

光促进过渡金属催化的 C-杂原子键偶联反应进展

宋戈洋 薛东*

(陕西师范大学化学化工学院 应用表面与胶体化学教育部重点实验室 西安 710119)

摘要 光与过渡金属协同催化的偶联反应为金属催化偶联反应的发展提供了新的研究策略。在这些催化体系中, 激发态光敏剂通过单电子转移过程调节过渡金属中间体的价态, 实现对偶联反应过程的调控, 尤其是传统过渡金属催化体系中难以发生的反应。此外, 激发态光敏剂也可以通过能量转移过程促进过渡金属催化偶联反应的进行。同时, 无外加光敏剂参与光促进过渡金属催化的 C-杂原子键偶联反应也得到了快速发展。光与过渡金属协同催化的偶联反应为构建 C-杂原子键提供了重要方法, 展示了在合成化学中广阔的应用前景。

关键词 光催化; 单电子转移; 能量转移; 过渡金属; 偶联反应

Research Progress on Light-Promoted Transition Metal-Catalyzed C-Heteroatom Bond Coupling Reactions

Song, Geyang Xue, Dong*

(Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119)

Abstract The photo-transition metal synergistically catalyzed coupling reaction provides a new research strategy for the development of metal-catalyzed coupling reactions. In this catalytic system, the excited state photosensitizer controls the valence state of the transition metal intermediate through a single electron transfer process, thereby regulating the coupling reaction process, especially for the process that is difficult to occur in traditional transition metal catalysis. In addition, the excited photosensitizers could also promote the coupling reaction through the energy transfer process. Simultaneously, the light-promoted transition metal-catalyzed C-X bond coupling reactions without external photosensitizers have also been rapidly developed. Light and transition metals synergistically catalyzed coupling reactions provide an important tool for the construction of C-heteroatom bonds, showcasing broad application prospects in synthetic chemistry.

Keywords photocatalysis; single electron transfer; energy transfer; transition metal; coupling reaction

C-杂原子键在天然产物、药物、农用化学品和高分子化合物中广泛存在^[1]。过渡金属催化的偶联反应是构筑 C-杂原子键最重要的方法之一, 在合成化学中得到了广泛应用^[2]。近年来, 光与过渡金属协同催化的偶联反应引起了合成化学家的关注^[3], 为温和条件下 C-杂原子键的构建提供了重要补充。在光催化过程中, 光敏剂(PC)在光照射下通过以下两种作用方式促进偶联反应的发生(Scheme 1): (1)激发态光敏剂通过接受或提供电子实现氧化或还原循环^[4]; (2)激发态光敏剂将其能量转移到中间体上促进偶联反应发生^[5]。目前, 常用的光敏剂有金属配合物、有机染料和半导体。钌和铱金属配合

物由于其强吸光性、稳定性、激发态寿命长和结构的可修饰性, 是最常用的光敏剂^[6]。有机光敏剂(BODIPY, Eosin Y 和 Rose Bengal 等)、半导体(TiO₂, CdS)因其廉价易得、稳定性好等特点具备良好的发展潜力^[7]。近几年, 基于光化学与过渡金属催化结合的新策略, 发展了一系列用于 C-杂原子键构筑的新体系, 解决了过渡金属催化 C-杂原子键偶联反应中的一些难题^[8-11]。与传统过渡金属催化偶联反应体系相比, 光与过渡金属协同催化体系可以通过单电子转移、能量转移等方式促进过渡金属催化的氧化加成、还原消除等反应历程的进行^[12], 为化学键的构建提供了新的途径。基于近年来光化学与过渡

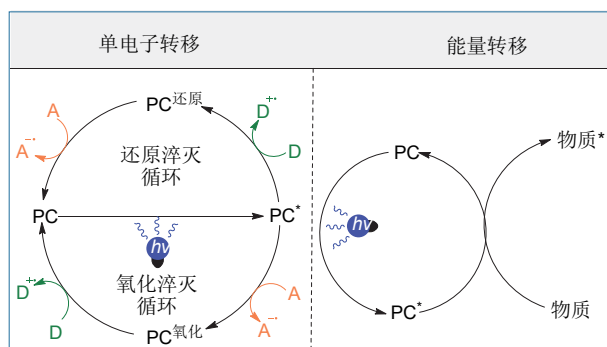
* Corresponding author. E-mail: xuedong_welcome@snnu.edu.cn

Received February 15, 2022; revised May 5, 2022; published online May 31, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21871171).

国家自然科学基金(No. 21871171)资助项目。

金属协同催化体系参与的偶联反应构建 C—X 键的研究, 本文将做简要综述.



图式 1 可见光催化反应的主要方式

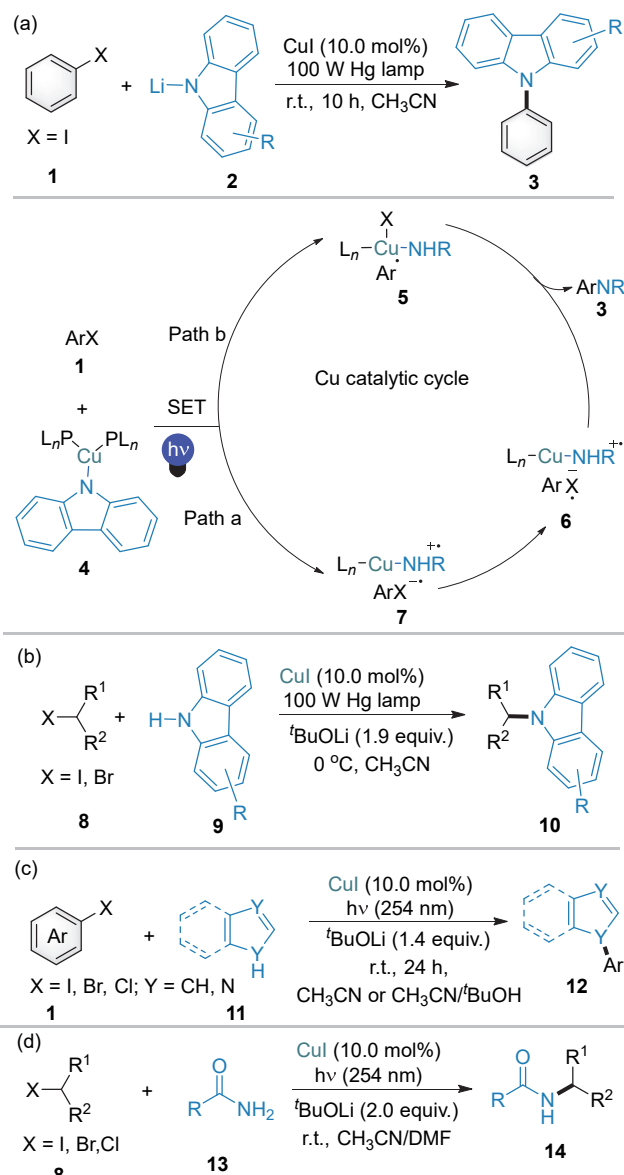
Scheme 1 Main mode of visible light catalyzed-reaction

1 C—N 键的构建

含氮化合物在天然产物、药物、生物活性分子中普遍存在, 构建 C—N 键的方法研究是合成化学的前沿领域^[13]. 过渡金属催化芳基卤化物与胺的 Buchwald-Hartwig 胺化反应^[14]、Ullmann-Goldberg 胺化反应^[15]、芳基硼酸与胺的 Chan-Lam 偶联反应^[16]是构建芳基 C—N 键最常用的方法. 近年来, 光化学与过渡金属协同催化^[17]体系的发展, 为 C—N 偶联反应的发展提供了新的研究策略^[18].

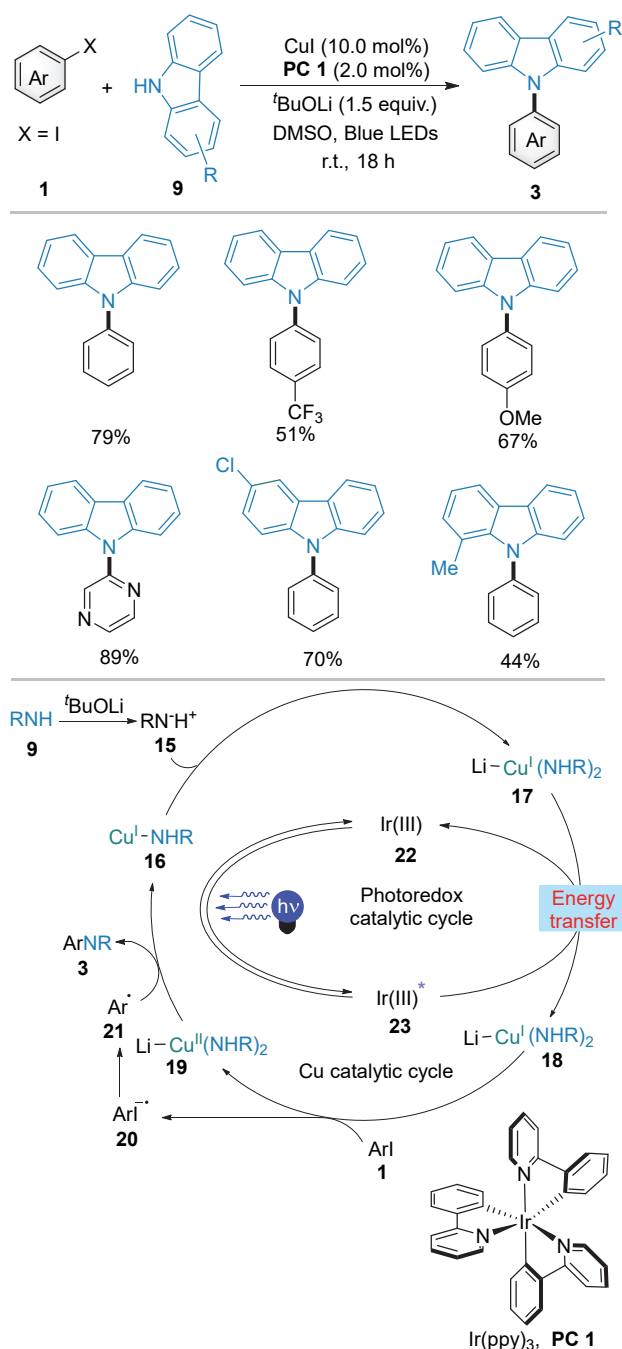
1.1 C—N 键偶联反应合成芳基吡啶和吲哚类化合物

2012 年, Fu 和 Peters 课题组^[19]使用紫外光(UV)与 Cu 协同催化实现了一系列芳基卤化物与铜(I)胺配合物的 Ullmann C—N 键偶联反应(Scheme 2a). 研究表明, 通过光引发使碳-卤键裂解形成碳自由基中心是实现 Ullmann C—N 偶联反应的关键. 该实验也表明了光催化有机反应可以在低温条件下进行. 作者提出的机理为: 铜-吡啶配合物在紫外光照射下使其电子转移到芳基卤化物, 从而形成自由基阴离子, 该阴离子会迅速解离形成芳基自由基阳离子和卤化物阴离子(Path a). 或者, 通过芳基卤化物中卤原子转移到铜-吡啶配合物上(电子转移)直接生成芳基自由基(Path b). 最后, 该芳基自由基与铜配合物作用形成芳基 C—N 偶联产物. 该课题组在此体系的基础上实现了一系列紫外光(UV)与 Cu 协同催化的 C—N 偶联反应, 包括吡啶与烷基碘(溴)化物的 N-烷基化(Scheme 2b)^[20], 氮亲核试剂(吲哚、苯并咪唑和咪唑)与亲电子试剂(杂环芳基碘化物、溴化物, 活化的芳基氯、烯基卤化物和炔基溴化物等)的 C—N 偶联(Scheme 2c)^[21], 以及未活化的仲烷基卤化物与酰胺的 N-烷基化(Scheme 2d)^[22].



图式 2 紫外光(UV)与 Cu 协同催化芳基 C—N 偶联反应
Scheme 2 Ultraviolet-promoted Cu-catalyzed aryl C—N coupling reactions

2015 年, 在 Fu 和 Peter^[19-22]使用紫外光(UV)与 Cu 协同催化含杂原子亲核体与芳基和烷基卤化物发生 C—N 偶联反应的基础上, 该课题组^[23]报道了光与 Cu 协同催化吡啶衍生物与芳基碘化物 Ullmann C—N 键偶联反应(Scheme 3). 机理研究表明, 在强碱性条件下, 吡啶 9 与 CuI 首先形成 Cu(I)活性物种 17, Cu(I)活性物种 17 与激发态 Ir(III)* 23 通过能量转移形成激发态 Cu(I)活性物种 18; 芳基碘苯 1 经过单电子转移(SET)过程, 从活性物种 18 上得到一个电子, 生成其相应的芳基碘自由基负离子 20, 并得到 Cu(II)物种 29; 芳基碘阴离子自由基 30 分解形成芳基自由基物种 21, 接下来, 该芳基自由



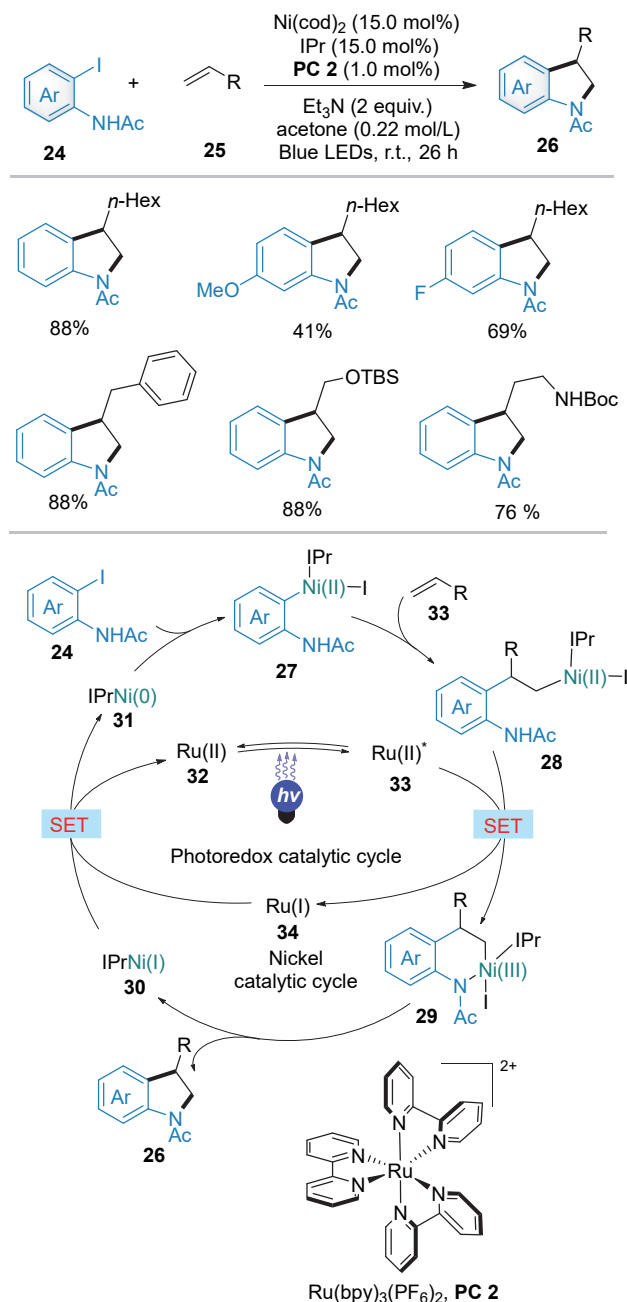
图式3 紫外光与Cu协同催化芳基C—N偶联反应

Scheme 3 Ultraviolet-promoted Cu-catalyzed aryl C—N coupling reactions

21 与活性 Cu(II) 物种 **19** 通过交换和还原消除步骤得到咪唑类衍生物 **3**, 并完成 Cu 催化剂的循环。

2015 年, Jamison 课题组^[24]报道了光与 Ni 协同催化碘代乙酰苯胺与烯烃一步法合成二氢吡啶类化合物的方法(Scheme 4)。对于脂肪族烯烃以及苯乙烯类烯烃, 该反应以高的区域选择性和良好的产率得到 3-取代的二氢吡啶类化合物。机理研究表明, 该反应成功的关键是在光催化循环的作用下, Ni(II) 配合物 **28** 经过单电子

转移形成 Ni(III) 配合物的中间体 **29**; 最后, 经过还原消除完成 C—N 键的构建。



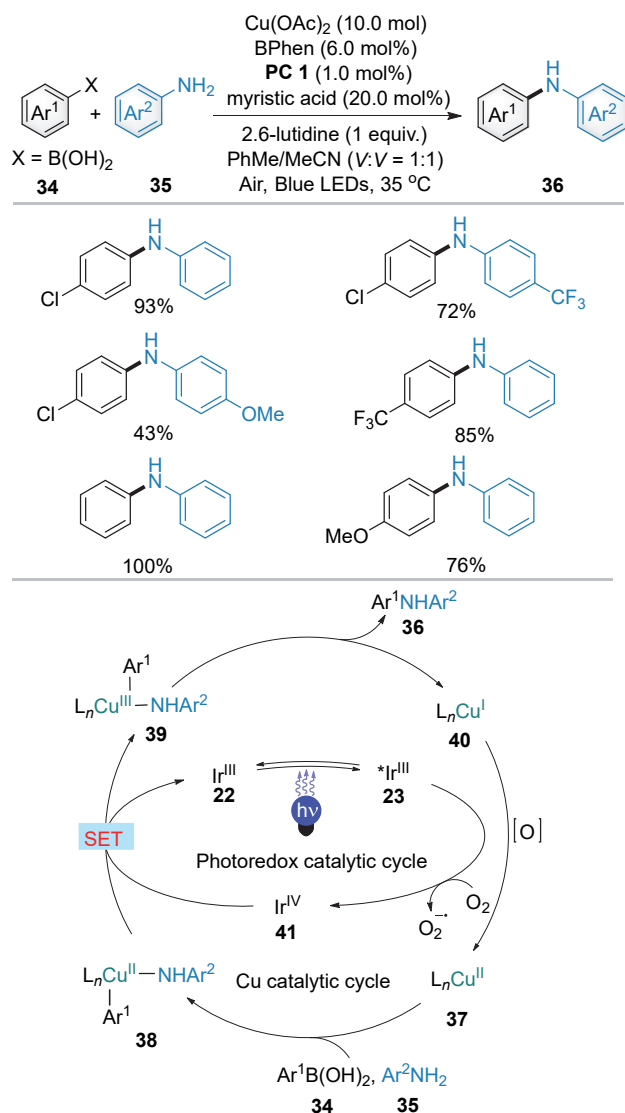
图式4 光镍协同催化芳基分子内C—N偶联反应

Scheme 4 Light-promoted Ni-catalyzed intramolecular aryl C—N coupling reactions

1.2 C—N 键偶联反应合成二芳胺类化合物

2015 年, Kobayashi 课题组^[25]报道了在氧气存在下, 光与 Cu 协同催化体系实现芳基硼酸与苯胺衍生物的 Chan-Lam 偶联反应(Scheme 5)。该反应解决了传统 Chan-Lam 偶联反应中缺电子芳基硼酸不能反应的问题, 扩展了芳基硼酸底物范围。机理研究表明, Cu(II) 盐 **37**

可能与芳基硼酸 **34** 和芳香胺 **35** 进行配体交换和转金属过程, 生成 Cu(II)胺配合物 **38**. 同时, 光激发基态 Ir(III) **22** 形成激发态 Ir(III)* **23**; 接下来, O₂ 氧化 Ir(III)* **23** 产生 Ir(IV) **41** 并生成超氧化物自由基; Ir(IV) **41** 氧化 Cu(II) 配合物 **38** 产生 Cu(III) 中间体物种 **39**, 同时生成 Ir(III) **22**, 完成光催化剂的氧化还原催化循环. Cu(III) 物种 **39** 还原消除得到 C—N 偶联产物 **36** 和 Cu(I) 物种 **40**, Cu(I) 物种 **40** 被 O₂ 氧化再生 Cu(II) 催化剂 **37**, 完成催化剂循环.



图式 5 光与 Cu 协同催化芳基 C—N 偶联反应

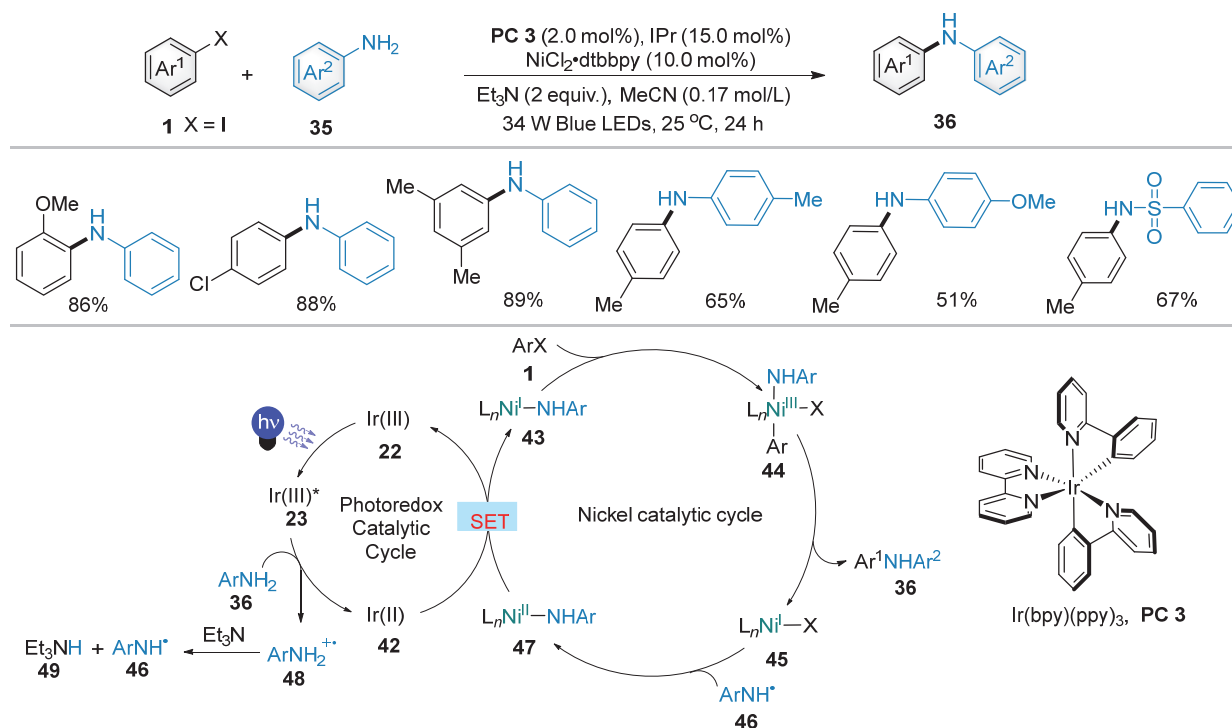
Scheme 5 Light-promoted Cu-catalyzed aryl C—N coupling reactions

2016 年, Johannes 课题组^[26]实现了芳基碘苯与芳基胺、磺酰胺类化合物的 C—N 偶联反应(Scheme 6). 该反应在室温下不需要严格除氧, 使得光与 Ni 协同催化过程条件温和、操作简单. 该反应可以耐受醇、氟、氯、醛、有机硼酸酯、乙烯基、酮、氨基甲酸酯、酯、氰基、

甲基、甲氧基、硫醚和乙炔等官能团. 然而, 在与杂环碘苯、杂芳胺、二级芳胺或烷基胺类化合物发生反应时, 虽有目标化合物生成, 但是收率较低. 机理研究表明, 光敏剂 Ir(III) **22** 在光照射下产生激发态 Ir(III)* **23**, 其对苯胺氧化产生苯胺自由基阳离子 **48** 和 Ir(II) **42**; Et₃N 从苯胺自由基阳离子物种 **48** 上得到一个质子, 生成苯胺自由基物种 **46**; Ni(I) 物种 **45** 与苯胺自由基 **46** 反应形成 Ni(II) 芳胺活性物种 **47**, **47** 通过单电子还原从 Ir(II) **42** 得到一个电子生成 Ni(I) 活性物种 **43**; **43** 与芳基卤化物氧化加成产生 Ni(III) 活性物种 **44**, 该 Ni(III) 活性物种 **44** 经过还原消除形成 C—N 偶联产物 **36**, 并伴随 Ni(I) 物种 **45** 的再生, 完成催化循环.

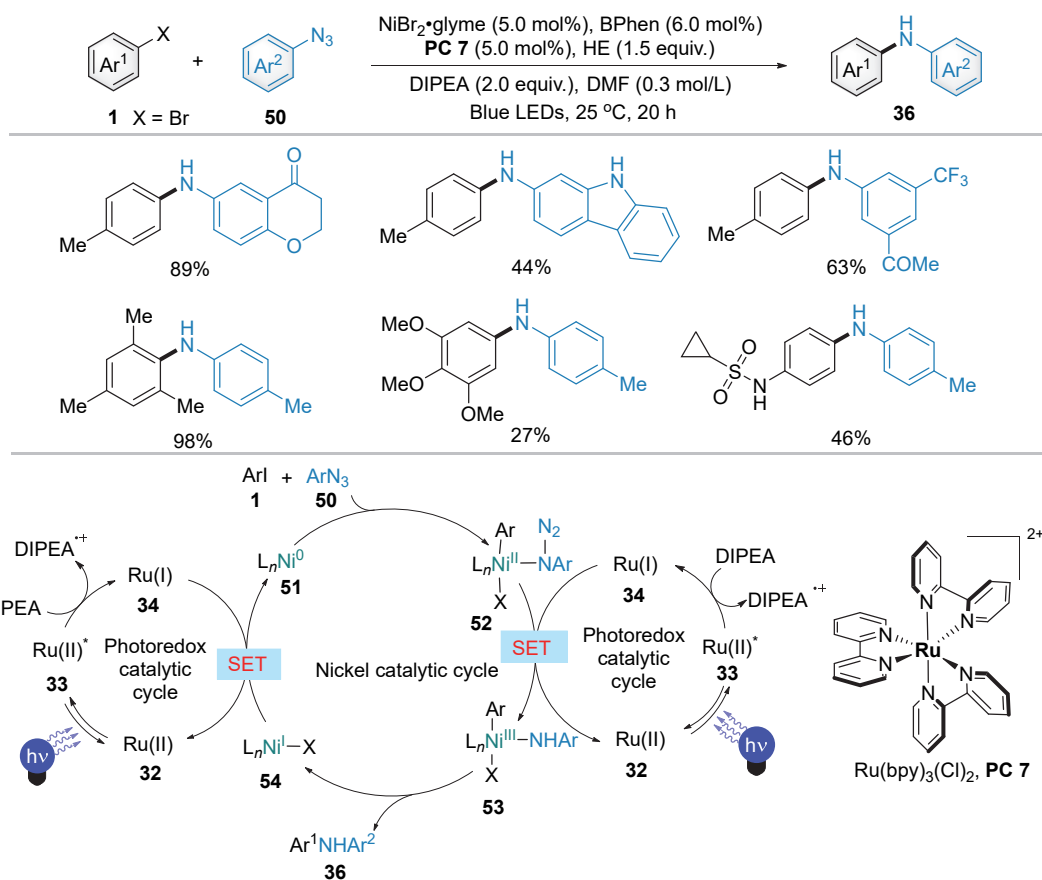
2018 年, Jamison 课题组^[27]利用光与 Ni 协同催化体系实现了芳基叠氮与芳基碘苯的 C—N 偶联(Scheme 7), 合成了功能多样的二芳基胺类化合物. 与以前方法比较^[25-26], 该反应不需要除去体系中的氧气, 操作简单, 条件温和, 底物和官能团耐受性明显提高. 芳基碘化物、溴化物、氯化物和三氟甲磺酸酯等底物, 以及大位阻、杂芳基、复杂芳基叠氮化物都表现出良好的反应活性, 以中等的收率得到相应的二芳基药物分子.

2020 年, 我们课题组^[29]实现了无外加光敏剂, 光促进 Ni(II) 催化芳基卤化物与芳基硝化物的直接 C—N 偶联反应(Scheme 8). 该催化体系使用对空气稳定的 Ni(II)-芳基配合物为催化剂, 温和的三级胺 *N,N*-二异丙基乙胺(DIPEA)为碱. 该反应底物适用范围广泛, 官能团耐受性好, 对于邻位有空间位阻的硝基芳烃和卤代芳烃都表现出高的反应活性. 机理研究表明, 在标准条件下, 将四甲基哌啶氧化物(TEMPO)添加至反应中, 未获得目标产物二芳基胺, 表明该 C—N 偶联可能经历自由基途径. 接着, 尝试验证了可能的反应中间体. 对可能存在的中间体分别与等物质的量的镍络合物进行反应. 值得注意的是, 只有亚硝基苯 **61** 以 72% 的分离产率得到二芳基胺, 该结果提示亚硝基化合物为反应过程可能的中间体. 同时, 使用 *N*-叔丁基- α -苯基硝基(PBN)代替亚硝基苯甲醚进行了自由基捕获实验. 芳基自由基的自旋加合物可通过电子顺磁共振(EPR)光谱观察到, 证明该反应过程中可能存在芳基自由基. 因此, 亚硝基芳烃类化合物 **62** 和 Ni(I) 活性物种 **58** 可能是该反应中的两个关键中间体. Ni(II)-芳基配合物 **57** 在紫光照射下通过 Ni(I)/Ni(III) 循环与卤代芳烃反应生成芳基自由基物种 **21**, 该自由基 **21** 与硝基芳烃产生的可能中间体亚硝基苯 **62** 发生后续反应得到目标产物二芳基胺 **36**, 同时完成镍催化循环. 该催化体系不需要使用外加光催化剂, 为 Buchwald-Hartwig 胺化反应的发展提供了一种步骤经济的新策略.



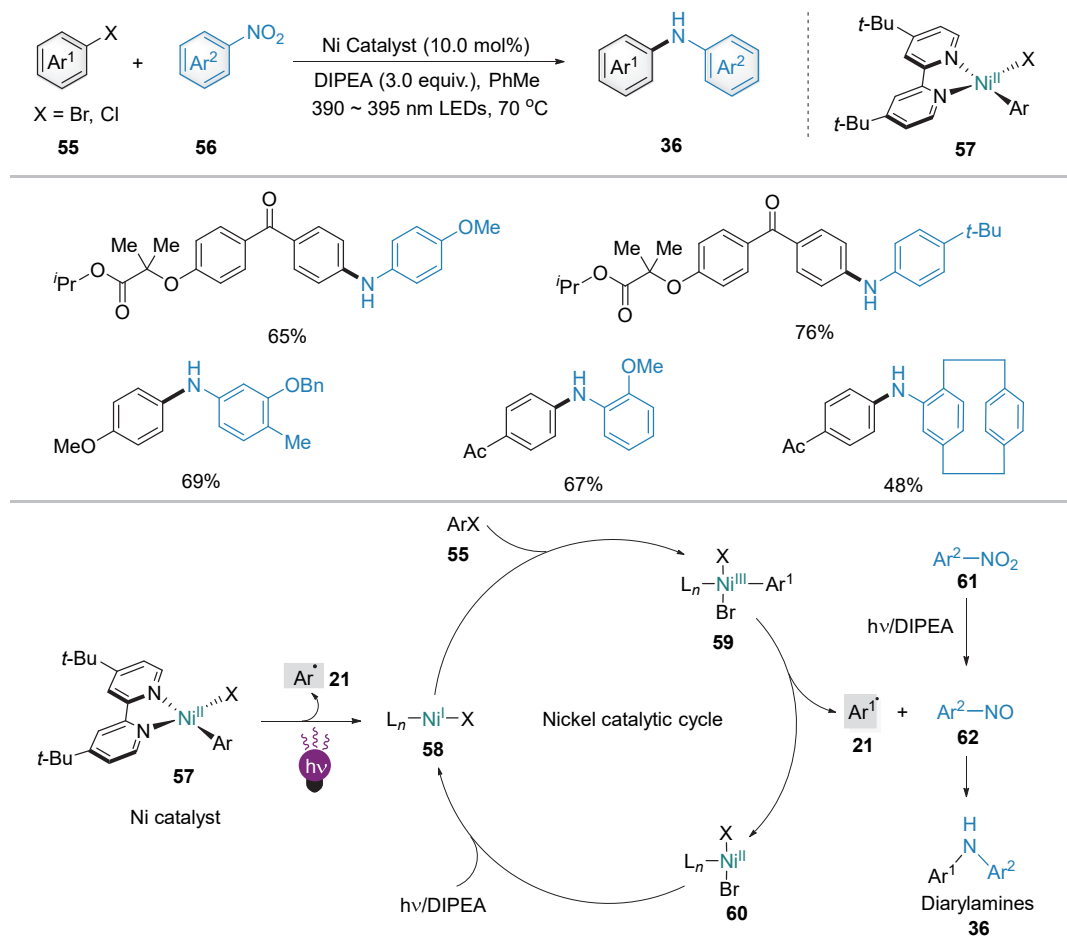
图式 6 光镍协同催化芳基 C—N 偶联反应

Scheme 6 Light-promoted Ni-catalyzed aryl C—N coupling reactions



图式 7 光镍协同催化芳基 C—N 偶联反应

Scheme 7 Light-promoted Ni-catalyzed aryl C—N coupling reactions



图式 8 无外加光敏剂参与的光镍协同催化芳基 C—N 键偶联反应

Scheme 8 No photocatalyst participates in light-promoted Ni-catalyzed aryl C—N coupling reactions

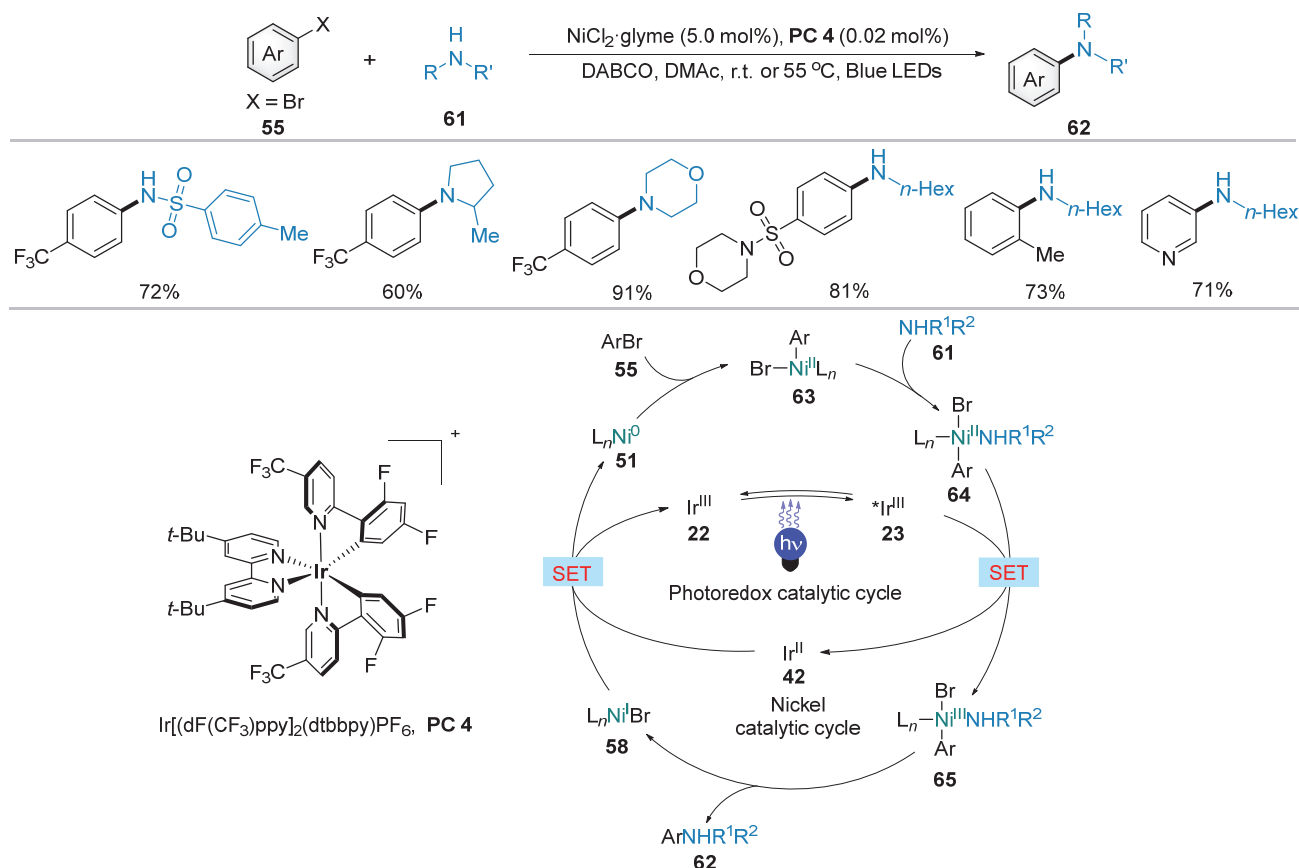
1.3 C—N 偶联反应合成芳胺类化合物

2016 年, MacMillan 课题组^[29]报道了使用无配体参与, 光与 Ni(II)协同催化的芳基胺化反应(Scheme 9). 在传统过渡金属催化的有机反应中通常需要设计结构复杂的配体来调控 Ni(II)胺配合物的还原消除过程, 该催化体系开创了一种通用且和传统方法互补的 C—N 键偶联新方法, 为发展过渡金属催化的 C—N 偶联反应提供了新策略. 在反应条件下, 含各种不同取代基的芳基溴化物, 以及伯胺、仲胺、芳胺以及酰胺均以良好的产率得到 C—N 键偶联的胺化产物. 后期的药物分子修饰也表现出良好的耐受性. 该方法为合成一系列具有生物活性的芳基胺类药物中间体提供了新的方法与思路. 机理研究表明, 在光照下, 光敏剂 Ir(III) **22** 吸收能量跃迁到激发态 Ir(III)* **23**, 同时 Ni(0)配合物 **54** 与芳基溴苯 **55** 发生氧化加成, 生成相应的 Ni(II)芳基溴化物 **63**. 接着, **63** 进行配体交换并去质子化得到 Ni(II)芳基胺配合物 **64**. 配合物 **64** 与激发态的 Ir(III)* **23** 经过单电子转移 (SET) 得到 Ni(III)络合物 **65** 和 Ir(II)物种 **42**. Ni(III)中间

体 **65** 发生还原消除产生 Ni(I)物种 **58** 和 C—N 偶联产物 **62**. Ni(I)物种 **58** 和 Ir(II) **42** 之间通过单电子转移 (SET) 产生 Ni(0) **51** 和基态光敏剂 Ir(III) **22**, 完成光敏剂和镍催化剂的循环. 2020 年, 该课题组^[30]通过反应动力学、超快光谱和计算化学研究证明, Ni(I)物种是实现这一催化循环的关键中间体, 该反应通过 Ni(I)/Ni(III)过程实现 C—N 偶联.

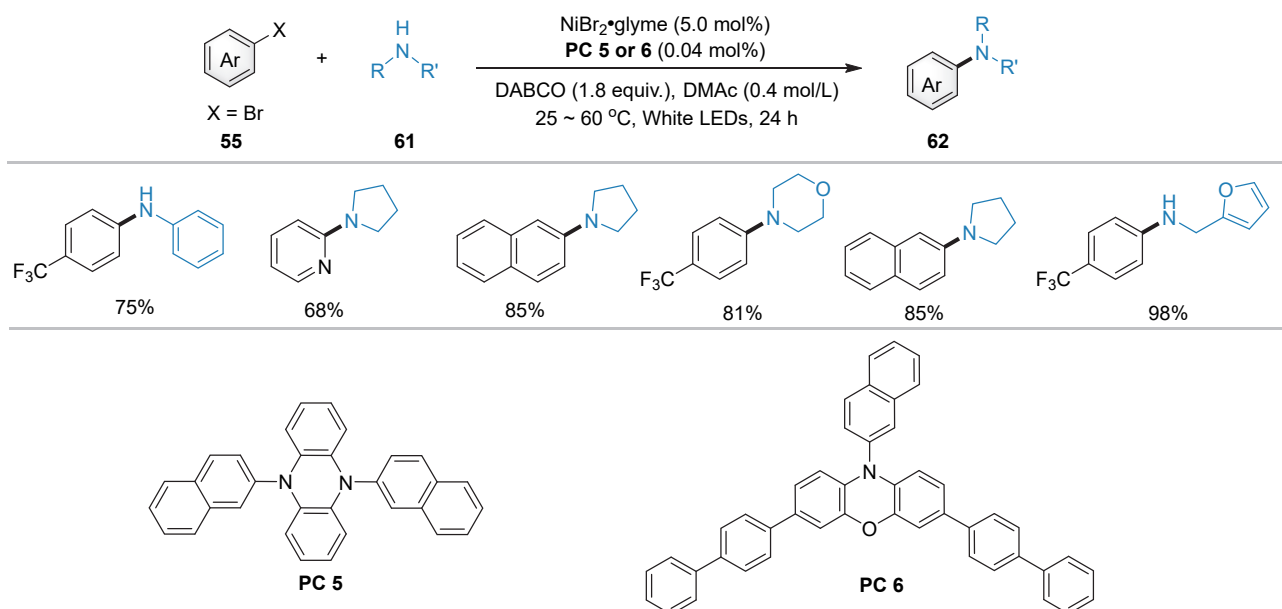
2017 年, Miyake 课题组^[31]利用有机光敏剂 **PC 5** 或者 **PC 6** 与 Ni 协同催化体系, 实现了芳基溴苯与芳基胺、烷基胺的 C—N 偶联反应(Scheme 10). 该方法将有机光敏剂与金属(铱、钌)光敏剂的光物理和电化学性质进行比较, 结果发现这些有机光敏剂与金属光敏剂有相似的光氧化还原能力、可见光吸收性能以及长激发态寿命. 鉴于芳基溴苯与芳基、烷基胺化合物进行 C—N 偶联表现出令人满意的反应活性, 使得有机光敏剂成为金属铱和钌光敏剂潜在的替代品.

2018 年, 该课题组^[32]报道了无光敏剂、光驱动和 Ni 催化的 C—N 交叉偶联反应(Scheme 11). 该反应条件温和, 不需添加光敏剂或配体, 在大多数情况下, 胺类



图式 9 光镍协同催化无配体参与的芳基 C—N 偶联反应

Scheme 9 Light-promoted Ni-catalyzed ligand-free aryl C—N coupling reactions



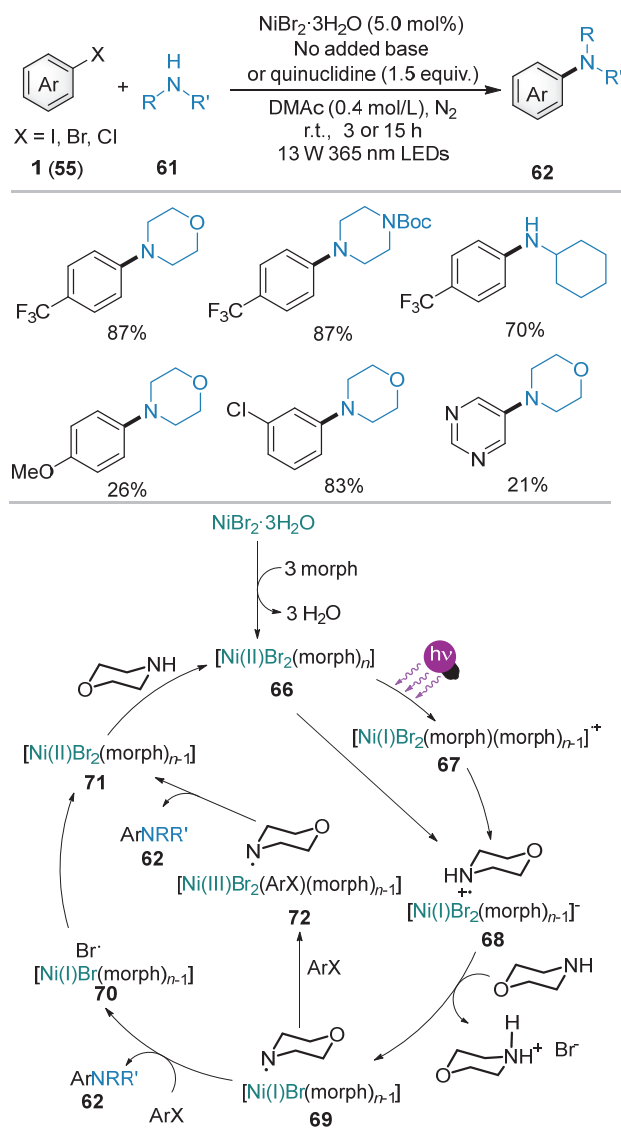
图式 10 光镍协同催化芳基 C—N 偶联反应

Scheme 10 Light-promoted Ni-catalyzed aryl C—N coupling reactions

化合物充当配体和碱的双重作用, 实现芳基溴苯与芳胺、杂芳胺、仲、伯烷基或伯(杂)烷基胺的交叉偶联。通过密度泛函理论(DFT)计算表明, Ni(II)-胺配合物 **66** 在

365 nm 光照射下会产生氨基自由基。同时, 通过动力学同位素效应表明, N—H 键的解离速率是产生氨基自由基进行 C—N 交叉偶联反应的决速步骤。

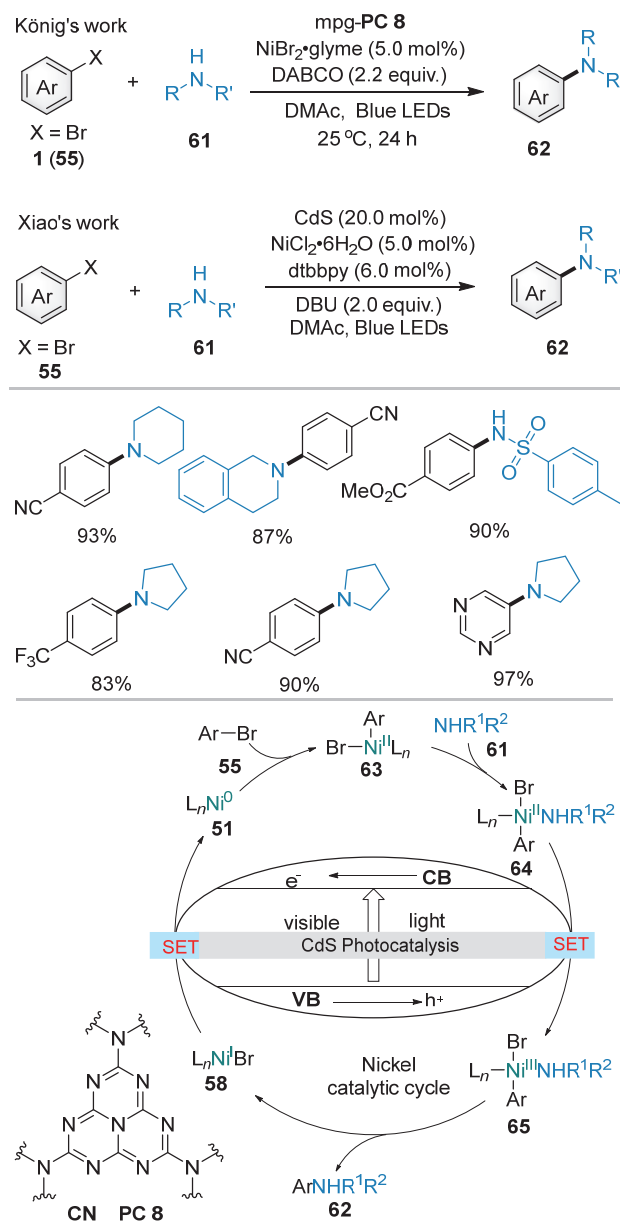
2019年,该课题组^[33]再次对机理进行研究,通过晶体对镍胺配合物中间体的结构进行了确定,对晶体的光谱进行研究,利用定量 Förster 理论预测了改变光催化的猝灭速率常数的比率,该比率与光谱研究中通过实验确定的数值一致,进一步表明该反应经历一个能量转移到 Ni(II)-胺配合物的过程。



图式 11 无光敏剂参与光促进镍催化芳基 C—N 偶联反应
Scheme 11 No photocatalyst participates in light-promoted Ni-catalyzed aryl C—N coupling reactions

2019年, Xiao^[34]和 König^[35]课题组分别利用非均相材料 CdS 和碳氮化合物(C₃N₄)为光敏剂,实现了光 Ni 协同催化芳基卤化物与胺的 C—N 偶联反应(Scheme 12)。可能的反应机理为: 芳基溴化物与 Ni(0) 51 进行氧化加成得到 Ni(II)配合物 63, Ni(II)配合物 63 与胺进行配体交换得 Ni(II)-胺配合物 64。与此同时, 光敏剂 CdS 被光激发, 光激发的 CdS 的价带 (VB) 将 Ni(II)-胺配合物

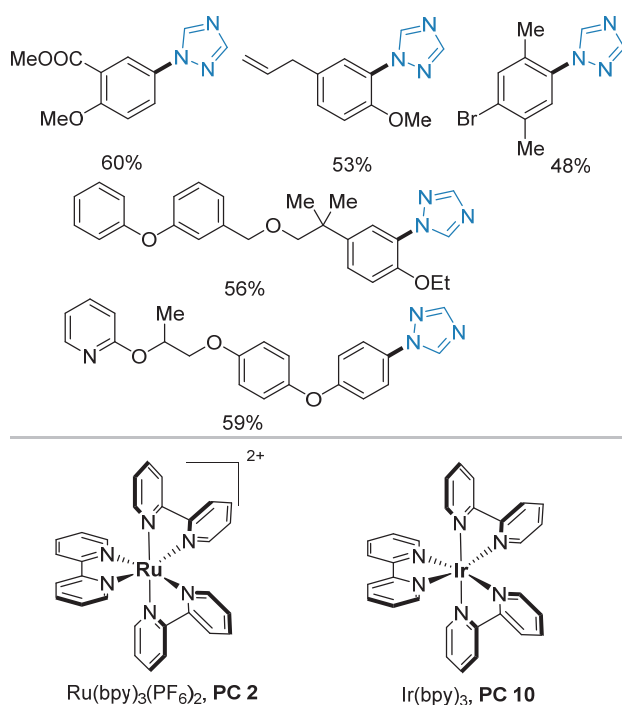
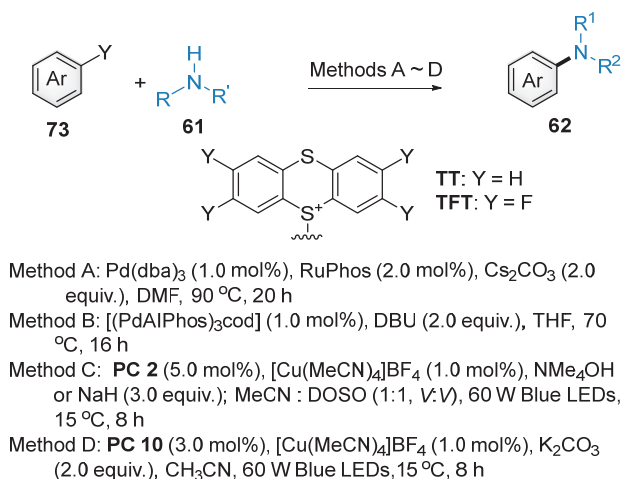
64 氧化为 Ni(III)-胺配合物 65。随后, Ni(III)-胺配合物 65 发生还原消除得到芳基胺化产物 62, Ni 由三价变为一价。最后, 光激发的 CdS 的导带(CB)将镍(I)配合物 58 通过单电子转移还原为镍(0) 51, 完成催化循环。与金属光敏剂参与的催化体系相比, 廉价的 CdS、氮化碳光敏剂可以多次循环使用。



图式 12 非均相光镍协同催化芳基 C—N 键偶联反应
Scheme 12 Heterogeneous light-promoted Ni-catalyzed aryl C—N coupling reactions

2019年, Ritter 课题组^[36]用 Pd 催化、光催化与 Cu 催化等方法, 报道了芳基硫脲盐(TT)与胺类化合物的 C—N 偶联反应(Scheme 13)。N-亲核试剂的范围丰富, 从伯烷基、环状和无环仲胺, 到芳基胺、含 N-杂环芳胺、酰胺、氨基甲酸酯和脲等。此外, 芳基硫脲盐也大多为

复杂的药物分子, 这为后期修饰复杂的(类似药物小分子)C—N 键官能团有很重要的启发作用. 该方法先通过C—H 键定点选择性的官能团化形成芳基硫鎓盐后, 再与胺类化合物进行交叉偶联. 尽管该方法对芳基试剂和N-亲核试剂的范围有所限制, 但该方法为定点选择性的C—N 键官能团化提供了新方法.

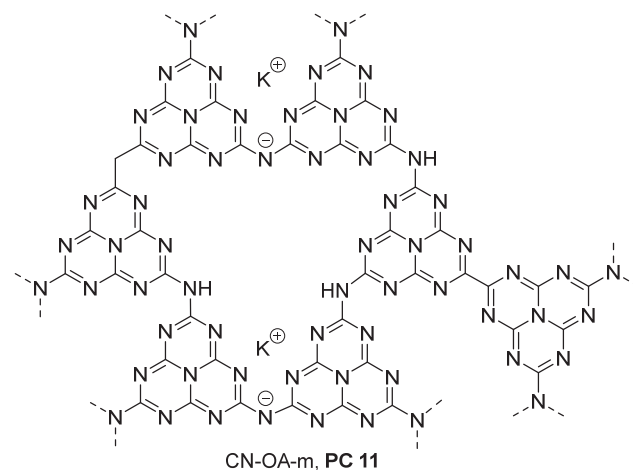
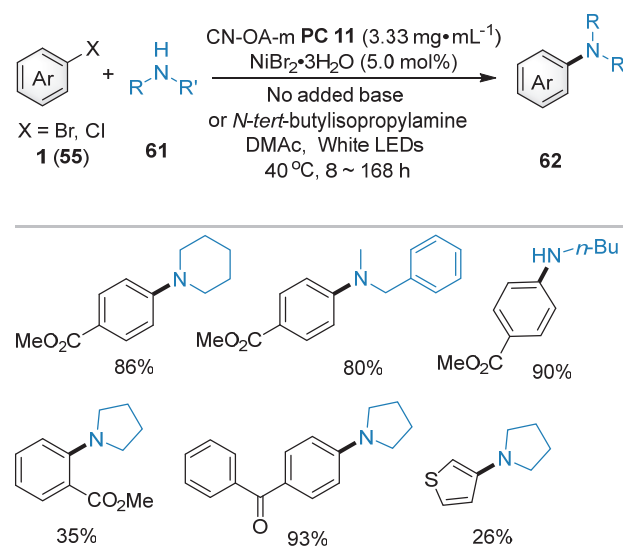


图式 13 光与金属协同催化芳基 C—N 键偶联反应

Scheme 13 Light-promoted metal-catalyzed aryl C—N coupling reactions

2020 年, Pieber 课题组^[37]使用非均相碳氮化合物(C₃N₄)为光敏剂与 Ni(II)协同催化体系实现了芳基卤化物与胺的 C—N 偶联反应(Scheme 14). 机理研究发现: 在光与过渡金属双催化体系中富电子以及活性较低的芳基卤化物通常不反应或收率低, 造成这些问题的主要

原因可能是镍催化过程中产生镍黑, 导致催化剂失活. 同时, 镍黑的聚集使多相氮化碳光敏剂也失活. 作者研究发现: 通过加快氧化加成的速率、降低还原消除的速率, 使用合适的添加剂稳定低价镍中间体来克服镍黑的出现. 该催化体系适用于富电子、中性和缺电子芳基溴化物与伯胺和环状仲胺的 C—N 偶联. 遗憾的是该催化体系只适合少量活性较低的缺电子芳基氯化物, 富电子芳基氯化物不能实现 C—N 偶联反应.



图式 14 非均相光镍协同催化芳基 C—N 键偶联反应

Scheme 14 Heterogeneous light-promoted Ni-catalyzed aryl C—N coupling reactions

2021 年, 我们课题组^[38]实现了光促进 Ni(II)催化芳基卤化物与手性胺立体选择性保持的 C—N 键偶联反应(Scheme 15). 该方法使用可溶性有机胺 1,5-二氮杂二环[5.4.0]十一烯-5 (DBU)作为碱, 紫光(390~395 nm)为光源, 无需外加光敏剂, 反应条件温和, 底物适用范围广. 手性脂肪胺、氨基醇、氘代手性胺、手性芳胺以及氨基酸酯均可适用于这一催化体系, 得到对应的手性保持的

N-芳基胺类化合物. 芳基溴化物尤其是含对碱和亲核试剂敏感基团的底物在 C—N 偶联反应表现出高的反应活性; 异丙基、甲氧基等邻位取代的芳基溴化物对于该体系也表现出了高的活性. 对于溴代复杂药物分子, 该催化体系也表现出了高的反应活性和官能团兼容性, 为镍催化手性 C—N 偶联反应在天然产物和药物合成的应用提供了研究基础. 机理研究表明, 紫外-可见吸收光谱分析: $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ -联吡啶络合物在 350~800 nm 范围内的吸收峰强于 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 与手性胺形成络合物的吸收峰, 很可能是吸光的主要物种. 原位质谱分析证明: 当 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ -联吡啶和手性胺共存时, 检测到了 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ -联吡啶络合物 **76** 的存在, 说明联吡啶与镍的配位能力明显强于手性胺. 加入自由基捕获剂 *N*-叔丁基- α -苯基硝基(PBN), 电子顺磁共振 (EPR) 光谱观察到醋酸根自由基与 PBN 的加合物, 表明 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ -联吡啶络合物在光照下可以发生均裂, 生成醋酸根自由基 **77** 和 $\text{Ni}(\text{I})$ 活性物种 **78**. 反应机理研究初步证明镍催化剂可能通过 $\text{Ni}(\text{I})/\text{Ni}(\text{III})$ 循环完成催化过程.

1.4 C—N 偶联反应合成芳基磺酰胺类化合物

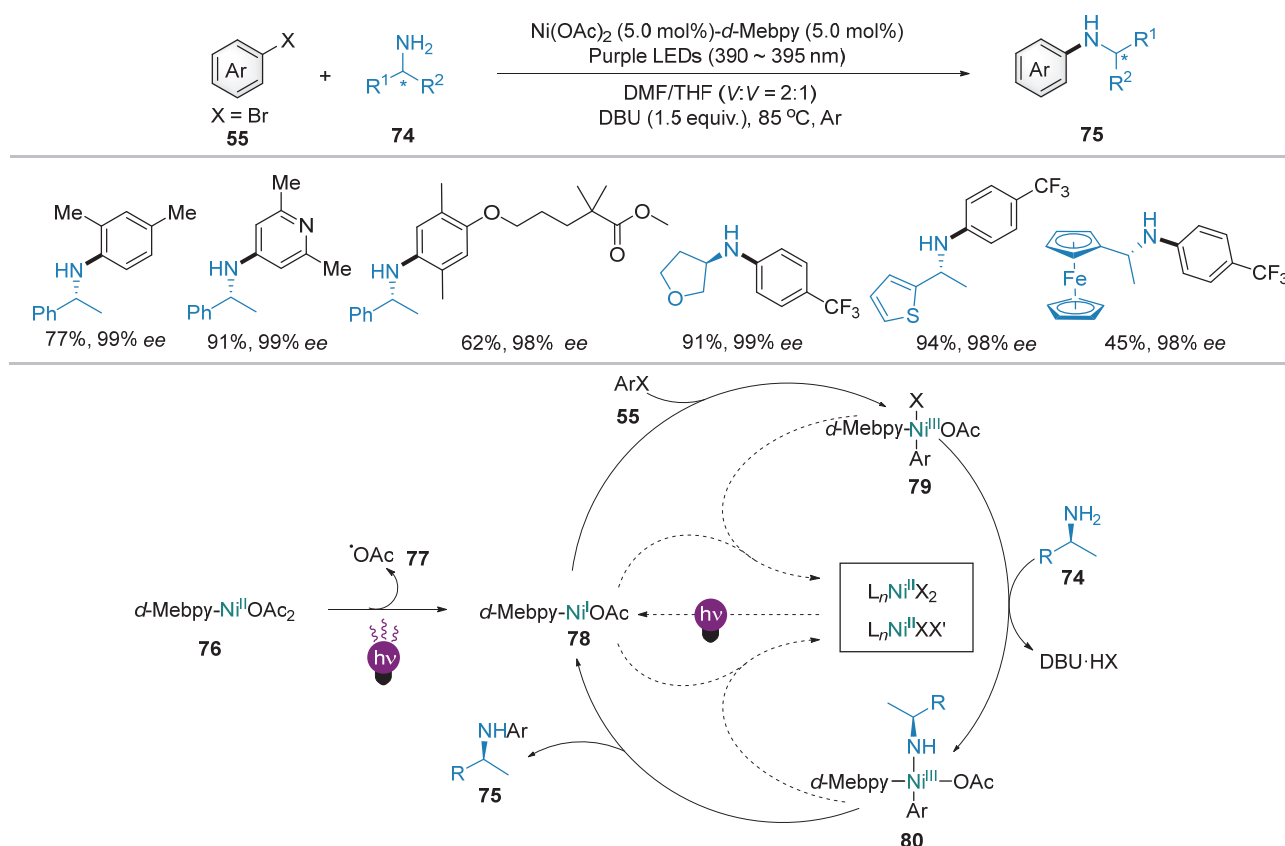
2018 年, MacMillan 课题组^[39]在光与 Ni 协同催化构建 C—N 键的基础上, 对胺的适用范围进行了拓展. 研

究发现亲核性弱的磺酰胺与溴代芳烃可以顺利进行 C—N 键偶联, 合成了一系列 *N*-(杂)芳基磺酰胺类衍生物, 这一发现为 *N*-芳基和 *N*-杂芳基磺酰胺类药物的合成提供了新的方法 (Scheme 16). 机理研究表明, 该催化过程从 $\text{Ni}(\text{0})$ 配合物 **51** 氧化加成生成 $\text{Ni}(\text{II})$ 芳基配合物 **51** 开始. 然后, 苯磺酰胺与配体交换, 同时去质子化形成 $\text{Ni}(\text{II})$ 芳基磺酰胺基配合物 **82**. $\text{Ir}(\text{III})$ **22** 光敏剂在可见光的照射下生成激发态 $\text{Ir}(\text{III})^*$ **23**, 激发态 $\text{Ir}(\text{III})^*$ **23** 与 $\text{Ni}(\text{II})$ 磺酰胺配合物 **82** 经过能量转移形成激发态 $\text{Ni}(\text{II})$ **83** 磺酰胺配合物和激发态 $\text{Ir}(\text{III})$ **22**, 完成光催化循环. 所得激发态 $\text{Ni}(\text{II})$ 磺酰胺配合物 **83** 经历还原消除产生 *N*-芳基磺酰胺产物 **81**, 并再生 $\text{Ni}(\text{0})$ 物种 **51**, 然后进入下一个循环过程.

2019 年, Roizen 课题组^[40]利用光与 Ni 协同催化体系实现了氨基磺酸酯作为 *N*-亲核试剂参与的 C—N 偶联反应 (Scheme 17), 该方法可以在 *O*-烷基氨基磺酸酯类化合物上引入多种芳基和杂芳基, 为 *N*-取代氨基磺酸酯的合成提供了新方法.

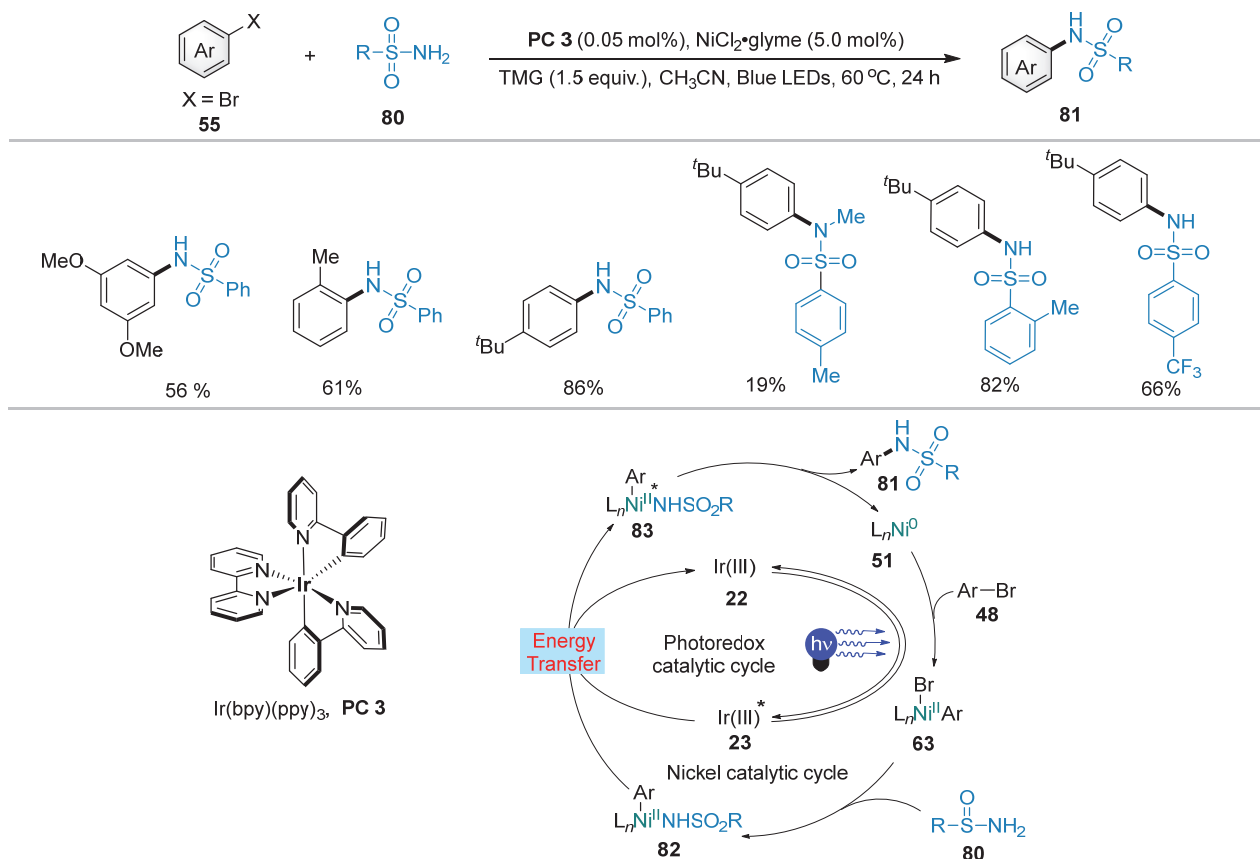
1.5 C—N 键偶联反应合成芳基硝化物

2021 年, Fu, Li 和 Xu^[41]课题组报道了光诱导铁催化芳基卤化物与亚硝酸盐的硝化反应 (Scheme 18). 该反



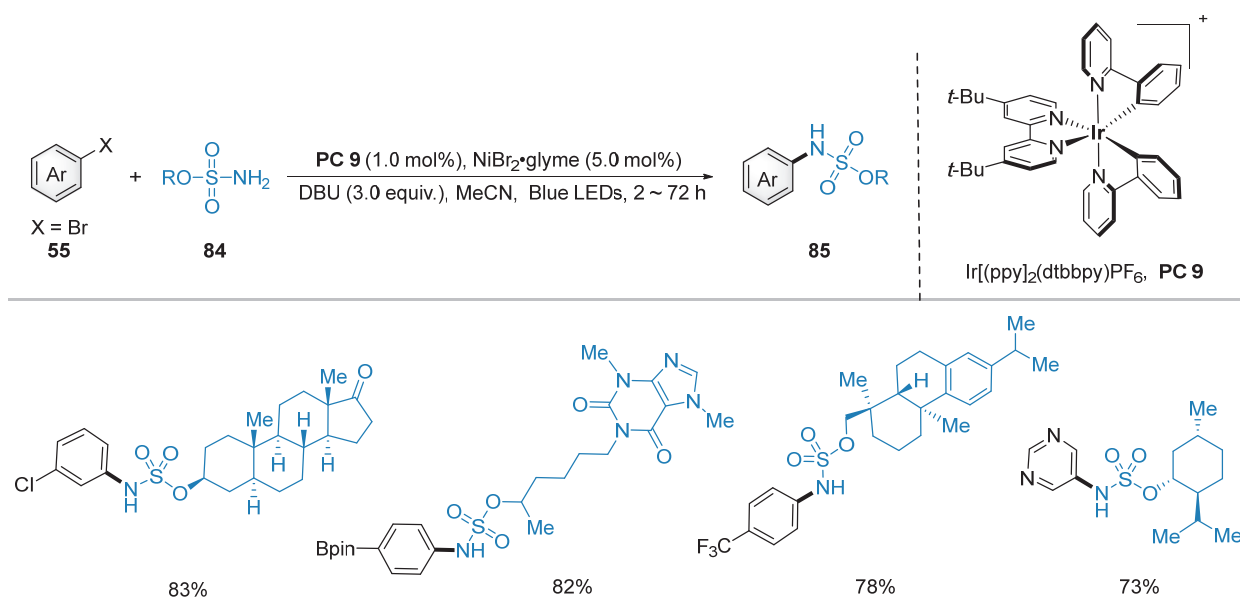
图式 15 无光敏剂参与的光镍催化手性芳基 C—N 键偶联反应

Scheme 15 No photocatalyst participates in light-promoted Ni-catalyzed chiral aryl C—N coupling reactions



图式 16 光镍协同催化芳基 C—N 键偶联反应

Scheme 16 Light-promoted Ni-catalyzed aryl C—N coupling reactions



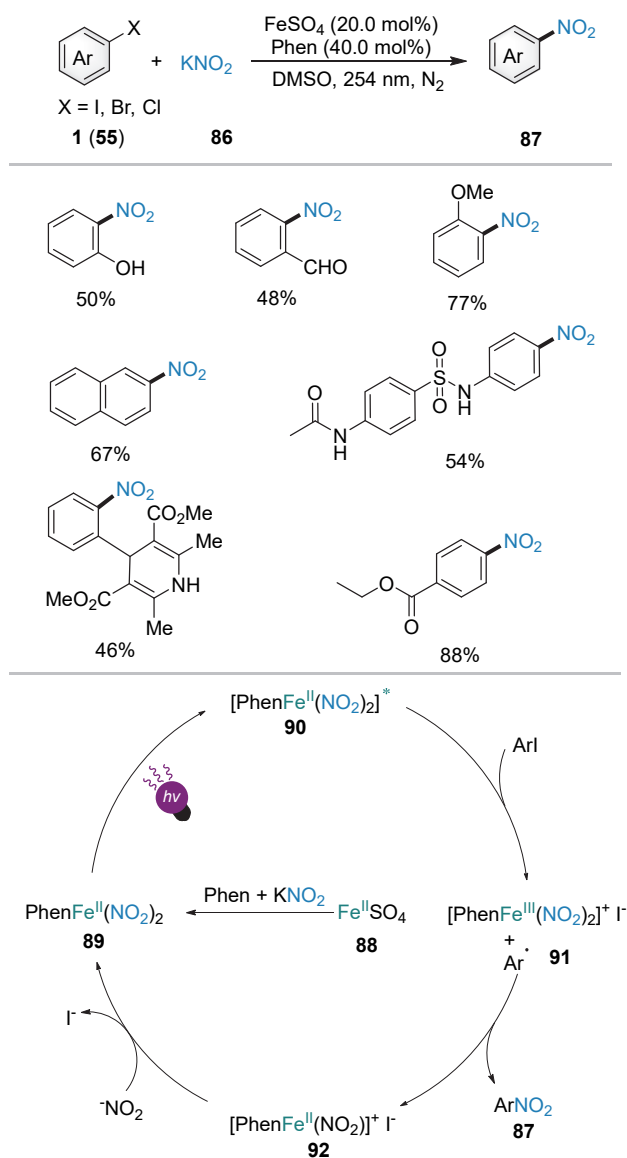
图式 17 光镍协同催化芳基 C—N 键偶联反应

Scheme 17 Light-promoted Ni-catalyzed aryl C—N coupling reactions

应是首例光诱导铁催化乌尔曼 C—N 键偶联反应, 使用菲啰啉为配体, 紫外光(254 nm)为光源, 不需要添加额外的光催化剂. 反应底物适用范围广泛, 官能团兼容性

好, 适用于药物分子的后期修饰. 由于传统的铁络合物激发态寿命较短, 作为光氧化还原催化剂时通常受到阻碍, 铁催化偶联反应机理研究相对困难. 机理研究表明,

在硝基和菲啉配体的共同作用下,铁配合物的激发态寿命明显延长.在光诱导条件下,通过铁催化剂的单电子转移实现芳基卤化物的硝化反应.此外,弱电子供体 KNO_2 的电子转移也可以通过形成 $\text{FeSO}_4/\text{KNO}_2/\text{Phen}$ 的光激发络合物顺利进行.



图式 18 无光敏剂参与的光激发铁催化芳基硝化反应

Scheme 18 Light-excited iron-catalyzed nitration of aryl groups without photosensitizers

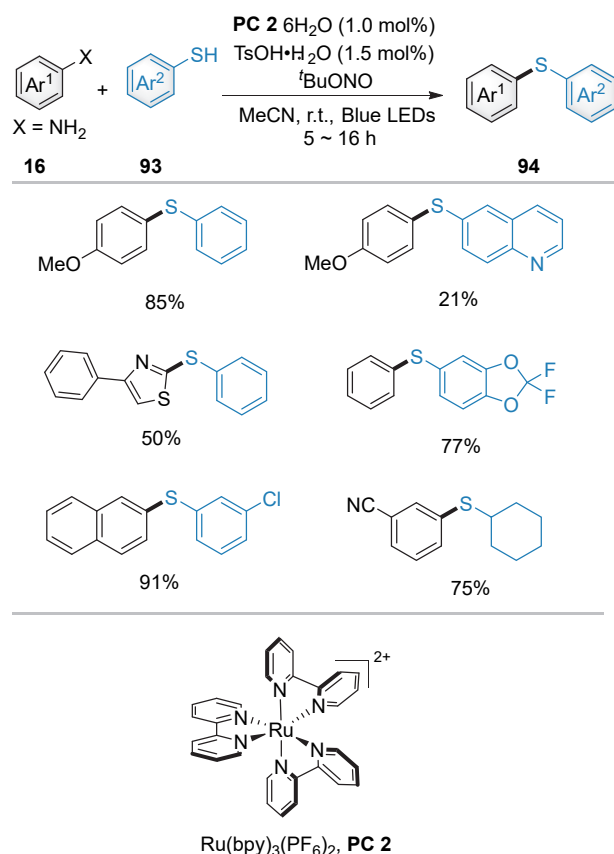
2 C—S 键的构建

芳香族硫醚在天然产物、生物活性分子^[42]、药物分子^[43]、有机材料^[44]和聚合物^[45]中普遍存在.因此,发展环境友好、原子经济的方法构建 C—S 键具有重要意义^[46].传统过渡金属催化交叉偶联反应中,硫醇与芳基卤化物的交叉偶联反应是构建 C—S 键的有效方法之一.但是,传统方法存在使用强碱(如 tBuONa),对空气敏感

的复杂配体以及高温反应条件等不足.也面临底物适用范围窄和官能团兼容性差^[47]等限制.发展构建 C—S 键的新催化体系,解决传统方法存在的问题是合成化学家关注的重点.近来,基于光氧化还原策略构建 C—S 键的方法得到了快速发展^[48].

2.1 C—S 键偶联反应合成二芳基硫醚类化合物

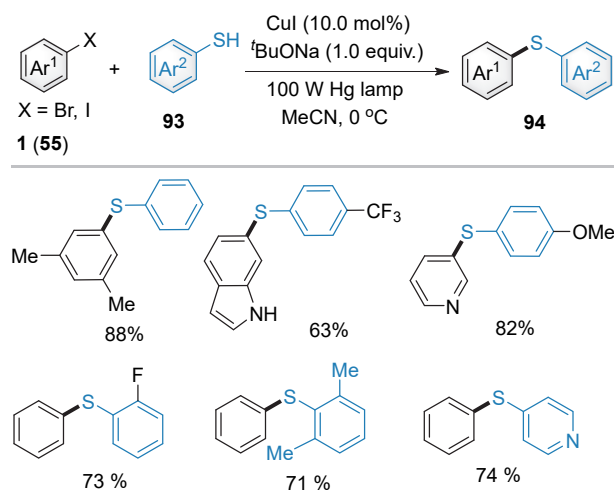
2013 年, Noël 课题组^[49]报道了光氧化还原催化的 Stakler-Ziegler 反应.在室温下,芳基胺与芳基、烷基硫醇反应,高产率得到相应的芳基硫醚(Scheme 19).该方法避免了传统 Stakler-Ziegler 反应中重氮盐的分离问题.为进一步解决重氮盐的安全问题,作者发展了流动化学反应过程.机理研究表明,该反应是芳胺先形成芳基自由基,然后与硫醇所产生的硫自由基直接偶联产生芳基硫醚.



图式 19 光催化芳基 C—S 键偶联反应

Scheme 19 Light-promoted aryl C—S coupling reactions

2013 年, Peters 课题组^[50-51]报道了光诱导 Cu 催化芳基硫醇与芳基卤化物偶联反应(Scheme 20).该方法使用 CuI 作为催化剂,无需添加配体,可以促进各种芳基硫醇与芳基碘化物和溴化物有效地偶联,包括大位阻、缺电子和富电子的杂芳基卤化物.这也是本作者查到的首例报道铜在 0 °C 催化的 C—S 键交叉偶联反应.



图式 20 光铜协同催化芳基 C—S 键偶联反应

Scheme 20 Light-promoted Cu-catalyzed aryl C—S coupling reactions

2.2 C—S 键偶联反应合成芳基硫醚类化合物

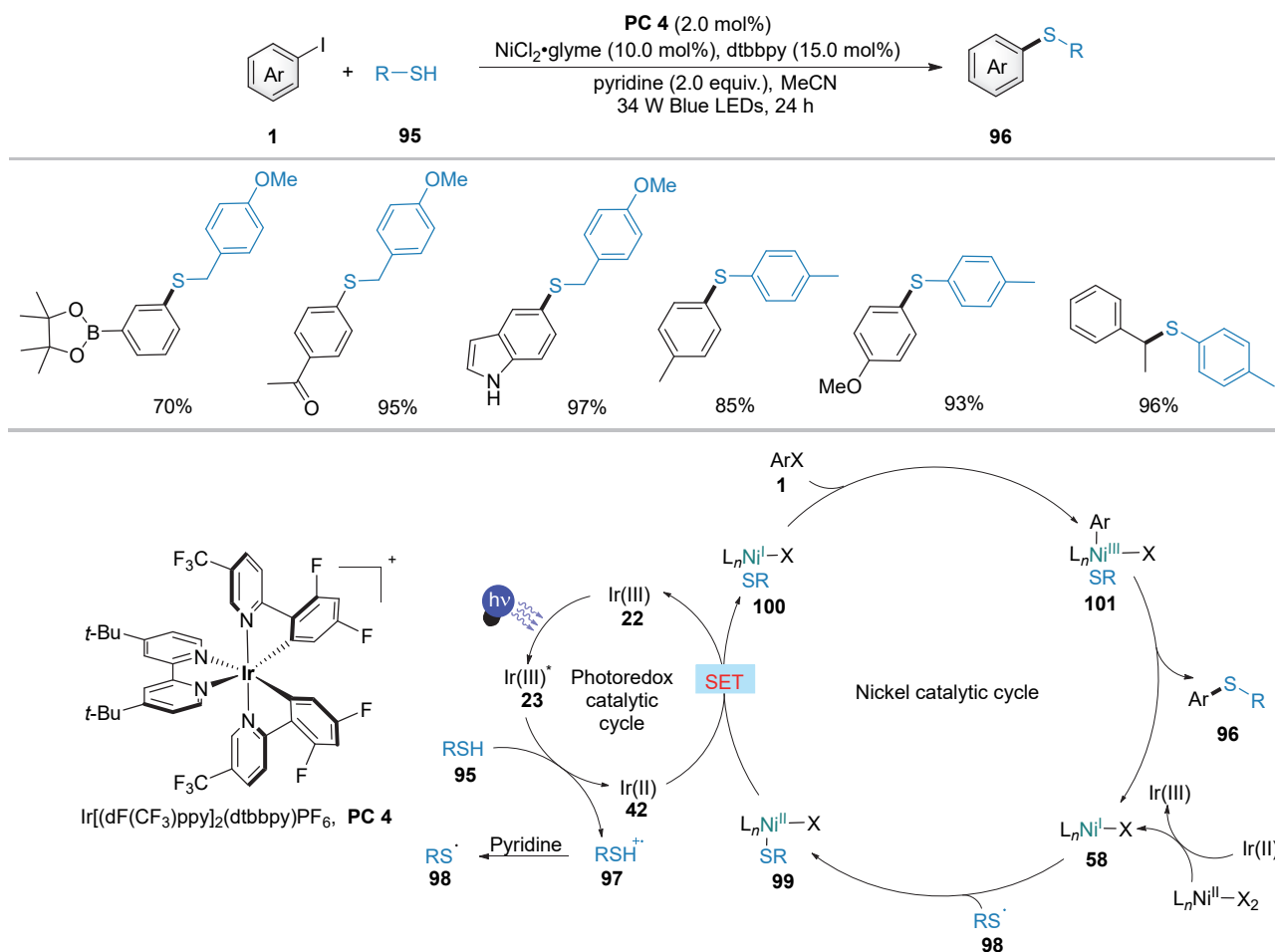
2016 年, Johannes 课题组^[52]报道了光与 Ni 协同催化

下, 芳基、苄基和烷基硫醇与芳基碘化物的高选择性 C—S 偶联反应(Scheme 21). 这是本作者能查到的首次报道硫自由基与碘代芳烃发生过渡金属催化的偶联反应. 该反应表现出优异的官能团耐受性, 在氧气存在下也可以进行反应, 扩展了硫自由基的用途. 机理研究表明, 该反应通过瞬态的 Ni(I)物种 **58** 催化, 而没有 Ni(0)物种参与反应.

2016 年, Molander 课题组^[53]报道了光与 Ni 协同催化芳基溴与硫醚的偶联反应(Scheme 22). 研究表明, 高价硅化合物可以裂解形成烷基自由基, 该自由基使硫醇经过氢原子转移过程产生硫自由基, 并发生偶联得到硫醚产物. 值得注意的是, 在该反应条件下, 底物耐受性明显提高, 溴代的吡啶、异喹啉、咖啡因都可以和硫醇反应, 为硫醚的合成提供了新方法.

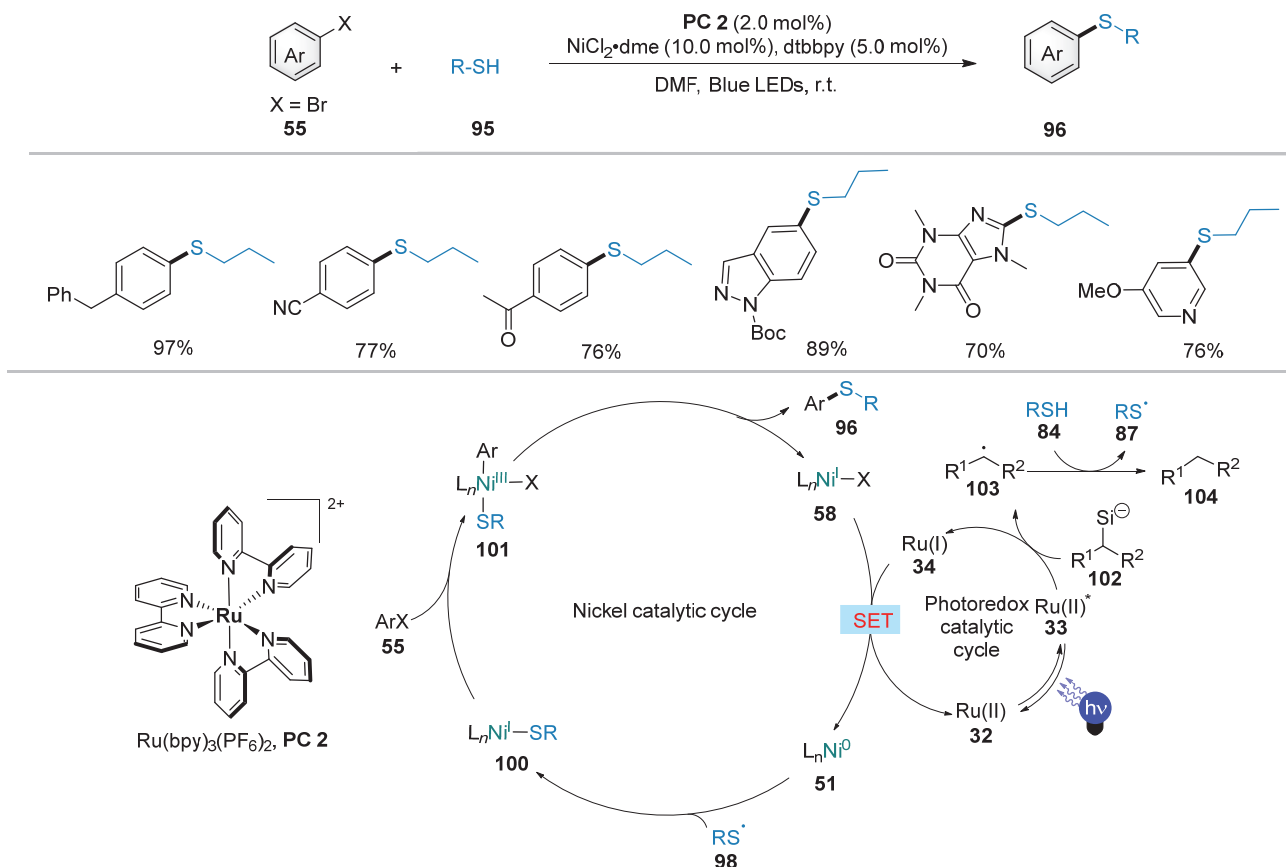
2.3 C—S 键偶联反应合成芳基亚砷类化合物

2018 年, Manolikakes^[54]和 Rueping^[55]课题组分别报道了光与 Ni 协同催化亚磺酸盐与芳基卤化物的偶联合成芳基砷衍生物的反应(Scheme 23). 该反应活性高、反



图式 21 光镍协同催化芳基 C—S 键偶联反应

Scheme 21 Light-promoted Ni-catalyzed aryl C—S coupling reactions



图式 22 光镍协同催化芳基 C—S 键偶联反应

Scheme 22 Light-promoted Ni-catalyzed aryl C—S coupling reactions

应条件温和, 表现出优异的官能团耐受性, 能用于药物分子的后期修饰. 机理研究发现: 该反应由光催化剂 Ru(I)络合物 **34** 经过单电子转移过程引发, 形成磺酰基自由基 **107**. 然后, Ni 催化剂发生氧化加成反应得到 Ni(III)中间体 **107**. 最后, Ni(III)中间体 **107** 经由还原消除过程得到产物 **96**.

3 C—O 键的构建

酚、芳基醚及其衍生物在药物、农用化学品、材料、天然产物、精细化学品中广泛存在^[56]. 过渡金属 Pd、Cu 和 Ni 催化的芳基 C—O 键偶联反应如羟基化反应^[57]、Ullmann 反应^[58]、Chan-Lam 偶联^[59]反应为酚及芳基醚的合成提供了重要方法. 但传统方法存在使用复杂配体、不溶性无机碱或烷氧基醇碱盐为碱、反应条件苛刻等问题, 以及由此导致的底物官能团兼容性差、固体废物后处理等难题.

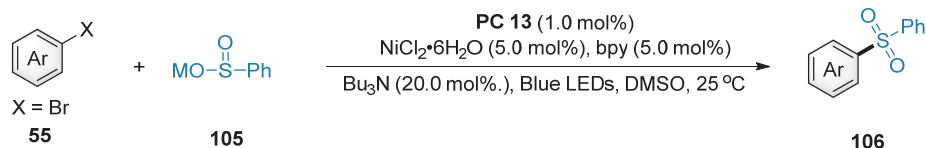
3.1 C—O 键偶联反应合成芳基醚类化合物

2015 年, MacMillan 课题组^[60]报道了光与 Ni 催化结合, 通过激发态光敏剂调节中间体镍化合物的价态, 促进还原消除实现 C—O 键形成的反应(Scheme 24). 以氯

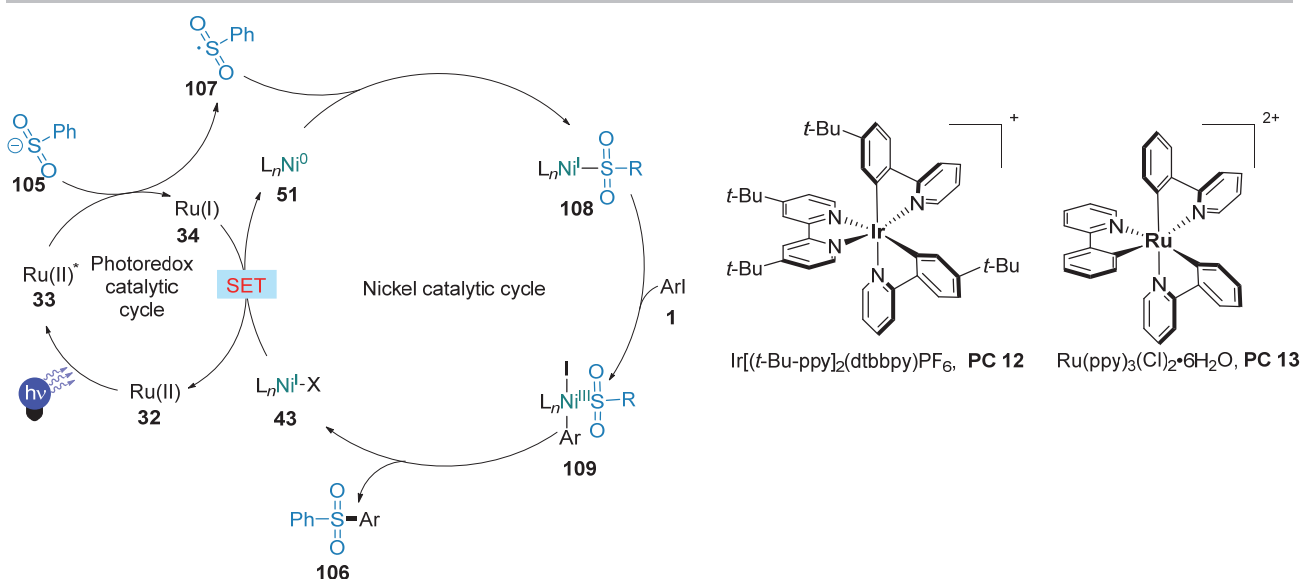
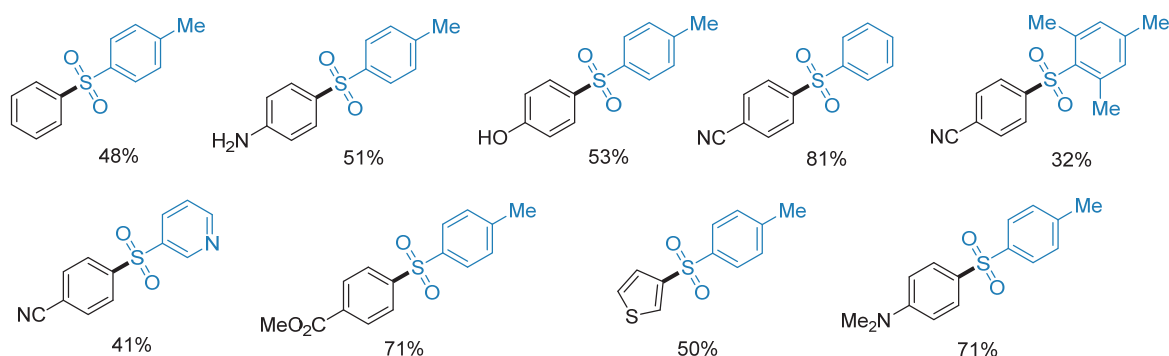
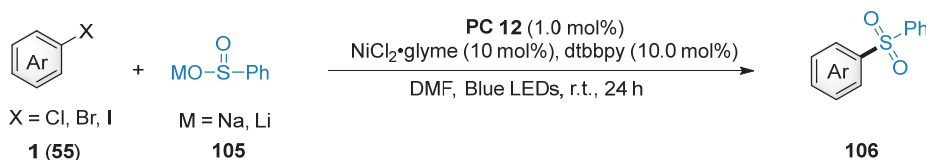
化镍乙二醇二甲醚为镍源, 4,4'-二叔丁基-2,2'-联吡啶作为配体, 金属铱配合物为光敏剂, 在蓝光照下, 实现了溴代芳烃与醇的芳基 C—O 键偶联反应. 作者提出的可能的机理为: 首先, Ni(0) 配合物 **51** 与底物发生氧化加成得到 Ni(II) 配合物 **63**. 随后, Ni(II) 配合物 **63** 与醇发生配体交换得到配合物 **112**. 与此同时, 基态的光敏剂 Ir(III) **22** 在光照的条件下转变为激发态 Ir(III)* **23**. 光催化剂与镍催化剂之间发生单电子转移(SET), 激发态的光敏剂 Ir(III)* **23** 将 Ni(II)配合物 **112** 氧化为 Ni(III)配合物 **113**, 光敏剂变为 Ir(II) **42**. Ni(III)配合物 **113** 发生还原消除得到醚化产物 **111**, Ni(III)配合物变为 Ni(I). 最后, 光敏剂与 Ni 催化剂之间再次发生单电子转移(SET), Ni(I)物种 **58** 回到 Ni(0) **51**, 光敏剂由还原态回到基态, 完成光催化剂和镍催化剂的循环过程.

2019 年, Ritter 课题组^[61]报道了利用芳基硫鎓盐作为芳基化试剂定点选择性形成 C—O 键, 合成苯酚、醚类衍生物的方法(Scheme 25). 该反应通过一锅两步法先在芳基上引入硫鎓盐基团, 然后利用光氧化还原将其转化为 C—O 键, 反应中官能团展现出良好的耐受性. 富电子、缺电子和电中性的芳烃均可以成功转化为相应

Manolikakes' work



Rueping's work

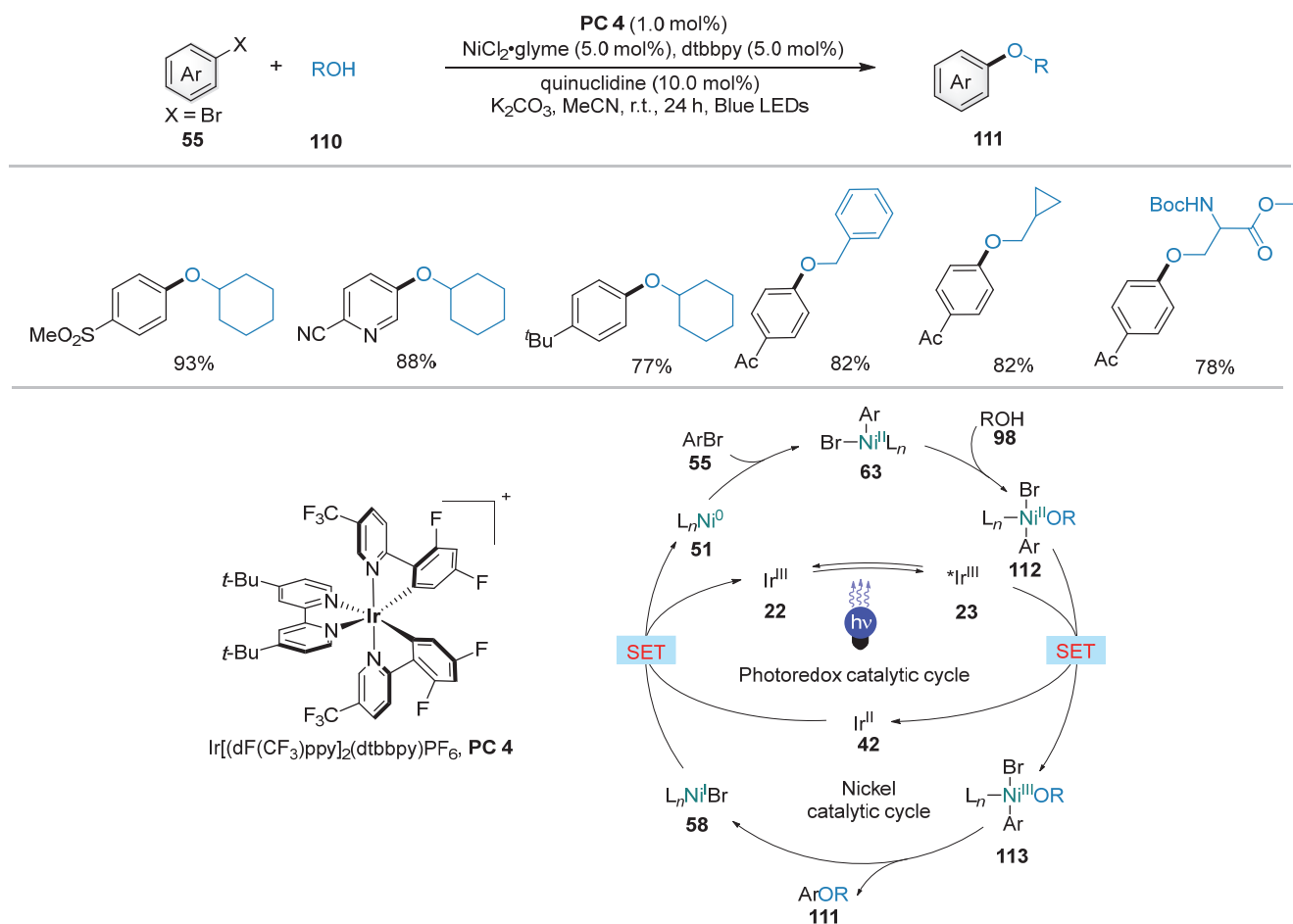


图式 23 光镍协同催化芳基 C—S 键偶联反应

Scheme 23 Light-promoted Ni-catalyzed aryl C—S coupling reactions

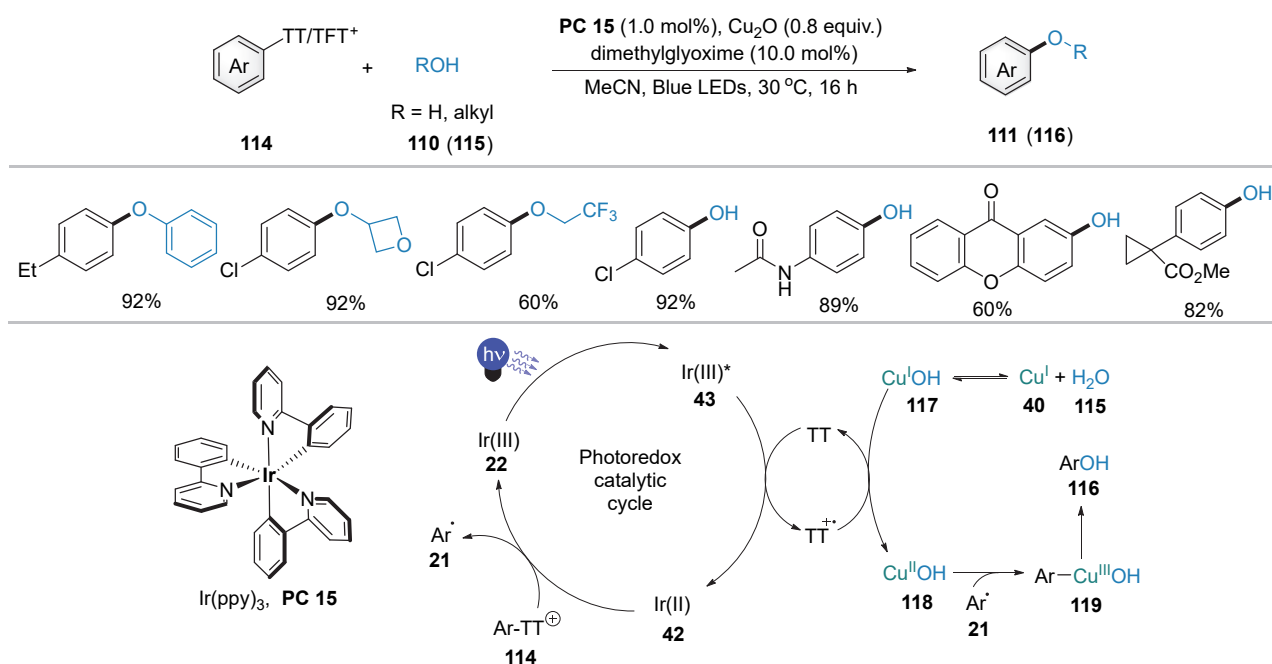
的酚和醚。机理研究表明,该反应与所有先前的卤代芳烃氧化加成历程不同,作者通过 Stern-Volmer 分析表明,噻蒽对激发态的 Ir(III) 43 光催化剂的还原猝灭比硫蒽盐的氧化猝灭更快。同时形成还原性 Ir(II) 42, 42 通过与芳基噻盐的单电子转移过程,得到芳基自由基中间体 21。接着, 21 进行氧化加成得到芳基铜(III)络合物 119, 最后发生 C—O 键还原消除,得到醚类和酚类化合物。同时,作者通过自由基捕获实验进一步证明了该反应的中间体是芳基自由基。

2020 年,我们课题组^[62]发展了对空气稳定的 Ni(II)-芳基配合物为催化剂,有机胺作碱,无需外加光敏剂,光促进芳基亲电试剂与醇的 C—O 偶联反应,为烷基芳基醚的高效合成提供了新方法(Scheme 26)。该反应具有优秀的官能团耐受性和广泛的底物适用性。脂肪族的伯、仲醇可与含各种取代基的芳基溴代物、氯代物和芳基磺酸酯发生偶联反应。对于一些重要的杂环底物,该反应也展现出了良好的底物适用性。同时,分子内 C—O 偶联也能够高效实现。相比较于使用金属和非均



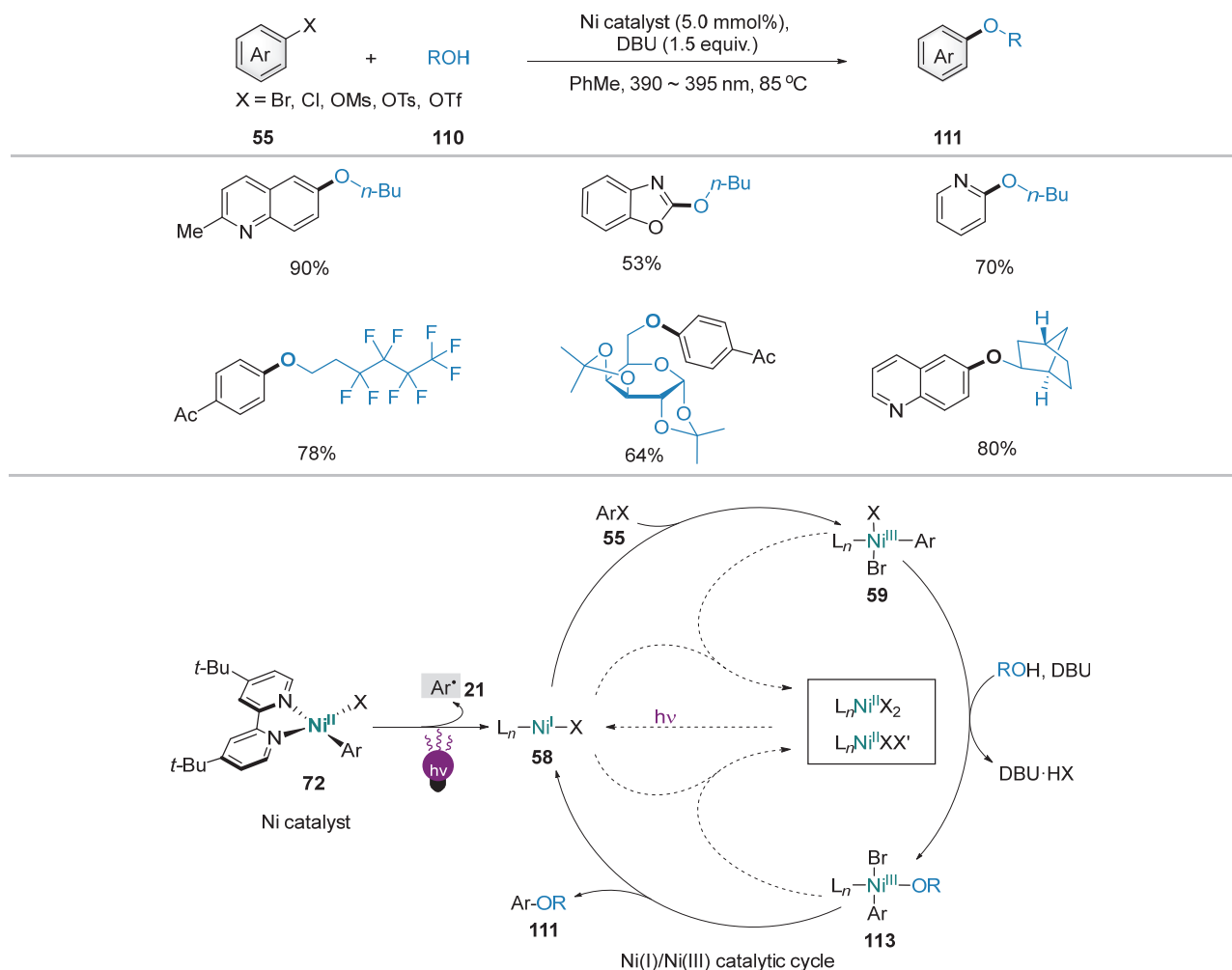
图式 24 光镍协同催化芳基 C—O 键偶联反应

Scheme 24 Light-promoted Ni-catalyzed aryl C—O coupling reactions



图式 25 光铜协同催化芳基 C—O 键偶联反应

Scheme 25 Light-promoted Cu-catalyzed aryl C—O coupling reactions



图式 26 无光敏剂参与、光镍协同催化芳基 C—O 键偶联反应

Scheme 26 No photocatalyst participates in light-promoted Ni-catalyzed aryl C—O coupling reactions

相光催化剂, 该催化体系更加经济, 为后期工业化和流动化学的使用提供了研究基础, 也为发展光/镍协同催化的新型偶联反应提供了研究思路. 机理研究表明, 在紫光(390~395 nm)照射下, 激发态的镍催化剂 **72** 发生碳-镍键均裂, 生成活性 Ni(I)物种 **58** 和芳基自由基 **21**; 接着, Ni(I)物种 **58** 与芳基卤化物 **55** 发生氧化加成生成 Ni(III)-Ar 中间体 **59**, 然后与醇进行配体交换, 经还原消除生成 C—O 键偶联产物芳基醚 **111** 和 Ni(I)物种 **58**. 此外, 连续光照对于该反应至关重要. 可能的原因: 由于 Ni(I)/Ni(III)进行归中反应产生 Ni(II)使催化剂失活^[63], 需要在光照条件下促进 Ni(II)物种转化为活性 Ni(I)物种 **58**, 催化反应才能继续进行.

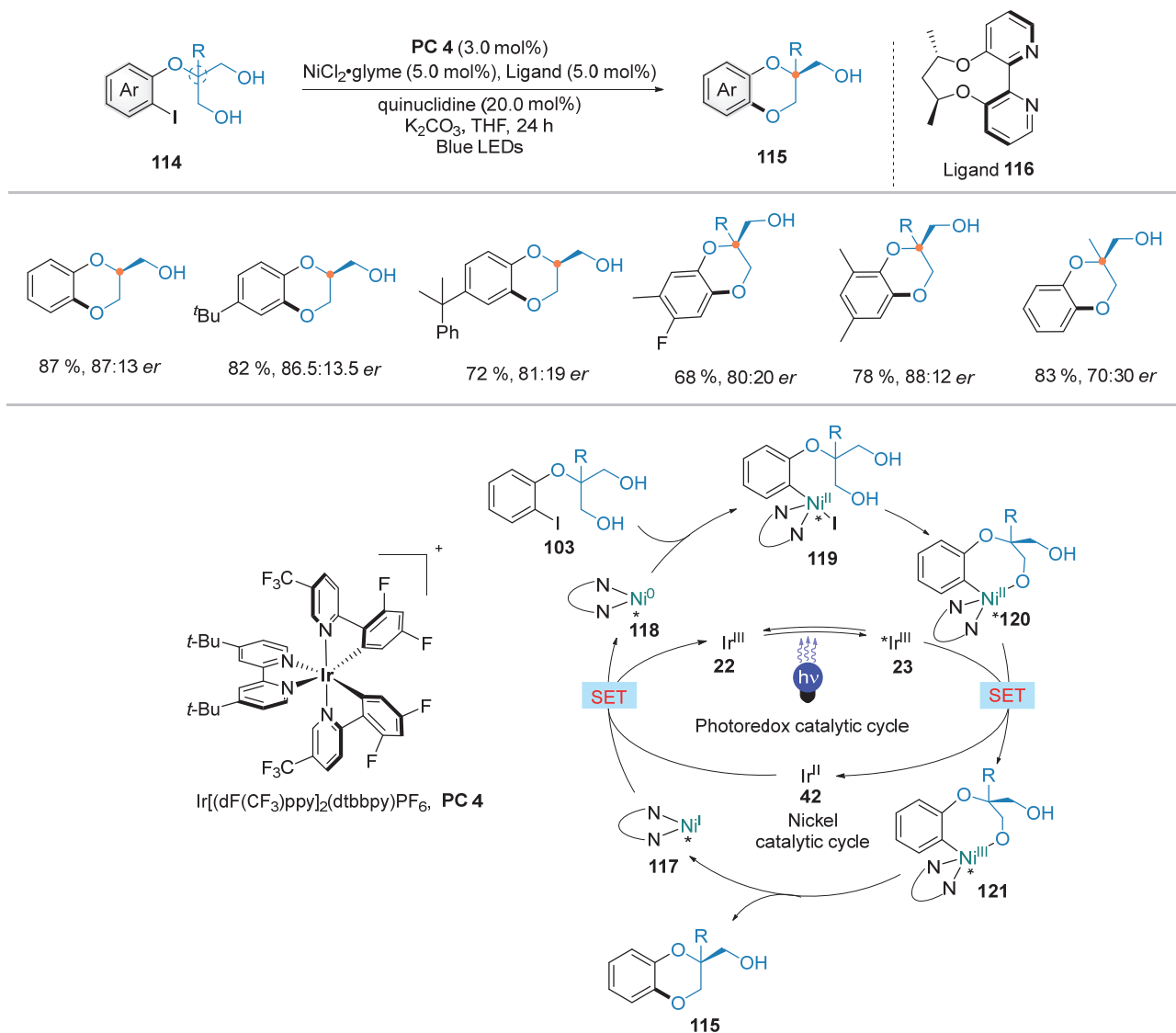
3.2 C—O 键偶联反应合成手性芳基醚类化合物

2018 年, 肖文精课题组^[64]采用轴手性的 2,2'-联吡啶作为配体实现了光与 Ni 协同催化手性 C—O 键偶联反应^[84]. 在温和的条件下, 以高收率和中等至良好的对映选择性得到一系列手性 1,4-苯并二噁烷(Scheme 27).

配体在反应过程中发挥着至关重要的作用. 作者提出的可能机理为: 底物 **114** 与手性的 Ni(0)配合物 **118** 进行氧化加成得到 Ni(II)芳基配合物 **119**. 此时, 轴手性 2,2'-联吡啶配体表现出手性环境. 随后, Ni(II)芳基配合物 **119** 发生配体交换置换碘离子得到 Ni(II)芳基醇盐配合物 **120**(该中间体是对映选择性的形成的关键性). 光敏剂 Ir(III) **22** 在可见光照射的条件下转变为激发态*Ir(III) **23**. 光催化剂与镍催化剂之间发生单电子转移过程, Ni(II)芳基醇盐配合物 **120** 被激发态的光敏剂*Ir(III) **23** 氧化为 Ni(III)芳基醇盐配合物 **121**, 光敏剂变为 Ir(II) **42**. Ni(III)芳基醇盐配合物 **121** 发生还原消除得到的 C—O 键偶联产物 **115**, Ni(III)配合物变为 Ni(I). 最后, 光催化剂与镍催化剂之间再次发生单电子转移. Ni(I)配合物变为 Ni(0), 光敏剂回到基态, 完成整个催化循环.

3.3 C—O 键偶联反应合成酚类化合物

2018 年, 我们课题组^[65]报道了使用有机染料(BO-DIPY)为光敏剂, 在可见光的照射下, 以 Ni(II)为催化



图式 27 光镍协同催化手性芳基 C—O 键偶联反应

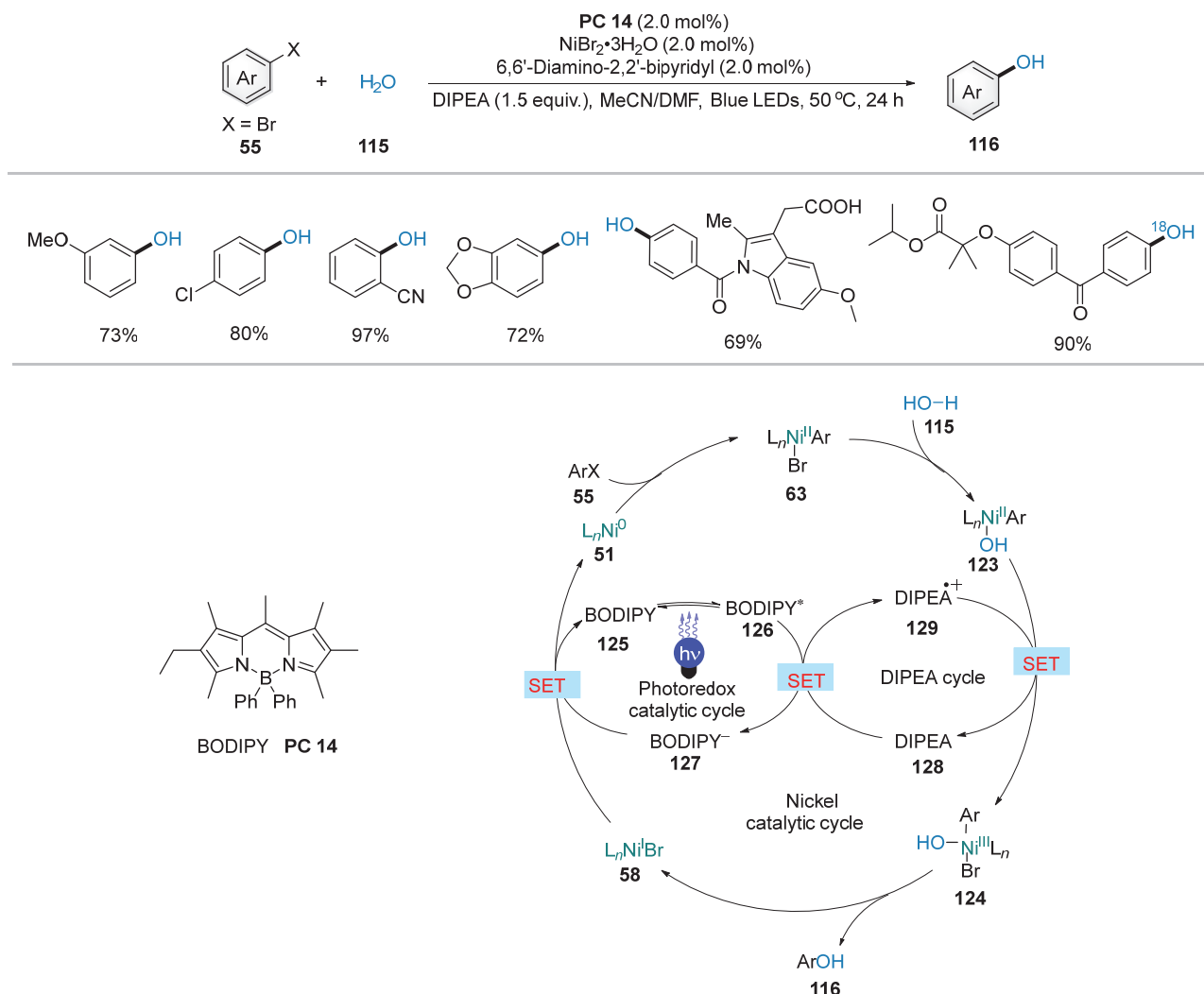
Scheme 27 Light-promoted Ni-catalyzed chiral aryl C—O coupling reactions

剂, 以水作为羟基源卤代芳烃参与的羟基化反应(Scheme 28). 该方法有广泛的底物适用范围和良好的官能团耐受性, 也适用于活性较低的氯代芳烃和复杂的药物分子. 该反应也为 O^{18} 标记酚类化合物的制备提供了方法. 值得注意的是, 6,6'-二氨基-2,2'-联吡啶在该反应中发挥着重要作用. 机理的研究表明, 首先, 光敏剂 BODIPY **125** 在可见光照射的条件下转变为激发态 BODIPY* **126**, 激发态 BODIPY* **126** 与有机胺 DIPEA **128** 进行单电子转移形成 BODIPY 阴离子 **127** 和 DIPEA 阳离子自由基 **129**. 与此同时, Ni(0)配合物 **51** 与底物发生氧化加成得到 Ni(II)配合物 **63**. 随后, Ni(II)配合物 **63** 与水之间发生配体交换得到配合物 **123**, 配合物 **123** 与 DIPEA 阳离子自由基 **129** 通过单电子转移得到配合物

124, 同时完成有机胺 DIPEA 的循环. 最后, Ni(III)配合物 **124** 发生还原消除得到羟基化产物 **116**, Ni(III)配合物变为 Ni(I). 光敏剂 BODIPY 阴离子 **127** 与 Ni(I)配合物 **58** 再次发生单电子转移(SET), Ni(I)配合物变为 Ni(0), 光敏剂回到基态 **125**, 完成光敏剂和镍催化剂循环. 这些工作证明镍(II)-氟硼二吡咯烷可见光协同催化偶联反应的研究, 不仅仅是用镍替代传统的钯和铜催化剂开展重要偶联反应的研究, 也为克服传统偶联反应存在的难题, 提供了新的研究思路.

3.4 C—O 键偶联反应合成芳基酯类化合物

酯基是有机合成中最常见的官能团之一, 也是广泛存在于精细化学品、药物分子、聚合物和材料分子中的



图式 28 光镍协同催化芳基 C—O 键偶联反应

Scheme 28 Light-promoted Ni-catalyzed aryl C—O coupling reactions

结构单元^[66-67]. 羧酸在自然界中广泛存在, 过渡金属催化卤代芳烃与羧酸的芳基 C—O 键偶联反应已成为合成酯类化合物的重要替代方法. 然而, 这些转化方法中需要使用无机碱、过量的银盐和膦基配体等, 同时反应体系的溶解性、官能团兼容性问题面临挑战^[68-71].

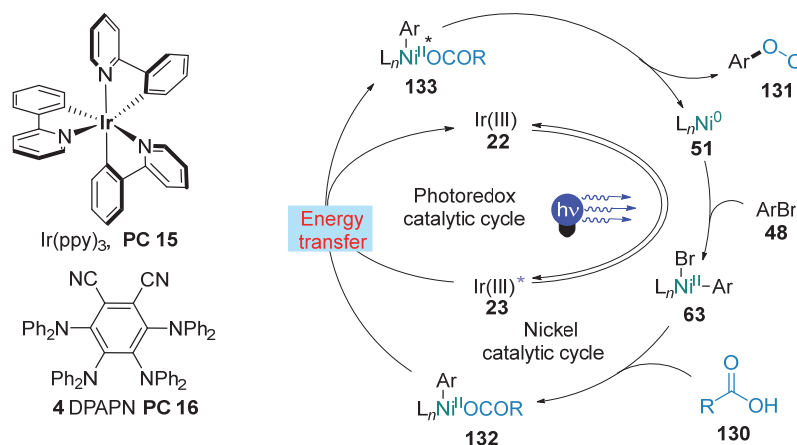
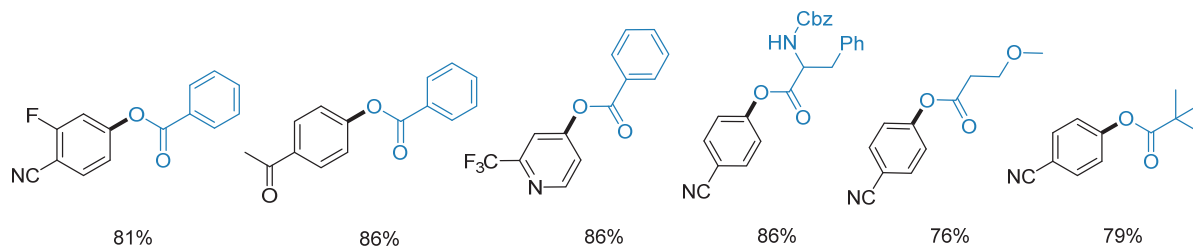
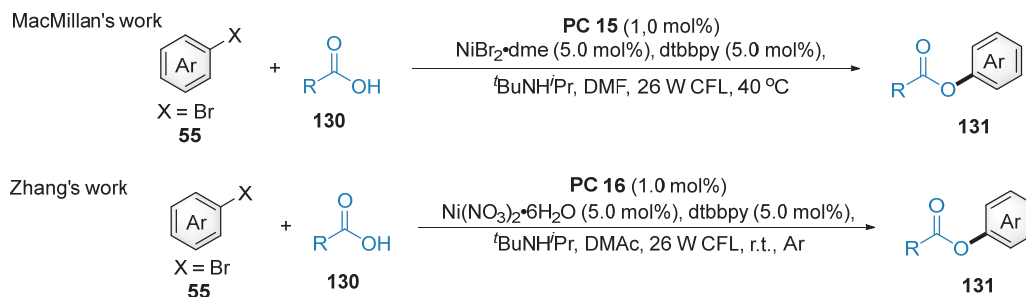
2017 年, MacMillan 课题组^[72]报道了可见光氧化还原与镍协同催化羧酸与溴代芳烃的 C—O 键偶联反应. 该反应底物范围广泛, 空间位阻、电子效应对反应影响较小, 脂肪族和芳香族羧酸都展现出高的反应活性 (Scheme 29). 机理研究表明, 首先, 芳基溴化物 55 与 Ni(0)配合物 51 通过氧化加成得到 Ni(II)物种 63, 然后经过配体交换生成新的 Ni(II)氧配合物 132, 基态铱光敏剂 22 经过光照后跃迁到激发态 Ir(III)* 23, 在激发态 Ir(III)* 23 的作用下, 通过能量转移过程产生芳基溴化物与羧酸偶联的激发态 Ni(II)氧配合物 133. 接着, 还原消除得到酯化产物 131. Ni(II) 配合物变为 Ni(0), 完成整

个催化循环.

2018 年, Zhang 课题组^[72]报道了易于发生能量转移的光敏剂 (4DPAPN)与金属 Ni 协同催化羧酸与芳基卤化物的交叉偶联反应 (Scheme 29).

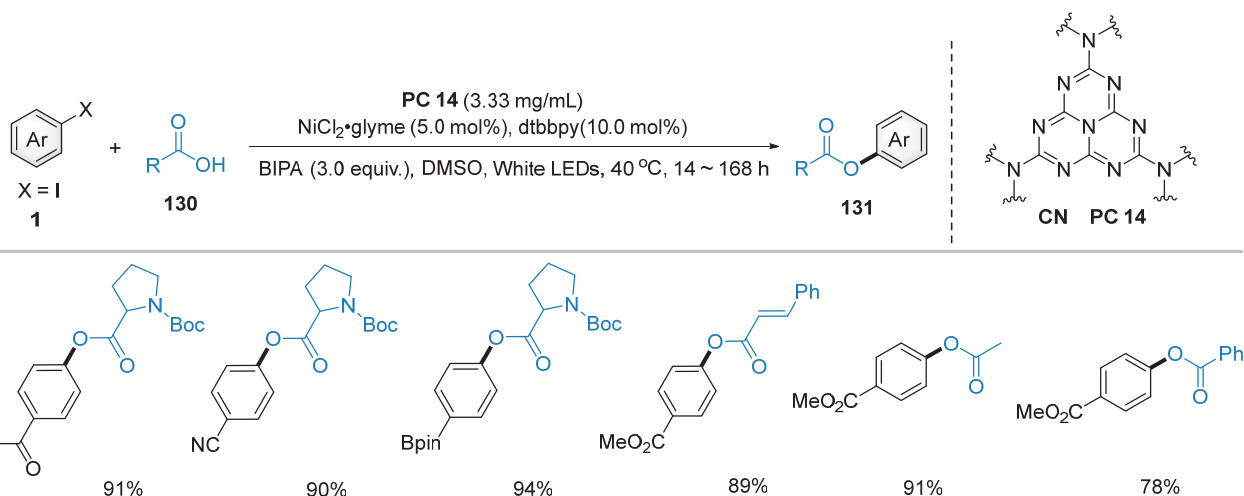
2018 年, Pieber 课题组^[74]报道了使用氮化碳半导体作为光敏剂, 光与 Ni 协同催化非均相 C—O 键偶联反应 (Scheme 30). 羧酸与芳基碘化物的偶联可以促进缺电子芳基溴化物与一级醇、二级醇以及水的 C—O 键偶联, 以较高收率得到一系列芳基醚或者酚. 富电子芳基溴在该反应中表现出了较低的反应活性.

2019 年, Lang 课题组^[75]报道了以有机光敏剂 TXO 代替金属光敏剂, 实现了光驱动 Ni 催化芳基溴化物与羧酸的酯化反应 (Scheme 31). 该反应可能的机理是: 芳基溴化物与 Ni(0) 51 氧化加成得到 Ni(II)芳基溴化物配合物 63, 然后与羧酸 130 配体交换生成 Ni(II)芳基羧酸盐配合物 132, 激发态的 TXO 135 通过能量转移过程,



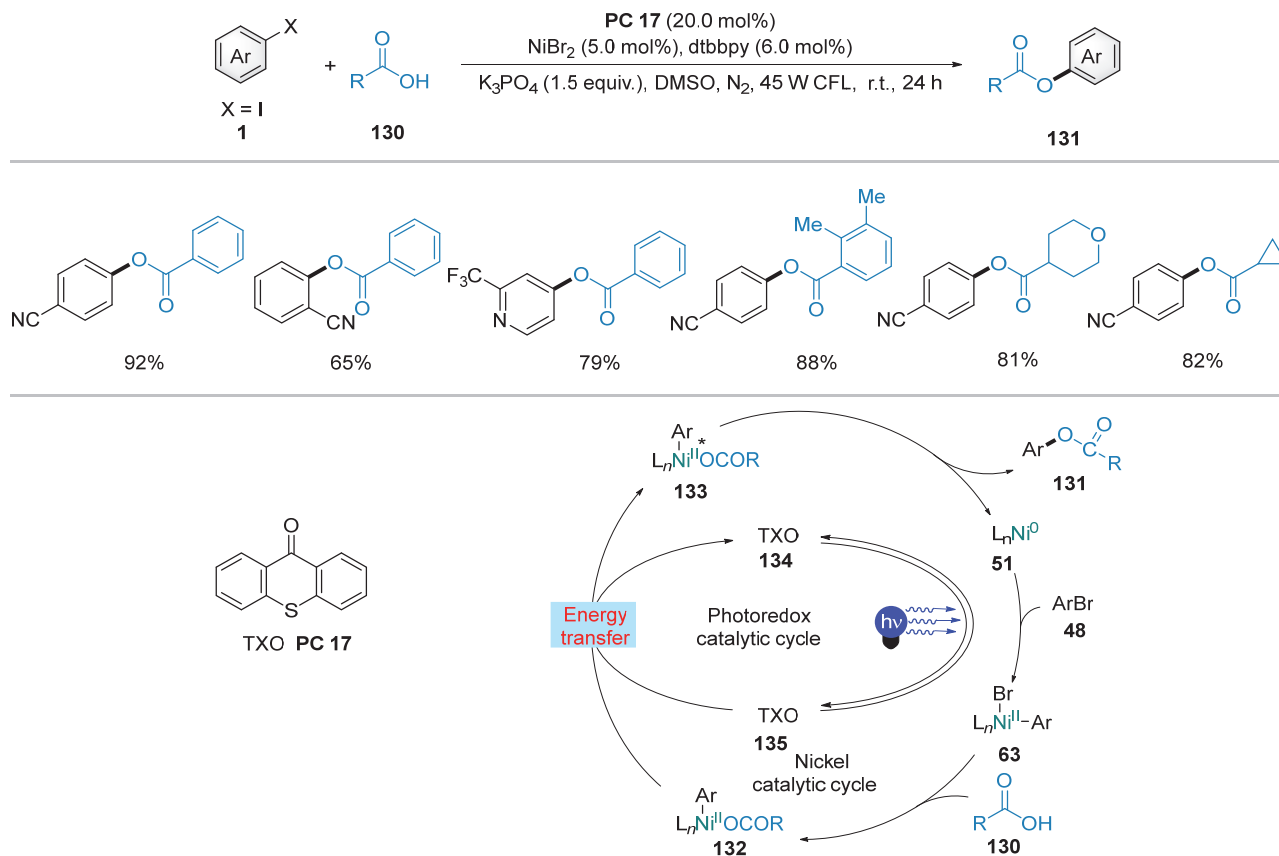
图式 29 光镍协同催化芳基 C—O 键偶联反应

Scheme 29 Light-promoted Ni-catalyzed aryl C—O coupling reactions



图式 30 非均相光镍协同催化芳基 C—O 键偶联反应

Scheme 30 Heterogeneous light-promoted Ni-catalyzed aryl C—O coupling reactions



图式 31 光镍协同催化芳基 C—O 键偶联反应

Scheme 31 Light-promoted Ni-catalyzed aryl C—O coupling reactions

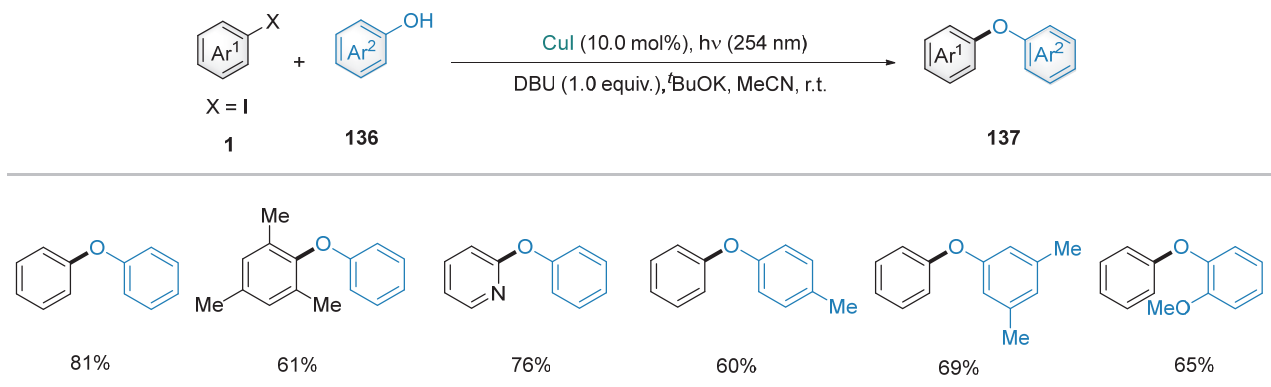
产生 Ni(II)配合物 **133**, 还原消除生成芳基酯 **131**, 完成光催化剂和镍催化剂的循环。

3.5 C—O 键偶联反应合成二芳基醚类化合物

二芳基醚类广泛存在于多种活性天然产物、药物分子和高分子材料中, 是一类重要的有机合成中间体^[76]. 过渡金属催化芳基亲电试剂与酚类化合物的偶联是合成二芳基醚的重要方法. 其中, 铜催化的 Ullmann 偶联反应、钯催化的 Buchwald-Hartwig 偶联反应为二芳基醚

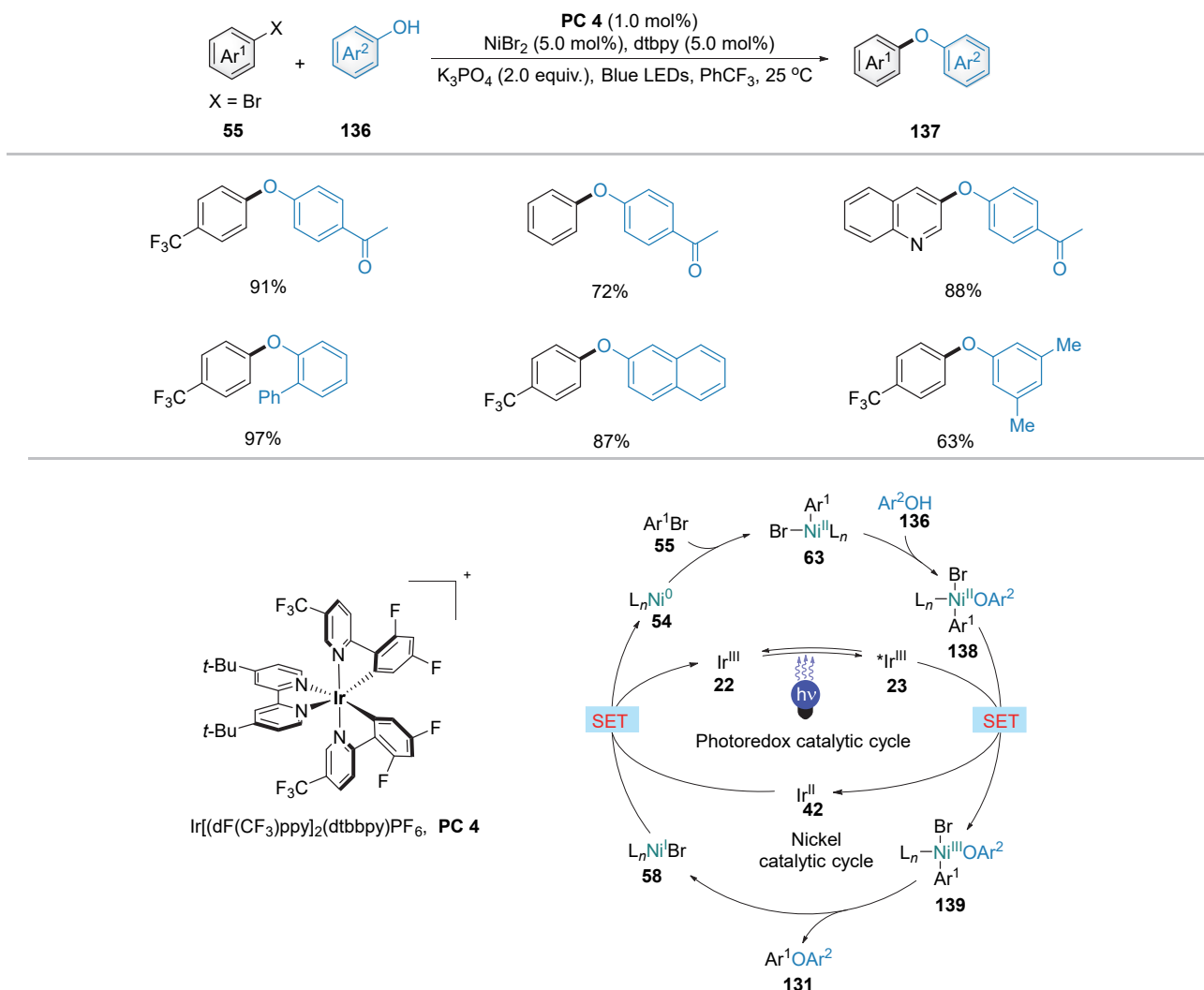
的合成提供了有效工具^[77-80]. 2013 年, Peters 课题组^[81]研究发现, 使用 CuI 作为催化剂, 可以在室温下实现苯酚与芳基碘化物的偶联(Scheme 32). 机理实验表明, Cu(I)-酚盐是光诱导 C—O 键形成过程中的可能中间体.

2021 年, Nevado 课题组^[82]报道了光与 Ni 协同催化在温和条件下二芳基醚的合成, 为对称和非对称取代的二芳基醚骨架提供了新的合成方法(Scheme 33). 控制实验研究发现, ArNi(II)OAr 中间体 **138** 通过加入氧化剂



图式 32 光铜协同催化芳基 C—O 键偶联反应

Scheme 32 Light-promoted Cu-catalyzed aryl C—O coupling reactions



图式 33 光镍协同催化芳基 C—O 键偶联反应
Scheme 33 Light-promoted Ni-catalyzed aryl C—O coupling reactions

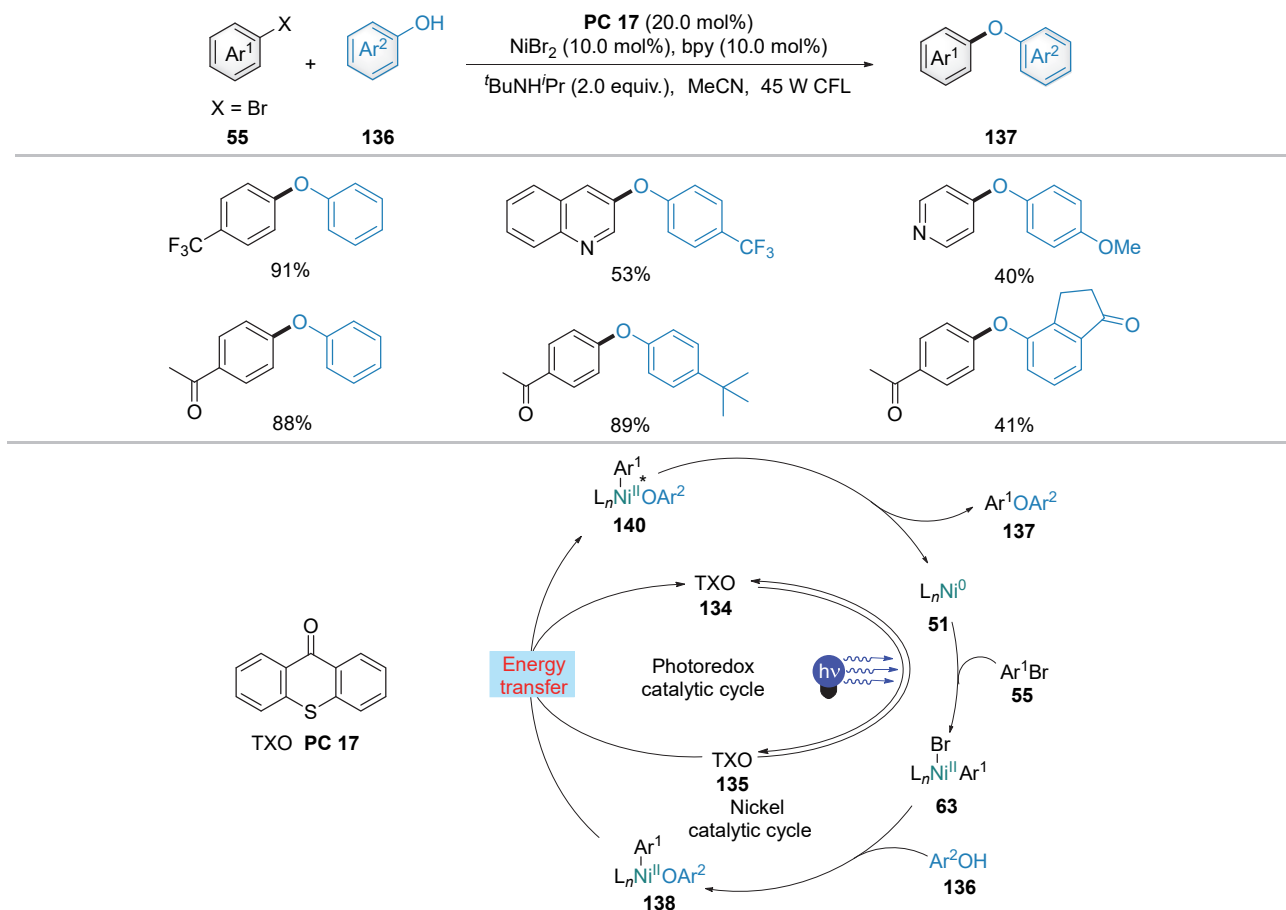
以及光催化剂均能得到二芳基醚产物, 表明 ArNi(II)-OAr 中间体 **138** 在光催化剂的作用下通过单电子转移 (SET) 转变为 ArNi(III)OAr **139**, 然后发生还原消除, 得到二芳基醚产物 **137**。

2021 年, Li 课题组^[83]报道了使用有机光敏剂 TXO, Ni 催化芳基卤化物和苯酚的 C—O 偶联反应 (Scheme 34)。比较遗憾的是该催化体系不能适用于活性较低的芳基氯化物。机理研究发现, 在 CFL 光或阳光下, 使用 TXO **134** 作为能量转移光敏剂, 可将芳基-Ni(II)酚盐 **138** 从激发态 TXO 得到激发态的芳基-Ni(II)酚盐中间体 **140**, 还原消除得到二芳基醚 **137**, 完成光催化剂和镍催化循环。

4 总结与展望

光与过渡金属协同催化的偶联反应为金属催化偶

联反应的发展提供了新的研究策略。在这一催化体系中, 激发态光敏剂通过单电子转移过程调节过渡金属中间体的价态, 实现对偶联反应过程的调控, 尤其是传统过渡金属催化体系中难以发生的过程。激发态光敏剂也可以通过能量转移过程促进过渡金属催化偶联反应的进行。此外, 无外加光敏剂参与的光促进过渡金属催化的 C—X 键偶联反应也得到了快速发展。光催化与过渡金属协同催化的偶联反应为构建 C—杂原子键提供了重要的方法, 展示了在合成化学中的潜力和应用前景。在今后的研究中, 以下两个研究领域是重要的发展方向: (1) 光与过渡金属协同催化的不对称偶联反应研究; (2) 无外加光敏剂条件下, 光与过渡金属协同催化的偶联反应研究。随着光与过渡金属协同催化偶联反应的不完善和发展, 这一绿色、高效的催化体系将在合成化学领域得到更为广泛的应用。



图式 34 光镍协同催化芳基 C—O 键偶联反应

Scheme 34 Light-promoted Ni-catalyzed aryl C—O coupling reactions

References

- [1] (a) Hartwig, J. F. *Nature* **2008**, *455*, 314.
(b) Monnier, F.; Taillefer, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6954.
(c) Schlummer, B.; Scholz, U. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1599.
(d) Castillo, P. R.; Buchwald, S. L. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564.
- [2] Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition-metals*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [3] (a) Kalthoff, F. S.; James, M. J.; Teders, M.; Pitzer, L.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7190.
(b) Zhou, Q.; Zou, Y.; Lu, L.; Xiao, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 1586.
- [4] Kalthoff, F. S.; James, M. J.; Teders, M.; Pitzer, L.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7190.
- [5] Shaw, M. H.; Twilton, J.; MacMillan, D. W. C. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898.
- [6] Arias-Rotondoa, D. M.; McCusker, J. K. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5803.
- [7] (a) Chen, J.; Cen, J.; Xu, X.; Li, X. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 349.
(b) Lang, X.; Chen, X.; Zhao, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 473.
(c) Friedmann, D.; Hakki, A.; Kim, H.; Choi, W.; Bahnmann, D. *Green Chem.* **2016**, *18*, 5391.
(d) Savateev, A.; Ghosh, I.; König, B.; Antonietti, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 15936.
- [8] Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075.
- [9] (a) Hopkinson, M. N.; Sahoo, B.; Li, J.; Glorius, F. *Chem.-Eur. J.* **2014**, *20*, 3874.
(b) Skubi, K. L.; Blum, T. R.; Yoon, T. P. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035.
- [10] (a) Twilton, J.; Le, C.; Zhang, P.; Shaw, M. H.; Evans, R. W.; MacMillan, D. W. C. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0052.
(b) Milligan, J. A.; Phelan, J. P.; Badir, S. O.; Molander, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 6152.
- [11] (a) PrierDanica, C. K.; Rankic, A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
(b) Cheung, K. P. S.; Sarkar, S.; Gevorgyan, V. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1543.
- [12] Cavedon, C.; Seeberger, P. H.; Pieber, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 1379.
- [13] (a) Pitsinos, E. N.; Vidali, V. P.; Couladouros, E. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 1207.
(b) Nicolaou, K. C.; Boddy, C. N. C.; Brase, S.; Winssinger, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2096.
(c) Bariwal, J.; Van der Eycken, E. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9283.
(d) Brown, D. G.; Boström, J. *J. Med. Chem.* **2016**, *59*, 4443.
- [14] (a) Bariwal, J.; Van der Eycken, E. V. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9283.
(b) Ruiz-Castillo, P.; Buchwald, S. L. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564.
(c) Forero-Cortés, P. A.; Haydl, A. M. *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23*, 1478.
(d) Dorel, R.; C. Grugel, P.; Haydl, A. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 17118.
- [15] (a) Ullmann, F. *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 2382.
(b) Goldberg, I. *Chem. Ber.* **1906**, *39*, 1691.
(c) Kosugi, M.; Kameyama, M.; Migita, T. *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 927.
for reviews, see:
(d) Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359.

- (e) Sambiagio, C.; Marsden, S. P.; Blacker, A. J.; McGowan, P. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3525.
- [16] (a) Qiao, J.; Lam, P. Y. S. *Synthesis* **2011**, 829.
(b) West, M. J.; Fyfe, J. W. B.; Vantourout, J. C.; Watson, A. J. B. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 12491.
- [17] (a) Levin, M. D.; Kim, S.; Toste, F. D. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 293.
(b) Twilton, J.; Le, C.; Zhang, P.; Shaw, M. H.; Evans, R. W.; MacMillan, D. W. C. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0052.
(c) Chan, A. Y.; Perry, I. B.; Bissonnette, N. B.; Buksh, B. F.; Edwards, G. A.; Frye, L. I.; Garry, O. L.; Lavagnino, M. N.; Li, B. X.; Liang, Y.; Mao, E.; Millet, A.; Oakley, J. V.; Reed, N. L.; Sakai, H. A.; Seath, C. P.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1485.
- [18] (a) Tasker, S. Z.; Jamison, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9531.
(b) Corcoran, E. B.; Pirnot, M. T.; Lin, S.; Dreher, S. D.; DiRocco, D. A.; Davies, I. W.; Buchwald, S. L.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2016**, *353*, 279.
(c) Oderinde, M. S.; Jones, N. H.; Juneau, A.; Frenette, M.; Aquila, B.; Tentarelli, S.; Robbins, D. W.; Johannes, J. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 13219.
(d) Kim, T.; McCarver, S. J.; Lee, C.; MacMillan, D. W. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 3488.
(e) Du, Y.; Pearson, R. M.; Lim, C. H.; Sartor, S. M.; Ryan, M. D.; Yang, H. S.; Damrauer, N. H.; Miyake, G. M. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 10962.
(f) Huang, Z.; Xie, K.; Meng, G.; Ma, J.; Xue, D.; Yang, J. *CN 108409618*, **2018**.
For the nickel catalyzed C—N coupling with near UV light.
(g) Lim, C. H.; Kudisch, M.; Liu, B.; Miyake, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7667.
(h) Li, C.; Kawamata, Y.; Nakamura, H.; Vantourout, J. C.; Liu, Z.; Hou, Q.; Bao, D.; Starr, J. T.; Chen, J.; Yan, M.; Baran, P. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 13088.
(i) Kawamata, Y.; Vantourout, J. C.; Hickey, D. P.; Bai, P.; Chen, L.; Hou, Q. L.; Qiao, W.; Barman, K.; Edwards, M. A.; Castro, A. F. G.; Gruyter, J. N.; Nakamura, H.; Knouse, K.; Qin, C.; Clay, K. J.; Bao, D.; Li, C.; Starr, J. T.; Irizarry, C. G.; Sach, N.; White, H. S.; Neurock, M.; Minter, S. D.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6392.
(j) Laudadio, G.; Barmoutsis, E.; Schotten, C.; Struik, L.; Govaerts, S. D.; Browne, L.; Noel, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5664.
(k) Kudisch, M.; Lim, C. H.; Thordarson, P.; Miyake, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19479.
- [19] Creutz, S. E.; Lotito, K. J.; Fu, G. C.; Peters, J. C. *Science* **2012**, *338*, 647.
- [20] Bissember, A. C.; Lundgren, R. J.; Creutz, S. E.; Peters, J. C.; Fu, G. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 5129.
- [21] Ziegler, D. T.; Choi, J.; Muñoz, M. J. M.; Bissember, A. C.; Peters, J. C.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13107.
- [22] Do, H.; Bachman, S.; Bissember, A. C.; Peters, J. C.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2162.
- [23] Yoo, W.; Tsukamoto, T.; Kobayashi, S. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3640.
- [24] Tasker, S. Z.; Jamison, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9531.
- [25] Yoo, W.; Tsukamoto, T.; Kobayashi, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6587.
- [26] Oderinde, M. S.; Jones, N. H.; Juneau, A.; Frenette, M.; Aquila, B.; Tentarelli, S.; Robbins, D. W.; Johannes, J. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 13219.
- [27] Konev, M. O.; McTeague, T. A.; Johannes, J. W. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9120.
- [28] Li, G.; Yang, L.; Liu, J.; Zhang, W.; Cao, R.; Wang, C.; Zhang, Z.; Xiao, J.; Xue, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 5230.
- [29] Corcoran, E. B.; Pirnot, M. T.; Lin, S.; Dreher, S. D.; DiRocco, D. A.; Davies, W.; Buchwald, S. L.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2016**, *353*, 279.
- [30] Till, N. A.; Tian, L.; Dong, Z.; Scholes, G. D.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 15830.
- [31] Du, Y.; Pearson, R. M.; Lim, C. H.; Sartor, S. M.; Ryan, M. D.; Yang, H.; Damrauer, N. H.; Miyake, G. M. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 10962.
- [32] Lim, C. H.; Kudisch, M.; Liu, B.; Miyake, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7667.
- [33] Kudisch, M.; Lim, C. H.; Thordarson, P.; Miyake, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19479.
- [34] Liu, Y.; Liang, D.; Lu, L.; Xiao, W. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 4853.
- [35] Ghosh, I.; Khamrai, J.; Savateev, A.; Shlapakov, N.; Antonietti, M.; König, B. *Science* **2019**, *365*, 36.
- [36] Engl, P. S.; Häring, A. P.; Berger, F.; Berger, G.; Bitrián, A. P.; Ritter, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13346.
- [37] Gisbertz, S.; Reischauer, S.; Pieber, B. *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 611.
- [38] Song, G.; Yang, L.; Li, J.; Tang, W.; Zhang, W.; Cao, R.; Wang, C.; Xiao, J.; Xue, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 21536.
- [39] Kim, T.; McCarver, S. J.; Lee, C.; MacMillan, D. W. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 3488.
- [40] Blackburn, J. M.; Kanegusuku, A. L. G.; Scott, G. E.; Roizen, J. L. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7049.
- [41] Wu, C.; Bian, Q.; Ding, T.; Tang, M.; Zhang, W.; Xu, Y.; Liu, B.; Xu, H.; Li, H.-B.; Fu, H. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 9561.
- [42] Feng, M.; Tang, B.; Liang, S.; Jiang, X. *Curr. Top. Med. Chem.* **2016**, *16*, 1200.
- [43] (a) Patani, G. A.; LaVoie, E. J. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3147.
(b) Ilardi, E. A.; Vitaku, E.; Njardarson, J. T. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 2832.
- [44] Boyd, D. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 15486.
- [45] Rahate, A. S.; Nemade, K. R.; Waghuley, S. A. *Rev. Chem. Eng.* **2013**, *29*, 471.
- [46] (a) Hartwig, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1534.
(b) Beletskaya, I. P.; Ananikov, V. P. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1596.
(c) Song, S.; Zhang, Y.; Yeerlan, A.; Zhu, B.; Liu, J.; Jiao, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 2487.
- [47] (a) Kwong, F. Y.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3517.
(b) Murata, M.; Buchwald, S. L. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7397.
(c) Fernández, R. M. A.; Shen, Q.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2180.
(d) Alvaro, E.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7858.
(e) Sayah, M.; Organ, M. G. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 11719.
(f) Gogoi, P.; Hazarika, S.; Sarma, M. J.; Sarma, K.; Barman, P. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 7484.
- [48] (a) Liu, B.; Lim, C.; Miyake, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13616.
(b) Liu, B.; Lim, C.; Miyake, G. M. *Synlett* **2018**, *29*, 2449.
(c) Li, G.; Yan, Q.; Gan, Z.; Li, Q.; Dou, X.; Yang, D. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7938.
(d) Guo, W.; Tao, K.; Tan, W.; Zhao, M.; Zheng, L.; Fan, X. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 2048.
(e) Chalotra, N.; Rizvi, M. A. B.; Shah, A. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4793.
(f) Jiang, M.; Li, H.; Yang, H.; Fu, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 874.
(g) Czyz, M. L.; Weragoda, G. K.; Monaghan, R.; Connell, T. U.; Brzozowski, M.; Scully, A. D.; Burton, J.; Lupton, D. W.; Polyzos, A. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 1543.
- [49] Wang, X.; Cuny, G. D.; Noël, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 7860.
- [50] Uyeda, C.; Tan, Y.; Fu, G. C.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9548.
- [51] Johnson, M. W.; Hannoun, K. I.; Tan, Y.; Fu, G.; Peters, J. C. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4091.
- [52] Oderinde, M. S.; Frenette, M.; Robbins, D. W.; Aquila, B.; Johannes, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1760.
- [53] Jouffroy, M.; Kelly, C. B.; G. Molander, A. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 876.
- [54] Liu, N.; Hofman, K.; Herbert, A.; Manolikakes, G. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 760.
- [55] Yue, H.; Zhu, C.; Rueping, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*,

- 1371.
- [56] (a) Rappoport, Z. *The Chemistry of Phenols*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
 (b) Tyman, J. H. P. *Synthetic and Natural Phenols*, Elsevier, New York, **1996**.
 (c) Arpe, H. J. *Industrial Organic Chemistry*, 5th ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, pp. 359~374.
 (d) Larock, R. C. *Comprehensive Organic Transformations*, VCH, New York, **1989**, p. 966.
 (e) Otera, J. *Esterification: Methods, Reactions and Applications*, Wiley, New York, **2003**.
 (f) Otera, J. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1449.
 (g) Ishihara, K. *Tetrahedron* **2009**, 65, 1085.
 (h) Chakraborti, A. K.; Shivani. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5785.
 (i) Carle, M. S.; Shimokura, G. K.; Murphy, G. K. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 3930.
- [57] Cohen, T.; Dietz, A. G.; Miser, J. R. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 2053.
- [58] (a) Wolter, M.; Nordmann, G.; Job, G. E.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2002**, 4, 973.
 (b) Li, F.; Wang, Q.; Ding, Z.; Tao, G.; *Org. Lett.* **2003**, 5, 2169.
 (c) Ma, D.; Cai, Q. *Org. Lett.* **2003**, 5, 3799.
 (d) Tlili, A.; Xia, N.; Monnier, F.; Taillefer, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 8725.
 (e) Zhao, D.; Wu, N.; Zhang, S.; Xi, P.; Su, X.; Lan, J.; You, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 8729.
 (f) Yang, D.; Fu, H. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2366.
 (g) Ding, G.; Han, H.; Jiang, T.; Wu, T.; Han, B. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 9072.
 (h) Xia, S.; Gan, L.; Wang, K.; Li, Z.; Ma, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 13493.
 (i) Fier, P. S.; Maloney, K. M. *Org. Lett.* **2017**, 19, 3033.
 (j) Chen, Z.; Jiang, Y.; Zhang, L.; Guo, Y.; Ma, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 3541.
- [59] (a) Lam, P. Y. S.; Clark, C. G.; Saubern, S.; Adams, J.; Winters, M. P.; Chan, D. M. T.; Combs, A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2941.
 (b) Chan, D. M. T.; Monaco, K. L.; Wang, R.; Winteres, M. P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2933.
 (c) Evans, D. A.; Katz, J. L.; West, T. R. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2937.
 (d) Decicco, C. P.; Song, S.; Evans, D. A. *Org. Lett.* **2001**, 3, 1029.
 (e) Chan, D. M. T.; Monaco, K. L.; Li, R.; Bonne, D.; Clark, C. G.; Lam, P. Y. S. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 3863.
- [60] Terrett, J. A.; Cuthbertson, J. D.; Shurtleff, V. W.; MacMillan, D. W. C. *Nature* **2015**, 524, 330.
- [61] Sang, R.; Korkis, S. E.; Su, W.; Ye, F.; Engl, P. S.; Berger, F.; Ritter, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 16161.
- [62] Yang, L.; Hu, L.; Lai, C.; Li, G.; Zhang, W.; Cao, R.; Liu, F.; Wang, C.; Xiao, J.; Xue, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 12714.
- [63] Sun, R.; Qin, Y.; Ruccolo, S.; Schnedermann, C.; Costentin, C.; Nocera, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 89.
- [64] Zhou, Q.; Lu, F.; Liu, D. Lu, L. Xiao W. *Org. Chem. Front.*, **2018**, 5, 3098.
- [65] Yang, L.; Huang, Z.; Li, G.; Zhang, W.; Cao, R.; Wang, C.; Xiao, J.; Xue, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 1968.
- [66] (a) Khedkar, M. V.; Sasaki, T.; Bhanage, B. M.; *ACS Catal.* **2013**, 3, 287.
 (b) Cheng, X.; Li, Y.; Su, Y. M.; Yin, F.; Wang, J.; Sheng, J.; Vora, H. U.; Wang, X.; Yu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1236.
 (c) Rosa, J. N.; Reddy, R. S.; Candeias, N. R.; Cal, P. M. S. D.; Gois, P. M. P. *Org. Lett.* **2010**, 12, 2686.
- [67] (a) Takise, R.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 5864.
 (b) Quasdorf, K. W.; Tian, X.; Garg, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14422.
 (c) Li, B.; Li, Y.; Lu, X.; Liu, J.; Guan, B.; Shi, Z.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 10124.
 (d) Shimasaki, T.; Tobisu, M.; Chatani, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 2929.
 (e) Takise, R.; Itami, K.; Yamaguchi, J. *Org. Lett.* **2016**, 18, 4428.
- [68] Luo, F.; Pan, C.; Qian, P.; Cheng, J. *Synthesis* **2010**, 2005.
- [69] (a) Zhang, L.; Zhang, G.; Zhang, M.; Cheng, J. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 7472.
 (b) Dai, J. J.; Liu, J. H.; Luo, D. F.; Liu, L. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 677.
 (c) Ruso, J. S.; Rajendiran, N.; Kumaran, R. S. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 2345.
- [70] (a) Petersen, T. B.; Khan, R.; Olofsson, B. *Org. Lett.* **2011**, 13, 3462.
 (b) Xie, H.; Yang, S.; Zhang, C.; Ding, M.; Liu, M.; Guo, J.; Zhang, F. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 5250.
 (c) Dohi, T.; Koseki, D.; Sumida, K.; Okada, K.; Mizuno, S.; Kato, A. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 3503.
 (d) Bhattacharai, B.; Tay, J. H.; Nagorn, P. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5398.
- [71] Kreye, O.; Meier, M. A. R. *RSC Adv.* **2015**, 5, 53155.
- [72] Welin, E. R.; Le, C.; Arias-Rotondo, D. M.; McCusker, J. K.; Mac Millan, D. W. C. *Science* **2017**, 355, 380.
- [73] Lu, J.; Pattengale, B.; Liu, Q.; Yang, S.; Shi, W.; Li, S.; Huang, J.; Zhang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 13719.
- [74] Pieber, B.; Malik, J. A.; Cavedon, C.; Gisbertz, S.; Savateev, A.; Cruz, D.; Heil, T.; Zhang, G.; Seeberger, P. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 9575.
- [75] Zhu, D.; Li, H.; Xu, Z.; Li, H.; Young, D. J.; Lang, J. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 2353.
- [76] Theil, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2345.
- [77] Hartwig, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2046.
- [78] Muci, A. R.; Buchwald, S. L. *Top. Curr. Chem.* **2002**, 219, 131.
- [79] Hartwig, J. F. *Nature*, **2008**, 455, 314.
- [80] Enthaler, S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4912.
- [81] Tan, Y.; Muñoz, M. J. M.; Fu, G. C.; Peters, J. C. *Chem. Sci.* **2014**, 5, 2831.
- [82] Liu, L.; Nevado, C. *Organometallics* **2021**, 40, 2188.
- [83] Zhu, D.; Jiang, S.; Wu, Q.; Wang, H.; Li, H.; Li, H.-X. *Org. Lett.* **2021**, 23, 8327.

(Lu, Y.)

* Corresponding author. E-mail: xuedong_welcome@snnu.edu.cn
Received February 15, 2022; revised May 5, 2022; published online May 31, 2022.
Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21871171).
国家自然科学基金(No. 21871171)资助项目.