

过渡金属与光氧化还原协同催化的烯丙基取代反应的研究进展

张洪浩 俞寿云*

(南京大学化学化工学院 生命分析化学国家重点实验室 南京 210023)

摘要 过渡金属催化的烯丙基取代反应是一类重要且实用的有机化学反应,可以立体选择性地高效构建碳-碳键和碳-杂键.可见光氧化还原催化可以利用绿色清洁的可见光能源在较为温和的条件下产生自由基或者自由基离子等高反应活性的反应中间体,被广泛地应用于有机合成中,逐渐发展成为一种重要的合成工具.鉴于烯丙基取代反应的重要性,过渡金属与光氧化还原协同催化的烯丙基取代反应逐渐引起化学家的兴趣.该协同催化的策略可以实现单一过渡金属催化难以实现的烯丙基取代反应,反应的区域选择性和立体选择性也体现出不同的特点,有望发展成为单一金属催化的烯丙基取代反应的重要补充.本文综述了近年来不同过渡金属与可见光氧化还原协同催化的烯丙基取代反应的研究进展.

关键词 烯丙基取代反应;过渡金属催化;光氧化还原催化;协同催化

Advances on Transition Metals and Photoredox Cooperatively Catalyzed Allylic Substitutions

Zhang, Hong-Hao Yu, Shouyun*

(State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023)

Abstract Allylic substitutions catalyzed by transition metals are important and practical reactions, which can construct carbon-carbon bonds and carbon-heteroatom bonds efficiently and stereoselectively. Various transition metal catalysts, such as Pd, Ir, Cu, Ni, Rh and Ru, have been widely used in this reaction. To date, various “soft”, or stabilized nucleophiles ($pK_a < 25$), including malonates, acetoacetates and enolates, have been used in allylic substitutions. Conversely, the high reactivity of “hard”, or non-stabilized alkyl nucleophiles ($pK_a > 25$) has limited their utility in catalytic processes and their compatibility with functional groups. Visible light photoredox catalysis has been widely used in organic synthesis because it can generate high reactive intermediates, such as free radicals and radical ions, under mild conditions using green and clean energy, and has gradually developed into an important synthetic tool. Furthermore, merging photoredox catalysis with transition metal catalysts has become a popular strategy for expanding the synthetic utility of visible-light photocatalysis, and has led to the discovery of novel reaction modes. Due to the high activity of the intermediates in photoredox catalysis, the selectivity of these reactions, especially stereoselectivity, is still a challenge. In view of the importance of allyl substitutions, the allyl substitution co-catalyzed by transition metals and photoredox has attracted the interest of chemists. The synergistic strategy can realize allylic substitutions which are difficult to be achieved by single transition metal catalysis. The regioselectivity and stereoselectivity of these reactions also show different characteristics. It is expected to become an important complement to allylic substitution catalyzed by single metal. In this review, recent advances on allylic substitution co-catalyzed by different transition metals and photoredox are summarized. Meanwhile, the mechanism of representative transformations will be briefly introduced and the prospective in this area will be given.

Keywords allylic substitution; transition metal catalysis; photoredox catalysis; cooperative catalysis

1 引言

过渡金属催化烯丙基取代反应是一类重要且实用的有机化学反应,可以高效地构建碳-碳键和碳-杂键.1965年, Tsuji 等^[1]实现了烯丙基氯化钯与丙二酸二乙酯钠盐化学计量的反应.1977年, Trost 等^[2]用手性膦作为配体首次实现了钯催化的不对称烯丙基化反应.在 Tsuji 和 Trost 等的大力推动下,烯丙基取代反应逐渐成

为一种重要的合成工具,钯催化的烯丙基取代反应也因此被称为 Tsuji-Trost 反应^[3].不对称烯丙基取代反应更是高选择性构建手性中心的高效策略^[3-10].各种过渡金属催化剂,如 Pd^[4], Ir^[5], Cu^[6], Ni^[7], Rh^[8]和 Ru^[9]等,都在该反应中得到了广泛应用,其中钯催化体系是发展最为成熟的催化体系^[4].一般情况下,该类反应首先经过过渡金属催化剂与烯丙基底物生成的金属 π -烯丙基中间

* E-mail: yushouyun@nju.edu.cn; Tel.: 025-89684717

Received May 14, 2019; published July 16, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21732003).

项目受国家自然科学基金重点项目(No. 21732003)资助.

体, 然后接受亲核试剂进攻生成烯丙基取代产物, 最后解离金属催化剂完成催化循环(Figure 1). 根据亲核试剂的软硬程度不同, 亲核进攻的途径有所区别. “软亲核试剂”(pKa < 25)一般直接从背面进攻 π -烯丙基中间体得到烯丙基取代产物(Figure 1a), 而“硬亲核试剂”(pKa > 25)则首先进攻金属-烯丙基中间体的金属中心, 然后经还原消除得到烯丙基取代产物(Figure 1b)^[3-10]. 目前在过渡金属催化烯丙基取代反应中“软亲核试剂”(如能够产生稳定碳负离子的具有活泼亚甲基的化合物、烯醇化物、杂原子等)的应用已取得了长足的发展. “硬亲核试剂”(如有机镁、有机硼、有机锌、有机锡等金属试剂)往往需预先或原位制备, 这些反应不仅需要低温、强碱性等苛刻的条件, 而且还会产生当量的废弃物, 这些原因限制了该类亲核试剂在过渡金属催化烯丙基取代反应中的应用^[11]. 反应的区域选择性和立体选择性也往往是该反应的挑战^[12]. 这些单一过渡金属催化的烯丙基取代反应中存在的问题有待进一步解决. 两种或者多种不同的催化剂应用于同一反应体系的协同催化策略可以为应对这些困难和挑战提供更多方案^[13].

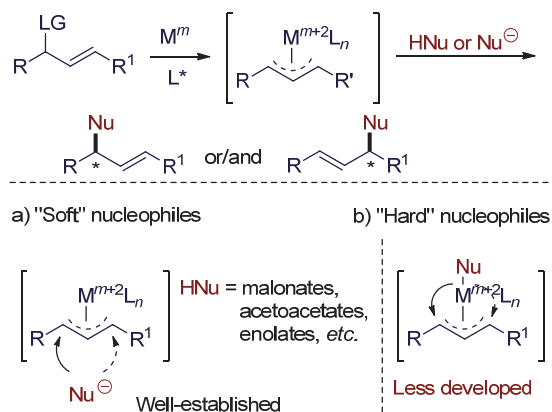


图1 过渡金属催化烯丙基取代反应
Figure 1 Allylic substitution catalyzed by transition metals

近年来, 可见光促进的光氧化还原催化引起了化学家的重视, 逐渐发展成为一种重要的合成工具. 可见光氧化还原催化可以利用绿色清洁的光能在较为温和的条件下产生自由基或者自由基离子等高反应活性的反

应中间体, 被广泛地应用于有机合成中^[14]. 随着可见光氧化还原催化在有机合成中的蓬勃发展, 可见光氧化还原催化与过渡金属(如钯^[15], 镍^[16], 铜^[17], 金^[18])协同催化策略的相关报道也不断涌现. 该策略利用可见光氧化还原催化在较为温和的条件下与过渡金属催化剂协同作用产生高反应活性的反应中间体, 并且可以利用不同光催化剂的氧化还原性改变过渡金属催化剂的价态使之具备单一过渡金属或者光氧化还原催化不具备的催化活性^[19].

鉴于烯丙基取代反应的重要性和光氧化还原催化的单电子转移的特点, 过渡金属与光氧化还原协同催化的烯丙基取代反应引起化学家的关注. 该协同催化的策略可以实现单一过渡金属催化难以实现的烯丙基取代反应, 反应的区域选择性和立体选择性也体现出不同的特点, 有望发展成为单一金属催化的烯丙基取代反应的重要补充, 同时也能为光氧化还原催化反应的选择性特别是立体选择性控制带来更多可能. 本文总结了近年来不同过渡金属与可见光氧化还原协同催化的烯丙基取代反应的研究进展.

2 非立体选择性过渡金属与光氧化还原协同催化的烯丙基取代反应

2.1 钯与光氧化还原协同催化的烯丙基取代反应

2014年, Tunge等^[20]首次报道了钯与可见光氧化还原协同催化的自由基脱羧烯丙基烷基化反应(Figure 2). 该反应利用可见光氧化还原催化成功实现了温和条件下自由基脱羧, 产生传统脱羧烯丙基化反应中无法生成的苄基自由基和烷基自由基(硬亲核试剂, pKa > 25). 该反应具有良好的底物适用性, 多种氨基脂肪酸烯丙基酯均能获得中等产率的烯丙基烷基化产物.

随后, 该课题组以 α -氨基酸烯丙基酯为模板底物对该反应机理进行了进一步的研究. 根据控制实验结果, 他们提出了如下的反应机理(Figure 3): 首先零价钯对 α -氨基酸烯丙基酯进行氧化加成断裂 C—O 键生成 π -烯丙基钯(II), 其中氨基酸阴离子被激发态光敏剂氧化再经脱羧生成 α -氨基烷基自由基, 接着根据该自由基稳定性

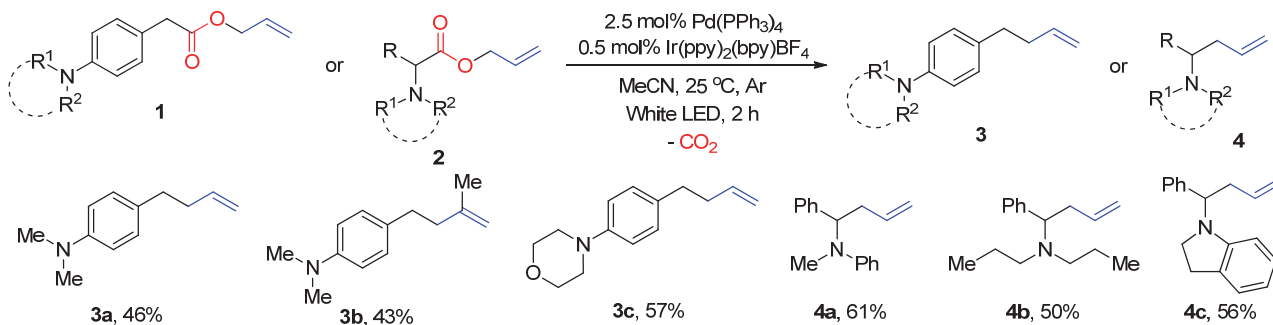


图2 钯与光氧化还原协同催化的氨基酸酯脱羧烯丙基烷基化反应
Figure 2 Decarboxylative allylic alkylation of amino alkanolic esters via Pd/photoredox co-catalysis

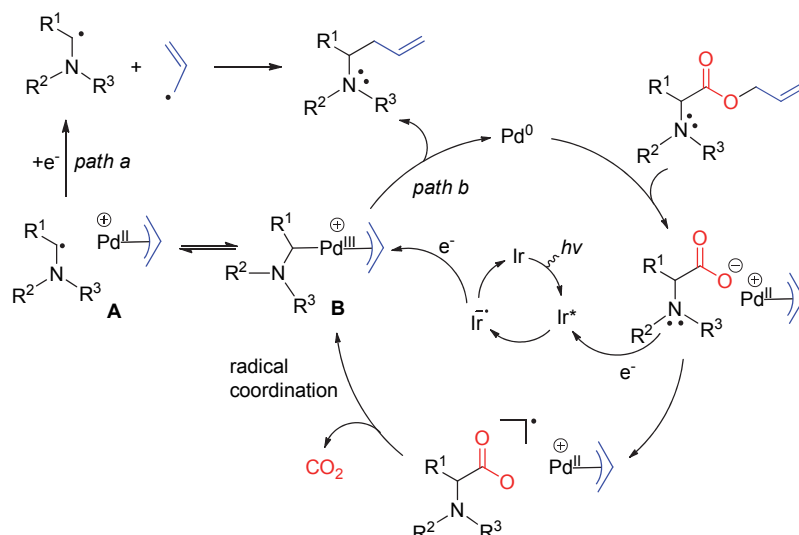


图3 钯与光氧化还原协同催化的脱羧烯丙基烷基化反应可能的反应机理

Figure 3 A proposed mechanism of decarboxylative allylation via synergetic Pd/photoredox co-catalysis

的差异存在两种不同的反应途径, 稳定性相对较差的烷基自由基会被 π -烯丙基钯(II)中间体捕获生成三价钯(III)中间体 **B**, 中间体 **B** 随后被低价态光敏剂还原再经还原消除得到烯丙基取代产物(path b); 而相对较稳定的烷基自由基则会与烯丙基自由基(由低价态光敏剂还原 π -烯丙基钯(II)中间体生成)通过自由基偶联的方式得到产物(path a)。

他们对该反应的对映选择性控制也进行了初步尝试(Figure 4)^[21]。发现在使用不对称 Tsuji-Trost 反应中发展较为成熟的 Trost 手性双膦配体作为钯催化剂的配体的情况下, 能够产生稳定性相对较差的 α -氨基烷基自由基的 α -氨基酸烯丙基酯 **6** 可以取得中等水平的对映选择性(75 : 25 *er*), 而产生相对较稳定的 α -氨基烷基自由基的 α -氨基酸烯丙基 **7** 几乎无法控制其立体选择性。

肖文精和陆良秋等^[22]以四氢异喹啉 **9** 为烷基源通过光氧化还原与钯协同催化实现了类似的氨基 α 位烯丙基化反应(Figure 5)。他们观察到该反应中有烯丙基自由基自聚产物生成, 并且他们对该反应的立体选择性进行

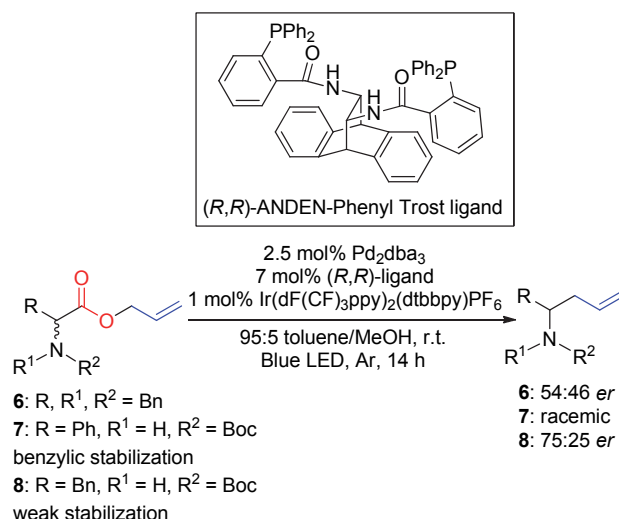


图4 不对称钯与光氧化还原协同催化的脱羧烯丙基烷基化反应的尝试

Figure 4 Asymmetric decarboxylative allylation via synergetic Pd/photoredox co-catalysis

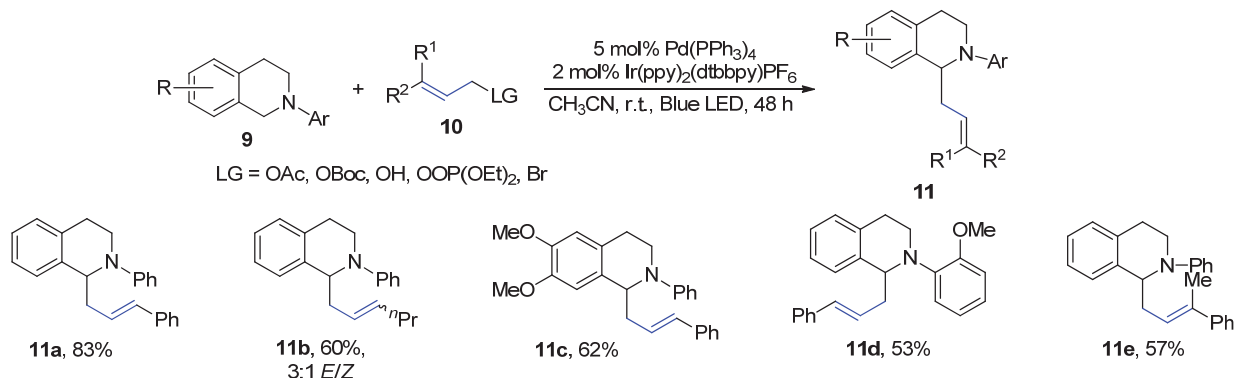


图5 钯与光氧化还原协同催化的胺的 α 位烯丙基化反应

Figure 5 α -Allylation of amines via Pd/photoredox co-catalysis

考察, 在尝试了多种不对称烯丙基烷基化反应中应用广泛的手性配体后完全没有获得对映选择性控制的产物, 基于以上实验事实他们认为该反应更有可能是通过自由基交叉偶联的方式进行的(Figure 3, path a).

2.2 镍与光氧化还原协同催化的烯丙基取代反应

2018年, Molander等^[23]利用光氧化还原与镍协同催化的策略, 分别以烷基氟硼酸钾 **12** 和 4-烷基-1,4-二氢吡啶 **13** 为烷基源实现了一级和二级烷基自由基对乙烯

基环氧乙烷 **14** 的烯丙基烷基化反应(Figure 6). 该反应具有高区域选择性. 根据理论计算, 他们提出了与上述钯催化烯丙基烷基化类似的 $\text{Ni}^0\text{-Ni}^{\text{II}}\text{-Ni}^{\text{III}}$ 的反应机理.

2.3 钴与光氧化还原协同催化的烯丙基取代反应

2017年, Rovis等^[24]利用可见光氧化还原与钴协同催化, 实现了温和条件下三级胺 **16** 与共轭双烯 **17** 的烯丙基烷基化反应, 高效地合成高烯丙基胺类衍生物 **18** (Figure 7).

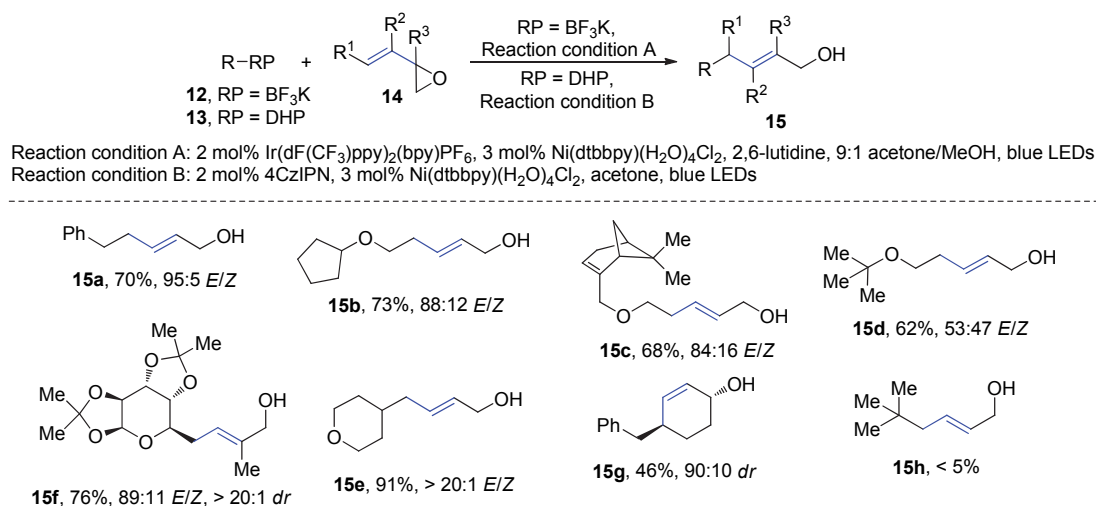


图6 镍与光氧化还原协同催化的烯丙基取代反应

Figure 6 Allylic substitution catalyzed by Ni/photoredox co-catalysis

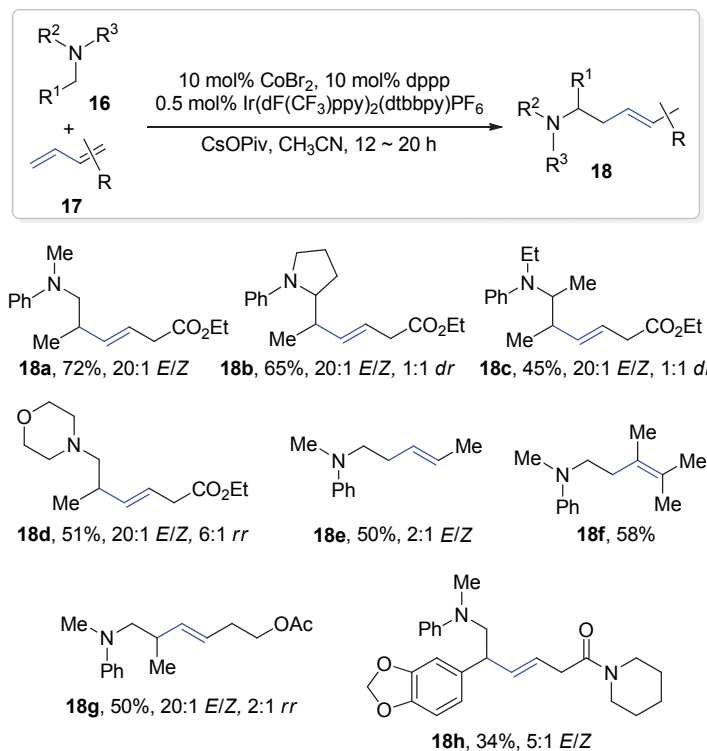
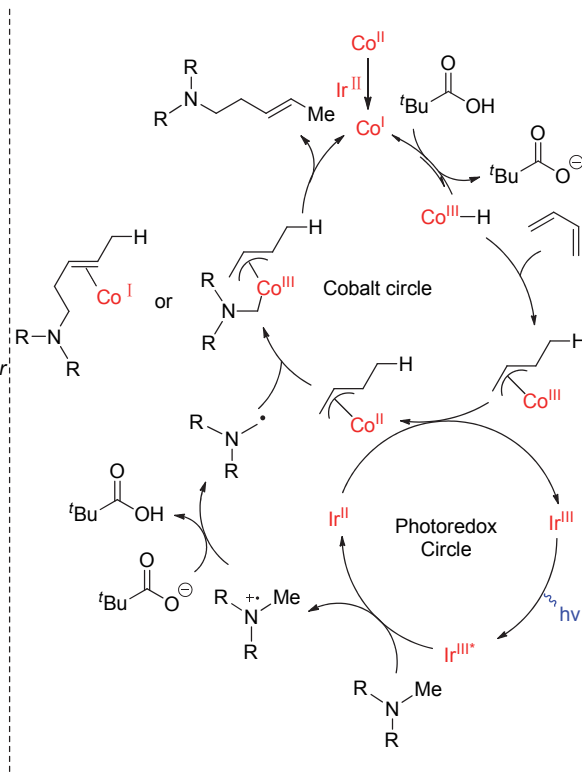


图7 钴与光氧化还原协同催化的共轭双烯的氢氨基烷基化反应

Figure 7 Hydroaminoalkylation of conjugated dienes catalyzed by Co/photoredox co-catalysis



他们经过一系列控制实验证明该反应的关键步骤是 Co—H 对双烯进行插入生成烯丙基钴(III)中间体. 他们提出了如下的反应机理: 二价钴首先被光敏剂还原生成一价钴, 一价钴与特戊酸原位生成三价钴氢化合物, 随后钴氢对共轭双烯进行插入生成烯丙基钴中间体, 该中间体接着被低价态光敏剂还原生成二价烯丙基钴中间体, 随后捕获可见光氧化还原催化产生的 α -氨基烷基自由基经还原消除得到产物, 或直接被 α -氨基烷基自由基亲核进攻得到产物(Figure 7).

2.4 铑与光氧化还原协同催化的烯丙基取代反应

Breit 等^[25]报道了可见光氧化还原与铑协同催化的炔烃 **21** 和联烯 **20** 的区域分散型烯丙基烷基化反应, 通过反应条件的改变分别可以高选择性地获得支链高烯丙基胺 **22** 和直链高烯丙基胺 **23** (Figure 8).

通过荧光淬灭实验, 他们发现该反应与已经报道的协同催化的烯丙基取代反应不同, 该反应的光氧化还原催化循环是氧化淬灭循环, 淬灭剂是烯丙基铑中间体. 根据控制实验他们提出了如下的反应机理: 在一价铑催化剂与酸作用下炔烃异构化为联烯, 联烯经氢铑化生成

三价烯丙基铑中间体, 该中间体淬灭激发态光敏剂生成二价烯丙基铑中间体, 接着捕获高价态光敏剂氧化胺形成的氨基烷基自由基再经还原消除得到产物(Figure 8).

2.5 铑与光氧化还原协同催化的烯丙基取代反应

2018 年, Glorius 等^[26]利用可见光氧化还原与铑协同催化通过烯丙基芳烃 **24** 对醛 **25** 的非对映选择性烯丙基化反应, 实现了温和条件下 C(sp³)—H 键官能团化, 高效地合成了一系列高烯丙基醇衍生物 **26** (Figure 9). 他们提出了如下的反应机理: 烯丙基芳烃被激发态光敏剂氧化后脱质子生成烯丙基自由基, 二价铑捕获烯丙基自由基生成三价烯丙基铑中间体, 该中间体中的铑活化醛经六元环过渡态对醛羰基进行加成后质子化得到产物和三价铑化合物, 三价铑再被低价态光敏剂还原实现二价铑催化剂的再生.

3 对映选择性过渡金属与光氧化还原协同催化的烯丙基取代反应

过渡金属与光氧化还原协同催化反应中的立体选

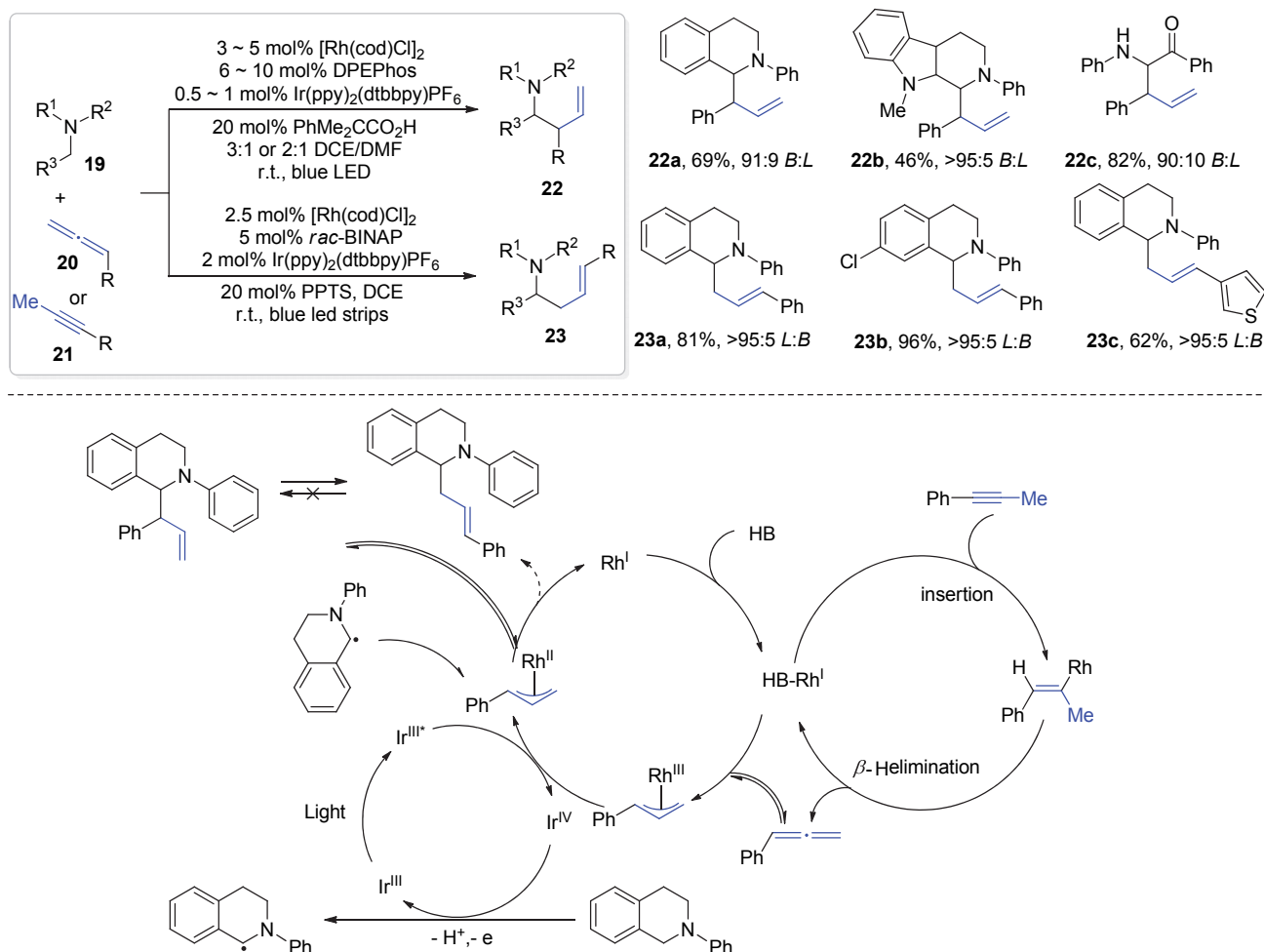


图 8 铑与光氧化还原协同催化的联烯和炔的氢氨基烷基化反应

Figure 8 Hydroaminoalkylation of alkynes and allenes via synergistic Rh/photoredox co-catalysis

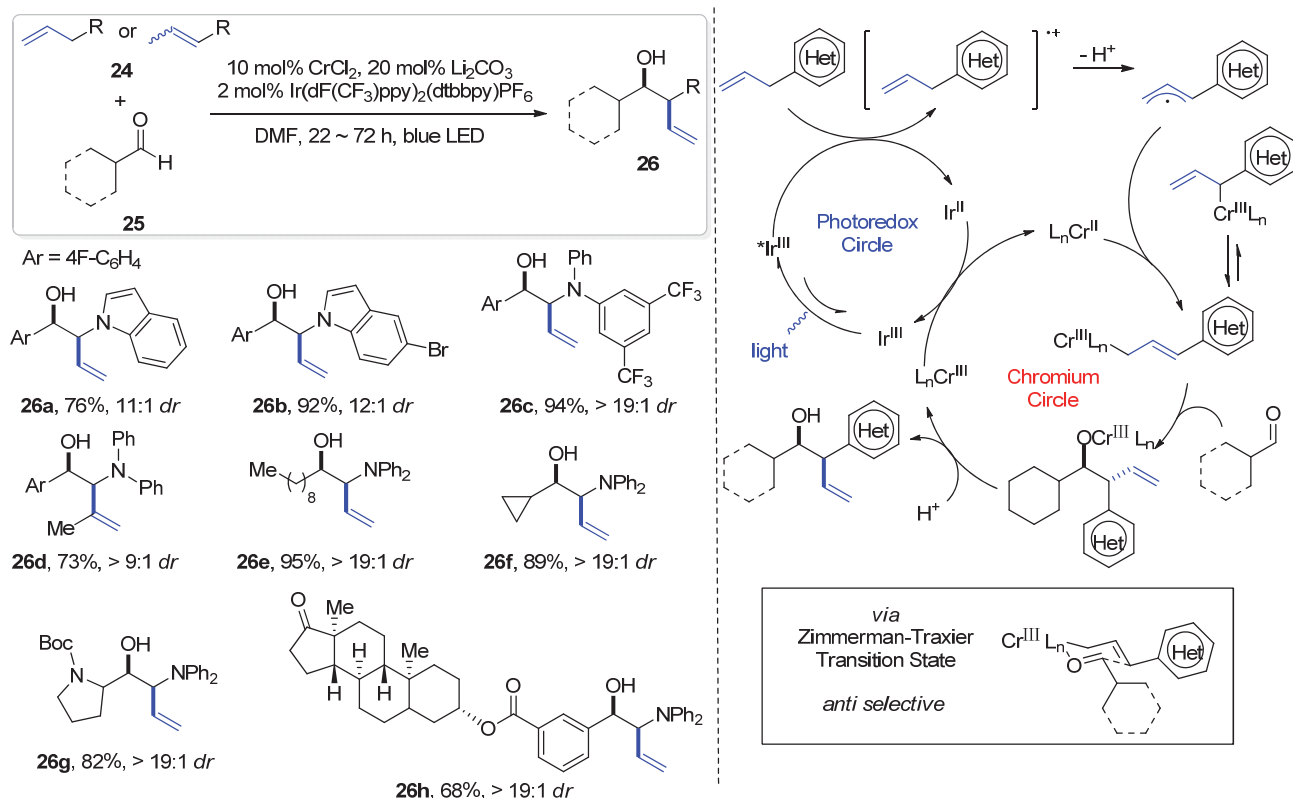


图9 铬与光氧化还原协同催化的醛的烯丙基化反应

Figure 9 Allylation of aldehydes via synergistic Cr/photoredox co-catalysis

择性控制一直是该领域的难点^[27]。经过近五年的发展,过渡金属与光氧化还原协同催化的烯丙基取代反应得到了长足的发展,但在已经报道的工作中,得到的含有手性中心的产物大都是消旋体,对映选择性的反应存在巨大的挑战。Tunge 等^[21]进行了初步的对映选择性反应的尝试,但选择性中等($\leq 50\%$ ee, 详见 Figure 4)。

近期,俞寿云课题组^[28]在过渡金属与光氧化还原协同催化的高对映选择性烯丙基取代反应方面取得了突破。利用可见光氧化还原与钯协同催化,以 4-烷基-1,4-二氢吡啶 27 为烷基源,与乙酸烯丙基酯 28 反应,首次实现了温和条件下自由基高区域选择性和高立体选择性的不对称烯丙基烷基化反应(Figure 10)。烷基 ($\text{pK}_a > 25$) 作为“硬亲核试剂”在单一钯催化的烯丙基烷基化反应中十分具有挑战性。该反应具有反应条件温和、官能团容忍性好、底物普适性广和立体选择性优异等特点。

该反应另一特点是能够实现非对称取代的乙酸烯丙基酯的动态动力学拆分,这也是传统单一过渡金属催化不对称烯丙基烷基化反应中的难点。作者利用可见光氧化还原与钯协同催化可以顺利地实现非对称取代的乙酸烯丙基酯 28 的动态动力学拆分,以较高的对映选择性、区域选择性和 Z/E 选择性获得不对称烷基化产物 30a~30b (Figure 11a)。利用多取代的乙酸烯丙基酯高

选择性地构建了季碳手性中心(30c 和 30d)(Figure 11b)。更有趣的是当使用双苯基取代的乙酸烯丙基酯 31 时,可以高对映选择性地获得传统不对称烯丙基烷基化反应无法获得的热力学不稳定的顺式产物(Z)-30e。更换光敏剂可以高立体选择性地获得反式产物(E)-30e (Figure 11c)。

在控制实验以及上述相关工作的基础上,作者提出如下的反应机理(Figure 12)。基态的光敏剂吸收可见光跃迁至激发态,被 4-烷基-1,4-二氢吡啶 27a 猝灭,生成烷基自由基 33 和低价态的光敏剂,烷基自由基 33 被烯丙基钯中间体 34 捕获生成 Pd(III) 中间体 35, 35 经还原消除得到烷基化产物 29a 和 Pd(I) 中间体 36, 最后 36 被低价态光敏剂还原完成可见光氧化还原催化循环和钯催化循环。

Mitsunuma 和 Kanai 等^[29]实现了可见光氧化还原与铬协同催化通过烯烃 39 对醛 38 的对映选择性烯丙基化反应。他们使用吡啶盐作为光催化剂,手性双噻唑啉作为铬的配体,得到了非常优异的对映选择性(Figure 13)。该反应的机理与 Glorius 提出的机理类似(详见 Figure 9)。

4 小结与展望

综上所述,现阶段过渡金属与光氧化还原协同催化

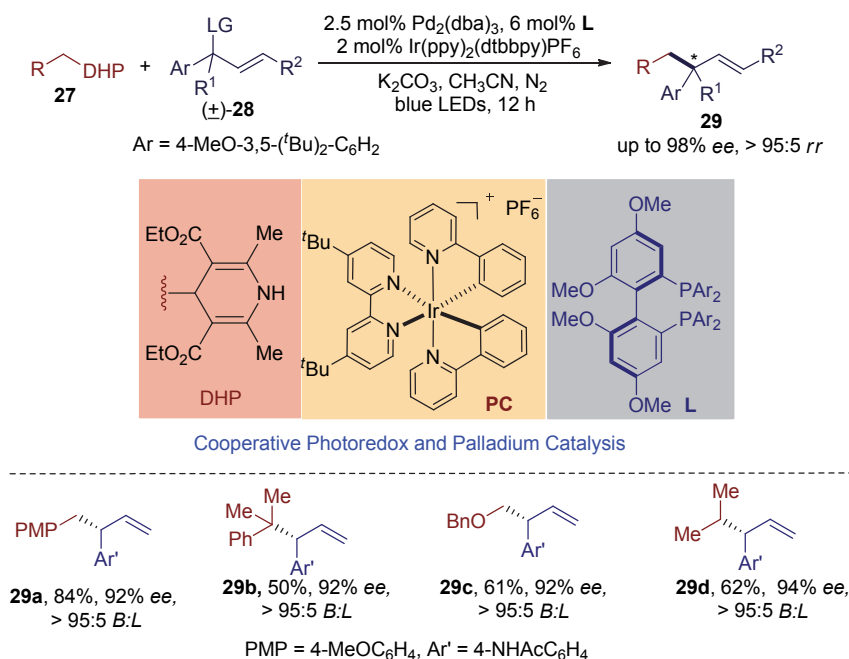


图 10 钯与光氧化还原协同催化的不对称烯丙基烷基化反应
Figure 10 Enantioselective allylic alkylation enabled by Pd/Photoredox co-catalysis

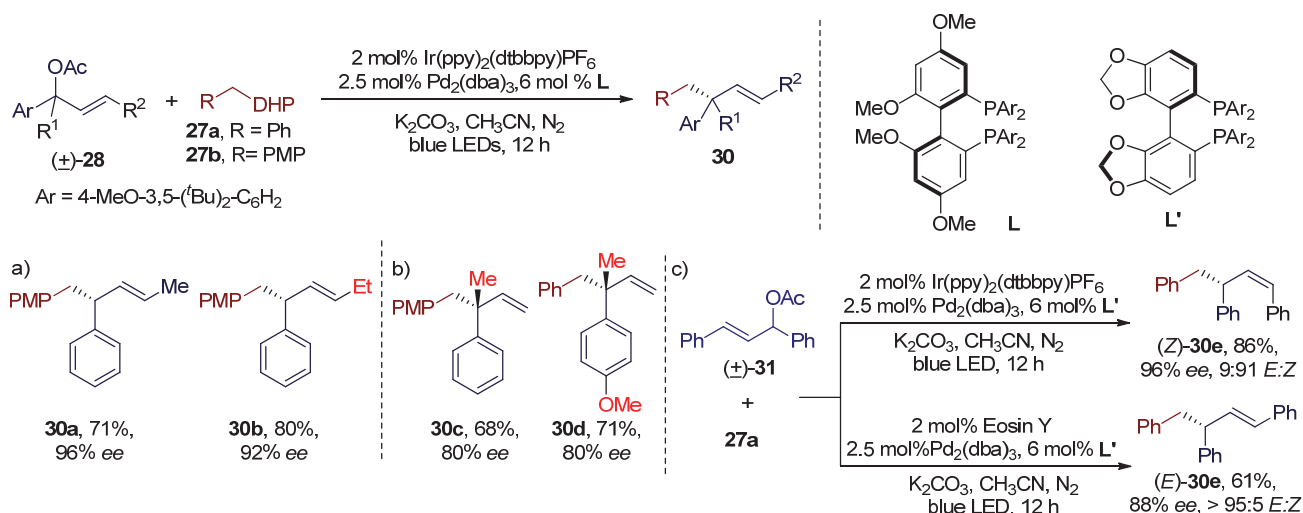


图 11 钯与光氧化还原协同催化的不对称烯丙基烷基化反应
Figure 11 Enantioselective allylic alkylation enabled by Pd/Photoredox co-catalysis

的烯丙基取代反应作为经典 Tsuji-Trost 烯丙基取代反应的重要补充, 已经取得了一定的进展. 通过光氧化还原催化与钯、镍、钴、铑和铬等的协同催化, 实现了硬亲核试剂的烯丙基烷基化反应, 共轭双烯和联烯的氢氨基烷基化反应, 醛的烯丙基化反应等传统单一过渡金属或者光氧化还原催化难以实现的反应.

尽管如此, 在今后的研究中, 过渡金属与光氧化还原协同催化的烯丙基取代反应仍有以下几个方面值得进一步研究: (1) 拓展烯丙基取代反应的类型, 现阶段该策略的运用主要集中于碳-碳键的构建, 协同催化的异于传统烯丙基取代反应的碳-杂键构建需要进一步开

发; (2) 进一步丰富协同催化体系, 拓展相互匹配的可见光氧化还原催化剂和过渡金属催化剂; (3) 提高该类反应的选择性, 特别是立体选择性; (4) 该反应在有机合成(特别是天然产物和药物分子的合成)的应用潜力尚未得到充分开发.

过渡金属与光氧化还原协同催化策略在烯丙基取代反应中已表现出独特的发展潜力, 是一个有待开发的广阔领域. 相信在可见的将来, 通过化学家们不断努力, 一定会实现更加绿色环保, 更加高效专一的烯丙基取代反应.

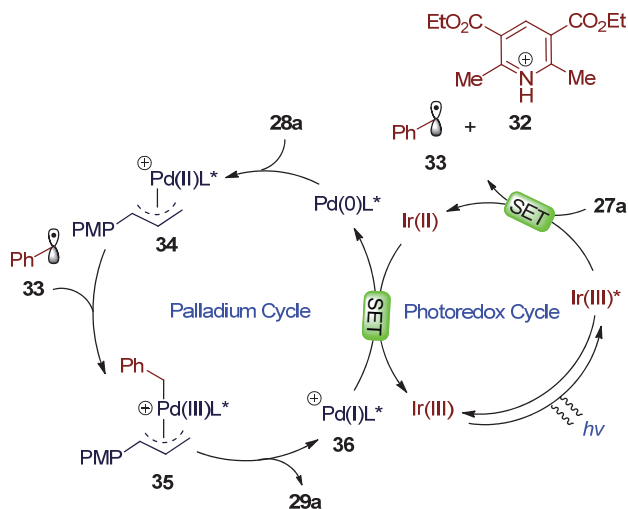


图 12 钯与光氧化还原协同催化的不对称烯丙基化反应可能的机理

Figure 12 A proposed mechanism of enantioselective allylic alkylation enabled by Pd/Photoredox co-catalysis

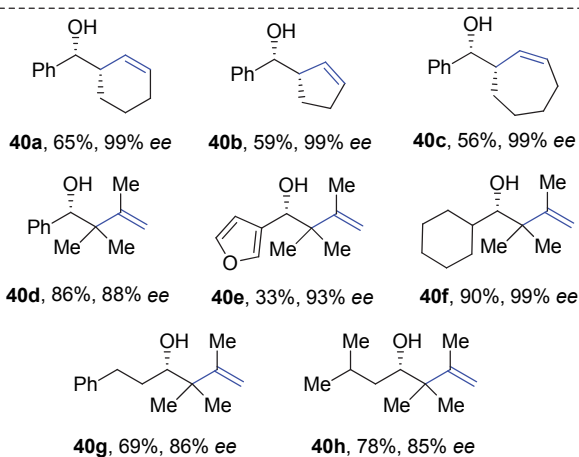
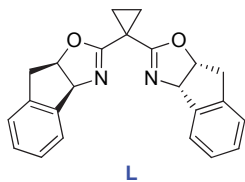
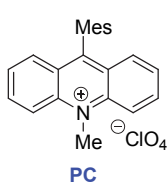
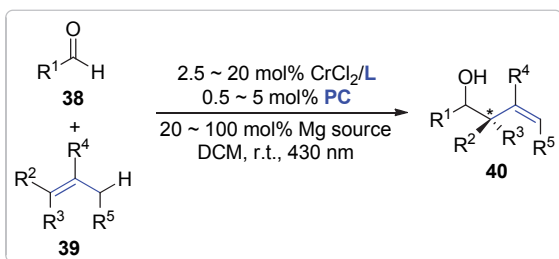


图 13 铬与光氧化还原协同催化的醛的不对称烯丙基化反应

Figure 13 Enantioselective allylation of aldehydes via synergistic Cr/photoredox co-catalysis

作者简介



张洪浩, 1991 年出生于江苏扬州, 2009 年和 2013 年于江苏师范大学先后获得学士和硕士学位, 2013 年至今在俞寿云教授指导下攻读博士学位。其研究兴趣主要是可见光促进的不对称催化反应。



俞寿云, 1978 年 11 月出生于江苏南京。2001 年获南京大学理学学士学位。2006 年获中国科学院上海有机化学研究所理学博士学位(导师为马大为研究员)。2006 年到 2007 年留所任助理研究员。2007 年-2010 年在美国宾夕法尼亚大学进行博士后研究(合作导师 Jeffrey W. Bode 教授)。2010 年 9 月被聘为南京大学化学化工学院副教授, 博士生导师。2016 年起任南京大学化学化工学院教授。曾获 2012 年 Thieme Chemistry Journals Award, 2007 年国家自然科学二等奖(排名第四)和 2005 年上海市科技进步一等奖(排名第四)等奖项。

References

- [1] (a) Tsuji, J.; Takahashi, H.; Morikawa, M. *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 4387. (b) Tsuji, J. *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 144.
- [2] Trost, B. M.; Strege, P. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1649.
- [3] (a) Trost, B. M.; Van Vranken, D. L. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395. (b) Trost, B. M.; Crawley, M. L. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2921. (c) Trost, B. M.; Machacek, M. R.; Aponick, A. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 747. (d) Trost, B. M. *Org. Process Res. Dev.* **2012**, 16, 185.
- [4] (a) Wang, Y.-N.; Lu, L.-Q.; Xiao, W.-J. *Chem. Asian J.* **2018**, 13, 2174. (b) Tang, H.; Huo, X.; Meng, Q.; Zhang, W. *Acta Chim. Sinica* **2016**, 74, 219 (in Chinese). (汤洪洪, 霍小红, 孟庆华, 张万斌, 化学学报, **2016**, 74, 219.)
- [5] (a) Hartwig, J. F.; Stanley, L. M. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1461. (b) Cheng, Q.; Tu, H. F.; Zheng, C.; Qu, J.-P.; Helmchen, G.; You, S.-L. *Chem. Rev.* **2019**, 119, 1855. (c) Deng, Y.; Yang, W.; Yang, X.; Yang, D. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 3039 (in Chinese). (邓颖颖, 杨文, 杨新, 杨定乔, 有机化学, **2017**, 37, 3039.)
- [6] (a) Alexakis, A.; Bäckvall, J. E.; Krause, N.; Pàmies, O.; Diéguez, M. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2796. (b) Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 4435.
- [7] Zhang, H.; Gu, Q.; You, S.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, 39, 15 (in Chinese). (张慧君, 顾庆, 游书力, 有机化学, **2019**, 39, 15.)
- [8] (a) Turnbull, B. W. H.; Evans, P. A. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 11463. (b) Thoke, M. B.; Kang, Q. *Synthesis* **2019**, DOI: 10.1055/s-0037-1611784.
- [9] Bruneau, C.; Renaud, J.-L.; Demerseman, B. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5178.

- [10] (a) Trost, B. M.; Verhoeven, T. R. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3215. (b) Matsushita, H.; Negishi, E. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 160. (c) Lu, Z.; Ma, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 258. (d) Weaver, J. D.; Recio, III, A.; Grenning, A. J.; Tunge, J. A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1846. (e) Yu, Y.-N.; X, M.-H. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 655 (in Chinese). (于月娜, 徐明华, 化学学报, **2017**, *75*, 655.) (f) Transition Metal Catalyzed Enantioselective Allylic Substitution in Organic Synthesis, Ed.: Kazmaier, U., Springer, Heidelberg, **2012**.
- [11] For reviews on this topic, see: (a) Harutyunyan, S. R.; den Hartog, T.; Geurts, K.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2824. (b) Alexakis, A.; Backvall, J. E.; Krause, N.; Pàmies, O.; Diéguez, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2796. (c) Teichert, F.; Ferin-ga, B. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2486. (d) Cherney, A. H.; Kadunce, N. T.; Reisman, S. E. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9587. (e) Hartwig, J. F.; Pouy, M. J. *Top. Organomet. Chem.* **2011**, *34*, 169. (f) Schäfer, P.; Sidera, M.; Palacin, T.; Fletcher, S. P. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 12499.
- [12] (a) Zheng, W.-H.; Zheng, B.-H.; Zhang, Y.; Hou, X.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7718. (b) Trost, B. M.; Thaisrivongs, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14092. (c) Trost, B. M.; Thaisrivongs, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12056. (d) Zhang, P.; Brozek, L. A.; Morken, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10686. (e) Chen, J.-P.; Ding, C.-H.; Liu, W.; Hou, X.-L.; Dai, L.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15493. (f) Zhang, P.; Le, H.; Kyne, R. E.; Morken, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9716. (g) Trost, B. M.; Thaisrivongs, D. A.; Hartwig, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12439. (h) Chen, J.-P.; Peng, Q.; Lei, B.-L.; Hou, X.-L.; Wu, Y.-D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14180. (i) Brozek, L. A.; Ardolino, M. J.; Morken, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16778. (j) Ardolino, M. J.; Morken, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7092. (k) Niyomchon, S.; Audisio, D.; Luparia, M.; Maulide, N. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2318. (l) Misale, A.; Niyomchon, S.; Luparia, M.; Maulide, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 7068. (m) Mao, J.; Zhang, J.; Jiang, H.; Bellomo, A.; Zhang, M.; Gao, Z.; Dreher, S. D.; Walsh, P. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 2526. (n) Murakami, R.; Sano, K.; Iwai, T.; Taniguchi, T.; Monde, K.; Sawamura, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 9465.
- [13] (a) Butt, N.; Yang, G.; Zhang, W. *Chem. Rev.* **2016**, *16*, 2687. (b) Afewerki, S.; Córdova, A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13512. (c) Zhang, M.-M.; Luo, Y.-Y.; Lu, L.-Q.; Xiao, W.-J. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 838 (in Chinese). (张毛毛, 骆元元, 陆良秋, 肖文精, 化学学报, **2018**, *76*, 838.) (d) Butt, N. A.; Zhang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7929. (e) Fu, J.; Huo, X.; Li, B.; Zhang, W. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 9747.
- [14] For reviews on photoredox catalysis, see: (a) Narayanam, J. M. R.; Stephenson, C. R. J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102. (b) Xuan, J.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6828. (c) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322. (d) Dai, X.-J.; Xu, X.-L.; Li, X.-N. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 2046 (in Chinese). (戴小军, 许孝良, 李小年, 有机化学, **2013**, *33*, 2046.) (e) Schultz, D. M.; Yoon, T. P. *Science* **2014**, *343*, 1239176. (f) Brim-ioulle, R.; Lenhart, D.; Maturi, M. M.; Bach, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 3872. (g) Tan, F.; Xiao, W. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 85 (in Chinese). (谭芬, 肖文精, 化学学报, **2015**, *73*, 85.) (h) Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075. (i) Ravelli, D.; Protti, S.; Fagnoni, M. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9850.
- [15] For selected examples on palladium metallaphotoredox catalysis, see: (a) Kalyani, D.; McMurtrey, K. B.; Neufeldt, S. R.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18566. (b) Neufeldt, S. R.; Sanford, M. S. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3517. (c) Zoller, J.; Fabry, D. C.; Ronge, M. A.; Rueping, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 13264. (d) Mori, K.; Kawashima, M.; Yamashita, H. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 14501. (e) Choi, S.; Chatterjee, T.; Choi, W. J.; You, Y.; Cho, E. *J. ACS Catal.* **2015**, *5*, 4796. (f) Zhou, C.; Li, P.; Zhu, X.; Wang, L. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 6198. (g) Cheng, W.-M.; Shang, R.; Yu, H.-Z.; Fu, Y. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13191. (h) Liu, K.; Zou, M.; Lei, A. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7088. (i) Kärkäs, M. D.; Bosque, I.; Matsuura, B. S.; Stephenson, C. R. J. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5166. (j) Shimomaki, K.; Murata, K.; Martin, R.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9467. (k) Kato, S.; Saga, Y.; Kojima, M.; Fuse, H.; Matsunaga, S.; Fukatsu, A.; Kondo, M.; Masaoka, S.; Kanai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2204.
- [16] For selected examples on nickel metallaphotoredox catalysis, see: (a) Zuo, Z.; Ahneman, D. T.; Chu, L.; Terrett, J. A.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2014**, *345*, 437. (b) Tellis, J. C.; Primer, D. N.; Molander, G. A. *Science* **2014**, *345*, 433. (c) Corcé, V.; Chamoreau, L.-M.; Derat, E.; Goddard, J.-P.; Ollivier, C.; Fensterbank, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 1414. (d) Nakajima, K.; Nojima, S.; Nishibayashi, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 14106. (e) Shaw, M. H.; Shurtleff, V. W.; Terrett, J. A.; Cuthbertson, J. D.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2016**, *352*, 1304. (f) Heitz, D. R.; Tellis, J. C.; Molander, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12715.
- [17] For selected examples on copper metallaphotoredox catalysis, see: (a) Ye, Y.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9034. (b) Yoo, W.-J.; Tsukamoto, T.; Kobayashi, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6587.
- [18] For selected examples on gold metallaphotoredox catalysis, see: (a) Sahoo, B.; Hopkinson, M. N.; Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5505. (b) Shu, X.-Z.; Zhang, M.; He, Y.; Frei, H.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5844.
- [19] (a) Skubi, K. L.; Blum, T. R.; Yoon, T. P. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035. (b) Tellis, J. C.; Kelly, C. B.; Primer, D. N.; Jouffroy, M.; Patel, N. R.; Molander, G. A. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1429. (c) Twilton, J.; Le, C.; Zhang, P.; Shaw, M. H.; Evans, R. W.; MacMillan, D. W. C. *Nature Rev.* **2017**, *1*, 0052. (d) Wang, C.-S.; Dixneuf, P. H.; Soulé, J.-F. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 7532. (e) Zhou, W.-J.; Zhang, Y.-H.; Gui, Y.-Y.; Sun, L.; Yu, D.-G. *Synthesis* **2018**, *50*, 3359. (f) Chuentragool, P.; Kurandina, D.; Gevorgyan, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, DOI: 10. 1002/anie. 201813523.
- [20] Lang, S. B.; O'Nele, K. M.; Tunge, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13606.
- [21] Lang, S. B.; O'Nele, K. M.; Tunge, J. A. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18589.
- [22] Xuan, J.; Zeng, T.-T.; Feng, Z.-J.; Deng, Q.-H.; Chen, J.-R.; Lu, L.-Q.; Xiao, W.-J.; Alper, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 1625.
- [23] Jennifer K. Matsui, J. K.; Gutiérrez-Bonet, A.; Rotella, M.; Alam, R.; Gutierrez, O.; Molander, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 15847.
- [24] Thullen, S. M.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15504.
- [25] Zheng, J.; Breit, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 3392.
- [26] Schwarz, J. L.; Schäfers, F.; Tlahuext-Aca, A.; Lückemeier, L.; Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12705.
- [27] For selected examples on asymmetric nickel metallaphotoredox catalysis, see: (a) Zuo, Z.; Cong, H.; Li, W.; Choi, J.; Fu, G. C.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *138*, 1832. (b) Stache, E. E.; Rovis, T.; Doyle, A. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 3679. For selected examples on asymmetric copper metallaphotoredox catalysis, see: (c) Wang, D.; Zhu, N.; Chen, P.; Lin, Z.; Liu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15632. (d) Sha, W.; Deng, L.; Ni, S.; Mei, H.; Han, J.; Pan, Y. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7489.
- [28] Zhang, H.-H.; Zhao, J.-J.; Yu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16914.
- [29] Mitsunuma, H.; Tanabe, S.; Fuse, H.; Ohkubo, K.; Kanai, M. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3459.

(Cheng, B.; Fan, Y.)