

· 综述 ·

## 硅氢化聚合反应催化体系的研究进展

刘凯文 黄竹君 潘翔城\*

(复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程全国重点实验室 上海 200438)

**摘要:** 硅氢化聚合反应,是指 Si—H 键与不饱和键发生加成的聚合反应,作为合成有机硅聚合物的重要途径,在有机硅化学领域中展现出广泛的应用前景。本文综述了近年来硅氢化聚合反应的最新研究进展,依据反应催化剂种类的不同,将其细分为金属催化体系与非金属催化体系两大板块进行深入探讨。研究重点聚焦于催化剂的创新设计、反应条件的精细优化、新型聚合物的合成探索以及应用领域的不断拓展。希望通过对反应催化剂演变与发展的系统总结与深入分析,为硅氢化聚合反应的进一步完善与革新提供新的思路。

**关键词:** 硅氢化聚合; 金属催化; 非金属催化; 光催化; 聚硅醚

## Advances in Catalysis for Hydrosilylation Polymerization

LIU Kai-wen, HUANG Zhu-jun, PAN Xiang-cheng\*

(State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science,  
Fudan University, Shanghai 200438)

**Abstract:** Hydrosilylation polymerization, referring to the polymerization of the addition reaction between Si—H bonds and unsaturated bonds, serves as a pivotal pathway for synthesizing organosilicon polymers and demonstrates broad application prospects within the field of silicone chemistry. This review provides a comprehensive overview of recent research progress in hydrosilylation polymerization studies. Based on the different types of catalysts employed, the field is categorized into two major segments for exploration: metal and metal-free catalytic systems. The research focus is centered on the innovative design of catalysts, precise optimization of reaction conditions, exploration of novel polymer syntheses, and continuous expansion of application domains. Through a systematic summary and in-depth analysis of the evolution and development of reaction catalysts, this review aims to provide new insights into the further refinement and innovation of hydrosilylation polymerization.

**Keywords:** Hydrosilylation polymerization; Metal catalysis; Metal-free catalysis; Photocatalysis; Poly(silyl ether)s

引用: 刘凯文, 黄竹君, 潘翔城. 硅氢化聚合反应催化体系的研究进展. 高分子通报, 2026, 39(4), 522–544.

**Citation:** Liu, K. W.; Huang, Z. J.; Pan, X. C. Advances in catalysis for hydrosilylation polymerization. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(4), 522–544.

有机硅化合物具有优良的耐高低温<sup>[1]</sup>、防潮以及电气绝缘等性能,融合了有机材料与无机

材料的双重特性<sup>[2]</sup>,因此在材料科学<sup>[3,4]</sup>、电子电气<sup>[5]</sup>、生物医学<sup>[6]</sup>以及药物化学<sup>[7]</sup>等多个领域中

2025-11-26 收稿, 2026-01-07 录用, 2026-03-05 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 22322103, 22271057, 22301042)

\* 通信联系人: 潘翔城, E-mail: panxc@fudan.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.25.349

得到了广泛的应用。目前,针对含硅化合物的合成,科研人员已探索出多种研究方法<sup>[8]</sup>。其中,硅氢化反应因其原子经济性高、适用单体广、反应条件温和且操作简便等优点<sup>[9]</sup>,在有机硅材料合成中发挥着重要作用。硅氢化反应是在一定催化条件下,硅氢键(Si-H)与碳碳双键(C=C)<sup>[10]</sup>、碳碳三键(C≡C)<sup>[11~14]</sup>或羰基(C=O)<sup>[15,16]</sup>等不饱和键之间发生加成反应,最终形成含有Si-C或Si-O键的有机硅产物,如图1所示。

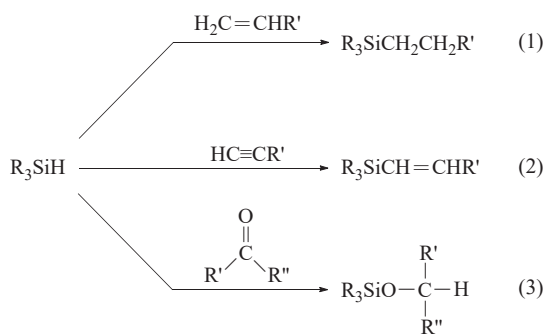


图1 含氢硅烷与烯烃(1)、炔烃(2)或醛酮(3)发生硅氢化反应

Figure 1 Hydrosilylation reaction of hydrosilanes with alkenes (1), alkynes (2) or aldehydes and ketones (3)

硅氢化反应的研究历史可追溯至1947年, Sommer首次报道了利用过氧化物催化三氯硅烷与1-辛烯的加成反应<sup>[17]</sup>,该反应采用自由基机制,尽管其选择性相对较低,但这一发现为硅氢化反应的研究开辟了新的道路。自此之后,随着对催化剂的研究不断深入<sup>[18~20]</sup>,硅氢化反应迎来了快速发展的黄金时期<sup>[21]</sup>,对催化机理的研究也取得了显著成果。目前,硅氢化反应主要遵循3种催化机理<sup>[22,23]</sup>:自由基加成机理<sup>[24]</sup>、离子加成机理和配位加成机理<sup>[25]</sup>。催化机理的深入研究和理解,为硅氢化反应在有机硅化学合成中的进一步应用和发展奠定了坚实的基础。

硅氢化反应在聚合物领域的应用首次报道于1967年,随后该反应在聚合物科学中的应用逐渐拓展并深化。2010年, Kühn团队<sup>[26]</sup>发表了一篇综述,系统总结了通过硅氢化反应合成功能化聚碳硅氧烷(polycarbosiloxanes)的催化方法和策略,为该领域的研究提供了重要的参考与指导。文章以催化剂体系及反应机理为研究核心,着重阐述了铂基催化剂在反应中展现出高活性与高选择性的优势<sup>[27]</sup>,同时深入探讨了铈、钪、钇、镍、铁、钴、

铈等其他过渡金属催化剂<sup>[28]</sup>在硅氢化反应中的应用。聚碳硅氧烷具有独特的物理化学性质,因此,研究人员通过硅氢化反应实现聚硅氧烷与聚烷基烯或聚芳基烯在分子主链上的化学键合,以改变材料的特性,包括热稳定性、溶解性、表面特性及耐化学性等。此外,将Si-H加入不饱和化合物中并引发硅氢化反应,能够实现对聚硅氧烷的功能化修饰。此过程可以在硅氧烷主链的一端、两端或中间位置灵活进行。具体而言,引入长烷基链(碳链长度>8)可提升材料对有机溶剂的亲合力;引入可交联基团,如氨基、丙烯酰基、环氧基、乙烯基或苯乙烯基等,有助于开发新型弹性体材料<sup>[29]</sup>;引入介晶基团可形成液晶聚硅氧烷;氟化硅氧烷可用作涂料或消泡剂。而短链烷基硅氧烷(碳链长度<8)具有生物惰性,同时具备良好的油性、保湿和软化效果,可应用于化妆品领域,或用作表面活性剂、润滑剂、涂料等。更值得关注的是,硅氢化反应为杂化硅氧烷材料的构建提供了创新路径,通过有机-无机组分的协同作用,可制备出具有良好的透明度与热稳定性的杂化交联网络<sup>[30,31]</sup>,在光学领域展现出应用潜力<sup>[32]</sup>。2017年, Wiesbrock等<sup>[33]</sup>对聚合物领域内硅氢化反应过去50年的发展历程进行了系统且全面的回顾。作者重点围绕催化体系的创新发展<sup>[34~37]</sup>、非热触发反应条件的独特优势以及工业应用层面的现实需求<sup>[38]</sup>等方面展开深入探讨。在硅氢化反应的活化机制方面<sup>[39]</sup>,文章着重阐述了光触发反应的独特优势,借助光敏铂配合物或其他高效光催化剂,在特定光照条件的作用下,实现对反应进程的精准时空调控,提高了反应的灵活性与效率。例如, Grzybowski及其团队<sup>[40]</sup>运用金纳米颗粒催化4-甲氧基苯甲醛与二苯基硅烷进行硅氢化反应,成功实现了对反应的“开-关”控制。当使用365 nm紫外光照射时,偶氮苯发生顺反异构变化,其电偶极随之增强,进而导致颗粒聚集,使反应中止;而在可见光下,颗粒重新分散,反应继续进行。此外,文章还总结了其他多种非传统触发方式,包括微波、超声波和电化学触发等,这些方法通过不同的能量输入途径激活反应,进一步拓宽了硅氢化反应的应用范围与场景,为该领域的未来探索提供了宝贵的参考和启示。

硅氢化聚合反应是合成有机硅聚合物的重要途径,其反应机理主要基于金属或非金属的催化

体系,促使Si—H键与不饱和键发生加成反应<sup>[41]</sup>,进而生成线性或交联网状结构的含硅聚合物。该反应可用于生产黏合剂、浇注料以及具备多种功能的硅烷和硅酮聚合物材料<sup>[42]</sup>。硅氢化聚合反应具有产率高、底物范围广等优势,在温和的反应条件下展现出良好的适用性和选择性<sup>[43-47]</sup>。它的本质是以小分子硅氢化反应原理为基础,借助反应物上的双官能团或多官能团,实现聚合反应,得到高分子量有机硅聚合物。不过,并非所有的小分子硅氢化反应都能顺利发展为硅氢化聚合反应。这可能归因于反应机理的差异、单体结构的限制、高活性催化剂可能引发的副反应<sup>[48]</sup>、高温条件下烯烃的自聚倾向,或是聚合物分子链在特定环境下的自降解风险<sup>[49]</sup>等原因。以烯烃与含氢硅烷的硅氢化聚合为例,这类聚合反应可大致分为两类。一类是单体自身同时具备硅氢键和碳碳双键,从而发生均聚反应,即AB型逐步聚合;另一类则是具有双硅氢键的硅烷与二烯烃之间进行的AABB型逐步聚合反应,如图2所示。前者的结构较为复杂,在单体的合成与提纯环节面临着较大困难;而后者必须严格控制2种单体的化学计量比,才能成功合成出高分子量的聚合物<sup>[41]</sup>。不仅如此,硅氢化反应中存在的副反应也会抑制高分子量聚合物的生成。因此,硅氢化聚合的条件更为苛刻,只有在特定反应条件下,硅氢化反应才能引发聚合,生成有机硅聚合物。

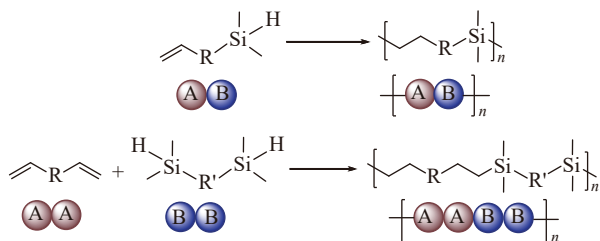


图2 烯烃与含氢硅烷的硅氢化聚合反应

Figure 2 Polymerization of alkenes and hydrosilanes via hydrosilylation

近年来,随着全球对环境友好型化学和高效合成方法的需求日益增长,硅氢化聚合反应的研究取得了显著进展。科研人员不断探索新型催化剂体系,优化反应条件,力求实现更高选择性和更高活性的聚合体系。在众多反应体系中,金属催化剂,尤其是铂基催化剂,凭借其卓越的催化性能和稳定性,在硅氢化聚合反应中扮演着重要

角色。然而,随着研究的深入,科研人员也发现了传统催化剂存在的局限性,包括成本高昂、可能引发环境污染等问题,这促使了新型催化剂的研发与应用<sup>[19]</sup>。与此同时,非金属催化剂作为硅氢化聚合反应领域的新兴力量,凭借其成本低廉、环境友好以及可持续性等优势,逐渐受到科研界的关注<sup>[50-53]</sup>。通过合理设计分子结构和反应路径,非金属催化剂在特定条件下同样能实现高效的硅氢化聚合反应,为有机硅化学的发展开辟了新的道路。

硅氢化聚合反应的发展始终吸引着科研人员的广泛关注与深入研究。中国科学院长春应用化学研究所的崔冬梅课题组<sup>[41]</sup>于2016年对硅氢化聚合的研究进行了系统性的综述。依据硅氢化聚合单体所含官能团的种类与数量,该综述可细分为4个部分,即烯烃的硅氢化聚合、炔烃的硅氢化聚合、醛酮的硅氢化聚合以及非线性硅氢化聚合。研究人员深入剖析了不同结构单体反应后所得聚合物的分子量特征及性质差异,为该领域的研究提供了极具价值的参考。

基于此,本文采用全新的分析视角,着重对2016年之后硅氢化聚合反应的最新研究动态展开系统性总结,聚焦于催化剂设计、反应条件优化、新型聚合物的合成以及应用领域的拓展等关键方面。通过深入分析不同催化体系的特点及其发展态势,为硅氢化聚合反应的进一步研究和应用提供参考和借鉴。

## 1 金属催化反应体系

金属催化剂在硅氢化聚合反应中发挥着重要作用,其出色的催化性能是推动反应高效且稳定进行的核心驱动力。回顾过去,铂催化剂凭借其卓越的催化性能,在硅氢化聚合反应领域长期占据主导地位;此外,钨<sup>[54-56]</sup>、铑<sup>[57,58]</sup>等过渡金属配合物也常应用于该反应。然而,这些贵金属催化剂的高昂成本和稀缺性,无疑成为它们在大规模工业应用中的重大障碍。鉴于此,当前科研领域正积极寻求更为经济、环保且可持续的替代方案。研究人员将目光投向锌、铜等储量丰富、成本低廉的金属元素,通过进一步优化催化剂的组成与结构,提升其催化性能及稳定性,为硅氢化聚合反应的工业化进程提供了更为广阔的发展空间。

### 1.1 铂催化硅氢聚合反应

铂金属催化剂作为硅氢化聚合反应中最早投入使用且应用最广泛的催化体系, 凭借其高效、稳定的催化性能<sup>[59,60]</sup>在有机硅化学领域占据着核心地位<sup>[61]</sup>。1957年, Speier等<sup>[62]</sup>发现氯铂酸水合物( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )的异丙醇溶液可用于催化硅氢化反应。这种均相铂催化剂(即Speier催化剂)能够显著提升反应收率和反应速度。1965年, Chalk和Harrod 2位学者首次提出了过渡金属络合物催化的反应机理<sup>[63-65]</sup>。这一机理被广泛认可为铂催化剂催化硅氢加成反应所遵循的经典理论, 其核心过程包含多个关键步骤: 硅氢键对金属中心的氧化加成(1), 烯烃与金属的配位(2), 烯烃向金属-氢键(M-H)的迁移插入反应(3), 以及通过还原消除形成Si-C键(4), 揭示了催化循环的内在逻辑, 如图3所示。随后, Chalk-Harrod机理得到进一步改进, 烯烃被认为迁移插入金属-硅键中, 而非金属-氢键中。1973年, Karstedt等<sup>[66]</sup>在研究六氯铂酸与含乙烯基硅氧烷反应的分选过程时, 发现硅酮中形成一种可溶的零价铂络合物, 并同时观察到铂黑的生成。然而, 由于该化合物本身并不稳定, 因此当时无法确定其分子结构数据。随后, Lappert等<sup>[67]</sup>在研究二环辛二烯基铂与1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(dvtms)的反应过程中, 发现了通式为 $[\text{Pt}_2(\text{dvtms})_3]$ 的双核络合物, 其结构式如图4(a)所示。这一产物后来被命名为Karstedt催化剂, 它是硅氢化聚合反应中最为常见的催化剂之一, 其本质是零价铂与配

体dvtms形成的络合物溶液, 其中铂的含量约为2.5 wt%~5.0 wt%, 合成方法如图4(b)所示。由于存在过量的配体dvtms, 溶液中的铂表现相对稳定, 形成了一种动态平衡的混合物体系。

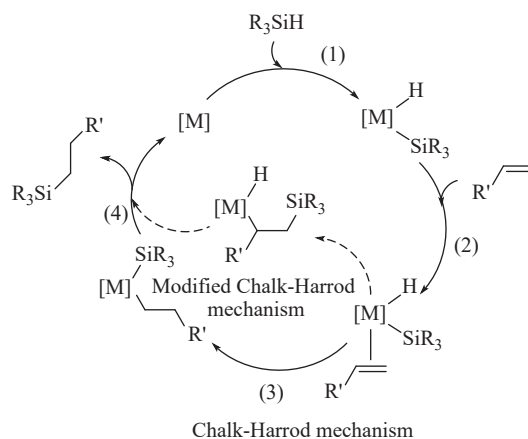


图3 烯烃硅氢化反应遵循的Chalk-Harrod机理及其改良机制<sup>[68]</sup>

Figure 3 Chalk-Harrod and modified Chalk-Harrod mechanism of hydrosilylation reaction of alkenes<sup>[68]</sup>

尽管Karstedt催化剂问世已久, 且科研人员陆续开发出更多非铂类金属催化剂, 如图4(c)所示, 但凭借卓越的催化活性和选择性, 在某些结构复杂单体的硅氢化聚合反应中, Karstedt催化剂依旧展现出无可比拟的优势。

例如, 浙江大学陆展团队和张兴宏团队<sup>[69]</sup>利用钴催化剂实现芳基乙炔的区域发散性双氢硅化反应, 成功合成多种含有Si-H键的邻位及对位双硅烷化合物。为了充分发挥这些新型双

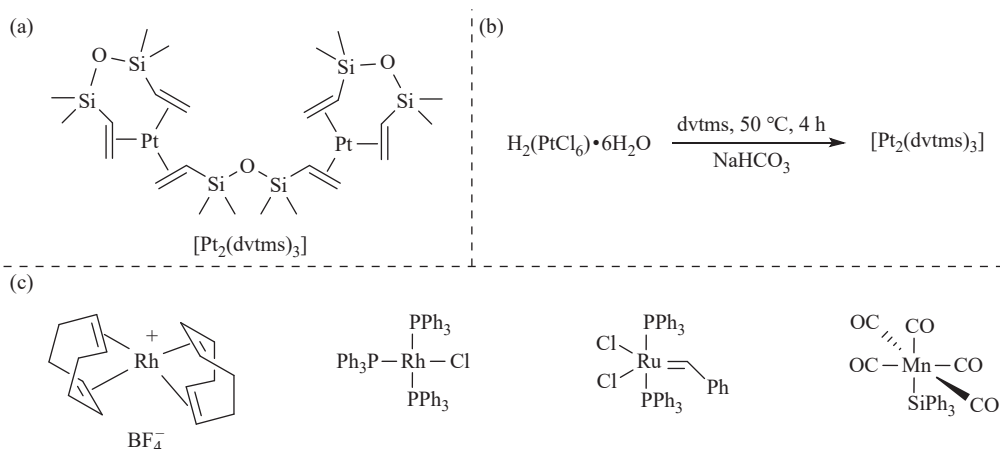


图4 (a) Karstedt催化剂的结构式; (b) Karstedt催化剂的合成方法; (c)部分用于硅氢化反应的非铂族金属催化剂<sup>[67]</sup>

Figure 4 (a) The structure of Karstedt's catalyst; (b) The preparation of Karstedt's catalyst; (c) Examples of non-platinum metalcatalysts for hydrosilylation<sup>[67]</sup>

硅烷在功能聚合物领域的应用潜力, 研究团队借助市售的 Karstedt 催化剂成功实现了双硅烷化合物的硅氢化聚合反应。根据 Lorentz-Lorenz 方程, 引入具有高摩尔折射率和低摩尔体积的取代基(如硅原子、苯基或乙烯基等), 可显著提升聚合物的折射率<sup>[70,71]</sup>。基于此, 作者将双硅烷产物与 1,4-二乙炔苯进行共聚反应, 成功制备了线性( $M_n=1.43\times 10^4$ ,  $D=2.89$ )、超支化( $M_n=2.18\times 10^4$ ,  $D=4.51$ )及部分交联( $M_n=2.20\times 10^4$ ,  $D=7.01$ )的聚合物。其中, 线性和超支化聚合物均展现出良好的溶解性, 可溶于二氯甲烷、氯仿及四氢呋喃等常见溶剂, 因此可以通过旋涂制成薄膜, 进行光学性能测试。值得注意的是, 邻位双硅烷与 1,4-二乙炔苯的线性共聚物有很高的折射率( $n_d=1.83$ )和阿贝数( $v_d=44$ ), 如图 5 所示, 展现出该材料在先进光学材料领域的广阔应用前景。类似地, 华南理工大学的祝诗发课题组<sup>[72]</sup>报道了通过钌催化乙炔与多种含氢硅烷反应, 实现从单乙烯基硅烷到双乙烯基硅烷, 再到  $\alpha,\beta$ -双硅烷的选择性合成。随后, 该课题组利用 Karstedt 催化剂的高效催化性能, 将  $\alpha,\beta$ -双硅烷单体和多乙烯基硅烷或 1,4-二乙炔苯进行硅氢化聚合, 成功制备出一系列结构复杂且性能优异的有机硅聚合物。

Bates 和 Hawker 等<sup>[73]</sup>利用三(二甲基乙烯基硅基)硼酸酯作为交联剂, 在 Karstedt 催化剂作用下, 与含 Si-H 键的聚二甲基硅氧烷(PDMS)衍生物进行硅氢聚合反应, 快速固化形成聚硼硅氧

烷交联网络, 如图 6 所示。传统合成方法依赖硼酸与硅氧烷末端硅醇基团进行缩合反应, 不仅耗时长(数小时甚至数天)、能耗高(反应温度需高于 150 °C), 还会产生水作为副产物, 对反应体系及后续处理带来诸多不便。新方法借助硅氢化聚合反应, 在 90 °C 的温和条件下, 仅需约 2 min 即可完成固化过程, 极大地提升了反应效率, 为聚硼硅氧烷的快速制备开辟了新途径。根据测试, 该聚硼硅氧烷具有与先前报道的动态材料<sup>[74-76]</sup>一致的活化能, 证明产物具有与传统合成方法相似的材料特性。不仅如此, 研究人员充分利用硅氢聚合反应的优势, 引入多种不同的交联基团, 通过简单的配方调整即可合成混合动态-静态网络。具体而言, 通过调整动态交联剂(三(二甲基乙烯基硅基)硼酸酯)和静态交联剂(四烯丙基硅烷)的相对比例, 可以精确调控材料的应力松弛速率和溶剂抗性<sup>[77-81]</sup>。例如, 在 140 °C 的高温环境下, 完全动态网络(即静态交联剂含量为 0%)在几分钟内即可完成应力松弛, 而含有 70% 和 100% 静态交联剂的静态网络则几乎不发生应力松弛。含有 30% 静态交联剂的端基网络在甲醇中浸泡 30 天后表现出轻微变形, 而含有 70% 和 100% 静态交联剂的静态网络则几乎不变形。

随着催化剂合成技术的快速发展, 铂基催化剂不再局限于传统的 Karstedt 催化剂, 种类呈现日益多样化的趋势。研究人员正通过多种创新途径积极探索新型铂催化剂, 以期在硅氢化聚合反

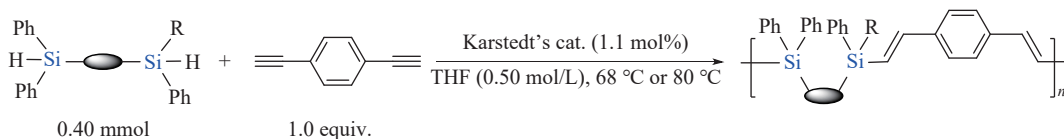


图 5 双硅烷与 1,4-二乙炔苯进行硅氢化共聚<sup>[69]</sup> (2022 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 5 Copolymerization of bis(silane)s and 1,4-diethynylbenzene via hydrosilylation (Reproduced with permission from Ref. [69]; Copyright (2022) John Wiley and Sons)

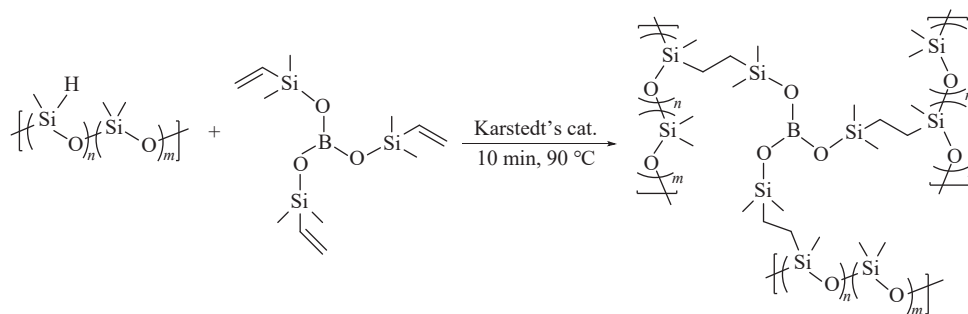


图 6 PDMS 衍生物与硼酸酯交联聚合<sup>[73]</sup>

Figure 6 Crosslinking polymerization of PDMS derivatives and borate esters<sup>[73]</sup>

应中实现更高效、更精准的催化效果。Yakhvarov 团队<sup>[82]</sup>详细综述了铂基催化剂在硅氢化反应中的应用及最新研究进展。文献介绍了多种铂催化剂的合成方法,包括 Karstedt 催化剂及其改进方案<sup>[83~85]</sup>、调整或引入新型配体结构(如 Buchwald 型配体<sup>[86]</sup>)、合成铂的磷配合物<sup>[87,88]</sup>或卡宾配合物<sup>[89~93]</sup>等,这些方法均能显著提升铂基催化剂的选择性和稳定性。此外,作者还介绍了多种特殊的铂催化剂体系,如“休眠”铂配合物、光激活催化剂以及封装催化剂等。这些催化剂体系经过精心设计,能够在特定条件下(如升温或光照)被激活,从而实现对反应选择性和可控性的精准调控。

Laskoski 等<sup>[94]</sup>以铂的环乙烷基甲基硅氧烷络合物作为催化剂,成功实现了双乙烯基封端的双酚 A 结构树脂与多种含芳香族硅烷化合物的硅氢化聚合,制备出具有高热稳定性和优良机械性能的弹性体材料,如图 7 所示。经测试,在氮气氛围中,当温度达到 430 °C 时,产物重量损失仅为 5%;在空气环境下,350 °C 时重量保留率高达 95%。机械性能测试表明,虽然芳香基团的引入未能改善材料的韧性,但却有效提升了交联聚合物的模量。由于这些材料在室温下可固化成透明聚合物,

有望作为透明高温弹性体材料,用于电子封装或涂层应用。

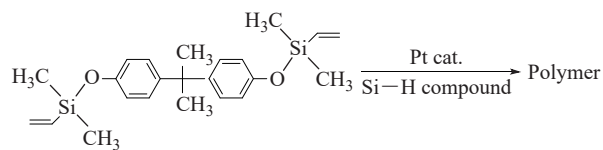


图 7 铂催化下的双乙烯基封端树脂与硅烷化合物的聚合反应<sup>[94]</sup>

Figure 7 Polymerization of divinyl-terminated resin and silane compound catalyzed by platinum<sup>[94]</sup>

黑龙江大学的李辰砂和孙立国等<sup>[95]</sup>巧妙地运用超声化学法来辅助硅氢化聚合反应。借助声空化效应产生的高能量局部热效应和高压冲击<sup>[96]</sup>,以一锅法成功制备出聚硅氧烷主链液晶弹性体(MC-LCEs),如图 8 所示。MC-LCEs 因其良好的物理机械性能和热稳定性,已成为当前应用最广的 LCEs 类型之一。研究表明,超声作用不仅加速了铂催化剂的活化进程,还促进了烯烃插入和氢转移步骤,从而精确而有力地驱动硅氢化聚合及交联反应。这一创新方法使得整个反应可在室温条件下 30 min 以内完成,较传统高温热处理所需的 24~48 h 大幅缩短,显著提升了反应效率。

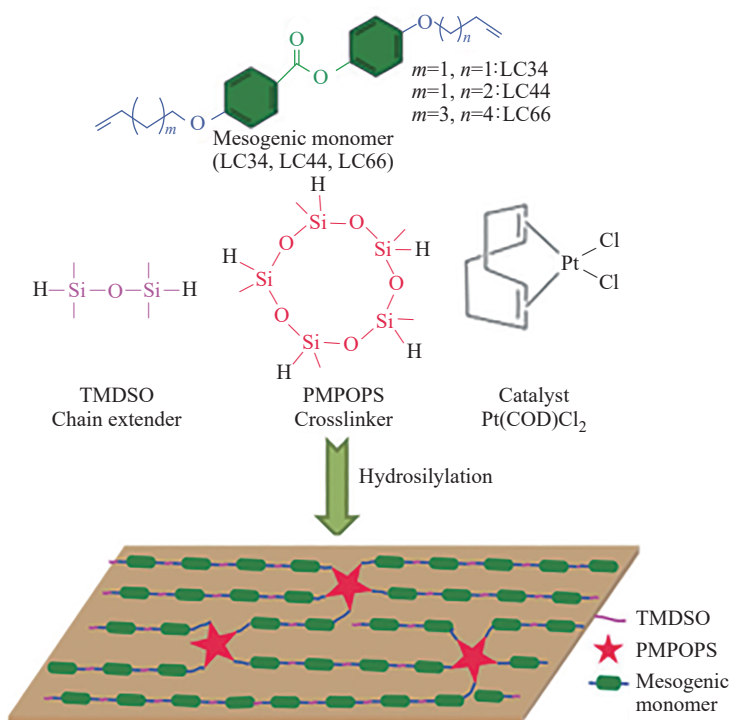


图 8 聚硅氧烷主链液晶弹性体的交联聚合<sup>[95]</sup> (2020 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 8 Crosslinking polymerization of MC-LCEs (Reproduced with permission from Ref. [95]; Copyright (2020) John Wiley and Sons)

此外,硅氢化聚合和交联反应的快速进行,有效抑制了副反应的发生,从而进一步优化了合成路径,提升合成效率。该技术可用于聚硅氧烷主链液晶弹性体材料的批量生产和低成本制造<sup>[97]</sup>。

聚硅醚(Poly(silyl ether)s, PSEs)因其优异的热稳定性、较低的玻璃化转变温度、出色的加工性能,以及主链上Si-O-C键结构所具有的可降解与可回收特性<sup>[98,99]</sup>而备受关注。这些独特性能共同赋予了聚硅醚在材料科学领域的广阔应用空间,使其成为药物载体、生物相容性涂层、人工皮肤、光学镜片以及医用植入物等方面的理想候选材料<sup>[100-103]</sup>。邓玉媛课题组<sup>[104]</sup>于2024年对聚硅醚的合成方法及最新研究进展进行了全面的综述。目前,制备聚硅醚的合成路径主要包括硅氢化反应、脱氢偶联反应、缩合反应以及环氧化物加成反应等。其中,硅氢化反应凭借其温和的反应条件、简便的操作流程,以及高产率和高区域选择性等显著优势<sup>[41,105]</sup>,成为制备聚硅醚最为常用的方法之一。Tunca和Durmaz等<sup>[106]</sup>详细综述了通过羰基化合物的硅氢化反应合成聚硅醚的最新研究进展。在特定催化剂的作用下,羰基化合物能够高效转化为对应的硅醚产物。该反应机理一般包含2个步骤:首先是羰基氧与催化剂发生配位作用,紧接着是硅氢键的插入过程并伴随氢原子的转移。就催化剂选择而言,适用于羰基化合物硅氢化反应制备聚硅醚的催化剂种类多样,涵盖了过渡金属催化剂<sup>[54-56]</sup>、廉价金属催化剂<sup>[107]</sup>以及非金属催化剂等。通过这种合成策略,能够

成功制备出芳香族聚硅醚、脂肪族聚硅醚以及具有手性特征的聚硅醚。

鉴于传统合成聚硅醚的方法效率不高,且较少使用可再生材料作为反应底物,Thomas和Conejero等<sup>[108]</sup>使用铂基络合物([Pt]<sub>tBu</sub>, [Pt]<sub>Me</sub>)作为催化剂,成功实现了在低催化剂负载下生物基双官能团单体与二氢硅烷的共聚反应。反应过程融合了硅氢化聚合与硅烷脱氢偶联聚合2种机制,形成了一种交替进行的聚合模式,如图9所示。具体而言,[Pt]<sub>Me</sub>在 $5 \times 10^{-4}$ 负载量下即可有效催化5-羟甲基糠醛(HMF)与二氢硅烷发生共聚反应,其中HMF的羰基部分发生了硅氢化反应,而羟基部分则实现脱氢偶联反应,最终以90%的产率合成了高分子量的聚硅醚( $M_n=1.59 \times 10^4$ ,  $D=3.1$ )。此外,研究还拓展至使用香草醛(vanillin)和丁香醛(syringaldehyde)作为共聚单体,生成相应的聚硅醚衍生物,并通过核磁共振(NMR)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)的详细分析,确认了所得聚合物的化学结构。进一步的研究表明,基于生物基原料合成的聚硅醚在酸性水解条件下具有显著降解性。通过酸催化水解或甲醇解反应,能够实现HMF基PSEs的定量化学回收,生成相应的二醇和硅烷二醇,如图10所示。以Poly(HMF-co-MePhSiH<sub>2</sub>)为例,在酸催化作用下,聚合物在17 h内几乎完全降解为2,5-双(羟甲基)呋喃和相应的硅烷二醇。在催化剂性能方面,[Pt]<sub>Me</sub>在低负载量下的催化活性优于[Pt]<sub>tBu</sub>,而后者在生成特定结构的聚合物(如交替共聚物)时表现出更好的选择

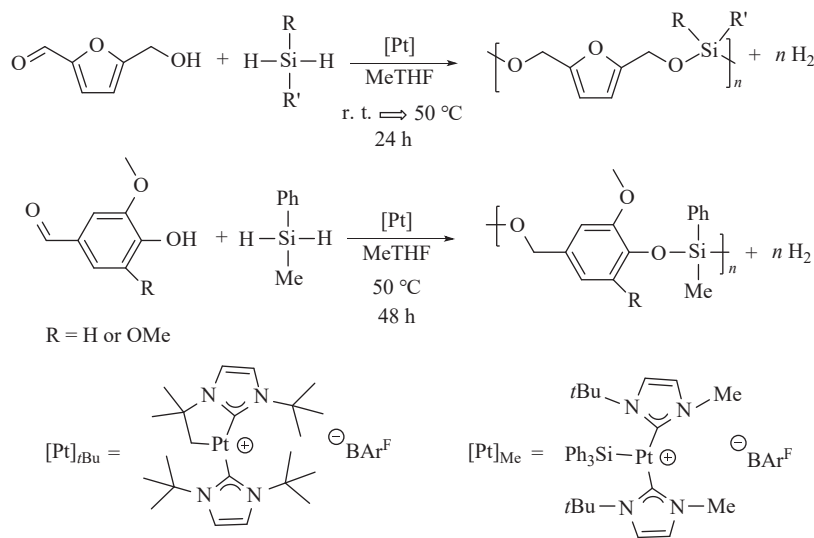


图9 铂基络合物催化硅氢聚合成聚硅醚<sup>[108]</sup>

Figure 9 Hydrosilylation polymerization of PSEs catalyzed by platinum-based composite<sup>[108]</sup>

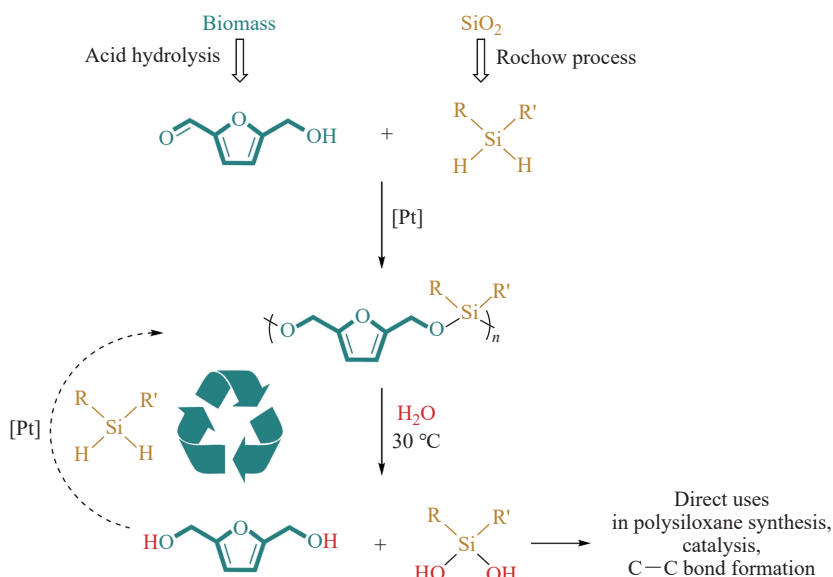


图 10 聚硅醚的化学可回收性<sup>[108]</sup> (2021 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 10 Chemical recyclability of PSEs (Reproduced with permission from Ref. [108]; Copyright (2021) John Wiley and Sons)

性。相较于传统 Karstedt 催化剂, 该反应体系在合成 PSEs 等物质上展现出了更高的反应活性<sup>[82]</sup>, 为绿色化学和可持续发展提供了新的思路。

## 1.2 钴催化硅氢聚合反应

相较于贵金属催化剂存在储量稀少、价格高昂等弊端, 地球储量丰富的金属具有易获取、成本低、毒性低以及可持续性等优点, 逐渐成为硅氢化聚合反应催化剂领域极具潜力的替代方案<sup>[69,109,110]</sup>。

杭州师范大学的张萍露团队<sup>[111]</sup>选用三吡啶钴(II)溴化物复合物( $\text{tpy} \cdot \text{CoBr}_2$ )作为催化剂, 与三乙基硼氢化钠( $\text{NaBHET}_3$ )还原剂协同作用, 成功实现了二烯与双硅烷的硅氢化聚合反应。该方法高效合成了多种线性聚碳硅烷, 产物具有完全的反马氏选择性, 如图 11 所示。实验结果显示, 所合成的聚碳硅烷分子量最高可达  $2.54 \times 10^4$ , 且展现出良好的热稳定性, 分解温度( $T_d$ )范围在 240~440 °C 之间。然而, 当使用脂肪族二烯作为反应单体时, 反应仅能生成低聚物, 这可能是由于末端双键异构化阻碍了聚合过程的进行。此外在某些情况下, 聚合物的  $^1\text{H-NMR}$  谱图中发现了脱

氢偶联的片段, 说明该催化体系存在潜在的副反应。反应的动力学实验揭示了聚合过程的链增长和终止机制, 发现聚合初期链增长保持稳定, 10 h 后可能因单体消耗或链终止导致分子量非线性增加。值得一提的是, 合成的聚碳硅烷具有丰富的化学性质。一方面, 它们可通过 Sonogashira 交叉偶联反应进行后功能化修饰, 例如, 在含溴聚碳硅烷上引入炔基, 产率达 67%, 且聚合物分散度保持在较低水平。另一方面, 团队还设计了含轴手性的 1,1'-联萘基单体, 通过钴催化硅氢聚合反应, 成功得到具有手性的聚碳硅烷。圆二色性(CD)信号分析表明, 手性特征被成功保留在聚合物骨架中。这一成果作为手性聚碳硅烷合成的首例, 不仅为合成手性聚碳硅烷提供了有效途径, 还充分展示了其在手性有机光电材料领域的广阔应用潜力。

## 1.3 铜催化硅氢聚合反应

手性聚合物因其独特的结构和性质<sup>[112]</sup>, 在手性分离、催化、生物材料以及非线性光学材料等领域具有重要的应用价值<sup>[113,114]</sup>。然而, 目前高效合成手性聚硅醚的方法非常有限。为解决

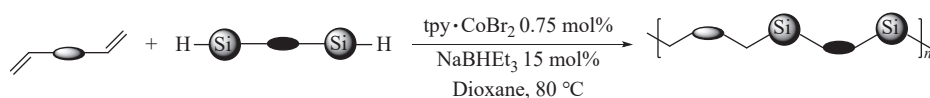


图 11 钴催化的硅氢化聚合反应<sup>[111]</sup> (2024 American Chemical Society 版权许可)

Figure 11 Cobalt-catalyzed hydrosilylation polymerization (Reproduced with permission from Ref. [111]; Copyright (2024) American Chemical Society)

这一难题,中国科学院大连化学物理研究所的周永贵团队<sup>[115]</sup>利用CuH催化二酮与硅烷进行不对称硅氢化聚合,成功合成了具有光学活性的聚硅醚( $M_n=1.18\times 10^4$ ,  $D=2.39$ ),其对映体过量值(ee)高达99%,反应过程如图12(a)所示。作者基于先前报道的CuH催化酮类物质不对称硅氢化反应的机理<sup>[116-120]</sup>,提出了硅氢化聚合反应的合理催化循环机制:首先,硅烷将Cu(II)还原为Cu(I),生成活性Cu-H物种,随后通过不对称氢铜化作用生成中间体,最后与含氢硅烷反应促进 $\sigma$ 键复分解,再生Cu-H物种,从而完成催化循环,如图12(b)所示。在研究过程中,团队发现苯基二酮在该催化体系下无法进行硅氢化聚合反应,这可能归因于从酮式结构向烯醇结构的异构化转变。

2022年,研究团队<sup>[121]</sup>进一步拓展了CuH催化体系的应用范围,实现了双官能团羟基酮与二氢硅烷的连续不对称硅氢化及脱氢偶联聚合反应,合成了一系列结构多样的手性聚硅醚,如图13所示。这一合成策略不仅能获得高立体选择性的手性聚硅醚( $M_n=3.68\times 10^4$ ,  $D=1.89$ , ee=94%),而且对多种双硅烷以及带有不同取代基的双官能羟基

酮单体均表现出良好的兼容性和普适性。

#### 1.4 锌催化硅氢聚合反应

锌作为一种价格低廉、生物友好且环境可持续的金属<sup>[122]</sup>,在催化领域逐渐崭露头角,成为替代传统贵金属催化剂的理想选择之一。尽管锌基催化剂在烯烃、炔烃以及酸酐的硅氢化反应<sup>[123]</sup>中已经得到广泛应用,但在聚合反应这一机制更为复杂且对催化剂性能要求较高的领域中,相关研究尚显不足,仍待进一步探索与开发。

崔冬梅课题组<sup>[124]</sup>首次报道了使用环境友好的异螯型锌氢化物复合物作为催化剂,实现了芳香二醛与二苯基硅烷的硅氢化聚合反应,成功合成了高分子量的聚硅醚产物。其中,当采用对苯二甲醛作为单体时,聚合得到的聚硅醚分子量为 $2.03\times 10^4$ ,多分散系数为2.60;而使用间苯二甲醛进行聚合时,产物分子量略低( $M_n=1.76\times 10^4$ ,  $D=2.35$ )。2种聚合物在5%重量损失时的温度均高于360 °C,显示出优异的热稳定性。与传统的过渡金属催化体系不同,该反应在反应过程中无氧化还原过程,锌中心离子的价态在反应中保持不变,且全程无小分子副产物生成。反应机制上,

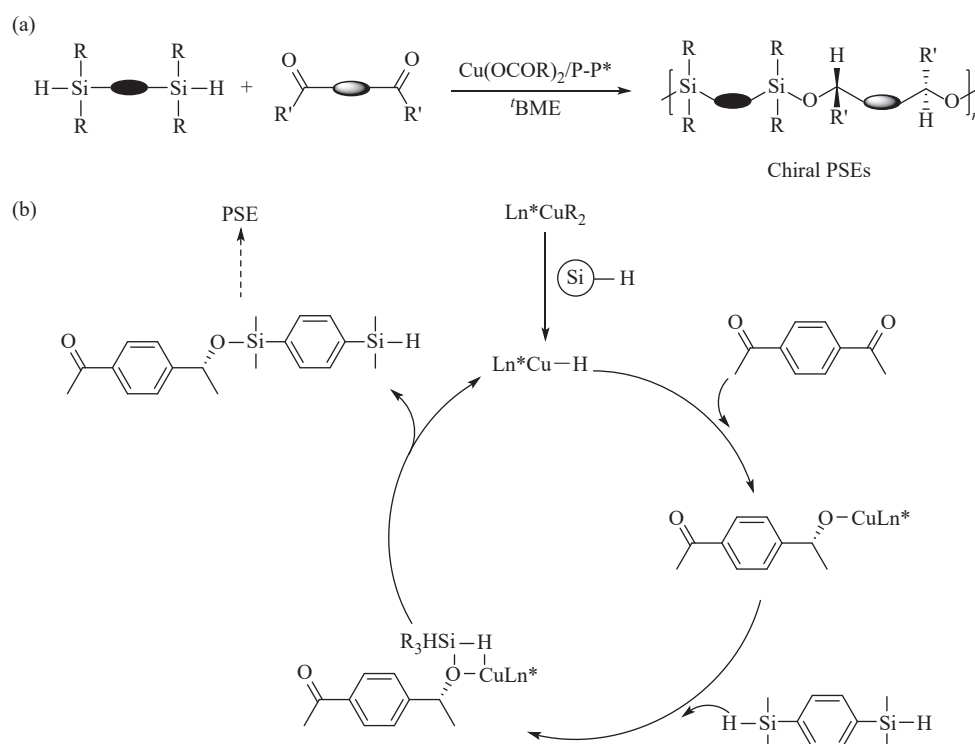


图12 CuH催化合成高光学活性聚硅醚的(a)反应式及(b)合理催化循环机理<sup>[115]</sup> (2020 American Chemical Society 版权许可)

Figure 12 (a) Reaction and (b) plausible catalytic cycle for the synthesis of highly optically active PSEs catalyzed by CuH (Reproduced with permission from Ref. [115]; Copyright (2020) American Chemical Society)

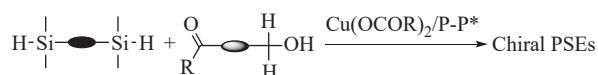


图 13 CuH 催化羟基酮单体合成手性聚硅醚

Figure 13 CuH-catalyzed synthesis of chiral PSEs with hydroxyketone monomers

锌氢化物首先攻击二醛单体的羰基，形成锌氧活性种。随后，锌氧活性种转移到二苯基硅烷上，恢复为锌氢化物并形成 Si—O 键，完成链增长步骤，如图 14 所示。这一研究成果为锌催化剂在硅氢聚合反应中的应用提供了新的思路和范例。不过，作者在研究过程中发现，当选用邻苯二甲醛作为反应单体时，反应并未按照预期生成线性聚合物，而是得到小分子环状硅基醚。这表明了该反应体系在适用单体的选择上具有局限性。此外，由锌复合物催化的硅氢化聚合反应需要 72 h 才能完成，相较于传统金属催化体系，锌催化剂的活性水平仍有待进一步提升。

## 2 非金属催化反应体系

金属催化剂在反应体系中往往难以彻底去除，残留的催化剂可能会对聚合物性能产生负面影响<sup>[125,126]</sup>，进而在生物、电子、光学等后续应用领域引发一系列复杂问题。与之相比，无金属催化的硅氢化聚合反应，因其避免了贵金属的使用与残留，对于工业制备有机硅化合物具有不可替代的重要性。基于此，研究人员正积极且深入地探索基于非金属催化反应机理的硅氢化聚合反应。近些年，以有机硼催化剂和有机光催化剂为代表的两大催化反应体系成为重点研究对象。

### 2.1 有机硼催化剂

三(五氟苯基)硼烷( $B(C_6F_5)_3$ )作为一种典型的缺电子路易斯酸，具备独特的化学性质，能够通过  $\eta$ -配位激活 Si—H 键，使其易于与不饱和基团发生加成反应，如图 15 所示。这一方法最初由 Piers 和 Parks 开发，用于醛、酮和酯的硅氢化反应<sup>[127]</sup>，后来又进一步扩展到酰胺<sup>[128]</sup>、烯烃<sup>[50,51]</sup>、喹啉<sup>[129]</sup>以及腈类化合物<sup>[130]</sup>。在这一研究背景下，Hawker 团队<sup>[131]</sup>利用  $B(C_6F_5)_3$  催化  $\alpha$ -二酮与双硅烷进行硅氢化聚合反应，在无金属条件下生成高分子量的聚硅醚( $M_n=5.5 \times 10^4$ ,  $D=1.8$ )，如图 16 所示。他们设计了多种单体的硅氢化聚合，其中  $\alpha$ -二酮涵盖了具有不同取代基的偶苯酮，以及脂肪族二酮(如丁烷-2,3-二酮、己烷-3,4-二酮)等；而双硅烷单体也包括了多种桥联基团类型。研究表明，改变偶苯酮上的取代基(如氢、卤素、甲基)对聚合效率影响不大，均能得到高分子量的聚合物。而选用脂肪族二酮作为单体时，所得产物不仅维持了高分子量的特性，同时其溶解性能也得到了提升。聚硅醚(PSEs)材料因其分子结构中特有的 Si—O—C 键而具备潜在的降解性能。他们进一步研究了 4 种具有代表性的 PSEs 在甲醇/氯仿混合溶液、三乙胺(TEA)或盐酸(HCl)等不同条件下的降解情况，发现硅氧烷基共聚物在酸性条件下易降解，而硅苯基共聚物则表现出较高的化学稳定性。

同年，该课题组<sup>[132]</sup>在前期研究基础上，进一步运用类似机理，在室温条件下催化聚甲基硅氧烷(PMHS)与  $\alpha$ -二酮硅氢化反应，实现硅橡胶

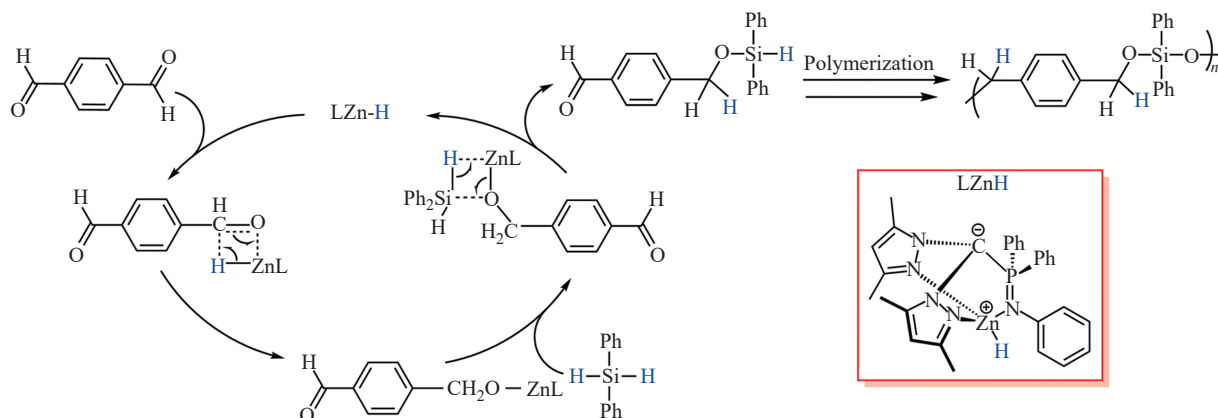


图 14 锌复合物介导的二醛与二苯基硅烷进行硅氢化聚合的反应机理<sup>[124]</sup> (2017 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 14 Reaction mechanism of hydrosilylation polymerization of dialdehydes and diphenylsilanes mediated by zinc complexes (Reproduced with permission from Ref. [124]; Copyright (2017) John Wiley and Sons)

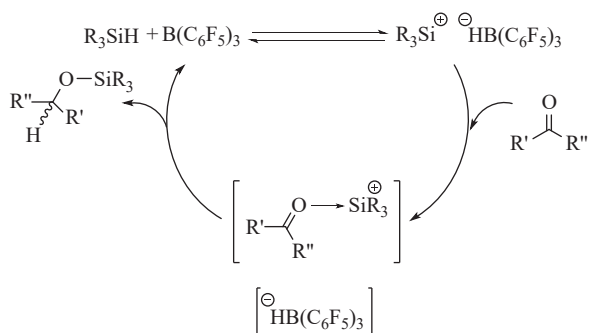


图 15 三(五氟苯基)硼烷催化的酮的硅氢化反应机理<sup>[131]</sup> (2019 American Chemical Society 版权许可)

**Figure 15** Mechanism of the  $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed hydrosilylation of ketones (Reproduced with permission from Ref. [131]; Copyright (2019) American Chemical Society)

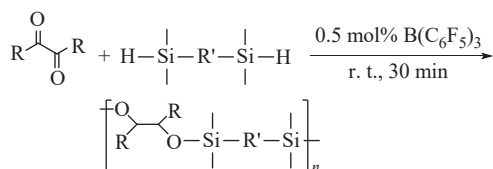


图 16 三(五氟苯基)硼烷催化硅氢化聚合反应合成聚硅醚<sup>[131]</sup> (2019 American Chemical Society 版权许可)

**Figure 16**  $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed hydrosilylation polymerization for PSEs (Reproduced with permission from Ref. [131]; Copyright (2019) American Chemical Society)

胶的无金属交联,如图 17 所示。该方法仅需极低催化剂负载量(0.02~0.1%)即可实现高效硫化。经测试,制备的硅交联网络在硬度(60~75 Shore OO)、热稳定性( $T_{d,5\%,air}=320\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$ )以及光学透明度等方面,均能达到与传统铂催化交联产物相近的水平。此外,聚合物在酸性条件下更易水解,

而在中性和碱性条件下保持稳定,展现出可调控的降解特性。这一反应体系还可用来制备功能化交联网络,即通过 PMHS 与功能化单酮初步反应,制备出带有卤化物或乙烯基的功能化 PMHS 衍生物,随后进一步与  $\alpha$ -二酮交联,形成具有反应性官能团的硅橡胶网络。

Mitsubishi 等<sup>[133]</sup>进一步拓展  $B(C_6F_5)_3$  催化剂的应用范围,通过催化不饱和酮与二硅烷进行硅氢化聚合反应,成功合成新型硅醚-碳硅烷交替共聚物( $M_w=4.23\times 10^4$ ,  $D=2.0$ ),如图 18(a)所示。在此过程中,硼烷催化剂首先活化 Si-H 键,生成氢化物和对应的硅阳离子。硅阳离子与羰基反应生成烯醇硅醚,随后再与双键反应生成目标产物。研究人员发现,环状不饱和酮(如 2-环戊烯-1-酮)能够成功合成高分子量交替共聚物,而非环状不饱和酮则需具备特定结构才能实现有效聚合。共轭烯酮结构在  $B(C_6F_5)_3$  催化硅氢化聚合反应中起着关键作用,这是由于反应首先经历 1,4-硅氢化加成,随后再与烯醇硅醚进一步发生硅氢化反应,最终完成聚合,如图 18(b)所示。此外,研究还探讨了单体比例、催化剂剂量、溶剂类型、取代基位阻效应以及反应时间等多种条件对硅氢化聚合反应的影响。实验中,当选取 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷作为反应物时,并未观察到聚合反应的发生,这说明双硅烷的反应活性对于  $B(C_6F_5)_3$  催化硅氢化聚合反应制备交替共聚物非常重要。研究表明,硅醚-碳硅烷交替共聚物不仅具有低玻璃化转变温度和良好的热稳定性,还可在酸性条件下进行

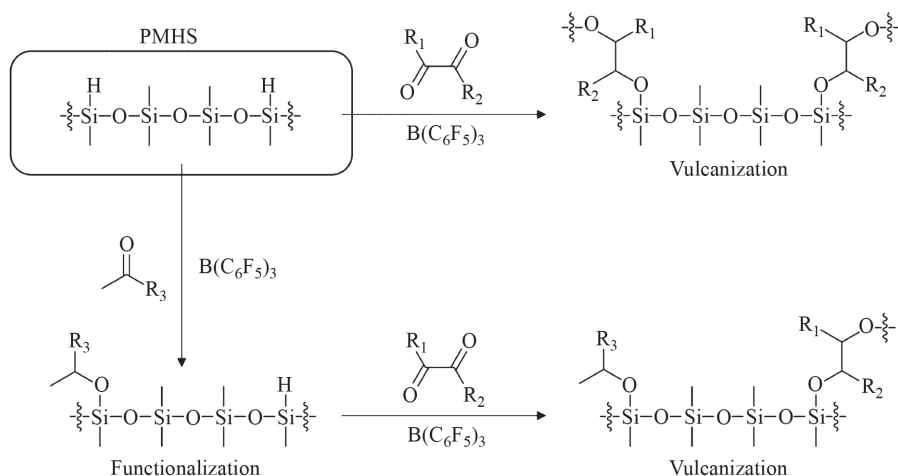


图 17 硼催化  $\alpha$ -二酮与 PMHS 硅氢化反应形成交联(上)及功能化(下)网络<sup>[132]</sup> (2019 American Chemical Society 版权许可)

**Figure 17** Borane-catalyzed hydrosilylation of  $\alpha$ -diketones with PMHS to form crosslinked networks (top) and functionalized networks (bottom) (Reproduced with permission from Ref. [132]; Copyright (2019) American Chemical Society)

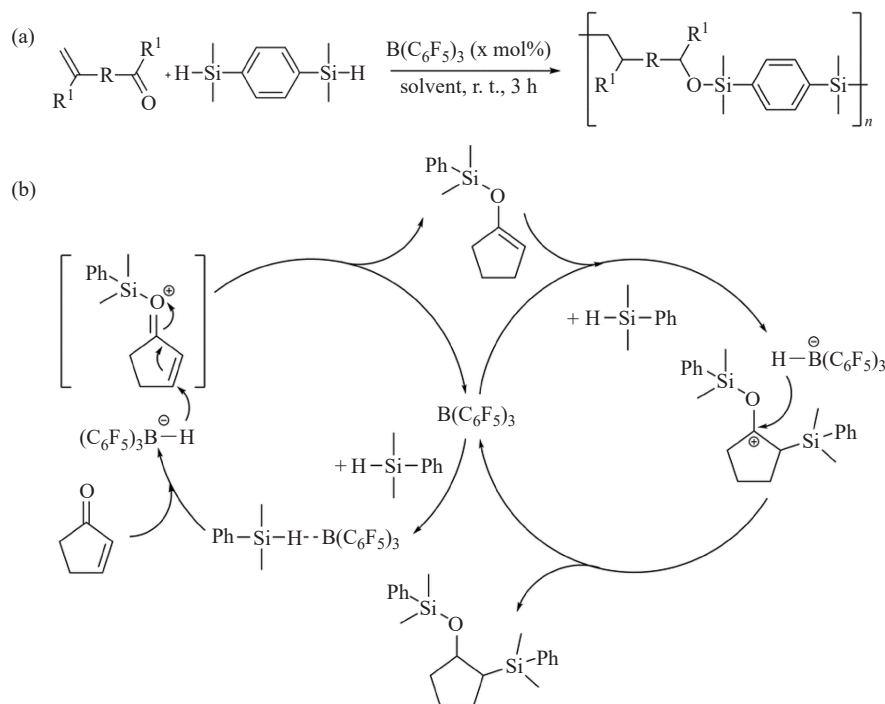


图 18 三(五氟苯基)硼烷催化合成硅醚-碳硅烷交替共聚物的(a)反应式及(b)反应机理<sup>[133]</sup> (2024 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 18 (a) Reaction and (b) mechanism of synthesis of alternating PSE-PCS copolymers catalyzed by  $B(C_6F_5)_3$  (Reproduced with permission from Ref. [133]; Copyright (2024) The Royal Society of Chemistry)

降解,生成相应的硅醇和羟基产物。通过监测聚合反应过程中<sup>1</sup>H-NMR信号变化,并结合水解产物分析,充分验证了共聚物的交替结构。

端基功能化聚合物作为重要的合成中间体,在合成嵌段或接枝共聚物、超支化或树枝状聚合物、星形聚合物以及热塑性弹性体等复杂高分子方面有着广泛应用。北京理工大学的李晓芳团队<sup>[134]</sup>选用了一系列非金属硼催化剂,包括硼酸盐化合物 $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ 、 $[(Et_3Si)_2H]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ 、 $[PhMe_2NH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ 或硼烷化合物 $B(C_6F_5)_3$ ,通过将阳离子聚合与硅氢化反应相结合,成功制备出硅烷端基功能化的高分子量线性聚芳基异腈( $M_n=8.38 \times 10^5$ ,  $D=2.29$ )和星形聚芳基异腈( $M_n=9.10 \times 10^4$ ,  $D=3.57$ )。这些聚合物具有独特的单手螺旋构象或聚集诱导发光(AIE)特性。密度泛函理论(DFT)计算表明,含氢硅烷在聚合过程中既作为链转移剂,又可形成新的阳离子引发剂。基于此,作者提出如下反应机理:在引发阶段, $[Ph_3C]^+$ 作为活性阳离子引发剂启动聚合反应;在链增长阶段,单体分子通过C-C键形成过渡态并逐步加成;在终止阶段,含氢硅烷通过氢转移终止聚合,并生成新的阳离子引发剂 $[R_1R_2R_3Si]^+$ ,

如图19所示。研究人员通过<sup>1</sup>H-NMR、<sup>29</sup>Si-NMR、FTIR、ESI-MS和MALDI-TOF-MS等多种分析手段,确认了聚合物结构和端基功能化情况。总的来说,硼催化剂实现了非金属催化下的硅氢化聚合反应,但由于路易斯酸固有的缺电子属性,因此硼催化剂难以催化缺电子二烯进行硅氢化聚合反应,这在一定程度上限制了其在更广泛单体范围内的应用。

## 2.2 有机光催化剂

为解决传统金属催化体系在硅氢化聚合反应中存在的成本高昂、毒性较大等难题,科研人员将研究焦点转向了有机光催化剂。凭借其温和的反应条件和高效的反应效率,有机光催化技术吸引了广泛关注<sup>[135]</sup>。该技术不仅有效规避了金属催化剂残留等问题,还可以借助光照实现对反应进程的精准与灵活调控<sup>[136]</sup>。因此,我们课题组创新性地构建了一种基于可见光驱动的非金属催化硅氢化聚合体系<sup>[137]</sup>。该体系巧妙利用有机光催化剂(4CzIPN)与氢原子转移剂的协同催化效应,成功实现了富电子和缺电子二烯与双硅烷的高效聚合,顺利合成线性、超支化及网络状结构的聚合物,如图20所示。我们详细阐述了反应的具

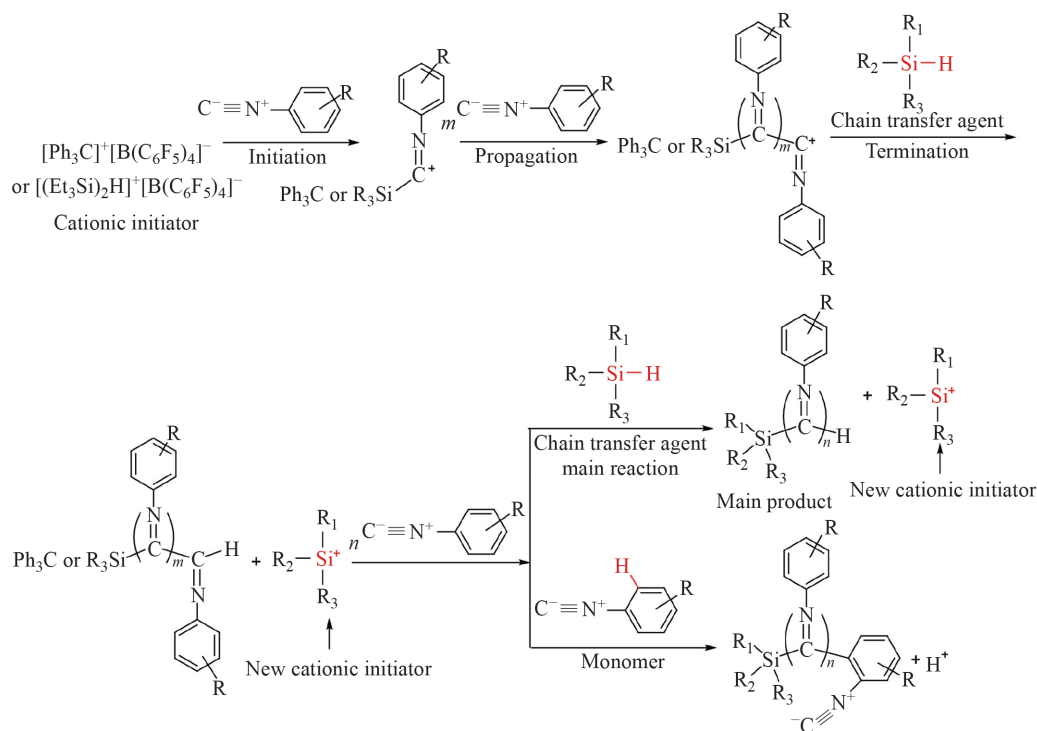


图 19 通过阳离子聚合和硅氢化反应合成硅烷端基功能化的聚芳基异腈的反应机理<sup>[134]</sup> (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 19 The reaction mechanism for synthesizing silane-end-functionalized poly(aryl isocyanide)s via cationic polymerization and hydrosilylation reaction (Reproduced with permission from Ref. [134]; Copyright (2021) American Chemical Society)

体机制, 涵盖光催化剂激发、单电子转移 (SET) 过程、氢原子转移 (HAT) 过程以及链增长步骤等, 如图 21 所示。具体而言, 对于富电子二烯, 光催化剂和 HAT 催化剂协同作用, 实现了 Si-H 键的选择性活化和逐步增长聚合; 而缺电子二烯则同时发生了硅氢化聚合和碳自由基的链式聚合反应, 通过精准调节单体浓度和双硅烷与二烯的比例, 可获得线性、超支化或网络状聚合物。通过系统

性实验研究, 以单体转化率、聚合物分子量及其分布、玻璃化转变温度和热分解温度等数据为依据, 全面验证了反应的普适性与高效性。该体系充分展现了自由基聚合在官能团耐受性、反应条件和操作过程等方面的诸多优势, 为有机硅聚合物的高效合成开辟了新的路径, 这一创新性成果获得了 2021 年诺贝尔化学奖获得者 List 的高度评价<sup>[138]</sup>。

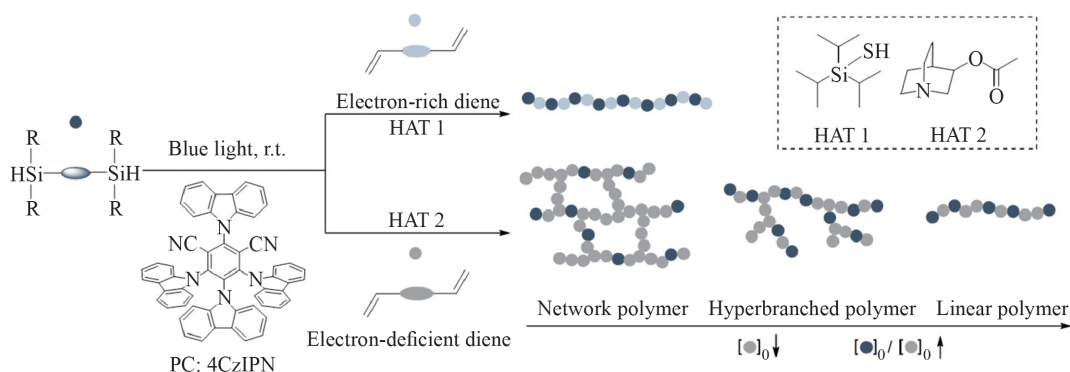


图 20 有机光催化剂下的二烯烃与双硅烷的硅氢化聚合<sup>[137]</sup> (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 20 Hydrosilylation polymerization of dienes and bis(silane)s catalyzed by organic photocatalysts (Reproduced with permission from Ref. [137]; Copyright (2021) American Chemical Society)

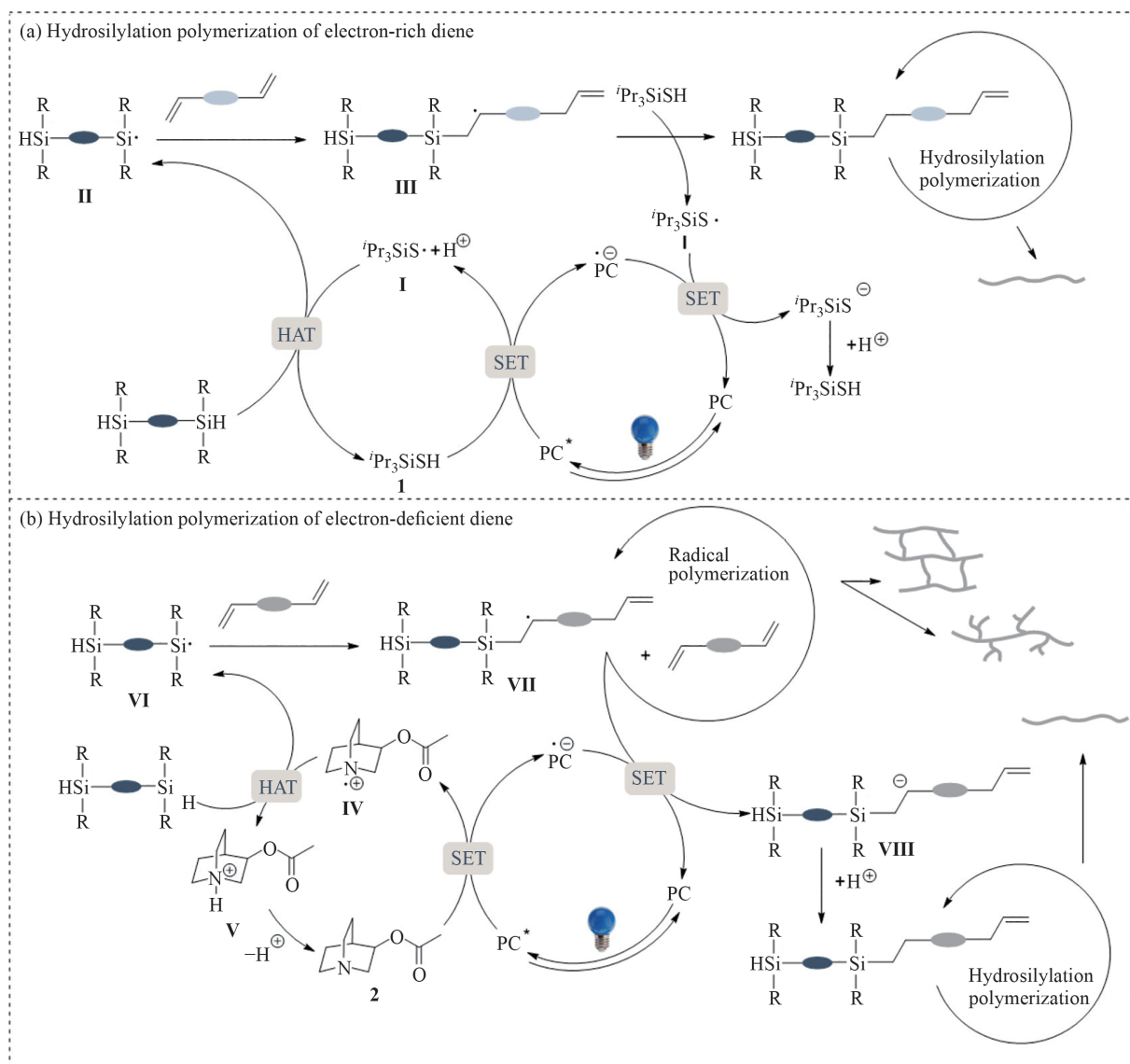


图 21 有机光催化硅氢化聚合的可能反应机理<sup>[137]</sup> (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 21 Proposed mechanism of hydrosilylation polymerization catalyzed by organic photocatalysts (Reproduced with permission from Ref. [137]; Copyright (2021) American Chemical Society)

随后,我们进一步运用光催化自由基硅氢化反应策略对聚合物进行后修饰探究<sup>[139]</sup>,在蓝光照射下实现了对含悬挂乙烯基聚合物的功能化,有效规避了金属催化剂的残留问题,如图22所示。首先,通过可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合合成了含悬挂乙烯基聚合物P(BEMA-*r*-MMA) ( $M_n=1.47 \times 10^4$ ,  $D=1.43$ ),并在4CzIPN、三异丙基硅硫醇以及DIPEA的共同作用下,用三苯基硅烷(TPhSi)对该聚合物进行后修饰。经过10 h的蓝光照射,乙烯基几乎完全消耗,成功获得后修饰产物( $M_n=2.05 \times 10^4$ ,  $D=1.41$ ),这表明硅氢化反应能够高效进行。此外,我们选用不同硅烷,包括TPhSi、DMPHSi、TiPrSi等,对多种聚合物进行后

修饰,均取得了较好的转化率。不仅如此,我们还利用双硅烷作为交联剂,实现了1,2-聚丁二烯以及P(BEMA-*r*-MMA)的交联,并通过调节反应条件(如改变Si-H键与C=C键的比例),实现对交联度的精准控制。

2025年,东南大学杨洪团队<sup>[140]</sup>成功拓展了该体系,用于制备高性能有机硅液晶聚合物(LCPs)和液晶弹性体(LCEs)。反应过程避免了传统铂催化剂的使用,而是采用4CzIPN作为光催化剂,三异丙基硅硫醇作为HAT催化剂。在蓝光的激发作用下,光催化剂通过单电子转移(SET)过程与HAT催化剂协同作用,活化硅烷的Si-H键,生成硅自由基,进而与LC单体的C=C键反

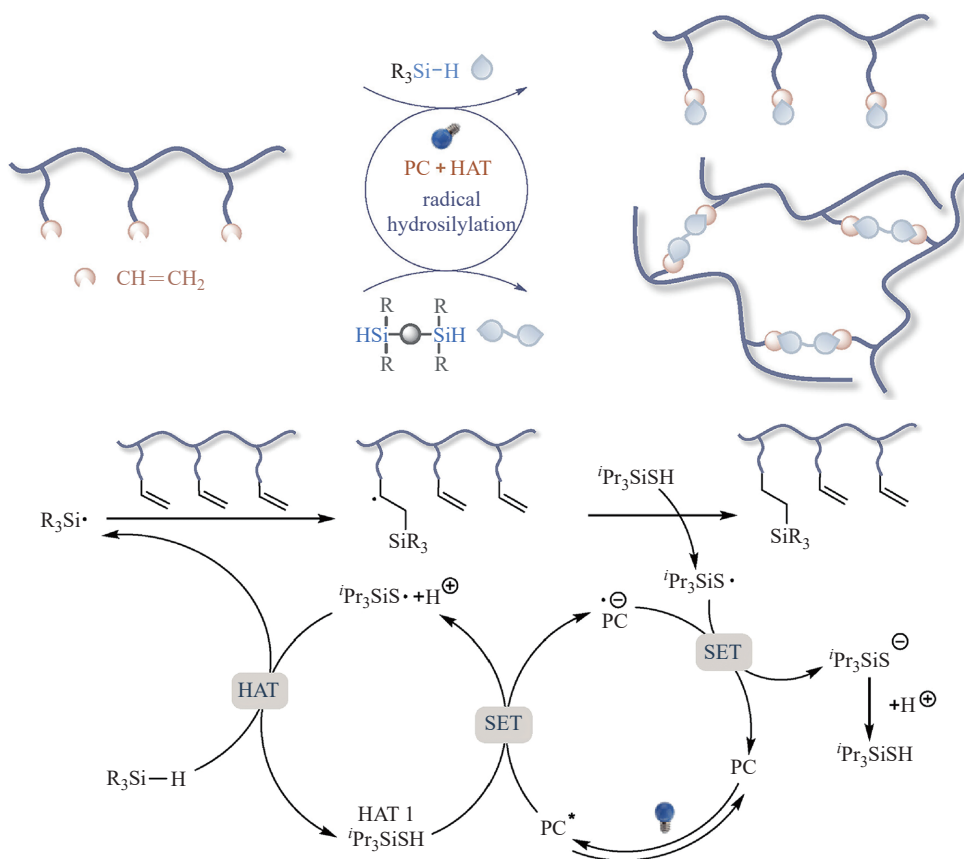


图 22 有机光催化的自由基硅氢化反应用于聚合物功能化反应<sup>[139]</sup> (2023 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 22 Radical hydrosilylation catalyzed by organic photocatalysts for polymer functionalization (Reproduced with permission from Ref. [139]; Copyright (2023) John Wiley and Sons)

应, 形成高分子量 ( $M_n=1.62 \times 10^4$ ,  $D=1.81$ ) 和高转化率 (97%) 的硅氢化聚合产物, 如图 23 所示。在此基础上, 研究团队通过预交联、单轴拉伸和 UV 光引发二次交联的方法制备单一取向的 LCE 薄膜。这些薄膜在加热过程中表现出明显的长度收缩, 最大收缩率约 23%, 对应了从液晶相到各向同性相的相变过程, 并在冷却后完全恢复原状, 展现出优异的热致动性能。

中国科学院化学研究所的张志杰团队<sup>[141]</sup>在该非金属自由基硅氢化聚合反应机制的基础上进行了深入拓展, 通过 *N,N*-二异丙基乙胺 (DIPEA) 与有机光氧化催化剂 3DPAFIPN 的协同作用, 采用逐步聚合策略, 实现了含氢硅烷与硅乙烯基团的高效反应, 如图 24(a) 所示。研究发现, 苯环取代的硅烷在反应中具有较高的活性, 这主要归因于苯环的电子效应及可能的自由基稳定作用; 而长链烷基取代的硅烷由于空间位阻效应的影响, 反应活性有所降低。基于自由基捕获实验和密度泛函理论 (DFT) 计算, 该反应遵循自由基反应机

理, 通过光激发态  $PC^*$  与 DIPEA 之间的单电子转移 (SET) 过程, 生成硅烷自由基和氮自由基阳离子, 进而引发硅氢化聚合反应, 如图 24(b) 所示。此外, 实验还表明, 当 Si-H 键与 C=C 键的比例等于或超过 1 时, 反应能够有效生成聚合物凝胶, 这可以实现商用聚乙烯硅油与二硅氧烷的交联反应。

有机光催化反应策略正逐渐成为硅氢化聚合反应领域的研究热点。近期, 上海交通大学颜徐州和唐山团队<sup>[142]</sup>报道了一项创新研究, 他们利用二氧化碳 ( $CO_2$ ) 与丁二烯反应, 制备出功能性二烯单体, 随后通过光催化逐步增长硅氢化聚合技术将这些单体与硅烷共聚, 生成含有完整内酯环单元的聚碳硅烷, 如图 25 所示。在研究初期, 团队尝试使用 Karstedt 催化剂催化二烯单体与二苯基硅烷的共聚反应, 但由于内酯环刚性结构所导致的空间位阻效应, 单体转化率有限。为解决这一问题, 研究团队转而采用光催化自由基路径, 依托我们提出的反应催化体系, 成功合成

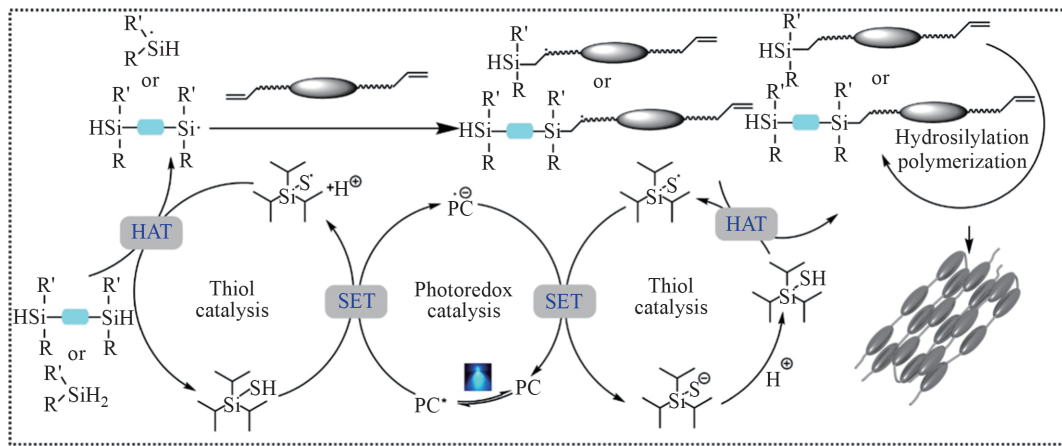


图 23 通过非金属光催化硅氢化聚合反应制备有机硅液晶聚合物和液晶弹性体<sup>[140]</sup> (2025 American Chemical Society 版权许可)

Figure 23 Preparation of organosilicon LCPs and LCEs via metal-free photocatalytic hydrosilylation polymerization (Reproduced with permission from Ref. [140]; Copyright (2025) American Chemical Society)

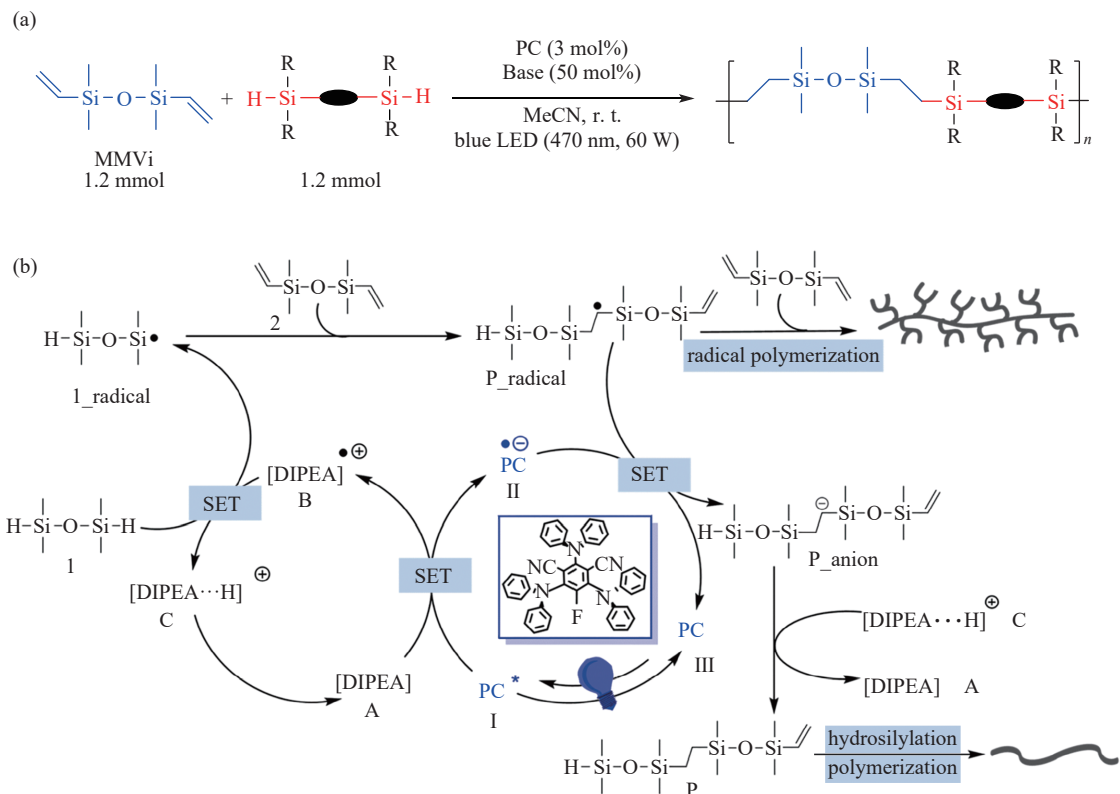


图 24 *N,N*-二异丙基乙胺诱导的非金属光催化硅氢化聚合反应的(a)反应式及(b)可能的机理<sup>[141]</sup> (2025 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 24 (a) Reaction and (b) plausible mechanism of DIPEA-induced hydrosilylation polymerization via metal-free photocatalysis (Reproduced with permission from Ref. [141]; Copyright (2025) The Royal Society of Chemistry)

了含有完整内酯环单元的聚碳硅烷 ( $M_n=1.41 \times 10^4$ ,  $D=1.98$ )。在此基础上,研究进一步拓展了硅烷共单体的范围,包括甲基苯基硅烷、1,4-双(二甲基硅基)苯,还在聚合物侧链上引入频哪醇硼烷基团用作后修饰,如交叉偶联、氧化反应或动态交联

形成溶胶-凝胶结构等<sup>[143,144]</sup>。实验结果显示,所制备的聚碳硅烷材料展现出优异的热稳定性,其热失重温度显著高于通过传统自由基聚合<sup>[145,146]</sup>或硫醇-烯聚合<sup>[147]</sup>方法得到的 $\delta$ -戊内酯(EVP)基聚合物。此外,内酯环单元在碱性条件下能够

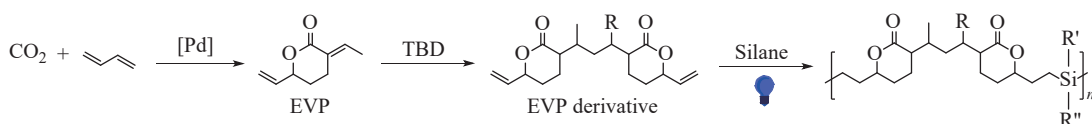


图 25 通过二氧化碳、丁二烯和硅烷制备具有完整内酯环单元的聚碳硅烷

Figure 25 Synthesis of polycarbosilanes with intact lactone ring units from CO<sub>2</sub>, butadiene, and silanes

发生开环反应，而主链中的Si—C键在四丁基氟化铵(TBAF)作用下能够选择性断裂，均体现了材料良好的环境响应性和可持续性。

尽管有机光催化体系能够有效规避传统催化剂所导致的金属残留问题，但反应速率目前仍难以达到金属催化的水平。此外，有机光催化体系所采用的自由基反应机理，在赋予其对多种单体广泛适用性的同时，也增加了反应的复杂性。为确保反应能够顺畅进行，往往需要额外添加氢原子转移试剂，或是诸如DIPEA之类的碱等辅助试剂。

### 3 总结和展望

系统梳理了近年来硅氢化聚合反应催化体系的研究进展，重点探讨了铂、钴、铜、锌等金属催化体系以及有机硼、有机光催化剂等非金属催化体系在硅氢化聚合反应中的应用和最新研究成果。在金属催化领域，铂催化剂凭借其高效且稳定的特性，在有机硅化学领域稳居核心地位。其中，Karstedt催化剂在多种复杂单体的聚合反应中表现卓越，成功合成了一系列性能优异的聚合物材料，如高折射率光学材料、高热稳定性弹性体等。此外，钴、铜、锌等过渡金属催化剂也发挥着重要作用。钴催化剂通过与还原剂协同作用，合成了多种线性聚碳硅烷，并成功保留了手性特征；铜催化剂实现了高光学活性聚硅醚的合成，展示了在手性有机光电材料领域的广阔前景；锌催化剂作为环境友好的替代品，成功合成了高分子量的聚硅醚，且反应过程中无氧化还原过程，无小分子副产物生成。

另一方面，非金属催化剂在硅氢化聚合反应中的应用带来了新的发展机遇。以三(五氟苯基)硼烷为代表的有机硼催化剂，通过活化Si—H键，实现了多种不饱和基团的高效硅氢化聚合，合成了高分子量的聚硅醚及功能化交联网络。而有机光催化剂则依托自由基机制，在温和的反应条件下实现了高效的反应效率，在硅氢化聚合反应中

展现出独特优势。通过光激发态与氢原子转移剂的协同作用，该反应实现了富电子和缺电子二烯与双硅烷的高效聚合，成功制备了线性、超支化及网络状结构的聚合物，同时有效规避了金属催化剂的残留问题。值得注意的是，自由基反应机制在硅氢化聚合领域的应用正日益成为研究热点。通过调控链引发、链增长及链终止等关键步骤，该机制可实现对聚合物分子量及其分布、拓扑结构以及功能基团的精准控制<sup>[148]</sup>，为制备高性能有机硅材料提供了新的策略。

展望未来，硅氢化聚合反应催化体系将朝着更加绿色、高效、可持续的方向发展。一方面，进一步探索和优化非金属有机催化体系，提高催化活性和选择性，拓展其在复杂反应体系中的应用范围。另一方面，当前硅氢化聚合研究主要集中于双键及羰基的加成聚合反应，而针对碳碳三键的研究仍处于起步阶段。三键加成不仅能够拓展单体范围，还能通过环化、交联等反应构建新型拓扑结构。因此，三键硅氢化聚合的催化体系开发、反应条件优化及机理研究将成为未来发展的重要方向。相信随着研究的持续深入，硅氢化聚合反应体系将取得更多突破性成果。

### 参考文献

- 1 Komiyama, T.; Minami, Y.; Hiyama, T. Recent advances in transition-metal-catalyzed synthetic transformations of organosilicon reagents. *ACS Catal.*, **2017**, 7(1), 631–651.
- 2 张柯, 陈祝安, 黄光英, 晏彩先, 常桥稳, 左川. 硅氢加成反应均相铂催化剂研究进展. *贵金属*, **2024**, 45(3), 93–101.
- 3 Ye, F.; Xu, Z.; Xu, L. W. The discovery of multifunctional chiral P ligands for the catalytic construction of quaternary carbon/silicon and multiple stereogenic centers. *Acc. Chem. Res.*, **2021**, 54(2), 452–470.
- 4 黄伟升, 徐利文. 高效构建四取代双硅基联烯的1,3-烯炔类1,4-硅氢化反应. *有机化学*, **2021**, 41(11), 4515–4516.
- 5 Wang, H. L.; Zhang, X. G.; Li, Y.; Xu, L. W. Siloxane-

- based organosilicon materials in electrochemical energy storage devices. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(49), e202210851.
- 6 Rémond, E.; Martin, C.; Martinez, J.; Cavelier, F. Silicon-containing amino acids: synthetic aspects, conformational studies, and applications to bioactive peptides. *Chem. Rev.*, **2016**, 116(19), 11654–11684.
- 7 Ramesh, R.; Reddy, D. S. Quest for novel chemical entities through incorporation of silicon in drug scaffolds. *J. Med. Chem.*, **2018**, 61(9), 3779–3798.
- 8 Marciniak, B. Hydrosilylation: a comprehensive review on recent advances. *Springer*, **2009**.
- 9 Reboli, M.; Durandetti, M. A comprehensive review of intramolecular hydrosilylation of alkynes and alkenes. *ChemCatChem*, **2025**, 17(10), e202402136.
- 10 Yang, H.; Zhou, Z. J.; Tang, C. H.; Chen, F. Recent advances in heterogeneous hydrosilylation of unsaturated carbon-carbon bonds. *Chin. Chem. Lett.*, **2024**, 35(6), 109257.
- 11 Behera, R. R.; Saha, R.; Kumar, A. A.; Sethi, S.; Jana, N. C.; Bagh, B. Hydrosilylation of terminal alkynes catalyzed by an air-stable manganese–NHC complex. *J. Org. Chem.*, **2023**, 88(13), 8133–8149.
- 12 Zhang, J. Y.; Lu, B.; Meng, L. P.; Li, X. Y. Theoretical investigations on reactivity influencing factors of  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  catalyzed alkyne hydrosilylation and hydrogermylation. *New J. Chem.*, **2023**, 47(5), 2436–2443.
- 13 Li, Q. Q.; Huo, S. H.; Meng, L. P.; Li, X. Y. Mechanism and origin of the stereoselectivity of manganese-catalyzed hydrosilylation of alkynes: a DFT study. *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, 12(8), 2649–2658.
- 14 Liang, H.; Ji, Y. X.; Wang, R. H.; Zhang, Z. H.; Zhang, B. Visible-light-initiated manganese-catalyzed E-selective hydrosilylation and hydrogermylation of alkynes. *Org. Lett.*, **2019**, 21(8), 2750–2754.
- 15 Ghaffari, B.; Mendes-Burak, J.; Chan, K. W.; Copéret, C. Silica-supported MnII sites as efficient catalysts for carbonyl hydroboration, hydrosilylation, and transesterification. *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25(61), 13869–13873.
- 16 Mukhopadhyay, T. K.; Ghosh, C.; Flores, M.; Groy, T. L.; Trovitch, R. J. Hydrosilylation of aldehydes and formates using a dimeric manganese precatalyst. *Organometallics*, **2017**, 36(18), 3477–3483.
- 17 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.
- 18 Mirghaffari, L.; Hosseini-zhad, S.; Seydi, M.; Ramazani, A.; Ahankar, H.; Zhang, G. Y. Recent progress of platinum and rhodium catalysts in hydrosilylation reactions. *ChemistrySelect*, **2025**, 10(18), e202501079.
- 19 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(13-14), 1440–1459.
- 20 Liu, D. S.; Liu, B. Y.; Pan, Z. X.; Li, J. F.; Cui, C. M. Rare-earth metal catalysts for alkene hydrosilylation. *Sci. China Chem.*, **2019**, 62(5), 571–582.
- 21 Katayama, N.; Obora, Y. Recent developments in alkene hydrosilylation utilizing manganese catalysts. *Tetrahedron Lett.*, **2023**, 132, 154798.
- 22 熊竹君, 李凤仪, 邓锋杰. 硅氢加成反应催化机理的研究进展. *有机硅材料*, **2006**, 20(6), 312–318.
- 23 刘珠, 刘晓暄, 洪鹏, 丁小卫, 黄梓英, 杨先君, 李卓尘, 向洪平. 硅氢加成用铂催化剂的研究进展. *有机硅材料*, **2019**, 33(3), 202–214.
- 24 Zhang, X. P.; Fang, J. K.; Cai, C.; Lu, G. P. Recent advances in synthesis of organosilicons *via* radical strategies. *Chin. Chem. Lett.*, **2021**, 32(4), 1280–1292.
- 25 Cruz, T. F. C.; Veiros, L. F.; Gomes, P. T. Hydrosilylation of aldehydes and ketones catalyzed by a 2-iminopyrrolyl alkyl-manganese(II) complex. *Inorg. Chem.*, **2022**, 61(2), 1195–1206.
- 26 Putzien, S.; Nuyken, O.; Kühn, F. E. Functionalized polysilalkylene siloxanes (polycarbosiloxanes) by hydrosilylation: catalysis and synthesis. *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, 35(6), 687–713.
- 27 Sabourault, N.; Mignani, G.; Wagner, A.; Mioskowski, C. Platinum oxide ( $\text{PtO}_2$ ): a potent hydrosilylation catalyst. *Org. Lett.*, **2002**, 4(13), 2117–2119.
- 28 Tian, D. L.; Wang, J.; Huang, X. H.; Ding, Y.; Hu, A. G. Understanding broad polydispersity in step-growth polymerization *via* catalyst competition mechanism. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2024**, 42(12), 1897–1904.
- 29 Abdellah, L.; Boutevin, B.; Youssef, B. Synthesis and applications of photocrosslinkable poly(siloxanes). *Prog. Org. Coat.*, **1994**, 23(3), 201–236.
- 30 Naga, N.; Oda, E.; Toyota, A.; Horie, K.; Furukawa, H. Tailored synthesis and fundamental characterization of organic-inorganic hybrid gels by means of a hydrosilylation reaction. *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, 207(6), 627–635.
- 31 Naga, N.; Kihara, Y.; Miyanaga, T.; Furukawa, H. Synthesis of organic-inorganic hybrid gels from siloxane or silsesquioxane and  $\alpha$ ,  $\omega$ -nonconjugated dienes by means of a photo hydrosilylation reaction. *Macromolecules*, **2009**, 42(10), 3454–3462.
- 32 Lligadas, G.; Callau, L.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. Novel organic-inorganic hybrid materials

- from renewable resources: hydrosilylation of fatty acid derivatives. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2005**, 43(24), 6295–6307.
- 33 Hofmann, R. J.; Vlatković, M.; Wiesbrock, F. Fifty years of hydrosilylation in polymer science: a review of current trends of low-cost transition-metal and metal-free catalysts, non-thermally triggered hydrosilylation reactions, and industrial applications. *Polymers*, **2017**, 9(10), 534.
- 34 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.
- 35 Sunada, Y.; Noda, D.; Soejima, H.; Tsutsumi, H.; Nagashima, H. Combinatorial approach to the catalytic hydrosilylation of styrene derivatives: catalyst systems composed of organoiron (0) or (II) precursors and isocyanides. *Organometallics*, **2015**, 34(12), 2896–2906.
- 36 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.
- 37 Marciniak, B.; Kownacka, A.; Kownacki, I.; Hoffmann, M.; Taylor, R. Hydrosilylation vs. dehydrogenative silylation of styrene catalysed by iron(0) carbonyl complexes with multivinylsilicon ligands –mechanistic implications. *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 791, 58–65.
- 38 Jakubek, V.; Lees, A. J. Quantitative photochemistry of Cp'Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Cp'=η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) in solution: a highly efficient organometallic photoinitiator for hydrosilylation. *Inorg. Chem.*, **2004**, 43(22), 6869–6871.
- 39 de Vekki, D. A. Hydrosilylation on photoactivated catalysts. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2011**, 81(7), 1480–1492.
- 40 Wei, Y. H.; Han, S. B.; Kim, J.; Soh, S.; Grzybowski, B. A. Photoswitchable catalysis mediated by dynamic aggregation of nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(32), 11018–11020.
- 41 华修芳, 李川阳, 崔冬梅. 硅氢化聚合的研究进展. *高分子通报*, **2016**, 29(9), 203–226.
- 42 Marro, E. A.; Klausen, R. S. Conjugated polymers inspired by crystalline silicon. *Chem. Mater.*, **2019**, 31(7), 2202–2211.
- 43 Marciniak, B.; Maciejewski, H.; Pawluć, P. Hydrosilylation of carbon-carbon multiple bonds: application in synthesis and materials science. *Organosilicon Compounds.*, **2017**, 169–217.
- 44 Nakajima, Y.; Shimada, S. Hydrosilylation reaction of olefins: recent advances and perspectives. *RSC Adv.*, **2015**, 5(26), 20603–20616.
- 45 Du, X. Y.; Huang, Z. Advances in base-metal-catalyzed alkene hydrosilylation. *ACS Catal.*, **2017**, 7(2), 1227–1243.
- 46 Sun, J.; Deng, L. Cobalt complex-catalyzed hydrosilylation of alkenes and alkynes. *ACS Catal.*, **2016**, 6(1), 290–300.
- 47 Zaranek, M.; Pawluc, P. Markovnikov hydrosilylation of alkenes: how an oddity becomes the goal. *ACS Catal.*, **2018**, 8(10), 9865–9876.
- 48 Sun, W.; Hu, M. Y.; Lu, Z. S.; Huang, M. Y.; Zhang, X. Y.; Zhu, S. F. Iron-catalyzed stereoconvergent 1,4-hydrosilylation of conjugated dienes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(51), e202315473.
- 49 Lai, H. W.; Ouchi, M. Backbone degradable polymers via chain-growth radical polymerization. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2025**, 43(6), 887–907.
- 50 Rubin, M.; Schwier, T.; Gevorgyan, V. Highly efficient B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-catalyzed hydrosilylation of olefins. *J. Org. Chem.*, **2002**, 67(6), 1936–1940.
- 51 Keess, S.; Simonneau, A.; Oestreich, M. Direct and transfer hydrosilylation reactions catalyzed by fully or partially fluorinated triarylboranes: a systematic study. *Organometallics*, **2015**, 34(4), 790–799.
- 52 Simonneau, A.; Oestreich, M. 3-silylated cyclohexa-1,4-dienes as precursors for gaseous hydrosilanes: the B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-catalyzed transfer hydrosilylation of alkenes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(45), 11905–11907.
- 53 Holthausen, M. H.; Mehta, M.; Stephan, D. W. The highly lewis acidic dicationic phosphonium salt: [(SIMes)PFPh<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. *Angew. Chem.*, **2014**, 126(25), 6656–6659.
- 54 Mabry, J. M.; Runyon, M. K.; Weber, W. P. Synthesis of copoly [arylene-1, 2-dioxy/oligodimethylsiloxanylene] by Ruthenium-Catalyzed Dehydrogenative Silylation Copolymerization of *o*-quinones with  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydrido oligodimethylsiloxanes. *Macromolecules*, **2001**, 34(21), 7264–7268.
- 55 Mabry, J. M.; Runyon, M. K.; Weber, W. P. Poly(silyl ether)s by ruthenium-catalyzed hydrosilylation polymerization of aliphatic  $\omega$ -dimethylsilyloxy ketones and copolymerization of aliphatic  $\alpha$ ,  $\omega$ -diketones with  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydrido oligodimethylsiloxanes. *Macromolecules*, **2002**, 35(6), 2207–2211.
- 56 Mabry, J. M.; Paulasaari, J. K.; Weber, W. P. Synthesis of poly(silyl ether)s by Ru-catalyzed hydrosilylation. *Polymer*, **2000**, 41(12), 4423–4428.
- 57 Lázaro, G.; Iglesias, M.; Fernández-Alvarez, F. J.; Sanz Miguel, P. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. Synthesis of poly(silyl ether)s by rhodium(I)-NHC

- catalyzed hydrosilylation: homogeneous versus heterogeneous catalysis. *ChemCatChem*, **2013**, 5(5), 1133–1141.
- 58 Lázaro, G.; Fernández-Alvarez, F. J.; Iglesias, M.; Horna, C.; Vispe, E.; Sancho, R.; Lahoz, F. J.; Iglesias, M.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. Heterogeneous catalysts based on supported Rh-NHC complexes: synthesis of high molecular weight poly(silyl ether)s by catalytic hydrosilylation. *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4(1), 62–70.
- 59 Tsumura, M.; Iwahara, T.; Hirose, T. Synthesis and properties of polycarbosilanes by hydrosilylation polymerization. *Polym. J.*, **1995**, 27(10), 1048–1053.
- 60 Sanchez, J. C.; Urbas, S. A.; Toal, S. J.; DiPasquale, A. G.; Rheingold, A. L.; Troglor, 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.
- 61 管雁, 吴清洲, 陈关喜, 冯建跃, 莫卫民. 硅氢加成反应应用铂催化剂的研究进展. *化学研究*, **2010**, 21(2), 100–105.
- 62 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.
- 63 Chalk, A. J.; Harrod, J. F. Homogeneous catalysis. II. The mechanism of the hydrosilation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87(1), 16–21.
- 64 Harrod, J. F.; Chalk, A. J. Dicobalt octacarbonyl as a catalyst for hydrosilation of olefins. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87(5), 1133.
- 65 Harrod, J. F.; Chalk, A. J. Homogeneous catalysis. III. Isomerization of deuterio olefins by group VIII metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88(15), 3491–3497.
- 66 Karstedt, B. D. Platinum-vinylsiloxanes. U.S. patent, **1973**, 3715334.
- 67 Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Warhurst, N. J. W. Synthesis and structure of a rac-tris(divinylsiloxane) diplatinum(0) complex and its reaction with maleic anhydride. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30(4), 438–440.
- 68 D'Amelia, R. P.; Mancuso, J.; Nirode, W. F.; Singh, S. Characterization and synthesis of functionalized polysilalkylene siloxane monomers by hydrosilylation reaction. *World J. Org. Chem.*, **2019**, 7(1), 5–13.
- 69 Cheng, Z. Y.; Li, M. H.; Zhang, X. Y.; Sun, Y.; Yu, Q. L.; Zhang, X. H.; Lu, Z. Cobalt-catalyzed regiodivergent double hydrosilylation of arylacetylenes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(1), e202215029.
- 70 Mosley, D. W.; Khanarian, G.; Conner, D. M.; Thorsen, D. L.; Zhang, T. L.; Wills, M. High refractive index thermally stable phenoxyphenyl and phenylthiophenyl silicones for light-emitting diode applications. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131(3), 39824.
- 71 Higashihara, T.; Ueda, M. Recent progress in high refractive index polymers. *Macromolecules*, **2015**, 48(7), 1915–1929.
- 72 Long, X. Y.; Zhu, D.; Zhu, S. F. Cobalt-catalyzed chemoselective and divergent synthesis of vinylsilanes through hydrosilylation of acetylene. *ACS Catal.*, **2025**, 15(6), 4429–4440.
- 73 D'Ambra, C. A.; Getty, P. T.; Eom, T.; Czuczola, M.; Murphy, E. A.; Biswas, S.; Abdilla, A.; Mecca, J. M.; Bekemeier, T. D.; Swier, S.; Fielitz, A.; Hawker, C. J.; Bates, C. M. Facile preparation of tunable polyborosiloxane networks via hydrosilylation. *Chem. Mater.*, **2024**, 36(12), 5935–5942.
- 74 Röttger, M.; Domenech, T.; van der Weegen, R.; Breuillac, A.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L. High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis. *Science*, **2017**, 356(6333), 62–65.
- 75 Porath, L.; Huang, J. R.; Ramlawi, N.; Derkaloustian, M.; Ewoldt, R. H.; Evans, C. M. Relaxation of vitrimers with kinetically distinct mixed dynamic bonds. *Macromolecules*, **2022**, 55(11), 4450–4458.
- 76 Cromwell, O. R.; Chung, J.; Guan, Z. B. Malleable and self-healing covalent polymer networks through tunable dynamic boronic ester bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(20), 6492–6495.
- 77 Cash, J. J.; Kubo, T.; Dobbins, D. J.; Sumerlin, B. S. Maximizing the symbiosis of static and dynamic bonds in self-healing boronic ester networks. *Polym. Chem.*, **2018**, 9(15), 2011–2020.
- 78 Robinson, L. L.; Self, J. L.; Fusi, A. D.; Bates, M. W.; Read de Alaniz, J.; Hawker, C. J.; Bates, C. M.; Sample, C. S. Chemical and mechanical tunability of 3D-printed dynamic covalent networks based on boronate esters. *ACS Macro Lett.*, **2021**, 10(7), 857–863.
- 79 Li, L. Q.; Chen, X.; Jin, K. L.; Torkelson, J. M. Vitrimers designed both to strongly suppress creep and to recover original cross-link density after reprocessing: quantitative theory and experiments. *Macromolecules*, **2018**, 51(15), 5537–5546.
- 80 Breuillac, A.; Kassalias, A.; Nicolaÿ, R. Polybutadiene vitrimers based on dioxaborolane chemistry and dual networks with static and dynamic cross-links. *Macromolecules*, **2019**, 52(18), 7102–7113.
- 81 Saed, M. O.; Gablier, A.; Terentejv, E. M. Liquid

- crystalline vitrimers with full or partial boronic-ester bond exchange. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(3), 1906458.
- 82 Lukin, R. Y.; Kuchkaev, A. M.; Sukhov, A. V.; Bekmukhamedov, G. E.; Yakhvarov, D. G. Platinum-catalyzed hydrosilylation in polymer chemistry. *Polymers*, **2020**, 12(10), 2174.
- 83 Lewis, L. N.; Colborn, R. E.; Grade, H.; Bryant, G. L. Jr.; Sumpter, C. A.; Scott, R. A. Mechanism of formation of platinum(0) complexes containing silicon-vinyl ligands. *Organometallics*, **1995**, 14(5), 2202–2213.
- 84 Sprengers, J. W.; de Greef, M.; Duin, M. A.; Elsevier, C. J. Stable platinum(0) catalysts for catalytic hydrosilylation of styrene and synthesis of [Pt(Ar-Bian)( $\eta^2$ -alkene)] complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2003(20), 3811–3819.
- 85 Dong, C.; Yuan, Y.; Cui, Y. M.; Zheng, Z. J.; Cao, J.; Xu, Z.; Xu, L. W. A pronounced ligand effect on platinum-catalyzed hydrosilylation of terminal alkynes. *Appl. Organomet. Chem.*, **2018**, 32(2), e4037.
- 86 Lukin, R. Y.; Emelyanov, D. A.; Kachmarzhik, A. D.; Sukhov, A. V.; Sinyashin, O. G.; Yakhvarov, D. G. Effect of Buchwald-type ligands on platinum catalyzed hydrosilylation of vinyl terminated polydimethylsiloxane. *Mendeleev Commun.*, **2019**, 29(4), 458–460.
- 87 Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; MacBeath, C.; Scott, F. P. E.; Warhurst, N. J. W. The synthesis and characterisation of some divinyldisiloxane: (tertiary phosphine) complexes of platinum(0) and nickel(0). *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 528(1-2), 185–190.
- 88 Chandra, G.; Lo, P. Y.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. A convenient and novel route to bis( $\eta$ -alkyne) platinum(0) and other platinum(0) complexes from Speier's hydrosilylation catalyst  $H_2[PtCl_6] \cdot xH_2O$ . X-ray structure of  $[Pt\{\eta\text{-}CH_2=CHSiMe_2O\}(P\text{-}t\text{-}Bu_3)]$ . *Organometallics*, **1987**, 6(1), 191–192.
- 89 Markó, I.; Stérin, S.; Buisine, O.; Berthon, G.; Michaud, G.; Tinant, B.; Declercq, J. P. Highly active and selective platinum(0)-carbene complexes. efficient, catalytic hydrosilylation of functionalised olefins. *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346(12), 1429–1434.
- 90 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.
- 91 Herrmann, W. A. N-heterocyclic carbenes: a new concept in organometallic catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41(8), 1290–1309.
- 92 Hu, J. J.; Li, F. W.; Andy Hor, T. S. Novel Pt(II) mono- and biscarbene complexes: synthesis, structural characterization and application in hydrosilylation catalysis. *Organometallics*, **2009**, 28(4), 1212–1220.
- 93 de Bo, G.; Berthon-Gelloz, G.; Tinant, B.; Markó, I. E. Hydrosilylation of alkynes mediated by N-heterocyclic carbene platinum(0) complexes. *Organometallics*, **2006**, 25(8), 1881–1890.
- 94 Schear, M. B.; Neal, A.; Clarke, J. S.; Saab, A. P.; Giller, C. B.; Casalini, R.; Laskoski, M. Aromatic bisphenol A-based elastomers via hydrosilylation chemistry. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(12), 50053.
- 95 Wang, X. X.; Zhao, N.; Qin, B.; Xu, J. J.; Yang, W. L.; Li, C. S.; Sun, L. G.; Zhang, J. Q. Ultrasonics sonochemistry assisted preparation of polysiloxane main-chain liquid-crystalline elastomers. *Macromol. Chem. Phys.*, **2020**, 221(11), 2000071.
- 96 Wood, R. J.; Lee, J.; Bussemaker, M. J. A parametric review of sonochemistry: control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.*, **2017**, 38, 351–370.
- 97 Li, X. D.; Li, S. S.; Jiang, X. B.; Zhu, X. L.; Kong, X. Z. Unconventional fluorescent and multi-responsive polysiloxane: Synthesis, characterization and biological applications. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2024**, 42(5), 579–590.
- 98 Kamino, B. A.; Bender, T. P. The use of siloxanes, silsesquioxanes, and silicones in organic semiconducting materials. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(12), 5119–5130.
- 99 Shieh, P.; Zhang, W. X.; Husted, K. E. L.; Kristufek, S. L.; Xiong, B. Y.; Lundberg, D. J.; Lem, J.; Veysset, D.; Sun, Y. C.; Nelson, K. A.; Plata, D. L.; Johnson, J. A. Cleavable comonomers enable degradable, recyclable thermoset plastics. *Nature*, **2020**, 583(7817), 542–547.
- 100 Minegishi, S.; Ito, M.; Kameyama, A.; Nishikubo, T. Synthesis of poly(silyl ether)s containing pendant chloromethyl groups by the polyaddition of bis(oxetane)s with dichlorosilanes. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2000**, 38(12), 2254–2259.
- 101 Kawakami, Y.; Li, Y. N. Approaches to polymers containing a silicon-oxygen bond in the main chain. *Des. Monomers Polym.*, **2000**, 3(4), 399–419.
- 102 Shieh, P.; Nguyen, H. V.; Johnson, J. A. Tailored silyl ether monomers enable backbone-degradable polynorbornene-based linear, bottlebrush and star copolymers through ROMP. *Nat. Chem.*, **2019**, 11(12), 1124–1132.
- 103 Nagasaki, Y.; Matsukura, F.; Kato, M.; Aoki, H.; Tokuda, T. New thermosensitive rubbery polymers. Synthesis of poly(siloxethylene glycol) and its aqueous solution properties. *Macromolecules*, **1996**, 29(18), 5859–5863.

- 104 孙雪玲, 邓玉媛, 司薇薇, 韩媛媛. 聚硅醚的合成反应研究进展. *高分子通报*, **2024**, 37(9), 1233–1242.
- 105 Ackley, B. J.; Martin, K. L.; Key, T. S.; Clarkson, C. M.; Bowen, J. J.; Posey, N. D.; Ponder, Apostolov, Z. D.; Cinibulk, M. K.; Pruyne, T. L.; Dickerson, M. B. Advances in the synthesis of preceramic polymers for the formation of silicon-based and ultrahigh-temperature non-oxide ceramics. *Chem. Rev.*, **2023**, 123(8), 4188–4236.
- 106 Luleburgaz, S.; Tunca, U.; Durmaz, H. Poly(silyl ether)s (silyl ether copolymers) *via* hydrosilylation of carbonyl compounds. *Polym. Chem.*, **2023**, 14(25), 2949–2957.
- 107 Li, C. Y.; Wang, L. F.; Wang, M. Y.; Liu, B.; Liu, X. L.; Cui, D. M. Step-growth coordination polymerization of 5-hydroxymethyl furfural with dihydrosilanes: synergistic catalysis using heteroscorpionate zinc hydride and  $B(C_6F_5)_3$ . *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(33), 11434–11438.
- 108 Fouilloux, H.; Rager, M. N.; Ríos, P.; Conejero, S.; Thomas, C. M. Highly efficient synthesis of poly(silylether)s: access to degradable polymers from renewable resources. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 134(7), e202113443.
- 109 Wang, L.; Lu, W. X.; Zhang, J. W.; Chong, Q. L.; Meng, F. K. Cobalt-catalyzed regio-, diastereo- and enantioselective intermolecular hydrosilylation of 1, 3-dienes with prochiral silanes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(30), e202205624.
- 110 Park, J. W. Cobalt-catalyzed alkyne hydrosilylation as a new frontier to selectively access silyl-hydrocarbons. *Chem. Commun.*, **2022**, 58(4), 491–504.
- 111 Chen, C. Y.; Luo, Z. W.; Zeng, H.; Hao, C. W.; Yang, K. F.; Li, Z.; Lai, G. Q.; Zhang, P. L. Cobalt-catalyzed hydrosilylation polymerization for the synthesis of linear polycarbosilanes. *Macromolecules*, **2024**, 57(16), 8146–8153.
- 112 Liu, Z. F.; Ren, B. H.; Fu, Y. S.; Yang, J.; Teng, Y. Q.; Liu, Y.; Lu, X. B. Installation of multiple chiral centers in aliphatic polyesters backbone enables unexpected crystallinity *via* asymmetric catalytic copolymerization. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2025**, 43(6), 946–951.
- 113 Nakano, T.; Okamoto, Y. Synthetic helical polymers: conformation and function. *Chem. Rev.*, **2001**, 101(12), 4013–4038.
- 114 Shen, J.; Okamoto, Y. Efficient separation of enantiomers using stereoregular chiral polymers. *Chem. Rev.*, **2016**, 116(3), 1094–1138.
- 115 Wang, X. Q.; Zhai, X. Y.; Wu, B.; Bai, Y. Q.; Zhou, Y. G. Synthesis of chiral poly(silyl ether)s *via* CuH-catalyzed asymmetric hydrosilylation polymerization of diketones with silanes. *ACS Macro Lett.*, **2020**, 9(7), 969–973.
- 116 Díez-González, S.; Nolan, S. P. Copper, silver, and gold complexes in hydrosilylation reactions. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41(2), 349–358.
- 117 Deutsch, C.; Krause, N.; Lipshutz, B. H. CuH-catalyzed reactions. *Chem. Rev.*, **2008**, 108(8), 2916–2927.
- 118 Rendler, S.; Oestreich, M. Polishing a diamond in the rough: “Cu–H” catalysis with silanes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46(4), 498–504.
- 119 Wu, J.; Ji, J. X.; Chan, A. S. C. A remarkably effective copper(II)-dipyridylphosphine catalyst system for the asymmetric hydrosilylation of ketones in air. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2005**, 102(10), 3570–3575.
- 120 Zeng, W. J.; Tan, X. F.; Yu, Y.; Chen, G. Q.; Zhang, X. M. Copper-catalyzed asymmetric hydrosilylation of  $\beta$ -nitroethyl aryl ketones. *Org. Lett.*, **2020**, 22(3), 858–862.
- 121 Wang, X. Q.; Wu, B.; Bai, Y. Q.; Zhai, X. Y.; Zhou, Y. G. CuH-catalyzed consecutive hydrosilylation/dehydrocoupling polymerization of difunctional hydroxyketones with dihydrosilanes for syntheses of chiral poly(silyl ether)s. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 177, 111474.
- 122 Enthaler, S. Rise of the zinc age in homogeneous catalysis? *ACS Catal.*, **2013**, 3(2), 150–158.
- 123 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 hydrosilylation. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126(42), 13794–13807.
- 124 Li, C. Y.; Hua, X. F.; Mou, Z. H.; Liu, X. L.; Cui, D. M. Zinc-catalyzed hydrosilylation copolymerization of aromatic dialdehydes with diphenylsilane. *Macromol. Rapid Commun.*, **2017**, 38(22), 1700590.
- 125 Nachtergaele, A.; Coulembier, O.; Dubois, P.; Helvenstein, M.; Duez, P.; Blankert, B.; Mespouille, L. Organocatalysis paradigm revisited: are metal-free catalysts really harmless? *Biomacromolecules*, **2015**, 16(2), 507–514.
- 126 Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. “Green” atom transfer radical polymerization: from process design to preparation of well-defined environmentally friendly polymeric materials. *Chem. Rev.*, **2007**, 107(6), 2270–2299.
- 127 Parks, D. J.; Piers, W. E. Tris(pentafluorophenyl) boron-catalyzed hydrosilylation of aromatic aldehydes, ketones, and esters. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118(39), 9440–9441.
- 128 Chadwick, R. C.; Kardelis, V.; Lim, P.; Adronov, A. Metal-free reduction of secondary and tertiary *N*-phenyl amides by tris(pentafluorophenyl)boron-catalyzed hydrosilylation. *J. Org. Chem.*, **2014**, 79(16),

- 7728–7733.
- 129 Gandhamsetty, N.; Joung, S.; Park, S. W.; Park, S.; Chang, S. Boron-catalyzed silylative reduction of quinolines: selective  $\text{sp}^3$  C–Si bond formation. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(48), 16780–16783.
- 130 Gandhamsetty, N.; Park, J.; Jeong, J.; Park, S. W.; Park, S.; Chang, S. Chemoselective silylative reduction of conjugated nitriles under metal-free catalytic conditions:  $\beta$ -silyl amines and enamines. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(23), 6832–6836.
- 131 Sample, C.; Lee, S. H.; Bates, M. W.; Ren, J. M.; Lawrence, J.; Lensch, V.; Gerbec, J. A.; Bates, C. M.; Li, S. G.; Hawker, C. J. Metal-free synthesis of poly(silyl ether)s under ambient conditions. *Macromolecules*, **2019**, 52(5), 1993–1999.
- 132 Sample, C.; Lee, S. H.; Li, S. G.; Bates, M. W.; Lensch, V.; Versaw, B. A.; Bates, C. M.; Hawker, C. J. Metal-free room-temperature vulcanization of silicones via borane hydrosilylation. *Macromolecules*, **2019**, 52(19), 7244–7250.
- 133 Yoshida, N.; Zhu, H. E.; Mitsuiishi, M. Metal-free synthesis of alternating silylether–carbosilane copolymers using unsaturated ketones. *Polym. Chem.*, **2024**, 15(12), 1204–1211.
- 134 Belay, T. A.; Chen, J. P.; Xu, H.; Zhang, S. W.; Chen, S. L.; Li, X. F. Functionalization methodology for synthesis of silane-end-functionalized linear and star poly(aryl isocyanide)s by combination of cationic polymerization and hydrosilylation reaction. *Macromolecules*, **2021**, 54(19), 9007–9018.
- 135 Radchenko, A. V.; Ganachaud, F. Photocatalyzed hydrosilylation in silicone chemistry. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2022**, 61(23), 7679–7698.
- 136 Huang, Z. J.; Dong, J.; Liu, K. W.; Pan, X. C. Oxygen, light, and mechanical force mediated radical polymerization toward precision polymer synthesis. *Chem. Commun.*, **2025**, 61(13), 2699–2722.
- 137 Huang, Z. J.; Chen, Z.; Jiang, Y.; Li, N.; Yang, S. C.; Wang, G. W.; Pan, X. C. Metal-free hydrosilylation polymerization by merging photoredox and hydrogen atom transfer catalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(45), 19167–19177.
- 138 List, B.; Grimm, J. A. A. Visible-light-driven organocatalytic hydrosilylation to form polycarbosilanes with tunable structures. *Synfacts*, **2022**, 18(1), 0078.
- 139 Huang, Z. J.; Liu, K. W.; Liu, M. Y.; Yun, J.; Dong, J.; Chen, Z.; Xie, Z. K.; Pan, X. C. Photocatalytic metal-free radical hydrosilylation for polymer functionalization. *Chin. J. Chem.*, **2023**, 41(18), 2275–2281.
- 140 Shao, S. M.; Huang, J. X.; Mi, H.; Hu, J.; Wang, M.; Yang, H. Organosilicon liquid crystal polymers and elastomers prepared by metal-free photocatalytic hydrosilylation polymerization. *Macromolecules*, **2025**, 58(5), 2736–2744.
- 141 Xie, H. C.; Xu, R.; Huang, B.; Lou, P. P.; Fei, H. F.; Zhang, Z. J. DIPEA-induced Si–H activation of siloxane for hydrosilylation polymerization via metal-free photocatalysis. *Green Chem.*, **2025**, 27(1), 155–162.
- 142 Gao, R. H.; Li, Z.; Deng, J. X.; Yan, X. Z.; Tang, S. Polycarbosilanes with intact lactone ring units from  $\text{CO}_2$ , butadiene, and silanes. *Sci. China Chem.*, **2025**, Doi: 10.1007/s11426-025-3035-y.
- 143 Du, Y. X.; Dong, J.; Xu, C. R.; Pan, X. C. Organoboron chemistry towards controlled and precise polymer synthesis. *Sci. China Chem.*, **2023**, 66(12), 3467–3483.
- 144 Dong, J.; He, C. Z.; Xu, C. R.; Yun, J.; Pan, X. C. Vinyl boronate polymers with dynamic exchange properties. *Polym. Chem.*, **2022**, 13(46), 6408–6414.
- 145 Nakano, R.; Ito, S.; Nozaki, K. Copolymerization of carbon dioxide and butadiene via a lactone intermediate. *Nat. Chem.*, **2014**, 6(4), 325–331.
- 146 Hill, M. R.; Tang, S.; Masada, K.; Hirooka, Y.; Nozaki, K. Incorporation of  $\text{CO}_2$ -derived bicyclic lactone into conventional vinyl polymers. *Macromolecules*, **2022**, 55(8), 3311–3316.
- 147 Haack, V.; Dinjus, E.; Pitter, S. Synthesis of polymers with an intact lactone ring structure in the main chain. *Die Angew. Makromol. Chem.*, **1998**, 257(1), 19–22.
- 148 云杰, 徐超然, 谢志康, 杜昱璇, 董进, 潘翔城. 基于硼酸酯标签制备具有精确侧基结构的可控聚合物. *高分子学报*, **2024**, 55(7), 881–890.