

可见光与钯协同催化的有机合成化学

周文俊^{*,†,a,b} 蒋元旭^{†,b} 陈亮^b 刘开兴^a 余达刚^{*,b}^(a) 内江师范学院化学化工学院 四川内江 641100^(b) 四川大学化学学院 绿色化学与技术教育部重点实验室 成都 610064

摘要 钯催化的有机转化反应是金属有机化学的一个重要分支。由于其可以高效构建碳-碳键和碳-杂键，钯催化在合成化学、材料科学和医药工业等领域具有广泛应用，但其中部分反应存在条件苛刻(如需要高温、使用强碱)等不足。另一方面，可见光催化反应利用可见光作为能量来源，通过产生高活性的反应中间体，在温和条件下实现了许多常规热反应条件下不能实现的化学转化，但也存在反应类型和底物范围有限等问题。针对这两个领域各自存在的问题，人们通过结合可见光催化和钯催化，利用光敏剂与有机钯络合物之间的电子转移或能量转移，在温和条件下高效高选择性地实现了一系列新颖的有机转化，具有广谱的底物适用范围和良好的应用前景。在这些转化中，可见光催化与钯催化既各司其职，又相互协作，缺一不可。以不同反应类型为主线，总结了近年来可见光和钯协同催化的有机合成化学研究进展，并分析了该领域未来的重点研究方向。

关键词 可见光催化；钯催化；协同催化；有机合成

Visible-Light Photoredox and Palladium Dual Catalysis in Organic Synthesis

Zhou, Wenjun^{*,†,a,b} Jiang, Yuanxu^{†,b} Chen, Liang^b Liu, Kaixing^a Yu, Dagang^{*,b}^(a) College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang, Sichuan 641100^(b) Key Laboratory of Green Chemistry & Technology of Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064

Abstract Palladium-catalyzed organic transformations is an important branch of organometallic chemistry. Because it can efficiently construct carbon-carbon bonds and carbon-heteroatom bonds, palladium catalysis has been widely used in synthetic chemistry, material science and pharmaceutical industry. However, some of these reactions suffer from harsh reaction conditions, including high temperature and strong base. On the other hand, the visible-light photoredox catalysis employs the visible light as the energy source to generate highly reactive intermediates and realize many novel transformations, which are rare under the normal thermal reaction conditions, under mild reaction conditions. However, there are also limitations in reaction types and substrate scope in this field. In order to solve such problems in these two fields, organic chemists have merged the visible-light photoredox catalysis and palladium catalysis, realizing a series of novel organic transformations through the electron transfer or energy transfer between photosensitizer and organic palladium complex under mild conditions with high efficiency and selectivity, which has broad substrate scope and great application potential. In these transformations, visible-light photoredox catalysis and palladium catalysis both play their respective roles and cooperate well. The application of visible light photoredox and palladium dual catalysis in organic synthesis is summarized and the future research directions in this field are analyzed, which might help the further development of this field.

Keywords visible-light photoredox catalysis; palladium catalysis; dual catalysis; organic synthesis

* Corresponding authors. E-mail: wjzhou@njtc.edu.cn; dgyu@scu.edu.cn

Received April 28, 2020; revised May 21, 2020; published online May 27, 2020.

Dedicated to the 40th anniversary of Chinese Journal of Organic Chemistry.

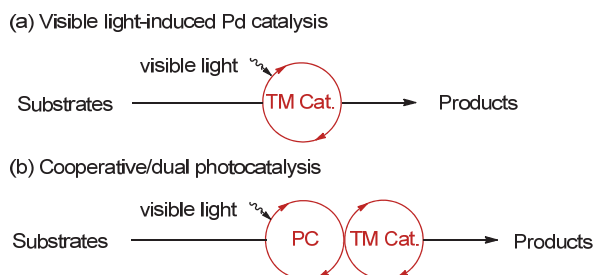
Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21801176, 21772129), the National Basic Research Program of China (973 Program) (No. 2015CB856600), the Sichuan Science and Technology Program (No. 2019YJ0379) and the Open Project of Neijiang Normal University (No. KF10076).

国家自然科学基金(Nos. 21801176, 21772129)、国家重点基础研究发展规划(973 计划)(No. 2015CB856600)、四川省科技厅计划(No. 2019YJ0379)和内江师范学院开放课题(No. KF10076)资助项目。

[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

钯催化的有机转化是构建碳-碳键和碳-杂键最有效的方法之一. 由于具有反应选择性好、底物适用范围广、官能团兼容性好以及反应条件温和等优点, 钯催化的有机转化已被广泛应用于合成化学、材料科学和生物医药等领域^[1]. 传统的钯化学主要涉及双电子转移过程, 包括 Pd^0 , Pd^{II} , Pd^{IV} 等偶数变价的催化循环. 最近, 人们发现钯催化剂也可以参与到诸多单电子转移反应之中, 越来越多的涉及 Pd^{I} , Pd^{III} 等奇数变价的钯催化循环被发现, 扩展了钯催化有机反应的应用范围^[2].

可见光催化以可见光为能量来源, 通过产生高活性的反应中间体, 实现了许多常规热反应不能实现的化学转化^[3]. 近年来, 可见光催化领域的蓬勃发展, 也给传统金属有机化学带来了新的契机. 通过结合可见光催化与传统过渡金属催化, 可以实现许多新颖的化学转化. 目前这一领域发展了两种典型的模式: (1) 可见光诱导过渡金属催化体系^[4]. 该催化模式充分利用钯络合物能够吸收部分可见光的性质, 使其不仅作为传统催化剂直接与反应底物作用, 还作为光敏剂发生敏化作用(Scheme 1, a). (2) 可见光与过渡金属协同催化体系^[5]. 该策略通过可见光催化与传统过渡金属催化的有机地结合(通过电子转移或能量转移来活化有机分子, 并通过光敏剂改变过渡金属催化剂的价态), 使之具备单一光催化或过渡金属催化不具备的催化活性(Scheme 1, b).



图式 1 可见光促进的过渡金属催化的有机反应

Scheme 1 Organic reaction by visible-light-driven transition-metal catalysis

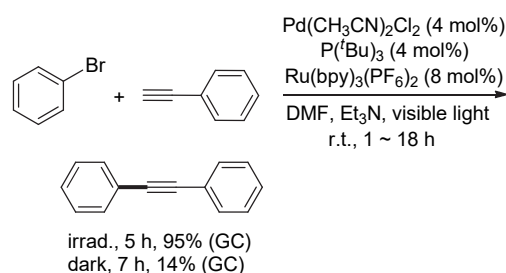
鉴于钯催化的重要性, 近年来可见光与钯协同催化引起了众多化学家们的关注. 本文主要介绍近年来可见光与钯协同催化在有机合成领域应用的研究进展, 将从反应类型的角度对可见光与钯协同催化的化学转化进行分类总结, 主要包括芳基化、烷基化、羰基化、酰基化、羧基化、以及碳杂键构建等反应.

1 芳基化反应

1.1 $\text{C}(\text{sp})$ -H 键芳基化

2007 年初, Akita 等^[6]通过结合可见光与钯催化, 实现了光敏剂代替铜盐的 Sonogashira 反应(Scheme 2). 实

验表明, 在可见光照射条件下, 溴苯与苯乙炔的反应能在 5 h 内以 95% 的产率得到相应的二苯乙炔; 而暗反应条件下, 7 h 后的产率仅为 14%. 基于此, 作者认为光催化剂和光照对该反应有至关重要的作用. 遗憾的是当时并不清楚光催化剂在催化循环中的具体作用, 但由于能够检测到电子给体三乙胺的降解产物, 作者认为光敏剂在该催化循环应该具有不可忽视的作用. 尽管作者在文中提到可能是经由能量转移的机制, 但随着近几年可见光/金属协同催化的发展, 该反应经由电子转移的可能性更大.



图式 2 可见光与钯协同催化的 Sonogashira 偶联反应

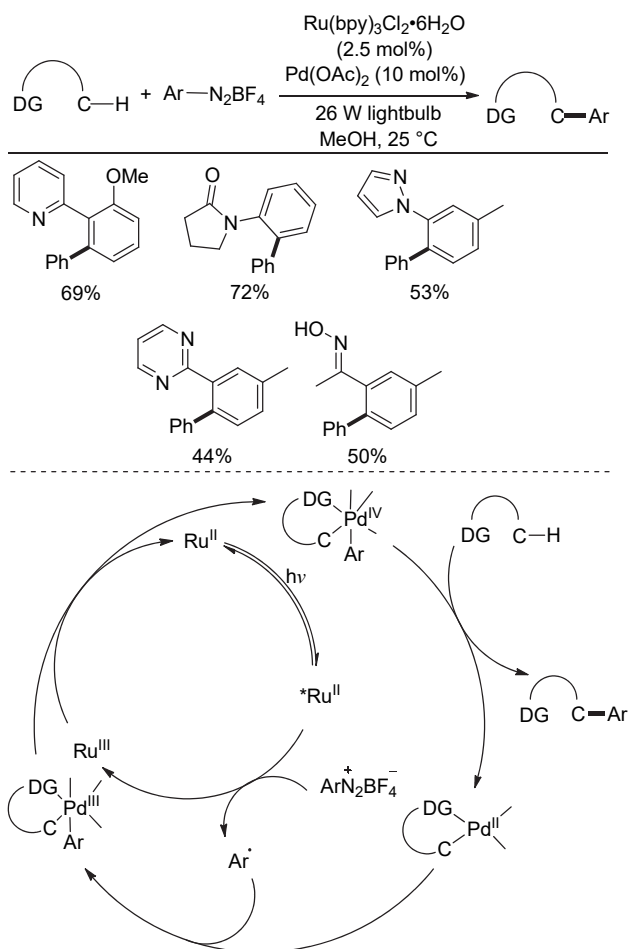
Scheme 2 Sonogashira coupling reaction via visible-light photoredox/Pd dual catalysis

1.2 $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H 键芳基化

1.2.1 导向 $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H 键芳基化

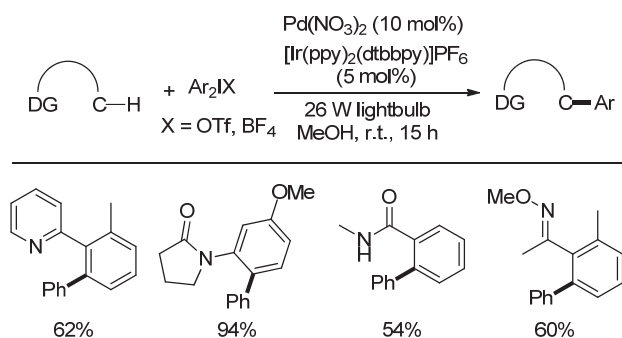
2011 年, Sanford 等^[7a]通过结合可见光与钯催化, 实现了温和条件下导向基团(directed group, DG)导向的芳基 $\text{C}-\text{H}$ 键芳基化反应(Scheme 3). 相比于作者之前在高温($100\text{ }^{\circ}\text{C}$)下实现的氧化性的二芳碘鎓盐参与的 $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H 键的芳基化反应^[7b], 在新发展的协同催化体系中, 光敏剂的使用避免了强氧化性前体的使用, 同时使得反应能够在室温条件下得以进行. 新方法显示出较好的普适性, 吡啶、酰胺、吡唑、噻唑和脲, 甚至是游离的脒, 都可以作为导向基引入产物之中. 作者认为该转化涉及到 $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{*Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ 和 $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{III}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$ 的循环: 首先, 激发的 *Ru^{II} 催化剂还原芳基重氮盐以产生芳基自由基并得到氧化态的 Ru^{III} ; 该芳基自由基被经 $\text{C}-\text{H}$ 活化产生的环钯物种捕获得到 Pd^{III} 中间体, 氧化态的 Ru^{III} 经单电子转移(single electron transfer, SET)将该 Pd^{III} 中间体氧化成 Pd^{IV} 中间体, 并再生 Ru^{II} 完成光敏剂的催化循环; 最后, Pd^{IV} 中间体经还原消除得目标产物, 并再生 Pd^{II} 催化剂完成钯催化循环. 文章首次明确光敏剂在该类反应之中起到了双重作用: 充当还原剂促使产生芳基自由基; 充当氧化剂促使高价钯中间体的生成. 该模式为后续研究提供了有力的借鉴, 在此之后, 一系列报道随之出现.

随后, Sanford 等^[8]将该可见光与钯协同催化体系扩展到了以二芳基碘鎓盐作为自由基源的导向 $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H



图式 3 可见光与钌协同催化的导向 $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H 芳基化
Scheme 3 Directed $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H arylation via visible-light photoredox/Pd dual catalysis

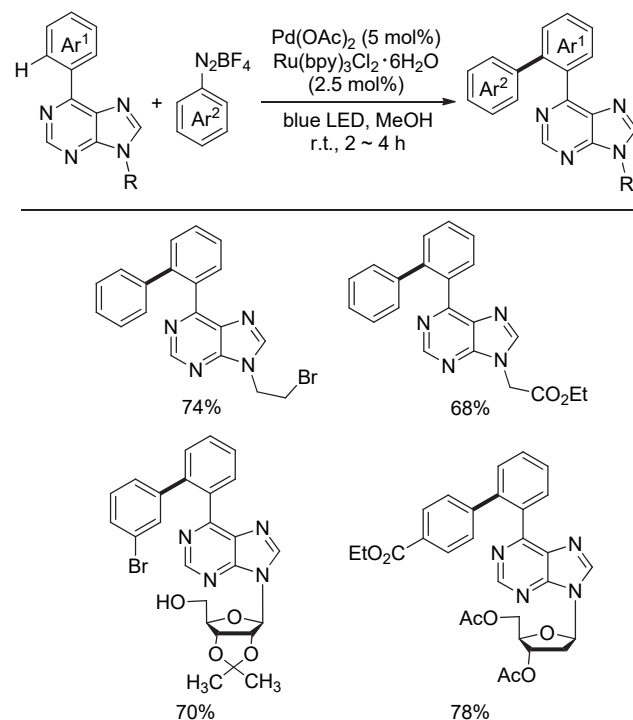
芳基化之中(Scheme 4). 与之前的报道相似, 吡啶、脲醚以及各类酰胺等都可以作为导向基, 以较好的收率得到相应的邻位芳基化产物. 此外, 该自由基型芳基化反应还具有底物范围广和官能团耐受性好等特点.



图式 4 二芳碘鎓盐参与的 $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H 芳基化
Scheme 4 $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H Arylation with diaryliodonium salts

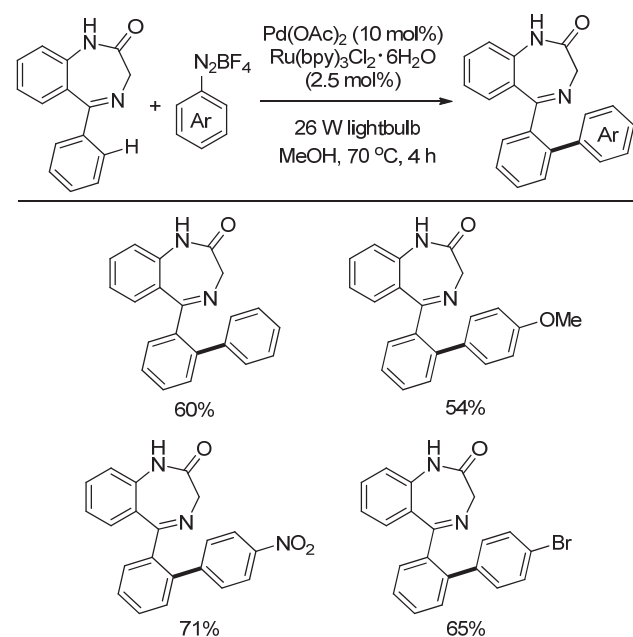
2017 年, 郭海明等^[9]利用这一催化体系, 以嘌呤作为导向基团, 成功实现了 6-芳基嘌呤核苷类化合物中 $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H 键的选择性单芳基化(Scheme 5). 该反应官能

团兼容性好, 反应条件温和, 室温条件下, 家用蓝光 LED 灯照射反应 2~4 h, 即能以较高的收率得到具有潜在药用价值的嘌呤核苷类衍生物.



图式 5 嘌呤导向的 $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H 芳基化
Scheme 5 Purine directed $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H arylation

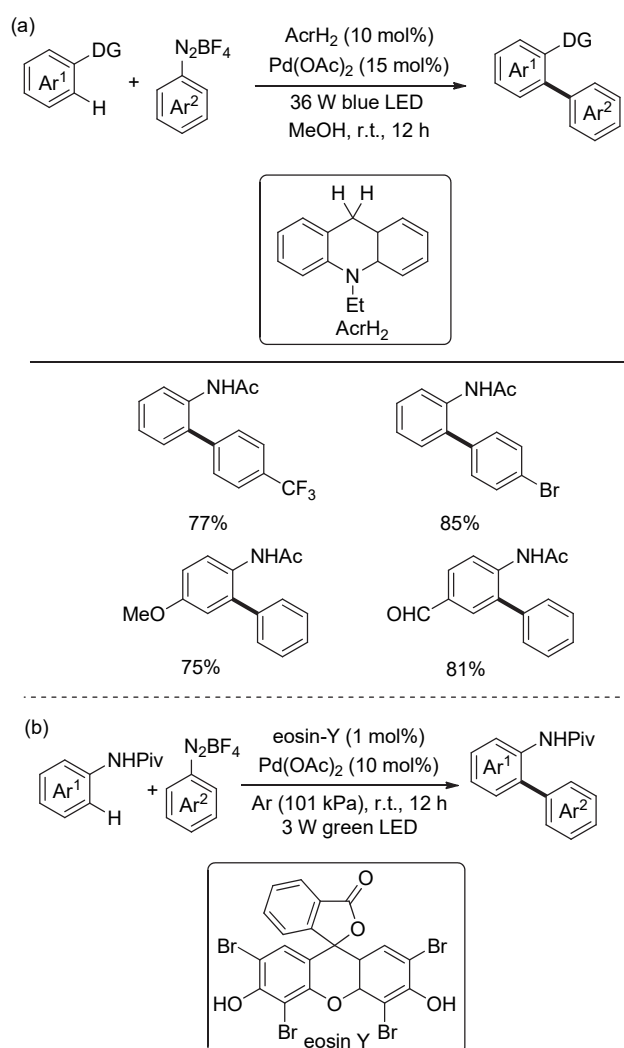
同年, Spencer 等^[10]将这一光与钌协同催化体系扩展到苯二氮草的 $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H 键芳基化之中, 高产率地合成一系列苯二氮草类衍生物(Scheme 6). 作者通过密度



图式 6 苯二氮草的 $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H 芳基化
Scheme 6 $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H Arylation of benzodiazepines

泛函理论(DFT)计算比较了传统单一钯催化途径与 Sanford 等所提出的光钯协同催化途径,发现在协同催化机制之中,光敏剂的存在会使反应倾向于以能垒更低的 SET 的形式进行,这对 Pd^{III} 和 Pd^{IV} 中间体的形成十分有利,进而加速反应的进行。

此外,有机光敏剂也被用来代替昂贵的钌、铱金属配合物。2017 年,许华建等^[11]使用廉价易得的 9,10-二氢吡啶类有机光敏剂(AcrH_2),实现了钯催化芳基重氮盐参与的酰胺导向的 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—H}$ 键芳基化(Scheme 7, a)。反应官能团兼容性好,卤素、酯基、酰胺、醚、酰基等官能团都能够兼容。初步实验结果表明该反应机理与 Sanford 提出的机理类似。同年, Balaraman 等^[12]使用有机光敏剂 Eosin Y 也实现了类似的转化(Scheme 7, b)。



图式 7 酰胺导向的 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—H}$ 芳基化
Scheme 7 Amide-directed $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—H}$ arylation

2019 年,王磊等^[13]利用可见光与钯协同催化体系,在氧气气氛下实现了芳炔与苯甲酰胺的 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—H}$ 键芳

基化环化反应(Scheme 8)。机理实验表明氧气在该双催化体系中起着至关重要的作用。该反应的历程为:首先是 Pd^{II} 与底物中的氮原子配位,经历 C—H 键活化得到五元环钯物种,再与原位产生的苯炔物种经配位插入、还原消除得到目标产物,同时激发态的光敏剂氧化 Pd^0 生成 Pd^{II} 物种,分子氧氧化还原态的光敏剂完成催化循环。此外,该反应中不能排除由分子氧生成的超氧自由基负离子氧化 Pd^0 到 Pd^{II} 的过程。

1.2.2 Heck 型芳基化

2016 年,黄学良等^[14]在室温和无外加配体的条件下实现了光与钯协同催化碘代芳烃的 Heck 反应(Scheme 9)。该反应对丙烯酸酯有较好的立体选择性,选择性地合成单一的 *E*-肉桂酸酯类化合物;当反应底物为苯乙烯时,主要得到 *Z*-二苯乙烯。作者发现延长反应时间能够提高 *Z*-型产物的比例。此外,光敏剂的存在对 *Z*-型二苯乙烯的生成具有及其关键的作用,标准条件下,市售的 *E*-二苯乙烯能够以 96% 的收率转化为 *Z*-二苯乙烯,说明该体系中可能也存在能量转移过程,需要机理研究进一步确证。这种两步一锅多米诺反应为合成 1,2-双取代 *Z*-烯烃提供了一种高效的方法。

1.3 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键芳基化

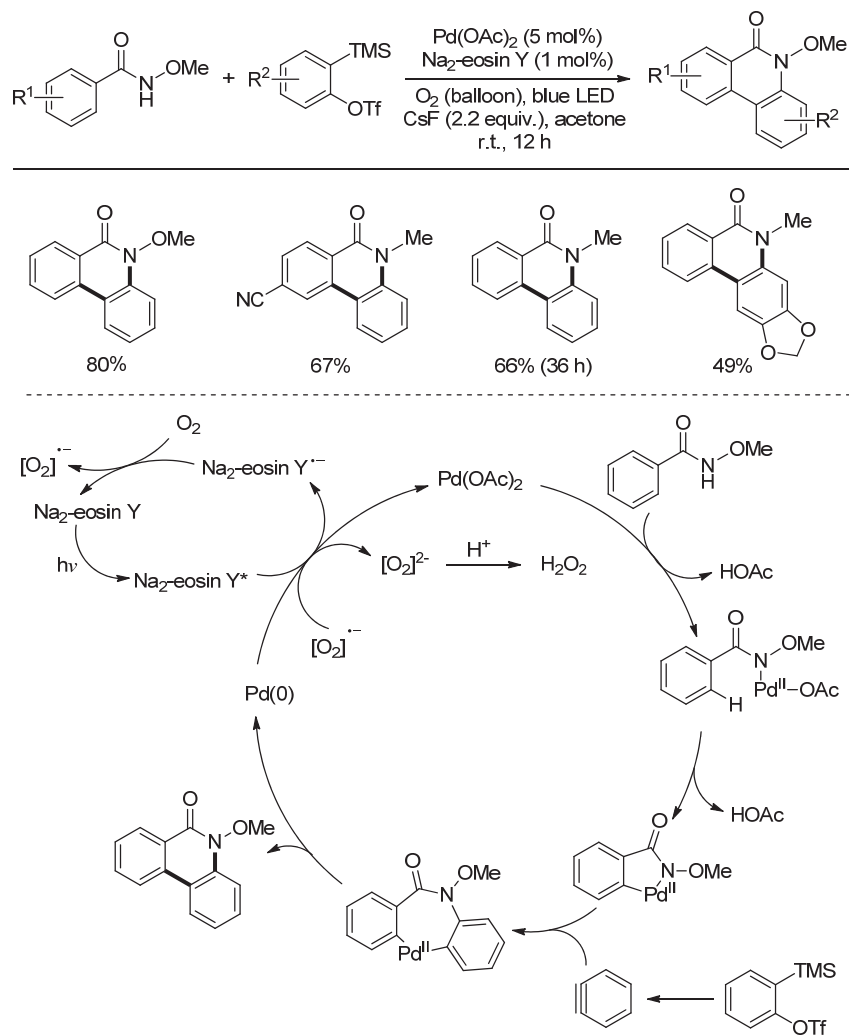
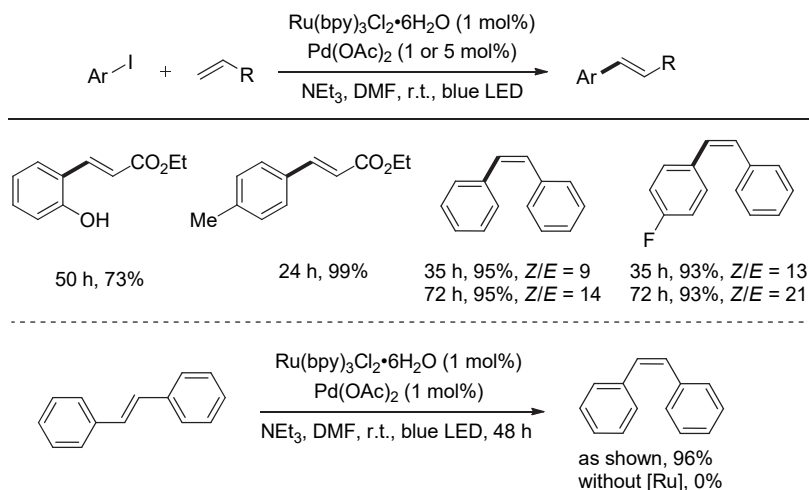
相比 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{—H}$ 键, $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 具有更高的键能,其参与的化学转化在反应性和选择性方面存在更高的挑战。2017 年, Polyzos 等^[15]通过借助 5-氯-8-氨基喹啉的强配位作用,将可见光与钯协同催化体系拓展到了非活化 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键的芳基化(Scheme 10)。该反应使用芳基重氮盐为芳基化试剂,通过利用位阻效应对 β -甲基 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键进行选择性的识别,实现了一系列含 α -季碳中心的脂肪族酰胺类化合物的芳基化。

2 烷基化反应

2.1 烯丙基化反应

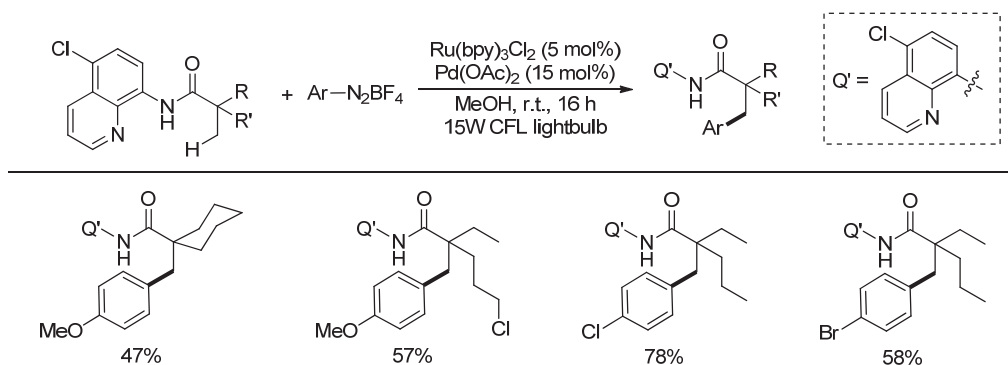
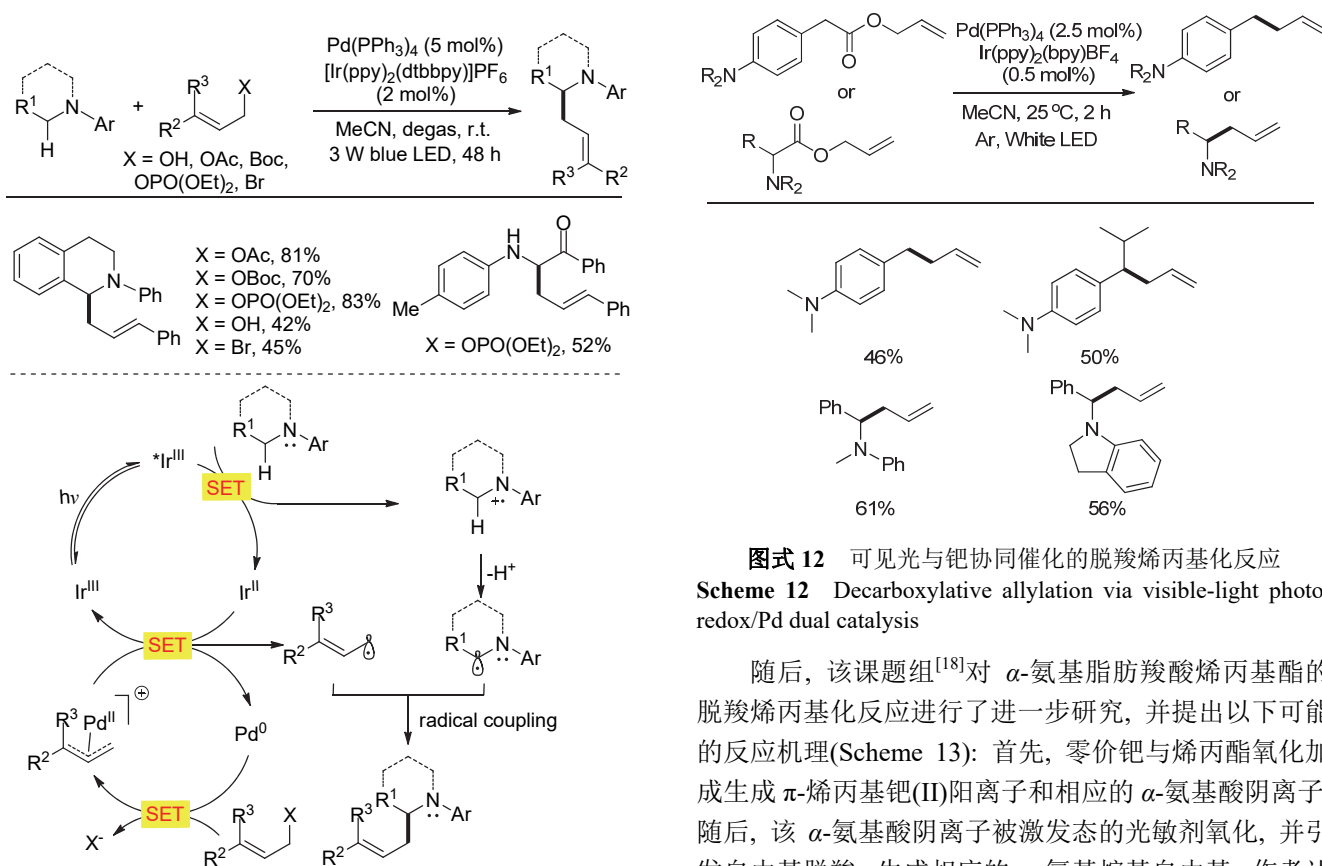
2.1.1 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键烯丙基化

2015 年,肖文精和陆良秋等^[16]通过结合可见光催化与钯催化,实现了氧化还原中性条件下 α -氨基 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键的烯丙基化反应(Scheme 11)。该反应操作简单,底物适用范围广,不同的烯丙基醇衍生物,包括烯丙基乙酸酯、碳酸酯、磷酸二乙酯,甚至游离烯丙基醇均可以高效地转化为相应的目标产物。机理研究表明激发态光敏剂将胺类化合物氧化为氨基阳离子自由基,经去质子化得到 α -氨基烷基自由基。同时,钯催化循环中产生的 π -烯丙基钯中间体被还原态光敏剂还原为烯丙基自由基。最后,经 α -氨基烷基自由基与烯丙基自由基的自由基偶联得到相应的目标产物。

图式 8 可见光与钯协同催化的 C(sp²)-H 芳基化环化Scheme 8 Arylation and annulation of C(sp²)-H bonds via visible-light photoredox/Pd dual catalysis

图式 9 可见光与钯协同催化的 Heck 反应及烯烃异构化

Scheme 9 Heck reactions and isomerization of alkene via visible-light photoredox/Pd dual catalysis

图式 10 可见光与钯协同催化的 C(sp³)-H 芳基化Scheme 10 Arylation of C(sp³)-H bonds via visible-light photoredox/Pd dual catalysis

图式 11 可见光与钯协同催化胺类化合物的烯丙基化

Scheme 11 α -Allylation of amines via visible-light photoredox/Pd dual catalysis

2.1.2 脱羧烯丙基化

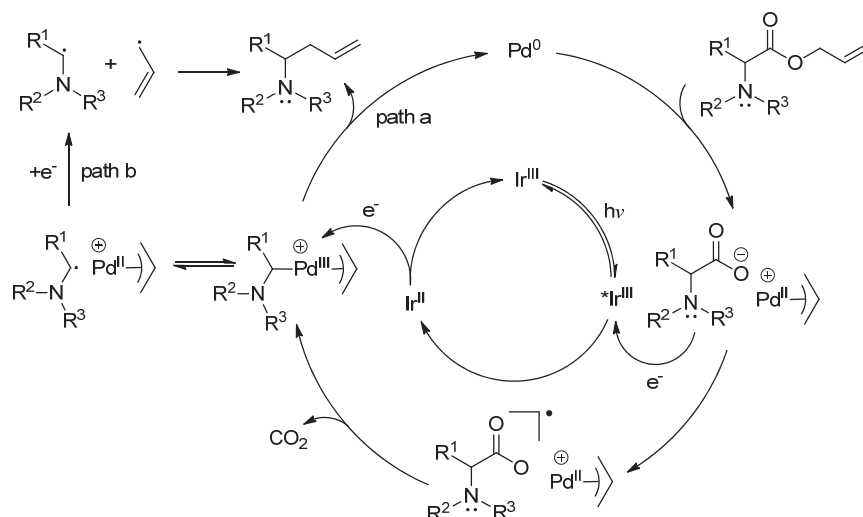
2014 年, Tunge 等^[17]将可见光催化与钯催化相结合, 实现了自由基脱羧烯丙基化反应(Scheme 12). 该反应底物适用性好, 一系列 α -氨基脂肪酸烯丙基酯或苯乙酸烯丙基酯均可以在可见光氧化条件下实现自由基型脱羧, 进而在温和条件下实现向烯丙基化产物的转化. 值得一提的是, 含氨基的游离苯乙酸类化合物在类似条件下也可实现烯丙基化反应.

图式 12 可见光与钯协同催化的脱羧烯丙基化反应
Scheme 12 Decarboxylative allylation via visible-light photoredox/Pd dual catalysis

随后, 该课题组^[18]对 α -氨基脂肪酸烯丙基酯的脱羧烯丙基化反应进行了进一步研究, 并提出以下可能的反应机理(Scheme 13): 首先, 零价钯与烯丙酯氧化加成生成 π -烯丙基钯(II)阳离子和相应的 α -氨基酸阴离子; 随后, 该 α -氨基酸阴离子被激发态的光敏剂氧化, 并引发自由基脱羧, 生成相应的 α -氨基烷基自由基. 作者认为稳定性差的烷基自由基会被 π -烯丙基钯(II)捕获生成相应的高价 Pd^{III} 中间体, 随后经光诱导的单电子还原以及还原消除得到相应的烯丙基化产物(path a); 而相对稳定的烷基自由基则会通过自由基偶联的方式得到相应的烯丙基化产物(path b).

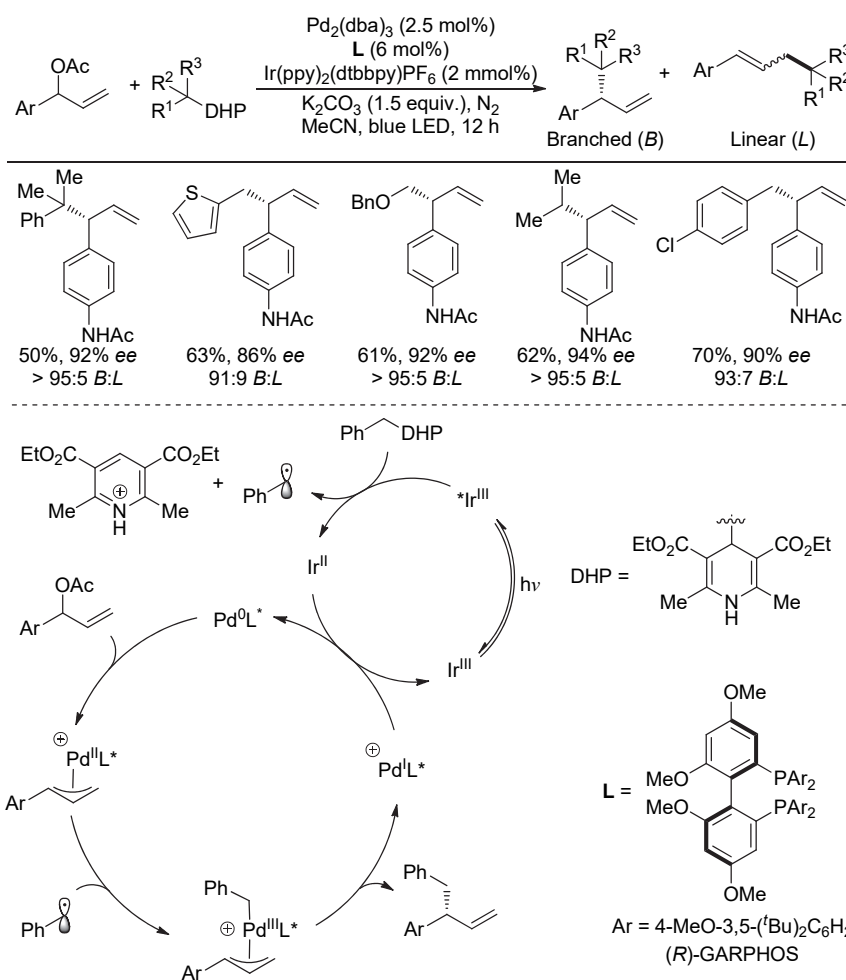
2.1.3 不对称烯丙基化

众所周知, 自由基参与的有机化学转化通常较难控制其对映选择性. 最近, 俞寿云等^[19]利用光与钯协同催化策略, 以 4-烷基-1,4-二氢吡啶为烷基源, 首次实现了温和条件下自由基型不对称烯丙基化反应(Scheme 14). 通过在钯催化体系中引入轴手性膦配体, 顺利地实现



图式 13 可见光与钯协同催化的脱羧烯丙基化反应机理

Scheme 13 Mechanism of decarboxylative allylation via visible-light photoredox/Pd dual catalysis



图式 14 可见光与钯协同催化的对映选择性烯丙基化反应

Scheme 14 Enantioselective allylation via visible-light photoredox/Pd dual catalysis

了非对称取代的乙酸烯丙酯的动态动力学拆分, 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. 该反应具有较好的底物适用性和官能团兼

容性, 卤素、烷氧基、酯基、酰胺和杂芳环等均能在反应中兼容. 作者认为反应由激发态光敏剂氧化 4-烷基-1,4-二氢吡啶启动, 生成相应的烷基自由基; 而后, 该

烷基自由基被烯丙基钯中间体捕获生成 Pd^{III} 中间体, 经还原消除得到烷基化产物, 生成的 Pd^{I} 中间体被还原态光敏剂还原, 完成催化循环。

2020 年, 俞寿云等^[20]利用类似的策略实现了 *N*-甲基苯胺的对映选择性 α -烯丙基化反应(Scheme 15)。不同于之前使用的活化的烷基亲核试剂, 该工作直接以易得的未活化的 *N*-甲基苯胺为烷基亲核试剂, 并且乙酸是唯一的副产物, 体现了步骤及原子经济性。

2.2 Heck 型烷基化

2018 年, 那日松与尚睿等^[21]通过结合可见光催化与钯催化, 在温和条件下实现了二级和三级烷基脂肪酸与苯乙烯衍生物的脱羧 Heck 型反应(Scheme 16)。该反应通过巧妙地结合传统金属有机化学中金属氢化物的迁移插入与还原消除, 以及可见光催化中的能量转移和单电子转移, 高选择性地合成一系列 *Z*-型 β -烷基化苯乙烯。一系列烷基脂肪酸, 包括天然和非天然氨基

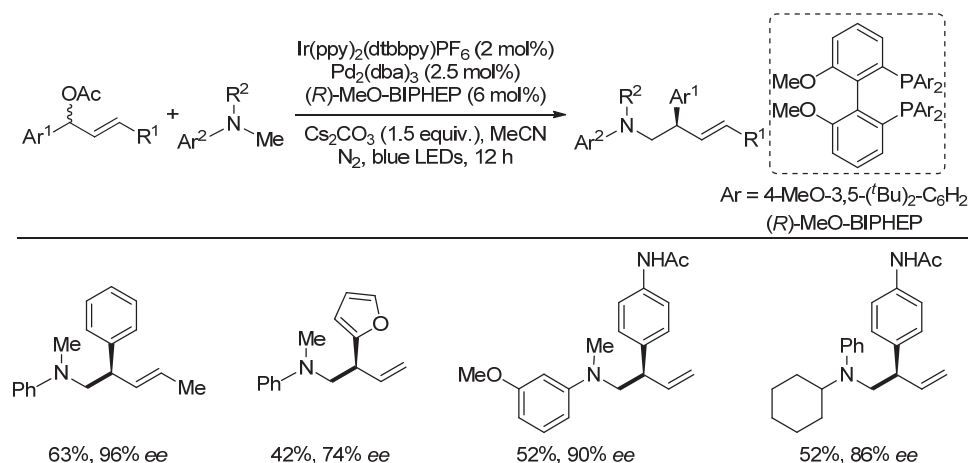
酸均能顺利地参与到反应之中。同时, 利用过量的烯烃作为氢受体, 该反应避免了传统氧化剂的使用。

2.3 不对称烷基化

随着可见光/钯协同催化体系在不对称烯丙基化转化方面的发展, 一些研究人员也将关注点转向不对称烷基化相关的有机化学反应。最近, 俞寿云等^[22]在前期工作的基础上发展了光/钯协同催化外消旋仲碳酸酯与 4-烷基-1,4-二氢吡啶的对映选择性烷基化反应(Scheme 17)。该工作提供了一种由外消旋二芳基甲基碳酸酯经动态动力学不对称转化(dynamic kinetic asymmetric transformation, DYKAT)高效制备具有光学活性的二芳基烷烃的方法, 具有重要应用价值。

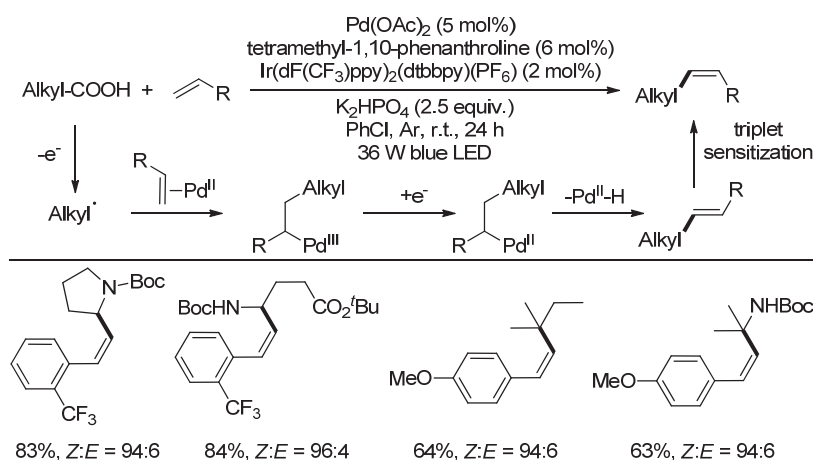
3 羰基化反应

分子内氧化羰基化反应是构建杂环分子的有效途径。2016 年, 雷爱文等^[23]结合可见光与钯协同催化, 以



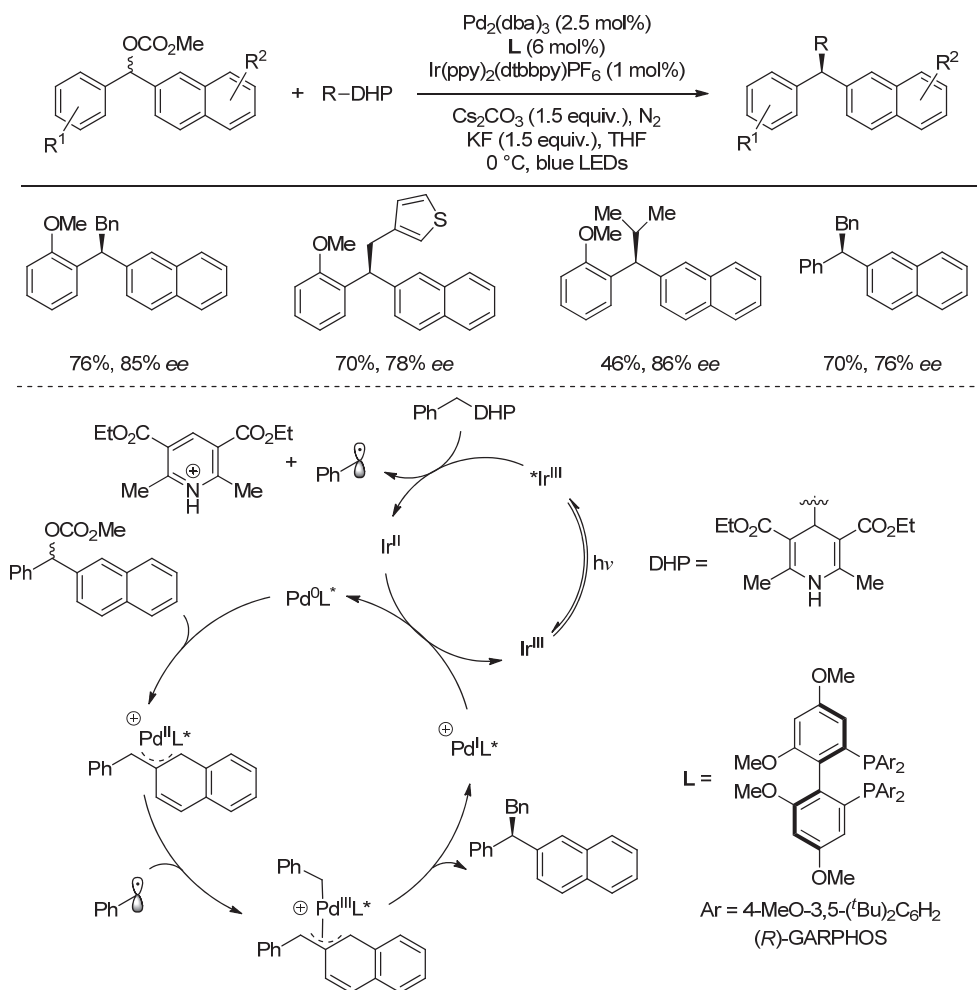
图式 15 可见光与钯协同催化 *N*-甲基苯胺的对映选择性烯丙基化反应

Scheme 15 Enantioselective allylation of *N*-methyl anilines via visible-light photoredox/Pd dual catalysis



图式 16 可见光与钯协同催化的 *Z*-选择性 Heck 反应

Scheme 16 *Z*-Selective Heck reaction via photoredox/Pd dual catalysis



图式 17 可见光与钯协同催化碳酸酯的对映选择性烷基化反应

Scheme 17 Enantioselective alkylation of carbonates via visible-light photoredox/Pd dual catalysis

CO 为羰基源, 通过烯酰胺的氧化羰基化反应高产率地合成了一系列 1,3-噁嗪-6-酮氮杂环衍生物(Scheme 18). 该方法通过可见光催化策略, 使用氧气作为直接的氧化剂, 从而避免了传统的化学计量的高价金属盐氧化剂的使用, 为合成 1,3-噁嗪-6-酮类化合物提供了一种温和和环保的方法. 机理方面, 作者认为反应经由以下反应历程: 在酰基的辅助作用下, 高活性的烯基 C—H 与二价钯作用形成相应的烯基钯中间体, 经 CO 的配位插入生成相应的酰基钯物种, 并在 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)的作用下发生异构化, 再经还原消除得到相应的目标产物和 Pd^0 . 与此同时, 生成的 Pd^0 在氧气参与的光催化循环中被氧化为 Pd^{II} 参与下次循环.

4 酰基化反应

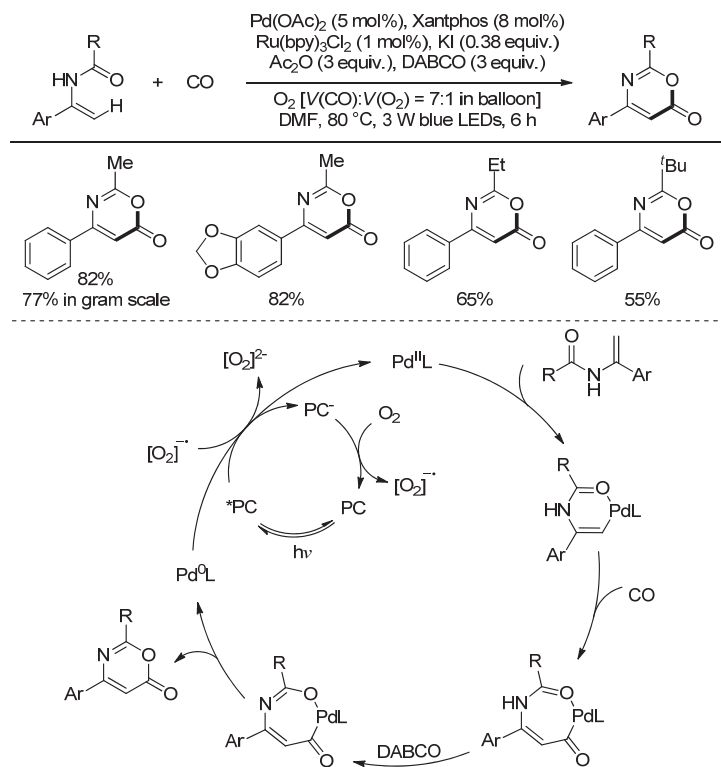
4.1 导向 C(sp²)—H 键酰基化

2015 年, 李品华与王磊等^[24]以有机染料 Eosin Y 为光敏剂, 通过结合钯催化, 实现了 *N*-乙酰苯胺邻位的脱羧酰基化反应(Scheme 19). 该反应具有良好的底物适

用性和官能团兼容性, 无论是芳香族的 α -羰基羧酸, 还是脂肪族的 α -羰基羧酸, 都能在温和条件下转化为相应的邻乙酰基乙酰苯胺. 与传统单一过渡金属催化相比, 利用氧气作为最终氧化剂, 为该类反应提供了一条更为绿色的通道.

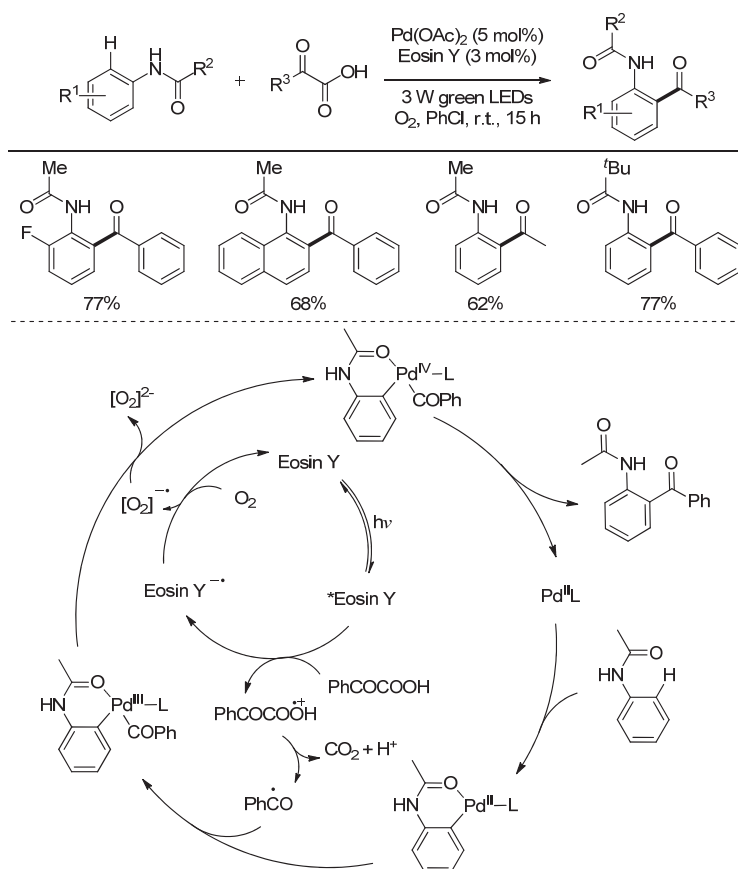
根据控制实验结果, 他们提出了以下反应机理: 首先, α -羰基羧酸与激发态的光敏剂经还原淬灭产生苯甲酰自由基和还原态的光敏剂; 接下来, 氧分子将还原态的光敏剂氧化再生, 完成光催化循环, 同时生成氧化性更强的超氧负离子自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$). 与此同时, 酰胺导向钯催化 C—H 键活化产生的环钯物种捕获苯甲酰自由基生成三价的环钯物种 Pd^{III} ; 紧接着, 该环钯中间体被 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 单电子氧化为更高价的四价钯中间体 Pd^{IV} , 最后经还原消除得相应的目标产物, 并再生 Pd^{II} 完成钯催化循环. 作者通过实验证实了上述提到的苯甲酰自由基和超氧负离子自由基的存在, 进一步佐证了反应经由该历程的可能性.

随后, 王磊等^[25]将该催化体系拓展到偶氮苯及氧



图式 18 可见光与钯协同催化烯酰胺的氧化羰基化

Scheme 18 Oxidative carbonylation of enamides via visible-light photoredox/Pd dual catalysis

图式 19 可见光与钯协同催化 α -羰基羧酸参与的脱羧酰基化Scheme 19 Decarboxylative acylation of α -keto acids via visible-light photoredox/Pd dual catalysis

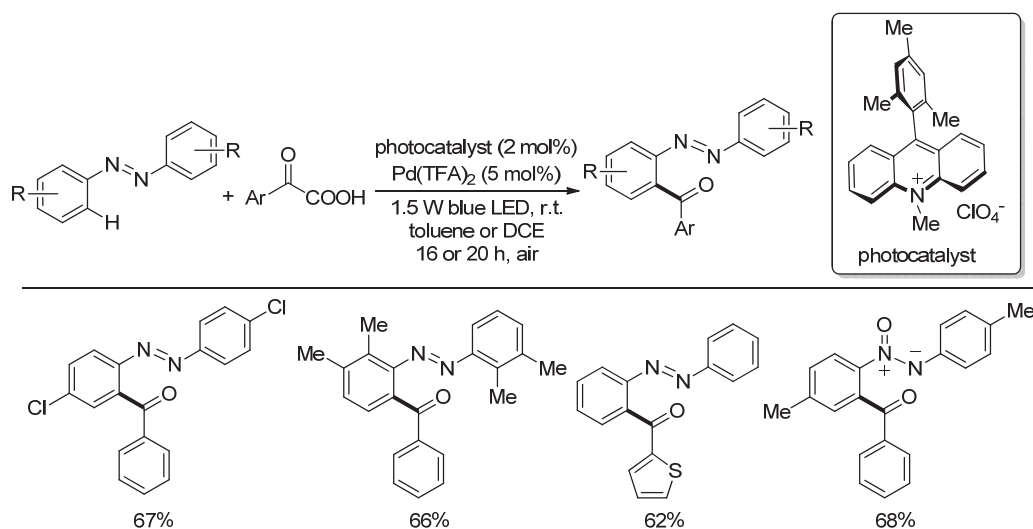
化偶氮苯的脱羧酰化反应之中(Scheme 20). 通过结合有机光敏剂与钯催化剂, 一系列 α -羰基羧酸均可顺利参与反应之中, 实现与对称的偶氮苯和氧化偶氮苯向芳基酮的转化. 该体系可以直接利用空气中的氧气为氧化剂, 与之前需氧气氛围相比, 进一步增加了反应的安全性, 还使反应变得更加绿色环保.

2017 年, Van der Eycken 等^[26]以咪唑为导向基, 通过结合钯催化导向 C—H 键活化与可见光催化, 以醛类化合物为酰基化试剂, 高产率地实现咪唑 2 位酰基化反应(Scheme 21). 该反应具有较好的底物适用性, 一系列醛类化合物, 包括芳香醛、一级和二级脂肪醛都能顺利地参与反应之中, 高产率地得到相应的目标产物. 此外, 作者通过对比发现: 使用连续流技术时, 反应时间可以缩短到常规方法的十分之一, 并且相应目标产物产率有一定的提升. 同年, Jana 等^[27]使用钌光敏剂也报道

了一个类似的转化.

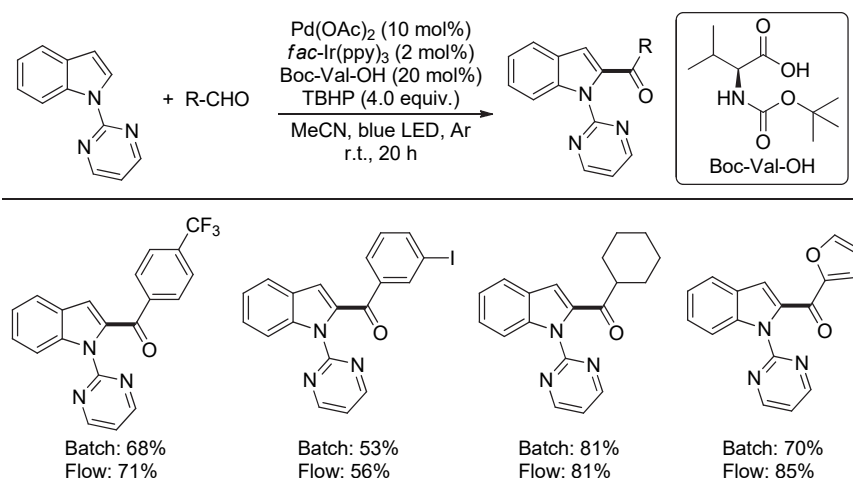
4.2 C(sp²)—X 键酰基化

2015 年, 尚睿和傅尧等^[28]利用可见光与钯协同催化体系实现了芳基卤代物与 α -羰基羧酸的脱羧偶联反应(Scheme 22). 该方法具有较好的底物适用性, 能够以较高的产率合成各类二芳酮、杂芳酮以及芳/杂芳酰胺类化合物. 在 DFT 计算的基础上, 作者提出以下反应机理: 首先, 激发态的光敏剂与 α -羰基羧酸盐发生单电子转移生成还原态的光催化剂和相应的 α -羰基羧基自由基, 该自由基随即脱二氧化碳生成稳定的酰基自由基; 酰基自由基进而被芳基卤代物与零价钯氧化加成生成二价钯中间体捕获, 生成三价钯中间体; 该三价钯中间体被还原态的光敏剂还原为二价钯中间体, 同时再生光敏剂完成光催化循环; 最后, 二价钯中间体还原消除



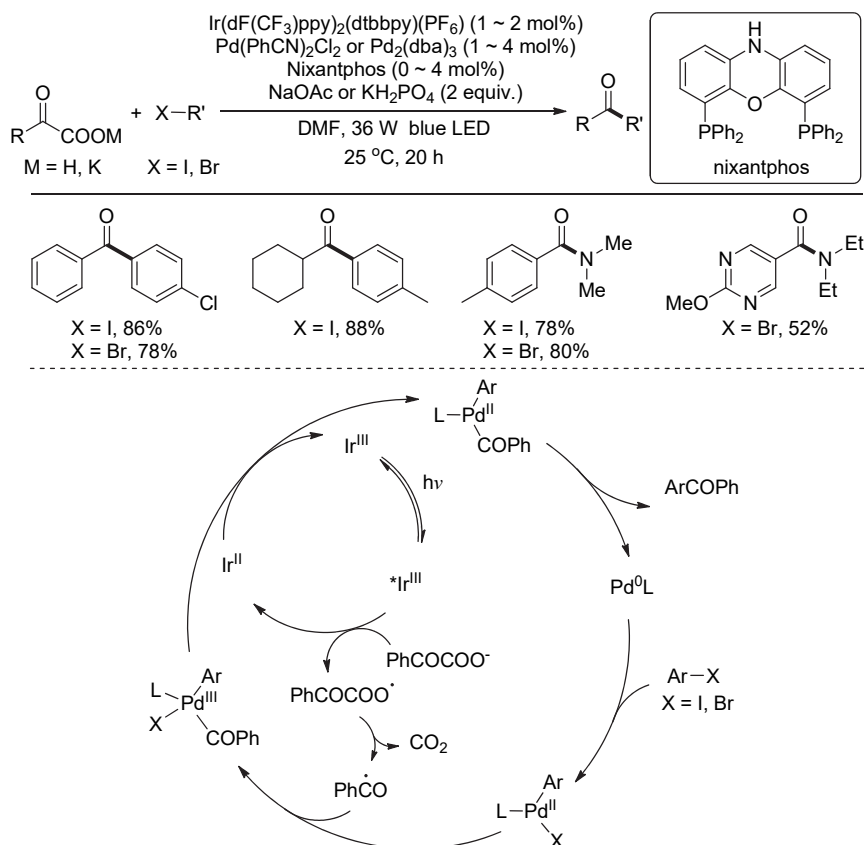
图式 20 可见光与钯协同催化偶氮苯和氧化偶氮苯的脱羧酰基化

Scheme 20 Decarboxylative *ortho*-acylation of azo- and azoxy-benzenes via visible-light photoredox/Pd dual catalysis



图式 21 可见光与钯协同催化咪唑的选择性酰基化

Scheme 21 C2 acylation of indoles via visible-light photoredox/Pd dual catalysis



图式 22 可见光与钯协同催化芳基卤代物参与的脱羧偶联反应

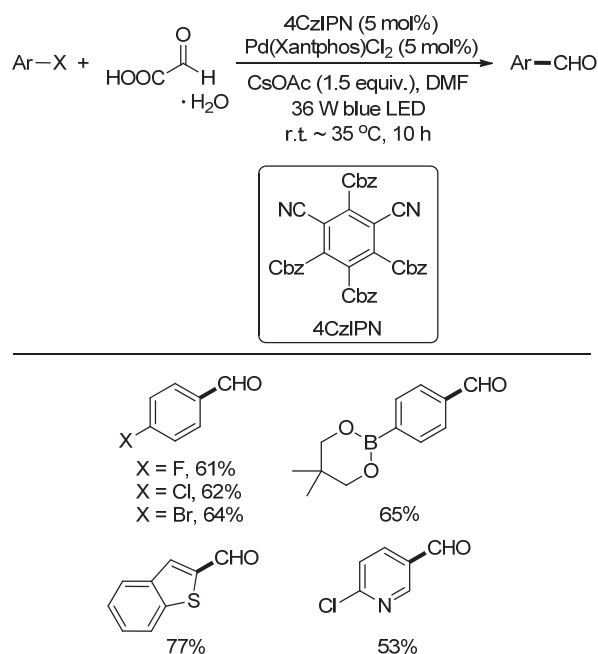
Scheme 22 Decarboxylative couplings of α -oxocarboxylates with aryl halides via visible-light photoredox/Pd dual catalysis

得相应的目标产物,同时再生零价钯完成钯催化循环。

2018 年,尚睿和傅尧等^[29]成功地将该催化体系应用于芳基卤代物与乙醛酸的脱羧甲酰化反应之中 (Scheme 23)。该方法以乙醛酸为酰基源,有机染料 2,4,5,6-四(9-咔唑基)间苯二腈(4CzIPN)为光敏剂,为芳香醛或杂芳香醛的制备提供了一种简单实用的方法。

5 羧基化反应

作为二氧化碳利用的有效途径之一,卤代烃的脱卤羧基化反应是合成羧酸的有效途径,可用于各类羧酸的合成。这类反应主要依赖于过渡金属催化剂对 C—X 键的氧化加成以形成亲核性有机金属中间体,同时这类反应中往往需要用到大量的金属还原剂。然而这些策略并不符合绿色化学发展的理念,为避免化学计量金属还原剂的使用,2017 年, Iwasawa 等^[30]利用可见光与钯协同催化体系,成功实现了溴代芳烃以及氯代芳烃与 CO₂ 的羧基化反应,高产率地实现一系列芳基羧酸的合成 (Scheme 24)。相比以往的反应,该体系以二异丙基乙基胺(DIPEA)为电子给体,避免了化学计量的金属还原剂的使用,使得反应变得更加绿色环保。作者认为反应可能经历以下历程:首先,卤代芳烃与零价钯的氧化加成



图式 23 可见光与钯协同催化卤代物与乙醛酸的脱羧甲酰化反应

Scheme 23 Decarboxylative formylation of aryl halides with glyoxylic acid via visible-light photoredox/Pd dual catalysis

启动整个催化循环. 接下来, 生成的 $\text{ArPd}^{\text{II}}\text{XL}$ 可能会经历以下两种途径进行反应: (1) CO_2 插入到 C-Pd 键之中, 生成 O-Pd 键中间体 $(\text{ArCOO})\text{Pd}^{\text{II}}\text{XL}$; 随后, 在可见光催化下, 该中间体经单电子还原生成一价钯中间体 $(\text{ArCOO})\text{Pd}^{\text{I}}\text{L}$ (path I). (2) CO_2 先与 $\text{ArPd}^{\text{II}}\text{XL}$ 发生配位作用, 生成 $\text{ArPd}^{\text{II}}\text{X}(\text{CO}_2)\text{L}$; 而后, 同样在可见光催化下, 经单电子还原生成一价钯中间体 $\text{ArPd}^{\text{I}}(\text{CO}_2)\text{L}$, 作者认为该中间体更容易发生 CO_2 的插入, 生成一价的 O-Pd 键中间体 $(\text{ArCOO})\text{Pd}^{\text{I}}\text{L}$ (path II). 最后, 该一价钯中间体经进一步的单电子还原得到相应的目标产物, 同时再生零价钯催化剂完成催化循环.

2019 年, 几乎在同一时间, Iwasawa 课题组^[31]和 Jana 课题组^[32]分别将该协同催化体系拓展到拟卤素的羧基化之中, 实现了芳基、烯基三氟甲磺酸酯与 CO_2 的还原羧基化反应.

相对碳溴键与碳氯键而言, 碳氟键键能较高, 通常难于发生氧化加成, 因此脱氟羧基化是一个很大的难题. 最近, 冯超等^[33]通过可见光与钯协同催化, 实现了偕二氟烯烃与 CO_2 的脱氟羧基化反应, 高产率地得到了一系列 α -氟代丙烯酸类化合物(Scheme 25). 该方法具有较好的底物适用范围和官能团兼容性, 甲氧基、三氟甲氧基、三氟甲基、酰胺、砜基、酯基和氰基等都能够兼容. 在控制实验的基础上, 作者提出以下反应机理: 偕二氟烯烃被还原态光催化剂单电子还原产生氟烯基自由基, 其被零价钯催化剂捕获生成氟烯基钯中间体; 经二氧化碳配位、碳氧双键插入得到羧基钯中间体; 最

后, 羧基钯中间体经光催化剂介导的单电子还原得到羧基化产物, 同时再生钯催化剂完成催化循环. 与此同时, 作者认为动力学控制为主的 *E* 式氟烯基钯中间体导致了较高比例的 *Z* 式产物.

6 碳-杂键构建

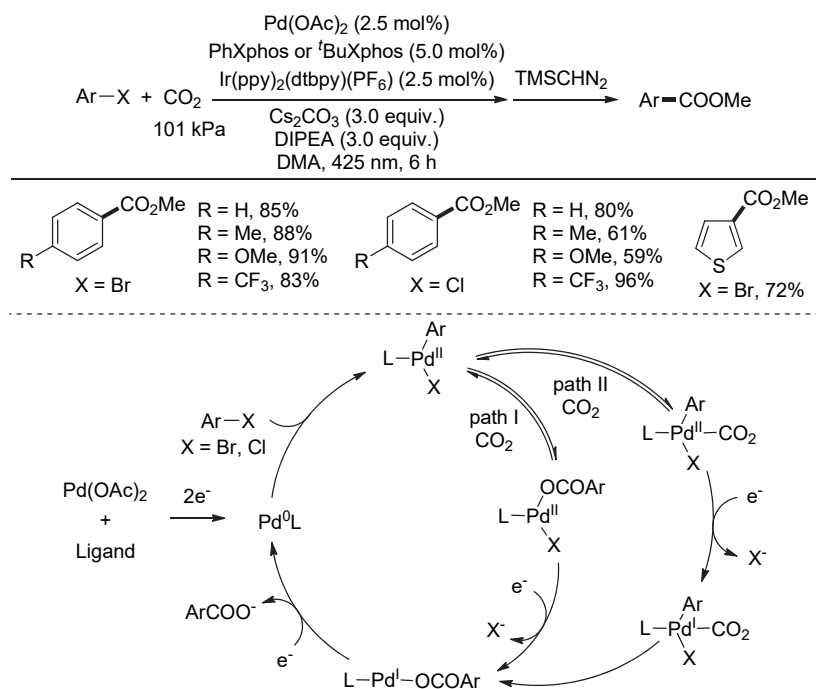
除了碳碳键构建之外, 也可以通过可见光与钯协同催化体系实现碳杂原子键的高效构建.

6.1 C—N 键构建

咪唑类化合物是众多天然产物或药物中间体的重要组成部分, 一直以来, 化学家们对其合成具有浓厚的兴趣. 2015 年, Choi 等^[34]成功地应用可见光与钯协同催化体系实现了 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ 键的胺化反应, 通过 *N*-取代联苯的分子内胺化反应, 实现了咪唑类化合物的高效合成(Scheme 26). 根据光化学和电化学研究结果, 作者认为环钯物种与激发态光敏剂之间的单电子转移是整个反应发生的关键; 同时, 氧分子在光催化循环以及钯催化循环中均起到重要的作用.

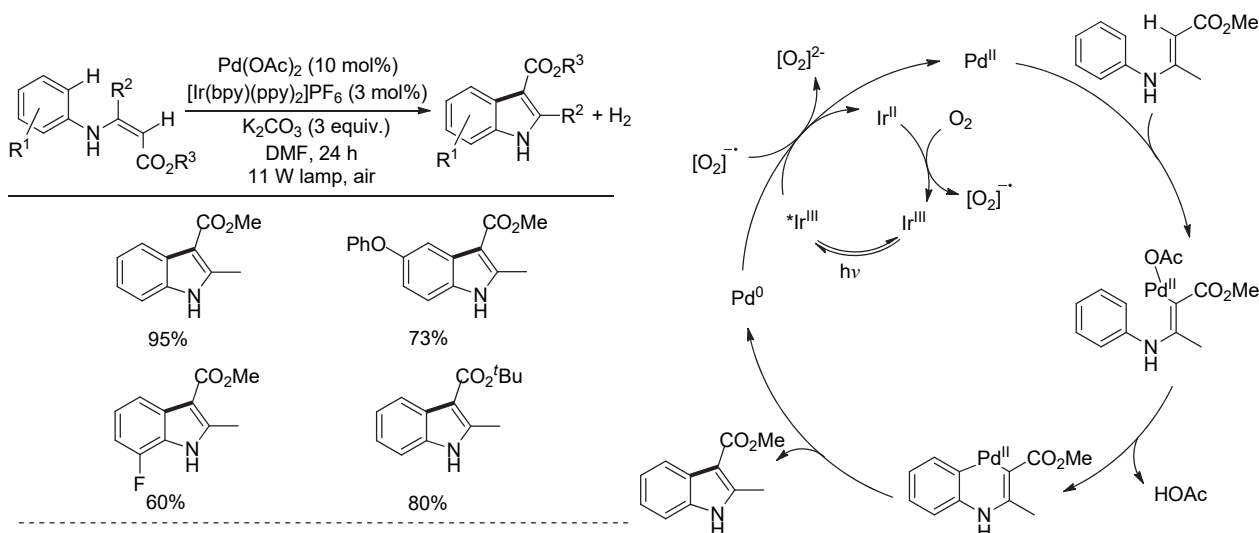
6.2 C—O 键构建

2018 年, Singh 等^[35]以吡啶或苯并噻唑为导向基, 实现了 2-芳基吡啶及 2-芳基苯并噻唑的羟基化(Scheme 27). 该反应以 4CzIPN 为光敏剂, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 为催化剂, 在氧气气氛下成功合成一系列具有特殊发光性能的功能分子. 与前人报道的需氧氧化不同, 作者认为氧分子仅仅是起到提供氧源的作用, 而没有参与到光催化循环



图式 24 可见光与钯协同催化卤代物与 CO_2 的羧基化反应

Scheme 24 Carboxylation of aryl halides with CO_2 via visible-light photoredox/Pd dual catalysis

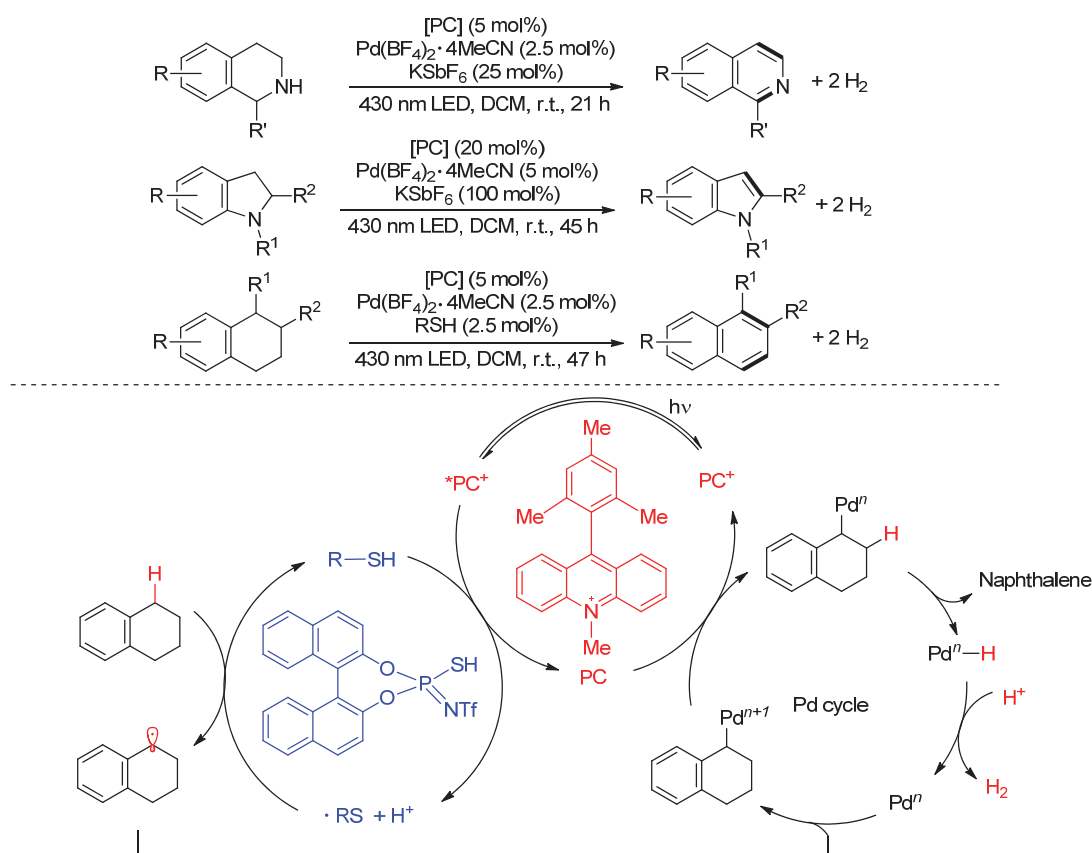


图式 28 可见光与钯协同催化吲哚的合成

Scheme 28 Indoles synthesis via visible-light photoredox/Pd dual catalysis

的释放以及芳构化的动力, 成功实现了四氢异喹啉及二氢吲哚的脱氢芳构化(Scheme 29). 对于更具挑战的四氢萘类型底物, 也可以通过三元催化体系(即在可见光与钯协同催化体系中引入有机硫醇作 HAT 催化剂), 成功实现脱氢芳构化. 作者认为杂环底物之所以能够顺利发生脱氢, 是因为激发态的光敏剂很容易与胺类化合物

通过单电子氧化生成相应的氨基自由基, 进而参与到钯催化循环之中; 对于四氢萘的反应而言, 可见光与钯协同催化体系不能促使其产生相应的苄基自由基, 只有加入硫醇作为 HAT 催化剂, 才能促使苄基自由基的生成以完成后续转换.



图式 29 可见光与钯协同催化脱氢芳构化

Scheme 29 Hydrogen gas release aromatization via visible-light photoredox/Pd dual catalysis

8 小结与展望

综上所述,可见光与钯协同催化在有机转化中受到了广泛关注,近年来已经取得了重要进展.通过引入可见光催化,可以在更加温和的条件下实现以往需要苛刻条件的钯催化有机化学转化,使反应具有更好的底物适用范围和官能团兼容性.同时,催化量的光敏剂在光催化循环中既可以得失电子,也可以提供能量,促进反应进行,从而既提升了反应安全性、操控性,也使得反应变得更加绿色环保.

尽管如此,该协同催化体系依然面临着一些问题:(1)反应类型较集中,目前较多的工作集中在 sp^2 杂化碳的相关转化,涉及 sp 杂化以及 sp^3 杂化碳的转化较少;(2)成键类型单一,该体系现阶段的运用集中在碳-碳键的构建,碳-杂键的构建有待加强^[38];(3)该体系在对映选择性合成中的应用目前只有个例,需要进一步研究;(4)该反应在天然产物和药物分子等复杂分子合成中的应用尚待开发.

可见光与钯协同催化体系在有机合成中已展现出其独特的魅力,具有十分广阔的发展前景.随着该领域的继续蓬勃发展,相信在不久的将来,可见光与钯协同催化的反应类型必将更为丰富,产品结构更为多样化,过程更加绿色环保,在有机合成、材料科学和医药工业等领域具有更加广泛的应用.

References

- [1] For select reviews: (a) Torborg, C.; Beller, M. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3027.
(b) Knappke, C. E. I.; Jacobi von Wangelin, A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4948.
(c) Enthaler, S.; Company, A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4912.
(d) Kambe, N.; Iwasaki, T.; Terao, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4937.
(e) Chen, Z.; Wang, B.; Zhang, J.; Yu, W.; Liu, Z.; Zhang, Y. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1107.
- [2] For select reviews: (a) Liu, Q.; Dong, X.; Li, J.; Xiao, J.; Dong, Y.; Liu, H. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6111.
(b) Zhou, W.-J.; Zhang, Y.-H.; Cao, G.-M.; Liu, H.-D.; Yu, D.-G. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1322 (in Chinese).
(周文俊, 张逸寒, 曹光梅, 刘惠东, 余达刚, 有机化学, **2017**, *37*, 1322.)
- [3] For select reviews: (a) Zeitler, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9785.
(b) Yoon, T. P.; Ischay, M. A.; Du, J. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 527.
(c) Narayanam, J. M. R.; Stephenson, C. R. J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102.
(d) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
(e) Tan, F.; Xiao, W. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 85 (in Chinese).
(谭芬, 肖文精, 化学学报, **2015**, *73*, 85.)
(f) Xuan, J.; Zhang, Z.-G.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 15632.
(g) Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075.
(h) Chen, J.-R.; Hu, X.-Q.; Lu, L.-Q.; Xiao, W.-J. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2044.
(i) Gui, Y.-Y.; Zhou, W.-J.; Ye, J.-H.; Yu, D.-G. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1337.
(j) Cheng, X.; Hu, X.; Lu, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 251 (in Chinese).
(程晓恺, 胡新根, 陆展, 有机化学, **2017**, *37*, 251.)
(k) Ding, K.; Xiao, W.; Wu, L. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 5 (in Chinese).
(丁奎岭, 肖文精, 吴骊珠, 化学学报, **2017**, *75*, 5.)
(l) Pei, P.; Zhang, F.; Yi, H.; Lei, A. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 15 (in Chinese).
(裴朋昆, 张凡, 易红, 雷爱文, 化学学报, **2017**, *75*, 15.)
(m) Wang, D.; Zhang, L.; Luo, S. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 22 (in Chinese).
(王德红, 张龙, 罗三中, 化学学报, **2017**, *75*, 22.)
(n) Zhong, J.; Meng, Q.; Chen, B.; Tung, C.; Wu, L. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 34 (in Chinese).
(钟建基, 孟庆元, 陈彬, 佟振合, 吴骊珠, 化学学报, **2017**, *75*, 34.)
(o) Zhang, J.; Chen, Y. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 41 (in Chinese).
(张晶, 陈以昀, 化学学报, **2017**, *75*, 41.)
(p) Ye, H.; Xiao, C.; Lu, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 1897 (in Chinese).
(叶辉, 肖聪, 陆良秋, 有机化学, **2018**, *38*, 1897.)
(q) Ruan, L.; Chen, C.; Zhang, X.; Sun, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 3155 (in Chinese).
(阮利衡, 陈春欣, 张晓欣, 孙京, 有机化学, **2018**, *38*, 3155.)
(r) Wang, H.; Wu, P.; Zhao, X.; Zeng, J.; Wan, Q. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 231 (in Chinese).
(王浩, 吴品儒, 赵祥, 曾静, 万谦, 化学学报, **2019**, *77*, 231.)
(s) Cai, B.-G.; Xuan, J.; Xiao, W.-J. *Sci. Bull.* **2019**, *64*, 337.
(t) Kong, Y.; Xu, W.; Ye, F.; Weng, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 3065 (in Chinese).
(孔瑶蕾, 徐雯秀, 叶飞霞, 翁建全, 有机化学, **2019**, *39*, 3065.)
(u) Ren, L.; Ran, M.; He, J.; Qian, Y.; Yao, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1583 (in Chinese).
(任林静, 冉茂刚, 何佳蕊, 钱燕, 姚秋丽, 有机化学, **2019**, *39*, 1583.)
(v) Chen, J.; Li, Y.; Mei, L.; Wu, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 3040 (in Chinese).
(陈锦杨, 李玉涵, 梅兰, 吴红谕, 有机化学, **2019**, *39*, 3040.)
(w) Chen, Y.; Lu, L.-Q.; Yu, D.-G.; Zhu, C.-J.; Xiao, W.-J. *Sci. China: Chem.* **2019**, *62*, 24.
(x) Hossain, A.; Bhattacharyya, A.; Reiser, O. *Science* **2019**, *364*, eaav9713.
(y) Li, S.; Xiang, S.-H.; Tan, B. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 213.
(z) Zhang, H.-H.; Chen, H.; Zhu, C.; Yu, S. *Sci. China: Chem.* **2020**, *63*, 637.
(aa) Yin, Y.; Zhao, X.; Qiao, B.; Jiang, Z. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1283.
- [4] For select reviews: (a) Paria, S.; Reiser, O. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2477.
(b) Hernandez-Perez, A. C.; Collins, S. K. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1557.
(c) Reiser, O. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1990.
(d) Parasram, M.; Gevorgyan, V. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 6227.
(e) Zhou, W.-J.; Cao, G.-M.; Zhang, Z.-P.; Yu, D.-G. *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 181.
(f) Chuentragool, P.; Kurandina, D.; Gevorgyan, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 11586.
For select examples for visible light-excited Pd-catalysts, see: (g) Kurandina, D.; Parasram, M.; Gevorgyan, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 14212.
(h) Zhou, W.-J.; Cao, G.-M.; Shen, G.; Zhu, X.-Y.; Gui, Y.-Y.; Ye, J.-H.; Sun, L.; Liao, L.-L.; Li, J.; Yu, D.-G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 15683.
(i) Wang, G.-Z.; Shang, R.; Cheng, W.-M.; Fu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18307.
(j) Sun, L.; Ye, J.-H.; Zhou, W.-J.; Zeng, X.; Yu, D.-G. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3049.

- (k) Zhou, Z.-Z.; Zhao, J.-H.; Gou, X.-Y.; Chen, X.-M.; Liang, Y.-M. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 1649.
- (l) Sun, S.; Zhou, C.; Yu, J.-T.; Cheng, J. *Org. Lett.* **2019**, 21, 6579.
- (m) Kancherla, R.; Muralirajan, K.; Maity, B.; Zhu, C.; Krach, P. E.; Cavallo, L.; Rueping, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 3412.
- (n) Huang, H.-M.; Koy, M.; Serrano, E.; Pflüger, P. M.; Schwarz, J. L.; Glorius, F. *Nat. Catal.* **2020**, 3, 393.
- (o) Torres, G. M.; Liu, L.; Arndtsen, B. A. *Science* **2020**, 368, 318.
- [5] For select reviews: (a) Hopkinson, M. N.; Sahoo, B.; Li, J.-L.; Glorius, F. *Chem.-Eur. J.* **2014**, 20, 3874.
- (b) Gui, Y.-Y.; Sun, L.; Lu, Z.-P.; Yu, D.-G. *Org. Chem. Front.* **2016**, 3, 522.
- (c) Skubi, K. L.; Blum, T. R.; Yoon, T. P. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10035.
- (d) Levin, M. D.; Kim, S.; Toste, F. D. *ACS Cent. Sci.* **2016**, 2, 293.
- (e) Goddard, J.-P.; Ollivier, C.; Fensterbank, L. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1924.
- (f) Skubi, K. L.; Blum, T. R.; Yoon, T. P. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10035.
- (g) Tóth, B. L.; Tischler, O.; Novák, Z. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 4505.
- (h) Tellis, J. C.; Kelly, C. B.; Primer, D. N.; Jouffroy, M.; Patel, N. R.; Molander, G. A. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1429.
- (i) Hopkinson, M. N.; Tlahuext-Aca, A.; Glorius, F. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 2261.
- (j) Fabry, D. C.; Rueping, M. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1969.
- (k) Lang, X.; Zhao, J.; Chen, X. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 3026.
- (l) Zhou, W.-J.; Zhang, Y.-H.; Gui, Y.-Y.; Sun, L.; Yu, D.-G. *Synthesis* **2018**, 50, 3359.
- [6] Osawa, M.; Nagai, H.; Akita, M. *Dalton. Trans.* **2007**, 2, 827.
- [7] (a) Kalyani, D.; McMurtrey, K. B.; Neufeldt, S. R.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18566.
- (b) Kalyani, D.; Deprez, N. R.; Desai, L. V.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7330.
- [8] Neufeldt, S. R.; Sanford, M. S. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 3517.
- [9] Liang, L.; Xie, M.-S.; Wang, H.-X.; Niu, H.-Y.; Qu, G.-R.; Guo, H.-M. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 5966.
- [10] Khan, R.; Boonseng, S.; Kemmitt, P. D.; Felix, R.; Coles, J.; Tizzard, G. J.; Williams, G.; Simmonds, O.; Harvey, J.-L.; Atack, J.; Cox, H.; Spencer, J. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 3261.
- [11] Jiang, J.; Zhang, W.-M.; Dai, J.-J.; Xu, J.; Xu, H.-J. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 3622.
- [12] Sahoo, M. K.; Midya, S. P.; Landge, G.; Balaraman, E. *Green Chem.* **2017**, 19, 2111.
- [13] Zhao, J.; Li, H.; Li, P.; Wang, L. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 9007.
- [14] Zhang, H.; Huang, X. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 3736.
- [15] Czyz, M. L.; Lupton, D. W.; Polyzos, A. *Chem.-Eur. J.* **2017**, 23, 14450.
- [16] 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.
- [17] Lang, S. B.; Nele, K. M. O.; Tunge, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13606.
- [18] Lang, S. B.; Nele, K. M. O.; Douglas, J. T.; Tunge, J. A. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 18589.
- [19] Zhang, H.-H.; Zhao, J.-J.; Yu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 16914.
- [20] Zhang, H.-H.; Zhao, J.-J.; Yu, S. *ACS Catal.* **2020**, 10, 4710.
- [21] Zheng, C.; Cheng, W.; Li, H.; Na, R.; Shang, R. *Org. Lett.* **2018**, 20, 2559.
- [22] Shen, X.; Qian, L.; Yu, S. *Sci. China: Chem.* **2020**, 63, 687.
- [23] Liu, K.; Zou, M.; Lei, A. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 7088.
- [24] Zhou, C.; Li, P.; Zhu, X.; Wang, L. *Org. Lett.* **2015**, 17, 6198.
- [25] Xu, N.; Li, P.; Xie, Z.; Wang, L. *Chem.-Eur. J.* **2016**, 22, 2236.
- [26] Sharma, U. K.; Gemoets, H. P. L.; Schröder, F.; Noël, T.; Van der Eycken, E. V. *ACS Catal.* **2017**, 7, 3818.
- [27] Manna, M. K.; Bairy, G.; Jana, R. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 5899.
- [28] Cheng, W.-M.; Shang, R.; Yu, H.-Z.; Fu, Y. *Chem.-Eur. J.* **2015**, 21, 13191.
- [29] Zhao, B.; Shang, R.; Cheng, W.; Fu, Y. *Org. Chem. Front.* **2018**, 5, 1782.
- [30] Shimomaki, K.; Murata, K.; Martin, R.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9467.
- [31] Shimomaki, K.; Nakajima, T.; Caner, J.; Toriumi, N.; Iwasawa, N. *Org. Lett.* **2019**, 21, 4486.
- [32] Bhunia, S. K.; Das, P.; Nandi, S.; Jana, R. *Org. Lett.* **2019**, 21, 4632.
- [33] Zhu, C.; Zhang, Y.; Liu, Z.; Zhou, L.; Liu, H.; Feng, C. *Chem. Sci.* **2019**, 10, 6721.
- [34] Choi, S.; Chatterjee, T.; Choi, W. J.; You, Y.; Cho, E. J. *ACS Catal.* **2015**, 5, 4796.
- [35] Sheri, S.; Paul, A.; Bera, M.; Venkatesh, Y.; Singh, N. D. P. *Org. Lett.* **2018**, 20, 5533.
- [36] Zoller, J.; Fabry, D. C.; Ronge, M. A.; Rueping, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 13264.
- [37] 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.
- [38] Under the revision of the manuscript, an elegant dehydrative allylation was reported, see: Masuda, Y.; Ito, M.; Mutakami, M. *Org. Lett.* **2020**, 22, 4467.

(Cheng, F.)