

光诱导酰基自由基反应的研究进展

阮利衡 陈春欣 张晓欣 孙京*

(辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部 抚顺 113001)

摘要 近年来,光诱导催化的自由基反应已经成为有机合成化学的研究热点之一。其中,光诱导的酰基自由基化反应是在温和条件下制备酮类化合物行之有效的策略之一。主要综述了光诱导酰基自由基反应的研究进展,介绍了常见酰基自由基的来源及其在有机合成中的应用。

关键词 光诱导;酰基自由基;脱羧

Recent Advances on the Photo-Induced Reactions of Acyl Radical

Ruan, Liheng Chen, Chunxin Zhang, Xiaoxin Sun, Jing*

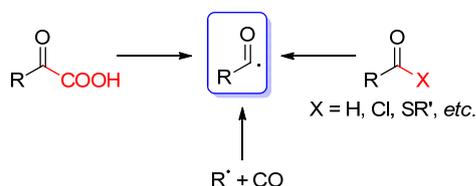
(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environment Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract Recently, the photo-induced radical reactions have emerged as a hot research topic in the field of organic synthetic chemistry. Among these, the radical acylation reaction via photocatalyst is one of the most efficient strategy to prepare ketones under mild conditions. The recent progress on the photo-induced reactions of acyl radical, various acyl radical sources and its application in the organic synthesis is summarized.

Keywords photo-induced; acyl radical; decarboxylation

酮类衍生物是一类非常重要的羰基化合物,在有机合成反应中是极为重要的初始原料^[1]。在各种农药、生物活性的天然产物及各类药物等有机分子中,也是最为常见的结构单元之一^[2-4]。因此基于酮类化合物制备的研究受到了广泛关注,其中酰基自由基反应无疑是一条非常高效的合成路线。酰基自由基是有机合成中非常重要的中间体,主要有以下3个来源(Scheme 1): (1) α -羰基羧酸化合物的脱羧^[5]; (2) RCOX 中 C-X 键的均裂^[6]; (3) 烷基自由基与 CO 的羰基化^[7]。目前基于高效生成酰基自由基的研究极大地促进了酰化反应的发展,但是仍然存在反应条件苛刻、操作困难及底物范围窄等问题^[8]。

光化学具有环境友好、低能耗及原子经济性高等特点,近年来随着钌、铱金属络合物及各种有机染料光催化剂的开发^[9](图1),光催化方法学已经发展为有机合成中强大的合成手段之一,促进了有机合成化学的蓬勃发展^[10,11]。其中,光诱导催化的酰基自由基反应一般具有温和的反应条件和广谱的底物适用性,为酮类化合物的制备提供了一种新方法。在光诱导催化的酰基自由基参与的反应中酰基自由基来源广泛,如: α -酮羧酸类化合物、醛类化合物、酸酐类化合物等。本文将从酰基自由基来源这方面进行讨论,对光诱导催化的酰基自由基反应进行简要的概述。



图式1 酰基自由基的来源
Scheme 1 Acyl radical sources

1 α -酮羧酸作为酰基自由基源

α -酮羧酸衍生物具有廉价、稳定、易制备及反应活性高等优点,其在碱及可见光催化剂的作用下脱去一分子 CO_2 之后可以形成酰基自由基(Eq. 1)^[12]。因此, α -酮羧酸衍生物常常作为一类理想的酰基自由基前驱体。近年来,基于 α -酮羧酸衍生物在可见光条件下的酰基自由

* Corresponding author. E-mail: sunjing@lnpu.edu.cn

Received June 7, 2018; revised July 30, 2018; published online August 23, 2018.

Project supported by the Fund of Liaoning Provincial Department of Education (No. L2016022) and the Talent Scientific Research Found of Liaoning Shihua University (No. 2016XJJ-006).

辽宁省教育厅一般项目基金(No. L2016022)和辽宁石油化工大学引进人才科研启动基金(No. 2016XJJ-006)资助项目。

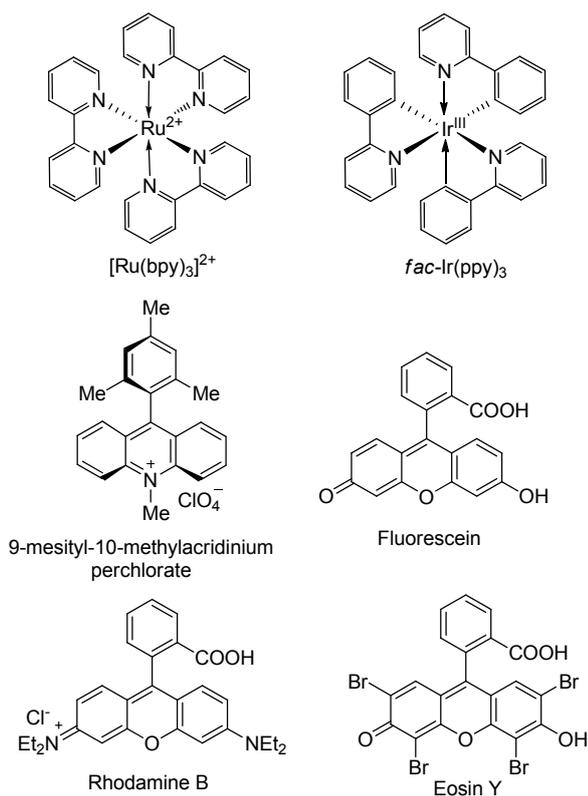
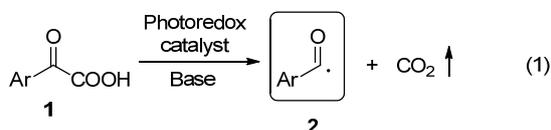


图1 可见光催化剂的结构
Figure 1 Structures of photocatalyst

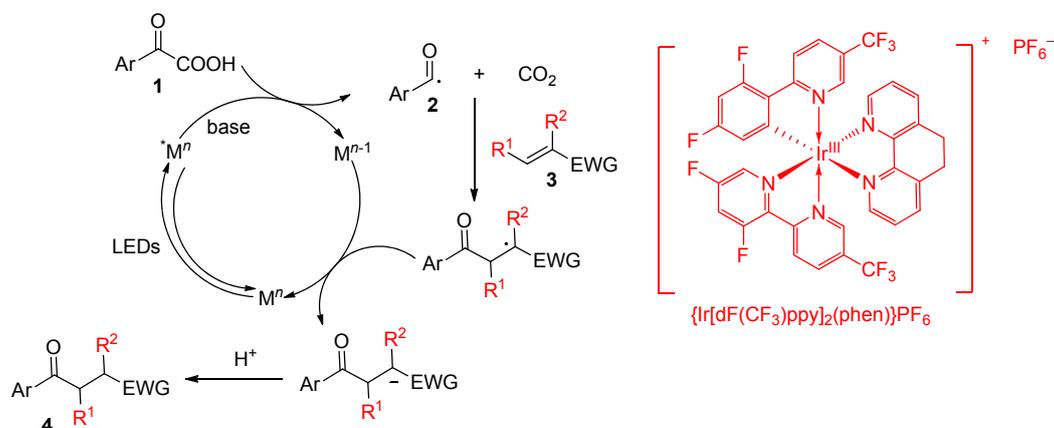
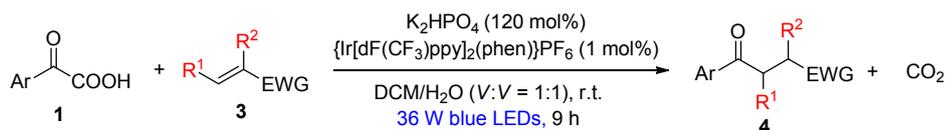


基反应引起了广大科研工作者的兴趣。

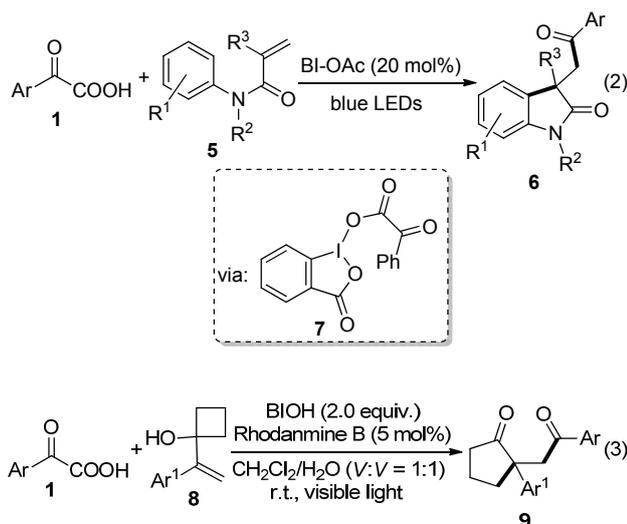
1.1 烯炔加成反应

自由基与缺电子烯炔的加成反应是构建 C—C 键最为常见的反应之一。Fu 课题组^[13]报道了在温和条件下可见光催化 α -酮羧酸 **1** 与 α,β -不饱和酯、酮、酰胺、醛、腈及砜等 Michael 受体化合物的 1,4-加成反应(Scheme 2)。在磷酸氢二钾与可见光铱催化剂的作用下 α -酮羧酸 **1** 脱去 CO_2 形成了酰基自由基 **2**，随后 **2** 与缺电子烯炔 **3** 发生 Michael 加成反应，最终得到了一系列酮类衍生物 **4**。该反应不仅提供了制备酮类化合物的新方法，同时丰富了可见光氧化还原体系在有机合成中的应用。

随后，Wang 课题组^[14]研究了可见光条件下高价碘化合物(BI-OAc)催化 α -酮羧酸 **1** 与 *N*-芳基丙烯酰胺类化合物 **5** 的脱羧酰化芳基化反应(Eq. 2)。该反应不需要额外的可见光催化剂即可发生，说明反应体系中生成了能够吸收可见光的新物种。研究表明：高价碘化合物(BI-OAc)与 α -酮羧酸 **1** 脱去一分子 HOAc 后形成了新的高价碘物种 **7**，且这种高价碘物种在蓝光(450~455 nm)作用下能够发生 O—I 键断裂形成酰基自由基，随后发生酰基自由基加成反应和环化反应的串联过程。基于高价碘物种 **7** 能够生成酰基自由基，Duan 课题组^[15]报道了 α -酮羧酸 **1** 与 BIOH 形成高价碘物种 **7**，其在有机染料(Rhodamine B)光敏剂的作用下生成了酰基自由基与乙烯基环丁醇 **8** 发生脱羧酰化/扩环反应制备 1,4-二烷基化合物 **9** (Eq. 3)。

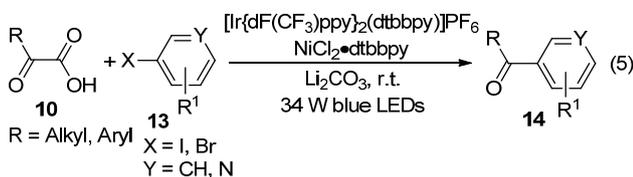


图式2 α -酮酸与 Michael 受体的 1,4-加成反应
Scheme 2 1,4-Addition of α -oxocarboxylic acid with Michael acceptors



1.2 卤代芳烃酰基化反应

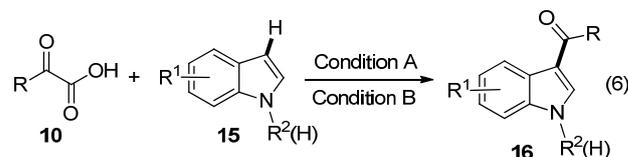
Fu 课题组^[16]报道了室温条件可见光与过渡金属钯协同催化 α -酮羧酸类化合物 **10** 和芳基卤化物 **11** 的脱羧酰基化反应, 并高效地制备芳酮类化合物、杂环芳基酮类化合物以及酰胺类化合物(Eq. 4). 而 MacMillan 课题组^[17]则报道了在可见光和过渡金属镍的双催化体系下, α -酮羧酸类化合物 **10** 和芳杂卤化物 **13** 发生脱羧芳基化反应(Eq. 5). 不管是芳基酮羧酸还是脂肪族酮羧酸在双催化体系都能高效地合成目标化合物, 这为从简单的 α -酮羧酸出发合成各类芳基酮和烷基酮化合物提供了一条有效的合成路线. 而可见光与过渡金属的双催化体系反应条件温和、绿色、高效, 同时拓宽了可见光催化及过渡金属催化在有机合成中的应用.



1.3 碳氢键活化反应

近年来过渡金属催化的 C—H 键活化反应得到了飞速发展, 为碳—碳键、碳—杂键的构建提供了新方法^[18,19]. 而 C—H 键的脱羧酰化反应是合成芳基酮的有效手段之一, 可见光诱导催化 C—H 键的酰基化反应也受到了广泛关注, 如: 杂环化合物的 Minisci 酰化反应. Gu 和

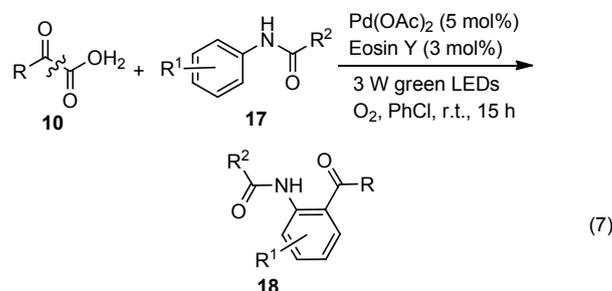
Yuan 等^[20]研究了可见光与过渡金属镍协同催化下吲哚化合物 **15** 的自由基酰化反应(Condition A, Eq. 6). 该反应条件温和和官能团容忍性强, 能够以较高的产率制备一系列 3-酰基吲哚衍生物 **16**, 但是当吲哚 N 上无保护基团时目标化合物的收率有所降低. 而 Wang 课题组^[21]的工作进一步简化了 3-酰基吲哚衍生物 **16** 的合成, 使用廉价的有机染料(Rose bengal)作为催化剂便可以高效地实现 α -酮羧酸与吲哚的直接酰化反应(Condition B, Eq. 6). 该反应体系中反应条件非常温和、操作简单、底物普适性好、反应产率高, 同时吲哚的 N(H) 有无保护基团对反应没有明显影响, 因此原料不需要预先保护, 具有非常好的实用性.



Condition A: I_2 (1.0 equiv.), $NiCl_2 \cdot glyme$ (10 mol%), Cs_2CO_3 (1.0 equiv.), $[Ir\{dF(CF_3)ppy\}_2(dtbbpy)]PF_6$ (3 mol%), dtbbpy (15 mol%), DMF, LiF (1.0 equiv.), 60 h, r.t., 35 W blue LEDs.

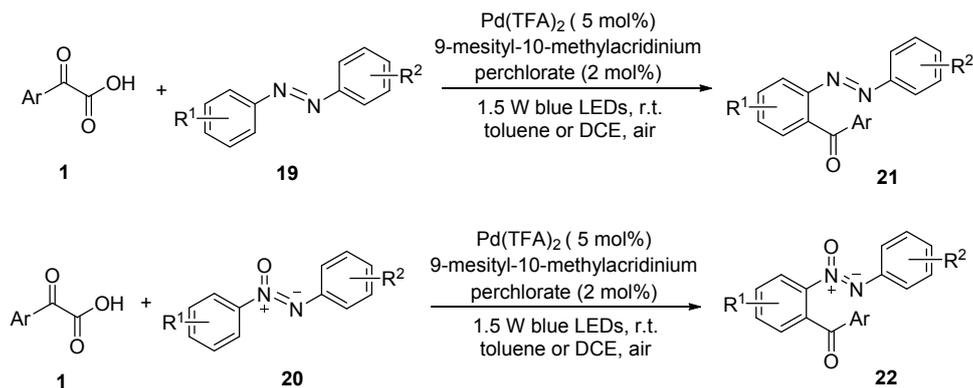
Condition B: 4Å MS (80 mg), Rose bengal (1 mol%), EtOH, air, 10 h, r.t., 3 W green LEDs

与此同时, 可见光条件下基于导向基团定位作用的 C—H 键选择性活化反应也见诸报端. Wang 等^[22]报道了有机染料(Eosin Y)与过渡金属钯的双催化体系下 α -酮羧酸类化合物 **10** 与乙酰苯胺类化合物 **17** 的脱羧酰化反应(Eq. 7). 该反应条件温和、底物普适性良好、反应产物的收率高, 能够实现乙酰苯胺类化合物的直接邻位酰基化. 随后, 他们^[23]继续拓宽了可见光与过渡金属钯的双催化体系, 实现了偶氮苯化合物 **19** 及氧化偶氮苯化合物 **20** 的高效邻位酰基化反应并制备了各类芳基酮衍生物(Scheme 3). 此类双催化体系使用氧气或空气作为氧化剂, 避免了额外化学计量氧化剂的使用.



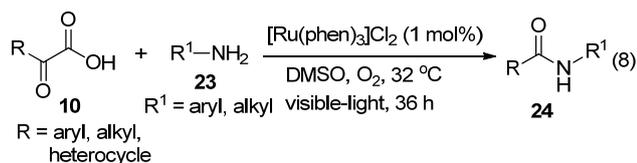
1.4 其他酰化反应

Lei 等^[24]报道了在可见光及氧气存在的条件下, α -酮羧酸类化合物 **10** 与有机胺衍生物 **23** 发生脱羧、氧化酰胺化一系列反应得到了酰胺衍生物 **24**, 这为有机酰胺



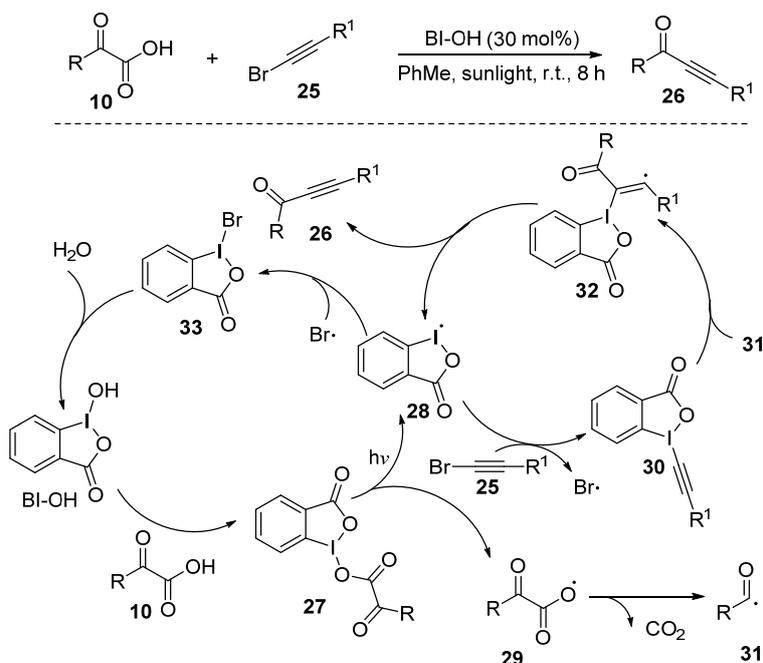
图式3 偶氮苯及氧化偶氮苯的C—H酰化反应
Scheme 3 C—H acylation of azobenzene and azoxybenzene

化合物的制备提供了新的思路(Eq. 8). 反应机理表明: (1) $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ 与胺化合物之间发生SET过程是至关重要的; (2) O_2 的活化可能是反应的决速步骤; (3)脱羧过程快速且不可逆. 此外, 作者通过自由基捕捉实验证实了酰基自由基的存在.



Wang等^[25]报道了太阳光条件下高碘试剂催化 α -酮羧酸 $\mathbf{10}$ 与溴乙炔 $\mathbf{25}$ 的脱羧炔基化反应(Scheme 4). 该反应体系中酰基自由基源为 α -酮羧酸 $\mathbf{10}$ 、炔基试剂为

溴乙炔 $\mathbf{25}$, 催化剂为高碘试剂BI-OH (30 mol%), 在温和条件下得到了产率较好的 α -酰基炔化合物 $\mathbf{26}$. 反应的可能机理: BI-OH和 α -酮羧酸类化合物 $\mathbf{10}$ 脱去一分子 H_2O 生成高价碘物种 $\mathbf{27}$, 其在太阳光的照射下转化成自由基物种 $\mathbf{28}$ 和 $\mathbf{29}$, 其中 $\mathbf{28}$ 与溴乙炔 $\mathbf{25}$ 反应生成中间体 $\mathbf{30}$, 而自由基 $\mathbf{29}$ 脱去 CO_2 形成酰基自由基 $\mathbf{31}$. 紧接着中间体 $\mathbf{30}$ 与酰基自由基 $\mathbf{31}$ 加成得到乙烯基自由基 $\mathbf{32}$. 然后 $\mathbf{32}$ 释放出目标产物 $\mathbf{26}$ 及自由基 $\mathbf{28}$, 溴自由基与自由基 $\mathbf{28}$ 结合生成高价碘物种 $\mathbf{33}$, 最后 $\mathbf{33}$ 发生水解生成了BI-OH, 从而实现整个催化循环过程. 与此同时, 陈以昀课题组^[26]研究了可见光与高价碘试剂共同催化的脱羧炔基化反应, 并高效地制备了 α -酰基炔、 α -酰胺基炔、 α -酯基炔等重要医药中间体.



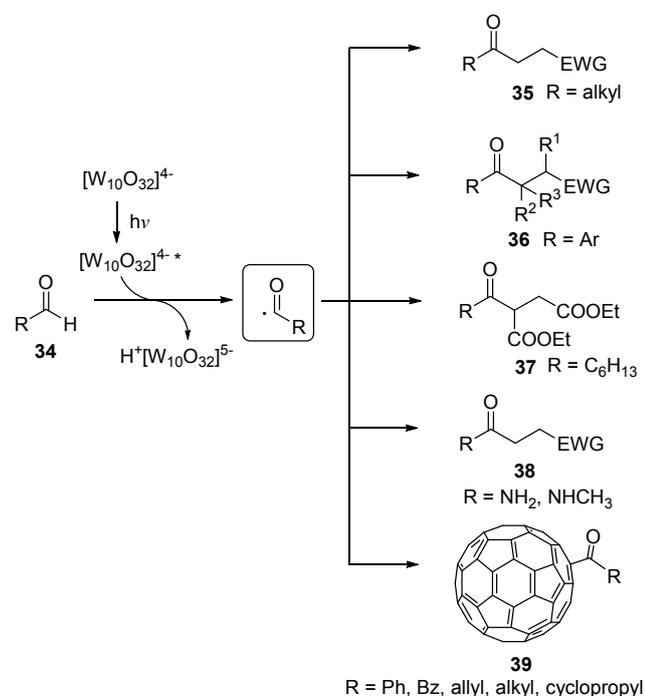
图式4 α -酮酸与溴乙炔化合物的脱羧炔基化反应
Scheme 4 Decarboxylative alkyne synthesis of α -keto acids with bromoalkynes

2 醛为酰基自由基源

醛类化合物在自然界中广泛存在, 是制备酮、有机酸、过氧酸、酸酐等有机化学品的重要原料^[27]. 除此之外, 醛类化合物也可以作为一类理想的酰基自由基前驱体.

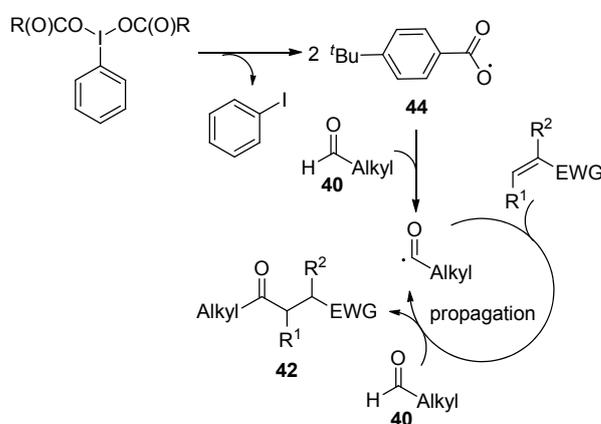
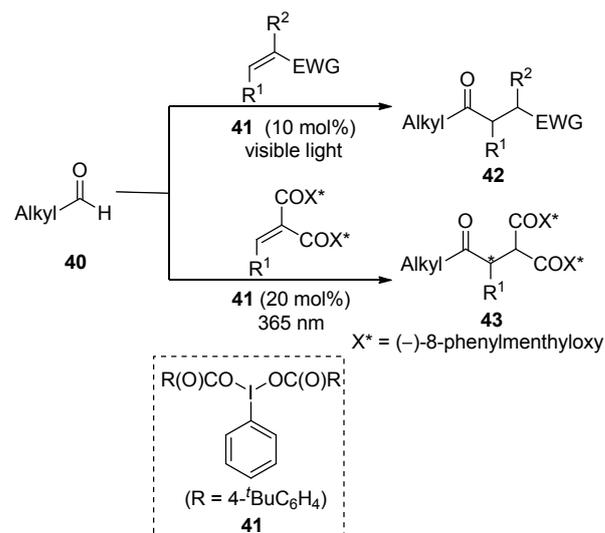
2.1 烯炔加成反应

四丁基铵十聚钨酸盐(TBADT)作为一种光催化剂最早应用于醛类化合物的直接酰基化反应. Fagnoni 课题组^[28~31]分别报道了脂肪醛与缺电子烯炔的自由基酰基化反应, 芳香醛与 α,β 不饱和酯、酮、腈类化合物的自由基酰基化反应, 连续流动条件下醛与缺电子烯炔的酰基化反应以及甲酰胺化合物与烯炔的酰基自由基加成反应. 同时 Orfanopoulos 课题组^[32]研究了十聚钨酸盐催化的富勒烯直接酰基化反应(Scheme 5).



图式 5 TBADT 催化的酰基化反应
Scheme 5 TBADT photocatalyzed acylation

Maruoka 课题组^[33]首次报道了光照条件下高价碘化合物 **41** 催化的支链醛类化合物 **40** 与缺电子烯炔的酰基自由基加成反应; 随后他们^[34]把反应拓展到非对称合成, 实现了脂肪醛与手性亚烷基丙二酸酯化合物 **41** 的非对映选择性氢酰基自由基化反应, 合成具有高非对映选择性的酮类化合物 **43**. 同时, 他们^[35]通过理论计算研究了反应的可能性机理, 结果表明: 高价碘试剂是自由基反应的引发剂, 随后是自由基的链传递机制(Scheme 6).

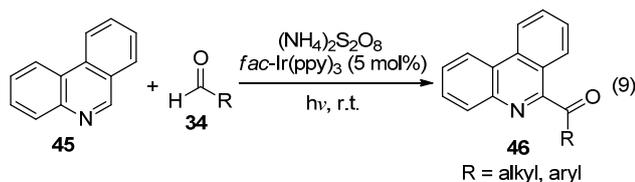


图式 6 高价碘试剂引发自由基
Scheme 6 Hypervalent iodine(III) reagent to generation of acyl radical

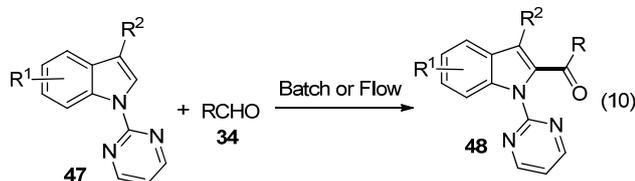
基于可见光诱导催化醛与烯炔的加成反应, 其他一些研究者也做了相关的报道. Kokotos 等^[36]报道了可见光-有机催化剂催化支链醛类化合物的 C—H 键活化反应, 实现了缺电子烯炔化合物的加氢酰化反应; Liu 等^[37]研究了可见光催化剂-有机催化剂的双催化体系下醛类化合物的直接 C(sp²)—H 活化制备各种不对称的酮类化合物; Wang 等^[38]报道了可见光作用下苯乙烯类化合物和苯甲醛衍生物合成 α,β -环氧酮类化合物的方法; Moodye 等^[39]报道了光照条件下醛和萘醌类化合物发生 Friedel-Crafts 酰基化反应合成酰基萘醌类化合物, 该类化合物是构建许多生物活性天然产物的重要前驱体.

2.2 碳氢键活化反应

以醛为自由基前体的 Minisci 反应也得到了相关报道, Zeng 等^[40]报道了在可见光氧化还原催化剂 *fac*-Ir(ppy)₃ 作用下, 菲啶 **45** 与芳香醛、脂肪醛发生区域选择性的 Minisci 酰化反应(Eq. 9), 在温和条件下可以制备一系列官能团化的菲啶衍生物 **46**.

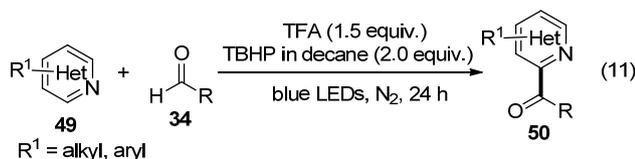


Eycken 课题组^[41]研究了可见光与过渡金属铱联合催化体系下杂环化合物的自由基酰化反应(Eq. 10), 在温和条件下建立了“Batch”和“Flow”两种吡啶类化合物的 C—H 键酰化通用反应体系. C—H 键的酰化反应发生在 *N*-吡啶吡啶类化合物 **47** 的 2 号位, 在该反应体系中芳香醛、脂肪醛(一级醛、二级醛)均可作为酰化反应的酰基自由来源.



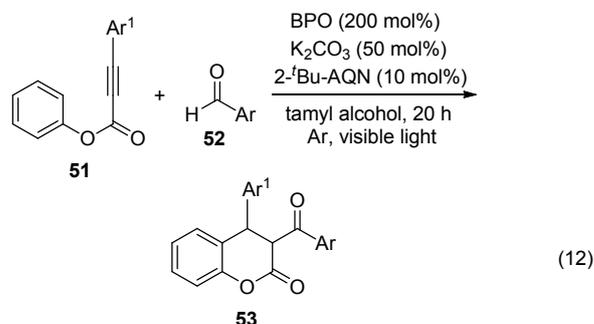
Batch: blue LEDs, r.t., 12 h
Flow: PFA microreactor, 760 μm ID, 3 mL, blue LEDs, r.t., 2 h

Lei 等^[42]报道了一种在可见光作用下 *N*-杂环芳香族化合物 **49** 与脂肪醛、芳香醛的高选择性的 C—H 键酰化反应(Eq. 11). 由于 *N*-杂环与叔丁基过氧化氢(TBHP)能够形成络合物, 而这种络合物在光照的条件下能够发生均裂生成叔丁氧自由基, 进而引发自由基反应, 因此该反应体系不需要额外的可见光催化剂.



2.3 其他反应类型

Itoh 等^[43]报道了可见光条件下芳香醛类化合物形成酰基自由基, 随后与 α -酰基炔 **51** 反应进一步环化形成 3-酰基-4-芳基香豆素及其衍生物 **53** (Eq. 12). 该自由基环化反应在以 2-叔丁基蒽醌为光催化剂的条件下可以较好的产率得到 20 多种香豆素类衍生物.



3 烷基自由基与 CO 羰基化形成酰基自由基

近年来研究发现碳氢化合物、重氮盐、羧酸化合物及烷基卤化物在可见光作用下可以高效地得到各类烷基自由基, 而烷基自由基与一氧化碳的加成能够得到酰基自由基, 这是一类非常理想的酰基自由基来源. Ryu 与 Fagnoni 等^[44]报道了在可见光作用下 TBADT 催化烷烃 **54**、CO 及缺电子烯烃 **3** 的多组分偶联反应制备不对称酮类化合物 **55** (Scheme 7). 反应的可能历程: 烷烃在可见光催化剂的作用下通过 C—H 活化得到烷基自由基物种, 随后其与 CO 发生羰基化形成酰基自由基物种, 最后酰基自由基与缺电子的烯烃发生加成反应得到目标化合物. 氘代实验表明: 反应体系的氢来源于还原态

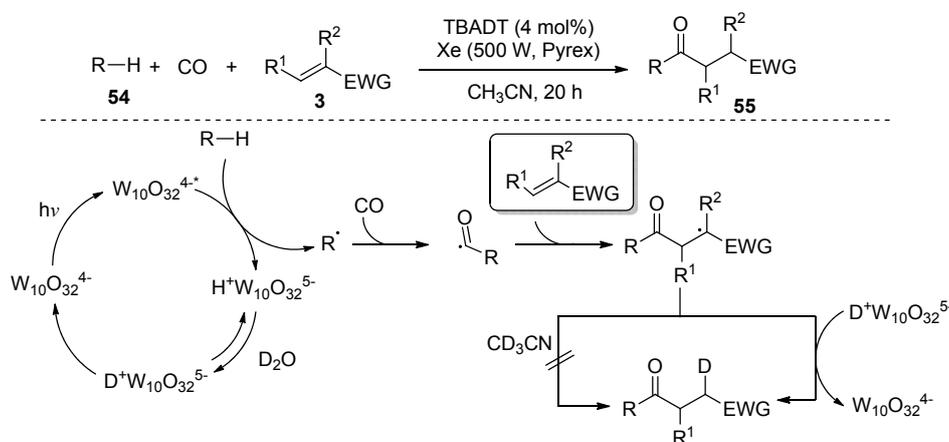
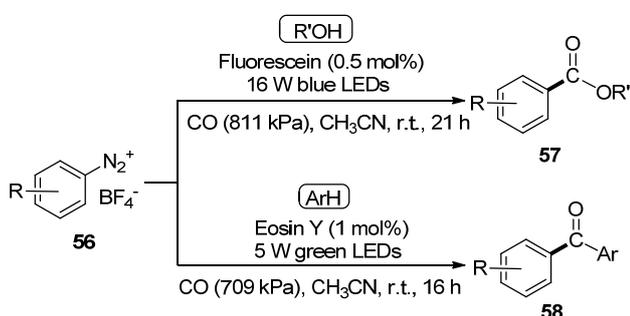


图 7 三组分偶联反应

Scheme 7 Three-component coupling reaction

的光催化剂而不是来自于反应的介质. 随后, 他们^[45]拓展了该催化体系实现了环戊酮、CO 及缺电子烯烃的三组分偶联反应, 有趣的是在太阳光的作用下该反应就可以得到良好的效果.

Xiao 课题组^[46]实现了室温条件下有机染料 (Fluorescein) 催化芳基重氮盐类化合物 **56** 的自由基烷氧羰基化反应 (Scheme 8). 反应体系条件温和且不需要任何金属参与, 使用廉价的有机染料作为可见光催化剂即可高效地制备一系列芳基羧酸酯 **57**, 同时使用手性醇作为原料可以合成各类天然分离产物如: *D*-扁桃酸甲酯和 *N*-苯甲酰基-*L*-(+)-脯氨酸. 与此同时, Gu 等^[47]报道了可见光有机染料 (Eosin Y) 催化的芳基重氮盐 **56** 与芳(杂)炔制备芳基酮化合物 **58** 的反应 (Scheme 8).

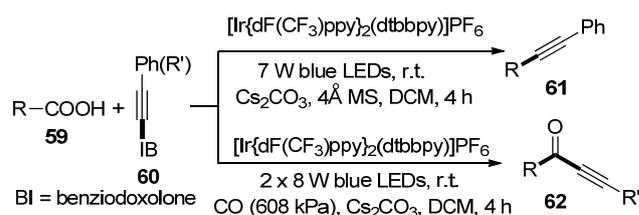


图式 8 芳基重氮盐参与的自由基羰基化反应

Scheme 8 Radical carbonylation reaction of aryl diazonium salts

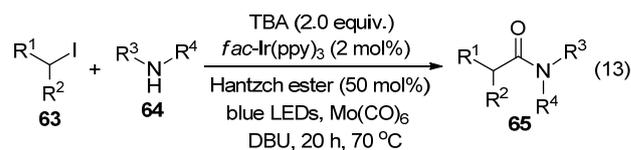
Xiao 课题组^[48]报道了羧酸类化合物在可见光作用下的脱羧炔基化及羰基炔基化反应 (Scheme 9). 在该可见光氧化还原体系中羧酸脱去 CO₂ 形成烷基自由基, 在 CO 存在条件下烷基自由基与 CO 结合可以得到羰基炔基化产物 **62**, 否则得到炔基化产品 **61**. 该反应体系已经成功地应用到天然产物熊果酸及噁唑烷酮的制备.

Odell 等^[49]则报道了可见光条件下 *fac*-Ir(ppy)₃ 催化的烷基碘化物 **63** 与胺类化合物 **64** 的自由基胺羰基化反应合成烷基酰胺化合物 **65** (Eq. 13). 该反应条件温和、底物普适性良好, 重要的是由于 CO 来自于 Mo(CO)₆ 的释放, 不需要专门的储存设备, 是一种更加安全、环境



图式 9 羧酸的炔基化反应

Scheme 9 Alkynylation of carboxylic acids



友好型的可替代传统羰基化的方案.

4 C(O)X 作为酰基自由基源

除了以上几种常见的酰基自由基源外, 其他一些化合物在可见光作用下也能顺利地得到酰基自由基.

4.1 酸酐作为酰基自由基源

1,4-二羰基化合物是合成各类杂环化合物和具有生物活性天然产物的重要原料. 在众多的合成方法中, 最吸引化学工作者的是利用酰基自由基反应合成 1,4-二羰基化合物. Wallentin 等^[50]报道了在可见光条件下烯炔串联芳酰基化反应制备 1,4-二羰基化合物 **68** (Scheme 10). 该反应体系中羧酸 **66** 与碳酸二甲酯 (DMDC) 首先形成混合酸酐 **67**, 然后在可见光催化体系下酸酐生成酰基自由基, 最后完成酰基自由基化反应. Zhu 等^[51]报道了在可见光条件下, 羧酸与碳酸二甲酯原位形成的酸酐为酰基自由基源, 硅氢试剂为氢源, 通过单电子转移 (SET) 与氢原子转移 (HAT) 结合实现烯炔类化合物的加氢酰化反应 (Scheme 10).

Wallentin 课题组^[52]报道了可见光诱导烯炔的自由基芳酰基化及串联自由基酰基化/半频哪醇重排的双官能团反应, 两类反应均可以高效制备 1,4-二羰基化合物 (Scheme 11).

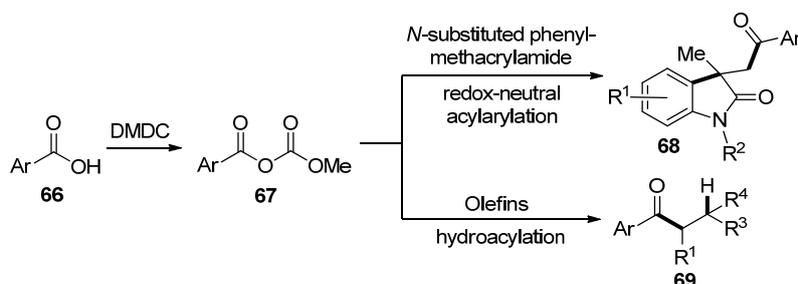


图 10 混合酸酐作为酰基自由基前驱体

Scheme 10 Mixed anhydride as acyl radical precursor

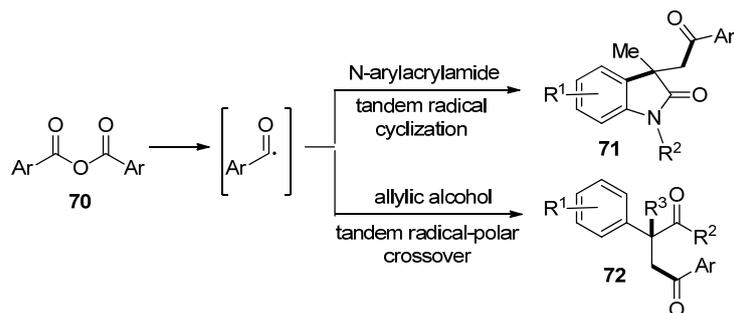
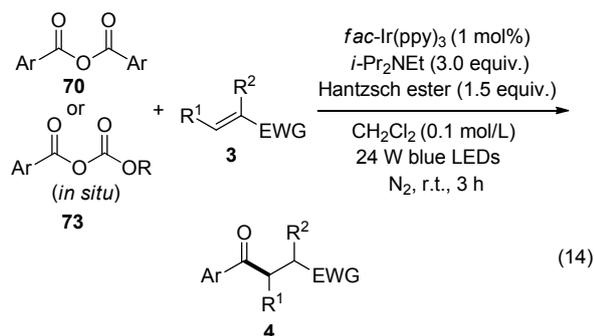


图 11 对称酸酐作为酰基自由基前驱体

Scheme 11 Symmetric anhydride as acyl radical precursor

其中, 酸酐化合物作为高效的酰基自由基来源, 在反应体系中与 *N*-芳基丙烯酰胺通过串联自由基分子内环化可以得到化合物 **71**, 而与烯丙醇类化合物经过串联自由基酰基化反应/半频哪醇重排反应可得到化合物 **72**。

Ye 等^[53]研究了可见光条件下对称酸酐 **70** 或混合酸酐 **73** 与缺电子烯烃化合物 **3** 发生直接酰基迈克尔加成反应(Eq. 14)。无论是对称酸酐还是混合酸酐(原位生成)均可以作为酰基自由基前驱体, 高效地合成了各种 1,4-二羰基化合物 **4**, 并成功地应用于抗精神类药物氟哌啶醇的制备。

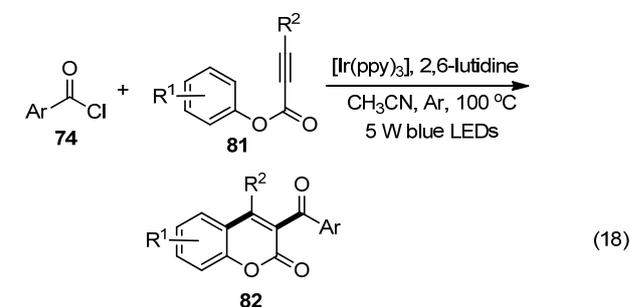
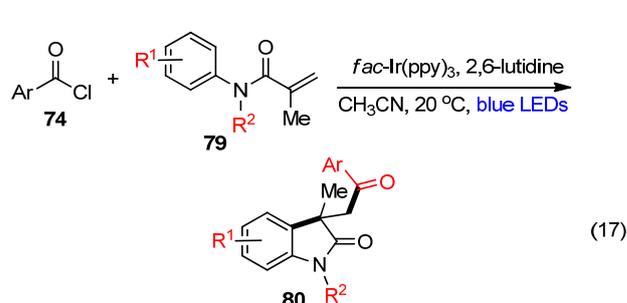
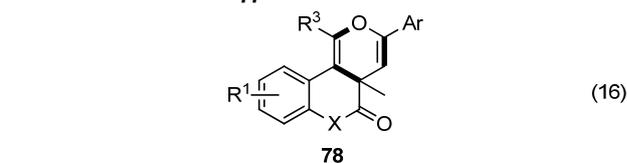
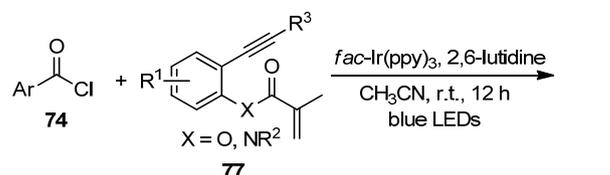
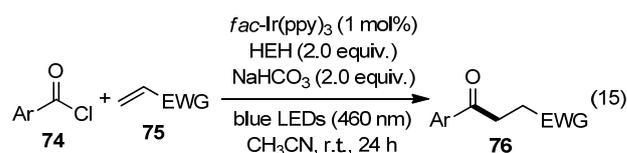


4.2 酰氯化合物为酰基自由基源

酰氯化合物也可以作为一类酰基自由基前驱体。Yang 等^[54]报道了可见光诱导催化的芳基酰氯化合物 **74** 与缺电子烯烃 **75** 的共轭加成反应, 高效地制备了 1,4-二羰基化合物 **76** (Eq. 15); Xu 等^[55]报道了可见光条件下 1,7-烯炔类化合物 **77** 的[2+2+2]环化反应, 通过串联酰基自由基化及分子内环化过程合成了各种吡喃类衍生物 **78** (Eq. 16); Xu 等^[56]再次报道了类似反应体系下 1,4-二羰基咪唑类化合物 **80** 的合成(Eq. 17); Tang 等^[57]报道了可见光诱导催化的炔酸酯 **81** 与酰氯化合物的自由基环化反应, 通过“一步法”合成了具有生物学活性的香豆素衍生物 **82** (Eq. 18)。

4.3 硫酯化合物为酰基自由基源

2-*S*-吡啶硫酯化合物稳定、易制备, 也可以作为酰



基自由基前驱体。Gryko 等^[58]报道了可见光驱动钴(I)催化 2-*S*-吡啶硫酯 **83** 形成酰基自由基, 并与活化的烯烃发生 Giese-型酰化反应(Scheme 12)。研究发现: 酰基自由基可能来源于有机钴络合物中间体 **87**, 其在可见光

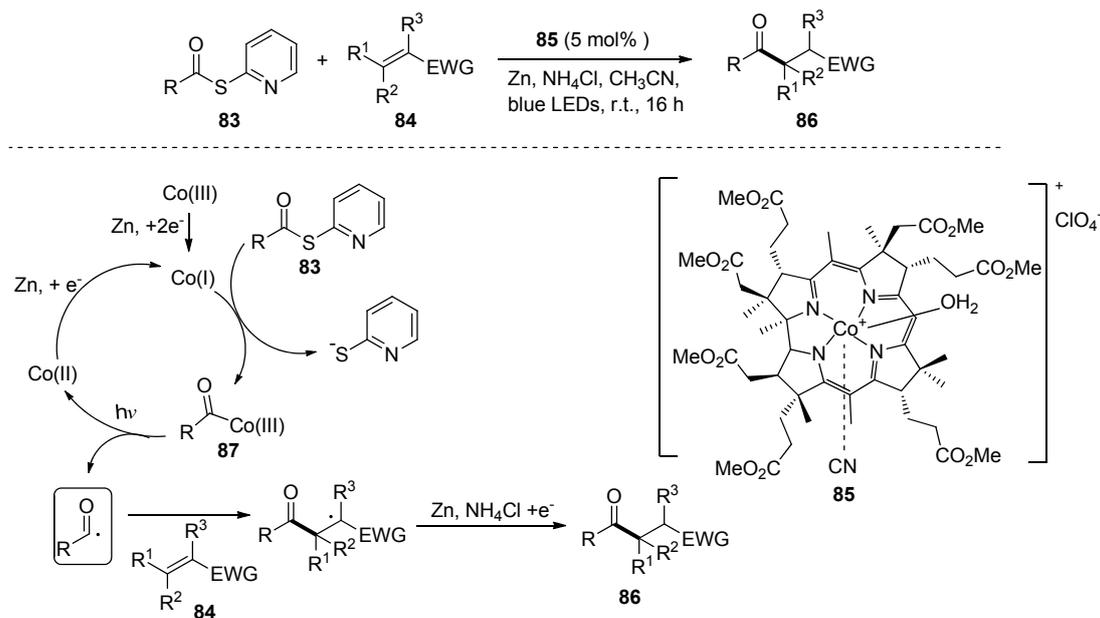


图 12 2-S-吡啶硫酯化合物为酰基自由基前驱体
Scheme 12 2-S-Pyridyl thioesters as acyl radical precursor

作用下能够发生碳-钴键均裂形成酰基自由基, 随后酰基自由基与烯烃发生加成反应。

5 总结与展望

综上所述, 光诱导催化的酰基自由基反应已取得了飞速的发展。光诱导催化的酰基自由基反应为芳酮类化合物、杂环芳酮类化合物、酰胺类化合物、炔酮类化合物、 α,β -环氧酮类化合物、1,4-二羰基化合物及其它不对称酮类化合物的制备提供了一条绿色、经济、高效的合成路线。尤其是可见光与过渡金属的双催化体系拓宽了可见光及过渡金属在有机合成中的应用。但是光诱导催化酰基化反应目前仍然面临问题: 如反应类型和反应底物仍存在局限性; 烷基自由基与 CO 羰基化形成酰基自由基过程需要较高的压力; 协同催化体系研究不够深入, 反应机理需要进一步地完善。相信随着科研工作者对酰基自由基反应的深入研究, 光诱导催化酰基化反应在有机合成中将展现出更好的实用性。

References

- [1] (a) Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, **2007**.
(b) Denisov, E. T.; Afanas'ev, I. B. *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*, 5th ed., CRC Press, Boca Raton, **2005**.
- [2] (a) Guyton, A. C.; Hall, J. E. *Textbook of Medical Physiology*, 11th ed., Philadelphia, PA, Elsevier Saunders, **2005**.
(b) Kleemann, A.; Engel, J.; Kutscher, B.; Reiche, D. *Pharmaceutical Substances: Syntheses, Patents, Applications*, 4th ed., Georg Thieme, Stuttgart, **2001**.
- [3] (a) Tang, M.; Zou, Y.; Watanabe, K. J.; Walsh, C. T.; Tang, Y. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 5226.
(b) Liang, Y.-F.; Jiao, N. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1640.
(c) Bai, Y.; Davis, D. C.; Dai, M. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2319.
(d) Huang, Z.; Lim, H. N.; Mo, F. Y.; Dong, G.-B. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7764.
(e) Magano, J.; Dunetz, J. R. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2177.
- [4] (a) Yang, Q.; Zhang, L.; Ye, C.; Luo, S.; Wu, L.-Z.; Tung, C.-H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 3694.
(b) Fu, N.; Li, L.; Yang, Q.; Luo, S. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2122.
(c) Zhou, Q.; Wei, S.; Han, W. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 1454.
(d) Gu, L.; Liu, J.; Zhang, H. *Chin. J. Chem.* **2014**, *32*, 1267.
(e) Li, M.; Wang, C.; Ge, H. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2064.
- [5] Guo, L. N.; Wang, H.; Duan, X.-H. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 7380.
- [6] (a) Bath, S.; Laso, M. N.; Lopez-Ruiz, H.; Quiclet-Sire, B.; Zard, S. *Z. Chem. Commun.* **2003**, 204.
(b) Liu, Z.-J.; Zhang, J.; Chen, S.-L.; Shi, E.; Xu, Y.; Wan, X.-B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3231.
(c) Liu, Y.; Li, Y.; Qi, Y.; Wan, J. *Synthesis* **2010**, 4188.
- [7] Ryu, I. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 16.
- [8] (a) Clark, A. J. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 1.
(b) Recupero, F.; Punta, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3800.
- [9] Hopkinson, M. N.; Tlahuext-Aca, A.; Glorius, F. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2261.
- [10] (a) Chen, J.-R.; Hu, X.-Q.; Lu, L.-Q.; Xiao, W.-J. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2044.
(b) Prier, C. K.; Rankic, A. D.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
(c) Shi, L.; Xia, W. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7687.
(d) Narayanam, J. M. R.; Stephenson, C. R. J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102.
- [11] (a) Wu, J.; Li, J.; Li, H.; Zhu, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2203 (in Chinese).
(吴江, 李嘉雯, 李昊, 朱纯银, *有机化学*, **2017**, *37*, 2203.)
(b) 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.)
(c) Ruan, L.; Dong, Z.; Chen, C.; Wu, S.; Sun, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2544 (in Chinese).
(阮利衡, 董振诚, 陈春欣, 吴爽, 孙京, *有机化学*, **2017**, *37*,

- 2544.)
(d) Guan, B.; Xu, X.; Wang, H.; Li, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 1564 (in Chinese).
(关保川, 许孝良, 王红, 李小年, 有机化学, **2016**, *36*, 1564.)
(e) Dai, X.; Xu, X.; Li, X. *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.)
- [12] (a) Li, Z.-Y.; Li, D.-D.; Wang, G.-W. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10414.
(b) Li, H.; Li, P.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9170.
(c) Li, H.; Li, P.; Wang, L. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 14432.
- [13] Wang, G.-Z.; Shang, R.; Cheng, W.-M.; Fu, Y. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4830.
- [14] Ji, W.; Tan, H.; Wang, M.; Li, P.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1462.
- [15] Zhang, J.-J.; Cheng, Y.-B.; Duan, X.-H. *Chin. J. Chem.* **2017**, *35*, 311.
- [16] Cheng, W.-M.; Shang, R.; Yu, H.-Z.; Fu, Y. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 13191.
- [17] Chu, L.-L.; Lipshultz, J.-M.; MacMillan, D. W. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 7929.
- [18] (a) Labinger, J. A. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8483.
(b) He, J.; Wasa, M.; Chan, K. S. L.; Shao, Q.; Yu, J.-Q. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8754.
(c) Wei, Y.; Hu, P.; Zhang, M.; Su, W.-P. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8864.
(d) Moselage, M.; Li, J.; Ackermann, L. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 498.
- [19] (a) Ding, H.; Li, J.; Guo, Q.; Xiao, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 3112 (in Chinese).
(丁怀伟, 李娟, 郭庆辉, 肖琰, 有机化学, **2017**, *37*, 3112.)
(b) Zhu, Q.; Wang, L.; Xia, C.; Liu, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 2813 (in Chinese).
(朱庆, 王露, 夏谷春, 刘超, 有机化学, **2016**, *36*, 2813.)
(c) He, J.; Lou, S.; Xu, D. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 1218 (in Chinese).
(何将旗, 娄绍杰, 许丹倩, 有机化学, **2016**, *36*, 1218.)
- [20] Gu, L.-J.; Jin, C.; Liu, J.-Y.; Zhang, H.-T.; Yuan, M.-L.; Li, G.-P. *Green Chem.* **2016**, *18*, 1201.
- [21] Shi, Q.; Li, P.; Zhu, X.; Wang, L. *Green. Chem.* **2016**, *18*, 4916.
- [22] Zhou, C.; Li, P.; Zhu, X.; Wang, L. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 6198.
- [23] Xu, N.; Li, P.; Xie, Z.; Wang, L. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 2236.
- [24] Liu, J.; Liu, Q.; Yi, H.; Qin, C.; Bai, R.; Qi, X.; Lan, Y.; Lei, A. *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 512; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 502.
- [25] Hui, T.; Li, H.-J.; Ji, W.-Q.; Wang, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 8374.
- [26] Huang, H.; Zhang, G.; Chen, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 7872.
- [27] Sheldon, R.; Bekkum, H. *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysts*, John Wiley & Sons Inc., New York, **2001**.
- [28] Esposti, S.; Dondi, D.; Fagnoni, M.; Albin, A. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2583.
- [29] Davelli, R.; Zema, M.; Mella, M.; Fagnoni, M.; Albin, A. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4158.
- [30] Bonassi, F.; Ravelli, D.; Protti, S.; Fagnoni, M. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 3687.
- [31] Angioni, S.; Ravelli, D.; Emma, D.; Dondi, D.; Fagnoni, M.; Albin, A. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2209.
- [32] Tzirakis, M. D.; Orfanopoulos, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4063.
- [33] Moteki, S. A.; Usui, A.; Selvakumar, S.; Zhang, T.-X.; Maruoka, K. *Chem.-Eur. J.* **2014**, *20*, 1726.
- [34] Selvakumar, S.; Sakamoto, R.; Maruoka, K. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 6552.
- [35] Jiang, J.; Ramozzi, R.; Moteki, S.; Usui, A.; Maruoka, K.; Morokuma, K. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9264.
- [36] Papadopoulos, G. N.; Voutyritsa, E.; Kaplaneris, N.; Kokotos, G. C. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 1726.
- [37] Vu, M. D.; Das, M.; Liu, X.-W. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 15899.
- [38] Li, J.; Wang, D. Z. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5260.
- [39] Mitchell, L. J.; Lewis, W.; Moody, C. J. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2830.
- [40] Cheng, P.; Qing, Z.-X.; Liu, S.; Liu, W.; Xie, H.-Q.; Zeng, J.-G. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 6647.
- [41] Sharma, U. K.; Gemoets, H. P. L.; Schroder, F.; Noel, T.; Eycken, E. V. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3818.
- [42] Zhang, L.-L.; Zhang, G.-T.; Li, Y.-L.; Wang, S.-C.; Lei, A.-W. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5744.
- [43] Kawaai, K.; Yamaguchi, T.; Yamaguchi, E.; Endo, S.; Tada, N.; Ikari, A.; Itoh, A. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 1988.
- [44] Ryu, I.; Tani, A.; Fukuyama, T.; Ravelli, D.; Fagnoni, M.; Albin, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1869.
- [45] Okada, M.; Fukuyama, T.; Yamada, K.; Ryu, I.; Ravelli, D.; Fagnoni, M. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2893.
- [46] Guo, W.; Lu, L.-Q.; Wang, Y.; Wang, Y.-N.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 1.
- [47] Gu, L.-J.; Jin, C.; Liu, J.-Y. *Green Chem.* **2015**, *17*, 3733.
- [48] Zhou, Q.-Q.; Guo, W.; Ding, W.; Wu, X.; Chen, X.; Lu, L.-Q.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 11196.
- [49] Chow, S. Y.; Stevens, M. Y.; Akerbladh, L.; Bergman, S.; Odell, L. R. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 9155.
- [50] Bergonzini, G.; Cassani, C.; Wallentin, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 14066.
- [51] Zhang, M.-L.; Ruzi, R.; Xi, J.-W.; Li, N.; Wu, Z.-K.; Li, W.-P.; Yu, S.-Y.; Zhu, C.-J. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3430.
- [52] Bergonzini, G.; Cassani, C.; Olsson, H.; Hçrberg, J.; Wallentin, C. J. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 3292.
- [53] Dong, S.; Wu, G.; Yuan, X.; Zou, C.; Ye, J. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 2230.
- [54] Wang, C.-M.; Song, D.; Xia, P.-J.; Wang, J.; Xiang, H.-Y.; Yang, H. *Chem.-Asian. J.* **2018**, *13*, 271.
- [55] Li, C.-G.; Xu, G.-Q.; Xu, P.-F. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 512.
- [56] Xu, S. M.; Chen, J.-Q.; Liu, D.; Bao, Y.; Liang, Y.-M.; Xu, P.-F. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1331.
- [57] Liu, Y.; Wang, Q.-L.; Zhou, C.-S.; Xiong, B.-Q.; Zhang, P.-L.; Kang, S.-J.; Yang, C.; Tang, K.-W. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 2038.
- [58] Ociepa, M.; Baka, O.; Narodowicz, J.; Gryko, D. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 3560.

(Cheng, F.)