高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

可见光催化烯烃的硅酰基化反应

姬宝宝，王智香，刘　艳，曹　佳
（延安大学化学与化工学院，陕西省化学反应工程重点实验室，延安 716000）

摘要　硅硼化物作为硅自由基前体在有机合成中备受关注，已成为研究热点. 本文发展了在可见光催化下实现硅硼化物和酰基氮鎓盐对烯烃的三组分双官能化反应，合成了一系列高附加值含硅的酮化物. 通过机理实验和理论计算研究发现，光催化下碱/硅基硼酸酯络合物与酰基氮鎓盐进行单电子转移，继而产生的硅基自由基和酰基鎓盐自由基阴离子依次与烯烃偶联，最终生成在β位有硅烷基的酮类化合物. 该方法具有良好的官能团耐受性、温和的反应条件和广泛的底物适用范围.

关键词　光催化；烯烃；硅；酰基
中图分类号　O627.41；O643　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250202

Visible-light Photocatalytic Silylacylation of Alkenes

JI Baobao, WANG Zhixiang, LIU Yan, CAO Jia*
(*Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering*,
College of Chemistry and Chemical Engineering, *Yan'an University*, *Yan'an* 716000, *China*)

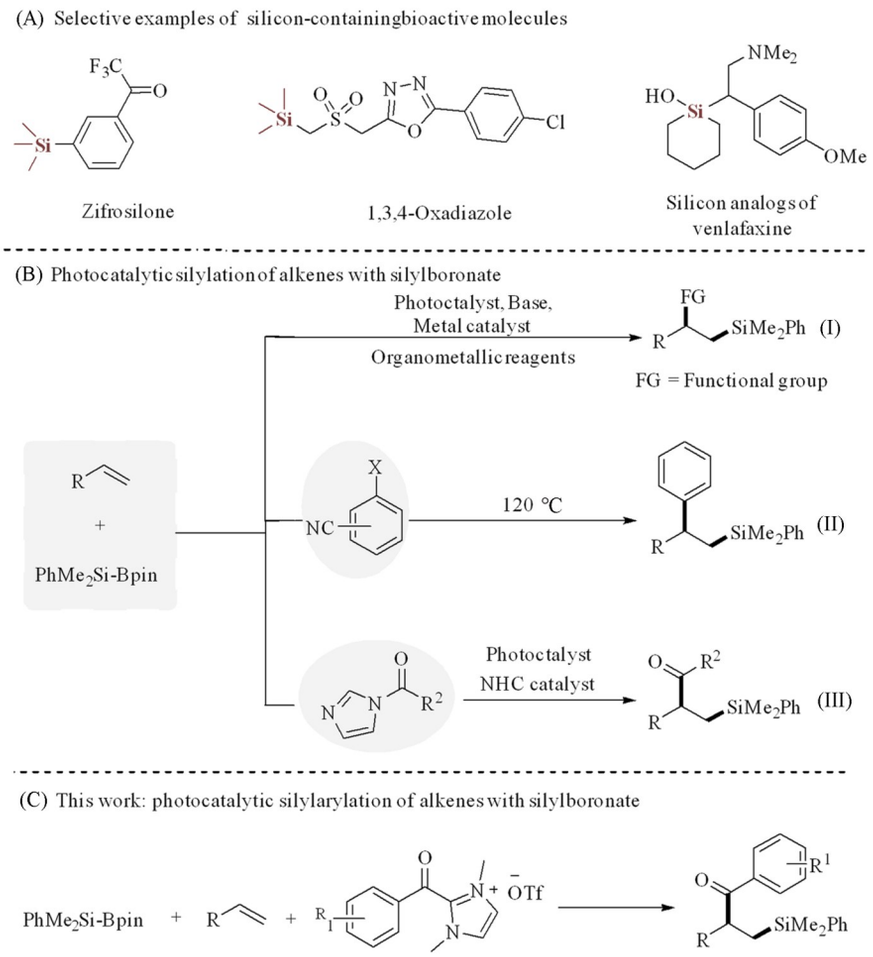
Abstract　Carbonyl compounds are prevalent in bioactive molecules and organic functional materials, with ketones being particularly important structural motifs. This work focuses on the development of a visible-light photocatalytic three-component difunctionalization of alkenes using silylborates and acyl ammonium salts to access ketone derivatives. Control experiments and DFT calculations revealed that reaction proceeds *via* a single-electron transfer cascade process between a base/silylboronate complex and an acyl ammonium salt, triggered by a photocatalyst, generating silyl radicals and acyl radical anions. Subsequent sequential coupling with alkenes affords β-silyl ketones. This method features excellent functional group tolerance, mild reaction conditions, and broad substrate scope.

Keywords　Photocatalysis; Alkene; Silylation; Acylation

与碳元素相比，硅元素因具有共价半径大、亲脂性高和电正性强等属性，使其在药物设计和功能有机材料研究中展现出广阔的应用前景[1-4]. 如Scheme 1(A)所示，奇罗硅酮(Zifrosilone)是一种中枢性胆碱酯酶抑制剂，可用于抗炎、促进伤口愈合等；1,3,4-Oxadiazole是一种抗过敏药物，其药效优于相应的碳取代药物；文拉法辛(Venlafaxine)可用于非典型抑郁疾病治疗，但相应硅取代的Venlafaxine类似物在抑制呕吐等疾病表现出好的药效[5]. 由此看出，分子中硅基团的引入对改善调节药效有显著影响. 因此，有机硅化物合成新方法的发展一直是有机合成的研究热点.

烯烃的自由基硅酰基化反应是合成结构多样化有机硅化物的一种有效策略，选取合适的硅自由基

收稿日期：2025-07-19. 网络首发日期：2025-08-29.
联系人简介：曹　佳，男，博士，副教授，主要从事光催化绿色合成方面的研究. E-mail：jcao@yau.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：22162024，22272144)、陕西高校青年创新团队项目(批准号：24JP207)和教育部产学研合作育人项目(批准号：2412064200，2412063658)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.22162024, 22272144), the Research Project of Youth Innovation Team of Shaanxi Universities, China(No.24JP207) and the Collaborative Education Project of the Ministry of Education, China(Nos.2412064200, 2412063658)



Scheme 1　Selective examples of silicon-containing bioactive compounds(A), photocatalytic silylation of alkenes with silylboronate(B) and this work(C)

前驱体是实现该反应的关键[6~11]. 传统方法主要以硅烷为原料，采用过渡金属、路易斯酸或光催化来合成有机硅化物[12~14]. 然而，这些反应过程中通常存在过渡金属残留、强化剂的参与或需要额外的氢转移试剂等问题，导致实际合成应用价值有限.（二甲基苯硅烷基）硼酸频那醇酯（$PhMe_2Si$-Bpin）是一种廉价的硅硼试剂，可用于炔烃、烯烃等功能分子引入硼或硅的结构单元，在有机合成中受到广泛关注[15,16]. Suginome 等[17]和 Oestreich 等[18]发展了过渡金属催化、有机金属试剂和光催化剂介导的 $PhMe_2Si$-Bpin 的活化与转化策略[Scheme 1(B)中反应(I)]. Ito 等[19]使用强碱作为活化试剂，并将其用于芳基卤化物与 $PhMe_2Si$-Bpin 脱卤硼化反应等反应中. Gao 等[20]以 $PhMe_2Si$-Bpin 为硅自由基前驱体，以烯烃和氰基吡啶化物为原料，于 120 ℃高温下实现了烯烃的硅吡啶双官能团化反应[Scheme 1(B)中反应(II)]. 尽管以往利用过渡金属、强碱或高温等条件在 $PhMe_2Si$-Bpin 化学转化方面取得了重要进展，但往往存在反应兼容性低、环境不友好等不足.

近年来，光催化硅硼化物活化与转化已成为研究热点. 2000 年，Ito 等[21]利用波长小于 300 nm 的高压汞灯实现了 $PhMe_2Si$-Bpin 中 Si—B 键均裂，生成相应的硅自由基和硼自由基，进一步将硅自由基用于烯烃硅氢化和聚合反应中. 但由于该反应需使用高能紫外光，导致反应兼容性差，带来紫外辐射危害. 2022 年，Ohmiya 等[22]和 Tanaka 等[23]提出了一种可见光催化氧化碱与 $PhMe_2Si$-Bpin 络合物促使 Si—B 均裂生成硅自由基的策略，并基于此完成了烯烃硅氢化、氮杂环芳烃的 C—H 键硅化等反应. 2023 年，Zhang 等[24]进一步利用光/碱协同催化 $PhMe_2Si$-Bpin 硅自由基的产生策略，构建了多种 C—Si 和 C—X(X=S, Sn)键. 总之，可见光-碱协同诱导 $PhMe_2Si$-Bpin 产生硅自由基的策略有望广泛用于有机硅化物合成中. 遗憾的是，目前仅报道了较少的合成应用，迫切需要发展更多的合成方法.

本课题组一直致力于发展自由基的新反应[25~27]. 2024年，以硅基硼酸盐、烯烃和芳基氰化物为原料，实现了光催化烯烃的芳基硅烷化反应[28]. 考虑到烯烃硅酰基化产物在药物中的潜在价值，以$PhMe_2Si$-Bpin为硅源，发展光催化烯烃硅酰基化反应具有重要意义. 过去仅有Ohmiya等[22]采用光诱导的硅基硼酸酯生成硅基自由基与自由基NHC催化相结合的策略，实现了烯烃与硅基硼酸酯和酰基咪唑的酰基硅烷化反应[Scheme 1(B)中反应(III)]. 但该反应需使用空气敏感的卡宾为催化剂，且底物应用范围仍有待拓展. 酰基氮鎓盐是由酰氯和*N*-甲基咪唑、三氟甲磺酸通过两步简单反应制得，其作为一种廉价易得、性能稳定的酰基自由基前驱体，被广泛用于自由基酰化反应中[29~31]. 本文采用2,4,5,6-四(9-咔唑基)间苯二腈(4CzIPN)为光催化剂，碳酸盐为碱，在可见光照条件下实现了烯烃、$PhMe_2Si$-Bpin和酰基氮鎓盐3组分的硅酰基化反应[Scheme 1(C)]. 该反应具有操作简便、条件温和、底物应用范围广和无金属参与的优点，提供了一种结构多样化的含硅功能分子的绿色合成新策略.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳酸铯(Cs_2CO_3)、2-甲氧基苯乙烯和3-三氟甲基苯乙烯，分析纯，上海毕得医药科技股份有限公司；碳酸钾(K_2CO_3)，分析纯，天津市北联精细化品开发有限公司；碳酸铷(Rb_2CO_3)、3,6,-二叔丁基-9-均三甲苯基-10-苯基吖啶-10-四氟硼酸盐(吖啶盐)和(二甲基苯硅烷基)硼酸频那醇酯($PhMe_2Si$-Bpin)，分析纯，上海皓鸿生物医药科技有限公司；4-二甲氨基吡啶(DMAP)和4-甲基苯乙烯，分析纯，梯希爱(上海)化成工业发展有限公司；2,4,5,6-四(9-咔唑基)间苯二腈(4CzIPN)，分析纯，江苏艾康生物医药研发有限公司；乙酸钠(NaOAc)，分析纯，中国医药集团化学试剂有限公司；超干溶剂包括乙酸乙酯(EA)、四氢呋喃(THF)、1,4-二氧六环(1, 4-Dioxane)、乙腈、二甲亚砜(DMSO)和曙红，分析纯，上海百灵威科技有限公司；3-乙烯基吡啶、2-氯苯乙烯、4-氟苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、2-萘乙烯、3-氯苯乙烯、2-三氟甲基苯乙烯、4-三甲基硅苯乙烯、4-三氟甲基苯乙烯、4-乙烯基-苯甲酸甲酯、4-乙烯苄基乙酸酯、2-氟苯乙烯和2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)，分析纯，阿达玛斯(Adamas)试剂；磷酸钾(K_3PO_4)和4-氯苯乙烯，分析纯，北京伊诺凯有限公司；200~300目硅胶和1 mm薄层层析硅胶板，烟台新诺新材料技术有限公司；石油醚(PE)、正己烷和乙酸乙酯(EA)，分析纯，上海泰坦科技股份有限公司.

KL100-450 nm型40 W Blue LED灯，安徽科幂仪器有限公司；DF-101SA-H型磁力搅拌器，南京科尔仪器设备有限公司；XDSY-3000A型旋转蒸发仪，上海贤德实验仪器有限公司；JNM-ECZ400S型400 MHz核磁共振波谱仪(NMR)，日本岛津公司；Q Exactive型电喷雾四极杆-轨道阱串联高分辨质谱仪(HRMS)，德国Thermo Fisher公司；F580810型Schlenk高真空反应管，重庆欣维尔玻璃有限公司.

1.2 实验过程

酰基氮鎓盐参照文献[32,33]方法合成，复杂结构的烯烃参照文献[34,35]方法合成，自由基钟实验所用[1-(2-苯基环丙基)乙烯基]苯烯烃参照文献[20]方法合成. 所合成化合物的核磁共振波谱表征结果通过与相应文献比较，确认为目标原料.

1.2.1 化合物c**1**的合成 在氮气保护下，依次向10 mL的Schlenk反应管中加入4-甲基苯乙烯(0.2 mmol)、$PhMe_2Si$-Bpin(0.4 mmol)、酰基氮鎓盐**3**(0.4 mmol)、光催化剂4CzIPN(摩尔分数2%)、Rb_2CO_3 (0.4 mmol)和无水EA(1 mL)；将混合物在40 W Blue LBD照射下搅拌反应24 h. 向反应混合液中加入水(2 mL)淬灭，用乙酸乙酯(5 mL×3)萃取，合并有机相并用无水硫酸钠干燥，经减压蒸馏除去溶剂，粗反应物经制备级的1 mm薄层层析硅胶板(V_{PE}/V_{EA}=50∶1)分离纯化，得到目标产物c**1**.

其它产物c**2**~c**34**的制备方法与化合物c**1**相同. 克级放大实验的步骤与0.2 mmol规模化合物c**1**实验步骤相同，反应所用原料以等比例放大进行.

1.2.2 化合物c**1**的表征 所合成化合物的产率、物理性质和高分辨质谱数据列于表1，核磁共振波谱表征数据列于表2，相应的合成产物的核磁共振波谱图见本文支持信息图S1~图S79.

Table 1 Appearance, yields and HRMS data of target compounds c1—c40[a]

Compd.	Appearance	Yield (%)	HRMS, *m/z*[M+H]$^+$ (calcd.)	Compd.	Appearance	Yield (%)	HRMS, *m/z*[M+H]$^+$ (calcd.)
c1	Colorless oil liquid	83	395.1801(395.1802)[b]	**c19**	Colorless oil liquid	40	411.1537(411.1541)[c]
c2	Colorless oil liquid	70	359.1827(359.1826)	**c20**	Colorless oil liquid	32	427.1715(427.1700)
c3	Colorless oil liquid	76	399.1550(399.1551)[b]	**c21**	Colorless oil liquid	90	360.1768(360.1778)
c4	Colorless oil liquid	66	415.1254(415.1255)[b]	**c22**	Colorless oil liquid	18	395.1804(395.1802)[b]
c5	Colorless oil liquid	61	439.1700(439.1700)[b]	**c24**	Colorless oil liquid	63	376.2189(376.2091)[d]
c6	Colorless oil liquid	78	431.2039(431.2037)	**c25**	Colorless oil liquid	61	394.2000(394.1997)[d]
c7	Colorless oil liquid	45	427.1704(427.1700)	**c26**	Colorless oil liquid	42	390.2254(390.2248)[d]
c8	Colorless oil liquid	52	431.2222(431.2221)	**c27**	Colorless oil liquid	67	406.2201(406.2197)[d]
c9	Colorless oil liquid	51	389.1932(389.1931)	**c28**	Colorless oil liquid	55	432. 2719(432.2717)[d]
c10	Colorless oil liquid	47	437.2270(437.2271)[b]	**c29**	Colorless oil liquid	48	443.1650(443.1649)
c11	Colorless oil liquid	78	431.0997(431.0995)[c]	**c30**	Colorless oil liquid	68	417.1882(417.1880)
c12	Colorless oil liquid	58	427.1489(427.1490)[c]	**c31**	Colorless oil liquid	47	427.1704(427.1700)
c13	Colorless oil liquid	43	427.1703(427.1700)	**c32**	Colorless oil liquid	54	397.1998(394.1997)[d]
c14	Colorless oil liquid	45	417.1884(417.1880)	**c33**	Colorless oil liquid	45	390.2245(390.2248)[d]
c15	Colorless oil liquid	69	415.1287(415.1290)[c]	**c35**	Colorless oil liquid	35	541.3132(541.3134)
c16	Colorless oil liquid	52	389.1934(389.1931)	**c36**	Colorless oil liquid	37	591.3265(591.3264)[b]
c17	Colorless oil liquid	37	473.1697(473.1698)[c]	**c40**	Colorless oil liquid	60	475.2451(475.2452)
c18	Colorless oil liquid	53	431.0996(431.0995)[c]				

a. Unless otherwise noted, all reactions were carried out with alkenes on a 0.2 mmol scale, isolated yields; *b*. *m/z*[M+Na]$^+$; *c*. *m/z*[M+K]$^+$; *d*. *m/z* [M+NH_4]$^+$.

Table 2 ^{1}H NMR and ^{13}C NMR data of target compounds c1—c40

Compd.	^{1}H NMR(400 M Hz, $CDCl_3$), δ	^{13}C NMR(101 M Hz, $CDCl_3$), δ
c1	7.40—7.34(m, 2H), 7.28—7.22(m, 3H), 7.18—7.12(m, 2H), 6.99 (d, *J*=7.4 Hz, 2H), 6.91—6.85(m, 4H), 4.26(t, *J*=7.5 Hz, 1H), 2.16 (s, 3H), 2.10(s, 3H), 1.66 (m, 1H), 1.32(m, 1H), 0.06(s, 3H), 0.04 (s, 3H)	204.5, 138.8, 138.8, 137.8, 137.2, 136.6, 133.8, 131.5, 130.6, 129.4, 129.0, 128.4, 127.9, 127.5, 125.3, 52.2, 21.1, 20.6, 19.8, −2.2, −2.5
c2	7.53—7.48(m, 2H), 7.42—7.36(m, 3H), 7.31(d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.28—7.25(m, 1H), 7.24—7.21(m, 2H), 7.19—7.14(m, 3H), 7.12 (d, *J*=7.8 Hz, 2H), 4.43(t, *J* =7.6 Hz, 1H), 2.23(s, 3H), 1.85—1.77 (m, 1H), 1.52—1.44(m, 1H), 0.18(d, *J* =11.4 Hz, 6H)	204.4, 140.2, 138.8, 138.6, 137.8, 133.7, 131.5, 130.6, 129.1, 128.7, 128.6, 127.9, 127.4, 127.0, 125.3, 52.6, 20.6, 19.9, −2.2, −2.5
c3	7.50—7.43(m, 2H), 7.42—7.35(m, 3H), 7.30—7.24(m, 2H), 7.17—7.07(m, 4H), 6.95—6.86(m, 2H), 4.40(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.24(s, 3H), 1.82—1.69(m, 1H), 1.51—1.40(m, 1H), 0.17(s, 6H)	204.3, 161.9(d, *J*=246.2 Hz), 138.6, 138.4, 137.8, 135.8, 133.7, 131.5, 130.7, 130.1, 129.1, 127.9, 127.3, 125.4, 115.5 (d, *J*=21.8 Hz), 51.7, 20.6, 19.9, −2.2, −2.5
c4	7.50—7.43(m, 2H), 7.41—7.34(m, 3H), 7.30—7.25(m, 2H), 7.20—7.11(m, 4H), 7.09—7.04(m, 2H), 4.38(t, *J*=16.0 Hz, 1H), 2.24(s, 3H), 1.80—1.69(m, 1H), 1.47—1.37(m, 1H), 0.18(s, 6H)	203.9, 138.7, 138.4, 138.3, 137.9, 133.7, 132.9, 131.6, 130.9, 129.9, 129.2, 128.8, 128.0, 127.4, 125.4, 51.9, 20.6, 19.9, −2.2, −2.4
c5	7.93—7.86(m, 2H), 7.49—7.46(m, 2H), 7.41—7.36(m, 3H), 7.30—7.27(m, 2H), 7.24—7.20(m, 2H), 7.15—7.10(m, 2H), 4.47(t, *J*=7.5 Hz, 1H), 3.91(s, 3H), 2.22(s, 3H), 1.85—1.79(m, 1H), 1.49—1.42 (m, 1H), 0.21(s, 3H), 0.15(s, 3H)	203.5, 166.9, 145.6, 138.2, 137.9, 133.7, 131.6, 130.9, 130.3, 130.0, 129.2, 128.9, 128.6, 128.0, 127.5, 125.4, 52.6, 52.1, 20.6, 19.9, −2.2, −2.5
c6	7.42—7.37(m, 2H), 7.33—7.26(m, 3H), 7.25—7.22(m, 1H), 7.19—7.16(m, 1H), 7.14—7.10(m, 2H), 7.09—7.01(m, 4H), 4.96(s, 2H), 4.37(t, *J*=7.4 Hz, 1H), 2.16(s, 3H), 2.02(s, 3H), 1.78—1.68(m, 1H), 1.39—1.31(m, 1H), 0.13(s, 3H), 0.09(s, 3H)	203.9, 170.9, 140.5, 138.5, 138.4, 138.0, 134.6, 133.7, 131.6, 130.8, 129.1, 128.6, 128.5, 127.9, 127.6, 125.3, 65.9, 52.1, 21.0, 20.7, 20.1, −2.3, −2.4
c7	7.47—7.41(m, 4H), 7.36—7.33(m, 2H), 7.32—7.28(m, 2H), 7.27—7.22(m, 3H), 7.16—7.11(m, 2H), 4.48(t, *J*=7.5 Hz, 1H), 2.24(s, 3H), 1.84—1.75(m, 1H), 1.47—1.39(m, 1H), 0.22(s, 3H), 0.15(s, 3H)	203.4, 144.4, 138.2, 138.1, 138.0, 133.7, 131.8, 131.1, 129.2, 128.9, 128.0, 127.6, 125.6, 125.6, 125.5, 121.4 (q, *J*=271.5 Hz), 52.2, 20.8, 20.2, −2.4, −2.4

Continued

Compd.	^{1}H NMR(400 M Hz, $CDCl_3$), δ	^{13}C NMR(101 M Hz, $CDCl_3$), δ
c8	7.51—7.47(m, 2H), 7.39—7.34(m, 5H), 7.29—7.26(m, 1H), 7.22—7.15(m, 3H), 7.15—7.12(m, 2H), 4.45(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.26(s, 3H), 1.89—1.79(m, 1H), 1.47—1.40(m, 1H), 0.26(s, 9H), 0.21(s, 3H), 0.19(s, 3H)	204.1, 140.9, 138.9, 138.7, 138.6, 138.2, 133.7, 133.7, 131.6, 130.7, 129.1, 127.9, 127.8, 127.7, 125.4, 52.4, 20.8, 20.2, −2.4, −2.4
c9	7.51—7.46(m, 2H), 7.40—7.34(m, 3H), 7.28—7.22(m, 2H), 7.14—7.08(m, 2H), 7.07—7.02(m, 2H), 6.77—6.71(m, 2H), 4.35(t, *J*=7.5 Hz, 1H), 3.75(s, 3H), 2.20(s, 3H), 1.79—1.71(m, 1H), 1.49—1.41(m, 1H), 0.18(s, 3H), 0.16(s, 3H)	204.7, 158.6, 139.0, 138.8, 137.7, 133.7, 132.0, 131.4, 130.5, 129.6, 129.0, 127.9, 127.3, 125.3, 114.1, 55.2, 51.7, 20.5, 19.7, −2.1, −2.5
c10	7.55—7.51(m, 2H), 7.43—7.38(m, 4H), 7.32—7.28(m, 3H), 7.17—7.11(m, 4H), 4.46(t, *J*=7.3 Hz, 1H), 2.27(s, 3H), 1.87—1.81(m, 1H), 1.51—1.47(m, 1H), 1.32(s, 9H), 0.23(s, 3H), 0.21(s, 3H)	204.5, 149.9, 138.8, 138.1, 137.2, 133.8, 131.5, 130.6, 129.0, 128.1, 127.9, 127.6, 125.8, 125.6, 125.3, 52.0, 34.4, 31.4, 20.7, 20.1, −2.3, −2.5
c11	7.51—7.43(m, 2H), 7.42—7.34(m, 3H), 7.32—7.26(m, 2H), 7.18—7.11(m, 5H), 7.07—7.00(m, 1H), 4.38(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.28(s, 3H), 1.83—1.70(m, 1H), 1.47—1.37(m, 1H), 0.24(s, 3H), 0.18(s, 3H)	203.5, 142.4, 138.2, 138.2, 138.1, 134.4, 133.7, 131.7, 131.0, 129.9, 129.2, 128.6, 128.0, 127.6, 127.2, 126.7, 125.5, 52.1, 20.7, 20.2, −2.3, −2.4
c12	7.53—7.47(m, 2H), 7.41—7.35(m, 3H), 7.34—7.30(m, 1H), 7.30—7.26(m, 1H), 7.15—7.10(m, 3H), 6.77—6.67(m, 3H), 4.41(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 3.74(s, 3H), 2.26(s, 3H), 1.85—1.74(m, 1H), 1.51—1.41(m, 1H), 0.20(s, 6H)	204.1, 159.8, 141.9, 138.7, 137.9, 133.7, 131.5, 130.7, 129.6, 129.1, 127.9, 127.7, 127.5, 125.3, 121.0, 113.9, 112.6, 55.2, 52.6, 20.7, 19.9, −2.2, −2.5
c13	7.48—7.43(m, 3H), 7.41—7.36(m, 4H), 7.33—7.26(m, 4H), 7.18—7.13(m, 2H), 4.48(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.26(s, 3H), 1.84—1.75(m, 1H), 1.52—1.43(m, 1H), 0.24(s, 3H), 0.15(s, 3H)	203.6, 141.3, 138.1, 138.0, 133.7, 132.0, 131.9, 131.7, 131.1, 129.3, 129.1, 128.0, 127.5, 125.6, 125.5, 125.3, 123.9, 121.4(q, *J*=265.4 Hz), 52.2, 20.7, 20.3, −2.3, −2.5
c14	7.82—7.76(m, 2H), 7.42—7.38(m, 2H), 7.34—7.28(m, 4H), 7.27—7.24(m, 2H), 7.22—7.20(m, 1H), 7.11—7.05(m, 2H), 4.44(t, *J*=8.9 Hz, 1H), 3.86(s, 3H), 2.19(s, 3H), 1.78—1.70(m, 1H), 1.44—1.36(m, 1H), 0.15(s, 3H), 0.10(s, 3H)	203.8, 166.9, 140.8, 138.3, 138.2, 138.0, 133.7, 133.1, 131.6, 130.9, 130.5, 129.7, 129.1, 128.7, 128.3, 127.9, 127.5, 125.5, 52.2, 52.2, 20.7, 20.23, −2.3, −2.4
c15	7.48—7.38(m, 3H), 7.36—7.29(m, 3H), 7.26—7.19(m, 2H), 7.15—7.07(m, 3H), 7.03—6.97(m, 1H), 6.94—6.86(m, 1H), 4.84(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.33(s, 3H), 1.79—1.64(m, 1H), 1.44—1.34(m, 1H), 0.18(s, 6H)	203.3, 161.1, 158.7, 138.5, 138.2, 137.8, 133.6, 131.6, 130.9, 129.6, 129.0, 128.7, 128.6, 127.8, 125.5, 124.4, 115.6(d, *J*=22.7 Hz), 43.5, 20.9, 19.1, −2.5, −2.6
c16	7.49—7.42(m, 3H), 7.36—7.29(m, 3H), 7.24—7.19(m, 1H), 7.17—7.13(m, 1H), 7.12—7.05(m, 3H), 6.74—6.67(m, 1H), 6.74—6.67(m, 1H), 4.99(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 3.68(s, 3H), 2.34(s, 3H), 1.77—1.65(m, 1H), 1.40—1.34(m, 1H), 0.15(s, 6H)	204.7, 156.1, 139.2, 138.3, 138.1, 133.7, 131.4, 130.5, 129.3, 128.8, 128.1, 128.0, 127.7, 125.6, 125.1, 120.8, 110.6, 55.2, 43.9, 20.9, 18.7, −2.4, −2.5
c17	7.45—7.34(m, 5H), 7.33—7.26(m, 5H), 7.24—7.19(m, 2H), 7.14—7.06(m, 2H), 6.95—6.80(m, 3H), 6.54—6.47(m, 1H), 4.65(t, *J*=12.0 Hz, 1H), 2.20(s, 3H), 1.98—1.86(m, 1H), 1.30—1.24(m, 1H), 0.19(s, 6H)	204.4, 141.7, 141.1, 138.6, 138.5, 137.7, 133.8, 131.2, 130.8, 130.4, 130.2, 129.4, 129.0, 128.2, 128.0, 127.9, 127.8, 127.5, 127.0, 126.7, 125.2, 47.6, 20.6, 20.5, −1.9, −2.4
c18	7.52—7.48(m, 2H), 7.44—7.41(m, 1H), 7.36—7.31(m, 3H), 7.29—7.25(m, 3H), 7.18—7.12(m, 3H), 7.11—7.07(m, 1H), 5.09(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.35(s, 3H), 1.80—1.73(m, 1H), 1.36—1.30(m, 1H), 0.25(s, 3H), 0.23(s, 3H)	203.3, 138.6, 138.5, 138.4, 137.7, 133.7, 133.4, 131.6, 131.0, 129.8, 129.3, 129.1, 128.2, 128.1, 127.8, 127.1, 125.5, 47.5, 21.0, 19.9, −2.3, −2.5
c19	7.54—7.49(m, 2H), 7.40—7.35(m, 3H), 7.24—7.20(m, 2H), 7.13—7.10(m, 2H), 7.09—7.06(m, 2H), 7.06—7.03(m, 1H), 7.02—6.98(m, 1H), 4.64—4.58(m, 1H), 2.19(s, 3H), 1.98(s, 3H), 1.90—1.84(m, 1H), 1.35—1.30(m, 1H), 0.26(s, 3H), 0.19(s, 3H)	204.6, 139.4, 138.9, 138.7, 137.4, 135.4, 133.8, 131.4, 130.7, 130.4, 129.2, 128.0, 127.8, 127.0, 126.9, 126.4, 125.3, 47.9, 20.3, 19.7, 19.6, −2.2, −2.3
c20	7.60—7.55(m, 1H), 7.51—7.42(m, 4H), 7.37—7.31(m, 3H), 7.28—7.22(m, 3H), 7.15—7.08(m, 2H), 4.95(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.35(s, 3H), 1.83—1.73(m, 1H), 1.29—1.24(m, 1H), 0.27(s, 6H)	203.0, 139.9, 138.4, 138.3, 137.6, 133.8, 132.0, 131.7, 131.1, 128.0, 129.6, 129.2, 127.9, 127.5, 126.9, 126.4, 125.5, 121.3(q, *J*=271.3 Hz), 47.1, 21.7, 20.9, −2.1, −2.5

Continued

Compd.	^{1}H NMR(400 M Hz, $CDCl_3$), δ	^{13}C NMR(101 M Hz, $CDCl_3$), δ
c21	8.40(d, *J*=3.2 Hz, 1H), 8.33(d, *J*=2.4 Hz, 1H), 7.53—7.50(m, 1H), 7.44—7.40(m, 2H), 7.37—7.32(m, 3H), 7.30—7.28(m, 1H), 7.27—7.23(m, 1H), 7.15—7.10(m, 3H), 4.42(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.24(s, 3H), 1.79—1.70(m, 1H), 1.45—1.36(m, 1H), 0.20(s, 3H), 0.13(s, 3H)	203.4, 150.0, 148.4, 138.1, 137.9, 137.7, 135.9, 135.6, 133.6, 131.7, 131.1, 129.2, 128.0, 127.5, 125.5, 123.5, 49.6, 20.7, 20.1, −2.4, −2.5
c22	7.53—7.48(m, 2H), 7.42—7.38(m, 7H), 7.36—7.35(m, 1H), 7.24—7.19(m, 2H), 6.90—6.88(m, 1H), 6.33—6.28(m, 1H), 2.28(s, 3H), 1.67—1.64(m, 1H), 1.54(s, 3H), 1.46—1.42(m, 1H), 0.15(s, 3H), 0.11(s, 3H)	209.3, 142.7, 140.0, 139.6, 135.9, 133.6, 130.9, 129.0, 128.8, 128.7, 127.8, 127.2, 127.1, 126.2, 124.6, 54.6, 28.4, 23.5, 20.3, −1.1, −1.4
c24	7.90—7.83(m, 2H), 7.51—7.43(m, 3H), 7.40—7.32(m, 5H), 7.18—7.12(m, 2H), 7.10—7.04(m, 2H), 4.60(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.28(s, 3H), 1.86—1.76(m, 1H), 1.48—1.40(m, 1H), 0.17(s, 6H)	200.4, 138.7, 138.3, 136.7, 136.6, 133.7, 132.7, 129.6, 129.0, 128.7, 128.5, 128.1, 127.8, 48.8, 21.2, 21.1, −2.3, −2.5
c25	7.90—7.82(m, 2H), 7.50—7.44(m, 2H), 7.39—7.31(m, 3H), 7.15—7.09(m, 2H), 7.09—7.04(m, 2H), 7.04—6.97(m, 2H), 4.52(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.28(s, 3H), 1.83—1.74(m, 1H), 1.46—1.38(m, 1H), 0.17(s, 3H), 0.15(s, 3H)	198.9, 166.7, 164.2, 138.6, 138.2, 136.7, 133.8, 133.0, 131.3(d, *J*=9.2 Hz), 129.7, 129.0, 128.0(d, *J*=17.0 Hz), 115.6(d, *J*=21.8 Hz), 48.9, 21.2, 21.1, −2.3, −2.5
c26	7.81—7.75(m, 2H), 7.50—7.46(m, 2H), 7.38—7.33(m, 3H), 7.18—7.11(m, 4H), 7.07—7.02(m, 2H), 4.57(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.35(s, 3H), 2.27(s, 3H), 1.82—1.74(m, 1H), 1.44—1.37(m, 1H), 0.15(s, 3H), 0.14(s, 3H)	200.0, 143.4, 138.9, 138.6, 136.5, 134.1, 133.8, 129.5, 129.2, 129.0, 128.8, 128.1, 127.8, 48.6, 21.6, 21.2, 21.1, −2.3, −2.5
c27	7.91—7.82(m, 2H), 7.51—7.44(m, 2H), 7.39—7.32(m, 3H), 7.18—7.10(m, 2H), 7.09—7.02(m, 2H), 6.87—6.79(m, 2H), 4.56(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 3.81(s, 3H), 2.28(s, 3H), 1.86—1.74(m, 1H), 1.47—1.37(m, 1H), 0.17(s, 3H), 0.16(s, 3H)	198.9, 163.1, 138.9, 138.8, 136.4, 133.7, 131.0, 129.5, 129.5, 129.0, 128.0, 127.8, 113.6, 55.4, 48.4, 21.2, 21.1, −2.3, −2.5
c28	7.84—7.80(m, 2H), 7.49—7.45(m, 2H), 7.39—7.33(m, 5H), 7.16—7.12(m, 2H), 7.07—7.03(m, 2H), 4.59(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.28(s, 3H), 1.81—1.73(m, 1H), 1.45—1.39(m, 1H), 1.30(s, 9H), 0.15(s, 3H), 0.14(s, 3H)	200.0, 156.3, 138.9, 138.6, 136.5, 134.0, 133.7, 129.5, 129.0, 128.7, 128.1, 127.8, 125.5, 48.7, 35.1, 31.1, 21.3, 21.1, −2.2, −2.5
c29	7.87—7.83(m, 2H), 7.48—7.43(m, 2H), 7.35—7.30(m, 3H), 7.17—7.12(m, 2H), 7.11—7.03(m, 4H), 4.50(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.28(s, 3H), 1.81—1.73(m, 1H), 1.43—1.36(m, 1H), 0.17(s, 3H), 0.14(s, 3H)	198.9, 152.3, 138.5, 138.0, 136.9, 134.8, 133.8, 130.7, 129.7, 129.1, 128.1, 127.9, 120.2, 49.1, 21.3, 21.1, −2.2, −2.5
c30	8.01—7.96(m, 2H), 7.87—7.81(m, 2H), 7.48—7.43(m, 2H), 7.38—7.31(m, 3H), 7.12—7.05(m, 2H), 7.05—7.02(m, 2H), 4.54(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 3.91(s, 3H), 2.27(s, 3H), 1.83—1.75(m, 1H), 1.45—1.37(m, 1H), 0.17(s, 3H), 0.15(s, 3H)	200.0, 166.3, 140.0, 138.5, 137.7, 136.8, 133.7, 133.3, 129.7, 129.1, 128.5, 128.1, 127.9, 52.4, 49.4, 21.1, −2.3, −2.5
c31	7.91—7.83(m, 2H), 7.61—7.54(m, 2H), 7.48—7.41(m, 2H), 7.37—7.29(m, 3H), 7.10—7.01(m, 4H), 4.50(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.27(s, 3H), 1.84—1.70(m, 1H), 1.44—1.34(m, 1H), 0.15(s, 6H)	199.5, 139.4, 138.5, 137.7, 137.0, 133.8, 129.8, 129.1, 129.0, 128.1, 127.9, 129.6, 125.5(d, *J*=3.9 Hz), 123.7(q, *J*=272.5 Hz), 49.5, 21.1, 21.1, −2.2, −2.5
c32	7.65—7.61(m, 1H), 7.55—7.49(m, 3H), 7.41—7.37(m, 3H), 7.36—7.33(m, 1H), 7.21—7.18(m, 1H), 7.15—7.08(m, 4H), 4.53(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.32(s, 3H), 1.84—1.78(m, 1H), 1.48—1.41(m, 1H), 0.20(s, 3H), 0.19(s, 3H)	199.2, 164.0, 138.5, 137.9, 136.8, 133.8, 130.15, 130.0, 129.7, 129.1, 128.1, 127.9, 124.4, 119.8(d, *J*=21.4 Hz), 115.5(d, *J*=22.2 Hz), 49.2, 21.2, 21.1, −2.2, −2.5
c33	7.65—7.60(m, 2H), 7.49—7.45(m, 2H), 7.36—7.31(m, 3H), 7.28—7.25(m, 1H), 7.24—7.20(m, 1H), 7.14—7.10(m, 2H), 7.06—7.02(m, 2H), 4.57(t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.33(s, 3H), 2.27(s, 3H), 1.80—1.74(m, 1H), 1.43—1.37(m, 1H), 0.14(s, 6H)	200.8, 138.8, 138.4, 138.2, 136.7, 136.5, 133.82, 133.5, 129.5, 129.2, 129.0, 128.3, 128.1, 127.8, 125.9, 48.8, 21.4, 21.3, 21.1, −2.2, −2.4

Continued

Compd.	^{1}H NMR(400 M Hz, $CDCl_3$), δ	^{13}C NMR(101 M Hz, $CDCl_3$), δ
c**35**	7.95—7.89(m, 2H), 7.52—7.48(m, 2H), 7.43—7.38(m, 3H), 7.34—7.31(m, 2H), 7.27—7.24(m, 2H), 7.20—7.17(m, 2H), 5.00—4.94(m, 1H), 4.57—4.50(m, 1H), 2.29(s, 3H), 2.18—2.14(m, 1H), 2.03—1.98(m, 1H), 1.88—1.84(m, 1H), 1.83—1.77(m, 3H), 1.63—1.57(m, 2H), 1.50—1.46(m, 1H), 1.19—1.14(m, 2H), 1.00—0.96(m, 6H), 0.84(d, *J*= 6.4 Hz, 3H), 0.27(s, 3H), 0.21(s, 3H)	203.4, 165.9, 145.4, 138.2, 133.7, 131.7, 131.0, 130.2, 130.0, 129.5, 129.2, 128.5, 128.3, 127.9, 127.6, 125.4, 74.9, 52.5, 47.3, 41.0, 34.4, 31.5, 26.5, 23.6, 22.1, 20.9, 20.1, 16.5, −2.3
c**36**	7.90—7.84(m, 2H), 7.48—7.43(m, 2H), 7.39—7.33(m, 3H), 7.30—7.26(m, 2H), 7.22—7.17(m, 2H), 7.15—7.10(m, 2H), 5.24(s, 1H), 4.52—4.37(m, 1H), 2.25—2.20(m, 3H), 1.83—1.79(m, 2H), 1.65(s, 2H), 1.47—1.43(m, 6H), 1.41—1.31(m, 14H), 0.23—0.18(m, 3H), 0.17—0.13(m, 3H)	203.5, 166.1, 145.3, 138.2, 138.0, 133.7, 131.7, 130.9, 129.9, 129.7, 129.2, 128.5, 128.0, 127.6, 125.4, 73.0, 52.5, 29.1, 24.2, 24.0, 23.4, 23.2, 20.9, 20.7, 20.0, −2.2, −2.4
c**40**	7.52—7.46(m, 3H), 7.35—7.32(m, 3H), 7.31—7.29(m, 2H), 7.29—7.28(m, 1H), 7.27—7.25(m, 5H), 7.24—7.23(m, 2H), 7.22—7.20(m, 1H), 7.18—7.15(m, 2H), 5.46(t, *J*=7.1 Hz, 1H), 4.36(t, *J*=7.5 Hz, 1H), 3.02—2.91(m, 1H), 2.56—2.49(m, 1H), 2.35(s, 3H), 2.32(s, 1H), 2.24(d, *J*=14.1 Hz, 1H), 0.13(s, 3H), 0.12(s, 3H)	203.9, 144.5, 139.3, 139.0, 138.8, 138.7, 138.0, 133.6, 131.6, 130.9, 129.0, 128.8, 128.7, 128.4, 128.2, 128.1, 127.7, 127.2, 126.7, 125.4, 123.4, 56.9, 33.2, 20.8, −2.4

1.3 理论计算方法

所有计算应用Gaussian 16程序完成[36]. 采用M06-2X方法[37]对反应过程中所有反应物、产物、中间体、过渡态和产物进行了几何构型优化和频率计算，其中铷原子使用SDD基组[38]，其它原子均使用6-31G(*d*,*p*)基组计算[39]. 对于过渡态使用内禀反应坐标计算[40]，确认了过渡态与相应反应物和产物关联性. 为了获得准确的能量信息，采用M06-2X/cc-PVTZ[41]方法结合溶剂化模型(PCM[42]，乙酸乙酯作为溶剂)对所有物种进行了单点能校正，其中铷原子使用SDD基组. 光催化剂激发态通过计算光催化剂三重态能量近似得到. 对计算的分子几何结构采用CYLview20软件绘图[43].

基于Macus理论探究了光催化单电子转移过程能垒[44~48]，电子转移能垒($\Delta G_{ET}^{\neq}$, kJ/mol)由下式计算得到：

$$\Delta G_{ET}^{\neq} = \frac{(\Delta G_r + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (1)$$

式中：ΔG_r(kJ/mol)表示单电子转移步骤的吉布斯自由能变化；λ(kJ/mol)表示重组能，其由内重组能(λ_i, kJ/mol)和外重组能(λ_0, kJ/mol)两项之和计算得到. 其中，外重组能由下式计算得到：

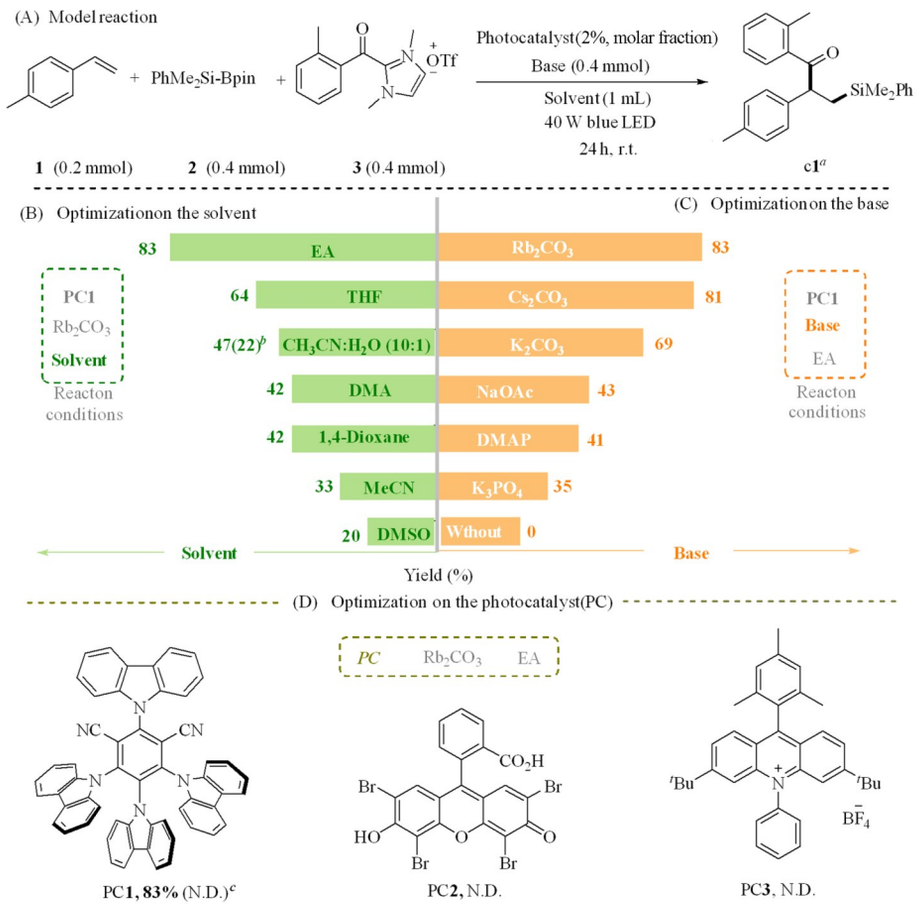
$$\lambda_0 = 332\left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R}\right)\left(\frac{1}{\varepsilon_{opt}} - \frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (2)$$

式中：a_1(nm)和a_2(nm)分别为单电子转移步骤电子给体和电子受体的半径；R(nm)为a_1与a_2二者之和，本文采用的a_1和a_2值通过Multiwfn程序计算得到[49]；ε_{opt}和ε(相对值无单位)分别为溶剂的相对光学常数和相对介电常数，本文使用的溶剂乙酸乙酯的ε_{opt}=1.88，ε=5.98；λ_i表示电子供体和受体分子在电子转移前后与其平衡几何构型之间的电子结构能量变化.

2 结果与讨论

2.1 反应条件的优化

基于反应的设计，在氮气保护及40 W蓝色灯照射下，以4-甲基苯乙烯(**1**)、二甲基硅烷基硼酸频那醇酯(**2**, $PhMe_2Si$-Bpin)和酰基氮鎓盐(**3**)作为模型底物，考察了光催化剂、碱和溶剂等对反应效率的影响(Scheme 2). 可见，当使用碳酸铷(Rb_2CO_3)作为碱，2,4,5,6-四(9-咔唑基)间苯二腈(4CzIPN, PC**1**)作为光催化剂，乙酸乙酯作为溶剂时，反应24 h经分离得到收率为83%的烯烃硅酰基化产物c**1** [Scheme 2(A)]. 实验考察了不同溶剂对反应的影响，发现在四氢呋喃中得到中等收率(63%)的目标产物，但在乙腈、乙腈-水、1,4-二氧六环、二甲基亚砜及*N*,*N*-二甲基乙酰胺等溶剂中收率较低. 其次，



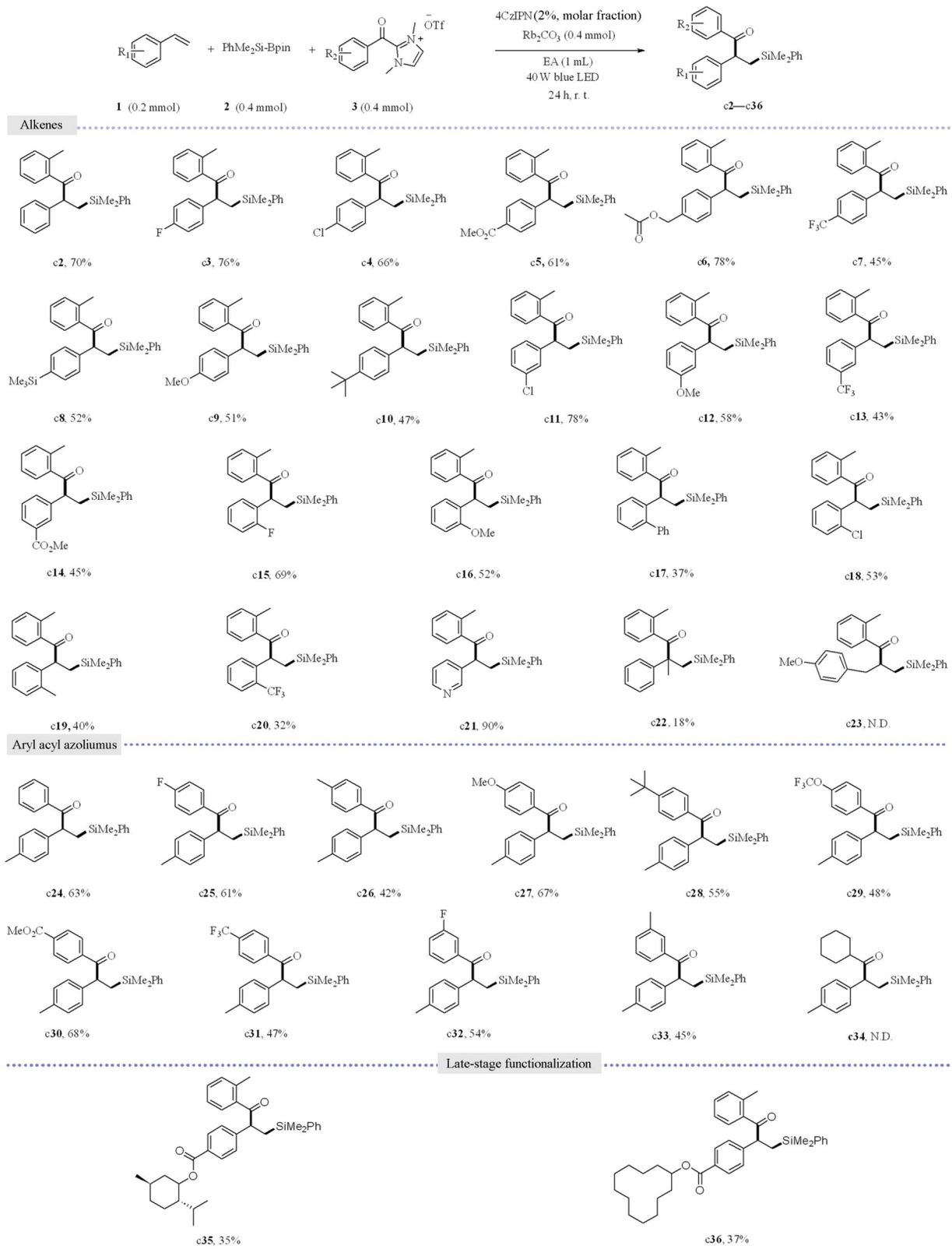
Scheme 2　Optimization of reaction conditions

a. Methylstyrene(0. 2 mmol), $PhMe_2Si$-Bpin(0. 3 mmol), base(0. 4 mmol), photocatalyst(2%, molar fraction), solvent(1. 0 mL), 24 h, room temperature, 40 W blue LED(λ=450 nm), isolated yield; EA=ethyl acetate, DMA=*N*,*N*-dimethylacetamide, THF=tetrahydrofuran; N. D. =not detected; *b*. $V(CH_3CN)$∶$V(H_2O)$=1∶1; *c*. in the absence of PC**1**.

对不同的碱也进行了筛选[Scheme 2(B)]，发现使用碳酸铯均也可得到收率为81%的目标产物，而使用其它碱性相对弱的碱如醋酸钠、4-二甲氨基吡啶和磷酸钾时反应收率相对较低．此外，考察了不同有机光催化剂对反应的影响．实验结果[Scheme 2(C)]表明，2,4,5,6-四(9-咔唑基)间苯二腈PC**1**的催化活性最高，使用曙红PC**2**和吖啶盐PC**3**催化反应时并未测到有目标产物生成．控制实验结果表明，光源、光催化剂和碱是反应必不可少的，缺少其中的任何一个条件，反应都不能发生．综上所述，确定了最佳反应条件：以碳酸铯为碱，乙酸乙酯为反应溶剂，4CzIPN为光催化剂，反应时间为24 h，光源为功率40 W的蓝色灯．

2.2　底物的拓展

在最佳反应条件下，探究了不同烯烃底物的适用性．如Scheme 3所示，当苯乙烯中苯环对位连有不同吸电子基(氟、氯、酯基、乙酰氧基或三氟甲基)或给电子基(氢，甲基、叔丁基、甲氧基或三甲基硅)时，反应均可以顺利发生，获得36%~78%收率的相应目标产物(化合物c**2**~c**10**)．当苯乙烯中苯环对位带有氯、甲氧基、三氟甲基或酯基时反应也均正常进行，以43%~78%的产率获得相应的硅酰基化产物(化合物c**11**~c**14**)．苯乙烯中苯环邻位氟、甲氧基、苯环、氯、甲基或三氟甲基取代的烯烃底物同样适用于该反应，获得32%~69%收率的相应产物(化合物c**15**~c**20**)．值得注意的是，3-乙烯基吡啶也能够兼容该反应，可获得90%收率的相应目标产物c**22**，这为合成结构多样化的三取代吡啶衍生物提供了新的思路．相较于苯乙烯底物，α-甲基苯乙烯反应则得到收率较低的相应的产物(化合物c**22**，收率18%)，可能是由于大的空间位阻所导致低的反应活性．探究4-烯丙基苯甲醚的反应性时，未检测到生成相应的目标产物c**23**.



Scheme 3　Scope of alkenes

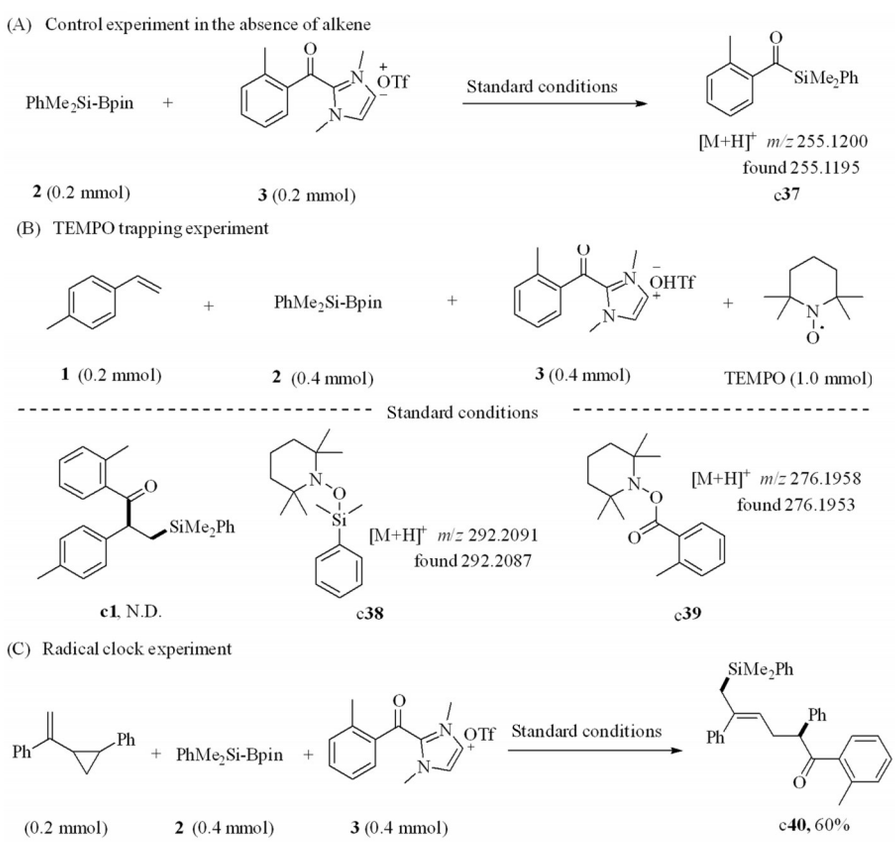
Alkene(0. 2 mmol), $PhMe_2Si$-Bpin(0. 3 mmol), Rb_2CO_3(0. 4 mmol), 4CzIPN(2%, molar fraction), EA(1. 0 mL), 24 h, room temperature, 40 W blue LED(λ=450 nm), isolated yield.

其次，考察了不同鎓盐底物的应用范围. 由表Scheme 3可见，对于芳基鎓盐底物，当苯环无取代基以及苯环对位连有取代氢、氟、甲基、甲氧基、叔丁基、三氟甲氧基或酯基等的酰基氮鎓盐进行反应

时，均能获得中等或良好收率的目标产物(化合物c**24**~c**31**). 当苯环间位氟、甲基取代的芳基锎盐底物进行反应时，以中等收率获得相应的产物(化合物c**32**，c**33**). 然而，环己酰基氮锎盐反应后未检测到目标产物生成(化合物c**34**)，这可能是由于光催化环己酰基氮锎盐生成的自由基与硅自由基和烯烃加成产生的自由基彼此反应活性不匹配导致. 另外，一些天然产物分子的衍生物也适用于该反应并获得相应的目标产物. 如，薄荷脑和十二烷环醇的烯烃衍生物在最优条件下反应，以中等收率生成相应的产物(化合物c**35**和c**36**). 此外，当模型反应按照标准反应条件同比例放大到4 mmol规模反应时，仍可保持较好的反应效率，获得了60%产率的相应产物c**1**. 上述结果表明，该反应具有一定的实际应用价值.

2.3 反应机理的研究

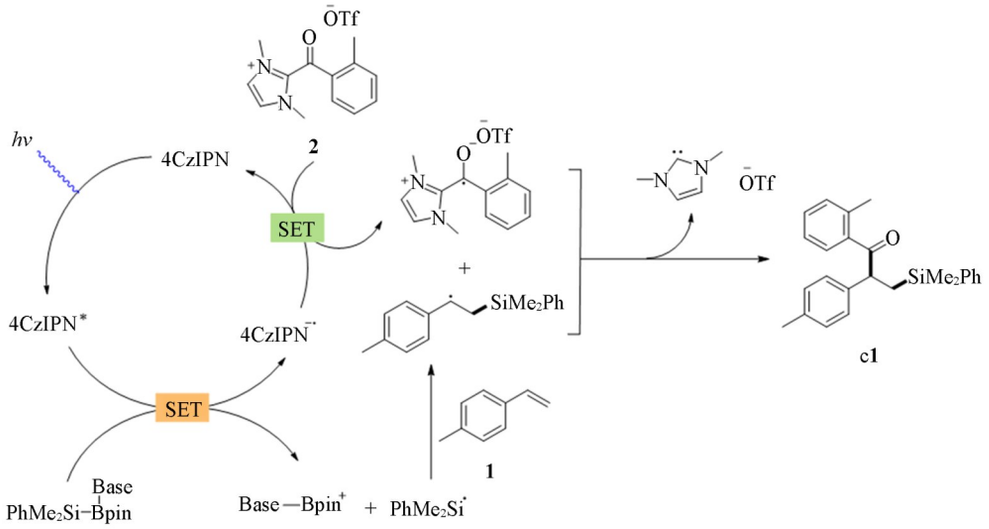
进行了一系列控制实验以探究可能的反应机理. 由Scheme 4可以看到，当二甲基硅烷基硼酸频那醇酯(**2**)和酰基氮锎盐(**3**)在无烯烃参与直接进行反应时，通过高分辨质谱检测到酰硅化产物c**37**[Scheme 4(A)]. 进一步当过量的2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)加入到4-甲基苯乙烯(**1**)、$PhMe_2Si$-Bpin和酰基氮锎盐(**3**)的标准反应时，目标产物c**1**的形成被抑制，同时检测到TEMPO分别与二甲基苯基硅自由基和苯乙酰基自由基形成络合物[化合物c**38**，c**39**，Scheme 4(B)]. 随后，进行了自由基钟实验以证实反应的可能机理，当[1-(2-苯基环丙基)乙烯基]苯、$PhMe_2Si$-Bpin和酰基氮锎盐(**3**)在最优条件下反应时，反应经历二甲基苯基硅自由基与烯烃、环丙环开环并与酰基自由基偶联的目标产物c**40**[Scheme 4(C)，收率60%]. 上述控制实验结果表明，该反应经历了自由基过程，反应过程中生成了酰基自由基和硅自由基.



Scheme 4 Control experiments in the absence of alkene(A), radical trapping experiments(B) and radical clock experiment(C)

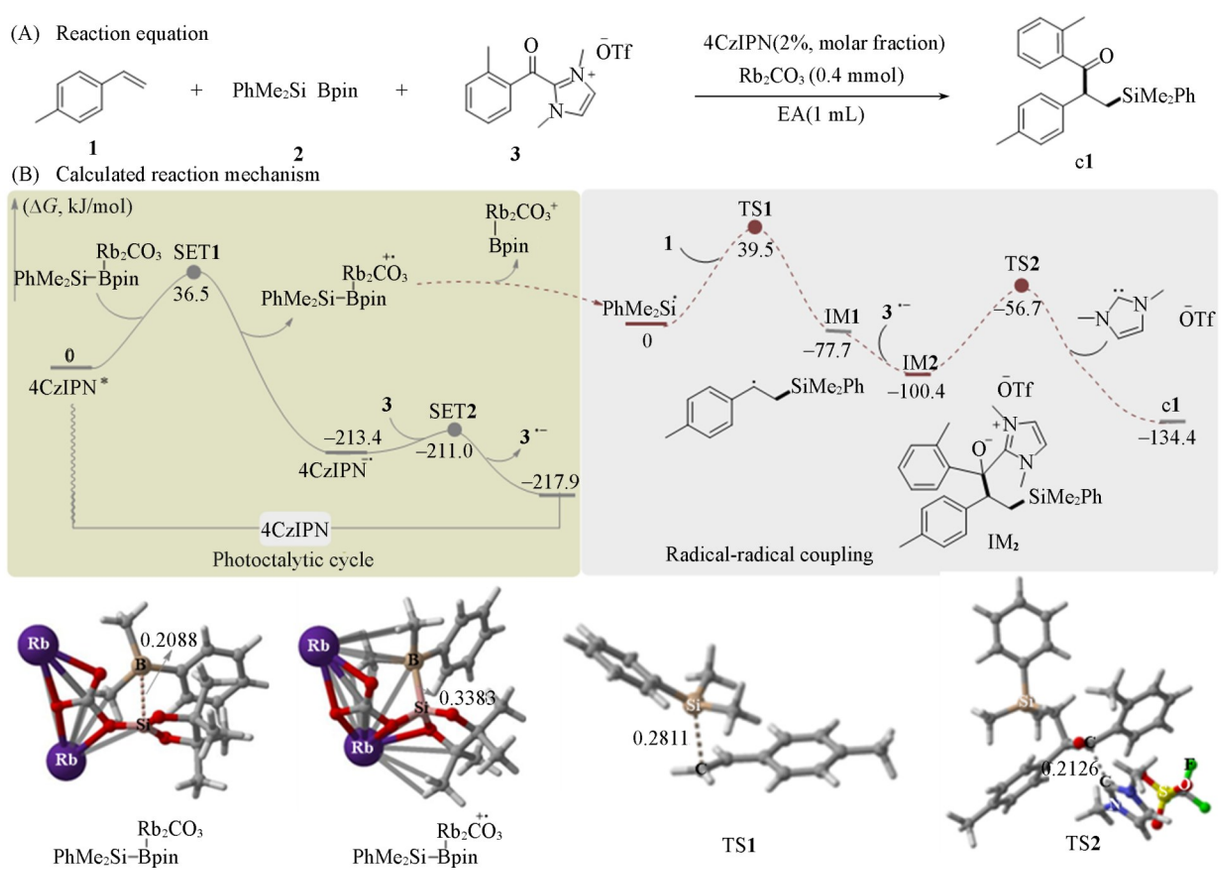
结合文献报道的相关反应机理信息，提出了一种可能的反应机理(Scheme 5). 首先，硅硼试剂与碱形成复合物. 其次，在光照条件下，4CzIPN变为激发态[$4CzIPN^*$]，激发态的$4CzIPN^*$氧化硅硼试剂与碱形成复合物的Si—B键发生断裂，得到相应的硅自由基和4CzIPN自由基阴离子物种. 然后，

4CzIPN自由基阴离子物种将电子转移给酰基氮鎓盐底物，生成酰基氮鎓盐负离子自由基，完成光催化剂再生. 同时，生成的硅自由基与烯烃发生加成反应生成烷基自由基，烷基自由基进一步与酰基氮鎓盐负离子自由基发生自由基-自由基偶联反应. 最后，卡宾和三氟甲磺酸酰基负离子离去，生成目标产物**c1**.



Scheme 5　Proposed reaction mechanism

为了进一步证实推测反应机理的合理性，以4-甲基苯乙烯、酰基氮鎓盐和$PhMe_2Si$-Bpin为模型底物[Scheme 6(A)]，以Rb_2CO_3为碱，4CzIPN为光催化剂，通过理论计算验证了反应机理，并构建了反应势能面[Scheme 6(B)]. 该反应发生通过光催化自由基产生和自由基加成/偶联2个过程. 在光催化反



Scheme 6　Model reaction equation(A) and calculated potential energy surface and the optimized geometric structures of transition states and some intermediates(B)

Bond distances are labeled in nm.

应循环中，首先光催化剂吸收光变为激发态[4CzIPN*]；随后，高活性的[4CzIPN*]氧化$PhMe_2Si$-Bpin与Rb_2CO_3的络合物生成$PhMe_2Si$-Bpin—Rb_2CO_3的正离子自由基和4CzIPN自由基负离子，该步骤的能垒为36.5 kJ/mol，放热213.4 kJ/mol；接着4CzIPN自由基负离子与酰基氮鎓盐**3**发生单电子转移，实现了催化剂再生和酰基氮鎓盐**3**负离子自由基的产生，该步骤电子转移能垒为2.4 kJ/mol，放热4.6 kJ/mol. 由此可见，光催化循环过程在热力学和动力学上是可行的. 此外，相比中性的$PhMe_2Si$-Bpin和Rb_2CO_3络合物，光催化产生的$PhMe_2Si$-Bpin—Rb_2CO_3正离子自由基中Si—B键拉长至0.3383 nm，自旋密度主要集中在硅原子上，说明Si—B键接近于断裂状态. 上述理论计算所得光催化Si—B键均裂活化机制与文献[15]结果基本吻合. 在自由基加成/偶联过程中，反应开始经历二甲基苯基硅自由基与4-甲基苯乙烯加成生成中间体IM**1**. 该反应需克服能垒为39.9 kJ/mol的过渡态TS**1**，放热77.7 kJ/mol；产生的中间体IM**1**容易与光催化产生的酰基氮鎓盐**3**负离子自由基偶联形成中间体IM**2**；反应继续从IM**2**进行，通过卡宾离去过渡态TS**2**(该步反应活化能为43.7 kJ/mol)，最终OTf离去生成目标产物c**1**. 自由基加成/偶联过程总放热134.4 kJ/mol. 上述理论计算进一步支持本文提出的光催化烯烃的酰基化反应机理.

3 结　　论

在可见光催化条件下，采用有机光催化剂以及毒性相对较低的乙酸乙酯作为溶剂，以烯烃、硅硼试剂和酰基氮鎓盐作为原料，碳酸铷为添加剂，实现了硅硼化合物和酰基氮鎓盐对烯烃的3组分双官能化的新反应. 探究了多种不同的烯烃底物和酰基氮鎓盐底物，均能获得中等或良好收率的目标产物. 最后提出了可能的反应机理. 该反应具有条件温和、底物易得、绿色环保及底物应用范围广等优点，有望在自由基硅酰化合成中发挥重要作用.

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250202.

感谢南京大学超算中心和延安大学高性能计算服务平台在计算方面给予的支持.

参　考　文　献

[1] Zhou C., Wang X., Quan X. C., Cheng J. G., Li Z., Maienfisch P., *J. Agric. Food Chem.*, **2022**, *70*(36), 11063—11074
[2] Franz A. K., Wilson S. O., *J. Med. Chem.*, **2013**, *56*(2), 388—405
[3] Li H. C., *Chin. JMAP*, **2010**, *27*(8), 689—693(李红彩. 中国现代应用药学, **2010**, *27*(8), 689—693)
[4] Wang M. F., Yu M. D., Wang W. S., Lin W. L., Luo F. X., *Chin. J. Org. Chem.*, **2019**, *39*(11), 3145—3153(王明凤, 余茂栋, 王文蜀, 林伟立, 罗斐贤. 有机化学, **2019**, *39*(11), 3145—3153)
[5] Ramesh R., Reddy D. S., *J. Med. Chem.*, **2018**, *61*(9), 3779—3798
[6] Zhang X. P., Fang J. K., Cai C., Lu G. P., *Chin. Chem. Lett.*, **2021**, *32*(4), 1280—1292
[7] Zhang Z., Gong L., Zhou X. Y., Yan S. S., Li, J., Yu D. G., *Acta Chim. Sinica*, **2019**, *77*(9), 783—793(张振, 龚莉, 周晓渝, 颜思顺, 李静, 余达刚. 化学学报, **2019**, *77*(9), 783—793)
[8] Chen Y., Lu L. Q., Yu D. G., Zhu C. J., Xiao W. J., *Sci. China: Chem.*, **2019**, *62*(1), 24—57
[9] Han X., He C., *Chin. J. Chem.*, **2024**, *42*(24), 3414—3428
[10] Huang Q. W., Lou C. H., Lv L. Y., Li Z. P., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(5), 863—873
[11] Xu J. X., Huang W. M., Li J. Z., *Chem. Res. Chinese Universities.*, **2024**, *40*(6), 1212—1219
[12] Li J. S., Wu J., *ChemPhotoChem*, **2018**, *2*(10), 839—846
[13] Tanabe Y., Nishibayashi Y., *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, *389*, 73—93
[14] Oestreich M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*(2), 494—499
[15] Cai Z. H., Bu Q. Q., Wang X. Y., Yang S. C., Zhou J., Yu J. S., *Chem. Sci.*, **2025**, *16*(5), 2154—2169
[16] Feng J. J., Mao W. B., Zhang L. L., Oestreich M., *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50*(3), 2010—2073
[17] Ohmura T., Suginome M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2009**, *82*(1), 29—49
[18] Oestreich M., Hartmann E., Mewald M., *Chem. Rev.*, **2013**, *113*(1), 402—441
[19] Ito H., Horita Y., Yamamoto E., *Chem. Commun.*, **2012**, *48*(64), 8006—8008
[20] Gao L. Z., Liu X. T., Li G. A., Chen S. D., Cao J., Wang G. Q., Li S. H., *Org. Lett.*, **2022**, *24*(31), 5698—5703
[21] Matsumoto A., Ito Y., *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*(18), 5707—5711
[22] Takemura N., Sumida Y., Ohmiya H., *ACS Catal.*, **2022**, *12*(13), 7804—7810

[23] Arai R., Nagashima Y., Koshikawa T., Tanaka K., *J. Org. Chem.*, **2022**, *88*(15), 10371—10380
[24] Wan Y., Zhao Y. M., Zhu J. J., Yuan Q. Y., Wang W., Zhang Y. Q., *Green Chem.*, **2023**, *25*(1), 256—263
[25] Cao J., Wang G. Q., Gao L. Z., Cheng X., Li S. H., *Chem. Sci.*, **2018**, *9*(15), 3664—3671
[26] Cao J., Wang G. Q., Gao L. Z., Chen H., Liu X. T., Cheng X., Li S. H., *Chem. Sci.*, **2019**, *10*(9), 2767—2772
[27] Cao J., Liu Y., Wang Z. X., Liu L., *Org. Chem. Front.*, **2024**, *11*(24), 7098—7106
[28] Cao J., Gao L. Z., Wang G. Q., Li S. H., *Green Chem.*, **2024**, *26*(8), 4785—4791
[29] Liu K., Schwenzer M., Studer A., *ACS Catal.*, **2022**, *12*(19), 11984—11999
[30] Bay A. V., Scheidt K. A., *Trends Chem.*, **2022**, *4*(4), 277—290
[31] Rourke M. J., Wang C. T., Schull C. R., Scheidt K. A., *ACS Catal.*, **2023**, *13*(12), 7987—7994
[32] Zhu J. L., Schull C. R., Tam A. T., Rentería-Gómez A., Gogoi A. R., Gutierrez O., Scheidt K. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*(3), 1535—1541
[33] Zhang M. L., Xie J., Zhu C. J., *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 3517
[34] Cao J., Liu Y., Wang Z. X., Liu L., *Org. Chem. Front.*, **2024**, *11*(24), 7098—7106
[35] Miyazawa K., Koike T., Akita M., *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*(33), 11677—11680
[36] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M. J., Heyd J. J., Brothers E. N., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T. A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A. P., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J., *Gaussian* 09 *Revision*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**
[37] Zhao Y., Truhlar D. G., *J. Chem. Theory. Comput.*, **2008**, *4*(11), 1849—1868
[38] Bergner A., Dolg M., Küchle W., Stoll H., Preussß H., *Mol. Phys.*, **1993**, *80*(6), 1431—1441
[39] Hehre W. J., Ditchfield R., Pople J. A., *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*(5), 2257—2261
[40] Gonzalez C., Schlegel H. B., *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*(4), 2154—2161
[41] Kendall R. A., Dunning T. Jr, Harrison R. J., *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*(9), 6796—6806
[42] Tomasi J., Persico M., *Chem. Rev.*, **1994**, *94*(7), 2027—2094
[43] Legault C. Y., *CYLview* 20, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, **2020**
[44] Marcus R. A., *J. Chem. Phys.*, **1956**, *24*(5), 966—978
[45] Marcus R. A., *J. Chem. Phys.*, **1956**, *24*(5), 979—989
[46] Marcus R. A., *J. Chem. Phys.*, **1957**, *26*(4), 872—877
[47] Hush N. S., *J. Chem. Phys.*, **1958**, *28*(5), 962—972
[48] Qi Z. H., Ma J., *ACS Catal.*, **2018**, *8*(2), 1456—1463
[49] Lu T., Chen F. W., *J. Comput. Chem.*, **2012**, *33*(5), 580—592

(Ed.: L, V, K)