

可见光诱导EnT策略通过肟酯试剂实现烯烃的双官能团化反应研究进展

万晴雨

浙江师范大学, 化学与材料科学学院, 浙江 金华

收稿日期: 2026年1月15日; 录用日期: 2026年3月3日; 发布日期: 2026年3月13日

摘要

在过去十年中, 可见光介导的能量转移(EnT)催化, 特别是三重态-三重态能量转移(TTEnT)催化, 已作为一种温和且环保的方法, 应用于多样化的有机合成转化。与通常需要牺牲电子受体或供体以完成催化循环的光氧化还原催化相比, EnT光催化通常以高原子经济性进行, 同时将废副产物的生成降至最低。此外, 成功的光氧化还原催化依赖于精确控制光催化剂和有机底物的氧化还原电位, 而EnT策略主要受这些组分之间三重态能量匹配的影响。考虑到EnT光催化在有机合成中双官能化反应中的日益重要性, 本文系统总结了近五年来, 通过 σ 键自由基裂解实现的EnT促进的烯烃的双官能化方面的重大进展。

关键词

可见光催化, 能量转移, σ 键均裂, 自由基, 烯烃双功能化

Research Progress on Visible-Light-Induced Energy Transfer Strategy for the Difunctionalization of Alkenes via Oxime Esters

Qingyu Wan

College of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: January 15, 2026; accepted: March 3, 2026; published: March 13, 2026

Abstract

Over the past decade, visible-light-mediated energy transfer (EnT) catalysis, particularly triplet-

triplet energy transfer (TTEnt) catalysis, has been applied to diverse organic synthetic transformations as a mild and environmentally friendly approach. Compared to photoredox catalysis, which typically requires sacrificing electron acceptors or donors to complete the catalytic cycle, EnT photocatalysis generally operates with high atom economy while minimizing waste byproduct formation. Furthermore, successful photoredox catalysis relies on precise control of the redox potentials of photocatalysts and organic substrates, whereas EnT strategies are primarily governed by triplet energy matching between these components. Given the growing significance of EnT photocatalysis in difunctionalization reactions for organic synthesis, this paper systematically reviews major advances in EnT-facilitated difunctionalization of alkenes via σ -bond radical cleavage over the past five years.

Keywords

Visible-Light Photocatalysis, Energy Transfer, σ Bond Cleavage, Radical, Olefin Bifunctionalization

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在可见光催化中,光催化剂(PC)最初通过吸收可见光谱中的光子而转化为激发态。一旦被激发,光催化剂就可以转移电子(光氧化还原催化)与不吸收光的有机分子进行能量交换(能量转移(EnT)光催化或光敏化),从而促进化学反应。如图 1(A)所示,光氧化还原催化可以通过氧化猝灭或还原猝灭循环,通过激发态的氧化还原活性光催化剂(PC*)向有机底物进行单电子转移(SET)来进行。尽管在该领域已取得相当大的成功,SET 方法通常需要牺牲电子供体(D)或受体(A)来完成催化循环,这往往会导致一个片段的损失。此外,光氧化还原催化的效率主要取决于光催化剂和底物的氧化还原电位。与光氧化还原催化相比,EnT 光催化仍处于起步阶段,但也取得了一些显著进展。如图 1(B)所示,EnT 光催化涉及将能量从激发态光催化剂(PC*)转移到基态底物(Sub),形成能够启动化学反应的激发态底物(Sub*)。EnT 过程可以通过 Förster 能量转移(FRET)和 Dexter 能量转移机制进行。由于通过 Förster 型机制发生的三重态-三重态能量转移(TTEnt)涉及两个独立且同时的自旋反转事件,它违反了 Wigner 的自旋守恒规则,因此对 TTEnt 催化并不适用。另一方面,Dexter TTEnt 机制(图 1(C))描述了激发态光催化剂 PC*与基态底物之间的电子同时分子间转移。如图 1(C)所示,光催化剂(PC)在光激发下达到其单重激发态(1PC*)。该单重态通过系间能量转换(ISC)迅速衰减为三重态光催化剂(3PC*)。随后,3PC*与基态底物(Sub)之间会发生两个电子的交换过程,从而生成三重态底物(3Sub*)和基态光催化剂(PC)。Dexter TTEnt 过程并未正式涉及总体多重度的任何变化,因此是允许自旋参与的。因此,Dexter TTEnt 机制成为大多数可见光诱导的 EnT 介导的有机转化过程的主要途径。与通常需要短波辐照以激发三重态(T1)的直接激发方法不同,EnT 可被视为一种间接激发方法(见图 1(D)),该技术能够实现对特定底物三重态的温和且选择性的访问,尤其适用于那些消光系数较低且 ISC 量子产率较差的化合物。此外,光催化剂应具有高 ISC 效率、显著的消光系数和长的激发态寿命[1]-[7]。与光氧化还原催化相比,EnT 光催化不依赖于光催化剂和底物的氧化还原性质。在底物的氧化还原电位与激发态光催化剂不兼容的情况下,EnT 过程可以补充光氧化还原催化。能量转移可通过正反应过程和逆反应过程两种方式进行[8]。通常,光催化剂的三重态能量(E_T)被定义为其三重态与基态之间的能量差,应该超过基底的能量以促进高效的放能($\Delta E_T = (E_T(PC) - E_T(Sub)) > 0$)能量转移过程。

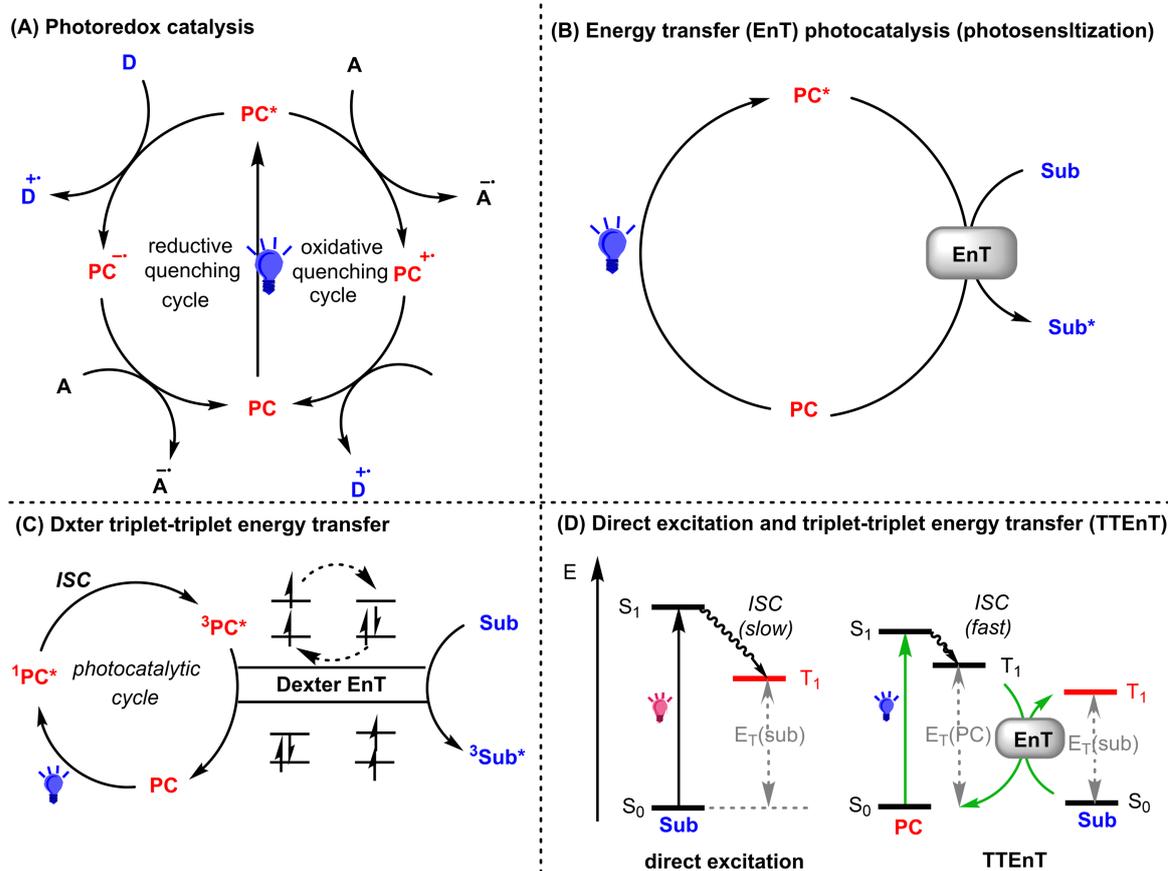


Figure 1. (A) Photoredox catalysis; (B) Energy-transfer photocatalysis (photosensitization); (C) Dexter triplet-triplet energy transfer; (D) Direct excitation and triplet-triplet energy transfer (TTEnt). PC = photocatalyst; D = electron donor; A: electron acceptor; Sub: substrate; ISC: Intersystem crossing; S₀: ground state; S₁: singlet state; T₁: triplet state; E_T = triplet energy

图 1. (A) 光氧化还原催化; (B) 能量转移光催化(光敏化); (C) Dexter 三重态 - 三重态能量转移; (D) 直接激发与三重态 - 三重态能量转移(TTEnt)。PC = 光催化剂; D = 电子供体; A = 电子受体; Sub = 底物; ISC = 系间穿越; S₀ = 基态; S₁ = 单重态; T₁ = 三重态; E_T = 三重态能量

不饱和化合物是多种天然产物、药物、农用化学品和功能性有机材料不可或缺的原料。在过去年间, 各类碳-碳和杂原子不饱和化合物, 包括烯烃、(杂)芳烃、炔烃、炔烯、二烯、乙烯基叠氮化物、张力环分子、二氮烯和异硫氰酸酯, 均参与了由能量转移(EnT)驱动的增加官能化和双官能化反应, 并配合各种能量转移受体(图 2) [9]-[15]。本文总结了近几年可见光诱导的、通过能量转移受体的 σ 键均裂实现烯烃不同的双官能化的进展。EnT 促进的双官能化反应既可由金属光催化剂, 也可由有机光催化剂实现。

2. 烯烃的双官能团化

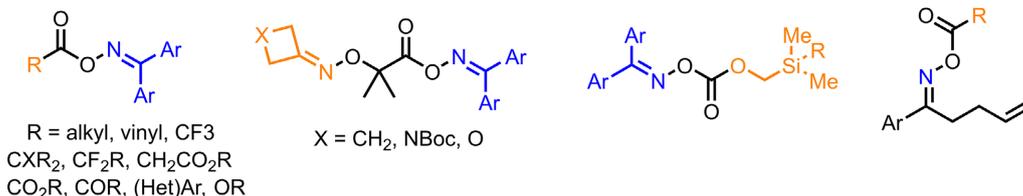
2.1. 烯烃的碳胺化

脲酯、脲醚及相关的羟胺衍生物作为氮中心自由基的多功能前体, 主要通过过渡金属或光氧化还原催化的单电子转移(SET)过程实现 N-O 键的均裂生成, [16]-[23]或通过高能紫外光介导或微波辅助的 N-O 键均裂生成[24]。近年来, 各类精心设计的苯甲酰脲酯、O-乙基羟胺、脲醚以及 N-(酰氧基)邻苯二甲酰亚胺作为多功能试剂出现, 可通过能量转移(EnT)介导的弱 N-O 键均裂, 对烯烃进行双官能化。

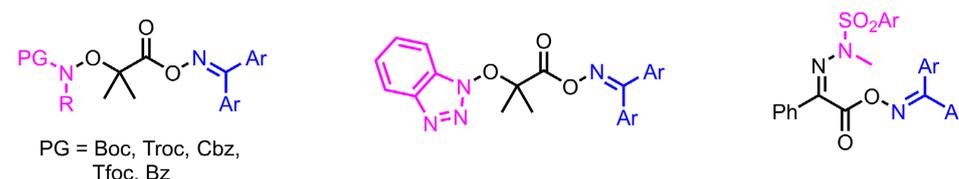
鉴于 C-C 和 C-N 键在各种生物活性化合物中的普遍存在, 不饱和底物的直接碳胺化已成为双官能化平台中最具吸引力和实用性的策略之一。近年来, 脲酯被认为是有效的碳亚胺化试剂, 能够通过 EnT 介

导的 N-O 键均裂并随后脱羧，实现烯烃、杂芳烃、二氮烯和炔烃的邻位及远位双官能化。本节将按两组分反应和多组分反应讨论碳亚胺化反应。

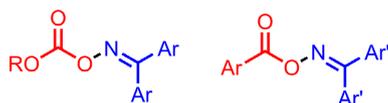
a. for carboimination



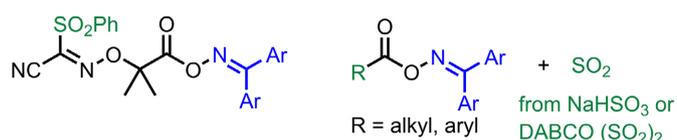
b. for diamination



c. for oxyimination



d. for sulfonylimination



e. PC

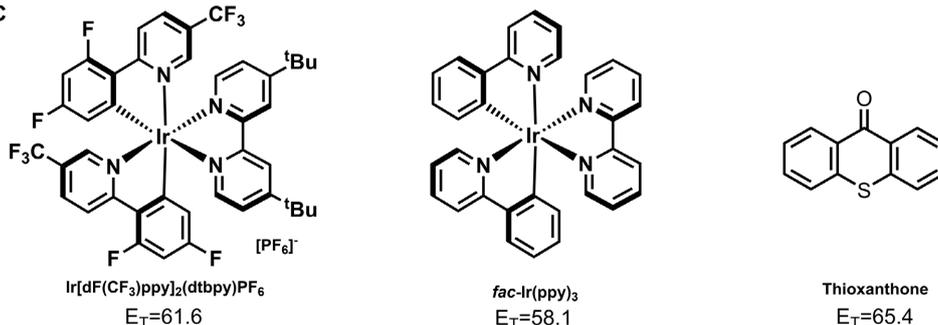


Figure 2. Energy-transfer acceptors covered in this review

图 2. 本综述中涉及的能量转移受体和部分光催化剂

2.1.1. 双组分碳胺化反应

关于 C(sp³)-胺化反应，2020 年，Glorius 团队开发了一种光敏化方法，通过高度区域选择性的烯烃 2 与双功能烷基羧酸酯 1 的邻位碳胺化，合成伯胺和 α -氨基酸，利用 [Ir(dF(CF₃)ppy)₂(dtbbpy)](PF₆) ([Ir-F]) 作为光敏化剂，在蓝光 LED 照射下进行 (图 3) [25]。该反应以高度原子经济的方式进行，生成的唯一副产物——二氧化碳。该方法对多种电子受体烯烃和苯乙烯衍生物表现出良好的耐受性。机理研究支持能量转移 (EnT) 机制。如图 3 所示，通过从激发态光催化剂 (PC*) 向酯的三重态 - 三重态能量转移 (TTEnT)，初步生成激发态酯 1*。激发态酯 1* 随后经历 N-O 键均裂和脱羧生成一个瞬态烷基自由基 I 和一个稳定的二苯亚胺自由基 II。烷基自由基 I 选择性地加成到烯烃的末端形成稳定的碳中心自由基 III，随后迅速与亚胺自由基 II 偶联，生成碳亚胺化产物 3。

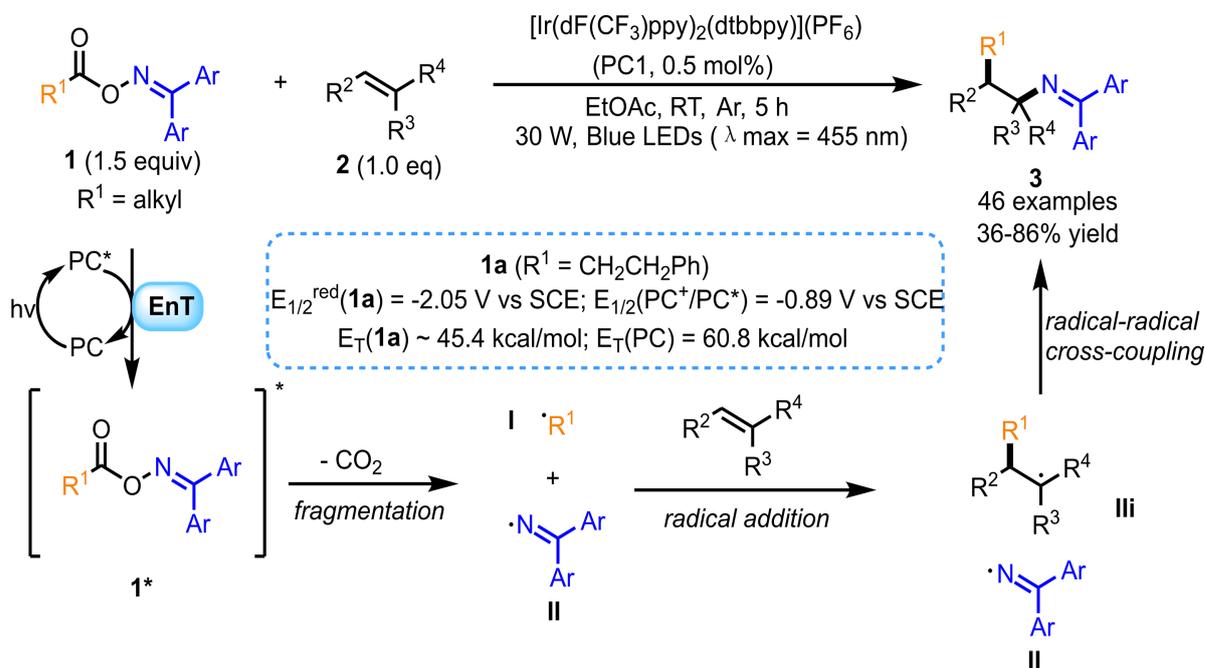


Figure 3. EnT-enabled alkylation of alkenes with alkyl carboxylic acid oxime esters

图 3. EnT 促进的烯烃与烷基羧酸酮肟酯的碳胺化

2022 年, Alemán 等人实现了对不饱和酮 **4** 的超快速连续流光化学脱羧碳胺化反应, 以 5CzBN 作为有机光敏剂(图 4) [26]。与批量工艺相比, 连续流技术不仅可以加速碳胺化反应, 还可以最大限度地减少不期望的脱羧自偶联和亚胺自由基自偶联副产物的形成。

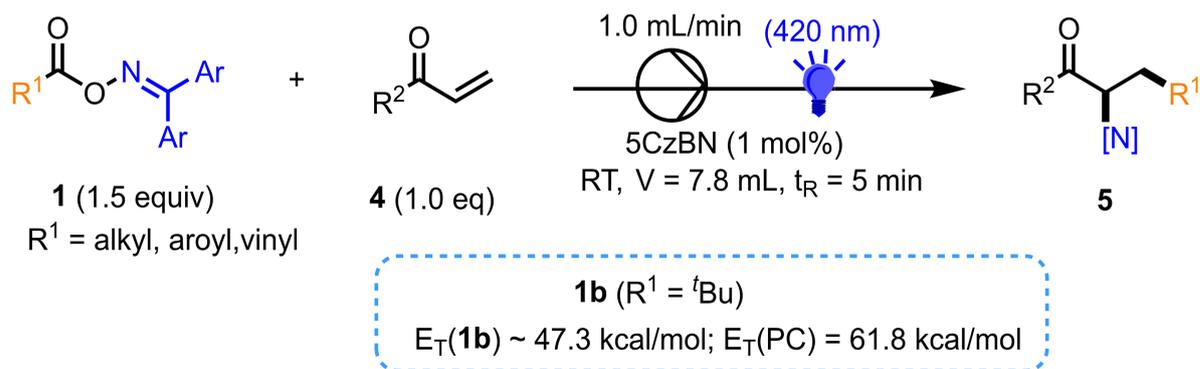


Figure 4. EnT-enabled continuous-flow carboimination of unsaturated carbonyl compounds with oxime esters

图 4. EnT 促进的非饱和羰基化合物与肟酯的连续流碳胺化反应

同年, Molander 课题组报道了一种从电子性质各异的烯烃和三氟乙酰肟酯通过 EnT 介导的无金属 CF₃-亚胺化反应合成 β -三氟甲基化亚胺的高度区域选择性方法, 使用苯酮(BP)作为有机光敏剂(图 5) [27]。在这一转化过程中涉及了脱羧裂解过程, 从而伴随着瞬态亲电 CF₃ 自由基和持久亚胺自由基的生成。由于苯甲酮的三重态能量($E_{\text{T}} = 65.5 \text{ kcal/mol}$)高于羟肟酯 **1c** 的三重态能量($E_{\text{T}} = 49.7 \text{ kcal/mol}$), 因此很可能存在能量转移(EnT)机制。此外, 基于密度泛函理论(DFT)计算和量子产率测量($\Phi = 2.4$), 认为自由基链途径在 C-N 键形成过程中起一定作用。

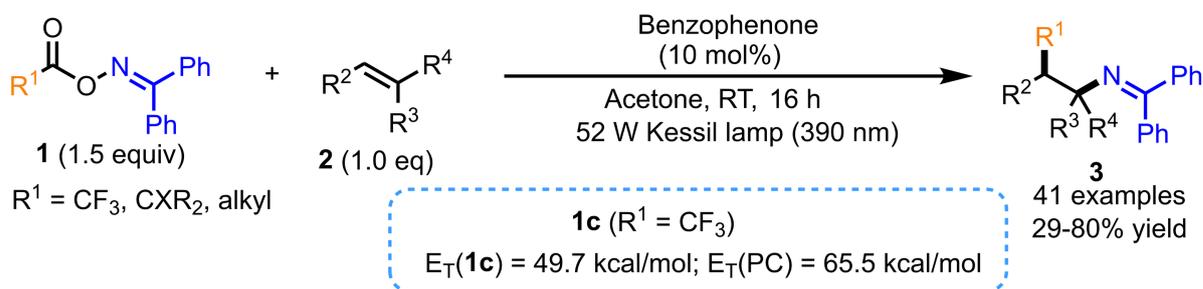


Figure 5. EnT-enabled alkylimination of alkenes with alkyl carboxylic acid oxime esters

图 5. EnT 促进的烯烃与烷基羧酸酯的碳胺化

2.1.2. 多组分碳亚胺化反应

与在不饱和键的邻位碳胺化中取得的显著进展相比,可控的基于自由基的跨两个不饱和键的远程 1,n 碳胺化则呈现出更为严峻的挑战。这种复杂性源于 1,2-双官能化的竞争副反应以及精确控制自由基加成顺序的固有困难,而这两者对于实现高化学选择性都是必不可少的。尽管存在这些困难,近年来在利用羧酸酯作为双功能试剂的可见光诱导能量转移介导的不饱和化合物多组分碳亚胺化反应方面取得了显著进展。

2023 年, Glorius 团队开发了一种无金属、化学选择性和区域选择性的方法,通过一种前所未有的光能转移(EnT)促发的自由基接力反应,在苯乙烯 **6** 和缺电子烯烃 **7** 之间合成 1,4-碳胺化产物 **8** (图 6) [28]。使用噻吨酮作为光敏剂,该方法能够以有序方式在单次操作中同时形成两个 C-C 键和一个 C-N 键。如图 6 所示,通过 EnT 诱导的酯 **1** 断裂可产生持久的亚胺自由基 **II** 和瞬态亲核烷基自由基 **I**。在极性匹配效应、持续自由基效应以及和苯乙烯衍生物相比缺电子烯烃浓度较高的综合影响下,亲核烷基自由基 **I** 优先进攻缺电子烯烃生成较不亲核的烷基自由基 **III**。随后,自由基 **III** 被苯乙烯衍生物捕获,生成苄基自由基 **IV**,该物种与持续的亚胺基自由基 **II** 偶联,或与另一分子 **1** 反应生成目标产物 **8**。

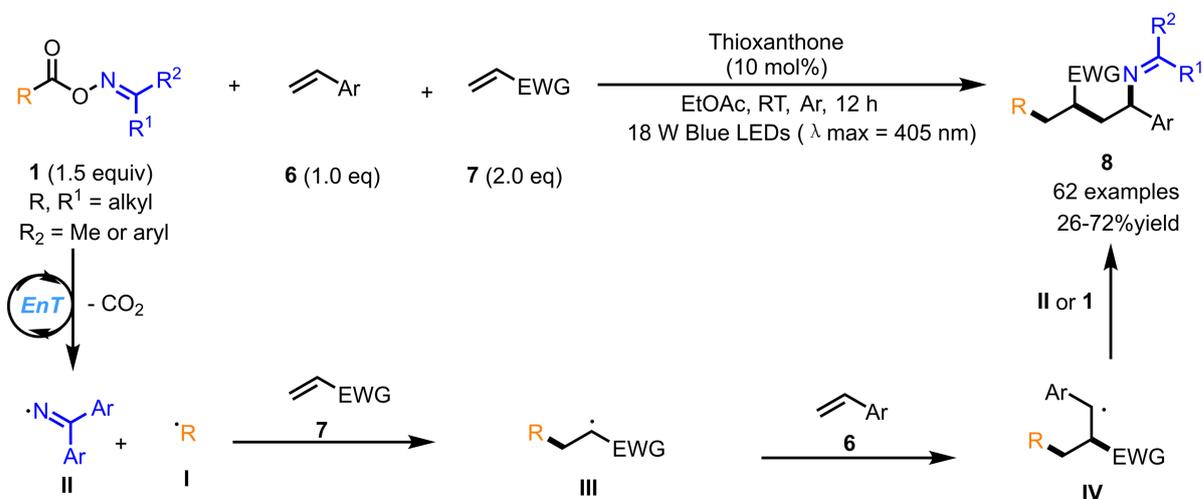


Figure 6. EnT-enabled metal-free radical relay 1,4-carboimination across two distinct olefins

图 6. EnT 促动的无金属自由基接力两种不同的烯烃的 1,4-碳胺化

同年,夏鹏举及其同事利用 O-苯甲酰亚胺 **1d** 和未活化的烷基碘化物 **9** 作为双功能试剂工具箱,通过协同的 EnT 和 XAT 过程实现了烯烃的三组分 1,2-碳胺化,以及烯烃和炔烃 **10** 的四组分 1,4-碳胺化(图

7) [29]。如图 7 所述，值得注意的是，这些多组分方法避免了为每个靶分子合成单个碳酰化试剂的需求，从而提升了整体原子经济性和反应过程的合成多样性。

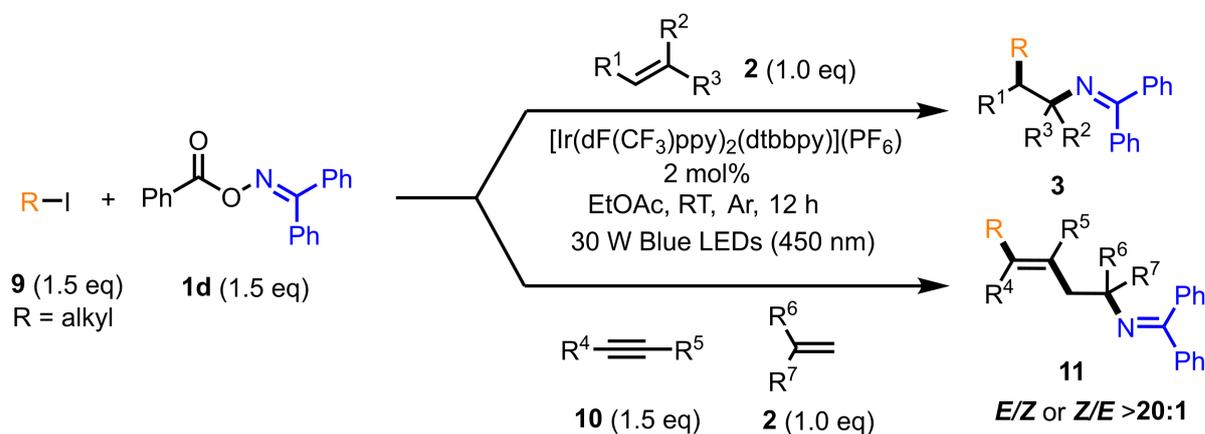


Figure 7. Multicomponent 1,n-Carboimination with Alkyl Iodides and O-Benzoyl Oxime through EnT and XAT Processes
图 7. 烷基碘化物与 O-苯甲酰肟通过 EnT 和 XAT 过程进行的多组分 1,n-碳酰化

不久之后，夏鹏举及其同事描述了多种三取代和四取代烯烃的立体确定合成方法。通过 EnT 诱导的乙烯基自由基参与的三组分 1,4-/1,8-碳酰化反应，在 $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})](\text{PF}_6)$ 存在下，对电子受体炔烃 10 和烯炔/杂芳炔进行反应(图 8) [30]。这些反应表现出显著的区域选择性、优异的反式立体选择性 (>99:1) 以及广泛的底物适用性。

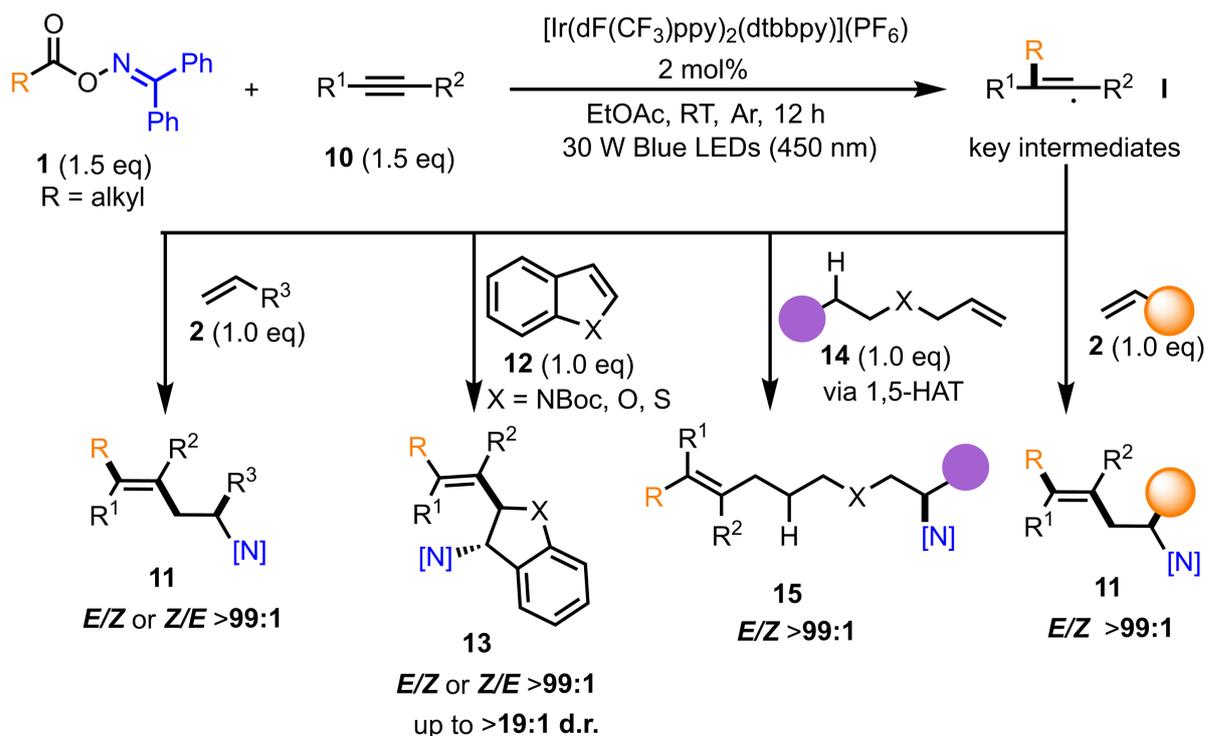


Figure 8. EnT-induced vinyl radical-mediated three-component 1,4-/1,8-carboimination across alkynes and olefins/heteroarenes
图 8. EnT 诱导的乙烯基自由基介导的炔烃与烯炔/杂芳炔的三组分 1,4-/1,8-碳酰化反应

总之，烯烃的碳胺化通过脎酯产生烷基自由基和氮自由基两种不同活性的自由基，通过条件的控制可实现烯烃、炔烃的 1,n-碳胺化。

2.2. 烯烃的邻二胺化

与 EnT 驱动的碳胺化反应相比，EnT 诱导的二胺化反应的报道相对较少。然而，在过去两年里，已经开发出几种基于双功能脎酯的氮自由基前体，用于促进烯烃和(杂)芳烃的不对称邻位二胺化。通常，可消除的基团如 CO₂、丙酮或 PhCN 被整合到这些双功能脎酯的核心结构中，以通过熵驱动力促进持续性的脎亚胺自由基与瞬态酰胺基/苯并三唑基/磺酰胺基自由基的 EnT 诱导生成。

2022 年，阳华[31]和 Glorius [32]独立发展了一种无金属自由光敏化的不对称邻二胺化反应，利用由受保护的脎胺、2-溴-2-甲基丙酸酯和二苯甲酮脎衍生的脎酯 **16** (图 9)。反应在噻吨酮存在下进行，分别使用乙酸乙酯或丙酮作为溶剂。各种烯烃，包括苯乙烯、炔烯、缺电子 and 富电子烯烃、非活化烯烃以及从药物和天然产物衍生的烯烃，在温和条件下都能高效反应，并表现出优异的区域选择性。基于三重态能量计算、循环伏安测量、直接激发实验以及产物产率与各光催化剂三重态能量的正相关性，提出了一个能量转移(EnT)途径。

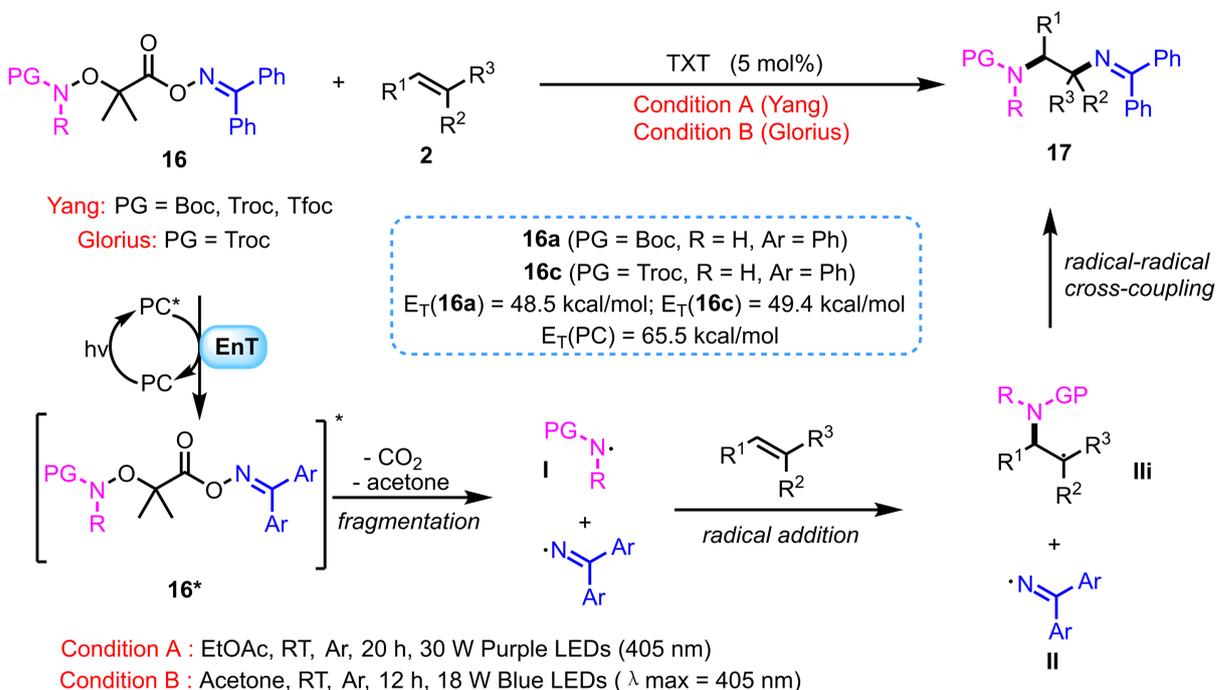


Figure 9. EnT-enabled metal-free amidylimination of alkenes or (Hetero) arenes with oxime esters

图 9. EnT 介导的无金属的脎酯与烯烃或(杂)芳烃的邻二胺化

在 2024 年，夏鹏举及其同事通过使用苯三唑羧酸脎酯 **18** 作为新型双功能试剂，并以 TXT 作为光敏剂，实现了烯烃 **2** 和杂芳烃 **12** 的光诱导不对称邻二胺化反应(图 10) [33]。鉴于在直接激发实验中仍能形成所需产物，因此提出了该反应的 EnT 机制。如图 10 所示，在 EnT 催化下，苯基三唑羧酸脎酯 **68** 裂解生成苯基三唑自由基 **I** 和亚胺自由基 **II**，同时伴随丙酮和二氧化碳的释放。随后，瞬态苯基三唑自由基 **I** 加成到双键上，再与持久性的亚胺自由基 **II** 发生自由基-自由基偶联，生成 β -亚胺基苯基三唑化合物(**19** 和 **20**)。多种烯烃，包括苯乙烯衍生物、炔烯和富电子的乙烯醚，在该反应中表现出良好的反应性。该方法对各种 N-Boc 保护的吲哚和苯并呋喃同样具有耐受性。

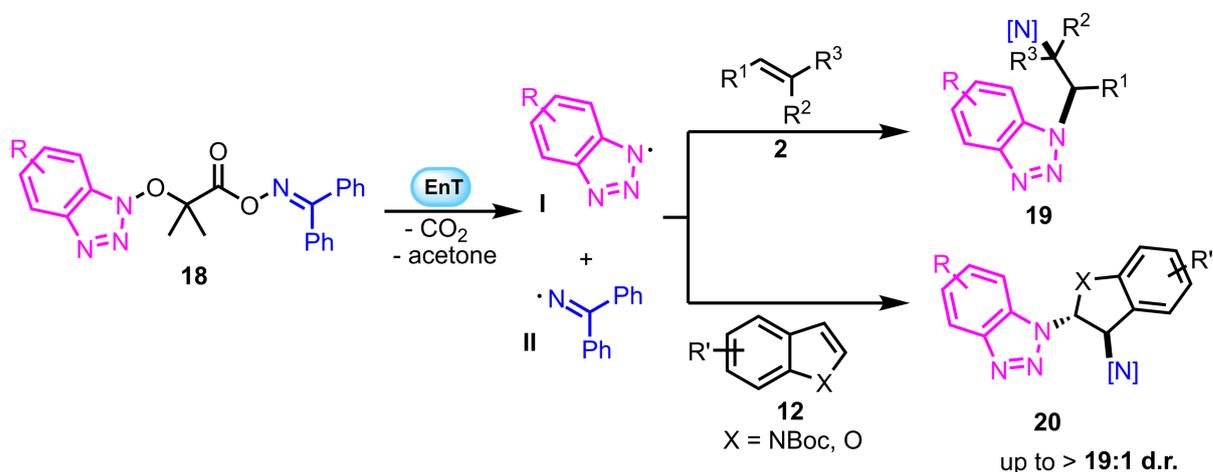


Figure 10. EnT-enabled unsymmetrical diamination of alkenes and (hetero) arenes utilizing benzotriazole carboxylic acid oxime esters

图 10. 利用苯并三唑羧酸酯的 EnT 催化烯烃和(杂)芳烃的非对称二胺化

最近, 许响生课题组报道了一种光诱导的烯烃和(杂)芳烃的区域选择性和非对映选择性磺酰胺亚胺化反应, 用于合成 N-磺酰二胺衍生物(22 和 23)。该反应使用合理设计的脲酯 21 作为双功能试剂, 并使用 2-*i*-Pr-硫蒽酮作为有机光敏剂(图 11) [34]。根据三重态能量计算和直接激发实验, 提出了能量转移(EnT)机制。试剂 21 在 EnT 作用下发生裂解, 生成瞬时性磺酰胺自由基 I 和稳定的亚胺自由基 II, 同时释放二氧化碳和苯腈。多种吲哚化合物, 包括带有不同保护基和取代基的吲哚, 都能够顺利转化, 且具有较高的反式选择性。

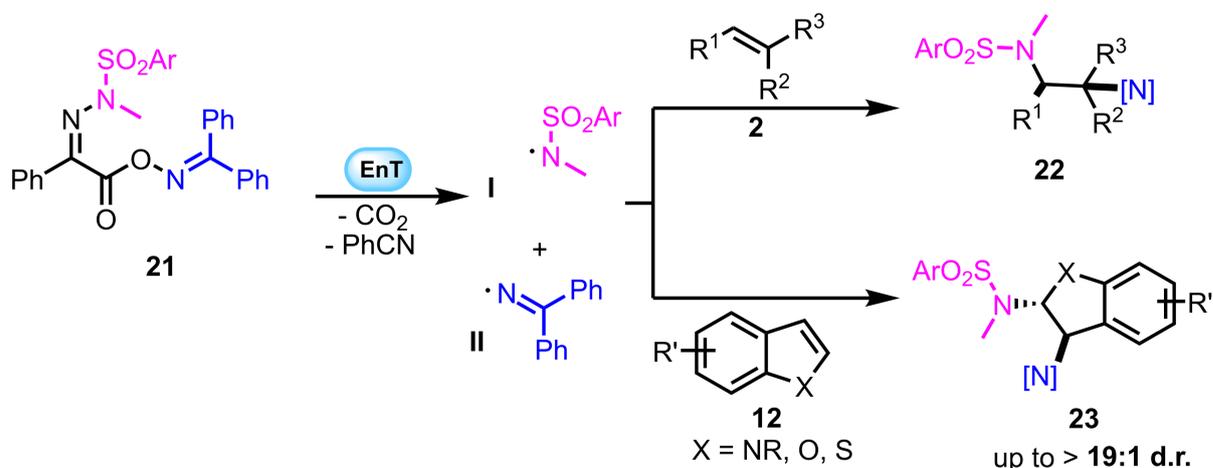


Figure 11. EnT-enabled sulfonamidylimination of alkenes and (hetero) arenes with iminophenylacetic acid oxime esters

图 11. EnT 催化的苯乙酰脲酯与烯烃或(杂)芳烃的磺酰胺亚胺化

因此, 烯烃的邻二胺化通过脲酯产生两种不同活性的氮自由基, 这两种以氮为中心的自由基物种表现出的不同反应性, 使不对称二胺化反应具有高区域选择性。

2.3. 烯烃的氧亚胺化

2.3.1. 双组分的氧亚胺化

邻氨基醇是天然产物、生物活性分子以及不对称催化配体中普遍存在的结构单元。2021 年, 韩丙等

人开发了一种可调的光催化方法，用于非活化烯烃的反马氏加羟化和氨基化反应，利用两种不同的酮肟碳酸酯(24/25)作为双功能试剂， $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})](\text{PF}_6)$ 作为光敏剂(图 12) [35]。这类反应的化学选择性由溶剂选择和酮肟碳酸酯的结构特性控制。具体而言，当二氯甲烷同时作为溶剂和氢原子供体时，肟碳酸酯 24 能够促进加羟化反应，而肟碳酸酯 25 在乙酸乙酯中则能够选择性地促进氨基化反应。需要注意的是，加羟化方案仅适用于非活化烯烃，而氨基化方案则对非活化烯烃和苯乙烯都有效。

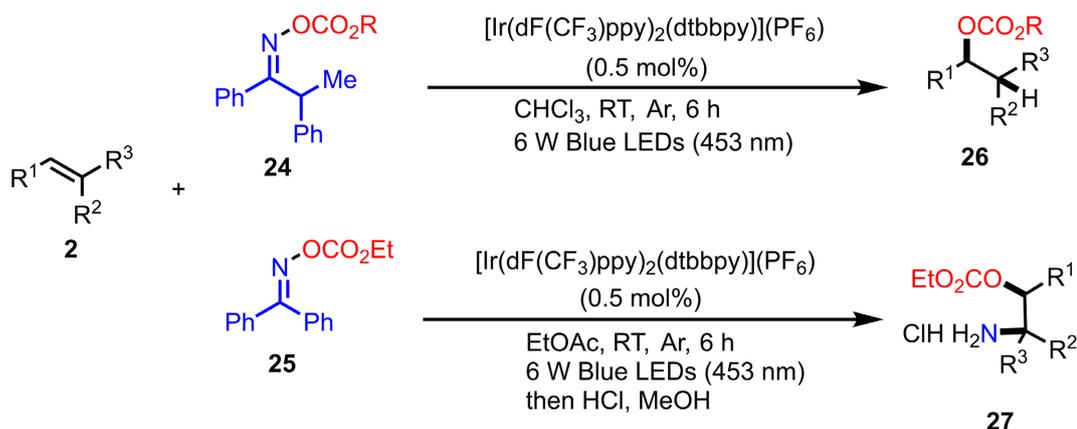


Figure 12. EnT-enabled anti-Markovnikov hydroxyoxygenation and aminoxyoxygenation of unactivated alkenes tuned by ketoxime carbonates

图 12. 酮肟碳酸酯调控的 EnT 促进烯烃的反马氏羟基化和氨基化

在 2023 年，詹庄平及其同事报道了使用 2,7-Br-4CzIPN 作为高效的羧基芳烃光敏剂，用于能量转移 (EnT) 驱动的金属氧亚胺化、甲氧羰基亚胺化和酰胺亚胺化反应，分别利用肟碳酸酯 25、肟草酸酯 28 和双功能氮自由基前体 16a 作为双功能试剂(图 13) [36]。2,7-Br-4CzIPN 具有独特的光物理性质、良好的三线态能量和优异的光催化活性。在 2,7-Br-4CzIPN 催化下，各种 2-氨基-1-醇(29)、 β -氨基酸(30)及邻位二胺衍生物(17a)在温和条件下均以良好收率和优异的区域选择性合成。基于产物收率与不同光催化剂三线态能量的直接相关性，提出了一种 Dexter 型三线态-三线态能量转移(TTEnT)机制。

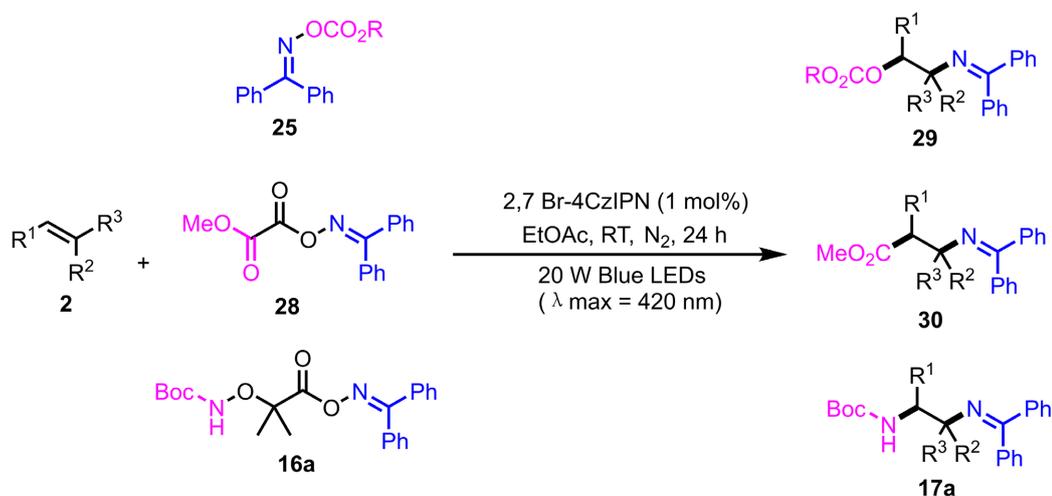


Figure 13. 2,7-Br-4CzIPN-Catalyzed oxyimination, methoxycarbonylimination and amidylimination of alkenes with oxime esters

图 13. 2,7-溴-4CzIPN 催化的烯烃与肟酯的羟亚胺化、甲氧羰基亚胺化和酰胺亚胺化

2.3.2. 多组分的氧亚胺化

2022年, Glorius 团队通过一个自由基接力的 1,4-氧胺化反应, 首次实现了通过两种电子性质不同的烯烃(2 和 7)使用脲羰基化合物 1 或苯甲酸衍生物酯作为双功能试剂, 并以 TXT 作为光敏剂(图 14) [37], 进行多样化 1,4-氧胺化产物 31 的前所未有的化学选择性和区域选择性合成。

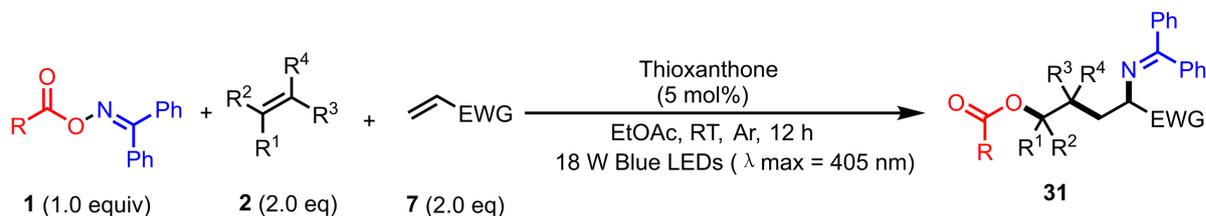


Figure 14. EnT-enabled radical relay 1,4- or 1,6-oxyimination across two electronically differentiated olefins
图 14. EnT 促进的自由基传递在两个电子性质不同的烯烃上的 1,4 或 1,6-氧胺化反应

最近, 夏鹏举及其同事进一步发展了一种基于能量转移(EnT)的自由基接力策略, 该策略能够实现烯烃 2 的 C=C 键和异硫氰酸酯 32 的 C=S 键的高度化学选择性和区域选择性的 1,4-氧胺化反应(图 15) [38]。该创新方法使用脲碳酸酯 25 作为双功能试剂, $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})](\text{PF}_6)$ 作为光敏剂, 最终获得大量异硫脲衍生物 33, 产率中等至良好。

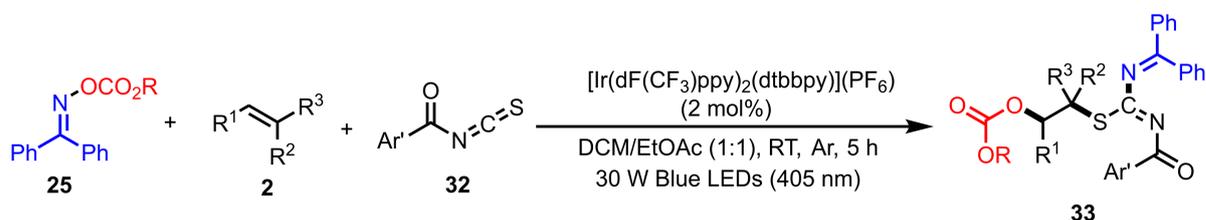


Figure 15. EnT-enabled radical relay 1,4-oxyimination/amidylimination/sulfonylimination across C=C and C=S bonds
图 15. EnT 促进的 C=C 和 C=S 键自由基接力的 1,4-氧亚胺化/酰基胺化/磺酰胺化

羧酸脲酯可以通过 EnT 介导的 N-O 键均裂生成 N 中心和 O 中心自由基。如果 O 中心自由基随后通过自由基脱羧过程转化为 $\text{C}(\text{sp}^3)$ 和 $\text{C}(\text{sp}^2)$ 中心自由基, 则可能发生区域选择性的碳氮化反应。如果 O 中心自由基在不经脱羧的情况下直接加到烯烃基团上, 则可以实现区域选择性的氧胺化。本节概述了利用脲碳酸酯或芳羧酸脲酯作为双功能试剂, 在不饱和化合物中进行两组分和多组分氧胺化反应的最新进展。

2.4. 烯炔的硫(磺酰)胺化

除了作为碳、氮和氧自由基供体的作用外, 双功能苯酮脲酯在其核心结构中引入含硫功能基团时, 也可作为硫自由基的重要前体。从而实现烯炔的硫(磺酰)胺化。

2023年, 夏鹏举及其同事描述了使用脲酯 34 作为 EnT 介导的 1,2-磺酰亚胺化的新型双功能试剂, 以及首次利用 $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})](\text{PF}_6)$ 作为光敏剂进行烯炔远程 1,6-磺酰亚胺化的研究(图 16) [39]。值得注意的是, 各种烯炔, 包括苯乙烯、 α -三氟甲基苯乙烯、 β - CF_3 炔烯以及来源于生物活性分子的烯炔, 都适用于 1,2-磺酰亚胺化反应。

同年, 阳华[40]和吴劼[41]独立开发了一种三组分光敏化方案, 通过使用羧酸脲酯 1 和 $\text{DABCO} \cdot (\text{SO}_2)_2$ 37 组合作为磺酰自由基来源, 实现了烯炔的高度区域选择性磺酰亚胺化(图 17)。反应在无金属条件下进

行, 分别使用噻吨酮或 2,4-二乙基噻吨酮作为光敏化剂。阳华的方案中, 活化和非活化烯烃以及芳基和烷基羧酸酯均可作为底物。而吴勇的方法则仅限于活化烯烃和烷基羧酸酯, 两种方案都得到了直接激发实验、循环伏安实验和三重态能量计算的支持, 表明反应机制可能是能量转移(EnT)机制。如图 17 所示, EnT 诱导的脎酯 1 裂解生成持久的亚胺自由基 II 和瞬态烷基/芳基自由基 I。随后, 自由基 I 被 SO₂ 捕获生成磺酰自由基 III, 该自由基进而对烯烃发生自由基加成, 随后与持久的亚胺自由基 II 偶联, 生成最终产物 38。

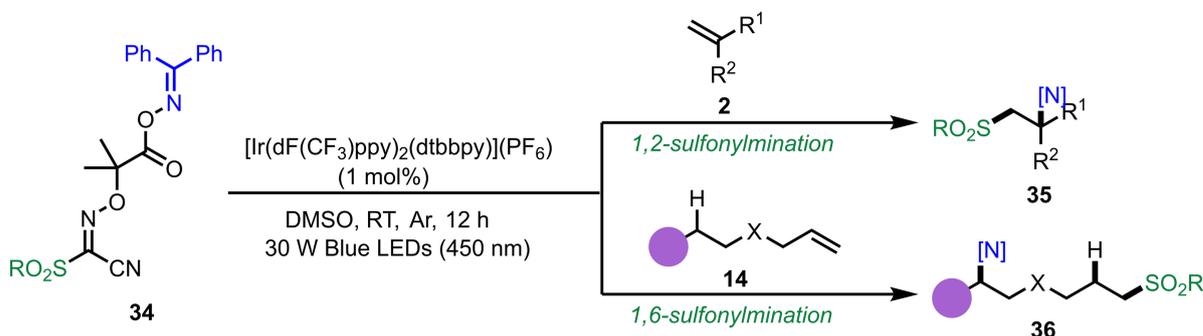
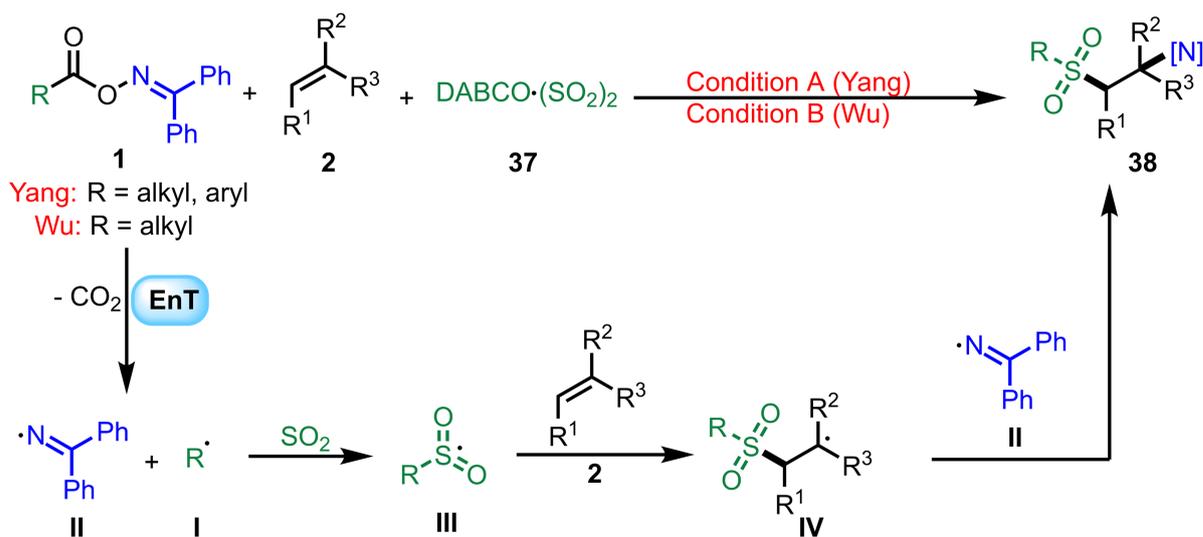


Figure 16. EnT-enabled 1,2- and remote 1,6-sulfonylimination of alkenes with oxime esters

图 16. EnT 介导的脎酯与烯烃的 1,2-和远程 1,6-磺酰亚胺化



Condition A: TXT (5 mol%), EtOAc, RT, Ar, 20 h, 30 W Purple LEDs (385 nm)

Condition B: 2,4-diethylTXT (5 mol%), EtOAc, 45-50 °C, N₂, 24 h, Kessile lamp (390 nm)

Figure 17. EnT-Mediated Tricomponent Ortho-Sulfonamidation of Alkenes, Oximes, and DABCO·(SO₂)₂

图 17. EnT 介导的烯烃、脎酯与 DABCO·(SO₂)₂ 的三组分邻位磺酰胺化反应

2025 年, Glorius 团队采用市售硫醇和脎制备了一系列双功能单硫代碳酸脎酯, 并基于能量转移光催化策略, 实现了烯烃的磺胺化反应, 合成了一系列成 β -氨基硫醇衍生物(图 18) [42]。同时, 基于观测到的烯烃加成区域选择性, 可进一步推断脂肪族硫自由基的相对寿命短于亚胺基自由基。

简言之, 实现烯烃的磺胺化可以通过插瓶的形式实现, 也可以利用合理设计的双功能脎酯试剂, 通过 TTEnt 策略产生硫自由基和氮自由基。一般产生的都是苄基硫自由基, 苯硫基自由基效果不好。

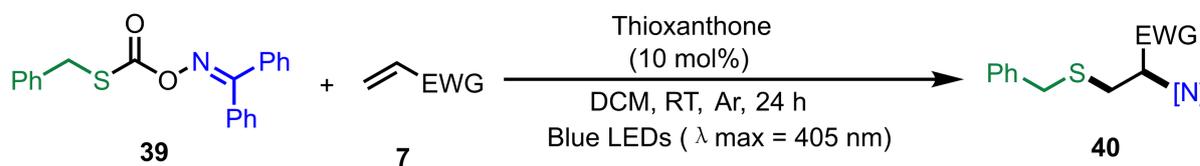


Figure 18. EnT-enabled thiaminization of alkenes with oxime esters

图 18. EnT 介导的脲酯与烯烃的硫胺化

3. 总结

本综述全面回顾了去岁几年中通过能量转移(EnT)介导的烯烃的双功能化研究进展,这些反应通过广泛能量转移受体的 σ 键均裂实现。尽管在EnT介导的不饱和化合物双功能化方面取得了显著进展,但仍存在若干挑战。首先,目前的EnT方法主要局限于小分子合成,其在功能高分子合成中的应用仍相对滞后。将已开发的策略应用于复杂功能分子合成将具有极大的潜力和价值。其次,用于不饱和化合物双功能化的能量转移受体和光敏剂仍然有限,迫切需要开发具有更高三重态能量的新型光敏剂,并设计具有降低三重态能量的更高效能量转移受体,以促进目前难以活化分子的反应。总体而言,对创新的能量转移受体、试剂、合成方法以及活化模式的需求日益增长,以重新定义基于EnT的不饱和化合物双功能化反应的边界。

参考文献

- [1] Gadde, K., De Vos, D. and Maes, B.U.W. (2022) Basic Concepts and Activation Modes in Visible-Light-Photocatalyzed Organic Synthesis. *Synthesis*, **55**, 164-192. <https://doi.org/10.1055/a-1932-6937>
- [2] Dutta, S., Erchinger, J.E., Strieth-Kalthoff, F., Kleinmans, R. and Glorius, F. (2024) Energy Transfer Photocatalysis: Exciting Modes of Reactivity. *Chemical Society Reviews*, **53**, 1068-1089. <https://doi.org/10.1039/d3cs00190c>
- [3] Palai, A., Rai, P. and Maji, B. (2023) Rejuvenation of Dearomative Cycloaddition Reactions via Visible Light Energy Transfer Catalysis. *Chemical Science*, **14**, 12004-12025. <https://doi.org/10.1039/d3sc04421a>
- [4] Lee, D.S., Soni, V.K. and Cho, E.J. (2022) N-O Bond Activation by Energy Transfer Photocatalysis. *Accounts of Chemical Research*, **55**, 2526-2541. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.2c00444>
- [5] Bera, M., Lee, D.S. and Cho, E.J. (2021) Advances in N-Centered Intermediates by Energy Transfer Photocatalysis. *Trends in Chemistry*, **3**, 877-891. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2021.06.001>
- [6] Strieth-Kalthoff, F. and Glorius, F. (2020) Triplet Energy Transfer Photocatalysis: Unlocking the Next Level. *Chem*, **6**, 1888-1903. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.07.010>
- [7] Zhou, Q., Zou, Y., Lu, L. and Xiao, W. (2018) Visible-Light-Induced Organic Photochemical Reactions through Energy-transfer Pathways. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 1586-1604. <https://doi.org/10.1002/anie.201803102>
- [8] Strieth-Kalthoff, F., James, M.J., Teders, M., Pitzer, L. and Glorius, F. (2018) Energy Transfer Catalysis Mediated by Visible Light: Principles, Applications, Directions. *Chemical Society Reviews*, **47**, 7190-7202. <https://doi.org/10.1039/c8cs00054a>
- [9] Kwon, K., Simons, R.T., Nandakumar, M. and Roizen, J.L. (2021) Strategies to Generate Nitrogen-Centered Radicals That May Rely on Photoredox Catalysis: Development in Reaction Methodology and Applications in Organic Synthesis. *Chemical Reviews*, **122**, 2353-2428. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00444>
- [10] Yu, X., Zhao, Q., Chen, J., Xiao, W. and Chen, J. (2020) When Light Meets Nitrogen-Centered Radicals: From Reagents to Catalysts. *Accounts of Chemical Research*, **53**, 1066-1083. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00090>
- [11] Rykaczewski, K.A., Wearing, E.R., Blackmun, D.E. and Schindler, C.S. (2022) Reactivity of Oximes for Diverse Methodologies and Synthetic Applications. *Nature Synthesis*, **1**, 24-36. <https://doi.org/10.1038/s44160-021-00007-y>
- [12] Kalsoom, I., Bilal, M., Kanwal, A., Rasool, N., Nazeer, U., Ciurea, C., et al. (2024) Selective C-C Bond Cleavage of Cycloketoximes via Iminyl Radicals and Distal Carbon Radicals through Photocatalysis. *Journal of Saudi Chemical Society*, **28**, Article ID: 101848. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2024.101848>
- [13] Zhong, L., Fan, J., Chen, P., Huang, P., Xiong, B., Tang, K., et al. (2024) Recent Advances in Ring-Opening of Cyclobutanone Oximes for Capturing SO₂, CO or O₂ via a Radical Process. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **22**, 10-24.

- <https://doi.org/10.1039/d3ob01762a>
- [14] Yousefnejad, F., Gholami, F., Larijani, B. and Mahdavi, M. (2023) Oxime Esters: Flexible Building Blocks for Heterocycle Formation. *Topics in Current Chemistry*, **381**, Article No. 17. <https://doi.org/10.1007/s41061-023-00431-y>
- [15] Pratley, C., Fenner, S. and Murphy, J.A. (2022) Nitrogen-Centered Radicals in Functionalization of Sp² Systems: Generation, Reactivity, and Applications in Synthesis. *Chemical Reviews*, **122**, 8181-8260. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00831>
- [16] Zhu, X. and Fu, H. (2021) Photocatalytic Cross-Couplings via the Cleavage of N-O Bonds. *Chemical Communications*, **57**, 9656-9671. <https://doi.org/10.1039/d1cc03598c>
- [17] Krylov, I.B., Segida, O.O., Budnikov, A.S. and Terent'ev, A.O. (2021) Oxime-Derived Iminyl Radicals in Selective Processes of Hydrogen Atom Transfer and Addition to Carbon-Carbon π -Bonds. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **363**, 2502-2528. <https://doi.org/10.1002/adsc.202100058>
- [18] Xiao, F., Guo, Y. and Zeng, Y. (2020) Recent Developments in Radical Cross-Coupling of Redox-Active Cycloketone Oximes. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **363**, 120-143. <https://doi.org/10.1002/adsc.202001093>
- [19] Xiao, W. and Wu, J. (2020) Recent Advances for the Photoinduced C-C Bond Cleavage of Cycloketone Oximes. *Chinese Chemical Letters*, **31**, 3083-3094. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.07.035>
- [20] Latrache, M. and Hoffmann, N. (2021) Photochemical Radical Cyclization Reactions with Imines, Hydrazones, Oximes and Related Compounds. *Chemical Society Reviews*, **50**, 7418-7435. <https://doi.org/10.1039/d1cs00196e>
- [21] Chen, C., Zhao, J., Shi, X., Liu, L., Zhu, Y., Sun, W., *et al.* (2020) Recent Advances in Cyclization Reactions of Unsaturated Oxime Esters (Ethers): Synthesis of Versatile Functionalized Nitrogen-Containing Scaffolds. *Organic Chemistry Frontiers*, **7**, 1948-1969. <https://doi.org/10.1039/d0qo00397b>
- [22] Yin, W. and Wang, X. (2019) Recent Advances in Iminyl Radical-Mediated Catalytic Cyclizations and Ring-Opening Reactions. *New Journal of Chemistry*, **43**, 3254-3264. <https://doi.org/10.1039/c8nj06165c>
- [23] Huang, H., Cai, J. and Deng, G. (2016) O-acyl Oximes: Versatile Building Blocks for N-Heterocycle Formation in Recent Transition Metal Catalysis. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **14**, 1519-1530. <https://doi.org/10.1039/c5ob02417j>
- [24] Walton, J. (2016) Functionalised Oximes: Emergent Precursors for Carbon-, Nitrogen- and Oxygen-Centred Radicals. *Molecules*, **21**, Article No. 63. <https://doi.org/10.3390/molecules21010063>
- [25] Patra, T., Bellotti, P., Strieth-Kalthoff, F. and Glorius, F. (2020) Photosensitized Intermolecular Carboimination of Alkenes through the Persistent Radical Effect. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 3172-3177. <https://doi.org/10.1002/anie.201912907>
- [26] Rodríguez, R.I., Sicignano, M., García, M.J., Enríquez, R.G., Cabrera, S. and Alemán, J. (2022) Taming Photocatalysis in Flow: Easy and Speedy Preparation of α -Aminoamide Derivatives. *Green Chemistry*, **24**, 6613-6618. <https://doi.org/10.1039/d2gc02087d>
- [27] Majhi, J., Dhungana, R.K., Rentería-Gómez, Á., Sharique, M., Li, L., Dong, W., *et al.* (2022) Metal-Free Photochemical Imino-Alkylation of Alkenes with Bifunctional Oxime Esters. *Journal of the American Chemical Society*, **144**, 15871-15878. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c07170>
- [28] Tan, G., Paulus, F., Petti, A., Wiethoff, M., Lauer, A., Daniliuc, C., *et al.* (2023) Metal-Free Photosensitized Radical Relay 1,4-Carboimination across Two Distinct Olefins. *Chemical Science*, **14**, 2447-2454. <https://doi.org/10.1039/d2sc06497a>
- [29] Luo, X.-L., Huang, M.-S., Li, S.-S., Jiang, Y.-S., Chen, L.-N., Li, S.-H. and Xia, P.-J. (2023) Photocatalytic Multicomponent 1,*n*-Carboimination with Alkyl Iodides and *o*-Benzoyl Oxime through Ent and XAT Processes. *Organic Letters*, **25**, 6407-6412. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.3c02440>
- [30] Li, S., Jiang, Y., Luo, X., Ran, X., Li, Y., Wu, D., *et al.* (2023) Photocatalytic Vinyl Radical-Mediated Multicomponent 1,4-/1,8-Carboimination across Alkynes and Olefins/(Hetero)arenes. *Science China Chemistry*, **67**, 558-567. <https://doi.org/10.1007/s11426-023-1812-x>
- [31] Zheng, Y., Wang, Z., Ye, Z., Tang, K., Xie, Z., Xiao, J., *et al.* (2022) Regioselective Access to Vicinal Diamines by Metal-free Photosensitized Amidylimination of Alkenes with Oxime Esters. *Angewandte Chemie International Edition*, **61**, e202212292. <https://doi.org/10.1002/anie.202212292>
- [32] Tan, G., Das, M., Kleinmans, R., Katzenburg, F., Daniliuc, C. and Glorius, F. (2022) Energy Transfer-Enabled Unsymmetrical Diamination Using Bifunctional Nitrogen-Radical Precursors. *Nature Catalysis*, **5**, 1120-1130. <https://doi.org/10.1038/s41929-022-00883-3>
- [33] Luo, X., Ye, D., Zheng, J., Chen, D., Chen, L., Li, L., *et al.* (2024) Photocatalytic Unsymmetrical Diamination of Styrenes, Indoles, and Benzofurans Facilitated by Benzotriazolyl and Iminyl Radicals. *Organic Letters*, **26**, 559-564. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.3c04148>
- [34] Sun, Z., Zhang, J., Du, X., Liu, L., Gao, S., Qi, C., *et al.* (2024) Photoinduced Ent-Mediated Sulfonamidylimination of

- Alkenes and (Hetero)arenes with Iminophenylacetic Acid Oxime Esters. *Chemical Communications*, **60**, 7934-7937. <https://doi.org/10.1039/d4cc02225d>
- [35] Lai, S., Wei, B., Wang, J., Yu, W. and Han, B. (2021) Photocatalytic *anti*-Markovnikov Radical Hydro- and Amino-oxygenation of Unactivated Alkenes Tuned by Ketoxime Carbonates. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 21997-22003. <https://doi.org/10.1002/anie.202107118>
- [36] Gao, C., Zeng, J., Zhang, X., Liu, Y. and Zhan, Z. (2023) A Photosensitizer for N-O Bond Activation: 2,7-Br-4CzIPN-Catalyzed Difunctionalization of Alkenes with Oxime Esters. *Organic Letters*, **25**, 3146-3151. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.3c01073>
- [37] Tan, G., Paulus, F., Rentería-Gómez, Á., Lalisce, R.F., Daniliuc, C.G., Gutierrez, O., *et al.* (2022) Highly Selective Radical Relay 1,4-Oxyimination of Two Electronically Differentiated Olefins. *Journal of the American Chemical Society*, **144**, 21664-21673. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c09244>
- [38] Li, S.-S., Luo, J., Liang, S.-N., Chen, D.-N., Chen, L.-N., Pan, C.-X. and Xia, P.-J. (2025) Efficient and Regioselective C=S Bond Difunctionalization through a Three-Component Radical Relay Strategy. *Chinese Chemical Letters*, **36**, Article ID: 110424. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2024.110424>
- [39] Luo, X.-L., Li, S.-S., Jiang, Y.-S., Liu, F., Li, S.-H. and Xia, P.-J. (2023) Photocatalytic 1,2-Iminosulfonylation and Remote 1,6-Iminosulfonylation of Olefins. *Organic Letters*, **25**, 1742-1747. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.3c00437>
- [40] Yuan, C.-P., Zheng, Y., Xie, Z.-Z., Deng, K.-Y., Chen, H.-B., Xiang, H.-Y., Chen, K. and Yang, H. (2023) Photosensitized Vicinal Sulfonylaminonation of Alkenes with Oxime Ester and DABCO·(SO₂)₂. *Organic Letters*, **25**, 1782-1786. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.3c00559>
- [41] Chen, M., Sun, W., Yang, J., Yuan, L., Chen, J. and Wu, J. (2023) Metal-Free Photosensitized Aminosulfonylation of Alkenes: A Practical Approach to β -Amido Sulfones. *Green Chemistry*, **25**, 3857-3863. <https://doi.org/10.1039/d3gc01059g>
- [42] Laskar, R., Thielemann, R.E., Knüppe, J., Hölter, N., Daniliuc, C.G. and Glorius, F. (2025) Photocatalytic Iminothiolation of Alkenes via Monothiocarbonate Oxime Esters. *ACS Catalysis*, **15**, 6731-6738. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5c01142>