碘及碘化物在光催化有机合成中的应用

刘 洋^{*,a} 林立青^b 韩莹徽^b 刘颖杰^{*,b}^(a) 哈尔滨医科大学附属第二医院静配中心 哈尔滨 150081)^(b) 哈尔滨商业大学药学院 哈尔滨 150076)

摘要 光氧化还原已成为在温和条件下高选择性实现各种化学转化的通用工具,然而传统的光催化严重依赖光催化剂,存在价格昂贵和环境污染等问题。碘及碘化物廉价、低毒并具有独特的光反应活性。近年来,它们在光化学合成中的应用引起了人们越来越多的关注。总结了近年来由碘及碘化物介导的光催化反应研究的进展,并对其研究前景进行了展望。

关键词 可见光; 分子碘; 碘化物; 自由基; 氧化还原

Application of Iodine and Iodide in Photocatalysis Organic Synthesis

Liu, Yang^{*,a} Lin, Liqing^b Han, Yinghui^b Liu, Yingjie^{*,b}^(a) Center of Static Distribution, The Second Affiliated Hospital of Harbin Medical University, Harbin 150081)^(b) School of Pharmacy, Harbin University of Commerce, Harbin 150076)

Abstract Photoredox catalysis has become a universal tool to catalyze a wide variety of chemical reactions with high selectivity under mild conditions. However, traditional photocatalysis relies heavily on photocatalysts with the problems such as high price and environmental pollution. Because iodine and iodide have the advantages of cheap, non-toxic and unique photo-reactivity, their application in photochemical synthesis has attracted more and more attention in recent years. The research progress of photo-redox catalysis reactions mediated by iodine and iodide in recent years is summarized, and their future outlook is also discussed.

Keywords visible light; iodine; iodide; free radical; redox

光催化反应是指在光照条件下,在化合物与光催化剂之间发生的一类连续氧化还原过程^[1],近年来,可见光诱导的氧化还原反应由于其有机合成领域展现的强大能力引起了人们越来越多的关注^[2]。该技术手段温和、高效、经济且环保,经常能在室温一步实现过去需要复杂程序或苛刻条件才能进行的反应以及大量传统合成方案所无法完成的化学转化^[3]。这些反应的关键是使用对可见光敏感的氧化还原活性化合物作为光敏催化剂^[4],传统的光敏催化剂包括铍和钌等金属的配位络合物^[4a]、大共轭有机物^[5](例如曙红 Y、吖啶盐、茈、罗丹明 B 等有机染料)以及部分无机半导体^[6](例如 CdS 和 TiO₂)。单电子转移(SET)为光催化剂与底物作用的主要

方式,光催化剂被入射光激发可以转化为电荷分离的激发状态,从而引发氧化淬灭或还原淬灭过程,使底物被氧化或被还原(Scheme 1, 路径 I 和 II)^[2]。此外,从激发态光催化剂(PS)到底物的能量转移过程也是一类重要的光催化反应(Scheme 1, 路径 III)^[7]。

现代光化学严重依赖铍和钌等贵金属敏配合物、昂贵有机染料和有毒半导体等传统光敏剂,其他类型光敏催化剂的应用实例较少。为了进一步拓展光催化反应的范围,并打破光化学有机合成对以上传统光敏剂深度依赖,探索更加廉价、低毒且易得的光敏剂催化的可见光化学有机反应是下一阶段光化学的重要研究方向。

* Corresponding authors. E-mail: 348596994@qq.com; liuyj691@nenu.edu.cn

Received April 30, 2020; revised June 10, 2020; published online June 24, 2020.

Project supported by the Excellent Youth Project of Heilongjiang Natural Science Foundation (No. YQ2019B004), the Young Innovative Talents of Harbin University of Commerce (No. 2016QN056) and the Harbin Business University Youth Reserve Talent Project (No. 2019CX36).

黑龙江省自然科学基金优秀青年项目(No. YQ2019B004)、哈尔滨商业大学青年创新人才(No. 2016QN056)和哈尔滨商业大学青年后备人才(No. 2019CX36)资助项目。

图式 1 PS 光催化的三个典型路径

Scheme 1 Three typical paths of PS photocatalysis

Sub=substrate, RQ=reductive quencher, OQ=oxidative quencher

碘具有广泛的官能团转化能力, 例如引入保护基、脱保护、碘环化、C—C 键形成和杂环形成, 可以被广泛用于有机合成^[8]. 它们的优点是操作简便、成本低和毒性小. 近年来, 碘元素的独特光化学性质受到一些课题组的关注, 不同于传统光催化剂的催化模式(Scheme 1), 可见光诱导下分子碘及碘化物介导的有机反应机理截然不同. 本综述将根据催化剂类型和反应机理介绍碘及碘化物介导的无需光敏剂催化的新型光氧化还原反应.

1 碘及碘化物介导的光催化有机合成反应

1.1 分子碘在可见光诱导的化学转化中的应用

分子碘是一个突出的例子, 作为外层电子给体, 它可以吸收可见光并转化为电子激发态^[9]. 此外, 分子碘还可以被用作产生单线态氧的敏化剂^[10]. 考虑到这些特征, 将分子碘用作光氧化还原反应是可能的. Yamaguchi 和 Itoh 等在该领域做出了卓越贡献.

官能化的环丙烷由于具有独特的生物活性和物理性质而成为一类重要的有机化合物^[11-12]. 该化合物作为重要的合成中间体已被用于通过金属催化的开环反应合成环戊烷^[13], 已经开发出了许多方法来获得稠合的环丙烷^[14]. 为了制备环丙烷骨架, 常用的方法包括过渡金属催化的卡宾与烯烃反应合成环丙烷^[15]、Simmons-Smith 反应^[16]、Corey-Chaykovsky 反应^[17]、Kulinkovich-de Meijere 反应^[18]和迈克尔引发的闭环反应^[19]. Itoh 及其同事成功地开发了由碘介导的活性亚甲基化合物与苯乙烯的高效光诱导分子间反应, 可直接合成环丙烷(Scheme 2)^[20]. 该反应在无金属的条件下进行. 不同取代基(烷基和吸电子基团)的苯乙烯成功生成了相应的环丙烷, 收率中等至良好, 构成了合成环丙烷衍生物的绿色化学方法.

图式 2 碘和可见光作用下苯乙烯的分子间环丙烷化

Scheme 2 Intermolecular cyclopropanation of styrenes using iodine and visible light

作者认为, 该反应涉及光诱导的碳-碘键均裂过程. 首先, 活性亚甲基化合物 **1** 在碱的作用下转化为碘代中间体 **4**, **4** 再发生光诱导的碳-碘键均裂生成自由基中间体 **5** 和碘自由基, 然后自由基 **5** 对烯烃进行加成, 生成被芳基稳定的另一自由基中间体 **6**, 最后 **6** 在碘自由基的协助下发生环化转化为环丙烷化产物 **3**.

含氧五元环结构(例如 γ -内酯)存在于天然产物和药物中, 通常用作化学领域的基础材料^[21]. 传统上, 内酯骨架是通过分子内的缩合反应构建的^[22-25]. 2019 年, Yamaguchi 和 Itoh 等^[26]报道了可见光和碘介导的烯烃和丙二酸酯的自由基环合反应, 通过该反应可以非对映选择性地合成反式 γ -内酯, 非对映选择性中等至良好(Scheme 3). 该方法使用紧凑型荧光灯(CFL 灯)作为光源, 不需要任何助催化剂, 使用的分子碘容易从反应混合物中除去, 水作为助溶剂则有利于反式异构体的选择性生成.

图式 3 可见光和碘介导的烯烃碳酯化反应反式非对映选择性合成 γ -内酯

Scheme 3 *trans*-Diastereoselective syntheses of γ -lactones by visible light/iodine-mediated carboesterification of alkenes

机理研究表明, 分子碘在 CFL 灯的照射下会发生均裂生成碘自由基, 且分子碘和碘自由基处于平衡状态. 反应初始, 两个碘自由基对加成苯乙烯 **7** 生成邻二碘代烷中间体 **11**. 随后, 丙二酸酯 **8** 的活泼次甲基对碘代烃 **11** 进行亲核进攻, 生成单碘代产物 **12**. 在水的存在下, 中间体 **12** 发生水解, 生成醇中间体 **13**. 最后化合物 **13** 发生分子内酯交换反应生成 γ -内酯 **9**.

随后, Yamaguchi 和 Itoh 等^[27]又证明, 使用环状 β -酮酯代替丙二酸酯类化合物可以发生分子间螺内酯化反应生成螺内酯骨架(Scheme 4, a), 而如果使用 1,3-丁

二烯衍生物作为烯烃底物, 烯烃加成模式为 1,2-加成 (Scheme 4, b)^[28].

图式 4 可见光和分子碘介导的烯烃与环酮的分子间螺内酯化反应和二烯内酯化反应

Scheme 4 Visible light/molecular-iodine-mediated intermolecular spirolactonization reaction of olefins with cyclic ketones and diene lactonization reaction

在 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的许多反应中^[29], 其裂解被认为是最具挑战性的反应之一^[30]. 早期的 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的裂解方法通常需要过量的有机金属试剂和氧化剂^[31], 但苛刻的反应条件以及稀有或有毒金属配合物的使用使这些方法的应用受到限制. Batra 课题组^[32]报道了在室温和氧化条件下碘催化的末端炔烃光诱导 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键断裂直接转化为伯酰胺的反应. 反应开始是通过乙炔键的加氢胺化而进行的, 然后释放出一个碳原子 CH_2I_2 , CH_2I_2 在可见光下成为碘的来源(Scheme 5).

作者认为, 反应中首先炔烃 **14** 被亲电性的碘活化后生成碘阳离子 **16**, **16** 被氨分子亲核进攻生成胺化碘代加成中间体 **17**. **17** 继续被碘亲电加成生成 α,α -二碘阳离子中间体 **18**, 随后 **18** 发生水解生成中间体 **19**. 由于多个吸电子基团的影响, **19** 的 C—C 键成键电子匮乏, 易于断裂分解为酰胺 **15** 和 CH_2I_2 . CH_2I_2 和碘负离子在可见光和/或氧化剂的作用下会释放出分子碘, 以继续参与催化循环.

图式 5 可见光诱导的碘催化末端炔烃转化为伯酰胺

Scheme 5 Visible light-induced iodine-catalyzed transformation of terminal alkynes to primary amides

这种 $C\equiv C$ 键裂解策略之所以具有吸引力, 不仅是因为他采用了廉价的催化剂和无金属的温和反应条件, 还因为它采用了易于获得的起始原料, 且底物无需进行初步官能化即可使用。

在羰基的 α 位上引入杂芳烃是有机合成的基础研究主题之一, 因为含有此类片段的分子在自然存在的分子和药物中普遍存在, 并表现出多种生物学和药理活性^[33]。与 C 中心自由基的反应(其生成相应的 C—C 键生成产物)多数是由自由基引发剂或介体, 如 AIBN、锡或三烷基硼烷介导的过程^[34]。需要苛刻的反应条件和官能团的耐受性, 还会产生副产物。已经有很多的在光催化条件下使用光氧化还原化学选择性还原合适的碳-卤素键的原子经济反应被报道^[35]。2017 年, Yamaguchi, Itoh 及其合作者^[36]报道了分子碘催化的丙二酸酯与噻吩的需氧光氧化脱氢 C—C 偶联反应。使用具有羰基的杂芳烃实现无金属的分子间催化环化反应, 获得 α -杂芳基羰基化合物(Scheme 6)。

图式 6 可见光和碘介导的噻吩与羰基 α -位的交叉脱氢偶联反应

Scheme 6 Visible light/iodine-mediated cross-dehydrogenation coupling reaction of thiophene with α -position of carbonyl

根据实验数据, 他们提出了一个合理的机理。最初, 酯 **21** 和分子碘的混合物产生了一个碘化中间体 **23**。可见光照射导致 C—I 键发生均裂, 生成 C 中心自由基 **24**。将 **24** 加到噻吩 **20** 上并碘化生成的自由基基团得到中间体 **25**。最后中间体 **25** 进行芳构化得到 **22**。

该反应通过廉价而丰富的分子碘的活化和 C—C 键的形成而进行。与合成类似产品的传统方法相比, 该方法的优点是反应条件温和、操作简便以及使用的催化剂分子碘廉价易得。

远端脂肪族 C—H 键的分子间胺化简化了制备饱和

含氮杂环的方法^[37]。哌啶类化合物是药物、生物和医学领域中重要的结构基团, 具有重要的药理作用^[38]。因此通过远端 C—H 键上分子内胺化进行哌啶的合成具有重要的研究意义, Muñiz 等^[39]报道了通过分子内催化 $C(sp^3)$ —H 胺化选择性合成哌啶的途径(Scheme 7)。该胺化反应使用的均相碘催化剂衍生自分子碘与氧源之间的卤素配位, 该反应为碘催化的 2-芳基取代的哌啶的选择性 C—H 胺化确定了温和的反应条件。

图式 7 可见光下利用碘催化的 $C(sp^3)$ —H 胺进行选择哌啶合成

Scheme 7 Selective synthesis of piperidine exploiting iodine-catalyzed $C(sp^3)$ —H amination under visible light

作者认为, 该反应依靠可见光引发并在两个催化循环内进行, 这两个催化循环包括自由基 C—H 官能团化和碘催化的 C—N 键的形成。它由 N-溴代琥珀酰亚胺 (NBS) 中 N—Br 键的可见光诱导均相裂解引发^[40]。然后

以 N 为中心的琥珀酰亚胺基自由基在底物 **27** 的苄基位置上抽出一个氢原子, 基 C—H 键的离解能(BDE)比竞争键低, 这为自由基反应步骤提供了所需的选择性. 中间体苄基 **29** 从与卤素键合^[41]的 I₂-NBS 加合物 **30** 中提取碘原子以生成溴化碘和中间体碘苄 **31** 并再生成琥珀酰亚胺基^[42]. 吡咯烷产物 **28** 的亲核取代^[43]释放的 HI 与 IBr 反应再次生成分子碘催化剂.

该方法可以在一定程度上改变 Hofmann-Löffler 反应中基于卤化氮中间体合成吡咯烷的偏好, 从而有利于自由基促进的哌啶类化合物的形成. 另外, 它使哌啶的化学空间更加多样化.

1.2 碘化物在可见光诱导的化学转化中的应用

碘最常以一价化合物形式存在, 其氧化态为 I⁻, 并与包括碳在内的第一行元素形成相对较弱的键(典型的 C—I 键的 BDE 约为 229.9 kJ/mol). 碘化物的中间体和产物具有路易斯酸性, 从而产生了非常丰富的化学性质, 该化学性质可以由碘化物的单电子光氧化还原化学反应引发^[44].

含氧羧酸的氧化内酯化是合成内酯最常用的方法之一^[45]. Itoh 及其同事^[46]报道了使用分子氧作为光催化下的氧化剂, 碘化钙催化含氧羧酸的有氧光氧化内酯化 (Scheme 8).

图式 8 碘化钙催化含氧羧酸的光氧化氧化内酯化

Scheme 8 Calcium iodide catalyzed photooxidative oxylactonization of oxocarboxylic acids

机理研究表明, 在有氧光氧化条件下, 含氧羧酸对碘化物 **35** 的碘进行连续的亲核取代, 并将所得碘化物阴离子氧化为碘, 使用分子氧作为氧化剂由含氧羧酸 **32** 合成羰基内酯 **34**. 具体的反应机理可能为: (i) 碘化钙被光和分子氧或四氢呋喃(THF)中生成的 2-四氢呋喃

过氧化物 **33** 氧化为碘; (ii) 含氧羧酸 **32** 与碳酸钾和碘反应形成碘化物中间体 **35**; (iii) 在碳酸钾存在下, 碘化物 **35** 环化形成羰基内酯 **34**; (ix) 碘化物阴离子再氧化为碘完成了催化循环.

据报道喹唑啉具有镇静、抗惊厥、镇咳、降压和抗糖尿病的特性^[47], 已被用作治疗高血压(Prazosin)、非小细胞肺癌和胰腺癌(Erlotinib)以及其他病症的交感神经药物^[48]. 已经报道了许多有效的合成喹唑啉结构的方法^[49]. 这些反应通常都需要过渡金属催化剂(例如 Cu^[50]或 Ir^[51])或大量过量的氧化剂[例如 NaOCl^[52]、2,3-二氯-5,6-二氧苯醌(DDQ)^[53]或 MnO₂^[54]]. 因此, 有必要开发更加有效和环境友好的反应, 以实现可持续的绿色方法合成喹唑啉. Itoh 课题组^[55]报道了一种在室温下用碘化物进行催化的需氧光氧化合成喹唑啉的有效方法 (Scheme 9).

图式 9 分子氧和可见光条件下碘化镁催化的 2-取代喹唑啉合成

Scheme 9 Magnesium iodide-catalyzed synthesis of 2-substituted quinazolines using molecular oxygen and visible light

最初, 在可见光的照射下, 在 O₂ 氛围中碘化镁被转化为碘, 然后碘被均质化. 由 2-氨基苯基胺 **36** 与苯甲醛缩合形成的 2-苯基-1,2,3,4-四氢喹唑啉 **38** 通过单电子转移转化为苄基基团, 再次发生氧化得到 2-苯基二氢喹唑啉. 随后以相同方式经由 **39** 的氧化形成期望的产物 **37**. HI 在有氧光氧化条件下被重新氧化为 I₂, 从而完成催化循环.

该方法使用紧凑型荧光灯发出的无害可见光诱导反应发生, 分子氧作为反应中唯一氧化剂, 无需依赖传

统光敏剂或苛刻的反应条件,使用廉价易得的碘化镁作为光催化剂,更符合绿色化学的宗旨。

具有碱性氮中心的杂芳烃在制药、农用化学品和具有药用价值的小分子中普遍存在,其中吡啶和喹啉是最常见的结构^[56]。氮的碱度排除了传统的芳族亲电取代途径,因此需要其他合成策略。一种广泛使用的方法是在质子化的杂环中添加自由基,这是 Minisci 等^[57]在 20 世纪 60 年代率先提出的,通常被称为“Minisci 型”化学。光催化为 Minisci 型加成反应提供了一种新途径^[58]。付课题组^[59]开发了在不存在过渡金属及可见光照射下,三苯基膦和碘化钠协同催化活性酯,通过活性酯的脱羧偶联催化甲硅烷基烯醇醚的烷基化(Scheme 10)。合成的产物具有药物化合物需要的结构特征:碱性杂芳烃、受保护的伯胺和确定的立体中心。

研究机理表明,电荷转移络合物发生光碎裂后,生成的烷基攻击 N-杂芳烃,形成碳-碳键。PPh₃-I 自由基氧化烷基自由基攻击 π 系统后生成的离域碳自由基,从而再生 PPh₃ 和 NaI。通常离域碳自由基(如苄基和烯丙基的)的氧化电势比 PPh₃-I 自由基的还原电势低,相对于饱和甘汞电极为 0.69 V^[60]。因此, PPh₃-I 自由基的氧化还原电势足以关闭氧化还原循环。

该反应通过不对称 Brønsted 酸催化和光催化的结合将 α -氨基烷基直接加到碱性杂芳烃的 2 位上。转化成功的关键是在 NaI 和 PPh₃ 之间形成三组分电荷转移复合物,该复合物可以吸收可见光^[61]。这种催化方法不需要杂环的预官能化,并且可以很好地控制对映选择性和区域选择性。

1.3 高价碘在可见光诱导的化学转化中的应用

由于碘是卤素中最大、最具极化性和最小负电性的,因此它也能够形成稳定的多配位高价化合物。高价碘(III)的化学性质和反应性与 Hg(II)、Tl(III)和 Pb(IV)相似,但没有这些重金属同类物的毒性和环境污染问题,同时高价碘(III)试剂还显示出与过渡金属相似的反应性如还原消除、配体交换等^[62]。

羟吡啶是一类重要的含氮杂环,具有显著的生物学和药用价值,是许多天然产物和生物活性化合物中的重要结构^[63]。此外,羟吡啶是不对称合成和药物研发中的重要中间体^[64]。因此,开发简单高效的羟吡啶合成方法受到了广泛的关注^[65]。王及其同事^[66]报道了在无传统光敏剂的情况下,由可见光诱导的高价碘(III)试剂催化的丙烯酰胺与 α -氧代羧酸的羰基芳基化反应(Scheme 11)。

图式 10 三苯基膦和碘化钠介导的光催化脱羧烷基化

Scheme 10 Photocatalytic decarboxylative alkylations mediated by triphenylphosphine and sodium iodide

图式 11 可见光照射下高价碘试剂催化的 α -氧代羧酸与丙烯酰胺的脱羧酰基化

Scheme 11 Decarboxylation of acrylamide catalyzed with α -oxocarboxylic acid under hypervalent iodine reagent under visible light irradiation

反应机理的研究表明, 反应过程可能如下: (i)通过 BI—OAc 和 2-氧代-2-苯基乙酸(41)的酯交换反应形成中间体 44^[67]; (ii)在蓝光 LED 照射下 44 裂解并释放出 CO_2 时, 同时生成了一个碘烷基 46^[68]和一个苯甲酰基 45^[69]; (iii)通过将生成的 45 的自由基加成到 40 的 C=C 键上形成中间体 47, 然后进行分子内自由基环化^[70]; (ix)通过提取氢原子, 47 生成产物 42 以及中间体 48, 该中间体与 41 反应以在下一个循环运行中提供 44 和 H_2 .

该反应经历了级联的脱羧自由基加成和环化过程, 同时释放出 CO_2 和 H_2 . 这种酰基化反应可耐受一系列取代基, 并以良好的收率得到所需的羟吲哚.

香豆素及其衍生物是重要的有机分子之一, 具有显著的生物学和医学活性, 被广泛用作抗癌、抗艾滋病毒、抗牛皮癣、抗炎、抗抑郁和抗糖尿病药^[71]. 由于其独特的性能, 香豆素的制备在过去的几十年中受到了相当大的关注, 并且已经开发了许多合成途径^[72]. 但大多方法都涉及过渡金属催化, 需要探索更适用于有机合成和制药工业中的无过渡金属的条件下合成香豆素的方法. 王课题组^[73]开发了一种由可见光诱导, 高价碘试剂催化的丙酸苯基酯与 α -氧代羧酸的脱羧酰基化反应, 为 3-酰化香豆素提供了一种更加直接的合成方法(Scheme 12).

根据研究结果提出了可能机理, 首先, 2-氧代-2-苯

基乙酸 50 与 BI—OH 生成中间体 52^[67,74], 该中间体 52 在蓝色 LED 照射下经历 I—O 键的均相裂解, 形成碘烷基自由基 53^[75]和苯甲酰基自由基 54 并生成 CO_2 , 形成的 54 与 49 的 C—C 键的进行自由基加成, 然后在分子内自由基环化中得到中间体 55, 将其进行脱氢芳构化, 得到产物 51 和 BI—H. 所得的 BI—H 与 50 反应生成 52, 进行下一步反应, 同时生成 H_2 .

磺胺类化合物广泛存在于多种药物(如磺胺嘧啶和氨普那韦)和多种生物活性化合物中^[76]. 合成 *N*-磺酰基亚胺最常用的方法是醛和磺酰胺的缩合^[77]. 磺酰胺固有的低亲核性导致其合成需要苛刻的反应条件, 其中包括使用苛刻的 Brønsted 酸和 Lewis 酸、高温($>100\text{ }^\circ\text{C}$)、纯化步骤困难和需通过化学或物理手段除水以实现羰基活化. 除了传统的醛/磺酰胺缩合方法, 还报道了涉及醛与异氰酸酯类似物的非脱水反应的方法^[78].

由于可见光氧化还原的出现和可预测的 N 中心自由基(NCR)前体的发展, 近年来 NCR 介导的反应取得了实质性进展, 但很少有报道利用 NCR 前体进行羰基活化^[79]. Lamar 的课题组^[80]报道了由一系列醛、磺酰胺、 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (PIDA)和分子碘两步法(一锅法)且无需去除水的合成 *N*-磺酰基亚胺新途径, 进而合成了 *N*-烷基磺酰胺(Scheme 13).

图式 12 可见光/碘化物介导的苯基丙二醇与 α -氧代羧酸的脱羧酰基芳基化
 Scheme 12 Visible light/iodide-mediated decarboxylyl arylation of phenylpropanediol with α -oxocarboxylic acid

图式 13 可见光/碘促进醛和高价碘试剂生成 *N*-磺酰亚胺和 *N*-烷基磺酰胺
 Scheme 13 Visible-light/iodine-promoted formation of *N*-sulfonyl imines and *N*-alkylsulfonamides from aldehydes and hypervalent iodine reagents

PIDA 和 I_2 生成乙酰基亚碘酸盐 **56** 后, 磺酰胺碘化生成 NCR 前体 **57**. 通过可见光室温或在 50 °C 加热激活 **57** 从而形成 NCR 自由基 **58** 并促进从牺牲等量的醛中提取 C—H(D), 以产生相对稳定的酰基基团 **59**. 该酰基基团可以与碘自由基结合或被碘自由基氧化以形成 **60** 或 **61**, 在水存在的情况下 **61** 很容易形成羧酸 **62**. 然后羧酸 **62** 与另一种等价的醛发生缩合反应得到 **63**. 为了生成更亲核的磺胺类物质, 从磺胺和碘离子中生成的 **57** 被碘离子的攻击生成反应性更强的 **64**(反过来碘离子又能使 I_2 再生). 亲核试剂 **64** 与被羧酸活化的醛 **63** 的缩合将导致醛 C—H(D) 的键完全被保留, 并且还会产生生成羧酸 **62** 所需的水. 该机理涉及自由基引发步骤, 然后进行更传统的磺酰胺单元缩合. 这种机理是非常规的, 它既涉及自由基活化步骤又涉及传统亲核缩合步骤.

该反应通过一个涉及自由基引发剂(通过可见光或热产生)的初始步骤进行, 以活化反应的底物. 该反应提供了合成上有用且操作简单、反应条件相对温和的替代方法, 可替代传统 *N*-磺酰基亚胺以及 *N*-烷基磺酰胺的合成方法.

2 结论与展望

在过去的几年中, 在可见光诱导下, 碘及碘化物介导的光催化反应已经取得了一定的进展, 总结了最近这些方面的努力. 反应通过分子碘或碘化物催化不同反应前体产生活泼的自由基中间体, 进一步通过自由基加成、自由基取代或自由基-自由基交叉偶联等反应步骤, 快速构建复杂分子. 由碘及碘化物介导的光催化反应无需使用传统的昂贵染料、贵金属络合物或有毒半导体作为光敏剂, 同时分子碘或碘化物具有廉价、无毒和独特的光反应活性等特点, 因此该类型的反应必将在医药中间体、功能性有机材料等的合成中得到更加广泛的应用. 但是, 值得注意的是碘及碘化物介导的光催化反应实例较少, 还有待进一步的研究扩展. 随着人们对绿色化学的不懈追求, 基于碘元素的无金属可见光催化体系将会继续受到关注并得到深入发展, 为有机光合成提供新的方法.

References

- [1] Hu, A.-Z.; Tang, C.-Q. *J. Funct. Mater.* **2001**, 32, 586 (in Chinese). (胡安正, 唐超群, 功能材料, **2001**, 32, 586.)
- [2] (a) Liu, Y.-Y.; Liang, D.; Lu, L.-Q.; Xiao, W.-J. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 4853.
(b) Li, F.-Y.; Tian, D.; Fan, Y.-F.; Lee, R.; Lu, G.; Yin, Y.; Qiao, B. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 1774.
(c) Cavedon, C.; Madani, A.; Seeberger, P. H.; Perter, B. *Org. Lett.* **2019**, 21, 5331.
(d) Fabry, D. C.; Zoller, J.; Rueping, M. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 2635.
(e) DiMeglio, J. L.; Breuhaus Alvarez, J. L.; Li, S. Q.; Bartlett, B.

- M. *ACS Catal.* **2019**, 9, 5732.
- [3] (a) Schultz, D. M.; Yoon, T. P. *Science* **2014**, 343, 1239176.
(b) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322.
(c) Chen, J.-R.; Hu, X.-Q.; Lu, L.-Q.; Xiao, W.-J. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1911.
- [4] (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) Schultz, D. M.; Yoon, T. P. *Science* **2014**, 343, 985.
(d) Marzo, L.; Pagire, S. K.; Reiser, O. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 10034.
- [5] (a) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322.
(b) Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10075.
(c) Cherevatskaya, M.; König, B. *Russ. Chem. Rev.* **2014**, 83, 183.
(d) Lang, X.; Chen, X.; Zhao, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 473.
(e) Chen, J.; Cen, J.; Xu, X.; Li, X. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 349.
(f) Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10075.
(g) Hari, D. P.; König, B. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 6688.
(h) Fukuzumi, S.; Kotani, H.; Ohkubo, K.; Ogo, S.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1600.
(i) Ghosh, I.; Ghosh, T.; Bardagi, J. I.; König, B. *Science* **2014**, 346, 725.
- [6] (a) Liu, Y.; Zhang, M.; Tung, C.-H.; Wang, Y. *ACS Catal.* **2016**, 6, 8389.
(b) Lang, X.; Ma, W.; Chen, C.; Ji, H.; Zhao, J. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 355.
(c) Kisch, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 812.
(d) Fox, M. A.; Dulay, M. T. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 341.
- [7] Lu, Z.; Yoon, T. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 10329.
- [8] (a) Togo, H.; Iida, S. *Synlett* **2006**, 2159.
(b) Shi, D.; Qin, H. T.; Zhu, C.; Liu, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 5084.
(c) Hou, J.; Zhang, X. T.; Yu, W. Q.; Chang, J. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, 38, 3236 (in Chinese).
(侯姣, 张新婷, 于文全, 常俊标, 有机化学, **2018**, 38, 3236.)
- [9] Brown, R. L.; Klemperer, W. J. *Chem. Phys.* **1964**, 41, 3072.
- [10] (a) Meadows, L. F.; Noyes, R. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 1872.
(b) Olmsted, J.; Karal, G. J. *Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3305.
(c) Luther, G. W.; Wu, J.; Cullen, J. B. *ACS Catal.* **1995**, 244, 135.
- [11] (a) Gopal, P. R.; Prabakar, A. C.; Chandrashekar, E. R. R.; Bhaskar, B. V.; Somaiah, P. V. *J. Chin. Chem. Soc.* **2013**, 60, 639.
(b) Ghosh, N.; Sheldrake, H. M.; Searcey, M. P. K. *Curr. Top. Med. Chem.* **2009**, 9, 1494.
(c) Zechmeister, K.; Brandl, F.; Hoppe, W.; Hecker, E.; Opferkuch, H. J.; Adolf, W. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11, 4075.
- [12] (a) Nani, R. R.; Reisman, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 7304.
(b) Faust, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 2495.
- [13] (a) Gopinath, P.; Chandrasekaran, S. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 700.
(b) Korotkov, V. S.; Larionov, O. V.; Hofmeister, A.; Magull, J.; de Meijere, A. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7504.
(c) Pohlhaus, P. D.; Johnson, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16014.
- [14] (a) Zhang, Y.; Qian, R.; Zheng, X.; Zeng, Y.; Sun, J.; Chen, Y.; Ding, A.; Guo, H. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 54.
(b) Dao, H. T.; Baran, P. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 14382.
(c) Piou, T.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11292.
(d) Alexakis, A.; Krause, N.; Woodward, S. *Copper-Catal. Asymmetric Synth.* **2014**, 20, 3.
(e) Bartoli, G.; Bencivenni, G.; Dalpozzo, R. *Synthesis* **2014**, 46, 979.
- [15] (a) Doyle, M. P.; Forbes, D. C. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 911.
(b) Ye, T.; McKervey, M. A. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1091.
(c) Doyle, M. P. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 919.
(d) Bolsønes, H.; Bonge-Hansen, H.; Bonge-Hansen, T. *Synlett*

- 2014, 25, 221.
- (e) Nani, R. R.; Reisman, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 7304.
- (f) Marcoux, D.; Azzi, S.; Charette, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6970.
- (g) Pons, A.; Beucher, H.; Ivashkin, P.; Lemonnier, G.; Poisson, T.; Charette, A. B.; Jubault, P.; Pannecoucke, X. *Org. Lett.* **2015**, 17, 1790.
- [16] (a) Simmons, H. E.; Smith, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5323.
- (b) Taillemaud, S.; Diercxsens, N.; Gagnon, A.; Charette, A. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 14108.
- [17] Corey, E. J.; Chaykovsky, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1353.
- [18] Kulinkovich, O. G.; Sviridov, S. V.; Vasilevski, D. A. *Synthesis* **1991**, 234.
- [19] (a) Dhakal, R. C.; Dieter, R. K. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 12426.
- (b) Ferrary, T.; David, E.; Milanole, G.; Besset, T.; Jubault, P.; Pannecoucke, X. *Org. Lett.* **2013**, 15, 5598.
- (c) Aitken, L. S.; Hammond, L. E.; Sundaram, R.; Shankland, K.; Brown, G. D.; Cobb, A. J. A. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 13558.
- (d) Jiang, K.; Chen, Y. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 2049.
- [20] Usami, K.; Nagasawa, Y.; Yamaguchi, E.; Tada, N.; Itoh, A. *Org. Lett.* **2016**, 18, 8.
- [21] (a) Hoffmann, H. M. R.; Rabe, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, 24, 94.
- (b) Picman, A. K. *Biochem. Syst. Ecol.* **1986**, 14, 255.
- (c) Nefkens, G. H. L.; Thuring, J. W. J. F.; Beenackers, M. F. M.; Zwanenburg, B. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, 45, 2273.
- (d) Mangnus, E. M.; Zwanenburg, B. J. *J. Agric. Food Chem.* **1992**, 40, 1066.
- (e) Fang, B.; Xie, X.; Zhao, C.; Jing, P.; Li, H.; Wang, Z.; Gu, J.; She, X. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 6338.
- [22] Selected examples for Bronsted acid mediated cyclization: (a) Nair, V.; Prabhakaran, J.; George, T. G. *Tetrahedron* **1997**, 53, 15061.
- (b) Taylor, S. K. *Synthesis* **1998**, 1009.
- (c) Ramachandran, P. V.; Krzeminski, M. P.; Reddy, M. V. R.; Brown, H. C. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 11.
- (d) Sibrian-Vazquez, M.; Spivak, D. A. *Synlett* **2002**, 1105.
- (e) Zhao, J.; Burgess, K. *Org. Lett.* **2009**, 11, 2053.
- (f) Jha, V.; Kondekar, N. B. *Org. Lett.* **2010**, 12, 2762.
- (g) Qabaja, G.; Wilent, J. E.; Benavides, A. R.; Bullard, G. E.; Peterson, K. S. *Org. Lett.* **2013**, 15, 1266.
- (h) Wilent, J.; Peterson, K. S. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 2303.
- (i) Jha, V.; Kumar, P. *RSC Adv.* **2014**, 4, 3238.
- [23] Selected examples for Lewis acid mediated cyclization: (a) Yang, C.-G.; Reich, N. W.; Shi, Z.; He, C. *Org. Lett.* **2005**, 7, 4553.
- (b) Yeh, M.-C. P.; Lee, Y.-C.; Young, T.-C. *Synthesis* **2006**, 3621.
- (c) Toullec, P. Y.; Genin, E.; Antonietti, S.; Genet, J.-P.; Michelet, V. *Synlett* **2008**, 707.
- (d) Gooßen, L. J.; Ohlmann, D. M.; Dierker, M. *Green Chem.* **2010**, 12, 197.
- (e) Valerio, V.; Petkova, D.; Madelaine, C.; Maulide, N. *Chem.-Eur. J.* **2013**, 19, 2606.
- (f) Grover, H. K.; Emmett, M. R.; Kerr, M. A. *Org. Lett.* **2013**, 15, 4838.
- (g) Shu, X.-Z.; Nguyen, S. C.; He, Y.; Oba, F.; Zhang, Q.; Canlas, C.; Somorjai, G. A.; Alivisatos, A. P.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 7083.
- (h) Zheng, M.; Chen, P.; Huang, L.; Wu, W.; Jiang, H. *Org. Lett.* **2017**, 19, 5756.
- [24] Selected examples for oxidative or reductive cyclization: (a) Taylor, S. K.; Chmiel, N. H.; Simons, L. J.; Vyvyan, J. R. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 9084.
- (b) Trend, R. M.; Ramtohul, Y. K.; Ferreira, E. M.; Stoltz, B. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 2892.
- (c) Tellitu, I.; Serna, S.; Herrero, M. T.; Moreno, I.; Domínguez, E.; SanMartin, R. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 1526.
- (d) Dohi, T.; Takenaga, N.; Goto, A.; Maruyama, A.; Kita, Y. *Org. Lett.* **2007**, 9, 3129.
- (e) Shu, C.; Liu, M.-Q.; Sun, Y.-Z.; Ye, L.-W. *Org. Lett.* **2012**, 14, 4958.
- (f) Tada, N.; Ishigami, T.; Cui, L.; Ban, K.; Miura, T.; Itoh, A. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 256.
- (g) Xie, X.; Stahl, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3767.
- (h) Duhamel, T.; Muñoz, K. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 933.
- [25] Selected examples for cyclizative lactonization: (a) Kishida, A.; Nagaoka, H. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 6393.
- (b) Murphy, S. K.; Dong, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5553.
- (c) Zhang, Q.-B.; Ban, Y.-L.; Zhou, D.-G.; Zhou, P.-P.; Wu, L.-Z.; Liu, Q. *Org. Lett.* **2016**, 18, 5256.
- (d) Sakai, N.; Horikawa, S.; Ogiwara, Y. *RSC Adv.* **2016**, 6, 81763.
- [26] Maejima, S.; Yamaguchi, E.; Itoh, A. *ACS Omega* **2019**, 4, 4856.
- [27] Maejima, S.; Yamaguchi, E.; Itoh, A. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 9519.
- [28] Takeda, M.; Maejima, S.; Yamaguchi, E.; Itoh, A. *Tetrahedron* **2019**, 60, 151284.
- [29] For reviews on the reactions of alkynes, see: (a) Zeni, G.; Larock, R. C. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2285.
- (b) Muller, T. E.; Hultsch, K. C.; Yus, M.; Foubelo, F.; Tada, M. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3795.
- (c) Willis, M. C. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 725.
- (d) Godoi, B.; Schumacher, R. F.; Zeni, G. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2937.
- (e) Gilmore, K.; Alabugin, I. V. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 6513.
- (f) Wille, U. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 813.
- (g) Salvio, R.; Moliterno, M.; Bella, M. *Asian J. Org. Chem.* **2014**, 3, 340.
- (h) Quintero-Duque, S.; Dyballa, K. M.; Fleischer, I. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 2634.
- (i) Gao, P.; Song, X.-R.; Liu, X.-Y.; Liang, Y.-M. *Chem.-Eur. J.* **2015**, 21, 7648.
- (j) Besset, T.; Poisson, T.; Pannecoucke, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2765.
- (k) Hassan, S.; Mueller, T. J. *J. Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 617.
- (l) Fang, G.; Bi, X. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 8124.
- [30] For reviews on C≡C cleavage, see: (a) Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 82, 778.
- (b) Murakami, M.; Matsuda, T. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1100.
- (c) Assa, C. *Synthesis* **2011**, 3389.
- (d) Ruhland, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2683.
- (e) Allpress, C. J.; Berreau, L. M. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 3005.
- (f) Chen, F.; Wang, T.; Jiao, N. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 8613.
- (g) Liu, H.; Feng, M.; Jiang, X. *Chem.-Asian. J.* **2014**, 9, 3360.
- (h) Marek, I.; Masarwa, A.; Delaye, P.-O.; Leibel, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 414.
- [31] (a) Adams, H.; Guio, L. V. Y.; Morris, M. J.; Spey, S. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2907.
- (b) Chamberlin, R. L. M.; Rosenfeld, D. C.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B. *Organometallics* **2002**, 21, 2724.
- (c) Hayashi, N.; Ho, D. M.; Pascaljr, R. A. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4261.
- (d) Cairns, G. A.; Carr, N.; Green, M.; Mahon, M. F. *Chem. Commun.* **1996**, 2431.
- (e) O'Connor, J. M.; Pu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9013.
- (f) Moriarty, R. M.; Penmasta, R.; Awasthi, X. A. K.; Prakash, I. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 6124.
- (g) Sawaki, Y.; Inoue, H.; Ogata, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 1133.
- (h) Sullivan, B. P.; Smythe, R. S.; Kober, E. M.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4701.
- [32] Dighe, S. U.; Batra, S. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 500.
- [33] For selected examples, see: (a) Sato, A.; Morishita, T.; Shiraki, T.; Yoshioka, S.; Horikoshi, H.; Kuwano, H.; Hanzawa, H.; Hata, T. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7632.
- (b) Carroll, A. R.; Hyde, E.; Smith, J.; Quinn, R. J.; Guymer, G.; Forster, P. I. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1096.
- (c) O'Connor, S. E.; Maresh, J. *J. Nat. Prod. Rep.* **2006**, 23, 532.

- (d) Stempel, E.; Gaich, T. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2390.
- [34] For selected reviews and book, see: (a) Culkin, D. A.; Hartwig, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 234.
(b) Johansson, C. C. C.; Colacot, T. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 676.
- [35] (a) Chatgililoglu, C.; Ferreri, C.; Ballestri, M.; Curran, D. P. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6387.
(b) Clive, D. L. J.; Paul, C. C.; Wang, Z. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7028.
(c) Miura, K.; Fujisawa, N.; Saito, H.; Wang, D.; Hosomi, A. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2591.
(d) Usugi, S.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4535.
(e) Yorimitsu, H.; Shinokubo, H.; Matsubara, S.; Oshima, K. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7776.
(f) Tanaka, S.; Nakamura, T.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Synlett* **2002**, 569.
(g) Cai, Y.; Roberts, B. P. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4645.
(h) Cai, Y.; Roberts, B. P.; Tocher, D. A.; Barnett, S. A. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2517.
(i) Takami, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4555.
(j) Song, H.-J.; Lim, C. J.; Kim, S. *Chem. Commun.* **2006**, 2893.
(k) Beckwith, A. L. J.; Schiesser, C. H. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1736.
(l) Klos, M. R.; Kazmaier, U. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 1726.
- [36] Sudo, Y.; Yamaguchi, E.; Itoh, A. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1610.
- [37] (a) Cabrele, C.; Reiser, O. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 10109.
(b) Yamaguchi, J.; Yamaguchi, A. D.; Itami, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 8960.
- [38] (a) Horton, D. A.; Bourne, G. T.; Smythe, M. L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 893.
(b) Felpin, F. X.; Lebreton, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3693.
(c) O'Hagan, D. *Nat. Prod. Rep.* **2000**, *17*, 435.
(d) Ritchie, T. J.; Macdonald, S. J. F.; Young, R. J.; Pickett, S. D. *Drug Discovery Today* **2011**, *16*, 164.
- [39] Zhang, H.-W.; Muñiz, K. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4122.
- [40] (a) Saikia, I.; Borah, A. J.; Phukan, P. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 6837.
(b) Djerassi, C. *Chem. Rev.* **1948**, *43*, 271.
(c) Skell, P. S.; Day, J. C. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 381.
- [41] Cavallo, G.; Metrangola, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimagi, A.; Resnati, G.; Terraneo, G. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478.
- [42] Breugst, M.; Detmar, E.; von der Heiden, D. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3203.
- [43] Tsuji, N.; Kobayashi, Y.; Takemoto, Y. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13691.
- [44] (a) Svensson, P. H.; Kloo, L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 16494.
(b) de Violet, P. F. *Rev. Chem. Intermed.* **1981**, *4*, 121.
- [45] (a) Yamada, K.; Kato, T.; Hirata, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1479.
(b) Tada, N.; Cui, L.; Ishigami, T.; Ban, K.; Miura, T.; Itoh, A. *Green Chem.* **2012**, *14*, 3007.
(c) Hou, R.-S.; Wang, H.-M.; Lin, Y.-C.; Chen, L.-C. *J. Chin. Chem. Soc.* **2005**, *52*, 1029.
(d) Hou, R.-S.; Wang, H.-M.; Lin, Y.-C.; Chen, L.-C. *Heterocycles* **2005**, *65*, 649.
(e) Uyanik, M.; Yasui, T.; Ishihara, K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 3848.
(f) Shah, A. A.; Khan, Z. A.; Choudhary, N.; Loholter, C.; Schafer, S.; Marie, G. P. L.; Farooq, U.; Witulski, B.; Wirth, T. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3578.
(g) Farooq, U.; Schafer, S.; Shah, A. A.; Freudendahl, D. M.; Wirth, T. *Synthesis* **2010**, 1023.
(h) Uyanik, M.; Suzuki, D.; Yasui, T.; Ishihara, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5331.
(i) Uyanik, M.; Ishihara, K. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 177.
- [46] Tada, N.; Ishigami, T.; Cui, L.; Ban, K.; Miura, T.; Itoh, A. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 256.
- [47] Selvam, T. P.; Kumar, P. V. *Res. Pharm.* **2011**, *1*, 1.
- [48] (a) Gundla, R.; Kazemi, R.; Sanam, R.; Muttineni, R.; Sarma, J. A. R. P.; Dayam, R.; Neamati, N. *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 3367.
(b) Mendes da Silva, J. F.; Walters, M.; Al-Damluji, S.; Ganellin, C. R. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 7254.
- [49] (a) Wendlandt, A. E.; Stahl, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 506.
(b) Chen, Z.; Chen, J.; Liu, M.; Ding, J.; Gao, W.; Huang, X.; Wu, H. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11342.
(c) Vlaar, T.; Cioc, R. C.; Mampuy, P.; Maes, B. U. W.; Orru, R. V. A.; Ruijter, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 13058.
(d) Rachakonda, S.; Pratap, P. S.; Rao, M. V. B. *Synthesis* **2012**, *44*, 2065.
(e) Yan, Y.; Wang, Z. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9513.
(f) Han, B.; Wang, C.; Han, R.-F.; Yu, W.; Duan, X.-Y.; Fang, R.; Yang, X.-L. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7818.
(g) Karnakar, K.; Shankar, J.; Murthy, S. N.; Ramesh, K.; Nageswar, Y. V. D. *Synlett* **2011**, 1089.
(h) Zhang, J.; Yu, C.; Wang, S.; Wan, C.; Wang, Z. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5244.
(i) Zhang, J.; Yu, C.; Wang, S.; Wan, C.; Wang, Z. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2841.
(j) Portela-Cubillo, F.; Scott, J. S.; Walton, J. C. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4934.
(k) Portela-Cubillo, F.; Scott, J. S.; Walton, J. C. *Chem. Commun.* **2008**, 2935.
(l) Ferrini, S.; Ponticelli, F.; Taddei, M. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 69.
- [50] Han, B.; Yang, X.-L.; Wang, C.; Bai, Y.-W.; Pan, T.-C.; Chen, X.; Yu, W. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1136.
- [51] Fang, J.; Zhou, J.; Fang, Z. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 334.
- [52] Maheswari, C. U.; Kumar, G. S.; Venkateshwar, M.; Kumar, R. A.; Kantam, M. L.; Reddy, K. R. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 341.
- [53] Vanden Eynde, J. J.; Godin, J.; Mayence, A.; Maquestiau, A.; Anders, E. *Synthesis* **1993**, 867.
- [54] Peng, Y.; Zeng, Y.; Qiu, G.; Cai, L.; Pike, V. W. *J. Heterocycl. Chem.* **2010**, *47*, 1240.
- [55] Yamaguchi, T.; Sakairi, K.; Yamaguchi, E.; Tada, N.; Itoh, A. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 56892.
- [56] Vitaku, E.; Smith, D. T.; Njardarson, J. T. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 10257.
- [57] (a) Minisci, F.; Galli, R.; Cecere, M.; Malatesta, V.; Caronna, T. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 5609.
(b) Minisci, F.; Vismara, E.; Fontana, F. *Heterocycles* **1989**, *28*, 489.
(c) Minisci, F.; Fontana, F.; Vismara, E. *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27*, 79.
- [58] (a) Jin, J.; MacMillan, D. W. C. *Nature* **2015**, *525*, 87.
(b) Huff, C. A.; Cohen, R. D.; Dykstra, K. D.; Streckfuss, E.; Di-Rocco, D. A.; Krska, S. W. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6980.
(c) Jin, J.; MacMillan, D. W. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 1565.
(d) Li, G.-X.; Morales-Rivera, C. A.; Wang, Y. X.; Gao, F.; He, G.; Liu, P.; Chen, G. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6407.
(e) Garza-Sanchez, R. A.; Tlahuext-Aca, A.; Tavakoli, G.; Glorius, F. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4057.
(f) Cheng, W.-M.; Shang, R.; Fu, Y. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 907.
(g) Cheng, W.-M.; Shang, R.; Fu, M.-C.; Fu, Y. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 2537.
(h) Peng, S.; Lin, Y. W.; He, W. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 541 (in Chinese).
(彭莎, 林英武, 何卫民, 有机化学, **2020**, *40*, 541.)
- [59] Fu, M.-C.; Shang, R.; Zhao, B.; Wang, B.; Fu, Y. *Science* **2019**, *363*, 1429.
- [60] Fu, Y.; Liu, L.; Yu, H.-Z.; Wang, Y.-M.; Guo, Q.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7227.
- [61] Noble, A.; Aggarwal, V. K. *Sci. China: Chem.* **2019**, *62*, 1083.
- [62] (a) Stang, P. J.; Zhdankin, V. V. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1123.
(b) Zhdankin, V. V. *Curr. Org. Synth.* **2005**, *2*, 121.
(c) Zhdankin, V. V.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5299.
(d) Wu, S. W.; Liu, J. L.; Liu, F. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1.

- [63] For selected reviews and papers: (a) Trost, B. M.; Brennan, M. K. *Synthesis* **2009**, 3003.
(b) Singh, G. S.; Desta, Z. Y. *Chem. Rev.* **2012**, *132*, 6104.
(c) Dalpozzo, R.; Bartoli, G.; Bencivenni, G. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7247.
(d) Song, R.-J.; Liu, Y.; Xie, Y.-X.; Li, J.-H. *Synthesis* **2015**, *47*, 1195.
- [64] For selected examples: (a) Galliford, C. V.; Scheidt, K. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8748.
(b) Jia, Y.-X.; Kündig, E. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 1636.
(c) Piou, T.; Neuville, L.; Zhu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11561.
- [65] For selected reviews: (a) Kolb, H. C.; Nieuwenhze, M. S.; Sharpless, K. B. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483.
(b) Beccalli, E. M.; Broggini, G.; Martinelli, M.; Sottocornola, S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5318.
(c) Muñoz, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9412.
(d) McDonald, R. I.; Liu, G.; Stahl, S. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2981.
(e) Zhang, C.; Tang, C.; Jiao, N. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3464.
(f) Chen, J.-R.; Yu, X.-Y.; Xiao, W.-J. *Synthesis* **2015**, *47*, 604.
- [66] Ji, W.-Q.; Tan, H.; Wang, M.; Li, P.-H.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1462.
- [67] Seoud, O. A.; Ferreira, M.; Rodrigues, W. A.; Ruasse, M. F. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 173.
- [68] (a) Ochiai, M.; Ito, T.; Takahashi, H.; Nakanishi, A.; Toyonari, M.; Sueda, T.; Goto, S.; Shiro, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7716.
(b) Do, H.-Q.; Kashif Khan, R. M.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15185.
(c) Moteki, S. A.; Usui, A.; Selvakumar, S.; Zhang, T.; Maruoka, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 11060.
- [69] (a) Li, H.; Li, P.; Tan, H.; Wang, L. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 14432.
(b) Chen, L.; Li, H.; Yu, F.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14866.
- [70] (a) Xie, J.; Xu, P.; Li, H.; Xue, Q.; Jin, H.; Cheng, Y.; Zhu, C. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5672.
(b) Tan, H.; Li, H.; Ji, W.; Wang, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 8374.
- [71] (a) Murakami, A.; Gao, G.; Omura, M.; Yano, M.; Ito, C.; Furukawa, H.; Takahashi, D.; Koshimizu, K.; Ohigashi, H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, *10*, 59.
(b) Wang, C. J.; Hsieh, Y. J.; Chu, C. Y.; Lin, Y. Y.; Tseng, T. H. *Cancer Lett.* **2002**, *183*, 163.
(c) Zhao, Y.; Zheng, Q.; Dakin, K.; Xu, K.; Martinez, M. L.; Li, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4653.
(d) Borges, F.; Roleira, F.; Milhazes, N.; Santana, L.; Uriarte, E. *Curr. Med. Chem.* **2005**, *12*, 887.
(e) Signore, G.; Nifosi, R.; Albertazzi, L.; Storti, B.; Bizzarri, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1276.
(f) Wang, C.; Wu, C.; Zhu, J.; Miller, R. H.; Wang, Y. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2331.
(g) Sashidhara, K. V.; Kumar, A.; Chatterjee, M.; Rao, K. B.; Singh, S.; Verma, A. K.; Palit, G. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 1937.
(h) Peng, X.; Damu, G.; Zhou, C. *Curr. Pharm. Des.* **2013**, *19*, 3884.
(i) Sandhu, S.; Bansal, Y.; Silakari, O.; Bansal, G. *Bioorg. Med. Chem.* **2014**, *22*, 3806.
- [72] (a) Harayama, T.; Katsuno, K.; Nishiok, H.; Fujii, M.; Nishita, Y.; Ishii, H.; Kaneko, Y. *Heterocycles* **1994**, *39*, 613.
(b) Kadnikov, D. V.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3643.
(c) Kabalka, G. W.; Dong, G.; Venkataiah, B. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5139.
(d) Oyamada, J.; Kitamura, T. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6918.
(e) Surya, P. R. H.; Sivakumar, S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8715.
(f) Zhang, L.; Meng, T.; Fan, R.; Wu, J. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7279.
(g) Yuan, H.-J.; Wang, M.; Liu, Y.-J.; Liu, Q. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 112.
(h) Yuan, H.; Wang, M.; Liu, Y.; Wang, L.; Liu, J.; Liu, Q. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 13450.
(i) Raju, B.-C.; Tiwari, A.-K.; Kumar, J.-K.; Ali, A.-Z.; Agawane, S.-B.; Saidachary, G.; Madhusudana, K. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 358.
(j) Fernandes, T. A.; GontijoVaz, B.; Eberlin, M. N.; Silva, A. J. M.; Costa, P. R. R. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7085.
(k) Yan, K.; Yang, D.; Wei, W.; Wang, F.; Shuai, Y.; Li, Q.; Wang, H. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 1550.
- [73] Yang, S.; Tan, H.; Ji, W.-Q.; Zhang, X.-B.; Li, P.-H.; Wang, L. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1.
- [74] Huang, H.; Zhang, G.; Chen, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 7872.
- [75] (a) Matcha, K.; Narayan, R.; Antonchick, A. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 7985.
(b) Do, H.-Q.; Kashif Khan, R. M.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15185.
(c) Moteki, S. A.; Usui, A.; Selvakumar, S.; Zhang, T.; Maruoka, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 11060.
- [76] (a) Meanwell, N. A. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2529.
(b) Carlo, B.; Donna, M. H.; Amos, B. S. *Chem. Med. Chem.* **2013**, *8*, 385.
(c) Ballatore, C.; Soper, J. H.; Piscitelli, F.; James, M.; Huang, L.; Atasoylu, O.; Huryn, D. M.; Trojanowski, J. Q.; Lee, V. M.; Brunden, K. R.; Smith, A. B. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 6969.
(d) Malwal, S. R.; Sriram, D.; Yogeewari, P.; Konkimalla, V. B.; Chakrapani, H. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 553.
(e) Feng, M.; Tang, B.; Liang, S. H.; Jiang, X. *Curr. Top. Med. Chem.* **2016**, *16*, 1200.
(f) Adhikari, N.; Mukherjee, A.; Saha, A.; Jha, T. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *129*, 72.
- [77] (a) Wynne, J. H.; Price, S. E.; Rorer, J. R.; Stalick, W. M. *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 341.
(b) Khalafi-Nezhad, A.; Parhami, A.; Zare, A.; Shirazi, A. N.; Zare, A. R. M.; Hassaninejad, A. *Can. J. Chem.* **2008**, *86*, 456.
(c) Wu, X.-F.; Vovard-Le Bray, C.; Bechki, L.; Darcel, C. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7380.
(d) Chang, J. W. W.; Ton, T. M. U.; Tania, S.; Taylor, P. C.; Chan, P. W. H. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 922.
(e) Chawla, R.; Singh, A. K.; Yadav, L. D. S. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3553.
(f) Morales, S.; Guijarro, F. G.; Garcia Ruano, J. L.; Cid, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1082.
(g) Reeves, J. T.; Visco, M. D.; Marsini, M. A.; Grinberg, N.; Busacca, C. A.; Mattson, A. E.; Senanayake, C. H. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2442.
(h) Sharghi, H.; Hosseini-Sarvari, M.; Ebrahimpourmoghaddam, S. *ARKIVOC* **2007**, *xv*, 255.
- [78] (a) Sisko, J.; Weinreb, S. M. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 393.
(b) Trost, B. M.; Marrs, C. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6468.
(c) Huang, D.; Wang, X.; Wang, X.; Chen, W.; Wang, X.; Hu, Y. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 604.
- [79] (a) Hopkins, M. D.; Scott, K. A.; DeMier, B. C.; Morgan, H. R.; Macgruder, J. A.; Lamar, A. A. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 9209.
(b) Zard, S. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1603.
(c) Höfling, S. B.; Heinrich, M. R. *Synthesis* **2011**, 173.
(d) Chen, J. R.; Hu, X. Q.; Lu, L. Q.; Xiao, W. J. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2044.
(e) Achar, T. K.; Mal, P. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 666.
(f) Jin, L. M.; Lu, H.; Cui, Y.; Lizardi, C. L.; Arzua, T. N.; Wojtas, L.; Cui, X.; Zhang, X. P. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2422.
(g) Liu, Z.; Zhang, J.; Chen, S.; Shi, E.; Xu, Y.; Wan, X. *Angew. Chem.* **2012**, *51*, 3231.
- [80] Hopkins, M. D.; Brandeburg, Z. C.; Hanson, A. J.; Lamar, A. A. *Molecules* **2018**, *23*, 1838.

(Zhao, C.)