

可见光/路易斯碱协同催化的三氟甲基取代烯烃脱氟硅化反应研究

朱佳洁 万 义 袁启洋 魏金莲* 张永强*

(华东理工大学药学院 上海 200237)

摘要 以三氟甲基取代烯烃为底物, 使用硅硼烷为硅自由基供体, 开发了一项可见光/路易斯碱协同催化的脱氟硅化反应新技术, 实现了多样性偕二氟烯丙基硅砌块的绿色高效合成. 新反应以奎宁环为路易斯碱催化剂, 通过其对硅硼键的辅助活化促进硅自由基生成, 表现出绿色温和、体系简单、易于放大、底物适用范围广和官能团兼容性强等优势. 此外, 本研究还初步展示了该类合成砌块在多类型含偕二氟甲基结构单元构建中的应用.

关键词 可见光催化; 路易斯碱催化; 硅硼烷; 三氟甲基取代烯烃; 偕二氟烯丙基硅合成

Research of Visible Light/Lewis Base Dual Catalytic Defluorinative Silylation of Trifluoromethyl-Substituted Alkenes

Zhu, Jiajie Wan, Yi Yuan, Qiyang Wei, Jinlian* Zhang, Yongqiang*

(School of Pharmacy, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A novel photoredox/Lewis base dual-catalytic defluorinative silylation reaction of trifluoromethyl-substituted alkenes for the synthesis of *gem*-difluoroallylsilanes is reported, where silylboranes are employed as the silyl donor reagents. The protocol proceeds via the catalytic activation of Si—B bond by a Lewis base quinuclidine and the formation of silyl radical, making it easy to scale up. It features mild and green reaction conditions, simple reaction system, broad substrate scope and good functional group compatibility. Furthermore, the potential of this class of building blocks in the construction of various *gem*-difluoromethyl-containing structures has been also demonstrated.

Keywords visible light catalysis; Lewis base catalysis; silylboranes; trifluoromethyl-substituted alkenes; synthesis of *gem*-difluoroallylsilanes

氟原子广泛存在于药物分子之中, 在调节理化性质、优化药代动力学参数、提高药效等方面发挥着重要作用^[1]. 研究表明, 目前已上市的化学小分子药物中, 含氟药物占约 20%, 且呈现出逐年递增的趋势^[2-3]. 在这一背景下, 偕二氟甲基因其独特的结构特征和键合特性, 亦被广泛应用于药物设计和新药创制之中, 表现出多样的生物活性(图 1)^[4].

偕二氟烯丙基硅作为一类独特的烯丙基硅砌块, 可经氟负离子等活化, 发生各种亲核转化, 在构建偕二氟甲基结构单元中表现出良好的应用潜力(Scheme 1a)^[5-7]. 三氟甲基取代烯烃的脱氟硅化是合成这类结构最为有效的方式之一. 2019 年, Crimmin 团队^[8]使用硅基锂和硅基镁为亲核试剂, 报道了该类转化, 初步验证了这一反应策略在合成偕二氟烯丙基硅砌块中的有效性(Scheme

1b1). 然而危险易燃有机金属试剂的使用, 弱化了反应的官能团兼容性和底物适用性. 以安全温和的硅硼烷为替代性硅基源, 利用铜催化转金属化促进硅基亲核试剂的原位生成, 反应得到了有效改进, 适用范围亦得到了有效拓展(Scheme 1b2)^[9-10]. 然而往往需要在高温或强碱作用下进行, 且涉及到昂贵有毒过渡金属催化剂的使用. 有趣的是, 在研究过程中, 史壮志课题组^[7]发现仅用甲醇钠为活化试剂, 亦可有效激活硅硼烷的亲核反应活性, 实现多类型三氟甲基取代烯烃的脱氟硅化(Scheme 1b3). 然而反应仍然需要使用化学计量的强碱, 不利于其进一步应用.

可见光催化, 作为一种绿色高效的反应模式, 近年来被逐步应用于碳硅键构建^[11-14]. 根据硅自由基生成方式的不同, 相关反应可分为两类: 其一为基于氢原子

* Corresponding authors. E-mail: yongqiangzhang@ecust.edu.cn; weijinlian678@ecust.edu.cn

Received May 2, 2023; revised June 30, 2023; published online July 19, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22171080) and the Natural Science Foundation of Shanghai (No. 23ZR1417200).

国家自然科学基金(No. 22171080)和上海市自然科学基金(No. 23ZR1417200)资助项目.

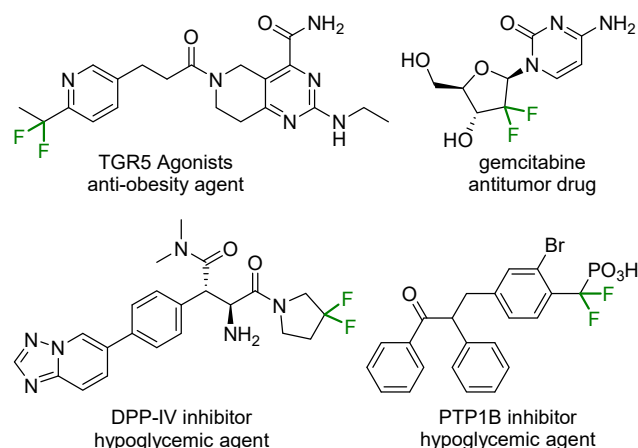
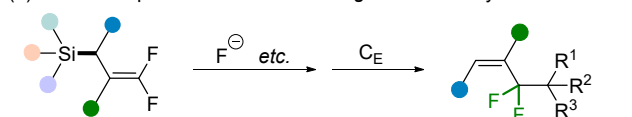
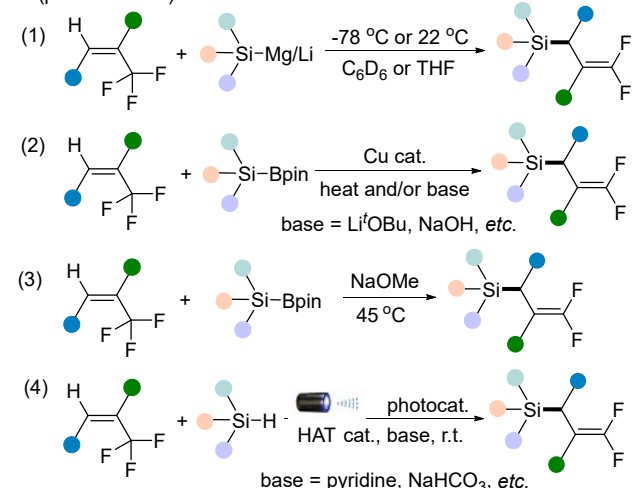


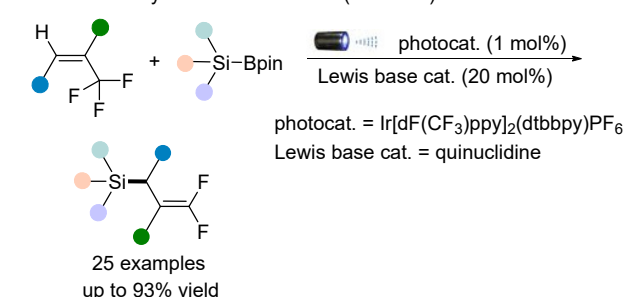
图1 代表性含偕二氟甲基的生物活性分子

Figure 1 Selected bioactive agents that contain *gem*-difluoromethyl structure(a) The nucleophilic transformations of *gem*-difluoroallylsilanes

(b) Defluorinative silylation of trifluoromethyl-substituted alkenes (previous work)



(c) Photoredox/Lewis base dual-catalytic defluorinative silylation of trifluoromethyl-substituted alkenes (this work)



图式 1 偕二氟烯丙基硅的亲核性转化和三氟甲基取代烯烃的脱氟硅化反应

Scheme 1 Nucleophilic transformations of *gem*-difluoroallylsilanes and defluorinative silylation of trifluoromethyl-substituted alkenes

转移(hydrogen atom transfer, HAT)策略的碳硅键构建,这类反应通过氢硅烷的氢原子转移促进硅自由基生成;其二为基于单电子转移(single-electron transfer, SET)氧化策略的碳硅键构建,这类反应以聚硅烷和硅代羧酸等为原料,通过单电子转移氧化的方式介导硅自由基生成。其中,基于氢原子转移策略的可见光催化碳硅键构建反应最早开发,发展相对成熟,亦被拓展至三氟甲基取代烯烃的脱氟硅化反应(Scheme 1b4)。例如,2022年,汪清民课题组^[15]使用氢硅烷为硅自由基源,报道了可见光/氢原子转移协同催化的三氟甲基取代烯烃脱氟硅化反应。几乎在同一时间,敬林海团队^[16]和吴明铂团队^[17]也报道了类似的研究。尽管如此,除可见光催化剂和氢原子转移催化剂之外,这些反应往往还需要使用当量级的碱,如吡啶和碳酸氢钠等,中和反应中生成的酸。此外,氢硅烷在空气中稳定性欠佳,危险易燃。其固有的还原属性在某种程度上亦削弱了相关反应的官能团兼容性。

最近,以性质相对稳定且易于获取的硅硼烷作为替代性硅自由基源,利用单电子转移氧化策略促进硅自由基生成, Ohmiya 团队^[18]报道了可见光催化的烯烃氢硅化和酰硅化反应。4-二甲氨基吡啶(DMAP)作为路易斯碱,对硅硼烷的配位活化是反应得以发生的关键。我们团队长期从事可见光催化的碳硅键构建反应研究^[19-22],在 Ohmiya 团队开展此项研究的同时,我们^[23]利用溶剂甲氧基为替代性路易斯碱,也实现了硅硼烷参与的多类型碳硅键绿色构建。进一步研究,我们设想将该策略拓展至三氟甲基取代烯烃的脱氟硅化反应。如 Scheme 1c 所示,本研究所开发的可见光/路易斯碱协同催化反应技术,以硅硼烷为硅自由基源,以奎宁环为路易斯碱催化剂,无需使用任何额外的促进试剂,能有效放大至克级规模,为多类型偕二氟烯丙基硅砌块的合成提供了新颖实用的反应工具。奎宁环通过与硼原子配位,对硅硼键进行催化活化,这是反应得以有效进行的关键。此外,我们还初步展示了这类合成砌块在构建偕二氟甲基结构单元中的应用。

1 结果与讨论

1.1 反应条件优化

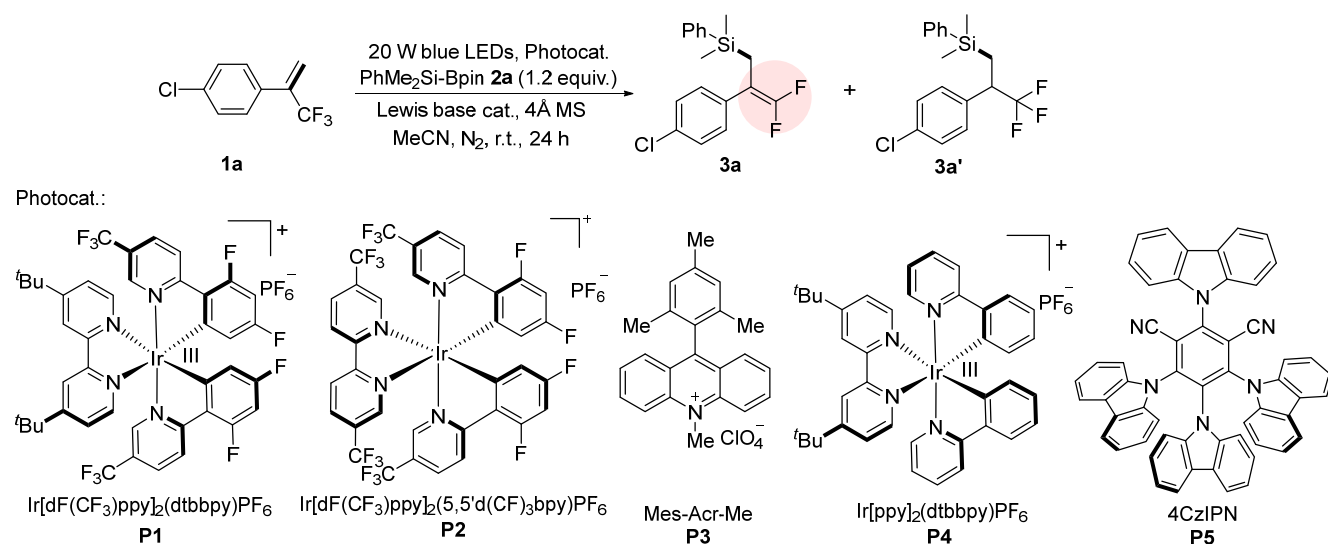
研究表明,路易斯碱,如4-二甲氨基吡啶(DMAP)、奎宁环(quinuclidine)、三苯基膦(triphenylphosphine, PPh₃)等可通过与硼原子配位对硅硼键进行催化预活化,这是硅硼烷参与可见光催化碳硅键构建反应的关键所在^[18,23-25]。鉴于此,以 α -三氟甲基对氯苯乙烯(**1a**)和二甲基苯基硅基硼酸频哪醇酯(**2a**)作为模板底物,以蓝色 LEDs 为光源,以乙腈为溶剂,使用 1 mol% Ir[dF(CF₃)-

ppy]₂(dtbbpy)PF₆ (**P1**)为光催化剂和 20 mol%奎宁环为路易斯碱催化剂,进行了初步的反应尝试.令人欣喜的是,氮气保护下室温反应 24 h,以中等分离收率得到了目标产物 **3a**,同时还观察到烯烃氢硅化副产物 **3a'**的生成[表 1, Entry 1, 60%, *n*(**3a**) : *n*(**3a'**) = 10 : 1].为了减少反应体系中的质子供体——水,抑制副产物 **3a'**的生成,在反应中加入了 4Å 分子筛.有趣的是,不仅该副产物的生成得到了有效抑制,反应收率亦得到了大幅度提升[表 1, Entry 2, 90%, *n*(**3a**) : *n*(**3a'**) > 50 : 1].以 DMAP 和 PPh₃ 替代奎宁环为路易斯碱催化剂,或降低奎宁环的用量至 10 mol%,皆导致反应收率下降,而选择性并未受影响(表 1, Entries 3~5, 54%~80%).不使用路易斯碱催化剂,则反应收率仅为 11%(表 1, Entry 6),再次证明路

易斯碱在活化硅硼键和促进硅自由基生成中发挥着重要作用.研究表明,光催化剂跃迁至激发态后,可直接氧化预活化的硅硼烷,介导硅自由基生成,是反应有效进行的另一重要变量^[18,23,25],因此,接下来对光催化剂进行了筛选.结果表明,使用氧化性较强的光催化剂,如 Ir[dF(CF₃)ppy]₂(5,5'-d(CF₃)bpy)PF₆ (**P2**, $E_{1/2}^{\text{red}} = +1.69$ V vs SCE)^[26]和 Mes-Acr-Me (**P3**, $E_{1/2}^{\text{red}} = +2.06$ V vs SCE)^[27]替代 Ir[dF(CF₃)ppy]₂(dtbbpy)PF₆ (**P1**, $E_{1/2}^{\text{red}} = +1.21$ V vs SCE)^[27],反应收率大为下降(表 1, Entries 7~8).反应不佳的主要原因或为产物在强氧化条件下稳定性不佳,然而这却为利用可见光催化介导偕二氟烯丙基硅向偕二氟甲基结构单元的转化提供了契机,相关研究正在进行之中.使用氧化性较弱的光催化剂 Ir(ppy)₂-

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions



Entry	Photocat.	Lewis base cat.	Yield ^b / % of 3a	3a/3a' ^c
1	P1	Quinuclidine	60 ^d	10 : 1
2	P1	Quinuclidine	90	>50 : 1
3	P1	DMAP	80	>50 : 1
4	P1	Triphenylphosphine	54	>50 : 1
5	P1	Quinuclidine	66 ^e	>50 : 1
6	P1	—	11	—
7	P2	Quinuclidine	34	20 : 1
8	P3	Quinuclidine	N.d. ^{f,g}	—
9	P4	Quinuclidine	86	>50 : 1
10	P5	Quinuclidine	86 ^g	>50 : 1
11	—	Quinuclidine	Trace	—
12	P1	Quinuclidine	Trace ^h	—
13	P1	Quinuclidine	53 ⁱ	>50 : 1
14	P1	Quinuclidine	Trace ^j	—

^a Reactions conditions: 20 W blue LEDs, **1a** (0.2 mmol, 1.0 equiv.), **2a** (0.24 mmol, 1.2 equiv.), photocat. (0.002 mmol, 1 mol%), Lewis base (0.04 mmol, 20 mol%), MeCN (2 mL), 4Å MS, N₂, r.t., 24 h, unless otherwise noted. ^b Isolated yields were reported. ^c Determined by ¹H NMR analysis of the product. ^d Performed in the absence of 4Å MS. ^e 10 mol% quinuclidine was employed. ^f Not detected. ^g 3 mol% photocat. was employed. ^h Performed in darkness. ⁱ Performed under air. ^j Performed in the presence of 1 equiv. of TEMPO.

(dtbbpy)PF₆ (**P4**, $E_{1/2}^{\text{red}} = +0.66 \text{ V vs SCE}$)^[27], 反应同样可以有效进行, 只是收率略微下降(表 1, Entry 9, 86%). 考虑到奎宁环较高的氧化电势($E_{1/2}^{\text{ox}} = +1.1 \text{ V vs SCE}$)^[28], 可推测反应过程中奎宁环主要通过和硼原子配位活化硅硼键、促进硅自由基生成, 而非通过被氧化至正离子自由基、促进硼原子转移促进该过程的进行. 使用与 **P1** 具有类似氧化特性的有机小分子光催化剂 4CzIPN (**P5**, $E_{1/2}^{\text{red}} = +1.35 \text{ V vs SCE}$)^[27]亦导致反应收率略微下降(表 1, Entry 10). 对照实验表明, 光催化剂和可见光对反应的顺利进行至关重要(表 1, Entries 11~12). 当在空气中进行或在反应中加入 1 equiv. 自由基捕获试剂 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)时, 反应受到了不同程度的抑制(表 1, Entries 13~14), 这再次表明反应通过自由基机制进行. 基于以上研究, 可得出最优反应条件为: 使用 1 mol% 光催化剂 Ir[dF(CF₃)ppy]₂-(dtbbpy)PF₆ (**P1**)和 20 mol% 路易斯碱催化剂奎宁环, 以含 4 Å 分子筛的乙腈为溶剂, 1.0 equiv. 的三氟甲基取代烯烃和 1.2 equiv. 硅硼烷, 在 N₂ 保护和 20W 蓝色 LEDs 照射下, 室温反应 24 h. 在优选反应条件下, 反应分离收率为 90%, **3a** 和 **3a'** 物质的量比为大于 50 : 1 (表 1, Entry 2).

1.2 反应底物拓展

在反应条件优化的基础上进行了底物拓展研究(表 2). 变换 **1a** 结构中苯环上的氯至氟, 反应同样可有效进行(**3b**, 83%). 然而换成溴, 反应收率则仅为中等(**3c**, 60%), 这或与芳溴键在可见光催化条件下易发生均裂有关. 变换氯在苯环上的取代位点从对位至间位和邻位, 尤其是邻位, 反应收率明显降低, 选择性却不受影响(**3d**~**3e**, 53%~81%), 位阻或是导致这一反应结果的主要原因. 当将氯原子换成三氟甲基、氰基、酯基、乙酰基等强吸电子基时, 反应收率大幅下降(**3f**~**3i**, 3%~50%), 烯烃氢硅化副产物明显增加. 这些基团可以很好地稳定关键负离子中间体, 加之反应体系中或仍然存在微量的水, 导致了大量烯烃氢硅化副产物的生成(具体见反应机理部分). 然而有趣的是, 将乙酰基从苯环对位转至间位, 则可以较高的收率和选择性获得目标产物 [**3j**, 76%, $n(\mathbf{3s}) : n(\mathbf{3s'}) > 50 : 1$]. 将氯去除或用叔丁基、甲基、三甲基硅基、苯基、甲氧基等供电子基团取代, 反应收率基本稳定在合理区间(**3k**~**3o**, **3r**~**3s**, 75%~93%). 但是若换成二甲氨基和甲硫基等氧化稳定性欠佳的基团, 反应收率则大幅度下降(**3p**~**3q**, 56%~59%). 将 **1a** 结构中的氯代苯整体换成噻吩和萘等其它芳环, 仍然以较高收率得到目标产物(**3t**~**3v**, 67%~72%), 若替换为苯乙基, 反应收率和选择性大幅度下降 [**3w**, 37%, $n(\mathbf{3w}) : n(\mathbf{3w'}) = 6 : 1$], 若替换为苯乙炔基、

溴或完全去除, 则反应不能有效进行(**5a**~**5c**). 在烯烃末端引入甲基, 会导致位阻增加, 反应收率大幅度降低(**3x**, 34%), 选择性亦略有下降 [$n(\mathbf{3x}) : n(\mathbf{3x'}) = 30 : 1$]. 然而引入吸电子的氰基和酯基(**5d**~**5e**), 则反应被完全抑制. 将烯烃置于环内, 如三氟甲基取代苯并环己烯, 仍以中等收率和优异的选择性得到目标产物 [**3y**, 66%, $n(\mathbf{3y}) : n(\mathbf{3y'}) > 50 : 1$]. 最后, 将硅硼烷 **2a** 结构中的苯基二甲基硅基用苄基二甲基硅基替代, 反应收率保持且选择性不受影响(**4a**, 91%, **4a** : **4a'** > 50 : 1). 然而, 如用三乙基硅基或叔丁基二甲基硅基替代, 反应收率则下降明显(**4b**~**4c**, 32%~62%), 且硅基位阻越大, 收率越低, 这表明该反应对位阻具有一定的敏感性.

1.3 研究拓展

在底物研究的基础上进行了进一步研究拓展, 如 Scheme 2A 所示, 反应可有效放大至克级规模, 收率基本保持. 然而遗憾的是, 当利用流动化学放大时, 收率却有所下降, 且反应时间并未有效缩短, 进一步研究仍在进行之中.

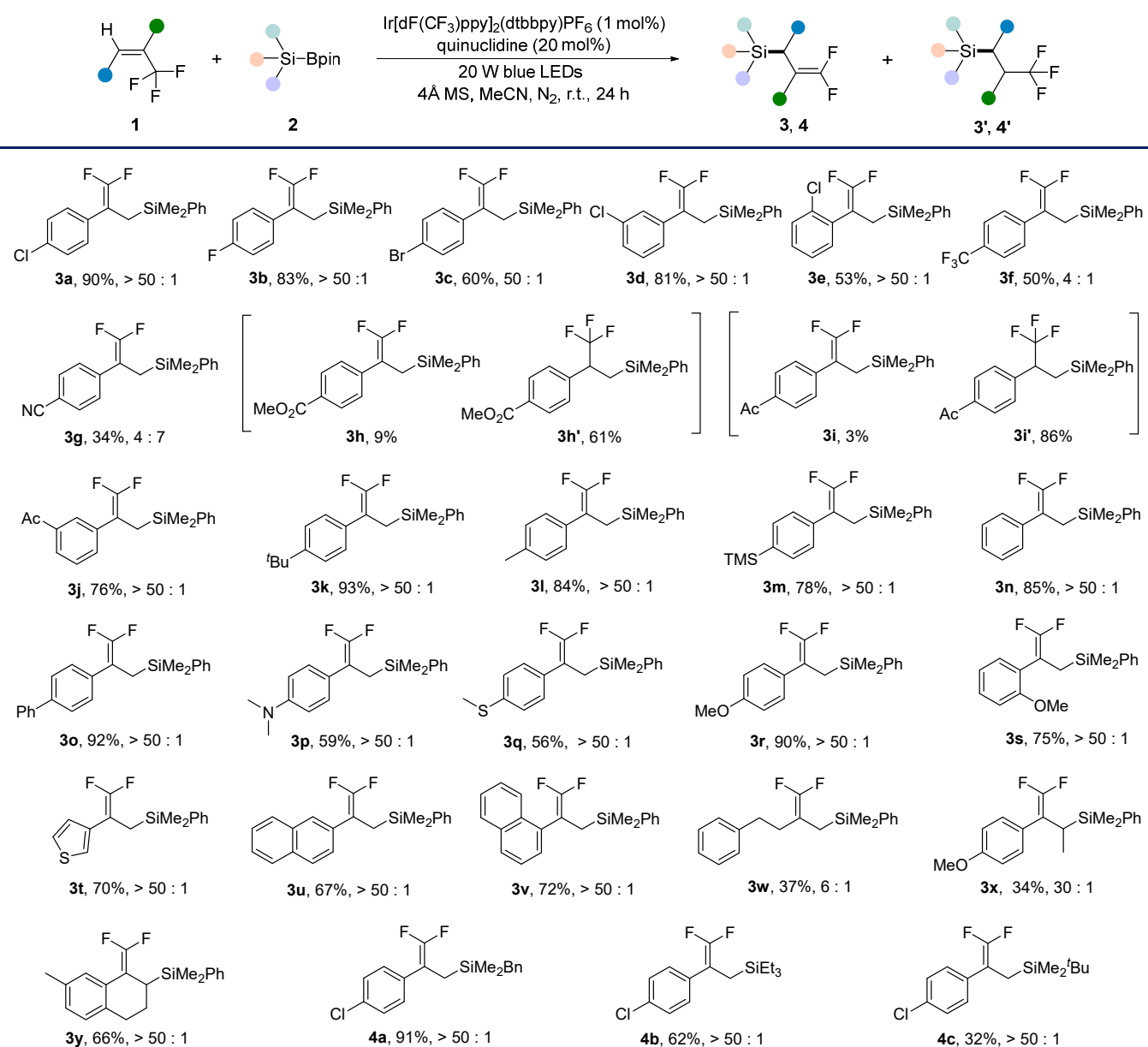
以四丁基氟化铵(TBAF)为活化试剂, 激活了 **3a** 的亲核反应活性, 使其发生脱硅质子化(**6a**, 69%, Scheme 2B), 或直接与醛和肉桂醛进行加成(**7a**~**8a**, 65%~72% yields, Scheme 2B), 再次展示了该类砌块应用于多样性偕二氟甲基结构单元合成的巨大潜力. 需要指出的是, 肉桂醛发生了 1,2-加成而非 1,4-加成, 显示出较好的化学选择性. 在加热条件下, **3a** 亦可与 *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)发生反应, 实现溴原子在偕二氟甲基上的有效引入, 为进一步合成更为复杂的相关结构单元奠定了基础 (**9a**, 85%, Scheme 2B). 有趣的是, 在模板反应研究过程中监测到微量化合物 **10a** 的生成, 简单条件优化(去除分子筛和提高 **1a** 用量)可将收率提至 40% (Scheme 2C). 这或是因为 **3a** 在可见光催化条件下可发生氧化脱硅生成碳自由基, 进而与三氟甲基取代烯烃发生二次加成所导致. 这一发现为通过可见光催化介导偕二氟甲基硅砌块向多样性偕二氟甲基结构单元的转化提供了契机, 相关研究仍在进行之中.

1.4 反应机理

核磁研究表明, 与硅硼烷 **2a** 比较, 硅硼烷 **2a** 与奎宁环混合物的硅谱中观察到有新的硅信号出现(图 2A), 相关紫外可见吸收光谱亦发生明显红移(图 2B), 进一步证明了反应中奎宁环与 **2a** 发生了配位作用. 其次, 利用循环伏安法测定这一混合物的氧化电势为 $E_{\text{ox}} = 0.69 \text{ V (vs SCE)}$ (图 2C), 这表明经奎宁环预活化的 **2a** 可被 Ir[dF(CF₃)ppy]₂-(dtbbpy)PF₆ (**P1**, $E_{1/2}^{\text{red}} = +1.21 \text{ V vs SCE}$)氧化^[27], 生成硅自由基参与碳硅键构建. 基于以上

表 2 底物的适用性研究^a

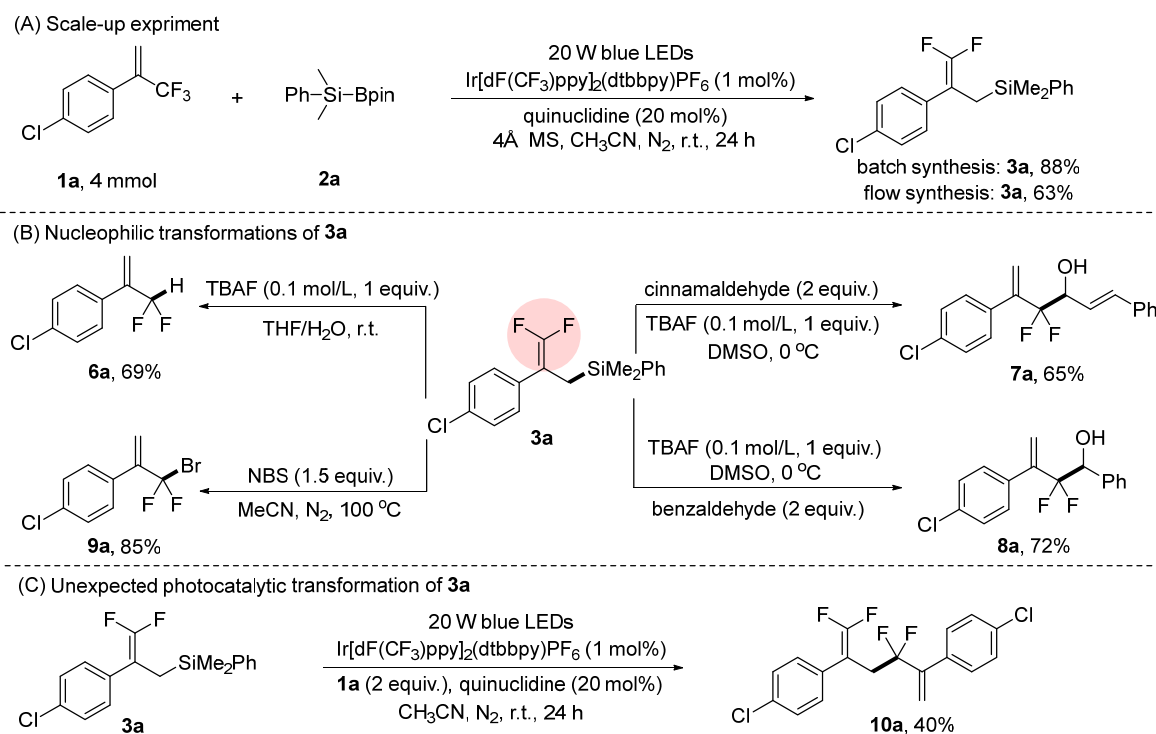
Table 2 Scope of the reaction



^a Reactions conditions: 20 W blue LEDs, **1** (0.2 mmol, 1.0 equiv.), **2** (0.24 mmol, 1.2 equiv.), **P1** (0.002 mmol, 1 mol%), quinuclidine (0.04 mmol, 20 mol%), MeCN (2 mL), 4 Å MS, N₂, r.t., 24 h, unless otherwise noted. ^b **3**, **4/3'**, **4'** ratio, determined by ¹⁹F NMR analysis of the product.

研究和现有相关报道^[18,23-25], 以及反应可被 TEMPO 淬灭的事实(表 1, Entry 14), 提出了以下可能的反应机理(Scheme 3). 首先, 奎宁环通过与硼原子配位, 与 **2a** 反应生成中间体 **I**, 实现对硅硼键的催化预活化; 接着该中间体被激发态光催化剂 PC*氧化, 生成硅自由基 **III**, 同时释放出奎宁环取代硼酸酯中间体 **II**; 中间体 **II** 进一

步被氟负离子进攻, 生成氟代硼酸酯副产物, 同时释放出奎宁环, 完成路易斯碱催化循环; 硅自由基与 **1a** 加成, 所获得的碳自由基中间体 **IV** 进一步被低价态的光催化剂还原得到阴离子中间体 **V**, 同时光催化剂回至基态, 完成光催化循环; 最后, 中间体 **V** 通过 β-氟消除, 得目标产物 **3a**.



图式 2 反应拓展
Scheme 2 Synthetic applications

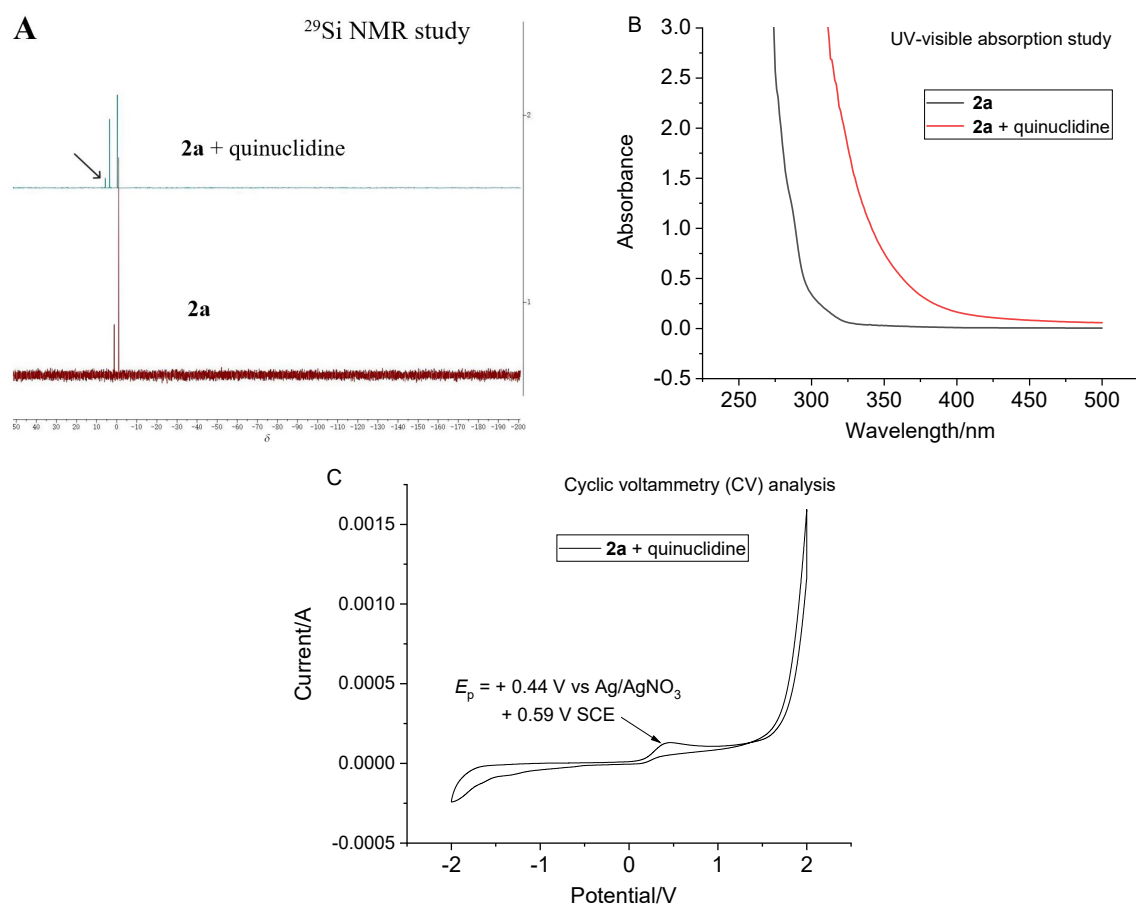
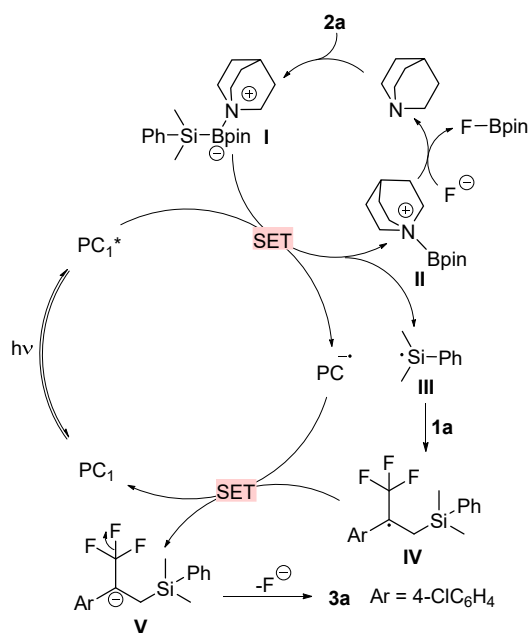


图 2 机理研究实验
Figure 2 Investigation of reaction mechanism



图式 3 建议的反应机理

Scheme 3 Proposed reaction mechanism

需要指出的是, 由于奎宁环 ($E_{1/2}^{\text{ox}} = +1.1 \text{ V vs SCE}$)^[28]可被 $\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$ (**P1**, $E_{1/2}^{\text{red}} = +1.21 \text{ V vs SCE}$)^[27]氧化至正离子自由基. 因此, 不能完全排除奎宁环正离子自由基介导硼原子转移, 促进硅自由基生成的反应机制存在, 进一步研究正在进行之中.

2 结论

综上所述, 以硅硼酸酯为硅自由基源, 开发了一项可见光/路易斯碱协同催化的三氟甲基取代烯烃脱氟硅化反应, 实现了一系列偕二氟烯丙基硅砌块的绿色高效合成, 并初步展示了这类合成砌块在构建偕二氟甲基结构单元中的应用前景. 奎宁环通过与硼原子配位, 对硅硼键进行催化预活化, 这是反应得以顺利进行的关键. 研究中还初步发现, 这类砌块具有通过可见光催化进行多样性转化的潜力, 相关研究正在进行之中.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 ^{19}F NMR 在 Bruker Avance III(400 MHz/600 MHz)型核磁共振仪上测定, 用 TMS (δ 0.00)或 CDCl_3 (δ 7.26)作为 ^1H NMR 的内标, CDCl_3 (δ 77.16)作为 ^{13}C NMR 的内标; 质谱使用美国 Waters 公司的 GCT Premier 型 EI-高分辨电子轰击质谱仪. 柱层析使用青岛海阳化学有限公司生产的 300~400 目硅胶; 薄膜色谱使用烟台江友硅胶开发有限公司的 HSGF-254 的硅胶板. 所有商业试剂购自安耐吉、阿拉丁、毕得等试

剂商, 除特殊说明之外, 试剂均可直接用于化学反应. 实验过程所用反应底物 α -三氟甲基取代烯烃参考文献 [29~31]的合成方法进行合成, 硅硼烷底物参考文献 [32]的合成方法合成.

3.2 化合物 3 和 4 的合成

以 **3a** 的合成为例. 在带有磁性搅拌子的 4 mL 反应小瓶中加入 $\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$ (2.2 mg, 0.002, 1 mol%), 奎宁环 (4.4 mg, 0.04 mmol, 20 mol%), 4 Å 分子筛和无水乙腈 (2 mL), 并将反应瓶用衬有特氟龙的隔膜螺帽密封, 将连有氮气球的长针头通过隔膜插入反应瓶的液面以下, 同时插入一个短针头进行排气 (短针头未插入时长针头不要插到液面以下, 防止倒吸), 接着进行超声鼓泡脱气 20 min. 将该反应瓶的长针头加到液面以上并拔出短针头, 在氮气保护下使用微量注射器继续加入 **1a** (41.2 mg, 0.2 mmol)和 **2a** (62.9 mg, 0.24 mmol), 以 20 W blue LED 为光源, 室温下搅拌反应 24 h. 当反应结束后, 用硅藻土过滤, 以石油醚为洗脱剂, 进行柱层析分离, 得无色液体 [3,3-二氟-2-(4-氯)苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷 (**3a**) 60.0 mg, 产率 90%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.42~7.40 (m, 2H), 7.36~7.29 (m, 3H), 7.25~7.23 (m, 2H), 7.16~7.14 (m, 2H), 1.95~1.93 (m, 2H), 0.18 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 152.8 (dd, $J=287.0, 284.0 \text{ Hz}$, CF_2), 137.9, 133.5, 133.5, 133.0, 129.7 (t, $J=3.0 \text{ Hz}$), 129.3, 128.5, 127.9, 89.4 (dd, $J=24.0, 14.0 \text{ Hz}$, $\text{C}=\text{CF}$), 16.6, -2.8; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -90.9 (d, $J=48.9 \text{ Hz}$, 1F), -93.6 (d, $J=48.9 \text{ Hz}$, 1F); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClF}_2\text{Si}$ 322.0756, found 322.0753.

[3,3-二氟-2-(4-氟)苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷 (**3b**): 无色液体, 50.8 mg, 产率 83%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.43~7.41 (m, 2H), 7.38~7.30 (m, 3H), 7.21~7.18 (m, 2H), 6.99~6.95 (m, 2H), 1.97~1.95 (m, 2H), 0.19 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.8 (d, $J=164.0 \text{ Hz}$), 152.8 (dd, $J=191.0, 189.0 \text{ Hz}$, CF_2), 138.0, 133.5, 131.0, 130.9, 130.2, 130.1, 130.1, 130.1, 129.3, 127.9, 115.3 (d, $J=14.0 \text{ Hz}$), 89.4 (dd, $J=16.0, 9.0 \text{ Hz}$, $\text{C}=\text{CF}$), 16.8, -2.8; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -91.9 (d, $J=33.8 \text{ Hz}$, 1F), -94.5 (d, $J=33.8 \text{ Hz}$, 1F), -114.8~-114.9 (m, 1F); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{Si}$ 306.1052, found 306.1056.

[3,3-二氟-2-(4-溴)苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷 (**3c**): 无色液体, 44.7 mg, 产率 60%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.43~7.38 (m, 4H), 7.36~7.30 (m, 3H), 7.10~7.08 (m, 2H), 1.95~1.94 (m, 2H), 0.19 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 152.8 (dd, $J=192.0, 189.0$

Hz, CF₂), 137.9, 135.5, 134.0 (t, $J=3.0$ Hz), 131.5, 130.1 (t, $J=2.0$ Hz), 129.3, 127.9, 121.1, 89.5 (dd, $J=16.0, 10.0$ Hz, C=CF), 16.5, -2.8; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ : -91.9 (d, $J=33.8$ Hz, 1F), -94.5 (d, $J=33.8$ Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for C₁₇H₁₇BrF₂Si 366.0251, found 366.0252.

[3,3-二氟-2-(3-氯)苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3d**): 无色液体, 52.2 mg, 产率 81%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.43~7.41 (m, 2H), 7.38~7.30 (m, 3H), 7.23~7.18 (m, 3H), 7.15~7.09 (m, 1H), 1.96~1.95 (m, 2H), 0.20 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 153.0 (dd, $J=192.0, 189.0$ Hz, CF₂), 137.8, 136.9 (dd, $J=3.0, 2.0$ Hz), 134.2, 133.5, 129.6, 129.4, 128.6 (t, $J=2.0$ Hz), 127.9, 127.4, 126.6 (t, $J=2.0$ Hz), 89.5 (dd, $J=16.0, 10.0$ Hz, C=CF), 16.6, -2.8; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ : -90.4 (d, $J=30.1$ Hz, 1F), -92.9 (d, $J=30.1$ Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for C₁₇H₁₇ClF₂Si 322.0756, found 322.0758.

[3,3-二氟-2-(2-氯)苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3e**): 无色液体, 34.1 mg, 产率 53%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.44~7.42 (m, 2H), 7.36~7.28 (m, 4H), 7.21~7.12 (m, 2H), 7.08~7.06 (m, 1H), 2.01~2.00 (m, 2H), 0.21 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 152.6 (dd, $J=190.0, 189.0$ Hz, CF₂), 138.2, 134.0, 133.6, 131.5, 129.9, 129.2, 129.1, 127.8, 126.7, 88.1 (dd, $J=17.0, 12.0$ Hz, C=CF), 17.2, -2.8; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ : -89.8 (d, $J=30.1$ Hz, 1F), -93.5 (d, $J=30.1$ Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for C₁₇H₁₇ClF₂Si 322.0756, found 322.0752.

[3,3-二氟-2-(4-三氟甲基)苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3f**)和[3,3,3-三氟-2-(4-三氟甲基)苯基-丙基]二甲基苯基硅烷(**3f'**): 无色液体, 45.0 mg. 其中 **3f** 为 35.6 mg, 产率 50%; **3f'** 为 9.4 mg, 产率 12%(质量和产率均根据二者的物质的量比进行换算获得). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (**3f**): 7.51~7.49 (m, 2H), 7.38~7.26 (m, 7H), 2.00~1.99 (m, 2H), 0.20 (s, 6H); δ (**3f'**): 7.51~7.49 (m, 2H), 7.38~7.26 (m, 7H), 3.37~3.26 (m, 1H), 1.50~1.41 (m, 2H), 0.13 (s, 3H), 0.05 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (**3f** and **3f'**): 153.1 (dd, $J=192.0, 190.0$ Hz, CF₂), 139.8, 138.9, 137.7, 137.2, 133.5, 129.7, 129.4, 129.4, 129.1, 128.8, 128.7, 128.7, 128.1, 127.9, 125.5, 125.5, 125.3, 125.2, 125.2, 125.1, 123.3, 89.7 (dd, $J=16.0, 9.0$ Hz, C=CF), 46.4 (q, $J=19.0$ Hz), 16.5, 15.8, -2.7, -2.9, -3.0; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ (**3f**): -62.7 (s, 3F), -89.7 (d, $J=30.1$ Hz, 1F), -92.7 (d, $J=26.3$

Hz, 1F); δ (**3f'**): -62.7 (s, 3F), -71.7~-71.9 (m, 3F). HRMS (EI) calcd for C₁₈H₁₇F₅Si (**3f**) 356.1020, found 356.1019.

[3,3-二氟-2-(4-氰基)苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3g**)和[3,3,3-三氟-2-(4-氰基)苯基-丙基]二甲基苯基硅烷(**3g'**): 无色液体, 61.0 mg. 其中 **3g** 为 21.3 mg, 产率 34%; **3g'** 为 39.7 mg, 收率 60%(质量和产率均根据二者的物质的量比进行换算获得). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (**3g**): 7.53~7.50 (m, 2H), 7.38~7.23 (m, 7H), 1.97~1.96 (m, 2H), 0.19 (s, 6H); δ (**3g'**): 7.53~7.50 (m, 2H), 7.38~7.23 (m, 7H), 3.33~3.23 (m, 1H), 1.52~1.37 (m, 2H), 0.12 (s, 3H), 0.03 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (**3g** and **3g'**): 153.1 (dd, $J=193.0, 191.0$ Hz, CF₂), 141.2, 140.1, 140.0, 140.0, 137.4, 136.9, 133.5, 132.3, 132.1, 130.1, 129.5, 129.0 (t, $J=4.0$ Hz), 128.1, 128.0, 125.9, 118.8, 118.5, 112.4, 110.8, 89.7 (dd, $J=17.0, 9.0$ Hz, C=CF), 46.7 (q, $J=19.0$ Hz, CF), 16.3, 15.4, -2.9, -2.6; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ (**3g**): -88.2 (d, $J=26.3$ Hz, 1F), -91.3 (d, $J=30.1$ Hz, 1F); δ (**3g'**): -71.5~-71.7 (m, 3F). HRMS (EI) calcd for C₁₈H₁₇F₂NSi (**3g**) 313.1098, found 313.1095; HRMS (EI) calcd for C₁₈H₁₈F₃NSi (**3g'**) 333.1161, found 333.1159.

[3,3-二氟-2-(4-甲酸甲酯)苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3h**)和[3,3,3-三氟-2-(4-甲酸甲酯)苯基-丙基]二甲基苯基硅烷(**3h'**): 无色液体, 51.0 mg. 其中 **3h** 为 6.3 mg, 产率 9%; **3h'** 为 44.7 mg, 产率 61%(质量和产率均根据二者的物质的量比进行换算获得). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (**3h**): 8.00~7.95 (m, 2H), 7.43~7.30 (m, 5H), 7.27~7.25 (m, 2H), 3.93 (s, 3H), 2.01~2.00 (m, 2H), 0.17 (s, 6H); δ (**3h'**): 8.00~7.95 (m, 2H), 7.43~7.30 (m, 5H), 7.27~7.25 (m, 2H), 3.94 (s, 3H), 3.36~3.25 (m, 1H), 1.55~1.42 (m, 2H), 0.08 (s, 3H), 0.01 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (**3h** and **3h'**): 166.8, 141.0, 137.3, 133.6, 130.2, 129.8, 129.4, 129.4, 128.4 (t, $J=2.0$ Hz), 128.1, 52.3, 46.5 (q, $J=18.0$ Hz, CF), 15.8, -2.3, -3.2; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ (**3h**): -89.4 (d, $J=26.3$ Hz, 1F), -92.2 (d, $J=26.3$ Hz, 1F); δ (**3h'**): -71.5~-71.7 (m, 3F). HRMS (EI) calcd for C₁₉H₂₀F₂O₂Si (**3h**) 346.1201, found 346.1202; HRMS (EI) calcd for C₁₉H₂₁F₃O₂Si (**3h'**) 366.1263, found 366.1265.

[3,3-二氟-2-(4-乙酰基)苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3i**)和[3,3,3-三氟-2-(4-乙酰基)苯基-丙基]二甲基苯基硅烷(**3i'**): 无色液体, 62.0 mg. 其中 **3i** 为 1.7 mg, 产率 3%; **3i'** 为 60.3 mg, 产率 86%(质量和产率均根据二者的物质的量比进行换算获得). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃)

δ (**3i**): 7.38~7.27 (m, 5H), 2.63 (s, 3H), 2.08~2.01 (m, 2H), 0.19 (s, 6H); δ (**3i'**): 7.87~7.85 (m, 2H), 7.38~7.22 (m, 7H), 3.37~3.27 (m, 1H), 2.60 (s, 3H), 1.56~1.43 (m, 2H), 0.10 (s, 3H), 0.03 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (**3i** and **3i'**): 197.7, 141.1, 137.3, 137.0, 133.5, 129.6, 129.4, 128.5, 128.0, 46.5 (q, $J=19.0$ Hz, CF), 26.7, 15.7, -2.5, -3.1; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ (**3i**): -89.1 (d, $J=30.1$ Hz, 1F), -92.0 (d, $J=26.3$ Hz, 1F); δ (**3i'**): -71.5~-71.7 (m, 3F). HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{F}_2\text{OSi}$ (**3i**) 330.1251, found 330.1268; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{OSi}$ (**3i'**) 350.1314, found 350.1317.

[3,3-二氟-2-(3-乙酰基)苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3j**): 无色液体, 50.2 mg, 产率 76%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.80~7.77 (m, 2H), 7.46~7.25 (m, 7H), 2.55 (s, 3H), 2.02~2.00 (m, 2H), 0.19 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.9, 153.0 (dd, $J=192.0$, 190.0 Hz, CF_2), 137.8, 137.1, 135.6 (dd, $J=3.0$, 2.0 Hz), 133.5, 133.1 (dd, $J=3.0$, 2.0 Hz), 129.3, 128.6, 128.3 (t, $J=2.0$ Hz), 127.8, 127.2, 89.7 (dd, $J=16.0$, 10.0 Hz, $\text{C}=\text{CF}$), 26.7, 16.6, -2.8; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -90.7 (d, $J=30.1$ Hz, 1F), -93.5 (d, $J=33.8$ Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{F}_2\text{OSi}$ 330.1251, found 330.1248.

[3,3-二氟-2-(4-叔丁基)苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3k**): 无色液体, 64.0 mg, 产率 93%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.45~7.43 (m, 2H), 7.36~7.31 (m, 5H), 7.21~7.19 (m, 2H), 2.02~1.98 (m, 2H), 1.35 (s, 3H), 0.21 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 152.9 (dd, $J=191.0$, 189.0 Hz, CF_2), 150.1, 138.4, 133.6, 131.9 (t, $J=3.0$ Hz), 129.2, 128.0, 128.0, 127.8, 125.2, 89.8 (dd, $J=15.0$, 10.0 Hz, $\text{C}=\text{CF}$), 34.6, 31.4, 16.6, -2.8; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -91.9 (d, $J=33.8$ Hz, 1F), -94.5 (d, $J=33.8$ Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{F}_2\text{Si}$ 344.1772, found 344.1769.

[3,3-二氟-2-(4-甲基)苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3l**): 无色液体, 50.8 mg, 产率 84%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.47~7.45 (m, 2H), 7.40~7.32 (m, 3H), 7.18~7.11 (m, 4H), 2.36 (s, 3H), 1.99~1.98 (m, 2H), 0.18 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 152.8 (dd, $J=191.0$, 189.0 Hz, CF_2), 138.4, 137.0, 133.6, 132.0 (t, $J=2.0$ Hz), 129.2, 129.1, 128.3 (t, $J=2.0$ Hz), 127.9, 89.9 (dd, $J=15.0$, 9.0 Hz, $\text{C}=\text{CF}$), 21.3, 16.6, -2.8; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -92.2 (d, $J=30.1$ Hz, 1F), -94.7 (d, $J=33.8$ Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{F}_2\text{Si}$ 302.1302, found 302.1300.

[3,3-二氟-2-(4-三甲基硅烷基)苯基-烯丙基]二甲基

苯基硅烷(**3m**): 无色液体, 56.2 mg, 产率 78%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.45~7.42 (m, 4H), 7.37~7.29 (m, 3H), 7.25~7.23 (m, 2H), 2.00~1.98 (m, 2H), 0.29 (s, 9H), 0.20 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 152.9 (dd, $J=192.0$, 189.0 Hz, CF_2), 139.4, 138.3, 135.4 (dd, $J=3.0$, 2.0 Hz), 133.6, 133.3, 129.2, 127.8, 127.7 (t, $J=2.0$ Hz), 90.1 (dd, $J=16.0$, 10.0 Hz, $\text{C}=\text{CF}$), 16.5, -1.1, -2.8; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -91.2 (d, $J=33.8$ Hz, 1F), -93.9 (d, $J=30.1$ Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{F}_2\text{Si}_2$ 360.1541, found 360.1545.

[3,3-二氟-2-苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3n**): 无色液体, 49.0 mg, 产率 85%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.44~7.42 (m, 2H), 7.37~7.21 (m, 8H), 2.00~1.96 (m, 2H), 0.16 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 152.8 (dd, $J=191.0$, 188.0 Hz, CF_2), 138.3, 135.1 (dd, $J=3.0$, 2.0 Hz), 133.6, 129.2, 128.5 (t, $J=2.0$ Hz), 128.4, 127.9, 127.3, 90.1 (dd, $J=15.0$, 9.0 Hz, $\text{C}=\text{CF}$), 16.6, -2.8; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -90.9 (d, $J=48.9$ Hz, 1F), -93.6 (d, $J=48.9$ Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{Si}$ 288.1146, found 288.1143.

[3,3-二氟-2-(4-苯基)苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3o**): 无色液体, 67.0 mg, 产率 92%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.65~7.63 (m, 2H), 7.56~7.54 (m, 2H), 7.51~7.47 (m, 4H), 7.41~7.30 (m, 6H), 2.07~2.04 (m, 2H), 0.25 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 152.9 (dd, $J=192.0$, 189.0 Hz, CF_2), 140.7, 140.0, 138.2, 134.0 (dd, $J=3.0$, 2.0 Hz), 133.6, 129.2, 128.9, 128.8, 128.8, 128.8, 127.9, 127.5, 127.1, 127.0, 89.9 (dd, $J=16.0$, 10.0 Hz, $\text{C}=\text{CF}$), 16.5, -2.8; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -91.1 (d, $J=30.1$ Hz, 1F), -93.7 (d, $J=30.1$ Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{Si}$ 364.1459, found 364.1463.

[3,3-二氟-2-(4-二甲氨基)苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3p**): 无色液体, 39.1 mg, 产率 59%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.48~7.45 (m, 2H), 7.38~7.33 (m, 3H), 7.17~7.15 (m, 2H), 6.69~6.67 (m, 2H), 2.97 (s, 6H), 1.96~1.95 (m, 2H), 0.18 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 171.3, 152.7 (dd, $J=190.0$, 187.0 Hz, CF_2), 149.6, 138.8, 133.6, 129.1, 129.1, 129.1, 129.1, 127.8, 122.7, 112.3, 89.6 (dd, $J=14.0$, 9.0 Hz, $\text{C}=\text{CF}$), 40.6, 16.4, -2.7; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -93.3 (d, $J=33.8$ Hz, 1F), -95.9 (d, $J=33.8$ Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{F}_2\text{Si}$ 331.1568, found 331.1572.

[3,3-二氟-2-(4-甲硫基)苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3q**): 无色液体, 37.4 mg, 产率 56%. ^1H NMR (400

MHz, CDCl₃) δ : 7.44~7.42 (m, 2H), 7.38~7.30 (m, 3H), 7.17~7.16 (m, 4H), 2.49 (s, 3H), 1.96~1.95 (m, 2H), 0.18 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 152.8 (dd, J =191.0, 189.0 Hz, CF₂), 138.2, 137.4, 133.5, 131.7 (dd, J =3.0, 2.0 Hz), 129.2, 128.8, 128.8, 127.9, 126.4, 89.6 (dd, J =16.0, 10.0 Hz, C=CF), 16.5, 15.8, -2.8; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ : -91.4 (d, J =30.1 Hz, 1F), -94.0 (d, J =30.1 Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for C₁₈H₂₀-F₂SSi 334.1023, found 334.1020.

[3,3-二氟-2-(4-甲氧基)苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3r**): 无色液体, 57.3 mg, 产率 90%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.47~7.44 (m, 2H), 7.40~7.33 (m, 3H), 7.21~7.19 (m, 2H), 6.87~6.85 (m, 2H), 3.83 (s, 3H), 1.98~1.97 (m, 2H), 0.19 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 158.7, 152.7 (dd, J =190.0, 188.0 Hz, CF₂), 138.4, 133.6, 129.6 (t, J =2.0 Hz), 129.2, 127.9, 127.2, 127.2, 113.8, 89.5 (dd, J =16.0, 10.0 Hz, C=CF), 55.3, 16.7, -2.8; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ : -92.7 (d, J =33.8 Hz, 1F), -95.2 (d, J =33.8 Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for C₁₈H₂₀F₂OSi 318.1251, found 318.1254.

[3,3-二氟-2-(2-甲氧基)苯基-烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3s**): 无色液体, 47.7 mg, 产率 75%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.42~7.40 (m, 2H), 7.35~7.22 (m, 4H), 7.08~7.06 (m, 1H), 6.90~6.87 (m, 1H), 6.83~6.81 (m, 1H), 3.77 (s, 3H), 2.04~1.96 (m, 2H), 0.15 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 157.2, 152.5 (dd, J =189.0, 188.0 Hz, CF₂), 138.8, 133.5, 131.0, 129.1, 129.0, 127.7, 123.9, 123.9, 120.4, 110.9, 86.7 (dd, J =17.0, 12.0 Hz, C=CF), 55.3, 16.6, -2.9; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ : -92.3 (d, J =30.1 Hz, 1F), -94.6 (d, J =33.8 Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for C₁₈H₂₀F₂OSi 318.1251, found 318.1249.

[3,3-二氟-2-(噻吩-3-基)烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3t**): 无色液体, 41.2 mg, 产率 70%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.48~7.46 (m, 2H), 7.39~7.32 (m, 3H), 7.27~7.25 (m, 1H), 7.12~7.11 (m, 1H), 7.06~7.05 (m, 1H), 1.96~1.95 (m, 2H), 0.24 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 153.3 (dd, J =193.0, 189.0 Hz, CF₂), 138.3, 135.0 (t, J =3.0 Hz), 133.6, 129.3, 127.9, 127.2, 127.2, 127.2, 125.4, 122.3 (t, J =3.0 Hz), 86.2 (dd, J =17.0, 10.0 Hz, C=CF), 16.0, -2.9; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ : -90.1 (d, J =30.1 Hz, 1F), -91.8 (d, J =30.1 Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for C₁₅H₁₆F₂Si 294.0710, found 294.0707.

[3,3-二氟-2-(萘-2-基)烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3u**):

无色液体, 45.3 mg, 产率 67%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.83~7.71 (m, 3H), 7.68~7.63 (m, 1H), 7.49~7.39 (m, 5H), 7.35~7.27 (m, 3H), 2.09~2.08 (m, 2H), 0.17 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 153.1 (dd, J =191.0, 189.0 Hz, CF₂), 138.3, 133.6, 133.3, 132.5, 129.3, 128.1, 127.9, 127.9, 127.7, 127.5 (t, J =2.0 Hz), 126.4 (t, J =2.0 Hz), 126.3, 126.1, 90.3 (dd, J =16.0, 10.0 Hz, C=CF), 16.7, -2.7; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ : -90.9 (d, J =30.1 Hz, 1F), -93.8 (d, J =30.1 Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for C₂₁H₂₀F₂Si 338.1302, found 338.1306.

[3,3-二氟-2-(萘-1-基)烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3v**): 无色液体, 48.7 mg, 产率 72%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.88~7.84 (m, 2H), 7.79~7.77 (m, 1H), 7.52~7.48 (m, 2H), 7.40~7.22 (m, 7H), 2.17~2.09 (m, 2H), 0.15 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 152.6 (dd, J =190.0, 188.0 Hz, CF₂), 138.1, 133.9, 133.6, 132.8, 132.7, 131.3, 129.2, 128.7, 128.3, 127.8, 127.5, 126.2, 125.9, 125.3, 125.3, 88.1 (dd, J =16.0, 13.0 Hz, C=CF), 18.6, -2.7; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ : -90.7 (d, J =30.1 Hz, 1F), -93.2 (d, J =30.1 Hz, 1F).

[3,3-二氟-2-苯乙基-烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3w**)和[3,3,3-三氟-2-苯乙基-丙基]二甲基苯基硅烷(**3w'**): 无色液体, 27.4 mg. 其中**3w**为23.3 mg, 产率37%; **3w'**为4.1 mg, 产率 6%(质量和产率均根据二者的物质的量比进行换算获得). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (**3w**): 7.54~7.52 (m, 2H), 7.39~7.37 (m, 3H), 7.26~7.19 (m, 3H), 7.04~7.02 (m, 2H), 2.61~2.57 (m, 2H), 2.10~2.05 (m, 2H), 1.56~1.55 (m, 2H), 0.34 (s, 6H); δ (**3w'**): 7.51~7.48 (m, 2H), 7.37~7.35 (m, 3H), 7.18~7.16 (m, 3H), 7.01~6.99 (m, 2H), 3.15~3.08 (m, 1H), 1.70~1.59 (m, 2H), 1.56~1.55 (m, 2H), 1.44~1.42 (m, 2H), 0.32~0.32 (m, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (**3w** and **3w'**): 152.9 (dd, J =187.0, 186.0 Hz, CF₂), 141.4, 141.4, 138.6, 138.3, 133.7, 133.6, 133.2, 129.4, 128.6, 128.5, 128.5, 128.2, 128.1, 127.9, 126.2, 126.1, 86.5, 86.4, 86.3, 38.7 (q, J =17.0 Hz), 33.9, 33.1, 30.3, 29.9, 14.9, 14.8, 0.99, -2.1, -2.7; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ (**3w**): -95.7 (d, J =38 Hz, 1F), -97.5 (d, J =41 Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for C₁₉H₂₂F₂Si (**3w**) 316.1459, found 316.1461.

[3,3-二氟-2-(4-甲氧基)苯基-1-甲基-烯丙基]二甲基苯基硅烷(**3x**): 无色液体, 23.2 mg, 产率 34%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.47~7.45 (m, 2H), 7.38~7.31 (m, 3H), 7.04~7.02 (m, 2H), 6.83~6.79 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.14~2.09 (m, 1H), 1.30~1.24 (m, 3H), 0.24 (s,

6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 158.8, 153.4 (dd, $J=191.0$, 189.0 Hz, CF_2), 138.1, 133.9, 130.5 (dd, $J=2.0$, 1.0 Hz), 129.2, 127.8, 127.5, 127.5, 113.7, 95.3 (dd, $J=14.0$, 10.0 Hz, $\text{C}=\text{CF}$), 55.4, 23.1, 14.2, 14.2, -3.8 , -4.3 ; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -91.2 (d, $J=33.8$ Hz, 1F), -92.3 (d, $J=33.8$ Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{OSi}$ 332.1408, found 332.1411.

[1-(二氟亚甲基)-7-甲氧基-1,2,3,4-四氢化萘-2-基]二甲基苄基硅烷(**3y**): 无色液体, 43.3 mg, 产率 66%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.48~7.46 (m, 2H), 7.39~7.29 (m, 4H), 6.97~6.92 (m, 2H), 2.71~2.53 (m, 2H), 2.42~2.38 (m, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.04~1.96 (m, 1H), 1.73~1.65 (m, 1H), 0.25 (s, 3H), 0.14 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 152.5 (dd, $J=195.0$, 188.0 Hz, CF_2), 137.7, 135.5 (d, $J=3.0$ Hz), 135.4, 133.9, 133.1, 130.1 (t, $J=3.0$ Hz), 129.2, 128.1, 128.0 (d, $J=6.0$ Hz), 127.8, 90.3 (dd, $J=15.0$, 6.0 Hz, $\text{C}=\text{CF}$), 29.1, 24.2, 22.1, 21.4, -3.4 (d, $J=1.0$ Hz), -4.3 ; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -89.1 (d, $J=30.1$ Hz, 1F), -92.0 (d, $J=33.8$ Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{Si}$ 328.1459, found 328.1455.

[3,3-二氟-2-(4-氯)苯基-烯丙基]二甲基苄基硅烷(**4a**): 无色液体, 61.0 mg, 产率 91%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.44~7.42 (m, 2H), 7.36~7.31 (m, 4H), 7.24~7.20 (m, 1H), 7.06~7.04 (m, 2H), 2.15 (s, 2H), 1.88~1.86 (m, 2H), 0.00 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 152.6 (dd, $J=191.0$, 189.0 Hz, CF_2), 139.3, 133.6 (t, $J=3.0$ Hz), 133.0, 129.6, 129.6, 128.6, 128.3, 128.1, 124.2, 89.3 (dd, $J=16.0$, 9.0 Hz, $\text{C}=\text{CF}$), 25.6, 15.3, -3.3 ; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -90.9 (d, $J=30.1$ Hz, 1F), -93.4 (d, $J=30.1$ Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ClF}_2\text{Si}$ 336.0913, found 336.0914.

[3,3-二氟-2-(4-氯)苯基-烯丙基]三乙基硅烷(**4b**): 无色液体, 37.5 mg, 产率 62%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.32~7.25 (m, 4H), 1.73~1.71 (m, 2H), 0.84 (t, $J=8.0$ Hz, 9H), 0.40 (q, $J=8.0$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 152.5 (dd, $J=191.0$, 189.0 Hz, CF_2), 134.0 (dd, $J=4.0$, 2.0 Hz), 133.0, 129.7 (t, $J=2.0$ Hz), 128.6, 89.8 (dd, $J=15.0$, 9.0 Hz, $\text{C}=\text{CF}$), 12.2, 7.2, 3.6; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -91.7 (d, $J=33.8$ Hz, 1F), -94.1 (d, $J=33.8$ Hz, 1F); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ClF}_2\text{Si}$ 302.1069, found 302.1071.

[3,3-二氟-2-(4-氯)苯基-烯丙基]二甲基叔丁基硅烷(**4c**): 无色液体, 19.3 mg, 产率 32%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.54~7.52 (m, 2H), 7.49~7.46 (m, 2H),

1.95~1.94 (m, 2H), 1.08 (s, 9H), 0.00 (s, 6H). 核磁数据同之前的报道一致^[15].

3.3 化合物 6a 的合成

取一装有磁力搅拌子的 Schlenk 管(用橡胶塞密封, 另一边用氮气球的密封), 抽真空并回填氮气 3 次, 在 0 °C 下, 用加入 **3a** (64.4 mg, 0.2 mmol)、THF (1 mL)、 H_2O (10.8 mg, 0.6 mmol)和 TBAF (1 mol/L in THF, 0.6 mL, 0.6 mmol), 真空硅脂密封, 常温搅拌反应 12 h. 用乙酸乙酯(15 mL $\times$ 3)萃取, 合并有机相, 用盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 浓缩, 所得粗产物用石油醚为洗脱剂, 进行硅胶色谱柱分离, 得到无色液体 α -二氟甲基(4-氯)苯乙烯(**6a**) 26.0 mg, 收率 69%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.43~7.34 (m, 4H), 6.36 (t, $J=56.0$ Hz, 1H), 5.72 (t, $J=4.0$ Hz, 1H), 5.67 (t, $J=4.0$ Hz, 1H). 核磁数据同之前的报道一致^[33].

3.4 化合物 7a 的合成

取一装有磁力搅拌子的 Schlenk 管(用橡胶塞密封, 另一边用氮气球的密封), 抽真空并回填氮气 3 次, 在 0 °C 下, 用微量注射器加入 **3a** (64.4 mg, 0.2 mmol), DMSO (1 mL), 肉桂醛(52.9 mg, 0.4 mmol)和 TBAF (1 mol/L in THF, 0.2 mL, 0.2 mmol), 真空硅脂密封, 0 °C 下反应 30 min. 用乙酸乙酯(15 mL $\times$ 3)萃取, 合并有机相, 用盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 浓缩, 所得粗产物用石油醚/乙酸乙酯($V:V=5:1$)为洗脱剂, 进行硅胶色谱柱分离, 得到无色液体 4,4-二氟-5-(4-氟苯基)-3-羟基-苯基-1,5-己二烯(**7a**) 41.6 mg, 收率 65%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.35~7.29 (m, 9H), 6.58 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.12 (dd, $J=8.0$, 16.0 Hz, 1H), 5.86 (s, 1H), 5.56 (s, 1H), 4.47~4.40 (m, 3H), 2.11 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.9 (t, $J=15.0$ Hz), 136.0, 135.3, 135.1, 134.7, 133.0, 128.8, 128.5, 126.8, 123.1, 122.0, 121.3, 121.2, 121.2, 120.3, 74.0, 73.8, 73.6; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -108.0 ~ -109.2 (m, 2F); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClF}_2\text{O}$ 320.0779, found 320.0778.

3.5 化合物 8a 的合成

根据 **7a** 合成的基本操作, 肉桂醛替换为苯甲醛 (42.4 mg, 0.4 mmol), 其它不变, 得到无色液体 3,3-二氟-4-羟基-4-苯基-2-(4-氯苯基)丁烯(**8a**) 42.0 mg, 收率 72%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34~7.26 (m, 9H), 5.67 (s, 1H), 5.48 (s, 1H), 4.85 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 2.50 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.8 (t, $J=15.0$ Hz), 135.9, 135.3, 134.6, 133.2, 129.2, 129.0, 128.7, 128.3, 128.0, 121.5 (t, $J=6.0$ Hz), 75.1 (t, $J=19.0$ Hz); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -106.5 ~ -108.2 (m, 2F); HRMS

(EI) calcd for $C_{16}H_{13}ClF_2O$ 294.0623, found 294.0626.

3.6 化合物 9a 的合成

取一装有磁力搅拌子的 Schlenk 管(用橡胶塞密封, 另一边用氮气管的密封), 加入新制备的 NBS (53.4 mg, 0.3 mmol), 抽真空并回填氮气 3 次, 用注射器加入 **3a** (64.4 mg, 0.2 mmol) 和 MeCN (1 mL), 100 °C 下反应 16 h. 用乙酸乙酯(15 mL×3)萃取, 合并有机相, 用盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 浓缩, 所得粗产物用石油醚为洗脱剂, 进行硅胶色谱柱分离, 得到无色液体 α -二氟溴甲基(4-氯)苯乙烯(**9a**) 44.8 mg, 收率 85%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.43~7.35 (m, 4H), 5.89 (s, 1H), 5.53 (s, 1H). 核磁数据同之前报道的一致^[34].

3.7 化合物 10 的合成

在带有磁性搅拌子的 4 mL 反应小瓶中加入 $Ir[dF(CF_3)ppy]_2(dtbbpy)PF_6$ (2.2 mg, 0.002 mmol, 1 mol%)、奎宁环(4.4 mg, 0.04 mmol, 20 mol%)和无水乙腈(2 mL), 并将反应瓶用衬有特氟龙的隔膜螺帽密封, 将连有氮气管的长针头通过隔膜插入反应瓶的液面以下, 同时插入一个短针头进行排气(短针头未插入时长针头不要插到液面以下, 防止倒吸), 接着进行超声鼓泡脱气 20 min. 将该反应瓶的长针头加到液面以上并拔出短针头, 在氮气保护下使用微量注射器继续加入 **1a** (82.4 mg, 0.4 mmol, 2.0 equiv.)和 **3a** (64.4 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), 以 20 W blue LED 为光源, 室温下搅拌反应 24 h. 当反应结束后, 用硅藻土过滤, 以石油醚为洗脱剂, 进行柱层析分离, 得到无色液体 3, 3, 6, 6-四氟-2, 5-二(4-氯苯基)-1, 5-己二烯(**10**) 30.0 mg, 产率 40%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.28~7.26 (m, 4H), 7.17~7.08 (m, 4H), 5.68 (s, 1H), 5.44 (s, 1H), 2.98 (t, $J=16.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 158.9, 155.1 (dd, $J=193.0$, 192.0 Hz, CF_2), 143.1 (t, $J=14.0$ Hz), 134.8, 134.4, 129.6, 129.3, 128.5, 125.1, 119.2 (t, $J=6.0$ Hz), 113.8, 85.4 (t, $J=13.0$ Hz), 55.3, 35.6 (t, $J=18.0$ Hz); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ : -88.1 (d, $J=22.6$ Hz, 1F), -88.9 (d, $J=22.6$ Hz, 1F), -93.5~-93.7 (m, 2F); HRMS (EI) calcd for $C_{15}H_{21}ClF_2Si$ 374.0252, found 374.0257.

辅助材料(Supporting Information) 所有化合物的 1H NMR、 ^{13}C NMR 和 ^{19}F NMR. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Meanwell, N. A. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2529.
- [2] Han, J.-L.; Remete, A. M.; Hagan, D.; Dobson, L. S.; Kiss, L.; Iza-

- wa, K.; Moriwaki, H.; Soloshonok, V. A. *J. Fluorine Chem.* **2020**, *239*, 109639.
- [3] Inoue, M.; Sumii, Y.; Shibata, N. *ACS Omega* **2020**, *5*, 10633.
- [4] Zafrani, Y.; Moriah, G. S.; Yeffet, D.; Berliner, A.; Amir, D.; Marciano, D.; Elias, S.; Katalan, S.; Ashkenazi, N.; Madmon, M.; Gershonov, E.; Saphier, S. *J. Med. Chem.* **2019**, *62*, 5628.
- [5] Fujita, M.; Obayashi, M.; Hiayama, T. *Tetrahedron* **1998**, *44*, 4135.
- [6] Shan, C.-C.; Dai, K.-Y.; Zhao, M.; Xu, Y.-H. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 4054.
- [7] Gao, P.; Wang, G.-Q.; Xi, L.-L.; Wang, M.-Y.; Li, S.-H.; Shi, Z.-Z. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 1009.
- [8] Coates, G.; Tan, H.-Y.; Kalf, C.; White, A. J. P.; Crimmin, M. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 12514.
- [9] Paioti, P.; Mikus, M. S.; Lee, J.; Koh, M. J.; Romiti, F.; Torker, S.; Pozo, J. D.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19917.
- [10] Gao, P.; Gao, L.-Z.; Xi, L.-L.; Zhang, Z.-D.; Li, S.-H.; Shi, Z.-Z. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2618.
- [11] Yang, X.-N.; Guo H.-Y.; Zhou R. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 2720 (in Chinese). (杨晓娜, 郭宏宇, 周荣, 有机化学, **2023**, *43*, 2720.)
- [12] Yang, X.-H.; Gao, H.-W.; Yan, J.-L.; Shi, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 4122 (in Chinese). (杨惜晖, 高皓炜, 闫甲乐, 史雷, 有机化学, **2022**, *42*, 4122.)
- [13] Ren, L.-Q.; Li, N.; Ke, J.; He, C. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 6400.
- [14] Ghosh, S.; Lai, D.; Hajra, A. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 2399.
- [15] Yue, F.-Y.; Liu, J.-H.; Ma, H.-N.; Liu, Y.-X.; Dong, J.-Y.; Wang, Q.-M. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 4019.
- [16] Luo, C.; Zhou, Y.; Chen, H.; Wang, T.; Zhang, Z.-B.; Han, P.; Jing, L.-H. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 4286.
- [17] Xu, W.-G.; Xia, C.-J.; Shao, Q.; Zhang, Q.; Liu, M.-R.; Zhan, H.-W.; Wu, M.-B. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 4949.
- [18] Takemura, N.; Sumida, Y.; Ohmiya, H. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 7804.
- [19] Liu S.-H.; Pan P.; Fan, H.-Q.; Li, H.; Wang, W.; Zhang, Y.-Q. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3817.
- [20] Wan, Y.; Zhu, J.-J.; Yuan, Q.-Y.; Liu, S.-H.; Zhao, J.-H.; Zhang, Y.-Q. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 1406.
- [21] Pan, P.; Yuan, Q.-Y.; Liu, S. H.; Zhao, J. H.; Zhang, Y.-Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 1136 (in Chinese). (潘鹏, 袁启洋, 刘石惠, 赵建宏, 张永强, 有机化学, **2022**, *42*, 1136.)
- [22] Zhao, Y.-M.; Wan, Y.; Yuan, Q.-Y.; Wei, J.-L.; Zhang, Y.-Q. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 1386.
- [23] Wan, Y.; Zhao, Y.-M.; Zhu, J.-J.; Yuan, Q.-Y.; Wang, W.; Zhang, Y.-Q. *Green Chem.* **2023**, *25*, 256.
- [24] Lima, F.; Sharma, U. K.; Grunenberg, L.; Saha, D.; Johannsen, S.; Sedelmeier, J.; Eycken, E. V.; Ley, S. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 15136.
- [25] Zhong, M.-B.; Pannecoucke, X.; Jubault, P.; Poisson, T. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 11818.
- [26] Choi, G. J.; Zhu, Q.-L.; Miller, D. C.; Gu, C.-J.; Robert, R. *Nature* **2016**, *539*, 268.
- [27] Luo, J.; Zhang, J. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 873.
- [28] Jeffrey, J. L.; Terrett, J. A.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2015**, *349*, 1532.
- [29] Lang, S. B.; Wiles, R. J.; Kelly, C. B.; Molander, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 15073.
- [30] Hu, Q.-P.; Cheng, J.; Wang, Y.; Shi, J.; Wang, B.-Q.; Hu, P.; Zhao, K.-Q.; Pan, F. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4457.
- [31] Aelterman, M.; Biremond, T.; Jubault, P.; Poisson, T. *Chem.-Eur. J.* **2022**, *28*, e202202194.
- [32] Shishido, R.; Uesugi, M.; Takahashi, R.; Mita, T.; Ishiyama, T.; Kubota, K.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14125.
- [33] Carminati, D. M.; Decaens, J.; Bonnaire, S.; Jubaul, P.; Fasan, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 7072.
- [34] Fujita, T.; Morioka, R.; Arita, T.; Ichikawa, J. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12938.

(Cheng, F.)