

可见光催化的交叉偶联放氢反应

钟建基 孟庆元 陈彬 佟振合 吴骊珠*

(中国科学院理化技术研究所 光化学转换与功能材料重点实验室 北京 100190)

摘要 光化学反应节能、洁净、节约的特点为发展原子经济、步骤经济的绿色环保合成化学注入了活力。我们借助可见光催化反应发展了一类新反应——可见光催化交叉偶联放氢反应。该反应不需要额外氧化剂的参与,直接实现两种不同碳氢键(或碳氢键和杂氢键)的直接偶联,生成新的碳碳键(或碳杂键和杂杂键)同时,氢气为唯一的副产物。相比于传统的合成方法,该策略在温和的反应条件下,避免了氧化剂的使用,减少了副反应的发生,近几年已被应用于多种化学键的构建。简要讨论可见光催化交叉偶联放氢反应的发展及其在有机合成领域的应用,期望能够更全面地理解这种新型催化模式,为开发绿色高效、步骤经济以及原子经济的合成策略和实际应用提供参考。

关键词 交叉偶联放氢反应;可见光催化;绿色环保;原子经济;合成策略

Visible Light Induced Cross-Coupling Hydrogen Evolution Reactions

Zhong, Jian-Ji Meng, Qing-Yuan Chen, Bin Tung, Chen-Ho Wu, Li-Zhu*

(Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Taking advantages of the mild, clean and earth-abundant characters of visible light catalysis, we have invented a new reaction, namely cross-coupling hydrogen evolution (CCHE) reaction, for the construction of a series of C—C bond, C—X (heteroatom) bond, or X—X bond directly from two different C—H bonds, C—H and X—H bonds, or X—H and X—H bonds, respectively. In contrast to traditional strategies, this CCHE reaction avoids the use of any external oxidant and H₂ is the sole product at ambient condition. In this contribution, we will highlight the development of CCHE reaction since the first report in 2013 to provide guidance for cleaner, safer, and more efficient, step-economic and atom-economic organic transformation.

Keywords cross-coupling hydrogen evolution; visible light catalysis; environmentally friendly; atom-economy; synthetic strategy

1 引言

现代有机化学正朝着高效高选择性、原子经济性以及环境保护型方向发展。开发绿色高效、原子经济的碳碳键(C—C)构筑策略能够极大提高目标产物的合成效率,是有机合成化学领域重要的研究内容之一。与此同时,化学家们开始更加注重反应条件的改善以及反应过程中资源的利用效率。在这样的理念驱动下,C—C的构筑策略不断进步。从传统需要使用官能化原料的反应如Suzuki、Negishi偶联反应等^[1~5][图1, (1)]发展到过渡金属催化的直接碳氢键(C—H)活化偶联反应^[6~12][图1, (2)],极大提高了构筑C—C键的效率。李朝军等^[13~17]提出的交叉脱氢偶联反应(CDC反应,即在等物质质量的氧化剂作用下,直接将两种不同反应底物的

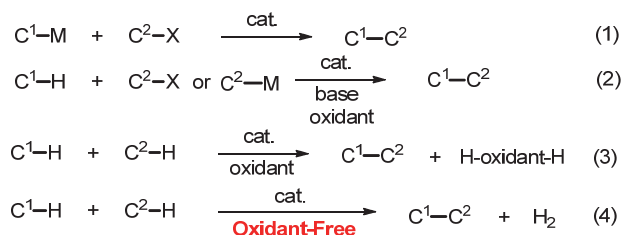


图1 C—C键的多种构筑策略
Figure 1 Strategies for C—C bond construction

C—H键进行交叉偶联反应形成C—C键)将C—C的构筑策略带上了一个新的高度[图1, (3)]。交叉脱氢偶联反应不需要使用任何预先官能化的反应底物,提升了偶联反应的步骤经济性。理想的交叉脱氢偶联反应最终生成一分子交叉偶联产物和一分子氢气。然而,在绝大多数

* E-mail: lzwu@mail.ipc.ac.cn

Received September 14, 2016; published November 13, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21390404, 91427303, 21402217), the Ministry of Science and Technology of China (Grant Nos. 2013CB834804, 2013CB834505, 2014CB239402), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (No. XDB17030200).

项目受自然科学基金委(Grant Nos. 21390404, 91427303, 21402217),科技部(Grant Nos. 2013CB834804, 2013CB834505, 2014CB239402),中国科学院战略性先导科技专项(B类)(No. XDB17030200)资助。

交叉脱氢偶联反应中, 质子并没有以氢气的形式生成, 反应往往需要加入等物质的量的氧化剂作为质子和电子的受体. 氧化剂的加入, 特别是一些危险氧化剂的使用往往使后处理繁琐, 或生成废弃物、或引发不必要的副反应, 影响反应底物的官能团兼容性. 这在一定程度上限制了交叉脱氢偶联反应的应用.

实现交叉偶联反应并使反应底物碳氢键或杂氢键的质子以氢气的形式释放是热力学困难的转化[图 1, (4)]. 我们利用可见光催化的特点^[18~27], 首次实现了上述的理想转化^[28], 不仅避免了氧化剂的使用, 而且在生成偶联产物的同时使反应底物中的质子以氢气的形式放出. 我们称这种新反应为交叉偶联放氢反应(CCHE 反应). 本文结合相关研究, 简要介绍交叉偶联放氢反应的发展及其应用, 旨在深入理解这种新型催化模式, 为开发高效、原子经济的化学键构筑策略和实用反应提供依据.

2 交叉偶联放氢反应催化体系的设计

交叉偶联放氢反应的关键在于设计能够接受反应中质子和电子的催化剂, 在交叉偶联反应的同时能将体系中的质子和电子以氢气的形式释放(图 2).

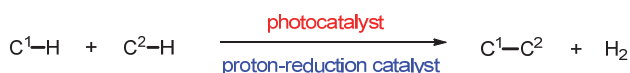


图 2 交叉偶联放氢反应催化策略

Figure 2 Strategy for cross-coupling hydrogen evolution reaction

2013 年, 我们^[28]以 *N*-芳基-1,2,3,4-四氢异喹啉和吡啶作为模型反应, 在可见光照射下, 证实了交叉偶联放氢的可行性. 我们选择在可见光区有较强吸收、激发态寿命较长以及激发态氧化性足够氧化 *N*-芳基-1,2,3,4-四氢异喹啉的曙红作为可见光敏剂, 以苯磺酸修饰的石墨烯负载二氧化钌纳米复合材料^[29]作为催化剂, 在惰性气体保护的室温条件下, 实现了水相中 *N*-芳基-1,2,3,4-四氢异喹啉和吡啶的交叉偶联, 同时反应过程中的质子和电子以氢气的形式放出(图 3). 反应的催化体系由催化量的曙红和石墨烯负载二氧化钌纳米复合材料组成, 避免了氧化剂的使用, 反应条件非常温和, 没有发现任何副反应的生成. 温和的反应条件使该催化体系的反应底物具有非常好的官能团兼容性. 研究中我们发现, 相比于二氧化钌或者三氧化二铝负载的二氧化钌作为催化剂, 石墨烯负载的二氧化钌具有更高的催化效率. 这得益于石墨烯优异的电导性, 显著促进了反应过程中的电子转移, 从而提升质子和电子转化为氢气的效率.

巯基化合物的偶联反应看似简单, 却受制于被过度氧化, 选择性差等缺点. 我们^[30]发现在没有氧化剂存在条件下, 可见光照量子点可以实现巯基化合物水相室温的自偶联反应, 反应体系的质子以氢气的形式放出(图 4). 当体系中加入氯化镍, 反应可以高效、高选择性进

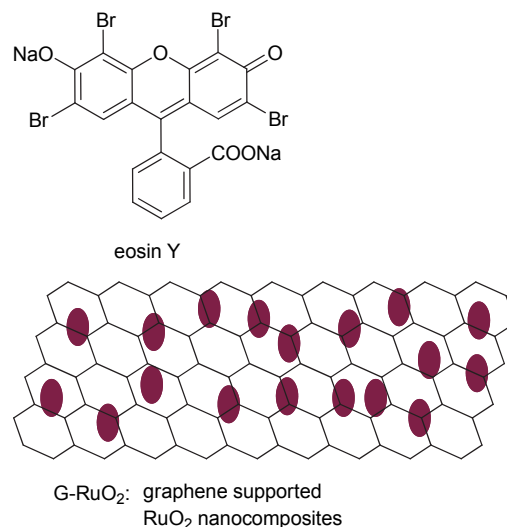
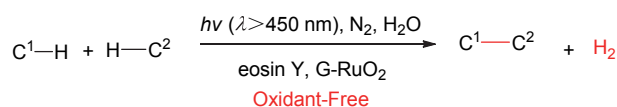


图 3 曙红与石墨烯负载二氧化钌纳米复合材料协同催化的交叉偶联放氢反应

Figure 3 Combining eosin Y with G-RuO₂ nanocomposites to catalyze the cross-coupling hydrogen evolution reaction

行. 该偶联放氢催化体系解决了巯基化合物偶联被过度氧化的问题.

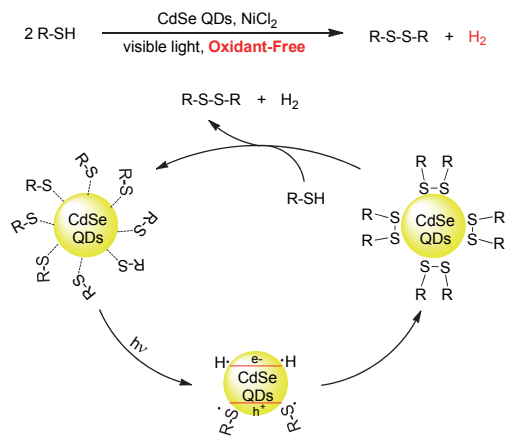


图 4 量子点与氯化镍协同催化巯基化合物的偶联放氢反应

Figure 4 Cross-coupling hydrogen evolution reaction of thiols based on quantum dots and NiCl₂

我们将反应从纯水相拓宽到有机相体系. 当以 *N*-芳基-1,2,3,4-四氢异喹啉和吡啶的偶联反应为模型反应, 以曙红和 Co(dmgh)₂Cl₂ 为光敏剂和催化剂^[31], 发现在惰性气体环境中, 室温条件下光照水和乙腈的混合溶液可以高效地实现 *N*-芳基-1,2,3,4-四氢异喹啉和吡啶的交叉偶联, 同时体系中的质子和电子以氢气的形式放出(图 5). 反应简单、温和、干净, 没有任何副反应的生成. 相比于石墨烯负载的二氧化钌纳米复合材料催化体系, 该体系引入了有机相溶剂不仅显著提升了反应效率, 而

且使曙红的用量从之前的 20 mol% 降低到 3 mol%，体现了均相催化体系的高效性。

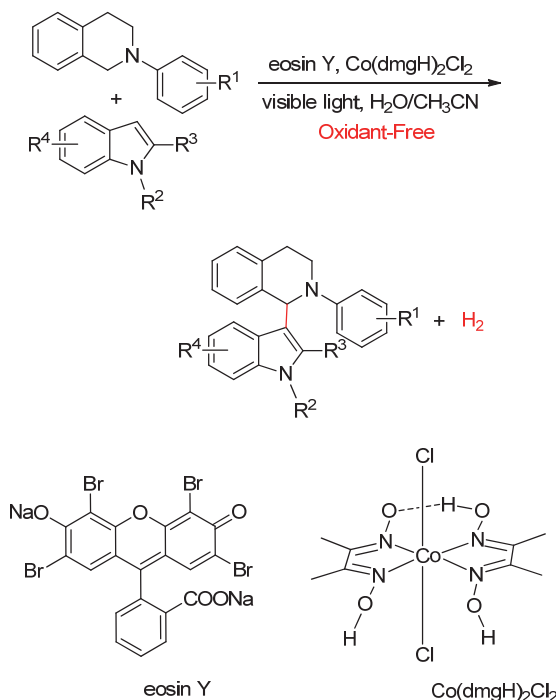


图5 非贵金属均相催化交叉偶联放氢反应

Figure 5 Cross-coupling hydrogen evolution reaction in homogeneous solution without noble metals

借助该均相催化体系，我们深入研究了可见光催化交叉偶联放氢反应的机制。首先我们利用紫外可见吸收光谱确认在可见光照射下，只有曙红可以受光激发。曙红受光激发后，有两条可能的反应路径，其一，激发态的曙红被 $\text{Co}(\text{dmgh})_2\text{Cl}_2$ 氧化猝灭，生成曙红阳离子自由基 $[\text{eosin Y}]^{\bullet+}$ ，进而氧化底物 *N*-芳基-1,2,3,4-四氢异喹啉；其二，激发态的曙红先被底物 *N*-芳基-1,2,3,4-四氢异喹啉还原猝灭生成曙红阴离子自由基 $[\text{eosin Y}]^{\bullet-}$ ，进而将电子转移到 $\text{Co}(\text{dmgh})_2\text{Cl}_2$ 中心以催化质子还原

生成氢气。为了阐明反应的路径，我们进行了瞬态吸收光谱实验。如图 6 所示，*N*-芳基-1,2,3,4-四氢异喹啉可以有效猝灭曙红的激发三重态生成曙红阴离子自由基，而 $\text{Co}(\text{dmgh})_2\text{Cl}_2$ 的加入并没有使曙红的瞬态吸收谱发生明显变化，说明反应的光催化循环是以还原猝灭形式发生的。进一步，我们借助瞬态吸收光谱观测到了 $\text{Co}(\text{dmgh})_2\text{Cl}_2$ 猝灭曙红阴离子自由基的现象，并用紫外可见吸收光谱检测到了二价钴和一价钴中间体的特征吸收。这些实验结果清晰地揭示了反应过程中电子转移的方向。基于以上实验证据，我们提出了如图 7 所示的催化机制，总结起来主要有以下几个要点，首先，可见光催化剂和底物能够发生有效的电子转移；其二，催化剂能够有效地催化质子以氢气形式放出；其三，可见光催化剂和催化剂的协同程度决定了反应的整体效率。这些机理研究为我们后面进一步拓宽该类反应的应用范围提供了基本的理论指导。

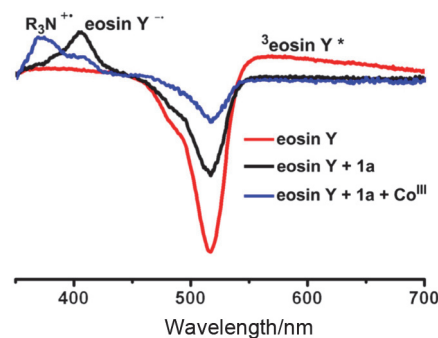


图6 瞬态吸收光谱, 532 nm 激光激发。红线: 曙红 eosin Y (1.0×10^{-5} mol/L), 黑线: 曙红 eosin Y (1.0×10^{-5} mol/L), *N*-芳基-1,2,3,4-四氢异喹啉 **1a** (3.3×10^{-4} mol/L), 蓝线: 曙红 eosin Y (1.0×10^{-5} mol/L), *N*-芳基-1,2,3,4-四氢异喹啉 **1a** (3.3×10^{-4} mol/L), $\text{Co}(\text{dmgh})_2\text{Cl}_2$ (2.7×10^{-5} mol/L)

Figure 6 Transient absorption spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 532$ nm). Red line: eosin Y (1.0×10^{-5} mol/L), black line: eosin Y (1.0×10^{-5} mol/L), **1a** (3.3×10^{-4} mol/L), blue line: eosin Y (1.0×10^{-5} mol/L), **1a** (3.3×10^{-4} mol/L), $\text{Co}(\text{dmgh})_2\text{Cl}_2$ (2.7×10^{-5} mol/L)

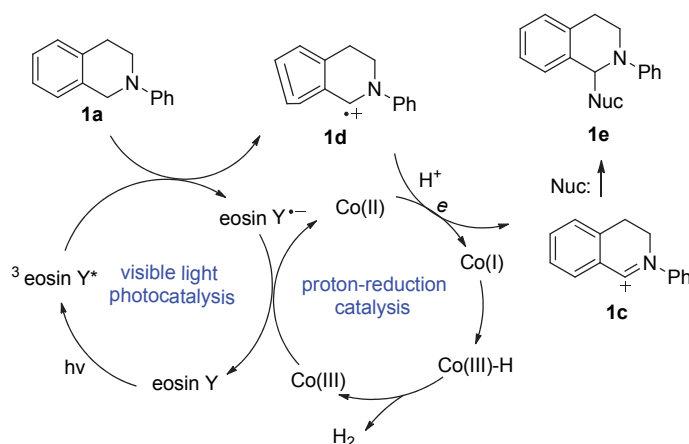


图7 推测的反应机理

Figure 7 Proposed mechanism

3 交叉偶联放氢反应的应用

3.1 二级胺 α -位的 $\text{sp}^3\text{-C-H}$ 键官能化

相对于三级胺化合物, 二级胺底物更难被光氧化, 同时氧化生成的活性中间体更不稳定, 遇水容易分解. 因此我们在纯有机相乙腈溶液中, 以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 为可见光敏剂, 以 $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}$ 为催化剂, 室温可见光照射, 不需要任何氧化剂的条件下高效高选择性地实现了甘氨酸类衍生物与 β -酮酯和吡啶类衍生物的交叉偶联反应, 同时体系中的质子以氢气的形式放出^[32](图 8). 氘代实验证明氢气中的质子完全来源于底物本身. 这是首次完全在有机相中实现交叉偶联放氢反应.

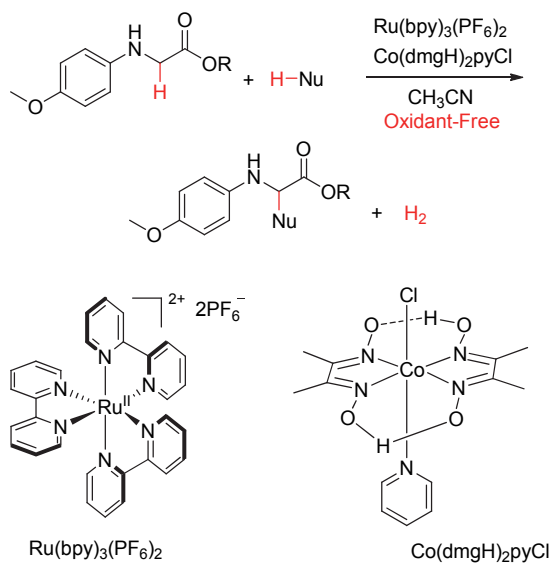


图 8 可见光催化甘氨酸类衍生物与 β -酮酯和吡啶类衍生物的交叉偶联放氢反应

Figure 8 Visible light induced cross-coupling hydrogen evolution reaction of α -amino acids and β -keto esters

3.2 醚类化合物 α -位的 $\text{sp}^3\text{-C-H}$ 键官能化

相比于氮 α -位 C-H 键的官能化, 可见光催化氧 α -位 C-H 键的官能化反应具有更高的难度. 主要原因有两方面, 其一, 需要非常强的激发态氧化电位才能活化底物; 其二, 生成的中间体氧 α -位碳自由基或者氧鎓离子寿命短, 非常不稳定, 不利于反应的进行. 我们采用激发态具有非常强氧化性的 10-甲基-9-均三甲苯基吡啶高氯酸盐 ($\text{Acr}^+ - \text{Mes ClO}_4^-$) 作为可见光敏剂, 以 $\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2 \cdot 2\text{MeCN}$ 为催化剂; 通过添加催化量的铜盐活化 β 酮酯, 克服反应活性中间体寿命短的缺点, 提高了反应活性, 在不需要任何氧化剂的条件下完成了异色满类化合物与 β 酮酯的交叉偶联放氢反应, 实现了醚类化合物 α -位 C-H 键的官能化^[33](图 9).

3.3 芳环 $\text{sp}^2\text{C-H}$ 键官能化构筑吡啶类骨架化合物

吡啶类衍生物广泛存在于天然产物、活性医药分子中, 是一类非常重要的化合物. 构筑吡啶类化合物一直以来都是合成化学家的关注热点. 各种构筑策略被不断

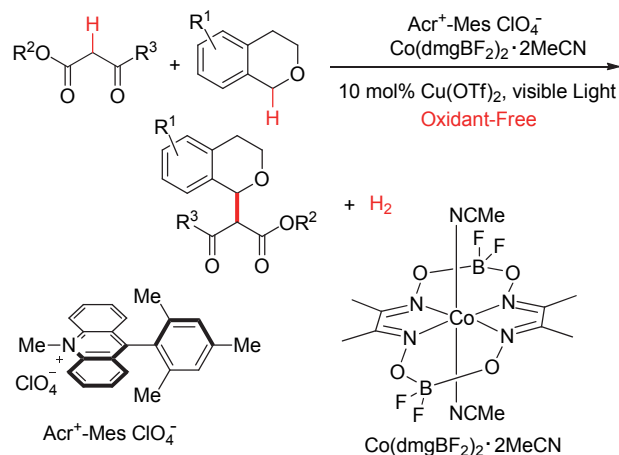


图 9 可见光催化醚类化合物与 β -酮酯的交叉偶联放氢反应

Figure 9 Visible light induced cross-coupling hydrogen evolution reaction of isochromans and β -keto esters

开发, 但大多数方法依然存在以下问题: 其一, 等物质量的氧化剂的使用往往引发一些不必要的副反应; 其二, 需要使用等物质量的碱; 其三, 苛刻的反应条件, 如较高的反应温度. 我们^[34]利用可见光催化的交叉偶联放氢反应, 以 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 为光敏剂, 以 $\text{Co}(\text{dmgH})_2(4\text{-CO}_2\text{Mepy})\text{Cl}$ 为催化剂, 在二甲基甲酰胺(DMF)和异丙醇的混合溶剂中, 室温可见光照射实现了吡啶类化合物骨架的多样性构筑(图 10).

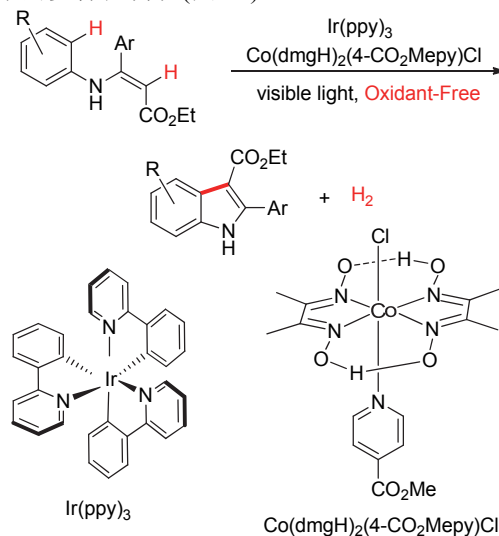


图 10 可见光催化交叉偶联放氢反应构筑吡啶类化合物

Figure 10 Visible light induced cross-coupling hydrogen evolution reaction for the synthesis of indole derivatives

3.4 碳杂原子键(C-X)的构筑

3.4.1 C-S 键的构筑

通过碳氢键(C-H)和硫氢键(S-H)发生氧化偶联直接构筑碳硫键(C-S)往往需要加入等物质量的氧化剂和质子牺牲剂, 氧化剂的使用非常容易使硫化物发生过氧化的副反应. 比如以硫代苯醌苯胺为原料合成苯并噻唑, 传统的氧化偶联方法很难避免会产生副产物酰胺

化合物. 我们和雷爱文课题组合作, 以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 为可见光敏剂, $\text{Co}(\text{dmgH})_2(4\text{-NMe}_2\text{py})\text{Cl}$ 为催化剂, DMAP 和甘氨酸钠为添加剂组成的催化体系中没有过氧化副产物酰胺的生成, 氢气是唯一的副产物^[35](图 11), 充分体现了可见光催化交叉偶联放氢反应的高效、高选择性. 进一步机理研究表明, 添加剂主要起到传递质子的作用, 且氢气中质子来源于底物. 随后, 进一步实现了甲基苯乙烯类化合物和磺酸类化合物的交叉偶联放氢反应, 构筑了烯丙基位磺酸化化合物^[36](图 12).

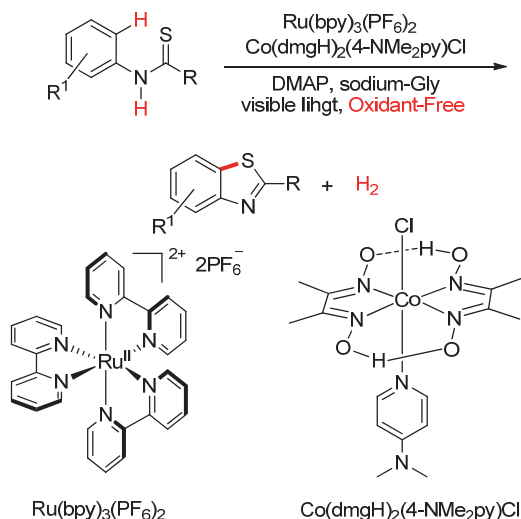


图 11 可见光催化交叉偶联放氢反应构筑苯并噻唑骨架化合物
Figure 11 Visible light induced cross-coupling hydrogen evolution reaction for the synthesis of benzothiazoles

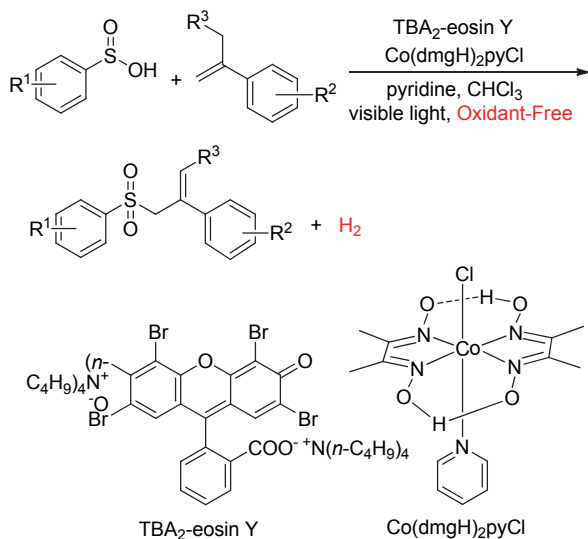


图 12 可见光催化交叉偶联放氢反应构筑烯丙基位磺酸化化合物
Figure 12 Visible light induced cross-coupling hydrogen evolution reaction for the synthesis of allylic sulfones

3.4.2 C—P 键的构筑

最近, 吴磊等^[37]报道了可见光催化交叉偶联放氢反应构筑碳磷键(C—P)的方法. 如图 13 所示, 该体系在氯仿溶液中, 没有使用任何质子还原催化剂, 只通过有

机染料 eosin B 作为可见光敏剂, 实现了苯并噻唑和二苯基磷之间的交叉偶联, 同时底物中的质子以氢气的形式放出, 氘代实验证实氢气的质子来源于底物. 他们认为, 反应过程是以自由基方式进行, 同时反应底物中氢原子以氢自由基方式脱除, 而氢自由基之间的偶合产生氢气.

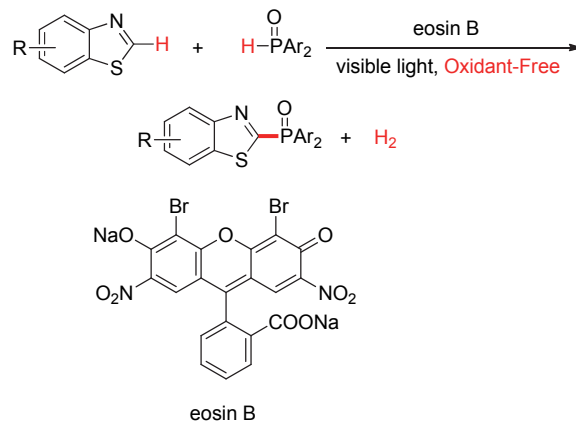


图 13 可见光催化交叉偶联放氢反应构筑 C—P 键
Figure 13 Visible light induced cross-coupling hydrogen evolution reaction for the construction of C—P bond

3.4.3 C—N/C—O 键的构筑

直接氧化烯烃是构建羰基化合物最有效的方式之一. Wacker 氧化反应是被广泛应用的方法. 然而, 传统的 Wacker 氧化反应过于依赖贵金属催化剂和当量氧化剂的使用, 对内烯烃的反应活性较差、反马氏氧化的反应缺乏. 最近, 雷爱文课题组^[38]利用可见光催化交叉偶联放氢反应的方法, 克服了上述问题. 他们以强氧化剂 10-甲基-9-均三甲苯基吡啶高氯酸盐($\text{Acr}^+\text{-Mes ClO}_4^-$)作为可见光敏剂, 以 $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}$ 为催化剂, 在室温条件下, 以水作为终端氧化剂, 实现了内烯烃的反马氏氧化反应, 生成羰基化合物, 有效构建了碳氧键(图 14).

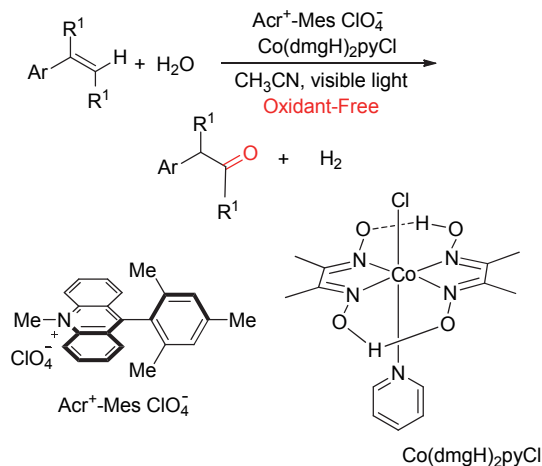


图 14 可见光催化交叉偶联放氢反应制备羰基化合物
Figure 14 Visible light induced cross-coupling hydrogen evolution reaction for the synthesis of carbonyl compounds

苯胺和苯酚是重要的工业原料, 具有广泛的用途. 传统的合成方法步骤繁琐, 往往需要高温、高压等苛刻的反应条件, 整体反应效率低下. 近年来, 芳香化合物的一步胺基化及羟基化反应合成苯胺及苯酚已有报道, 但依然需要苛刻的反应条件, 反应效率和反应选择性亟待提高. 我们^[39]以强氧化剂 1-甲基喹啉盐(QuH^+)或 3-氰基-1-甲基喹啉盐(QuCN^+)为光催化剂, 以 $\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2 \cdot 2\text{MeCN}$ 为催化剂, 在室温光照条件下, 高效、高选择性地将苯和胺一步直接反应生成苯胺、或者苯和水反应生成苯酚, 氢气是唯一的副产物(图 15).

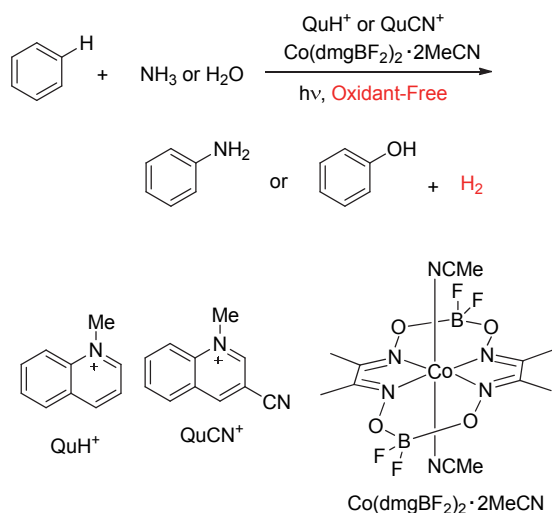


图 15 光催化交叉偶联放氢反应合成苯胺和苯酚类化合物

Figure 15 Light induced cross-coupling hydrogen evolution reaction for the synthesis of anilines and phenols

4 总结与展望

综上所述, 可见光催化的交叉偶联放氢反应取得了初步的进展(图 16). 从水相到有机相、从异相催化体系到均相催化体系, 实现了多种化学键的构筑. 相对传统的构筑策略, 交叉偶联放氢反应无需氧化剂的参与、反应条件温和, 可在很大程度上避免副反应的发生, 尤其是容易被氧化的反应底物. 开发新型高效的可见光催化剂以及质子还原催化剂、丰富催化体系并逐步拓展到复杂分子结构和体系、开发实际应用将是未来发展的重点.

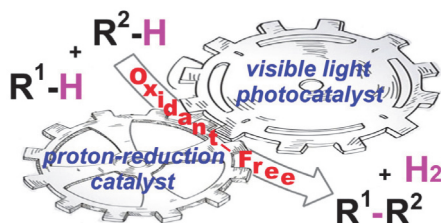
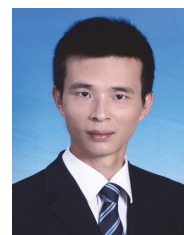


图 16 可见光催化交叉偶联放氢反应催化体系

Figure 16 Visible light induced cross-coupling hydrogen evolution reactions

作者简介



钟建基, 2015 年毕业于中国科学院理化技术研究所, 获理学博士学位. 师从于吴骊珠研究员、佟振合院士, 研究方向为可见光催化的有机反应研究; 2015 年至今在南方科技大学志明院士课题组从事博士后研究, 研究方向为金属配合物的设计合成及其在可见光催化有机反应中的应用研究.



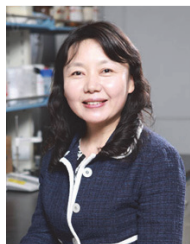
孟庆元, 2013 年毕业于中国科学院理化技术研究所, 获得博士学位. 师从于吴骊珠研究员、佟振合院士, 研究方向为可见光催化的交叉偶联反应; 2013 年至今在中国科学院理化技术研究所超分子光化学研究中心工作, 任助理研究员, 研究方向为可见光催化的 C—H 键活化及其官能团化反应.



陈彬, 1997 年毕业于中国科学院感光化学研究所, 获硕士学位. 师从于曹怡、张宝文研究员; 2007 年毕业于中国科学院理化技术研究所, 获理学博士学位, 师从佟振合院士. 目前在中国科学院理化技术研究所超分子光化学研究中心工作, 任项目研究员, 硕士生导师, 主要从事超分子体系中的光物理和光化学研究.



佟振合, 1963 年毕业于中国科技大学, 1983 年毕业于美国哥伦比亚大学, 获博士学位. 1999 年被选为中国科学院院士. 现为中国科学院理化技术研究所研究员、博士生导师. 主要从事物理有机化学和有机光化学研究.



吴骊珠, 1995年毕业于中国科学院感光化学研究所, 获理学博士学位, 师从于佟振合院士。目前任中国科学院理化技术研究所研究员、博士生导师, 超分子光化学研究中心主任。研究领域涉及太阳能的光化学转换、光化学合成与技术及其重要的光物理和光化学过程。

References

- [1] Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.
- [2] Negishi, E.; Takahashi, T.; Baba, S.; Van Horn, D. E.; Okukado, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2393.
- [3] Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009.
- [4] Zhang, W.; Dai, J.; Xu, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 1820 (in Chinese). (张文曼, 戴建军, 许华建, 有机化学, **2015**, *35*, 1820.)
- [5] Yuan, D.; Zhang, Q.; Liao, S.; Xiong, W.; Yuan, L.; Cai, Q.; Yang, M.; Li, X.; Jiang, Y.; Liu, Y.; Li, P.; Xu, Z.; Sun, P.; Geng, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 961 (in Chinese). (袁定重, 张庆华, 廖世军, 熊文文, 元利刚, 蔡奇胜, 杨梦梅, 李雄, 蒋烨佳, 刘妍, 李萍, 徐贞帅, 孙盼盼, 耿会玲, 有机化学, **2015**, *35*, 961.)
- [6] Lewis, J. C.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1013.
- [7] Chen, X.; Engle, K. M.; Wang, D.-H.; Yu, J.-Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094.
- [8] Mkhaliid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890.
- [9] Lyons, T. W.; Sanford, M. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147.
- [10] Liu, C.; Zhang, H.; Shi, W.; Lei, A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1780.
- [11] Sun, C.-L.; Li, B.-J.; Shi, Z.-J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1293.
- [12] Lu, Q.; Yi, H.; Lei, A. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 1245 (in Chinese). (陆庆全, 易红, 雷爱文, 化学学报, **2015**, *73*, 1245.)
- [13] Jia, C.; Kitamura, T.; Fujiwara, Y. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 633.
- [14] Murahashi, S.-I.; Komiyama, N.; Terai, H.; Nakae, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15312.
- [15] Li, C.-J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 335.
- [16] Yeung, C. S.; Dong, V. M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1215.
- [17] Girard, S. A.; Knauber, T.; Li, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 74.
- [18] Ciamician, G. *Science* **1912**, *36*, 385.
- [19] Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W. *Science* **2008**, *322*, 77.
- [20] Zeitler, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9785.
- [21] Yoon, T. P.; Ischay, M. A.; Du, J. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 527.
- [22] Narayanam, J. M.; Stephenson, C. R. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102.
- [23] Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
- [24] Xuan, J.; Zhang, Z.-G.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 15632.
- [25] Ghosh, I.; Marzo, L.; Das, A.; Shaikh, R.; König, B. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1566.
- [26] Zuo, X.; Wu, W.; Su, W. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 1298 (in Chinese). (左璇, 吴文亮, 苏伟平, 化学学报, **2015**, *73*, 1298.)
- [27] Lin, Q.; Chu, L.; Qing, F.-L. *Chin. J. Chem.* **2013**, *31*, 885.
- [28] Meng, Q. Y.; Zhong, J. J.; Liu, Q.; Gao, X. W.; Zhang, H. H.; Lei, T.; Li, Z. J.; Feng, K.; Chen, B.; Tung, C. H.; Wu, L. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19052.
- [29] Meng, Q.-Y.; Liu, Q.; Zhong, J.-J.; Zhang, H.-H.; Li, Z.-J.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5992.
- [30] Li, X.-B.; Li, Z.-J.; Gao, Y.-J.; Meng, Q.-Y.; Yu, S.; Weiss, R. G.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2085.
- [31] Zhong, J. J.; Meng, Q. Y.; Liu, B.; Li, X. B.; Gao, X. W.; Lei, T.; Wu, C. J.; Li, Z. J.; Tung, C. H.; Wu, L. Z. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1988.
- [32] Gao, X.-W.; Meng, Q.-Y.; Li, J.-X.; Zhong, J.-J.; Lei, T.; Li, X.-B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2391.
- [33] Xiang, M.; Meng, Q.-Y.; Li, J.-X.; Zheng, Y.-W.; Ye, C.; Li, Z.-J.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18080.
- [34] Wu, C.-J.; Meng, Q.-Y.; Lei, T.; Zhong, J.-J.; Liu, W.-Q.; Zhao, L.-M.; Li, Z.-J.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4635.
- [35] Zhang, G.; Liu, C.; Yi, H.; Meng, Q.; Bian, C.; Chen, H.; Jian, J.-X.; Wu, L.-Z.; Lei, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9273.
- [36] Zhang, G.; Zhang, L.; Yi, H.; Luo, Y.; Qi, X.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z.; Lei, A. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10407.
- [37] Luo, K.; Chen, Y.-Z.; Yang, W.-C.; Zhu, J.; Wu, L. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 452.
- [38] Zhang, G.; Hu, X.; Chiang, C. W.; Yi, H.; Pei, P.; Singh, A. K.; Lei, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12037.
- [39] Zheng, Y.-W.; Chen, B.; Ye, P.; Feng, K.; Wang, W.; Meng, Q.-Y.; Wu, L.-Z.; Tung, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10080.

(Qin, X.)