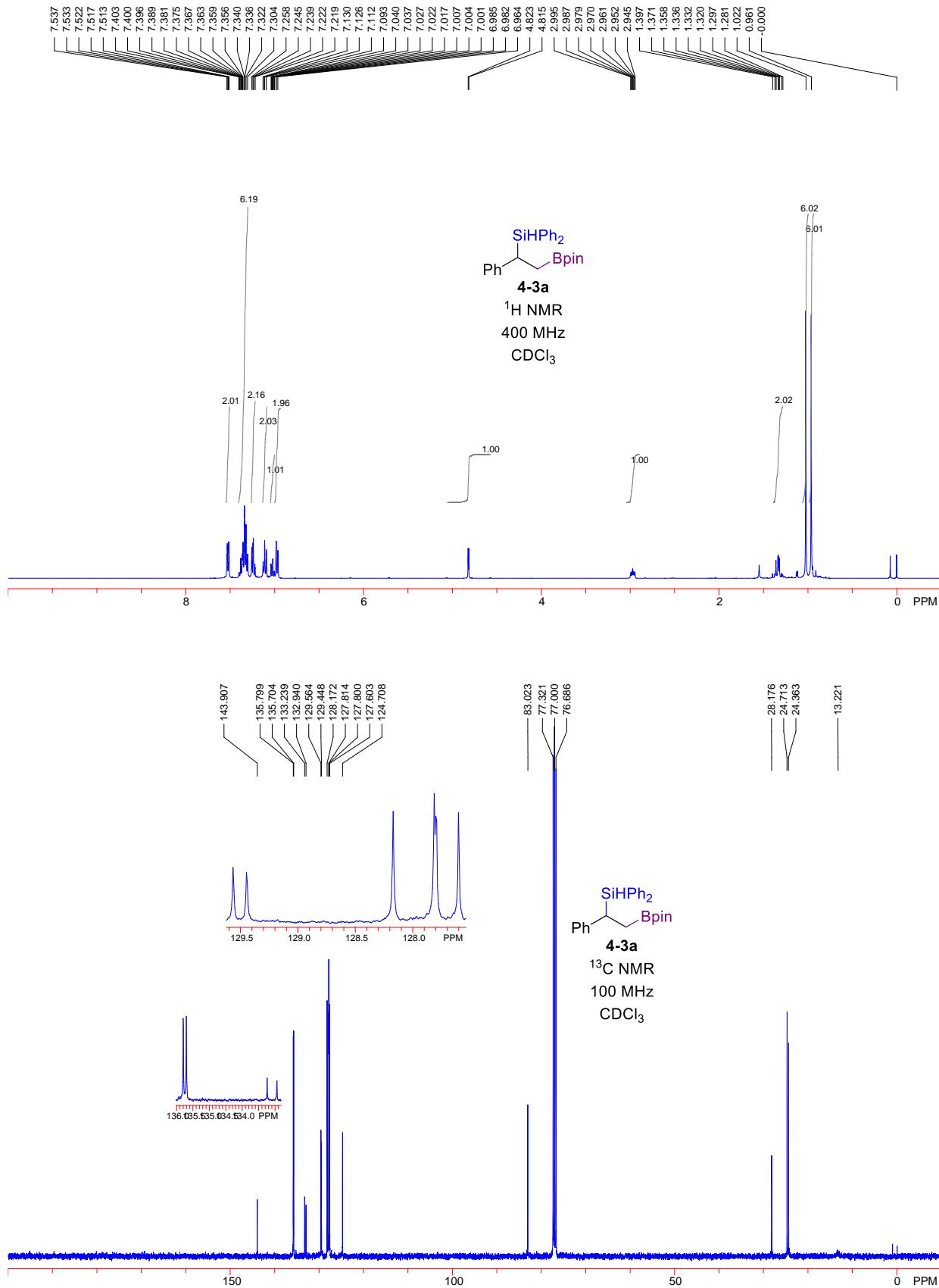


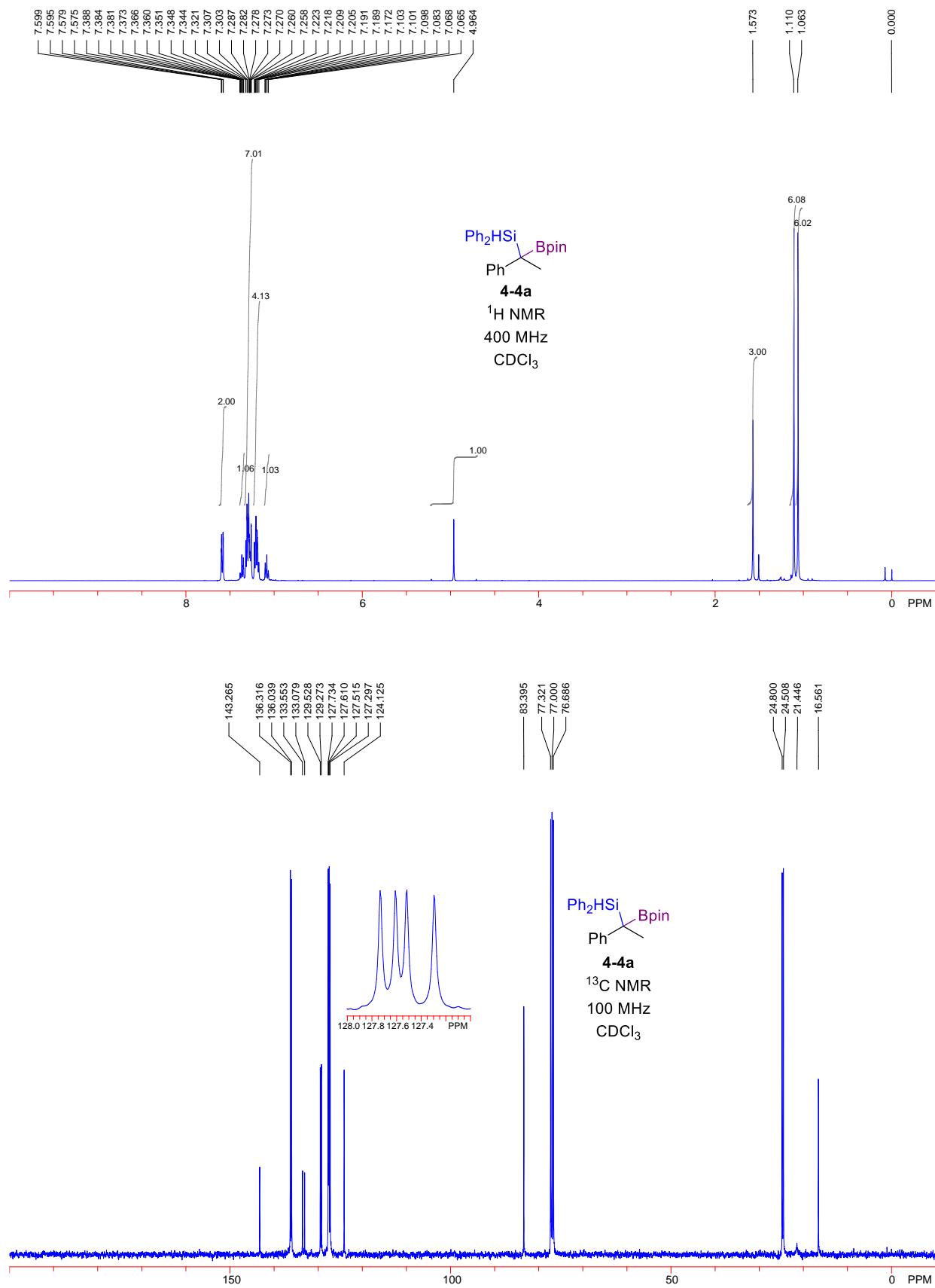












## 缩写清单

缩写	英文全称	中文全称
TON	Turnover number	转化数
TOF	Turnover frequency	转化频率
O.A.	Oxidative Addition	氧化加成
R.E.	Reductive Elimination	还原消除
NHC	<i>N</i> -Heterocyclic Carbene	氮杂环卡宾
PDI	Pyridinediimine	吡啶双亚胺
OIP	Oxazoline iminopyridine	噁唑啉亚胺吡啶
IIP	Imidazoline iminopyridine	咪唑啉亚胺吡啶
Xantphos	4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene	4,5-双(二苯基膦)-9,9-二甲基氧杂蒽
Dpephos	(Oxydi-2,1-phenylene)bis(diphenylphosphine)	双(2-二苯基膦苯基)醚
BINAP	1.1'-Binaphthyl-2.2'-diphenyl phosphine	1,1'-联萘-2,2'-双二苯膦
dtbpy	4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-bipyridine	4,4'-二叔丁基 -2,2'-联吡啶
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene	1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯
THF	Tetrahydrofuran	四氢呋喃
DCM	Dichloromethane	二氯甲烷
DCE	1,2-Dichloroethane	1,2-二氯乙烷
acac	Acetylacetone	乙酰丙酮
TMS	Trimethylsilyl	三甲基硅基
Mes	Mesityl	均三甲苯基
Tf	Trifluoromethanesulfonyl	三氟甲磺酰基
cod	1,5-Cyclooctadiene	1,5-环辛二烯
rr	Ratio of regioisomer	区域异构体比率
ee	Enantiomeric excess	对映体过量
m.p.	Melting point	熔点

---

r.t.	Room temperature	室温
TLC	Thin layer chromatography	薄层色谱
B/L	Branched/Linear	支链型/直链型
cat.	Catalyst	催化剂
UV	Ultraviolet (spectra)	紫外光谱
IR	Infrared (spectra)	红外光谱
HRMS	High-resolution mass spectra	高分辨质谱
EI-TOF	Electrospray ionization-time of flight	电喷雾离子化 飞行时间检测
HPLC	High performance liquid chromatography	高效液相色谱
<sup>1</sup> H NMR	<sup>1</sup> H-nuclear magnetic resonance	核磁共振 <sup>1</sup> H 谱
<sup>13</sup> C NMR	<sup>13</sup> C-nuclear magnetic resonance	核磁共振 <sup>13</sup> C 谱
$M_w$	Mass average molecular weight	重均分子量
$M_n$	Number-average molecular weight	数均分子量
PDI*	Polymer Dispersity Index	多分散性指数
GPC	Gel Permeation Chromatography	凝胶渗透色谱

---

## 附录 1 新化合物数据一览表

第二章 数据									
化合物编号	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	m.p.	IR	HRMS	<sup>19</sup> F	旋光	其它	记录本编号
<b>2-1r</b>	√	√		√	√				CZY5179
<b>2-1aa</b>	√	√		√	√				GJ5069
<b>2-1ad</b>	√	√		√	√				GJ6054
<b>2-5ac</b>	√	√		√	√				CZY4197
<b>2-5ag</b>	√	√		√	√				CZY4101
<b>2-3a</b>	√	√		√	√				CZY4047
<b>2-3b</b>	√	√		√	√				CZY4042
<b>2-3c</b>	√	√		√	√				CZY4043
<b>2-3d</b>	√	√		√	√				CZY4044
<b>2-3e</b>	√	√		√	√				CZY4135
<b>2-3f</b>	√	√		√	√				XSP1113
<b>2-3g</b>	√	√		√	√				XSP1100
<b>2-3h</b>	√	√		√	√				XSP1099
<b>2-3i</b>	√	√		√	√				XSP1121
<b>2-3j</b>	√	√		√	√				CZY4011
<b>2-3k</b>	√	√		√	√				CZY4013
<b>2-3l</b>	√	√		√	√				XSP1104
<b>2-3m</b>	√	√		√	√				CZY3168
<b>2-3n</b>	√	√		√	√				CZY4014
<b>2-3o</b>	√	√		√	√				CZY3170
<b>2-3p</b>	√	√		√	√				CZY3178
<b>2-3q</b>	√	√		√	√				CZY5176
<b>2-3r</b>	√	√		√	√				CZY3177
<b>2-3s</b>	√	√		√	√				CZY4131
<b>2-3t</b>	√	√		√	√				XSP1126

<b>2-3u</b>	✓	✓		✓	✓			XSP1123
<b>2-3v</b>	✓	✓		✓	✓			CZY3199
<b>2-3w</b>	✓	✓		✓	✓			CZY4033
<b>2-3x</b>	✓	✓		✓	✓			CZY5175
<b>2-3y</b>	✓	✓		✓	✓			CZY4036
<b>2-3z</b>	✓	✓		✓	✓			CZY4177
<b>2-3aa</b>	✓	✓		✓	✓			CZY4180
<b>2-3ab</b>	✓	✓		✓	✓			XSP1112
<b>2-3ac</b>	✓	✓	✓	✓	✓			CZY4179
<b>2-3ad</b>	✓	✓		✓	✓			CZY4199
<b>2-3ae</b>	✓	✓		✓	✓			CZY4090
<b>2-3af</b>	✓	✓		✓	✓			CZY5107
<b>2-3ag</b>	✓	✓		✓	✓			CZY6069
<b>(R)-2-6a</b>	✓	✓		✓	✓	✓	ee ✓	CZY5017
<b>2-6ac-a</b>	✓	✓		✓	✓	✓	ee ✓	CZY4184
<b>2-6ac-b</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	ee ✓ 单晶 ✓	CZY5003
<b>2-6ag</b>	✓	✓		✓	✓	✓	ee ✓	CZY4108
<b>(R)-2-6a</b>	✓	✓		✓	✓	✓	ee ✓	CZY5051
<b>(S)-2-6a</b>	✓	✓		✓	✓	✓	ee ✓	CZY5050
<b>2-6q</b>	✓	✓		✓	✓	✓	ee ✓	CZY4119
<b>2-6u</b>	✓	✓		✓	✓	✓	ee ✓	CZY4118
<b>2-7</b>	✓	✓		✓	✓			CZY5145
<b>2-8</b>	✓	✓		✓	✓			CZY5159
<b>2-9</b>	✓	✓		✓	✓			CZY5150
<b>2-10</b>	✓	✓		✓	✓	✓	✓	CZY5168
<b>2-11a</b>	✓	✓		✓	✓	✓		CZY5054
<b>2-11b</b>	✓	✓		✓	✓	✓	✓	CZY5096
<b>2-11c</b>	✓	✓		✓	✓	✓	ee ✓	CZY5097

第三章 数据								
化合物编号	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	m.p.	IR	HRMS	<sup>19</sup> F	其它	记录本编号
<b>3-1a</b>	✓	✓	✓	✓	✓			CZY11195
<b>3-1b</b>	✓	✓		✓	✓			CZY11187
<b>3-1c</b>	✓	✓		✓	✓			CZY11193
<b>3-1d</b>	✓	✓		✓	✓			CZY11196
<b>3-1e</b>	✓	✓		✓	✓			CZY11197
<b>3-1f</b>	✓	✓		✓	✓			CZY11194
<b>3-1g</b>	✓	✓		✓	✓			CZY11184
<b>3-1h</b>	✓	✓		✓	✓			CZY12022
<b>3-1i</b>	✓	✓	✓	✓	✓			CZY12010
<b>3-1j</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓		CZY12016
<b>3-1k</b>	✓	✓		✓	✓			CZY12052
<b>3-1l</b>	✓	✓		✓	✓			CZY11200
<b>3-1m</b>	✓	✓		✓	✓			CZY12036
<b>3-1n</b>	✓	✓		✓	✓			CZY12007
<b>3-1o</b>	✓	✓		✓	✓			CZY12042
<b>3-1p</b>	✓	✓		✓	✓			CZY12157
<b>3-1q</b>	✓	✓		✓	✓			CZY13020
<b>3-1r</b>	✓	✓		✓	✓			CZY12019
<b>3-1s</b>	✓	✓		✓	✓			CZY12018
<b>3-2a</b>	✓	✓	✓	✓	✓			CZY11082
<b>3-2b</b>	✓	✓	✓	✓	✓			CZY11085
<b>3-2c</b>	✓	✓		✓	✓			CZY11114
<b>3-2d</b>	✓	✓		✓	✓			CZY11126
<b>3-2e</b>	✓	✓		✓	✓			CZY12126
<b>3-2f</b>	✓	✓		✓	✓			CZY12095
<b>3-2g</b>	✓	✓		✓	✓			CZY12094

<b>3-2h</b>	✓	✓		✓	✓	✓			CZY12093
<b>3-2i</b>	✓	✓	✓	✓	✓				CZY11118
<b>3-2j</b>	✓	✓		✓	✓				CZY12015
<b>3-2k</b>	✓	✓		✓	✓				CZY12012
<b>3-2l</b>	✓	✓		✓	✓				CZY11120
<b>3-2m</b>	✓	✓		✓	✓				CZY11123
<b>3-2n</b>	✓	✓		✓	✓				CZY12038
<b>3-2o</b>	✓	✓		✓	✓				CZY11147
<b>3-2p</b>	✓	✓		✓	✓				CZY11136
<b>3-2q</b>	✓	✓	✓	✓	✓				CZY11124
<b>3-2r</b>	✓	✓		✓	✓				CZY11129
<b>3-2s</b>	✓	✓		✓	✓				CZY11130
<b>3-2t</b>	✓	✓		✓	✓				CZY12149
<b>CZY12075</b>	✓	✓		✓	✓				CZY12075
<b>3-3</b>	✓	✓					$M_w, M_n, n_d, \nu_d$ ✓		CZY12191
<b>3-4</b>	✓	✓					$M_w, M_n, n_d, \nu_d$ ✓		CZY12192
<b>3-5</b>	✓	✓					$M_w, M_n, n_d, \nu_d$ ✓		CZY13010
<b>3-6</b>	✓	✓					$M_w, M_n$ ✓		CZY13011
<b>3-7</b>	✓	✓					$M_w, M_n, n_d, \nu_d$ ✓		CZY13014
<b>3-8</b>	✓	✓					$M_w, M_n, n_d, \nu_d$ ✓		CZY13015

## 第四章 数据

化合物编号	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	m.p.	IR	HRMS	<sup>19</sup> F	旋光	其它	记录本编号
<b>4-1a</b>	✓	✓		✓	✓				CZY6186
<b>4-1b</b>	✓	✓		✓	✓	✓			CZY7009
<b>4-1c</b>	✓	✓		✓	✓				CZY9012
<b>4-1d</b>	✓	✓		✓	✓				CZY6198
<b>4-1e</b>	✓	✓		✓	✓				CZY7020
<b>4-1f</b>	✓	✓		✓	✓				CZY7003
<b>4-1g</b>	✓	✓		✓	✓	✓			CZY9025

<b>4-1h</b>	✓	✓		✓	✓			CZY9024
<b>4-1i</b>	✓	✓		✓	✓			CZY6194
<b>4-1j</b>	✓	✓		✓	✓			CZY7004
<b>4-1k</b>	✓	✓		✓	✓			CZY9032
<b>4-1l</b>	✓	✓		✓	✓			CZY8189
<b>4-1m</b>	✓	✓		✓	✓			CZY7033
<b>4-1n</b>	✓	✓		✓	✓			CZY7026
<b>4-1o</b>	✓	✓		✓	✓			CZY7002
<b>4-1p</b>	✓	✓		✓	✓			CZY8195
<b>4-1q</b>	✓	✓		✓	✓			CZY10015
<b>4-1r</b>	✓	✓		✓	✓			CZY10013
<b>4-1s</b>	✓	✓		✓	✓			CZY7007
<b>4-1t</b>	✓	✓		✓	✓			CZY7012
<b>4-1u</b>	✓	✓		✓	✓			CZY7022
<b>4-1v</b>	✓	✓		✓	✓			CZY7023
<b>4-1w</b>	✓	✓		✓	✓			CZY7047
<b>4-1x</b>	✓	✓		✓	✓			CZY7016
<b>4-1y</b>	✓	✓		✓	✓			CZY7054
<b>4-1z</b>	✓	✓		✓	✓			CZY7015
<b>4-1aa</b>	✓	✓		✓	✓			CZY7120
<b>4-1ab</b>	✓	✓		✓	✓			CZY7048
<b>4-2a</b>	✓	✓	✓	✓	✓			CZY6140
<b>4-2b</b>	✓	✓	✓	✓	✓			GJ11050
<b>4-2c</b>	✓	✓		✓	✓	✓		CZY7094
<b>4-2d</b>	✓	✓		✓	✓			GJ11045
<b>4-2e</b>	✓	✓		✓	✓			GJ11061
<b>4-2f</b>	✓	✓		✓	✓			CZY8193
<b>4-2g</b>	✓	✓		✓	✓			CZY6145

<b>4-2h</b>	✓	✓		✓	✓	✓			CZY8055
<b>4-2i</b>	✓	✓		✓	✓				GJ11051
<b>4-2j</b>	✓	✓		✓	✓	✓			CZY7093
<b>4-2k</b>	✓	✓		✓	✓				GJ11053
<b>4-2l</b>	✓	✓		✓	✓				GJ11046
<b>4-2m</b>	✓	✓		✓	✓				GJ11047
<b>4-2n</b>	✓	✓		✓	✓				GJ11054
<b>4-2o</b>	✓	✓		✓	✓				GJ11055
<b>4-2p</b>	✓	✓		✓	✓				GJ11060
<b>4-3a</b>	✓	✓	✓	✓	✓				CZY8152
<b>4-3b</b>	✓	✓		✓	✓				CZY9058
<b>4-3c</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓			CZY8181
<b>4-3d</b>	✓	✓	✓	✓	✓				CZY9006
<b>4-3e</b>	✓	✓	✓	✓	✓				CZY8168
<b>4-3f</b>	✓	✓		✓	✓				CZY8188
<b>4-3g</b>	✓	✓		✓	✓				CZY8179
<b>4-3h</b>	✓	✓		✓	✓				CZY8165
<b>4-3i</b>	✓	✓	✓	✓	✓				CZY8184
<b>4-3j</b>	✓	✓		✓	✓				CZY8185
<b>4-3k</b>	✓	✓		✓	✓				CZY8175
<b>4-3l</b>	✓	✓		✓	✓				CZY8161
<b>4-3m</b>	✓	✓		✓	✓				CZY8182
<b>4-3n</b>	✓	✓		✓	✓				CZY8183
<b>4-3o</b>	✓	✓	✓	✓	✓				CZY8164
<b>4-3p</b>	✓	✓		✓	✓				CZY8170
<b>4-4b</b>	✓	✓		✓	✓				CZY8002
<b>4-4h</b>	✓	✓		✓	✓				CZY8003
<b>4-4k</b>	✓	✓		✓	✓				CZY8007
<b>4-4l</b>	✓	✓		✓	✓				CZY7196

<b>4-4m</b>	✓	✓		✓	✓			CZY7197
<b>4-4n</b>	✓	✓		✓	✓			CZY8004
<b>4-4o</b>	✓	✓		✓	✓			CZY8071
<b>4-4q</b>	✓	✓		✓	✓			CZY8017
<b>4-4u</b>	✓	✓		✓	✓			CZY10004
<b>4-4v</b>	✓	✓		✓	✓			CZY10005
<b>4-4w</b>	✓	✓		✓	✓			CZY10006
<b>4-4x</b>	✓	✓		✓	✓			CZY10003
<b>4-4y</b>	✓	✓		✓	✓			CZY10002
<b>4-1a-1</b>	✓	✓		✓	✓			CZY8118
<b>4-1a-2</b>	✓	✓		✓	✓			CZY9075
<b>4-1a-3</b>	✓	✓		✓	✓			CZY10012
<b>4-1a-4</b>	✓	✓		✓	✓			CZY7085
<b>4-2a-1</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓		CZY10037
<b>4-2a-2</b>	✓	✓		✓	✓			CZY9064
<b>4-2a-3</b>	✓	✓		✓	✓			CZY10102
<b>4-2a-4</b>	✓	✓		✓	✓			CZY10022
<b>4-3a-1</b>	✓	✓	✓	✓	✓			CZY8132
<b>4-3a-2</b>	✓	✓	✓	✓	✓			CZY9051
<b>4-3a-3</b>	✓	✓		✓	✓			CZY10057
<b>4-3a-4</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓		CZY9187
<b>4-4a-1</b>	✓	✓		✓	✓			CZY8099
<b>4-4a-3</b>	✓	✓		✓	✓			CZY10020

## 附录 2 已知化合物数据一览表

化合物编号	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	参考文献	其它	记录本编号
<b>2-5a</b>	√	√	<i>Org. Lett.</i> <b>2018</b> , 20, 5023.	IR, EI	CZY4100
<b>4-4a</b>	√	√	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2016</b> , 55, 10835.		CZY8014
<b>4-4c</b>	√	√	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2016</b> , 55, 10839.		CZY7177
<b>4-4d</b>	√	√	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2016</b> , 55, 10839.		CZY7184
<b>4-4e</b>	√	√	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2016</b> , 55, 10839.		CZY7185
<b>4-4f</b>	√	√	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2016</b> , 55, 10835.		CZY9007
<b>4-4g</b>	√	√	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2016</b> , 55, 10839.		CZY7192
<b>4-4i</b>	√	√	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2016</b> , 55, 10839.		CZY7180
<b>4-4j</b>	√	√	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2016</b> , 55, 10839.		CZY8010
<b>4-4p</b>	√	√	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2016</b> , 55, 10835.		CZY7193
<b>4-4r</b>	√	√	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2016</b> , 55, 10835.		CZY8026
<b>4-4s</b>	√	√	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2016</b> , 55, 10835.		CZY9039
<b>4-4t</b>	√	√	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2016</b> , 55, 10835.		CZY8005
<b>4-2a-5</b>	√	√	<i>J. Org. Chem.</i> <b>2012</b> , 77, 921.		SYF10115A
<b>4-4a-2</b>	√	√	<i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> <b>2016</b> , 55, 10839.		CZY9077

## 博士期间已发表及待发表论文

- [1] **Cheng, Z.**; Xing, S.; Guo, J.; Cheng, B.; Hu, L.-F.; Zhang, X.-H.; Lu, Z.\* Highly Regioselective Sequential 1,1-Dihydrosilylation of Terminal Aliphatic Alkynes with Primary Silanes. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 457-461. (*Invited; Breaking Report*)
- [2] **Cheng, Z.\*** One Earth-Abundant Cobalt Catalyst for Alkynes Double Hydrosilylation: Efficient Synthesis of *Gem*-bis(silanes). *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 632-633. (*Invited; Inside story*)
- [3] **Cheng, Z.**; Guo, J.; Lu, Z.\* Recent Advances in Metal-Catalyzed Asymmetric Sequential Double Hydrofunctionalization of Alkynes. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 2229-2239. (*Invited; Hot Article*)
- [4] Guo, J.<sup>†</sup>; **Cheng, Z.**<sup>†</sup> (共同一作); Chen, J.; Chen, X. Lu, Z.\* Iron- and Cobalt-Catalyzed Asymmetric Hydrofunctionalization of Alkenes and Alkynes. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 2701-2716. (*Invited*)
- [5] **Cheng, Z.**; Guo, J.; Sun, Y.; Zheng, Y.; Zhou, Z.; Lu, Z.\* Regio-controllable Cobalt-Catalyzed Sequential Hydrosilylation/Hydroboration of Arylacetylenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 22454-22460.
- [6] **Cheng, Z.**; Li, M.; Zhang, X.-Y.; Sun, Y.; Yu, Q.-L.; Zhang, X.-H.\*; Lu, Z.\* Cobalt-Catalyzed Regiodivergent Double Hydrosilylation of Arylacetylenes. *In revision.*
- [7] **Cheng, Z.**; Sun, Y.; Lu, Z.\* Recent Advances in Sequential Double Hydrofunctionalization of Alkynes Enabled by Metal Catalysis. *To be submitted. (Review)*
- [8] **Cheng, Z.**; M. Li; Lu, Z.\* Cobalt- and Iron-Catalyzed Hydrosilylation. *Science of Synthesis.* *In revision. (Invited, Book Section)*
- [9] Liu, W.; Zheng, Y.; Mao, Y.; Chen, J.; Ren, X.; **Cheng, Z.**; Lu, Z.\* Desymmetrizing Isomerization of Alkene via Thiazolinyl Iminoquinoline Cobalt Catalysis. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 1158-1163.
- [10] Shen, X.; Chen, X.; Chen, J.; Sun, Y.-F.; **Cheng, Z.**; Lu, Z.\* Ligand Promoted Cobalt-Catalyzed Radical Hydroamination of Alkenes. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 783-791.
- [11] Chen, X.; **Cheng, Z.**; Lu, Z.\* Cobalt-Catalyzed Asymmetric Markovnikov Hydroboration of Styrenes. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 4025-4029.
- [12] Chen, X.; **Cheng, Z.**; Guo, J.; Lu, Z.\* Asymmetric remote C-H borylation of internal alkenes

via alkene isomerization. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3939-3947.

[13] 陆展,\* 程朝阳, 邢世沛, 郭军, 一种含有四个硅氢键的外消偕二硅基烷烃化合物及其合成方法和应用[P]. 中国发明专利: ZL201811375035.8, 2018. (授权公告号: CN109705154B)

[14] 陆展,\* 程朝阳, 郭军, 一种含有四个硅氢键的手性偕二硅基烷烃化合物及其合成方法和应用[P]. 中国发明专利: ZL201811375242.3, 2018. (授权公告号: CN109503645B)

[15] 陆展,\* 陈旭, 程朝阳, 一种手性含咪唑吡啶酰胺类的化合物及其制备方法和应用[P]. 中国发明专利: ZL201710933406.9, 2017. (授权公告号: CN107880022B)

[16] 陆展,\* 陈旭, 程朝阳, 一种手性喹啉胺化合物及其制备方法和应用[P]. 中国发明专利: ZL201810207559.X, 2018. (授权公告号: CN108707144B)

## 致谢

时光飞逝，岁月如梭。在浙大的五年时间里，我经历了许多，也收获了许多。值此论文完成之际，我要向我的导师陆展教授致以最诚挚的谢意。感谢陆老师在科研工作中给予我的悉心指导，以及在生活中给予我的关心和照顾。陆老师思维缜密、循循善诱，每次交流都能启迪我思考，帮助我做得更好。陆老师求是务实的作风、积极进取的态度以及勇于探索的精神，也使我受益匪浅。

特别感谢陈旭博士带我科研入门，在我刚进实验室时手把手教我做实验，并分享想法、传授经验。正是在陈旭博士的帮助下，我才能熟练掌握各项技能并开展科研工作。

感谢史炳锋老师、丁寒峰老师、苏彬老师、洪鑫老师及其课题组的同学在学习和科研过程中给予的指导与帮助。感谢张兴宏老师及其课题组的同学在聚合物合成、分析以及鉴定等工作中给予的指导与帮助。特别感谢张兴宏老师，常在百忙中抽空为我答疑解惑，帮助我少走了许多弯路。感谢郭军博士对本论文工作的贡献，本论文许多成果是在郭军博士的工作基础上取得的。感谢麻生明课题组的老师和同学在乙炔气使用方面的指导与帮助。感谢邢世沛、程彪博士、胡岚方博士在本论文第二章工作中给予的帮助。感谢李明桦、张旭阳硕士、孙悦、虞卿磊在本论文第三章工作中给予的帮助。感谢孙羽丰、郑瑀山、周哲泓在本论文第四章工作中给予的帮助。感谢分析测试中心的吴露玲老师、陈澍明老师、蓝国纯老师、何巧红老师、邹建凯老师、刘继永老师、赵翌帆老师等在化合物分析鉴定过程中给予的帮助。感谢系办的俞斌老师、黄珍珍老师、吴艳虹老师、陈琦老师等在学习和生活方面给予的支持与帮助。

还要感谢我们课题组的席拓博士、陈建辉博士、杨波博士、王成凤博士、郭军博士、张何义博士、程彪博士、陈晨辉博士、吉崇磊博士、陆鹏博士、沈旭众博士、郭启航博士、程晓恺博士、杨敏博士、任翔硕士、刘文伯硕士、孙羽丰、赵家金、陈杰坪、毛益辉、鲁东坡、李同彤、王炳成、王雪、王鲸易、应佳乐、包寅威、郑瑀山、许浩峰、吕洋博、李嘉靖等同学在平时的科研、学习、生活中给予的帮助。

最后，感谢我的母亲，感谢我的家人们，感谢我的女友，感谢你们的关爱与支持！

谨以此论文献给所有帮助过我的人，感谢在前行的道路中有你们相伴，谢谢！

程朝阳

二零二二年四月

于浙大紫金港校区