

· 研究简报 ·

胺膦配体/银化合物体系原位催化芳香酮氢硅烷化反应

王琳琳, 林煜, 余宗源, 李岩云*, 高景星

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: [目的] 银催化剂广泛用于多种催化反应, 但其在芳香酮还原反应制备芳香醇中的应用尚不多见. 对该类反应而言, 银盐一般被认为是惰性的. 因此, 设计开发高效催化酮类化合物还原反应的新型银催化剂成为一项极具挑战性的研究课题. [方法] 本研究以聚甲基氢硅氧烷(PMHS)作为氢源, 从方便易得的银化合物出发, 将其与本课题组设计合成的胺膦配体原位生成催化剂, 以苯乙酮为模型底物考察胺膦配体、银化合物、反应温度、添加剂等对催化反应的影响, 并将优化的反应体系用于多种芳香酮的氢硅烷化反应. [结果] 以 PMHS 为氢源, 叔丁醇钾为碱添加剂, 胺膦配体 P_2N_2 与 AgCl 原位生成的催化剂在温和条件下能够有效催化多种芳香酮的氢硅烷化反应, 相应产物芳香醇的产率最高可达 92%. [结论] 胺膦配体兼具膦配体和胺配体的共同特征, 具有丰富的配位化学性能. 在 P_2N_2 /AgCl 原位催化芳香酮氢硅烷化反应中, 胺膦配体 P_2N_2 能与 AgCl 生成相应的银络合物催化剂, 进而在叔丁醇钾的促进作用下在催化反应过程中发挥良好的催化活性. 该研究结果可为进一步设计开发高效制备芳香醇化合物的新型催化剂提供参考.

关键词: 氢硅烷化反应; 芳香酮; 银基催化剂; 胺膦配体

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)05-0897-07

Hydrosilylation of aromatic ketones catalyzed *in situ* by aminophosphine ligand/silver compound systems

WANG Linlin, LIN Yu, YU Zongyuan, LI Yanyun*, GAO Jingxing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: [Objective] Aromatic alcohols are important intermediates used in the pharmaceutical, agrochemical, and other fine chemical industries. The reduction of ketones catalyzed by transition metal complexes is one of the most powerful methods for producing alcohol compounds. Compared with other methods of reduction, such as hydrogenation, hydrosilylation generally occurs under mild reaction conditions, and consequently over-reduced products are rarely detected. In recent years, substantial progress has been made in copper-catalyzed hydrosilylation. By contrast, silver-based catalysts for the hydrosilylation of ketones remain relatively underexplored. [Methods] Herein we reported the silver-catalyzed hydrosilylation of aromatic ketones. Polymethylhydrosiloxane (PMHS) is a desirable hydride donor for economical, environmentally friendly and practical reduction processes due to its low-cost, non-toxicity and air stability. Using PMHS as a hydride donor, we studied the hydrosilylation of aromatic ketones catalyzed by the system generated *in situ* from aminophosphine ligands and silver compounds. The catalytic hydrosilylation of acetophenone was chosen as the model reaction. The effects of aminophosphine ligands, silver compounds, reaction temperature, and additive on the catalytic reaction were investigated. [Results] For the primary screen experiment, the reaction carried out in toluene with PMHS as the hydride donor in the presence of *t*BuOK. The results showed that the catalytic system generated *in situ* from aminophosphine ligand P_2N_2 and AgCl was very effective for this reaction. With a $n(\text{acetophenone}) : n(\text{catalyst}) : n(\text{tBuOK})$ ratio of 50 : 1 : 10,

收稿日期: 2024-05-23 录用日期: 2024-10-01

基金项目: 国家自然科学基金(22172130)

* 通信作者: yanyunli@xmu.edu.cn

引文格式: 王琳琳, 林煜, 余宗源, 等. 胺膦配体/银化合物体系原位催化芳香酮氢硅烷化反应[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(5): 897-903.

Citation: WANG L L, LIN Y, YU Z Y, et al. Hydrosilylation of aromatic ketones catalyzed *in situ* by aminophosphine ligand/silver compound systems[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(5): 897-903. (in Chinese)

acetophenone could be successfully reduced at 55 °C for 4 h, affording 99% conversion. Generally, the base played an important role in some catalytic reduction with aminophosphine ligands. Addition of a base was considered to activate catalyst for reduction. Based on the above preliminary results for the hydrosilylation of acetophenone catalyzed by the system generated *in situ* from aminophosphine ligand P_2N_2 and AgCl, further optimization of amount of *t*BuOK was conducted. It was observed that the reduction of acetophenone hardly worked without base. The addition of *t*BuOK could effectively promote the catalytic reaction, and the catalytic activity improved with increasing amount of base. When $n(\text{catalyst}) : n(\text{tBuOK}) = 1 : 10$, nearly full conversion was achieved in 4 h at 55 °C. These results demonstrate that the silver-based catalyst P_2N_2/AgCl is efficient for the hydrosilylation of acetophenone under mild conditions. With the optimized reaction conditions in hand, we then applied this silver-based catalyst to the hydrosilylation of a wide range of aromatic ketones. The hydrosilylation of various aromatic ketones catalyzed by the catalytic system generated *in situ* from aminophosphine ligand P_2N_2 and AgCl proceeded smoothly under mild reaction conditions, giving the corresponding alcohol products with up to 92% yield. While there was no clear relationship between the electron property of substituents on the phenyl ring and the yield of products, the catalytic activities varied with the substitution position on the phenyl ring. Compared with meta- and para-substituted acetophenones, the hydrosilylation of ortho-substituted acetophenones containing larger substituents gave lower yields. [Conclusion] In summary, we developed an effective silver-based catalyst for the hydrosilylation of various aromatic ketones. Using PMHS as hydrogen source, a broad scope of ketones could be reduced to the corresponding alcohols with high yields under mild reaction conditions. This strategy combines operation simplicity, cost-effectiveness, and environmental friendliness. Given its interesting catalytic performance in reduction of ketones, this work is expected to encourage further exploration of silver-catalyzed related reactions.

Keywords: hydrosilylation; aromatic ketone; silver-based catalyst; aminophosphine ligand

芳香醇类化合物作为一种极具价值的重要中间体,被广泛应用于医药、农药、香料等化学品生产过程中. 过渡金属催化酮的还原反应可以制备相应的醇类化合物,该领域的研究在近几年中取得了很大进展^[1-2]. 根据氢源不同,酮的还原反应一般可以分为氢化反应、转移氢化反应和氢硅烷化反应等,其中氢硅烷化反应以硅烷化试剂作为氢源,由于具有反应条件温和、操作简便、副反应少等诸多优点引起了人们的广泛关注^[3-21]. 近年来,铜催化剂在氢硅烷化反应中的应用研究取得了很大进展^[22-27],其中一些铜催化剂的性能甚至可以和铑催化剂相媲美.

银与铜都属于元素周期表中第 11 族元素,银络合物催化剂被广泛用于多种类型的催化反应. 但迄今为止,用于氢硅烷化反应的高效银催化剂非常少见,对该反应而言银盐被认为是惰性的^[3]. 2006 年, Wile 等^[28]首次报道了银催化醛的氢硅烷化反应. 他们以 Me_2PhSiH 为氢源,四氢呋喃为溶剂,在三乙基膦或 N-杂环卡宾配体存在下, AgOTf 能有效催化多种芳香醛或脂肪醛的还原,产率最高达 99%. 2013 年, Jia 等^[29]报道了水溶液中银催化醛酮化合物的氢硅烷化反应. 他们以三异丙基硅烷为氢源, AgPF_6 和双膦配体形成的催化剂实现了十几种醛的还原,产率最高达 90%;但以酮作为底物时则表现出很低的催化活性. 因此,设计开发用于高效合成芳香醇的新型银催化剂是一个颇具吸引力的研究方向.

一般来说,均相过渡金属催化剂由提供催化活性

的中心金属和与之配位的控制反应选择性的配体组成. 近年来,含有磷和氮原子混合功能团的胺膦配体引起了人们的极大关注. 该类配体兼具膦配体和胺配体的特征,具有丰富的配位化学性能,可与多种过渡金属络合生成相应的金属络合物催化剂,进而在催化反应过程中发挥良好的催化活性及选择性. 本课题组近年来设计开发了一系列胺膦配体(图 1),这些胺膦配体具有多个配位点,将其与不同的过渡金属如钯、铑、铱、锰、铁、钴、镍、铜等化合物组合应用于多种类型的催化反应中,均展现出较为优秀的活性与选择性^[30-40]. 在此基础上,本研究进一步尝试将这些胺膦配体与银化合物组成的催化剂,拓展应用于芳香酮的氢硅烷化反应中,并考察了胺膦配体、银化合物、添加剂用量等对催化反应的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

溶剂经除水处理后使用. 如无特别说明,反应均在水无氧条件下进行. 底物芳香酮及银化合物为 Alfa 公司及 Acros 公司产品,其余试剂为国产分析纯. 高纯氮气(纯度 99.99%)购自梅塞尔气体有限公司. TE124S 分析天平购自赛多利斯公司, GC2060 气相色谱仪(色谱柱为 chiral CP-Chirasil-Dex CB column)购自上海锐敏仪器有限公司, Avance II 400

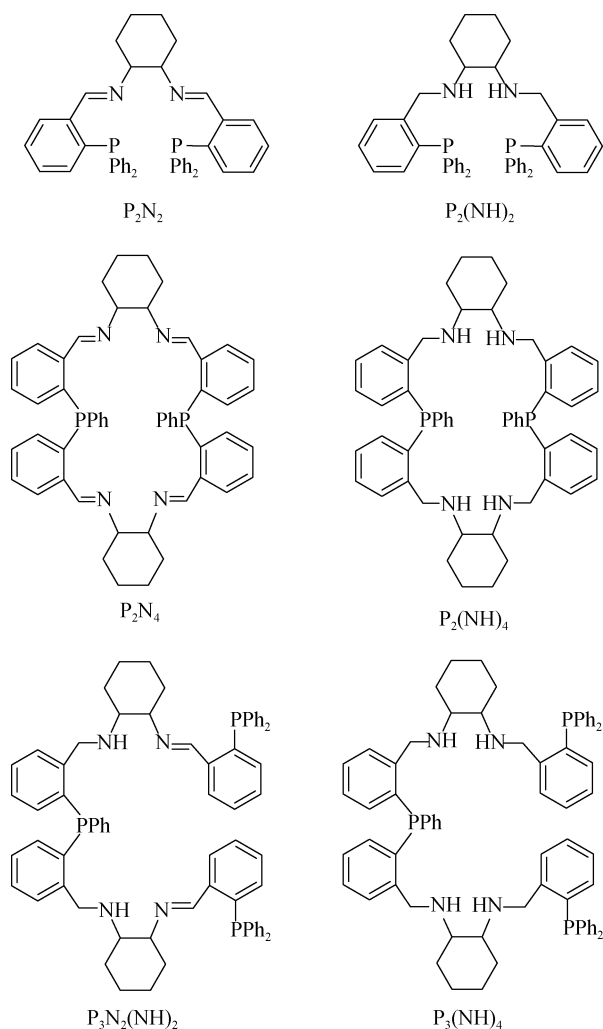


图 1 链状和环状胺膦配体

Fig. 1 Chain aminophosphine ligands and cyclic aminophosphine ligands

MHz & III HD 500 MHz 核磁共振(NMR)波谱仪购自 Bruker 公司。

1.2 芳香酮的氢硅烷化反应步骤

取干燥洁净的 10 mL Schlenk 管,加入 0.01 mmol 胺膦配体、0.01 mmol 银化合物和一定量的碱添加剂,抽空充氮气置换数次。在氮气氛下加入 3 mL 甲苯,搅拌 15 min,之后加入 1.5 mmol 聚甲基氢硅氧烷 (PMHS, 0.09 mL)继续搅拌 15 min,然后加入 0.5 mmol 底物酮,升温至设定温度,反应到所需时间。反应结束后,加入 1 mL 甲醇淬灭反应,然后加入 3 mL 10%(质量分数)NaOH 溶液水解 4 h。反应液用乙酸乙酯萃取 (5 mL×3 次),有机相依次用水 (5 mL×3 次)和饱和 NaCl 溶液 (5 mL×1 次)洗涤后,再用无水 Na_2SO_4 干燥,过滤除去无水 Na_2SO_4 ,采用气相色谱测定反应转化率。以 1,3,5-三甲氧基苯作为内标,通过 $^1\text{H-NMR}$ 分

析催化反应产率。

2 结果与讨论

2.1 胺膦配体/银化合物原位催化苯乙酮的氢硅烷化反应

PMHS 由于廉价无毒和稳定性高等诸多优点,成为还原反应中理想的氢供体^[41]。本研究以苯乙酮为模型底物,PMHS 为氢源,甲苯为溶剂,对实验条件进行筛选以期获得最佳催化体系和反应条件(图 2)。

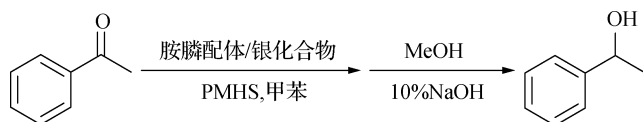


图 2 胺膦配体/银化合物体系原位催化苯乙酮的氢硅烷化反应
Fig. 2 Hydrosilylation of acetophenone catalyzed *in situ* by aminophosphine ligand/silver compound systems

以 PMHS 为氢源,甲苯为溶剂,叔丁醇钾 ($t\text{BuOK}$)为碱添加剂,首先将多种胺膦配体与银化合物原位生成的催化剂应用于苯乙酮的氢硅烷化反应,结果如表 1 所示。

表 1 胺膦配体/银化合物体系催化苯乙酮的氢硅烷化反应转化率

Tab. 1 Conversion rate of acetophenone hydrosilylation catalyzed by the aminophosphine ligand/silver compound systems

n (苯乙酮): n (催化剂): n ($t\text{BuOK}$)	反应 时间/h	配体	银化合物	转化 率/%
50 : 1 : 10	4	P_2N_2	AgCl	99
50 : 1 : 10	4	$\text{P}_2(\text{NH})_2$	AgCl	97
50 : 1 : 10	4	P_2N_4	AgCl	93
50 : 1 : 10	4	$\text{P}_2(\text{NH})_4$	AgCl	93
50 : 1 : 10	4	$\text{P}_3\text{N}_2(\text{NH})_2$	AgCl	94
50 : 1 : 10	4	$\text{P}_3(\text{NH})_4$	AgCl	93
50 : 1 : 10	4	P_2N_2	AgBr	99
50 : 1 : 10	4	P_2N_2	AgNO_3	99
50 : 1 : 10	4	P_2N_2	Ag_2CO_3	99
50 : 1 : 10	4	P_2N_2	AgSbF_6	84
50 : 1 : 10	4	P_2N_2	CF_3COOAg	83
500 : 1 : 20	14	P_2N_2	AgCl	99
1 000 : 1 : 20	24	P_2N_2	AgCl	99

注:反应条件为 0.5 mmol 底物苯乙酮,0.01 mmol 胺膦配体,0.01 mmol 银化合物,1.5 mmol PMHS,3 mL 甲苯,反应温度 55 $^\circ\text{C}$ 。

在 55 °C 下反应 4 h, 胺膦配体与 AgCl 原位生成的催化剂均能有效催化苯乙酮的氢硅烷化反应. 当胺膦配体为 P₂N₂ 和 P₂(NH)₂ 时, 苯乙酮的转化率分别为 99% 和 97%; 而环状胺膦配体 P₂N₄、P₂(NH)₄ 及链状胺膦配体 P₃N₂(NH)₂、P₃(NH)₄ 与 AgCl 生成的原位催化剂活性略低, 苯乙酮的转化率为 93%~94%. 由于胺膦配体 P₂N₂ 制备简便, 方便易得, 接下来考察其与其他简单银化合物原位生成的体系用于苯乙酮氢硅烷化反应. 结果表明, 胺膦配体 P₂N₂ 与多种常见一价银盐原位生成的催化剂均表现出较高的催化活性. 其中: 胺膦配体 P₂N₂ 分别与 AgBr、AgNO₃ 及 Ag₂CO₃ 生成的催化剂用于苯乙酮的氢硅烷化反应, 55 °C 下反应 4 h 转化率均为 99%; 而与 AgSbF₆ 或 CF₃COOAg 原位生成的催化剂, 转化率则分别为 84% 和 83%.

基于以上结果, 选定 P₂N₂/AgCl 原位催化剂, 进一步考察不同 *n*(苯乙酮) : *n*(催化剂) 条件下苯乙酮的氢硅烷化反应. 可以看出: 当 *n*(苯乙酮) : *n*(催化剂) : *n*(*t*BuOK) = 500 : 1 : 20 时, 苯乙酮氢硅烷化反应于 55 °C 进行 14 h 的转化率可达 99%; 当 *n*(苯乙酮) : *n*(催化剂) : *n*(*t*BuOK) = 1 000 : 1 : 20 时, 反应于 55 °C 进行 24 h 的转化率可达 99%. 这表明 P₂N₂/AgCl 原位催化剂具有较高的催化活性, 当催化剂用量仅为 0.1%~0.2% (摩尔分数) 时, 温和条件下仍然能够有效催化苯乙酮氢硅烷化反应进行, 转化率达 99%.

2.2 反应条件对苯乙酮氢硅烷化反应的影响

温度是影响化学反应的重要因素. 对于氢硅烷化反应, 温度较低时催化剂活性一般较低, 反应不易发生; 随着温度升高, 催化剂活性将随之提高. 然而高温将导致更多能量消耗, 过高的温度还有可能产生副反应导致反应选择性下降, 因此需要对反应温度进行优化. 由表 2 可知, 对于 P₂N₂/AgCl 体系原位催化苯乙酮的氢硅烷化反应, 以 *t*BuOK 为碱添加剂在 35 °C 下反应 4 h, 转化率为 82%; 当反应温度升高至 45 °C 时, 催化剂的活性有所提高, 转化率为 91%; 反应温度继续升高到 55 °C 时转化率达 99%.

研究表明, 碱在芳香酮的还原反应中起着重要作用^[40]. 适宜的碱添加剂有利于形成金属氢化物中间体, 从而促进催化反应顺利进行. 因此考察不同种类的碱对 P₂N₂/AgCl 体系原位催化苯乙酮的氢硅烷化反应的影响. 结果表明: 当 *t*BuOK 作为碱添加剂时, P₂N₂/AgCl 体系能有效催化上述反应进行, 55 °C 下反应 4 h 转化率即可达 99%; 而当叔丁醇钠(*t*BuONa)、

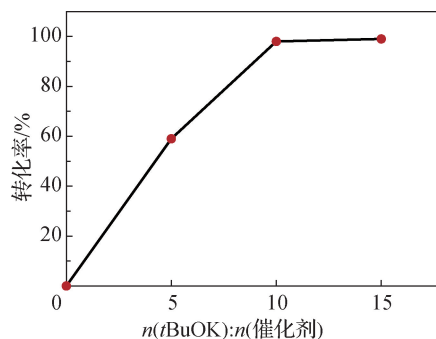
KOH 及 NaOH 作为碱添加剂时, P₂N₂/AgCl 体系对于苯乙酮的氢硅烷化反应表现出很低的催化活性或无催化活性, 在所施反应条件下, 转化率仅为 0%~20% (表 2). 之前本课题组在考察铁催化芳香酮的氢化反应时也发现了类似结果^[32], 即相对较弱的碱作为添加剂时不能有效促进金属氢化物活性催化物种的顺利形成.

表 2 P₂N₂/AgCl 体系催化苯乙酮氢硅烷化反应的条件优化
Tab. 2 Optimal conditions for hydrosilylation of acetophenone catalyzed by the P₂N₂/AgCl system

碱	反应温度/°C	转化率/%
<i>t</i> BuOK	35	82
<i>t</i> BuOK	45	91
<i>t</i> BuOK	55	99
<i>t</i> BuONa	55	7
KOH	55	20
NaOH	55	0

注: 反应条件为 0.5 mmol 底物苯乙酮, 0.01 mmol 胺膦配体 P₂N₂, 0.01 mmol AgCl, *n*(苯乙酮) : *n*(催化剂) : *n*(碱) = 50 : 1 : 10, 1.5 mmol PMHS, 3 mL 甲苯, 反应时间 4 h.

基于以上实验结果, 选择 *t*BuOK 作为碱添加剂, 进一步考察碱量对 P₂N₂/AgCl 体系原位催化苯乙酮氢硅烷化反应的影响 (图 3). 可以看出, 当反应体系中不加碱时反应几乎不发生; *t*BuOK 存在条件下, P₂N₂/AgCl 体系能有效催化苯乙酮氢硅烷化反应的进行. 当 *n*(*t*BuOK) : *n*(催化剂) = 5 : 1 时, 转化率达 60%; 随着碱量增加, 苯乙酮的转化率逐渐提高. 当



反应条件为 0.5 mmol 底物苯乙酮, 0.01 mmol 胺膦配体 P₂N₂, 0.01 mmol AgCl, 1.5 mmol PMHS, 3 mL 甲苯, 反应时间 4 h.

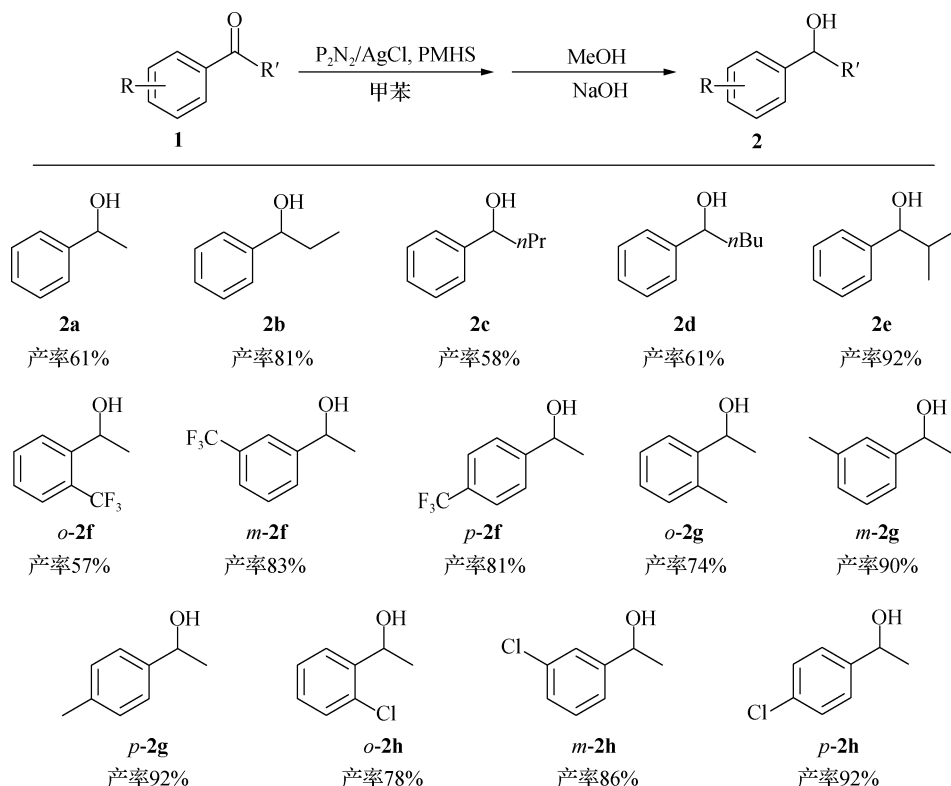
图 3 *t*BuOK 用量对苯乙酮氢硅烷化反应的影响
Fig. 3 Effect of amount of *t*BuOK on hydrosilylation of acetophenone

$n(t\text{BuOK}) : n(\text{催化剂}) = 10 : 1$ 时, 苯乙酮氢硅烷化反应于 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 进行 4 h 转化率即可达 99%; 之后继续增加 $t\text{BuOK}$ 用量, 转化率基本保持不变. 参考本课题组近期关于钴催化芳香酮转移氢化反应的研究工作^[40], 认为在 $\text{P}_2\text{N}_2/\text{AgCl}$ 体系原位催化苯乙酮氢硅烷化反应中, 胺膦配体 P_2N_2 与 AgCl 发生络合反应生成相应的均相银络合物, 接着该银络合物在碱添加剂 $t\text{BuOK}$ 和硅烷化试剂 PMHS 的共同作用下, 生成银氢化物活性中间体, 随后对底物酮进行还原加成. 因此, 适宜的碱添加剂种类及用量有助于促进银氢化物的生成, 使其成为影响该催化反应顺利进行的关键因素之一.

2.3 $\text{P}_2\text{N}_2/\text{AgCl}$ 原位催化芳香酮的氢硅烷化反应

在上述实验结果的基础上, 将 $\text{P}_2\text{N}_2/\text{AgCl}$ 原位催化剂拓展应用于其他多种芳香酮的氢硅烷化反应中, 由于部分空间位阻较大的底物酮在反应 4 h 时无法实现较好的转化, 所以将反应时间延长至 12 h, 结果如图 4 所示. 可以看出, 以 PMHS 为氢源, 甲苯为溶剂, $t\text{BuOK}$ 为碱添加剂, $\text{P}_2\text{N}_2/\text{AgCl}$ 体系能够有效催化多种芳香酮的还原反应进行. 当以苯乙酮为底物时, $55\text{ }^\circ\text{C}$

下反应 12 h 的苯乙醇产率为 61%. Jia 等^[29] 将双膦配体与 AgPF_6 形成的催化剂用于水溶液中的氢硅烷化反应, 以三异丙基硅烷为氢源, 苯乙酮为底物时, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 24 h 的苯乙醇产率仅 6%. 与之相比, $\text{P}_2\text{N}_2/\text{AgCl}$ 原位催化剂对苯乙酮的氢硅烷化反应表现出更高的催化活性. 当以苯丙酮为底物时, $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 12 h 的苯丙醇产率为 81%. 随着芳基烷基酮底物分子中的烷基基团从乙基逐渐增大为正丙基、正丁基时, 该体系的催化活性有所下降. 例如以苯丁酮和苯戊酮为底物, 相应产物芳香醇的产率分别为 58% 和 61% (**2c** 和 **2d**), 这可能是由于底物分子较大的空间位阻效应影响了催化活性. 有趣的是, 以异丁酰苯为底物时, 相应芳香醇的产率达到 92% (**2e**). 本研究还考察了 $\text{P}_2\text{N}_2/\text{AgCl}$ 体系原位催化苯乙酮衍生物的氢硅烷化反应, 该催化剂也表现出中等至高的活性. 结果表明, 苯环上取代基的电子性能与催化活性关系不太明显, 取代基的空间效应对反应催化活性有一定程度的影响. 与苯环间位和对位取代的底物相比, $\text{P}_2\text{N}_2/\text{AgCl}$ 体系对于苯环邻位有较大取代基的底物的催化活性较低. 例如以邻三氟甲基苯乙酮为底物时, $55\text{ }^\circ\text{C}$



反应条件为 0.5 mmol 底物酮, 0.01 mmol 胺膦配体 P_2N_2 , 0.01 mmol AgCl , $n(\text{底物}) : n(\text{催化剂}) : n(t\text{BuOK}) = 50 : 1 : 20$, 1.5 mmol PMHS , 3 mL 甲苯, $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 12 h.

图 4 $\text{P}_2\text{N}_2/\text{AgCl}$ 体系催化芳香酮的氢硅烷化反应

Fig. 4 Hydrosilylation of aromatic ketones catalyzed by the $\text{P}_2\text{N}_2/\text{AgCl}$ system

下反应 12 h 的产率仅 57% (*o*-**2f**). 而以间三氟甲基苯乙酮和对三氟甲基苯乙酮为底物时, 相同反应条件下产率分别为 83% 和 81% (*m*-**2f** 和 *p*-**2f**). 这可能是由于底物 *o*-**1f** 分子中存在较大空间位阻, 一定程度上不利于催化反应过程中催化中间体的生成. 当底物分子中苯环上取代基体积较小时, $P_2N_2/AgCl$ 原位催化剂表现出较好的催化活性. 如以对氯苯乙酮为底物时, 55 °C 下反应 12 h 的产率为 92% (*p*-**2h**). 目前, 能够有效用于芳香酮氢硅烷化反应的均相银催化剂尚不多见, 因此本研究结果可为一步设计开发高效制备芳香醇化物的新型催化剂提供有价值的参考.

3 结 论

本研究从方便易得的银化合物出发, 将其与本课题组设计合成的胺膦配体原位生成的催化剂用于芳香酮的氢硅烷化反应, 并考察了胺膦配体、银化合物、添加剂用量等对催化反应的影响. 研究表明, 以 PMHS 为氢源, 甲苯为溶剂, *t*BuOK 为碱添加剂, 胺膦配体 P_2N_2 与 $AgCl$ 原位生成的体系能够有效催化多种芳香酮的氢硅烷化反应, 相应产物芳香醇的产率最高可达 92%. 在本研究基础上, 将进一步设计合成含有胺膦配体的银络合物并深入开展反应机理研究.

参考文献:

[1] NOYORI R. Asymmetric catalysis: science and opportunities (Nobel Lecture)[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(12): 2008-2022.

[2] SAUDAN L A. Hydrogenation processes in the synthesis of perfumery ingredients [J]. *Acc Chem Res*, 2007, 40(12): 1309-1319.

[3] DÍEZ-GONZÁLEZ S, NOLAN S P. Copper, silver, and gold complexes in hydrosilylation reactions[J]. *Acc Chem Res*, 2008, 41(2): 349-358.

[4] NISHIBAYASHI Y, SEGAWA K, TAKADA H, et al. Iridium(I)-catalysed asymmetric hydrosilylation of ketones using a chiral oxazolylferrocene-phosphine hybrid ligand [J]. *Chem Commun*, 1996(7): 847-848.

[5] LEE S G, LIM C W, SONG C E, et al. A new C_2 -symmetric chiral bisphosphine ligand containing a bioxazole backbone: highly enantioselective hydrosilylation of ketones [J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1997, 8(24): 4027-4031.

[6] ZHU G X, TERRY M, ZHANG X M. Asymmetric hydrosilylation of ketones catalyzed by ruthenium complexes with chiral tridentate ligands[J]. *J Organomet Chem*, 1997, 547(1): 97-101.

[7] HELDMANN D, SEEBACH D. Catalytic enantioselective hydrosilylation of ketones with rhodium-phosphite complexes containing a TADDOLate and a dihydrooxazole unit[J]. *Helv Chim Acta*, 1999, 82(7): 1096-1110.

[8] TAO B, FU G C. Application of a new family of P, N ligands to the highly enantioselective hydrosilylation of aryl alkyl and dialkyl ketones[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(20): 3892-3894.

[9] SONG C, MA C Q, MA Y D, et al. Bis-paracyclophane N-heterocyclic carbene-ruthenium catalyzed asymmetric ketone hydrosilylation[J]. *Tetrahedron Lett*, 2005, 46(18): 3241-3244.

[10] DIÉGUEZ M, PÀMIES O, CLAVER C. Furanoside thioether-phosphinite ligands for Rh-catalyzed asymmetric hydrosilylation of ketones [J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2005, 16(23): 3877-3880.

[11] PÀMIES O, CLAVER C, DIÉGUEZ M. Phosphite-oxazoline ligands for Rh-catalyzed asymmetric hydrosilylation of ketones[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 249(1/2): 207-210.

[12] COYNE A G, GUIRY P J. Rhodium-catalysed asymmetric hydrosilylation of ketones using HETPHOX ligands [J]. *Tetrahedron Lett*, 2007, 48(5): 747-750.

[13] CHEN T, LIU X G, SHI M. Synthesis of new NHC-rhodium and iridium complexes derived from 2, 2'-diaminobiphenyl and their catalytic activities toward hydrosilylation of ketones [J]. *Tetrahedron*, 2007, 63(23): 4874-4880.

[14] DIEZ C, NAGEL U. Chiral iridium (I) bis (NHC) complexes as catalysts for asymmetric transfer hydrogenation[J]. *Appl Organomet Chem*, 2010, 24(7): 509-516.

[15] ADDIS D, SHAIKH N, ZHOU S L, et al. Chemo- and stereoselective iron-catalyzed hydrosilylation of ketones [J]. *Chem: Asian J*, 2010, 5(7): 1687-1691.

[16] INAGAKI T, PHONG L T, FURUTA A, et al. Iron- and cobalt-catalyzed asymmetric hydrosilylation of ketones and enones with bis(oxazolinyphenyl)amine ligands[J]. *Chem: Eur J*, 2010, 16(10): 3090-3096.

[17] BHEETER L P, HENRION M, BRELOT L, et al. Hydrosilylation of aldehydes and ketones catalyzed by an N-heterocyclic carbene-nickel hydride complex under mild conditions[J]. *Adv Synth Catal*, 2012, 354(14/15): 2619-2624.

[18] JUNGE K, MÖLLER K, WENDT B, et al. Enantioselective zinc-catalyzed hydrosilylation of ketones using pybox or pybim ligands[J]. *Chem: Asian J*, 2012, 7(2): 314-320.

- [19] BOONE C, KOROBKOV I, NIKONOV G I. Unexpected role of zinc hydride in catalytic hydrosilylation of ketones and nitriles[J]. *ACS Catal*, 2013, 3(10): 2336-2340.
- [20] SHINOHARA K, KAWABATA S, NAKAMURA H, et al. Enantioselective hydrosilylation of ketones catalyzed by a readily accessible N-heterocyclic carbene-Ir complex at room temperature[J]. *Eur J Org Chem*, 2014, 2014(25): 5532-5539.
- [21] KOBAYASHI K, IZUMORI Y, TAGUCHI D, et al. Hydrosilylation of ketones catalyzed by iron iminobipyridine complexes and accelerated by Lewis bases[J]. *ChemPlusChem*, 2019, 84(8): 1094-1102.
- [22] DEUTSCH C, KRAUSE N, LIPSHUTZ B H. CuH-catalyzed reactions[J]. *Chem Rev*, 2008, 108(8): 2916-2927.
- [23] KAUR H, ZINN F K, STEVENS E D, et al. (NHC) Cu^I (NHC = N-heterocyclic carbene) complexes as efficient catalysts for the reduction of carbonyl compounds[J]. *Organometallics*, 2004, 23(5): 1157-1160.
- [24] BANTU B, WANG D R, WURST K, et al. Copper(I) 1, 3-R₂-3, 4, 5, 6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes (R = mesityl, 2-propyl): synthesis, X-ray structures, immobilization and catalytic activity[J]. *Tetrahedron*, 2005, 61(51): 12145-12152.
- [25] ALBRIGHT A, GAWLEY R E. Application of a C₂-symmetric copper arbenoid in the enantioselective hydrosilylation of dialkyl and aryl-alkyl ketones[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(49): 19680-19683.
- [26] FIALHO D M, ETEMADI-DAVAN E, LANGNER O C, et al. Copper-catalyzed asymmetric reductions of aryl/heteroaryl ketones under mild aqueous micellar conditions[J]. *Org Lett*, 2021, 23(9): 3282-3286.
- [27] TROSE M, LAZREG F, CHANG T, et al. Neutral dinuclear copper(I)-NHC complexes: synthesis and application in the hydrosilylation of ketones[J]. *ACS Catal*, 2017, 7(1): 238-242.
- [28] WILE B M, STRADIOTTO M. Silver-catalyzed hydrosilylation of aldehydes[J]. *Chem Commun*, 2006, 38(39): 4104-4106.
- [29] JIA Z H, LIU M X, LI X S, et al. Highly efficient reduction of aldehydes with silanes in water catalyzed by silver[J]. *Synlett*, 2013, 24(16): 2049-2056.
- [30] GAO J X, ZHANG H, YI X D, et al. New chiral catalysts for reduction of ketones[J]. *Chirality*, 2000, 12(5/6): 383-388.
- [31] YU S L, SHEN W Y, LI Y Y, et al. Iron-catalyzed highly enantioselective reduction of aromatic ketones with chiral P₂N₄-type macrocycles[J]. *Adv Synth Catal*, 2012, 354(5): 818-822.
- [32] LI Y Y, YU S L, WU X F, et al. Iron catalyzed asymmetric hydrogenation of ketones[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(10): 4031-4039.
- [33] 沈伟艺, 余神奎, 李岩云, 等. 新型手性环状胺膦配体的设计合成及在酮的不对称还原中的应用[J]. *中国科学: 化学*, 2014, 44(12): 1893-1904.
- [34] LI Y Y, YU S L, SHEN W Y, et al. Iron-, cobalt-, and nickel-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation and asymmetric hydrogenation of ketones[J]. *Acc Chem Res*, 2015, 48(9): 2587-2598.
- [35] ZHANG D, ZHU E Z, LIN Z W, et al. Enantioselective hydrogenation of ketones catalyzed by chiral cobalt complexes containing PNNP ligand[J]. *Asian J Org Chem*, 2016, 5(11): 1323-1326.
- [36] WANG Z, YU S L, WEI Z B, et al. Synthesis, characterization of novel nickel(II) complexes with P₂N_y-type ligands and their application in reduction of ketones[J]. *J Organomet Chem*, 2019, 898: 120882.
- [37] 王哲, 李岩云, 高景星. 手性环状 P₂N₄-型配体/钴簇合物催化芳香酮的不对称氢化反应[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2020, 59(4): 590-595.
- [38] ZHANG G Y, RUAN S H, LI Y Y, et al. Manganese catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of ketones[J]. *Chin Chem Lett*, 2021, 32(4): 1415-1418.
- [39] LI Z W, AN D L, WEI Z B, et al. Hydrosilylation of ketones catalyzed by novel four-coordinate copper(I) complexes under mild conditions[J]. *Tetrahedron Lett*, 2022, 97: 153798.
- [40] RUAN S H, FAN Z W, ZHANG W J, et al. Asymmetric transfer hydrogenation of ketones catalyzed by chiral macrocyclic cobalt(II) complexes[J]. *J Catal*, 2023, 418: 100-109.
- [41] LAWRENCE N J, DREW M D, BUSHHELL S M. Polymethylhydrosiloxane: a versatile reducing agent for organic synthesis[J]. *J Chem Soc Perkin Transl*, 1999(23): 3381-3391.

(责任编辑:曾礼娜)