

连续流条件下蒽-铈协同催化的苄位碳氢键选择性氧化反应^{*}

徐袁利^a 潘辉^{*,b} 杨义^{*,a} 左智伟^{*,b}

(^a 四川轻化工大学化学与环境工程学院 晨光高性能氟材料创新中心 四川自贡 643000)

(^b 中国科学院上海有机化学研究所 金属有机化学国家重点实验室 上海 200032)

摘要 苄位氧化反应是有机合成中重要的官能团转化方法之一,但传统的苄位氧化反应通常需要高温和强氧化剂等严苛条件。报道了一种在连续流微反应器中实现的蒽-铈协同催化的苄位选择性氧化反应,使用 9,10-二溴蒽(DBA)和铈-醇配合物作为光催化剂,氧气为绿色氧化剂,以很高的效率在室温条件下制备了各种芳香酮类化合物。该体系可以在数分钟内实现完全转化,具有操作简便、反应条件温和、选择性高、废物少和适用性广等优点,并且容易实现规模放大和连续生产。

关键词 苄位氧化; 蒽-铈协同催化; 可见光催化; 连续流光反应

Selectively Aerobic Oxidation of Benzylic C—H Bonds Enabled by Dual Anthracene and Cerium Catalysis under Continuous-Flow Conditions^{*}

Xu, Yuanli^a Pan, Hui^{*,b} Yang, Yi^{*,a} Zuo, Zhiwei^{*,b}

(^a Innovation Center for Chenguang High Performance Fluorine Material, School of Chemical & Environmental Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong, Sichuan 643000)

(^b State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract The benzyl oxidation reaction serves as a crucial functional group transformation method in the field of organic synthesis. Regrettably, traditional benzyl oxidation reactions frequently necessitate harsh conditions, such as elevated temperatures and potent oxidizing agents. In contrast, this article showcases a highly selective catalytic benzylic oxidation executed within a continuous-flow microreactor. By harnessing the previously established cerium-alcohol complex's ligand to metal charge transfer (LMCT)-hydrogen atom transfer (HAT) activation mechanism and the anthracene-cerium synergistic catalytic system, a diverse array of aromatic ketones was synthesized from aryl alkanes with remarkable efficiency under ambient and aerobic conditions. The continuous-flow technology, endowed with unique advantages such as heightened illumination efficiency, superior gas-liquid mass transfer, repeatability, and scalability, has emerged as a powerful instrument for scaling-up photocatalytic reactions. In this process, under flow conditions, ethyl acetate solutions comprising Ce(NO₃)₃·6H₂O, tetrabutylammonium bromide (TBABr), 9,10-dibromoanthracene (DBA), trichloroethanol (TCE), and ethylbenzene encountered and mixed with oxygen within the microreactor. Subsequently, a photocatalytic aerobic oxidation reaction occurred under visible light irradiation at room temperature, achieving complete conversion within a mere 5 min, and rapidly generated a series of aromatic ketones with good to excellent yields. Mechanistic studies indicated the paramount importance of the anthracene-derived catalyst DBA in achieving the heightened efficiency. Under visible light irradiation, the excited state DBA was initially oxidatively quenched with oxygen or peroxide species generated in the system, resulting in the formation of the DBA cationic free radical. Subsequently, the DBA cationic free radical underwent a single electron transfer (SET) process with the low-valent cerium (III) complex, consequently expediting the oxidative regeneration of the cerium (IV) catalyst and markedly boosting its catalytic efficacy. Eventually, this highly efficient catalytic system is characterized by its simplicity, mild reaction conditions, elevated selectivity, minimal waste production, and extensive applicability. Furthermore, it is effortlessly scalable and amenable to continuous production.

Keywords benzyl oxidation; anthracene-cerium dual catalysis; visible-light catalysis; continuous-flow photoreaction

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

^{*} E-mail: hvpj1102@163.com; yangyiyong@163.com; zuozhw@sioc.ac.cn

Received March 29, 2023; published May 9, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22125111, 21971163), National Key R&D Program of China (No. 2021YFA1500100), Shanghai Pilot Program for Basic Research-Chinese Academy of Sciences, Shanghai Branch, Sichuan Science and Technology Program (No. 2023NSFSC0097) and Innovation Center for Chenguang High Performance Fluorine Material Program (No. SCFZ2201).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年。

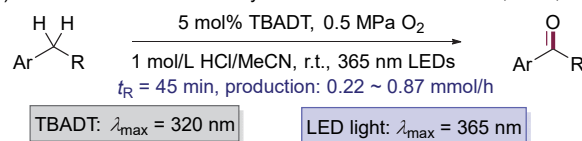
项目受国家自然科学基金(Nos. 22125111, 21971163)、国家重点研发计划(No. 2021YFA1500100)、基础研究特区计划-中国科学院上海分院、四川省科技计划项目(No. 2023NSFSC0097)和晨光高性能氟材料创新中心项目(No. SCFZ2201)资助。

1 引言

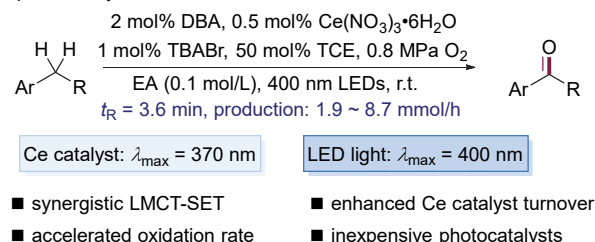
在过去的十几年中,可见光催化得到了迅猛的发展,这一催化模式能够将光能用作反应的活化能,在温和条件下活化有机分子,进而实现了许多以往难以实现的化学转化^[1].在有机合成领域,烷烃C(sp³)—H键氧化反应一直以来都是充满挑战的研究课题,传统的催化氧化体系通常依赖昂贵而复杂的金属催化剂、强氧化剂和严苛的反应条件^[2].近年来,光催化氧化策略迅速兴起^[3],该策略利用金属盐和有机染料分子作为光催化剂,如十钨酸四丁基铵(tetra-*n*-butylammonium decatungstate, TBADT)^[4]、UO₂²⁺^[5]、Eosin Y 类^[6]、蒽类^[7]、吡啶盐类^[8]以及核黄素四乙酸酯类(riboflavin tetraacetate, RFTA)^[9]等,同时采用氧气作为氧化剂,可在常温下高选择性地氧化烷烃 C(sp³)—H 键,反应条件环境友好且原子经济性高.然而,不同于热反应,受限于光子传输衰减效应,以上这些光催化氧化反应无法简单地通过使用尺寸更大的反应器实现规模放大^[10].不仅如此,随着反应规模的增大,有氧氧化反应的安全风险也会随之增加^[11].流动微反应技术具有提高光照效率、改善气液两相传质以及可重复和可扩展性等独特优势,已经成为实现光化学转化规模化放大应用的强有力工具^[12].而且,流动反应器较小的尺寸也能减小危险反应物的单位载量,将反应风险降至最低,有效保证反应安全平稳运行^[13].然而,在流动反应器中,光催化反应需在较短的保留时间内实现完全转化,这对光催化剂的催化效率提出了更高要求.因而,发展高效的光催化氧化体系,对于实现光催化反应的放大应用具有重要意义.

尽管开发适用于流动微反应器的高效光催化氧化体系是一项极富挑战性的任务,但合成化学家们已经取得了一定进展.2018年,Noël等^[14]在一个5 mL的盘管微反应器中使用TBADT作为催化剂,0.5 MPa氧气作为氧化剂,365 nm LED作为光源,成功地实现了一系列烷基芳烃化合物的苄位C—H键氧化反应,保留时间为45 min,产量可达到0.22~0.87 mmol/h (Scheme 1A).然而,由于光催化剂TBADT的最大吸收波长为320 nm,而且不吸收可见光,因此只有在紫外光的照射下才能发生反应,一定程度上限制了反应的实用性.此后,Pasau小组^[15]、Smyth小组^[16]和陈建小组^[17]也在连续流动条件下分别研究了核黄素四乙酸酯和蒽类光催化剂催化的烷基芳烃化合物苄位C—H键氧化反应,但对催化效率的提升有限.基于本课题组发展的铈催化C—H键选择性官能团化体系,本研究实现了9,10-二溴蒽(DBA)和铈协同催化的苄位C—H键选择性有氧氧化反应,能在极短的1.8 min保留时间内实现完全转化,产量最高可达8.7 mmol/h (Scheme 1B).而且,由于铈催化剂能被可见光直接激发,因此只需使用400 nm LEDs就能在温和条件下实现高效的转化.

(A) Photoinduced TBADT catalyzed aerobic oxidation in flow, Noël, 2018



(B) This work: Ce-catalyzed aerobic oxidation in flow enabled by dual photocatalysis



图式1 连续流动条件下苄位C—H的选择性氧化反应

Scheme 1 Selectively aerobic oxidation of benzylic C—H bond under continuous-flow conditions

2 结果与讨论

2.1 反应条件优化

2018年,我们课题组利用光促铈催化的配体到金属电荷转移-氢原子转移(LMCT-HAT)策略,利用铈催化剂CeCl₃和醇共催化剂三氯乙醇(2,2,2-trichloroethanol, TCE)在室温和400 nm LEDs光照下产生了高活性的烷氧自由基,进而活化烷烃的C—H键形成烷基自由基,通过自由基途径最终实现轻质烷烃的高选择性胺化和烷基化反应^[18].在对反应机理的深入研究中,我们发现由于Ce(III)的还原性较弱,通常不足以还原体系中产生的自由基中间体,循环再生速度缓慢,制约了催化效率的提升.为此,我们向铈催化体系中引入了蒽类化合物作为共催化剂,通过协同电子转移过程来促进铈的循环,发展出了高效的可见光-铈协同催化体系,并在此基础上实现了环醇的形式环加成反应^[19]和环酮的氧化扩环反应^[20].据此,我们设想是否能将这一高效的协同催化体系应用于烷基芳烃C—H键的氧化反应,从而大幅提高反应效率,缩短反应时间,以在流动反应器中实现更高的产量.

为验证这一设想,我们基于康宁低流量微通道反应器构建了一套适用于气液两相反应的连续流动光反应系统(图1).该系统由输送单元、反应单元、背压单元和产物收集单元四个部分组成,各单元之间通过1/8英寸铁氟龙(PFA)管连接.具体而言,在输送单元中,试剂瓶中的反应液由高效液相色谱(HPLC)泵按照设定流速输送到微反应器中,氧气则在质量流量控制器(Mass Flow Controller, MFC)的控制下按照设定的流速泵入微反应器,气液两相在微反应器发生快速的混合和传质,并在LED灯照射下发生反应.反应单元中的微反应器由两块康宁低流量玻璃板反应器(长16 cm,宽10 cm)连接组成,内部总体积为5.4 mL,由两组400 nm LEDs(光的总

功率为 10 W, 光强为 0.03 W/cm^2 提供光照. 微反应器的前方放有一个 12 英寸的风扇, 以保证光催化反应在室温下运行. 背压单元为 Zaiput 背压阀调节 (Back Pressure Regulators, BPR), 被安装在反应器下游, 负责控制微反应器内的压力 (即 O_2 的压力). 最后, 结束反应的反应液被收集在试剂瓶中, 用于检测、处理和计算目标产物的产率.

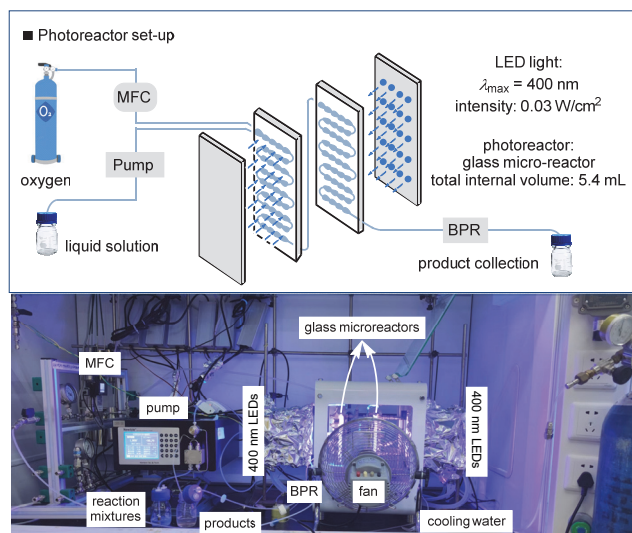


图 1 流动光反应器装置图

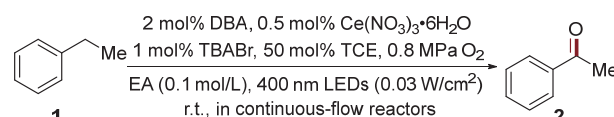
Figure 1 Set-up for the continuous-flow photoreactors

本研究沿用了之前我们课题组在烷烃选择性胺化反应中发展的铈-醇催化体系^[18,21-22]. 具体而言, 在上述流动光反应器装置中, 选用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为铈源, TCE 作为氢原子转移 (HAT) 催化剂, 乙苯作为模板底物, 氧气作为氧化剂, 在 400 nm LEDs 光照下对共催化剂和流动参数进行了优化 (实验结果见表 1, 保留时间的计算公式和更多的条件优化数据见支持信息). 对共催化剂的筛选结果表明, 在 1 mL/min 液体流速 (V_L), 4 mL/min 氧气流速 (V_G), 3.6 min 的保留时间 (t_R) 下 (保留时间计算公式见支持信息), 仅靠铈-醇复合物催化反应, 只能以 14% 的收率和 1.3 mmol/h 的产量获得苯乙酮 (表 1, Entry 1), 因催化效率低而不能实现完全转化 (在整个优化过程中, 都只有微量的副产物 1-苯乙醇生成). 而当加入蒽类化合物作为共催化剂后, 反应效果都会有不同程度的改善. 其中, DBA 具有目前最好的促进效果, 能够将收率提升至 92%, 进而将产量提升至 8.4 mmol/h (表 1, Entries 2~5). 在流动化学中, 气液两相的流速不仅决定着乙苯与氧气的物质的量比, 也会直接影响到反应的保留时间和气液混合传质效果, 是决定反应效果的重要因素, 因此对气液两相流速的考察十分必要. 实验结果表明, 在保持液体和气体的流速比例不变 (代表乙苯与氧气的物质的量比不变), 将两相流速同时翻倍, 缩短保留时间至 1.8 min , 会导致原料转化不完全, 只能获得 67% 的收率; 若将两相流速同时降低至原来的一半, 延长保留时间至 7.2 min , 也会因为过度反应导致收率降

低至 73%. 此外, 若保持液体流速不变, 仅减半氧气流速 (氧气与乙苯的物质的量比变小), 小幅延长保留时间至 4.3 min , 则会因为氧气浓度不足导致反应不完全, 使得收率降至 42% (表 1, Entries 6~8). 另外, 对氧气压力的考察结果显示, 在保持保留时间不变的情况下, 降低氧气压力至 0.4 MPa , 会因为氧气浓度不足降低反应速率, 使得产率降低至 80%; 而提高氧气压力至 1 MPa , 也会导致过度氧化的比例增加. 在得出最佳反应条件后, 我们还与近期文献中报道的使用廉价金属活化烷烃 C—H 键的光催化体系进行了比较. 这些光催化体系包括: Schelter 小组^[23]使用的铈催化体系, Noël 小组^[14]使用的 TBADT 催化剂, 段春迎小组^[24]使用的铁催化体系, 以及 Rovis 等^[25]使用的铜催化体系. 结果表明, 在同样的流动化学条件下, 以上这些光催化体系的催化效率都有限, 产率和产量比我们发展的 DBA/Ce 催化体系显著下降 (表 1, Entries 11~15).

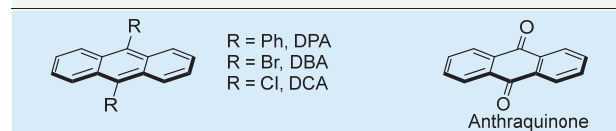
表 1 蒽-铈协同催化乙苯苯位氧化反应条件优化

Table 1 Optimization of ethylbenzene aerobic oxidation enabled by dual anthracene and cerium catalysis



Entry ^a	Additives (2 mol%)	$P_{\text{O}_2}/\text{MPa}$	t_R/min	Yield ^b /%	Production (mmol/h)
1	none	0.8	3.6	14	1.3
2	DPA	0.8	3.6	20	1.8
3	DBA	0.8	3.6	92	8.4
4	DCA	0.8	3.6	26	1.8
5	Anthraquinone	0.8	3.6	63	5.7
6 ^c	DBA	0.8	1.8	67	12
7 ^d	DBA	0.8	7.2	73	3.3
8 ^e	DBA	0.8	4.3	42	3.2
9	DBA	0.4	3.6	80	7.3
10	DBA	1.0	3.6	84	7.7

Entry ^f	Conditions	Yield ^b /%	Production (mmol/h)
11	0.5 mol% CeCl_3 , 50 mol% TCE	11	1.0
12	2 mol% $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{CeCl}_6$	16	1.5
13	2 mol% TBADT	4	0.3
14	2 mol% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12	1.1
15	2 mol% CuCl_2 , 5 mol% LiCl	6	0.5



^a Reaction was conducted in glass microreactors with a total internal volume of 5.4 mL , $V_L = 1 \text{ mL/min}$, $V_G = 4 \text{ mL/min}$, and $t_R = 3.6 \text{ min}$. ^b The yields were determined by GC analysis of the crude reaction mixtures with anisole as the internal standard. ^c $V_L = 2 \text{ mL/min}$, $V_G = 8 \text{ mL/min}$. ^d $V_L = 0.5 \text{ mL/min}$, $V_G = 2 \text{ mL/min}$. ^e $V_L = 1 \text{ mL/min}$, $V_G = 2 \text{ mL/min}$. ^f Reactions were run in MeCN (0.1 mol/L).

2.2 底物普适性考察

在确立了最佳的反应条件后, 我们进一步研究了该协同催化体系的底物普适性 (表 2). 首先, 对乙基苯类底

表2 烷基芳烃的底物拓展

Table 2 Substrate scope for alkylarenes

2 mol% DBA, 0.5 mol% Ce(NO₃)₃·6H₂O
1 mol% TBABr, 50 mol% TCE, 0.8 MPa O₂
EA (0.05 mol/L), 400 nm LEDs, r.t.
in continuous-flow reactors

Substrates ^a	Products	Results ^b
		$t_R = 1.8 \text{ min}^c$ 96% yield, 8.7 mmol/h
		$t_R = 1.8 \text{ min}^c$ 94% yield, 8.5 mmol/h
		$t_R = 1.8 \text{ min}^c$ 95% yield, 8.6 mmol/h
		$t_R = 3.6 \text{ min}$ 94% yield, 4.2 mmol/h
		$t_R = 3.6 \text{ min}$ 79% yield, 3.5 mmol/h
		$t_R = 3.6 \text{ min}$ 85% yield, 3.8 mmol/h
		$t_R = 3.6 \text{ min}^d$ 86% yield, 7.7 mmol/h
		$t_R = 1.8 \text{ min}^c$ 58% yield, 5.2 mmol/h
		$t_R = 3.6 \text{ min}$ 71% yield, 3.2 mmol/h
		$t_R = 7.2 \text{ min}^e$ 84% yield, 1.9 mmol/h

^a Reaction was conducted in glass microreactors with a total internal volume of 5.4 mL, $V_L = 1 \text{ mL/min}$, $V_G = 4 \text{ mL/min}$, and $t_R = 3.6 \text{ min}$. ^b Isolated yield. ^c $V_L = 2 \text{ mL/min}$, $V_G = 8 \text{ mL/min}$, $t_R = 1.8 \text{ min}$. ^d EA (0.1 mol/L). ^e $V_L = 0.5 \text{ mL/min}$, $V_G = 2 \text{ mL/min}$, $t_R = 7.2 \text{ min}$.

物对位取代基电子效应影响的考察结果表明, 无论苯环上带有给电子(如甲氧基)还是吸电子取代基(如硼酸酯、乙酰基和酯基等)反应都可以顺利进行, 并以优异收率获得苯乙酮类产物, 最快可在 1.8 min 的保留时间内, 实现最高 8.7 mmol/h 的产量. 值得指出的是, 该催化氧化体系具有很好的化学选择性, 并没有观测到苄位 C—C 键断裂导致的苯甲酸副产物. 对于苄位苯基取代的二甲苯和环状的茚, 也能在 3.6 min 的保留时间内, 分别获得 79% 和 85% 的收率, 以及 3.5 mmol/h 和 3.8 mmol/h 的产量. 对于更加活泼的苯酐, 反应则更加迅速, 在更高的 0.1 mol/L 浓度下实现 86% 的收率, 取得 7.7 mmol/h 的高产量. 最后, 对于烷基侧链远端取代的(如 OTBS、Cl 或 CN 等取代基)底物, 反应同样可以顺利进行, 以 58%~84% 的收率和 1.9~5.2 mmol/h 的产量选择性地获得苄位氧化的产物.

2.3 反应机理讨论

为了探究这种协同催化体系可能的机理, 我们首先测定了 DBA 的 UV-Vis 吸收光谱和荧光发射光谱, 结果显示 DBA 可以吸收 300~420 nm 波长范围内的光子, 从而跃迁至激发态([DBA]*)并发射出 400~550 nm 的荧光(图 2A). 因此, 400 nm LEDs 可以激发 DBA 跃迁至激发态. 有研究表明, 在有氧条件下氧气能够有效地淬灭 DBA 的荧光^[26], 产生 DBA 的自由基正离子([DBA]^{•+}). 而 DBA 的自由基正离子又有足够的氧化性($E_{1/2} = 1.45 \text{ V}$ 相对于乙腈中的 SCE^[27], 图 2B)将 Ce(III)再生为 Ce(IV) ($E_{1/2} = 0.40 \text{ V}$ 相对于乙腈中的 SCE), 从而促进铈的催化循环, 显著提高催化效率. 根据以上的机理实验和课题组之前对蒽-铈协同催化^[16-17]和铈-醇复合物 LMCT-HAT 催化^[15]机制的深入研究, 我们提出了以下可能的催化循环: 首先, 四价的铈-醇在 400 nm LEDs 光照下发生光促的 LMCT 均裂过程, 产生三氯乙氧自由基和三价铈复合物^[15]. 随后, 三氯乙氧自由基在室温下通过 HAT 过程活化乙苯苄位的 C—H 键, 产生苄基自由基. 苄基自由基再被氧气捕获形成苄基过氧自由基, 进一步被体系中的还原性物种还原, 最终形成氧化产物苯乙酮. 基态 DBA 吸收 400 nm LEDs 发出的光子跃迁至激发态, 随后被氧气或体系中产生的过氧化物氧化, 产生 DBA 自由基正离子. DBA 自由基正离子进一步与体系中的三价铈复合物发生 SET 过程, 从而将 Ce(III)氧化再生为 Ce(IV), 自身得到一个电子回到基态, 从而同时闭合有机光催化剂循环和铈催化循环.

3 结论

综上所述, 本研究采用蒽-铈协同催化和 LMCT-HAT 催化策略, 使用 DBA 和铈-醇配合物作为光催化剂, 在连续流动条件下以很高的效率实现了各种烷基芳烃的苄位 C—H 键的高选择性氧化反应. 该催化体系使用廉价易得、环境友好的铈-醇催化剂和有机光催化剂,

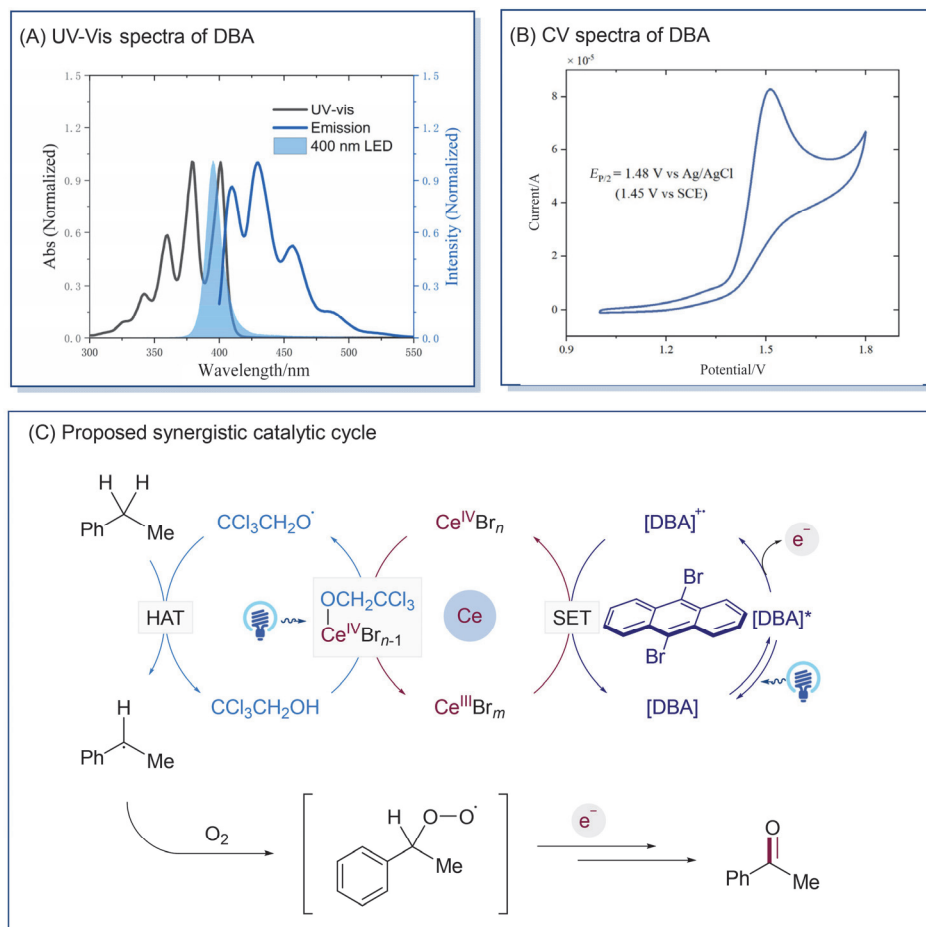


图2 (A) DBA 的 UV-Vis 吸收和荧光发射光谱; (B) DBA 的循环伏安图; (C) 可能的协同催化机理

Figure 2 (A) UV-Vis absorption and fluorescence emission spectra of DBA; (B) cyclic voltammogram spectra of DBA; (C) proposed synergistic catalytic mechanism

条件温和, 具有良好的官能团兼容性和广泛的底物普适性。有鉴于芳香酮结构在药物和生物活性分子中广泛存在, 以及连续流动反应良好的可拓展性, 这一高效的光催化体系将为发展关键药物中间体的绿色合成提供新途径。

4 实验部分

向 100 mL 试剂瓶中称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.3 mg, 0.01 mmol)、四丁基溴化铵 (TBABr) (6.4 mg, 0.02 mmol)、DBA (13 mg, 0.04 mmol), 并加入 TCE (96 μL , 1 mmol)、乙苯 (245 μL , 2 mmol) 和 20 mL 乙酸乙酯, 在室温下搅拌至固体完全溶解。随后, 打开 400 nm LED 灯和风扇, 并将背压调节器设置为指定压力。接着打开 HPLC 泵, 将纯溶剂按设定流速泵入流动微反应器中。开启气体钢瓶主阀, 并使用质量流量控制器控制 O_2 的流速。待反应器内压力达到指定数值并稳定后, 将纯溶剂替换为反应液, 开始运行反应。反应结束后, 收集定量的反应液, 加入内标苯甲醚, 进行气相色谱 (GC) 分析, 并计算反应产率。对于表 2 中的底物, 待试剂瓶中反应液抽空后, 加入纯溶剂继续运行, 直到纯溶剂全部置换

出管路中残留的反应液。收集全部反应液, 浓缩后通过柱分离纯化得到氧化产物。

References

- (a) Narayanam, J. M. R.; Stephenson, C. R. J. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 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) Shaw, M. H.; Twilton, J.; MacMillan, D. W. C. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 6898. (e) Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10075. (f) Skubi, K. L.; Blum, T. R.; Yoon, T. P. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10035. (g) Chan, A. Y.; Perry, I. B.; Bissonnette, N. B.; Buksh, B. F.; Edwards, G. A.; Frye, L. I.; Garry, O. L.; Lavagnino, M. N.; Li, B. X.; Liang, Y.; Mao, E.; Millet, A.; Oakley, J. V.; Reed, N. L.; Sakai, H. A.; Seath, C. P.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2022**, 122, 1485. (h) Cheung, K. P. S.; Sarkar, S.; Gevorgyan, V. *Chem. Rev.* **2022**, 122, 1543. (i) Holmberg-Douglas, N.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2022**, 122, 1925. (j) Murray, P. R. D.; Cox, J. H.; Chiappini, N. D.; Roos, C. B.; McLoughlin, E. A.; Hejna, B. G.; Nguyen, S. T.; Ripberger, H. H.; Ganley, J. M.; Tsui, E.; Shin, N. Y.; Koronkiewicz, B.; Qiu, G.; Knowles, R. R. *Chem. Rev.* **2022**, 122, 2017. (k) Gao, P.-P.; Xiao, W.-J.; Chen, J.-R. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, 42, 3923 (in Chinese). (高盼盼, 肖文精, 陈加荣, 有机化学, **2022**, 42, 3923.) (l) Han, Y.; Jiang, W.; Zhang, J.; Peng, J.; Chen, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, 42, 266 (in Chinese). (韩阳, 姜为超, 张靖, 彭进松, 陈春霞, 有机化学, *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, 42, 266.) (m) Wang, D.; Wang, J.; Ma, C.; Jiang, Y.; Yu, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, 42, 4024 (in Chinese). (王丹凤, 汪瑾, 马春华, 姜玉钦, 於兵, 有机化学, **2022**, 42, 4024.)

- [2] (a) Chen, M. S.; White, M. C. *Science* **2007**, *318*, 783. (b) McNeill, E.; Du Bois, J. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1810. (c) Moriyama, K.; Take-mura, M.; Togo, H. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2414. (d) Shen, D.; Miao, C.; Wang, S.; Xia, C.; Sun, W. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1108. (e) Liu, J.; Fan, W.; Xiong, H.; Jiang, J.; Zhan, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 4409 (in Chinese). (刘建奇, 范伟伟, 熊航行, 江京耘, 詹红菊, 有机化学, **2021**, *41*, 4409.) (f) Wang, C.; Yao, Y.; Xie, J.; Wang, J.; Wang, F.; Zhang, J.; Tang, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 370 (in Chinese). (王聪, 姚瑶瑶, 谢珺, 王建塔, 王飞清, 张吉泉, 汤磊, 有机化学, **2021**, *41*, 370.)
- [3] (a) Liang, Y.-F.; Jiao, N. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1640. (b) Zhang, Y.; Schilling, W.; Das, S. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 2898. (c) Forchetta, M.; Valentini, F.; Conte, V.; Galloni, P.; Sabuzi, F. *Catalysts* **2023**, *13*, 220. (d) Jin, W.; Liu, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 2148 (in Chinese). (金伟伟, 刘晨江, 有机化学, **2021**, *41*, 2148.)
- [4] (a) Kuang, Y.; Cao, H.; Tang, H.; Chew, J.; Chen, W.; Shi, X.; Wu, J. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8912. (b) Cao, H.; Kuang, Y.; Shi, X.; Wong, K. L.; Tan, B. B.; Kwan, J. M. C.; Liu, X.; Wu, J. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1956. (c) Liu, J.; Zhao, W.; Lu, L.; Liu, Y.; Cheng, Y.; Xiao, W. *Green Synth. Catal.* **2021**, *2*, 389.
- [5] Hu, D.; Jiang, X. *Green Chem.* **2022**, *24*, 124.
- [6] (a) Deng, H.-P.; Zhou, Q.; Wu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 12661. (b) Fan, X.; Rong, J.; Wu, H.; Zhou, Q.; Deng, H.; Tan, J. D.; Xue, C.; Wu, L.; Tao, H.; Wu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 8514. (c) Cao, H.; Kong, D.; Yang, L.-C.; Chanmungkalakul, S.; Liu, T.; Piper, J. L.; Peng, Z.; Gao, L.; Liu, X.; Hong, X.; Wu, J. *Nat. Synth.* **2022**, *1*, 794.
- [7] (a) Zhang, W.; Gacs, J.; Arends, I. W. C. E.; Hollmann, F. *Chem-CatChem* **2017**, *9*, 3821. (b) Jiang, D.; Zhang, Q.; Yang, L.; Deng, Y.; Yang, B.; Liu, Y.; Zhang, C.; Fu, Z. *Renew. Energy* **2021**, *174*, 928.
- [8] (a) Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3647. (b) Ohkubo, K.; Mizushima, K.; Iwata, R.; Souma, K.; Suzuki, N.; Fukuzumi, S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 601. (c) Lechner, R.; Kümmel, S.; König, B. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 1367.
- [9] (a) Mühlendorf, B.; Wolf, R. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8425. (b) Mühlendorf, B.; Wolf, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 427.
- [10] Cambié, D.; Bottecchia, C.; Straathof, N. J. W.; Hessel, V.; Noël, T. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10276.
- [11] Pieber, B.; Kappe, C. O. In *Organometallic Flow Chemistry*, Ed.: Noël, T., Springer International Publishing, Cham, **2016**, pp. 97~136.
- [12] (a) Plutschack, M. B.; Pieber, B.; Gilmore, K.; Seeberger, P. H. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11796. (b) Fan, X.; Xiao, P.; Jiao, Z.; Yang, T.; Dai, X.; Xu, W.; Tan, J. D.; Cui, G.; Su, H.; Fang, W.; Wu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 12580. (c) Lei, Z.; Ang, H. T.; Wu, J. *Org. Process Res. Dev.* **2023**, DOI 10.1021/acs.oprd.2c00374. (d) Liu, D.; Zhu, Y.; Gu, S.; Chen, F. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 1002 (in Chinese). (刘玓, 朱园园, 古双喜, 陈芬儿, 有机化学, **2021**, *41*, 1002.)
- [13] Buglioni, L.; Raymenants, F.; Slattery, A.; Zondag, S. D. A.; Noël, T. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 2752.
- [14] Laudadio, G.; Govaerts, S.; Wang, Y.; Ravelli, D.; Koolman, H. F.; Fagnoni, M.; Djuric, S. W.; Noël, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 4078.
- [15] Lesieur, M.; Genicot, C.; Pasau, P. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1987.
- [16] Morrison, G.; Bannon, R.; Wharry, S.; Moody, T. S.; Mase, N.; Hattori, M.; Manyar, H.; Smyth, M. *Tetrahedron Lett.* **2022**, *90*, 153613.
- [17] Li, C.; Xu, R.; Song, Q.; Mao, Z.; Li, J.; Yang, H.; Chen, J. *Tetrahedron Lett.* **2022**, *98*, 153818.
- [18] Hu, A.; Guo, J.-J.; Pan, H.; Zuo, Z. *Science* **2018**, *361*, 668.
- [19] Hu, A.; Chen, Y.; Guo, J.-J.; Yu, N.; An, Q.; Zuo, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13580.
- [20] Du, J.; Yang, X.; Wang, X.; An, Q.; He, X.; Pan, H.; Zuo, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 5370.
- [21] An, Q.; Wang, Z.; Chen, Y.; Wang, X.; Zhang, K.; Pan, H.; Liu, W.; Zuo, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6216.
- [22] An, Q.; Xing, Y.-Y.; Pu, R.; Jia, M.; Chen, Y.; Hu, A.; Zhang, S.-Q.; Yu, N.; Du, J.; Zhang, Y.; Chen, J.; Liu, W.; Hong, X.; Zuo, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 359.
- [23] Wang, Y.-H.; Yang, Q.; Walsh, P. J.; Schelter, E. J. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 2612.
- [24] (a) Jin, Y.; Zhang, Q.; Wang, L.; Wang, X.; Meng, C.; Duan, C. *Green Chem.* **2021**, *23*, 6984. (b) Jin, Y.; Wang, L.; Zhang, Q.; Zhang, Y.; Liao, Q.; Duan, C. *Green Chem.* **2021**, *23*, 9406.
- [25] Treacy, S. M.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2729.
- [26] Schoof, S.; Güsten, H.; Von Sonntag, C. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1068.
- [27] Dixon, B. G.; Schuster, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3068.

(Cheng, F.)